

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/136619

発行日 平成29年2月9日(2017.2.9)

(43) 国際公開日 平成26年9月12日(2014.9.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9K 11/06 (2006.01)	CO9K 11/06	4CO71
HO1L 33/50 (2010.01)	HO1L 33/00 410	5F142
CO7D 493/08 (2006.01)	CO7D 493/08 C	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

出願番号 特願2015-504251 (P2015-504251)	(71) 出願人 301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/054546	
(22) 国際出願日 平成26年2月25日(2014.2.25)	
(31) 優先権主張番号 特願2013-43145 (P2013-43145)	(71) 出願人 304023318 国立大学法人静岡大学 静岡県静岡市駿河区大谷836
(32) 優先日 平成25年3月5日(2013.3.5)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100156845 弁理士 山田 威一郎
	(74) 代理人 100124431 弁理士 田中 順也
	(74) 代理人 100174160 弁理士 水谷 馨也
	(74) 代理人 100124039 弁理士 立花 顕治

最終頁に続く

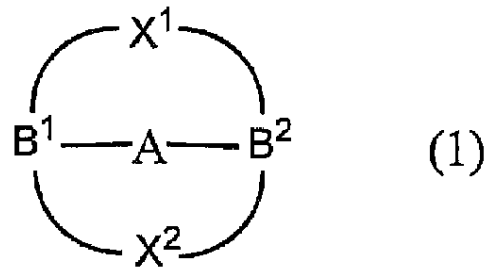
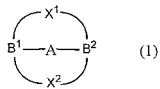
(54) 【発明の名称】 光アップコンバージョン発光体

(57) 【要約】

【課題】 高い光アップコンバージョン収率を有する新規な有機系光アップコンバージョン発光体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される化合物からなる、光アップコンバージョン発光体。

【化1】



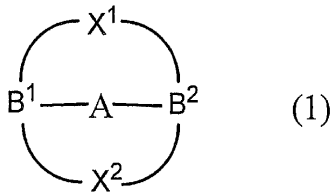
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される化合物からなる、光アップコンバージョン発光体。

【化 1】

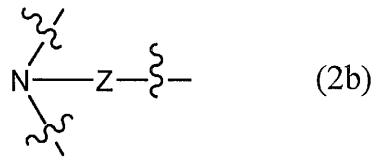
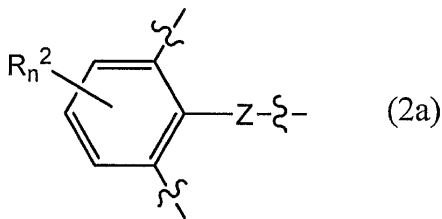


10

[一般式(1)中、基Aは、置換基を有することがある縮合環数が3~5の多環芳香族化合物の2価の残基を示す。

基B¹及び基B²は、それぞれ独立して、下記一般式(2a)または(2b)で表される3価の基を示す。

【化 2】



20

[一般式(2a)及び(2b)中、基Zが基Aと結合しており、残りの2つの結合手がそれぞれ基X¹及び基X²と結合しており、基Zは、単結合、または飽和もしくは不飽和であり、直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基を示す。R_n²は、0~3個の置換基であって、ベンゼン環上の水素原子と置換しており、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、水酸基、またはアミノ基を示す。]

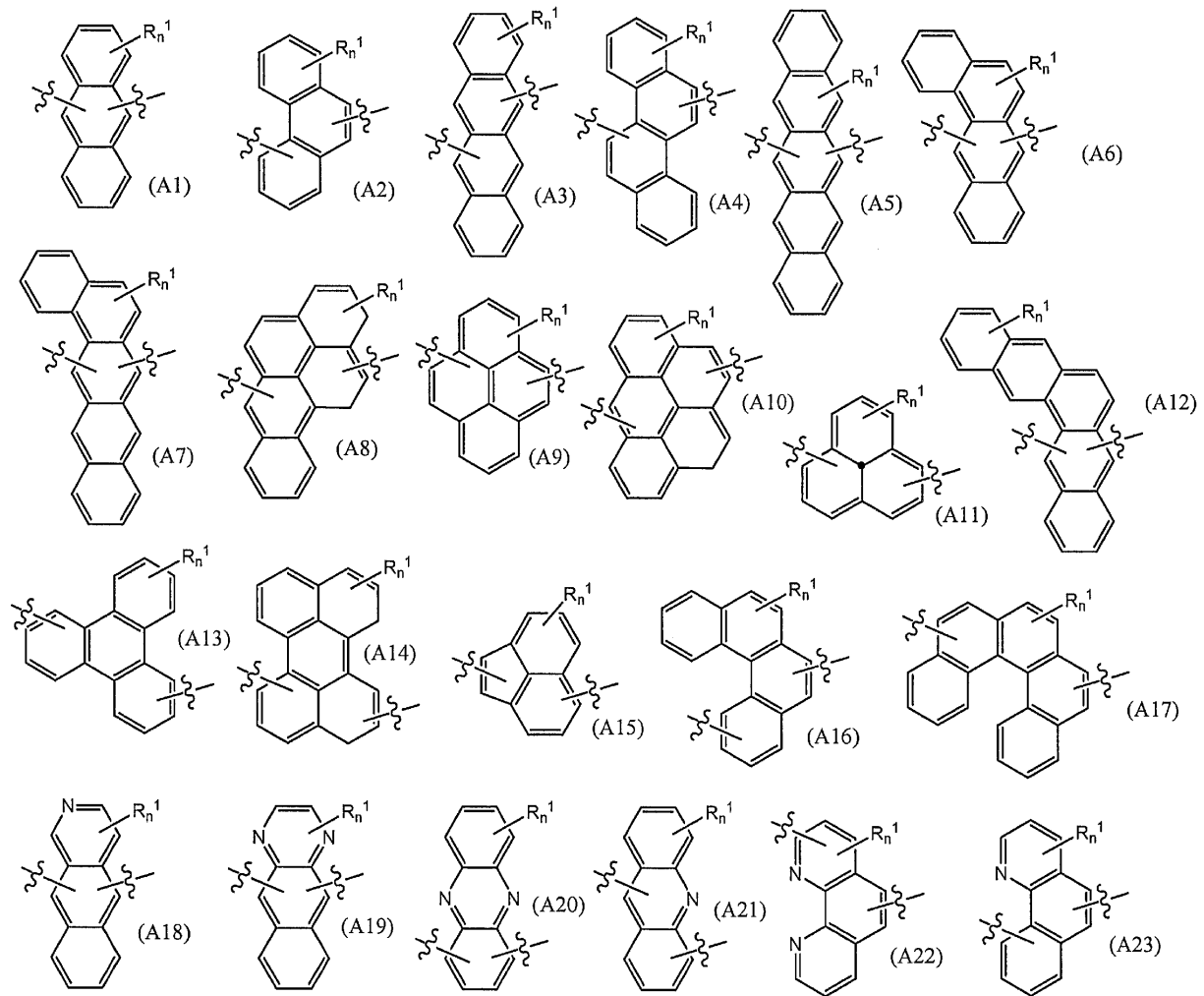
基X¹及び基X²は、それぞれ独立して、エーテル結合、エステル結合、アミド結合及びスルフィド結合からなる群から選択された少なくとも一種の結合を有することがある炭素数2以上の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を示す。]

30

【請求項 2】

一般式(1)において、基Aが、下記一般式(A1)~(A23)で表される多環芳香族化合物残基のいずれかである、請求項1に記載の光アップコンバージョン発光体。

【化 3】



10

20

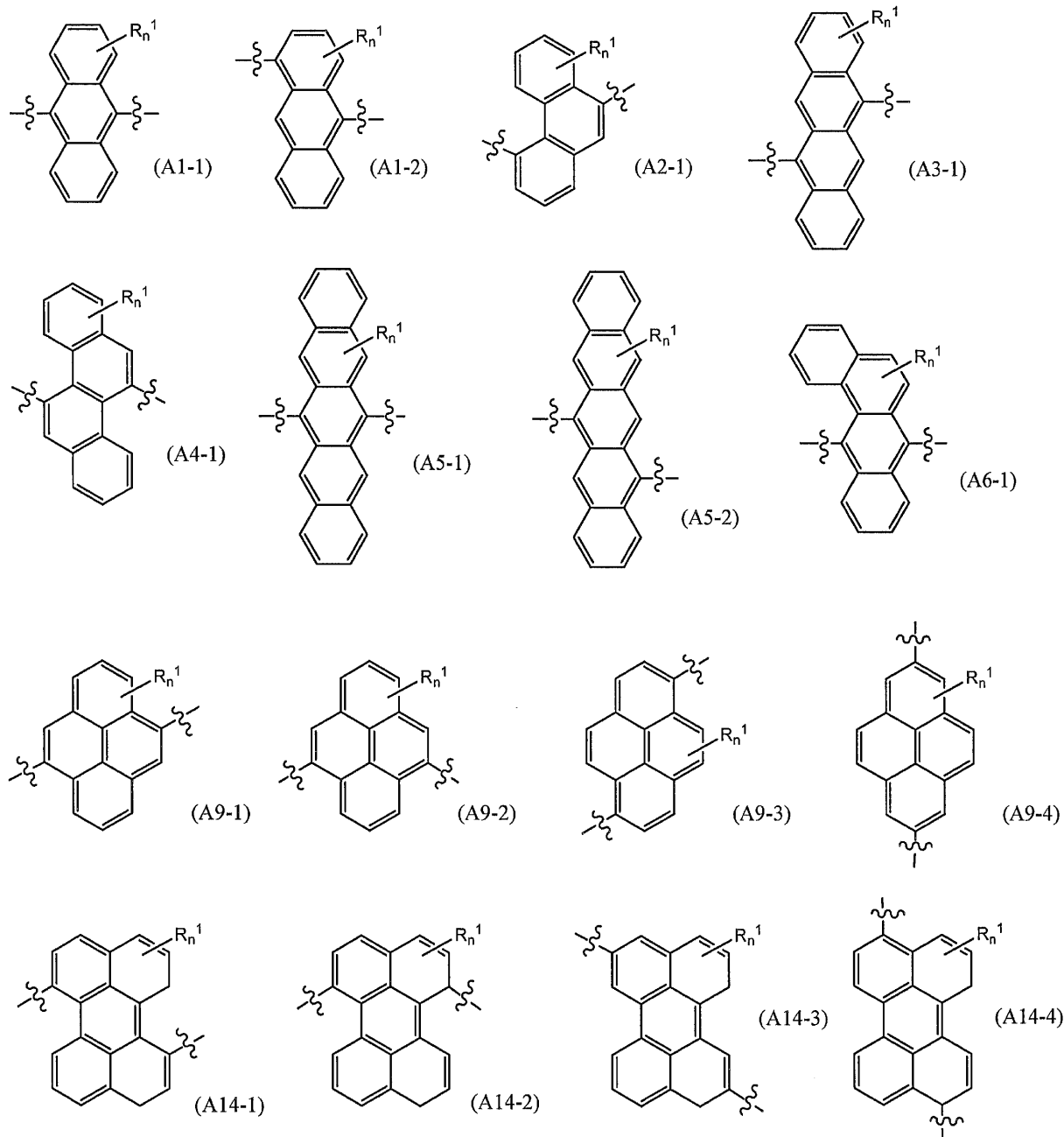
30

〔一般式(A1)～(A23)中、2価の結合手は、それぞれ芳香環上の水素原子と置換可能な任意の位置に存在する。R_n¹は、0個以上の置換基であって、それぞれ芳香環に結合した水素原子と置換しており、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、水酸基、またはアミノ基を示す。〕

【請求項 3】

一般式(1)において、基Aが、下記一般式(A1-1)、(A1-2)、(A2-1)、(A3-1)、(A4-1)、(A5-1)、(A5-2)、(A6-1)、(A9-1)、(A9-2)、(A9-3)、(A9-4)、(A14-1)、(A14-2)、(A14-3)、及び(A14-4)で表される多環芳香族化合物残基のいずれかである、請求項1または2に記載の光アップコンバージョン発光体。

【化 4】



10

20

30

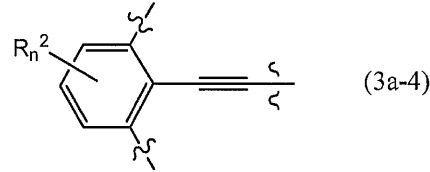
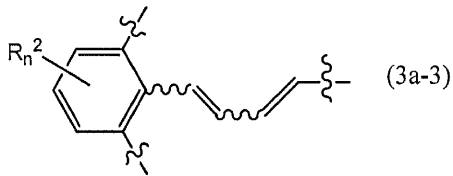
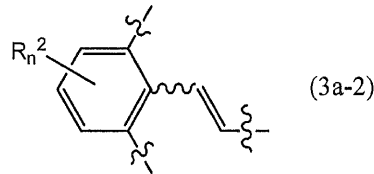
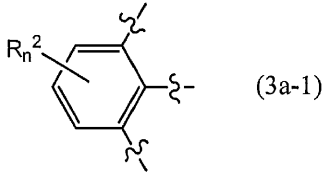
40

[一般式 (A1-1)、(A1-2)、(A2-1)、(A3-1)、(A4-1)、(A5-1)、(A5-2)、(A6-1)、(A9-1)、(A9-2)、(A9-3)、(A9-4)、(A14-1)、(A14-2)、(A14-3)、及び (A14-4) 中、 R_n^1 は、上記の一般式 (A1) ~ (A23) と同様である。]

【請求項 4】

基 B^1 及び基 B^2 は、それぞれ独立して、下記一般式 (3a-1) ~ (3a-4) で表される 3 個の基のいずれかである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光アップコンバージョン発光体。

【化 5】



10

[一般式 (3 a - 1) ~ (3 a - 4) 中、 R_n^2 は、一般式 (2 a) と同様である。]

【請求項 5】

一般式 (1) において、基 X^1 及び基 X^2 は、それぞれ独立して、エーテル結合、エステル結合、アミド結合及びスルフィド結合からなる群から選択された少なくとも一種の結合を有することがある炭素数が 5 ~ 10 の直鎖のアルキレン基である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光アップコンバージョン発光体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光アップコンバージョン発光体と、光増感剤とを含む、光アップコンバージョン材料。

20

【請求項 7】

溶媒、樹脂、またはガラスをさらに含む、請求項 6 に記載の光アップコンバージョン材料。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載の光アップコンバージョン材料に光を照射することにより、前記照射した光よりも短波長の光を発光させる、光波長の変換方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、長波長光を短波長光に変換する光アップコンバージョン発光体、及びこれを含む光アップコンバージョン材料に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、長波長光を短波長光に変換する光アップコンバージョン発光体が知られている。光アップコンバージョン発光体としては、希土類元素などを用いた無機系光アップコンバージョン発光体が知られている。無機系光アップコンバージョン発光体は、赤外レーザー光を可視光に変換する IR カードなどに応用され、既に実用化されている。

【0003】

一方、有機化合物を用いた有機系光アップコンバージョン発光体では、有機化合物が有する強くて幅広い吸収スペクトルを用いることにより、無機系光アップコンバージョン発光体よりも、幅広い波長かつ低い入射パワーでの光アップコンバージョンが可能となることが知られている。有機系光アップコンバージョン発光体の用途としては、例えば、有機太陽電池などが挙げられる。有機太陽電池において、太陽光から自由電荷担体を発生させるのは紫外光及び青色光である。そこで、有機太陽電池に有機系光アップコンバージョン発光体を用いることにより、緑色、赤色などの長波長光を青色光などの短波長光に変換し、有機太陽電池の光電変換効率を高めることなどが期待されている。このように、近年、有機系光アップコンバージョン発光体が注目を集めてきている（例えば、特許文献 1、非特許文献 1 及び 2 を参照）。

40

【0004】

50

有機系光アップコンバージョン発光体は、一般に、光増感剤と共に用いられ、有機系光アップコンバージョン材料として使用される。現在知られている有機系光アップコンバージョン材料における光アップコンバージョンの機構としては、例えば次のような機構が挙げられる。まず、基底状態にある光増感剤分子 (1A) が、光エネルギーを吸収して励起一重項状態 ($^1A^*$) へと遷移する ($^1A + h\nu \rightarrow ^1A^*$)。次に、速やかに励起三重項状態 ($^3A^*$) へと系間交差を起こし ($^1A^* \rightarrow ^3A^*$)、光増感剤分子の励起三重項状態から発光体分子にエネルギーが受け渡される。これにより、光増感剤分子はエネルギーを失ってその基底状態に戻る。一方、基底状態にあった発光体分子 (1E) が、励起三重項 ($^3E^*$) へと変化する (三重項 - 三重項エネルギー移動: $^3A^* + ^1E \rightarrow ^1A + ^3E^*$)。励起三重項状態へ変化した発光体分子の濃度が高まると、励起三重項状態へ変化した発光体分子同士の相互作用が効率よく起きようになり、励起三重項状態へ変化した一方の発光体分子から他方の発光体分子にエネルギーが移動する。このとき、励起三重項状態へ変化した一方の発光体分子は基底状態に戻り、他方は励起一重項状態へと変化する (三重項 - 三重項消滅過程: $^3E^* + ^3E^* \rightarrow ^1E + ^1E^*$)。そして、この励起一重項状態へ変化した発光体分子から、蛍光として、アップコンバージョンされた発光 ($^1E^* \rightarrow ^1E + h\nu_f$) が生じる。このような機構は、「三重項-三重項アップコンバージョン」、「光化学アップコンバージョン」などと呼ばれている。

10

【0005】

以上のような機構を考慮すると、有機系光アップコンバージョン材料では、発光体の励起三重項状態のエネルギーが励起一重項状態のエネルギーの半分程度である必要がある。このため、発光体としては、芳香環骨格をもつ分子などが用いられている。また、光増感剤としては、高効率に励起三重項状態を生成する有機金属錯体などが用いられている。

20

【0006】

例えば、青色発光領域の光アップコンバージョン発光体として、アントラセン、9,10-ジフェニルアントラセンなどが知られている。しかしながら、これらの発光体を用いた光アップコンバージョン収率 (長波長光から短波長光への変換収率) は、3~5%程度と低く、より高い光アップコンバージョン収率を有する新規な有機系光アップコンバージョン材料の開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【特許文献1】特表2008-506798号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Ceroni, P. Energy up-conversion by low-power excitation: new applications of an old concept. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany) 2011, 17, 9560-4.

【非特許文献2】Trupke, T.; Shalav, a.; Richards, B. S.; Würfel, P.; Green, M. a. Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight. Solar Energy Materials and Solar Cells 2006, 90, 3327-3338.

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、高い光アップコンバージョン収率を実現する新規な有機系光アップコンバージョン発光体、及びこれを含む光アップコンバージョン材料を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記のような課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、上記の一般式(1)で表される化合物を光アップコンバージョン発光体として用いることにより、高

50

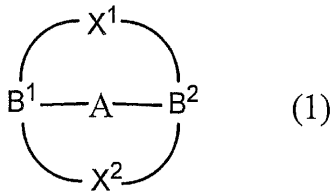
い光アップコンバージョン収率を有する光アップコンバージョン材料が得られることが明らかとなった。本発明は、このような知見に基づいて、さらに検討を重ねることにより完成された発明である。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項 1 . 下記一般式 (1) で表される化合物からなる、光アップコンバージョン発光体。

【化 1】

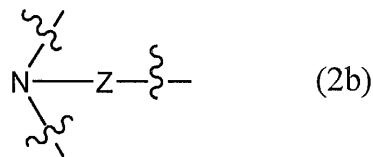
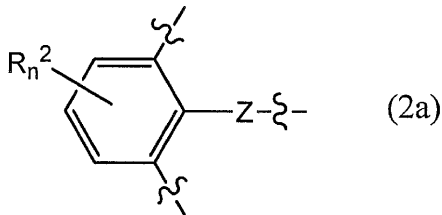


10

[一般式 (1) 中、基 A は、置換基を有することがある縮合環数が 3 ~ 5 の多環芳香族化合物の 2 価の残基を示す。

基 B¹ 及び基 B² は、それぞれ独立して、下記一般式 (2 a) または (2 b) で表される 3 価の基を示す。

【化 2】



20

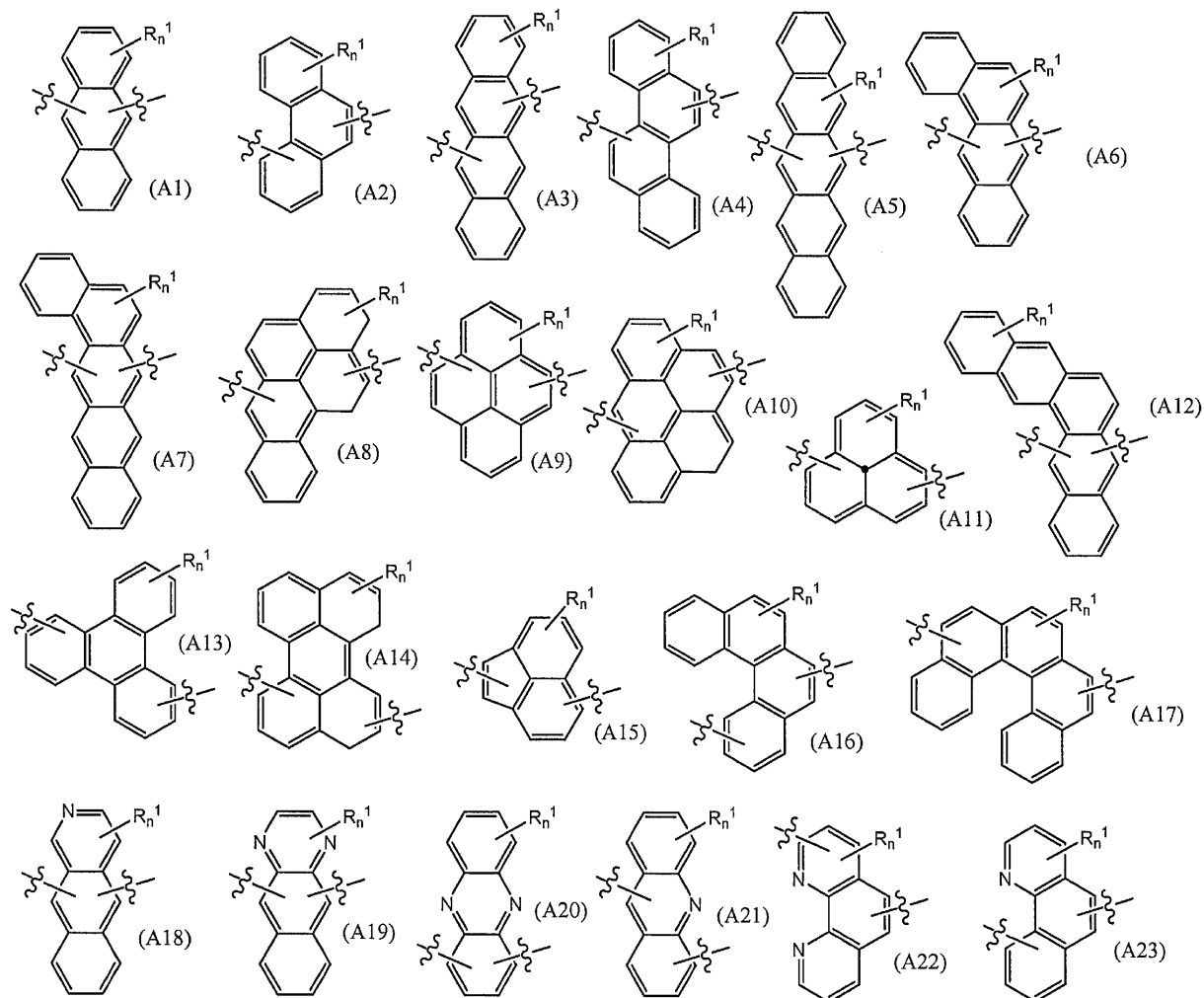
[一般式 (2 a) 及び (2 b) 中、基 Z が基 A と結合しており、残りの 2 つの結合手がそれぞれ基 X¹ 及び基 X² と結合しており、基 Z は、単結合、または飽和もしくは不飽和であり、直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基を示す。R_n² は、0 ~ 3 個の置換基であって、ベンゼン環上の水素原子と置換しており、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、水酸基、またはアミノ基を示す。]

30

基 X¹ 及び基 X² は、それぞれ独立して、エーテル結合、エステル結合、アミド結合及びスルフィド結合からなる群から選択された少なくとも一種の結合を有することがある炭素数 2 以上の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を示す。]

項 2 . 一般式 (1) において、基 A が、下記一般式 (A 1) ~ (A 2 3) で表される多環芳香族化合物残基のいずれかである、項 1 に記載の光アップコンバージョン発光体。

【化 3】



10

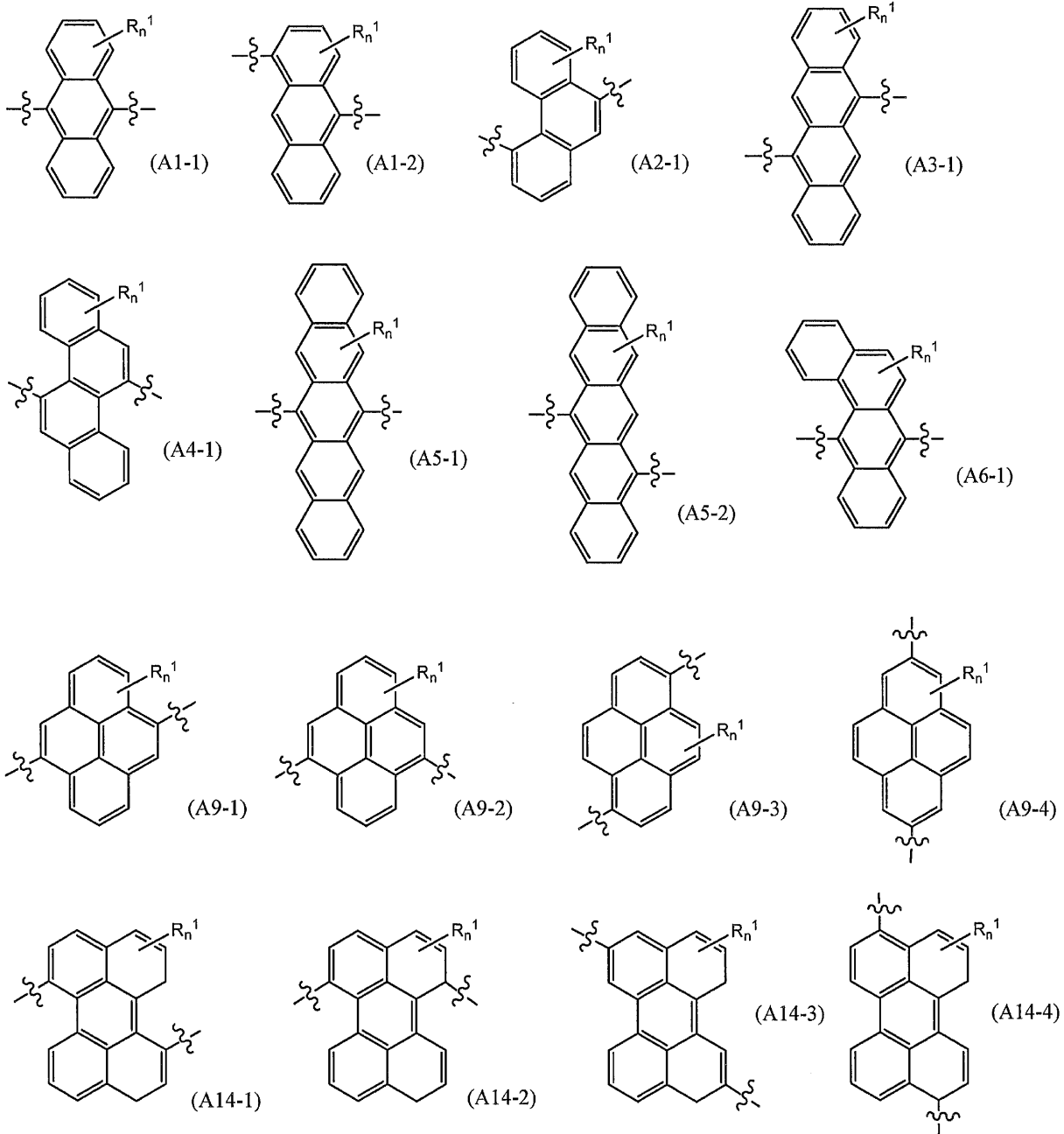
20

30

[一般式(A1)~(A23)中、2価の結合手は、それぞれ芳香環上の水素原子と置換可能な任意の位置に存在する。 R_n^1 は、0個以上の置換基であって、それぞれ芳香環に結合した水素原子と置換しており、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、水酸基、またはアミノ基を示す。]

項3. 一般式(1)において、基Aが、下記一般式(A1-1)、(A1-2)、(A2-1)、(A3-1)、(A4-1)、(A5-1)、(A5-2)、(A6-1)、(A9-1)、(A9-2)、(A9-3)、(A9-4)、(A14-1)、(A14-2)、(A14-3)、及び(A14-4)で表される多環芳香族化合物残基のいずれかである、項1または2に記載の光アップコンバージョン発光体。

【化 4】



10

20

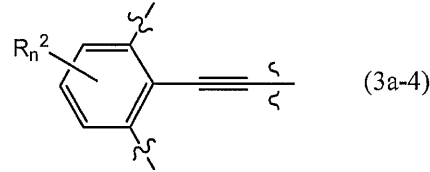
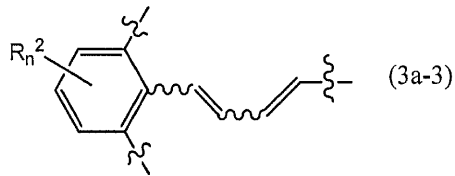
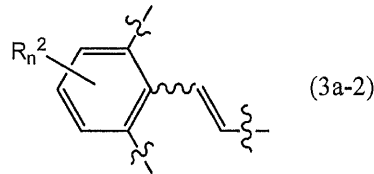
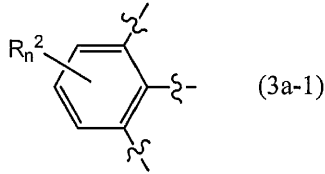
30

40

[一般式(A1-1)、(A1-2)、(A2-1)、(A3-1)、(A4-1)、(A5-1)、(A5-2)、(A6-1)、(A9-1)、(A9-2)、(A9-3)、(A9-4)、(A14-1)、(A14-2)、(A14-3)、及び(A14-4)中、 R_n^1 は、上記の一般式(A1)~(A23)と同様である。]

項4. 基 B^1 及び基 B^2 は、それぞれ独立して、下記一般式(3a-1)~(3a-4)で表される3個の基のいずれかである、項1~3のいずれかに記載の光アップコンバージョン発光体。

【化5】



10

[一般式(3a-1)~(3a-4)中、 R_n^2 は、一般式(2a)と同様である。]

項5. 一般式(1)において、基 X^1 及び基 X^2 は、それぞれ独立して、エーテル結合、エステル結合、アミド結合及びスルフィド結合からなる群から選択された少なくとも一種の結合を有することがある炭素数が5~10の直鎖のアルキレン基である、項1~4のいずれかに記載の光アップコンバージョン発光体。

項6. 項1~5のいずれかに記載の光アップコンバージョン発光体と、光増感剤とを含む、光アップコンバージョン材料。

項7. 溶媒、樹脂、またはガラスをさらに含む、項6に記載の光アップコンバージョン材料。

20

項8. 項6または7に記載の光アップコンバージョン材料に光を照射することにより、照射した光よりも短波長の光を発光させる、光波長の変換方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高い光アップコンバージョン収率を実現する光アップコンバージョン発光体及びこれを含む光アップコンバージョン材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1で得られた光アップコンバージョン材料による発光の波長と発光強度との関係を示すグラフである。

30

【図2】実施例3で得られた光アップコンバージョン材料による発光の波長と発光強度との関係を示すグラフである。

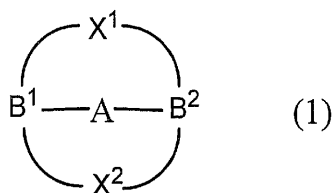
【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の光アップコンバージョン発光体は、下記一般式(1)で表される化合物からなることを特徴とする。

【0015】

【化6】



40

【0016】

本発明において、「光アップコンバージョン発光体」とは、吸収した光よりも短波長の光を発する化合物をいう。以下、本発明の光アップコンバージョン発光体、及びこれを含む光アップコンバージョン材料について詳述する。

【0017】

50

【光アップコンバージョン発光体】

光アップコンバージョン発光体は、上記の一般式(1)で表される化合物であり、後述の光アップコンバージョン材料が吸収した光よりも短波長光を発光する機能を有する。一般式(1)において、基Aは、基B¹及び基B²と結合している。また、基B¹、基X¹、基B²、及び基X²はこの順に結合して環を形成しており、この環の中に基Aが位置している。

【0018】

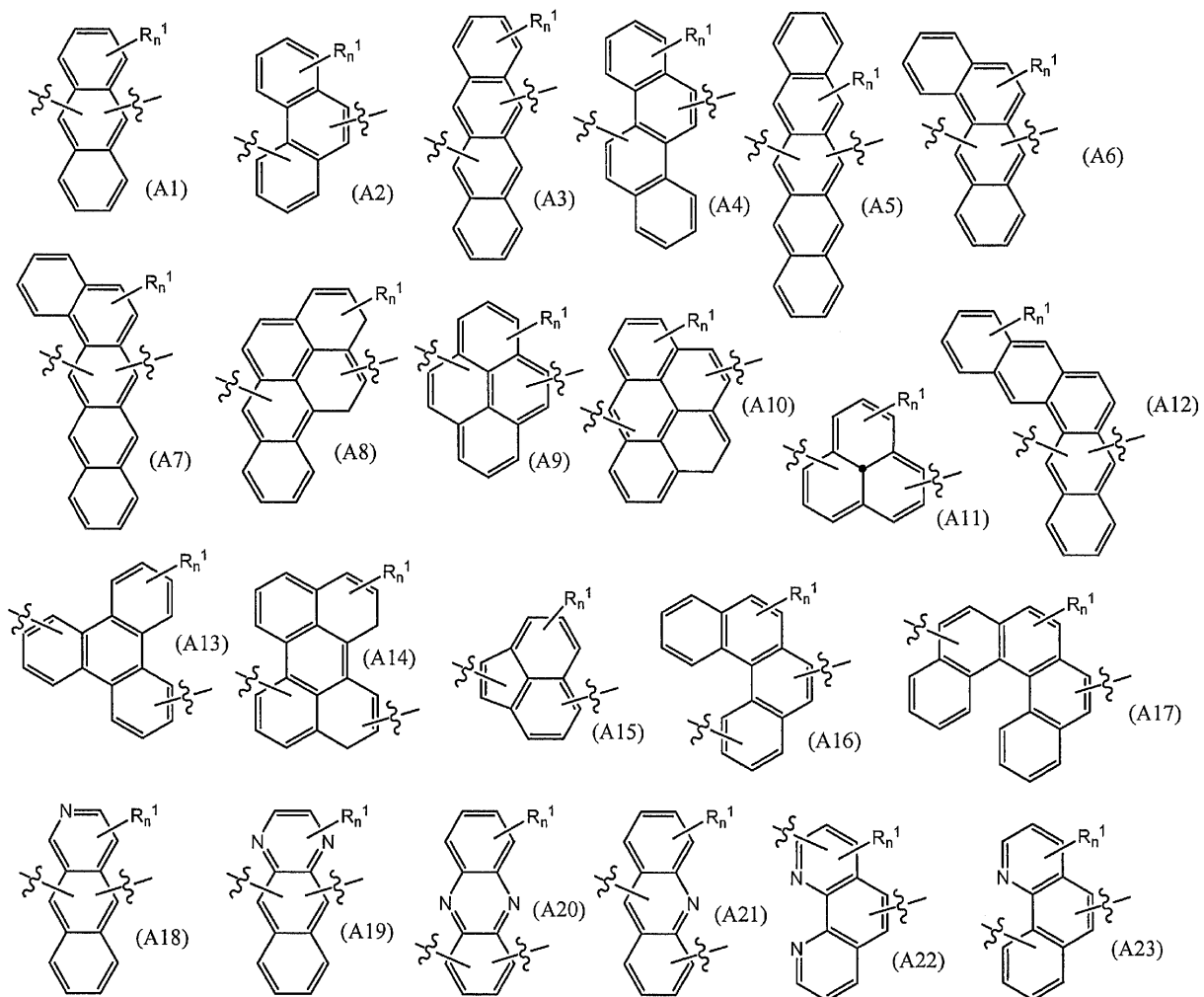
一般式(1)において、基Aは、置換基を有することがある縮合環数が3~5の多環芳香族化合物の2価の残基を示す。基Aを構成する芳香環としては、例えば、ベンゼン環、シクロペンタジエニル環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、フラン環、チオフェン環、シロール環などが挙げられる。

【0019】

基Aの具体例としては、例えば、下記一般式(A1)~(A23)で表される多環芳香族化合物残基が挙げられる。

【0020】

【化7】



【0021】

一般式(A1)~(A23)において、2価の結合手の位置は、特に制限されず、それぞれ芳香環上の水素原子と置換可能な任意の位置に存在する。2価の結合手は、それぞれ、同一または互いに隣接する芳香環上に存在することが好ましい。これにより、環の大きさを小さくすることができ、発光体間の相互作用が起こりやすくなり、光アップコンバージョン収率をより高めることが可能となると考えられる。また、2価の結合手は、結合手

10

20

30

40

50

が無い場合にラジカルが発生しやすい位置にあることが好ましい。このような位置に結合手が存在することにより、これらの位置でラジカルが発生することが阻止され、ラジカル反応によって発光体同士が反応して2量体となり、光アップコンバージョン収率が低下することを抑制することができる。

【0022】

一般式(A1)～(A23)において、 R_n^1 は、0個以上の置換基であって、それぞれ芳香環に結合した水素原子と置換している。 R_n^1 の数の上限値は、一般式(A1)～(A23)の芳香環に結合した水素原子の数によって異なるが、通常0～8個程度、好ましくは0～4程度である。0個以上の R_n^1 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、水酸基、またはアミノ基を示す。 R_n^1 が、アルキル基またはアルコキシ基である場合、炭素数としては特に制限されないが、基Aの立体障害を小さくし、発光体間の相互作用を起りやすくする観点からは、好ましくは1～4程度が挙げられる。

10

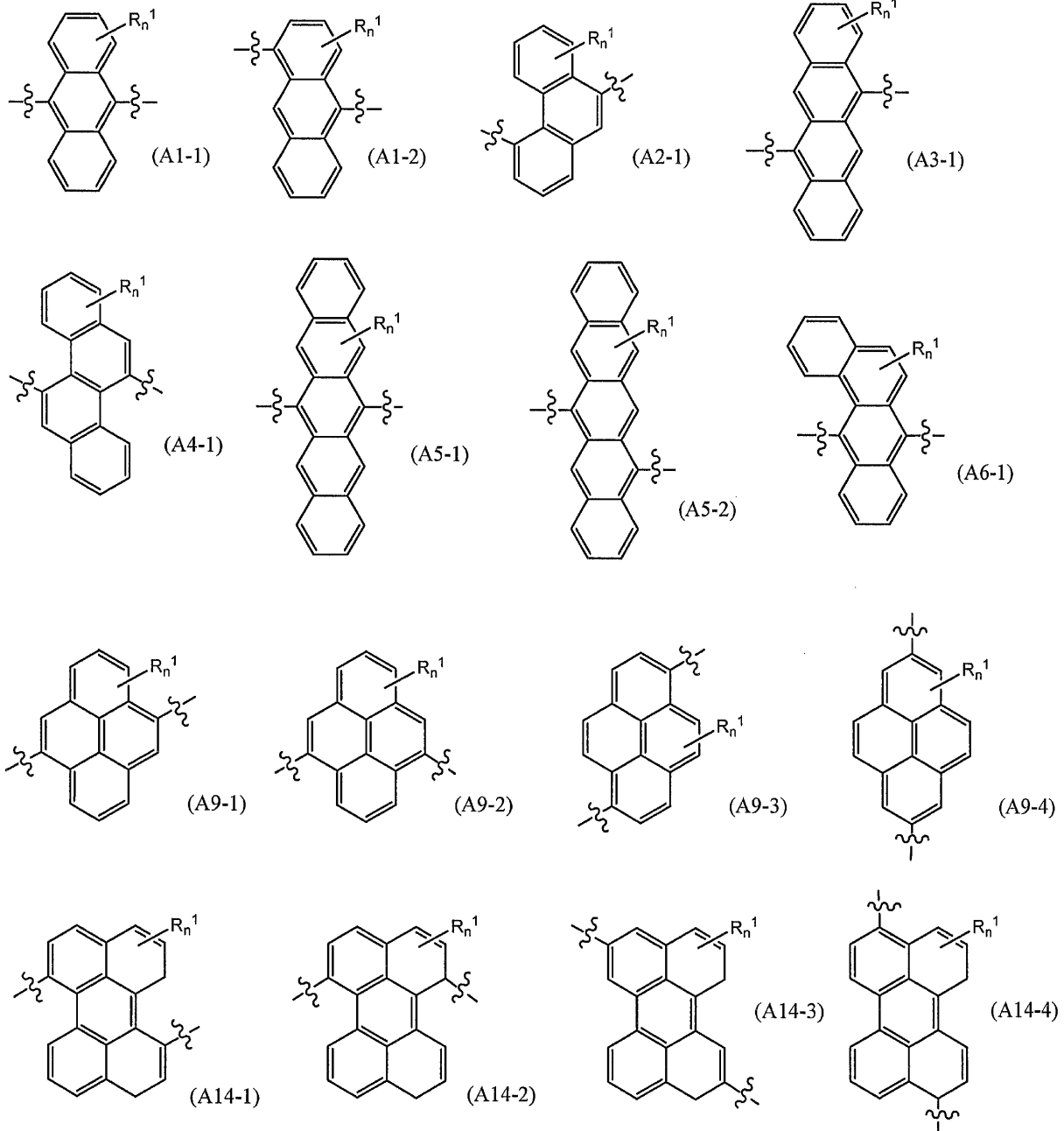
【0023】

一般式(1)において、好ましい基Aとしては、下記一般式(A1-1)、(A1-2)、(A2-1)、(A3-1)、(A4-1)、(A5-1)、(A5-2)、(A6-1)、(A9-1)、(A9-2)、(A9-3)、(A9-4)、(A14-1)、(A14-2)、(A14-3)、及び(A14-4)で表される多環芳香族化合物残基が挙げられる。基Aがこれらの構造を有することにより、発光体は、基Aの中央部分において、基 B^1 、基 X^1 、基 B^2 、及び基 X^2 によって形成された環が基Aを囲む構造となる。このような構造を有する発光体間では、相互作用が起りやすくなり、光アップコンバージョン収率をより高めることが可能になると考えられる。また、これらの構造を有する基Aの2つの結合手は、それぞれ、結合手がない場合にはラジカルが発生しやすい炭素原子上に位置している。すなわち、これらの構造では、基Aの2つの結合手によって、これらの位置でラジカルが発生することが阻止されている。よって、ラジカル反応によって発光体同士が反応して2量体となり、光アップコンバージョン収率が低下することが、効果的に抑制されていると考えられる。

20

【0024】

【化 8】



10

20

30

40

【0025】

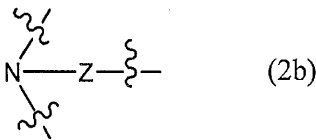
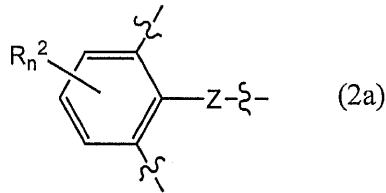
一般式(A1-1)、(A1-2)、(A2-1)、(A3-1)、(A4-1)、(A5-1)、(A5-2)、(A6-1)、(A9-1)、(A9-2)、(A9-3)、(A9-4)、(A14-1)、(A14-2)、(A14-3)、及び(A14-4)において、 R_n^1 は、上記の一般式(A1)~(A23)と同様である。

【0026】

一般式(1)において、基 B^1 及び基 B^2 は、それぞれ独立して、下記一般式(2a)または(2b)で表される3価の基を示す。

【0027】

【化9】



【0028】

一般式(2a)及び(2b)において、基Zが、基Aの2つの結合手とそれぞれ結合している。また、一般式(2a)及び(2b)の残りの2つの結合手は、それぞれ一般式(1)の基X¹及び基X²と結合している。

10

【0029】

一般式(2a)及び(2b)において、基Zは、単結合、または飽和もしくは不飽和であり、直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基を示す。また、一般式(2a)において、R_n²は、0~3個の置換基であって、ベンゼン環上の水素原子と置換しており、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、水酸基、またはアミノ基を示す。R_n²がアルキル基またはアルコキシ基である場合、炭素数としては特に制限されないが、基B¹及び基B²の立体障害を小さくし、発光体間の相互作用を起こりやすくする観点からは、好ましくは1~4程度が挙げられる。

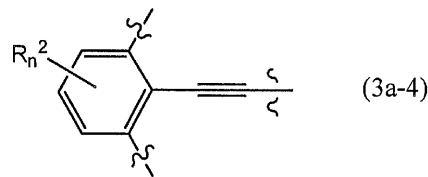
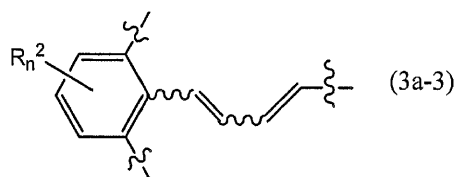
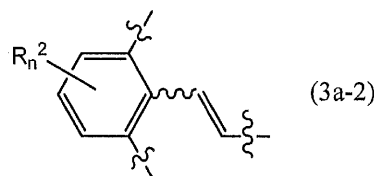
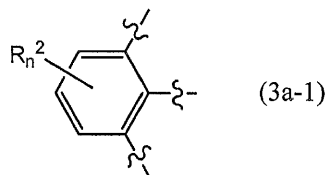
【0030】

基B¹及び基B²の具体例としては、それぞれ独立に、下記一般式(3a-1)~(3a-4)で表される3価の基が挙げられる。

20

【0031】

【化10】



30

【0032】

一般式(3a-1)~(3a-4)のR_n²は、それぞれ、上記の一般式(2a)及び(2b)のR_n²と同じである。

【0033】

一般式(1)において、基X¹及び基X²は、それぞれ、2価の結合手の一方が基B¹と結合しており、他方が基B²と結合している。基X¹及び基X²は、それぞれ独立して、エーテル結合、エステル結合、アミド結合及びスルフィド結合からなる群から選択された少なくとも一種の結合を有することがある炭素数2以上の直鎖または分岐鎖のアルキレン基である。基X¹及び基X²の立体障害を小さくし、発光体間の相互作用を起こりやすくする観点からは、基X¹及び基X²は、好ましくは、エーテル結合、エステル結合、アミド結合及びスルフィド結合からなる群から選択された少なくとも一種の結合を有することがある炭素数が5~10の直鎖のアルキレン基が挙げられ、より好ましくは炭素数が5~10の直鎖のアルキレン基またはエーテル結合を有する炭素数が5~10の直鎖のアルキレン基が挙げられる。

40

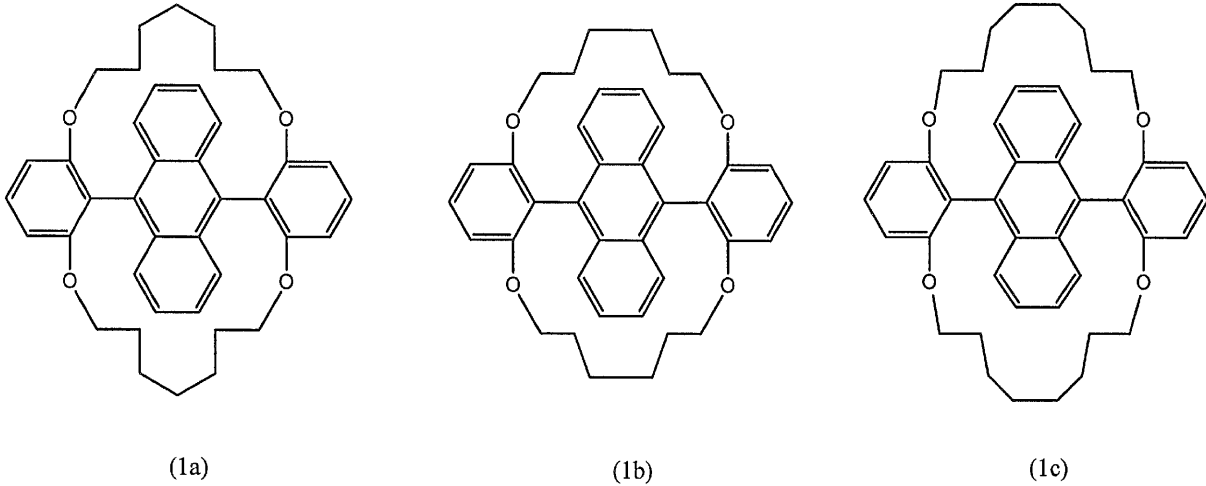
【0034】

50

一般式(1)で表される化合物の具体例としては、下記式(1a)、(1b)、及び(1c)で表される化合物などが挙げられる。

【0035】

【化11】



10

【0036】

一般式(1)で表される化合物の製造方法としては、特に制限されず、公知の合成方法により製造することができる。一般式(1)で表される化合物の製造方法を上記式(1a)で表される化合物を例にして説明する。下記のスキーム1に示すように、まず、アントラキノン(1a1)と2,6-ジメチロキシフェニルリチウムとを反応させて、式(1a2)で表される化合物を得る。次に、この化合物を脱水させることにより9,10-bis(2,6-ジメトキシフェニル)アントラセン(1a3)を得る。脱水は、例えば、NaI、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、AcOHの存在下において、120 程度に加熱することにより行うことができる。次に、 BBr_3 を用いて、9,10-bis(2,6-ジメトキシフェニル)アントラセン(1a3)の脱メチル化を行い、式(1a4)で表される化合物を得る。最後に、式(1a4)の化合物と1,7-ジブromoヘプタンとを反応させることにより、式(1a)の化合物が得られる。

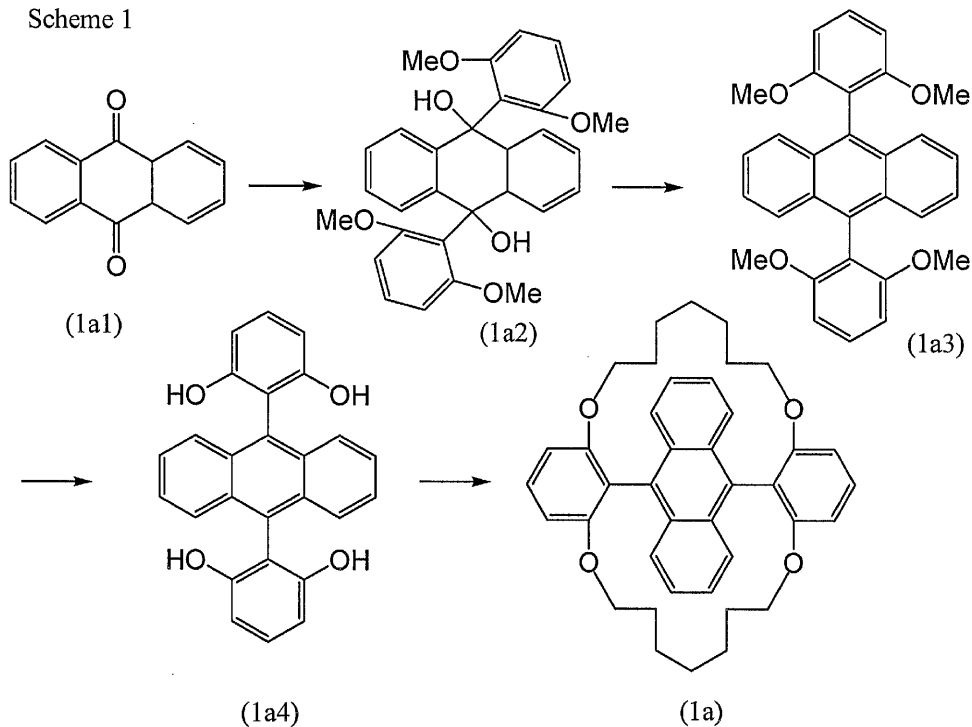
20

【0037】

30

【化12】

Scheme 1



40

50

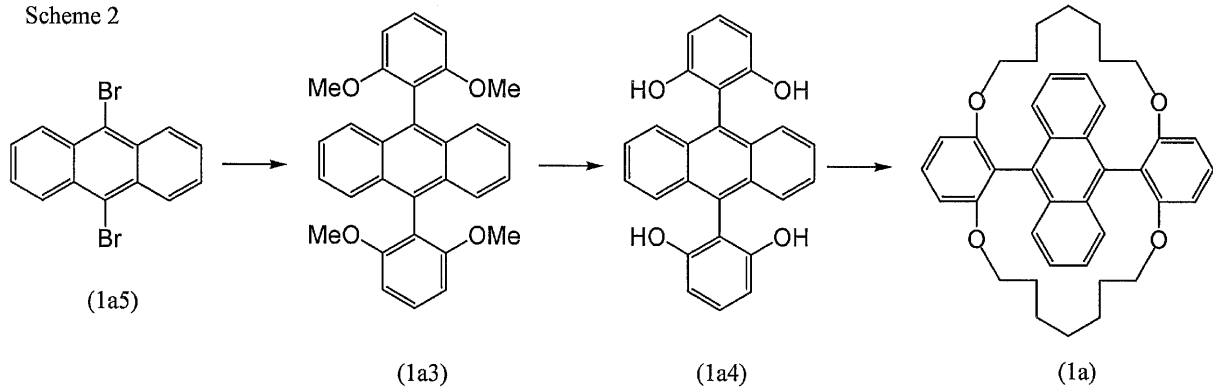
【0038】

また、一般式(1)で表される化合物は、下記のスキーム2に示す方法などによっても、製造することもできる。この製造方法を式(1a)で表される化合物を例にして説明する。まず、9,10-ジブロモアントラセン(1a5)と2,6-ジメトキシフェニル硼酸とを鈴木-宮浦カップリング反応により結合させて、9,10-bis(2,6-ジメトキシフェニル)アントラセン(1a3)を得る。その後は、上記のスキーム1と同様にして、式(1a)の化合物が得られる。

【0039】

【化13】

Scheme 2



10

20

【0040】

後述の光アップコンバージョン材料において、本発明の光アップコンバージョン発光体は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。また、光アップコンバージョン材料において、本発明の光アップコンバージョン発光体の含有量としては、光アップコンバージョン材料の用途などに応じて適宜設定することができ、通常1 μ M ~ 10 mM程度、好ましくは100 μ M ~ 5 mM程度、より好ましくは1 ~ 3 mM程度が挙げられる。

【0041】

[光アップコンバージョン材料]

本発明の光アップコンバージョン材料には、上記一般式(1)で表される光アップコンバージョン発光体に加えて、通常、光増感剤が含まれる。光増感剤としては、光エネルギーを吸収して、本発明の光アップコンバージョン発光体に光エネルギーを移動させることができるものであれば、特に制限されず、公知の光増感剤を用いることができる。本発明の光アップコンバージョン発光体に光エネルギーを好適に移動させる観点からは、光増感剤としては、好ましくは、有機金属錯体が挙げられる。有機金属錯体を構成する金属としては、特に制限されないが、例えば、Li、Mg、Al、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt、Pbなどが挙げられ、好ましくはPt、Pdが挙げられる。有機金属錯体の具体例としては、ポルフィリンまたはその置換体の金属錯体、フタロシアニンまたはその置換体の金属錯体などが挙げられ、これらの中でも好ましくはポルフィリンまたはその置換体の金属錯体が挙げられる。

30

40

【0042】

特に好ましい光増感剤としては、ポルフィリンまたはその置換体のパラジウム錯体、ポルフィリンまたはその置換体のプラチナ錯体が挙げられる。ポルフィリンまたはその置換体のパラジウム錯体の具体例としては、パラジウムテトラベンゾポルフィリン、パラジウムテトラフェニルテトラベンゾポルフィリン、パラジウムオクタエチルポルフィリン、パラジウムシクロヘキセノポルフィリンなどが挙げられる。また、ポルフィリンまたはその置換体のプラチナ錯体の具体例としては、プラチナテトラベンゾポルフィリン、プラチナテトラフェニルテトラベンゾポルフィリン、プラチナオクタエチルポルフィリン、プラチナシクロヘキセノポルフィリンなどが挙げられる。

50

【0043】

本発明の光アップコンバージョン材料において、光増感剤は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0044】

本発明の光アップコンバージョン材料が光増感剤を含む場合、光増感剤の含有量は適宜設定すればよいが、通常、上記アップコンバージョン発光体の10分の1倍から1000分の1倍の濃度程度、好ましくは10分の1倍から500分の1倍の濃度程度、より好ましくは50分の1から200分の1倍の濃度程度が挙げられる。

【0045】

本発明の光アップコンバージョン材料は、通常、本発明の光アップコンバージョン発光体と、上記の光増感剤とが媒体中に分散された形態を有する。例えば、媒体中に、上記量の本発明の光アップコンバージョン発光体と光増感剤とを分散させて、本発明の光アップコンバージョン材料とすることができる。媒体としては、特に制限されず、本発明の光アップコンバージョン材料の用途に応じて適宜設定することができ、例えば、溶媒、樹脂、ガラスなどが挙げられる。

10

【0046】

媒体となる溶媒としては、特に制限されず、本発明の光アップコンバージョン材料の用途に応じて適宜設定することができ、例えば、有機溶媒、水などを用いることができる。有機溶媒の具体例としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、1,2-ヘキサジオール等の多価アルコール及びその誘導体；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が挙げられ、これらの中でも、好ましくはジメチルスルホキシド、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジクロロメタン、ベンゼンが挙げられる。

20

30

【0047】

また、樹脂としては、特に制限されず、本発明の光アップコンバージョン材料の用途に応じて適宜設定することができ、例えば、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、セルロース樹脂、イミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリ乳酸樹脂、ビニルエステル樹脂などの公知の樹脂を用いることができる。樹脂の形状は、特に制限されず、光アップコンバージョン材料の用途などに応じて適宜設定することができ、例えば、フィルム状、シート状、繊維状などが挙げられる。

40

【0048】

媒体となるガラスとしては、特に制限されず、本発明の光アップコンバージョン材料の用途に応じて適宜設定することができ、例えば、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、アルミナケイ酸塩ガラス、ソーダライムガラス、無アルカリガラスなどを用いることができる。ガラスの形状は、特に制限されず、光アップコンバージョン材料の用途などに応じて適宜設定することができ、例えば、フィルム状、シート状、繊維状などが挙げられる。

50

【0049】

本発明の光アップコンバージョン材料では、吸収する光の波長が通常480～560 nm程度、好ましくは490～510 nm程度と525～540 nm程度の位置に吸収強度のピークがある。本発明の光アップコンバージョン材料では、発光する光の波長が通常400～550 nm程度、好ましくは400～480 nm程度の位置に発光強度のピークがある。また、本発明の光アップコンバージョン材料に照射する光の照射パワー（mW）は、光アップコンバージョン材料の用途に応じて適宜設定することができ、例えば、0.01～10 mW程度が挙げられる。

【0050】

本発明の光アップコンバージョン材料は、光アップコンバージョン材料に入射した波長を効率よく短波長に変換することができるため、有機太陽電池などの太陽電池、自然光照明、LED、有機EL素子、バイオマーカー、ディスプレイ、印刷、セキュリティ認証、光データ記憶装置、センサーなどの用途に好適に使用することができる。本発明の光アップコンバージョン材料は、光を照射することにより、照射した光よりも短波長の光を発光させる、光波長の変換方法として好適に使用することができる。

【実施例】

【0051】

以下に、実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は、実施例に限定されない。

【0052】

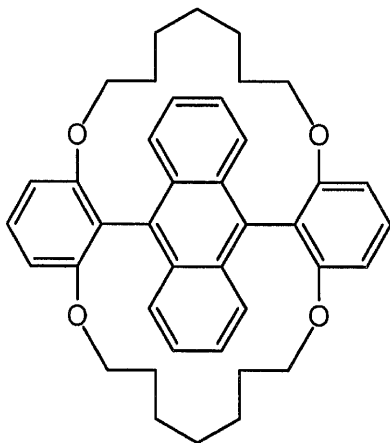
[実施例1]

ジメチルスルホキシド（DMSO）からなる媒体中に、発光体として下記一般式（1a）で表される化合物（sDPA）と、光増感剤として下記式（4）で表されるPt-オクタエチルポルフィリン（PtOEP）とを加えて、光アップコンバージョン材料を作製した。光アップコンバージョン材料中の発光体の濃度は214 μM、光増感剤の濃度は2.2 μMとした。なお、作製した光アップコンバージョン材料では、高純度アルゴンガス（>99.9%）を用いてガス置換を行い、溶存酸素を取り除いた。

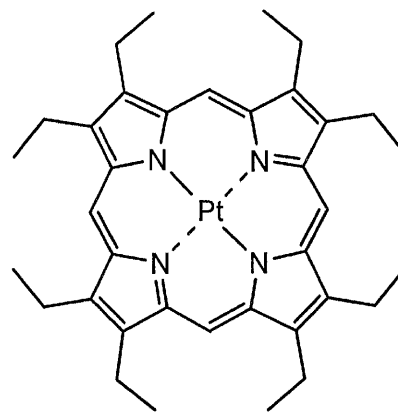
【0053】

次に、得られた光アップコンバージョン材料に対して、中心波長518 nm、スペクトル幅40 nm、照射パワー1 mWのLED光を照射したところ、光アップコンバージョン材料から図1に示される波長の発光が生じた。図1から、光アップコンバージョン材料からは、入射光の波長（中心波長518 nm）よりも短波長（400～500 nm）の発光が生じていることが明らかとなった。

【化14】



(1a)



(4)

【0054】

10

20

30

40

50

次に、実施例 1 で得られた光アップコンバージョン材料に対して、光照射パワーを表 1 のように 0.1 mW ~ 1.3 mW の範囲で段階的に変化させた上記の LED 光を照射し、光アップコンバージョン材料の発光強度をそれぞれ測定して、光アップコンバージョン収率を求めた。なお、光照射部位のビーム直径は、10 mm とした。また、光アップコンバージョン収率は、Tanya N. Singh - Rachford et al., J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 14203 - 14211 に記載の方法で求めた。

【0055】

具体的には、アップコンバージョン収率 (uc) は、下記式：

$$uc = 2 \times \text{std} \times (A_{\text{std}}/A_{\text{uc}}) \times (I_{\text{uc}}/I_{\text{std}}) \times (\text{Nuc}/\text{Nstd})^2$$

によって求めた。ここで、 A_{std} 及び A_{uc} は、それぞれ標準物質及びアップコンバージョン用被測定試料の励起波長における吸光度である。また、 I_{std} 及び I_{uc} は、それぞれ標準物質及びアップコンバージョン用被測定試料の発光強度を発光体全域にわたる波長で積分した積分発光強度である。特に、アップコンバージョン用被測定試料については、励起光よりも短波長のアップコンバージョン発光帯についての積分発光強度である。また、 Nstd 及び Nuc は、それぞれ標準物質及びアップコンバージョン用被測定試料の発光波長における溶媒の屈折率である。光アップコンバージョン収率の測定は、標準物質及びアップコンバージョン用非測定試料共に溶媒に溶かした溶液状態で、同一の光学配置および光学条件のもとで行った。標準物質として、Kelly G. Casey' and Edward L. Quitevis, J. Phys. Chem. 1988, 92, 6590-6594 に記載のローダミン B のメタノール溶液 (2 μM) の値 0.40 を std として用いた。

【0056】

[比較例 1]

発光体として、9,10-ジフェニルアントラセン (210 μm) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、光アップコンバージョン材料を作製した。また、実施例 1 と同様にして、光アップコンバージョン材料中の溶存酸素を除去した。次に、実施例 1 と同様にして、光照射パワーを表 1 のように 0.1 mW ~ 1.3 mW の範囲で段階的に変化させた上記の LED 光を照射し、光アップコンバージョン収率を求めた。結果を表 1 に示す。

【0057】

10

20

【表 1】

光照射パワー[mW]	アップコンバージョン収率(%)	
	実施例1	比較例1
0.1	1.51	0.18
0.2	3.62	0.54
0.3	5.03	0.95
0.4	6.18	1.25
0.5	7.24	1.50
0.6	7.94	1.73
0.7	8.92	1.94
0.8	9.77	2.06
0.9	10.5	2.27
1.0	11.1	2.36
1.1	11.7	2.54
1.2	12.3	2.72
1.3	12.7	2.89

10

20

【0058】

表 1 に示されるように、全ての光照射パワーにおいて、実施例 1 で作製した光アップコンバージョン材料の方が、比較例 1 で作製した光アップコンバージョン材料よりも、4 ~ 7 倍も高い光アップコンバージョン収率を示した。また、実施例 1 で得られた光アップコンバージョン材料の最大の光アップコンバージョン収率は、12%程度であり、従来知られている有機系光アップコンバージョン材料の中でも高い収率を有することが明らかとなった。

30

【0059】

[実施例 2]

発光体の濃度を 220 μM としたこと以外は、実施例 1 と同様にして光アップコンバージョン材料を作製した。また、実施例 1 と同様にして、光アップコンバージョン材料中の溶存酸素を除去した。次に、光照射部位のビーム直径を 1.6 mm とし、光照射パワーを表 2 のように 0.03 mW ~ 0.1 mW の範囲で段階的に変化させたこと以外は、実施例 1 と同様の LED 光を照射して光アップコンバージョン収率を求めた。結果を表 2 に示す。

40

【0060】

[比較例 2]

発光体として、9,10-ジフェニルアントラセン(230 μm)を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして、光アップコンバージョン材料を作製した。また、実施例 1 と同様にして、光アップコンバージョン材料中の溶存酸素を除去した。次に、実施例 2 と同様にして、光照射パワーを表 2 のように 0.03 mW ~ 0.1 mW の範囲で段階的に変化させた上記の LED 光を照射し、光アップコンバージョン収率を求めた。結果を表 2 に示す。

【0061】

【表 2】

光照射パワー[mW]	光アップコンバージョン収率(%)	
	実施例2	比較例2
0.03	2.25	0.50
0.04	3.45	0.93
0.05	4.12	1.06
0.06	4.69	1.33
0.07	5.15	1.49
0.08	5.71	1.75
0.09	6.11	1.96
0.10	6.35	2.14

10

【0062】

表 2 に示されるように、光照射パワーが 0.03 mW ~ 0.1 mW の場合にも、全ての光照射パワーにおいて、実施例 2 で作製した光アップコンバージョン材料の方が、比較例 2 で作製した光アップコンバージョン材料よりも、高い光アップコンバージョン収率を示した。

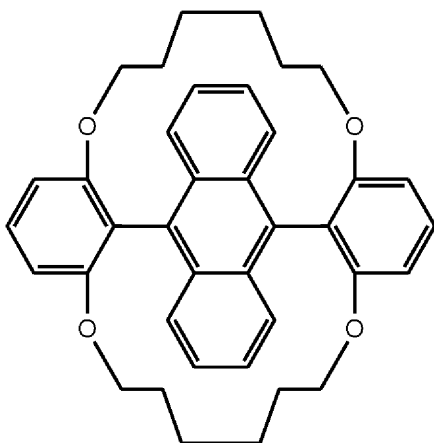
20

【0063】

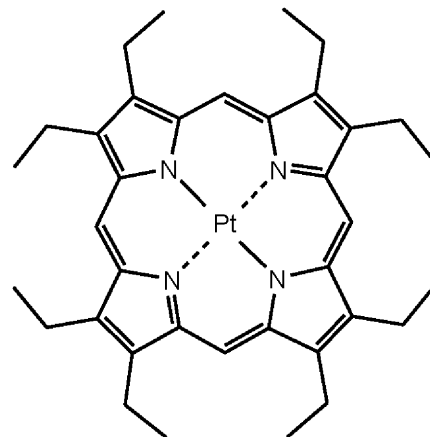
[実施例 3]

ジメチルスルホキシド (DMSO) からなる媒体中に、発光体として下記一般式 (1b) で表される化合物 (194 μM) と、光増感剤として下記式 (4) で表される Pt - オクタエチルポルフィリン (PtOEP、2.4 μM) とを加えて、光アップコンバージョン材料を作製した。次に、作製した光アップコンバージョン材料では、液体窒素を用いた凍結 - 真空脱気法により溶存酸素を取り除いた。

【化 15】



(1b)



(4)

30

40

次に、光照射部位のビーム直径を 2.3 mm としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、光照射パワー 4 mW の LED 光を照射したところ、光アップコンバージョン材料から図 2 に示される波長の発光が生じた。図 2 から、一般式 (1b) で表される化合物を用いた光アップコンバージョン材料からも、入射光の波長 (中心波長 532 nm) よりも短波長 (400 ~ 500 nm) の発光が生じていることが分かる。このときの光アップコンバー

50

ジョン収率は 12.3%であった。

【0064】

[実施例4]

発光体として上記一般式(1a)で表される化合物(215 μM)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして光アップコンバージョン材料を作製した。また、実施例3と同様にして、光アップコンバージョン材料中の溶存酸素を除去した。次に、実施例3と同様のLED光を照射して光アップコンバージョン収率を求めたところ、15.1%であった。

[比較例3]

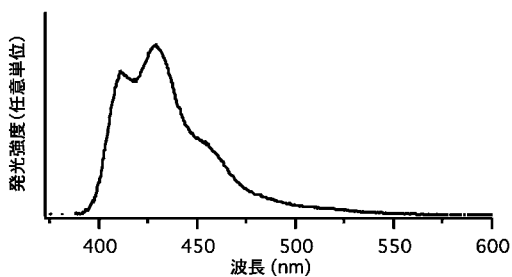
発光体として、9,10-ジフェニルアントラセン(228 μM)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして光アップコンバージョン材料を作製した。また、実施例3と同様にして、光アップコンバージョン材料中の溶存酸素を除去した。次に、実施例3と同様のLED光を照射して光アップコンバージョン収率を求めたところ、7.9%であった。

10

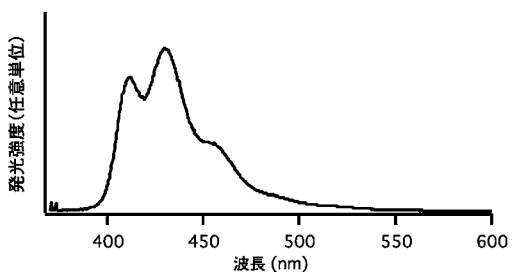
【0065】

以上の通り、光照射パワー4 mWにおいて、実施例3及び実施例4で作製した光アップコンバージョン材料の方が、比較例3で作製した光アップコンバージョン材料よりも、高い光アップコンバージョン収率を示した。

【図1】



【図2】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/054546
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K11/06(2006.01)i, C07D493/08(2006.01)i 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) C09K11/06, C07D493/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPlus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-538350 A (Merck Patent GmbH), 23 October 2008 (23.10.2008), entire text; particularly, claims; paragraph [0036] & US 2008/0171225 A1 & EP 1859005 A1 & WO 2006/097208 A1 & KR 10-2007-0112800 A & CN 101142294 A	1-5 6-8
X A	Yutaka Fujiwara et al., Double Alkylene- Strapped Diphenylanthracene as a Photostable and Intense Solid-State Blue-Emitting Material, J.Org.Chem. , 2013.01.16, 78/6, 2206-2212	1-5 6-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 May, 2014 (16.05.14)		Date of mailing of the international search report 27 May, 2014 (27.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-505479 A (Sony Corp.), 24 February 2011 (24.02.2011), entire text & US 2011/0013263 A1 & EP 2067838 A1 & WO 2009/071281 A1 & CN 101939400 A	1-8
A	US 2010/0301285 A1 (OBLON, SPIVAK, MCCLELLAND MAIER & NEUSTADT, L.L.P), 02 December 2010 (02.12.2010), entire text & EP 2298849 A1 & CN 101899184 A & RU 2010121869 A	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054546

Claims 1-8 pertain to a light up-conversion luminescent substance which involves any compound represented by general formula (1). However, the modes disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to the specific compounds described in the description, in which B1 and B2 each are (2a) where Z is a single bond, and X1 and X2 each are an alkylene group having an ether bond.

Generally, it would be difficult to predict the properties of a compound from the chemical structure only. It is thought that whether a compound is useful as a light up-conversion luminescent substance is not known until the compound is tested. It is hence not considered that all of a tremendous number of compounds involved in general formula (1), which include compounds considerably differing in structure, such as, for example, the compounds in which B1 and B2 are (2b), have the same properties as the compounds specifically described in the description, which are represented by general formulae (1a) and (1b). Therefore, claims 1-8 of this application lack a support in the meaning of PCT Article 6.

Consequently, this search has been carried out with respect to objects which use the compounds represented by general formulae (1a) and (1b) disclosed in and supported by the description.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 4 5 4 6									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, C07D493/08(2006.01)i											
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. C09K11/06, C07D493/08											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014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) CAplus/REGISTRY (STN) JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JdreamIII)											
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 請求項の番号									
X A	JP 2008-538350 A (メルク パテント ゲーエムベーハー) 2008.10.23, 全文、特に【特許請求の範囲】、【0036】 & US 2008/0171225 A1 & EP 1859005 A1 & WO 2006/097208 A1 & KR 10-2007-0112800 A & CN 101142294 A	1-5 6-8									
X A	Yutaka Fujiwara et al., Double Alkylene-Strapped Diphenylanthracene as a Photostable and Intense Solid-State Blue-Emitting Material, J. Org. Chem., 2013.01.16, 78/6, 2206-2212	1-5 6-8									
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 16.05.2014		国際調査報告の発送日 27.05.2014									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 古妻 泰一	4 V 3408								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3483								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 4 5 4 6

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 請求項の番号
A	JP 2011-505479 A (ソニー株式会社) 2011.02.24, 全文 & US 2011/0013263 A1 & EP 2067838 A1 & WO 2009/071281 A1 & CN 101939400 A	1-8
A	US 2010/0301285 A1 (OBLON, SPIVAK, MCCLELLAND MAIER & NEUSTADT, L. L. P) 2010.12.02, 全文 & EP 2298849 A1 & CN 101899184 A & RU 2010121869 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 4 5 4 6

請求項1-8は、一般式(1)で表されるあらゆる化合物からなる、光アップコンバージョン発光体とその範囲に包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された、B1、B2が共にZが単結合である(2a)であり、X1、X2がいずれもエーテル結合を有するアルキレン基である特定の化合物のみである。また、一般に化合物の特性をその化学構造のみから予測することは困難であって、光アップコンバージョン発光体としての有用性の有無も、試験して初めて判明するものと思われるところ、例えばB1、B2が(2b)であるもののように、その構造が大きく異なるものを包含する一般式(1)に表される化合物に包含される膨大な化合物全てが、明細書中に具体的に記載される一般式(1a)、(1b)で表される化合物と同様の性質を有するとは認められないから、本願請求項1-8はPCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は明細書に開示され、裏付けられている一般式(1a)、(1b)で表される化合物を用いるものについて行った。

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100112896

弁理士 松井 宏記

(72)発明者 鎌田 賢司

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター内

(72)発明者 小林 健二

静岡県静岡市駿河区大谷836番地 国立大学法人静岡大学内

Fターム(参考) 4C071 AA03 AA07 BB01 BB07 CC14 DD40 EE08 FF18 LL05

5F142 DA55 DA74 DA80 HA01

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。