



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117222709 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 12

(21) 申请号 202280028724.X

(22) 申请日 2022.05.23

(30) 优先权数据

2021-091591 2021.05.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/021042 2022.05.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/255135 JA 2022.12.08

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 傅祥芸 江波户博 樱井宗矩

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 王未东 胡玉美

(51) Int.Cl.

C09B 47/06 (2006.01)

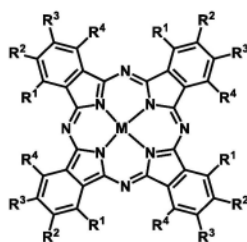
权利要求书5页 说明书43页 附图2页

(54) 发明名称

酞菁化合物

(57) 摘要

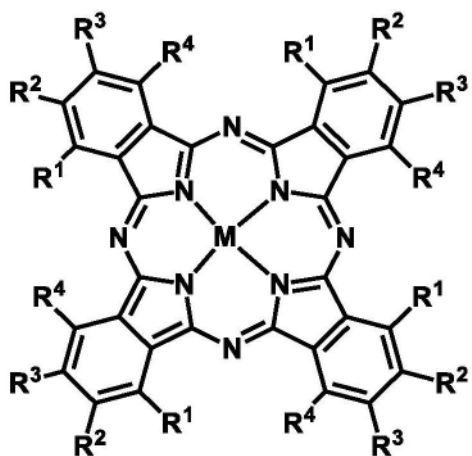
本发明提供一种酞菁化合物,其能够控制各个种类的官能团的数量和位置,并且能够由生物原料制造,具有与以往同等以上的性能,能够有助于碳中和。该化合物为含有放射性碳原子¹⁴C的由下述式(I)等表示的化合物。



(1)

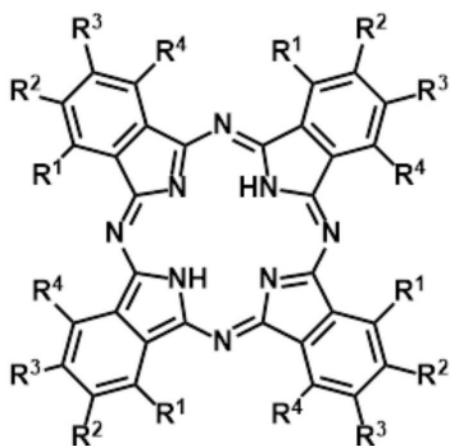
1. 一种化合物,其含有放射性碳原子 ^{14}C 并且选自下述式(I)、(II)、(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)和(IEE)所表示的化合物组,

[化1]



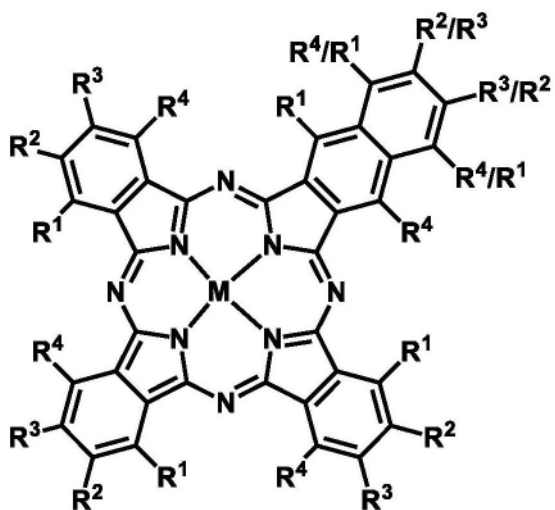
(I)

[化2]



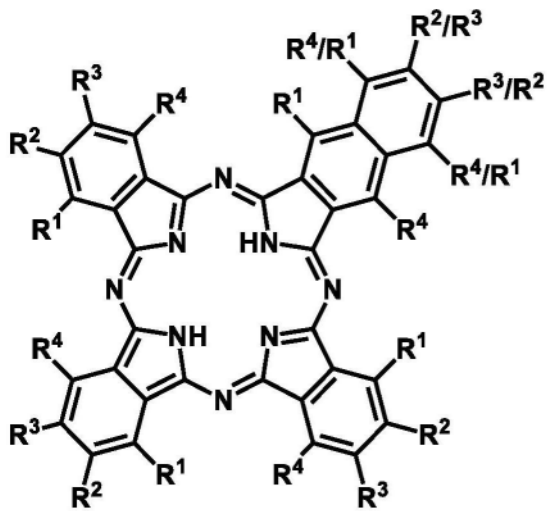
(II)

[化3]



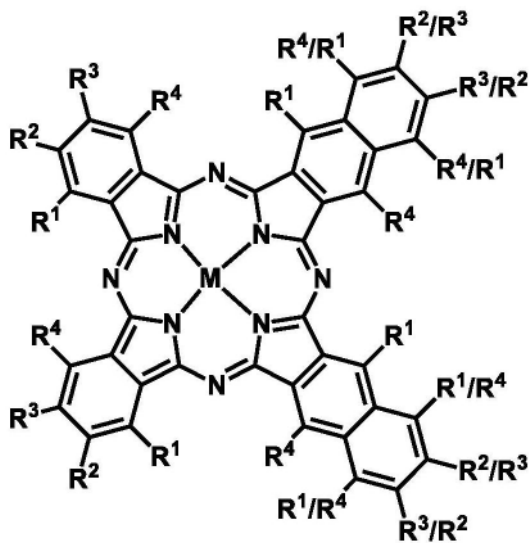
(IA)

[化4]



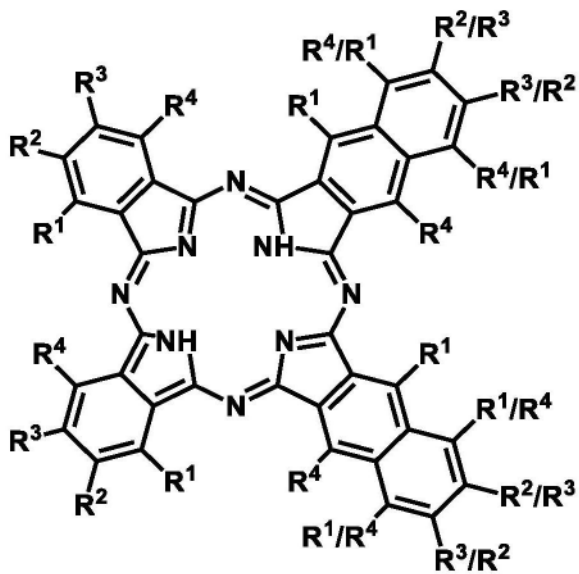
(IIA)

[化5]



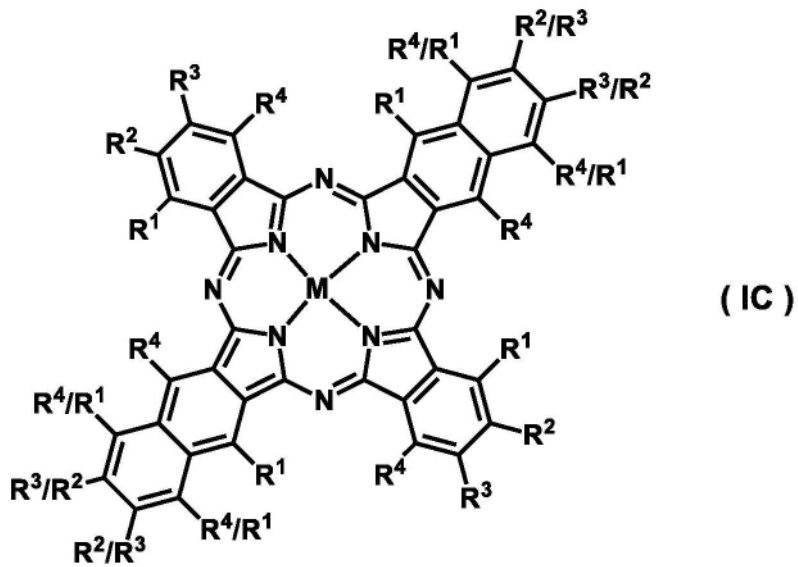
(IB)

[化6]

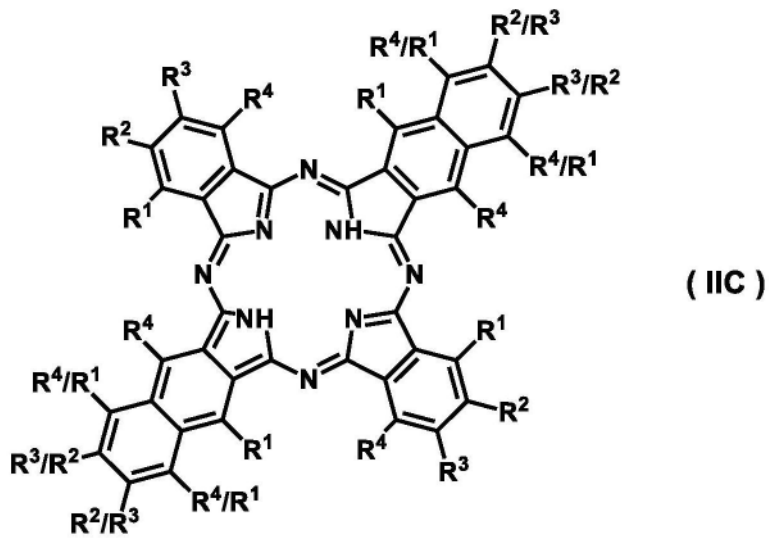


(IIB)

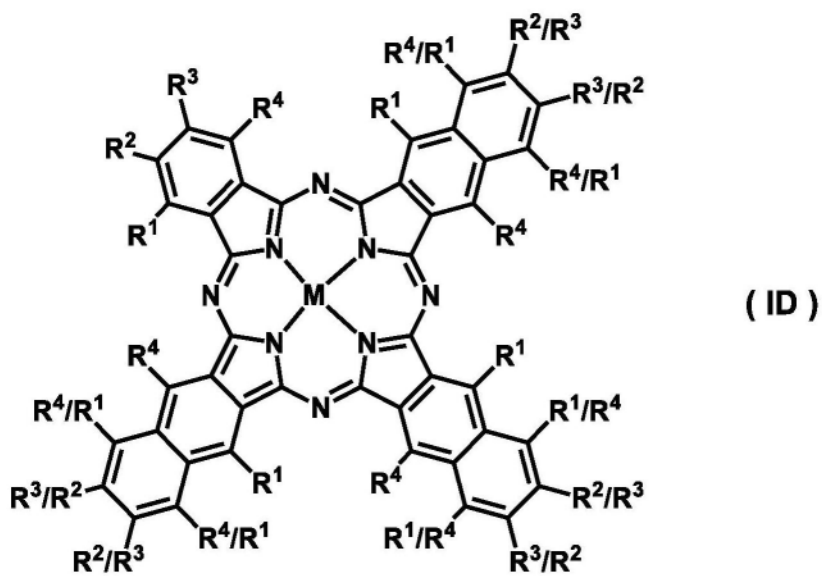
[化7]



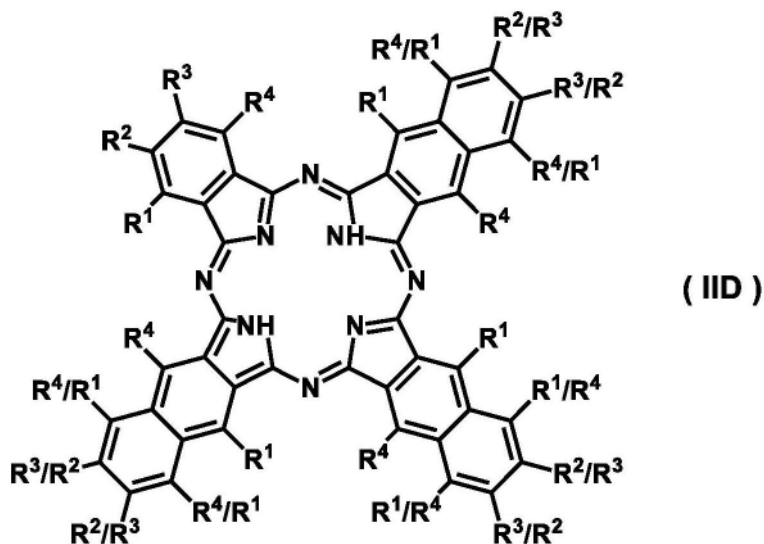
[化8]



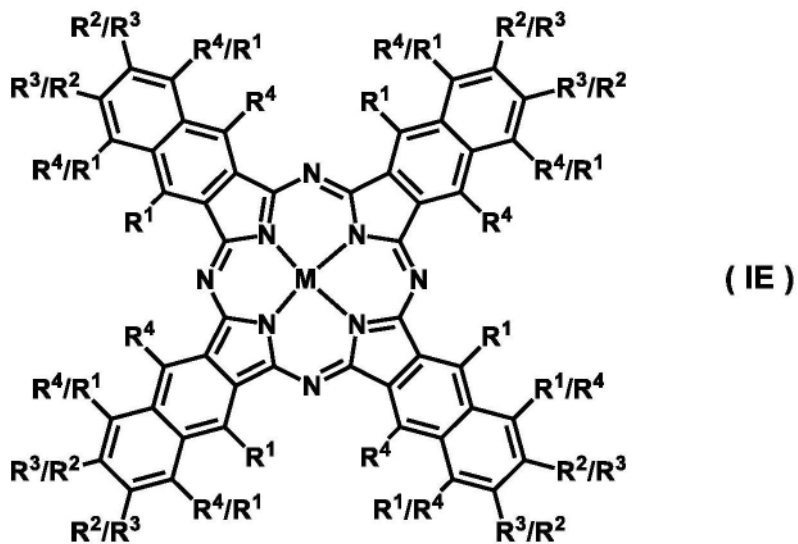
[化9]



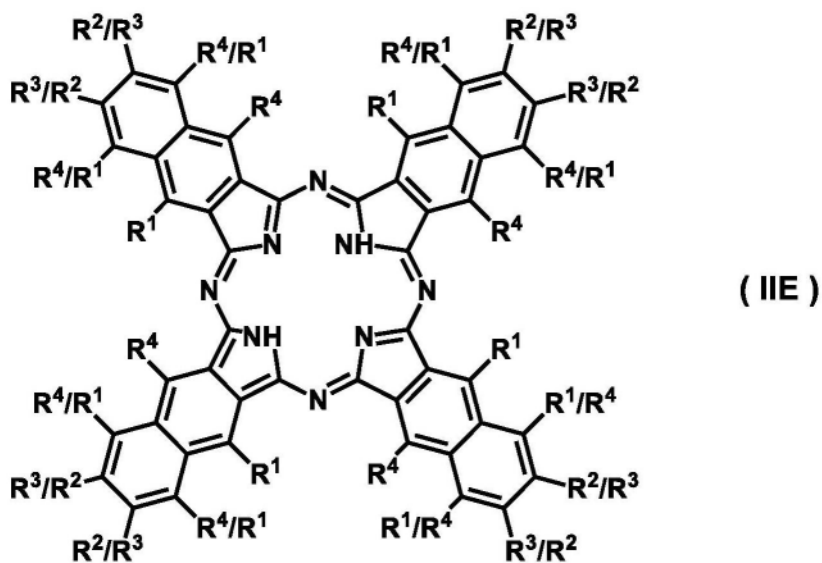
[化10]



[化11]



[化12]



所述式(I)、(II)、(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)、和(IIE)

中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、环己基、苯基, 所述烷基中存在的一个或不相邻的两个以上的 $-CH_2-$ 可以被 $-C \equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或 $-CO-$ 取代, 这些基团中存在的氢原子可以被氟原子或苯基取代, 所述环己基中存在的一个或不相邻的两个以上的 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, 所述苯基中存在的一个或不相邻的两个以上的 $-CH=$ 可以被 $-N=$ 取代, 该基团中存在的一个或两个以上的氢原子可以被氟原子取代, M 表示金属原子。

2. 根据权利要求1所述的化合物, 所述M所表示的金属原子为选自Al、Si、Sc、Ti、V、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn或Pb组成的组中的一种或两种以上。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物, 所述(I)、(II)、(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE) 或 (IIE) 所表示的化合物中的pMC、即现代碳百分比为20%以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的化合物, 所述 $R^1 \sim R^4$ 全部为氢原子。

5. 一种组合物, 其含有一种或两种以上的权利要求1中所述的选自所述式(I)、(II)、(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE) 或 (IIE) 所表示的化合物组中的化合物。

6. 一种颜料组合物, 其含有权利要求1所述的化合物、或权利要求5所述的组合物。

7. 一种印刷油墨, 其含有权利要求6所述的颜料组合物。

8. 一种印刷物, 其印刷有权利要求7所述的印刷油墨。

9. 一种层叠体, 其具有权利要求8所述的印刷物。

10. 一种涂料, 其含有权利要求6所述的颜料组合物。

11. 一种涂装物, 其具有由权利要求10所述的涂料形成的涂膜。

12. 一种滤色器用着色组合物, 其含有权利要求6所述的颜料组合物。

13. 一种滤色器, 其具有权利要求12所述的滤色器用着色组合物。

酞菁化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及酞菁化合物。

背景技术

[0002] 酞菁呈现蓝色至绿色的色相,是具有广泛用途的优异的颜料。目前酞菁通常由邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸或邻苯二甲腈合成。也有使用邻苯二甲酰亚胺或1,3-二亚氨基异吲哚啉的合成方法,但并不普遍。由于作为酞菁合成的起始物质的邻苯二甲酸衍生物的种类有限,因此作为最终产物的酞菁的衍生物化方法也受到限制。因此,在工业上,通常生产的是不具有官能团的酞菁。

[0003] 与酞菁骨架结合的官能团可以通过其供电子性、吸电子性来对色相进行微调,因此非常重要。进一步,具有官能团的酞菁也作为控制颜料形成中的晶体生长的添加剂发挥作用。从这样的重要性出发,开发了向酞菁直接导入官能团的方法。作为特别成功的事例,是酞菁的卤化、磺化和酰亚胺化(专利文献1、2和3)。但是在这些方法中,不能控制官能团的数量和位置,另外还留有能够使用的官能团的种类也非常有限的问题。因此,期望开发出能够控制酞菁的官能团的数量、位置且能够导入新的官能团的技术。

[0004] 此外,近年来,从面向可持续发展的石油资源的保存、二氧化碳排放量的削减这样的观点考虑,作为化学工业制品的原料,从来自石油的原料切换为生物质原料的面向碳中和的发展动向也活跃化,目前广泛已知能够由来自非可食生物质中所含的(半)纤维素的糖制造的糠醛(FF)、羟甲基糠醛(HMF)的利用正在被研究(专利文献4和5)。在有机颜料中,向生物可再生材料转换的趋势也不例外,但目前尚未实现来自生物质原料的有机颜料。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2020-33526号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平10-140025号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2016-23222号公报

[0010] 专利文献4:日本专利第5791838号公报

[0011] 专利文献5:日本专利第6328990号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 本发明所要解决的课题在于提供一种酞菁化合物和使用了该酞菁化合物的组合物、颜料组合物、印刷油墨、印刷物、印刷物的层叠体、涂料、涂装物、滤色器用着色组合物、或者滤色器等,该酞菁化合物能够控制各个种类的官能团的数量和位置,并且能够由生物质原料制造,具有与以往同等以上的性能,能够有助于碳中和。

[0014] 用于解决课题的方法

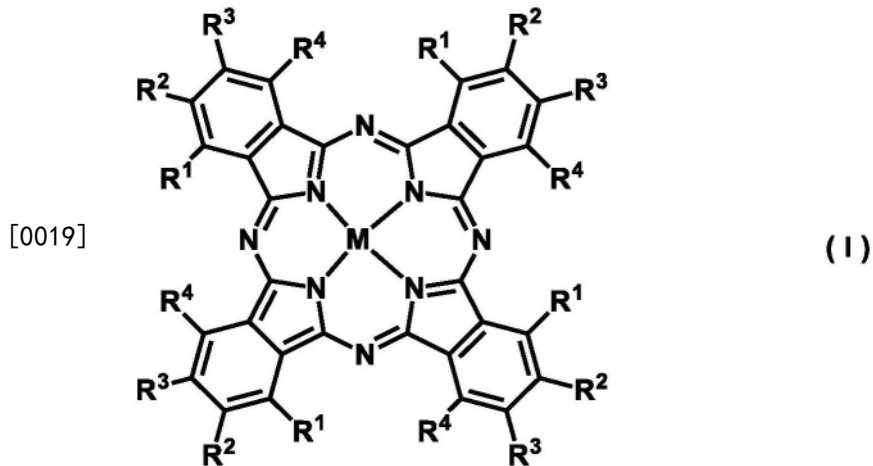
[0015] 本发明人为了解决上述课题而反复进行了深入研究,结果发现,通过使用来自生

物质的呋喃衍生物、马来酸酐作为原料,利用Diels-Alder(狄尔斯-阿尔德,DA)反应来获得DA中间体,且对DA中间体进行开环脱水从而合成邻苯二甲酸酐衍生物,使用该邻苯二甲酸酐衍生物进行酞菁合成,获得含有放射性碳原子 ^{14}C 的酞菁化合物,能够解决上述课题,由此完成本发明。

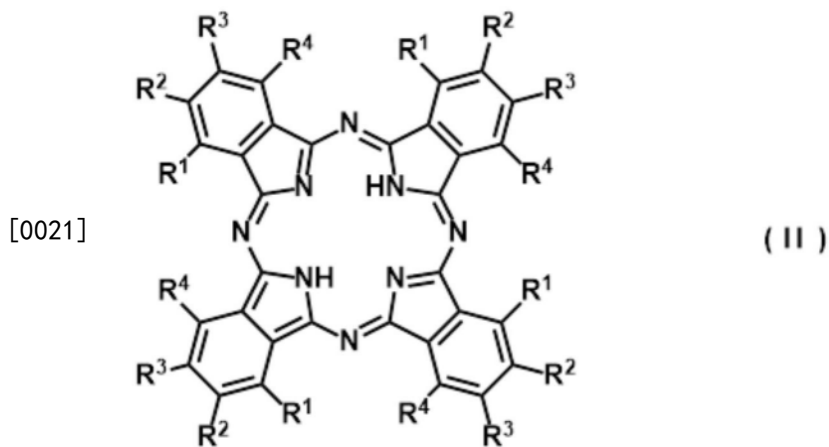
[0016] 即,本发明包含以下方式。

[0017] [1]一种化合物,其含有放射性碳原子 ^{14}C 并且选自下述式(I)、(II)、(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)和(IIIE)所表示的化合物组。

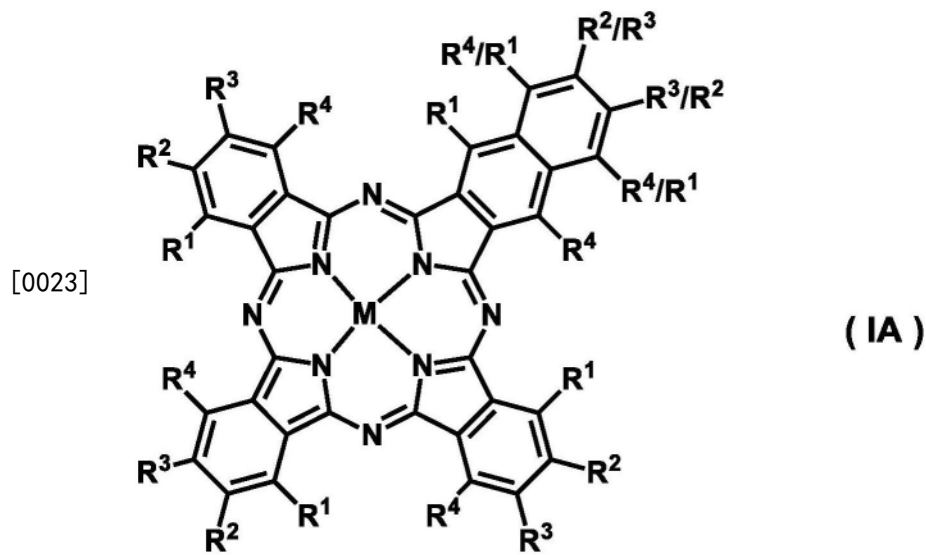
[0018] [化1]



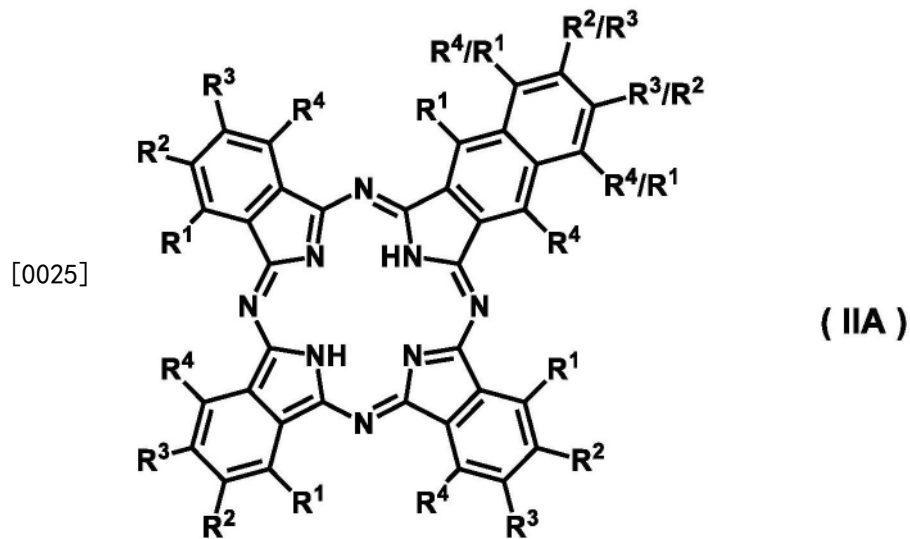
[0020] [化2]



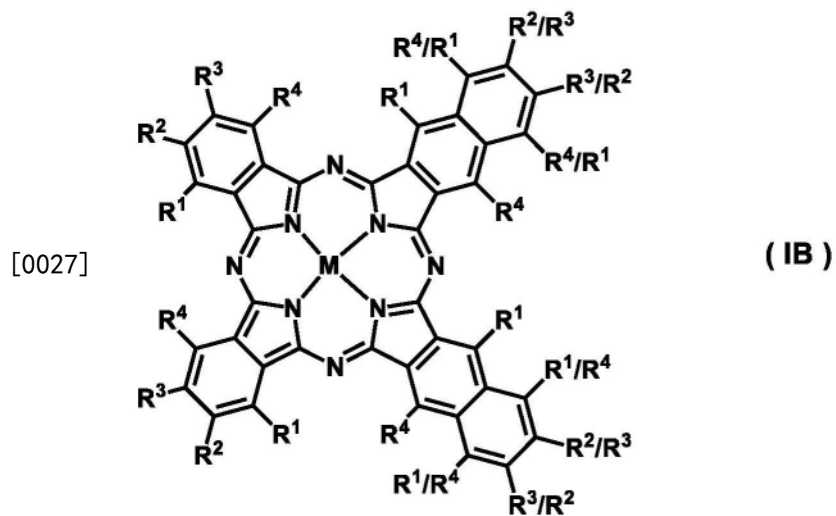
[0022] [化3]



[0024] [化4]

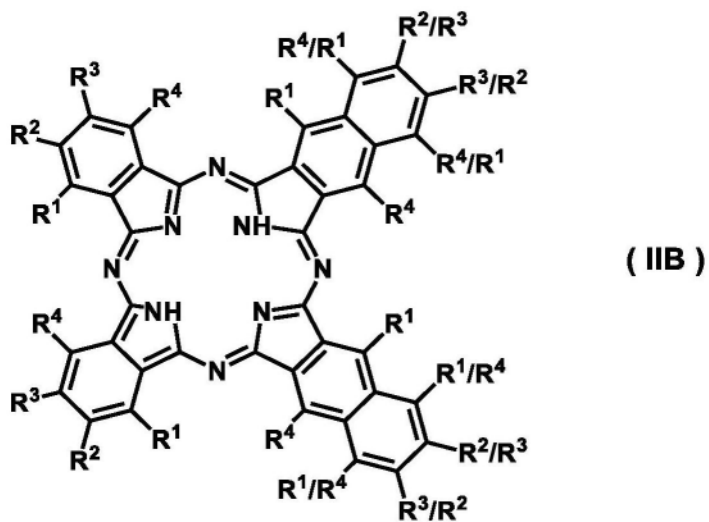


[0026] [化5]



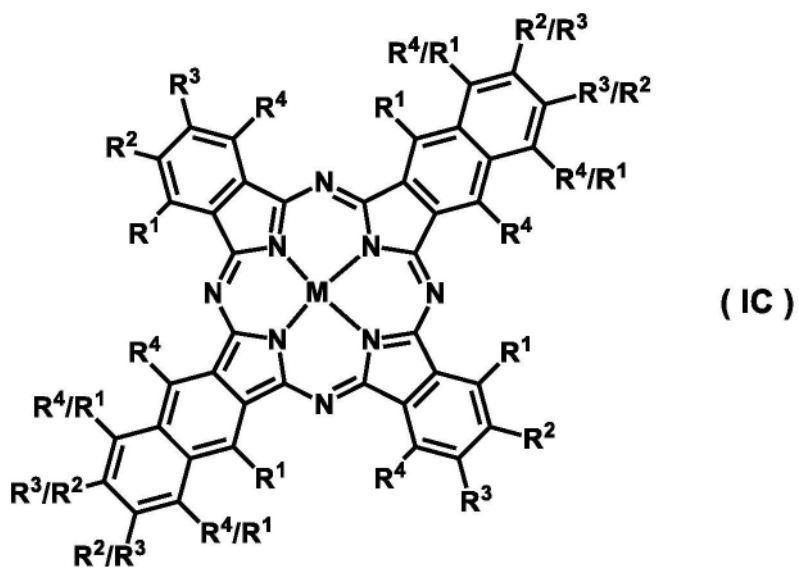
[0028] [化6]

[0029]



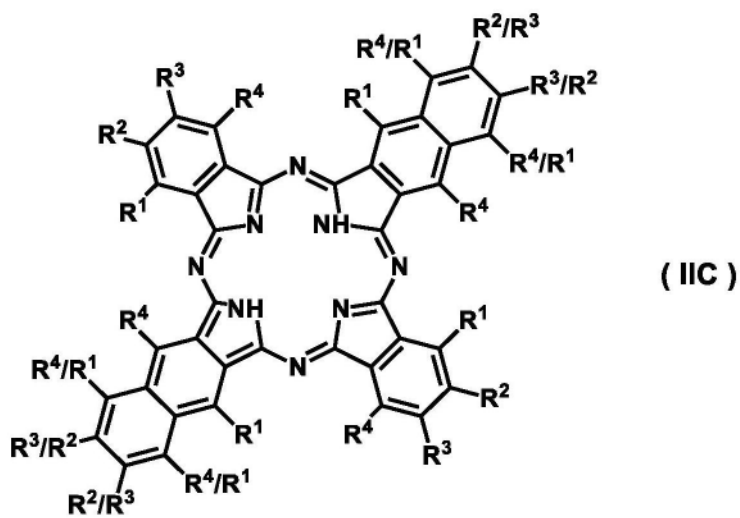
[0030] [化7]

[0031]



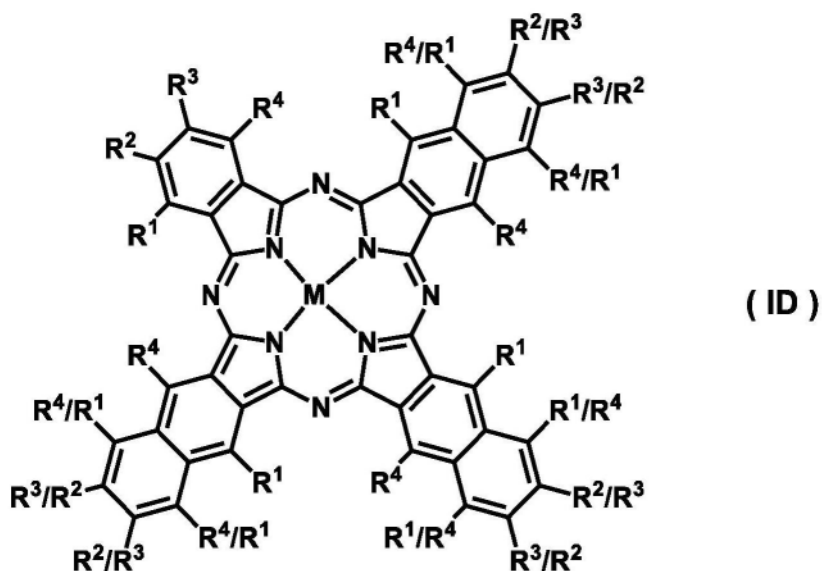
[0032] [化8]

[0033]



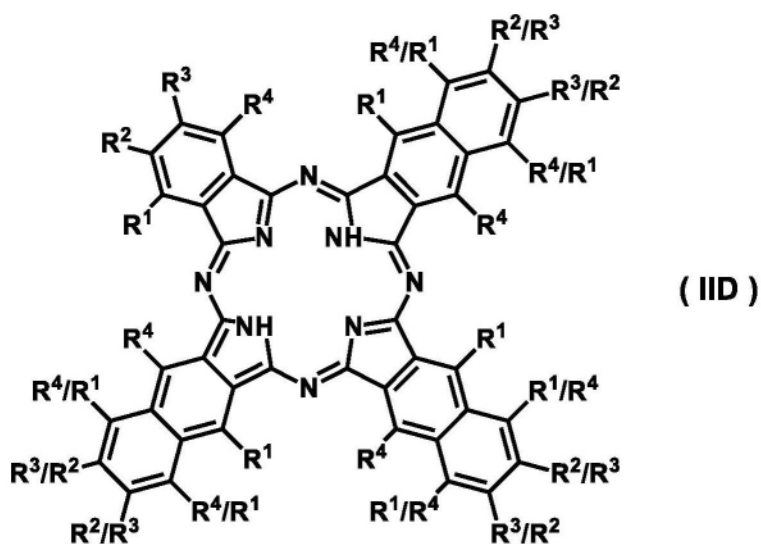
[0034] [化9]

[0035]



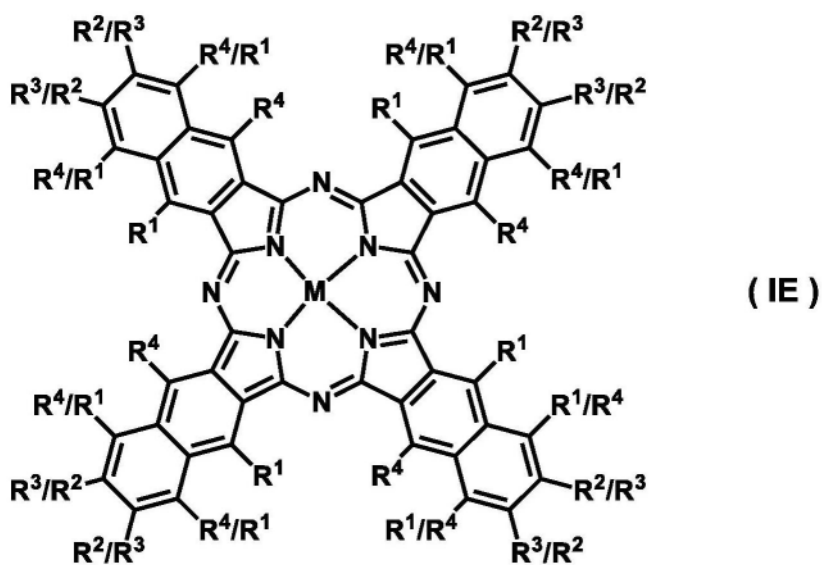
[0036] [化10]

[0037]

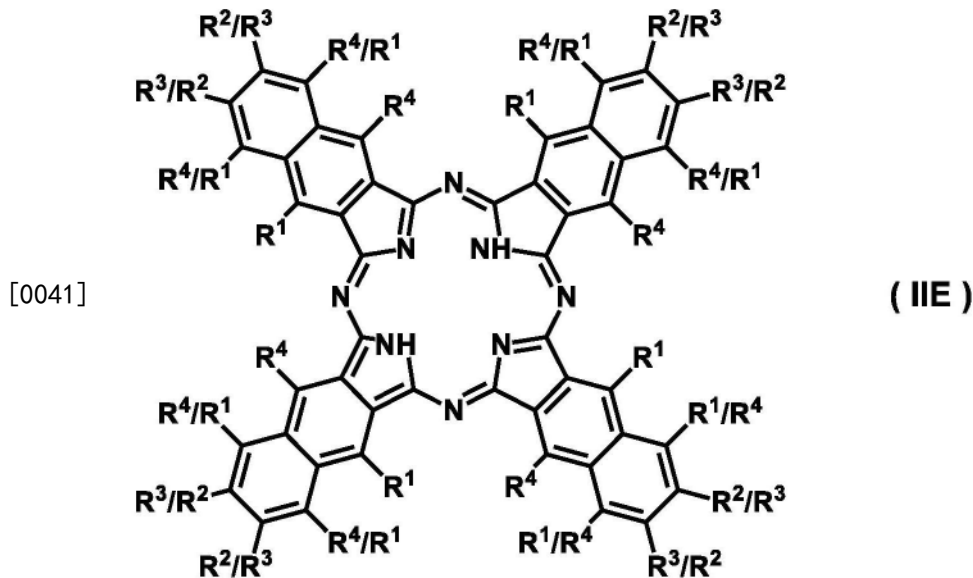


[0038] [化11]

[0039]



[0040] [化12]



[0042] (上述式(I)、(II)、(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)和(IIE)中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、环己基、苯基,上述烷基中存在的一个或不相邻的两个以上的 $-CH_2-$ 可以被 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或 $-CO-$ 取代,这些基团中存在的氢原子可以被氟原子或苯基取代,上述环己基中存在的一个或不相邻的两个以上的 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-S-$ 取代,上述苯基中存在的一个或不相邻的两个以上的 $-CH=$ 可以被 $-N=$ 取代,该基团中存在的一个或两个以上的氢原子可以被氟原子取代,M表示金属原子。)

[0043] [2]根据[1]所述的化合物,上述M所表示的金属原子为选自由Al、Si、Sc、Ti、V、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn或Pb组成的组中的一种或两种以上。

[0044] [3]根据[1]或[2]所述的化合物,上述(I)、(II)、(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)或(IIE)所表示的化合物中的pMC(现代碳百分比)为20%以上。

[0045] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的化合物,上述 $R^1 \sim R^4$ 全部为氢原子。

[0046] [5]一种组合物,其含有一种或两种以上的[1]中所述的选自上述式(I)、(II)、(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)或(IIE)所表示的化合物组中的化合物。

[0047] [6]一种颜料组合物,其含有[1]所述的化合物、或[5]所述的组合物。

[0048] [7]一种印刷油墨,其含有[6]所述的颜料组合物。

[0049] [8]一种印刷物,其印刷有[7]所述的印刷油墨。

[0050] [9]一种层叠体,其具有[8]所述的印刷物。

[0051] [10]一种涂料,其含有[6]所述的颜料组合物。

[0052] [11]一种涂装物,其具有由[10]所述的涂料形成的涂膜。

[0053] [12]一种滤色器用着色组合物,其含有[6]所述的颜料组合物。

[0054] [13]一种滤色器,其具有[12]所述的滤色器用着色组合物。

[0055] 发明效果

[0056] 根据本发明,能够提供一种能够控制各个种类的官能团的数量和位置、且能够由生物质原料制造、具有与以往同等以上的性能、能够有助于碳中和的酞菁化合物。

附图说明

- [0057] [图1]是表示颜料化前的比较例1的颜料的TEM观察结果的图。
 [0058] [图2]是表示颜料化后的比较例1的颜料的TEM观察结果的图。
 [0059] [图3]是表示颜料化前的实施例1的颜料的TEM观察结果的图。
 [0060] [图4]是表示颜料化后的实施例1的颜料的TEM观察结果的图。
 [0061] [图5]是表示颜料化前的实施例2的颜料的TEM观察结果的图。
 [0062] [图6]是表示颜料化后的实施例2的颜料的TEM观察结果的图。

具体实施方式

[0063] 以下,对本发明进行详细说明。需要说明的是,以下记载的构成要件的说明是用于说明本发明的例示,本发明并不限于这些内容。

[0064] (含有放射性碳原子 ^{14}C 的化合物)

[0065] 本发明的化合物含有放射性碳原子 ^{14}C 。

[0066] 本发明的化合物选自下述式(I)、(II)、(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)和(IEE)(以下,也称为式(I)~(IEE))所表示的化合物组。

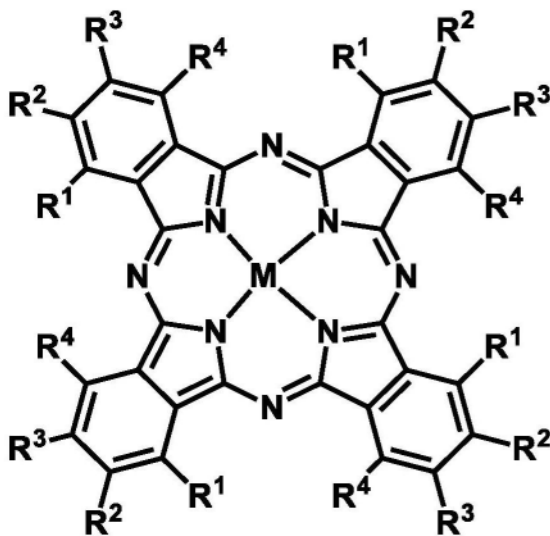
[0067] 在将本发明的化合物应用于印刷油墨、涂料、滤色器用着色剂等的情况下,优选以含有一种或两种以上的选自式(I)~(IEE)所表示的化合物组中的化合物的组合物的方式提供。其中,优选以含有一种或两种以上的选自化合物(I)和(II)所表示的化合物组中的化合物且进一步含有选自式(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)和(IEE)(以下,也称为式(IA)~(IEE))所表示的化合物组中的一种或两种以上的组合物的方式提供。

[0068] <式(I)、(II)、(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)和(IEE)所表示的化合物>

[0069] 以下示出式(I)~(IEE)所表示的化合物。

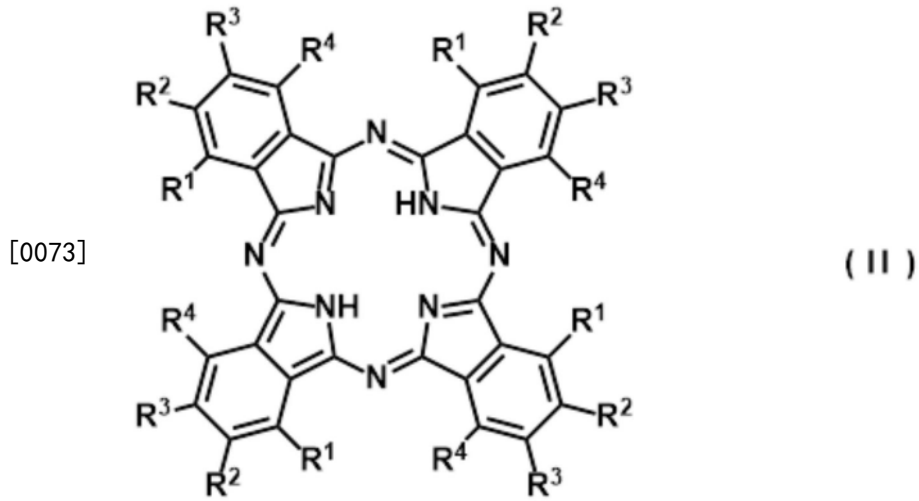
[0070] [化13]

[0071]

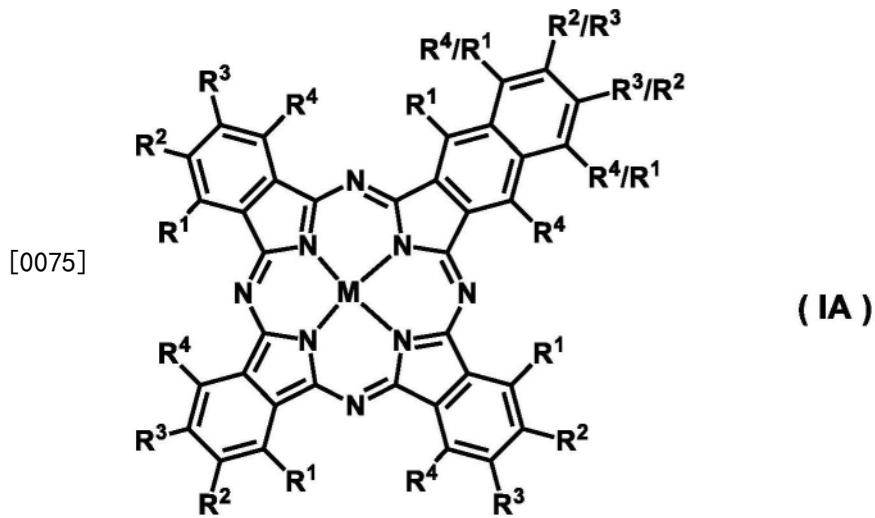


(I)

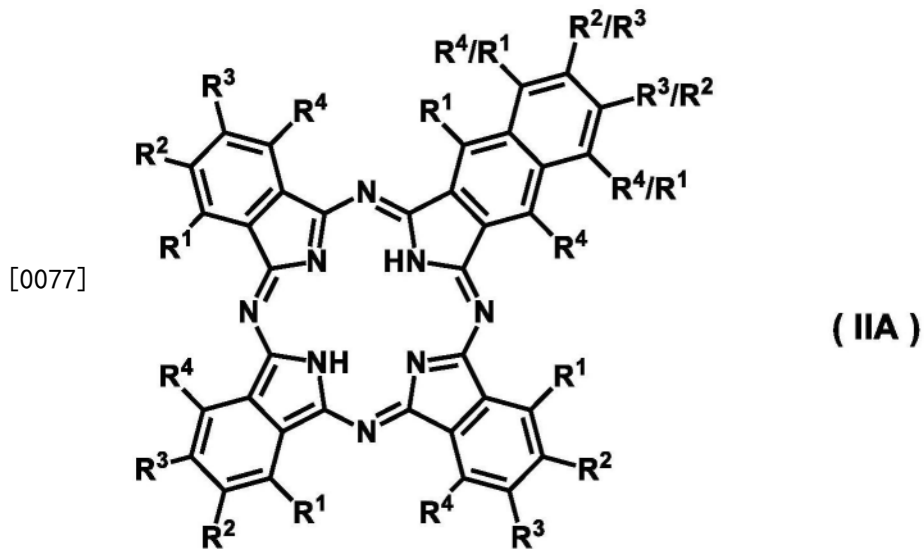
[0072] [化14]



[0074] [化15]

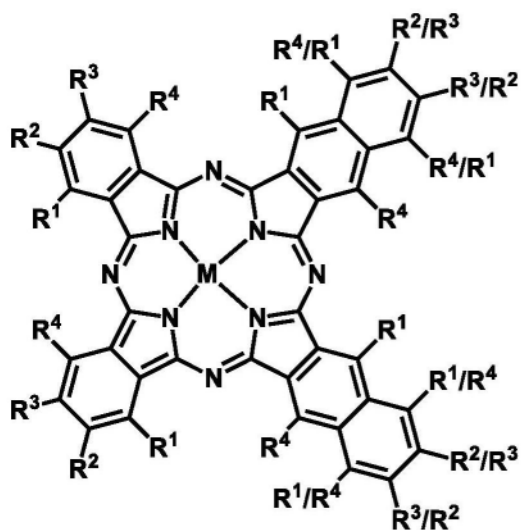


[0076] [化16]



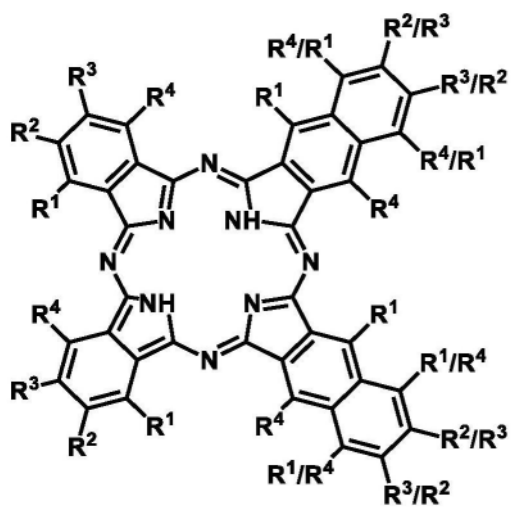
[0078] [化17]

[0079]



(IB)

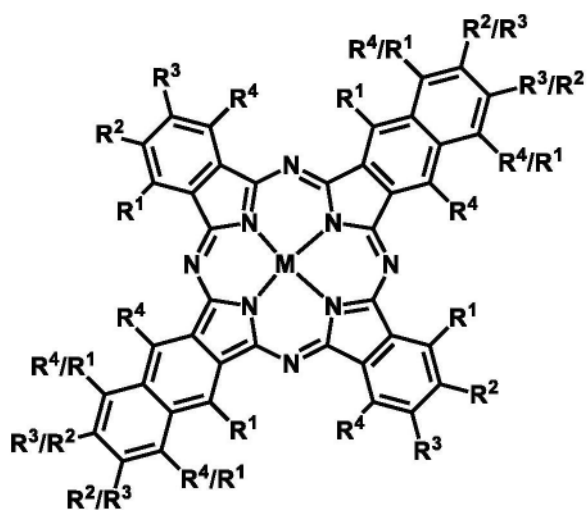
[0080] [化18]



[0081]

(IIB)

[0082] [化19]

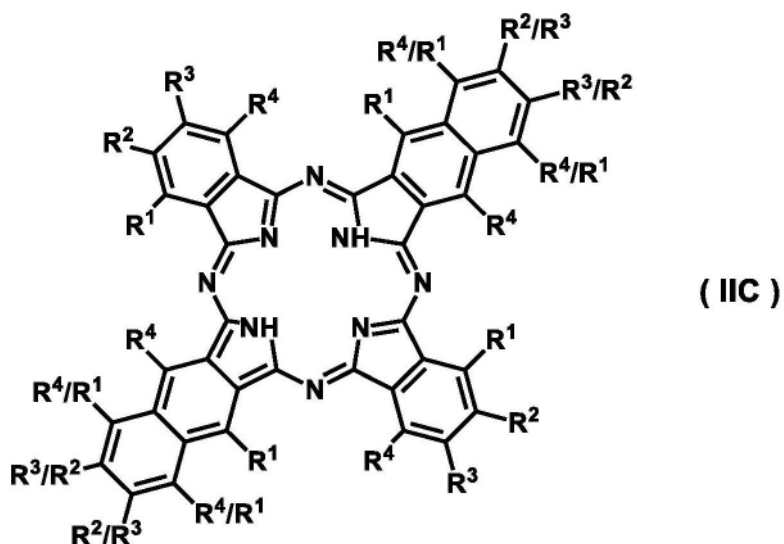


[0083]

(IC)

[0084] [化20]

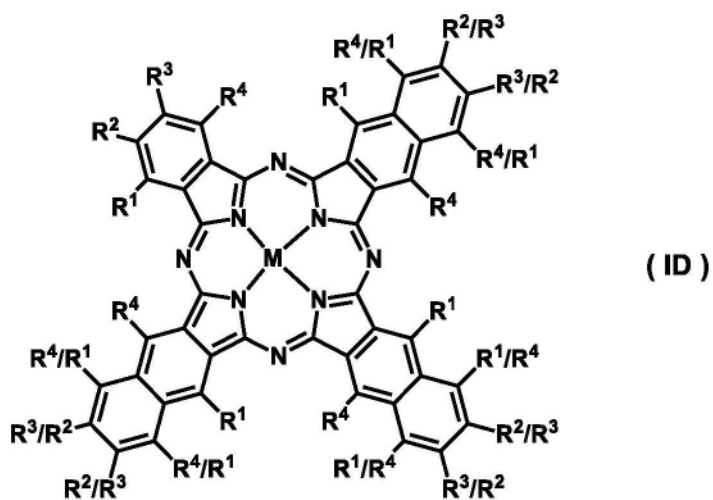
[0085]



[0086]

[化21]

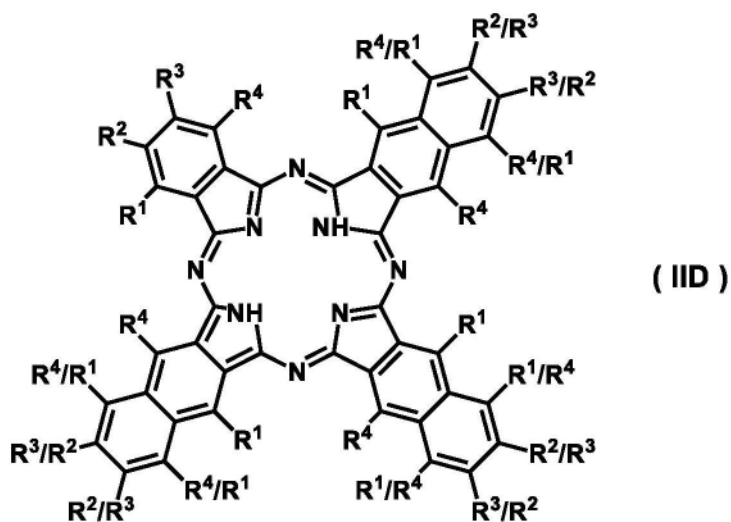
[0087]



[0088]

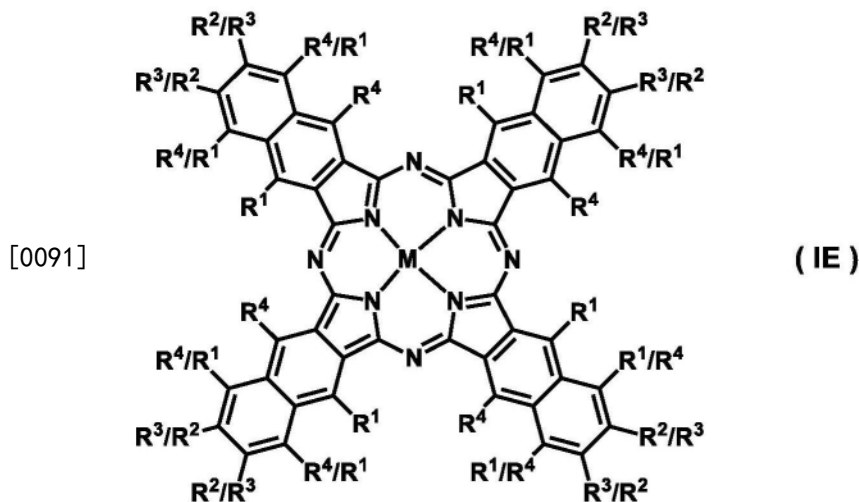
[化22]

[0089]

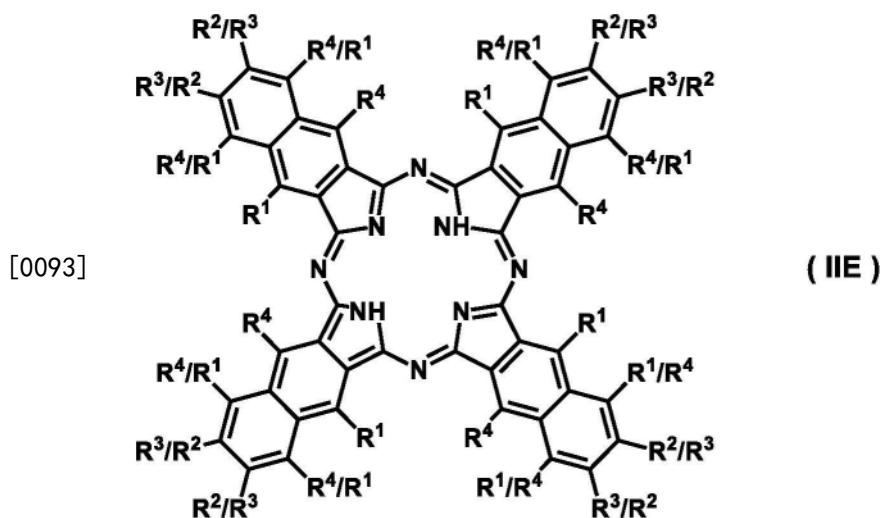


[0090]

[化23]



[0092] [化24]



[0094] 式(I) ~ (IIE)中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、环己基、苯基,上述烷基中存在的一个或不相邻的两个以上的 $-CH_2-$ 可以被 $-C \equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或 $-CO-$ 取代,这些基团中存在的氢原子可以被氟原子或苯基取代,上述环己基中存在的一个或不相邻的两个以上的 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-S-$ 取代,上述苯基中存在的一个或不相邻的两个以上的 $-CH=$ 可以被 $-N=$ 取代,该基团中存在的一个或两个以上的氢原子可以被氟原子取代,M表示金属原子。

[0095] M所表示的金属原子可列举例如选自Al、Si、Sc、Ti、V、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn或Pb组成的组中的一种或两种以上的金属原子。

[0096] 式(I) ~ (IIE)中,更优选 $R^1 \sim R^4$ 全部为氢原子。

[0097] 式(I) ~ (IIE)所表示的化合物中的pMC(现代碳百分比)优选为20%以上,更优选为40%以上,进一步优选为60%以上,特别优选为80%以上。

[0098] 这里,pMC(现代碳百分比)可以通过依据ASTM-D6866-18的测定来算出,表示对象物中的 ^{14}C 浓度相对于标准现代碳中的 ^{14}C 浓度的比例。需要说明的是,对象物不含放射性碳原子 ^{14}C 时pMC为0%。

[0099] 式(I) ~ (IIE)中, $R^1 \sim R^4$ 优选为氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子,更优选为氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、氯原子、溴原

子,进一步优选为氢原子、碳原子数1~12的直链或支链的烷基、溴原子,特别优选为氢原子、溴原子。

[0100] 式(I)~(IIE)中,M表示金属原子,优选为Al、Si、Sc、Ti、V、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn或Pb,更优选为Al、Fe、Cu、Zn,进一步优选为Cu、Zn。

[0101] 另外,作为选自式(I)~(IIE)所表示的化合物组中的化合物所示的生物物质度,例如为1%以上,为5%以上,为10%以上,为15%以上,为20%以上,为25%以上,为30%以上,为35%以上,为40%以上,为45%以上,为50%以上。另外,生物物质度例如更优选为55%以上,更优选为60%以上,更优选为65%以上,更优选为70%以上。另外,生物物质度进一步优选为75%以上,进一步优选为80%以上,进一步优选为85%以上。另外,生物物质度特别优选为90%以上,特别优选为95%以上。

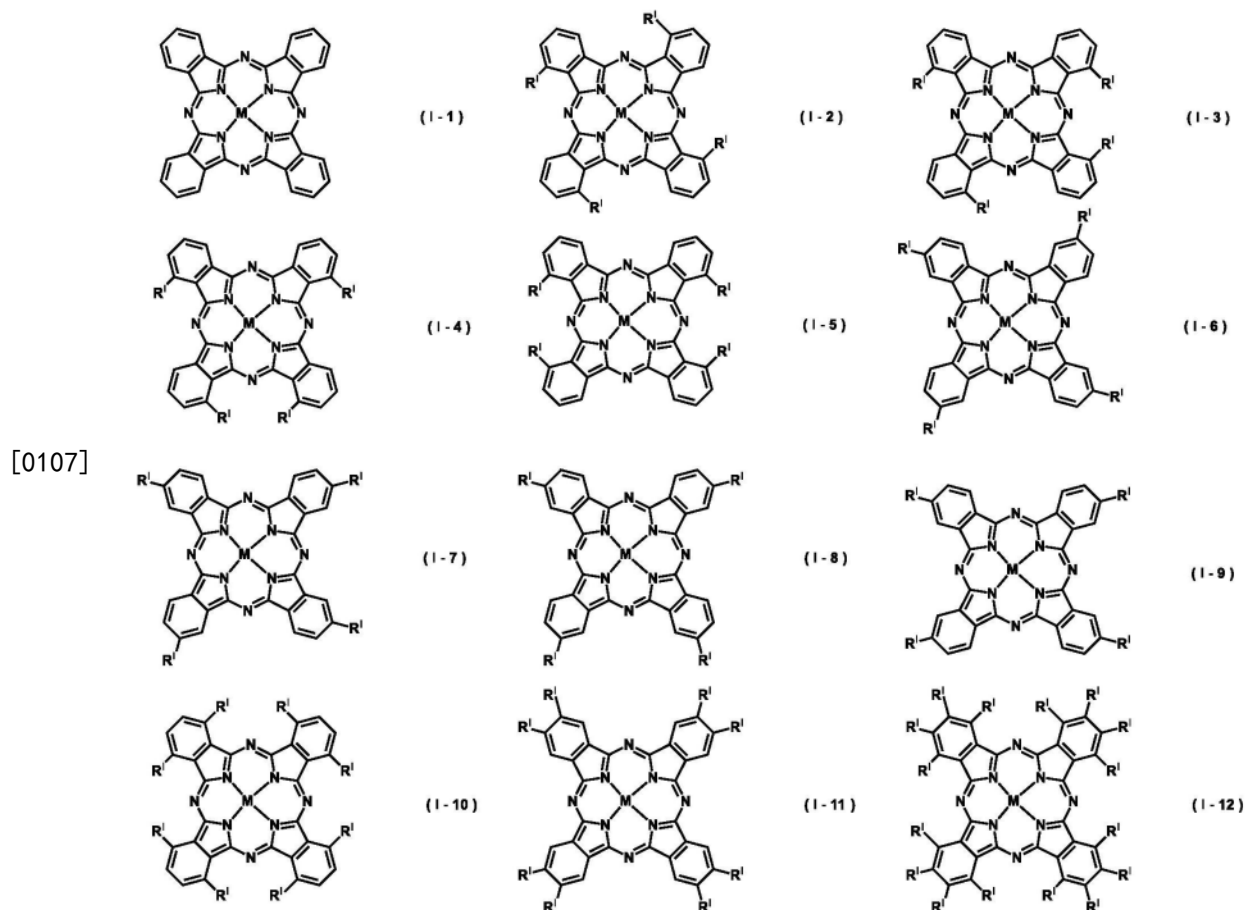
[0102] 如果生物物质度为上述范围,则含有来自生物物质的碳,能够有助于通过碳中和来降低环境负荷。

[0103] 这里,生物物质是指作为替代能量的供给源的植物。生物物质主要由木质素和(半)纤维素这两种成分构成。木质素和(半)纤维素均为高分子,木质素由芳香族单体构成,(半)纤维素由碳原子数5的糖和碳原子数6的糖构成。在上述化合物中,来自木质素的原料、和来自(半)纤维素的原料均可用作原料。

[0104] 需要说明的是,生物物质度是指通过依据ASTM-D6866-18的测定而算出的全部碳中的来自生物物质的碳的含量(质量%)。

[0105] 作为式(I)所表示的化合物的优选实施方式,例如可列举下述式(I-1)~(I-12)所表示的化合物。

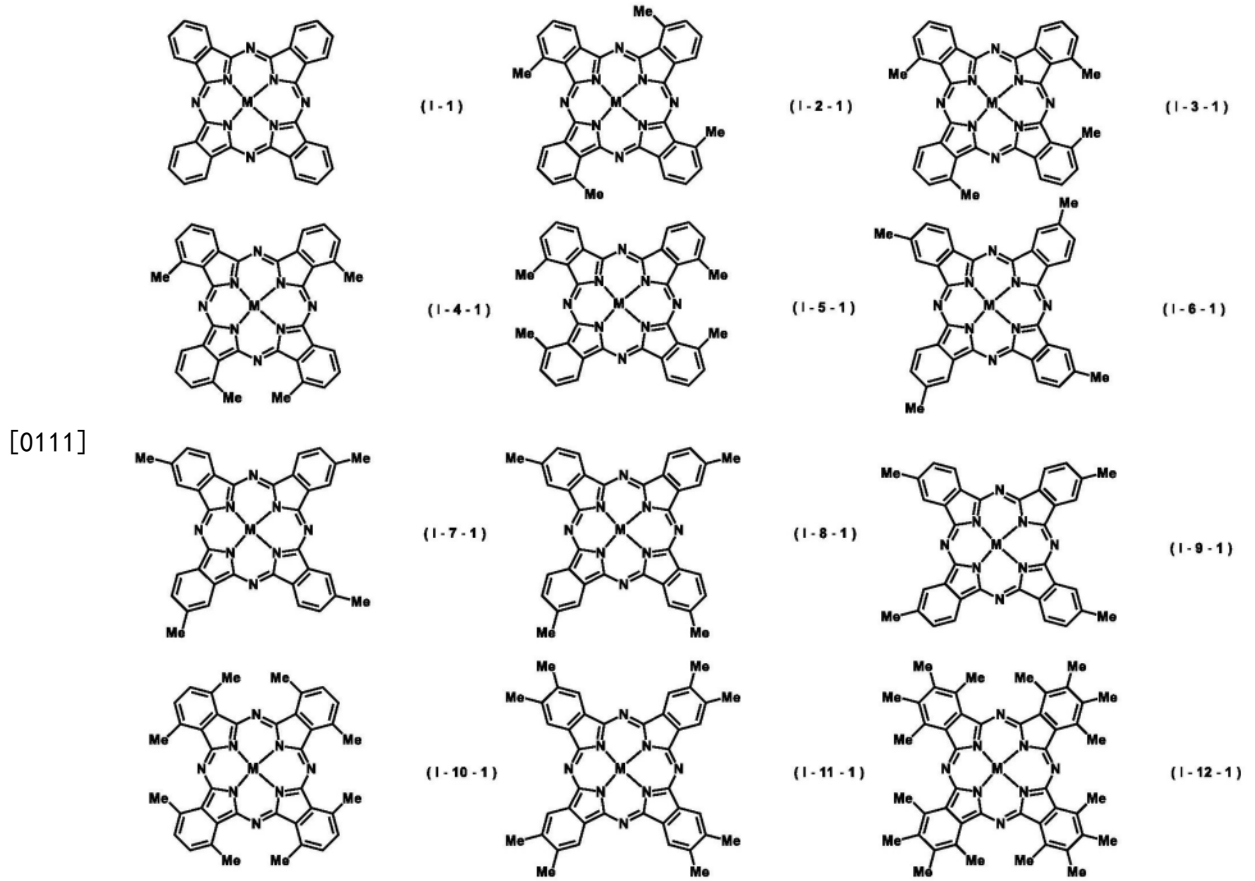
[0106] [化25]



[0108] (式中, R^I 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义, M 表示与上述 M 相同的含义。)

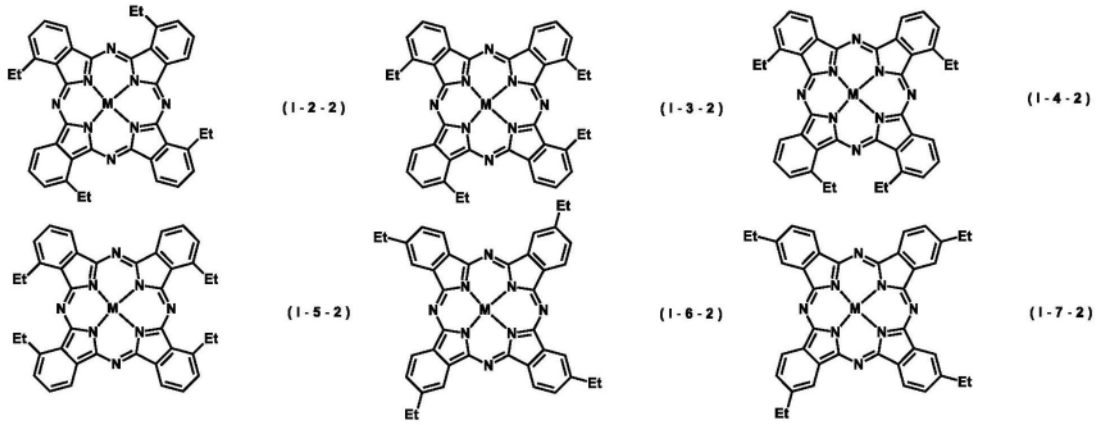
[0109] 作为式 (I) 所表示的化合物, 没有限定, 例如可列举下述式 (I-1) ~ (I-12-2) 所表示的化合物等。

[0110] [化26]

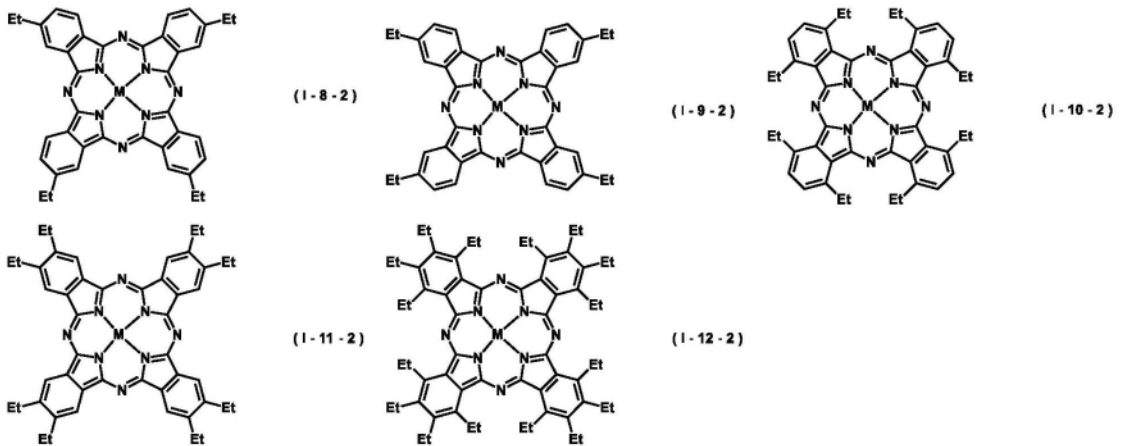


[0112] (式中,M表示与上述M相同的含义。)

[0113] [化27]



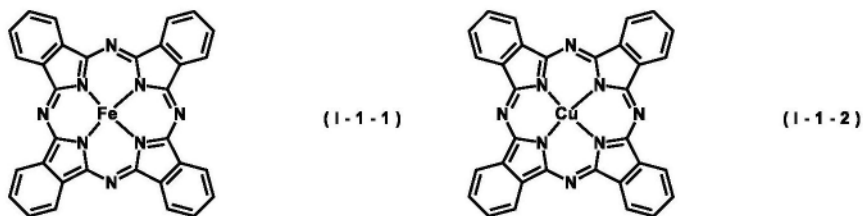
[0114]



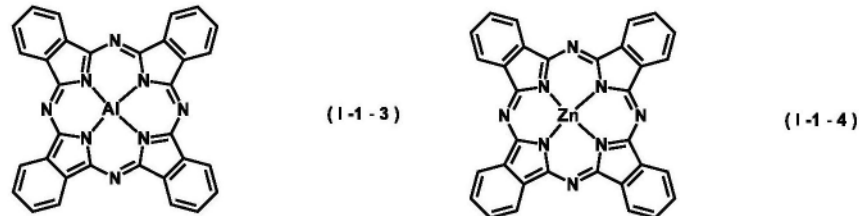
[0115] (式中,M表示与上述M相同的含义。)

[0116] 作为式(I-1)所表示的化合物的优选实施方式,可列举下述式(I-1-1)~(I-1-4)所表示的化合物。

[0117] [化28]



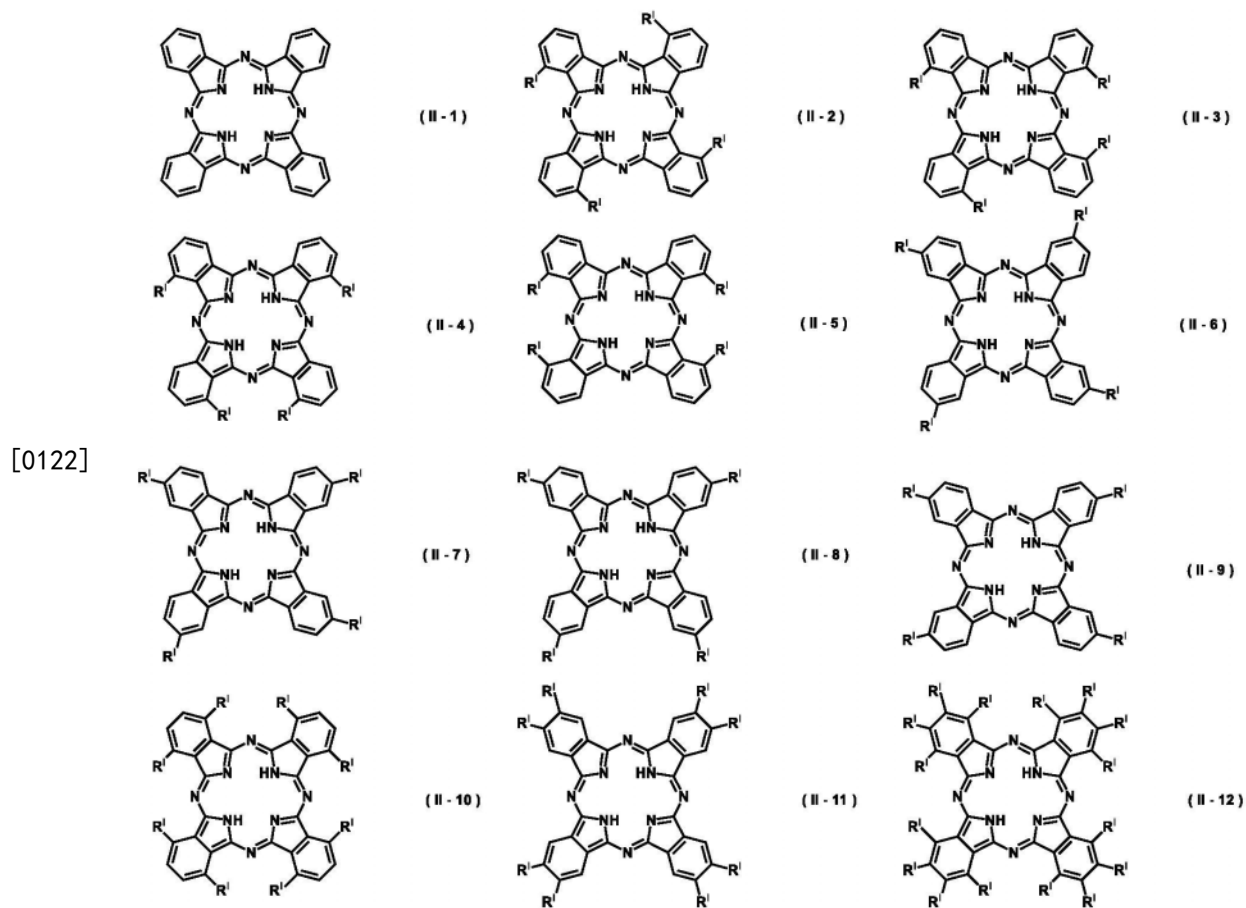
[0118]



[0119] 作为式(I-1-1)~(I-1-4)所表示的化合物,更优选为(I-1-2)所表示的化合物。

[0120] 作为式(II)所表示的化合物的优选实施方式,可列举下述式(II-1)~(II-12)所表示的化合物。

[0121] [化29]

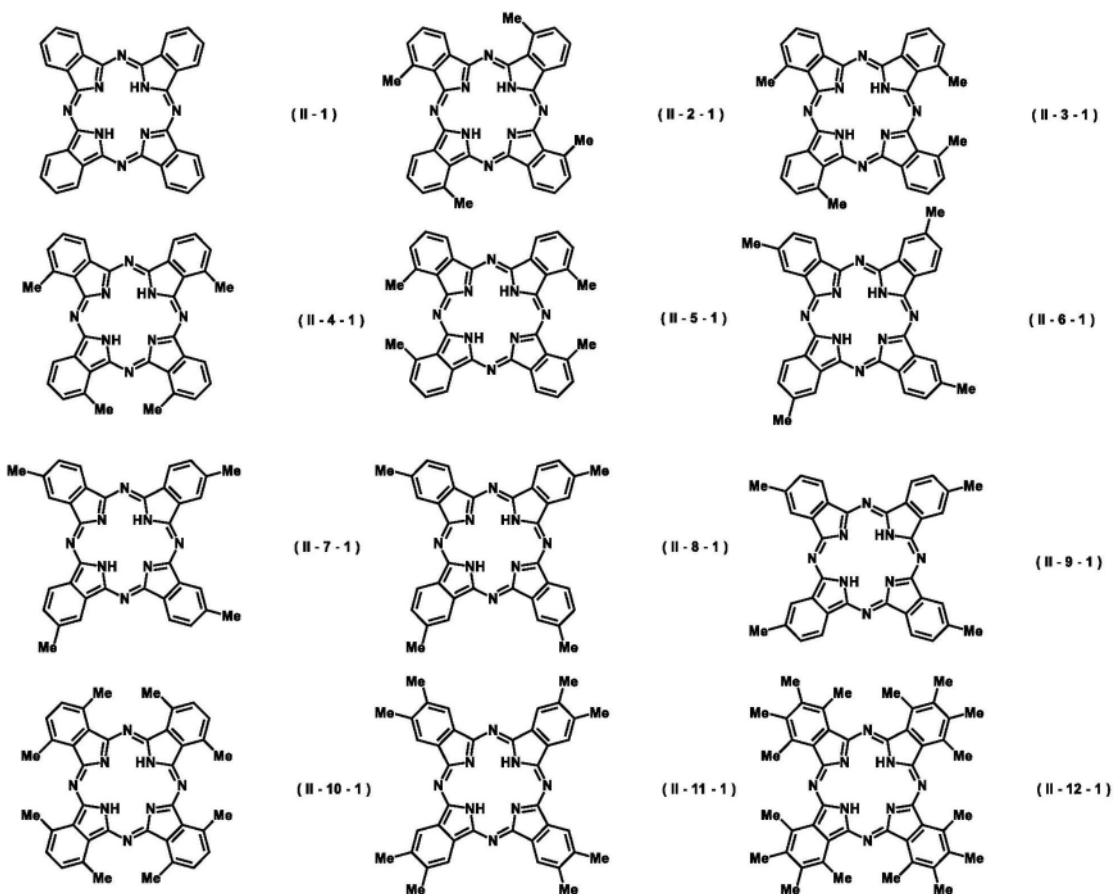


[0123] (式中, R^1 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义, M 表示与上述 M 相同的含义。)

[0124] 作为式 (II) 所表示的化合物, 没有限定, 可列举下述式 (II-1) ~ (II-12-2) 所表示的化合物等。

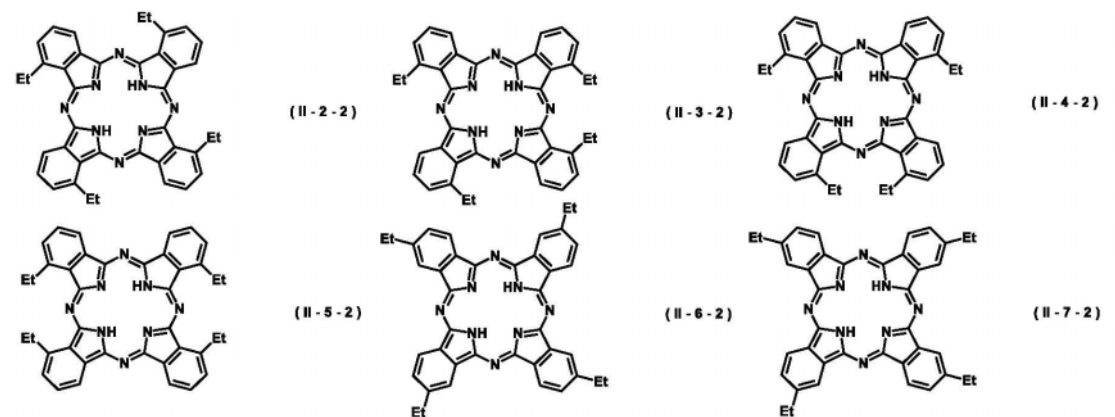
[0125] [化30]

[0126]

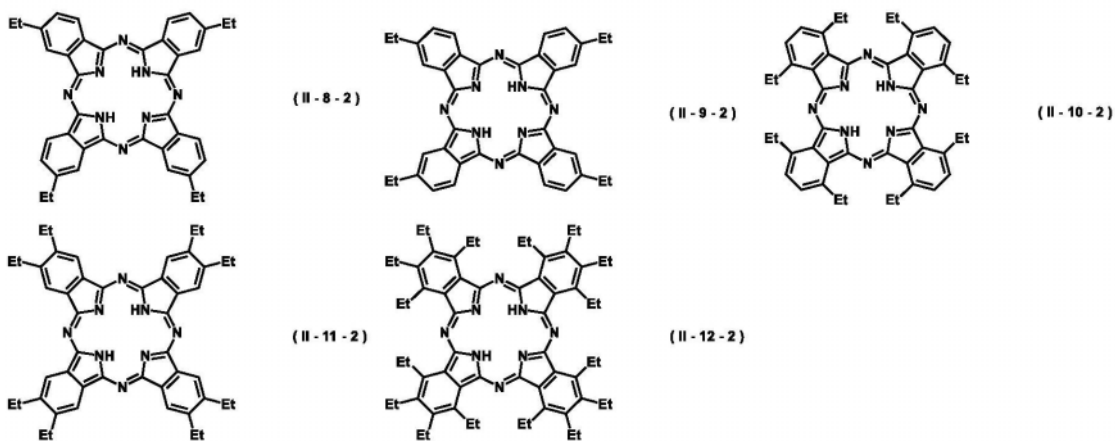


[0127]

[化31]



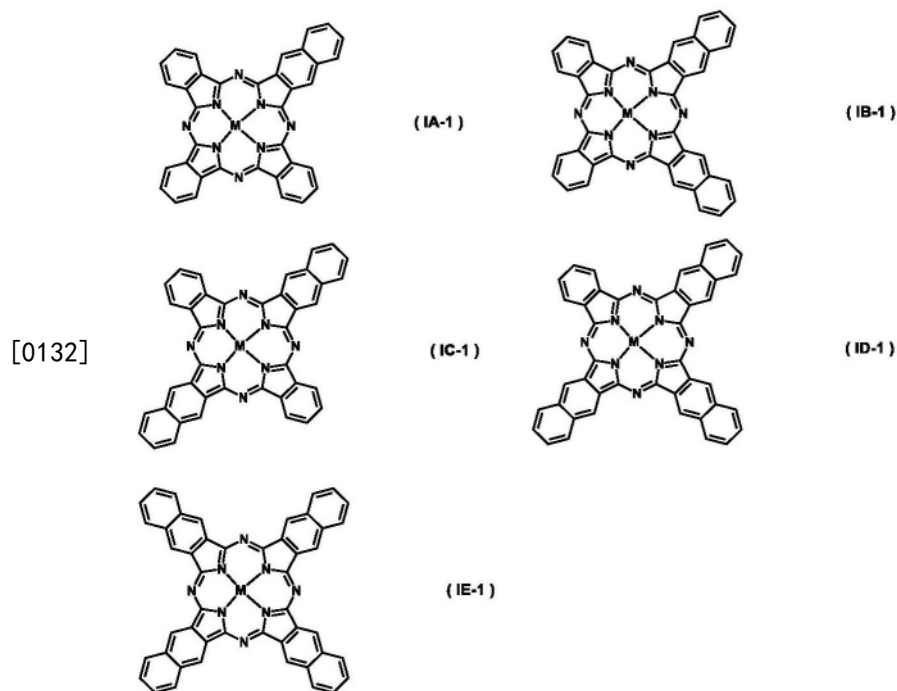
[0128]



[0129] 作为式 (II-1) ~ (II-12) 所表示的化合物, 优选为式 (II-1) 所表示的化合物。

[0130] 作为式 (IA)、(IB)、(IC)、(ID) 和 (IE) 所表示的化合物的优选方式, 例如可列举下述式 (IA-1) ~ (IE-1) 所表示的化合物。

[0131] [化32]

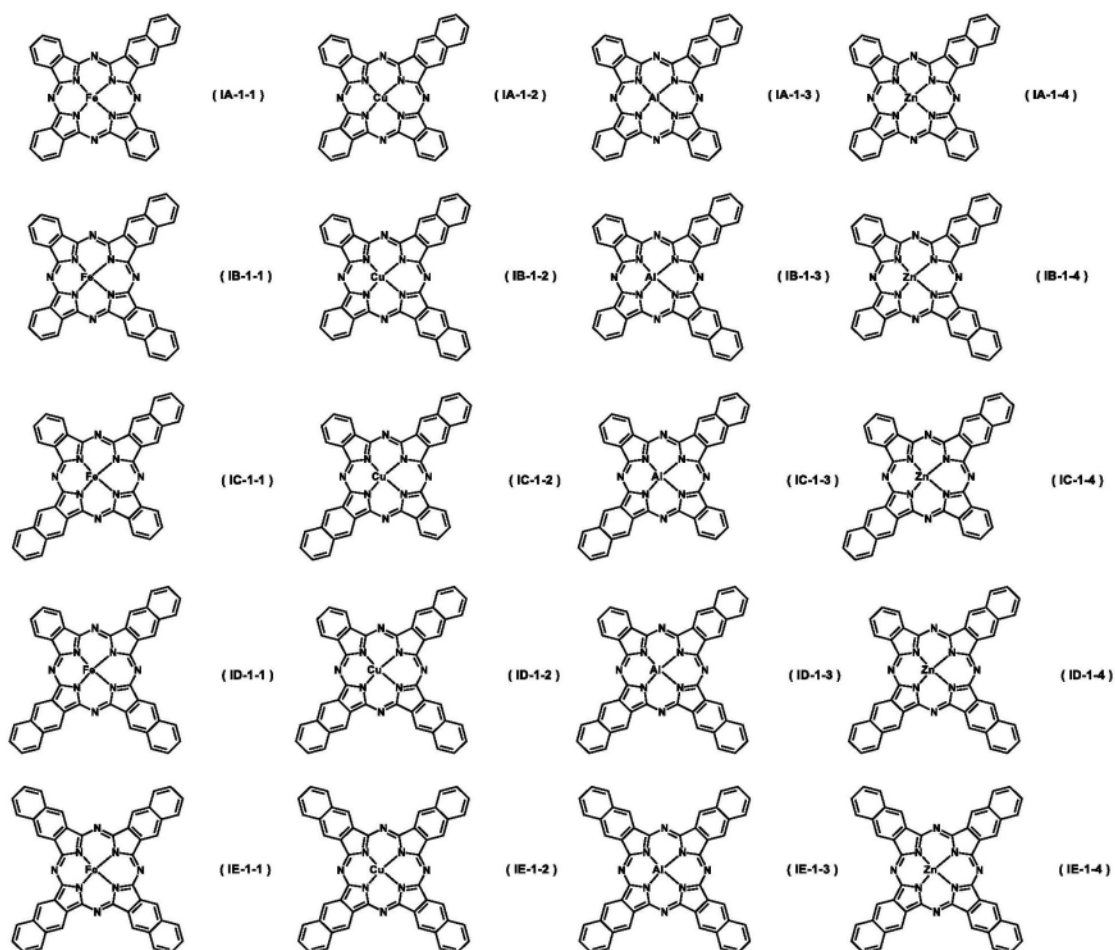


[0133] (式中, M表示与上述M相同的含义。)

[0134] 作为式 (IA-1) ~ (IE-1) 所表示的化合物, 优选为下述式 (IA-1-1) ~ (IE-1-4) 所表示的化合物。

[0135] [化33]

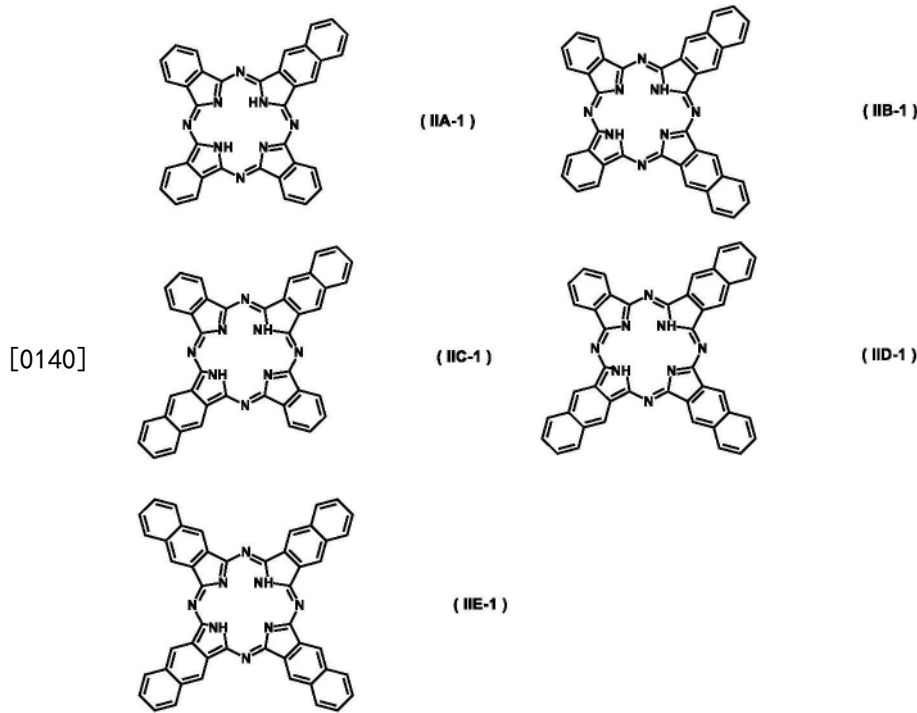
[0136]



[0137] 作为式 (IA-1-1) ~ (IE-1-4) 所表示的化合物, 优选为 (IA-1-2)、(IB-1-2)、(IC-1-2)、(ID-1-2) 和 (IE-1-2) 所表示的化合物。其中, 优选为 (IA-1-2) ~ (ID-1-2), 更优选为 (IA-1-2) ~ (IC-1-2), 进一步优选为 (IA-1-2)。

[0138] 作为式 (IIA)、(IIB)、(IIC)、(IID) 和 (IIE) 所表示的化合物的优选方式, 例如可列举下述式 (IIA-1) ~ (IIE-1) 所表示的化合物。

[0139] [化34]



[0141] 作为式 (IIA-1) ~ (IIE-1) 所表示的化合物, 优选为式 (IIA-1) ~ (IID-1) 所表示的化合物, 更优选为 (IIA-1) ~ (IIC-1) 所表示的化合物, 进一步优选为 (IIA-1) 所表示的化合物。

[0142] 通过式 (IA) ~ (IIE) 所表示的化合物能够控制颜料结晶化、树脂分散性和色相, 实现含有选自式 (I) ~ (IIE) 所表示的化合物组中的化合物的组合物 (以下, 也称为酞菁组合物) 的高性能化。

[0143] 作为选自式 (IA) ~ (IIE) 所表示的化合物组中的化合物, 优选为选自 (IA) ~ (IID) 所表示的化合物组中的化合物, 更优选为选自 (IA) ~ (IIC) 所表示的化合物组中的化合物, 进一步优选为选自 (IA) 和 (IIA) 所表示的化合物组中的化合物。

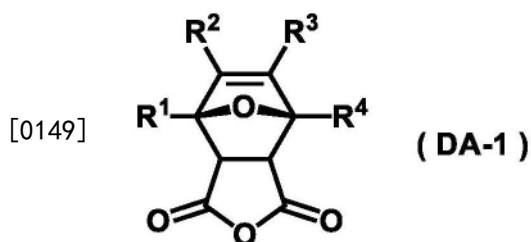
[0144] 式 (I) 或 (II) 所表示的化合物 (也称为化合物 (I) 或 (II)) 能够通过以下记载的方法来获得。

[0145] <化合物 (I) 或 (II) 的制造方法>

[0146] 以下记载本发明的化合物 (I) 或 (II) 的制造方法。

[0147] 可以由下述式 (DA-1) 所表示的化合物获得下述式 (PA-1) 所表示的化合物, 由该式 (PA-1) 所表示的化合物获得本发明的式 (I) 或 (II) 所表示的化合物。

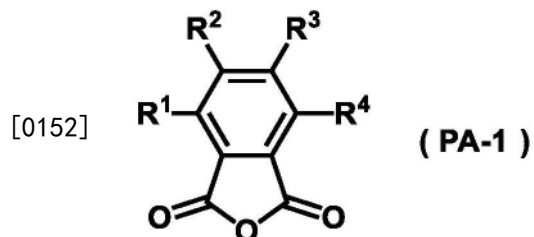
[0148] [化35]



[0150] (式中 $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 12 的直链或支链的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、环己基、苯基, 上述烷基中存在的一个或不相邻的两个以上的-

CH₂-可以被-C≡C-、-CH=CH-、-O-、-S-、-COO-、-OCO-或-CO-取代,这些基团中存在的氢原子可以被氟原子或苯基取代,上述环己基中存在的一个或不相邻的两个以上的-CH₂-可以被-O-或-S-取代,上述苯基中存在的一个或不相邻的两个以上的-CH=可以被-N=取代,该基团中存在的一个或两个以上的氢原子也可以被氟原子。)

[0151] [化36]

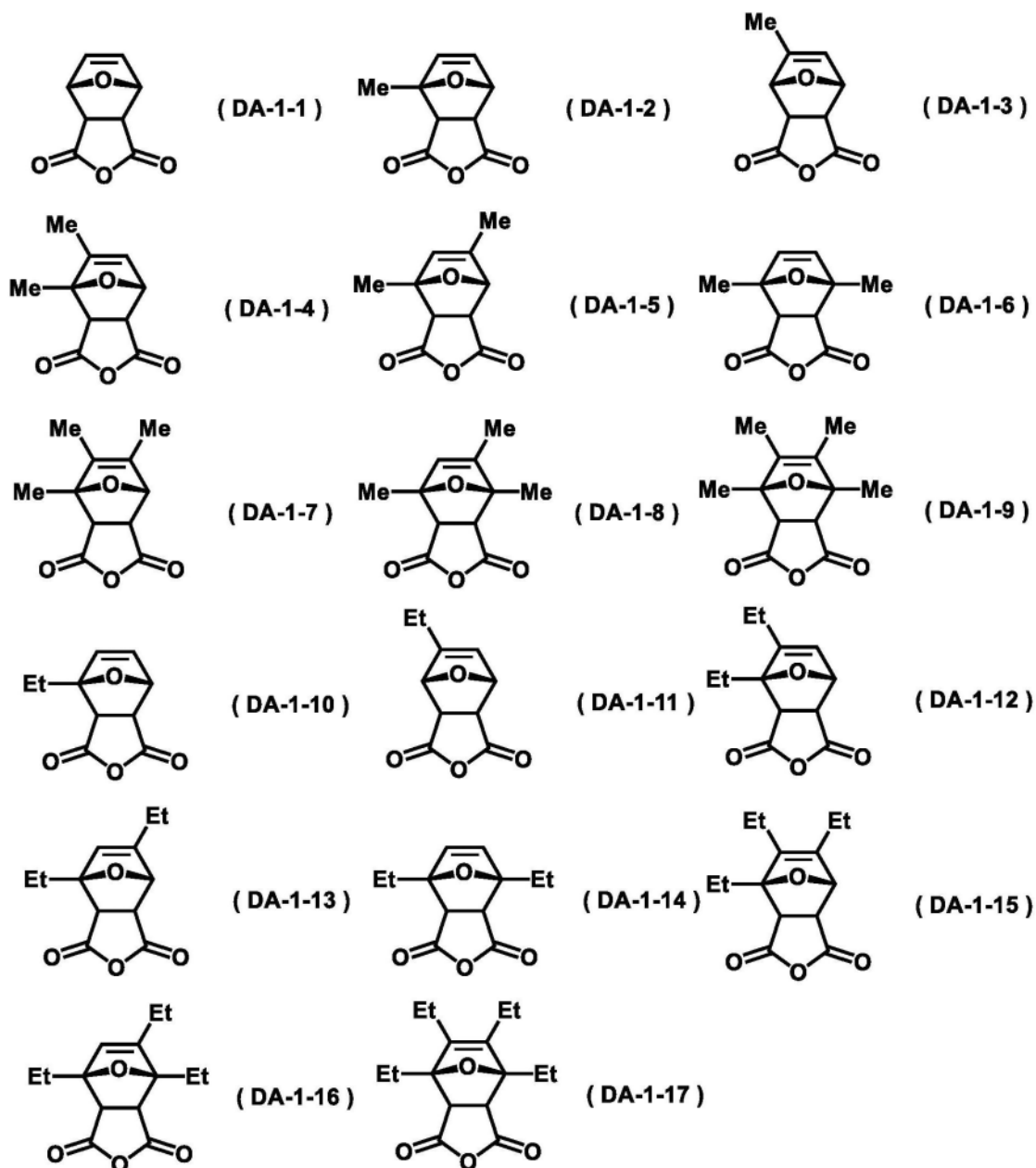


[0153] (式中R¹~R⁴表示与上述R¹~R⁴相同的含义。)

[0154] 作为式(DA-1)所表示的化合物,没有限定,可列举下述化合物(DA-1-1)~(DA-1-17)等。

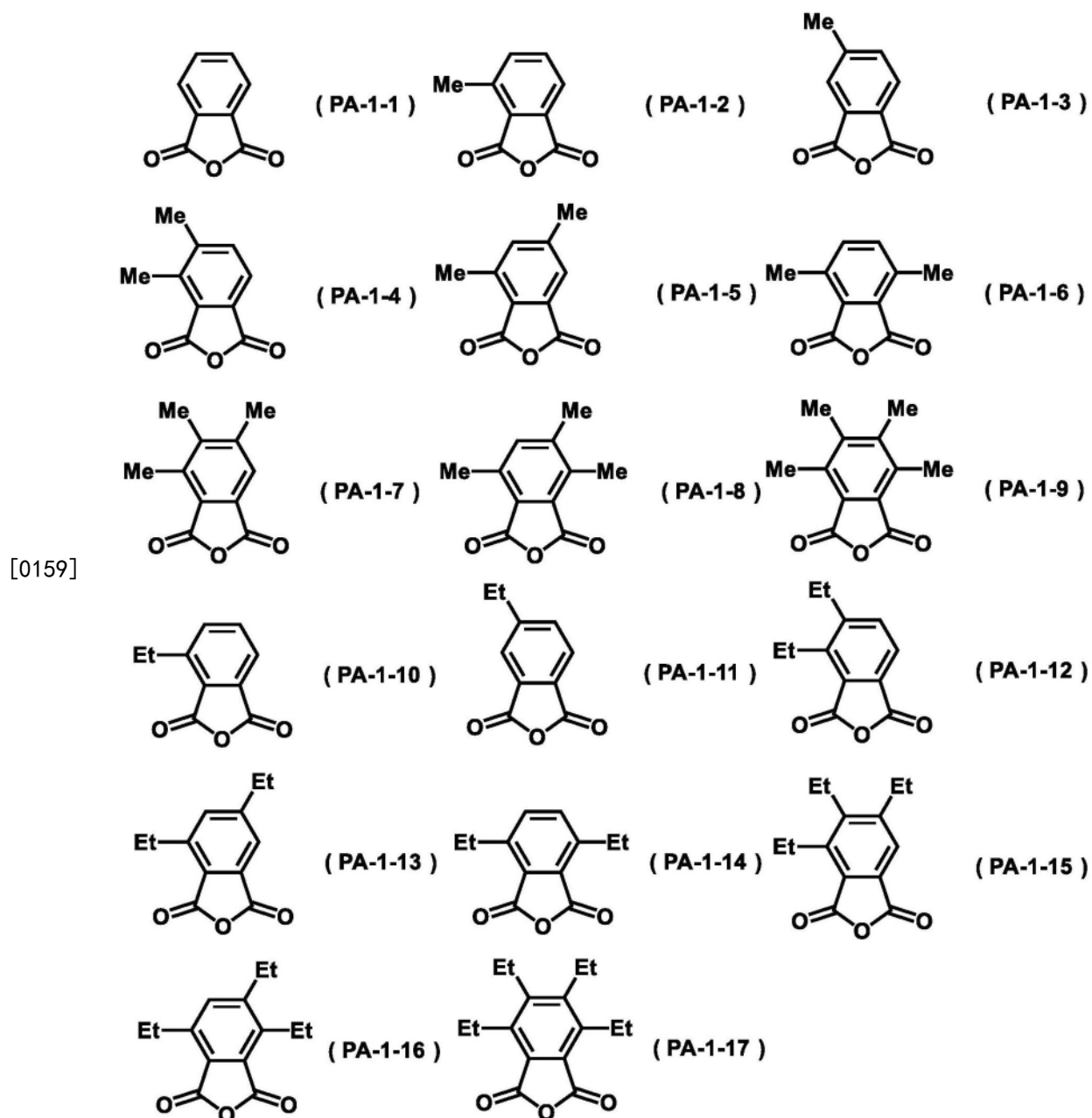
[0155] [化37]

[0156]



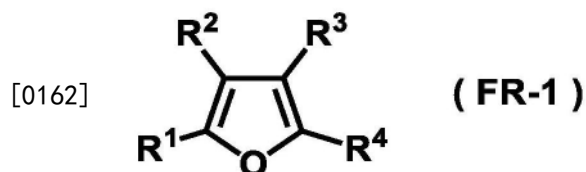
[0157] 作为式 (PA-1) 所表示的化合物, 没有限定, 可列举下述化合物 (PA-1-1) ~ (PA-1-17) 等。

[0158] [化38]



[0160] 另外,关于式(DA-1)所表示的化合物,只要使反应适宜地进行即可,优选使下述式(FR-1)所表示的化合物与马来酸酐反应而获得。

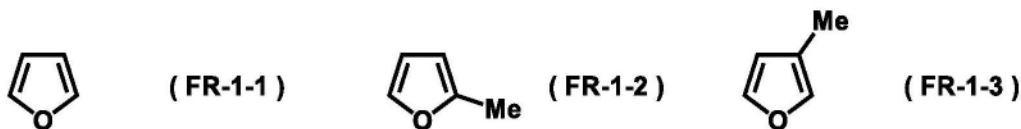
[0161] [化39]



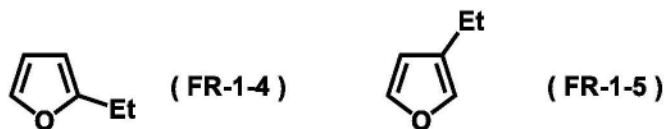
[0163] (式中 $R^1 \sim R^4$ 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。)

[0164] 作为式(FR-1)所表示的化合物,没有限定,可列举下述化合物(FR-1-1)~(FR-1-5)等。

[0165] [化40]



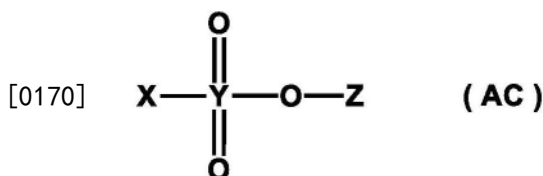
[0166]



[0167] 由式(DA-1)所表示的化合物获得式(PA-1)所表示的化合物时,只要使反应适宜地进行即可,优选使用催化剂。

[0168] 作为催化剂,只要是使反应适宜地进行的催化剂即可,优选为盐酸、硫酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、多磷酸、二磷酸、三氟乙酸、或下述式(AC)所表示的化合物。

[0169] [化41]



[0171] (式中X表示-OH、-ONa、-OK、-R⁵,R⁵表示与上述R¹~R⁴相同的含义,Y表示硫原子或磷原子,Z表示氢原子、-COR⁶、-COH或-CO-CF₃,R⁶表示与上述R¹~R⁴相同的含义。)

[0172] 作为催化剂的量,相对于式(DA-1)所表示的化合物,优选为0.1~3000mol%,优选为0.5~2500mol%,优选为1~2000mol%,优选为5~1500mol%,优选为10~1000mol%,优选为20~500mol%,优选为50~500mol%,优选为70~500mol%,优选为100~500mol%,优选为150~500mol%,优选为200~500mol%,优选为250~500mol%,优选为300~500mol%。作为下限值,优选为0.1mol%以上,优选为0.5mol%以上,优选为1mol%以上,优选为5mol%以上,优选为10mol%以上,优选为20mol%以上,优选为50mol%以上,优选为70mol%以上,优选为100mol%以上,优选为150mol%以上,优选为200mol%以上,优选为250mol%以上,优选为300mol%以上。作为上限值,优选为3000mol%以下,优选为2500mol%以下,优选为2000mol%以下,优选为1500mol%以下,优选为1000mol%以下,优选为500mol%以下。这些上限值和下限值也可以使用任意的组合。

[0173] 在本制造方法中,优选上述R¹~R⁴均表示氢原子。

[0174] 上述马来酸酐优选来自生物物质。

[0175] 上述式(FR-1)所表示的化合物优选来自生物物质。

[0176] 更优选上述马来酸酐和上述式(FR-1)所表示的化合物均来自生物物质。

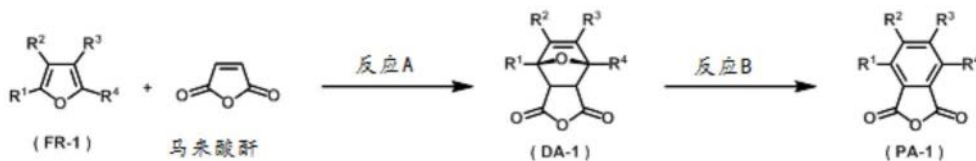
[0177] 上述制造方法中使用的原料的生物物质度优选为1%以上,优选为5%以上,优选为10%以上,优选为15%以上,优选为20%以上,优选为25%以上,优选为30%以上,优选为35%以上,优选为40%以上,优选为45%以上,优选为50%以上,优选为55%以上,优选为60%以上,优选为65%以上,优选为70%以上,优选为75%以上,优选为80%以上,更优选为85%以上,进一步优选为90%以上,特别优选为95%以上。

[0178] 作为来自生物物质的马来酸酐,例如可以通过对马来酸进行脱水环化而获得、或也可以直接氧化而获得,该马来酸是通过利用专利文献4或5中记载的方法所获得的FF、HMF

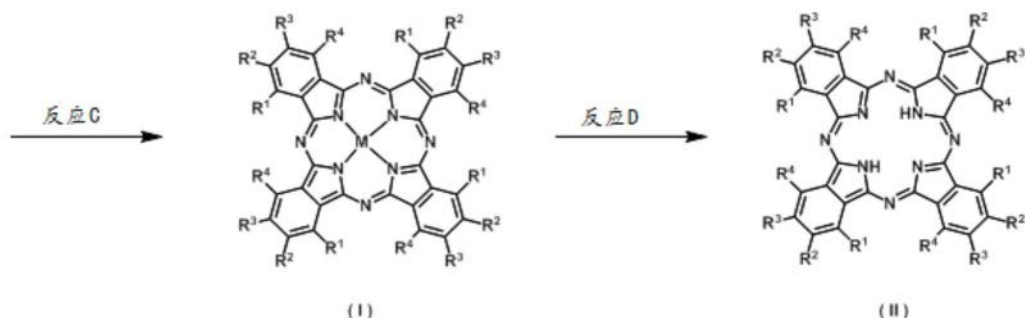
进行氧化而获得的。作为来自生物质的式(FR-1)所表示的化合物,例如可以通过对利用专利文献4或5中记载的方法所获得的FF、HMF适当组合进行脱羰基反应、还原反应和脱水反应等而获得。

[0179] 以下示出上述制造方法的具体反应路径。

[0180] [化42]



[0181]



[0182] <<反应A>>

[0183] 通过将化合物(FR-1)和马来酸酐供于Diels-Alder反应从而可以制造化合物(DA-1)。

[0184] 作为反应溶剂,只要是使反应适宜地进行的溶剂即可,优选为氯仿、二噁烷、乙酸乙酯、烷基苯、甲苯、二甲苯、二乙醚。

[0185] 反应温度只要是使反应适宜地进行的温度即可,优选为 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$,更优选为 $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $10^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $15^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。作为下限值,优选为 -10°C 以上,更优选为 0°C 以上,进一步优选为 10°C 以上,特别优选为 15°C 以上。作为上限值,优选为 100°C 以下,更优选为 80°C 以下,进一步优选为 70°C 以下,特别优选为 50°C 以下。

[0186] 反应压力只要是使反应适宜地进行的压力即可,优选为 $0.1 \sim 5\text{MPa}$,更优选为 $0.1 \sim 3\text{MPa}$,进一步优选为 $0.1 \sim 1\text{MPa}$,特别优选为 $0.1 \sim 0.5\text{MPa}$ 。作为下限值,优选为 0.1MPa 以上,优选为 0.2MPa 以上,优选为 0.3MPa 以上,优选为 0.4MPa 以上。作为上限值,优选为 5MPa 以下,优选为 3MPa 以下,优选为 1MPa 以下,优选为 0.9MPa 以下,优选为 0.8MPa 以下,优选为 0.7MPa 以下,优选为 0.6MPa 以下,优选为 0.5MPa 以下。

[0187] <<反应B>>

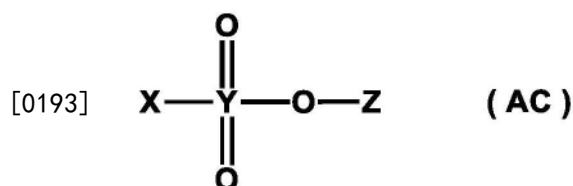
[0188] 通过对反应A中获得的化合物(DA-1)进行开环脱水反应,从而可以制造化合物(PA-1)。

[0189] 作为反应溶剂,只要是使反应适宜地进行的溶剂即可,优选为水、乙腈、甲苯、二甲苯、烷基苯、或各个的混合溶剂、无溶剂。

[0190] 反应温度只要是使反应适宜地进行的温度即可,优选为 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$,更优选为 $30 \sim 120^{\circ}\text{C}$,更优选为 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。作为下限值,优选为 20°C 以上,优选为 25°C 以上,优选为 30°C 以上,优选为 35°C 以上,优选为 40°C 以上。作为上限值,优选为 150°C 以下,优选为 140°C 以下,优选为 130°C 以下,优选为 120°C 以下,优选为 110°C 以下,优选为 100°C 以下。

[0191] 上述反应优选使用催化剂。作为催化剂,只要是使反应适宜地进行的催化剂即可,优选为盐酸、硫酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、多磷酸、二磷酸、三氟乙酸、或下述式(AC)所表示的化合物。

[0192] [化43]



[0194] (式中X表示-OH、-ONa、-OK、-R⁵,R⁵表示与上述R¹~R⁴相同的含义,Y表示硫原子或磷原子,Z表示氢原子、-COR⁶、-COH或-CO-CF₃,R⁶表示与上述R¹~R⁴相同的含义。)

[0195] 作为上述催化剂的量,相对于式(DA-1)所表示的化合物优选为0.1~3000mol%,优选为0.5~2500mol%,优选为1~2000mol%,优选为5~1500mol%,优选为10~1000mol%,优选为20~500mol%,优选为50~500mol%,优选为70~500mol%,优选为100~500mol%,优选为150~500mol%,优选为200~500mol%,优选为250~500mol%,优选为300~500mol%。作为下限值,优选为0.1mol%以上,优选为0.5mol%以上,优选为1mol%以上,优选为5mol%以上,优选为10mol%以上,优选为20mol%以上,优选为50mol%以上,优选为70mol%以上,优选为100mol%以上,优选为150mol%以上,优选为200mol%以上,优选为250mol%以上,优选为300mol%以上。作为上限值,优选为3000mol%以下,优选为2500mol%以下,优选为2000mol%以下,优选为1500mol%以下,优选为1000mol%以下,优选为500mol%以下。这些上限值和下限值也可以使用任意的组合。

[0196] <<反应C>>

[0197] 使反应B中获得的化合物(PA-1)与尿素和MX在催化剂存在下反应,从而可以制造化合物(I)。

[0198] 作为反应溶剂,只要是使反应适宜地进行的溶剂即可,优选为无溶剂、烷基苯。

[0199] 反应温度只要是使反应适宜地进行的温度即可,优选为100~250℃,优选为110~240℃,优选为120~230℃,优选为130~220℃,优选为140~210℃,优选为150~200℃。作为下限值,优选为100℃以上,优选为110℃以上,优选为120℃以上,优选为130℃以上,优选为140℃以上,优选为150℃以上。作为上限值,优选为250℃以下,优选为240℃以下,优选为230℃以下,优选为220℃以下,优选为210℃以下,优选为200℃以下。

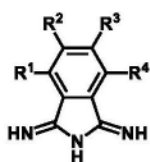
[0200] 上述MX中的M表示金属原子,优选为Al、Si、Sc、Ti、V、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn或Pb,更优选为Al、Fe、Cu、Zn,进一步优选为Cu、Zn。

[0201] 上述MX中的X表示卤素原子,更优选为氯原子。

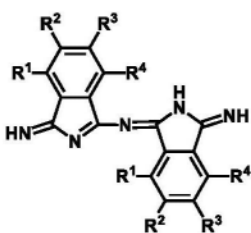
[0202] 作为催化剂,只要是使反应适宜地进行的催化剂即可,优选钼催化剂,更优选钼(IV)酸铵四水合物。

[0203] 通过本反应,也可以制造下述(i-1)~(i-5)所表示的化合物。

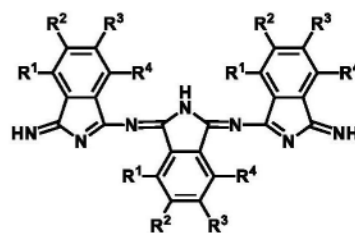
[0204] [化44]



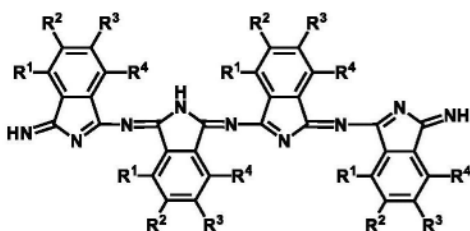
(i-1)



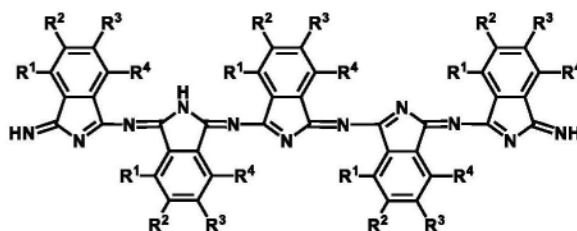
(i-2)



(i-3)

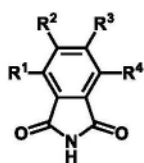


(i-4)

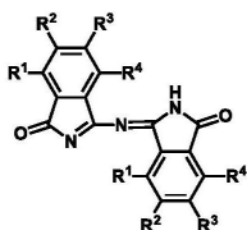


(i-5)

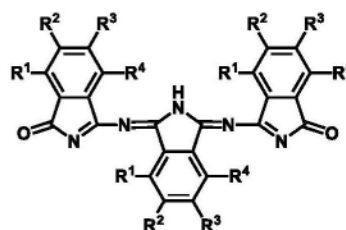
[0205]



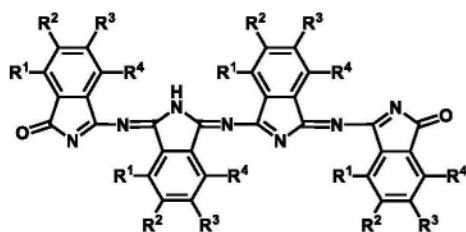
(i-6)



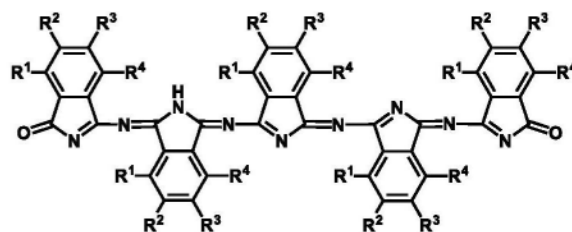
(i-7)



(i-8)



(i-9)



(i-10)

[0206] (式中, $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示与式 (I) 中的 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。)

[0207] <<反应D>>

[0208] 反应C中获得的化合物 (I) 可以通过进行脱金属反应来制造化合物 (II)。作为脱金属反应, 只要是使反应适宜地进行的反应即可, 例如可列举化学通讯 (Chemical Communication), 2009, 1970-1971 中记载的方法。

[0209] 式 (IA) ~ (IIE) 所表示的化合物可以通过利用以下记载的方法制造酞菁组合物来获得。

[0210] <酞菁组合物的制造方法>

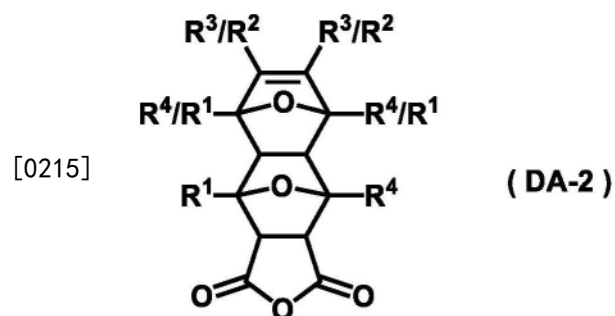
[0211] 通过将上述 <化合物 (I) 或 (II) 的制造方法> 的栏中说明的制造方法最优化, 从而能够制造含有一种或两种以上的选自化合物 (I) 和 (II) 所表示的化合物组中的化合物、

且进一步含有选自式 (IA) ~ (IIE) 所表示的化合物组中的一种或两种以上的组合物。

[0212] 以下记载式 (IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE) 或 (IIE) 所表示的化合物的制造方法。

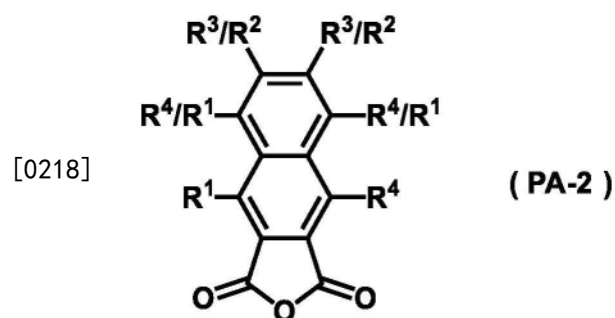
[0213] 可以由下述式 (DA-2) 所表示的化合物获得下述式 (PA-2) 所表示的化合物, 由该式 (PA-2) 所表示的化合物获得本发明的式 (IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE) 或 (IIE) 所表示的化合物。

[0214] [化45]



[0216] (式中 $R^1 \sim R^4$ 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。)

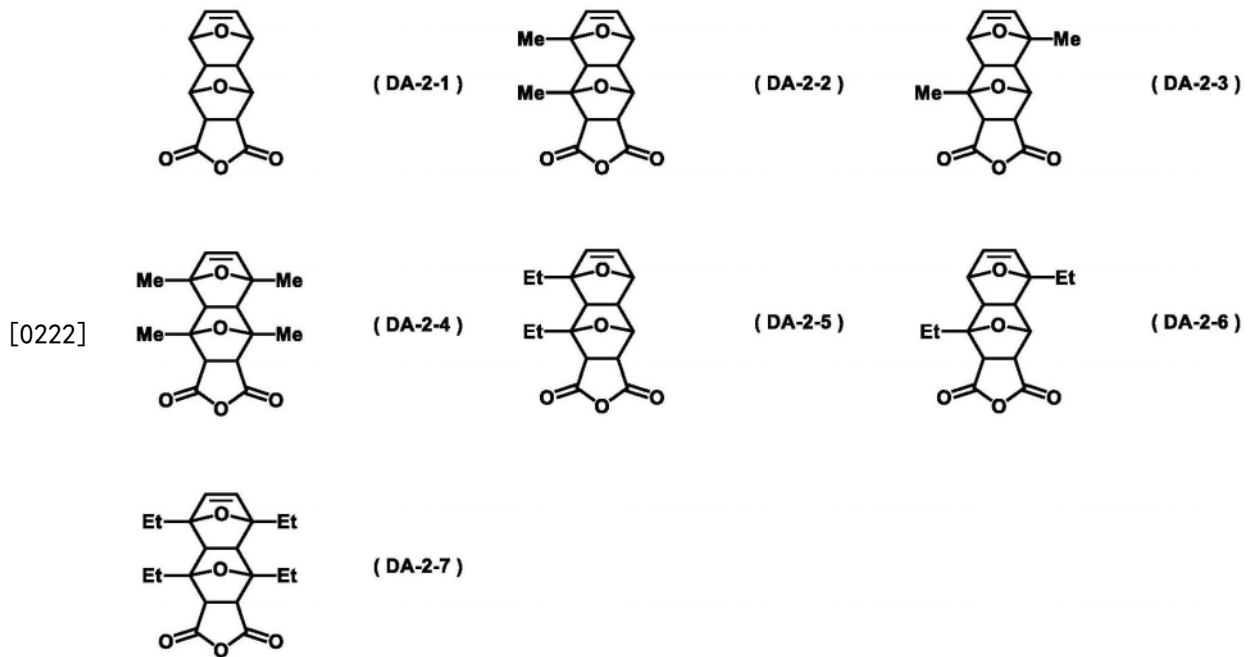
[0217] [化46]



[0219] (式中 $R^1 \sim R^4$ 表示与上述 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。)

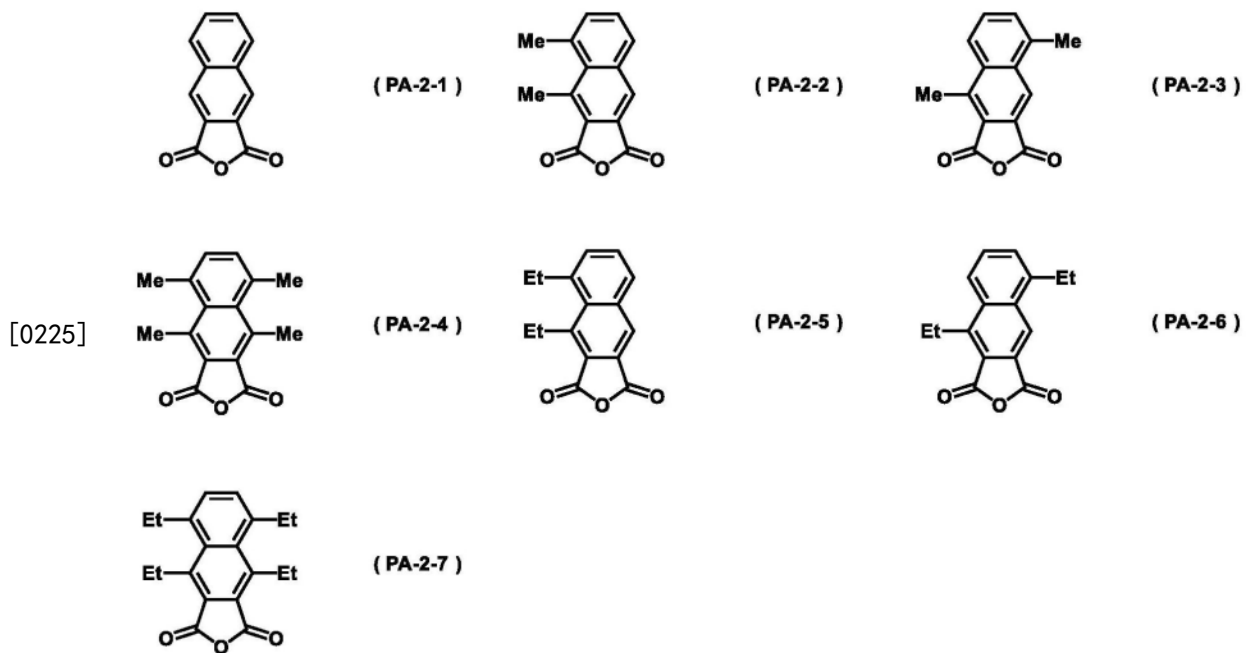
[0220] 作为式 (DA-2) 所表示的化合物, 没有限定, 可列举下述化合物 (DA-2-1) ~ (DA-2-7) 等。

[0221] [化47]



[0223] 作为式 (PA-2) 所表示的化合物,没有限定,可列举下述化合物 (PA-2-1) ~ (PA-2-7) 等。

[0224] [化48]

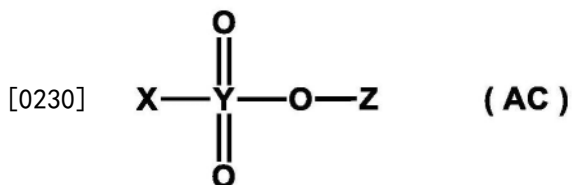


[0226] 另外,式 (DA-2) 所表示的化合物只要是使反应适宜地进行的化合物即可,优选使式 (FR-1) 所表示的化合物与马来酸酐反应而获得。此时,优选相对于马来酸酐以摩尔比计过量地使用式 (FR-1) 所表示的化合物。

[0227] 由式 (DA-2) 所表示的化合物获得式 (PA-2) 所表示的化合物时,只要使反应适宜地进行即可,优选使用催化剂。

[0228] 作为催化剂,只要是使反应适宜地进行的催化剂即可,优选为盐酸、硫酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、多磷酸、二磷酸、三氟乙酸、或下述式 (AC) 所表示的化合物。

[0229] [化49]



[0231] (式中X表示-OH、-ONa、-OK、-R⁵，-R⁵表示与上述R¹~R⁴相同的含义，Y表示硫原子或磷原子，Z表示氢原子、-COR⁶、-COH或-CO-CF₃，R⁶表示与上述R¹~R⁴相同的含义。)

[0232] 作为催化剂的量，相对于式(DA-2)所表示的化合物优选为0.1~3000mol%，优选为0.5~2500mol%，优选为1~2000mol%，优选为5~1500mol%，优选为10~1000mol%，优选为20~500mol%，优选为50~500mol%，优选为70~500mol%，优选为100~500mol%，优选为150~500mol%，优选为200~500mol%，优选为250~500mol%，优选为300~500mol%。作为下限值，优选为0.1mol%以上，优选为0.5mol%以上，优选为1mol%以上，优选为5mol%以上，优选为10mol%以上，优选为20mol%以上，优选为50mol%以上，优选为70mol%以上，优选为100mol%以上，优选为150mol%以上，优选为200mol%以上，优选为250mol%以上，优选为300mol%以上。作为上限值，优选为3000mol%以下，优选为2500mol%以下，优选为2000mol%以下，优选为1500mol%以下，优选为1000mol%以下，优选为500mol%以下。这些上限值和下限值也可以使用任意的组合。

[0233] 在本制造方法中，优选上述R¹~R⁴均表示氢原子。

[0234] 上述马来酸酐优选来自生物物质。

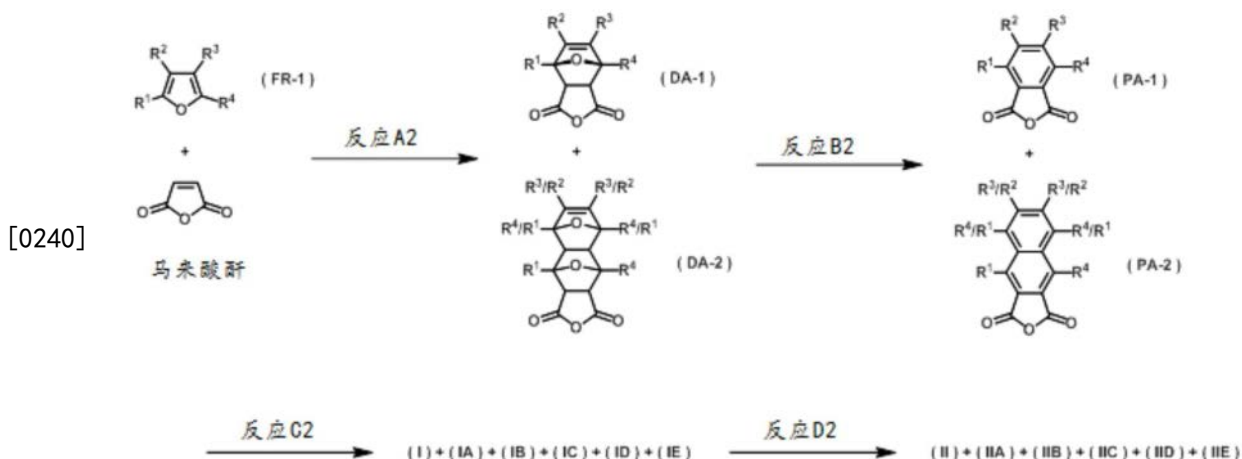
[0235] 上述式(FR-1)所表示的化合物优选来自生物物质。

[0236] 更优选上述马来酸酐和上述式(FR-1)所表示的化合物均来自生物物质。

[0237] 通过上述制造方法，能够获得含有一种或两种以上的选自式(I)和(II)所表示的化合物组中的化合物和一种或两种以上的选自式(IA)、(IIA)、(IB)、(IIB)、(IC)、(IIC)、(ID)、(IID)、(IE)和(IIE)所表示的化合物的组合物。

[0238] 以下示出制造含有一种或两种以上的选自式(I)~(IIE)所表示的化合物组中的化合物的该组合物的方法的具体反应路径。

[0239] [化50]



[0241] (式中R¹~R⁴表示与上述R¹~R⁴相同的含义。)

[0242] <<反应A2>>

[0243] 通过将化合物(FR-1)和马来酸酐供于Diels-Alder反应，从而可以制造包含化合

物(DA-1)和(DA-2)的组合物。

[0244] 作为反应溶剂,只要是使反应适宜地进行的溶剂即可,优选为氯仿、二噁烷、乙酸乙酯、烷基苯、甲苯、二甲苯、二乙醚。

[0245] 反应温度只要是使反应适宜地进行的温度即可,优选为 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$,更优选为 $0^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $10^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $15\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。作为下限值,优选为 -10°C 以上,更优选为 0°C 以上,进一步优选为 10°C 以上,特别优选为 15°C 以上。作为上限值,优选为 100°C 以下,更优选为 80°C 以下,进一步优选为 70°C 以下,特别优选为 50°C 以下。为了促进化合物(DA-2)的生成,优选为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$,优选为 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$,更优选为 $15\sim 100^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $25\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。作为下限值,优选为 0°C 以上,优选为 10°C 以上,更优选为 15°C 以上,进一步优选为 20°C 以上,特别优选为 25°C 以上。为了抑制化合物(DA-2)的生成,优选为 $-10\sim 90^{\circ}\text{C}$,优选为 $-10\sim 80^{\circ}\text{C}$,更优选为 $-10\sim 70^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。作为上限值,优选为 90°C 以下,优选为 80°C 以下,更优选为 70°C 以下,进一步优选为 60°C 以下,特别优选为 50°C 以下。

[0246] 反应压力只要是使反应适宜地进行的压力即可,优选为 $0.1\sim 5\text{MPa}$,更优选为 $0.1\sim 3\text{MPa}$,进一步优选为 $0.1\sim 1\text{MPa}$,特别优选为 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$ 。作为下限值,优选为 0.1MPa 以上,优选为 0.2MPa 以上,优选为 0.3MPa 以上,优选为 0.4MPa 以上。作为上限值,优选为 5MPa 以下,优选为 3MPa 以下,优选为 1MPa 以下,优选为 0.9MPa 以下,优选为 0.8MPa 以下,优选为 0.7MPa 以下,优选为 0.6MPa 以下,优选为 0.5MPa 以下。为了促进化合物(DA-2)的生成,优选为 $0.15\sim 5\text{MPa}$,更优选为 $0.2\sim 3\text{MPa}$,进一步优选为 $0.25\sim 1\text{MPa}$,特别优选为 $0.3\sim 1\text{MPa}$ 。作为下限值,优选为 0.15MPa 以上,更优选为 0.2MPa 以上,进一步优选为 0.25MPa 以上,特别优选为 0.3MPa 以上。为了抑制化合物(DA-2)的生成,优选为 $0.1\sim 3\text{MPa}$,更优选为 $0.1\sim 1\text{MPa}$,进一步优选为 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$,特别优选为 $0.1\sim 0.4\text{MPa}$ 。作为上限值,优选为 3MPa 以下,更优选为 1MPa 以下,进一步优选为 0.5MPa 以下,特别优选为 0.4MPa 以下。

[0247] 另外,通过使化合物(FR-1)和马来酸酐的当量变化,能够控制化合物(DA-1)和化合物(DA-2)的生成比率。为了促进化合物(DA-2)的生成,只要使反应适宜地进行即可,但化合物(FR-1)相对于马来酸酐的当量优选为 $2.0\sim 15.0$,更优选为 $4.0\sim 14.0$,进一步优选为 $6.0\sim 13.0$,特别优选为 $8.0\sim 12.0$ 。作为下限值优选为 2.0 以上,更优选为 4.0 以上,进一步优选为 6.0 以上,特别优选为 8.0 以上。作为上限值,优选为 15.0 以下,更优选为 14.0 以下,进一步优选为 13.0 以下,特别优选为 12.0 以下。为了抑制化合物(DA-2)的生成,只要使反应适宜地进行即可,化合物(FR-1)相对于马来酸酐的当量优选为 $1.0\sim 2.0$,更优选为 $1.0\sim 1.5$,进一步优选为 $1.0\sim 1.4$,特别优选为 $1.0\sim 1.2$ 。作为上限值,优选为 2.0 以下,更优选为 1.5 以下,进一步优选为 1.4 以下,特别优选为 1.2 以下。

[0248] <<反应B2>>

[0249] 通过对反应A2中获得的包含化合物(DA-1)和(DA-2)的组合物进行开环脱水反应,从而可以制造包含化合物(PA-1)和(PA-2)的组合物。

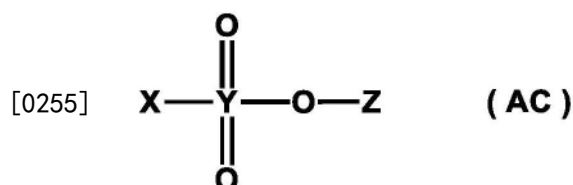
[0250] 作为反应溶剂,只要是使反应适宜地进行的溶剂即可,优选水、乙腈、甲苯、二甲苯、烷基苯、或各个的混合溶剂、无溶剂。

[0251] 反应温度只要是使反应适宜地进行的温度即可,优选为 $20\sim 150^{\circ}\text{C}$,更优选为 $30\sim 120^{\circ}\text{C}$,更优选为 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0252] 作为下限值,优选为20℃以上,优选为25℃以上,优选为30℃以上,优选为35℃以上,优选为40℃以上。作为上限值,优选为150℃以下,优选为140℃以下,优选为130℃以下,优选为120℃以下,优选为110℃以下,优选为100℃以下。

[0253] 上述反应优选使用催化剂。作为催化剂,只要是使反应适宜地进行的催化剂即可,优选为盐酸、硫酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、多磷酸、二磷酸、三氟乙酸、或下述式(AC)所表示的化合物。

[0254] [化51]



[0256] (式中X表示-OH、-ONa、-OK、-R⁵,R⁵表示与上述R¹~R⁴相同的含义,Y表示硫原子或磷原子,Z表示氢原子、-COR⁶、-COH或-CO-CF₃,R⁶表示与上述R¹~R⁴相同的含义。)

[0257] 作为上述催化剂的量,相对于式(DA-1)和(DA-2)所表示的化合物的总量优选为0.1~3000mol%,优选为0.5~2500mol%,优选为1~2000mol%,优选为5~1500mol%,优选为10~1000mol%,优选为20~500mol%,优选为50~500mol%,优选为70~500mol%,优选为100~500mol%,优选为150~500mol%,优选为200~500mol%,优选为250~500mol%,优选为300~500mol%。作为下限值,优选为0.1mol%以上,优选为0.5mol%以上,优选为1mol%以上,优选为5mol%以上,优选为10mol%以上,优选为20mol%以上,优选为50mol%以上,优选为70mol%以上,优选为100mol%以上,优选为150mol%以上,优选为200mol%以上,优选为250mol%以上,优选为300mol%以上。作为上限值,优选为3000mol%以下,优选为2500mol%以下,优选为2000mol%以下,优选为1500mol%以下,优选为1000mol%以下,优选为500mol%以下。这些上限值和下限值也可以使用任意的组合。

[0258] <<反应C2>>

[0259] 通过将反应B2中获得的包含化合物(PA-1)和(PA-2)的组合物与尿素和MX在催化剂存在下反应,从而可以制造含有一种或两种以上的选自式(I)所表示的化合物组中的化合物、且含有一种或两种以上的选自式(IA)、(IB)、(IC)、(ID)和(IE)所表示的化合物组中的化合物的组合物。

[0260] 作为反应溶剂,只要是使反应适宜地进行的溶剂即可,优选为无溶剂、烷基苯。

[0261] 反应温度只要是使反应适宜地进行的温度即可,优选为100~250℃,优选为110~240℃,优选为120~230℃,优选为130~220℃,优选为140~210℃,优选为150~200℃。作为下限值,优选为100℃以上,优选为110℃以上,优选为120℃以上,优选为130℃以上,优选为140℃以上,优选为150℃以上。作为上限值,优选为250℃以下,优选为240℃以下,优选为230℃以下,优选为220℃以下,优选为210℃以下,优选为200℃以下。

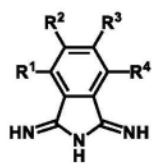
[0262] 上述MX中的M表示金属原子,优选为Al、Si、Sc、Ti、V、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sn或Pb,更优选为Al、Fe、Cu、Zn,进一步优选为Cu、Zn。

[0263] 上述MX中的X表示卤素原子,更优选为氯原子。

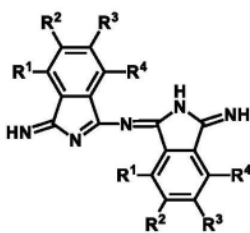
[0264] 作为催化剂,只要是使反应适宜地进行的催化剂即可,优选为钼催化剂,更优选为钼(IV)酸铵四水合物。

[0265] 通过本反应,也能够制造下述(i-1)~(i-5)所表示的化合物。

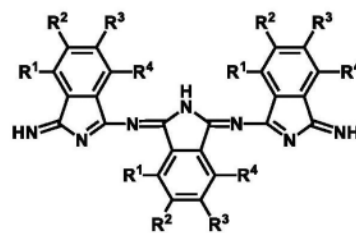
[0266] [化52]



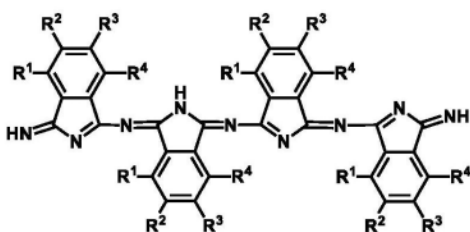
(i-1)



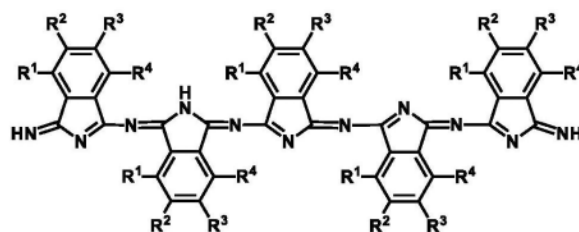
(i-2)



(i-3)

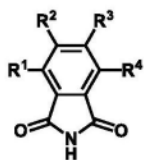


(i-4)

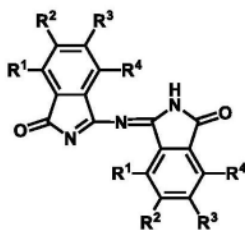


(i-5)

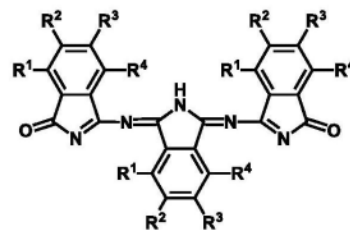
[0267]



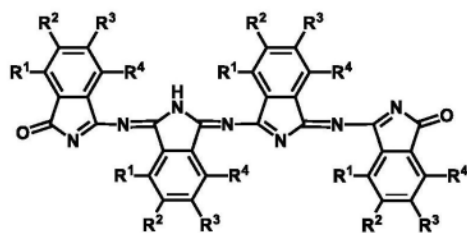
(i-6)



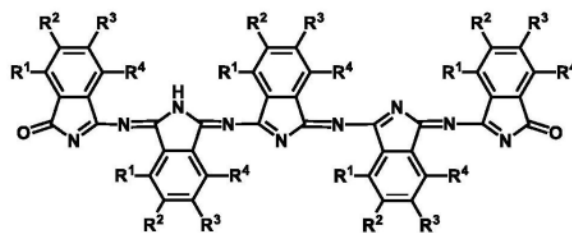
(i-7)



(i-8)



(i-9)



(i-10)

[0268] (式中 $R^1 \sim R^4$ 相互独立地表示与式(I)中的 $R^1 \sim R^4$ 相同的含义。)

[0269] <<反应D2>>

[0270] 反应C2中获得的含有一种或两种以上的式(I)所表示的化合物且含有一种或两种以上的选自式(IA)、(IB)、(IC)、(ID)和(IE)所表示的化合物组中的化合物的组合物通过进行脱金属反应,从而可以制造含有一种或两种以上的式(II)所表示的化合物且含有一种或两种以上的选自式(IIA)、(IIB)、(IIC)、(IID)和(IIE)所表示的化合物组中的化合物的组合物。作为脱金属反应,只要是使反应适宜地进行的反应即可,例如可列举化学通讯(Chemical Communication),2009,1970-1971中记载的方法。

[0271] 通过如上操作进行制造,能够获得含有一种或两种以上的选自式(I)和(II)所表

示的化合物组中的化合物、且含有一种或两种以上的选自式 (IA) ~ (IIE) 所表示的化合物组中的化合物的组合物。

[0272] 作为如上操作获得的组合物中的式 (IA) ~ (IIE) 所表示的化合物的含量, 优选为 0.1 ~ 40 重量%, 优选为 0.1 ~ 30 重量%, 更优选为 0.1 ~ 20 重量%, 进一步优选为 0.1 ~ 15 重量%, 特别优选为 0.1 ~ 10 重量%。作为下限值, 优选为 0.1 重量% 以上, 优选为 0.5 重量% 以上, 更优选为 1.0 重量% 以上, 进一步优选为 1.5 重量% 以上, 特别优选为 2.0 重量% 以上。作为上限值, 优选为 40 重量% 以下, 优选为 30 重量% 以下, 更优选为 20 重量% 以下, 进一步优选为 15 重量% 以下, 特别优选为 10 重量% 以下。

[0273] 通过上述方法制造的式 (I)、(II) 或 (IA) ~ (IIE) 所表示的化合物还可以进一步通过公知惯用的方法进行精制, 仅取出式 (I) 或 (II) 所表示的化合物。

[0274] 通过上述方法制造的式 (I)、(II) 或 (IA) ~ (IIE) 所表示的化合物、通过上述精制取出的式 (I) 或 (II) 所表示的化合物、和组合物中所含的化合物可以进一步通过公知惯用的方法进行卤化、磺化、酰亚胺化。

[0275] 通过上述方法获得的式 (I) ~ (IIE) 所表示且含有放射性碳原子¹⁴C的本发明的化合物如下述实施例所示为颜料的粒径小、另外也容易进行微细化的化合物, 因此能够提高相对于分散颜料的树脂的分散性。

[0276] 另外, 本发明的化合物通过上述制造方法获得, 因此能够控制各个种类的官能团的数量和位置, 且能够调节为所期望的色相。

[0277] 进一步, 本发明的化合物含有来自生物质的碳, 有助于通过碳中和来降低环境负荷。

[0278] 本发明的化合物特别显示出作为有机颜料的性质, 通过实施颜料粒子的微细化, 能够更合适地使用。作为这样的处理, 例如可列举酸糊法、酸浆法、干磨法、溶剂法、盐磨法等, 这些之中, 可以应用一种或组合多种来应用。

[0279] 本发明的化合物也可以出于调色等目的而并用追加的有机颜料、有机染料、有机颜料衍生物等色材。这些应该根据上述用途适当选择, 根据用途可以单独使用本发明的化合物, 也可以并用多种。

[0280] 作为能够并用的色材, 可以是公知的颜料染料等中的任一种。

[0281] (本发明的化合物的应用)

[0282] 本发明的化合物可应用于多种用途。例如可以作为颜料组合物使用, 根据需要, 可以与其他树脂、橡胶、添加剂、颜料、染料等混合而调整为化妆品、医药品或农药的涂布材料或印字标记、文具、书写工具、印刷油墨、喷墨油墨、金属油墨、涂料、塑料着色剂、彩色调色剂、滤色器、有机半导体材料、发挥了近红外的强吸收的激光熔接用的近红外吸收剂等来使用。以下, 示出上述用途的一例。

[0283] <化妆品用途>

[0284] 本发明的化合物可以作为化妆品使用。所使用的化妆品没有特别限制, 本发明的化合物可以用于各种类型的化妆品。

[0285] 上述化妆品只要能够有效地表现出功能, 则可以是任何类型的化妆品。上述化妆品可以为乳剂、乳霜凝胶、喷雾剂等。作为上述化妆品, 可列举洗面剂、卸妆剂、化妆水、美容液、面膜、保护用乳液、保护用乳霜、美白化妆品、防紫外线化妆品等护肤化妆品、粉底、白

粉、底妆、口红、眼部彩妆、腮红、指甲油等彩妆化妆品、洗发水、护发素、头发护理剂、理发剂、烫发剂、染发剂、育发剂等护发化妆品、身体清洗用化妆品、去污化妆品、沐浴用剂等身体护理化妆品等。

[0286] 上述化妆品中使用的本发明的化合物的量可以根据化妆品的种类适当设定。上述化妆品中的含量通常为0.1~99质量%的范围,通常优选为0.1~10质量%的范围的量。另一方面,在以着色为目的彩妆化妆品中,优选为5~80质量%的范围,进一步优选为10~70质量%的范围,最优选为20~60质量%的范围的量。如果上述化妆品中所含的本发明的化合物的量为上述范围,则能够有效地表现出着色性等功能,且也能够保持化妆品所要求的功能。

[0287] 根据化妆品的种类,除了本发明的化合物以外,上述化妆品还可以含有作为化妆品成分可容许的载体、颜料、油、甾醇、氨基酸、保湿剂、粉体、着色剂、pH调节剂、香料、精油、化妆品活性成分、维生素、必需脂肪酸、鞘脂质、防晒剂、赋形剂、填充剂、乳化剂、抗氧化剂、表面活性剂、螯合剂、凝胶化剂、增稠剂、柔肤剂、润湿剂、保湿剂、矿物、粘度调节剂、流动调节剂、角质溶解剂、类视黄醇、激素化合物、 α -羟基酸、 α -酮酸、抗支原体细菌剂、抗真菌剂、抗菌剂、抗病毒剂、镇痛剂、抗过敏剂、抗组胺剂、抗炎剂、抗刺激剂、抗肿瘤剂、免疫系统助推剂、免疫系统抑制剂、抗粉刺剂、麻醉剂、消毒剂、防虫剂、皮肤冷却化合物、皮肤保护剂、皮肤渗透增强剂、剥脱剂(exfoliant)、润滑剂、芳香剂、染色剂、脱色剂、美白祛斑剂(hypopigmenting agent)、防腐剂、稳定剂、医药品、光稳定化剂、和球形粉末等。

[0288] 上述化妆品可以通过将本发明的化合物和其他化妆品成分混合来制造。

[0289] 另外,包含本发明的化合物的化妆品可以根据该化妆品的类型等而与通常的化妆品同样地使用。

[0290] <印刷油墨用途>

[0291] 本发明的化合物能够制造流动性优异的低粘度的油墨,适合作为凹版印刷油墨、柔版印刷油墨用的颜料。

[0292] 油墨由粘合剂树脂、溶剂、颜料、各种添加剂构成。

[0293] 作为粘合剂树脂,例如可列举硝基纤维素树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂等。

[0294] 作为溶剂,例如可列举甲苯、二甲苯等芳香族有机溶剂、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮等酮系溶剂、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯等酯系溶剂、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇等醇系溶剂、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇单异丁醚、乙二醇单叔丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙醚、丙二醇单异丙醚、丙二醇单正丁醚、丙二醇单异丁醚、丙二醇单叔丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二正丙醚、乙二醇二异丙醚、乙二醇二正丁醚、乙二醇二异丁醚、乙二醇二叔丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二正丙醚、丙二醇二异丙醚、丙二醇二正丁醚、丙二醇二异丁醚、丙二醇二叔丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丙醚、二乙二醇单异丙醚、二乙二醇单正丁醚、二乙二醇单异丁醚、二乙二醇单叔丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二正丙醚、二乙二醇二异丙醚、二乙二醇二正丁醚、二乙二醇二异丁醚、二乙二醇二叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单正丙醚、二丙二醇单异丙醚、二丙二

醇单正丁醚、二丙二醇单异丁醚、二丙二醇单叔丁醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇二正丙醚、二丙二醇二异丙醚、二丙二醇二正丁醚、二丙二醇二异丁醚、二丙二醇二叔丁醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯等二醇醚系溶剂等。

[0295] 作为添加剂,可列举阴离子性、非离子性、阳离子性、两性离子性等表面活性剂、脂松香、聚合松香、歧化松香、氢化松香、马来化松香、固化松香、邻苯二甲酸醇酸树脂等松香类、颜料衍生物、分散剂、润湿剂、粘接辅助剂、流平剂、消泡剂、抗静电剂、捕捉剂、防粘连剂、蜡成分等。

[0296] 如上所述调制的印刷油墨可以用于对纸、合成纸、热塑性树脂膜、塑料制品、钢板等的印刷,作为使用基于电子雕刻凹版等的凹版印刷版的凹版印刷用、或使用基于树脂版等的柔版印刷版的柔版印刷用的油墨等有用。该印刷油墨是将印刷油墨暂时密合·转印于印刷版或印刷图案后,仅使油墨再次密合于基材,根据需要使其干燥而制成印刷物。该印刷物也可以作为与其他基材等的层叠体的构成要素使用。

[0297] <涂料用途>

[0298] 可以将本发明的化合物作为着色剂而包含在涂料中。

[0299] 作为用作涂料的树脂,有丙烯酸树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、酚醛树脂等各种树脂。

[0300] 作为涂料中使用的溶剂,有甲苯、二甲苯、甲氧基苯等芳香族系溶剂、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等乙酸酯系溶剂、乙氧基乙基丙酸酯等丙酸酯系溶剂、甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、异丁醇等醇系溶剂、丁基溶纤剂、丙二醇单甲醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇二甲醚等醚系溶剂、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂、己烷等脂肪族烃系溶剂、N,N-二甲基甲酰胺、 γ -丁内酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、苯胺、吡啶等氮化合物系溶剂、 γ -丁内酯等内酯系溶剂、氨基甲酸甲酯与氨基甲酸乙酯的48:52的混合物那样的氨基甲酸酯、水等。作为溶剂,特别适合的是丙酸酯系、醇系、醚系、酮系、氮化合物系、内酯系、水等极性溶剂且可溶于水的溶剂。

[0301] 另外,在将颜料添加剂和/或颜料组合物在液态树脂中分散或混合而制成涂料用树脂组合物的情况下,可以使用通常的添加剂类、例如分散剂类、填充剂类、涂料辅助剂类、干燥剂类、增塑剂类和/或辅助颜料。这可以通过将各个成分单独或几个放在一起并收集全部的成分、或将它们全部一次性加入,从而进行分散或混合来实现。

[0302] 作为将如上所述根据用途而调制的包含本发明的化合物的组合物进行分散的分散机,可列举分散机、均质混合机、涂料调节器、扫描磨机(スキャンデックス)、珠磨机、磨碎机、球磨机、双辊机、三辊机、加压捏合机等公知的分散机,但并不限定这些。颜料组合物的分散是以成为可利用这些分散机进行分散的粘度的方式添加树脂、溶剂而进行分散。分散后的高浓度涂料基料中固体成分为5~20%,进一步将其与树脂、溶剂混合后供于用作涂料。

[0303] 使用如此调制的涂料来形成涂膜,从而能够形成涂装物。

[0304] <喷墨油墨用途>

[0305] 本发明的化合物可以适合用于喷墨用油墨,特别是制成使用颜料分散剂等分散而得的水性颜料分散液,可以适合用于水性喷墨用油墨。上述水性颜料分散液可以如下调制:

制作本发明的缩合多环系有机颜料的高浓度水分散液(颜料糊剂),将其用水溶性溶剂和/或水稀释,根据需要添加其他添加剂来调制。

[0306] 使本发明的化合物分散于上述水溶性溶剂和/或水中而获得颜料糊剂的方法没有特别限定,优选使用公知的分散方法。此时使用的分散剂可以使用公知的颜料分散剂分散于水中,也可以使用表面活性剂。作为上述颜料分散剂,可以为水性树脂,作为优选的例子,可列举聚乙烯醇类、聚乙烯吡咯烷酮类、具有阴离子性基团、阳离子性基团的氨基甲酸酯树脂、具有阴离子性基团、阳离子性基团的自由基系共聚物树脂等。作为具有阴离子性基团、阳离子性基团的自由基系共聚物树脂,例如可列举丙烯酸-丙烯酸酯共聚物等丙烯酸系树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸酯共聚物等苯乙烯-丙烯酸树脂、苯乙烯-马来酸共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯基萘-丙烯酸共聚物、和该水性树脂的盐。

[0307] 作为用于形成上述共聚物的盐的化合物,可列举氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等氢氧化碱金属、和二乙胺、氨、乙胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、二丙胺、丁胺、异丁胺、三乙醇胺、二乙醇胺、氨基甲基丙醇、吗啉等。用于形成这些盐的化合物的使用量优选为上述共聚物的中和当量以上。

[0308] 另外,当然也可以使用市售品。作为市售品,可以使用味之素精细化学(株)制品的Ajisper PB系列、毕克化学日本(株)的Disperbyk系列、BYK-系列、BASF日本株式会社制的EFKA系列等。

[0309] 另外,作为分散方法,例如可以示出以下(1)~(3)。

[0310] (1) 在含有颜料分散剂和水的水性介质中添加颜料后,使用搅拌·分散装置使颜料分散于该水性介质中,从而调制颜料糊剂的方法。

[0311] (2) 使用双辊机、混合机等混炼机将颜料和颜料分散剂混炼,将获得的混炼物添加到包含水的水性介质中,使用搅拌·分散装置,调制颜料糊剂的方法。

[0312] (3) 在甲基乙基酮、四氢呋喃等这样的与水具有相容性的有机溶剂中溶解颜料分散剂而获得的溶液中添加颜料后,使用搅拌·分散装置使颜料分散于有机溶液中,接着使用水性介质进行转相乳化后,将上述有机溶剂蒸馏除去,调制颜料糊剂的方法。

[0313] 作为混炼机,没有特别限定,例如可列举亨舍尔混合机、加压捏合机、班伯里密炼机、行星式混合机等。另外,作为搅拌·分散装置也没有特别限定,例如可列举超声波均质机、高压均质机、油漆摇动器、球磨机、辊磨机、混砂机、砂磨机、戴诺磨(DYNO-MILL)、DISPERMAT、SC研磨机、NonoMizer等。可以单独使用它们中的一种,也可以组合两种以上装置来使用。

[0314] 缩合多环系有机颜料在上述颜料糊剂中所占的量优选为5~60质量%,更优选为10~50质量%。在颜料量少于5质量%时,由上述颜料糊剂调制的水性油墨的着色不充分,存在无法获得充分的图像浓度的倾向。另外,相反地在多于60质量%时,存在颜料糊剂中颜料的分散稳定性降低的倾向。

[0315] 另外,粗大粒子会成为喷嘴堵塞、此外使图像特性劣化的原因,因此优选在油墨调制前后通过离心分离、或者过滤处理等除去粗大粒子。

[0316] 也可以在分散工序后经过基于离子交换处理、超滤处理的杂质除去工序,然后进

行后处理。通过离子交换处理能够除去阳离子、阴离子这样的离子性物质(2价的金属离子等),通过超滤处理能够除去杂质溶解物质(颜料合成时的残留物质、分散液组成中的剩余成分、未吸附于有机颜料的树脂、混入异物等)。离子交换处理使用公知的离子交换树脂。超滤处理使用公知的超滤膜,可以是通常类型或2倍能力提升类型中的任一种。

[0317] 制作上述颜料糊剂后,适当稀释并根据需要添加添加剂,获得根据目的的水性颜料分散液。在将上述水性颜料分散液应用于喷墨记录用油墨的情况下,进一步添加水溶性溶剂和/或水、粘合剂目的的含阴离子性基团的有机高分子化合物等,根据期望的物性的需要添加润湿剂(干燥抑制剂)、渗透剂、或者其他添加剂来调制。也可以在油墨的调制后加入离心分离或者过滤处理工序。

[0318] 关于油墨的物理特性没有特别限定,考虑到作为喷墨油墨的排出性,粘度优选为1~10(mPa·s),表面张力优选为20~50(mN/m),颜料浓度优选为1~10质量%。

[0319] 上述润湿剂是以防止油墨的干燥为目的而添加的。以防止干燥为目的的润湿剂在油墨中的含量优选为3~50质量%。作为本发明中使用的润湿剂没有特别限定,优选与水具有混合性且可获得喷墨打印机的喷头堵塞防止效果的润湿剂。例如可列举甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、分子量2000以下的聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-丙二醇、异丙二醇、异丁二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、赤藓糖醇、季戊四醇等。其中,包含丙二醇、1,3-丁二醇时具有安全性,且可表现出油墨干燥性、排出性能优异的效果。

[0320] 上述渗透剂是以改良对被记录介质的渗透性、调节记录介质上的点径为目的而添加的。作为渗透剂,例如可列举乙醇、异丙醇等低级醇、乙二醇己醚、二乙二醇丁醚等烷基醇的环氧乙烷加成物、丙二醇丙醚等烷基醇的环氧丙烷加成物等。

[0321] 上述表面活性剂是为了调节表面张力等油墨特性而添加的。因此可以添加的表面活性剂没有特别限定,可列举各种阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂等,其中,优选阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂。

[0322] 作为阴离子性表面活性剂,例如可列举烷基苯磺酸盐、烷基苯基磺酸盐、烷基萘磺酸盐、高级脂肪酸盐、高级脂肪酸酯的硫酸酯盐、高级脂肪酸酯的磺酸盐、高级醇醚的硫酸酯盐和磺酸盐、高级烷基磺基琥珀酸盐、聚氧乙烯烷基醚羧酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、烷基磷酸盐、聚氧乙烯烷基醚磷酸盐等,作为它们的具体例,可列举十二烷基苯磺酸盐、异丙基萘磺酸盐、单丁基苯基苯酚单磺酸盐、单丁基联苯磺酸盐、二丁基苯基苯酚二磺酸盐等。

[0323] 作为非离子性表面活性剂,例如可列举聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯脂肪酸酰胺、脂肪酸烷基醇酰胺、烷基醇酰胺、炔二醇、炔二醇的氧乙烯加成物、聚乙二醇聚丙二醇嵌段共聚物等,其中,优选为聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯十二烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯、脂肪酸烷基醇酰胺、炔二醇、炔二醇的氧乙烯加成物、聚乙二醇聚丙二醇嵌段共聚物。

[0324] 作为其他表面活性剂,也可以使用聚硅氧烷氧乙烯加成物这样的有机硅系表面活

性剂;全氟烷基羧酸盐、全氟烷基磺酸盐、氧乙烯全氟烷基醚这样的氟系表面活性剂;刺孢青霉素、鼠李糖脂、溶血卵磷脂这样的生物表面活性剂等。

[0325] 这些表面活性剂可以单独使用,或也可以混合两种以上来使用。在添加表面活性剂的情况下,其添加量相对于油墨的总质量优选为0.001~2质量%的范围,更优选为0.001~1.5质量%,进一步优选为0.01~1质量%的范围。在表面活性剂的添加量小于0.001质量%的情况下,存在无法获得添加表面活性剂的效果的倾向,如果使用超过2质量%,则容易产生图像洇渗等问题。

[0326] 另外,可以根据需要添加防腐剂、粘度调节剂、pH调节剂、螯合剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂等。

[0327] <塑料用途>

[0328] 本发明的化合物也可以用于塑料着色用途。在获得着色塑料成形品的情况下,可以使用例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、聚氯乙烯树脂等注射成形、压制成形等热成形用的热塑性树脂(塑料),本发明的化合物也可以通过以往公知的方法揉入这些树脂中来使用。

[0329] <调色剂用途>

[0330] 本发明的化合物也可以用于调色剂着色用途。

[0331] 在获得静电图像显影用调色剂的情况下,使用例如聚酯树脂、聚酰胺树脂、苯乙烯树脂、丙烯酸树脂等常温下为固体的皮膜形成性的热塑性树脂作为分散用树脂。

[0332] 将本发明的化合物作为构成成分而制造的静电图像显影用调色剂可以作为在调色剂中含有磁性体的单成分磁性调色剂(磁性单成分显影用彩色调色剂)、不含磁性体的非磁性单成分彩色调色剂(非磁性单成分显影用彩色调色剂)、或混合有载体的双成分磁性显影剂用彩色调色剂(双成分显影用彩色调色剂)来使用。

[0333] 单成分磁性调色剂与通常使用的调色剂同样地,例如可以由着色剂、粘结树脂、磁性粉、电荷控制剂(CCA)、脱模剂所代表的其他添加剂等构成。

[0334] 本发明的化合物在静电图像显影用调色剂中所占的使用量没有特别限定,相对于粘结树脂100质量份,优选以0.5~25质量份的比例使用,从使着色剂自身所具有的带电性能更加显著的观点考虑,相对于粘结树脂100质量份进一步优选为4~10质量份。

[0335] 作为静电图像显影用调色剂中使用的粘结树脂,可以使用作为上述热塑性树脂例示的公知惯用的粘结树脂中的任一种,可以使用在热或压力的应用下显示粘接性的合成树脂、天然树脂、天然橡胶、合成橡胶、合成蜡等中的任一种。

[0336] <滤色器用途>

[0337] 本发明的化合物可以利用公知的方法用于形成滤色器的绿色像素部的图案。典型地说,可以获得包含本发明的化合物和感光性树脂为必须成分的滤色器用着色组合物(更具体地说,滤色器绿色像素部用感光性组合物)。

[0338] 为了调制滤色器绿色像素部用感光性组合物,例如将本发明的化合物、感光性树脂、光聚合引发剂和溶解上述树脂的有机溶剂作为必须成分进行混合。作为其制造方法,通常为使用本发明的化合物、有机溶剂和根据需要的分散剂调制分散液,然后在其中加入感光性树脂等进行调制的方法。

[0339] 在滤色器绿色像素部用感光性组合物中使用的本发明的化合物中可以根据需要使用黄色颜料。

[0340] 作为根据需要使用的分散剂,例如可列举毕克化学公司的DISPERBYK (DISPERBYK 注册商标) 130、DISPERBYK 161、DISPERBYK 162、DISPERBYK 163、DISPERBYK 170、DISPERBYK LPN-6919、DISPERBYK LPN-21116等。另外也可以同时使用流平剂、偶联剂、阳离子系表面活性剂等。

[0341] 作为有机溶剂,例如有甲苯、二甲苯、甲氧基苯等芳香族系溶剂、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等乙酸酯系溶剂、乙氧基乙基丙酸酯等丙酸酯系溶剂、甲醇、乙醇等醇系溶剂、丁基溶纤剂、丙二醇单甲醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇二甲醚等醚系溶剂、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂、己烷等脂肪族烃系溶剂、N,N-二甲基甲酰胺、 γ -丁内酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、苯胺、吡啶等氮化合物系溶剂、 γ -丁内酯等内酯系溶剂、氨基甲酸甲酯与氨基甲酸乙酯的48:52的混合物这样的氨基甲酸酯、水等。作为有机溶剂,特别适合的是丙酸酯系、醇系、醚系、酮系、氮化合物系、内酯系、水等极性溶剂且可溶于水的有机溶剂。

[0342] 作为能够使用的感光性树脂,可列举例如氨基甲酸酯系树脂、丙烯酸系树脂、聚酰胺酸系树脂、聚酰亚胺系树脂、苯乙烯马来酸系树脂、苯乙烯马来酸酐系树脂等热塑性树脂、例如1,6-己二醇二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、双(丙烯酸酰氧基乙氧基)双酚A、3-甲基戊二醇二丙烯酸酯等那样的2官能单体、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯等这样的多官能单体等光聚合性单体。

[0343] 作为光聚合引发剂,例如有苯乙酮、二苯甲酮、苯偶酰二甲基缩酮、过氧化苯甲酰、2-氯噻吨酮、1,3-双(4'-叠氮基亚苄基)-2-丙烷、1,3-双(4'-叠氮基亚苄基)-2-丙烷-2'-磺酸、4,4'-二叠氮基二苯乙烯-2,2'-二磺酸等。

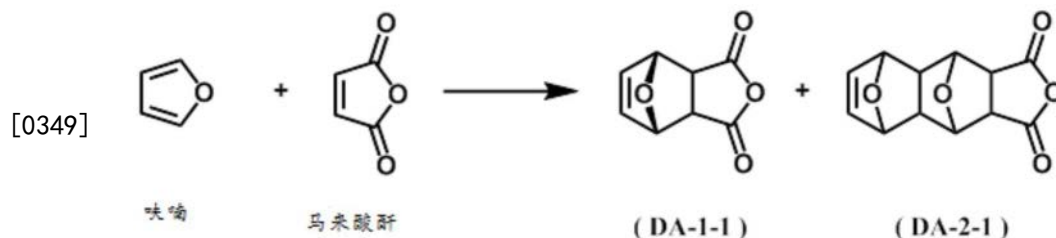
[0344] 如此调制的滤色器绿色像素部用感光性组合物可以隔着光掩模利用紫外线进行图案曝光后,将未曝光部分用有机溶剂、碱水等进行清洗,从而形成滤色器。

[0345] 实施例

[0346] 以下,列举实施例进一步详述本发明,但本发明并不限于这些实施例。另外,以下实施例的组合物中的“%”是指“质量%”。

[0347] (合成例1) 基于呋喃与马来酸酐的Diels-Alder反应得到的化合物(DA-1-1)与化合物(DA-2-1)的混合物的合成1

[0348] [化53]



[0350] 在氮气气氛下,在具备搅拌装置的反应器中使来自生物质的马来酸酐(24.01g)溶解于二乙醚(250mL)中,并投入来自生物质的呋喃(25.00g),在室温、0.25MPa下反应18小时。然后用过滤器过滤出白色粗产物,用二乙醚清洗后,进行真空干燥,从而获得化合物(DA-1-1)与化合物(DA-2-1)的混合物(31.70g)。化合物(DA-1-1)和化合物(DA-2-1)的比率为97%和0.94%。

[0351] (实施例1)由化合物(DA-1-1)与化合物(DA-2-1)的混合物合成酞菁化合物(Pc-1)

[0352] 在具备搅拌装置、温度计、滴液漏斗、冷却管的反应容器中加入乙酸酐(21.0g)、甲磺酸(148.0g),一边进行搅拌一边进行冰冷却。向反应混合物中缓慢滴加合成例1中获得的化合物(DA-1-1)与化合物(DA-2-1)的混合物(10.0g)。在室温下搅拌2小时后,升温至80℃进一步搅拌4小时。然后冷却至室温,加入甲苯(50mL)。分取有机层,进一步用甲苯(50mL×2)对水层进行再萃取。将获得的有机层合并后,依次用水、饱和食盐水、碳酸氢钠水溶液进行清洗,将溶液浓缩后,获得邻苯二甲酸酐与2,3-萘二羧酸酐的混合物的白色固体。

[0353] 然后在具备搅拌装置、温度计、滴液漏斗、冷却管的反应容器中加入获得的白色固体、尿素(9.7g)、氯化铜(1.25g)、钼(IV)酸铵四水合物(0.03g)、烷基苯(20mL),一边搅拌一边加热至190℃。搅拌2小时后冷却至室温,用过滤器过滤出粗产物,依次用水、酸清洗后,清洗至中性,在烘箱中干燥一晚,从而获得Pc-1(8.5g)。Pc-1的pMC为100%,含有放射性碳原子¹⁴C。

[0354] (合成例2)基于呋喃与马来酸酐的Diels-Alder反应得到的化合物(DA-1-1)与化合物(DA-2-1)的混合物的合成2

[0355] 在氮气气氛下,在具备搅拌装置的反应器中使来自石油的马来酸酐(24.01g)溶解于二乙醚(250mL)中,并投入来自生物质的呋喃(25.00g),在室温、0.25MPa下反应18小时。然后用过滤器过滤出白色粗产物,用二乙醚进行清洗后,进行真空干燥,从而获得化合物(DA-1-1)与化合物(DA-2-1)的混合物(32.54g)。化合物(DA-1-1)和化合物(DA-2-1)的比率为97%和0.86%。

[0356] (实施例2)由化合物(DA-1-1)与化合物(DA-2-1)的混合物合成酞菁化合物(Pc-2)

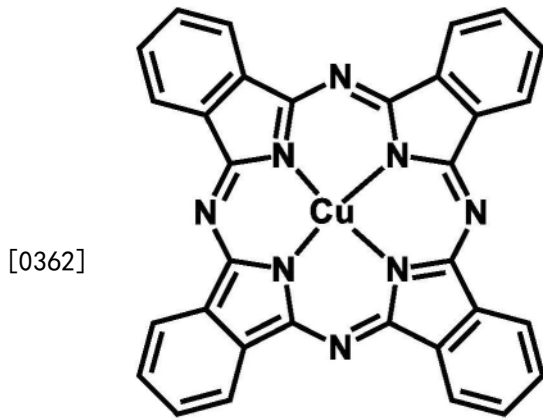
[0357] 在具备搅拌装置、温度计、滴液漏斗、冷却管的反应容器中加入乙酸酐(13.8g)、甲磺酸(73.9g),一边搅拌一边进行冰冷却。在反应混合物中缓慢滴加合成例2中获得的化合物(DA-1-1)与化合物(DA-2-1)的混合物(5.0g)。在室温下搅拌2小时后,升温至80℃进一步搅拌4小时。然后冷却至室温,加入甲苯(30mL)。分取有机层,进一步用甲苯(30mL×2)对水层进行再萃取。将获得的有机层合并后,依次用水、饱和食盐水、碳酸氢钠水溶液清洗,将溶液浓缩后,获得邻苯二甲酸酐与2,3-萘二羧酸酐的混合物的白色固体。

[0358] 然后在具备搅拌装置、温度计、滴液漏斗、冷却管的反应容器中加入获得的白色固体、尿素(5.3g)、氯化铜(0.68g)、钼(IV)酸铵四水合物(0.02g)、烷基苯(10mL),一边搅拌一边加热至190℃。搅拌2小时后冷却至室温,用过滤器过滤出粗产物,依次用水、酸清洗后,清洗至中性,在烘箱中干燥一晚,从而获得Pc-2(3.6g)。Pc-2的pMC为50%,含有放射性碳原子¹⁴C。

[0359] (比较例1)比较酞菁(RPc-1)的合成

[0360] 使用烷基苯代替硝基苯,除此以外,依据Chem. Commun. (化学通讯),2009,1970-1971中记载的方法,获得比较酞菁RPc-1(8.75g)。RPc-1的pMC为0%,不含放射性碳原子¹⁴C。

[0361] [化54]



(RPc-1)

[0363] (质量分析)

[0364] 对上述实施例1中获得的酞菁组合物等进行质量分析。作为分析方法,使获得的组合物等5mg溶解于THF,供于FD-MS JMS-T100GC(JEOL制)。将结果示于下述表中。

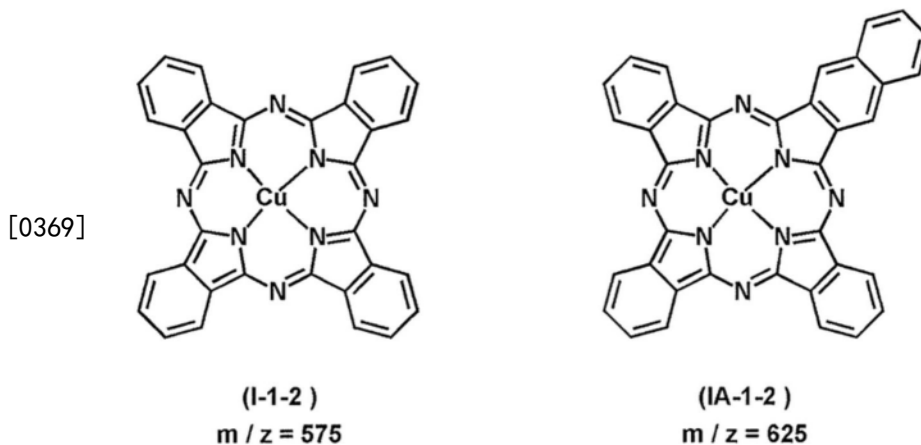
[0365] [表1]

[0366]

组合物	m/z (m/z)											合计
	128	478	520	564	568	575	591	609	611	625	734	
Pc-1	0.2	0.1	0.1	0.5	1.1	94.6	0.1	0.3	-	2.8	0.2	100
Pc-2	0.2	0.1	0.3	-	-	98.8	0.2	0.2	0.2	-	-	100

[0367] 由上述表1的结果可知,Pc-1含有94.6%的下述式(I-1-2)所表示的化合物、2.8%的下述式(IA-1-2)所表示的化合物。另外可知,Pc-2含有98.8%的下述式(I-1-2)所表示的化合物。

[0368] [化55]



[0370] (X射线晶体结构分析)

[0371] 通过X射线衍射(XRD)分析Pc-1和Pc-2的晶体结构,结果确认到均具有β型酞菁的晶体结构。

[0372] (TEM观察)

[0373] 对通过上述实施例和比较例获得的Pc-1、Pc-2、RPc-1和将它们进行颜料化而得的物质的颜料化前后进行TEM观察,确认粒子的状态。

[0374] 这里,颜料化是指将粗产物进一步细化至适合实用化的尺寸的操作,在本实施例中,如下进行。

[0375] 将粗产物(0.5g)与氯化钠(1.5g)一起分散于乙二醇(0.6g)中,使用Hoover Muller进行粉碎,分散于水中后进行过滤,在98°C的烘箱中干燥一晚,从而调制经颜料化的粒子。

[0376] TEM观察的结果如图1~图6所示。

[0377] 根据图1~图6的TEM观察结果,本发明的实施例的铜酞菁化合物与比较例的铜酞菁相比,能够减小颜料化后的粒径,因此能够提高在树脂中的分散性、亮度,能够带来高性能化。

[0378] 合成例1中使用的呋喃来自生物质,本发明的实施例的酞菁化合物能够提高生物质度。此外,通过在合成例1中使用的原料的呋喃中预先导入取代基,能够一边控制取代位置和数量一边制造酞菁。

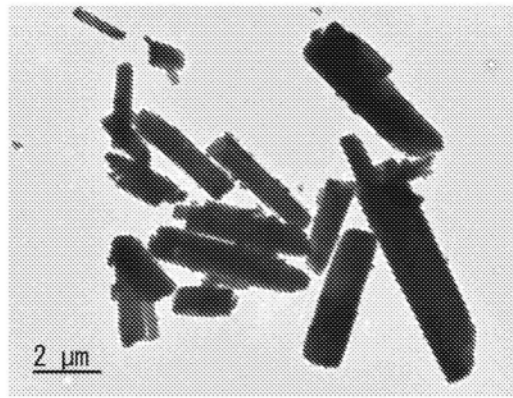


图1

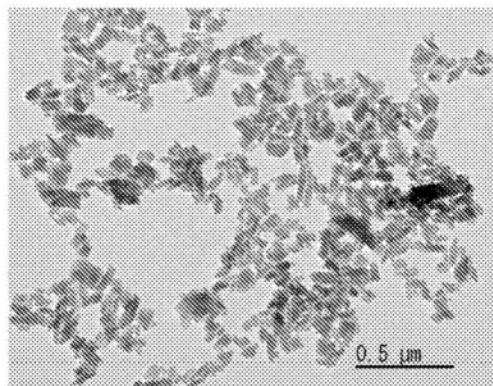


图2

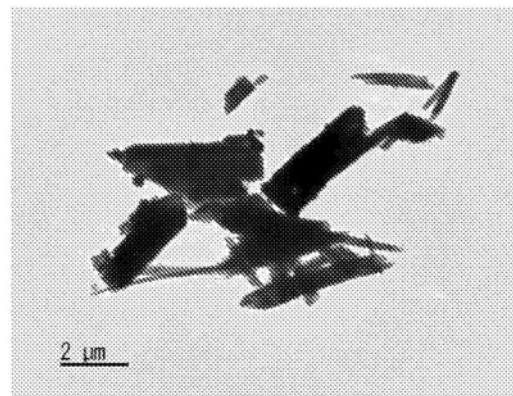


图3

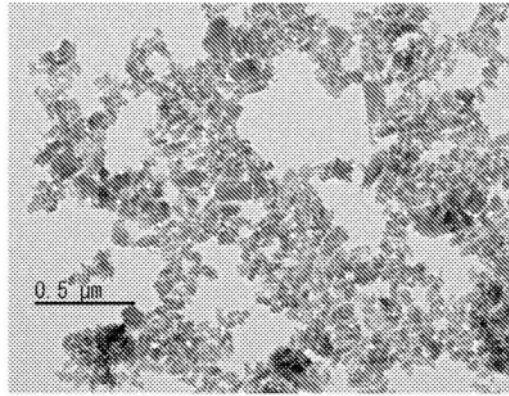


图4

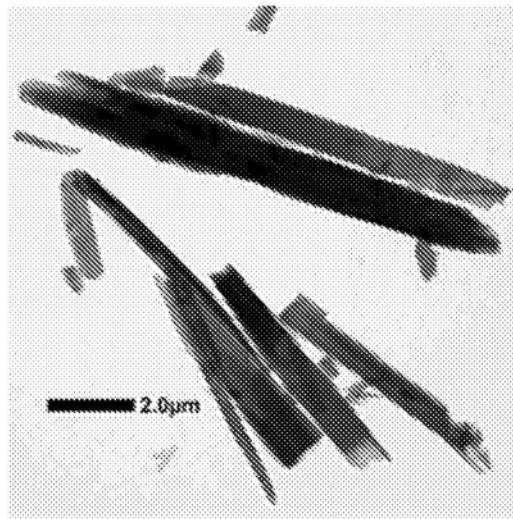


图5

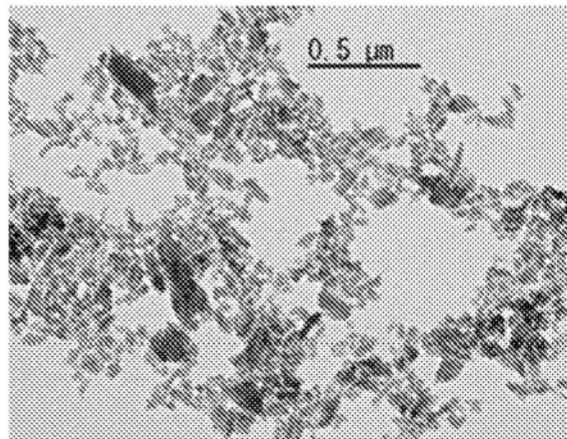


图6