

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3854792号
(P3854792)

(45) 発行日 平成18年12月6日(2006.12.6)

(24) 登録日 平成18年9月15日(2006.9.15)

(51) Int. Cl.		F I	
CO9K	11/06 (2006.01)	CO9K	11/06 645
CO7D	487/04 (2006.01)	CO7D	487/04 137
CO7D	519/00 (2006.01)	CO7D	519/00 311
HO1L	51/50 (2006.01)	HO5B	33/14 B

請求項の数 5 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2000-288030 (P2000-288030)	(73) 特許権者	396023948
(22) 出願日	平成12年9月22日(2000.9.22)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開2001-139940 (P2001-139940A)		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(43) 公開日	平成13年5月22日(2001.5.22)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
審査請求日	平成14年11月18日(2002.11.18)	(74) 代理人	100078662
(31) 優先権主張番号	99810868.2		弁理士 津国 肇
(32) 優先日	平成11年9月27日(1999.9.27)	(74) 復代理人	100116919
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 齋藤 房幸
前置審査		(74) 復代理人	100135873
			弁理士 小澤 圭子
		(72) 発明者	大谷 淳司
			兵庫県神戸市灘区篠原台5-1-1201
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジケトピロロピロール類を含むエレクトロルミネセンス素子

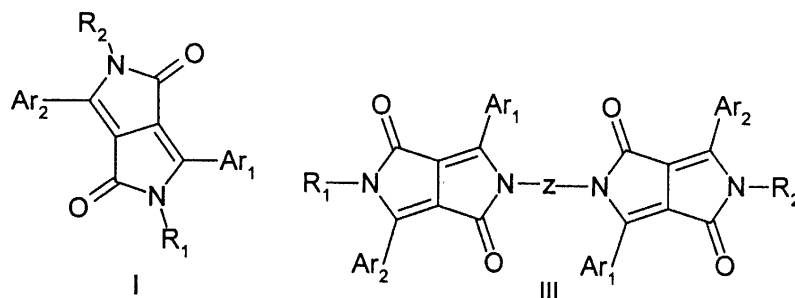
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (a) 陽極、
- (b) 正孔輸送層、
- (c) 発光層、
- (d) 場合によっては電子輸送層及び
- (e) 陰極

をこの順序で含み、かつ発光物質を含み、該発光物質が、式I又は式III

【化35】



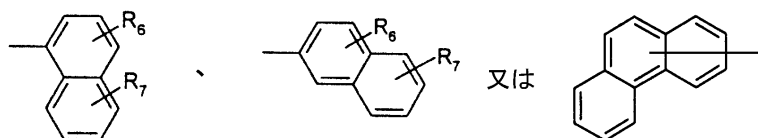
(式中、

(1) R₁及びR₂は、互いに独立して、-CR₃R₄-(CH₂)_m-Ar₃を表し、

Ar_3 は、置換されていないフェニルを表し、

Ar_1 及び Ar_2 は、互いに独立して、

【化36】



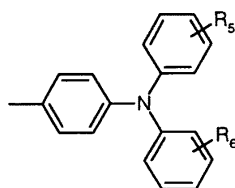
であるか；

(2) R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、又は $-CR_3R_4 - (CH_2)_m - Ar_3$ を表し、

Ar_3 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又はハロゲンで1～3回置換されていてもよいフェニルを表し、

Ar_1 及び Ar_2 は、

【化37】



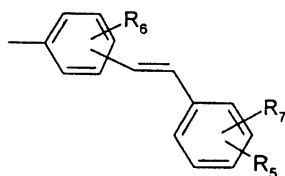
であるか；あるいは

(3) R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルもしくは Ar_3 で1～3回置換されていてもよいアリル又は $-CR_3R_4 - (CH_2)_m - Ar_3$ を表し、

Ar_3 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲンもしくはフェニル（これは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていてもよい）で1～3回置換されていてもよいフェニル又は1-もしくは2-ナフチルを表し、

Ar_1 及び Ar_2 は、互いに独立して、

【化38】



であり；

R_3 及び R_4 は、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルを表すか、 $C_1 \sim C_3$ アルキルで1～3回置換されていてもよいフェニルを表し、

m は、0、1、2、3又は4を表し、

R_5 、 R_6 及び R_7 は、互いに独立して、水素、シアノ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $-NR_8R_9$ 、 $-OR_{10}$ 、 $-S(O)_nR_8$ 、 $-Se(O)_nR_8$ 又は $C_1 \sim C_8$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていてもよいフェニルを表し、

R_8 及び R_9 は、互いに独立して、水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $-CR_3R_4 - (CH_2)_m -$ フェニルもしくは $C_6 \sim C_{24}$ アリールである R_{10} 又は5～7個の環原子を含む飽和もしくは不飽和複素環式基を表し、該環は、炭素原子ならびに窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択される1～3個のヘテロ原子からなり、フェニル、該アリール及び複素環式基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又はハロゲンで1～3回置換されていてもよく、あるいは、 R_8 及び R_9 は、 $-C(O)R_{11}$ を表し、 R_{11} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 R_{10} 、 $-OR_{12}$ 又は $-NR_{13}$

10

20

30

40

50

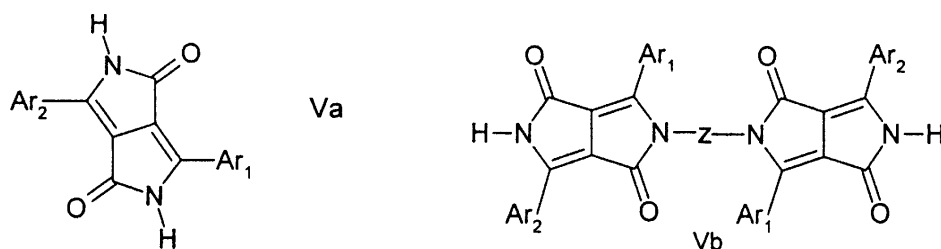
R_{14} であることができ、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール又は5～7個の環原子を含む飽和もしくは不飽和複素環式基を表し、該環は、炭素原子ならびに窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択される1～3個のヘテロ原子からなり、ここでアリール及び複素環式基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていてもよく、あるいは、 $-NR_8R_9$ は、 R_8 と R_9 とが一緒になってテトラメチレン、ペンタメチレン、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH_2-CH_2-NR_5-CH_2-CH_2-$ 、好ましくは $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ を表す五又は六員の複素環式基を表し、 n は、0、1、2又は3を表し、 Z は、単結合、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシもしくはフェニルで1～3回置換されていてもよい $C_2 \sim C_6$ アルキレン、フェニレン又はナフチレンからなる群より選択されるジラジカルを表す。) 10

によって示されるジケトピロロピロール(DPP)である、エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】

請求項1記載の化合物I又はIIIを製造する方法であって、第一工程で、式Va又はVb

【化5】



(式中、 Ar_1 及び Ar_2 は、請求項1で定義したとおりである)

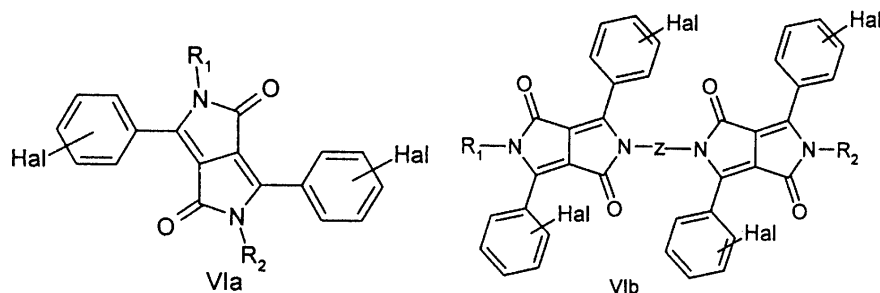
のDPP誘導体を塩基で処理すること、第二工程で、第一工程で得た反応混合物を通常のアルキル化剤で処理することを含み、該第一工程で、該塩基が、水素化物、アルカリ金属アルコキシド又はカーボネートであり、該アルキル化剤が、スルホネート、トシラート、メシラート、カーボネート、スルフェート又は式 $(R_1)_{1又は2}X$ (X は、 SO_3^- 、(p-メチルフェニル) SO_2^- 、(2,4,6-トリメチルフェニル)- SO_2^- 、 $-CO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 又はハロゲンを表す)のハロゲン化合物であるか、 $(R_1)_{1又は2}X$ と $(R_2)_{1又は2}X$ との混合物である方法。 30

【請求項3】

請求項1記載の化合物I又はIIIを製造する方法であって、

(a) 第一工程で、式VIa又はVIb

【化6】



(式中、 R_1 及び R_2 は、請求項1で定義したとおりであり、 Hal はハロゲンを表す)のDPP誘導体を求核剤、たとえば第二級アミン HNR_8R_9 、チオール HSR_8 もしくは $HS(O)_nR_8$ 、アルコール HOR_{10} 、ジセレニド $R_8(O)_nSe-Se(O)_nR_8$ で、好ましくは1.2:1～0.8:1の、又は R_2 が R_1 と同じ意味を有するならば1:2。 50

5 ~ 1 : 1 の、DPP VI a 又は VI b と求核剤とのモル比で、無水双極性非プロトン性溶媒及び求核剤 1 モルあたり通常 0 . 1 ~ 1 5 モルの量の無水塩基の存在下、通常 1 0 0 ~ 2 2 0 の温度及び一般に 1 0 0 ~ 3 0 0 kPa の圧力で処理し、場合によっては得られた化合物 V a 又は V b を単離することと、

(b) 次に、得られた化合物 V a 又は V b (請求項 2 で定義するとおり) を塩基で処理したのち、第二工程で、(b) の第一工程で得られた反応混合物を通常のアルキル化剤で処理することとを含み、(b) の第一工程で、該塩基が、水素化物、アルカリ金属アルコキシド又はカーボネートであり、該アルキル化剤が、スルホネート、トシラート、メシラート、カーボネート、スルフェート又は式 $(R_1)_{1 \text{ 又は } 2} X$ (X は、 $S O_3^-$ 、(p - メチルフェニル) - $S O_2^-$ 、(2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) $S O_2^-$ 、 $- C O_3^-$ 、 $- S O_4^-$ 又はハロゲンを表す) のハロゲン化合物であるか、 $(R_1)_{1 \text{ 又は } 2} X$ と $(R_2)_{1 \text{ 又は } 2} X$ との混合物である方法。

10

【請求項 4】

(a) 着色された高分子量有機材料の全質量を基準にして 0 . 0 1 ~ 5 0 質量 % の、請求項 1 記載の蛍光 DPP I 又は III と、

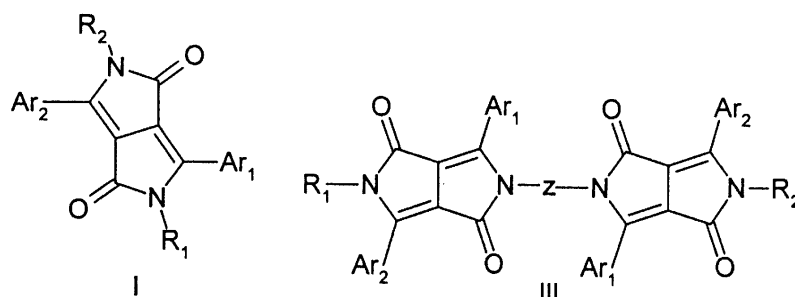
(b) 着色された高分子量有機材料の全質量を基準にして 9 9 . 9 9 ~ 5 0 質量 % の高分子量有機材料と、

(c) 所望により、有効量の通例の添加物と、
を含む組成物。

【請求項 5】

式 I 又は式 III

【化 7】



30

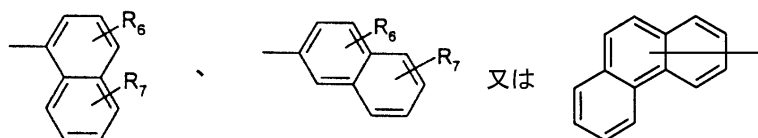
(式中、

(1) R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $- C R_3 R_4 - (C H_2)_m - A r_3$ を表し、

$A r_3$ は、置換されていないフェニルを表し、

$A r_1$ 及び $A r_2$ は、互いに独立して、

【化 8】



40

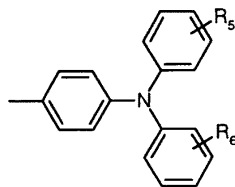
であるか；

(2) R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、又は $- C R_3 R_4 - (C H_2)_m - A r_3$ を表し、

$A r_3$ は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又はハロゲンで 1 ~ 3 回置換されていてもよいフェニルを表し、

$A r_1$ 及び $A r_2$ は、

【化10】



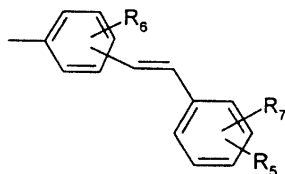
であるか；あるいは

(3) R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルもしくは Ar_3 で 1 ~ 3 回置換されていてもよいアリル又は $-CR_3R_4-(CH_2)_m-Ar_3$ を表し

Ar_3 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲンもしくはフェニル（これは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてもよい）で 1 ~ 3 回置換されていてもよいフェニル又は 1 - もしくは 2 - ナフチルを表し、

Ar_1 及び Ar_2 は、互いに独立して、

【化32】



であり；

R_3 及び R_4 は、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルを表すか、 $C_1 \sim C_3$ アルキルで 1 ~ 3 回置換されていてもよいフェニルを表し、

m は、0、1、2、3 又は 4 を表し、

R_5 、 R_6 及び R_7 は、互いに独立して、水素、シアノ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $-NR_8R_9$ 、 $-OR_{10}$ 、 $-S(O)_nR_8$ 、 $-Se(O)_nR_8$ 又は $C_1 \sim C_8$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてもよいフェニルを表し、

R_8 及び R_9 は、互いに独立して、水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロ

ロアルキル、 $-CR_3R_4-(CH_2)_m$ -フェニルもしくは $C_6 \sim C_{24}$ アリールである R_{10} 又は 5 ~ 7 個の環原子を含む飽和もしくは不飽和複素環式基を表し、該環は、炭素原子ならびに窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子からなり、フェニル、該アリール及び複素環式基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又はハロゲンで 1 ~ 3 回置換されていてもよく、あるいは、 R_8 及び R_9 は、 $-C(O)R_{11}$ を表し

R_{11} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 R_{10} 、 $-OR_{12}$ 又は $-NR_{13}$ R_{14} であることができ、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール又は 5 ~ 7 個の環原子を含む飽和もしくは不飽和複素環式基

を表し、該環は、炭素原子ならびに窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子からなり、ここでアリール及び複素環式基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は C_1 ~ C_8 アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていてもよく、あるいは、 $-NR_8R_9$ は、 R_8 と R_9 とが一緒になってテトラメチレン、ペンタメチレン、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH_2-CH_2-NR_5-CH_2-CH_2-$ 、好ましくは $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ を表す五又は六員の複素環式基を表し、 n は、0、1、2 又は 3 を表し、 Z は、単結合、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシもしくはフェニルで 1 ~ 3 回置換されていてもよい $C_2 \sim C_6$ アルキレン、フェニレン又はナフチレンからなる群より選択される

ジラジカルを表す。ただし、 R_6 と R_7 とが同時に水素を表すことはない）

によって示される蛍光ジケトピロロピロール。

【発明の詳細な説明】

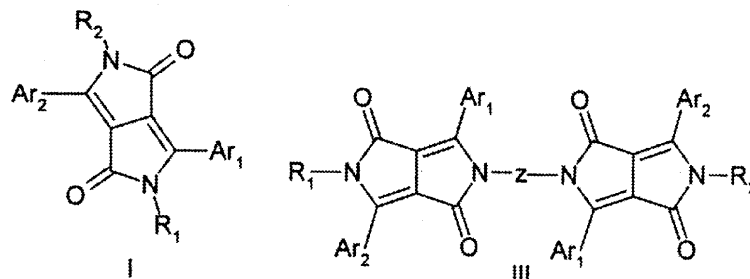
【0001】

本発明は、(a)陽極(アノード)、
 (b)正孔輸送層、
 (c)発光層、
 (d)場合によっては電子輸送層及び
 (e)陰極(カソード)

をこの順序で含み更に、発光物質を含み、該発光物質が、式I又は式III

【0002】

【化11】



10

【0003】

(式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルキルもしくは Ar_3 で1~3回置換されていてもよいアリル又は $-CR_3R_4-(CH_2)_m-Ar_3$ を表し、

20

R_3 及び R_4 は、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルを表すか、 $C_1 \sim C_3$ アルキルで1~3回置換されていてもよいフェニルを表し、

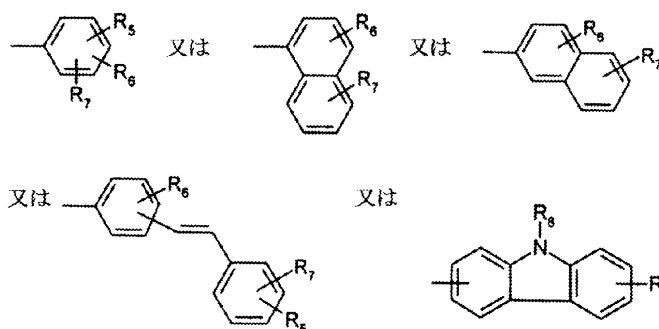
Ar_3 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲンもしくはフェニル($C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1~3回置換されていてもよい)で1~3回置換されていてもよいフェニル又は1-もしくは2-ナフチルを表し、

m は、0、1、2、3又は4を表し、

Ar_1 及び Ar_2 は、互いに独立して、アリール基、好ましくは

【0004】

【化12】



30

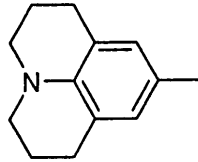
【0005】

又は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシもしくはフェニルで1~4回置換されていてもよいコロリジル、

【0006】

【化13】

40



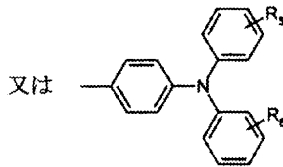
【 0 0 0 7 】

又は

【 0 0 0 8 】

【 化 1 4 】

10



【 0 0 0 9 】

であり、

R_5 、 R_6 及び R_7 は、互いに独立して、水素、シアノ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $-NR_8R_9$ 、 $-OR_{10}$ 、 $-S(O)_nR_8$ 、 $-Se(O)_nR_8$ 又は $C_1 \sim C_8$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていてもよいフェニルを表し、

20

R_8 及び R_9 は、互いに独立して、水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $-CR_3R_4$ 、 $-(CH_2)_m$ 、 $-Ph$ もしくは R_{10} (R_{10} は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールを表す)又は5～7個の環原子を含む飽和もしくは不飽和複素環式基を表し、該環は、炭素原子ならびに窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択される1～3個のヘテロ原子からなり、 Ph 、該アリール及び複素環式基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又はハロゲンで1～3回置換されていてもよく、あるいは、 R_8 及び R_9 は、 $-C(O)R_{11}$ を表し、 R_{11} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 R_{10} 、 $-OR_{12}$ 又は $-NR_{13}R_{14}$ であることができ、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール又は5～7個の環原子を含む飽和もしくは不飽和複素環式基を表し、該環は、炭素原子ならびに窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択される1～3個のヘテロ原子からなり、ここでアリール及び複素環式基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていてもよく、あるいは、 $-NR_8R_9$ は、 R_8 と R_9 とが一緒になってテトラメチレン、ペンタメチレン、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH_2-CH_2-NR_5-CH_2-CH_2-$ 、好ましくは $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ を表す五又は六員の複素環式基を表し、 n は、0、1、2又は3を表し、 Z は、単結合、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシもしくはフェニルで1～3回置換されていてもよい $C_2 \sim C_6$ アルキレン、フェニレン又はナフチレンからなる群より選択されるジラジカルを表す)

30

40

によって示されるジケトピロロピロール (DPP) である、エレクトロルミネセンス素子に関する。

【 0 0 1 0 】

薄膜タイプのエレクトロルミネセンス素子は通常、本質的に1対の電極と、それらの間の少なくとも一つの電荷輸送層とからなる。通常は、二つの電荷輸送層、正孔輸送層 (陽極に隣接) 及び電子輸送層 (陰極に隣接) が存在する。これらのいずれかが一つが、正孔輸送物質又は電子輸送物質としてのその性質に依存して、無機又は有機蛍光物質を発光物質として含有する。また、発光物質を正孔輸送層と電子輸送層との間のさらなる層として使用することが一般的である。

【 0 0 1 1 】

50

現在、有機蛍光物質を含有する有機エレクトロルミネセンス（EL）素子は、たとえばAppl. Phys. Lett., 51, 913(1987)に記載されている真空蒸着法によって製造することが一般的である。一般に、発光物質の構造にしたがって2種類の真空蒸着法（一成分法及び二成分（又は「ホスト-ゲスト型」もしくは「二元系」）法（たとえばJ. Appl. Phys., 65, 3610(1989)に記載されている））が適用される。

【0012】

一成分系で赤色、緑色又は青色の光を発するためには、発光物質そのものが赤色、緑色又は青色の強い蛍光を発しなければならない。さらには、真空蒸着法は、均質な蒸着膜を形成できなければならない、そのようにして形成された膜は、正孔及び/又は電子のための適切な（「キャリア」）移動性、すなわち半導体の性質を賦与されなければならない。

10

【0013】

緑色又は青色の領域の光を発する物質は数多く知られている。

【0014】

JP-B22,749,407（Pioneer Electron社&Nippon Kayaku社）は、発光物質としてN,N'-ビス（2,5-ジ-tert-ブチルフェニル）-3,4,9,10-ペリレンジカルボキシミドを記載している。しかし、その輝度は、工業的用途には不十分である27cd/m²しかない。

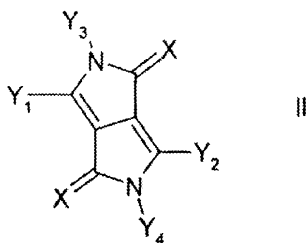
【0015】

JP-A2,296,891（Ricoh）は、正電極、負電極及び正電極と負電極との間に保持された一つの有機化合物層もしくは複数の有機化合物層を含むが、正孔輸送物質を含まないエレクトロルミネセンス素子の特許請求している。前記有機化合物層の少なくとも一つの層は、以下の式IIによって示されるピロロピロール化合物を含む層である。

20

【0016】

【化15】



30

【0017】

式中、Y₁及びY₂は、互いに独立して、置換又は非置換のアルキル、シクロアルキル又はアリール基を表し、Y₃及びY₄は、互いに独立して、水素原子又は置換又は非置換のアルキルもしくはアリール基を表し、Xは、酸素原子又は硫黄原子を表す。4種の化合物、すなわち、Xはすべての場合で酸素を表し、（a）Y₃=Y₄=メチルであり、Y₁=Y₂=p-トリルである化合物、（b）Y₃=Y₄=メチルであり、Y₁=Y₂=水素である化合物、（c）Y₃=Y₄=水素であり、Y₁=Y₂=p-トリルである化合物及び（d）Y₃=Y₄=Y₁=水素であり、Y₂=p-クロロフェニルである化合物しか明示的に挙げられていない。しかし、JP-A25,532,633（以下を参照）によると、同じ発明者の追跡研究が、DPP化合物IIが他の化合物とともに使用されてはじめて発光が見られることを明らかにした。この観測は、DPP IIが単独で使用されても、すなわちトリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム（「Alq₃」）の添加なしでは、発光が見られないことを示す、JP-A25,320,663の比較例2によって裏付けられている。

40

【0018】

JP-A25,320,663（Sumitomo）は、DPP化合物の0.005～15質量部の量の発光物質を含む発光層を1対の電極の間に有し、少なくとも一方の電極が透明又は半透明である有機EL素子の特許請求している。主クレームはAlq₃の使用を記載していないが、明細書及び例、特に比較例2から、Alq₃が請求項に係わるEL素子に必須

50

の特徴であることは明らかである。

【0019】

J P - A 2 9 0 0 3 4 4 8 (Toyo Ink) は、電子輸送物質として D P P 化合物を含有する発光層又は発光層及び電子注入層を含む有機化合物薄膜層を 1 対の電極の間に有し、電子注入層が電子輸送物質として D P P 化合物を含有する有機 E L 素子の特許請求している。加えて、正孔注入層をさらに含む別の E L 素子が特許請求されている。請求項に係わる E L 素子の欠点は、例にしたがって、A l q₃及びフェナントレンジアミンを正孔注入物質として常に使用しなければならないことである。

【0020】

欧州公開特許第 4 9 9 , 0 1 1 号公報は、D P P 化合物を含む有機 E L 素子の特許請求している。しかし、電子輸送層を有しない系しか立証されていない。さらに、結晶性の高い有機顔料しか発光物質として使用すべきでない。しかし、発光物質の要件の一つは、その形態学的安定性である。結晶性物質は、蒸着膜中で形態的に変化する傾向を示す。これは、素子耐久性を保証する際に欠点になる。

10

【0021】

通常、ホスト - ゲスト型の発光物質では、ホストからゲストへのフェルスター型励起エネルギー移動によって生じる増感蛍光を利用する。したがって、上記条件に加えて、この種の物質にとっては、固形状態のホストの蛍光スペクトルが溶液状態のゲストの吸光スペクトルと重複するという条件を満たすことが重要である。

【0022】

緑色の発光に関しては、A l q₃をホストとして使用し、キナクリドン誘導体をゲストとして使用することにより、> 1 0 lm/W もの高さの E L 発光効率が達成される。このような系はモノクロ表示装置で実用されている。

20

【0023】

青色の発光に関して、Appl. Phys. Lett., 67, 3853 (1995) は、ジスチリル誘導体をホストとして使用し、アミノ置換ジスチリル誘導体をゲストとして使用することによって 1 . 5 lm/W の高い E L 発光効率を達成できることを報告している。上記と同様、ゲスト物質は、高いキャリア移動性を有する必要はなく、したがって半導体である必要はない。

【0024】

染料レーザとして使用するための公知の橙色、赤色又は黄色の蛍光染料の多くは、溶液状態で高い蛍光量子収率を有する。しかし、それらのストークスシフトは一般に小さい。すなわち、黄色、橙色又は赤色の蛍光染料の大部分は、溶液状態で黄色、橙色又は赤色の光を吸収し、黄色、橙色又は赤色の蛍光を発する。したがって、黄色、橙色又は赤色の蛍光染料がゲストとみなされ、ホスト物質は、フェルスタ型励起エネルギー移動によって増感蛍光を実現するのに必要な条件によって指定される黄色、橙色又は赤色の蛍光を溶液状態で発する物質であるべきである。

30

【0025】

さらには、一成分型発光物質に求められる条件に類似した条件に加えて、ゲストとの適合性を考慮しなければならない。結論として、二成分系で黄色、橙色又は赤色の有機エレクトロルミネセンスを実現するためには、ホスト物質は、黄色、橙色又は赤色の固体蛍光物質でなければならない。しかし、現段階では、一成分系の場合と同じ理由から、満足な黄色、橙色又は赤色の発光物質は知られていない。

40

【0026】

欧州公開特許第 6 4 8 7 7 0 号公報は、固体蛍光可溶性潜顔料を記載している。しかし、潜顔料は、加熱されると不溶性の非蛍光 D P P 顔料に変化するため、前記真空蒸着法に使用することはできない。

【0027】

したがって、本発明の目的は、黄色、橙色又は赤色の光を発するエレクトロルミネセンス素子を提供することであった。この素子においては、以下を満たす有機発光物質を使用すべきである。

50

【 0 0 2 8 】

一成分系及び／又は二元系のホストの場合には固体状態ならびに二元系のゲストの場合には溶液状態における強いフォトルミネセンス

正孔及び／又は電子のキャリア移動性

真空蒸着に必要な性質（たとえば昇華又は蒸発する能力）

均質な膜形成の能力

「純粋な」色を呈する性質

電子電位が電極及び／又は隣接物質と適合する能力

二元系が望まれる場合の固体ホスト及び分子ゲストの適合性

高い耐久性（熱的、電氣的など）及び形態学的安定性

10

【 0 0 2 9 】

したがって、前記エレクトロルミネセンス素子が見いだされた。加えて、その製造方法及び新規な発光物質が見いだされた。

【 0 0 3 0 】

最新の有機エレクトロルミネセンス素子の典型的な構造は以下のとおりである。

【 0 0 3 1 】

(i) 陽極 / 正孔輸送層 / 電子輸送層 / 陰極 (化合物 I は、発光層及び正孔輸送層を形成するために利用される正孔輸送化合物又は発光層及び電子輸送層を形成するために利用することができる電子輸送化合物として使用される)

【 0 0 3 2 】

(ii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極 (化合物 I は、この構造で正孔又は電子輸送性を示すかどうかにかかわらず、発光層を形成する)

20

【 0 0 3 3 】

発光層は、エネルギー供与体及び／又はエネルギー受容体のための2種以上の式 I の蛍光物質からなることができる。

【 0 0 3 4 】

素子は、いくつかの方法で製造することができる。通常、製造には真空蒸着が広く使用されている。好ましくは、有機層を、構造中で陽極として作用する、室温に維持された市販のインジウムスズ酸化物 (I T O) ガラス基板上に上記順序で積層する。膜厚は、好ましくは $1 \sim 10,000$ nm、より好ましくは $1 \sim 5,000$ nm、より好ましくは $1 \sim 1,000$ nm、より好ましくは $1 \sim 500$ nm の範囲である。約 200 nm の陰極金属、たとえば Mg / Ag 合金及び Li - Al 二元系を有機層の上に積層する。蒸着中の真空は、好ましくは 0.1333 Pa (1×10^{-3} Torr) 未満、より好ましくは 1.333×10^{-3} Pa (1×10^{-5} Torr) 未満、より好ましくは 1.333×10^{-4} Pa (1×10^{-6} Torr) 未満である。

30

【 0 0 3 5 】

陽極としては、高い仕事関数を有する通常の陽極材料、たとえば金属、たとえば金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、鉄、亜鉛、スズ、クロム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、鉛、マンガン、タングステンなど、金属合金、たとえばマグネシウム / 銅、マグネシウム / 銀、マグネシウム / アルミニウム、アルミニウム / インジウムなど、半導体、たとえば Si、Ge、GaAs など、金属酸化物、たとえばインジウムスズ酸化物 (I T O)、ZnO など、金属化合物、たとえば CuI など、ならびに導電性ポリマー、たとえばポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレンなど、好ましくは I T O、もっとも好ましくは基板としてのガラス上の I T O を使用することができる。これらの電極材料のうち、金属、金属合金、金属酸化物及び金属化合物をたとえばスパッタリング法によって電極に形成することができる。金属又は金属合金を電極の材料として使用する場合、電極はまた、真空蒸着法によって形成することもできる。さらには、金属又は金属合金を電極形成材料として使用する場合、電極は、化学めっき法によって形成することもできる (たとえば、Handbook of Electrochemistry, pp 383-387, Mazuren, 1985)。導電性ポリマーを使用する場合、それを陽極酸化重合法

40

50

によって膜に成形して、導電性塗膜を事前に施された基板に当てることによって電極を製造することができる。基板上に形成される電極の厚さは特定の数値に限定されないが、基板を発光面として使用する場合、透明性を保証するため、電極の厚さは、好ましくは1 nm ~ 100 nmの範囲、より好ましくは5 ~ 50 nmの範囲である。

【0036】

好ましい実施態様では、ITOが、10 nm (100) ~ 1 μ (10000)、好ましくは20 nm (200) ~ 500 nm (5000)の範囲のITO膜厚で基板上に使用される。一般に、ITO膜の面積抵抗は、100 /cm²を超えない範囲、好ましくは50 /cm²を超えない範囲で選択される。

【0037】

このような陽極は、日本の製造業者、たとえばGeomatech社、Sanyo Vacuum社、Nippon Sheet Glass社から市販されている。

【0038】

基板として、導電性又は絶縁性材料を使用することができる。導電性基板を使用する場合には、発光層又は正孔輸送層をその上に直接形成し、絶縁性基板を使用する場合には、電極をまずその上に形成し、次に発光層又は正孔輸送層を重畳する。

【0039】

基板は、透明でも半透明でも不透明でもよい。しかし、基板を表示面として使用する場合には、基板は、透明又は半透明でなければならない。

【0040】

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

【0041】

半透明の絶縁性基板の例としては、無機化合物、たとえばアルミナ、YSZ (イットリウム安定化ジルコニア) など、有機ポリマー化合物、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エポキシ樹脂などがある。これらの基板それぞれは、上記方法のいずれかによって電極を設けることにより、半透明の導電性基板に形成することができる。

【0042】

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

【0043】

上記基板材料のいずれかを所望の寸法に形成することにより、基板を得ることができる。基板は、平滑な面を有することが好ましい。しかし、粗い面を有するとしても、20 μm以上の曲率を有するくらいの平坦さであるならば、実用には問題はない。基板の厚さに関しては、十分な機械的強さを保証する限り、制限はない。陰極としては、低い仕事関数を有する通常の陰極材料、たとえばアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、銀及び銅ならびにそれらの合金又は混合物、たとえばナトリウム、リチウム、カリウム、ナトリウムカリウム合金、マグネシウム、マグネシウム銀合金、マグネシウム銅合金、マグネシウムアルミニウム合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウム、アルミニウム - 酸化アルミニウム合金、アルミニウムリチウム合金、インジウム、カルシウム及び欧州公開特許第499,011号公報で例示されている材料、たとえば導電性ポリマー、たとえばポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレンなど、好ましくはMg / Ag合金又はLi - Al混成物を使用することができる。

【0044】

10

20

30

40

50

好ましい実施態様では、マグネシウム銀合金もしくはマグネシウムと銀との混合物又はリチウムアルミニウム合金もしくはリチウムとアルミニウムとの混合物を、 10 nm (100) $\sim 1\ \mu\text{m}$ (10000)、好ましくは 20 nm (200) $\sim 500\text{ nm}$ (5000)の範囲の膜厚で使用することができる。

【0045】

そのような陰極は、上述した公知の真空蒸着技術によって前記電子輸送層に蒸着させることができる。

【0046】

本発明の好ましい実施態様では、正孔輸送層と電子輸送層との間に発光層を使用することができる。通常、それは、正孔輸送層上に式IのDPP化合物の薄膜を形成することによって製造される。

10

【0047】

前記薄膜を形成する方法として、たとえば真空蒸着法、スピンドーティング法、キャスト法、ラングミュア-プロジェット(LB)法などがある。これらの方法のうち、処理しやすさ及び費用の観点から、真空蒸着法、スピンドーティング法及びキャスト法が特に好ましい。

【0048】

DPP化合物Iを使用して真空蒸着法によって薄膜を形成する場合、真空蒸着を実施する条件は通常、化合物の性質、形状及び結晶状態に大きく依存する。しかし、最適な条件は、たとえば、 $100 \sim 400$ の加熱槽温度、 $-100 \sim 350$ の基板温度、 $1.33 \times 10^4\text{ Pa}$ ($1 \times 10^2\text{ Torr}$) $\sim 1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-6}\text{ Torr}$)の圧力及び $1\text{ pm} \sim 6\text{ nm/sec}$ の蒸着速度の範囲から選択することができる。

20

【0049】

有機EL素子では、その発光層の厚さが、その発光性質を決定する要因の一つである。たとえば、発光層の厚さが十分でないならば、その発光層を挟む2個の電極の間で短絡が容易に起こり、その結果、EL発光は得られない。他方、発光層が厚すぎるならば、発光層の内側で、その高い電気抵抗のために大きな電位降下が起こり、その結果、EL発光のしきい電圧が高まる。したがって、有機発光層の厚さを $5\text{ nm} \sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲に制限する必要がある。好ましい厚さは、 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲である。

【0050】

スピンドーティング法及びキャスト法を使用して発光層を形成する場合、DPP Iを、 $0.0001 \sim 90$ 質量%の濃度で、適当な有機溶媒、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシドなどに溶解することによって製造した溶液を使用してコーティングを実施することができる。このとき、DPP Iの濃度が高いほど得られる膜は厚くなり、濃度が低いほど得られる膜は薄くなる。しかし、濃度が 90 質量%を超えると、溶液は通常、もはや平滑で均質な膜を形成することができないほど粘ちょうになる。他方、原則として、濃度が 0.0001 質量%未満であるならば、膜を形成する効率が低くなりすぎて経済性を失う。したがって、DPP Iの好ましい濃度は $0.01 \sim 80$ 質量%の範囲である。

30

40

【0051】

上記スピンドーティング又はキャスト法を使用する場合、発光層を形成するための溶液にポリマー結合剤を加えることにより、得られる層の均質さ及び機械強度をさらに改善することが可能である。原則として、DPP Iが溶解する溶媒に可溶性であるならば、いかなるポリマー結合剤を使用してもよい。そのようなポリマー結合剤の例は、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、エポキシ樹脂などである。発光層を形成するための溶液は、いかなる濃度のDPP I、ポリマー結合剤及び溶媒を有してもよい。しかし、ポリマー結合剤及びDPP Iで構成される固形分が 99 質量%を超えるならば、溶液の流動性は通常、均質さに優れた発光層を形成することができないほど低くなる。他方、DPP

50

Iの含量がポリマー結合剤の含量よりも実質的に低いと、一般に、前記層の電気抵抗が非常に大きくなり、高い電圧がそれに印加されない限り光を発しなくなる。さらには、この場合、層中のDPP Iの濃度が低いために、その発光効率は相対的に低い。したがって、ポリマー結合剤とDPP Iとの好ましい組成比は、10 : 1 ~ 1 : 50の質量比の範囲で選択され、溶液中の両成分で構成された固形分は、好ましくは0.01 ~ 80質量%の範囲、より好ましくは約0.1 ~ 60質量%の範囲である。

【0052】

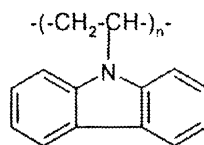
スピニング法又はキャスト法によって発光層を形成する場合、前記層の厚さは、真空蒸着法によって発光層を形成する場合と同じように選択することができる。すなわち、層の厚さは、好ましくは5 nmから5 μmの範囲、より好ましくは10 nm ~ 500 nmの範囲で選択される。

【0053】

正孔輸送層としては、公知の有機正孔輸送化合物、たとえばポリビニルカルバゾール

【0054】

【化16】



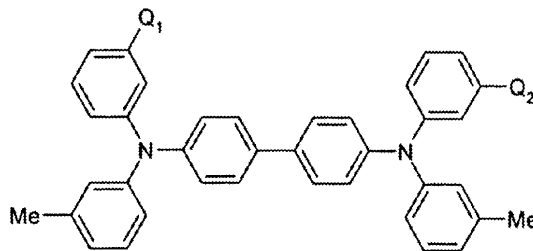
20

【0055】

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

【0056】

【化17】



30

【0057】

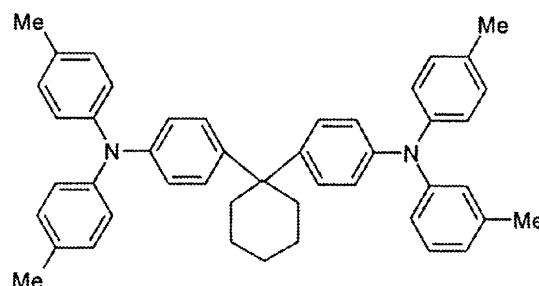
(式中、Q₁及びQ₂は、それぞれ水素原子又はメチル基を表す)

【0058】

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

【0059】

【化18】



40

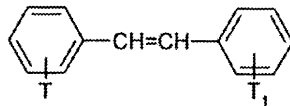
【0060】

、スチルベンベースの化合物

50

【 0 0 6 1 】

【 化 1 9 】



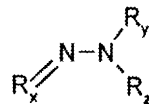
【 0 0 6 2 】

(式中、T及びT₁は、有機基を表す)

、ヒドラゾンベースの化合物

【 0 0 6 3 】

【 化 2 0 】



【 0 0 6 4 】

などがある。

【 0 0 6 5 】

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

【 0 0 6 6 】

さらには、米国特許第5,061,569号明細書に開示されている4,4 - ビス[N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ]ビフェニル、3個のトリフェニルアミン単位が「スターバースト」構造で窒素原子に結合している化合物、たとえば、欧州公開特許第508,562号公報に開示されている4,4,4 - トリス[N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ]トリフェニルアミンである。

【 0 0 6 7 】

正孔輸送層は、少なくとも1種の正孔輸送物質を含む有機膜を陽極上に製造することによって形成することができる。正孔輸送層は、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法などによって形成することができる。これらの方法のうち、真空蒸着

10

20

30

40

50

法、スピコーティング法及びキャスト法が簡単さ及び費用の観点から特に好ましい。

【0068】

真空蒸着法を使用する場合、蒸着条件は、発光層の形成に関して記載した同じ方法で選択することができる(上記を参照)。2種以上の正孔輸送物質を含む正孔輸送層を形成することを望むならば、所望の化合物を使用して共蒸着法を使用することができる。

【0069】

スピコーティング法又はキャスト法によって正孔輸送層を形成する場合、層は、発光層の形成に関して記載した条件の下で形成することができる(上記を参照)。

【0070】

ポリマー結合剤を含有する溶液を使用して発光層を形成する場合と同様に、結合剤及び少なくとも1種正孔輸送物質を含有する溶液を使用することにより、より平滑でより均質な正孔輸送層を形成することができる。そのような溶液を使用するコーティングは、ポリマー結合剤を使用して発光層を形成する場合と同じ方法で実施することができる。少なくとも1種正孔輸送物質が溶解する溶媒に可溶性であるならば、いかなるポリマー結合剤を使用してもよい。適当なポリマー結合剤ならびに適当な濃度及び好ましい濃度の例は、発光層の形成を説明した際に上記したものである。

【0071】

正孔輸送層の厚さは、0.5 ~ 1000 nmの範囲、好ましくは1 ~ 100 nmの範囲、より好ましくは2 ~ 50 nmの範囲で選択することが好ましい。

【0072】

電子輸送層の電子輸送物質は、陰極からの高い電子注入効率及び高い電子移動性を有することが好ましい。以下の物質を電子輸送物質の例として挙げるることができる。トリス(8-ヒドロキシキノリナト)-アルミニウム(III)及びその誘導体、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)ベリリウム(II)及びその誘導体、オキサジアゾール誘導体、たとえば2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール及びその二量体系、たとえば1,3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾリル)ピフェニレン及び1,3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾリル)フェニレン、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体又はペリレンテトラカルボン酸誘導体、たとえばAppl. Phys. Lett. 48 (2)(1986)183に開示されているもの。

【0073】

電子輸送層は、少なくとも1種の電子輸送物質を含有する有機膜を正孔輸送層又は発光層上に製造することによって形成することができる。電子輸送層は、真空蒸着法、スピコーティング法、キャスト法、LB法などによって形成することができる。

【0074】

ポリマー結合剤を含有する溶液を使用することによって発光層又は正孔輸送層を形成する場合と同様に、結合剤及び少なくとも1種の電子輸送物質を含有する溶液を使用することにより、より平滑でより均質な電子輸送層を形成することができる。

【0075】

電子輸送層の厚さは、0.5 ~ 1000 nmの範囲、好ましくは1 ~ 100 nmの範囲、より好ましくは2 ~ 50 nmの範囲で選択することが好ましい。

【0076】

黄~赤の蛍光発光化合物は、使用される発光化合物が、好ましくは500 ~ 780 nmの範囲、より好ましくは520 ~ 750 nmの範囲、より好ましくは540 ~ 700 nmの範囲で発光極大値を有することを意味する。さらには、本発明化合物は、450 ~ 580 nmの範囲で吸収極大値を示すことが好ましい。

【0077】

発光化合物Iは通常、 $1 > FQY > 0.3$ の蛍光量子収率(FQY)を示す(通気トルエン又はDMF中で計測)。さらには、一般に、本発明化合物Iは、5000 ~ 10000

10

20

30

40

50

0 の範囲のモル吸収係数を示す。

【0078】

好ましい実施態様は、 $R_1 = R_2$ であり、 $Ar_1 = Ar_2$ である DDP 化合物 I、特に好ましくは、上記に加えて、 $R_3 = R_4 = H$ であり、 $m = 0$ であり、 $n = 0$ である DDP 化合物 I、もっとも好ましくは、

(a) $R_1 = R_2 = C_1 \sim C_8$ アルキルであり、 $Ar_1 = Ar_2 =$ フェニル又はスチルベンであり、 $R_7 = 4$ 位置で $-NR_8R_9$ であり、 $R_5 = R_6 =$ 水素であり、 $R_8 = R_9 = C_1 \sim C_8$ アルキル又はフェニルである DDP 化合物、又は

(b) $R_1 = R_2 = C_1 \sim C_8$ アルキル、 $-(CH_2)_m - Ph$ であり、 $Ar_1 = Ar_2 =$ フェニル又はスチルベンであり、 $R_5 = R_6 =$ 水素であり、 $R_7 = -SR_7$ 、 $-OR_{10}$ 、 $-N(R_8)_2$ 又は非置換フェニルもしくはパラ位置を置換されたフェニルであり、 $R_8 = C_1 \sim C_8$ アルキル、フェニル又は非置換もしくは置換された複素環式基又は $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルである DDP 化合物、又は

(c) $R_1 = R_2 = -CH_2 - Ph$ であり、フェニルは、フェニル、ナフチル又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで 2 回まで置換されていてもよく、 $Ar_1 = Ar_2 =$ フェニル又は 1 もしくは 2 - ナフチルであり、 $R_5 = R_6 =$ 水素であり、 R_7 が、 $Ar_1 = Ar_2 = 1$ もしくは 2 - ナフチルである場合、水素又は $-OMe$ であり、他すべての場合、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又はフェニルである DDP 化合物に関する。

【0079】

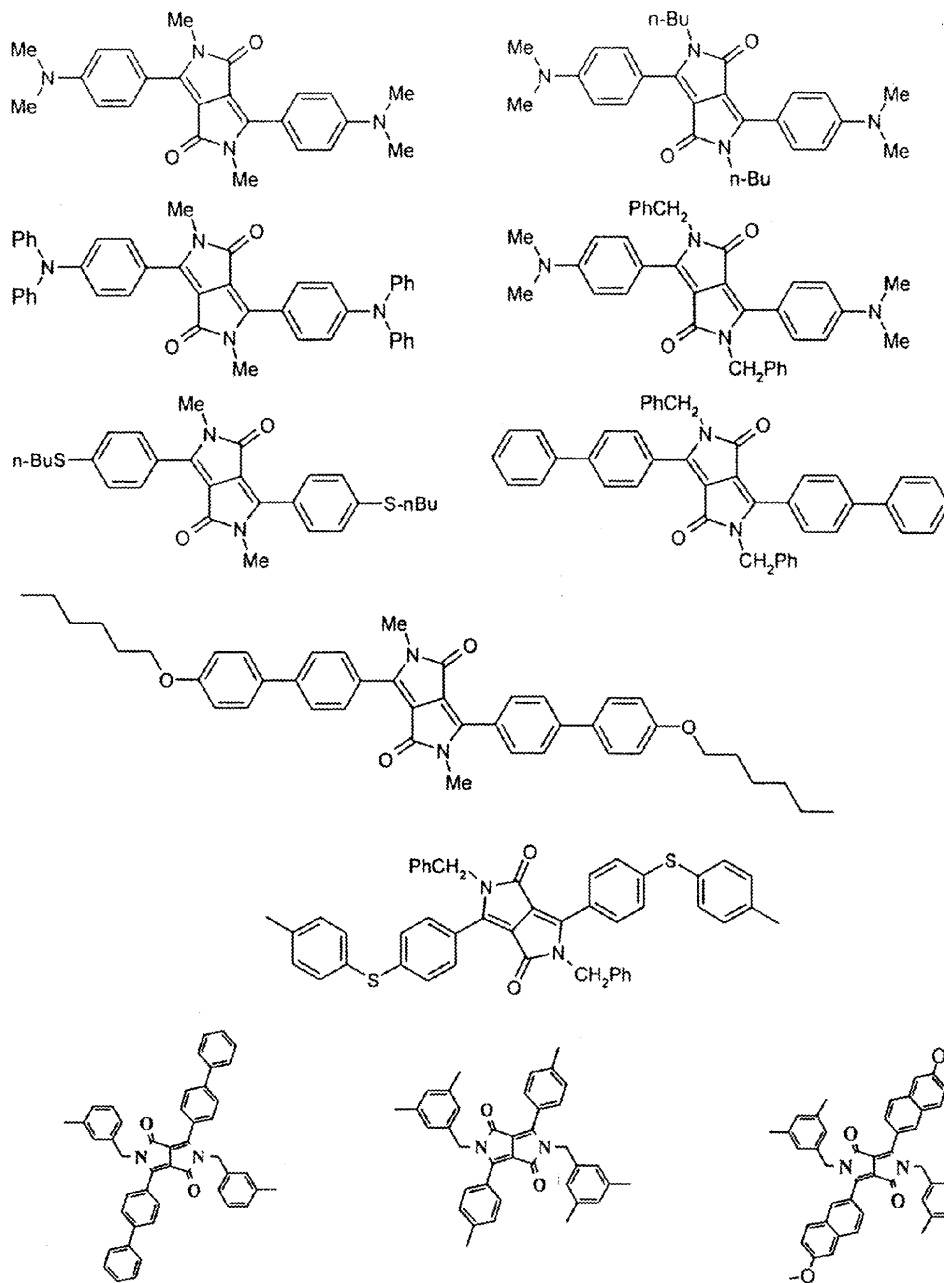
特に好ましい DDP 化合物 I は以下の化合物である。

【0080】

【化 21】

10

20

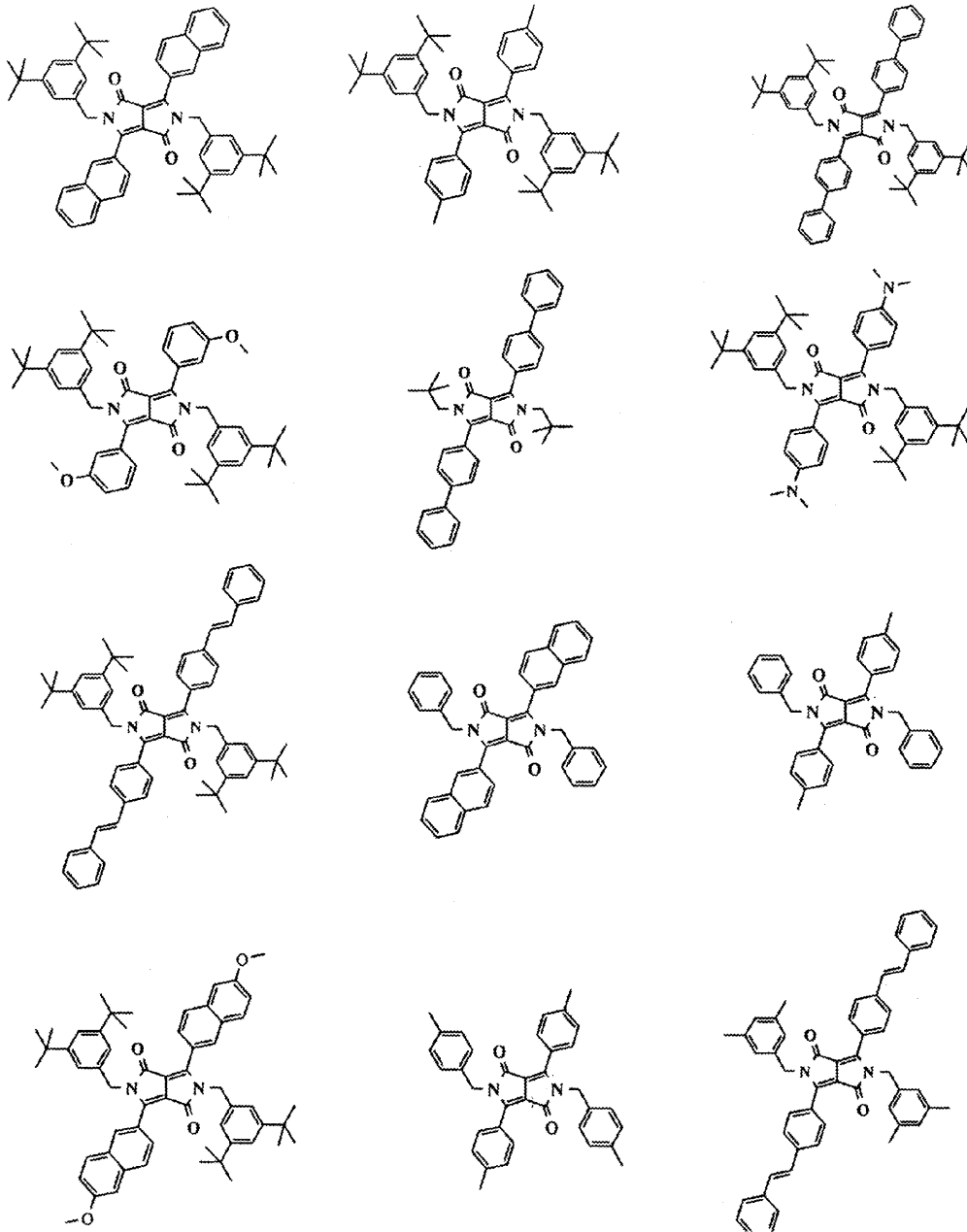


10

20

30

【 0 0 8 1 】
【 化 2 2 】



【 0 0 8 2 】

$C_1 \sim C_{25}$ アルキルは通常、直鎖状又は分岐鎖状であり、可能ならば、メチル、エチル、
 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、
 n -ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、 n -ヘキシル
 n -ヘプチル、 n -オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘ
 キシル、 n -ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘ
 キサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、テ
 トラコシル又はペンタコシル、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル、たとえばメチル、エチル、
 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、
 n -ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル
 n -オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシル、より好
 ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえば通常はメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピ
 ル、 n -ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチルである。 $C_1 \sim C_6$ アルキルは
 、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、*sec*-ブチル、イソブチ

10

20

30

40

50

ル、tert - ブチル、n - ペンチル、3 - ペンチル、2, 2 - ジメチル - プロピル、n - ヘキシルを表し、C₁ ~ C₃アルキルは、メチル、エチル、n - プロピル又はイソプロピルを表す。

【0083】

C₁ ~ C₈アルコキシは通常、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、sec - ブトキシ、イソブトキシ、tert - ブトキシ、n - ペントキシ、2 - ペントキシ、3 - ペントキシ、2, 2 - ジメチルプロポキシ、n - ヘキソキシ、n - ヘプトキシ、n - オクトキシ、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブトキシ及び2 - エチルヘキソキシ、好ましくはC₁ ~ C₄アルコキシ、たとえば通常はメトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、sec - ブトキシ、イソブトキシ、tert - ブトキシである。

10

【0084】

C₆ ~ C₂₄アリールは通常、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、4 - ビフェニル、フェナントリル、2もしくは9 - フルオレニル又はアントラセニル、好ましくはC₆ ~ C₁₂アリール、たとえばフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、4 - ビフェニルである。

【0085】

C₇ ~ C₂₄アラルキルは通常、ベンジル、2 - ベンジル - 2 - プロピル、フェニル - エチル、ジメチルベンジル、フェニル - ブチル、ジメチル - フェニル - ブチル、フェニル - ドデシル、フェニル - オクタデシル、フェニル - エイコシル又はフェニル - ドコシル、好ましくはC₇ ~ C₁₈アラルキル、たとえばベンジル、2 - ベンジル - 2 - プロピル、フェニル - エチル、ジメチルベンジル、フェニル - ブチル、ジメチル - フェニル - ブチル、フェニル - ドデシル又はフェニル - オクタデシル、特に好ましくはC₇ ~ C₁₂アラルキル、たとえばベンジル、2 - ベンジル - 2 - プロピル、フェニル - エチル、ジメチルベンジル、フェニル - ブチル又はジメチル - フェニル - ブチルである。

20

【0086】

C₅ ~ C₁₂シクロアルキルは通常、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルである。

30

【0087】

5 ~ 7個の環原子を有するヘテロアリール(ここで、窒素、酸素又は硫黄が可能なヘテロ原子である)は通常、少なくとも6個の共役した電子を有する原子数5 ~ 18個の不飽和複素環式基、たとえばチエニル、ベンゾ〔b〕チエニル、ジベンゾ〔b, d〕チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2H - ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル又はフェノキサジニル、好ましくは前記単環式又は二環式の複素環式基である。

40

【0088】

本発明DPP化合物Iは、当該技術で周知の方法、たとえば欧州公開特許第133, 156号公報に記載されているように、たとえば例15と同様にして合成することができる。

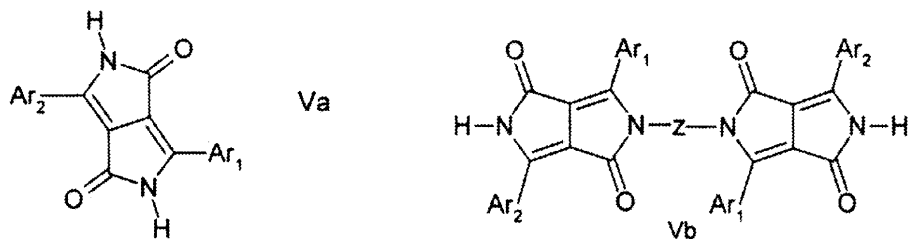
【0089】

本発明の好ましい実施態様は、本発明化合物I又はIIIを製造する方法であって、第一工程で、式Va又はVb

【0090】

50

【化23】



【0091】

のDPP誘導体を塩基で処理することと、第二工程で、第一工程で得られた反応混合物を通常のアルキル化剤で処理することとを含み、該第一工程で、該塩基が、水素化物、アルカリ金属アルコキシド又はカーボネートであり、該アルキル化剤が、スルホネート、トシラート、メシラート、カーボネート、スルフェート又は式 $(R_1)_{1 \text{ or } 2} X$ (X は、 SO_3^- 、 $(p\text{-Me-フェニル})SO_2^-$ 、 $(2, 4, 6\text{-トリメチル-フェニル})SO_2^-$ 、 $-CO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 又はハロゲン、たとえばクロロ、ブロモ、フッ素もしくはヨード、好ましくはクロロ、ブロモもしくはヨード、特に好ましくはブロモもしくはヨードを表す)のハロゲン化合物であるか、 $(R_1)_{1 \text{ or } 2} X$ と $(R_2)_{1 \text{ or } 2} X$ との混合物である方法に関する。

【0092】

水素化物としては通常、アルカリ金属水素化物、たとえば水素化ナトリウム、水素化リチウム又は水素化カリウムを使用することができ、アルカリ金属アルコキシドとしては一般に、アルカリ金属 $C_1 \sim C_4$ アルコキシド、たとえばナトリウムもしくはカリウムtert-ブトキシド、ナトリウムtert-アミラートを使用することができ、カーボネートとしては通常、炭酸ナトリウム又はカリウムを使用することができ、好ましくは水素化ナトリウムを使用することができる。

【0093】

通常、化合物Va又はVbから出発する化合物I又はIIIの好ましい製造方法の第一工程は、 $-25 \sim 100$ 、好ましくは $0 \sim 25$ の温度で実施する。

【0094】

好ましくは、反応は、溶媒、好ましくは双極性非プロトン性溶媒、たとえばカルボキサミド類、ラクタム類、尿素誘導体、スルホン類及びニトロベンゼン、たとえばジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMA)、N-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルエチレン尿素及びN,N-ジメチルプロピレン尿素の存在で実施する。

【0095】

溶媒を使用する場合、溶媒とDPP化合物との質量比は、 $100 : 1 \sim 5 : 1$ の範囲、好ましくは $25 : 1 \sim 10 : 1$ の範囲から選択する。

【0096】

加えて、第一工程は、相間移動触媒、たとえばハロゲン化テトラアルキルアンモニウム、たとえば臭化テトラエチルアンモニウムの存在で実施することが好ましい。

【0097】

通常、塩基とDPP化合物Va又はVbとのモル比は、 $10 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲、好ましくは $4 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲で選択する。

【0098】

好ましくは、DPP化合物Va又はVbと相間移動触媒とのモル比は、 $100 : 1 \sim 5 : 1$ の範囲、好ましくは $25 : 1 \sim 10 : 1$ の範囲で選択する。

【0099】

一般に、反応時間は、とりわけ、選択した反応体の反応性及び選択した温度に依存する。一例として、反応温度として室温を選択するならば、反応時間は原則として $0.5 \sim 24$

10

20

30

40

50

時間の範囲である。

【0100】

好ましくは、ハロゲン化合物 $R_1 - X$ (又は前記混合物) を、第一工程で使用した同じ溶媒中で、第一工程で得られた反応混合物に加える。第二工程の反応温度は通常、とりわけ所望の反応圧及び使用溶媒に依存して、 $0 \sim 160$ の範囲、好ましくは $25 \sim 110$ の範囲で選択する。反応温度は一般に、 $0.5 \sim 120$ 時間の範囲、好ましくは $12 \sim 60$ 時間の範囲で選択する。

【0101】

原則として、 $R_1 - X$ と DPP 化合物 Va 又は Vb とのモル比は、 $10 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲、好ましくは $4 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲で選択する。

10

【0102】

溶媒を使用する場合、溶媒の量は通常、ハロゲン化合物 $R_1 - X$ の量を基準にして $100 : 1 \sim 5 : 1$ の範囲、好ましくは $25 : 1 \sim 10 : 1$ の範囲で選択する。さらに、好ましくは、第一工程で溶媒を使用するならば、第一工程と同じ溶媒を使用する。第一工程で溶媒を使用しないならば、前記と同じ溶媒を使用することができる。

【0103】

得られた反応混合物は、当該技術で周知の方法を適用することによって、たとえば、適切な溶媒、たとえば水の存在で生成物を沈殿させ、必要ならば、適切な溶媒、たとえばエタノール中で再結晶させることによって処理することができる。他の方法は、たとえば、アルコールを加えて過剰な塩基をクエンチしたのち、ろ過する方法である。

20

【0104】

化合物 Va は、たとえば米国特許第 4,579,949 号明細書に記載されているし、その中で記載されている方法にしたがって、適当なニトリルを対応するコハク酸ジアルキルもしくはコハク酸ジアリールと反応させる、たとえば $NC - Ar_1$ をナトリウム tert-アミルアルコールと反応させたのち、コハク酸ジイソプロピルを加えることによって製造することもできる。この方法は、 Ar_1 及び / 又は Ar_2 がビフェニル基を表す (すなわち、 R_5 及び / 又は R_6 が、フェニル又は 4 位置を置換されたフェニルを表す) 場合又は以下に記載する化合物 (DPP VIa) の場合に好ましい。

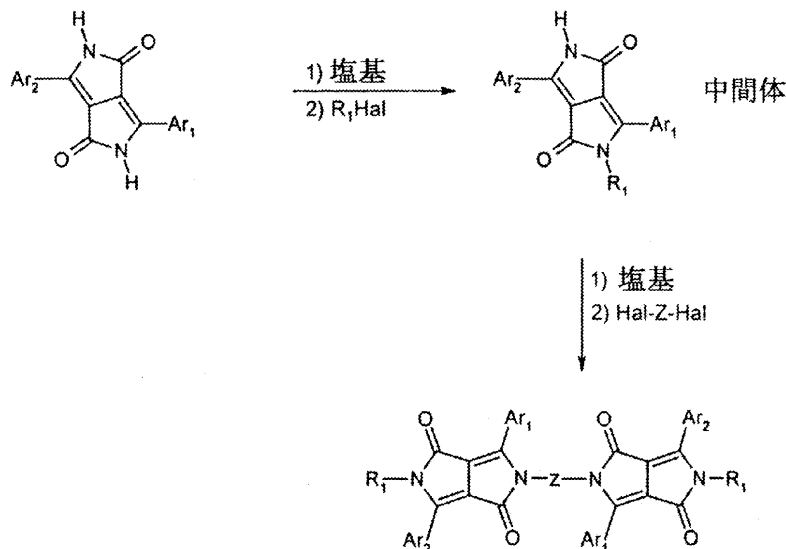
【0105】

化合物 Vb は、たとえば以下の経路によって製造することができる。

30

【0106】

【化24】



40

【0107】

当然、 R_1Hal を使用する代わりに、 $R_1 - Hal$ と $R_2 - Hal$ との混合物を使用して

50

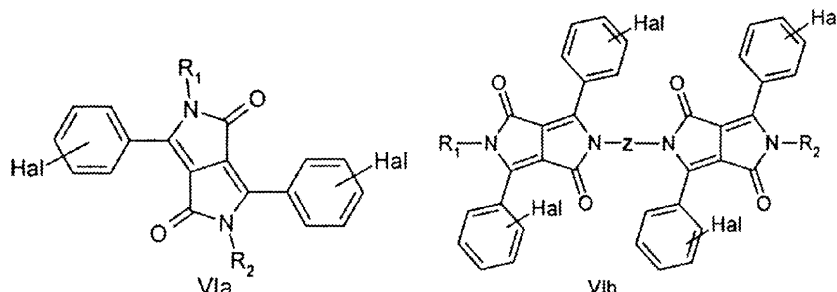
、一般式V bに至ることもできる。通常、 $R_1 - Hal$ 又は $R_1 - Hal$ と $R_2 - Hal$ との混合物は、出発DPP誘導体に対して0.4~0.6:1の範囲のモル量で使用する。したがって、一般に、 $Hal - Z - Hal$ /中間体のモル量は、0.4~0.6:1の範囲で選択する。

【0108】

化合物I及びIIIはまた、式VI a又はVI b

【0109】

【化25】



10

【0110】

(式中、Halは、ハロゲン、たとえばフルオロ、クロロ、ブロモ又はヨード、好ましくはクロロ又はブロモを表す)

20

のDPP化合物を求核剤、たとえば第二級アミン HNR_8R_9 、チオール HSR_8 もしくは $HS(O)_nR_8$ 、アルコール HOR_{10} 、ジセレニド $R_8(O)_nSe-Se(O)_nR_8$ と、好ましくは1.2:1~0.8:1又は R_2 が R_1 と同じ意味を有するならば、1:2.5~1:1の範囲のDPP VI a又はVI bと求核剤とのモル比で、無水双極性非プロトン性溶媒及び求核剤1モルあたり通常0.1~1.5モルの量の無水塩基の存在下、通常100~220の温度及び一般に100~300kPaの圧力で反応させることを含む、欧州公開特許第353,184号公報に記載された方法と同様にして得ることができる。

【0111】

適当な無水双極性非プロトン性溶媒の例は、カルボキサミド類、ラクタム類、尿素誘導体、スルホン類及びニトロベンゼン、たとえばDMF、DMA、NMP、N,N-ジメチルエチレン尿素及びN,N-ジメチルプロピレン尿素である。

30

【0112】

適当な無水塩基は、たとえば、無水有機塩基、たとえばキノリン又は好ましくはアミノ化に使用される過剰の第二級アミン、前記カーボネート、たとえば炭酸ナトリウムもしくはカリウム及びアルカリ金属水素化物、たとえば水素化ナトリウムである。ジセレニド $R_7(O)_nSe-Se(O)_nR_7$ を使用する場合、アルカリ金属水素化物、好ましくは水素化ナトリウムを塩基として使用しなければならない。

【0113】

対応する1及び2-ナフチル誘導体を同様に製造することができる。

40

【0114】

DPP化合物VI a及びVI bは、公知であるか、コハク酸ジアルキル又はコハク酸ジアリールをニトリルと反応させる、たとえば、米国特許第4,579,949号明細書の例6にしたがってコハク酸ジメチルをp-クロロベンゾニトリルと反応させることを含む、米国特許第4,579,949号明細書に記載されている方法にしたがって製造して、Halがクロロを表す対応するDPP化合物VI aを得ることができる。

【0115】

化合物 $R_1 - X$ は、市販されているし、当該技術で周知の方法によって製造することもできる。

【0116】

50

本発明のさらなる実施態様は、本発明化合物 I 又は III を製造する方法であって、
 (a) 第一工程で、式 VI a 又は VI b の DPP 誘導体を求核剤、たとえば第二級アミン HNR_8R_9 、チオール HSR_8 もしくは $\text{HS}(\text{O})_n\text{R}_8$ 、アルコール HOR_{10} 、ジセレニド $\text{R}_8(\text{O})_n\text{Se}-\text{Se}(\text{O})_n\text{R}_8$ で、好ましくは $1:2:1 \sim 0.8:1$ 又は R_2 が R_1 と同じ意味を有するならば、 $1:2.5 \sim 1:1$ の範囲の DPP VI a 又は VI b と求核剤とのモル比で、無水双極性非プロトン性溶媒及び求核剤 1 モルあたり通常 $0.1 \sim 1.5$ モルの量の無水塩基の存在下、通常 $100 \sim 220$ の温度及び一般に $100 \sim 300$ kPa の圧力で処理し、場合によっては得られた化合物 V を単離することと、

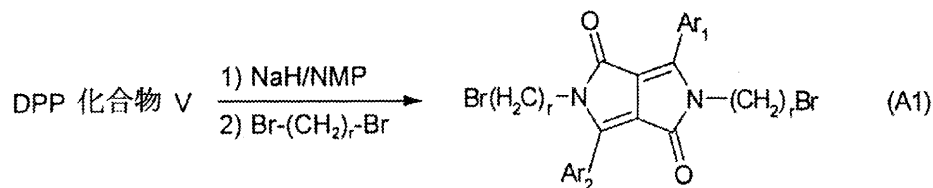
(b) 次に、得られた化合物 V a 又は V b を塩基で処理したのち、第二工程で、(b) の第一工程で得られた反応混合物を通常のアシル化剤で処理することとを含み、(b) の第一工程で、該塩基が、水素化物、アルカリ金属アルコキッド又はカーボネートであり、該アシル化剤が、スルホネート、トシラート、メシラート、カーボネート、スルフェート又は式 $(\text{R}_1)_{10r_2}\text{X}$ (X は、 SO_3^- 、(p - Me フェニル) SO_2^- 、(2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) SO_2^- 、 $-\text{CO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 又はハロゲンを表す) のハロゲン化合物であるか、 $(\text{R}_1)_{10r_2}\text{X}$ と $(\text{R}_2)_{10r_2}\text{X}$ との混合物である方法に関する。(R_1) $_{10r_2}\text{X}$ 中の R_1 単位の数 (1 又は 2) は、選択した基 X の性質に依存する、すなわち、X が二価アニオン、たとえば $-\text{CO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ などを表す場合のみ、2 個の R_1 単位が存在することは明らかである。

【 0 1 1 7 】

水溶性化合物 I 又は III、すなわち、水溶性を高めることができる官能基、たとえば第三級アミノ基、 SO_3^- 又は PO_4^{2-} で置換されている本発明化合物 I 又は III は、当該技術で周知の方法を使用して製造することができる。以下の経路は代表例であり、よって本発明をこれらの例に限定するものではない。

【 0 1 1 8 】

【 化 2 6 】



【 0 1 1 9 】

式中、r は、通常 $2 \sim 25$ の整数を表す。直鎖状のアシル基の代わりに、分岐鎖状のアシル基又はアラシル基、たとえば $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{r_1}-\text{アリール}-(\text{CH}_2)_{r_2}-\text{Br}$ (r_1 及び r_2 は通常、 $0 \sim 10$ の範囲の整数である) を使用してもよい。

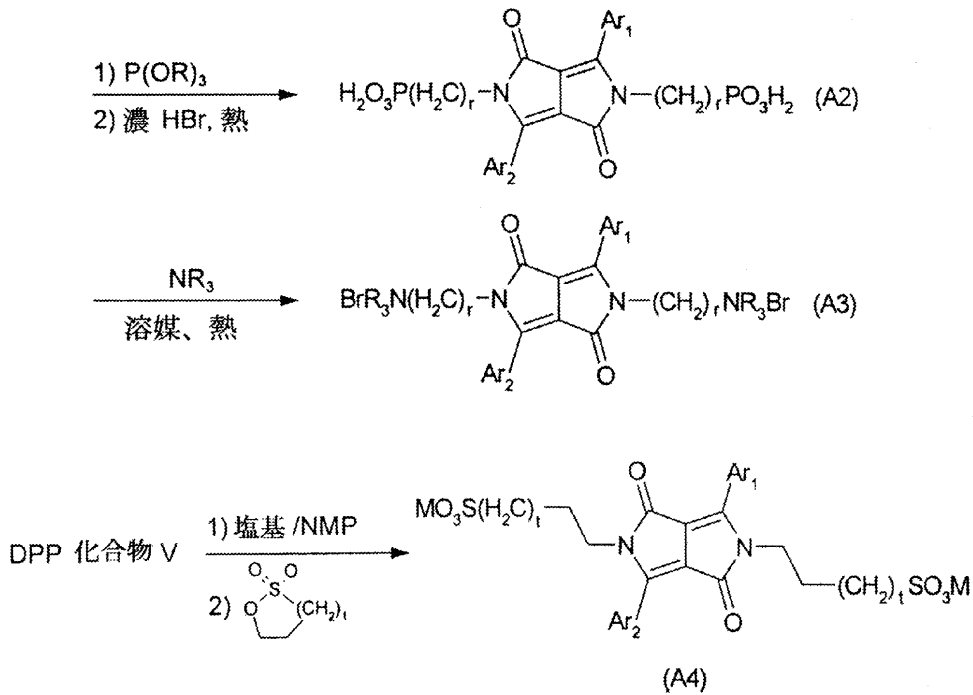
【 0 1 2 0 】

【 化 2 7 】

10

20

30



10

Mは、金属イオン、例えばナトリウム又はカリウムを表し、tは1又は2である。

20

【0121】

したがって、対応する化合物IIIをこのような経路で得ることができる。

【0122】

本発明のもう一つの実施態様は、当該技術で公知の方法によって本発明蛍光DPP化合物I又はIIIを組み込むことによって高分子量有機物質（通常は $10^3 \sim 10^7$ g/molの範囲の分子量を有する）を着色する方法に関する。

【0123】

高分子量有機物質として、以下、たとえばバイオポリマー及びプラスチック材料（繊維を含む）を使用することができる。

30

【0124】

本発明は、好ましくは、以下を製造するための本発明DPP I又はIIIの用途に関する。

【0125】

フレキソ印刷、スクリーン印刷、パッケージング印刷、防犯インク印刷、凹版印刷もしくはオフセット印刷、プレス前段階及び捺染、オフィス用、家庭用もしくはグラフィックス用、たとえば紙製品用、たとえばボールペン用、フェルトチップ、ファイバチップ、カード、木、ステイン、金属、インクパッド又は衝撃印刷法（衝撃加圧インクリボンを使用）のためのインク、

40

塗料、工業用もしくは業務用、織物の装飾及び工業用マーキング、ローラ塗装もしくは粉体塗装又は自動車仕上げ、高固形分（低溶媒）水含有又はメタリック塗料又は水性塗料のための着色剤のための着色剤、

コーティング、繊維、プラッタ又はモールドキャリアのための着色プラスチック、デジタル印刷、熱口転写印刷法、インクジェット印刷法又は熱転写印刷法のための非衝撃印刷材料、

特に400～700nmの範囲の可視光線、液晶表示装置（LCD）又は電荷結合素子（CCD）のためのカラーフィルタ、

化粧品、又は

50

ポリマーインク粒子、トナー、乾コピートナー、液コピートナー又は電子写真トナー。

【0126】

本発明の蛍光DPP I又はIIIで着色することができる適当な高分子量有機物質の代表例は、ビニルポリマー、たとえばポリスチレン、ポリ- -メチルスチレン、ポリ-p-メチルスチレン、ポリ-p-ヒドロキシスチレン、ポリ-p-ヒドロキシフェニルスチレン、ポリメチルメタクリレート及びポリアクリルアミドならびに対応するメタクリル酸化合物、ポリメチルマレエート、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルビニルエーテル及びポリブチルビニルエーテル；マレインイミド及びノ又はマレイン酸無水物から誘導されるポリマー、たとえばマレイン酸無水物とスチレンとのコポリマー；ポリビニルピロリドン；ABS；ASA；ポリアミド；ポリイミド；ポリアミドイミド；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリフェニレンオキシド；ポリウレタン；ポリウレア；ポリカーボネート；ポリアリーレン；硫化ポリアリーレン；ポリエポキシド；ポリオレフィン、たとえばポリエチレン及びポリプロピレン；ポリアルカンジエン；バイオポリマー及びその誘導體、たとえばセルロース、セルロースエーテル類及びエステル類、たとえばエチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース及び酪酸セルロース、デンプン、キチン、キトサン、ゼラチン、ゼイン；天然樹脂；合成樹脂、たとえばアルキド樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アミノホルムアルデヒド樹脂、たとえば尿素/ホルムアルデヒド樹脂及びメラミン/ホルムアルデヒド樹脂、加硫ゴム；カゼイン；シリコーン及びシリコーン樹脂；ゴム、塩素化ゴム；ならびに塗料系でたとえば結合剤として使用されるポリマー、たとえばC₁~C₆アルデヒド類、たとえばホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドと、所望により1もしくは2個のC₁~C₉アルキル基、1もしくは2個のハロゲン原子又は1個のフェニル環によって置換されている二核もしくは単核、好ましくは単核のフェノール、たとえばo-、m-もしくはp-クレゾール、キシレン、p-tert-ブチルフェノール、o-、m-もしくはp-ノニルフェノール、p-クロロフェノール又はp-フェニルフェノールとから誘導されるノボラック又は2個以上のフェノール基を有する化合物、たとえばレゾルシノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンもしくは2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンならびに前記物質の適当な混合物である。

【0127】

特に塗料系、印刷インク又はインクを製造するための特に好ましい高分子量有機物質は、たとえば、セルロースエーテル類及びエステル類、たとえばエチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース及び酪酸セルロース、天然樹脂又は合成樹脂(重合又は縮合樹脂)、たとえばアミノプラスト、特に尿素/ホルムアルデヒド及びメラミン/ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、フェノールプラスチック、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ABS、ASA、ポリフェニレンオキシド、加硫ゴム、カゼイン、シリコーン及びシリコーン樹脂ならびにそれらどうしの可能な混合物である。

【0128】

また、溶解形態の高分子量有機物質、たとえば加熱アマニ油、ニトロセルロース、アルキド樹脂、フェノール樹脂、メラミン/ホルムアルデヒド及び尿素/ホルムアルデヒド樹脂ならびにアクリル樹脂を膜形成剤として使用することも可能である。

【0129】

該高分子量有機物質は、単独又は混合状態で、たとえば顆粒、プラスチック材料、溶融体の形態で得ることもできるし、特に紡糸液、塗料系、塗料、インクもしくは印刷インクを製造する場合には溶液の形態で得ることもできる。

【0130】

本発明の特に好ましい実施態様では、本発明蛍光DPP I又はIIIは、ポリ塩化ビニル、ポリアミド及び特にポリオレフィン、たとえばポリエチレン及びポリプロピレンの内部

10

20

30

40

50

着色ならびに粉体塗料、インク、印刷インク、カラーフィルタ及びコーティングカラーを含む塗料系の製造に使用される。

【0131】

塗料系に好ましい結合剤の代表例は、アルキド/メラミン樹脂塗料、アクリル/メラミン樹脂塗料、酢酸セルロース/酪酸セルロース塗料及びポリイソシアネートとで架橋することができるアクリル樹脂に基づく二液系ラッカである。

【0132】

今日まで実施された観察によると、本発明蛍光DPP I又はIIIは、最終使用の要件に依存して、いかなる所望の量を着色される物質に加えることもできる。高分子量有機物質の場合、たとえば、本発明にしたがって製造される蛍光DPP I又はIIIは、着色される高分子量有機物質の全質量を基準にして0.01~40質量%の範囲、好ましくは0.01~5質量%の範囲の量で使用することができる。

10

【0133】

したがって、本発明のもう一つの実施態様は、

(a) 着色された高分子量有機物質の全質量を基準にして0.01~50質量%、好ましくは0.01~5質量%、特に好ましくは0.01~2質量%の、本発明の蛍光DPP I又はIIIと、

(b) 着色された高分子量有機物質の全質量を基準にして99.99~50質量%、好ましくは99.99~95質量%、特に好ましくは99.99~98質量%の、高分子量有機物質と、

20

(c) 所望により、有効量、たとえば(a)と(b)の合計質量を基準にして0~50質量%の通例の添加物、たとえばレオロジー改善剤、分散剤、充填剤、塗料助剤、乾燥剤、可塑剤、UV安定剤及び/又はさらなる顔料もしくは対応する前駆体と、を含む組成物に関する。

【0134】

非脆性の成形品を製造するか、それらの脆性を減らすためには、いわゆる可塑剤を成形前に高分子量有機物質に添加することができる。可塑剤は、たとえば、リン酸、フタル酸及びセバシン酸のエステルであることができる。該可塑剤は、高分子量有機物質を本発明蛍光DPP I又はIIIで着色する前に加えてもよいし、その最中に加えてもよいし、その後で加えてもよい。

30

【0135】

異なる色合いを得るため、本発明蛍光DPP I又はIIIは、有利には、所望の量の充填剤、透明及び不透明の白、有色及び/又は黒の顔料ならびに通例の光沢顔料と混合した状態で使用してもよい。

【0136】

塗料系、塗料、カラーフィルタ、インク及び印刷インクを製造するためには、通常、対応する高分子量有機物質、たとえば結合剤、合成樹脂分散液などと、本発明蛍光DPP I又はIIIとを、望むならば通例の添加物、たとえば分散剤、充填剤、塗料助剤、乾燥剤、可塑剤及び/又はさらなる顔料もしくは顔料前駆体とともに、共通の溶媒又は溶媒混合物中に分散又は溶解させる。これは、個々の成分を一つずつ又はいくつかの成分をいっしょに分散又は溶解させたのち全成分を合わせることによって達成することもできるし、すべてを一斉に加えることによって達成することもできる。

40

【0137】

したがって、本発明のさらなる実施態様は、分散液を製造するために本発明蛍光DPP I又はIIIを使用する方法ならびに対応する分散液ならびに本発明蛍光DPP I又はIIIを含む塗料系、塗料、カラーフィルタ、インク及び印刷インクに関する。

【0138】

特に好ましい実施態様は、たとえば、流体、たとえば潤滑剤、冷却系などの漏れを検出するための蛍光トレーサを製造するための、本発明DPP I又はIIIの用途ならびに本発明DPP I又はIIIを含む蛍光トレーサ又は潤滑剤に関する。通常、たとえば冷媒用の

50

そのような潤滑剤組成物は、ナフタレン油、パラフィン油、アルキル化ベンゼン油、ポリアルキルシリケート油、ポリグリコール類、エステル類、ポリエーテルポリオール類、ポリビニルエーテル類、ポリカーボネート、フッ素化シリコン、ペルフルオロエーテル類、フルオロアルキルオキシもしくはフルオロアルキルチオ置換基を有する芳香族化合物からなる群より選択される油を含む。潤滑剤中の本発明D P P I又はIIIの量は、一般に100～1000ppmの量で選択する。本発明化合物Iが水溶性であるならば、トレーサとして水中で使用してもよい。

【0139】

本発明の具体的な実施態様は、本発明蛍光組成物を含むインクジェットインクに関する。

【0140】

所望のインクは、蛍光組成物を30質量%まで含有することができるが、一般に、大部分の熱インクジェット印刷用途では、全インク組成の0.1～10質量%の範囲、好ましくは0.1～8質量%の範囲である。

【0141】

さらには、インクは通常、ポリマー分散剤、たとえばランダム、ブロック、枝分かれ又はグラフトポリマー又はコポリマーを含有する。もっとも好ましいものは、グループトランスファー重合によって製造されるポリマー分散剤である。理由は、これらは一般に、ペンのノズルを詰まらせがちな比較的高分子量の種を含まないからである。

【0142】

AB又はBABブロックコポリマーでは、Aセグメントは通常、本発明蛍光組成物と結合するように働く疎水性ホモポリマー又はコポリマーであり、Bブロックは一般に、親水性ホモポリマー又はコポリマーもしくはそれらの塩であり、好ましくは選択された水性媒体中に顔料を分散させるように働く。このようなポリマー分散剤及びその合成は、米国特許第5,085,698号明細書から公知である。

【0143】

また、ABCトリブロックが分散剤として有用である。ABCトリブロックでは、Aブロックは通常、水と相溶性のポリマーであり、Bブロックは、蛍光組成物に結合することができるポリマーであり、Cブロックは、有機溶媒と相溶性である。好ましくは、A及びCブロックが末端ブロックである。ABCトリブロック及びその合成は、たとえば欧州公開特許第556,649号公報で開示されている。適当なグラフトポリマーは、米国特許第5,231,131号明細書に開示されている。

【0144】

この目的に有用である代表的な化合物は、たとえば、ポリビニルアルコールのポリマー、セルロース系化合物及びエチレンオキシド改質ポリマーならびに電離性基、たとえばアクリル酸、マレイン酸又はスルホン酸を含有する分散剤化合物を含む。

【0145】

ポリマー分散剤は一般に、全インク組成物の0.1～30質量%の範囲、好ましくは0.1～8質量%の範囲の量で存在する。

【0146】

好ましいポリマー分散剤に加えて、又はその代わりに、界面活性剤を分散剤として使用してもよい。これは、アニオン性、非イオン又は両性の界面活性剤であることができる。非ポリマー及びいくつかのポリマー分散剤の詳細な一覧が、Manufacturing Confection Publishing社(1990) p.110-129, McCutcheon's Functional Materials北米版の分散剤の部分に開示されている。

【0147】

通常、インクは、水性媒体、たとえば水又は水と少なくとも1種の水溶性有機溶媒との混合物を含有する。水溶性有機溶媒は周知であり、その代表例が、たとえば米国特許第5,085,698号明細書に開示されている。水と水溶性有機溶媒との適当な混合物の選択は、通常、特定用途の要件、たとえば所望の表面張力及び粘度、インクの乾燥時間ならびにインクが印刷される媒体基材に依存する。

10

20

30

40

50

【0148】

特に好ましいものは、少なくとも2個のヒドロキシル基を有する水溶性溶媒の混合物、たとえばジエチレングリコールと水、特に脱イオン水との混合物である。

【0149】

水と水溶性有機溶媒との混合物を水性媒体として使用する場合、水は通常、水性媒体の全質量を基準にして30～95質量%、好ましくは60～95質量%を構成するであろう。

【0150】

水性媒体の量は一般に、インク的全質量を基準にして70～99.8質量%の範囲、好ましくは84～99.8質量%の範囲である。

【0151】

インクは、当業者に周知である他の成分、たとえば、表面張力を変化させ、浸透を最大限にするための界面活性剤を含有してもよい。しかし、界面活性剤は分散液を不安定化するおそれがあるため、界面活性剤と他のインク成分との適合性を保証するように注意すべきである。一般に、水性インク中、界面活性剤は、インク的全質量を基準にして0.01～5質量%の範囲、好ましくは0.2～3質量%の範囲の量で存在することができる。

10

【0152】

微生物の増殖を抑制するために殺生物剤をインク組成物中に使用してもよい。重金属不純物の有害作用を排除するために金属イオン封鎖剤、たとえばEDTAを含めてもよい。他の公知の添加物、たとえば粘度調整剤を加えてもよい。

【0153】

さらなる実施態様は、相変化インクジェットインクにおける本発明蛍光化合物Iの用途に関する。このようなインクの製造は当該技術で周知であり、たとえば欧州公開特許第816,410号公報に詳細に記載されている。

20

【0154】

高分子量有機物質の着色のためには、通常、本発明DPP I又はIIIを、場合によってはマスタバッチの形態で、ロールミル、混合装置又は練磨装置を使用して、高分子量有機物質と混合する。一般には、その後、着色した物質を、従来の処理、たとえば圧延、圧縮成形、押し出し、塗布、流延又は射出成形によって所望の最終形態にする。非剛性成形物を製造する、又はそれらの脆性を減らすためには、いわゆる可塑剤を成形前に高分子量有機物質に組み込むことがしばしば望まれる。そのような可塑剤として使用することができる化合物の例は、リン酸、フタル酸又はセバシン酸のエステルである。可塑剤は、本発明DPP I又はIIIをポリマーに組み込む前に加えることもできるし、その後で加えることもできる。また、異なる色相を達成するため、本発明DPP I又はIIIに加えて、充填剤又は他の着色成分、たとえば白、カラー又は黒の顔料を所望の量で高分子量有機物質に加えることも可能である。

30

【0155】

ラッカ、塗料及び印刷インクを着色する場合、一般に、高分子量有機物質及び本発明DPP I又はIIIを、単独で、又は添加物、たとえば充填剤、他の顔料、乾燥剤もしくは可塑剤とともに、共通の有機溶媒又は溶媒混合物中に溶解又は分散させる。この場合、個々の成分を別個に分散又は溶解させるか、2種以上をいっしょに分散又は溶解させたのち、すべての成分を合わせる手法を採用することが可能である。

40

【0156】

本発明はさらに、着色有効量の本発明DPP I又はIIIの顔料分散液を含むインクに関する。

【0157】

特にインクジェット印刷のためのインクを製造する方法は一般に公知であり、たとえば米国特許第5,106,412号明細書に記載されている。

【0158】

インクは、たとえば、本発明DPP I又はIIIを含む顔料分散液をポリマー分散剤と混合することによって製造することができる。

50

【 0 1 5 9 】

顔料分散液とポリマー分散剤との混合は、好ましくは、公知の混合方法、たとえば攪拌又は機械的混合にしたがって実施する。好ましくは、集中的混合機、たとえばKunkeI & Jahn社、Staufen(ドイツ)のULTRATURAX(登録商標)攪拌器を使用することを推奨する。

【 0 1 6 0 】

D P P I又はIIIをポリマー分散剤と混合するとき、水希釈性有機溶媒を使用することが好ましい。

【 0 1 6 1 】

インクに対する顔料分散液の質量比は、一般に、インクの全質量を基準にして0.001~75質量%の範囲、好ましくは0.01~50質量%の範囲で選択する。

10

【 0 1 6 2 】

適当なポリマー分散剤の例は、カルボキシル含有ポリアクリル酸樹脂、たとえばポリマーメタクリル酸又はクロトン酸、特に、アクリル酸又はアクリル酸と他のアクリルモノマー、たとえばアクリレートとの付加重合によって得られるものである。

【 0 1 6 3 】

使用の分野に依存して、又はD P P I又はIIIを使用するとき、望むならば、インクの全質量に依存して0.01~30質量%の小さな割合の水混和性有機溶媒を添加混合したり、水及び/又は塩基を添加混合して7~11の範囲のpHを得たりすることも可能である。同様に、使用分野に依存して、たとえば防腐剤、消泡剤、界面活性剤、光安定剤及びpH調節剤を本発明のインクに加えることも有利であるかもしれない。

20

【 0 1 6 4 】

適当なpH調節剤の例は、無機塩、たとえば水酸化リチウム又は炭酸リチウム、第四水酸化アンモニウム又は炭酸アンモニウムである。防腐剤及び消泡剤の例は、たとえば、デヒドロ酢酸ナトリウム、2,2-ジメチル-6-アセトキシジオキササン又はアンモニウムチオグリコレートである。また、粘度又は表面張力を調節し、たとえば米国特許第5,085,698号明細書に記載されている公知の薬剤を使用することも可能である。

【 0 1 6 5 】

水混和性有機溶媒の例は、脂肪族C₁~C₄アルコール類、たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、ケトン類、たとえばアセトンメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はジアセトンアルコールならびにポリオール類、Cellosolve(登録商標)及びカルピトール類、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルもしくはモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルもしくはモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルもしくはモノエチルエーテルならびにN-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド又はN,N-ジメチルアセトアミドである。

30

【 0 1 6 6 】

望むならば、上記のようにして製造したインクをさらに処理することができる。インクの処理は、分散液を処理するための通例の方法によって、分離技術によって、たとえば得られた分散液から粗粒子をふるい分け又は遠心分離することによって実施することができる。強さが異なる二つの段階で、たとえば第一工程では2000~4000rpmで10分~1時間、次いで第二工程では6000~10000rpmで10分~1時間、遠心分離を実施することが有利であることがわかった。

40

【 0 1 6 7 】

遠心分離又はふるい分けののち、分散液は通常、たとえばインクジェット印刷用のインクとしてそのまま使用することができる。

【 0 1 6 8 】

50

本発明はさらに、赤化合物 I ならびに公知の青及び緑の化合物を使用することにより、透明基板と、所望の順序でその上に被着された赤、青及び緑の層とを含むカラーフィルタを製造する方法に関する。異なる色の層は、それぞれの表面の少なくとも 5% で重ならず、非常に好ましくは全く重ならないようなパターンを示すことが好ましい。

【0169】

カラーフィルタ又は着色した高分子量有機物質の製造及び使用は当該技術で周知であり、たとえば Displays 14/2, 1151(1993)、欧州公開特許第 784085 号公報又は英国公開特許第 2,310,072 号公報に記載されている。

【0170】

カラーフィルタは、たとえば、本発明 DPP I 又は III を含む顔料分散液を含むことができるインク、特に印刷インクを使用してコーティングすることもできるし、たとえば、DPP I 又は III を含む顔料分散液を化学的、熱的又は光分解的に構造可能な高分子量有機物質（いわゆるレジスト）と混合することによって製造することもできる。その後の製造は、たとえば欧州公開特許第 654711 号公報と同様にして、基板、たとえば LCD に被着させたのち、光構成し、現像することによって実施することができる。

10

【0171】

カラーフィルタの製造に特に好ましいものは、ポリマーのための非水性溶媒又は分散媒体を有する、DPP I 又は III を含む顔料分散液である。

【0172】

本発明はさらに、DPP I 又は III を含有する顔料分散液又は着色効果のある量の DPP I 又は III で着色された高分子量有機物質を含むトナーに関する。

20

【0173】

本発明の方法の特定の実施態様では、トナー、塗料、インク又は着色プラスチックのマスタッチをロールミル、混合装置又は練磨装置中で加工することにより、トナー、塗料、インク又は着色プラスチックを製造する。

【0174】

本発明はさらに、好ましくは分散液の形態にある本発明 DPP I もしくは III 又は着色効果のある量の DPP I もしくは III で着色された高分子量有機物質を含む着色剤、着色プラスチック、ポリマーインク粒子又は非衝撃印刷材料に関する。

【0175】

本発明 DPP I 又は III を含む本発明の顔料分散液の着色効果のある量とは、一般に、それによって着色される物質の全質量を基準にして 0.0001 ~ 99.99 質量%、好ましくは 0.001 ~ 50 質量%、特に好ましくは 0.01 ~ 50 質量% をいう。

30

【0176】

さらには、本発明化合物 I は、捺染及び紙の染色にも使用することができる。

【0177】

もう一つの好ましい実施態様は、変色媒体のための本発明化合物の用途に関する。フルカラー有機エレクトロルミネセンス素子を実現するために三つの主要な技術がある。

【0178】

(i) 三原色青、赤及び緑をエレクトロルミネセンスによって使用する技術。
 (ii) 上記エレクトロルミネセンス青を吸収し、緑及び赤の蛍光を発する変色媒体によってエレクトロルミネセンス青をフォトルミネセンス緑及び赤に変換する技術。
 (iii) 従来のカラーフィルタによって白エレクトロルミネセンス発光を青、緑及び赤に変換する技術。

40

【0179】

本発明化合物は、上記カテゴリー (i) の EL 物質に有用である。加えて、本発明化合物はまた、上記技術 (ii) にも有用である。理由は、本発明化合物は、強いフォトルミネセンス及びエレクトロルミネセンスを示すことができるからである。

【0180】

技術 (ii) は、たとえば、クマリン、4 - (ジシアノメチレン) - 2 - メチル - 6 - (p

50

-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン、ピリジン、ローダミン6G、フェノキサゾン及び他の染料を使用して、約480nmの最大波長を有するEL青を緑、黄緑、橙及び赤に変換する方法を記載している米国特許第5,126,214号明細書から公知である。

【0181】

公知の赤蛍光染料(チオインジゴ)とは異なって、本発明DPP I又はIIIは、カラーポリアミドに塗布することができる。理由は、ポリアミドに組み込まれても分解しないからである。さらには、特にプラスチックにおいて格別に良好な耐光堅口ウ性、優れた熱安定性を示す。

【0182】

【実施例】

Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS分光計で固体状態吸収スペクトルを計測し、Perkin-Elmer MPF 66で5cmのUlbricht球体を用いて固体状態蛍光スペクトルを計測した。計測は、本発明化合物0.02質量%を含有する軟質PVCを用いて実施した。

【0183】

例1

1-メチル-2-ピロリドン(2リットル)中1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-tert-ブチルフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロール(140g、0.33mol)のスラリーに、窒素下で、水素化ナトリウム(鉱油中60%分散液、47g、1.175mol)を30分かけて少しずつ外部冷却なしで加えた。2時間後、反応混合物を氷水槽で30分間冷却し、臭化ベンジル(216g、1.263mol)を少しずつ滴下した(30分かけて)。次に、反応混合物をゆっくりと室温まで暖め(反応フラスコを冷却槽中に維持し、槽中の氷を融解させることにより)、この温度で10時間攪拌した。次に、酢酸(50ml)、水(50ml)及びアセトン(1.5リットル)を順に加えた。1時間攪拌したのち、赤色固体をろ別し、アセトン(500ml)、水(4リットル)、エタノール(1リットル)、ヘキサン(1リットル)及びアセトン(500ml)で洗浄し、減圧大気下50で24時間乾燥させた。収量：鮮やかな赤の固体1,4-ジケト-2,5-ジベンジル-3,6-ビス-(4-tert-ブチルフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロール104g(53%)

【0184】

例2

1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-クロロフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロールを使用したことを除いて例1を繰り返し、1,4-ジケト-2,5-ジベンジル-3,6-ジ-(4-クロロフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロールを得た。収率58%

【0185】

例3

DMF(200ml)中ジ-(4-クロロフェニル)ジセレニド(16.76g、0.044mol)に、窒素雰囲気下、室温で、水素化ナトリウム(鉱油中60質量%、3.84g、0.088mol)を少しずつ加えた。その後、反応混合物を油槽中70で1時間加熱し、1,4-ジケト-2,5-ジベンジル-3,6-ジ-(4-クロロフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロール(例2で得たもの)(21.5g、0.040mol)を加え、反応混合物を140で5時間加熱した。室温まで冷ましたのち、水(500ml)を加え、反応混合物を100で30分間加熱した。得られた固体をろ別し、水洗し、次にエタノールで洗浄し、最後に、減圧雰囲気下50で24時間乾燥させた。

収率：暗赤色固体1,4-ジケト-2,5-ジベンジル-3,6-ジ-(4-(4-クロロフェニルセレニル)フェニル)ピロロ[3,4-c]ピロール96%(32.44g、0.038mol)

融点248~250

【0186】

例4

ヨウ化n-ブチルをアルキル化剤として使用したことを除いて例1を繰り返した。収率3

10

20

30

40

50

3 %

【 0 1 8 7 】

例 5

1, 4 - ジケト - 3, 6 - ビス - (4 - メチルフェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロールを使用したことを除いて例 4 を繰り返した。収率 5 4 %

【 0 1 8 8 】

例 6

1, 4 - ジケト - 3, 6 - ビス - (4 - ビフェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロールを使用したことを除いて例 5 を繰り返した。収率 5 8 %

【 0 1 8 9 】

例 7

臭化 2 - ナフチルメチルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 6 を繰り返した。収率 5 1 %

【 0 1 9 0 】

例 8

1, 4 - ジケト - 3, 6 - ビス - (4 - (4 - モルホリニル) フェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロール (欧州公開特許第 3 5 3, 1 8 4 号公報の例 4 にしたがって得たもの) を使用したことを除いて例 1 を繰り返した。収率 6 4 %

【 0 1 9 1 】

例 9

1, 4 - ジケト - 3, 6 - ビス - (4 - (4 - モルホリニル) フェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロールを使用したことを除いて例 7 を繰り返した。収率 1 9 %

【 0 1 9 2 】

例 1 0

(a) トリフェニルアミン (9 8 . 3 2 g, 0 . 3 9 3 mol) を DMF (2 8 0 ml) 中に懸濁させた。外部冷却なしでオキシ塩化リン (6 6 . 2 4 g, 0 . 4 3 2 mol) を 3 0 分かけてそれに滴下した。さらに 1 時間攪拌したのち、反応物を 8 0 (槽温度) で 2 . 5 時間加熱した。室温まで冷ましたのち、激しく攪拌しながら反応物をゆっくりと氷冷水 (8 リットル) に注加した。3 0 分後、水酸化ナトリウム水溶液 (5 N, 2 5 0 ml) を反応物に加え、攪拌を 1 時間継続した。得られた沈殿物をろ別し、水 (2 リットル) で洗浄し、次いでメタノール (2 リットル) で洗浄し、乾燥させて、4 - ジフェニルアミノベンズアルデヒドをベージュ色固体 (9 0 . 4 7 g, 0 . 3 3 1 mol, 8 4 %) として得た。これをさらに精製することなく次の工程に使用した。

【 0 1 9 3 】

(b) 上記で得られた 4 - ジフェニルアミノベンズアルデヒド (0 . 1 7 8 mol) 4 8 . 7 g をギ酸 (4 0 0 ml) 中に懸濁させた。硫酸ヒドロキシルアミン (1 6 . 0 8 g, 0 . 0 9 8 mol) を加えたのち、ギ酸ナトリウム (1 4 . 1 5 g, 0 . 2 1 4 mol) を加えた。反応物を還流下で 3 時間加熱した。次に、真空下で溶媒を除去した。残渣をトルエン (8 0 0 ml) 中に懸濁させた。残留固体をろ別し、捨てた。溶媒を蒸発させ、残渣を最小量のジクロロメタン中に溶解させた。この溶液を、ジクロロメタンを溶媒として使用しながらシリカゲルのパッドに通してろ過した。次に、溶媒を真空下で蒸発させた。このようにして得た固体をトルエン (3 5 0 ml) 中にとり、木炭の存在で還流状態まで加熱した。熱いうちにろ過したのち、溶媒をろ液から除去して、4 - ジフェニル - アミノベンゾニトリル (4 2 . 0 1 g, 0 . 1 5 5 mol, 8 7 %) をベージュ色固体として得た。これをさらに精製することなく次の工程に持ち越した。

【 0 1 9 4 】

(c) ナトリウム片 (2 4 . 5 g, 1 . 0 6 4 mol) を tert - アミルアルコール (4 0 0 ml) に加えた。次に、無水 FeCl₃ 2 0 mg を加えた。穏やかな還流が得られるまで反応混合物をゆっくりと加熱した。2 時間後、すべてのナトリウムが反応していた。上記で得た 4 - ジフェニルアミノベンゾニトリル 1 3 4 . 5 4 g (0 . 5 0 1 mol) を 1 5 分かけて少

10

20

30

40

50

しずつ加えた。次に、tert - アミルアルコール (300 ml) 中コハク酸ジ - tert - ブチル (79.5 g, 0.346 mol) を1.75時間かけて加えた。還流状態でさらに1時間加熱したのち、反応混合物を室温まで冷まし、夜通し攪拌した。次に、反応混合物を水 (1200 ml) とメタノール (600 ml) との混合物にゆっくりと加え、3時間攪拌した。次に、こうして得た固体をろ過し、まず水で、次にエタノールで洗浄し、その後、50℃で夜通し乾燥させた。1,4 - ジケト - 3,6 - ビス - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - ピロロ [3,4 - c] ピロール 70.96 g (0.114 mol, 46%) を紫色の粉末として得た。

【0195】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d^6 -DMSO): 6.91 (d, 4 H, $J = 9$ Hz); 7.15-7.22 (m, 12 H); 7.38-7.43 (m, 8 H); 8.32 (d, 4 H, $J = 9$ Hz); 11.02 (broad s, 2 H). 10

【0196】

(d) 上記で得た1,4 - ジケト - 3,6 - ビス - (4 - ジフェニルアミノフェニル) ピロロ [3,4 - c] ピロールを使用したことを除いて例1を繰り返した。収率56%

【0197】

例11

1,4 - ジケト - 3,6 - ビス - (4 - ビフェニル) - ピロロ - (3,4 - c) - ピロール 1.02 g (2.3 mmol) を、1 - メチル - 2 - ピロリジノン 15 ml 中、室温で2時間スラリー化した。水素化ナトリウム (鉱油中60~72%分散液) 0.35 g を窒素下でスラリーに加えた。2時間攪拌したのち、臭化2 - フェニルベンジル 1.62 g (6.6 mmol) を反応混合物に加え、混合物をさらに2時間攪拌した。混合物を水50 ml に注加し、赤色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、溶離剤としてジクロロメタン) によって精製した。乾燥させたのち、赤色固体 0.327 g (18%) を得た。 20

【0198】

例12

臭化4 - tert - ブチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例11を繰り返した。赤色固体 (収率63%)

【0199】

例13

1,4 - ジケト - 3,6 - ビス - (4 - ビフェニル) - ピロロ - (3,4 - c) - ピロール 2.09 g (4.75 mmol) を、1 - メチル - 2 - ピロリジノン 30 ml 中、室温で2時間スラリー化した。カリウム tert - ブトキシド 1.29 g (11.52 mmol) を窒素下でスラリーに加えた。2時間攪拌したのち、臭化3 - メチルベンジル 2.05 g (11.1 mmol) を反応混合物に加え、混合物をさらに2時間攪拌した。混合物を水50 ml に注加し、赤色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、溶離剤としてジクロロメタン) によって精製した。乾燥させたのち、赤色固体 1.89 g (61%) を得た。 30

【0200】

例14

1,4 - ジケト - 3,6 - ビス - (4 - メチルフェニル) - ピロロ - (3,4 - c) - ピロールを出発原料として使用したことを除いて例11を繰り返した。赤色固体 (収率18%) 40

【0201】

例15

臭化4 - tert - ブチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例14を繰り返した。赤色固体 (収率13%)

【0202】

例16

臭化2 - メチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例14を繰り返した。赤色固体 (収率27%)

【0203】

例 1 7

臭化 3 - メチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 1 4 を繰り返した。赤色固体 (収率 9 . 3 %)

【 0 2 0 4 】

例 1 8

臭化 3 , 5 - ジメチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 1 3 を繰り返した。赤色固体 (収率 2 4 %)

【 0 2 0 5 】

例 1 9

臭化 3 , 5 - ジメチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 1 4 を繰り返した。赤色固体 (収率 5 4 %)

【 0 2 0 6 】

10

例 2 0

臭化 4 - メチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 1 3 を繰り返した。赤色固体 (収率 6 2 %)

【 0 2 0 7 】

例 2 1

臭化 4 - メチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 1 4 を繰り返した。赤色固体 (収率 5 7 %)

【 0 2 0 8 】

20

例 2 2

カリウム tert - ブトキシド 2 4 . 6 g、2 - ナフトニトリル 3 0 g 及び tert - アミルアルコール 2 0 0 ml を窒素雰囲気下で 1 0 0 に加熱した。この温度に達した直後、コハク酸ジ - n - ブチル 2 3 g 及び tert - アミルアルコール 7 0 ml の溶液を、滴下漏斗を使用して 1 時間かけて加えた。添加が完了すると、反応混合物を 1 0 0 で 1 6 時間維持し、6 5 に冷却し、氷酢酸 2 0 ml で中和し、還流状態で短時間煮沸した。得られた顔料懸濁液を室温でろ過した。ろ過ケーキをメタノール 3 0 0 ml 中に懸濁させ、顔料をろ過によって再び単離したのち、最後に、洗液が無色になるまでメタノール及び水で洗浄し、減圧下の雰囲気中 1 0 0 で乾燥させて、1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (2 - ナフチル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロールの純粋な顔料 2 6 . 1 g (コハク酸ジブチルを基準にして論 30

【 0 2 0 9 】

その後、1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (2 - ナフチル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロールを出発原料として使用したことを除いて例 1 8 を繰り返した。赤色固体 (収率 3 6 %)

【 0 2 1 0 】

例 2 3

臭化ベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 2 2 を繰り返した。橙色固体 (収率 3 0 %)

【 0 2 1 1 】

40

例 2 4

臭化 2 - メチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 2 2 を繰り返した。橙色固体 (収率 3 0 %)

【 0 2 1 2 】

例 2 5

臭化 2 - フェニルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 2 2 を繰り返した。赤色固体 (収率 8 %)

【 0 2 1 3 】

例 2 6

臭化 4 - フェニルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 1 3 を繰り返し

50

た。赤色固体 (収率 50%)

【0214】

例 27

1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-ピフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロール 2.0g (4.54 mmol) を、1-メチル-2-ピロリジノン 30 ml 中、室温で 2 時間スラリー化した。カリウム tert-ブトキシド 1.3g (11.61 mmol) を窒素下でスラリーに加えた。2 時間攪拌したのち、臭化 2-メチルベンジル 2.07g (11.2 mmol) を反応混合物に加え、混合物をさらに 2 時間攪拌した。混合物を水 50 ml に注加し、赤色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィ- (シリカゲル、溶離剤としてジクロロメタン) によって精製した。乾燥させたのち、赤色固体 0.866g (29%) を得た。

10

【0215】

例 28

臭化 3-フェニルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 27 を繰り返した。赤色固体 (収率 38%)

【0216】

例 29

臭化 3-メチルベンジル及び 1,4-ジケト-3,6-ビス-(2-ナフチル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールをそれぞれアルキル化剤及び出発原料として使用したことを除いて例 22 を繰り返した。赤色固体 (収率 30%)

【0217】

20

例 30

その後、臭化 4-メチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 29 を繰り返した。赤色固体 (収率 36%)

【0218】

例 31

臭化 4-フェニルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 29 を繰り返した。橙色固体 (収率 30%)

【0219】

例 32

1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-メチルフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールを出発原料として使用したことを除いて例 31 を繰り返した。赤色固体 (収率 30%)

30

【0220】

例 33

1-プロモエチルベンゼンをアルキル化剤として使用したことを除いて例 27 を繰り返した。黄色固体 (収率 11.4%)

【0221】

例 34

1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-メチルフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールを出発原料として使用したことを除いて例 33 を繰り返した。黄色固体 (収率 35%)

40

【0222】

例 35

カリウム tert-ブトキシド 9.2g、6-メトキシ-2-ナフトニトリル 1.5g 及び tert-アミルアルコール 80 ml を窒素雰囲気下で 100 に加熱した。この温度に達した直後、コハク酸ジ-n-ブチル 9.4g 及び tert-アミルアルコール 20 ml の溶液を、滴下漏斗を使用して 1 時間かけて加えた。添加が完了すると、反応混合物を 100 で 12 時間維持し、65 に冷却し、氷酢酸 20 ml で中和し、環流状態で短時間煮沸した。得られた顔料懸濁液を室温でろ過した。ろ過ケーキをメタノール 300 ml 中に懸濁させ、顔料をろ過によって再び単離したのち、最後に、洗液が無色になるまでメタノール及び水で洗浄し、

50

減圧下の雰囲気中100 で乾燥させて、1,4-ジケト-3,6-ビス-(2-(6-メトキシナフチル))-ピロロ-(3,4-c)-ピロール4.2g(コハク酸ジブチルを基準にして論理値の23%)を得た。1,4-ジケト-3,6-ビス-(6-メトキシ-2-ナフチル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールを出発原料として使用したことを除いて例29を繰り返した。黄色固体(収率21%)

【0223】

例36

臭化3,5-ジメチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例35を繰り返した。黄色固体(収率38%)

【0224】

10

例37

1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-ピフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロール2.2g(5.0mmol)を、1-メチル-2-ピロリジノン20ml中、室温で2時間スラリー化した。カリウムtert-ブトキシド1.4g(13.0mmol)を窒素下でスラリーに加えた。2時間攪拌したのち、(2-ヨードエチル)ベンゼン2.78g(12mmol)を反応混合物に加えた。混合物を80 に加熱し、さらに3時間攪拌した。室温まで冷ましたのち、混合物を水50mlに注加し、赤色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶離剤としてジクロロメタン)によって精製した。乾燥させたのち、赤色固体0.16g(5%)を得た。

【0225】

20

例38

1,4-ジケト-3,6-ビス-(2-ナフチル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールを出発原料として使用したことを除いて例37を繰り返した(収率29%)。

【0226】

例39

臭化3-メトキシベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例32を繰り返した。黄色固体(収率38%)

【0227】

例40

臭化3-メトキシベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例27を繰り返した。黄色固体(収率49%)

30

【0228】

例41

臭化3-フェニルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例32を繰り返した。黄色固体(収率33%)

【0229】

例42

臭化3-フェニルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例29を繰り返した。橙色固体(収率35%)

【0230】

40

例43

臭化3-クロロベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例27を繰り返した。黄色固体(収率52%)

【0231】

例44

臭化3,4-ジクロロベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例27を繰り返した。黄色固体(収率36%)

【0232】

例45

臭化3-メトキシベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例29を繰り返し

50

た。橙色固体（収率30%）

【0233】

例46

カリウムtert-ブトキシド50.4g(0.45mol)、3-トルニトリル50g及びtert-アミルアルコール300mlを窒素雰囲気下で100に加熱した。この温度に達した直後、コハク酸ジ-n-ブチル50.6g(0.22mol)及びtert-アミルアルコール50mlの溶液を、滴下漏斗を使用して1時間かけて加えた。添加が完了すると、反応混合物を100で19時間維持し、65に冷却し、氷酢酸40mlで中和し、環流状態で短時間煮沸した。得られた顔料懸濁液を室温でろ過した。ろ過ケーキをメタノール300ml中に懸濁させ、顔料をろ過によって再び単離したのち、最後に、洗液が無色になるまでメタノール及び水で洗浄し、減圧下の雰囲気中100で乾燥させて、1,4-ジケト-3,6-ビス-(3-メチルフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロール28.8g(コハク酸ジブチルを基準にして論理値の42%)を得た。1,4-ジケト-3,6-ビス-(3-メチルフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールを出発原料として使用したことを除いて例29を繰り返した。黄色固体（収率34%）

10

【0234】

例47

臭化3,5-ジメチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例46を繰り返した。黄色固体（収率42%）

【0235】

20

例48

カリウムtert-ブトキシド53g(0.47mol)、3-メトキシベンゾニトリル50g(0.38mol)及びtert-アミルアルコール250mlを窒素雰囲気下で100に加熱した。この温度に達した直後、コハク酸ジ-n-ブチル50.6g(0.22mol)及びtert-アミルアルコール50mlの溶液を、滴下漏斗を使用して1時間かけて加えた。添加が完了すると、反応混合物を100で20時間維持し、65に冷却し、氷酢酸35mlで中和し、環流状態で短時間煮沸した。得られた顔料懸濁液を室温でろ過した。ろ過ケーキを水500ml中に懸濁させ、顔料をろ過によって再び単離したのち、最後に、洗液が無色になるまでメタノール及び水で洗浄し、減圧下の雰囲気中100で乾燥させて、1,4-ジケト-3,6-ビス-(3-メトキシフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロール42.3g(コハク酸ジブチルを基準にして論理値の65%)を得た。1,4-ジケト-3,6-ビス-(3-メトキシフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールを出発原料として使用したことを除いて例29を繰り返した。黄色固体（収率45%）

30

【0236】

例49

臭化3,5-ジメチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例48を繰り返した。黄色固体（収率38%）

【0237】

例50

臭化3,5-ジ-tert-ブチルベンゾイルをアルキル化剤として使用したことを除いて例32を繰り返した。黄色固体（収率27%）

40

【0238】

例51

1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-ピフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロール2.2g(5.0mmol)を、1-メチル-2-ピロリジノン20ml中、室温で2時間スラリー化した。カリウムtert-ブトキシド1.46g(13.0mmol)を窒素下でスラリーに加えた。2時間攪拌したのち、ヨウ化ネオペンチル2.53g(13mmol)を反応混合物に加えた。混合物を120に加熱し、さらに12時間攪拌した。室温まで冷ましたのち、混合物を水50mlに注加し、赤色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、溶離剤としてジクロロメタン）によって精製した。乾燥させたのち、橙色固体0

50

. 13 g (4%) を得た。

【0239】

例52

1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-ジメチルアミノフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロール 1.87 g (5.0 mmol) を、1-メチル-2-ピロリジノン 60 ml 中、室温で2時間スラリー化した。カリウム tert-ブトキシド 1.68 g (15.0 mmol) を窒素下でスラリーに加えた。2時間攪拌したのち、1-ブロモエチルベンゼン 2.78 g (15 mmol) を反応混合物に加えた。次に、混合物を 80 に加熱し、さらに2時間攪拌した。室温まで冷ましたのち、混合物を水 50 ml に注加し、赤色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶離剤としてジクロロメタン)によって精製した。乾燥させたのち、赤色固体 0.2 g (10%) を得た。

10

【0240】

例53

臭化3,5-ジ-tert-ブチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例52を繰り返した。赤色固体(収率33%)

【0241】

例54

臭化3-ブロモベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例52を繰り返した。赤色固体(収率23%)

【0242】

20

例55

1,4-ジケト-3,6-ビス-(6-メトキシ-2-ナフチル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールを出発原料として使用したことを除いて例53を繰り返した。赤色固体(収率21%)

【0243】

例56

1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-クロロフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールを出発原料として使用したことを除いて例53を繰り返した。黄色固体(収率25%)

【0244】

30

例57

1,4-ジケト-3,6-ビス-(2-ナフチル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールを出発原料として使用したことを除いて例53を繰り返した。赤色固体(収率23%)

【0245】

例58

1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-ピフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロール及び1-プロモ-n-プロピルベンゼンをそれぞれ出発原料及びアルキル化剤として使用したことを除いて例53を繰り返した。赤色固体(収率5%)

【0246】

例59

40

カリウム tert-ブトキシド 6.7 g (60 mmol)、4-シアノ-trans-スチルベン 10.7 g (52 mmol) 及び tert-アミルアルコール 100 ml を窒素雰囲気下で 100 に加熱した。この温度に達した直後、コハク酸ジ-n-ブチル 5.98 g (26 mmol) 及び tert-アミルアルコール 50 ml の溶液を、滴下漏斗を使用して1時間かけて加えた。添加が完了すると、反応混合物を 100 で16時間維持し、65 に冷却し、氷酢酸 20 ml で中和し、還流温度で短時間煮沸した。得られた顔料懸濁液を室温でろ過した。ろ過ケーキをメタノール 100 ml 中に懸濁させ、顔料をろ過によって単離したのち、最後に、洗液が無色になるまでメタノール及び水で洗浄し、減圧下の雰囲気中 100 で乾燥させて、1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-trans-スチルベン)-ピロロ-(3,4-c)-ピロール 2.5 g (コハク酸ジブチルを基準にして論理値の20%) を得た。1,4-ジケ

50

ト - 3 , 6 - ビス - (4 - trans - スチルベン) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロールを
出発原料として使用したことを除いて例 5 3 を繰り返した。赤色固体 (収率 2 0 %)

【 0 2 4 7 】

例 6 0

臭化 3 , 5 - ジメチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 5 9 を繰り返した。赤色固体 (収率 3 3 %)

【 0 2 4 8 】

例 6 1

1 - メチル - 2 - ピロリドン (2 リットル) 中 1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (4 -
ビフェニル) ピロロ [3 , 4 - c] ピロール (1 4 0 g、0 . 3 1 8 mol、米国特許第 4 , 10
5 7 9 , 9 4 9 号明細書の例 1 9 にしたがって得たもの) のスラリーに、窒素下で、水素
化ナトリウム (鉱油中 6 0 % 分散液、4 7 g、1 . 1 7 5 mol) を 3 0 分かけて少しずつ外
部冷却なしで加えた。2 時間後、反応混合物を氷水槽で 3 0 分間冷却し、臭化ベンジル (2 1 6 g、1 . 2 6 3 mol) を滴下した (3 0 分かけて) 。次に、反応混合物をゆっくりと
室温まで暖め (反応フラスコを冷却槽中に維持し、槽中の氷を融解させることにより) 、
この温度で 6 0 時間攪拌した。次に、酢酸 (5 0 ml)、水 (5 0 ml) 及びアセトン (1 .
5 リットル) を順に加えた。1 時間攪拌したのち、赤色固体をろ別し、アセトン (5 0 0
ml)、水 (4 リットル)、エタノール (1 リットル)、ヘキサン (1 リットル) 及びアセ
トン (5 0 0 ml) で洗浄し、減圧の雰囲気下 5 0 で 2 4 時間乾燥させた。収量 : 鮮やかな
赤の固体 1 , 4 - ジケト - 2 , 5 - ジベンジル - 3 , 6 - ビス - (4 - ビフェニル) 20
ピロロ [3 , 4 - c] ピロール 1 2 9 . 5 0 g (6 6 %)

元素分析 : C 8 3 . 0 5 % (計算値 8 5 . 1 4 %)、H 5 . 3 6 % (計算値 5 . 2 0 %)
、N 4 . 1 5 % (計算値 4 . 5 1 %)、極大吸収 (固体状態) 4 9 7 nm、極大蛍光 (固体
状態) 5 5 7 nm、トルエン (通気) 中吸収 (極大値) 4 9 2 nm、トルエン (通気) 中蛍光
(極大値) 5 5 7 nm、モル吸収係数 (トルエン中) 2 7 5 7 9、量子収率 (トルエン中)
0 . 5 0

【 0 2 4 9 】

例 6 2

1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (4 - メチルフェニル) ピロロ [3 , 4 - c] ピロール
を出発原料として使用したことを除いて例 6 1 を繰り返した。赤色固体 (収率 4 2 %) 30

【 0 2 5 0 】

例 6 3

1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (4 - シス - スチルベン) - ピロロ - (3 , 4 - c) ピ
ロールを出発原料として使用したことを除いて例 5 3 を繰り返した。赤色固体 (収率 3 6
%)

【 0 2 5 1 】

例 6 4

臭化 3 - フェニルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 3 6 を繰り返した。赤色固体 (収率 2 5 %)

【 0 2 5 2 】

例 6 5

臭化 1 - フェニルエチルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 4 6 を繰り返した。赤色固体 (収率 1 1 %)

【 0 2 5 3 】

例 6 6

臭化 3 , 5 - ジ - tert - ブチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 6
1 を繰り返した。赤色固体 (収率 1 1 %)

【 0 2 5 4 】

例 6 7

臭化 3 , 5 - ジ - tert - ブチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 4 50

8を繰り返した。赤色固体（収率42%）

【0255】

例68

ペイントシェーカ中で、以下に挙げるチップ形態のエンジニアリングプラスチック（各400g）に本発明化合物（各0.12g）を加え、90秒間振とうした。その後、付着した本発明化合物を含む得られたチップを、BA400 Battenfeld射出成形機を使用して、表1に指定する温度で成形した。

【0256】

【表1】

10

表1

エンジニアリング プラスチック	温度設定 (°C)		
	ノズル	中間部	後部
HIPS	232 (450°F)	232 (450°F)	232 (450°F)
ABS	232 (450°F)	232 (450°F)	232 (450°F)
ナイロン 6,12	271 (520°F)	260 (500°F)	254 (490°F)
PMMA	226 (440°F)	226 (440°F)	226 (440°F)

20

【0257】

HIPS：耐衝撃性ポリスチレン（Fina Oil and Chemical社の825P1、メルトフロー（g/10分）8（ASTM TEST 200/5.0D-1238を参照））

ABS：アクリル-ブタジエン-スチレンコポリマー（Diamond Polymer社のNatural ABS 3501-002、メルトフロー（g/10分）7.5（ASTM方法D-1238を参照））

Nylon 6, 12：ポリアミド（DuPont Engineering Polymers社のZYTEL（登録商標）158L、内部粘度1.15）

30

PMMA：ポリメチルメタクリレート（Atohaas社のPLEXIGLAS（登録商標）V825、メルトフロー（g/10分）3.7（ASTM方法D-1238を参照））

【0258】

色が均一に分布したのち、射出成形機から得た5枚のチップ（同じシリーズからのもの）を収集した。

【0259】

次に、カラーチップを、そのもっとも厚い部分（0.31cm）が露出した状態で、CI135A Atlasキセノン耐候性試験機に取り付けた。耐候性試験機のパラメータを表2に挙げる。

40

【0260】

次に、カラーチップを耐候性試験機に100、250、500、750及び1000時間暴露した。退色間隔に達するたびにカラーチップを評価した。1～5のグレースケール定格を使用して耐候堅口ウ性を主観的に評価した。定格5は、退色又は色変化なしを示す。カラーチップが暗くなるように見える場合には、暗化定格dをグレースケール定格に適用した。カラーチップがその色の大部分を失った場合には、退色定格fをグレースケール定格に適用した。

【0261】

【表2】

表 2: 退色試験のパラメータ

自動電圧 0.35 W/m ² 、340 nm	
	光サイクル設定
	温度 [°C]
ブラックパネル ¹⁾	63
湿球降下 ²⁾	10
コンディショニング水 ³⁾	30

10

【0262】

自動電圧：放射度を制御する（フロリダ州南部で夏季の快晴日に見られる放射度と同等）

1) 温度は、試料ホルダに取り付けたセンサによって計測し、室内空気及びキセノン光による加熱から生じる温度読み値を得た。

2) 空気温度（いわゆる乾球センサによって計測）と湿球温度（湿球センサによって計測）との差。湿球は湿らせた芯によって覆われている。蒸発の冷却効果により、通常、湿球読み値は乾球読み値よりも低い（相対湿度100%時は除く）。

【0263】

20

【表3】

結果

表 3: ナイロン評価

使用した DPP の 例 no.	グレースケールを使用した耐光堅ロウ性評価				
	100 h	250 h	500 h	700 h	1000 h
5	4/5	4/5d	3/4d	3/4d	3/4d
7	4/5	4/5d	4f	3/4f	2/3f
4	4/5	4d	3/4d	3/4d	3/4d

30

【0264】

（グレースケールは、露光後の色の違いを1～5で評価する。5は、色の变化なしを意味する）。

【0265】

比較として、市販のチオインジゴ Vat Red 41（Clariant社のHostasol（登録商標）Red 5B）はナイロン中で分解した。すなわち、製造されたナイロンチップに色が見られなかった。

40

【0266】

【表4】

表 4: PMMA 評価

使用した DPP の例 no.	グレースケールを使用した耐光堅ロウ性評価				
	100 h	250 h	500 h	700 h	1000 h
4	5	5	4/5	4/5	4/5
5	5	5	4/5	4/5	4/5
7	5	5	4/5	4/5	4/5
11	5	4/5	4/5	4/5	4/5
13b	5	4/5	4/5	4/5	4/5
15	5	4d	4	3	3f
Vat Red 41	3f	2f	1f、322 h		

10

【 0 2 6 7 】

【表 5】

表 5: ABS 評価

20

使用した DPP の 例 no.	グレースケールを使用した耐光堅ロウ性評価				
	100 h	250 h	500 h	700 h	1000 h
4	4/5	4/5	4/5d	4d	4d
5	4	4	4d	4d	4d
7	4	4d	4d	4d	4d
11	4/5	4/5	4/5d	4/5d	4d
13b	4/5	4/5	4/5d	4/5d	4d
15	4/5	3/4d	3/4d	3d	3d
Vat Red 41	3	2	1f at 322 h		

30

【 0 2 6 8 】

【表 6】

表 6: HIPS 評価

使用した DPP の 例 no.	グレースケールを使用した耐光堅ロウ性評価				
	100 h	250 h	500 h	700 h	1000 h
4	4/5	4	4	4d	3d
5	4	4	3/4	3d	2/3d
7	4	4	3/4	3d	2/3d
10d	4/5	4	4d	3d	3d
11	4/5	4/5	4	4	3/4d
13b	4/5	4/5	4/5d	4d	3/4d
15	4/5	3/4d	3/4d	3d	3d
Vat Red 41	3	2/3	1f		

10

【 0 2 6 9 】

例 6 9

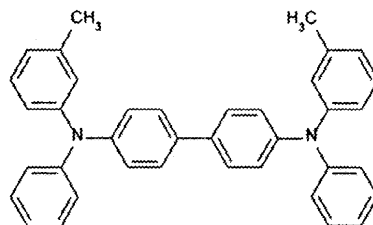
I T O ガラス基板 (Geomatech 社、 I T O 膜厚 2 0 0 nm、面積抵抗 1 0 /cm²) 上に、以

20

下の式

【 0 2 7 0 】

【 化 2 8 】



30

【 0 2 7 1 】

の T P D 化合物を、正孔輸送物質として、真空蒸着により、 6.665×10^{-4} Pa (5.0×10^{-6} Torr) の減圧及び 0.05 nm/s の蒸着速度で、膜厚 50 nm まで蒸着させて、正孔輸送層を形成した。次に、こうして製造した正孔輸送層の上に、例 1 の化合物を、発光物質として、 6.665×10^{-4} Pa (5.0×10^{-6} Torr) 及び 0.05 nm/s の蒸着条件で、膜厚 50 nm まで蒸着させて、発光層を形成した。次に、発光層の上に、まずリチウムを上記化合物とともに 0.015 nm/sec の速度で共蒸着させて厚さ 1 nm の層を形成したのち、その上にアルミニウムを陰極として膜厚 200 nm まで蒸着させた。I T O 側を陽極として使用し、アルミニウム側を陰極として使用することにより、20 V のバイアスを上記素子に印加した。1410 cd/m² の輝度を E L 発光ピーク波長 560 nm で示すルミネセンスを 5 個の素子の平均値として確認した。輝度及び発光スペクトルの評価のため、TOPCON 社製のルミノメータ B M - 8 及び Otuka Electronics 社製のマルチチャンネル光検出器 I M U C - 7 0 0 0 をそれぞれ使用した。

40

【 0 2 7 2 】

例 7 0 ~ 1 0 1

E L 性能をまとめた以下の表 7 (例 6 9 の結果を含む) に示す化合物を発光物質の代わりに使用して例 6 9 を繰り返した。

【 0 2 7 3 】

50

【表7】

表7

例	発光物質 (例)	EL 発光ピーク波長 (nm)	EL 輝度 (cd/m ²)
69	1	560	1410
70	2	580	408
71	5	573	662
72	7	580	157
73	11	581	596
74	12	578	1184
75	13	581	4680
76	14	576	3030
77	15	570	1932
78	16	574	2310
79	17	569	2990
80	18	578	2670
81	19	566	5260
82	20	581	1563
83	21	568	4110
84	22	579	1303
85	23	579	3970
86	24	585	3340
87	25	584	430
88	26	581	398
89	29	578	2810
90	30	577	1473
91	31	579,619	27
92	33	568	202
93	34	534	2600
94	35	585	1842
95	37	581	2220
96	39	552	1648
97	40	576	1976
98	43	576	772
99	45	575	1334
100	61	578	1863
101	62	557	1516

10

20

30

40

【0274】

例102

例14、15、16、17、19、21及び39の化合物を0.1mgオーダで正確に計量し、正確な溶液モル濃度を得るためにメスフラスコを使用してトルエン（通気）50mlに溶解した。HITACHI U-3300分光光度計を使用してその光学吸収スペクトルを計測して、モル吸収係数を評価した。そして、計量ピペット及びメスフラスコを使用して、溶液を通気トルエンで正確に10倍に希釈した。U-3300及びHITACHI F-4500蛍光分光光度計をそれぞれ使用して上記希釈溶液の光学吸収スペクトル及びフォトルミネ

50

センススペクトルを計測して、FQYを評価した。

【0275】

上記化合物を、真空蒸着により、 6.665×10^{-4} Pa (5.0×10^{-6} Torr) の減圧下、 0.05 nm/secの蒸着速度で、膜厚 50 nmまでスライドガラス基板に蒸着させて、透明膜を形成した。U-3300及びF-4500分光光度計をそれぞれ使用して膜の光学吸収スペクトル及びフォトルミネセンススペクトルを評価した。結果を以下の表にまとめる。これらの化合物は、溶液状態及び蒸着膜の両方で約 480 nmの光を吸収し、溶液中では緑領域で蛍光を発生し、蒸着膜では橙～赤領域で蛍光を発生する。これらの性質は、これらの化合物が前記変色媒体に適用可能であることを証明する。

【0276】

【表8】

表8: 変色媒体のための使用

化合物 の例	トルエン中				蒸着膜中	
	$\lambda_{\text{max}}^{*1}$, nm	ϵ^{*2}	F_{max}^{*3} , nm	Φ^{*4}	$\lambda_{\text{max}}^{*1}$, nm	F_{max}^{*3} , nm
14	479	21480	531	0.65	478	598
15	474	23060	529	0.67	476	589
16	486	20150	529	0.65	484	592
17	474	10310	529	0.72	481	588
19	474	21870	530	0.61	480	586
21	476	22320	530	0.60	490	608
39	475	13950	528	0.65	480	581

*1 : 光学吸収極大値の波長

*2 : モル吸収係数

*3 : フォトルミネセンス極大値の波長

*4 : FQY

【0277】

例103

例34に記載の化合物及びローダミン19 (0.50 質量%) を使用して共蒸着した膜ならびにマグネシウム及び銀 (Mg : Ag、 $20 : 1$) を使用して共蒸着した陰極をそれぞれ発光物質ならびに陰極の代わりに使用して例69を繰り返した。共蒸着は、例34の化合物の場合には 6.665×10^{-4} Pa (5.0×10^{-6} Torr) 及び 0.13 nm/s (1.3 /s)、ローダミン19の場合には 0.66 pm/s (0.0066 /s)、マグネシウムの場合には 200 pm/s (2.0 /s) 及び銀の場合には 10 pm/s (0.1 /s) の蒸着条件下で実施した。比較のため、Mg / Ag ($20 : 1$) の陰極を使用して、発光物質として例34の化合物を使用する素子を製造した。

【0278】

共蒸着した発光層を有する素子は 4 Vで発光し始めた。EL発光スペクトルの波長は 558 nmであった。これは、例34の化合物からローダミン19への共鳴エネルギー移動によって発光が誘発されたことを示唆する。一成分発光層の素子は 7 Vで発光し始め、最大EL発光波長は 529 nmであった。EL発光性能を以下の表にまとめる。

【0279】

【表9】

10

20

30

40

バイアス電圧 (V)	EL 輝度 (cd/m ²)	
	ホスト-ゲスト型	一成分型
12	290	12
13	600	36
14	1220	67
15	1900	135

10

【0280】

上記結果は、本発明化合物がホスト-ゲスト型発光物質に有用であることを実証する。

【0281】

例104

カリウムtert-ブトキシド28g(0.25mol)、4-(ジフェニルアミノ)ベンゾニトリル62.5g(0.23mol)及びtert-アミルアルコール300mlを窒素雰囲気下で100に加熱した。この温度に達した直後、コハク酸ジ-n-ブチル26.7g(0.12mol)及びtert-アミルアルコール70mlの溶液を、滴下漏斗を使用して1時間かけて加えた。添加が完了すると、反応混合物を100で16時間維持し、65に冷却し、氷酢酸20mlで中和し、環流温度で短時間煮沸した。得られた顔料懸濁液を室温でろ過した。ろ過ケーキをメタノール300ml中に懸濁させ、顔料をろ過によって再び単離したのち、最後に、洗液が無色になるまでメタノール及び水で洗浄し、減圧中100で乾燥させて、1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-ジフェニルアミノフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロールの純粋な顔料10.8g(コハク酸ジブチルを基準にして論理値の15%)を得た。

20

【0282】

1,4-ジケト-3,6-ビス-(4-ジフェニルアミノフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロール1.02g(1.64mmol)を、1-メチル-2-ピロリジノン20ml中、室温で2時間スラリー化した。カリウムtert-ブトキシド0.57g(5.09mmol)を窒素下でスラリーに加えた。2時間攪拌したのち、臭化3,5-ジ-tert-ブチルペンジル1.37g(4.84mmol)を反応混合物に加え、混合物をさらに2時間攪拌した。反応混合物を水50mlに注加したのち、得られた固体をろ別し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶離剤としてジクロロメタン)によって精製した。乾燥させたのち、赤色固体0.444g(26%)を得た。

30

【0283】

上記で得られた化合物は、以下の表にまとめる光学性質を示した。

【0284】

【表10】

トルエン中				蒸着膜中	
λ_{\max}^{*1}	ϵ^{*2}	F_{\max}^{*3}	Φ^{*4}	λ_{\max}^{*1}	F_{\max}^{*3}
nm		nm		nm	nm
533	47400	591	0.48	537	609

40

*1 : 光学吸収極大値の波長

*2 : モル吸収係数

*3 : フォトルミネセンス極大値の波長

*4 : FQY

【0285】

50

次に、トリス - (8 - ヒドロキシキノリナト) アルミニウム (III) (Wako Pure Chemicals Industries社製) 及び上記で製造した化合物 (0 . 5 0 質量 %) を使用して共蒸着した膜を発光物質の代わりに使用して例 1 0 3 を繰り返して E L 素子を製造した。共蒸着は、アルミニウム錯体の場合には $6 . 6 6 5 \times 1 0^{-4} \text{ Pa}$ ($5 . 0 \times 1 0^{-6} \text{ Torr}$) 及び $3 0 0 \text{ pm/s}$ ($3 . 0 \text{ /s}$) ならびに上記化合物の場合には $1 . 5 \text{ pm/s}$ ($0 . 0 1 5 \text{ /s}$) の蒸着条件下で実施した。比較のため、発光物質としてアルミニウム錯体を使用する素子を製造した。

【 0 2 8 6 】

アルミニウム錯体のみからなる発光層を使用する素子は、8 V で緑の E L 光を発し始めた。発光極大値は $5 2 0 \text{ nm}$ であり、輝度は $2 5 \text{ V}$ で $6 9 8 0 \text{ cd/m}^2$ であった。錯体及び化合物を含む発光層を使用する素子は 4 V で発光し始めた (素子性能に関しては以下の表を参照すること) 。 E L 発光極大値の波長は $5 9 0 \text{ nm}$ であった。すなわち、上記一成分素子の発光とは異なる橙色の発光であった。これは、アルミニウム錯体から本発明化合物への共鳴エネルギー移動によって発光が誘発されたことを示唆する。

【 0 2 8 7 】

【 表 1 1 】

バイアス電圧 (V)	EL 輝度 (cd/m ²)
15	540
16	1300
17	3900
18	12520

【 0 2 8 8 】

上記結果は、本発明化合物がホスト - ゲスト型発光物質のエネルギー受容体に有用であることを実証する。

【 0 2 8 9 】

例 1 0 5

1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (4 - ビフェニル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロール $2 . 0 9 \text{ g}$ ($4 . 7 5 \text{ mmol}$) を、1 - メチル - 2 - ピロリジノン $3 0 \text{ ml}$ 中、室温で 2 時間スラリー化した。カリウム tert - ブトキシド $1 . 2 9 \text{ g}$ ($1 1 . 5 2 \text{ mmol}$) を窒素雰囲気下でスラリーに加えた。1 時間攪拌したのち、臭化アリル $1 . 2 1 \text{ g}$ ($1 0 \text{ mmol}$) を反応混合物に加え、混合物をさらに 2 時間攪拌した。次に、混合物を水 $5 0 \text{ ml}$ に注加し、得られた赤色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、溶離剤としてジクロロメタン) によって精製した。乾燥させたのち、赤色固体 $1 . 1 3 \text{ g}$ ($6 0 \%$) を得た。

【 0 2 9 0 】

例 1 0 6

1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (4 - メチルフェニル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロールを出発原料として使用したことを除いて例 1 0 5 を繰り返した。赤色固体 ($5 4 \%$) を得た。

【 0 2 9 1 】

例 1 0 7

臭化アリルの代わりに臭化 3 , 3 - ジメチルアリルを使用したことを除いて例 1 0 5 を繰り返した。赤色固体 ($4 2 \%$) を得た。

【 0 2 9 2 】

例 1 0 8

臭化アリルの代わりに臭化 3 - フェニルアリルを使用したことを除いて例 1 0 5 を繰り返した。赤色固体 ($5 5 \%$) を得た。

【 0 2 9 3 】

10

20

30

40

50

例 1 0 9

カリウムtert - ブトキシド 4 5 g (0 . 4 mol)、 9 - エチル - 3 - シアノカルバゾール 8 2 g (0 . 3 7 3 mol) 及び tert - アミルアルコール 3 0 0 ml の混合物を窒素雰囲気下で 1 1 0 に加熱した。この温度に達した直後、コハク酸ジ - n - ブチル 4 3 g (0 . 1 8 mol) 及び tert - アミルアルコール 1 0 0 ml の溶液を、滴下漏斗を使用して 1 . 5 時間かけて加えた。添加が完了すると、反応混合物を 1 1 0 で 1 6 時間維持し、6 5 に冷却し、氷酢酸 4 0 ml で中和し、環流温度で短時間煮沸した。得られた顔料懸濁液を室温でろ過した。ろ過ケーキをメタノール 3 0 0 ml 中に懸濁させ、顔料をろ過によって単離したのち、最後に、洗液が無色になるまでメタノール及び水で洗浄し、減圧の雰囲気下 1 0 0 で乾燥させた。1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (3 - 9 - エチルカルバゾール) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロールの 1 0 . 5 g (1 1 %) を得た。

10

【 0 2 9 4 】

例 1 1 0

1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (2 - ナフチル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロール及び臭化 3 , 5 - ジ - tert - ブチルベンジルを使用したことを除いて例 1 0 5 を繰り返した。赤色固体 (3 6 %) を得た。

【 0 2 9 5 】

例 1 1 1

臭化 3 , 5 - ジ - tert - ブチルベンジルの代わりに臭化 3 , 3 - ジメチルベンジルを使用したことを除いて例 1 1 0 を繰り返した。赤色固体 (3 0 %) を得た。

20

【 0 2 9 6 】

例 1 1 2

9 - エチル - 3 - シアノカルバゾールの代わりに 1 - (4 - シアノフェニル) - 2 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - トランス - エチレンを使用したことを除いて例 1 0 9 を繰り返した。赤色固体 (5 %) を得た。

【 0 2 9 7 】

例 1 1 3

臭化 3 , 5 - ジメチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 1 1 2 を繰り返した。赤色固体 (8 %) を得た。

【 0 2 9 8 】

例 1 1 4

臭化 3 - プロモベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 1 0 を繰り返した。赤色固体 (2 3 %) を得た。

【 0 2 9 9 】

例 1 1 5

ヨウ化メチルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 1 0 を繰り返した。赤色固体 (4 0 %) を得た。

【 0 3 0 0 】

例 1 1 6

臭化 3 - メチルベンジルをアルキル化剤として使用したことを除いて例 1 0 を繰り返した。赤色固体 (4 5 %) を得た。

40

【 0 3 0 1 】

例 1 1 7

(a) 1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (4 - ビフェニル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロール 4 . 0 4 g (1 0 mmol) を、1 - メチル - 2 - ピロリジノン 3 0 ml 中、室温で 2 時間スラリー化した。カリウムtert - ブトキシド 1 . 2 3 g (1 1 mmol) を窒素雰囲気下でこのスラリーに加えた。1 時間攪拌したのち、臭化 3 , 5 - ジ - tert - ブチルベンジル 2 . 8 3 g (1 0 mmol) を反応混合物に加え、混合物をさらに 2 時間攪拌した。混合物を水 5 0 ml に注加し、赤色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、溶離剤としてジクロロメタン) によって精製した。乾燥させたのち、1 , 4 - ジケト - 2 - (ジ

50

- tert - ブチルベンジル) - 3 , 6 - ビス - (4 - ビフェニル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロール 1 . 6 1 g (2 5 %) を得た。

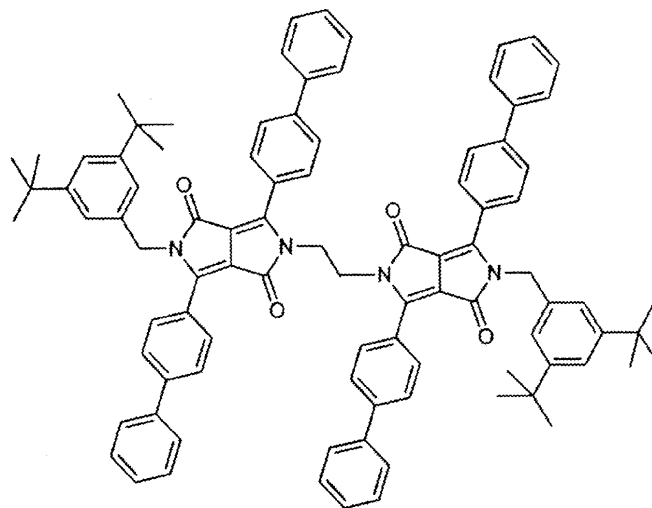
【 0 3 0 2 】

(b) 得られた 1 , 4 - ジケト - 2 - (ジ - tert - ブチルベンジル) - 3 , 6 - ビス - (4 - ビフェニル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロール 1 . 6 1 g を、 1 - メチル - 2 - ピロリジノン 2 0 ml 中、室温で 1 5 分間スラリー化した。カリウム tert - ブトキシド 0 . 3 2 g (2 . 8 mmol) を窒素雰囲気下でスラリーに加えた。 1 時間攪拌したのち、 1 , 2 - ジヨードエタン 3 . 3 8 g (1 . 2 mmol) を反応混合物に加え、混合物をさらに 2 時間攪拌した。次に、混合物を水 5 0 ml に注加し、赤色固体をろ別し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、溶離剤としてジクロロメタン) によって精製した。乾燥させたのち、式 IV の赤色固体 0 . 5 8 g を得た。

10

【 0 3 0 3 】

【 化 2 9 】



IV

20

【 0 3 0 4 】

例 1 1 8

(a) 1 , 4 - ジケト - 3 , 6 - ビス - (4 - メチルフェニル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロールを出発化合物として使用したことを除いて例 1 1 7 (a) を繰り返し、 1 , 4 - ジケト - 2 - (ジ - tert - ブチルベンジル) - 3 , 6 - ビス - (4 - メチルフェニル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロールを得た (3 2 %) 。

30

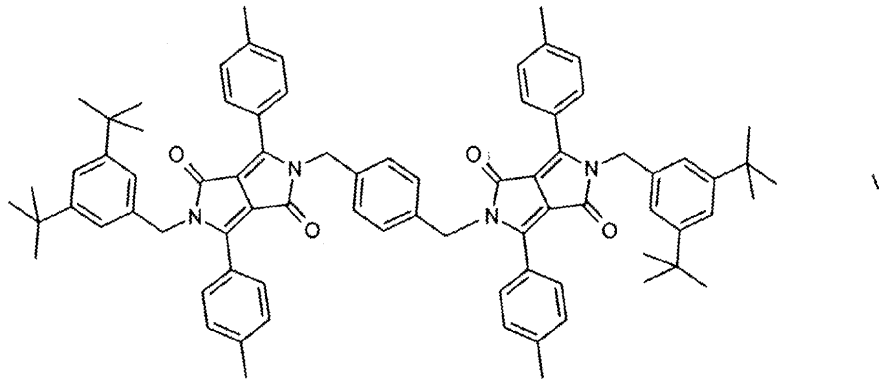
【 0 3 0 5 】

(b) 1 , 4 - ジケト - 2 - (ジ - tert - ブチルベンジル) - 3 , 6 - ビス - (4 - メチルフェニル) - ピロロ - (3 , 4 - c) - ピロール及び , - ジブromo - p - キシレンを使用したことを除いて例 1 1 7 (b) を繰り返した。以下の式 V の赤色固体を得た。

【 0 3 0 6 】

【 化 3 0 】

40



10

【0307】

例119～129

EL性能をまとめた以下の表9に一覧する化合物を二元系中のゲスト物質の代わりに使用して例104を繰り返した。

【0308】

【表12】

表9

20

例	ゲスト物質 (例)	ゲスト濃度 [質量%] 対Alq ₃	EL発光ピーク 波長[nm]	EL輝度 [cd/m ²]
119	57	1.4	555	4820
120	53	1.2	594	8517
121	55	1.3	566	7329
122	59	1.8	591	5344
123	104	1.3	608	11004
124	114	1.5	619	9831
125	109	1.3	567	8745
126	112	1.8	591	5302
127	115	1.4	611	6398
128	116	2	617	8784
129	10	2	621	7108

30

【0309】

例130～134

EL性能をまとめた以下の表10に一覧する化合物を発光物質の代わりに使用して例69を繰り返した。

【0310】

【表13】

40

表 10

例	ゲスト物質 (例)	EL 発光ピーク波長 [nm]	EL 輝度 [cd/m ²]
130	105	639	1429
131	106	611	4540
132	109	588, 625	2330
133	112	605	1654
134	113	624	875

10

【0311】

例 135

テトラヒドロフラン再結晶 Alq_3 (Tokyo Kasei Organic Chemicals社製) 294 mg 及び 1,4-ジケト-2,5-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-3,6-ビス-(4-ジフェニルアミノフェニル)-ピロロ-(3,4-c)-ピロール 6 mg をジクロロメタン 50 ml 中に溶解した。このようにして得た溶液を熱湯 500 ml にゆっくりと注加し、得られた沈殿物を収集し、乾燥させた。得られた沈殿物を、 $6.65 \cdot 10^{-4}$ Pa ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr) の減圧の雰囲気下で加熱することにより、昇華によって精製した。

20

赤色のホスト/ゲスト複合体 250 mg (5%) を得た。

【0312】

次に、発光物質の代わりに上記で得たホスト/ゲスト複合体を使用して例 103 を繰り返して EL 素子を製造した。

【0313】

例 136 ~ 138

以下の表 11 に一覧するゲスト濃度の交換なしで例 136 を繰り返した。

【0314】

【表 14】

表 11

例	ゲスト濃度 [質量%]	EL 発光ピーク波長 [nm]	EL 輝度 [cd/m ²]
136	5	615	9013
137	3	617	10085
138	2	613	9686

30

フロントページの続き

- (72)発明者 山本 宏
兵庫県宝塚市泉町22-5
- (72)発明者 團 紀寿
京都府京都市伏見区久我本町5-52
- (72)発明者 アブール イクバル
スイス国 1732 アルコンスィル ラ ドゥイ 202
- (72)発明者 ロベルト モレッティ
スイス国 1213 プティ-ランス シュマン デ トロエネ 11

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 欧州特許第00499011(EP, B1)
特開平06-045074(JP, A)
特開平02-296891(JP, A)
特開平05-320633(JP, A)
特開平09-003448(JP, A)
特表2001-505887(JP, A)
特開昭60-035056(JP, A)
特開平02-088579(JP, A)
特開平05-320416(JP, A)
西独国特許出願公開第03713459(DE, A)
特開2001-097975(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/06
H05B 33/14
CA(STN)
REGISTRY(STN)