

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-23104

(P2005-23104A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int.Cl.⁷

C09B 69/02

C09B 23/00

C09B 57/10

C09K 3/00

F I

C09B 69/02

C09B 23/00

C09B 57/10

C09K 3/00 105

テーマコード (参考)

4H056

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-186620 (P2003-186620)

(22) 出願日 平成15年6月30日 (2003.6.30)

(71) 出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

(71) 出願人 000179306

山田化学工業株式会社

京都府京都市南区上鳥羽上調子町1番地1

(74) 代理人 100081422

弁理士 田中 光雄

(74) 代理人 100106231

弁理士 矢野 正樹

(72) 発明者 西口 英明

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

住友精化株式会社精密化学品研究所内

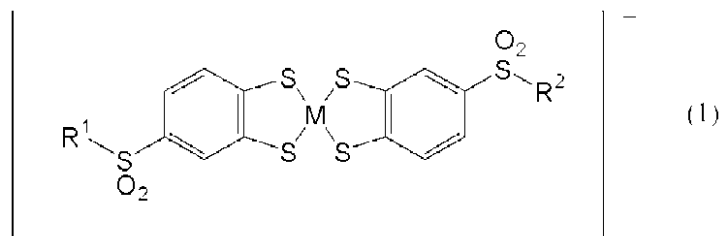
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 近赤外線吸収色素

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐光性に優れた近赤外線吸収色素を提供する。

【解決手段】式(1)で表される置換ベンゼンジチオール金属錯体アニオンと、特定の化学式で表されるポリメチン系色素カチオンとの対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素。



(R¹ および R² は、独立して、炭素数 1 - 6 のアルキル基、炭素数 1 - 8 のアルキルアミノ基、置換基を有してもよいホルホリノ基、置換基を有してもよいピペリジノ基、置換基を有してもよいピロリジノ基、置換基を有してもよいチオホルホリノ基、置換基を有してもよいピラジノ基または置換基を有してもよいフェニル基を示す。M は、遷移金属原子を示す。)

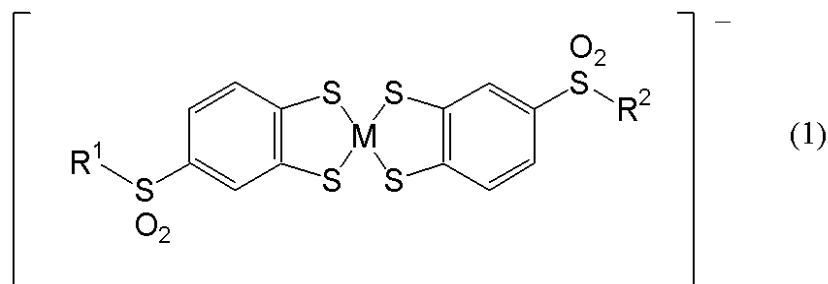
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) ；

【化 1】

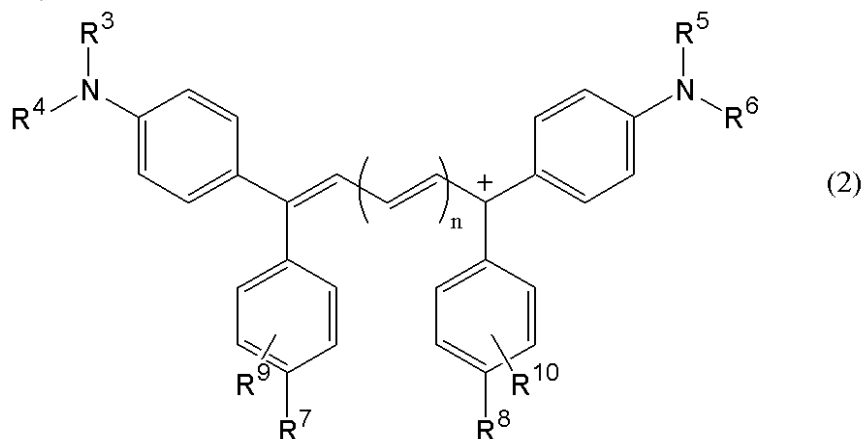


10

(式中、 R^1 および R^2 は、独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキルアミノ基、置換基を有してもよいモルホリノ基、置換基を有してもよいピペリジノ基、置換基を有してもよいピロリジノ基、置換基を有してもよいチオモルホリノ基、置換基を有してもよいピペラジノ基または置換基を有してもよいフェニル基を示す。M は、遷移金属原子を示す。)

で表される置換ベンゼンジチオール金属錯体アニオンと、下記一般式 (2) ；

【化 2】



20

30

(式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は水素原子または一価の有機残基であって、 R^3 と R^4 または R^5 と R^6 の組み合わせで環を形成してもよい。また $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ の末端は芳香環に結合する窒素原子に対してオルト位に位置する炭素に結合して環を形成してもよい。 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ は水素原子、ハロゲンまたは一価の有機残基を示す。 n は 0 ~ 3 の整数を示す。)

で表されるポリメチン系色素カチオンとの対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素。

【請求項 2】

一般式 (1) における R^1 および R^2 が、独立して、N , N - ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基またはフェニル基であり、M がニッケル原子、銅原子またはコバルト原子であり、一般式 (2) における $-\text{N}(\text{R}^3)\text{R}^4$ と $-\text{N}(\text{R}^5)\text{R}^6$ とがジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基およびピロリジノ基から選ばれる同一の基であり、 R^7 と R^8 とがメチル基、エチル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メトキシ基、エトキシ基および塩素原子から選ばれる同一の基であり、 R^9 と R^{10} とがいずれも水素原子であり、 n が 0 または 1 である請求項 1 記載の近赤外線吸収色素。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、近赤外線吸収色素に関する。さらに詳しくは、置換ベンゼンジチオール金属錯体アニオンとポリメチン系色素カチオンとの対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素に

50

【 0 0 0 2 】

近年、赤外線の中でも、可視領域に最も近い近赤外線（波長約780～2000nm）を吸収する成分を含む近赤外線吸収材が、種々の分野で使用されている。例えば、プラズマディスプレイパネル用近赤外線カットフィルム、近赤外線を吸収・カットする機能を有する半導体受光素子用の光学フィルター、省エネルギー用に熱線を遮断する近赤外線吸収フィルムや近赤外線吸収板、太陽光の選択的な利用を目的とする農業用近赤外線吸収フィルム、近赤外線の吸収熱を利用する記録媒体等として広く利用されている。これらの近赤外線吸収材においては、一般的に、近赤外線を吸収する成分として近赤外線吸収色素が用いられている。

10

【 0 0 0 3 】

近赤外線吸収色素としては、一般に、アントラキノン系色素、ナフトキノン系色素、フタロシアニン系色素、ジイモニウム塩系色素、ポリメチン系色素等が使用されている。中でも、ポリメチン系色素は、近赤外線吸収色素として広く使用されている（特許文献 1 参照）。しかしながら、ポリメチン系色素は、耐光性がやや劣り用途によって耐光性を向上させる方法が望まれている。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 3 0 2 9 9 2 号公報

20

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで考えられたものであって、本発明の課題は、耐光性に優れた近赤外線吸収色素を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

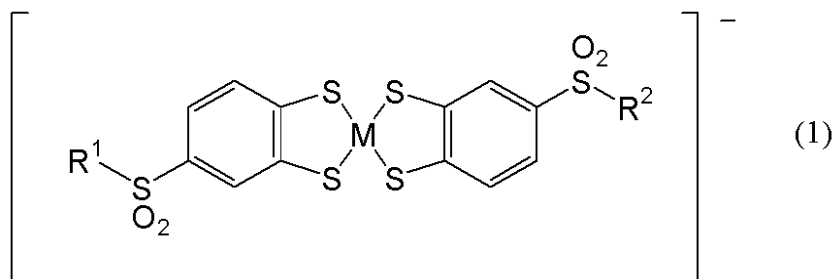
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の置換ベンゼンジチオール金属錯体アニオンと特定のポリメチン系色素カチオンとの対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素が、耐光性に優れていることを見出した。

すなわち、本発明は、下記一般式（１）；

30

【 0 0 0 7 】

【化 3】



40

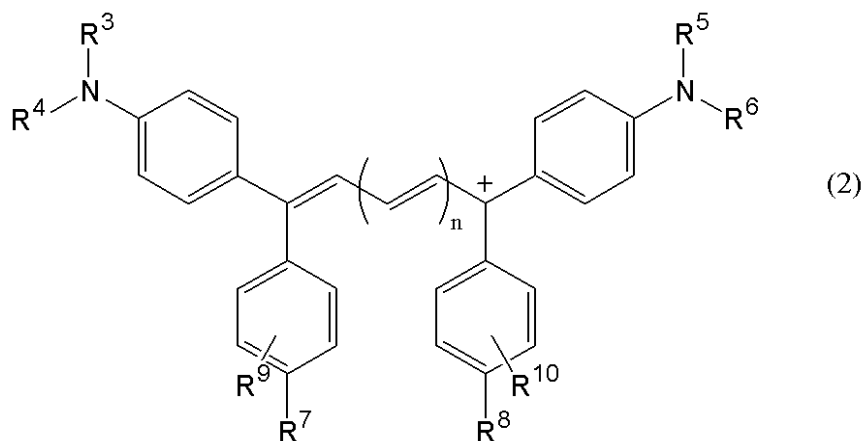
【 0 0 0 8 】

(式中、 R^1 および R^2 は、独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキルアミノ基、置換基を有してもよいホルホリノ基、置換基を有してもよいピペリジノ基、置換基を有してもよいピロリジノ基、置換基を有してもよいチオホルホリノ基、置換基を有してもよいピペラジノ基または置換基を有してもよいフェニル基を示す。M は、遷移金属原子を示す。)

で表される置換ベンゼンジチオール金属錯体アニオンと、下記一般式(2)；

【 0 0 0 9 】

【化 4】



10

【 0 0 1 0 】

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は水素原子または一価の有機残基であって、 R^3 と R^4 または R^5 と R^6 の組み合わせで環を形成してもよい。また $R^3 \sim R^6$ の末端は芳香環に結合する窒素原子に対してオルト位に位置する炭素に結合して環を形成してもよい。 $R^7 \sim R^{10}$ は水素原子、ハロゲンまたは一価の有機残基を示す。 n は 0 ~ 3 の整数を示す。)

で表されるポリメチン系色素カチオンとの対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素に関する。

【 0 0 1 1 】

20

【 発明の実施の形態 】

本発明の近赤外線吸収色素は、前記一般式 (1) で表される置換ベンゼンジチオール金属錯体アニオンと前記一般式 (2) で表されるポリメチン系色素カチオンとの対イオン結合体からなるものである。

【 0 0 1 2 】

前記一般式 (1) で表される置換ベンゼンジチオール金属錯体アニオンにおいて、 R^1 および R^2 は、独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキルアミノ基、置換基を有してもよいモルホリノ基、置換基を有してもよいピペリジノ基、置換基を有してもよいピロリジノ基、置換基を有してもよいチオモルホリノ基、置換基を有してもよいピラジノ基または置換基を有してもよいフェニル基である。

30

【 0 0 1 3 】

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

炭素数 1 ~ 8 のアルキルアミノ基としては、例えば、 N, N -ジメチルアミノ基、 N, N -メチルエチルアミノ基、 N, N -ジエチルアミノ基、 N, N -エチルイソプロピルアミノ基、 N, N -ジイソプロピルアミノ基、 N, N -ジ- n -プロピルアミノ基、 N, N -ジ- n -ブチルアミノ基等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

40

置換基を有してもよいモルホリノ基としては、例えば、モルホリノ基、2-メチルモルホリノ基、3-メチルモルホリノ基、4-メチルモルホリノ基、2-エチルモルホリノ基、4- n -プロピルモルホリノ基、3- n -ブチルモルホリノ基、2, 4-ジメチルモルホリノ基、2, 6-ジメチルモルホリノ基、4-フェニルモルホリノ基等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

置換基を有してもよいピペリジノ基としては、例えば、ピペリジノ基、2-メチルピペリジノ基、3-メチルピペリジノ基、4-メチルピペリジノ基、2-エチルピペリジノ基、4- n -プロピルピペリジノ基、3- n -ブチルピペリジノ基、2, 4-ジメチルピペリジノ基、2, 6-ジメチルピペリジノ基、4-フェニルピペリジノ基等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

50

置換基を有してもよいピロリジノ基としては、例えば、ピロリジノ基、2 - メチルピロリジノ基、3 - メチルピロリジノ基、4 - メチルピロリジノ基、2 - エチルピロリジノ基、4 - n - プロピルピロリジノ基、3 - n - ブチルピロリジノ基、2 , 4 - ジメチルピロリジノ基、2 , 5 - ジメチルピロリジノ基、4 - フェニルピロリジノ基等が挙げられる。

【0018】

置換基を有してもよいチオモルホリノ基としては、例えば、チオモルホリノ基、2 - メチルチオモルホリノ基、3 - メチルチオモルホリノ基、4 - メチルチオモルホリノ基、2 - エチルチオモルホリノ基、4 - n - プロピルチオモルホリノ基、3 - n - ブチルチオモルホリノ基、2 , 4 - ジメチルチオモルホリノ基、2 , 6 - ジメチルチオモルホリノ基、4 - フェニルチオモルホリノ基等が挙げられる。

10

【0019】

置換基を有してもよいピペラジノ基としては、例えば、ピペラジノ基、2 - メチルピペラジノ基、3 - メチルピペラジノ基、4 - メチルピペラジノ基、2 - エチルピペラジノ基、4 - n - プロピルピペラジノ基、3 - n - ブチルピペラジノ基、2 , 4 - ジメチルピペラジノ基、2 , 6 - ジメチルピペラジノ基、4 - フェニルピペラジノ基、2 - ピリミジルピペラジノ基等が挙げられる。

【0020】

置換基を有してもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、2 , 6 - ジメチルフェニル基、4 - エチルフェニル基、2 - n - プロピルフェニル基、4 - n - ブチルフェニル基、2 - クロロフェニル基、4 - クロロフェニル基、2 , 4 - ジクロロフェニル基、2 - ブロモフェニル基、4 - ブロモフェニル基、2 - クロロ - 4 - ブロモフェニル基、4 - アミノフェニル基、2 , 4 - ジアミノフェニル基、2 , 4 - ジニトロフェニル基、2 - アセチルフェニル基、4 - アセチルフェニル基、2 - ヒドロキシフェニル基、4 - ヒドロキシフェニル基、2 - メトキシフェニル基、4 - メトキシフェニル基、2 - メチルチオフェニル基、4 - メチルチオフェニル基等が挙げられる。

20

【0021】

前記一般式(1)において R^1 または R^2 で表される置換基が、前記した各種の置換基のうち、N , N - ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基またはフェニル基であると有機溶媒への溶解性に優れている。

30

【0022】

また、Mは、遷移金属原子を示す。Mで表される遷移金属原子の具体例としては、ニッケル原子、銅原子、コバルト原子等が挙げられる。

【0023】

一方、前記一般式(2)で表されるポリメチン系色素カチオンにおいて、 $R^3 \sim R^6$ は水素原子または一価の有機残基であって、 R^3 と R^4 または R^5 と R^6 の組み合わせで環を形成してもよい。また $R^3 \sim R^6$ の末端は芳香環に結合する窒素原子に対してオルト位に位置する炭素に結合して環を形成してもよい。 $R^7 \sim R^{10}$ は水素原子、ハロゲンまたは一価の有機残基を示す。nは0 ~ 3の整数を示す。

【0024】

$R^3 \sim R^6$ 中、一価の有機残基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n - プロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、sec - ペンチル基、ネオペンチル基、n - ヘキシル基、イソヘキシル基等の炭素数1 ~ 6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の5 ~ 6員環のシクロアルキル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等の炭素数10以下のアリールアルキル基等が挙げられる。また環形成の場合、 $R^3 \sim R^6$ はエチレン、プロピレンおよびトリメチレンより選ばれるアルキレン基を意味し、この場合、窒素原子に結合しない他端は、窒素原子のオルト位に当たるベンゼン核炭素と結合するか、 R^3 と R^4 の他端同志または R^5 と R^6 の他端同志で結合して、環を形成する。

40

50

【0025】

また $R^7 \sim R^{10}$ 中、一価の有機残基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の5～6員環のシクロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；アセチル基；式 $-N(R^{11})R^{12}$ で表されるアミノ基を例示することができる。

【0026】

なお、式 $-N(R^{11})R^{12}$ において、 R^{11} 、 R^{12} は前記に例示の炭素数1～6のアルキル基；5員または6員環のシクロアルキル基；アリール基；またはエチレン、プロピレンおよびトリメチレンより選ばれるアルキレン基を意味し、アルキレン基の場合、窒素原子に結合しない他端は、窒素原子のオルト位に当たるベンゼン核炭素と結合するか、 R^{11} と R^{12} の他端同志で結合して環を形成する。

【0027】

製造の容易性と商品化および特に要望される吸収波長特性の点から、前記一般式(2)において $-N(R^3)R^4$ と $-N(R^5)R^6$ とがジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基およびピロリジノ基から選ばれる同一の基であり、 R^7 と R^8 とがメチル基、エチル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、および塩素原子から選ばれる同一の基であり、 R^9 と R^{10} とがいずれも水素原子であり、*n* が0または1である化合物が好ましい。

【0028】

本発明の近赤外線吸収色素を構成する置換ベンゼンジチオール金属錯体アニオンとポリメチン系色素カチオンとの対イオン結合体は、例えば、置換ベンゼンジチオール金属錯体とポリメチン系色素とを、有機溶媒中で反応させ、次いで、置換ベンゼンジチオール金属錯体に由来するカチオンとポリメチン系色素に由来するアニオン等のイオンを除去することにより製造することができる。

【0029】

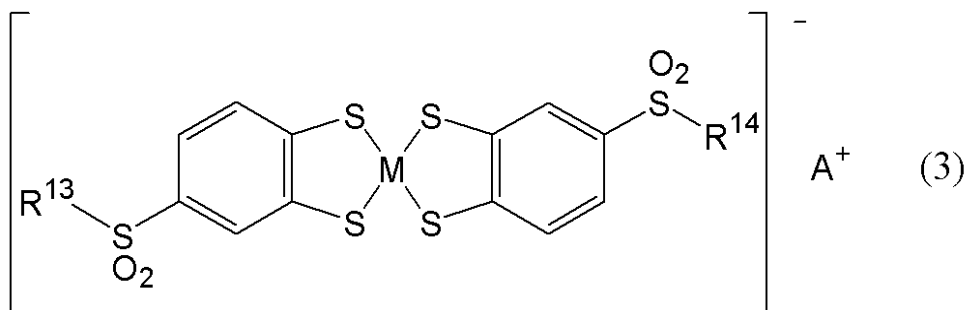
本発明の近赤外線吸収色素を構成する対イオン結合体を得るには、まず、置換ベンゼンジチオール金属錯体とポリメチン系色素とを、有機溶媒中で反応させる。

【0030】

前記置換ベンゼンジチオール金属錯体は、下記一般式(3)で表される化合物である。

【0031】

【化5】



【0032】

式中、 R^{13} および R^{14} は、各々、前記一般式(1)の R^1 および R^2 と同様である。 A^+ は、第4級アンモニウムイオンまたは第4級ホスホニウムイオンを示す。

【0033】

前記第4級アンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムイオン、テトラフェニルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモ

ニウムイオン、N - メチルピリジニウムイオン等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

前記第 4 級ホスホニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラ - n - ブチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、テトラベンジルホスホニウムイオン、トリメチルベンジルホスホニウムイオン等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

前記置換ベンゼンジチオール金属錯体は、例えば、特開平 9 - 3 0 9 8 8 6 号公報や特開平 1 0 - 4 5 7 6 7 号公報に開示されている方法と同様の方法で合成することができる。すなわち、まず、置換ハロゲノベンゼンと水硫化ナトリウム等の水硫化物とを、硫黄および鉄粉の存在下、極性有機溶媒中で反応させ、置換ベンゼンジチオールの鉄錯体を形成させる。得られた置換ベンゼンジチオールの鉄錯体と遷移金属のハロゲン化物とを反応させ、次いで、アンモニウム塩またはホスホニウム塩と反応させることにより、置換ベンゼンジチオール金属錯体を得ることができる。

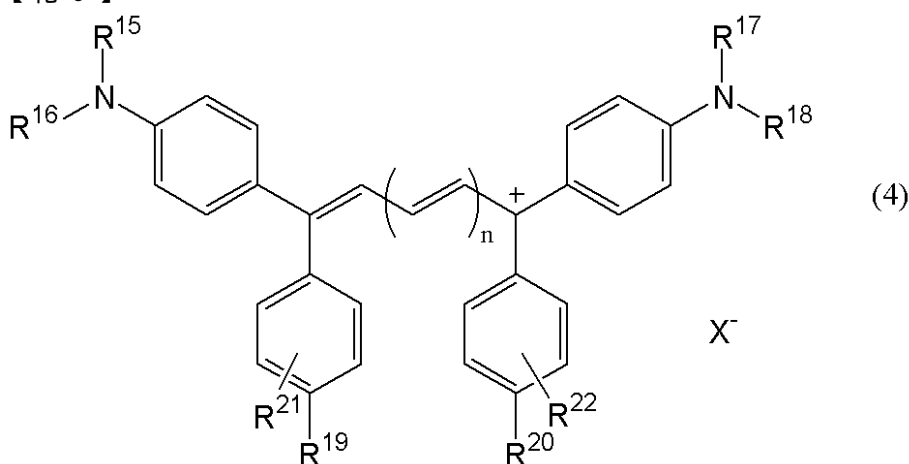
10

【 0 0 3 6 】

前記ポリメチン系色素は、下記一般式 (4) で表される化合物である。

【 0 0 3 7 】

【 化 6 】



20

30

【 0 0 3 8 】

式中、 $R^{15} \sim R^{22}$ は、各々、前記一般式 (2) の $R^3 \sim R^{10}$ と同様である。 X^- は、ハロゲンイオン、無機酸イオン、有機酸イオンを示す。

【 0 0 3 9 】

前記ハロゲンイオンとしては、例えば、ヨウ素イオン、臭素イオン、塩素イオン、フッ素イオン等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

前記無機酸イオンとしては、例えば、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、硝酸イオン等が挙げられる。

40

【 0 0 4 1 】

前記有機酸イオンとしては、例えば、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

前記ポリメチン系色素は、例えば、B . S . ヴエルディらによるジャーナル オブ ジ アメリカン ケミカル ソサイアティー (Journal of The American Chemical Society) 8 0、3 7 7 2 ~ 3 7 7 7、1 9 5 8 年に記載されている方法と同様の方法で合成することができる。すなわち、無水酢酸中、ジア

50

リールエチレンとオルトギ酸エチルを加え、さらに60%過塩素酸を加えて反応させることにより得ることができる。

【0043】

前記置換ベンゼンジチオール金属錯体と前記ポリメチン系色素とを有機溶媒中で反応させる際の、前記ポリメチン系色素の使用量は、置換ベンゼンジチオール金属錯体に対して、0.8~1.2倍モル、好ましくは0.9~1.1倍モルであることが望ましい。ポリメチン系色素の使用量が0.8倍モル未満の場合、収率が低下するおそれがある。また、ポリメチン系色素の使用量が1.2倍モルを超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

【0044】

反応に用いる有機溶媒としては、例えば、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール、プロパノール、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これらの中でも、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミドが好適に用いられる。

【0045】

前記有機溶媒の使用量は、置換ベンゼンジチオール金属錯体に対して、10~1000倍重量、好ましくは30~200倍重量であることが望ましい。有機溶媒の使用量が10倍重量未満の場合、均一に混合できなくなるおそれがある。また、有機溶媒の使用量が1000倍重量を超える場合、容積効率が悪化し、経済的でない。

【0046】

反応温度は、ポリメチン系色素の分解を抑制する観点から、60以下、好ましくは10~50であることが望ましい。反応時間は、反応温度により異なるが、通常、反応は瞬時に完結する。

【0047】

前記反応においては、置換ベンゼンジチオール金属錯体とポリメチン系色素とは、有機溶媒に溶解するが、目的物である対イオン結合体は、反応の進行とともに一部析出し、反応液はスラリー状となる。

【0048】

次いで、得られた反応液から原料である置換ベンゼンジチオール金属錯体に由来するカチオンおよびポリメチン系色素に由来するアニオン等のイオンを除去した後、得られた結晶を乾燥させることにより、対イオン結合体を得ることができる。

【0049】

イオンを除去する方法としては、特に限定されないが、反応液に置換ベンゼンジチオール金属錯体に由来するカチオンおよびポリメチン系色素に由来するアニオン等のイオンは溶解し、目的物である対イオン結合体は溶解しない溶媒を滴下して、冷却し、対イオン結合体を析出させて濾過することにより、イオンを除去することができる。また、イオンを十分に除去する観点から、得られた対イオン結合体を再結晶してイオンを除去することが望ましい。

【0050】

前記溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール等が挙げられる。これらの中でも、不要なイオンを効率よく除去できるという観点から、水、メタノールが好適に用いられる。

【0051】

前記溶媒の使用量は、置換ベンゼンジチオール金属錯体に対して、10~1000倍重量、好ましくは50~200倍重量であることが望ましい。溶媒の使用量が10倍重量未満の場合、不要なイオンを十分に除去できないおそれがある。また、溶媒の使用量が1000倍重量を超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

【0052】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明についてさらに詳しく説明するが、本発明はこれ

10

20

30

40

50

らの実施例に限定されるものではない。

【0053】

合成例 1

4 - (モルホリノスルホニル) - 1 , 2 - ジクロロベンゼン 59 . 2 g (0 . 2 モル) に、N , N - ジメチルホルムアミド 183 g および 70 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液 33 . 6 g (0 . 42 モル) を加え、65 で 3 時間反応させた。この溶液に、鉄粉 5 . 9 g (0 . 11 モル) および硫黄末 6 . 7 g (0 . 21 モル) を添加し、90 ~ 95 で 6 時間反応させた。

【0054】

得られた反応液に、室温でメタノール 1080 g を加えた後、28 重量 % ナトリウムメチラート溶液 77 . 2 g (ナトリウムメチラートとして 0 . 21 モル) を添加して 1 時間攪拌し、塩化ニッケル (II) 6 水和物 22 . 9 g (0 . 1 モル) を添加して、さらに室温で 3 時間反応させた。次いで、この反応液にテトラ - n - ブチルアンモニウムブロマイド 32 . 2 g (0 . 1 モル) を添加し、室温で空気を吹き込みながら 2 時間反応させた。

10

【0055】

かくして得られた反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、目的とする緑色の置換ベンゼンジチオール金属錯体 D 1 (下記の表 1 を参照) 36 . 6 g を得た。この錯体の近赤外線領域での最大吸収波長 (max) を分光光度計で測定したところ 858 nm であり、また、モル吸光係数を分光光度計で測定したところ 15500 であった。

20

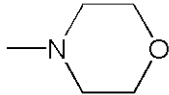
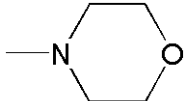
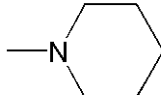
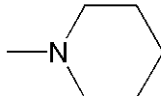
【0056】

合成例 2 ~ 4

さらに、合成例 1 と同様にして各種の置換ベンゼンジチオール金属錯体 D 2 ~ D 4 を合成した。各置換ベンゼンジチオール金属錯体の構造式を、前記置換ベンゼンジチオール金属錯体 D 1 と併せて表 1 に示す。

【0057】

【表 1】

合成例	金属錯体	一般式(3)の Mの金属	一般式(3)の R^{13} および R^{14} の構造(但し、 R^{13} および R^{14} は同一である)	一般式(3)の A^+ のイオン
1	D1	Ni		第4級アンモニウムイオン
2	D2	Cu		第4級アンモニウムイオン
3	D3	Ni		第4級アンモニウムイオン
4	D4	Cu		第4級アンモニウムイオン

10

20

30

40

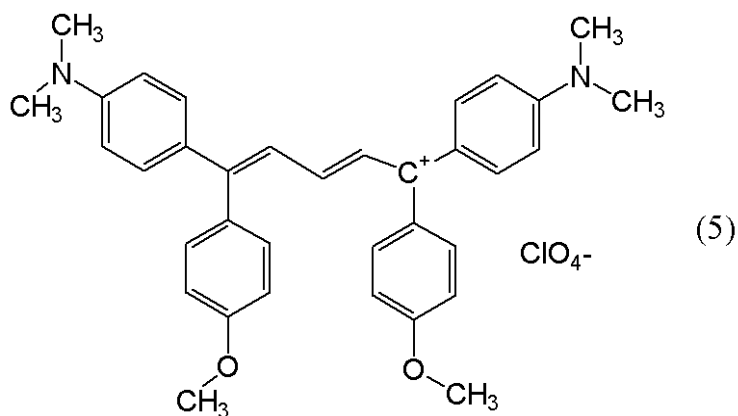
【0058】

合成例5

無水酢酸19mlに1-(4-N,N'-ジメチルアミノフェニル)-1-(4'-メトキシフェニル)エチレン5.2g(0.02mol)とオルトギ酸トリエチル2.2g(0.015mol)を加え、引き続き70重量%過塩素酸1.4g(過塩素酸として0.01mol)を発熱に注意しながら滴下にて加えた。発熱がおさまった後、60℃まで加熱し20時間反応させた。加熱を停止し、10℃に冷却し0.5時間撹拌した。結晶を濾過し酢酸エチル15mlで洗浄し60℃で24時間乾燥し、下記構造式(5)で表される茶色のポリメチン系色素(C1)を5.6g得た。得られたポリメチン系色素(C1)の近赤外線領域での最大吸収波長(λ_{max})を分光光度計で測定したところ808nmであり、また、モル吸光係数を分光光度計で測定したところ140000であった。

【0059】

【化7】



10

【0060】

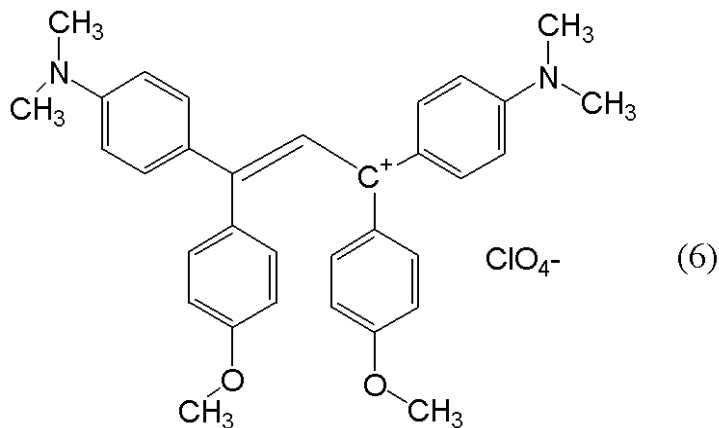
合成例 6

塩化ホスホリル 2.5 g に 1 - (4 - N, N' - ジメチルアミノフェニル) - 1 - (4' - メトキシフェニル) エチレン 2.7 g (0.01 モル) と 4 - (N, N' - ジメチルアミノ) フェニル - (4' - メトキシ) フェニル ケトン 2.7 g (0.01 モル) を加え、90 ~ 100 まで加熱し 5 時間反応させた。加熱を停止し、氷水 250 ml に注いだ。続いて 60 重量% 過塩素酸 2.7 g (過塩素酸として 0.016 モル) を加え、続いて 48 重量% 水酸化ナトリウムを加え pH を 4 に調節した。析出した結晶を濾過し 50 ml の水で洗浄した。50 で 24 時間乾燥し、下記構造式 (6) で表される黒色のポリメチン系色素 (C2) を 5.0 g 得た。得られたポリメチン系色素 (C2) の近赤外線領域での最大吸収波長 (max) を分光光度計で測定したところ 730 nm であり、また、モル吸光係数を分光光度計で測定したところ 57000 であった。

20

【0061】

【化 8】



30

【0062】

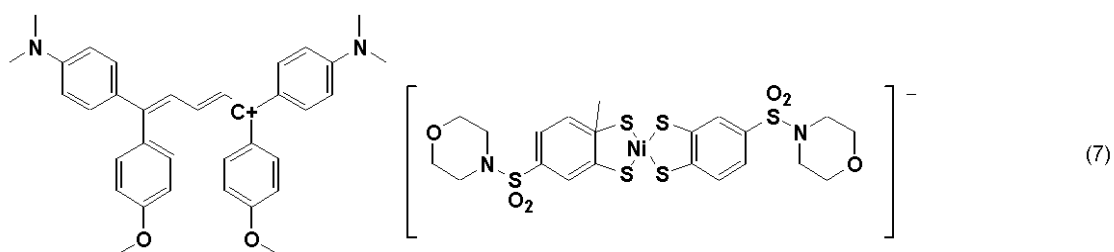
実施例 1

金属錯体 (D1) 8.8 g (0.01 モル) とポリメチン系色素 (C1) 6.2 g (0.01 モル) とを、50 で N, N - ジメチルホルムアミド 400 g に溶解して混合し、引き続き、メタノール 600 g を添加、蒸留水 900 g を 50 で 1 時間を要して滴下した。滴下終了後、25 に冷却し、対イオン結合体を析出させて濾過した。さらに、得られた対イオン結合体を 50 で N, N - ジメチルホルムアミド 400 g に溶解し、引き続き、メタノール 600 g を添加、蒸留水 900 g を 50 で 1 時間を要して滴下した。滴下終了後、25 に冷却し、対イオン結合体を析出させて濾過、乾燥して下記構造式 (7) で表される対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素 9.7 g を得た。

40

【0063】

【化 9】



【 0 0 6 4 】

得られた対イオン結合体のアセトニトリル中での最大吸収波長 (m a x) を分光光度計で測定したところ 8 1 4 n m であり、また、モル吸光係数を分光光度計で測定したところ 1 4 0 0 0 0 であった。

【 0 0 6 5 】

得られた対イオン結合体は、下記の物性を有することがわかった。また、過塩素酸イオンおよび第 4 級アンモニウムイオンは検出されなかった。

【 0 0 6 6 】

元素分析 理論値 C : 5 7 . 1 9 H : 5 . 1 5 N : 4 . 8 5

S : 1 6 . 6 6 N i : 5 . 0 8

測定値 C : 5 6 . 8 9 H : 5 . 0 9 N : 4 . 8 0

S : 1 6 . 4 5 N i : 5 . 1 2

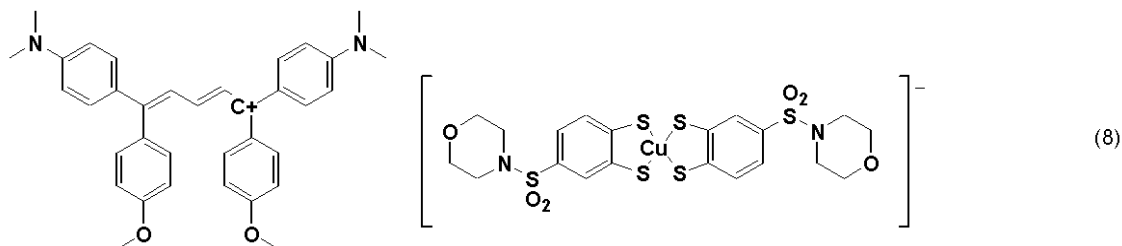
【 0 0 6 7 】

実施例 2

実施例 1 において、金属錯体 (D 1) を金属錯体 (D 2) に変更した以外は実施例 1 と同様に、下記構造式 (8) で表される対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素 9 . 8 g を得た。

【 0 0 6 8 】

【 化 1 0 】



【 0 0 6 9 】

得られた対イオン結合体のアセトニトリル中での最大吸収波長 (m a x) を分光光度計で測定したところ 8 1 4 n m であり、また、モル吸光係数を分光光度計で測定したところ 1 4 0 0 0 0 であった。

【 0 0 7 0 】

得たれた対イオン結合体は、下記の物性を有することがわかった。また、過塩素酸イオンおよび第 4 級アンモニウムイオンは検出されなかった。

【 0 0 7 1 】

元素分析 理論値 C : 5 6 . 9 5 H : 5 . 1 3 N : 4 . 8 3

S : 1 6 . 5 9 C u : 5 . 4 8

測定値 C : 5 6 . 8 1 H : 5 . 1 1 N : 4 . 7 7

S : 1 6 . 3 2 C u : 5 . 5 1

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

比較例 1

近赤外線吸収色素として、ポリメチン系色素（C 1）のみを用いた。

【0073】

〔評価〕

実施例 1～2 および比較例 1 で得られた近赤外線吸収色素を下記の方法により耐光性を評価した。

【0074】

クロロホルム 120 g にポリカーボネート樹脂（帝人株式会社製の商品名：パンライト）10 g および実施例 1～2 および比較例 1 で得られた近赤外線吸収色素 0.4 g を溶解した。得られた近赤外線吸収色素の溶液を厚さ 100 μm のポリエステルフィルム上にバーコート法で塗布し、常温で乾燥して膜厚 10 μm のフィルムを得た。

10

【0075】

得られたフィルムを分光光度計（日立製作所製の品番：U-3410 型）で 820 nm の波長での透過率を測定した（試験前透過率（％））。次いで、得られたフィルムを光安定性試験装置（ナガノ科学機械製作所製の品番：LT-120）中に、25℃、5000 lx で 500 時間静置した後、同様に透過率を測定した（試験後透過率（％））。結果を表 2 に示す。

【0076】

【表 2】

	試験前透過率（％）	試験後透過率（％）
実施例 1	5.9	9.2
実施例 2	6.8	8.5
比較例 1	6.2	19.7

20

【0077】

実施例 3

金属錯体（D 3）8.8 g（0.01 モル）とポリメチン系色素（C 2）5.9 g（0.01 モル）とを、50℃で N,N-ジメチルホルムアミド 400 g に溶解して混合し、引き続き、メタノール 600 g を添加、蒸留水 900 g を 50℃で 1 時間を要して滴下した。滴下終了後、25℃に冷却し、対イオン結合体を析出させて濾過した。

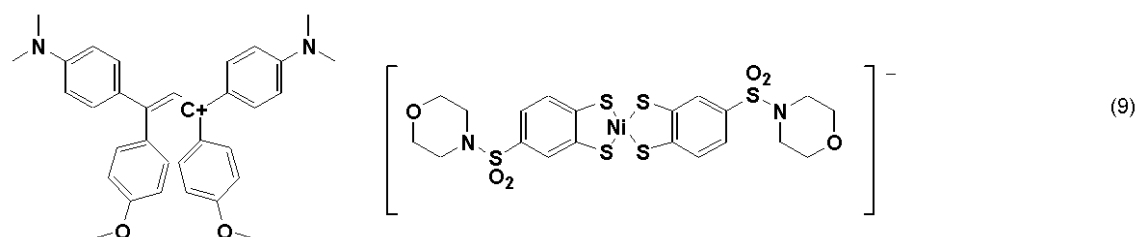
30

【0078】

さらに、得られた対イオン結合体を 50℃で N,N-ジメチルホルムアミド 400 g に溶解し、引き続き、メタノール 600 g を添加、蒸留水 900 g を 50℃で 1 時間を要して滴下した。滴下終了後、25℃に冷却し、対イオン結合体を析出させて濾過、乾燥して下記構造式（9）で表される対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素 7.8 g を得た。

【0079】

【化 11】



40

【0080】

得られた対イオン結合体のアセトニトリル中での最大吸収波長（ λ_{\max} ）を分光光度計

50

で測定したところ 728 nm であり、また、モル吸光係数を分光光度計で測定したところ 57000 であった。

【0081】

得られた対イオン結合体は、下記の物性を有することがわかった。また、過塩素酸イオンおよび第4級アンモニウムイオンは検出されなかった。

【0082】

元素分析 理論値 C: 56.38 H: 5.09 N: 4.96

S: 17.04 Ni: 5.20

測定値 C: 56.10 H: 5.15 N: 4.88

S: 17.34 Ni: 5.23

10

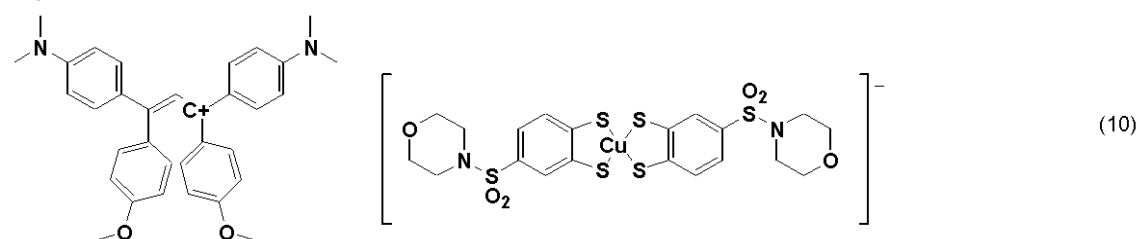
【0083】

実施例 4

実施例 3 において、金属錯体 (D3) を金属錯体 (D4) に変更した以外は実施例 3 と同様にして下記構造式 (10) で表される対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素 7.9 g を得た。

【0084】

【化 12】



20

【0085】

得られた対イオン結合体のアセトニトリル中での最大吸収波長 (max) を分光光度計で測定したところ 728 nm であり、また、モル吸光係数を分光光度計で測定したところ 57000 であった。

30

【0086】

得られた対イオン結合体は、下記の物性を有することがわかった。また、過塩素酸イオンおよび第4級アンモニウムイオンは検出されなかった。

【0087】

元素分析 理論値 C: 56.14 H: 5.07 N: 4.94

S: 16.97 Cu: 5.60

測定値 C: 56.05 H: 5.16 N: 4.83

S: 16.84 Cu: 5.51

40

【0088】

比較例 2

近赤外線吸収色素として、ポリメチン系色素 (C2) のみを用いた。

【0089】

[評価]

実施例 3 ~ 4 および比較例 2 で得られた近赤外線吸収色素を前記の方法と同様にして耐光性を評価した。なお、透過率の測定波長は 730 nm に変更した。結果を表 3 に示す。

【0090】

【表 3】

	試験前透過率 (%)	試験後透過率 (%)
実施例 3	4 . 1	8 . 3
実施例 4	5 . 2	7 . 8
比較例 2	5 . 6	2 1 . 6

【 0 0 9 1 】

10

表 2、3 より、実施例 1 ～ 4 で得られた対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素は、試験前透過率と試験後透過率の差が小さく、耐光性に優れていることがわかる。一方、比較例 1 ～ 2 の近赤外線吸収色素は、試験前透過率と試験後透過率の差が大きく、耐光性に劣っていることがわかる。

【 0 0 9 2 】**【 発明の効果 】**

本発明の置換ベンゼンジチオール金属錯体アニオンとポリメチン系色素カチオンとの対イオン結合体からなる近赤外線吸収色素は、耐光性に優れている。したがって、本発明の近赤外線吸収色素は、光学機器、電子機器、情報記録機器、農業用あるいは建築用等の近赤外線吸収材に好適に用いられる。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 藤澤 映志
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社精密化学品研究所内
- (72)発明者 鈴木 三千雄
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社精密化学品研究所内
- (72)発明者 中西 功
京都府京都市南区上鳥羽上調子町1 番地1 山田化学工業株式会社内
- Fターム(参考) 4H056 CA02 CC01 CC06 CD01 CE02 FA05