

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162335 A1

(51) 国際特許分類:

C09B 11/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2020/003567

(22) 国際出願日:

2020年1月30日(30.01.2020)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-018485 2019年2月5日(05.02.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 有吉 智幸 (ARIYOSHI, Tomoyuki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 齋藤 智美 (SAITOU, Tomomi); 〒1168554 東京都荒川区

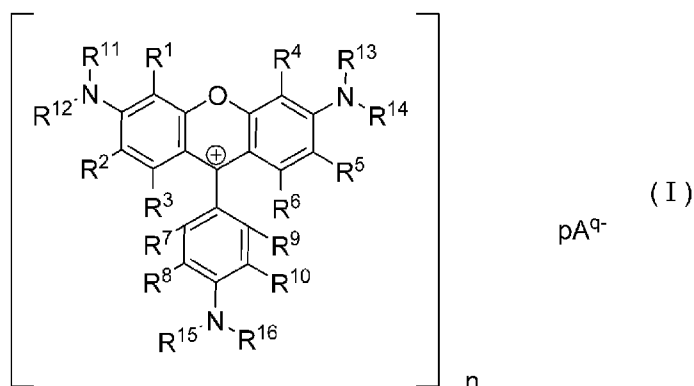
東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 岡田 光裕 (OKADA, Mitsuhiro); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 翔和 国際 特許 事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: XANTHENE COMPOUND

(54) 発明の名称: キサンテン化合物



(57) Abstract: Provided is a xanthene compound having high resistance to organic solvents. The xanthene compound is represented by formula (1). In formula (1), one or more among R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, and R<sup>16</sup> is a group having a polar group as a substituent. At least one group selected from the group consisting of R<sup>7</sup> and R<sup>9</sup> is preferably a hydroxy group, a nitro group, a cyano group, a halogen atom, a carboxy group, a sulfo group, a sulfamoyl group, a metallocenyl group, or a C1-30 hydrocarbon group. One or more among R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, and R<sup>16</sup> is preferably a group having a carboxy group as a substituent.

(57) 要約: 有機溶媒に対する耐性が高いキサンテン化合物を提供すること。式(1)で表されるキサンテン化合物。式(1)中のR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>のうちの1つ以上が、置換基として極性基を有する基である。R<sup>7</sup>及びR<sup>9</sup>からなる群から選ばれる少なくとも1つの基が、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基、メタロセニル基又は炭素数1~30の炭化水素基であることが好ましい。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>のうちの1つ以上が、置換基としてカルボキシ基を有する基であることが好ましい。

[続葉有]

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：キサントン化合物

### 技術分野

[0001] 本発明はキサントン化合物に関する。

### 背景技術

[0002] キサントン化合物は、光吸収剤、増感剤、染料等として、感光写真材料、染物、塗料、インク、電子写真感光体、トナー、感熱記録紙、転写リボン、光学記録色素、太陽電池、光電変換素子、半導体材料、臨床検査試薬、レーザー治療用色素、染色等に広く用いられている。

[0003] 特許文献1には、特定の構造を有するキサントン化合物が開示されている。該キサントン化合物は、耐熱性に優れ、着色組成物の色素として有用なものであると同文献には記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-053154号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところでキサントン化合物を染料として用いる場合、クロロホルム、アセトン及びトルエン等の有機溶媒に対して0.5質量%を超えて溶解しないことが要求されている。換言すれば有機溶媒に対する高い耐性がキサントン化合物に要求されている。しかし、本発明者が追試したところ、特許文献1に記載のキサントン化合物は有機溶媒に対する耐性が十分ではなかった。

#### 課題を解決するための手段

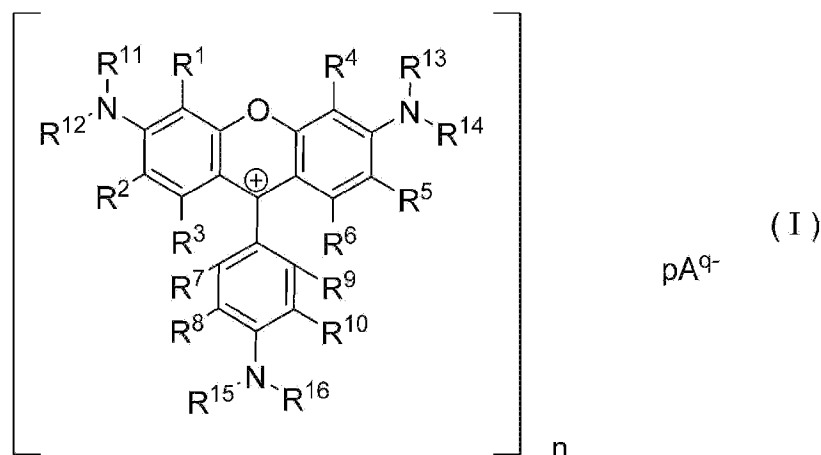
[0006] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有するキサントン化合物が上記課題を解決しうることを知見し、本発明に到達した。

本発明は、下記〔1〕～〔16〕を提供するものである。

[0007] 〔1〕

式（I）で表されるキサンテン化合物。

[0008] [化1]



[0009] 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基、メタロセニル基、炭素数1～30の炭化水素基、又は該炭化水素基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群Ⅰから選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、ただし、2つ以上のメチレン基が下記群Ⅰから選ばれる二価の基で置き換えられている場合、該二価の基は隣り合わず、

上記炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、スルファモイル基、イソシアナト基、複素環基で置換されている場合があり、

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、複素環基、炭素数1～30の炭化水素基、又は該炭化水素基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群Ⅰから選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、ただし、2つ以上のメチレン基が下記群Ⅰから選ばれる二価の基で置き換えられている場合、該二価の基は隣り合わず、

上記炭化水素基に含まれる水素原子は、複素環基又は極性基で置換されている場合があり、

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ のうちの1つ以上が、置換基として極性基を有する基であり、

$n$ は、1～3の整数を表し、

$A^{q-}$ は、 $q$ 価の陰イオンを表し、 $q$ は1～3の整数を表し、 $p$ は電荷を中性に保つ係数を表す。

群I：—O—、—S—、—CO—、—COO—、—OCO—、—COS—、—OCS—、—SO<sub>2</sub>—、—SO<sub>3</sub>—、—NH—、—CONH—、—NHCO—、—SO<sub>2</sub>NH—、—NH—SO<sub>2</sub>—又は—N=CH—。

[0010] [2]

$R^7$ 及び $R^9$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基が、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基、炭素数1～30の炭化水素基又はメタロセニル基である、[1]に記載のキサンテン化合物。

[0011] [3]

$R^7$ 及び $R^9$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基が、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基である、[1]又は[2]に記載のキサンテン化合物。

[0012] [4]

$R^7$ 又は $R^9$ がハロゲン原子である、[1]～[3]の何れかーに記載のキサンテン化合物。

[0013] [5]

$R^7$ 及び $R^9$ がハロゲン原子である、[1]～[4]の何れかーに記載のキサンテン化合物。

[0014] [6]

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ のうち1つ以上が、カルボキシ基で置換された炭素数1～30の炭化水素基である、[1]～[5]の何れかーに記載のキサンテン化合物。

[0015] [7]

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ のうちの2つ以上が、極性基を有する基である、[1]～[6]の何れかに記載のキサンテン化合物。

[0016] [8]

$R^{11}$ 又は $R^{12}$ が極性基を有する基であり、且つ $R^{13}$ 又は $R^{14}$ が極性基を有する基である、[1]～[7]の何れかに記載のキサンテン化合物。

[0017] [9]

$R^{11}$ 及び $R^{13}$ が極性基を有する基であり、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ が炭素数1～30である無置換の炭化水素基である、[8]に記載のキサンテン化合物。

[0018] [10]

$R^{15}$ 及び $R^{16}$ が極性基を有する基である、[1]～[8]の何れかに記載のキサンテン化合物。

[0019] [11]

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ が炭素数1～30である無置換の炭化水素基である、[10]に記載のキサンテン化合物。

[0020] [12]

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ のうちの2つ以上が極性基を有する基であり、且つ $R^{15}$ 及び $R^{16}$ が無置換の炭素数1～30の炭化水素基である、[1]～[7]の何れかに記載のキサンテン化合物。

[0021] [13]

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ が無置換の炭素数1～30の炭化水素基であり、且つ $R^{15}$ 及び $R^{16}$ が極性基を有する基である、[1]～[7]の何れかに記載のキサンテン化合物。

[0022] [14]

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ が、それぞれ独立に、極性基を有する又は極性基を有さない炭素数1～10のアルキル基である、[1]～[13]の何れかに記載のキサンテン化合物。

[0023] [15]

$n$ が1であり、 $q$ が1であり、 $A^{q-}$ がハロゲン化物イオン、イミドイオン又はスルホン酸イオンである、[1]～[14]の何れかに記載のキサンテン化合物。

[0024] [16]

極性基がカルボキシ基である、[1]～[15]の何れかに記載のキサンテン化合物。

### 発明の効果

[0025] 本発明によれば、有機溶媒に対する耐性が高いキサンテン化合物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明のキサンテン化合物について、好ましい実施形態に基づき説明する。本発明のキサンテン化合物は、上記式(1)で表される構造を有する。

[0027] 式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ で表されるハロゲン原子並びに $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ で表される炭化水素基に含まれる水素原子を置換する場合があるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ で表されるハロゲン原子は同一であってもよく、異なってもよい。本発明においては、化合物の紫外・可視吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなるため、ハロゲン原子は塩素であることが好ましい。

[0028] 本発明において炭化水素基等の基が置換基を有する場合、本発明において定義する基の炭素数は、特に断りがない限り、置換基の炭素数を含めたものとする。

[0029] 式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ で表される炭素数1～30の炭化水素基としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数3～20のシクロアル

キル基、炭素数4～20のシクロアルキルアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基、炭素数8～30のアリールアルケニル基が挙げられる。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>で表される炭素数1～30の炭化水素基は同一であってもよく、異なってもよい。本発明においては、化合物の紫外・可視吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなり、且つ化合物の重量当たりの吸光係数が高くなることから、炭素数1～30の炭化水素基は炭素数1～20のアルキル基であることが好ましい。

[0030] 上記炭素数1～20のアルキル基は直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。直鎖のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル及びイコシルが挙げられる。分岐のアルキル基としては、イソプロピル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、イソアミル、t-アミル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、イソノニル及びイソデシル等が挙げられる。本発明においては、化合物の合成がより容易になることから、直鎖のものが好ましい。また、化合物の重量当たりの吸光係数が高くなることから、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。

[0031] 上記炭素数2～20のアルケニル基は、鎖状であってもよく、環状であってもよい。該アルケニル基が鎖状である場合、末端に不飽和結合を有する末端アルケニル基であってもよく、内部に不飽和結合を有する内部アルケニル基であってもよい。炭素数が2～20である末端アルケニル基としては、例えば、ビニル、2-プロペニル、3-ブテニル、4-ペンテニル及び5-ヘキセニル等が挙げられる。内部アルケニル基としては、例えば、2-ブテニル、3-ペンテニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、2-ヘプテニル、3-ヘプテニル、4-ヘプテニル、3-オクテニル、3-ノネニル、4-デセニル、3-ウンデセニル及び4-ドデセニル等が挙げられる。環状アルケ

ニル基としては、3-シクロヘキセニル、2,5-シクロヘキサジエニル-1-メチル及び4,8,12-テトラデカトリエニルアリル等が挙げられる。本発明においては、化合物の合成がより容易になることから、炭素数2～10のアルケニル基が好ましい。また、アルケニル基の-C=C-の位置は、化合物の紫外・可視吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなることから、末端部であることが好ましい。-C=C-の数は、異性体の生成の観点から、1～2が好ましい。

[0032] 上記炭素数3～20のシクロアルキル基とは、全体で3～20個の炭素原子を有する、飽和単環式又は飽和多環式アルキル基を意味する。飽和単環式アルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、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、シクロノニル及びシクロデシル等が挙げられる。飽和多環式アルキル基としては、例えば、アダマンチル、デカヒドロナフチル、オクタヒドロペンタレン、ビスクロ[1,1,1]ペンタニル及びテトラデカヒドロアントラセニル等が挙げられる。本発明においては、化合物の重量当たりの吸光係数が高くなることから、炭素数3～10のシクロアルキル基が好ましい。また、化合物の紫外・可視吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなることから、単環式アルキル基が好ましい。

[0033] 上記炭素数4～20のシクロアルキルアルキル基とは、アルキル基の水素原子がシクロアルキル基で置換され、且つ全体で4～20個の炭素原子を有する基を意味する。該シクロアルキルアルキル基中のシクロアルキル基は単環であってもよく、多環であってもよい。また、シクロアルキルアルキル基中のアルキル基のメチレン基は-CH=CH-で置き換わっていてもよい。

シクロアルキル基が単環である炭素数4～20のシクロアルキルアルキル基としては、例えば、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘプチルメチル、シクロオクチルメチル、シクロノニルメチル及びシクロデシルメチル等のシクロアルキルメチル；2-シクロブチルエチル、2-シクロペンチルエチル、2-シ

クロヘキシルエチル、2-シクロヘプチルエチル、2-シクロオクチルエチル、2-シクロノニルエチル及び2-シクロデシルエチル等のシクロアルキルエチル；3-シクロブチルプロピル、3-シクロペンチルプロピル、3-シクロヘキシルプロピル、3-シクロヘプチルプロピル、3-シクロオクチルプロピル、3-シクロノニルプロピル及び3-シクロデシルプロピル等のシクロアルキルプロピル；4-シクロブチルブチル、4-シクロペンチルブチル、4-シクロヘキシルブチル、4-シクロヘプチルブチル、4-シクロオクチルブチル、4-シクロノニルブチル、4-シクロデシルブチル等のシクロアルキルブチルが挙げられる。シクロアルキル基が多環である炭素数4～20のシクロアルキルアルキル基としては、ビスクロ[1. 1. 0]ブチル、ビスクロ[1. 1. 1]ペンチル、ビスクロ[2. 1. 0]ペンチル、ビスクロ[3. 1. 0]ヘキシル、ビスクロ[2. 1. 1]ヘキシル、ビスクロ[2. 2. 0]ヘキシル、ビスクロ[4. 1. 0]ヘプチル、ビスクロ[3. 2. 0]ヘプチル、ビスクロ[3. 1. 1]ヘプチル、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプチル、ビスクロ[5. 1. 0]オクチル、ビスクロ[4. 2. 0]オクチル、ビスクロ[4. 1. 1]オクチル、ビスクロ[3. 3. 0]オクチル、ビスクロ[3. 2. 1]オクチル、ビスクロ[2. 2. 2]オクチル、スピロ[4, 4]ノナニル、スピロ[4, 5]デカニル、デカリン、トリシクロデカニル、テトラシクロデカニル及びセドロール、シクロドデカニル3-3-アダマンチルプロピル及びデカヒドロナフチルプロピル等が挙げられる。

本発明においては、化合物の重量当たりの吸光係数が高くなることから、炭素数4～10のシクロアルキルアルキル基が好ましい。該炭素数4～10のシクロアルキルアルキル基中のシクロアルキル基は、化合物の合成がより容易になることから、単環であることが好ましい。

[0034] 上記炭素数6～30のアリール基は、単環構造を有するものであってもよく、縮環構造を有するものであってもよい。更に、上記アリール基は、単環構造のアリール基と単環構造のアリール基とを連結したものであってもよく

、単環構造のアリール基と縮合構造のアリール基とを連結したものであってもよく、或いは縮合構造のアリール基と縮合構造のアリール基とを連結したものであってもよい。単環構造を有するアリール基としては、例えば、フェニル、及びビフェニル等が挙げられる。縮環構造を有するアリール基としては、例えば、ナフチル、アンスリル及びフェナントレニル等が挙げられる。炭素数6～30のアリール基は1又は2以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、上記アルキル基、上記アルケニル基、カルボキシ基及びハロゲン原子等が挙げられる。置換基を有する炭素数6～30のアリール基としては、例えば、トリル、キシリル、エチルフェニル、4-クロロフェニル、4-カルボキシフェニル、4-ビニルフェニル、4-メチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル等の単環構造の置換アリール基が挙げられる。本発明においては、化合物の重量当たりの吸光係数が高くなることから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。また、化合物の紫外・可視吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなることから、アリール基は単環構造であることが好ましい。

[0035] 上記炭素数7～30のアリールアルキル基とは、アルキル基の1又は2以上の水素原子が上記アリール基で置換され、且つ全体で7～30個の炭素原子を有する基を意味する。炭素数7～30のアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル及びトリフェニルプロピル等のフェニルアルキル；並びにナフチルプロピル等のナフチルアルキルが挙げられる。本発明においては、化合物の重量当たりの吸光係数が高くなることから、炭素数7～20のアリールアルキル基が好ましい。また、アリールアルキル基中のアリール基は、化合物の紫外・可視吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなることから、フェニル基及びナフチル基が好ましい。アリールアルキル基中のアリール基の数は、化合物の重量当たりの吸光係数が高くなることから、1～3が好ましい。アリールアルキル基中のアリール基は、化合物の紫外・可視

吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなることから、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～4 である直鎖のアルキル基が好ましい。アリールアルキル基中のアリール基は、化合物の合成がより容易になることから、アルキル基の末端に位置していることが好ましい。

[0036] 上記炭素数 8～30 のアリールアルケニル基とは、アルケニル基の水素原子がアリール基で置換され、且つ全体で 8～30 個の炭素原子を有する基を意味する。該炭素数 8～30 のアリールアルケニル基としては、例えば、スチレニル、シンナミル、2-フェニル-2-プロペニル、3-フェニル-2-プロペニル、2-フェニル-4-ペンテニル、2-フェニル-4-ヘキセニル、2,2-ジフェニルエチレニル、3,3-フェニル-2-プロペニル、2-ナフチル-2-プロペニル、3-ナフチル-2-プロペニル、3-ナフチル-2-フェニル-2-プロペニル、5-アントラセニル-2-フェニル-4-ヘキセニル及び5-アントラセニル-2-ナフチル-4-ヘキセニル等が挙げられる。本発明においては、化合物の重量当たりの吸光係数が高くなることから、炭素数 8～20 のアリールアルケニル基が好ましい。アリールアルケニル基中のアリール基は、化合物の紫外・可視吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなることから、フェニル基及びナフチル基が好ましい。アリールアルケニル基中のアリール基の数は、化合物の重量当たりの吸光係数が高くなることから、1又は2が好ましい。アリールアルケニル基中のアリール基は、化合物の重量当たりの吸光係数が高くなることから、炭素数 1～6 のアルキル基が好ましい。アリールアルケニル基中のアリール基は、化合物の合成がより容易になることから、アルキル基の末端に位置していることが好ましい。アリールアルケニル基中のアルケニル基は、化合物の紫外・可視吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなることから、鎖状であることが好ましい。アルケニル基は鎖状である場合、末端に不飽和結合を有する末端アルケニル基であってもよく、内部に不飽和結合を有する内部アルケニル基であってもよい。

[0037]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  で表される複素環基は単環であ

ってもよく、縮環構造であってもよい。更に、上記複素環基は、単環の複素環基と単環の複素環基とを連結したものであってもよく、単環の複素環基と縮合構造の複素環基とを連結したものであってもよく、或いは縮合構造の複素環基と縮合構造の複素環基とを連結したものであってもよい。単環の複素環基としては、例えば、ピリジル、ピリミジル、ピリダジル、ピペラジル、ピペリジル、ピラニル、ピラゾリル、トリアジル、ピロリジル、イミダゾリル、トリアゾリル、フリル、フラニル、チエニル、チオフェニル、チアジアゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、ユロリジル、モルフォリニル、チオモルフォリニル、2-ピロリジノン-1-イル、2-ピペリドン-1-イル、2,4-ジオキシイミダゾリジン-3-イル及び2,4-ジオキソキサゾリジン-3-イル等が挙げられる。縮環構造の複素環基としては、例えば、キノリル、イソキノリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル及びインドリル等の縮環構造の複素環基が挙げられる。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>で表される炭化水素基中の水素原子と置換可能な複素環基についても同様の説明が適用される。

[0038] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>で表されるメタロセニル基としては、例えば、フェロセニル、ニッケロセニル、コバルトニル、フェロセンアルキル、フェロセンアルコキシ等が挙げられる。

[0039] 本発明のキサントン化合物は、式(1)中のR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>で表される基の1つ以上が、置換基として極性基を有する基である。本発明において極性基とは、極性のある原子団を意味する。極性基の具体例としては、例えば、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、スルホニル基などが挙げられる。これらのうち、化合物の有機溶媒に対する耐性が高くなることから、カルボキシ基が好ましい。

[0040] 式(1)中のnが1であるキサントン化合物は、合成のしやすさの点から好ましい。

[0041] 式(1)中の $A^{q-}$ で表される陰イオンは、 $q$ の値に応じ、一価、二価又は三価の陰イオンをとり得る。 $A^{q-}$ が一価の陰イオン $A^-$ である場合、該 $A^-$ としては、例えば、塩化物イオン( $Cl^-$ )、臭化物イオン( $Br^-$ )、ヨウ化物イオン( $I^-$ )及びフッ化物イオン( $F^-$ )等のハロゲン化物イオン；過塩素酸イオン( $ClO_4^-$ )、塩素酸イオン( $ClO_3^-$ )、硝酸イオン( $NO_3^-$ )、硝酸イオン( $NO_3^-$ )、チオシアン酸イオン( $SCN^-$ )、六フッ化リン酸イオン( $PF_6^-$ )、六フッ化アンチモンイオン( $SbF_6^-$ )、四塩化アルミン酸イオン( $AlCl_4^-$ )及び四フッ化ホウ素イオン( $BF_4^-$ )等の無機系イオン；酢酸イオン( $CH_3CO_2^-$ )及びトリフルオロ酢酸イオン( $CF_3CO_2^-$ )等のカルボン酸イオン；メタンスルホン酸イオン( $CH_3SO_3^-$ )、ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及びビニルスルホン酸イオンのスルホン酸イオン；メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、ブチル硫酸イオン等のアルキル硫酸イオン；メチルリン酸イオン、エチルリン酸イオン、ブチルリン酸イオン等のアルキルリン酸イオン；ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン( $(CF_3SO_2)_2N^-$ )、ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミドイオン( $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ )及びジシアンイミドイオン( $(CN)_2N^-$ )等のイミドイオン等が挙げられる。一価の陰イオンは、特にハロゲン化物イオン、イミドイオン又はスルホン酸イオンであることが好ましい。ハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオンが合成のしやすさから好ましい。イミドイオンとしては、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオンが有機溶媒に対する耐性が高くなることから好ましい。スルホン酸イオンとしては、3-スルホ安息香酸イオン等のベンゼンスルホン酸イオンが有機溶媒に対する耐性が高くなることから好ましい。

$A^{q-}$ が二価の陰イオン $A^{2-}$ である場合、該 $A^{2-}$ としては、タングステン酸イオン、モリブデン酸イオン( $MoO_4^{2-}$ )及びクロム酸イオン等が挙げられる。

$A^{q-}$ が三価の陰イオン $A^{3-}$ である場合、該 $A^{3-}$ としては、例えば、リンモ

リブデン酸イオン、リントングステン酸イオン、リントングストモリブデン酸イオン及びバナジン酸イオン等が挙げられる。

- [0042] 本発明のキサントゲン化合物は、化合物の紫外・可視吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなることから、式(1)中の $R^7$ 及び $R^9$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基、特に $R^7$ 及び $R^9$ が、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基、炭素数1～30の炭化水素基又はメタロセニル基であることが好ましく、ハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基であることがより好ましく、ハロゲン原子であることが更に好ましく、塩素原子であることが特に好ましい。

同様の観点から、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 及び $R^{10}$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基が水素原子であることが好ましく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 及び $R^{10}$ の全てが水素原子であることが好ましい。

- [0043] 本発明のキサントゲン化合物は、化合物の有機溶媒に対する耐性が高くなることから、式(1)中の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ のうち1つ以上、好ましくは2以上の水素原子が、カルボキシ基で置換された炭素数1～30の炭化水素基であることが好ましい。

本発明のキサントゲン化合物は、化合物の有機溶媒に対する耐性が高くなることから、式(1)中の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ のうちの2つ以上が極性基を有する基であることが好ましい。

本発明のキサントゲン化合物は、化合物の有機溶媒に対する耐性が高くなることから、式(1)中の $R^{11}$ 又は $R^{12}$ が極性基を有する基であり、且つ $R^{13}$ 又は $R^{14}$ が極性基を有する基であることが好ましい。同様の観点から、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ が極性基を有する基であることが好ましい。

本発明のキサントゲン化合物は、化合物の有機溶媒に対する耐性が高くなることから、式(1)中の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ のうちの2つ以上が極性基を有する基であり、且つ $R^{15}$ 及び $R^{16}$ が炭素数1～30である無置換の炭化水素基であることが好ましい。同様の観点から、式(1)中の $R^{11}$ 及び $R^{12}$

<sup>3</sup>が極性基を有する基であり、且つR<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>が炭素数1～30である無置換の炭化水素基であることが好ましい。同様の観点から、式(1)中のR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>が炭素数1～30である無置換の炭化水素基であり、且つR<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>が極性基を有する基であることが好ましい。

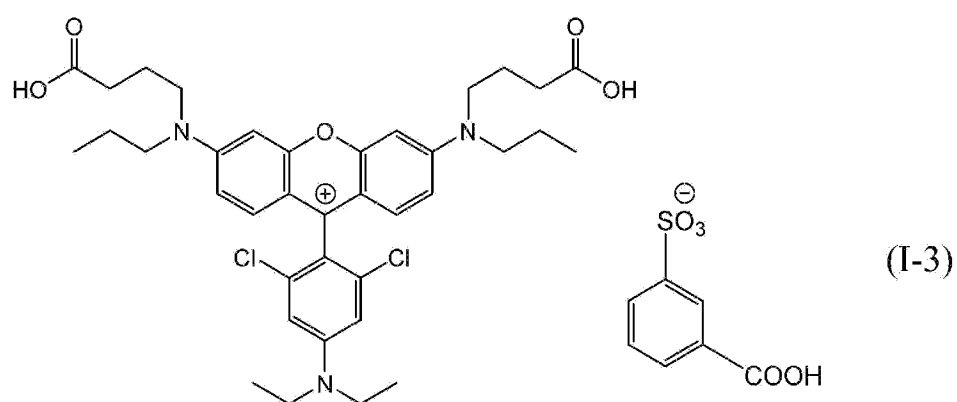
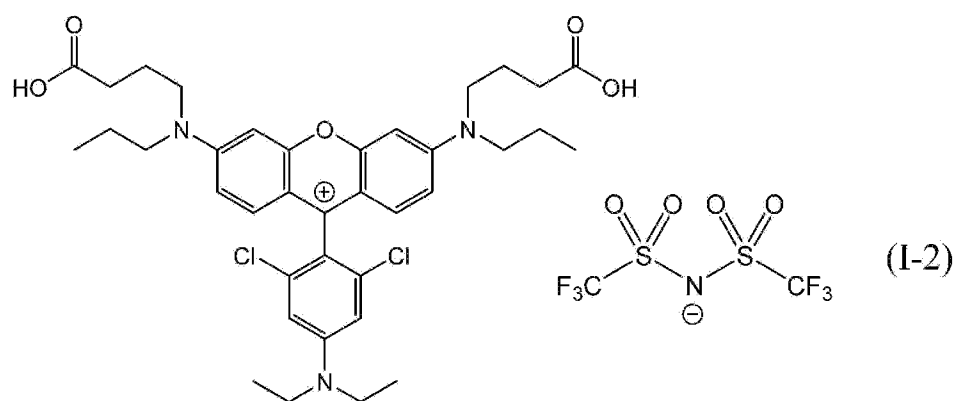
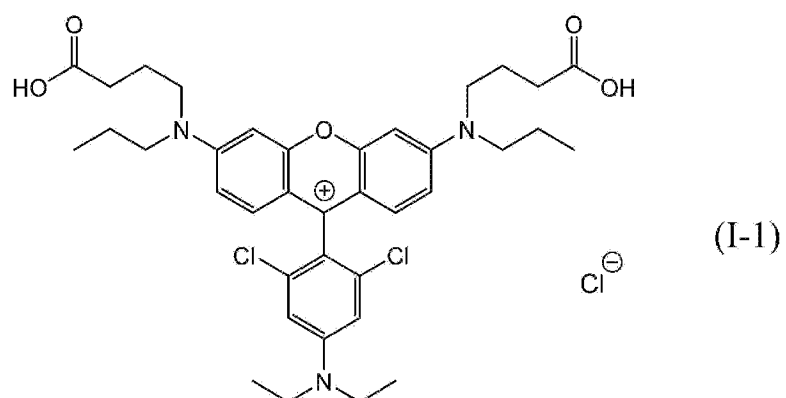
本発明のキサントゲン化合物は、化合物の紫外・可視吸収スペクトルの波長域の幅が狭くなることから、式(1)中のR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>が、それぞれ独立に、炭素数1～30の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～20のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1～10のアルキル基であることが更に好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることが特に好ましい。

[0044] 本発明のキサントゲン化合物は、化合物の合成が容易となることから、式(1)中のn及びqが1であること、即ちA<sup>q-</sup>が一価の陰イオンであることが好ましい。A<sup>q-</sup>が一価の陰イオンである場合、A<sup>q-</sup>がハロゲン化物イオン、イミドイオン又はスルホン酸イオンであることが好ましい。ハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオンが好ましい。イミドイオンとしては、ビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミドイオンが好ましい。スルホン酸イオンとしては、3-スルホ安息香酸イオン等のベンゼンスルホン酸イオンが好ましい。

[0045] 本発明のキサントゲン化合物の具体例としては、例えば、化合物(1-1)～(1-30)が挙げられる。

[0046]

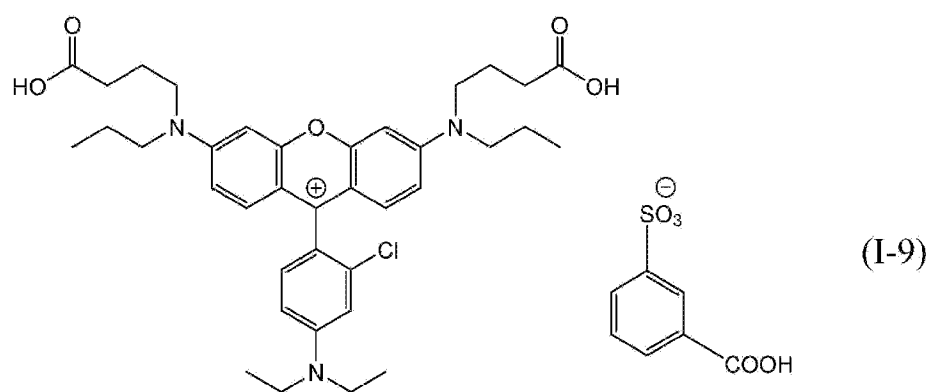
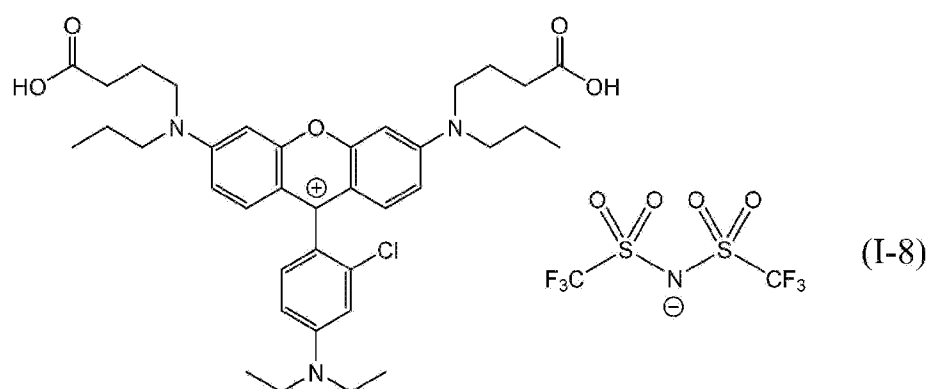
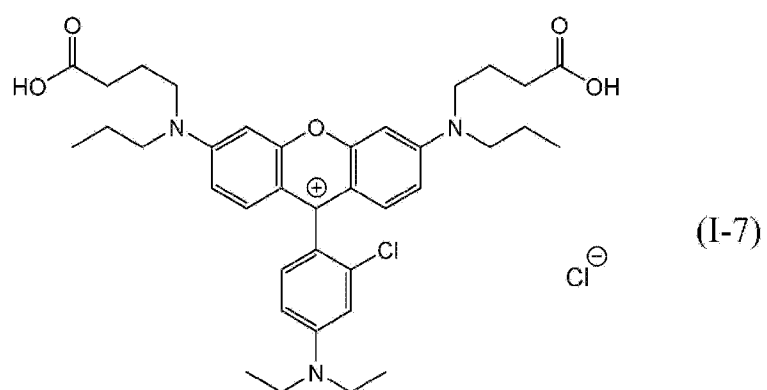
[化2]



[0047]

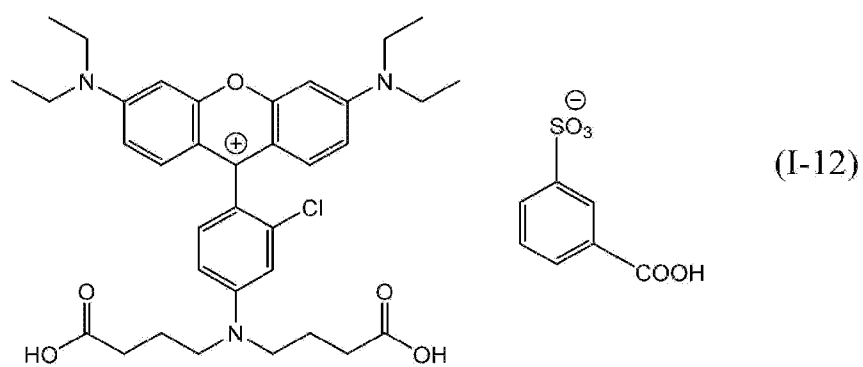
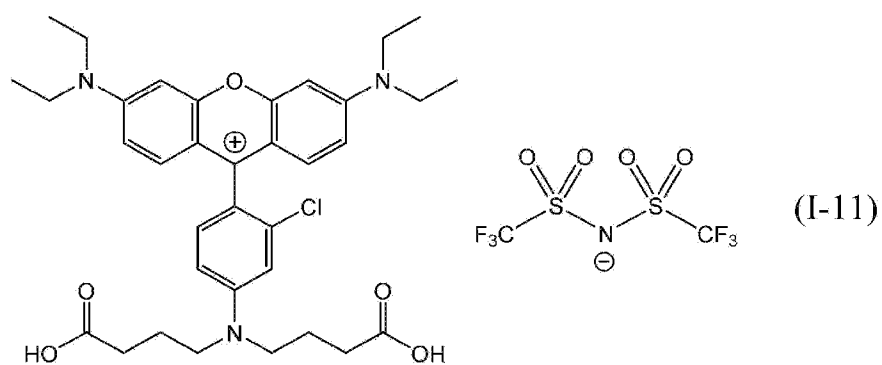
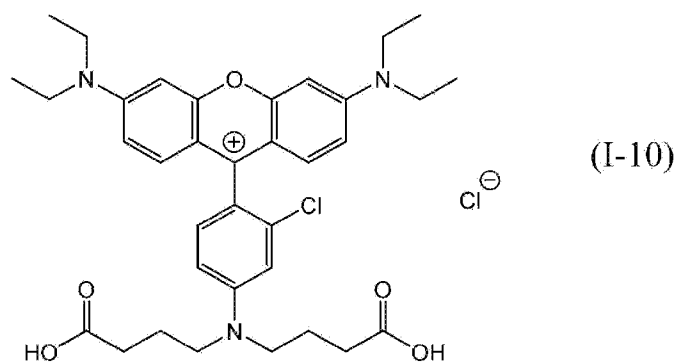


[化4]



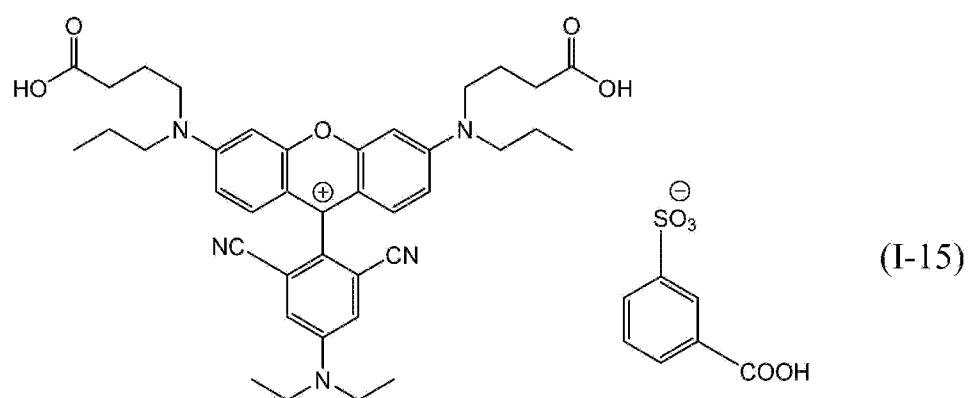
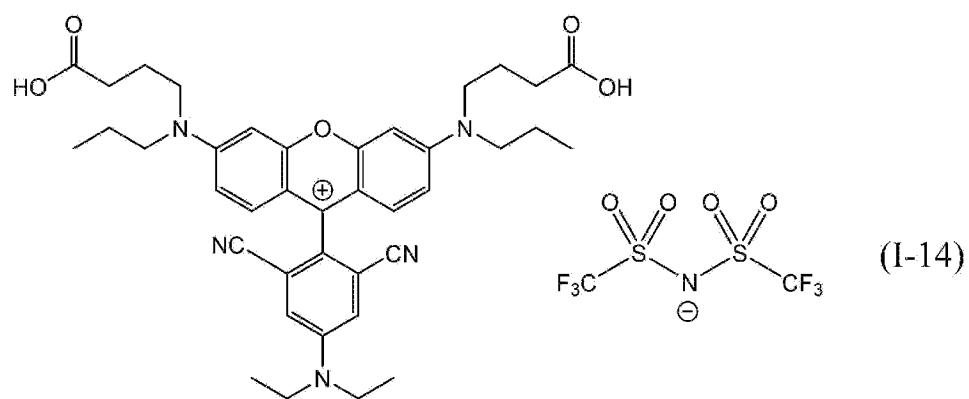
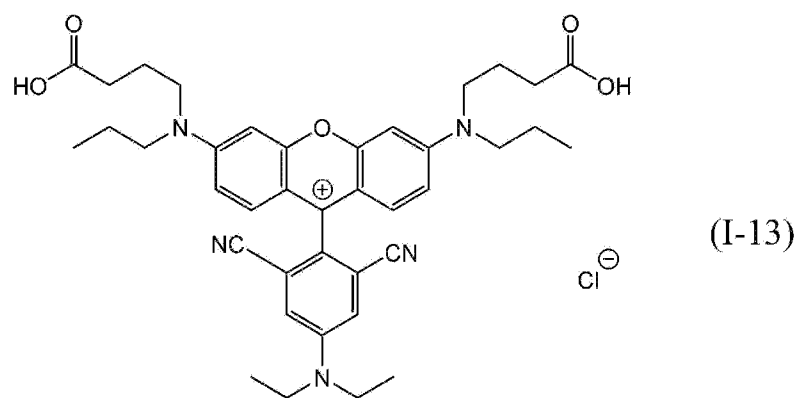
[0049]

[化5]



[0050]

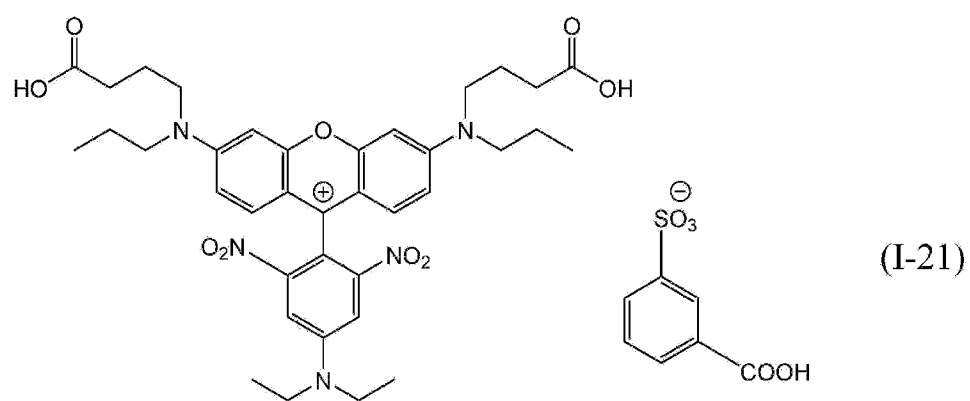
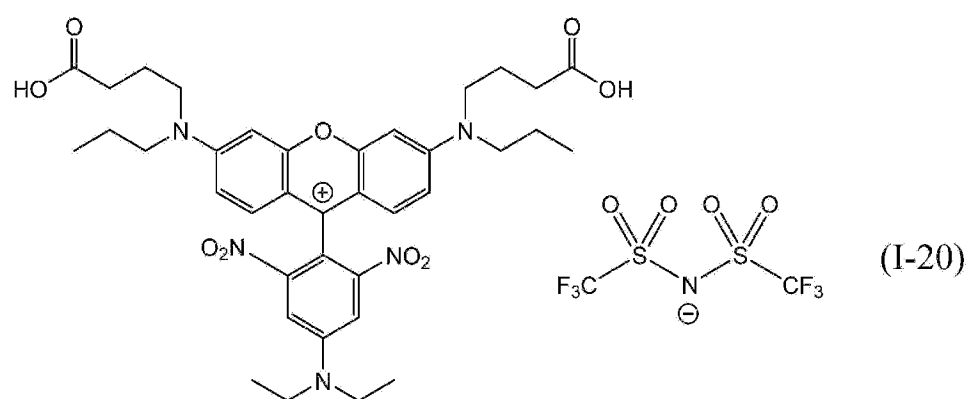
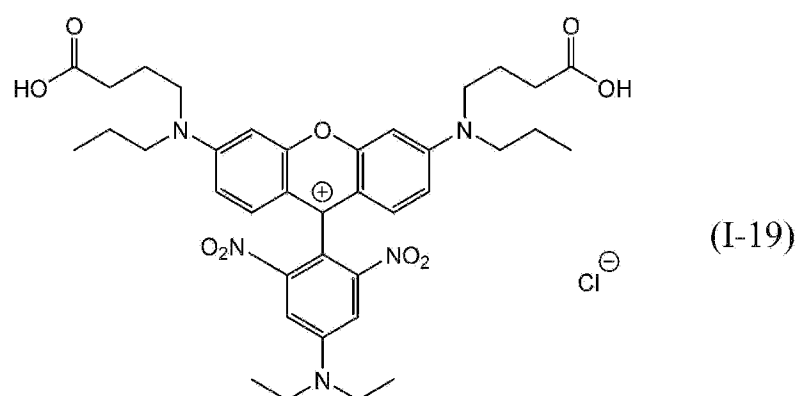
[化6]



[0051]

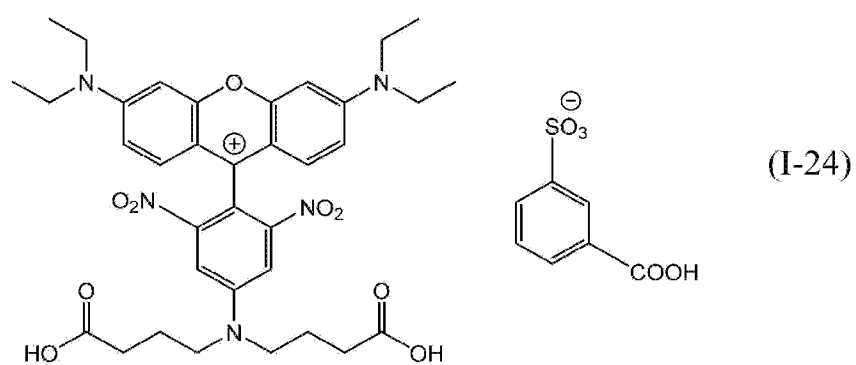
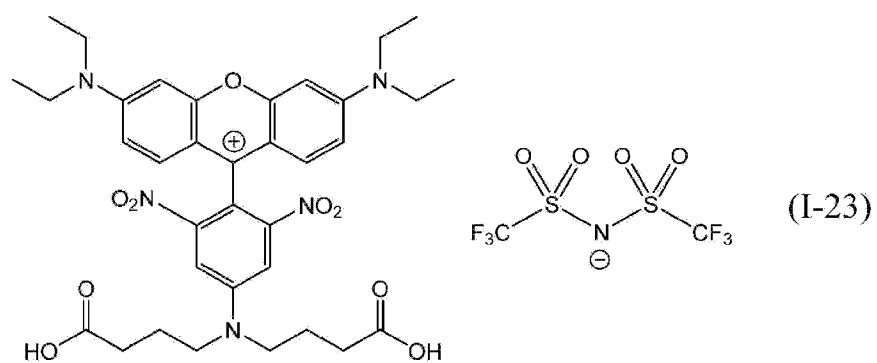
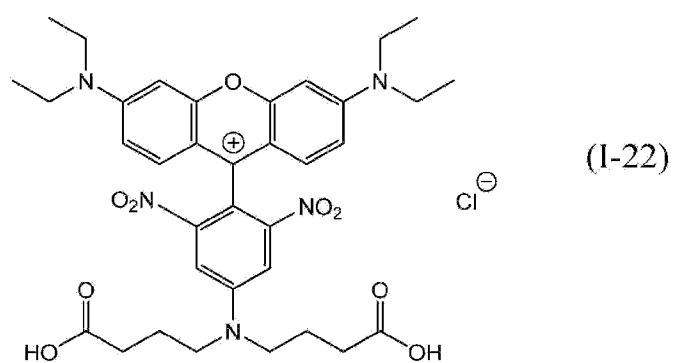


[化8]



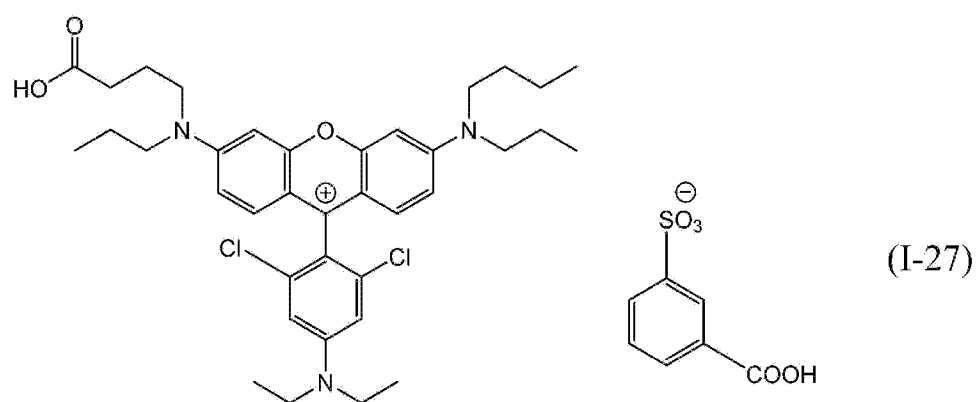
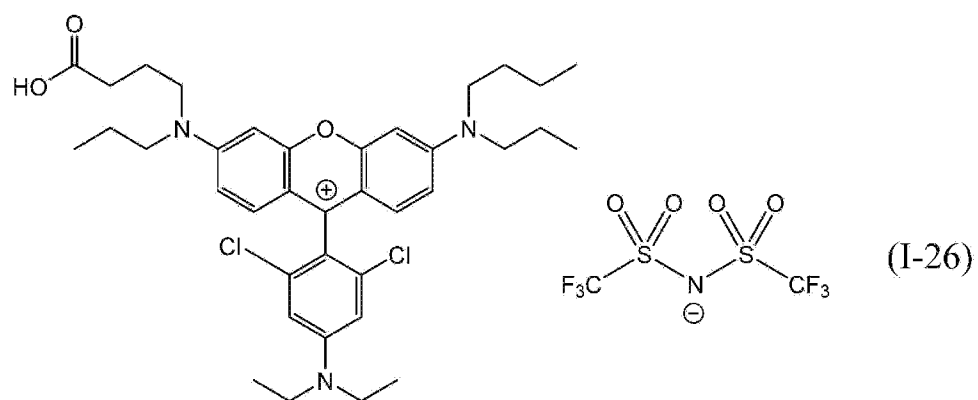
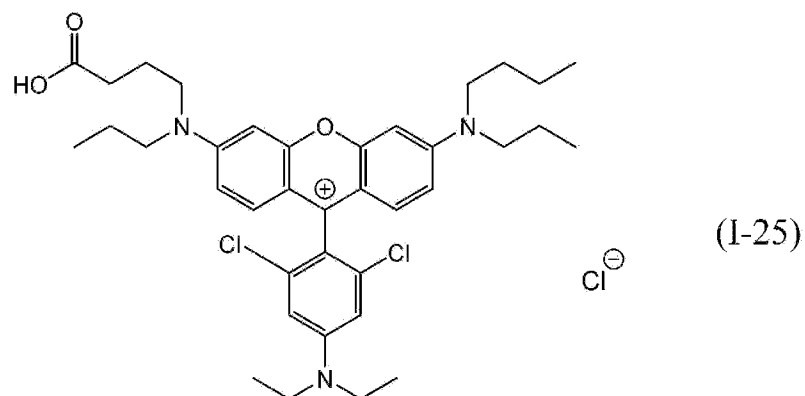
[0053]

[化9]



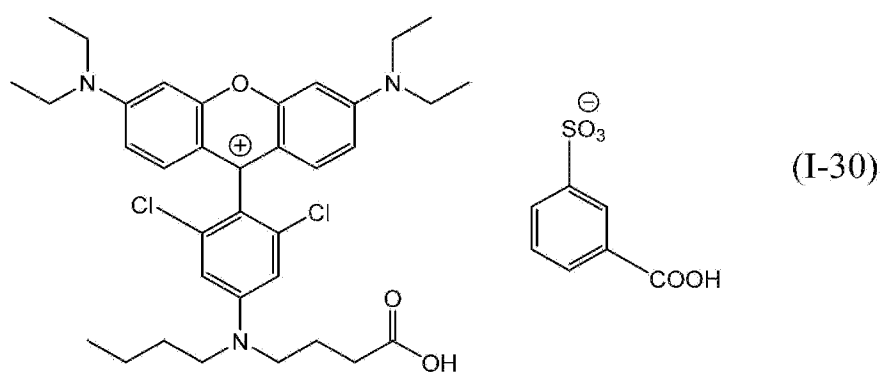
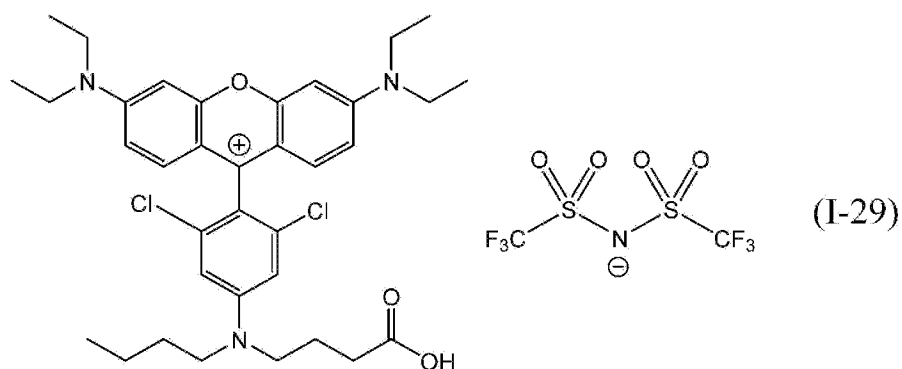
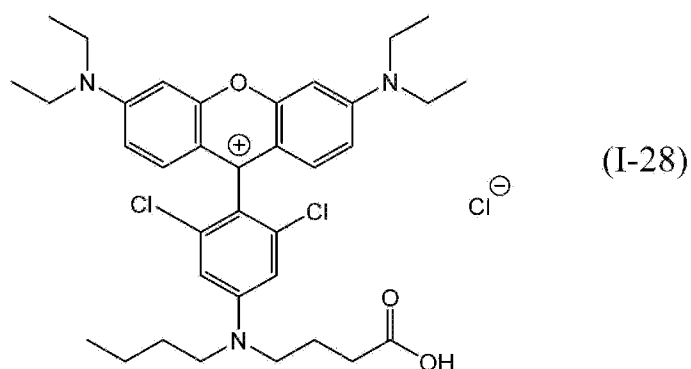
[0054]

[化10]



[0055]

[化11]



[0056] 本発明のキサンテン化合物は、クロロホルム、アセトン及びトルエン等の有機溶媒へ耐性が高いもの、即ち本発明のキサンテン化合物は有機溶媒に溶けにくいものである。有機溶媒への耐性が高いとは、有機溶媒に実質的に溶解しないか、溶解するとしても溶解量は0.5質量%未満という少量である

ことを意味する。

特に、本発明のキサnten化合物はクロロホルムに実質的に溶解しないか、溶解するとしても溶解量は0.5質量%未満であることが好ましく、0～0.4質量%であることがより好ましい。

また、本発明のキサnten化合物はアセトンに実質的に溶解しないか、溶解するとしても溶解量は0.5質量%未満であることが好ましく、0～0.2質量%であることがより好ましく、0～0.1質量%であることが更に好ましい。

また、本発明のキサnten化合物はトルエンに実質的に溶解しないか、溶解するとしても溶解量は0.5質量%未満であることが好ましく、0～0.2質量%であることがより好ましく、トルエンに不溶であることが更に好ましい。本明細書において有機溶媒に不溶とは、有機溶媒に対する溶解量が0.01質量%以下のことを意味する。

有機溶媒に対するキサnten化合物の溶解度は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0057] 上記式(1)で表されるキサnten化合物は、例えば、下記の方法で好適に製造することができる。

[0058] まず極性基を有するアニリン誘導体をホルミル化し、その後、アミノフェノール誘導体と脱水縮合を行い、ロイコ体を得る。得られたロイコ体を酸化反応し、種々のアニオンと塩交換することで目的とするキサnten化合物を得ることができる。反応条件等は公知の条件を採用することができる。

[0059] 本発明のキサnten化合物は、光吸収剤、増感剤等として、感光写真材料、染物、塗料、インク、電子写真感光体、トナー、感熱記録紙、転写リボン、光学記録色素、太陽電池、光電変換素子、半導体材料、臨床検査試薬、レーザー治療用色素、染色等の用途に用いることができる。

## 実施例

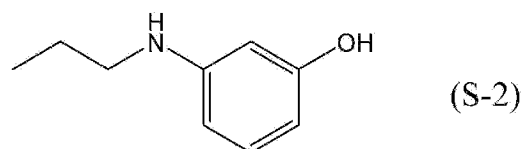
[0060] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。特に断らない限り、実施例

中の「部」及び「%」はそれぞれ、「質量部」及び「質量%」を意味する。

[0061] [実施例1] キサンテン化合物(1-1)の合成

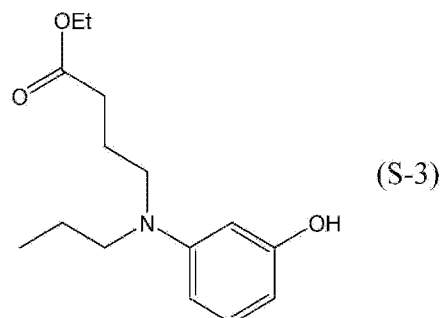
15.0部の3-アミノフェノールと、187部のメタノールとを混合し、-5℃で攪拌し、反応液を得た。得られた反応液に8.8部のプロピルアルデヒドを加え10分間攪拌した後、11.4部の水素化ホウ素ナトリウムを少しずつ加え、4時間攪拌した。2N塩酸をpHが4になるまで反応液に加えた後、析出した固体を濾別した。ろ液のメタノールを溶媒溜去し、残渣に酢酸エチルを加え3回水洗した後、有機層から溶媒を溜去した。得られた液体を60℃減圧オープンで乾燥し、化合物S-2を11.24部(54%)得た。LC/MS:150 [M<sup>+</sup>]。

[0062] [化12]



[0063] 10.0部の化合物S-2、19.4部の4-ブロモ酪酸エチル、及び66.2部のテトラブチルアンモニウムブロミドを混合し、95℃で2時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、反応物をトルエンで抽出した後、抽出した反応物を50部の水で3回水洗した。有機層を溶媒溜去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒:クロロホルム:ヘキサン=1:1)で精製し、化合物S-3を8.1部(収率23%)得た。LC/MS:264 [M<sup>+</sup>]。

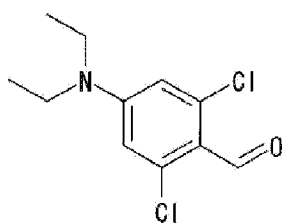
[0064] [化13]



[0065] 4. 3部の化合物S-3と、2.0部の化合物S-1と、49.1部のトリフルオロスルホン酸とを混合し、100℃で3時間攪拌し、反応液を得た。化合物S-1は下記式で表されるものである。反応液を室温まで冷却した後、反応液に水100部を加えた後、クロロホルム及び酢酸エチルで抽出し、それぞれの有機層を水洗した。水洗した各有機層を合わせて溶媒溜去した。残渣に3.5部のp-クロラニル、及び100部のアセトニトリルを加え、室温で12時間攪拌した。反応液を溶媒溜去後、クロロホルム100部を加え析出した固体を濾別した。ろ液を濃縮後、4%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え室温で12時間攪拌した。2N塩酸で液をpH4まで中和し、析出した固体をろ取した。得られた固体を酢酸エチル-ヘキサン(3:1)混合溶液で3時間分散洗浄し、その後、乾燥させた。乾燥させた固体を濃塩酸20部に溶解させ、溶解液を得た。得られた溶解液をフィルタろ過し、ろ液を20%食塩水にて晶析し、pH4になるまで25%水酸化ナトリウム水溶液で中和した。析出固体をろ取し、60℃減圧オーブンにて乾燥し、式(1-1)で表されるキサンテン化合物2.3部(収率39%)を得た。LC/MS:683[M+]。

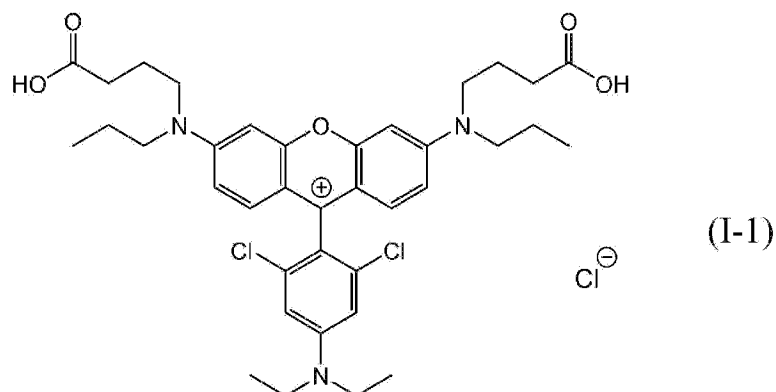
[0066] [化14]

化合物S-1



[0067]

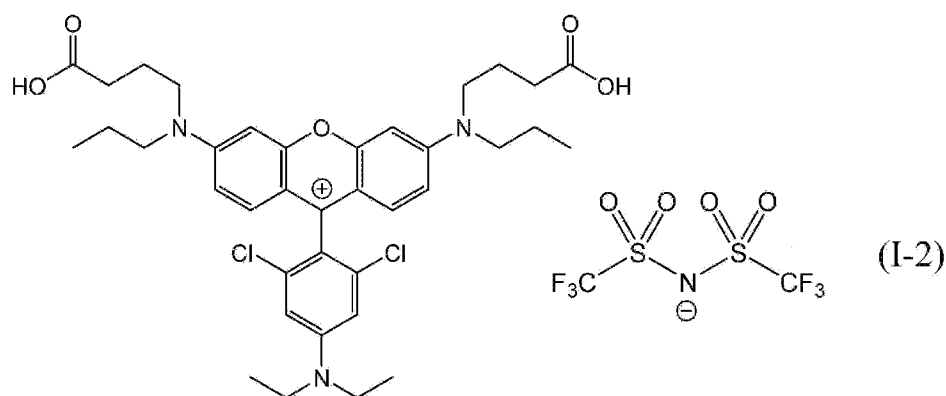
[化15]



[0068] [実施例2] キサンテン化合物(1-2)の合成

0.44部のキサンテン化合物(1-1)と、0.35部のビス(トリフルオロメタンスルホニル)リチウムと、6.7部のN,N-ジメチルスルホキシドとを混合し、50℃で3時間攪拌し、反応液を得た。得られた反応液を40部の20%食塩水に滴下し、析出した固体をろ取した。固体をクロロホルムに溶解させ、有機層を水で洗浄したのち硫酸ナトリウムを加えて乾燥後溶媒留去し、60℃減圧オーブンにて乾燥し、式(1-2)で表されるキサンテン化合物0.43部(収率74%)を得た。

[0069] [化16]

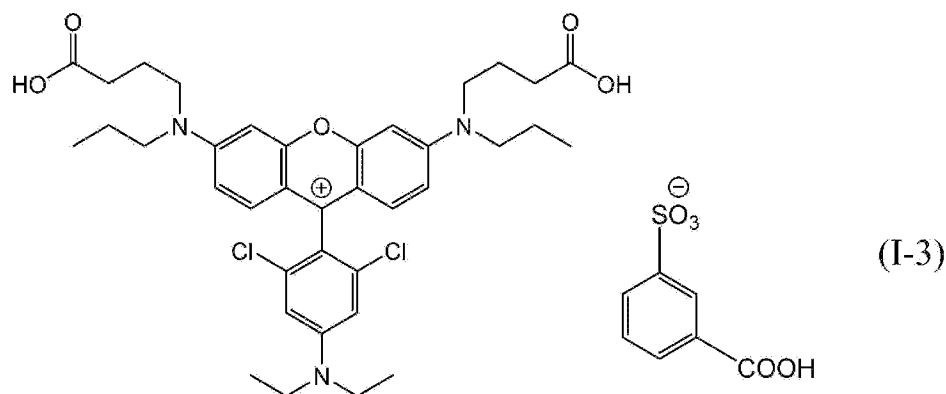


[0070] [実施例3] キサンテン化合物(1-3)の合成

ビス(トリフルオロメタンスルホニル)リチウムを3-スルホ安息香酸ナトリウムに変更した以外は実施例2と同様にして、式(1-3)で表される

キサントゲン化合物 0.50 部（収率 72%）を得た。

[0071] [化17]

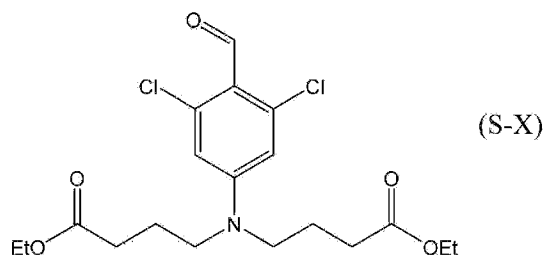


[0072] [実施例4] キサントゲン化合物（I-4）の合成

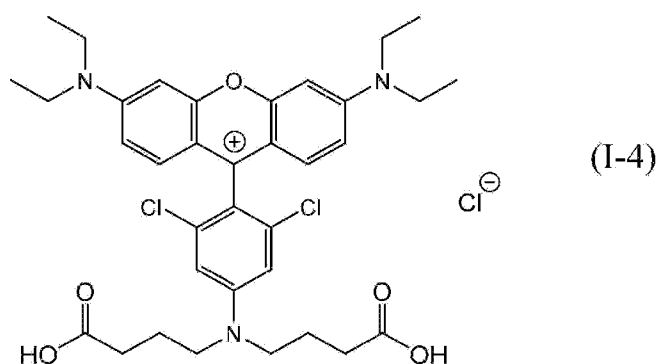
0.4 部の N, N-ジエチルアミノ-3-フェノール、0.5 部の化合物 S-X、及び 7.4 部のトリフルオロスルホン酸を混合し、100℃で3時間攪拌して反応液を得た。化合物 S-X は下記式で表されるものである。反応液を室温まで冷却後、反応液を 50 部の水に加え、クロロホルム及び酢酸エチルで抽出し、それぞれの有機層を水洗した。水洗した各有機層を合わせて溶媒溜去した。残渣に 0.9 部の p-クロラニル、50 部のアセトニトリルを加え、室温で 12 時間攪拌した。反応液を溶媒溜去後、50 部のクロロホルムを加え、析出した固体を濾別した。ろ液を濃縮後、濃縮したろ液に 50 部の 4% 水酸化ナトリウム水溶液を加え室温で 12 時間攪拌した。2 N 塩酸で反応液を pH 4 まで中和し、析出した固体をろ取した。得られた固体を酢酸エチル-ヘキサン（3：1）混合溶液で 3 時間分散洗浄し、乾燥後、5 部の濃塩酸に溶解させ、溶解液を得た。得られた溶解液をフィルタろ過し、ろ液を 20% 食塩水にて晶析し、25% 水酸化ナトリウム水溶液で pH が 4 になるまで中和した。析出固体をろ取し、60℃減圧オーブンにて乾燥し、式（I-4）で表されるキサントゲン化合物 0.21 部（収率 24%）を得た。LC/MS：655 [M+]。

[0073]

[化18]



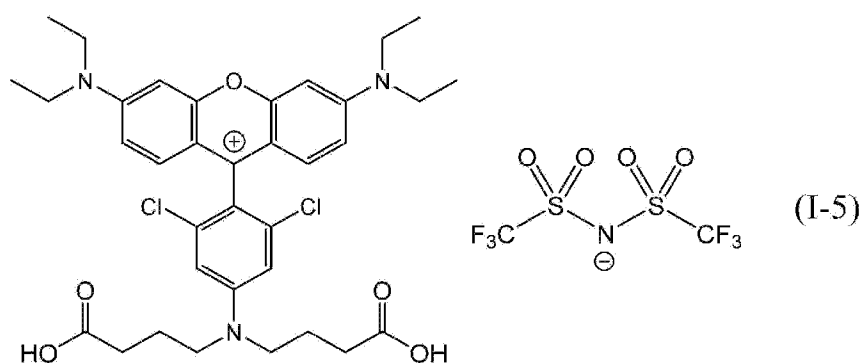
[0074] [化19]



[0075] [実施例5] キサンテン化合物(1-5)の合成

キサンテン化合物(1-1)をキサンテン化合物(1-4)に変更した以外は実施例2と同様にして、式(1-5)で表されるキサンテン化合物0.55部(収率67%)を得た。

[0076] [化20]

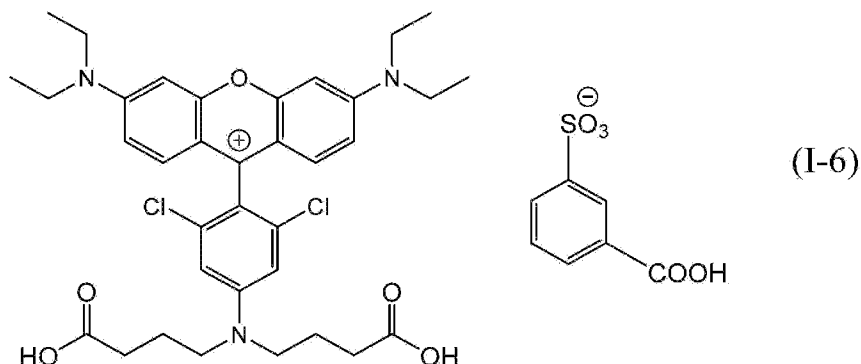


[0077] [実施例6] キサンテン化合物(1-6)の合成

キサンテン化合物(1-1)をキサンテン化合物(1-4)に変更した以

外は実施例 3 と同様にして、式 (I-6) で表されるキサンテン化合物 0.51 部 (収率 76%) を得た。

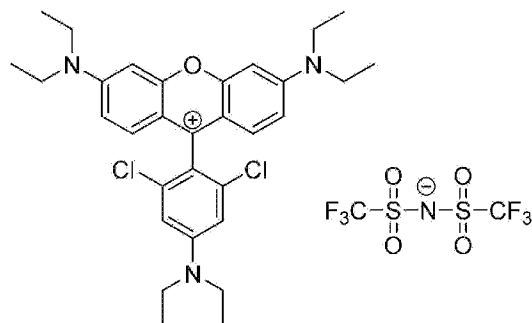
[0078] [化21]



[0079] [比較例 1] 比較キサンテン化合物 1

比較キサンテン化合物 1 として、下記の化合物を用いた。

[0080] [化22]



[0081] 実施例 1 のキサンテン化合物 (I-1) 及び比較例 1 の比較キサンテン化合物 1 の有機溶媒に対する溶解性を下記の方法により測定した。

50 mL のサンプル管にキサンテン化合物 (I-1) 及び比較キサンテン化合物 1 をそれぞれ 0.10 g 測り取った。該サンプル管にクロロホルムを加え、3 分間振盪後、1 分間静置し、結晶が析出しない濃度を求め、クロロホルムに対するキサンテン化合物の溶解度とした。キサンテン化合物の含有量が 10 質量%の溶液に対して結晶が析出しなくなるまでクロロホルムの添加を続けることによって測定を行った。測定は、常温 (23℃) で行った。

結果を表 1 に示す。

同様の手順により、アセトン及びトルエンに対するキサnten化合物の溶解度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0082] [表1]

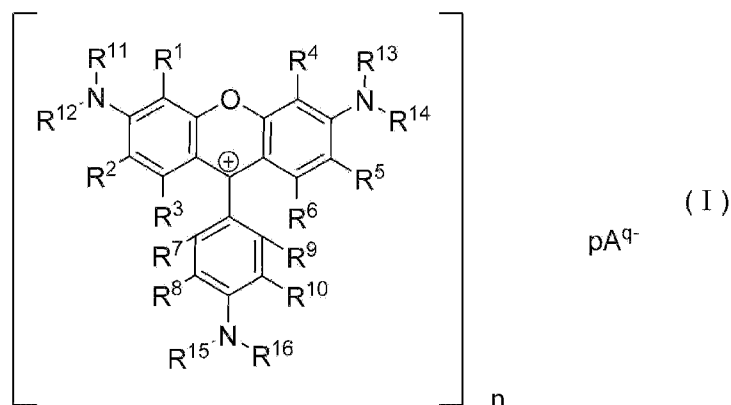
|                 | クロロホルム | アセトン   | トルエン |
|-----------------|--------|--------|------|
| キサnten化合物 (I-1) | 0.4%   | < 0.1% | 不溶   |
| 比較キサnten化合物 1   | 3.4%   | 4.1%   | 0.6% |

[0083] 表 1 に示す結果から明らかなように、実施例 1 のキサnten化合物 (I-1) はクロロホルム、アセトン及びトルエン等の有機溶媒に対する溶解度が 0.5%以下であり、有機溶媒に対する耐性が向上していることから、染料として好適に使用できることが判る。これに対し、比較キサnten化合物 1 は有機溶媒に対する溶解度が 0.5%超であり、実施例 1 のキサnten化合物 (I-1) に比べて染料として不適であることが判る。

## 請求の範囲

[請求項1] 式 (I) で表されるキサンテン化合物。

[化1]



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基、メタロセニル基、炭素数1～30の炭化水素基、又は該炭化水素基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群Iから選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、ただし、2つ以上のメチレン基が下記群Iから選ばれる二価の基で置き換えられている場合、該二価の基は隣り合わず、

上記炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、スルファモイル基、イソシアナト基、複素環基で置換されている場合があり、

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、複素環基、炭素数1～30の炭化水素基、又は該炭化水素基中のメチレン基の1つ又は2つ以上が下記群Iから選ばれる二価の基で置き換えられた基を表し、ただし、2つ以上のメチレン基が下記群Iから選ばれる二価の基で置き換えられている場合、該二価の基は隣

り合わず、

上記炭化水素基に含まれる水素原子は、複素環基又は極性基で置換されている場合があり、

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ のうちの1つ以上が、置換基として極性基を有する基であり、

$n$  は、1～3の整数を表し、

$A^{q-}$ は、 $q$ 価の陰イオンを表し、 $q$ は1～3の整数を表し、 $p$ は電荷を中性に保つ係数を表す。

群I： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-OCS-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-NH-SO_2-$ 又は $-N=CH-$ 。

[請求項2]  $R^7$ 及び $R^9$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基が、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基、メタロセニル基、又は炭素数1～30の炭化水素基である、請求項1に記載のキサンテン化合物。

[請求項3]  $R^7$ 及び $R^9$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基が、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基である、請求項1又は2に記載のキサンテン化合物。

[請求項4]  $R^7$ 又は $R^9$ がハロゲン原子である、請求項1～3の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

[請求項5]  $R^7$ 及び $R^9$ がハロゲン原子である、請求項1～3の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

[請求項6]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ のうちの1つ以上が、カルボキシ基で置換された炭素数1～30の炭化水素基である、請求項1～5の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

[請求項7]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ のうちの2つ以上が、極

性基を有する基である、請求項 1 ～ 6 の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

[請求項8]  $R^{11}$  又は  $R^{12}$  が極性基を有する基であり、且つ  $R^{13}$  又は  $R^{14}$  が極性基を有する基である、請求項 1 ～ 7 の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

[請求項9]  $R^{11}$  及び  $R^{13}$  が極性基を有する基であり、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  が炭素数 1 ～ 30 である無置換の炭化水素基である、請求項 8 に記載のキサンテン化合物。

[請求項10]  $R^{15}$  及び  $R^{16}$  が極性基を有する基である、請求項 1 ～ 8 の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

[請求項11]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  が炭素数 1 ～ 30 である無置換の炭化水素基である、請求項 10 に記載のキサンテン化合物。

[請求項12]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  のうちの 2 つ以上が極性基を有する基であり、且つ  $R^{15}$  及び  $R^{16}$  が炭素数 1 ～ 30 である無置換の炭化水素基である、請求項 1 ～ 7 の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

[請求項13]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  が炭素数 1 ～ 30 である無置換の炭化水素基であり、且つ  $R^{15}$  及び  $R^{16}$  が極性基を有する基である、請求項 1 ～ 7 の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

[請求項14]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  が、それぞれ独立に、極性基を有する又は極性基を有さない炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である、請求項 1 ～ 13 の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

[請求項15]  $n$  が 1 であり、 $q$  が 1 であり、 $A^{q-}$  がハロゲン化物イオン、イミドイオン又はスルホン酸イオンである、請求項 1 ～ 14 の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

[請求項16] 極性基がカルボキシ基である、請求項 1 ～ 15 の何れか一項に記載のキサンテン化合物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003567

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09B11/28 (2006.01) i

FI: C09B11/28BCSP

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)

Int.Cl. C09B11/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                          | Relevant to claim No.  |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| X         | JP 2017-57235 A (ADEKA CORPORATION) 23.03.2017 (2017-03-23), claims 1, 2, paragraphs [0038]-[0040], [0045]-[0047]                                                                                           | 1-16                   |
| X         | WO 2005/098437 A2 (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LTD.) 20.10.2005 (2005-10-20), claims, table 1, examples 2, 3                                                                                    | 1-2, 7-9, 12, 14, 16   |
| X         | US 2008/0254498 A1 (ABD BIOQUEST, INC.) 16.10.2008 (2008-10-16), claims, table 2, compound 350, fig. 8, 9                                                                                                   | 1-2, 6-7, 10-11, 13-16 |
| X         | JP 2010-508295 A (LIFE TECHNOLOGIES CORPORATION) 18.03.2010 (2010-03-18), example 124                                                                                                                       | 1, 6-8, 14-16          |
| X         | SORENSEN, T. J. et al., Tetramethoxy-aminorhodamine (TMARh): A bichromophore, an improved fluorophore, and a pH switch, Chemistry-A European Journal, 2016, vol. 22, pp. 7046-7049, scheme 1, compound 2(d) | 1, 7-8, 14-16          |

|                          |                                                            |                                     |                          |
|--------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | Further documents are listed in the continuation of Box C. | <input checked="" type="checkbox"/> | See patent family annex. |
|--------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                          |                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>03.03.2020                                                  | Date of mailing of the international search report<br>17.03.2020 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No.                          |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/003567

|                    |            |                      |
|--------------------|------------|----------------------|
| JP 2017-57235 A    | 23.03.2017 | WO 2015/133649 A1    |
|                    |            | CN 106133066 A       |
|                    |            | KR 10-2017-0116565 A |
| WO 2005/098437 A2  | 20.10.2005 | US 2007/0238884 A1   |
|                    |            | US 2010/0256399 A1   |
|                    |            | GB 407836 D          |
| US 2008/0254498 A1 | 16.10.2008 | US 2011/0229924 A1   |
|                    |            | US 2012/0183986 A1   |
|                    |            | US 8927224 B2        |
|                    |            | US 2014/0378344 A1   |
|                    |            | US 2016/0108015 A1   |
| JP 2010-508295 A   | 18.03.2010 | US 2008/0274907 A1   |
|                    |            | example 124          |
|                    |            | US 2013/0102021 A1   |
|                    |            | US 2015/0037834 A1   |
|                    |            | US 2016/0139158 A1   |
|                    |            | US 2018/0238912 A1   |
|                    |            | WO 2008/076524 A2    |
|                    |            | EP 2727965 A1        |
|                    |            | JP 2015-17094 A      |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C09B 11/28(2006.01)i<br>FI: C09B11/28 B CSP                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                      |                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| B. 調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                      |                                                               |
| 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>C09B11/28                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                      |                                                               |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2020年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2020年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2020年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                      |                                                               |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）<br>CAplus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                      |                                                               |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                      |                                                               |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                    | 関連する<br>請求項の番号                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | JP 2017-57235 A (株式会社A D E K A) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23)<br>請求項1, 2, 段落38-40, 45-47                                                                                                                               | 1-16                                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | WO 2005/098437 A2 (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LTD) 20.10.2005<br>(2005 - 10 - 20)<br>特許請求の範囲、表1、実施例2, 3                                                                                                 | 1-2, 7-9,<br>12, 14, 16                                       |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | US 2008/0254498 A1 (ABD BIOQUEST, INC.) 16.10.2008 (2008 - 10 - 16)<br>特許請求の範囲、表2 (化合物350)、図8, 9                                                                                                                     | 1-2, 6-7,<br>10-11, 13-16                                     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | JP 2010-508295 A (ライフ テクノロジーズ コーポレーション) 18.03.2010 (2010 -<br>03 - 18)<br>実施例 1 2 4                                                                                                                                  | 1, 6-8, 14-16                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | SORENSEN, Thomas Just et al., Tetramethoxy-Aminorhodamine (TMARh): A<br>Bichromophore, an Improved Fluorophore, and a pH Switch, Chemistry - A<br>European Journal, 2016, vol.22, pp.7046-7049<br>scheme 1. 化合物 2(d) | 1, 7-8, 14-16                                                 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                      |                                                               |
| * 引用文献のカテゴリー<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に<br>公表されたもの<br>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し<br>くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を<br>付す）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の<br>後に公表された文献<br>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵<br>触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引<br>用するもの<br>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性<br>又は進歩性がないと考えられるもの<br>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献<br>との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな<br>いと考えられるもの<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                                                                                      |                                                               |
| 国際調査を完了した日<br>03.03.2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                      | 国際調査報告の発送日<br>17.03.2020                                      |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                      | 権限のある職員（特許庁審査官）<br>桜田 政美 4H 3771<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3443 |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003567

| 引用文献 |              |    | 公表日        | パテントファミリー文献 |                 |    | 公表日 |
|------|--------------|----|------------|-------------|-----------------|----|-----|
| JP   | 2017-57235   | A  | 23.03.2017 | WO          | 2015/133649     | A1 |     |
|      |              |    |            | CN          | 106133066       | A  |     |
|      |              |    |            | KR          | 10-2017-0116565 | A  |     |
| WO   | 2005/098437  | A2 | 20.10.2005 | US          | 2007/0238884    | A1 |     |
|      |              |    |            | US          | 2010/0256399    | A1 |     |
|      |              |    |            | GB          | 407836          | D  |     |
| US   | 2008/0254498 | A1 | 16.10.2008 | US          | 2011/0229924    | A1 |     |
|      |              |    |            | US          | 2012/0183986    | A1 |     |
|      |              |    |            | US          | 8927224         | B2 |     |
|      |              |    |            | US          | 2014/0378344    | A1 |     |
|      |              |    |            | US          | 2016/0108015    | A1 |     |
| JP   | 2010-508295  | A  | 18.03.2010 | US          | 2008/0274907    | A1 |     |
|      |              |    |            | Example 124 |                 |    |     |
|      |              |    |            | US          | 2013/0102021    | A1 |     |
|      |              |    |            | US          | 2015/0037834    | A1 |     |
|      |              |    |            | US          | 2016/0139158    | A1 |     |
|      |              |    |            | US          | 2018/0238912    | A1 |     |
|      |              |    |            | WO          | 2008/076524     | A2 |     |
|      |              |    |            | EP          | 2727965         | A1 |     |
|      |              |    |            | JP          | 2015-17094      | A  |     |