

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/123786

発行日 平成20年12月25日 (2008.12.25)

(43) 国際公開日 平成18年11月23日 (2006.11.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 69/02 (2006.01)	C O 9 B 69/02 C S P	4 C 2 0 4
C09B 23/00 (2006.01)	C O 9 B 23/00 L	4 H 0 5 6
C09B 45/10 (2006.01)	C O 9 B 45/10	5 D 0 2 9
C09B 45/20 (2006.01)	C O 9 B 45/20	
C07D 209/14 (2006.01)	C O 7 D 209/14	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2007-516355 (P2007-516355)	(71) 出願人	000155908
(21) 国際出願番号	PCT/JP2006/310051		株式会社林原生物化学研究所
(22) 国際出願日	平成18年5月19日 (2006.5.19)		岡山県岡山市下石井1丁目2番3号
(31) 優先権主張番号	特願2005-147544 (P2005-147544)	(71) 出願人	501495237
(32) 優先日	平成17年5月20日 (2005.5.20)		三菱化学メディア株式会社
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都港区芝四丁目1番23号
		(74) 代理人	100108486
			弁理士 須磨 光夫
		(72) 発明者	相澤 恭
			日本国岡山県岡山市下石井1丁目2番3号
			株式会社林原生物化学研究所内
		(72) 発明者	伊藤 理恵
			日本国岡山県岡山市下石井1丁目2番3号
			株式会社林原生物化学研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 シアニン色素および光学記録媒体

(57) 【要約】

この発明は、短波長の可視光を吸収し、耐光性と溶剤への溶解性に優れ、かつ、有機化合物が適用される用途に応じた熱特性を兼備する新規な有機化合物を提供することによって、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする多種多様の用途、特に光学記録媒体において、吸光材料として選択し得る有機化合物の幅を広げることを課題とし、この課題を特定の構造を有するシアニン色素を提供することによって解決する。

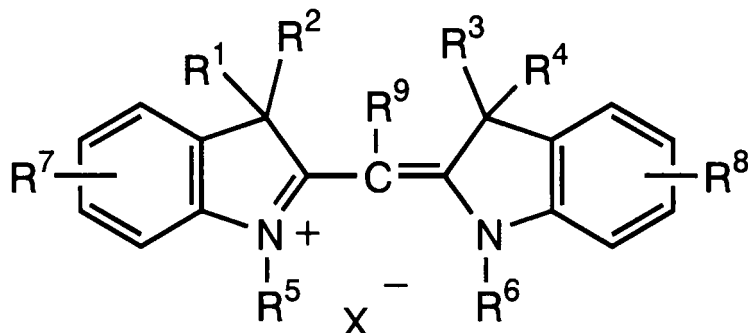
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 1 で表されるシアニン色素。

一般式 1 :

【化 5 3】



10

20

(一般式 1 において、 R^1 乃至 R^4 は互いに同じか異なる炭化水素基を表し、そのうちの少なくとも一つが、置換基を有することのある環状基を結合するか、あるいは、同じ炭素原子へ結合する他の炭化水素基と互いに結合し合って環状構造を形成する。 R^5 及び R^6 は互いに同じか異なる炭化水素基を表し、それらの炭化水素基は置換基を有していてもよい。 R^7 乃至 R^9 は水素原子又は適宜の置換基を表す。 X^- は周期表における第 5 乃至 12 族の遷移元素を中心原子とする金属錯体の陰イオンを表す。)

【請求項 2】

一般式 1 における X^- がアゾ金属錯体の陰イオンである請求項 1 記載のシアニン色素。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載のシアニン色素を含んでなる光学記録媒体。

30

【請求項 4】

波長 300 nm 以上、500 nm 以下の光により記録再生を行う請求項 3 記載の光学記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は新規なシアニン色素とその用途に関するものであり、とりわけ、短波長の可視光を吸収するモノメチン系シアニン色素とその用途に関するものである。

背景技術

【0002】

40

情報化時代の到来に伴い、短波長の可視光を吸収する有機化合物の需要が急増している。その用途は、今や、フィルター用材におけるがごとく、有機化合物が可視光を吸収し、遮断する性質を利用する用途から、有機化合物を介して可視光のエネルギーを積極的に利用する情報記録、太陽光発電などの用途へと広がることとなった。

【0003】

斯かる用途へ適用される有機化合物が具備すべき特性としては、短波長の可視領域における吸光特性、耐光性が良好であること、溶剤への溶解性が良好であること、そして、用途に応じた熱特性を発揮することなどが挙げられる。これまでに提案された代表的な有機化合物としては、例えば、アントラキノン系色素、フタロシアニン系色素、シアニン色素などが挙げられるけれども(例えば、特開平 1 - 116611 号公報、特開 2002 - 2

50

02592号公報、特開2003-167343号公報)、このうち、アントラキノン系色素は吸光特性に難があり、また、フタロシアニン系色素については、吸光特性、溶剤への溶解性ともに難があるとされている。シアニン色素は、これまで、吸光特性、溶解性ともに良好であるものの、耐光性、熱特性に難があるとされていた。

【0004】

前述した種々の用途の中でも、光学記録媒体の分野、特に、青色半導体レーザーにより記録再生を行う高密度記録用の光学記録媒体においては、以下に示すような現状であることから、上記特性を具備する有機化合物が望まれていた。

近年、光記録媒体の高密度化を可能にするため、青色半導体レーザーのような波長の短いレーザーによる記録再生が可能な媒体の開発が進められている。

10

青色半導体レーザーによる記録再生が可能な有機色素系光学記録媒体に用いられる有機色素は、従来のCD-R、DVD-Rで使用されている記録再生波長よりも短波長側に極大吸収を持つ。このような化合物は紫外線域に極大吸収を持つことになるため、紫外線等に対する光安定性を確保することが必要になる。また、紫外線域に極大吸収を持つ色素は、一般に可視光域に極大吸収を持つ色素に比べて分子量が小さく、分子設計に制限があるという問題点もあった。これまでに、シアニン系、スチリル系、アゾ系色素等は、記録再生波長よりも長波長側に極大吸収を持つ有機色素であっても、変形によるビットの形成により記録可能であることが示されている(例えば、特開2002-74740号公報)。しかしながら、こういった変形による記録は記録信号品質としては好ましくなく、大きな変形を伴わない記録が望まれていた。

20

【0005】

これに対し近年、色素の光吸収をレーザー加熱により減少させ、反射膜への到達光量が増加することで結果的に記録部の反射率を増加させる、いわゆる“LOW TO HIGH型”の記録媒体が提案されている。こういった媒体では紫外線域の大きな吸収が必要なく、色素の分子設計の範囲が広がる。しかし、色素により記録する光学記録媒体において、青色レーザーでの色素の再生劣化の度合いは、従来の赤色レーザー(780nm、650nm)の場合に比べて格段に高い。記録特性に影響しない光安定化剤を加えるという従来の方法では、再生耐久性を確保しようとする光安定化剤を多量に添加する必要があった。一方、レーザーの最大出力に対して余裕を持たせた低い出力で記録を行ったり、より高速に記録を行うことも望まれている。これを達成するためには、青色レーザーに対し反

30

【0006】

以上より、これらの問題を解決し、青色レーザーでの高い記録感度と良好な再生耐久性を両立した実用性に耐え得る有機記録材料の提案が望まれていた。

なお、高記録感度とはレーザー波長405nm、NA(開口数)0.65において線速度6.61m/sを用いたときのHD DVD-R規格に準拠した記録(1倍速記録)で10mW以下であることを目安とする。これは、2倍速記録(13.22m/s)を行っ

たときに記録感度が1倍速の $\sqrt{2}$ 倍となることを考慮し、一般的な青色半導体レーザーの出せる記録パワー14mW以下で2倍速記録ができることを意味する。記録感度がこれよりも良ければさらに好ましく、具体的には、1倍速記録で9mW以下、より好ましくは、8mW以下、また、2倍速記録で12mW以下ならば、さらに好ましい。また、一般的に2層あるいは、多層媒体を構成する場合、実際に各層の記録に利用される光量、すなわち記録に必要なエネルギーは、層数が多くなるにしたがい、記録しようとする層以外の光吸収、反射、あるいは記録層から奥の層へ透過する光量が生じるため、少なくなる。したがって、より色素自体の記録感度が良いことが好ましい。

40

【発明の開示】

【0007】

50

斯かる状況に鑑み、この発明は、短波長の可視光を吸収し、耐光性と溶剤への溶解性に優れ、かつ、有機化合物が適用される用途に応じた熱特性を兼備する新規な有機化合物を提供することによって、上記したごとき用途、特に光学記録媒体において、吸光材料として選択し得る有機化合物の幅を広げることを課題とする。

【 0 0 0 8 】

本発明者らが、従来、耐光性、熱特性に難があるとされていたシアニン色素に着目し、鋭意研究し、検索したところ、金属錯体を陰イオンとするモノメチン系のシアニン色素であって、モノメチン鎖の両端にインドレニン環を有し、かつ、少なくともその一方のインドレニン環における3位の炭素原子へ環状構造を有する置換基が結合してなるシアニン色素のあるものは、耐光性に優れ、紫乃至青色域の可視光を効率良く吸収するとともに、諸種の有機溶剤において実用上支障のない溶解性を発揮し、熱特性にも優れていることを見出した。然して、斯かるシアニン色素は、短波長の可視光を吸収することによって、これを遮断したり、可視光のエネルギーを利用する新規な吸光材料として、斯かる性質を具備する有機化合物を必要とする多種多様の用途において有利に用い得るものであることが判明した。

10

【 0 0 0 9 】

また、本発明者らは、前述の本発明の有機化合物を用いることにより、再生耐久性に優れ、かつ高速記録感度の光学記録媒体を提供できることを見出し、本発明に到達した。前述したが、青色半導体レーザー用記録材料として必要な要求特性としては、良好な記録特性、十分な再生光耐久性、高速記録に適した記録感度の3項目が挙げられる。本発明では、これら要求特性を同時に満たすために、カチオン成分およびアニオン成分にそれぞれ機能を分担させ、その組み合わせによって、これらの3つの要求特性を同時に満たすことを見出した。カチオン成分であるシアニン化合物として、薄膜の極大吸収値が記録再生光波長付近である“LOW TO HIGH型”の記録メカニズムに適した光学特性の材料を選び、アニオン成分である金属錯体として、カチオン成分よりも薄膜の極大吸収値が長波長の材料を選び、レーザー波長405nmでの薄膜吸収値の寄与をカチオン部より少なくし、記録特性よりも再生光安定性についての機能を重視する材料設計を行った。このことにより、良好な記録特性、十分な再生光耐久性の両立を可能にした。さらに、カチオン及びアニオン部の組み合わせを検討し、高速記録に適した記録感度を得るために、色素の熱分解温度を200乃至350 付近に調整することにより、高感度化を達成した。

20

30

【 0 0 1 0 】

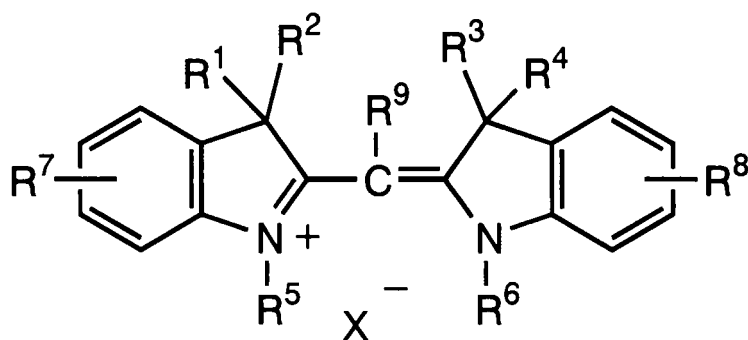
すなわち、この発明は、一般式1で表されるシアニン色素を提供することによって前記課題を解決するものである。

また、他の発明としては、一般式1で表されるシアニン色素を含んでなる光学記録媒体を提供することによって前記課題を解決するものである。

【 0 0 1 1 】

一般式1：

【化 1】



10

【 0 0 1 2 】

(一般式 1 において、 R^1 乃至 R^4 は互いに同じか異なる炭化水素基を表し、そのうちの少なくとも一つが、置換基を有することある環状基を結合するか、あるいは、同じ炭素原子へ結合する他の炭化水素基と互いに結合し合って環状構造を形成する。 R^5 及び R^6 は互いに同じか異なる炭化水素基を表し、それらの炭化水素基は置換基を有していてもよい。 R^7 乃至 R^9 は水素原子又は適宜の置換基を表す。 X^- は周期表における第 5 乃至 12 族の遷移元素を中心原子とする金属錯体の陰イオンを表す。)

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】レーザー記録パワーと PRSNR とを示した図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

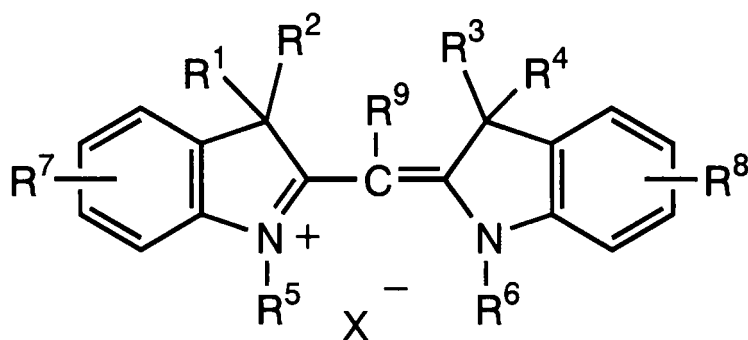
既述したとおり、この発明は、一般式 1 で表されるシアニン色素に関するものである。

【 0 0 1 5 】

30

一般式 1 :

【化 2】



40

【 0 0 1 6 】

一般式 1 において、 R^1 乃至 R^4 は互いに同じか異なる炭化水素基を表す。 R^1 乃至 R^4 における炭化水素基としては、炭素数が 6 までの直鎖状又は分枝を有する、例えば、メ

50

チル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、2 - プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、2 - ブテニル基、1, 3 - ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert* - ペンチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、2 - ペンテン - 4 - イニル基などの脂肪族炭化水素基、さらには、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基が挙げられる。ただし、 R^1 乃至 R^4 のうちの少なくとも一つは、例えば、アズレン環、キノリン環、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、ナフタレン環、チオフェン環、ベンゼン環、ピペリジン環、ピリジン環、ピロリジン環、ピロール環、フラン環などの飽和又は不飽和の環状基を結合するか、あるいは、同じインドレニン環における3位の炭素原子へ結合する他の炭化水素基と互いに結合し合って、例えば、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘブタン環などの飽和又は不飽和の環状構造を形成する。 R^1 乃至 R^4 の炭化水素基が環状基を有する場合、この発明の目的を逸脱しない範囲で、その環状基は置換基を1又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、2 - プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、2 - ブテニル基、1, 3 - ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert* - ペンチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、2 - ペンテン - 4 - イニル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、*o* - トリル基、*m* - トリル基、*p* - トリル基、キシリル基、メシチル基、*o* - クメニル基、*m* - クメニル基、*p* - クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、それらの組み合わせによる置換基が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0017】

一般式1における R^5 及び R^6 は互いに同じか異なる炭化水素基を表し、それらの炭化水素基は置換基を1又は複数有していてもよい。 R^5 及び R^6 における炭化水素基としては、炭素数6までの直鎖状又は分枝を有する、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、2 - プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、2 - ブテニル基、1, 3 - ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert* - ペンチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、2 - ペンテン - 4 - イニル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、*o* - トリル基、*m* - トリル基、*p* - トリル基、キシリル基、メシチル基、*o* - クメニル基、*m* - クメニル基、*p* - クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基が挙げられ、斯かる炭化水素基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン基によって置換されていてもよい。

【0018】

一般式1における R^7 乃至 R^9 は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。 R^7 乃至 R^9 における置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、2 - プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、2 - ブテニル基、1, 3 - ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert* - ペンチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、2 - ペンテン - 4 - イニル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、*o* - トリル基、*m* - トリル基、*p* - トリル基、キシリル基、メシチル基、*o* - クメニル基、*m* - クメニル基、*p* - クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エト

キシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、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、フェノキシ基などのエーテル基、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、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基などのアミノ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、さらには、これらの組合わせによる置換基が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

一般式 1 における X^- は、周期表における第 5 乃至 12 族の遷移元素を中心原子とする金属錯体の陰イオンを表す。個々の金属錯体としては、例えば、アセチルアセトナートキレート系、アゾ系、サリチルアルデヒドオキシム系、ジインモニウム系、ジチオール系、ジピロメテン系、スクアリリウム系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジチオ- α -ジケトンキレート系、ビスフェニレンジチオール系、ホルマザン系の遷移金属キレートなどが挙げられ、このうち、シアニン色素全体の耐光性及び溶剤に対する溶解性の点で、アゾ金属錯体が好ましい。上記したとき金属錯体における遷移元素としては、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀などが挙げられ、このうち、経済性及び生体に対する影響の点で、バナジウム、マンガン、コバルト、銅が好ましい。

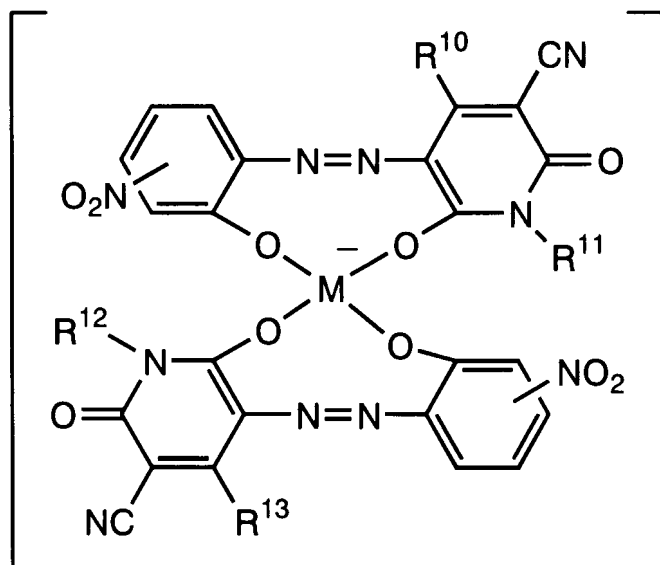
【 0 0 2 0 】

好ましいアゾ金属錯体の陰イオンとしては、例えば、一般式 2 乃至 5 で表されるものが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

一般式 2 :

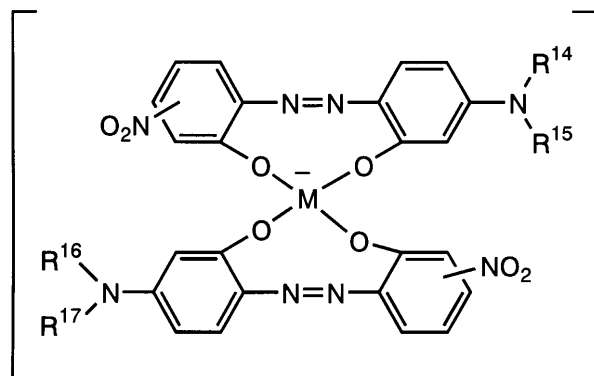
【 化 3 】



【 0 0 2 2 】

一般式 3 :

【化 4】

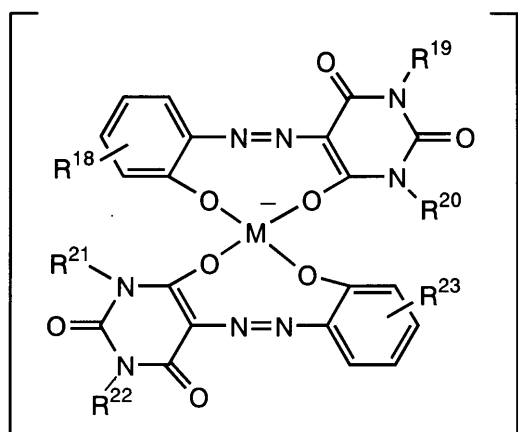


10

【 0 0 2 3 】

一般式 4 :

【化 5】

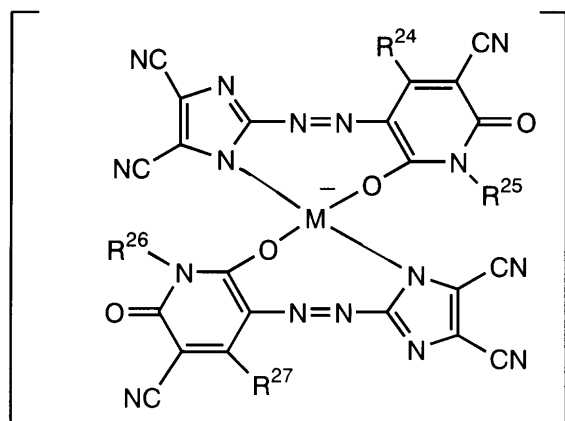


20

【 0 0 2 4 】

一般式 5 :

【化 6】



40

【 0 0 2 5 】

一般式 2 乃至 5 において、M は上記したとき周期表における第 5 乃至 12 族の遷移元素を表す。

【 0 0 2 6 】

一般式 2 乃至 5 における R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 乃至 R^{17} 、 R^{19} 乃至 R^{22} 、 R^{25} 及び R^{26} は、同一分子内において互いに同じか異なる炭化水素基を表す。個々の炭化水素基としては、炭素数 6 までの直鎖状又は分枝を有する、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基

50

、2 - プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、2 - ブテニル基、1, 3 - ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert* - ペンチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、2 - ペンテン - 4 - イニル基などの脂肪族炭化水素基、さらには、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基が挙げられ、斯かる炭化水素基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン基によって置換されていてもよい。溶剤の種類にもよるけれども、この発明のシアニン色素は、通常、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 乃至 R^{17} 、 R^{19} 乃至 R^{22} 、 R^{25} 及び R^{26} は、炭素数が多くなるほど溶剤に対する溶解性が増大する。

10

【0027】

一般式2、4及び5における R^{10} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{27} は水素原子又は同一分子内において互いに同じか異なる置換基を表し、個々の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、2 - プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、2 - ブテニル基、1, 3 - ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert* - ペンチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、2 - ペンテン - 4 - イニル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、*o* - トリル基、*m* - トリル基、*p* - トリル基、キシリル基、メシチル基、*o* - クメニル基、*m* - クメニル基、*p* - クメニル基、ピフェニル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、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、フェノキシ基などのエーテル基、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、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基などのアミノ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、さらには、それらの組合わせによる置換基が挙げられる。

20

【0028】

なお、一般式2及び3で表されるアゾ金属錯体の陰イオンにおいて、二つのニトロ基が結合する位置は、アゾ基に対して、オルト位、メタ位、パラ位のいずれであっても構わないけれども、合成上の観点に立つと、メタ位が好ましい。

30

【0029】

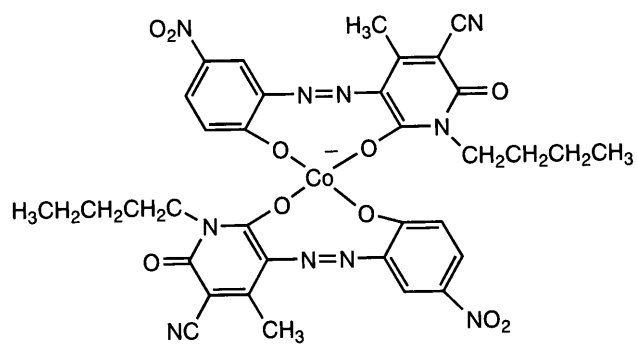
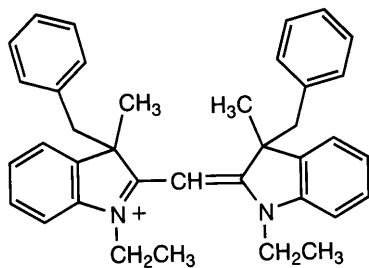
この発明によるシアニン色素の具体例としては、例えば、化学式1乃至30で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、溶液状態において波長400nmより長波長、通常、400乃至500nm付近の紫乃至青色域に主たる吸収極大を有し、吸収極大波長における分子吸光係数も 5×10^4 以上、通常、 7×10^4 以上と著しく大きいことから、紫乃至青色域の可視光を効率良く吸収することとなる。

【0030】

化学式1：

40

【化 7】

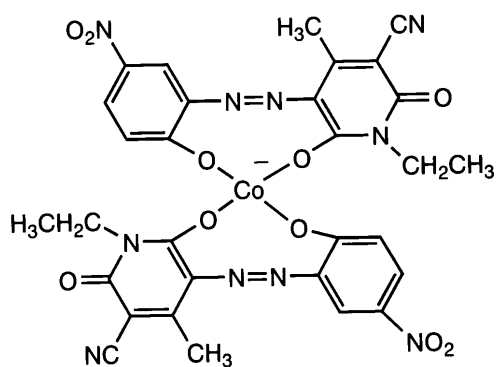
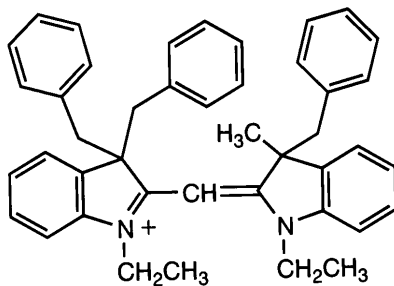


10

【 0 0 3 1】

化学式 2 :

【化 8】

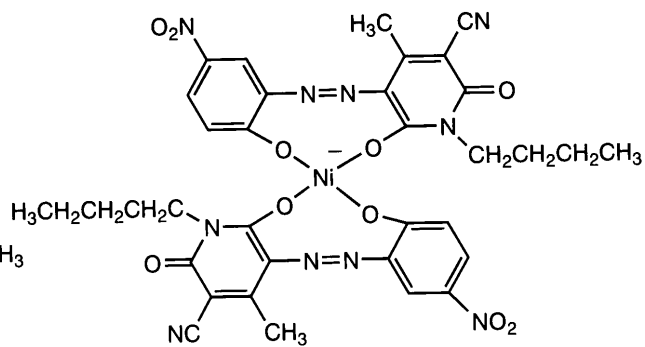
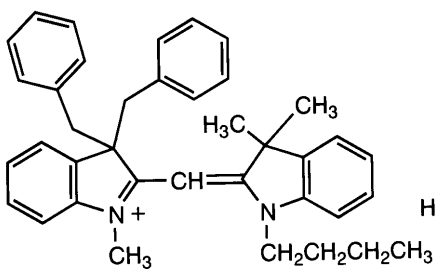


20

【 0 0 3 2】

化学式 3 :

【化 9】



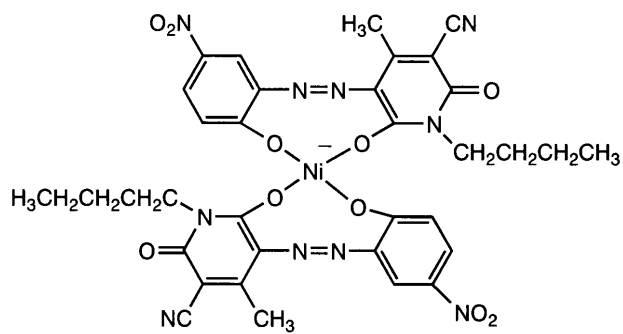
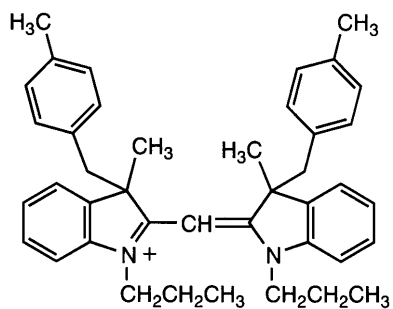
30

【 0 0 3 3】

化学式 4 :

40

【化 1 0】

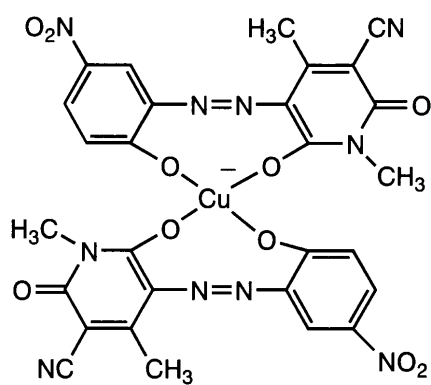
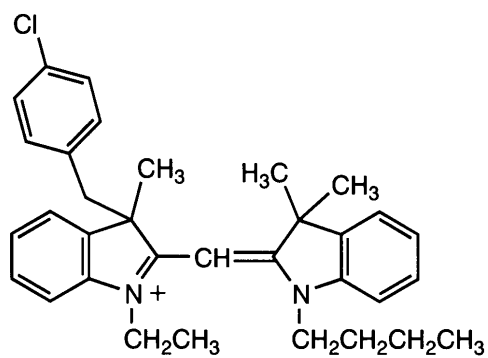


10

【 0 0 3 4】

化学式 5 :

【化 1 1】

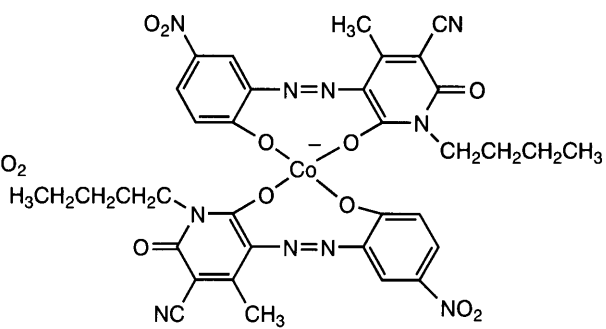
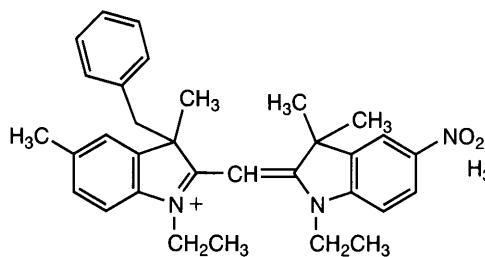


20

【 0 0 3 5】

化学式 6 :

【化 1 2】



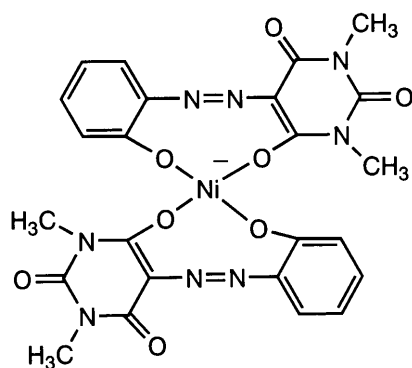
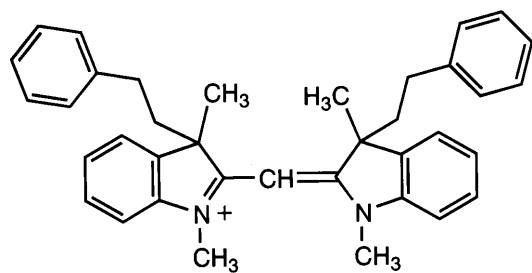
30

【 0 0 3 6】

化学式 7 :

40

【化 1 3】

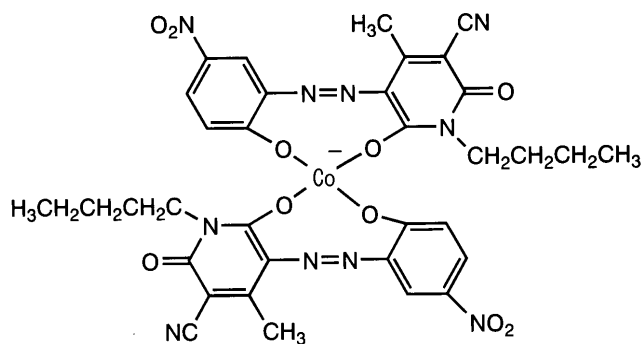
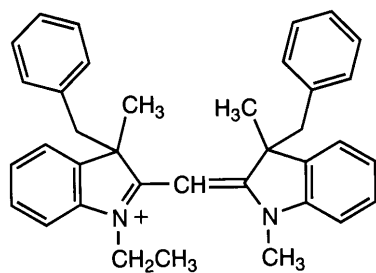


10

【0037】

化学式 8 :

【化 1 4】

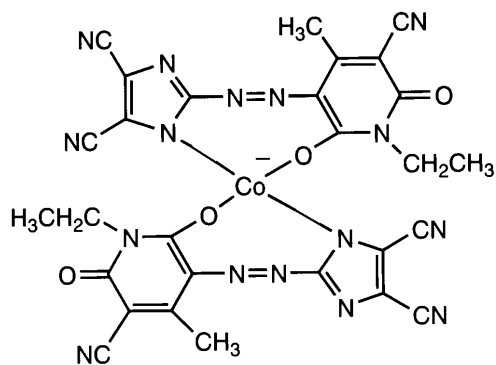
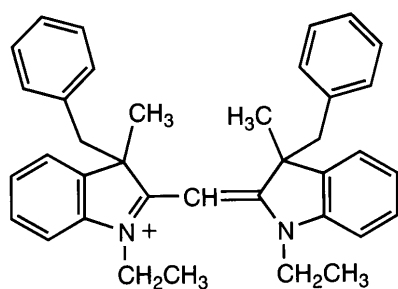


20

【0038】

化学式 9 :

【化 1 5】



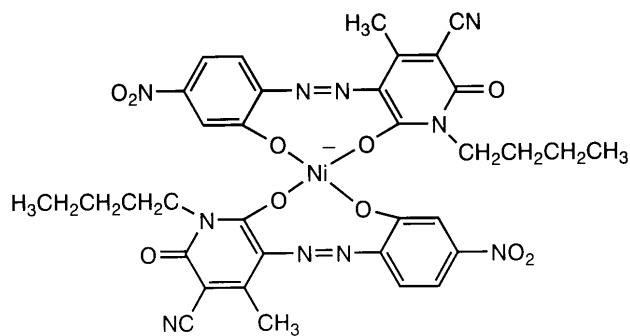
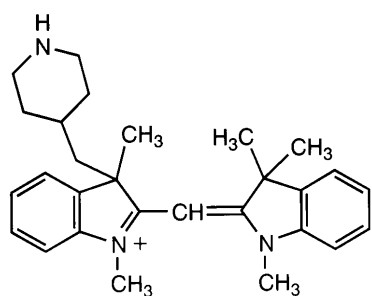
30

【0039】

化学式 10 :

40

【化 1 6】

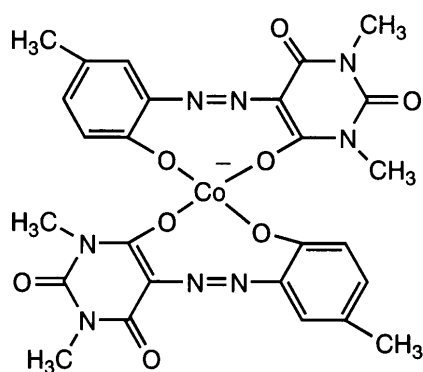
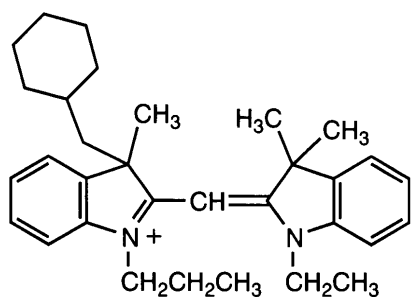


10

【 0 0 4 0】

化学式 1 1 :

【化 1 7】

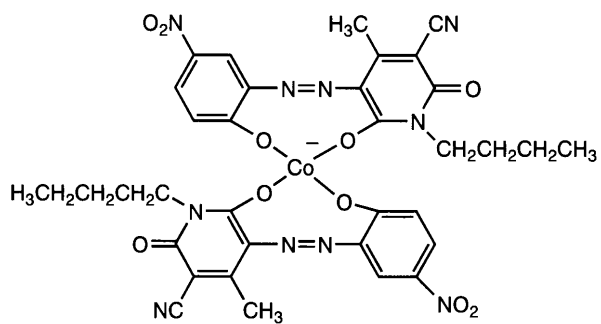
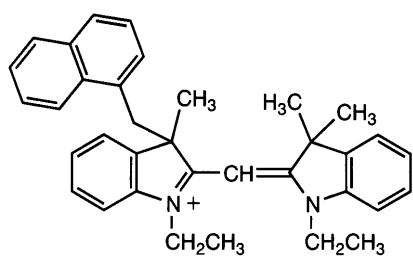


20

【 0 0 4 1】

化学式 1 2 :

【化 1 8】

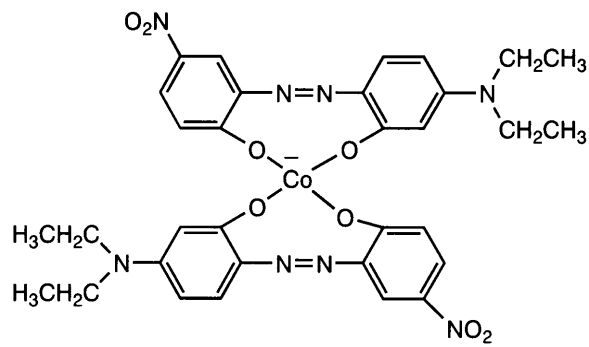
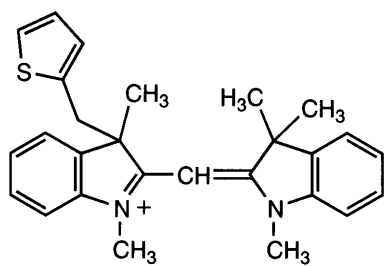


30

【 0 0 4 2】

化学式 1 3 :

【化 1 9】

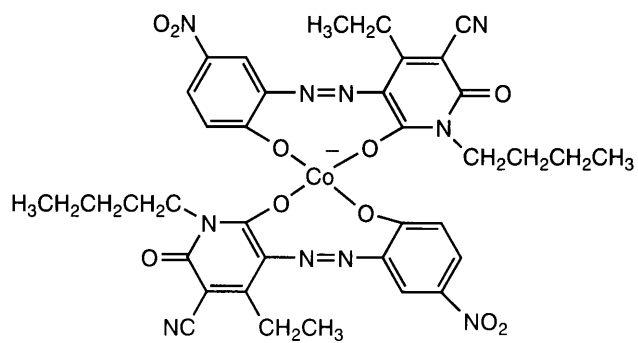
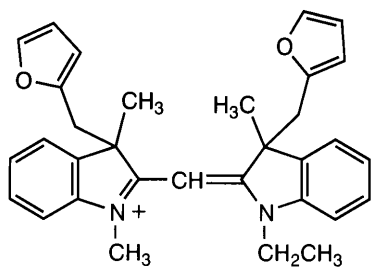


10

【 0 0 4 3】

化学式 1 4 :

【化 2 0】

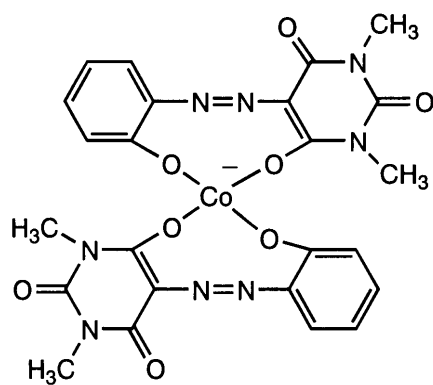
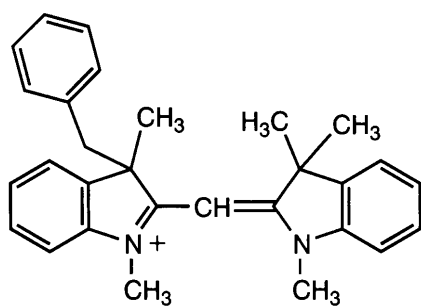


20

【 0 0 4 4】

化学式 1 5 :

【化 2 1】



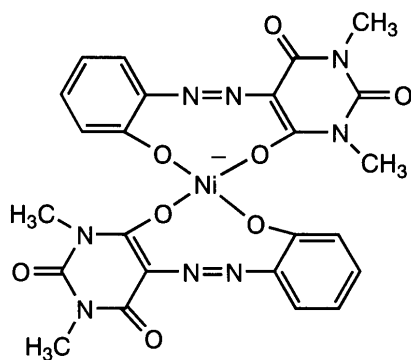
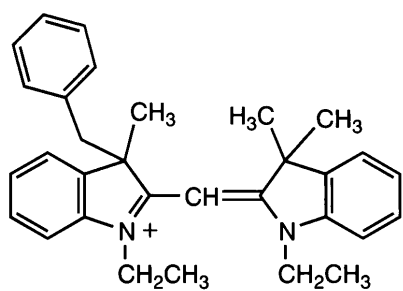
30

【 0 0 4 5】

化学式 1 6 :

40

【化 2 2】

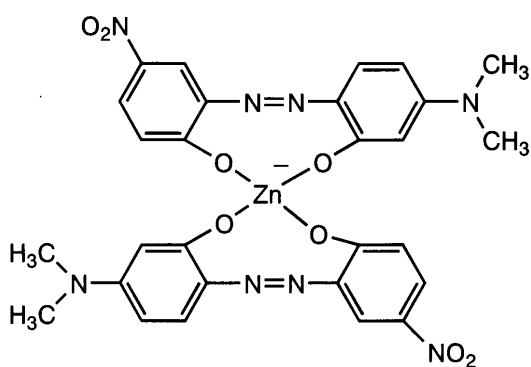
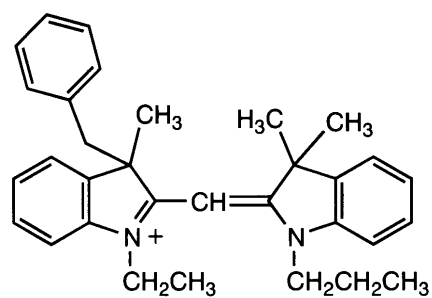


10

【 0 0 4 6】

化学式 1 7 :

【化 2 3】

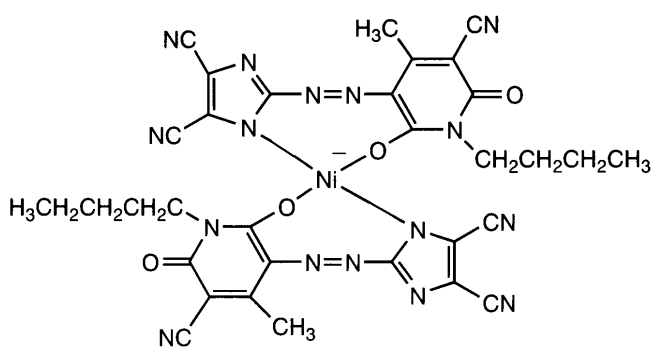
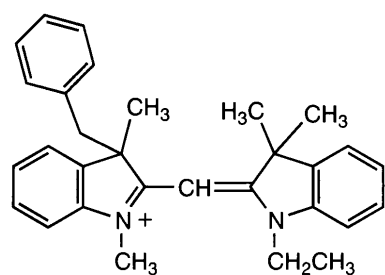


20

【 0 0 4 7】

化学式 1 8 :

【化 2 4】



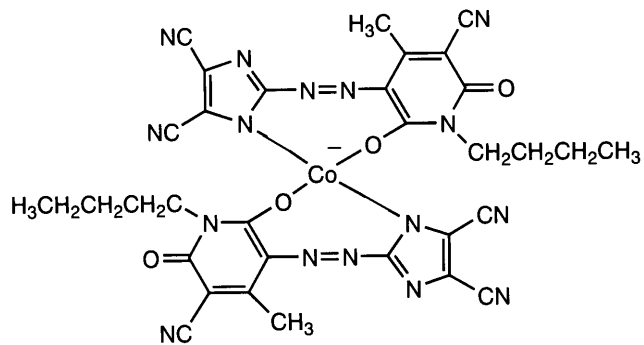
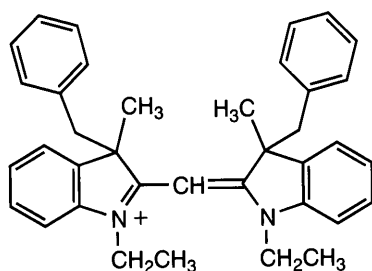
30

【 0 0 4 8】

化学式 1 9 :

40

【化 2 5】

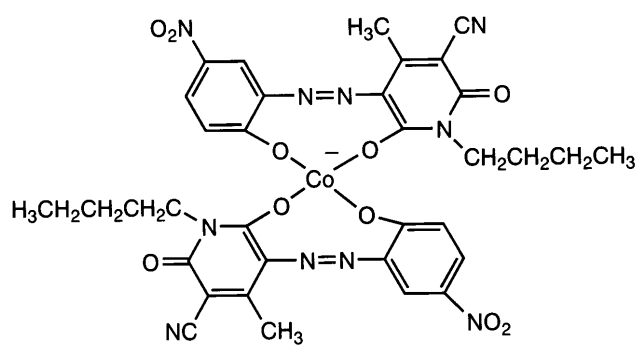
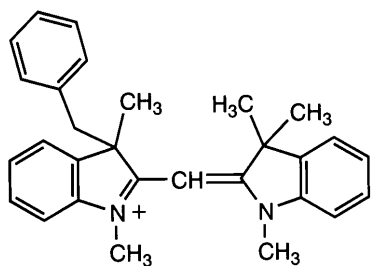


10

【 0 0 4 9】

化学式 2 0 :

【化 2 6】

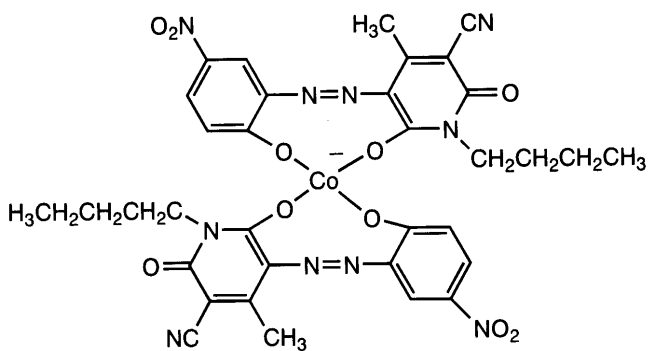
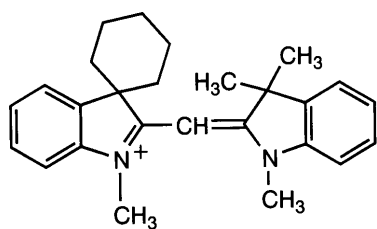


20

【 0 0 5 0】

化学式 2 1 :

【化 2 7】



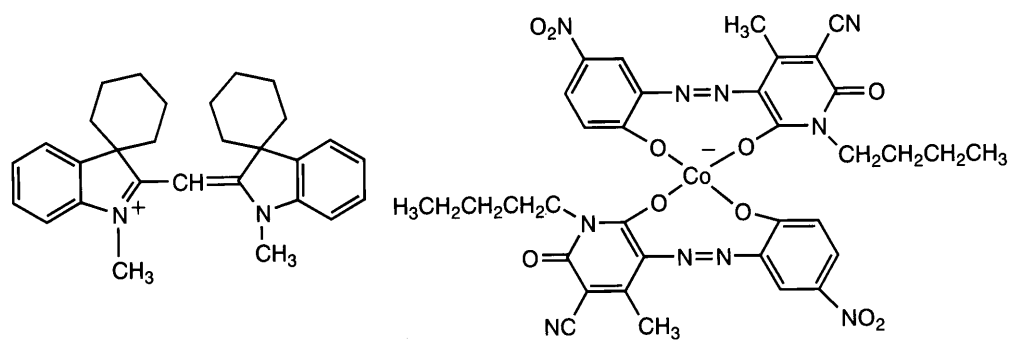
30

【 0 0 5 1】

化学式 2 2 :

40

【化 2 8】

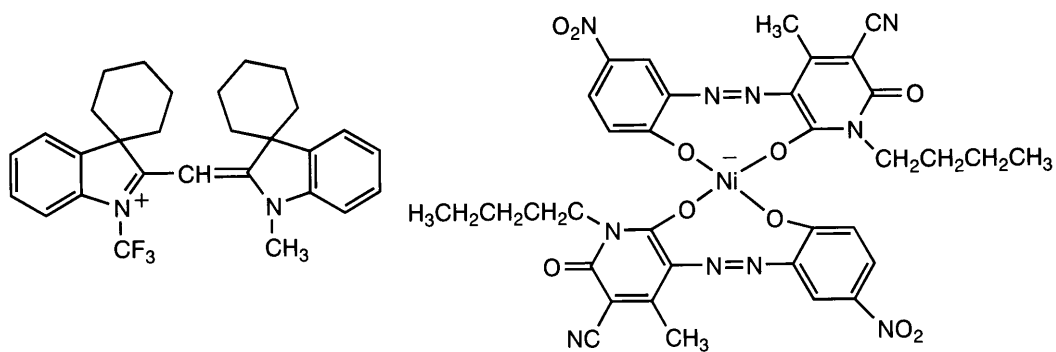


10

【 0 0 5 2】

化学式 2 3 :

【化 2 9】

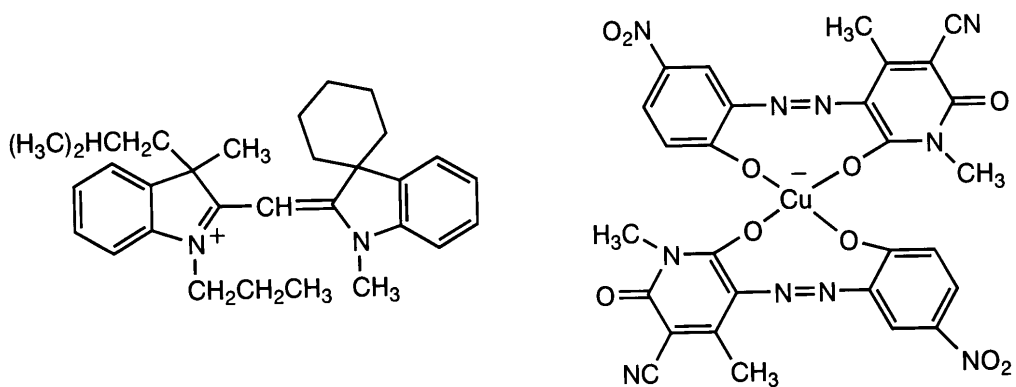


20

【 0 0 5 3】

化学式 2 4 :

【化 3 0】



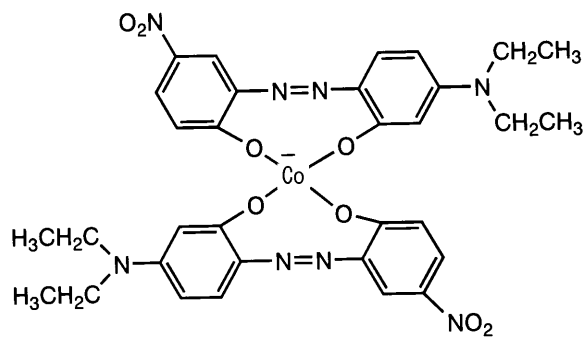
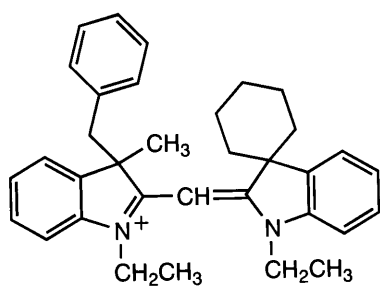
30

40

【 0 0 5 4】

化学式 2 5 :

【化 3 1】

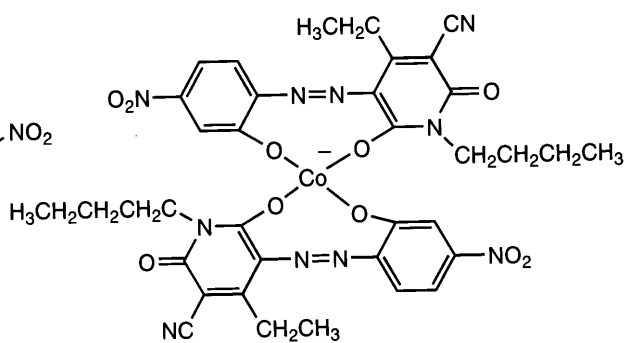
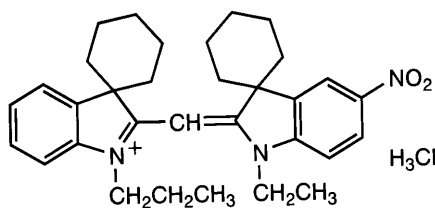


10

【 0 0 5 5】

化学式 2 6 :

【化 3 2】

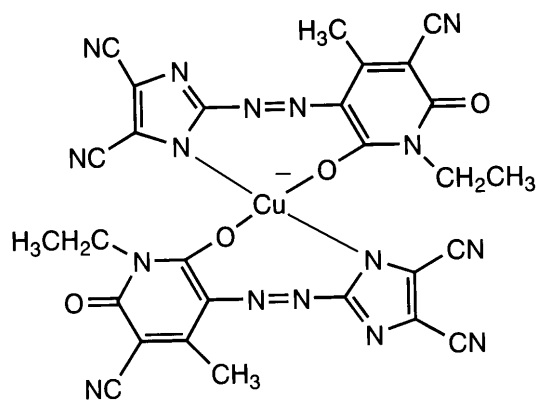
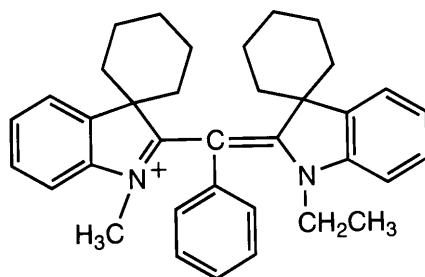


20

【 0 0 5 6】

化学式 2 7 :

【化 3 3】



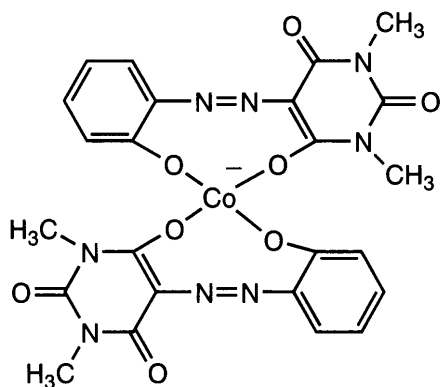
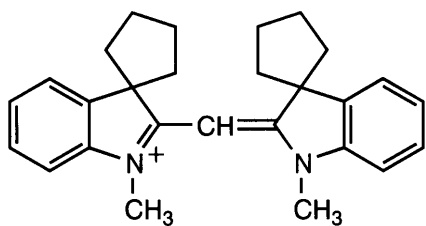
30

【 0 0 5 7】

化学式 2 8 :

40

【化 3 4】

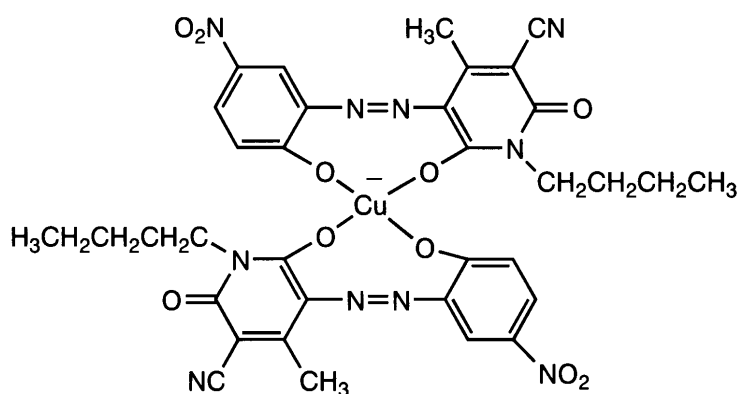
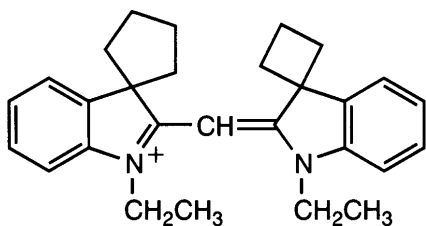


10

【 0 0 5 8】

化学式 2 9 :

【化 3 5】

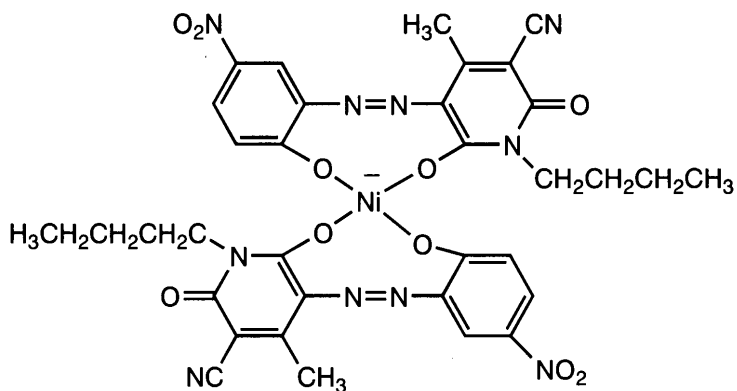
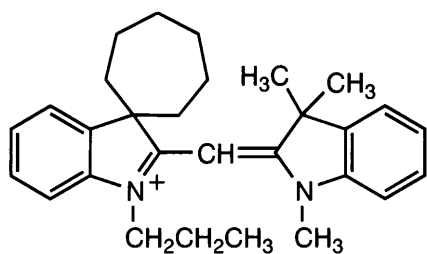


20

【 0 0 5 9】

化学式 3 0 :

【化 3 6】



30

40

【 0 0 6 0】

以下に、この発明によるシアニン色素の合成方法を示すが、この発明のシアニン色素の合成方法は以下の方法に限定されるものではない。

【 0 0 6 1】

この発明によるシアニン色素は、例えば、一般式 1 に対応する R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^7 及び R^9 を有する一般式 6 で表される化合物と、一般式 1 に対応する R^3 、 R^4 、 R^6 及び R^8 を有する一般式 7 で表される化合物とを反応させる工程を経由して得ることができる。なお、一般式 7 における X^- は、例えば、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃

50

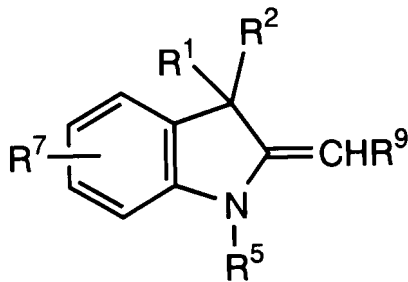
素イオン、弗素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、沃素酸イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、磷酸イオン、六弗化磷酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸イオン、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレンジスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオン、テトラシアノキノジメタンイオンなどの有機酸イオンをはじめとする適宜の陰イオンを表す。

【 0 0 6 2 】

一般式 6 :

【 化 3 7 】

10

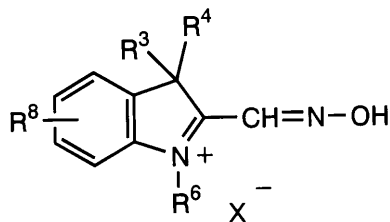


20

【 0 0 6 3 】

一般式 7 :

【 化 3 8 】



30

【 0 0 6 4 】

合成に当たっては、反応容器に一般式 6 及び 7 で表される化合物をそれぞれ適量とり、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、加熱還流などにより加熱・攪拌しながら周囲温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

【 0 0 6 5 】

溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、オクタン、石油ベンジン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2 - ジクロロエタン、1, 2 - ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 α - ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2 - メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラロヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4 - ジオキサン、アニソール、1, 2 - ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル - 18 - クラウン - 6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エ

40

50

チレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミド、燐酸トリエチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、エチレンジアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリンなどのアミン類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、それらは組み合わせて用いられる。

【0066】

溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を原料化合物に対して重量比で100倍まで、通常、5乃至50倍にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、5時間以内に完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。得られたシアニン色素が特定の金属錯体の陰イオン以外の、例えば、無機酸又は有機酸の陰イオンとの塩を形成している場合には、金属錯体の、例えば、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、キノリニウム塩などのオニウム塩と反応させることによって、その無機酸又は有機酸の陰イオンを所期の金属錯体の陰イオンと交換する。なお、一般式6及び7で表される化合物は、例えば、速水正明監修、『感光色素』、1997年10月17日、産業図書株式会社発行、24乃至30頁などに記載された方法に準じて得ることができ、市販品がある場合には、必要に応じて、それを精製して用いればよい。

10

20

【0067】

斯くして得られるシアニン色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるけれども、通常、使用に先だって、溶解、分液、傾斜、濾過、抽出、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、それらの方法は組み合わせて適用される。シアニン色素の種類や用途にもよるけれども、高純度の有機色素化合物を必要とする、例えば、情報記録や太陽光発電などへ適用する場合には、使用に先だって、例えば、蒸留、昇華、結晶化などの方法により精製しておくのが望ましい。

30

【0068】

この発明によるシアニン色素は、既述したとおり、溶液状態において400nmより長波長、通常、400乃至500nm付近の紫乃至青色領域に主たる吸収極大を有し、吸収極大波長における分子吸光係数（以下、吸収極大波長における分子吸光係数を「 ϵ 」と略記することがある。）も 5×10^4 以上、通常、 7×10^4 以上と著しく大きいことから、斯かる波長域の可視光を効率良く吸収する。しかも、この発明によるシアニン色素は、例えば、情報記録、太陽光発電をはじめとする諸分野で頻用される、例えば、アミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮するうえに、その多くが略250以上の分解点を示す。周知のとおり、有機化合物における分解点は熱特性の重要な指標の一つとされており、分解点が高いものほど熱安定性が大きいとされている。然して、この発明のシアニン色素は、短波長の可視光を吸収することによって、これを遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする多種多様の用途において極めて有用である。ちなみに、シアニン色素などの有機化合物の分解点は、例えば、汎用の示差走査熱量分析（以下、「DSC分析」と略記する。）により決定することができる。

40

【0069】

すなわち、この発明によるシアニン色素は、情報記録の用途においては、短波長の可視光を吸収し、光カード、製版、熱転写記録、感熱記録、ホログラム記録などに用いられる

50

重合性化合物や重合開始剤などを増感することによって、重合を促進するための光増感剤又は光熱交換剤として有用である。光増感剤としての別の用途としては、例えば、太陽光発電の分野において、この発明によるシアニン色素を色素増感型湿式太陽電池の半導体電極へ担持せしめるときには、短波長の可視光に対する半導体電極の感度が向上し、太陽電池の光電変換効率を著明に改善することができる。この発明によるシアニン色素は、自然光、人工光などの環境光に対して実用上支障のない耐光性を発揮することから、この発明によるシアニン色素を光増感剤として用いる太陽電池は、長時間用いても、光増感剤に起因する起電力の低下を招来し難い実益がある。

【0070】

電気通信器具、電気機械器具、光学器具の用途においては、この発明によるシアニン色素をフィルター用材として、例えば、撮像管、半導体受光素子、光ファイバーなどへ適用するときには、可視光に由来する雑音や、輻射される熱線などにより周囲の温度が上昇するのを抑制したり、視感度を所望のレベルに調節することができる実益がある。フィルター用材としての別の用途としては、農業資材において、例えば、温室用のガラス板や、シート若しくはフィルム状に形成したビニルハウス用プラスチック基材へ塗布することによって、果樹、穀物、野菜、花卉をはじめとする観賞植物、園芸植物、食用植物、薬用植物などの有用植物へ到達する光の波長分布を調節し、植物の生長を制御することができる。

【0071】

以上の用途に加えて、この発明によるシアニン色素と、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び/又は赤外領域の光を吸収する他の材料の1又は複数とともに、遮光剤、熱線遮断剤、断熱剤、保温蓄熱剤などとして衣料一般、とりわけ、保温蓄熱繊維や、紫外線、可視光、赤外線などによる偵察に対して擬装性能を有する繊維を用いる衣料や、衣料以外の、例えば、ケースメント、シャーリング、ドレープ、ブリーツ、プリント、ベネチアン・ブラインド、レース、ローマン・シェード、ロール・スクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団地、布団カバー、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーベット、寝袋、窓ガラス、建造物、車輛、電車、船舶、航空機などの内外装材、ウインドガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷き、靴の内張り地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ、照明装置、サングラス、サンバイザー、サンルーフ、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収容するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、望ましくない温度変化や、可視光が病因となる眼精疲労、視細胞の老化、白内障をはじめとする生物や物品の障害や不都合を防止したり、低減することができるだけでなく、物品の色度、色調、色彩、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望のレベルに維持したり、整えることができる実益がある。なお、この発明のシアニン色素は、可視光を吸収する従来公知の有機化合物と同様に、改竄防止用インキ、改竄・偽造防止用バーコードインキ、吸光インキ、吸光塗料、写真やフィルムの位置決め用マーキング剤、プラスチックをリサイクルする際の仕分け用染色剤、PETボトルを成形加工する際のプレヒーティング助剤、さらには、可視光に感受性があるとされている腫瘍一般を治療するための医薬品の有効成分や、有効成分の働きを助ける成分として有用である。

【0072】

この発明によるシアニン色素は、自然光、人工光などの環境光に対して著明な耐光性を有するけれども、この発明によるシアニン色素を上記した用途へ供するに当たって、例えば、レーザー光などの照射に伴って発生することある一重項酸素などによるシアニン色素の退色、劣化、変性、変質、分解などを抑制する目的で、必要に応じて、いわゆる、耐光性改善剤(クエンチャー)の1又は複数を併用する実施態様を除外するものでは決してない。この発明によるシアニン色素と併用する耐光性改善剤としては、例えば、同じ出願人による再公表特許W000/075111号公報、社団法人色材協会編集、『色材工学ハンドブック』、初版、1,274乃至1,282頁、株式会社朝倉書店、1989年、11月25日発行、深海正博ら『染料と薬品』、第37巻、第7号、185乃至197頁(

10

20

30

40

50

１９９２年）などに記載されているアミン化合物、カロチン化合物、スルフィド化合物、フェノール化合物や、アセチルアセトナートキレート系、サリチルアルデヒドオキシム系、ジインモニウム系、ジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジチオ- α -ジケトンキレート系、ホルマザン系の無機錯体キレート錯体、有機金属錯体をはじめとする金属錯体が挙げられ、必要に応じて、それらは組み合わせて用いられる。このうち、この発明によるシアニン色素の耐光性を著明に改善する点と、この発明によるシアニン色素との混合状態において、良好なアモルファス固体を実現する点で、ホルマザン系、ジチオール系の金属錯体が特に好ましい。用途にもよるけれども、併用する耐光性改善剤の量としては、シアニン色素に対して、通常、１質量％以上、好ましくは、３乃至３０質量％の範囲で加減する。耐光性改善剤を併用する場合、この発明のシアニン色素は、あらかじめ耐光性改善剤と均一に混合し、液状、半固状又は固状の組成物の形態で目的とする物品へ適用するか、あるいは、物品におけるシアニン色素と耐光性改善剤との配合割合が所定の範囲になるように加減しながら、それぞれを液状、半固状又は固状にて目的とする物品へ個別に適用する。

10

【００７３】

以下に、この発明によるシアニン色素の用途として有用である光学記録媒体について述べる。

【００７４】

この発明によるシアニン色素を記録層用の化合物として用いる光学記録媒体の種類、記録再生方式には何ら限定は無いが、特に、波長３００nm以上、５００nm以下の光により記録再生を行う光学記録媒体に適している。更には、波長４００nm以上の光による記録再生に適し、青色半導体レーザーにより記録再生する光学記録媒体において有用である。具体的には、HD DVD-Rとして有用である。また、記録層が多層となっている多層記録媒体としても有用である。

20

【００７５】

前述の通り、青色半導体レーザー用記録材料として必要な要求特性としては、良好な記録特性、十分な再生光耐久性、高速記録に適した記録感度の３項目が挙げられる。本発明では、カチオン成分およびアニオン成分にそれぞれ機能を分担させ、その組み合わせによって、これら要求特性を同時に満たすことを達成した。具体的には、カチオン成分であるシアニン化合物として、薄膜の極大吸収値が記録再生光波長付近である“LOW TO HIGH型”の記録メカニズムに適した光学特性の材料を選び、アニオン成分である金属錯体として、カチオン成分よりも薄膜の極大吸収値が長波長の材料を選び、レーザー波長４０５nmでの薄膜吸収値の寄与をカチオン部より少なくし、記録特性よりも再生光安定性についての機能を重視する材料設計を行った。このことより、良好な記録特性、十分な再生光耐久性の両立を可能にした。さらに、カチオン及びアニオン部の組み合わせを検討し、高速記録に適した記録感度を得るために、色素の熱分解温度を２００乃至３５０付近に調整することにより、高感度化を達成した。

30

【００７６】

光学記録媒体に用いる場合の、本発明のシアニン色素としては、前述した化合物の中から適宜選択して使用することができる。中でも、一般式１において、 R^1 乃至 R^4 のうちの少なくとも一つが、飽和又は不飽和の環状基を結合するものであることが好ましい。環状基としては、例えば、アズレン環、キノリン環、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、ナフタレン環、チオフェン環、ベンゼン環、ピペリジン環、ピリジン環、ピロリジン環、ピロール環、フラン環などが挙げられる。特に、環状基が芳香族環である場合が好ましく、ベンゼン環である場合がより好ましい。 R^1 乃至 R^4 のうちの少なくとも一つがベンジル基である場合が好ましい。

40

【００７７】

また、この発明によるシアニン色素を記録層用の化合物として用いる光学記録媒体は、良好な記録再生特性を有するため、DVDフォーラムにより定められたHD DVD-R規格Ver 1.0に準拠した方式で行った際のPRSNR (Partial Response SNR) の値

50

が高い。具体的には、P R S N R が 2 5 以上、更には 3 0 以上、特には 4 0 以上を達成することが出来る。また、最適な記録パワーは低いことが好ましいが、P R S N R の最大値をレーザーパワー 1 0 m W 以下、好適には、9 m W 以下、より好適には、8 m W 以下に示すような特性を達成することができる。なお、P R S N R は、再生信号の S / N (信号対雑音比) 及び、実際の再生波形と理論的な P R 波形線形性を同時に表現できる指標で、ディスクのビット誤り率の推定を行うために必要な一指標である。

【 0 0 7 8 】

この発明によるシアニン色素を記録層用の化合物として用いる光学記録媒体の構成は何ら限定されないが、通常は、基板、記録層、反射層、保護層、印刷層 (レーベル層) などの組合せにより構成され、公知の構成を適用することができ、また、公知の製造方法を適用することができる。

10

【 0 0 7 9 】

基板は汎用のものでよく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトリソ法 (2 P 法) 、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径 1 2 c m 、厚さ 0 . 6 m m 又は 1 . 1 m m のディスク状に形成し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シート、接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長 4 0 0 乃至 5 0 0 n m の範囲の光に対して 8 0 % 以上、望ましくは、9 0 % 以上の透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン (スチレン共重合体) 、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレン - アロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合体、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂などのプラスチックが用いられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。

20

【 0 0 8 0 】

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

【 実施例 1 】

【 0 0 8 1 】

シアニン色素

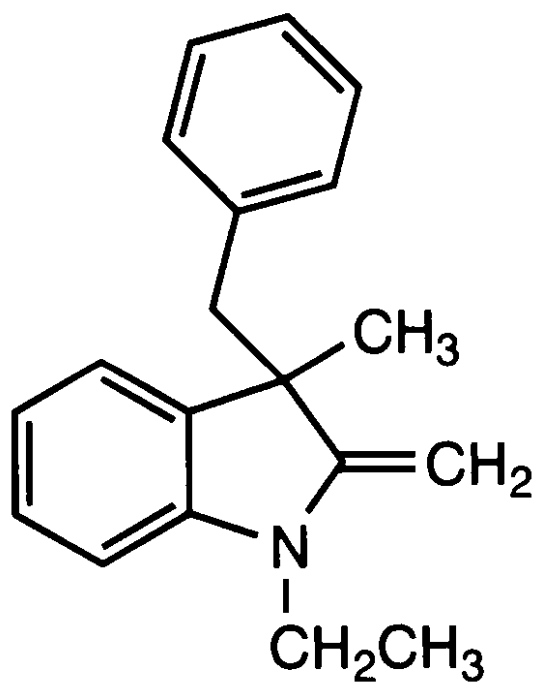
30

反応容器に無水酢酸を適量とり、化学式 3 1 で表される化合物 1 . 8 g と化学式 3 2 で表される化合物 2 . 6 g とをそれぞれ加え、1 時間加熱還流した後、反応混合物へ水を滴々加え、冷却した。析出した結晶を採取し、メタノールを用いて再結晶したところ、化学式 3 3 で表される化合物の黄色結晶が 0 . 8 g 得られた。

【 0 0 8 2 】

化学式 3 1 :

【化 3 9】



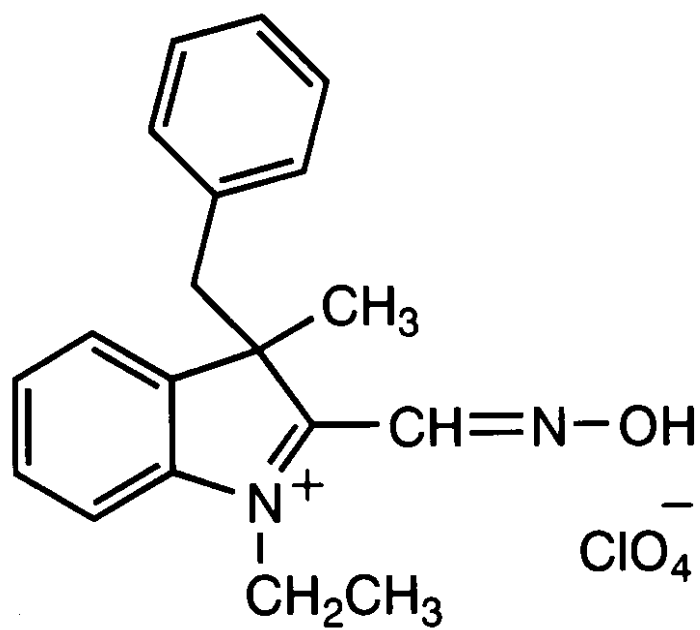
10

20

【 0 0 8 3】

化学式 3 2 :

【化 4 0】



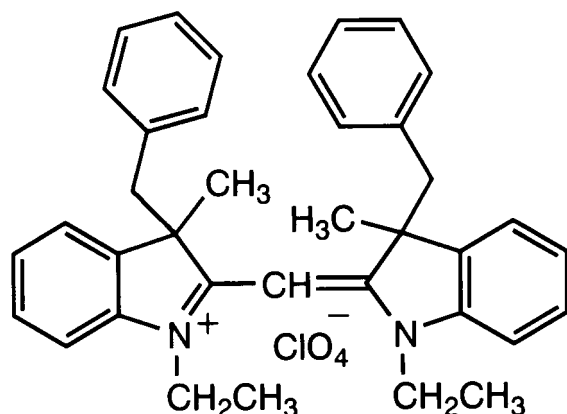
30

40

【 0 0 8 4】

化学式 3 3 :

【化 4 1】



10

【0085】

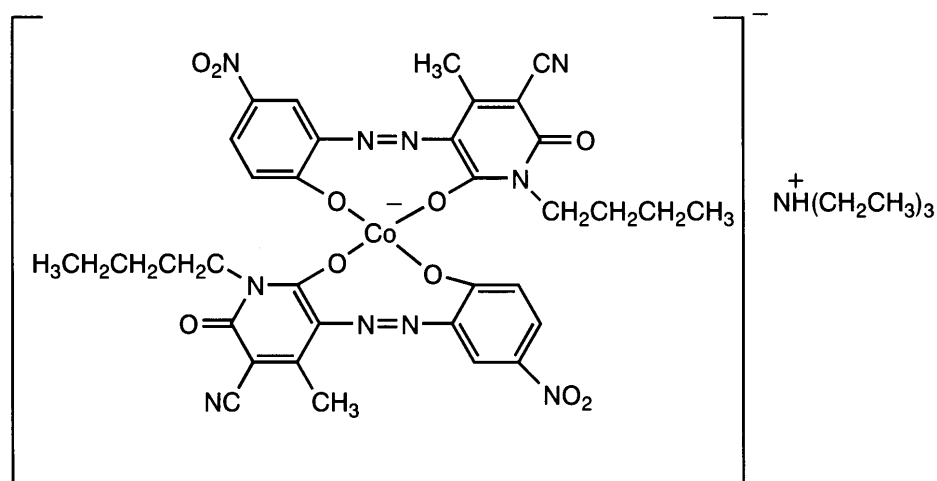
次いで、反応容器にアセトニトリルを適量とり、先に得られた化学式 33 で表される化合物 0.7 g と、化学式 34 で表されるアゾ金属錯体 0.9 g とを加え、加熱撹拌しながら溶解させた後、アセトニトリルを留去したところ、化学式 1 で表されるこの発明のシアニン色素の茶色結晶が 0.9 g 得られた。

20

【0086】

化学式 34 :

【化 4 2】



30

【0087】

結晶の一部をとり、熱特性の指標として、DSC 分析により融点及び分解点を測定したところ、本例のシアニン色素は 190 及び 250 付近にそれぞれ融点及び分解点を示した。ここで、融点とは、DSC 分析における昇温時の吸熱ピークのピークトップ温度を意味し、分解点とは、DSC 分析における昇温において、分解による発熱ピークのオンセット温度を意味する。以下の測定においても同様である。吸光特性として、常法によりメタノール溶液における可視吸収スペクトルを測定したところ、本例のシアニン色素は波長 469 nm 付近の紫乃至青色領域に主たる吸収極大を示した ($\epsilon = 8.62 \times 10^4$)。常法により 20 における有機溶剤への溶解性を調べたところ、本例のシアニン色素は N, N - ジメチルホルムアミド、メタノール、TFP、メチルエチルケトン、アセトニトリル、クロロホルムをはじめとするアミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮した。なお、本例のシアニン色素は、質量分析において、その陽イオン部が 511.31 (m/e) に (M + H)⁺ の親イオンピークを、また、陰イオン部が 797.15 (m/e) に (M - H)⁻ の親イオン

40

50

ピークを示した。ちなみに、化学式 33 で表される化合物は 212 付近に分解点を示し、メタノール溶液における吸収極大波長は 447 nm であった ($\epsilon = 3.60 \times 10^4$)。

【0088】

本例のシアニン色素は、短波長の可視光を効率良く吸収し、溶剤への溶解性や熱特性にも優れていることから、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする諸分野において、短波長の可視光を吸収することによって、可視光を遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として有用である。

【実施例 2】

【0089】

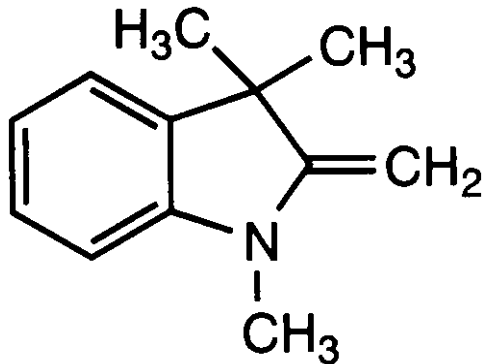
シアニン色素

化学式 31 及び 32 で表される化合物に代えてそれぞれ化学式 35 及び 36 で表される化合物を用いた以外は実施例 1 におけると同様に反応させたところ、化学式 37 で表される化合物の黄橙色結晶が得られた。次いで、実施例 1 におけると同様にして、化学式 37 で表される化合物と化学式 34 で表されるアゾ金属錯体とを反応させたところ、化学式 20 で表されるこの発明のシアニン色の茶色結晶が得られた。

【0090】

化学式 35 :

【化 43】



10

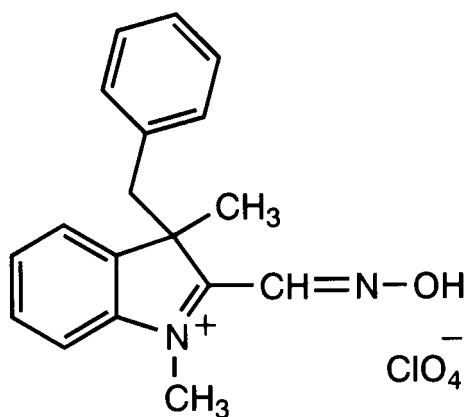
20

30

【0091】

化学式 36 :

【化 4 4】

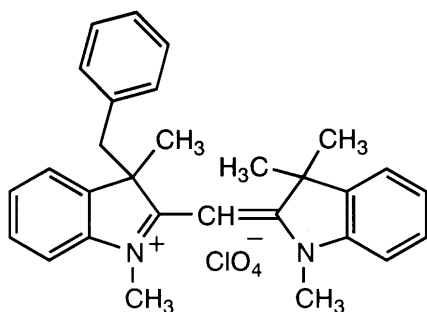


10

【 0 0 9 2】

化学式 3 7 :

【化 4 5】



20

【 0 0 9 3】

結晶の一部をとり、熱特性の指標として、DSC分析により融点及び分解点を測定したところ、本例のシアニン色素は270 及び273 付近にそれぞれ融点及び分解点を示した。吸光特性として、常法によりメタノール溶液における可視吸収スペクトルを測定したところ、本例のシアニン色素は波長454 nm付近の紫乃至青色領域に主たる吸収極大を示した ($\epsilon = 7.39 \times 10^4$)。常法により20 における有機溶剤への溶解性を調べたところ、本例のシアニン色素はN,N-ジメチルホルムアミド、メタノール、TFP、メチルエチルケトン、アセトニトリル、クロロホルムをはじめとするアミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮した。なお、本例のシアニン色素は、質量分析において、陽イオン部が407.25 (m/e) に (M+H)⁺ の親イオンピークを、また、陰イオン部が797.15 (m/e) に (M-H)⁻ の親イオンピークを示した。また、¹H-核磁気共鳴分析(以下、¹H-NMR分析)と略記する。)において、クロロホルム-d溶液にした本例のシアニン色素は化学シフト δ (ppm、TMS)が0.50 (6H、t、CH₃-)、0.75乃至0.88 (4H、m、-CH₂-)、0.94乃至1.10 (4H、m、-CH₂-)、1.64 (3H、s、CH₃-)、1.65 (3H、s、CH₃-)、1.76 (3H、s、CH₃-)、2.93 (6H、s、CH₃-)、2.93 (3H、br、CH₃-)、3.07 (3H、br、CH₃-)、3.20 (1H、d、Ar-CH-)、3.47 (1H、d、Ar-CH-)、3.59乃至3.65 (4H、m、-CH₂-)、5.44 (1H、s、-CH=)、6.67 (2H、d、ArH)、6.82 (2H、d、ArH)、7.04乃至7.15 (4H、m、ArH)、7.40乃至7.51 (7H、m、ArH)、7.99 (2H、dd、ArH)及び9.13 (2H、d、ArH)の

30

40

50

位置にピークを示した。ちなみに、化学式 37 で表される化合物は 238 付近に分解点を示し、メタノール溶液における吸収極大波長は 439 nm であった ($\epsilon = 3.64 \times 10^4$)。

【0094】

本例のシアニン色素は、短波長の可視光を効率良く吸収し、溶剤への溶解性や熱特性にも優れていることから、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする諸分野において、短波長の可視光を吸収することによって、可視光を遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として有用である。

【実施例 3】

【0095】

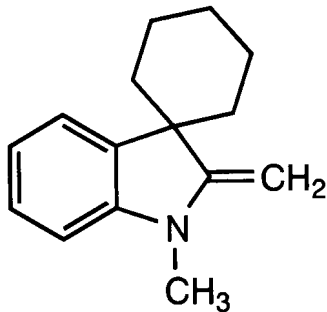
シアニン色素

化学式 31 及び 32 で表される化合物に代えてそれぞれ化学式 38 及び 39 で表される化合物を用いた以外は実施例 1 におけると同様に反応させたところ、化学式 40 で表される化合物の黄色結晶が得られた。次いで、実施例 1 におけると同様にして、化学式 40 で表される化合物と化学式 34 で表されるアゾ金属錯体とを反応させたところ、化学式 22 で表されるこの発明のシアニン色素の赤橙色結晶が得られた。

【0096】

化学式 38 :

【化 46】

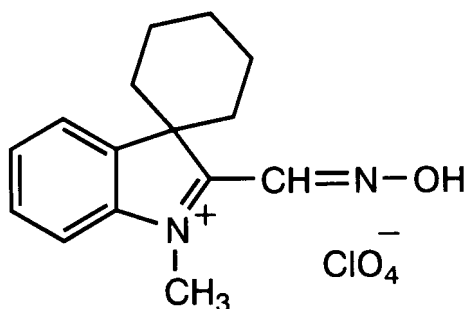


30

【0097】

化学式 39 :

【化 47】



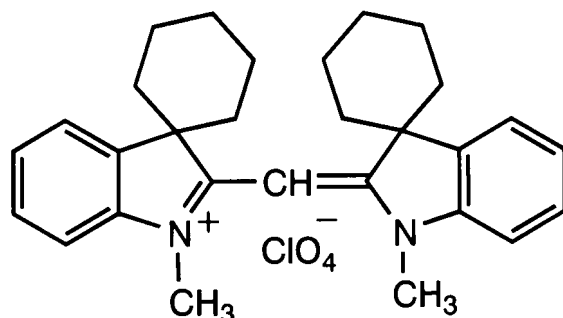
40

【0098】

50

化学式 40 :

【化 48】



10

【0099】

結晶の一部をとり、熱特性の指標として、DSC分析により融点及び分解点を測定したところ、本例のシアニン色素は270 及び273 付近にそれぞれ融点及び分解点を示した。吸光特性として、常法によりメタノール溶液における可視吸収スペクトルを測定したところ、本例のシアニン色素は波長454 nm付近の紫乃至青色領域に主たる吸収極大を示した ($\epsilon = 7.39 \times 10^4$)。常法により20 における有機溶剤への溶解性を調べたところ、本例のシアニン色素はN,N-ジメチルホルムアミド、メタノール、TFP、メチルエチルケトン、アセトニトリル、クロロホルムをはじめとするアミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮した。なお、 $^1\text{H-NMR}$ 分析において、クロロホルム-d溶液にした本例のシアニン色素は化学シフト δ (ppm、TMS) が0.50 (6H、t、 CH_3 -)、0.75乃至0.90 (4H、m、 $-\text{CH}_2$ -)、0.95乃至1.05 (4H、m、 $-\text{CH}_2$ -)、1.50乃至2.10 (20H、m、 CH_3 -)、2.93 (6H、s、 CH_3 -)、3.25 (6H、s、 CH_3 -)、3.55乃至3.70 (4H、m、 $-\text{CH}_2$ -)、5.48 (1H、s、 $-\text{CH}=\text{}$)、6.83 (2H、d、ArH)、7.34乃至7.40 (4H、m、ArH)、7.52 (2H、t、ArH)、7.87 (2H、d、ArH)、7.99 (2H、dd、ArH) 及び9.13 (2H、d、ArH) の位置にピークを示した。ちなみに、化学式40で表される化合物は227 付近に分解点を示し、メタノール溶液における吸収極大波長は434 nmであった ($\epsilon = 3.62 \times 10^4$)。

20

30

【0100】

本例のシアニン色素は、短波長の可視光を効率良く吸収し、溶剤への溶解性や熱特性にも優れていることから、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする諸分野において、短波長の可視光を吸収することによって、可視光を遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として有用である。

40

【実施例4】

【0101】

シアニン色素

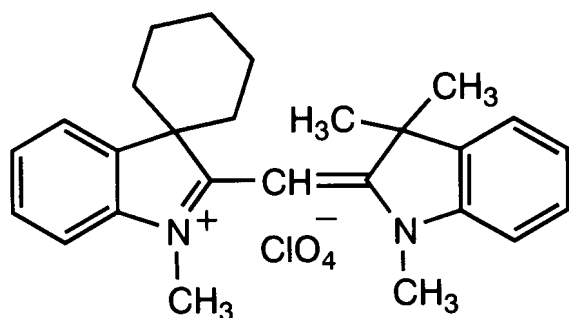
化学式31及び32で表される化合物に代えてそれぞれ化学式35及び39で表される化合物を用いた以外は実施例1におけると同様に反応させたところ、化学式41で表される化合物の黄橙色結晶が得られた。次いで、実施例におけると同様にして、化学式41で表される化合物と化学式34で表されるアゾ金属錯体とを反応させたところ、化学式21で表されるこの発明のシアニン色の赤橙色結晶が得られた。

【0102】

化学式41:

50

【化 4 9】



10

【0103】

結晶の一部をとり、熱特性の指標として、DSC分析により融点及び分解点を測定したところ、本例のシアニン色素は270及び273付近にそれぞれ融点及び分解点を示した。吸光特性として、常法によりメタノール溶液における可視吸収スペクトルを測定したところ、本例のシアニン色素は波長454nm付近の紫乃至青色領域に主たる吸収極大を示した($\epsilon = 7.39 \times 10^4$)。常法により20における有機溶剤への溶解性を調べたところ、本例のシアニン色素はN,N-ジメチルホルムアミド、メタノール、TFP、メチルエチルケトン、アセトニトリル、クロロホルムをはじめとするアミド系、アルコール系、ケトン系、ニトリル系、ハロゲン系の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮した。なお、 $^1\text{H-NMR}$ 分析において、クロロホルム-d溶液にした本例のシアニン色素は化学シフト δ (ppm、TMS)が0.50(6H、t、 CH_3 -)、0.75乃至0.90(4H、m、 $-\text{CH}_2$ -)、0.95乃至1.05(4H、m、 $-\text{CH}_2$ -)、1.64(6H、s、 CH_3 -)、1.50乃至2.10(10H、m、 $-\text{CH}_2$ -)、2.94(6H、s、 CH_3 -)、3.27(3H、s、 CH_3 -)、3.36(3H、s、 CH_3 -)、3.55乃至3.70(4H、m、 $-\text{CH}_2$ -)、5.44(1H、s、 $-\text{CH}=\text{}$)、6.83(2H、d、ArH)、7.31乃至7.56(7H、m、ArH)、7.88(1H、d、ArH)、8.00(2H、dd、ArH)及び9.13(2H、d、ArH)の位置にピークを示した。ちなみに、化学式41で表される化合物は240付近に分解点を示し、メタノール溶液における吸収極大波長は435nmであった($\epsilon = 3.59 \times 10^4$)。

20

30

【0104】

本例のシアニン色素は、短波長の可視光を効率良く吸収し、溶剤への溶解性や熱特性にも優れていることから、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする諸分野において、短波長の可視光を吸収することによって、可視光を遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として有用である。

40

【0105】

この発明によるシアニン色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、例えば、上記した以外の化学式1乃至30で表されるものを含めて、いずれも、実施例1乃至4の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を得ることができる。

【実施例5】

【0106】

シアニン色素の耐光性

実施例1乃至4の方法により得た化学式1及び20乃至22で表されるシアニン色素のいずれかを15mgとり、3mlのTFPへ加え、室温下において超音波を5分間印加し

50

て溶解させた。常法により、研磨したガラス基板（5 cm × 5 cm）の片面へ溶液を均一に滴下し、基板を1,000 rpmで1分間回転させることによって基板上へ均一に塗布した後、温風及び冷風をこの順序で送風して乾燥させることによって、ガラス基板上への発明によるシアニン色素の薄膜を形成させた。

【0107】

次いで、吸収極大波長（約450 nm）におけるシアニン色素の透過率（ T_0 ）を薄膜状態で測定した後、ガラス基板から一定間隔を隔てて7.5 kWキセノンランプを固定し、基板へ冷風を送風しながら5.5時間露光した（基板表面における光照射エネルギー180 W/m²）。その後、直ちに、吸収極大波長における透過率（ T ）を再度測定し、斯くして得られた透過率 T 及び T_0 を数1へ代入して色素残存率（%）を計算した。併行して、化学式33、37、40及び41で表される化合物のいずれかで形成した薄膜（対照1乃至4）と、化学式33、37、40及び41で表される化合物のいずれかと、耐光性改善剤としての、化学式34で表される等モルのアゾ金属錯体とにより形成した薄膜（対照5乃至8）と、化学式42及び43で表される類縁化合物により形成した薄膜（対照9及び10）とにつき、これらを上記と同様に処置し、吸収極大波長における透過率をそれぞれ測定して対照とした。結果を表1に示す。

10

【0108】

【数1】

$$\text{色素残存率(\%)} = \frac{100 - T}{100 - T_0} \times 100$$

20

【0109】

【表1】

シアニン色素	耐光性改善剤	色素残存率(%)	備 考
化学式1	無添加	99.3	本発明
化学式20	無添加	99.1	本発明
化学式21	無添加	99.6	本発明
化学式22	無添加	99.8	本発明
化学式33	無添加	29.4	対照1
化学式37	無添加	31.2	対照2
化学式40	無添加	35.6	対照3
化学式41	無添加	33.8	対照4
化学式33	化学式34	89.9	対照5
化学式37	化学式34	90.3	対照6
化学式40	化学式34	91.5	対照7
化学式41	化学式34	93.8	対照8
化学式42	無添加	15.3	対照9
化学式43	無添加	92.8	対照10

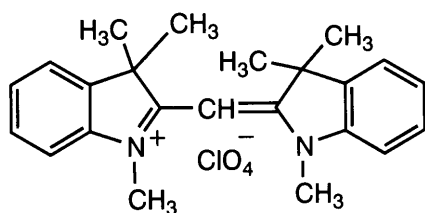
30

40

【0110】

化学式42：

【化 5 0】

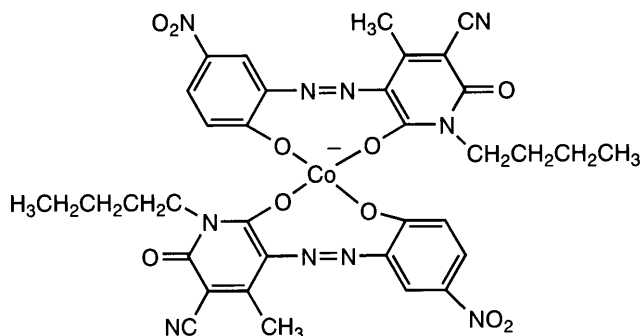
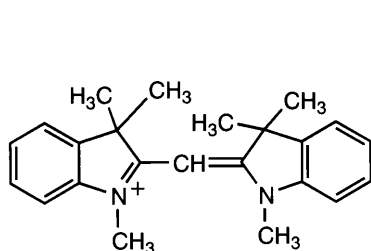


【 0 1 1 1】

10

化学式 4 3 :

【化 5 1】



20

【 0 1 1 2】

表 1 の結果に見られるとおり、化学式 3 3、3 7、4 0 及び 4 1 で表される化合物のみにより構成した対照 1 乃至 4 の薄膜においては、僅か 5 . 5 時間の露光によって著量の化合物が変化し、当初の吸光度が 2 9 . 4 乃至 3 5 . 6 % に低下した。化学式 3 3、3 7、4 0 及び 4 1 で表される化合物のいずれかと化学式 3 4 で表されるアゾ金属錯体とにより構成した対照 5 乃至 8 の薄膜は、対照 1 乃至 4 の薄膜ほどではないものの、同様の露光によって当初の吸光度が 8 9 . 9 乃至 9 3 . 8 % にまで低下した。これに対して、化学式 1 及び 2 0 乃至 2 2 で表されるこの発明のシアニン色素により構成した薄膜は、同様に露光させても、いずれも、9 9 % 以上という色素残存率に見られるように、吸光能がほとんど低下しなかった。ちなみに、化学式 4 2 及び 4 3 で表される類縁化合物によって構成した対照 9 及び 1 0 の薄膜は、同様に露光させると、それぞれ、色素残存率が 1 5 . 3 及び 9 2 . 8 % にまで低下した。

30

【 0 1 1 3】

これらの実験結果は、特定の構造を有する、モノメチン系シアニン色素の陽イオンと、特定の金属錯体、とりわけ、アゾ金属錯体の陰イオンとが一体に結合してなるこの発明のシアニン色素が、特定の金属錯体による陰イオン以外の陰イオンを対イオンとする化合物や、斯かる化合物と金属錯体との単なる混合物などと比較して、可視領域における耐光性が格段に優れているものであることを物語っている。

40

【実施例 6】

【 0 1 1 4】

トラックピッチ 0 . 4 μ m、溝深さ 6 0 nm のトラックを有する厚さ 0 . 6 mm のポリカーボネート基板上に、化学式 2 0 で表される色素の T F P 溶媒中濃度 1 . 0 質量 % に配合した溶液をスピコート法で塗布した。4 7 0 nm での吸光度 (空気をリファレンスとして測定) は

0 . 3 2 であった。その後、7 0 $^{\circ}$ C で 2 5 分乾燥させ、スパッタリングにより A g B i O . 2 N d 0 . 5 反射膜を 1 2 0 nm 設けたディスクに紫外線硬化樹脂により 0 . 6 mm 厚の裏板に接着することで光学記録媒体を作成した。

50

【 0 1 1 5 】

レーザー波長 4 0 5 n m、N A（開口数）0 . 6 5 のテスター（パルステック社製）を用い、線速度 6 . 6 1 m / s、最短マーク長 2 0 4 n m で記録を行った。記録、再生は D V D フォーラムにより定められた H D D V D - R 規格 V e r 1 . 0 に準拠した方式で行い、同規格にある P R S N R（Partial Response SNR）の評価を行った。

【 0 1 1 6 】

この結果、最適な記録パワーは 7 . 0 m W であり、このときの P R S N R は図 1 に示されるように 4 0 . 0 と規格の 1 5 を大きく上回り、非常に良好な結果であった。記録メカニズムは“ L O W T O H I G H 型”であり、反射率は記録前後で各々 7 . 4 %、1 8 . 0 % と大きな差異を生じ、良好な記録特性であった。

10

【 実施例 7 】

【 0 1 1 7 】

使用する色素を化学式 2 2 で表される色素に変えた以外は、実施例 6 と同様の条件で光学記録媒体を作成し、実施例 6 と同様の方法にて評価を行った。

【 0 1 1 8 】

この結果、最適な記録パワーは 8 . 4 m W であり、このときの P R S N R は図 1 に示されるように 3 1 . 9 と規格の 1 5 を大きく上回る結果で良好であった。記録メカニズムは“ L O W T O H I G H 型”であり、反射率は記録前後で各々 1 1 . 9 %、2 3 . 3 % と大きな差異を生じ、良好な記録特性であった。

20

【 実施例 8 】

【 0 1 1 9 】

光学記録媒体

使用する色素を化学式 1 乃至 1 9、及び化学式 2 1、2 3 乃至 3 0 で表わされるいずれかの色素に代えた以外は、実施例 6 と同様の条件で光学記録媒体を作成することにより、実施例 7 と同等かそれ以上の最適な記録パワー、P R S N R 及び反射率を有する良好な記録特性を有する光学記録媒体が得られる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 2 0 】

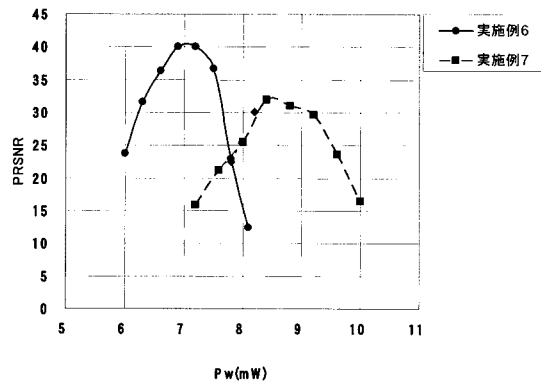
叙上のごとく、この発明のシアニン色素は耐光性に優れ、短波長の可視光を効率良く吸収するとともに、諸種の有機溶剤に対して実用上支障のない溶解性を発揮し、熱特性にも優れていることから、短波長の可視光を吸収することによって、これを遮断したり、可視光のエネルギーを利用する吸光材料として、例えば、情報記録、太陽光発電、電気機械器具、電気通信器具、光学器具、衣料、建寝装用品、保健用品、農業資材をはじめとする多種多様の用途において極めて有用である。特に、青色半導体レーザーにより記録する光学記録媒体における記録層用の化合物として極めて有用である。

30

【 0 1 2 1 】

以上説明したとおり、斯くも顕著な効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

【 図 1 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B69/02(2006.01), C09B23/00(2006.01), C09B45/14(2006.01), C09B45/18(2006.01), C09B45/20(2006.01), C09B45/22(2006.01), C07D209/14(2006.01), C07D209/96(2006.01), C07D213/84(2006.01), C07D239/60(2006.01),
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)

B41M5/26, C07D209/14, C07D209/96, C07D213/84, C07D239/60, C07D401/12, C07D405/14, C07D409/14, C09B23/00, C09B45/14, C09B45/18, C09B45/20, C09B45/22, C09B69/02, G11B7/244

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/50210 A1 (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyusho), 27 June, 2002 (27.06.02), & EP 1347030 A1 & US 2003/64322 A1	1-4
A	WO 98/29257 A1 (TDK Corp.), 09 July, 1998 (09.07.98), & EP 887202 A1 & US 6168843 B1	1-4
P, A	WO 2005/092988 A1 (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyusho), 06 October, 2005 (06.10.05), (Family: none)	1-4

☒ 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
12 July, 2006 (12.07.06)

Date of mailing of the international search report
25 July, 2006 (25.07.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310051

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2005/083011 A1 (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyusho), 09 September, 2005 (09.09.05), (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310051

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C07D401/12 (2006.01), *C07D405/14* (2006.01), *C07D409/14* (2006.01),
B41M5/26
(2006.01), *G11B7/244* (2006.01)

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

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 0 0 5 1													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09B69/02 (2006.01), C09B23/00 (2006.01), C09B45/14 (2006.01), C09B45/18 (2006.01), C09B45/20 (2006.01), C09B45/22 (2006.01), C07D209/14 (2006.01), C07D209/96 (2006.01), C07D213/84 (2006.01), C07D239/60 (2006.01), C07D401/12 (2006.01), C07D405/14 (2006.01), (特別ページに続く)															
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 (IPC)) Int.Cl. B41M 5/26, C07D 209/14, C07D 209/96, C07D 213/84, C07D 239/60, C07D 401/12, C07D 405/14, C07D 409/14, C09B 23/00, C09B 45/14, C09B 45/18, C09B 45/20, C09B 45/22, C09B 69/02, G11B 7/244															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2006年														
日本国実用新案登録公報	1996-2006年														
日本国登録実用新案公報	1994-2006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) CAplus (STN), REGISTRY (STN)															
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 02/50210 A1 (株式会社 林原生物化学研究所) 2002.06.27 & EP 1347030 A1 & US 2003/64322 A1</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 98/29257 A1 (ティーディーケイ株式会社) 1998.07.09 & EP 887202 A1 & US 6168843 B1</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2005/092988 A1 (株式会社林原生物化学研究所) 2005.10.06 (ファミリーなし)</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号	A	WO 02/50210 A1 (株式会社 林原生物化学研究所) 2002.06.27 & EP 1347030 A1 & US 2003/64322 A1	1-4	A	WO 98/29257 A1 (ティーディーケイ株式会社) 1998.07.09 & EP 887202 A1 & US 6168843 B1	1-4	P, A	WO 2005/092988 A1 (株式会社林原生物化学研究所) 2005.10.06 (ファミリーなし)	1-4
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 請求の範囲の番号													
A	WO 02/50210 A1 (株式会社 林原生物化学研究所) 2002.06.27 & EP 1347030 A1 & US 2003/64322 A1	1-4													
A	WO 98/29257 A1 (ティーディーケイ株式会社) 1998.07.09 & EP 887202 A1 & US 6168843 B1	1-4													
P, A	WO 2005/092988 A1 (株式会社林原生物化学研究所) 2005.10.06 (ファミリーなし)	1-4													
☒ 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 12.07.2006		国際調査報告の発送日 25.07.2006													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 松本 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 0 0 5 1
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 請求の範囲の番号
P, A	WO 2005/083011 A1 (株式会社林原生物化学研究所) 2005. 09. 09 (ファミリーなし)	1-4

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2006/310051

発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））の続き

C07D409/14 (2006.01), *B41M5/26* (2006.01), *G11B7/244* (2006.01)

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
G 1 1 B 7/244 (2006.01) G 1 1 B 7/24 5 1 6

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

(72) 発明者 段王 保文
 日本国岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内
 (72) 発明者 矢野 賢太郎
 日本国岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内
 (72) 発明者 照田 尚
 日本国東京都港区芝五丁目 3 1 番 1 9 号 三菱化学メディア株式会社内
 (72) 発明者 佐竹 賢一
 日本国東京都港区芝五丁目 3 1 番 1 9 号 三菱化学メディア株式会社内
 (72) 発明者 内田 直幸
 日本国東京都港区芝五丁目 3 1 番 1 9 号 三菱化学メディア株式会社内

F ターム(参考) 4C204 BB05 CB03 DB13 EB10 FB03 GB01
 4H056 CA01 CB01 CC08 CE03 DD03 FA05
 5D029 JA04 JB47

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。