

(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2003 - 238833
(P2003 - 238833A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 9 B 55/00		C 0 9 B 55/00	B 4 H 0 0 6
C 0 7 C253/30		C 0 7 C253/30	
255/61		255/61	
C 0 9 K 11/06		C 0 9 K 11/06	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12数)			

(21)出願番号	特願2002 - 43114(P2002 - 43114)	(71)出願人	000002820 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
(22)出願日	平成14年2月20日(2002.2.20)	(72)発明者	佐々木 誠七 東京都中央区日本橋馬喰町1 - 7 - 6 大日精 化工業株式会社内
		(72)発明者	田中 教雄 東京都中央区日本橋馬喰町1 - 7 - 6 大日精 化工業株式会社内
		(74)代理人	100077698 弁理士 吉田 勝広 (外 2 名)
		F ターム (参考)	4H006 AA01 AA02 AA03 AB48 AB92 QN30

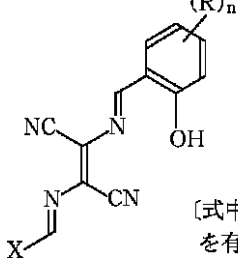
(54)【発明の名称】 蛍光性ビスアニル化合物、蛍光性着色剤及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 蛍光色素、光学記録材料、エレクトロルミネ
ッセンス材料、色素レーザ等として有用な、黄色ないし
赤色の鮮明な蛍光性を有し、耐熱性及び耐光性等に優れ

る蛍光性ビスアニル化合物とその製造方法を提供すること。

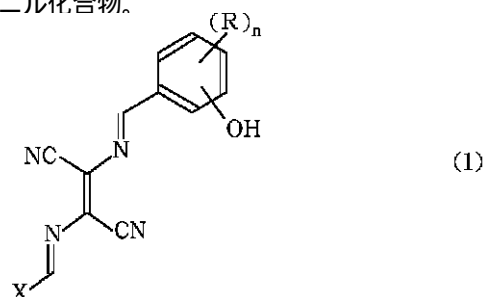
【解決手段】 下記の一般式で表される黄色ないし赤色
に発光する蛍光性ビスアニル化合物。



[式中、Rは置換基を、nは1～4の整数を、Xは置換基
を有してもよい芳香族環又は複素環を表す。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記的一般式 (1) で表される蛍光性ビスアニル化合物。



〔式中、Rは置換基を、nは1～4の整数を表し、置換基は隣接する置換基同士が結合して縮合環を形成してもよい。また、Xは置換基を有していてもよい芳香環または複素環を表す。〕

【請求項 2】 ヒドロキシル基が、それとアゾメチン結合との間でケト・エノール互変異性化が可能な位置に結合している請求項 1 に記載の蛍光性ビスアニル化合物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の蛍光性ビスアニル化合物からなることを特徴とする蛍光性着色剤。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の蛍光性ビスアニル化合物を製造するに際し、下記の合成方法 (A) ないし (C) のいずれかの方法を用いることを特徴とするビスアニル化合物の製造方法。

(A) 1モルのジアミノマレオニトリルと2モルのヒドロキシル基および少なくとも1個の置換基を有する芳香族アルデヒド (a) とを脱水縮合させる方法、(B) 1モルのジアミノマレオニトリルと1モルの上記の芳香族アルデヒド (a) とを脱水縮合させてモノアニル化合物を得、得られたモノアニル化合物1モルと1モルの上記の芳香族アルデヒド (a) 又はヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒド (b) とを脱水縮合させる方法、

(C) 1モルのジアミノマレオニトリルと1モルのヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒド (b) とを脱水縮合させてモノアニル化合物を得、得られたモノアニル化合物1モルと1モルの上記の芳香族アルデヒド (a) とを脱水縮合させる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光色素に関するものであり、詳しくは少なくとも一個のヒドロキシル基により置換された芳香環骨格を有する黄色ないし赤色に発光するビスアニル化合物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】蛍光色素は、鮮明且つ美麗な色調を有することから、様々な用途に使われている。しかし、蛍光色素として十分満足できる耐熱性や耐候性等の堅牢性を有する色素化合物は少ない。ところで、ポリエステル樹脂等を鮮明に着色する色素として、ジアミノマレオニ

リル ($\text{H}_2\text{NC}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})\text{NH}_2$: 以下 DAMN と略す) のビスアニル誘導体が種々の文献 (例えば、米国特許 3,962,220 号及び 4,002,616 号明細書等) に記載されている。また、電子写真感光材料としてのビスアニル化合物が、特開平 6-107619 号公報等に関示されている。しかし、ビスアニル化合物の蛍光特性については何ら記述がなされていない。また、現在の科学・技術レベルでは発色性化合物の化学構造から蛍光性を予測することはできない。

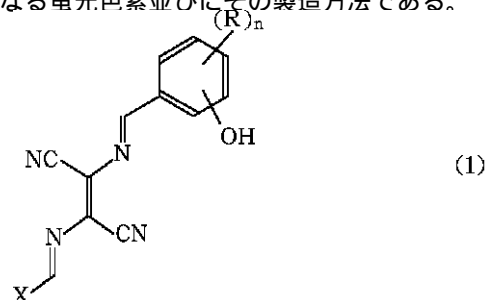
10 【0003】また、Dyes and Pigments, 47, 107 (2000) に DAMN のビスアニル誘導体についての報告があるが、エレクトロルミネッセンス材料を目的とし、単純なベンズアルデヒド誘導体を原料とするものである。本発明者らは、特定位置にヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒドを用いて得られるビスアニル化合物が著しく強い蛍光強度を有することを見

20 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、蛍光色素、光学記録材料、エレクトロルミネッセンス材料、色素レーザ等として有用な、黄色ないし赤色の鮮明な蛍光性を有し、耐熱性及び耐光性等の諸堅牢性に優れた色素としての新規なビスアニル化合物及び該化合物を簡便且つ高収率で製造できる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記的一般式 (1) で表される蛍光性ビスアニル化合物及び該化合物からなる蛍光色素並びにその製造方法である。



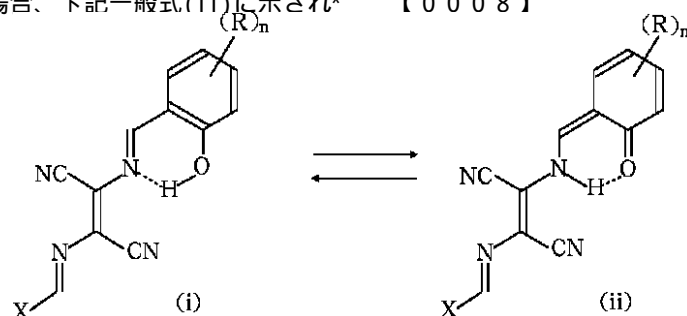
40 〔式中、Rは置換基を、nは1～4の整数を表し、置換基は隣接する置換基同士が結合して縮合環を形成してもよい。また、Xは置換基を有していてもよい芳香環または複素環を表す。〕

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のビスアニル化合物及びその製造方法について更に詳細に説明する。本発明のビスアニル化合物は、芳香族環に置換しているヒドロキシル基とアゾメチン結合との間でケト・エノール互変異性化が可能である特徴を有している。上記の一般式 (1) で示されるビスアニル化合物は、DAMN と芳香族アルデ

ヒドまたは複素環アルデヒドとの縮合により得られるが、このとき、少なくとも一方のアルデヒド化合物にはヒドロキシル基が置換していることが必要であり、さらに、このビスアニル化合物が強い蛍光を示すためには、アゾメチン結合との間でケト-エノール互変異性化が可能な位置にヒドロキシル基が置換していることが望ましい。特に、ヒドロキシル基の置換位置が、アゾメチン結合に対して *o*-位に相当する位置である場合には、著しい蛍光強度の増大が実現されるためさらに望ましい。

【0007】すなわち、下記一般式(i)で示されるよう 10
にヒドロキシル基がアゾメチン基に対して *o*-位に相当する位置に置換している場合、下記一般式(ii)に示され*



(式中のR、n及びXの定義は前記の通りである。)

【0009】前記の一般式(1)における置換基Rとしては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラールキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ヘテロ環基等が挙げられ、これらの置換基は更に置換基を有し 30
ていてもよい。これらの置換基について以下に説明する。

【0010】アルキル基としては、総炭素数1~12のものが好ましく、直鎖状であっても分岐していてもよく、場合によってはシクロアルキル基であってもよい。更には置換基を有していてもよく、このような置換基としては、アルキル基やハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等が好ましく、特に、総炭素数1~4の直鎖ないし分岐の置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル 40
基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0011】アルケニル基としては、総炭素数1~12のものが好ましく、直鎖状であっても分岐していてもよく、場合によってはシクロアルケニル基であってもよい。更には置換基を有していてもよく、このような置換基としては、アルキル基やハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等が好ましく、特に、総炭素数2~6の直鎖ないし分岐の置換基を有していてもよいアルキル基が 50

*るケトエナミン型化合物と互変異性の関係にあるが、このとき、一般式(i)中のヒドロキシル基の水素原子は、分子内水素結合により安定な六員環構造を取り得る。この安定な分子内水素結合と互変異性化が関与することによって著しい蛍光強度の増大が実現できることから、アルデヒド化合物の前記位置にヒドロキシル基が置換していることは極めて重要である。また、前記一般式(1)における芳香族環に置換する置換基(R)は、蛍光波長および蛍光強度に大きく影響し、置換基の電子供与性が強いほど蛍光波長は長くなり、蛍光強度は増大する傾向を示す。

【0008】

好ましい。具体的にはビニル基、アリル基、2-ブテニル等が挙げられる。

【0012】アルキニル基としては、総炭素数1~12のものが好ましく、直鎖状であっても分岐していてもよく、場合によってはシクロアルキニル基であってもよい。更には置換基を有していてもよく、このような置換基としてはアルキル基やハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等が好ましく、特に、総炭素数2~6の直鎖ないし分岐の置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。具体的にはプロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。

【0013】アリール基としては、総炭素数6~12のものが好ましく、単環でも縮合多環等の多環であってもよく、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子等)やアルキル基等で置換されていてもよい。このようなアリール基としては、フェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0014】アルコキシ基としては、アルキル部分の総炭素数が1~4のものが好ましく、ハロゲン原子(フッ素原子等)等で置換されていてもよい。このようなアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては、アリール部分の総炭素数が6~12のものが好ましく、置換基を有していてもよく、例えば、フェノキシ基等が挙げられる。アルキルチオ基としては、アルキル部分の総炭素数が1~4のものが好ましく、置換基を有していてもよく、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。アリールチオ基としては、アリール

部分の総炭素数が 6 ~ 12 のものが好ましく、置換基を有していてもよく、例えば、フェニルチオ基等が挙げられる。

【0015】アラルキル基としては、総炭素数が 7 ~ 12 のものが好ましく、置換基を有していてもよく、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。エステル基としては、総炭素数が 2 ~ 12 のものが好ましく、置換基を有していてもよく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

【0016】カルバモイル基としては、置換基を有していてもよく、総炭素数が 1 ~ 12 のものが好ましく、例えば、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。アミノ基としては、置換基を有するものが好ましいが、無置換のものであっても良い。置換アミノ基としては特にジアルキルアミノ基が好ましい。この場合のアルキル部分の炭素数は 1 ~ 12、更には 1 ~ 6 が好ましく、直鎖状であっても分岐していても良い。また、2つのアルキル基は非対称であっても良く、置換基同士が結合して含窒素複素環を形成してもよい。アミノ基の具体例としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基等が挙げられる。また、アミノ基の置換基同士が結合して含窒素複素環を形成してもよく、例えば、ピペリジン環等が挙げられる。

【0017】アシル基としては、置換基を有していてもよく、総炭素数が 1 ~ 12 のものが好ましく、例えば、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。アシルアミノ基としては、置換基を有していてもよく、総炭素数が 1 ~ 12 のものが好ましく、例えば、アセチルアミノ基、ベンジルアミノ基等が挙げられる。アシルオキシ基としては、置換基を有していてもよく、総炭素数が 1 ~ 12 のものが好ましく、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。スルファモイル基としては、置換基を有していてもよく、総炭素数が 0 ~ 12 のものが好ましく、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。

【0018】スルホンアミド基としては、置換基を有していてもよく、総炭素数が 0 ~ 12 のものが好ましく、メチルスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等が挙げられる。ヘテロ環基としては、置換基を有していてもよく、総炭素数 1 ~ 12 のものが好ましい。このようなヘテロ環基としては、例えば、2 - フリル基、2 - ピロリル基、2 - チエニル基、2 - ピリジル基、2 - ピラゾリル基、2 - イミダゾリル基、2 - ベンゾイミダゾリル基、2 - オキサゾリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - キノリル基等が挙げられる。

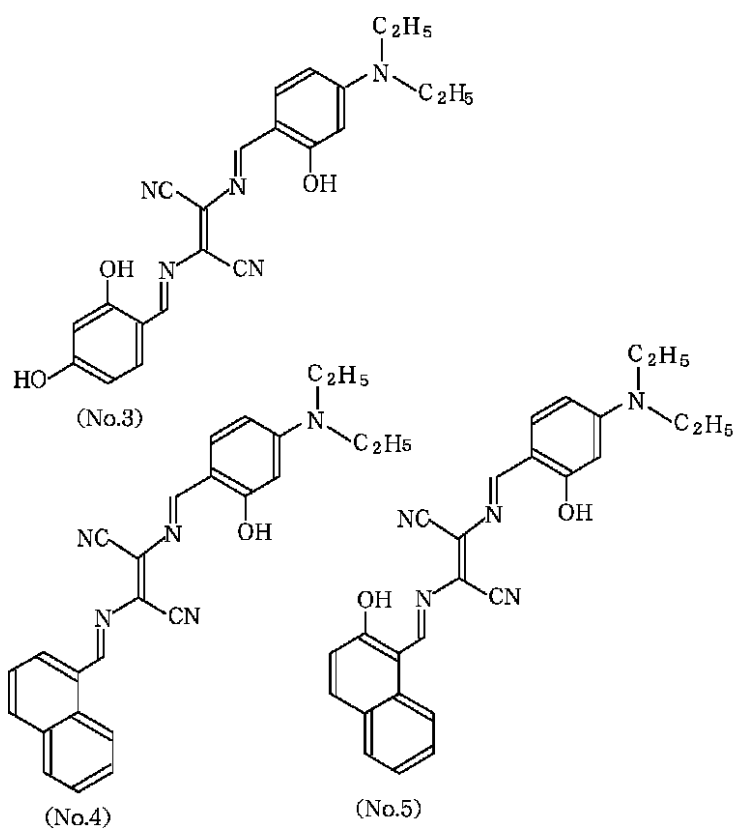
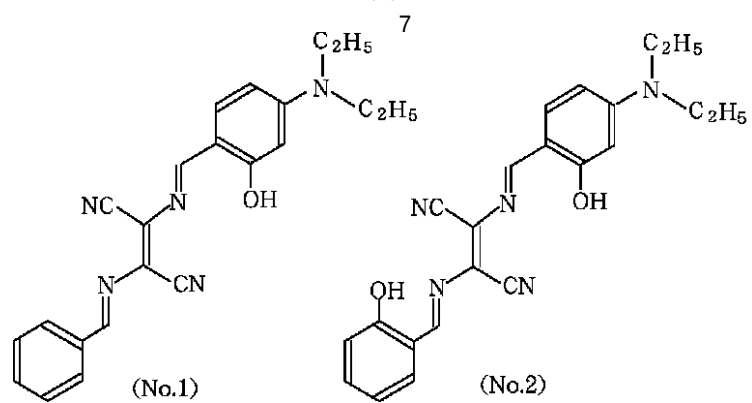
【0019】以上の置換基は 1 個以上存在していてもよく、少なくとも 1 個は電子供与性の置換基であることが望ましい。特に好ましい電子供与性置換基としては、アミノ基、置換アミノ基、置換基同士が結合して上記の如き窒素含有複素環を形成するもの、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基などが挙げられる。置換基が 2 個以上存在する場合には、それらは同一でも異なるものでもよく、さらには隣接する置換基同士が結合して環構造を形成してもよい。このようにして形成される環構造としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピロリジン環、ピペリジン環、フラン環、ピラン環、オキサゾール環、チアゾール環等が挙げられる。

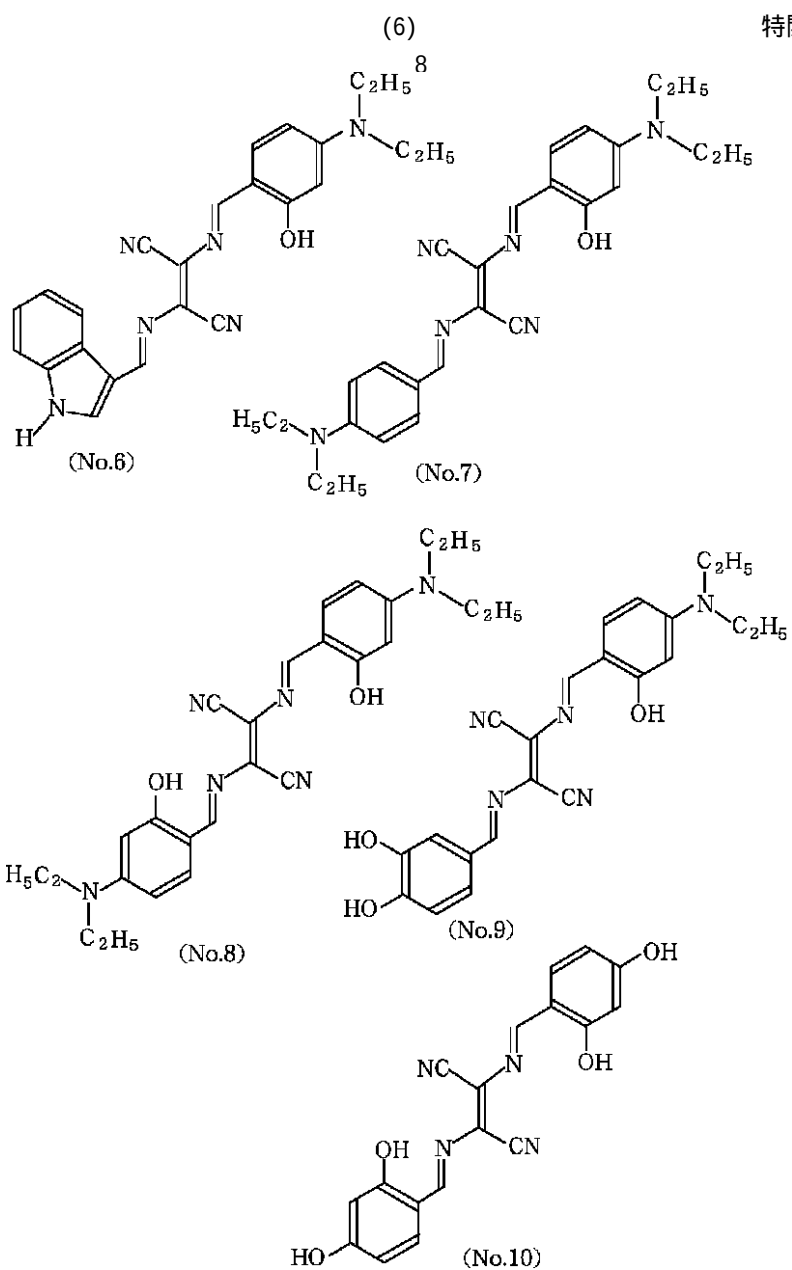
【0020】また、前記の一般式 (1) における X は、置換基を有していてもよい芳香環または複素環である。このような環骨格としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アセチレン環、アズレン環等の芳香環、ピロール環、チオフェン環、チアゾール環、ジアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、インドール環、インドリン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、カルバゾール環等の複素環が挙げられる。置換基は 1 個以上の前記の置換基および水酸基等が挙げられる。

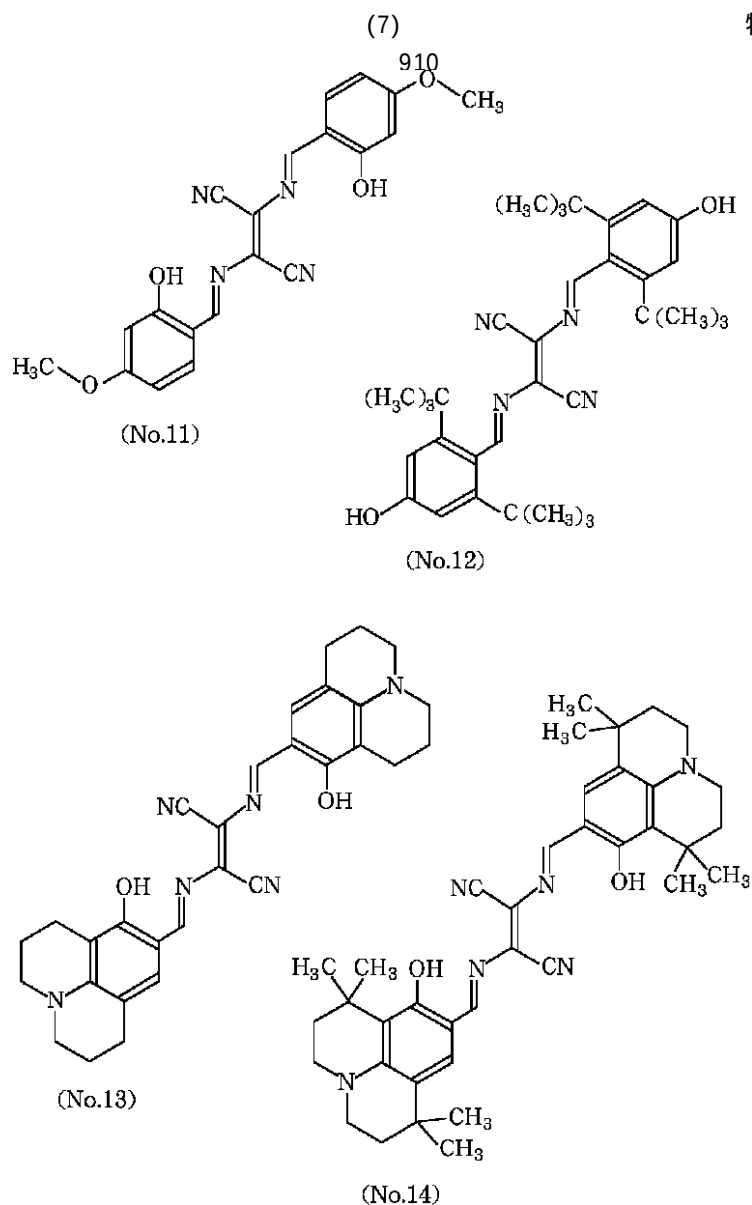
【0021】以下に本発明の前記の一般式 (1) で表されるビスアニル化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】

(5)

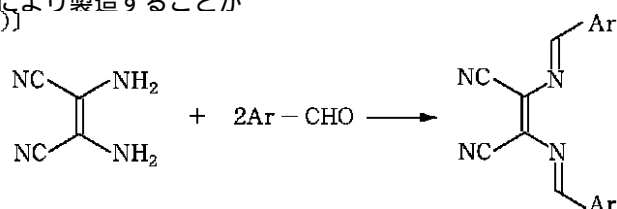






【0025】次に本発明のビスアニル化合物の製造方法について説明する。本発明のビスアニル化合物の一方の出発原料であるDAMNは市販されており、製造に際しそのまま使用することもできるが、再結晶等を行って不純物を除くことによって、より好ましく製造することができる。また、他方の原料であるアルデヒド類はVilsmeier反応等を用いることにより製造することが

方法 (A)



【0026】(B) 1モルのジアミノマレオニトリルと1モルの芳香族アルデヒドとを脱水縮合させてモノアニル化合物を得、これと更にもう1モル当量の芳香族アルデヒドと脱水縮合させる方法(それぞれの段階で使用さ

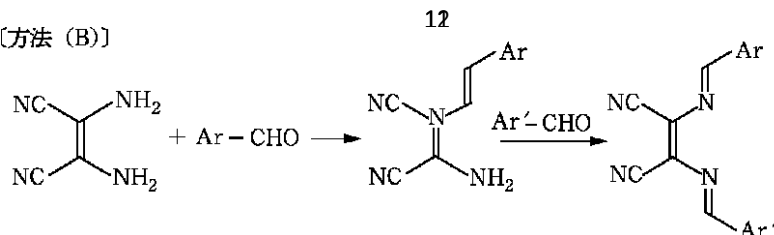
できる。本発明のビスアニル化合物は、下記の合成方法(A)または(B)によって製造することができる。アルデヒドとして芳香族アルデヒドを用いる例である。

(A) 1モルのジアミノマレオニトリルと2モルのo-位がヒドロキシル基により置換された芳香族アルデヒド(Ar-CHO)(a)とを脱水縮合させる方法:

れる芳香族アルデヒドのいずれか一方または両方は上記の芳香族アルデヒド(a)であり、それらは同一であっても、同一でなくてもよい):

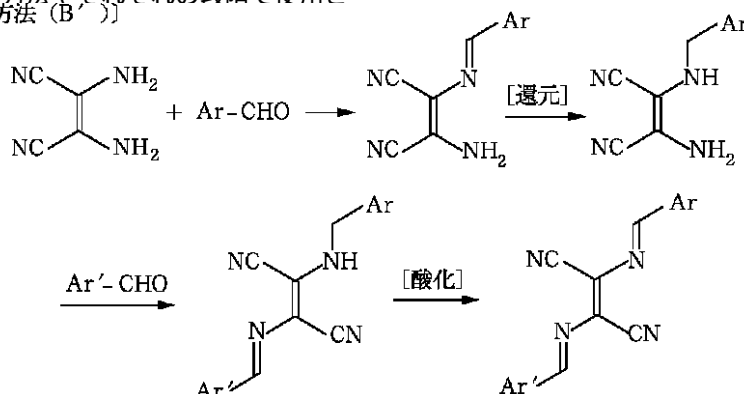
【0027】

【方法 (B)】



【0028】(B)の方法には、1モルのジアミノマレオニトリルと1モルの芳香族アルデヒドとを脱水縮合させてモノアニル化合物を得、そのアゾメチン結合を還元した後、更にもう1モルの芳香族アルデヒドと脱水縮合させ、生成物を酸化する方法(それぞれの段階で使用さ

【方法 (B')】



*れる芳香族アルデヒドのいずれか一方または両方は上記の芳香族アルデヒド(a)であり、それらは同一であっても同一でなくてもよい)が含まれる【下記の方法(B')】:

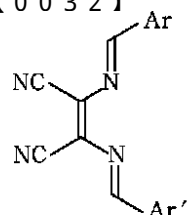
【0029】対称ビスアニル化合物の場合、即ち2つのアルデヒド部分が同一である場合はいずれの方法によっても製造することができる。一方、非対称ビスアニル化合物の場合、即ちアルデヒド部分が異なる場合には合成方法(B)または(B')により製造される。この場合、脱水縮合過程が二段階になるが、ヒドロキシル基が置換した芳香族アルデヒドの縮合は、第一段階で行ってもよいし、第二段階で行ってもよく、特に制限はない。合成方法(A)による場合は、(1)酢酸を溶媒として還流下4~6時間加熱する方法(A-1)、(2)ベンゼン等の芳香族系溶媒を用い、ピペラジン等の塩基を触媒として用い還流下8時間程度加熱する方法(A-2)及び(3)ジメチルアセトアミド(DMAc)等の非プロトン性極性溶媒を溶媒とし、濃硫酸及び五酸化二リンを用い50~55℃で6時間加熱する方法(A-3)が挙げられる。

【0030】合成方法(B)による場合には、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒とし、濃硫酸を触媒として4~6時間還流下に加熱してモノアニル化合物を得、得られたモノアニル化合物に対し、上記合成方法(A)で示される方法に準じてビスアニル化合物を得る方法が挙げられる。合成方法(B')による場合には、THFを溶媒とし、濃硫酸を触媒として4~6時間還流下に加熱してモノアニル化合物を得、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤により還元した後、アルデヒドとの反応を行い、過マンガン酸カリウム等の酸化剤により酸化する方法が挙げられる。また、合成方法(C)として、1モルのジアミノマレオニトリルと1モルのヒドロキシル基を*

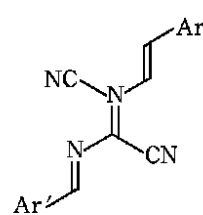
*有さぬ芳香族アルデヒド(b)とを脱水縮合させてモノアニル化合物を得、得られたモノアニル化合物1モルと1モルの上記の芳香族アルデヒド(a)とを脱水縮合させる方法が挙げられる。

【0031】一般にDAMN誘導体であるビスアニル化合物は下記のシス型(A)及び立体異性体のトランス型(B)が存在し得るが、通常トランス型で製造される。しかしながら、前述の合成方法(A-3)の方法を用いることでシス型に製造することができる。また、シス型のビスアニル化合物は酢酸等を溶媒として加熱処理することでトランス型に変換することもできる。尚、ヒドロキシル基の置換によってアゾメチン基との間で互変異性が起こり得るが、溶液中ではこの異性化反応によって次第にトランス型に移行する。以上の合成方法(A)~(C)により製造されたビスアニル化合物は再結晶或いはシリカゲルクロマトグラフィにより精製を行うことができる。

【0032】



(A) シス型



(B) トランス型

【0033】このようにして製造される本発明のビスアニル化合物は、固体状態では黄色ないし濃赤色を示す

が、置換基、結晶型等により金属光沢を有する緑色または青色を呈する場合もある。一方、テトラヒドロフランやN, N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤に溶解すると黄色ないし赤色を呈し、紫外線ないし可視光線により強く発光して上記色の蛍光を示す。蛍光波長は置換基の電子供与性が影響し、電子供与性が増すほど蛍光波長は深色シフトする。また、樹脂などに溶解または分散した場合も同様であり、樹脂などを蛍光性を有する黄色ないし赤色に堅牢に着色することができる。従って、本発明の蛍光性ビスアニル化合物は、種々の分野の着色剤として有用である。

【0034】

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の文中の「部」は重量基準である。

【0035】＜実施例1＞

〔合成方法(A-1)による製造例〕酢酸160mlにDAMN8.7g及び4-N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒド32.5gを加え、110～115℃で4時間加熱撹拌を行った。反応液をそのまま12時間程度放置し、析出物をろ過、少量の酢酸、つづいてメタノールで洗浄して2, 3-ビス[(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンジリデン)アミノ]プテ-2-エンジニトリル(化合物(1):前記の例示化合物No. 8)を31.7g得た。通常の蛍光染料として用いる場合には更なる精製を必要としないほどの純度であるが、酢酸等から再結晶することで精製を行うことができる。

【0036】得られたビスアニル化合物の¹H-NMR(溶剤CDCl₃)によるスペクトルおよび赤外線吸収(KBr錠剤法)スペクトルの解析から、このものが上記の化合物(1)であることが確認された。

ケミカルシフトδ: 1.23(t, 12H, -NCH₂CH₃), 3.42(q, 8H, -NCH₂CH₃), 6.30～6.34(m, 4H, phenyl proton), 7.18～7.26(m, 2H, phenyl proton), 8.49(m, 2H, -N=CH-), 12.86(s, 2H, -OH)

特性吸収: 2210 cm⁻¹(CN), 1630 cm⁻¹(N=CH)

【0037】このようにして得られたビスアニル化合物(1)のテトラヒドロフラン(THF)溶液の吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルを日立製作所製F-2000型分光蛍光光度計を用いて測定した。結果を図1に示す。また、化合物(1)の熱重量分析((株)リガク製熱分析装置(TG-8110(入力補償型TG-DSC))を使用)を空气中、毎分10℃の昇温速度で行ったところ、試料の重量減少から判定される熱分解開始温度は275℃であり、高い耐熱性を示すことが判った。また、化合物(1)を0.0001パスカルの高真空下、200℃に加熱したが、昇華しな

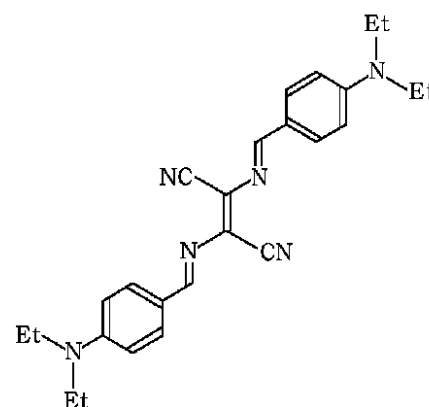
*いことが判った。

【0038】化合物(1)1部及びビスフェノールA・ポリカーボネート(帝人化成社製K-1300)99部をジクロロメタンに溶解し、アート紙上に塗工したところ、塗膜は鮮やかな赤色及び赤色蛍光を呈した。この塗膜の蛍光スペクトルを図2に示す。この塗膜の耐光性を63℃においてキセノンランプを光源とするフェードメーターで測定したところ、蛍光強度が半減する露光時間は80時間であった。比較のため、赤色蛍光色素のローダミンB1部及びビスフェノールA・ポリカーボネート(帝人化成社製K-1300)99部をジクロロメタンに溶解し、アート紙上に塗工し、同じ条件で測定したところ、蛍光強度が半減する露光時間は40時間であった。

【0039】＜比較例1＞酢酸17mlにDAMN1.1g及び4-N, N-ジエチルアミノベンズアルデヒド3.6gを加え、110～115℃で4時間加熱撹拌を行った。反応液をそのまま12時間程度放置し、析出物をろ過、少量の酢酸、つづいてメタノールで洗浄して2, 3-ビス[(4-ジエチルアミノベンジリデン)アミノ]プテ-2-エンジニトリル(化合物(2))を2.6g得た。

【0040】このようにして得られたビスアニル化合物(2)のTHF溶液の吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルを図3に示す。化合物(2)の相対蛍光強度は化合物(1)の約10分の1であり、本発明により得られた化合物(1)の蛍光強度は著しく大きいことがわかった。化合物(2)の熱重量分析を空气中、毎分10℃の昇温速度で行ったところ、熱分解開始温度は207℃であった。また、化合物(2)を0.0001パスカルの高真空下、200℃に加熱したところ、昇華することがわかった。

【0041】 化合物(2)



【0042】＜実施例2＞

〔合成方法(B)による製造例〕THF60mlにDAMN3.2g、4-N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒド5.8g及び濃硫酸1滴を加え、還流下4時間加熱撹拌を行った。反応液にメタノール60mlを加え、しばらく撹拌した後、析出した沈殿をろ過、水洗し

てモノアニル 8.1 g を得た。このモノアニル 2.8 g を酢酸 20 ml に採り、N, N - ジエチルアミノベンズアルデヒド 1.8 g を加え、還流下 3 時間加熱撹拌した。放冷後、ろ過、メタノールで洗浄して、2 - [(4 - ジエチルアミノベンジリデン) アミノ] - 3 - [(4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンジデン) アミノ] プテ - 2 - エンジニトリル (化合物 (3) : 前記の例示化合物 No. 7) を 3.3 g 得た。

【0043】得られたビスアニル化合物の¹H - NMR (溶剤 CDCl₃) によるスペクトルおよび赤外線吸収 (KBr 錠剤法) スペクトルの解析から、このものが上記の化合物 (3) であることが確認された。

ケミカルシフト δ : 1.19 ~ 1.28 (t + t , 12 H , - NCH₂CH₃) , 3.39 ~ 3.50 (q + q , 8 H , - NCH₂CH₃) , 6.19 ~ 6.34 (m , 2 H , phenyl proton) , 6.72 ~ 6.78 (m , 2 H , phenyl proton) , 7.17 ~ 7.21 (m , 1 H , phenyl proton) , 7.78 ~ 7.83 (m , 2 H , phenyl proton) , 8.39 ~ 8.54 (m , 2 H , - N = CH -)

特性吸収 : 2210 cm⁻¹ (CN) , 1630 cm⁻¹ (N = CH)

このようにして得られたビスアニル化合物 (3) の THF 溶液の吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルを図 4 に示す。化合物 (3) の相対蛍光強度は化合物 (1) のおよそ 1 / 2 であり、また、比較例 1 の化合物 (2) のおよそ 5 倍であった。このことから、ヒドロキシル基が置換することによって、大きく蛍光強度が増大することがわかった。

【0044】<実施例 3>

〔合成方法 (A - 2) による製造例〕ベンゼン 60 ml に DAMN 1.1 g、4 - N, N - ジエチルアミノサリチルアルデヒド 3.6 g 及びピペラジン数滴を加え、Dean - Stark トラップを用いて副生する水を除去しながら、還流下に加熱撹拌を 6 時間行った。反応液を室温まで冷却した後、析出物をろ過し、メタノールで洗浄して 2, 3 - ビス [(4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンジリデン) アミノ] プテ - 2 - エンジニトリル (化合物 (1') : 前記の例示化合物 No. 8) を 2.2 g 得た。このものが上記の化合物であることは¹H - NMR スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルの解析から確認された。このようにして得られたビスアニル化合物 (1') の吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルは実施例 1 によるものと全く同じであった。

【0045】<実施例 4>

〔合成方法 (A - 3) による製造例〕DMAc 70 g に DAMN 2.2 g、4 - N, N - ジエチルアミノサリチルアルデヒド 10.2 g 及び五酸化ニリン 4.0 g を加え、50 ~ 55 °C に加熱した。2 時間毎に五酸化ニリン

1 g を加え、この温度を保ちながら 6 時間撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、反応液を水 800 ml に注加し、アンモニア水にて中和した。析出物をろ過、水洗して粗生物 8.8 g を得た。このようにして得られたビスアニル化合物 (化合物 (4) : 前記の例示化合物 No. 8) の吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルは、いずれも実施例 1 によるものとほぼ同一であった。

【0046】<実施例 5>

〔合成方法 (A - 1) による製造例〕酢酸 10 ml に DAMN 0.19 g、8 - ヒドロキシ - 1, 1, 7, 7 - テトラメチルジユロリジン - 9 - カルボキサリデヒド 1.0 g を加え、実施例 1 と同様の条件で反応を行ったところ、赤色蛍光を示す色素化合物として 2, 3 - ビス [(8 - ヒドロキシ - 1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 H , 5 H - ピリド [3, 2, 1 - i j] キノリン - 9 - イルメチレン) アミノ] プテ - 2 - エンジニトリル (前記の例示化合物 No. 14) 0.39 g 得た。このものが上記の化合物であることは¹H - NMR スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルの解析から確認された。また、得られたビスアニル化合物の極大吸収波長は 593 nm (THF)、極大蛍光波長は 630 nm (THF) であった。

【0047】<実施例 6>

〔合成方法 (B) による製造例〕実施例 2 と同様にして DAMN および 4 - N, N - ジエチルアミノサリチルアルデヒドから脱水縮合して得られるモノアニル化合物 2.83 g を酢酸 20 ml 中に採り、ベンズアルデヒド 1.08 g を加え、還流下 4 時間加熱撹拌した。放冷後、ろ過、メタノールで洗浄し、2 - ベンジリデンアミノ - 3 - [(4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンジリデン) アミノ] プテ - 2 - エンジニトリル (前記の例示化合物 No. 1) を 1.50 g 得た。このものが上記の化合物であることは¹H - NMR スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルの解析から確認された。また、得られたビスアニル化合物の極大吸収波長は 561 nm (THF)、極大蛍光波長は 599 nm (THF) であった。

【0048】<実施例 7>

〔合成方法 (B) による製造例〕実施例 2 と同様にして DAMN および 4 - N, N - ジエチルアミノサリチルアルデヒドから脱水縮合して得られるモノアニル化合物 2.83 g を酢酸 20 ml 中に採り、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアルデヒド 1.76 g を加え、還流下 4 時間加熱撹拌した。放冷後、ろ過、メタノールで洗浄し、2 - [(4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンジリデン) アミノ] - 3 - [(2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イルメチレン) アミノ] プテ - 2 - エンジニトリル (前記の例示化合物 No. 5) を 3.80 g 得た。このものが上記の化合物であることは¹H - NMR スペクトル

ルおよび赤外線吸収スペクトルの解析から確認された。また、得られたビスアニル化合物の極大吸収波長は553nm (THF)、極大蛍光波長は602nm (THF)であった。

【0049】＜実施例8＞

〔合成方法(B)による製造例〕実施例2と同様にしてDAMNおよび4-N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒドから脱水縮合して得られるモノアニル化合物2.83gを酢酸20ml中に採り、3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド2.39gを加え、還流下4時間加熱撹拌した。放冷後、ろ過、メタノールで洗浄し、2-[(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジリデン)アミノ]-3-[(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンジリデン)アミノ]プテ-2-エンジニトリル(前記の例示化合物No.9)を2.56g得た。このものが上記の化合物であることは¹H-NMRスペクトルおよび赤外線吸収スペクトルの解析から確認された。また、得られたビスアニル化合物の極大吸収波長は557.5nm (THF)、極大蛍光波長は597nm (THF)であった。

【0050】＜実施例9＞

〔合成方法(B)による製造例〕実施例2と同様にしてDAMNおよび4-N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒドから脱水縮合して得られるモノアニル化合物2.83gを酢酸20ml中に採り、サリチルアルデヒド1.25gを加え、還流下4時間加熱撹拌した。放冷後、ろ過、メタノールで洗浄し、2-[(2-ヒドロキシベンジリデン)アミノ]-3-[(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンジリデン)アミノ]プテ-2-エンジニトリル(前記の例示化合物No.2)を2.55g得た。このものが上記の化合物であることは¹H-NMRスペクトルおよび赤外線吸収スペクトルの解析が*

*ら確認された。また、得られたビスアニル化合物の極大吸収波長は529nm (THF)、極大蛍光波長は597nm (THF)であった。

【0051】＜実施例10＞実施例1で得た化合物

(1)で示されるビスアニル化合物0.2gをポリカーボネート樹脂1kgに配合し、加熱シリンダー温度200~240で溶融混練し、常法により厚さ2mmの板に射出成形したところ、耐光性、対昇華堅牢性の良好な鮮明な蛍光性赤色に着色されたポリカーボネート樹脂板を得た。

【0052】＜実施例11＞実施例1で得た化合物

(1)で示されるビスアニル化合物80mgと塩化ビニル樹脂16gをメチルエチルケトンに溶解した後、この樹脂溶液をヘキサン中に滴下し、生じた沈殿をろ別、乾燥したところ、鮮明な蛍光性赤色に着色された塩化ビニル樹脂粉を得た。この樹脂粉を加熱成形したところ、耐光性に優れた蛍光性赤色に着色された塩化ビニル樹脂板を得た。

【0053】

20 【発明の効果】本発明のビスアニル化合物は、耐熱性及び耐光性に優れ、昇華性を示さない着色剤または蛍光色素として有用である。

【図面の簡単な説明】

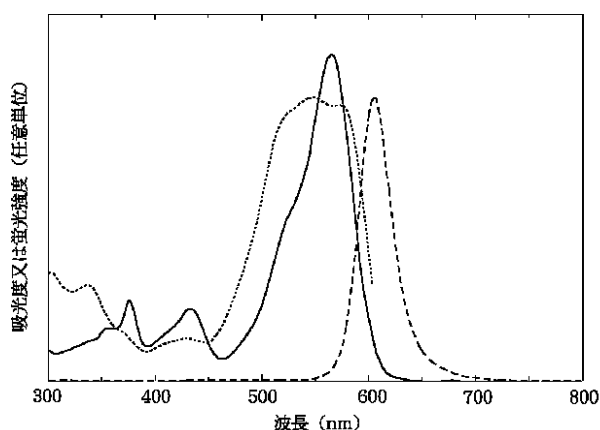
【図1】 本発明の化合物(1)の吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルである。

【図2】 本発明の化合物(1)を含む塗膜の吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルである。

【図3】 本発明の化合物(2)の吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルである。

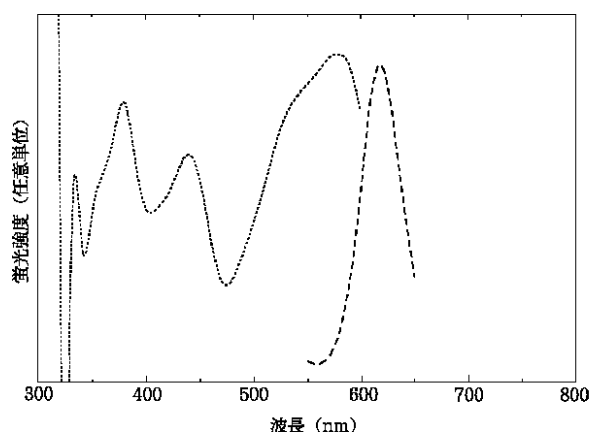
【図4】 本発明の化合物(3)の吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルである。

【図1】



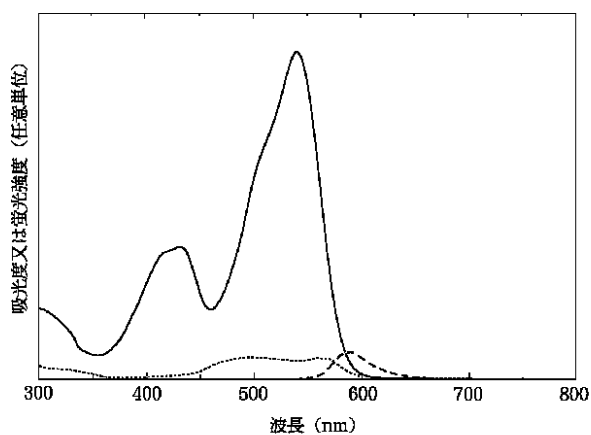
— 吸収スペクトル
 - - - 蛍光スペクトル (Ex: 548nm)
 蛍光励起スペクトル (Em: 602nm)

【図2】



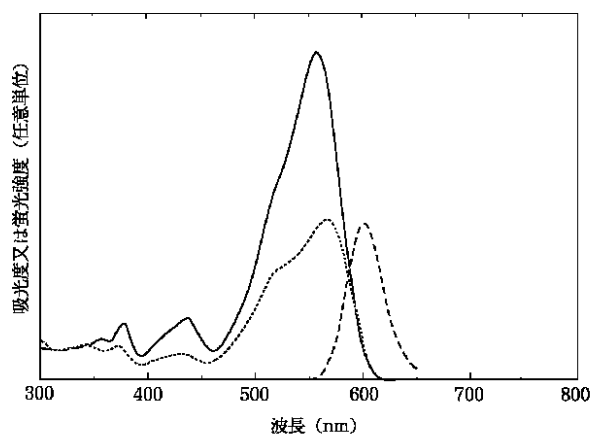
- - - 蛍光スペクトル (Ex: 548nm)
 蛍光励起スペクトル (Em: 602nm)

【図3】



— 吸収スペクトル
 ---- 蛍光スペクトル (Ex: 548nm)
 蛍光励起スペクトル (Em: 602nm)

【図4】



— 吸収スペクトル
 ---- 蛍光スペクトル (Ex: 565nm)
 蛍光励起スペクトル (Em: 598nm)

【手続補正書】

【提出日】平成14年7月25日(2002.7.25)

*【補正方法】変更

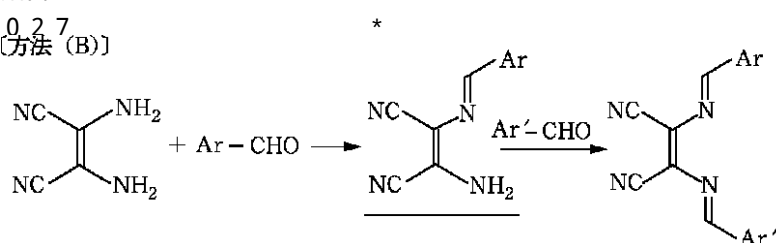
【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0027】

【補正対象項目名】0027
 [方法(B)]



【手続補正2】

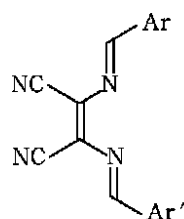
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

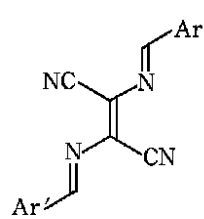
【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】



(A) シス型

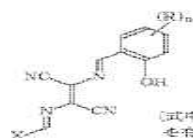


(B) トランス型

专利名称(译)	荧光二烷基化合物，荧光着色剂及其制备方法		
公开(公告)号	JP2003238833A	公开(公告)日	2003-08-27
申请号	JP2002043114	申请日	2002-02-20
[标]申请(专利权)人(译)	大日精化工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	大日精化工业株式会社		
[标]发明人	佐々木誠七 田中教雄		
发明人	佐々木 誠七 田中 教雄		
IPC分类号	C09K11/06 C07C253/30 C07C255/61 C09B55/00		
FI分类号	C09B55/00.B C07C253/30 C07C255/61 C09K11/06		
F-TERM分类号	4H006/AA01 4H006/AA02 4H006/AA03 4H006/AB48 4H006/AB92 4H006/QN30		
其他公开文献	JP4204793B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供可用作荧光染料的荧光双-苯胺化合物，光学记录材料，电致发光材料，染料激光等，具有黄色至红色的清晰荧光，并且具有优异的耐热性和耐光性，及其制备方法。提供。荧光bisanil化合物，其发射黄色至红色光，由下列通式表示。



〔式中、 R は置換基を、 n は1~4の整数を、 X は置換基を有してよい炭素原子又は酸素原子を表す。〕