(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3590707号
(P3590707)
(45)発行日　平成16年11月17日(2004.11.17)　(24)登録日　平成16年8月27日(2004.8.27)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C07D 239/70	C07D 239/70
C09B 57/00	C09B 57/00　V
G03C 1/825	G03C 1/825

請求項の数 4　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平9-9002
(22)出願日　平成9年1月21日(1997.1.21)
(65)公開番号　特開平10-204310
(43)公開日　平成10年8月4日(1998.8.4)
審査請求日　平成13年5月31日(2001.5.31)

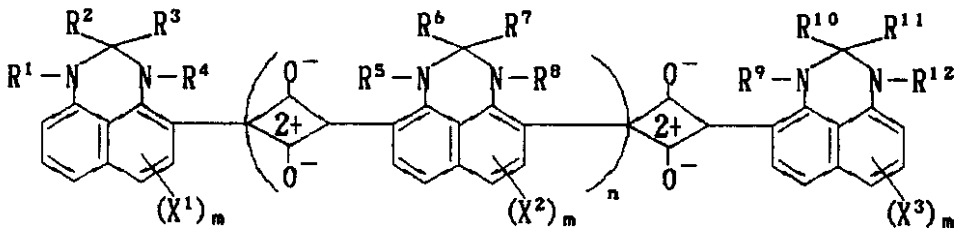
(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　100074675
弁理士　柳川　泰男
(72)発明者　原田　徹
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　矢吹　嘉治
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

審査官　近藤　政克

最終頁に続く

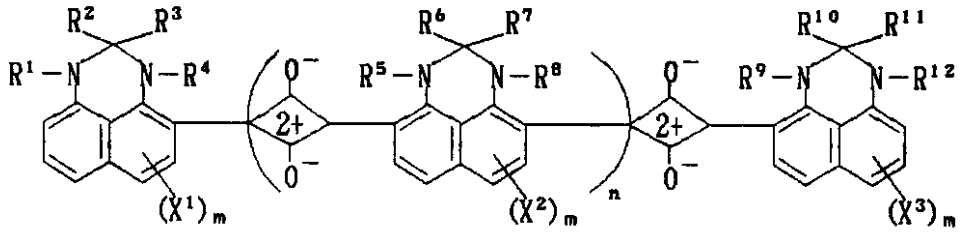
(54)【発明の名称】スクアリリウム化合物、それの混合物、赤外線吸収組成物、ハロゲン化銀感光材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表されるジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物。
一般式（１）
【化１】



式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアシル基を表し、R^1とR^2、R^3とR^4、R^5とR^6、R^7とR^8、R^2とR^3、R^6とR^7、R^9とR^{10}、R^{11}とR^{12}、R^2とR^3、R^6とR^7及び、又はR^{10}とR^{11}がお互いに結合し５または６員環を形成してもよい。ｎは１から６の整数を表す。X^1、X^2及びX^3は各々水素原子又は１価の基を表し、ｍは１～３の整数を表

す。
【請求項２】
下記一般式（２）で表されるジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物の混合物。
一般式（２）
【化２】



式中、R^1　、R^2　、R^3　、R^4　、R^5　、R^6　、R^7　、R^8　、R^9　、R^{10}　、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアシル基を表し、R^1　とR^2　、R^3　とR^4　、R^5　とR^6　、R^7　とR^8　、R^2　とR^3　、R^6　とR^7　、R^9　とR^{10}、R^{11}とR^{12}、R^2　とR^3　、R^6　とR^7　及び、又はR^{10}とR^{11}がお互いに結合し５または６員環を形成してもよい。X^1　、X^2　及びX^3　は各々水素原子又は１価の基を表し、ｍは１～３の整数を表す。
ｎは０または１から４の整数であって、ｎの平均値は１．５～３．０である。
【請求項３】
請求項１のジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物または請求項２のジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物の混合物を含む赤外線吸収組成物。
【請求項４】
請求項１のジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物または請求項２のジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物の混合物を含むハロゲン化銀感光材料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は新規なジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物及びそれの混合物、及びそれらを含む赤外吸収組成物、ハロゲン化銀感光材料に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
ジヒドロペリミジンスクアリリウム染料は、Ｊ．ＣＨＥＭ．ＳＯＣ．，ＣＨＥＭ．ＣＯＭＭＵＮ．，４５２－４５４（１９９３）及びＵＳ５，３８０，６３５号に記載されている。これらの染料は、約７８０ｎｍから８３０ｎｍの最大吸収波長を有し、近赤外フィルター染料などに有用であるが８５０ｎｍ以上の赤外線吸収組成物としては適していない。また、適当な吸収極大を持つ染料を選ぶことが難しかった。
又、ハロゲン化銀感光材料の現像には、自動現像機が用いられており、ハロゲン化銀感光材料の挿入を検知して、現像処理を開始する機構が用いられている。最近、ハロゲン化銀の量を減らす傾向にあり、自動現像機に設けられている機構で検知するのが難しくなっている。このため、赤外領域に吸収を有する染料が用いられている。その例としては、特願平７－２６９０９７号記載の固体分散染料や特開平３－２１１５４２号記載の染料が挙げられる。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、赤外領域に吸収を持ち、かつ、適切な吸収極大を持つ染料を提供することである。新規なジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物及びそれの混合物を提供する

ことであり、さらにはその化合物を含む赤外線吸収組成物、及びハロゲン化銀感光材料等を提供することである。

【０００４】

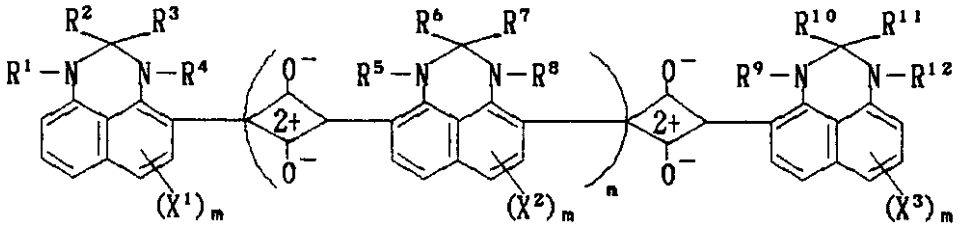
【課題を解決するための手段】

（１）本発明は下記により達成された。下記一般式（１）で表されるジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物。下記式のｎを選択することで吸収極大を変えることができた。

一般式（１）

【０００５】

【化３】



【０００６】

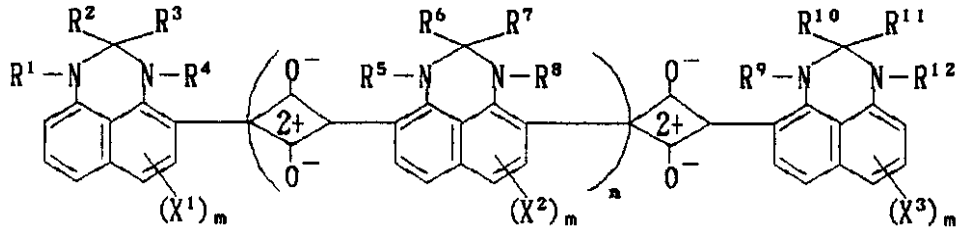
式中、R^1　、R^2　、R^3　、R^4　、R^5　、R^6　、R^7　、R^8　、R^9　、R^{10}、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアシル基を表し、R^1　とR^2　、R^3　とR^4　、R^5　とR^6　、R^7　とR^8　、R^2　とR^3　、R^6　とR^7　、R^9　とR^{10}、R^{11}とR^{12}、R^2　とR^3　、R^6　とR^7　及び、又はR^{10}とR^{11}がお互いに結合し５または６員環を形成してもよい。ｎは１から６の整数を表す。X^1　、X^2　及びX^3　は各々水素原子又は１価の基を表し、ｍは１～３の整数を表す。

（２）下記一般式（１）で表されるジヒドロペリミジンスクアリリウム化合物の混合物。下記式のｎの分布を広くすることで吸収幅を広くすることができる。

一般式（２）

【０００７】

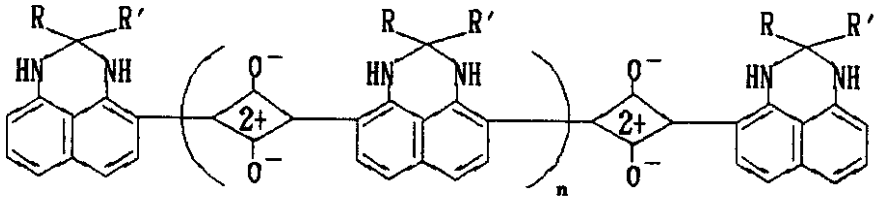
【化４】



【０００８】

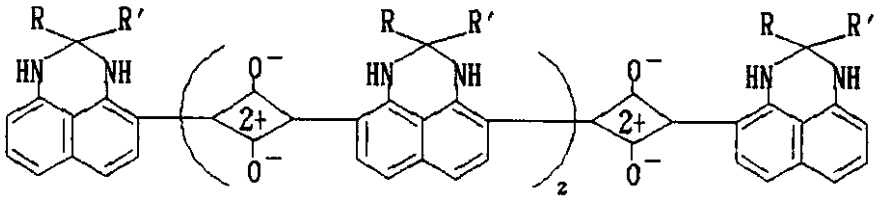
式中、R^1　、R^2　、R^3　、R^4　、R^5　、R^6　、R^7　、R^8　、R^9　、R^{10}、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアシル基を表し、R^1　とR^2　、R^3　とR^4　、R^5　とR^6　、R^7　とR^8　、R^2　とR^3　、R^6　とR^7　、R^9　とR^{10}、R^{11}とR^{12}、R^2　とR^3　、R^6　とR^7　及び、又はR^{10}とR^{11}がお互いに結合し５または６員環を形成してもよい。X^1　、X^2　及びX^3　は各々水素原子又は１価の基を表し、ｍは１～３の整数を表す。

ｎは０または１から４の整数であって、ｎの平均値は１．５～３．０である。
【０００９】
【発明の実施の形態】
一般式（１）において、R^1 からR^{12}で表されるアルキル基は、炭素数１から２０、より好ましくは１から１２のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ウンデシル）である。また、ハロゲン原子（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ）、アルコキシカルボニル（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、ヒドロキシ、アルコキシ（例えば、メトキシ、エトキシ、イソブトキシ）、アリールオキシ（例えば、フェノキシ）、カルボキシル、スルホ又はアシルオキシ（例えば、アセチルオキシ、ブチリルオキシ、ヘキシリルオキシ、ベンゾイルオキシ）等で置換されていてもよい。
R^1 からR^{12}で表されるシクロアルキル基は、シクロペンチル、シクロヘキシルを挙げることが出来、上記アルキル基で述べた置換基で置換されていてもよい。
【００１０】
R^1 からR^{12}で表されるアリール基は、６から１２の炭素数のものが好ましく、フェニル基またはナフチル基が挙げられる。アリール基は、置換していてもよい。置換基としては、炭素数１から８のアルキル基（例えば、メチル、エチル、ブチル）、炭素原子数１から６のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ｐ－クロロフェノキシ）、ハロゲン原子（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ）、アルコキシカルボニル（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ等）及びアシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ、ブチリルオキシ等）が含まれる。
R^1 からR^{12}で表されるアラルキル基は、７から１２の炭素数を有するアラルキル基が好ましく（例えば、ベンジル、フェニルエチル）、置換基（例えば、メチル、メトキシ、クロル原子）を有していてもよい。
R^1 からR^{12}で表されるアルケニル基としては、２－ペンテニル、２－ブテニル、１－プロペニル及び２－プロペニルを挙げることが出来る。
R^1 からR^{12}で表されるアルキニル基としては、エチニル及び２－プロピニル等を挙げることが出来る。
R^1 からR^{12}で表されるアシル基は、アセチル、プロピオニル及びベンゾイル等を挙げることが出来、環を形成していてもよい。
X^1 、X^2 及びX^3 で表わされる１価の基としては上記アリール基で述べた置換基が挙げられる。
【００１１】
ｎは０（但し、本発明の化合物がｎ＝１から４の化合物を含む混合物である場合）、１から６の整数を表し、各々の化合物は単品であっても混合物であっても良い。混合物の場合には、０と１の混合物、１と２の混合物、２と３の混合物、３と４の混合物、０、１及び２の混合物、１、２及び３の混合物、０、１、２及び３の混合物、０、１、２、３及び４の混合物等あらゆる組み合わせであってもよい。ハロゲン化銀感光材料に用いる場合には、ｎ＝１を単独で用いても良いし、１を含むあらゆる混合物で用いても良い。混合物の場合ｎの平均値が１．５～３．０であることが好ましい。
本発明の具体例を以下に示す。なお、５および９は、混合物の具体例である。
【００１２】
【化５】



化合物	R	R′	n
1	$CH_2OCOC_5H_{11}$	$CH_2OCOC_5H_{11}$	1
2	〃	〃	2
3	〃	〃	3
4	〃	〃	4
5	〃	〃	0、1、2、3、4を含む。平均値は2.2
6	CH_3	$C_{11}H_{23}$	1
7	〃	〃	2
8	〃	〃	3
9	〃	〃	0、1、2、3、4を含む。平均値は2.2

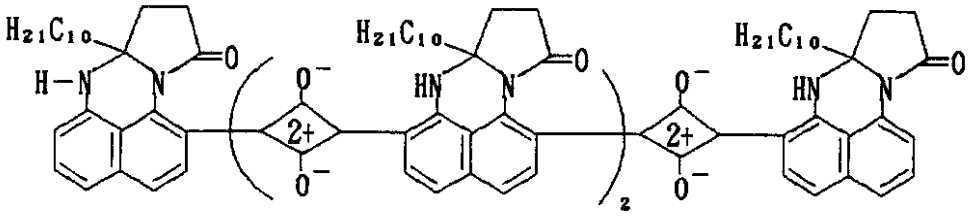
【００１３】
【化６】



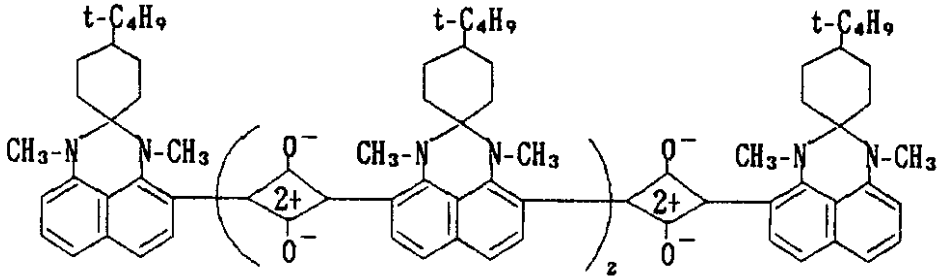
化合物	R	R′
10	C_2H_5	C_2H_5
11	C_5H_{11}	C_5H_{11}
12	RとR′が連結して	C_4H_9-t
13	CH_3	

【００１４】
【化７】

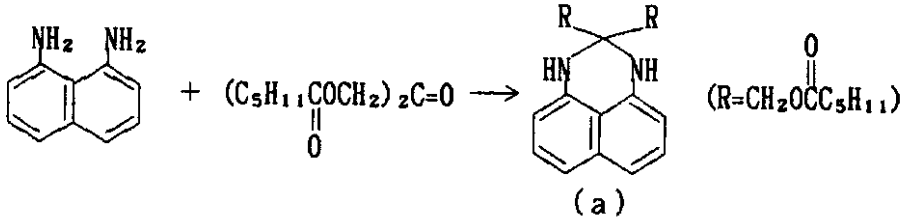
化合物１４



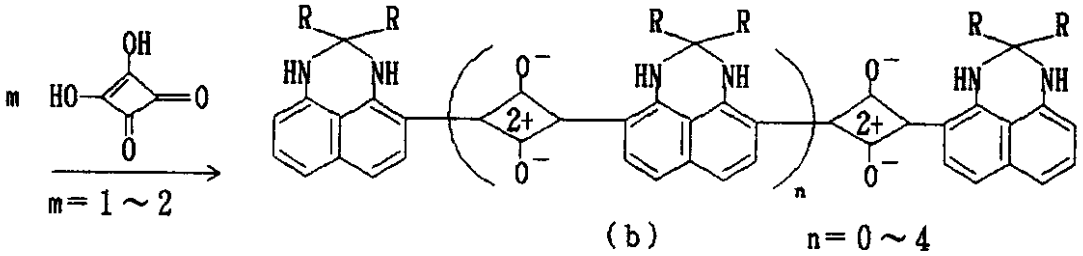
化合物１５



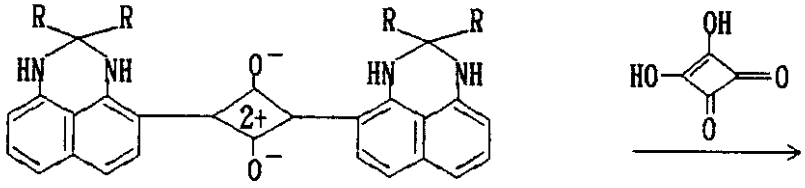
【００１５】
本発明の化合物は、バンドパスフィルター、光学フィルター、熱線吸収フィルター等のフィルター染料、不可視印刷用のインク、レーザー光反射防止用として赤外線吸収性塗料、熱定着促進型トナー、電子写真感光体、光重合又は光架橋用の増感剤、光ディスク等の光記録材料、光センサーなどに用いる赤外線吸収組成物及びハロゲン化銀感光材料等に利用できる。
本発明の化合物をフィルター、インク、塗料として用いる場合には、特開昭６４－６９６８６号、同５８－１７６２号を参考にして利用できる。
本発明の化合物をハロゲン化銀写真感光材料の位置検出用として用いることが出来る。この場合には、特願平７－２６９０９７号や特開平３－２１１５４２号等を参考にして用いることが出来る。
【００１６】
【実施例】
以下に実施例をあげて本発明を更に詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、それらに限定するものではない。
実施例１　合成例
本発明の化合物の合成は下記の式に従って合成できる。ｎは、スクアリン酸の仕込量で調整することが出来る。
【００１７】
【化８】



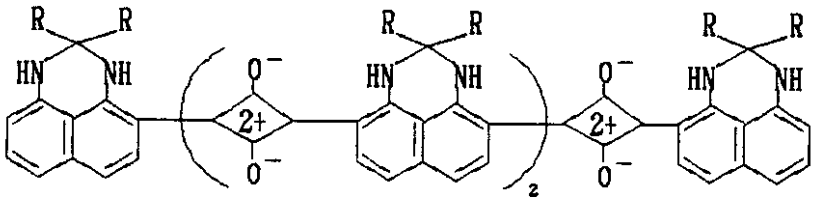
（a）



（b）　n＝0～4



（c）



（d）

【００１８】

（化合物１の合成）

１，８－ジアミノナフタレン３９．６ｇ、ジペンチルカルボニルオキシメチルケトン７１．５ｇ及びｐ－トルエンスルホン酸ソーダ１水和物３０ｍｇをスチームバスで３時間加熱撹拌し、メチルアルコール１５０ｍｌを加え析出した結晶を濾過し、２，２－ジペンチルカルボニルオキシメチル－２，３－ジヒドロペリミジン９７．３ｇ（ａ）を得た。

上記で得た（ａ）２．１３ｇ、スクアリン酸０．５７ｇ、ｎ－ブチルアルコール１０ｍｌおよびトルエン１０ｍｌの混合物を生成する水を除去しながら外温１３０度で５時間加熱した。メチルアルコール２０ｍｌを加え、析出した結晶を濾別した。その後、シリカゲルとクロロホルムを用いてカラムクロマトグラフィーで化合物（１）を分取した。

収量：０．５ｇ、λｍａｘ：９４８．２ｎｍ（アセトン）、ε：２．１９×１０^{5}

【００１９】

（化合物２の合成）

上記で得た（ａ）１７．５ｇ、スクアリン酸２．１ｇ、ｎ－ブタノール１００ｍｌ及びトルエン１００ｍｌを生成する水を除去しながら外温１３０度で3時間加熱攪拌した。放冷後、メチルアルコール５０ｍｌを加え結晶を濾過し、クロロホルムとシリカゲルを用いてカラムクロマトグラフィーで化合物（ｃ）を８．９ｇ得た。
上記で得た化合物（ｃ）３．２ｇ、スクアリン酸０．１７８ｇ、ｎ－ブタノール３０ｍｌ及びトルエン３０ｍｌを外温１４０℃で加熱した。アセトン３０ｍｌを加え、析出した結晶を濾別した後、メチレンクロライド－アセトンで再結晶を行い化合物２を得た。収量：０．５５ｇ、λｍａｘ：１０７０．５ｎｍ（CH_2Cl_2）、ε：１．６９×10^5

【００２０】
（混合物９の合成）
２－メチル－２－ウンデシル－２，３－ジヒドロペリミジン８４．５ｇ、スクアリン酸２２．３ｇ、ｎ－ブタノール５００ｍｌ及びトルエン５００ｍｌを外温１４０℃で４時間攪拌した。析出した結晶を濾別し、アセトンで洗い混合物９を５０ｇ得た。
λｍａｘ（εはｎ＝０の吸光度を１とした場合の相対値で示す）
８１０ｎｍ（１．０）、９９１、６ｍ（１．２５）、１１２０．４ｎｍ（１．３６）、１２００ｎｍ（０．９）、溶媒＝ＣＨ２　Ｃｌ２
その他の化合物または混合物も同様な方法で合成できる。合成した化合物および混合物のλｍａｘ　を表１に示す。
【００２１】
【表１】

表１

化合物	λmax（CH_2Cl_2）
1	９４８ｎｍ
2	１０７０
3	１１６０
4	１２３０
5	７９８、９４９、１０７２、１１６２
6	９９２
7	１１２０
8	１２００
9	８１０、９９２、１１２０、１２００

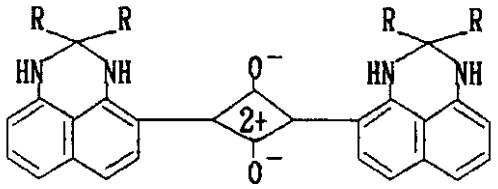
【００２２】
実施例２　（フィルター用）
化合物１を１０ｇ秤取し、高沸点有機溶媒トリクレジルホスフェートを１１．５ｇ加え、更にクロロホルム２４ｍｌを添加して溶解し、この溶液をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム１．５ｇを含む１０重量％ゼラチン水溶液に乳化分散した。この乳化分散物の全量を下記の量になるように１０重量％ゼラチン水溶液を加え下塗り層を設けてあるトリアセチルセルロースフィルム支持体上に塗布し、この塗布層の上に保護層として２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－ｓ－トリアジンナトリウム１ｇに下記の量になるように１０重量％ゼラチン水溶液を加え塗布した。試料（００１）を作製した。
（１）フィルター層
化合物１　　０．２ｇ／m^2
トリクレジルフォスフェート　　１．０ｇ／m^2

ゼラチン　　３．８ｇ／ｍ^2
（保護層）
２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－
ｓ－トリアジンナトリウム　　０．１ｇ／ｍ^2
ゼラチン　　１．８ｇ／ｍ^2

【００２３】
試料００１の化合物１を他の本発明の化合物および比較化合物に等モルで置き換えて試料００２～００４を作成した。次に各々の試料を２分割し、一方を６０℃相対湿度７０％の条件下で３日間、他方を２万ルックスの蛍光灯照射下に２日間放置した後、濃度を測定した。それぞれの濃度を、退色試験を行う前の濃度に対する百分率により染料の残存率を求めた。結果を表２に示す。

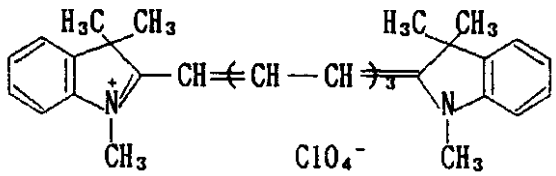
【００２４】
【化９】

比較化合物ａ



（但しＲ＝$CH_2OCOC_5H_{11}$）

比較化合物ｂ



【００２５】
【表２】

表２

試料番号	化合物	湿熱強制条件下での残存率(%)	光強制条件下での残存率(%)	備考
００１	1	９０	９２	本発明
００２	2	９０	９３	〃
００３	a	８０	８５	比　較
００４	b	５０	３０	〃

【００２６】
本発明の化合物は安定なことがわかる。

【００２７】
実施例３　（ハロゲン化銀感光材料）
感光性乳剤の調製
水８２０ｃｃ中に、塩化ナトリウム３ｇ、平均分子量２万のゼラチンおよび４－アミノピ

ラゾロ〔３，４－ｄ〕ピリミジン（東京化成工業（株）製）０．０４ｇを添加し、５５℃に保った溶液中へ、攪拌しながら硝酸銀１０．０ｇを含む水溶液と、臭化カリウム５．６１ｇおよび塩化カリウム０．７２ｇを含む水溶液とをダブルジェット法により３０秒間で添加した。ついで、ゼラチン（過酸化水素処理したアルカリ処理ゼラチン）２０ｇおよび塩化カリウム６ｇを含む水溶液を添加した。そのままの状態で、２５分間保持した。次に、硝酸銀１５５ｇを含む水溶液と、臭化カリウム８７．３ｇおよび塩化カリウム２１．９ｇを含む水溶液をダブルジェット法で５８分間で添加した。このときの流量は、添加終了時の流量が添加開始時の流量の３倍になるように加速した。

【００２８】

さらに、硝酸銀５ｇを含む水溶液と、臭化カリウム２．７ｇ、塩化ナトリウム０．６ｇおよびK_4 ＦＥ（ＣＮ）$_6$ ０．０１３ｇを含む水溶液をダブルジェット法で３分間かけて添加した。この後、温度を３５℃に下げ、沈降法により可溶性塩類を除去した後、４０℃に昇温して、ゼラチン２８ｇと硝酸亜鉛０．４ｇ、ベンゾイソチアゾロン０．０５１ｇを添加し、水酸化ナトリウムによりｐＨ６．０に調整した。得られたハロゲン化銀粒子は、全粒子の投影面積の８０％以上がアスペクト比３以上の粒子からなる。投影面積直径の平均値が０．８５μｍ、厚みの平均値が０．１５１μｍ、塩化銀含量が２０モル％であった。

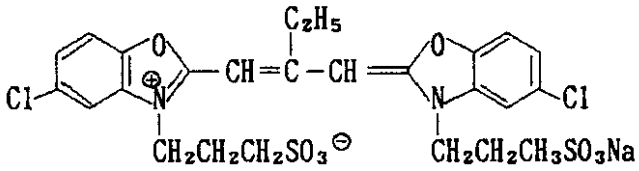
【００２９】

温度を５６℃に昇温した後、攪拌しながら沃化銀微粒子（平均粒子径：０．０５μｍ）を銀量に換算して０．００２モル添加した。次いで、エチルチオスルフィン酸ナトリウム４．８ｍｇ、下記の増感色素５２０ｍｇ、４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン１１２ｍｇを添加した。さらに塩化金酸１．８ｍｇ、チオシアン酸カリウム１００ｍｇ、チオ硫酸ナトリウム５水和物１．８ｍｇと下記のセレン化合物２．１５ｍｇを添加した。５０分間化学熟成を行ない、急冷してハロゲン化銀乳剤を得た。

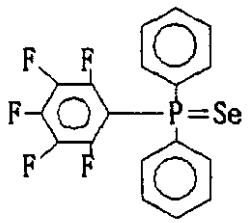
【００３０】

【化１０】

（増感色素）



（セレン化合物）



【００３１】

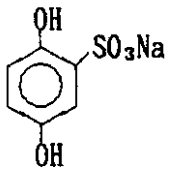
ハロゲン化銀乳剤に以下の添加剤を、ハロゲン化銀１モル当り下記の量で添加してハロゲン化銀乳剤層の塗布液を調製した。

【００３２】

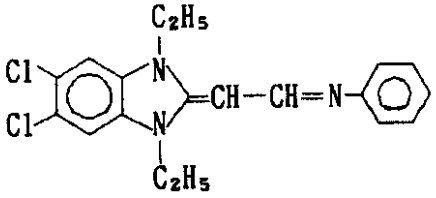
ハロゲン化銀乳剤層の添加剤	
2，6－ビス（ヒドロキシアミノ）－4－ジエチルアミノ－1，3，5－トリアジン	80mg
ポリアクリル酸ナトリウム（平均分子量：4．1万）	4．0g
化合物B	9．7g
エチルアクリレート／アクリル酸／メタクリル酸コポリマー（可塑剤、共重合比＝95／2／3）	20．0g
ニトロン	50mg
化合物C	5．0mg
ゼラチン	（乳剤層の塗布総量で）1．2g／m^2

【００３３】
【化１１】

（化合物B）



（化合物C）



【００３４】
（写真感光材料の作成）
両面に下塗りを施したポリエチレンテレフタレートフイルムの両面に、下記の塗布液を塗布し、ハロゲン化銀写真感光材料を作成した。
【００３５】

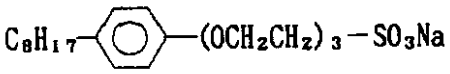
ハロゲン化銀乳剤層	
上記塗布液	（塗布銀量） 1．25g／m^2

【００３６】
――表面保護層

ゼラチン	０．６１ｇ／ｍ^2
デキストラン（平均分子量：３．９万）	０．６１ｇ／ｍ^2
ポリアクリル酸ナトリウム（平均分子量：４．１万）	７０ｍｇ／ｍ^2
１，２－ビス（スルホニルアセトアミド）エタン（硬膜剤）	５６ｍｇ／ｍ^2
ポリメチルメタクリレート／メタクリル酸コポリマー（共重合比＝９／１）の微粒子（マット剤、平均粒子径：３．５μｍ）	０．０６ｇ／ｍ^2
４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン	１５．５ｍｇ／ｍ^2
塗布助剤Ｉ	１３ｍｇ／ｍ^2
塗布助剤II	４５ｍｇ／ｍ^2
塗布助剤III	６．５ｍｇ／ｍ^2
塗布助剤IV	３ｍｇ／ｍ^2
塗布助剤Ｖ	１ｍｇ／ｍ^2
塗布助剤VI	１．７ｍｇ／ｍ^2
塗布助剤VII	１００ｍｇ／ｍ^2

【００３７】
【化１２】

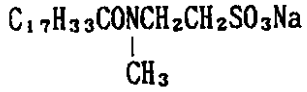
(塗布助剤Ｉ)



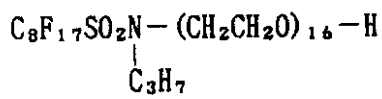
(塗布助剤II)



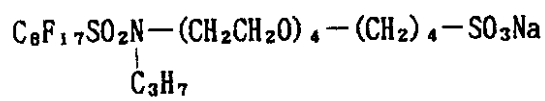
(塗布助剤III)



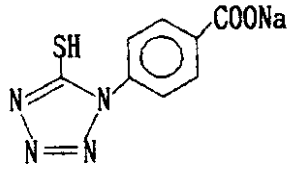
(塗布助剤IV)



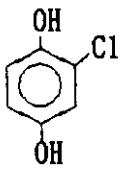
(塗布助剤Ｖ)



(塗布助剤VI)



(塗布助剤VII)



【００３８】
以上の層の塗布において、第３表に示す染料を、表面保護層に添加した。添加量は、２５ｍｇ／ｍ^{2}である。
【００３９】
（写真感光材料の評価）
【００４０】
【表３】

第３表

試料番号	化合物	検出枚数	備考
２０１	1	１０	本発明
２０２	5	１０	〃
２０３	9	１０	〃
２０４	a	３	比　較
３０５	b	２	〃

【００４１】
各試料１０枚を、それぞれ自動現像機（ＦＰＭ－９０００を改造、富士写真フイルム（株）製）のフイルム挿入口より挿入し、検出された枚数を評価した。この自動現像機には、フイルム挿入口に一対の赤外線発光素子（ＧＬ－５１４、シャープ（株）製）と受光素子（ＰＴ５０１、シャープ（株）製）を有し、赤外線が試料の挿入に伴って遮断されると、搬送ローラーが始動して自動的に試料フイルムを現像槽へと移動する機構が設けられている。
表３から明らかなように本発明の化合物または混合物を赤外線吸収染料として含む感光材料はフイルムの検出性に優れていることがわかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０９－０９０５４７（ＪＰ，Ａ）
特表平０９－５０９５０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２６３７５８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07D239/70
C09B 57/00
G03C 1/825
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)