

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-182521

(P2007-182521A)

(43) 公開日 平成19年7月19日(2007.7.19)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
C09B 23/00 (2006.01)	C09B 23/00	C S P L 2 H 1 1 1
B41M 5/26 (2006.01)	B41M 5/26	Y 4 C 2 O 4
C09B 69/04 (2006.01)	C09B 69/04	4 H 0 5 6
C07D 209/82 (2006.01)	C07D 209/82	5 D 0 2 9
G11B 7/244 (2006.01)	G11B 7/24	5 1 6
	審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 60 頁)	最終頁に続く

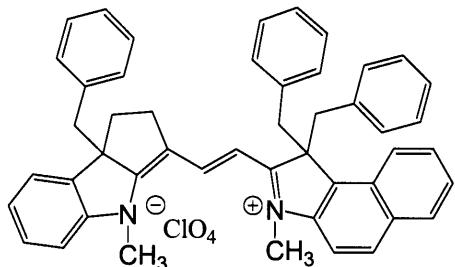
(21) 出願番号	特願2006-3080 (P2006-3080)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成18年1月10日 (2006.1.10)	(72) 発明者	佐々木 浩之 大阪府八尾市弓削町南一丁目43番地 山本化成株式会社内
		(72) 発明者	熊谷 洋二郎 大阪府八尾市弓削町南一丁目43番地 山本化成株式会社内
		(72) 発明者	高坂 明宏 大阪府八尾市弓削町南一丁目43番地 山本化成株式会社内
		(72) 発明者	木下 智之 大阪府八尾市弓削町南一丁目43番地 山本化成株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリメチン化合物及びこれを用いた光記録媒体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 波長 520 ~ 690 nm の短波長レーザーでの記録および再生が可能でかつ、標準の記録速度のみならず 12 倍速以上の高速度の記録においても良好な記録特性を有する追記型光記録媒体を提供する。

【解決手段】 例えば下記式で示されるトリメチン化合物。



10

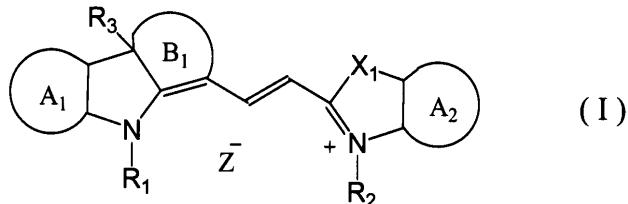
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(I)で示されるトリメチン化合物。

【化 1】



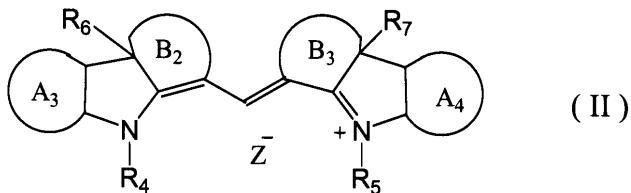
10

(式(I)中、環A₁、環A₂はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環B₁は置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₁～R₃はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、X₁は置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有しても良い1-アルキル-1-ベンジルメチレン基、置換基を有しても良い1,1-ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数3～6のシクロアルカン-1,1-ジイル基を表し、Z⁻はアニオンを表す。)

【請求項 2】

下記一般式(II)で示されるトリメチン化合物。

【化 2】



20

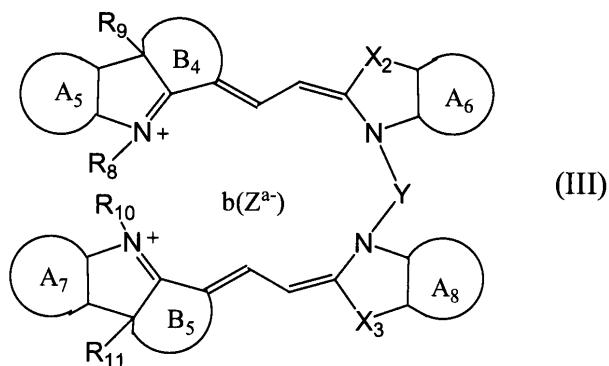
(式(II)中、環A₃、環A₄はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環B₂、環B₃はそれぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₄～R₇はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、Z⁻はアニオンを表す。)

30

【請求項 3】

下記一般式(III)で示されるトリメチン二量体化合物。

【化 3】



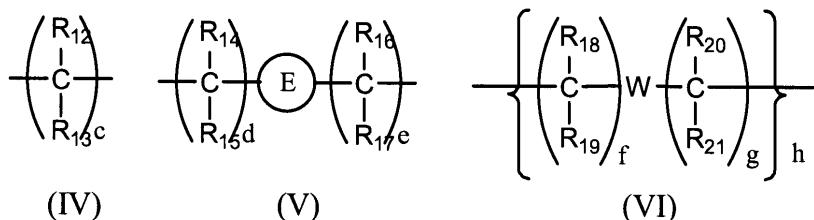
40

(式(III)中、環A₅～環A₈はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環B₄、環B₅はそれぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₈～R₁₁はそれぞれ独立に

50

置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、 X_2 、 X_3 はそれぞれ独立に置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有しても良い1-アルキル-1-ベンジルメチレン基、置換基を有しても良い1,1-ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数3~6のシクロアルカン-1,1-ジイル基を表し、 b (Z^a)として Z^- はアニオンを表し、 a 、 b は1~2の整数を表す。但し $a \times b = 2$ である。 Y は下記一般式(IV)、(V)、または(VI)で表される連結基を示す。)

【化4】



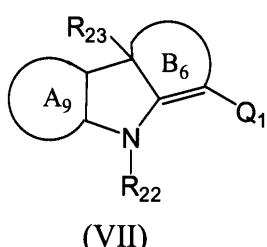
(式(IV)、(V)、(VI)中、 $R_{1,2} \sim R_{2,1}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基を表し、 W は硫黄原子、酸素原子、置換基を有しても良いイミン残基、カルボニル残基、またはチオカルボニル残基を表し、 c は1~8の整数、 d 、 e は0~4の整数、 f 、 g は1~4の整数、 h は1~2の整数を表し、環 E はベンゼン環或いはナフタレン環を表す。)

20

【請求項4】

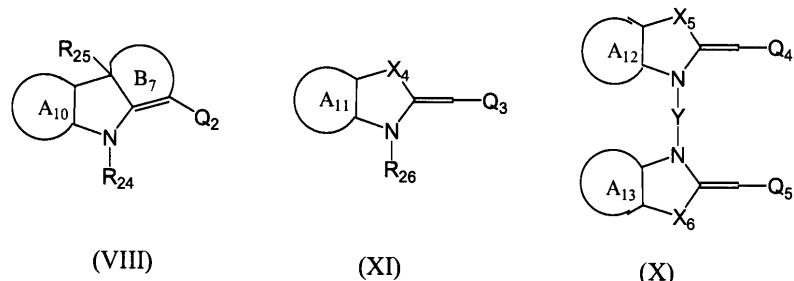
下記一般式(VII)で示されるインドレニン化合物と下記一般式(VIII)~(X)で示される化合物から選ばれる1種とを脂肪酸塩の存在下、脱水性有機酸を用いて縮合させることによる請求項1または2記載のトリメチン化合物或いは請求項3記載のトリメチン二量体化合物の製造方法。

【化5】



(式(VII)中、環 A_9 は置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B_6 は置換基を有しても良い炭素数4~8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、 $R_{2,2}$ 、 $R_{2,3}$ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、 Q_1 は水素原子、またはホルミル基を表す。)

【化6】



(一般式(VIII)~(X)中、環 $A_{1,0}$ ~環 $A_{1,3}$ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B_7 は置換基を有しても

50

良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₂～R₆はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、X₄～X₆はそれぞれ独立に置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有しても良い1,1-ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数3～6のシクロアルカン-1,1-ジイル基を表し、Yは前記一般式(III)と同じ意味を表す。Q₁～Q₅はそれぞれ独立に水素原子或いはホルミル基を表す。但し、上記一般式(VII)中のQ₁が水素原子である場合、Q₂～Q₅はホルミル基であり、Q₁がホルミル基である場合、Q₂～Q₅は水素原子である。)

【請求項5】

基板上に少なくとも、有機色素を含有する記録層および反射層を有する光記録媒体であって、有機色素として請求項1～2のいずれかに記載のトリメチン化合物或いは請求項3記載のトリメチン二量体化合物を少なくとも1種用いることを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規トリメチン化合物或いは新規なトリメチン二量体化合物を用いた、従来に比較して高密度に記録および再生可能な光記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

画像、映像、音声等のデータを記録再生することのできる媒体として、有機色素を記録材料として用いるCD-Rが広く知られている。現在、扱われるデータ量の増大に伴い、CD-Rと比較して大容量な記録再生可能な光記録媒体の普及が望まれ、中でもCD-R同様有機色素を記録材料とするDVD-Rが、次世代を担う媒体として開発され、商品化されるに至っている。

【0003】

DVD-Rの一般的な構造は図1に示す通りであり、ランド7及びグループ6を有する透明樹脂基板1の上に、記録層2、反射層3及び保護層(または接着層)4が形成され、場合によってはこれらの上に基板5が更に設けられる。

【0004】

DVD-Rでは高密度記録を行うためにレーザー光の発信波長が630nm～680nm近傍とCD-Rの場合よりも短波長化している。このような短波長用途の有機色素系光記録媒体の色素としては、トリメチン化合物、アゾ化合物、ポルフィリン系化合物他、インジゴ類、ジオキサジン化合物、クマリン化合物、ペリレン化合物、ナフトラクタム化合物、トリフェニルメタン化合物、サブフタロシアニン化合物、ジベンゾピラン化合物、ジピロメテン化合物等が提案されている。

【0005】

中でも、トリメチン化合物を用いた光記録媒体は光学特性に優れ、高密度化に対応できることから検討されている。

【0006】

一方、CD-Rにおける記録速度の高速化に見られるように、DVD-Rにおいても標準の記録速度に比べ、8倍速や12倍速、若しくはそれ以上の16倍速に対応した光記録媒体が望まれている。また、標準の記録速度から高速の記録速度のいずれの速度で記録しても良好な記録を行うことのできる光記録媒体の実現が望まれている。

【0007】

しかし、高速記録、特に12倍速以上の速度での記録を行う際には、記録レーザーの出力限界に伴う感度不足の問題や、ピット形成時に発生する熱による記録ピット間の熱干渉が増大し、ジッターが悪化する等の問題が顕在化してきた。

【0008】

2 8 9 3 3 5 号公報等にはニトロ基を導入したトリメチン化合物が開示され、特開 2 0 0 2 - 5 2 8 2 9 号公報には、特定の位置にスピロ環が導入されたトリメチン化合物が開示され、いずれも記録レーザーに対する感度が良好であるとの記載がある。しかしながら、高速記録時の感度、熱干渉に起因するジッターの悪化に関する記載はない。

【 0 0 0 9 】

特開 2 0 0 3 - 2 3 1 3 5 9 号公報、特開 2 0 0 5 - 5 4 1 5 0 号公報、特開 2 0 0 5 - 5 3 8 7 5 号公報には、特定の位置にベンジル基が導入されたトリメチン化合物が開示され、ベンジル基の導入により分解温度が低下し、高速記録に対応したとの記載があるものの、12倍速記録以上での高速記録特性に関する記載はなく、未だ改善の余地がある。一方、特許第 3 6 2 7 8 9 2 号公報には、シアニンの二量体に関する記載があるが、置換基が限定されており、また、高速記録に関する記載はない。

10

【 特許文献 1 】 特開平 1 1 - 5 3 7 6 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 1 0 8 5 1 0 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 0 - 2 8 9 3 3 5 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 2 - 5 2 8 2 9 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 3 - 2 3 1 3 5 9 号公報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 5 - 5 4 1 5 0 号公報

【 特許文献 7 】 特開 2 0 0 5 - 5 3 8 7 5 号公報

【 特許文献 8 】 特許第 3 6 2 7 8 9 2 号公報

【 発明の開示 】

20

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明者の目的は、新規なトリメチン化合物或いは新規なトリメチン二量体化合物を用いた波長 5 2 0 ~ 6 9 0 nm の短波長レーザーでの記録および再生が可能で、標準の記録速度のみならず 12 倍速以上の高速度の記録においても感度が良好で、ピット形成時の熱干渉が小さく、良好な記録特性を有する高密度光記録媒体を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、従来とは全く異なるトリメチン化合物を用いることにより、標準の記録速度のみならず 12 倍速以上の高速度の記録においても感度が良好で、ピット形成時の熱干渉が小さく、良好な記録特性を有する高密度光記録媒体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

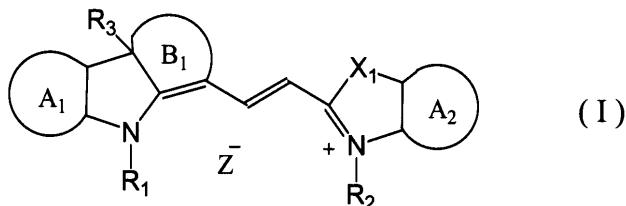
【 0 0 1 2 】

即ち、本発明は、

[1] 下記一般式 (I) で示されるトリメチン化合物。

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



40

【 0 0 1 4 】

(式 (I) 中、環 A₁、環 A₂ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B₁ は置換基を有しても良い炭素数 4 ~ 8 の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₁ ~ R₃ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、X₁ は置換基を有しても良い 1, 1 - ディアルキルメチレン基、置換基を有しても良い 1 - アルキル - 1 - ベンジルメチレン基

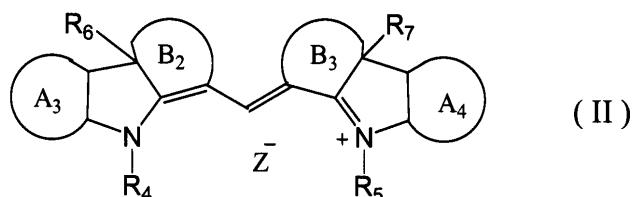
50

、置換基を有しても良い 1 , 1 - ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数 3 ~ 6 のシクロアルカン - 1 , 1 - ディル基を表し、 Z^- はアニオンを表す。)

[2] 下記一般式 (II) で示されるトリメチン化合物。

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



10

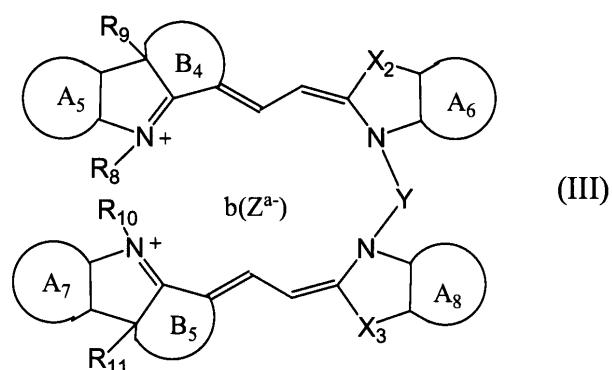
【 0 0 1 6 】

(式 (II) 中、環 A₃ 、環 A₄ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B₂ 、環 B₃ はそれぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数 4 ~ 8 の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₄ ~ R₇ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、Z⁻ はアニオンを表す。)

[3] 下記一般式 (III) で示されるトリメチン二量体化合物。

【 0 0 1 7 】

【 化 3 】



30

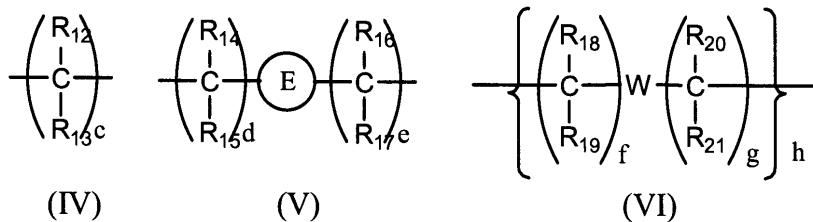
【 0 0 1 8 】

(式 (III) 中、環 A₅ ~ 環 A₈ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B₄ , 環 B₅ はそれぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数 4 ~ 8 の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₈ ~ R₁₁ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、X₂ 、X₃ はそれぞれ独立に置換基を有しても良い 1 , 1 - ディアルキルメチレン基、置換基を有しても良い 1 , 1 - ベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数 3 ~ 6 のシクロアルカン - 1 , 1 - ディル基を表し、b (Z^{a-}) として Z⁻ はアニオンを表し、a 、 b は 1 ~ 2 の整数を表す。但し a × b = 2 である。 Y は下記一般式 (IV) 、 (V) 、または (VI) で表される連結基を示す。)

【 0 0 1 9 】

40

【化4】



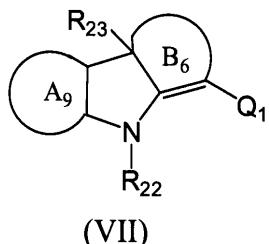
【0020】

(式(IV)、(V)、(VI)中、R_{1~2} ~ R_{2~1}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基を表し、Wは硫黄原子、酸素原子、置換基を有しても良いイミン残基、カルボニル残基、またはチオカルボニル残基を表し、cは1~8の整数、d、eは0~4の整数、f、gは1~4の整数、hは1~2の整数を表し、環Eはベンゼン環或いはナフタレン環を表す。)

[4] 下記一般式(VII)で示されるインドレニン化合物と下記一般式(VIII)~(X)で示される化合物から選ばれる1種とを脂肪酸塩の存在下、脱水性有機酸を用いて縮合させることによる前記[1]又は[2]記載のトリメチン化合物或いは前記[3]記載トリメチン二量体化合物の製造方法。

【0021】

【化5】

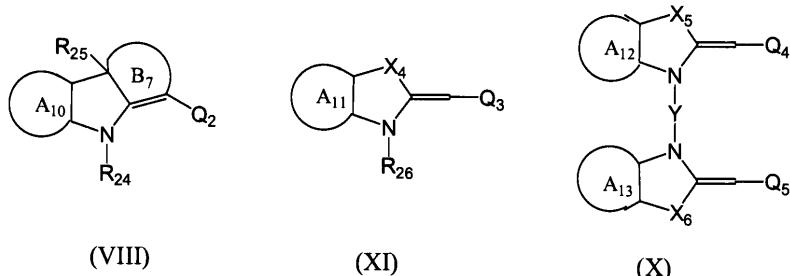


【0022】

(式(VII)中、環A₉は置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環B₆は置換基を有しても良い炭素数4~8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₂₂、R₂₃はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、Q₁は水素原子、またはホルミル基を表す。)

【0023】

【化6】



【0024】

(一般式(VIII)~(X)中、環A_{1~0}~環A_{1~3}はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環B₇は置換基を有しても良い炭素数4~8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R_{2~4}~R_{2~6}はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、X₄~X₆はそれぞれ独立に置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有して

10

20

30

40

50

も良い 1 - アルキル - 1 - ベンジルメチレン基、置換基を有しても良い 1 , 1 - ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数 3 ~ 6 のシクロアルカン - 1 , 1 - ディル基を表し、Y は前記一般式 (III) と同じ意味を表す。Q₁ ~ Q₅ はそれぞれ独立に水素原子或いはホルミル基を表す。但し、上記一般式 (VII) 中の Q₁ が水素原子である場合、Q₂ ~ Q₅ はホルミル基であり、Q₁ がホルミル基である場合、Q₂ ~ Q₅ は水素原子である。)

[5] 基板上に少なくとも、有機色素を含有する記録層および反射層を有する光記録媒体であって、有機色素として前記 [1] ~ [2] のいずれかに記載のトリメチン化合物或いは前記 [3] 記載のトリメチン二量体化合物を少なくとも 1 種用いることを特徴とする光記録媒体。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0026】

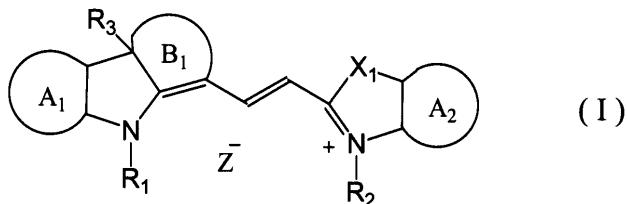
本発明のトリメチン化合物及びトリメチン二量体化合物とは、下記一般式 (I) ~ (II) で表されるトリメチン化合物、及び下記一般式 (III) で示されるトリメチン二量体化合物である。

【0027】

以下、本発明におけるトリメチン化合物として下記一般式 (I) ~ (II) で表されるトリメチン化合物について、本発明におけるトリメチン二量体化合物として下記一般式 (III) で表されるトリメチン二量体化合物についてより具体的に説明する。

【0028】

【化7】



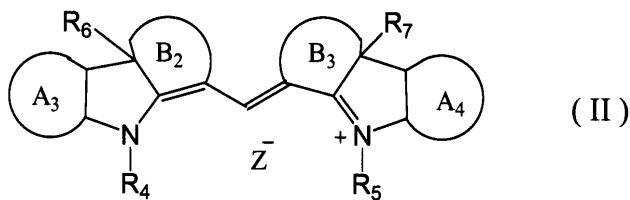
20

【0029】

(式 (I) 中、環 A₁、環 A₂ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B₁ は置換基を有しても良い炭素数 4 ~ 8 の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₁ ~ R₃ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、X₁ は置換基を有しても良い 1 , 1 - ディアルキルメチレン基、置換基を有しても良い 1 - アルキル - 1 - ベンジルメチレン基、置換基を有しても良い 1 , 1 - ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数 3 ~ 6 のシクロアルカン - 1 , 1 - ディル基を表し、Z⁻ はアニオンを表す。)

【0030】

【化8】



40

【0031】

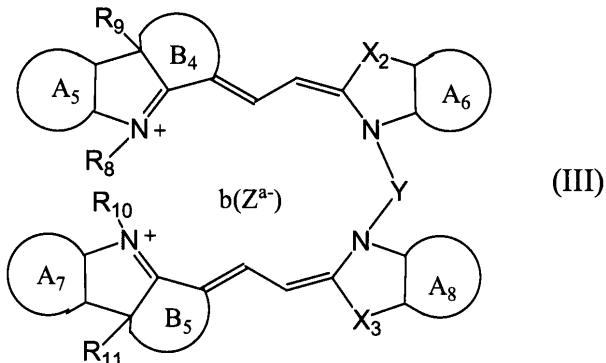
(式 (II) 中、環 A₃、環 A₄ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B₂、環 B₃ はそれぞれ独立に置換基を有し

50

ても良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₄～R₇はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、Z⁻はアニオンを表す。)

【0032】

【化9】



10

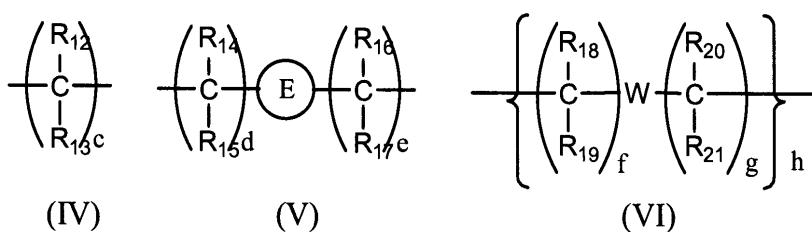
【0033】

(式(III)中、環A₅～環A₈はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環B₄、環B₅はそれぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₈～R₁₁はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、X₂、X₃はそれぞれ独立に置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有しても良い1,1-ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数3～6のシクロアルカン-1,1-ジイル基を表し、b(Z^{a-})としてZ⁻はアニオンを表し、a、bは1～2の整数を表す。但し a × b = 2 である。Yは下記一般式(IV)、(V)、または(VI)で表される連結基を示す。)

20

【0034】

【化10】



30

【0035】

(式(IV)、(V)、(VI)中、R_{1,2}～R_{2,1}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基を表し、Wは硫黄原子、酸素原子、置換基を有しても良いイミン残基、カルボニル残基、またはチオカルボニル残基を表し、cは1～8の整数、d、eは0～4の整数、f、gは1～4の整数、hは1～2の整数を表し、環Eはベンゼン環或いはナフタレン環を表す。)

40

【0036】

一般式(I)～(II)で表されるトリメチン化合物及び一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物において、環A₁～環A₈はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環或いは置換基を有しても良いナフタレン環を表す。

【0037】

上記における置換基としては、ハロゲン原子、ホルミル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアシリル基、置換基を有しても良いアルケニル基、置換基を有

50

しても良いヒドロキシアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアルキルアミノ基、置換基を有しても良いジアルキルアミノ基、置換基を有しても良いアルコキシカルボニルアルキル基、置換基を有しても良いアルキルチオ基、置換基を有しても良いアルキルスルホニル基、置換基を有しても良いアルキルカルボニルアミノ基、置換基を有しても良いフェニル基、置換基を有しても良いメタロセニル基等が挙げられる。

【0038】

より具体的には、好ましいものとしては、ハロゲン原子、ホルミル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換基を有しても良い炭素数1～18のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数1～12のアルコキシ基、置換基を有しても良い炭素数2～7のアシル基、置換基を有しても良い炭素数2～6のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数1～8のヒドロキシアルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、置換基を有しても良い炭素数1～8のアルキルアミノ基、置換基を有しても良い炭素数2～16のジアルキルアミノ基、置換基を有しても良い炭素数3～7のアルコキシカルボニルアルキル基、置換基を有しても良い炭素数1～8のアルキルチオ基、置換基を有しても良い炭素数2～8のアルキルカルボニルアミノ基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いメタロセニル基等が挙げられる。

【0039】

より好ましいものとしては、ハロゲン原子、ホルミル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～7のアシル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、炭素数1～6のアルキルアミノ基、炭素数2～8のジアルキルアミノ基、炭素数3～7のアルコキシカルボニルアルキル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数2～6のアルキルカルボニルアミノ基、置換基を有しても良いフェニル基、置換基を有しても良いメタロセニル基等が挙げられる。

【0040】

これらの中でもハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～8のアルキル基が特に好ましい。

【0041】

ここで、一般式(I)～(II)で表されるトリメチン化合物、一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物における、環A₁～環A₈の置換基の具体例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ホルミル基；ヒドロキシル基；カルボキシル基；シアノ基；ニトロ基；アミノ基；

メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ペンタフルオロエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、cyclo-ヘキシル基、n-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2,4-ジメチルペンチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、2,5,5-トリエチルペンチル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基等の炭素数1～18のアルキル基；

メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、iso-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、3-(iso-プロピルオキシ)プロピルオキシ基等の炭素数1～12のアルコキシ基；

アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基等の炭素数2～7のアシル基；

10

20

30

40

50

ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロpentenyl基、シクロヘキセニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；

ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の炭素数1～8のヒドロキシアルキル基；

メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；

メチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基等の炭素数1～8のアルキルアミノ基；

ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基等の炭素数2～16のジアルキルアミノ基； 10

メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルエチル基、フェノキシカルボニル基等の炭素数3～7のアルコキシカルボニルアルキル基；

メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、tert-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、n-ヘキシルチオ基等の炭素数1～8のアルキルチオ基；

メチルスルホニル基、トリフルオロメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ペンタフルオロエチルスルホニル基、n-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、n-ブチルスルホニル基、tert-ブチルスルホニル基、sec-ブチルスルホニル基、n-ペンチルスルホニル基、n-ヘキシルスルホニル基等の炭素数1～8のアルキルスルホニル基； 20

メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、n-プロピルカルボニルアミノ基、イソプロピルカルボニルアミノ基、n-ブチルカルボニルアミノ基、tert-ブチルカルボニルアミノ基、sec-ブチルカルボニルアミノ基、n-ペンチルカルボニルアミノ基等の炭素数2～8のアルキルカルボニルアミノ基；

フェニル基、4-メチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、ビフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-クロロフェニル基、4-フロロフェニル基、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基等のアリール基； 30

フェロセニル基、チタノセニル基、クロノセニル基、ルテノセニル基等のメタロセニル基が挙げられる。

【0042】

環A₁～環A₈の具体例としては、ベンゼン環またはナフタレン環に上記した置換基が適宜置換したものが挙げられる。環A₁～環A₈におけるこれらの置換基の数は1～4が好ましい。

【0043】

一般式(I)～(II)で表わされるトリメチン化合物、一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物において環B₁～環B₅はそれぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環またはヘテロ環を表す。したがって、具体的には脂肪族環としてはシクロブテン、シクロ penten、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン及び置換基を有するこれらの脂肪族環が挙げられる。また、環B₁～環B₅がヘテロ環である場合、炭素原子以外の環構成成分として酸素原子、硫黄原子、セレン原子、リン原子、置換基を有しても良いイミノ基が好ましく、酸素原子、硫黄原子、置換基を有しても良いイミノ基が特に好ましい。 40

【0044】

環B₁～環B₅の置換基としては、具体的には、ハロゲン原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアルキルチオ基が挙げられる。

【0045】

10

20

30

40

50

より具体的には、好ましいものとしてはハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良い炭素数1～12のアルコキシ基、置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキルチオ基等が挙げられる。

【0046】

より好ましいものとしてはハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基が挙げられる。これらの置換基の具体例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；

メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ペンタフルオロエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、n-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2,4-ジメチルペニチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、2,4-ジメチルヘキシル基等の炭素数1～12のアルキル基；

4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、ベンゼン-1,2-イル基等のアリール基；

メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、iso-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、3-(iso-プロピルオキシ)プロピルオキシ基等の炭素数1～12のアルコキシ基

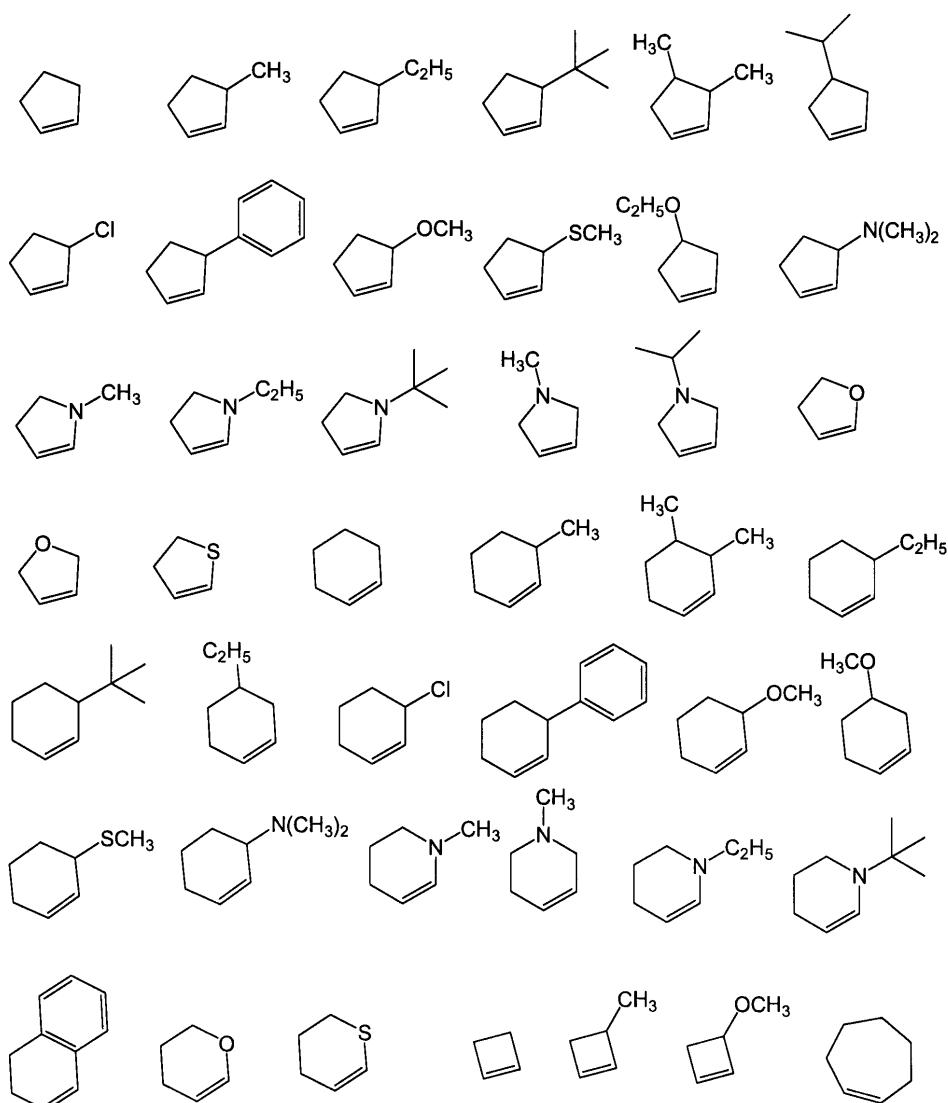
メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、n-ヘキシルチオ基、n-ヘプチルチオ基、n-オクチルチオ基等の炭素数1～12のアルキルチオ基；
が挙げられる。

【0047】

環B₁～環B₆の具体例として下記式の構造が挙げられる。

【0048】

【化11】



【0049】

一般式(I)～(III)で表されるトリメチン化合物、一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物において、 X_1 ～ X_3 はそれぞれ独立に置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有しても良い1-アルキル-1-ベンジルメチレン基、置換基を有しても良い1,1-ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数3～6のシクロアルカン-1,1-ジイル基を表す。

【0050】

ここで、 X_1 ～ X_3 の具体例としては1,1-ジメチルメチレン基、1,1-ジエチルメチレン基、1,1-ジ-n-プロピルメチレン基、1,1-ジ-n-ブチルメチレン基、1-エチル-1-メチルメチレン基、1-メチル-1-プロピルメチレン基、1-ブチル-1-メチルメチレン基、1-エチル-1-プロピルメチレン基、1-エチル-1-ブチルメチレン基、1-シクロヘキシリルメチル-1-メチルメチレン基等の置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基；

1-ベンジル-1-メチルメチレン基、1-ベンジル-1-エチルメチレン基、1-ベンジル-1-プロピルメチレン基、1-ベンジル-1-ブチルメチレン基、1-(4-ニトロベンジル)-1-メチルメチレン基、1-(4-クロロベンジル)-1-メチルメチレン基、1-(4-ブロモベンジル)-1-メチルメチレン基、1-(4-メチルベンジル)-1-メチルメチレン基等の置換基を有しても良い1-アルキル-1-ベンジルメチレン基；

1, 1 - ジベンジルメチレン基、1, 1 - ジ(4 - ニトロベンジル)メチレン基、1, 1 - ジ(4 - クロロベンジル)メチレン基、1, 1 - ジ(4 - プロモベンジル)メチレン基、1, 1 - ジ(4 - メチルベンジル)メチレン基等の置換基を有しても良い1, 1 - ジベンジルメチレン基；

シクロブタン-1, 1 - ジイル基、シクロヘキサン-1, 1 - ジイル基、シクロヘキシル-1, 1 - ジイル基、4 - メチルシクロヘキシル-1, 1 - ジイル基、4 - エチルシクロヘキシル-1, 1 - ジイル基、4 - t e r t - ブチルシクロヘキシル-1, 1 - ジイル基等の置換基を有しても良い炭素数3～6のシクロアルカン-1, 1 - ジイル基が挙げられる。

【0051】

一般式(I)～(II)で表されるトリメチン化合物、一般式(III)で示されるトリメチン二量体化合物において、R₁～R₁₁はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表す。

【0052】

R₁～R₁₁が置換基を有しないアルキル基である場合、好ましいアルキル基としては炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～12のアルキル基が挙げられる。

【0053】

又、R₁～R₁₁が置換基を有するアルキル基である場合は炭素数2～8のアルコキシアルキル基、炭素数3～12のジアルキルアミノアルキル基、炭素数3～7のアルコキシカルボニルアルキル基が挙げられ、より好ましくは置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシアルキル基、炭素数3～10のジアルキルアミノアルキル基、炭素数3～5のアルコキシカルボニルアルキル基が挙げられる。

【0054】

置換基を有しても良いアラルキル基としては、非置換又は置換のベンジル基が好ましく、より好ましくは非置換のベンジル基又はハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基により置換されたベンジル基が挙げられる。

【0055】

R₁～R₁₁の具体例としてはメチル基、エチル基、n - プロピル基、i s o - プロピル基、n - ブチル基、i s o - ブチル基、s e c - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、2 - メチルブチル基、1 - メチルブチル基、n e o - ペンチル基、1, 2 - ジメチルプロピル基、c y c l o - ペンチル基、n - ヘキシル基、4 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、1 - メチルペンチル基、3, 3 - ジメチルブチル基、2, 3 - ジメチルブチル基、1, 3 - ジメチルブチル基、2, 2 - ジメチルブチル基、1, 2 - ジメチルブチル基、1, 1 - ジメチルブチル基、3 - エチルブチル基、2 - エチルブチル基、1 - エチルブチル基、1, 2, 2 - トリメチルブチル基、1, 1, 2 - トリメチルブチル基、1 - エチル-2 - メチルプロピル基、c y c l o - ヘキシル基、n - ヘプチル基、2 - メチルヘキシル基、3 - メチルヘキシル基、4 - メチルヘキシル基、5 - メチルヘキシル基、2, 4 - ジメチルペンチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、2, 5 - ジメチルヘキシル基、2, 5, 5 - トリエチルペンチル基、2, 4 - ジメチルヘキシル基、2, 2, 4 - トリメチルペンチル基、n - ノニル基、3, 5, 5 - トリメチルヘキシル基、n - デシル基、4 - エチルオクチル基、4 - エチル-4, 5 - ジメチルヘキシル基、n - ウンデシル基、n - ドデシル基、1, 3, 5, 7 - テトラメチルオクチル基、4 - ブチルオクチル基、6, 6 - ジエチルオクチル基、n - トリデシル基、6 - メチル-4 - ブチルオクチル基、6, 6 - ジエチルオクチル基、n - テトラデシル基、n - ペンタデシル基、3, 5 - ジメチルヘプチル基、2, 6 - ジメチルヘプチル基、2, 4 - ジメチルヘプチル基、2, 2, 5, 5 - テトラメチルヘキシル基、1 - c y c l o - ペンチル-2, 2 - ジメチルプロピル基、1 - c y c l o - ヘキシル-2, 2 - ジメチルプロピル基等の炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基；

クロロメチル基、ジクロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,

2,2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-tert-ブチル基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル基、パーフルオロイソベンチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチル基、ヘプタフルオロ-sec-ベンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロイソヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、4-トリフルオロメチルシクロヘキシル基等のハロゲノアルキル基；

メトキシエチル基、エトキシエチル基、iso-プロピルオキシエチル基、3-メトキシプロピル基、2-メトキシブチル基等のアルコキシアルキル基；

2-ジメチルアミノエチル基、3-ジメチルアミノプロピル基、4-ジメチルアミノブチル基、2-ジエチルアミノエチル基、3-ジエチルアミノプロピル基、4-ジエチルアミノブチル基、2-ジ-n-プロピルアミノエチル基、3-ジ-n-プロピルアミノプロピル基、4-ジ-n-プロピルアミノブチル基、2-ジ-n-ブチルアミノエチル基、3-ジ-n-ブチルアミノプロピル基、4-ジ-n-ブチルアミノブチル基等の炭素数4~12のジアルキルアミノアルキル基；

メトキカルボニルメチル基、エトキカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルエチル基、フェノキシカルボニル基等の炭素数3~7のアルコキシカルボニルアルキル基等の置換基を有しても良いアルキル基が挙げられる。

【0056】

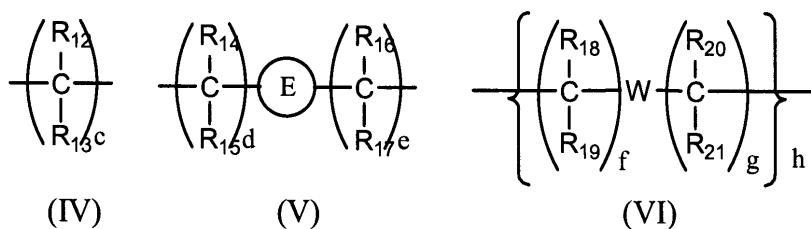
ベンジル基、4-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、4-n-ブチルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-n-ペンチルベンジル基、4-isoo-ペンチルベンジル基、4-tert-ペンチルベンジル基、4-neo-ペンチルベンジル基、4-シクロヘキシルベンジル基、4-トリフルオロメチルベンジル基、4-クロロベンジル基、4-ブロモベンジル基、4-フロロベンジルベンジル基、4-ヨードベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-ブトキシベンジル基、4-メチルチオベンジル基、4-ジメチルアミノベンジル基等の置換基を有しても良いベンジル基が挙げられる。

【0057】

一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物において、Yは下記一般式(IV)、(V)、または(VI)を表す。

【0058】

【化12】



【0059】

(式(IV)、(V)、(VI)中、R_{1,2}~R_{2,1}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基を表し、Wは硫黄原子、酸素原子、置換基を有しても良いイミン残基、カルボニル残基、またはチオカルボニル残基を表し、cは1~8の整数、d,eは0~4の整数、f,gは1~4の整数、hは1~2の整数を表し、環Eはベンゼン環或いはナフタレン環を表す。)

ここで、一般式(IV)、(V)、(VI)において、R_{1,2}~R_{2,1}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基を表す。

【0060】

R_{1,2}~R_{2,1}の具体例としては水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i

10

20

30

40

50

s o - プロピル基、n - ブチル基、i s o - ブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、n - ペンチル基、i s o - ペンチル基、s e c - ペンチル基、t e r t - ペンチル基、n e o - ペンチル基、n - ヘキシル基、i s o - ヘキシル基、n - ヘプチル基、i s o - ヘプチル基、n - オクチル基、i s o - オクチル基等のアルキル基が挙げられる。

【0061】

一般式(IV)、(V)、(VI)において、Wは硫黄原子、酸素原子、置換基を有しても良いイミン残基、カルボニル残基、またはチオカルボニル残基を表す。

【0062】

Wの具体例としては硫黄原子、酸素原子、N - メチルイミン基、N - エチルイミン基、N - n - プロピルイミン基、N - i s o - プロピルイミン基、N - n - ブチルイミン基、N - i s o - ブチルイミン基、N - t e r t - ブチルイミン基、N - n - ペンチルイミン基、N - i s o - ペンチルイミン基、N - t e r t - ペンチルイミン基、N - n e o - ペンチルイミン基、N - n - ヘキシルイミン基、N - i s o - ヘキシルイミン基、N - n - ヘプチルイミン基、N - i s o - ヘプチルイミン基、N - n - オクチルイミン基、N - i s o - オクチルイミン基、フェニルイミン基、アセチルイミン基等のイミン残基、カルボニル残基、チオカルボニル残基等が挙げられる。

【0063】

一般式(IV)、(V)、(VI)において、cは1~8の整数、d~eは0~4の整数、f~gは1~4の整数、hは1~2の整数を表す。

【0064】

一般式(IV)、(V)、(VI)において、環Eはベンゼン環或いはナフタレン環を表す。

【0065】

環Eの具体例としてはベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。

【0066】

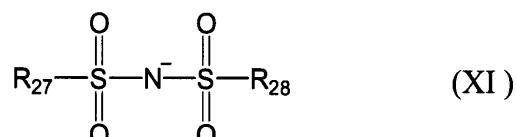
一般式(I)~(II)で表されるトリメチン化合物、一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物において、Z⁻はアニオンを表し、b(Z^{a-})として、a、bは1~2の整数を表す。但し a × b = 2 である。

【0067】

Z⁻で示されるアニオンの具体例としてはヨウ素、臭素、塩素、フッ素等のハロゲンアニオン；過塩素酸アニオン、塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、六フッ化リソニアニオン、六フッ化アンチモンアニオン、四フッ化ホウ素アニオン等の無機系アニオン；ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエン-1,4-ジスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン、ナフタレン-2-スルホン酸アニオン、ナフタレン-1,4-ジスルホン酸アニオン、ナフタレン-1,5-ジスルホン酸アニオン、ナフタレン-1,8-ジスルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオン；フェロセンスルホン酸、フェロセンカルボン酸等のメタロセン化合物アニオン；アゾ化合物金属キレートアニオン、ベンゼンジチオール金属錯体アニオン等のクエンチャーアニオン、下記一般式(XI)で表されるアニオンが挙げられる。

【0068】

【化13】



【0069】

(式中、R₂₇、R₂₈はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルケニル基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いメタ

10

20

30

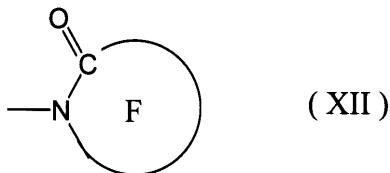
40

50

口セニル基、または下記一般式(XII)で示される複素環を表す。またR₂₋₇とR₂₋₈は結合して環を形成しても良い。)

【0070】

【化14】



10

【0071】

(式中、環Fはそれが結合している窒素原子、およびカルボニル基を含む、置換基を有しても良い複素環を表す。)

【0072】

一般式(XI)のアニオン成分中のR₂₋₇、R₂₋₈の具体例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、n-eo-ペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、cyclo-ペンチル基、n-ヘキシル基、4-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、3-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、cyclo-ヘキシル基、n-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2,4-ジメチルペンチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、2,5,5-トリエチルペンチル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、n-ノニル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、n-デシル基、4-エチルオクチル基、4-エチル-4,5-ジメチルヘキシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、1,3,5,7-テトラメチルオクチル基、4-ブチルオクチル基、6,6-ジエチルオクチル基、n-トリデシル基、6-メチル-4-ブチルオクチル基、6,6-ジエチルオクチル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、3,5-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチルヘプチル基、2,4-ジメチルヘプチル基、2,2,5,5-テトラメチルヘキシル基、1-cyclo-ペンチル-2,2-ジメチルプロピル基、1-cyclo-ヘキシル-2,2-ジメチルプロピル基等の炭素数1~20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基；

クロロメチル基、ジクロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロ-n-ブロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロブロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-t-tert-ブチル基、2,2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチル基、パーフルオロイソペンチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、ヘプタフルオロ-sec-ペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロイソヘキシル基、パーフルオロヘブチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、4-トリフルオロメチルシクロヘキシル基等のハロゲノアルキル基；

メトキシエチル基、エトキシエチル基、iso-プロピルオキシエチル基、3-メトキシプロピル基、2-メトキシブチル基等のアルコキシアルキル基；

メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルエチル基、フェノキシカルボニル基等の炭素数3~7のアルコキシカルボニルアルキル基；

20

30

40

50

ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；

フェニル基、4-メチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、ビフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-クロロフェニル基、4-フロロフェニル基、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基等のアリール基；

フェロセニル基、チタノセニル基、クロノセニル基、ルテノセニル基等のメタロセニル基が挙げられる。

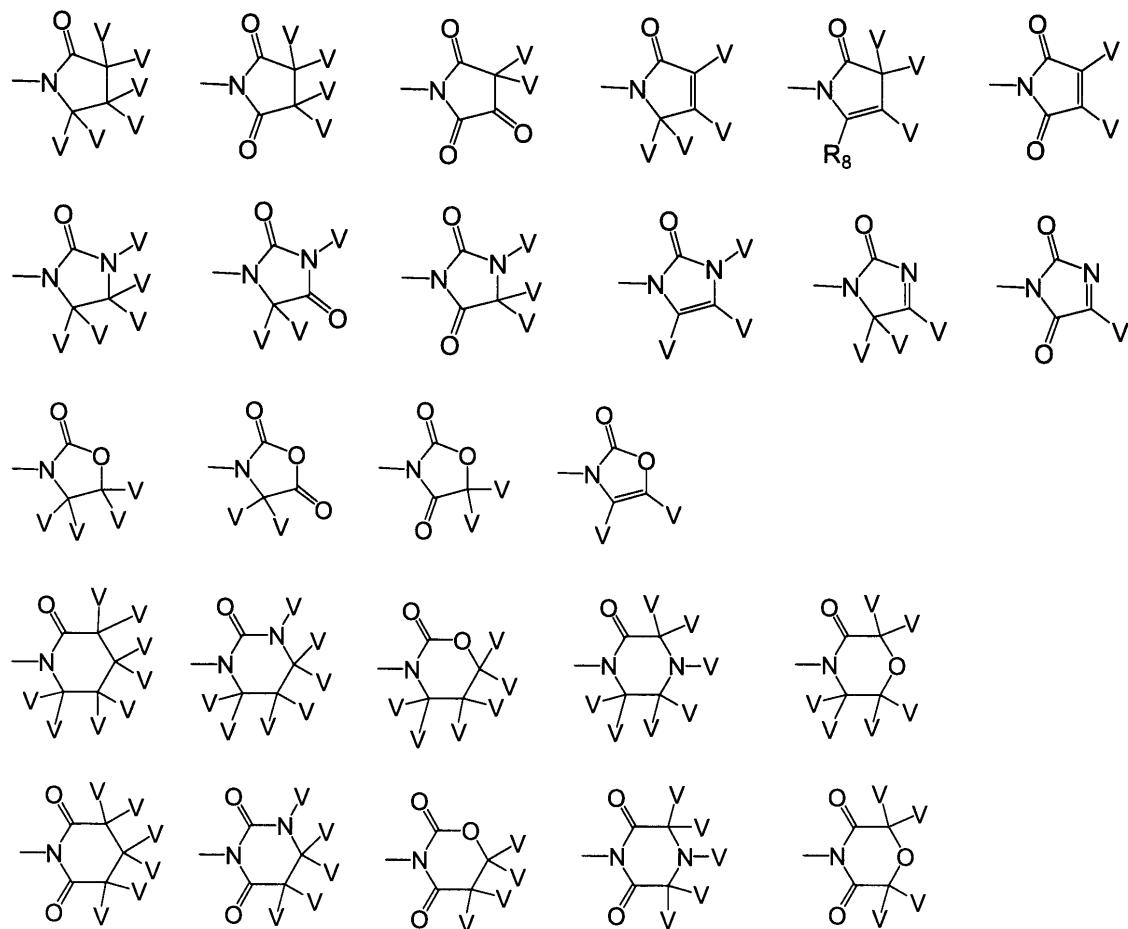
【0073】

また一般式(XII)の好ましい具体例としては下記構造が挙げられる。

10

【0074】

【化15】



20

30

【0075】

式中、Vは全て同じでも異なってもよく、具体的な例としては、

40

水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ホルミル基；ヒドロキシル基；カルボキシル基；シアノ基；ニトロ基；アミノ基；

メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ペンタフルオロエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、cyclo-ヘキシル基、n-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2,4-ジメチルペンチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、2,5,5-トリエチルペンチル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,

50

2, 4 - トリメチルペンチル基等の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基；

メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、iso-ペンチルオキシ基、n-ヘキシリオキシ基、n-オクチルオキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、3-(iso-プロピルオキシ)プロピルオキシ基等の炭素数1~8のアルコキシ基；

アセチル基、プロピオル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基等の炭素数2～7のアシル基；

ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；

ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の炭素数1～6のヒドロキシアルキル基；

メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシリオキシカルボニル基等の炭素数2~7のアルコキシカルボニル基；

メチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基等の炭素数1~6のアルキルアミノ基；

ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基等の炭素数2~8のジアルキルアミノ基；

メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルエチル基、フェノキシカルボニル基等の炭素数3~7のアルコキシカルボニルアルキル基；

メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、t e r t - プチルチオ基、s e c - プチルチオ基、n-ペンチルチオ基、n-ヘキシリチオ基等の炭素数1~6のアルキルチオ基；

メチルスルホニル基、トリフルオロメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ペンタフルオロエチルスルホニル基、n - プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、n - ブチルスルホニル基、t e r t - ブチルスルホニル基、s e c - ブチルスルホニル基、n - ペンチルスルホニル基、n - ヘキシリスルホニル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニル基；

メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、n-プロピルカルボニルアミノ基、イソプロピルカルボニルアミノ基、n-ブチルカルボニルアミノ基、tert-ブチルカルボニルアミノ基、sec-ブチルカルボニルアミノ基、n-ペンチルカルボニルアミノ基等の炭素数2~6のアルキルカルボニルアミノ基を挙げられる。

また、 $R_{2,7}$ と $R_{2,8}$ が結合して環を形成する場合の具体例としては、

- CH₂CH₂CH₂ - 、 - CHCH₃CH₂CH₂ - 、 - CH₂CHCH₃CH₂ -
 、 - CH₂CH₂CH₂CH₂ - 、 - CHCH₃CH₂CH₂CH₂ - 、 - CH₂CH₂CH₂CH₂
 H₃CH₂CH₂ - 、 - CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂ - 、 - CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂ - 等の炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基；

- C C 1₂ C C 1₂ C C 1₂ - 、 - C C 1 C C 1₃ C C 1₂ C C 1₂ - 、 - C C 1₂ C
 C 1 C C 1₃ C C 1₂ - 、 - C C 1₂ C C 1₂ C C 1₂ C C 1₂ - 、 - C C 1 C C 1₃ C
 C 1₂ C C 1₂ C C 1₂ - 、 - C C 1₂ C C 1 C C 1₃ C C 1₂ C C 1₂ - 、 - C C 1₂
 C C 1₂ C C 1₂ C C 1₂ C C 1₂ - 、 - C C 1₂ C
 C 1₂ - 、 - C F₂ C F₂ C F₂ - 、 - C F C F₃ C F₂ C F₂ - 、 - C F₂ C F C F₃
 C F₂ - 、 - C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ - 、 - C F C F₃ C F₂ C F₂ C F₂ - 、 - C F
 2 C F C F₃ C F₂ C F₂ - 、 - C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ - 、 - C F₂ C F₂ C
 F₂ C F₂ C F₂ C F₂ - 等の炭素数 1 ~ 6 のパーアロゲノアルキレン基が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

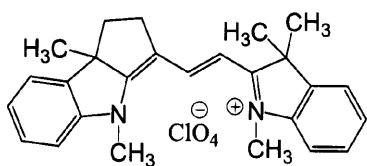
本発明の一般式(I)～(II)のトリメチン化合物及び一般式(III)のトリメチン二量体化合物の好ましい具体例を表1に示すが、その化合物の範囲はこれらに限定されるもの

のではない。

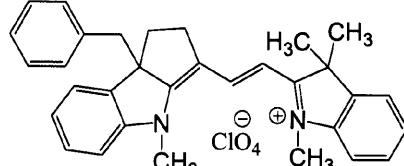
【0077】

【表1-1】

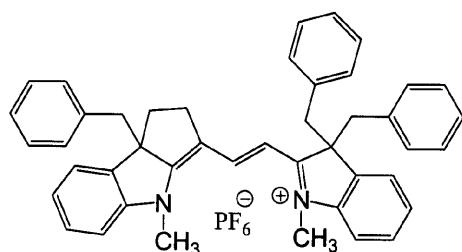
具体例(1)



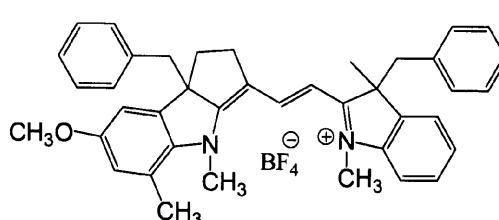
具体例(2)



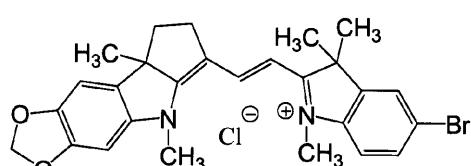
具体例(3)



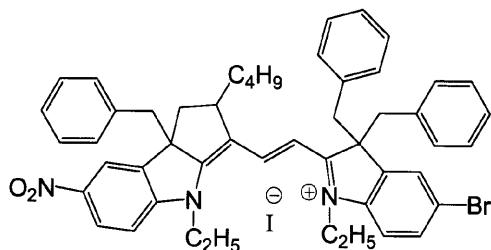
具体例(4)



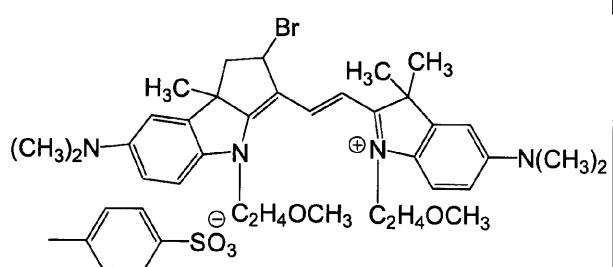
具体例(5)



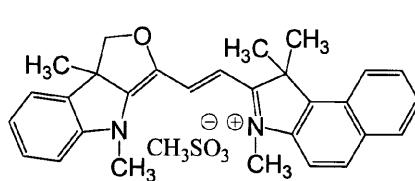
具体例(6)



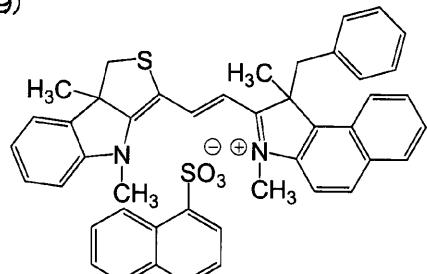
具体例(7)



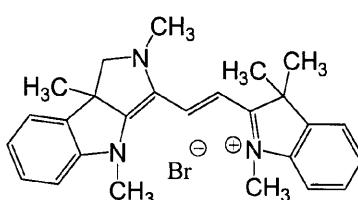
具体例(8)



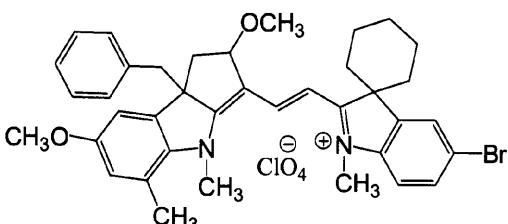
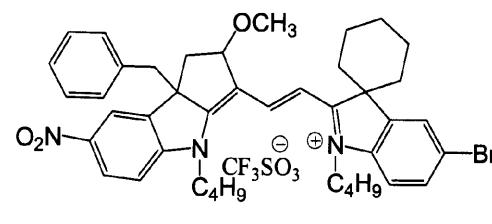
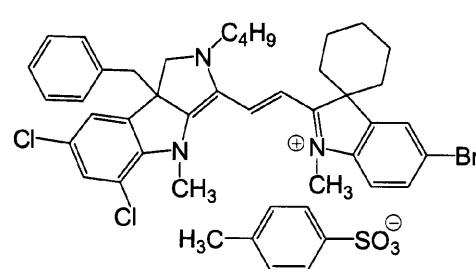
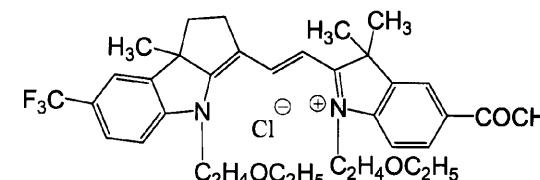
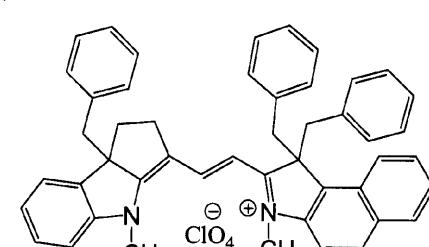
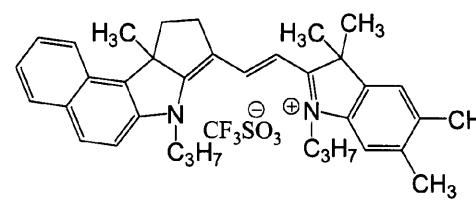
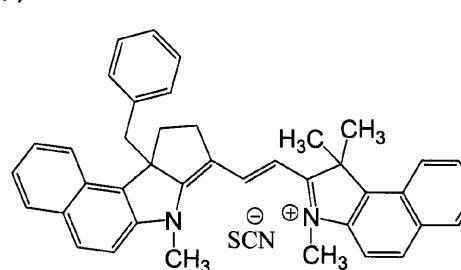
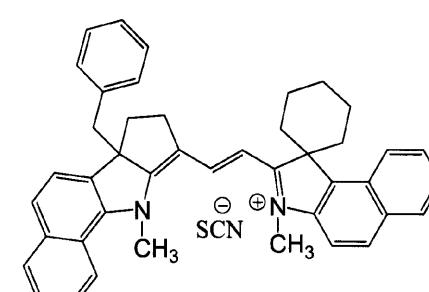
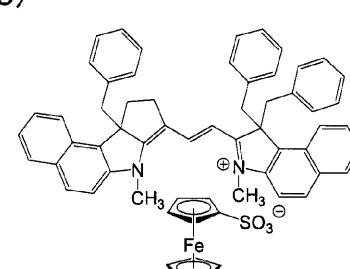
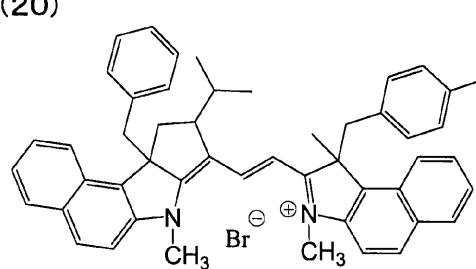
具体例(9)



具体例(10)

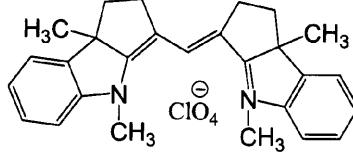
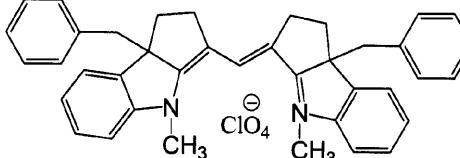
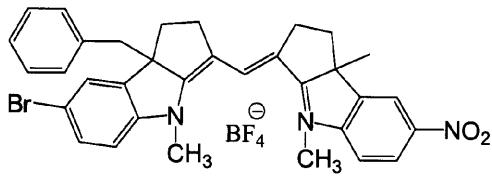
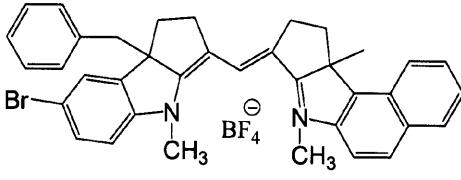
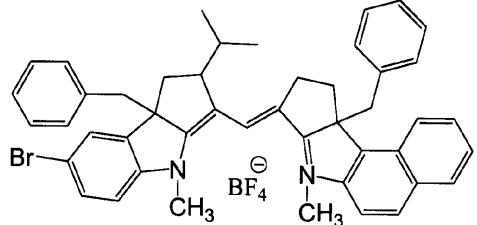
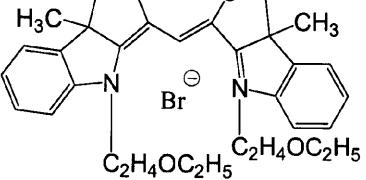
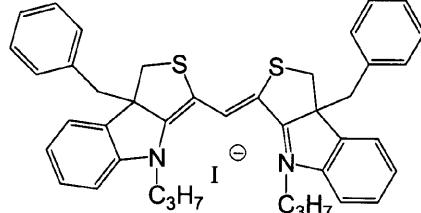
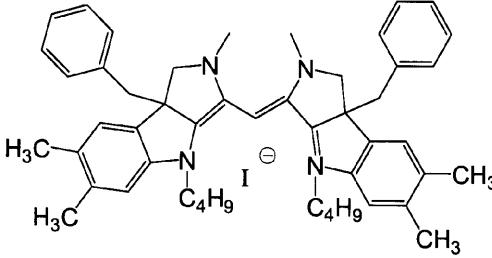
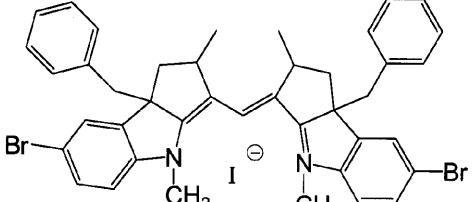
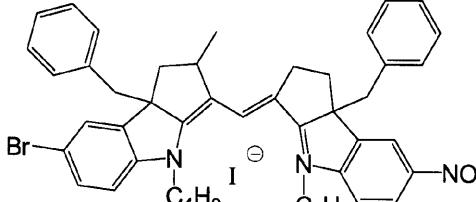


【表1-2】

<p>具体例(11)</p> 	<p>具体例(12)</p> 
<p>具体例(13)</p> 	<p>具体例(14)</p> 
<p>具体例(15)</p> 	<p>具体例(16)</p> 
<p>具体例(17)</p> 	<p>具体例(18)</p> 
<p>具体例(19)</p> 	<p>具体例(20)</p> 

【0079】

【表1-3】

具体例(21) 	具体例(22) 
具体例(23) 	具体例(24) 
具体例(25) 	具体例(26) 
具体例(27) 	具体例(28) 
具体例(29) 	具体例(30) 

【0080】

【表1-4】

具体例(31) 	具体例(32)
具体例(33) 	具体例(34)
具体例(35) 	具体例(36)
具体例(37) 	具体例(38)
具体例(39) 	具体例(40)

10

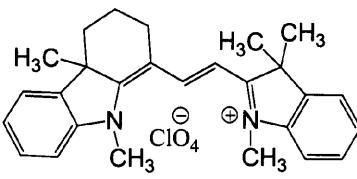
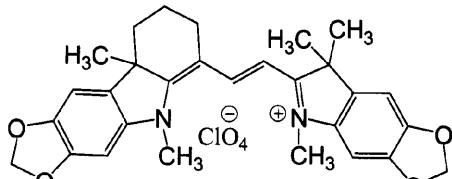
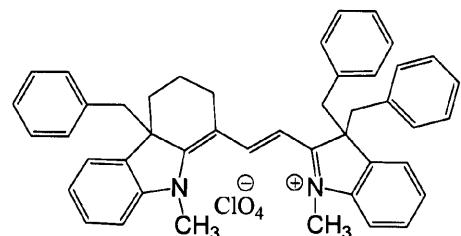
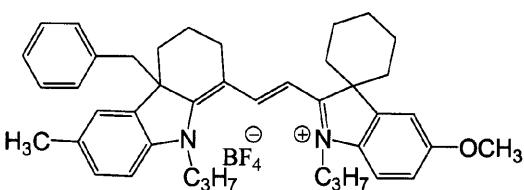
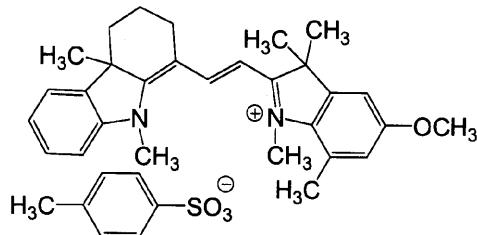
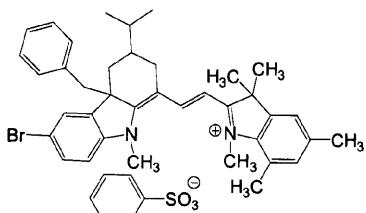
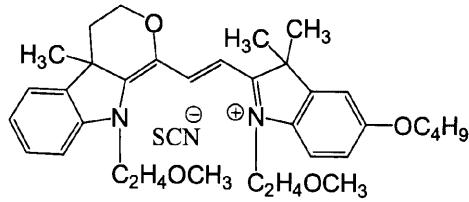
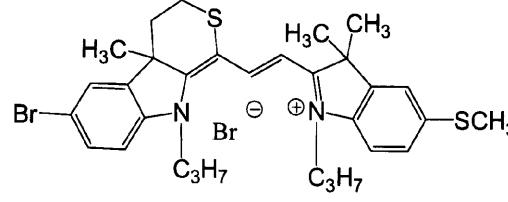
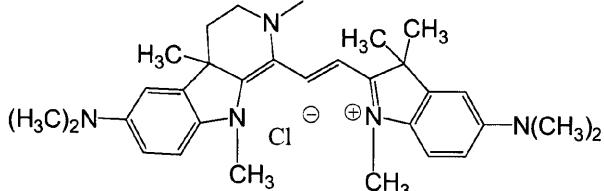
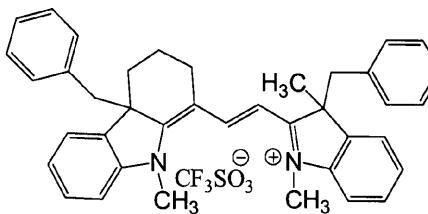
20

30

40

【0081】

【表1-5】

具体例(41) 	具体例(42) 
具体例(43) 	具体例(44) 
具体例(45) 	具体例(46) 
具体例(47) 	具体例(48) 
具体例(49) 	具体例(50) 

【0082】

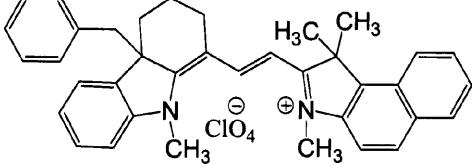
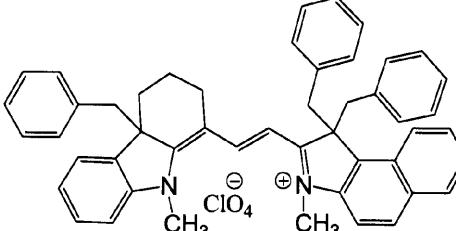
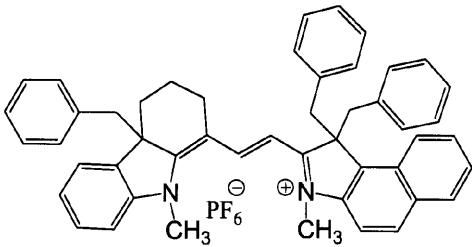
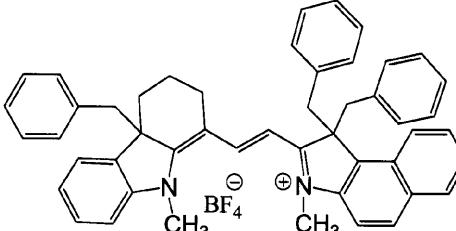
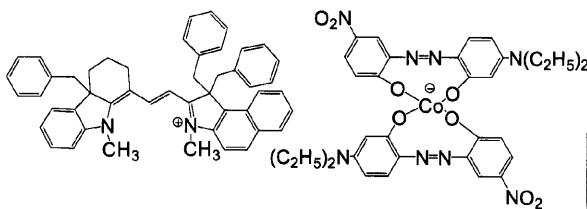
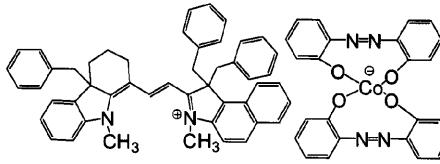
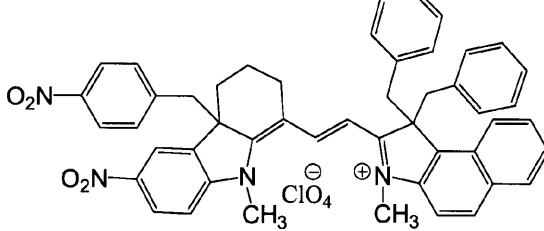
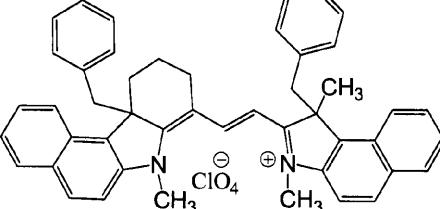
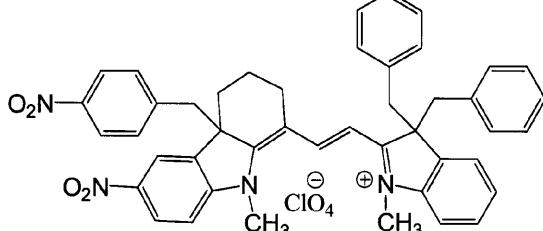
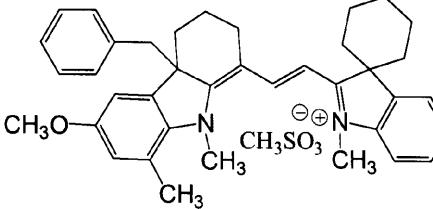
10

20

30

40

【表1-6】

具体例(51) 	具体例(52) 
具体例(53) 	具体例(54) 
具体例(55) 	具体例(56) 
具体例(57) 	具体例(58) 
具体例(59) 	具体例(60) 

【0083】

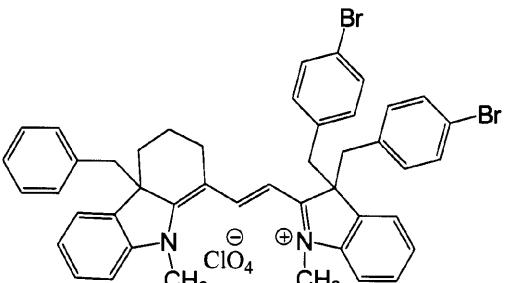
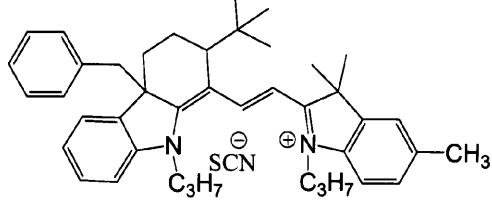
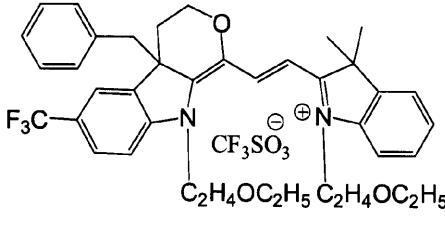
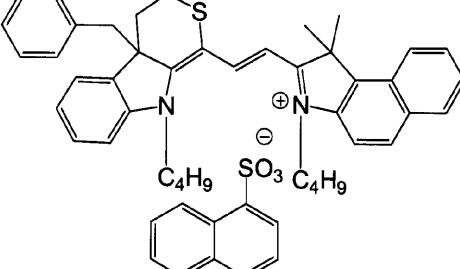
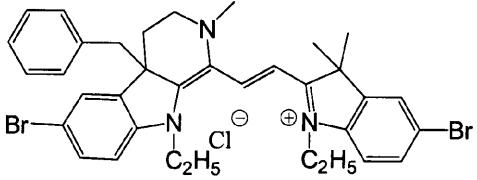
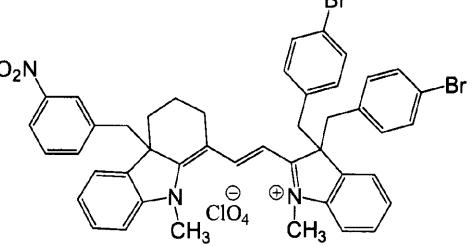
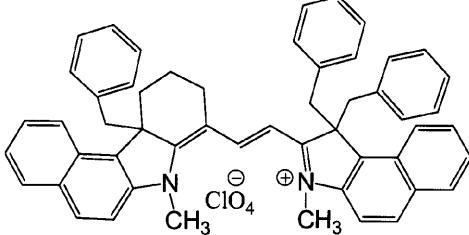
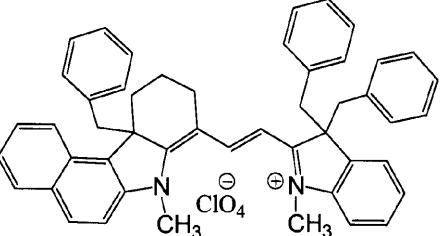
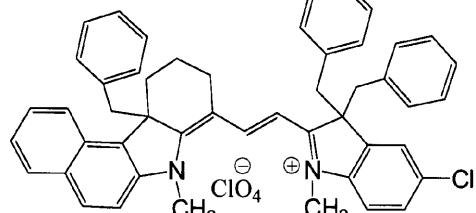
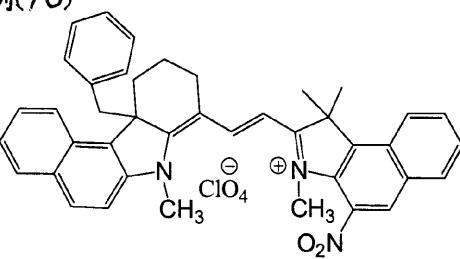
10

20

30

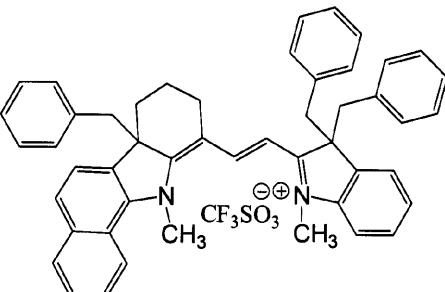
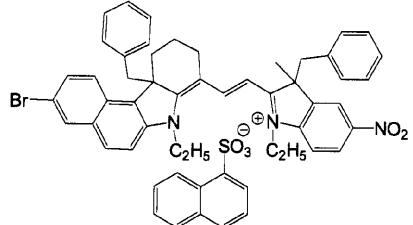
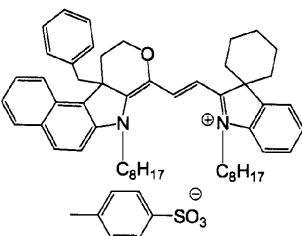
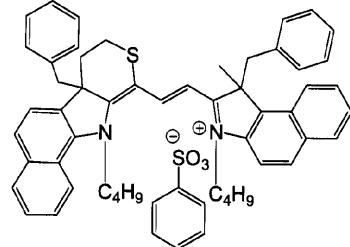
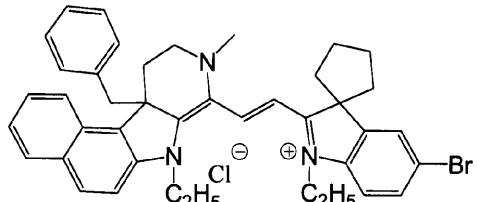
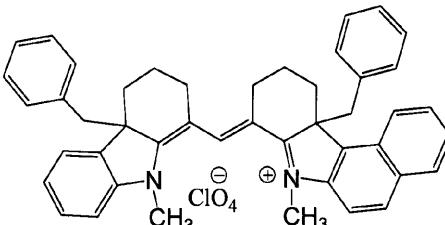
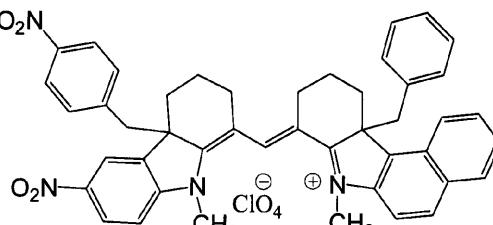
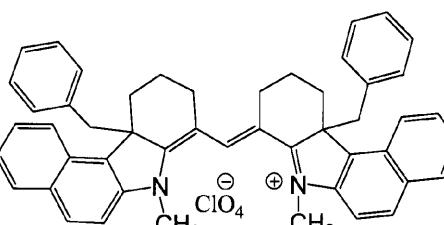
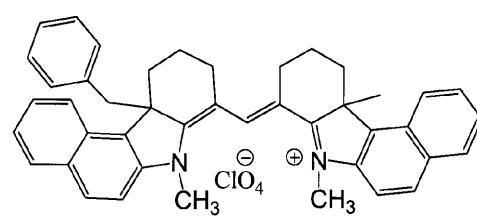
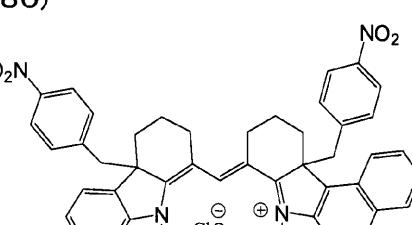
40

【表1-7】

<p>具体例(61)</p> 	<p>具体例(62)</p> 
<p>具体例(63)</p> 	<p>具体例(64)</p> 
<p>具体例(65)</p> 	<p>具体例(66)</p> 
<p>具体例(67)</p> 	<p>具体例(68)</p> 
<p>具体例(69)</p> 	<p>具体例(70)</p> 

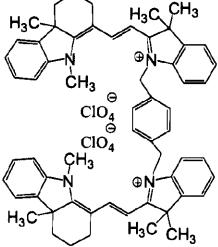
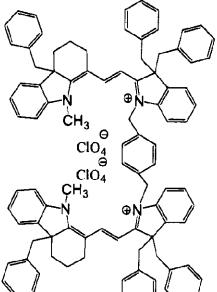
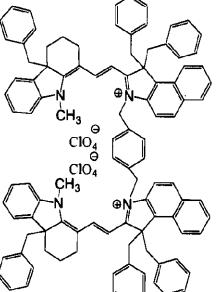
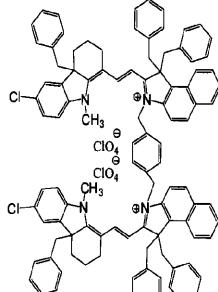
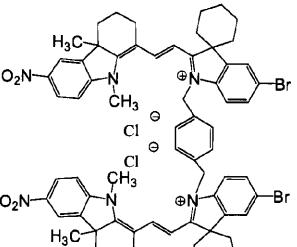
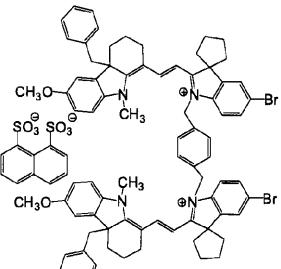
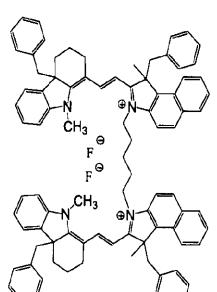
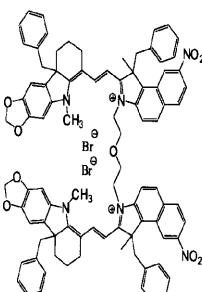
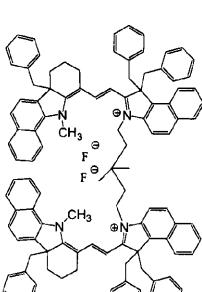
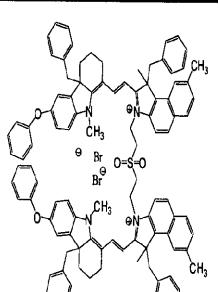
【0084】

【表1-8】

具体例(71) 	具体例(72) 
具体例(73) 	具体例(74) 
具体例(75) 	具体例(76) 
具体例(77) 	具体例(78) 
具体例(79) 	具体例(80) 

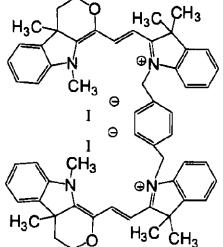
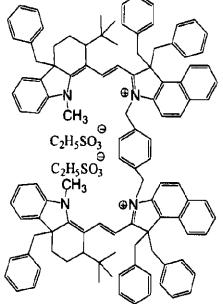
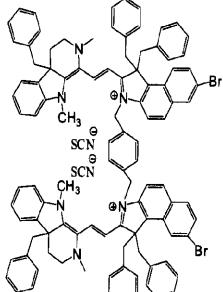
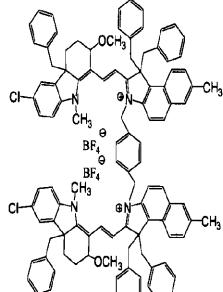
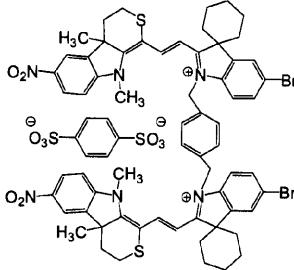
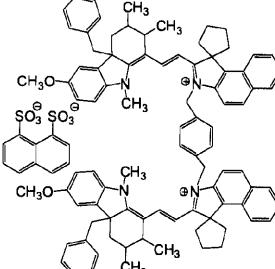
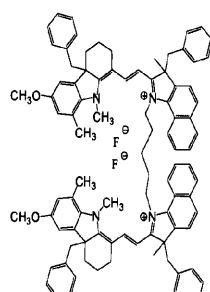
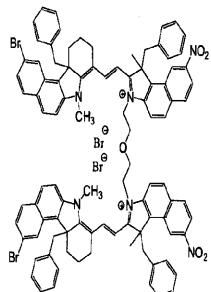
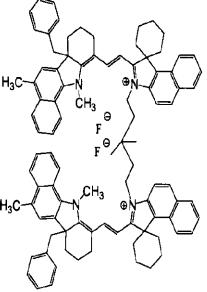
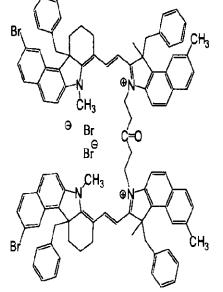
【0085】

【表1-9】

具体例(81) 	具体例(82) 
具体例(83) 	具体例(84) 
具体例(85) 	具体例(86) 
具体例(87) 	具体例(88) 
具体例(89) 	具体例(90) 

【0086】

【表1-10】

具体例(91)		具体例(92)	
具体例(93)		具体例(94)	
具体例(95)		具体例(96)	
具体例(97)		具体例(98)	
具体例(99)		具体例(100)	

10

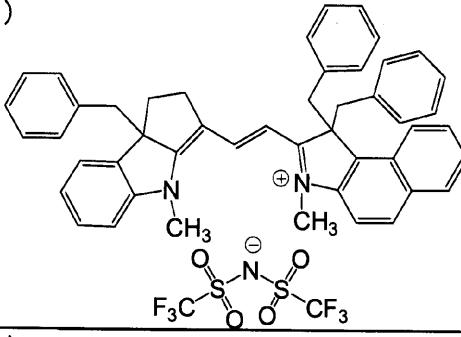
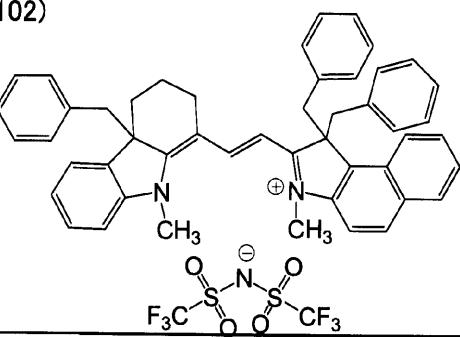
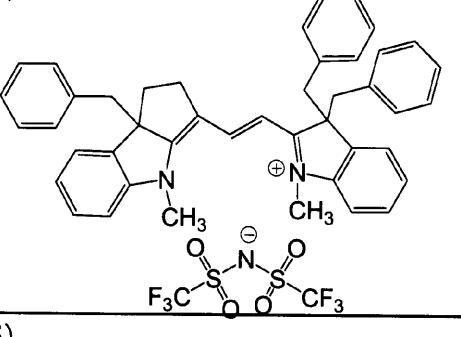
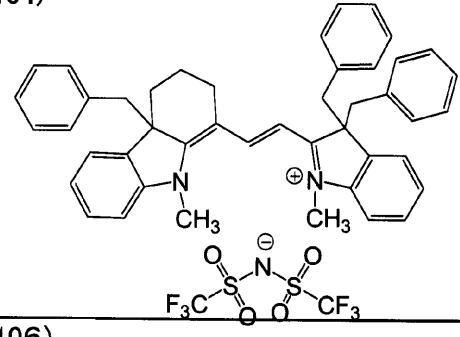
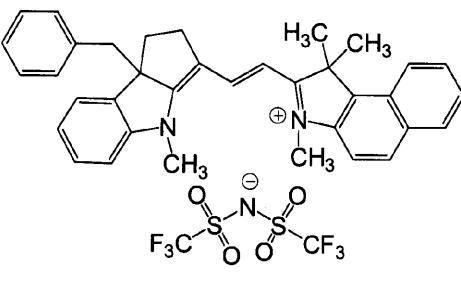
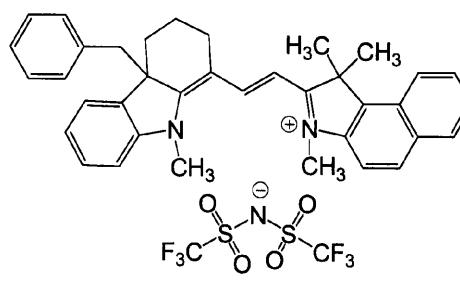
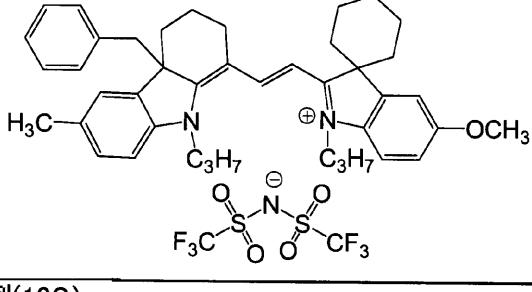
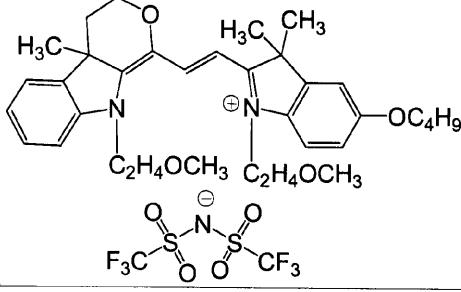
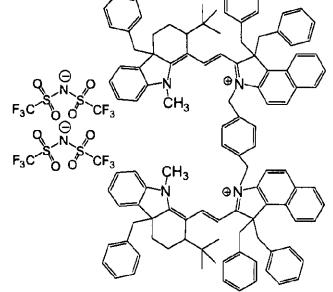
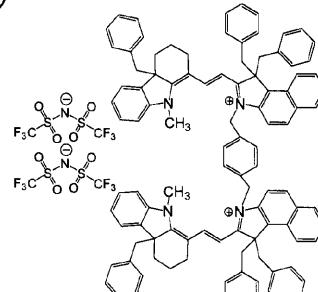
20

30

40

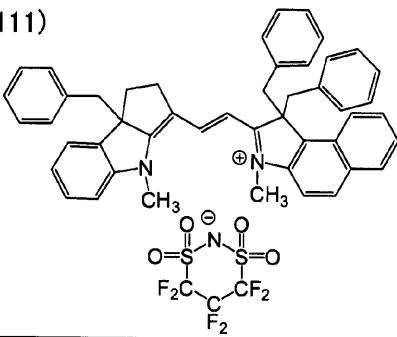
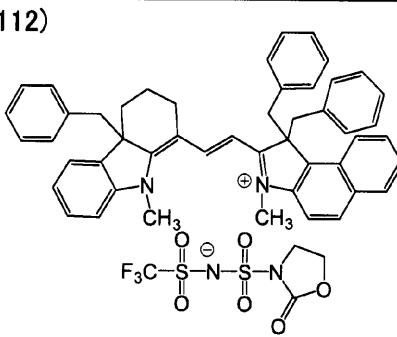
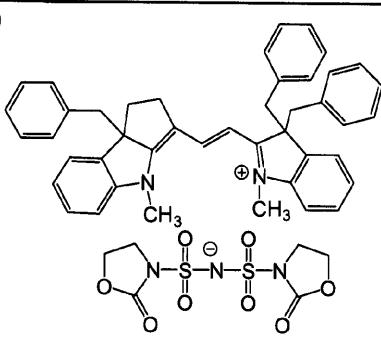
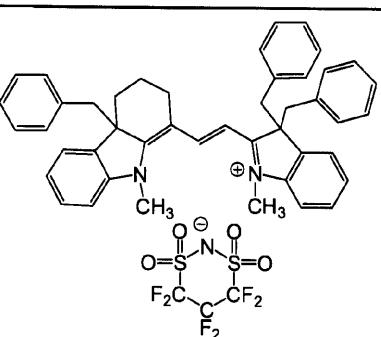
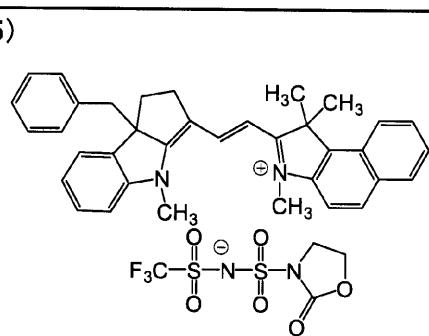
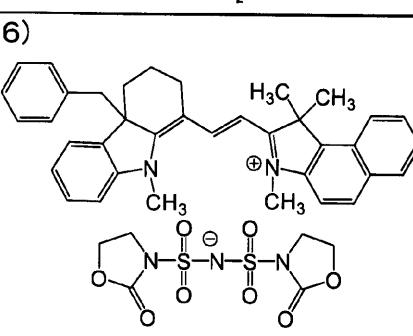
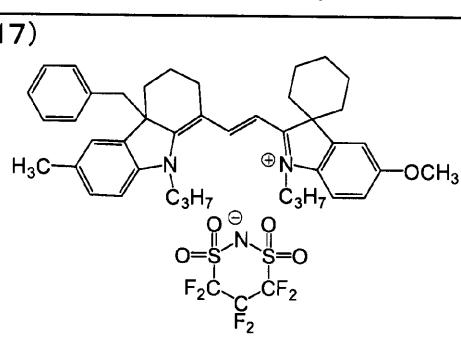
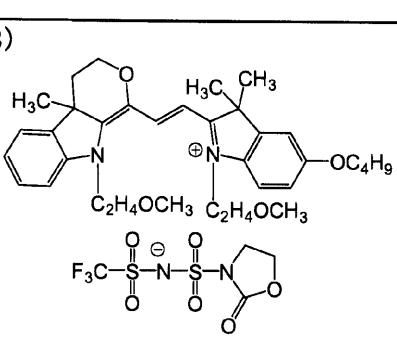
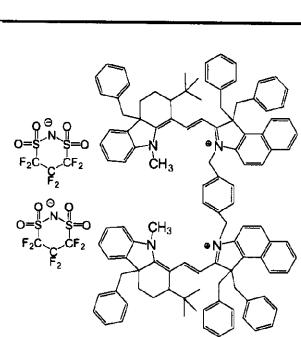
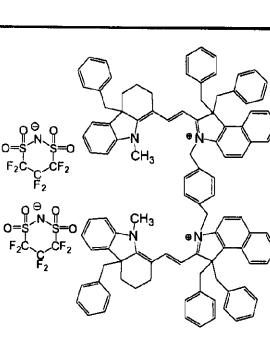
【0087】

【表1-11】

具体例(101)		具体例(102)	
具体例(103)		具体例(104)	
具体例(105)		具体例(106)	
具体例(107)		具体例(108)	
具体例(109)		具体例(110)	

【0088】

【表1-12】

具体例(111) 	具体例(112) 
具体例(113) 	具体例(114) 
具体例(115) 	具体例(116) 
具体例(117) 	具体例(118) 
具体例(119) 	具体例(120) 

【0089】

本発明の下記一般式(I)～(II)で表されるトリメチン化合物及び下記一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物の製造法は、特に限定されないが、例えば、一般式

10

20

30

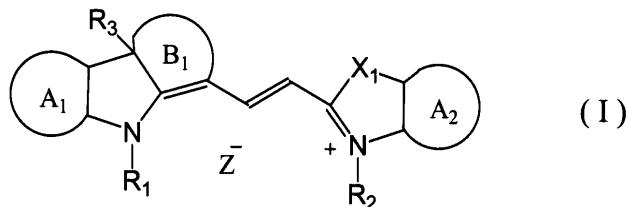
40

50

(VII) で表されるインドレニン化合物と下記一般式 (VIII) ~ (X) で表される化合物から選ばれる 1 種とを脂肪酸塩の存在下、脱水性有機酸を用いて縮合させることによりのトリメチン化合物或いはトリメチン二量体化合物が得られる。

【0090】

【化16】



10

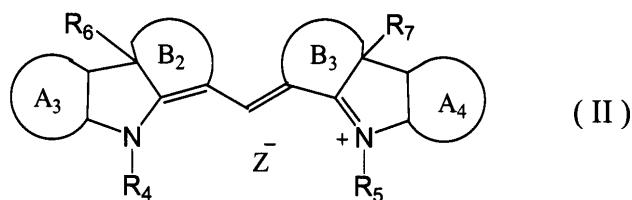
【0091】

(式 (I) 中、環 A₁、環 A₂ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B₁ は置換基を有しても良い炭素数 4 ~ 8 の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₁ ~ R₃ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、X₁ は置換基を有しても良い 1, 1 - ディアルキルメチレン基、置換基を有しても良い 1 - アルキル - 1 - ベンジルメチレン基、置換基を有しても良い 1, 1 - デベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数 3 ~ 6 のシクロアルカン - 1, 1 - デイル基を表し、Z⁻ はアニオンを表す。)

20

【0092】

【化17】



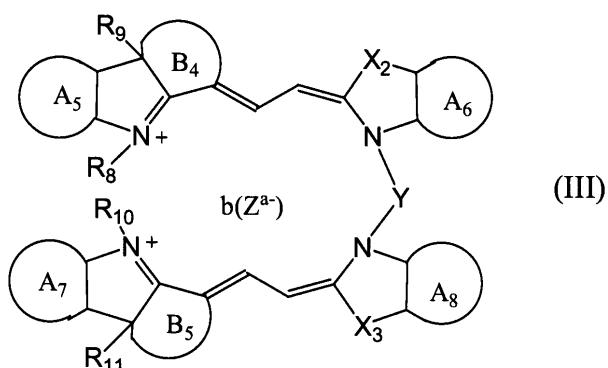
30

【0093】

(式 (II) 中、環 A₃、環 A₄ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B₂、環 B₃ はそれぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数 4 ~ 8 の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₄ ~ R₇ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、Z⁻ はアニオンを表す。)

【0094】

【化18】



40

【0095】

(式 (III) 中、環 A₅ ~ 環 A₈ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は

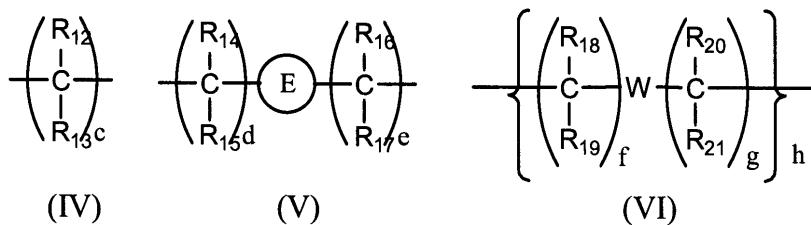
50

置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B_4 、環 B_5 はそれぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、 R_8 ～ R_{11} はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、 X_2 、 X_3 はそれぞれ独立に置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有しても良い1,1-ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数3～6のシクロアルカン-1,1-ジイル基を表し、 b (Z^a)として Z^- はアニオンを表し、 a 、 b は1～2の整数を表す。但し $a \times b = 2$ である。 Y は下記一般式(IV)、(V)、または(VI)で表される連結基を示す。)

【0096】

10

【化19】



【0097】

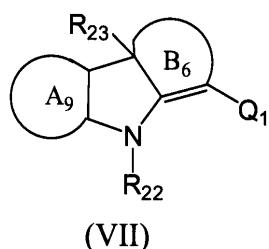
20

(式(IV)、(V)、(VI)中、 $R_{1,2} \sim R_{2,1}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基を表し、 W は硫黄原子、酸素原子、置換基を有しても良いイミン残基、カルボニル残基、またはチオカルボニル残基を表し、 c は1～8の整数、 d 、 e は0～4の整数、 f 、 g は1～4の整数、 h は1～2の整数を表し、環 E はベンゼン環或いはナフタレン環を表す。)

【0098】

【化20】

30



(VII)

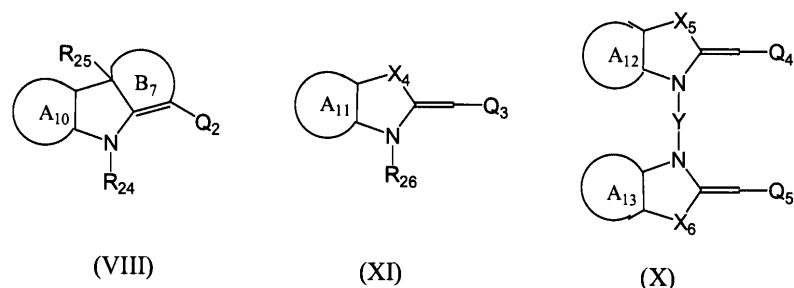
【0099】

(式(VII)中、環 A_9 は置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環 B_6 は置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、 $R_{2,2}$ 、 $R_{2,3}$ はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、 Q_1 は水素原子、またはホルミル基を表す。)

【0100】

40

【化21】



50

【0101】

(一般式(VIII)～(X)中、環A₁₀～環A₁₃はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環B₇は置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₂₄～R₂₆はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、X₄～X₆はそれぞれ独立に置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有しても良い1,1-ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数3～6のシクロアルカン-1,1-ジイル基を表し、Yは前記一般式(III)と同じ意味を表す。Q₁～Q₅はそれぞれ独立に水素原子或いはホルミル基を表す。但し、上記一般式(VII)中のQ₁が水素原子である場合、Q₂～Q₅はホルミル基であり、Q₁がホルミル基である場合、Q₂～Q₅は水素原子である。)

10

【0102】

一般式(VII)～(X)で示される各化合物において、環A₉～環A₁₃はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表す。

【0103】

ここで、上記の具体例としては、前述の一般式(I)～(III)で示されるトリメチン化合物及びトリメチン二量体化合物における環A₁～環A₈の具体例と同様である。

【0104】

一般式(VII)～(X)で示される各化合物において、環B₆～環B₇はそれぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環またはヘテロ環を表す。

20

【0105】

ここで、上記の具体例としては、前述の一般式(I)～(III)で示されるトリメチン化合物及びトリメチン二量体化合物における環B₁～環B₅の具体例と同様である。

【0106】

一般式(VII)～(X)で示される各化合物において、R₂₂～R₂₆はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表す。

【0107】

ここで、上記の具体例としては、前述の一般式(I)～(III)で示されるトリメチン化合物及びトリメチン二量体化合物におけるR₁～R₁₁の具体例と同様である。

30

【0108】

一般式(VII)～(X)で示される各化合物において、X₄～X₆はそれぞれ独立に置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有しても良い1-アルキル-1-ベンジルメチレン基、置換基を有しても良い1,1-ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数3～6のシクロアルカン-1,1-ジイル基を表す。

【0109】

ここで、上記の具体例としては、前述の一般式(I)～(III)で示されるトリメチン化合物及びトリメチン二量体化合物におけるX₁～X₃の具体例と同様である。

【0110】

上記縮合反応において、脂肪酸塩としては、例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム等が挙げられる。

40

【0111】

かかる脂肪酸塩は一般式(VII)で示される化合物1モル当たり通常0.1～5モル程度、好ましくは0.5～2モル程度使用する。

【0112】

脱水性有機酸としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、-ブチルラクトン等が挙げられる。

【0113】

かかる脱水性有機酸は、一般式(VII)で示される化合物1モル当たり通常10～100モル程度、好ましくは20～50モル程度使用する。

50

【0114】

一般式(VII)で表される化合物と一般式(VIII)～(X)で表される化合物との使用割合は、通常前者1モルに対し後者を1～1.5モル程度、好ましくは1～1.1モル程度使用する。

【0115】

上記反応は通常10～150程度、好ましくは室温～120で好適に進行し、一般に数分～3時間程度で完結する。

【0116】

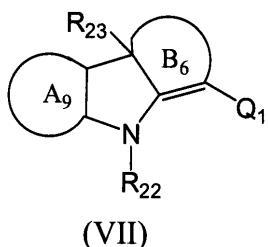
反応後、例えば、水やメタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール等の貧溶媒を注入したり、或いは水やメタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール等の貧溶媒へ排出することにより反応混合物から目的物を容易に単離することができる。
10

【0117】

本発明のトリメチン化合物の中間体である下記一般式(VII)で表されるインドレニン化合物の合成は特に限定されないが、有機溶媒中、酸性触媒存在下に下記一般式(XIII)で表される化合物と下記式(XIV)で表される化合物を適当な溶媒中にて反応することにより合成することが出来る。

【0118】

【化22】



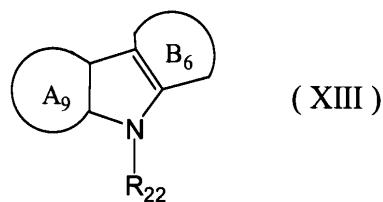
20

【0119】

(式(VII)中、環A₉は置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環B₆は置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₂₂、R₂₃はそれぞれ独立に置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表し、Q₁は水素原子、またはホルミル基を表す。)
30

【0120】

【化23】



40

【0121】

(式(XIII)中、環A₉は置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、環B₆は置換基を有しても良い炭素数4～8の脂肪族環又はヘテロ環を表し、R₂₂は水素原子、置換基を有しても良いアルキル基又は置換基を有しても良いアラルキル基を表す。)
40

【0122】

【化24】



50

【0123】

(式(XIV)中、 $R_{2,2}$ は置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアラルキル基を表し、 Y_1 はハロゲン原子、フェニルスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基、またはメタンスルホニルオキシ基を表す。)

【0124】

上記反応において、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、n-ペントノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール等のアルコール溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルスルホアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等の非プロトン性溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドラフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒が挙げられる。

10

【0125】

溶媒の使用量は上記一般式(XIII)で表される化合物に対し、1~100倍容量、好ましくは5~50倍容量である。

【0126】

上記反応においては、触媒を用いても良く、特に制限されないが、中でも酸性触媒が好ましい。

【0127】

酸性触媒としては臭化水素、塩酸、硫酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸が挙げられ、好ましくはメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸を挙げられる。

20

【0128】

かかる酸性触媒の使用量は上記一般式(XIII)で表される化合物に対し1~10倍モル、好ましくは1~3倍モルである。

【0129】

一般式(XIV)で表されるアルキル化剤としてはアルキルハロゲン化物、アルキルスルホン酸アルキルエステル、フェニルスルホン酸アルキルエステル、トルエンスルホン酸アルキルエステルが挙げられ、好ましくは臭化メチル、塩化メチル、ヨウ化メチル、臭化エチル、塩化エチル、ヨウ化エチル、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、メタンスルホン酸メチルエステル、トルエンスルホン酸メチルエステル、メタンスルホン酸エチルエステル、トルエンスルホン酸エチルエステル、メタンスルホン酸ベンジルエステル、トルエンスルホン酸ベンジルエステルが用いられる。

30

【0130】

一般式(XIV)で表されるアルキル化剤の使用量は記一般式(XIII)で表される化合物に対し1~10倍モル、好ましくは1~3倍モルである。その他のアルキル化剤としてジアルキル硫酸、トリアルキル磷酸等も用いることが出来る。

【0131】

反応温度は20~200であり、好ましくは50~100である。

40

【0132】

反応時間は1~50時間、好ましくは2~25時間である。

【0133】

反応後、水へ排出後、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液にて中和して析出物をトルエン等の溶媒にて抽出して得ることができる。場合によりこの生成物を再結晶或いはカラムクロマトグラフィーにより精製して高純度品を得ることが出来る。

【0134】

更に Q_1 が水素原子である(VII)で表される化合物にヴィルスマイヤー反応をさせて Q_1 がホルミル基である(VII)で表される化合物を合成することが出来る。例えば、 Q_1 が水素原子である(VII)で表される化合物に対して10~50倍モル、好ましくは20~30倍モルのN,N-ジメチルホルムアミドと1~10倍モル、好ましくは1~5倍

50

モルのオキシ塩化リンを加え、ヴィルスマイヤー試薬を調整し、Q₁ が水素原子である(VII)で表される化合物を加えて反応する。

【0135】

反応温度は0～80であり、好ましくは0～30である。

【0136】

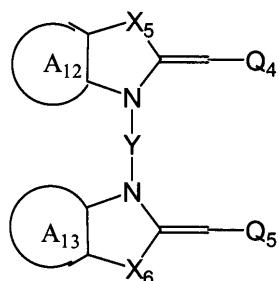
反応時間は1～10時間であり、好ましくは2～5時間である。

【0137】

本発明のトリメチン化合物二量体の中間体である下記一般式(X)で示されるインドレンニ量体化合物の合成は特に限定されないが、下記一般式(XV)で示される化合物と下記一般式(XVI)で示されるインドリン化合物を適当な溶媒中にて反応することにより得られる。
10

【0138】

【化25】



(X)

20

【0139】

(一般式(X)中、環A₁₂、環A₁₃はそれぞれ独立に置換基を有しても良いベンゼン環又は置換基を有しても良いナフタレン環を表し、X₅～X₆はそれぞれ独立に置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有しても良い1-アルキル-1-ベンジルメチレン基、置換基を有しても良い1,1-ジベンジルメチレン基、または置換基を有しても良い炭素数3～6のシクロアルカン-1,1-ジイル基を表し、Q₄～Q₅はそれぞれ独立に水素原子或いはホルミル基を表し、Yは前記一般式(III)と同じ意味を表す。)
30

【0140】

【化26】



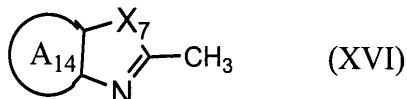
30

【0141】

(式中、Yはハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基を表し、Yは式(X)と同じ意味を表す。)

【0142】

【化27】



(XVI)

40

【0143】

(式中、環A₁₄は置換基を有しても良いベンゼン環或いは置換基を有しても良いナフタレン環を表し、X₇は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、置換基を有しても良い窒素原子、置換基を有しても良い1,1-ジアルキルメチレン基、置換基を有しても良い1-アルキル-1-ベンジルメチレン基、置換基を有しても良い1,1-ジベンジルメチレン基、
50

または置換基を有しても良い炭素数3～6のシクロアルカン-1,1-ジイル基を表す。)

【0144】

一般式(XV)で表わされる化合物に対する一般式(XVI)のインドリン化合物の使用量は、2～10倍当量、好ましくは2～5倍当量である。

【0145】

反応に使用される溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒、DMF、DMI、DMAc(DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)、DMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、DMI(1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン))等の非プロトン性溶媒、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、iso-ブロパノール、n-オクタノール等のアルコール溶媒を用いることができるが、特にトルエンが好ましく用いられる。
10

【0146】

また、DBU(1,8-ジアザビシクロ-5.4.0-ウンデカ-7-エン)、トリエチルアミン等の有機塩基や炭酸カリウム、ヨウ化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基を添加してもよい。使用する溶媒の量は、一般式(XVI)の化合物に対して1～100倍重量、好ましくは5～20倍重量である。

【0147】

反応温度は0～溶媒の還流温度であり、好ましくは20～溶媒の還流温度である。

【0148】

反応時間は30分～72時間が好ましく、さらに好ましくは2～24時間である。
20

【0149】

後処理としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等で反応系内をアルカリ性にした後、析出物を濾するか、溶媒を留去することにより目的物が得られる。また、この生成物を更に再結晶あるいはカラムクロマトグラフィーにより精製することで、より高純度の目的物を得ることができる。

【0150】

本発明における光記録媒体に関し、その具体的な構成について以下に説明する。

【0151】

光記録媒体とは予め情報を記録されている再生専用の光再生専用媒体及び情報を記録して再生することのできる光記録媒体の両方を示すものである。但し、ここでは適例として後者の情報を記録して再生のできる光記録媒体、特に基板上に記録層、反射層を有する光記録媒体に関して説明する。本発明の光記録媒体は図1に示すような貼り合わせ構造を有している。すなわち、ランド7及びグルーブ6を有する透明樹脂基板1の上に、記録層2、反射層3及び保護層(または接着層)4が形成され、場合によってはこれらの上に基板5が更に設けられる。ただし、記録層2の下または上に別の層があっても良く、反射層3の上に別の層があっても良い。ここでは、既存のDVDとの互換性のため、板厚が0.6mm、外径120mm、内径15mmの円盤状基板が2枚貼り合わされた構造である。
30

【0152】

次に、本発明の記録媒体の構成各層の必要特性及びその構成材料について説明する。
40

【0153】

1) 基板

基板の材質としては、基本的には記録光および再生光の波長で透明であればよい。例えば、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料が利用される。これら基板材料中には、記録光および再生光の波長で透明な紫外線吸収剤などの添加剤を添加しても良い。これらの基板材料は射出成形法等により円盤状に基板に成形される。基板表面には記録位置を表すプリグルーブやプリピット、一部再生専用情報等のためのプリピットを有していてもよい。これらのプリグルーブやプリピットは、射出成形法等により
50

基板作製時にスタンパー原盤から転写付与する方法が通常とされる。また、レーザーカッティング法(プリライト)や2P(Photo Polymer)法により作製してもよい。

【0154】

基板の溝ピッチは0.7μm~1.0μmであり、溝深さは100nm~200nm、好みしくは140nm~185nmである。溝幅は、0.25μm~0.40μm、好みしくは0.30μm~0.35μmである。溝深さが100nm未満の場合、トラッキングのためのプッシュブル信号振幅を得ることが困難になる傾向があり、200nmを越える場合は、射出成形時の転写プロセスが生産上実用的ではない。また、溝幅が0.25μm未満の場合、クロストークが悪化する傾向があり、0.4μmを越える場合、射出成形時の転写プロセスが生産上実用的ではない。これら溝形状は、He-Cdレーザーの照射による回折光解析またはAFM等のプロファイルから求められる。10

【0155】

2) 記録層

本発明においては、基板上に記録層を設けるが、本発明の記録層は、 n_{max} が450nm~630nm付近に存在する一般式(I)~(II)で表されるトリメチン化合物及び一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物を含有する。中でも、520nm~690nmより選択される記録および再生レーザー波長に対して適度な光学定数(光学定数は複素屈折率($n + k i$)で表現される。式中のn、kは、実数部nと虚数部kとに相当する係数である。ここでは、nを屈折率、kを消衰係数とする。)を有する必要がある。20

【0156】

一般に有機色素は、波長に対し、屈折率nと消衰係数kが大きく変化する特徴がある。nが1.8より小さい値になると正確な信号読み取りに必要な反射率と信号変調度は得られず、kが0.40を越えても反射率が低下して良好な再生信号が得られないだけでなく、再生光により信号が変化しやすく実用に適さない。この特徴を考慮して、目的とするレーザー波長において好ましい光学定数を有する有機色素を選択し記録層を成膜することで、高い反射率を有し、かつ、感度の良い媒体とすることができる。20

【0157】

本発明で使用する一般式(I)~(II)で表されるトリメチン化合物及び一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物は、通常の有機色素に比べ、吸光係数が高く、また置換基の選択により吸収波長域を任意に選択できるため、前記レーザー光の波長において記録層に必要な光学定数(nが1.8以上、且つ、kが0.04から0.40であり、好みしくは、nが2.0以上、且つ、kが0.04~0.20)を満足する。30

【0158】

また、本発明で使用する一般式(I)~(II)で表されるトリメチン化合物及び一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物は、メチル部を環構造にすることにより、記録レーザー照射時に発生する熱による分解が適度に促進される。これにより、標準の記録速度のみならず12倍速以上の高速度の記録においても記録感度に優れ、また熱干渉によるジッターの悪化が十分低く抑制される良好な記録特性を有する光記録媒体を得ることができる。40

【0159】

本発明の記録層においては、好みしくは、本発明で使用する一般式(I)~(II)で表されるトリメチン化合物或いは一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物の内1種を記録層として用いるが、記録特性などの改善のために、2種以上を混合したり、本発明のトリメチン化合物或いはトリメチン二量体化合物以外の色素と混合して用いてよい。40

【0160】

本発明で使用する一般式(I)~(II)で表されるトリメチン化合物或いは一般式(III)で表されるトリメチン二量体化合物2種以上を混合して用いる場合のトリメチン化合物或いはトリメチン二量体化合物の混合割合については特に制限はされないが、前記の理50

由で、光学定数 n が 1.8 以上、好ましくは 2.0 以上で、且つ、 k が 0.04 から 0.40 であり、好ましくは 0.04 ~ 0.20 になるように混合するのが好ましい。

【0161】

また、混合して用いてもよい本発明のトリメチン化合物或いはトリメチン二量体化合物以外の色素としては、波長 450 nm ~ 630 nm に吸収極大を有し、520 nm ~ 690 nm での屈折率が大きい色素が挙げられる。具体的には、アゾ系色素、スクアリリウム系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素、ポルフィリン系色素、アザボルフィリン系色素、テトラピラポルフィラジン系色素、インドフェノール系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素等があり、複数の色素の混合であっても良い。これらの色素の混合割合は、0.1 ~ 30% 程度である。

【0162】

更に、一般式 (I) ~ (II) で表されるトリメチン化合物及び一般式 (III) で表されるトリメチン二量体化合物の、520 nm ~ 690 nm から選択される記録及び再生レーザー波長に対しての k が小さい場合には、記録特性などの改善のために、波長 600 nm ~ 900 nm に吸収極大を有する光吸収化合物と混合しても良い。具体的には、アゾ色素、スクアリリウム系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素、ポルフィリン系色素、アザボルフィリン系色素、テトラピラポルフィラジン系色素、インドフェノール系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素等があり、複数の色素の混合であっても良い。これらの色素の混合割合は、0.1 ~ 30% 程度である。

【0163】

記録層を製膜する際に、必要に応じてクエンチャーレーザー、色素分解促進剤、紫外線吸収剤、接着剤、吸熱分解化合物などを混合するか、あるいは、そのような効果を有する化合物を一般式 (I) ~ (II) で表されるトリメチン化合物或いは一般式 (III) で表されるトリメチン二量体化合物の置換基として導入することも可能である。

【0164】

クエンチャーレーザーの具体例としては、アセチルアセトナート系化合物、ビスジチオ-ジケトン系化合物やビスフェニルジチオール系化合物などのビスジチオール系化合物、チオカテコール系化合物、サリチルアルデヒドオキシム系化合物、チオビスフェノレート系化合物などの金属錯体が好ましい。また、アミン化合物も好適である。

【0165】

熱分解促進剤としては、例えば、金属系アンチノッキング剤、メタロセン化合物、アセチルアセトナート系金属錯体などの金属化合物が挙げられる。

【0166】

さらに、必要に応じて、バインダー、レベリング剤、消泡剤などを併用することもできる。好ましいバインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ケトン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられる。

【0167】

記録層を基板の上に成膜する際に、基板の耐溶剤性や反射率、記録感度などを向上させるために、基板の上に無機物やポリマーからなる層を設けても良い。

【0168】

記録層を設ける方法は、例えば、スピンドル法、スプレー法、キャスト法、浸漬法などの塗布法、スパッタ法、化学蒸着法、真空蒸着法などが挙げられるが、スピンドル法が簡便で好ましい。

【0169】

10

20

30

40

50

スピニコート法等の塗布法を用いる場合には、一般式(I)～(II)で表されるトリメチル化合物或いは一般式(III)で表されるトリメチル二量体化合物を1～40重量%、好ましくは3～30重量%となるように溶媒に溶解あるいは分散させた塗布液を用いるが、この際、溶媒は基板にダメージを与えないものを選ぶことが好ましい。具体的には、アルコール系(ケトアルコール系、エチレングリコールモノアルキルエーテル系等のアルコキシアルコール系を含む。)、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系等が挙げられる。

【0170】

このなかで、アルコール系が特に好ましい。アルコール系のなかでは、アルコキシアルコール系、ケトアルコール系などが好ましい。アルコキシアルコール系は、アルコキシ部分の炭素原子数が1～4であることが好ましく、かつアルコール部分の炭素原子数が1～5、さらには2～5であることが好ましく、総炭素原子数が3～7であることが好ましい。具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)やエチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ、エトキシエタノールともいう)やブチルセロソルブ、2-イソプロポキシ-1-エタノール等のエチレングリコールモノアルキルエーテル(セロソルブ)系や1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、1-エトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。ケトアルコール系としてはジアセトンアルコール等が挙げられる。さらには2,2,3,3,-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素化アルコールも用いることができる。

10

20

30

40

【0171】

また、塗布液には適宜バインダー、分散剤、安定剤などを含有させてもよい。

【0172】

なお、必要に応じて、記録層の色素を高分子薄膜などに分散して用いたりすることもできる。

【0173】

また、基板にダメージを与えない溶媒を選択できない場合は、スパッタ法、化学蒸着法や真空蒸着法などが有効である。

【0174】

色素層の膜厚は、特に限定するものではないが、基板の案内溝(グループ)上の膜厚が30nm～150nmの範囲が好ましく、基板の案内溝間(ランド)の膜厚は、10nm～80nmの範囲が好ましい。グループの膜厚が150nmを越すと、最短ピットが潰れ、好ましくない。また、30nmよりも薄い場合、良好な記録感度、記録変調度が得られない。ランド上の膜厚は極力薄いことが特に好ましい。これらの記録層の膜厚制御は、上記の有機溶媒を複数混合して用いることで可能である。

【0175】

3) 反射層

記録層の上に、好ましくは50nm～300nmの厚さの反射層を形成する。反射層の材料としては、再生光の波長で反射率の十分高いもの、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、TaおよびPdの金属を単独あるいは合金にして用いることが可能である。この中でもAu、Al、Agは反射率が高く反射層の材料として適している。これ以外でも下記のものを含んでいても良い。例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属および半金属を挙げることができる。また、Auを主成分とするものは反射率の高い反射層が容易に得られるため好適である。ここで主成分というのは含有率が50%以上のものをいう。金属以外の材料で低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、反射層として用いることも可能である。

【0176】

反射層を形成する方法としては、例えば、スパッタ法、イオンプレーティング法、化学

50

蒸着法、真空蒸着法などが挙げられる。また、基板の上や反射層の下に反射率の向上、記録特性の改善、密着性の向上などのために公知の無機系または有機系の中間層、接着層を設けることもできる。

【0177】

反射率は、信号が再生できれば特に限定されないが、好ましくは30%以上65%未満であり、更に好ましくは、45%以上60%未満である。

【0178】

4) 保護層

反射層の上の保護層の材料としては反射層を外力から保護するものであれば特に限定しない。有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂などを挙げることができる。また、無機物質としては、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 MgF_2 、 SnO_2 などが挙げられる。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは適当な溶媒に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。紫外線硬化性樹脂は、そのままもしくは適当な溶媒に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、紫外線を照射して硬化させることによって形成することができる。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリレート樹脂を用いることができる。これらの材料は単独であるいは混合して用いても良く、1層だけでなく多層膜にして用いても良い。

10

【0179】

保護層の形成の方法としては、記録層と同様にスピンコート法やキャスト法などの塗布法やスパッタ法や化学蒸着法などの方法が用いられるが、この中でもスピンコート法が好ましい。

20

【0180】

保護層の膜厚は、一般には $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であるが、本発明においては、 $3 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0181】

保護層の上にさらにレーベルなどの印刷を行うこともできる。また、反射層面に保護シートまたは基板を張り合わせる、あるいは反射層面相互を内側とし対向させ、光記録媒体2枚を貼り合わせるなどの手段を用いても良い。また、基板鏡面側に、表面保護やごみ等の付着防止のために紫外線硬化性樹脂、無機系薄膜等を製膜しても良い。

30

【0182】

本発明でいう波長 $520 \text{ nm} \sim 690 \text{ nm}$ のレーザーは、特に制限はないが、例えば、可視光領域の広範囲で波長選択のできる色素レーザーや波長 633 nm のヘリウムネオンレーザー、波長 680 、 650 、 635 nm 付近の高出力半導体レーザー、波長 532 nm の高調波変換YAGレーザーなどが挙げられる。本発明では、これらから選択される1波長または複数波長において高密度記録および再生が可能となる。

【0183】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれによりなんら限定されるものではない。

【実施例1】

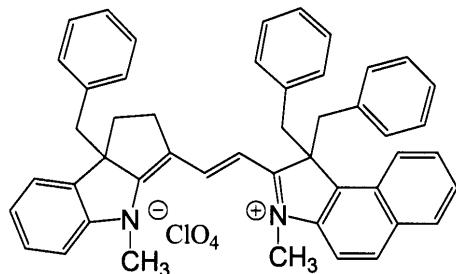
【0184】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(15))の製造

40

【0185】

【化28】

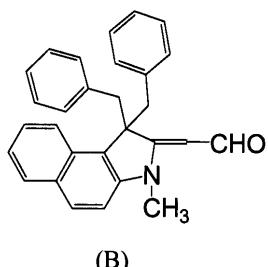
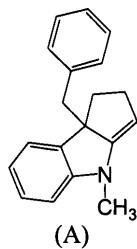
10
具体例化合物(15)

【0186】

窒素雰囲気下、無水酢酸50mLに下記構造式(A)で示される化合物6.5g、下記構造式(B)で示される化合物10.0gを加え、室温にて15分間攪拌後、メタノンスルホン酸2.4gを添加して70~75℃で3.0時間攪拌した。冷却してメタノール100mLを滴下、還流下1時間攪拌した。冷却後、減圧にてメタノールを濃縮して残渣にメタノール150mLを加え、70%過塩素酸水溶液5.4gを滴下して室温にて1時間攪拌した。析出物を濾取、メタノールにて洗浄、乾燥して表1の具体例化合物(15)17.3g(収率93.1%)を赤紫色結晶として得た。

【0187】

【化29】



【0188】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(ϵ g)は以下の通りであった。

【0189】

元素分析値($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_4$): MW = 747.32
C H N

計算値(%) 77.14 5.80 3.75

実測値(%) 77.11 5.77 3.76

λ_{max} : 589.0 nm

ϵ : 1.10×10^5 ml / g · cm

【実施例2】

【0190】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(43))の合成

【0191】

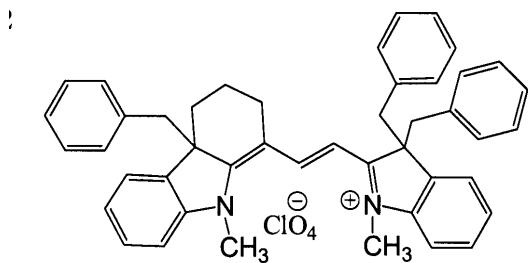
10

20

30

40

【化30】



具体例化合物 (43)

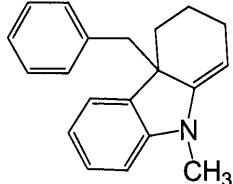
10

【0192】

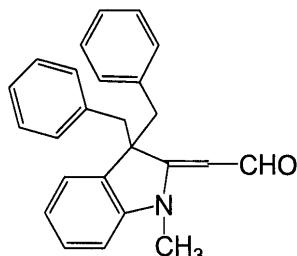
実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに下記構造式(C)で示される化合物6.9g、構造式(B)で示される化合物10.1gの代わりに下記構造式(D)8.9gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(43)15.7g(収率88.3%)を赤紫色結晶として得た。

【0193】

【化31】



(C)



(D)

20

【0194】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(ϵ_g)は以下の通りであった。

30

【0195】

元素分析値($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_4$): MW = 291.29

C H N

計算値(%): 75.99 6.09 3.94

実測値(%): 75.97 6.06 3.98

 $\lambda_{\text{max}}: 563.0 \text{ nm}$ $\epsilon_g: 1.35 \times 10^5 \text{ ml/g} \cdot \text{cm}$

【実施例3】

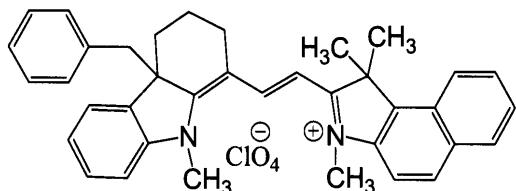
【0196】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(51))の合成

40

【0197】

【化32】



具体例化合物(51)

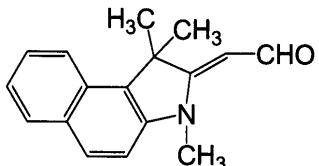
50

【0198】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに前記構造式(C)で示される化合物6.9g、構造式(B)で示される化合物10.1gの代わりに下記構造式(E)6.3gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(51)14.1g(収率92.6%)を赤紫色結晶として得た。

【0199】

【化33】



10

(E)

【0200】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(g)は以下の通りであった。

【0201】

元素分析値(C₃₇H₃₇C₁N₂O₄): MW = 609.15
C H N

20

計算値(%): 72.95 6.12 4.60

実測値(%): 72.98 6.08 4.61

λ_{max} : 570.0 nm

g: 1.29 × 10⁵ ml/g · cm

【実施例4】

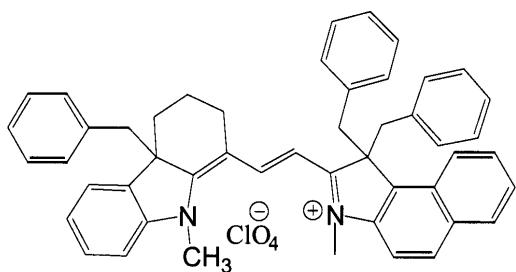
【0202】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(52))の合成

【0203】

【化34】

30



具体例化合物(52)

40

【0204】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに前記構造式(C)で示される化合物6.9gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(52)16.4g(収率86.2%)を赤紫色結晶として得た。

【0205】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(g)は以下の通りであった。

【0206】

元素分析値(C₄₉H₄₅C₁N₂O₄): MW = 761.35
C H N

50

計算値(%) 77.30 5.96 3.68
 実測値(%) 77.27 5.92 3.71
 $\max: 582.0 \text{ nm}$
 $g: 1.10 \times 10^5 \text{ ml/g} \cdot \text{cm}$

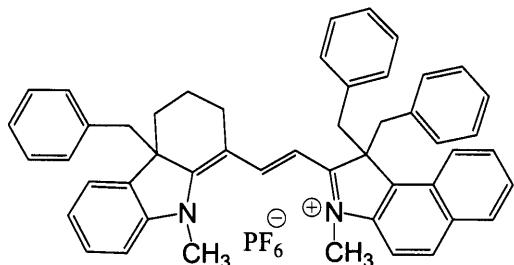
【実施例5】

【0207】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(53))の合成

【0208】

【化35】



具体例化合物(53)

【0209】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに前記構造式(C)で示される化合物6.9g、70%過塩素酸水溶液5.4gの代わりに25%ヘキサフルオロリン酸ナトリウム水溶液11.6gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(53)11.5g(収率92.0%)を赤紫色結晶として得た。

【0210】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(\max)及びグラム吸光係数(g)は以下の通りであった。

【0211】

元素分析値(C₄₉H₄₅F₆N₂P): MW = 806.86
 C H N

計算値(%) 72.94 5.62 3.47

実測値(%) 72.91 5.59 3.50

$\max: 582.0 \text{ nm}$
 $g: 1.04 \times 10^5 \text{ ml/g} \cdot \text{cm}$

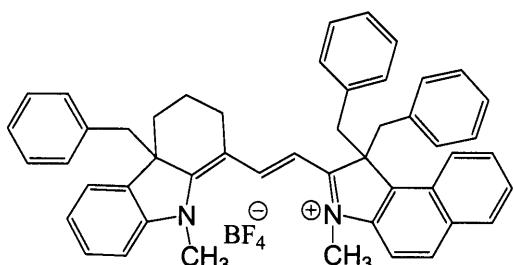
【実施例6】

【0212】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(54))の合成

【0213】

【化36】



具体例化合物(54)

10

20

30

40

50

【0214】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに前記構造式(C)で示される化合物6.9g、70%過塩素酸水溶液5.4gの代わりに42%テトラフルオロウ素酸水溶液10.42gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(54)16.1g(収率85.7%)を赤紫色結晶として得た。

【0215】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(g)は以下の通りであった。

【0216】

元素分析値(C₄₉H₄₅BF₄N₂): MW = 748.7
C H N

計算値(%): 78.61 6.06 3.74

実測値(%): 78.58 6.02 3.77

$\lambda_{\text{max}}: 582.5 \text{ nm}$

g: $1.12 \times 10^5 \text{ ml/g} \cdot \text{cm}$

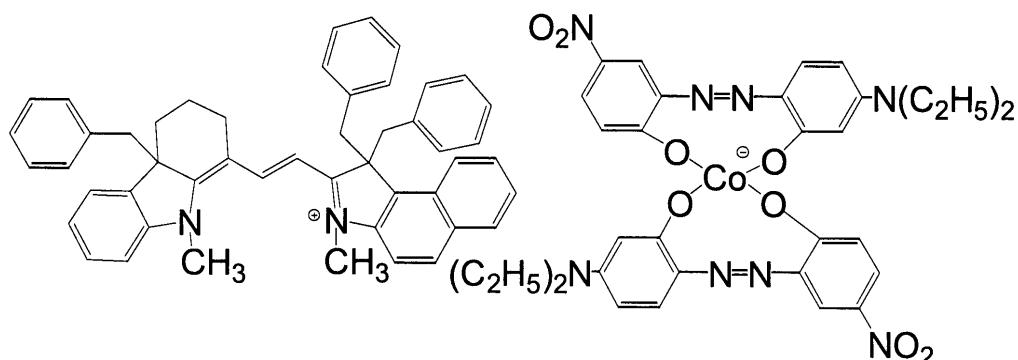
【実施例7】

【0217】

トリメチン二量体化合物(表1の具体例化合物(55))の合成

【0218】

【化37】



10

20

30

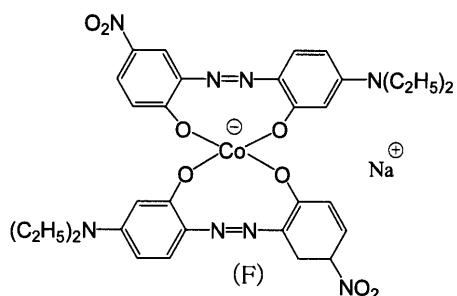
具体例化合物(55)

【0219】

エタノール60mLに実施例4にて製造した表1の具体例化合物(52)2.3g、下記構造式(F)で示される化合物2.23gを加え、還流下1時間攪拌して室温まで冷却後、析出物を濾取、エタノール洗浄、乾燥して表1の具体例化合物(55)3.4g(収率80.7%)を紫色結晶として得た。

【0220】

【化38】



40

【0221】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係

50

数(g)は以下の通りであった。

【0222】

元素分析値(C₈H₇C_oN₁O₈): MW = 1377.47
C H N

計算値(%) 70.63 5.63 10.17

実測値(%) 70.60 5.61 10.14

max: 548.0 nm

g : 9.57 × 10⁻⁴ ml / g · cm

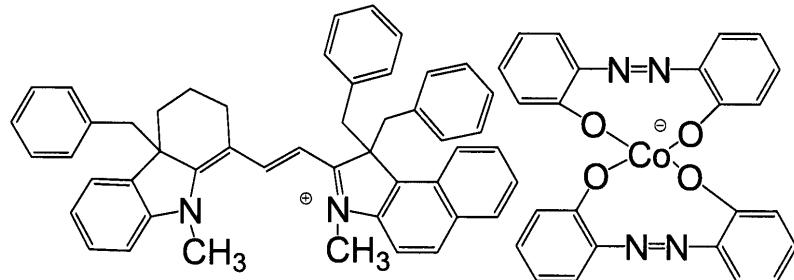
【実施例8】

【0223】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(56))の合成

【0224】

【化39】



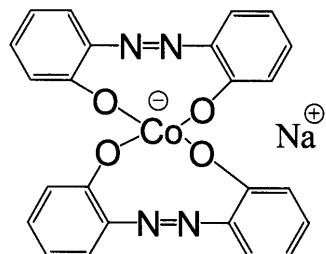
具体例化合物(56)

【0225】

実施例7において、構造式(F)で示される化合物2.23gの代わりに構造式(G)で示される下記化合物1.45gを使用した以外は実施例7と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(56)3.2g(収率93.1%)を赤紫色結晶として得た。

【0226】

【化40】



(G)

【0227】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(max)及びグラム吸光係数(g)は以下の通りであった。

【0228】

元素分析値(C₇H₆C_oN₆O₄): MW = 1145.24
C H N

計算値(%) 76.56 5.37 7.34

実測値(%) 76.52 5.33 7.37

max: 581.0 nm

g : 7.84 × 10⁻⁴ ml / g · cm

【実施例9】

10

20

30

40

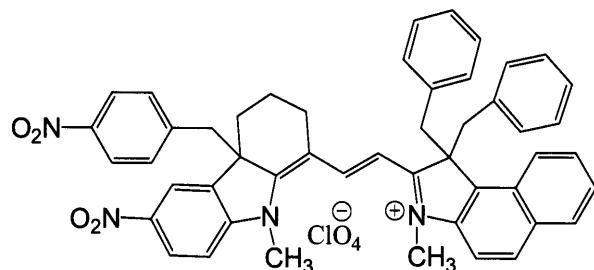
50

【0229】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(57))の合成

【0230】

【化41】



10

具体例化合物(57)

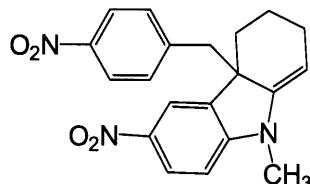
【0231】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに下記構造式(H)で示される化合物9.1gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(57)18.0g(収率84.6%)を赤紫色結晶として得た。

【0232】

【化42】

20



(H)

【0233】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(g)は以下の通りであった。

30

【0234】

元素分析値(C₄H₄N₄O₈): MW = 851.34
 C H N

計算値(%) 69.13 5.09 6.58

実測値(%) 69.09 5.07 6.61

λ_{max} : 595.0 nm

g : 7.03×10^4 ml / g · cm

【実施例10】

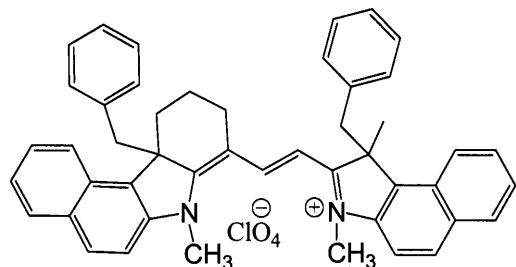
【0235】

40

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(58))の合成

【0236】

【化43】



具体例化合物(58)

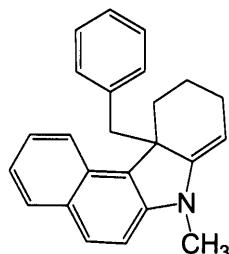
10

【0237】

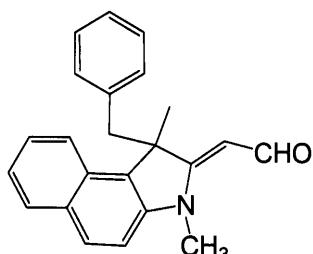
実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに下記構造式(I)で示される化合物8.1g、構造式(B)で示される化合物10.1gの代わりに構造式(J)で示される化合物8.2gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(58)16.6g(収率83.4%)を赤紫色結晶として得た。

【0238】

【化44】



(I)



(J)

20

【0239】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(g)は以下の通りであった。

30

【0240】

元素分析値(C₄₇H₄₃C₁N₂O₄): MW = 734.29
C H N

計算値(%): 76.77 5.89 3.81

実測値(%): 76.75 5.82 3.79

λ_{max} : 591.5 nm

g: 1.03×10^5 ml/g·cm

【実施例11】

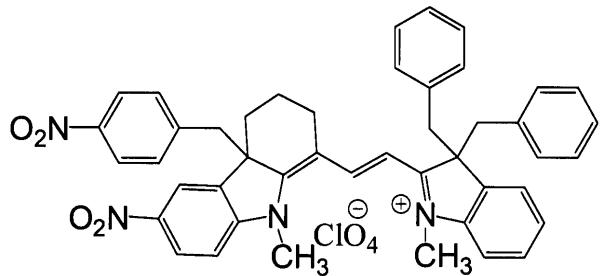
【0241】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(59))の合成

40

【0242】

【化45】



10

具体例化合物(59)

【0243】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに前記構造式(H)で示される化合物9.1g、構造式(B)で示される化合物10.1gの代わりに前記構造式(D)8.8gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(59)16.2g(収率81.4%)を赤紫色結晶として得た。

【0244】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(g)は以下の通りであった。

【0245】

元素分析値(C₄₅H₄₁C₁N₄O₄): MW = 801.28
C H N

計算値(%): 67.45 5.16 6.99

実測値(%): 67.41 5.18 7.01

λ_{max} : 575.5 nm

g: 1.01 × 10⁵ ml/g · cm

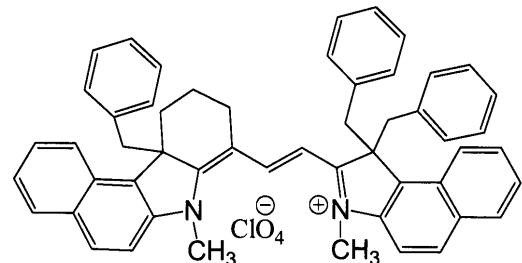
【実施例12】

【0246】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(67))の合成

【0247】

【化46】



30

具体例化合物(67)

【0248】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに前記構造式(I)で示される化合物8.1gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(67)16.0g(収率79.4%)を赤紫色結晶として得た。

【0249】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(g)は以下の通りであった。

【0250】

元素分析値(C₅₃H₄₇C₁N₂O₄): MW = 811.4

40

50

C H N

計算値(%) 78.45 5.84 3.45

実測値(%) 78.43 5.80 3.46

max: 597.0 nm

g: 9.77 × 10⁻⁴ ml/g · cm

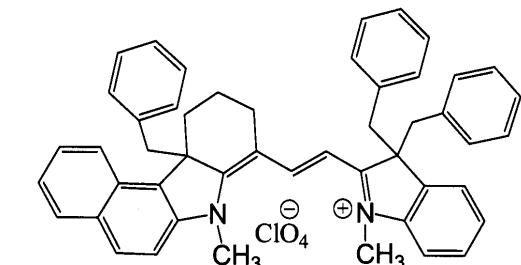
【実施例13】

【0251】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(68))の合成

【0252】

【化47】



具体例化合物(68)

【0253】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに前記構造式(I)で示される化合物8.1g、構造式(B)で示される化合物10.1gの代わりに前記構造式(D)8.8gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(68)14.8g(収率77.8%)を赤紫色結晶として得た。

【0254】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(max)及びグラム吸光係数(g)は以下の通りであった。

【0255】

元素分析値(C₄₉H₄₅C₁N₂O₄): MW = 761.35

C H N

計算値(%) 77.30 5.96 3.68

実測値(%) 77.26 5.93 3.71

max: 578.5 nm

g: 9.52 × 10⁻⁴ ml/g · cm

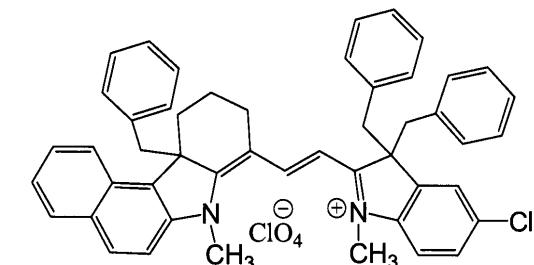
【実施例14】

【0256】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(69))の合成

【0257】

【化48】



具体例化合物(69)

【0258】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに下記構造式(I)

10

20

30

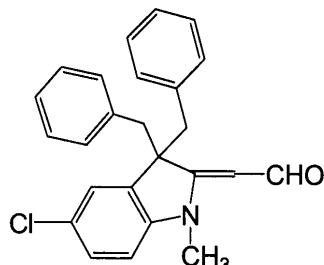
40

50

) で示される化合物 8 . 1 g、構造式 (B) で示される化合物 10 . 1 g の代わりに下記構造式 (K) 9 . 7 g を使用した以外は実施例 1 と同様な操作を行って、表 1 の具体例化合物 (69) 15 . 1 g (収率 75 . 9 %) を赤紫色結晶として得た。

【0259】

【化49】



(K)

10

【0260】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長 (λ_{max}) 及びグラム吸光係数 (g) は以下の通りであった。

【0261】

元素分析値 (C₄₉H₄₄C₁₂N₂O₄) : MW = 795 . 79

C H N

20

計算値 (%) 73 . 95 5 . 57 3 . 52

実測値 (%) 73 . 91 5 . 55 3 . 56

λ_{max} : 577 . 5 nm

g : 7 . 90 × 10⁻⁴ ml / g · cm

【実施例15】

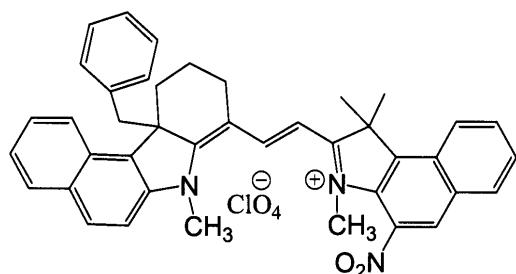
【0262】

トリメチン化合物 (表 1 の具体例化合物 (70)) の合成

【0263】

【化50】

30



具体例化合物 (70)

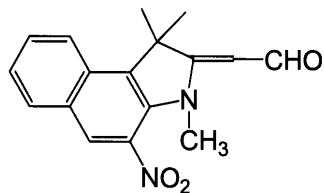
【0264】

実施例 1 において、構造式 (A) で示される化合物 6 . 5 g の代わりに下記構造式 (I) で示される化合物 8 . 5 g、構造式 (B) で示される化合物 10 . 1 g の代わりに下記構造式 (L) 7 . 4 g を使用した以外は実施例 1 と同様な操作を行って、表 1 の具体例化合物 (70) 16 . 1 g (収率 91 . 4 %) を赤紫色結晶として得た。

【0265】

40

【化51】



(L)

10

【0266】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長 (λ_{max}) 及びグラム吸光係数 (g) は以下の通りであった。

【0267】

元素分析値 (C₄₁H₃₈ClN₃O₆) : MW = 704.21
 C H N

計算値 (%) 69.93 5.44 5.97

実測値 (%) 69.90 5.41 6.01

λ_{max} : 576.5 nm

g : 8.63 × 10⁻⁴ ml / g · cm

20

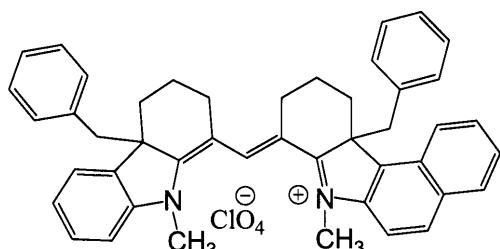
【実施例16】

【0268】

トリメチン化合物（表1の具体例化合物(76)）の合成

【0269】

【化52】



30

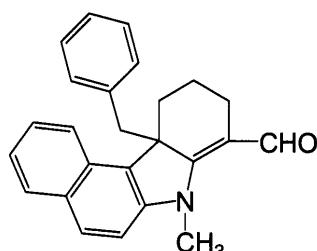
具体例化合物(76)

【0270】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに前記構造式(C)で示される化合物6.9g、構造式(B)で示される化合物10.1gの代わりに下記構造式(M)7.4gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(76)13.0g(収率73.1%)を赤紫色結晶として得た。

【0271】

【化53】



(M)

40

50

【0272】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(E_g)は以下の通りであった。

【0273】

元素分析値(C₄₅H₄₃C₁N₂O₄): MW = 711.29

C H N

計算値(%) 75.99 6.09 3.94

実測値(%) 75.96 6.07 3.97

λ_{max} : 578.0 nm

E_g : 1.01 × 10⁵ ml/g·cm

10

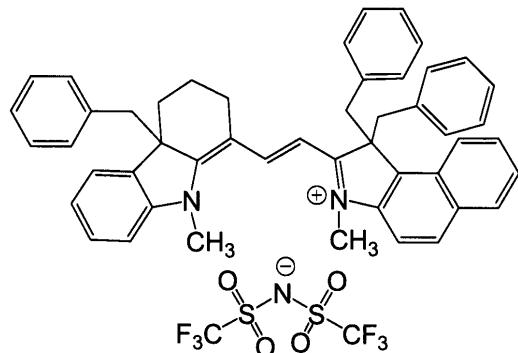
【実施例17】

【0274】

トリメチン化合物(表1の具体例化合物(102))の合成

【0275】

【化54】



20

具体例化合物(102)

【0276】

実施例1において、構造式(A)で示される化合物6.5gの代わりに前記構造式(C)で示される化合物6.9g、70%過塩素酸水溶液5.4gの代わりに26%ビストリフルオロメタンスルホンアミドメタノール溶液27.0gを使用した以外は実施例1と同様な操作を行って、表1の具体例化合物(102)23.6g(収率91.0%)を赤紫色結晶として得た。

30

【0277】

この化合物の元素分析値、アセトン溶液中の吸収極大波長(λ_{max})及びグラム吸光係数(E_g)は以下の通りであった。

【0278】

元素分析値(C₅₁H₄₅F₆N₃O₄S₂): MW = 942.04

C H N

計算値(%) 65.02 4.81 4.46

実測値(%) 65.00 4.78 4.48

λ_{max} : 582.0 nm

E_g : 9.12 × 10⁴ ml/g·cm

40

【実施例18】

【0279】

厚さ0.6mm、直径120mmのスパイラルグループ(ピッチ=0.74um、深さ=140nm、幅=0.30um)を有する射出成形ポリカーボネート基板に表2に記載したトリメチン化合物3を、テトラフルオロプロパノールに溶解し(20g/l)，スピンドローティング法にてほぼ溝上膜厚80nm、溝間膜厚20nmとなるように調整し成膜した。90°、1時間乾燥処理した後、Ag反射膜をバルザース製スパッタ装置(CD

50

I - 900) を用い膜厚 80 nm で形成し、更にこの反射層上には UV 硬化樹脂 : S D 390 (大日本インク製) を塗布し UV 硬化した後、この上に前記と同様 0.6 mm 厚のポリカーボネート基板を貼り合わせ J S R 製 K Z 8681 ラジカル重合接着剤により UV 光で貼り合わせた光記録媒体を作製した。

【0280】

得られた光記録媒体をパルステック工業社製ディスクスター D D U 1000 : 波長 = 661 nm、NA = 0.60 にて、線速度 = 56 m / s (DVD-R 基準記録速度の 16 倍速スピード) で回転させ、ジッター値が最小となるレーザーパワーで記録した際のジッター値、及び記録レーザーパワー (記録感度) を測定した。記録レーザーパワーは 43.8 mW で、ジッター値は 7.5 % であり、16 倍速の高速記録感度に優れ、良好な記録特性を有することが確認できた。 10

【0281】

[実施例 19 ~ 30]

表 2 に記載したトリメチン化合物を適宜使用する以外は、実施例 18 と同様にして光記録媒体を作製した。

【0282】

これら光記録媒体を実施例 18 と同様にして評価を行ったところ、いずれも 16 倍速の高速記録感度に優れ、良好な記録特性を有することが確認できた。

【0283】

[実施例 31]

表 2 に記載したトリメチン化合物 3 の代わりに、トリメチン化合物 52 とトリメチン化合物 55 の混合物 (重量比 ; 60 : 40) を、テトラフルオロプロパンノールに溶解する (20 g / l) 以外は、実施例 18 と同様にして光記録媒体を作製した。 20

【0284】

これら光記録媒体を実施例 18 と同様にして評価を行ったところ、いずれも 16 倍速の高速記録感度に優れ、良好な記録特性を有することが確認できた。

【0285】

[実施例 32]

表 2 に記載したトリメチン化合物 3 の代わりに、トリメチン化合物 69 とトリメチン化合物 57 の混合物 (重量比 ; 70 : 30) を、テトラフルオロプロパンノールに溶解する (20 g / l) 以外は、実施例 18 と同様にして光記録媒体を作製した。 30

【0286】

これら光記録媒体を実施例 18 と同様にして評価を行ったところ、いずれも 16 倍速の高速記録感度に優れ、良好な記録特性を有することが確認できた。

【0287】

[比較例 1]

下記トリメチン化合物 (構造式 (N)) を用いて実施例 18 と同様にして光記録媒体を作製し、同様の評価を実施したが、記録感度が不足し、16 倍速での記録ができなかった。

【0288】

[比較例 2、3]

下記トリメチン化合物 (構造式 (O)、構造式 (P)) を用いて実施例 18 と同様にして光記録媒体を作製し、同様の評価を実施した。16 倍速での記録は確認できたものの、記録感度に劣り、熱干渉も大きく、良好な信号波形が得られなかった。

【0289】

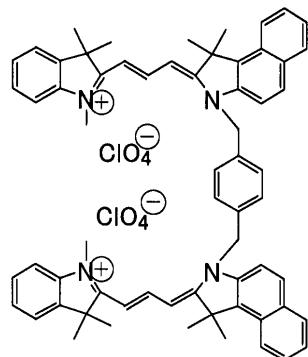
10

20

30

40

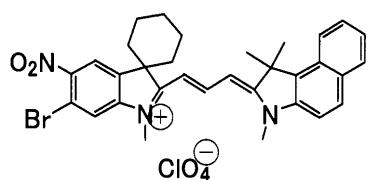
【化55】



構造式(N)

【0290】

【化56】

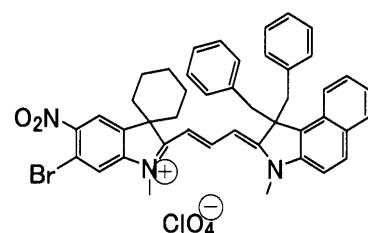


20

構造式(O)

【0291】

【化57】



30

構造式(P)

【0292】

表-2には実施例18～32、及び比較例1～3において、16倍速記録で、ジッター値が最小となるレーザーパワーで記録した際のジッター値、及び記録レーザーパワーの測定結果を示した。当該実施例に示すDVD-R媒体では、16倍速の高速記録感度に優れ、良好な記録特性を有することが確認できた。

[表2]

【0293】

【表2】

	化合物番号	混合比 (重量比)	16倍速信号特性	
			レーザーパワー (mW)	ジッターベルト (%)
実施例18	3	—	43.8	7.5
実施例19	15	—	42.1	7.7
実施例20	19	—	45.8	7.6
実施例21	34	—	48.5	7.2
実施例22	40	—	45.6	6.9
実施例23	50	—	43.7	7.8
実施例24	51	—	43.6	7.4
実施例25	56	—	44.8	7.5
実施例26	70	—	45.8	7.2
実施例27	76	—	42.6	7.1
実施例28	80	—	45.8	7.8
実施例29	87	—	48.5	6.8
実施例30	105	—	41.3	7.0
実施例31	52	55	60.40	7.8
実施例32	69	57	70.30	7.9
比較例1	構造式(N)	—	—	感度不足につき、評価不可
比較例2	構造式(O)	—	—	52.5
比較例3	構造式(P)	—	—	11.2
			50.1	11.0

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0294】

本発明のトリメチン化合物或いはトリメチン二量体化合物を記録層として用いることにより、520～690 nmのレーザーで記録再生が可能で、標準の記録速度のみならず12倍速以上の高速度の記録においても良好な記録特性を有する追記型光記録媒体を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0295】

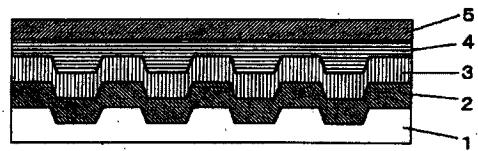
【図1】従来の光記録媒体および本発明の層構成を示す断面構造図である。

【符号の説明】

【0296】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 接着層
- 5 基板

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

G 11 B 7/24 (2006.01)

F I

G 11 B 7/24 5 2 2 A

テーマコード(参考)

(72)発明者 西本 泰三

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 高橋 英一

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 村山 俊介

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 麻生 善昭

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 小木曾 章

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

F ターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA25 FA12 FB42

4C204 BB05 BB09 CB25 DB01 DB08 FB03 GB13

4H056 CA02 CA05 CB06 CC02 CE03 CE06 DD03

5D029 JA04 JB47 JC20