

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-526152

(P2005-526152A)

(43) 公表日 平成17年9月2日(2005.9.2)

| | | |
|----------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| C09K 11/06 | C09K 11/06 650 | 3K007 |
| C07D 487/04 | C07D 487/04 137 | 4C050 |
| C08K 5/3415 | C08K 5/3415 | 4J002 |
| C08L 101/00 | C08L 101/00 | |
| H05B 33/14 | H05B 33/14 B | |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 59 頁) | | |

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2003-564157 (P2003-564157) | (71) 出願人 | 396023948 |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年1月23日 (2003.1.23) | | チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成16年10月1日 (2004.10.1) | | Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2003/000650 | | スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141 |
| (87) 国際公開番号 | W02003/064558 | (74) 代理人 | 100078662 |
| (87) 国際公開日 | 平成15年8月7日 (2003.8.7) | | 弁理士 津国 肇 |
| (31) 優先権主張番号 | 02405067.6 | (74) 代理人 | 100075225 |
| (32) 優先日 | 平成14年2月1日 (2002.2.1) | | 弁理士 篠田 文雄 |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | (74) 代理人 | 100113653 |
| (31) 優先権主張番号 | 02405796.0 | | 弁理士 東田 幸四郎 |
| (32) 優先日 | 平成14年9月12日 (2002.9.12) | (72) 発明者 | 山本 宏 |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | 兵庫県西宮市甲風園2-1-4-302 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 ジケトピロロピロールを含む蛍光組成物

(57) 【要約】

本発明は、ゲスト発色団及びホスト発色団を含む組成物であって、ゲスト発色団の吸収スペクトルが、ホスト発色団の蛍光発光スペクトルと重なっており、ホスト発色団は、吸収ピークを500～720nm、好ましくは500～600nm、最も好ましくは520～580nmに有するジケトピロロピロールであり、そしてゲスト発色団が、吸収ピークを500～720nm、好ましくは500～600nm、最も好ましくは520～580nmに有するジケトピロロピロールである組成物、並びに、インキ、着色剤、コーティング用の顔料着色されたプラスチック、非衝撃式印刷材料、カラーフィルター、化粧品、ポリマーインキ粒子、トナー、色素レーザー、及びエレクトロルミネセンスデバイスの製造のための蒸気組成物の使用に関する。本発明の組成物を含むルミネセンスデバイスは、電気エネルギー利用の効率がよく、そして輝度が高い。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゲスト発色団及びホスト発色団を含む組成物であって、
ここで

ゲスト発色団の吸収スペクトルとホスト発色団の蛍光発光スペクトルとが重なっており、

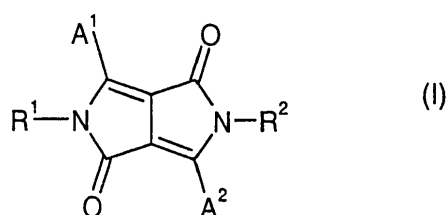
ホスト発色団は、ホトルミネセンス発光ピークを 500 ~ 720 nm、好ましくは 500 ~ 600 nm、最も好ましくは 520 ~ 580 nm に有するジケトピロロピロールであり、かつ

ゲスト発色団は、吸収ピークを 500 ~ 720 nm、好ましくは 500 ~ 600 nm、最も好ましくは 520 ~ 580 nm に有するジケトピロロピロールである組成物。 10

【請求項 2】

ホスト発色団が、式 I :

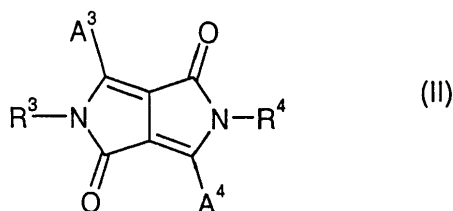
【化 1】



20

で表わされるジケトピロロピロール (DPP) であり、そしてゲスト発色団が、式 II :

【化 2】



30

で表わされる DPP である、請求項 1 記載の組成物

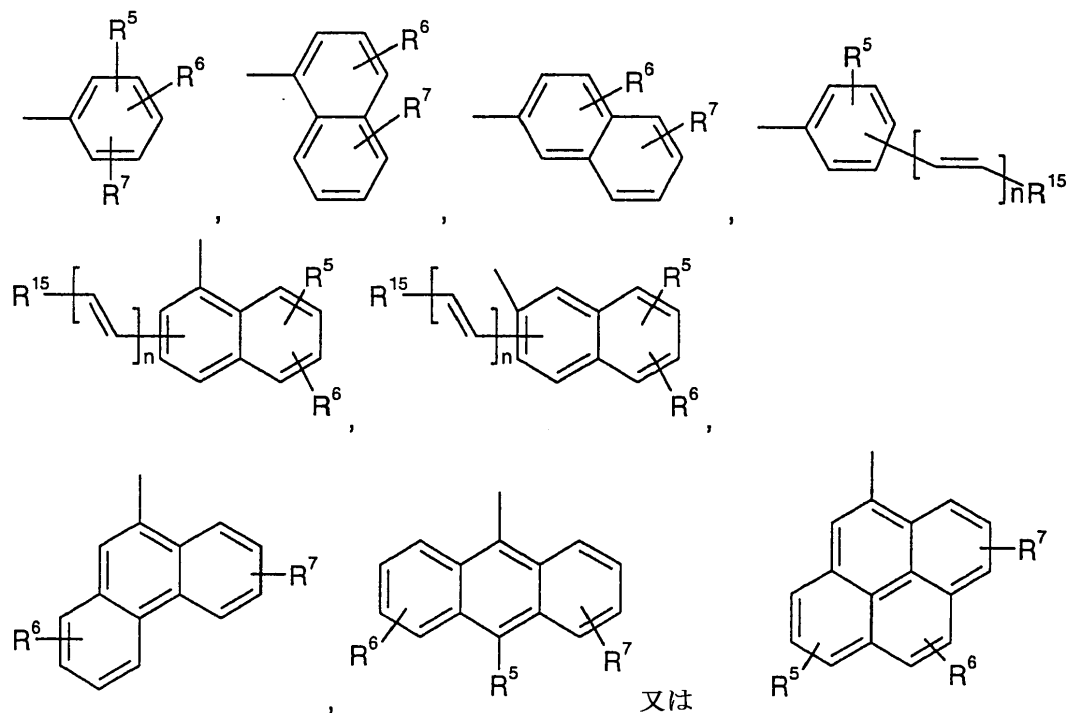
{ ここで式 I 及び式 II 中、

R¹、R²、R³ 及び R⁴ は、互いに独立して、C₁ ~ C₂₅ アルキル (フッ素、塩素又は臭素により置換されていてよい)、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、又はフェニル (C₁ ~ C₄ アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで 1 ~ 3 回置換されていてよい) と 1 ~ 2 回縮合してよい C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、シリル、A⁵、あるいは - CR¹¹R¹² - (CH₂)ₘ - A⁵ [ここで、R¹¹ 及び R¹² は、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、又は C₁ ~ C₄ アルキル (フッ素、塩素又は臭素により置換されていてよい)、あるいはフェニル (C₁ ~ C₃ アルキルで 1 ~ 3 回置換されていてよい) を意味し、A⁵ は、フェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチル (C₁ ~ C₈ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、C₁ ~ C₈ アルキル若しくは C₁ ~ C₈ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよいフェニルで 1 ~ 3 回置換されていてよい)、- NR¹³R¹⁴ (この R¹³ 及び R¹⁴ は、水素、C₁ ~ C₂₅ アルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、又は C₆ ~ C₂₄ アリールを表す) を意味し、特にフェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチル (C₁ ~ C₈ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ、ハロゲン又はシアノ、又は C₁ ~ C₈ アルキル若しくは C₁ ~ C₈ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよいフェニルで 1 ~ 3 回置換されていてよい) を意味し、そして m は、0、1、2、3 又は 4 を意味する] を意味し、

A¹ 及び A² は、互いに独立して、

50

【化 3】



10

20

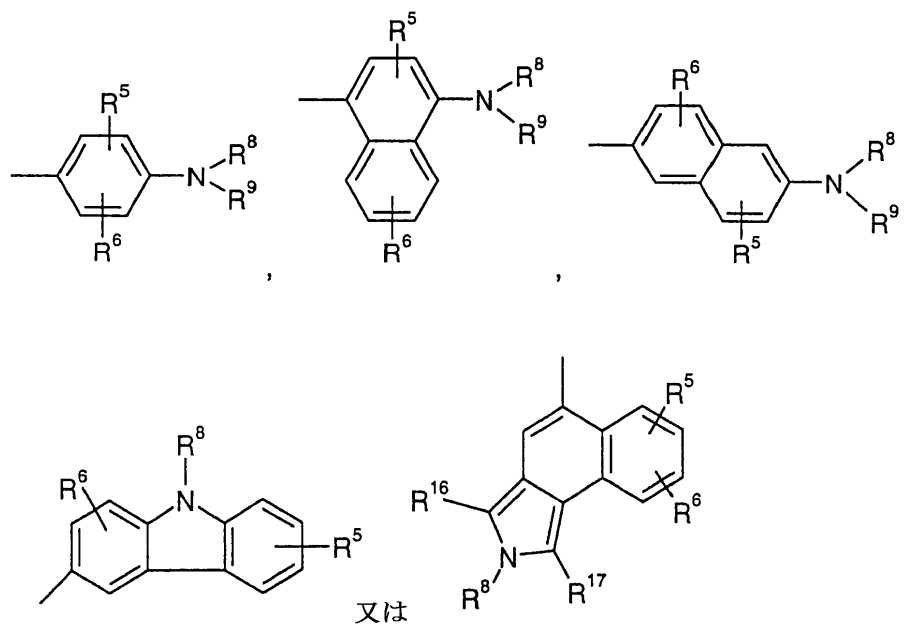
(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^5$ 、シアノ、ハロゲン、 $-OR^{10}$ 、 $-S(O)_pR^{13}$ 、又はフェニル($C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていてよい)を意味し、ここで R^{10} は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、又は飽和若しくは不飽和の環原子5～7個を含む複素環式基(この環は、炭素原子並びに、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択されるヘテロ原子1～3個からなる)を意味し、 R^{13} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-Ph$ を意味し、 R^{15} は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールを意味し、 p は、0、1、2又は3を意味し、そして n は、0、1、2、3又は4を意味する)

30

を意味し、

A^3 及び A^4 は、互いに独立して、

【化 4】



40

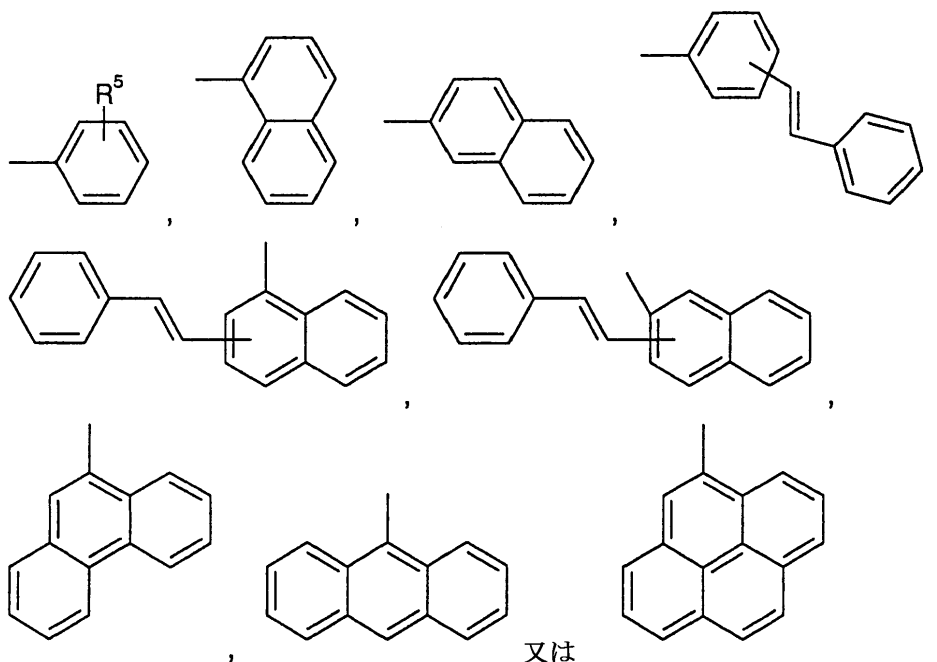
50

(式中、 R^8 及び R^9 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^5$ 、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、特に A^1 、又は飽和若しくは不飽和の環原子 5 ～ 7 個を含む複素環式基(この環は、炭素原子並びに、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択されるヘテロ原子 1 ～ 3 個からなる)を意味し、そして R^{16} 及び R^{17} は、互いに独立して、水素又は $C_6 \sim C_{24}$ アリールである)を意味する}。

【請求項 3】

A^1 及び A^2 が、互いに独立して、

【化 5】



10

20

30

40

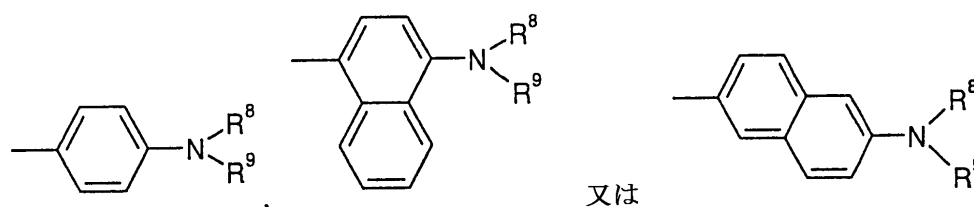
(式中、 R^5 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルである)

を意味する、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】

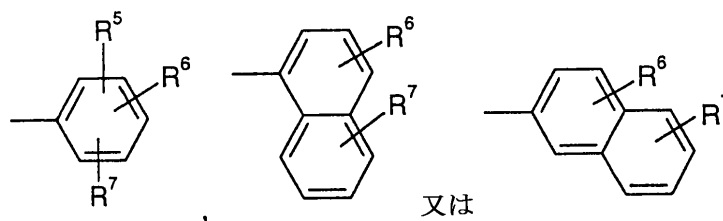
A^3 及び A^4 が、互いに独立して、

【化 6】



[式中、 R^8 及び R^9 は、互いに独立して、

【化 7】



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシを意味する)を意味する]

を意味する、請求項 2 又は 3 記載の組成物。

10

【請求項 5】

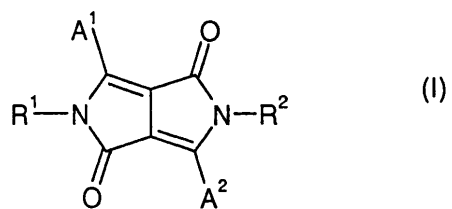
R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル($C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよい)、フェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチル($C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよい)、あるいは $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^5$ (ここで、 R^{11} 及び R^{12} は水素を意味し、 A^5 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよい、フェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチルを意味し、そして m は、0 又は 1 を意味する)を意味する、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

20

【請求項 6】

式 I の化合物が、以下の A - 1 ~ A - 29 の化合物から選択される、請求項 2、3 又は 5 のいずれか 1 項に記載の組成物：

【化 8】



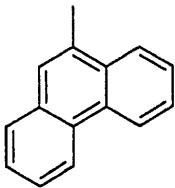
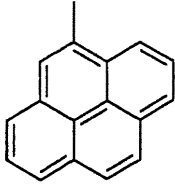
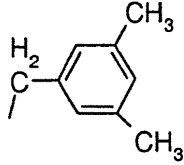
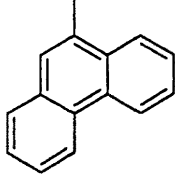
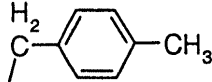
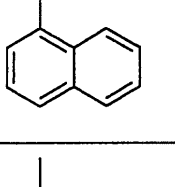
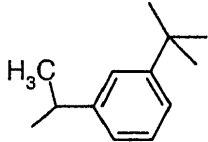
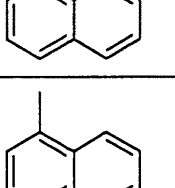
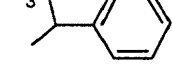
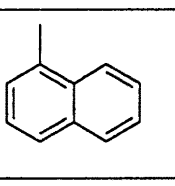
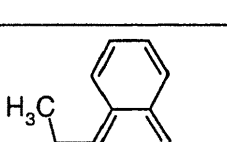
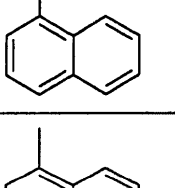
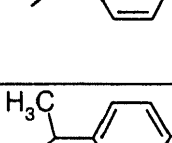
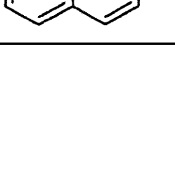
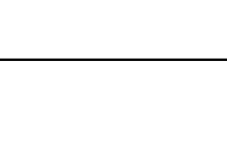


| 化合物 | A¹ = A² | R¹ = R² |
|-----|---------|------------|
| A-1 | | |
| A-2 | | |
| A-3 | | |
| A-4 | | |
| A-5 | “ | |
| A-6 | “ | -(CH₂)₃CH₃ |
| A-7 | | |

10

20

30

40

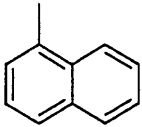
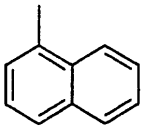
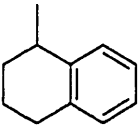
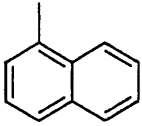
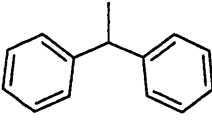
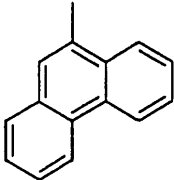
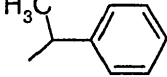
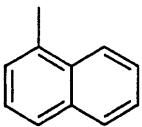
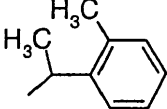
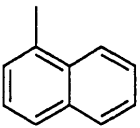
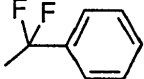
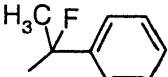
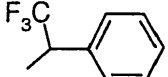
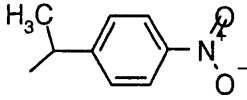
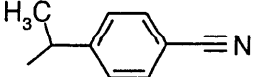
| 化合物 | $A^1 = A^2$ | $R^1 = R^2$ |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| A-8 |  | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| A-9 |  |  |
| A-10 |  |  |
| A-11 |  |  |
| A-12 |  |  |
| A-13 |  |  |
| A-14 |  |  |
| A-15 |  |  |
| A-16 |  |  |

10

20

30

40

| 化合物 | $A^1 = A^2$ | $R^1 = R^2$ |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| A-17 |  | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| A-18 |  |  |
| A-19 |  |  |
| A-20 |  |  |
| A-21 |  |  |
| A-22 |  |  |
| A-23 | " |  |
| A-24 | " | $-\text{CF}_3$ |
| A-25 | " | $-\text{CHF}_2$ |
| A-26 | " | $-\text{CH}_2\text{F}$ |
| A-27 | " |  |
| A-28 | " |  |
| A-29 | " |  |

10

20

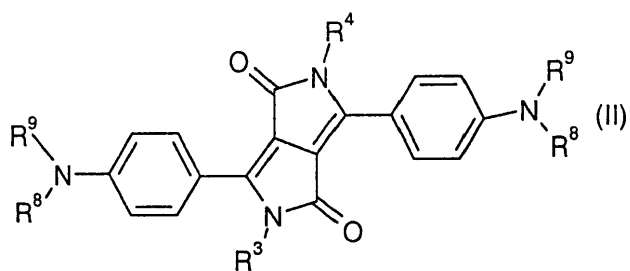
30

40

【請求項 7】

式IIの化合物が、以下のB - 1 ~ B - 9の化合物から選択される、請求項2、4又は5のいずれか1項に記載の組成物：

【化 9】



| 化合物 | $R^3 = R^4$ | R^8 | R^9 |
|-----|-----------------|-------|-------|
| B-1 | | | |
| B-2 | $-(CH_2)_3CH_3$ | | |
| B-3 | | | |
| B-4 | | | |
| B-5 | | “ | “ |
| B-6 | “ | | |
| B-7 | | | |
| B-8 | | | |
| B-9 | | | |

10

20

30

40

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物を含む、エレクトロルミネセンスデバイス

【請求項 9】

(a) 陽極、(b) 正孔輸送層、(c) 発光層、(d) 場合により、電子輸送層、及び

50

(e) 陰極を、この順序で含む、請求項 8 記載のエレクトロルミネセンスデバイス。

【請求項 10】

(a) 請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物を、着色された高分子量有機材料の総重量基準で、0.01 ~ 50 重量%、及び

(b) 高分子有機材料を、着色された高分子量有機材料の総重量基準で、99.99 ~ 50 重量%を含む組成物。

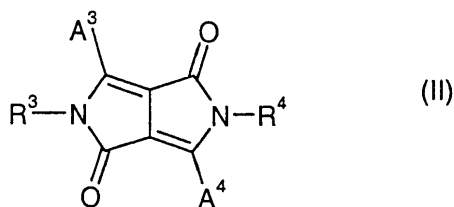
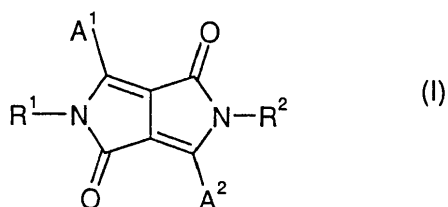
【請求項 11】

高分子量有機材料着色のための、及び色変換媒体における、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物の使用。

【請求項 12】

式 I 又は II:

【化 10】



[式中、

R¹、R²、R³及びR⁴は、互いに独立して、C₁ ~ C₂₅アルキル（フッ素、塩素又は臭素により置換されていてよい）、C₅ ~ C₁₂シクロアルキル、又はフェニル（C₁ ~ C₄アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで1 ~ 3回置換されていてよい）と1 ~ 2回縮合していてよいC₅ ~ C₁₂シクロアルキル、シリル、A⁵、あるいは - CR¹¹R¹² - (CH₂)_m - A⁵（ここで、R¹¹及びR¹²は、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、又はC₁ ~ C₄アルキル（フッ素、塩素又は臭素により置換されていてよい）、あるいはフェニル（C₁ ~ C₃アルキルで1 ~ 3回置換されていてよい）を意味し、A⁵は、フェニル又は1 - 若しくは2 - ナフチル（C₁ ~ C₈アルキル、C₁ ~ C₈アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、フェニル（C₁ ~ C₈アルキル又はC₁ ~ C₈アルコキシで1 ~ 3回置換されていてよい）で1 ~ 3回置換されていてよい）、- NR¹³R¹⁴（このR¹³及びR¹⁴は、水素、C₁ ~ C₂₅アルキル、C₅ ~ C₁₂シクロアルキル、又はC₆ ~ C₂₄アリールを表わす）を意味し、特にフェニル又は1 - 若しくは2 - ナフチル（C₁ ~ C₈アルキル、C₁ ~ C₈アルコキシ、ハロゲン又はシアノ、又はフェニル（C₁ ~ C₈アルキル又はC₁ ~ C₈アルコキシで1 ~ 3回置換されていてよい）で1 ~ 3回置換されていてよい）を意味し、そしてmは、0、1、2、3又は4を意味する）を意味し、

A¹及びA²は、互いに独立して、

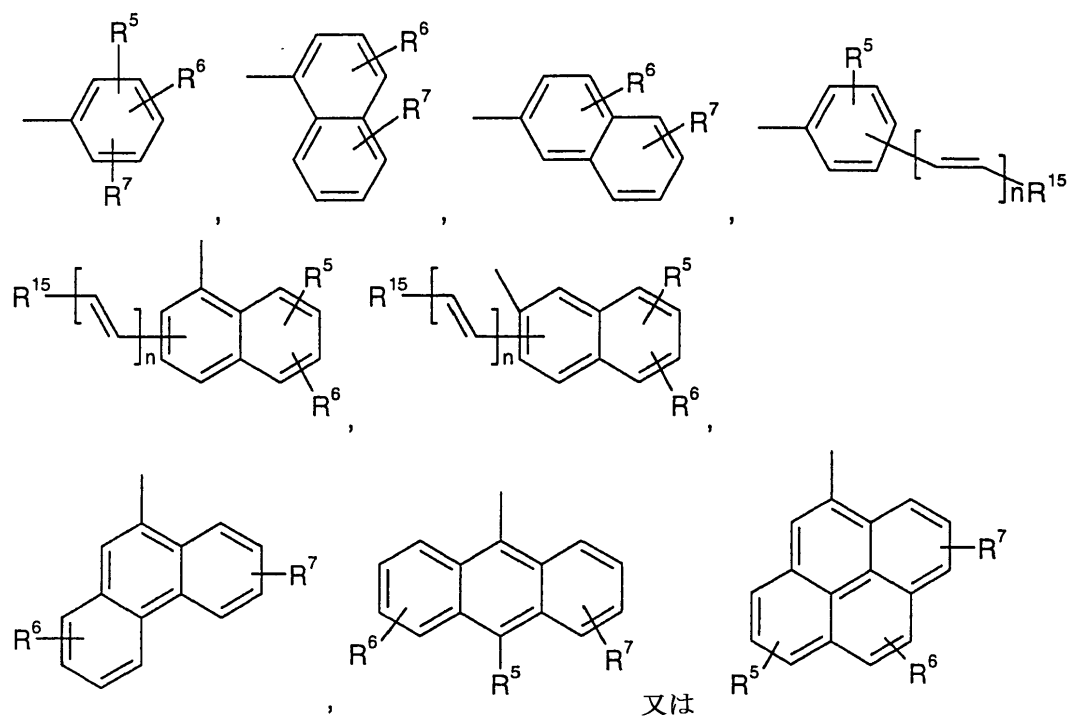
10

20

30

40

【化 1 1】



10

20

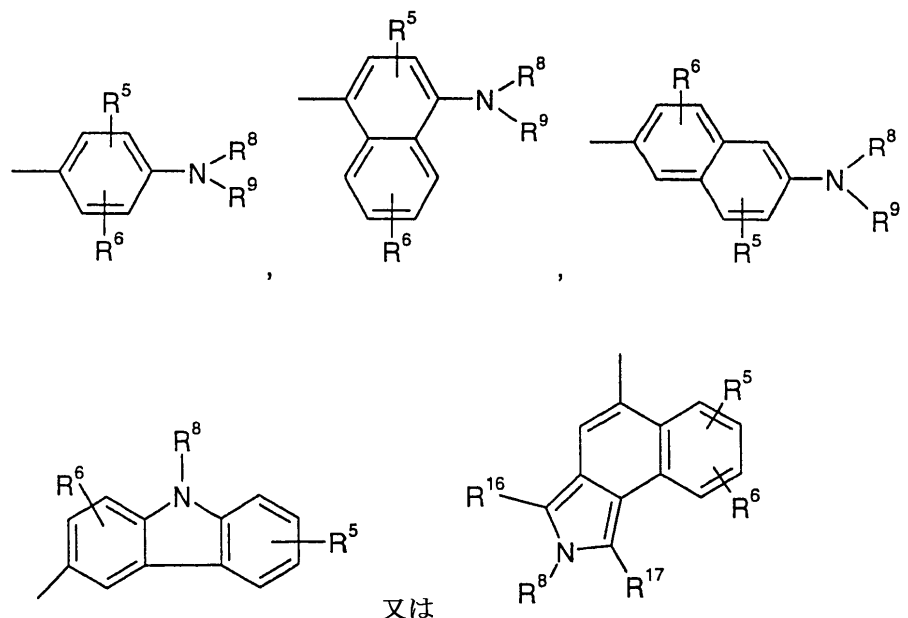
(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^5$ 、シアノ、ハロゲン、 $-OR^{10}$ 、 $-S(O)_pR^{13}$ 、又はフェニル($C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていてよい)を意味し、ここで R^{10} は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、又は飽和若しくは不飽和の環原子5～7個を含む複素環式基(この環は、炭素原子並びに、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択されるヘテロ原子1～3個からなる)を意味し、 R^{13} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-Ph$ を意味し、 R^{15} は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールを意味し、 p は、0、1、2又は3を意味し、そして n は、0、1、2、3又は4を意味する)

30

を意味し、

A^3 及び A^4 は、互いに独立して、

【化 1 2】



10

20

(式中、 R^8 及び R^9 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^5$ 、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、特に A^1 、又は飽和若しくは不飽和の環原子5～7個を含む複素環式基(この環は、炭素原子並びに、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択されるヘテロ原子1～3個からなる)を意味し、そして R^{16} 及び R^{17} は、互いに独立して、水素又は $C_6 \sim C_{24}$ アリールである)を意味する]

で表わされるジケトピロロピロール(DPP)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、ゲスト発色団及びホスト発色団を含む蛍光組成物であって、ここでゲスト発色団の吸収スペクトルとホスト発色団の蛍光発光スペクトルとが重なっており、ホスト発色団は、ホトルミネセンス発光ピークを500～720nm、好ましくは500～600nm、最も好ましくは520～580nmに有するジケトピロロピロールであり、かつゲスト発色団は、吸収ピークを500～720nm、好ましくは500～600nm、最も好ましくは520～580nmに有するジケトピロロピロールである組成物、並びに組成物の、インキ、着色剤、コーティング材用の顔料着色されたプラスチック、非衝撃式印刷材料、カラーフィルター、化粧品、ポリマーインキ粒子、トナー、色素レーザー、及びエレクトロルミネセンスデバイスの製造のための使用に関する。本発明の組成物を含むルミネセンスデバイスは、電気エネルギー利用効率が高く、かつ輝度が高い。

40

【0002】

真空蒸着法により、有機蛍光物質を含有する有機エレクトロルミネセンス(EL)デバイスを製造することは、現在では一般化しており、例えばAppl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)に記載されている。一般に、発光材料の構成に応じて2種類の真空蒸着法が適用される：すなわち、1成分型法及び2成分型(又は「ホスト-ゲスト型」若しくは「2元系」)法(例えばJ. Appl. Phys., 65, 3610 (1989)に記載)が適用される。

【0003】

1成分系において、赤色、緑色又は青色の光を発するためには、発光材料自体が、赤色、緑色又は青色の強い蛍光を発しなければならない。更には、真空蒸着法で均質な蒸着膜を形成しなければならず、そしてそのようにして形成された膜は、正孔及び/又は電子の

50

ための適切な（「キャリアー」）移動性、すなわち半導体の性質が付与されていなければならない。

【0004】

緑色又は青色の領域の光を発する、数多くの材料が知られている。

【0005】

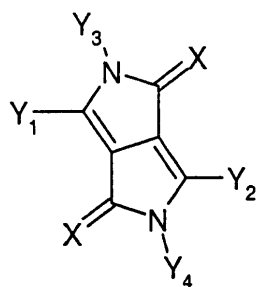
JP-B2 2,749,407（Pioneer Electron社及び日本化薬株式会社）は、発光材料として、N,N'-ビス（2,5-ジ-t-ブチルフェニル）-3,4,9,10-ペリレンジカルボキシミドを記載している。しかし、その輝度は 27 cd/m^2 と低く、工業的用途には不十分である。

【0006】

JP-A2 2,296,891（Ricoh）は、正電極、負電極、及び正電極と負電極との間に保持された1つの有機化合物層若しくは複数の有機化合物層を含むが、正孔輸送物質を含まないエレクトロルミネセンス素子の特許請求している。上記有機化合物層の少なくとも1層は、以下の式II''：

【0007】

【化13】



【0008】

（式中、Y₁及びY₂は、互いに独立して、置換又は非置換のアルキル、シクロアルキル又はアリール基を表わし、Y₃及びY₄は、独立して、水素原子、又は置換若しくは非置換のアルキル若しくはアリール基を表わし、そしてXは、酸素原子又は硫黄原子を表わす）で表わされるピロロピロール化合物を含む層である。4種類の化合物のみが、明示的に示されているが、具体的には、Xはすべての場合で酸素を表わし、そして、（a）Y₃=Y₄=メチルであり、Y₁=Y₂=p-トリルである化合物、（b）Y₃=Y₄=メチルであり、Y₁=Y₂=水素である化合物、（c）Y₃=Y₄=水素であり、Y₁=Y₂=p-トリルである化合物、そして（d）Y₃=Y₄=Y₁=水素であり、Y₂=p-クロロフェニルである化合物である。しかし、JP-A2 5,320,633（以下を参照のこと）によると、同じ発明者の追跡研究が、DPP化合物II''を別の化合物と一緒に使用した場合にのみ発光が観測されることを明らかにした。この観測は、JP-A2 5,320,633の比較例2により裏付けられており、すなわち、DPP II''を単独使用した場合、すなわちトリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム（Alq₃）の添加がない場合には、発光が観測されないことを示している。

【0009】

JP-A2 5,320,633（Sumitomo）は、電極の少なくとも一方が透明又は半透明である1対の電極の間に、発光材料としてDPPを0.005～15重量部の量で含む発光層を有する有機ELデバイスの特許請求している。主クレームは、Alq₃の使用を記載していないが、明細書及び実施例、特に比較例2から、特許請求しているEL素子又はデバイスにAlq₃は必須の特徴であることは明らかである。

【0010】

JP-A2 9,003,448（東洋インキ）は、1対の電極の間に、電子輸送材料としてDPP化合物を含有する発光層を有するか、又は発光層及び電子注入層（電子注入層は電子輸送材料としてのDPP化合物を含有する）を含む有機化合物薄膜層を有する有機EL素子の特許請求している。加えて、正孔注入層を更に含む別のEL素子が特許請求

10

20

30

40

50

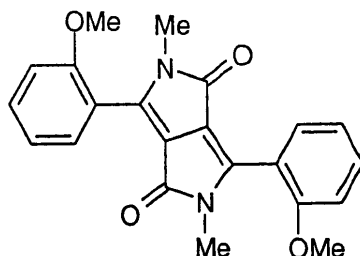
されている。特許請求されているＥＬデバイスの欠点は、実施例によると、常に $A1q_3$ 及びフェナントレンジアミン（正孔注入材料として）を使用しなければならないことである。

【００１１】

ＥＰ－Ａ ４９９，０１１は、ＤＰＰ化合物を含むエレクトロルミネセンスデバイスを記載している。特に、実施例１において、式Ⅲ'：

【００１２】

【化１４】



Ⅲ'

10

【００１３】

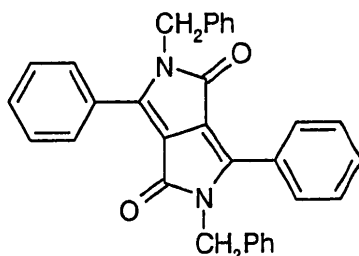
で表されるＤＰＰ誘導体を開示している。

【００１４】

ＷＯ９８／３３８６２は、式Ⅳ'：

【００１５】

【化１５】



Ⅳ'

30

【００１６】

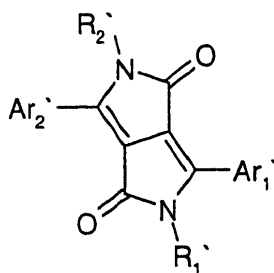
で表されるＤＰＰ化合物の、エレクトロルミネセンスデバイスにおけるゲスト分子としての使用を記載している。

【００１７】

ＥＰ－Ａ－１０８７００５は、式Ⅰ'：

【００１８】

【化１６】



Ⅰ'

40

【００１９】

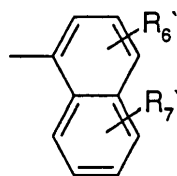
[式中、 R_1' 及び R_2' は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、アリル（ $C_1 \sim C_3$ アルキル若しくは Ar_3' で１～３回置換されていてよい）、 $-CR_3'R_4'-(CH_2)_m-Ar_3'$ を意味しており、ここで、 R_3' 及び R_4' は、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルを意味するか、又は $C_1 \sim C_3$ アルキルで１～３回置換されていてよいフェ

50

ニルを意味し、 Ar_3' は、フェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチル ($C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン、又は $C_1 \sim C_8$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよいフェニルで 1 ~ 3 回置換されていてよい) を意味し、そして m' は、0、1、2、3 又は 4 を意味し、そしてここで、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル又は $-CR_3'R_4'-(CH_2)_m-Ar_3'$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{25}$ アルキルは、水への溶解性を向上させることのできる官能基、例えば第三級アミノ基、 $-SO_3^-$ 、又は PO_4^{2-} で置換されていてよく、 Ar_1' 及び Ar_2' は、互いに独立して、

【0020】

【化17】



10

【0021】

を意味し、ここで R_6' 及び R_7' は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $-NR_8'R_9'$ 、 $-OR_{10}'$ 、 $-S(O)_nR_8'$ 、 $-Se(O)_nR_8'$ 、又はフェニル ($C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよい) を意味し、ただし同時には水素を意味せず、ここで R_8' 及び R_9' は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_2$ 20
 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $-CR_3'R_4'-(CH_2)_m'-Ph$ 、 R_{10}' を意味し、ここで R_{10}' は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、又は飽和若しくは不飽和の環原子 5 ~ 7 個を含む複素環式基 (この環は、炭素原子並びに窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択されるヘテロ原子 1 ~ 3 個からなる) を意味し、ここで Ph 、アリール基及び複素環式基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、又はハロゲンで 1 ~ 3 回置換されていてよく、あるいは R_8' 及び R_9' は、 $-C(O)R_{10}'$ を意味し、ここで R_{11}' は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 R_{10}' 、 $-OR_{12}'$ 又は $-NR_{13}'R_{14}'$ であることができ、ここで R_{12}' 、 R_{13}' 及び R_{14}' は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、又は飽和若しくは不飽和の環原子 5 ~ 7 個を含む複素環式基 (この環は、炭素原子並びに窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択されるヘテロ原子 1 ~ 3 個からなる) を意味し、ここでアリール基及び複素環式基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよく、あるいは $-NR_8'R_9'$ は、5 員又は 6 員の複素環式基 (ここでは R_8' と R_9' とは一緒になって、テトラメチレン、ペンタメチレン、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、又は $-CH_2-CH_2-NR_5-CH_2-CH_2-$ 、好ましくは $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ を意味する) を意味し、そして n' は、0、1、2 又は 3 を意味する]

20

30

で表される蛍光性ジケトピロロピロール (DPP) に関するものである。この DPP 化合物は、インキ、着色剤、コーティング材用の顔料着色されたプラスチック、非衝撃式印刷材料、カラーフィルター、化粧品製造のために、又はポリマーインキ粒子、トナー、色素レーザー及びエレクトロルミネセンスデバイスの製造のために使用することができる。 40

【0022】

EP-A-1087006 は、(a) 陽極、(b) 正孔輸送層、(c) 発光層、(d) 場合により、電子輸送層、及び (e) 陰極を、この順序で含み、かつ発光物質を含み、発光物質が、式 I' で表わされるジケトピロロピロール (DPP) であるエレクトロルミネセンスデバイスに関する。

【0023】

更なる蛍光性 DPP 化合物、及びエレクトロルミネセンスデバイスにおけるそれらの使用が、EP01810636 に開示されている。

【0024】

予期しないことに、DPP 化合物の特定の組合せを発光物質として使用した場合に、電

50

気エネルギー利用効率が高く、かつ輝度の高いルミネセンスデバイスが得られることを見出した。

【 0 0 2 5 】

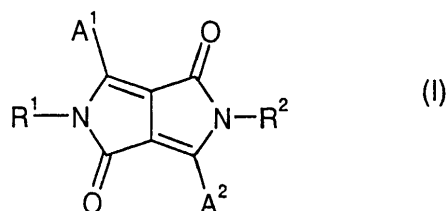
したがって本発明は、ゲスト発色団及びホスト発色団を含む組成物であって、ここでゲスト発色団の吸収スペクトルとホスト発色団の蛍光発光スペクトルとが重なっており、ホスト発色団が、ホトルミネセンス発行ピークを 500 ~ 720 nm、好ましくは 500 ~ 600 nm、最も好ましくは 520 ~ 580 nm に有するジケトピロロピロールであり、かつゲスト発色団が、吸収ピークを 500 ~ 720 nm、好ましくは 500 ~ 600 nm、最も好ましくは 520 ~ 580 nm に有するジケトピロロピロールである組成物に関する。

【 0 0 2 6 】

好ましい実施態様では、本発明は、式 I :

【 0 0 2 7 】

【 化 1 8 】



10

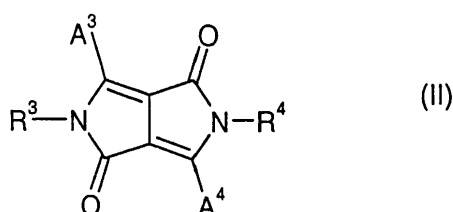
20

【 0 0 2 8 】

で表わされるジケトピロロピロール (D P P) と式 II :

【 0 0 2 9 】

【 化 1 9 】



30

【 0 0 3 0 】

で表わされる D P P とを含む組成物であって、
ここで式 I 及び式 II 中、

R¹、R²、R³ 及び R⁴ は、互いに独立して、C₁ ~ C₂₅ アルキル (フッ素、塩素又は臭素により置換されていてよい)、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、又はフェニル (C₁ ~ C₄ アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで 1 ~ 3 回置換されていてよい) と 1 ~ 2 回縮合してよい C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、シリル、A⁵、あるいは - C R¹¹ R¹² - (C H₂)_m - A⁵ [ここで、R¹¹ 及び R¹² は、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、又は C₁ ~ C₄ アルキル (フッ素、塩素又は臭素によって置換されていてよい)、あるいはフェニル (C₁ ~ C₃ アルキルで 1 ~ 3 回置換されていてよい) を意味し、A⁵ は、フェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチル (C₁ ~ C₈ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、C₁ ~ C₈ アルキル若しくは C₁ ~ C₈ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよいフェニルで 1 ~ 3 回置換されていてよい)、- N R¹³ R¹⁴ (この R¹³ 及び R¹⁴ は、水素、C₁ ~ C₂₅ アルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、又は C₆ ~ C₂₄ アリールを表わす) を意味し、特にフェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチル (C₁ ~ C₈ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ、ハロゲン又はシアノ、又は C₁ ~ C₈ アルキル若しくは C₁ ~ C₈ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよいフェニルで 1 ~ 3 回置換されていてよい) を意味し、そして m は、0、1、2、3 又は 4 を意味する] を意味しており、

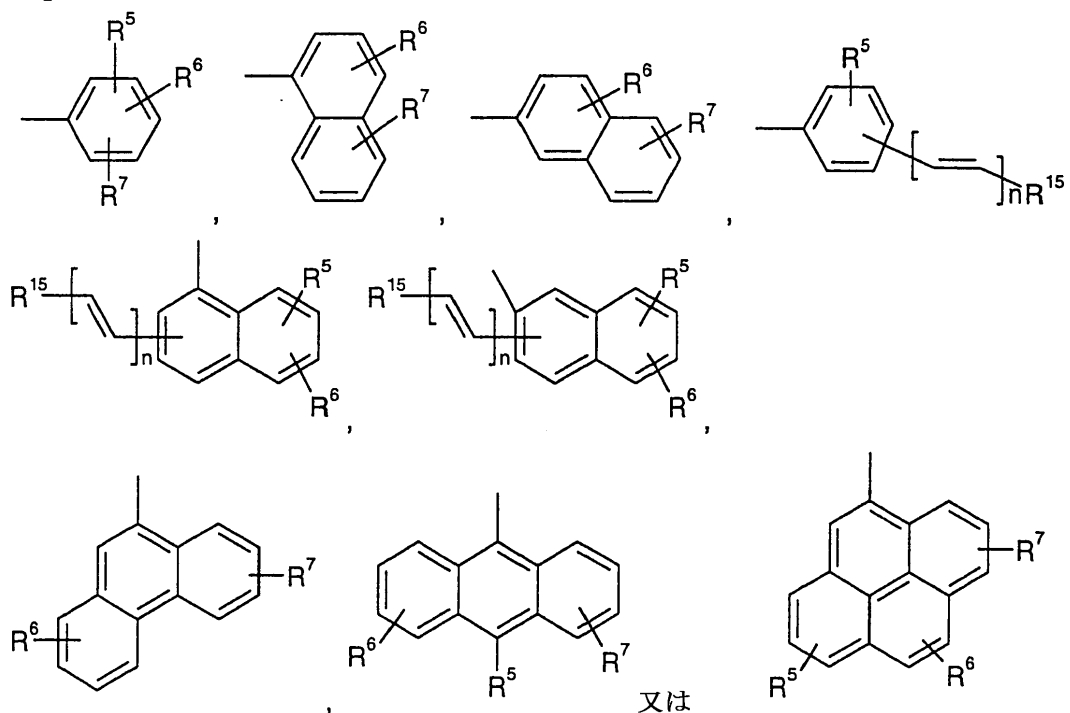
40

A¹ 及び A² は、互いに独立して、

50

【 0 0 3 1 】

【 化 2 0 】



10

20

【 0 0 3 2 】

[式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、 $-OCR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^5$ 、シアノ、ハロゲン、 $-OR^{10}$ 、 $-S(O)_pR^{13}$ 、又はフェニル($C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていてよい)を意味し、ここで R^{10} は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、又は飽和若しくは不飽和の環原子5～7個を含む複素環式基(この環は、炭素原子並びに、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択されるヘテロ原子1～3個からなる)を意味し、 R^{13} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-Ph$ を意味し、 R^{15} は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールを意味し、 p は、0、1、2又は3を意味し、そして n は、0、1、2、3又は4を意味する)

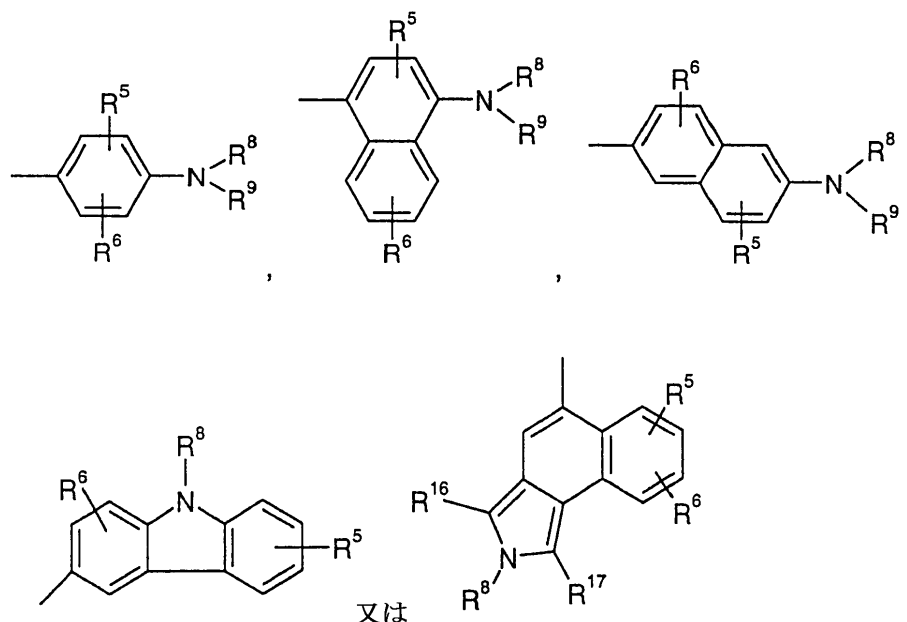
30

を意味しており、

A^3 及び A^4 は、互いに独立して、

【 0 0 3 3 】

【化 2 1】



10

【0034】

[式中、 R^8 及び R^9 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^5$ 、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、特に A^1 、又は飽和若しくは不飽和の環原子5～7個を含む複素環式基（この環は、炭素原子並びに窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択されるヘテロ原子1～3個からなる）を意味し、そして R^{16} 及び R^{17} は、互いに独立して、水素及び $C_6 \sim C_{24}$ アリール、特にフェニルを意味する]を意味している組成物；上記組成物を含むエレクトロルミネセンスデバイス；並びに高分子量有機材料を着色するための組成物の使用、すなわち、インキ、着色剤、コーティング材用の顔料着色されたプラスチック、非衝撃式印刷材料、カラーフィルター、化粧品、ポリマーインキ粒子、トナー、色素レーザー及びエレクトロルミネセンスデバイスの製造のための組成物の使用；に関する。

20

【0035】

本発明は、高い熱安定性、ポリマー、炭化水素ベースの燃料、潤滑剤等への良好な溶解性、高い光安定性を有し、そしてプラスチック、特にポリアミド中で、分解せず、かつ光堅牢性の低下なく使用可能であり、またペイント中で使用可能であり、そして高いエレクトロルミネセンス（EL）発光強度を備える、赤色又は橙色の蛍光組成物を提供する。

30

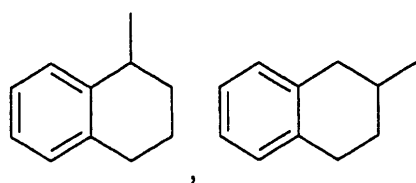
【0036】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル、特にn-ブチル、t-ブチル及びネオペンチル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、又はフェニル（ $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン及びシアノで1～3回置換されていてよい）と1～2回縮合していてよい $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、特に $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで置換されていてよいシクロヘキシル、特に2,6-ジイソプロピルシクロヘキシル、又は

40

【0037】

【化 2 2】



【0038】

50

シリル、特にトリメチルシリル、 A^5 、あるいは $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^5$ [ここで、 R^{11} 及び R^{12} は、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、又はフェニル ($C_1 \sim C_3$ アルキルで 1 ~ 3 回置換されていてよい) を意味し、 A^5 は、フェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチル ($C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_8$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよいフェニルで 1 ~ 3 回置換されていてよい)、又は $-NR^{13}R^{14}$ (この R^{13} 及び R^{14} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル又は $C_6 \sim C_{24}$ アリールを意味する)、特にフェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチル ($C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン又はシアノ、又は $C_1 \sim C_8$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよいフェニルで 1 ~ 3 回置換されていてよい)、特に 3, 5 - ジメチルフェニル、3, 5 - ジ - t - ブチルフェニル、3 - メチルフェニル及び 2, 6 - ジイソプロピルフェニルを意味し、そして m は、0、1、2、3 又は 4、特に 0 又は 1 を意味する。

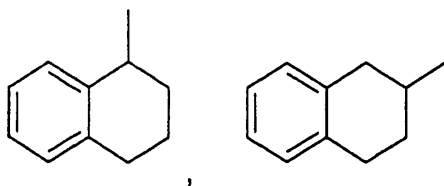
10

【0039】

好ましくは、 R^1 及び R^2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、

【0040】

【化23】



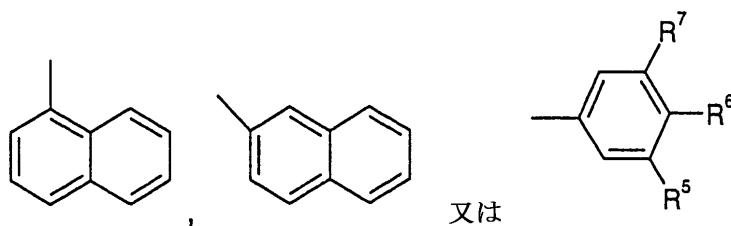
20

【0041】

又は $-CR^{11}R^{12}-A^5$ であり、ここで R^{11} は水素であり、 R^{12} は水素、特にメチル又はフェニルであり、そして A^5 は、

【0042】

【化24】



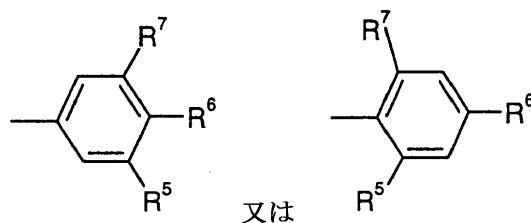
30

【0043】

(ここで R^5 、 R^6 及び R^7 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又はハロゲン、特に Br である) であり、ここで基：

【0044】

【化25】



40

【0045】

(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、水素であるか； R^6 が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル若しくは Br であり、かつ R^5 及び R^7 は、水素であるか； R^5 が、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、かつ R^6 及び R^7 は、水素であるか；又は R^6 が、水素であり、かつ R^5 及び R^7 は、 $C_1 \sim C_4$

50

アルキルである)

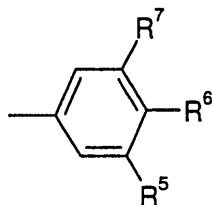
であることが最も好ましい。

【0046】

好ましくは、 R^3 及び R^4 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $-CR^{11}R^{12}-A^5$ であり、ここで R^{11} は水素であり、 R^{12} は、メチル又はフェニル、特に水素であり、そして A^5 は、

【0047】

【化26】



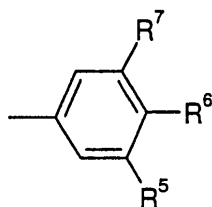
10

【0048】

(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又はCNである)であり、ここで基：

【0049】

【化27】



20

【0050】

(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、水素であるか； R^6 が、CN若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、かつ R^5 及び R^7 は、水素であるか； R^5 及び R^6 が、CNであり、かつ R^7 は、水素であるか； R^5 が、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、かつ R^6 及び R^7 は、水素であるか；又は R^6 が、水素であり、かつ R^5 及び R^7 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである)

30

であることが最も好ましい。

【0051】

式IIのDPP化合物に対する式IのDPP化合物の重量比は、一般に、50：50～99.99：0.01、好ましくは90：10～99.99：0.01、より好ましくは95：5～99.9：0.1、最も好ましくは98：2～99.9：0.1である。

【0052】

式I及びIIのDPP化合物は、それぞれ、置換基 A^1 と A^2 、及び A^3 と A^4 により区別される。

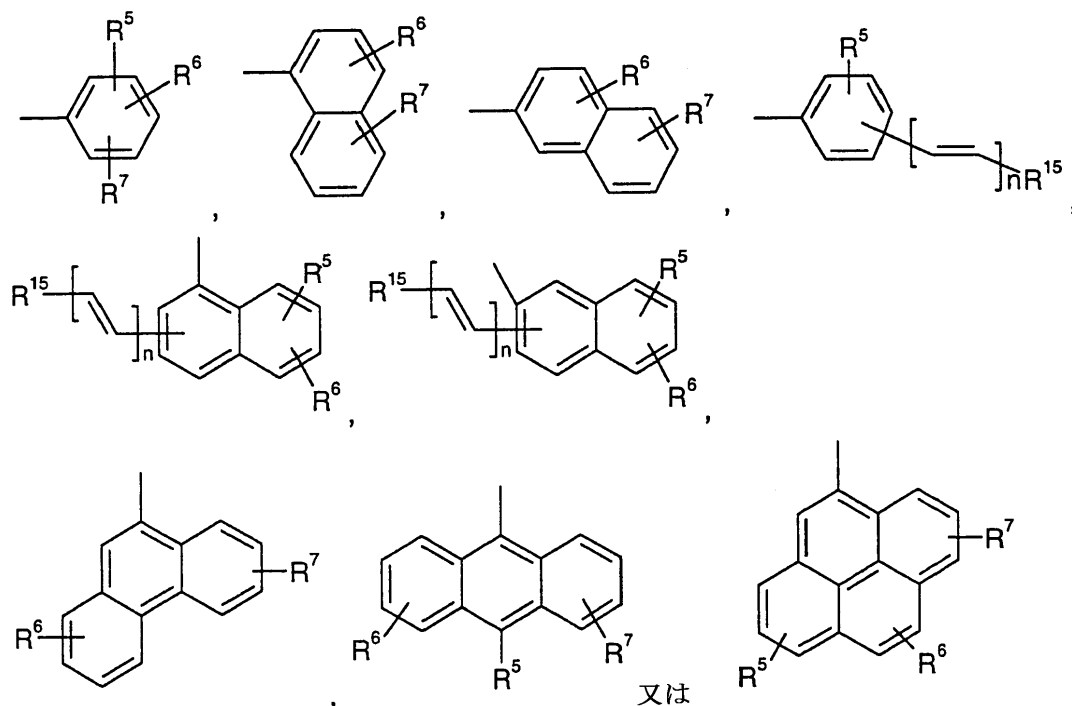
40

【0053】

A^1 及び A^2 は、互いに独立して、

【0054】

【化 28】



10

20

【0055】

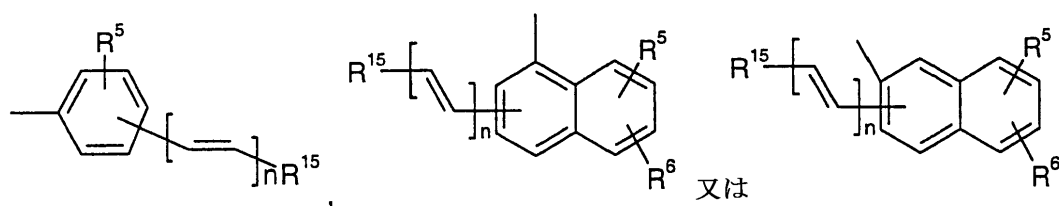
(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 n 及び R^{15} は、前述の意味を有する)
を意味する。

【0056】

フェニル - 又はナフチル置換基がビニル基で置換されている場合、 A^1 及び A^2 は、互いに独立して、

【0057】

【化 29】



30

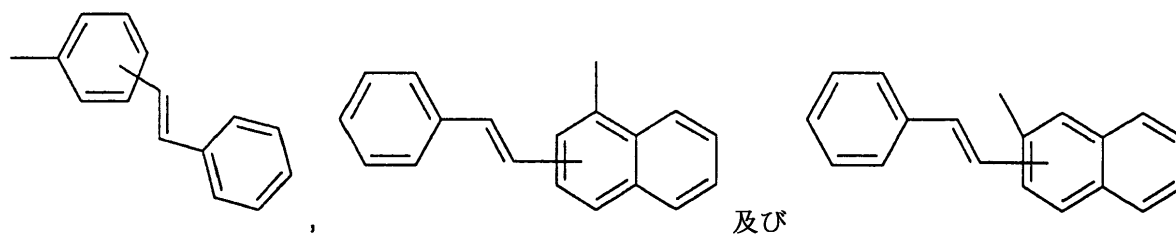
【0058】

(式中、 n は整数1～4、特に1～2であり、 R^5 及び R^6 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであることができ、そして R^{15} は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、例えば、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、4 - ビフェニル、フェナントリル、テルフェニル、ピレニル、2 - 若しくは9 - フルオレニル又はアントラセニル、好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ アリール、例えば、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、4 - ビフェニルであり、非置換か、又は $C_1 \sim C_8$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで置換されていてよいものであり、そしてここでは、以下の式の基：

40

【0059】

【化 3 0】



【 0 0 6 0】

10

が好ましい)

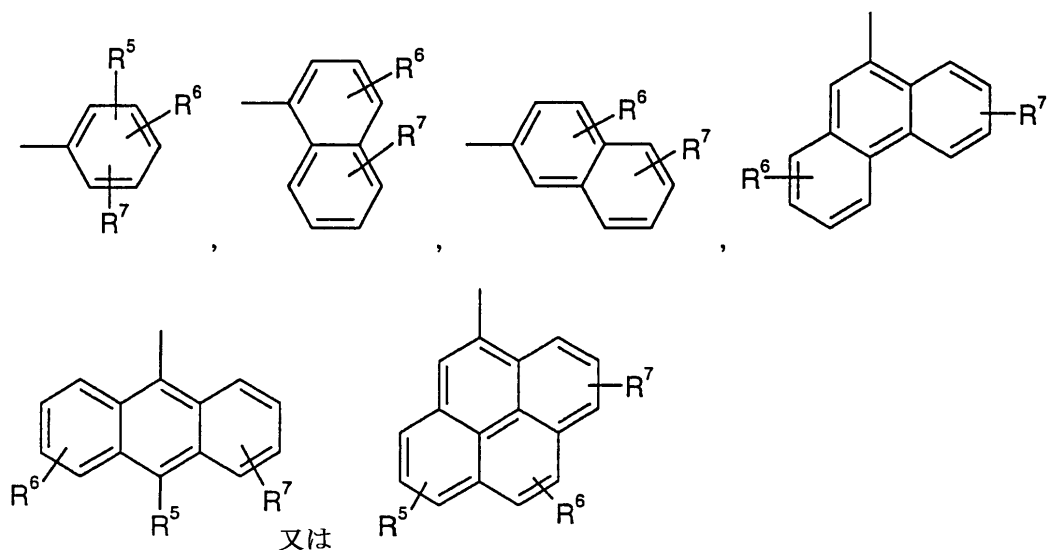
を意味することができる。

【 0 0 6 1】

 A^1 及び A^2 が、互いに独立して、

【 0 0 6 2】

【化 3 1】



20

30

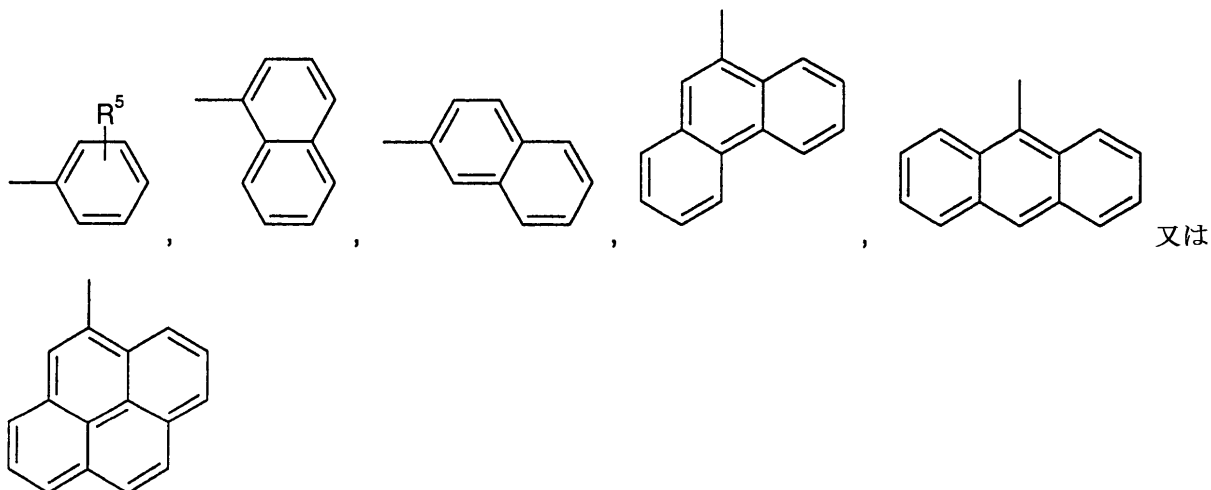
【 0 0 6 3】

を意味する場合、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $-O-CR^{11}R^{12}- (CH_2)_m - A^5$ 、シアノ、クロロ、 $-OR^{10}$ 、又はフェニル ($C_1 \sim C_8$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてよい) (ここで R^{10} は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、例えば、フェニル、1 - ナフチル又は 2 - ナフチルを意味し、 R^{11} 及び R^{12} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 m は、0 又は 1 であり、 A^5 は、フェニル、1 - ナフチル又は 2 - ナフチルである) を意味し、そしてここでは以下の式の基：

【 0 0 6 4】

40

【化 3 2】



10

【0065】

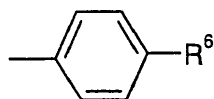
(ここで、 R^5 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルである)
であるのが好ましい。

【0066】

加えて、式IのDPP化合物[式中、 R^1 及び R^2 が、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、特に $C_1 \sim C_{25}$ アルキルであって、その水素原子の全部又は一部が、フッ素原子、 $-CR^{11}R^{12}-A^5$ 基 (ここで、 R^{11} は水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、特にメチルであり、 R^{12} は、 CF_3 又はFであり、そして A^5 は、フェニルである)、又は $-CR^{11}R^{12}-A^5$ 基(ここで、 R^{11} は、水素であり、 R^{12} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、特にメチルであり、 A^5 は、基： 20

【0067】

【化 3 3】



30

【0068】

であり、ここで R^6 は、フッ素、塩素、臭素、好ましくはシアノ又はニトロである)で置き換えられている]が好ましい。

【0069】

「フッ素で置換されている $C_1 \sim C_{25}$ アルキル」との表現は、水素原子の全部又は一部がフッ素原子で置き換えられている、直鎖状又は分枝鎖状の $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基を含む。この種の基の例は、 $-CH_2F$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 FH_2CCH_2- 、 FH_2CCHF- 、 F_2HCCH_2- 、 $F_2HCCHF-$ 、 F_3CCH_2- 、 F_2HCCF_2- 、 F_3CCHF- 、 F_3CCF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、又は $F_3C(CF_2)_3CF_2-$ である。

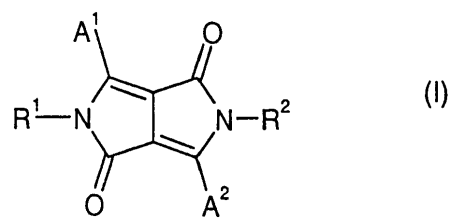
40

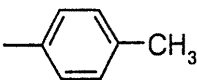
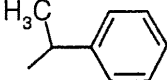
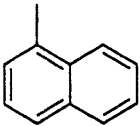
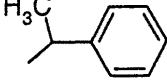
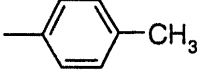
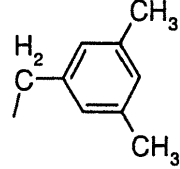
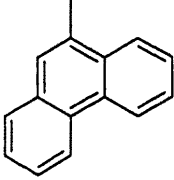
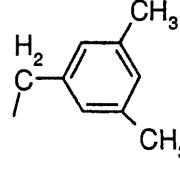
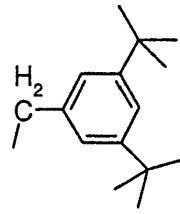
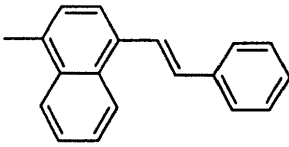
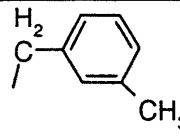
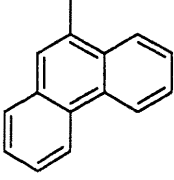
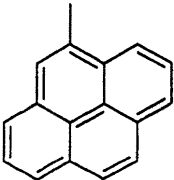
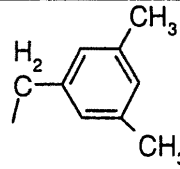
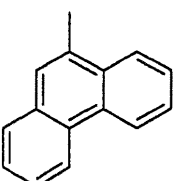
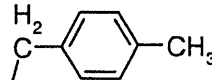
【0070】

式Iの、特に好ましいDPP化合物は、以下の化合物である；

【0071】

【化 3 4】



| 化合物 | $A^1 = A^2$ | $R^1 = R^2$ |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| A-1 |  |  |
| A-2 |  |  |
| A-3 |  |  |
| A-4 |  |  |
| A-5 | " |  |
| A-6 | " | $-(CH_2)_3CH_3$ |
| A-7 |  |  |
| A-8 |  | $-Si(CH_3)_3$ |
| A-9 |  |  |
| A-10 |  |  |

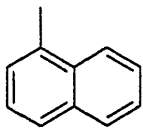
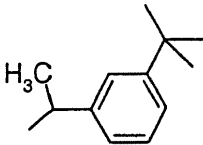
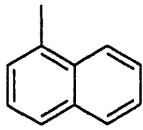
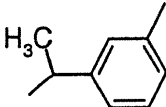
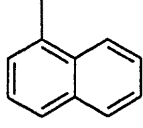
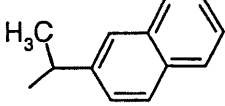
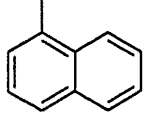
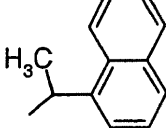
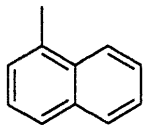
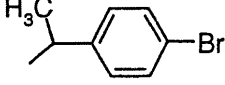
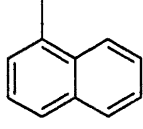
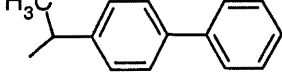
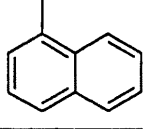
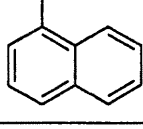
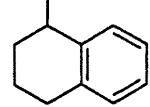
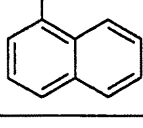
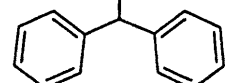
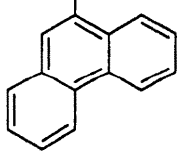
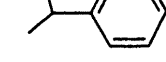
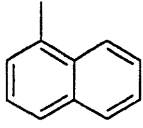
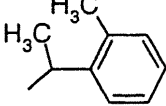
10

20

30

40

50

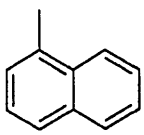
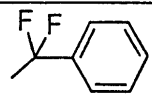
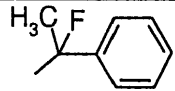
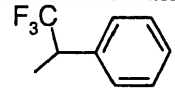
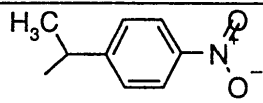
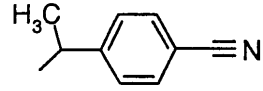
| 化合物 | $A^1 = A^2$ | $R^1 = R^2$ |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| A-11 |  |  |
| A-12 |  |  |
| A-13 |  |  |
| A-14 |  |  |
| A-15 |  |  |
| A-16 |  |  |
| A-17 |  | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| A-18 |  |  |
| A-19 |  |  |
| A-20 |  |  |
| A-21 |  |  |

10

20

30

40

| 化合物 | $A^1 = A^2$ | $R^1 = R^2$ |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| A-22 |  |  |
| A-23 | " |  |
| A-24 | " | $-\text{CF}_3$ |
| A-25 | " | $-\text{CHF}_2$ |
| A-26 | " | $-\text{CH}_2\text{F}$ |
| A-27 | " |  |
| A-28 | " |  |
| A-29 | " |  |

10

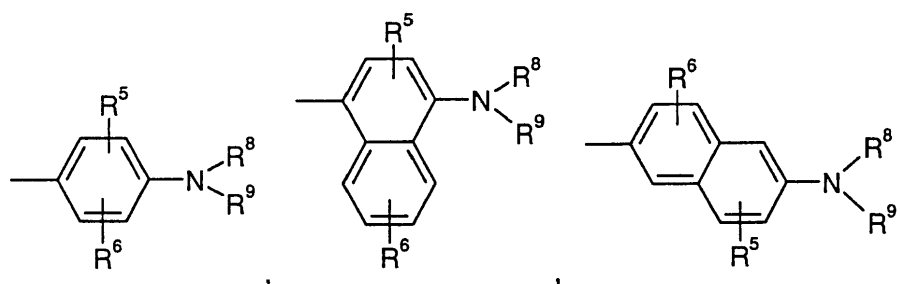
20

【 0 0 7 2 】

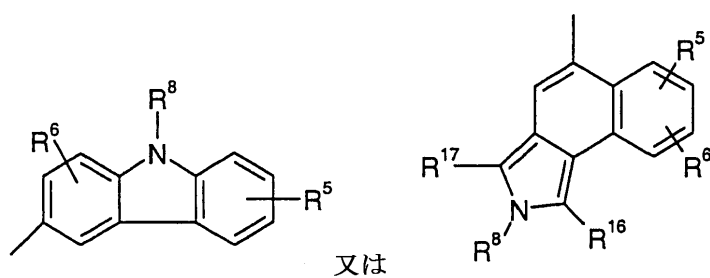
 A^3 及び A^4 は、互いに独立して、

【 0 0 7 3 】

【 化 3 5 】



30



40

【 0 0 7 4 】

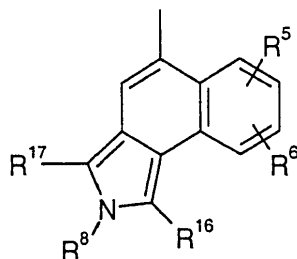
(式中、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{16} 及び R^{17} は、前述の意味を有する)
を意味する。

【 0 0 7 5 】

 A^3 及び A^4 が、互いに独立して、式：

【 0 0 7 6 】

【化 3 6】



【0077】

10

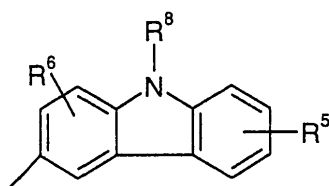
で表される基を意味する場合、 R^5 及び R^6 は、好ましくは水素であり、 R^8 は、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル又はフェニルであり、そして R^{16} 及び R^{17} は、好ましくは水素又はフェニルである。

【0078】

A^3 及び A^4 が、互いに独立して、式：

【0079】

【化 3 7】



20

【0080】

の基を意味する場合、 R^5 及び R^6 は、好ましくは水素であり、そして R^8 は、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル又はフェニルである。

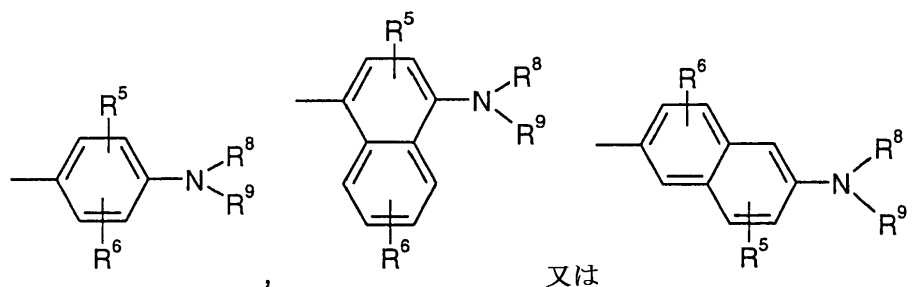
【0081】

特に A^3 及び A^4 は、互いに独立して、

【0082】

【化 3 8】

30



【0083】

40

[式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $-O-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^5$ 、シアノ、クロロ、 $-OR^{10}$ 、又は $C_1 \sim C_8$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていてよいフェニルを意味し(ここで R^{10} は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、例えば、フェニル、1-ナフチル又は2-ナフチルを意味し、 R^{11} 及び R^{12} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 m は、0又は1であり、 A^5 は、フェニル、1-ナフチル又は2-ナフチルである)、 R^8 及び R^9 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、特にシクロヘキシル、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^5$ 、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ビフェニル、フェナントリル、テルフェニル、ピレニル、2-若しくは9-フルオレニル又はアントラセニル、好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ アリール、例えば、フェニル

50

、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ビフェニルで、非置換でも、又は置換されていてもよく、特にA¹、あるいは飽和若しくは不飽和の環原子5～7個を含む複素環式基（この環は、炭素原子並びに、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択されるヘテロ原子1～3個からなる）を意味する]

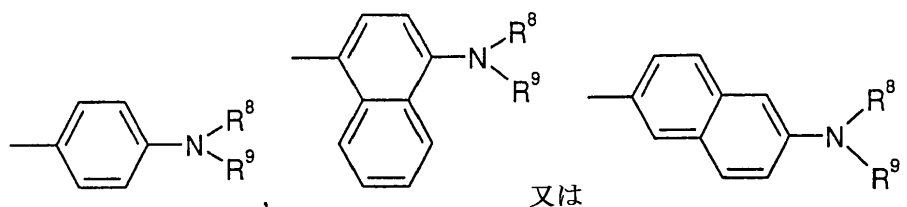
を意味する。

【0084】

特に、以下の式の基が好ましい：

【0085】

【化39】



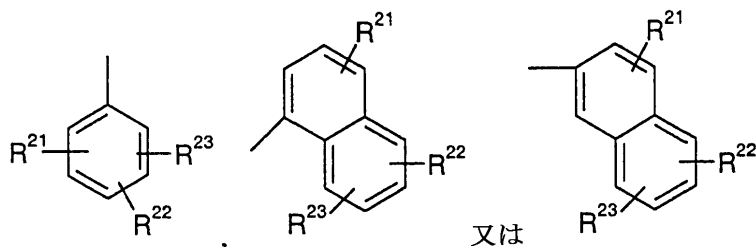
10

【0086】

[式中、R⁸及びR⁹は、互いに独立して、式：

【0087】

【化40】



20

【0088】

（式中、R²¹、R²²及びR²³は、互いに独立して、水素、C₁～C₈アルキル、ヒドロキシ基、メルカプト基、C₁～C₈アルコキシ、C₁～C₈アルキルチオ、ハロゲン、ハロ-C₁～C₈アルキル、シアノ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基又はシロキサニル基である。好ましくは、R²¹、R²²及びR²³は、互いに独立して、水素、C₁～C₈アルキル、C₁～C₈アルコキシ又はC₁～C₈アルキルチオである）で示される基である]。

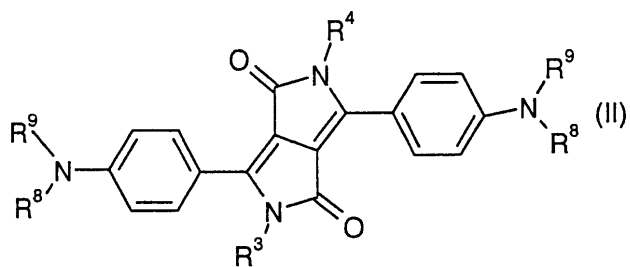
30

【0089】

式IIの、特に好ましいDPP化合物は、以下の化合物である：

【0090】

【化 4 1】



| 化合物 | $R^3 = R^4$ | R^8 | R^9 |
|-----|-----------------|-------|-------|
| B-1 | | | |
| B-2 | $-(CH_2)_3CH_3$ | | |
| B-3 | | | |
| B-4 | | | |
| B-5 | | " | " |
| B-6 | " | | |
| B-7 | | | |
| B-8 | | | |
| B-9 | | | |

10

20

30

40

【0091】

特に好ましい本発明の組成物は、A - 2とB - 1、A - 2とB - 3、A - 2とB - 7、A - 11とB - 1、又はA - 11とB - 7の化合物を含む。

【0092】

50

式I又はIIの、本発明のDPP化合物は、当該技術における周知の方法、例えば、US 4,579,949、EP-A 353,184、EP-A-133,156、EP-A-1,087,005及びEP-A-1,087,006に記載されているような方法によるか、又は類似の方法で合成することができる。

【0093】

用語「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素を意味する。

【0094】

C₁~C₂₅アルキルは、代表的には、直鎖状又は分枝鎖状（可能である場合）の、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシル、n-ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、テトラコシル又はペンタコシル、好ましくはC₁~C₈アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシル、より好ましくは、C₁~C₄アルキル、例えば代表的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、イソブチル、t-ブチルであり；C₁~C₃アルキルは、メチル、エチル、n-プロピル、又はイソプロピルを意味し；C₁~C₆アルキルは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、又はn-ヘキシルを意味する。

10

20

【0095】

「アルデヒド基、ケトン基、エステル基、カルバモイル基及びアミノ基」は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式基などにより置換されているものを含み、そしてこれらの脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及び複素環式基は、非置換でも、又は置換されていてもよい。用語「シリル基」は、ケイ素化合物基、例えばトリメチルシリルを意味する。用語「シロキサニル基」は、エーテル結合を介して連結しているケイ素化合物基、例えばトリメチルシロキサニルなどを意味する。

30

【0096】

C₁~C₈アルコキシの例は、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、s-ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、n-ペントキシ、2-ペントキシ、3-ペントキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、n-ヘキソキシ、n-ヘプトキシ、n-オクトキシ、1,1,3,3-テトラメチルブトキシ及び2-エチルヘキソキシ、好ましくはC₁~C₄アルコキシ、代表例は、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、s-ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシである。用語「アルキルチオ基」は、エーテル結合の酸素原子を硫黄原子で置き換えている以外は、アルコキシ基と同じ基を意味する。

40

【0097】

用語「アリール基」は、代表的にはC₆~C₂₄アリール、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ビフェニル、フェナントリル、テルフェニル、ピレニル、2-若しくは9-フルオレニル又はアントラセニル、好ましくはC₆~C₁₂アリール、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ビフェニルであり、そしてこれらは非置換でも、又は置換されていてもよい。

【0098】

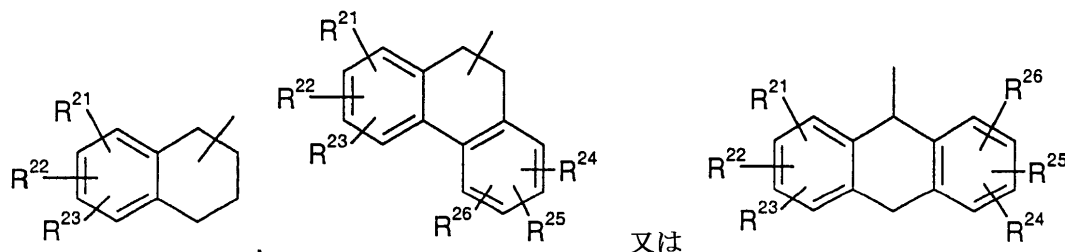
用語「シクロアルキル基」は、典型的にはC₅~C₁₂アルキル、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロ

50

ヘプチル、又はシクロオクチルであり、これらは非置換でも、又は置換されたものであってもよい。用語“シクロアルケニル基”は、二重結合を1個以上含有する不飽和脂環式炭化水素基、例えばシクロペンテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキセニルなどを意味し、そしてこれらは非置換でも、又は置換されたものであってもよい。シクロアルキル基、特にシクロヘキシル基は、フェニル（ $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン及びシアノの1～3個で置換されていてよい）で1～2個縮合されていてよい。この種の縮合シクロヘキシル基の例は：

【0099】

【化42】



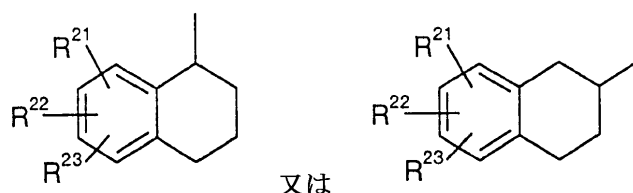
10

【0100】

特に

【0101】

【化43】



20

【0102】

（式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン及びシアノ、特にハロゲンである）

30

【0103】

用語「複素環式基」は、環原子5～7個を有する環であって、窒素、酸素又は硫黄が可能なヘテロ原子であり、そして代表的には、共役電子を少なくとも6個有し、原子5～18個からなる不飽和複素環式基、例えば、チエニル、ベンゾ[*b*]チエニル、ジベンゾ[*b*, *d*]チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2H-ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ビピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル又はフェノキサジニル、好ましくは上述した単環式又は二環式の複素環式基である。

40

【0104】

上述した置換基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ アルキルチオ、ハロゲン、ハロ- $C_1 \sim C_8$ アルキル、シアノ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ

50

基、シリル基又はシロキサニル基により置換されていてよい。

【0105】

本発明は更に、陽極と陰極の間に本発明の組成物を有し、そして電気エネルギーの作用により発光するエレクトロルミネセンスデバイスに関する。

【0106】

最新の有機エレクトロルミネセンスデバイスの代表的な構成は、以下のとおりである：
(i) 陽極 / 正孔輸送層 / 電子輸送層 / 陰極 (本発明の組成物が、発光層及び正孔輸送層を形成させることに利用される正孔輸送組成物としてか、又は発光層及び電子輸送層を形成することに利用できる電子輸送組成物としてのいずれかで使用される)、及び

(ii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極、であって、ここでは本発明の組成物が、この構成において正孔輸送性又は電子輸送性のいずれを示すかには無関係に、発光層を形成するもの、及び

(iii) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極、及び

(iv) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極、及び

(v) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極。

【0107】

薄い膜型エレクトロルミネセンスデバイスは、通常、本質的に1対の電極及びその間にある少なくとも1つの電荷輸送層からなっている。通常は、2つの電荷輸送層、すなわち正孔輸送層 (陽極の隣) 及び電子輸送層 (陰極の隣) が存在する。どちらか一方が (その、正孔輸送材料又は電子輸送材料としての性質による)、無機又は有機の蛍光物体を発光材料として含有する。また、発光材料が、正孔輸送層と電子輸送層の間に、補足的な層として用いられるのも普通である。前述のデバイス構造においては、発光層中の正孔及び電子の個数を最大化し、電荷再結合における高効率及び強い発光を達成するために、正孔注入層を、陽極と正孔輸送層の間に構築することができ、及び / 又は正孔阻止層を、発光層と電子輸送層の間に構築することができる。

【0108】

このデバイスは、いくつかの方法で製造することができる。通常、真空蒸着法がその製造に用いられる。好ましくは、有機層を、室温に保持した市販のインジウム - スズ - 酸化物 (ITO) ガラス基板上に、上記の順序で積層し、それは上述の構成において陽極として作用する。膜厚は、好ましくは1 ~ 10,000 nm、より好ましくは1 ~ 5,000 nm、より好ましくは1 ~ 1,000 nm、より好ましくは1 ~ 500 nmの範囲である。約200 nmの陰極金属、例えばMg / Ag合金又はLi - Al二元系を、有機層の上に積層する。蒸着中の真空度は、好ましくは0.1333 Pa (1×10^{-3} Torr) 未満、より好ましくは 1.333×10^{-3} Pa (1×10^{-5} Torr) 未満、より好ましくは 1.333×10^{-4} Pa (1×10^{-6} Torr) 未満である。

【0109】

陽極としては、高い仕事関数を有する通常の陽極材料、例として、金属、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、鉄、亜鉛、スズ、クロム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、鉛、マンガン、タングステンなど、金属合金、例えばマグネシウム / 銅、マグネシウム / 銀、マグネシウム / アルミニウム、アルミニウム / インジウムなど、半導体、例えばSi、Ge、GaAsなど、金属酸化物、例えばインジウム - スズ - 酸化物 (ITO)、ZnOなど、金属化合物、例えばCuIなど、そして更には、導電性ポリマー、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレンなど、好ましくはITO、最も好ましくは基板としてのガラス上のITOを使用することができる。

【0110】

これらの電極材料のなかで、金属、金属合金、金属酸化物及び金属化合物は、例えばスパッタリング法により電極の形にすることができる。電極用の材料として金属又は金属合金を使用する場合、電極は、真空蒸着法によっても形成することができる。電極形成材料として金属又は金属合金を使用する場合、電極は、更には化学めっき法によっても形成す

ることができる（例えば、Handbook of Electrochemistry, pp383-387, Maruzen, 1985を参照のこと）。導電性ポリマーを使用する場合、電極は、事前に導電性コーティングが施されている基板の上に、陽極酸化重合法を用いて導電性ポリマーを膜として形成することにより作製することができる。基板上に形成される電極の厚さは、特定の値に限定されないが、その基板を発光面として使用する場合には、電極の厚みは、透明性を保証するために、好ましくは1～100nmの範囲内、より好ましくは5～50nmの範囲内である。

【0111】

好ましい実施態様では、ITOを、10nm(100)～1μm(10,000)、好ましくは20nm(200)～500nm(5,000)の範囲のITO膜厚で基板上に用いる。一般に、ITO膜のシート抵抗は、100/Ωcm²を超えない範囲、好ましくは50/Ωcm²を超えない範囲で選択される。

10

【0112】

このような陽極は、日本国の製造業者、例えばGeomatech社、三容真空工業株式会社、日本板硝子株式会社から市販されている。

【0113】

基板としては、導電性材料又は電気絶縁性材料のいずれをも使用することができる。導電性基板を使用する場合は、発光層又は正孔輸送層をその上に直接形成し、一方、電気絶縁性基板を使用する場合には、その上にまず電極を形成し、次に発光層又は正孔輸送層をその上に重ねる。

【0114】

基板は、透明、半透明又は不透明のいずれでもよい。しかしながら、基板を表示面として使用する場合は、基板は透明又は半透明でなければならない。

20

【0115】

透明な電気絶縁性基板は、例として、無機化合物、例えば、ガラス、石英など、有機ポリマー化合物、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルなどである。これらの基板のそれぞれは、上記方法のいずれかによって電極を設けることで、透明な導電性基板に変えることができる。

【0116】

半透明の電気絶縁性基板の例は、無機化合物、例えば、アルミナ、YSZ（イットリウム安定化ジルコニア）など、有機ポリマー化合物、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エポキシ樹脂などである。これらの基板のそれぞれは、上記方法のいずれかによって電極を設けることで、半透明な導電性基板に変えることができる。

30

【0117】

不透明な導電性基板の例は、金属、例えば、アルミニウム、インジウム、鉄、ニッケル、亜鉛、スズ、クロム、チタン、銅、銀、金、白金など、種々の電気めっきされた金属、合金、例えば青銅、ステンレス鋼など、半導体、例えば、Si、Ge、GaAsなど、導電性ポリマー、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリパラフェニレンなどである。

【0118】

基板は、上に列挙した基板材料のうちの1種類を、所望の寸法に形成することにより得ることができる。基板は平滑な表面を有しているのが好ましい。粗い表面を有していても、曲率20μm以上のアールの半径をもつ丸い凹凸を有するというだけであれば、実用上なんらの問題も起こさないはずである。基板の厚さについては、十分な機械的強度が確保できる限り制限はない。

40

【0119】

陰極としては、低い仕事関数を有する通常の陰極材料、例として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、銀、及び銅、並びにそれらの合金又は混合物、例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-銅合金、マグネシウム-アルミニウム合金、マグネシウム-イ

50

ンジウム合金、アルミニウム、アルミニウム - アルミニウム酸化物合金、アルミニウム - リチウム合金、インジウム、カルシウム、及び E P - A 499, 011 中に例示されている材料、例として導電性ポリマー、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレンなど、好ましくは M g / A g 合金又は L i - A l 組成物を使用することができる。

【0120】

好ましい実施態様では、マグネシウム - 銀合金若しくはマグネシウムと銀との混合物、又はリチウム - アルミニウム合金若しくはリチウムとアルミニウムとの混合物を、10 nm (100) ~ 1 μ m (10, 000)、好ましくは 20 nm (200) ~ 500 nm (5, 000) の範囲の膜厚で使用することができる。

10

【0121】

このような陰極は、上述した公知の真空蒸着技術により前記の電子輸送層に蒸着させることができる。

【0122】

本発明の好ましい実施態様では、正孔輸送層と電子輸送層の間に発光層を使用することができる。通常、発光層は、この正孔輸送層上に薄膜を形成することにより作製される。

【0123】

上記の薄膜を形成する方法として、例えば、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャストリング法、ラングミュア - プロジェット (L B) 法などがある。これらの方法のうち、操作の容易さ及び費用の点から、真空蒸着法、スピンコーティング法及びキャストリング法が特に好ましい。

20

【0124】

組成物を用い、真空蒸着法により薄い膜を形成する場合、真空蒸着を実施する条件は、通常、化合物の性質、形状及び結晶状態に大きく依存する。しかし、最適な条件は、通常、以下のとおりである：加熱ボートの温度：100 ~ 400；基板温度：-100 ~ 350；圧力：1.33 \times 10⁻⁴ Pa (1 \times 10⁻² Torr) ~ 1.33 \times 10⁻⁶ Pa (1 \times 10⁻⁶ Torr)；及び蒸着速度：1 μ m/s ~ 6 nm/s。

【0125】

有機 E L 素子では、その発光層の厚さが、発光特性を決定する要因の1つである。例えば、発光層の厚さが十分でないならば、上記発光層を挟む2個の電極間で、極めて容易に短絡を起こす可能性があり、その結果、E L 発光は得られない。他方、発光層が厚すぎるならば、その高い電気抵抗のために発光層内部で大きな電位降下が起こり、その結果、E L 発光のしきい電圧が上昇してしまう。したがって、有機発光層の厚さは、5 nm ~ 5 μ m の範囲に、好ましくは 10 ~ 500 nm の範囲に制限される。

30

【0126】

発光層をスピンコーティング法及びキャストリング法を用いて形成する場合、本組成物を 0.0001 ~ 90 重量%の濃度で、適切な有機溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、N, N - ジメチルホルムアミド、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシドなどに溶解することにより調製した溶液を用いてコーティングを実施することができる。濃度が90重量%を超えると、通常、溶液は粘稠すぎて、もはや平滑で均質な膜を形成することができなくなる。他方、濃度が0.0001重量%未満であると、膜を形成する効率が低すぎて経済性がなくなる。したがって、組成物の好ましい濃度は、0.01 ~ 80 重量%の範囲である。

40

【0127】

上記のスピンコーティング法又はキャストリング法を用いる場合、発光層を形成するための溶液にポリマーバインダーを添加することにより、得られる層の均質性及び機械的強度を更に向上させることが可能である。原則的には、組成物を溶解した溶媒に可溶性であるならば、いかなるポリマーバインダーでも使用してよい。そのようなポリマーバインダーの例は、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、エポキシ樹脂などである。しかし、ポ

50

リマ－バインダーと組成物とからなる固形分が 99 重量%を超えると、通常、溶液の流動性が低すぎて、均質性にすぐれた発光層を形成することが不可能である。他方、組成物の含量が、ポリマ－バインダーの含量より実質的に低いと、前記層の電気抵抗が非常に高くなり、その結果、高電圧をそれに印加しない限り光を発しなくなる。したがって、組成物に対するポリマ－バインダーの好ましい重量比は、10 : 1 ~ 1 : 50 の範囲内で選択され、そして溶液中の両成分からなる固形分は、好ましくは 0.01 ~ 80 重量%の範囲内、そしてより好ましくは 0.1 ~ 60 重量%の範囲内である。

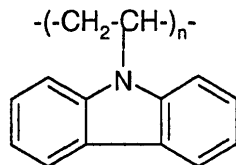
【0128】

正孔輸送層としては、公知の有機正孔輸送化合物、例えば、ポリピニルカルバゾール：

【0129】

10

【化44】



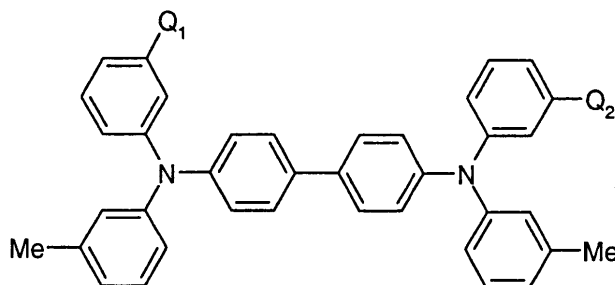
【0130】

J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 3925に開示されているTPD化合物：

【0131】

20

【化45】



30

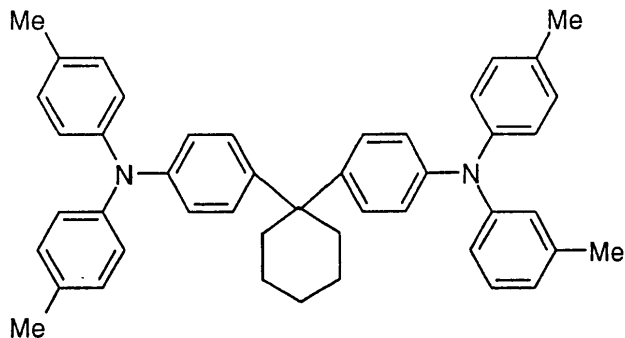
【0132】

(式中、Q₁及びQ₂は、それぞれ水素原子又はメチル基を表わす)；

J. Appl. Phys. 65(9) (1989) 3610に開示されている化合物：

【0133】

【化46】



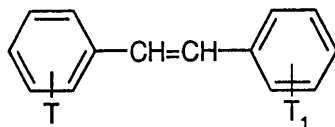
40

【0134】

スチルベンベースの化合物：

【0135】

【化 4 7】



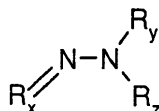
【0 1 3 6】

(式中、T 及び T₁ は、有機基を意味する)；

ヒドラゾンベースの化合物：

【0 1 3 7】

【化 4 8】



【0 1 3 8】

(式中、R_x、R_y 及び R_z は、有機基を意味する)、

などを使用することができる。

【0 1 3 9】

正孔輸送材料として用いられる化合物は、上に列挙した化合物に限定されない。正孔を輸送する性質を有するいかなる化合物でも正孔輸送材料として使用することができ、例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチルベニルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、アニリン誘導体のコポリマー、導電性オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチルベニルアミン化合物などがそれである。特に、芳香族第三級アミン化合物、例えば、N, N, N' N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル(TPD)、2, 2' - ビス(ジ - p - トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1' - ビス(4 - ジトリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン、ビス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ(4 - メトキシフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ビス(ジフェニルアミノ)クアテルフェニル、N, N, N - トリ(p - トリル)アミン、4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4' - [4 - ジ - p - トリルアミノ]スチリル]スチルベン、4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル)ベンゼン、3 - メトキシ - 4' - N, N - ジフェニルアミノスチルベン、N - フェニルカルバゾールなどが使用される。

【0 1 4 0】

更に、US 5, 061, 569 に開示されている 4, 4' - ビス[N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ]ビフェニル、及び EP - A 508, 562 に開示されている化合物で、窒素原子にトリフェニルアミン単位が 3 個結合しているもの、例えば 4, 4', 4'' - トリス[N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ]トリフェニルアミンを使用することができる。

【0 1 4 1】

正孔輸送層は、少なくとも 1 種類の正孔輸送材料を含有する有機膜を、陽極上に作製することにより形成することができる。正孔輸送層は、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB 法などにより形成することができる。これらの方法のうち、真空蒸着法、スピンコーティング法及びキャスト法が、簡単さ及び費用の観点から特

10

20

30

40

50

に好ましい。

【0142】

真空蒸着法を用いる場合、蒸着条件は、発光層の形成に関して記載したのと同じ方法で選択してよい（前記を参照のこと）。2種類以上の正孔輸送材料を含む正孔輸送層を形成することを望むならば、所望の化合物を用いる共蒸着法を用いることができる。

【0143】

正孔輸送層を、スピンコーティング法又はキャストリング法により形成する場合には、層は、発光層の形成に関して記載した条件下で形成することができる（前記を参照のこと）。

【0144】

発光層を形成させる場合と同様、バインダー及び少なくとも1種類の正孔輸送材料を含む溶液を用いることで、より平滑で、より均質な正孔輸送層を形成することができる。このような溶液を用いるコーティングは、発光層に関して記載したのと同じ方法で実施することができる。少なくとも1種類の正孔輸送材料が溶解する溶媒に可溶性であるならば、いかなるポリマーバインダーでも使用できる。適切なポリマーバインダー及び適切で好ましい濃度の例は、先に発光層の形成を説明する際に示されている。

【0145】

正孔輸送層の厚さは、0.5～1,000nm、好ましくは1～100nm、より好ましくは2～50nmの範囲で選択するのが好ましい。

【0146】

正孔注入材料としては、公知の有機正孔輸送化合物、例として、例えばJP64-7635に記載の、金属無添加フタロシアニン(H₂Pc)、銅-フタロシアニン(Cu-Pc)及びそれらの誘導体を使用することができる。更に、前記で正孔輸送材料として定義されており、そして、正孔輸送層よりも低いイオン化電位を有する、いくつかの芳香族アミンを使用することができる。

【0147】

正孔注入層は、陽極層と正孔輸送層との間に、少なくとも1種類の正孔注入材料を含有する有機膜を作製することで形成することができる。正孔注入層は、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャストリング法、LB法などにより形成することができる。層の厚さは、好ましくは5nm～5μm、そしてより好ましくは10～100nmである。

【0148】

電子輸送材料は、高い電子注入効率（陰極からの）及び高い電子移動性を有しているべきである。以下の材料を電子輸送材料として例示することができる：トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム(III)及びその誘導体、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト）ベリリウム(II)及びその誘導体、オキサジアゾール誘導体、例えば2-（4-ピフェニル）-5-（4-t-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール及びその2量体系、例えば1,3-ビス（4-t-ブチルフェニル-1,3,4-オキサゾリル）ピフェニレン及び1,3-ビス（4-t-ブチルフェニル-1,3,4-オキサゾリル）フェニレン、ジオキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、クマリン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体又はペリレンテトラカルボン酸誘導体で、Appl. Phys. Lett. 48(2)（1986）183に開示されているもの。

【0149】

電子輸送層は、少なくとも1種類の電子輸送材料を含有する有機膜を、正孔輸送層上又は発光層上に作製することにより形成することができる。電子輸送層は、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャストリング法、LB法などで形成することができる。

【0150】

正孔阻止層用の正孔阻止材料は、電子輸送層から発光層への高い電子注入/輸送効率を有し、そしてまた、ルミネセンス効率が低下しないよう、発光層からの正孔の流出を阻止するために、発光層よりも高いイオン化電位を有していることが好ましい。

【0151】

10

20

30

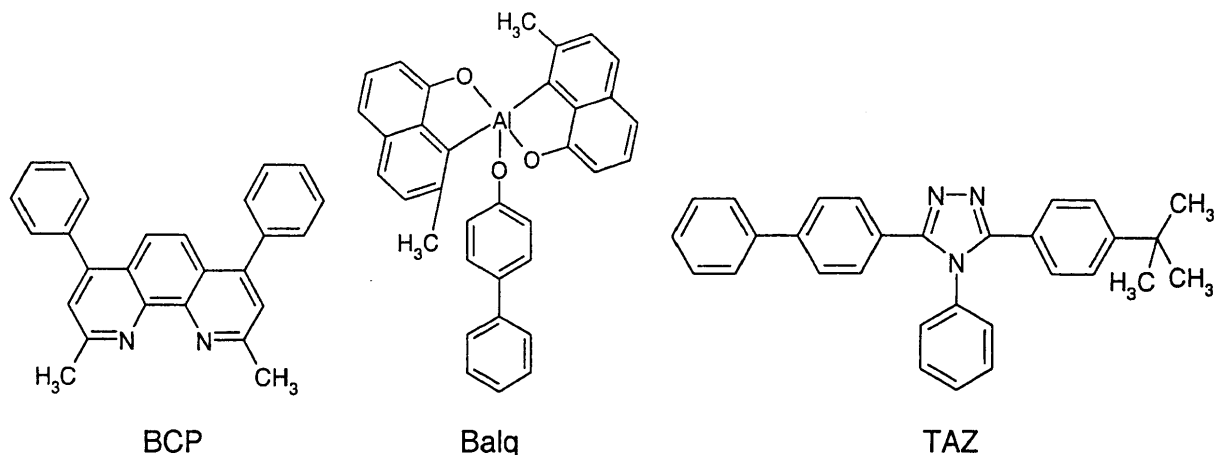
40

50

正孔阻止材料としては、公知の材料、例として、Balq、TAZ及びフェナントロリン誘導体、例えばバトクプロイン（BCP）を使用することができる：

【0152】

【化49】



10

【0153】

正孔阻止層は、電子輸送層と発光層との間に、少なくとも1種類の正孔阻止材料を含有する有機膜を作製することによって形成することができる。この正孔阻止層は、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法などにより形成することができる。この層の厚さは、好ましくは5 nm～2 μmの範囲内、そしてより好ましくは10～100 nmの範囲内で選択される。

20

【0154】

発光層又は正孔輸送層を形成する場合と同様に、バインダー及び少なくとも1種類の電子輸送材料を含有する溶液を用いることで、より平滑で、より均質な電子輸送層を形成することができる。

【0155】

電子輸送層の厚さは、0.5～1,000 nm、好ましくは1～100 nm、より好ましくは2～50 nmの範囲で選択するのが好ましい。

30

【0156】

発光組成物は、蛍光発光極大を、500～780 nm、好ましくは520～750 nm、より好ましくは540～700 nmの領域に有している。更に、本発明の化合物は、好ましいことに、450～580 nmの領域で吸収極大を示す。

【0157】

発光組成物は、通常、 $1 > FQY > 0.3$ の範囲の蛍光量子収率（FQY）を示す（通気トルエン又はDMF中で計測）。更には、一般に、本発明の組成物は、5,000～100,000の範囲のモル吸収係数を示す。

【0158】

本発明の別の実施態様は、高分子量有機材料（通常、 $10^3 \sim 10^7$ g/molの範囲内の分子量を有する；繊維を含む、バイオポリマー及びプラスチック材料を含む）に、本発明の組成物を、当該技術で公知の方法を用いて組み込むことで高分子量有機材料を着色する方法に関する。

40

【0159】

本発明の組成物は、EP-A-1087005に式I'のDPP化合物に関して記載されているのと同様、以下の製造に使用することができる：

フレキソ印刷、スクリーン印刷、パッケージ印刷、セキュリティインキ印刷、凹版印刷若しくはオフセット印刷用の、印刷前工程用の、印刷工程における印刷インキのため；並びに織物捺染用のため；オフィス用品、家庭用品若しくはグラフィック用品のため、例えば紙製品、例えば、ボールペン、フェルトペン、ファイバーペン、カード、木材、（木

50

材用) ステイン、金属、インキパッドのため; 又は衝撃式印刷法(衝撃式インクリボン使用)のためのインキの製造のために;

コーティング材用の、工業用又は商業用の、織物装飾及び工業用マーキング用の、ローラーコーティング材用若しくは粉末コーティング材用の、又は自動車仕上げ用の、高固体(低溶媒)、水含有若しくはメタリック性のコーティング材用の、又は水性ペイント用顔料着色配合物用の着色剤の製造のために;

コーティング材、繊維、プラッタ又はモールドキャリヤ用の、顔料着色されたプラスチックの製造のために;

熱ワックス転写印刷法、インクジェット印刷法用の、又は熱転写印刷法用のデジタル印刷のための非衝撃式印刷材料の製造のために; 及び、

液晶ディスプレイ(LCD)又は電荷結合素子(CCD)用のカラーフィルター、特に400~700nm領域の可視光用のものの製造のために; 又は

化粧品の製造のために; あるいは

ポリマーインキ粒子、トナー、色素レーザー、乾式複写トナー、湿式複写トナー、又は電子写真トナー、及びエレクトロルミネセンスデバイス、の製造のために使用することができる。

【0160】

別の好ましい実施態様は、色変換媒体のための本発明の組成物の使用に関する。フルカラーの有機エレクトロルミネセンスデバイスを実現するために、3種の主要手法がある:

(i) エレクトロルミネセンスにより発生する、青、緑及び赤の3原色の使用、

(ii) エレクトロルミネセンスの青又は白を、色変換媒体(CCM)を介して、ホトルミネセンスの緑及び赤へ変換(このCCMは、上記の青色エレクトロルミネセンスを吸収、そして緑及び赤で蛍光発光)。

(iii) 白色ルミネセンス発光を、カラーフィルターを介して、青、緑及び赤へ変換。

【0161】

本発明の化合物は、上記のカテゴリ(i)のための、そして更に上述の手法(ii)のためのEL材料として有用である。これは、本発明の化合物の組合せが、強いホトルミネセンス並びにエレクトロルミネセンスを呈することができるためである。

【0162】

手法(ii)は、例えば、US-B-5,126,214から知られており、クマリン、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン、ピリジン、ローダミン6G、フェノキサゾン又は他の染料を用い、約470~480nmの極大波長を有するEL青を、緑及び赤に変換している。

【0163】

本発明の組成物を用いて着色が可能な、適切な高分子量の有機材料の具体例は、EP-A-1087005に記載されている。

【0164】

特に好ましい高分子量有機材料で、特にペイント系、印刷インキ又はインキの製造に用いられるものは、例として、セルロースエーテル及びセルロースエステル、例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース及び酪酸セルロース、天然樹脂又は合成樹脂(重合又は縮合樹脂)、例えばアミノプラスト、特に尿素/ホルムアルデヒド及びメラミン/ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ABS、ASA、ポリフェニレンオキシド、加硫ゴム、カゼイン、シリコン及びシリコン樹脂、並びにこれらの可能な相互混合物である。

【0165】

膜形成材料として、溶解した形態の高分子量有機材料、例えば、オイルあまに油、ニトロセルロース、アルキド樹脂、フェノール樹脂、メラミン/ホルムアルデヒド樹脂及び尿素/ホルムアルデヒド樹脂、並びにアクリル樹脂を使用することも可能である。

【0166】

10

20

30

40

50

上記の高分子量有機材料は、単品として又は混合物として、例えば顆粒、可塑性材料、溶融体の形態で、あるいは特に、紡糸液、ペイント系、コーティング材、インキ又は印刷インキ製造のための溶液の形態で得ることができる。

【0167】

本発明の特に好ましい実施態様では、本発明の組成物は、ポリ塩化ビニル、ポリアミド及び、特にポリオレフィン、例えばポリエチレン及びポリプロピレンの大量着色のために、並びに粉末コーティング材、インキ、印刷インキ、カラーフィルター及びコーティング材用着色剤を含むペイント系の製造のために使用される。

【0168】

ペイント系のための好ましいバインダーの具体例は、アルキド/メラミン樹脂ペイント、アクリル/メラミン樹脂ペイント、酢酸セルロース/酪酸セルロースペイント、及びポリイソシアネートと架橋性であるアクリル樹脂ベース2液型ラッカーである。

【0169】

現在までの所見では、本発明の組成物は、最終用途の必要に応じ、任意の所望量で着色される材料に添加することができる。

【0170】

したがって、本発明の別の実施態様は、以下を含む組成物に関する：

(a) 本発明の組成物を、着色高分子有機材料の総重量を基準にして、0.01~50、好ましくは0.01~5、特に好ましくは0.01~2重量%、及び

(b) 高分子有機材料を、着色高分子有機材料の総重量を基準にして、99.99~50、好ましくは99.99~95、特に好ましくは99.99~98重量%、及び

(c) 場合により、通常の添加剤、例えば、レオロジー改良剤、分散剤、充填剤、ペイント補助材料、乾燥剤、可塑剤、UV安定剤、及び/又は追加的な顔料若しくは相当する前駆体の有効量、例えば(a)及び(b)の合計重量を基準にして0~50重量%。

【0171】

異なる色調を得るため、本発明の、式Iの蛍光性DPP化合物は、有利には、充填剤、透明及び不透明な白色、有色及び/又は黒色顔料、並びに通常の光沢顔料の、所望量と混合して使用してよい。

【0172】

ペイント系、コーティング材、カラーフィルター、インキ及び印刷インキの製造のために、対応する高分子量有機材料、例えば、バインダー、合成樹脂分散体など、及び本発明の組成物を通常は一緒に、そして所望するならば、通常の添加剤、例えば、分散剤、充填剤、ペイント補助材料、乾燥剤、可塑剤及び/又は追加的な顔料若しくは顔料前駆体も一緒にして、共通の溶媒又は溶媒混合物中に分散又は溶解させる。このことは、個々の成分それぞれを単独に、又はいくつかの成分と一緒に分散若しくは溶解させ、その後で全成分を一緒にするか、あるいは全部を一度に一緒に加えるかして達成することができる。

【0173】

したがって、本発明の更なる実施態様は、本発明の組成物を含む分散体及び相当する分散体、並びにペイント系、コーティング材、カラーフィルター、インキ、及び印刷インキの製造のための、本発明の組成物の使用方法に関する。

【0174】

特に好ましい実施態様は、例えば潤滑剤、冷媒などのような液体の、漏れ検出用蛍光トレーサー製造のための本発明の組成物の使用、並びに本発明の組成物を含む蛍光トレーサー又は潤滑剤に関する。

【0175】

高分子量有機材料の顔料着色には、本発明の組成物を、場合によりマスターバッチの形態で、ローラーミル、混合装置又は摩砕装置を用いて、高分子量有機材料と混合する。一般に、顔料着色した材料は、その後、通常の方法、例えばカレンダー法、圧縮成形法、押出法、展延法、キャスト法又は射出成形法により所望の最終形態にされる。

【0176】

10

20

30

40

50

ラッカー、コーティング材及び印刷インキを顔料着色するには、一般的には共通の有機溶媒若しくは溶媒混合物中に、高分子量有機材料及び本発明の組成物を、それらのみか、あるいは添加剤（例えば、充填剤、他の顔料、乾燥剤又は可塑剤）と一緒に、溶解又は分散させる。その場合、個々の成分それぞれを別個に分散又は溶解させるか、さもなければ２種以上と一緒に分散又は溶解させ、次いでその後のみ、初めて全成分を合わせるという手順を採ることができる。

【０１７７】

本発明は、加えて、本発明の組成物の顔料分散体の彩色的有効量を含むインキに関する。

【０１７８】

10

インキに対する顔料分散体の重量比は、一般に、インキの全重量を基準にして、０．００１～７５重量％、好ましくは０．０１～５０重量％の範囲で選択される。

【０１７９】

カラーフィルター又は顔料着色された高分子量有機材料の製造及び使用は、当該技術において周知であり、例えば、Displays 14/2, 1151 (1993)、EP-A 784085、又はGB-A 2,310,072に記載されている。

【０１８０】

カラーフィルターは、例えばインキ、特に印刷インキを用いてコーティングすることができ、インキは本発明の組成物を含む顔料分散体を含むことができるか、又は例えば本発明の組成物を含む顔料分散体を、化学的、熱的又は光分解的に構造形成可能な高分子量有機材料（いわゆる、レジスト）と混合することで調製できる。続く製造は、例えば、EP-A 654711と同様な方法で、基板、例えばLCD（液晶ディスプレイ）への適用、それに続く光による構造形成及び現象により達成することができる。

20

【０１８１】

カラーフィルター製造のために特に好ましいのは、ポリマーのための非水溶媒又は非水分散媒を有している、本発明の組成物を含む顔料分散体である。

【０１８２】

本発明は、更に、本発明の組成物を含有する顔料分散体、又は本発明の組成物を用いて顔料着色された高分子量有機材料を、彩色的有効量で含むトナーに関する。

【０１８３】

30

本発明は、加えて、本発明の組成物を、好ましくは分散体の形態で、あるいは本発明の組成物を用いて顔料着色された高分子量有機材料を、彩色的有効量で含む着色剤、着色プラスチック、ポリマーインキ粒子、又は非衝撃式印刷材料に関する。

【０１８４】

本発明によれば、本発明の組成物を含む顔料分散体の彩色的有効量は、本組成物を用いて顔料着色された材料の全重量を基準にして、一般に０．０００１～９９．９９重量％、好ましくは０．００１～５０重量％、特に好ましくは０．０１～５０重量％を意味する。

【０１８５】

本発明の組成物は、ポリアミドの着色に適用することができるが、それはポリアミドに混和させる間に分解を起こさないためである。更に、組成物は、特にプラスチック中で、特に良好な光堅牢性、及び優れた熱安定性を示す。

40

【０１８６】

本発明の有機ELデバイスは、壁掛けテレビの平面ディスプレイ、平面発光デバイス、複写機又は印刷機の光源、液晶ディスプレイ又は計数器の光源、ディスプレイサインボード（display signboard）又は信号灯用に適合させることができるので、重要な工業的価値を有している。本発明の組成物は、有機ELデバイス、電子写真の光感光体、光電変換器、太陽電池、イメージセンサーなどの分野で使用することができる。

【０１８７】

以下の例は、本発明の種々の実施態様を具体的に説明しているが、本発明の範囲は、これに限定されるものではない。特に断りのない限り、例の中の“部”は“重量部”を意味

50

し、そして“パーセント”は“重量パーセント”を意味する。

【実施例】

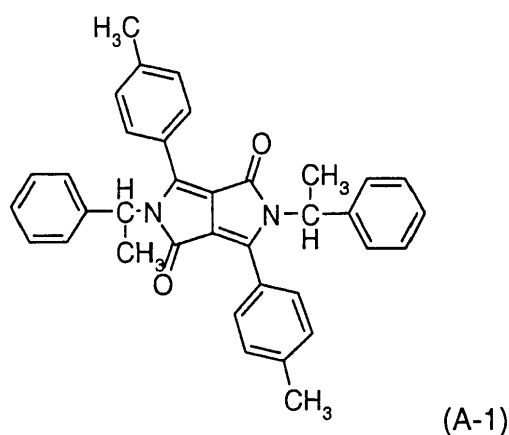
【0188】

実施例 1

1, 4 - ジケト - 3, 6 - ビス (4 - メチルフェニル) ピロロピロール 2.03 g (6.4 mmol) を、1 - メチル - 2 - ピロリジノン中で、室温で 2 時間スラリー化した。カリウム *t* - ブトキシド 1.31 g (11.53 mmol) を、窒素下でスラリーに添加した。2 時間攪拌後、1 - ブロモエチルベンゼン 20.5 g (111.1 mmol) を反応混合物に加え、更に 2 時間攪拌した。その後、混合物を水 50 mL 中に注ぎ入れ、沈殿物をろ過により捕集し、そしてカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、溶離液としてジクロロメタン) に
10

【0189】

【化 50】



20

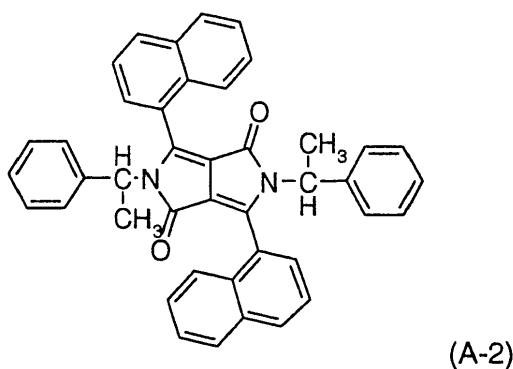
【0190】

実施例 2

出発物質として 1, 4 - ジケト - 3, 6 - ビス (1 - ナフチル) ピロロ (3, 4 - c) ピロールを用いた以外は、実施例 1 を繰り返した。橙色固体 (mp = 263、収率 : 3
30

【0191】

【化 51】



40

【0192】

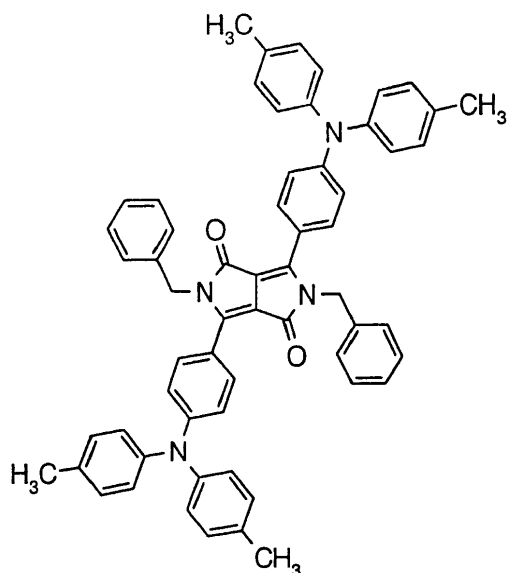
実施例 3

2, 5 - ジ - ベンジル - 1, 4 - ジケト - 3, 6 - (4 - ブロモフェニル) ピロロ (3, 4 - c) ピロール 1.0 mmol、ジ - トリルアミン 2.5 mmol、酢酸パラジウム (II) 5 mg、*t* - ブチルホスフィン 1 mg、及び乾燥キシレン 50 mL を、三口フラスコに仕込み、窒素下、120 で 13 時間攪拌した。反応完結後、キシレンを減圧下除去し、そして残留
50

物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、溶離液としてジクロロメタン）により精製した。乾燥後、所望の生成物 0.4 g を赤色固体として得た（mp = 395）。

【0193】

【化52】



10

(B-1)

20

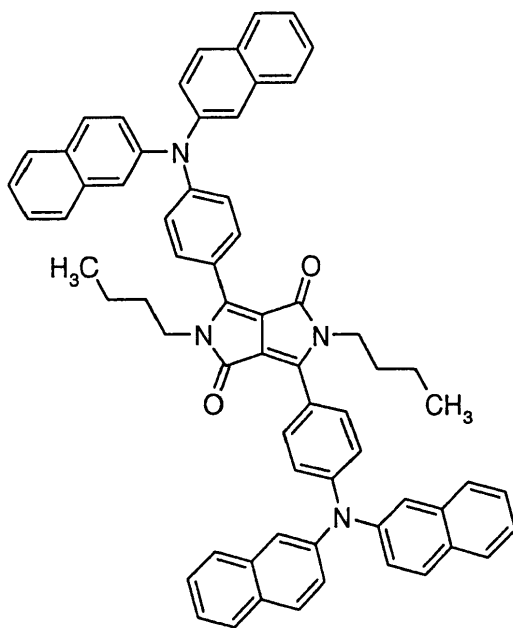
【0194】

実施例 4

出発物質として 2, 5 - ジブチル - 1, 4 - ジケト - 3, 6 - (4 - ブロモフェニル) ピロロ (3, 4 - c) ピロールを用い、そして試薬としてビス (2 - ナフチル) アミンを用いた以外は、実施例 3 を繰り返し、赤色固体を得た（mp = 222 ~ 224、収率：46%）。

【0195】

【化53】



30

40

(B-2)

【0196】

実施例 5

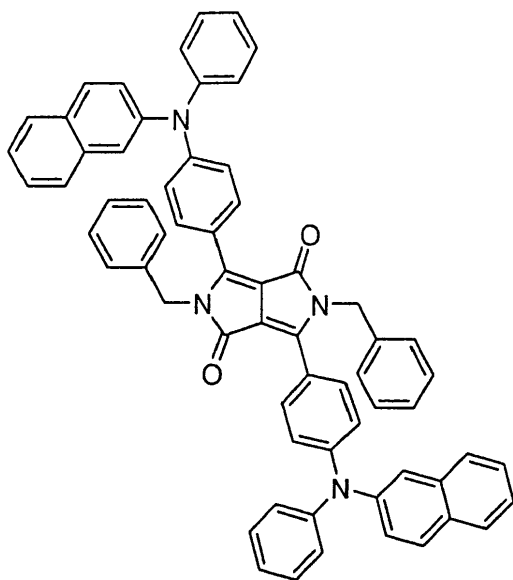
ジ - トリルアミンの代わりに、2 - ナフチルフェニルアミンを用いた以外は、実施例 3

50

を繰り返し、赤色固体を得た (mp = 361、収率 : 53%)。

【0197】

【化54】



(B-3)

10

20

【0198】

実施例 6

ITO透明導電膜を約210nm厚まで蒸着してあるガラス基板(旭硝子株式会社製、電子ビーム蒸着法により製造された製品)を、寸法30mm×40mmに切断し、エッチングした。このようにして得た基板を、アセトンでの15分間の超音波洗浄、次いでSemikoklin 56での15分間の超音波洗浄、そしてその後、超純水による洗浄処理に付した。続いて、基板をイソプロピルアルコールでの15分間の超音波洗浄処理に付し、熱メタノールに15分間浸漬し、次いで乾燥させた。このようにして得た基板を、素子に加工する直前に1時間、UV-オゾン処理に付し、そして真空蒸着装置に入れ、その蒸着装置を内部圧が 1×10^{-5} Pa以下になるまで排気した。その後、抵抗加熱法により、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を、正孔輸送材料として50nm厚まで蒸着し、正孔輸送層を形成した。続いて、実施例1(A-1)及び実施例6(B-4)で得たDPP化合物を、均質な発光層を形成するように蒸着速度の比率(A-1:B-4=99:約1)を調節することにより発光層として50nm厚まで共蒸着した。その後、Alq₃層を蒸着して、50nm厚を有する電子輸送層を形成した。これの上に、Mg-Ag合金(10:1)を蒸着して150nm厚の陰極を形成し、寸法5mm×5mm角を有する素子を作製した。

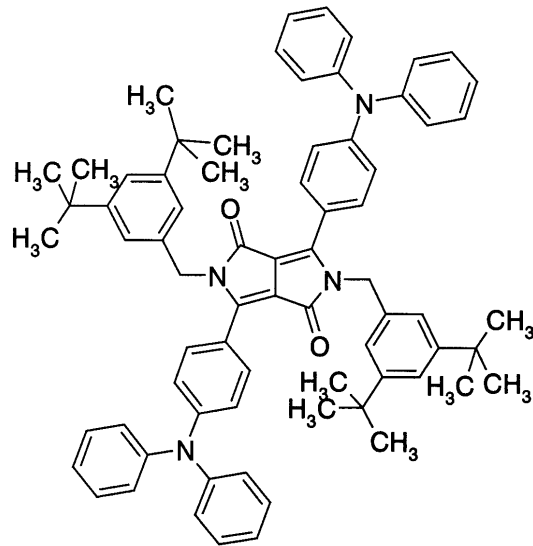
30

このようにして得たルミネセンス素子のルミネセンスピーク波長及び発光強度を、表1に要約した。

【0199】

40

【化 5 5】



(B-4)

(EP-A-1087006 の実施例 104)

10

【0200】

20

実施例 7、8、9 及び 10

実施例 6 の発光材料を、表 1 記載の発光材料で置き換えた以外は、実施例 6 を繰り返した。

【0201】

【表 1】

表 1

| 各実施例の 装置 | 発光材料 | | EL 特性 | |
|-------------|----------------------|------------------------|----------|-------------------------|
| | 式 I の化合物 [99 重量%] | 式 II の化合物 [約 1 重量%] | ピーク (nm) | 強度 (cd/m ²) |
| 実施例 6 | A-1 | B-4 | 590 | 10980 |
| 実施例 7 | A-1 | B-1 | 608 | 9026 |
| 実施例 8 | A-2 | B-1 | 610 | 9216 |
| 実施例 9 | A-2 | B-2 | 594 | 6773 |
| 実施例 10 | A-2 | B-3 | 600 | 12260 |
| 参考例 1 | A-3 (100 %) | - | 566 | 5260 |
| 参考例 2 | A-1 (100 %) | - | 534 | 2600 |

30

40

【0202】

実施例 11

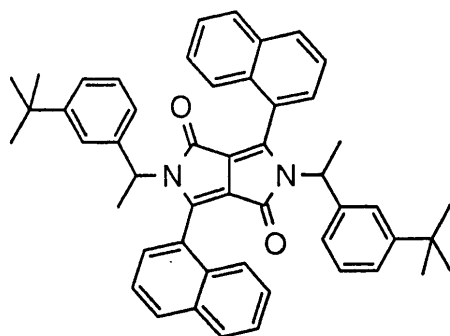
1 - ブロモエチルベンゼンの代わりに、3 - (1 - ブロモエチル) - 1 - t - ブチルベ

50

ンゼンを用いた以外は、実施例 2 を繰り返した。橙色固体 (mp = 307 、収率 : 18 %)。

【 0 2 0 3 】

【 化 5 6 】



(A-11)

10

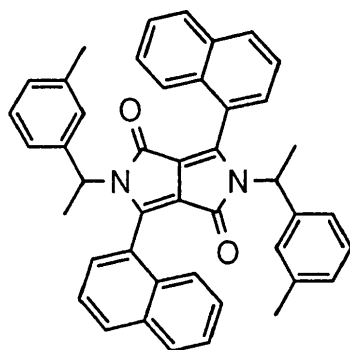
【 0 2 0 4 】

実施例 1 2

1 - ブロモエチルベンゼンの代わりに、3 - (1 - ブロモエチル) トルエンを用いた以外は、実施例 2 を繰り返した。橙色固体 (mp = 243 、収率 : 14 %)。

【 0 2 0 5 】

【 化 5 7 】



(A-12)

30

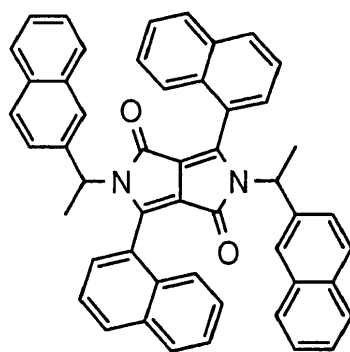
【 0 2 0 6 】

実施例 1 3

1 - ブロモエチルベンゼンの代わりに、2 - (1 - ブロモエチル) ナフタレンを用いた以外は、実施例 2 を繰り返した。橙色固体 (mp = 325 ~ 329 、収率 : 10 %)。

【 0 2 0 7 】

【 化 5 8 】



(A-13)

40

【 0 2 0 8 】

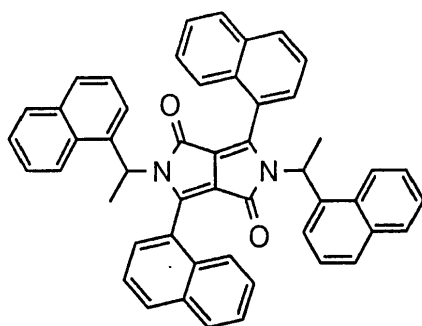
50

実施例 1 4

1 - ブロモエチルベンゼンの代わりに、1 - (1 - ブロモエチル) ナフタレンを用いた以外は、実施例 2 を繰り返した。橙色固体 (mp = 266、収率 : 17%)。

【0209】

【化59】



(A-14)

10

【0210】

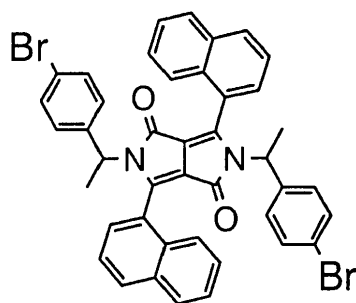
実施例 1 5

1 - ブロモエチルベンゼンの代わりに、4 - ブロモ - 1 - (1 - ブロモエチル) ベンゼンを用いた以外は、実施例 2 を繰り返した。橙色固体 (mp = 223 ~ 225、収率 : 32%)。

20

【0211】

【化60】



(A-15)

30

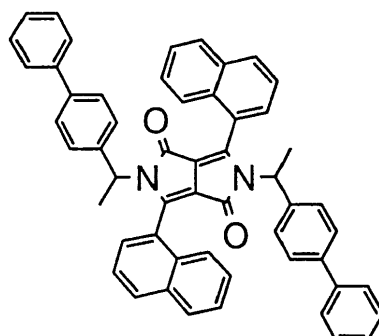
【0212】

実施例 1 6

1 - ブロモエチルベンゼンの代わりに、4 - フェニル - 1 - (1 - ブロモエチル) ベンゼンを用いた以外は、実施例 2 を繰り返した。橙色固体 (mp = 293、収率 : 16%)。

【0213】

【化61】



(A-16)

40

50

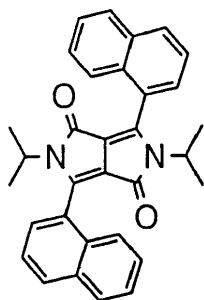
【 0 2 1 4 】

実施例 1 7

1 - ブロモエチルベンゼンの代わりに、ヨウ化イソプロピルを用いた以外は、実施例 2 を繰り返した。橙色固体 (m p = 2 9 4 ~ 2 9 5 、収率 : 3 %) 。

【 0 2 1 5 】

【 化 6 2 】



(A-17)

10

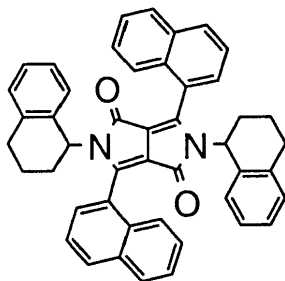
【 0 2 1 6 】

実施例 1 8

1 - ブロモエチルベンゼンの代わりに、1 - ブロモ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロナフタレンを用いた以外は、実施例 2 を繰り返した。橙色固体 (m p = 3 6 0 、収率 : 3 %) 。

【 0 2 1 7 】

【 化 6 3 】



(A-18)

30

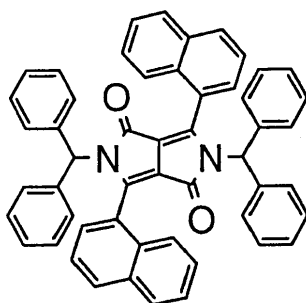
【 0 2 1 8 】

実施例 1 9

1 - ブロモエチルベンゼンの代わりに、ブロモジフェニルメタンを用いた以外は、実施例 2 を繰り返した。橙色固体 (m p = 2 5 8 ~ 2 6 6 、収率 : 1 1 %) 。

【 0 2 1 9 】

【 化 6 4 】



(A-19)

40

【 0 2 2 0 】

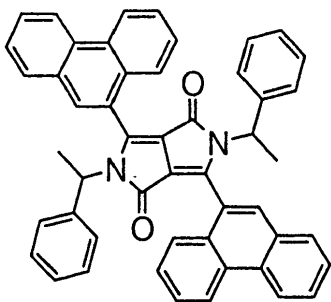
実施例 2 0

50

出発物質として、1,4-ジケト-3,6-ビス(1-フェナントレン-1-イル)ピロロ(3,4-c)ピロールを用いた以外は、実施例1を繰り返した。橙色固体 (mp = 326、収率：4%)。

【0221】

【化65】



(A-20)

10

【0222】

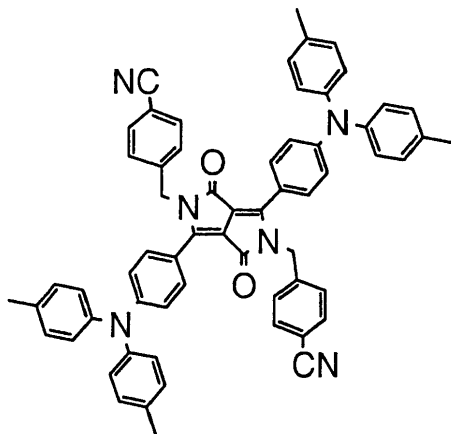
実施例21

出発物質及びPd配位子として、それぞれ、2,5-ビス(4-シアノベンジル)-1,4-ジケト-3,6-(4-ブロモフェニル)ピロロ(3,4-c)ピロール、及び1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンを用いた以外は、実施例3を繰り返した。赤紫色固体 (mp = 376、収率：45%)。

20

【0223】

【化66】



(B-7)

30

【0224】

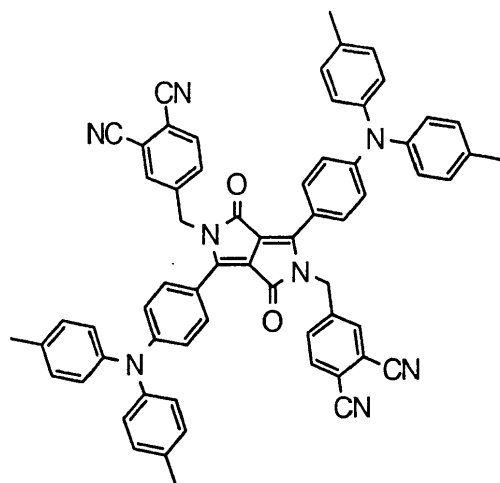
実施例22

出発物質として、2,5-ビス(4,5-ジシアノベンジル)-1,4-ジケト-3,6-(4-ブロモフェニル)ピロロ(3,4-c)ピロールを用いた以外は、実施例16を繰り返した。赤紫色固体 (mp = 353 ~ 356、収率：17%)。

40

【0225】

【化 6 7】



(B-8)

10

【 0 2 2 6】

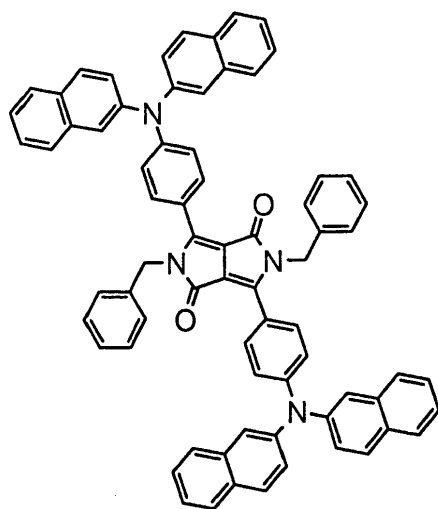
実施例 2 3

イソブタンの代わりに、臭化ベンジルを用いた以外は、実施例 4 を繰り返した。赤紫色
固体 (mp = 359 ~ 361、収率 : 12%)。

20

【 0 2 2 7】

【化 6 8】



(B-9)

30

【 0 2 2 8】

実施例 2 4 ~ 2 6

実施例 6 の発光材料を、表 2 記載の発光材料で置き換えた以外は、実施例 6 を繰り返した。

40

【 0 2 2 9】

【表 2】

表 2

| 各実施例の 装置 | 発光材料 | | EL 特性 | |
|-------------|-------------------|--------------------|----------|-------------------------|
| | 式 I の化合物 (重量%) | 式 II の化合物 (重量%) | ピーク (nm) | 強度 (cd/m ²) |
| 実施例 24 | A-2 (97.3) | B-7 (2.7) | 624 | 2717 |
| 実施例 25 | A-11 (97.5) | B-1 (2.5) | 610 | 3996 |
| 実施例 26 | A-11 (97.3) | B-7 (2.7) | 614 | 5074 |

10

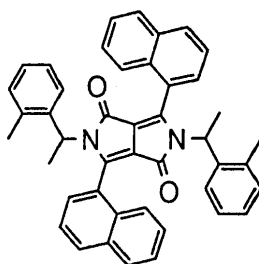
【0230】

実施例 27

1 - プロモエチルベンゼンの代わりに、2 - (1 - プロモエチル) トルエンを用いた以外は、実施例 2 を繰り返した。黄色固体 (mp = 276 ~ 278、収率 : 9%)。

【0231】

【化 69】



(A-21)

20

【0232】

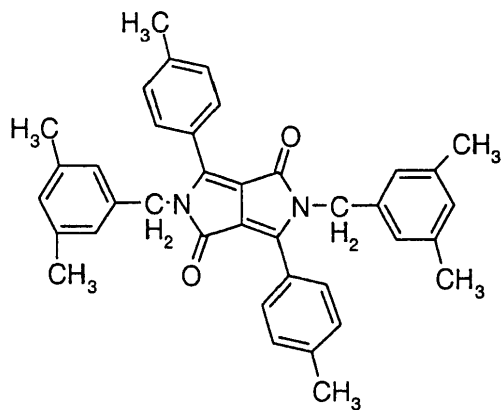
参考例 1

発光材料として、下記化合物 (A-3 ; EP - A - 1087006 の実施例 81) を用いた以外は、実施例 8 を繰り返した。最大輝度は、5,260 cd/m²であった。

30

【0233】

【化 70】



(A-3)

40

【0234】

参考例 2

発光材料として A-1 (EP - A - 1087006 の実施例 93) を用いた以外は、実施例 6 を繰り返した。最大輝度は、2,600 cd/m²であった。

【0235】

50

これらの例から明らかなように、式IのDPP及び式IIのDPPを含む本発明の組成物は、電気エネルギー利用効率が高く、そして式I及びIIのDPP化合物のそれぞれ単独よりも、はるかに高い輝度を特徴とするルミネセンス素子を提供することができる。

【0236】

実施例28（色変換媒体の膜の作製）

A - 2の8 mg、B - 7の2 mg、PMMA（和光純薬工業株式会社製）の1 gを瓶に入れ、混合物をトルエン5 gに溶解した。この溶液をスライドガラス基板上に滴下し、スピナーを用い、回転速度500 rpmで30秒間、ガラスに塗布した。得られた膜を80℃で乾燥させて、CCM膜を得た。この膜を、蛍光分光光度計F - 4500（日立製作所）を用いて評価した。この膜は、470 nmの青色光で照射した場合、ピークが597 nmに位置する赤色光を発した。したがって、このホスト及びゲスト材料を含む組成物は、青色光を赤色光に効率よく変換するCCMに応用できることが分かった。

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No PCT/EP 03/00650 | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---|---------------------------------------------------------------------------------|------|---|-----------|----|--|-------------|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/20 C07D487/04 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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) IPC 7 C09K H05B H01L C07D | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5 969 154 A (TEBALDI NANCY ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) column 7, line 59 -column 8, line 16 column 1, line 1 -column 7, line 55 examples</td> <td>1-5, 12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0 499 011 A (JAPAT LTD) 19 August 1992 (1992-08-19) the whole document</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>example 7</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td></td> <td>--- -/--</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> | | | Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | US 5 969 154 A (TEBALDI NANCY ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) column 7, line 59 -column 8, line 16 column 1, line 1 -column 7, line 55 examples | 1-5, 12 | A | EP 0 499 011 A (JAPAT LTD) 19 August 1992 (1992-08-19) the whole document | 1-11 | X | example 7 | 12 | | --- -/-- | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | US 5 969 154 A (TEBALDI NANCY ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) column 7, line 59 -column 8, line 16 column 1, line 1 -column 7, line 55 examples | 1-5, 12 | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | EP 0 499 011 A (JAPAT LTD) 19 August 1992 (1992-08-19) the whole document | 1-11 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | example 7 | 12 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | --- -/-- | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 *Z* document member of the same patent family | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 26 March 2003 | | Date of mailing of the international search report 03/04/2003 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, fax 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Dostik, N | | | | | | | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/00650

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 1 087 006 A (CIBA SC HOLDING AG) 28 March 2001 (2001-03-28) cited in the application page 3, line 1 -page 4, line 24 page 5, line 21-24 page 9, line 58 -page 12, line 30 page 17, line 34-42 table 7 --- | 1-5,8-12 |
| X | EP 1 087 005 A (CIBA SC HOLDING AG) 28 March 2001 (2001-03-28) cited in the application page 3, line 1 -page 5, line 50 page 13, line 26-28 claims 1,4,5,7 --- | 1-12 |
| X | EP 1 078 970 A (CIBA SC HOLDING AG) 28 February 2001 (2001-02-28) page 3, line 1-57 page 8, line 18-30 --- | 1-5,8,9, 12 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 072 (C-0808), 20 February 1991 (1991-02-20) & JP 02 296891 A (RICOH CO LTD), 7 December 1990 (1990-12-07) cited in the application abstract | 1-11 |
| X | --- | 12 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 145 (C-1178), 10 March 1994 (1994-03-10) & JP 05 320633 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 3 December 1993 (1993-12-03) cited in the application abstract | 1-12 |
| X | US 4 585 878 A (JOST MAX ET AL) 29 April 1986 (1986-04-29) the whole document ----- | 12 |

International Application No. PCT/EP 03 00650

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-11

First group of inventions
Composition comprising two different diketopyrrolopyrroles
(guest and host chromophore) in the way, that the absorption
spectrum of the guest chromophore overlaps with the emission
spectrum of the host chromophore.

1.1. Claim : 12

Second group of inventions
Only one diketopyrrolopyrrole.

Please note that all inventions mentioned under item 1, although not necessarily linked by a common inventive concept, could be searched without effort justifying an additional fee.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/00650

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00650

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 5969154 | A | 19-10-1999 | AU 5752098 A DE 69704084 D1 DE 69704084 T2 WO 9825927 A1 EP 0944632 A1 JP 2001505887 T TW 442556 B | 03-07-1998 22-03-2001 07-06-2001 18-06-1998 29-09-1999 08-05-2001 23-06-2001 |
| EP 0499011 | A | 19-08-1992 | EP 0499011 A1 | 19-08-1992 |
| EP 1087006 | A | 28-03-2001 | EP 1087006 A1 JP 2001139940 A | 28-03-2001 22-05-2001 |
| EP 1087005 | A | 28-03-2001 | EP 1087005 A1 JP 2001097975 A | 28-03-2001 10-04-2001 |
| EP 1078970 | A | 28-02-2001 | EP 1078970 A1 JP 2001098054 A US 6451459 B1 | 28-02-2001 10-04-2001 17-09-2002 |
| JP 02296891 | A | 07-12-1990 | NONE | |
| JP 05320633 | A | 03-12-1993 | NONE | |
| US 4585878 | A | 29-04-1986 | CA 1230341 A1 DE 3484782 D1 EP 0133156 A2 JP 1758542 C JP 4042431 B JP 60035056 A US 4666455 A | 15-12-1987 14-08-1991 13-02-1985 20-05-1993 13-07-1992 22-02-1985 19-05-1987 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IT,LU,MC,NL,PT,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 團 紀寿

京都府八幡市橋本栗ヶ谷 7 9 - 1 4

Fターム(参考) 3K007 AB01 DB03

4C050 AA01 BB04 CC04 EE02 FF05 FF10 GG03 HH01

4J002 BB021 BB111 BD031 CL001 EU026 FD096 GH00 GP00