

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年2月15日 (15.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/018015 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 209/14 (2006.01) *G02B 5/22* (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01) *GIIB 7/244* (2006.01)
C07F 17/02 (2006.01) *C07F 15/06* (2006.01)

(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都
港区赤坂一丁目8番6号赤坂HKNビル6階 Tokyo
(JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/314229

(22) 国際出願日: 2006年7月19日 (19.07.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-233329 2005年8月11日 (11.08.2005) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ADEKA (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 柳澤 智史 (YANAGISAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 ADEKA 内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZW.

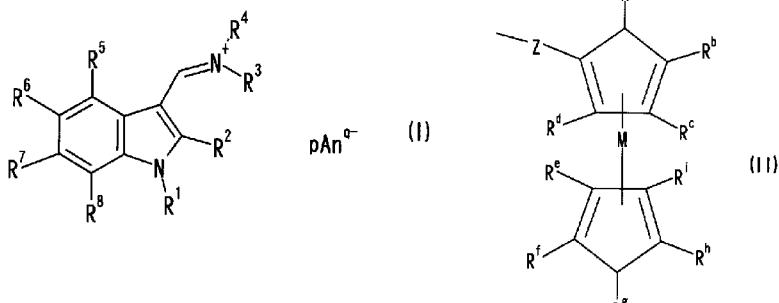
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

/ 続葉有 /

(54) Title: INDOLE COMPOUND, OPTICAL FILTER AND OPTICAL RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: インドール化合物、光学フィルター及び光学記録材料



atoms, a halogen atom, a hydroxyl group, a nitro group, a cyano group, or NHR or NR'R" wherein R, R' and R" independently represent an alkyl group having 1-10 carbon atoms and R' and R" may combine together to form a ring, and R³ and R⁴, R⁵ and R⁶, R⁷ and R⁸, and R⁹ and R¹⁰ may respectively combine together to form a ring; An^{q-} represents a q-valent anion and q represents 1 or 2; and p represents a coefficient required for neutralizing the electrical charge. (II)

(57) Abstract: Disclosed is an indole compound represented by the following general formula (I). (I) (In the formula, R¹ and R² independently represent a hydrogen atom, a hydrocarbon group having 1-30 carbon atoms or a substituent represented by the general formula (II) below; R³ and R⁴ independently represent an alkyl group having 1-10 carbon atoms, an alkoxy group having 1-10 carbon atoms, or an aryl group having 6-30 carbon atoms; R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ independently represent a hydrogen atom, a hydrocarbon group having 1-30 carbon atoms, a halogen atom, a hydroxyl group, a nitro group, a cyano group, or NHR or NR'R" wherein R, R' and R" independently represent an alkyl group having 1-10 carbon atoms and R' and R" may combine together to form a ring, and R³ and R⁴, R⁵ and R⁶, R⁷ and R⁸, and R⁹ and R¹⁰ may respectively combine together to form a ring; An^{q-} represents a q-valent anion and q represents 1 or 2; and p represents a coefficient required for neutralizing the electrical charge. (II)

(57) 要約: 下記一般式(I)で表されるインドール化合物。(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~30の炭化水素基又は下記一般式(II)で表される置換基を表し、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基又は炭素原子数6~30のアリール基を表し、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~30の炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、NHR又はNR'R'を表し、R、R'及びR'はそれぞれ独立に、炭素原子数1~10のアルキル基を表し、R'及びR'は互いに連結して環を形成していてもよく、R⁵及びR⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ、互いに連結して環を形成していてもよい。An^{q-}はq価のアニオンを表し、qは1又は2を表し、pは電荷を中性に保つ係数を表す。)

WO 2007/018015 A1



— 補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

インドール化合物、光学フィルター及び光学記録材料

技術分野

[0001] 本発明は、新規なインドール化合物、光学フィルター及び光学記録材料に関する。該インドール化合物は、光学要素等として有用である。該インドール化合物は、特に、画像表示装置用の光学フィルターに含有させる紫外線吸収剤として有用であり、また、可視及び近赤外領域の波長を有し且つ低エネルギーのレーザ等による高密度の光学記録及び再生が可能な光学記録媒体に使用される光学記録材料に有用である。

背景技術

[0002] 光学記録媒体は、一般に、記録容量が大きく、記録又は再生が非接触で行なわれること等の優れた特徴を有することから、広く普及している。WORM、CD-R、DVD-R等の追記型の光ディスクでは、光学記録層の微小面積にレーザを集光させ、光学記録層の性状を変えて記録し、記録部分と未記録部分との反射光量の違いによつて再生を行なっている。

[0003] 現在、上記の光ディスクにおいては、記録及び再生に用いる半導体レーザの波長は、CD-Rでは750～830nmであり、DVD-Rでは620nm～690nmであるが、更なる容量の増加を実現すべく、短波長レーザを使用する光ディスクが検討されており、例えば、記録光として380～420nmの光を用いるものが検討されている。

[0004] 短波長レーザ用の光学記録媒体において、光学記録層の形成には、各種化合物が使用されている。例えば、特許文献1にはアゾ化合物が報告されており、特許文献2にはポルフィリン化合物が報告されており、特許文献3にはトリアゾール化合物の金属錯体が報告されている。しかし、これらの化合物は、光学記録層の形成に用いられる光学記録材料としては、その吸収波長特性が必ずしも適合するものではなかった。

[0005] 一方、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)、蛍光表示管、電界放射型ディスプレイ等の画像表示装置用の光学フィルターにおいて、300～390nmの波長の

光を吸収する化合物が、紫外線吸収剤として用いられている。

[0006] 例えば、下記特許文献4には、紫外線吸収剤を含有し、200～410nmの光を遮断する有機ELディスプレイ素子用フィルターが報告されている。しかし、この有機ELディスプレイ素子用フィルターに用いられている紫外線吸収剤は、光学フィルター用の紫外線吸収剤としては、その吸収波長特性が必ずしも適合するものではなかった。

[0007] 特許文献1:特開2004-209771号公報

特許文献2:特開2004-58365号公報

特許文献3:特開2004-174838号公報

特許文献4:特開2004-102223号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

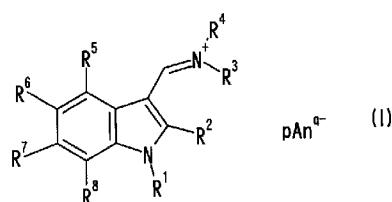
[0008] 従って、本発明の目的は、特に、画像表示装置用の光学フィルター及び短波長レーザ光用光学記録媒体のための光学記録材料に用いられる光学要素に適した光学特性を有する化合物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、検討を重ねた結果、イミノ構造を有する特定のインドール化合物が、上記光学要素として満足する吸収波長特性を持つことを見出し、本発明に到達した。

[0010] 本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、下記一般式(I)で表されるインドール化合物、該インドール化合物を含有してなる光学フィルター、及び、基体上に光学記録層が形成された光学記録媒体の該光学記録層に用いられる該インドール化合物を含有してなる光学記録材料を提供するものである。

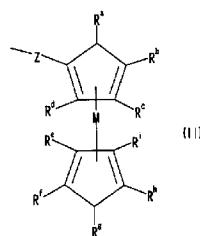
[0011] [化1]



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～30の炭化水素基

又は下記一般式(II)で表される置換基を表し、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基又は炭素原子数6～30のアリール基を表し、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～30の炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、NHR又はNR'R''を表し、R、R'及びR''はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基を表し、R'及びR''は互いに連結して環を形成してもよく、R⁵及びR⁶、R⁶及びR⁷、R⁷及びR⁸はそれぞれ、互いに連結して環を形成してもよい。An^{q-}はq価のアニオンを表し、qは1又は2を表し、pは電荷を中性に保つ係数を表す。)

[0012] [化2]



(式中、R^a～Rⁱは各々独立に水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基を表し、該アルキル基中のメチレン基は-O-又は-CO-で置換されていてもよく、Zは直接結合又は置換基を有してもよい炭素原子数1～8のアルキレン基を表し、該アルキレン基中のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NH-、-CONH-、-NHCO-、-N=CH-又は-CH=CH-で置換されていてもよく、Mは金属原子を表す。)

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明のインドール化合物、並びに該インドール化合物を含有してなる光学フィルター及び光学記録材料について、好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

[0014] 先ず、本発明のインドール化合物について説明する。

上記一般式(I)で表される本発明のインドール化合物において、R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸で表される炭素原子数1～30の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシ

ルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ペptaデシル、オクタデシル等のアルキル基、ビニル、1-メチルエテニル、2-メチルエテニル、プロペニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、1-フェニルプロパン-3-イル等のアルケニル基、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2, 3-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2, 4-ジ第三ブチルフェニル、シクロヘキシルフェニル等のアルキルアリール基、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等のアリールアルキル基等、これらがエーテル結合及び/又はチオエーテル結合で中断されたもの、例えば、2-メキシエチル、3-メトキシプロピル、4-メキシブチル、2-ブトキシエチル、メキシエトキシエチル、メキシエトキシエトキシエチル、3-メキシブチル、2-フェノキシエチル、3-フェノキシプロピル、2-メチルチオエチル、2-フェニルチオエチル等が挙げられる。更に、これらの基は、アルコキシ基、アルケニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよく、アルコキシ基、アルケニル基及びシアノ基から選択される1種以上で置換される場合は、これらの置換基を含めた全体の炭素原子数が最大で30である。

[0015] 上記一般式(I)におけるR³、R⁴、R、R'及びR''で表される炭素原子数1~10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル等が挙げられ、炭素原子数1~10のアルコキシ基としては、メチルオキシ、エチルオキシ、イソプロピルオキシ、プロピルオキシ、ブチ

ルオキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ等が挙げられ、炭素原子数6～30のアリール基としては、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2, 3-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2, 4-ジ第三ブチルフェニル、2, 5-ジ第三ブチルフェニル、2, 6-ジー第三ブチルフェニル、2, 4-ジー第三ペンチルフェニル、2, 5-ジ第三アミルフェニル、2, 5-ジー第三オクチルフェニル、2, 4-ジクミルフェニル、シクロヘキシルフェニル、ビフェニル、2, 4, 5-トリメチルフェニル、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等が挙げられる。

- [0016] 上記一般式(I)におけるR⁵、R⁶、R⁷及びR⁸で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。
- [0017] 上記一般式(I)におけるR'及びR''が連結して形成される環としては、ピペリジン環、ピペラジン環、ピロリジン環、モルフォリン環等が挙げられ、R⁵及びR⁶、R⁶及びR⁷並びにR⁷及びR⁸が連結して形成される環としては、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ピリジン環等が挙げられる。
- [0018] 上記一般式(II)におけるR^a～Rⁱで表される炭素原子数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、メキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、メキシメチル、エトキシメチル、2-メキシエチル、アセチル、1-カルボニルエチル、アセチルメチル、1-カルボニルプロピル、2-オキソブチル、2-アセチルエチル、1-カルボニルイソプロピル等が挙げられ、Zで表される置換基を有してもよい炭素原子数1～8のアルキレン基としては、メレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、1, 2-ジメチルプロピレン、1, 3-ジメチルブ

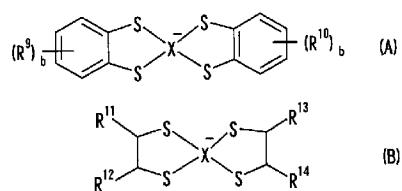
ロピレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン、3-メチルブチレン、4-メチルブチレン、2, 4-ジメチルブチレン、1, 3-ジメチルブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、エタン-1, 1-ジイル、プロパン-2, 2-ジイル、エテニレン、プロペニレン、メレンオキシ、エチレンオキシ、オキシメチレン、チオメチレン、カルボニルメチレン、カルボニルオキシメチレン、メチレンカルボニルオキシ、スルホニルメチレン、アミノメチレン、アセチルアミノ、エチレンカルボキシアミド、エタノイミドイル等が挙げられ、Mで表される金属原子としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、オスミウム、マンガン、ルテニウム、ガリウム、インジウム、珪素、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、ビスマス、金、銀、パラジウム、ロジウム、白金、イリジウム、イットリウム、ランタン、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ルテチウム、スカンジウム等が挙げられる。

- [0019] 上記一般式(I)において、 An^{q-} で表されるアニオンとしては、例えは、一価のものとして、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオン等のハロゲンアニオン；過塩素酸アニオン、塩素酸アニオン、チオシアノ酸アニオン、六フッ化リンアニオン、六フッ化アンチモニアニオン、四フッ化ホウ素アニオン等の無機系アニオン；ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ジフェニルアミノ-4-スルホン酸アニオン、2-アミノ-4-メチル-5-クロロベンゼンスルホン酸アニオン、2-アミノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオン；オクチルリン酸アニオン、ドデシルリン酸アニオン、オクタデシルリン酸アニオン、フェニルリン酸アニオン、ノニルフェニルリン酸アニオン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスホン酸アニオン等の有機リン酸系アニオン、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドアニオン、ビスパーフルオロブタンスルホニルイミドアニオン、パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネットアニオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸アニオン、トリス(フルオロアルキルスルホニル)カルボアニオン等が挙げられ、二価のものとしては、例えは、ベンゼンジスルホン酸アニオン、ナフタレンジスルホン酸アニオン等が挙げられる。また、励起状態にある活性分子を脱励起させる(クエンチングさせる)機能を有するクエン

チャーアニオンやシクロペンタジエニル環にカルボキシリ基やホスホン酸基、スルホン酸基等のアニオン性基を有するフェロセン、ルテオセン等のメタロセン化合物アニオン等も、必要に応じて用いることができる。

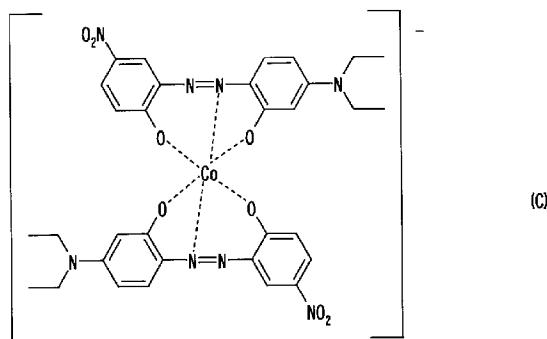
[0020] 上記のクエンチャーアニオンとしては、例えば、下記一般式(A)、(B)又は下記式(C)で表されるもの、特開昭60-234892号公報、特開平5-43814号公報、特開平5-305770号公報、特開平6-239028号公報、特開平9-309886号公報、特開平9-323478号公報、特開平10-45767号公報、特開平11-208118号公報、特開2000-168237号公報、特開2002-201373号公報、特開2002-206061号公報、特開2005-297407号公報、特公平7-96334号公報、国際公開98/29257号公報等に記載されたようなアニオンが挙げられる。

[0021] [化3]



(式中、Xは、ニッケル原子又は銅原子を表し、 R^9 及び R^{10} は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数6～30のアリール基又は $-\text{SO}_2-\text{G}$ 基を表し、Gは、アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ピペリジノ基又はモルフォリノ基を表し、a及びbは、各々0～4を表す。また、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、各々独立に、アルキル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基又はハロゲン化フェニル基を表す。)

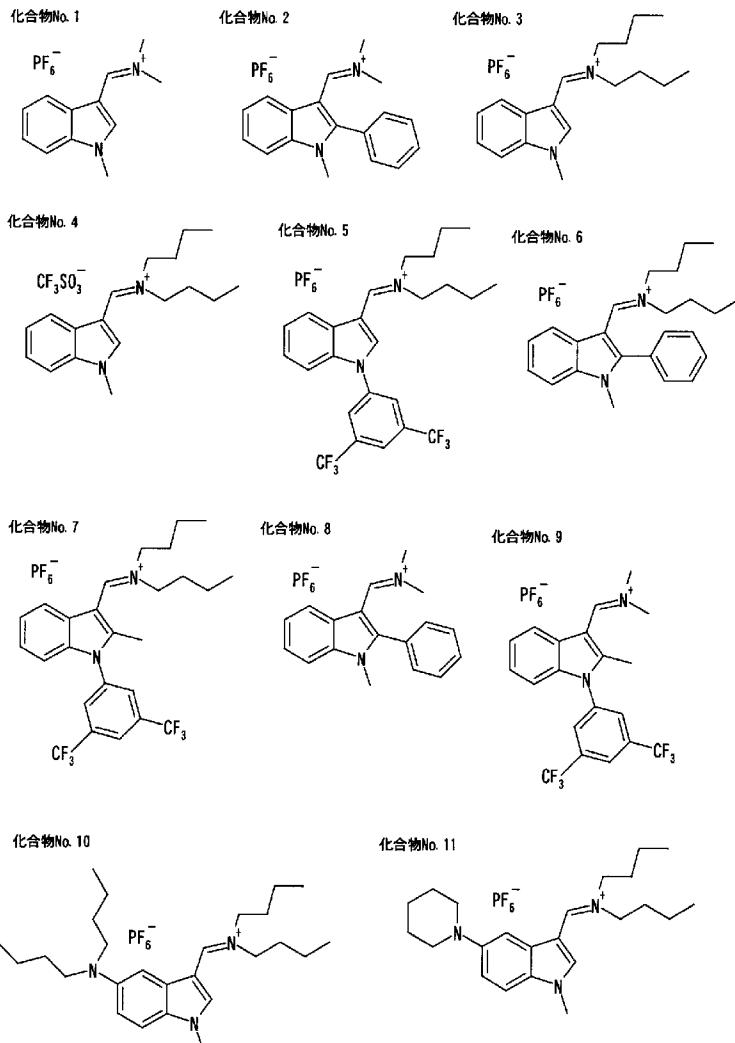
[0022] [化4]



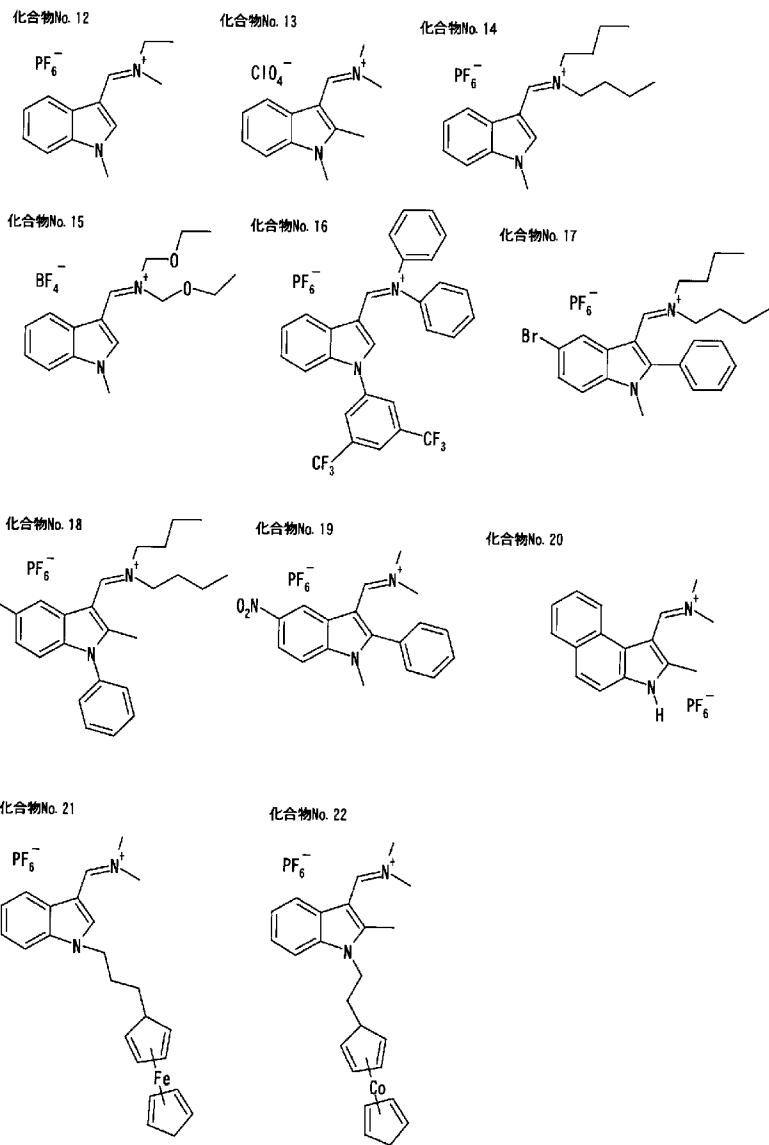
[0023] 本発明のインドール化合物の中でも、上記一般式(I)において、R¹が炭素原子数1～30の炭化水素基、特に炭素原子数1～8のアルキル基又は炭素原子数6～13のアリール基であるもの；R²が水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基、特に水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基又は炭素原子数6～13のアリール基であるもの；R³が炭素原子数1～10のアルキル基、特に炭素原子数1～4のアルキル基であるもの；R⁴が炭素原子数1～10のアルキル基、特に炭素原子数1～4のアルキル基であるものが、コスト及び光学特性の点で優れるので好ましい。

[0024] 従って、本発明のインドール化合物の具体例としては、下記化合物No. 1～24が挙げられる。

[0025] [化5]

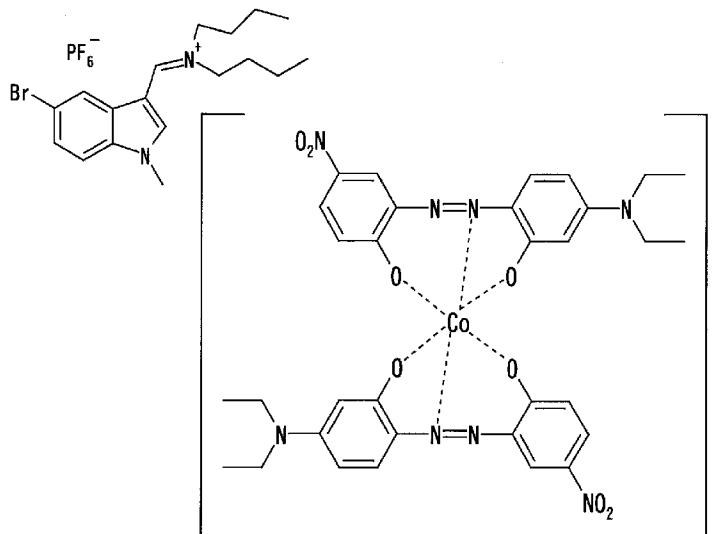


[0026] [化6]

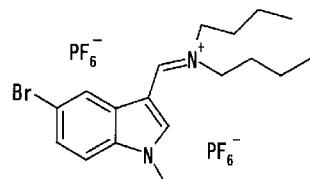


[0027] [化7]

化合物No. 23

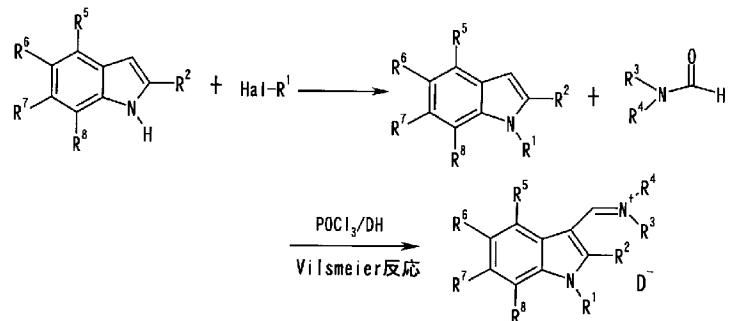


化合物No. 24



[0028] 上記一般式(I)で表される本発明のインドール化合物は、その製造方法は特に限定されず、周知一般の反応を利用した方法で得ることができるが、製造方法としては、例えば、一価のアニオンを有するインドール化合物を得る場合には、下記[化6]に示されるのルートの如く合成する方法が挙げられる。

[0029] [化8]



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、X、Y¹及びY²は、上記一般式(I)と同じであり、Halはハロゲン原子を表し、D⁻は、アニオンを表す。)

[0030] 本発明のインドール化合物は、特定の波長、特に320～420nmの波長の光を吸収することにより機能を発揮する光学要素として有用である。光学要素の例としては、

光学フィルターに含有させる紫外線吸収剤、光ディスク等の光学記録媒体の光学記録層の形成に用いられる光学記録剤等が挙げられる。

また、本発明のインドール化合物は、光学要素の他に、医薬品、農薬、香料、染料等の合成中間体、あるいは各種機能性材料等に用いることもできる。

[0031] 次に、本発明の光学フィルターについて説明する。

本発明の光学フィルターは、本発明のインドール化合物を含有する。本発明のインドール化合物は、吸収極大波長を340～390nmを持ち、410nm以下の紫外線及び一部の可視光線を吸収して遮断することができるので、本発明のインドール化合物を含有する本発明の光学フィルターは、表示画像の高品質化に用いられる画像表示装置用の光学フィルターとして特に好適である。本発明の光学フィルターは、画像表示装置用の他に、分析装置用、半導体装置製造用、天文観測用、光信用、眼鏡レンズ用等の各種用途にも用いることができる。

[0032] 本発明の光学フィルターは、通常ディスプレイの前面に配置される。例えば、本発明の光学フィルターは、ディスプレイの表面に直接貼り付けてもよく、ディスプレイの前に前面板が設けられている場合は、前面板の表側(外側)又は裏側(ディスプレイ側)に貼り付けてもよい。

[0033] 本発明の光学フィルターの代表的な構成としては、透明支持体に、必要に応じて、下塗り層、反射防止層、ハードコート層、潤滑層等の各層を設けたものが挙げられる。本発明のインドール化合物や、本発明のインドール化合物以外の色素化合物、各種安定剤等の任意成分を本発明の光学フィルターに含有させる方法としては、例えば、(1)透明支持体又は任意の各層に含有させる方法、(2)透明支持体又は任意の各層にコーティングする方法、(3)透明支持体及び任意の各層から選択される任意の隣合う二者間の粘着剤層に混入させる方法、(4)各層とは別に本発明のインドール化合物等の光吸収剤等を含有する光吸収層を設ける方法等が挙げられる。

[0034] 本発明の光学フィルターにおいて、本発明のインドール化合物の使用量は、光学フィルターの単位面積当たり、通常1～1000mg/m²、好ましくは5～100mg/m²であり、1mg/m²未満の使用量では、光吸収効果を十分に発揮することができず、1000mg/m²を超えて使用した場合には、フィルターの色目が強くなりすぎて表示品

質等を低下させるおそれがあり、さらには、明度が低下するおそれもある。

[0035] 本発明のインドール化合物は、その使用量を、光学フィルターの単位面積当たり、上述の範囲にするには、通常、次のようにして使用される。例えば、粘着剤層に本発明のインドール化合物を含有する光学フィルターを造る場合には、アクリル系粘着剤等の粘着剤100質量部に対し、本発明のインドール化合物を好ましくは0.001～0.05質量部及びメチルエチルケトン等の溶剤を好ましくは40～500質量部添加してワニスを作成し、このワニスを、易密着処理をしたPETフィルム等の透明支持体に塗布した後、硬化させて、厚さ0.1～10ミクロンの粘着剤層(硬化膜)を有する光学フィルター得る。

本発明のインドール化合物及び任意成分を本発明の光学フィルターに含有させる方法として、上述の(1)～(4)のいずれの方法を探る場合も、各成分の配合割合は、上述の配合割合に準じればよい。

[0036] 上記透明支持体の材料としては、例えば、ガラス等の無機材料；ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース(TAC)、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン、ノルボルネン樹脂等の高分子材料が挙げられる。透明支持体の透過率は80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。ヘインズは、2%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。屈折率は、1.45～1.70であることが好ましい。

[0037] これらの透明支持体中には、赤外線吸収剤、無機微粒子等を添加することができ、また、透明支持体には、各種の表面処理を施すことができる。

[0038] 上記無機微粒子としては、例えば、層状粘土鉱物、二酸化珪素、二酸化チタン、硫

酸バリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

- [0039] 上記各種表面処理としては、例えば、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理等が挙げられる。
- [0040] 上記下塗り層は、光吸収剤を含有する光吸収層を設ける場合に、透明支持体と光吸収層との間に用いる層である。上記下塗り層は、ガラス転移温度が−60～60°Cのポリマーを含む層、光吸収層側の表面が粗面である層、又は光吸収層のポリマーと親和性を有するポリマーを含む層として形成する。また、下塗り層は、光吸収層が設けられていない透明支持体の面に設けて、透明支持体とその上に設けられる層(例えば、反射防止層、ハードコート層)との接着力を改善するために設けてもよく、光学フィルターと画像表示装置とを接着するための接着剤と光学フィルターとの親和性を改善するために設けてもよい。下塗り層の厚みは、2nm～20μmが好ましく、5nm～5μmがより好ましく、20nm～2μmがさらに好ましく、50nm～1μmがさらにまた好ましく、80nm～300nmが最も好ましい。ガラス転移温度が−60～60°Cのポリマーを含む下塗り層は、ポリマーの粘着性で、透明支持体とフィルター層とを接着する。ガラス転移温度が−60～60°Cのポリマーは、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ブタジエン、ネオプレン、スチレン、クロロプロレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル又はメチルビニルエーテルの重合又はこれらの共重合により得ることができる。ガラス転移温度は、50°C以下であることが好ましく、40°C以下であることがより好ましく、30°C以下であることがさらに好ましく、25°C以下であることがさらにまた好ましく、20°C以下であることが最も好ましい。下塗り層の25°Cにおける弾性率は、1～1000MPaであることが好ましく、5～800MPaであることがさらに好ましく、10～500MPaであることが最も好ましい。光吸収層側の表面が粗面である下塗り層は、粗面の上に光吸収層を形成することで、透明支持体と光吸収層とを接着する。光吸収層側の表面が粗面である下塗り層は、ポリマーラテックスの塗布により容易に形成することができる。ラテックスの平均粒径は、0.02～3μmであることが好ましく、0.05～1μmであることがさらに好ましい。光吸収層のバインダーポリマーと親和性を有するポリマーとしては、アクリル樹脂、セルロース誘導体、ゼラチン

、カゼイン、でんぶん、ポリビニルアルコール、可溶性ナイロン及び高分子ラテックス等が挙げられる。また、本発明の光学フィルターには、二以上の下塗り層を設けてよい。下塗り層には、透明支持体を膨潤させる溶剤、マット剤、界面活性剤、帯電防止剤、塗布助剤、硬膜剤等を添加してもよい。

[0041] 上記反射防止層においては、低屈折率層が必須である。低屈折率層の屈折率は、上記透明支持体の屈折率よりも低い。低屈折率層の屈折率は、1. 20～1. 55であることが好ましく、1. 30～1. 50であることがさらに好ましい。低屈折率層の厚さは、50～400nmであることが好ましく、50～200nmであることがさらに好ましい。低屈折率層は、屈折率の低い含フッ素ポリマーからなる層(特開昭57-34526号、特開平3-130103号、特開平6-115023号、特開平8-313702号、特開平7-168004号の各公報記載)、ゾルゲル法により得られる層(特開平5-208811号、特開平6-299091号、特開平7-168003号の各公報記載)、あるいは微粒子を含む層(特公昭60-59250号、特開平5-13021号、特開平6-56478号、特開平7-92306号、特開平9-288201号の各公報に記載)として形成することができる。微粒子を含む層では、微粒子間又は微粒子内のミクロボイドとして、低屈折率層に空隙を形成することができる。微粒子を含む層は、3～50体積%の空隙率を有することが好ましく、5～35体積%の空隙率を有することがさらに好ましい。

[0042] 広い波長領域の反射を防止するためには、上記反射防止層において、低屈折率層に加えて、屈折率の高い層(中・高屈折率層)を積層することが好ましい。高屈折率層の屈折率は、1. 65～2. 40であることが好ましく、1. 70～2. 20であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との中間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1. 50～1. 90であることが好ましく、1. 55～1. 70であることがさらに好ましい。中・高屈折率層の厚さは、5nm～100μmであることが好ましく、10nm～10μmであることがさらに好ましく、30nm～1μmであることが最も好ましい。中・高屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。中・高屈折率層は、比較的高い屈折率を有するポリマー・バインダーを用いて形成することができる。屈折率が高いポリマーとしては、ポリスチレン、スチレン共重合

体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、環状(脂環式又は芳香族)イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタン等が挙げられる。その他の環状(芳香族、複素環式、脂環式)基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応により形成されたポリマーを用いてもよい。

[0043] さらに高い屈折率を得るため、上記ポリマーバインダー中に無機微粒子を分散してもよい。無機微粒子の屈折率は、1.80～2.80であることが好ましい。無機微粒子は、金属の酸化物又は硫化物から形成することが好ましい。金属の酸化物又は硫化物としては、酸化チタン(例えば、ルチル、ルチル／アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造)、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、硫化亜鉛等が挙げられる。これらの中でも、酸化チタン、酸化錫及び酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物又は硫化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量(重量%)が多い成分を意味する。他の元素としては、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P、S等が挙げられる。被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機材料、例えば、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物(例えばキレート化合物)、活性無機ポリマーを用いて、中・高屈折率層を形成することもできる。

[0044] 上記反射防止層の表面には、アンチグレア機能(入射光を表面で散乱させて、膜周囲の景色が膜表面に移るのを防止する機能)を付与することができる。例えば、透明フィルムの表面に微細な凹凸を形成してその表面に反射防止層を形成するか、あるいは、反射防止層を形成後、エンボスロールにより表面に凹凸を形成することにより、アンチグレア機能を有する反射防止層を得ることができる。アンチグレア機能を有する反射防止層は、一般に3～30%のヘイズを有する。

[0045] 上記ハードコート層は、上記透明支持体の硬度よりも高い高度を有する。ハードコート層は、架橋しているポリマーを含むことが好ましい。ハードコート層は、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマー、オリゴマー又はモノマー(例えば紫外線硬化型

樹脂)等を用いて形成することができる。シリカ系材料からハードコート層を形成することもできる。

- [0046] 上記反射防止層(低屈折率層)の表面には、潤滑層を形成してもよい。潤滑層は、低屈折率層表面に滑り性を付与し、耐傷性を改善する機能を有する。潤滑層は、ポリオルガノシロキサン(例えばシリコンオイル)、天然ワックス、石油ワックス、高級脂肪酸金属塩、フッ素系潤滑剤又はその誘導体等を用いて形成することができる。潤滑層の厚さは、2~20nmであることが好ましい。
- [0047] 上述した各層とは別に光吸収層を設ける場合は、本発明のインドール化合物そのまま使用することもでき、バインダーを使用することもできる。バインダーとしては、例えば、ゼラチン、カゼイン、澱粉、セルロース誘導体、アルギン酸等の天然高分子材料、あるいは、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、スチレンーブタジエンコポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリウレア等の合成高分子材料が用いられる。
- [0048] 上記の下塗り層、反射防止層、ハードコート層、潤滑層、光吸収層等は、一般的な塗布方法により形成することができる。塗布方法としては、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ホッパーを使用するエクストルージョンコート法(米国特許第2681294号明細書記載)等が挙げられる。二以上の層を同時塗布により形成してもよい。同時塗布法については、例えば、米国特許第2761791号、米国特許第2941898号、米国特許第3508947号、米国特許第3526528号の各明細書及び原崎勇次著「コーティング工学」253頁(1973年朝倉書店発行)に記載がある。
- [0049] 次に、本発明の光学記録材料について説明する。

本発明の光学記録材料は、本発明のインドール化合物を含有し、光学記録媒体の光学記録層の形成に用いられるものであり、含有するインドール化合物の光吸収特性に応じて各種の光学記録媒体に適用することができる。本発明の光学記録材料の中でも、波長が380nm~420nmの短波長レーザ用の光ディスクに特に適合するのは、含有するインドール化合物が、溶液状態での光吸収特性において、最大吸収波

長 λ_{max} を320～420nmの範囲に有するものである。また、吸収強度については、 λ_{max} での ϵ が 1.0×10^4 より小さいと記録感度が低下するおそれがあるので、 1.0×10^4 以上が好ましい。上記インドール化合物の溶液状態での λ_{max} 及び ϵ の測定は、常法に従って、試料溶液の濃度、測定に用いる溶媒等を選択して行なうことができる。

- [0050] 上記のインドール化合物を含有する本発明の光学記録材料を用いて光学記録媒体の光学記録層を形成する方法については、特に制限を受けない。一般には、メタノール、エタノール等の低級アルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルジグリコール等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、ジアセトナルコール等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メキシエチル等のエステル類；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンール等のフッ化アルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；メチレンジクロライド、ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類等の有機溶媒に、本発明のインドール化合物及び各種化合物を溶解した溶液を、基体上に、スピンドル、スプレー、ディッピング等で塗布する湿式塗布法、蒸着法、スペッタリング法等が挙げられる。
- [0051] 上記光学記録層は薄膜として形成され、その厚さは、通常、0.001～10 μm が適当であり、好ましくは0.01～5 μm の範囲である。
- [0052] また、本発明の光学記録材料中における本発明のインドール化合物の含有量は、本発明の光学記録材料に含まれる固形分中、10～100質量%が好ましい。上記光学記録層は、光学記録層中に上記一般式(I)で表されるインドール化合物を50～100質量%含有するように形成されることが好ましく、このようなインドール化合物含有量の光学記録層を形成するために、本発明の光学記録材料は、上記一般式(I)で表されるインドール化合物を、本発明の光学記録材料に含まれる固形分基準で50～100質量%含有するのがさらに好ましい。
- [0053] 本発明の光学記録材料は、本発明のインドール化合物の他に、必要に応じて、シアニン系化合物、アゾ系化合物、フタロシアニン系化合物、オキソノール系化合物、

スクアリリウム系化合物、スチリル系化合物、ポルفين系化合物、アズレニウム系化合物、クロコニックメチン系化合物、ピリリウム系化合物、チオピリリウム系化合物、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、テトラヒドロコリン系化合物、インドフェノール系化合物、アントラキノン系化合物、ナフトキノン系化合物、キサンテン系化合物、チアジン系化合物、アクリジン系化合物、オキサジン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物、ローダミン系化合物等の通常光学記録層に用いることができる化合物;ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート等の樹脂類;界面活性剤;帶電防止剤;滑剤;難燃剤;ヒンダードアミン等のラジカル捕捉剤;フェロセン誘導体等のピット形成促進剤;分散剤;酸化防止剤;架橋剤;耐光性付与剤等を含有してもよい。さらに、本発明の光学記録材料は、一重項酸素等のクエンチャーとして芳香族ニトロソ化合物、アミニウム化合物、イミニウム化合物、ビスイミニウム化合物、遷移金属キレート化合物等を含有してもよく、クエンチャーアニオンを用いてもよい。本発明の光学記録材料において、これらの各種化合物は、本発明の光学記録材料に含まれる固形分中、0~50質量%の範囲となる量で使用されるのが好ましい。

[0054] このような光学記録層を設層する上記基体の材質は、書き込み(記録)光及び読み出し(再生)光に対して実質的に透明なものであれば特に制限はなく、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の樹脂、ガラス等が用いられる。また、その形状は、用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト、ディスク等の任意の形状のものを使用できる。

[0055] また、上記光学記録層上には、金、銀、アルミニウム、銅等を用いて、蒸着法あるいはスペッタリング法により反射膜を形成することもできるし、アクリル樹脂、紫外線硬化性樹脂等により保護層を形成することもできる。

実施例

[0056] 以下、実施例及び比較例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

[0057] [実施例1]化合物No. 1の合成

窒素置換した反応フラスコに、ジメチルホルムアミド(DMF)10ml及びクロロホルム

80mlを仕込み、氷冷下でオキシ塩化リン6. 91g(45. 1mmol)を滴下し、氷冷下で1時間攪拌した。1-メチルインドール3. 94g(30. 0mmol)をクロロホルム40mlに溶解したものを氷冷下で滴下し、3時間加熱還流した。室温に冷却し、反応液を六フッ化リン酸カリウム23. 1g(126mmol)の400ml水溶液に徐々に滴下し、室温で2時間攪拌した。析出物をろ別し、メタノール200mlを用いて室温で30分間攪拌し、洗浄を行なった。ろ過、乾燥を経て、桃色固体を9. 32g(収率93. 4%)得た。得られた桃色個体は、目的物である化合物No. 1であることが確認された。得られた化合物No. 1についての分析結果を以下に示す。

[0058] (1)¹H-NMR(ppm、DMSO溶媒)

3. 57(s;3H)、3. 74(s;3H)、4. 01(s;3H)、7. 39—7. 50(m;2H)、7. 26—7. 65(m;1H)、8. 00—8. 10(m;1H)、8. 70(s;1H)、9. 12(s;1H)

(2)IR吸収(cm⁻¹)

3168、1647、1536、1466、1402、1349、1256、1113、838、758

(3)UV吸収測定(アセトン溶媒)

λ_{max} ;345. 0nm、 ϵ ;1. 86×10⁴(濃度6. 68×10⁻⁶mol/l)

(4)分解温度(TG-DTA:100ml/分窒素気流中、昇温10°C/分)

295. 8°C;融点、326. 7°C;質量減少開始点

[0059] [実施例2]化合物No. 2の合成

窒素置換した反応フラスコに、DMF10ml及びクロロホルム80mlを仕込み、氷冷下でオキシ塩化リン6. 90g(45. 0mmol)を滴下し、氷冷下で1時間攪拌した。1-メチル-2-フェニルインドール6. 22g(30. 0mmol)をクロロホルム40mlに溶解したものを氷冷下で滴下し、3時間加熱還流した。室温に冷却し、反応液を六フッ化リン酸カリウム20. 0g(109mmol)の400ml水溶液に徐々に滴下し、室温で30分間攪拌した。水層を除去し、水400mlを加えて室温で30分間攪拌後、析出物をろ別し、メタノール150mlを用いて室温で30分間攪拌し、洗浄を行なった。ろ過、乾燥を経て、灰白色固体を得た。アセトニトリル/エタノール混合溶媒から再結晶を行い、灰白色固体を5. 06g(収率41. 5%)得た。得られた灰白色固体は、目的物である化合物No. 2であることが確認された。得られた化合物No. 2についての分析結果を以

下に示す。

[0060] (1) $^1\text{H-NMR}$ (ppm、DMSO溶媒)

3. 53(s;3H)、3. 68(s;3H)、3. 82(s;3H)、7. 45–7. 55(m;2H)、7. 58–7. 75(m;5H)、7. 83(d;1H,J=7. 8Hz)、7. 88(d;1H,J=7. 6Hz)、8. 51(s;1H)

(2) IR吸収(cm^{-1})

3430、1656、1490、1474、1463、1391、1120、842、795、754、705

(3) UV吸収測定(アセトン溶媒)

$\lambda \text{ max}$; 348. 5nm, ϵ ; $1. 74 \times 10^4$ (濃度 $1. 93 \times 10^{-6}$ mol/l)

(4) 分解温度(TG–DTA:100ml/分窒素気流中、昇温10°C/分)

162. 6°C;融点、332. 9°C;質量減少開始点

[0061] [実施例3]化合物No. 3の合成

窒素置換した反応フラスコに、氷冷下でN, N-n-ジブチルホルムアミド15g(95. 4mmol)及びオキシ塩化リン5. 21g(34. 0mmol)を仕込み、氷冷下で1時間攪拌した。1-メチルインドール2. 62g(20. 0mmol)を氷冷下で加え、100°Cで3時間攪拌した。室温に冷却し、N, N-n-ジブチルホルムアミドを留去後、六フッ化リン酸カリウム15. 3g(95. 4mmol)を加えて均一に混合した。水150mlを加えて室温で30分間攪拌後、析出物をろ別し、メタノール100mlを用いて室温で30分間攪拌し、更に水50mlを加え、室温で30分間攪拌して洗浄を行なった。ろ過、乾燥を経て、黄土色固体を得た。アセトニトリル/メタノール混合溶媒から再結晶を行い、ろ過、乾燥を経て、薄桃色固体を2. 90g(收率34. 8%)得た。得られた薄桃色固体は、目的物である化合物No. 3であることが確認された。得られた化合物No. 3についての分析結果を以下に示す。

[0062] (1) $^1\text{H-NMR}$ (ppm、DMSO溶媒)

0. 96(t;3H,J=7. 3Hz)、0. 97(t;3H,J=7. 3Hz)、1. 36(tq;2H,J=7. 6、7. 3Hz)、1. 52(tq;2H,J=7. 8、7. 6Hz)、1. 70–1. 89(m;4)、3. 85–3. 99(m;4)、4. 05(s;3H)、7. 45(dd;1H,J=6. 6、3. 9Hz)、7. 46(dd;1H,J=6. 6、3. 7Hz)、7. 68–7. 80(m;1H)、8. 08–8. 20(m;1H)、8. 56(s;1H)、9.

08 (s; 1H)

(2) IR吸収 (cm⁻¹)

2955、2874、1639、1532、1476、1352、1256、1114、834、751

(3) UV吸収測定 (クロロホルム溶媒)

λ_{max} ; 357. 0nm, ϵ ; 2.04×10^4 (濃度 5.64×10^{-6} mol/l)

(4) 分解温度 (TG-DTA: 100ml/分窒素気流中、昇温10°C/分)

179. 7°C; 融点、307. 8°C; 質量減少開始点

[0063] [実施例4] 化合物No. 4の合成

窒素置換した反応フラスコに、氷冷下でN, N-n-ジブチルホルムアミド15g(95. 4mmol)及びオキシ塩化リン5. 21g(34. 0mmol)を仕込み、氷冷下で1時間攪拌した。1-メチルインドール6. 22g(30. 0mmol)を氷冷下で加え、100°Cで4時間攪拌した。室温に冷却し、N, N-n-ジブチルホルムアミドを留去後、トリフルオロメタノンスルホン酸カリウム25. 0g(132mmol)を加えて均一に混合した。水150mlを加えて室温で30分間超音波照射を行なった後、析出物をろ別した。エタノール/ジエチルエーテル混合溶媒から再結晶を行い、ろ過、乾燥を経て、薄黄色固体を4. 64g(収率55. 1%)得た。得られた薄黄色固体は、目的物である化合物No. 4であることが確認された。得られた化合物No. 4についての分析結果を以下にしめす。

[0064] (1) ¹H-NMR (ppm, DMSO溶媒)

0. 94 (t; 3H; J=6. 6Hz)、0. 96 (t; 3H; J=7. 1Hz)、1. 35 (tq; 2H; J=7. 6, 7. 6Hz)、1. 51 (tq; 2H; J=7. 6, 7. 6Hz)、1. 70-1. 85 (m; 4H)、3. 85-3. 95 (m; 4H)、4. 05 (s; 3H)、7. 35-7. 50 (m; 2H)、7. 65-7. 80 (m; 1H)、8. 05-8. 20 (m; 1H)、8. 58 (s; 1H)、9. 09 (s; 1H)

(2) IR吸収 (cm⁻¹)

2960、2874、1624、1588、1476、1464、1430、1265、1153、1032、965

(3) UV吸収測定 (クロロホルム溶媒)

λ_{max} ; 356. 5nm, ϵ ; 1.84×10^4 (濃度 9.89×10^{-6} mol/l)

(4) 分解温度 (TG-DTA: 100ml/分窒素気流中、昇温10°C/分)

110. 3°C; 融点、287. 1°C; 質量減少開始点

[0065] [実施例5]化合物No. 5の合成

窒素置換した反応フラスコに、氷冷下でN, N-n-ジブチルホルムアミド22. 5g(143mmol)及びオキシ塩化リン7. 82g(51. 0mmol)を仕込み、氷冷下で1時間攪拌した。1-(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)インドール6. 08g(18. 4mmol)を氷冷下で加え、100°Cで4時間攪拌した。室温に冷却し、N, N-n-ジブチルホルムアミドを留去後、六フッ化リン酸カリウム50. 0g(272mmol)を加えて均一に混合した。水1Lを加えて室温で30分間攪拌後、水層を除去してエタノール1Lを用いて30分間攪拌して洗浄を行なった後、析出物をろ別した。アセトン／エタノール混合溶媒から再結晶を行い、ろ過、乾燥を経て、無色透明針状結晶を2. 75g(収率24. 3%)得た。得られた無色透明針状結晶は、目的物である化合物No. 5であることが確認された。得られた化合物No. 5についての分析結果を以下に示す。

[0066] (1)¹H-NMR(ppm、DMSO溶媒)

0. 96(t;3H;J=7. 6Hz)、0. 99(t;3H;J=7. 1Hz)、1. 40(tq;2H;J=7. 3、7. 1Hz)、1. 48(tq;2H;J=7. 6、7. 6Hz)、1. 78-1. 95(m;4H)、4. 05(t;2H;J=7. 6Hz)、4. 11(t;2H;J=7. 8Hz)、7. 51(dd;1H;J=8. 5、7. 1Hz)、7. 55(dd;1H;J=7. 8、7. 1Hz)、7. 64(d;1H;J=8. 3Hz)、8. 26(d;1H;J=7. 6Hz)、8. 41(s;1H)、8. 60(s;2H)、8. 83(s;1H)、9. 34(s;1H)

(2)IR吸収(cm⁻¹)

2967、2880、1646、1522、1475、1360、1282、1230、1192、1146、843、825、762

(3)UV吸収測定(クロロホルム溶媒)

λ_{max} ;354. 5nm、 ϵ ;1. 92×10⁴(濃度6. 87×10⁻⁶mol/l)

(4)分解温度(TG-DTA:100ml/分窒素気流中、昇温10°C/分)

183. 3°C;融点、297. 5°C;質量減少開始点

[0067] [実施例6]化合物No. 6の合成

窒素置換した反応フラスコに、氷冷下でN, N-n-ジブチルホルムアミド22. 5g(143mmol)及びオキシ塩化リン7. 82g(51. 0mmol)を仕込み、氷冷下で1時間攪拌した。1-メチル-2-フェニルインドール6. 22g(30. 0mmol)を氷冷下で加え、

100°Cで4時間攪拌した。室温に冷却し、N, N-n-ジブチルホルムアミドを留去後、六フッ化リン酸カリウム50.0g(272mmol)を加えて均一に混合した。水1Lを加えて室温で30分間攪拌して洗浄を行なった後、析出物をろ別した。アセトン／エタノール混合溶媒から再結晶を行い、ろ過、乾燥を経て、薄緑色固体を3.02g(収率20.4%)得た。得られた薄緑色固体は、目的物である化合物No. 6であることが確認された。得られた化合物No. 6についての分析結果を以下に示す。

[0068] (1)¹H-NMR(ppm、DMSO溶媒)

0.80(t;3H;J=7.3Hz)、0.90(t;3H;J=7.3Hz)、1.20(tq;2H;J=7.6、7.6Hz)、1.30(tq;2H;J=7.6、7.6Hz)、1.65-1.79(m;4H)、3.82(s;3H)、3.89(t;2H;J=6.8Hz)、3.91(t;2H;J=6.8Hz)、7.49(dd;1H;J=7.2、7.2Hz)、7.53(dd;1H;J=7.1、7.1Hz)、7.57-7.63(m;2H)、7.64-7.77(m;3H)、7.80(d;1H;J=7.8Hz)、7.85(d;1H;J=7.8Hz)、8.54(s;1H)

(2)IR吸収(cm⁻¹)

2960、2935、2874、1651、1477、1464、1404、1368、1086、838、802、750

(3)UV吸収測定(クロロホルム溶媒)

λ_{max} ;352.5nm、 ϵ ;2.48×10⁴(濃度4.07×10⁻⁶mol/l)

(4)分解温度(TG-DTA:100ml/分窒素気流中、昇温10°C/分)

100.4°C;融点、304.9°C;質量減少開始点

[0069] [実施例7]化合物No. 21の合成

窒素置換した反応フラスコに、氷冷下でN, N-n-ジメチルホルムアミド10ml、クロロホルム80ml及びオキシ塩化リン6.74g(44.0mmol)を仕込み、氷冷下で1時間攪拌した。1-プロピルフェロセニルインドール10.5g(29.3mmol)のクロロホルム40ml溶液を氷冷下で加え、3.5時間加熱還流した。室温に冷却し、六フッ化リン酸カリウム23.5g(127mmol)の水500ml水溶液に徐々に滴下し、室温で1時間攪拌した。析出物をろ別し、乾燥を経て、茶色固体を16.2g(収率99.4%)得た。得られた茶色固体は、目的物である化合物No. 21であることが確認された。得られた化

化合物No. 21についての分析結果を以下に示す。

[0070] (1) $^1\text{H-NMR}$ (ppm、DMSO溶媒)

1. 48(dt;2H;J=7. 3、7. 3Hz)、1. 90(dt;2H;J=7. 3、7. 3Hz)、2. 32(t;2H;J=7. 6Hz)、3. 61(s;3H)、3. 74(s;3H)、4. 03(s;5H)、3. 98–4. 05(m;4H)、4. 44(t;2H;J=7. 3Hz)、7. 35–7. 50(m;2H)、7. 81(d;1H;J=7. 1Hz)、8. 08(d;1H;J=6. 8Hz)、8. 76(s;1H)、9. 17(s;1H)

(2) IR吸収(cm^{-1})

1654、1530、1404、1364、1105、836

(3) UV吸収測定(クロロホルム溶媒)

λ_{max} ;353. 0nm、 ϵ ;2. 10×10^4 (濃度 $1. 59 \times 10^{-5}$ mol/l)

(4) 分解温度(TG–DTA:100ml/分窒素気流中、昇温10°C/分)

200. 5°C;融点、284. 7°C;質量減少開始点

[0071] [実施例8]化合物No. 24の合成

窒素置換した反応フラスコに、氷冷下でN, N-n-ジブチルホルムアミド43. 6g(277mmol)及びオキシ塩化リン13. 3g(87. 1mmol)を仕込み、氷冷下で1時間攪拌した。5-ブロモ-1-メチルインドール12. 2g(58. 0mmol)を氷冷下で加え、100°Cで4時間攪拌した。室温に冷却し、N, N-n-ジブチルホルムアミドを留去後、六フッ化リン酸カリウム58. 0g(315mmol)を加えて均一に混合した。水1Lを加えて室温で30分間攪拌して洗浄を行なった後、析出物をろ別した。アセトン/メタノール混合溶媒から再結晶を行い、ろ過、乾燥を経て、薄黄色固体を18. 9g(収率65. 8%)得た。得られた薄黄色固体は、目的物である化合物No. 24であることが確認された。得られた化合物No. 24についての分析結果を以下に示す。

[0072] (1) $^1\text{H-NMR}$ (ppm、DMSO溶媒)

0. 95(t;3H;J=7. 3Hz)、0. 96(t;3H;J=7. 3Hz)、1. 36(tq;2H;J=7. 3、7. 8Hz)、1. 50(tq;2H;J=7. 6、7. 8Hz)、1. 72–1. 87(m;4H)、3. 91(t;4H;J=7. 1Hz)、4. 04(s;3H)、7. 59(dd;1H;J=1. 7、8. 8Hz)、7. 71(d;1H;J=8. 8Hz)、8. 41(d;1H;J=1. 7Hz)、8. 58(s;1H)、9. 11(s;1H)

(2) IR吸収(cm^{-1})

2964、1638、1530、1449、1353、1253、1123、838

(3) UV吸収測定(クロロホルム溶媒)

λ_{max} ; 354. 0nm、 ϵ ; $2. 14 \times 10^4$ (濃度 $1. 01 \times 10^{-5}$ mol/l)

(4) 分解温度(TG-DTA: 100ml/分窒素気流中、昇温10°C/分)

161. 7°C; 融点、313. 8°C; 質量減少開始点

[0073] [実施例9] 化合物No. 23の合成

実施例8で得られた化合物No. 24の2. 06g(4. 18mmol)をアセトン20mlに溶解し、化学式[C]で示されるアニオンのトリエチルアミン塩5. 0mmolをアセトン162mlに溶解したものを滴下して、3時間加熱還流した。室温まで冷却後、反応物を水800mlに徐々に滴下し、室温で14時間攪拌した。析出した固体をろ別し、アセトンで洗浄後、乾燥させて赤茶色固体を4. 18g(収率93. 7%)得た。得られた赤茶色固体は、目的物である化合物No. 23であることが確認された。得られた化合物No. 23についての分析結果を以下に示す。

[0074] (1) $^1\text{H-NMR}$ (ppm、DMSO溶媒)

0. 95(t; 6H; J=7. 1Hz)、1. 01(t; 12H; J=7. 1Hz)、1. 36(tq; 2H; J=7. 3、7. 3Hz)、1. 48(tq; 2H; J=7. 3、7. 3Hz)、1. 72–1. 85(m; 4H)、3. 29(q; 8H; J=6. 8Hz)、3. 89(t; 4H; J=7. 6Hz)、4. 00(s; 3H)、5. 74(d; 2H; J=2. 4Hz)、6. 35(dd; 2H; J=2. 7、9. 5Hz)、6. 55(d; 2H; J=9. 3Hz)、7. 58(dd; 1H; J=1. 7、8. 8Hz)、7. 64(d; 2H; J=9. 3Hz)、7. 69(d; 1H; J=8. 8Hz)、7. 84(dd; 2H; J=2. 9、9. 3Hz)、8. 39(d; 1H; J=1. 7Hz)、8. 54(s; 1H)、9. 00(d; 2H; J=2. 9Hz)、9. 08(s; 1H)

(2) IR吸収(cm⁻¹)

2975、1611、1578、1459、1320、1283、1262、1141

(3) UV吸収測定(クロロホルム溶媒)

λ_{max} ; 357. 5nm、 ϵ ; $3. 95 \times 10^4$

541. 5nm、 ϵ ; $6. 20 \times 10^4$ (濃度 $2. 18 \times 10^{-6}$ mol/l)

(4) 分解温度(TG-DTA: 100ml/分窒素気流中、昇温10°C/分)

216. 8°C; 融点、258. 9°C; 質量減少開始点

[0075] [実施例10]粘着剤層を含む光学フィルターの製造

下記の配合にてUVワニスを作成し、易密着処理した188 μ m厚のPETフィルムに、該UVワニスをバーコーター#9により塗布した後、100°Cで10分間乾燥させた。その後、赤外線カットフィルムフィルター付き高圧水銀灯にて紫外線を100mJ照射し、PETフィルム上に硬化膜厚約5ミクロンのフィルム層(粘着剤層)を有する光学フィルターを得た。この光学フィルターを日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570で測定したところ、 λ_{max} が353nmであった。

[0076] (配合)

化合物No. 4	2. 0mg
アクリル系粘着剤(DB5541:ダイヤボンド社製)	20g
メチルエチルケトン	80g

[0077] [実施例11]光学フィルターの製造

下記の配合にてUVワニスを作成し、易密着処理した188 μ m厚のPETフィルムに、該UVワニスをバーコーター#9により塗布した後、100°Cで10分間乾燥させた。その後、赤外線カットフィルムフィルター付き高圧水銀灯にて紫外線を100mJ照射し、PETフィルムに硬化膜厚約5ミクロンのフィルム層を有する光学フィルターを得た。この光学フィルターを日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570で測定したところ、 λ_{max} が354nmであった。

[0078] (配合)

アデカオプトマーKRX-571-65 (旭電化工業社製UV硬化樹脂、樹脂分80重量%)	100g
化合物No. 5	2. 0mg
メチルエチルケトン	60g

[0079] [実施例12]光学記録材料及び光学記録媒体の製造並びに光学記録媒体の評価

上記製造例4で得た化合物No. 4を、化合物No. 4の濃度が1. 0質量%となるように2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解して、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール溶液として光学記録材料を得た。チタンキレート化合物(T-50:日本曹達社製)を塗布、加水分解して下地層(0. 01 μ m)を設けた直径12cmのポリカーボネート板上に塗布して、100°Cで10分間乾燥させた。

ボネットディスク基板上に、上記の光学記録材料をスピンドルコーティング法にて塗布して、厚さ100nmの光学記録層を形成し光学記録媒体を得た。この光学記録媒体について、薄膜の吸収UVスペクトルと入射角5°の反射光のUVスペクトルを測定したところ、吸収 λ_{max} は353nm、反射光 λ_{max} は382nmであった。

[0080] 本発明のインドール化合物を使用したフィルターは、特定の波長(340～390nm)に吸収極大を有しており(実施例10及び11)、光学フィルター用紫外線吸収剤として好適であることが確認できた。

また、本発明のインドール化合物を含有する光学記録材料により形成された光学記録層を有する光学記録媒体は、特定の波長(340～390nm)に反射光の吸収極大を有している(実施例12)。光ディスクに代表される光学記録媒体の再生モードでは、レーザ光を光学記録媒体に反射させた反射光について、レーザ波長の光量の差で記録の有無を検出するので、光学記録媒体は、反射光の吸収スペクトルにおいて、レーザ光の波長に近いところで大きい吸収強度を示すものほど好ましい。よって、本発明のインドール化合物を含有する本発明の光学記録材料は、短波長レーザ用光ディスク等の405nmのレーザ光を用いる光学記録媒体の光学記録層の形成に用いる光学記録材料として好適である。

[0081] [評価例1-1～1-5及び比較評価例1-1]上記一般式(I)で表される化合物の耐光性評価

実施例7～9で得られた化合物No. 21、No. 23及びNo. 24及び比較化合物1について、耐光性評価を行なった。

まず、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに本発明の化合物を、1質量%となるように溶解して2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール溶液を調製し、得られた溶液を、20×20mmのポリカーボネート板上に2000rpm、60秒でスピンドルコーティング法により塗布して、試験片を作成した。評価は、該試験片に55000ルクスの光を照射し、それぞれ24時間、150時間照射した後、照射前のUV吸収スペクトルの λ_{max} での吸光度残存率を測定することにより行なった。尚、[表1]において、併用物としては、下記[化8]に示すジイモニウム化合物又はジチオール化合物を、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール溶液の0.1質量%となるように溶解して用いた。結果を[表1]

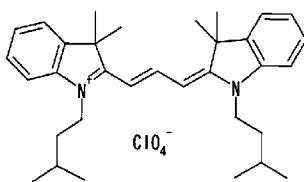
]に示す。

[0082] [表1]

	化合物		吸光度残存率(%)	
			24時間後	150時間後
評価例1-1	化合物No. 21	無	95.8	89.9
評価例1-2	化合物No. 23	無	97.2	91.6
評価例1-3	化合物No. 24	無	25.9	25.0
評価例1-4	化合物No. 24	ジチオール化合物	95.5	21.0
評価例1-5	化合物No. 24	ジイモニウム化合物	92.2	3.9
比較評価例1-1	比較化合物No. 1	無	1.7	0

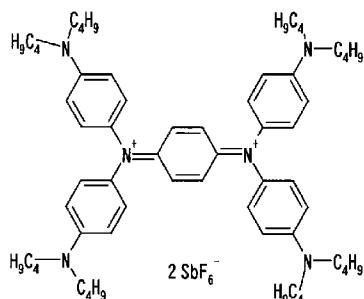
[0083] [化9]

比較化合物1

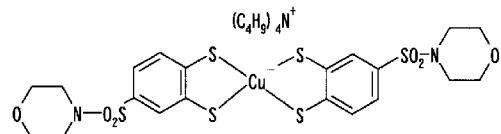


[0084] [化10]

ジイモニウム化合物



ジチオール化合物



[0085] [表1]から明らかなように、本発明の上記一般式(I)で表される化合物は、照射150時間後においても吸光度残存率が高く、ジイモニウム化合物又はジチオール化合物を併用した場合においても、照射150時間後においても吸光度残存率の低下は見られなかった。一方、比較化合物は、照射24時間後において吸光度残存率の低下が見られ、また照射150時間後において著しい吸光度残存率の低下が見られた。

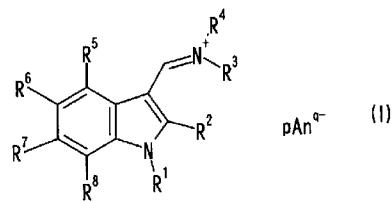
産業上の利用可能性

[0086] 本発明は、光学要素として適する新規インドール化合物を提供できる。また、該インドール化合物を用いた光学フィルターは、画像表示装置用光学フィルターとして好適であり、該インドール化合物を含有してなる光学記録材料は、光学記録媒体の光学記録層の形成に好適である。

請求の範囲

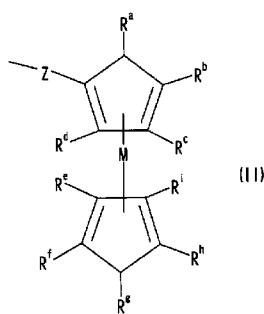
[1] 下記一般式(I)で表されるインドール化合物。

[化1]



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～30の炭化水素基又は下記一般式(II)で表される置換基を表し、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基又は炭素原子数6～30のアリール基を表し、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～30の炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、NHR又はNR'R''を表し、R、R'及びR''はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基を表し、R'及びR''は互いに連結して環を形成してもよく、R⁵及びR⁶、R⁶及びR⁷、R⁷及びR⁸はそれぞれ、互いに連結して環を形成してもよい。An^{q-}はq価のアニオンを表し、qは1又は2を表し、pは電荷を中性に保つ係数を表す。)

[化2]



(式中、R^a～Rⁱは各々独立に水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、該アルキル基中のメチレン基は-O-又は-CO-で置換されていてもよく、Zは直接結合又は置換基を有してもよい炭素原子数1～8のアルキレン基を表し、該アルキレン基中のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NH-、-CONH-、-NHCO-、-N=CH-又は-CH=CH-で置換

されていてもよく、Mは金属原子を表す。)

- [2] 上記一般式(I)において、R¹が炭素原子数1～30の炭化水素基であり、R²が水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基であり、R³が炭素原子数1～10のアルキル基であり、R⁴が炭素原子数1～10のアルキル基である請求の範囲第1項に記載のインドール化合物。
- [3] 請求の範囲第1又は2項に記載のインドール化合物を含有してなる光学フィルター。
 -
- [4] 画像表示装置用である請求の範囲第3項に記載の光学フィルター。
- [5] 基体上に光学記録層が形成された光学記録媒体の該光学記録層に用いられる、請求の範囲第1又は2項に記載のインドール化合物を含有してなる光学記録材料。

補正書の請求の範囲

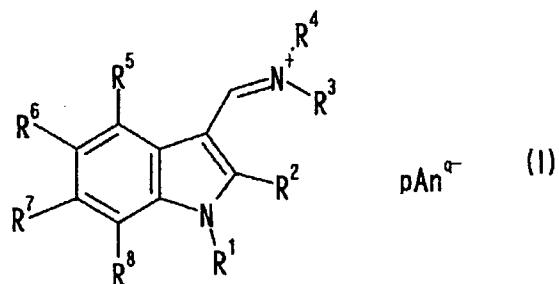
[2006年12月8日 (08. 12. 2006) 国際事務局受理]

[1] (削除)

[2] (削除)

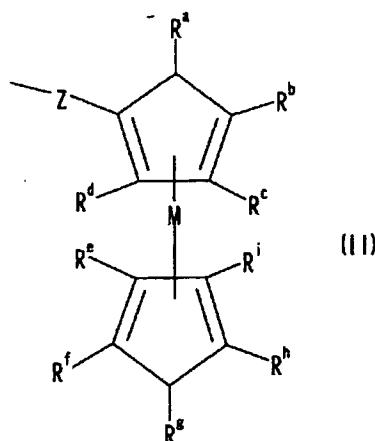
[3] (補正後) 下記一般式(I)で表されるインドール化合物を含有してなる光学フィルター。

[化1]



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～30の炭化水素基又は下記一般式(II)で表される置換基を表し、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基又は炭素原子数6～30のアリール基を表し、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～30の炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、NHR又はNR'R''を表し、R、R'及びR''はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基を表し、R'及びR''は互いに連結して環を形成してもよく、R⁵及びR⁶、R⁶及びR⁷、R⁷及びR⁸はそれぞれ、互いに連結して環を形成してもよい。An^{q-}はq価のアニオンを表し、qは1又は2を表し、pは電荷を中性に保つ係数を表す。)

[化2]



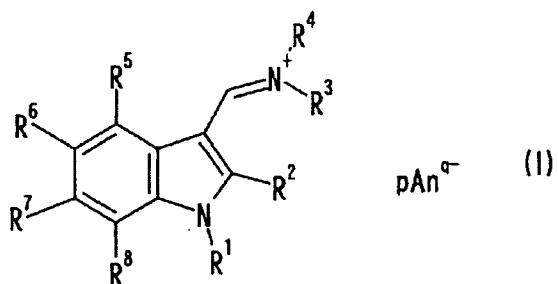
(式中、R^a～R^jは各々独立に水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、該アルキル基中のメチレン基は-O-又は-CO-で置換されていてもよく、Zは直接結合又は置換基を有してもよい炭素原子数1～8のアルキレン基を表し、該アルキレン基中のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-N

H-、-CONH-、-NHCO-、-N=CH-又は-CH=CH-で置換されていてもよく、Mは金属原子を表す。)

[4] 画像表示装置用である請求の範囲第3項に記載の光学フィルター。

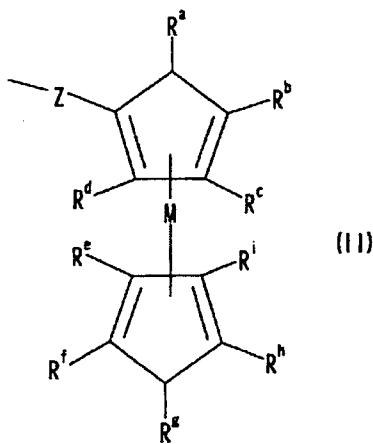
[5] (補正後) 基本上に光学記録層が形成された光学記録媒体の該光学記録層に用いられる、下記一般式(I)で表されるインドール化合物を含有してなる光学記録材料。

[化3]



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～30の炭化水素基又は下記一般式(I)で表される置換基を表し、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基又は炭素原子数6～30のアリール基を表し、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～30の炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、NHR又はNR'R''を表し、R、R'及びR''はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基を表し、R'及びR''は互いに連結して環を形成していてもよく、R⁵及びR⁶、R⁶及びR⁷、R⁷及びR⁸はそれぞれ、互いに連結して環を形成していてもよい。An^{q-}はq価のアニオンを表し、qは1又は2を表し、pは電荷を中性に保つ係数を表す。)

[化4]



(式中、R^a～Rⁱは各々独立に水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、該アルキル基中のメチレン基は-O-又は-CO-で置換されていてもよく、Zは直接結合又は置換基を有してもよい炭素原子数1～8のアルキレン基を表し、該アルキレン基

中のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NH-、-CONH-、-NHCO-、-N=CH-又は-CH=CH-で置換されてもよく、Mは金属原子を表す。)

[6] (追加) 上記一般式(I)において、R¹が炭素原子数1～30の炭化水素基であり、R²が水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基であり、R³が炭素原子数1～10のアルキル基であり、R⁴が炭素原子数1～10のアルキル基である請求の範囲第3若しくは第4項に記載の光学フィルター又は請求の範囲第5項に記載の光学記録材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D209/14(2006.01)i, B41M5/26(2006.01)i, C07F17/02(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G11B7/244(2006.01)i, C07F15/06(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D209/14, B41M5/26, C07F17/02, G02B5/22, G11B7/244, C07F15/06

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	<i>TIMOKHINA L. V., Mesomerically stabilized thioaldehydes. 3-Thioformylindole and its alkyl(phenyl) derivatives, Khimiya Geterotsiklichesikh Soedinenii, 1996, No.4, p.493-496 (compounds Ia-d)</i>	1, 2 3-5
X A	<i>BLUNT J. W., Syntheses of haptens related to the benzenoid and indole portions of sporidesmin A; carbon-13 NMR spectra of indole derivatives, Australian Journal of Chemistry, 1979, Vol.32, No.5, p.1045-1054 (compounds 23, 24)</i>	1, 2 3-5
X A	<i>GENKINA N. K., Kinetics of hydrolysis of 3-indolylmethylidenedimethylimonium fluoroborate in a phosphate buffer, Chemical Abstracts, 1986, Vol.104, 5282u (compound I)</i>	1 2-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October, 2006 (16.10.06)

Date of mailing of the international search report

24 October, 2006 (24.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314229

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	BABIEVSKII K. K., Reaction of nitro compounds with immonium salts. 1. Nitrovinylation of indoles, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1977, No.10, p.2310-2313 (compounds II(a), (b))	1 2-5
X A	KOBAYASHI T., Azafulvenes. 2. Formation of iminium salt from pyrrole- and indolecarbaldehyde and its reaction with bases, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1975, Vol.48, No.11, p.3255-3258 (compound 7c)	1 2-5
A	JP 2003-237233 A (MITSUBISHI CHEM CORP.), 27 August, 2003 (27.08.03), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2002-234259 A (KYOWA HAKKO KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 20 August, 2002 (20.08.02), Full text & EP 1132902 A1 & US 2001/044001 A1 & JP 2001-322356 A & US 6558768 B2	1-5
A	JP 2004-209771 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 29 July, 2004 (29.07.04), Full text & US 2004/126702 A1	1-5
A	JP 2004-102223 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 02 April, 2004 (02.04.04), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2003-313447 A (ZH KOGYO GIJUTSU KENKYUHIN), 06 November, 2003 (06.11.03), Full text & US 2003/203148 A1 & US 6815031 B2	1-5

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C07D209/14(2006.01)i, B41M5/26(2006.01)i, C07F17/02(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i,
G11B7/244(2006.01)i, C07F15/06(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C07D209/14, B41M5/26, C07F17/02, G02B5/22, G11B7/244, C07F15/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

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

CAOLD(STN), Caplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	TIMOKHINA L. V., Mesomerically stabilized thioaldehydes.	1, 2
A	3-Thioformylindole and its alkyl(phenyl) derivatives, Khimiya Geterotsiklichesikh Soedinenii, 1996, No. 4, p. 493-496 (化合物 Ia-d)	3-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日 16. 10. 2006	国際調査報告の発送日 24. 10. 2006
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 今村 玲英子 電話番号 03-3581-1101 内線 3492 4P 3436

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	BLUNT J. W., Syntheses of haptens related to the benzenoid and indole portions of sporidesmin A; carbon-13 NMR spectra of indole derivatives, Australian Journal of Chemistry, 1979, Vol. 32, No. 5, p. 1045-1054 (化合物23, 24)	1, 2 3-5
X A	GENKINA N. K., Kinetics of hydrolysis of 3-indolylmethylidenedimethylimmonium fluoroborate in a phosphate buffer, Chemical Abstracts, 1986, Vol. 104, 5282u (化合物I)	1 2-5
X A	BABIEVSKII K. K., Reaction of nitro compounds with immonium salts. 1. Nitrovinylation of indoles, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1977, No. 10, p. 2310-2313 (化合物I I(a), (b))	1 2-5
X A	KOBAYASHI T., Azafulvenes. 2. Formation of iminium salt from pyrrole- and indolecarbaldehyde and its reaction with bases, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1975, Vol. 48, No. 11, p. 3255-3258 (化合物7c)	1 2-5
A	JP 2003-237233 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2003.08.27, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2002-234259 A (KYOWA HAKKO KOGYO KK) 2002.08.20, 全文 & EP 1132902 A1 & US 2001/044001 A1 & JP 2001-322356 A & US 6558768 B2	1-5
A	JP 2004-209771 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 2004.07.29, 全文 & US 2004/126702 A1	1-5
A	JP 2004-102223 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 2004.04.02, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-313447 A (ZH KOGYO GIJUTSU KENKYUHIN) 2003.11.06, 全文 & US 2003/203148 A1 & US 6815031 B2	1-5