

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月19日(19.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/054472 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 211/54 (2006.01) C08K 5/18 (2006.01)
C07C 209/68 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C07C 211/58 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 239/70 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/034329

(22) 国際出願日: 2019年9月2日(02.09.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-172404 2018年9月14日(14.09.2018) JP

(71) 出願人: コニカ ミ ノ ル タ 株 式 会 社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 菅 原 隆 太 郎 (SUGAWARA, Ryutaro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカ ミ ノ ル タ 株 式 会 社 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特 許 業 務 法 人 光 陽 国 際 特 許 事 務 所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

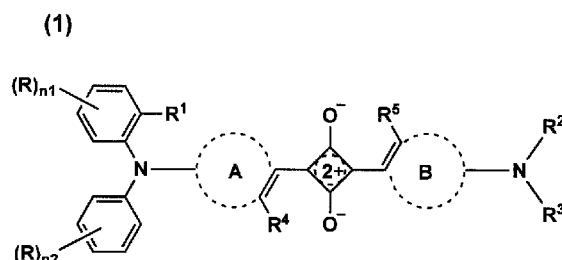
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SQUARYLIUM COMPOUND, LIGHT-EMITTING COMPOSITION, AND LIGHT-EMITTING FILM

(54) 発明の名称: スクアリリウム化合物、発光性組成物及び発光性フィルム



(57) Abstract: The present invention addresses the issue of providing: a novel squarylium compound that has high light-emission efficiency, in particular little reduction in light-emission efficiency in a solid membrane, and is capable of emitting a near infrared light having excellent light resistance; and a light-emitting composition and a light-emitting film that contain said squarylium compound. This squarylium compound is characterized by having a structure indicated by general formula (1).

(57) 要約: 本発明の課題は、発光効率がよく、特に固体膜中での発光効率の低下が少なく、かつ、耐光性の優れた近赤外光を発光することのできる新規なスクアリリウム化合物を提供することである。また、当該スクアリリウム化合物を含有する発光性組成物及び発光性フィルムを提供することである。本発明のスクアリリウム化合物は、下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴とする。



WO 2020/054472 A1

明 細 書

発明の名称：

スクアリリウム化合物、発光性組成物及び発光性フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、新規なスクアリリウム化合物、発光性組成物及び発光性フィルムに関する。より詳しくは、本発明は、発光効率が高く、かつ、耐光性の優れた近赤外光を発光することのできる新規なスクアリリウム化合物、当該スクアリリウム化合物を含有する発光性組成物及び発光性フィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、近赤外発光材料は、赤外線カメラ、生体イメージング、生体センシング及び赤外線通信などへの利用の観点から大きく注目を集めている。例えば、生体センシングの一つであるパルスオキシメーターは、血中の酸素飽和度を算出するのに近赤外光を用いている。また、有機太陽電池の増感剤として研究されている。こうした近赤外光の利用分野拡大に伴い、近赤外発光材料に求められる性能、特に発光性や耐光性、耐薬品性等の堅牢性に関して、要求は厳しくなっている。

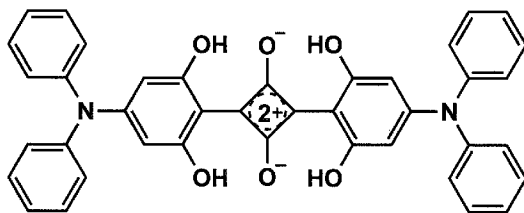
[0003] 用途により適した発光波長は様々だが、生体センシングに使用する場合、波長650～900nmの「生体の窓」と呼ばれる生体を透過しやすい波長帯に高い輝度を持つ材料が好ましく用いられる。外部から光励起する際はモル吸光係数が高く、耐光性の優れた材料が求められている。

[0004] しかし、近赤外領域の光を発光する化合物は設計や合成が難しいため、あまり開発が進められてこなかった。当該化合物の例としては、非特許文献1に下記構造を有するスクアリリウム化合物R-1及びR-2が記載されている。

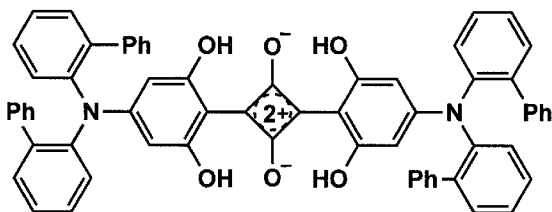
[0005]

[化1]

R-1



R-2



[0006] 非特許文献1には上記スクアリリウム化合物が溶液中において近赤外領域で蛍光を発光することが記載されている。しかしながら、本発明者が非特許文献1に記載の上記スクアリリウム化合物を固体膜中で評価したところ、発光効率と耐光性は十分に満足しうるものではなかった。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：S. Wang, et al., Chem. Mater, 2011, 23, 4789-4798.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、発光効率が高く、特に固体膜中での発光効率の低下が少なく、かつ、耐光性の優れた赤外光を発光することのできる新規なスクアリリウム化合物を提供することである。また、当該スクアリリウム化合物を含有する発光性組成物及び発光性フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

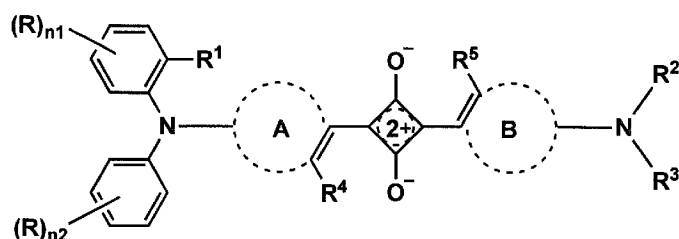
[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討した結果、アリールアミンのオルト位に置換基を有する特定構造のスクアリリウム化合物を用いることで、発光効率が高く、特に固体膜中での発光効率の低下が少なく、かつ、耐光性の優れた近赤外光を発光することのできる新規なスクアリリウム化合物を見だし、本発明に至った。

[0010] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

1. 下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴とするスクアリリウム化合物。

[0011] [化2]

一般式(1)



[0012] [一般式(1)において、

環A及び環Bは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。R¹は、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R²及びR³は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Rは、置換基を表す。

R¹とR、又は二つのRが、互いに結合して環を形成しても良い。

R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。

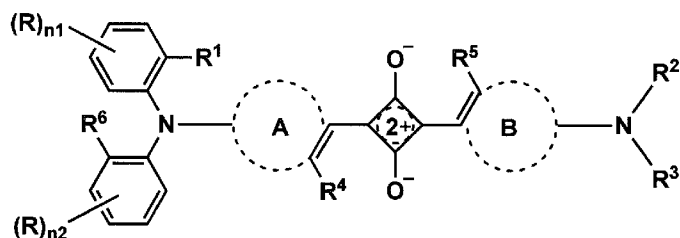
n 1 及び n 2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

[0013] 2. 前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(2)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする第1項に記載のスクアリリウム化合物。

[0014]

[化3]

一般式(2)



[0015] [一般式(2)において、

環A及び環Bは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。R¹及びR⁶は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R²及びR³は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Rは、置換基を表す。

R¹とR、R⁶とR又は二つのRが互いに結合して環を形成しても良い。

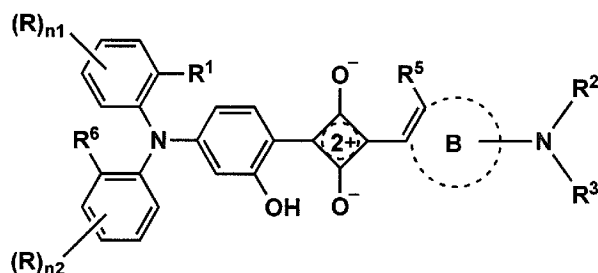
R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。

n₁及びn₂は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

[0016] 3. 前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(3)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする第1項に記載のスクアリリウム化合物。

[0017] [化4]

一般式(3)



[0018] [一般式(3)において、

環Bは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。

R^1 及び R^6 は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、置換基を表す。

R^1 と R 、 R^6 と R 又は二つの R が互いに結合して環を形成しても良い。

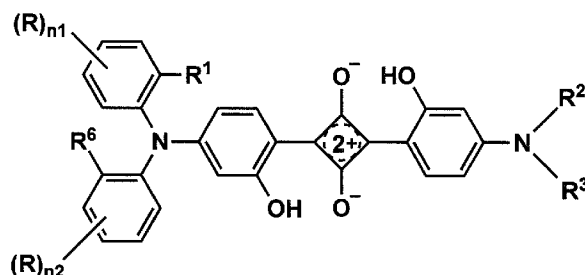
R^5 は、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。

n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

[0019] 4. 前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(4)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする第1項に記載のスクアリリウム化合物。

[0020] [化5]

一般式(4)



[0021] [一般式(4)において、

R^1 及び R^6 は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、置換基を表す。

R^1 と R 、 R^6 と R 又は二つの R が互いに結合して環を形成しても良い。

n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

[0022] 5. 第1項から第4項までのいずれか一項に記載のスクアリリウム化合物を含有することを特徴とする発光性組成物。

[0023] 6. 第1項から第4項までのいずれか一項に記載のスクアリリウム化合物を含有することを特徴とする発光性フィルム。

発明の効果

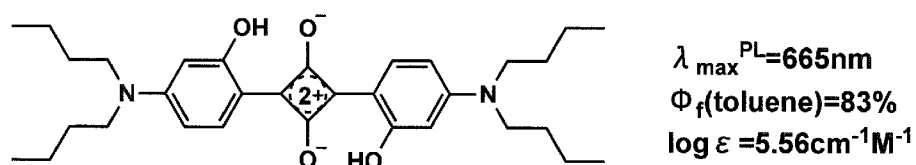
[0024] 本発明の上記手段により、発光効率が高く、特に固体膜中での発光効率の低下が少なく、かつ、耐光性の優れた近赤外光を発光することのできる新規なスクアリリウム化合物を提供することができる。また、当該スクアリリウム化合物を含有する発光性組成物及び発光性フィルムを提供することができる。

[0025] 本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

スクアリリウム化合物は、強い電子アクセプター性を示すスクアリン酸骨格とスクアリリウムドナー性を示すアミノ基からなる構造をしており、赤～近赤外領域にシャープな吸収・発光ピークと高いモル吸光係数を示す。以下に代表的なスクアリリウム化合物 R-3 と光学物性 ($\lambda_{\max}^{\text{PL}}$: 極大発光波長、 Φ_f : 発光量子収率、モル吸光係数 ($\log \epsilon$)) を示した。

[0026] [化6]

R-3



[0027] しかしながら、上記スクアリリウム化合物は高い π 平面性と同一分子内でカチオンとアニオンが共存した双性イオン構造であるため凝集しやすい。その結果、発光材料として見たとき、溶液中では高い発光量子収率を示すものの、固体膜中では凝集し発光量子収率が低下することが知られていた。

[0028] これに対し、本発明のスクアリリウム化合物は、アリールアミンのオルト位に少なくとも一つの置換基があるため、アリールアミンとスクアリン酸骨格が振じれ、分子の π 平面性が低下する。そのため、スクアリリウム化合物同士の相互作用や分散剤との相互作用が抑えられる。その結果、膜中においても凝集起因の消光が生じにくく、発光性が低下しないと考えられる。

[0029] さらに電子供与性の強いアミノ基が置換した芳香族炭化水素環によって、

発光量子収率が向上することが分った。これは、スクアリリウム化合物が、電子アクセプター性を示すスクアリン酸骨格と電子ドナー性を示すアミノ基からなる構造を持っているため、電子供与性の強いドナーを用いると、分子内電荷移動遷移に基づく発光が起こりやすくなるためだと推測される。

[0030] また、本発明のスクアリリウム化合物は従来のスクアリリウム化合物よりも耐光性に優れるという効果を有する。本発明の化合物は励起状態からの熱失活が少ないため、熱による分解が抑えられたこと、及び凝集が抑制されるので凝集起因の分解が抑制されるため、例えば、分子が近づくことによる分子間の反応が抑制されることや、凝集体のように吸収スペクトルがブロードになり、より多くの波長域の光を吸収してしまうことがないためであると推察される。

発明を実施するための形態

[0031] 本発明のスクアリリウム化合物は、前記一般式（１）で表される構造を有することを特徴とする。この特徴は、下記各実施態様（形態）に共通する又は対応する技術的特徴である。

本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記一般式（１）で表される構造を有する化合物が、前記一般式（２）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0032] また、前記一般式（１）で表される構造を有する化合物が、前記一般式（３）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

さらに、前記一般式（１）で表される構造を有する化合物が、前記一般式（４）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

本発明のスクアリリウム化合物を含有した発光性組成物又は発光性フィルムであることが好ましい。

[0033] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0034] 以下、本発明のスクアリリウム化合物、発光性組成物、発光性フィルムに

ついて説明するが、本発明はこれらに限定されない。

《スクアリリウム化合物》

[一般式（１）～（４）で表される構造を有するスクアリリウム化合物]

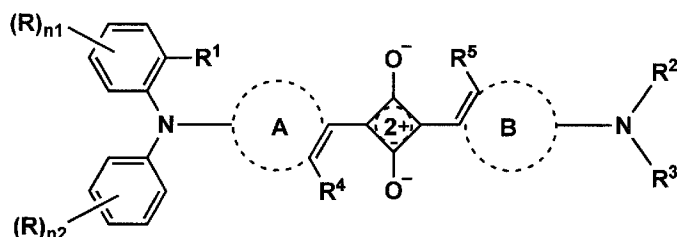
本発明のスクアリリウム化合物は、外部から励起エネルギーを受け取って一重項励起状態に遷移し、その後基底状態に戻るときに蛍光を放射する。またこの化合物は、高いモル吸光係数を示すため、光励起による発光や、フェルスター型エネルギー移動による発光に優れている。さらに耐光性に優れていることが分った。

本発明のスクアリリウム化合物の発光色は、近赤外光色である。具体的には、蛍光スペクトルにおける極大発光波長が、 $650 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲にある。

[0035] 本発明のスクアリリウム化合物は、下記一般式（１）で表される構造を有する。

[化7]

一般式(1)



[0036] [一般式（１）において、

環A及び環Bは、それぞれ独立に、置換基を有してもよい芳香族炭化水素環を表す。R¹は、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R²及びR³は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Rは、置換基を表す。

R¹とR、又は二つのRが、互いに結合して環を形成しても良い。

R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。

n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

[0037] 環Aと環Bで表される芳香族炭化水素環（芳香族炭化水素環基、芳香族炭素環基、アリール基等ともいう。）は、炭素数6～18の置換又は無置換の芳香族炭化水素環であり、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ビフェニル基等を挙げることができる。好ましくは、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

[0038] R^1 で表されるアルキル基としては、炭素数1～10の置換又は無置換のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等が挙げられる。

R^1 で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0039] R^1 で表される芳香族炭化水素基としては、炭素数6～18の置換又は無置換の芳香族炭化水素基であり、例えば芳香族炭化水素基（フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ビフェニル基等）が挙げられる。好ましくは、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

[0040] R^1 で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。

[0041] 一般式（1）における、環A及び環Bが有しても良い置換基、及びRで表される置換基としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、芳香族炭化水素基（例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル

基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等)、ピラゾロトリアゾリル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル

基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスル

ホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジタートブチル基、シクロヘキシルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、ホスホノ基等が挙げられる。好ましくは、アルキル基、芳香族炭化水素基、アミノ基、ヒドロキシ基、シリル基が挙げられる。

また、これらの置換基は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。

[0042] 一般式(1)における置換基の数は、特に制限されない。置換基が二つ以上ある場合、それらの置換基は、互いに同一であっても異なっても良い。隣接する置換基同士はそれぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。例えば、 R^1 と R 、 R^2 と R^3 、二つの R 、 R^5 と R^2 又は R^5 と R^3 が、互いに結合して環を形成しても良い。

[0043] 隣接する置換基同士が形成する環状構造は、芳香環であっても脂肪環であってもよく、またヘテロ原子を含むものであってもよく、さらに環状構造は2環以上の縮合環であってもよい。ここでいうヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択されるものであることが好ましい。形成される環状構造の例として、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピロール環、イミダゾー

ル環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、シクロヘキサジエン環、シクロヘキセン環、シクロペンタエン環、シクロヘプタトリエン環、シクロヘプタジエン環、シクロヘプタエン環、カルバゾール環、ジベンゾフラン環等を挙げることができる。

[0044] R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。 R^2 及び R^3 が互いに結合して環を形成する場合の例としては、例えば、ピペリジン環、モルホリン環が挙げられる。 R^2 及び R^3 は、前述した置換基によってさらに置換されていてもよい。

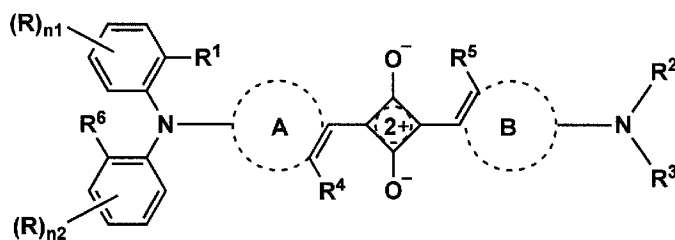
[0045] R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。アミノ基は、置換又は無置換のアミノ基であるが、好ましくは無置換のアミノ基である。

n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、0又は1が好ましい。

[0046] 上記一般式(1)で表されるスクアリリウム化合物が、下記一般式(2)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0047] [化8]

一般式(2)



[0048] [一般式(2)において、

環A及び環Bは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。R¹及びR⁶は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R²及びR³は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Rは、置換基を表す。

R¹とR、R⁶とR又は二つのRが互いに結合して環を形成しても良い。

R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。

n₁及びn₂は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

[0049] 一般式(2)中、環Aと環Bは、一般式(1)と同様に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。

R¹とR⁶は、一般式(1)のR¹と同様に、各々独立にアルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

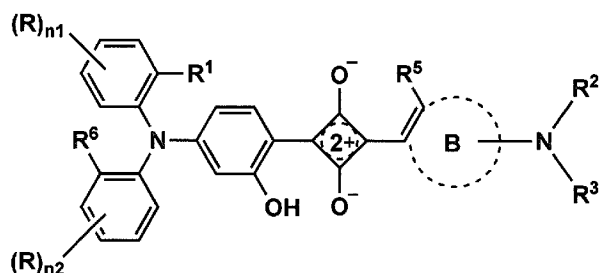
Rは一般式(1)と同様に、置換基を表し、R¹とR、R⁶とR又は二つのRが互いに結合して環を形成しても良い。R⁴とR⁵は、一般式(1)と同様に、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。

n₁及びn₂は、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、0又は1が好ましい。

また、上記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(3)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0050] [化9]

一般式(3)



[0051] [一般式(3)において、

環Bは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。

R^1 及び R^6 は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、置換基を表す。

R^1 と R 、 R^6 と R 又は二つの R が互いに結合して環を形成しても良い。

R^5 は、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。

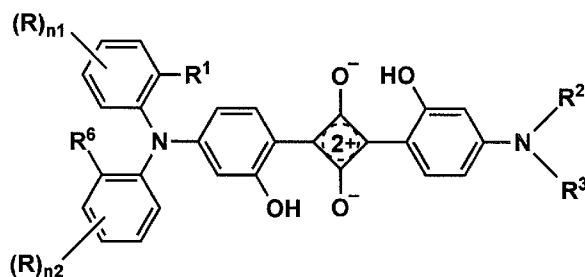
n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

[0052] 一般式(3)において、環B、 R^1 、 R^6 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R 、 n_1 及び n_2 は、一般式(2)における環B、 R^1 、 R^6 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R 、 n_1 及び n_2 と同義である。

また、上記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(4)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0053] [化10]

一般式(4)



[0054] [一般式(4)において、

R^1 及び R^6 は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、置換基を表す。

R^1 と R 、 R^6 と R 又は二つの R が互いに結合して環を形成しても良い。

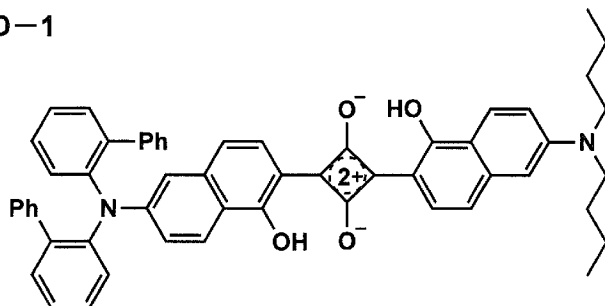
n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

一般式(4)において、 R^1 、 R^6 、 R^2 、 R^3 、 R 、 n_1 及び n_2 は一般式(2)における R^1 、 R^6 、 R^2 、 R^3 、 R 、 n_1 及び n_2 と同義である。

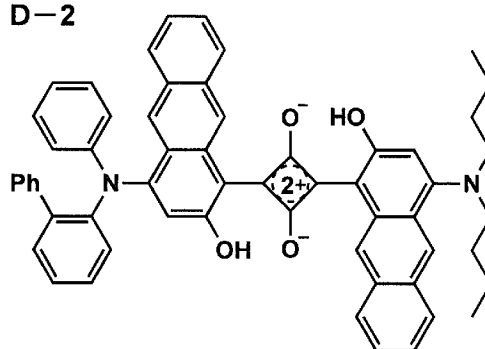
以下に本発明の一般式（１）、（２）、（３）及び（４）で表される構造を有するスクアリリウム化合物の例を挙げるが、本発明はこれに限定されない。

[0055] [化11]

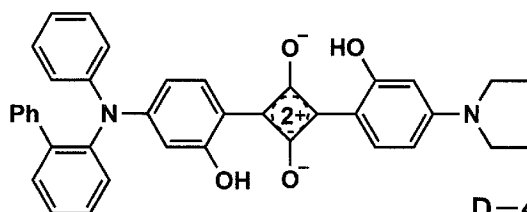
D-1



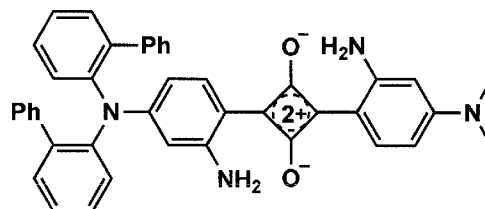
D-2



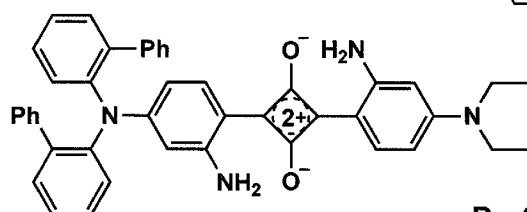
D-3



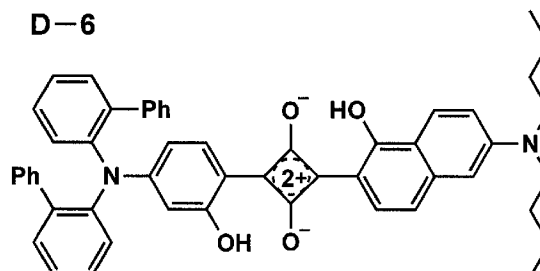
D-4



D-5

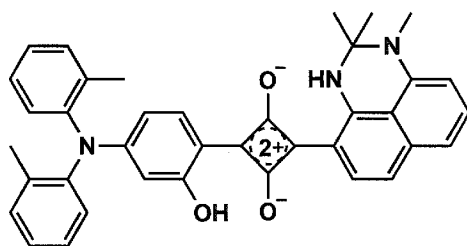


D-6

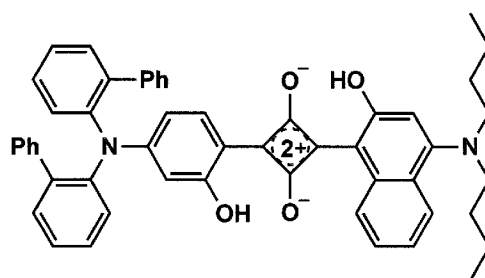


[0056] [化12]

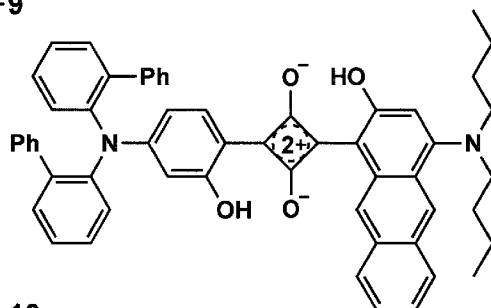
D-7



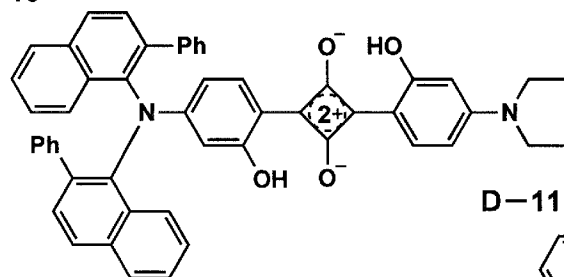
D-8



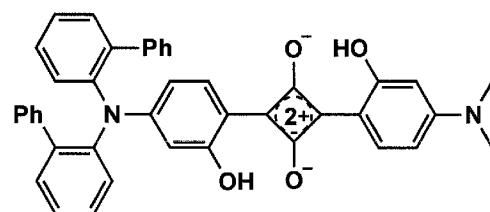
D-9



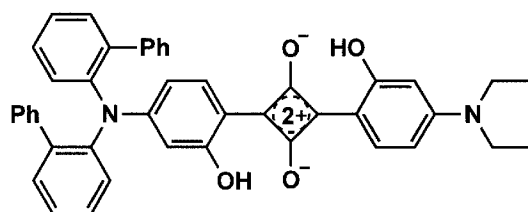
D-10



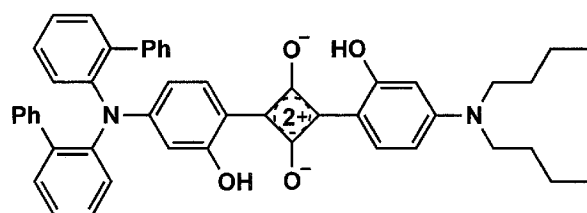
D-11



D-12



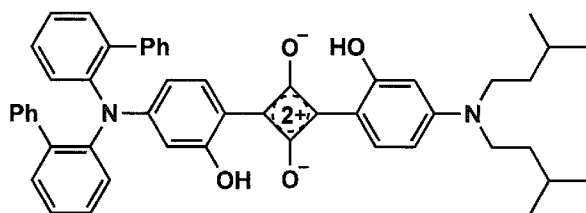
D-13



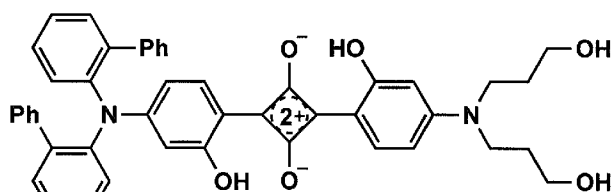
[0057]

[化13]

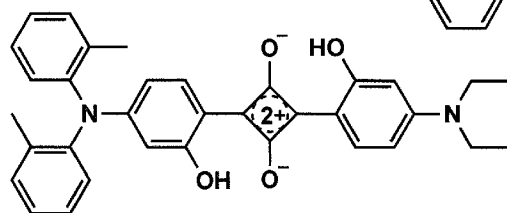
D-14



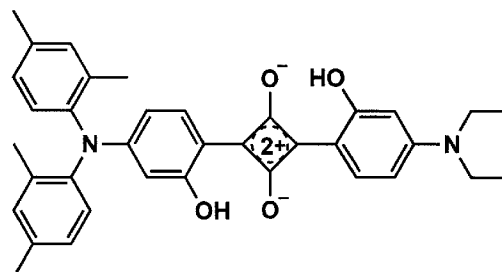
D-15



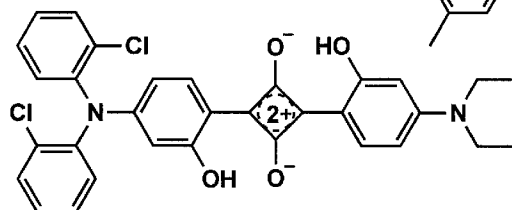
D-16



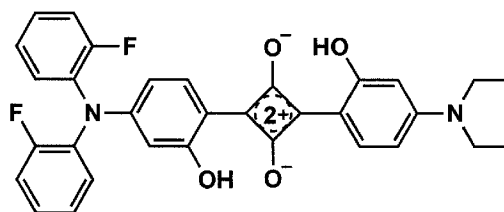
D-17



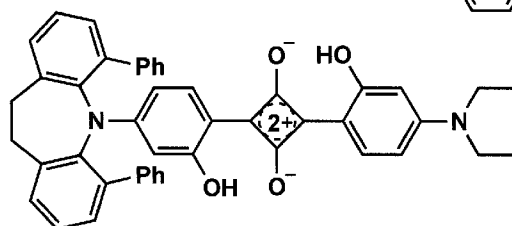
D-18



D-19



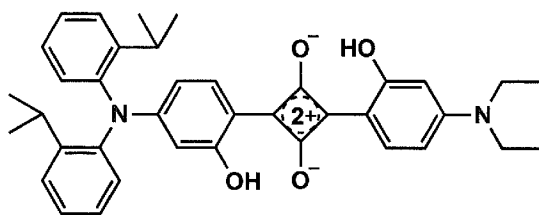
D-20



[0058]

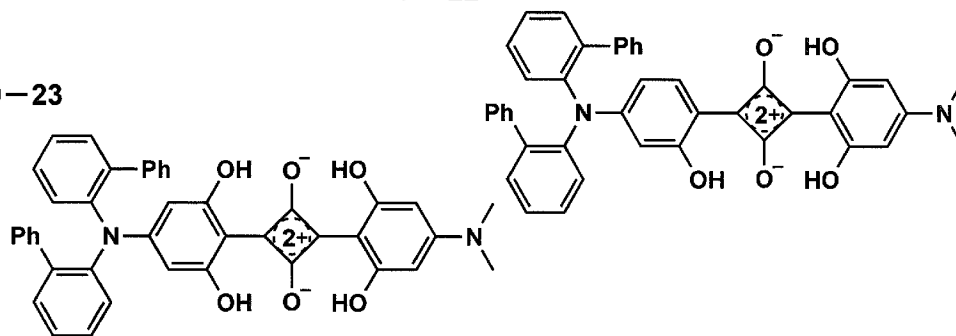
[化14]

D-21



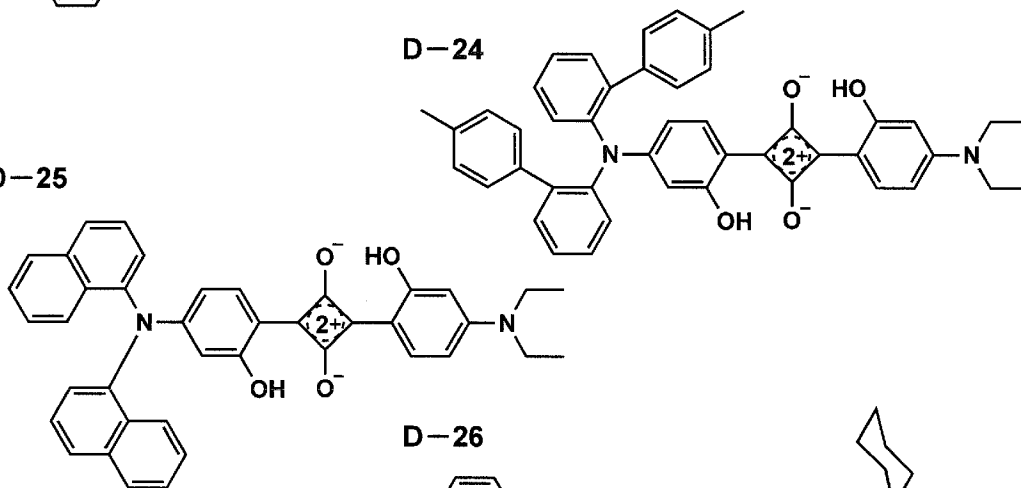
D-22

D-23



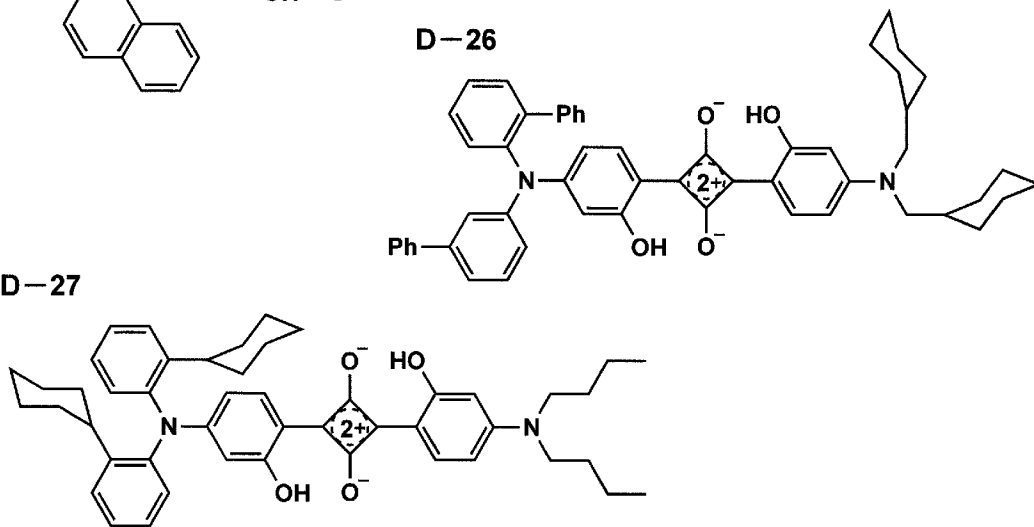
D-24

D-25



D-26

D-27

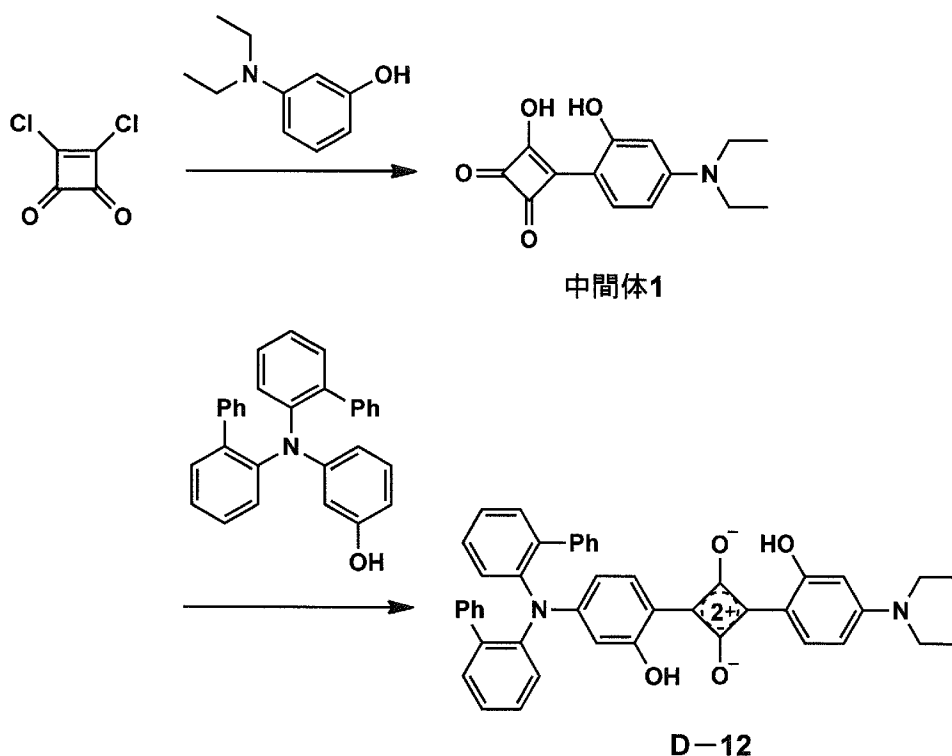


[0059] 〈合成方法〉

本発明の上記スクアリリウム化合物は、例えば、Chemistry o

f Materials, 第23巻、4789ページ(2011年)、The Journal of Physical Chemistry, 第91巻、5184ページ(1987年)に記載の方法、又は、これらの文献に記載の参考文献に記載の方法を参照することにより合成することができる。
一例として、以下に例示化合物D-12の合成例を示す。

[0060] [化15]



[0061] 酢酸(250mL)と水(250mL)の混合溶液中に、2-ジクロロ-1-シクロブテン-3,4-ジオン(25.0g、0.17mol)及びN,N-ジエチル-3-アミノフェノール(24.6g、0.15mol)を加え、加熱還流させながら2時間攪拌した。生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、中間体1を10.5g得た。次に中間体1(2.59g、9.91mol)と3-(ジ([1,1'-ビフェニル]-2-イル)アミノ)フェノール(4.10g、9.91mol)をトルエン(80mL)とノルマルブタノール(40mL)の混合溶液中溶かし、加熱還流させながら24時間攪拌した。生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の例示化合物(D-12)を1.20g得た。

[0062] (蛍光スペクトルの測定)

本発明のスクアリリウム化合物の発光色は、以下の方法で確認することができる。

本発明のスクアリリウム化合物をトルエン溶液中で 10^{-6} M に調整し、常温 (300 K) でこの試料の蛍光スペクトルを測定する。蛍光スペクトルの測定には、分光蛍光光度計 (日立ハイテクノス社製、F7000) を用いる。そして、極大発光波長 (発光強度が最大となる波長; 「発光ピーク波長」ともいう) が 650 ~ 1000 nm の範囲内にあるとき、近赤外色と判断する。

[0063] 《発光性組成物及び発光性フィルム》

本発明の発光性組成物は、本発明のスクアリリウム化合物を含有することを特徴とする。本発明の発光性組成物は、スクアリリウム化合物に、製膜安定性等のために分散剤を加えた組成物、又はこれにさらに溶媒を加えた組成物として用いられることが好ましい。さらに、本発明の発光性フィルムは、本発明のスクアリリウム化合物を含有することを特徴とする。具体的には本発明の発光性組成物をフィルム状に形成することにより作製することができる。

[0064] 分散剤としては、(メタ) アクリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ系樹脂、フッ素系樹脂、フェノール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アラミド樹脂等が挙げられるが、好ましくはポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等である。また、これらの共重合体も同様に好ましい。

[0065] (メタ) アクリレート系樹脂とは、種々のメタクリレート系モノマー、又はアクリレート系モノマーを単独重合、又は共重合することにより合成され

、モノマー種及びモノマー組成比を種々変えることによって、望みの（メタ）アクリレート系樹脂を得ることができる。また本発明においては、（メタ）アクリレート系モノマーと一緒に（メタ）アクリレート系モノマー以外の不飽和二重結合を有する共重合可能なモノマーとともに共重合しても使用可能であり、さらに本発明においては、ポリ（メタ）アクリレート系樹脂と一緒に他の複数の樹脂を混合しても使用可能である。

[0066] 本発明において用いられる（メタ）アクリレート系樹脂を形成するモノマー成分としては、例えば、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジ（エチレングリコール）エチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールメチルエーテル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、塩化エチルトリメチルアンモニウム（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、2-アセトアミドメチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、3-トリメトキシシランプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、2-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられるが、好ましくは（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロ

ピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートである。

[0067] ポリスチレン系樹脂とは、スチレンモノマーの単独重合物、又はスチレンモノマーと共重合可能な他の不飽和二重結合を有するモノマーを共重合したランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体が挙げられる。さらに、かかるポリマーに他のポリマーを配合したブレンド物やポリマーアロイも含まれる。前記スチレンモノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -メチルスチレン-p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、等の核アルキル置換スチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-ブロモスチレン、ジクロルスチレン、ジブロモスチレン、トリクロルスチレン、トリブロモスチレン等の核ハロゲン化スチレン等が挙げられるが、この中でスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

[0068] これらを単独重合又は共重合することによって本発明で用いられる樹脂は、例えば、ベンジルメタクリレート／エチルアクリレート、又はブチルアクリレート等の共重合体樹脂、またメチルメタクリレート／2-エチルヘキシルメタクリレート等の共重合体樹脂、またメチルメタクリレート／メタクリル酸／ステアリルメタクリレート／アセトアセトキシエチルメタクリレートの共重合体樹脂、またスチレン／アセトアセトキシエチルメタクリレート／ステアリルメタクリレートの共重合体樹脂、また、スチレン／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ステアリルメタクリレートの共重合体、さらには、2-エチルヘキシルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の共重合体樹脂等が例として挙げられる。

[0069] また、本発明のスクアリリウム化合物を有機EL素子の発光材料として使用する場合、分散剤として公知のホスト化合物を用いることができる。その

具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、米国特許出願公開第2003/0175553号、米国特許出願公開第2006/0280965号、米国特許出願公開第2005/0112407号、米国特許出願公開第2009/0017330号、米国特許出願公開第2009/0030202号、米国特許出願公開第2005/0238919号、国際公開第2001/039234号、国際公開第2009/021126号、国際公開第2008/056746号、国際公開第2004/093207号、国際公開第2005/089025号、国際公開第2007/063796号、国際公開第2007/063754号、国際公開第2004/107822号、国際公開第2005/030900号、国際公開第2006/114966号、国際公開第2009/086028号、国際公開第2009/003898号、国際公開第2012/023947号、特開2008-074939号公報、特開2007-254297号

公報、欧州特許第2034538号明細書、国際公開第2011/055933号、国際公開第2012/035853号、特開2015-38941号公報等である。

[0070] 本発明の発光性組成物及び発光性フィルムにおける発光材料の含有量は、上記分散剤100質量部に対する好ましい下限が0.001質量部、好ましい上限が50質量部である。上記発光材料の含有量がこの範囲内であると、高い透明性を有し、かつ、光線が照射されることにより高い輝度の画像を表示することができる。上記発光材料の含有量のより好ましい下限は0.01質量部、より好ましい上限は10質量部、更に好ましい下限は0.05質量部、更に好ましい上限は8質量部、特に好ましい下限は0.1質量部、特に好ましい上限は5質量部である。

[0071] [発光量子収率]

発光量子収率は、吸収された光子数と放出された光子数の割合で表される。励起された分子の全てが蛍光によって基底状態に戻れば、発光量子収率は1となるが、実際は無輻射失活によって1とはならない。

[0072] 無輻射失活とは、蛍光を発しないで基底状態に戻る遷移で、項間交差による三重項状態への緩和の他、電子状態のエネルギーが振動エネルギーなどに転化して最終的に熱エネルギーになる内部転換や、他の分子にエネルギーを移すエネルギー移動などがある。

[0073] 励起状態にある分子の蛍光遷移と無輻射遷移の速度定数をそれぞれ K_f と K_{nr} とおくと、発光量子収率 Φ (%) は、

$$\Phi (\%) = (K_f / (K_f + K_{nr})) \times 100$$

で表される。

したがって、発光量子収率を向上させるためには、励起状態にある分子の無輻射失活を抑えることが必要である。

[0074] 本発明においては、無輻射失活を抑えるために、スクアリウム化合物のアリールアミンのオルト位に少なくとも一つの置換基を有する。この置換基により分子の π 平面性が低下し、分子間の凝集が抑えることができる。その

結果、凝集に起因する消光が小さくなり、発光性が向上すると推察される。

実施例

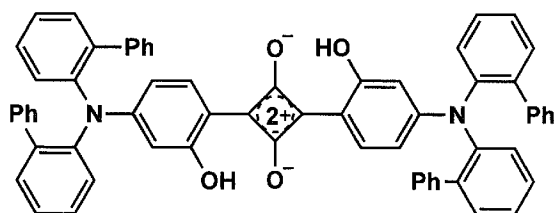
[0075] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

〔実施例 1〕

比較例で用いた化合物を以下に示す。

[0076] [化16]

R-4



[0077] <量子収率の測定>

本発明のスクアリリウム化合物 D-1、D-3、D-5、D-6、D-7、D-10、D-12、D-17、D-21 及び D-26、比較用化合物 R-1 及び R-4 の各々について、溶液中及び膜中での発光量子収率を、それぞれ以下の方法で測定した。

[0078] (1) 溶液中での発光量子収率の評価

本発明のスクアリリウム化合物又は比較用化合物を、 10^{-6} M になるようにトルエン中に溶解させた。得られた溶液の発光量子収率を、絶対 PL 量子収率測定装置（浜松ホトニクス社製：C11347）を用いて測定した。

[0079] (2) 膜中での発光量子収率の評価

CBP（4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニル）と本発明のスクアリリウム化合物又は比較用化合物とを、クロロホルム中にそれぞれの比率が 99.5 質量%、0.5 質量%となるように溶解させた。得られた溶液を、石英基板上に 500 rpm、30 秒の条件下スピコート法により塗布して薄膜を形成した後、50℃にて 30 分間乾燥させた。得られた薄膜の絶

対PL量子収率を、絶対PL量子収率測定装置（浜松ホトニクス社製：C11347）を用いて測定し、膜中での発光量子収率とした。表1では、溶液中のD-1の発光量子収率を100とする相対値で示した。

[0080] （耐光性）

発光量子収率の測定と同条件で作製した膜を、ガラスで覆い、太陽光の下に1週間曝露した後のサンプルと未曝露サンプルからの極大吸収波長における吸収強度の低下を残存率で算出し、以下の基準で評価した。なお、極大吸収波長における吸収強度の測定は、分光光度計（日立ハイテクノス社製、U-3300）を用いた。

[0081] 残存率（％）＝（曝露試料極大吸収波長強度／未曝露試料極大吸収波長強度）×100

○： 残存率が90％以上

△： 残存率が80％以上～90％未満

×： 残存率が80％未満

実用上は、残存率90％以上が好ましい。

以上の結果を表1に示す。

[0082] なお、本発明のスクアリリウム化合物である例示化合物D-1、D-3、D-5、D-6、D-7、D-10、D-12、D-17、D-21及びD-26はトルエン中700～850nmの近赤外領域に極大発光波長を有することを確認した。測定は、前述した分光蛍光光度計（日立ハイテクノス社製、F7000）を用いた。

[0083]

[表1]

表 I

測定材料	発光量子収率(相対値)		耐光性	備考
	溶液	膜		
D - 1	100	97	△	本発明
D - 3	103	105	△	本発明
D - 5	100	97	△	本発明
D - 6	114	111	○	本発明
D - 7	114	108	○	本発明
D - 10	121	119	○	本発明
D - 12	130	127	○	本発明
D - 17	122	124	○	本発明
D - 21	127	122	○	本発明
D - 26	124	125	○	本発明
R - 1	41	29	×	比較例
R - 4	90	86	△	比較例

[0084] 表 I より、本発明のスクアリリウム化合物は、発光効率が高く、かつ、耐光性が優れていることが分る。

産業上の利用可能性

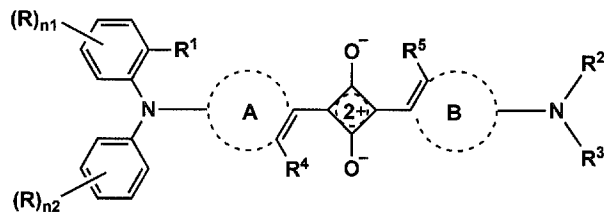
[0085] 本発明のスクアリリウム化合物は、発光効率が高く、特に固体膜中での発光効率の低下が少なく、かつ、耐光性の優れた近赤外光を発光することができる。赤外線カメラ、生体イメージング、生体センシング及び赤外線通信などへ利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される構造を有することを特徴とするスクアリリウム化合物。

[化1]

一般式(1)



[一般式（１）において、

環 A 及び環 B は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。R¹は、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R²及び R³は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、置換基を表す。

R¹と R、又は二つの R が、互いに結合して環を形成しても良い。

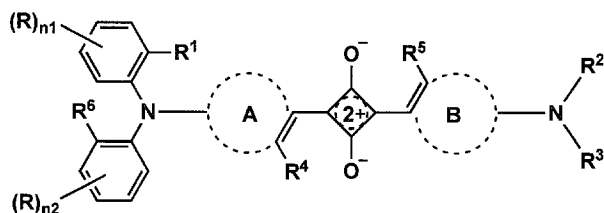
R⁴及び R⁵は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。

n 1 及び n 2 は、それぞれ独立に、0～4 の整数を表す。]

[請求項2] 前記一般式（１）で表される構造を有する化合物が、下記一般式（２）で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のスクアリリウム化合物。

[化2]

一般式(2)



[一般式(2)において、

環A及び環Bは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。 R^1 及び R^6 は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Rは、置換基を表す。

R^1 とR、 R^6 とR又は二つのRが互いに結合して環を形成しても良い。

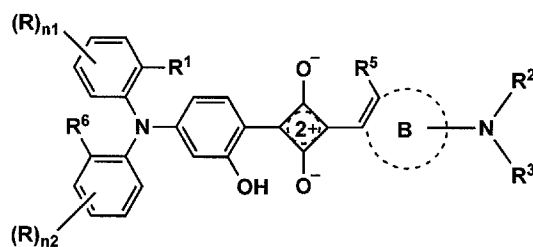
R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。

n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

[請求項3] 前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(3)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のスクアリリウム化合物。

[化3]

一般式(3)



[一般式(3)において、

環Bは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。

R^1 及び R^6 は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Rは、置換基を表す。

R^1 とR、 R^6 とR又は二つのRが互いに結合して環を形成しても良い。

。

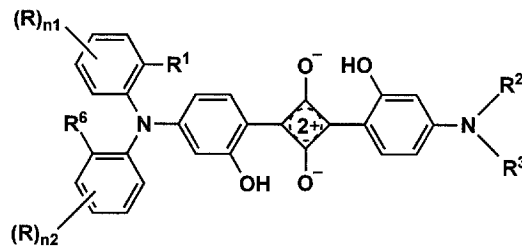
R^5 は、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。

n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

[請求項4] 前記一般式(1)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(4)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のスクアリリウム化合物。

[化4]

一般式(4)



[一般式(4)において、

R^1 及び R^6 は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、置換基を表す。

R^1 と R 、 R^6 と R 又は二つの R が互いに結合して環を形成しても良い

。

n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。]

[請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載のスクアリリウム化合物を含有することを特徴とする発光性組成物。

[請求項6] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載のスクアリリウム化合物を含有することを特徴とする発光性フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C211/54 (2006.01) i, C07C209/68 (2006.01) i,
C07C211/58 (2006.01) i, C07D239/70 (2006.01) i,
C08K5/18 (2006.01) i, C08L101/00 (2006.01) i, C09K11/06 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07C211/54, C07C209/68, C07C211/58, C07D239/70, C08K5/18,
C08L101/00, C09K11/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-146846 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 08 June 1989, claims (Family: none)	1-6
A	JP 2014-169284 A (YAMAGATA UNIV.) 18 September 2014, claim 1 (Family: none)	1-6

☒ 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 but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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
30 October 2019 (30.10.2019)

Date of mailing of the international search report
12 November 2019 (12.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034329

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/043185 A1 (FUJIFILM CORP.) 08 March 2018, paragraph [0022] & US 2019/0196073 A1 (paragraph [0086]) & KR 10-2019-0027931 A & CN 109642972 A & TW 201839085 A	1-6
A	WANG, Siyi et al., "N, N-diarylanilinosquaraines and their application to organic photovoltaics", Chemistry of Materials, 2011, vol. 23, pp. 4789-4798	1-6
P, A	WO 2018/207776 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 15 November 2018, claim 1 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C211/54(2006.01)i, C07C209/68(2006.01)i, C07C211/58(2006.01)i, C07D239/70(2006.01)i, C08K5/18(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C211/54, C07C209/68, C07C211/58, C07D239/70, C08K5/18, C08L101/00, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 1-146846 A (富士ゼロックス株式会社) 1989. 06. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-169284 A (国立大学法人山形大学) 2014. 09. 18, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 10. 2019

国際調査報告の発送日

12. 11. 2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桜田 政美

4 H

3771

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2018/043185 A1 (富士フイルム株式会社) 2018. 03. 08, 段落 2 2 & US 2019/0196073 A1 (paragraph 86) & KR 10-2019-0027931 A & CN 109642972 A & TW 201839085 A	1-6
A	WANG, Siyi et al., N,N-diarylanilinosquaraines and their application to organic photovoltaics, Chemistry of Materials, 2011, Vol.23, PP.4789-4798	1-6
P, A	WO 2018/207776 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2018. 11. 15, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-6