

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3672823号
(P3672823)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C09B 29/20

C09B 29/20

B

C09D 11/00

C09D 11/00

請求項の数 15 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2000-577242 (P2000-577242)	(73) 特許権者	000146423
(86) (22) 出願日	平成11年10月14日 (1999.10.14)		株式会社上野製薬応用研究所
(86) 国際出願番号	PCT/JP1999/005656		大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号
(87) 国際公開番号	W02000/023525	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開日	平成12年4月27日 (2000.4.27)		弁理士 青山 稔
審査請求日	平成13年2月9日 (2001.2.9)	(74) 代理人	100081422
(31) 優先権主張番号	特願平10-295215		弁理士 田中 光雄
(32) 優先日	平成10年10月16日 (1998.10.16)	(74) 代理人	100106518
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 松谷 道子
(31) 優先権主張番号	特願平11-105206	(72) 発明者	上野 隆三
(32) 優先日	平成11年4月13日 (1999.4.13)		兵庫県西宮市南郷町10-27
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	北山 雅也
(31) 優先権主張番号	特願平11-176626		兵庫県宝塚市山本東3-76
(32) 優先日	平成11年6月23日 (1999.6.23)	(72) 発明者	南 憲次
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府泉南市男里3-15-2

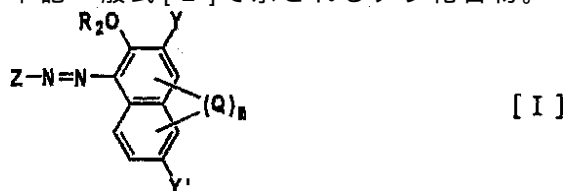
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アゾ化合物およびその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 [I] で示されるアゾ化合物。



[式中、Y は - (CONH) n - X またはエステル化されていてもよいカルボキシル基、
Y ' は - (CONH) n - X ' またはエステル化されていてもよいカルボキシル基、
(X および X ' は置換基および / または分岐を有していてもよい、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基、
n は 1 または 2 の整数を示す、
ただし、Y または Y ' のいずれか一方がカルボキシル基の場合は、許容される塩を形成してもよい)、

R₂ は水素原子、炭素原子数が 1 ~ 6 の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が 1 ~ 6 のアシル基またはフェニルアルキル基、

Q は炭素原子数が 1 ~ 6 の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が 1 ~ 6 の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、ニトロ基、ニトロソ基ま

たはアミノ基、

mは0～3の整数(mが1のときQは2個の縮合環のどちらに結合していてもよく、mが2または3のときQは一方または両方の縮合環に結合していてもよくまた2個の縮合環と共に環を形成していてもよい)および

Zは置換基を有していてもよい芳香族基を表す；

但し、YおよびY'の内少なくとも一つはXまたはX'が置換基および/または分岐を有していてもよい、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基である基を表わす。]

【請求項2】

Yが-(CONH)_n-XおよびY'が-(CONH)_n-X'(n、XおよびX'は前記と同意義)であって、XおよびX'の一方が置換基および/または分岐を有していてもよい、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基である基である請求項1に記載のアゾ化合物。

10

【請求項3】

XおよびX'の内、一方が置換基および/または分岐を有していてもよい炭素原子数1～20の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基である基であり、残りの一方が置換基を有していてもよいナフチル基である請求項2に記載のアゾ化合物。

【請求項4】

Zが置換基を有していてもよいフェニル基あるいはナフチル基である請求項1記載のアゾ化合物。

【請求項5】

請求項1記載のアゾ化合物を含む顔料。

20

【請求項6】

請求項1記載のアゾ化合物を含むインキ。

【請求項7】

請求項1記載のアゾ化合物を含む塗料。

【請求項8】

請求項1記載のアゾ化合物を含む染料。

【請求項9】

請求項1記載のアゾ化合物を含む高分子材料用練り込み着色料。

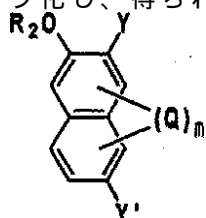
【請求項10】

一般式[II]

30

Z-NH₂ [II]

[式中、Zは置換基を有していてもよい芳香族基を表す]で表される芳香族アミン類をジアゾ化し、得られたジアゾニウム化合物を一般式[III]



[III]

[式中、Yは-(CONH)_n-Xまたはエステル化されていてもよいカルボキシル基、

40

Y'は-(CONH)_n-X'またはエステル化されていてもよいカルボキシル基、

(XおよびX'は置換基および/または分岐を有していてもよい、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基、

nは1または2の整数を示す、

ただし、YまたはY'のいずれか一方がカルボキシル基の場合は、許容される塩を形成していてもよい)、

R₂は水素原子、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1～6のアシル基またはフェニルアルキル基、

Qは炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1～6の分

50

岐を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、ニトロ基、ニトロソ基またはアミノ基、

mは0～3の整数（mが1のときQは2個の縮合環のどちらに結合していてもよく、mが2または3のときQは一方または両方の縮合環に結合していてもよくまた2個の縮合環と共に環を形成していてもよい）；

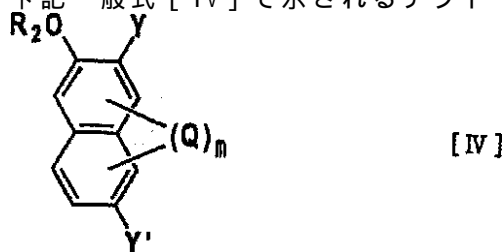
但し、YおよびY'の内少なくとも一つはXまたはX'が置換基および/または分岐を有していても良い、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基である基を表わす。]

で表される化合物とカップリング（但し、YまたはY'のいずれか一方がカルボキシル基の時は所望の金属塩を用いてレーキ化してもよい）することを特徴とする請求項1記載のアゾ化合物の製造法。

10

【請求項11】

下記一般式[IV]で示されるナフトール誘導体。



[式中、Yは-(CONH)_n-Xまたはエステル化されていてもよいカルボキシル基、

20

Y'は-(CONH)_n-X'またはエステル化されていてもよいカルボキシル基、
（XおよびX'は置換基および/または分岐を有していても良い、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基、

nは1または2の整数を示す、

ただし、YまたはY'のいずれか一方がカルボキシル基の場合は、許容される塩を形成してもよい）、

R₂は水素原子、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1～6のアシル基またはフェニルアルキル基、

Qは炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、ニトロ基、ニトロソ基またはアミノ基、

30

mは0～3の整数（mが1のときQは2個の縮合環のどちらに結合していてもよく、mが2または3のときQは一方または両方の縮合環に結合していてもよくまた2個の縮合環と共に環を形成していてもよい）および

但し、YおよびY'の内少なくとも一つはXまたはX'が置換基および/または分岐を有していても良い、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基である基を表わす。]

【請求項12】

請求項5記載の顔料を含むことを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項13】

請求項5記載の顔料を含むことを特徴とする電子写真用トナー。

40

【請求項14】

請求項5記載の顔料を含むことを特徴とする液晶フィルター。

【請求項15】

請求項5記載の顔料を含むことを特徴とする電子写真用有機感光体。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は新規、アゾ化合物、その製法および用途に関する。また、本発明は、前記、新規なアゾ化合物の原料となる新規なナフトール誘導体およびその製法に関する。

背景技術

50

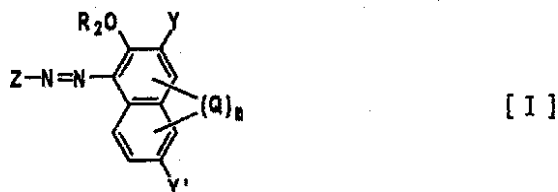
近年、塗料、インキ、感光材料などに高い付加価値や従来以上の特性、特に耐光性、耐溶剤性、耐水性、耐薬品性などを付与し、改良するため、新規な顔料や染料などの開発が活発に行われている。その具体的な例として、本発明者らは2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸、エステル、アミドまたはウレイド誘導体をカップラーとしたアゾ化合物について既に開示している(WO98/16587号公報)。

発明の開示

本発明は耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性、特に耐光性に優れ、また、良好な分散性、着色性を有し、さらにオレンジから紫までの広範囲に渡る鮮やかな色相と透明性を兼ね備えたアゾ化合物を提供する。

本発明は2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸を原料とし、3位および/または6位のカルボキシル基をアルキルアミド誘導体で修飾することにより、特に耐光性の優れた新規なアゾ系の着色剤を得ることを特徴とする。

即ち、本発明は、下記一般式 [I]



[式中、Y は - (CONH) n - X、またはエステル化されていてもよいカルボキシル基

、
Y' は - (CONH) n - X' またはエステル化されていてもよいカルボキシル基、
(X および X' は置換基および/または分岐を有していてもよい飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基、

n は 1 または 2 の整数を示す、

ただし、Y または Y' のいずれか一方がカルボキシル基の場合は、許容される塩を形成してもよい)、

R₂ は水素原子、炭素原子数が 1 ~ 6 の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が 1 ~ 6 のアシル基またはフェニルアルキル基、

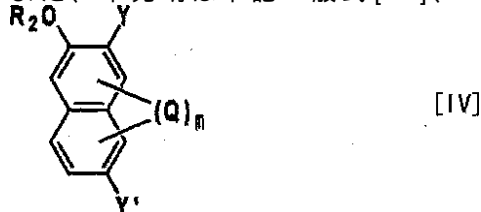
Q は炭素原子数が 1 ~ 6 の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が 1 ~ 6 の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、ニトロ基、ニトロソ基またはアミノ基、

m は 0 ~ 3 の整数 (m が 1 のとき Q は 2 個の縮合環のどちらかに結合していてもよく、m が 2 または 3 のとき Q は一方または両方の縮合環に結合していてもよくまた 2 個の縮合環と共に環を形成していてもよい) および

Z は置換基を有していてもよい 1 価の芳香族基を表す ;

但し、Y および Y' の内少なくとも一つは X または X' が置換基および/または分岐を有していてもよい、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基である基を表わす。] で示される新規なアゾ化合物、その製法およびこのアゾ化合物を含む色材に関する。本明細書で色材とは、顔料、インキ、塗料、染料、高分子材料用練り込み着色料、電荷発生材料などを言う。

また、本発明は下記一般式 [IV]、



[式中、Y は - (CONH) n - X またはエステル化されていてもよいカルボキシル基、

10

20

30

40

50

Y'は - (CONH) n - X'またはエステル化されていてもよいカルボキシル基、
 (XおよびX'は置換基および/または分岐を有していてもよい飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基または置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基、

nは1または2の整数を示す、

ただし、YまたはY'のいずれか一方がカルボキシル基の場合は、許容される塩を形成してもよい)、

R₂は水素原子、炭素原子数が1~6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1~6のアシル基またはフェニルアルキル基、

Qは炭素原子数が1~6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1~6の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、ニトロ基、ニトロソ基またはアミノ基、

mは0~3の整数(mが1のときQは2個の縮合環のどちらに結合していてもよく、mが2または3のときQは一方または両方の縮合環に結合していてもよくまた2個の縮合環と共に環を形成していてもよい) ;

但し、YおよびY'の内少なくとも一つはXまたはX'が置換基および/または分岐を有していてもよい、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基である基を表わす。]で示される新規なナフトール誘導体およびその製法に関する。

前述のごとく本発明においてカップラー(一般式[IV]で表される化合物)は2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボキシアミド、ウレイドまたはカルボン酸誘導体を原料とする。原料となる2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸はフェノールカリウムなどのカリウム塩の存在下、高温高圧下で二酸化炭素を2-ヒドロキシナフタレンカリウムと反応させるコルベシュミット法により得ることができる。

本発明においてアミドまたはウレイドは、キシレン、スルホランなどの溶媒中でチオニルクロライドなどにより常法に従って酸クロリドを得、これにアミン類や尿素類を反応することにより得ることができる。あるいは三塩化りんまたはジシクロヘキシルカルボジイミドなどによりアミン類や尿素類と直接反応することによって得ることができる。

アミン類または尿素類、即ち、YおよびY'において基XまたはX'を形成する原料化合物としては、置換基および/または分岐を有していてもよい、飽和または不飽和の脂肪族アミン類、置換基を有していてもよい芳香族アミノ化合物、例えばアニリン(XまたはX'がフェニル基)、アミノナフタレン(XまたはX'がナフチル基)、アミノアントラセン(XまたはX'がアンスリル基)、アミノピレン(XまたはX'がピレニル基)、アミノフルオレン(XまたはX'がフルオレニル基)、アミノアントラキノン(XまたはX'がアントラキノニル基)など、置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環化合物、例えばアミノベンズイミダゾロン(XまたはX'がベンズイミダゾロニル基)、アミノカルバゾール(XまたはX'がカルバゾリル基)、アミノピリジン(XまたはX'がピリジル基)、アミノチアゾール(XまたはX'がチアゾリル基)、アミノベンゾチアゾール(XまたはX'がベンゾチアゾリル基)、アミノイミダゾール(XまたはX'がイミダゾリル基)、更にアミノインドール(XまたはX'がインドリル基)、アミノチオフエン(XまたはX'がチオフリル基)、アミノフェノチアジン(XまたはX'がフェノチアジニル基)、アミノアクリジン(XまたはX'がアクリジニル基)、アミノキノリン(XまたはX'がキノリニル基)などが例示される。これらの化合物の置換基としてはハロゲン、ニトロ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、フェニル基、モルフォリノ基、フェノキシ基、スルホ基、カルボキシル基、アミド基(例えばフェニルアミノカルボニル基)、などが例示され、更にこれらのフェノキシ基やアミド基には別の置換基、例えばハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシ、アルキルアミノスルホニル、ニトリルなどを有してもよい。

本発明においては、一般式[I]および[IV]においてはYおよびY'の内少なくとも一つはXまたはX'が置換基および/または分岐を有していてもよい、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基を示す基である基を表わす。

10

20

30

40

50

尿素類は上記アミノ化合物とシアン酸カリを反応させることにより得ることができる。即ち、例えばアニリンからはフェニル尿素を得ることができる。

YおよびY'は、エステル化されていてもよいカルボキシル基を示してもよく、例えば一般式 -COR または -COR' を示してもよい。R または R' のいずれか一方が水酸基の場合は許容される塩を形成してもよい。許容される塩とは塩自体がジアゾ化反応を阻害せず、また発色や耐光性に悪影響を及ぼさない物をいう。具体的には、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等であり、特にアルカリ金属塩が好ましい。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどが例示される。Y または Y' がエステル化されていてもよいカルボキシル基の場合は、R および R' としては炭素原子数が 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4 の分岐を有していてもよいアルコキシ基、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基またはフェナシルオキシ基などが例示されるが、これらの基は置換基を有していてもよい。R₂ は、水素原子、炭素原子数が 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4 の分岐を有していてもよいアルキル基、特にメチル基、エチル基；炭素原子数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4 のアシル基、特にアセチル基；またはフェニルアルキル基であり、フェニルアルキル基は置換基、例えばハロゲン原子、低級アルキル基などを有していてもよい。

前述の如く本発明の特徴は X および X' のうち少なくとも一方が置換基および / または分岐を有していても良い、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基である基である。脂肪族炭化水素基の炭素数は好ましくは 1 ~ 30、より好ましくは 1 ~ 20 である。脂肪族炭化水素基は直鎖であっても分岐を有していても良く、環を形成していても良いが、好ましくは直鎖である。また、不飽和結合や置換基を有していても良い。置換基としては、脂環式脂肪族基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等、芳香族基、例えばフェニル基、ナフチル基等、複素環式基、例えば、フリル、シリル、ピペリジル、ピリジル、モルフォリノ、チオフリル、インドリル、カルバゾリル等、ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等、アルコキシ基、シクロアルキルアミノ基、アルキルアミノ基、ニトロ、ヒドロキシ、カルボキシル基等が例示される。置換基として脂環式脂肪族基や芳香族基等の炭化水素基を有する場合の炭素数はアルキル基の炭素数であるが、分岐を有するアルキル基の炭素数は分岐を含めた炭素数を表す。置換基を有していてもよいアルキル基の具体的例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリーブチル、エチルヘキシル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ジメチルヘキシル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、トリアコンチル、オクタデセニル、ベンジル、フェニルエチル、フェニルブチル、シクロヘキシルアミノプロピル、モルフォリノプロピル、ピリジルメチル、フルフリル、トリメトキシシリルプロピルアミノエチル、トリエトキシシリルプロピルなどが例示され、更にこれらの基には別の置換基、例えばハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシ、ニトロ基、アミノ基などを有してもよい。

本発明にとって特に好ましいアゾ化合物は X (式 IV の 3 位) が芳香族基、特にナフチル基であり、X' (式 IV の 6 位) が置換基および / または分岐を有していても良い、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基である化合物である。

本発明の式 IV で示されるナフトール誘導体と反応して Z 基を形成する芳香族アミン類としては、アニリン、ナフチルアミン、モノアミノアントラセン、モノアミノインデン、モノアミノフルオレノンなどのモノアミノ縮合多環式炭化水素類、モノアミノインドール、モノアミノベンゾチオフェン、モノアミノキノリン、モノアミノカルバゾールなどが例示される。これらの芳香族アミン類は置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン、低級アルキル、特にメチル、ハロゲン化低級アルキル、シアノ、ニトロ、低級アルコキシ基、アミド基、スルホ基、アルキルアミノスルホニル基、アミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、フェノキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ベンゾイルアミノ基、トルイジルアミノ基、トリアジルアミノ基、ピリミジルアミノ基、スルファト低級アルキルスルホニル基、スルファト低級アルキルカルボニル基、スルファト低級アルキルスルホニルアミノ基、スルファト低級アルキルカルボニルアミノ基などが例示される。これらの置換基のうち、芳香環または複素環を有するものはさらに置換基を有してい

10

20

30

40

50

てもよい。置換基としては、ハロゲン、低級アルキル基、あるいはスルホ基やスルファト低級アルキルスルホニルなどの置換基を有していてもよいナフチルアミノ基、フェニルアミノ基などが例示される。

Z基を形成する芳香族アミン類として好ましくは、アニリンまたはナフチルアミンである。

本発明アゾ化合物は芳香族化合物を亜硝酸ナトリウムなどでジアゾ化して得られるジアゾニウム化合物を上記式IVで示されるナフトール誘導体でカップリングすることによって得られる。この方法は特に限定的ではなくアゾ化合物の合成法として、公知の方法を採用すればよく、通常0～100程度の温度、1～24時間程度の時間で反応が行われる。

本発明の方法により得られたアゾ顔料は所望によりレーキ化してもよい。レーキ化剤としては、Ca塩、Ba塩、Sr塩、Mn塩などが用いられ、レーキ化も常法により行うことができる。

本発明のアゾ化合物は、本発明の特定のカップラー1種と、それとは異なる本発明のカップラーを含む他のいかなるカップラーの1種以上との混合カップラーを用いて合成されたものであってもよい。本発明のアゾ化合物は、顔料、インキ、塗料、染料、高分子材料用練り込み着色料などに使用できる。

顔料としては、本発明のアゾ化合物をトルエン、キシレン、エタノール、n-ブタノール、イソブタノール、ベンジルアルコール、ブチルセロソルブ、酢酸エチル、ミネラルターペン、石油ナフサなどの溶媒中で、ボールミルなどを用いてミリングすることで良好な分散性を有するものが得られる。ミリングの際には、分散剤を別途添加しても良い。分散剤としては、脂肪族系多価カルボン酸、高分子ポリエステルのアミン塩、ポリエーテル・エステル型界面活性剤、高分子量ポリカルボン酸の長鎖アミン塩、高分子量ポリエステル酸のアマイドアミン塩、長鎖ポリアミノアマイドと高分子酸ポリエステル塩、長鎖ポリアミノアマイドとリン酸の塩、ポリアマイド系、リン酸エステル系界面活性剤などが例示される。

インキとしては、本発明のアゾ化合物をビースミルまたは3本ロールなどを用いて、ワニス中に分散させるなど、ビヒクル中に練り込み、さらに助剤を加えることによって得られる。例えば、印刷インキについては、版式、用途、乾燥方式、被印刷体によって、ビヒクル体系が変化し、オフセットインキ、グラビアインキ、水性インキ、UVインキなど、様々なインキとすることができる。すなわち、ビヒクルとしては、ロジン変性フェノール樹脂、ロジンエステル樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂、カルシウムロジネート、ポリアミド樹脂、硝化綿、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル、ゴム系樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、ポリオール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタンアクリレートなどが例示される。これらを溶剤あるいは希釈剤とともに、混合、練肉して各種インキとする。溶剤あるいは希釈剤としては、植物油、石油系炭化水素溶剤、芳香族炭化水素、アルコール、ケトン、エステル芳香族炭化水素、水、光重合性アクリレートモノマーなどが例示される。助剤としては、乾燥制御剤、粘度制御剤、分散剤、色調整剤、反応剤、その他消泡剤などが例示される。

塗料としては、本発明のアゾ化合物をキシレンなどの揮発性溶媒中で、メラミン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂とともにミリングすることで良好な分散性を有するものが得られる。鋼板などに塗布した後、適当な温度条件で焼き付けると、良好な光沢を有する塗膜にすることができる。なお、ミリングの際には次のような添加剤を用いても良い。添加剤としては、植物重合油系、ポリエーテル・エステル型界面活性剤、リン酸エステル系界面活性剤、硫酸エステル型・アニオン系界面活性剤、水添ひまし油系、アマイド系、脂肪酸アマイドワックス系、脂肪族系多価カルボン酸、高分子量ポリカルボン酸の長鎖アミン塩、長鎖ポリアミノアマイドと高分子酸ポリエステルの塩、長鎖ポリアミノアマイドとリン酸の塩、高分子ポリエステルのアミン塩、酸化ポリエチレン系などが例示される。

本発明のアゾ化合物は、分散性、着色性に優れ、また、メタリック塗料に欠かせない透明性を有するため、自動車用あるいは建材用塗料として好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

染料としては、本発明のアゾ化合物のうち構造中にスルファトエチルスルホン基などの官能基を有するものをアルカリ性浴中でビニルスルホン基とし、被染色繊維の水酸基に付加反応して染色することで良好な繊維反応性染料が得られる。被染色繊維としては、セルロース繊維材料（例えば、綿、麻、レーヨン、ベンベルグなど）などが例示される。

高分子材料練り込み着色料としては、本発明のアゾ化合物を押出混練機などを用いて粉碎された高分子材料と混合後、熔融ゲル化し、着色することができる。着色された高分子材料は、それぞれ適した処方によって成形加工できる。高分子材料としては、軟質および硬質塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、低密度および高密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、成形用および発泡用ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、石油樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアミド系樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリフェニレンエーテルなどの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、ウレタンフォームなどの熱硬化性樹脂などが例示される。また、合成ゴム、天然ゴムなども例示される。

本発明のアゾ化合物を含む顔料は、インクジェット用インクの着色剤、特にフルカラー用マゼンダインクの着色剤として用いることができる。インクジェット用インクとするためには、本発明の顔料を液媒体中に分散させればよく、このような液媒体としては、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が好適に用いられる。水溶性有機溶剤としては、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等）、アミド類（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド類）、スルホン類（例えば、スルホラン等）、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。これら有機溶剤の水に対する割合は、水性媒体としての特性を維持するために、30重量%以下、特に5~20重量%程度が好ましい。

本発明のアゾ化合物を含む顔料は、他の顔料あるいは油溶性染料や分散染料等の水不溶性染料と併用してもよい。顔料と水不溶性染料とを併用した場合には、いずれか単独の場合に比べて、記録画像の画像濃度を高めることができる。

インク中の顔料の割合は特に限定されないが、全インク量の1~15重量%程度、特に3~10重量%程度が好ましい。顔料の割合が、1重量%未満であると、インクの着色力が不十分で、記録画像の画像濃度が不足するおそれがある。また逆に顔料の割合が、15重量%を超えると、顔料をインク中に均一に分散させるのが困難になる。

また、油溶性染料を併用する場合には、顔料100重量部に対して、5~50重量部用いるのが好ましい。

上記各成分からなるこの発明のインクは、分散剤の水溶液に顔料を添加し、ボールミル等の分散手段を用いて分散処理を行い、さらに必要に応じて遠心分離処理を行った後、この分散液に添加剤等を加えて、所定の濃度になるように水性媒体で希釈する、従来と同様の

10

20

30

40

50

方法で製造することができる。また少量の場合は、後で希釈したり添加剤を加えたりするのでなく、分散系に、最初から所定量の水性媒体と添加剤を加えて、分散処理を行ってもよい。

インクジェット用インクの粘度は、その飛翔時の粘度として、40 cps以下が好ましく、30 cps以下であることがより好ましい。またインクの表面張力は、その飛翔時の表面張力として20 dy n / c m以上が好ましく、25 ~ 80 dy n / c mであることがより好ましい。

本発明のインクジェット用インクにおいては、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他諸性能向上の目的に応じて、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を添加することもできる。

10

本発明のインクジェット用インクは、その使用する記録方式に関して特に制約はないが、荷電制御型の記録方式に用いる場合は、電導度調整剤を添加するのがよい。電導度調整剤としては、ヨウ化カリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、硝酸リチウム、塩化リチウム等が挙げられ、インク中に0.1 ~ 2.0重量%の量比で添加するのがよい。

本発明の顔料は、分散性、着色性に優れており、またフルカラー画像の再現に欠かせない透明性を有するためインクジェット用インクの着色剤として用いた場合、鮮明な画像を得ることができる。

本発明のアゾ化合物を含む顔料は静電式複写機やレーザービームプリンタ等の電子写真用トナーの着色剤、特にフルカラー用マゼンダトナーの着色剤としても用いることができる。

20

かかるトナーは、通常、定着用樹脂中に着色剤などの添加剤を分散させて製造される。定着用樹脂としては、例えばスチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン - アクリル系重合体、塩素化ポリスチレン、ポリプロピレン、アイオノマー等のオレフィン系重合体、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、フェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、キシレン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジンエステルなどが挙げられる。このうち、特にスチレン - アクリル系重合体、ポリエステル樹脂が好適に用いられる。

30

着色剤としては本発明の顔料が用いられるが、色味を調整する目的で、他の顔料を併用してもよい。併用される顔料としては、フタロシアニン系、アゾ系、アンスラキノン、ペリノン・ペリレン系、インジゴ・チオインジゴ系、ジオキサジン系、キナクリドン系、イソインドリン系、アニリンブラック系、カーボンブラック系などの顔料が挙げられる。

着色剤の添加量は、定着用樹脂100重量部に対して、1 ~ 20重量部、特に2 ~ 10重量部であるのが好ましい。着色剤以外の代表的な添加剤としては、電荷制御剤、オフセット防止剤が挙げられる。電荷制御剤は、トナーの摩擦帯電性を制御するために配合されるものであり、トナーの帯電特性に応じて、正電荷制御用と負電荷制御用の2種がある。

正電荷制御用の電荷制御剤としては、塩基性窒素原子を有する有機化合物、例えば塩基性染料、アミノピリン、ピリミジン化合物、多核ポリアミノ化合物、アミノシラン類等が挙げられる。負電荷制御用の電荷制御剤としては、含金属アゾ染料、ナフテン酸金属塩、アルキルサリチル酸の金属塩、脂肪酸石鹼、樹脂酸石鹼等が挙げられる。

40

電荷制御剤の添加量は、定着用樹脂100重量部に対して0.1 ~ 10重量部、特に0.5 ~ 8重量部であるのが好ましい。

オフセット防止剤は定着時におけるトナーのオフセット現象を防止するために配合されるものであり、脂肪族系炭化水素、脂肪族金属塩類、高級脂肪酸類、脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物、シリコーンオイル、各種ワックス等が挙げられる。なかでも、重量平均分子量が1000 ~ 10000程度の脂肪族系炭化水素が好ましい。具体的には、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、パラフィンワックス、炭素原子数4以上のオレフィン単位からなる低分子量のオレフィン重合体、シリコーンオイル等の1種又

50

は2種以上の組み合わせが適当である。

オフセット防止剤の添加量は、定着用樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、特に0.5~8重量部であるのが好ましい。本発明の電子写真用トナーは従来公知の種々のキャリアと組み合わせで二成分系の現像剤として用いることができる。トナーとキャリアとの配合割合は従来と同じで良く、またトナーの流動性を向上させるために、上記トナーとキャリアにさらに疎水性シリカ微粉末、アルミナ微粉末等の流動化剤を配合することもできる。また、一成分現像剤用磁性トナーとして用いる場合には磁性体粉末が添加される。代表的な磁性体としては、マグネシウム、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄のほか、鉄、コバルト、ニッケルのような金属、あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウムとの合金、あるいは混合物等が挙げられる。

10

磁性体粉末の添加量は、定着用樹脂100重量部に対して20~300重量部であるのが好ましく、50~150重量部であるのがさらに好ましい。また圧力定着用トナーとする場合には、可塑剤、油脂、低融点ワックス、石油樹脂、液状オリゴマー樹脂等の可塑化材料が必要に応じて添加される。

トナー粒子の粒径は、特に限定されないが3~35 μm 、特に5~20 μm であるのがよい。

本発明の電子写真用トナーは、上記の各成分を乾式ブレンダー、ヘンシェルミキサー、ボールミル等によって均質に予備混練して得られた混合物を、例えばバンパリーミキサー、ロール、一軸または二軸の押出混練機等の混練装置を用いて均一に熔融混練した後、得られた混練物を冷却して粉碎し、必要に応じて分級することで製造される。この他に重合法、マイクロカプセル重合法、スプレードライ法等、公知の製造方法で製造することができる。

20

また、着色剤と樹脂を含有する着色剤組成物を溶媒中に分散させることにより液体トナーとすることも可能である。溶媒としては、高絶縁性(電気抵抗 10^{10} cm以上)、低誘導率(誘導率3以下)の石油系樹脂脂肪族炭化水素、n-ヘキサン、リグロイン、n-ヘプタン、n-ペプタン、イソドデカン、イソオクタンなどの他の、それらのハロゲン誘導体、例えば、四塩化炭素、パークロルエチレンなどが挙げられ、これらは単独で又は組み合わせて使用される。

30

本発明の顔料を着色剤として用いたトナーは画像濃度が高く、色再現性に優れ、また、透明性を有するため、フルカラー用のマゼンダトナーに用いた場合、鮮明な画像得ることができる。

本発明のアゾ化合物を含む顔料は、カラーフィルター、特に液晶表示デバイス等に用いられる光学特性の優れたカラーフィルター用の赤色顔料として用いることができる。

このカラーフィルターは顔料を分散させた高分子樹脂組成物をパターンニングして画素を形成する方法あるいは顔料と高分子樹脂を溶液中で分散させ、ガラス基板のパターン化された透明電極上に析出させる方法等によって作成される。

本発明で使用される有機高分子樹脂として、カラーフィルターは無色透明で、耐熱性、耐光性に優れた高分子であることが要求される。その具体例として、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂および、その前駆体であるポリアミック酸樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、(メタ)アクリロイル基を持つ感光性モノマー、及びオリゴマー、その他の樹脂等が挙げられ、特に好ましい有機高分子はエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1つ以上有する光重合性化合物である。本発明のアゾ化合物を含む顔料を用いて作製されるカラーフィルターは、本発明の顔料に、他の顔料を併用してもよい。本発明の顔料と併用し得る顔料の具体例としては、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、ビスアゾ系顔料、ピロロピロール系顔料、イソインドリノン系顔料、フタロシアニン系顔料、ハロゲン化フタロシアニン系顔料、ジオキサジン系顔料等が挙げられる。

40

顔料は高分子樹脂100重量部に対し、10~50重量部添加されるのがよい。

50

本発明の顔料を用いたカラーフィルターは、顔料内添フォトリソ法、電着法、電界ミセル法、印刷法などの公知の方法によって作製することができる。例えば、顔料内添フォトリソ法では本発明の顔料組成物、感光性樹脂、光重合開始剤、溶剤、その他の成分からなる樹脂組成物を調製し、必要なら、超音波処理機、分散機により処理したり、フィルタリングを行った後、スピナー等の塗布機でガラス板等の基板の上に塗布し乾燥した後、超高圧水銀灯などの光源を用いフォトマスクを介して露光し、現像工程を経て1画素（赤）を得る。このような操作を異なった色相を有する他の顔料を用いて、通常3回繰り返すことによりR、G、Bの3色からなる画素を有するカラーフィルターを得る。また印刷法では、本発明の顔料とポリアミド樹脂やエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂及び溶剤からなるインクを印刷機によりガラス板等の基板に印刷し熱処理を施して1画素を得る。顔料内添フォトリソ法、印刷法以外の方法についても通常の方法に従い、本発明の顔料組成物を使用したカラーフィルターが調製される。

10

本発明の顔料は分散性に優れており、この顔料組成物を使用したカラーフィルターは分光特性に優れ、消偏向作用が小さいという特徴がある。

本発明のアゾ化合物を含む顔料は電荷発生能に優れるため、電子写真複写機、レーザープリンター等に用いられる有機感光体の電荷発生材料としても使用できる。感光体としては光照射によって電荷を発生する電荷発生材料と、発生した電荷を輸送する電荷輸送材料を結着樹脂中に分散させた機能分離型の有機感光体が知られている。

この有機感光体には、いわゆる単層型感光層と積層型感光層とがあるが、本発明の顔料はこのいずれの感光層にも適用可能である。単層型の感光層は、電荷発生材料および電荷輸送材料を、結着樹脂等とともに適当な溶媒に溶解または分散し、得られた塗布液を導電性基体上に塗布し、乾燥させることで作成される。

20

積層型の感光層は、まず導電性基体上に、電荷発生材料と結着樹脂を含む塗布液を塗布することにより電荷発生材料を含有する電荷発生層を形成し、次いでこの電荷発生層上に、電荷輸送材料と結着樹脂とを含む塗布液を塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成することで作成される。また上記とは逆に、導電性基体上に電荷輸送層を形成し、その上に電荷発生層を形成してもよい。

電荷発生材料としては、本発明のアゾ化合物を含む顔料が用いられるが、他の有機または無機の光導電性材料を併用してもよい。このような光導電性材料としては例えばセレン、セレン-テルル、セレン-ヒ素、硫化カドミウム、 α -シリコン等の無機光導電材料の粉末、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、ペリレン顔料、ビスアゾ顔料、ジチオケトピロロピロール顔料、無金属ナフタロシアニン顔料、金属ナフタロシアニン顔料、スクアライン顔料、トリスアゾ顔料、インジゴ顔料、アズレニウム顔料、シアニン顔料、さらにはアンサンスロン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられる。これらの電荷発生材料は、電子写真感光体の感度領域等に合わせて、1種または2種以上を併用してもよい。

30

電荷輸送材料としては、例えば、テトラシアノエチレン；2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン系化合物；9-カルバゾリルイミノフルオレン等のフルオレン系化合物；ジニトロアントラセン等のニトロ化合物；無水コハク酸；無水マレイン酸；ジプロモ無水マレイン酸；トリフェニルメタン系化合物；2,5-ジ(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物；9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセン等のステリル系化合物；ポリ-N-ビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物；1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物；4,4',4'-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン、3,3'-ジメチル-N,N,N',N'-テトラキス-4-メチルフェニル(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン等のアミン誘導体；1,1-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,3-ブタジエン等の共役不飽和化合物；4-(N,N-ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン系化合物；N,N,N',N'-テトラキス(3-トリル)-1,3-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(4-トリル)-N,N'-ビス(3-トリル)-1,3-フェニ

40

50

レンジアミン等のm-フェニレンジアミン系化合物；インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物；縮合多環族化合物等が挙げられる。これらの電荷輸送材料についても、それぞれ単独で使用できる他、2種以上を併用することもできる。なお、ポリビニルカルバゾール等の成膜性を有する電荷輸送材料を用いる場合には、結着樹脂は必ずしも必要ではない。結着樹脂としては、例えばスチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂や、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂その他架橋性の熱硬化性樹脂、さらにエポキシ-アクリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化性樹脂等が挙げられる。これら結着樹脂は単独で使用できるほか、2種以上を併用することもできる。

感光層には、上記各成分の他に、例えば増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、界面滑性剤、レベリング剤等の種々の添加剤を添加することもできる。増感剤としては、例えばテルフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレンが挙げられる。酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等のフェノール系酸化防止剤が挙げられる。

積層感光体において、電荷発生層を構成する電荷発生材料と結着樹脂とは、種々の割合で使用することができるが、結着樹脂100重量部に対して、電荷発生材料5~1000重量部、特に30~500重量部の割合で用いるのが好ましい。

電荷輸送層を構成する電荷輸送材料と結着樹脂とは、電荷の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で、種々の割合で使用することができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、結着樹脂100重量部に対して、電荷輸送材料を総量で10~500重量部、特に25~200重量部の割合で用いるのが好ましい。

また、積層型の感光層の厚さは、電荷発生層が0.01~5μm程度、特に0.1~3μm程度に形成されるのが好ましく、電荷輸送層が2~100μm、特に5~50μm程度に形成されるのが好ましい。単層型の感光体においては、結着樹脂100重量部に対して電荷発生材料は0.1~50重量部、特に0.5~30重量部、電荷輸送材料は総量で20~500重量部、特に30~200重量部であるのが適当である。

また、単層型の感光層の厚さは5~100μm、特に10~50μm程度に形成されるのが好ましい。単層型感光体にあつては、導電性基体と感光層との間に、また、積層型感光体にあつては、導電性基体と電荷発生層との間や、導電性基体と電荷輸送層との間、または電荷発生層と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよく、感光体の表面には、保護層が形成されていてもよい。

上記各層が形成される導電性基体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができ、例えばアルミニウム、銅、スズ、白金、銀、鉄、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、

10

20

30

40

50

酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等が例示される。

導電性基体の形状は使用する画像形成装置の構造に合わせて、シート状、ドラム状等のいずれであってもよい。基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して、十分な機械的強度を有するものが好ましい。感光体を構成する各層を、塗布により形成する場合には、前記例示の電荷発生材料、電荷輸送材料、結着樹脂等を、適当な溶剤とともに、公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散器等を用いて分散混合して塗布液を調製し、これを公知の手段により塗布、乾燥すればよい。

塗布液をつくるための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能で、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等

があげられる。これらの溶剤は1種又は2種以上を混合して用いることができる。本発明の顔料を電荷発生材料として用いた感光体は、高感度であり、残留電位が少ないなどの優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

図1 実施例1-1で得られた化合物の赤外吸収スペクトル。

図2 実施例2-1で得られた化合物の赤外吸収スペクトル。

図3 実施例3-1で得られた化合物の赤外吸収スペクトル。

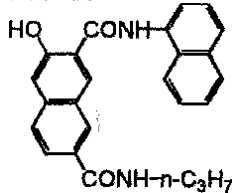
図4 実施例3-2で得られた化合物の赤外吸収スペクトル。

図5 実施例3-3で得られた化合物の赤外吸収スペクトル。

図6 実施例3-4で得られた化合物の赤外吸収スペクトル。

以下に、実施例をあげて説明する。

実施例1-1



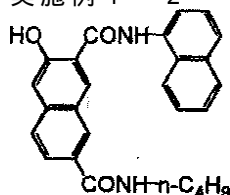
2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン36.9gをテトラヒドロフラン300gに懸濁し、*N,N*-ジメチルホルムアミド0.2gを加えた後、塩化チオニル16.0gを加えて、50にて2時間反応させる。その後、残存する塩化チオニルを溶剤とともに留去し、これに1-ナフチルアミン23.2gをテトラヒドロフラン100gに溶解した溶液を加え、さらに1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン25.2gを加えて、還流下約15時間反応させる。水250gを加えて析出する結晶をろ別し、メタノールおよび水で十分に洗浄する。このようにして得られた2-ヒドロキシ-6-メトキシカルボニル-3-(ナフト-1'-イル)アミノカルボニルナフタレン37.2gをメタノール370g懸濁し、これに水酸化ナトリウム10.8gおよび炭酸ナトリウム3.0gを水150gに溶解した溶液を加えて、70にて2時間反応した後、カーボン処理を行い、pHを2に調整する。析出する結晶をろ別し、十分水洗した後乾燥して灰白色粉末24.2gを得た。

このようにして得られた2-ヒドロキシ-6-ヒドロキシカルボニル-3-(ナフト-1'-イル)アミノカルボニルナフタレン6.0gをテトラヒドロフラン70gに懸濁し、*N,N*-ジメチルホルムアミド0.2gを加えた後、塩化チオニル16.0gを加えて、50にて2時間反応させる。その後、残存する塩化チオニルを溶剤とともに留去し、これに*n*-プロピルアミン3.0gをテトラヒドロフラン50gに溶解した溶液を加え、さらに

1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン7.6gを加えて、還流下約15時間反応させる。濃縮後、残渣にメタノール40gを加え、塩酸5gを加えて析出する結晶をろ別し、水およびメタノールで十分に洗浄した後、乾燥して、灰白色粉末3.0gを得た(分解点:326)。

この赤外線吸収スペクトル(KBr法)を図1に示す。

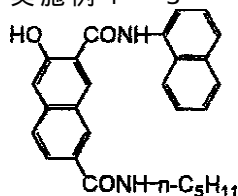
実施例1-2



10

実施例1-1で用いたn-プロピルアミンをn-ブチルアミン5.4gに代えること以外は、実施例1-1と同様にして、灰白色粉末3.6gを得た(分解点:336)。

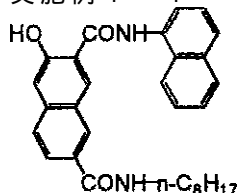
実施例1-3



実施例1-1で用いたn-プロピルアミンをn-ペンチルアミン4.4gに代えること以外は、実施例1-1と同様にして、灰白色粉末3.5gを得た(分解点:326)。

20

実施例1-4



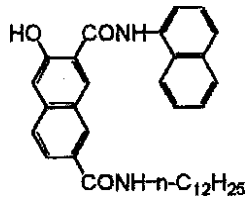
2-ヒドロキシ-6-ヒドロキシカルボニル-3-メトキシカルボニルナフタレン36.9gをテトラヒドロフラン300gに懸濁し、N,N-ジメチルホルムアミド0.2gを加えた後、塩化チオニル16.0gを加えて、50にて2時間反応させる。その後、残存する塩化チオニルを溶剤とともに留去し、これにn-オクチルアミン26.4gをテトラヒドロフラン100gに溶解した溶液を加え、さらに1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン25.2gを加えて、還流下約15時間反応させる。水250gを加えて析出する結晶をろ別し、メタノールおよび水で十分に洗浄する。このようにして得られた2-ヒドロキシ-3-メトキシカルボニル-6-n-オクチルアミノカルボニルナフタレン38.7gをメタノール370gに懸濁し、これに水酸化ナトリウム6.0gおよび炭酸ナトリウム15.0gを水200gに溶解した溶液を加えて、70で2時間反応した後、カーボン処理を行い、pHを2に調整する。析出する結晶をろ別し、十分水洗した後乾燥して灰白色粉末22.2gを得た。

30

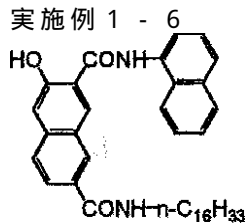
このようにして得られた2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル-6-n-オクチルアミノカルボニルナフタレン5.9gをテトラヒドロフラン70gに懸濁し、N,N-ジメチルホルムアミド0.2gを加えた後、塩化チオニル16.0gを加えて、50にて2時間反応させる。その後、残存する塩化チオニルを溶剤とともに留去し、これにn-ナフチルアミン5.8gをテトラヒドロフラン50gに溶解した溶液を加え、さらに1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン7.6gを加えて、還流下約15時間反応させる。濃縮後、残渣にメタノール40gを加え、塩酸5gを加えて析出する結晶をろ別し、水およびメタノールで十分に洗浄した後、乾燥して、灰白色粉末4.8gを得た(分解点:342)。

40

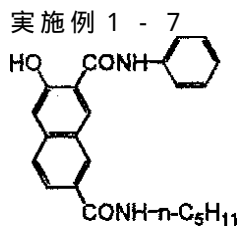
実施例1-5



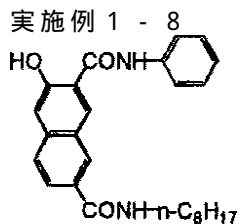
実施例 1 - 1 で用いた n - プロピルアミンを n - ドデシルアミン 9.5 g に代えること
 の他は、実施例 1 - 1 と同様にして、灰白色粉末 5.6 g を得た (分解点 : 347)。



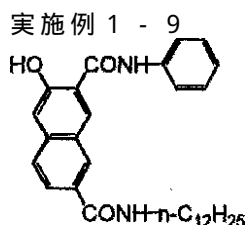
実施例 1 - 1 で用いた n - プロピルアミンを n - ヘキサデシルアミン 12.3 g に代える
 ことのは、実施例 1 - 1 と同様にして、灰白色粉末 7.7 g を得た (分解点 : 368)。



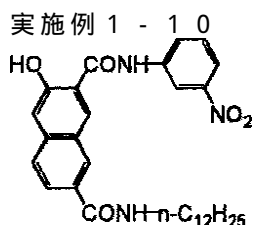
実施例 1 - 1 で用いた 1 - ナフチルアミンをアニリン 15.1 g に代えること、および n
 - プロピルアミンを n - ペンチルアミン 4.4 g に代えることのは、実施例 1 - 1 と同
 様にして、白色粉末 4.5 g を得た (分解点 : 255)。



実施例 1 - 1 で用いた 1 - ナフチルアミンをアニリン 15.1 g に代えること、および n
 - プロピルアミンを n - オクチルアミン 5.2 g に代えることのは、実施例 1 - 1 と同
 様にして、白色粉末 3.0 g を得た (分解点 : 273)。



実施例 1 - 1 で用いた 1 - ナフチルアミンをアニリン 15.1 g に代えること、および n
 - プロピルアミンを n - ドデシルアミン 7.4 g に代えることのは、実施例 1 - 1 と同
 様にして、白色粉末 4.1 g を得た (分解点 : 264)。



実施例 1 - 1 で用いた 1 - ナフチルアミンを 3 - ニトロアニリン 21.6 g に代えること

10

20

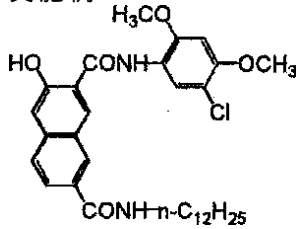
30

40

50

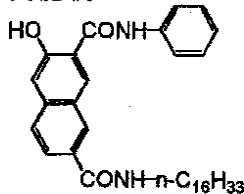
、および *n*-プロピルアミンを *n*-ドデシルアミン 7.4 g に代えることの他は、実施例 1-1 と同様にして、白色粉末 6.8 g を得た（分解点：302）。

実施例 1-1.1



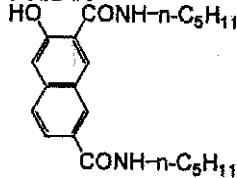
実施例 1-1 で用いた *o*-ナフチルアミンを 5-クロロ-2,4-ジメトキシアニリン 30.4 g に代えること、および *n*-プロピルアミンを *n*-ドデシルアミン 7.4 g に代えることの他は、実施例 1-1 と同様にして、白色粉末 6.5 g を得た（分解点：247）。

実施例 1-1.2



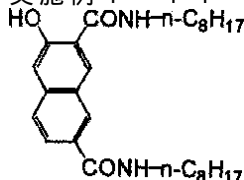
実施例 1-1 で用いた *o*-ナフチルアミンを アニリン 15.1 g に代えること、および *n*-プロピルアミンを *n*-ヘキサデシルアミン 9.2 g に代えることの他は、実施例 1-1 と同様にして、白色粉末 3.8 g を得た（分解点：257）。

実施例 1-1.3



2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン 18.6 g をテトラヒドロフラン 200 g に懸濁し、*N,N*-ジメチルホルムアミド 0.2 g を加えた後、塩化チオニル 38.0 g を加えて、50℃にて約 15 時間反応させる。その後、残存する塩化チオニルを溶剤とともに留去し、これに *n*-ペンチルアミン 8.7 g をテトラヒドロフラン 50 g に溶解した溶液を加え、さらに 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン 15.2 g を加えて、還流下約 15 時間反応させる。濃縮後、残渣にメタノール 20 g を加え、水 50 g を加えて析出する結晶をろ別し、水およびメタノールで十分に洗浄した後、乾燥して、灰白色粉末 2.6 g を得た（分解点：345）。

実施例 1-1.4



実施例 1-1.3 で用いた *n*-ペンチルアミンを *n*-オクチルアミン 12.9 g に代えることの他は、実施例 1-1.3 と同様にして、灰白色粉末 1.6 g を得た（分解点：366）。

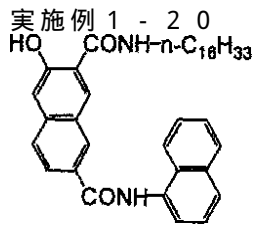
実施例 1-1.5

10

20

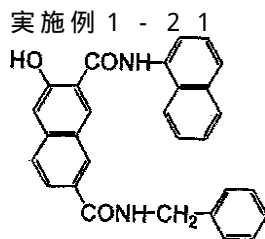
30

40



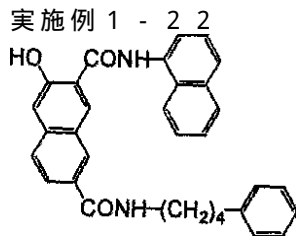
実施例 1 - 1 で用いた 2 - ヒドロキシ - 3 - ヒドロキシカルボニル - 6 - メトキシカルボニルナフタレンを 2 - ヒドロキシ - 6 - ヒドロキシカルボニル - 3 - メトキシカルボニルナフタレンに代えて、これから得られる 2 - ヒドロキシ - 3 - ヒドロキシカルボニル - 6 - (ナフト - 1' - イル) アミノカルボニルナフタレンを用いること、および n - プロピルアミンを n - ヘキサデシルアミン 12.3 g に代えることの他は、実施例 1 - 1 と同様にして、灰白色粉末 3.6 g を得た (分解点 : 366)。

10



実施例 1 - 1 で用いた n - プロピルアミンをベンジルアミン 5.5 g に代えることの他は、実施例 1 - 1 と同様にして、白色粉末 3.2 g を得た (融点 : 236)。

20



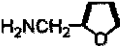
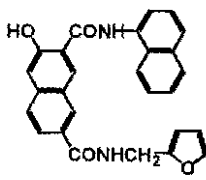
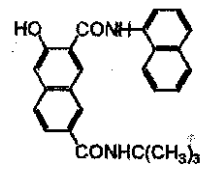

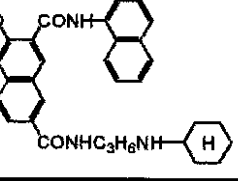
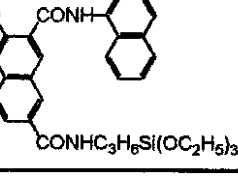
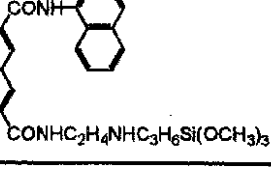
実施例 1 - 1 で用いた n - プロピルアミンを 4 - フェニルブチルアミン 7.6 g に代えることの他は、実施例 1 - 1 と同様にして、灰白色粉末 4.7 g を得た (融点 : 205)

30

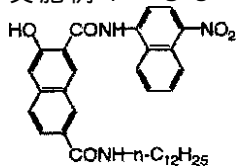
実施例 1 - 2 3 ~ 実施例 1 - 3 4

アミン成分として実施例 1 - 1 で用いた n - プロピルアミンを、表 1 ~ 2 に示すアミンに代えることの他は、実施例 1 - 1 と同様にしてカップラー化合物を合成した。合成したカップラー化合物の分解点を表 1 ~ 表 2 に示す。

表 2

実施例 No.	アミン成分	カップラー化合物の構造	分解点
1-30			312°C
1-31	$H_2N-C(CH_3)_3$		278°C
1-32	$H_2NC_3H_6NH$ 		291°C
1-33	$H_2NC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$		307°C
1-34	$H_2NC_2H_4NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$		258°C

実施例 1 - 3 5



2 - ヒドロキシ - 6 - ヒドロキシカルボニル - 3 - メトキシカルボニルナフタレン 36.9 g をテトラヒドロフラン 300 g に懸濁し、N,N - ジメチルホルムアミド 0.2 g を加えた後、塩化チオニル 16.0 g を加えて、50 にて 2 時間反応させる。その後、残存する塩化チオニルを溶剤とともに留去し、これに n - ドデシルアミン 33.4 g をテトラヒドロフラン 100 g に溶解した溶液を加えて、還流下約 15 時間反応させる。水 250 g を加えて析出する結晶をろ別し、メタノールおよび水で十分に洗浄する。このようにして得られた 2 - ヒドロキシ - 3 - メトキシカルボニル - 6 - (n - ドデシルアミノカルボニル) ナフタレン 43.4 g をメタノール 370 g に懸濁し、これに水酸化ナトリウム 10.8 g および炭酸ナトリウム 3.0 g を水 150 g に溶解した溶液を加えて、70 で 2 時間反応した後、カーボン処理を行い、pH を 2 に調整する。析出する結晶をろ別し、十

10

20

30

40

50

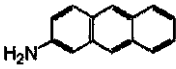
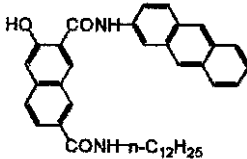
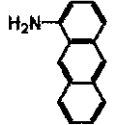
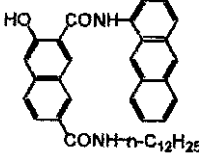
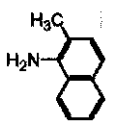
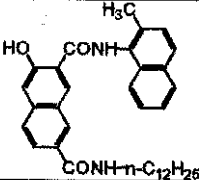
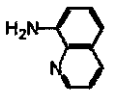
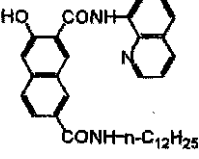
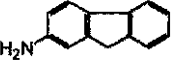
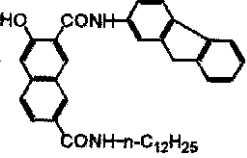
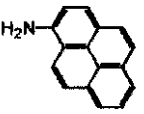
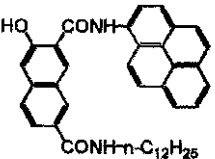
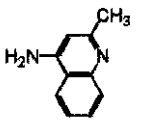
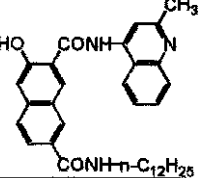
分水洗した後乾燥して灰白色粉末37.2gを得た。

このようにして得られた2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル-6-(n-ドデシルアミノカルボニル)ナフタレン5.0gをテトラヒドロフラン60gに懸濁し、N,N-ジメチルホルムアミド0.1gを加えた後、塩化チオニル2.5gを加えて、50℃にて約1時間反応させる。その後、残存する塩化チオニルを溶剤とともに留去し、これに4-ニトロ-1-ナフチルアミン5.3gをテトラヒドロフラン50gに溶解した溶液を加えて、還流下約15時間反応させる。濃縮後、残渣にメタノール40gを加えて析出する結晶をろ別し、水およびメタノールで十分に洗浄した後、乾燥して、灰白色粉末4.8gを得た(分解点:281℃)。

実施例1-36~実施例1-52

アミン成分として実施例1-35で用いた4-ニトロ-1-ナフチルアミンを、表3~5に示すアミンに代えることの他は、実施例1-35と同様にしてカップラー化合物を合成した。合成したカップラー化合物の分解点を表3~5に示す。

表 3

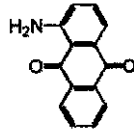
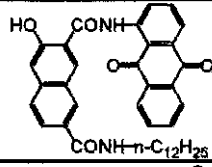
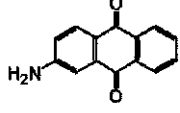
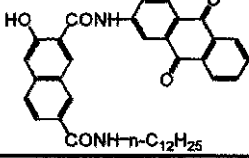
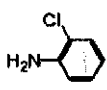
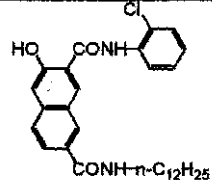
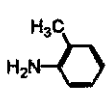
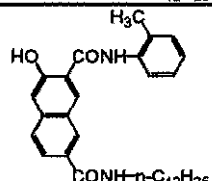
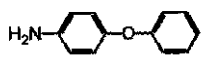
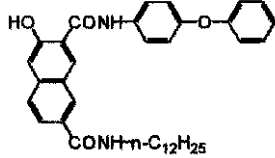
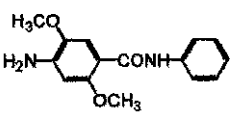
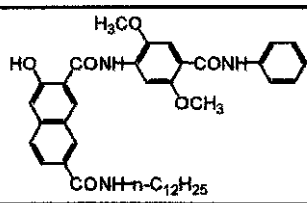
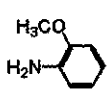
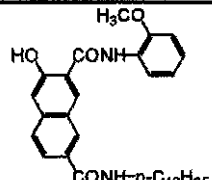
実施例 No.	アミン成分	カップラー化合物の構造	分解点
1-36			229°C
1-37			341°C
1-38			352°C
1-39			340°C
1-40			353°C
1-41			356°C
1-42			346°C

10

20

30

表 4

実施例 No.	アミン成分	カップラー化合物の構造	分解点
1-43			346°C
1-44			347°C
1-45			332°C
1-46			343°C
1-47			352°C
1-48			348°C
1-49			353°C

10

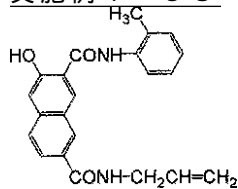
20

30

表5

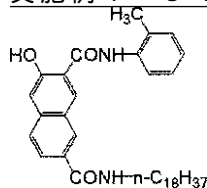
実施例No.	アミン成分	カップラー化合物の構造	分解点
1-50			349°C
1-51			383°C
1-52			346°C

実施例 1 - 5 3



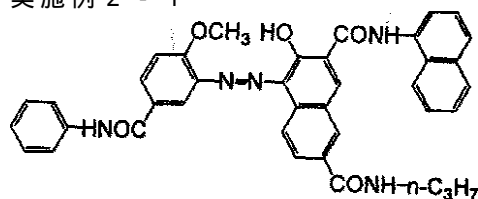
実施例 1 - 1 で用いた β -ナフチルアミンを *o*-トルイジン 17.4g に代えること、および *n*-プロピルアミンをアリルアミン 2.3g に代えることの他は、実施例 1 - 1 と同様にして、白色粉末 4.8g を得た（融点：234 °C）。

実施例 1 - 5 4



実施例 1 - 1 で用いた β -ナフチルアミンを *o*-トルイジン 17.4g に代えること、および *n*-プロピルアミンを *n*-オクタデシルアミン（ステアシルアミン）10.8g に代えることの他は、実施例 1 - 1 と同様にして、白色粉末 5.1g を得た（融点：186 °C）。

実施例 2 - 1



アミン成分として、2 - メトキシ - 5 - フェニルアミノカルボニルアニリン 2.9 g を水 45 g に分散し、35% - 塩酸 4.3 g を加える。その後、0 - 5 °C を保ちながら、亜硝酸ナトリウム 1.0 g を水 10 g に溶解した溶液を滴下してジアゾ化を行う。引き続き、酢酸 0.8 g、ろ過助剤 0.15 g および活性炭 0.15 g を加え、混合物をろ過する。この時の温度を 10 °C 以下に保つ。その後、42% - ホウフツ化水素酸 6 g を加え、析出するジアゾニウム塩をろ過する。他方、カップラー成分として、実施例 1 - 1 で得た化合物

10

20

30

40

50

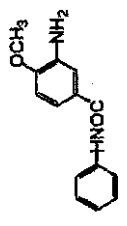
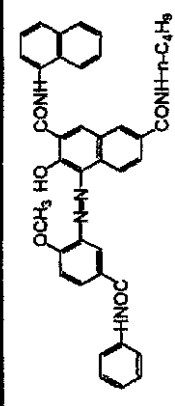
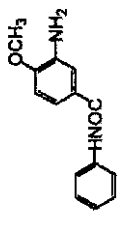
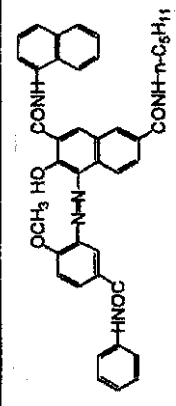
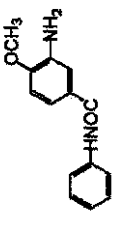
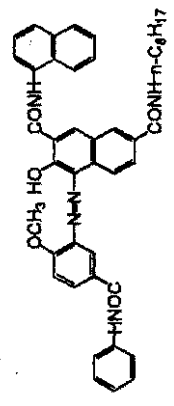
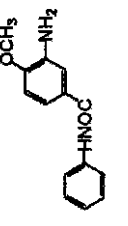
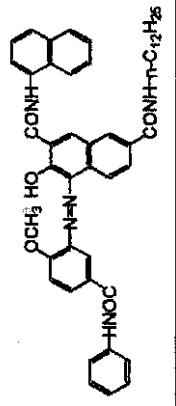
3.4 gをN - メチル - 2 - ピロリドン 60 gに懸濁し、ナトリウムメトキシド 0.9 gを加えて、溶解した後、15 に保つ。これに上述のジアゾニウム塩 4.1 gをN - メチル - 2 - ピロリドン 15 gに溶解した溶液を加え、約15時間攪拌する。その後、酢酸 1.2 gを添加し1時間攪拌し、水 40 gを加え、析出する結晶をろ過により回収する。得られた固体をメタノール 120 g中で還流下洗浄して、ろ過する。さらにピリジン 60 g中で還流下洗浄して、ろ過し、メタノールで十分洗浄した後乾燥して、赤みの紫色粉末 4.2 gを得た（分解点：330 ）。

この赤外線吸収スペクトル（KBr法）を図2に示す。

実施例 2 - 2 ~ 実施例 2 - 87

アミン成分として実施例 2 - 1の2 - メトキシ - 5 - フェニルアミノカルボニルアニリン 10
を、表6 ~ 表27に示すアミンに代えること、およびカップラー成分として、実施例 1 -
1で得た化合物を表6 ~ 表27に示すカップラーに代えることの他は、実施例 2 - 1と同
様にしてアゾ化合物を合成した。合成したアゾ化合物の分解点を表6 ~ 表27に示す。

表6

実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-2		実施例 1-2		赤みの紫	335°C
2-3		実施例 1-3		暗い 青みの赤	325°C
2-4		実施例 1-4		赤みの紫	326°C
2-5		実施例 1-5		赤みの紫	317°C

10

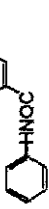
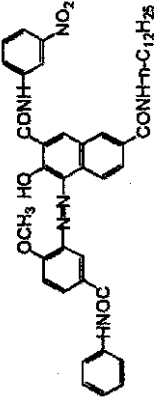

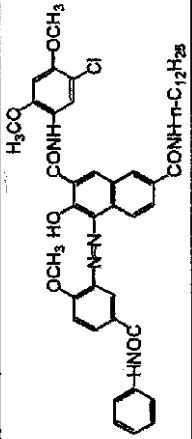

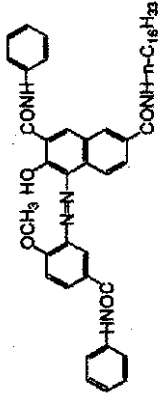

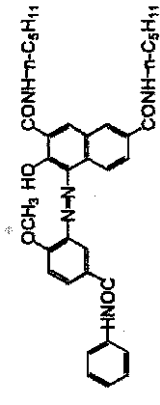
20

30

表7

実施例 No.	アミン成分	カップラー成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-6		実施例 1-6		赤みの紫	313°C
2-7		実施例 1-7		鮮やかな 青みの赤	271°C
2-8		実施例 1-8		鮮やかな赤	285°C
2-9		実施例 1-9		鮮やかな赤	284°C

表 8

実施例 No.	アミン成分	カップラー成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-10		実施例 1-10		暗い青みの赤	301°C
2-11		実施例 1-11		赤みの紫	328°C
2-12		実施例 1-12		鮮やかな赤	266°C
2-13		実施例 1-13		鮮やかな青みの赤	294°C

10

20

30

表 9

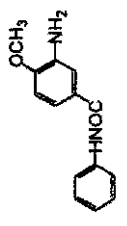
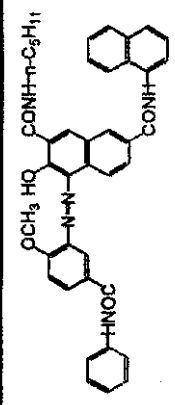
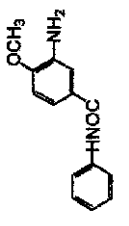
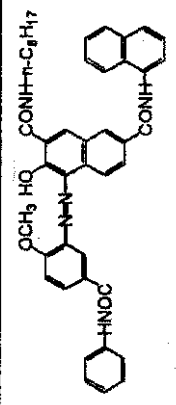
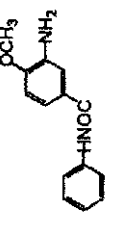
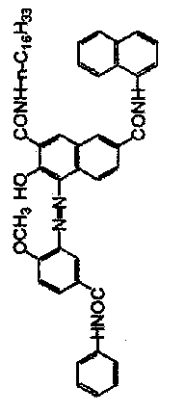
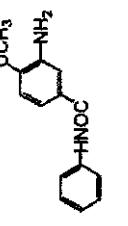
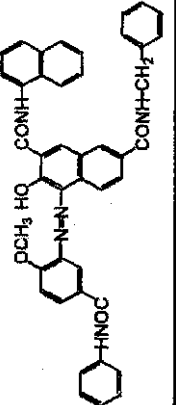
実施例 No.	アミン成分	カップラー成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-1 4		実施例 1-1 4		鮮やかな 黄みのオレンジ	374°C
2-1 5		実施例 1-1 5		鮮やかな オレンジ	284°C
2-1 6		実施例 1-1 6		鮮やかな 赤みのオレンジ	269°C
2-1 7		実施例 1-1 7		赤みのオレンジ	309°C

10

20

30

表10

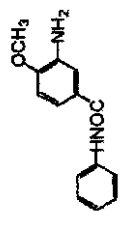
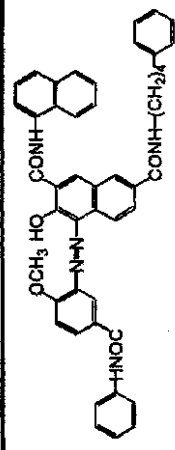
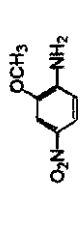
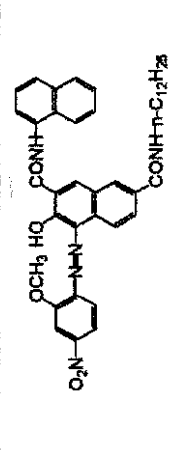
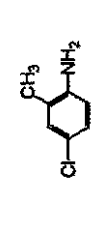
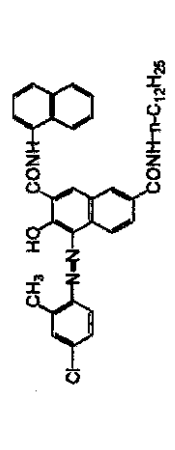
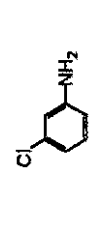
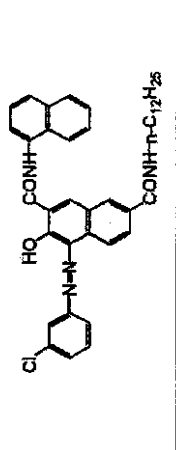
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-18		実施例 1-18		暗い 茶色の赤	308°C
2-19		実施例 1-19		茶色の赤	301°C
2-20		実施例 1-20		赤みのオレンジ	289°C
2-21		実施例 1-21		暗い青みの赤	325°C

10

20

30

表 1 1

実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-22		実施例 1-22		赤みの紫	322°C
2-23		実施例 1-5		赤みの紫	304°C
2-24		実施例 1-5		青みの赤	292°C
2-25		実施例 1-5		赤みのオレンジ	287°C

10

20

30

表 1 2

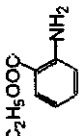
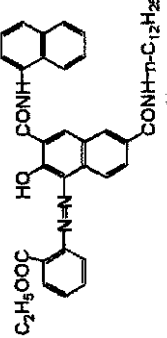
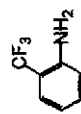
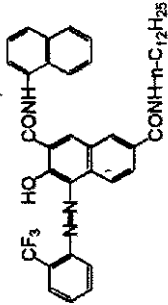

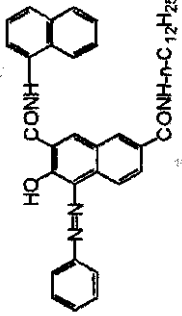
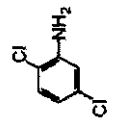
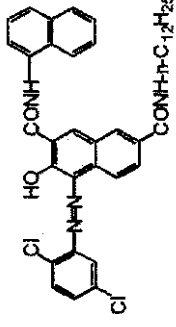
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-26		実施例 1-5		茶色	309°C
2-27		実施例 1-5		暗い茶色	291°C
2-28		実施例 1-5		赤みの オレンジ	292°C
2-29		実施例 1-5		茶色みの赤	301°C

表13

実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-30		実施例1-5		黄みの赤	291°C
2-31		実施例1-5		暗い紫	304°C
2-32		実施例1-5		鮮やかな赤	301°C
2-33		実施例1-23		赤みの紫	329°C

10

20

30

表 1 4

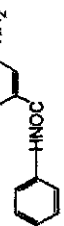
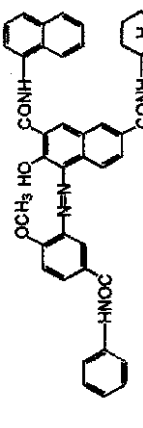
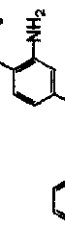
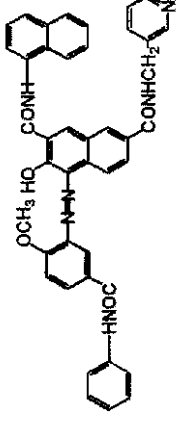
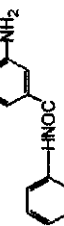
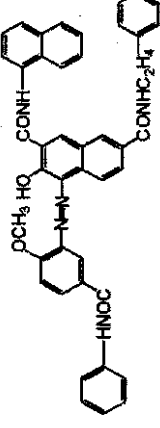
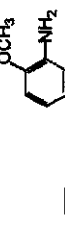
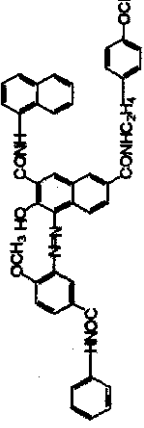
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-34		実施例 1-24		赤みの紫	269°C
2-35		実施例 1-25		暗い茶色	313°C
2-36		実施例 1-26		暗い茶色	315°C
2-37		実施例 1-27		赤みの紫	279°C

表 15

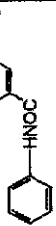
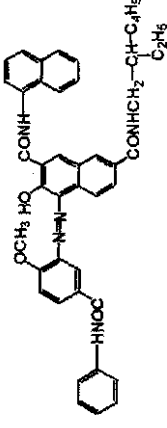
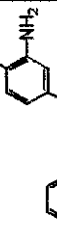
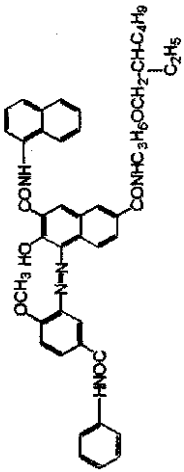
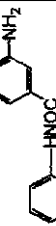
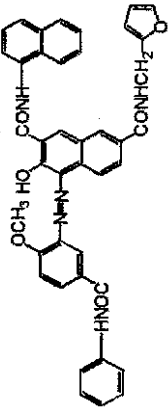

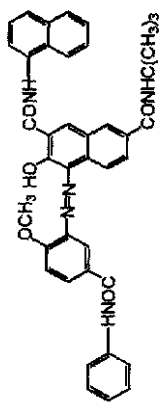
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-38		実施例 1-28		青みの赤	324°C
2-39		実施例 1-29		青みの赤	329°C
2-40		実施例 1-30		暗い青みの赤	306°C
2-41		実施例 1-31		青みの赤	314°C

表 16

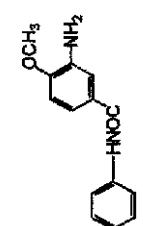
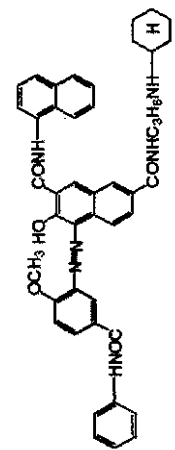
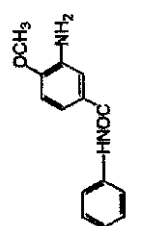
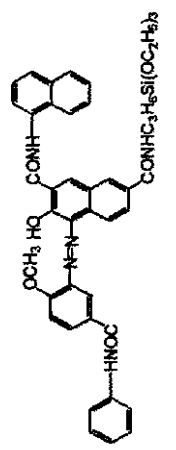
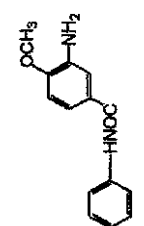
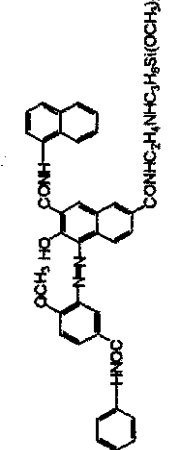
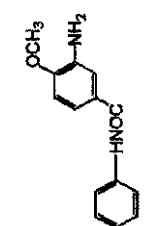
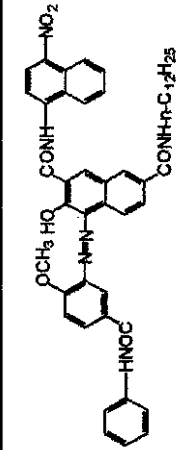
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-4 2		実施例 1 - 3 2		暗い青みの赤	242°C
2-4 3		実施例 1 - 3 3		赤みの紫	323°C
2-4 4		実施例 1 - 3 4		暗い青みの赤	281°C
2-4 5		実施例 1 - 3 5		鮮やかな赤	327°C

表 17

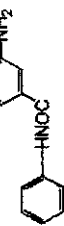
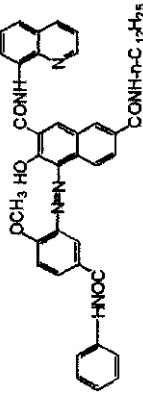
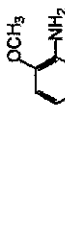
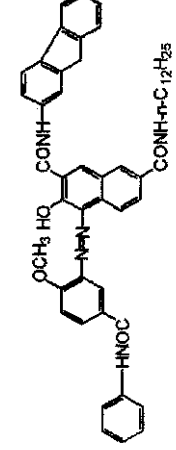

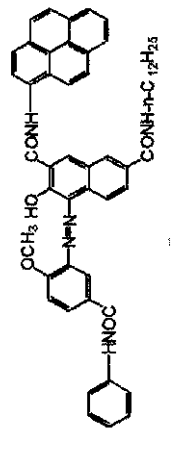
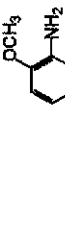
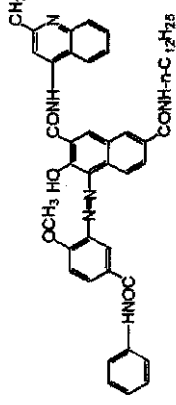
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-46		実施例 1-36		赤みの紫	297°C
2-47		実施例 1-37		青みの赤	320°C
2-48		実施例 1-38		鮮やかな赤	329°C
2-49		実施例 1-11		暗い紫	306°C

10

20

30

表 18

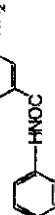
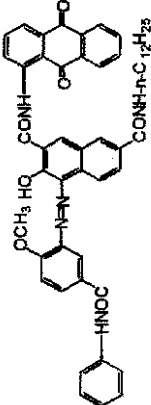
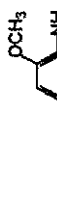
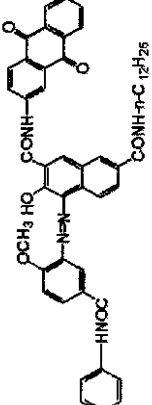
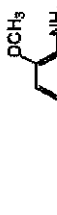
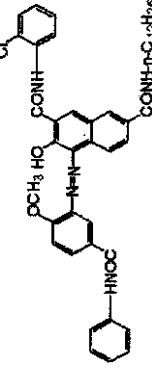

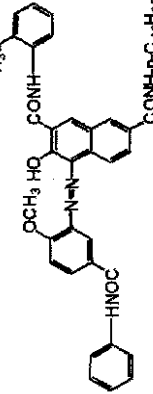
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-50		実施例 1-39		青みの赤	333°C
2-51		実施例 1-40		青みの赤	308°C
2-52		実施例 1-41		紫	342°C
2-53		実施例 1-42		赤みの紫	286°C

10

20

30

表19

実施例 No.	アミン成分	カップラー成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-54		実施例 1-43		赤みの オレンジ	337°C
2-55		実施例 1-44		暗い青みの赤	335°C
2-56		実施例 1-45		青みの赤	333°C
2-57		実施例 1-46		青みの赤	325°C

10

20

30

表 20

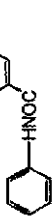
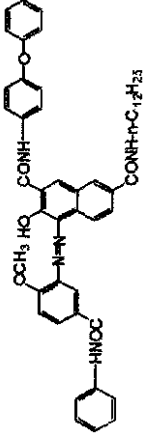
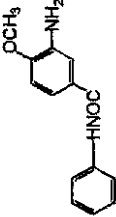
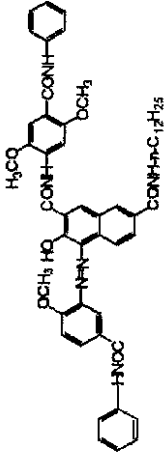
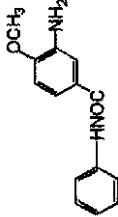
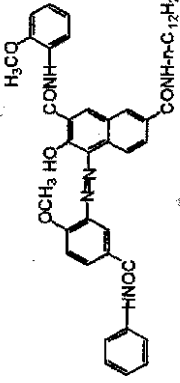
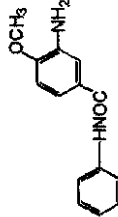
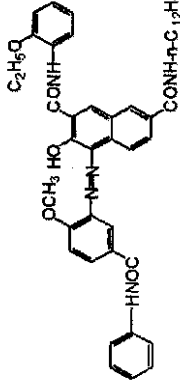
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-58		実施例 1-47		赤みの オレンジ	309°C
2-59		実施例 1-48		赤みの オレンジ	321°C
2-60		実施例 1-49		青みの赤	335°C
2-61		実施例 1-50		赤みの オレンジ	323°C

表 2 1

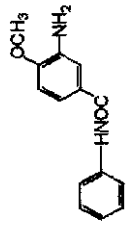

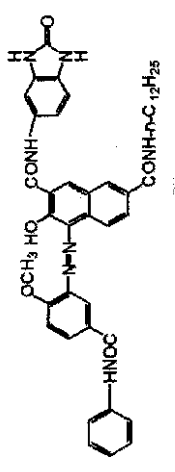
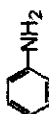
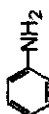
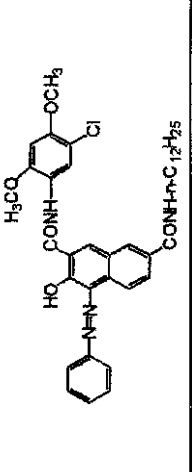
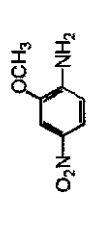
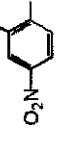
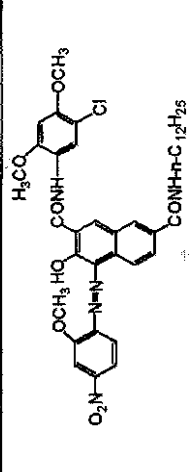
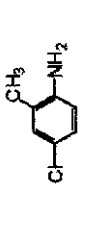

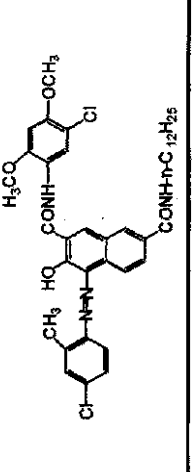
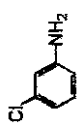
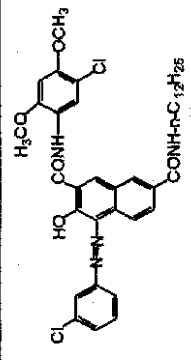
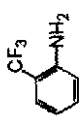
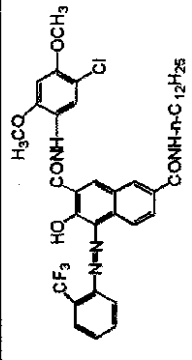
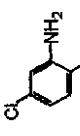
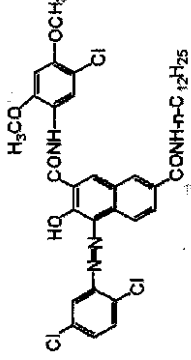
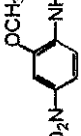
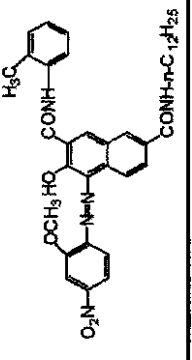
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-62		実施例 1-51 		暗い青みの赤	318°C
2-63		実施例 1-11 		赤みのオレンジ	292°C
2-64		実施例 1-11 		赤みの紫	300°C
2-65		実施例 1-11 		青みの赤	322°C

表 2 2

実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-66		実施例 1-11		オレンジ	289°C
2-67		実施例 1-11		茶色	299°C
2-68		実施例 1-11		赤みの オレンジ	319°C
2-69		実施例 1-46		赤みの茶色	302°C

10

20

30

表 23

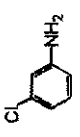
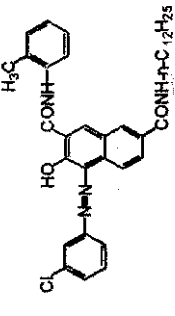
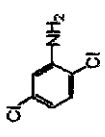
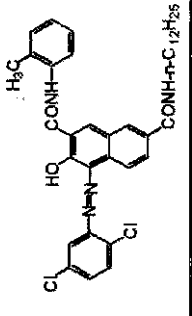
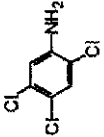
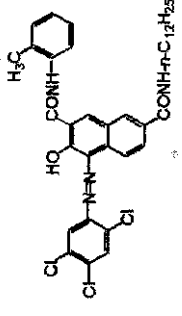
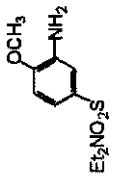
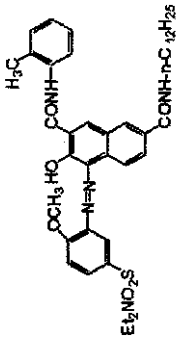
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-70		実施例 1-46		赤みの オレンジ	289°C
2-71		実施例 1-46		オレンジ	306°C
2-72		実施例 1-46		赤みの オレンジ	303°C
2-73		実施例 1-46		黄みの赤	291°C

表 2 4

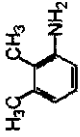
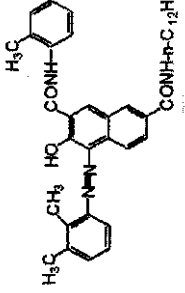
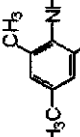
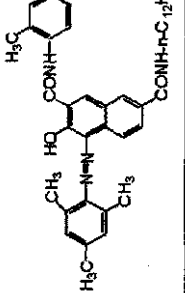
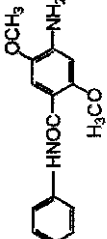
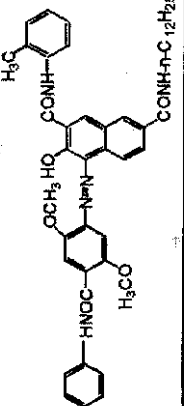

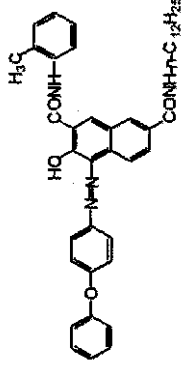
実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-74		実施例 1-46		赤みのオレンジ	299°C
2-75		実施例 1-46		黄みの赤	278°C
2-76		実施例 1-46		青みの紫	304°C
2-77		実施例 1-46		暗い青みの赤	280°C

表 2 5

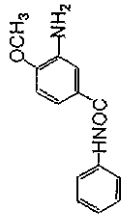
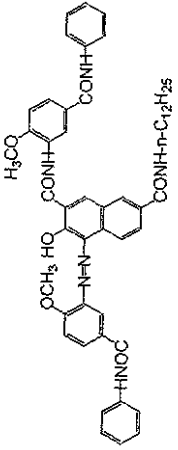
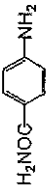
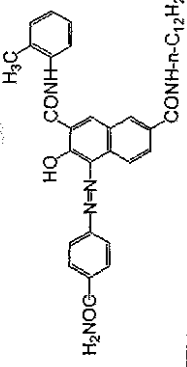

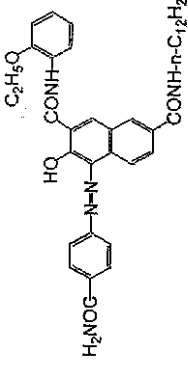
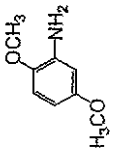
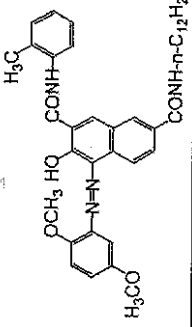
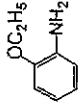
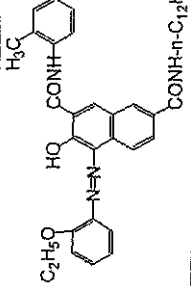
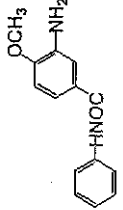
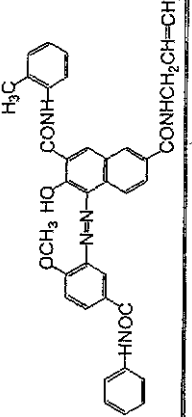
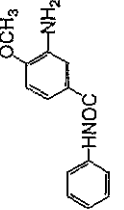
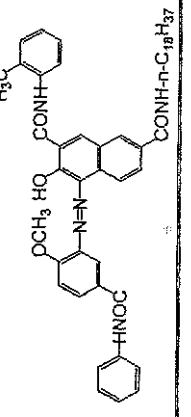
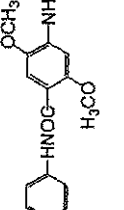
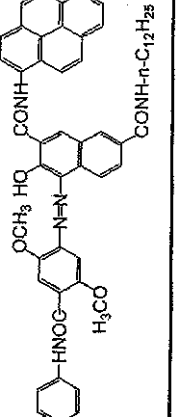
実施例 No.	アミン成分	カップラー成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-78		実施例 1-5-2		青みの赤	307℃
2-79		実施例 1-4-6		オレンジ	260℃
2-80		実施例 1-5-0		赤みの オレンジ	293℃
2-81		実施例 1-4-6		青みの紫	304℃

表 26

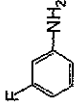
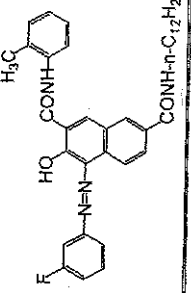
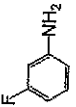
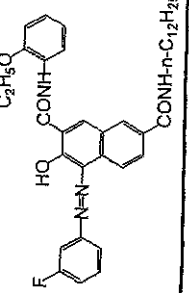
実施例 No.	アミン成分	カップラー成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-82		実施例 1-46		黄みの赤	279°C
2-83		実施例 1-53		青みの赤	308°C
2-84		実施例 1-54		黄みの赤	319°C
2-85		実施例 1-41		紫	318°C

10

20

30

表 27

実施例 No.	アミン成分	カップラ成分	アゾ化合物の構造	色合い	分解点
2-86		実施例 1-46		赤みの オレンジ	290°C
2-87		実施例 1-50		赤みの オレンジ	285°C

試験例 1

実施例 2 - 3、実施例 2 - 5 および実施例 2 - 6 で得たアゾ化合物について、以下の処方により耐光性を試験した。

- 1) 試料 0.4 部、ジオクチルフタレート 0.7 部、ヒマシ油 0.7 部をフーバー式マラーで混練 (100 回転 × 3 回) する。
- 2) 軟化ポリ塩化ビニル 100 部、ジオクチルフタレート 50 部、スズマレート 2 部、カルシウムステアレート 0.4 部、バリウムステアレート 0.6 部からなるコンパウンド 70 部に対し、1) で混練したもの 0.7 部およびチタンホワイト 1.3 部を添加し、二本ロールにて 110 でゲル化後 3 分間混練する。
- 3) 2) のシート 35 部を 100 kgf / cm² で加圧し、厚さ 1 mm の平面シートを得る。

10

20

30

40

50

4) 3) の平面シートを 30 mm × 70 mm に切り、耐光性試験片とする。
 5) 4) の試験片を半分マスクし、フェザーメーター（島津製作所製：サンテスター X F - 180 ・キセノンランプ）で照射する。100 時間毎に、マスクした部分としていない部分をそれぞれ測色し、両者の色差 E により評価する。

- E < 2 A
- E = 2 ~ 3 B
- E = 3 ~ 5 C
- E = 5 ~ 8 D
- E > 8 E

測色は、マクベス社製、COLOR - EYE 7000、D65 光源、10 度視野、反射光によって行った。

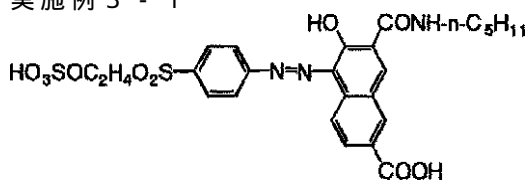
実施例 2 - 3、実施例 2 - 5 および実施例 2 - 6 で得たアゾ化合物についての耐光性試験結果を表 28 に示す。

表 28

試験例	アゾ化合物の構造	耐光性試験結果				
		100 時間	200 時間	300 時間	400 時間	500 時間
1		A	A	A	A	A
2		A	A	A	A	A
3		A	A	A	A	A
比較例 1		A	E	-	-	-
比較例 2 *		E	-	-	-	-

* ナト-レット RN (市販品)

実施例 3 - 1



公知の方法により得られた 4 - (-スルファトエチルスルホニル) アニリン 2.66 g、 H_2SO_4 6.6 g、水 150 g からなる液に、氷冷下で亜硝酸ナトリウム 1.04 g、水 10 g からなる水溶液を滴下し、ジアゾ化を行う。

得られたジアゾニウム化合物を、水 30 g、10% NaOH 水溶液 60 g、N - メチル -

20

30

40

50

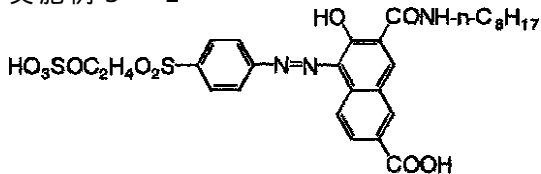
2 - ピロリドン 40 g および 2 - ヒドロキシ - 6 - ヒドロキシカルボニル - 3 - ペンチルアミノカルボニルナフタレン 2.94 g からなるカップラー水溶液に 0 ~ 5 で 30 分かけて滴下し、常法によりカップリング反応を行う。カップリング反応が終了するまで 15 で数時間攪拌し続ける。この間 10% NaHCO₃ 水溶液を用い、pH 4 ~ 6 に保持する。これを、塩化ナトリウムによる塩析、濾過により単離し、塩化ナトリウムを含む赤色粉末結晶 5.28 g を得た。

本化合物は、良好な繊維反応性染色特性を有し、セルロース繊維材料、例えば木綿上で、通常の染色法で良好な耐塩素性、耐光性、耐アルカリ汗性、耐摩擦性を有する、茶色みのオレンジの染色を与えた。

この赤外吸収スペクトル (KBr 法) を図 3 に示す。 (max = 471.5nm)

10

実施例 3 - 2



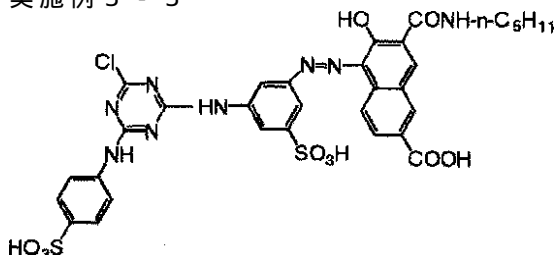
実施例 3 - 1 の 2 - ヒドロキシ - 6 - ヒドロキシカルボニル - 3 - ペンチルアミノカルボニルナフタレンを 2 - ヒドロキシ - 6 - ヒドロキシカルボニル - 3 - オクチルアミノカルボニルナフタレン 3.36 g に代えること、およびカップラー水溶液調製に使用した 10% NaOH 水溶液と N - メチル - 2 - ピロリドンの量をそれぞれ 20 g と 3 g に代えること
の他は実施例 3 - 1 と同様にして、塩化ナトリウムを含む赤色粉末結晶 4.79 g を得た。

20

本化合物は、良好な繊維反応性染色特性を有し、セルロース繊維材料、例えば木綿上で、通常の染色法で良好な耐塩素性、耐光性、耐アルカリ汗性、耐摩擦性を有する、茶色みのオレンジの染色を与えた。

この赤外吸収スペクトル (KBr 法) を図 4 に示す。 (max = 479.0nm)

実施例 3 - 3



30

a) 水約 100 g 中に、スルファニル酸 18.2 g を加え、10% NaHCO₃ 水溶液を用いて pH 約 6 としスルファニル酸を溶解する。この溶液を、氷水 160 g、塩化シアニル 20 g からなる懸濁液中に注ぎ、スルファニル酸が検出されなくなるまで、氷冷下 0 ~ 5 で攪拌し続け、その間、10% NaHCO₃ 水溶液を用い pH 3.5 ~ 4.5 に保持する。

b) 水約 100 g 中に m - フェニレンジアミン - 4 - スルホン酸 18.8 g を加え、10% NaHCO₃ 水溶液を用い pH 6 ~ 7 とし、m - フェニレンジアミン - 4 - スルホン酸を溶解する。この溶液中に、a) で得られた反応液を注ぎ、40 に昇温し、m - フェニレンジアミン - 4 - スルホン酸が検出されなくなるまで攪拌し続ける。この間 10% NaHCO₃ 水溶液を用い pH 5 ~ 6 に保持する。

40

c) b) で得られた縮合反応液に、35% HCl 26.6 g および水 200 g を加えた後、氷冷下で亜硝酸ナトリウム 7 g の水溶液を滴下し、ジアゾ化を行う。このジアゾ化反応液を、50% 1 - メチル - 2 - ピロリドン水溶液 600 g 中 2 - ヒドロキシ - 6 - ヒドロキシカルボニル - 3 - ペンチルアミノカルボニルナフタレン 31.2 g および 10% NaOH 80.0 g からなるカップラー水溶液に滴下、常法によりカップリング反応を行う。カップリング反応が終了するまで数時間攪拌し続ける。これを塩化ナトリウムによる塩析

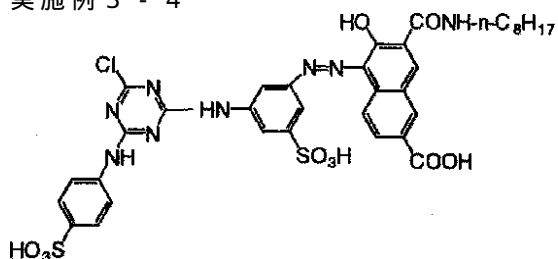
50

、濾過により単離し、塩化ナトリウムを含む赤色粉末結晶 123.7 g を得た。

本化合物は、良好な繊維反応性染色特性を有し、セルロース繊維材料、例えば木綿上で、通常の染色法で良好な耐塩素性、耐光性、耐アルカリ汗性、耐摩擦性を有する、黄みのオレンジの染色を与えた。

この赤外吸収スペクトル (KBr法) を図 5 に示す。 ($\lambda_{\max} = 502.5\text{nm}$)

実施例 3 - 4



10

実施例 3 - 3 の c) の 2 - ヒドロキシ - 6 - ヒドロキシカルボニル - 3 - ペンチルアミノカルボニルナフタレンを 2 - ヒドロキシ - 6 - ヒドロキシカルボニル - 3 - オクチルアミノカルボニルナフタレン 34.4 g に代えること、およびカップラー水溶液調製に使用した 50% 1 - メチル - 2 - ピロリドン水溶液の量を 500 g に代えることの他は、実施例 3 - 3 と同様にして、塩化ナトリウムを含む赤色粉末結晶 71.8 g を得た。

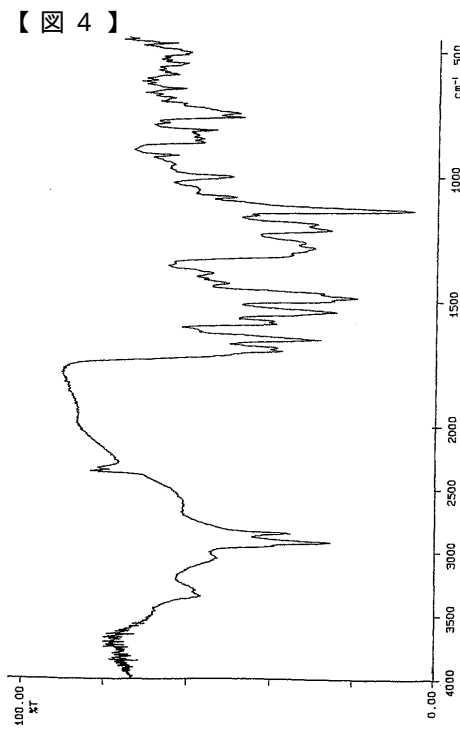
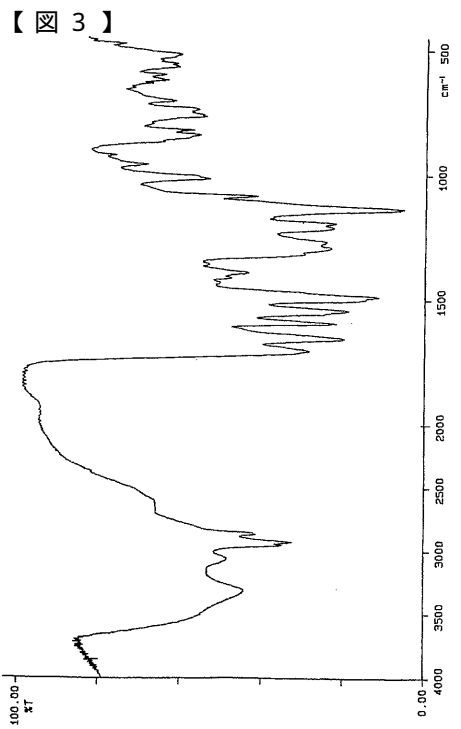
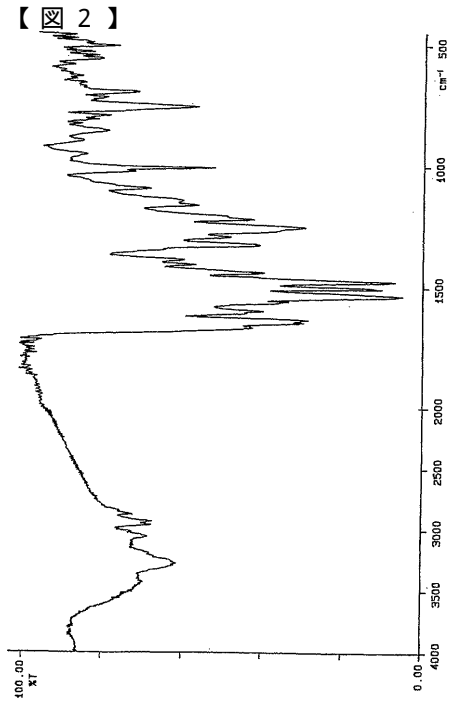
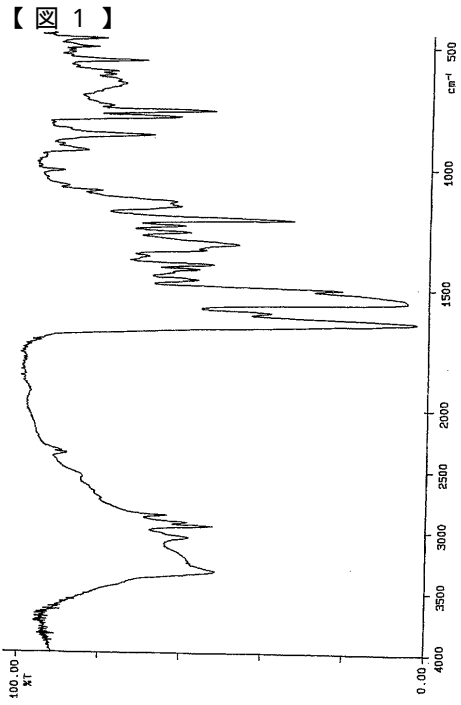
本化合物は、良好な繊維反応性染色特性を有し、セルロース繊維材料、例えば木綿上で、通常の染色法で良好な耐塩素性、耐光性、耐アルカリ汗性、耐摩擦性を有する、黄みのオレンジの染色を与えた。

20

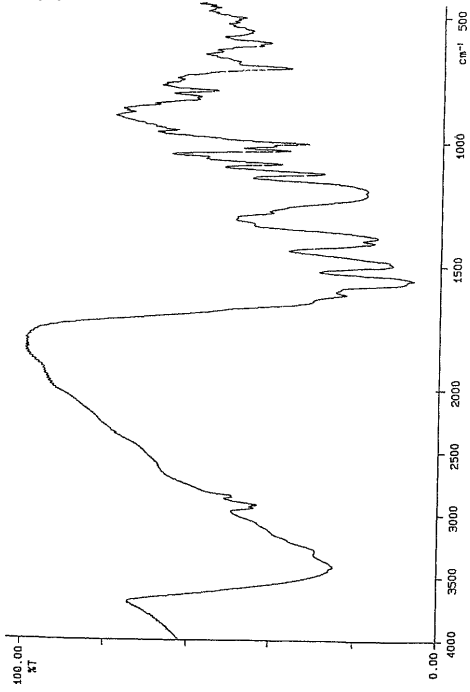
この赤外吸収スペクトル (KBr法) を図 6 に示す。 ($\lambda_{\max} = 498.5\text{nm}$)

産業上の利用の可能性

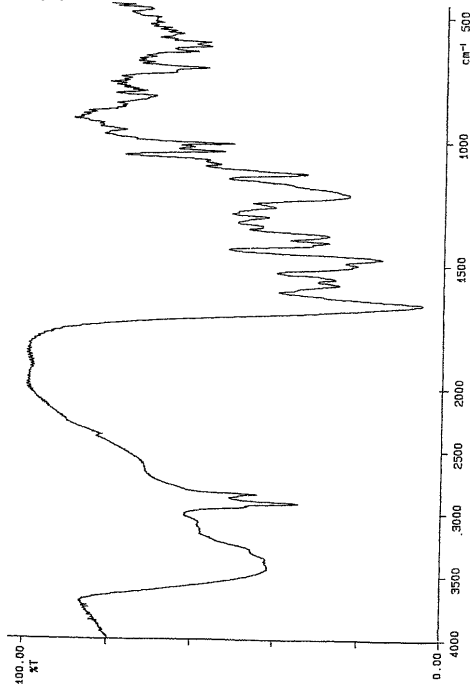
本発明の新規なナフトール誘導体をカップラーとして合成されたモノアゾ化合物は新規であり、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性、特に耐光性に優れるなど高い堅牢度を有し、分散性、着色性も良好である。また本発明のアゾ化合物を含む顔料は、広い色相と透明性を有する。



【 5 】



【 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 若森 浩之
兵庫県氷上郡山南町北太田50

審査官 星野 紹英

(56)参考文献 国際公開第98/17728(WO,A1)
国際公開第98/16587(WO,A1)
国際公開第99/11717(WO,A1)
特開平10-279823(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C09B 29/20
C09D 11/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)