

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-532391

(P2017-532391A)

(43) 公表日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 29/08 (2006.01)	C09B 29/08 C S P A	4 H 1 5 7
C09B 29/42 (2006.01)	C09B 29/42 A	4 J O 3 9
C09B 29/12 (2006.01)	C09B 29/12	
C09B 29/06 (2006.01)	C09B 29/06	
C09B 29/36 (2006.01)	C09B 29/36 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-508085 (P2017-508085)	(71) 出願人	514321633 ダイスター・カラーズ・ディストリビュー ション・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレ ンクテル・ハフツング
(86) (22) 出願日	平成27年9月10日 (2015. 9. 10)		
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月13日 (2017. 2. 13)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/070764		
(87) 国際公開番号	W02016/041849		ドイツ連邦共和国、65479 ラウンハ イム、アン プライム パーク 10-1 2
(87) 国際公開日	平成28年3月24日 (2016. 3. 24)		
(31) 優先権主張番号	14184750.9	(74) 代理人	100090918 弁理士 泉名 謙治
(32) 優先日	平成26年9月15日 (2014. 9. 15)	(74) 代理人	100082887 弁理士 小川 利春
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100181331 弁理士 金 鎮文
		(74) 代理人	100183597 弁理士 比企野 健

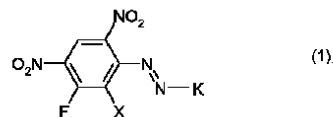
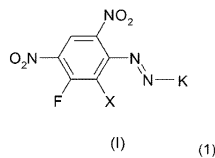
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿潤堅牢性の高い分散染料及びその混合物

(57) 【要約】

式(1)

【化1】



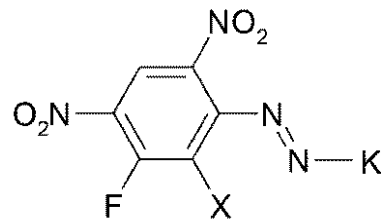
で表される染料、その製造及びその使用。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】



10

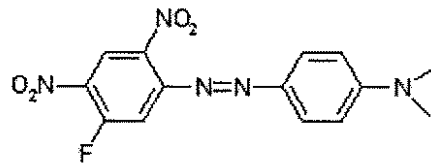
(I)

(式中、

Xは、水素又はハロゲンであり、

Kは、芳香族又は複素芳香族カップリング成分である)で表される染料であって、
染料：

【化 2】



20

で表される染料を除外した、染料。

【請求項 2】

Xが、水素又はハロゲンであり、

Kが、アミノベンゼン、ナフト - 1 - イル、ナフト - 2 - イル、キノリン又は他の任意の N - 複素環式縮合環系 (それぞれ無置換であっても置換されていてもよい)、及びフェノール基又はナフトール基 (それぞれ無置換であっても置換されていてもよい) からなる群
から選択される、請求項 1 に記載の染料。

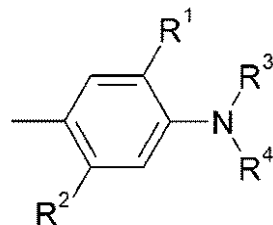
30

【請求項 3】

Xが、水素又はハロゲンであり、

Kが、式 (2)

【化 3】



40

(2)

(式中、互いに独立に、

R¹が、水素、無置換若しくは置換 C₁ ~ C₄ アルキル、無置換若しくは置換 C₁ ~ C₄ アルコキシ、クロロ、プロモ、ベンジルオキシ又は O - (CH₂)_n - A¹ - C₁ ~ C₄ アルキルであり、R²は、水素、ヒドロキシル、無置換若しくは置換 C₁ ~ C₄ アルキル、無置換 C₁ ~ C₄ アルコキシ、クロロ、プロモ、アシルオキシ、アシルアミノ又はアルキルスルホニルア

50

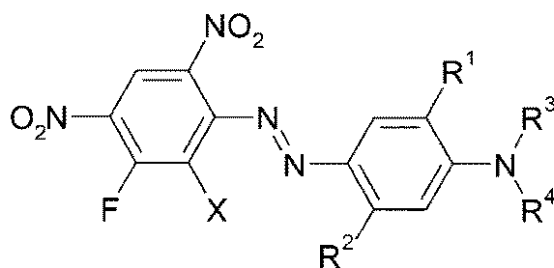
ミノであり（式中、 n は1～4であり、 A^1 は、 O 、 $O-CO$ 、 $O-CO-O$ 又は $CO-O$ である）、

R^3 及び R^4 は、無置換又は置換 $C_1 \sim C_4$ アルキル、無置換又は置換フェニル、無置換又は置換ベンジルであるか、あるいは R^1 及び R^3 が一緒になって5又は6員環の脂肪族、複素脂肪族、芳香族又は複素芳香族環を形成し、5又は6員環の環は無置換であるか又は置換されている）で表される基である、請求項1に記載の染料。

【請求項4】

式(II)

【化4】



(II)

10

20

（式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はプロモであり、

R^1 は、水素、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、プロモ、クロロ又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、

R^2 は、水素、ヒドロキシル、カルボキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、アシルオキシ、アシルアミノ又はスルホニルアミノであり、

R^3 及び R^4 は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $(CH_2)_n$ -フェニル、 $CH_2-CH=CH_2$ 、 $(CH_2)_n-OH$ 、 $(CH_2)_n-O-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-O$ -フェニル、 $(CH_2)_n-O$ -ベンジル、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-OH$ 、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O$ -フェニル、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O$ -ベンジル、 $(CH_2)_n-COOH$ 、 $(CH_2)_n-COO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-COO$ -フェニル、 $(CH_2)_n-COO$ -ベンジル、 $(CH_2)_n-CN$ 、 $(CH_2)_n-COO(CH_2)_m-CO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-COO(CH_2)_m-CO$ -フェニル、 $(CH_2)_n-COO(CH_2)_m-CO$ -ベンジル、 $(CH_2)_n-O-CO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-O-CO$ -フェニル、 $(CH_2)_n-O-CO$ -ベンジル、 $COO-(CH_2)_n-2$ -フルフリル、 $COO-(CH_2)_n-2$ -デヒドロピラニル、 $(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-2$ -フルフリル、 $(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-2$ -デヒドロピラニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p$ -フェニル、 $CHR^2-CH=CH_2$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-OH$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O$ -フェニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O$ -ベンジル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_m-OH$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_m-OH$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_m-O-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_m-O$ -フェニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_m-O$ -ベンジル、 $CHR^2-(CH_2)_p-COOH$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO$ -フェニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO$ -ベンジル、 $CHR^2-(CH_2)_p-CN$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO(CH_2)_m-CO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO(CH_2)_m-CO$ -フェニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-CO$

30

40

50

$O(CH_2)_m - CO -$ ベンジル、 $(CH_2)_n - COO(CH_2)_p - (CHR^2)_m -$
 $CO - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n - O - (CH_2)_p - (CHR^2)_m -$
 $O - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n - O - (CH_2)_p - (CHR^2)_m - O -$
 フェニル、 $(CH_2)_n - O - (CH_2)_p - (CHR^2)_m - O -$ ベンジル、 $CHR^2 -$
 $(CH_2)_p - O - CO - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - C$
 $O -$ フェニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - CO -$ ベンジル、 $COO - CHR^2 - (C$
 $H_2)_p - 2 -$ フルフリル、 $COO - CHR^2 - (CH_2)_p - 2 -$ デヒドロピラニル、
 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)_n - 2 -$ フルフリル、 $CHR^2 - (CH_2)_p$
 $- O - (CH_2)_n - 2 -$ デヒドロピラニルであり（式中、ベンジル及びフェニル環はい
 ずれも、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ又は $COOR^2$ で置換されていてもよい）、

n は 1 ~ 4 であり、

m は 1 ~ 4 であり、

p は 0 ~ 3 である）で表される請求項 1 に記載の染料。

【請求項 5】

式 (I I) で表され、

式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はプロモであり、

R^1 は、水素、メチル又はメトキシであり、

R^2 は、水素、ヒドロキシ、 $COOH$ 、 $COO - C_1 \sim C_2$ アルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルキ
 ル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、クロロ、プロモ、 $-NHO - C_1 \sim C_2$ アルキル、 $-NHCO$
 $O -$ アリール、 $-NHCO -$ ベンジル、 $-NH SO_2 - C_1 \sim C_2$ アルキル又は $-NH S$
 $O_2 -$ アリールであり、

R^3 及び R^4 は、水素、 $C_1 \sim C_2$ アルキル、 $(CH_2) -$ フェニル、 $CH_2 - CH = C$
 H_2 、 $(CH_2)_2 - O - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_2 - O -$ フェニル、 $(C$
 $H_2)_2 - O -$ ベンジル、 $(CH_2)_2 - O - (CH_2)_m - O - (C_1 \sim C_2)$ アルキ
 ル、 $(CH_2)_2 - O - (CH_2)_m - O -$ フェニル、 $(CH_2)_2 - O - (CH_2)_m$
 $- O -$ ベンジル、 $(CH_2)_n - COO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_n - CO$
 $O -$ フェニル、 $(CH_2)_n - COO -$ ベンジル、 $(CH_2)_n - CN$ 、 $(CH_2)_n -$
 $COO(CH_2)_m - CO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_n - COO(CH_2)$
 $m - CO -$ フェニル、 $(CH_2)_n - COO(CH_2)_m - CO -$ ベンジル、 (CH_2)
 $n - O - CO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_n - O - CO -$ フェニル、 (CH_2)
 $n - O - CO -$ ベンジル、 $COO - (CH_2)_n - 2 -$ フルフリル、 $COO - (CH_2)$
 $n - 2 -$ デヒドロピラニル、 $(CH_2)_m - O - (CH_2)_n - 2 -$ フルフリル、 $(C$
 $H_2)_m - O - (CH_2)_n - 2 -$ デヒドロピラニル、 $CHR^2 - CH = CH_2$ 、 CHR
 $^2 - (CH_2)_p - O - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O -$ フェニ
 ル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O -$ ベンジル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)$
 $m - O - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)_m - O -$ フ
 エニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)_m - O -$ ベンジル、 $CHR^2 - (CH$
 $2)_p - COO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO -$ フェニル
 、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO -$ ベンジル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - CN$ 、 CHR
 $^2 - (CH_2)_p - COO(CH_2)_m - CO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $CHR^2 - (C$
 $H_2)_p - COO(CH_2)_m - CO -$ フェニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO(CH_2)$
 $m - CO -$ ベンジル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - CO - (C_1 \sim C_2)$ アル
 キル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - CO -$ フェニル又は $CHR^2 - (CH_2)_p - O -$
 $CO -$ ベンジルであり、

n は 1 又は 2 であり、

m は 1 又は 2 であり、

p は 0 又は 1 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の染料。

【請求項 6】

10

20

30

40

50

式 (I I) で表され、

式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はブロモであり、

R¹ は、水素、メチル又はメトキシであり、

R² は、水素、ヒドロキシ、COOH、COO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(C₁ ~ C₂) アルキル、クロロ、ブロモ、NHCO - (C₁ ~ C₂) アルキル、NH₂SO₂ - (C₁ ~ C₂) アルキルであり、

R³ 及び R⁴ は、水素、C₁ ~ C₂ アルキル、(CH₂) - フェニル、CH₂ - CH = CH₂、(CH₂)₂ - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)₂ - O - フェニル、(CH₂)₂ - O - ベンジル、(CH₂)₂ - O - (CH₂)_m - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO - フェニル、(CH₂)_n - COO - ベンジル、(CH₂)_n - CN、(CH₂)_n - COO (CH₂)_m - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO (CH₂)_m - CO - フェニル、(CH₂)_n - O - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - O - CO - フェニル、COO - (CH₂)_n - 2 - フルフリル、(CH₂)_m - O - (CH₂)_n - 2 - フルフリル、CHR² - (CH₂)_p - COO - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂) - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂)_p - COO (CH₂)_p - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂)_p - COO (CH₂)_m - CO - フェニル、CHR² - (CH₂)_p - O - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル又は CHR² - (CH₂)_p - O - CO - フェニルであり、

n は 1 又は 2 であり、

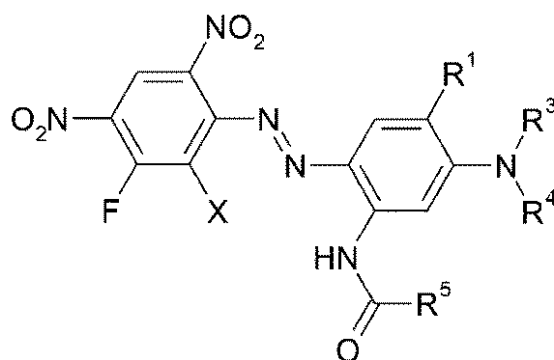
m は 1 又は 2 であり、

p は 0 又は 1 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の染料。

【請求項 7】

式 (I I I)

【化 5】



(III)

(式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はブロモであり、

R¹ は、水素、C₁ ~ C₄ アルキル、ブロモ、クロロ又は C₁ ~ C₄ アルコキシであり、

R⁵ は、水素又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

R³ 及び R⁴ は、水素、C₁ ~ C₄ アルキル、(CH₂)_n - フェニル、CH₂ - CH = CH₂、(CH₂)_n - OH、(CH₂)_n - O - (C₁ ~ C₄) アルキル、(CH₂)_n - O - フェニル、(CH₂)_n - O - ベンジル、(CH₂)_n - O - (CH₂)_m - O - H、(CH₂)_n - O - (CH₂)_m - O - (C₁ ~ C₄) アルキル、(CH₂)_n - O - (CH₂)_m - O - フェニル、(CH₂)_n - O - (CH₂)_m - O - ベンジル、(CH₂)_n - COOH、(CH₂)_n - COO - (C₁ ~ C₄) アルキル、(CH₂)_n - COO - フェニル、(CH₂)_n - COO - ベンジル、(CH₂)_n - CN、(CH₂

$(CH_2)_n - COO(CH_2)_m - CO - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n - COO(CH_2)_m - CO -$ フェニル、 $(CH_2)_n - COO(CH_2)_m - CO -$ ベンジル、 $(CH_2)_n - O - CO - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n - O - CO -$ フェニル、 $(CH_2)_n - O - CO -$ ベンジル、 $COO - (CH_2)_n - 2 -$ フルフリル、 $COO - (CH_2)_n - 2 -$ デヒドロピラニル、 $(CH_2)_m - O - (CH_2)_n - 2 -$ フルフリル、 $(CH_2)_m - O - (CH_2)_n - 2 -$ デヒドロピラニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p -$ フェニル、 $CHR^2 - CH = CH_2$ 、 $CHR^2 - (CH_2)_p - OH$ 、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O -$ フェニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O -$ ベンジル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)_m - OH$ 、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)_m - OH$ 、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)_m - O - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)_m - O -$ フェニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)_m - O -$ ベンジル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COOH$ 、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO -$ フェニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO -$ ベンジル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - CN$ 、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO(CH_2)_m - CO - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO(CH_2)_m - CO -$ フェニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO(CH_2)_m - CO -$ ベンジル、 $(CH_2)_n - COO(CH_2)_p - (CHR^2)_m - CO - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n - O - (CH_2)_p - (CHR^2)_m - O - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n - O - (CH_2)_p - (CHR^2)_m - O -$ フェニル、 $(CH_2)_n - O - (CH_2)_p - (CHR^2)_m - O -$ ベンジル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - CO - (C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - CO -$ フェニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - CO -$ ベンジル、 $COO - CHR^2 - (CH_2)_p - 2 -$ フルフリル、 $COO - CHR^2 - (CH_2)_p - 2 -$ デヒドロピラニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)_n - 2 -$ フルフリル又は $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (CH_2)_n - 2 -$ デヒドロピラニルであり(式中、ベンジル及びフェニル環はいずれも、 $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ又は $COOR^2$ で置換されていてもよい)、

n は 1 ~ 4 であり、

m は 1 ~ 4 であり、

p は 0 ~ 3 である) で表される、請求項 1 に記載の染料。

【請求項 8】

式 (III) で表され、

式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はプロモであり、

R^1 は、水素、メチル又はメトキシであり、

R^5 は、メチル又はエチルであり、

R^3 及び R^4 は、水素、 $C_1 \sim C_2$ アルキル、 $(CH_2) -$ フェニル、 $CH_2 - CH = CH_2$ 、 $(CH_2)_2 - O - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_2 - O -$ フェニル、 $(CH_2)_2 - O -$ ベンジル、 $(CH_2)_2 - O - (CH_2)_m - O - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_2 - O - (CH_2)_m - O -$ フェニル、 $(CH_2)_2 - O - (CH_2)_m - O -$ ベンジル、 $(CH_2)_n - COO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_n - COO -$ フェニル、 $(CH_2)_n - COO -$ ベンジル、 $(CH_2)_n - CN$ 、 $(CH_2)_n - COO(CH_2)_m - CO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_n - COO(CH_2)_m - CO -$ フェニル、 $(CH_2)_n - COO(CH_2)_m - CO -$ ベンジル、 $(CH_2)_n - O - CO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_n - O - CO -$ フェニル、 $(CH_2)_n - O - CO -$ ベンジル、 $COO - (CH_2)_n - 2 -$ フルフリル、 $COO - (CH_2)_n - 2 -$ デヒドロピラニル、 $(CH_2)_m - O - (CH_2)_n - 2 -$ フルフリル、 $(CH_2)_m - O - (CH_2)_n - 2 -$ デヒドロピラニル、 $CHR^2 - CH = CH_2$ 、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O -$ フェニ

10

20

30

40

50

ル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{ベンジル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - \text{フェニル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - \text{ベンジル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO} - \text{フェニル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO} - \text{ベンジル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{CN}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - \text{フェニル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - \text{ベンジル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{CO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{CO} - \text{フェニル}$ 又は $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{CO} - \text{ベンジル}$ であり、

n は 1 又は 2 であり、

m は 1 又は 2 であり、

p は 0 又は 1 である、請求項 1 又は 7 に記載の染料。

【請求項 9】

式 (III) で表され、

式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はプロモであり、

R¹ は、水素、メチル又はメトキシであり、

R⁵ は、メチルであり、

R³ 及び R⁴ は、水素、C₁ ~ C₂ アルキル、(CH₂)₁ - フェニル、CH₂ - CH = CH₂、(CH₂)₂ - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)₂ - O - フェニル、(CH₂)₂ - O - ベンジル、(CH₂)₂ - O - (CH₂)_m - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO - フェニル、(CH₂)_n - COO - ベンジル、(CH₂)_n - CN、(CH₂)_n - COO(CH₂)_m - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO(CH₂)_m - CO - フェニル、(CH₂)_n - OCO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - O - CO - フェニル、COO - (CH₂)_n - 2 - フルフリル、(CH₂)_m - O - (CH₂)_n - 2 - フルフリル、CHR² - (CH₂)_p - COO - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂)_p - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂)_p - COO(CH₂)_p - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂)_p - COO(CH₂)_m - CO - フェニル、CHR² - (CH₂)_p - OCO - (C₁ ~ C₂) アルキル又はCHR² - (CH₂)_p - OCO - フェニルであり、

n は 1 又は 2 であり、

m は 1 又は 2 であり、

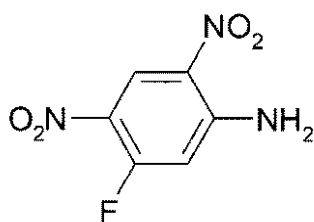
p は 0 又は 1 である、請求項 1、7 又は 8 に記載の染料。

【請求項 10】

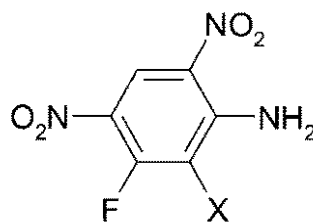
式 (I) で表される染料及びその混合物を製造するためのプロセスであって、

a)

【化 6】



(IV)



(V)

10

20

30

40

50

(式中、Xは上記と同義である)をジアゾ化するステップと、
b)ステップa)で得られたジアゾニウム塩を式(2)で表される化合物とカップリング
するステップと
を含むプロセス。

【請求項11】

請求項1～9のいずれか一項に記載の1種又は2種以上の染料を含む化学的組成物。

【請求項12】

請求項1～9のいずれか一項に記載の2種以上の染料からなる化学的組成物。

【請求項13】

請求項1～9のいずれか一項に記載の1種又は2種以上の化合物を含む染色用水性分散
体。

10

【請求項14】

請求項1～9のいずれか一項に記載の染料で疎水性材料を染色又は捺染するためのプロ
セス。

【請求項15】

請求項1～9のいずれか一項に記載の染料を含むデジタル捺染用インク。

【請求項16】

合成繊維材料、ナイロン材料、ナイロン-6、ナイロン-6,6及びアラミド繊維、植
物繊維、種子繊維、綿、有機綿、カボック、ヤシ殻由来コイア；韌皮繊維、亜麻、麻、黄
麻、ケナフ、カラムシ、籐；葉繊維、サイザル麻、ヘネッケン、バナナ；茎繊維、竹；動
物繊維、ウール、オーガニックウール、絹、カシミヤ、アルパカ、モヘヤ、アンゴラに加
えて、毛皮及び皮革素材；人造繊維、再生繊維及び再利用繊維、セルロース系繊維；紙繊
維、セルロース系再生繊維、ビスコースレーヨン繊維、アセテート及びトリアセテート繊
維、並びにリヨセル繊維からなる群から選択される繊維及びこの種の繊維の混用品を染色
するための、請求項1～9のいずれか一項に記載の染料、又は請求項11若しくは12に
記載の化学的組成物、又は請求項13に記載の水性分散体の使用。

20

【請求項17】

請求項1～9のいずれか一項に記載の1種又は2種以上の染料を、化学的及び/又は物
理的に結合した形態で含む、合成繊維材料、ナイロン材料、ナイロン-6、ナイロン-6
,6及びアラミド繊維、植物繊維、種子繊維、綿、有機綿、カボック、ヤシ殻由来コイア
；韌皮繊維、亜麻、麻、黄麻、ケナフ、カラムシ、籐；葉繊維、サイザル麻、ヘネッケン
、バナナ；茎繊維、竹；動物繊維、ウール、オーガニックウール、絹、カシミヤ、アルパ
カ、モヘヤ、アンゴラに加えて、毛皮及び皮革素材；人造繊維、再生繊維及び再利用繊維
、セルロース系繊維；紙繊維、セルロース系再生繊維、ビスコースレーヨン繊維、アセテ
ート及びトリアセテート繊維、並びにリヨセル繊維からなる群から選択される繊維及びこ
の種の繊維の混用品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アゾ系分散染料及びその混合物に関する。

40

【背景技術】

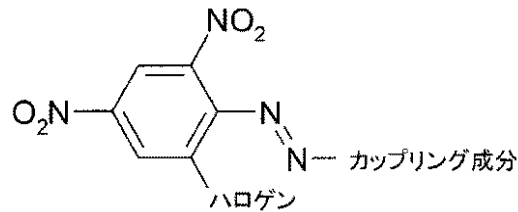
【0002】

堅牢性、特に洗濯堅牢性が改良された分散染料への関心が高まりつつある。

【0003】

2,4,6-ジニトロハロゲンジアゾ成分(a)を構造要素として有する分散染料は周
知であり、これはほとんどの赤色分散染料に加えて、特に紫色及び青色分散染料並びにこ
れらの染料を用いた混合物の主成分である。

【化 1】



(a)

10

【0004】

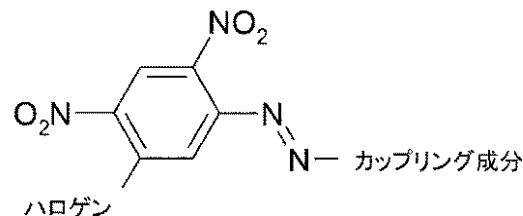
(a) に従う染料及びこれらの調製は周知であり、様々な特許、例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 又は特許文献 6 に記載されているが、これらは光堅牢性及び湿潤堅牢性が十分でない。式 (a) のハロゲンがフルオロである染料の例は非常に少ない。

【0005】

(b) に従う 2, 4, 5 - ジニトロハロゲンの置換パターンも、例えば、特許文献 5 又は特許文献 7 から知られている。特殊なカップリング成分と組み合わせることにより堅牢性が改善された染料を得ることが可能である。

【化 2】

20



(b)

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0006】

- 【特許文献 1】英国特許出願公開第 2030169 号明細書
- 【特許文献 2】独国特許出願公開第 4335261 号明細書
- 【特許文献 3】独国特許出願公開第 3112427 号明細書
- 【特許文献 4】独国特許出願公開第 2818653 号明細書
- 【特許文献 5】国際公開第 2005/056690 号パンフレット
- 【特許文献 6】欧州特許出願公開第 0240902 号明細書
- 【特許文献 7】国際公開第 2005/040283 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

しかしながら、ポリエステル又はポリエステルと他の繊維（セルロース、ナイロン、エラストン、ウール等）との混用品（blend）の染色物の堅牢性を改善する分散染料が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

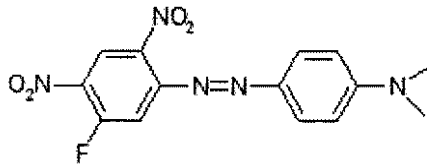
【0008】

驚くべきことに、ジアゾ成分としての 2, 4, 5 - ジニトロフルオロアニリンから得られるアゾ系分散染料及びその混合物は、ポリエステル又はポリエステルと他の繊維との混用品の染色物の堅牢性、特に湿潤堅牢性及び光堅牢性を改善することを可能にするのみならず、良好なビルドアップ性に反映されるように繊維を高い親和性で染色することが見出

50

された。約35年前、Monatshefte fuer Chemie 111, (1980), p. 529~533に、この群に属する次式：

【化3】



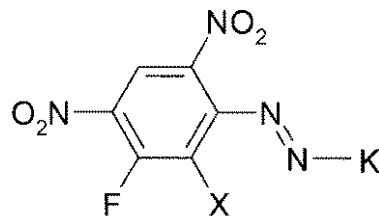
で表される化合物が、フェノール類のTLC測定に使用することができる化合物を製造するための中間体として開示された。

10

【0009】

本発明は、式(I)

【化4】



(I)

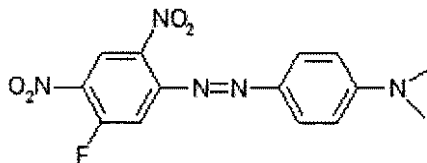
20

(式中、

Xは、水素又はハロゲンであり、

Kは、芳香族又は複素芳香族カップリング成分である)で表される染料及びこれらの混合物を対象とし、但し、染料：

【化5】



30

を除外する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

好ましくは、Kは、アミノベンゼン、ナフト-1-イル、ナフト-2-イル、キノリン又は他の任意のN-複素環式縮合環系(それぞれ無置換であっても置換されていてもよい)及びフェノール基若しくはナフトール基(それぞれ無置換であっても置換されていてもよい)からなる群から選択される。

【0011】

40

一般に、Xが水素ではない染料が好ましい。しかしながら、Xが水素であっても好ましい構造は数多く存在する。つまり、以下に好ましい実施形態を詳述する際に、例えば、「Xは、水素又はハロゲン」又は「Xは、水素、プロモ又はクロロ」と記載した場合、このような記述は全ての異なる下位群、すなわち、Xが水素である下位群、Xが水素以外のものである下位群及びXが指定されたいずれかのもの、例えば、ハロゲンである下位群を指す。

【0012】

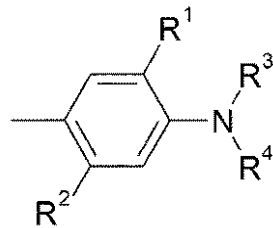
好ましい染料は、式(I)中、

Xが、水素又はハロゲンであり、

Kが、式(2)

50

【化6】



10

(式中、互いに独立に、

R^1 は、水素、無置換若しくは置換 $C_1 \sim C_4$ アルキル、無置換若しくは置換 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、クロロ、プロモ、ベンジルオキシ又は $-O-(CH_2)_n-A^1-C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^2 は、水素、ヒドロキシル、無置換若しくは置換 $C_1 \sim C_4$ アルキル、無置換 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、クロロ、プロモ、アシルオキシ、アシルアミノ (例えば、 $NHCO-(CH_2)_n-A^1-C_1 \sim C_4$ アルキル) 又はアルキルスルホニルアミノ (例えば、 $NHSO_2-(CH_2)_n-A^1-C_1 \sim C_4$ アルキル) (式中、 n は、 $1 \sim 4$ であり、 A^1 は、 O 、 $O-CO$ 、 $O-CO-O$ 又は $CO-O$) であり、

20

R^3 及び R^4 は、無置換又は置換 $C_1 \sim C_4$ アルキル、無置換又は置換フェニル、無置換又は置換ベンジルであるか、

あるいは R^1 及び R^3 が一緒になって 5 又は 6 員環の脂肪族環、複素脂肪族環、芳香族環又は複素芳香族環を形成し、

この 5 又は 6 員環は無置換であるか又は置換されている) で表される基である。

【0013】

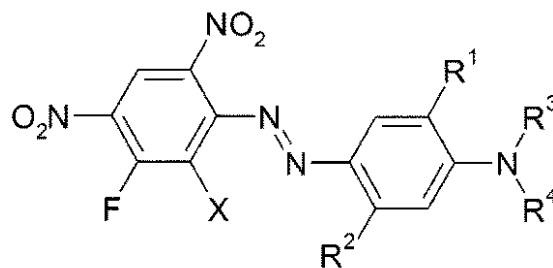
X が水素である染料は好ましい染料の一群を形成する。 X が水素ではない染料は他の好ましい染料の一群を形成する。さらなる他の好ましい染料の群は、 X がハロゲン、特に Br 又は Cl である群である。

【0014】

30

より好ましい染料は、式 (II)

【化7】



(II)

40

(式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はプロモであり、

R^1 は、水素、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、プロモ、クロロ又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり、

R^2 は、水素、ヒドロキシル、カルボキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、アシルオキシ、アシルアミノ (例えば、 $NHCO-C_1 \sim C_4$ アルキル、 $NHCO$ -アリール、 $NHCO$ -ベンジル) 又はスルホニルアミノ (例えば、 $NHSO_2-$

50

$C_1 \sim C_4$ アルキル) であり、

R^3 及び R^4 は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $(CH_2)_n$ -フェニル、 $CH_2-CH=CH_2$ 、 $(CH_2)_n-OH$ 、 $(CH_2)_n-O-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-O$ -フェニル、 $(CH_2)_n-O$ -ベンジル、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-OH$ 、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O$ -フェニル、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O$ -ベンジル、 $(CH_2)_n-COOH$ 、 $(CH_2)_n-COO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-COO$ -フェニル、 $(CH_2)_n-COO$ -ベンジル、 $(CH_2)_n-CN$ 、 $(CH_2)_n-COO(CH_2)_m-CO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-COO(CH_2)_m-CO$ -フェニル、 $(CH_2)_n-COO(CH_2)_m-CO$ -ベンジル、 $(CH_2)_n-O-CO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-O-CO$ -フェニル、 $(CH_2)_n-O-CO$ -ベンジル、 $COO-(CH_2)_n-2$ -フルフリル、 $COO-(CH_2)_n-2$ -デヒドロピラニル、 $(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-2$ -フルフリル、 $(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-2$ -デヒドロピラニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p$ フェニル、 $CHR^2-CH=CH_2$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-OH$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O$ -フェニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O$ -ベンジル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_m-OH$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_m-O-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_m-O$ -フェニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_m-O$ -ベンジル、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_p-(CHR^2)_m-O-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_p-(CHR^2)_m-O$ -フェニル、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_p-(CHR^2)_m-O$ -ベンジル、 $CHR^2-(CH_2)_p-COOH$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO$ -フェニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO$ -ベンジル、 $CHR^2-(CH_2)_p-CN$ 、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO(CH_2)_m-CO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO(CH_2)_m-CO$ -フェニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-COO(CH_2)_m-CO$ -ベンジル、 $(CH_2)_n-COO(CH_2)_p-(CHR^2)_m-CO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-CO-(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-CO$ -フェニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-CO$ -ベンジル、 $CHR^2-(CH_2)_p-2$ -フルフリル、 $COO-CHR^2-(CH_2)_p-2$ -デヒドロピラニル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_n-2$ -フルフリル、 $CHR^2-(CH_2)_p-O-(CH_2)_n-2$ -デヒドロピラニルであり(式中、ベンジル及びフェニル環はいずれも $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ又は $COOR^2$ で置換されていてもよい)、
 n は 1 ~ 4 であり、
 m は 1 ~ 4 であり、
 p は 0 ~ 3 である) 染料である。

【0015】

さらに好ましい染料は、式(II)で表され、

式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はプロモであり、

R^1 は、水素、メチル又はメトキシであり、

R^2 は、水素、ヒドロキシ、 $COOH$ 、 $COO-C_1 \sim C_2$ アルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルキル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、クロロ、プロモ、 $-NHCO-C_1 \sim C_2$ アルキル、 $-NHCO$ -アリアル、 $-NHCO$ -ベンジル、 $-NH SO_2-C_1 \sim C_2$ アルキル又は $-NH SO_2$ -アリアルであり、

R^3 及び R^4 は、水素、 $C_1 \sim C_2$ アルキル、 (CH_2) -フェニル、 $CH_2-CH=CH_2$ 、 $(CH_2)_2-O-(C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_2-O$ -フェニル、 $(CH_2)_2-O$ -ベンジル、 $(CH_2)_2-O-(CH_2)_m-O-(C_1 \sim C_2)$ アルキ

10

20

30

40

50

ル、 $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - \text{フェニル}$ 、 $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - \text{ベンジル}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO} - \text{フェニル}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO} - \text{ベンジル}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - \text{フェニル}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - \text{ベンジル}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{CO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $(\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{CO} - \text{フェニル}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{CO} - \text{ベンジル}$ 、 $\text{COO} - (\text{CH}_2)_n - 2 - \text{フルフリル}$ 、 $\text{COO} - (\text{CH}_2)_n - 2 - \text{デヒドロピラニル}$ 、 $(\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - 2 - \text{フルフリル}$ 、 $(\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - 2 - \text{デヒドロピラニル}$ 、 $\text{CHR}^2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{フェニル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{ベンジル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - \text{フェニル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - \text{ベンジル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO} - \text{フェニル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO} - \text{ベンジル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{CN}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - \text{フェニル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - \text{ベンジル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{CO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{CO} - \text{フェニル}$ 又は $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{CO} - \text{ベンジル}$ であり、

n は1又は2であり、
 m は1又は2であり、
 p は0又は1である、染料である。

【0016】

最も好ましい染料は、式(I I)で表され、

式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はプロモであり、

R^1 は、水素、メチル又はメトキシであり、

R^2 は、水素、ヒドロキシ、 COOH 、 $\text{COO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、クロロ、プロモ、 $-\text{NHCO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $-\text{NHSO}_2 - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキルであり、

R^3 及び R^4 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキル、 $(\text{CH}_2) - \text{フェニル}$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{フェニル}$ 、 $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{ベンジル}$ 、 $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO} - \text{フェニル}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO} - \text{ベンジル}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $(\text{CH}_2)_n - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - \text{フェニル}$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{CO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $(\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{CO} - \text{フェニル}$ 、 $\text{COO} - (\text{CH}_2)_n - 2 - \text{フルフリル}$ 、 $(\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - 2 - \text{フルフリル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{COO}(\text{CH}_2)_m - \text{CO} - \text{フェニル}$ 、 $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{CO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキル又は $\text{CHR}^2 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} - \text{CO} - \text{フェニル}$ であり、

n は1又は2であり、

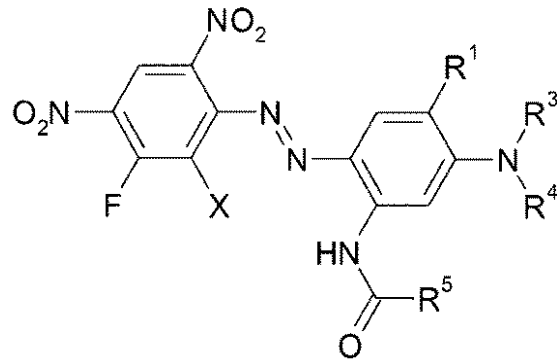
m は1又は2であり、

p は0又は1である、染料である。

【0017】

本発明の他の好ましい実施形態は、式(I I I)

【化 8】



(III)

10

20

30

40

50

(式中、互いに独立に、

Xは水素、クロロ又はプロモであり、

R¹は、水素、C₁～C₄アルキル、プロモ、クロロ又はC₁～C₄アルコキシであり、

R⁵は、水素又はC₁～C₄アルキルであり、

R³及びR⁴は、水素、C₁～C₄アルキル、(CH₂)_n-フェニル、CH₂-CH=CH₂、(CH₂)_n-OH、(CH₂)_n-O-(C₁～C₄)アルキル、(CH₂)_n-O-フェニル、(CH₂)_n-O-ベンジル、(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-OH、(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-O-(C₁～C₄)アルキル、(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-O-フェニル、(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-O-ベンジル、(CH₂)_n-COOH、(CH₂)_n-COO-(C₁～C₄)アルキル、(CH₂)_n-COO-フェニル、(CH₂)_n-COO-ベンジル、(CH₂)_n-CN、(CH₂)_n-COO(CH₂)_m-CO-(C₁～C₄)アルキル、(CH₂)_n-COO(CH₂)_m-CO-フェニル、(CH₂)_n-COO(CH₂)_m-CO-ベンジル、(CH₂)_n-O-CO-(C₁～C₄)アルキル、(CH₂)_n-O-CO-フェニル、(CH₂)_n-O-CO-ベンジル、COO-(CH₂)_n-2-フルフリル、COO-(CH₂)_n-2-デヒドロピラニル、(CH₂)_m-O-(CH₂)_n-2-フルフリル、(CH₂)_m-O-(CH₂)_n-2-デヒドロピラニル、CHR²-(CH₂)_p-(C₁～C₄)アルキル、CHR²-(CH₂)_p-フェニル、CHR²-CH=CH₂、CHR²-(CH₂)_p-OH、CHR²-(CH₂)_p-O-(C₁～C₄)アルキル、CHR²-(CH₂)_p-O-フェニル、CHR²-(CH₂)_p-O-ベンジル、CHR²-(CH₂)_p-O-(CH₂)_m-OH、CHR²-(CH₂)_p-O-(CH₂)_m-O-(C₁～C₄)アルキル、CHR²-(CH₂)_p-O-(CH₂)_m-O-フェニル、CHR²-(CH₂)_p-O-(CH₂)_m-O-ベンジル、CHR²-(CH₂)_p-COOH、CHR²-(CH₂)_p-COO-(C₁～C₄)アルキル、CHR²-(CH₂)_p-COO-フェニル、CHR²-(CH₂)_p-COO-ベンジル、CHR²-(CH₂)_p-CN、CHR²-(CH₂)_p-COO(CH₂)_m-CO-(C₁～C₄)アルキル、CHR²-(CH₂)_p-COO(CH₂)_m-CO-フェニル、CHR²-(CH₂)_p-COO(CH₂)_m-CO-ベンジル、(CH₂)_n-COO(CH₂)_p-(CHR²)_m-CO-(C₁～C₄)アルキル、(CH₂)_n-O-(CH₂)_p-(CHR²)_m-O-(C₁～C₄)アルキル、(CH₂)_n-O-(CH₂)_p-(CHR²)_m-O-フェニル、(CH₂)_n-O-(CH₂)_p-(CHR²)_m-O-ベンジル、CHR²-(CH₂)_p-O-CO-(C₁～C₄)アルキル、CHR²-(CH₂)_p-O-CO-フェニル、CHR²-(CH₂)_p-O-CO-ベンジル、COO-CHR²-(CH₂)_p-2-フルフリル、COO-CHR²-(CH₂)_p-2-デヒドロピラニル、CHR²-(CH₂)_p-O-(CH₂)_n-2-フルフリル又はCHR²-(CH₂

) p - O - (CH₂)_n - 2 - デヒドロピラニルであり (式中、ベンジル及びフェニル環はいずれも、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ又はCOOR²で置換されていてもよい)、
 n は 1 ~ 4 であり、
 m は 1 ~ 4 であり、
 p は 0 ~ 3 である) で表される染料である。

【0018】

より好ましい染料は、式 (III) で表され、
 式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はプロモであり、

R¹ は、水素、メチル又はメトキシであり、

R⁵ は、メチル又はエチルであり、

R³ 及び R⁴ は、水素、C₁ ~ C₂ アルキル、(CH₂) - フェニル、CH₂ - CH = CH₂、(CH₂)₂ - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)₂ - O - フェニル、(CH₂)₂ - O - ベンジル、(CH₂)₂ - O - (CH₂)_m - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)₂ - O - (CH₂)_m - O - フェニル、(CH₂)₂ - O - (CH₂)_m - O - ベンジル、(CH₂)_n - COO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO - フェニル、(CH₂)_n - COO - ベンジル、(CH₂)_n - CN、(CH₂)_n - COO (CH₂)_m - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO (CH₂)_m - CO - フェニル、(CH₂)_n - COO (CH₂)_m - CO - ベンジル、(CH₂)_n - O - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - O - CO - フェニル、(CH₂)_n - O - CO - ベンジル、COO - (CH₂)_n - 2 - フルフリル、COO - (CH₂)_n - 2 - デヒドロピラニル、(CH₂)_m - O - (CH₂)_n - 2 - フルフリル、(CH₂)_m - O - (CH₂)_n - 2 - デヒドロピラニル、CHR² - CH = CH₂、CHR² - (CH₂)_p - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂)_p - O - フェニル、CHR² - (CH₂)_p - O - ベンジル、CHR² - (CH₂)_p - O - (CH₂)_m - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂)_p - O - (CH₂)_m - O - フェニル、CHR² - (CH₂)_p - O - (CH₂)_m - O - ベンジル、CHR² - (CH₂)_p - COO - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂)_p - COO - フェニル、CHR² - (CH₂)_p - COO - ベンジル、CHR² - (CH₂)_p - CN、CHR² - (CH₂)_p - COO (CH₂)_m - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂)_p - COO (CH₂)_m - CO - フェニル、CHR² - (CH₂)_p - COO (CH₂)_m - CO - ベンジル、CHR² - (CH₂)_p - O - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル、CHR² - (CH₂)_p - O - CO - フェニル又はCHR² - (CH₂)_p - O - CO - ベンジルであり、

n は 1 又は 2 であり、

m は 1 又は 2 であり、

p は 0 又は 1 である、染料である。

【0019】

さらに好ましい染料は、式 (III) で表され、
 式中、互いに独立に、

X は、水素、クロロ又はプロモであり、

R¹ は、水素、メチル又はメトキシであり、

R⁵ は、メチルであり、

R³ 及び R⁴ は、水素、C₁ ~ C₂ アルキル、(CH₂) - フェニル、CH₂ - CH = CH₂、(CH₂)₂ - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)₂ - O - フェニル、(CH₂)₂ - O - ベンジル、(CH₂)₂ - O - (CH₂)_m - O - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO - フェニル、(CH₂)_n - COO - ベンジル、(CH₂)_n - CN、(CH₂)_n - COO (CH₂)_m - CO - (C₁ ~ C₂) アルキル、(CH₂)_n - COO (CH₂)_m - CO - フ

10

20

30

40

50

エニル、 $(CH_2)_n - O - CO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $(CH_2)_n - O - CO -$
 フェニル、 $COO - (CH_2)_n - 2 -$ フルフリル、 $(CH_2)_m - O - (CH_2)_n -$
 2 - フルフリル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 CHR^2
 $- (CH_2)_p - O - (C_1 \sim C_2)$ アルキル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - COO (CH_2)$
 $(CH_2)_m - CO -$ フェニル、 $CHR^2 - (CH_2)_p - O - CO - (C_1 \sim C_2)$ アルキル又は $CHR^2 - (CH_2)_p - O - CO -$ フェニルであり、

n は 1 又は 2 であり、

m は 1 又は 2 であり、

p は 0 又は 1 である、染料である。

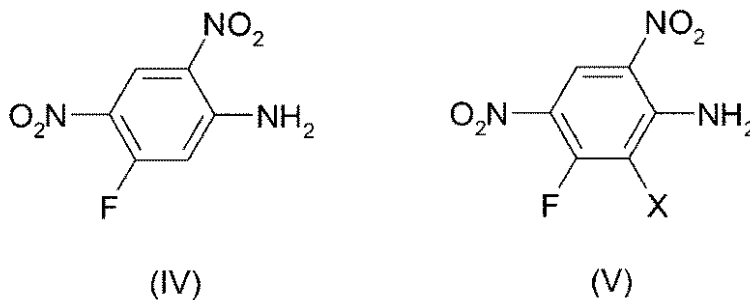
10

【0020】

本発明はまた、式(I)で表される染料及びその混合物を製造するためのプロセスであ
 って、

a)

【化9】



20

(式中、Xは上記と同義である)をジアゾ化するステップと、

b) ステップa)で得られたジアゾニウム塩を式(2)で表される化合物とカップリング
 するステップと

を含むプロセスも提供する。

【0021】

30

式(IV)及び(V)で表されるそれぞれの化合物のジアゾ化は、当業者に知られてい
 るジアゾ化法、好ましくは無機酸(塩酸、硫酸若しくはリン酸又はこれらの混合物等)又
 は有機酸(酢酸若しくはプロピオン酸又はこれらの混合物等)を使用し、酸性媒体中で亜
 硝酸ナトリウム又はニトロシル硫酸を用いることによって実施することができる。無機酸
 及び有機酸の混合物も有利に使用することができる。

【0022】

式(IV)又は(V)で表される化合物のジアゾ化により得られるジアゾニウム塩の、
 式(2)で表される化合物へのカップリング反応は、周知の方法により行うことができ
 る。

【0023】

40

式(2)で表される化合物は周知であり、市販されているか又は当業者に知られている
 一般的な化学反応、例えば、Ullmann's Encyclopedias of Industrial Chemistry, Houben-Weyl等の化学百科事典、他
 の化学文献及び多くの特許に開示されている方法により合成することができる。

【0024】

このことから類推して、本発明に用いられる物質は全て上述した方法で合成する
 ことができる。

【0025】

本発明の染料は単独で使用することもできるし、あるいは本発明による他の染料及び/
 又は他の物質との混合物として使用することもできる。

50

【0026】

したがって、上に述べた1種又は2種以上の染料を含む化学的組成物も本発明の一態様である。

【0027】

上述の2種以上の染料からなる化学的組成物も本発明の他の好ましい一態様を構成する。

【0028】

本発明の染料又は染料混合物を染色に使用する場合、この染料/染料混合物は、染色用染浴又は捺染用捺染糊を調製するための通常の方法で、分散剤及び湿潤剤を使用して水性媒体に分散される。

10

【0029】

したがって、上述の染料又は染料混合物を含む染色用水性分散体も本発明の一態様を構成する。

【0030】

分散剤の典型的な例として、リグノスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸/ホルムアルデヒド縮合物、及びフェノール/クレゾール/スルファニル酸/ホルムアルデヒド縮合物が挙げられ、湿潤剤の典型的な例として、スルホン化又はリン酸化されていてもよいアルキルアリアルエトキシレートが挙げられ、存在し得る他の成分の典型的な例として、無機塩、粉立防止剤(鉱油やノナノール等)、有機液体及び緩衝剤が挙げられる。分散剤は、染料/染料混合物の重量を基準として30~500%存在させることができる。粉立防止剤は、染料/染料混合物の重量を基準として0~5%使用することができる。

20

【0031】

本発明の染料及び染料混合物は疎水性材料の染色及び捺染に非常に適しており、得られる染色物及び捺染物は色相及び堅牢性(service fastness)に優れている。顕著な特徴としては、良好な洗濯堅牢性及び接触堅牢性(contact fastness)に加えて、特に、ポリエステル材料及びポリエステル-エラストン材料に対する非常に優れたビルドアップ性が挙げられる。

【0032】

したがって、本発明はまた、本発明の染料及び染料混合物の、疎水性材料を染色及び捺染するための使用と、この種の材料を従来の手順で染色又は捺染する方法であって、本発明の染料混合物を着色剤として用いる方法とを提供する。

30

【0033】

上述の疎水性材料は合成又は半合成材料とすることができる。好適な材料としては、例えば、第2次酢酸セルロース、三酢酸セルロース、ポリアミド、ポリ乳酸、特に、高分子量ポリエステルが挙げられる。より詳細には、高分子量ポリエステルから製造された材料は、ポリエチレンテレフタレート又はポリトリメチレンテレフタレートをベースとする材料である。例えば、混用布(blend fabric)及び混紡系(blend fiber)(ポリエステル-綿やポリエステル-エラストン等)も想定される。疎水性合成材料は、フィルム形態又はシート様構造若しくは糸様構造の形態をとることができ、例えば、糸、織物又は編物に加工されたものであってもよい。例えば、超極細繊維の形態で存在することができる繊維材料(fibrous textile material)も好ましい。

40

【0034】

本発明による使用に従う染色は従来法で、好ましくは、水性分散体を用いて、場合によりキャリアの存在下に、80~約110で、吸尽法によるか、又は110~140の染色オートクレープ内における高温(HT)法によるか、又は染液を布帛にパディングした後、約180~230で固着させる、いわゆるサーモフィックス法によっても実施することができる。

【0035】

上述の材料の捺染は、それ自体知られている方法で、本発明の染料混合物を捺染糊に添

50

加し、この捺染糊を用いて被捺染布帛を、場合によりキャリアの存在下に、180～230の温度で、高温スチーム、加圧スチーム又は乾熱で処理することによって染料を固着させることにより実施することができる。

【0036】

好適なプロセス条件は次に示すものから選択することができる：

(i) pH 4～8.5、温度125～140 で10～120分間、1～2 barの圧力で、金属イオン封鎖剤を場合により添加して行う吸尽染色；

(ii) pH 4～8.5、温度190～225 で15秒間～5分間、マイグレーション防止剤を場合により添加して行う連続染色；

(iii) pH 4～6.5で、HTスチーミングによる場合は温度160～185 で4～15分間、又は乾熱によるベーキング固着の場合は温度190～225 で15秒間～5分間、又は高圧スチーミングの場合は温度120～140 及び1～2 barで10～45分間、染料の5～100重量%の湿潤剤及び増粘剤（アルギン酸塩等）を場合により添加して行う、直接捺染；

(iv) pH 4～6.5で、マイグレーション防止剤及び増粘剤を場合により添加して行う抜染（染料を繊維製品にパディングし、乾燥及びオーバープリントすることによる）；

(v) pH 4～7.5、温度95～100 で、メチルナフタレン、ジフェニルアミン、2-フェニルフェノール等のキャリアを用いて、場合により金属封鎖剤を添加して行うキャリア染色；及び

(vi) アセテート、トリアセテート及びナイロンを、pH 4～7.5で、アセテートの場合は温度約85、トリアセテート及びナイロンの場合は温度約90 で、15～90分間、場合により金属封鎖剤を添加して行う常圧染色。

【0037】

本発明の染料混合物は、染液、パディング液又は捺染糊に使用するために、細分化された非常に微細な状態とすべきである。微細な染料への細分化はそれ自体周知の方法で、液体媒体、好ましくは水中で分散剤と一緒にスラリー化し、この混合物に剪断力を作用させ、最初に存在していた染料粒子を、最適な比表面積が達成されると共に沈殿する染料が極めて少量になる程度まで機械的に細砕することにより達成される。これはボールミルやサンドミル等の適切なミルで行われる。染料の粒度は一般に0.1～5 μm、好ましくは約1 μmである。

【0038】

粉碎操作に使用される分散剤は、非イオン性又はアニオン性分散剤とすることができる。非イオン性分散剤は、例えば、アルキレンオキシド（エチレンオキシドやプロピレンオキシド等）と、アルキル化可能な化合物（例えば、脂肪族アルコール、脂肪族アミン、脂肪酸、フェノール、アルコールフェノール、カルボキサミド等）との反応生成物である。アニオン性分散剤は、例えば、リグノスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩又はアルキルアリアルスルホン酸塩、又はアルキルアリアルポリグリコールエーテルサルフェートである。

【0039】

このようにして得られる染料調製物は、大部分の用途に使用できるように、注ぎ可能にすべきである。したがって、このような場合は染料含有量及び分散剤含有量に制限がある。一般には、分散体は、染料含有率が50重量パーセントまで、分散剤含有率が約25重量パーセントまでになるように調整される。経済的な理由から、染料含有率は通常15重量パーセント以上とする。

【0040】

分散体は他の助剤も含むことができる。その例として、酸化剤（例えば、m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム等）又は抗菌剤（例えば、ナトリウムo-フェニルフェノキシド、ナトリウムペンタクロロフェノキシド等）、より詳細には、「酸供与体」として知られるもの、例えば、ブチロラクトン、モノクロロアセトアミド、クロロ酢酸ナトリウム

10

20

30

40

50

、ジクロロ酢酸ナトリウム、3-クロロプロピオン酸Na塩、硫酸のモノエステル（例えば、硫酸ラウリル等）、加えて、エトキシ化及びプロポキシ化アルコールの硫酸エステル（例えば、ブチルグリコール硫酸エステル等）である。

【0041】

こうして得られる染料分散体は、染液及び捺染糊を構成するのに非常に有利に使用することができる。

【0042】

特定の分野においては粉末配合物を使用することが好ましい。この粉末は、染料、分散剤、他の助剤（例えば、湿潤剤、酸化剤、防腐剤、粉立防止剤）及び上述の「酸供与体」を含む。

10

【0043】

粉末形態の染料調製物の製造に好ましい一方法は、上述の染料分散液から、例えば、真空乾燥、凍結乾燥により液体を除去するか、又は回転ドラム式乾燥機により乾燥させることを含むが、好ましくは噴霧乾燥による。

【0044】

染液は、所要量の上述の染料配合物を、染色媒体、好ましくは水で、染色用の浴比が例えば5:1~50:1となる程度に希釈することにより製造される。さらに、染液には一般に、分散剤、湿潤剤、固着助剤等のさらなる染色助剤を混合する。酢酸、コハク酸、ホウ酸、リン酸等の有機酸及び無機酸を、pHを4~5、好ましくは4.5に設定するために添加する。設定したpHを緩衝作用により調節し、十分な量の緩衝系を添加すると有利である。有利な緩衝系の1種として、例えば酢酸/酢酸ナトリウム系が挙げられる。

20

【0045】

本発明の染料混合物を捺染に使用する場合、所要量の上述の染料配合物を、増粘剤（例えば、アルカリ金属アルギン酸塩等）及び場合によりさらなる助剤（例えば、固着促進剤、湿潤剤、酸化剤等）と一緒に従来法で混練することにより捺染糊を生成する。

【0046】

本発明はまた、インクジェット法によるデジタル捺染に使用するための、本発明の染料混合物を含むインクを提供する。

【0047】

本発明のインクは好ましくは水性であり、本発明の染料混合物を、インクの総重量を基準として、例えば、0.1重量%~50重量%の量、好ましくは1重量%~30重量%の量、より好ましくは1重量%~15重量%の量で含む。加えて、分散剤を特に0.1重量%~20重量%含む。好適な分散剤は当業者に知られており、市販されており、例えば、スルホン化又はスルホメチル化リグニン、芳香族スルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合物、置換又は無置換のフェノール及びホルムアルデヒドの縮合物、ポリアクリル酸エステル及び対応する共重合体、変性ポリウレタン、並びにアルキレンオキシドとアルキル化可能な化合物（例えば、脂肪族アルコール、脂肪族アミン、脂肪酸、カルボキサミド、無置換又は置換フェノール等）との反応生成物が挙げられる。

30

【0048】

本発明のインクはさらに通常の添加剤を含むことができる。その例として、20~50の温度範囲で粘度を1.5~40.0mPasに合わせる粘度調整剤が挙げられる。好ましいインクの粘度は1.5~20mPasであり、特に好ましいインクの粘度は1.5~15mPasである。

40

【0049】

好適な粘度調整剤としては、レオロジー添加剤、例えば、ポリビニルカプロラクタム、ポリビニルピロリドン及びこれらの共重合体、ポリエーテルポリオール、会合型増粘剤、ポリウレア、アルギン酸ナトリウム、変性ガラクトマンナン、ポリエーテルウレア、ポリウレタン並びに非イオン性セルロースエーテルが挙げられる。

【0050】

本発明のインクは、さらに慣用の助剤（adjuvant）、例えば、真菌及び細菌の

50

増殖を抑制する物質を、例えば、インクの総重量を基準として 0.01 重量% ~ 1 重量% の量で含むことができる。

【0051】

この種の好適な捺染助剤又は配合助剤の概要は、例えば、欧州特許第 1735385 号明細書に詳述されている。

【0052】

捺染インクが既に必要な化学物質を全て含んでいる従来の捺染と異なり、デジタル捺染又はインクジェット捺染においては、助剤を別の前処理ステップにおいて基材となる繊維製品に適用しなければならない。

【0053】

染料を超臨界二酸化炭素を用いて繊維材料に適用することもでき、その場合、染料配合剤を場合により省略することができる。

【0054】

合成繊維材料は、好ましくは、芳香族ポリエステル（特にポリエチレンテレフタレート）、ポリアミド（特にポリヘキサメチレンアジパミド）から選択することができる。2 次酢酸セルロース、三酢酸セルロース及び天然の繊維材料（特にセルロース系材料及びウール）から選択することもできる。特に好ましい繊維材料は、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルと上述の繊維材料のいずれかの繊維との混紡品である。特に好ましい混紡品として、ポリエステル-セルロース（ポリエステル-綿やポリエステル-ウール等）の混紡品が挙げられる。繊維材料又はその混用品は、フィラメント、ばら毛、糸又は織布若しくは編布の形態とすることができる。

【0055】

特に、ポリエステル繊維の中では、通常のポリエステル繊維（通常のデニール数の繊維）のみならず、極細繊維（0.6 デニール未満の極細のデニール数を有する繊維）も、本発明の染料混合物で上首尾に染色することができる繊維として使用することができる。

【0056】

一般に、あらゆる種類の繊維を染色することができ、したがって、繊維及びこの種の繊維を含む混用品は：合成繊維材料、ナイロン材料、ナイロン-6、ナイロン-6,6 及びアラミド繊維、植物繊維、種子繊維（綿、有機綿、カボック、ヤシ殻由来コイア）；靱皮繊維（亜麻、麻、黄麻、ケナフ、カラムシ、籐）；葉繊維（サイザル麻、ヘネッケン、バナナ）；茎繊維（竹）；動物繊維（ウール、オーガニックウール、絹、カシミヤ、アルパカ、モヘヤ、アンゴラ）に加えて、毛皮及び皮革素材；人造繊維、再生（regenerated）繊維及び再利用（recycled）繊維、セルロース系繊維；紙繊維、セルロース系再生繊維、ビスコースレーヨン繊維、アセテート及びトリアセテート繊維並びにリヨセル繊維からなる群から選択され、化学的及び/又は物理的に結合した上述の染料混合物を含む形態は、本発明の他の態様を構成する。

【0057】

以下に示す実施例により本発明を例示する。特段の指定がない限り、部及び百分率は重量による。重量部及び体積部の関係はキログラムとリットルの関係である。

【実施例】

【0058】

中間体 1：

m 3 - フルオロアニリン（192 ml、2 mol）をトルイジン（200 ml）に加えて攪拌する。この混合物を 50 に加熱し、無水酢酸（203 ml、2.1 mol）を加える。この間、温度を 50 ~ 60 に維持する。2 時間後、混合物を真空下に蒸発させる。残留した生成物を冷水（1000 ml）と混合し、濾過して真空条件下で乾燥させることにより、中間体 1（292 g）を得る。

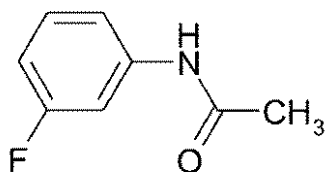
10

20

30

40

【化10】



中間体1

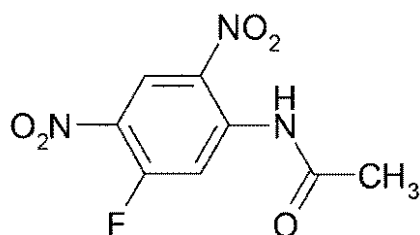
10

【0059】

中間体2：

中間体1 (137.9 g、0.9 mol) を HNO_3 (259 g) 及び H_2SO_4 (630 g) の混合物に $-5 \sim 0$ でゆっくりと加える。混合物を $0 \sim 5$ で1時間攪拌した後、氷/水 (4 L) 混合物に攪拌しながら加え、濾過して単離し、真空条件下に乾燥させることにより中間体2 (140 g) を得る。

【化11】



中間体2

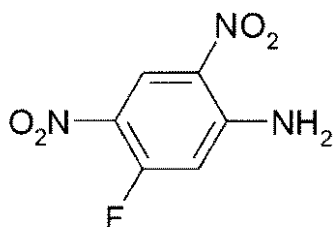
20

【0060】

中間体3：

中間体2 (140 g) を 50% H_2SO_4 (545 ml) に加え、 100 で3時間攪拌しながら加熱する。この混合物を氷/水 (5 L) に加え、濾過により単離し、真空条件下で乾燥させることにより中間体3 (107 g) を得る。

【化12】



中間体3

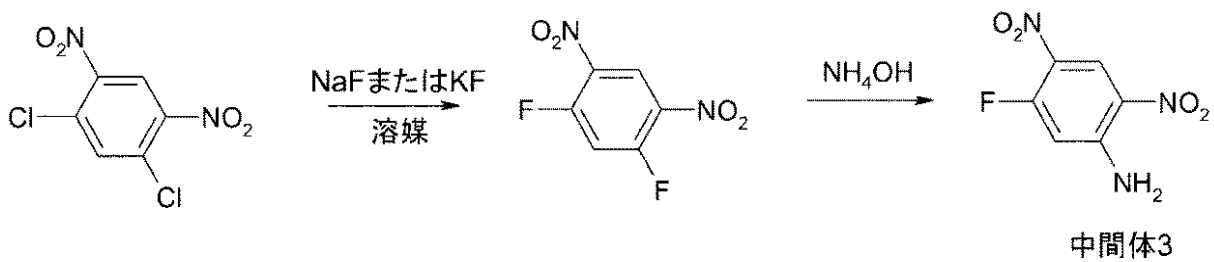
40

【0061】

中間体3の他の合成を次に示す：(Organic Letters, 14(10), 2504-2507; 2012/Journal of Organic Chemistry, 27, 1910-11; 1962/Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 21(14), 4189-4192; 2011)。

50

【化13】



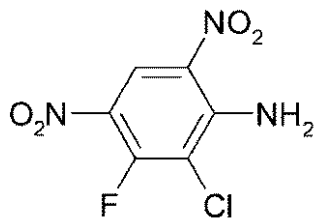
10

【0062】

中間体4：

中間体3 (38.8 g、0.193 mol) を酢酸 (200 ml) に溶解し、37% HCl (40 ml) を加える。混合物を25 で攪拌し、35% H₂O₂ (21 ml) をゆっくりと加える。この混合物を25~30 で3日間攪拌した後、氷/水 (1000 ml) に注ぎ、濾過により単離し、真空条件下で乾燥させることにより中間体4 (39.5 g) を得る。

【化14】



中間体4

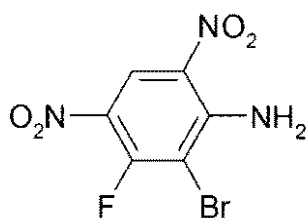
20

【0063】

中間体5：

中間体3 (38.8 g、0.193 mol) を酢酸 (200 ml) に溶解し、臭素 (11.6 ml、0.22 mol) を25 でゆっくりと加える。この混合物を3日間25~30 で攪拌した後、氷/水 (1000 ml) に加え、濾過により単離し、真空条件下で乾燥させることにより中間体5 (48.1 g) を得る。

【化15】



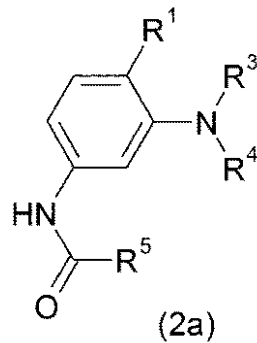
中間体5

40

【0064】

分散染料のためのカップリング成分 (K) / (2) 及び (2a)

【化16】



10

は周知であり、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Houben-Weyl等の化学百科事典、他の科学文献及び多くの特許に記載されている。したがって、詳細な合成は、数種のカップリング成分に関してのみ記載する。

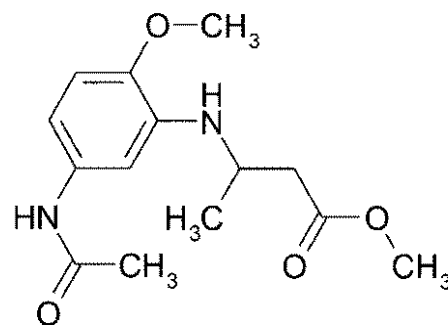
【0065】

カップラー1：

Zn粉末(80g)を5%水性HCl中で撹拌することにより活性化し、濾過して水洗する。3-アミノ-4-メトキシアセトアニリド(54g、0.3mol)を酢酸(250ml)及び水(25ml)及びアセト酢酸メチル(CH₃COCH₂COOCH₃)(35.2g、0.3mol)中で撹拌する。この混合物に活性化したZn粉末を25gを加える。反応開始後、温度が上昇する。80~90℃で12時間維持する。酢酸を真空下で蒸発させ、水(300ml)及びCH₂Cl₂(300ml)を加える。アンモニア溶液でpHを7に調整し、2相を激しく混合し、相分離させた後、有機相を単離する。水相をCH₂Cl₂(100ml)で抽出し、両方の有機相を合一し、水洗し、MgSO₄で乾燥させ、真空下で蒸発させることによりカップラー1(39.2g)を得る。

20

【化17】



カップラー1

30

【0066】

染料実施例1：

ジアゾ化：

中間体3(8.8g)を酢酸/プロピオン酸(60/40)(85ml)と混合し0℃に冷却する。ニトロシル硫酸(8.0ml)を0℃でゆっくりと滴下する。この混合物を0℃で4時間撹拌し、過剰の亜硝酸エステルをアミドスルホン酸で分解する。

【0067】

カップリング：

3-(N,N-ジエチル)-アミノアセトアニリド(9.4g)をメタノール(140ml)及び酢酸ナトリウム(10g)及び尿素(2g)と混合し、5℃に冷却する。この

40

50

混合物にジアゾ化物 (diazotation) をゆっくりと加え、反応混合物を 5 で 30 分間攪拌する。

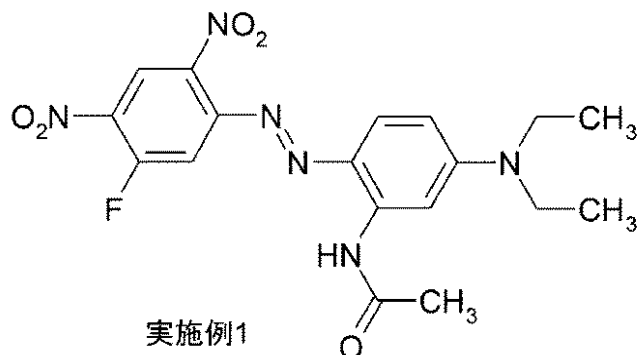
【0068】

水 (100 ml) を加え、得られた生成物を濾過して単離する。

【0069】

エタノールから再結晶させ、真空条件下で乾燥させることにより染料 (10.6 g) を得る。

【化18】



10

20

【0070】

この本発明の染料をさらに分散剤を使用して配合し、ガラスビーズミルにより粉碎し、噴霧乾燥により乾燥させる。分散染料に典型的な染色条件下で、例えば、ポリエステル又はポリエステル混用品上に染色又は捺染することにより、非常に堅牢性に優れた濃紫色 (deep violet) を呈する。

【0071】

実施例 2 :

ジアゾ化 :

中間体 5 (8.8 g) を酢酸 / プロピオン酸 (60 / 40) (85 ml) と混合し、0 に冷却する。ニトロシル硫酸 (8.0 ml) を 0 でゆっくりと加える。この混合物を 0 で 4 時間攪拌し、過剰の亜硝酸エステルをアミドスルホン酸で分解する。

30

【0072】

カップリング :

3 - (N, N - ジプロピル) メシルメタミン (mesylmetamin) (N - (3 - ジプロピルアミノフェニル) メタンスルホンアミド) (11.04 g) をメタノール (140 ml) 及び酢酸ナトリウム (10 g) 及び尿素 (2 g) と混合し、5 に冷却する。この混合物に、ジアゾ化物 (diazotation) をゆっくりと加え、反応混合物を 5 で 30 分間攪拌する。

【0073】

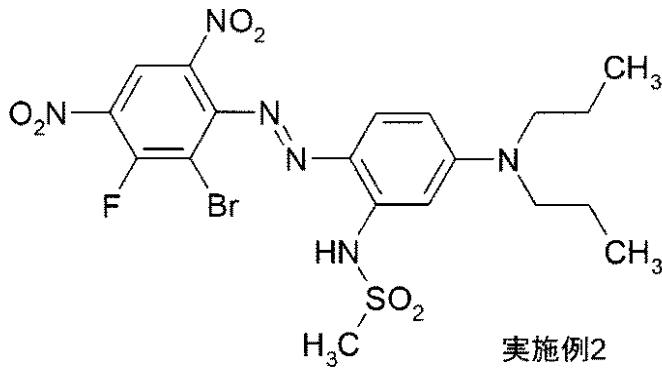
水 (100 ml) を加え、得られた生成物を濾過により単離する。

40

【0074】

アセトンから再結晶し、真空条件下で乾燥させることにより、実施例 2 の染料 (10.6 g) を得る。

【化 1 9】



10

【0075】

得られた本発明の染料を分散剤を使用して配合し、ガラスビーズミルにより粉碎し、噴霧乾燥により乾燥させる。分散染料に典型的な染色条件下で、例えば、ポリエステル又はポリエステル混用品上に染色又は捺染することにより、堅牢性に非常に優れた濃紫色を呈する。

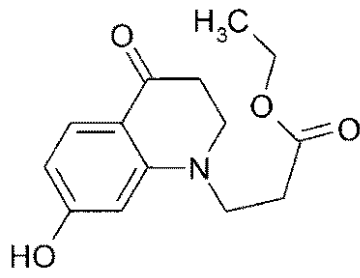
【0076】

実施例 3 ~ 5 :

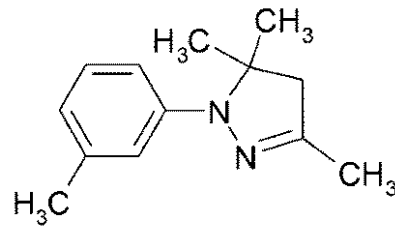
実施例 1 の手順に従い、以下に示す縮環 / 置換カップラー (カップラー 2 ~ 4) 及びジアゾ成分中間体 3 又は中間体 5 から同様に、洗濯堅牢性の高い染料を調製することができる。

20

【化 2 0】

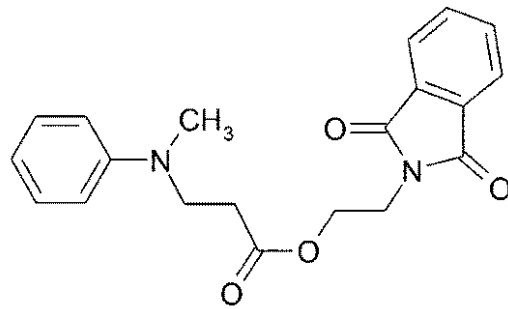


カップラー2



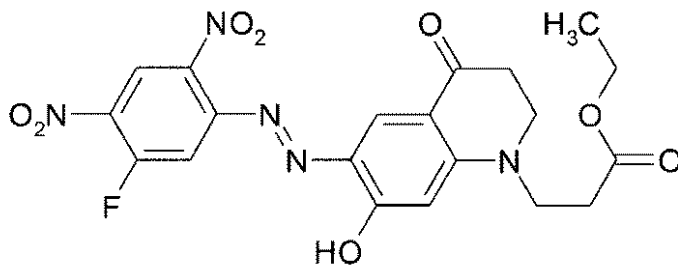
カップラー3

10



カップラー4

20

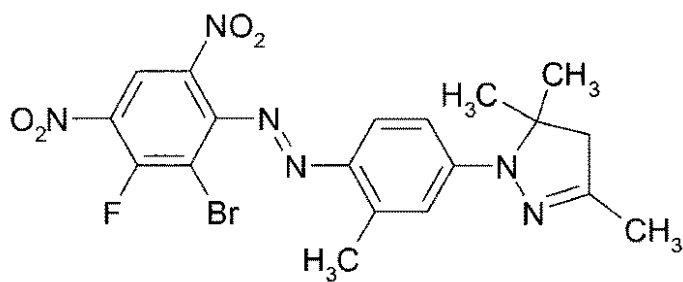


実施例3

30

は、ポリエステルを濃赤色に染色する。

【化 2 1】

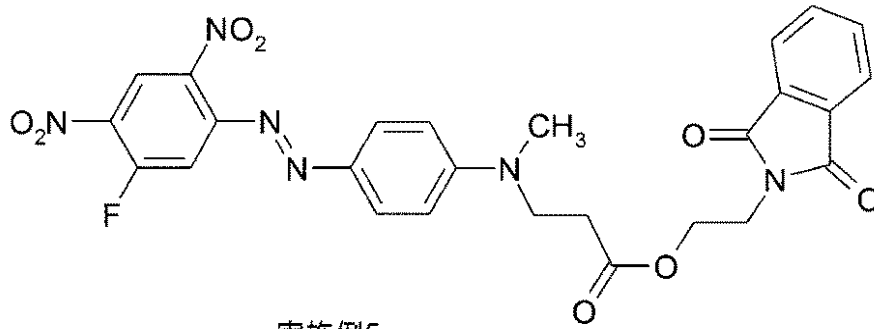


実施例4

40

は、ポリエステルを濃い赤味がかった青色に染色する。

【化 2 2】



実施例5

10

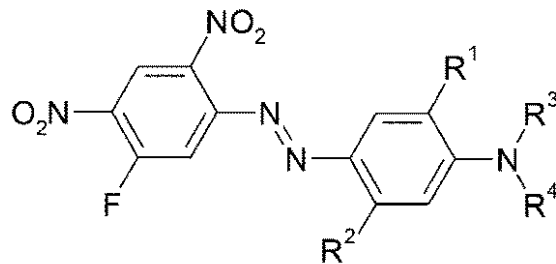
は、ポリエステルを濃い青味がかった赤色に染色する。

【 0 0 7 7】

実施例 6 ~ 6 3

式 (I I a)

【化 2 3】



(IIa)

20

で表される実施例 6 ~ 6 3 は、ジアゾ成分としての中間体 3 及び式 (2) で表されるカップリング成分を使用し、実施例 1 又は 2 の手順に従い調製することができる。

【 0 0 7 8】

30

【表 1】

No:	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ポリエステル上の色
6	水素	CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	赤紫
7	水素	CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	水素	赤紫
8	水素	CH ₃	C ₂ H ₄	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	赤紫
9	水素	水素	C ₂ H ₄	CH ₂ -COO-CH ₃	赤紫
10	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	青味がかかった赤
11	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	C ₂ H ₄	赤紫
12	水素	水素	CH ₂ -フェニル	CH ₂ -CH=CH ₂	赤紫
13	水素	水素	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	赤紫
14	水素	COO(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	青味がかかった赤
15	水素	COO(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	水素	CH ₂ -フェニル	青味がかかった赤
16	水素	水素	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	赤紫
17	水素	水素	水素	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	青味がかかった赤
18	水素	水素	(CH ₂) ₂ -O-フェニル	(CH ₂) ₂ -O-フェニル	赤紫
19	水素	水素	(CH ₂) ₂ -O-ベンジル	(CH ₂) ₂ -O-フェニル CH ₃	赤紫
20	水素	水素	CH ₂ -フェニル	CH ₂ -COO-CH ₃	赤紫
21	水素	Cl	水素	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	赤
22	水素	Cl	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	赤紫
23	水素	Cl	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	青味がかかった赤
24	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	赤紫

【表 2】

25	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	青味がかつた赤
26	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-フェニル	水素	(CH ₂) ₂ -COO-フェニル	青味がかつた赤
27	水素	水素	CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -COO-ベンジル	赤紫
28	水素	水素	(CH ₂) ₂ -CN	水素	(CH ₂) ₂ -COO-ベンジル	赤紫
29	水素	水素	(CH ₂) ₂ -CN	水素	(CH ₂) ₂ -CN	青味がかつた赤
30	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	CH ₂ -フェニル	赤紫
31	水素	水素	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	青味がかつた赤
32	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	水素	C ₂ H ₅	赤紫
33	水素	COOH	CH ₂ -CH=CH ₂	水素	CH ₂ -CH=CH ₂	青味がかつた赤
34	水素	COOH	CH ₃	水素	CH ₃	青味がかつた赤
35	水素	COOH	C ₂ H ₅	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-フェニル	青味がかつた赤
36	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-フェニル	水素	C ₂ H ₄	赤紫
37	水素	水素	(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -(2-フルフリル)	水素	C ₂ H ₄	赤紫
38	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -(2-フルフリル)	赤紫
39	水素	水素	水素	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₃	青味がかつた赤
40	水素	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	CH ₂ -フェニル	赤紫
41	水素	水素	水素	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	青味がかつた赤
42	水素	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-CH ₃	水素	水素	青味がかつた赤
43	水素	水素	水素	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-フェニル	青味がかつた赤
44	水素	水素	C ₂ H ₄	水素	CH ₂ -フェニル	赤紫
45	水素	水素	水素	水素	CH ₂ -フェニル	紫
46	水素	水素	C ₂ H ₄	水素	C ₂ H ₄	赤紫

10

20

30

40

【表 3】

47	水素	CH ₃	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	赤紫
48	水素	CH ₃	CH ₂ -COO-CH ₃	水素	赤紫
49	水素	CH ₃	C ₂ H ₄	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	赤紫
50	水素	CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	C ₂ H ₅	赤紫
51	水素	CH ₃	水素	CH ₂ -フェニル	赤紫
52	水素	CH ₃	CH ₂ -フェニル	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	赤紫
53	水素	CH ₃	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-CH ₃	水素	赤紫
54	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	赤紫
55	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	C ₂ H ₄	赤紫
56	水素	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	青味がかかった赤
57	水素	COOCH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	青味がかかった赤
58	水素	COOCH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	水素	青味がかかった赤
60	水素	COOCH ₃	CH ₂ -フェニル	C ₂ H ₅	青味がかかった赤
61	水素	OH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	紫
62	水素	OH	CH ₂ -フェニル	C ₂ H ₅	紫
63	水素	OH	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	紫

10

20

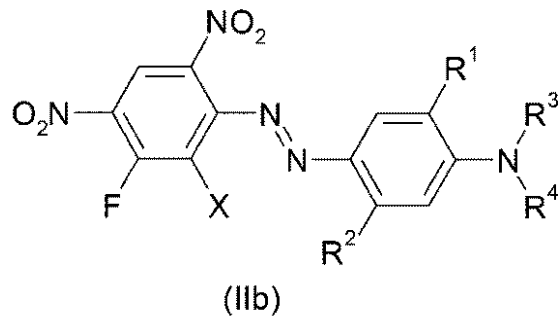
30

40

50

式 (I I b)

【化 2 4】



10

で表される実施例 6 4 ~ 9 5 は、ジアゾ成分としての中間体 4 又は中間体 5 及び式 (2) で表されるカップリング成分を使用し、実施例 1 又は 2 の手順に従い調製することができる。

【 0 0 8 2 】

【表 4】

No:	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ポリエステル上の色
64	Cl	水素	水素	CH ₃	CH ₃	紫
65	Br	水素	水素	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	紫
66	Br	水素	水素	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	紫
67	Br	水素	水素	CH ₂ -COO-CH ₃	水素	赤紫
68	Br	水素	水素	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	CH ₂ -フェニル	赤紫
69	Br	水素	水素	C ₄ H ₉	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	赤紫
70	Br	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	赤紫
71	Br	水素	水素	C ₂ H ₄	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	紫
72	Cl	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	紫

10

20

30

40

【表 5】

73	Cl	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -COO-フェニル	赤紫
74	Br	水素	水素	水素	(CH ₂) ₂ -CN	水素	(CH ₂) ₂ -CN	赤紫
75	Br	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	C ₂ H ₅	赤紫
76	Br	水素	CH ₂ -フェニル	水素	CH ₂ -フェニル	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	紫
78	Cl	水素	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	赤紫
79	Cl	水素	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	赤紫
80	Br	水素	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	赤紫
81	Br	水素	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	紫
82	Cl	水素	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	水素	CH ₂ -フェニル	紫
83	Cl	水素	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	水素	水素	赤紫
84	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	紫
85	Br	水素	水素	CH ₃	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	赤紫
86	Br	水素	水素	CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	水素	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	赤紫
87	Br	水素	水素	CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	紫
88	Br	水素	水素	CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	水素	CH ₂ -フェニル	紫
89	Br	水素	水素	CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	C ₂ H ₅	赤紫
90	Br	水素	水素	CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	CH ₂ -フェニル	紫
91	Br	水素	水素	CH ₃	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-C ₂ H ₅	水素	水素	赤紫
92	Br	水素	Cl	Cl	CH ₂ -COO-CH ₃	水素	CH ₂ -COO-CH ₃	赤紫
93	Cl	水素	COOCH ₃	COOCH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	水素	水素	赤紫
94	Cl	水素	COOH	COOH	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	水素	C ₃ H ₇	赤紫
95	Cl	水素	OH	OH	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	水素	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	赤紫

10

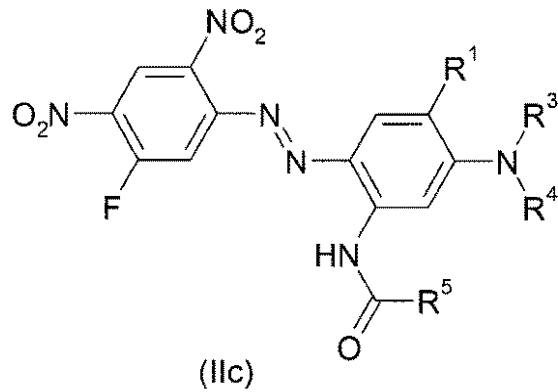
20

30

40

50

式 (I I c)
【化 2 5】



10

で表される構造、すなわち一般構造 (I I) の R^2 が $\text{NHCO} - R^5$ であり、 R^5 がアルキルである構造、すなわち (I I) の R^2 が $\text{NHCO} - (\text{C}_1 \sim \text{C}_2)$ アルキルである構造を有する実施例 96 ~ 202 は、ジアゾ成分としての中間体 3 及び式 (2 a) のカップリング成分を使用し、実施例 1 又は 2 の手順に従い調製することができる。

【 0 0 8 5】

20

【表 6】

No.	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵	ポリエステル上の色
96	水素	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃ -O-CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃ -O-CH ₃	メチル	紫
97	水素	CH ₂ -COO-CH ₃	CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	紫
98	水素	CH ₂ -フェニル	CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	紫
99	水素	C ₂ H ₄	CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	紫
100	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	メチル	紫

10

20

30

40

【表 7】

101	水素	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	メチル	紫
102	水素	水素	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	エチル	紫
103	水素	(CH ₂) ₂ -O-フェニル	(CH ₂) ₂ -O-フェニル	メチル	紫
104	水素	C ₂ H ₄	(CH ₂) ₂ -O-フェニル	メチル	紫
105	水素	(CH ₂) ₂ -O-ベンジル	水素	メチル	紫
106	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	メチル	紫
107	水素	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	メチル	紫
108	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-CH ₃	水素	メチル	紫
109	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-C ₂ H ₅	C ₂ H ₄	エチル	紫
110	水素	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-フェニル	メチル	紫
111	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	C ₂ H ₄	メチル	紫
112	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	メチル	紫
113	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	水素	メチル	紫
114	水素	(CH ₂) ₂ -COO-フェニル	水素	エチル	紫
115	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-ベンジル	メチル	紫
116	水素	(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -(2-フルフリル)	C ₂ H ₄	メチル	紫
117	水素	CH ₂ -COO-CH ₂ -(2-フルフリル)	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	エチル	紫
118	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -(2-フルフリル)	メチル	紫
119	水素	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	紫
120	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₃	水素	メチル	紫
121	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	メチル	紫
122	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	メチル	紫

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

【表 8】

123	水素	$(\text{CH}_2)_2\text{-OCO-CH}_3$	$\text{CH}_2\text{-フェニル}$	メチル	紫
124	水素	水素	$(\text{CH}_2)_2\text{-OCO-CH}_3$	メチル	紫
125	水素	$(\text{CH}_2)_2\text{-OCO-フェニル}$	水素	エチル	紫
126	水素	$(\text{CH}_2)_2\text{-OCO-フェニル}$	C_2H_4	メチル	紫
127	水素	$(\text{CH}_2)_2\text{-CN}$	$(\text{CH}_2)_2\text{-CN}$	メチル	紫
128	水素	水素	$(\text{CH}_2)_2\text{-CN}$	エチル	紫
129	水素	$(\text{CH}_2)_2\text{-COO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$	C_2H_5	メチル	紫
130	水素	$(\text{CH}_2)_2\text{-COO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$	$\text{CH}_2\text{-フェニル}$	メチル	紫
131	水素	水素	$(\text{CH}_2)_2\text{-COO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$	メチル	紫
132	水素	C_2H_4	$\text{CH}_2\text{-フェニル}$	メチル	紫
133	水素	水素	$\text{CH}_2\text{-フェニル}$	メチル	紫
134	水素	水素	CH_3	エチル	紫
135	水素	C_3H_7	C_3H_7	エチル	紫
136	水素	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$	メチル	紫
137	メトキシ	C_2H_4	$\text{CH}_2\text{-フェニル}$	メチル	青
138	メトキシ	水素	$\text{CH}_2\text{-フェニル}$	エチル	青
139	メトキシ	水素	CH_3	メチル	青
140	メトキシ	C_2H_4	C_2H_4	メチル	青
141	エトキシ	$\text{CH}_2\text{-フェニル}$	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$	メチル	青
142	メトキシ	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$	メチル	青
143	メトキシ	$(\text{CH}_2)_2\text{-O-CH}_3$	$(\text{CH}_2)_2\text{-O-CH}_3$	メチル	青
144	メトキシ	$(\text{CH}_2)_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_2)_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$	エチル	青

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

【表 10】

167	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-フェニル	CH ₂ -フェニル	メチル	青
168	メトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-ベンジル	メチル	青
169	メトキシ	CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-ベンジル	エチル	青
170	メトキシ	(CH ₂) ₂ -CN	(CH ₂) ₂ -COO-ベンジル	メチル	青
171	メトキシ	(CH ₂) ₂ -CN	(CH ₂) ₂ -CN	メチル	青
172	メトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -CN	エチル	青
173	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	C ₂ H ₅	メチル	青
174	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	メチル	青
175	メトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	メチル	青
176	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-C ₂ H ₅	CH ₃	メチル	青
177	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	C ₂ H ₅	メチル	青
178	メトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	メチル	青
179	エトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-ベンジル	C ₂ H ₅	メチル	青
180	メトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-ベンジル	メチル	青
181	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	メチル	青
182	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -OCO-C ₂ H ₅	メチル	青
183	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	C ₂ H ₄	メチル	青
184	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	メチル	青
185	エトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	エチル	青
186	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-フェニル	水素	メチル	青
187	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-フェニル	C ₂ H ₄	メチル	青
188	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-フェニル	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	メチル	青

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

【表 1 1】

189	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -(2-フルフリル)	CH ₂ -フェニル	メチル	青
190	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -(2-フルフリル)	C ₂ H ₄	メチル	青
191	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -(2-フルフリル)	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	メチル	青
192	メトキシ	CH ₂ -COO-CH ₂ -(2-フルフリル)	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	メチル	青
193	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -(2-フルフリル)	メチル	青
194	メトキシ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	青
195	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₃	水素	メチル	青
196	メトキシ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	メチル	青
197	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	メチル	青
198	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	エチル	青
199	メトキシ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	メチル	青
200	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-CH ₃	水素	メチル	青
201	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-C ₂ H ₅	C ₂ H ₄	メチル	青
202	メトキシ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-フェニル	メチル	青

10

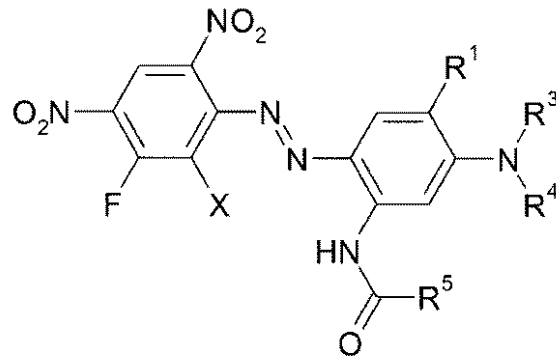
20

30

40

【 0 0 9 1 】
 実施例 2 0 3 ~ 3 1 2
 式 (I I I)

【化 2 6】



(III)

で表される実施例 203 ~ 312 は、ジアゾ成分としての中問体 4 又は中問体 5 及び式 (2a) で表されるカップリング成分を使用し、実施例 1 又は 2 の手順に従い調製することができる。

【0092】

【表 1 2】

No:	X	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁵	ポリエステル上の色
203	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃ -O-CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃ -O-CH ₃	メチル	青
204	クロロ	水素	CH ₂ -COO-CH ₃	CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	赤味がかった青
205	プロモ	水素	C ₂ H ₄	CH(CH ₃)-COO-C ₂ H ₅	メチル	青
206	プロモ	水素	CH(CH ₃)-COO-CH ₃	CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	赤味がかった青
207	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	メチル	赤味がかった青

10

20

30

40

【表 1 3】

208	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	メチル	青
209	クロロ	水素	水素	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	エチル	青
210	クロロ	水素	(CH ₂) ₂ -O-フェニル	(CH ₂) ₂ -O-フェニル	メチル	赤味がかかった青
211	プロモ	水素	C ₂ H ₄	(CH ₂) ₂ -O-フェニル	メチル	青
212	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -O-ベンジル	水素	メチル	赤味がかかった青
213	プロモ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	メチル	赤味がかかった青
214	クロロ	水素	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	メチル	赤味がかかった青
215	プロモ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-CH ₃	水素	メチル	赤味がかかった青
216	プロモ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-C ₂ H ₅	水素	メチル	赤味がかかった青
217	プロモ	水素	水素	C ₂ H ₄	エチル	青
218	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-フェニル	メチル	赤味がかかった青
219	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	C ₂ H ₄	メチル	青
220	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	メチル	青
221	クロロ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-フェニル	水素	メチル	赤味がかかった青
222	クロロ	水素	水素	水素	エチル	赤味がかかった青
223	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -(2-フルフリル)	(CH ₂) ₂ -COO-ベンジル	メチル	青
224	プロモ	水素	CH ₂ -COO-CH ₂ -(2-フルフリル)	C ₂ H ₄	メチル	青
225	クロロ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	エチル	赤味がかかった青
226	プロモ	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -(2-フルフリル)	メチル	赤味がかかった青
227	プロモ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₃	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	青
228	プロモ	水素	水素	水素	メチル	赤味がかかった青
229	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	メチル	赤味がかかった青
				(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	メチル	赤味がかかった青

10

20

30

40

【表 1 4】

230	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	メチル	青
231	クロロ	水素	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	メチル	青
232	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-フェニル	水素	エチル	赤味がかかった青
234	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-フェニル	C ₂ H ₄	メチル	青
235	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -CN	(CH ₂) ₂ -CN	メチル	赤味がかかった青
236	クロロ	水素	水素	(CH ₂) ₂ -CN	エチル	赤味がかかった青
237	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	C ₂ H ₅	メチル	青
238	プロモ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	メチル	青
239	プロモ	水素	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	メチル	赤味がかかった青
240	プロモ	水素	C ₂ H ₄	CH ₂ -フェニル	メチル	青
241	クロロ	水素	水素	CH ₂ -フェニル	メチル	赤味がかかった青
242	プロモ	水素	水素	CH ₃	エチル	赤味がかかった青
243	プロモ	水素	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	メチル	青
244	プロモ	水素	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	メチル	青
245	プロモ	メトキシ	C ₂ H ₄	CH ₂ -フェニル	メチル	緑がかかった青
246	プロモ	メトキシ	水素	CH ₂ -フェニル	エチル	青
247	プロモ	メトキシ	水素	CH ₃	メチル	青
248	プロモ	メトキシ	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	メチル	緑がかかった青
249	プロモ	エトキシ	CH ₂ -フェニル	CH ₂ -CH=CH ₂	メチル	緑がかかった青
250	プロモ	メトキシ	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂	メチル	緑がかかった青
251	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	メチル	緑がかかった青
252	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	エチル	緑がかかった青

10

20

30

40

【表 15】

253	クロロ	エトキシ	水素		(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	メチル	緑がかった青
254	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-フェニル		(CH ₂) ₂ -O-フェニル	メチル	緑がかった青
255	プロモ	メトキシ	C ₂ H ₄		(CH ₂) ₂ -O-フェニル	メチル	緑がかった青
256	プロモ	メトキシ	水素		(CH ₂) ₂ -O-フェニル	エチル	青
257	クロロ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-ベンジル		(CH ₂) ₂ -O-ベンジル	メチル	緑がかった青
258	クロロ	エトキシ	(CH ₂) ₂ -O-ベンジル		CH ₃	エチル	緑がかった青
259	クロロ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-ベンジル		水素	メチル	青
260	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃ -O-CH ₃		(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃ -O-CH ₃	メチル	緑がかった青
261	プロモ	エトキシ	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃ -O-C ₂ H ₅		(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃ -O-C ₂ H ₅	メチル	緑がかった青
262	プロモ	メトキシ	CH ₂ -COO-CH ₃		CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	青
263	プロモ	メトキシ	CH ₂ -フェニル		CH ₂ -COO-CH ₃	エチル	緑がかった青
264	プロモ	メトキシ	C ₂ H ₄		CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	緑がかった青
265	クロロ	メトキシ	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅		CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	メチル	青
266	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃		(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	メチル	青
267	クロロ	エトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅		(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	メチル	青
268	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃		C ₂ H ₄	メチル	緑がかった青
269	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃		CH ₂ -フェニル	メチル	緑がかった青
270	プロモ	エトキシ	CH ₃		(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	メチル	緑がかった青
271	クロロ	メトキシ	水素		(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	メチル	青
272	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-フェニル		水素	エチル	青
273	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-フェニル		C ₂ H ₄	メチル	緑がかった青
274	プロモ	エトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-フェニル		(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	メチル	緑がかった青

10

20

30

40

【表 16】

275	クロロ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-フェニル	CH ₂ -フェニル	メチル	緑がかった青
276	クロロ	メトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-ベンジル	メチル	青
278	クロロ	メトキシ	CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-ベンジル	エチル	緑がかった青
279	クロロ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -CN	(CH ₂) ₂ -COO-ベンジル	メチル	青
280	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -CN	(CH ₂) ₂ -CN	メチル	青
281	クロロ	メトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -CN	エチル	青
282	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	C ₂ H ₅	メチル	緑がかった青
283	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	メチル	緑がかった青
284	プロモ	メトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	メチル	青
285	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-C ₂ H ₅	CH ₃	メチル	緑がかった青
286	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	C ₂ H ₅	メチル	緑がかった青
287	プロモ	メトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	メチル	青
288	プロモ	エトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-ベンジル	C ₂ H ₅	メチル	緑がかった青
289	クロロ	メトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -CO-ベンジル	メチル	青
290	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	メチル	青
291	クロロ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -OCO-C ₂ H ₅	メチル	青
292	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	C ₂ H ₄	メチル	緑がかった青
293	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	メチル	緑がかった青
294	プロモ	エトキシ	水素	(CH ₂) ₂ -OCO-CH ₃	エチル	青
295	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-フェニル	水素	メチル	青
296	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-フェニル	C ₂ H ₄	メチル	緑がかった青
297	クロロ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -OCO-フェニル	(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	メチル	緑がかった青

10

20

30

40

【表 17】

298	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -(2-フルフリル)	CH ₂ -フェニル	メチル	緑がかった青
299	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -(2-フルフリル)	C ₂ H ₄	メチル	緑がかった青
300	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -(2-フルフリル)	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂ H ₅	メチル	緑がかった青
301	プロモ	メトキシ	CH ₂ -COO-CH ₂ -(2-フルフリル)	CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	メチル	青
302	プロモ	メトキシ	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ -(2-フルフリル)	メチル	青
303	プロモ	メトキシ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₃	メチル	青
304	クロロ	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-CH ₃	水素	メチル	青
305	クロロ	メトキシ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	メチル	青
306	クロロ	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	メチル	青
307	プロモ	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	CH ₂ -フェニル	エチル	緑がかった青
308	プロモ	メトキシ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-フェニル	メチル	青
309	プロモ	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-CH ₃	水素	メチル	青
310	プロモ	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-C ₂ H ₅	C ₂ H ₄	メチル	緑がかった青
311	プロモ	メトキシ	水素	CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-フェニル	メチル	青
312	プロモ	メトキシ	CH(CH ₃)-CH ₂ -COO-CH ₂ -CO-CH ₃	水素	メチル	青

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/070764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09B29/08 C09B29/42 C09B67/22 C09D11/328 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09B C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 020 680 A (ICI LTD) 21 November 1979 (1979-11-21) page 2; example 23 claims 10-12	1-17
A	----- WO 2014/040810 A1 (HUNTSMAN ADV MAT SWITZERLAND [CH]) 20 March 2014 (2014-03-20) page 2, paragraph 3 - paragraph 1 page 2, formula (3) page 14; compounds 312-314 page 15; compounds 315-317 ----- -/--	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 18 November 2015		Date of mailing of the international search report 04/01/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ketterer, Michael

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/070764

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HANS BERBALK ET AL: "p-(5-Fluoro-2,4-dinitro-1-phenylazo)-N,N-dimethylaniline, a new reagent for the liquid chromatographic determination of phenoles", MONATSFESTE FÜR CHEMIE - CHEMICAL MONTHLY, vol. 111, no. 2, 1980, pages 529-533, XP055170027, ISSN: 0026-9247, DOI: 10.1007/BF00903249 page 530; compound 2 page 532 -----	1
A	GB 2 030 169 A (SANDOZ LTD) 2 April 1980 (1980-04-02) cited in the application claims -----	1-17
A	WO 2005/056690 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; EGLI ROBERT [CH]) 23 June 2005 (2005-06-23) cited in the application claims 2,3,5-8 -----	1-17
A	EP 0 240 902 A2 (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG [DE]) 14 October 1987 (1987-10-14) cited in the application page 6 examples -----	1-17
A	SCOTT R. NAGY ET AL: "Identification of Novel Ah Receptor Agonists Using a High-Throughput Green Fluorescent Protein-Based Recombinant Cell Bioassay +", BIOCHEMISTRY, vol. 41, no. 3, 22 December 2001 (2001-12-22), pages 861-868, XP055170045, ISSN: 0006-2960, DOI: 10.1021/bi011373v page 866; compound P1:109 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/070764

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2020680	A	21-11-1979	NONE	
WO 2014040810	A1	20-03-2014	CN 104603214 A EP 2895561 A1 KR 20150055622 A US 2015225584 A1 WO 2014040810 A1	06-05-2015 22-07-2015 21-05-2015 13-08-2015 20-03-2014
GB 2030169	A	02-04-1980	BE 878658 A1 BR 7905959 A CH 636369 A5 DE 2936489 A1 ES 484254 A1 FR 2436801 A1 GB 2030169 A JP 55543190 A ZA 7904964 A	07-03-1980 08-07-1980 31-05-1983 27-03-1980 01-10-1980 18-04-1980 02-04-1980 26-03-1980 27-05-1981
WO 2005056690	A1	23-06-2005	BR P10416699 A CN 1886466 A EP 1694776 A1 ES 2348719 T3 HK 1096985 A1 JP 4976136 B2 JP 2007514036 A KR 20060118533 A MX PA06006429 A PT 1694776 E TW I352103 B US 2007107146 A1 WO 2005056690 A1 ZA 200604588 A	30-01-2007 27-12-2006 30-08-2006 13-12-2010 09-09-2011 18-07-2012 31-05-2007 23-11-2006 04-09-2006 11-10-2010 11-11-2011 17-05-2007 23-06-2005 31-10-2007
EP 0240902	A2	14-10-1987	BR 8701540 A EP 0240902 A2 IN 169343 B JP H0813934 B2 JP 562241967 A MX 168547 B US 4795807 A	26-01-1988 14-10-1987 28-09-1991 14-02-1996 22-10-1987 31-05-1993 03-01-1989

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
D 0 6 P 3/54 (2006.01)	D 0 6 P	3/54	Z
D 0 6 P 1/18 (2006.01)	D 0 6 P	1/18	
C 0 9 D 11/328 (2014.01)	C 0 9 D	11/328	
	C 0 9 B	29/08	F

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ムーガトロイド、アドリアン
 ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト アム マイン、ヴェーエーデー 9

(72) 発明者 ホッペ、マンフレート
 ドイツ連邦共和国、5 1 5 1 5 キュルテン、アンマーヴェク 2 3

(72) 発明者 グルント、クレメンス
 ドイツ連邦共和国、6 5 7 9 5 ハッターズハイム、ロセットシュトラッセ 6 6

F ターム(参考) 4H157 AA02 BA08 BA24 DA17
 4J039 BC39 BE08 CA06 EA34 FA03 GA24