(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119894990 A
(43)申请公布日 2025.04.25

(21)申请号 202380066447.6
(22)申请日 2023.09.20
(30)优先权数据
2022-157096 2022.09.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/034160 2023.09.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/070862 JA 2024.04.04
(71)申请人 富士胶片株式会社
地址 日本
(72)发明人 佐藤宽敬 涩泽翔 伊藤孝之
神保良弘 木村桂三 田边顺
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 薛海蛟
(51)Int.Cl.
C09B 47/18(2006.01)
C09D 11/32(2006.01)
C09B 67/20(2006.01)
C09B 67/46(2006.01)

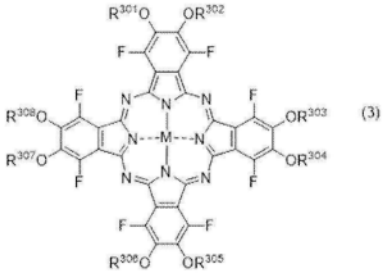
权利要求书3页 说明书36页 附图1页

(54)发明名称

酞菁颜料、酞菁化合物、着色组合物、酞菁颜料的制造方法及着色组合物的制造方法

(57)摘要

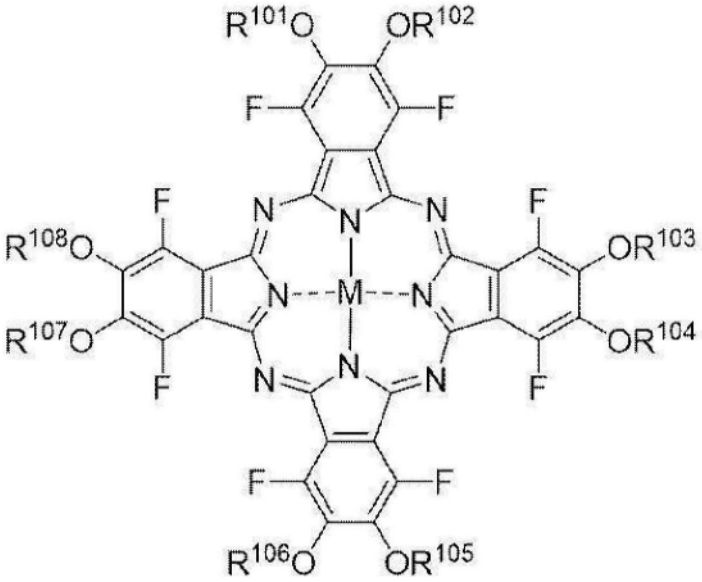
本发明涉及一种酞菁颜料等,其在粉末X射线衍射光谱中,在3°≤2θ≤7°中具有至少1个衍射峰,且由下述通式(1)表示。



(3)

CN 119894990 A

1.一种酞菁颜料,其在粉末X射线衍射光谱中,在3°≤2θ≤7°中具有至少1个衍射峰,且由下述通式(1)表示,



(1)

式(1)中,

M表示锌或铜,

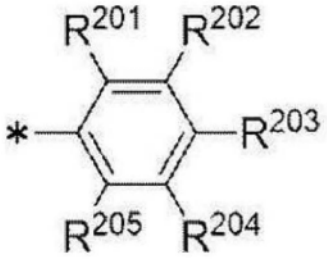
R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}分别独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基。

2.根据权利要求1所述的酞菁颜料,其中,

式(1)中,

M为锌,

R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}中的至少1个为由下述式(2)表示的基团,



(2)

式(2)中,

R^{201}、R^{202}、R^{203}、R^{204}及R^{205}分别独立地表示氢原子、烷基、苯氧基羰基或烷氧基,

R^{201}、R^{202}、R^{203}、R^{204}及R^{205}中的至少1个为烷基、苯氧基羰基或烷氧基,

*表示与氧原子的连结部。

3.根据权利要求2所述的酞菁颜料,其中,

式(2)中,

R^{201}、R^{202}、R^{204}及R^{205}为氢原子,

R^{203}表示烷基、苯氧基羰基或烷氧基。

4.根据权利要求2或3所述的酞菁颜料,其中,

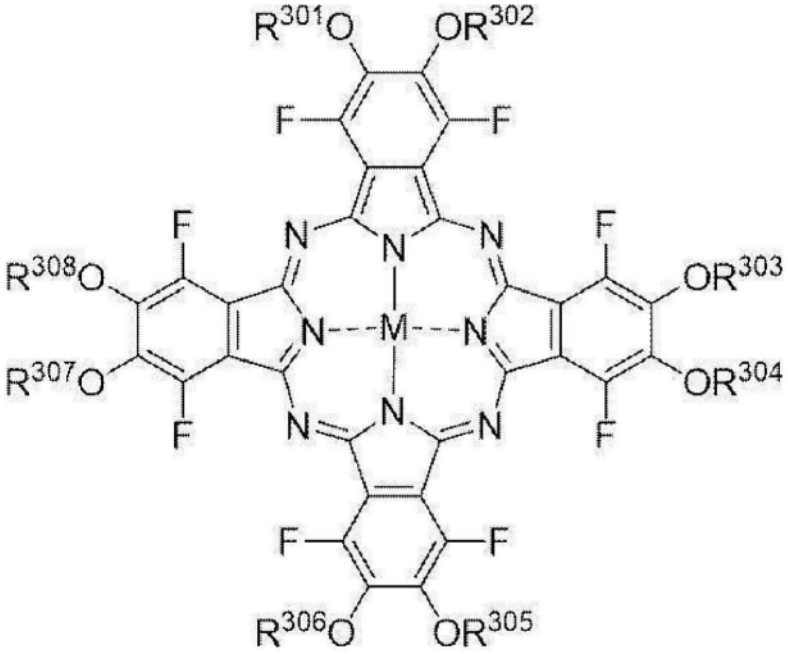
式(2)中,

R^{201}、R^{202}、R^{204}及R^{205}为氢原子，

R^{203}表示甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基或丙氧基。

5.根据权利要求1或2所述的酞菁颜料，其在25℃的丙酮中的溶解度小于0.005质量％。

6.一种酞菁化合物，其由下述通式(3)表示，



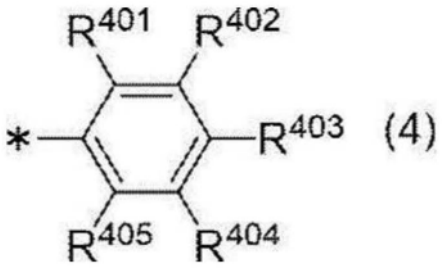
(3)

式(3)中，

M表示锌或铜，

R^{301}、R^{302}、R^{303}、R^{304}、R^{305}、R^{306}、R^{307}及R^{308}分别独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基，

其中，R^{301}、R^{302}、R^{303}、R^{304}、R^{305}、R^{306}、R^{307}及R^{308}中的至少1个为由下述式(4)表示的芳基，



(4)

式(4)中，

R^{401}、R^{402}、R^{404}及R^{405}为氢原子，

R^{403}表示甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基或丙氧基，

*表示与氧原子的连结部。

7.一种着色组合物，其包含权利要求1所述的酞菁颜料及权利要求6所述的酞菁化合物中的至少一个。

8.根据权利要求7所述的着色组合物，其包含1013.2hPa下的沸点小于160℃的溶剂。

9.根据权利要求8所述的着色组合物，其中，

所述溶剂包含选自醇、酮、羧酸酯、醚中的至少1种。

10.根据权利要求8所述的着色组合物，其中，

所述溶剂包含羧酸酯。

11.根据权利要求7所述的着色组合物,其不包含酰胺溶剂,或者包含酰胺溶剂且所述酰胺溶剂相对于所述着色组合物的总质量的含有率为10质量%以下。

12.根据权利要求7所述的着色组合物,其包含分散剂。

13.根据权利要求12所述的着色组合物,其中,

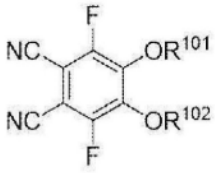
所述分散剂为重均分子量为1000～100000的聚合物分散剂。

14.根据权利要求7至13中任一项所述的着色组合物,其为喷墨用油墨。

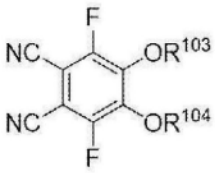
15.一种酞菁颜料的制造方法,其包括:

混合工序,使由下述通式(5)～通式(8)表示的邻苯二甲腈化合物、锌及铜中的至少一个的金属盐以及溶剂混合,

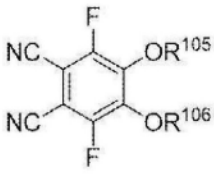
在所述混合工序中,将所述溶剂的使用量相对于所述邻苯二甲腈化合物的使用量之比设为以质量基准计为2.0倍以下,



(5)



(6)



(7)



(8)

式(5)～式(8)中,

R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}分别独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基。

16.一种着色组合物的制造方法,其包括将权利要求1所述的酞菁颜料及权利要求6所述的酞菁化合物中的至少一个与溶剂混合的混合工序。

17.根据权利要求16所述的着色组合物的制造方法,其中,

在所述混合工序中,使所述酞菁颜料及所述酞菁化合物中的至少一个分散于所述溶剂中。

酞菁颜料、酞菁化合物、着色组合物、酞菁颜料的制造方法及着色组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种酞菁颜料、酞菁化合物、着色组合物、酞菁颜料的制造方法及着色组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,着色组合物中包含各种颜料、染料等。例如,在日本特开2016-141792号公报中,作为颜料,公开有含有真密度为2.985～3.005的C.I.颜料绿58(以下,也记载为“PG58”。)的着色组合物。并且,在国际公开第2020/171139号中公开有以提高亮度为目的而含有染料来代替颜料的着色组合物。

发明内容

[0003] 发明要解决的技术课题

[0004] 着色组合物中所含有的颜料根据其用途要求各种特性。例如,近年来,要求能够抑制因长时间照射阳光等而产生的色调的变化(以下,也记作“耐光性”。)。

[0005] 并且,从良好地形成图像等的观点出发,要求颜料能够抑制经时凝集(以下,也记作“凝集抑制性”。)。根据凝集抑制性优异的颜料,例如,在用于喷墨等的情况下,能够提高喷出稳定性,其结果,能够抑制通过喷墨形成的图像的模糊等的发生。

[0006] 本发明的一实施方式要解决的课题在于提供一种耐光性及凝集抑制性优异的酞菁颜料、酞菁化合物及着色组合物。

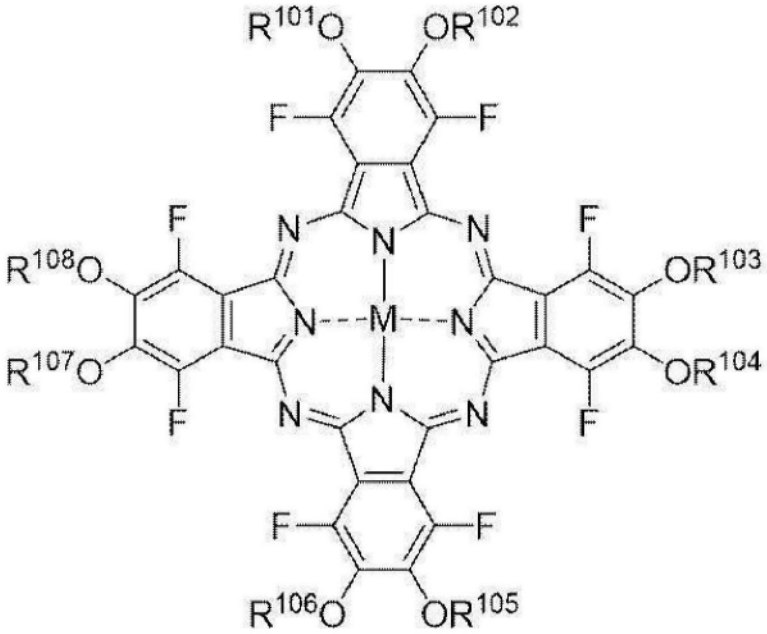
[0007] 本发明的另一实施方式要解决的课题在于提供一种耐光性及凝集抑制性优异的酞菁颜料的制造方法及着色组合物的制造方法。

[0008] 用于解决技术课题的手段

[0009] 本发明包括以下方式。

[0010] <1>一种酞菁颜料,其在粉末X射线衍射光谱中,在3°≤2θ≤7°中具有至少1个衍射峰,且由下述通式(1)表示。

[0011] [化学式1]

[0012] 

(1)

[0013] 式(1)中，

[0014] M表示锌或铜，

[0015] R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}分别独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基。

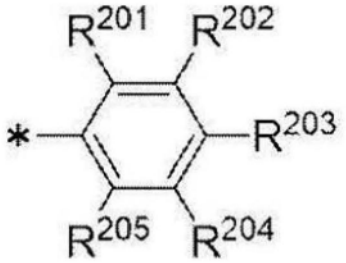
[0016] <2>根据上述<1>所述的酞菁颜料，其中，

[0017] 式(1)中，

[0018] M为锌，

[0019] R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}中的至少1个为由下述式(2)表示的基团。

[0020] [化学式2]

[0021] 

(2)

[0022] 式(2)中，

[0023] R^{201}、R^{202}、R^{203}、R^{204}及R^{205}分别独立地表示氢原子、烷基、苯氧基羰基或烷氧基，

[0024] R^{201}、R^{202}、R^{203}、R^{204}及R^{205}中的至少1个为烷基、苯氧基羰基或烷氧基，

[0025] *表示与氧原子的连结部。

[0026] <3>根据上述<2>所述的酞菁颜料，其中，

[0027] 式(2)中，

[0028] R^{201}、R^{202}、R^{204}及R^{205}为氢原子，

[0029] R^{203}表示烷基、苯氧基羰基或烷氧基。

[0030] <4>根据上述<2>或<3>所述的酞菁颜料，其中，

[0031] 式(2)中，

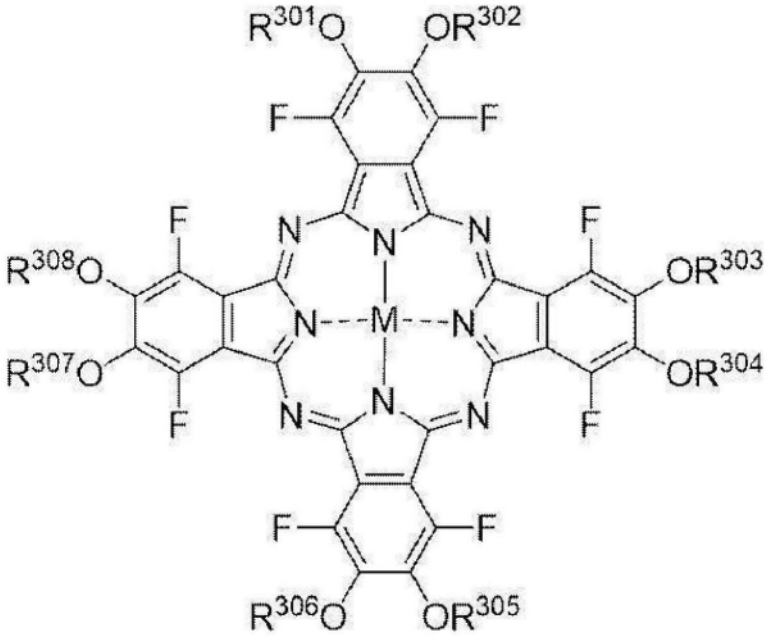
[0032] R^{201}、R^{202}、R^{204}及R^{205}为氢原子，

[0033] R^{203}表示甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基或丙氧基。

[0034] <5>根据上述<1>至<4>中任一项所述的酞菁颜料，其在25℃的丙酮中的溶解度小于0.005质量％。

[0035] <6>一种酞菁化合物，其由下述通式(3)表示。

[0036] [化学式3]

[0037] 

(3)

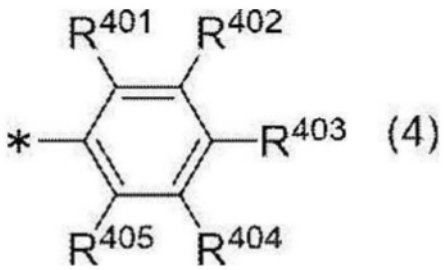
[0038] 式(3)中，

[0039] M表示锌或铜，

[0040] R^{301}、R^{302}、R^{303}、R^{304}、R^{305}、R^{306}、R^{307}及R^{308}分别独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基。

[0041] 其中，R^{301}、R^{302}、R^{303}、R^{304}、R^{305}、R^{306}、R^{307}及R^{308}中的至少1个为由下述式(4)表示的芳基。

[0042] [化学式4]

[0043] 

(4)

[0044] 式(4)中，

[0045] R^{401}、R^{402}、R^{404}及R^{405}为氢原子，

[0046] R^{403}表示甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基或丙氧基，

[0047] *表示与氧原子的连结部。

[0048] <7>一种着色组合物，其包含上述<1>至<5>中任一项所述的酞菁颜料及上述<6>所述的酞菁化合物中的至少一个。

[0049] <8>根据上述<7>所述的着色组合物,其包含1013.2hPa下的沸点小于160℃的溶剂。

[0050] <9>根据上述<8>所述的着色组合物,其中,

[0051] 上述溶剂包含选自醇、酮、羧酸酯、醚中的至少1种。

[0052] <10>根据上述<7>或<8>所述的着色组合物,其中,

[0053] 上述溶剂包含羧酸酯。

[0054] <11>根据上述<7>至<10>中任一项所述的着色组合物,其不包含酰胺溶剂,或者包含含酰胺溶剂且上述酰胺溶剂相对于上述着色组合物的总质量的含有率为10质量%以下。

[0055] <12>根据上述<7>至<11>中任一项所述的着色组合物,其包含分散剂。

[0056] <13>根据上述<12>所述的着色组合物,其中,

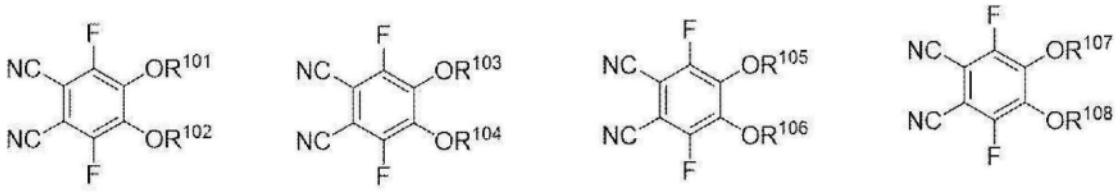
[0057] 上述分散剂为重均分子量为1,000～100,000的聚合物分散剂。

[0058] <14>根据上述<7>至<13>中任一项所述的着色组合物,其为喷墨用油墨。

[0059] <15>一种酞菁颜料的制造方法,其包括使由下述通式(5)～通式(8)表示的邻苯二甲腈化合物、锌及铜中的至少一个的金属盐以及溶剂混合的混合工序,

[0060] 在上述混合工序中,将上述溶剂的使用量相对于上述邻苯二甲腈化合物的使用量之比设为以质量基准计为2.0倍以下。

[0061] [化学式5]

[0062] 

[0063] 式(5)～式(8)中,

[0064] R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}分别独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基。

[0065] <16>一种着色组合物的制造方法,其包括将上述<1>所述的酞菁颜料及上述<6>所述的酞菁化合物中的至少一个与溶剂混合的混合工序。<17>根据上述<16>所述的着色组合物的制造方法,其中,

[0066] 在上述混合工序中,使上述酞菁颜料及上述酞菁化合物中的至少一个分散于上述溶剂中。

[0067] 发明效果

[0068] 根据本发明的一实施方式,能够提供一种耐光性及凝集抑制性优异的酞菁颜料、酞菁化合物及着色组合物。

[0069] 根据本发明的另一实施方式,能够提供一种耐光性及凝集抑制性优异的酞菁颜料的制造方法及着色组合物的制造方法。

附图说明

[0070] 图1是通过对在实施例1中制造的颜料G-1进行粉末X射线衍射而获得的X射线衍射

光谱。

具体实施方式

[0071] 以下,对作为本发明的一例的实施方式进行说明。这些说明及实施例是对实施方式进行例示的,不限制发明的范围。

[0072] 在本发明中,表示数值范围的“~”以包括记载于其前后的数值作为下限值及上限值的含义来使用。

[0073] 在本发明中阶段性记载的数值范围中,用1个数值范围记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本发明中记载的数值范围中,其数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。

[0074] 在本发明中,“颜料”是指在25℃的丙酮中的溶解度小于0.01质量%的化合物。上述溶解度优选小于0.005质量%。

[0075] 在本发明中,“染料”是指在25℃的丙酮中的溶解度为0.01质量%以上的化合物。

[0076] 在此,颜料与染料的结晶性不同,根据其结晶性,化合物之间的相互作用的程度发生变化,溶剂中的溶解度发生变化。即,即使是相同结构的化合物,根据结晶性的差异,也可以将其中一个分类为颜料,而将另一个分类为染料。

[0077] 作为该结晶性的评价方法之一,在本发明中,使用粉末X射线衍射光谱。

[0078] 各成分可以包含多种所对应的物质。

[0079] 在提及组合物中的各成分的量的情况、在组合物中存在多种与各成分对应的物质的情况下,只要没有特别说明,则是指组合物中存在的该多种物质的合计量。

[0080] 在本发明中,术语“工序”不仅包括独立的工序,而且即使在无法与其他工序明确地区分的情况下,只要能够实现该工序所期望的目的,则也包括在本术语中。

[0081] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

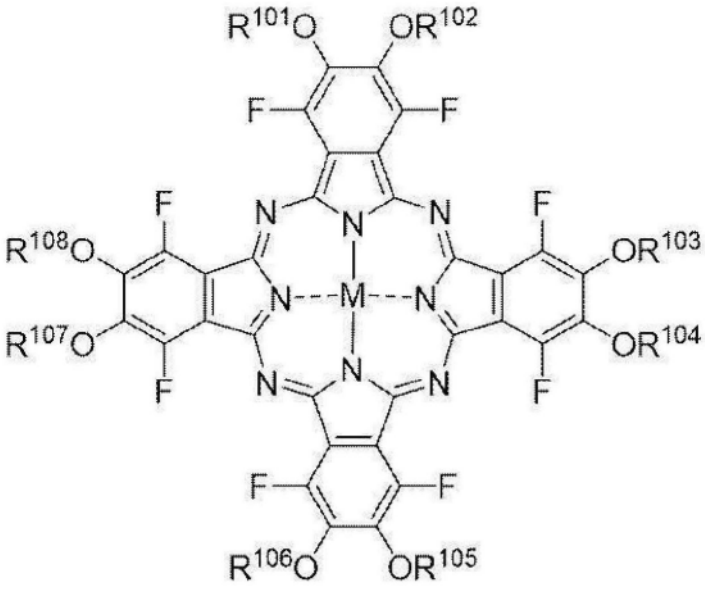
[0082] 在本发明中,更优选的方式是组合2个以上的优选方式。

[0083] 在本发明中,当参考附图对实施方式进行说明时,该实施方式的结构并不限定于附图所示的结构。

[0084] [酞菁颜料]

[0085] 本发明的酞菁颜料在粉末X射线衍射光谱中在3°≤2θ≤7°中具有至少1个衍射峰,且由下述通式(1)表示。

[0086] [化学式6]

[0087] 

(1)

[0088] 式(1)中,

[0089] M表示锌或铜,优选为锌,

[0090] R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}分别独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基。

[0091] 本发明的酞菁颜料的耐光性及凝集抑制性优异。发挥上述效果的理由尚不明确,但推测为如下。

[0092] 本发明的酞菁颜料在粉末X射线衍射光谱中,在3°≤2θ≤7°中具有至少1个衍射峰。这表示包含格子面间隔d大的结晶状态,预计每单位面积的显示牢固的缔合性的酞菁环所占的比例变小。因此,推测为由于颜料粒子接近时由酞菁环的π-π相互作用引起的影响变小,因此能够降低颜料彼此的凝集性。

[0093] 并且,推测为本发明的酞菁颜料与染料相比,作为粒子表面积小且不易受到活性氧等的攻击,因此耐光性优异。

[0094] 本发明的酞菁颜料在粉末X射线衍射光谱中,在3°≤2θ≤7°中具有至少1个衍射峰,衍射峰也可以为2个以上。

[0095] 通过在酞菁颜料的制造中调整溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比,能够调整本发明的酞菁颜料的衍射峰。并且,也能够根据所使用的邻苯二甲腈化合物的种类等来调整衍射峰。

[0096] 在本发明中,如下观察衍射峰。

[0097] 使用本发明的酞菁颜料粉末,在下述条件下进行X射线衍射,确认衍射角:2θ3°~7°中的衍射峰的数量。作为测定装置,能够使用公知的装置。作为X射线装置的例子,能够使用Rigaku Corporation制造的smartlab、Bruker公司制造的D8 Discover、Malvern、Panalytical公司制造的Empyrean等。

[0098] 另外,将所获得的X射线衍射光谱(衍射角2θ=2°~60°)中的最大峰强度设为Z时,将具有1/4Z以上的强度的峰认定为衍射峰。

[0099] (测定条件)

[0100] •射线源:Cu

[0101] • 衍射角度2θ:2°～60°

[0102] • θ步进:0.01°

[0103] 从凝集抑制性的观点出发,本发明的酞菁颜料在粉末X射线衍射光谱中,优选在3.8°≤2θ≤6°中具有至少1个衍射峰。

[0104] 式(1)中,R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}分别独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基。

[0105] 作为烷基,优选碳原子数1～10的烷基,可举出甲基、乙基、丙基、丁基等。另外,烷基可以为直链状,也可以为支链状,也可以为环状,但优选为直链状或支链状。

[0106] 作为芳基,可举出苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、9-蒽基、2-菲基、3-菲基、9-菲基、1-芘基、5-并四苯基、1-茚基、2-庚二烯基、1-苊基、2-芴基、9-芴基、3-并五苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、2,3-二甲苯基、2,5-二甲苯基、间三甲苯基、对枯基、对十二烷基苯基、对环己基苯基、4-联苯基、邻氟苯基、间氯苯基、对溴苯基、对羟基苯基、间羧基苯基、邻巯基苯基、对氰基苯基、间硝基苯基、间叠氮基苯基等。

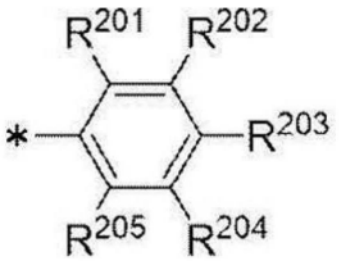
[0107] 作为杂环基,可举出咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、苯并吡唑基、三唑基、噻唑基、苯并噻唑基、异噻唑基、苯并异噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、噻二唑基、吡咯基、苯并吡咯基、吲哚基、异噁唑基、苯并异噁唑基、噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基、苯并呋喃基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、噌啉基、邻苯二嗪基、喹唑啉基、喹喔啉基、三嗪基等。

[0108] 作为烷基、芳基或杂环基具有取代基时的取代基,可举出烷基、杂基、芳基、卤原子、苯氧基羰基、苯氧基烷基、乙酰基、烷氧基、酰胺基、磺烷基、磺酰胺基等。

[0109] 从本发明的酞菁颜料的凝集抑制性的观点出发,在上述中也优选经取代或未经取代的芳基,且更优选取代芳基。从凝集抑制性的观点出发,作为取代芳基所具有的取代基,优选烷基、苯氧基羰基、卤原子、烷氧基羰基、苯基或烷氧基,更优选烷基、苯氧基羰基或烷氧基,进一步优选烷基或烷氧基,尤其优选碳原子数1～6的烷基或碳原子数1～6的烷氧基。

[0110] 从凝集抑制性的观点出发,式(1)中,R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}中,优选至少1个,更优选至少2个,进一步优选至少3个,尤其优选至少4个,最优选全部为由下述式(2)表示的基团。

[0111] [化学式7]

[0112] 

(2)

[0113] 式(2)中,R^{201}、R^{202}、R^{203}、R^{204}及R^{205}分别独立地表示氢原子或一价的取代基,*表示与氧原子的连结部。

[0114] 作为一价的取代基,可举出经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂环基等。

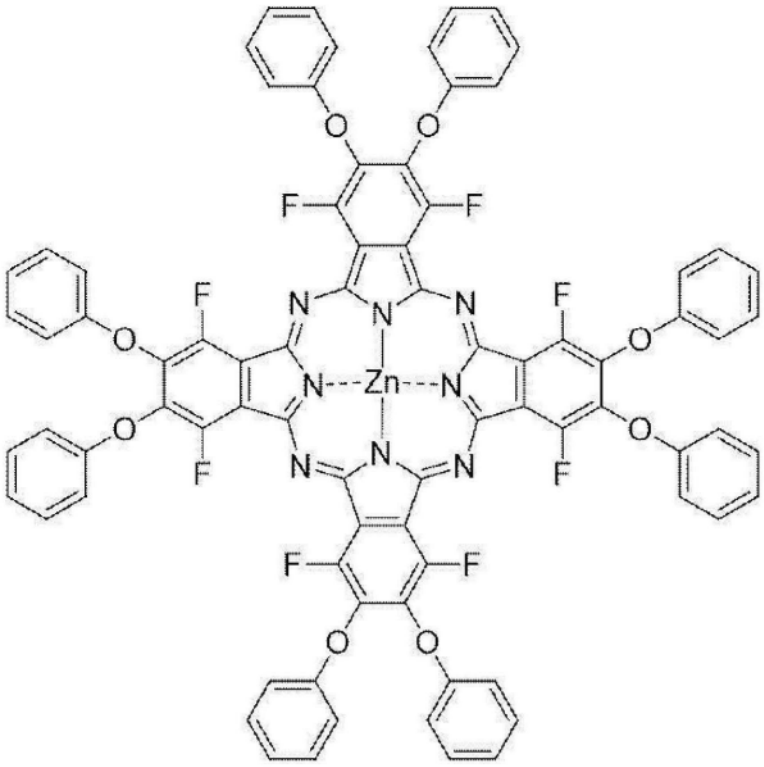
[0115] 从凝集抑制性的观点出发,优选式(2)中,R^{201}、R^{202}、R^{203}、R^{204}及R^{205}分别独立地表示

选自氢原子、卤原子、苯基、烷基、苯氧基羰基及烷氧基中的任一个，R^{201}、R^{202}、R^{203}、R^{204}及R^{205}中的至少1个为烷基、苯氧基羰基或烷氧基，更优选为烷基或烷氧基。

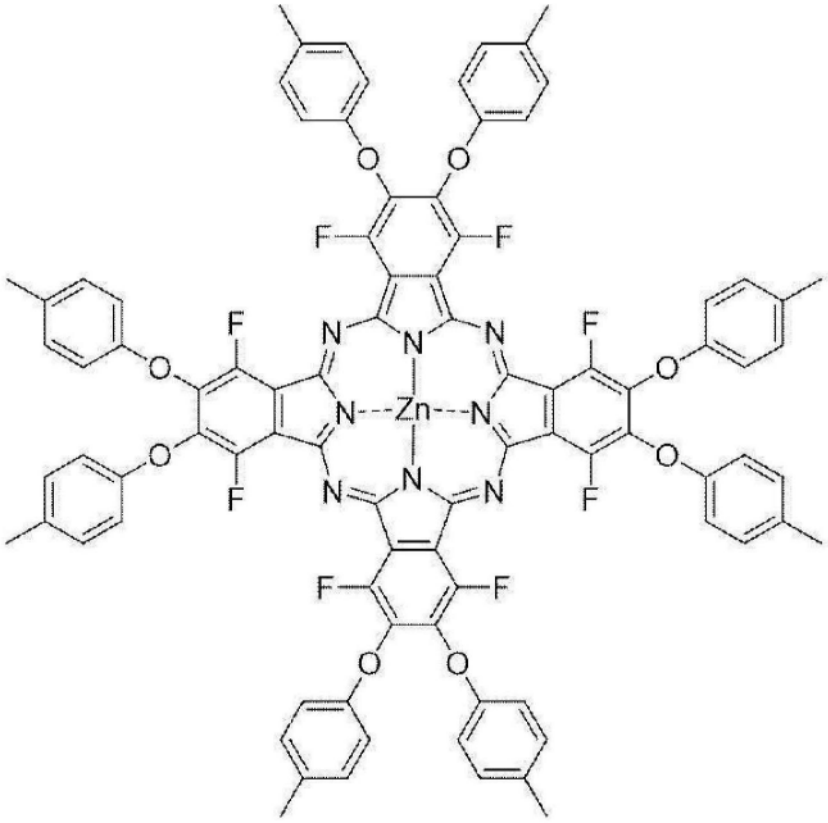
[0116] 从凝集抑制性的观点出发，进一步优选式(2)中，R^{201}、R^{202}、R^{204}及R^{205}为氢原子，R^{203}表示甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基或丙氧基。

[0117] 以下示出本发明的酞菁颜料的一例。另外，本发明的酞菁颜料并不限定于以下化合物。另外，本发明中的化学式中，Me表示甲基，Ph表示苯基。

[0118] [化学式8]

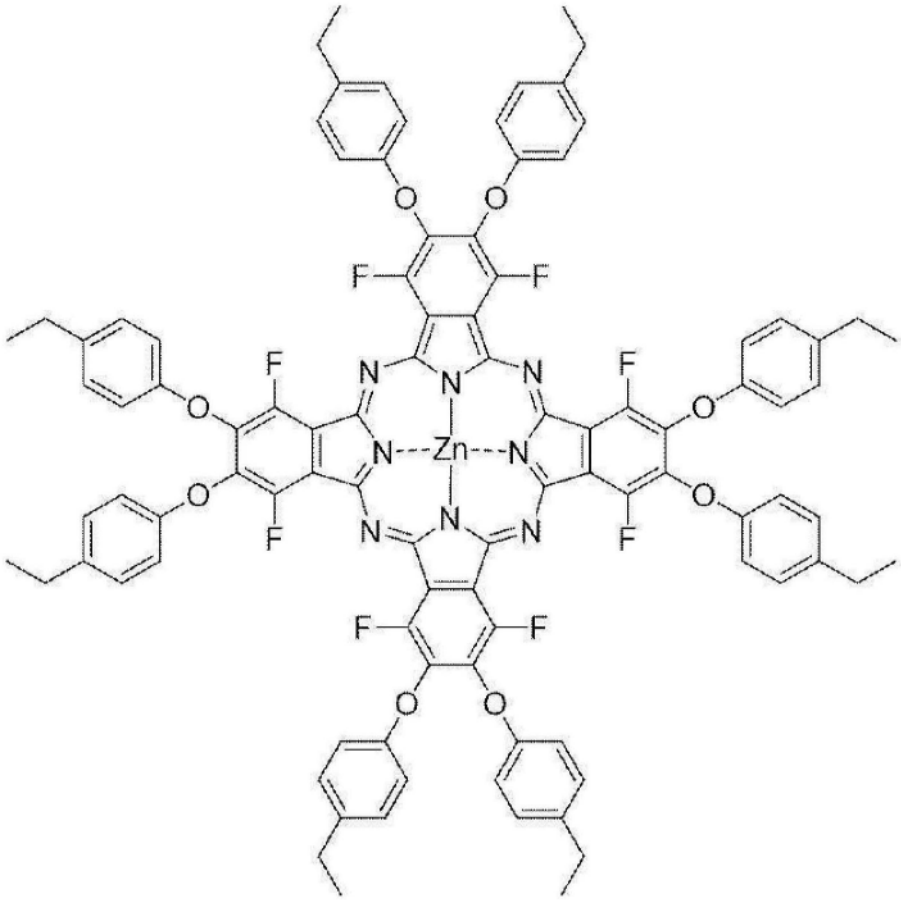
[0119]  (1)

[0120] [化学式9]

[0121] 

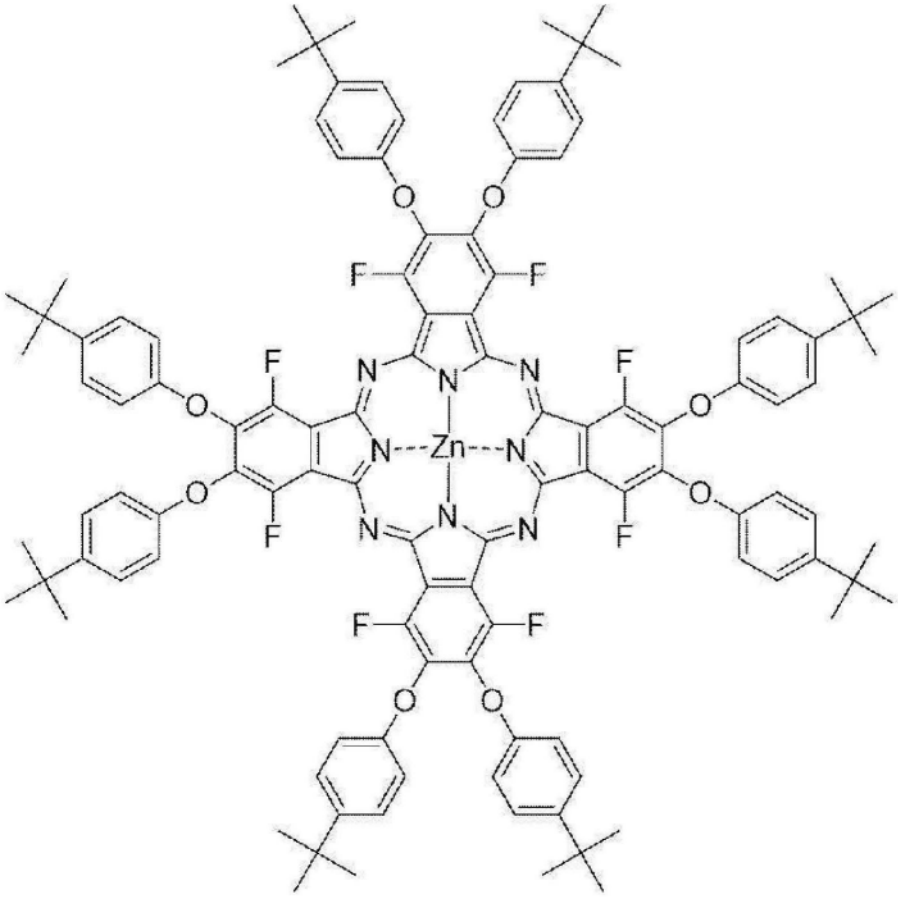
(2)

[0122] [化学式10]

[0123] 

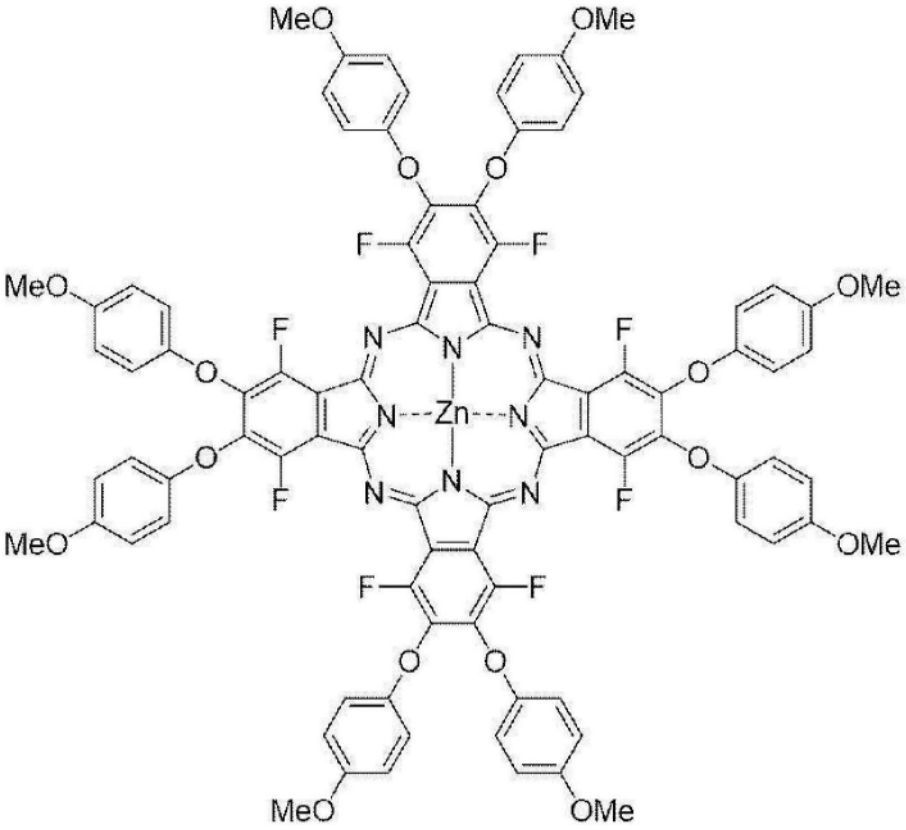
(3)

[0124] [化学式11]

[0125] 

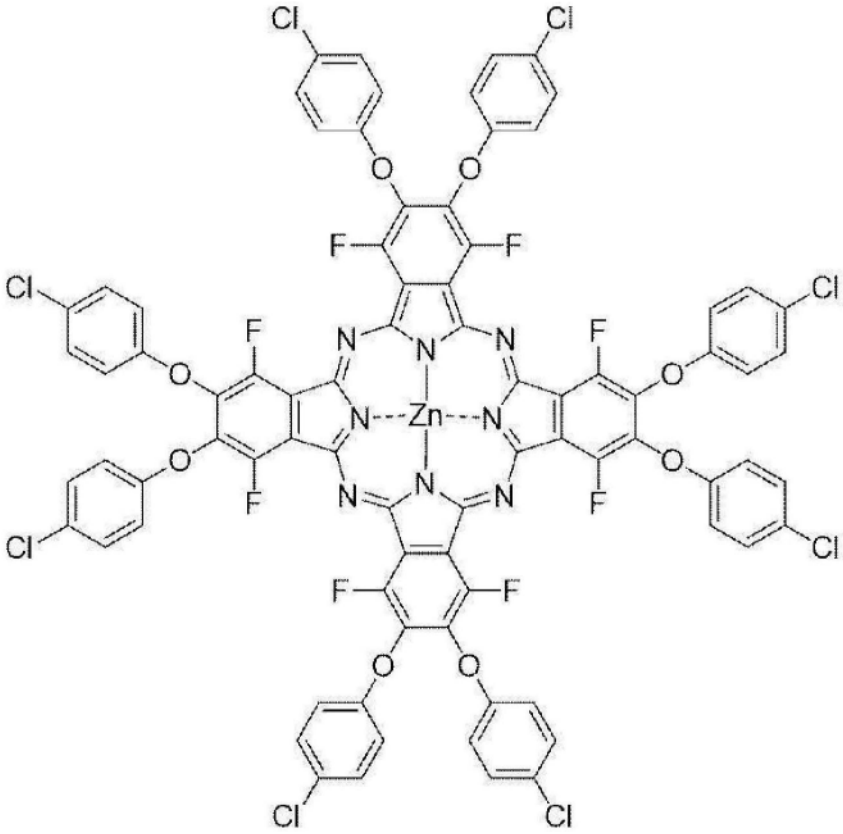
(4)

[0126] [化学式12]

[0127] 

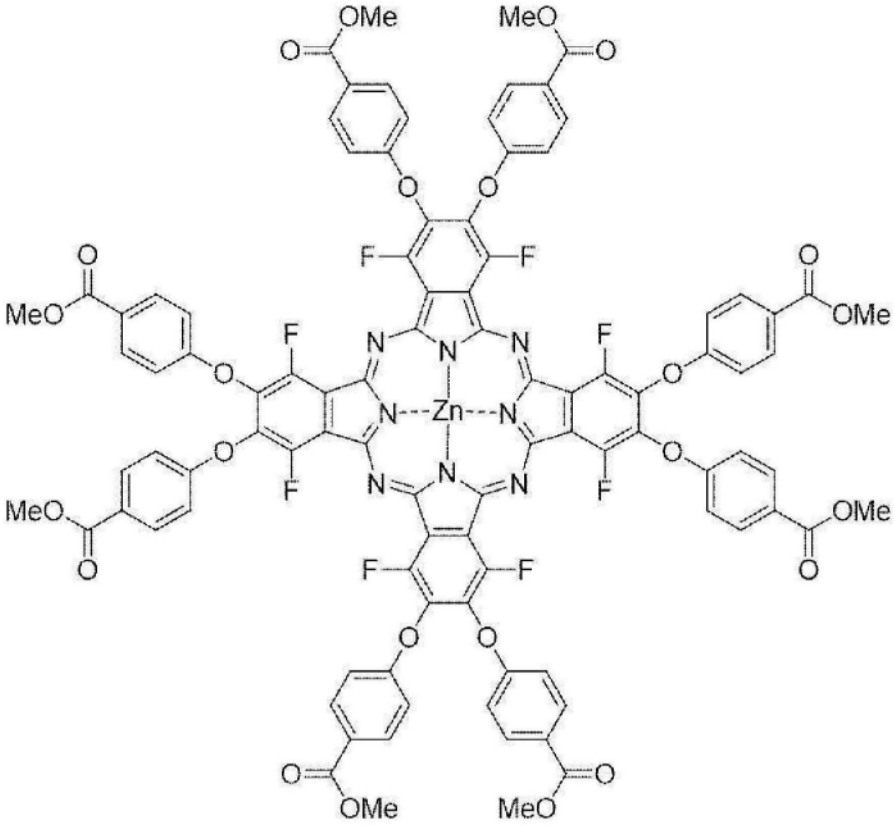
(5)

[0128] [化学式13]

[0129] 

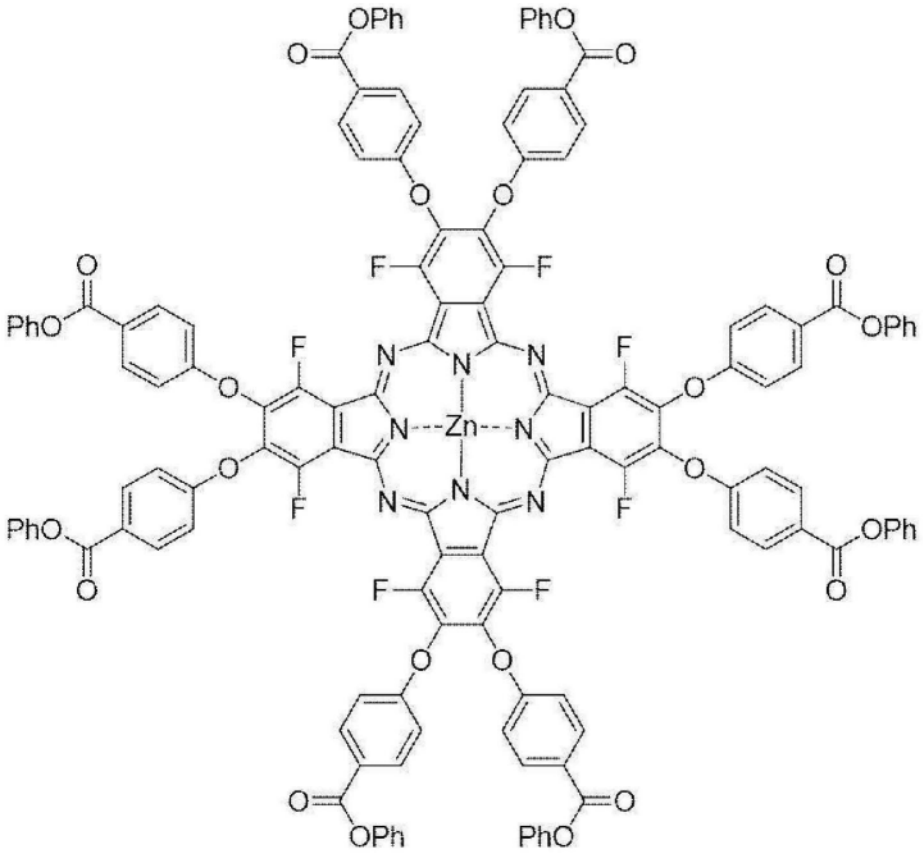
(6)

[0130] [化学式14]

[0131] 

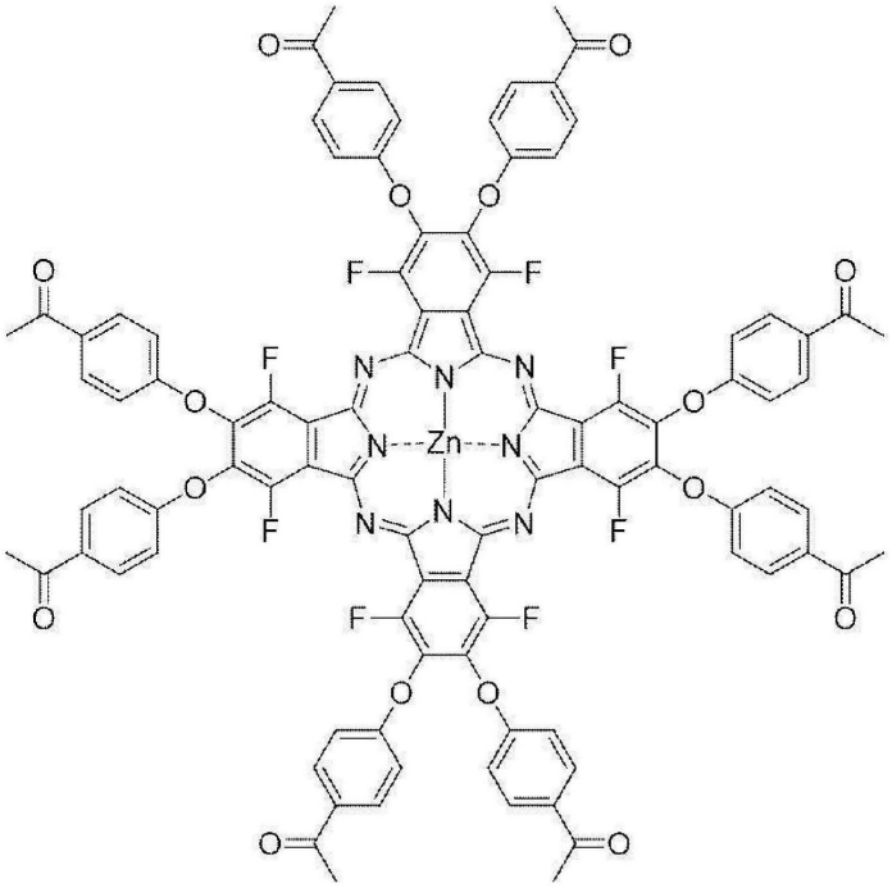
(7)

[0132] [化学式15]

[0133] 

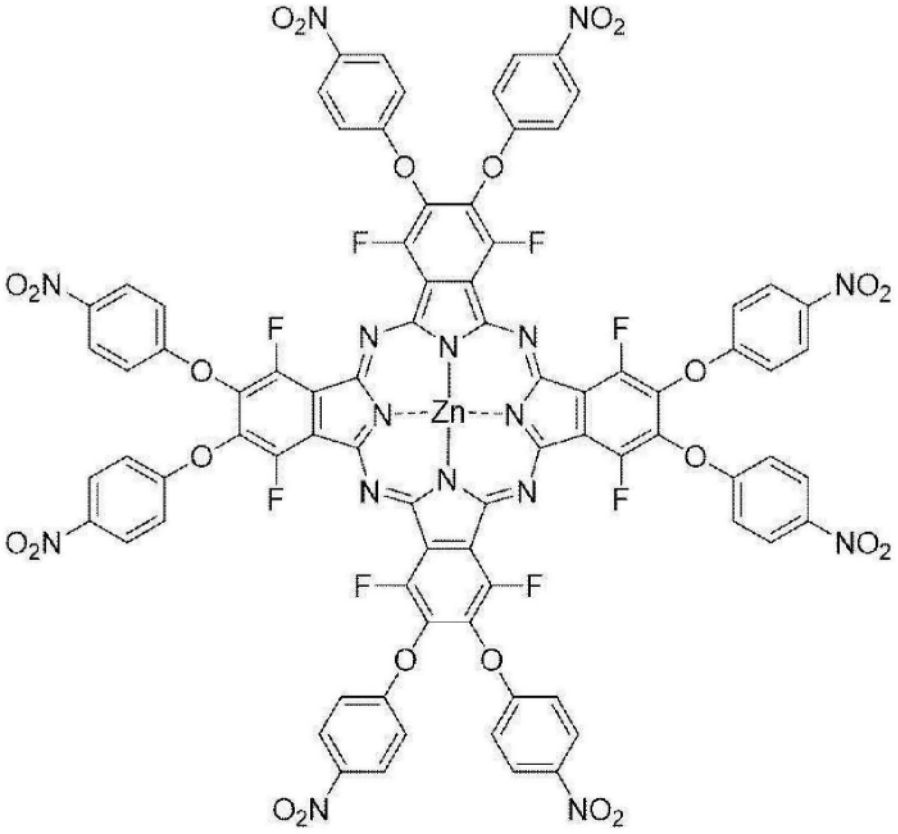
(8)

[0134] [化学式16]

[0135] 

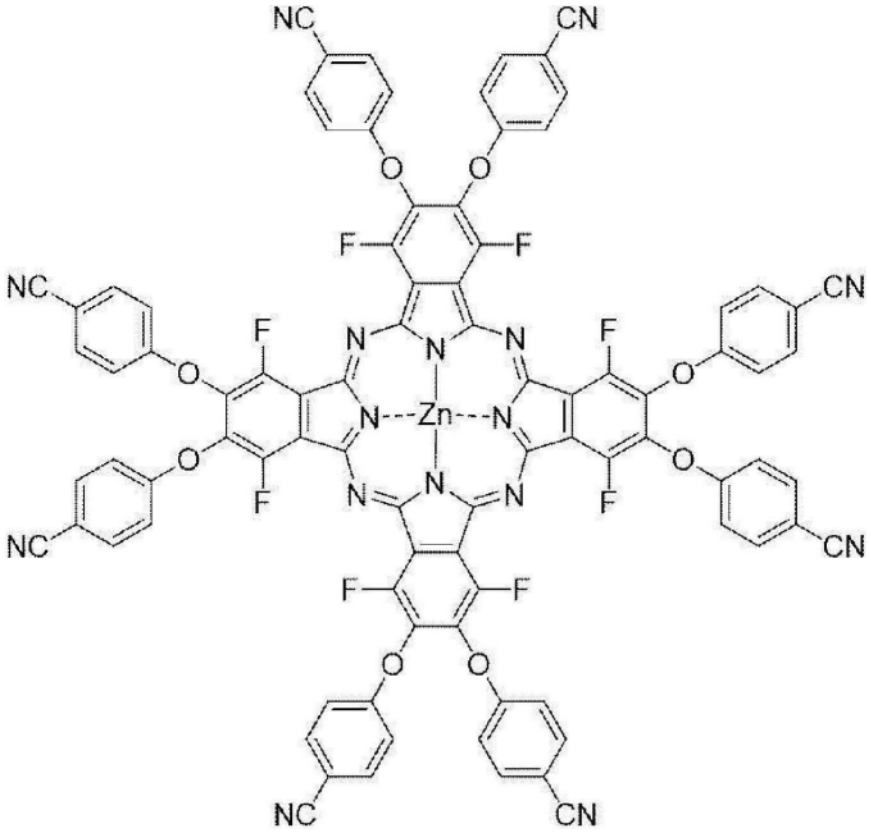
(9)

[0136] [化学式17]

[0137] 

(10)

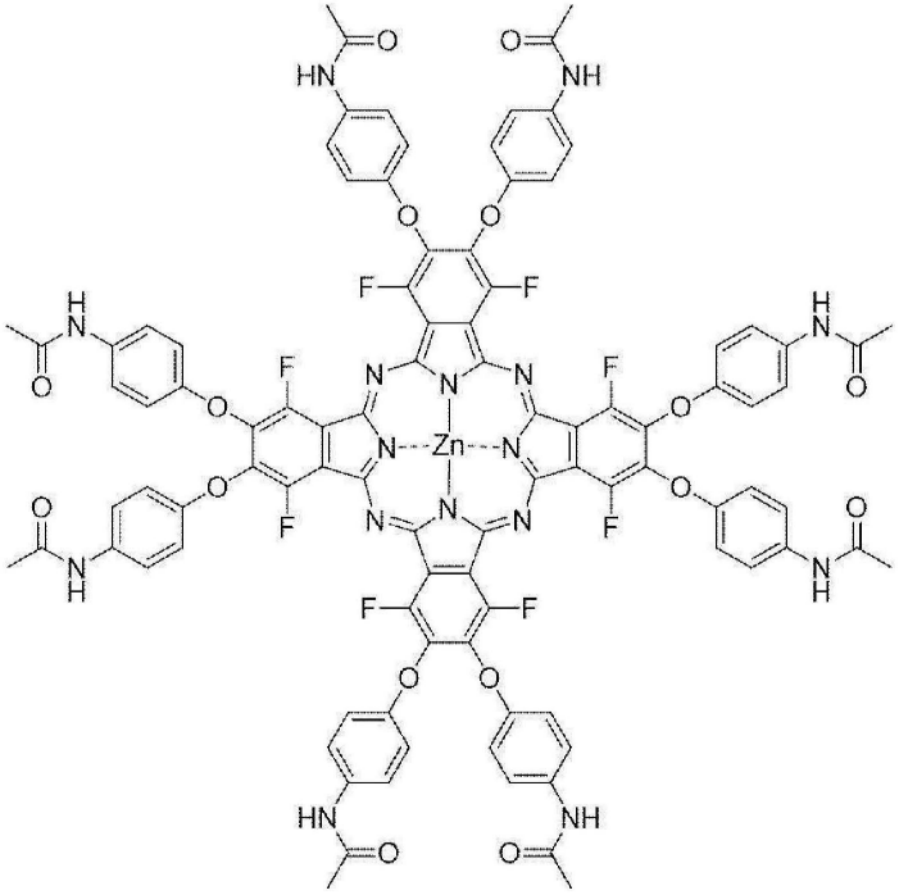
[0138] [化学式18]

[0139] 

(11)

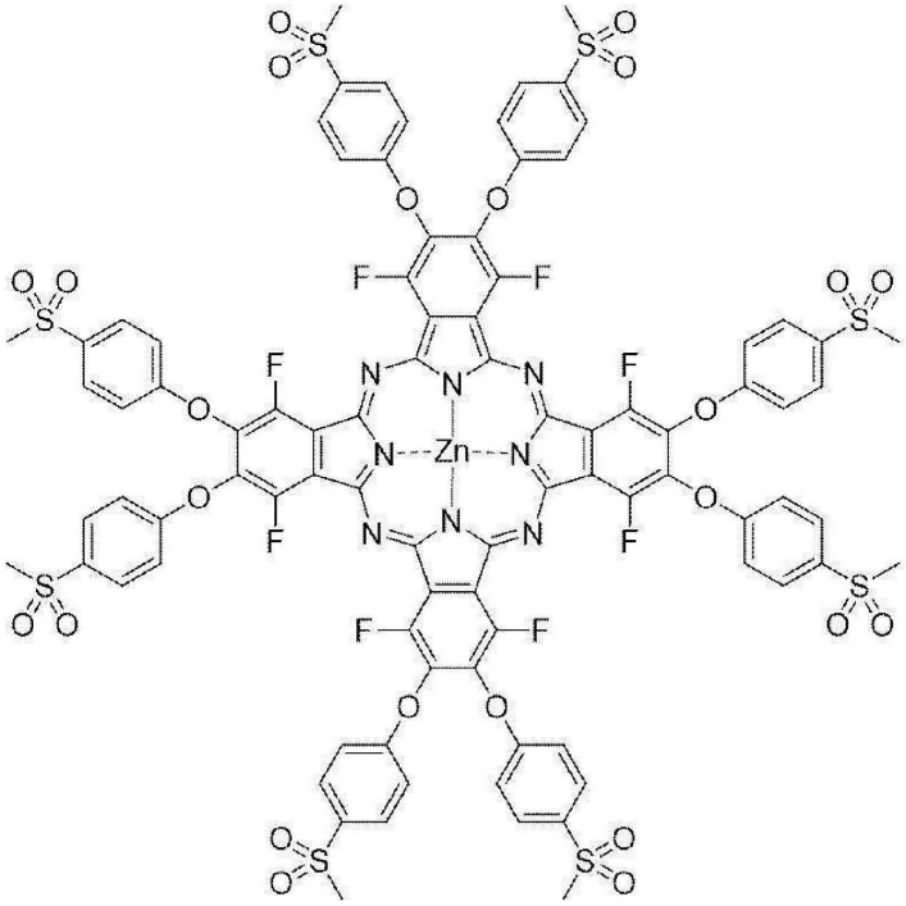
[0140] [化学式19]

[0141]

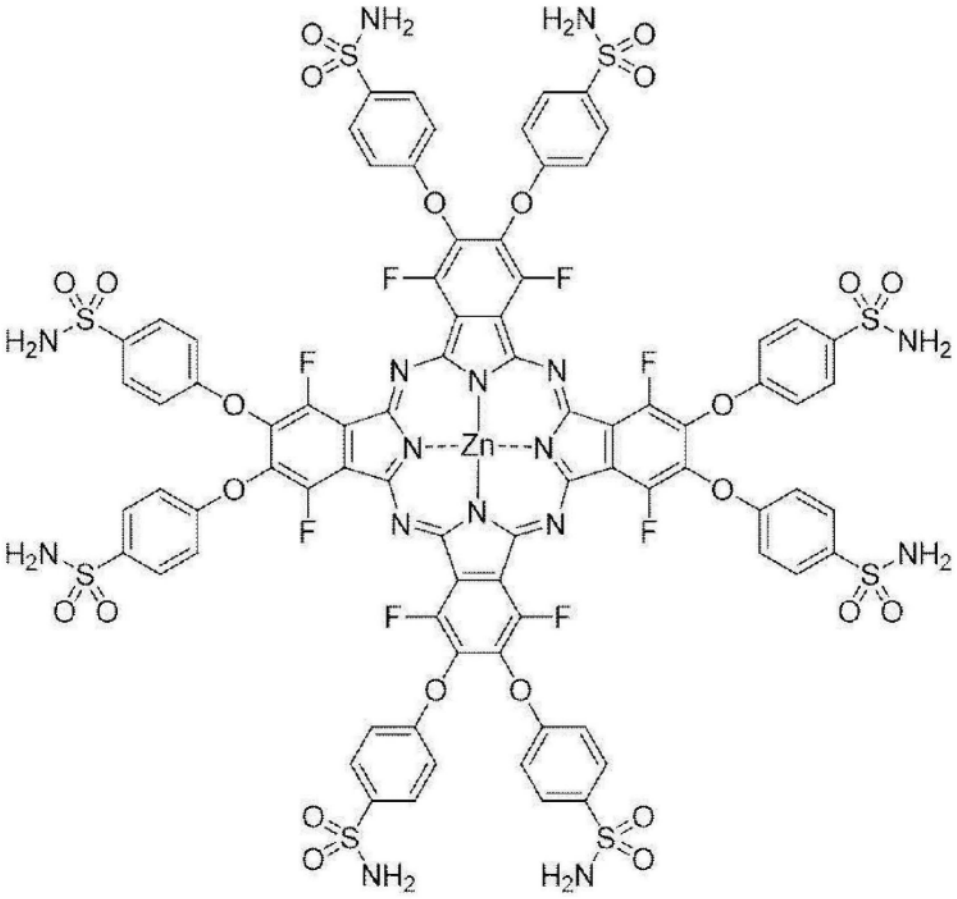


(12)

[0142] [化学式20]

[0143]  (13)

[0144] [化学式21]

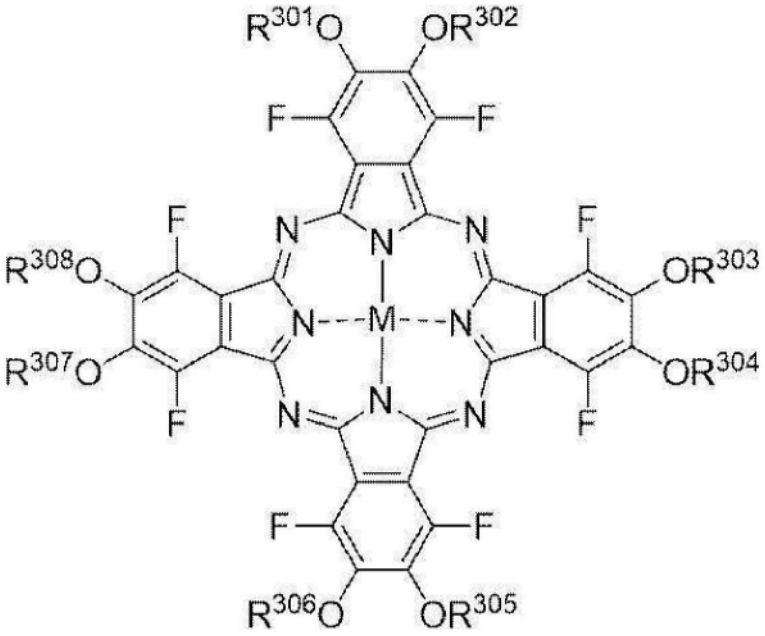
[0145] 

(14)

[0146] [酞菁化合物]

[0147] 本发明的酞菁化合物由下述通式(3)表示。

[0148] [化学式22]

[0149] 

(3)

[0150] 式(3)中,

[0151] M表示锌或铜,优选为锌,

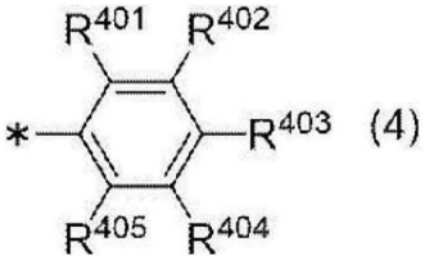
[0152] R^{301}、R^{302}、R^{303}、R^{304}、R^{305}、R^{306}、R^{307}及R^{308}分别独立地表示经取代或未经取代的烷基、

经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基。

[0153] 其中，R^{301}、R^{302}、R^{303}、R^{304}、R^{305}、R^{306}、R^{307}及R^{308}中的至少1个为由下述式(4)表示的芳基。

[0154] 上述烷基、芳基及杂环基与本发明的酞菁颜料相同，在此省略记载。

[0155] [化学式23]

[0156] 

[0157] 式(4)中，

[0158] R^{401}、R^{402}、R^{404}及R^{405}为氢原子，

[0159] R^{403}表示甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基或丙氧基，*表示与氧原子的连结部。

[0160] 丙基、丁基及丙氧基可以为直链状，也可以为支链状。

[0161] 本发明的酞菁化合物的耐光性及凝集抑制性优异。发挥上述效果的理由尚不明确，但推测为如下。

[0162] 本发明的酞菁化合物具有特定的结构。由此，推测为晶体的格子面间隔d变大，能够降低颜料彼此的凝集性。

[0163] 并且，推测为通过酞菁化合物具有式(4)所表示的基团，适当地缓和酞菁化合物的缔合凝集状态的同时，有效作用于使光能量散逸，因此耐光性提高，所述式(4)具有表示甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基或丙氧基的R^{403}。

[0164] 从凝集抑制性的观点出发，式(3)中，R^{301}、R^{302}、R^{303}、R^{304}、R^{305}、R^{306}、R^{307}及R^{308}中，优选至少2个，更优选至少3个，进一步优选至少4个，尤其优选全部为由上述式(4)表示的芳基。

[0165] 本发明的酞菁化合物在25℃的丙酮中的溶解度优选小于0.01质量%，更优选小于0.005质量%。

[0166] 作为本发明的酞菁化合物的一例，可举出作为上述酞菁颜料而例示的化合物(2)～化合物(5)等。另外，本发明的酞菁化合物并不限定于这些化合物。

[0167] [着色组合物]

[0168] 本发明的着色组合物包含上述酞菁颜料及上述酞菁化合物中的至少一个。

[0169] 从凝集抑制性及保存稳定性的观点出发，在25℃下的本发明的着色组合物的粘度优选为1.0MPa·s～15.0MPa·s，更优选为2.0MPa·s～10.0MPa·s，进一步优选为3.0MPa·s～8.0MPa·s。

[0170] 在本发明中，粘度通过粘度计来测定，例如能够使用TOKI SANGYO CO.,LTD.制造的粘度计RE85L(转子:1°34'×R24，测定范围0.6～1200mPa·s)。

[0171] (酞菁颜料及酞菁化合物)

[0172] 关于酞菁颜料及酞菁化合物的详细内容，已在上面叙述，因此在此省略记载。

[0173] 本发明的着色组合物可以包含多种上述酞菁颜料及上述酞菁化合物。例如,可以分别包含1种以上的酞菁颜料及酞菁化合物,也可以包含多种结构互不相同的酞菁颜料,也可以包含多种结构彼此不同的酞菁化合物。

[0174] 从耐光性及凝集抑制性的观点出发,上述酞菁颜料及上述酞菁化合物的含有率之和相对于着色组合物的总质量优选为0.5质量%~10质量%,更优选为1质量%~8质量%,进一步优选为3质量%~6质量%。

[0175] (溶剂)

[0176] 从凝集抑制性的观点出发,本发明的着色组合物优选包含1013.2hPa下的沸点小于160℃的溶剂(以下,也记作“特定溶剂”。)。上述沸点优选为60℃~158℃,更优选为80℃~150℃。

[0177] 在本发明中,沸点为通过沸点计测定的值,例如能够使用Titan Technologies,K.K.制的DosaTherm300来测定。

[0178] 作为特定溶剂,可举出甲醇、乙醇、丁醇、异丁醇、叔丁醇、丙醇、异丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、二乙醚、二丙醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇甲醚。

[0179] 本发明的着色组合物也可以包含除了特定溶剂以外的溶剂(以下,也记作“其他溶剂”。)。

[0180] 溶剂能够包含选自水、醇、酮、羧酸酯、醚中的至少1种。

[0181] 作为醇,可举出甲醇、乙醇、丁醇、异丁醇、叔丁醇、丙醇、异丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、苄醇、1,2-己二醇、苷油、氟化醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、丙二醇、丁二醇、1,2,6-己三醇、巯基乙酸、己二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等。

[0182] 作为酮,可举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等。

[0183] 作为羧酸酯,可举出丙二醇单甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等。

[0184] 作为醚,可举出二乙醚、二丙醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚等。

[0185] 在上述中,溶剂优选包含选自醇、酮及羧酸酯中的至少1种,更优选包含羧酸酯。

[0186] 本发明的着色组合物可以仅包含1种溶剂,也可以包含多种。

[0187] 溶剂相对于着色组合物的总质量的含有率优选根据着色组合物的使用的用途适当调整,例如,能够设为1质量%~50质量%。

[0188] 从凝集抑制性的观点出发,本发明的着色组合物中所包含的特定溶剂相对于溶剂的总质量的含有率优选为50~100质量%,更优选为80~100质量%。

[0189] (酰胺溶剂)

[0190] 从凝集抑制性的观点出发,本发明的着色组合物优选不含酰胺溶剂,或者包含有酰胺溶剂且酰胺溶剂相对于着色组合物的总质量的含有率为10质量%以下,更优选不含酰胺溶剂,或者包含有酰胺溶剂且酰胺溶剂相对于着色组合物的总质量的含有率为5质量%以下,进一步优选不含酰胺溶剂,或者包含有酰胺溶剂且酰胺溶剂相对于着色组合物的总质量的含有率为3质量%以下,尤其优选不含酰胺溶剂,或者包含有酰胺溶剂且酰胺溶剂相对于着色组合物的总质量的含有率为1质量%以下,最优选不含酰胺溶剂。

[0191] 在本发明中,酰胺溶剂是指具有酰胺键的溶剂,可以举出二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二乙基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、六甲基磷酰三胺、1,3-二甲基--2-咪唑啉酮等。

[0192] 另外,黄色染料等具有酰胺键的化合物不是溶剂,因此在本发明中,不包含在酰胺溶剂中。

[0193] (分散剂)

[0194] 从凝集抑制性及保存稳定性的观点出发,本发明的着色组合物优选包含分散剂。

[0195] 分散剂的种类只要在着色组合物中颜料能够分散且稳定地保持该状态,则不特别限定种类。例如,能够使用阳离子系、阴离子系、非离子系、两性等分散剂。

[0196] 从凝集抑制性及保存稳定性的观点出发,分散剂优选为聚合物分散剂。在本发明中,聚合物分散剂是指重均分子量为500以上的分散剂。

[0197] 作为分散剂,能够举出改性丙烯酸系共聚物、丙烯酸系共聚物、聚氨酯、聚酯、高分子共聚物的烷基铵盐或磷酸酯盐、阳离子性梳型接枝聚合物等。

[0198] 从凝集抑制性及保存稳定性的观点出发,分散剂的重均分子量优选为1,000～100,000,更优选为5,000～50,000,进一步优选为10,000～45,000。

[0199] 在本发明中,除非另有说明,重均分子量为由使用TSKgel SuperHM-H(TOSOH CORPORATION制的商品名称)的管柱的凝胶渗透色谱法(GPC)分析装置,并通过溶剂PFP(五氟苯酚)/氯仿=1/2(质量比)、示差折射计检测,并使用聚苯乙烯作为标准物质而换算的分子量。

[0200] 从凝集抑制性及保存稳定性的观点出发,分散剂相对于着色组合物的总质量的含有率优选为1质量%～20质量%,更优选为5质量%～15质量%,进一步优选为8质量%～13质量%。

[0201] (树脂)

[0202] 本发明的着色组合物可以包含树脂。

[0203] 作为树脂,可举出丙烯酸系树脂、苯乙烯-(甲基)丙烯酸系树脂、乙烯基树脂、聚氨酯、聚酯、聚酰胺、氟树脂等。

[0204] 作为丙烯酸系树脂,能够举出选自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺及(甲基)丙烯腈中的单体的均聚物及使用2种以上这些单体而获得的共聚物。并且,为了能够与其他化合物交联,丙烯酸系树脂可以具有选自羟甲基、羟基、羧基及氨基中的官能团。

[0205] 作为乙烯基树脂,可举出聚乙烯醇、酸改性聚乙烯醇、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基甲醚、聚烯烃、乙烯/丁二烯共聚物、聚乙酸乙烯酯、氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯系共聚物等。

[0206] 作为聚氨酯,可举出通过选自多元醇(例如,乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷等)、聚酯多元醇、聚醚多元醇(例如,聚(氧丙烯醚)多元醇、聚(氧乙烯-丙烯醚)多元醇等)及聚碳酸酯多元醇中的至少1种与聚异氰酸酯的反应而获得的化合物。

[0207] 作为聚酯,可以举出通过多元醇(例如,乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷等)与多元酸的反应而获得的化合物。

[0208] 从凝集抑制性及保存稳定性的观点出发,树脂相对于着色组合物的总质量的含有

率优选为0.5质量％～20质量％，更优选为1质量％～15质量％，进一步优选为3质量％～10质量％。

[0209] (添加剂)

[0210] 本发明的着色组合物可以包含除了上述成分以外的成分(以下，也记作“添加剂”。)，可举出表面活性剂、胶体二氧化硅、无机盐、固体润湿剂(尿素等)、防褪色剂、乳化稳定剂、渗透促进剂、紫外线吸收剂、防腐剂、防霉剂、pH调节剂、消泡剂、粘度调节剂、分散稳定剂、防锈剂、螯合剂、水溶性高分子化合物等。

[0211] (用途)

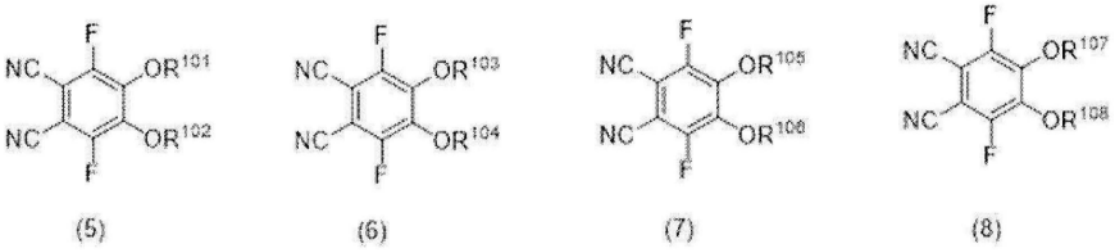
[0212] 本发明的着色组合物能够用作喷墨用油墨。本发明的着色组合物中所包含的上述酞菁颜料及上述酞菁化合物的凝集抑制性优异，因此能够提高喷出稳定性，因此能够将本发明的着色组合物适当地用作喷墨用油墨。另外，着色组合物的用途并不限定于此，能够使用于热转印记录用纸、喷墨用油墨以外的印刷用油墨、涂料等。

[0213] [酞菁颜料的制造方法]

[0214] 本发明的酞菁颜料的制造方法包括使由下述通式(5)～通式(8)表示的邻苯二甲腈化合物、锌及铜中的至少一个的金属盐以及溶剂混合的混合工序。

[0215] 在上述混合工序中，将上述溶剂的使用量相对于上述邻苯二甲腈化合物的使用量之比(溶剂的使用量/邻苯二甲腈化合物的使用量)设为以质量基准计为2.0倍以下。

[0216] [化学式24]

[0217] 

[0218] 式(5)～式(8)中，R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}分别独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基。

[0219] 关于R^{101}、R^{102}、R^{103}、R^{104}、R^{105}、R^{106}、R^{107}及R^{108}的优选方式，与上述本发明的酞菁颜料相同，因此在此省略记载。

[0220] 由通式(5)～通式(8)表示的邻苯二甲腈化合物可以为分别不同的化合物，也可以为相同的化合物。

[0221] 本发明的酞菁颜料的制造方法中所使用的由上述通式(5)～通式(8)表示的邻苯二甲腈化合物优选为彼此相同的化合物。

[0222] 根据本发明的酞菁颜料的制造方法，能够制造耐光性及凝集抑制性优异的酞菁颜料。发挥上述效果的理由尚不明确，但推测为如下。

[0223] 在本发明的酞菁颜料的制造方法中，在混合工序中，将上述溶剂的使用量相对于上述邻苯二甲腈化合物的使用量之比设为以质量基准计为2.0倍以下。如此，推测为通过将邻苯二甲腈化合物的使用量相对于溶剂的使用量设定得较高，并进行混合工序，能够增大所获得的酞菁颜料的晶体的格子面间隔d，从而能够降低颜料彼此的凝集性。

[0224] 根据本发明的酞菁颜料的制造方法，能够制造上述的本发明的酞菁颜料。并且，参

考这些,也能够制造上述本发明的酞菁化合物。

[0225] (混合工序)

[0226] 作为使用于酞菁颜料的合成的溶剂,可举出苯甲腈、硝基苯、氯苯、二氯苯、三氯苯、氯萘、甲基萘、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、环丁砜等。

[0227] 从凝集抑制性的观点出发,溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比以质量基准计优选为1.0倍～2.0倍,更优选为1.2倍～2.0倍,进一步优选为1.5倍～1.9倍。

[0228] 并且,本发明的酞菁颜料的制造方法优选在惰性气氛下进行。

[0229] 作为锌的金属盐,可举出碘化锌、氯化锌、溴化锌、乙酸锌、硬脂酸锌等。作为铜的金属盐,可举出碘化铜、氯化铜、溴化铜、乙酸铜、硬脂酸铜等。在上述中,优选为锌的金属盐,更优选为碘化锌。

[0230] 从凝集抑制性的观点出发,锌及铜的金属盐的使用量之和相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比(锌及铜的金属盐的使用量之和/邻苯二甲腈化合物的使用量)以质量基准计优选为0.01倍～0.6倍,更优选为0.05倍～0.5倍,进一步优选为0.1倍～0.4倍。

[0231] (加热工序)

[0232] 本发明的酞菁颜料的制造方法可以包括对通过上述混合工序获得的混合物进行加热并使酞菁颜料的晶体析出的加热工序。

[0233] 加热方法并无特别限定,能够通过使用加热装置(加热器等)等来进行。

[0234] 从反应性及凝集抑制性的观点出发,加热温度优选为100℃～250℃,更优选为130℃～200℃。另外,在本发明中,加热温度是指进行混合物的加热的环境温度。

[0235] 从反应性及凝集抑制性的观点出发,加热时间例如优选为3小时～12小时,更优选为4小时～8小时。

[0236] (冷却工序)

[0237] 本发明的酞菁颜料的制造方法可以包括在加热工序之后进行冷却的冷却工序。

[0238] 冷却方法并无特别限定,可以使用冷却装置(送风机等)等来进行,也可以通过自然冷却来进行。

[0239] 冷却温度并无特别限定,例如,能够设为0℃～30℃。另外,在本发明中,冷却温度是指进行冷却的环境温度。

[0240] 冷却后,也可以进行过滤等。

[0241] (研磨工序)

[0242] 本发明的酞菁颜料的制造方法可以为了将上述本发明的酞菁颜料微粒化而包括研磨工序。

[0243] 通过研磨工序,可以将上述本发明的酞菁颜料进行整粒化。

[0244] 作为研磨工序,并无特别限定,优选包括使用盐进行研磨的盐研磨工序。作为研磨方法,可以是湿式方法,也可以是干式方法,但优选为湿式方法,研磨工序更优选包括使用盐和溶剂进行研磨的溶剂盐研磨工序。

[0245] 溶剂盐研磨工序能够遵照日本特开2013-173883号公报的0064段中所记载的方法来进行。

[0246] 若举出溶剂盐研磨工序的一例,则例如将1质量份的本发明的酞菁颜料、10质量份的粉碎的氯化钠及2质量份的二乙二醇装入双腕型捏合机中,在100℃下混炼3小时,将混炼

物取出到80℃的水100质量份中,进行滤取、清洗,由此能够获得微粒化的绿色的酞菁颜料。

[0247] [着色组合物的制造方法]

[0248] 本发明的着色组合物的制造方法包括将上述本发明的酞菁颜料及上述的本发明的酞菁化合物中的至少一个与溶剂混合的混合工序。

[0249] 关于本发明的酞菁颜料、本发明的酞菁化合物及溶剂,由于已上述,因此在此省略记载。

[0250] (混合工序)

[0251] 在混合工序中,只要是将上述本发明的酞菁颜料及上述本发明的酞菁化合物中的至少一个与溶剂进行混合的混合工序,则混合方法并无特别限制。在混合工序中,除了上述成分以外,还可以添加上述分散剂、上述树脂、上述添加剂等。

[0252] 混合工序优选包括使上述本发明的酞菁颜料及上述本发明的酞菁化合物中的至少一个分散的工序。

[0253] 上述分散能够遵照日本特开2013-173883号公报的0093段中所记载的方法来进行。

[0254] 具体而言,能够使用分散装置将上述本发明的酞菁颜料及上述本发明的酞菁化合物中的至少一个分散于溶剂中。作为分散装置,能够使用桨式搅拌方式、叶轮搅拌方式、在线搅拌方式、研磨方式(例如,胶体研磨机、球磨机、砂磨机、珠磨机、磨碎机、辊磨机、喷磨机、涂料振荡机、搅拌磨机等)、超声波方式、高压乳化分散方式(高压均质器;作为具体的市售装置,能够使用Gaulin均质器、微射流机、DeBEE2000等)等方式的装置。

[0255] 在分散工序中,除了上述成分以外,优选添加上述分散剂进行分散。

[0256] 实施例

[0257] 以下,基于实施例对本发明进行详细说明。但是,本发明并不限于以下实施例,以下实施例中记载的内容(例如,原材料、条件及方法)可以在本发明的目的的范围内适当地进行变更。在以下说明中,除非另有特别说明,否则“%”是指“质量%”。

[0258] <实施例1>

[0259] 向100mL的茄形烧瓶中,放入碘化锌(1.74g)、3,6-二氟-4,5-双苯氧基邻苯二甲腈(6.20g)及苯甲腈(12mL)并进行混合(混合工序),在氮气气氛下,在160℃下反应5小时而使结晶析出(加热工序)。

[0260] 将茄形烧瓶内冷却至室温(25℃)(冷却工序),并滤取了所析出的晶体。

[0261] 用甲醇60mL清洗所获得的结晶而获得了颜料G-1(绿色颜料)。

[0262] 确认到产量为2.64g,产率为41%,在25℃的丙酮中的溶解度为0.005质量,

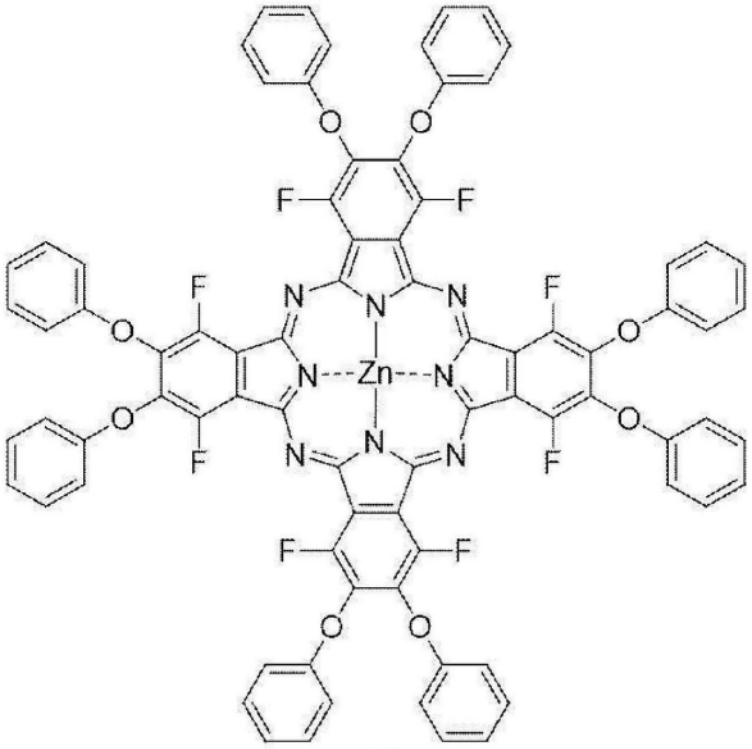
[0263] 且为颜料而不是染料。

[0264] 通过基质辅助激光脱离电离飞行时间型质谱法(MALDI-TOFMS)确定了颜料G-1为以下化合物(MALDI-TOFMS:1459([M+1]+))。

[0265] 另外,在上述颜料G-1的制造中,溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比以质量基准计为1.9倍。

[0266] [化学式25]

[0267]



G-1

[0268] 在下述条件下,对颜料G-1进行粉末X射线衍射,确认了3°～7°中的衍射峰的数量。将观察到峰的衍射角结果示于表1。

[0269] 另外,将所获得的X射线衍射光谱(衍射角2θ＝2°～60°)中的最大峰强度设为Z时,将具有1/4Z以上的强度的峰认定为了衍射峰。并且,图1中示出通过对颜料G-1进行粉末X射线衍射而获得的X射线衍射光谱。

[0270] (测定条件)

[0271] • 射线源:Cu

[0272] • 衍射角度2θ:2°～60°

[0273] • θ步进:0.01°

[0274] 上述条件是X射线衍射装置中的设定值。X射线衍射装置能够使用公知的装置。在本发明中,作为能够用于粉末X射线衍射的X射线衍射装置的例子,能够举出Rigaku Corporation制SmartLab、Bruker公司制D8 Discover、Malvern Panalytical制Empyrean等。

[0275] 将40质量份的颜料G-1、参考日本特开2016-141792号公报中所记载的[合成例1]合成的23质量份的丙烯酸系树脂(分散剂、平均分子量23,000)、34质量份的5质量%氢氧化钠水溶液、7质量份的异丙醇及75质量份的离子交换水装入不锈钢容器中。接着,使用NIKKATO CORPORATION制直径0.5mm的氧化锆珠,并用涂料调节器分散2小时,由此获得了颜料分散液1(混合工序)。

[0276] <实施例2>

[0277] 在三口烧瓶中放入四氟邻苯二甲腈(20.0g)、氟化钾(13.9g)及丙酮(72mL),并在25℃下搅拌而使其溶解。

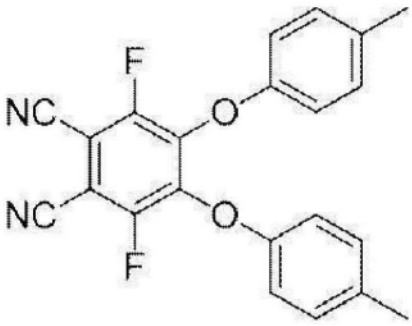
[0278] 之后进行冷却,在内温-11℃～-5℃下滴加将对甲酚(21.6g)溶解于丙酮48mL中而

得的溶液,之后一边逐渐恢复到25℃一边继续搅拌了5小时。

[0279] 滤出反应液的不溶物,并浓缩了滤液。通过硅胶柱色谱法纯化所获得的残留物,获得了中间体G-2a。产量为37.6g,产率为48％。

[0280] 通过MALDI-TOFMS确定了中间体G-2a为以下化合物(MALDI-TOFMS:377([M+1]+))。

[0281] [化学式26]

[0282] 

G-2a

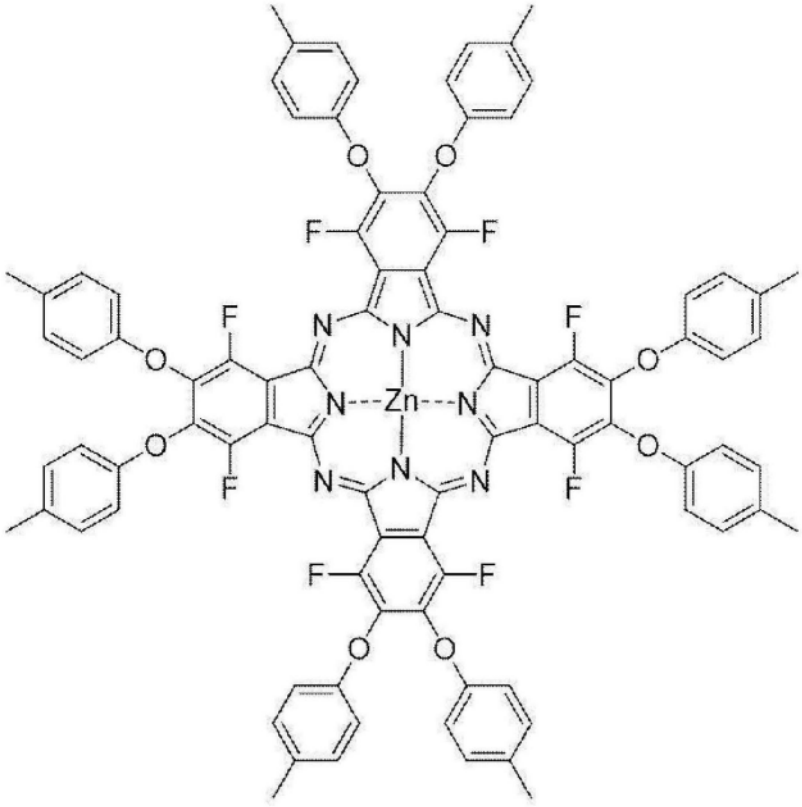
[0283] 将实施例1中的3,6-二氟-4,5-双苯氧基邻苯二甲腈变更为中间体G-2a(15.0g),除此以外,以相同的方式获得了颜料G-2(绿色颜料)。

[0284] 确认到产量为10.3g,产率为66％,在25℃的丙酮中的溶解度小于0.005质量％,且为颜料而不是染料。

[0285] 通过MALDI-TOFMS确定了颜料G-2为以下化合物(MALDI-TOFMS:1572([M+1]+))。

[0286] 另外,在上述颜料G-2的制造中,溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比以质量基准计为1.8倍。

[0287] [化学式27]

[0288] 

G-2

[0289] 对颜料G-2,以与实施例1相同的方式进行粉末X射线衍射,确认了3°～7°中的衍射峰的数量。将结果示于表1。

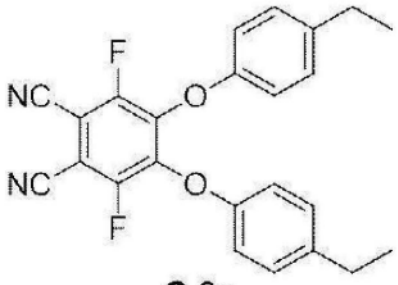
[0290] 将颜料G-1变更为颜料G-2,除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了颜料分散液2。

[0291] <实施例3>

[0292] 将实施例2的中间体G-2a的合成中的对甲酚变更为对乙基苯酚(19.2g),除此以外,以相同的方式获得了中间体G-3a14.6g(产率46%)。

[0293] 通过MALDI-TOFMS确定了中间体G-3a为以下化合物(MALDI-TOFMS:405([M+1]+))。

[0294] [化学式28]

[0295] 

G-3a

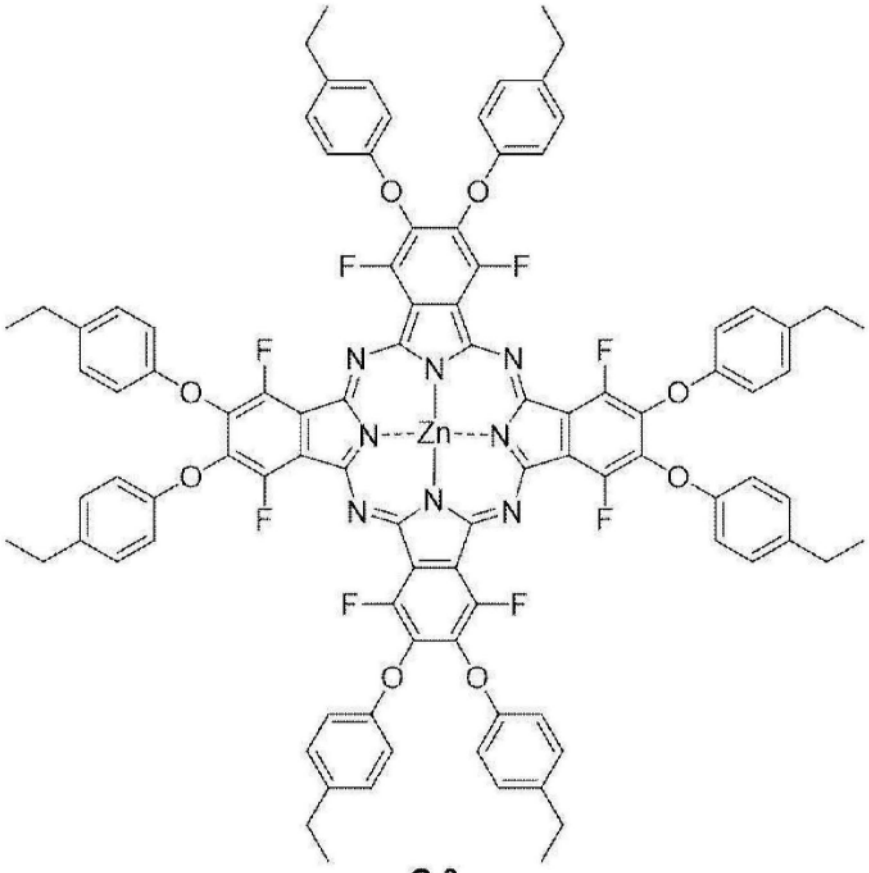
[0296] 将实施例1中的3,6-二氟-4,5-双苯氧基邻苯二甲腈变更为中间体G-3a(10.0g),除此以外,以相同的方式获得了颜料G-3(绿色颜料)。

[0297] 确认到产量为7.78g,产率为75%,在25℃的丙酮中的溶解度小于0.005质量%,且为颜料而不是染料。

[0298] 通过MALDI-TOFMS确定了颜料G-3为以下化合物(MALDI-TOFMS:1684([M+1]+))。

[0299] 另外,在上述颜料G-3的制造中,溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比以质量基准计为1.8倍。

[0300] [化学式29]

[0301] 

G-3

[0302] 对颜料G-3以与实施例1相同的方式进行粉末X射线衍射,确认了3°～7°中的衍射峰的数量。将结果示于表1。

[0303] 将颜料G-1变更为颜料G-3,除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了颜料分散液3。

[0304] <实施例4>

[0305] 将实施例1中的3,6-二氟-4,5-双苯氧基邻苯二甲腈变更为3,6-二氟-4,5-双[4-(1,1二甲基乙基)苯氧基]邻苯二甲腈(12.0g),除此以外,以相同的方式获得了颜料G-4(绿色颜料)。

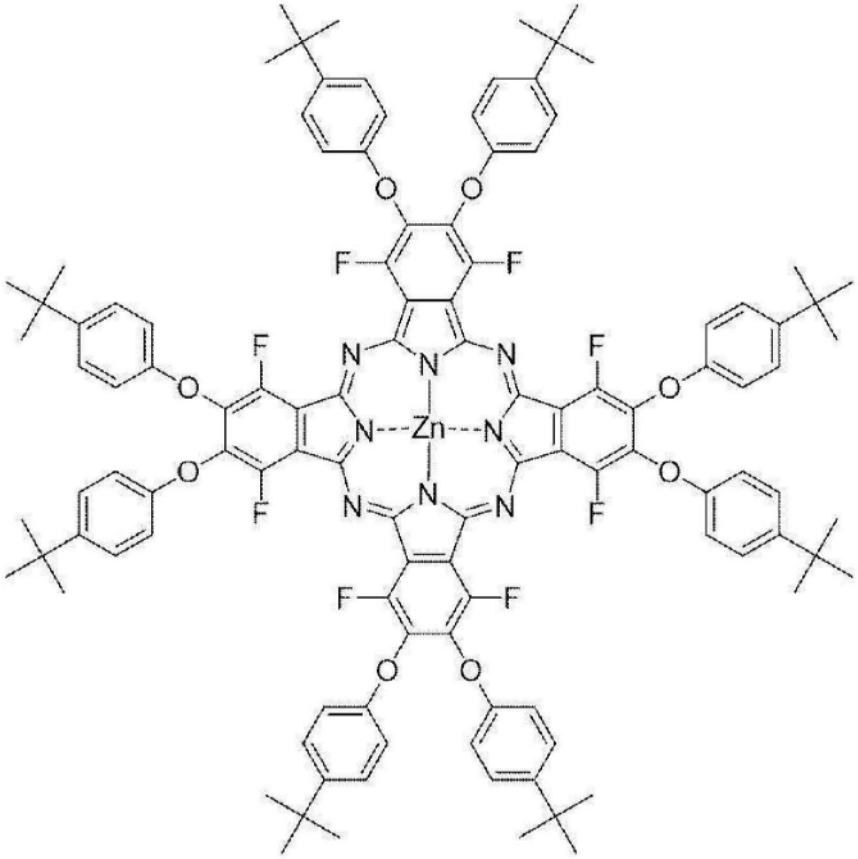
[0306] 确认到产量为8.00g,产率为65%,在25℃的丙酮中的溶解度小于0.005质量%,且为颜料而不是染料。

[0307] 通过MALDI-TOFMS确定了颜料G-4为以下化合物(MALDI-TOFMS:1908([M+1]+))。

[0308] 另外,在上述颜料G-4的制造中,溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比以质量基准计为1.9倍。

[0309] [化学式30]

[0310]



G-4

[0311] 对颜料G-4,以与实施例1相同的方式进行粉末X射线衍射,确认了3°～7°中的衍射峰的数量。将结果示于表1。

[0312] 将颜料G-1变更为颜料G-4,除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了颜料分散液4。

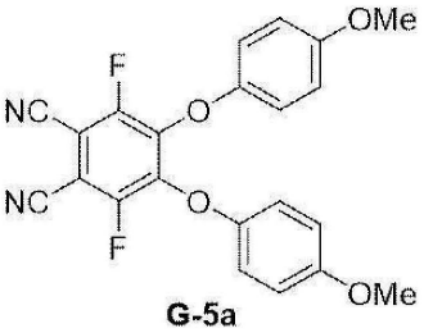
[0313] <实施例5>

[0314] 将实施例2的中间体G-2a的合成中的对甲酚变更为对甲氧基苯酚(9.47g),除此以外,以相同的方式获得了中间体G-5a 8.16g(产率55%)。

[0315] 通过MALDI-TOFMS确定了中间体G-5a为以下化合物(MALDI-TOFMS:409([M+1]+))。

[0316] [化学式31]

[0317]



G-5a

[0318] 将实施例1中的3,6-二氟-4,5-双苯氧基邻苯二甲腈变更为中间体G-5a(8.16g),除此以外,以相同的方式获得了颜料G-5(绿色颜料)。

[0319] 确认到产量为6.71g,产率为70%,在25℃的丙酮中的溶解度小于0.005质量%,且

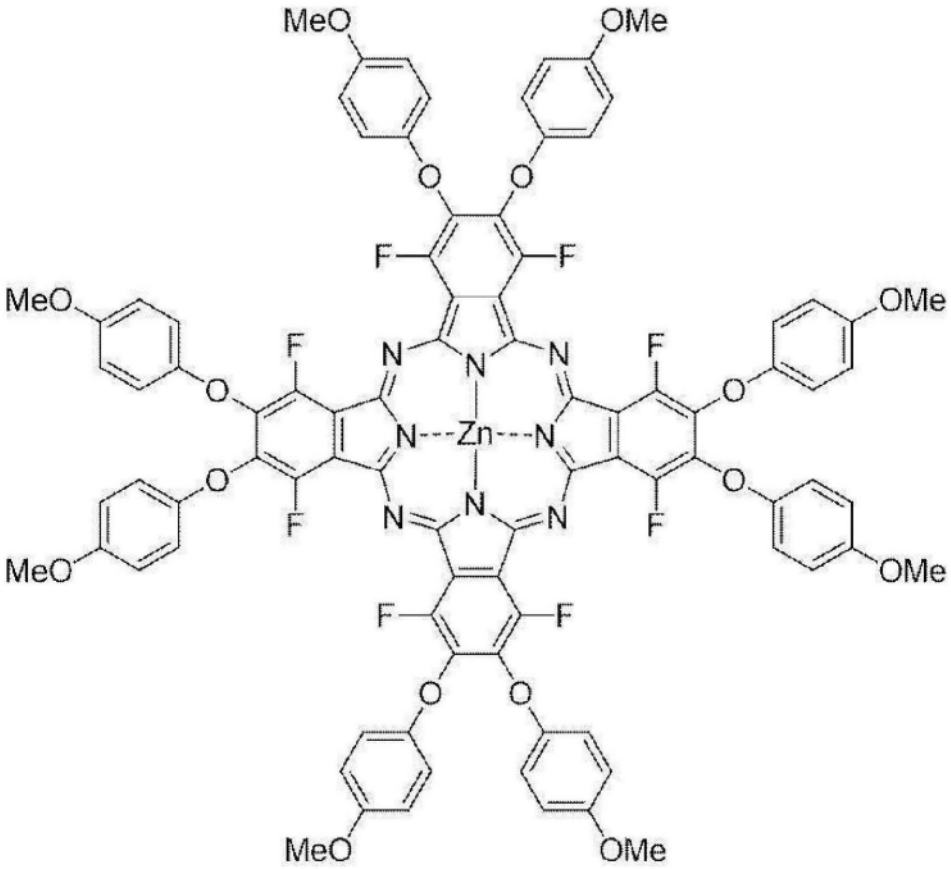
为颜料而不是染料。

[0320] 通过MALDI-TOFMS确定了颜料G-5为以下化合物(MALDI-TOFMS:1700([M+1]+))。

[0321] 另外,在上述颜料G-5的制造中,溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比以质量基准计为1.8倍。

[0322] [化学式32]

[0323]



G-5

[0324] 对颜料G-5,以与实施例1相同的方式进行粉末X射线衍射,确认了3°～7°中的衍射峰的数量。将结果示于表1。

[0325] 将颜料G-1变更为颜料G-5,除此以外,以与实施例1相同的方式获得了颜料分散液5。

[0326] <实施例6>

[0327] 将合成例1中的3,6-二氟-4,5-双苯氧基邻苯二甲腈变更为3,6-二氟-4,5-双(4-氯苯氧基)邻苯二甲腈(6.00g),除此以外,以相同的方式获得了颜料G-6(绿色颜料)。

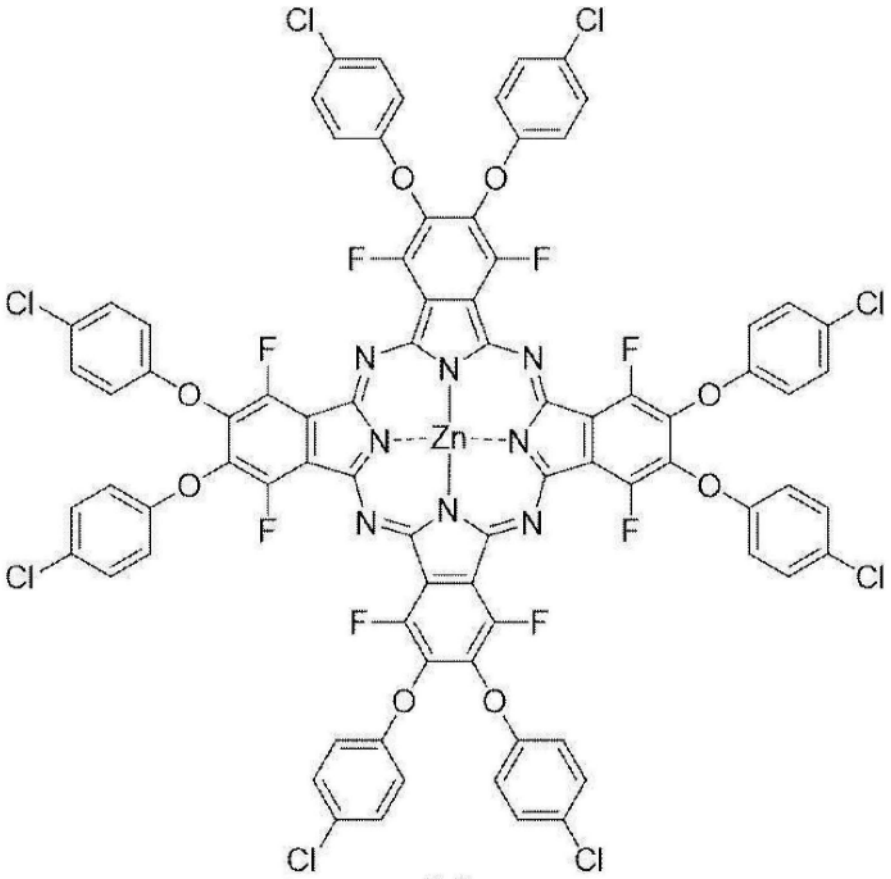
[0328] 确认到产量为4.43g,产率为71%,在25℃的丙酮中的溶解度小于0.005质量%,且为颜料而不是染料。

[0329] 通过MALDI-TOFMS确定了颜料G-6为以下化合物(MALDI-TOFMS:1735([M+1]+))。

[0330] 另外,在上述颜料G-6的制造中,溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比以质量基准计为1.8倍。

[0331] [化学式33]

[0332]



G-6

[0333] 对颜料G-6,以与实施例1相同的方式进行粉末X射线衍射,确认了3°～7°中的衍射峰的数量。将结果示于表1。

[0334] 将颜料G-1变更为颜料G-6,除此以外,以与实施例1相同的方式获得了颜料分散液6。

[0335] <实施例7>

[0336] 将实施例1中的3,6-二氟-4,5-双苯氧基邻苯二甲腈变更为3,6-二氟-4,5-双(4-甲氧羰基苯氧基)邻苯二甲腈(1.40g),除此以外,以相同的方式获得了颜料G-7(绿色颜料)。

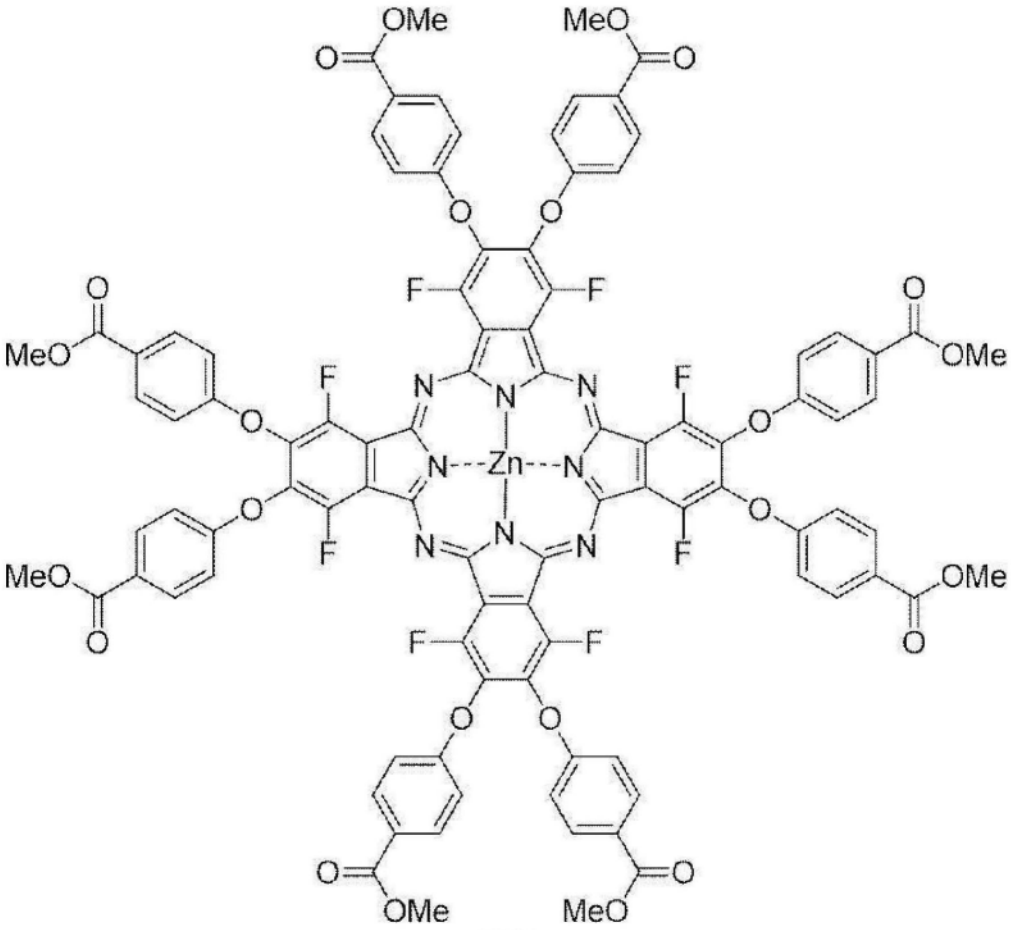
[0337] 确认到产量为0.810g,产率为56%,在25℃的丙酮中的溶解度小于0.005质量%,且为颜料而不是染料。

[0338] 通过MALDI-TOFMS确定了颜料G-7为以下化合物(MALDI-TOFMS:1924([M+1]+))。

[0339] 另外,在上述颜料G-7的制造中,溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比以质量基准计为1.9倍。

[0340] [化学式34]

[0341]



G-7

[0342] 对颜料G-7,以与实施例1相同的方式进行粉末X射线衍射,确认了3°～7°中的衍射峰的数量。将结果示于表1。

[0343] 将颜料G-1变更为颜料G-7,除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了颜料分散液7。

[0344] <实施例8>

[0345] 向100mL的茄形烧瓶中,加入3,6-二氟-4,5-双(4-苯氧羰基苯氧基)邻苯二甲腈(2.00g)及苯甲腈(4mL),在氮气气氛下,在125℃下搅拌了1小时。

[0346] 接着,加入碘化锌(0.326g),在170℃下搅拌4小时来使其反应时析出了结晶。将茄形烧瓶内冷却至25℃并进行滤取,用苯甲腈50mL清洗所获得的结晶而获得了颜料G-8(绿色颜料)。

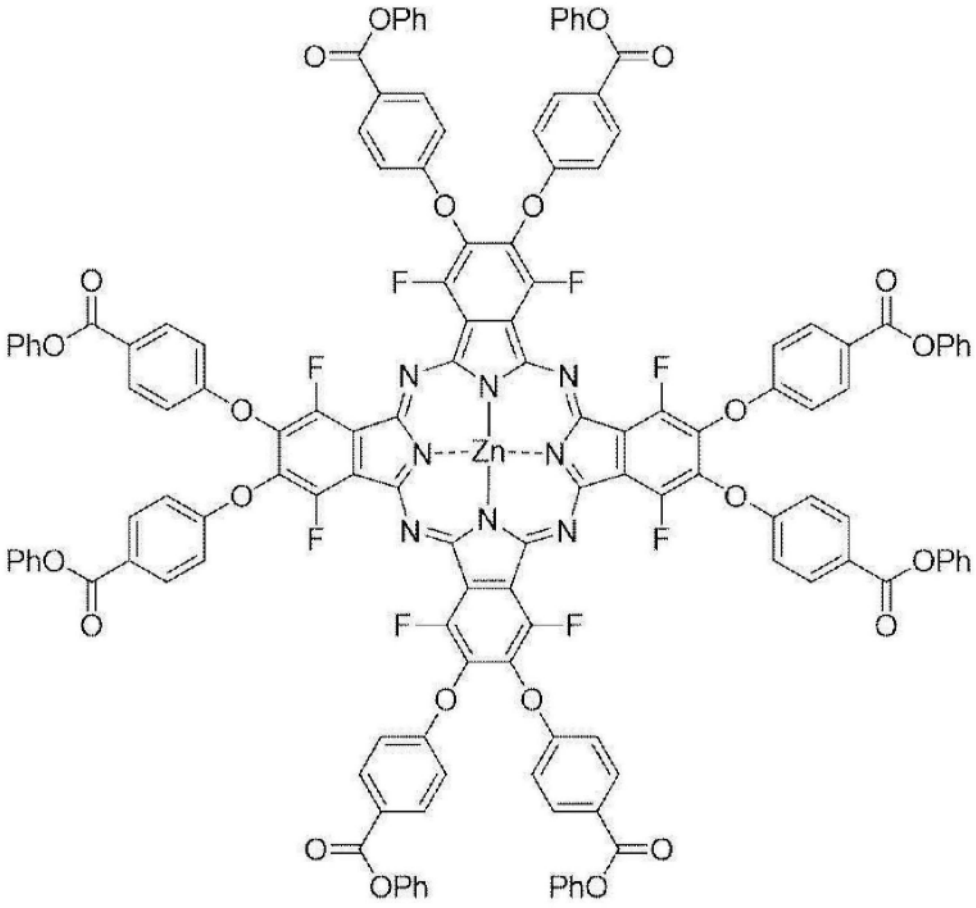
[0347] 确认到产量为0.246g,产率为10%,在25℃的丙酮中的溶解度小于0.005质量%,且为颜料而不是染料。

[0348] 通过MALDI-TOFMS确定了颜料G-8为以下化合物(MALDI-TOFMS:2420([M+1]+))。

[0349] 另外,在上述颜料G-8的制造中,溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比以质量基准计为2.0倍。

[0350] [化学式35]

[0351]



G-8

[0352] 对颜料G-8,以与实施例1相同的方式进行粉末X射线衍射,确认了3°～7°中的衍射峰的数量。将结果示于表1。

[0353] 将颜料G-1变更为颜料G-8,除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了颜料分散液8。

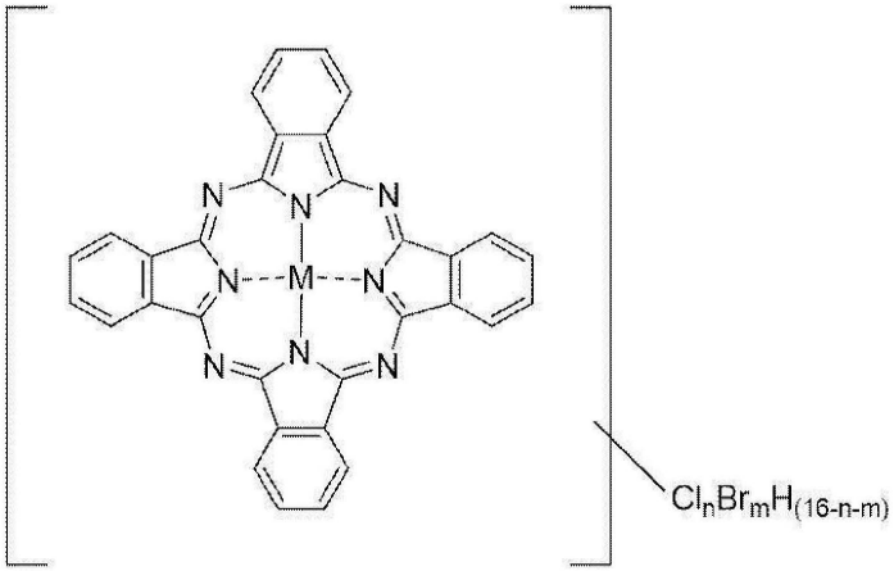
[0354] <比较例1>

[0355] 准备了C.I.Pigment Green58(以下,也记作“PG58”。)。以下示出PG58的结构。确认到PG58在25℃下的丙酮中的溶解度小于0.005质量%,且为颜料而不是染料。

[0356] 将颜料G-1变更为PG58,除此以外,以与实施例1相同的方式,获得了颜料分散液A。

[0357] [化学式36]

[0358]



PG58

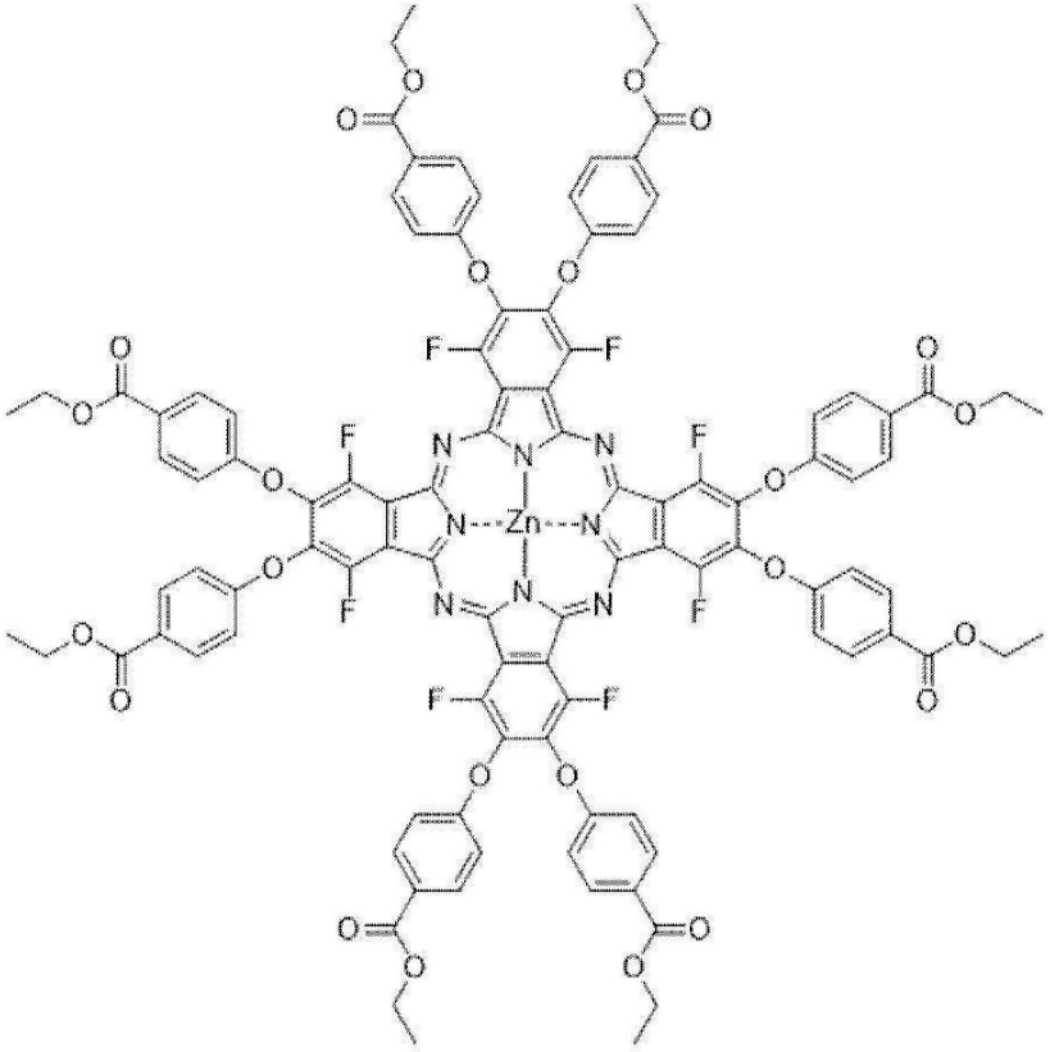
[0359] <比较例2>

[0360] 根据日本特开平05-345861号公报的实施例30,合成了下述化合物G-9。在25℃的丙酮中的溶解度为5质量%,确认到是染料。

[0361] 对化合物G-9,以与实施例1相同的方式进行粉末X射线衍射的结果,在衍射角度2θ:2°～60°中未观察到峰。

[0362] [化学式37]

[0363]



G-9

[0364] <比较例3>

[0365] 向100mL的茄形烧瓶中,加入3,6-二氟-4,5-双(4-苯氧羰基苯氧基)邻苯二甲腈(6.50g)及苯甲腈(26mL),在氮气气氛下,在120℃下搅拌了1小时。

[0366] 接着,加入碘化锌(1.06g),在140℃下搅拌2小时,并进一步在170℃下搅拌9小时来进行了反应。将茄形烧瓶内冷却至25℃,用甲醇60mL进行再沉淀,滤取了所析出的晶体。

[0367] 利用硅胶柱色谱法(展开溶剂:乙酸乙酯/已烷=1/1[v/v])纯化所获得的结晶,获得了化合物G-10。

[0368] 确认到产量为3.02g,产率为45%,在25℃的丙酮中的溶解度为2.0质量%,是染料。

[0369] 通过MALDI-TOFMS确定了化合物G-10为与颜料G-8相同结构的化合物(MALDI-TOFMS:2420([M+1]+))。

[0370] 另外,在上述化合物G-10的制造中,溶剂的使用量相对于邻苯二甲腈化合物的使用量之比以质量基准计为4.0倍。

[0371] 对化合物G-10,以与实施例1相同的方式进行粉末X射线衍射的结果,在衍射角度2

θ:2°～60°中未观察到峰。

[0372] 《耐光性评价》

[0373] 将颜料分散液1、聚氨酯树脂(HYDRAN(注册商标)AP-40F(DIC Corporation制造))及离子交换水进行混合,制造了颜料含有率10质量%、聚氨酯树脂不挥发成分含有率2质量%的水性颜料分散液1。

[0374] 混合下述成分,获得了着色组合物1。

[0375] (着色组合物1的组成)

[0376] •水性颜料分散液1(不挥发成分4.5质量%)40质量份

[0377] •1,2-己二醇5质量份

[0378] •甘油10质量份

[0379] •Surfynol 465(表面活性剂,Air Products and Chemicals,Inc.制)1质量份

[0380] •离子交换水44质量份

[0381] 将颜料分散液1变更为颜料分散液2～颜料分散液8,除此以外,以与上述方法相同的方式,获得了着色组合物2～着色组合物8。

[0382] 将颜料分散液1变更为颜料分散液A,除此以外,以与上述方法相同的方式,获得了着色组合物A。

[0383] 将水性颜料分散液1变更为化合物G-9,除此以外,以与上述方法相同的方式,获得了着色组合物B。

[0384] 将水性颜料分散液1变更为化合物G-10,除此以外,以与上述方法相同的方式,获得了着色组合物C。

[0385] 通过喷墨打印机(Fujifilm Corporation制造,商品名:Material Printer DMP-2850),使用着色组合物1～着色组合物8及着色组合物A～着色组合物C,在铜版纸上形成了图像。

[0386] 使用耐候性测试仪(Atlas公司制造,Ci65)对上述图像照射100小时的氙灯光(85000勒克斯),并使用反射浓度计(X-Rite公司制造,商品名:X-Rite ilPro)测定了照射氙灯光后的反射浓度。

[0387] 另外,将照射氙灯光前的图像的反射浓度设定为1.0。

[0388] 根据下述式计算氙灯光的照射前后的化合物残存率(%),并根据下述评价标准进行了评价。将评价结果汇总于表1。

[0389] 另外,化合物残存率(%)越高,表示图像中所包含的酞菁化合物的耐光性越优异。

[0390] 化合物残存率(%)＝(氙灯光的照射后的实心图像的反射浓度)/(氙灯光的照射前的实心图像的反射浓度＝1.0)×100

[0391] (评价标准)

[0392] A:化合物残存率为80%以上。

[0393] B:化合物残存率为70%以上且小于80%。

[0394] C:化合物残存率小于70%。

[0395] 《凝集抑制性评价》

[0396] 通过在上述耐光性评价中使用的喷墨打印机,使用着色组合物1～着色组合物8及着色组合物A～着色组合物C,在100张纸(A4尺寸)上形成了图像。

[0397] 通过肉眼观察所形成的图像,并根据下述评价标准进行了评价。将评价结果汇总于表1。

[0398] (评价标准)

[0399] A:在形成于100张纸上的图像中,未观察到模糊等紊乱。

[0400] B:在形成于100张纸上的图像中,轻微地观察到模糊等紊乱。

[0401] C:在形成于100张纸上的图像中,观察到模糊等紊乱。

[0402] D:在形成于100张纸上的图像中,观察到许多模糊等紊乱。

[0403] 《保存稳定性评价》

[0404] 在通过烘箱设为45℃的环境下,将着色组合物1～着色组合物8及着色组合物A～着色组合物C保存了7天。

[0405] 测定保存前后的着色组合物的粘度,求出粘度增加比例(保存后的粘度-保存前的粘度)/保存前的粘度×100,并根据下述评价标准进行了评价。将评价结果汇总于表1。

[0406] 另外,着色组合物的粘度使用Toki Sangyo Co.,Ltd制的粘度计RE85L(转子:1°34'×R24、测定范围0.6～1200mPa·s)在实施了温度调整而成为25℃的状态下进行了测定。

[0407] (评价标准)

[0408] A:粘度增加比例为10%以下。

[0409] B:粘度增加比例超过10%。

[0410] [表1]

[0411]

	种类		2°～60°中的衍射峰	3°～7°中的衍射峰的有无	耐光性评价	凝集抑制性评价	保存稳定性评价
实施例1	G-1	颜料	4.26° 6.06° 6.20°	有	A	B	A
实施例2	G-2	颜料	4.32° 6.05°	有	A	A	A
实施例3	G-3	颜料	5.50°	有	A	A	A
实施例4	G-4	颜料	3.91° 4.13° 4.50°	有	A	A	A
实施例5	G-5	颜料	4.20° 5.71°	有	A	A	A
实施例6	G-6	颜料	3.93° 4.14° 4.29° 4.36° 5.37° 5.93°	有	A	A	A
实施例7	G-7	颜料	3.99° 5.28° 5.30°	有	A	A	A
实施例8	G-8	颜料	4.02° 5.78°	有	A	A	A
比较例1	PG58	颜料	25.5° 26.4°	无	A	C	B
比较例2	G-9	染料	-	无	C	B	A
比较例3	G-10	染料	-	无	C	B	A

[0412] <实施例9>

[0413] 混合20质量份的颜料G-1、10质量份的SOLSPERSE(注册商标)32000(聚合物分散

剂、The Lubrizol Corporation制、重均分子量32,000)及70质量份的丙二醇单甲醚乙酸酯(溶剂),填充直径为0.5mm的氧化锆珠,使用球磨机进行2小时的分散,获得了颜料分散液1A。

[0414] <实施例10>

[0415] 将颜料G-1变更为颜料G-5,除此以外,以与实施例9相同的方式,获得了颜料分散液5A。

[0416] <实施例11>

[0417] 将丙二醇单甲醚乙酸酯变更为3-乙氧基丙酸乙酯,除此以外,以与实施例9相同的方式,获得了颜料分散液1B。

[0418] <实施例12>

[0419] 混合20质量份的颜料G-1、10质量份的SOLSPERSE(注册商标)32000(聚合物分散剂、The Lubrizol Corporation制、重均分子量32,000)、70质量份的丙二醇单甲醚乙酸酯(溶剂)及7质量份的N-甲基吡咯烷酮(酰胺溶剂),填充直径为0.5mm的氧化锆珠,使用球磨机进行2小时的分散,获得了颜料分散液1C。

[0420] 《评价》

[0421] 关于颜料分散液1A、颜料分散液5A、颜料分散液1B、颜料分散液1C,与上述同样地进行了耐光性评价、凝集抑制性评价及保存稳定性评价。将结果示于表2。

[0422] [表2]

[0423]

	种类		2°～60°中的衍射峰	3°～7°中的衍射峰的有无	分散剂的含有	耐光性评价	凝集抑制性评价	保存稳定性评价
实施例9	G-1	颜料	4.26° 6.06° 6.20°	有	有	A	A	A
实施例10	G-5	颜料	4.20° 5.71°	有	有	A	A	A
实施例11	G-1	颜料	4.26° 6.06° 6.20°	有	有	A	B	A
实施例12	G-1	颜料	4.26° 6.06° 6.20°	有	有	A	B	B

[0424] 2022年9月29日申请的日本专利申请2022-157096的发明通过参考引入本发明。

[0425] 本发明中所记载的所有文献、专利申请及技术标准与具体且分别记载通过参考而被引入的各个文献、专利申请及技术标准的情况相同程度地,通过参考引入本发明中。

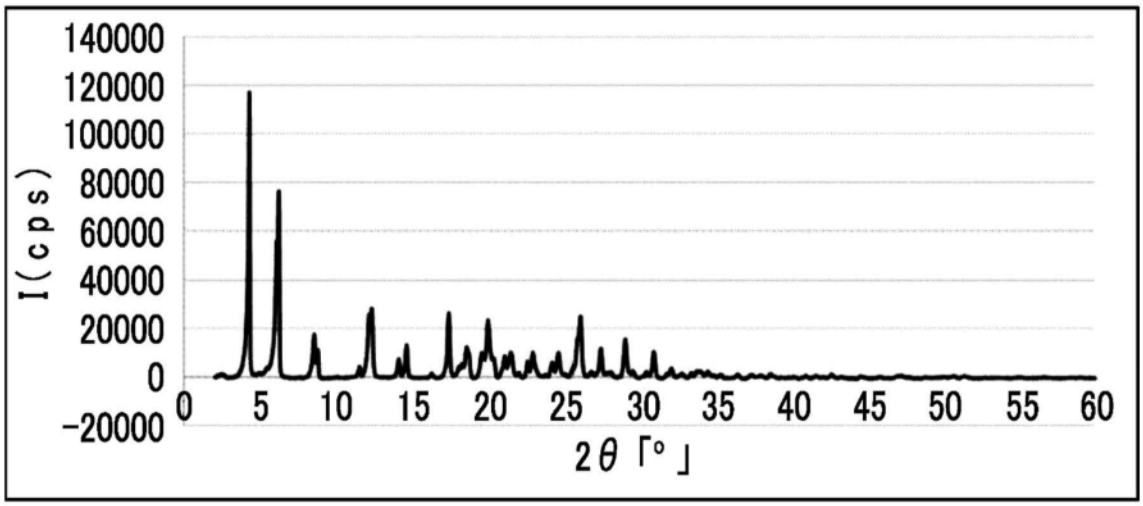

140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
-20000
I(cps)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ「°」

图1