

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 5 日(05.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/084267 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2014.01) *C09B 67/44* (2006.01)
C07D 333/38 (2006.01) *G02F 1/17* (2006.01)
C09B 31/043 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081931
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 27 日(27.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-260019 2012 年 11 月 28 日(28.11.2012) JP
特願 2012-260020 2012 年 11 月 28 日(28.11.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 志賀 靖(SHIGA Yasushi); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 門脇 智子(KADOWAKI Tomoko); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 田中 由紀(TANAKA Yuki); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 青葉 充哉(AOBA Mitsuya); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 石田 美織(ISHIDA Mio); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0

0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).

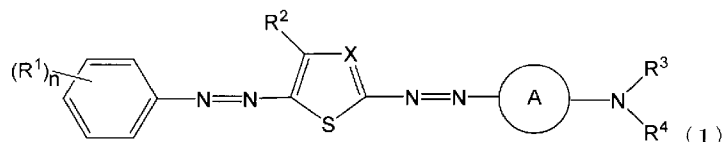
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 1 0 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AZO COMPOUND, INK CONTAINING AZO COMPOUND, AND DISPLAY AND ELECTRONIC PAPER EACH CONTAINING SAID INK

(54) 発明の名称: アゾ系化合物、アゾ系化合物を含むインク、該インクを含むディスプレイ並びに電子ペーパー



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a compound having excellent solubility in weakly polar solvents and having a high absorption coefficient; and an ink containing the compound. The present invention relates to an ink comprising: a solvent which has a relative permittivity of 3 or less as measured at a frequency of 1 kHz and a temperature of 22°C and also has solubility in water of 20 mg/L or less at 25°C; and an azo compound represented by general formula (1).

(57) 要約: 本発明は、低極性の溶媒への溶解性に優れ、高い吸光係数を有する化合物及び該化合物を含むインクの提供を目的とする。本発明は、周波数 1 kHz 及び温度 22°C で測定した比誘電率が 3 以下であり、かつ 25°C における水に対する溶解度が 20 mg/L 以下である溶媒、及び、下記一般式 (1) で表されるアゾ系化合物を含むインクに関する。



WO 2014/084267 A1

明 細 書

発明の名称：

アゾ系化合物、アゾ系化合物を含むインク、該インクを含むディスプレイ並びに電子ペーパー

技術分野

[0001] 本発明は、アゾ系化合物及びアゾ系化合物を含むインクに関し、さらに詳しくは、特定の化学構造を有するアゾ系化合物、並びにアゾ系化合物及び溶媒を含み、ディスプレイ材料又は光シャッター用として有用なインクに関する。

背景技術

[0002] エレクトロウェットティングディスプレイは、基板上に水性媒体と油性着色インクの2相で満たされた複数のピクセルを配し、ピクセルごとに電圧印加のon-offによって水性媒体／基板界面の親和性を制御し、油性着色インクを基板上に展開／凝集させることによって行う画像表示形式である（非特許文献1）。エレクトロウェットティングディスプレイに用いられる色素には、低極性溶媒への高い溶解性等が求められる（特許文献1、特許文献2）。

[0003] 特許文献3～6には、堅牢性に優れたジスアゾ系化合物を用いたポリエステル繊維染料色素が示されている。また、特許文献7には、容易に昇華又は熱拡散の少なくとも一方をする感熱転写シート用に用いるシアン色素及び該色素を用いたインキ組成物が示されており、インキ調製のための媒体が挙げられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特表2007-531917号公報

特許文献2：国際公開第2010/031860号

特許文献3：日本国特開昭57-109860号公報

特許文献4：日本国特開昭57-111356号公報

特許文献5：日本国特開昭57-125262号公報

特許文献6：日本国特開昭57-125263号公報

特許文献7：日本国特開平3-256793号公報

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：“Nature”、(英国)、2003年、Vol. 425、
p. 383-385

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、上記特許文献2には低極性溶媒への高い溶解性及び高い吸光係数を有する色素について具体的に示されていない。

また、上記特許文献3～6には染料色素についての記載があり、上記特許文献7には色素及びインキ調製の媒体の記載があるが、これらの文献には色素の溶媒に対する溶解性、特に、比誘電率が特定値以下である低極性溶媒への溶解性については検討されていない。

- [0007] 本発明は特定溶媒への溶解性に優れ、高い吸光係数を有し、耐光性に優れるアゾ系化合物及び該アゾ系化合物を含むインクを提供することを目的とする。また、色相及びディスプレイ等で用いた場合の駆動特性に優れ、インク中の化合物濃度及びインク粘度を抑えながら、高OD値(Optical Density)を発現するインクの提供を目的とする。

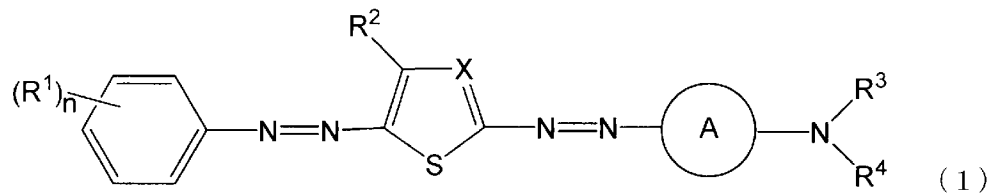
課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ある種の化学構造を有するアゾ系化合物が、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いモル吸光係数及び高い耐光性を有することを見出し、さらに特定の溶媒と該アゾ化合物を用いることにより、色相及び駆動特性に優れることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて成し遂げられたものである。

- [0009] すなわち、本発明の要旨は、以下の[1]～[15]のとおりである。

[1] 周波数 1 k H z 及び温度 2 2 ° C で測定した比誘電率が 3 以下であり、かつ 2 5 ° C における水に対する溶解度が 2 0 m g / L 以下である溶媒、及び、下記一般式 (1) で表されるアゾ系化合物を含むインク。

[0010] [化1]



[0011] [一般式 (1) において、

R¹は、任意の置換基を表し、

R²は、水素原子又は任意の置換基を表し、

R³及びR⁴は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、

環Aは、一般式 (2) 又は (3) を表し、

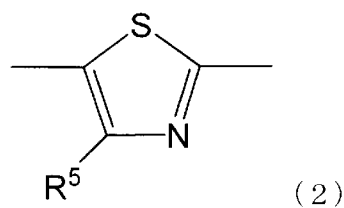
環Aが一般式 (2) の場合、Xは窒素原子又は置換基を有していてもよいメチン基を表し、

環Aが一般式 (3) の場合、Xはシアノ基又は置換基を有していてもよいアルコシカルボニル基を有する、メチン基を表し、

尚、環Aが一般式 (3) であり、R²が水素原子の場合、Xは置換基を有していてもよいアルコシカルボニル基を有するメチン基を表し、

nは、0～5の整数を表す。]

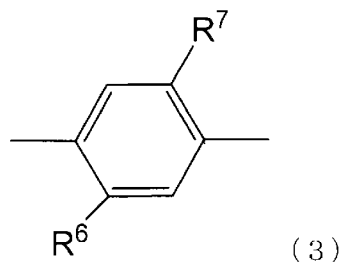
[0012] [化2]



[0013] [一般式 (2) において、

R⁵は、水素原子又は任意の置換基を表す。]

[0014] [化3]



[0015] [一般式 (3) において、

R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表す。]

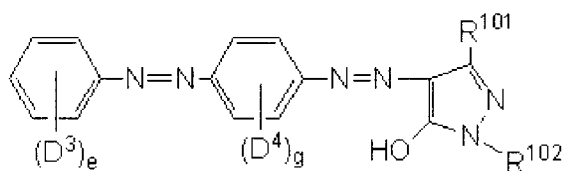
[2] 溶媒が、炭化水素系溶媒、シリコンオイル及びフルオロカーボン系溶媒から選ばれた少なくとも1つを含む、[1]に記載のインク。

[3] 前記アゾ系化合物の n -デカン溶液での吸収極大波長におけるモル吸光係数 ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) と、 $5^\circ C$ における該溶液の飽和の濃度 C ($mol \cdot L^{-1}$) の積 ϵC が、 $1000 \cdot cm^{-1}$ 以上である、[1] 又は [2] に記載のインク。

[4] さらにヘテロ環化合物、シアノビニル化合物及びアントラキノン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つを含む、[1] ~ [3] のいずれか1に記載のインク。

[5] 前記ヘテロ環化合物が下記一般式 (4) ~ (7) からなる群より選ばれた少なくとも1つである、[4] に記載のインク。

[0016] [化4]



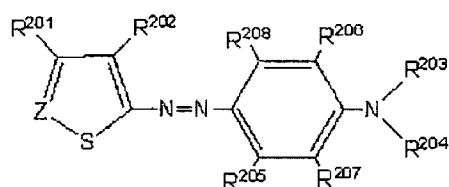
(4)

[0017] [一般式 (4) 中、

R^{101} 及び R^{102} は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示し、

D³及びD⁴は、それぞれ独立に、任意の置換基を示し、
 eは0～5の整数を示し、eが2以上の場合、1分子中に2以上存在するD³
 は同一であっても異なってもよく、
 gは0～4の整数を示し、gが2以上の場合、1分子中に2以上存在するD⁴
 は同一であっても異なってもよい。]

[0018] [化5]

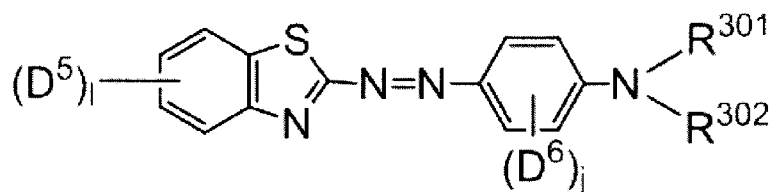


(5)

[0019] [一般式(5)中、

R²⁰¹、R²⁰²、R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵、R²⁰⁶、R²⁰⁷及びR²⁰⁸は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示し、
 Zは窒素原子又は置換基を有してもよいメチン基を示す。]

[0020] [化6]



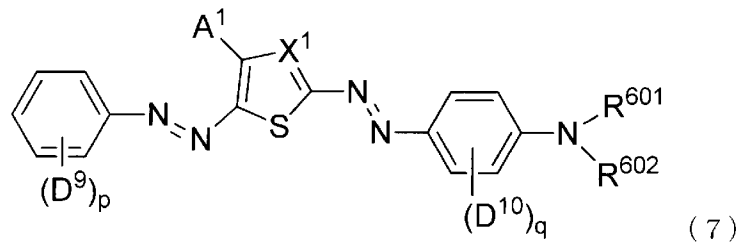
(6)

[0021] [一般式(6)中、

R³⁰¹、R³⁰²、D⁵及びD⁶はそれぞれ独立に、任意の置換基を示し、
 lは0～4の整数を示し、lが2以上の場合は、1分子中に2以上存在する
 D⁵は同一でも異なってもよく、
 jは0～4の整数を示し、jが2以上の場合は、1分子中に2以上存在する
 D⁶は同一でも異なってもよい。]

[0022]

[化7]



[0023] [一般式 (7) において、

R^{601} 、 R^{602} 、 D^9 又は D^{10} はそれぞれ独立に、任意の置換基を表し、

A^1 は、水素原子又は任意の置換基を表し、

p は0～5の整数を表し、 p が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^9 は同一であっても異なってもよく、

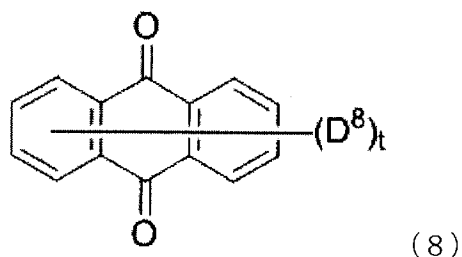
q は0～4の整数を表し、 q が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^{10} は同一であっても異なってもよく、

X^1 は窒素原子、又は置換基としてハロゲン原子、シアノ基若しくは $-COOR^{605}$ 基を有していてもよいメチン基を表し、

R^{605} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基を表す。]

[6] 前記アントラキノン化合物が下記一般式(8)で表される、[4]又は[5]に記載のインク。

[0024] [化8]



[0025] [一般式 (8) 中、

D^8 は任意の置換基を示し、

t は 0 ～ 8 の整数を示し、t が 2 以上の場合、1 分子中に 2 以上存在する D⁸ は同一であっても異なってもよい。]

[7] ディスプレイ用又は光シャッター用である [1] ～ [6] のいずれか 1 に記載のインク。

[8] [1] ～ [6] のいずれか 1 に記載のインクを含む表示部位を有し、表示部位の電圧印加を制御することで画像を表示するディスプレイ。

[9] 前記表示部位が、電気泳動粒子又は水性媒体を含む [8] に記載のディスプレイ。

[10] 前記電圧印加によって着色状態を変化させることにより画像を表示する [8] 又は [9] に記載のディスプレイ。

[11] エレクトロウェット方式又は電気泳動方式により画像を表示する [8] ～ [10] のいずれか 1 に記載のディスプレイ。

[12] [8] ～ [11] のいずれか 1 に記載のディスプレイを有する電子ペーパー。

[13] 周波数 1 k H z 及び温度 22℃で測定した比誘電率が 3 以下であり、かつ 25℃における水に対する溶解度が 20 m g / L 以下である溶媒、及び以下 (I) ～ (IV) の化合物をそれぞれ少なくとも 1 つ有することを特徴とするインク。

(I) デカン溶液での吸収極大波長が 400 nm 以上、500 nm 未満である化合物

(II) デカン溶液での吸収極大波長が 500 nm 以上、570 nm 未満である化合物

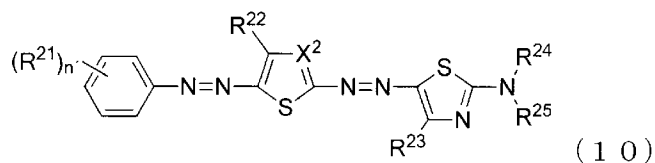
(III) デカン溶液での吸収極大波長が 570 nm 以上、640 nm 未満であるジスアゾ系化合物

(IV) デカン溶液での吸収極大波長が 640 nm 以上、700 nm 以下である化合物

[14] 下記一般式 (10) で表されるアゾ系化合物。

[0026]

[化9]



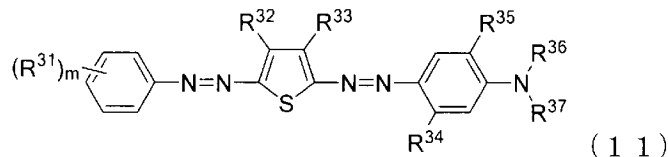
[0027] [一般式 (1 0) において、

R²¹は、任意の置換基を表し、R²²及びR²³は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表し、R²⁴及びR²⁵は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、X²は、窒素原子又は置換基を有していてもよいメチン基を表し、

nは、0～5の整数を表す。]

[1 5] 下記一般式 (1 1) で表されるアゾ系化合物。

[0028] [化10]



[0029] [一般式 (1 1) において、

R³¹は任意の置換基を表し、R³²は、水素原子又はアルキル基を表し、R³³は、シアノ基又はアルコシカルボニル基を表し、但し、R³²が水素原子の場合は、R³³はアルコシカルボニル基を表し、R³⁴及びR³⁵はそれぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表し、R³⁶及びR³⁷はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数が4～20の分岐アルキル基を表し、

mは、0～5の整数を表す。]

発明の効果

[0030] 本発明のアゾ系化合物、及び該アゾ系化合物を含むインクは、特に低極性

の溶媒への高い溶解性と高いモル吸光係数を併せもち、色相及び駆動特性に優れるため、特にディスプレイ及び光シャッター用に用いられるインクに有用である。ディスプレイとしては、インクを含む表示部位を有し、表示部位の電圧印加を制御することで画像を表示するディスプレイ、電圧印加によって着色状態を変化させることにより画像を表示するディスプレイ、表示部位に電気泳動粒子又は水性媒体を用いて表示をさせるディスプレイに特に有用である。

[0031] ここで、電気泳動粒子とは電荷を帯びた粒子であり、色を有していてもよく、表示部位に複数種類の電気泳動粒子を含んでいてもよい。また、水性媒体は色を有していてもよい流体であり、表示部位に複数種類の水性媒体を有していてもよい。

[0032] また、本発明のアゾ系化合物及びインクは、エレクトロウェット方式のディスプレイまたは電気泳動方式のディスプレイに用いられるインクとして特に有用である。

[0033] さらに、本発明のインクは、本発明のアゾ系化合物と他の化合物と組み合わせることにより、色相に優れた良好な黒色などの各色インクを提供することも可能であり、光シャッターとして機能する部材としても有用である。

[0034] ディスプレイを有する表示装置であれば、どのような装置にも用いることが可能であるが、電子ペーパー用に用いることが特に有用である。

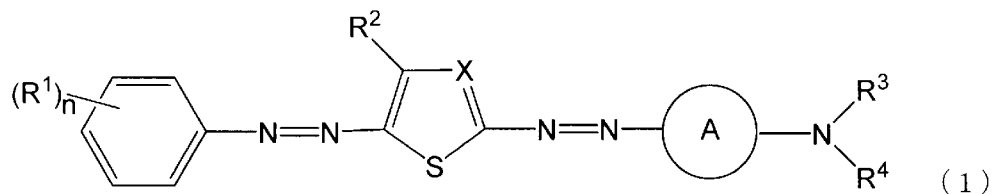
発明を実施するための形態

[0035] 以下に本発明を実施するための代表的な態様を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の態様に限定されるものではなく、種々変形して実施することができる。

[0036] 本発明のインクは、周波数 1 k H z 及び温度 2 2 ° C で測定した比誘電率が 3 以下であり、かつ 2 5 ° C における水に対する溶解度が 2 0 m g / L 以下である溶媒、及び、下記一般式 (1) で表されるアゾ系化合物を含むインクである。

[0037]

[化11]



[0038] [一般式(1)において、

R¹は、任意の置換基を表し、R²は、水素原子又は任意の置換基を表し、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、

環Aは、一般式(2)又は(3)を表し、

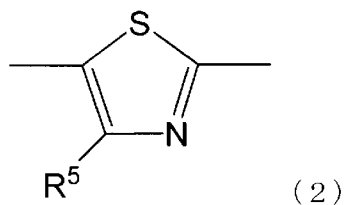
環Aが一般式(2)の場合、Xは窒素原子又は置換基を有していてもよいメチン基を表し、

環Aが一般式(3)の場合、Xはシアノ基又は置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基を有する、メチン基を表し、

尚、環Aが一般式(3)であり、R²が水素原子の場合、Xは置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基を有するメチン基を表し、

nは、0～5の整数を表す。]

[0039] [化12]

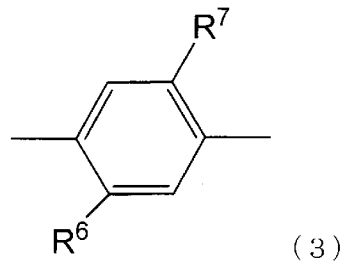


[0040] [一般式(2)において、

R⁵は、水素原子又は任意の置換基を表す。]

[0041]

[化13]



[0042] [一般式 (3) において、

R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表す。]

[0043] (溶媒)

本発明のインクが適用されるディスプレイや光シャッターは低極性の溶媒をインクの溶媒として用いる。本発明のインクは、例えば水層、油層などの層を有し、層の分裂 (break up) 又は層の移動 (move aside) に基づいた表示装置に用いることができる。表示を鮮明にするためには、インクが含まれる油層が水層と混合せず、安定的に分裂又は移動することが必要であるため、溶媒は、水との相溶性が低く、低極性であること等が求められる。本発明は特定の溶媒とアゾ系化合物をインクに含むことによって、油層が安定的に分裂又は移動することが可能となる。

[0044] また、溶媒中で電気泳動粒子を用いて表示させる装置において、溶液の誘電率が大きいと駆動の妨げとなる場合がある。本発明の特定の溶媒とアゾ系化合物を用いることによって、粒子の移動を妨げることなく溶液の着色が可能になる。

[0045] 本発明で用いる溶媒は、周波数 1 K H z 及び 2 2 ° C で測定した比誘電率が 3 以下である。好ましくは 2 . 5 以下、より好ましくは 2 . 2 以下である。比誘電率の下限は特に制限されないが、通常 1 . 5 以上、好ましくは 1 . 8 以上が適当である。溶媒の比誘電率の測定方法は実施例に示す方法により測定される。また、複数の溶媒を混合してインクの溶媒として用いる場合、上記比誘電率は、混合した溶媒の比誘電率を指す。

[0046] インクが含まれる層の比誘電率が適当な範囲にあることで、表示装置が支

障なく駆動できる傾向にある。例えば、インクが含まれない他の層が、水、塩類溶液など電気導電性又は有極性などの液体の場合、インクが含まれる層に用いられる溶媒の比誘電率が適当な範囲にあることで、層が混合しない傾向にある。

[0047] 本発明で用いる溶媒は、25℃における水に対する溶解度が20mg/L以下である。好ましくは10mg/L以下、より好ましくは5mg/L以下である。水に対する溶解度が特定の値以下であることで、例えば油層が水層と混合せず表示装置が支障なく駆動できる傾向にある。

[0048] 溶媒の水に対する溶解度の測定方法は実施例に示す方法により測定される。また、複数の溶媒を混合してインクの溶媒として用いる場合、上記水への溶解度は、混合した溶媒の溶解度を指す。

[0049] 本発明の溶媒の沸点は特に限定されないが、120℃以上であることが好ましく、150℃以上であることがさらに好ましく、170℃以上であることが特に好ましい。また、300℃以下であることが好ましい。沸点が高すぎないことで、溶媒の融点および粘度が高くなり過ぎず、表示装置に用いた際に駆動が円滑になる傾向にある。また、沸点が低すぎないことで、揮発し難くなり、安定性及び安全性が得られる傾向にある。

[0050] 本発明で用いる溶媒の粘度は、特に限定されないが、溶媒温度が25℃のときの粘度が0.1mPa・s以上であることが好ましい。また、10000mPa・s以下であることが好ましく、1000mPa・s以下であることがさらに好ましく、100mPa・s以下であることが特に好ましい。溶媒の粘度が大きすぎないことで、化合物等が溶解し易く、さらに、表示装置に用いた際に駆動が円滑となる傾向にある。

[0051] 溶媒は、単独あるいは混合して用いることができる。具体例としては、炭化水素系溶媒、フルオロカーボン系溶媒及びシリコンオイル等が挙げられる。

[0052] 炭化水素系溶媒としては、例えば、直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素系溶媒、脂環式炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒及び石油ナフサなどが

挙げられる。

- [0053] 脂肪族炭化水素系溶媒及び脂環式炭化水素系溶媒としては、例えば、*n*-デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、イソアルカン類等の脂肪族炭化水素系溶媒が挙げられる。市販品としては、例えば、アイソパーE、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL、アイソパーM（登録商標、エクソン・モービル株式会社製）、IPソルベント（登録商標、出光石油化学株式会社製）、ソルトール（フィリップス石油株式会社製）などが挙げられる。
- [0054] 芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、アルキルナフタレン及びテトラリン等が挙げられる。
- [0055] 石油ナフサ系溶媒としては、例えば、シェルS. B. R.、シェルゾール70、シェルゾール71（シェル石油化学株式会社製）、ペガゾール（エクソン・モービル社製）及びハイツォール（日本石油株式会社製）などが挙げられる。
- [0056] フルオロカーボン系溶媒としては、主にフッ素置換された炭化水素であり、例えば、 C_7F_{16} 、 C_8F_{18} などの C_nF_{2n+2} で表されるパーフルオロアルカン類が挙げられる。市販品としては、例えば、フロリナートPF5080、フロリナートPF5070（住友3M社製）等が挙げられる。
- [0057] フッ素系不活性液体としては、例えば、フロリナートFCシリーズ（住友3M社製）等、フルオロカーボン類としては、例えば、クライトックスGPLシリーズ（登録商標、デュポンジャパンリミテッド社製）、フロン類としては、例えば、HCFC-141b（ダイキン工業株式会社製）、 $F(CF_2)_4CH_2CH_2I$ 、 $F(CF_2)_6I$ 等のヨウ素化フルオロカーボン類としては、例えば、I-1420、I-1600（ダイキンファインケミカル研究所製）等が挙げられる。
- [0058] シリコンオイルとしては、例えば、低粘度の合成ジメチルポリシロキサンが挙げられ、市販品としては、例えば、KF96L（信越シリコン製）、SH200（東レ・ダウコーニング・シリコン製）等が挙げられる。

[0059] 好ましくは溶媒が、炭化水素系溶媒、フルオロカーボン系溶媒及びシリコンオイルからなる群より選ばれた少なくとも1つを含む。これら溶媒の含有量は通常、溶媒の50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上である。

[0060] 溶媒を混合して使用する場合は、本発明のように溶媒間の相互作用が小さい場合、混合溶媒の比誘電率は、混合溶媒を構成する各溶媒の比誘電率に各々の体積分率を乗じて総計した値で近似することができる。また、同様に溶媒間の相互作用が小さい場合、混合溶媒の水に対する溶解度は、混合溶媒を構成する各溶媒の水に対する溶解度に各々のモル分率を乗じて総計した値で近似することができる。

[0061] 本発明のインクは、特定の溶媒とアゾ系化合物とを含むものであり、アゾ系化合物および必要に応じて用いるその他の化合物や添加剤等を、溶媒に溶解することにより得られる。

[0062] ここで、溶解とは、アゾ系化合物が溶媒に完全に溶解している必要はなく、アゾ系化合物が0.1ミクロン程度のフィルターを通過し、かつ吸光係数が測定可能な程度の状態であればよく、化合物の微粒子が分散している状態であってもよい。

[0063] (一般式(1)で表されるアゾ系化合物)

本発明の一般式(1)で表される構造を有するアゾ系化合物、及び一般式(1)において用いられる $R^1 \sim R^7$ 、 n 及び X について、具体例を以下に説明する。

[0064] $\langle R^1 \rangle$

R^1 は任意の置換基を示す。任意の置換基としては、アゾ系化合物に用いられる公知の置換基であれば特に限定されないが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数のために、具体的には、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基；置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルコキシ基；置換基を有していてもよい炭素数が2～21のアルコシカルボニル基；

等が挙げられる。これらのなかでも、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基であることが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数のために好ましい。

[0065] (置換基を有していてもよいアルキル基)

R¹の置換基を有していてもよいアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基等の分岐鎖および環状構造を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基があげられる。この中でも、炭素数が2～20が好ましく、炭素数が2～10がさらに好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有することができる傾向に有る。

[0066] (置換基を有していてもよいアルコキシ基)

R¹の置換基を有していてもよいアルコキシ基としては、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、シクロプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等の直鎖、分岐鎖および環状構造を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基が挙げられる。この中でも、炭素数が2～20であることが好ましく、2～10がさらに好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有することができる傾向にある。

[0067] (置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基)

R¹の置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基としては、具体的には、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシ

カルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、シクロプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、シクロブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等の分岐鎖および環状構造を有してもよい炭素数2以上、21以下のアルコキシカルボニル基が挙げられる。この中でも、炭素数は3以上が好ましく、また、11以下が好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有することができる傾向にある。

[0068] R¹の置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基は、任意の置換基を有していてもよい。任意の置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、シクロプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、シクロブトキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等の分岐鎖および環状構造を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基等があげられる。

[0069] <n>

nは0～5の整数を表す。この中でも0以上、3以下であることが好ましく、0以上、2以下であることが好ましい。また、nが2以上の場合は、1分子中に2以上存在するR¹は同一であっても異なってもよい。R¹の置換位置は、アゾ結合に対してオルト位であってもメタ位であっても、パラ位であってもよい。

[0070] <R²>

R²は、水素原子又は任意の置換基を表す。R²は、本発明の効果を損わなければ特に限定はされないが、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、又はハロゲン原子等であることが、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いモル吸光係数を有するために好ましい。

[0071] R²の置換基を有していてもよいアルキル基は、一般式(1)のR¹で示した置換基を有していてもよいアルキル基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。R²のアルキル基は、炭素数が10以下であることが好ましく、5以下であることがさらに好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有する傾向にある。

[0072] <R³及びR⁴>

R³及びR⁴はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を示す。R³及びR⁴の置換基を有していてもよいアルキル基は、一般式(1)のR¹で示した置換基を有していてもよいアルキル基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。

[0073] R³及びR⁴のアルキル基の炭素数は、2以上が好ましく、4以上が更に好ましく、6以上が特に好ましい。また、20以下が好ましく、12以下がさらに好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高溶解性および高吸光係数を得ることができる傾向にある。

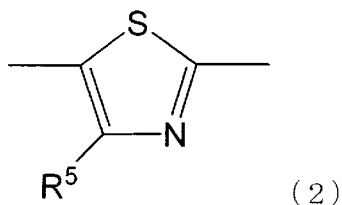
[0074] また、R³及びR⁴のアルキル基は、少なくとも一方が分岐アルキル基であることが好ましく、その両方が分岐アルキル基であることがさらに好ましい。アルキル基が分岐構造であることで、高溶解性を得られる傾向にある。

[0075] <環A>

環Aは、一般式(2)又は(3)を表す。

[0076]

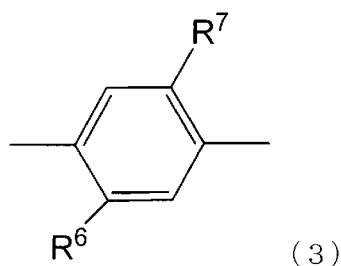
[化14]



[0077] [一般式 (2) において、

R⁵は、水素原子又は任意の置換基を表す。]

[0078] [化15]



[0079] [一般式 (3) において、

R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表す。][0080] <R⁵>

R⁵は、水素原子又は任意の置換基を表す。R⁵は、アゾ系化合物のカップラ一部に用いられる公知の置換基であれば特に限定されないが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数のために、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアシルアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキルスルホニルアミノ基等が挙げられる。

[0081] この中でも、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、又は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアシルアミノ基であることが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を得られるために好ましい。

[0082] (置換基を有していてもよいアシルアミノ基)

R⁵の置換基を有していてもよいアシルアミノ基としては、具体的には、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチ

リルアミノ基、イソブチリルアミノ基、シクロプロピルカルボニルアミノ基、バレリルアミノ基、イソバレリルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、シクロペンチルカルボニルアミノ基、ヘプタノイルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、オクタノイルアミノ基、2-エチルヘキサノイルアミノ基、デカノイルアミノ基、ドデカノイルアミノ基等の分岐鎖および環状構造を有していてもよい炭素数1~20のアシルアミノ基が挙げられる。

[0083] この中でも、炭素数が、2以上が好ましく、また10以下、さらに好ましくは6以下の脂肪族のアシルアミノ基が好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有することができる傾向にある。

[0084] (置換基を有していてもよいアルキルスルホニルアミノ基)

R⁵の置換基を有していてもよいアルキルスルホニルアミノ基としては、例えば、メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、プロピルスルホニルアミノ基、イソプロピルスルホニルアミノ基、シクロプロピルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、イソブチルスルホニルアミノ基、sec-ブチルスルホニルアミノ基、tert-ブチルスルホニルアミノ基、ペンチルスルホニルアミノ基、シクロペンチルスルホニルアミノ基、ヘキシルスルホニルアミノ基、シクロヘキシルスルホニルアミノ基、ヘプチルスルホニルアミノ基、オクチルスルホニルアミノ基、2-エチルヘキシルスルホニルアミノ基、3,5,5-トリメチルヘキシルスルホニルアミノ基、デシルスルホニルアミノ基、ドデシルスルホニルアミノ基等の分岐鎖および環状構造を有していてもよい炭素数1~20のアルキルスルホニルアミノ基があげられる。

[0085] この中でも、炭素数が1~10が好ましく、炭素数が1~6がさらに好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有することができる傾向に有る。

[0086] R⁵のアシルアミノ基及びアルキルスルホニルアミノ基は、それぞれ独立に

、任意の置換基を有していてもよい。任意の置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、シクロプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、シクロブトキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等の分岐鎖および環状構造を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基等が挙げられる。

[0087] <R⁶>

R⁶は水素原子又は任意の置換基を示す。任意の置換基としては、アゾ系化合物のカップラ一部に用いられる公知の置換基であれば特に限定されないが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数のために、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基；置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルコキシ基；置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアシルアミノ基；置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキルスルホニルアミノ基等が挙げられる。

[0088] これらの中でも、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアシルアミノ基であることが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有する傾向にあるため好ましい。

[0089] (置換基を有していてもよいアシルアミノ基)

R⁶の置換基を有していてもよいアシルアミノ基としては、一般式(2)のR⁵で示した置換基を有していてもよいアシルアミノ基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。

この中でも、炭素数が2～10の脂肪族のアシルアミノ基が好ましく、炭素数が2～6の脂肪族のアシルアミノ基がさらに好ましい。炭素数が適当な範

囲にあることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有することができる傾向に有る。

[0090] (置換基を有していてもよいアルキルスルホニルアミノ基)

R^6 の置換基を有していてもよいアルキルスルホニルアミノ基としては、一般式(2)の R^5 で示した置換基を有していてもよいアルキルスルホニルアミノ基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。

[0091] この中でも、炭素数1以上が好ましく、また10以下、さらに好ましくは6以下である。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有することができる傾向にある。

[0092] $\langle X \rangle$

環Aが一般式(2)の場合、Xは窒素原子又は置換基を有していてもよいメチン基を表し、環Aが一般式(3)の場合、Xは、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基を有する、メチン基を表す。尚、環Aが一般式(3)であり、 R^2 が水素原子の場合、Xは置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基を有するメチン基を表す。

[0093] 前記メチン基が有していてもよい置換基は特に限定されないが、シアノ基または置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基であることが、溶媒への高い溶解性及び高いモル吸光係数を得るために好ましい。

[0094] 前記置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基は、一般式(1)の R^1 で示した置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。これらの中でも、炭素数が2～7であることが好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有することができる傾向にある。

[0095] $\langle R^7 \rangle$

R^7 は水素原子又は任意の置換基を示す。任意の置換基としては、アゾ系化合物のカップラ一部に用いられる公知の置換基であれば特に限定されないが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数のために、具体的には、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、及び置換基を有して

いてもよい炭素数が1～20のアルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルコキシ基であることが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有する傾向にあるため好ましい。

[0096] (置換基を有していてもよいアルキル基)

R⁵、R⁶、及びR⁷の置換基を有していてもよいアルキル基は、一般式(1)のR¹で例示した置換基を有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。R⁵、R⁶、及びR⁷のアルキル基としては、炭素数1以上が好ましく、10以下、さらに好ましくは6以下が好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有することができる傾向に有る。

[0097] (置換基を有していてもよいアルコキシ基)

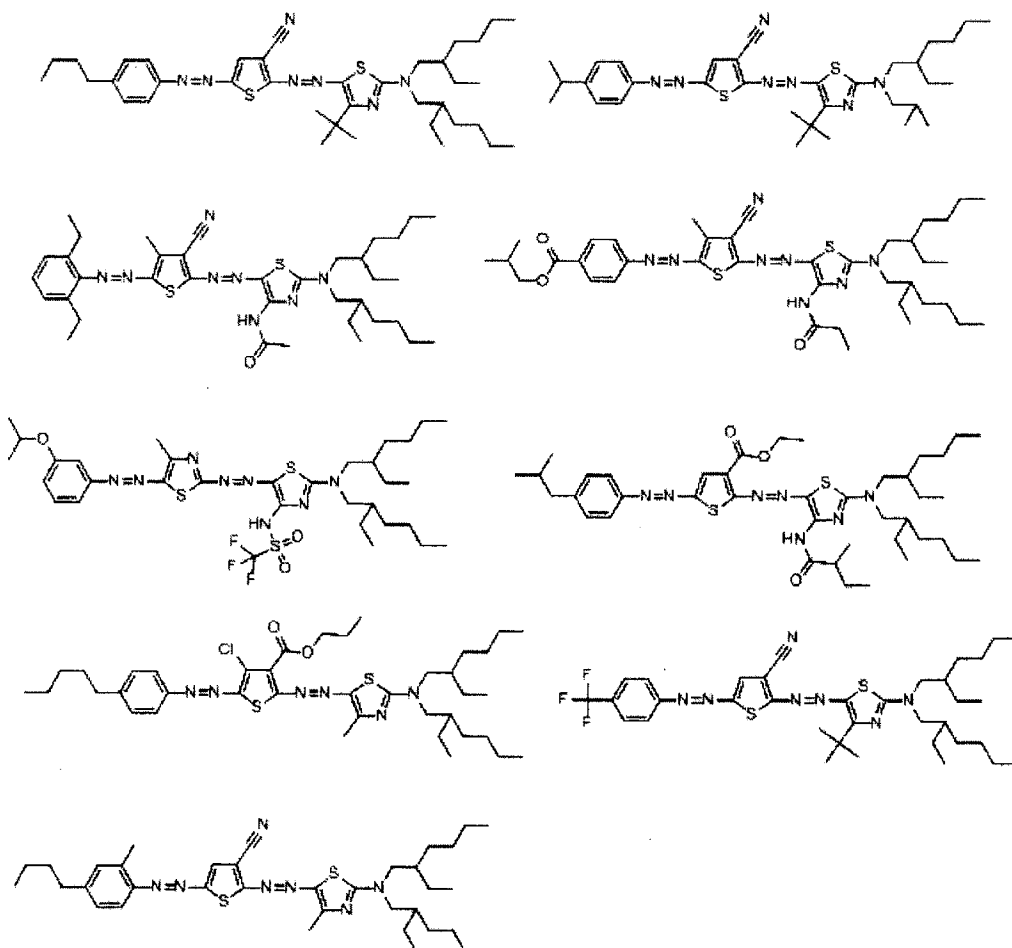
R⁶及びR⁷の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、一般式(1)のR¹で例示置換基を有していてもよいアルコキシ基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。この中でも、炭素数が1～10が好ましく、炭素数が1～6がさらに好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数を有することができる傾向にある。

[0098] 一般式(1)で表わされるアゾ系化合物の具体例を以下に例示する。本発明はその要旨をこえない限りこれらに限定されるものではない。

[0099] <環Aが一般式(2)で表される化合物>

[0100]

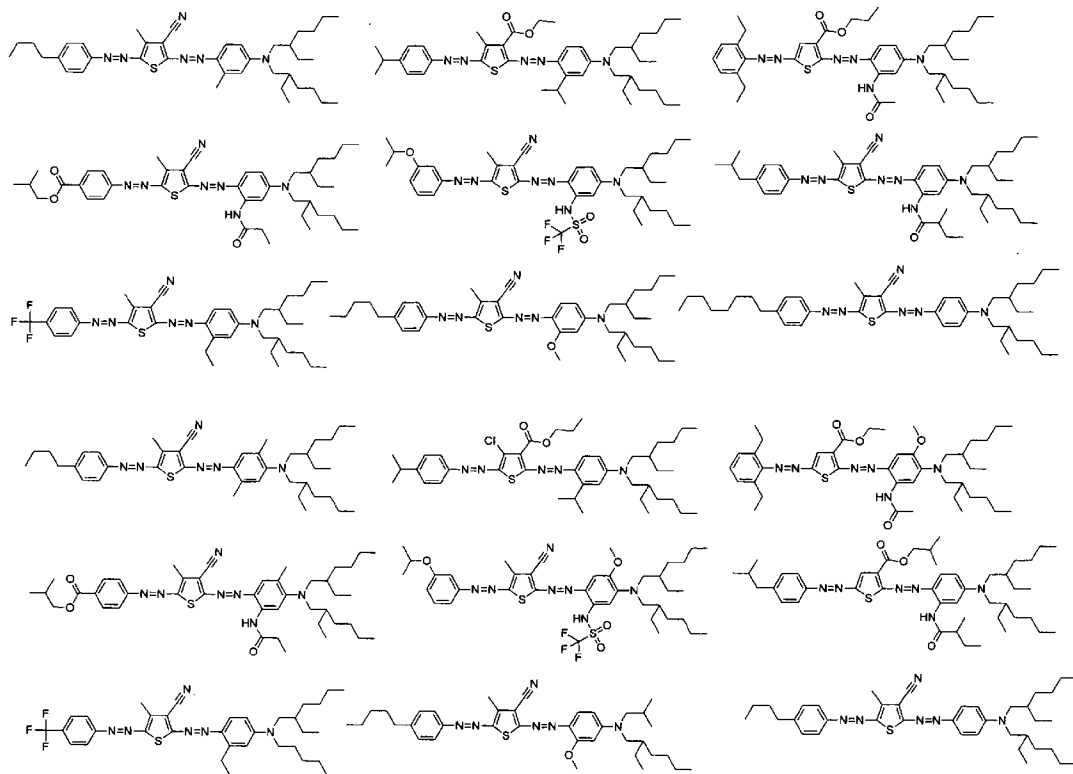
[化16]



[0101] <環Aが一般式(3)で表される化合物>

[0102]

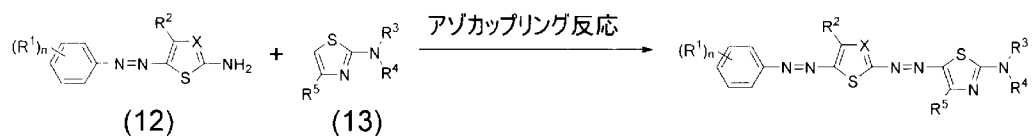
[化17]



[0103] 本発明のアゾ系化合物は、置換基を有する場合は置換基を含めて、その分子量が3000以下であることが好ましく、1500以下であることがさらに好ましい。また350以上であることが好ましい。分子量が適当な範囲にあることで、良好なグラム吸光係数を得ることができる。

[0104] 一般式(1)で表され、且つ環Aが一般式(2)で表される化合物は、例えば、一般式(12)で表される化合物をジアゾ化し、一般式(13)で表される化合物とカップリング反応を行うことで合成することができる。

[0105] [化18]

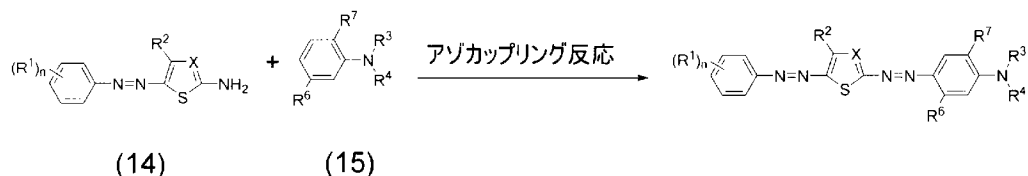


[0106] 一般式 (12) および (13) 中の置換基は、一般式 (1) 及び (2) で示したものと同義である。

[0107] また、一般式 (1) で表され、且つ環 A が一般式 (3) で表される化合物

は、例えば、一般式（１４）で表される化合物をジアゾ化し、一般式（１５）で表される化合物とカップリング反応を行うことで合成することができる。

[0108] [化19]



[0109] 一般式（１４）および（１５）中の置換基は、一般式（１）及び（３）で示したものと同義である。

[0110] 本発明のアゾ系化合物は、溶媒への溶解性、特に比誘電率が３以下かつ２５℃における水に対する溶解度が２０ｍｇ／Ｌ以下である溶媒への溶解性に優れることを特徴とする。

[0111] 本発明のアゾ系化合物は、５℃におけるｎ－デカンに対する溶解度が、通常１質量％以上、好ましくは３質量％以上、さらに好ましくは５質量％以上である。溶解度は高ければ高いほど好ましいが、通常８０質量％以下程度である。溶解度が特定値以上であることで、ディスプレイなどの表示装置の表示が可能となる場合がある。

[0112] なお、本発明のアゾ系化合物は、エレクトロウェットिंगディスプレイに用いる場合、その原理から言って水不溶性であることが好ましい。ここで「水不溶性」とは、２５℃、１気圧の条件下における水に対する溶解度が、０．１質量％以下、好ましくは０．０１質量％以下であることを言う。

[0113] また、モル吸光係数は１００００（Ｌ・ｍｏｌ⁻¹・ｃｍ⁻¹）以上であることが好ましく、４００００（Ｌ・ｍｏｌ⁻¹・ｃｍ⁻¹）以上であることが表示装置の性能を満たすためにさらに好ましい。

[0114] さらに、本発明のアゾ系化合物のｎ－デカン溶液での吸収極大波長におけるモル吸光係数ε（Ｌ・ｍｏｌ⁻¹・ｃｍ⁻¹）と、５℃における前記アゾ系化合物のｎ－デカンに対する飽和濃度Ｃ（ｍｏｌ・Ｌ⁻¹）との積εＣの値が、

好ましくは 1000 cm^{-1} 以上、より好ましくは 2000 cm^{-1} 以上である。
。 ϵ C 値が高いほど着色性が高いため好ましく、上限は特にはないが、通常 100000 cm^{-1} 以下である。

[0115] 本発明のインク中におけるアゾ系化合物の濃度については、その目的に応じて任意の濃度で調製される。例えば、エレクトロウェットティングディスプレイ用の色素として用いる場合、通常 1 質量%以上の濃度で、必要とされる濃度に応じて非極性溶媒に希釈して用いられるが、好ましくは 3 質量%以上、さらに好ましくは 5 質量%以上である。また、通常 80 質量%以下程度が好ましい。

[0116] 本発明のインクは上記アゾ系化合物を単独で含んでいてもよく、2 種以上を任意の組合せ及び比率で含んでいてもよい。

[0117] 本発明のアゾ系化合物は、溶媒への溶解性に優れ、高い吸光係数を有することから、光シャッター用材料、ディスプレイ材料、特にエレクトロウェットティングディスプレイ材料、電気泳動法ディスプレイ材料として有用である。

[0118] 本発明のインク温度が 25°C 時のインク粘度の下限は、特に限定されないが、通常 $0.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましい。また、上限は $10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がさらに好ましく、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが特に好ましい。インクの粘度が大きすぎると、表示装置の駆動に支障をきたす場合がある。

[0119] 本発明の溶媒と、該溶媒と色素などを含むインクの比誘電率や粘度は、溶媒とインクの値の差が小さい方が、表示装置などで用いる際の駆動特性への影響が小さくなり好ましい。従って、本発明のインクは、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、また各用途に適した任意の添加剤を含んでいてもよいが、溶媒の特性を変化させないようにすることが好ましい。

[0120] <他の化合物>

本発明のインクは、上記アゾ系化合物単体で用いてもよく、所望の色調とするために他の化合物を含んでいてもよい。例えば、本発明のアゾ系化合物

に、黄色、赤色、青色、紫色、橙色等の複数の色の化合物を混合して黒色等の各色にしてもよい。

[0121] 本発明のインクが含んでいてもよい他の化合物としては、使用する媒体に対して溶解性・分散性を有する化合物の中から、本発明の効果を損なわない範囲で任意に選択することが可能である。

[0122] 本発明のインクをエレクトロウェットングディスプレイ用に用いる場合、他の化合物としては、任意の化合物を選択して用いることができる。例えば、ニトロソ化合物、ニトロ化合物、モノアゾ化合物、ジスアゾ化合物、トリアゾ化合物、ポリアゾ化合物、スチルベン化合物、カロテノイド化合物、ジアリールメタン化合物、トリアリールメタン化合物、キサントゲン化合物、アクリジン化合物、キノリン化合物、メチン化合物、チアゾール化合物、イソチアゾール化合物、インダミン化合物、インドフェノール化合物、アジン化合物、オキサジン化合物、チアジン化合物、ヘテロ環化合物、硫化染料、ラクトン化合物、ヒドロキシケトン化合物、アミノケトン化合物、アントラキノン化合物、インジゴ化合物、フタロシアニン化合物、ピラゾール系化合物、シアノビニル化合物、天然染料、酸化染料、無機顔料、金属錯体類、カーボンブラック等が挙げられる。

[0123] 具体的には、例えば、Oil Blue N（アルキルアミン置換アントラキノン）、Solvent Green、Solvent Blue、Sudan Blue、Sudan Red、Sudan Yellow、Sudan Black、Disperse Violet、Disperse Red、Disperse Blue、Disperse Yellow、国際公開第2009/063880号に記載の化合物、国際公開第2010/031860号に記載の化合物、国際公開第2012/033177号に記載の化合物、日本国特開昭57-125263号公報に記載の化合物等が挙げられる。

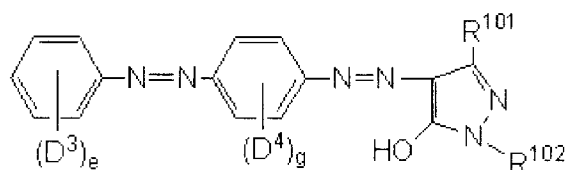
[0124] 本発明に係るインクは、特に限定はされないが、この中でも、ヘテロ環化合物、シアノビニル化合物及びアントラキノン化合物からなる群より選ばれ

た少なくとも1つを含むことが好ましく、これらを任意に組み合わせることにより、好ましい黒色等の各色のインクを実現することができる。

[0125] ヘテロ環化合物の具体例としては特に限定はないが、後述する一般式(4)～(7)からなる群より選ばれた少なくとも1つの化合物であることが好ましい。

[0126] ヘテロ環化合物として、下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

[0127] [化20]



(4)

[0128] [一般式(4)中、

R^{101} 及び R^{102} は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示し、

D^3 及び D^4 は、それぞれ独立に、任意の置換基を示し、

e は0～5の整数を示し、 e が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^3 は同一であっても異なってもよく、

g は0～4の整数を示し、 g が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^4 は同一であっても異なってもよい。]

[0129] $\langle R^{101}$ 及び $R^{102} \rangle$

R^{101} 及び R^{102} はそれぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示す。 R^{101} の任意の置換基としては、例えば、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基、 $-COR^{103}$ 基、 $-NR^{107}R^{108}$ 基又は $-COR^{112}$ 基等が挙げられる。これ

らであることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数が得られる傾向にある。

[0130] また、 R^{102} の任意の置換基としては、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基等が挙げられる。これらであることで、溶媒への高溶解性及び高吸光係数が得られる傾向にある。

[0131] $\langle R^{103}$ 、 R^{107} 、 R^{108} 及び $R^{112} \rangle$

R^{103} 、 R^{107} 、 R^{108} 及び R^{112} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基を示す。

[0132] (置換基を有していてもよいアルキル基)

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{107} 、 R^{108} 及び R^{112} の置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、一般式(1)の R^1 で示した置換基を有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0133] R^{102} 、 R^{103} 、 R^{107} 、 R^{108} 及び R^{112} のアルキル基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0134] (置換基を有していてもよいアリール基)

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{107} 、 R^{108} 及び R^{112} の置換基を有していてもよいアリール基は、単環か、又はこの単環が2～4個縮合してなる縮合環から、水素原子を1個除いて得られる基である。

[0135] 具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などの基が挙げられる。

[0136] (置換基を有していてもよいヘテロアリール基)

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{107} 、 R^{108} 及び R^{112} の置換基を有していてもよいヘテロアリール基は、単環か、又はこの単環が2～4個縮合してなる縮合環から、水素原子を1個除いて得られる基である。

[0137] 具体例としては、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などの基が挙げられる。

[0138] R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 R^{107} 、 R^{108} 及び R^{112} のアリール基及びヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、特に限定されないが、具体例としてはハロゲン原子、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数が1～20のアルコキシ基、又は炭素数が1～20のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。

[0139] (置換基を有していてもよいアルコキシ基)

R^{101} 、及び R^{102} の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、具体的には、一般式(1)の R^1 で示した置換基を有していてもよいアルコキシ基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0140] R^{101} 、及び R^{102} のアルコキシ基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0141] $<D^3>$

D³は任意の置換基を示す。D³は本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、-COOR¹⁰⁴基、-NHCO R¹⁰⁹基、-NH SO₂ R¹¹⁰基、-CO R¹¹³基又は-O CO R¹¹⁵基であることが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数のために好ましい。

[0142] また、eは0～5の整数を示し、eが2以上の場合、1分子中に2以上存在するD³は同一であっても異なってもよい。

[0143] <R¹⁰⁴、R¹⁰⁹、R¹¹⁰、R¹¹³及びR¹¹⁵>

R¹⁰⁴、R¹⁰⁹、R¹¹⁰、R¹¹³及びR¹¹⁵は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基を示す。

[0144] (置換基を有していてもよいアルキル基)

D³、R¹⁰⁴、R¹⁰⁹、R¹¹⁰、R¹¹³及びR¹¹⁵の置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、一般式(1)のR¹で例示した置換基を有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0145] D³、R¹⁰⁴、R¹⁰⁹、R¹¹⁰、R¹¹³及びR¹¹⁵のアルキル基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0146] (置換基を有していてもよいアルコキシ基)

D³の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、前記一般式(1)のR¹で例示した置換基を有していてもよいアルコキシ基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。

[0147] D³のアルコキシ基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下

であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0148] (置換基を有していてもよいアリール基)

R^{104} 、 R^{109} 、 R^{110} 、 R^{113} 及び R^{115} の置換基を有していてもよいアリール基は、具体的には R^{101} で例示した置換基を有していてもよいアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も R^{101} で例示したアリール基とそれぞれ同義である。

[0149] (置換基を有していてもよいヘテロアリール基)

R^{104} 、 R^{109} 、 R^{110} 、 R^{113} 及び R^{115} のヘテロアリール基は、具体的には、 R^{101} で例示したヘテロアリール基と同義であり、有していてもよい置換基も R^{101} で例示したヘテロアリール基と同義である。

[0150] $\langle D^4 \rangle$

D^4 は任意の置換基を示す。 D^4 は本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルコキシ基、シアノ基、 $-COOR^{105}$ 基、 $-NHCOR^{106}$ 基、 $-NH SO_2 R^{111}$ 基又は $-COR^{114}$ 基であることが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数のために好ましい。

[0151] g は0～4の整数を示し、 g が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^4 は同一であっても異なってもよい。

[0152] $\langle R^{105}$ 、 R^{106} 、 R^{111} 及び $R^{114} \rangle$

R^{105} 、 R^{106} 、 R^{111} 及び R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基を示す。

[0153] (置換基を有していてもよいアルキル基)

D^4 、 R^{105} 、 R^{106} 、 R^{111} 及び R^{114} の置換基を有していてもよいアル

キル基は、具体的には、前記一般式（１）の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0154] D^4 、 R^{105} 、 R^{106} 、 R^{111} 及び R^{114} のアルキル基は、炭素数が１６以下であることが好ましく、１０以下であることがさらに好ましく、６以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0155] （置換基を有していてもよいアルコキシ基）

D^4 の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、前記一般式（１）の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルコキシ基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。 D^4 のアルコキシ基は、炭素数が１６以下であることが好ましく、１０以下であることがさらに好ましく、６以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0156] （置換基を有していてもよいアリール基）

R^{105} 、 R^{106} 、 R^{111} 及び R^{114} の置換基を有していてもよいアリール基は、具体的には R^{101} で例示した置換基を有していてもよいアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も R^{101} で例示したアリール基とそれぞれ同義である。

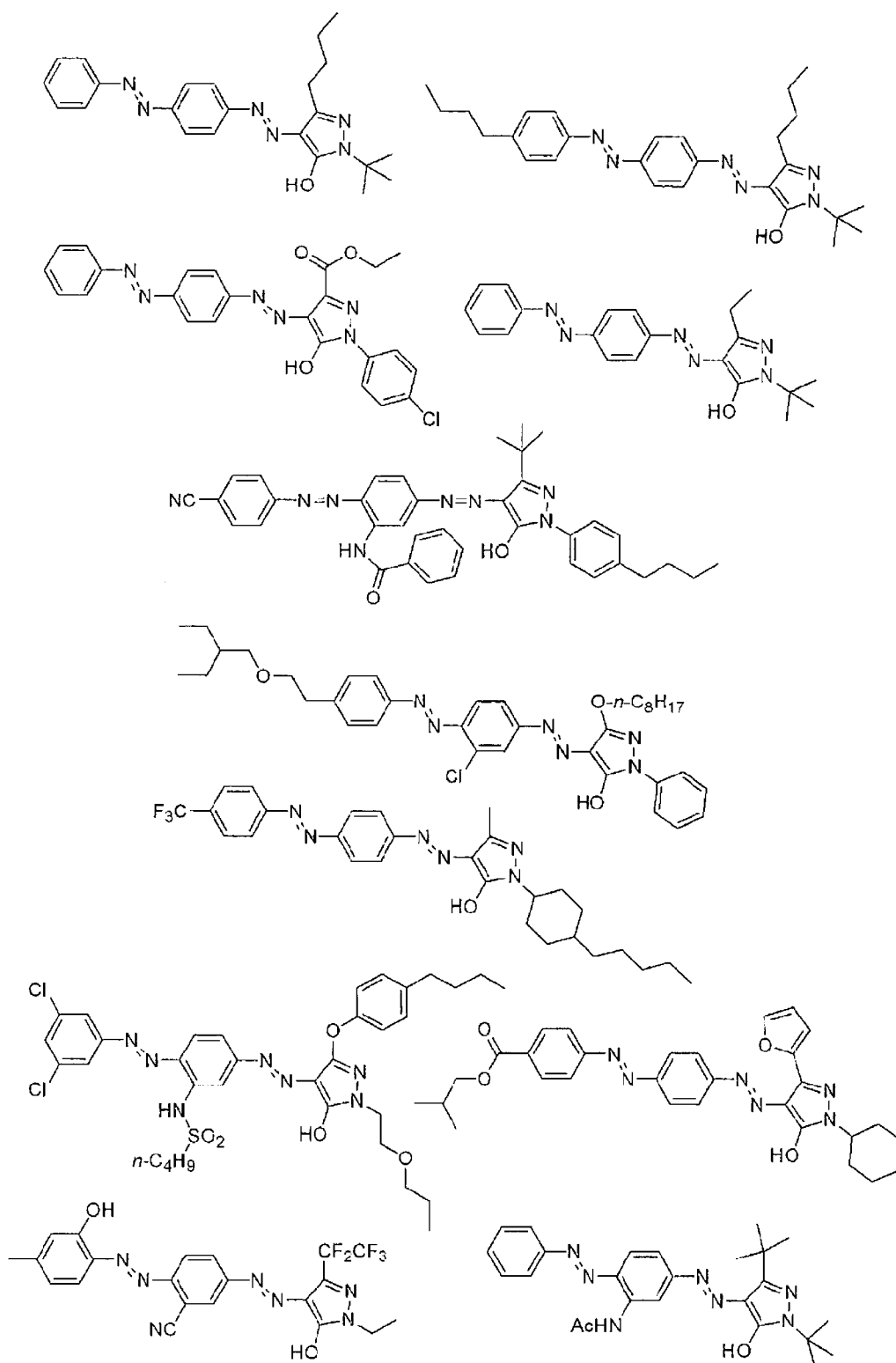
[0157] （置換基を有していてもよいヘテロアリール基）

R^{105} 、 R^{106} 、 R^{111} 及び R^{114} の置換基を有していてもよいヘテロアリール基は、具体的には、 R^{101} で例示した置換基を有していてもよいヘテロアリール基と同義であり、有していてもよい置換基も R^{101} で例示したヘテロアリール基と同義である。

[0158] 以下に、前記一般式（４）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はその趣旨を超えない限り、これらに限定されるものではない。

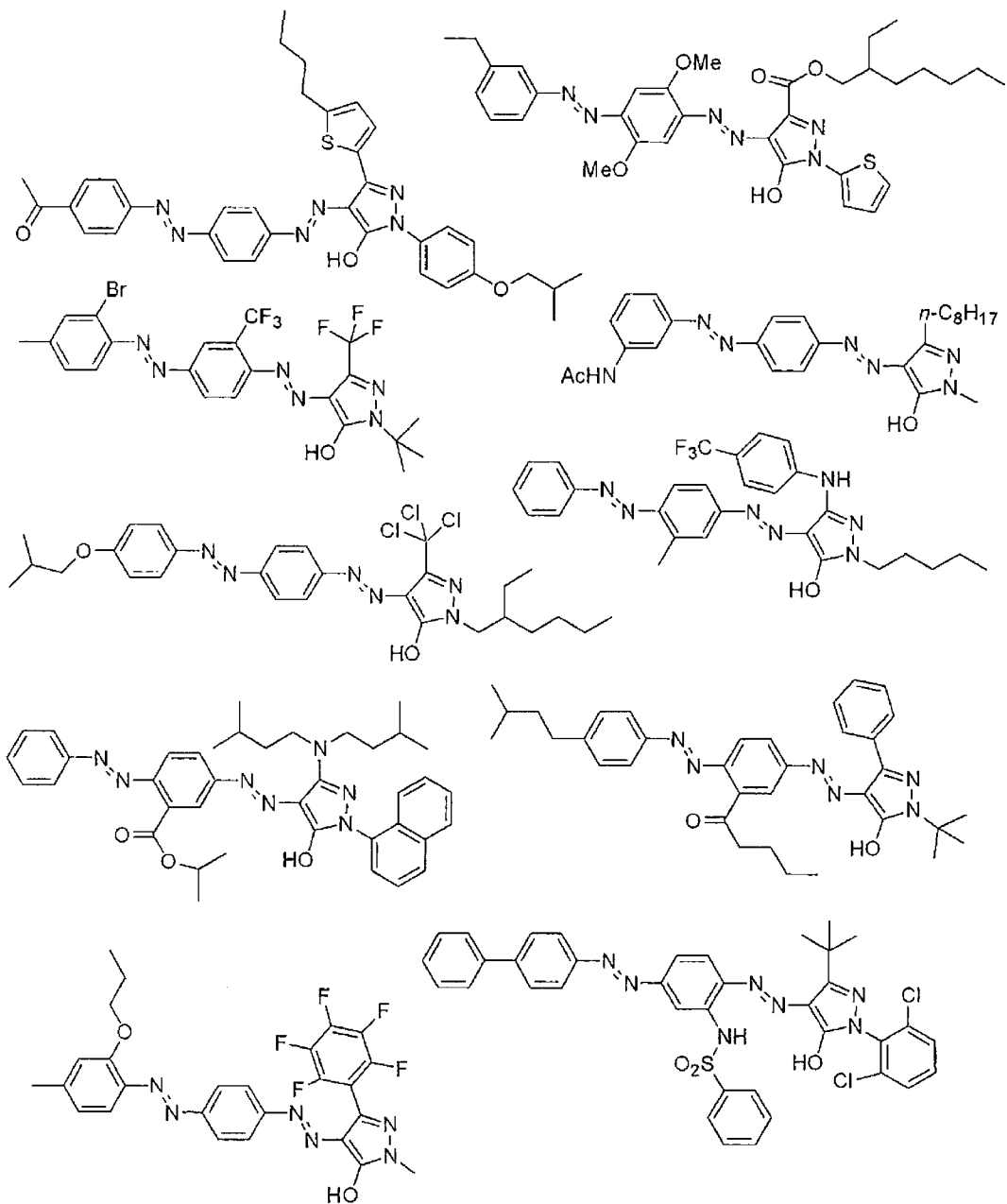
[0159]

[化21]



[0160]

[化22]



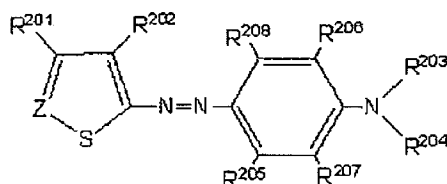
[0161] 上記一般式(4)で表される化合物は、例えば、国際公開第2009/063880号等に記載の方法に準じて合成することができる。

[0162] ヘテロ環化合物として、下記一般式(5)で表される化合物が挙げられる。

。

[0163]

[化23]



(5)

[0164] [一般式(5)中、

R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及び R^{208} は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示し、

Z は窒素原子又は置換基を有していてもよいメチン基を示す。]

[0165] $\langle R^{201} \rangle$

R^{201} は水素原子又は任意の置換基を示す。 R^{201} は本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基であることが高吸光係数のため好ましい。

[0166] (置換基を有していてもよいアルキル基)

R^{201} の置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基は、前記一般式(1)の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルキル基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。また、 R^{201} は、 Z と結合して環状構造を形成してもよい。

[0167] R^{201} は、グラム吸光係数の観点からは分子量の小さい置換基であることが好ましい。具体的には、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0168] また、 R^{201} は、製造上の観点からは無置換のアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の無置換の炭素数が1～4のアルキル基であることが特に好ましい。

[0169] $\langle R^{202} \rangle$

R^{202} は水素原子又は任意の置換基を示す。 R^{202} は本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、シアノ基又は $-COOR^{209}$ 基であることが溶媒への高溶解性及び高吸光係数のために好ましい。

[0170] R^{209} は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基を示す。

[0171] R^{209} の置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、前記一般式(1)の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルキル基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。 R^{209} のアルキル基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0172] R^{209} の置換基を有していてもよいアリール基は、具体的には前記一般式(4)の R^{101} で例示した置換基を有していてもよいアリール基と同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)の R^{101} で例示したアリール基と同義である。

[0173] R^{209} の置換基を有していてもよいヘテロアリール基は、具体的には、前記一般式(4)の R^{101} で例示した置換基を有していてもよいヘテロアリール基と同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)の R^{101} で例示したヘテロアリール基と同義である。

[0174] $\langle R^{203}$ および $R^{204} \rangle$

R^{203} および R^{204} は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示す。 R^{203} および R^{204} は本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基であることが溶媒への高溶解性及び高吸光係数のために好ましい。

[0175] R^{203} および R^{204} は、互いに結合して環状構造を形成してもよい。また、 R^{203} または R^{204} は、それぞれ R^{206} 、 R^{207} と結合して環構造を形成してもよい。

[0176] R^{203} および R^{204} の、置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、前記一般式(1)の R^1 で例示した、置換基を有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0177] R^{203} および R^{204} のアルキル基は、炭素数が2以上であることが好ましく、4以上であることが更に好ましい。また、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0178] $\langle R^{205}$ 、 R^{206} 、 R^{207} 及び $R^{208} \rangle$

R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及び R^{208} はそれぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示す。 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及び R^{208} は本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアルコキシ基、 $-NHCO R^{210}$ 基又は $-NH SO_2 R^{212}$ 基であることが、溶媒への高溶解性及び高吸光係数のために好ましい。

[0179] R^{210} 及び R^{212} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6~20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2~20のヘテロアリール基を示す。

[0180] 上述した中でも、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及び R^{208} は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数が1~4のアルキル基； $-NHCO R^{210}$ 基；又は $-NH SO_2 R^{212}$ 基が好ましく、メチル基、 $-NHCO R^{210}$ 基又は $-NH SO_2 R^{212}$ 基が、溶媒への高溶解度及びグラム吸光係数の点から特に好ましい。

[0181] (置換基を有していてもよいアルキル基)

R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{210} 及び R^{212} の置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、前記一般式(1)の R^1 で例示した置換基を

有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0182] R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{210} 及び R^{212} のアルキル基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0183] (置換基を有していてもよいアルコキシ基)

R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及び R^{208} の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、前記一般式(1)の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルコキシ基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0184] R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及び R^{208} のアルコキシ基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0185] (置換基を有していてもよいアリール基)

R^{210} 及び R^{212} の置換基を有していてもよいアリール基は、具体的には前記一般式(4)の R^{101} で例示した置換基を有していてもよいアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0186] (置換基を有していてもよいヘテロアリール基)

R^{210} 及び R^{212} の置換基を有していてもよいヘテロアリール基は、具体的には、前記一般式(4)の R^{101} で例示した置換基を有していてもよいヘテロアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0187] $\langle Z \rangle$

Zは、窒素原子又は置換基を有していてもよいメチン基を示す。Zがメチン基の場合、Zは無置換でも置換基を有していてもよいが、Zが有していて

もよい置換基としては、置換基を有していてもよい炭素数が1～10のアルキル基、及び-COOR²¹¹基等が挙げられる。

[0188] R²¹¹は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基を示す。具体的には、前記一般式(1)のR¹で例示した置換基を有していてもよいアルキル基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。R²¹¹のアルキル基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0189] Zとしては、窒素原子、メチン基、炭素数が1～4のアルキル基で置換されたメチン基、又は炭素数が2～5のアルコキシカルボニル基で置換されたメチン基が好ましい。

[0190] 上記一般式(5)で表される化合物の中で、特に好ましい化合物としては、下記表1～3で示される化合物が挙げられる。

[0191]

[表1]

表1

No.	Z	R ²⁰¹	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²⁰⁵	R ²⁰⁶	R ²⁰⁷	R ²⁰⁸
1	N	CH ₂ CH ₃	CN	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	NHCOCH ₃	H	H	H
2	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	H	H
3	C-CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	H	H
4	N	CH ₂ CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H
5	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	H	H
6	C-CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H
7	C-CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₂ CH ₃	H	H	H
8	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H
9	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₂ CH ₃	H	H	H
10	N	CH ₂ CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	H	H
11	N	CH ₂ CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	H	H
12	N	n-C ₄ H ₉	CN	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	NHCOCH ₃	H	H	H
13	N	n-C ₄ H ₉	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H
14	N	i-C ₃ H ₇	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H
15	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H	H
16	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	H
17	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	H
18	C-CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H
19	C-CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	H
20	C-CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H

[0192] [表2]

表2

No.	Z	R ²⁰¹	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²⁰⁵	R ²⁰⁶	R ²⁰⁷	R ²⁰⁸
21	N	i-C ₃ H ₇	CN	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	H	H	H	H
22	N	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	H	H
23	N	CH ₃	CO ₂ -n-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	NHCOCH ₃	H	H	H
24	N	CH ₃	CN	(CF ₂) ₃ CF ₃	(CF ₂) ₃ CF ₃	NHCOCH ₃	H	H	H
25	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOPh	H	H	H
26	N	CH ₃	CN	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	NHCO-i-C ₄ H ₉	H	H	H
27	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	H
28	O-CO ₂ CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₃	H
29	O-CO ₂ -n-C ₄ H ₉	CH ₃	CO ₂ -n-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	NHCOCH ₃	CH ₃	H	H
30	O-CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	H
31	O-n-C ₄ H ₉	CH ₃	CO ₂ CH ₃	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	NHCO-i-C ₄ H ₉	H	H	H
32	O-CO ₂ -CH ₂ CH ₃	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	H	H
33	O-CO ₂ -CH ₂ CH ₃	CH ₃	CO ₂ -CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	OCH ₃	H	H
34	O-CO ₂ -CH ₂ CH ₃	CH ₃	CO ₂ -CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	H
35	O-CO ₂ -CH ₂ CH ₃	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H
36	O-CN	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	H	H
37	O-CN	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	H
38	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	Cl	H	H
39	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	F	H	H	H
40	O-CO ₂ CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	CH ₃	H	H

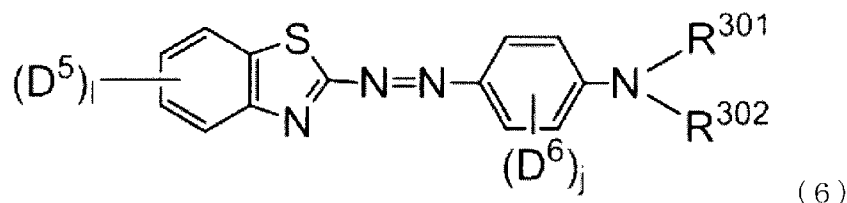
[0193] [表3]

No.	Z	R ²⁰¹	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²⁰⁵	R ²⁰⁶	R ²⁰⁷	R ²⁰⁸
41	N	n-C ₈ H ₁₃	CO ₂ -n-C ₄ H ₉	n-C ₈ H ₁₃	n-C ₈ H ₁₃	O-n-Bu	H	H	H
42	N	CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CO ₂ CF ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CF ₃	H	H	H
43	N	CF ₃	CO ₂ -Ph	CF ₃	CF ₃	NHSO ₂ CF ₃	H	H	H
44	N	CF ₂ CF ₃	CO ₂ CH ₂ -Ph	CF ₂ CF ₃	CF ₂ CF ₃	NHSO ₂ -n-Bu	H	H	H
45	N	Ph	CO ₂ CH ₂ -cyclohexanell	Ph	Ph	Br	H	H	H
46	N	CH ₂ -Ph	CO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ -Ph	CH ₂ -Ph	H	O-n-C ₈ H ₁₃	H	H
47	N	CH ₂ CH ₂ O-Ph	CO ₂ -n-C ₈ H ₁₇	CH ₂ CH ₂ O-Ph	CH ₂ CH ₂ O-Ph	H	CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	H
48	N	CH ₂ -cyclohexyl	CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃	CH ₂ -cyclohexyl	CH ₂ -cyclohexyl	H	NHSO ₂ CH ₂ -Ph	H	H
49	N	n-C ₈ H ₁₇	CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	H	NHSO ₂ -Ph	H	H
50	N	CH ₃	CN	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHSO ₂ -n-Bu	H	H	H
51	C-CO ₂ -Ph	n-C ₈ H ₁₃	CO ₂ -n-C ₄ H ₉	n-C ₈ H ₁₃	n-C ₈ H ₁₃	O-n-Bu	H	H	H
52	C-CO ₂ CH ₂ Ph	CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CO ₂ CF ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CF ₃	H	H	H
53	C-CO ₂ -n-C ₈ H ₁₇	CF ₃	CO ₂ -Ph	CF ₃	CF ₃	NHSO ₂ CF ₃	H	H	H
54	C-CO ₂ -n-C ₈ H ₁₃	CF ₂ CF ₃	CO ₂ CH ₂ -Ph	CF ₂ CF ₃	CF ₂ CF ₃	NHSO ₂ -n-Bu	H	H	H
55	C-CO ₂ -cyclohexyl	Ph	CO ₂ CH ₂ -cyclohexanell	Ph	Ph	Br	H	H	H
56	C-CN	CH ₂ -Ph	CO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ -Ph	CH ₂ -Ph	H	O-n-C ₈ H ₁₃	H	H
57	C-CN	CH ₂ CH ₂ O-Ph	CO ₂ -n-C ₈ H ₁₇	CH ₂ CH ₂ O-Ph	CH ₂ CH ₂ O-Ph	H	CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	H
58	C-CN	CH ₂ -cyclohexyl	CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃	CH ₂ -cyclohexyl	CH ₂ -cyclohexyl	H	NHSO ₂ CH ₂ -Ph	H	H
59	C-CN	n-C ₈ H ₁₇	CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	H	NHSO ₂ -Ph	H	H
60	C-CN	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃	CO ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃	Me	H	Me	H

[0194] 上記一般式（5）で表される化合物は、例えば、日本国特表平8-505820号公報に記載の方法等に準じて合成することができる。

[0195] ヘテロ環化合物として、以下一般式（6）で表される化合物が挙げられる。

[0196] [化24]



[0197] [一般式 (6) 中、

R^{301} 、 R^{302} 、 D^5 及び D^6 はそれぞれ独立に、任意の置換基を示し、

l は0～4の整数を示し、 l が2以上の場合は、1分子中に2以上存在する

D^5 は同一でも異なってもよく、

j は0～4の整数を示し、 j が2以上の場合は、1分子中に2以上存在する

D^6 は同一でも異なってもよい。]

[0198] < R^{301} 及び R^{302} >

R^{301} 及び R^{302} はそれぞれ独立に、任意の置換基を示す。 R^{301} 及び R^{302} は本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基であることが、高吸光係数及び溶媒への高溶解度のために好ましい。

[0199] (置換基を有していてもよいアルキル基)

R^{301} 及び R^{302} の置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、前記一般式(1)の R^1 で示した置換基を有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0200] R^{301} 及び R^{302} の置換基を有していてもよいアルキル基は、炭素数が2以上であることが好ましく、4以上であることが更に好ましい。また、炭素数が16以下であることが好ましく、12以下であることがさらに好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0201] (置換基を有していてもよいアリール基)

R^{301} 及び R^{302} のアリール基は、具体的には前記一般式（４）の R^{101} で例示したアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式（４）の R^{101} で例示したアリール基とそれぞれ同義である。

[0202] （置換基を有していてもよいヘテロアリール基）

R^{301} 及び R^{302} のヘテロアリール基は、具体的には、前記一般式（４）の R^{101} で例示したヘテロアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式（４）の R^{101} で例示したヘテロアリール基とそれぞれ同義である。

[0203] $\langle D^5 \rangle$

D^5 は任意の置換基を示す。 D^5 は本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい炭素数が１～２０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が１～２０のアルコキシ基、 $-SCN$ 基、 $-COOR^{303}$ 基、 $-COR^{306}$ 基又は $-OCOR^{307}$ 基であることが、高吸光係数及び溶媒への高溶解度のために好ましい。

[0204] l は０～４の整数を示し、 l が２以上の場合、１分子中に２以上存在する D^5 は同一でも異なってもよい。

[0205] R^{303} 、 R^{306} 及び R^{307} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が１～２０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が６～２０のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が２～２０のヘテロアリール基を示す。

[0206] （置換基を有していてもよいアルキル基）

D^5 、 R^{303} 、 R^{306} 及び R^{307} のアルキル基は、具体的には、前記一般式（１）の R^1 で例示したアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。 D^5 、 R^{303} 、 R^{306} 及び R^{307} のアルキル基は、炭素数が１６以下であることが好ましく、１０以下であることがさらに好ましく、６以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0207] (置換基を有していてもよいアルコキシ基)

D⁵のアルコキシ基は、前記一般式(1)のR¹で例示したアルコキシ基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。D⁵のアルコキシ基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0208] (置換基を有していてもよいアリール基)

R³⁰³、R³⁰⁶及びR³⁰⁷のアリール基は、具体的には前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示したアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示したアリール基とそれぞれ同義である。

[0209] (置換基を有していてもよいヘテロアリール基)

R³⁰³、R³⁰⁶及びR³⁰⁷のヘテロアリール基は、具体的には、前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示したヘテロアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示したヘテロアリール基とそれぞれ同義である。

[0210] <D⁶>

D⁶は任意の置換基を示す。D⁶は本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアルコキシ基、-NHCO R³⁰⁴基又は-NHSO₂ R³⁰⁵基であることが、高吸光係数及び溶媒への高溶解度のために好ましい。

jは0~4の整数を示し、jが2以上の場合は、1分子中に2以上存在するD⁶は同一でも異なってもよい。

[0211] また、R³⁰⁴及びR³⁰⁵は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6~20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2~20のヘテロアリール基を示す。

[0212] (置換基を有していてもよいアルキル基)

D⁶、R³⁰⁴及びR³⁰⁵のアルキル基は、具体的には、前記一般式(1)のR¹で例示したアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。D⁶、R³⁰⁴及びR³⁰⁵のアルキル基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0213] (置換基を有していてもよいアルコキシ基)

D⁶のアルコキシ基は、前記一般式(1)のR¹で例示したアルコキシ基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。D⁶のアルコキシ基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0214] (置換基を有していてもよいアリール基)

R³⁰⁴及びR³⁰⁵のアリール基は、具体的には前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示したアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示したアリール基とそれぞれ同義である。

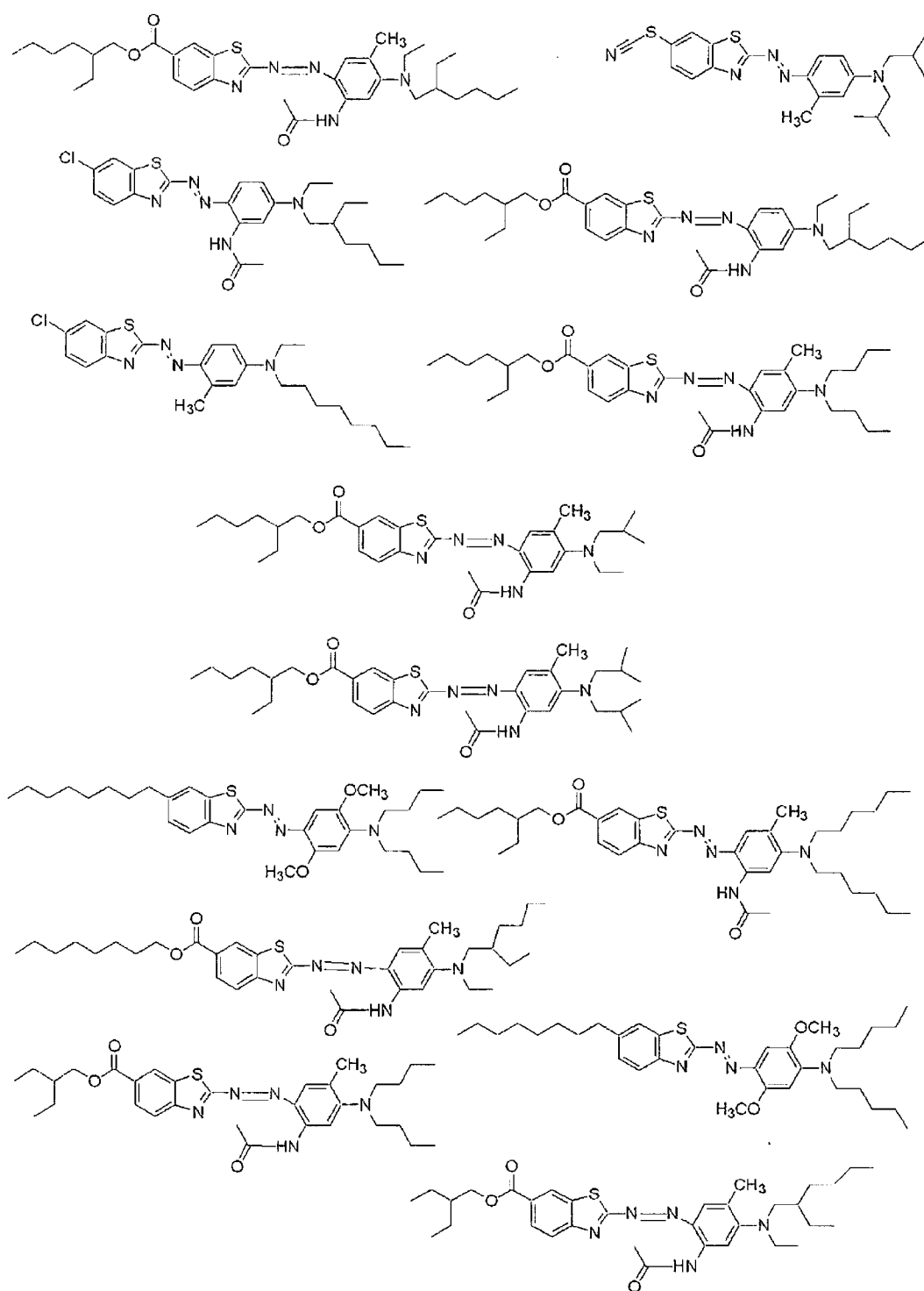
[0215] (置換基を有していてもよいヘテロアリール基)

R³⁰⁴及びR³⁰⁵のヘテロアリール基は、具体的には、前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示したヘテロアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示したヘテロアリール基とそれぞれ同義である。

[0216] 上記一般式(6)で表される化合物の具体例を以下に例示するが、その要旨を超えない限りこれらに限定されるものではない。

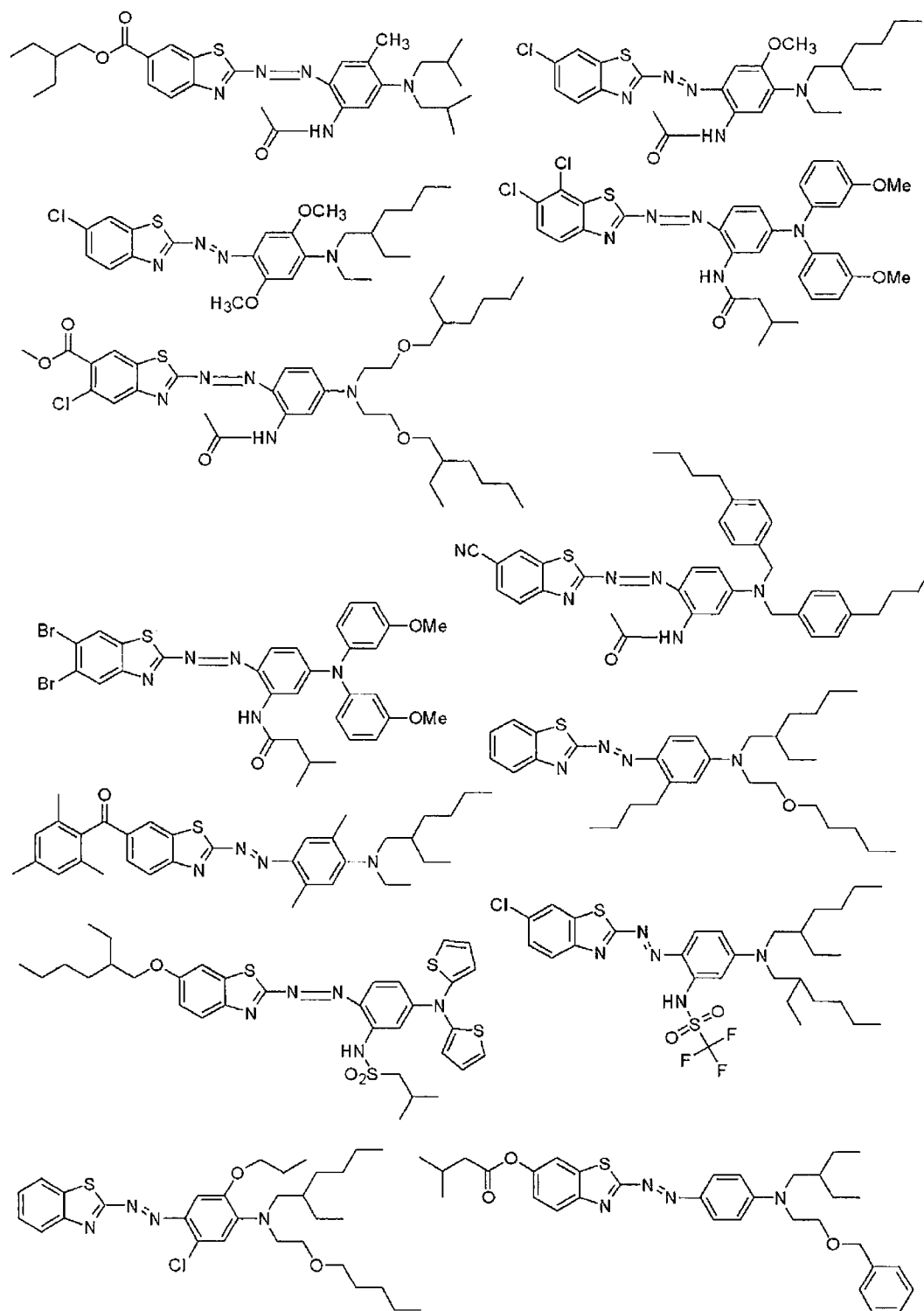
[0217]

[化25]



[0218]

[化26]

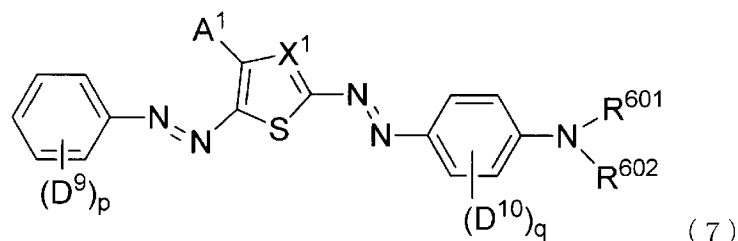


[0219] 上記一般式（6）で表されるヘテロ環化合物は、例えば、日本国特開平10-204307号公報、及び日本国特開2000-280635号公報に

記載の方法に準じて合成することができる。

[0220] ヘテロ環化合物として、以下一般式（7）で表される化合物が挙げられる。

[0221] [化27]



[0222] [一般式（7）において、

R^{601} 、 R^{602} 、 D^9 又は D^{10} はそれぞれ独立に、任意の置換基を表し、

A^1 は、水素原子又は任意の置換基を表し、

p は0～5の整数を表し、 p が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^9 は同一であっても異なってもよく、

q は0～4の整数を表し、 q が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^{10} は同一であっても異なってもよく、

X^1 は窒素原子、又は置換基としてハロゲン原子、シアノ基若しくは $-COOR^{605}$ 基を有していてもよいメチン基を表し、

R^{605} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基を表す。]

[0223] $\langle R^{601}$ 及び $R^{602} \rangle$

R^{601} 及び R^{602} は、それぞれ独立に、任意の置換基を示す。本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基であることが好ましい。具体的には、一般式（1）の R^1 で例表したアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も同義である。

[0224] （置換基を有していてもよいアルキル基）

R^{601} 及び R^{602} のアルキル基は、炭素数が4以上であることが好ましく、5以上のアルキル基であることがさらに好ましい。また、炭素数が16以下であることが好ましく、12以下であることがさらに好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有する傾向にある。

[0225] また、 R^{601} 及び R^{602} の少なくとも一方が、分岐アルキル基であることが好ましく、さらに、少なくとも一方が炭素数が5～20の分岐アルキル基であることが好ましい。また、 R^{601} および R^{602} は、その両方が分岐アルキル基であることがさらに好ましい。分岐であることで、溶媒への溶解性が向上する傾向にある。

[0226] $\langle D^9 \rangle$

D^9 は任意の置換基を表し、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルコキシ基、 $-COOR^{604}$ 基、 $-COR^{609}$ 基又は $-OCOR^{610}$ 基等であることが、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有する傾向にあるため好ましい。

[0227] R^{604} 、 R^{609} 及び R^{610} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基を示す。また、 p は0～5の整数を表し、 p が2以上の場合は、1分子中に2以上存在する D^9 は同一であっても異なってもよい。

[0228] $\langle D^{10} \rangle$

D^{10} は任意の置換基を表し、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルコキシ基、 $-NHCO R^{603}$ 基又は $-NH SO_2 R^{608}$ 基等であることが、溶媒への

溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有する傾向にあるため好ましい。
。

[0229] R^{603} 及び R^{608} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が 6～20 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が 2～20 のヘテロアリール基を表す。

[0230] また、 q は 0～5 の整数を表し、 q が 2 以上の場合は、1 分子中に 2 以上存在する D^{10} は同一であっても異なってもよい。

[0231] $\langle A^1 \rangle$

A^1 は水素原子又は任意の置換基を示す。本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい炭素数が 6～20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数が 2～20 のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい炭素数が 1～20 のアルコキシ基又は $-COOR^{606}$ 基を表し、 R^{606} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が 6～20 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が 2～20 のヘテロアリール基を表すことが、高溶解性及び高吸光係数の点から好ましい。

[0232] $\langle X^1 \rangle$

X^1 は窒素原子、又は置換基としてハロゲン原子、シアノ基若しくは $-COOR^{605}$ 基を有していてもよいメチン基を表し、 R^{605} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が 6～20 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が 2～20 のヘテロアリール基を表す。

[0233] R^{605} の置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、前記一般式 (1) の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルキル基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。 R^{605} のアルキル基は、炭素数が 16 以下であることが好ましく、10 以下であることがさらに好ましく、6 以下

であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有する傾向にある。

[0234] R^{605} の置換基を有していてもよいアリール基は、具体的には前記一般式（４）の R^{101} で例示した置換基を有していてもよいアリール基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。また、 R^{605} のヘテロアリール基は、具体的には前記一般式（４）の R^{101} で例示したヘテロアリール基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。

[0235] （置換基を有していてもよいアルキル基）

D^9 、 D^{10} 、 R^{603} 、 R^{604} 、 R^{605} 、 R^{606} 、 R^{608} 、 R^{609} 、 R^{610} 、及び A^1 の置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、前記一般式（１）の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。これらのアルキル基は、炭素数が１６以下であることが好ましく、１０以下であることがさらに好ましく、６以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有する傾向にある。

[0236] （置換基を有していてもよいアルコキシ基）

D^9 、 D^{10} 及び A^1 の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、前記一般式（１）の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルコキシ基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0237] D^9 、 D^{10} 及び A^1 のアルコキシ基は、炭素数が１６以下であることが好ましく、１０以下であることがさらに好ましく、６以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有する傾向にある。

[0238] （置換基を有していてもよいアリール基）

R^{603} 、 R^{604} 、 R^{605} 、 R^{606} 、 R^{608} 、 R^{609} 、 R^{610} 、及び A^1 の置換基を有していてもよいアリール基は、具体的には前記一般式（４）の R^{101} で例示した置換基を有していてもよいアリール基とそれぞれ同義であり、有してい

てもよい置換基もそれぞれ同義である。

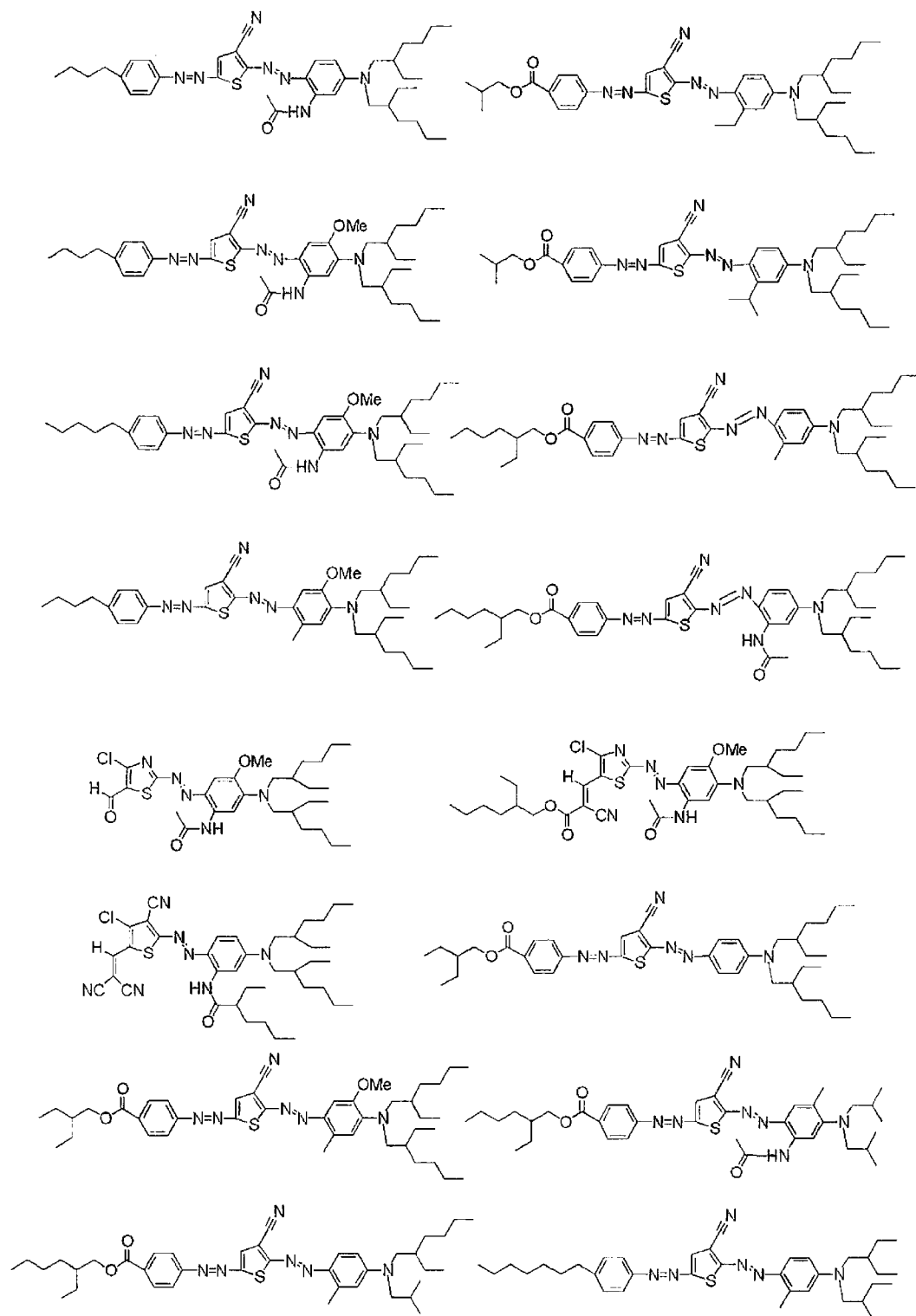
[0239] (置換基を有していてもよいヘテロアリール基)

R^{603} 、 R^{604} 、 R^{605} 、 R^{606} 、 R^{608} 、 R^{609} 、 R^{610} 、及び A^1 の置換基を有していてもよいヘテロアリール基は、具体的には、前記一般式(4)の R^{101} で例示した置換基を有していてもよいヘテロアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0240] 上記一般式(7)で表される化合物の具体例を以下に例示するが、その要旨を超えない限りこれらに限定されるものではない。

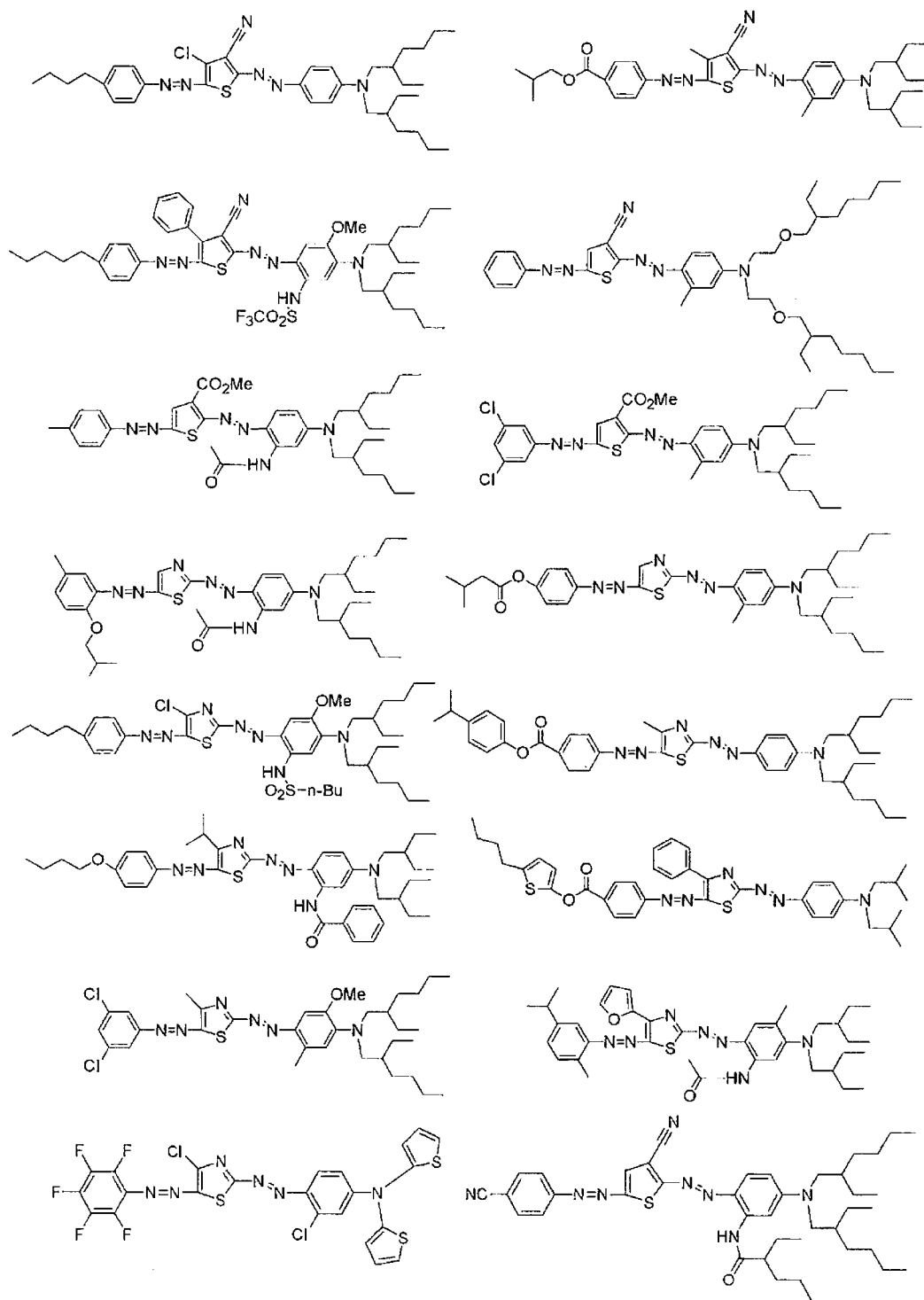
[0241]

[化28]



[0242]

[化29]

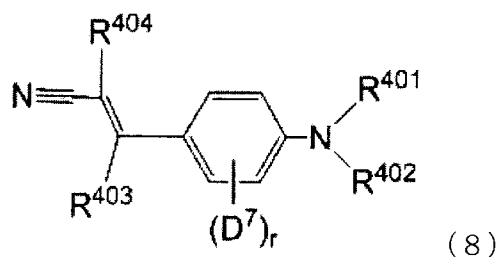


[0243] 上記一般式(7)で表されるヘテロ環化合物は、例えば、日本国特開平3-256793号公報に記載の方法等に準じて合成することができる。

[0244] 以上に説明した一般式（４）～（７）等で表されるヘテロ環化合物は、グラム吸光係数の点から、置換基を有する場合は置換基も含めて、その分子量が、通常２０００以下、好ましくは１０００以下であり、また、通常３００以上、好ましくは４００以上である。

[0245] 前記シアノビニル化合物の具体例としては特に限定はないが、下記一般式（８）で表される化合物が好ましい。

[0246] [化30]



[0247] [一般式（８）において、
 R^{401} 、 R^{402} 及び D^7 は、それぞれ独立に、任意の置換基を示し、
 R^{403} 及び R^{404} は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示し、
 r は０～４の整数を示し、 r が２以上の場合、１分子中に２以上存在する D^7 は同一であっても異なってもよい。]

[0248] $\langle R^{401}$ 及び $R^{402} \rangle$

R^{401} 及び R^{402} はそれぞれ独立に、任意の置換基を示す。 R^{401} 及び R^{402} は本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が６～２０のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が２～２０のヘテロアリール基であることが高吸光係数及び溶媒への高溶解度のために好ましい。

[0249] （置換基を有していてもよいアルキル基）

R^{401} 及び R^{402} の置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、前記一般式（１）の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。 R^4

R^{401} 及び R^{402} のアルキル基は炭素数が2以上であることが好ましく、炭素数4以上であることがさらに好ましい。また、炭素数が16以下であることが好ましく、12以下であることがさらに好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0250] (置換基を有していてもよいアリール基)

R^{401} 及び R^{402} のアリール基は、具体的には前記一般式(4)の R^{101} で例示したアリール基と同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)の R^{101} で例示したアリール基と同義である。

[0251] (置換基を有していてもよいヘテロアリール基)

R^{401} 及び R^{402} のヘテロアリール基は、具体的には、前記一般式(4)の R^{101} で例示したヘテロアリール基と同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)の R^{101} で例示したヘテロアリール基と同義である。

[0252] $\langle R^{403}$ 、 R^{404} 及び $R^{405} \rangle$

R^{403} 及び R^{404} は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示す。 R^{403} 及び R^{404} は、本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、 R^{403} は、水素原子又はシアノ基であることが好ましく、 R^{404} は、シアノ基又は $-C(=O)R^{405}$ 基であることが、高吸光係数及び高溶解度のため好ましい。

[0253] また、 R^{405} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数が6~20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2~20のヘテロアリール基を示す。

[0254] (置換基を有していてもよいアルキル基)

R^{405} の置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、前記一般式(1)の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルキル基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。 R^{405} のアルキル基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶

解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0255] (置換基を有していてもよいアルコキシ基)

R^{405} の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、前記一般式(1)の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルコキシ基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。 R^{405} のアルコキシ基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0256] (置換基を有していてもよいアリール基)

R^{405} の置換基を有していてもよいアリール基は、具体的には前記一般式(4)の R^{101} で例示した置換基を有していてもよいアリール基と同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)の R^{101} で例示したアリール基と同義である。

[0257] (置換基を有していてもよいヘテロアリール基)

R^{405} の置換基を有していてもよいヘテロアリール基は、具体的には、前記一般式(4)の R^{101} で例示した置換基を有していてもよいヘテロアリール基と同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)の R^{101} で例示したヘテロアリール基と同義である。

[0258] $\langle D^7 \rangle$

D^7 は、任意の置換基を示す。 D^7 は、本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアルコキシ基、 $-NHCO R^{406}$ 基又は $-NH SO_2 R^{407}$ 基であることが高吸光係数及び溶媒への高溶解度のため好ましい。

[0259] r は0~4の整数を示し、 r が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^7 は同一であっても異なってもよい。

[0260] また、 R^{406} 及び R^{407} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してい

てもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基を示す。

[0261] (置換基を有していてもよいアルキル基)

D⁷、R⁴⁰⁶及びR⁴⁰⁷の置換基を有していてもよいアルキル基は、具体的には、前記一般式(1)のR¹で例示した置換基を有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。

[0262] D⁷、R⁴⁰⁶及びR⁴⁰⁷のアルキル基は炭素数が2以上であることが好ましく、炭素数4以上であることがさらに好ましい。また、炭素数が16以下であることが好ましく、12以下であることがさらに好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0263] (置換基を有していてもよいアルコキシ基)

D⁷の置換基を有していてもよいアルコキシ基は、前記一般式(1)のR¹で例示した置換基を有していてもよいアルコキシ基と同義であり、有していてもよい置換基も同義である。D⁷のアルコキシ基は、炭素数が16以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、6以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0264] (置換基を有していてもよいアリール基)

R⁴⁰⁶及びR⁴⁰⁷の置換基を有していてもよいアリール基は、具体的には前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示した置換基を有していてもよいアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示したアリール基とそれぞれ同義である。

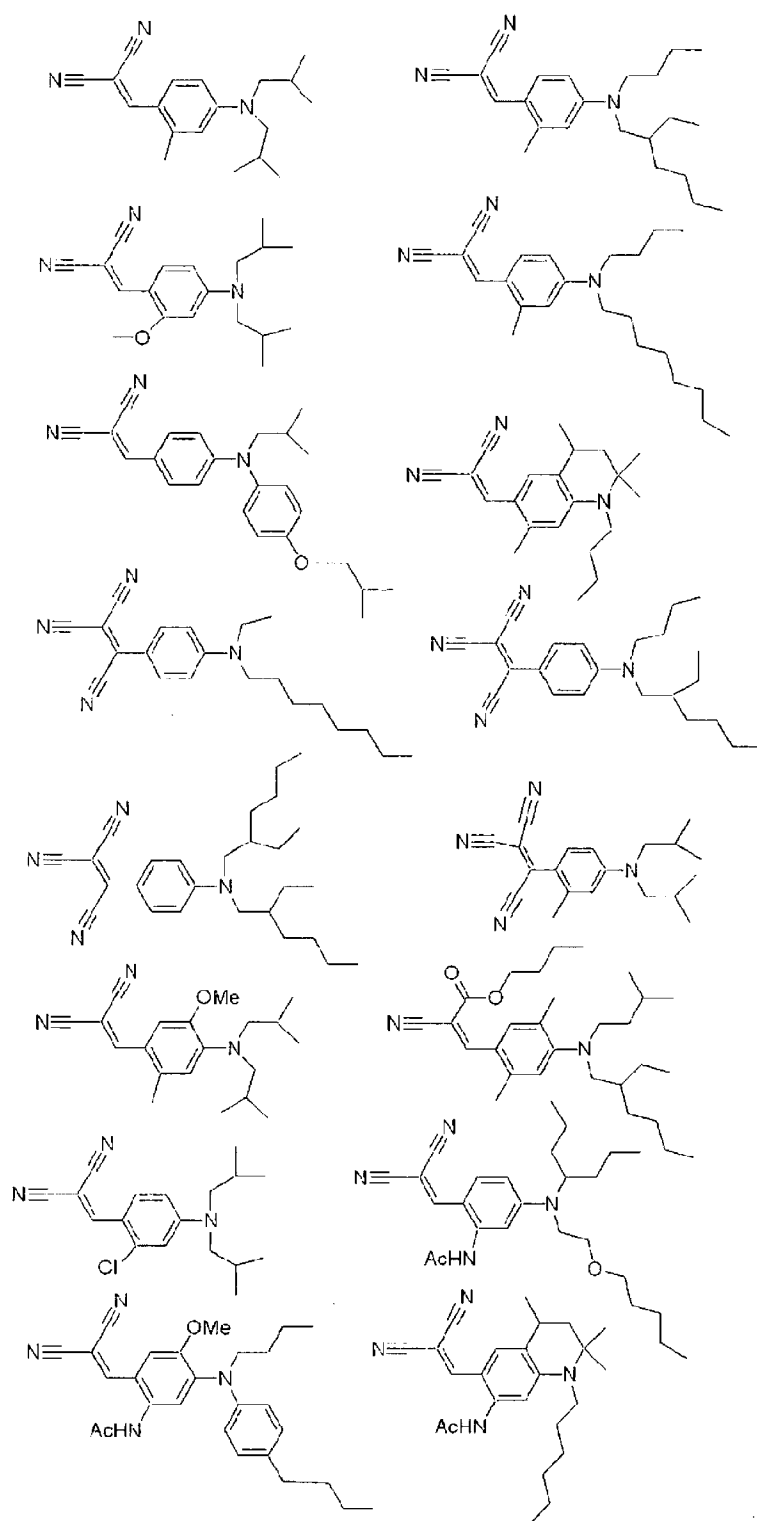
[0265] (置換基を有していてもよいヘテロアリール基)

R⁴⁰⁶及びR⁴⁰⁷の置換基を有していてもよいヘテロアリール基は、具体的には、前記一般式(4)のR¹⁰¹で例示した置換基を有していてもよいヘテロアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式(

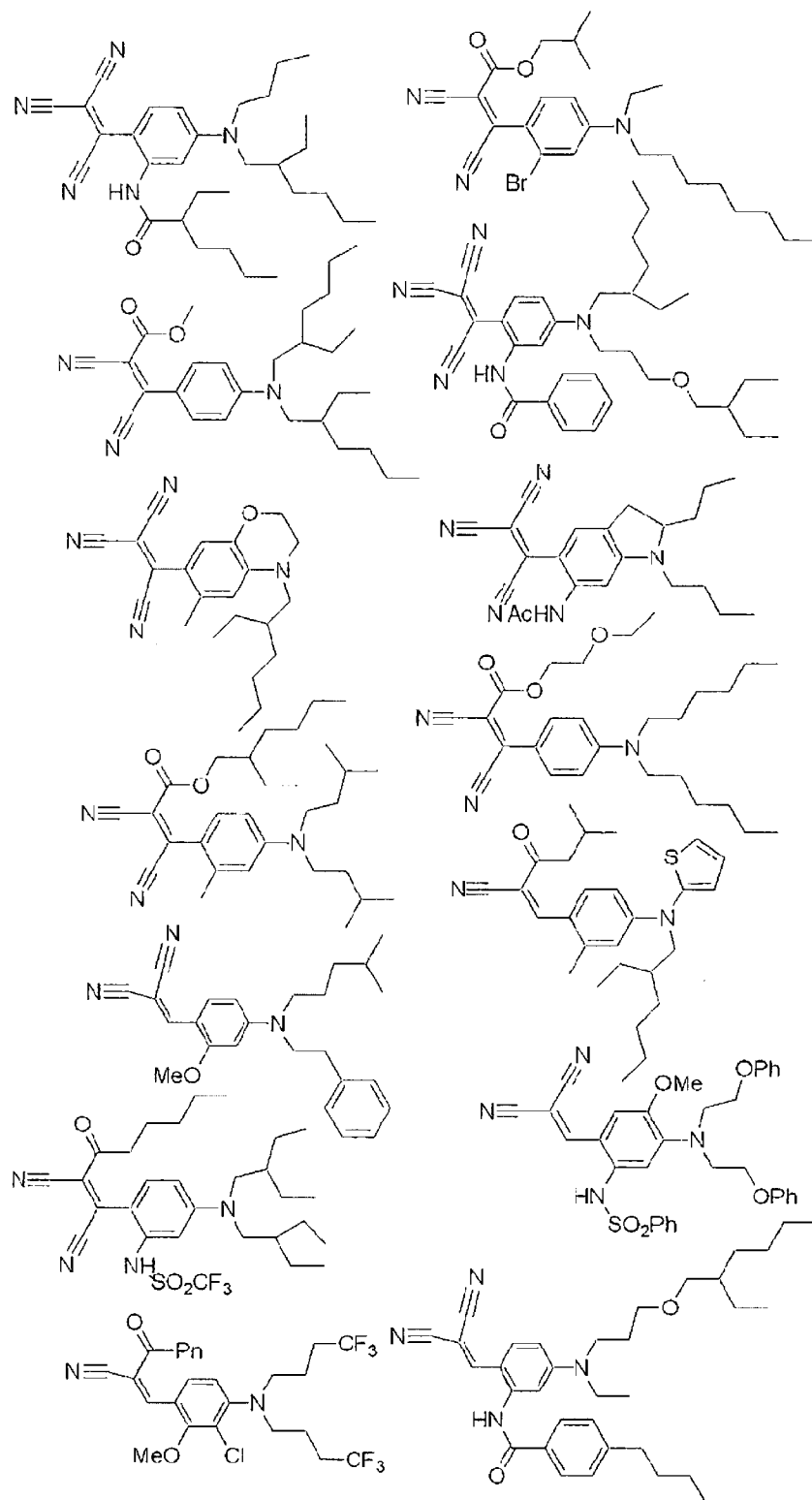
4) の R¹⁰¹ で例示したヘテロアリール基とそれぞれ同義である。

[0266] 前記一般式 (8) で表わされるシアノビニル化合物の具体例を以下に例示するが、その要旨を超えない限りこれらに限定されるものではない。

[0267] [化31]



[0268] [化32]

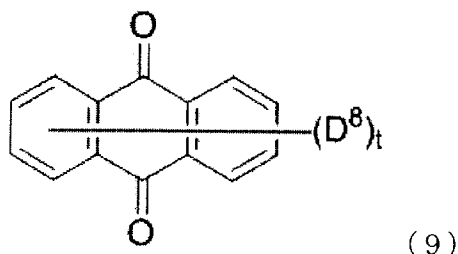


[0269] 上記一般式(8)で表される化合物は、例えば、日本国特開平11-100523号公報又は日本国特開2000-247942号公報に記載の方法

等に準じて合成することができる。

[0270] アントラキノン化合物の具体例としては特に限定はないが、下記一般式（9）で表される化合物が好ましい。

[0271] [化33]



[0272] [一般式（9）中、
 D^8 は任意の置換基を示し、
 t は0～8の整数を示し、 t が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^8 は同一であっても異なってもよい。]

[0273] $\langle D^8 \rangle$

D^8 は任意の置換基を示す。 D^8 は、本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数が1～20のアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、 $-COOR^{501}$ 基、 $-NHR^{502}$ 基、 $-NHCO R^{503}$ 基又は $-SR^{504}$ 基であることが高吸光係数及び溶媒への高溶解度のため好ましい。

[0274] t は0～8の整数を示し、 t が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^8 は同一であっても異なってもよい。

[0275] R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 及び R^{504} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有してもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基を示す。

[0276] （置換基を有してもよいアルキル基）

D^8 、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 及び R^{504} の置換基を有してもよいアルキ

ル基は、具体的には、前記一般式（１）の R^1 で例示した置換基を有していてもよいアルキル基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基もそれぞれ同義である。 D^8 、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 及び R^{504} のアルキル基は、炭素数が１６以下であることが好ましく、１０以下であることがさらに好ましく、６以下であることが特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への溶解性に優れ、しかも高いグラム吸光係数を有することができる場合がある。

[0277] （置換基を有していてもよいアリール基）

R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 及び R^{504} の置換基を有していてもよいアリール基は、具体的には前記一般式（４）の R^{101} で例示した置換基を有していてもよいアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式（４）の R^{101} で例示したアリール基とそれぞれ同義である。 R^{502} 及び R^{504} のアリール基としては、溶媒への高溶解性の理由から、置換基を有していてもよいフェニル基又はナフチル基が好ましい。

[0278] 前記フェニル基又はナフチル基の有していてもよい置換基としては、溶媒への高溶解性の理由から、ハロゲン原子、炭素数が１～１０のアルキル基、炭素数が１～１０のアルコキシ基が好ましい。

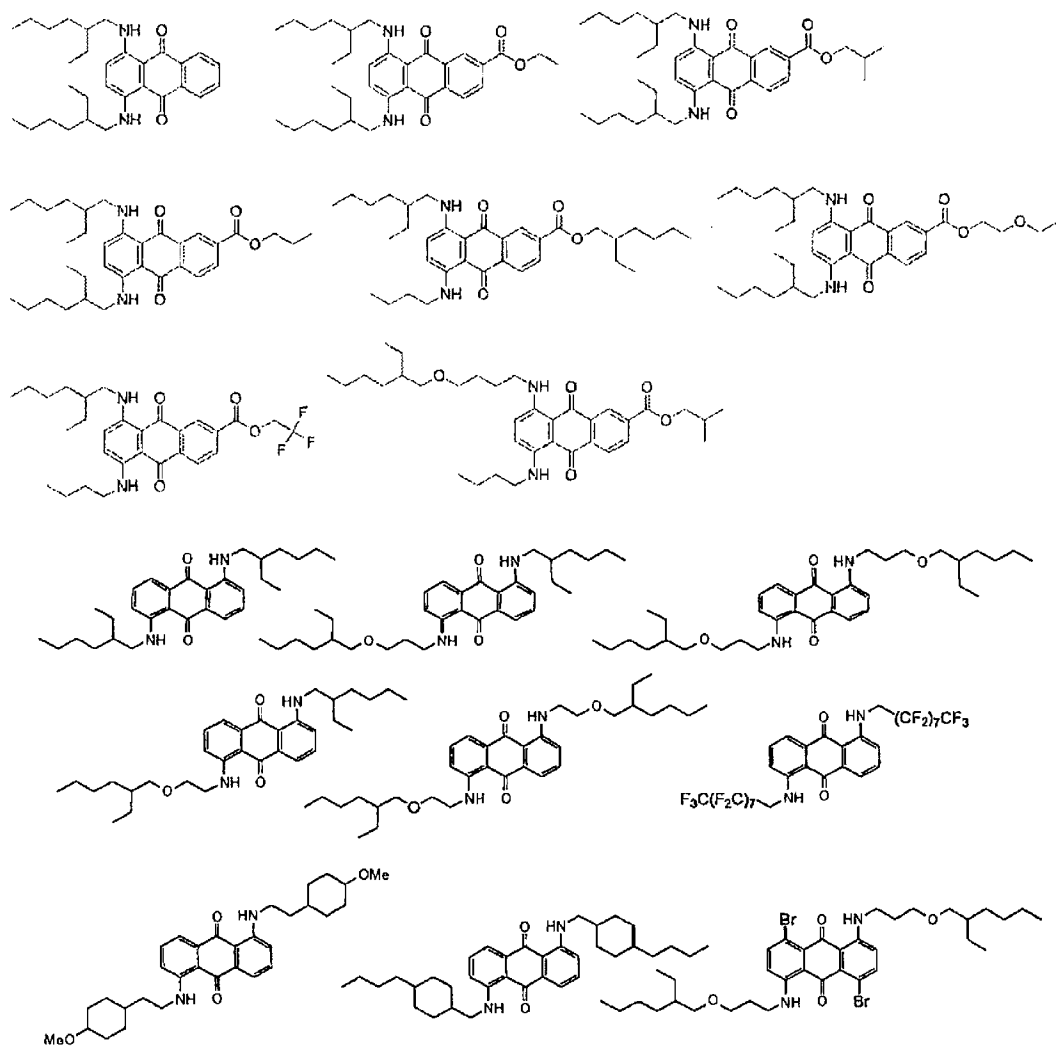
[0279] （置換基を有していてもよいヘテロアリール基）

R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 及び R^{504} のヘテロアリール基は、具体的には、前記一般式（４）の R^{101} で例示したヘテロアリール基とそれぞれ同義であり、有していてもよい置換基も前記一般式（４）の R^{101} で例示したヘテロアリール基とそれぞれ同義である。

[0280] 前記一般式（９）で表わされるアントラキノン化合物の具体例を以下に例示するが、その要旨を超えない限りこれらに限定されるものではない。

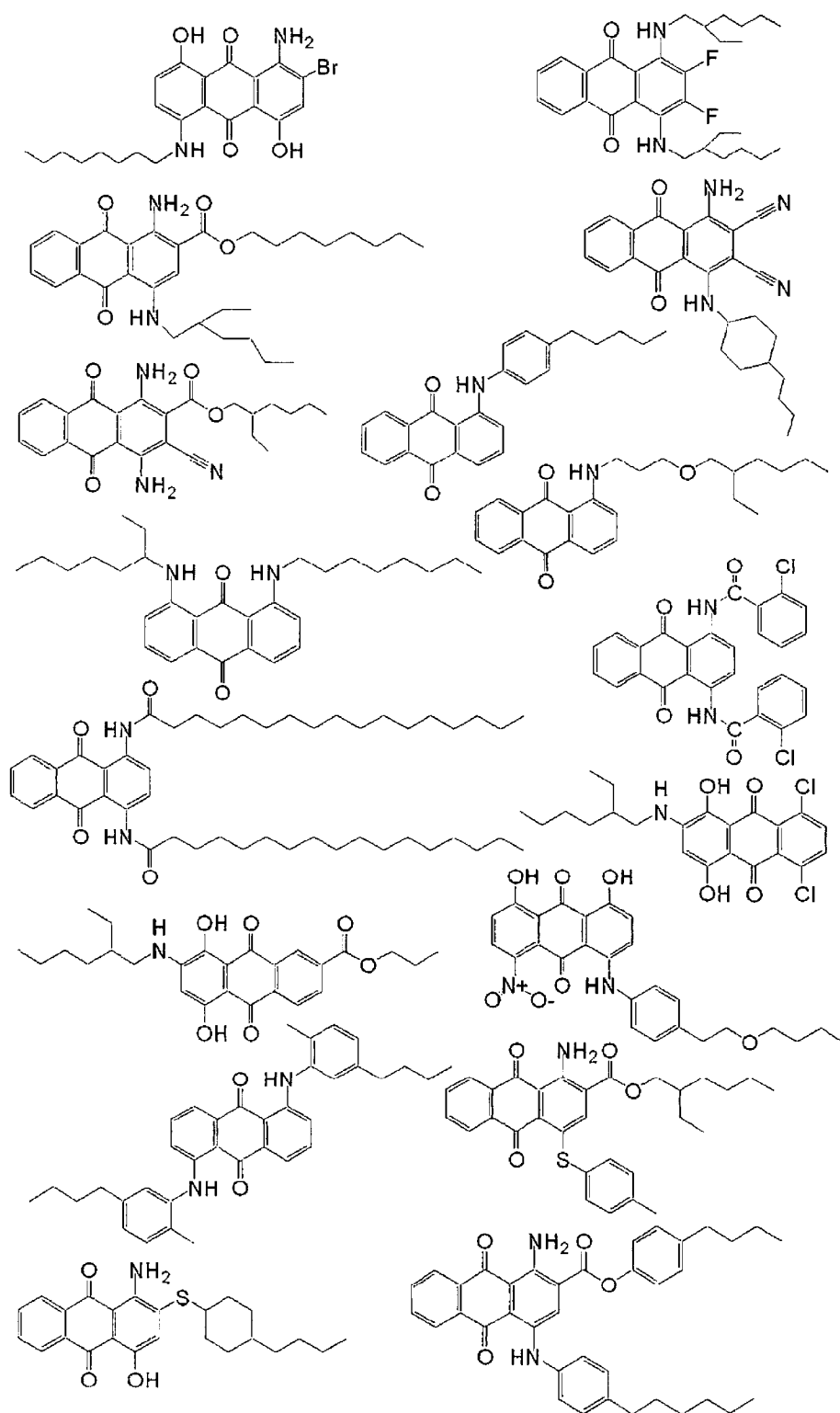
[0281]

[化34]



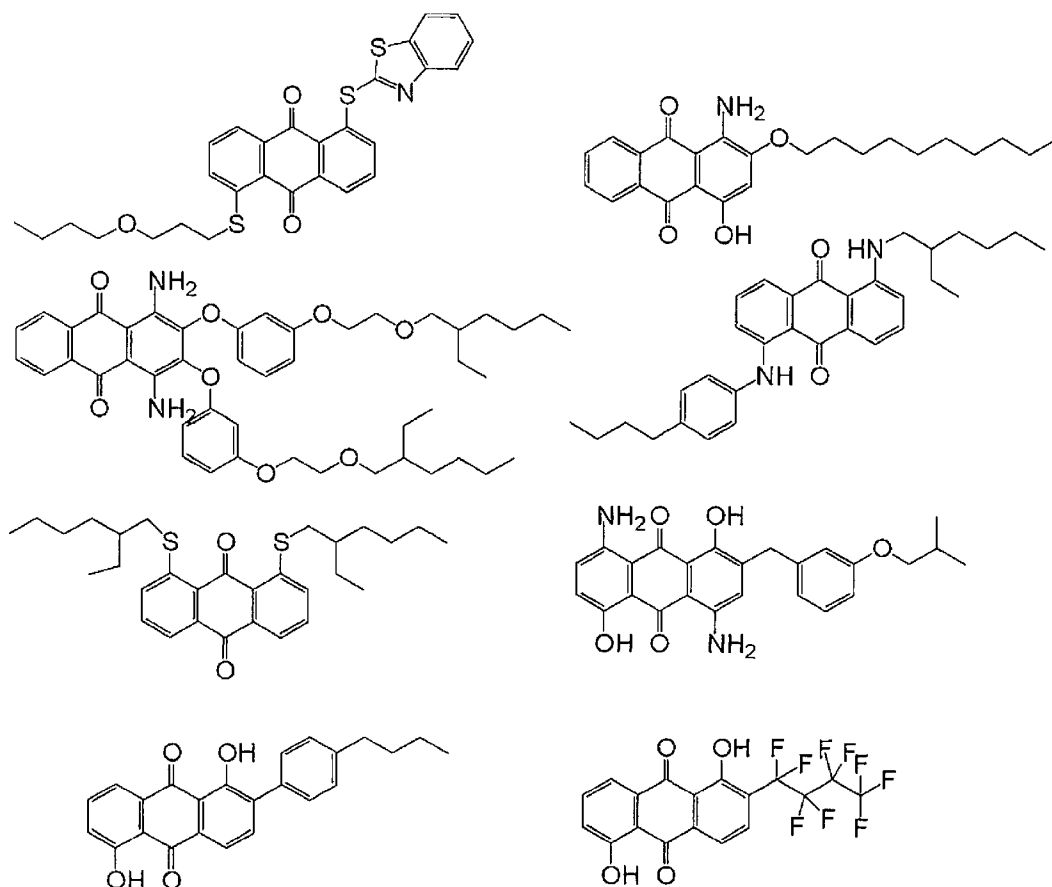
[0282]

[化35]



[0283]

[化36]



[0284] 上記一般式(9)で表されるアントラキノン化合物は、例えば、米国特許5558808号公報、及び日本国特表平11-506151号公報に記載の方法等に準じて合成することができる。

[0285] 上記一般式(9)で表されるアントラキノン化合物は、グラム吸光係数の点から、置換基を有する場合は置換基も含めて、その分子量が、通常2000以下、好ましくは1000以下であり、また、通常300以上、好ましくは400以上である。

[0286] 前記一般式(1)～(9)で表される化合物を含むインク中における化合物の濃度については、その目的に応じて任意の濃度で調製される。エレクトロウェットングディスプレイ用の化合物として用いる場合、通常0.2質量%以上の濃度で、必要とされる ε C値に応じて溶媒に希釈して用いられるが、好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上である。また

、通常80質量%以下程度が好ましい。

[0287] 本発明のインクを黒として用いる場合、上記一般式(1)に加え、(4)～(9)で表される化合物のうち少なくとも1つを含むことが好ましい。これらの化合物を含むことにより、可視光領域内の広い波長範囲において高い光吸収を実現することができる。また、これらの化合物を混合して用いた場合でも、溶媒に対する溶解性が低下することなく高い溶解性を示す点で優れている。

[0288] さらに、本発明のインクは、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、また各用途に適した任意の添加剤を含んでいてもよい。

[0289] インクの色相は、CIE表色系色度 $L^*a^*b^*$ において定量的に評価することができる。 L^* は明度を表し、 $L^*=0$ は黒、 $L^*=100$ は白の拡散色を表す。 a^*b^* は色相を示しており、 a^*b^* より、 $C^*=\sqrt{(a^*)^2+(b^*)^2}$ で求められる C^* によって彩度が表され、 C^* の値は0に近いほど無彩色であることを示す。

[0290] 本発明のインクを黒色として用いる場合、 L^* かつ C^* の値が0に近い場合、好ましい色相を示す。測定光路長0.01mmのセルを用いて測定した場合、 C^* が2以下であることが好ましく、1.5以下であることが更に好ましい。また下限は無く、0に近いほど好ましい。また、同様に測定光路長0.01mmのセルを用いて測定した場合、 L^* の値は、3以下が好ましく、2以下が好ましい。また下限は無く、0に近いほど好ましい。

[0291] 本発明のインクの光学濃度(OD)は高いほうが好ましく、上限は特に無い。測定光路長が等しい場合、インクのOD値は、化合物濃度、化合物の吸収波長等に依存し、例えば化合物濃度を高くすればインクのOD値も高くなるが、化合物濃度を高くすることはインク粘度の増大をもたらす傾向にある。

[0292] 一方、本発明のインクは視感度の高い波長領域に吸収を有する化合物を含有することで、所望のODに要する化合物の濃度が低く、高OD且つ低粘度なインクであり、以下に示す用途に特に有用である。

[0293] (用途)

本発明のインクはディスプレイ用インクに好適に用いられる。ディスプレイとしては、インクを含む表示部位を有し、表示部位の電圧印加を制御することで画像を表示するディスプレイ、電圧印加によって着色状態を変化させることにより画像を表示するディスプレイ、表示部位にさらに電気泳動粒子又は水性媒体を用いて表示をさせるディスプレイに特に有用である。

[0294] 電圧印加によって着色状態を変化させることにより画像を表示するディスプレイとは、例えば、有色又は無色のインク又は溶媒が電圧印加によって展開又は凝集等の移動をすることで、色が変わり画像を表示させるものなどが挙げられるが、これに限ったものではない。

[0295] ここで、電気泳動粒子とは電荷を帯びた粒子であり、色を有していてもよく、表示部位に複数種類の電気泳動粒子を含んでいてもよい。また、水性媒体は色を有していてもよい流体であり、表示部位に複数種類の水性媒体を有していてもよい。水性媒体とは、水、非帯電性（non-charged）の液体、水と親和性のある液体、水と表面張力が類似している液体が挙げられ、例えば、アルコール類、アルカリ金属ハロゲン化物等の無機塩を含む液体等が挙げられる。

[0296] また、本発明のアゾ系化合物及びインクは、エレクトロウェット方式のディスプレイ又は電気泳動方式のディスプレイに用いられるインクとして特に有用である。

[0297] また、本発明のアゾ系化合物と他の化合物と組み合わせることにより、黒色等の色相に優れた良好なインクを提供することも可能であり、例えば黒色のインクは光シャッターとして機能する部材としても有用である。

[0298] 本発明のインクは、ディスプレイを有する表示装置であれば、どのような装置にも用いることが可能であるが、電子ペーパー用に用いることが特に有用である。

[0299] ディスプレイの方式としては、例えば、エレクトロウェット法、電

気泳動法などが挙げられる。ディスプレイの用途としては、例えば、コンピュータ用、電子ペーパー用、電子看板用、電子インク用など様々なものが挙げられ、既存の液晶表示ディスプレイの用途のほとんどを代替することができる可能性がある。本発明のインクは、中でも、エレクトロウェッティングディスプレイ用のインクとして特に好ましい。

[0300] ((I) ~ (IV) の化合物をそれぞれ少なくとも1つずつ有するインク)

本発明のインクは、周波数1 kHz及び温度22℃で測定した比誘電率が3以下であり、かつ25℃における水に対する溶解度が25 mg/L以下である溶媒、及び以下(I) ~ (IV) の化合物をそれぞれ少なくとも1つずつ有することを特徴とする。

(I) デカン溶液での吸収極大波長が400 nm以上、500 nm未満である化合物

(II) デカン溶液での吸収極大波長が500 nm以上、570 nm未満である化合物

(III) デカン溶液での吸収極大波長が570 nm以上、640 nm未満である化合物

(IV) デカン溶液での吸収極大波長が640 nm以上、700 nm以下である化合物

[0301] 本発明のインクは、上記(I) ~ (IV) の化合物をそれぞれ少なくとも1つ有することで、広い波長領域に高い吸収を有し、特に黒色インクとして有用である。また、インクを所望のODにするために要する化合物の濃度を低くすることができ、高OD且つ低粘度なインクであり、後述するような用途に特に有用である。

[0302] 上記(I) ~ (IV) の化合物は、特定の範囲に吸収極大波長を有する化合物であれば特に限定されないが、高OD且つ低粘度なインクとするために、各化合物の溶媒への溶解性、特に比誘電率が3以下かつ25℃における水に対する溶解度が20 mg/L以下である溶媒への溶解性に優れることが好ましい。

[0303] (I) ~ (IV) の化合物は、5℃におけるn-デカンに対する溶解度が、1質量%以上が好ましく、3質量%以上がさらに好ましく、5質量%以上が特に好ましい。溶解度は高ければ高いほど好ましいが、通常80質量%以下程度である。溶解度が特定値以上であることで、ディスプレイなどの表示装置の表示が可能となる場合がある。

[0304] なお、(I) ~ (IV) の化合物は、エレクトロウェットングディスプレイに用いる場合、その原理から言って水不溶性であることが望ましい。ここで「水不溶性」とは、25℃、1気圧の条件下における水に対する溶解度が、0.1質量%以下、好ましくは0.01質量%以下であることを言う。

[0305] (I) ~ (IV) の化合物のモル吸光係数は、10000 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 以上であることが好ましく、40000 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 以上であることがさらに好ましく、50000 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 以上であることが表示装置の性能を満たすために特に好ましい。

[0306] (I) ~ (IV) の化合物のn-デカン溶液中での吸収極大波長におけるモル吸光係数 ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) と、5℃における該溶液の飽和溶解度C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) の積 ϵC の値が、通常500 cm^{-1} 以上、好ましくは1000 cm^{-1} 以上、特に好ましくは2000 cm^{-1} 以上である。また、上限は特にないが、通常60000 cm^{-1} 以下である。

[0307] 本発明のインク中における(I) ~ (IV) の化合物の濃度については、その目的に応じて任意の濃度で調整される。例えば、エレクトロウェットングディスプレイ用の色素として用いる場合、通常1質量%以上の濃度で、必要とされる濃度に応じて非極性溶媒に希釈して用いられるが、好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上である。また、通常80質量%以下程度が好ましい。

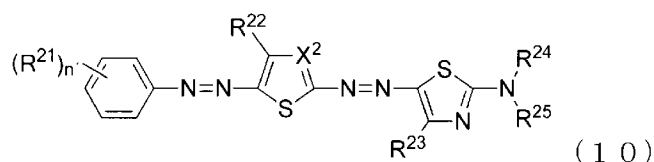
[0308] 本発明の(I) ~ (IV) の化合物をそれぞれ少なくとも1つずつ有するインクにおいて、インク温度が25℃時のインク粘度の下限は、特に限定されないが、通常0.1 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましい。また、上限は10000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、1000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下

がさらに好ましく、 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが特に好ましい。インクの粘度が大きすぎると、表示装置の駆動に支障をきたす場合がある。

[0309] 上記(Ⅰ)～(ⅠⅤ)の化合物は、特定の範囲に吸収極大波長を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、(Ⅰ)としては、一般式(4)で表される化合物等、(ⅠⅠ)としては、一般式(5)及び(6)で表される化合物等、(ⅠⅠⅠ)としては、一般式(1)、(5)、(6)及び(7)で表される化合物等、(ⅠⅤ)としては、一般式(7)で表される化合物等が挙げられる。

[0310] また、以下一般式(10)及び(11)で表されるアゾ系化合物は新規化合物である。これら化合物は、溶液への溶解性に優れ、且つ高い吸光係数を有する。

[0311] [化37]



[0312] [一般式(10)において、

R^{21} は、任意の置換基を表し、

R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表し、

R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、

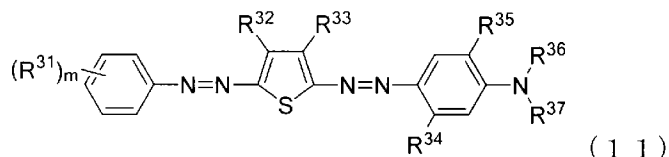
X^2 は、窒素原子又は置換基を有していてもよいメチン基を表し、

n は、0～5の整数を表す。]

[0313] 一般式(10)の R^{21} は、一般式(1)の R^1 と同義であり、好ましい範囲及び有していてもよい置換基も同義である。同様に、一般式(10)の R^{22} は、一般式(1)の R^2 と、一般式(10)の R^{23} は一般式(2)の R^5 と、一般式(10)の R^{24} は一般式(1)の R^3 と、一般式(10)の R^{25} は一般式(1)の R^4 と、一般式(10)の X^2 は一般式(1)の X と、一般式(8

）の n' は一般式（１）の n と、それぞれ同義であり、好ましい範囲及び有しているもよい置換基も同義である。

[0314] [化38]



[0315] [一般式（１１）において、

R^{31} は任意の置換基を表し、

R^{32} は、水素原子又はアルキル基を表し、

R^{33} は、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表し、

但し、 R^{32} が水素原子の場合は、 R^{33} はアルコキシカルボニル基を表し、

R^{34} 及び R^{35} はそれぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表し、

R^{36} 及び R^{37} はそれぞれ独立に、置換基を有しているもよい炭素数が４～２０の分岐アルキル基を表し、

m は、０～５の整数を表す。]

R^{31} は、一般式（１）の R^1 と同義であり、有しているもよい置換基及び好ましい範囲も同義である。同様に、 R^{32} と一般式（１）の R^2 、 R^{34} と一般式（３）の R^{46} 、 R^{35} と一般式（３）の R^7 、 m と一般式（１）の n はそれぞれ同義であり、有しているもよい置換基及び好ましい範囲もそれぞれ同義である。

また、 R^{23} は、一般式（１）の X が置換基を有しているもよい炭素原子であり、 X が有しているもよい置換基が、シアノ基又はアルコキシカルボニル基である場合と同義である。さらに好ましい範囲も同義である。

[0316] R^{36} 及び R^{37} は、それぞれ独立に、置換基を有しているもよい炭素数が４～２０の分岐アルキル基を表す。具体的には、一般式（１）の R^1 で示したアルキル基のうち、炭素数が４～２０の分岐アルキル基と同義であり、有しているもよい置換基も同義である。 R^{35} 及び R^{36} の炭素数は６～２０がさらに

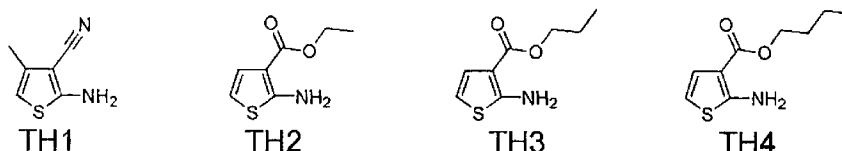
このましく、6～12が特に好ましい。炭素数が適当な範囲にあることで、溶媒への高い溶解性及び高グラム吸光係数を得ることができる傾向にある。

実施例

[0317] 以下に実施例、比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0318] [中間体TH1～TH4の合成]

[0319] [化39]



[0320] <中間TH1の合成>

2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン-2, 5-ジオール (10 g, 55.5 mmol) およびマロノニトリル (7.33 g, 111 mmol) をメタノール (100 ml) に溶解し、トリエチルアミン (15.4 ml, 111 mmol) をゆっくり添加し、室温にて1時間攪拌した。反応液を濃縮し、水で洗浄し後にろ過し、中間体TH1 (9.32 g、収率：定量的、¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : 6.00 (s, 1H), 4.87 (b r - s, 2H), 2.19 (s, 3H)) を固体として得た。

[0321] <中間体TH2の合成>

1, 4-ジチアン-2, 5-ジオール (5.0 g, 32.8 mmol), シアノ酢酸エチル (8.53 g, 75.4 mmol) をジメチルホルムアミド (50 ml, 10 VR) に希釈し、トリエチルアミン (9.09 ml, 65.6 mmol) を滴下し、室温にて30分間反応させた。反応液に水 (200 ml) を添加し、酢酸エチル (150 ml) で2回抽出し、有機層をさらに水 (50 ml) で3回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過して得られたろ液を濃縮し、茶色オイルとして中間体TH2 (収率：定量的) を得た。

[0322] <中間体TH3の合成>

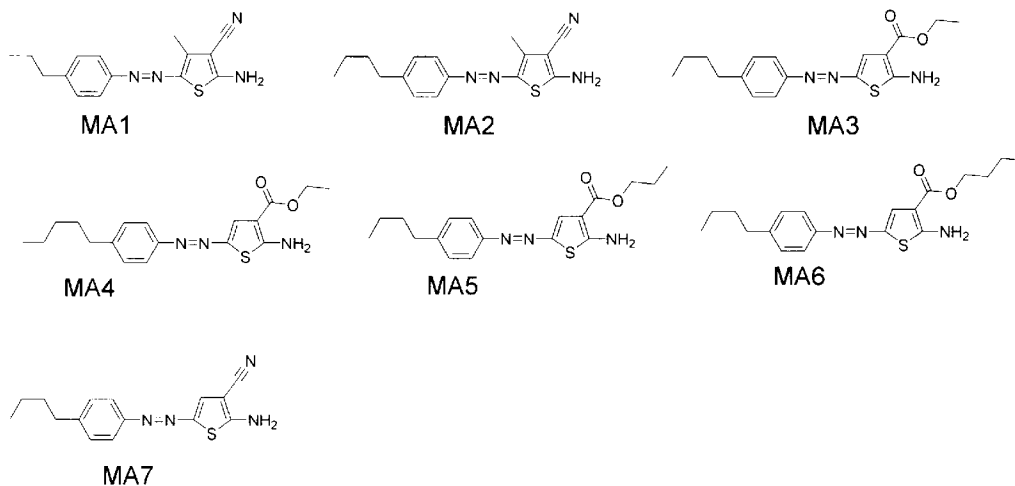
シアノ酢酸プロピル（25.0g, 0.19mol）、1,4-ジチアン-2,5-ジオール（16.45g, 0.11mol）とメタノール（43mL）の混合物にトリエチルアミン（10.8mL）滴下した。このとき反応溶液は30℃以下に保った。滴下後、40℃に昇温し、2時間攪拌した。室温にもどしたのち、反応溶液を濃縮した。そこに酢酸エチルを加え、析出した固体をろ過により取り除いた。ろ液を濃縮し茶色オイルとして中間体TH3（47.96g）を得た。

[0323] <中間体TH4の合成>

シアノ酢酸ブチル（25.0g, 0.18mol）、1,4-ジチアン-2,5-ジオール（14.81g, 0.097mol）とメタノール（25mL）の混合物にトリエチルアミン（6.4mL）滴下した。このとき反応溶液は30℃以下に保った。滴下後、40℃に昇温し、2時間攪拌した。室温にもどしたのち、反応溶液を濃縮した。そこに酢酸エチルを加え、析出した固体をろ過により取り除いた。ろ液を濃縮し中間体TH4（45.32g, 収率：定量的）を得た。

[0324] [中間体MA1～MA7の合成]

[0325] [化40]



[0326] <中間体MA1の合成>

4-プロピルアニリン（東京化成品：5.87 g, 43.4 mmol）を水（60 ml）に希釈し、氷冷下、濃塩酸（12.0 ml, 130 mmol）を添加し、さらに亜硝酸ナトリウム（3.14 g, 61.3 mmol）をゆっくりと添加し、氷冷下でさらに30分間攪拌してジアゾ液を得た。別のフラスコに中間体TH1（6.00 g, 43.4 mmol）をメタノール（120 ml）に希釈したものを調製し、ここにジアゾ液をゆっくりと滴下し、10分間攪拌後、室温に昇温した。ろ過して得られた個体を少量のメタノールで洗浄して中間体MA1（12.4 g, 収率：定量的）を得た。

[0327] <中間体MA2の合成>

4-ブチルアニリン（東京化成品：8.72 g, 58.4 mmol）を水（90 ml）に希釈し、氷冷下、濃塩酸（15.9 ml, 175 mmol）を添加し、さらに亜硝酸ナトリウム（4.23 g, 61.3 mmol）をゆっくりと添加し、氷冷下でさらに30分間攪拌してジアゾ液を得た。別のフラスコに中間体TH1（7.50 g, 54.2 mmol）をメタノール（250 ml）に希釈したものを調製し、ここにジアゾ液をゆっくりと滴下し、10分間攪拌後、室温に昇温した。ろ過して得られた個体を少量のメタノールで洗浄して中間体MA2（19.0 g, 収率：定量的）を得た。

[0328] <中間体MA3の合成>

4-ブチルアニリン（東京化成品：8.72 g, 58.4 mmol）を水（90 ml）に希釈し、氷冷下、濃塩酸（15.9 ml, 175 mmol）を添加し、さらに亜硝酸ナトリウム（4.23 g, 61.3 mmol）をゆっくりと添加し、氷冷下でさらに30分間攪拌してジアゾ液を得た。別のフラスコに中間体TH2（10.0 g, 58.4 mmol）をメタノール（90 ml）に希釈したものを調製し、ここにジアゾ液をゆっくりと滴下し、10分間攪拌後、室温に昇温した。ろ過して得られた個体をメタノール（200 ml）で洗浄して中間体MA3（12.1 g, 収率：62%）を得た。

[0329] <中間体MA4の合成>

4-ペンチルアニリン（東京化成品：2.33 g, 14.3 mmol）を

水（25 mL, 10 VR）に希釈し、35%塩酸（3.9 mL, 42.9 mmol, 3.0 MR）を添加し、氷冷下、亜硝酸ナトリウム（1.03 g, 15.0 mmol）を添加してジアゾ液を得た。別のフラスコに中間体TH2（4.5 g, 13.0 mmol）およびメタノール（45 mL, 10 VR）を仕込み、氷浴にて冷却し、ここにジアゾ液をゆっくりと滴下した。途中、メタノール（50 mL）を添加した。反応液を室温に昇温し、析出した固体をろ過し、得られた個体をメタノール（100 mL）にて懸洗、ろ過し、黄色固体として中間体MA4（4.84 g、収率：定量的）を得た。

[0330] <中間体MA5の合成>

4-ブチルアニリン（10 mL, 62.9 mmol）、脱塩水（78 mL）、35%塩酸（19.4 mL）の混合物を0℃以下に冷却し、亜硝酸ナトリウム（4.563 g, 66.13 mmol）水溶液（21 mL）を滴下した。滴下後、0℃以下のまま、30分間攪拌しジアゾ液を得た。TH3（11.668 g, 0.153 mmol）、メタノール（520 mL）とスルファミン酸（0.611 g, 6.29 mmol）の混合物を0℃以下に冷却し、ジアゾ液を滴下した。滴下後、0℃以下のまま、30分間攪拌した。反応溶液を室温にもどし、析出した沈殿物をろ取し、水：メタノール＝1：1溶液（300 mL）でかけ洗することで中間体MA5（13.81 g、収率：63%）を得た。

[0331] <中間体MA6の合成>

4-ブチルアニリン（10 mL, 62.9 mmol）、脱塩水（78 mL）、35%塩酸（19.4 mL）の混合物を0℃以下に冷却し、亜硝酸ナトリウム（4.563 g, 66.13 mmol）水溶液（21 mL）を滴下した。滴下後、0℃以下のまま、30分間攪拌しジアゾ液を得た。TH4（12.55 g, 62.9 mmol）、メタノール（188 mL）とスルファミン酸（0.611 g, 6.29 mmol）の混合物を0℃以下に冷却し、ジアゾ液を滴下した。

[0332] 途中、固体が析出し攪拌が困難となったためメタノール（260 mL）加

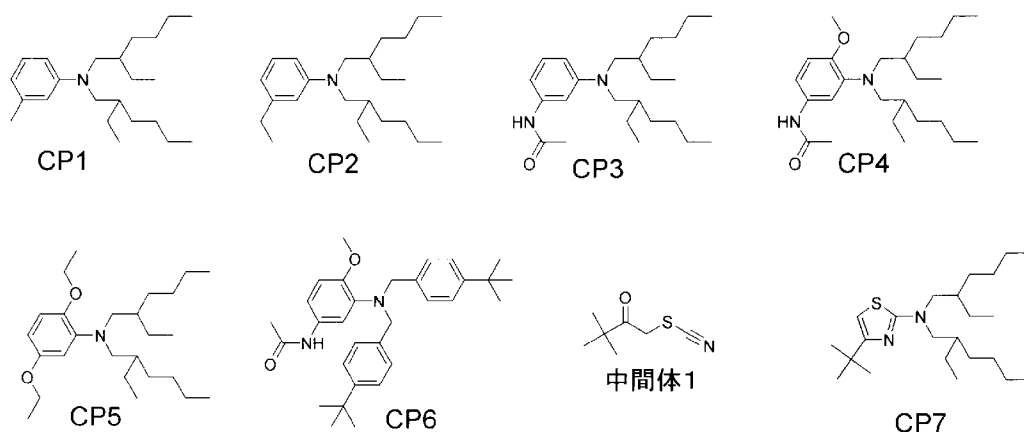
えた。ジアゾ液滴下後、 0°C 以下のまま、30分間攪拌した。反応溶液を室温にもどし、析出した沈殿物をろ取し、水：メタノール＝1：1溶液（300 mL）でかけ洗することで中間体MA6（12.87 g、収率：57%）を得た。

[0333] <中間体MA7の合成>

4-*n*-ブチルアニリン8.02 g（54 mmol）と7%塩酸水溶液80 mLを攪拌、氷冷した後に亜硝酸ナトリウム3.76 g（55 mmol）を水25 mLに溶かした水溶液を滴下、攪拌してジアゾ液にした。別容器に2-アミノ-3-シアノチオフェン6.68 g（54 mmol）、メタノール100 mLを入れ、氷浴中ジアゾ溶液を滴下してカップリングさせた。生成した沈殿を濾別、乾燥し中間体3を得た（14 g、収率92%）。

[0334] [中間体CP1～CP7の合成]

[0335] [化41]



[0336] <中間体CP1の合成>

m-トリイジン（51.1 g、477 mmol）、1-ブロモ-2-エチルヘキサン（357.3 g、1.86 mol）、炭酸カリウム（221.5 g、1.6 mol）の混合物を 140°C で17時間攪拌した。放冷後、濾過し、得られた有機層を濃縮した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、中間体CP1（52 g、収率33%）を得た。

[0337] <中間体CP2の合成>

3-エチルアニリン（10.0 g、83 mmol）、N,N-ジメチルホルムアミド（50 ml）、1-ブロモ-2-エチルヘキサン（47.8 g、248 mmol）、炭酸カリウム（45.6 g、330 mmol）の混合物を110℃で24時間攪拌した。放冷後、濾過し、濾液に水を加えトルエンで抽出した。得られた有機層を濃縮した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、CP2（6.3 g、収率22%）を得た。

[0338] <中間体CP3の合成>

m-アミノアセトアニリド（13.0 g、87 mmol）、N,N-ジメチルホルムアミド（60 ml）、1-ブロモ-2-エチルヘキサン（50.4 g、261 mmol）、炭酸カリウム（49.5 g、358 mmol）の混合物を140℃で14時間攪拌した。放冷後、濾過し、濾液に水を加えトルエンで抽出した。得られた有機層を濃縮した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、CP3（17.4 g、収率54%）を得た。

[0339] <中間体CP4の合成>

3'-アミノ-4'-メトキシアセトアニリド（25.0 g、139 mmol）、N,N-ジメチルホルムアミド（125 ml）、1-ブロモ-2-エチルヘキサン（80.4 g、416 mmol）、炭酸カリウム（76.7 g、554 mmol）の混合物を140℃で14時間攪拌した。放冷後、濾過し、濾液に水を加えトルエンで抽出した。得られた有機層を濃縮した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、中間体CP4（9.82 g、収率18%）を得た。

[0340] <中間体CP5の合成>

2,5-ジエトキシアニリン（東京化成品：50 g、276 mmol）、2-エチルヘキシルブロミド（286 ml）、ヨウ化カリウム（4.58 g）、炭酸カリウム（153 g）をフラスコに仕込み、内温125℃前後で合計26時間加熱攪拌した。反応液を室温に冷却し、ろ過して得られたろ液に水（400 ml）を添加し、ヘキサン（300 ml）にて抽出し、ヘキサン層をさらに水（400 ml）で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶

媒を留去した。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、中間体CP5（23.6 g，収率22%）を油状物として得た。

[0341] <中間体CP6の合成>

3'-アミノ-4'-メトキシアセトアニリド（7.51 g，41.7 mmol）、4-tert-ブチルベンジル=ブロミド（28.4 g，125 mmol）、炭酸カリウム（11.5 g，83.4 mmol）、N，N-ジメチルホルムアミド（25 mL）の混合物を内部温度75度で1.5時間攪拌した。室温まで冷却し、水を加え、トルエンと酢酸エチルの混合溶媒で抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。固体をヘキサンで洗浄して、中間体CP6（17.7 g，収率90%）を得た。

[0342] <中間体CP7の合成>

メタノール（36 mL）とチオシアン酸ナトリウム（15.5 g，191 mmol）の混合物を60℃に加熱し、1-クロロピナコロン（25 mL，191 mmol）を15分間かけて滴下した。60℃で2.5時間加熱し、室温まで放冷して、さらに氷浴で10℃以下に冷却した。水（32 mL）を滴下し、5℃で1時間攪拌して結晶を濾取し、風乾して中間体1を得た（収量27 g、収率90%）。

[0343] 中間体1（13 g，83 mmol）、トルエン（65 mL）、酢酸（2.5 g，41 mmol）の混合物を80℃に加熱し、ジ（2-エチルヘキシル）アミン（20 g，83 mmol）を10分間で滴下した。80℃で4時間加熱後、室温まで放冷した後、有機層に水を加えて分液し、さらに有機層を水で3回、飽和食塩水で1回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーで精製して、中間体CP7を無色粘性液体として得た（収量21.77 g、収率69.1%）。

[0344] [実施例1]

<化合物1の合成>

中間体MA2（7.50 g，25.1 mmol）を酢酸：プロピオン酸＝17：8（V/V）（375 mL）に希釈し、-5℃まで寒剤冷却し、40

%ニトロシル硫酸（8.77 g, 1.1 eq.）を0℃以下を保ってゆっくりと滴下してジアゾ液を調製した。別のフラスコに中間体CP3（9.39 g, 25.1 mmol）およびTHF（275 ml）、酢酸ナトリウム（13.2 g）を仕込み、-5℃に冷却し、ここにジアゾ液を0℃以下を保ってゆっくりと滴下した。

[0345] 反応液を室温に昇温し、水添加後、ヘキサンで抽出し、有機層をさらに10%水酸化ナトリウム水溶液（200 ml）にて2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、メタノールを加えて冷却して得られた固体を濾取し、化合物1（収率14%）を得た。

[0346] [実施例2]

＜化合物2の合成＞

中間体MA2（2.50 g, 8.38 mmol）を酢酸：プロピオン酸＝17：8（V/V）（125 ml）に希釈し、-5℃以下まで寒剤冷却し、40%ニトロシル硫酸（2.93 g, 9.05 mmol）をゆっくりと滴下してジアゾ液を調製した。別のフラスコに中間体CP1（2.78 g, 8.38 mmol）およびTHF（125 ml）、酢酸ナトリウム（4.5 g）を仕込み、-5℃に冷却し、ここに前述で調製したジアゾ液をゆっくりと滴下した。

[0347] 反応液を室温に昇温し、水（200 ml）添加後、ヘキサン（300 ml）で抽出し、有機層をさらに10%NaOH水溶液（100 ml）にて2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、固体をメタノールで洗浄して、化合物2（1.40 g, 収率26%）を取得した。

[0348] [実施例3]

＜化合物3の合成＞

中間体MA1（3.00 g, 10.5 mmol）を酢酸：プロピオン酸＝17：8（V/V）（180 ml）に希釈し、-5℃以下まで寒剤冷却し、

40%ニトロシル硫酸（3.67 g, 9.05 mmol）をゆっくりと滴下してジアゾ液を調製した。別のフラスコに中間体CP3（3.95 g, 10.5 mmol）およびTHF（180 ml）、酢酸ナトリウム（5.5 g）を仕込み、-5℃に冷却し、ここに前述で調製したジアゾ液をゆっくりと滴下した。

[0349] 反応液を室温に昇温し、水（200 ml）添加後、ヘキサン（300 ml）で抽出し、有機層をさらに10%水酸化ナトリウム水溶液（100 ml）にて2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、固体をメタノール（50 ml）で洗浄し、化合物3（770 mg, 収率11%）を得た。

[0350] [実施例4]

＜化合物4の合成＞

中間体MA2（3.58 g, 10.5 mmol）を酢酸：プロピオン酸＝17：8（V/V）（215 ml）に希釈し、-5℃以下まで寒剤冷却し、40%ニトロシル硫酸（4.19 g, 13.2 mmol）をゆっくりと滴下してジアゾ液を調製した。別のフラスコに中間体CP5（4.87 g, 12.0 mmol）およびTHF（215 ml）、酢酸ナトリウム（6.5 g）を仕込み、-5℃に冷却し、ここに前述で調製したジアゾ液をゆっくりと滴下した。

[0351] 反応液を室温に昇温し、水（100 ml）添加後、n-ヘキサン（200 ml）で2回抽出し、有機層をさらに10%NaOH水溶液（100 ml）にて2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、メタノールを加えて冷却して得られた固体を濾取し、化合物4（630 mg, 収率8%）を得た。

[0352] [実施例5]

＜化合物5の合成＞

中間体MA4（2.40 g, 6.95 mmol）を酢酸：プロピオン酸＝17：8（V/V）（144 ml）に希釈し、-5℃以下まで寒剤冷却し、

40%ニトロシル硫酸（2.65 g, 8.34 mmol）をゆっくりと滴下してジアゾ液を調製した。別のフラスコに中間体CP2（2.30 g, 6.95 mmol）およびTHF（150 ml）、酢酸ナトリウム（5.0 g）を仕込み、-5℃に冷却し、ここに前述で調製したジアゾ液をゆっくりと滴下した。

[0353] 反応液を室温に昇温し、水（400 ml）添加後、n-ヘキサン（200 ml）で2回抽出し、有機層をさらに1N NaOH（200 ml）にて2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、メタノールを加えて冷却して得られた固体を濾取し、化合物5（190 mg, 収率4%）を得た。

[0354] [実施例6]

＜化合物6の合成＞

中間体MA3（2.50 g, 7.54 mmol）を酢酸：プロピオン酸＝17：8（V/V）（250 ml）に希釈し、-5℃以下まで寒剤冷却し、40%ニトロシル硫酸（2.87 g, 9.05 mmol）をゆっくりと滴下してジアゾ液を調製した。別のフラスコに中間体CP1（2.50 g, 7.54 mmol）およびTHF（250 ml）、酢酸ナトリウム（5.0 g）を仕込み、-5℃に冷却し、ここに前述で調製したジアゾ液をゆっくりと滴下した。

[0355] 反応液を室温に昇温し、水（300 ml）添加後、ヘキサン（400 ml）で2回抽出し、有機層をさらに10% NaOH水溶液（100 ml）にて2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、メタノールを加えて冷却して得られた固体を濾取し、化合物6（150 mg, LC area 98.8%, 収率3%）、を得た。

[0356] [実施例7]

＜化合物7の合成＞

中間体MA5（3.00 g, 8.68 mmol）、85%リン酸（38 m

L)、酢酸(25 mL)、プロピオン酸(13 mL)の混合物を0℃以下に冷却し、40%ニトロシル硫酸(2.89 g, 9.11 mmol)を滴下した。滴下後、0℃以下のまま、30分間攪拌しジアゾ液を得た。中間体CP1(2.879 g, 8.68 mmol)、テトラヒドロフラン(18 mL)、メタノール(2 mL)、脱塩水(3 mL)と尿素(52 mg, 0.868 mmol)の混合物を0℃以下に冷却し、そこにジアゾ液を滴下した。

[0357] このとき飽和酢酸ナトリウム水溶液を適宜加えることでpHを2.8~3.6に保った。ジアゾ液を滴下後、0℃以下のまま、30分間攪拌した。反応溶液を室温にもどし、水層をヘキサンにて抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、ろ過後のろ液を濃縮した。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、冷凍庫で冷却して固化させ、粉末として化合物7を得た。

[0358] [実施例8]

<化合物8の合成>

中間体MA6(3.00 g, 8.34 mmol)、85%リン酸(38 mL)、酢酸(25 mL)、プロピオン酸(13 mL)の混合物を0℃以下に冷却し、40%ニトロシル硫酸(2.78 g, 8.8 mmol)を滴下した。滴下後、0℃以下のまま、30分間攪拌しジアゾ液を得た。中間体CP1(2.767 g, 8.34 mmol)、テトラヒドロフラン(18 mL)、メタノール(2 mL)、脱塩水(3 mL)と尿素(50 mg, 0.834 mmol)の混合物を0℃以下に冷却し、そこにジアゾ液を滴下した。

[0359] このとき飽和酢酸ナトリウム水溶液を適宜加えることでpHを2.8~3.6に保った。ジアゾ液を滴下後、0℃以下のまま、30分間攪拌した。反応溶液を室温にもどし、水層をヘキサンにて抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、冷蔵庫で冷却して固化させ、粉末として化合物8を得た。

[0360] [実施例9]

<化合物9の合成>

中間体MA3 (3.31 g, 10 mmol)、リン酸 (30 mL)、酢酸 (24 mL)、プロピオン酸 (6 mL) を、氷-アセトン浴で冷却し、40%ニトロシル硫酸 (3.49 g, 11 mmol) を加え、20分間攪拌し、ジアゾ液を得た。別容器に中間体CP4 (4.05 g, 10 mmol)、アミド硫酸 (0.29 g, 3 mmol)、テトラヒドロフラン (50 mL)、水 (100 mL) を取り、氷浴で冷却し、ジアゾ液を加えた。

[0361] この間、内部温度を7℃以下保ち、酢酸ナトリウム水溶液の滴下でpHを2～3に保った。滴下終了後、さらに冷却下で3時間攪拌後、トルエンで抽出しトルエン層を水で洗浄した。減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、メタノールで洗浄して、化合物9 (2.2 g, 収率 29%) を黒色粉末として得た。

[0362] [実施例10]

＜化合物10の合成＞

中間体MA7 (2.50 g, 8.79 mmol)、85%リン酸 (31 mL)、酢酸 (20 mL)、プロピオン酸 (10 mL) の混合物を-5℃に冷却し、40%ニトロシル硫酸 (2.9 g, 9.2 mmol) を滴下した。

[0363] 滴下後、-5℃以下のまま、15分間攪拌しジアゾ液を得た。別容器で、中間体CP7 (3.34 g, 8.79 mmol)、テトラヒドロフラン (22 mL)、メタノール (2 mL)、脱塩水 (3 mL) と尿素 (0.052 g, 0.87 mmol) の混合物を-5℃以下に冷却し、そこにジアゾ液を滴下した。このとき酢酸ナトリウム水溶液 (合計110 mL) を加えることでpHを2.8～3.2に保った。

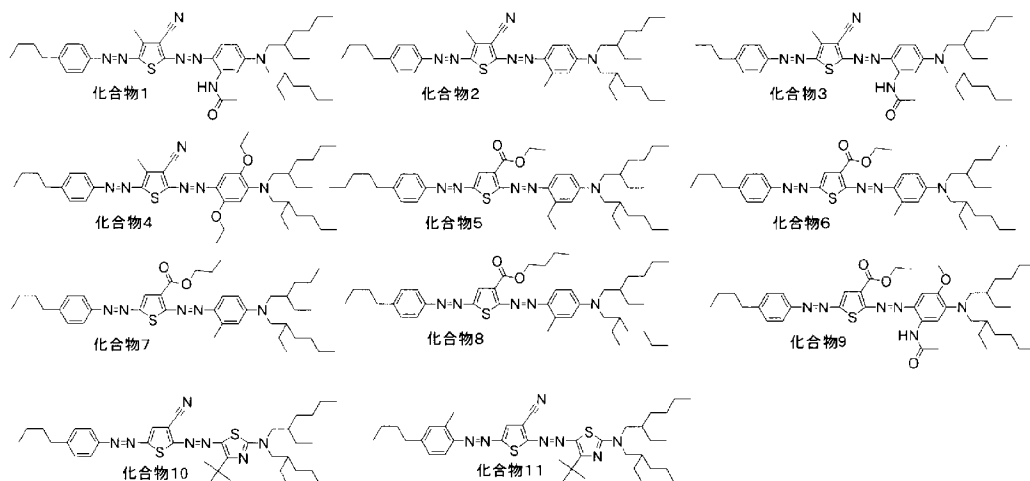
[0364] ジアゾ液を滴下後、-5℃以下のまま、30分間攪拌した。反応溶液を室温にもどし、水層をヘキサンにて抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。メタノールを加えて冷却して生じた固体を濾取し、化合物10を得た (1.97 g, 収率33%)。

[0365] ＜化合物11の合成＞

中間体MA8 (5.0 g、16.7 mmol)、85%リン酸 (63 ml)、酢酸 (24 ml) 及びプロピオン酸 (21 ml) の混合物を -5°C 以下に冷却し、40%ニトロシル硫酸 (5.85 g、18.4 mmol) を滴下した。滴下終了後、 -5°C 以下で30分間攪拌し、ジアゾ液を得た。別容器にCP7 (6.37 g、16.7 mmol)、テトラヒドロフラン (41 ml)、メタノール (6 ml)、脱塩水 (6 ml) 及び尿素 (0.100 g、1.67 mmol) の混合物を取り、内部温度 -5°C 以下を保ちつつジアゾ液を滴下した。

[0366] この時、酢酸ナトリウム水溶液を加えることで、pHを2.8~3.2に保った。滴下終了後、 -5°C で30分間攪拌し、室温に戻した後、水を加え、ヘキサンで抽出した。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。メタノールを加えて得られた固体を濾取し、化合物11を得た。

[0367] [化42]



[0368] [比較例1]

<中間体TDの合成>

2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール (12.9 g、96.8 mmol)、1-ブロモヘキサン (16.8 g、102 mmol)、エタノール (100 ml)、水酸化カリウム (8.15 g、145 mmol)

o l) の混合物を 4 時間加熱還流した後、氷水に注ぎ、沈殿を濾取し、メタノール／水 (1 / 1, 容量比) で洗浄して、中間体 T D (12.3 g, 収率 58%) を得た。

[0369] <比較例化合物 1 の合成>

氷浴で冷却下に、44%ニトロシル硫酸 (2.52 g, 10 mmol)、酢酸 (30 ml)、プロピオン酸 (10 ml) を混合物し、中間体 T D (2.17 g, 10 mmol) を加え、氷浴で冷却下に 1 時間攪拌して、ジアゾ液を得た。別容器に、中間体 C P 6 (4.73 g, 10 mmol)、酢酸ナトリウム (16.4 g, 100 mmol)、テトラヒドロフラン (60 ml) を取り、氷浴で冷却下にジアゾ液を滴下した。室温で攪拌後、水を加え、トルエンで抽出し、トルエン層を水洗し、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、比較例化合物 1 (1.79 g, 収率 26%) を得た。

[0370] [化43]



[0371] [各化合物のインクの製造]

化合物 1 ~ 11 及び比較例化合物 1 について、溶媒として n-デカン (比誘電率 2.0、水に対する溶解度 1 mg / L 以下) を用いインクを調製した。各インクの溶液の色、吸収極大波長 (λ_{max})、5℃における n-デカンに対する溶解度 C、モル吸光係数 ϵ 及び ϵC を表 4 にまとめた。

[0372] <溶媒の比誘電率測定法>

アジレント・テクノロジー株式会社製のプレジジョン L C R メータ 4284 A を用いてインピーダンスメーター法により測定した。溶媒及びインクのそれぞれを電極間隔 30 μ m に対向、平行平板の I T O 電極付きガラス基板で挟持した後、22℃において、周波数 1 kHz, テスト信号電圧 0.1

V印加時の等価並列容量を測定し、下式による計算で比誘電率を決定し、評価した。

$$\text{比誘電率} = \text{等価並列容量} \times \text{電極間隔} / \text{電極面積} / \text{真空の誘電率} (\epsilon_0)$$

[0373] <溶媒の水に対する溶解度の測定法>

純水30gと溶媒8gを110mlのバイアル瓶に入れ、25℃の恒温槽内で200回/分で4時間振盪した。振盪後の液を遠心分離し(6000×g、5分間)、水層をサンプリングして、溶解している溶媒の濃度をガスクロマトグラフィーで定量した。

[0374] <吸収極大波長 λ_{max} 、モル吸光係数 ϵ の測定方法>

化合物1、比較例化合物1及び2それぞれ1mgを、各溶媒100mlに溶解し、測定光路長10mmの石英セルを使用して、日立分光光度計U-4100にて吸収スペクトルの測定を行った。得られたスペクトルから吸収極大波長 λ_{max} (nm)とモル吸光係数 ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)を求めた。

[0375] <溶解度Cおよび ϵC の測定方法>

各化合物のn-デカンに対する溶解度Cを次の通り測定した。n-デカンに、化合物1～11及び比較例化合物1をそれぞれ溶解残存分が生じるまで添加し、30℃で30分間超音波処理をした。化合物1、3～5及び11は溶解性が高いため、特定量の溶解度を確認できたところで添加を終了した。

[0376] 添加後、それぞれを30℃で30分間超音波処理をした。5℃で24時間放置後、超小型遠心機を用い、0.1ミクロンのフィルターで遠心濾過した(遠心力5200×g)。得られた飽和溶液を適当な濃度に希釈して、測定光路長10mmの石英セルを使用して、日立分光光度計U-4100にて吸収スペクトルの測定を行い、吸収極大波長 λ_{max} (nm)における吸光度とあらかじめ測定したモル吸光係数 ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)との関係から各化合物の濃度を求め、溶解度C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)を計算した。またモル吸光係数 ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)と溶解度C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)の積 ϵC の値を求めた。

[0377] [表4]

化合物	色調	最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ (nm)	溶解度 C (質量%)	ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	ϵC (cm^{-1})
化合物 1	青	617	28.8以上	70000	20000以上
化合物 2	青	608	1.7	62000	1220
化合物 3	青	617	34.3以上	70000	20000以上
化合物 4	青	638	10.5以上	54000	6000以上
化合物 5	青	591	20.1以上	50000	10000以上
化合物 6	青	575	5.2	55000	3100
化合物 7	青	590	17.4	51000	9500
化合物 8	青	591	11.0以上	52000	6000以上
化合物 9	青	653	33.9	65000	22000
化合物 10	青	595	15以上	57000	9000以上
化合物 11	青	595	19.7以上	59000	12000以上
比較例化合物 1	赤	526	9.1	50000	4700

[0378] <耐光性試験の方法>

化合物 1～3、5、7～11 および比較例化合物 1 の耐光性を次の通り測定した。各化合物 0.01 を n-デカン 0.99 g に溶解し、光路長 0.004 mm のセルに入れエポキシ樹脂を用いて封止した。ウェザーメーター（アトラス Ci4000）を用いキセノン光（340 nm 0.55 W/m² 放射照度）を 40 時間照射した。照射中、試験槽内温度を 33℃ に保った。

[0379] 各化合物の残存率を下式で算出し、残存率が 100～90% のものを A、89～80% のものを B、80～50% のものを C、49% 以下のものを D と評価した。

*残存率 (%) = (照射後の最大吸収波長における吸光度) / (照射前の最大吸収波長における吸光度) × 100

[0380] 耐光性試験の結果を以下表 5 にまとめた。

[0381]

[表5]

化合物	耐光性
化合物 1	A
化合物 2	A
化合物 3	A
化合物 5	A
化合物 7	A
化合物 8	A
化合物 9	A
化合物 1 0	A
化合物 1 1	A
比較例化合物 1	D

[0382] <黒色インクの調製>

化合物 3 並びに下記に記載した黄色化合物 A、赤色化合物 A 及び青色化合物 A からなる組成物 1 を、n-デカン（比誘電率 2.0、水に対する溶解度 1 mg/L 以下 東京化成工業社製）に溶解させて黒色インク 1 を表 6 の通り調製した。また、化合物 1 0 ならびに下記に記載した黄色化合物 A、赤色化合物 A 及び青色化合物 A からなる組成物 2、及び黄色化合物 A、赤色化合物 A 及び青色化合物 A からなる組成物 3 を、組成物 1 と同様の n-デカンにそれぞれ溶解させ、黒色インク 2 及び比較例黒色インクを表 6 の通り調製した。

[0383] なお、黒色インク 1、2 及び比較例黒色インクは、0.010 mm 光路長での光学濃度（OD）に 2.7 になるように、各化合物の添加量を調整した。

[0384]

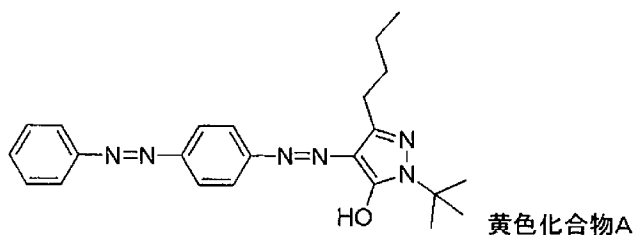
[表6]

		化合物3 (g)	化合物10 (g)	黄色 化合物A (g)	赤色 化合物A (g)	青色 化合物A (g)	化合物 総重量 (g)	n-デカン (g)
黒色インク1	組成物1	0.035	—	0.083	0.052	0.226	0.396	1.604
黒色インク2	組成物2	—	0.035	0.084	0.044	0.229	0.392	1.608
比較例 黒色インク	組成物3	—	—	0.0956	0.05	0.356	0.502	1.498

[0385] <黄色化合物A>

国際公開第2009/063880号に記載の化合物(1-1)

[化44]



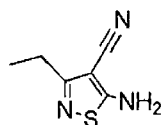
[0386] <赤色化合物A>

H-1 (0.50 g、3.3 mmol)、氷酢酸 (3 ml)、プロピオン酸 (0.7 ml)、硫酸 (2.7 ml)、脱塩水 (0.3 ml) の混合物を氷浴で冷却し、系内 1℃ で 44 wt % ニトロシル硫酸 (1.0 g、3.6 mmol) を滴下した後、系内 0 ± 5℃ を保ち 1 時間攪拌してジアゾ液を得た。別容器に中間体 CP1 (0.81 g、3.1 mmol)、テトラヒドロフラン (40 ml)、スルファミン酸 (0.06 g、0.6 mmol)、酢酸ナトリウム (5.7 g) を取り、氷冷下でジアゾ液を系内 0 ± 5℃ を保ちながら滴下した。

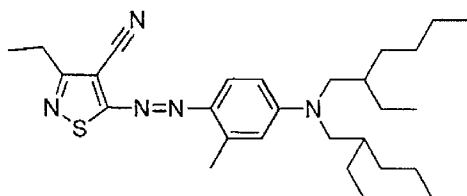
[0387] 途中氷とテトラヒドロフラン (40 ml) を追加した。滴下終了後、酢酸ナトリウム水溶液を添加して pH 4 に調整した。トルエンで抽出後、減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、生じた固体をメタノール/水 (1/1 (容積比)) で洗浄して、赤色化合物 A (0.45 g、収率 32%) を合成した。

[0388]

[化45]



H-1

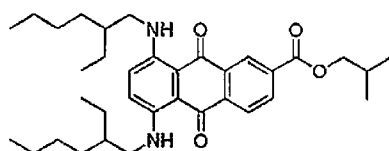


赤色化合物A

[0389] <青色化合物A>

日本国特開2000-313174号公報に記載の化合物

[0390] [化46]



青色化合物A

[0391] <色相評価>

黒色インクおよび比較例インクは測定光路長0.01mmのセルを用いてスペクトルを測定し、日立分光光度計U-4100付属の色彩計算プログラムを用いてD65光源、視野角2度の条件で測色を行うことにより、色相を定量的に評価した。黒色インク1および比較例インクの色相評価結果を表7に示す。

[0392] <粘度測定>

黒インク1、2、及び比較例黒色インクを、回転粘度計（BROOKFIELD L V-1）を用いて25℃での粘度を測定した。測定結果を表7に示した。

[0393]

[表7]

	測定光路長 (mm)	色相評価結果				
		L *	a *	b *	C *	OD
黒色インク 1	0.01	1.33	0.38	0.08	0.4	2.7
黒色インク 2	0.01	1.78	-0.33	0.27	0.4	2.7
比較例 黒色インク	0.01	1.94	-0.21	1.79	1.8	2.7

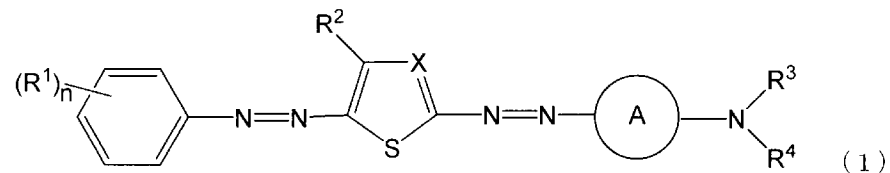
[0394] 黒色インク 1 及び 2 は、比較例黒色インクと同じ OD にもかかわらず、L * の値が小さく、かつ C * が 1 以下であり、黒色の色相に優れた良好な黒色インクであることが分かった。また、インク粘度も、比較例インクに対して小さく特性の優れたインクであることが分かった。

[0395] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2012 年 11 月 28 日付で出願された日本特許出願（特願 2012-260019）および 2012 年 11 月 28 日付で出願された日本特許出願（特願 2012-260020）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

[請求項1] 周波数 1 k H z 及び温度 2 2 °C で測定した比誘電率が 3 以下であり、かつ 2 5 °C における水に対する溶解度が 2 0 m g / L 以下である溶媒、及び、下記一般式 (1) で表されるアゾ系化合物を含むインク。

[化1]



[一般式 (1) において、

R ¹ は、任意の置換基を表し、

R ² は、水素原子又は任意の置換基を表し、

R ³ 及び R ⁴ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、

環 A は、一般式 (2) 又は (3) を表し、

環 A が一般式 (2) の場合、X は窒素原子又は置換基を有していてもよいメチン基を表し、

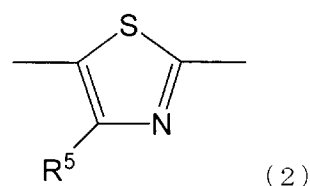
環 A が一般式 (3) の場合、X はシアノ基又は置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基を有する、メチン基を表し、

尚、環 A が一般式 (3) であり、R ² が水素原子の場合、X は置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基を有するメチン基を表し、

、

n は、0 ～ 5 の整数を表す。]

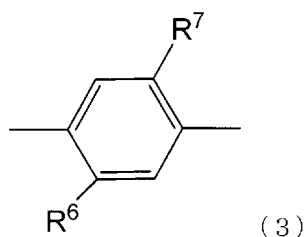
[化2]



[一般式 (2) において、

R^5 は、水素原子又は任意の置換基を表す。]

[化3]



[一般式 (3) において、

R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表す。]

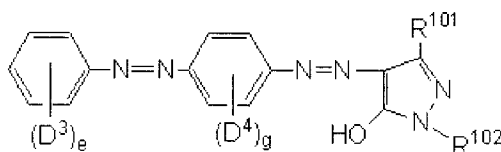
[請求項2] 溶媒が、炭化水素系溶媒、シリコンオイル及びフルオロカーボン系溶媒から選ばれた少なくとも1つを含む、請求項1に記載のインク。

[請求項3] 前記アゾ系化合物のn-デカン溶液での吸収極大波長におけるモル吸光係数 ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) と、5℃における該溶液の飽和の濃度 C ($mol \cdot L^{-1}$) の積 ϵC が、 $1000 \cdot cm^{-1}$ 以上である、請求項1又は2に記載のインク。

[請求項4] さらにヘテロ環化合物、シアノビニル化合物及びアントラキノン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のインク。

[請求項5] 前記ヘテロ環化合物が下記一般式(4)～(7)からなる群より選ばれた少なくとも1つである、請求項4に記載のインク。

[化4]



(4)

[一般式(4)中、

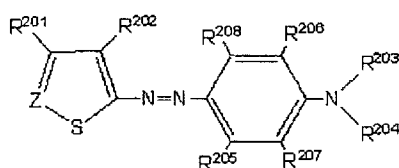
R^{101} 及び R^{102} は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示し、

D^3 及び D^4 は、それぞれ独立に、任意の置換基を示し、

e は0～5の整数を示し、 e が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^3 は同一であっても異なってもよく、

g は0～4の整数を示し、 g が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^4 は同一であっても異なってもよい。]

[化5]



(5)

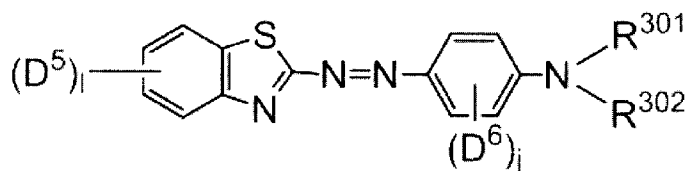
[一般式(5)中、

R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 及び R^{208}

は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を示し、

Z は窒素原子又は置換基を有していてもよいメチン基を示す。]

[化6]



(6)

[一般式(6)中、

R^{301} 、 R^{302} 、 D^5 及び D^6 はそれぞれ独立に、任意の置換基を示し、

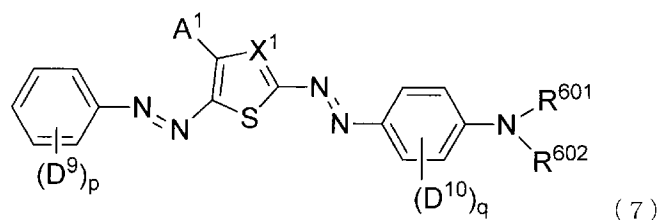
、

l は0～4の整数を示し、 l が2以上の場合は、1分子中に2以上存在する D^5 は同一でも異なってもよく、

j は0～4の整数を示し、 j が2以上の場合は、1分子中に2以上存

在する D^6 は同一でも異なってもよい。]

[化7]



[一般式 (7) において、

R^{601} 、 R^{602} 、 D^9 又は D^{10} はそれぞれ独立に、任意の置換基を表し、

A^1 は、水素原子又は任意の置換基を表し、

p は0～5の整数を表し、 p が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^9 は同一であっても異なってもよく、

q は0～4の整数を表し、 q が2以上の場合、1分子中に2以上存在する D^{10} は同一であっても異なってもよく、

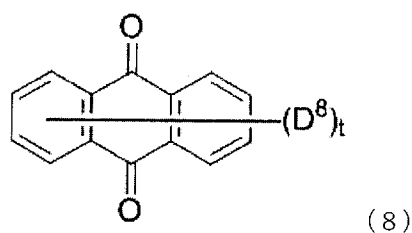
X^1 は窒素原子、又は置換基としてハロゲン原子、シアノ基若しくは $-COOR^{605}$ 基を有していてもよいメチン基を表し、

R^{605} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のヘテロアリール基を表す。]

[請求項6]

前記アントラキノン化合物が下記一般式 (8) で表される、請求項4又は5に記載のインク。

[化8]



[一般式 (8) 中、

D⁸は任意の置換基を示し、

t は 0 ～ 8 の整数を示し、 t が 2 以上の場合、 1 分子中に 2 以上存在する D⁸は同一であっても異なってもよい。]

[請求項7] ディスプレイ用又は光シャッター用である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のインク。

[請求項8] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のインクを含む表示部位を有し、表示部位の電圧印加を制御することで画像を表示するディスプレイ。

[請求項9] 前記表示部位が、電気泳動粒子又は水性媒体を含む請求項 8 に記載のディスプレイ。

[請求項10] 前記電圧印加によって着色状態を変化させることにより画像を表示する請求項 8 又は 9 に記載のディスプレイ。

[請求項11] エレクトロウェット方式又は電気泳動方式により画像を表示する請求項 8 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のディスプレイ。

[請求項12] 請求項 8 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のディスプレイを有する電子ペーパー。

[請求項13] 周波数 1 k H z 及び温度 2 2 °C で測定した比誘電率が 3 以下であり、かつ 2 5 °C における水に対する溶解度が 2 0 m g / L 以下である溶媒、及び以下 (I) ～ (I V) の化合物をそれぞれ少なくとも 1 つ有することを特徴とするインク。

(I) デカン溶液での吸収極大波長が 4 0 0 n m 以上、 5 0 0 n m 未満である化合物

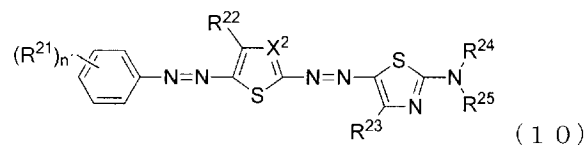
(I I) デカン溶液での吸収極大波長が 5 0 0 n m 以上、 5 7 0 n m 未満である化合物

(I I I) デカン溶液での吸収極大波長が 5 7 0 n m 以上、 6 4 0 n m 未満であるジスアゾ系化合物

(I V) デカン溶液での吸収極大波長が 6 4 0 n m 以上、 7 0 0 n m 以下である化合物

[請求項14] 下記一般式（10）で表されるアゾ系化合物。

[化9]



[一般式（10）において、

R^{21} は、任意の置換基を表し、

R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表し、

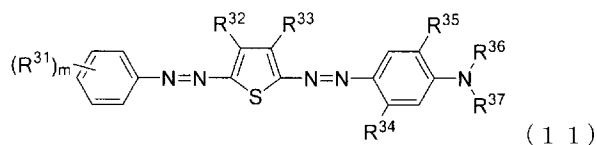
R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、

X^2 は、窒素原子又は置換基を有していてもよいメチン基を表し、

n は、0～5の整数を表す。]

[請求項15] 下記一般式（11）で表されるアゾ系化合物。

[化10]



[一般式（11）において、

R^{31} は任意の置換基を表し、

R^{32} は、水素原子又はアルキル基を表し、

R^{33} は、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表し、

但し、 R^{32} が水素原子の場合は、 R^{33} はアルコキシカルボニル基を表し、

R^{34} 及び R^{35} はそれぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表し、

、

R^{36} 及び R^{37} はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数

が4～20の分岐アルキル基を表し、
mは、0～5の整数を表す。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2014.01)i, C07D333/38(2006.01)i, C09B31/043(2006.01)i,
C09B67/44(2006.01)i, G02F1/17(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/00-13/00, C07D333/38, C09B31/043, C09B67/44, G02F1/17

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 62-087393 A (Imperial Chemical Industries PLC), 21 April 1987 (21.04.1987), claims; page 10, lower right column & US 4743581 A & EP 218397 A2 & GB 8524154 A & DE 3682362 A	1-5, 15 1-13 14
X Y A	JP 03-065393 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 March 1991 (20.03.1991), table 1; examples & US 5106815 A	1-5 1-13 14, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 January, 2014 (09.01.14)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081931

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 04-278389 A (Imperial Chemical Industries PLC), 02 October 1992 (02.10.1992), claims & US 5296448 A & EP 492911 A1 & GB 9101096 A	1-13 14,15
X Y A	JP 02-150390 A (Imperial Chemical Industries PLC), 08 June 1990 (08.06.1990), claims & US 5070069 A & EP 366261 A1 & GB 8823386 A & GB 8921357 A	15 1-13 14
X Y A	JP 10-119441 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 May 1998 (12.05.1998), claims (Family: none)	15 1-13 14
Y A	JP 2009-138189 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims; paragraphs [0009], [0049] to [0056] & US 2010/0292450 A1 & WO 2009/063880 A1	1-13 14,15
Y A	JP 08-267939 A (Eastman Kodak Co.), 15 October 1996 (15.10.1996), paragraphs [0001], [0009] & US 5510314 A & EP 733485 A2	5-13 14,15
Y A	JP 03-256793 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 15 November 1991 (15.11.1991), claims (Family: none)	5-13 14,15
Y A	JP 2000-313174 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 November 2000 (14.11.2000), claims (Family: none)	6-13 14,15
X A	JP 63-270882 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 08 November 1988 (08.11.1988), claims (Family: none)	15 1-14
Y A	JP 59-145252 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 20 August 1984 (20.08.1984), claims (Family: none)	15 1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081931

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 09-508939 A (Zeneca Ltd.), 09 September 1997 (09.09.1997), claims & WO 1995/022649 A1 & US 5782934 A & EP 745153 A1 & GB 9403133 A & GB 9501371 A (Family: none)	15 1-14
P,X P,A	JP 2013-129697 A (Fujifilm Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0001] to [0009], [0054], [0063] to [0069] (Family: none)	1-12,14 13,15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/00(2014.01)i, C07D333/38(2006.01)i, C09B31/043(2006.01)i, C09B67/44(2006.01)i, G02F1/17(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/00-13/00, C07D333/38, C09B31/043, C09B67/44, G02F1/17

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 62-087393 A（インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー） 1987. 04. 21, 特許請求の範囲, 第 1 0 頁右下欄 & US 4743581 A & EP 218397 A2 & GB 8524154 A & DE 3682362 A	1-5, 15 1-13 14
X Y A	JP 03-065393 A（大日本印刷株式会社）1991. 03. 20, 第 1 表, 実施例 & US 5106815 A	1-5 1-13 14, 15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

福山 則明

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

4 8 7 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 04-278389 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー) 1992. 10. 02, 【特許請求の範囲】 & US 5296448 A & EP 492911 A1 & GB 9101096 A	1-13 14, 15
X Y A	JP 02-150390 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー) 1990. 06. 08, 特許請求の範囲 & US 5070069 A & EP 366261 A1 & GB 8823386 A & GB 8921357 A	15 1-13 14
X Y A	JP 10-119441 A (三菱化学株式会社) 1998. 05. 12, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	15 1-13 14
Y A	JP 2009-138189 A (三菱化学株式会社) 2009. 06. 25, 【特許請求の範囲】、【0009】、【0049】－【0056】 & US 2010/0292450 A1 & WO 2009/063880 A1	1-13 14, 15
Y A	JP 08-267939 A (イーストマン コダック カンパニー) 1996. 10. 15, 【0001】、【0009】 & US 5510314 A & EP 733485 A2	5-13 14, 15
Y A	JP 03-256793 A (三菱化成株式会社) 1991. 11. 15, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	5-13 14, 15
Y A	JP 2000-313174 A (三菱化学株式会社) 2000. 11. 14, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	6-13 14, 15
X A	JP 63-270882 A (三菱化成株式会社) 1988. 11. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	15 1-14
X A	JP 59-145252 A (三菱化成工業株式会社) 1984. 08. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	15 1-14

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 09-508939 A (ゼネカ・リミテッド) 1997. 09. 09, 【特許請求の範囲】 & WO 1995/022649 A1 & US 5782934 A & EP 745153 A1 & GB 9403133 A & GB 9501371 A	15 1-14
P, X P, A	JP 2013-129697 A (富士フイルム株式会社) 2013. 07. 04, 【特許請求の範囲】、【0 0 0 1】－【0 0 0 9】、【0 0 5 4】、 【0 0 6 3】－【0 0 6 9】 (ファミリーなし)	1-12, 14 13, 15