(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2007-533773
(P2007-533773A)
(43)公表日　平成19年11月22日(2007.11.22)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09B 1/28	(2006.01)	C09B 1/28		4H056
C09B 47/14	(2006.01)	C09B 47/14	CSP	
C09B 47/18	(2006.01)	C09B 47/18		
C09B 47/26	(2006.01)	C09B 47/26		
C09B 5/62	(2006.01)	C09B 5/62		

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 69 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2006-523220 (P2006-523220)
(86)(22)出願日　平成16年7月30日 (2004.7.30)
(85)翻訳文提出日　平成18年4月10日 (2006.4.10)
(86)国際出願番号　PCT/US2004/024932
(87)国際公開番号　WO2005/017046
(87)国際公開日　平成17年2月24日 (2005.2.24)
(31)優先権主張番号　60/493,703
(32)優先日　平成15年8月8日 (2003.8.8)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　60/501,921
(32)優先日　平成15年9月10日 (2003.9.10)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　10/903,923
(32)優先日　平成16年7月29日 (2004.7.29)
(33)優先権主張国　米国 (US)

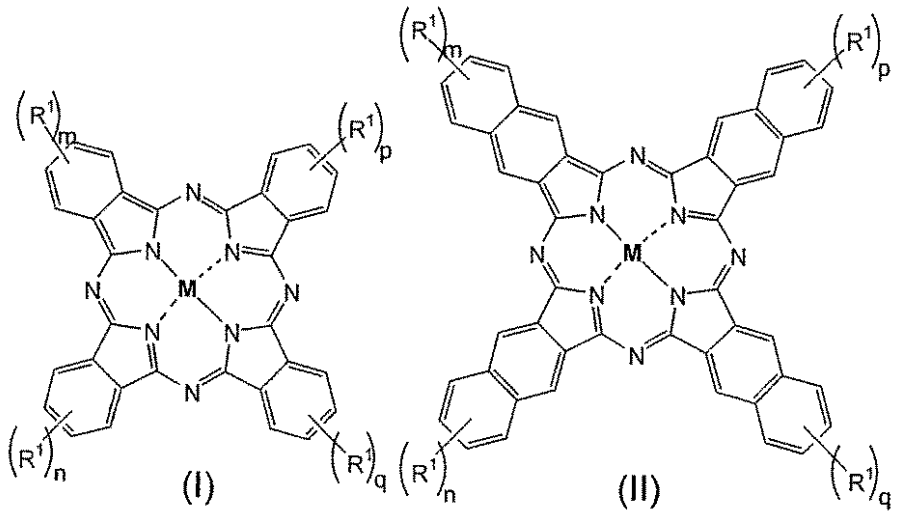
(71)出願人　500327016
シピックス・イメージング・インコーポレーテッド
ＳｉＰｉｘ　Ｉｍａｇｉｎｇ，Ｉｎｃ
アメリカ合衆国９４５３８カリフォルニア州　フレモント、シーブリッジ・ドライブ４７４８５番
１０７５　Ｍｏｎｔａｇｕｅ　Ｅｘｐｒｅｓｓｗａｙ，Ｍｉｌｐｉｔａｓ，Ｃａｌｉｆｏｒｎｉａ９５０３５，Ｕｎｉｔｅｄ　Ｓｔａｔｅｓ　ｏｆ　Ａｍｅｒｉｃａ
(74)代理人　100100158
弁理士　鮫島　睦
(74)代理人　100107180
弁理士　玄番　佐奈恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ素化染料又は着色剤及びそれらの使用

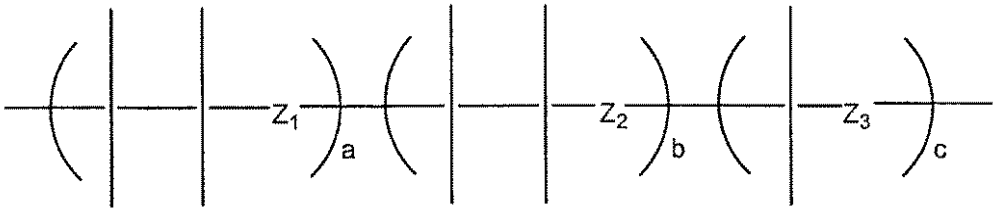
(57)【要約】
本発明は、ハロゲン化溶媒、特にフッ素化溶媒中で、高い溶解性と低粘性を有する新規なフッ素化染料又は着色剤に関する。本発明の染料と着色剤は、電気泳動ディスプレーの性能向上を示した。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
金属フタロシアニン又はナフタロシアニン染料又はバット染料の場合、フッ素源は、パーフルオロアルキルのみではないとの条件で、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成るフッ素化染料又は着色剤。
【請求項２】
少なくとも約３５重量％のフッ素を含んで成る請求項１に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項３】
少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成る請求項１に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項４】
フッ素化フタロシアニン、ナフタロシアニン、アントラキノン、ペリレン、キナクリドン、ジケトピロロピロール（ＤＰＰ）、ポルフィリン又はナフタルイミド染料又は着色剤である請求項１に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項５】
フッ素化バット染料又は着色剤である請求項１に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項６】
下記式（Ｉ）及び（ＩＩ）によって各々示されるフッ素化フタロシアニン又はナフタロシアニン染料又は着色剤：
【化１】



［但し、
ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、式（Ｉ）のフタロシアニン染料又は着色剤に対しては、独立して、０～４であり、式（ＩＩ）のナフタロシアニン染料又は着色剤に対しては、独立して、０～６であり；
Ｍは、二価の金属、オキソメタル基、ハロゲン化メタル基又はヒドロキシメタル基であり；
R^1は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”NSO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；
R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化

ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上を含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、
フッ素源は、パーフルオロアルキルのみではないとの条件で、式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。
【請求項７】
R_fは、下記式（Ａ）によって示される請求項６に記載のフッ素化染料又は着色剤：
【化２】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－OR^a、－ＯＣ（Ｏ）R^a、－Ｃ（Ｏ）OR^a、－Ｃ（Ｏ）NR^aR^b（ここで、R^a及びR^bは、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；
Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない；
ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。
【請求項８】
Ｍは、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｓｉ又はＳｎである請求項６に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項９】
Ｍは、Ｃｕ又はＺｎである請求項８に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項１０】
ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、全て１である請求項６に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項１１】
式（Ｉ）の少なくとも一のフェニル環又は式（ＩＩ）の少なくとも一のナフチル環は、R_f－Ａ－で置換されている請求項６に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項１２】
R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフルオロアルキルである請求項１１に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項１３】
Ａは、存在しない請求項１２に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項１４】
Ａは、一又はそれ以上のアルキレン又はアリーレンを含む結合鎖である請求項１２に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項１５】

Ａは、一又はそれ以上のアルキレン、アリーレン、－Ｏ－又は－ＳＯ$_2$ＮＲ’－を含んで成る結合鎖であって、Ｒ’は水素又はアルキルである請求項１２に記載のフッ素化染料又は着色剤。

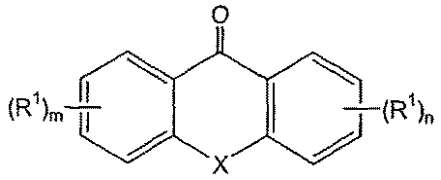
【請求項１６】

式（Ｉ）の少なくとも一のフェニル環又は式（ＩＩ）の少なくとも一のナフチル環は、Ｒ$_f$－Ａ－及びアルキル基で置換されている請求項６に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項１７】

下記式（ＩＩＩ）によって示されるフッ素化アントラキノン染料又は着色剤：

【化３】



(III)

［但し、

ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；

Ｘは、Ｃ＝Ｏ、ＮＲ、Ｓ、Ｏ、Ｓ＝Ｏ、ＳＯ$_2$又はＣ＝ＮＲであって、Ｒは、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はＲ$_f$－Ａ－（ここで、Ｒ$_f$及びＡは、下記の通り）であり；

Ｒ^{1}は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’ＳＯ$_2$ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳＯ$_2$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はＲ$_f$－Ａ－（ここで、Ｒ$_f$及びＡは、下記の通り）；

Ｒ$_f$は、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

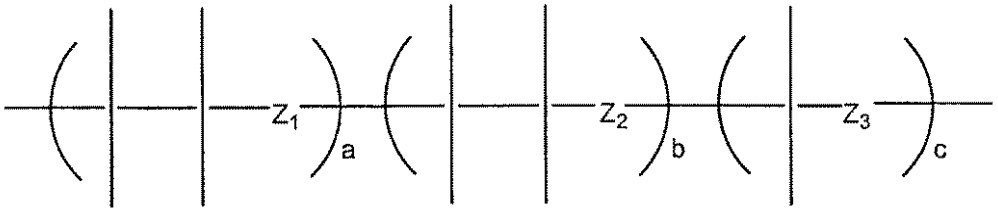
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ$_2$ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯＣＯ$_2$－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（ＩＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項１８】

Ｒ$_f$は、下記式（Ａ）で示される請求項１７に記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化４】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－ＯＲ^{a}、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＯＲ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{a}Ｒ^{b}（ここで、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Ｚ$_{1}$、Ｚ$_{2}$及びＺ$_{3}$は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

【請求項１９】

Ｘは、好ましくはＣ＝Ｏ又はＮＨである請求項１７に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２０】

Ｒ^{1}の少なくとも１つは、Ｒ$_{f}$－Ａ－である請求項１７に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２１】

Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである請求項２０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２２】

Ｒ^{1}は、独立して水素又はＲ$_{f}$－Ａ－であって、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフルオロアルキルであり、Ａは、アルキレンを含んで成る結合鎖である請求項２０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

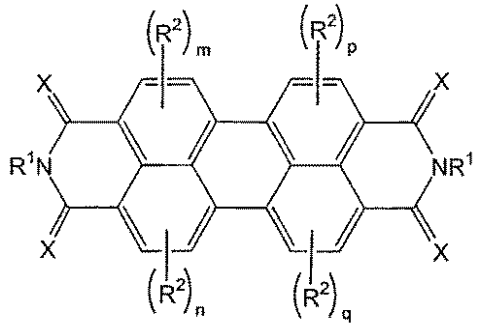
【請求項２３】

Ａは、アルキレン、－ＮＨ－及び－ＮＨＣＯ－を含んで成る結合鎖である請求項２１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２４】

下記式（ＩＶ）によって示されるフッ素化ペリレン染料又は着色剤：

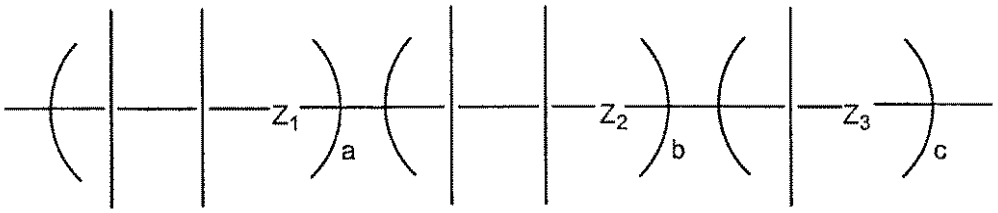
【化５】



(IV)

［但し、

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、独立して０～２であり；
Ｘは、Ｏ、Ｓ又はＮＲであり、Ｒは、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、下記の通り）；
R^1は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、以下の通り）；
R^2は、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”NSO_2－（ここで、Ｒ’とＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、以下の通り）；
R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義されるが、
式（ＩＶ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。
【請求項２５】
R_fは、下記式（Ａ）で示される請求項２４に記載のフッ素化染料又は着色剤：
【化６】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－OR^a、－ＯＣ（Ｏ）R^a、－Ｃ（Ｏ）OR^a、－Ｃ（Ｏ）NR^aR^b（ここで、R^a及びR^bは、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；
Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない；
ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。
【請求項２６】
Ｘは、Ｏである請求項２４に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項２７】
R^1の少なくとも１つは、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエー

テル又はフッ素化アルキルであり、Ａは存在しないか、アルキレンであるか、アルキレンと－ＮＲ’Ｃ（Ｏ）－（Ｒ’は、水素又はアルキルである）を含む結合鎖である請求項２４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２８】

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは全て０である請求項２４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２９】

R^2は、塩素であり、ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、全て１である請求項２４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

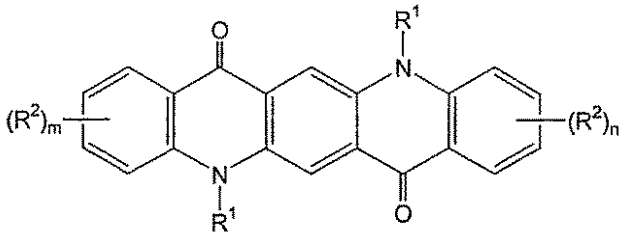
【請求項３０】

R^2の少なくとも一は、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、独立して、－Ｓ－とアルキレンを含んで成る結合部分又は－Ｏ－とアルキレンを含んで成る結合部分である請求項２４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項３１】

下記式（Ｖ）によって示されるフッ素化キナクリドン染料又は着色剤：

【化７】



（Ｖ）

［但し、

ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；

R^1は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R^2は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮSO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

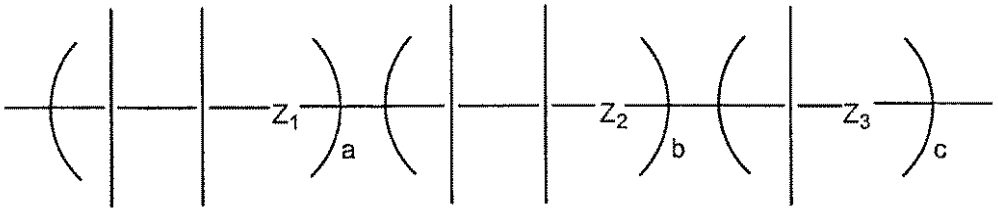
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（Ｖ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項３２】

R_fは、下記式（Ａ）で示される請求項３１に記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化８】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－ＯＲ^{a}、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＯＲ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{a}Ｒ^{b}（ここで、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Ｚ$_{1}$、Ｚ$_{2}$及びＺ$_{3}$は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

【請求項３３】

Ｒ^{1}とＲ^{2}の少なくとも一は、Ｒ$_{f}$－Ａ－であり、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである請求項３１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

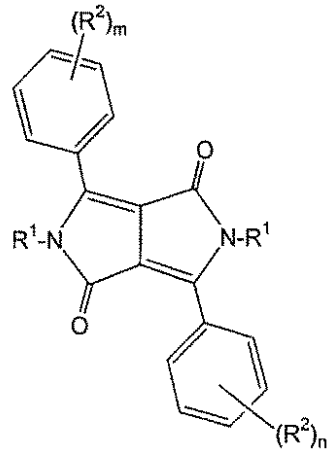
【請求項３４】

Ｒ^{1}とＲ^{2}の少なくとも一は、Ｒ$_{f}$－Ａ－であり、Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である請求項３１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項３５】

下記式（ＶＩ）によって示されるフッ素化ＤＰＰ（ジケトピロロピロール）染料又は着色剤：

【化９】



(VI)

［但し、

ｍ及びｎは、独立して、０～５であり；

Ｒ^{1}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はＲ$_{f}$－Ａ－（ここで、Ｒ$_{f}$及びＡは、下記の通り）；

Ｒ^{2}は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロア

リール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮSO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

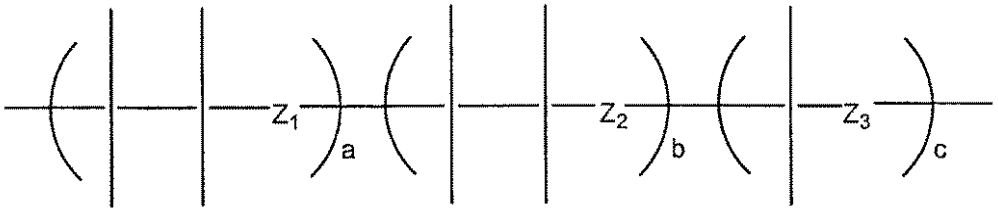
Ａは、存在しない又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（ＶＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項３６】

R_fは、下記式（Ａ）で示される請求項３５に記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化１０】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－OR^a、－ＯＣ（Ｏ）R^a、－Ｃ（Ｏ）OR^a、－Ｃ（Ｏ）NR^aR^b（ここで、R^a及びR^bは、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

【請求項３７】

R^1は、共に水素である請求項３５に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項３８】

R^2の少なくとも１つは、R_f－Ａ－であり、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである請求項３５に記載のフッ素化染料又は着色剤。

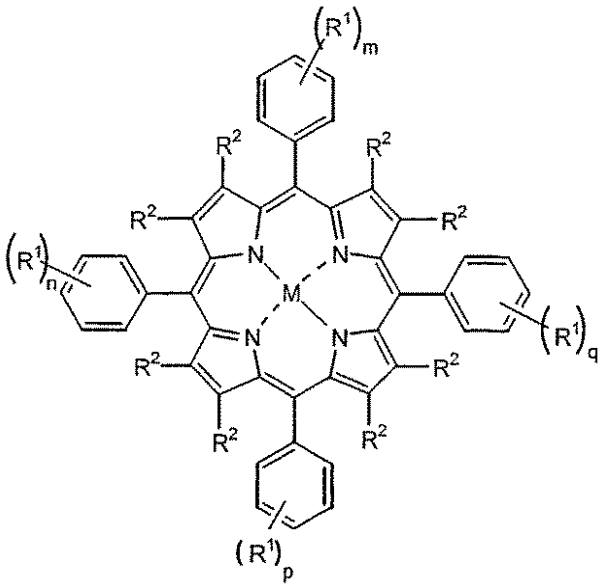
【請求項３９】

Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である請求項３８に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項４０】

下記式（ＶＩＩ）によって示されるポルフィリン染料又は着色剤：

【化１１】

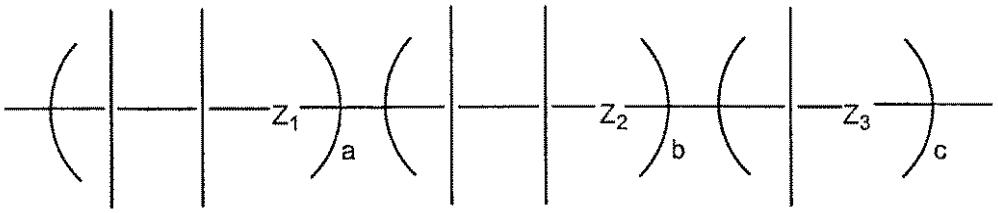


(VII)

［但し、
ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、独立して、０～５であり；
Ｍは、二価の金属、オキソメタル基、ハロゲノメタル基又はヒドロキシメタル基；
R^1とR^2は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮSO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；
R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しない又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、
式（ＶＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項４１】
R_fは、下記式（Ａ）で示される請求項４０に記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化１２】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－ＯＲ^{a}、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＯＲ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{a}Ｒ^{b}（ここで、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Ｚ$_{1}$、Ｚ$_{2}$及びＺ$_{3}$は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

【請求項４２】

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは全て０である請求項４０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項４３】

Ｒ^{1}の少なくとも一は、Ｒ$_{f}$－Ａ－であって、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、－Ｏ－とアルキレンを含んで成る結合部分である請求項４０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項４４】

Ｒ^{2}は、独立して、水素又はＲ$_{f}$－Ａ－であって、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである請求項４０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項４５】

Ａは、存在しないか、－Ｓ－とアルキレンを含んで成る結合部分又は－Ｏ－とアルキレンを含んで成る結合部分である請求項４４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項４６】

Ｒ^{2}は、独立して、水素又はＲ$_{f}$－Ａ－であって、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである請求項４０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

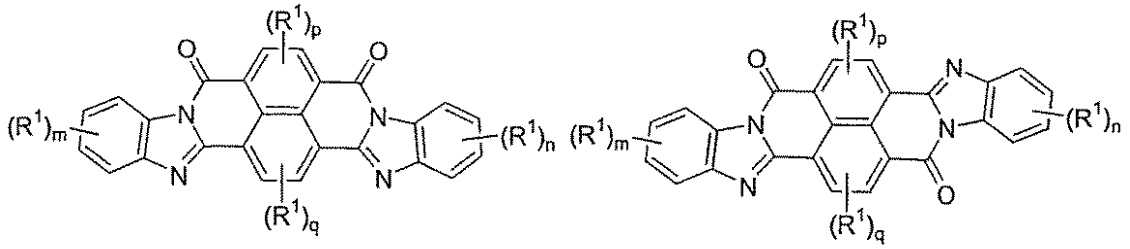
【請求項４７】

Ａは、存在しないか、場合により置換アリーレン及び－ＮＨ－を含んで成る結合部分である請求項４６に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項４８】

下記式（ＶＩＩＩ）及び（ＩＸ）によって示されるフッ素化ナフタルイミド染料又は着色剤：

【化１３】



シス－　　トランス－

（VIII）　　（IX）

［但し、

ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；ｐ及びｑは、独立して、０～２であり；

Ｒ^{1}は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’ＳＯ$_{2}$ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳＯ$_{2}$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、

アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

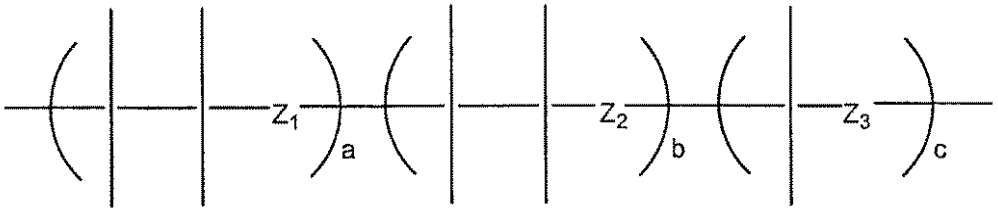
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（ＶＩＩ）及び式（ＩＸ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項４９】

R_fは、下記式（Ａ）で示される請求項４８に記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化１４】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－OR^a、－ＯＣ（Ｏ）R^a、－Ｃ（Ｏ）OR^a、－Ｃ（Ｏ）NR^aR^b（ここで、R^a及びR^bは、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

【請求項５０】

ｐ及びｑは０である請求項４８に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項５１】

R^1の少なくとも一は、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである請求項４８に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項５２】

Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である請求項５１に記載のフッ素化染料又は着色剤

【請求項５３】

少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成るフッ素化溶媒中に、少なくとも０．１ｇ／ｍＬの溶解性を有するフッ素化染料又は着色剤。

【請求項５４】

少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成るフッ素化溶媒中に、少なくとも０．２ｇ／ｍＬの溶解性を有する請求項５３に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項５５】

少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成るフッ素化溶媒中に、少なくとも０．２５

ｇ／ｍＬの溶解性を有する請求項５３に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ハロゲン化、特にフッ素化（又は含フッ素）溶媒中で、低粘度及び高溶解性を有する新規なフッ素化染料（又は色素）又は着色剤（染料又は顔料）に関する。本発明の染料又は着色剤は、電気泳動ディスプレーの性能向上を示した。
【背景技術】
【０００２】
電気泳動ディスプレー（ＥＰＤ）は、溶媒中の、好ましくは着色した誘電溶媒中の帯電ピグメント粒子の移動に影響を与える電気泳動現象に基づく非発光性デバイスである。このタイプのディスプレーは、１９６９年に初めて提案された。ＥＰＤは、典型的には、一組の対向し離れたプレート状の電極と、それらの間に特定の距離を予め規定するスペーサーを含んで成る。電極の少なくとも一つは、透明であり、典型的には観る側である。パッシブタイプのＥＰＤには、上部（観る側）及び下部プレート上に各々行と列の電極が、ディスプレーを駆動するために必要である。これに対し、アクティブタイプＥＰＤには、下部プレート上の薄膜トランジスター（ＴＦＴ）のアレイと、上部の観る側の基材上に共通のパターンのない透明導電性層が使用され得る。
【０００３】
着色誘電溶媒とその中に分散される帯電ピグメント粒子を含んで成る電気泳動流体を、二つの電極間に入れる（又は封入する）。電圧を二つの電極間に印加したとき、ピグメント粒子は、ピグメント粒子の極性と反対の極性を有するプレートに引かれることで移動する。従って、プレートを選択的に帯電させることで決められる、透明プレートにて示される色は溶媒の色又はピグメント粒子の色であり得る。プレートの極性の逆転は、粒子が反対のプレートへ逆に移動することを生じ、それによって、色が逆転する。電圧範囲内又はパルス時間の範囲内でプレート電荷を制御することによって、透明電極での中間的なピグメント濃度のため中間の色濃度（又は灰色の陰影）を得ることができる。
【０００４】
種々のピクセル又はセル構造のＥＰＤが先に報告されている。例えば、パーティションタイプＥＰＤ（M.A. Hopper and V. Novotny, IEEE Trans. Electr. Dev., Vol. ED 26, No. 8, pp. 1148-1152(1979)）、マイクロカプセル化ＥＰＤ（例えば、米国特許Ｎｏ．５，９６１，８０４及び５，９３０，０２６、米国特許出願シリアルナンバー６０／４４３，８９３（２００３年１月３０日出願）、シリアルナンバー１０／７６６，７５７（２００４年１月２７日出願））及びマイクロプリズム又はマイクログルーブを用いる全内部反射（ＴＩＲ：total internal reflection）タイプのＥＰＤ（例えば、M.A. Mossman, et al., SID 01 Digest pp. 1054 (2001)；SID IDRC proceedings, pp. 311 (2001)；SID's Digest, pp. 522 (2002)）である。
【０００５】
改良されたＥＰＤ技術が、最近同時係属出願、米国シリアルナンバー０９／５１８，４８８、２０００年３月３日出願（ＷＯ０１／６７１７０と対応）、米国シリアルナンバー０９／６０６，６５４、２０００年６月２８日出願（ＷＯ０２／０１２８２１と対応）及び米国シリアルナンバー０９／７８４，９７２、２００１年２月１５日出願（ＷＯ０２／６５２１５と対応）に開示された。その改良ＥＰＤは、マイクロカップから形成され、誘電溶媒中に分散された帯電ピグメント粒子で充填された分離したセルを含んで成る。セル中に電気泳動分散物を閉じこめて分離するために、充填セルは、ポリマーシーリング層、好ましくは熱可塑性物質、熱可塑性エラストマー、熱硬化性物質及びそれらの前駆体から成る群から選択される材料を含んで成る組成物から形成されるポリマーシーリング層で、トップ－シール（又は上部封止）される。
【０００６】

他のタイプのディスプレー、即ち、磁気泳動ディスプレー（ＭＰＤ：magnetophoretic display）及び電気磁気泳動ディスプレー（ＥＭＰＤ：electromagnetophoretic display）が、同時継続出願、米国シリアルナンバー６０／３６７，３２５（２００２年3月２１日出願）、米国シリアルナンバー１０／３９４，４８８（２００３年3月２０日出願）、米国シリアルナンバー６０／３７５，２９９（２００２年４月２３日出願）及び米国シリアルナンバー１０／４２１，２１７（２００３年４月２２日出願）に記載されている。磁気泳動ディスプレーは、一般的に、二つの層である基材の間にサンドイッチされ、磁気泳動分散物で満たされたディスプレーセルを含んで成り、ピグメント粒子は、磁気を帯びるが、帯電していない。ディスプレーは、磁場によって駆動される。少なくとも見る側の基材層は透明である。電気磁気泳動ディスプレーでは、二つの基材層の間にサンドイッチされたディスプレーセルは，電気磁気泳動分散物で、充填され、ピグメント粒子は、電荷と磁気の両方を帯びる。好ましくは、観る方ではない側の、基材層の一つは、充填したディスプレーセルと面する導電性層でコートされる。ディスプレーは、電場と磁場の組み合わせによって駆動させる。見る側の基材は、透明である。

【０００７】

全てのタイプのディスプレーについて、ディスプレーセル内に含まれる分散物（又はディスパージョン）は、疑うまでもなくデバイスの最も重要な部分のひとつである。上述したように、ディスパージョンは、通常、着色した誘電溶媒又は溶媒混合物中に分散されるピグメント粒子を含んでなる。ディスパージョンの組成物は、だいたい、デバイスの寿命、コントラスト比、スイッチング速度、応答波形、閾値特性及び双安定性を決定する。理想的ディスパージョンでは、分散したピグメント粒子は、分離した状態にあり、全ての操作条件下で凝集しない又は固まらない。更に、ディスパージョン中の全ての成分は、化学的及び電気化学的に安定であり、相互に相性がよいのみならず、ディスプレー中に存在する他の材料例えば電極、シーリング材料及び基材材料とも相性がよくなければならない。

【０００８】

分散媒体は、誘電溶媒又は溶媒混合物中に染料又は着色剤を分散し又は溶かすことによって、着色してよい。

【０００９】

高い比重を有するハロゲン化溶媒が、ＥＰＤの用途に、特に、無機ピグメント（例えば、TiO_2）を、帯電した白色粒子又は着色粒子としてとして用いる用途に、広く使用されている。比重が高いハロゲン化溶媒は、溶媒中のピグメント粒子の沈殿速度を減少させることで極めて有用である。フッ素化溶媒は、化学的に安定であり、環境に優しいので、最も好ましい。

【００１０】

しかし、大部分の染料又は着色剤は、フッ素化溶媒に、特に高沸点を有するパーフルオロ溶媒に溶解しない。例えば、フタロシアニンは、それらの高い吸光係数と化学的な安定性ゆえに極めて望ましい着色剤である；しかし、それらは、通常、多くの溶媒に不溶性であり、特に、フッ素化溶媒に不溶である。アルキル又はフッ素化アルキル等の有機基で環を置換することで、有機溶媒、特にフッ素化溶媒への溶解性を改良することができる。しかし、溶解性は、十分に高くなく、強い温度依存性もある。結果として、このタイプの染料によって着色されたＥＰＤは、典型的には、乏しい保存寿命安定性と狭い動作温度寛容度（又はラチチュード）を示す。

【００１１】

ある可溶性パーフルオロＣｕフタロシアニン染料が、ＵＳ特許第３，２８１，４２６（１９６６）に開示されている。この染料の製造方法は、２００℃～３５０℃の範囲の温度で、芳香族出発化合物とヨウ化パーフルオロアルキルの混合物を加熱することを伴う。反応は、圧力を加えるために、オートクレーブ又は圧力アンプル中で行われる。この合成には、複雑な反応条件（例えば、高圧及び高温）と長時間の反応時間を伴い、低収率である。他のフタロシアニン誘導体（米国特許第６，０４３，３５５及び５，９３２，７２１）は、種々の有機溶媒中で、又はたとえ水中ででも、向上した溶解性を示すが、高度にフッ

素化された溶媒中では示さない。

【００１２】

フッ素化シリコン（ＩＶ）フタロシアニン及びナフタロシアニン染料の一群が、米国出願シリアルナンバー６０／３８１，２６３（２００２年5月１７日出願）及びシリアルナンバー１０／４３９，４２８（２００３年5月１５日出願）に開示されている。しかし、フッ素化Ｓｉフタロシアニン及びナフタロシアニン染料のパーフルオロ溶媒、例えばＨＴ－２００への溶解性は、それでも限定的であり、このタイプの染料を含む得られる電気泳動分散物の粘度は、相当高い。

【００１３】

本願で参照する各々の文献の全ての内容は、参照することで、そっくりそのまま、本願に組み込まれる。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【００１４】

発明の要約

本発明は、新規なフッ素化染料又は着色剤（色素又は顔料）に向けられている。フッ素化染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素、好ましくは少なくとも約３５重量％のフッ素、より好ましくは少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成る。金属フタロシアニン又はナフタロシアニン染料又はバット染料の場合、フッ素源は、パーフルオロアルキルのみではないという条件下においてである。

【００１５】

本発明の第一の要旨は、フッ素化フタロシアニン及びナフタロシアニン染料又は着色剤の群に向けられている。

本発明の第二の要旨は、フッ素化アントラキノン染料及び着色剤の群に向けられている。

本発明の第三の要旨は、フッ素化ペリレン染料又は着色剤の群に向けられている。

【００１６】

本発明の第四の要旨は、フッ素化キナクリドン染料又は着色剤の群に向けられている。

本発明の第五の要旨は、フッ素化ジケトピロロピロール（diketopyrrolopyrrole）染料又は着色剤の群に向けられている。

本発明の第六の要旨は、フッ素化ポルフィリン染料又は着色剤の群に向けられている。

本発明の第七の要旨は、フッ素化ナフタルイミド染料又は着色剤の群に向けられている。

【００１７】

本発明の染料又は着色剤は、フッ素化溶媒（又はフッ素系溶媒）によく溶ける。フッ素化溶媒中のそれらの溶解度は、約０．１ｇ／ｍＬ、好ましくは約０．２ｇ／ｍＬ、より好ましくは約０．２５ｇ／ｍＬを超えてよい。フッ素化溶媒は、少なくとも約５０重量％、好ましくは少なくとも約５５重量％、より好ましくは少なくとも約６０重量％のフッ素を含んで成ってよい。そのようなフッ素化溶媒の例には、パーフルオロ溶媒、例えばパーフルオロアルカン又はパーフルオロシクロアルカン（例えば、パーフルオロデカリン）、パーフルオロアリールアルカン（例えば、パーフルオロトルエン又はパーフルオロキシレン）、パーフルオロ－ｔｅｒｔ－アミン、パーフルオロポリエーテル、例えばソルベーソレクシズ社（Solvay Solexis）からのもの、パーフルオロポリエーテル（ＨＴシリーズ）及びハイドロフルオロポリエーテル（ＺＴシリーズ）（ソルベーソレクシズ社）、ＦＣ－４３（ヘプタコサフルオロトリブチルアミン）、ＦＣ－７０（パーフルオロトリ－ｎ－ペンチルアミン）、ＰＦ－５０６０又はＰＦ－５０６０ＤＬ（パーフルオロヘキサン）（３Ｍ社：3M Company、セントポール、ミネソタ州）、低分子量（好ましくは５０，０００より小さく、より好ましくは２０，０００より小さい）ポリマー又はオリゴマー、例えばポリ（パーフルオロプロピレンオキサイド）（ＴＣＩアメリカ：TCI America、ポートランド、オレゴン州）、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）例えばハロカーボンオイル（Halo

carbon Oil）（ハロカーボンプロダクト社：Halocarbon Product Corp.、リバーエッジ、ニュージャージー州）及びデムナム潤滑油（ダイキン工業）が含まれ得るが、これらの例によって何ら制限されるものではない。パーフルオロポリエーテル及びハイドロフルオロポリエーテル、例えばＨＴ－１７０、ＨＴ－２００、ＨＴ－２３０、ＺＴ－１８０（ソルベーソレクシズ社）及びトリフルオロ（トリフルオロメチル）－オキシランホモポリマー、例えばＫ－６及びＫ－７流体（K-fluids）（デュポン社：Dupont）が特に有用である。

【００１８】

これらの染料又は着色剤は、ハロゲン化、特にパーフルオロ誘電溶媒中で高い溶解性又は分散性を示すのみならず、特に低温での改良されたスイッチング特性及び改良された温度許容度（ラチチュード：latitude）も示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】

発明の詳細な説明

定義：

用語「アルキル」は、直鎖状、分枝状又は環状炭化水素鎖を意味する。他に記載がない場合、本明細書において、「アルキル」基は、１～２０、好ましくは１～１２の炭素原子を有する。「アルキル」の例には、メチル、エチル、シクロヘキシル、オクチル、ｎ－デシル等及び場合によりそれらの不飽和のもの、例えばエテニル、３－ヘキセニル等が含まれる。

【００２０】

用語「ヘテロアルキル」は、一又はそれ以上の炭素原子が、例えばＯ、Ｓ又はＮＲ＊（ここで、Ｒ＊は、水素又は１～１２の炭素原子を有するアルキルである）等のヘテロ原子によって置換されているアルキル基を意味する。

用語「アリール」は、フェニル、ビフェニル、ナフチル、アントラセニル等（但し、これらに制限されるものではない）の６～１８の炭素原子を有する芳香環から誘導される有機基を意味する。

【００２１】

用語「ヘテロアリール」は、芳香環の一又はそれ以上の炭素原子が、例えばＯ、Ｓ又はＮＲ＊（ここで、Ｒ＊は、水素又は１～１２の炭素原子を有するアルキルである）等のヘテロ原子によって置換されているアリール基を意味する。

本願明細書において、用語「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」又は「ヘテロアリール」は、場合により例えばＢ、Ｓｉ、Ｓｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｃｏ又はＺｒ等の金属で置換されたアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールを含んでよい。

【００２２】

他に示されていない場合、用語「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」又は「ヘテロアリール」は、場合により下記の一又はそれ以上によって置換されたアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールを含んでよい：－NO_2、ＮＣ－、ＨＯ（Ｏ）Ｃ－、Ｒ＊＊Ｏ－、Ｒ＊＊ＨＮ－、Ｒ＊＊$_2$Ｎ－、Ｒ＊＊Ｓ－、Ｒ＊＊ＣＯ－、Ｒ＊＊Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ＊＊Ｏ（Ｏ）Ｃ－、Ｒ＊＊ＮＨＣ（Ｏ）－、Ｒ＊＊$_2$ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ＊＊ＮＨＣ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ＊＊ＯＣ（Ｏ）ＮＨ－、Ｒ＊＊Ｃ（Ｏ）ＮＨ－、Ｒ＊＊Ｃ（Ｓ）ＮＨ－、Ｒ＊＊ＮＨＣ（Ｏ）ＮＨ－、Ｒ＊＊ＮＨＣ（Ｓ）ＮＨ－、Ｒ＊＊ＳＣ（Ｏ）ＮＨ－、Ｒ＊＊＝Ｎ－、Ｒ＊＊ＮＨＣ（Ｏ）Ｓ－等（ここで、Ｒ＊＊は、水素、アルキル又はアリールである）。

【００２３】

各々の「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」又は「ヘテロアリール」は、置換されていなくても、置換されていないアルキル又はアリールで置換されていても好ましいが、各々の「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」又は「ヘテロアリール」は、置換されていないことがより好ましい。

用語「アルコキシ」及び「アリールオキシ」は、アルキル－Ｏ－及びアリール－Ｏ－の

部分を、各々意味する。

【００２４】

用語「アルキレン」は、二つの炭素原子、好ましくは二つの末端の炭素原子の各々から水素原子を除去することによって、アルキル部分から誘導される二価の基を意味する。

用語「アリーレン」は、環の二つの炭素原子の各々から水素原子を除去することによって、アリール部分から誘導される二価の基を意味する。

【００２５】

「アルキレン」及び「アリーレン」は、場合により一又はそれ以上のフッ素化アルキル又はアリール、又は用語「アルキル」又は「アリール」のためにリストした置換基で置換されてもよい。「アルキレン」又は「アリーレン」は、置換されていなくても、置換されていないアルキル又はアリール又はフッ素化アルキル又はアリールで置換されていても好ましい。

【００２６】

用語「ハロゲン化」又は「フッ素化」は、いくつかの又は全ての水素原子が、各々ハロゲン又はフッ素原子で置換されている部分を意味する。

本明細書において、用語「二価の金属」は、Cu^{++}、Zn^{++}、Ni^{++}、Co^{++}、Mg^{++}、Zr^{++}、Ti^{++}、Si^{++}又はSn^{++}でよく、好ましくはCu^{++}又はZn^{++}であってよい。

【００２７】

用語「オキソメタル（又はオキソ金属：oxometal）基」は、$M(O)_y$として定義される。ここで、Mは、金属部分であり、yは整数、特に１又は２である。「オキソメタル基」の例には、$Ti=O^{++}$、$Sn=O^{++}$等が含まれてよく、$T=O^{++}$が好ましい。

用語「ハロゲノメタル（又はハロゲノ金属：halogenometal）基」は、$M(X)_y$として定義される。ここで、Xは、ハロゲンであり、特に塩素及びフッ素であり、yは整数であり、特に１又は２である。「ハロゲノメタル基」の例には、$AlCl^{++}$、$GaCl^{++}$、$SiCl_2^{++}$、$GeCl_2^{++}$、$SnCl_2^{++}$等が含まれ、$AlCl^{++}$又は$SiCl_2^{++}$が好ましい。

【００２８】

用語「ヒドロキシメタル（又はヒドロキシ金属：hydroxymetal）基」は、$M(OH)_y$として定義される。ここで、yは整数であり、特に１又は２である。「ヒドロキシメタル基」の例には、$AlOH^{++}$、$GaOH^{++}$、$Si(OH)_2^{++}$、$Ge(OH)_2^{++}$、$Sn(OH)_2^{++}$等が含まれ、$AlOH^{++}$が好ましい。

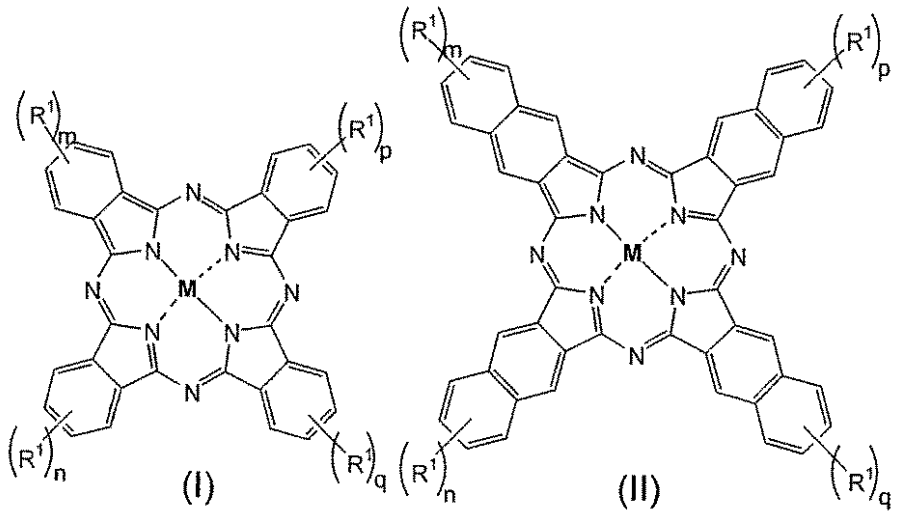
用語「バット染料（又は建染め染料：vat dye）」は、還元された可溶な形態で繊維に浸漬することで素早く発色し、その後酸化されて不溶性の形態になる、例えばインジゴ等の、一般的に周知の染料材料を意味する。

【００２９】

Ｉ．　フッ素化フタロシアニン及びナフタロシアニン染料又は着色剤

本発明のフッ素化フタロシアニン及びナフタロシアニン染料又は着色剤は、各々下記の式（Ｉ）及び（ＩＩ）によって、示され得る：

【化１】



［但し、
ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、独立して、式（Ｉ）のフタロシアニン染料又は着色剤に対しては０～４であり、式（ＩＩ）のナフタロシアニン染料又は着色剤に対しては０～６であり；
Ｍは、二価の金属、オキソメタル基、ハロゲンノメタル基又はヒドロキシメタル基であり；
R^1は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮSO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；
R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方とも結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化好ましくはフッ素化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義されるが、
金属フタロシアニン又はナフタロシアニン染料の場合、フッ素源は、パーフルオロアルキルのみではないという条件下で、式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％、好ましくは少なくとも約３５重量％、より好ましくは少なくとも５０重量％のフッ素を含んで成るとするならばである］。

【００３０】
低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分は、一又はそれ以上のタイプのフッ素化モノマー、例えばエポキサイド、ハイドロフラン、シクロラクトン、シクロラクタム、アクリレート、メタクリレート又はビニル（スチレン、ビニルエーテル、ビニルアルカン等を含む）から製造してよい。

【００３１】
R_fは、好ましくは低／中分子量（１００～１００，０００、好ましくは２００～２０，０００及びより好ましくは４００～１０，０００）フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分である。R_fの例には、モノマーであるフルオロプロピレンオキサイドから又はオリゴマーから誘導されるハイドロフルオロポリエーテル及びフルオロポリエーテル、例えばク

ライトックス（Krytox）（登録商標）Ｋ－流体（トリフルオロホモポリマー）（デュポン社）及びＨＴシリーズ又はＺＴシリーズ（ソルベーソレクシズ社：Solvay Solexis）；モノマーのクロロトリフルオロエチレンから又はオリゴマーから誘導されるポリ（クロロトリフルオロエチレン）、例えばハロカーボンオイル（ハロカーボンプロダクト社、リバーエッジ（River Edge）、ニュージャージー州）が含まれ得るが、これらに制限されるものではない。

【００３２】

R_fは、フッ素化モノマーと非フッ素化モノマーとの共重合によって製造してもよい。

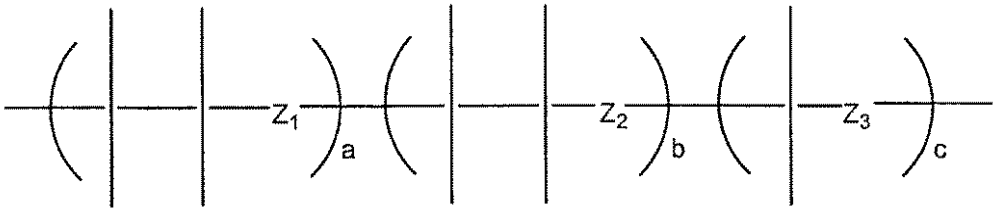
一の態様において、R_fは、ハロゲン化、特にフッ素化、場合により置換されたアルキレン又はアルキレンオキサイドホモポリマー又はコポリマーから誘導される一価の基である。

もう一つの態様において、R_fは、フッ素化エポキサイドから誘導されるポリマー鎖である。

【００３３】

更なる態様において、R_fは、下記式（Ａ）によって示され得る：

【化２】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン（特にフッ素）、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、－ＯＲ^a、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ^a、－Ｃ（Ｏ）ＯＲ^a、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{a}Ｒ^b（ここで、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体である）から成る群から選択される；

Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

【００３４】

式（Ａ）に記載のアルキル基は、１～２０の炭素原子を有してよく、アリール基は、６～１８の炭素原子を有してよい。

式（Ａ）のオープンの置換位置は、好ましくは水素、フッ素又はフッ素化アルキルである。

【００３５】

式（Ｉ）と式（ＩＩ）の化合物の製造に、生成したフタロシアニン／ナフタロシアニン又は金属フタロシアニン／ナフタロシアニンと、Ｒ^{1}基を挿入する試薬との反応を伴う場合、得られる生成物は、フタロシアニン／ナフタロシアニン環に種々の程度のＲ^{1}置換を有する化合物の混合物となってよく、その結果、ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、一つの分子内でフェニル又はナフチル部分の各々に関して異なってよいことが認識される；更に、フタロシアニン／ナフタロシアニンの異なるフェニル／ナフチル環の異なるオープンの位置で、置換は起きてよいことも認識される；そして、全てのそのような化合物は、本発明の範囲内である。更に、ｍ、ｎ、ｐ又はｑは、０でない場合、化合物全体の中で、又は一つの化合物内の特定のフェニル又はナフチル部分について、全てのＲ^{1}は同じである必要はない。

【００３６】
結合鎖Ａは、一又はそれ以上の同じ部分を含んで成ってよいことも理解される。例えば、Ａは、複数のオキシ（－Ｏ－）部分、複数のアルキレン部分又は複数のアリーレン部分を含んで成ってよい。更に、複数のアルキレン部分は、同じでも異なっていてもよく、複数のアリーレン部分は、同じでも異なっていてもよい。
【００３７】
更に、Ａが結合鎖である場合、異なる部分が、特定の順序でなく、結合してよい。しかし、結合は、化学の原理を満足しなければならないことが理解される。いかに部分が結合するかも、当業者の一般的な知識の範囲である。場合により、結合鎖の組成と結合の順序は、式（Ｉ）及び（ＩＩ）の化合物の合成に使用した試薬によって決められ、他の場合には、当業者に周知の反応によって、部分を結合してもよい。一の態様において、Ａは、存在しないか、又は一又はそれ以上のアルキレンを含んで成る結合鎖である。もう一つの態様において、Ａは存在しないか、又は一又はそれ以上のアルキレン及びアリーレンを含んで成る結合鎖である。更なる態様において、Ａは、存在しないか、又は一又はそれ以上の－Ｏ－、アルキレン及びアリーレンを含んで成る結合鎖である。より更なる態様において、Ａは、存在しないか、又は一又はそれ以上の－Ｓ－、アルキレン及びアリーレンを含んで成る結合鎖である。
【００３８】
一の態様において、Ｍは、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｓｉ又はＳｎである。もう一つの態様において、Ｍは、Ｃｕ又はＺｎである。
このセクションのR_f、Ａ及びＭに関する記載は、本願にて開示する他の新規な染料及び着色剤にも適用することができる。
【００３９】
式（Ｉ）又は式（ＩＩ）の一の態様において、ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、全て１である。もう一つの他の態様において、ｍ＋ｎ＋ｐ＋ｑは、好ましくは＝４又は＜４である。
式（Ｉ）又は式（ＩＩ）の一の態様において、R^1は、水素、アルキル又はR_f－Ａ－である。
【００４０】
一の態様において、式（Ｉ）のフェニル環の少なくとも一つ又は式（ＩＩ）のナフチル環の少なくとも一つは、R_f－Ａ－で置換されている。もう一つの態様では、式（Ｉ）の各々のフェニル環又は式（ＩＩ）の各々のナフチル環は、R_f－Ａ－で置換されている。
【００４１】
更なる態様において、式（Ｉ）のフェニル環の少なくとも一つ又は式（ＩＩ）のナフチル環の少なくとも一つは、R_f－Ａ－で置換されている。ここで、R_fは、式（Ａ）のフルオロアルキル又はフルオロポリエーテルである。この態様において、Ａは、存在しなくてもよい。更なる態様において、式（Ｉ）のフェニル環の少なくとも一つ又は式（ＩＩ）のナフチル環の少なくとも一つは、R_f－Ａ－で置換されている。ここで、R_fは、式（Ａ）であり、Ａは、存在しないか、又は一又はそれ以上の下記のもの（アルキレン又はアリーレン）を含んで成る結合鎖である。更なる態様において、Ａは、一又はそれ以上の下記のものを含んで成る結合鎖であってよい：アルキレン、アリーレン、－Ｏ－及び－SO_2NR'－。例えば、Ａは、－SO_2ＮＨ－アリーレン－アルキレン－、－SO_2ＮＨ－アリーレン－アルキレン－Ｏ－アルキレン－、－アルキレン－Ｏ－アルキレン－又は－Ｏ－アリーレン－アルキレン－アリーレン－アルキレン－Ｏ－アルキレン－。一の特定の態様において、アルキレンは、独立して、１～６の炭素原子を有するアルキレンであってよい。もう一つの特定の態様において、アリーレンは、フェニレン部分であることが好ましい。
【００４２】
より更なる態様において、式（Ｉ）のフェニル環の少なくとも一つ又は式（ＩＩ）のナフチル環の少なくとも一つは、R_f－Ａ－及びアルキル基で置換されてよい。
式（Ｉ）の染料又は着色剤は、通常は、青色を実質的に有し、式（ＩＩ）の染料又は着

色剤は、通常は、緑色を実質的に有する。

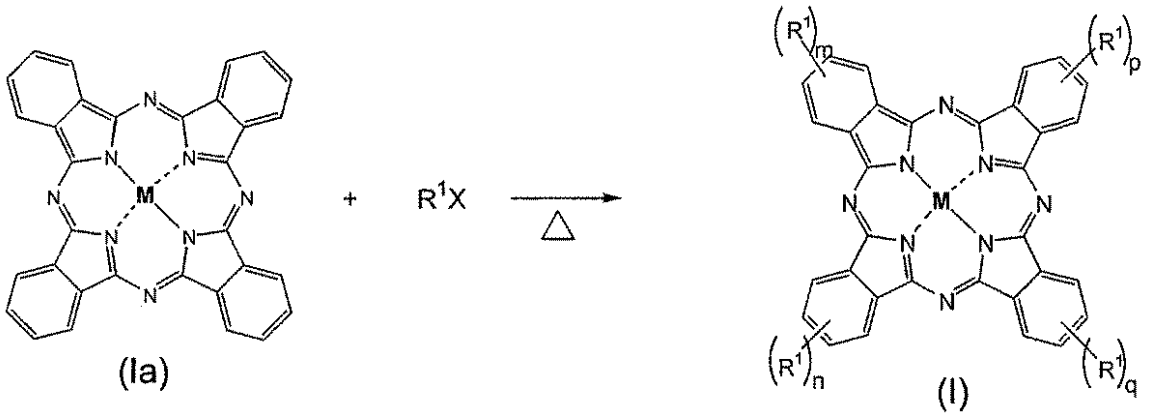
【００４３】

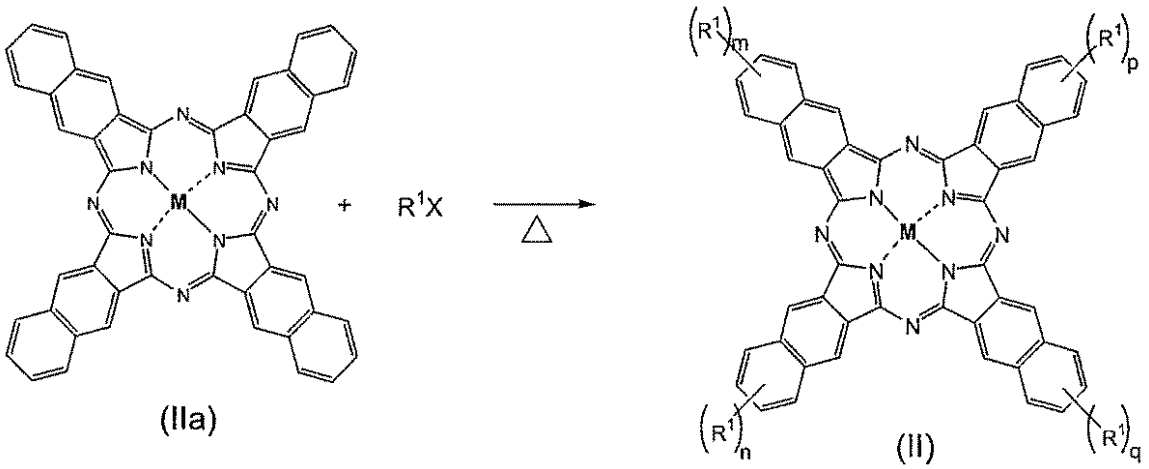
フッ素化フタロシアニン及びナフタロシアニン染料又は着色剤の合成

本発明のフッ素化フタロシアニン及びナフタロシアニン染料又は着色剤は、例えば、R^1X［ここで、R^1は、先に定義したとおりであり、Ｘはハロゲンである］と、式（Ｉａ）のフタロシアニン又は式（ＩＩａ）のナフタロシアニンの各々と、ガラスライナーを有する圧力反応器内で、加熱して反応させることで得ることができる。フルオロポリエーテル置換銅フタロシアニン染料又は着色剤の特定の例を、後述する例１．１～１．４に示す。

【００４４】

【化３】



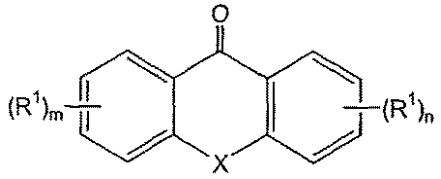


【００４５】

ＩＩ．　フッ素化アントラキノン染料又は着色剤

本発明のフッ素化アントラキノン染料又は着色剤は、下記式（ＩＩＩ）で示し得る：

【化４】



［但し、

ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；

Ｘは、Ｃ＝Ｏ、ＮＲ、Ｓ、Ｏ、Ｓ＝Ｏ、SO_2又はＣ＝ＮＲであって、Ｒは、水素、ア

ルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）であり；

R^1は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮSO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯＣO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義されるが、

式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％、好ましくは少なくとも約３５重量％、より好ましくは少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成るとするならばである］。

【００４６】

ｍ又はｎが０でない場合、同じフェニル部分の全てのR^1は、同じである必要はない。置換基R^1は、二つのフェニル部分の各々の異なるオープンの位置に存在してよい。

一の態様において、Ｘは、Ｃ＝Ｏ又はＮＨであることが好ましい。

一の態様において、R^1は、水素、アルキル又はR_f－Ａ－である。

【００４７】

もう一つの態様において、R^1の少なくとも一つは、R_f－Ａ－である。更なる態様において、R^1の少なくとも一つは、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである。更なる態様において、R^1は、独立して、水素又はR_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、アルキレンを含んで成る結合鎖である。更なる態様において、Ａは、アルキレン、－ＮＨ－及び－ＮＨＣＯ－を含んで成る結合鎖である。例えば、Ａは、－ＮＨ－アルキレン－ＮＨＣＯ－でよく、アルキレンは、１～６の炭素原子を有する。

式（ＩＩＩ）のフッ素化アントラキノン染料又は着色剤は、通常、紫色又は赤みがかった色を示す。

【００４８】

フッ素化アントラキノン染料又は着色剤の合成

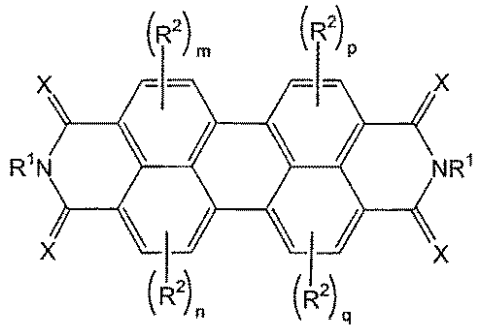
フッ素化アントラキノン染料又は着色剤の合成は、当業者に周知の方法で行うことができる。例えば、フルオロポリエーテル置換アントラキノンは、溶媒中で、適当なフルオロポリエーテル置換試薬と、２，３－ジヒドロ－９，１０－ジヒドロキシ－１，４－アントラセンジオンとを反応させることによって製造することができる。フッ素化アントラキノン染料の特定の製造例は、後述する例２に示した。

【００４９】

ＩＩＩ．　フッ素化ペリレン染料又は着色剤

本発明のフッ素化ペリレン染料又は着色剤は、下記式（ＩＶ）によって示される：

【化５】



(IV)

［但し、
ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、独立して０～２であり；
Ｘは、Ｏ、Ｓ又はＮＲであり、Ｒは、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、下記の通り）；
R^1は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、下記の通り）；
R^2は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮSO_2－（ここで、Ｒ’とＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、下記の通り）；
R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低分子量／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯＣO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義されるが、
式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％、好ましくは少なくとも約３５重量％、より好ましくは少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成るとするならばである］。

【００５０】
ｍ、ｎ、ｐ又はｑが０でない場合、同じフェニル部分の全てのR^2は、同じである必要はない。置換基R^2は、四つのフェニル部分の各々の異なるオープンの位置に存在してもよい。
一の態様において、ＸはＯである。
一の態様において、R^1は、水素、アルキル又はR_f－Ａ－である。
一の態様において、R^2は、水素、アルキル又はR_f－Ａ－である。

【００５１】
一の好ましい態様において、少なくとも一のR^1は、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである。もう一つの態様において、

少なくとも一つのR^1は、R_f－Ａ－であって、Ａは、存在しないか、アルキレンか、アルキレン及び－ＮＲ’Ｃ（Ｏ）－を含んで成る結合鎖である。例えば、Ａは、－アルキレン－ＮＲ’ＣＯ－であってよく、Ｒ’は、水素又は１～６の炭素原子のアルキルであってよい。

【００５２】

もう一つの好ましい態様において、R^2は、全て水素である。もう一つの態様において、R^2は、全て塩素であり、ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、１である。

更に好ましい態様において、少なくとも一のR^2は、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、独立して、－Ｓ－及びアルキレンを含んで成る結合部分又は－Ｏ－及びアルキレンを含んで成る結合部分であり、アルキレンは、独立して、１～６の炭素原子を有する。

フッ素化ペリレン染料又は着色剤は、通常、赤色である。

【００５３】

フッ素化ペリレン染料又は着色剤の合成

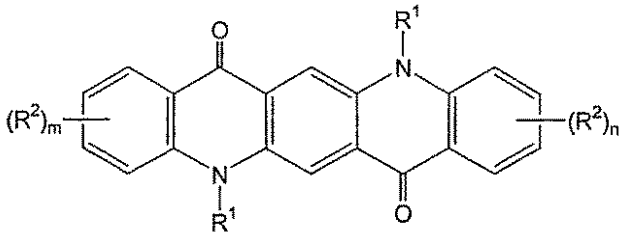
フッ素化ペリレン染料又は着色剤の合成は、常套の方法を用いて行ってよい。例えば、フッ素化ペリレン染料又は着色剤は、ペリレンテトラカルボン酸二無水物と、R^1とR^2を導入する適当な試薬とを反応させることによって合成することができる。フッ素化ペリレン染料の特定の合成例は、後述する例３．１～３．３に示した。

【００５４】

ＩＶ．　フッ素化キナクリドン染料又は着色剤

本発明のフッ素化キナクリドン染料又は着色剤は、下記式（Ｖ）によって示すことができる：

【化６】



（Ｖ）

［但し、

ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；

R^1は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R^2は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”NSO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

Ａは、存在しない又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（

Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義されるが、

式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％、好ましくは少なくとも約３５重量％、より好ましくは少なくとの約５０重量％のフッ素を含んで成るとするならばである］。

【００５５】

ｍ又はｎが０でない場合、同じフェニル部分の全てのR^2は、同じである必要はない。置換基R^1は、二つのフェニル部分の各々の異なるオープンの位置に存在してよい。

一の態様において、R^1は、水素、アルキル又はR_f－Ａ－である。

一の態様において、R^2は、水素、アルキル又はR_f－Ａ－である。

【００５６】

一の好ましい態様において、R^1とR^2の少なくとも一つは、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである。もう一つの態様において、R^1とR^2の少なくとも一つは、R_f－Ａ－であって、Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である。例えば、Ａは、－アルキレン－Ｏ－アルキレン－であってよく、アルキレンは、独立して、１～６の炭素原子を有する。

フッ素化キナクリドン染料又は着色剤は、通常、赤又は赤茶けた色を示す。

【００５７】

フッ素化キナクリドン染料又は着色剤の合成

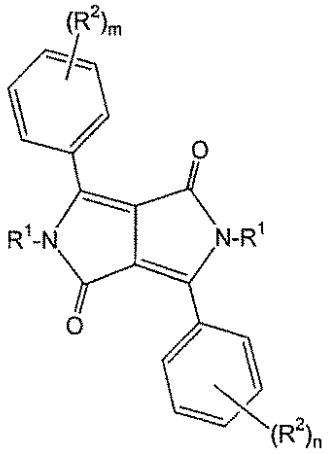
新規なフッ素化キナクリドン染料又は着色剤の合成は、常套の方法を用いて行うことができる。例えば、最初に、キナクリドンとＮ－ブロモスクシンイミド（ＮＢＳ：N-bromosuccinimide）との反応によって、通常、臭素置換キナクリドンを製造する。フルオロポリエーテル置換キナクリドン染料又は着色剤は、スズキの反応（J. Am. Chem. Soc., 111, 314, 1989）に基づく修正した反応条件による、ＴＨＦ中で、９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン（９－ＢＢＮ）を使用するパーフルオロアルキルアリルエーテルのハイドロボレーションを用いて、製造することができる。その後、粗オルガノボランコンプレックスを、Ｎ－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル）（ＢＯＣ）保護ブロモキナクリドンと、触媒量の［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）とジクロロメタンとのコンプレックス、$PdCl_2(dppf)_2 \cdot CH_2Cl_2$及び過剰の３ＭのＮａＯＨ水溶液の存在下で還流し、次に、ＰＦＳ－２中のトリフルオロ酢酸を用いて脱保護する。フッ素化キナクリドン染料又は着色剤の特定の製造例は、下記の例４に示した。

【００５８】

Ｖ．　フッ素化ジケトピロロピロール染料又は着色剤

本発明のフッ素化ＤＰＰ（ジケトピロロピロール）染料又は着色剤は、下記式（ＶＩ）によって示すことができる：

【化７】



(VI)

［但し、
ｍ及びｎは、独立して、０～５であり；
Ｒ[1]は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、又はＲ$_f$－Ａ－（ここで、Ｒ$_f$及びＡは、下記の通り）；
Ｒ[2]は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’ＳＯ$_2$ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳＯ$_2$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体である）、又はＲ$_f$－Ａ－（ここで、Ｒ$_f$及びＡは、下記の通り）；
Ｒ$_f$は、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ$_2$ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯＣＯ$_2$－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義されるが、
式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％、好ましくは約３５重量％、より好ましくは５０重量％のフッ素を含んで成るとするならばである］。

【００５９】

ｍ又はｎが０でない場合、同一のフェニル部分の全てのＲ[2]は、同じである必要はない。置換基は、二つの異なるフェニル部分の各々の異なるオープンの位置に存在してよい。
一の態様において、Ｒ[1]は、水素、アルキル又はＲ$_f$－Ａ－である。好ましい態様において、両方のＲ[1]は、水素である。
一の態様において、Ｒ[2]は、水素、アルキル又はＲ$_f$－Ａ－である。

【００６０】

もう一つの態様において、少なくとも一つのＲ[2]は、Ｒ$_f$－Ａ－であって、Ｒ$_f$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである。もう一つの態様において、少なくとも一つのＲ[2]は、Ｒ$_f$－Ａ－であって、Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である。例えば、Ａは、－アルキレン－Ｏ－アルキレン－であってよく、アルキレンは、独立して、１～６の炭素原子を有する。

フッ素化ＤＰＰ染料又は着色剤は、通常、赤又は赤茶けた色を示す。

【００６１】

フッ素化ジケトピロロピロール（ＤＰＰ）染料又は着色剤の合成

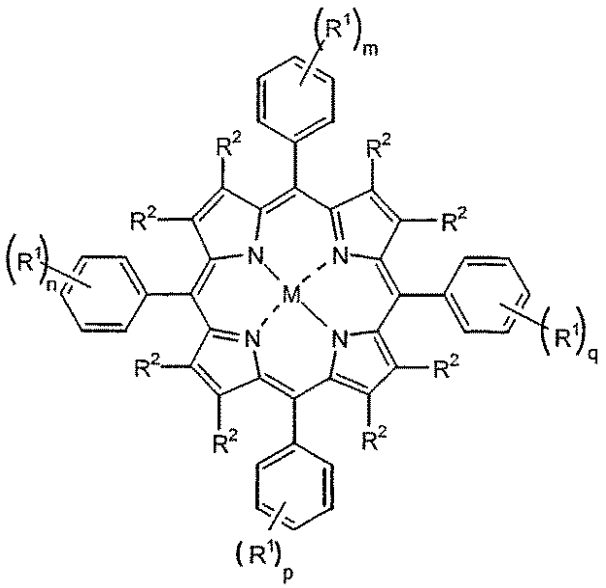
新規なフッ素化ＤＰＰ染料又は着色剤の合成は、常套の手段を用いて行うことができる。３，６－ジフェニル－１，４－ジケトピロロピロールとＮＢＳ（Ｎ－ブロモ－スクシンイミド）との濃硫酸中での反応によって、ブロモ－３，６－ジフェニル－１，４－ジケトピロロピロールを製造する。過剰のジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートとブロモ－３，６－ジフェニル－１，４－ジケトピロロピロールのＴＨＦ溶液を還流することによって、ＢＯＣ保護ブロモ－３，６－ジフェニル－１，４－ジケトピロロピロールを製造する（Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23, 296, 1984）。その後、ＴＨＦ中の９－ＢＢＮでパーフルオロアルキルアリルエーテルのハイドロボレーションを用いる、スズキの手順（J. Am. Chem. Soc., 111, 314, 1989）から修正した手順により、触媒量の［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）のジクロロメタンとのコンプレックス、$PdCl_2(dppf)_2 \cdot CH_2Cl_2$、及び過剰の３Ｍの$NaHCO_3$ａｑ水溶液の存在下で、粗オロガノボランコンプレックスを、ＢＯＣ保護ブロモ－３，６－ジフェニル－１，４－ジケトピロロピロールと還流する。フッ素化ＤＰＰの特定の合成例は、下記例５に示す。

【００６２】

ＶＩ．　フッ素化ポルフィリン染料又は着色剤

本発明のフッ素化ポルフィリン染料又は着色剤は、下記式（ＶＩＩ）によって示すことができる：

【化８】



(VII)

［但し、

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、独立して、０～５であり；

Ｍは、二価の金属、オキソメタル基、ハロゲノメタル基又はヒドロキシメタル基；

R^1とR^2は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、$R'SO_2NR''$－又は$R'R''NSO_2$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

Aは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義されるが、式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％、好ましくは約３５重量％、より好ましくは５０重量％のフッ素を含んで成るとするならばである］。

【００６３】

フッ素化ポルフィリン染料又は着色剤は、各フェニル環に一より多い置換基を有してよく、置換基（R^1）と置換基（R^1）の数は、各々のフェニル環で異なってよいことが理解される；置換は、フェニル環の異なる位置で起きてよいことも理解される；更に、そのような全ての化合物は、本発明の範囲内である。

好ましい態様の一において、ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、全て０である。

一の態様において、R^1は、水素、アルキル又はR_f－Ａ－である。

一の態様において、R^2は、水素、アルキル又はR_f－Ａ－である。

【００６４】

もう一つの態様において、少なくとも一つのR^1は、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、存在しないか、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合部分又はアルキレンと－Ｓ－を含んで成る結合部分である。例えば、Ａは、－アルキレン－Ｏ－アルキレン－又は－Ｓ－アルキレンであってよく、アルキレンは、独立して、１～６の炭素原子を有する。

【００６５】

更なる態様において、R^2は、独立して、水素又はR_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは存在しないか場合により置換アリーレン及び－ＮＨ－を含んで成る結合部分である。

フッ素化ポルフィリン染料又は着色剤は、通常、黄色又は赤みを帯びた黄色を示す。

【００６６】

フッ素化ポルフィリン染料又は着色剤の合成

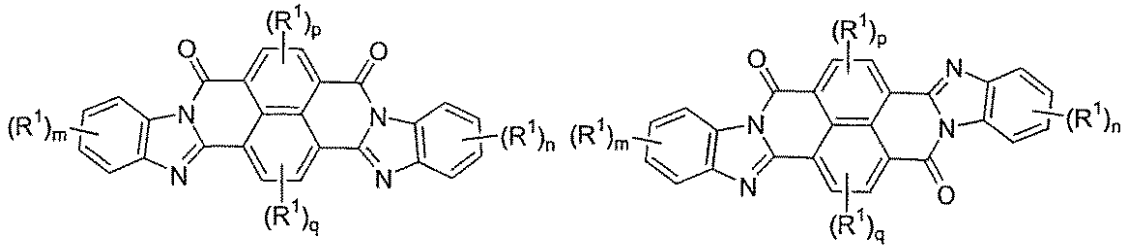
フッ素化ポルフィリン染料又は着色剤の合成は、常套の方法によって行うことができる。まず、ポルフィリンとＮ－ブロモスクシンイミド（ＮＢＳ）とをクロロホルム中で反応させて、臭素置換ポルフィリンを製造する（Callot, H. J. Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 1492）。臭素置換金属ポリフィリンの金属挿入は、ＭｅＯＨとクロロホルム混合物中で、金属アセテート（Ｍ（ＯＡｃ）$_2$）と反応させて行うことができる。その後、常套のスズキの反応（J. Am. Chem. Soc., 111, 314, 1989）に基づく修正した反応によって、ＴＨＦ中で９－ＢＢＮを用いるパーフルオロアルキルアリルエーテルのハイドロボレーションを用いて、パーフルオロポリエーテル置換ポルフィリンを製造する。その後、粗オロガノボランコンプレックスを、ＢＯＣ保護ブロモキナクリドンと、触媒量の［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）のジクロロメタンとのコンプレックス、$PdCl_2$（ｄｐｐｆ）$_2$・CH_2Cl_2、及び過剰の３Ｍの$NaHCO_3$水溶液の存在下で還流する。フッ素化ポルフィリン染料の特定の合成例は、下記例６．１～６．４に示す。

【００６７】

ＶＩＩ．　フッ素化ナフタルイミド染料又は着色剤

本発明のフッ素化ナフタルイミド（又はナフタル酸イミド）染料又は着色剤は、下記式（ＶＩＩＩ及びＩＸ）で示すことができる：

【化９】



シス－ (VIII)　　トランス－ (IX)

［但し、
ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；ｐ及びｑは、独立して、０～２であり；
Ｒ^{1}は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’ＳＯ$_{2}$ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳＯ$_{2}$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体である）、又はＲ$_{f}$－Ａ－（ここで、Ｒ$_{f}$及びＡは、下記の通り）；
Ｒ$_{f}$は、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_{2}$－、－ＳＯ$_{2}$ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯＣＯ$_{2}$－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化、好ましくはフッ素化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義されるが、
式（ＶＩＩＩ）及び式（ＩＸ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％、好ましくは約３５重量％、より好ましくは５０重量％のフッ素を含んで成るとするならばである］。

【００６８】
フッ素化ナフタルイミド染料又は着色剤は、各フェニル環に一より多い置換基を有してよく、置換基（Ｒ^{1}）と置換基（Ｒ^{1}）の数は、各々のフェニル環で異なってよいことが理解される；置換は、フェニル環の異なる位置に起きてよいことも理解される；更に、そのような全ての化合物は、本発明の範囲内である。

【００６９】
好ましい態様の一において、ｐ及びｑは、０である。
一の態様において、Ｒ^{1}は、水素、アルキル又はＲ$_{f}$－Ａ－である。
もう一つの態様において、少なくとも一つのＲ^{1}は、Ｒ$_{f}$－Ａ－であって、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖であって、アルキレンは、独立して、１～６の炭素原子を有する。
フッ素化ナフタルイミド染料又は着色剤は、通常、オレンジ色又は赤みを帯びた色を示す。

【００７０】
フッ素化ナフタルイミド染料又は着色剤の合成
フッ素化ナフタルイミド染料又は着色剤の合成は、常套の方法で行うことができる。まず、ナフタルイミド染料とＮ－ブロモスクシンイミド（ＮＢＳ）とをトリフルオロ酢酸と硫酸の混合物中で、室温で反応させて、臭素置換ナフタルイミド染料を製造する。その後

、常套のスズキの反応（J. Am. Chem. Soc., 111, 314, 1989）に基づく修正した反応によって、ＴＨＦ中で９－ＢＢＮ（９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン）を用いるパーフルオロアルキルアリルエーテルのハイドロボレーションによって、パーフルオロポリエーテル置換ナフタルイミド染料を製造する。その後、粗オロガノボランコンプレックスを、ＢＯＣ保護ブロモキナクリドンと、触媒量の［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）のジクロロメタンとのコンプレックス、$PdCl_2$（ｄｐｐｆ）$_2$・CH_2Cl_2、及び過剰の３ＭのＮａＯＨ水溶液の存在下で還流する。フッ素化ナフタルイミド染料の特定の合成例は、下記例７に示す。

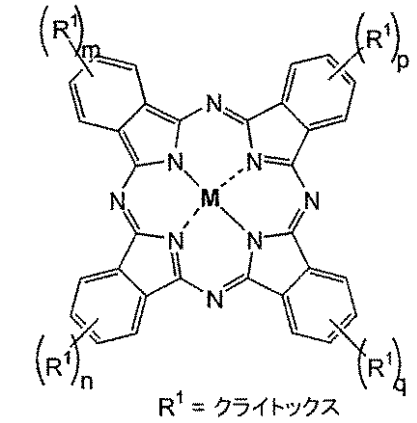
【実施例】

【００７１】

例１．１

クライトックス（Krytox）（登録商標）置換銅フタロシアニン染料（Ｃ３）

【化１０】



m、n、p及びｑは、独立して、0～4であり、m+n+p+q=4 又は <4

C3

【００７２】

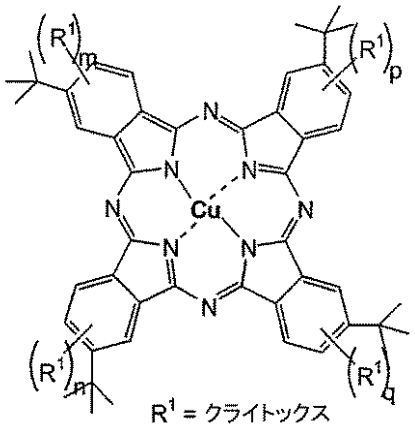
銅フタロシアニン（１．４ｇ、２．４ｍｍｏｌ、アルドリッチ社（Aldrich））とヨウ化クライトックス（登録商標）（１６．３２ｇ、９．６ｍｍｏｌ、デュポン社）の混合物を、ガラスライナーを有する７２ｍＬの圧力容器（パールインスツルメント社：Parr Instrument Co.）中に加えた。反応器を１Ｔｏｏｒの減圧下に封じて、３８時間３５０℃に加熱した。得られた粗生成物を、ソックスレー抽出器で１日間、２５０ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）を用いて抽出した。得られた暗青色溶液を、２５０ｍＬのアセトンで３回洗浄し、減圧下（約５Ｔｏｒｒ）、その後、一夜間高減圧（約１Ｔｏｒｒ）下、ロータリーエバポレーション（６０℃）によって、蒸発させてスラリーを得た。スラリー化合物を、更に、１日間エーテル（２５０ｍＬ）と還流して精製し、得られた混合物を分離した。暗青色スラリーを、再び、減圧下（約５Ｔｏｒｒ）、その後、一夜間高減圧（約１Ｔｏｒｒ）下、ロータリーエバポレーション（６０℃）によって、蒸発させた。暗青色スラリー化合物を得た（６．１ｇ、収率６３％）。ＵＶ－ＶＩＳ（ＨＴ－２００）：λｍａｘ＝６０４ｎｍ、４０ｐｐｍの吸光度＝０．５１。青色であった。

【００７３】

例１．２

クライトックス（登録商標）置換銅テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルフタロシアニン染料（ＣＢ２）の製造

【化１１】



m、n、p及びqは、独立して、0～3であり、m＋n＋p＋qは、3又は2以下

CB2

【００７４】

１．　臭素化銅（ＩＩ）２，９，１６，２３－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－２９Ｈ，３１Ｈ－フタロシアニン

銅（ＩＩ）２，９，１６，２３－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－２９Ｈ，３１Ｈ－フタロシアニン（１．００ｇ、１．２４ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）及びＮ－ブロモスクシンイミド（１．００ｇ、５．６１ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）の混合物を、トリフルオロ酢酸（５０ｍＬ、アルドリッチ社）とH_2SO_4（１５ｍＬ、フィッシャーサイエンティフィック社（Fisher Scientific））の溶液中で、室温で２４時間攪拌した。得られた暗青色溶液を２５０ｍＬの氷水中に注いだ。得られた固体を水で洗浄し、濾過で取り出し、一夜間乾燥した（６０℃、６０Ｔｏｒｒ）。暗青色固体（１．２２ｇ、８６％）を得た。

【００７５】

２．　クライトックス（登録商標）置換銅（ＩＩ）テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルフタロシアニン染料（ＣＢ２）の合成

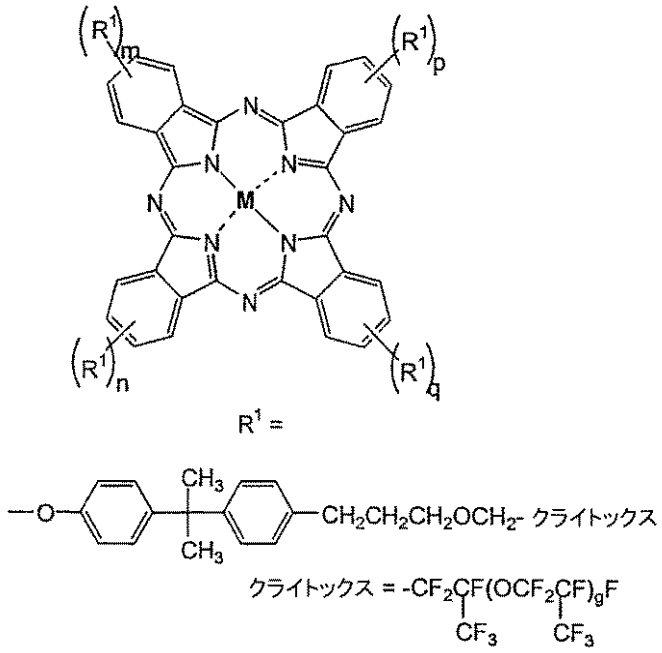
２５ｍＬ（１１．２５ｍｍｏｌ）の９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン（９－ＢＢＮ）の０．４５～０．５０Ｍのテトラヒドロフラン溶液を攪拌しながら、０℃で、４ｇのクライトックス（登録商標）アリルエーテル（ＭＷ＝１４００）（２．８５ｍｍｏｌ、デュポン社）と１０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）の溶液に、攪拌しながら滴下して加えた。得られた懸濁液を、室温で２４時間攪拌し、その間に混合物は均一になった。１５ｍＬの３ＭのＮａＯＨ水溶液を混合物に加え、混合物を３０分間攪拌した。溶液を、０．８０ｇの臭素化銅（ＩＩ）２，９，１６，２３－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－２９Ｈ，３１Ｈ－フタロシアニン（０．７１ｍｍｏｌ）及び０．２３ｇの［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）とジクロロメタンとのコンプレックス、$PdCl_2$（ｄｐｐｆ）$_2$・CH_2Cl_2、（０．１９ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）の混合物中に、Ａｒ雰囲気下で移し、２４時間環流した。得られた混合物は、２０ｍＬのパーフルオロポリエーテルＰＦＳ－２（登録商標）（ソルベーソレクシズ社）で抽出し、１０ｍＬの水で２回、１０ｍＬのアセトンで５回洗浄した。有機層を分離し、無水Na_2SO_4で乾燥し、濃縮した。残留物をエーテルとＰＦＳ－２（登録商標）と用いてソックスレー抽出によって精製し、１．３０ｇ（２８％）の青色オイルを得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）：λｍａｘ＝６０５ｎｍ、４０ｐｐｍで吸光度＝０．６０。

【００７６】

例１．３

クライトックス（登録商標）置換銅テトラキス（４－クミルフェノキシ）フタロシアニン染料（ＣＣ１）

【化１２】



m, n, p及びqは、独立して、0～4であり、m＋n＋p＋qは、3又は2以下

CC1

【００７７】

１．　臭素化銅（ＩＩ）テトラキス（４－クミルフェノキシ）フタロシアニンの合成

銅（ＩＩ）テトラキス（４－クミルフェノキシ）フタロシアニン（１．００ｇ、０．７１ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）とＮ－ブロモスクシンイミド（０．６０ｇ、３．３７ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）の混合物をトリフルオロ酢酸（５０ｍＬ、アルドリッチ社）とＨ２ＳＯ４（１５ｍＬ、フィッシャーサイエンティフィック社）の溶液中で、室温で２４時間攪拌した。得られた暗青色溶液を、２００ｍＬの氷水に注いだ。得られた固体を、水で洗浄し、濾過で取り出し、一夜間乾燥した（６０℃、６０Ｔｏｒｒ）。暗青色固体（１．１０ｇ、８９％）を得た。

【００７８】

２．　クライトックス（登録商標）置換銅テトラキス（４－クミルフェノキシ）フタロシアニン染料（ＣＣ１）の合成

２５ｍＬ（１１．２５ｍｍｏｌ）の９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン（９－ＢＢＮ）の０．４５～０．５０Ｍのテトラヒドロフラン溶液を攪拌しながら、０℃で、２ｇのクライトックス（登録商標）アリルエーテル（ＭＷ＝１１００、１．８ｍｍｏｌ、デュポン社）と１０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）の溶液に、滴下して加えた。得られた懸濁液を、室温で２４時間攪拌し、その間に混合物は均一になった。１５ｍＬの３ＭのＮａＯＨ水溶液を混合物に加え、混合物を３０分間攪拌した。溶液を、０．８０ｇの臭素化銅（ＩＩ）テトラキス（４－クミルフェノキシ）フタロシアニン（０．４６ｍｍｏｌ）及び０．２３ｇの［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）とジクロロメタンとのコンプレックス、$PdCl_2(dppf)_2 \cdot CH_2Cl_2$、（０．１９ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）の混合物中に、Ａｒ雰囲気下で移し、２４時間還流した。得られる混合物は、２０ｍＬのパーフルオロポリエーテルＰＦＳ－２（登録商標）（ソルベーソレクシズ社）で抽出し、１０ｍＬの水で２回、１０ｍＬのアセトンで５回洗浄した。有機層を分離し、無水Na_2SO_4で乾燥し、濃縮した。残留物をエーテルとＰＦＳ－２（登録商標）とを用いてソックスレー抽出によって精製し、１．５０ｇ（５７％）の青色オイルを得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２

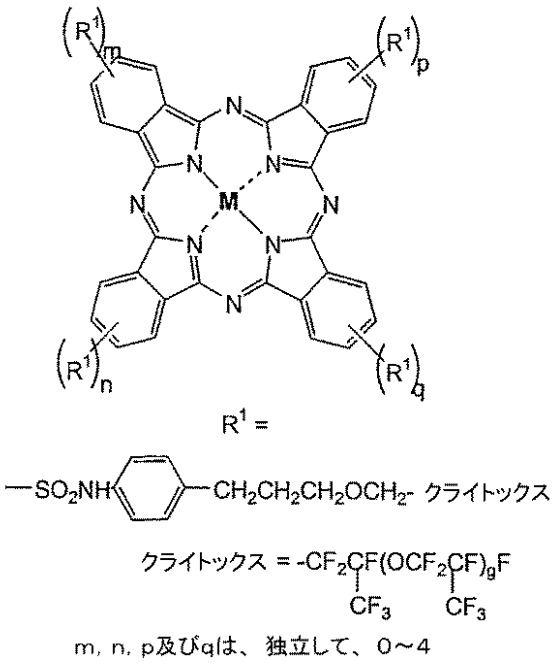
００）：λｍａｘ＝６０８ｎｍ、４０ｐｐｍで吸光度＝０．４７。

【００７９】

例１．４

クライトックス置換銅テトラ－スルホンアミド－フタロシアニン染料の製造

【化１３】



CS1

【００８０】

１．　クライトックス（登録商標）－ＣＨ$_2$ＯＣ$_3$Ｈ$_6$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$ＮＨ$_2$の合成

１０４ｍＬの９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン（９－ＢＢＮ）の０．４５～０．５０Ｍのテトラヒドロフラン溶液を、３５ｇのクライトックス（登録商標）アリルエーテル（ＭＷ＝１４００、２５ｍｍｏｌ、デュポン社）の４０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）中の溶液に、Ａｒ雰囲気下で加えた。得られた溶液を、室温で１８時間攪拌した。過剰の９－ＢＢＮを１０ｍＬの６ＭのＮａＯＨ水溶液でクエンチし、得られた透明溶液を、４．１ｇのｐ－ブロモアニリン（２３．８ｇ、アルドリッチ社）と２．０ｇの［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）とジクロロメタンとのコンプレックス、ＰｄＣｌ$_2$（ｄｐｐｆ）$_2$・ＣＨ$_2$Ｃｌ$_2$を含む、２５０ｍＬの丸底フラスコ中に、０℃でＡｒ雰囲気下で、滴下して加えた。得られた混合物を、Ａｒ雰囲気下で、２４時間還流した。冷却後、得られた混合物は、７５ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で４回抽出した。合したＰＦＳ－２（登録商標）抽出物を、アセトンで洗浄し、無水Ｎａ$_2$ＳＯ$_4$で乾燥した。溶媒を除去後、２７．８ｇの褐色オイルを得、これを次の工程に用いた。

【００８１】

２．　スルホクロロ化銅フタロシアニンの合成

国際特許出願ＷＯ 98/45756 に基づく修正された方法を用いた。２０ｇの銅フタロシアニンを、８５ｍＬのクロロスルホン酸を含む５００ｍＬフラスコ内に加え、得られる溶液をＡｒ雰囲気下１４０℃に加熱し、１４０℃で２時間攪拌した。その後、得られた溶液を９０℃に冷却し、２５ｍＬの塩化チオニルを１０分間かけて滴下して加え、混合物を８５℃で１８時間攪拌した。得られた暗緑色溶液を６００ｍＬの細かくした氷と６００ｍＬの水の混合物中に攪拌しながら滴下して加えた。得られた青色懸濁液を濾過した。得られた固体を、５００ｍＬの水で洗浄して、吸引して乾燥した。９３．５ｇの粗スルホクロロ化銅フタロシアニンを、直ちに用いた。

【００８２】

３．　クライトックス（登録商標）置換銅テトラ－スルホンアミド－フタロシアニン（ＣＳ１）の合成

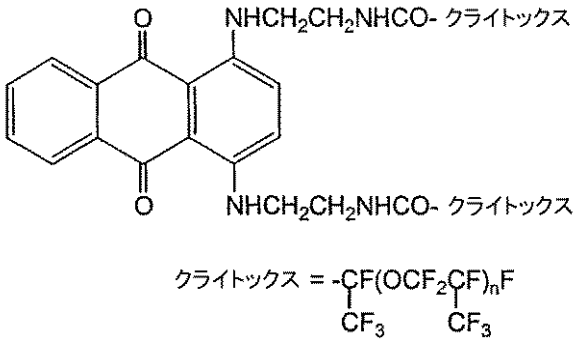
５．１ｇの粗スルホクロロ化銅フタロシアニン、１５．１ｇのクライトックス（登録商標）－$CH_2OC_3H_6-C_6H_4NH_2$、１００ｍＬのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド及び１０ｍＬのＺＴ１３０（登録商標）（ソルベーソレクシズ社）を含む混合物を２日間還流した。得られた溶液を１００ｍＬの水中に加え、得られた混合物を５０ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で４回抽出した。合わせたＰＦＳ－２（登録商標）抽出物を、アセトンで洗浄し、無水Na_2SO_4で乾燥し、減圧してロータリーエバポレートして乾燥した。２．５ｇの暗青色固体を得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）；λｍａｘ＝６２２ｎｍ及び４０ｐｐｍの吸光度＝０．４７。

【００８３】

例２

クライトックス（登録商標）置換アントラキノン染料（Ｑ３）の製造

【化１４】



Q3

【００８４】

１．　クライトックス（登録商標）アミンの合成

滴下ロートとカルシウム保護管を備えた２５０ｍＬの丸底フラスコ中に、２４ｇ（３００ｍｍｏｌ）のエチレンジアミン、５０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）と２０ｍＬのイソプロピルアルコールを入れた。４２ｇ（３０ｍｍｏｌ）のクライトックス（登録商標）メチルエステルを、７０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）に溶かして、得られた溶液を、室温で２時間かけて、丸底フラスコ内の溶液中に滴下して加えた。加えた後、混合物を室温で２０時間攪拌した。減圧してロータリーエバポレーターで溶媒を除去した後、１５０ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）を加えた。混合物は、５０ｍＬのメタノールで３回、５０ｍＬの酢酸エチルで２回洗浄した。溶媒を除去し、減圧した後、約３９ｇ（収率９０％）の粘性のオイルを得た。^{1}ＨＮＭＲ（４００ＭＨｚ、$CDCl_3$）：δ７．３５（ｓ、１Ｈ、－ＣＯＮＨ）、３．４（ｔ、２Ｈ、$-CH_2NCO$）、２．９（ｔ、２Ｈ、CH_2N）、１．２（ｂｓ、２Ｈ、NH_2）。ＩＲ（ＫＢｒ）（cm^{-1}）：３４００、３２００、１６９０。

【００８５】

２．　フッ素化アントラキノン染料（Ｑ３）の合成

０．５６ｇ（２．３ｍｍｏｌ）の２，３－ジヒドロ－９，１０－ジヒドロキシ－１，４－アントラセンジオン、上述のように製造した８．７ｇ（６ｍｍｏｌ）のクライトックス（登録商標）アミン及び０．１２ｇ（２ｍｍｏｌ）のホウ酸を、５０ｍＬのイソプロピルアルコールと５０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）の混合物に溶解した。溶液を攪拌し、２０時間還流した。溶媒の蒸発と３００ｍＬの水を加えた後、３００ｍＬの７％ＮａＯＨ水溶液を、攪拌しながら加え、混合物を加熱して４０分間かけて沸騰させた後、更に１時間還流した。冷却後、４００ｍＬの飽和NH_4Cl水溶液を加え、混合物を７５ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で３回抽出した。合わせたＰＦＳ－２（登録商標）抽出物をアセトンで洗浄した。３ｇの紫色のオイル（２５％）を、溶媒

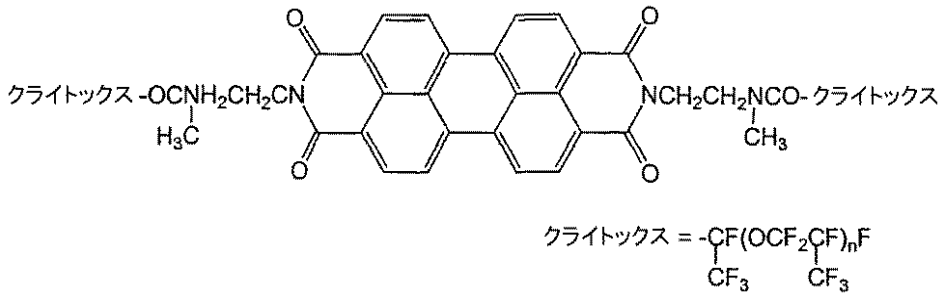
を除去した後得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）：λｍａｘ＝５７３ｎｍで４０ｐｐｍの吸光度＝０．１７。

【００８６】

例３．１

フッ素化ペリレン染料（Ｐ－６Ｂ）の製造

【化１５】



P-6B

【００８７】

１．　クライトックス（登録商標）置換ペリレンテトラカルボン酸ジイミドの合成

０．９ｇ（３ｍｍｏｌ）のペリレンテトラカルボン酸二無水物、１５ｇのクライトックス（登録商標）アミン（例２で製造）及び０．５ｇのＺｎ（ＯＡｃ）$_2$を、５０ｍＬのＺＴ１３０（登録商標）と５０ｍＬの１－メチル－２－ピロリジノン（ＮＭＰ）の混合物中に溶かした。混合物をＡｒ雰囲気下２０時間還流した。冷却後、溶液を２００ｍＬの３ＮのＨＣｌ水溶液中に注ぎ、得られた混合物を、７５ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で３回抽出した。合わせたＰＦＳ－２（登録商標）抽出物を、アセトンで洗浄して、未反応出発物質を除去した。溶媒を除去した後、１３ｇの粗生成物を得た。これは、直接次の工程に使用した。

【００８８】

２．　Ｐ－６Ｂの合成

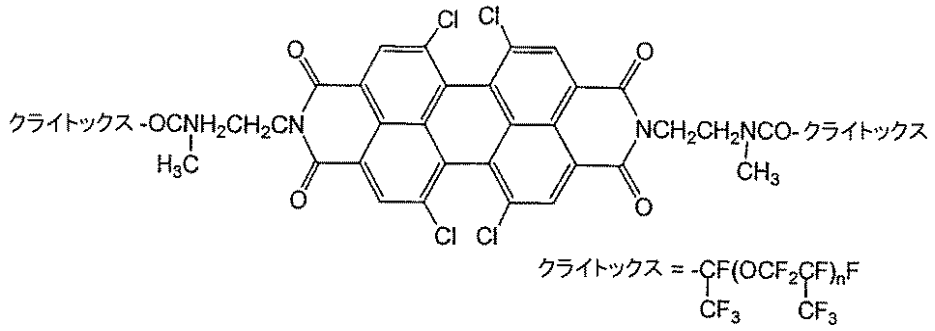
１３ｇの上述の粗生成物を、５０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）と５０ｍＬのＴＨＦ（ナトリウム上で還流して乾燥した）の混合物に溶かした。０．７２ｇの水素化ナトリウムをＡｒ雰囲気下で加えた。混合物を２時間還流した後、９．３ｇ（５０ｍｍｏｌ）のメチルｐ－トルエンスルホネートを加えた。更に混合物を２０時間還流した。冷却後、２００ｍＬの３ＮのＨＣｌ水溶液中に注ぎ、７５ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で３回抽出した。合わせたＰＦＳ－２（登録商標）抽出物をアセトンで洗浄して、未反応出発物質を除去した。その後、ＰＦＳ－２（登録商標）抽出物を、１５ｇのセライト（Celite）５４０と混合し、溶媒を除去した後、残留物をソックスレー円筒濾紙に入れた。溶液を、まずエーテルと還流し、その後ＰＦＳ－２（登録商標）と還流して、所望の生成物を取り出した。溶媒の除去後、８ｇの赤みがかった固体を得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）：λｍａｘ＝５０８ｎｍ及び４０ｐｐｍで吸光度＝０．５。

【００８９】

例３．２

クライトックス（登録商標）置換ペリレン（ＰＴ－２）の製造

【化１６】



PT-2

【００９０】

１．　クライトックス（登録商標）置換ペリレンテトラカルボン酸ジイミドの合成

１．５６ｇ（３ｍｍｏｌ）の５，６，１２，１３－テトラクロロ－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、１５ｇのクライトックス（登録商標）アミン（例２で製造）及び０．５ｇのＺｎ（ＯＡｃ）$_2$を、５０ｍｌのＺＴ１３０（登録商標）及び５０ｍＬの１－メチル－２－ピロリジノン（ＮＭＰ）の混合物に溶かした。溶液をＡｒ雰囲気下、２０時間還流した。冷却後、溶液を２００ｍＬの３ＮのＨＣｌ水溶液に注いだ後、７５ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で３回抽出した。合わせたＰＦＳ－２（登録商標）抽出物をアセトンで洗浄して、未反応出発物質を除去した。溶媒を除去した後、１０ｇの粗生成物を得た。それを、次の工程に直接使用した。

【００９１】

２．　ＰＴ－２の合成

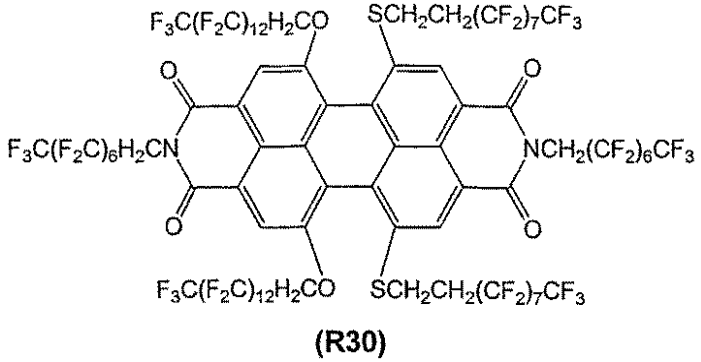
１０ｇ（８ｍｍｏｌ）の上述の粗生成物を、５０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）と５０ｍＬのＴＨＦ（ＴＨＦは、ナトリウムと還流することで乾燥した）との混合物に溶かした。０．７２ｇの水素化ナトリウムをＡｒ雰囲気下加え、混合物を２時間還流した後、９．３ｇ（５０ｍｍｏｌ）のメチルｐ－トルエンスルホネートを加えた。混合物を更に２０時間還流し、冷やした後、混合物を２００ｍＬの３ＮＨＣｌ水溶液に注ぎ、７５ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で３回抽出した。合わせたＰＦＳ－２（登録商標）抽出物をアセトンで洗浄して、未反応出発物質を除去した。その後、ＰＦＳ－２（登録商標）溶液を、１５ｇのセライト５４０と混合し、溶媒を除去した後、残留物をソックスレー円筒濾紙に入れた。混合物を、まずエーテルと還流し、その後ＰＦＳ－２（登録商標）と還流して、所望の生成物を取り出した。溶媒の除去後、６ｇの赤みがかった固体を得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）：λｍａｘ＝５０８ｎｍ及び４０ｐｐｍで吸光度＝０．２８。

【００９２】

例３．３

パーフルオロアルキル化ペリレン（Ｒ３０）の製造

【化１７】



(R30)

【００９３】

１．　テトラクロロ－ペリレン－ジイミドの合成

５．３ｇ（１０ｍｍｏｌ）のテトラクロロ－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、１．６ｇのＺｎ（ＯＡｃ）$_2$及び１２ｇの１Ｈ，１Ｈ－パーフルオロオクチルアミン（３０ｍｍｏｌ、シンクエスト社（SynQuest））の混合物を、７０ｍＬの１－メチル－２－ピロリジノン（ＮＭＰ）に分散した。Ａｒ雰囲気下、２００℃で２０時間攪拌した。冷やした後、３００ｍＬの１ＮのＨＣｌ水溶液に注いだ。溶液を濾過し、固体ケーキを水（１００ｍＬ）とＭｅＯＨ（２００ｍＬ）を用いて洗浄した。その後、真空下、５０℃で１８時間乾燥した。１２ｇ（収率：９６％）の固体を得た。それは、通常、次の工程で直接使用した。

【００９４】

２．　Ｒ３０の合成

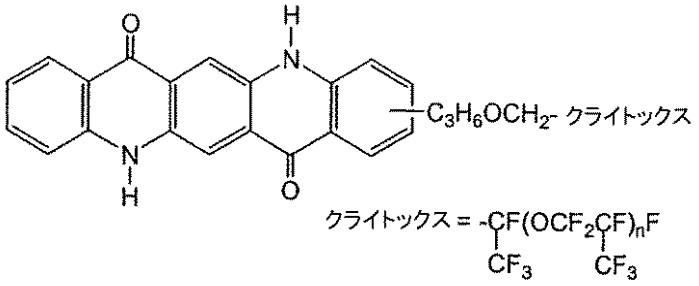
６ｇ（５ｍｍｏｌ）のテトラクロロ－ペリレン－テトラカルボン酸ジイミド、１０．５ｇの１Ｈ，１Ｈ－パーフルオロ－１－テトラデカノール（１５ｍｍｏｌ、シンクエスト社）及び２．１ｇのK_2CO_3の混合物を、７５ｍＬの１－メチル－２－ピロリジノン（ＮＭＰ）と７５ｍＬのＺＴ１３０（登録商標）の溶液に分散させ、Ａｒ雰囲気下、１２０℃で１２時間攪拌した。４．８ｇの１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロデシル－１－チオール（１０ｍｍｏｌ、シンクエスト社）と１．３８ｇのK_2CO_3を、反応混合物に加えた。反応を、Ａｒ雰囲気下１２０℃で更に１２時間続けた。冷やした後、３００ｍＬの１ＮのＨＣｌ水溶液中に注ぎ、３００ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で抽出した。ＰＦＳ－２（登録商標）層をアセトン（５０ｍＬ×４）で、アセトン層の色が薄くなるまで洗浄した。その後、ＰＦＳ－２（登録商標）溶液を、シリカゲルを充填した濾過用漏斗を用いて濾過した。溶媒を除去した後、５．５ｇの生成物を得た。ＵＶ－Ｖｉｓスペクトル（ＨＴ－２００）：λｍａｘ＝５２２ｎｍ及び４０ｐｐｍで吸光度＝０．３４。

【００９５】

例４

クライトックス（登録商標）置換キナクリドン（ＱＮ－７）

【化１８】



QN-7

【００９６】

１．　クライトックス（登録商標）－$CH_2OC_3H_6$－９－ＢＢＮの合成

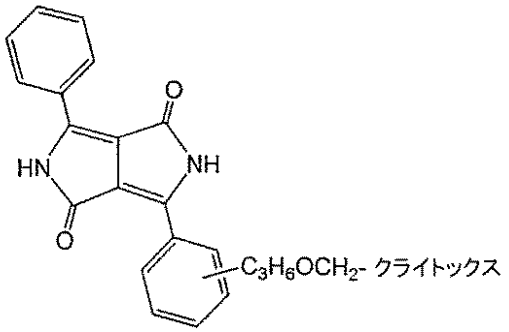
９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン（９－ＢＢＮ）の０．４５～０．５０Ｍテトラヒドロフラン溶液７０ｍＬを、２０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ）中の１４ｇのクライトックス（登録商標）アリルエーテル（Ｍｗ＝１４００）の溶液に加え、得られた溶液を室温で１８時間攪拌した。クライトックス（登録商標）－$CH_2OC_3H_6$－９－ＢＢＮを含む透明溶液を、反応に直接用いた。

【００９７】

２．　臭素置換キナクリドン

６．２ｇ（２０ｍｍｏｌ）のキナクリドンを８０ｍＬの硫酸と１２０ｍＬのトリフルオロ酢酸に溶かした。３．５ｇのＮ－ブロモスクシンイミドを、１時間かけて、３つの部分で溶液に加えた。混合物を室温で二日間攪拌した後、３００ｍＬの脱イオン水に注ぎ、減圧して濾過した。得られた固体は、水とアセトンで洗浄し、真空にして６０℃で１日間乾燥した。７．２ｇ（９０％収率）の紫色固体を得た。この固体を次の工程で直接用いた。

【００９８】
３．　ＢＯＣ－保護ブロモキナクリドンの合成
３．９ｇ（１０ｍｍｏｌ）の上述の粗生成物と０．６ｇの４－ジメチルアミノピリジンを、５０ｍＬのＤＭＦに溶かした。７ｇ（３２ｍｍｏｌ）のジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートを、その混合物に加え、得られた混合物を４時間超音波処理をした。色が、紫から緑色がかった黄色に変わった。その後混合物を１５０ｍＬの水に注ぎ、沈殿を減圧して濾過した。固体を水で洗浄し、真空で４０℃で乾燥した。５ｇの黄色固体を得た。次の工程に直接使用した。
【００９９】
４．　ＳＮ－４の合成
２５０ｍＬの丸底フラスコに、５ｇ（９ｍｍｏｌ）の上述の粗生成物と、０．９ｇの［１，１’－ビス－（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）とジクロロメタンとのコンプレックス、$PdCl_2(dppf)_2 \cdot CH_2Cl_2$をＡｒ雰囲気下で加えた。クライトックス（登録商標）－$CH_2OC_3H_6$－９－ＢＢＮ（１０ｍｍｏｌ）を含む溶液をＡｒ雰囲気下０℃で滴下して加えた。得られた混合物を室温で２０時間攪拌し、６ｍＬの６ＮのＮａＯＨ水溶液を用いてクエンチした。得られた混合物をＡｒ雰囲気下で２４時間還流した。冷やした後、１５０ｍＬの３ＮのＨＣｌ溶液を加え、得られた混合物を、７５ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で３回抽出した。合したＰＦＳ－２（登録商標）抽出物を、アセトンで洗浄した。
【０１００】
上述のＰＦＳ－２（登録商標）溶液に、６０ｍＬのトリフルオロ酢酸を加え、室温で１日間攪拌した。反応溶液を２００ｍＬの水に注ぎ、ＰＦＳ－２（登録商標）層を、飽和$NaHCO_3$水溶液とアセトンで洗浄した。最後に、１０ｇのセライト５４０と混合した。溶媒を除去した後、残留物をソックスレー円筒濾紙に入れ、まずエーテルで抽出後、次に、ＰＦＳ－２（登録商標）で抽出して、最終生成物を取り出した。溶媒の除去後、２ｇのマゼンタ色の固体を得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）；λｍａｘ＝５５８ｎｍ及び４０ｐｐｍの吸光度＝０．６６。
【０１０１】
例５
クライトックス（登録商標）置換３，６－ジフェニル－１，４－ジケトピロロピロール（ＤＰ－５）の製造
【化１９】



クライトックス = -CF(OCF2CF)nF
CF3 CF3

DP-5

【０１０２】
１．　クライトックス（登録商標）－$CH_2OC_3H_6$－９－ＢＢＮの合成
９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン（９－ＢＢＮ）の０．４５～０．５０Ｍテトラヒドロフラン溶液４２ｍＬを、１０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ）中の８．４ｇのクライトックス（登録商標）アリルエーテル（Ｍｗ＝１４００、６ｍ

ｍｏｌ、デュポン社）の溶液にＡｒ雰囲気下加え、得られた溶液を室温で１８時間攪拌した。クライトックス（登録商標）－$CH_2OC_3H_6$－９－ＢＢＮを含む透明溶液を、次の工程に直接用いた。

【０１０３】

２．　ブロモ－３，６－ジフェニル－１，４－ジケトピロロピロールの合成

５．７ｇ（２０ｍｍｏｌ）の３，６－ジフェニル－１，４－ジケトピロロピロールを、１００ｍＬの硫酸に溶かした。３．５ｇのＮ－ブロモスクシンイミド（ＮＢＳ）を、１時間かけて、３つの部分で溶液に加えた。得られた混合物を室温で二日間攪拌した後、３００ｍＬの脱イオン水に注ぎ、形成した沈殿を減圧して濾過した。得られた固体を、水とアセトンで洗浄し、真空下６０℃で１日間乾燥した。５．９ｇ（８０％収率）の赤色固体を得た。この固体を次の工程で直接用いた。

【０１０４】

３．　ＢＯＣ－保護ブロモ－３，６－ジフェニル－１，４－ジケトピロロピロールの合成

３．６ｇ（１０ｍｍｏｌ）の上述の粗生成物と０．６ｇの４－ジメチルアミノピリジンを、８０ｍＬのＴＨＦに溶かした。７ｇ（３２ｍｍｏｌ）のジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネートを、その混合物に加え、Ａｒ雰囲気下２０時間還流した。色が、赤色から緑色がかった黄色に変わった。その後溶媒を減圧してストリップし、１５０ｍＬの水を加え、沈殿を減圧して濾過した。固体を水で洗浄し、真空で４０℃で乾燥した。２．８ｇの黄色固体を得た。次の工程に直接使用した。

【０１０５】

４．　ＤＰ－５の合成

２５０ｍＬの丸底フラスコに、２．５ｇ（５ｍｍｏｌ）の上述の粗生成物と、０．５ｇの［１，１’－ビス－（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）とジクロロメタンとのコンプレックス、$PdCl_2(dppf)_2 \cdot CH_2Cl_2$をＡｒ雰囲気下で加えた。クライトックス（登録商標）－$CH_2OC_3H_6$－９－ＢＢＮ（６ｍｍｏｌ）を含む溶液をＡｒ雰囲気下０℃で滴下して加えた。得られた混合物を室温で２０時間攪拌し、７ｍＬの水と２．５ｇの$NaHCO_3$（３０ｍｍｏｌ）を用いてクエンチした。得られた混合物をＡｒ雰囲気下で２４時間還流した。冷やした後、１５０ｍＬの３ＮのＨＣｌ水溶液を加え、得られた混合物を、７５ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で３回抽出した。合したＰＦＳ－２（登録商標）抽出物を、アセトンで洗浄した。

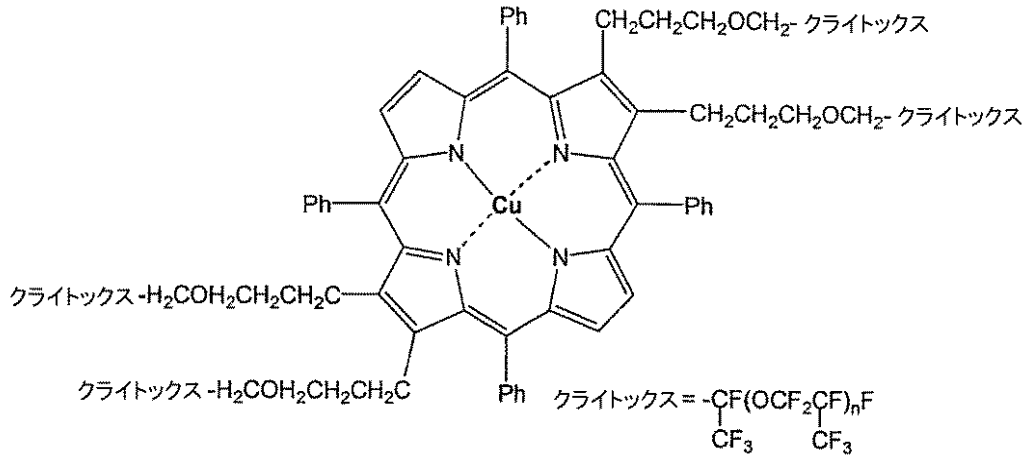
得られたＰＦＳ－２（登録商標）溶液を、６０ｍＬのトリフルオロ酢酸に加え、室温で１日間攪拌した。反応溶液を２００ｍＬの水に注いだ。ＰＦＳ－２（登録商標）層を分離し、飽和$NaHCO_3$水溶液とアセトンで洗浄し、１０ｇのセライト５４０と混合した。溶媒を除去した後、残留物をソックスレー円筒濾紙に入れ、まずエーテルで抽出後、次に、ＰＦＳ－２（登録商標）で抽出して、最終生成物を取り出した。溶媒の除去後、０．９ｇの赤色の固体を得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）；$\lambda max = 528nm$及び４０ｐｐｍの吸光度＝０．１８。

【０１０６】

例６．１

クライトックス（登録商標）置換２，３，１２，１３－テトラフェニル－銅－ポルフィリン（ＰＫ１）の製造

【化２０】



PK1

【０１０７】

１．　２，３，１２，１３－テトラブロモ－５，１０，１５，２０－テトラフェニル－２２Ｈ，２４Ｈ－ポルフィリンの合成

Ｎ－ブロモスクシンイミド（ＮＢＳ）（４．３４ｇ、２４．４ｍｍｏｌ）を、１５０ｍＬのクロロホルム（エタノールを含まない）中のテトラフェニルポルフィリン（２．５ｇ、４．０７ｍｍｏｌ）の還流している溶液に加えた。混合物を一夜間還流状態に保った。その後冷やした。溶媒の体積を、減圧下で、ロトバップ（roto-vap）を用いて、２／３に減じた。得られた混合物を、短いアルミナプラグ（plug）（グレードＩＩＩ）に暴露した。不純物をジクロロメタンで洗い流したが、所望の化合物は、プラグの上に残留した。その化合物を、ジクロロメタンとトリフルオロ酢酸（比：１に対して３）の混合物を用いて、洗い流し、トリエチルアミンを用いて中和した。溶媒の体積を減少させた。所望の化合物を、ＭｅＯＨの分離によって、結晶化した。収量、３．６ｇ、９４％。

【０１０８】

２．　２，３，１２，１３－テトラブロモ－５，１０，１５，２０－テトラフェニル－銅（ＩＩ）－ポルフィリンの合成

２，３，１２，１３－テトラブロモ－５，１０，１５，２０－テトラフェニル－２２Ｈ，２４Ｈ－ポルフィリン（１．３ｇ、１．４ｍｍｏｌ）をクロロホルム（１１０ｍＬ）に溶かし、それにＭｅＯＨ（３０ｍＬ）中の$Cu(OAc)_2$（２．２３ｇ、１１．２ｍｍｏｌ）を加えた。得られた混合物を加熱して一日間還流した。冷やした後、溶媒を除去し、残留物をＭｅＯＨを用いて超音波処理した。濾過後、本発明の目的化合物である固体を、ＭｅＯＨと水を用いて、洗液が無色に成るまで洗浄した。生成物は、紫色固体として得た。収量、１．３ｇ、９４％。

【０１０９】

３．　ＰＫ１の合成

９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン（９－ＢＢＮ）の０．４５～０．５０Ｍテトラヒドロフラン溶液４５ｍＬを、２０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）中に５．６ｇのクライトックス（登録商標）アリルエーテル（Ｍｗ＝１４００、４．０ｍｍｏｌ、デュポン社）の溶液に、Ａｒ雰囲気下０℃で滴下して加えた。添加が完了した後、得られた混合物をＡｒ雰囲気下室温で一夜間攪拌した。過剰の９－ＢＢＮをクエンチするために、５．５ｍＬの６ＮのＮａＯＨ水溶液を加えた。この溶液に、［１，１’－ビス－（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）とジクロロメタンとのコンプレックス、$PdCl_2(dppf)_2 \cdot CH_2Cl_2$と２，３，１２，１３－テトラブロモ－５，１０，１５，２０－テトラフェニルポルフィリン－Ｃｕ（ＩＩ）（０．９ｇ、０．９０ｍｍｏｌ）を加えた。その後、アルゴンで、この溶液に５分間、泡立たせた。この混合物を加熱して、四日間還流した。混合物を冷やした後、水を

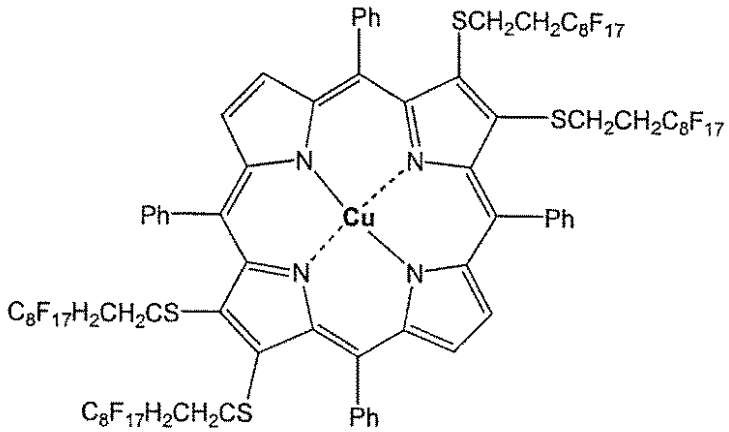
加え、得られた混合物をＰＦＳ－２（登録商標）で抽出した。ＰＦＳ－２（登録商標）層を、水とアセトンを用いて、染液が無色になるまで洗浄した。粗化合物を、短いシリカプラグ上で、始めにＰＦＳ－２（登録商標）を用いて溶出させて、全ての不純物を洗い流し、生成物をＰＦＳ－２（登録商標）／ジエチルエーテル（１：２）を用いて洗い流した。溶媒を除去した後、所望の化合物を赤色の粘着性の固体として得た。収量、２．３８ｇ、４０％、ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）；λｍａｘ＝４２３ｎｍ及び４０ｐｐｍの吸光度＝２．４０。

【０１１０】

例６．２

パーフルオロアルキルテトラフェニル－銅－ポルフィリンＩ（ＰＳ１）の製造

【化２１】



(PS1)

【０１１１】

ＰＳ１の合成

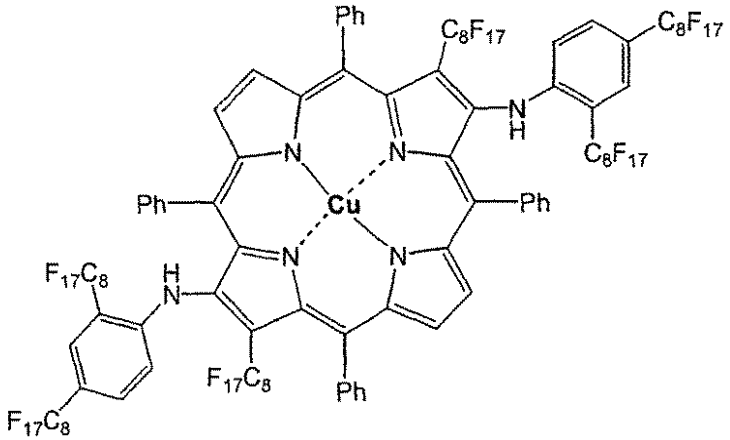
２，３，１２，１３－テトラブロモ－５，１０，１５，２０－テトラフェニル－銅（ＩＩ）－ポルフィリン（１．０ｇ、１．０ｍｍｏｌ）、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロデシル－１－チオール（２．９ｇ、６ｍｍｏｌ、シンクエスト社）、炭酸カリウム（０．９ｇ、６．５ｍｍｏｌ）と５０ｍＬの１－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を混合し、二日間１６０℃に加熱した。得られた溶液を２００ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で抽出し、得られたＰＦＳ－２（登録商標）溶液は、１００ｍＬの氷水で２回、１００ｍＬのアセトンで２回洗浄した。得られたＰＦＳ－２（登録商標）溶液を、１００ｍＬのシリカゲルで満たしたブフナー漏斗中に入れた。ＰＦＳ－２（登録商標）－エーテル溶液（比、２：１）を用いて洗浄し、ロータリーエバポレーターを用いて蒸発させて乾燥して、暗緑色溶液を得た。暗緑色結晶が得られ、更に、超音波照射で３回１００ｍＬのアセトンを用いて洗浄し、減圧乾燥した。１．２ｇの所望の生成物を収率３０％で得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）；λｍａｘ＝４３６ｎｍ及び４０ｐｐｍの吸光度＝１．２０。

【０１１２】

例６．３

パーフルオロアルキル化テトラフェニル－銅－ポルフィリンＩＩ（ＰＳ５）の製造

【化２２】



(PS5)

【０１１３】

１．　ジブロモ－Ｎ，Ｎ’－ビス－（２，４－ジブロモフェニル）－５，１０，１５，２０－テトラフェニル－銅（ＩＩ）－ポルフィリン－ジアミンの合成

２，３，１２，１３－テトラブロモ－５，１０，１５，２０－テトラフェニル－銅（ＩＩ）－ポルフィリン（１．０ｇ、１．０ｍｍｏｌ）、２，６－ジブロモアニリン（０．６８ｇ、２．７ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（０．９ｇ、６．５ｍｍｏｌ）、及び１０ｍＬの１－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を混合し、一夜間１５０℃に加熱した後、冷やして、２００ｍＬの水と混合し、濾過した。得られた固体を１００ｍＬのＭｅＯＨで洗浄し、減圧乾燥した。１．０ｇの所望の生成物を収率７５％で得た。

【０１１４】

２．　ＰＳ５の合成

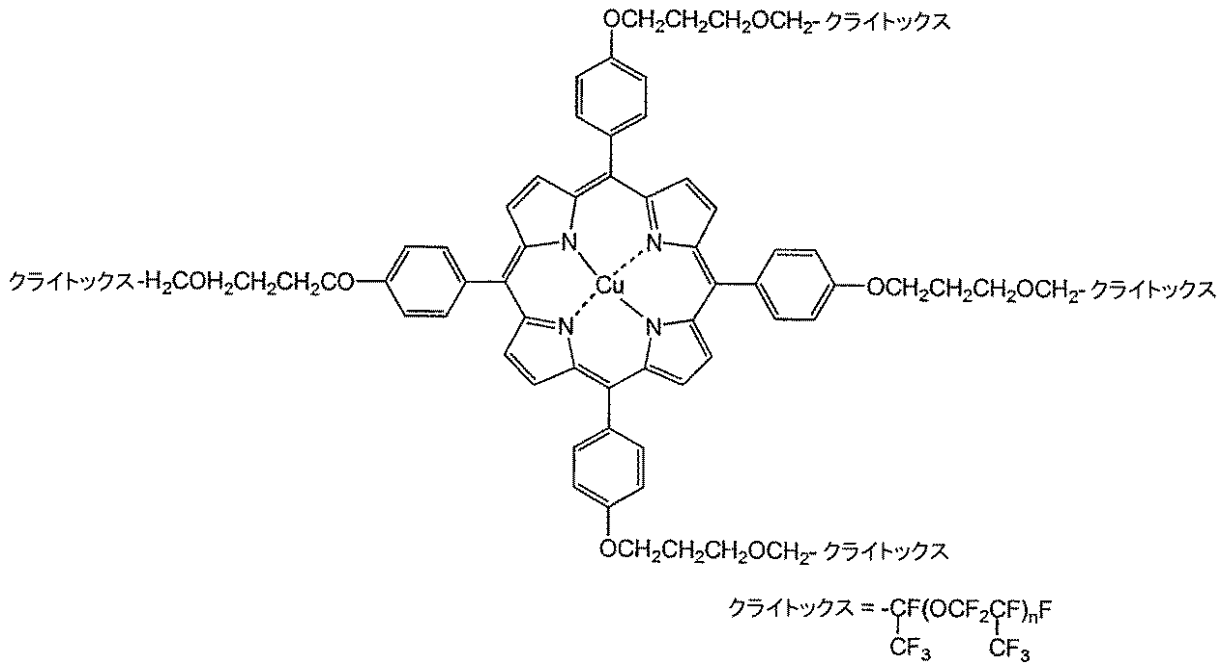
ジブロモ－Ｎ，Ｎ’－ビス－（２，４－ジブロモフェニル）－５，１０，１５，２０－テトラフェニル－銅（ＩＩ）－ポルフィリン－ジアミン（０．５ｇ、０．３５ｍｍｏｌ）、ヨウ化パーフルオロオクチル（１．７ｇ、３．２ｍｍｏｌ、シンクエスト社）、銅の微粒（０．４１ｇ、６．３ｍｍｏｌ）、５ｍＬのＤＭＳＯ、及び５ｍＬのＺＴ－１３０（登録商標）（ソルベー社）を混合し、一夜間１５０℃で加熱した後、冷やし、２００ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で抽出した。得られたＰＦＳ－２（登録商標）溶液を、１００ｍＬのシリカゲルで満たしたブフナー濾過漏斗に入れ、ＰＦＳ－２（登録商標）を用いて洗浄することで暗緑色溶液を得た。得られたＰＦＳ－２（登録商標）溶液を、１００ｍＬの２－ブタノン（ＭＥＫ）で２回洗浄し、ロータリーエバポレーターを用いて蒸発させ乾燥した。更に、１００ｍＬの熱メタノールで洗浄し、減圧乾燥して、暗緑色固体を得た。０．４８ｇの所望の生成物を収率４１％で得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）；λｍａｘ＝４２８ｎｍ及び４ｐｐｍの吸光度＝０．３６。

【０１１５】

例６．４

クライトックス（登録商標）置換テトラフェニル－５，１０，１５，２０－銅－ポルフィリン（ＣＴ１）の製造

【化２３】



CT 1

【０１１６】

１．　クライトックス（登録商標）－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＨの合成

９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン（９－ＢＢＮ）の０．４５～０．５０Ｍテトラヒドロフラン溶液４００ｍＬ（０．１８ｍｏｌ、ギャラリーケミカル社（Gallery Chemical））を、氷水浴中の７０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）中の５６ｇのクライトックス（登録商標）アリルエーテル（Ｍｗ＝１４００、０．０４ｍｍｏｌ、デュポン社）の溶液に、滴下して加えた。添加後、得られた溶液を室温で二日間攪拌した。得られた溶液を１１０ｍＬのエタノール、４０ｍＬの６ＮのＮａＯＨ水溶液と１１０ｍＬの水と混合した後、二日間還流した。得られた懸濁液をロータリーエバポレーションによって濃縮し、７５ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で３回抽出した。ＰＦＳ－２（登録商標）抽出物を合し、５０ｍＬのアセトンで３回洗浄し、ロータリーエバポレーションによって濃縮した。５０ｇの無色オイルを得た。（収率：８８％）。

【０１１７】

２．　クライトックス（登録商標）－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＴｆの合成

２０ｍＬのトリフルオロトリクロロエタン中の６．３ｇのトリフルオロメタンスルホン酸無水物（２２．３ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）を、氷水浴中の１５０ｍＬのトリフルオロトリクロロエタン中の２５ｇのクライトックス（登録商標）－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＨ（１７．８ｍｍｏｌ）と２．４ｇのルチジン（２２．３ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）の溶液に滴下して加えた。添加後、得られた溶液を室温で１８時間攪拌し、ロータリーエバポレーションによって濃縮した後、１００ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で３回抽出した。ＰＦＳ－２（登録商標）抽出物を合し、７５ｍＬのアセトンで３回洗浄し、ロータリーエバポレーションによって濃縮した。２２ｇのオイル状生成物を、収率８４％で得た。

【０１１８】

３．　５，１０，１５，２０－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）－銅（ＩＩ）－ポルフィリンの合成

５０ｍＬのＤＭＦ中の１．０ｇの５，１０，１５，２０－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）－２１Ｈ，２３Ｈ－ポルフィン（１．４７ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）と０．２ｇの酢酸銅（１．７６ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）の溶液を１８時間還流した。得られた溶液を２００ｍＬの水と混合し、濾過した。固体残留物を１５０ｍＬの水で洗浄し、減

圧下６０℃で乾燥した。１．１ｇの固体を収率９５％で得た。

【０１１９】

４．　ＣＴ１の合成

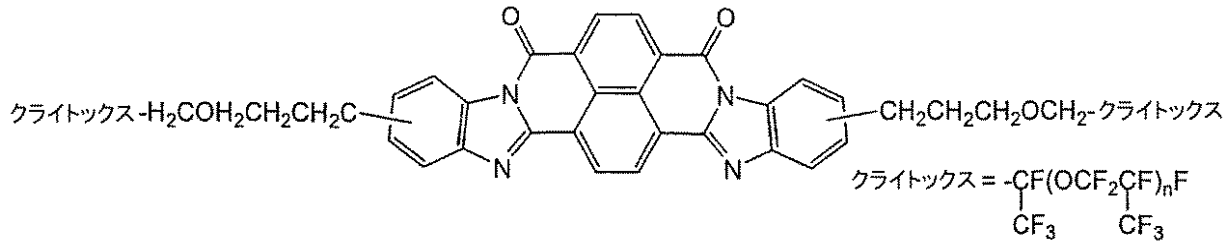
５０ｍＬの無水ＴＨＦ中の０．３ｇの５，１０，１５，２０－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）－銅（ＩＩ）－ポルフィリンの溶液に２４ｍｇの水素化ナトリウム（１．０ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）を加えた。得られた懸濁液を２時間還流し、それに、１０ｍＬの１－（エトキシ）ノナフルオロブタン（ＥＮＦＢ、３Ｍ社）中の１．０ｇのクライトックス（登録商標）－$CH_2OCH_2CH_2CH_2OTf$の溶液を加えた後、もう１８時間還流した。得られた懸濁液を１００ｍＬの１ＮＨＣｌ水溶液と混合し、５０ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で3回抽出した。ＰＦＳ－２（登録商標）抽出物を合し、５０ｍＬのアセトンで3回洗浄し、ロータリーエバポレーションによって濃縮した。得られたオイルを２０ｇのセライトと混合し、１５０ｍＬのエーテルで１日間ソックスレー抽出後、１５０ｍＬのＰＦＳ－２（登録商標）で１日間ソックスレー抽出した。得られたＰＦＳ－２（登録商標）溶液を蒸発させ、ロータリーエバポレーションによって乾燥した。０．３ｇの生成物を得た。ＵＶ－Ｖｉｓ（ＨＴ－２００）；λｍａｘ＝４１８ｎｍ及び４０ｐｐｍの吸光度＝１．４８。

【０１２０】

例７

クライトックス（登録商標）置換シス－ナフタルイミド染料（ＶＫ１）の製造

【化２４】



VK1

【０１２１】

１．　ジブロモ置換シス－ナフタルイミド染料の合成

ビスベンズイミダゾ［２，１－ｂ：１’，２’－ｊ］ベンゾ［ｌｍｎ］［３，８］フェナントロリン－６，９－ジオン（Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９４、１．００ｇ、２．４２ｍｍｏｌ、アーカッシュケミカルズ＆ダイスタッフ社（Aakash Chemicals & Dye-stuffs, Inc.））とＮ－ブロモスクシンイミド（２．６０ｇ、１４．６ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）の混合物を、トリフルオロ酢酸（５０ｍＬ、アルドリッチ社）とH_2SO_4（１５ｍＬ、フィッシャーサイエンティフィック社）の溶液中で、室温で２４時間攪拌した。得られた暗紫色溶液を、２００ｍＬの氷水に注いだ。得られた固体を水で洗浄し、濾過で取り出し、一夜間乾燥した（６０℃、６０Ｔｏｒｒ）。暗紫色固体（１．４５ｇ、８２％）を得た。

【０１２２】

２．　ＶＫ１の合成

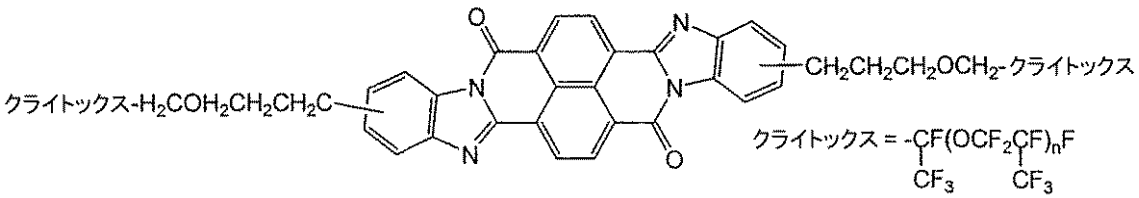
２５ｍＬ（１１．２５ｍｍｏｌ、キャラリーケミカル（Callery Chemical））の９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナンの０．４５～０．５０ＭのＴＨＦ溶液を、４ｇ（２．５０ｍｍｏｌ）のクライトックスアリルエーテル（Ｍｗ＝１６００、デュポン社）と１０ｍＬのエチルパーフルオロブチルエーテル（３Ｍ社）の混合物に、攪拌しながら０℃で滴下して加えた。得られた懸濁液を、室温で２４時間攪拌した。その間に、混合物は均一に成った。１５ｍＬの３ＭのＮａＯＨ水溶液を混合物に加え、混合物を３０分間攪拌した。０．４４ｇ（０．６０ｍｍｏｌ）のジブロモ置換シス－ナフタルイミド染料と０．２３ｇ（０．１９ｍｍｏｌ、アルドリッチ社）の［１，１’－ビス－（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム（ＩＩ）とジクロロメタンとのコンプレックス、ＰｄＣｌ

$_2$（ｄｐｐｆ）$_2$・CH_2Cl_2の混合物に、Ａｒ雰囲気下溶液を移し、２４時間還流した。得られた混合物を、２０ｍＬのパーフルオロポリエーテルＰＦＳ－２（ソルベーソレクシズ社）を用いて抽出し、水（２×１０ｍＬ）とアセトン（５×１０ｍＬ）で洗浄した。有機相を分離し、Na_2SO_4で乾燥し、濃縮した。残留物を、エーテルとＰＦＳ－２を用いるソックスレー抽出によって精製し、１．１５ｇ（５２％）の暗オレンジオイルを得た。ＨＴ－２００中のＶＫ１染料（４０ｐｐｍ）のＵＶ－Ｖｉｓスペクトルは、λｍａｘ＝４７８ｎｍ、Ｏ．Ｄ．＝０．２３（ＨＴ２００中で４０ｐｐｍ）であった。

【０１２３】

下記構造のクライトックス（登録商標）置換トランス－ナフタルイミド染料（ＶＫ２）：

【化２５】



を、ＶＫ１の製造に使用した出発物質、ビスベンズイミダゾ［２，１－ｂ：１’，２’－ｊ］ベンゾ［ｌｍｎ］［３，８］フェナントロリン－６，９－ジオンを、ビスベンズイミダゾ［２，１－ｂ：１’，２’－ｊ］ベンゾ［ｌｍｎ］［３，８］フェナントロリン－８，１７－ジオンに変えた以外は同様にして製造した。

得られたＶＫ２染料も、暗オレンジ色オイルであった。ＨＴ－２００中のＶＫ２染料（４０ｐｐｍ）のＵＶ－Ｖｉｓスペクトルは、λｍａｘ＝４７４ｎｍ、Ｏ．Ｄ．＝０．３４（ＨＴ２００中で４０ｐｐｍ）であった。

【０１２４】

例８

Ａ：　プライマーコート透明導電性膜

３３．２ｇのＥＢ６００（登録商標）（アクリレート化エポキシオリゴマー、ＵＣＢ社（UCB）、スマーナ（Smyrna）、ジョージア州）、１６．１２ｇのＳＲ３９９（登録商標）（五官能性モノマー、サートマー（Sartomer）、エックストン（Exton）、ペンシルベニア州）、１６．１２ｇのＴＭＰＴＡ（トリメチロールプロパン　トリアクリレート、ＵＣＢ社、スマーナ、ジョージア州）、２０．６１ｇのＨＤＤＡ（ＵＣＢ社、スマーナ、ジョージア州）、２ｇのイルガキュア（Irgacure）（登録商標）３６９（２－ベンジル－２－（ジメチルアミノ）－１－［４－（４－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノン、チバ社（Ciba）、タリータウン（Tarrytown）、ニューヨーク州）、０．１ｇのイルガノックス（Irganox）（登録商標）１０３５（チオジエチレン　ビス（３，５－ジ（ｔｅｒｔ）－ブチル－４－ヒドロキシヒドロシンナメート、チバ社）、４４．３５ｇのポリ（エチルメタクリレート）（Ｍｗ＝５１５，０００、アルドリッチ社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州）及び３９９，１５ｇのＭＥＫ（メチルエチルケトン）を含むプライマーコーティング溶液を、十分に混合し、５ミル（mil）透明導電性フィルム（ＩＴＯ／ＰＥＴフィルム、５ミルＯＣ５０、ＣＰフィルムズ社（CPFilms）、マーティンズヴィル（Martinsville）、バージニア州）上に、＃４ドローダウンバー（drawdown bar）を用いてコートした。コートしたＩＴＯフィルムをオーブン中で、６５℃で、１０分間乾燥後、窒素雰囲気下でＵＶコンベヤー（ＤＤＵ社（DDU）、ロサンジェルス、カリフォルニア州）を用いて１．８Ｊ／ｃｍ^{2}のＵＶ光にさらした。

【０１２５】

Ｂ：　マイクロカップの製造

【表１】
マイクロカップ組成物

成分	重量部	供給元
EB 600	33.15	UCB社
SR 399	32.24	サートマー社
HDDA	20.61	UCB社
EB 1360	6.00	UCB社
ハイカー(Hycar)X43	8.00	BFグッドリッチ社 (BF Good rich)
イルガキュア 369	0.20	チバ社
ITX	0.04	アルドリッチ社
酸化防止剤 Ir 1035	0.10	チバ社

【０１２６】
３３．１５ｇのＥＢ６００（登録商標）（ＵＣＢ社、スマーナ、ジョージア州）、３２．２４ｇのＳＲ３９９（登録商標）（サートマー社、エックストン、ペンシルベニア州）、６ｇのＥＢ１３６０（登録商標）（シリコーンアクリレート、ＵＣＢ社、スマーナ、ジョージア州）、８ｇのハイカー１３００Ｘ４３（反応性液晶ポリマー、ノベオン社（Noveon Inc.）、クリーブランド、オハイオ州）、０．２ｇのイルガキュア（登録商標）３６９（チバ社、タリータウン、ニューヨーク州）、０．０４ｇのＩＴＸ（イソプロピル－９Ｈ－チオキサンテン－９－オン、アルドリッチ社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州）、０．１ｇのイルガノックス（登録商標）１０３５（チバ社、タリータウン、ニューヨーク州）及び２０．６１ｇのＨＤＤＡ（１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ＵＣＢ社、スマーナ、ジョージア州）を、室温で約１時間、スターパックミキサー（Stir-Pak mixer）（コールパーマー社（Cole Parmer）、バーノン（Vernon）、イリノイ州）を用いて、室温で約１時間十分に混合し、２００ｒｐｍで約１５分間遠心分離することで、脱泡した。

【０１２７】
７２μｍ（縦）×７２μｍ（横）×３５μｍ（深さ）×１３μｍ（マイクロカップ同士の間の仕切り壁の上部表面の幅）のマイクロカップのアレイ用の４“×４”電極形成Ｎｉメールモールド上に、マイクロカップ組成物をゆっくりコートした。プラスチックブレードを用いて過剰の流体を取り除き、Ｎｉモールドの「谷」の中に穏やかに流し込んだ。コートしたＮｉモールドを６５℃のオーブンで５分間加熱し、上述のセクションＡで製造したプライマーをコートしたＩＴＯ／ＰＥＴフィルムと、プライマー層がＮｉモールドと面するように、ＧＢＣイーグル５３ラミネーター（ＧＢＣ社（GBC）、ノースブルック、イリノイ州）を、ローラー温度１００℃、ラミネーション速度１フィート／分、ロールギャップ「ヘビーゲージ」で用いてラミネート（又は積層）した。２．５ｍＪ／ｃｍ^{2}のＵＶ強度のＵＶ硬化ステーション（curing station）を用いて、５秒間パネルを硬化した。その後、ＩＴＯ／ＰＥＴフィルムを、Ｎｉモールドから３０度の剥離角度で剥離し、ＩＴＯ／ＰＥＴ上に４“×４”マイクロカップアレイを得た。モールドからのマイクロカップアレイの許容できる剥離が観察された。従って、ＵＶコンベヤ硬化システム（ＤＤＵ社、ロサンジェルス、カルフォルニア州）を１．７Ｊ／ｃｍ^{2}のＵＶ用量で用いて、得られたマイクロカップアレイを更に後硬化した。

【０１２８】
Ｃ：　充填とシーリング組成物による封止
ＨＴ－２００（ソルベーソレクシズ社）中に６重量％（乾燥重量）のＴｉＯ$_2$粒子と示したような量で上述の例で製造した染料又は着色剤を含む１ｇの電気泳動分散物（又はディスパージョン）を、＃０ドローダウンバーを用いて、上述のセクションＢで製造した４”×４”マイクロカップアレイ中に満たした。ゴムのブレードを用いて、過剰の流体をかき取った。その後、９部のクレイトン（Kraton）Ｇ１６５０（スチレン－エチレン／ブチレン－スチレンブロックコポリマー、シェル社（Shell）、テキサス州）、１部のＧＲＰ

６９１９（水素化スチレンブロックコポリマー、シェル社）、３部のＣａｂ－Ｏ－Ｓｉｌ ＴＳ－７２０（改質（又は加工）ヒュームド・シリカ（treated fumed silica）、キャボット社（Cabot Corp.）、イリノイ州）、７８．３部のイソパールＥ（Isopar E）（炭化水素流体、エクソンモービル社（ExxonMobil））及び８．７部の酢酸イソプロピルから成る１０％のゴムの溶液で、ユニバーサル・ブレード・アプリケーター（Universal Blade Applicator）を用いて、充填したマイクロカップをオーバーコートした。室温で乾燥して、良好な均一性を有する、約２～３μｍの乾燥時の厚さを有するシームレスな（又は継ぎ目のない）シーリング（又は封止）層を形成した。

【０１２９】

試料８．１は、２．１５重量％のＰ６Ｂ染料（例３．１で製造）及び０．５５重量％のＲ３０染料（例３．３で製造）を含んでいた。試料８．２は、０．９８重量％のＣｕＰｃ－C_8H_{17}染料（米国特許第３，２８１，４２６に基づいて製造）及び２．０２重量％のＰＫ１染料（例６．１で製造）を含んでいた。試料８．３は、２．１重量％のＣ３染料（例１．１で製造）を含んでいた。試料８．４は、１．２３重量％のＣｕＰｃ－C_8F_{17}染料（米国特許第３，２８１，４２６に基づいて製造）、２．８８重量％のＲ３０（例３．３で製造）及び０．０４重量％のＰＫ１染料（例６．１で製造）を含んでいた。

【０１３０】

Ｄ：　ラミネーション（又は積層化）

ＩＴＯ／ＰＥＴ導電性フィルム（５ｍｉｌのＯＣ５０、ＣＰフィルムズ社）のＩＴＯ側を、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）中の２５重量％の感圧接着剤（デュロタック（Durotak）１１０５、ナショナルスターチ社（National Starch）、ブリッジウォーター（Bridgewater）、ニュージャージー州）溶液で、ドローダウンバーを用いて、オーバーコートした（目的とする被覆：０．６ｇ／フィート^2）。その後、接着剤コートＩＴＯ／ＰＥＴ層を、上述のセクションＣで製造したシールしたマイクロカップ上に、ＧＢＣイーグル３５ラミネーターを用いて７０℃でラミネートした。ラミネーション速度は、１／３２のギャップで、１フィート／分に設定した。

【０１３１】

本発明の染料又は着色剤の性能を、下記の表２にまとめた。

【表２】

EPD流体	染料			Dmax 40V	コントラスト比 40V	Ton 40V (ミリ秒)	Toff 40V (ミリ秒)
8.1(赤)	P6B 2.15重量%	R30 0.55重量%	—	1.24	2.8	538	838
8.2(緑)	CuPc−C_8F_{17} 0.98重量%	PK1 2.02重量%	—	1.29	3.4	738	288
8.3(青)	C3 2.1重量%	—	—	1.78	9.8	400	887
8.4(黒)	CuPc−C_8F_{17} 1.23重量%	R30 2.88重量%	PK1 0.04重量%	1.68	7.8	200	250

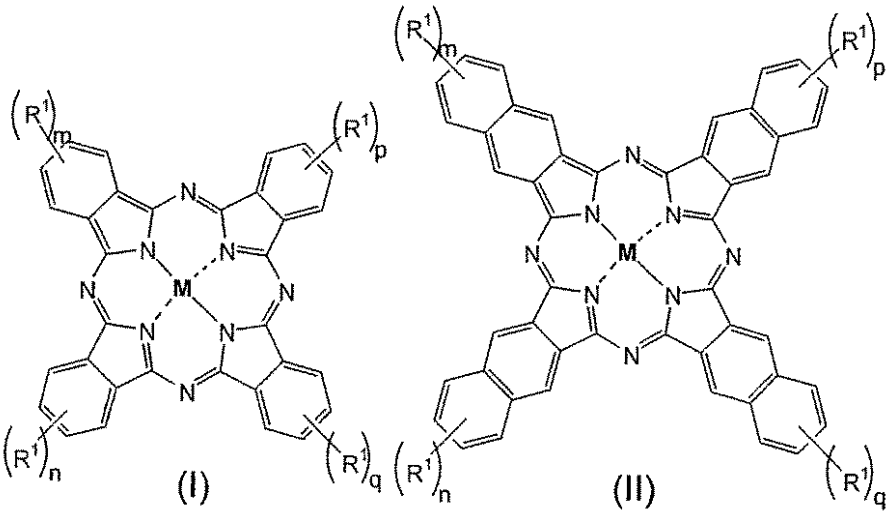
【０１３２】

本発明をその具体的な態様を参照して説明したが、種々の変更をなし得、本発明の真の精神と範囲から離れることなく均等物で置換できることを、当業者であれば理解すべきである。更に、多くの変更を行い、本発明の目的、精神及び範囲に、特定の条件、材料、組成物、方法、方法の工程又は工程等を適合（又は改変して）してよい。全てのそのような変更は、添付した特許請求の範囲の範囲内であるように意図される。

従って、従来技術が広く認められると同様に、添付した特許請求の範囲によって規定さ

れるべき本発明は、明細書を参照して広く認められることが期待される。

【手続補正書】
【提出日】平成19年6月19日(2007.6.19)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
金属フタロシアニン又はナフタロシアニン染料又はバット染料の場合、フッ素源は、パーフルオロアルキルのみではないとの条件で、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成るフッ素化染料又は着色剤。
【請求項２】
フッ素化フタロシアニン、ナフタロシアニン、アントラキノン、ペリレン、キナクリドン、ジケトピロロピロール（ＤＰＰ）、ポルフィリン又はナフタルイミド染料又は着色剤である請求項１に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項３】
フッ素化バット染料又は着色剤である請求項１に記載のフッ素化染料又は着色剤。
【請求項４】
下記式（Ｉ）及び（ＩＩ）によって各々示されるフッ素化フタロシアニン又はナフタロシアニン染料又は着色剤：
【化１】



［但し、
ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、式（Ｉ）のフタロシアニン染料又は着色剤に対しては、独立して、０～４であり、式（ＩＩ）のナフタロシアニン染料又は着色剤に対しては、独立して、０～６であり；
Ｍは、二価の金属、オキソメタル基、ハロゲン化メタル基又はヒドロキシメタル基であり；
Ｒ^{1}は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’ＳＯ$_2$ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳＯ$_2$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、

アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

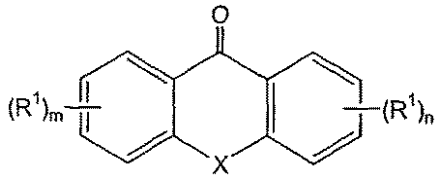
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上を含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

フッ素源は、パーフルオロアルキルのみではないとの条件で、式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項５】

下記式（ＩＩＩ）によって示されるフッ素化アントラキノン染料又は着色剤：

【化２】



(III)

［但し、

ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；

Ｘは、Ｃ＝Ｏ、ＮＲ、Ｓ、Ｏ、Ｓ＝Ｏ、SO_2又はＣ＝ＮＲであって、Ｒは、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）であり；

R^1は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

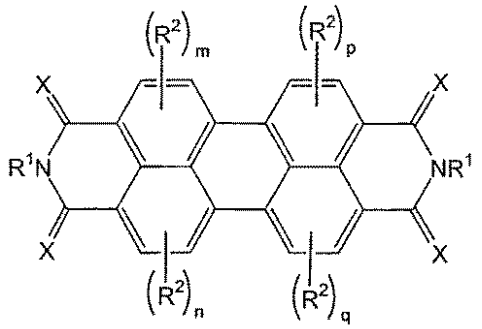
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（ＩＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項６】

下記式（ＩＶ）によって示されるフッ素化ペリレン染料又は着色剤：

【化３】

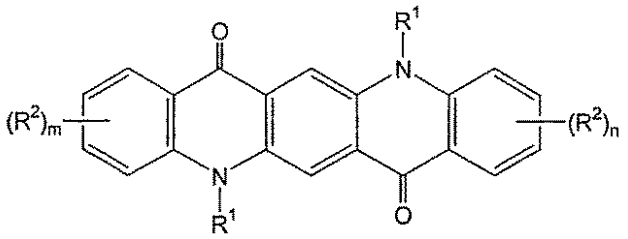


(IV)

［但し、
ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、独立して０～２であり；
Ｘは、Ｏ、Ｓ又はＮＲであり、Ｒは、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、下記の通り）；
R^1は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、以下の通り）；
R^2は、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”NSO_2－（ここで、Ｒ’とＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、以下の通り）；
R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義されるが、
式（ＩＶ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項７】
下記式（Ｖ）によって示されるフッ素化キナクリドン染料又は着色剤：

【化４】



(V)

［但し、
ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；

R^1は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R^2は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

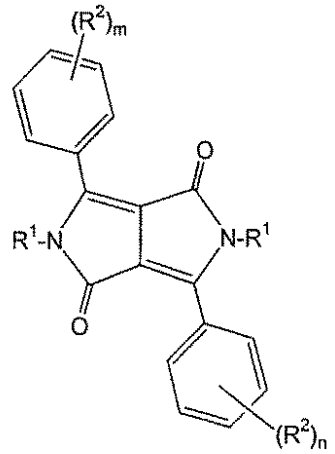
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（Ｖ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項８】

下記式（ＶＩ）によって示されるフッ素化ＤＰＰ（ジケトピロロピロール）染料又は着色剤：

【化５】



(VI)

［但し、

ｍ及びｎは、独立して、０～５であり；

R^1は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R^2は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、Ｒ

$_f$及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

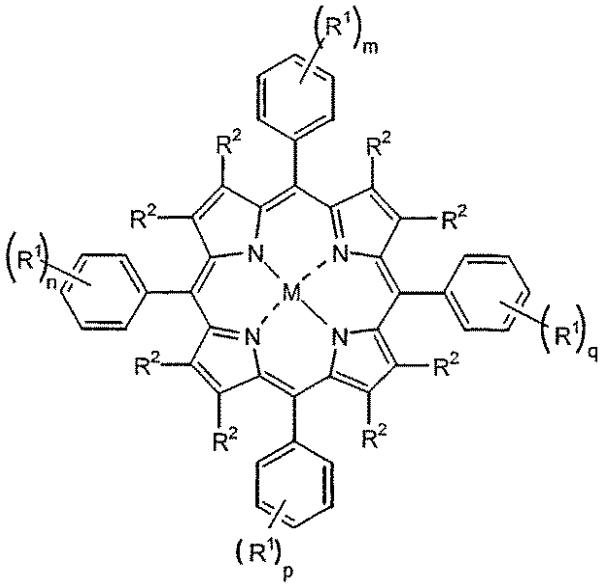
Ａは、存在しない又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（ＶＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項９】

下記式（ＶＩＩ）によって示されるポルフィリン染料又は着色剤：

【化６】



(VII)

［但し、

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、独立して、０～５であり；

Ｍは、二価の金属、オキソメタル基、ハロゲノメタル基又はヒドロキシメタル基；

R^1とR^2は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

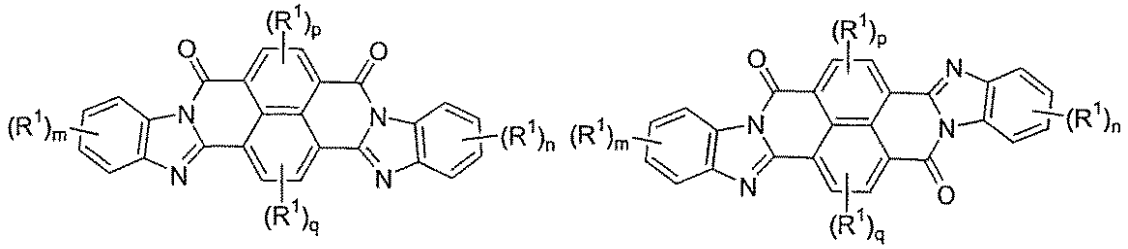
Ａは、存在しない又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（ＶＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項１０】

下記式（ＶＩＩＩ）及び（ＩＸ）によって示されるフッ素化ナフタルイミド染料又は着色剤：

【化７】



シス―　　トランス―

(VIII)　　(IX)

［但し、

ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；ｐ及びｑは、独立して、０～２であり；

R^1は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

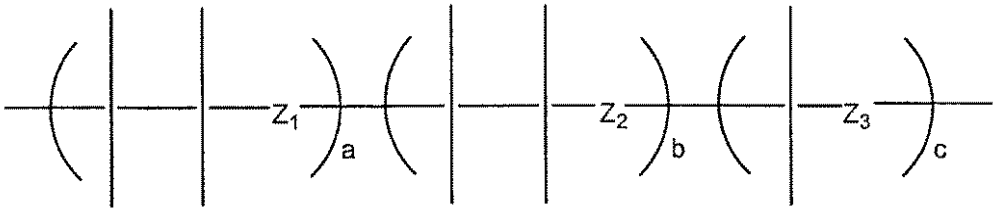
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（ＶＩＩ）及び式（ＩＸ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

【請求項１１】

R_fは、下記式（Ａ）によって示される請求項４～１０のいずれかに記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化８】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－

ＯＲ^{a}、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＯＲ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{a}Ｒ^{b}（ここで、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Ｚ$_{1}$、Ｚ$_{2}$及びＺ$_{3}$は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

【請求項１２】

Ｍは、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｓｉ又はＳｎである請求項４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項１３】

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、全て１である請求項４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項１４】

式（Ｉ）の少なくとも一のフェニル環又は式（ＩＩ）の少なくとも一のナフチル環は、Ｒ$_{f}$－Ａ－で置換されている、又は式（Ｉ）の少なくとも一のフェニル環又は式（ＩＩ）の少なくとも一のナフチル環は、Ｒ$_{f}$－Ａ－及びアルキル基で置換されている請求項４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項１５】

式（Ｉ）の少なくとも一のフェニル環又は式（ＩＩ）の少なくとも一のナフチル環は、Ｒ$_{f}$－Ａ－で置換されており、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフルオロアルキルである請求項１４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項１６】

Ａは、存在しない、Ａは、一又はそれ以上のアルキレン又はアリーレンを含む結合鎖である、又はＡは、一又はそれ以上のアルキレン、アリーレン、－Ｏ－又は－ＳＯ$_{2}$ＮＲ’－を含んで成る結合鎖であって、Ｒ’は水素又はアルキルである請求項１５に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項１７】

Ｘは、Ｃ＝Ｏ又はＮＨである請求項５に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項１８】

Ｒ^{1}の少なくとも１つは、Ｒ$_{f}$－Ａ－であり、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、又はＲ^{1}は、独立して水素又はＲ$_{f}$－Ａ－であって、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフルオロアルキルであり、Ａは、アルキレンを含んで成る結合鎖である請求項５に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項１９】

Ｒ^{1}の少なくとも１つは、Ｒ$_{f}$－Ａ－であり、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、アルキレン、－ＮＨ－及び－ＮＨＣＯ－を含んで成る結合鎖である請求項５に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２０】

Ｘは、Ｏである請求項６に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２１】

Ｒ^{1}の少なくとも１つは、Ｒ$_{f}$－Ａ－であって、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは存在しないか、アルキレンであるか、アルキレンと－ＮＲ’Ｃ（Ｏ）－（Ｒ’は、水素又はアルキルである）を含む結合鎖である請求項６に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２２】

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは全て０である請求項６に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２３】

Ｒ^{2}は、塩素であり、ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、全て１である請求項６に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２４】

R^2の少なくとも一は、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、独立して、－Ｓ－とアルキレンを含んで成る結合部分又は－Ｏ－とアルキレンを含んで成る結合部分である請求項６に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２５】

R^1とR^2の少なくとも一は、R_f－Ａ－であり、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、又はR^1とR^2の少なくとも一は、R_f－Ａ－であり、Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である請求項７に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２６】

R^1は、共に水素である請求項８に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２７】

R^2の少なくとも１つは、R_f－Ａ－であり、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である請求項８に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２８】

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは全て０である請求項９に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項２９】

R^1の少なくとも一は、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、－Ｏ－とアルキレンを含んで成る結合部分である請求項９に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項３０】

R^2は、独立して、水素又はR_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、存在しないか、－Ｓ－とアルキレンを含んで成る結合部分又は－Ｏ－とアルキレンを含んで成る結合部分である請求項９に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項３１】

R^2は、独立して、水素又はR_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、存在しないか、場合により置換アリーレン及び－ＮＨ－を含んで成る結合部分である請求項９に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項３２】

ｐ及びｑは０である請求項１０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項３３】

R^1の少なくとも一は、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である請求項１０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【請求項３４】

少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成るフッ素化溶媒中に、少なくとも０．１ｇ／ｍＬの溶解性を有するフッ素化染料又は着色剤。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１３１

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１３１】

本発明の染料又は着色剤の性能を、下記の表２にまとめた。

【表２】

EPD 流体	染料			Dmax 40V	コントラスト比 40V	Ton 40V (ミリ秒)	Toff 40V (ミリ秒)
8.1(赤)	P6B 2.15重量%	R30 0.55重量%	－	1.24	2.8	538	838
8.2(緑)	CuPc－C_8F_{17} 0.98重量%	PK1 2.02重量%	－	1.29	3.4	738	288
8.3(青)	C3 2.1重量%	－	－	1.78	9.8	400	887
8.4(黒)	CuPc－C_8F_{17} 1.23重量%	R30 2.88重量%	PK1 0.04重量%	1.68	7.8	200	250

以下に本発明の主な態様を記載する。

１．

金属フタロシアニン又はナフタロシアニン染料又はバット染料の場合、フッ素源は、パーフルオロアルキルのみではないとの条件で、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成るフッ素化染料又は着色剤。

２．

少なくとも約３５重量％のフッ素を含んで成る上記１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

３．

少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成る上記１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

４．

フッ素化フタロシアニン、ナフタロシアニン、アントラキノン、ペリレン、キナクリドン、ジケトピロロピロール（ＤＰＰ）、ポルフィリン又はナフタルイミド染料又は着色剤である上記１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

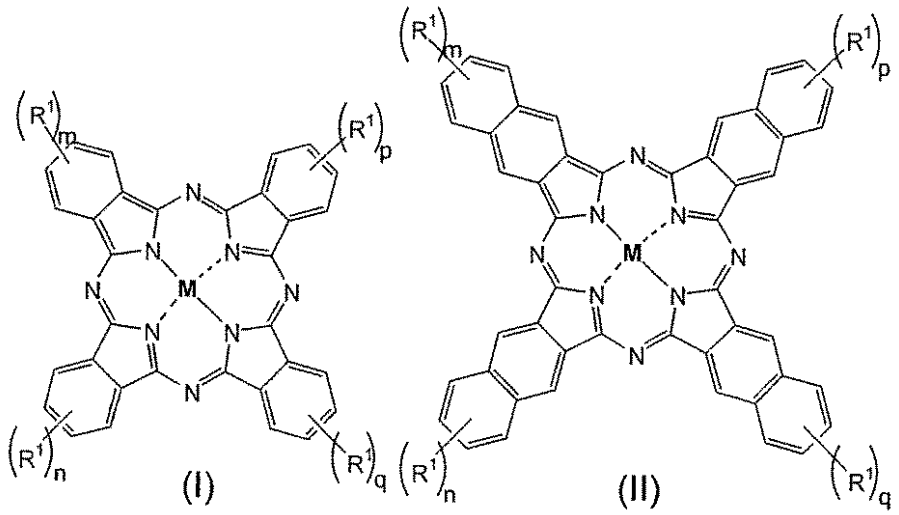
５．

フッ素化バット染料又は着色剤である上記１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

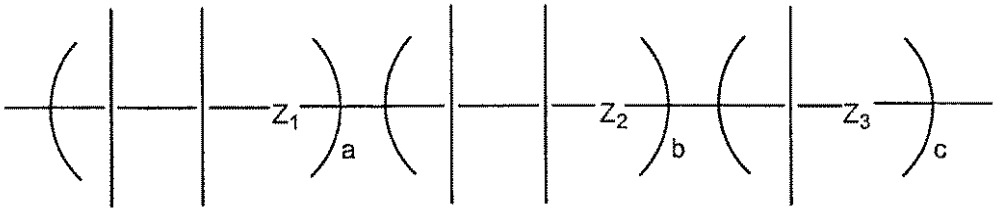
６．

下記式（Ｉ）及び（ＩＩ）によって各々示されるフッ素化フタロシアニン又はナフタロシアニン染料又は着色剤：

【化２６】



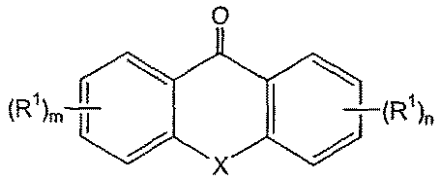
［但し、
ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、式（Ｉ）のフタロシアニン染料又は着色剤に対しては、独立して、０～４であり、式（ＩＩ）のナフタロシアニン染料又は着色剤に対しては、独立して、０～６であり；
Ｍは、二価の金属、オキソメタル基、ハロゲン化メタル基又はヒドロキシメタル基であり；
R^1は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮSO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；
R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上を含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、
フッ素源は、パーフルオロアルキルのみではないとの条件で、式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。
７．
R_fは、下記式（Ａ）によって示される上記６に記載のフッ素化染料又は着色剤：
【化２７】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－OR^a、－ＯＣ（Ｏ）R^a、－Ｃ（Ｏ）OR^a、－Ｃ（Ｏ）Ｎ$R^a$$R^b$（ここで、$R^a$及び$R^b$は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；
Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない；
ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。
８．
Ｍは、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｓｉ又はＳｎである上記６に記載のフッ素化染料又は着色剤。
９．

Ｍは、Ｃｕ又はＺｎである上記８に記載のフッ素化染料又は着色剤。
１０．
ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、全て１である上記６に記載のフッ素化染料又は着色剤。
１１．
式（Ｉ）の少なくとも一のフェニル環又は式（ＩＩ）の少なくとも一のナフチル環は、R_f－Ａ－で置換されている上記６に記載のフッ素化染料又は着色剤。
１２．
R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフルオロアルキルである上記１１に記載のフッ素化染料又は着色剤。
１３．
Ａは、存在しない上記１２に記載のフッ素化染料又は着色剤。
１４．
Ａは、一又はそれ以上のアルキレン又はアリーレンを含む結合鎖である上記１２に記載のフッ素化染料又は着色剤。
１５．
Ａは、一又はそれ以上のアルキレン、アリーレン、－Ｏ－又は－SO_2ＮＲ’－を含んで成る結合鎖であって、Ｒ’は水素又はアルキルである上記１２に記載のフッ素化染料又は着色剤。
１６．
式（Ｉ）の少なくとも一のフェニル環又は式（ＩＩ）の少なくとも一のナフチル環は、R_f－Ａ－及びアルキル基で置換されている上記６に記載のフッ素化染料又は着色剤。
１７．
下記式（ＩＩＩ）によって示されるフッ素化アントラキノン染料又は着色剤：
【化２８】



(III)

［但し、
ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；
Ｘは、Ｃ＝Ｏ、ＮＲ、Ｓ、Ｏ、Ｓ＝Ｏ、SO_2又はＣ＝ＮＲであって、Ｒは、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）であり；
R^1は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_f及びＡは、下記の通り）；
R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳ

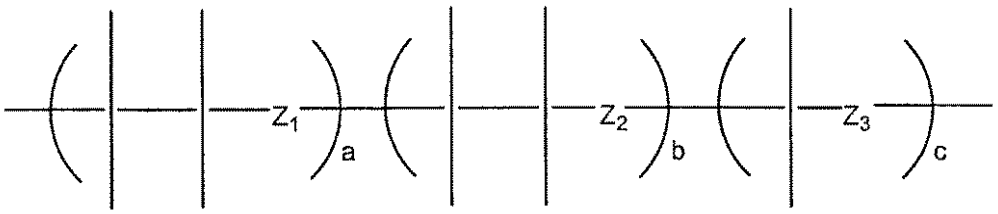
Ｏ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯＣＯ$_2$－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（ＩＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

１８．

R_fは、下記式（Ａ）で示される上記１７に記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化２９】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－ＯＲ^a、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ^a、－Ｃ（Ｏ）ＯＲ^a、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{a}Ｒ^b（ここで、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

１９．

Ｘは、好ましくはＣ＝Ｏ又はＮＨである上記１７に記載のフッ素化染料又は着色剤。

２０．

Ｒ^{1}の少なくとも１つは、R_f－Ａ－である上記１７に記載のフッ素化染料又は着色剤。

２１．

R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである上記２０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

２２．

Ｒ^{1}は、独立して水素又はR_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフルオロアルキルであり、Ａは、アルキレンを含んで成る結合鎖である上記２０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

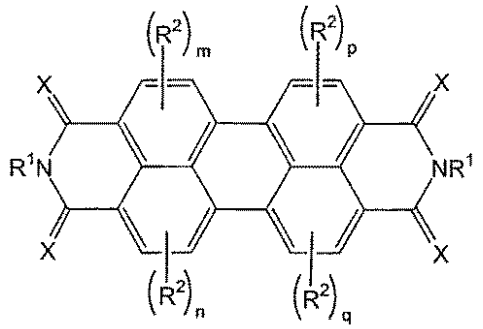
２３．

Ａは、アルキレン、－ＮＨ－及び－ＮＨＣＯ－を含んで成る結合鎖である上記２１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

２４．

下記式（ＩＶ）によって示されるフッ素化ペリレン染料又は着色剤：

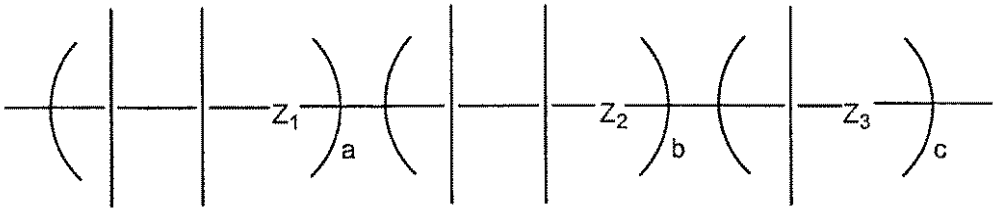
【化３０】



(IV)

［但し、
ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、独立して０～２であり；
Ｘは、Ｏ、Ｓ又はＮＲであり、Ｒは、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、下記の通り）；
R^1は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、以下の通り）；
R^2は、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”NSO_2－（ここで、Ｒ’とＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又は、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はR_f－Ａ－（ここで、R_fとＡは、以下の通り）；
R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義されるが、
式（ＩＶ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。
２５．
R_fは、下記式（Ａ）で示される上記２４に記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化３１】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていても

よく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－ＯＲ^{a}、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＯＲ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{a}Ｒ^{b}（ここで、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Ｚ$_{1}$、Ｚ$_{2}$及びＺ$_{3}$は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

２６．

Ｘは、Ｏである上記２４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

２７．

Ｒ^{1}の少なくとも１つは、Ｒ$_{ｆ}$－Ａ－であって、Ｒ$_{ｆ}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは存在しないか、アルキレンであるか、アルキレンと－ＮＲ’Ｃ（Ｏ）－（Ｒ’は、水素又はアルキルである）を含む結合鎖である上記２４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

２８．

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは全て０である上記２４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

２９．

Ｒ^{2}は、塩素であり、ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、全て１である上記２４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

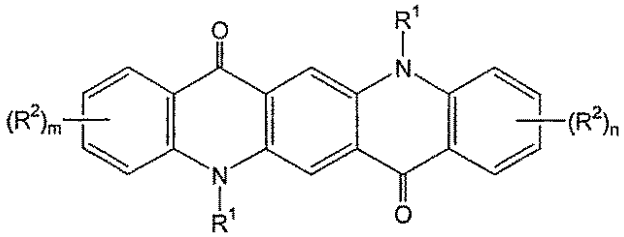
３０．

Ｒ^{2}の少なくとも一は、Ｒ$_{ｆ}$－Ａ－であって、Ｒ$_{ｆ}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、独立して、－Ｓ－とアルキレンを含んで成る結合部分又は－Ｏ－とアルキレンを含んで成る結合部分である上記２４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

３１．

下記式（Ｖ）によって示されるフッ素化キナクリドン染料又は着色剤：

【化３２】



（Ｖ）

［但し、

ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；

Ｒ^{1}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はＲ$_{ｆ}$－Ａ－（ここで、Ｒ$_{ｆ}$及びＡは、下記の通り）；

Ｒ^{2}は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’ＳＯ$_{2}$ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳＯ$_{2}$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はＲ$_{ｆ}$－Ａ（ここで、Ｒ$_{ｆ}$及びＡは、下記の通り）；

R_fは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

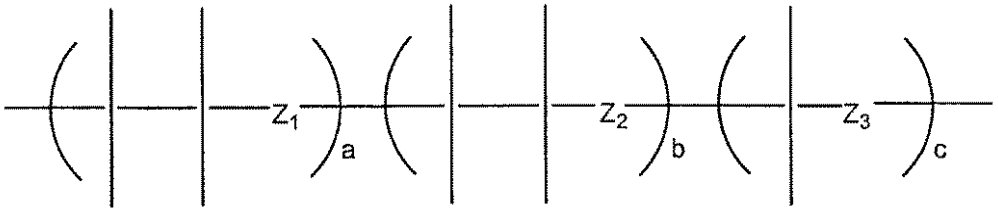
Aは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（Ｖ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

３２．

R_fは、下記式（Ａ）で示される上記３１に記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化３３】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－OR^a、－ＯＣ（Ｏ）R^a、－Ｃ（Ｏ）OR^a、－Ｃ（Ｏ）NR^aR^b（ここで、R^a及びR^bは、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

３３．

R^1とR^2の少なくとも一は、R_f－Ａ－であり、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである上記３１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

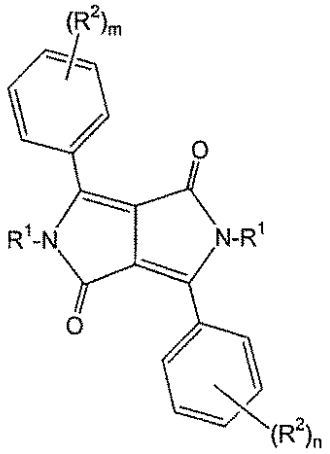
３４．

R^1とR^2の少なくとも一は、R_f－Ａ－であり、Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である上記３１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

３５．

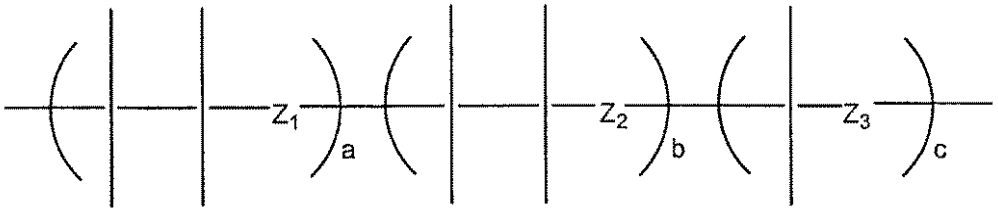
下記式（ＶＩ）によって示されるフッ素化ＤＰＰ（ジケトピロロピロール）染料又は着色剤：

【化３４】



(VI)

［但し、
ｍ及びｎは、独立して、０～５であり；
Ｒ[1]は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、又はＲｆ－Ａ－（ここで、Ｒｆ及びＡは、下記の通り）；
Ｒ[2]は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’SO_2ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”NSO_2－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はＲｆ－Ａ－（ここで、Ｒｆ及びＡは、下記の通り）；
Ｒｆは、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しない又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－SO_2ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－OCO_2－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、
式（ＶＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。
３６．
Ｒｆは、下記式（Ａ）で示される上記３５に記載のフッ素化染料又は着色剤：
【化３５】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていても

よく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－ＯＲ^{a}、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＯＲ^{a}、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{a}Ｒ^{b}（ここで、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Ｚ$_{1}$、Ｚ$_{2}$及びＺ$_{3}$は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

３７．

Ｒ^{1}は、共に水素である上記３５に記載のフッ素化染料又は着色剤。

３８．

Ｒ^{2}の少なくとも１つは、Ｒ$_{f}$－Ａ－であり、Ｒ$_{f}$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである上記３５に記載のフッ素化染料又は着色剤。

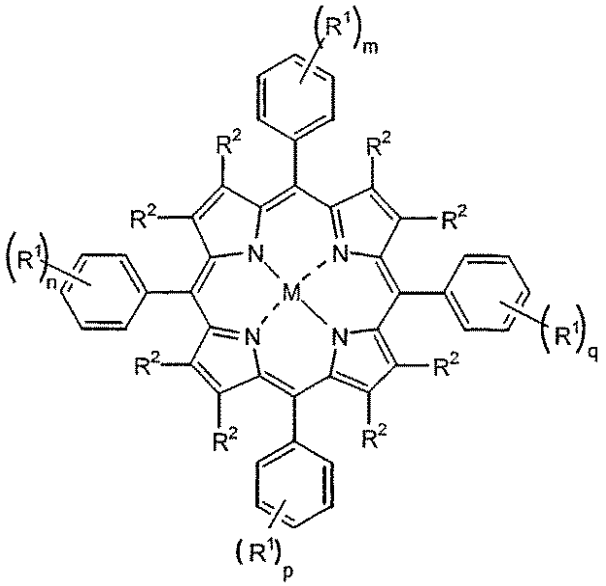
３９．

Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である上記３８に記載のフッ素化染料又は着色剤。

４０．

下記式（ＶＩＩ）によって示されるポルフィリン染料又は着色剤：

【化３６】



(VII)

［但し、

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは、独立して、０～５であり；

Ｍは、二価の金属、オキソメタル基、ハロゲノメタル基又はヒドロキシメタル基；

Ｒ^{1}とＲ^{2}は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’ＳＯ$_{2}$ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”ＮＳＯ$_{2}$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又はＲ$_{f}$－Ａ－（ここで、Ｒ$_{f}$及びＡは、下記の通り）；

Ｒ$_{f}$は、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び

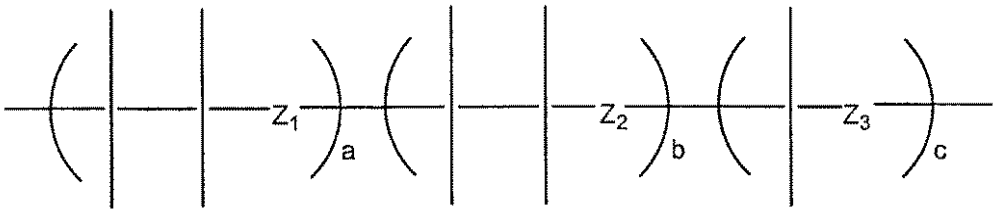
Ａは、存在しない又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ$_2$ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯＣＯ$_2$－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、

式（ＶＩＩ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。

４１．

Ｒ$_f$は、下記式（Ａ）で示される上記４０に記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化３７】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－ＯＲ^a、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ^a、－Ｃ（Ｏ）ＯＲ^a、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{a}Ｒ^b（ここで、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Ｚ$_1$、Ｚ$_2$及びＺ$_3$は、独立して、酸素であるか又は存在しない；

ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

４２．

ｍ、ｎ、ｐ及びｑは全て０である上記４０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

４３．

Ｒ^{1}の少なくとも一は、Ｒ$_f$－Ａ－であって、Ｒ$_f$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルであり、Ａは、－Ｏ－とアルキレンを含んで成る結合部分である上記４０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

４４．

Ｒ^{2}は、独立して、水素又はＲ$_f$－Ａ－であって、Ｒ$_f$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである上記４０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

４５．

Ａは、存在しないか、－Ｓ－とアルキレンを含んで成る結合部分又は－Ｏ－とアルキレンを含んで成る結合部分である上記４４に記載のフッ素化染料又は着色剤。

４６．

Ｒ^{2}は、独立して、水素又はＲ$_f$－Ａ－であって、Ｒ$_f$は、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである上記４０に記載のフッ素化染料又は着色剤。

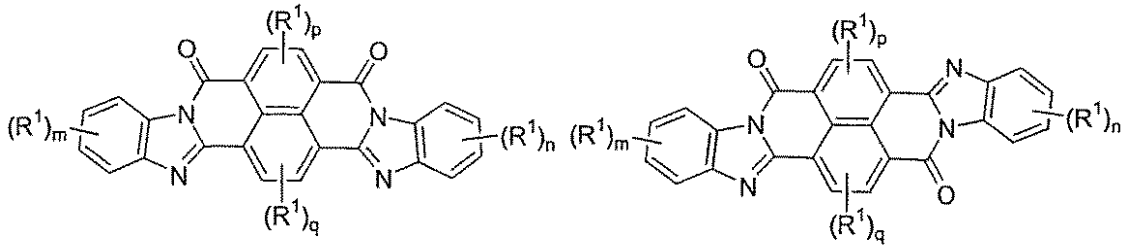
４７．

Ａは、存在しないか、場合により置換アリーレン及び－ＮＨ－を含んで成る結合部分である上記４６に記載のフッ素化染料又は着色剤。

４８．

下記式（ＶＩＩＩ）及び（ＩＸ）によって示されるフッ素化ナフタルイミド染料又は着色剤：

【化３８】

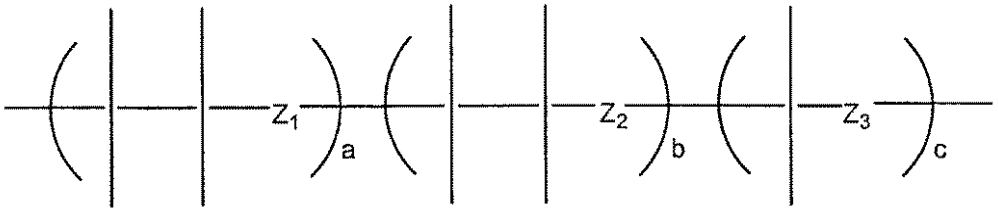


シス―　　トランス―

(VIII)　　(IX)

［但し、
ｍ及びｎは、独立して、０～４であり；ｐ及びｑは、独立して、０～２であり；
Ｒ[1]は、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、Ｒ’Ｏ－、Ｒ’Ｓ－、Ｒ’Ｒ”Ｎ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）－、Ｒ’ＯＣ（Ｏ）－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）Ｏ－、Ｒ’Ｃ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’Ｒ”ＮＣ（Ｏ）－、Ｒ’ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ”－、Ｒ’$ＳＯ_2$ＮＲ”－又はＲ’Ｒ”$ＮＳＯ_2$－（ここで、Ｒ’及びＲ”は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）、又は$Ｒ_f$－Ａ－（ここで、$Ｒ_f$及びＡは、下記の通り）；
$Ｒ_f$は、フッ素化アルキル、フッ素化ヘテロアルキル、フッ素化アリール又はフッ素化ヘテロアリール又は低／中分子量フッ素化ポリマー又はオリゴマー部分；及び
Ａは、存在しないか又は下記の両方で結合するものを一又はそれ以上含んで成る結合鎖である：－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－$ＳＯ_2$－、－$ＳＯ_2$ＮＲ’－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’ＣＯ－、－ＮＲ’ＣＯＯ－、－ＮＲ’ＣＯＮＲ”－、－ＮＲ’ＣＳ－、－ＮＲ’ＣＳＯ－、－ＮＲ’ＣＳＮＲ”－、－ＯＣ（Ｏ）－、－$ＯＣＯ_2$－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）Ｎ’Ｒ－、アルキレン、アリーレン、及びアルキレン又はアリーレンのハロゲン化誘導体、ここで、Ｒ’及びＲ”は、上述のように定義され、
式（ＶＩＩ）及び式（ＩＸ）の染料又は着色剤は、少なくとも約２５重量％のフッ素を含んで成る］。
４９．
$Ｒ_f$は、下記式（Ａ）で示される上記４８に記載のフッ素化染料又は着色剤：

【化３９】



(A)

［但し、式（Ａ）の主鎖のオープンの置換位置（図示せず）は、同じでも異なっていてもよく、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体、－$ＯＲ^a$、－ＯＣ（Ｏ）$Ｒ^a$、－Ｃ（Ｏ）$ＯＲ^a$、－Ｃ（Ｏ）$ＮＲ^aＲ^b$（ここで、$Ｒ^a$及び$Ｒ^b$は、独立して、水素、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はアルキル、ヘテロアルキル、アリール又はヘテロアリールのハロゲン化誘導体である）から成る群から選択される；

Z_1、Z_2及びZ_3は、独立して、酸素であるか又は存在しない；
ａ、ｂ及びｃは、対応する繰り返し単位の重量割合であり、独立して、０～１の範囲であり、それらの合計は、１以下である］。

５０．
ｐ及びｑは０である上記４８に記載のフッ素化染料又は着色剤。

５１．
R^1の少なくとも一は、R_f－Ａ－であって、R_fは、式（Ａ）のフルオロポリエーテル又はフッ素化アルキルである上記４８に記載のフッ素化染料又は着色剤。

５２．
Ａは、アルキレンと－Ｏ－を含んで成る結合鎖である上記５１に記載のフッ素化染料又は着色剤。

５３．
少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成るフッ素化溶媒中に、少なくとも０．１ｇ／ｍＬの溶解性を有するフッ素化染料又は着色剤。

５４．
少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成るフッ素化溶媒中に、少なくとも０．２ｇ／ｍＬの溶解性を有する上記５３に記載のフッ素化染料又は着色剤。

５５．
少なくとも約５０重量％のフッ素を含んで成るフッ素化溶媒中に、少なくとも０．２５ｇ／ｍＬの溶解性を有する上記５３に記載のフッ素化染料又は着色剤。

【国際調査報告】

60601030058

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US04/24932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7) : C09B 47/04, C07D 487/22, A61K 49/04, A61B 5/055,, A01N 55/02
US CL : 540/122, 128, 123, 140, 125, 139; 514/191, 185, 163, 410; 424 9.43, 1.65; 536/29.11
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)
U.S. : 540/122, 128, 123, 140, 125, 139; 514/191, 185, 163, 410; 424 9.43, 1.65; 536/29.11

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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6,043,355 (Yashiro et al.) 28 Mar 2000 (28.03.2000), column 3, lines 10-62.	1-55
---		---
Y		1-55

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 December 2005 (08.12.2005)

Date of mailing of the international search report
24 JAN 2006

Name and mailing address of the ISA/US
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. (571) 273-3201

Authorized officer
James O Wilson
Telephone No. 571-272-2908

07.8.2006

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		テーマコード（参考）
Ｃ０９Ｂ 48/00	***(2006.01)***	Ｃ０９Ｂ 48/00	Ａ	
Ｃ０９Ｂ 57/00	***(2006.01)***	Ｃ０９Ｂ 57/00	Ｚ	
Ｃ０９Ｂ 47/00	***(2006.01)***	Ｃ０９Ｂ 47/00		
Ｃ０９Ｂ 57/12	***(2006.01)***	Ｃ０９Ｂ 57/12		

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

(72)発明者 ヤン・ジン
アメリカ合衆国９５１３２カリフォルニア州サンノゼ、サマーセット・パーク・サークル２６７２番
(72)発明者 フェン・カイ－チア
アメリカ合衆国９４４０４カリフォルニア州サン・マテオ、ショアライン・ドライブ１１４１番
(72)発明者 イン－シ・リ
アメリカ合衆国９５１３２カリフォルニア州サンノゼ、シャッファー・ドライブ１４８９番
(72)発明者 ザン・ホンメイ
アメリカ合衆国９４０８６カリフォルニア州サニーベイル、アパートメント・ナンバー・ディ、イースト・レッド・オーク・ドライブ２０９番
(72)発明者 ワン・ホン
アメリカ合衆国９５１２９カリフォルニア州サンノゼ、アパートメント・ナンバー７、オーバーン・ウェイ４６０番
(72)発明者 チョウ・チーン－フン
アメリカ合衆国９４５５０カリフォルニア州リバーモア、ウォール・ストリート７６９番
(72)発明者 ロン－チャン・リアン
アメリカ合衆国９５０１４カリフォルニア州クペルティノ、パシフィカ・ドライブ２０１４２番

Ｆターム(参考) 4H056 AA01 AB03 AC01 AD26 DD03 DD29 EA16 FA08