

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4604592号  
(P4604592)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C07C 209/68</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 209/68
<b>C07C 211/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 211/54
<b>C07C 215/68</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 215/68
<b>C07B 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C07B 61/00 300

請求項の数 3 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2004-222511 (P2004-222511)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成16年7月29日(2004.7.29)	(72) 発明者	和田 光央 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
(65) 公開番号	特開2005-60387 (P2005-60387A)	(72) 発明者	井田 和孝 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
(43) 公開日	平成17年3月10日(2005.3.10)	(72) 発明者	藤井 章照 神奈川県小田原市成田1060番地 三菱化学株式会社内
審査請求日	平成19年1月22日(2007.1.22)	(72) 発明者	佐藤 ちよ子 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2003-202922 (P2003-202922)		
(32) 優先日	平成15年7月29日(2003.7.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

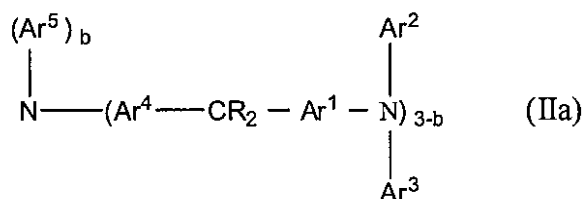
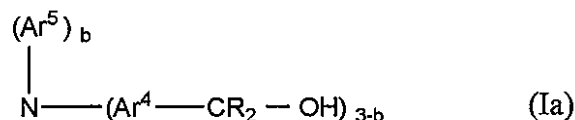
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アリールアミン誘導体の製造方法及びそれに用いるメタノール誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

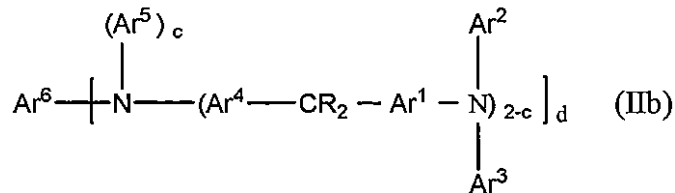
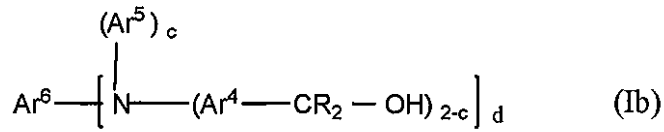
下記一般式(Ia)で表される、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体に芳香族アミンを反応させて下記一般式(IIa)で表される、複数のアリールアミン骨格を有するアリールアミン誘導体を製造することを特徴とするアリールアミン誘導体の製造方法。



〔式(Ia)及び式(IIa)中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>4</sup>は各々独立して、アリーレン基を示し、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、及びAr<sup>5</sup>は各々独立して、置換基を有していてもよいアリーレン基を示し、メチレン基は置換基Rを有していてもよい。bは0、1、又は2であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>、及びAr<sup>5</sup>が各々複数存在する場合、各々の複数は互いに異なっていてもよい。〕

## 【請求項2】

前記一般式(Ia)で表される、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体が下記一般式(Ib)で表されるものであり、前記一般式(IIa)で表される、複数のアリールアミン骨格を有するアリールアミン誘導体が下記一般式(IIb)で表されるものである請求項1に記載のアリールアミン誘導体の製造方法。



10

〔式(Ib)及び式(IIb)中、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^4$ は各々独立して、アリーレン基を示し、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、及び $\text{Ar}^5$ は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基を示し、 $\text{Ar}^6$ は、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアリーレン基を示し、メチレン基は置換基Rを有していてもよい。cは0、又は1、dは1~6の整数であり、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、及び $\text{Ar}^5$ が各々複数存在する場合、各々の複数は互いに異なっていてもよい。〕

20

## 【請求項3】

芳香族アミンを反応させるにおいて、酸触媒を存在させる請求項1又は2のいずれかに記載のアリールアミン誘導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、複数のアリールアミン骨格を有し、特に、電子写真感光体、有機エレクトロルミネッセンス素子等における電荷輸送物質として好適に用いられるアリールアミン誘導体の製造方法、及びその製造に有用な、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、電子写真感光体、表示、平面光源等を使用される有機エレクトロルミネッセンス素子、有機薄膜トランジスタ、太陽電池等における電荷輸送物質として、ヒドラゾン系、スチルベン・スチリル系、トリアリールアミン系、フェノチアジン系、オキサジアゾール系、オキサゾール系、ピラゾリン系、トリフニルメタン系、ジヒドロニコチンアミド系、インドリン系、セミカルバゾール系等の低分子有機化合物、及び、ポリビニルカルバゾール等の高分子有機化合物等が知られている。

40

これらの中でも、アリールアミン系化合物は、優れた電荷輸送能力、環境変動に対する高い耐久性等を有することから、電子写真感光体における電荷輸送物質として古くから精力的に研究がなされ、又、近年では、次世代表示デバイスとして注目されている有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔輸送材料としての研究が進んでいるが、有機エレクトロルミネッセンス素子を駆動したときに発生するジュール熱により素子温度が急激に上昇し、正孔輸送材料の分子運動が活発になり、分子が凝集し始めて薄膜内で結晶化が起こって薄膜のアモルファス性が崩壊し、その結果として、電界界面との接触不良や絶縁破壊等により、駆動電圧の上昇や発光輝度の低下等を引き起こすという問題が提起され、その問題に解決を与えるべく、正孔輸送材料としてのアリールアミン系化合物のガラス転移温度の高温化が求められている。

50

一方、これら有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔輸送材料を含む電荷輸送物質のガラス転移温度の高温化を企図した化合物として、例えば、トリアリールアミン骨格を有する2つの構造単位がシクロヘキサン環、又はアダマンタン環等の脂環式環で連結され分子量の増大が図られた化合物（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4参照。）、更にその連結を繰り返すことにより高分子量化された化合物（例えば、特許文献5、特許文献6参照。）、及び、トリアリールアミン骨格の分子量を増大させると共に、その2つの構造単位が芳香族環で連結され分子量の増大が図られた化合物（例えば、特許文献7参照。）等が提案されている。

【特許文献1】特開平7-145116号公報。

【特許文献2】特開平8-231475号公報。

【特許文献3】特開2001-110572号公報。

【特許文献4】特開2001-167882号公報。

【特許文献5】特開平8-100038号公報。

【特許文献6】特開平8-227165号公報。

【特許文献7】特開2001-131541号公報。そして、これら提案のアリールアミン系化合物は、例えば、脂環式環で連結されたビス（アミノアリール）化合物をハロゲン化芳香族化合物等と反応させる方法、或いは、脂環式環で連結されたビス（ハロゲン化アリール）化合物を芳香族アミン等と反応させる方法、脂環式化合物とトリアリールアミンとを反応させる方法、ビス（ジアリールアミノ）ピフェニルと脂環式化合物を反応させる方法等によって製造されているが、これら従来製造方法では、脂環式環や芳香族環に連結されるトリアリールアミン骨格の異なる化合物の製造は困難であってその自由度に乏しく、又、構造制御も困難であると共に、高分子量化に当たって、重合度、分子量の制御が難しく、意図する高分子量の化合物を反応の振れなく、選択的に得ることは困難であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、複数の異なるアリールアミン骨格を有する化合物の製造が容易であり、又、その構造制御も容易であって目的の化合物を選択的に得ることができると共に、分子量の制御が容易であり、高純度の化合物を高収率で製造することができる、複数のアリールアミン骨格を有するアリールアミン誘導体の製造方法、及びその製造に有用な、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ベンジルアルコールに代表される、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体を原料として製造することが有効であることを見出し本発明を完成したもので、即ち、本発明は、下記一般式(Ia)で表される、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体に芳香族アミンを反応させて下記一般式(IIa)で表される、複数のアリールアミン骨格を有するアリールアミン誘導体を製造するアリールアミン誘導体の製造方法、及び、該製造方法に用いられ、下記一般式(Ia)で表される、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体、を要旨とする。

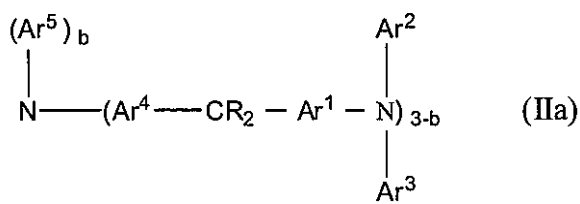
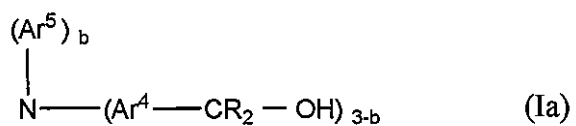
【0005】

10

20

30

40



10

## 【0006】

〔式(Ia)及び式(IIa)中、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^4$ は各々独立して、アリーレン基を示し、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、及び $\text{Ar}^5$ は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基を示し、メチレン基は置換基Rを有していてもよい。bは0、1、又は2であり、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、及び $\text{Ar}^5$ が各々複数存在する場合、各々の複数は互いに異なってもよい。〕

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明によれば、複数の異なるアリールアミン骨格を有する化合物の製造が容易であり、又、その構造制御も容易であって目的の化合物を選択的に得ることができると共に、分子量の制御が容易であり、高純度の化合物を高収率で製造することができる、複数のアリールアミン骨格を有するアリールアミン誘導体の製造方法、及びその製造に有用な、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体を提供することができる。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本発明の実施形態の代表例であって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変形して実施することができる。

本発明のアリールアミン誘導体の製造方法は、前記一般式(I)で表される、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体に芳香族アミンを反応させて前記一般式(II)で表される、複数のアリールアミン骨格を複数有するアリールアミン誘導体を製造するものである。

30

前記一般式(I)及び(II)において、Xは、少なくとも1個のアリールアミン骨格を含むものであれば特に限定されるものではなく、モノ、ジ、若しくはトリアリールアミン骨格のいずれかの骨格を少なくとも1個含めばよく、例えば、モノアリールジアルキルアミノ骨格、モノアリールジラルキルアミノ骨格、ジアリールモノアルキルアミノ骨格、ジアリールモノラルキルアミノ骨格、及びトリアリールアミノ骨格等が挙げられ、中で、トリアリールアミノ骨格が好ましい。尚、これらのアリール基やアルキル基等は、相互に結合して環状構造を形成していてもよい。

40

そのアリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、フルオレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等が挙げられる。又、メチレン基の置換基としては、例えば、更に置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアルコキシ基、同じくアルケニル基、同じくアリール基、シアノ基、ニトロ基、及びハロゲン原子等が挙げられ、これらの中でアルキル基、アルケニル基等は相互に結合して環状構造を形成していてもよく、又、aとしては、1~6の範囲の整数が適当である。

又、前記一般式(II)において、 $\text{Ar}^1$ のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基

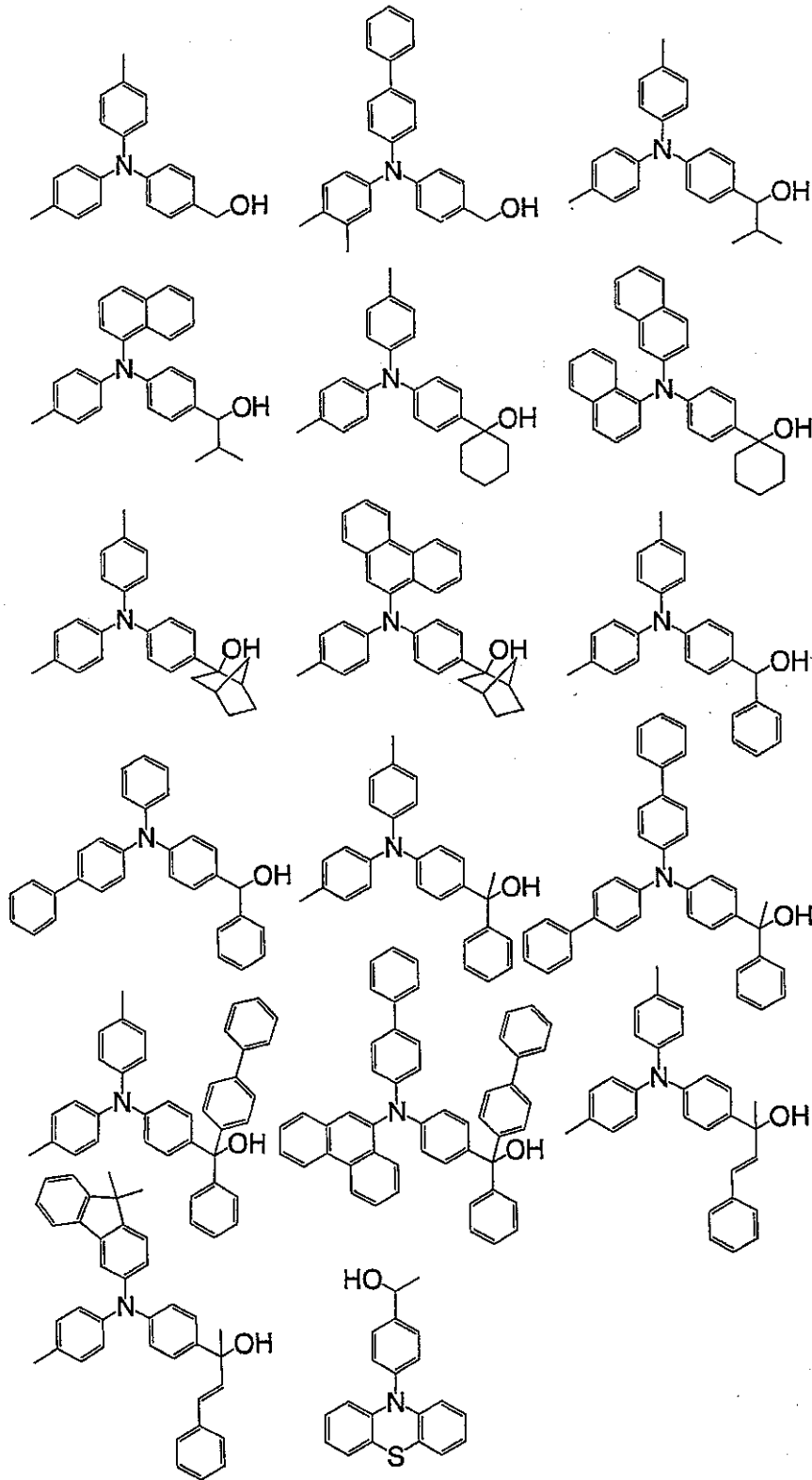
50

、ビフェニレン基、トリフェニレン基、ナフチレン基、アセナフチレン基、フルオレニレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基等が挙げられ、又、アミノ基の置換基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、フルオレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等のアリール基等が挙げられ、これらは、隣接するアリール基同士が直接に、或いは酸素原子、硫黄原子等の複素原子を介して結合し環状構造を形成していてもよい。

これらの前記一般式(1)で表される、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体の具体例を以下に示す。

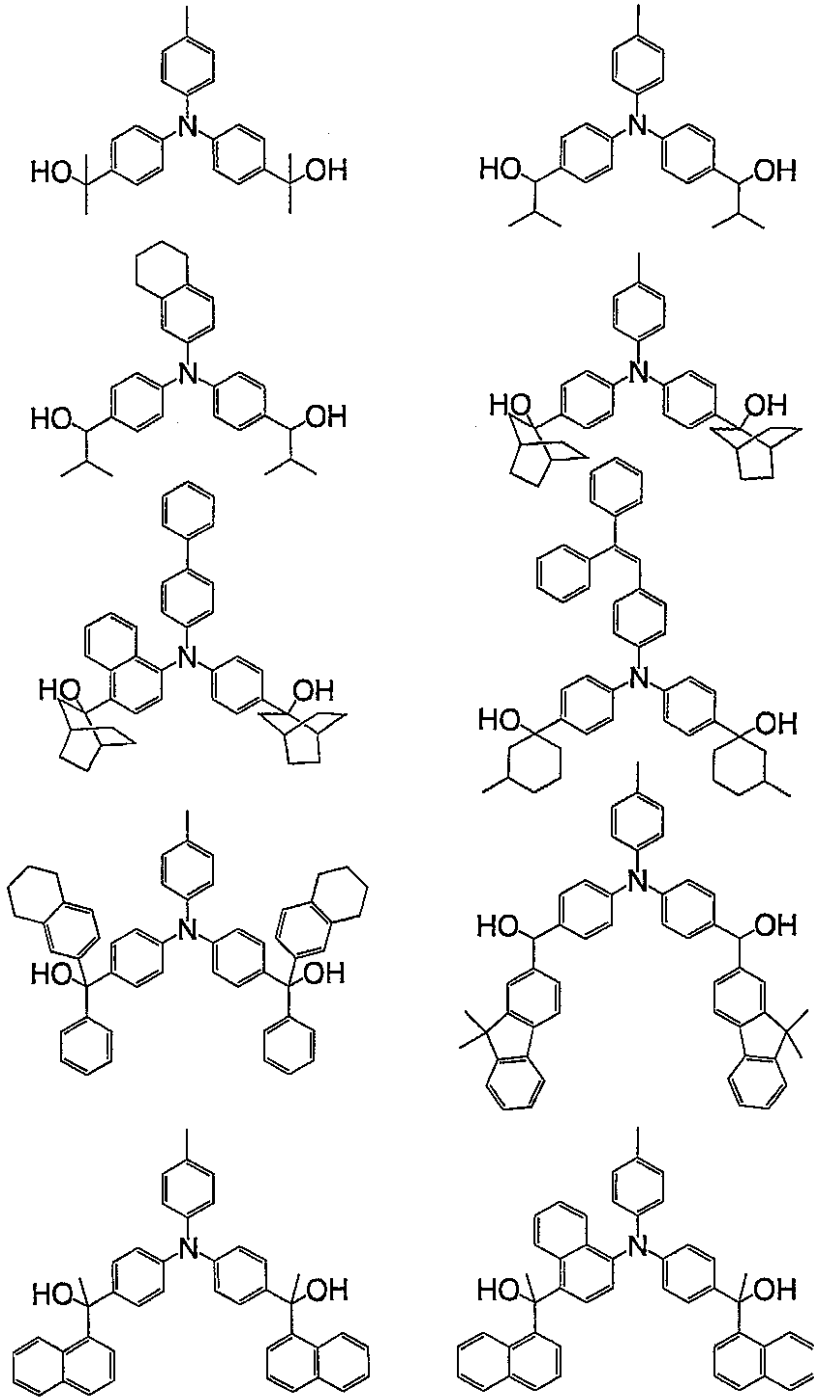
【0009】

【化5】



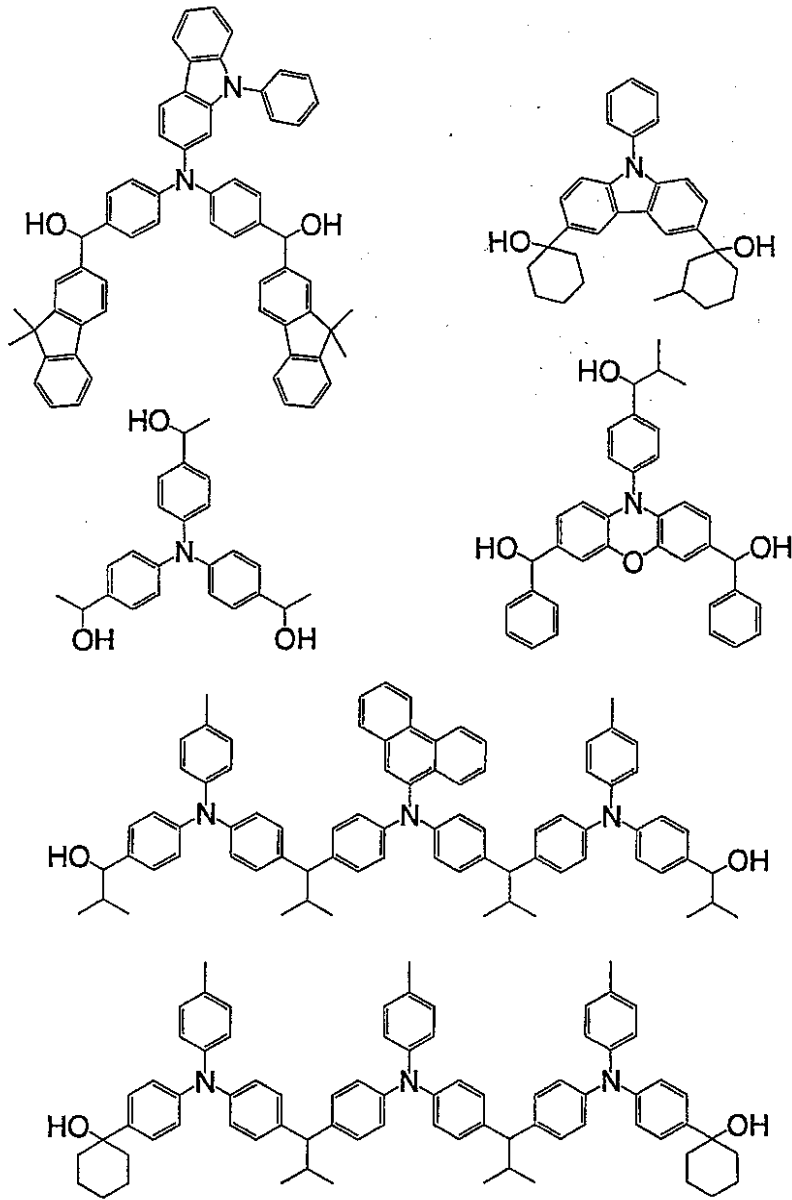
【0010】

【化 6】



【 0 0 1 1 】

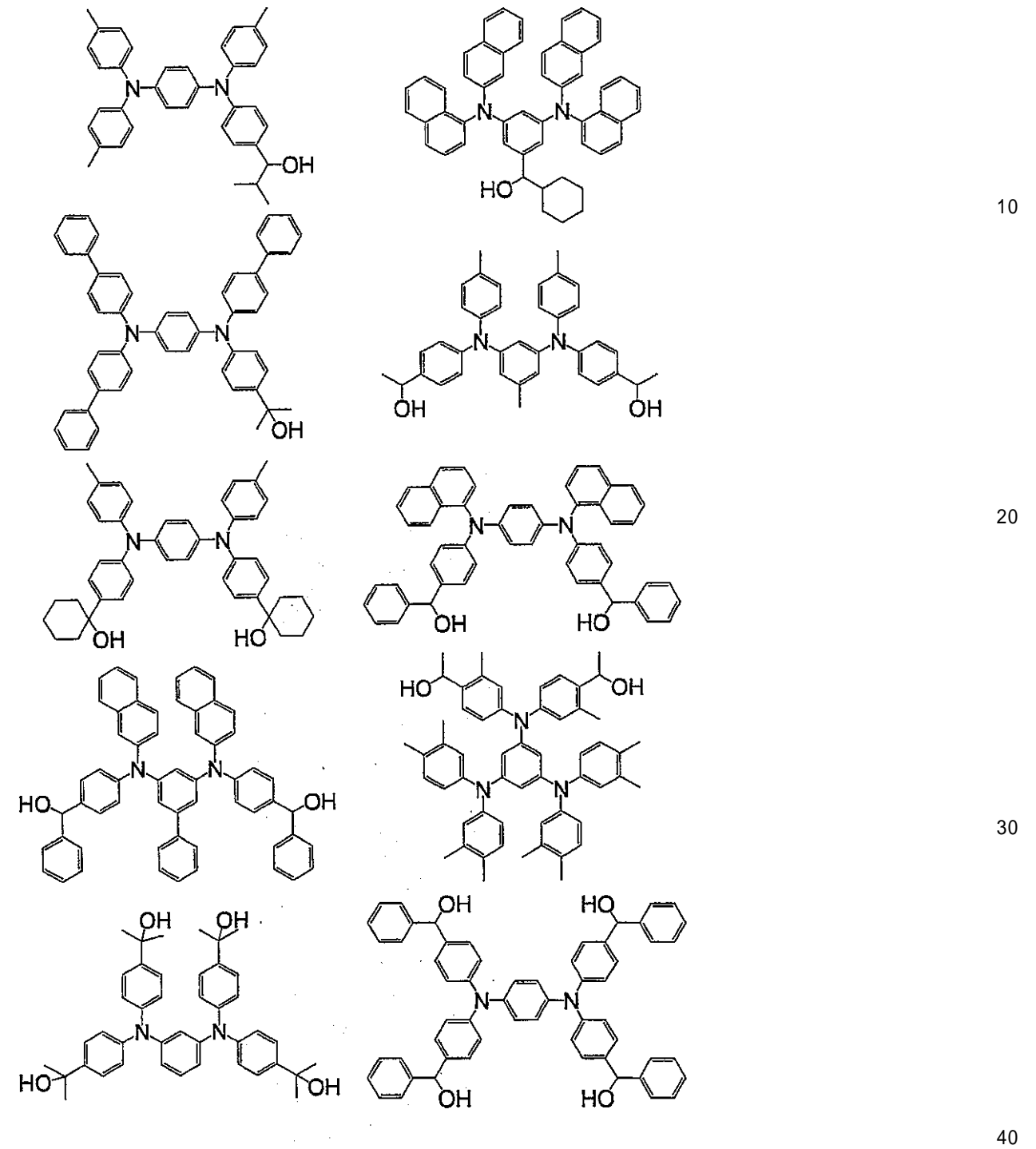
【化7】



【0012】

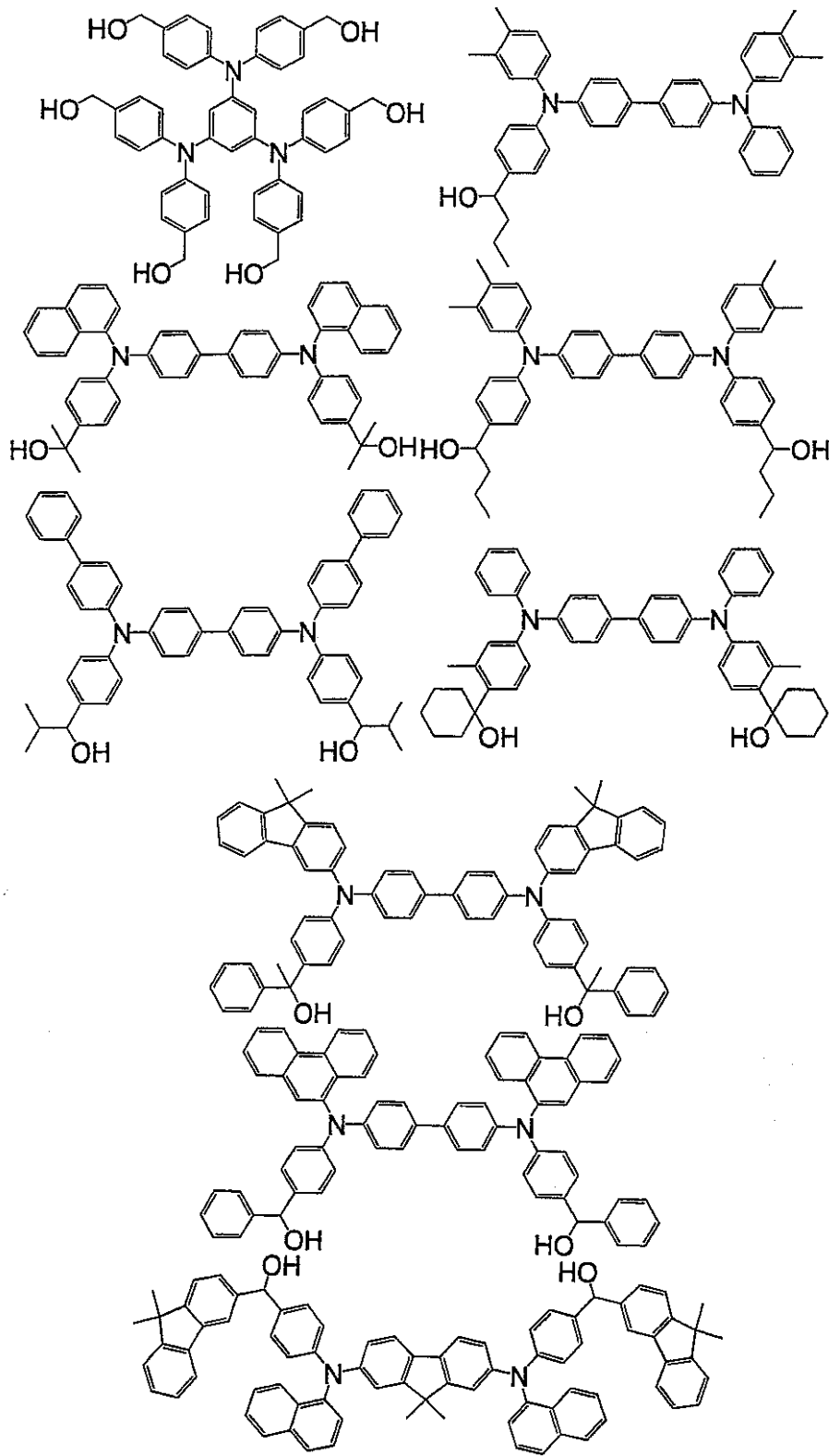


【化 8】



【 0 0 1 3 】

【化9】



10

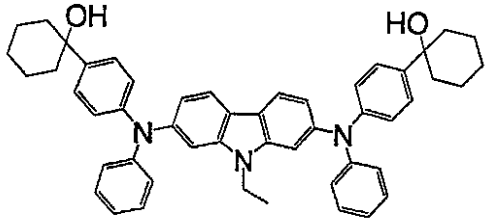
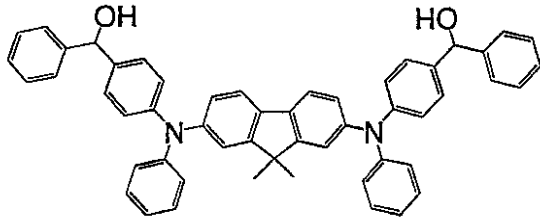
20

30

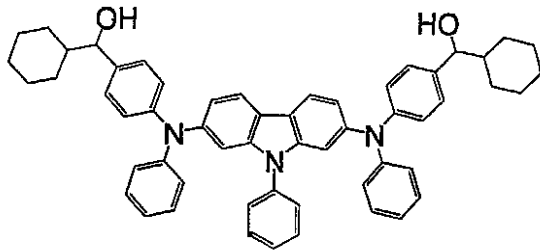
40

【0014】

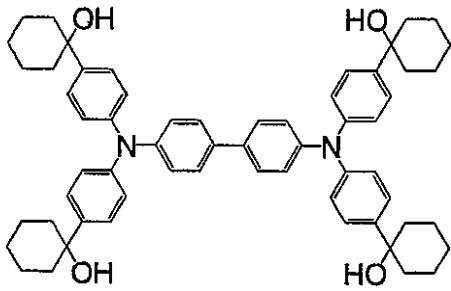
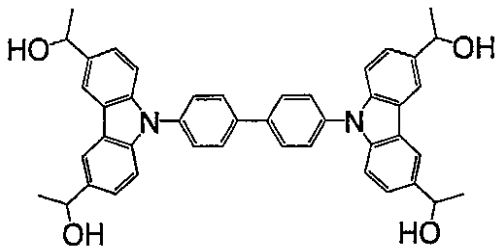
【化 1 0】



10



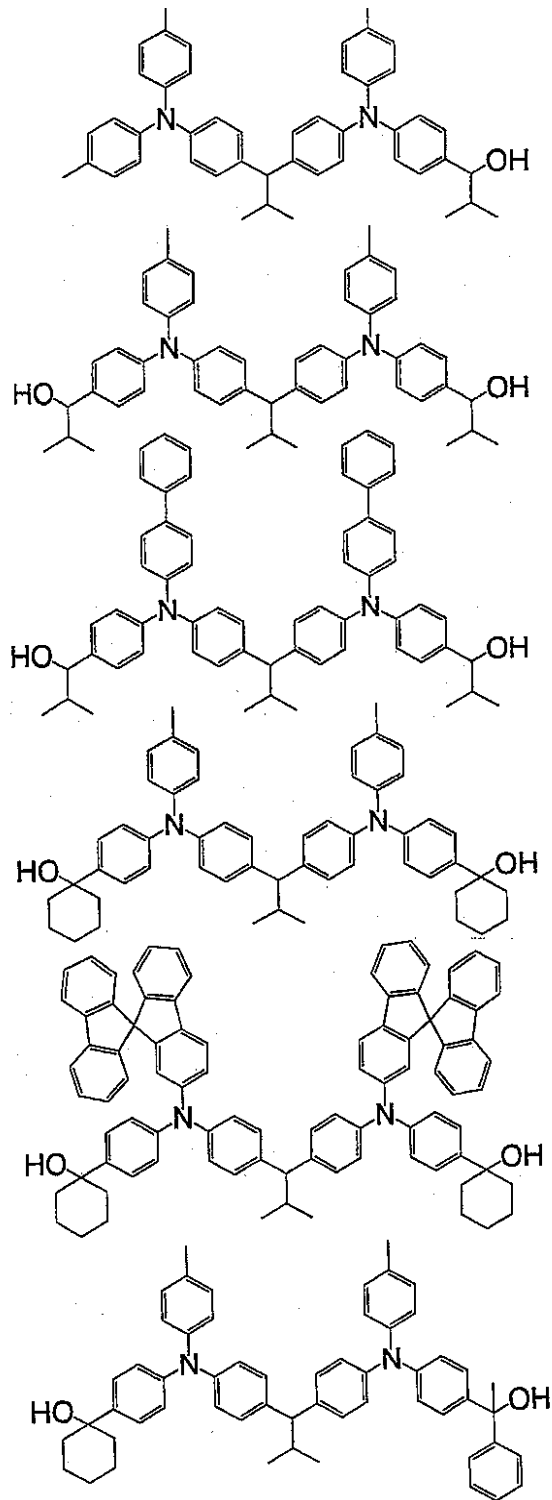
20



30

【 0 0 1 5】

【化 1 1】



10

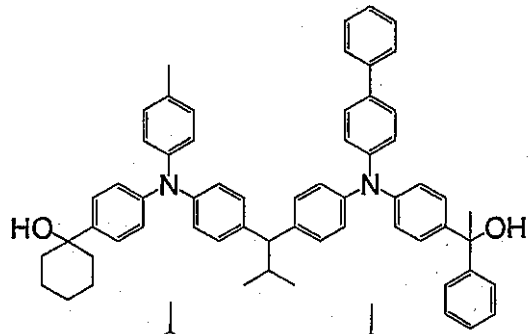
20

30

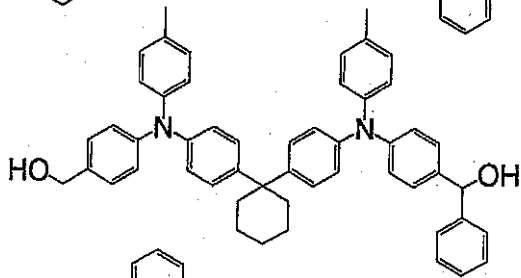
40

【 0 0 1 6 】

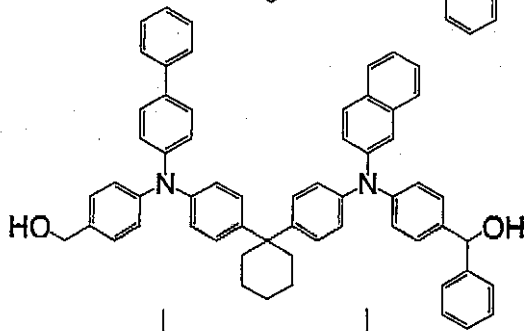
【化 1 2】



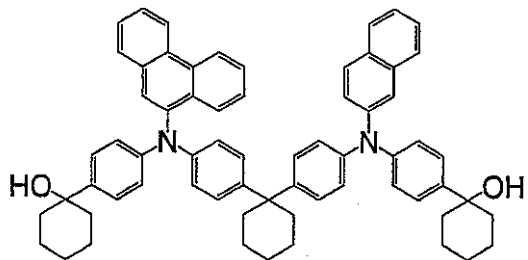
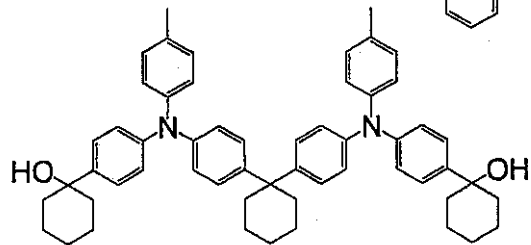
10



20

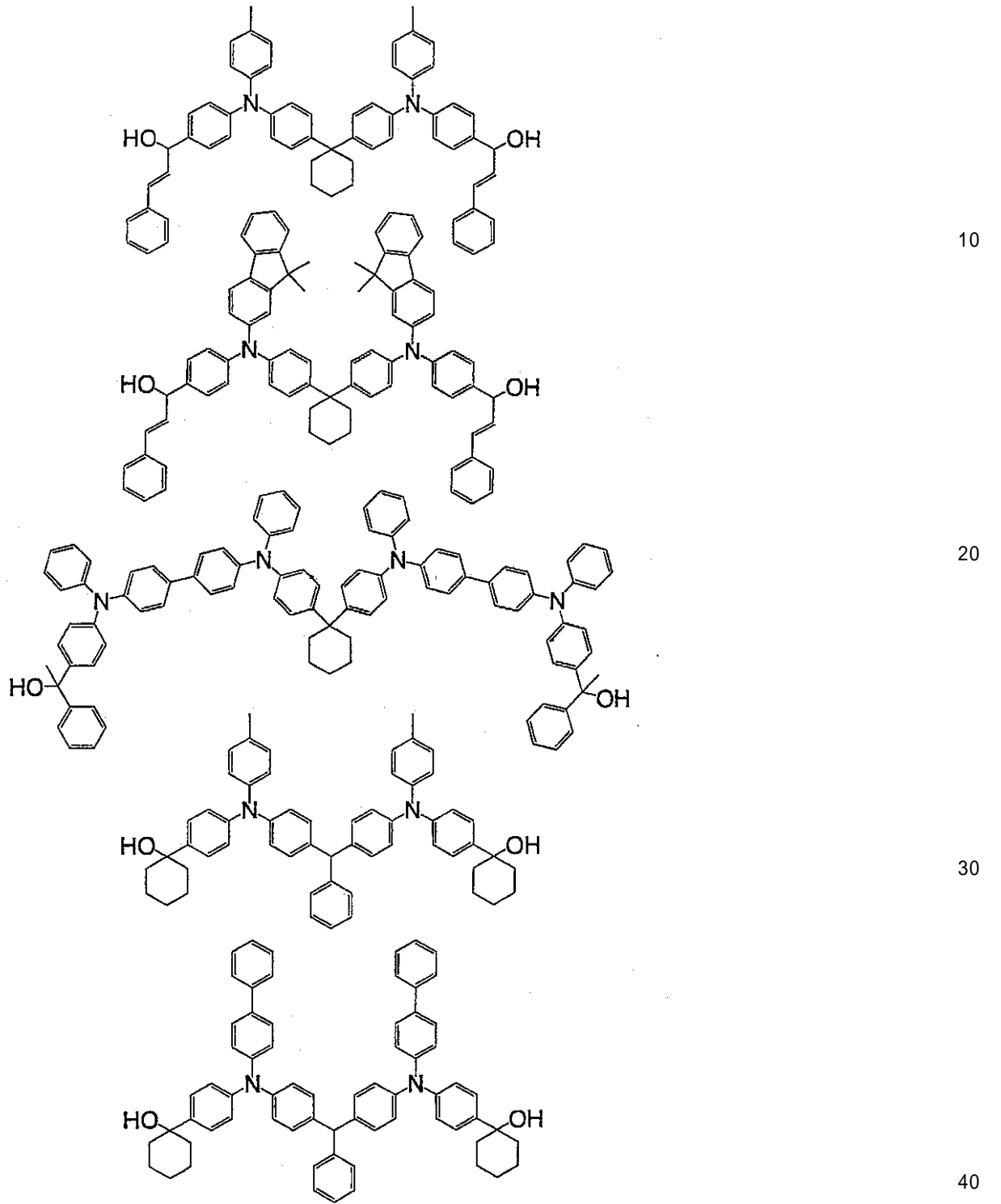


30



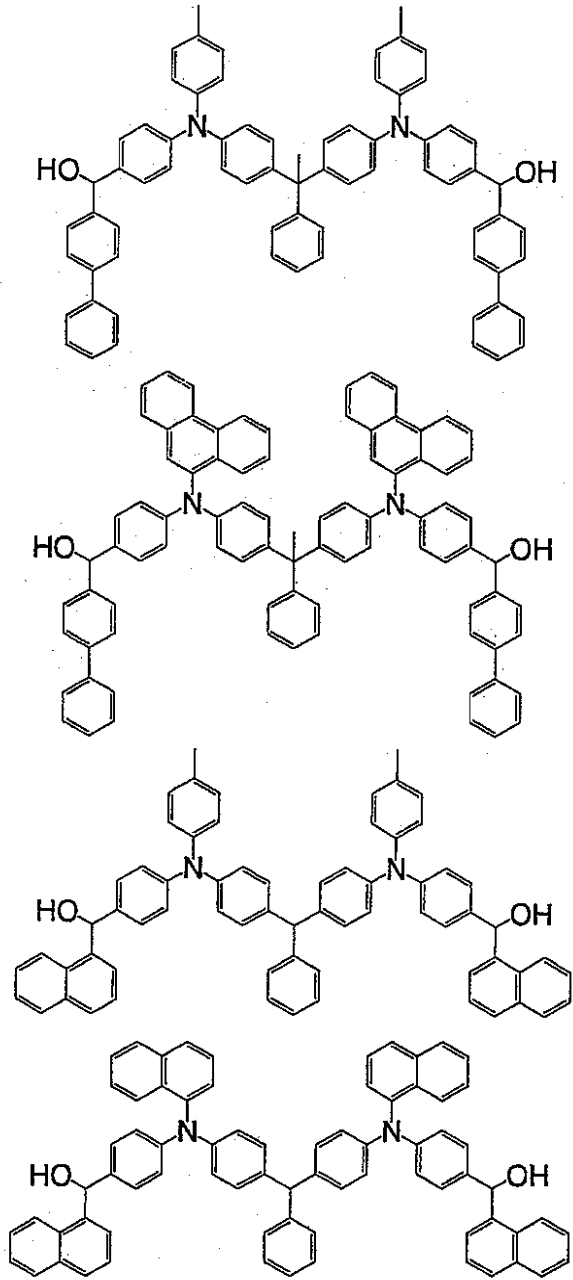
【 0 0 1 7 】

【化 1 3】



【 0 0 1 8】

【化 1 4】



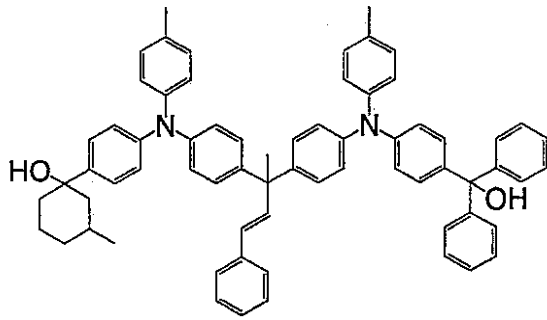
10

20

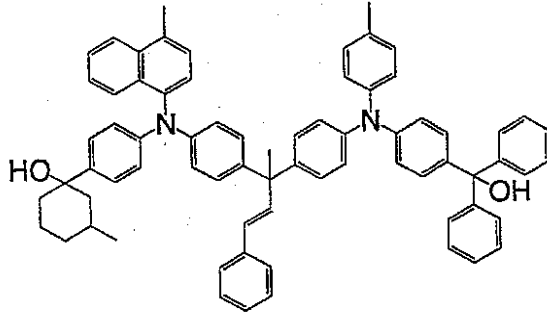
30

【 0 0 1 9 】

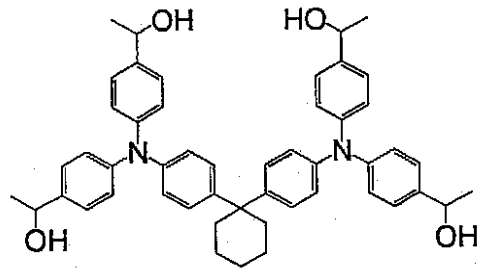
【化 1 5】



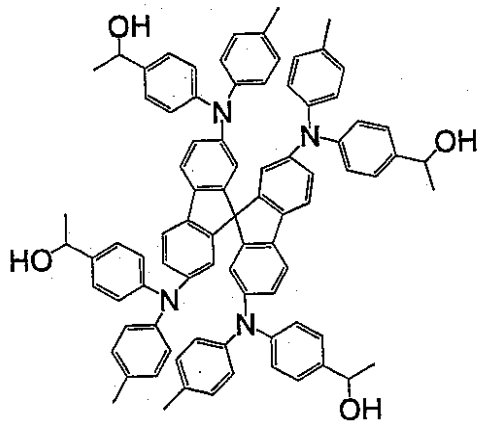
10



20



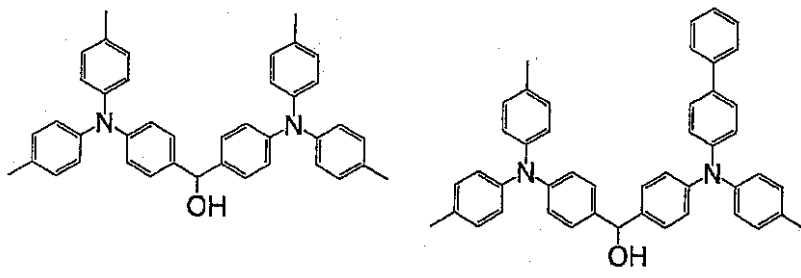
30



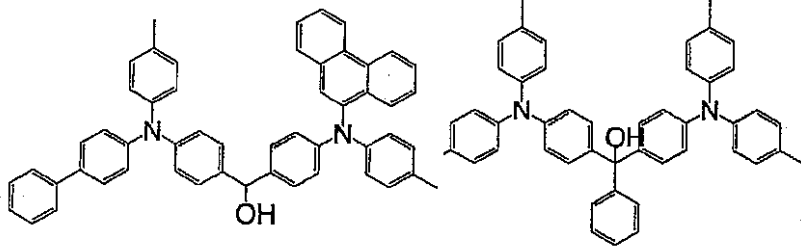
【 0 0 2 0 】



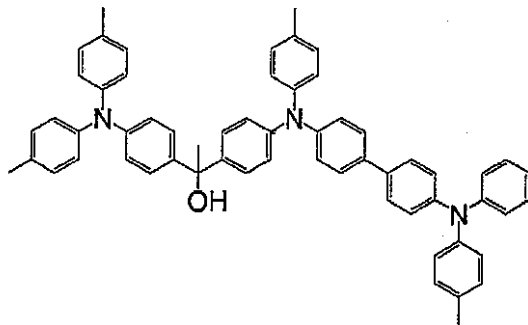
【化 1 6】



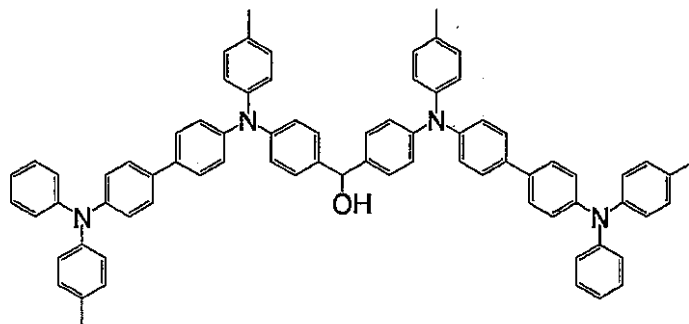
10



20

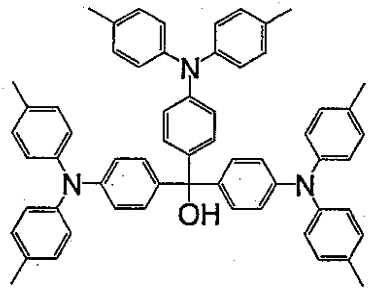


30

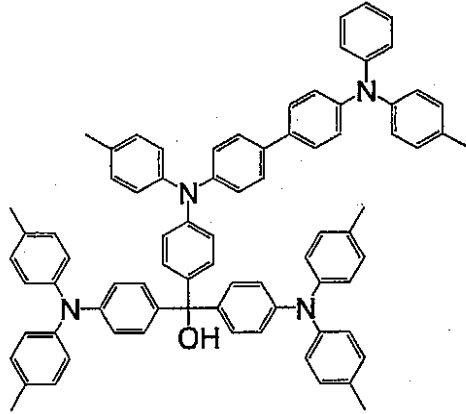


【 0 0 2 1 】

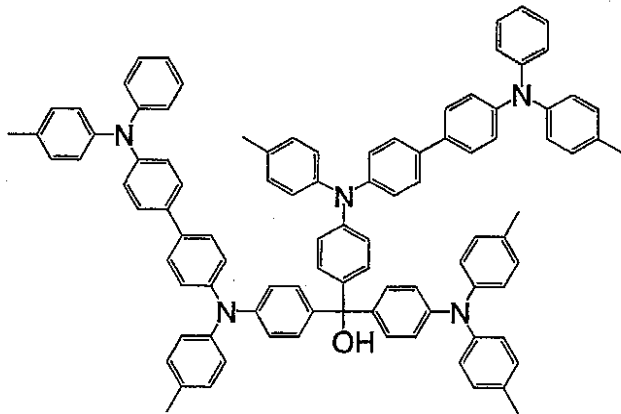
【化 1 7】



10



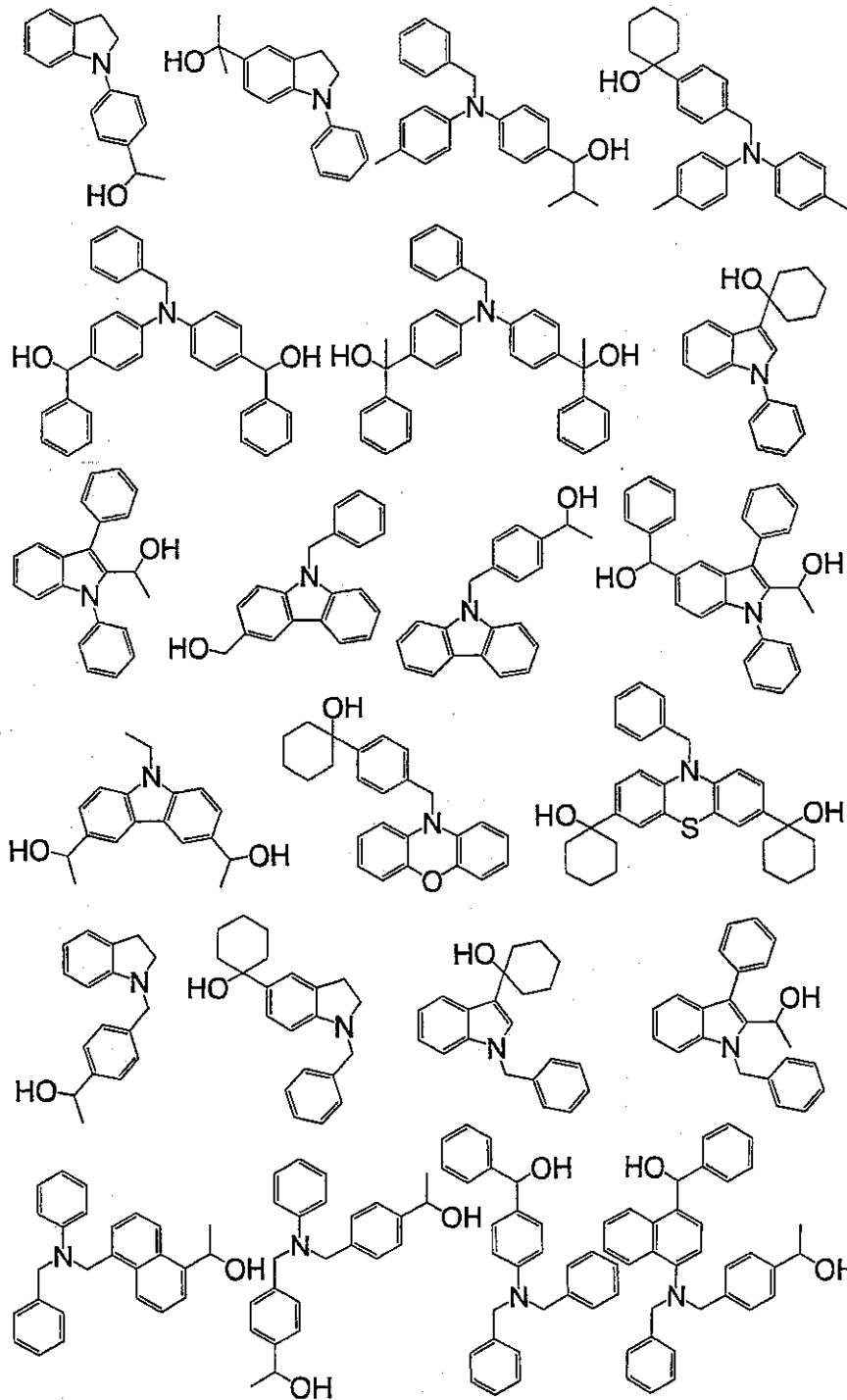
20



30

【 0 0 2 2 】

## 【化18】



10

20

30

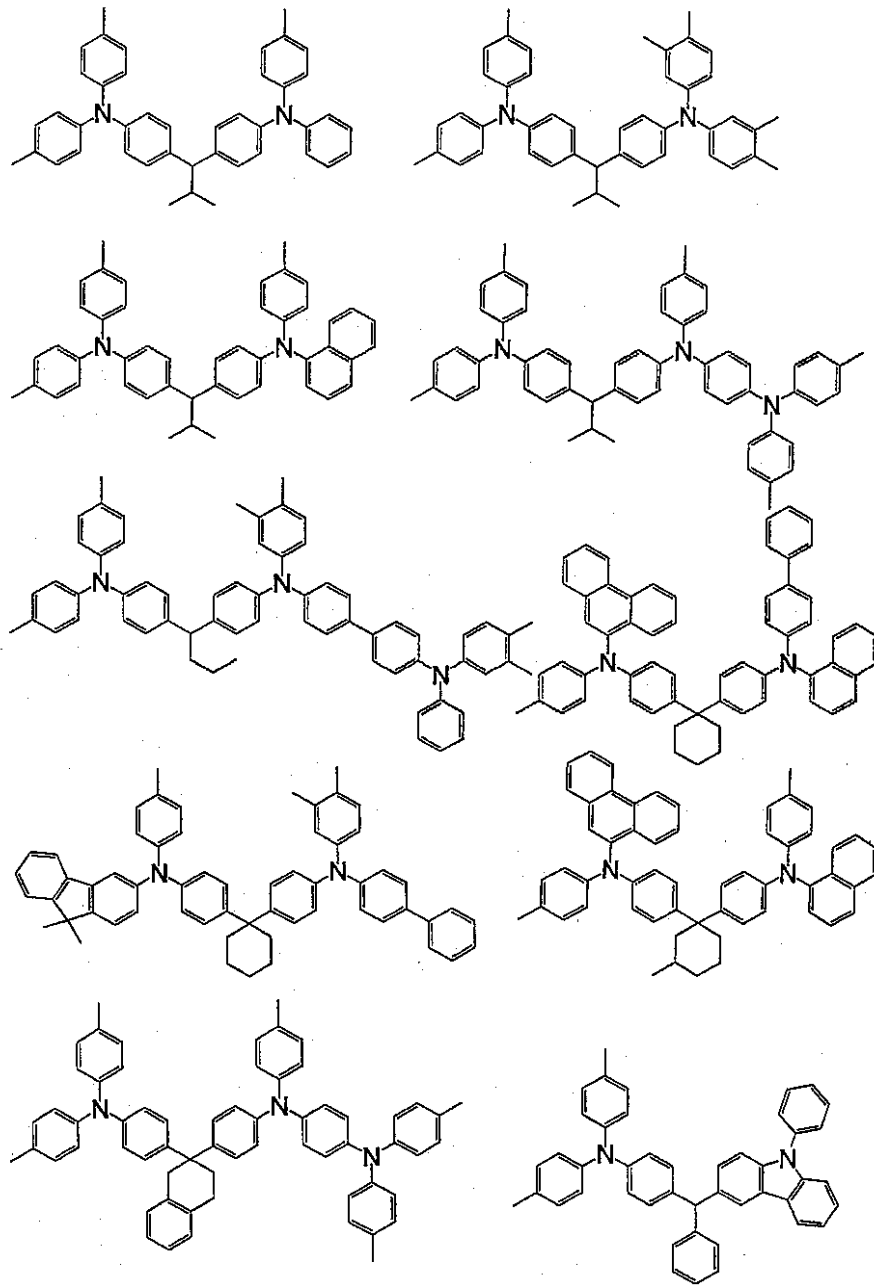
40

## 【0023】

又、これらの前記一般式(II)で表される、複数のアリールアミン骨格を有するアリールアミン誘導体の具体例を以下に示す。

## 【0024】

【化19】



10

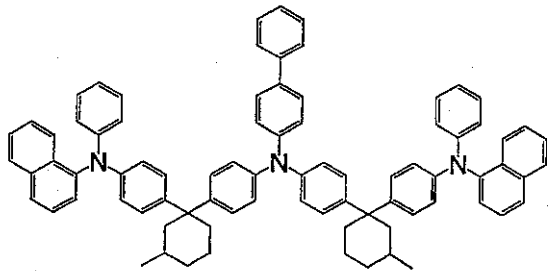
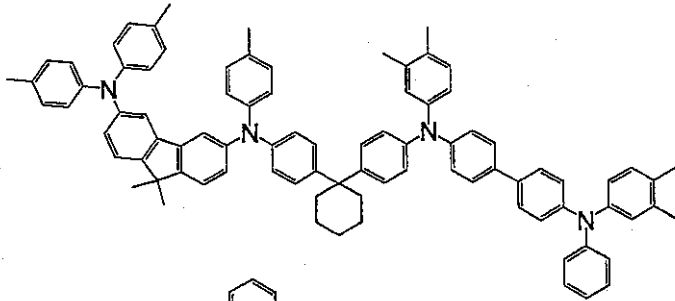
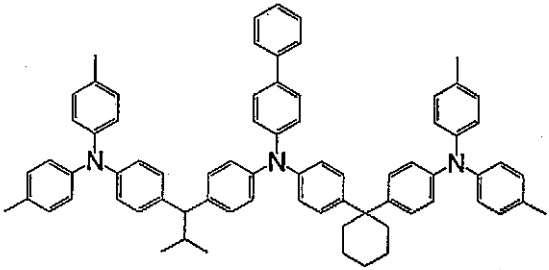
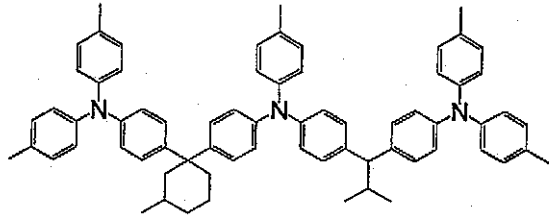
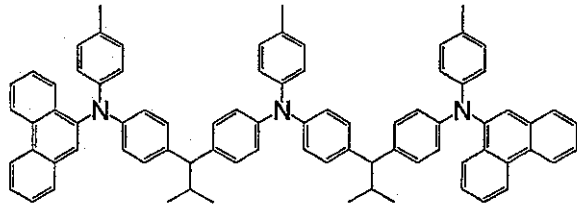
20

30

【0025】



【化 2 1】



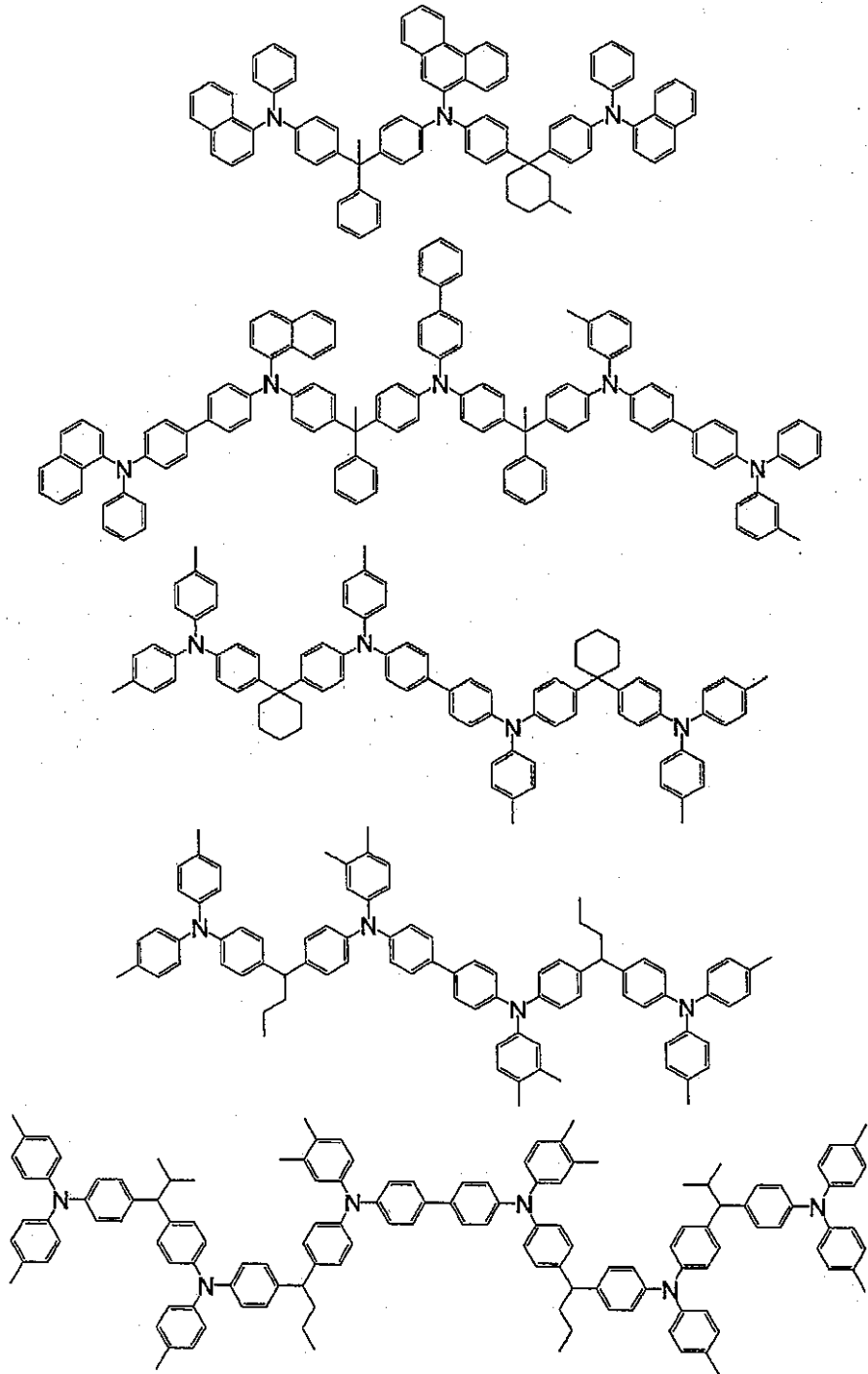
10

20

30

【 0 0 2 7 】

【化 2 2】



10

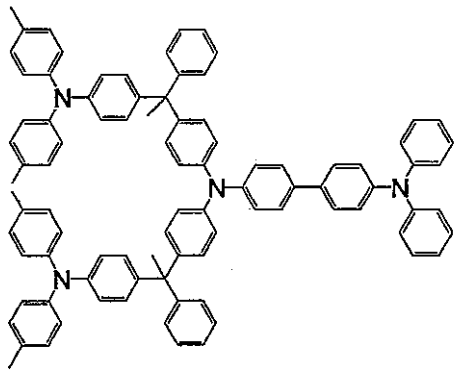
20

30

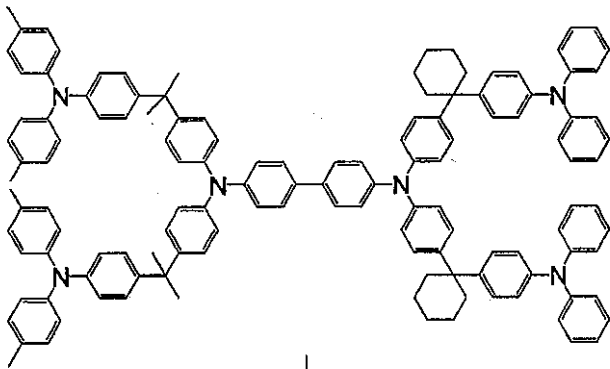
40

【 0 0 2 8】

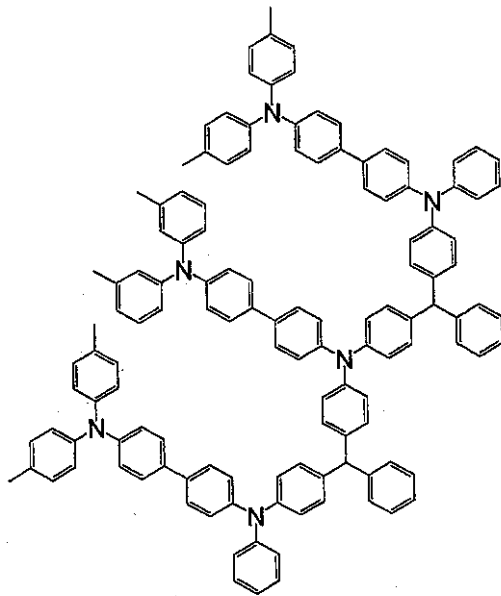
【化 2 3】



10



20



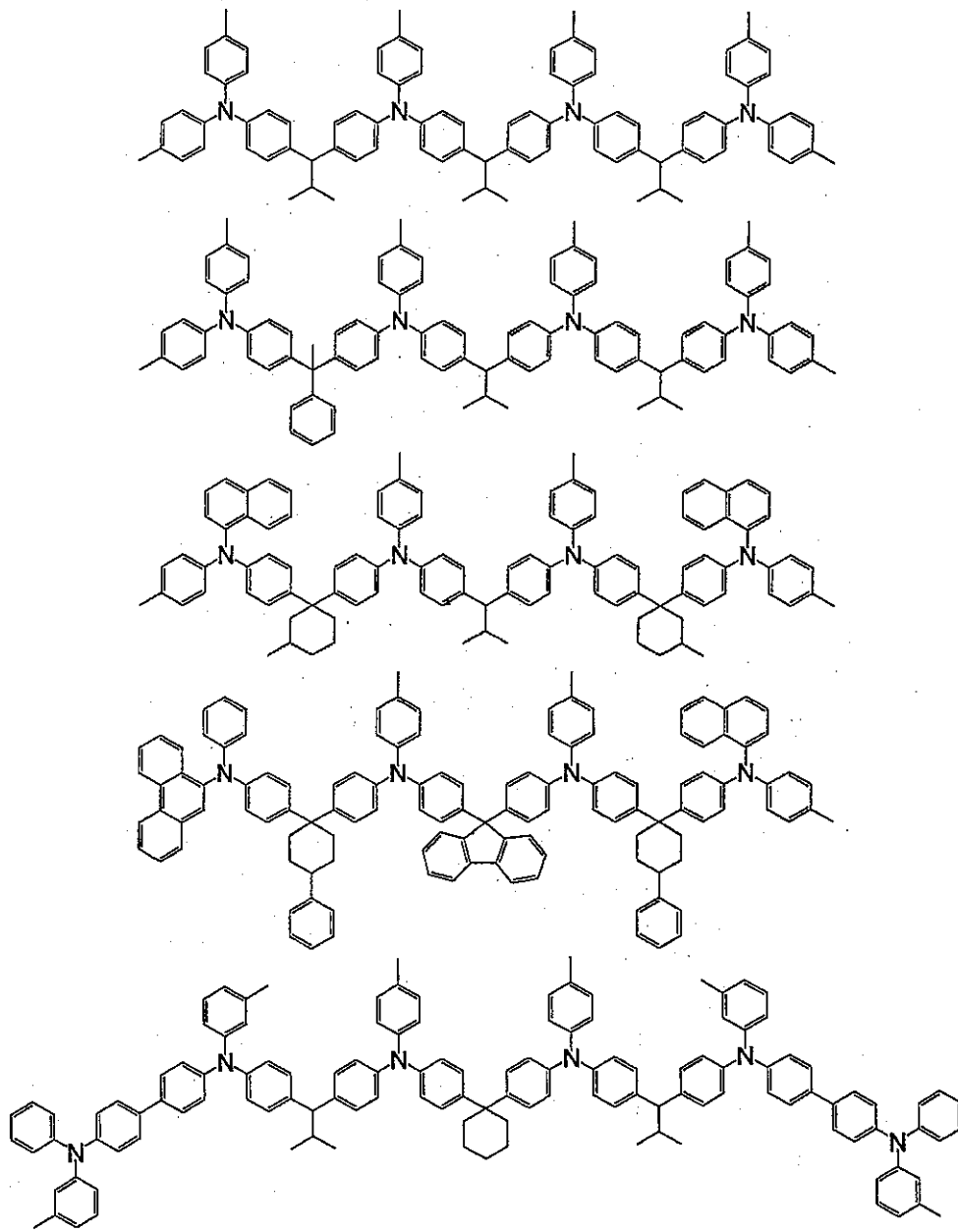
30

【 0 0 2 9 】

40



【化 2 4】



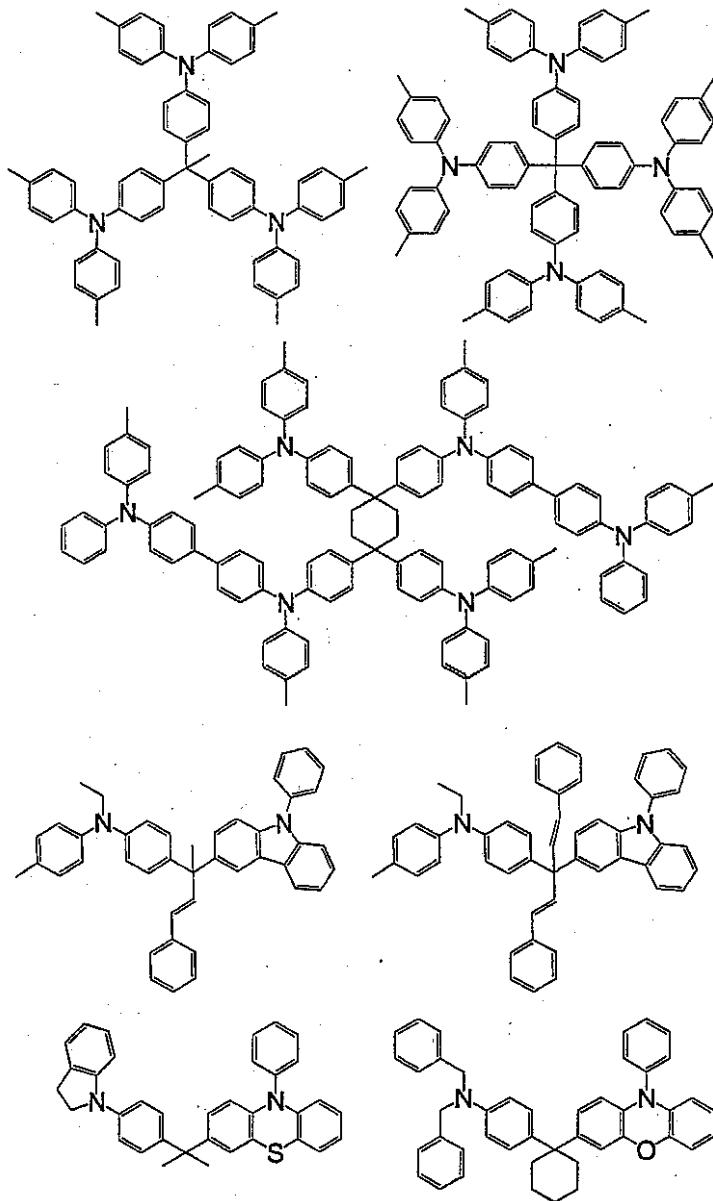
10

20

30

【 0 0 3 0 】

## 【化 2 5】



10

20

30

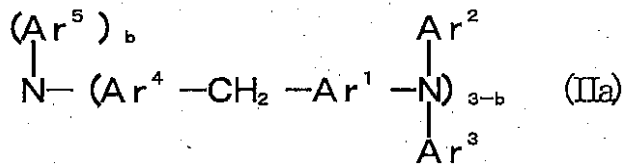
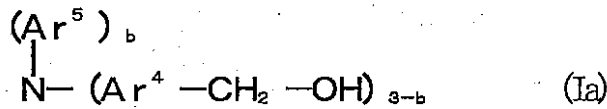
## 【0031】

本発明において、以上の前記一般式(I)で表される、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体、及び、前記一般式(II)で表される、複数のアリールアミン骨格を有するアリールアミン誘導体の中で、下記一般式(Ia)で表されるメタノール誘導体、及びそれに芳香族アミンを反応させて得られ、下記一般式(IIa)で表されるアリールアミン誘導体が好適である。

40

## 【0032】

【化26】



10

【0033】

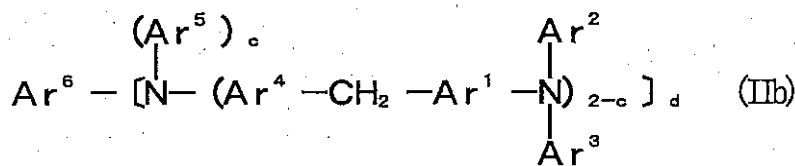
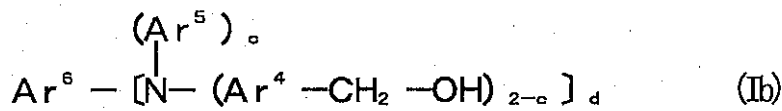
〔式(Ia)及び式(IIa)中、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^4$ は各々独立して、置換基を有していてもよいアリーレン基を示し、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、及び $\text{Ar}^5$ は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基を示し、メチレン基は置換基を有していてもよい。 $b$ は0、1、又は2であり、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、及び $\text{Ar}^5$ が各々複数存在する場合、各々の複数は互いに異なっていてもよい。〕

又、本発明において、以上の前記一般式(I)で表される、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体、及び、前記一般式(II)で表される、複数のアリールアミン構造を有するアリールアミン誘導体の中で、下記一般式(Ib)で表されるメタノール誘導体、及びそれに芳香族アミンを反応させて得られ、下記一般式(IIb)で表されるアリールアミン誘導体が好適である。

20

【0034】

【化27】



30

【0035】

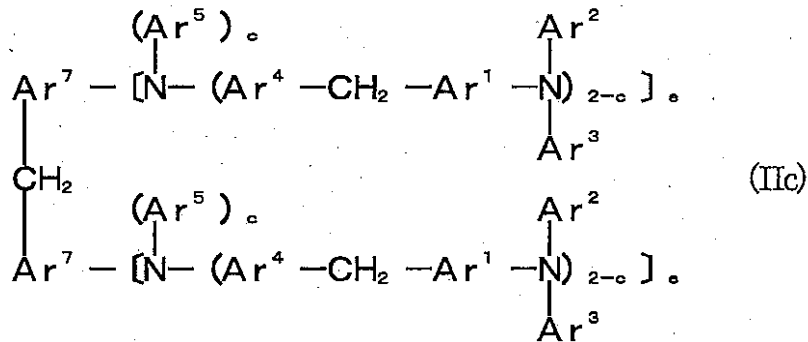
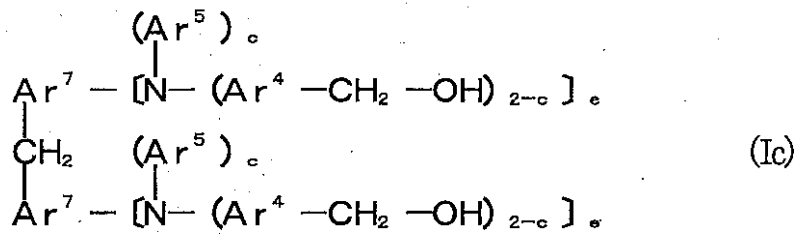
〔式(Ib)及び式(IIb)中、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^4$ は各々独立して、置換基を有していてもよいアリーレン基を示し、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、及び $\text{Ar}^5$ は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基を示し、 $\text{Ar}^6$ は、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアリーレン基を示し、メチレン基は置換基を有していてもよい。 $c$ は0、又は1、 $d$ は1~6の整数であり、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、及び $\text{Ar}^5$ が各々複数存在する場合、各々の複数は互いに異なっていてもよい。〕

40

又、本発明において、以上の前記一般式(I)で表される、アリールアミン骨格を有するメタノール誘導体、及び、前記一般式(II)で表される、複数のアリールアミン骨格を有するアリールアミン誘導体の中で、下記一般式(Ic)で表されるメタノール誘導体、及びそれに芳香族アミンを反応させて得られ、下記一般式(IIc)で表されるアリールアミン誘導体も好ましい。

【0036】

【化28】



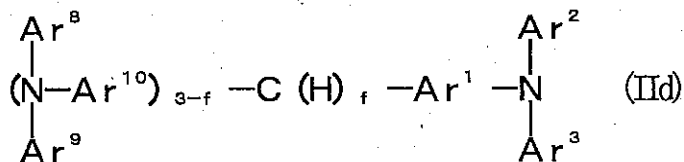
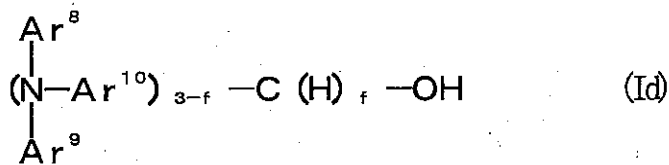
【0037】

〔式(Ic)及び式(IIc)中、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>4</sup>、及びAr<sup>7</sup>は各々独立して、置換基を有していてもよいアリーレン基を示し、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、及びAr<sup>5</sup>は各々独立して、置換基を有していてもよいアリアル基を示し、メチレン基は置換基を有していてもよい。cは0、又は1、eは1~5の整数であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>、及びAr<sup>5</sup>が各々複数存在する場合、各々の複数は互いに異なっていてもよい。〕

又、本発明において、以上の前記一般式(I)で表される、アリアルアミン骨格を有するメタノール誘導体、及び、前記一般式(II)で表される、複数のアリアルアミン骨格を有するアリアルアミン誘導体の中で、下記一般式(Id)で表されるメタノール誘導体、及びそれに芳香族アミンを反応させて得られ、下記一般式(IIId)で表されるアリアルアミン誘導体も好ましい。

【0038】

【化29】



【0039】

〔式(Id)及び式(IIId)中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>10</sup>は各々独立して、置換基を有していてもよいアリーレン基を示し、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>8</sup>、及びAr<sup>9</sup>は各々独立して、置換基を有していてもよいアリアル基を示す。fは0、1又は2であり、Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>9</sup>、及びAr<sup>10</sup>が各々複数存在する場合、各々の複数は互いに異なっていてもよい。〕

10

20

30

40

50

ここで、前記一般式(Ia)及び(IIa)、前記一般式(Ib)及び(IIb)、前記一般式(Ic)及び(IIc)、並びに前記一般式(Id)及び(IIId)において、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^5$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 、及び $Ar^9$ のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、フルオレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等が挙げられ、又、 $Ar^1$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^7$ 、及び $Ar^{10}$ のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、トリフェニレン基、ナフチレン基、アセナフチレン基、フルオレニレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基等が挙げられ、中で、フェニレン基、ビフェニレン基が好ましい。

尚、本発明において、前記一般式(I)で表される、アリーールアミン骨格を有するメタノール誘導体は、例えば、アリーールアミン骨格を有するカルボニル化合物を、水素化アルミニウムリチウム、水素化硼素ナトリウム、ジイソブチルリチウムアルミニウムヒドライド等の還元剤で還元する方法、或いは、グリニヤール試薬、有機リチウム化合物等のアニオン種と反応させる方法、又は、ハロゲン化アリーールアミン骨格を有する化合物からアニオン種を発生させ、そのアニオン種にカルボニル化合物を反応させる方法等の公知の方法により、容易に製造することができる。

本発明において、前記一般式(I)で表される、アリーールアミン骨格を有するメタノール誘導体に芳香族アミンを反応させて下記一般式(II)で表される、複数のアリーールアミン骨格を有するアリーールアミン誘導体を製造するにおいて、芳香族アミンとしては、少なくとも1個のアリーールアミン骨格を含むものであれば特に限定されるものではなく、モノ、ジ、若しくはトリアリーールアミン骨格のいずれかの骨格を少なくとも1個含めばよく、具体的には、例えば、モノアリーールジアルキルアミン、モノアリーールジアラルキルアミン、ジアリーールモノアルキルアミン、ジアリーールモノアラルキルアミン、及びトリアリーールアミン等が挙げられ、中で、トリアリーールアミンが好ましい。

前記一般式(I)で表されるメタノール誘導体に前記芳香族アミンを反応させるにおいては、溶媒中で行うのが好ましく、その溶媒としては、トルエン、アニソール、ジフェニルメタン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等の塩素化炭化水素類、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチル燐酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒類、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、2-ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の多価エーテル類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、酢酸等の酸系溶媒類等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を併用して用いられる。これらの中で、芳香族炭化水素類、塩素化炭化水素類、非プロトン性極性溶媒類、エーテル類、多価エーテル類、飽和脂肪族炭化水素類、及び酸系溶媒類等が好ましい。

又、反応は、酸触媒の存在下で行うのが好ましく、その酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸類、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、酢酸等のカルボン酸類、パラトルエンスルホン酸、メタスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸類、オルト燐酸、メタ燐酸等の燐酸類、塩化アルミニウム、四塩化チタン等のルイス酸類等の相溶系酸触媒、及び、シリカゲル、白土、プロトン性イオン交換樹脂、ZSM-5、ZSM-12、エリオナイト、フォージャサイト等のゼオライト類等の非相溶系酸触媒等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を併用して用いられる。

10

20

30

40

50

尚、反応は、前記一般式(1)で表されるメタノール誘導体と前記芳香族アミンとを、好ましくは前記酸触媒の存在下、前記溶媒中で混合するだけで速やかに行われるが、メタノール誘導体の酸触媒による分解を抑制するために、両者の接触時間をできるだけ短くすることが好ましく、例えば、溶媒中に、最初に芳香族アミン及びメタノール誘導体を仕込み、最後に酸触媒を加えるか、最初に芳香族アミン及び酸触媒を仕込み、最後にメタノール誘導体を加える、等の仕込み順序とするのが好ましい。

又、反応温度としては、特に限定されるものではないが、反応速度の面から、0 以上とするのが好ましく、10 以上とするのが更に好ましい。又、使用溶媒の沸点、及び前記一般式(1)のメタノール誘導体の安定性の面から、200 以下とするのが好ましく、150 以下とするのが更に好ましい。

10

## 【実施例】

## 【0040】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

## &lt;メタノール誘導体(A)の製造&gt;

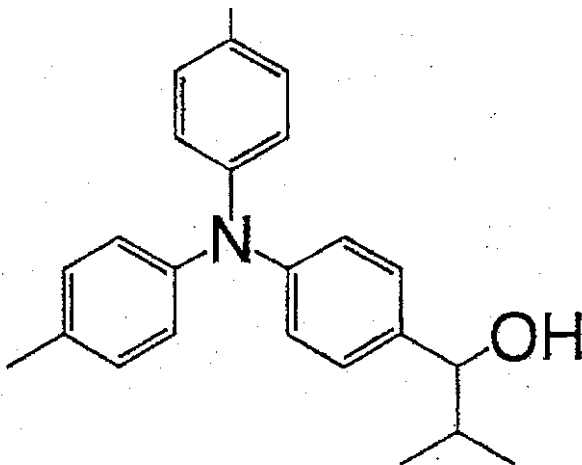
クロロホルム100mlに無水塩化アルミニウム20g、イソ酪酸クロリド16gを加え、攪拌下に、N,N-ジ-p-トリルアニリン20gをクロロホルム50mlに溶解させた溶液を滴下し、室温で4時間反応させた後、反応溶液を氷水300ml中に注ぎ、有機相を分離し、次いで、水、飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮した。濃縮して得られたN,N-ジ-p-トリル-4-イソプロピルカルボニルアニリンの粗体をテトラヒドロフラン60mlとメタノール40mlの混合溶媒に溶解し、その溶液に水素化硼素ナトリウム2.2gを添加し、攪拌下に室温で30分間反応させた後、トルエン100mlを加え、有機相を分離し、次いで、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製した。得られた生成物を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで確認したところ、目的物質である下記のメタノール誘導体(A)であった。尚、その際の収量は22.9g、収率は90.7%であった。得られたメタノール誘導体(A)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図1に示す。

20

30

## 【0041】

## 【化30】



40

## 【0042】

## &lt;アリールアミン誘導体(A)の製造&gt;

前記で得られたメタノール誘導体(A)2gとN,N-ジ-3,4-キシリルアニリン1.7gを、酢酸30ml、トルエン15ml、メタンスルホン酸0.15gの混合溶液

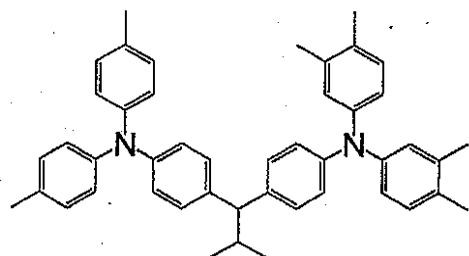
50

中で、攪拌下に65で2時間反応させた後、トルエン150mlを加え、有機相を分離し、次いで、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、無色結晶の生成物を得た。得られた生成物をIRスペクトルで確認したところ、目的物質とする、複数のアリールアミン骨格を有する下記のアリールアミン誘導体(A)であり、LCを用いてピーク面積の面積百分率から算出した純度は97.2%であった。尚、その際の収量は2.2g、収率は58.2%であった。得られたアリールアミン誘導体(A)のIRスペクトルを図5に示す。

【0043】

【化31】

10



【0044】

実施例2

20

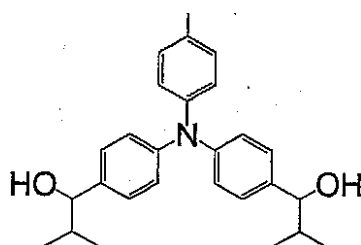
<メタノール誘導体(B)の製造>

クロロホルム250mlに無水塩化アルミニウム51.3g、イソ酪酸クロリド41.1gを加え、攪拌下に、N,N-ジフェニル-p-トルイジン20gをクロロホルム50mlに溶解させた溶液を滴下し、室温で1時間反応させた後、反応溶液を氷水500ml中に注ぎ、有機相を分離し、次いで、水、飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮した。濃縮して得られたN,N-4-ジ-イソプロピルカルボニルフェニル-p-トルイジンの粗体をテトラヒドロフラン200mlとメタノール100mlの混合溶媒に溶解し、その溶液に水素化硼素ナトリウム5.7gを添加し、攪拌下に室温で30分間反応させた後、トルエン250mlを加え、有機相を分離し、次いで、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製した。得られた生成物を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで確認したところ、目的物質である下記のメタノール誘導体(B)であった。尚、その際の収量は31.1g、収率は73.8%であった。得られたメタノール誘導体(B)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図2に示す。

30

【0045】

【化32】



40

【0046】

<アリールアミン誘導体(B)の製造>

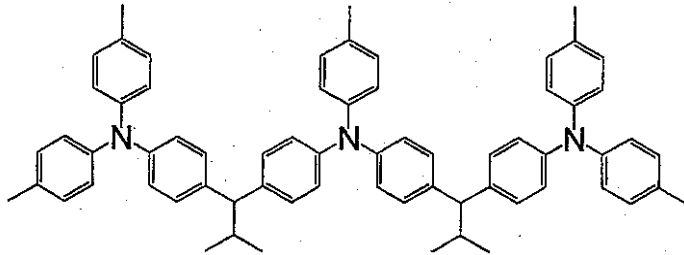
前記で得られたメタノール誘導体(B)5gとN,N-ジ-p-トリルアニリン20gを、酢酸140ml、クロロホルム50ml、メタンスルホン酸0.9gの混合溶液中で、攪拌下に65で1時間反応させた後、トルエン150mlを加え、有機相を分離し、次いで、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧

50

下に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、無色結晶の生成物を得た。得られた生成物をIRスペクトルで確認したところ、目的物質とする、複数のアリアルアミン骨格を有する下記のアリアルアミン誘導体(B)であり、LCを用いてピーク面積の面積百分率から算出した純度は97.7%であった。尚、その際の収量は6.2g、収率は69.7%であった。得られたアリアルアミン誘導体(B)のIRスペクトルを図6に示す。

【0047】

【化33】



10

【0048】

実施例3

<メタノール誘導体(C)の製造>

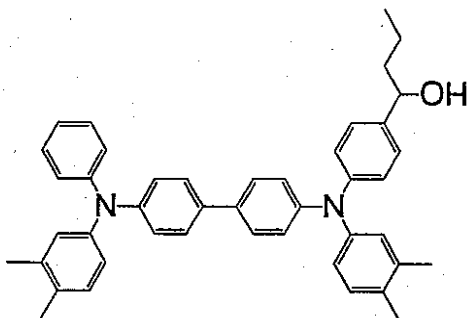
クロロホルム200mlに無水塩化アルミニウム14.7g、n-酪酸クロリド11.8gを加え、攪拌下に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ-3,4-キシリルベンジジン15gをクロロホルム150mlに溶解させた溶液を滴下し、室温で1時間反応させた後、反応溶液を氷水500ml中に注ぎ、有機相を分離し、次いで、水、飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮した。濃縮して得られたN-フェニル-N'-4-n-プロピルカルボニルフェニル-N,N'-ジ-3,4-キシリルベンジジンの粗体をテトラヒドロフラン100mlとメタノール50mlの混合溶媒に溶解し、その溶液に水素化硼素ナトリウム0.63gを添加し、攪拌下に室温で30分間反応させた後、トルエン100mlを加え、有機相を分離し、次いで、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製した。得られた生成物を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで確認したところ、目的物質である下記のメタノール誘導体(C)であった。尚、その際の収量は10.2g、収率は60.1%であった。得られたメタノール誘導体(C)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図3に示す。

20

30

【0049】

【化34】



40

【0050】

<アリアルアミン誘導体(C)の製造>

前記で得られたメタノール誘導体(C)2gとN,N'-ジ-p-トリルアニリン4.4gを、酢酸70ml、クロロホルム15ml、メタンホルホン酸0.45gの混合溶液中で、攪拌下に65で1時間反応させた後、トルエン150mlを加え、有機相を分離し、次いで、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、減

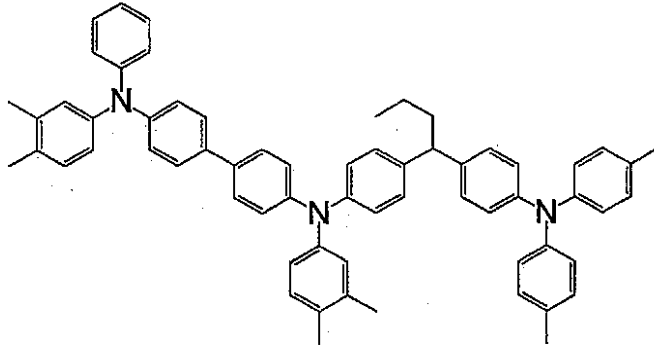
50



圧下に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、無色結晶の生成物を得た。得られた生成物をIRスペクトルで確認したところ、目的物質とする、複数のアリールアミン骨格を有する下記のアリールアミン誘導体(C)であり、LCを用いてピーク面積の面積百分率から算出した純度は95.4%であった。尚、その際の収量は1.9g、収率は66.7%であった。得られたアリールアミン誘導体(C)のIRスペクトルを図7に示す。

【0051】

【化35】



10

20

【0052】

実施例4

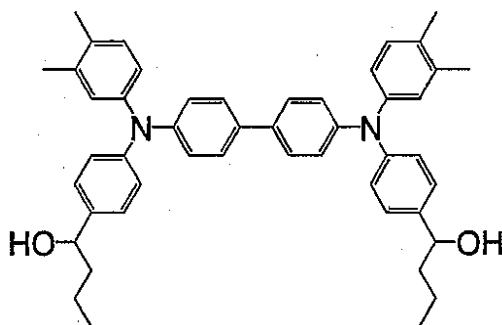
<メタノール誘導体(D)の製造>

クロロホルム200mlに無水塩化アルミニウム14.7g、n-酪酸クロリド11.8gを加え、攪拌下に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ-3,4-キシリルベンジジン15gをクロロホルム150mlに溶解させた溶液を滴下し、室温で1時間反応させた後、反応溶液を氷水500ml中に注ぎ、有機相を分離し、次いで、水、飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮した。濃縮して得られたN,N'-4-ジ-n-プロピルカルボニルフェニル-N,N'-ジ-3,4-キシリルベンジジンの粗体をテトラヒドロフラン100mlとメタノール50mlの混合溶媒に溶解し、その溶液に水素化硼素ナトリウム0.63gを添加し、攪拌下に室温で30分間反応させた後、トルエン100mlを加え、有機相を分離し、次いで、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製した。得られた生成物を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで確認したところ、目的物質である下記のメタノール誘導体(D)であった。尚、その際の収量は7.4g、収率は39.1%であった。得られたメタノール誘導体(D)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図4に示す。

30

【0053】

【化36】



40

【0054】

50

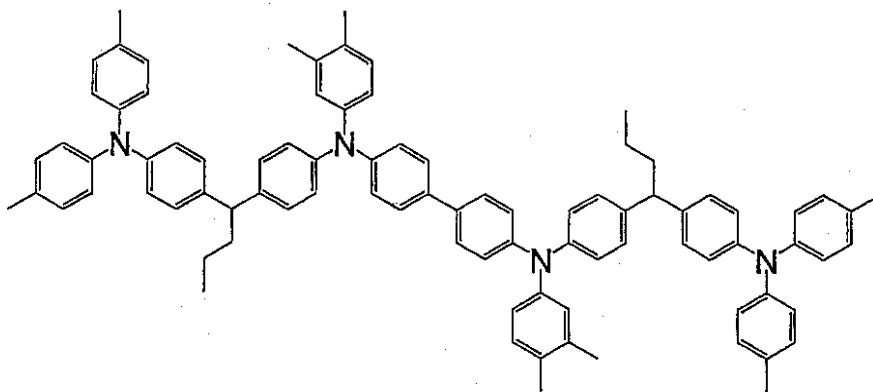
## &lt; アリールアミン誘導体 (D) の製造 &gt;

前記で得られたメタノール誘導体 (D) 4 g と N, N - ジ - p - トリルアニリン 8 g を、酢酸 140 ml、クロロホルム 35 ml、メタンスルホン酸 0.9 g の混合溶液中で、攪拌下に 65 で 1 時間反応させた後、トルエン 150 ml を加え、有機相を分離し、次いで、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、無色結晶の生成物を得た。得られた生成物を IR スペクトルで確認したところ、目的物質とする、複数のアリールアミン骨格を有する下記のアリールアミン誘導体 (D) であり、LC を用いてピーク面積の面積百分率から算出した純度は 96.3% であった。尚、その際の収量は 5.33 g、収率は 76.6% であった。得られたアリールアミン誘導体 (D) の IR スペクトルを図 8 に示す。

10

【0055】

【化37】



20

【0056】

## 実施例 5

## &lt; アリールアミン誘導体 (E) の製造 &gt;

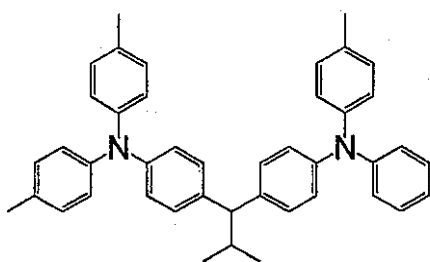
前記で得られたメタノール誘導体 (D) 2.2 g と、複数のアリールアミン骨格を有する下記のアリールアミン誘導体 3.7 g を、酢酸 70 ml、クロロホルム 20 ml、メタンスルホン酸 0.45 g の混合溶液中で、攪拌下に 65 で 1 時間反応させた後、トルエン 150 ml を加え、有機相を分離し、次いで、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、無色結晶の生成物を得た。得られた生成物を IR スペクトルで確認したところ、目的物質とする、複数のアリールアミン骨格を有する下記のアリールアミン誘導体 (E) であり、LC を用いてピーク面積の面積百分率から算出した純度は 98.4% であった。尚、その際の収量は 3.2 g、収率は 55.5% であった。得られたアリールアミン誘導体 (E) の IR スペクトルを図 9 に示す。

30

【0057】

【化38】

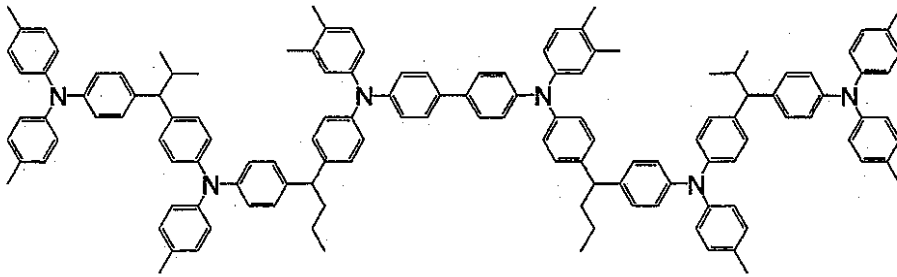
40



【0058】

50

## 【化39】



10

## 【0059】

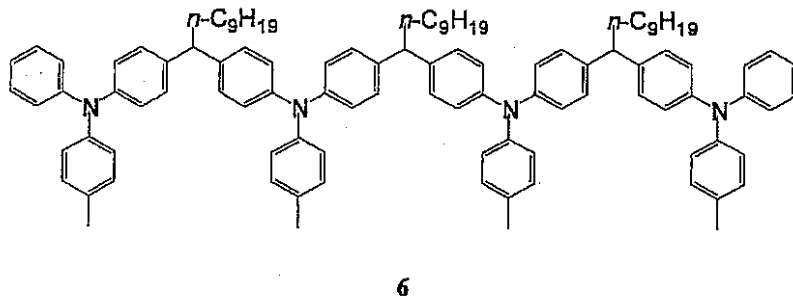
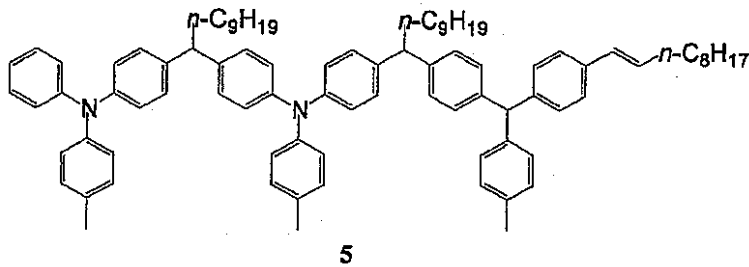
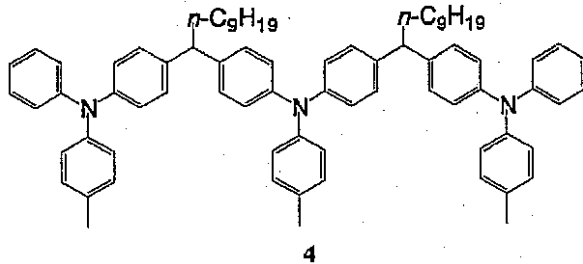
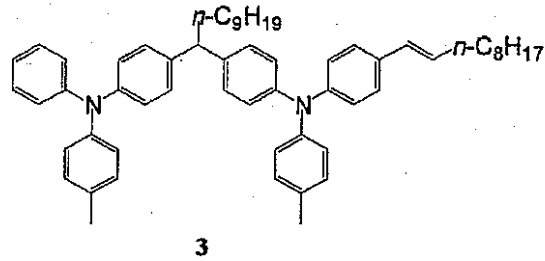
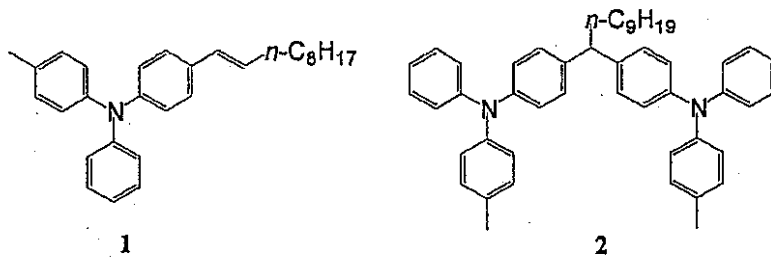
## 比較例1

酢酸35mlにN,N-ジフェニル-p-トルイジン10g、n-カプリンアルデヒド7g、及びメタンスルホン酸0.5gを加え、攪拌下に、65℃で8時間反応させた後、反応溶液を25℃まで冷却し、トルエン100mlを加え、10分間攪拌して有機相を分離し、次いで、水、飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、減圧下に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、無色結晶の生成物を得た。得られた生成物についてLC-MS分析を行ったところ、下記の化合物1:7重量%、2:26重量%、3:3重量%、4:48重量%、5:4重量%、6:12重量%、の混合物であることを確認した。尚、その際の収率は51.6%であった。尚、化合物1~6は、シリカゲルクロマトグラフィーによっても分離不可能であった。

20

## 【0060】

## 【化40】



## 【0061】

## 応用例 1

二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム（厚み75 μm）の表面にアルミニウム蒸着層（厚み70 nm）を形成した導電性支持体を用い、その支持体の蒸着層上に、以下の下引き層用分散液をパーコーターにより、乾燥後の膜厚が1.25 μmとなるように塗布し、乾燥させて下引き層を形成した。

<下引き層用分散液>

平均一次粒子径40 nmのルチル型酸化チタン（石原産業社製「TTO55N」）と、

10

20

30

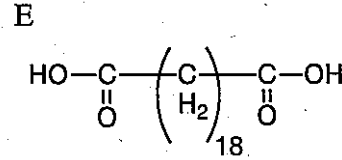
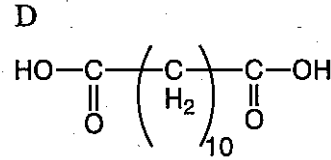
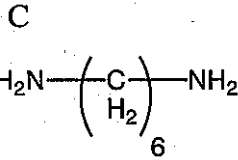
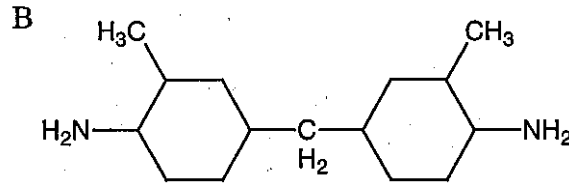
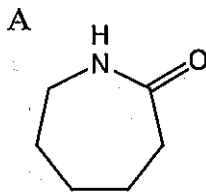
40

50

該酸化チタンに対して3重量%のメチルジメトキシシランとを、該酸化チタンに対して2重量倍のメタノールとともにボールミルにて混合して得られたスラリーを乾燥後、120～140で30分間熱処理し、更にメタノールで洗浄、乾燥して得られた疎水性処理酸化チタンを、メタノール/1-プロパノールの混合溶媒中でボールミルにより分散させることにより、疎水化処理酸化チタンの分散スラリーとした。該分散スラリーと、メタノール/1-プロパノール/トルエン(重量比7/1/2)の混合溶媒、及び、 $\epsilon$ -カプロラクタム[下記式A]/ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン[下記式B]/ヘキサメチレンジアミン[下記式C]/デカメチレンジカルボン酸[下記式D]/オクタデカメチレンジカルボン酸[下記式E]の組成モル比率が、75%/9.5%/3%/9.5%/3%からなる共重合ポリアミドのペレットとを加熱しながら攪拌、混合してポリアミドペレットを溶解させた後、超音波分散処理を行なうことにより、疎水性処理酸化チタン/共重合ポリアミドを重量比3/1で含有する固形分濃度18.0%の下引き層用分散液とした。

【0062】

【化41】



【0063】

次いで、形成した下引き層上に、以下の電荷発生層用塗布液をバーコーターにより乾燥後の膜厚が0.4 $\mu$ mとなるように塗布し、乾燥させて電荷発生層を形成した。

<電荷発生層用塗布液>

電荷発生物質として図10に示される、CuK $\alpha$ 特性X線による粉末X線回折スペクトルを有するオキシチタニウムフタロシアニン10重量部と4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2 150重量部を混合し、サンドグランドミルで1時間粉碎し微粒化分散処理を行った後、そのフタロシアニン分散液160重量部と、バインダー樹脂としてのポリビニルブチラール(電気化学工業社製「デンカブチラール #6000C」)の5重量%1,2-ジメトキシエタン溶液100重量部とフェノキシ樹脂(ユニオンカーバイト社製「PKHH」)の5重量%1,2-ジメトキシエタン溶液100重量部との混合溶液とを混合し、更に1,2-ジメトキシエタンを加えて固形分濃度を4.0重量%に調整し、電荷発生層用塗布液を調製した。

【0064】

次いで、形成した電荷発生層上に、以下の電荷輸送層用塗布液をフィルムアプリーケーターにより乾燥後の膜厚が25 $\mu$ mとなるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成することにより、積層型感光層を有する電子写真感光体を製造した。

<電荷輸送層用塗布液>

電荷輸送物質として、前記実施例2で製造したアリアルアミン誘導体B40重量部、及びバインダー樹脂として、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパ

10

20

30

40

50

ンを芳香族ジオール成分とする構成繰返し単位 5 1 モル%と 1, 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - フェニルエタンを芳香族ジオール成分とする構成繰返し単位 4 9 モル%からなり、p - t - ブチルフェノールに由来する末端構造を有するポリカーボネート樹脂 ( 粘度平均分子量 3 0 , 0 0 0 ) 1 0 0 重量部、及びレベリング剤としてシリコンオイル 0 . 0 3 重量部を、テトラヒドロフラン/トルエン混合溶媒 ( 重量比 8 / 2 ) 6 4 0 重量部に溶解させて電荷輸送層用塗布液を調製した。

得られた電子写真感光体を、電子写真学会標準に従って作製された電子写真特性評価装置 [ 「続電子写真技術の基礎と応用」 ( 電子写真学会編、コロナ社発行、第 4 0 4 ~ 4 0 5 頁 ) ] に装着し、感光体の初期表面電位が - 7 0 0 V となるように帯電させ、ハロゲンランプの光を干渉フィルターで 7 8 0 n m の単色光とした光を露光光とし、6 6 0 n m の LED 光を除電光として、帯電、露光、電位測定、除電のサイクルによる電気特性の評価を行った。その際、表面電位が - 3 5 0 V になるのに要する露光光の照射エネルギー (  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  ) を感度とし、除電光照射後の表面電位を残留電位として測定したところ、感度は 0 . 1 0 1  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、残留電位は - 3 6 V であり、前記実施例 2 で製造したアリアルミン誘導体 B は、優れた電荷輸送物質であることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 5 】

【図 1】実施例 1 で得られたメタノール誘導体 ( A ) の  $^1\text{H}$  - NMR スペクトルである。

【図 2】実施例 2 で得られたメタノール誘導体 ( B ) の  $^1\text{H}$  - NMR スペクトルである。

【図 3】実施例 3 で得られたメタノール誘導体 ( C ) の  $^1\text{H}$  - NMR スペクトルである。

【図 4】実施例 4 で得られたメタノール誘導体 ( D ) の  $^1\text{H}$  - NMR スペクトルである。

【図 5】実施例 1 で得られたアリアルミン誘導体 ( A ) の IR スペクトルである。

【図 6】実施例 2 で得られたアリアルミン誘導体 ( B ) の IR スペクトルである。

【図 7】実施例 3 で得られたアリアルミン誘導体 ( C ) の IR スペクトルである。

【図 8】実施例 4 で得られたアリアルミン誘導体 ( D ) の IR スペクトルである。

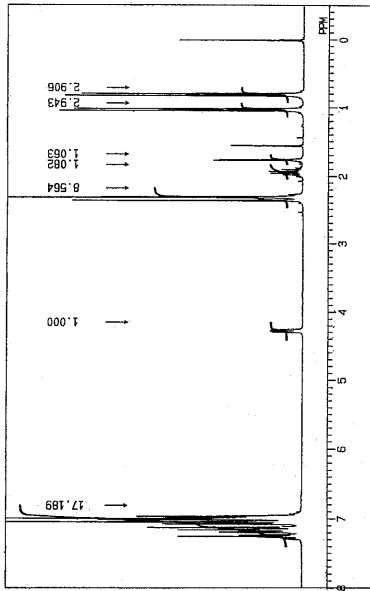
【図 9】実施例 5 で得られたアリアルミン誘導体 ( E ) の IR スペクトルである。

【図 1 0】応用例 1 で用いた電荷発生物質のオキシチタニウムフタロシアニンの Cu K 特性 X 線による粉末 X 線回折スペクトルである。

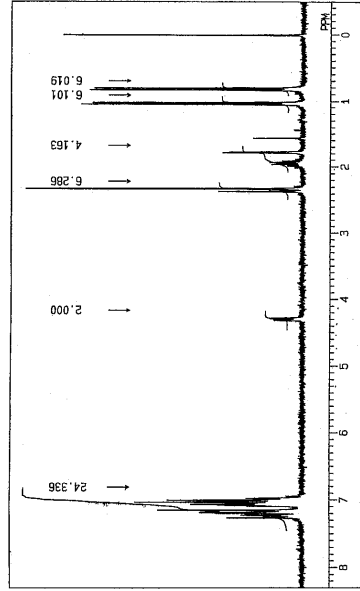
10

20

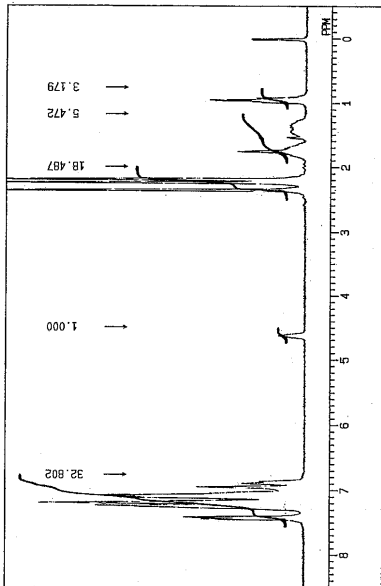
【 1】



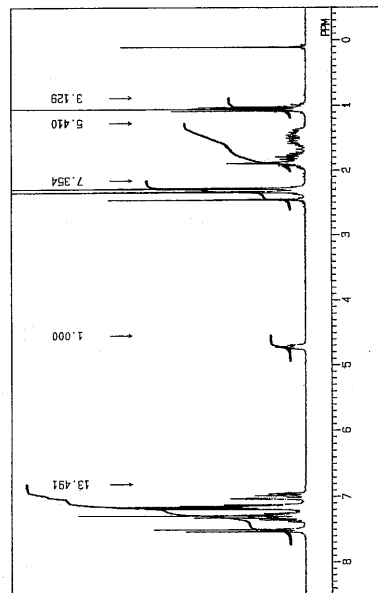
【 2】



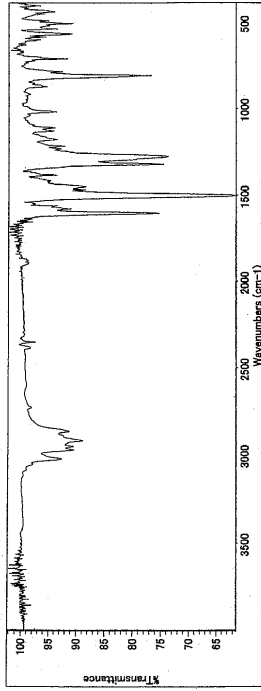
【 3】



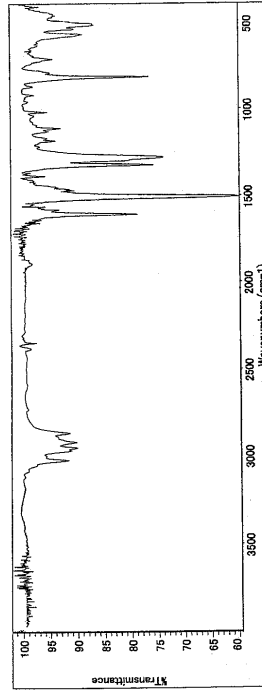
【 4】



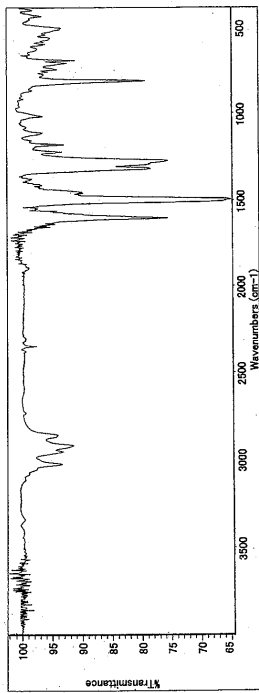
【 5 】



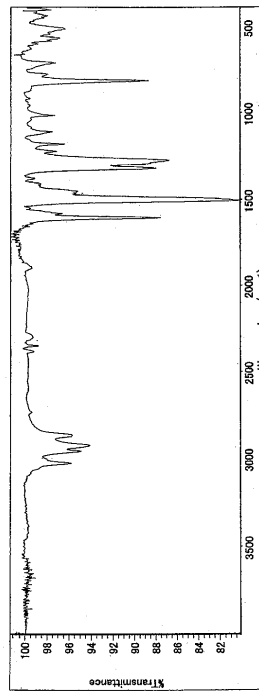
【 6 】



【 7 】

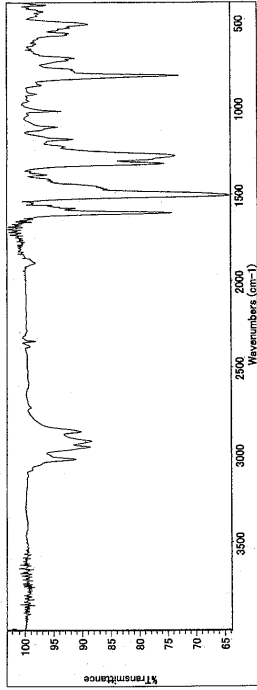


【 8 】

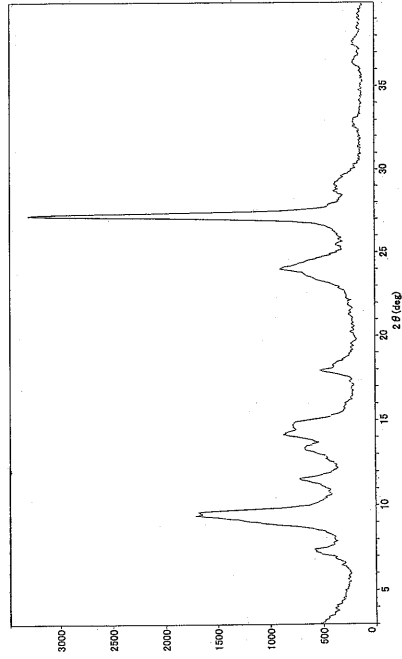




【 9 】



【 10 】



---

フロントページの続き

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 特開平03 - 158862 (JP, A)

特開平03 - 203739 (JP, A)

特開平04 - 356052 (JP, A)

特開平07 - 061955 (JP, A)

特開平08 - 100038 (JP, A)

特開昭61 - 189231 (JP, A)

特開平06 - 279390 (JP, A)

特開平01 - 216941 (JP, A)

特開昭63 - 048249 (JP, A)

COCHE, L. and MOUTET, J.-C., Etude de la polymerisation electrochimique de triphenylamines substituees par le groupe hydroxy-1 ethyle. Preparation d'electrodes modifiees par des films de polymeres redox, *Electrochimica Acta.*, 1985年, 30(8), p.1063-1070

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 209/68

C07C 211/54

C07C 215/68

C07C 211/43

CA/REGISTRY (STN)