

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-172966  
(P2019-172966A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)		
<b>C09K 11/06</b> (2006.01)	C09K 11/06	6 6 0	4	J 0 2 9
<b>C08G 63/66</b> (2006.01)	C09K 11/06	6 9 0		
	C08G 63/66			

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2019-29463 (P2019-29463)	(71) 出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22) 出願日	平成31年2月21日 (2019.2.21)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2018-64882 (P2018-64882)	(72) 発明者	加藤 真理子 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
(32) 優先日	平成30年3月29日 (2018.3.29)	(72) 発明者	羽山 秀和 京都府京都市下京区中堂寺南町134 京都リサーチパーク 株式会社K R I 内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	F ターム (参考)	4J029 AA03 AB01 AE04 BD09 BF26 CA02 CA03 CA04 CA06 CB04 CB05 CB06 CC05 CC06 CC09 CD01 CD03 CD07 FC35 FC36 GA13 GA14 GA17

(54) 【発明の名称】発光材料組成物

## (57) 【要約】

【課題】高い輝度を有しつつ耐光性を向上させた発光材料組成物を提供する。

【解決手段】有機発光材料及びフルオレンポリエステル樹脂を含有する、発光材料組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

有機発光材料及びフルオレンポリエステル樹脂を含有する、発光材料組成物。

## 【請求項2】

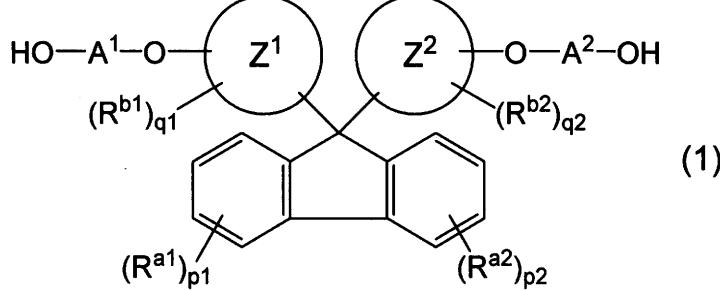
前記フルオレンポリエステル樹脂が、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有するポリエス

テル樹脂である、請求項1に記載の発光材料組成物。

## 【請求項3】

前記フルオレンポリエステル樹脂が、一般式(1)：

## 【化1】



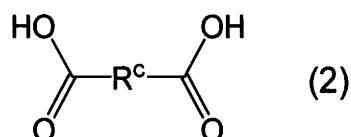
[式中、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は同一又は異なって、芳香族炭化水素環を示す。A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は同一又は異なって、アルキレン基を示す。R<sup>a1</sup>、R<sup>a2</sup>、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>は同一又は異なって、炭化水素基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はアミノ基を示す。p1及びp2は同一又は異なって、0~4の整数を示す。q1及びq2は同一又は異なって、0~4の整数を示す。]

で表されるジオール化合物を含むオール成分を重合成分とする、請求項1又は2に記載の発光材料組成物。

## 【請求項4】

前記フルオレンポリエステル樹脂が、一般式(2)：

## 【化2】



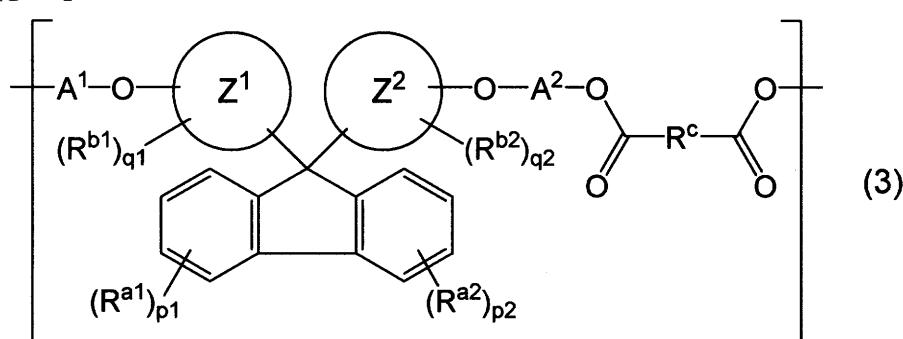
[式中、R<sup>c</sup>は2価の基を示す。]

で表されるジカルボン酸化合物を含むジカルボン酸成分を重合成分とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の発光材料組成物。

## 【請求項5】

前記フルオレンポリエステル樹脂が、一般式(3)：

## 【化3】



[式中、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は同一又は異なって、芳香族炭化水素環を示す。A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は同一又は異なって、アルキレン基を示す。R<sup>a1</sup>、R<sup>a2</sup>、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>は同一又は異なって、炭化水素基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシル基

10

20

30

40

50

、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はアミノ基を示す。R<sup>c</sup>は2価の基を示す。p1及びp2は同一又は異なって、0~4の整数を示す。q1及びq2は同一又は異なって、0~4の整数を示す。】

で表される繰り返し単位を有するポリエステル樹脂である、請求項1~4のいずれか1項に記載の発光材料組成物。

#### 【請求項6】

前記R<sup>c</sup>がアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基である、請求項4又は5に記載の発光材料組成物。

#### 【請求項7】

前記有機発光材料の含有量が、前記フルオレンポリエステル100質量部に対して0.01~30質量部である、請求項1~6のいずれか1項に記載の発光材料組成物。

10

#### 【請求項8】

請求項1~7のいずれか1項に記載の発光材料組成物を含有する、光波長変換材料。

#### 【請求項9】

請求項1~7のいずれか1項に記載の発光材料組成物又は請求項8に記載の光波長変換材料を用いた成形品。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、発光材料組成物に関する。

20

#### 【背景技術】

#### 【0002】

省エネのため消費電力が小さい白色発光ダイオード(LED)が照明や液晶ディスプレイへのバックライトに用いられている。白色LEDは、通常、青色と黄色の混色により白色を得ているため、緑色、赤色成分が不足し、色再現性に問題がある。このため、色再現性の向上を目的に光波長変換シートをバックライト装置に配置することが検討されている。

#### 【0003】

また、植物の育成には光合成に寄与する波長400~770nmの光と、発芽及び開花を促進する波長660nm前後の光が必要である一方、波長400nm未満の紫外線は植物の細胞を破壊し、育成を阻害する。そこで、植物の育成を阻害する波長400nm未満の紫外光を、植物の育成に必要な前記波長の光へと変換する蛍光材料を含有する波長変換フィルターを、自然太陽光や人工光源と併用することで、植物の育成を促進する前記波長の光量を増加させる手法が開発されている。

30

#### 【0004】

この際使用される発光材料として、有機発光材料(希土類錯体も含む)は、無機発光材料と比較すると分子設計による励起・発光特性の自由度や透明性等の有用な機能を発現できる可能性がある。一方、有機発光材料は耐光性が低く、光を長時間照射すると輝度が低下するため実用が困難となっている。

#### 【0005】

このような有機発光材料の耐光性を改善する手法として、発光物質と透明(メタ)アクリル樹脂等とを併用することが知られている(例えば、特許文献1参照)。

40

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

#### 【特許文献1】特開2017-158494号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

しかしながら、上記のように、発光物質と透明(メタ)アクリル樹脂等とを併用する手法によっても、耐光性の改善効果は十分とは言えない。

50

## 【0008】

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、高い輝度を有しつつ耐光性を向上させた発光材料組成物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】

## 【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、有機発光材料及びフルオレンポリエステル樹脂を含有することで、高い輝度を有しつつ耐光性を向上させた発光材料組成物を提供できることを見出した。本発明者らは、このような知見に基づき、さらに研究を重ね、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下の構成を包含する。

## 【0010】

項1. 有機発光材料及びフルオレンポリエステル樹脂を含有する、発光材料組成物。

## 【0011】

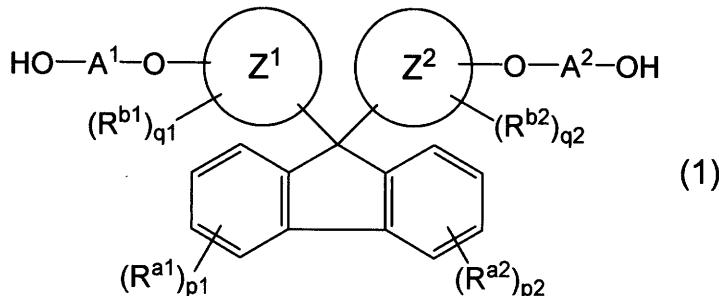
項2. 前記フルオレンポリエステル樹脂が、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有するポリエステル樹脂である、項1に記載の発光材料組成物。

## 【0012】

項3. 前記フルオレンポリエステル樹脂が、一般式(1)：

## 【0013】

## 【化1】



## 【0014】

[式中、Z¹及びZ²は同一又は異なって、芳香族炭化水素環を示す。A¹及びA²は同一又は異なって、アルキレン基を示す。R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は同一又は異なって、炭化水素基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシリ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はアミノ基を示す。p₁及びp₂は同一又は異なって、0~4の整数を示す。q₁及びq₂は同一又は異なって、0~4の整数を示す。]

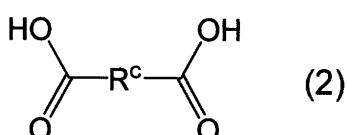
で表されるジオール化合物を含むジオール成分を重合成分とする、項1又は2に記載の発光材料組成物。

## 【0015】

項4. 前記フルオレンポリエステル樹脂が、一般式(2)：

## 【0016】

## 【化2】



## 【0017】

[式中、R⁷は2価の基を示す。]

で表されるジカルボン酸化合物を含むジカルボン酸成分を重合成分とする、項1~3のいずれか1項に記載の発光材料組成物。

## 【0018】

項5. 前記フルオレンポリエステル樹脂が、一般式(3)：

## 【0019】

10

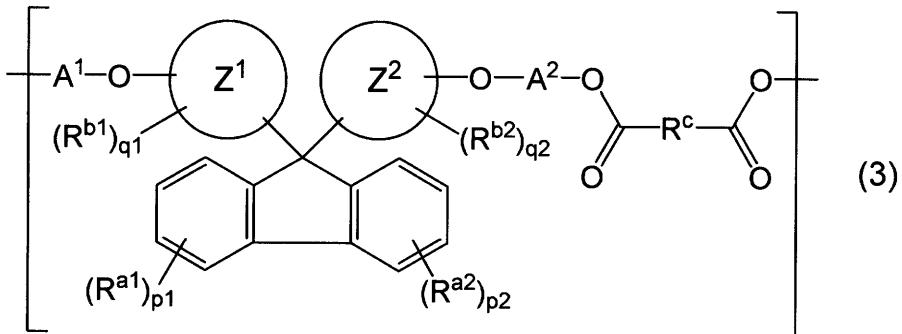
20

30

40

50

## 【化3】



10

## 【0020】

[式中、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は同一又は異なって、芳香族炭化水素環を示す。A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は同一又は異なって、アルキレン基を示す。R<sup>a1</sup>、R<sup>a2</sup>、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>は同一又は異なって、炭化水素基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はアミノ基を示す。R<sup>c</sup>は2価の基を示す。p1及びp2は同一又は異なって、0~4の整数を示す。q1及びq2は同一又は異なって、0~4の整数を示す。]

で表される繰り返し単位を有するポリエステル樹脂である、項1~4のいずれか1項に記載の発光材料組成物。

20

## 【0021】

項6. 前記R<sup>c</sup>がアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基である、項4又は5に記載の発光材料組成物。

## 【0022】

項7. 前記有機発光材料の含有量が、前記フルオレンポリエステル100質量部に対して0.01~30質量部である、項1~6のいずれか1項に記載の発光材料組成物。

## 【0023】

項8. 項1~7のいずれか1項に記載の発光材料組成物を含有する、光波長変換材料。

## 【0024】

項9. 項1~7のいずれか1項に記載の発光材料組成物又は項8に記載の光波長変換材料を用いた成形品。

30

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明によれば、高い輝度を有しつつ耐光性を向上させた発光材料組成物を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0026】

【図1】実施例（実施例1及び3並びに比較例1及び2）における光強度の試験結果を示すグラフである。

40

【図2】実施例（実施例1及び2並びに比較例1）における光強度の試験結果を示すグラフである。

## 【図3】実施例における耐光性試験の概要を示す図である。

## 【図4】実施例における耐光性試験の試験結果を示す発光スペクトルである。

【図5】実施例における耐光性試験の試験結果（発光強度の維持率）を示すグラフである。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0027】

本明細書において、「含有」は、「含む（comprise）」、「実質的にのみからなる（consist essentially of）」、及び「のみからなる（consist of）」のいずれも包含する概念である。本明細書において、数値範囲をA~Bで表記する場合、A以上B以下を示す。

50

## 【0028】

本発明の発光材料組成物は、有機発光材料及びフルオレンポリエステル樹脂を含有する。

## 【0029】

## 1. 有機発光材料

本発明において使用できる有機発光材料としては、有機蛍光材料及び有機りん光材料のいずれも採用できる。このような有機発光材料としては、特に制限されない。

## 【0030】

例えば、有機発光材料として遷移金属錯体を用いる場合、遷移金属錯体を構成する遷移金属は、例えば、ユウロピウム、イリジウム、オスミウム、白金、サマリウム、スカンジウム、イットリウム、ラントン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ルテニウム等が挙げられる。なかでも、光強度の観点からは、イリジウム、オスミウム、白金、ラントン、セリウム、ルテニウム等が好ましい。

## 【0031】

また、遷移金属錯体を構成する配位子としては、例えば、1,10-フェナントロリン (Phe<sub>n</sub>)、2,2'-ビピリジル、2-フェニルピリジン (ppy)、2-(p-トリル)ピリジン (mppy)、2-ベンゾ[b]チオフェン-2-イルピリジン (btp)、2,2',6,2''-ターピリジン、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、2-(2-ピリジル)ベンゾイミダゾール、トリフェニルホスフィンオキシド (TPPO)、トリ-n-ブチルホスフィンオキシド、トリ-n-オクチルホスフィンオキシド、トリ-n-ブチルホスフェート (TBP)、ジフェニルメチルホスフィン (PPh<sub>2</sub>Me)、ジメチルフェニルホスフィン (PPhMe<sub>2</sub>)、アセチルアセトン (acac)、ヘキサフルオロアセチルアセトン (HFA)、1-(2-テノイル)-3,3,3-トリフルオロアセトン (TTFA)、2-フェニルキノリン (2-phq)、2-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)イソキノリン (fliq)、1-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)イソキノリン (fliq)、1-フェニルイソキノリン (piq)、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン (DBM)、1-フェニル-3-メチルベンゾイミダゾリン-2-イリデン (Pmb)、3-トリフルオロメチル-5-(4-tert-ブチルピリジル)-1,2,4-トリアゾネット (bpftz)、3-トリフルオロメチル-5-(2-ピリジル)ピラゾネット (fppz)、4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオン (TTA) 等が挙げられる。これらの配位子は、単独で使用することもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

## 【0032】

有機発光材料としては、特に制限されないが、緑色発光又は赤色発光の有機発光材料を使用することが好ましい。このような有機発光材料としては、例えば、トリ-n-ブチルホスフェート (TBP) 及び1-(2-テノイル)-3,3,3-トリフルオロアセトン (TTFA) のユウロピウム(III)錯体、(1,10-フェナントロリン)トリス[4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナト]ユウロピウム(III) (Eu(TTA)3Phen)、トリス(1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト)(モノフェナントロリン)ユウロピウム(III) (Eu(DBM)<sub>3</sub>(Phen))、トリス[1-(2-テノイル)-3,3,3-トリフルオロアセトナト](モノフェナントロリン)ユウロピウム(III) (Eu(TTFA)<sub>3</sub>(Phen))、(ビス(トリフェニルホスフィンオキシド))(トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト))ユウロピウム(III) (Eu(HFA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>) 等のユウロピウム錯体；トリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III) (Ir(ppy)<sub>3</sub>)、ビス(2-フェニルピリジナト)(アセチルアセトナト)イリジウム(III) (Ir(mppy)<sub>3</sub>)、トリス[2-(p-トリル)ピリジナト]イリジウム(III) (Ir(mppy)<sub>3</sub>)、ビス[(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C2']ピコリネトイリジウム(III) (FlrPic)、ビス(4',6'-ジフルオロフェニルポリジナト)テトラキス(1-ピラゾイル)ボレートイリジウム(III) (Flr6)、トリス(1-フェニル-3-メチルベンゾイミダゾリン-2-イリデン-C,C2')イリジウム(III) (Ir(Pmb)<sub>3</sub>)、ビス(2,4-ビフルオロフェニルピリジナト)(5-(ピリジン-2-イル)-1H-テトラゾネット)イリジウム(III) (FlrN4)、ビス(2-ベンゾ[b]チオフェン-2-イルピリジン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III) (Ir(btp)<sub>2</sub>(acac))、トリス(1-フェニルイソキノリン)イリジ

10

20

30

40

50

ウム(III)( $\text{Ir}(\text{piq})_3$ )、トリス(1-フェニルイソキノリン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)( $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ )、ビス[1-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)イソキノリン](アセチルアセトナト)イリジウム(III)( $\text{Ir}(\text{fliq})_2(\text{acac})$ )、ビス[2-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)イソキノリン](アセチルアセトナト)イリジウム(III)( $\text{Ir}(\text{fliq})_2(\text{acac})$ )、トリス(2-フェニルキノリン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)( $\text{Ir}(2\text{-phq})_3$ )、トリス(2-フェニルキノリン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)( $\text{Ir}(2\text{-phq})_2(\text{acac})$ )等のイリジウム錯体；ビス(3-トリフルオロメチル-5-(2-ピリジル)ピラゾネート)(ジメチルフェニルホスфин)オスミウム( $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ )、ビス(3-トリフルオロメチル)-5-(4-tert-ブチルピリジル)-1,2,4-トリアゾネート)(ジフェニルメチルホスфин)オスミウム( $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ )等のオスミウム錯体；アセチルアセトナト白金(II)、ビス(2,4-ペンタンジオナト)白金(II)、ビス(トリ-tert-ブチルホスфин)白金(0)、*cis*-ジアンミン白金(II)ジクロリド、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)白金(II)、テトラキス(トリフェニルホスфин)白金(0)、5,10,15,20-テトラフェニルテトラベンゾポリフィリン白5,10,15,20-テトラフェニルテトラベンゾポリフィリン白等や、特開2008-222635号公報に記載の白金錯体等が挙げられる。

10

## 【0033】

また、上記した金属錯体以外にも、キナクリドン、N,N'-ジメチルキナクリドン、N,N'-ジブチルキナクリドン、5,12-ジブチル-1,3,8,10-テトラメチルキナクリドン、2,6-ビス(ジフェニルアミノ)-アントラキノン、9,10-ビス(N-(m-トリル)アニリノ)-アントラセン、9,10-ビス(N-(p-トリル)アニリノ)-アントラセン、9,10-ビス(N,N-ジ(p-トリル)アミノ)-アントラセン、7-(ジメチルアミノ)-4-(トリフルオロメチル)クマリン、7-(ジエチルアミノ)-4-(トリフルオロメチル)クマリン、クマリン153、3-(2-ベンズイミダゾリル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、7-(ジエチルアミノ)-3-(1-メチル-2-ベンズイミダゾリル)-クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、クマリン545、クマリン545T等の有機緑色ドーパント；ルブレン、2-[2-[(E)-4-(ジメチルアミノ)スチリル]-6-メチル-4H-ピラン-4-イリデン]マロノニトリル(DCM)、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(ジュロリジン-4-イル-ビニル)-4H-ピラン(DCM2)、2-tert-ブチル-4-(ジシアノメチレン)-6-[2-(1,1,7,7-テトラメチルジュロリジン-9-イル)ビニル]-4H-ピラン(DCJTB)等の有機赤色ドーパント等の他、特開2017-052863号公報、特開2016-153385号公報、再表2016/133218号公報等に記載の有機発光材料を使用することもできる。

20

## 【0034】

これらの有機発光材料は、単独で使用することもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、これらの有機発光材料は、公知又は市販品を使用することができる。

30

## 【0035】

2. フルオレンポリエステル樹脂

本発明において使用できるフルオレンポリエステル樹脂は、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有するものであり、ジオール成分にフルオレン骨格を有していてもよく、ジカルボン酸成分にフルオレン骨格を有していてもよく、またその双方でもよい。

40

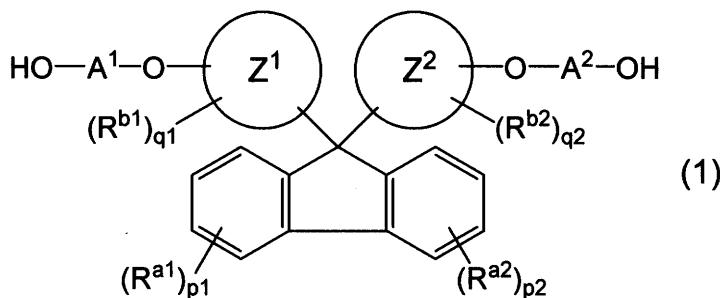
## 【0036】

## (2-1)ジオール成分

ジオール成分として、フルオレン骨格を有するジオール成分を使用する場合、9,9-ビス(ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアリール)フルオレン成分を使用することが好ましい。このような9,9-ビス(ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアリール)フルオレン成分としては、特に制限されないが、一般式(1)：

## 【0037】

【化4】



【0038】

10

[式中、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は同一又は異なって、芳香族炭化水素環を示す。A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は同一又は異なって、アルキレン基を示す。R<sup>a1</sup>、R<sup>a2</sup>、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>は同一又は異なって、炭化水素基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はアミノ基を示す。p1及びp2は同一又は異なって、0~4の整数を示す。q1及びq2は同一又は異なって、0~4の整数を示す。]

で表されるジオール化合物であることが好ましい。

【0039】

20

一般式(1)において、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>で示される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環の他、縮合多環式芳香族炭化水素環、環集合炭化水素環等も採用することができる。縮合多環式芳香族炭化水素環としては、例えば、縮合二環式炭化水素環(インデン環、ナフタレン環等のC8-20縮合二環式炭化水素環、特にC10-16縮合二環式炭化水素環)、縮合三環式炭化水素環(アントラセン環、フェナントレン環等のC12-30縮合三環式炭化水素環)等の縮合二~四環式炭化水素環等が挙げられる。環集合炭化水素環としては、例えば、ビフェニル環、テルフェニル環、ビナフチル環等のビ又はテルC6-10アレーン環等が挙げられる。なかでも、転化率よくフルオレンポリエステル樹脂を合成することができるとともに、得られる発光材料組成物の輝度、耐光性をより向上させることができる観点から、ベンゼン環、縮合多環式芳香族炭化水素環等が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。なお、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は同一でも異なっていてもよいが、同一であるほうが、フルオレンポリエステル樹脂を合成しやすい。

30

【0040】

一般式(1)において、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>で示されるアルキレン基としては、C1-8アルキレン基が好ましく、C2-6アルキレン基がより好ましい。具体的には、エチレン基、1,2-プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、エチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基等が挙げられる。なお、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は同一でも異なっていてもよいが、同一であるほうが、フルオレンポリエステル樹脂を合成しやすい。

40

【0041】

なお、前記一般式(1)において、-O-A<sup>1</sup>-OH基及び-O-A<sup>2</sup>-OH基の置換位置は、特に限定されず、環Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>の適当な置換位置に置換することができる。例えば、-O-A<sup>1</sup>-OH基及び-O-A<sup>2</sup>-OH基は、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>がベンゼン環である場合、ベンゼン環の2~6位に置換することができ、4位に置換しているのが好ましい。

【0042】

一般式(1)において、R<sup>a1</sup>、R<sup>a2</sup>、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>で示される炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

【0043】

アルキル基としては、C1-8アルキル基が好ましく、C1-4アルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。このアルキル基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このアルキル基の置換基としては、例えば、後述の炭化水素基(シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等)、後述のアルコキシ基、後述

50

のシクロアルキルオキシ基、後述のアリールオキシ基、後述のアラルキルオキシ基、後述のアシル基、後述のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0044】

シクロアルキル基としては、C5-10シクロアルキル基が好ましく、C5-8シクロアルキル基がより好ましく、C5-6シクロアルキル基がさらに好ましい。具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。このシクロアルキル基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このシクロアルキル基の置換基としては、例えば、前記又は後述の炭化水素基（アルキル基、アリール基、アラルキル基等）、後述のアルコキシ基、後述のシクロアルキルオキシ基、後述のアリールオキシ基、後述のアラルキルオキシ基、後述のアシル基、後述のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

10

【0045】

アリール基としては、C6-10アリール基が好ましい。具体的には、フェニル基、アルキルフェニル基（アルキル：前記したもの；トリル基（o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基等）、ジメチルフェニル基（キシリル基等））、ナフチル基等が挙げられる。このアリール基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このアリール基の置換基としては、例えば、前記又は後述の炭化水素基（アルキル基、アリール基、アラルキル基等）、後述のアルコキシ基、後述のシクロアルキルオキシ基、後述のアリールオキシ基、後述のアラルキルオキシ基、後述のアシル基、後述のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

20

【0046】

アラルキル基としては、C7-14アラルキル基が好ましい。具体的には、前述したアリール基を有するアルキル基が挙げられる。より具体的には、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。このアラルキル基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このアラルキル基の置換基としては、前記の炭化水素基（アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等）、後述のアルコキシ基、後述のシクロアルキルオキシ基、後述のアリールオキシ基、後述のアラルキルオキシ基、後述のアシル基、後述のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0047】

一般式（1）において、R<sup>a1</sup>、R<sup>a2</sup>、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>で示されるアルコキシ基としては、C1-8アルコキシ基が好ましく、C1-6アルコキシ基がより好ましい。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基等が挙げられる。このアルコキシ基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このアルコキシ基の置換基としては、例えば、前記の炭化水素基（アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等）、後述のシクロアルキルオキシ基、後述のアリールオキシ基、後述のアラルキルオキシ基、後述のアシル基、後述のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等を挙げることができる。

30

【0048】

一般式（1）において、R<sup>a1</sup>、R<sup>a2</sup>、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>で示されるシクロアルキルオキシ基としては、C5-10シクロアルキルオキシ基が好ましい。具体的には、シクロヘキシルオキシ基等が例示できる。このシクロアルキルオキシ基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このシクロアルキルオキシ基の置換基としては、例えば、前記の炭化水素基（アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等）、前記のアルコキシ基、後述のアリールオキシ基、後述のアラルキルオキシ基、後述のアシル基、後述のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等を挙げることができる。

40

【0049】

一般式（1）において、R<sup>a1</sup>、R<sup>a2</sup>、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>で示されるアリールオキシ基としては、前述したアリール基を有するC6-10アリールオキシ基が好ましい。具体的には、フェノキシ基等が挙げられる。このアリールオキシ基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このアリールオキシ基の置換基としては、例えば、前記の炭化水素基（アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等）、前記のアルコキシ基、前記のシ

50

クロアルキルオキシ基、後述のアラルキルオキシ基、後述のアシル基、後述のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0050】

一般式(1)において、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ で示されるアラルキルオキシ基としては、前述したアリール基と前述したアルキルオキシ基を有するC7-14アラルキルオキシ基が好ましい。具体的には、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等が挙げられる。このアラルキルオキシ基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このアラルキルオキシ基の置換基としては、例えば、前記の炭化水素基(アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等)、前記のアルコキシ基、前記のシクロアルキルオキシ基、前記のアリールオキシ基、後述のアシル基、後述のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

10

【0051】

一般式(1)において、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ で示されるアシル基としては、C1-6アシル基が好ましい。具体的には、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。このアシル基は、1~3個の置換基でさらに置換されていてもよい。このアシル基の置換基としては、例えば、前記の炭化水素基(アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等)、前記のアルコキシ基、前記のシクロアルキルオキシ基、前記のアリールオキシ基、前記のアラルキルオキシ基、後述のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0052】

一般式(1)において、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ で示されるアルコキシカルボニル基としては、前述したアルコキシ基を有するアルコキシカルボニル基が挙げられる。

20

【0053】

一般式(1)において、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ で示されるアリールオキシカルボニル基としては、前述したアリールオキシ基を有するアリールオキシカルボニル基が挙げられる。

【0054】

一般式(1)において、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ で示されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0055】

一般式(1)において、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ で示されるアミノ基としては、前記の炭化水素基(アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等)、前記のアルコキシ基、前記のシクロアルキルオキシ基、前記のアリールオキシ基、前記のアラルキルオキシ基、前記のアシル基、前記のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等の1~3個の置換基を有し得る。アミノ基としては、具体的には、アミノ基の他、ジメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基等が挙げられる。

30

【0056】

これらのなかでも、 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ としては、後述するジカルボン酸成分との重合効率、輝度改善効果、耐光性改善効果等を考慮して相性のよい置換基を採用することが好ましい。

40

【0057】

なお、 $p1$ が複数(2~4の整数)である場合、複数の $R^{a1}$ は同一でもよいし、異なっていてもよい。同様に、 $p2$ が複数(2~4の整数)である場合、複数の $R^{a2}$ は同一でもよいし、異なっていてもよい。

【0058】

また、異なるベンゼン環に置換した $R^{a1}$ と $R^{a2}$ とは同一でもよいし、異なっていてもよい。また、 $R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ の結合位置(置換位置)は、特に限定されず、例えば、フルオレン環の2位、7位等の少なくとも1つが挙げられる。

【0059】

一般式(1)において、 $R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ の置換数である $p1$ 及び $p2$ は同一でも異なっていてもよいが、それぞれ0~4の整数が好ましく、0~2の整数がより好ましく、0又は1がさらに好

50

ましく、0が特に好みしい。

【0060】

また、q1が複数(2~4の整数)である場合、複数のR<sup>b1</sup>は同一でもよいし、異なっていてもよい。同様に、q2が複数(2~4の整数)である場合、複数のR<sup>b2</sup>は同一でもよいし、異なっていてもよい。

【0061】

また、異なる芳香族炭化水素環に置換したR<sup>b1</sup>とR<sup>b2</sup>とは同一でもよいし、異なっていてもよい。また、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>の結合位置(置換位置)は、特に限定されない。

【0062】

一般式(1)において、R<sup>b1</sup>及びR<sup>b2</sup>の置換数であるq1及びq2は同一でも異なっていてもよいが、それぞれ0~4の整数が好みしく、0~2の整数がより好みしく、0又は1がさらに好みしく、0が特に好みしい。

【0063】

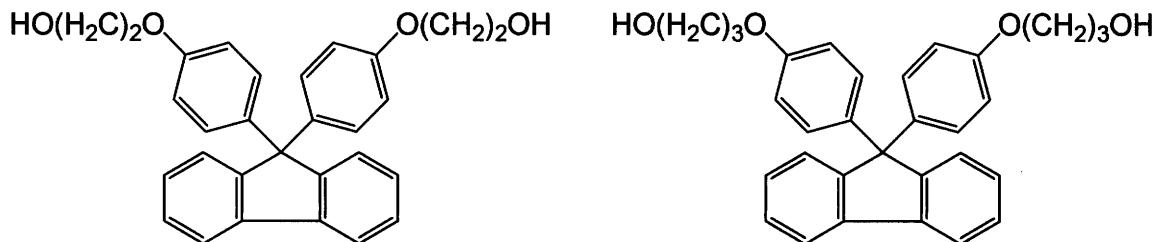
このような条件を満たす一般式(1)で示される化合物としては、特に制限されないが、転化率よくフルオレンポリエステル樹脂を合成することができるとともに、発光材料組成物の輝度及び耐光性をより改善することができる観点から、例えば、9,9-ビス(ヒドロキシアルコキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(ヒドロキシアルコキシナフチル)フルオレン等が挙げられる。

【0064】

9,9-ビス(ヒドロキシアルコキシフェニル)フルオレンとしては、例えば、

【0065】

【化5】



【0066】

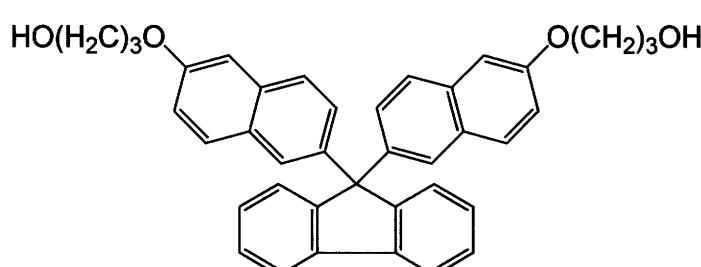
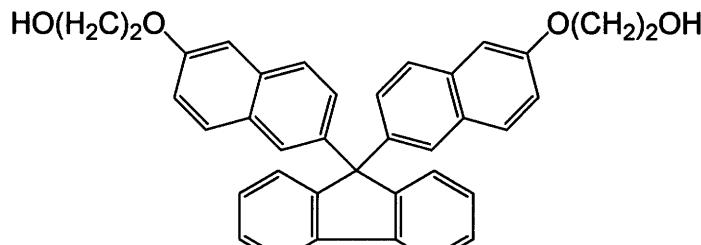
等の9,9-ビス(ヒドロキシ(C2-4アルコキシ)フェニル)フルオレン等が挙げられる。

【0067】

また、9,9-ビス(ヒドロキシアルコキシナフチル)フルオレンとしては、例えば、

【0068】

【化6】



10

20

30

40

50

## 【0069】

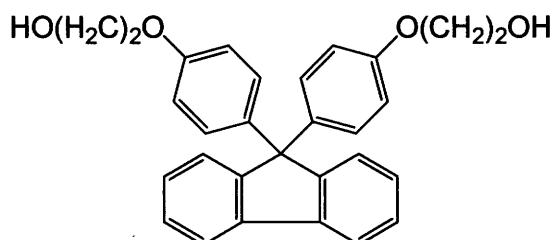
等の9,9-ビス(ヒドロキシ(C2-4アルコキシ)ナフチル)フルオレン等が挙げられる。

## 【0070】

一般式(1)で示される化合物としては、これらのうち、特に、9,9-ビス(ヒドロキシアルコキシフェニル)フルオレンが好ましく、9,9-ビス(ヒドロキシ(C2-4アルコキシ)フェニル)フルオレンがより好ましく、

## 【0071】

## 【化7】



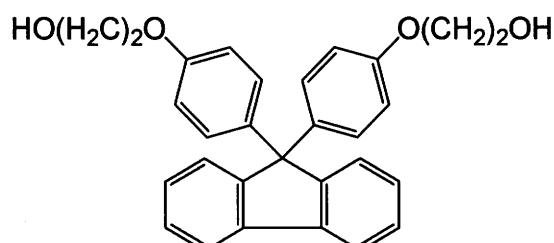
10

## 【0072】

等がさらに好ましい。つまり、ジオール成分がフルオレン骨格を有する場合、9,9-ビス(ヒドロキシアルコキシフェニル)フルオレン由来の構成単位が好ましく、9,9-ビス(ヒドロキシ(C2-4アルコキシ)フェニル)フルオレン由来の構成単位がより好ましく、

## 【0073】

## 【化8】



20

## 【0074】

由来の構成単位がさらに好ましい。

30

## 【0075】

本発明において、ジカルボン酸成分としてフルオレン骨格を有するジカルボン酸成分を使用する場合は、ジオール成分は、フルオレン骨格を有さないジオール成分を使用することもできる。その他のジオール成分としては、例えば、脂肪族ジオール成分(例えば、アルカンジオール、ポリアルカンジオール等の鎖状脂肪族ジオール；シクロアルカンジオール、ジ(ヒドロキシアルキル)シクロアルカン、イソソルバイド等の脂環族ジオール)、芳香族ジオール成分(例えば、ジヒドロキシアレーン等)、芳香脂肪族ジオール(ジ(ヒドロキシC1-4アルキル)C6-10アレーン等)、ビフェノール、ビスフェノール(例えば、ビス(ヒドロキシフェニル)C1-10アルカン等)等が挙げられる。ジオール成分としてフルオレン骨格を有するジオール成分を使用する場合、全ジオール成分における前記9,9-ビス(ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアリール)フルオレン成分の割合は、得られる発光材料組成物の輝度、耐光性等の観点から、モル比で50～100モル%が好ましく、70～100モル%がより好ましい。

40

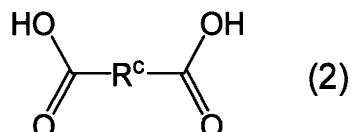
## 【0076】

## (2)2)ジカルボン酸成分

ジカルボン酸成分としては、特に制限されないが、例えば、一般式(2)：

## 【0077】

【化9】



【0078】

[式中、 $\text{R}^c$ は2価の基を示す。]

で表されるジカルボン酸化合物が挙げられる。

【0079】

$\text{R}^c$ で示される2価の基としては特に制限はなく、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基等が挙げられる。つまり、ジカルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸成分（アルカンジカルボン酸成分、不飽和脂肪族ジカルボン酸成分等）、脂環族ジカルボン酸成分（シクロアルカンジカルボン酸成分、ジ又はトリシクロアルカンジカルボン酸成分、シクロアルケンジカルボン酸成分、ジ又はトリシクロアルケンジカルボン酸等）及び芳香族ジカルボン酸成分（単環式芳香族ジカルボン酸成分、縮合多環式芳香族ジカルボン酸成分、アリールアレーンジカルボン酸成分、ジアリールアルカンジカルボン酸成分、ジアリールケトンジカルボン酸成分、フルオレン骨格を有するジカルボン酸成分等）のいずれも使用し得る。つまり、ジカルボン酸成分としては、フルオレン骨格を有するジカルボン酸成分及びフルオレン骨格を有さないジカルボン酸成分のいずれも採用できる。

10

20

【0080】

アルキレン基としては、C1-12アルキレン基が好ましく、C2-10アルキレン基がより好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、トリメチレン基、プロピレン基、プロパン-2,2-ジイル基、テトラメチレン基、メチルトリメチレン基、エチルエチレン基、ジメチルエチレン基等が挙げられる。このアルキレン基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このアルキレン基の置換基としては、例えば、前記の炭化水素基（シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等）、前記のアルコキシ基、前記のシクロアルキルオキシ基、前記のアリールオキシ基、前記のアラルキルオキシ基、前記のアシル基、前記のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

30

【0081】

アルケニレン基としては、C2-12アルケニレン基が好ましく、C4-10アルケニレン基がより好ましい。具体的には、ビニレン基、ビニリデン基、1-メチルビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基等が挙げられる。このアルケニレン基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このアルケニレン基の置換基としては、例えば、前記の炭化水素基（シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等）、前記のアルコキシ基、前記のシクロアルキルオキシ基、前記のアリールオキシ基、前記のアラルキルオキシ基、前記のアシル基、前記のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

40

【0082】

シクロアルキレン基としては、C4-20シクロアルキレン基が好ましく、C5-16シクロアルキレン基がより好ましい。具体的には、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、シクロヘキセン-1,2-ジイル基等が挙げられる。このシクロアルキレン基は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このシクロアルキレン基の置換基としては、例えば、前記の炭化水素基（アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等）、前記のアルコキシ基、前記のシクロアルキルオキシ基、前記のアリールオキシ基、前記のアラルキルオキシ基、前記のアシル基、前記のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0083】

アリーレン基としては、C6-20アリーレン基が好ましく、C6-16アリーレン基がより好ましい。具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセンジル基、フェナントレンジイル基、ビフェニルジイル基、フルオレンジイル基等が挙げられる。このアリーレン基

50

は、さらに1~3個の置換基で置換されていてもよい。このアリーレン基の置換基としては、例えば、前記の炭化水素基（アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等）、前記のアルコキシ基、前記のシクロアルキルオキシ基、前記のアリールオキシ基、前記のアラルキルオキシ基、前記のアシル基、前記のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0084】

このようなジカルボン酸成分のうち、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、アルカンジカルボン酸として、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等のC3-14アルカンジカルボン酸、特にC4-12アルカンジカルボン酸等が挙げられ、不飽和脂肪族ジカルボン酸成分として、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のC4-14アルケンジカルボン酸、特にC6-12アルケンジカルボン酸等が挙げられる。なかでも、脂肪族ジカルボン酸成分としては、アルカンジカルボン酸が好ましい。

10

【0085】

また、このようなジカルボン酸成分のうち、脂環族ジカルボン酸成分としては、例えば、シクロアルカンジカルボン酸として、シクロペニタン-1,2-ジカルボン酸、シクロペニタン-1,3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸等のC6-14シクロアルカンジカルボン酸、特にC7-12シクロアルカンジカルボン酸等が挙げられ、ジ又はトリシクロアルカンジカルボン酸として、デカリン-2,6-ジカルボン酸、2,3-ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸等のC7-22ジ又はトリシクロアルカンジカルボン酸、特にC9-18ジ又はトリシクロアルカンジカルボン酸等が挙げられ、シクロアルケンジカルボン酸として、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等のC6-14シクロアルケンジカルボン酸、特にC7-12シクロアルケンジカルボン酸等が挙げられ、ジ又はトリシクロアルケンジカルボン酸として、ノルボルナン-5-エン-2,3-ジカルボン酸等のC6-14ジ又はトリシクロアルケンジカルボン酸、特にC7-12ジ又はトリシクロアルケンジカルボン酸等が挙げられる。

20

【0086】

また、このようなジカルボン酸成分のうち、芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、単環式芳香族ジカルボン酸として、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アルキルイソフタル酸（4-メチルイソフタル酸等のC1-4アルキルイソフタル酸等）等のC6-10アレーンジカルボン酸等が挙げられ、縮合多環式芳香族ジカルボン酸として、ナフタレンジカルボン酸（1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等）、アントラセンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸等の縮合多環式C10-24アレーンジカルボン酸、好ましくは縮合多環式C10-16アレーンジカルボン酸、さらに好ましくは縮合多環式C10-14アレーンジカルボン酸等が挙げられ、アリールアレーンジカルボン酸として、ビフェニルジカルボン酸（2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等）等のC6-10アリールC6-10アレーンジカルボン酸等が挙げられ、ジアリールアルカンジカルボン酸として、ジフェニルアルカンジカルボン酸（4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸等）等のジC6-10アリールC1-6アルカンジカルボン酸等が挙げられ、ジアリールケトンジカルボン酸として、ジフェニルケトンジカルボン酸（4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸等）等のジC6-10アリールケトンジカルボン酸等が挙げられる。

30

【0087】

なお、芳香族ジカルボン酸成分は、フルオレン骨格を有するジカルボン酸、例えば、9,9-ビス（カルボキシアルキル）フルオレン〔例えば、9,9-ビス（カルボキシメチル）フルオレン、9,9-ビス（2-カルボキシエチル）フルオレン、9,9-ビス（1-カルボキシエチル）フルオレン、9,9-ビス（1-カルボキシプロピル）フルオレン、9,9-ビス（2-カルボキシプロピル）フルオレン、9,9-ビス（2-カルボキシ-1-メチルエチル）フルオレン、9,9-ビス（2-カルボキシ-1-メチルプロピル）フルオレン、9,9-ビス（2-カルボキシブチル）フルオレン、9,9-ビス（2-カルボキシ-1-メチルブチル）フルオレン、9,9-ビス（5-カルボキシペンチル）フルオレン等の9,9-ビス（カルボキシc1-6アルキル）フルオレン等〕、9,9-ビス（カルボキシシクロアル

40

50

キル)フルオレン [ 例えば、9,9-ビス(カルボキシクロヘキシル)フルオレン ] 等であってもよい。このようなフルオレン骨格を有するジカルボン酸(フルオレンジカルボン酸)は、得られる発光材料組成物の輝度及び耐光性を特に改善することができる。

【 0 0 8 8 】

なお、ジカルボン酸成分は、遊離のカルボン酸に限らず、前記ジカルボン酸のエステル形成性誘導体、例えば、エステル、酸ハライド、酸無水物等も包含しており、エステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル等の低級アルキルエステル(好ましくはC1-4アルキルエステル、より好ましくはC1-2アルキルエステル)等のアルキルエステルが挙げられ、酸ハライドとしては、酸クロライド等が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

これらのジカルボン酸成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【 0 0 9 0 】

ジカルボン酸成分は、芳香族ジカルボン酸成分のみからなるジカルボン酸成分であってもよい。なお、ジカルボン酸成分全体に対して、芳香族ジカルボン酸成分の割合は、例えば、10モル%以上、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上、特に70モル%以上であってもよい。

【 0 0 9 1 】

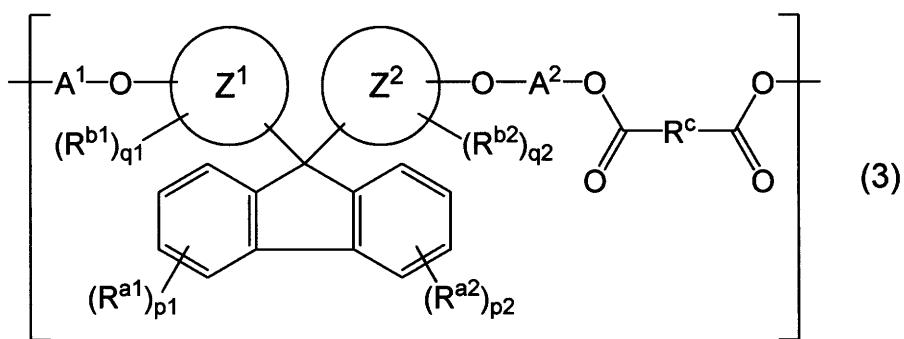
なお、必要に応じて、3以上のカルボキシ基を有するポリカルボン酸成分(トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体等)を少量(例えば、ジカルボン酸成分とポリカルボン酸成分との総量を100モル%として10モル%以下、特に0.1~8モル%、さらに0.2~5モル%)使用することもできる。

【 0 0 9 2 】

フルオレンポリエステル樹脂は、ジオール成分とジカルボン酸成分との反応により調製でき、例えば、一般式(1)で表されるジオール成分と一般式(2)で表されるジカルボン酸成分を採用する場合は、一般式(3) :

【 0 0 9 3 】

【 化 1 0 】



【 0 0 9 4 】

[ 式中、Z¹、Z²、A¹、A²、R¹¹、R¹²、R²¹、R²²、R³、p¹、p²、q¹及びq²は前記に同じである。 ]

で表される繰り返し単位を有するポリエステル樹脂であることが好ましい。特に、フルオレンポリエステル樹脂は、一般式(1)で表されるジオール成分と一般式(2)で表されるジカルボン酸成分を採用する場合、一般式(3)で表される繰り返し単位のみからなることが好ましい。なお、このようなフルオレンポリエステル樹脂は単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

【 0 0 9 5 】

フルオレンポリエステル樹脂の数平均分子量は、通常、10000~150000が好ましく、12000~100000がより好ましい。フルオレンポリエステル樹脂の数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により測定する。

【 0 0 9 6 】

以上のようなフルオレンポリエステル樹脂は、公知又は市販品を使用することができる

10

20

30

40

50

。また、合成する場合は、特開2011-168721号公報、特開2013-064119号公報等に記載の方法等に準拠して合成することができる。

【0097】

3. 発光材料組成物

本発明の発光材料組成物は、上記した有機発光材料及びフルオレンポリエステル樹脂を含有する。この本発明の発光材料組成物において、有機発光材料及びフルオレンポリエステル樹脂の含有量については特に制限はないが、有機発光材料の含有量は、輝度及び耐光性を特に向上させることができる観点から、フルオレンポリエステル100質量部に対して0.01~30質量部が好ましく、0.1~10質量部がより好ましい。なお、有機発光材料及び/又はフルオレンポリエステル樹脂を複数種使用する場合は、それぞれの総量が上記範囲内となるように調整することが好ましい。

10

【0098】

本発明の発光材料組成物は、樹脂成分としては、上記したフルオレンポリエステル樹脂のみを使用することもできるし、上記したフルオレンポリエステル樹脂と他の樹脂成分とを併用することもできる。例えば、上記した有機発光材料及びフルオレンポリエステル樹脂以外に、樹脂成分として特許文献1にて開示されているような透明(メタ)アクリル樹脂(特にポリメタクリル酸メチル樹脂；PMMA)等も、本発明の効果を損なわない範囲であれば含ませることもできる。このような他の樹脂成分の含有量は、本発明の発光材料組成物中に、例えば0.1~5質量%、特に0.2~3質量%とすることができます。

20

【0099】

本発明の発光材料組成物は、上記した有機発光材料及びフルオレンポリエステル樹脂以外にも、各種添加剤を含むことも可能である。このような添加剤としては、例えば、充填剤又は補強剤、着色剤(染顔料)、導電剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等)、離型剤、帯電防止剤、分散剤、流動調整剤、レベリング剤、消泡剤、表面改質剤、低応力化剤(シリコーンオイル、シリコーンゴム、各種プラスチック粉末、各種エンジニアリングプラスチック粉末等)、耐熱性改良剤(硫黄化合物やポリシラン等)、炭素材等が挙げられる。これらの添加剤は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

【0100】

なお、本発明の発光材料組成物の製造方法は特に制限されないが、有機発光材料の溶液と、フルオレンポリエステル樹脂の溶液とを混合する方法が簡便である。この場合、本発明の発光材料組成物は、上記した有機発光材料及びフルオレンポリエステル樹脂を含む溶液として得ることができる。この際使用できる溶媒としては、取扱い性や相溶性等の観点から、有機発光材料を溶解させる溶媒と、フルオレンポリエステル樹脂を溶解させる溶液とを同一の溶媒とすることが好ましい。この場合、フルオレンポリエステル樹脂を溶解させることができる溶媒は限られているため、フルオレンポリエステル樹脂を溶解させることができる溶媒を使用することが好ましい。このような溶媒としては、具体的には、テトラヒドロフラン(THF)等の環状エーテル；クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；シクロヘキサン等の環状エーテル；トルエン等の芳香族化合物等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で使用することもでき、2種以上を組合せて使用することもできる。

30

【0101】

この後、必要に応じて、常法により溶媒を除去することにより、本発明の成形品を製造することができる。このような成形品は、様々な成形品を採用し得るが、例えば、白色発光ダイオードの色再現性を改善するための光波長変換シートや、植物の育成を阻害する波長紫外光を、植物の育成に必要な波長の光へと変換する波長変換フィルター等の光波長変換材料に適用することができる。また、本発明の発光材料組成物は、輝度及び耐光性を改善したものであるため、光源として使用することも可能である。成形品は、例えば、射出成形法、プレス成形、射出圧縮成形法、押出成形法、トランスファー成形法、ブロー成形法、加圧成形法、キャスティング成形法(特に、溶融キャスト後にプレスを行う溶融プレス法)等を利用して製造することができる。光波長変換シートや波長変換フィルターを得

40

50

る場合、得られた成形体を延伸してもよい。

【実施例】

【0102】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0103】

なお、樹脂としては、以下の材料：

フルオレンポリエステル樹脂FP1：大阪ガスケミカル（株）製OKP4HT-L（ジオール成分がフルオレン骨格を有する）

フルオレンポリエステル樹脂FP2：大阪ガスケミカル（株）製OKP-1（ジオール成分及びジカルボン酸成分の双方がフルオレン骨格を有する）

ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）：ナカライトスク製（重合度n= 7000 ~ 7500）を使用した。

【0104】

なお、フルオレンポリエステル樹脂FP1及びFP2の物性を表1に示す。

【0105】

【表1】

	FP1	FP2
物理特性		
ガラス転移温度	142°C	132°C
荷重たわみ温度（1.80MPa）	120°C	115°C
線膨張係数	6.3×10 <sup>-5</sup> /°C	6.5×10 <sup>-5</sup> /°C
光学特性		
屈折率（d線）	1.632	1.642
アツベ数	23	22
複屈折	55×10 <sup>-4</sup>	< 5

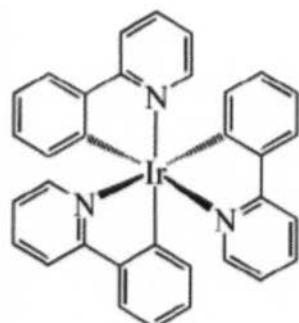
【0106】

製造例1

塩化イリジウム（IrCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O）0.085g（0.24mmol）と2-フェニルピリジン0.112g（0.72mmol）をガラス製三口フラスコに入れエチレングリコール30gを加えてアルゴンガスを通気しながらマイクロ波（2450MHz）を（株）ジェイ・サイエンス・ラボ製グリーンモチーフ1bを用いて10分間照射した。マイクロ波照射による反応液の温度は190°Cであった。この溶液を室温まで冷却し沈殿した黄色い粉体をろ別し、メタノールで洗浄後減圧乾燥して0.11gのトリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III)を得た。

【0107】

【化11】



20

30

40

50

## 【0108】

このようにして合成したトリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、1質量%溶液に調整し、1質量%- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ /THF溶液を得た。

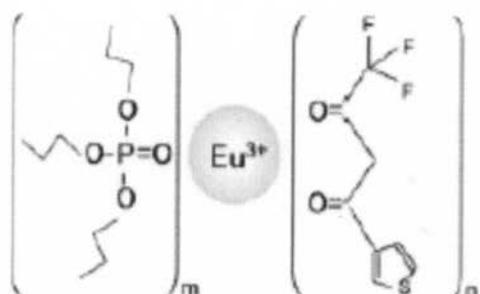
## 【0109】

## 製造例2

ナカライトスク(株)製の硝酸ユウロピウム(III) ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ )水溶液からリン酸トリn-ブチルを用いて抽出したリン酸トリn-ブチルユウロピウム(III) ( $\text{Eu}(\text{TBP})$ )溶液に対して、1質量%のテノイルトリフルオロアセトンを加え、 $\text{Eu}(\text{TBP})$ (1質量%TTFA)を調製した。

## 【0110】

## 【化12】



10

20

## 【0111】

## 製造例3

テノイルトリフルオロアセトン(Htta)0.667g(3mmol)とフェナントロリン(Phen)0.18g(1mmol)とをエタノール15mlに溶解し、1M-NaOH水溶液を滴下してpHを6-7に調整した。塩化ユウロピウム六水和物( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )0.366g(1mmol)を蒸留水5mlに溶解し、上記のHtta及びPhenのエタノール溶液に加えて搅拌した。

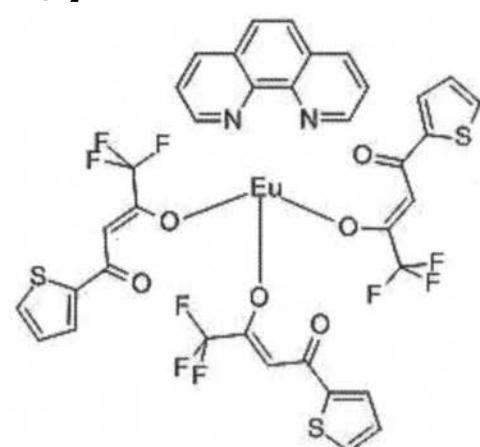
## 【0112】

これに蒸留水100mlを加え、得られた白色懸濁液をウォーターバスにて60℃に加温して2時間搅拌した。遠心分離にて粉体を分離し、さらに水洗、遠心分離を2回繰り返して真空乾燥機にて120℃2時間乾燥して赤色発光材料 $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}]$ を得た。

30

## 【0113】

## 【化13】



40

## 【0114】

## 製造例4

フルオレンポリエステル樹脂FP1(OKP4HT-L)ペレットをテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、20質量%溶液に調整し、20質量%-OKP4HT-L/THF溶液を得た。

## 【0115】

## 製造例5

50

フルオレンポリエステル樹脂FP2ペレットをテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、20質量%溶液に調整し、20質量%-FP2/THF溶液を得た。

【0116】

製造例6

ポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)粉をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、10質量%溶液に調整し、10質量%-PMMA/THF溶液を得た。

【0117】

実施例1

製造例4で得た20%-OKP4HT-L/THF溶液(5g)に対して、樹脂に対してIr(ppy)<sub>3</sub>が0.5質量%となるように、製造例1で得た1%-Ir(ppy)<sub>3</sub>/THF溶液(0.5g)を添加し、0.5質量%-Ir(ppy)<sub>3</sub>/OKP4HT-L樹脂液を得た。

【0118】

実施例2

製造例5で得た20%-FP2/THF溶液(5g)に対して、樹脂に対してIr(ppy)<sub>3</sub>が0.5質量%となるように、製造例1で得た1%-Ir(ppy)<sub>3</sub>/THF溶液(0.5g)を添加し、0.5質量%-Ir(ppy)<sub>3</sub>/FP2樹脂液を得た。

【0119】

比較例1

製造例6で得た10%-PMMA/THF溶液(10g)に対して、樹脂に対してIr(ppy)<sub>3</sub>が0.5質量%となるように、製造例1で得た1%-Ir(ppy)<sub>3</sub>/THF溶液(0.5g)を添加し、0.5質量%-Ir(ppy)<sub>3</sub>/PMMA樹脂液を得た。

【0120】

実施例3

製造例4で得た20質量%-OKP4HT-L/THF溶液(5g)に対して、樹脂に対してEu(TBP)(1質量%TTFA)が2.5質量%となるように、製造例2で得たEu(TBP)(1%TTFA)(0.025g)を添加し、2.5質量%-Eu(TBP)(1%TTFA)/OKP4HT-L樹脂液を得た。

【0121】

比較例2

製造例6で得た10質量%-PMMA/THF溶液(10g)に対して、樹脂に対してEu(TBP)(1%TTFA)が2.5質量%となるように、製造例2で得たEu(TBP)(1%TTFA)(0.025g)を添加し、2.5質量%-Eu(TBP)(1%TTFA)/PMMA樹脂液を得た。

【0122】

実施例4

製造例4で得た20質量%-OKP4HT-L/THF溶液(5g)に対して、樹脂に対してEu(TTA)3Phenが2.5質量%となるように、製造例3で得たEu(TTA)3Phen(0.025g)を添加し、2.5質量%-Eu(TTA)3Phen/OKP4HT-L樹脂液を得た。

【0123】

実施例5

製造例5で得た20%-FP2/THF溶液(5g)に対して、樹脂に対してEu(TTA)3Phenが2.5質量%となるように、製造例3で得たEu(TTA)3Phen(0.025g)を添加し、2.5質量%-Eu(TTA)3Phen/FP2樹脂液を得た。

【0124】

比較例3

製造例6で得た10質量%-PMMA/THF溶液(10g)に対して、樹脂に対してEu(TTA)3Phenが2.5質量%となるように、製造例3で得たEu(TTA)3Phen(0.025g)を添加し、2.5質量%-Eu(TTA)3Phen/PMMA樹脂液を得た。

【0125】

試験方法

ポリプロピレン製容器(3.2cm×5.2cm)に、実施例1、実施例2、実施例3、比較例1又は比較例2で得た樹脂液(実施例1～3は1.9g、比較例1及び2は2.7g使用した)を入れ、フタ

10

20

30

40

50

をして平坦なところで液に流動性がなくなるまで乾燥し、更にフタを開けて3時間自然乾燥した。フィルムの変形が無い平らな状態で残存溶媒を除去するため、厚さ5mmのシリコーン製の板で挟み込み、オープンにて80℃で1時間、その後100℃で3時間乾燥させた。得られたフィルムを蛍光光度計の測定治具にフィットするように切り出した。なお、いずれの実施例及び比較例も、樹脂に対する発光材料の濃度を同一にしている。

## 【0126】

作製したサンプルの膜厚を4点測定し、平均値の近いものを耐光性評価用、残りを比較用とした。それぞれのサンプルについて励起・発光スペクトルを測定した。測定は、日本分光(株)製の分光蛍光光度計FP-6500にて行った。なお、背景による散乱影響を排除する為、フィルムの背面に黒色のシートを設置し、測定を実施した。この結果を表2及び図1～2に示す。この結果、有機発光材料とフルオレンポリエステルと併用した場合には、有機発光材料とPMMAとを併用した場合と比較して光強度が大幅に向上していた。

10

## 【0127】

## 【表2】

光強度

	フルオレンポリエステル FP1	フルオレンポリエステル FP2	PMMA
Ir(ppy) <sub>3</sub>	1.86	1.96	0.67
Eu(TTA) <sub>3</sub> Phen	99.90	115.41	80.78

20

## 【0128】

耐光性の評価は、200W水銀キセノンランプを用い、370nm以下の紫外線をカットするフィルター(L37 Super PRO)を装着して光を照射した。概略を図3に示す。図3の左図は、L37 Super PROを装着した場合の、365nm及び405nmの光を照射した場合の任意の5点において光を照射した際の照射強度を示す。L37 Super PROは、370nm以下である365nmの光は効果的に遮蔽し、370nmより大きい405nmの光は遮蔽しないことが理解できる。また、図3の右図によれば、405nmにおける太陽光の日射強度は約0.8W/m<sup>2</sup>であることから、今回の試験において照射した光の強度は太陽光の約165倍の強度である。つまり、太陽光照射時と比較して極めて厳しい条件下で光照射を行っている。結果を表3～5及び図4～5に示す。この結果、有機発光材料とフルオレンポリエステルと併用した場合には、有機発光材料とPMMAとを併用した場合と比較して耐光性が大幅に向上していた。

30

## 【0129】

## 【表3】

耐光試験 (Ir(ppy)<sub>3</sub>) 数値は相対値

試験時間	フルオレンポリエステル FP1	フルオレンポリエステル FP2	PMMA
0	1	1	1
1	1.03	0.99	0.18
3	0.72	0.87	0.04
9	0.46	0.69	0.04

40

## 【0130】

【表4】

耐光試験 (Eu(TBP)(1質量%TTFA)) 数値は相対値

試験時間	フルオレンポリエスチル FP1	PMMA
0	1	1
1	1.02	1.00
3	0.82	0.79
9	0.73	0.43

10

【0 1 3 1】

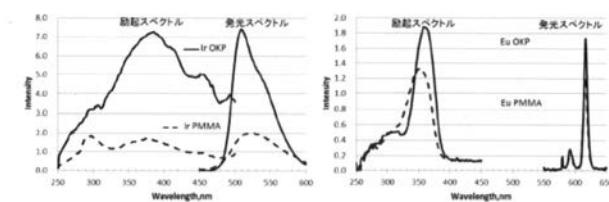
【表5】

耐光試験 (Eu(TTA)3Phen) 数値は相対値

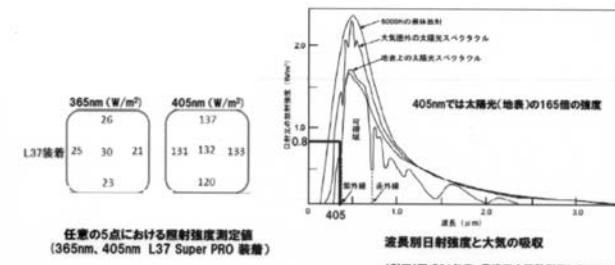
試験時間	フルオレンポリエスチル FP1	フルオレンポリエスチル FP2	PMMA
0	1	1	1
1	0.80	0.83	0.84
3	0.84	0.90	0.63
9	0.73	0.73	0.51

20

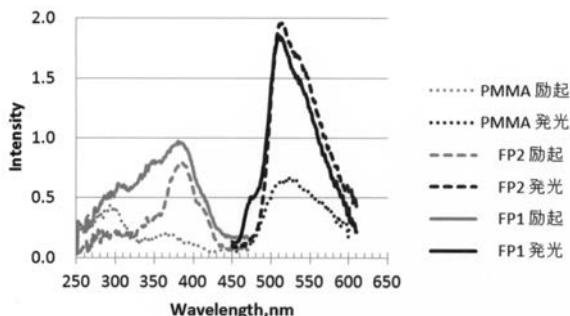
【図1】



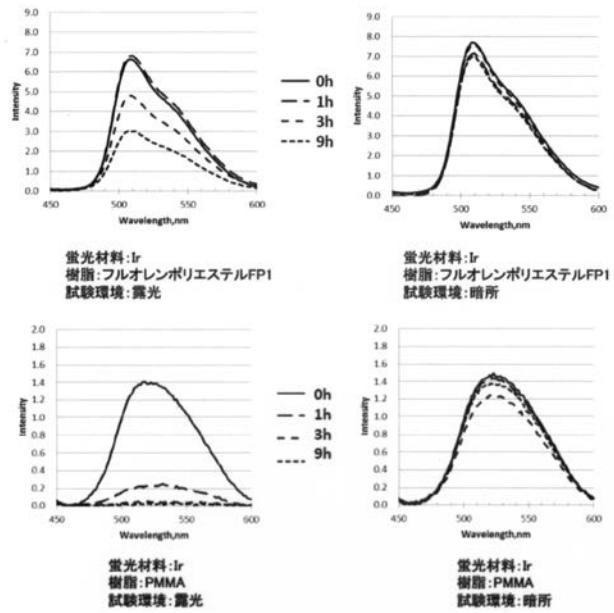
【図3】



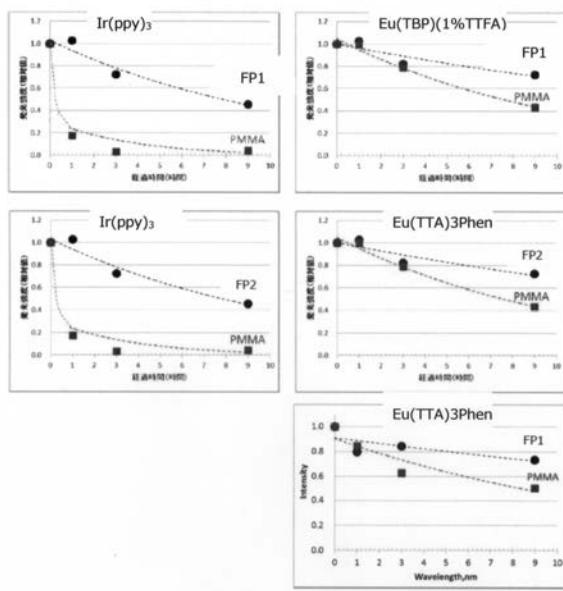
【図2】



【図4】



【図5】



专利名称(译)	发光材料组成		
公开(公告)号	<a href="#">JP2019172966A</a>	公开(公告)日	2019-10-10
申请号	JP2019029463	申请日	2019-02-21
[标]申请(专利权)人(译)	大坂瓦斯株式会社		
申请(专利权)人(译)	大阪燃气有限公司		
[标]发明人	加藤真理子 羽山秀和		
发明人	加藤 真理子 羽山 秀和		
IPC分类号	C09K11/06 C08G63/66		
FI分类号	C09K11/06.660 C09K11/06.690 C08G63/66		
F-TERM分类号	4J029/AA03 4J029/AB01 4J029/AE04 4J029/BD09 4J029/BF26 4J029/CA02 4J029/CA03 4J029/CA04 4J029/CA06 4J029/CB04 4J029/CB05 4J029/CB06 4J029/CC05 4J029/CC06 4J029/CC09 4J029/CD01 4J029/CD03 4J029/CD07 4J029/FC35 4J029/FC36 4J029/GA13 4J029/GA14 4J029/GA17		
优先权	2018064882 2018-03-29 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

提供具有改进的耐光性同时具有高亮度的发光材料组合物。解决方案：  
发光材料组合物包含有机发光材料和芴聚酯树脂。

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号  
特願2019-172966  
(P2019-172966A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)

(61) Int.Cl. C09K 11/06 (2006.01) C08G 63/66 (2006.01)	F I C09K 11/06 660 C09K 11/06 690 C08G 63/66	テーマコード(参考) 4 J 0 2 9
--	---	-------------------------

(21) 出願番号 特願2019-29463 (P2019-29463)	(71) 出願人 000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22) 出願日 平成31年2月21日 (2019.2.21)	(74) 代理人 110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(31) 優先権主張番号 特願2018-64882 (P2018-64882)	(72) 発明者 加藤 真理子 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(32) 優先日 平成30年3月29日 (2018.3.29)	大阪瓦斯株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	(72) 発明者 羽山 秀和 京都府京都市下京区中堂寺町134 京 部リサーチパーク 株式会社K.R.I.内
	F ターム(参考) 4J029 AA03 AB01 AE04 BD09 BF26 CA02 CA03 CA04 CA06 CB04 CB05 CB06 CC05 CC06 CC09 CD01 CD03 CD07 FC35 FC36 GA13 GA14 GA17

(54) 【発明の名称】发光材料組成物