

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002 - 212458

(P2002 - 212458A)

(43)公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 9 B 57/08		C 0 9 B 57/08	A 3 K 0 0 7
C 0 7 D221/14		C 0 7 D221/14	4 C 0 3 4
C 0 9 K 11/06	645	C 0 9 K 11/06	645
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 数)

(21)出願番号 特願2001 - 14898(P2001 - 14898)

(22)出願日 平成13年1月23日(2001.1.23)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 村田 勇吉

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100068065

弁理士 長谷川 一 (外 3 名)

F タ-ム (参考) 3K007 AB04 EB00 FA00

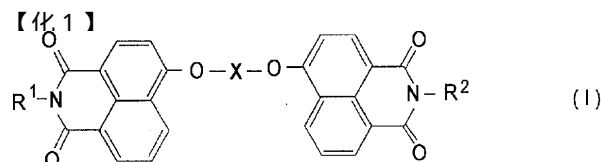
4C034 CG03 CG15

(54)【発明の名称】 ナフタル酸イミド系化合物及び青色蛍光色素

(57)【要約】

【課題】 蛍光増白剤、有機電界発光素子用発光材料として有用な新規ナフタル酸イミド系化合物及び青色蛍光色素を提供する。

【解決手段】 下記構造式 (I) で表されるナフタル酸イミド系化合物及び該化合物からなる青色蛍光色素。



(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアリール基、置換基を有していても良いアルケニル基あるいは置換基を有していても良いシクロアルキル基を表し、Xは2価の連結基を表す。)

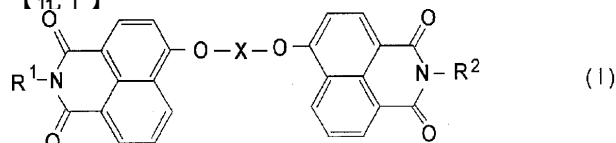
1

2

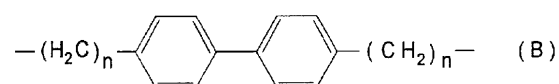
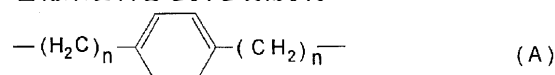
【特許請求の範囲】

【請求項 1】下記構造式 (I) で表されるナフタル酸イミド系化合物。

【化 1】



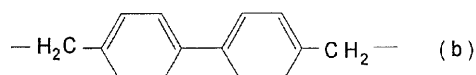
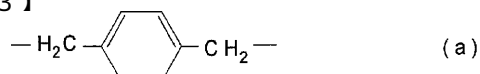
(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して置換基を有し、
いても良いアルキル基、置換基を有していても良いア*



(式中、nは1～3の整数を表す。)

【請求項 4】前記構造式 (I) において、R¹及びR²がそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基であり、X が炭素数 1～8 のアルキレン基又は上記式 (a) 若しくは (b) で表される連結基であることよりなる請求項 1 記載のナフタル酸イミド系化合物。

【化 3】



【請求項 5】請求項 1 に記載のナフタル酸イミド系化合物からなる青色蛍光色素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は蛍光増白剤、電界発光素子用青色発光材料などに有用な新規な蛍光性ナフタル酸イミド系化合物及び該ナフタル酸イミド系化合物からなる青色蛍光色素に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ナフタル酸イミド系化合物は蛍光増白剤として知られており、その種々の構造の化合物について検討がなされているが、特に 4 位にアルコキシ基が導入された化合物は強い青色の蛍光を有するので、蛍光増白剤や有機電界発光素子用青色発光材などの材料として有用である。しかし、これらの化合物は、例えば樹脂加工におけるような高温処理に付されと、場合によっては一部分解するなど耐熱性の点で問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、青色の強い蛍光を発すると同時により耐熱性にも優れたナフタル

*リール基、置換基を有していても良いアルケニル基あるいは置換基を有していても良いシクロアルキル基を表し、X は 2 価の連結基を表す。)

【請求項 2】前記構造式 (I) において、R¹及びR²がそれぞれ独立してアルキル基であることよりなる請求項 1 記載のナフタル酸イミド系化合物。

【請求項 3】前記構造式 (I) において、X がアルキレン基又は下記式 (A) 若しくは下記式 (B) であることよりなる請求項 1 記載のナフタル酸イミド系化合物。

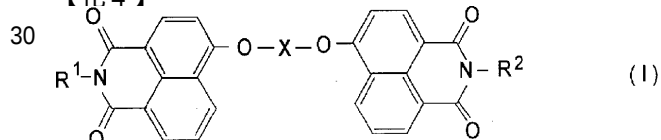
【化 2】

酸イミド系化合物を提供すべく鋭意検討した結果、4 - アルコキシナフタル酸イミド類をそのアルコキシ基部位で 2 量化した化合物が、その双方の特性を満たすことを見出し本発明に到達した。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明はナフタル酸イミド類の 2 量体構造を有する、耐熱性に優れ、且つ青色蛍光を発するナフタル酸イミド系化合物に係わり、その要旨は、下記構造式 (I) で表されるナフタル酸イミド系化合物及び該化合物からなる青色蛍光色素に存する。

【化 4】



(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアリール基、置換基を有していても良いアルケニル基あるいは置換基を有していても良いシクロアルキル基を表し、X は 2 価の連結基を表す。)

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のナフタル酸イミド系化合物は、前記構造式 (I) で示されるが、式中において R¹及びR²で表されるアルキル基としては炭素数が通常 1～10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられるが、これらの中炭素数 1～4 のアルキル基が好ましい。アルケニル基としては、炭素数が通常 2～10 の直鎖状若しくは分岐のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル

基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられ、又シクロアルキル基としては、炭素数が通常4～7のシクロアルキル基、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられ、更に、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

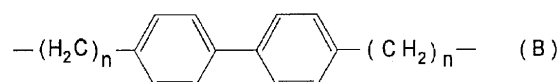
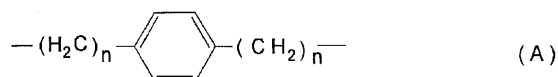
【0006】 R^1 及び R^2 で表されるアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基及びアリール基が有し得る置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数が通常1～8のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数が通常1～4のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンゾイル基等のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ペンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、プロポキシカルボニルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基、ヘキシルオキシカルボニルオキシ基等のアルコキシカルボニルオキシ基；アリルオキシ基等のアルケニルオキシ基；フェニル基等のアリール基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；フリル基、テトラヒドロフリル基、ピラニル基、テトラヒドロピラニル基等の複素環基等が挙げられ、更にカルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子等も挙げることができる。これらの置換基の中、好ましい基としては炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～6のシクロアルキル基、フェニル基、アリル基などがあげられる。なお、これらの置換基は、更に置換基を有していてもよく、又 R^1 及び R^2 で表される基は、2個以上の置換基を有していてもよい。又、本明細書中において、「プロピル」、「ブチル」等の表現は、それぞれ可能な全ての異性体を含むものとし、例えば、「プロピル」及び「ブチル」の場合、それぞれが「n-プロピル」「i-プロピル」を、又「n-ブチル」、「i-ブチル」、「t-ブチル」、「s-ブチル」の何れをも含むものとする。

【0007】前記構造式(I)におけるXで表される2価の連結基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等の炭素数1～8のアルキレン基；フェニレン基、ナフチレン基等のアリレン基並びにシクロペンチレン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキレン基があげられるが、アルキレン基が好ましい。これらの連結基は、置換基を有していても良く、また、これらの基が2個以上連結した2価の基であってもよい。更に、その基は結合鎖の途中に-O-、-S-、-NR'-、-NR'NR'-、-OCO-、-NR'CO-、-SCO-、-OCS-、-OCCOO-、-NR'CCOO-などの基を含んでいても良

*い(但し、上記の R' は水素原子あるいは炭素数1～8程度のアルキル基を表す)。

【0008】また、Xで表される2価の連結基としては、下記式(A)若しくは下記式(B)で示される、アルキレン基とフェニレン基が連結した基が挙げられる。

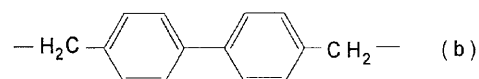
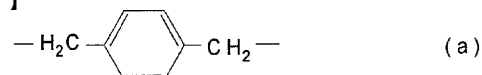
【化5】



(式中、nは1～3の整数を表す。)

【0009】これらの式(A)および式(B)中、n=1である下記式(a)及び式(b)で示される連結基が好適である。

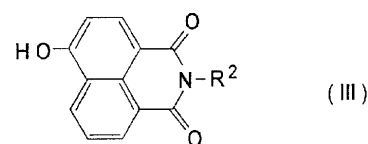
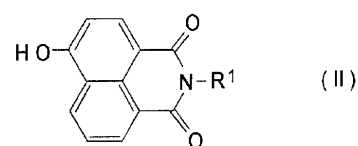
【化6】



上記の連結基の中、アルキレン基又は上記式(a)若しくは上記式(b)で示される連結基が好ましい。

【0010】本発明の前記式(I)で表されるナフタル酸イミド系化合物を合成する一例としては、以下の方法が挙げられる。すなわち、下記式(II)及び/又は(III)で表される4-ヒドロキシナフタル酸イミド類と

【化7】



(式中、 R^1 及び R^2 は、式(I)と同じ意味を表す。)

下記式(IV)で表されるジハロゲン化物とを、不活性溶媒中で、加熱下、塩基の存在下で反応させることにより製造される。

【化8】 $Y-X-Y$ (IV)

(式中、Xは、式(I)と同じ意味を表し、Yはハロゲン原子を表す。)

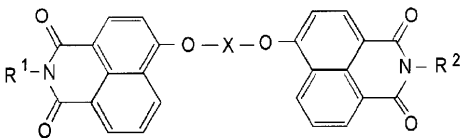
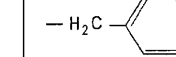
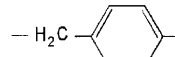
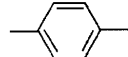
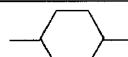
【0011】反応に使用する溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが好適で

ある。反応温度は 50 ~ 200 の範囲が適当であり、100 ~ 150 の範囲が好適である。反応に使用される塩基としては苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ソーダ、炭酸カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシド等が使用されるが炭酸ソーダ、炭酸カリウムが好適である。反応生成物の取り出し方法としては、反応後、反応液を冷却し、必要に応じて水などで希釈して、目的物*

*を結晶として析出させ、結晶を濾取する。得られた結晶は、必要に応じて再結晶、クロマトグラフィー、昇華などの方法で精製すればよい。

【0012】本発明のナフタル酸イミド系化合物の具体例を表 1 に示す。

【表 1】

表 1		
		
No	R ¹ , R ²	- X -
1	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₆ -
2	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -
3	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -
4	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -
5	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -
6	CH ₃	-H ₂ C-  -CH ₂ -
7	CH ₃	-H ₂ C-  -CH ₂ -
8	CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ -
9		-CH ₂ CH ₂ -
10		-CH ₂ CH ₂ -
11	CH ₃	
12	CH ₃	
13	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -
14	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ -
15	-CH ₂ - 	-CH ₂ CH ₂ -
16	R ¹ = CH ₃ R ² = C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -

【0013】本発明のナフタル酸イミド系化合物は、ナフタル酸イミドの 2 量化構造を有する事により、例えば樹脂用の増白剤として用いるときに必要とされる耐熱性が向上し、あるいは有機電界発光素子として用いるときに必要な耐熱性、薄膜形成能などの性能も向上した優れた特性を有するものである。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明を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 50

に制約されるものではない。なお、以下の実施例に於ける化合物の No. は表 1 の化合物の No. に対応する。また「部」は重量部を意味する。

【0015】実施例 1

表 1, No. 1 の化合物の合成

4 - ヒドロキシナフタル酸 - N - エチルイミド 2.41 g、ヘキサメチレンジブロマイド 1.22 g、炭酸カリウム 1.38 g を N, N - ジメチルホルムアミド 50 ml 中に仕込み、125 ~ 130 で 2 時間反応させた

後、室温迄冷却する。析出した結晶を濾取、メタノール洗浄、水洗、乾燥し、淡黄色の結晶 2.15 g を得た。その物を N, N - ジメチルホルムアミドから再結晶し、淡黄色結晶 1.80 g を得た。この物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示し、マススペクトル測定の結果、親イオンピークとして $m/z = 564$ が検出されたので表 1, No. 1 の化合物であると考えられる。この物の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定結果は下記の通りであり、強い青色の蛍光を示した。

吸収スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 370 \text{ nm}$

蛍光スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 430 \text{ nm}$

【0016】実施例 2

表 1, No. 2 の化合物の合成

実施例 1 で用いたヘキサメチレンジブロマイドの代わりにトリメチレンジブロマイド 1.01 g を用い、実施例 1 と同様の方法で反応、後処理、精製を実施し、淡黄色の結晶 1.50 g を得た。この物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示し、マススペクトル測定の結果、親イオンピークとして $m/z = 522$ が検出されたので表 1, No. 2 の化合物であると考えられる。この物の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定結果は下記の通りであり、強い青色の蛍光を示した。

吸収スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 369 \text{ nm}$

蛍光スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 429 \text{ nm}$

【0017】実施例 3

表 1, No. 3 の化合物の合成

実施例 1 で用いたヘキサメチレンジブロマイドの代わりにエチレンジブロマイド 0.94 g を用い、実施例 1 と同様の方法で反応、後処理、精製を実施し、淡黄色の結晶 1.55 g を得た。この物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示し、マススペクトル測定の結果、親イオンピークとして $m/z = 508$ が検出されたので表 1, No. 3 の化合物であると考えられる。この物の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定結果は下記の通りであり、強い青色の蛍光を示した。

吸収スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 368 \text{ nm}$

蛍光スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 428 \text{ nm}$

【0018】実施例 4

表 1, No. 4 の化合物の合成

実施例 3 において 4 - ヒドロキシナフタル酸 - N - エチルイミドの代わりに 4 - ヒドロキシナフタル酸 - N - メチルイミド 2.27 g を用いた以外は実施例 3 と同様の方法で反応、後処理、精製を実施し、淡黄色の結晶 1.45 g を得た。この物は薄層クロマトグラフィーでワン

スポットを示し、マススペクトル測定の結果、親イオンピークとして $m/z = 480$ が検出されたので表 1, No. 4 の化合物であると考えられる。この物の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定結果は下記の通りであり、強い青色の蛍光を示した。

吸収スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 368 \text{ nm}$

蛍光スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 428 \text{ nm}$

10 【0019】実施例 5

表 1, No. 5 の化合物の合成

実施例 2 において 4 - ヒドロキシナフタル酸 - N - エチルイミドの代わりに 4 - ヒドロキシナフタル酸 - N - メチルイミド 2.27 g を用いた以外は実施例 2 と同様の方法で反応、後処理、精製を実施し、淡黄色の結晶 1.85 g を得た。この物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示し、マススペクトル測定の結果、親イオンピークとして $m/z = 480$ が検出されたので表 1, No. 5 の化合物であると考えられる。この物の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定結果は下記の通りであり、強い青色の蛍光を示した。

吸収スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 369 \text{ nm}$

蛍光スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 429 \text{ nm}$

【0020】実施例 6

表 1, No. 6 の化合物の合成

実施例 4 で用いたエチレンジブロマイドの代わりに 4, 4' - ビス (プロモメチル) ビフェニル 1.70 g を用い、実施例 4 と同様の方法で反応、後処理、精製を実施し、淡黄色の結晶 1.65 g を得た。この物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示し、マススペクトル測定の結果、親イオンピークとして $m/z = 632$ が検出されたので表 1, No. 6 の化合物であると考えられる。この物の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定結果は下記の通りであり、強い青色の蛍光を示した。

吸収スペクトル (溶媒: クロロホルム)

$\lambda_{\max} : 365 \text{ nm}$

蛍光スペクトル (溶媒: クロロホルム)

40 $\lambda_{\max} : 425 \text{ nm}$

【0021】実施例 7

表 1, No. 7 の化合物の合成

実施例 4 で用いたエチレンジブロマイドの代わりに 1, 4 - ビス (プロモメチル) ベンゼン 1.30 g を用い、実施例 4 と同様の方法で反応、後処理、精製を実施し、淡黄色の結晶 1.60 g を得た。この物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示し、マススペクトル測定の結果、親イオンピークとして $m/z = 556$ が検出されたので表 1, No. 7 の化合物であると考えられる。この物の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定結果

は下記の通りであり、強い青色の蛍光を示した。

吸収スペクトル（溶媒：クロロホルム）

λ_{max} : 365 nm

蛍光スペクトル（溶媒：クロロホルム）

λ_{max} : 425 nm

【0022】

【発明の効果】本発明のナフタル酸イミド系化合物は新規な化合物であり、強い青色の蛍光を有し、蛍光増白剤、有機電界発光素子用発光材として有用である。

专利名称(译)	羰基亚胺化合物和蓝色荧光染料		
公开(公告)号	JP2002212458A	公开(公告)日	2002-07-31
申请号	JP2001014898	申请日	2001-01-23
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	村田勇吉		
发明人	村田 勇吉		
IPC分类号	H01L51/50 C07D221/14 C09B57/08 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C09B57/08.A C07D221/14 C09K11/06.645 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/EB00 3K007/FA00 4C034/CG03 4C034/CG15 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD66		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种新型羰基亚胺化合物，可用作荧光增白剂和有机电致发光元件的发光材料；和蓝色荧光染料。溶液：该羰基亚胺化合物由式 (I) 表示 (R¹和R²各自为任选取代的烷基，芳基，链烯基或环烷基；X为二价连接基团)。蓝色荧光染料包含羰基亚胺化合物。

