(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2013-122051
(P2013-122051A)
(43)公開日　平成25年6月20日(2013.6.20)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09B 69/10	***(2006.01)***	C09B	69/10	CSPB	4J002
C08L 83/08	***(2006.01)***	C08L	83/08		
C09B 1/24	*(2006.01)*	C09B	1/24		
C09B 11/28	*(2006.01)*	C09B	11/28	A	
C09B 47/20	*(2006.01)*	C09B	47/20		

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 35 頁）

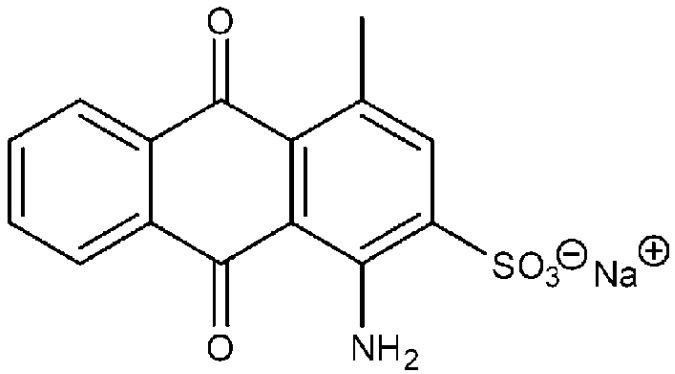
(21)出願番号　特願2012-254890 (P2012-254890)
(22)出願日　平成24年11月21日 (2012.11.21)
(31)優先権主張番号　13/323,747
(32)優先日　平成23年12月12日 (2011.12.12)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　596170170
ゼロックス　コーポレイション
ＸＥＲＯＸ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国、コネチカット州　０６８５６、ノーウォーク、ピーオーボックス　４５０５、グローバー・アヴェニュー　４５
(74)代理人　110001210
特許業務法人ＹＫＩ国際特許事務所
(74)代理人　100093861
弁理士　大賀　眞司
(74)代理人　100129218
弁理士　百本　宏之

最終頁に続く

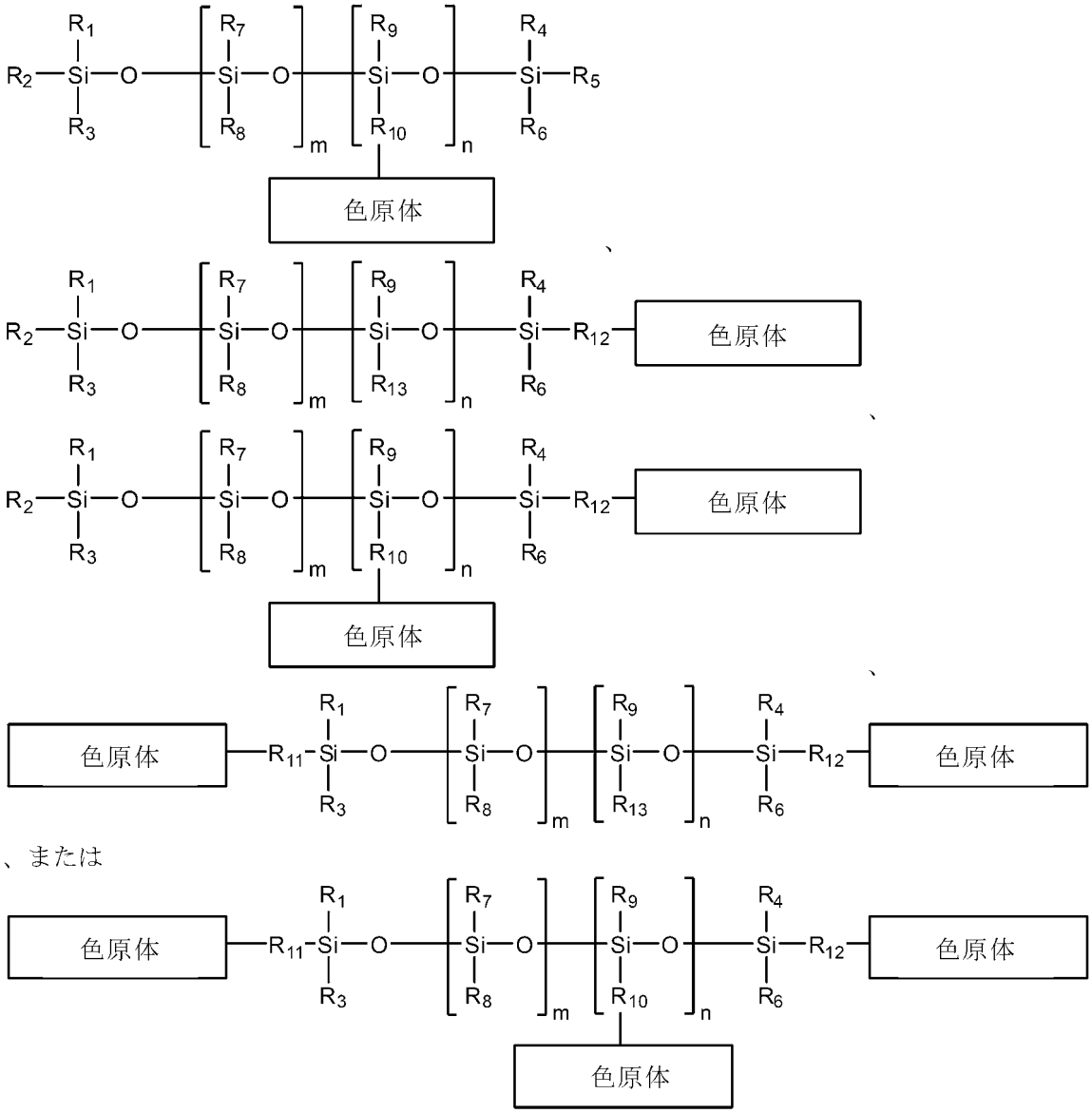
(54)【発明の名称】着色したポリシロキサン

(57)【要約】　（修正有）
【課題】転相ホットメルトインクプリンタの剥離液などの用途に適した着色したポリシロキサン、およびその製造方法の提供。
【解決手段】例えば、アミン官能基化したポリシロキサンとアミンに反応性の置換基を有するアントラキノン染料とを銅触媒存在下、水およびテトラヒドロフランを含む溶媒存在下、加熱しつつ反応させて調整した下式のアントラキノン部分で誘導体化されたポリシロキサン。



【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の式を有する化合物
【化１】



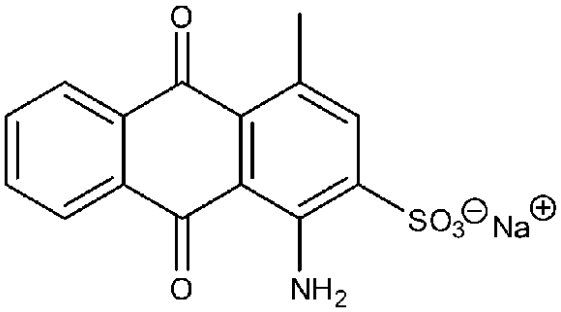
であって、式中、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9およびR_{13}は、それぞれ互いに独立して、
（ｉ）水素；
（ｉｉ）置換および非置換のアルキルを含み、場合により、アルキルにヘテロ原子が存在していてもよい、アルキル；
（ｉｉｉ）置換および非置換のアリールを含み、場合により、アリールにヘテロ原子が存在していてもよい、アリール；
（ｉｖ）置換および非置換のアリールアルキルを含み、場合により、アリールアルキルのアリールまたはアルキルのいずれかにヘテロ原子が存在してもよい、アリールアルキル；または
（ｖ）置換および非置換のアルキルアリールを含み、場合により、アルキルアリールのアリール部分またはアルキル部分のいずれかにヘテロ原子が存在してもよい、アルキルアリールであり；
R_{10}、R_{11}およびR_{12}は、それぞれ互いに独立して、

（ｉ）置換および非置換のアルキレンを含み、場合により、アルキレンにヘテロ原子が存在していてもよい、アルキレン；
（ｉｉ）置換および非置換のアリーレンを含み、場合により、アリーレンにヘテロ原子が存在していてもよい、アリーレン；
（ｉｉｉ）置換および非置換のアリールアルキレンを含み、場合により、アリールアルキレンのアリールまたはアルキルのいずれかにヘテロ原子が存在してもよい、アリールアルキレン；または
（ｉｖ）置換および非置換のアルキルアリーレンを含み、場合により、アルキルアリーレンのアリール部分またはアルキル部分のいずれかにヘテロ原子が存在してもよい、アルキルアリーレンであり；
色原体部分は、可視波長範囲、赤外波長範囲または紫外波長範囲の色を化合物に付与する原子または原子群である、化合物。

【請求項２】
前記色原体がアントラキノン部分である、請求項１に記載の化合物。

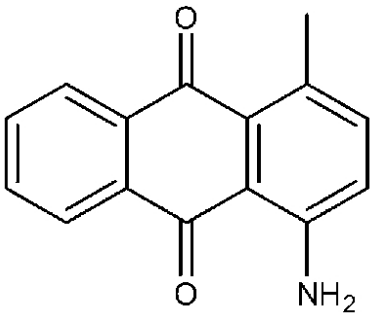
【請求項３】
前記色原体が以下の式を有する、請求項２に記載の化合物。

【化２】



【請求項４】
前記色原体が以下の式を有する、請求項２に記載の化合物。

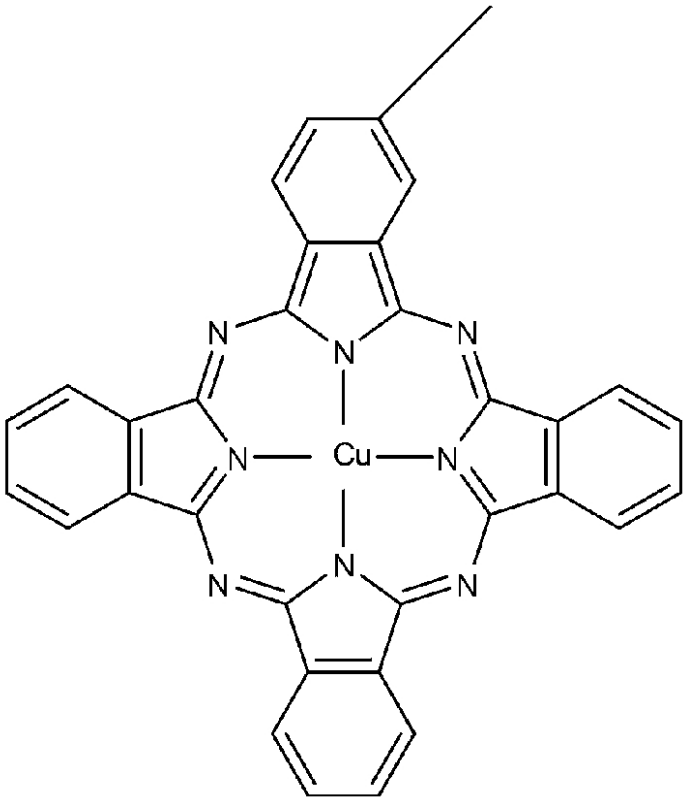
【化３】



【請求項５】
前記色原体がフタロシアニン部分である、請求項１に記載の化合物。

【請求項６】
前記色原体が以下の式を有する、請求項５に記載の化合物。

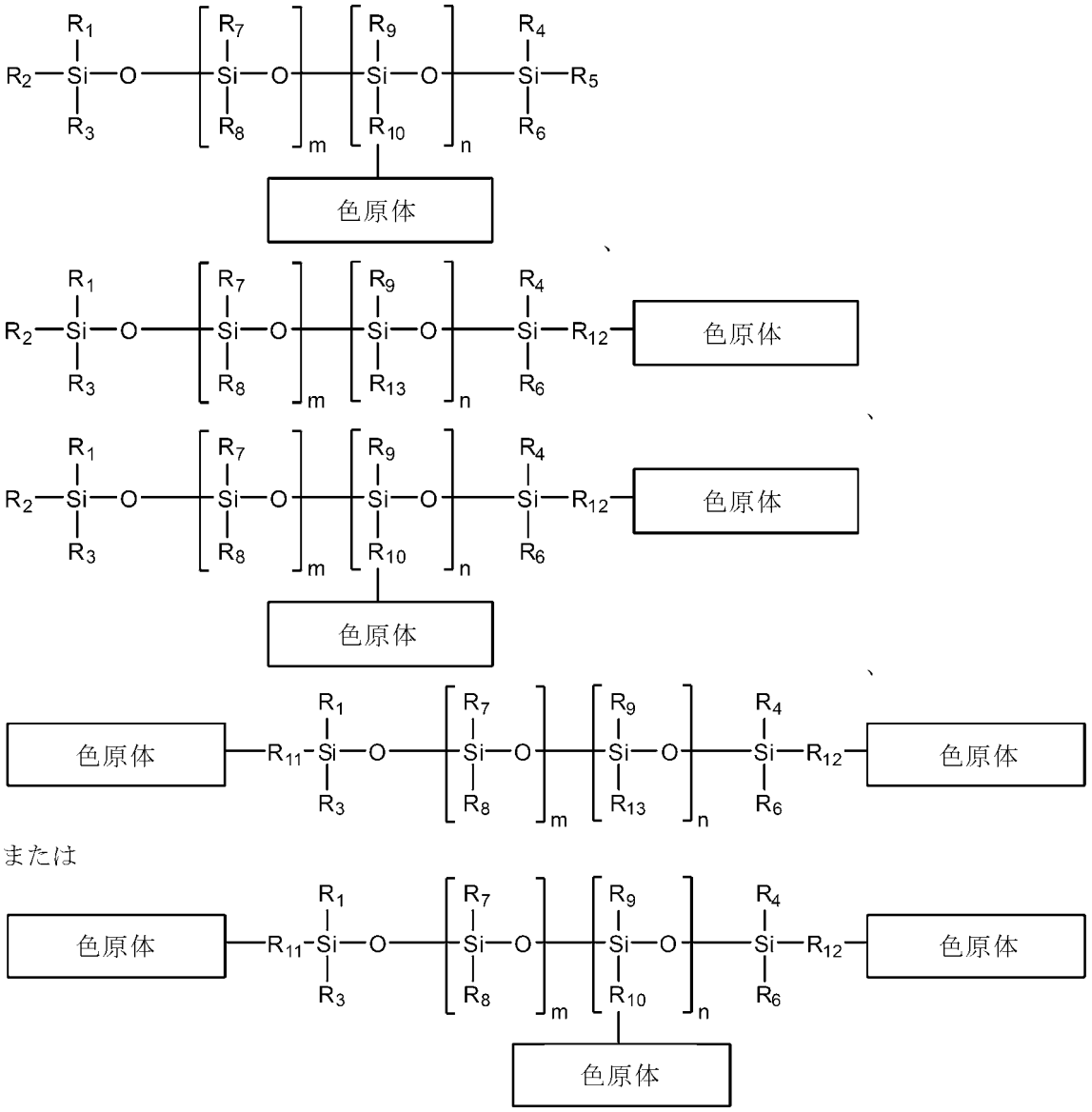
【化４】



【請求項７】
前記色原体がローダミン部分である、請求項１に記載の化合物。
【請求項８】
（ａ）アミン官能基化したポリシロキサンと、
（ｂ）アミンに反応性の置換基を有するアントラキノン染料とを、
（ｃ）銅触媒および
（ｄ）
（ｉ）水および
（ｉｉ）テトラヒドロフランを含む溶媒存在下、加熱しつつ反応させ、アントラキノンで誘導体化されたポリシロキサン生成物を生成することを含む、プロセス。
【請求項９】
（ａ）
（１）メルカプト官能基化ポリシロキサンと、
（２）脱離基を有するフタロニトリルシントンとを、
（３）塩基および
（４）溶媒存在下で反応させ、フタロシアニン前駆体で誘導体化されたポリシロキサンを生成することと；
（ｂ）
（１）フタロシアニン前駆体で誘導体化されたポリシロキサンと、
（２）フタロニトリルシントンとを、
（３）金属塩および
（４）溶媒存在下で反応させ、フタロシアニンで誘導体化されたポリシロキサン生成物を生成することとを含む、プロセス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、転相ホットメルトインクプリンタの剥離液などの用途に適した着色したポリマー、例えば着色したポリシロキサンに関する。

【背景技術】
【０００２】
ポリシロキサン、例えば、ポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）は、転相ホットメルトインクプリンタの剥離液として使用される。これらの材料は、電子写真式融合の剥離剤のような種々の他の用途でも使用される。ＰＤＭＳは、ＳＩＬＬＹ　ＰＵＴＴＹの構成要素であり、ＰＤＭＳがＳＩＬＬＹ　ＰＵＴＴＹに特徴的な粘弾性を付与するため、多くの人々に有名でもある。酢のような匂いのするゴム状シリコーンシーリング剤、接着剤、水中シーラントも、よく知られたＰＤＭＳ含有材料である。さらに、ＰＤＭＳは、消泡剤、離型剤、ダンピング液、熱伝導液、研磨剤、化粧品、ヘアコンディショナーおよび他の用途だけではなく、シリコーングリースおよび他のシリコーン系潤滑剤の構成要素としても使用されている。適切に架橋すれば、ガスケットなどのエラストマー材料を製造することもできる。
【０００３】
印刷プロセスの間中、上のように働くため、ポリシロキサンの「成長」に「従う」ことが望ましいことが多い。しかし、ポリシロキサンの溶解度パラメーターが特有のものであるため、これらの材料に染料を溶解することは、不可能ではないにしてもきわめて難しい。
【０００４】
したがって、これらの意図する目的に既知の材料が適してはいるものの、これらの材料が機械を通っていくのに伴うポリシロキサンの成長に従う方法が依然として必要である。それに加え、「色」が可視波長範囲であるか、ＵＶまたはＩＲまたはヒトの肉眼では見えないある種の他の波長範囲で検出可能であるかを問わず、「着色した」ポリシロキサンが依然として必要である。さらに、ポリシロキサンへの染料および他の材料の不溶性に起因する困難に対処しつつ、ポリシロキサンに共有結合する色原体を含む化合物を合成する方法が依然として必要である。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本明細書には、以下の式を有する化合物

【化１】



が開示されており、式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、Ｒ５、Ｒ６、Ｒ７、Ｒ８、Ｒ９およびＲ１３は、それぞれ互いに独立して、（ｉ）水素原子；（ｉｉ）置換および非置換のアルキル基を含み、場合により、アルキル基にヘテロ原子が存在していてもよい、アルキル基；（ｉｉｉ）置換および非置換のアリール基を含み、場合により、アリール基にヘテロ原子が存在していてもよい、アリール基；（ｉｖ）置換および非置換のアリールアルキル基を含み、場合により、アリールアルキル基のアリールまたはアルキルのいずれかにヘテロ原子が存在してもよい、アリールアルキル基；または（ｖ）置換および非置換のアルキルアリール基を含み、場合により、アルキルアリール基のアリール部分またはアルキル部分のいずれかにヘテロ原子が存在してもよい、アルキルアリール基であり；Ｒ１０、Ｒ１１およびＲ１２は、それぞれ互いに独立して、（ｉ）置換および非置換のアルキレン基を含み、場合により、アルキレン基にヘテロ原子が存在していてもよい、アルキレン基；（ｉｉ）置換および非置換のアリーレン基を含み、場合により、アリーレン基にヘテロ原子が存在していてもよい、アリーレン基；（ｉｉｉ）置換および非置換のアリールアルキレン基を含み、場合により、アリールアルキレン基のアリールまたはアルキルのいずれかにヘテロ原子が存在してもよい、アリールアルキレン基；または（ｉｖ）置換および非置換のアルキルアリーレン基を含み、場合により、アルキルアリーレン基のアリール部分またはアルキル部分のいずれかにヘテロ原子が存在してもよい、アルキルアリーレン基であり

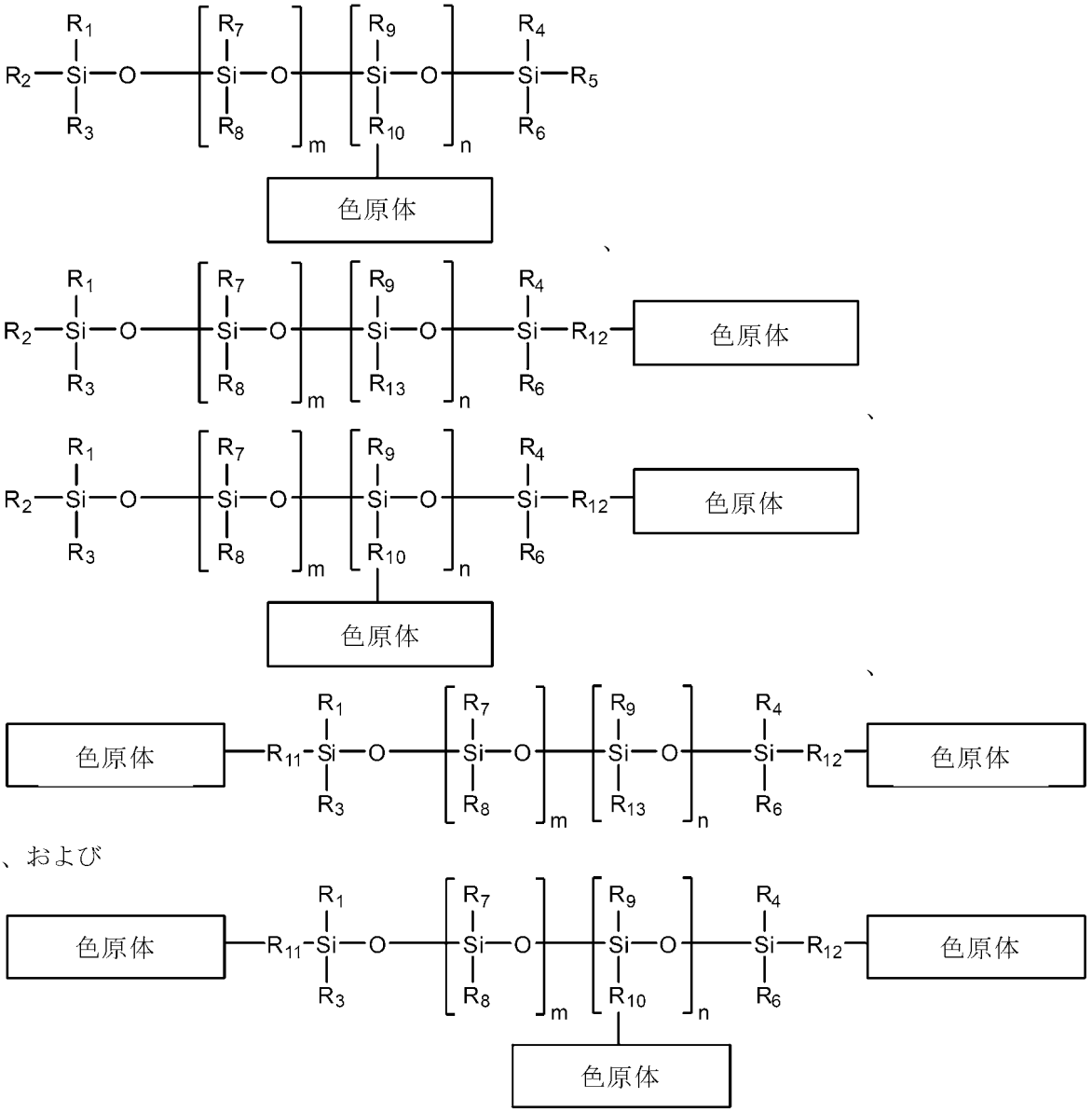
；色原体部分は、可視波長範囲、赤外波長範囲または紫外波長範囲の色を化合物に付与する原子または原子群である。

【発明を実施するための形態】

【０００６】

本明細書には、以下の式を有する化合物

【化２】



、および

が開示されており、式中、

R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9およびR_{13}は、それぞれ互いに独立して、

（ｉ）水素；

（ｉｉ）アルキル（直鎖および分枝鎖、飽和または不飽和、環状および非環状、置換および非置換のアルキルを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、場合によりアルキルに存在していてもよい）、一実施形態では、少なくとも１個の炭素原子、種々の実施形態では、２２個以下または５個以下の炭素を含む；

（ｉｉｉ）アリール（置換および非置換のアリールを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、場合によりアリールに存在していてもよく、一実施形態では、少なくとも６個の炭素、一実施形態では、１２個以下の炭素を含む；

（ｉｖ）アリールアルキル（置換および非置換のアリールアルキルを含み、アリールアルキルのアルキル部分は、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状、置換または非置換であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、場合により、アリールアルキルのアリールまたはアルキルのいずれかに存在していてもよい）、一実施形態では、少なくとも７個の炭素、種々の実施形態では、２８個以下または１０個以下の炭素を含む、例えば、ベンジルなど；または

（ｖ）アルキルアリール（置換および非置換のアルキルアリールを含み、アルキルアリールのアルキル部分は、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状、置換または非置換であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、場合により、アルキルアリールのアリール部分またはアルキル部分のいずれかに存在していてもよく、一実施形態では、少なくとも７個の炭素、種々の実施形態では、２８個以下または１０個以下の炭素を含む、例えば、トリルなど

であり；

R_{10}、R_{11}およびR_{12}は、それぞれ互いに独立して、

（ｉ）アルキレン（直鎖および分枝鎖、飽和または不飽和、環状および非環状、置換および非置換のアルキレンを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、場合によりアルキレンに存在していてもよく、一実施形態では、少なくとも１個の炭素原子、種々の実施形態では、２２個以下または５個以下の炭素を含む；

（ｉｉ）アリーレン（置換および非置換のアリーレンを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、場合によりアリーレンに存在していてもよく、一実施形態では、少なくとも６個の炭素、一実施形態では、１２個以下の炭素を含む；

（ｉｉｉ）アリールアルキレン（置換および非置換のアリールアルキレンを含み、アリールアルキレンのアルキル部分は、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状、置換または非置換であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、場合により、アリールアルキレンのアリールまたはアルキルのいずれかに存在していてもよい）、一実施形態では、少なくとも７個の炭素、種々の実施形態では、２８個以下または１０個以下の炭素を含む、例えば、ベンジレンなど；または

（ｉｖ）アルキルアリーレン（置換および非置換のアルキルアリーレンを含み、アルキルアリーレンのアルキル部分は、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状、置換または非置換であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、場合により、アルキルアリーレンのアリール部分またはアルキル部分のいずれかに存在していてもよく、一実施形態では、少なくとも７個の炭素、種々の実施形態では、２８個以下または１０個以下の炭素を含む、例えば、トリレンなど

であり；

色原体部分は、可視波長範囲、赤外波長範囲または紫外波長範囲の色を化合物に付与する原子または原子群であり；

置換アルキル基、置換アルキレン基、置換アリール基、置換アリーレン基、置換アリールアルキル基、置換アリールアルキレン基、置換アルキルアリール基および置換アルキルアリーレン基の置換基は、限定されないが、ハロゲン、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル、チオカルボニル、サルフェート、スルホネート、スルホン酸、スルフィド、スルホキシド、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスフェート、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホン、アシル、酸無水物、アジド、アゾ、シアナト、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、カルボキシレート、カルボン酸、ウレタン基、尿素基、これらの混合物などであってもよく、２個以上の置換基が結合して環を形成していてもよい。

【０００７】

ある実施形態では、色原体で置換されていない基「ｍ」に２種類以上のモノマーの混合

物が含まれる。ある実施形態では、色原体で置換された基「ｎ」に２種類以上のモノマーの混合物が含まれる。

【０００８】

具体的な一実施形態では、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9およびR_{13}はすべてメチルである。

【０００９】

具体的な一実施形態では、R_{10}、R_{11}およびR_{12}のうち、少なくとも１つはｎ－プロピレンである。別の具体的な実施形態では、R_{10}、R_{11}およびR_{12}のうち、少なくとも１つはｎ－エチレンである。

【００１０】

本明細書で開示するという目的のために、「色原体」との用語は、着色される分子および複数の分子に色を付与する原子群をすべて指し示すために使用されるだろう。「色」および「着色した」とは、分子が、可視波長範囲、紫外波長範囲または赤外波長範囲の光を吸収することを意味する。「色原体化合物」は、それ自体が着色しているか否かにかかわらず、ポリシロキサン化合物と反応し、色原体部分が共有結合したポリシロキサンを生成することができる化合物である。

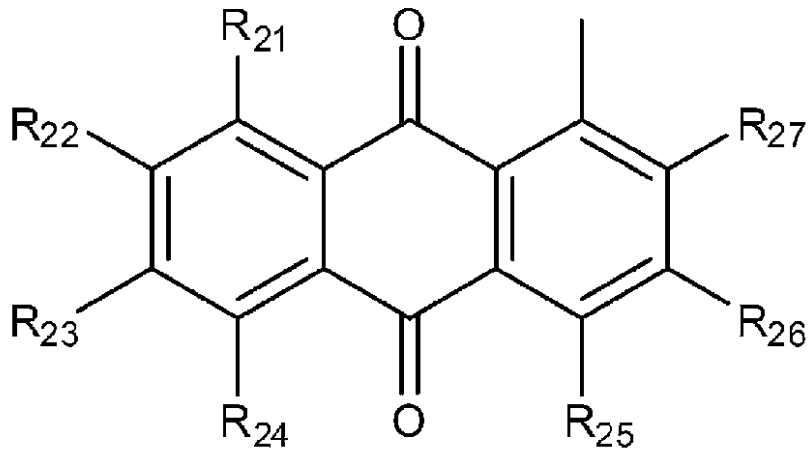
【００１１】

本明細書で開示するという目的のために、「可視波長範囲」は、４００～７００ナノメートルであると定義され、「紫外波長範囲」は、２００～４００ナノメートルであると定義され、「赤外波長範囲」は、７００～１４００ナノメートルであると定義される。

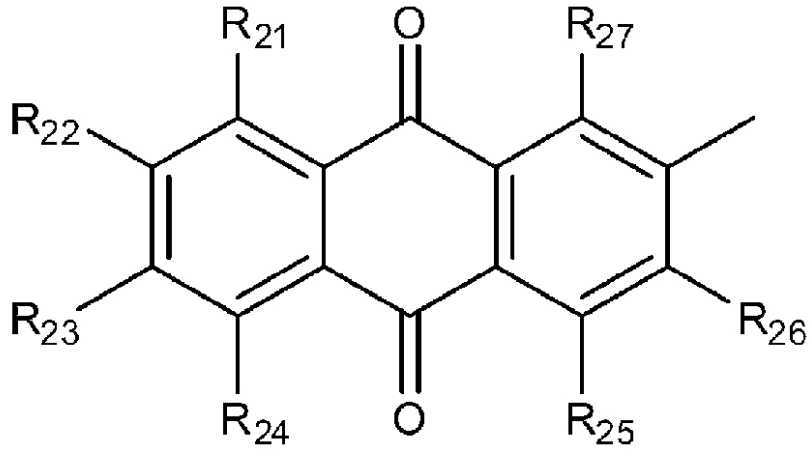
【００１２】

一実施形態では、色原体部分は、アントラキノン部分である。アントラキノン部分は、以下の式

【化３】



または



を有していてもよく、式中、

R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}、R_{26}およびR_{27}は、それぞれ互いに独立して、

（ｉ）水素；

（ｉｉ）アルキル（直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和、環状、置換および非置換のアルキルを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、アルキルに存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも１個の炭素原子、種々の実施形態では、５０個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む；

（ｉｉｉ）アリール（非置換および置換のアリールを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、アリールに存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも６個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む；

（ｉｖ）アリールアルキル（非置換および置換のアリールアルキルを含み、アリールアルキルのアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および／または環状であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、アリールアルキルのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも７個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む、例えば、ベンジルなど；

（ｖ）アルキルアリール（非置換および置換のアルキルアリールを含み、アルキルアリールのアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および／または環状であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、アルキルアリールのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも７個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む、例えば、トリルなど；

（ｖｉ）ハロゲン、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など；

（ｖｉｉ）エステル基；

（ｖｉｉｉ）アミド基；

（ｉｘ）スルホン；

（ｘ）アミンまたはアンモニウム；

（ｘｉ）ニトリル；

（ｘｉｉ）ニトロ；

（ｘｉｉｉ）ヒドロキシ；

（ｘｉｖ）メルカプト（チオール）；

（ｘｖ）シアノ；

（ｘｖｉ）ピリジン基またはピリジニウム基；

（ｘｖｉｉ）エーテル基；

（ｘｖｉｉｉ）チオエーテル基；

（ｘｉｘ）アルデヒド基；

（ｘｘ）ケトン基；

（ｘｘｉ）カルボニル；

（ｘｘｉｉ）チオカルボニル；

（ｘｘｉｉｉ）サルフェート；

（ｘｘｉｖ）スルフィド；

（ｘｘｖ）スルホキシド；

（ｘｘｖｉ）ホスフィン基またはホスホニウム基；

（ｘｘｖｉｉ）ホスフェート；

（ｘｘｖｉｉｉ）ニトロソ；

（ｘｘｉｘ）アシル；

（ｘｘｘ）酸無水物；
（ｘｘｘｉ）アジド；
（ｘｘｘｉｉ）アゾ；
（ｘｘｘｉｉｉ）シアナト；
（ｘｘｘｉｖ）イソシアナト；
（ｘｘｘｖ）チオシアナト；
（ｘｘｘｖｉ）イソチオシアナト；
（ｘｘｘｖｉｉ）ウレタン（カルバメート）基；
（ｘｘｘｖｉｉｉ）尿素（カルバミド）基；
（ｘｘｘｉｘ）カルボン酸またはカルボキシレート；または
（ｘｌ）スルホン酸またはスルホネート
であってもよく；

R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}、R_{26}およびR_{27}は、それぞれ、中心構造にある環に接続していてもよく；

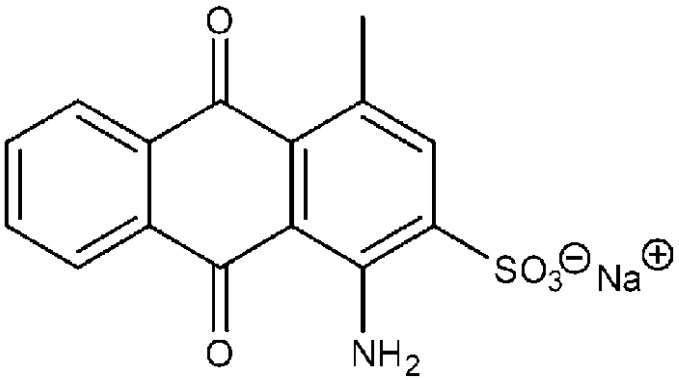
R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}、R_{26}およびR_{27}のうち、２つ以上が結合して環を形成していてもよく；

置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルキルアリール基の置換基の例としては、（限定されないが）ヒドロキシ、ハロゲン、アミン基、イミン基、アンモニウム基、シアノ、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル、チオカルボニル、サルフェート、スルホネート、スルホン酸、スルフィド、スルホキシド、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスフェート、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホン、アシル、酸無水物、アジド、アゾ、シアナト、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、カルボキシレート、カルボン酸、ウレタン基、尿素基、シリル基、シリルオキシ基、シラン基、これらの混合物などが挙げられ、２個以上の置換基が結合して環を形成していてもよい。

【００１３】

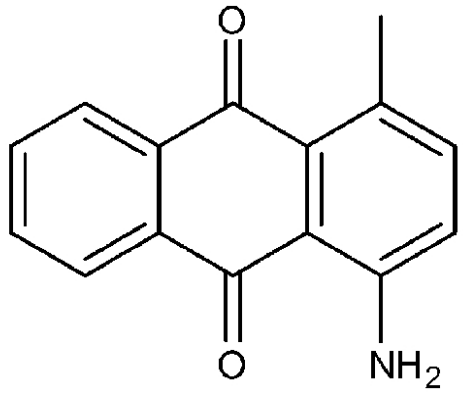
具体的な一実施形態では、色原体部分は、以下の式を有する。

【化４】



別の具体的な実施形態では、色原体部分は、以下の式を有する。

【化５】

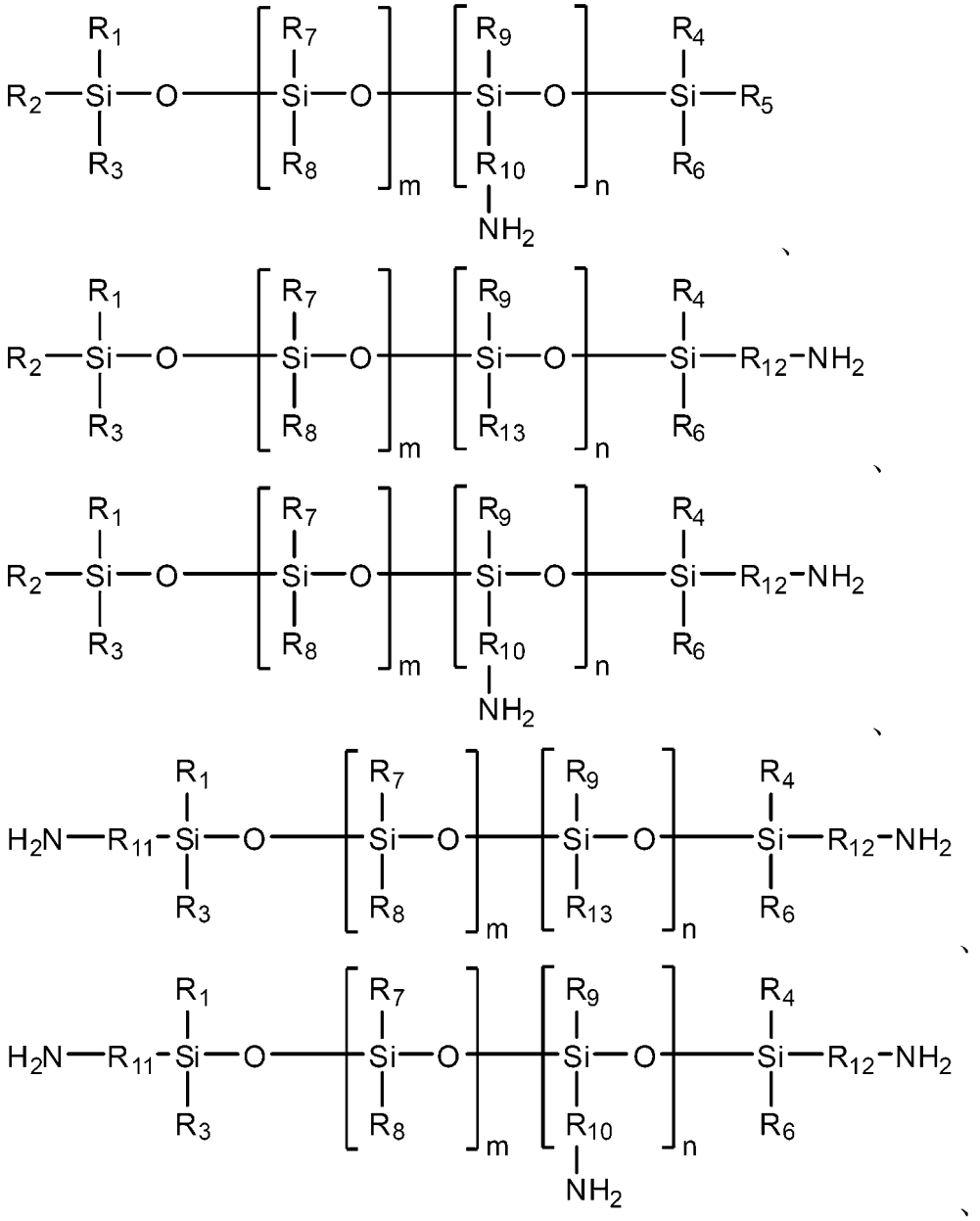


【００１４】

アントラキノン色原体を、任意の望ましい方法または任意の有効な方法によってポリシロキサンと反応させることができる。一実施形態では、反応は、以下のように進行する。

アミン官能基化したポリシロキサン、例えば、以下の一般式のいずれか

【化６】



またはこれらの混合物を、銅付加物触媒（例えば、酢酸銅、銅金属粉末、硫酸銅または他の銅塩およびこれらの混合物）および成分が溶解性または混和性である溶媒（例えばテトラヒドロフラン、水とテトラヒドロフランの混合物など）存在下、熱および撹拌を加えつつ、アミンと反応性の置換基（例えば、ハロゲン原子など）を有するアントラキノン染料と反応させ、生成物を生成することができる。また、二級アミンを使用することもできる。

【００１５】

アミン官能基化したポリシロキサンと臭素化アントラキノンとの反応は、任意の望ましい温度または適切な温度、種々の実施形態では、少なくとも２５℃、少なくとも５０℃、または少なくとも７５℃、種々の実施形態では、１５０℃以下、１２５℃以下、または１００℃以下で行ってもよい。

【００１６】

アミン官能基化したポリシロキサンと臭素化アントラキノンとの反応は、任意の望ましい時間または適切な時間、種々の実施形態では、少なくとも３０分、少なくとも１時間、または少なくとも５時間、一実施形態では、１週間以下、４日以下、または１日以下で行

ってもよい。

【００１７】

アミン官能基化したポリシロキサンとアミン反応性アントラキノンとの相対量は、任意の望ましいモル比または任意の有効なモル比であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：０．０５、少なくとも１：０．５または少なくとも１：０．９、種々の実施形態では、１：１．０５、１以下：１．０１、または１以下：１であってもよい。

【００１８】

銅付加物触媒の存在量は、任意の望ましい量または任意の有効な量であってもよく、染料に対するモル比が、種々の実施形態では、少なくとも１：１０００、少なくとも１：５００または少なくとも１：１００、種々の実施形態では、１以下：１、１以下：５、または１以下：５０であってもよい。

【００１９】

存在する溶媒の相対量は、シロキサンに対して重量基準で、任意の望ましい量または任意の有効な量であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：１００、少なくとも１：５０または少なくとも１：２、種々の実施形態では、１以下：１、５以下：１または２５以下：１であってもよい。

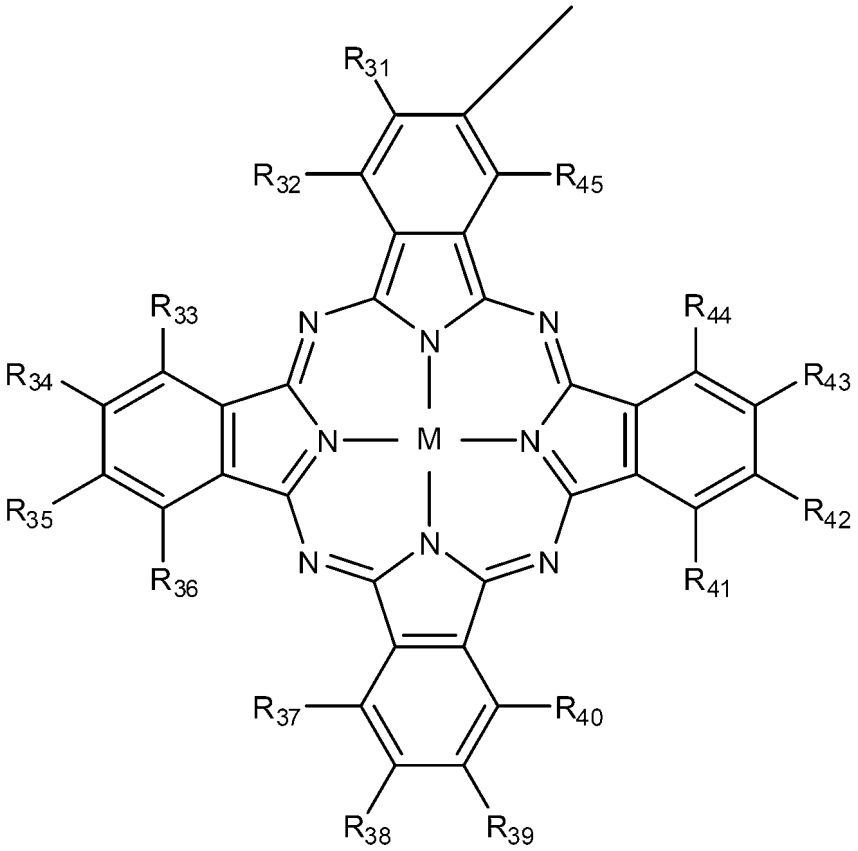
【００２０】

テトラヒドロフランと水との相対量は、任意の望ましい比率または任意の相対比率であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１０００：１、少なくとも５００：１または少なくとも１００：１、種々の実施形態では、１以下：１、５以下：１または２５以下：１であってもよい。

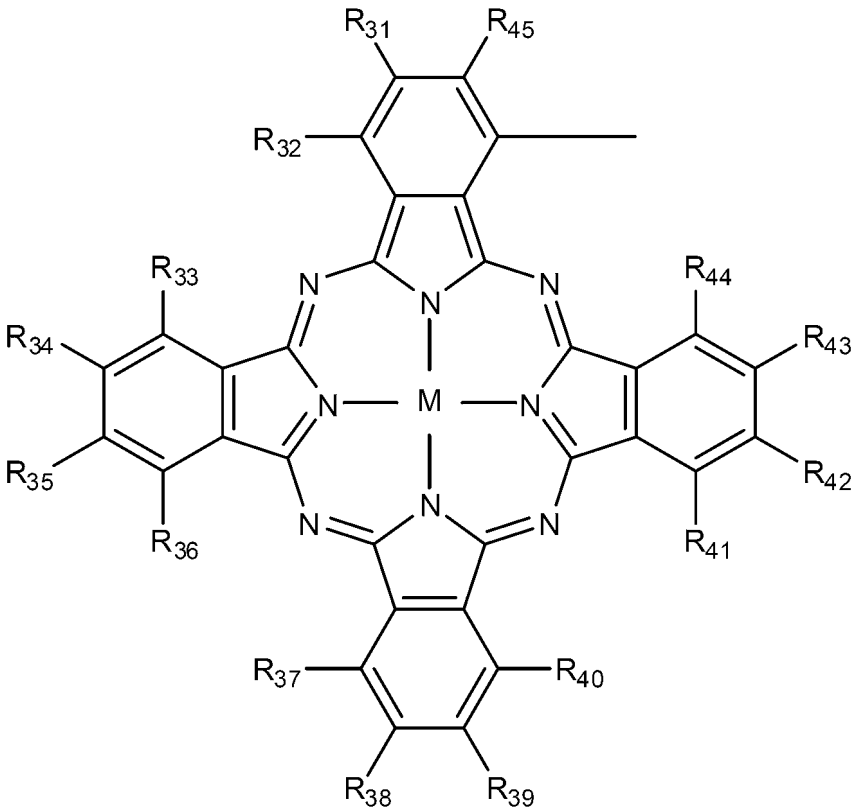
【００２１】

別の実施形態では、色原体部分は、フタロシアニン部分である。フタロシアニン部分は、以下の式

【化７】



または



を有していてもよく、式中、

R_{31}、R_{32}、R_{33}、R_{34}、R_{35}、R_{36}、R_{37}、R_{38}、R_{39}、R_{40}、R_{41}、R_{42}、R_{43}、R_{44}およびR_{45}は、それぞれ互いに独立して、

（ｉ）水素；
（ｉｉ）アルキル（直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和、環状の置換および非置換のアルキルを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、アルキルに存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも１個の炭素原子、種々の実施形態では、５０個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む；
（ｉｉｉ）アリール（非置換および置換のアリールを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、アリールに存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも６個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む；
（ｉｖ）アリールアルキル（非置換および置換のアリールアルキルを含み、アリールアルキルのアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および／または環状であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、アリールアルキルのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも７個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む、例えば、ベンジルなど；
（ｖ）アルキルアリール（非置換および置換のアルキルアリールを含み、アルキルアリールのアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および／または環状であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、アルキルアリールのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも７個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む、例えば、トリルなど；
（ｖｉ）ハロゲン、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など；
（ｖｉｉ）エステル基；
（ｖｉｉｉ）アミド基；
（ｉｘ）スルホン；
（ｘ）アミン基またはアンモニウム基；
（ｘｉ）ニトリル；
（ｘｉｉ）ニトロ；
（ｘｉｉｉ）ヒドロキシ；
（ｘｉｖ）メルカプト（チオール）；
（ｘｖ）シアノ；
（ｘｖｉ）ピリジン基またはピリジニウム基；
（ｘｖｉｉ）エーテル基；
（ｘｖｉｉｉ）チオエーテル基；
（ｘｉｘ）アルデヒド基；
（ｘｘ）ケトン基；
（ｘｘｉ）カルボニル；
（ｘｘｉｉ）チオカルボニル；
（ｘｘｉｉｉ）サルフェート；
（ｘｘｉｖ）スルフィド；
（ｘｘｖ）スルホキシド；
（ｘｘｖｉ）ホスフィン基またはホスホニウム基；
（ｘｘｖｉｉ）ホスフェート；
（ｘｘｖｉｉｉ）ニトロソ；
（ｘｘｉｘ）アシル；
（ｘｘｘ）酸無水物；
（ｘｘｘｉ）アジド；
（ｘｘｘｉｉ）アゾ；

（ｘｘｘｉｉｉ）シアナト；
（ｘｘｘｉｖ）イソシアナト；
（ｘｘｘｖ）チオシアナト；
（ｘｘｘｖｉ）イソチオシアナト；
（ｘｘｘｖｉｉ）ウレタン（カルバメート）基；
（ｘｘｘｖｉｉｉ）尿素（カルバミド）基；
（ｘｘｘｉｘ）カルボン酸またはカルボキシレート；または
（ｘｌ）スルホン酸またはスルホネート
であってもよく；

R_{31}、R_{32}、R_{33}、R_{34}、R_{35}、R_{36}、R_{37}、R_{38}、R_{39}、R_{40}、R_{41}、R_{42}、R_{43}、R_{44}およびR_{45}は、それぞれ、中心構造にある環に接続していてもよく；

R_{31}、R_{32}、R_{33}、R_{34}、R_{35}、R_{36}、R_{37}、R_{38}、R_{39}、R_{40}、R_{41}、R_{42}、R_{43}、R_{44}およびR_{45}のうち、２つ以上が結合して環を形成していてもよく；

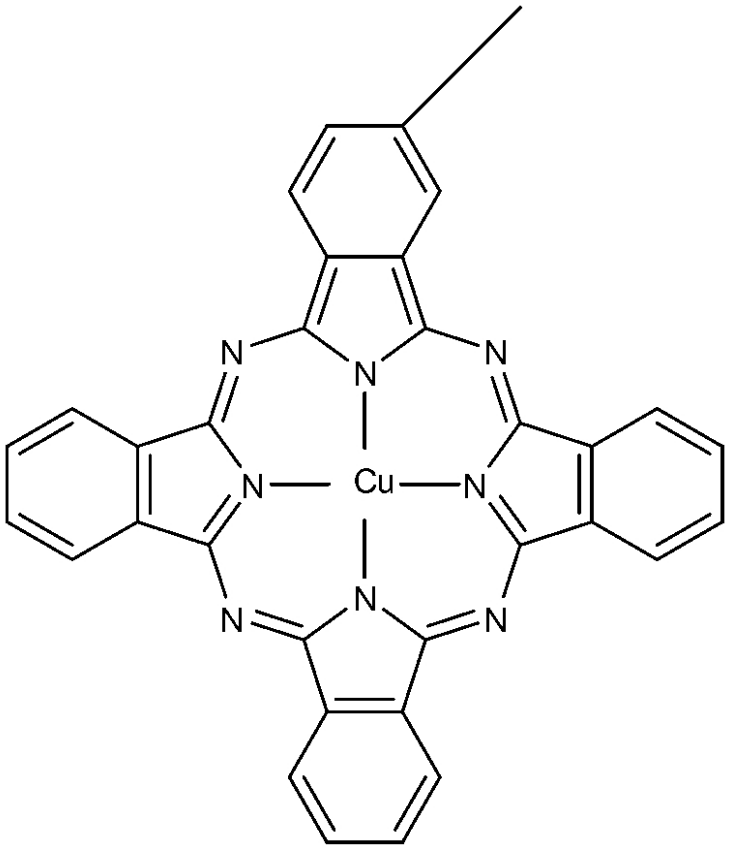
置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルキルアリール基の置換基の例としては、（限定されないが）ヒドロキシ、ハロゲン、アミン基、イミン基、アンモニウム基、シアノ、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル、チオカルボニル、サルフェート、スルホネート、スルホン酸、スルフィド、スルホキシド、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスフェート、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホン、アシル、酸無水物、アジド、アゾ、シアナト、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、カルボキシレート、カルボン酸、ウレタン基、尿素基、シリル基、シリルオキシ基、シラン基、これらの混合物などが挙げられ、２個以上の置換基が結合して環を形成していてもよく；

Ｍは、フタロシアニン分子の中央にある空洞に結合する能力をもつ原子または原子群であり、アキシャル位の配位子は、場合によりＭに接続していてもよい。例えば、Ｐｈｔｈａｌｏｃｙａｎｉｎｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ、Ｎ．Ｂ．ＭｃＫｅｏｗｎ、Ｃａｍｂｒｉｄｇｅ Ｕｎｉｖｅｒｓｉｔｙ Ｐｒｅｓｓ（１９９８）、Ｃｈａｐｔｅｒ １、Ｔａｂｌｅ １．１に開示されているように、７０種類の原子または基が、フタロシアニン分子の中央にある空洞に結合することが知られており、限定されないが、２個の水素原子、リチウム原子、ナトリウム原子またはカリウム原子；二価の金属原子、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズ、鉛、カドミウムなど、およびこれらの混合物；二価のハロ金属またはハロメタロイド基、例えば、塩化鉄（ＩＩＩ）、塩化チタン（ＩＩＩ）、塩化クロム（ＩＩＩ）、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、塩化リン（ＩＩＩ）、二塩化チタン（ＩＶ）、二塩化ケイ素、二塩化ゲルマニウム、二塩化スズなど、およびこれらの対応するフッ化物、臭化物、ヨウ化物、およびこれらの混合物；二価のヒドロキシ金属基、例えば、ヒドロキシアルミニウム、ヒドロキシガリウム、ジヒドロキシケイ素、ジヒドロキシゲルマニウム、ジヒドロキシスズなど、およびこれらの混合物；二価のオキソ－金属基、例えば、オキソ－モリブデン（ＩＶ）、オキソ－バナジウム（ＩＶ）、オキソ－チタン（ＩＶ）など、およびこれらの混合物；二価の金属－オキシ炭化水素基またはメタロイド－オキシ炭化水素基、例えば、アルコキシアルミニウム、アルコキシガリウム、ジアルコキシケイ素、ジアリールオキシゲルマニウムなど、およびこれらの混合物（オキシ炭化水素基は、オキシアルキル基、オキシアリール基、オキシアルキルアリール基、オキシアリールアルキル基、オキシヘテロ環基またはこれらの混合物であり、典型的には、１～２０個の炭素を含むなど）、およびこれらの混合物が挙げられる。

【００２２】

具体的な一実施形態では、色原体部分は、以下の式を有する銅フタロシアニンである。

【化８】



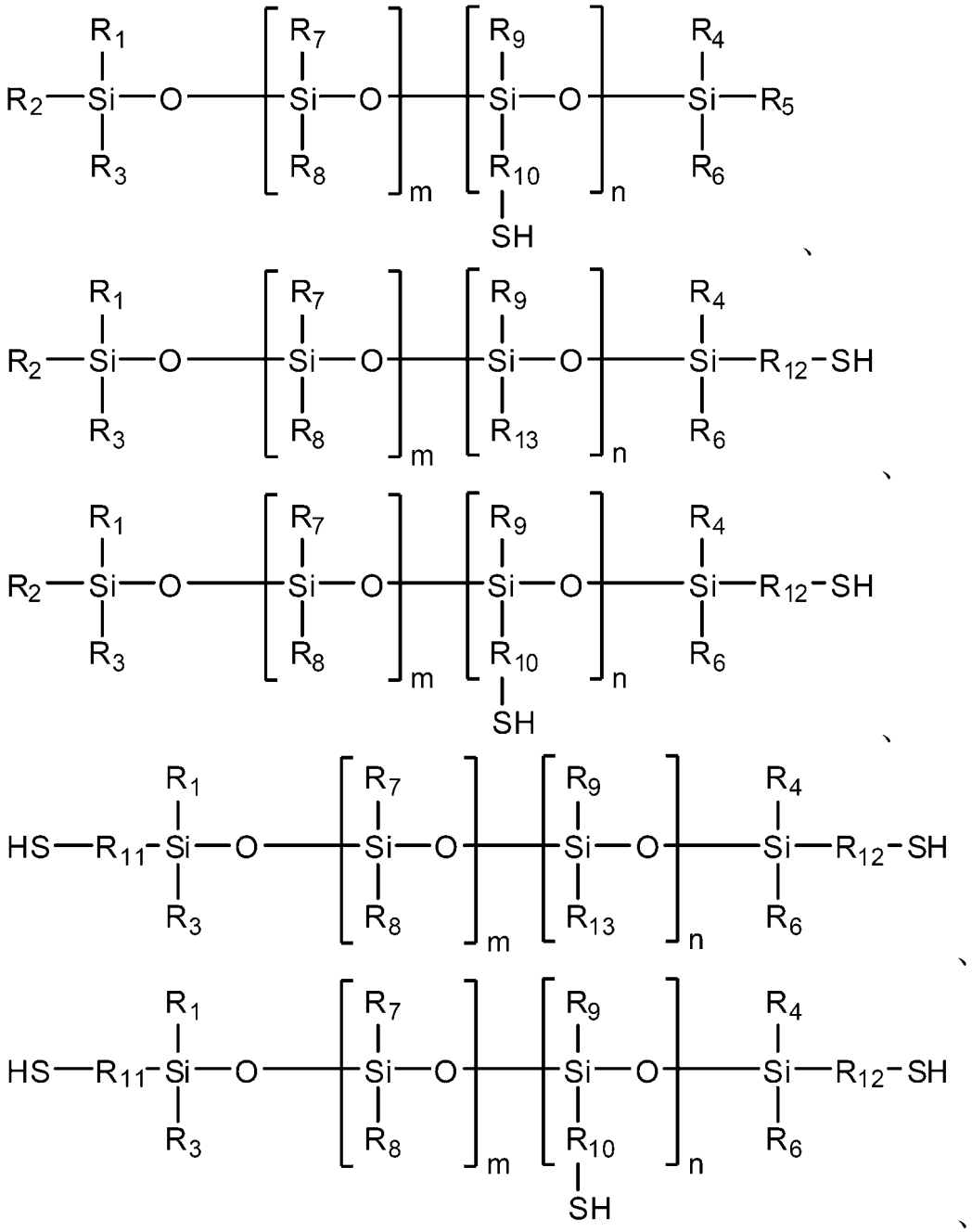
【００２３】

フタロシアニン色原体を、任意の望ましい方法または任意の有効な方法によってポリシロキサンと反応させることができる。一実施形態では、反応は、以下のように進行する。

【００２４】

以下の一般式を有するメルカプト官能基化（チオール官能基化）したポリシロキサン

【化９】



またはこれらの混合物を、塩基（例えば、K_2CO_3、Na_2CO_3、Li_2CO_3、NaOH、KOH、LiH、NaH、KH、Hunig塩基、他の三級アミンなど、およびこれらの混合物）および非プロトン性極性溶媒（例えば、ジメチルホルムアミドなど、およびこれらの混合物）存在下、熱および撹拌を加えつつ、脱離基を有するフタロニトリルシントン（例えば、ニトロフタロニトリル、ナフタレンジカルボニトリルなど、およびこれらの混合物）と反応させ、フタロシアニン前駆体で誘導体化されたポリシロキサンを生成する。その後、フタロシアニン前駆体で誘導体化されたポリシロキサンを、金属塩（例えば、無水塩および水和塩、または以下の式

$MX_n \bullet yH_2O$

を有する錯体）存在下、過剰量のフタロニトリルシントンと反応させ（フタロシアニン基を介するポリシロキサン鎖の「架橋」を最小限にするため）、ここで、Mは、金属、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、スカン

ジウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛など、およびこれらの混合物であり、Ｘは、アニオン、例えば、カルボン酸を含有する部分（例えば、ギ酸アニオン、酢酸アニオン、アセト酢酸イオン、プロピオン酸イオン、ブタン酸イオン、安息香酸イオンなど、およびこれらの混合物）、アルコキシド（例えば、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシドなど、およびこれらの混合物）、アセチルアセトナト、ハロゲン化物イオン（例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭化物イオン、またはヨウ化物イオン、およびこれらの混合物）、硫酸イオン、アルキル硫酸イオン、アリールスルホン酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオンなど、およびこれらの混合物であり、ｎは、金属の価数をあらわす数であり、ｙは、０～１０の数である。具体例としては、（限定されないが）無水塩化銅、水和塩化銅、無水酢酸銅、水和酢酸銅、無水硫酸銅、水和硫酸銅、無水硝酸銅、水和硝酸銅、無水臭化銅、水和臭化銅など、およびこれらの混合物が挙げられる。試薬を、溶媒（例えば、エチレングリコール、アミルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、テトラリン、デカリン、ＩＳＯＰＡＲ（登録商標）（Ｅｘｘｏｎから入手可能な精製鉱物スピリット溶媒）、キシレン、トリブチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、キノリン、１－クロロナフタレン、トリアルカノールアミン、モノアルキルジアルカノールアミン、ジアルキルモノアルカノールアミン（例えば、２－ジメチルアミノエタノール、２－ジエチルアミノエタノール、２－ジメチルアミノ－１－プロパノールなど）、ジメチルスルホキシド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、１－メチル－２－ピロリジノン、Ｎ－シクロヘキシル－２－ピロリジノン、スルホランなど、およびこれらの混合物）存在下、熱および撹拌を加えつつ混合し、フタロシアニンで誘導体化されたポリシロキサン生成物を生成する。

【００２５】

金属塩とフタロニトリルシントンとの相対量は、任意の望ましいモル比または任意の有効なモル比であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：３、少なくとも１：３．５または少なくとも１：４、種々の実施形態では、１以下：５、１以下：４．５または１以下：４．１であってもよい。

【００２６】

メルカプト官能化したポリシロキサンとフタロニトリルシントンとの相対量は、任意の望ましいモル比または任意の有効なモル比であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：０．１、少なくとも１：０．２または少なくとも１：０．９、種々の実施形態では、１以下：１、１以下：１．０５、または１以下：１．０１であってもよい。

【００２７】

塩基とフタロニトリルシントンとの相対量は、任意の望ましいモル比または任意の有効なモル比であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：１０、少なくとも１：５または少なくとも１：１、種々の実施形態では、１．１以下：１、１．５以下：１または２以下：１であってもよい。

【００２８】

前駆体を生成するための溶媒とシロキサンとの相対量は、重量基準で、任意の望ましい比率または任意の相対比率であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：１００、少なくとも１：５０または少なくとも１：２、種々の実施形態では、１以下：１、５以下：１または２５以下：１であってもよい。

【００２９】

前駆体の生成は、任意の望ましい温度または適切な温度、種々の実施形態では、少なくとも２５℃、少なくとも５０℃、または少なくとも７５℃、種々の実施形態では、１５０℃以下、１２５℃以下、または１００℃以下で行ってもよい。

【００３０】

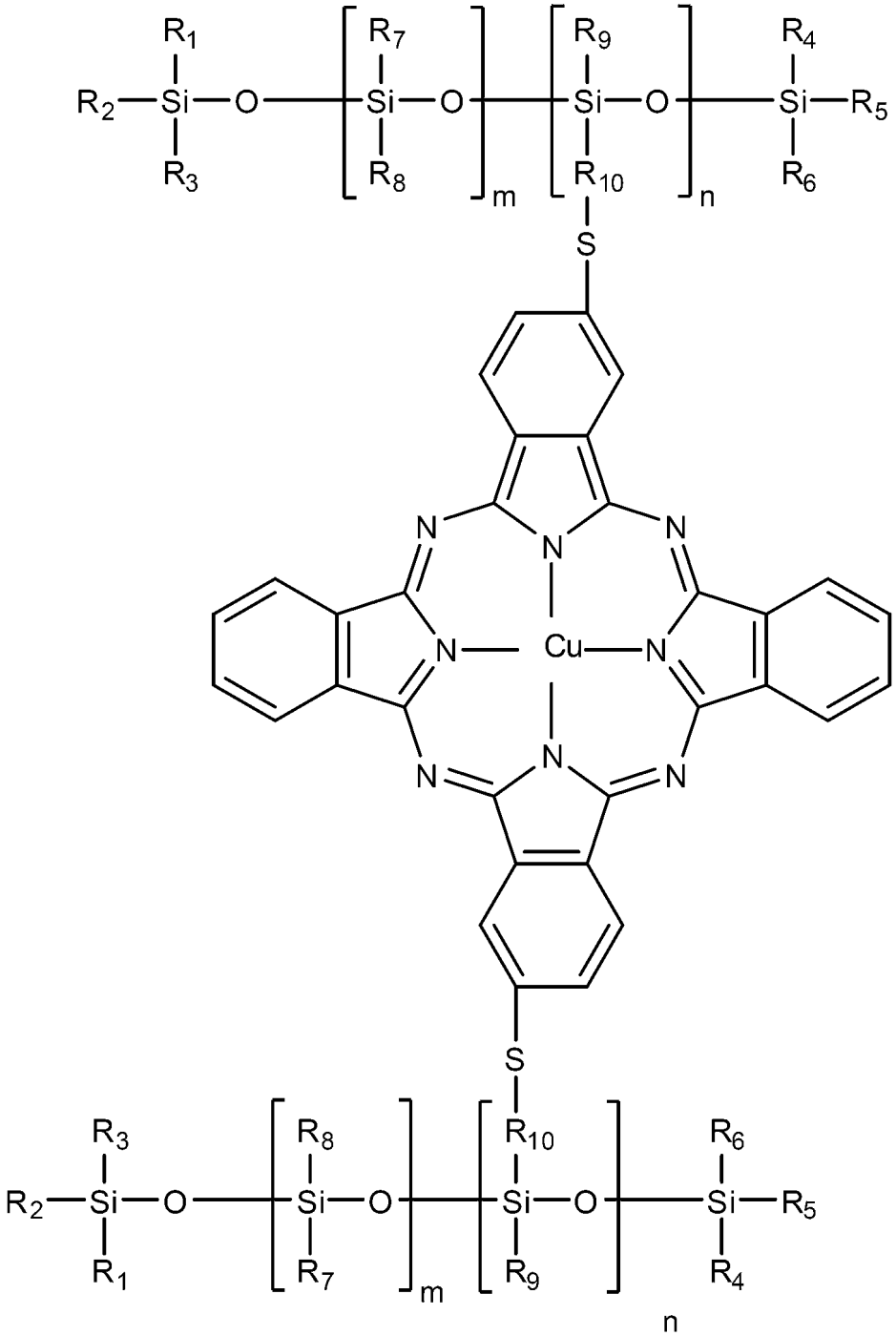
前駆体の生成は、任意の望ましい時間または有効な時間、種々の実施形態では、少なくとも３０分、少なくとも１時間、または少なくとも５時間、一実施形態では、１週間以下

、４日以下、または１日以下で行ってもよい。

【００３１】

フタロシアニン前駆体で誘導体化されたポリシロキサンおよびフタロニトリルは、以下のような、生成したフタロシアニン基を介するポリシロキサン鎖の「架橋」を避けるため、フタロニトリルが過剰量存在するような相対量で存在するが、

【化１０】



このような架橋が実際に望ましい場合は別である。フタロシアニン前駆体で誘導体化されたポリシロキサンとフタロニトリルとの相対量は、任意の望ましいモル比または任意の有効なモル比であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：３、少なくとも１：４または少なくとも１：５、種々の実施形態では、１以下：２０、１以下：１５または１以下：１０であってもよい。

【００３２】

金属塩は、フタロニトリルに対し、任意の望ましいモル量または任意の有効なモル量で存在し、種々の実施形態では、少なくとも１：５、少なくとも１：４または少なくとも１：３、種々の実施形態では、１以下：１０、１以下：７または１以下：６のモル量で存在する。

【００３３】

最終的なフタロシアニン置換ポリシロキサン生成物を生成するための、シロキサンに対する溶媒の相対量は、重量基準で、任意の望ましい比率または任意の有効な比率であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：１００、少なくとも１：５０または少なくとも１：２、種々の実施形態では、１以下：１、５以下：１または２５以下：１であってもよい。

【００３４】

前駆体とフタロニトリルとの反応は、任意の望ましい温度または適切な温度、種々の実施形態では、少なくとも５０℃、少なくとも７５℃、または少なくとも１００℃、種々の実施形態では、２００℃以下、１７５℃以下、または１５０℃以下で行ってもよい。

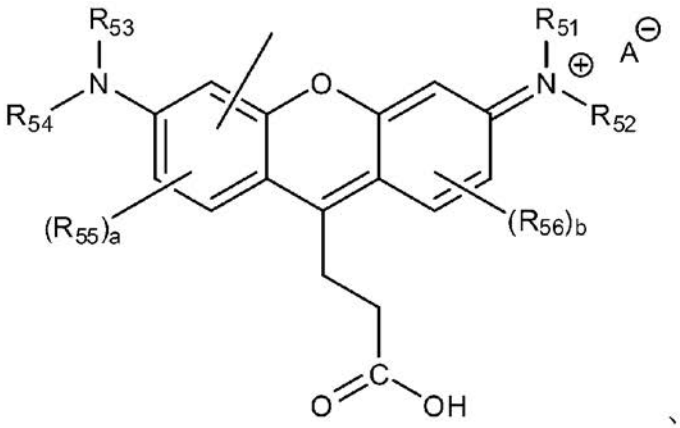
【００３５】

前駆体とフタロニトリルとの反応は、任意の望ましい時間または有効な時間、種々の実施形態では、少なくとも１時間、少なくとも６時間、または少なくとも１２時間、種々の実施形態では、６日以下、２日以下、または１日以下で行ってもよい。

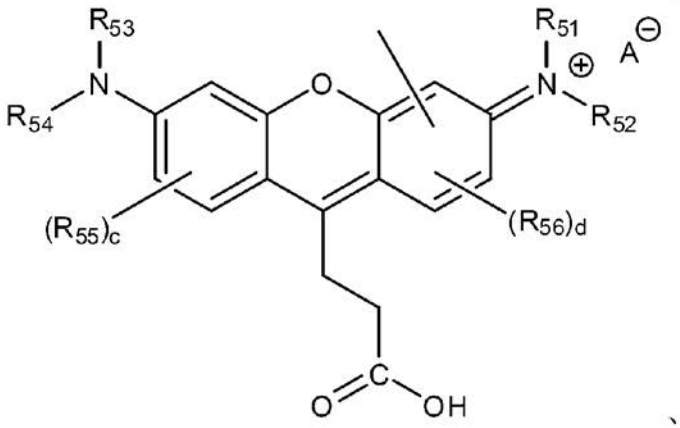
【００３６】

さらに別の実施形態では、色原体部分は、ローダミン部分である。ローダミン部分は、以下の式

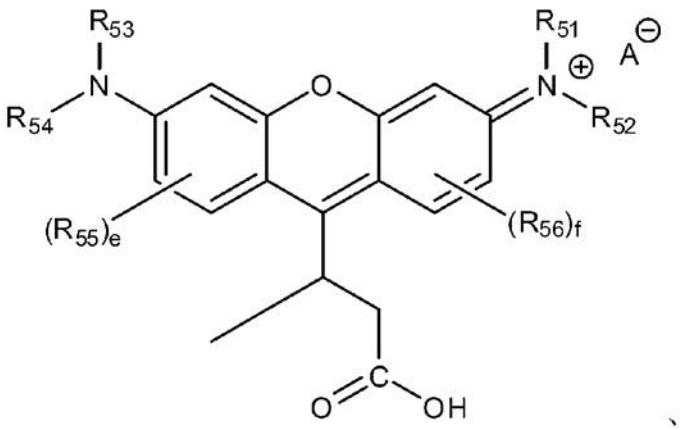
【化１１】



、

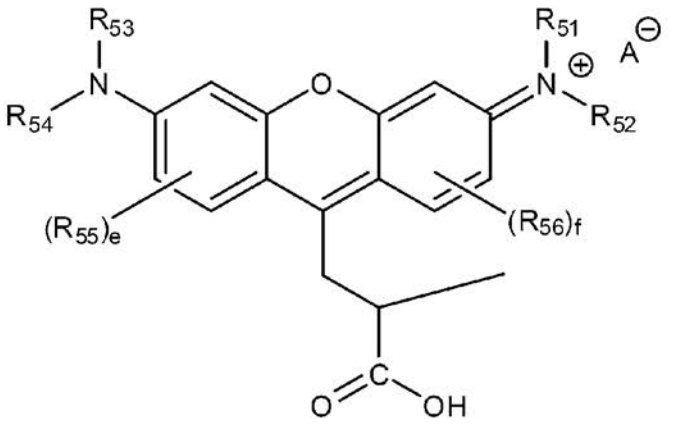


、



、

または



を有していてもよく、式中、

R_{51}、R_{52}、R_{53}およびR_{54}は、それぞれ互いに独立して、

（ｉ）水素；

（ｉｉ）アルキル（直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和、環状の置換および非置換のアルキルを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、アルキルに存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも１個の炭素原子、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または２０個以下の炭素を含む；

（ｉｉｉ）アリール（非置換および置換のアリール基を含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、アリールに存在していてもよく、存在していなくてもよい）、種々の実施形態では、少なくとも５個または６個の炭素、種々の実施形態では、２６個以下、２２個以下、または１８個以下の炭素を含む；

（ｉｖ）アリールアルキル（非置換および置換のアリールアルキルを含み、アリールアルキルのアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および／または環状であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、アリールアルキルのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在していてもよく、存在していなくてもよい）、種々の実施形態では、少なくとも６個または７個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または２０個以下の炭素を含む、例えば、ベンジルなど；または

（ｖ）アルキルアリール（非置換および置換のアルキルアリールを含み、アルキルアリールのアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および／または環状であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、アルキルアリールのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在していてもよく、存在していなくてもよい）、種々の実施形態では、少なくとも６個または７個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または２０個以下の炭素を含む、例えば、トリルなど

であってもよく、

R_{51}とR_{52}が結合して環を形成してもよく、R_{53}とR_{54}が結合して環を形成してもよく、R_{51}、R_{52}、R_{53}およびR_{54}が、それぞれ、中心構造にあるフェニル環に結合してもよく；

ａおよびｄが、それぞれ互いに独立して、０、１または２の整数であり；

ｂ、ｃ、ｅおよびｆは、それぞれ互いに独立して、０、１、２または３の整数であり；

R_{55}およびR_{56}は、それぞれ互いに独立して、

（ｉ）アルキル（直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和、環状の置換および非置換のアルキルを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、アルキルに存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも１個の炭素原子、種々の実施形態では、５０個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む；

（ｉｉ）アリール（非置換および置換のアリールを含み、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）が、アリールに存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも６個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む；

（ｉｉｉ）アリールアルキル（非置換および置換のアリールアルキルを含み、アリールアルキルのアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および／または環状であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、アリールアルキルのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在していてもよく、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも７個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む、例えば、ベンジルなど；

（ｉｖ）アルキルアリール（非置換および置換のアルキルアリールを含み、アルキルアリールのアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、飽和、不飽和および／または環状であってもよく、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素など）は、アルキルアリールのアルキル部分およびアリール部分のいずれかまたは両方に存在していてもよ

く、存在していなくてもよい）、一実施形態では、少なくとも７個の炭素、種々の実施形態では、５５個以下、３０個以下、または１８個以下の炭素を含む、例えば、トリルなど；

（ｖ）ハロゲン、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など；
（ｖｉ）エステル基；
（ｖｉｉ）アミド基；
（ｖｉｉｉ）スルホン；
（ｉｘ）アミン基またはアンモニウム基；
（ｘ）ニトリル；
（ｘｉ）ニトロ；
（ｘｉｉ）ヒドロキシ；
（ｘｉｉｉ）メルカプト（チオール）；
（ｘｉｖ）シアノ；
（ｘｖ）ピリジン基またはピリジニウム基；
（ｘｖｉ）エーテル基；
（ｘｖｉｉ）チオエーテル基；
（ｘｖｉｉｉ）アルデヒド基；
（ｘｉｘ）ケトン基；
（ｘｘ）カルボニル；
（ｘｘｉ）チオカルボニル；
（ｘｘｉｉ）サルフェート；
（ｘｘｉｉｉ）スルフィド；
（ｘｘｉｖ）スルホキシド；
（ｘｘｖ）ホスフィン基またはホスホニウム基；
（ｘｘｖｉ）ホスフェート；
（ｘｘｖｉｉ）ニトロソ；
（ｘｘｖｉｉｉ）アシル；
（ｘｘｉｘ）酸無水物；
（ｘｘｘ）アジド；
（ｘｘｘｉ）アゾ；
（ｘｘｘｉｉ）シアナト；
（ｘｘｘｉｉｉ）イソシアナト；
（ｘｘｘｉｖ）チオシアナト；
（ｘｘｘｖ）イソチオシアナト；
（ｘｘｘｖｉ）ウレタン（カルバメート）基；
（ｘｘｘｖｉｉ）尿素（カルバミド）基；
（ｘｘｘｖｉｉｉ）カルボン酸またはカルボキシレート；または
（ｘｘｘｉｘ）スルホン酸またはスルホネート

であってもよく；

R_{55}およびR_{56}は、中心構造にあるフェニル環に接続していてもよく；

Ａは、アニオンであり、適切なアニオンの例としては、（限定されないが）Cl^-、Br^-、I^-、HSO_4^-、HSO_3^-、SO_4^{2-}、SO_3^{2-}、$CH_3SO_3^-$、$CH_3C_6H_4SO_3^-$、NO_3^-、$HCOO^-$、CH_3COO^-、$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}、SCN^-、BF_4^-、ClO_4^-、SSO_3^-、PF_6^-、$SbCl_6^-$など、およびこれらの混合物が挙げられ；

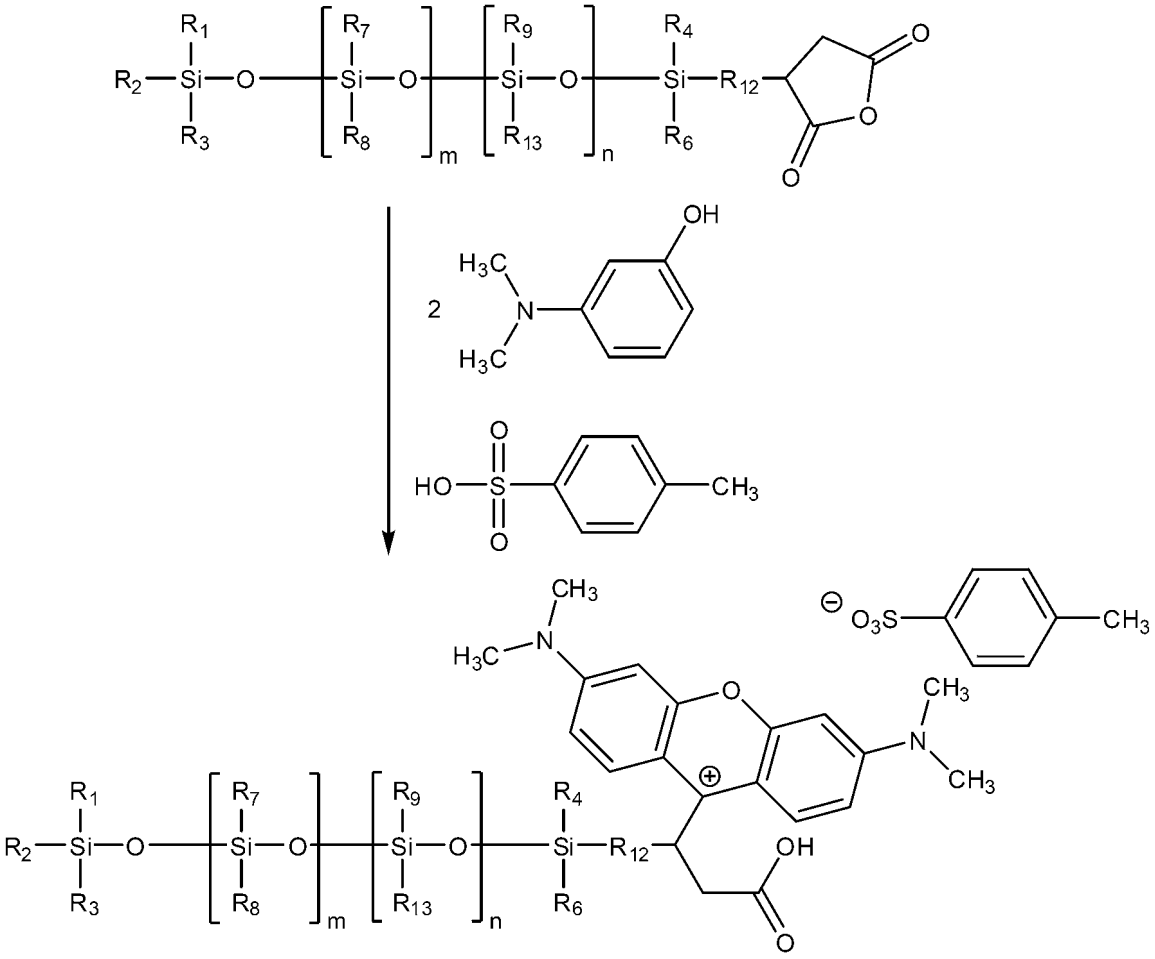
置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルキルアリール基の置換基の例としては、（限定されないが）ヒドロキシ、ハロゲン、アミン基、イミン基、アンモニウム基、シアノ、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル、チオカルボニル、サルフェート、スルホネート、スルホン酸、スルフィド、スルホキシド、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホス

フェート、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホン、アシル、酸無水物、アジド、アゾ、シアナト、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、カルボキシレート、カルボン酸、ウレタン基、尿素基、シリル基、シリルオキシ基、シラン基、これらの混合物などが挙げられ、２個以上の置換基が結合して環を形成していてもよい。

【００３７】

例えば、無水コハク酸置換ポリシロキサンまたは末端が無水コハク酸のポリシロキサンを、以下のようにローダミン置換ポリシロキサンに変換することができる（末端が無水物のポリシロキサンの例が示されている）。

【化１２】



【００３８】

無水マレイン酸官能基化ポリシロキサンとローダミンｍ－アルキルアミノフェノール前駆体との相対量は、任意の望ましいモル比または任意の有効なモル比であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：０．２５、少なくとも１：０．７５または少なくとも１：１、種々の実施形態では、１以下：２、１以下：１．９、または１以下：１．８であってもよい。

【００３９】

前駆体を生成するための溶媒とシロキサンとの相対量は、重量基準で、任意の望ましい比率または任意の相対比率であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：１００、少なくとも１：５０または少なくとも１：２、種々の実施形態では、１以下：１、５以下：１、または２５以下：１であってもよい。

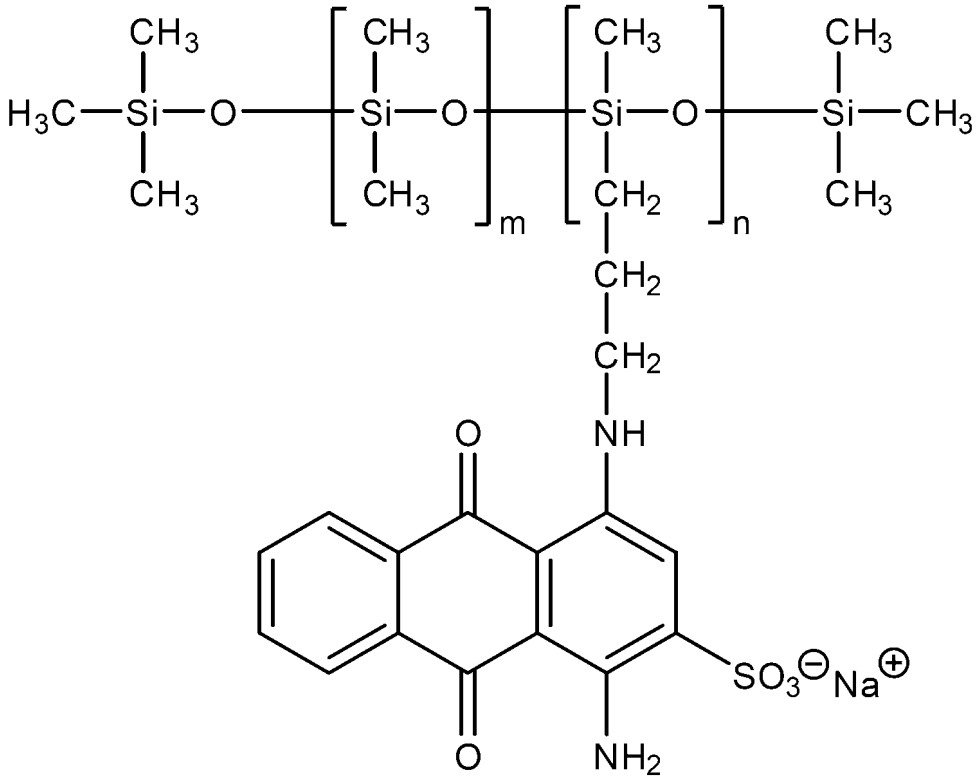
【００４０】

前駆体の生成は、任意の望ましい温度または適切な温度、種々の実施形態では、少なくとも２５℃、少なくとも５０℃、または少なくとも７５℃、種々の実施形態では、１５０℃以下、１２５℃以下、または１００℃以下で行ってもよい。

【００４１】
前駆体の生成は、任意の望ましい時間または有効な時間、種々の実施形態では、少なくとも３０分、別の実施形態では、少なくとも１時間、または少なくとも５時間、種々の実施形態では、１週間以下、４日以下、または１日以下で行ってもよい。
【００４２】
ローダミンに対するアニオンは、任意の望ましいモル量または任意の有効なモル量、種々の実施形態では、少なくとも１：０．１、少なくとも１：０．５または少なくとも１：０．９、種々の実施形態では、１以下：１、１以下：１．０５または１以下：１．１の量で存在する。
【００４３】
最終的なローダミン置換ポリシロキサン生成物を生成するための、シロキサンに対する溶媒の相対量は、重量基準で、任意の望ましい比率または任意の有効な比率であってもよく、種々の実施形態では、少なくとも１：１００、少なくとも１：５０または少なくとも１：２、種々の実施形態では、１以下：１、５以下：１または２５以下：１であってもよい。
【００４４】
前駆体とローダミンとの反応は、任意の望ましい温度または適切な温度、種々の実施形態では、少なくとも５０℃、少なくとも７５℃または少なくとも１００℃、種々の実施形態では、２００℃以下、１７５℃以下または１５０℃以下で行ってもよい。
【００４５】
前駆体とローダミンとの反応は、任意の望ましい時間または有効な時間、種々の実施形態では、少なくとも１時間、少なくとも６時間、または少なくとも１２時間、種々の実施形態では、６日以下、２日以下、または１日以下で行ってもよい。
【００４６】
他の種類の色原体部分を使用することもできる。
【００４７】
反応性ポリシロキサンは、種々の供給源、例えば、Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．（モリスビル、ＰＡ）、信越化学工業株式会社（日本、東京）などから入手することができる。
【００４８】
ポリシロキサン材料に色を付与することが望ましい場合にはいつでも、本明細書に開示の着色剤を、ポリシロキサン材料に組み込むことができる。それに加え、ポリシロキサン材料を他の方法では可視化または検出することが困難な場合、任意のプロセス、例えば、印刷プロセスなどによってポリシロキサンの成長の後を追うことが望ましい場合にはいつでも、これらの着色剤材料をポリシロキサン材料に加えることができる。望ましい色相度または色度を付与するのに望ましい任意の量または有効な任意の量で、着色剤をポリシロキサンに加えることができる。
【実施例】
【００４９】
（実施例１）
１Ｌの２４／４０　３ッ首丸底フラスコに、ＴＥＦＬＯＮ（登録商標）コーティング撹拌磁石を入れ、凝縮器を取り付け、これに５．０ｇの１－メチルアミノ－２－ナトリウム－スルホン酸－４－ブロモ－アントラキノン（ＴＣＩ　Ｃｏｒｐ．）、約０．５ｇの酢酸銅ＩＩ、４９ｇの脱イオン水、３５０ｇのテトラヒドロフラン（阻害しない）を加えた。このフラスコを９０℃の油浴に入れ、還流させ、全反応剤を溶解した。約３０分後、１０～１５センチストークスの末端がアミノプロピルのポリジメチルスルホキシド（ＰＤＭＳ）（Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．ＤＭＳ－Ａ１１）４５０ｇを加え、撹拌し、還流させた。１６時間後、混合物は黒色であった（橙色のブロモアミン酸と青色の生成物の組み合わせから）。約２２時間後、混合物は青色がかった色であり、これは反応が終了し、青色のアミン置換アントラキノンが生成したことを示している。４０時間後、反応混合物を、１２００ｍＬのメタノールを用い、撹拌しつつ、２Ｌのビーカーに注いだ。数分後、撹拌を止め

、ビーカーを箔で覆い（蒸発を防ぐため）、共有結合した染料－ＰＤＭＳを沈殿させた。メタノール／ＴＨＦをデカンテーションし、残った共有結合した染料－ＰＤＭＳを１Ｌの１ッ首丸底フラスコに入れ、残った溶媒を留去した。ＰＤＭＳの無色サンプルを希釈するために、わずかに粘性の共有結合した染料－ＰＤＭＳを、サンプルが入った瓶に入れた。この生成物は、以下の式を有すると考えられ、

【化１３】



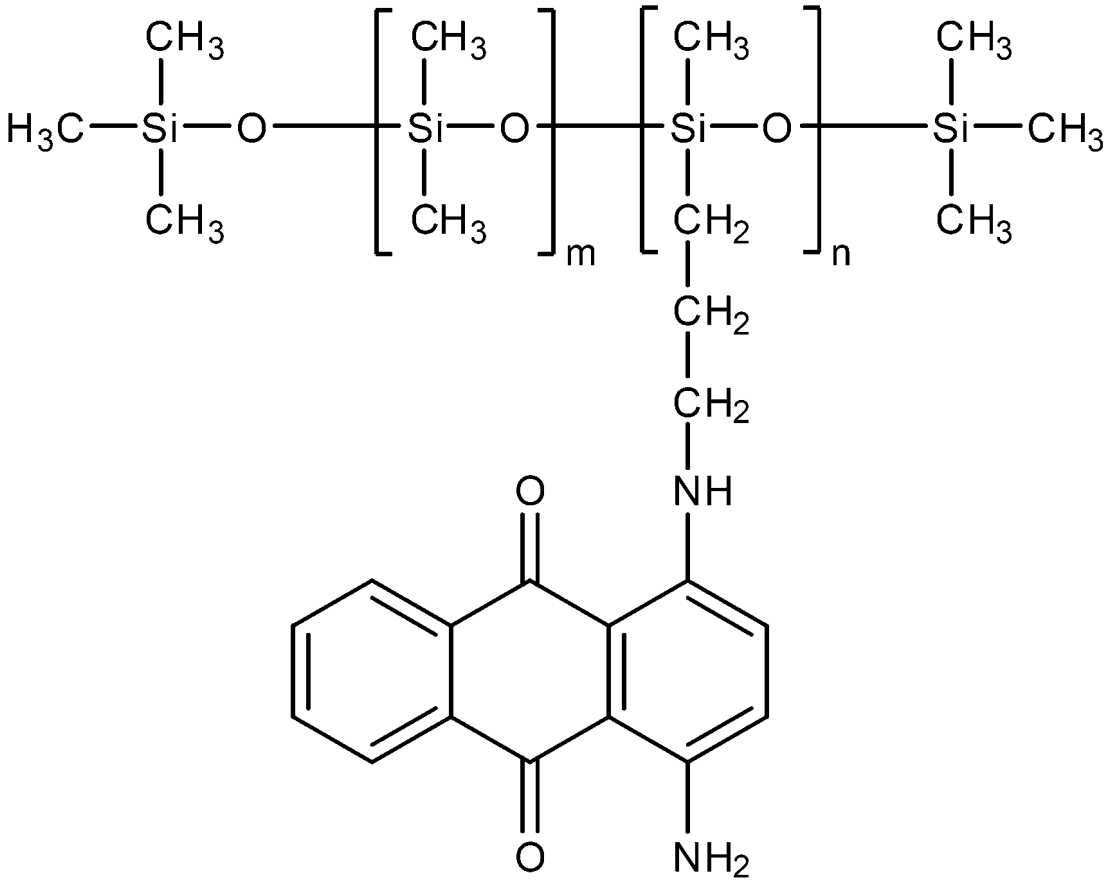
分子あたり、－ＮＨ$_2$基の平均数は２であり、Ｍｗ値は９００であった。

【００５０】

（実施例２）

１Ｌの２４／４０　３ッ首丸底フラスコに、ＴＥＦＬＯＮ（登録商標）コーティング撹拌磁石を入れ、凝縮器を取り付け、これに５．０ｇの１－メチルアミノ－４－ブロモ－アントラキノン（Ａｃｅｔｏ　Ｃｏｒｐ．）、約２．０ｇの酢酸銅ＩＩ四水和物、２０ｇの脱イオン水、３８０ｇのテトラヒドロフラン（阻害しない）を加えた。このフラスコを９０℃の油浴に入れ、還流させ、全反応剤を溶解した。約３０分後、１０～１５センチストークスの末端がアミノプロピルのポリジメチルスルホキシド（Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．ＤＭＳ－Ａ１１）４００ｇを加え、撹拌し、還流させた。出発物質であるアントラキノンは赤色であり、望ましい生成物は青色であった。約１時間後、混合物は紫色であり、これは、反応が進行していることを示している。約２２時間後、混合物は、藤紫色であり、これは、反応が終了したことを示しており、フラスコを油浴からはずした。混合物を２Ｌの分液漏斗に移し、１Ｌの脱イオン水で３回洗浄した。共有結合した染料－ＰＤＭＳを１Ｌの１ッ首丸底フラスコに入れ、残った水を留去した。ＰＤＭＳの無色サンプルを希釈するために使用されるサンプルが入った瓶に、わずかに粘性の共有結合した染料－ＰＤＭＳを入れた。この生成物は、以下の式を有すると考えられ、

【化１４】



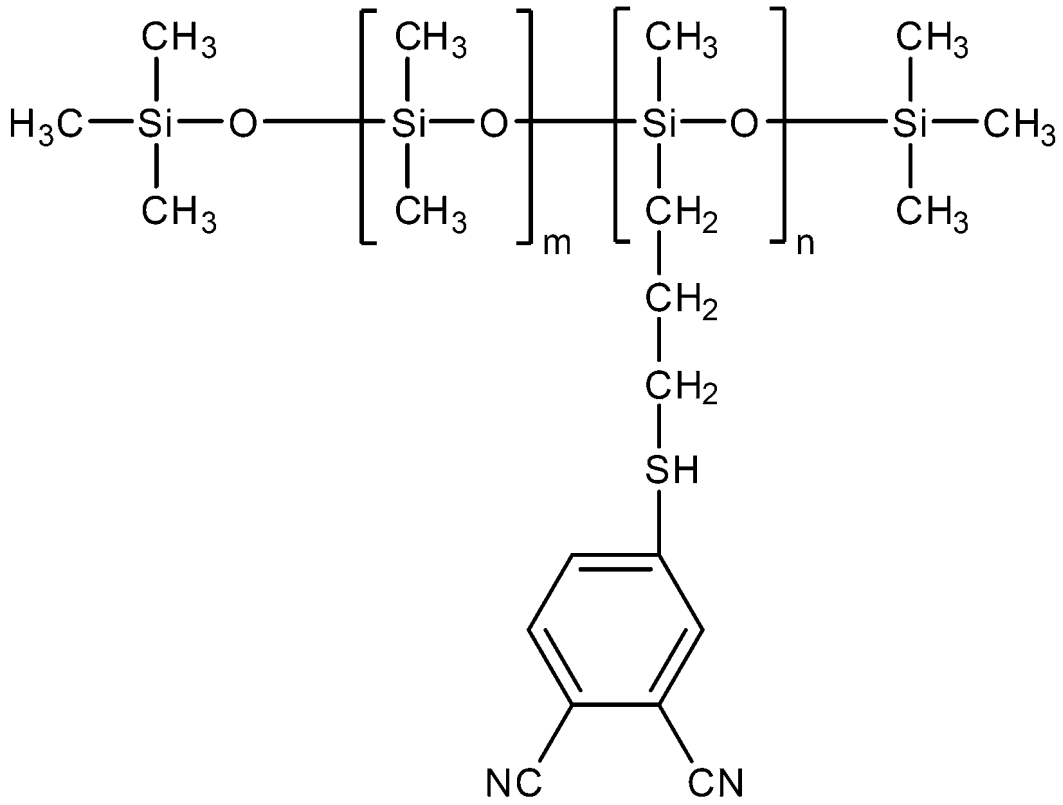
分子あたり、－ＮＨ$_2$基の平均数は２であり、Ｍｗ値は９００であった。

【００５１】

（実施例３）

１００ｍＬの１ッ首丸底フラスコに、ＴＥＦＬＯＮ（登録商標）コーティングしたマグネチックスターラーを取り付け、これに２５ｇのメルカプト官能基化ＰＤＭＳ（１％　ＳＨ、ＳＨのＭＷ＝３３；－ＳＨは、分子の分子量の１％を構成する）、６０ｇのジメチルホルムアミド、１．０５ｇのＫ$_2$ＣＯ$_3$を加えた。このフラスコを１２０℃の油浴に入れ、撹拌を開始した。１時間後、１．４４ｇの４－ニトロフタロニトリルを加え、反応を３時間続けた。次いで、反応混合物を１００ｍＬのメタノールでクエンチし、１Ｌの分液漏斗に移した。官能基化ＰＤＭＳを含む下側の油層を集め、１００ｍＬのトルエンに溶解した。このトルエン溶液を１００ｍＬの脱イオン水で２回洗浄した。次いで、トルエンを留去した。次いで、この油状物を分液漏斗に戻し、１００ｍＬのアセトンで２回洗浄した。官能基化ＰＤＭＳを含む下側の油層を集め、９０℃の減圧オーブン内で乾燥させた。フタロシアニン前駆体で誘導体化されたＰＤＭＳが得られ、以下の式を有すると考えられた。

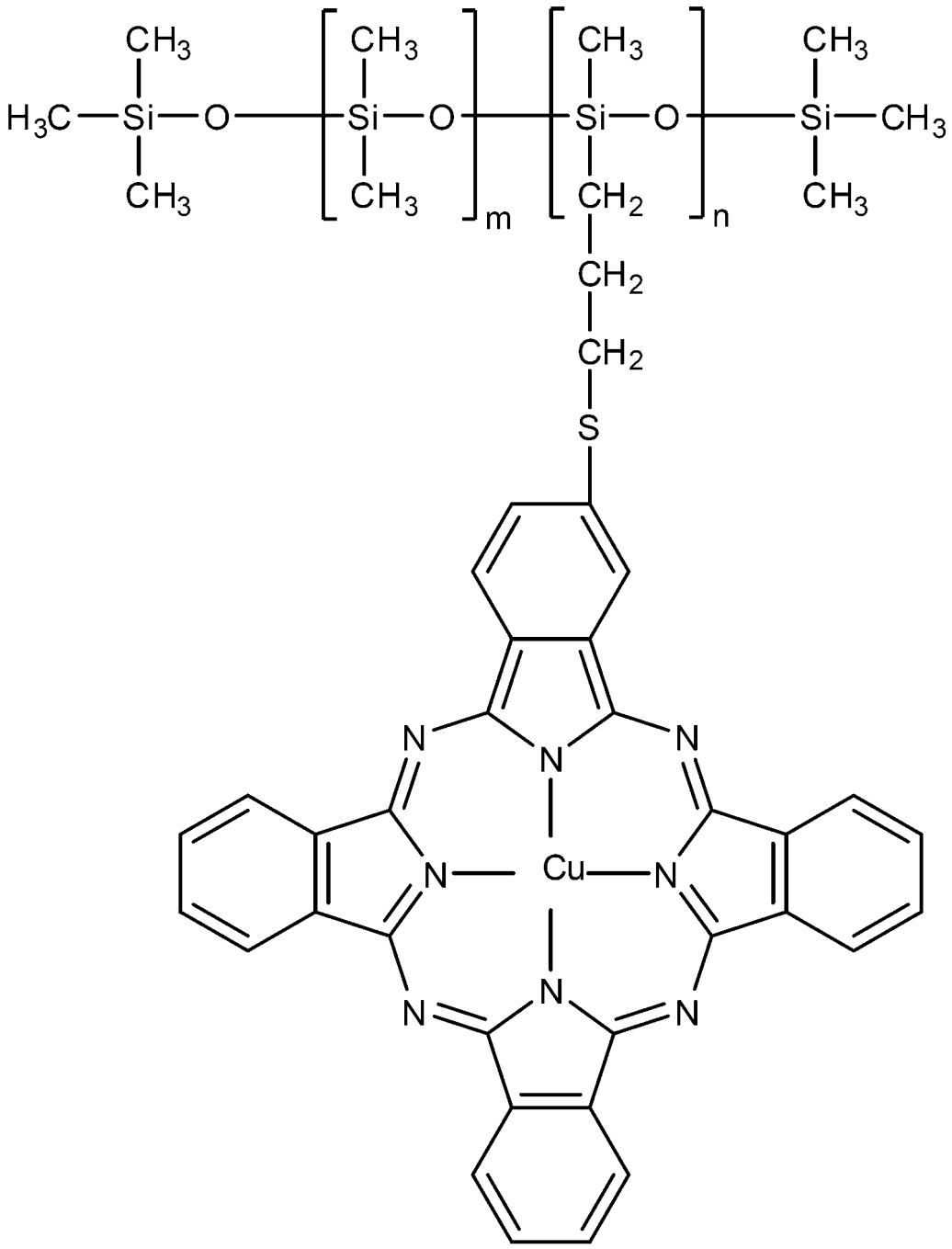
【化１５】



【００５２】

２５０ｍＬの１ッ首丸底フラスコに、ＴＥＦＬＯＮ（登録商標）コーティングしたマグネチックスターラーと凝縮器とを取り付け、これに、１０ｇの上のように調製した前駆体、０．５６ｇのフタロニトリル、０．１６ｇの$CuCl_2$、約１００ｇのヘキサノールを加えた。このフラスコを１６０℃の油浴に入れ、撹拌を開始した。この溶液は、フラスコ内容物の温度が１６０℃に達した後、淡緑色に変化し始めた。反応剤は、反応開始時には可溶性であったようであるが、最終的には、濁った状態になった。撹拌６．５時間後、反応混合物を冷却し、次いで、分液漏斗に注いだ。漏斗内に３層が存在し、底部層は、非常に淡い青色のＰＤＭＳ油相であり、中央の層は、青色固体をいくらか含む褐色の境目が分かりにくい相であり、上部層は、淡い緑色のヘキサノール相であった。下側の油相を集めた。ＰＤＭＳ油相のＵＶ曲線をトルエン中で測定した。６７２ｎｍにピークが存在し、別に３５０ｎｍに小さいピークが存在した。６７２ｎｍのピークは、フタロシアニン染料の特徴を示していた。この生成物は、以下の式を有すると考えられ、

【化１６】



Ｍｗ値は７０００であり、置換度は１％であった。

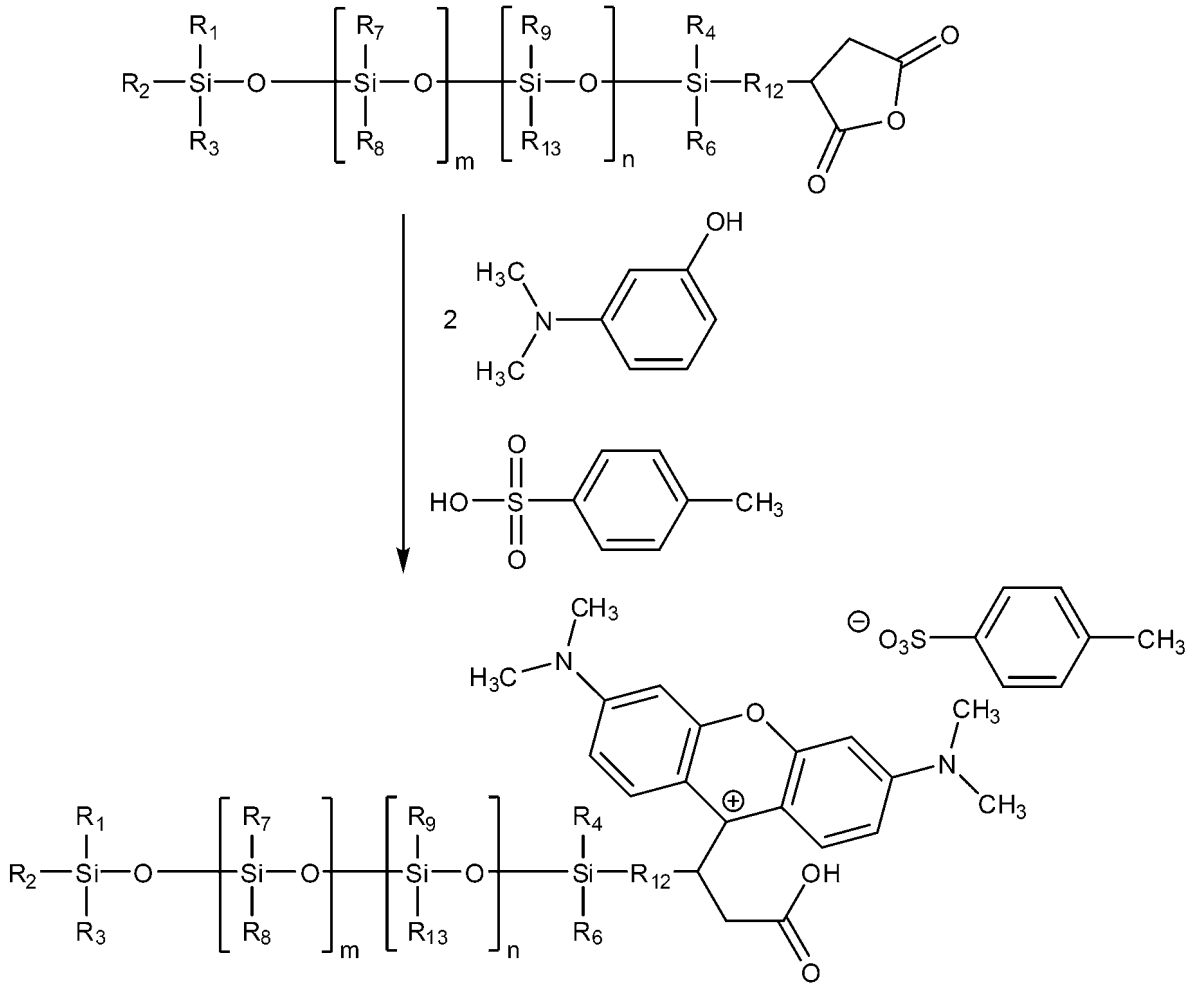
【００５３】

（実施例４）

５００ｍＬの２４／４０　３ッ首丸底フラスコに、ＴＥＦＬＯＮ（登録商標）コーティング撹拌磁石を入れ、凝縮器を取り付け、これに４５．２５ｇの３－（ジメチルアミノ）フェノール（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．から入手可能）、７５～１００センチストークスの末端が無水コハク酸のポリジメチルスルホキシド（Ｍｗ　８００ｇ／モル；ＤＭＳ－Ａ１１としてＧｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃから入手可能）１００ｇを加える。このフラスコを９０℃の油浴に入れ、還流させ、全反応剤を溶解する。１時間後、マゼンタ色が生じ、全体的に一様になるまで混合物を１５０℃まで加熱する。次いで、２１．５ｇのｐ－トルエンスルホン酸（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．）を加え、反応物を９０℃まで冷却し、１時間保持する。反応混合物を室温まで冷却し、瓶に注ぐ。この

ようにして得られた構造は、以下のようであると考えられる。

【化１７】

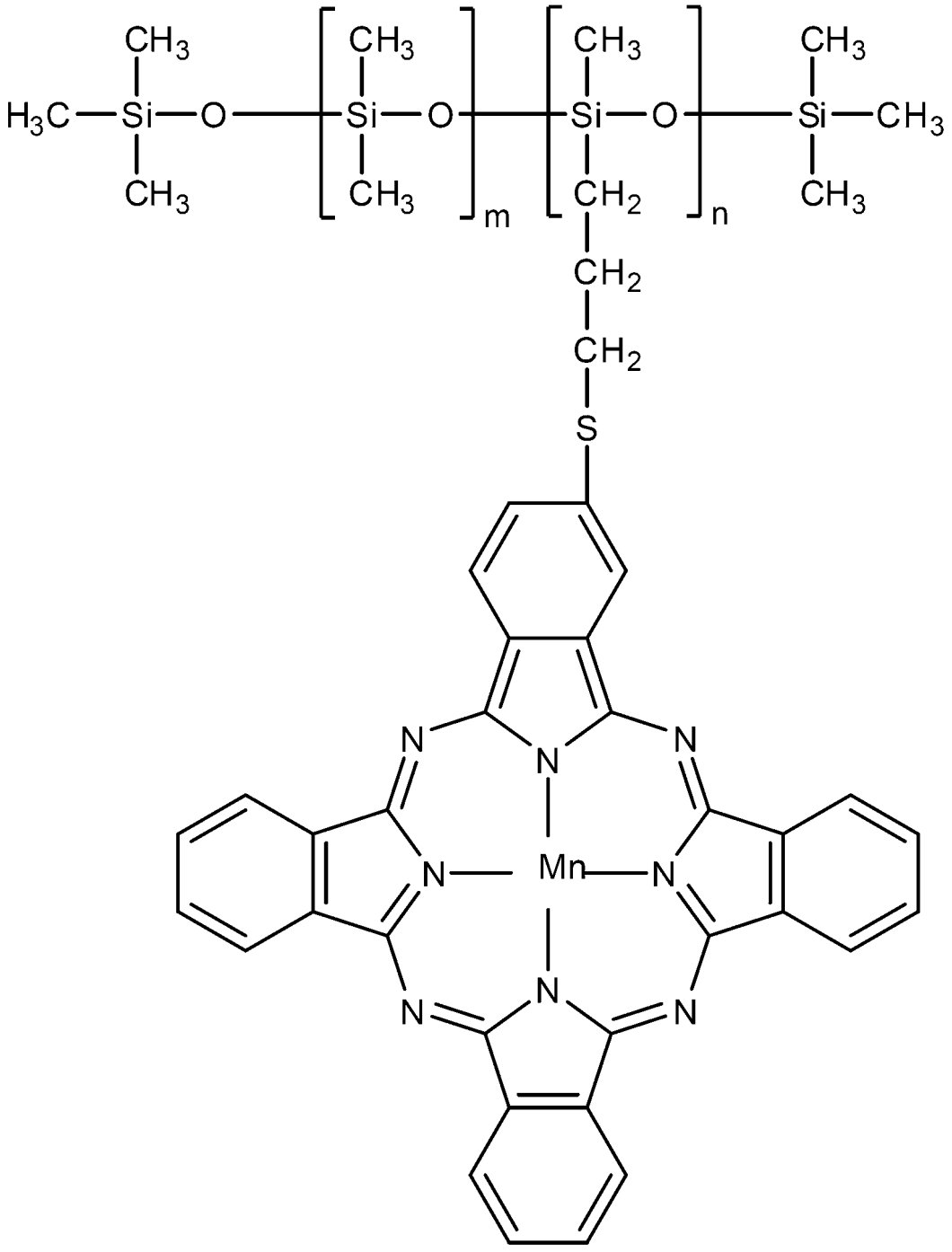


【００５４】

（実施例５）

０．１６ｇのＭｎＣｌ$_2$を０．１６ｇのＣｕＣｌ$_2$の代わりに使用する以外は、実施例３のプロセスを繰り返す。下側の油相を集め、ＰＤＭＳ油相のＵＶ－ＶＩＳ－ＮＩＲ曲線をトルエン中で測定すると、ピークが７２５ｎｍに観察されると考えられる。この生成物は、以下の式を有すると考えられ、

【化１８】



Ｍｗ値は７０００であり、置換度は１％である。

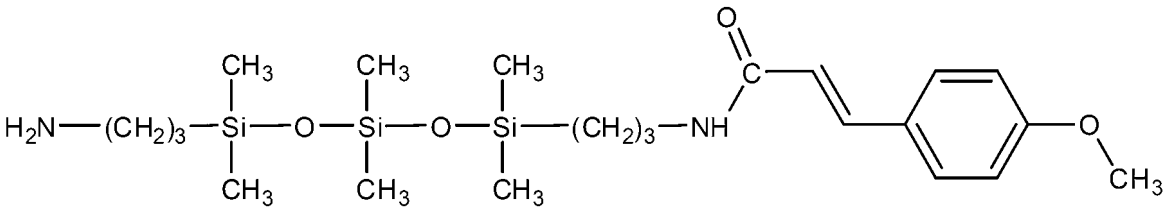
【００５５】

（実施例６）

１Ｌの２４／４０　３ッ首丸底フラスコに、ＴＥＦＬＯＮ（登録商標）コーティング撹拌磁石を入れ、凝縮器を取り付け、これに２２．４ｇのｔｒａｎｓ－４－メトキシ桂皮酸クロリド（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）、３５０ｇのテトラヒドロフラン（阻害しない）を加える。このフラスコを９０℃の油浴に入れ、還流させ、全反応剤を溶解する。約３０分後、１０～１５センチストークスの末端がアミノプロピルのポリジメチルシロキシド（ＰＤＭＳ）（Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．ＤＭＳ－Ａ１１）１００ｇを加え、撹拌し、還流させる。１６時間後、反応混合物を室温に戻し、５００ｍＬの５％　Na_2CO_3水溶液を加え（反応中に遊離したＨＣｌを中和するため）、３時間撹拌し、その後、反

応混合物を分液漏斗に移す。水層を除去し、ＴＨＦ中の生成物を蒸留工程に移し、ＴＨＦを留去し、生成物を室温まで冷却し、瓶に注ぐ。この構造は、以下に示すものであると考えられる。

【化１９】



10

フロントページの続き

(72)発明者　ジェフリー・エイチ・バニング
アメリカ合衆国　オレゴン州　９７１２４　ヒルズボロ　ノースイースト　１６番　アベニュー　４８４
(72)発明者　ジェームス・ディー・パジェット
アメリカ合衆国　オレゴン州　９７０３５　レイク・オスウィーゴ　ウッド・ヒル・コート　４０９３
(72)発明者　マイケル・ジェイ・エドワーズ
アメリカ合衆国　オレゴン州　９７００７　ビーバートン　サウスウエスト・スパロー・ループ　１５２１０　ナンバー１０５
(72)発明者　ステファン・ヴイ・ドラペル
カナダ国　オンタリオ州　トロント　アベニュー・ロード　５５エー　アパートメント３０８
(72)発明者　ジョセフ・ビー・ゴー
アメリカ合衆国　オレゴン州　ウエスト・リン　７番　ストリート　１３７０

Ｆターム(参考) 4J002 CP091 CP101 FD091 GH00