

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/016455

発行日 平成20年7月31日(2008.7.31)

(43) 国際公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
<b>C07C</b> 49/92 (2006.01)	C07C	49/92	CSP	4H006
<b>C09K</b> 11/06 (2006.01)	C09K	11/06		4H048
<b>C07F</b> 5/00 (2006.01)	C07F	5/00	E	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 30 頁)

出願番号 特願2006-531335 (P2006-531335)	(71) 出願人 504174135 国立大学法人九州工業大学 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/012541	
(22) 国際出願日 平成17年7月7日(2005.7.7)	
(11) 特許番号 特許第3975278号 (P3975278)	(74) 代理人 100112771 弁理士 内田 勝
(45) 特許公報発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-233137 (P2004-233137)	(72) 発明者 森口 哲次 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国 立大学法人九州工業大学
(32) 優先日 平成16年8月10日(2004.8.10)	Fターム(参考) 4H006 AA01 AB92 4H048 AA01 AB92 VA70 VB10
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

最終頁に続く

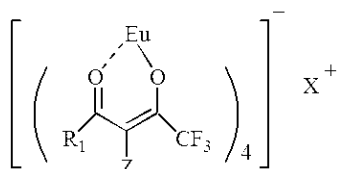
(54) 【発明の名称】 ユーロピウムジケトンキレート化合物及びそれを用いた蛍光材料

## (57) 【要約】

紫外線照射で安定に赤色発光を示す新規なユーロピウムジケトンキレート化合物及びそれを用いた蛍光材料を提供する。

ユーロピウムジケトンキレート化合物は、下記式(1)で示される。蛍光材料は、ユーロピウムジケトンキレート化合物を含有する。

## 【化1】



式(1)

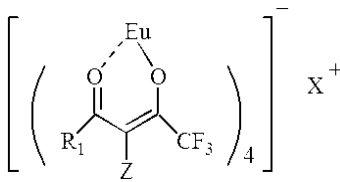
式中、X<sup>+</sup>はヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマー又は置換基を有するカチオン性ヘテロ芳香族化合物であり、R<sub>1</sub>は芳香族化合物基又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、Zは水素原子又は脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 ( 1 ) で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物。

## 【化 1】



式 ( 1 )

10

( 式中、 $\text{X}^{+}$  はヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマー又は置換基を有するカチオン性ヘテロ芳香族化合物であり、 $\text{Z}$  は水素原子又は肪族若しくは脂環式化合物の置換基である )

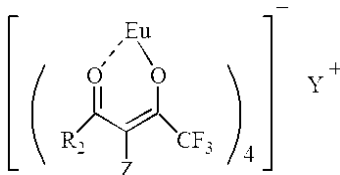
## 【請求項 2】

前記式 ( 1 ) 中、 $\text{X}^{+}$  がポリビニルピリジニウム、ポリピロールカチオン、ピピリジニウム又はアルキルピリジニウムであることを特徴とする請求項 1 記載のユーロピウムジケトンキレート化合物。

## 【請求項 3】

下記式 ( 2 ) で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物。

## 【化 2】



式 ( 2 )

20

( 式中、 $\text{Y}^{+}$  は 1 価のカチオンであり、 $\text{R}_2$  は複素芳香族基、3 置換型アリール基、3 環以上のポリアリール基、4 環以上の縮合系アリール基、フルオレニル基、拡張共役系アルケン化合物基、拡張共役系アルキン化合物基、環状若しくは非環状のポリエーテル基、錯体基又は dendrimer 基であり、 $\text{Z}$  は水素原子又は肪族若しくは脂環式化合物の置換基である )

30

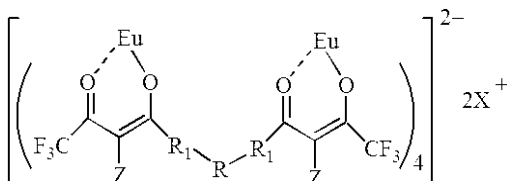
## 【請求項 4】

前記式 ( 2 ) 中、 $\text{R}_2$  がピリジル基、トリアルコキシフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基、パラフェニルアチルキニルフェニル基、4 - スチルベニル基、( 12 - クラウン - 4 ) メチルオキシフェニル基、メトキシトリ ( エチルオキシ ) メチルオキシフェニル基又はフェロセニル基であることを特徴とする請求項 3 記載のユーロピウムジケトンキレート化合物。

## 【請求項 5】

下記式 ( 3 ) 又は記式 ( 4 ) で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物。

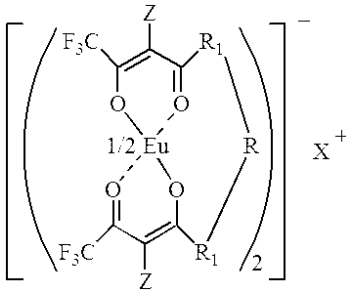
## 【化 3】



式 ( 3 )

40

## 【化 4】



式 ( 4 )

10

( 式中、 $X^+$  はヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマー又は置換基を有するカチオン性ヘテロ芳香族化合物であり、 $R_1$  は芳香族化合物基、架橋芳香族基、又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、 $Z$  は水素原子又は肪族若しくは脂環式化合物の置換基であり、アニオンがリンカー  $R$  によって結合したユーロピウムジケトンキレートの 2 核体である )

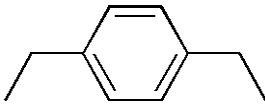
## 【請求項 6】

前記式 ( 3 ) 又は式 ( 4 ) 中、 $R_1$  が芳香族化合物基、架橋芳香族基、又は二重結合を複数含む複素環化合物基に代えて、アルキル基又はアルコキシ基であることを特徴とする請求項 5 記載のユーロピウムジケトンキレート化合物。

## 【請求項 7】

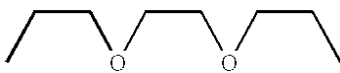
前記リンカー  $R$  が下記式 ( 5 )、式 ( 6 ) 又は式 ( 7 ) で示されることを特徴とする請求項 5 記載のユーロピウムジケトンキレート化合物。

## 【化 5】



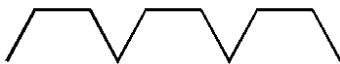
式 ( 5 )

## 【化 6】



式 ( 6 )

## 【化 7】

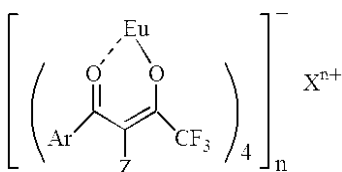


式 ( 7 )

## 【請求項 8】

下記式 ( 8 ) で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物。

## 【化 8】



式 ( 8 )

40

( 式中、 $X^{n+}$  は  $n$  価のカチオン性ポリマーであり、 $Ar$  は任意の置換芳香族基、縮環芳香族基又はヘテロ環芳香族基であり、 $Z$  は水素原子又は肪族若しくは脂環式化合物の置換基である )

## 【請求項 9】

$X^{n+}$  がポリビニルピリジニウム又はポリピロールカチオンであることを特徴とする請求項 8 記載のユーロピウムジケトンキレート化合物。

50

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のユーロピウムジケトンキレート化合物を含有することを特徴とする蛍光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はユーロピウムジケトンキレート化合物及びそれを用いた蛍光材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、有機 EL、エネルギー変換素子或いは表示素子等に様々な発光物質が用いられている。これらの発光物質は、有価証券偽造防止手段、接着表面検査手段、更には微量物質検知手段等にも用いられている。

## 【0003】

上記発光物質は、有価証券偽造防止手段等の用途においては、見た目は目立たず或いは無色であって、検査時等に光を当てることで発色して容易に目視できるものであることが望まれる。

## 【0004】

このような発光物質として、従来、赤色を呈する有機材料が知られている。しかしながら、従来の赤色発光有機材料は、見た目に色を有するものがほとんどである。

## 【0005】

この課題に鑑み、赤色発光有機材料としてユーロピウム (Eu) 錯体を含む化合物を用いる方法が開示されている。

例えば、テトラ - n - ブチルアンモニウム塩を対イオンに有するテトラ 4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - (2 - チエニル) - 1, 3 - ブタンチオナートユーロピウム錯体からなる蛍光材料を用いたインクジェット用記録液が提案されている (特許文献 1 参照)。

この記録液は、可視光のもとでは無色であり 254 ~ 365 nm の波長の紫外線のもとで 600 ~ 650 nm 波長の赤色を呈し、発光強度が大きく、耐光性に優れるとされている。

## 【0006】

また、トリフルオロ - フェニルブタンジオンを配位子とするユーロピウム錯体を含有する紫外線発光糊が提案されている (特許文献 2 参照)。

この紫外線発光糊は、見た目は無色のまま、紫外線照射により発光することで糊の有無の視認性に優れるとされている。

## 【0007】

また、ユーロピウムジケトンキレート化合物の合成とそれら化合物の物性値についての報告もあり、その中でこれら化合物が強い赤色発光を呈することが開示されている (非特許文献 1 参照)。

【特許文献 1】特開平 8-239609 号公報

【特許文献 2】特開 2004-115559 号公報

【非特許文献 1】論文: Susumu Sato et al, Some Properties of Europium -diketone Chelates I (Synthesis and Fluorescent Properties), Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 7, No. 1, pp. 7-13, January (1968).

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかしながら、上記した従来のユーロピウムジケトンキレート化合物は、結晶性が高いものがほとんどである。これら結晶性が高い塩は、塗布、製膜、ポリマー基材への分散等の加工性が悪く、発光性能的にも均一性や劣化等の問題がある。

また、用途によっては、ポリマー分散性が要求される場合があるが、これら結晶性が高い塩は、粒子となり良好なポリマー分散性が得られないので、濃度消光を起こしやすい問題がある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

また、非特許文献1に開示されている種々のユーロピウムジケトンキレート化合物は、イオン結合を含み蒸気圧が低く、減圧下でも加熱により溶融或いは酸化分解するので、蒸着による製膜ができない等の問題もある。

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、紫外線照射で安定に赤色発光を示す新規なユーロピウムジケトンキレート化合物及びそれを用いた蛍光材料を提供することを目的とする。

また、本発明は、ガラス基板上に塗布し或いはプラスチックに配合したときに高い分散性を有するユーロピウムジケトンキレート化合物及びそれを用いた蛍光材料を提供することを目的とする。

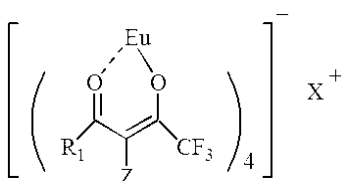
10

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 1 】

上記目的を達成するために、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、下記式(1)で示される。

## 【化9】



20

## 式(1)

(式中、 $\text{X}^+$ はヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマー又は置換基を有するカチオン性ヘテロ芳香族化合物であり、 $\text{R}_1$ は芳香族化合物基又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、 $\text{Z}$ は水素原子又は肪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

## 【 0 0 1 2 】

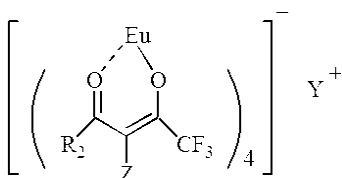
また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、前記式(1)中、 $\text{X}^+$ がポリビニルピリジニウム、ポリピロールカチオン、ピピリジニウム又はアルキルピリジニウムであることを特徴とする。

## 【 0 0 1 3 】

30

また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、下記式(2)で示される。

## 【化10】



## 式(2)

(式中、 $\text{Y}^+$ は1価のカチオンであり、 $\text{R}_2$ は複素芳香族基、3置換型アリール基、3環以上のポリアリール基、4環以上の縮合系アリール基、フルオレニル基、拡張共役系アルケン化合物基、拡張共役系アルキン化合物基、環状若しくは非環状のポリエーテル基、錯体基又は dendrimer 基であり、 $\text{Z}$ は水素原子又は肪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

40

## 【 0 0 1 4 】

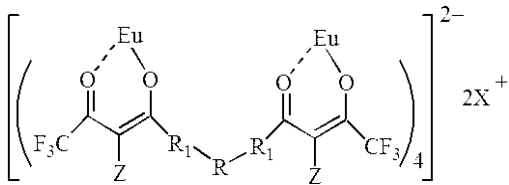
また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、前記式(2)中、 $\text{R}_2$ がピリジル基、トリアルコキシフェニル基、ターフェニル基、プレニル基、パラフェニルアチルキニルフェニル基、4-スチルベニル基、(12-クラウン-4)メチルオキシフェニル基、メトキシトリ(エチルオキシ)メチルオキシフェニル基又はフェロセニル基であることを特徴とする。

50

## 【 0 0 1 5 】

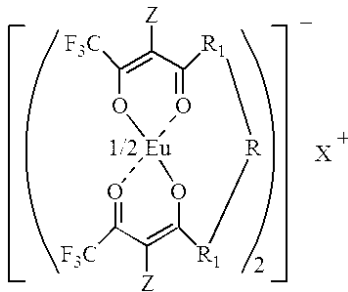
また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、下記式(3)又は記式(4)で示される。

## 【化11】



式(3) 10

## 【化12】



式(4) 20

(式中、 $\text{X}^+$ はヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマー又は置換基を有するカチオン性ヘテロ芳香族化合物であり、 $\text{R}_1$ は芳香族化合物基、架橋芳香族基、又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、 $\text{Z}$ は水素原子又は脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基であり、アニオンがリンカー $\text{R}$ によって結合したユーロピウムジケトンキレートの2核体である)

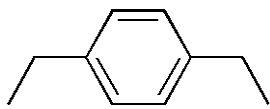
## 【 0 0 1 6 】

また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、前記式(3)又は式(4)中、 $\text{R}_1$ が芳香族化合物基、架橋芳香族基、又は二重結合を複数含む複素環化合物基に代えて、アルキル基又はアルコキシ基であることを特徴とする。

## 【 0 0 1 7 】

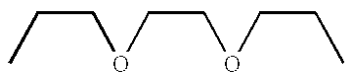
また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、前記リンカー $\text{R}$ が下記式(5)、式(6)又は式(7)で示されることを特徴とする。

## 【化13】



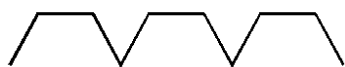
式(5)

## 【化14】



式(6)

## 【化15】

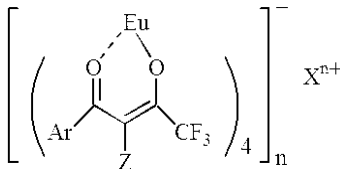


式(7)

## 【 0 0 1 8 】

また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は下記式(8)で示される。

## 【化 16】



式(8)

(式中、 $\text{X}^{n+}$ は $n$ 価のカチオン性ポリマーであり、 $\text{Ar}$ は任意の置換芳香族基、縮環芳香族基又はヘテロ環芳香族基であり、 $\text{Z}$ は水素原子又は肪族若しくは脂環式化合物の置換基である。)

10

## 【0019】

また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、 $\text{X}^{n+}$ がポリビニルピリジニウム又はポリピロールカチオンであることを特徴とする。

## 【0020】

また、本発明に係る蛍光材料は、上記のユーロピウムジケトンキレート化合物を含有することを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明に係る蛍光材料は、紫外線照射で安定に赤色発光を示す新規なユーロピウムジケトンキレート化合物を含むものである。

20

また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物を含有する蛍光材料は、ガラス基板上に塗布し或いはプラスチックに配合したときに高い分散性を有する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0022】

【図1】実施例1のユーロピウムジケトンキレート化合物の反応スキームを示す図である。

【図2】実施例2のユーロピウムジケトンキレート化合物の反応スキームを示す図である。

【図3】実施例3の本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物の反応スキームを示す図である。

30

【図4】実施例4のユーロピウムジケトンキレート化合物の一例を示す図である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0023】

本発明の実施の形態について、以下に実施例を用いて説明する。

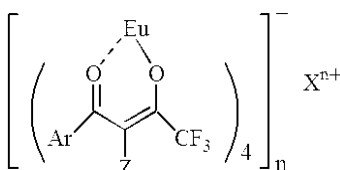
## 【実施例1】

## 【0024】

本発明に係る、下記式(8)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物及びユーロピウムジケトンキレート化合物を含有した蛍光材料の実施例について説明する。

## 【0025】

## 【化 17】



40

式(8)

## 【0026】

実施例のユーロピウムジケトンキレート化合物は、式(8)において、 $\text{X}^{n+}$ を $n$ 価のポリマーカチオンとし、 $\text{Ar}$ は任意の置換芳香族基、縮環芳香族基又はヘテロ環芳香族基とし、 $\text{Z}$ は水素原子又は肪族若しくは脂環式化合物の置換基としたものある。

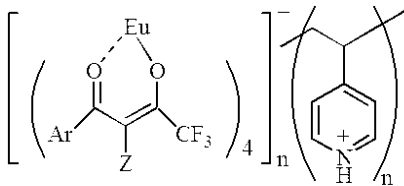
50

## 【0027】

式(8)において $X^{n+}$ がポリビニルピリジニウムである場合、即ち、下記式(9)で示されるポリビニルピリジニウム・テトラキス(アリールトリフルオロメチルプロパンジオナト)ユウロペート化合物(以下PVPEu化合物と表示する。)を例にとって、化合物及び化合物を蛍光材料に用いた蛍光層のそれぞれの製法と特性を具体的に説明する。

## 【0028】

## 【化18】



+

式(9)

## 【0029】

PVPEu化合物の製法を図1の反応スキームを参照して説明する。

ジケトン配位子(Ar-CO-CZ-CO-CF<sub>3</sub>、Arはフルオレニル基、Zは水素原子)2.0mMのジクロロメタン溶液20ミリリットルを、脱脂した水素化ナトリウム8.0mMのメタノール-ジクロロメタン溶液50ミリリットルに滴下し、室温で10分間撹拌した(図1中、反応(1))

次いで、反応(1)で生成した反応溶液に塩化ユウロピウム0.50mMのメタノール溶液10ミリリットルを滴下し、更に10分間室温で撹拌した(図1中、反応(2))。

更に、反応(2)で生成した反応液にポリビニルピリジン0.50mMのジクロロメタン溶液4.5ミリリットルを滴下し、生成したポリマー様固体が分散するまで更に10時間撹拌した(図1中、反応(3))。

反応(3)で生成した溶液を減圧にすることにより溶媒を総て除去し固形物を得た。次いで、その固形物にジクロロメタンを加え、固形物を懸濁させた。

更に、懸濁液中の固体を濾過し、ポリマー様沈殿を得た。このポリマー様沈殿を水洗し、副生物の塩化ナトリウムを取り除いた後、ポリマー様沈殿をメタノールに溶解させ、不溶物を濾過により除去した。不溶物を除去されたメタノール溶液を減圧処理することによりメタノールを除去してポリマー様固体のPVPEu化合物を得た。PVPEu化合物の収率は80%であった。

## 【0030】

得られたPVPEu化合物は、無色であり、紫外線(ブラックライト)の照射により赤色を発光した。

上記PVPEu化合物は、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、アセトン、クロロホルム、ヘキサンなどの溶媒には不溶であるが、エタノール、メタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒やジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、Nメチルピロリドン等のプロトン性極性有機溶媒に可溶であった。また、水には不溶であった。

また、上記PVPEu化合物は非晶質であった。

## 【0031】

次に、上記PVPEu化合物を含有する蛍光材料を用いた蛍光層の製法とその特性を以下に示す。

PVPEu化合物0.10gをエタノール10ミリリットルに溶解し、2.0mm×2.0mmのガラス板に塗布・乾燥させた。PVPEu化合物は塗膜内で結晶化することなく透明な蛍光層となった。この場合、エタノールに代えてメタノールを用いてもよい。

得られた蛍光層に紫外線(ブラックライト)照射することによって、蛍光層は赤色光を発光した。

PVPEu化合物は、トルエン・酢酸エチル系接着剤又はアルコール主剤塗料に混合するこ

10

20

30

40

50



ともでき、混合した塗料を塗布・乾燥することにより蛍光層を形成すできともできる。

【0032】

また、ポリプロピレン及びポリエチレンの溶融体のそれぞれに、上記PVPEu化合物を分散させた。そしてPVPEu化合物を分散した樹脂を冷却して、均一組成の透明な樹脂体を得た。

【0033】

この透明な樹脂体に紫外線（ブラックライト）を照射すると赤色を発光した。

上記PVPEu化合物及びPVPEu化合物を含有した蛍光層の非結晶性、製膜性、発光強度、膜耐久性、ポリマー基材分散性の結果について、表1に実施例1（1）として示す。

ここで、ここで非結晶性は融点測定装置及び示差熱分析装置（DSC）により評価したものであり、○は常温で結晶化しないもの、△は特定の溶媒から結晶化するもの或いは結晶化しないが相の転移が見られるもの、×は常温で容易に結晶化するものを表す。

また、製膜性は、ガラス基板表面への直接塗布やスピンコーティングによって透明性を保っているか目視及び顕微鏡評価したものであり、○は透明であり微粉状にならない状態、△は半透明であり微粉末状に一部なっている状態、×は不透明であり微粉末状になっ

ている状態を表す。

また、発光強度は、蛍光測定装置を用い対照化合物の発光量子収率と比較して評価したものであり、○は対照化合物に比べて強度が勝っているもの、△は同程度のもの、×は少々劣っているものを表す。

また、膜耐久性は、ガラス基板や樹脂板上に形成された膜を触指するか或いは若干基板をたわませることにより亀裂生成や剥離を目視評価したもので、○は変化が見られない状態、△は剥離或いは亀裂のいずれかが生じた状態、×は剥離及び亀裂が双方大きく生じた状態を表す。

【0034】

10

20

【表 1】

		X <sup>+</sup>	R <sub>1</sub>	非結晶性	製膜性	発光強度	膜耐久性	ポリマー基材分散性
実施例 1	1			○	○	○	○	○
	2		R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	○	○	○	○	○
	3		R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	○	○	○	○	○
実施例 2	4		R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	○	△	○	△	○
	5			△	△	○	△	○
	6			△	△	○	△	○
	7		R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	○	△	○	△	○
比較例 1	1	ブチルアンモニウム		×	×	○	×	×
	2	ピペリジニウム		×	×	○	×	×

10

20

30

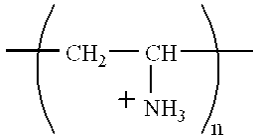
40

## 【 0 0 3 5 】

なお、表 1 には示していないが、上記ポリビニルピリジニウムに代えて、ポリピロールカチオン、ポリビニルアンモニウム（下記式（10））、ポリアリルアンモニウム（下記式（11））、ポリエチレンジイミンの窒素原子にプロトンが結合してなるカチオンポリマー（下記式（12））などのカチオンポリマーを用いても上記と同様の効果が得られた。

## 【 0 0 3 6 】

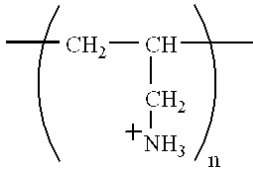
【化 19】



式 (10)

【0037】

【化 20】

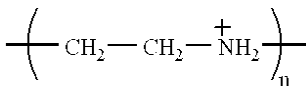


10

式 (11)

【0038】

【化 21】



式 (12)

20

【0039】

又、式(1)において、 $X^+$ がポリピリジニウムで $R_1$ がドデシルオキシフェニル、 $X^+$ がポリピロールカチオンで $R_1$ がドデシルオキシフェニルの組み合わせについてそれぞれ上記と同様の実験を行った。Zはいずれも水素原子或いは脂肪族であるメチル基のものである。実験により得られたPVPEu化合物及びPVPEu化合物を含有した蛍光層の特性を、表1の実施例1(2)、実施例1(3)に示す。

【実施例2】

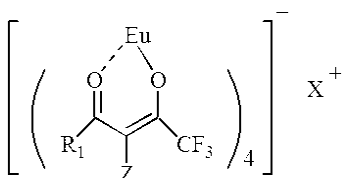
【0040】

本発明に係る、下記式(1)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物及びユーロピウムジケトンキレート化合物を含有した蛍光材料の実施例について説明する。

30

【0041】

【化 22】



式 (1)

【0042】

実施例のユーロピウムジケトンキレート化合物は、 $X^+$ がヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマー又は置換基を有するカチオン性ヘテロ芳香族化合物であり、 $R_1$ が芳香族化合物基又は二重結合を複数含む複素環化合物である。なお、 $X^+$ の化合物群の各化合物と $R_1$ 及びZの化合物群の各化合物や置換基は、任意の組み合わせを採用することができる。

40

【0043】

式(1)において $X^+$ がピリジニウムで $R_1$ がドデシル、 $X^+$ アルキルピリジニウムで $R_1$ がターフェニル基でありZが水素原子、 $X^+$ がアルキルピリジニウムで $R_1$ がフルオレニル基、 $X^+$ がアルキルピリジニウムで $R_1$ がドデシルでありZが水素原子の組み合わせを例にとって、化合物及び化合物を蛍光材料に用いた蛍光層を調製し、評価した。

【0044】

50

実施例 1 と同様の製法で、化合物及び化合物を蛍光材料に用いた蛍光層を得た。

得られた蛍光層は、表 1 の実施例 2 ( 4 )、実施例 2 ( 5 )、実施例 2 ( 6 )、実施例 2 ( 7 ) にそれぞれ示すように、製膜性及び膜耐久性が若干劣るが実施例 1 とほぼ同様の結果が得られた。

【 0 0 4 5 】

( 比較例 1 )

上記式 ( 1 ) において、 $X^+$  がブチルアンモニウムで  $R_1$  がチオフェン基であり  $Z$  が水素原子、 $X^+$  がピペリジニウムで  $R_1$  パラメチルフェニル基であり  $Z$  が水素原子の組み合わせで実施例 2 と同様の実験を行った。

得られた化合物は、発光強度は良好であるが、結晶性であった。また、蛍光層は、製膜性が悪く、膜耐久性及びポリマー基材分散性も悪いものであった。結果を表 1 の比較例 1 ( 1 )、( 2 ) に示す。

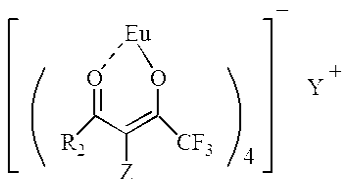
【 実施例 3 】

【 0 0 4 6 】

本発明に係る、下記式 ( 2 ) で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物及びユーロピウムジケトンキレート化合物を含有した蛍光材料の実施例について説明する。

【 0 0 4 7 】

【 化 2 3 】



式 ( 2 )

【 0 0 4 8 】

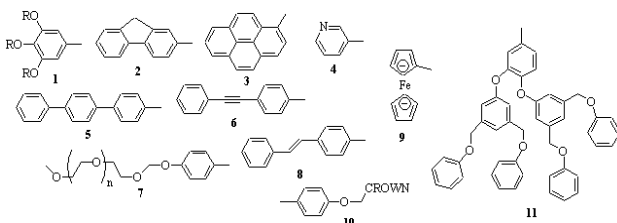
実施例のユーロピウムジケトンキレート化合物は、 $Y^+$  が 1 価のカチオンであり、 $Z$  が水素原子、 $R_2$  が複素芳香族基、3 置換型アリール基、3 環以上のポリアリール基、4 環以上の縮合系アリール基、フルオレニル基、拡張共役系アルケン化合物基、拡張共役系アルキン化合物基、環状若しくは非環状のポリエーテル基、錯体基又は dendrimer 基である。

【 0 0 4 9 】

式 ( 2 ) において  $Y^+$  が任意のカチオンであり、 $Z$  が水素原子、 $R_2$  を下記の置換基群に示すような置換芳香族基、縮環芳香族基又はヘテロ環芳香族基とした場合、即ち、 $Y^+ \cdot \text{Tetraakis} (R_2 \text{ trifluoromethylpropionate}) \text{ cryptate}$  (以下、 $Y^+ \cdot \text{T} R_2 \text{ Eu}$  化合物という。) を例にとって、化合物及び化合物を蛍光材料に用いた蛍光層を調製し、評価した。

【 0 0 5 0 】

【 化 2 4 】



【 0 0 5 1 】

$Y^+ \cdot \text{T} R_2 \text{ Eu}$  化合物の製法を図 2 の反応スキームを参照して説明する。

ジケトン配位子 ( $R_2 \text{-CO-CZ-CO-CF}_3$ 、ここで  $R_2$  はピリジニル基、 $Z$  は水素原子) 2.0mM のジクロロメタン溶液 20 ミリリットルを、脱脂した水素化ナトリウム 8.0mM のメタノール - ジクロロメタン溶液 50 ミリリットルに滴下し、室温で 10 分間攪拌した ( 図 2 中、反応 ( 4 ) ) 。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 2 】

次いで、反応(4)で生成した反応溶液に塩化ユウロピウム0.50mMのメタノール溶液10ミリリットルを滴下し、更に10分間室温で攪拌した(図2中、反応(5))。

## 【 0 0 5 3 】

更に、反応(5)で生成した反応液に対カチオンとなる塩基(ここではピペリジン)0.50mMのジクロロメタン溶液4.5ミリリットルを滴下し、更に10時間攪拌した(図2中、反応(6))。

## 【 0 0 5 4 】

反応(6)で生成した沈殿を減圧濾過し、次いで水洗し副生成物の塩酸塩を取り除いた後、目的とする $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物を得た(ここで得られたものはピペリジニウム(チオフェニル-トリフルオロメチルプロパンジオナト)ユウトペートである。)。化合物の平均収率は80%であった。

10

## 【 0 0 5 5 】

得られた $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物は、無色であり、紫外線(ブラックライト)の照射により赤色を発光した。

また、 $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物は、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、アセトン、クロロホルム、ヘキサンなどの溶媒には可溶であるが、エタノール、メタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒に難溶で、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のプロトン性極性有機溶媒に易溶であった。また、水には不溶であった。

20

## 【 0 0 5 6 】

上記 $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物の特性を表2の実施例3(1)に示す。

## 【 0 0 5 7 】

【表 2】

	Y <sup>+</sup>	R <sub>2</sub>	発光 ON/OFF 機能	発光強度	ポリマー基 材分散性	膜特性
実施例 3	1	ピペリジニウム 	○	○	△	×
	2	ピペリジニウム 	△	○	○	○
	3	ピリジニウム 	○	○	○	○
	4	ピペリジニウム 	○	○	△	×
	5	ピリジニウム 	○	○	△	×
	6	ピペリジニウム 	△	○	△	△
	7	ピペリジニウム 	△	○	△	△
	8	ピペリジニウム 	○	○	○	○
	9	ピペリジニウム 	○	○	○	○
	10	ピペリジニウム 	○	△	△	△
比較例 2	3	ブチルアンモニウム 	×	○	×	×
	4	ピペリジニウム 	×	○	×	×

10

20

30

40

## 【0058】

ここで、Zにメチル基を導入することで、日光照射下、化合物の発光の退色が数十%抑制される。

元々発光体は酸素存在下での日光暴露によって化学変化を引き起こし退色するものが殆どである。これは酸素存在下において紫外線励起された有機化合物が容易に酸化されることに起因する。用途によってはこの耐候性が問題になるため、本化合物骨格にZ置換基を導入することで解決した。溶解度、発光強度、分散性についてはZが水素原子の場合と大差なかった。

50

## 【 0 0 5 9 】

また、上記と同様の合成方法で、式(2)において $Y^+$ がピペリジニウム又はピリジニウムで $R_2$ が上記した置換基群のそれぞれの組み合わせで合成し、 $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物を得た。得られた $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物は、置換基がトリアルコキシフェニル(1)、メトキシポリエトキシフェニル(7)、クラウンエーテル(10)、 dendrimer(11)を持つものを除いて全て非晶質であった。

## 【 0 0 6 0 】

得られた $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物のうち非晶質のものについて、0.10gをジメチルスルホキシド10ミリリットルに溶解し、2.0 mm x 2.0mmのガラス板に塗布・乾燥させた。 $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物は塗膜内で結晶化することなく透明な蛍光層となった。

得られた蛍光層に紫外線(ブラックライト)を照射することによって、蛍光層は赤色光を発光した。

また、上記 $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物は、トルエン・酢酸エチル系接着剤又はアクリル系塗料に混合することもでき、混合した塗料を塗布・乾燥することにより蛍光層を形成することができる。

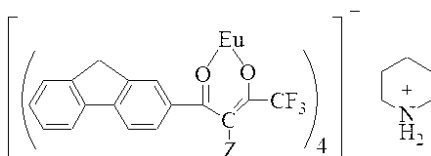
更に、ポリプロピレンやポリエチレンの各樹脂の溶融体に、 $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物を分散させた。 $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物を分散した樹脂を冷却して、均一組成の透明な樹脂体を得られた。透明な樹脂体に紫外線(ブラックライト)を照射すると赤色を発光した。

## 【 0 0 6 1 】

なお、フルオレニル2、ターフェニル5、フェニルエチニルフェニル6、スチルベニル8を置換基に持つ $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物は、下記式(13)~(16)に示されるものであり、これらの化合物は、上記のように結晶性であるが、発光特性のうち励起波長制御及び4つの配位子の拡張電子系に取り囲まれた空間を利用する分子或いはイオン検出能を有するものである。

## 【 0 0 6 2 】

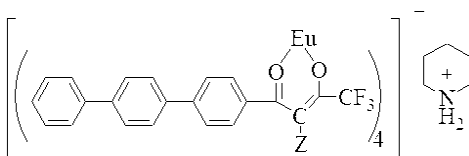
## 【化25】



式(13)

## 【 0 0 6 3 】

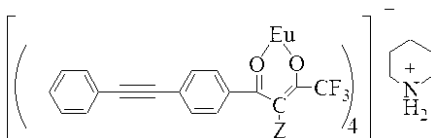
## 【化26】



式(14)

## 【 0 0 6 4 】

## 【化27】



式(15)

## 【 0 0 6 5 】

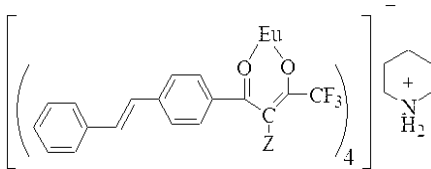
10

20

30

40

## 【化 2 8】



式 ( 1 6 )

## 【 0 0 6 6】

これらの $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物は、配位子 共役系を拡張型に替えることにより従来技術で限定されていた蛍光励起波長の制御が可能となった。即ち、 $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物の励起波長はそれぞれ356, 349, 375, 360/285 nmであった。表3に $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物の光学的性質を示す。

10

## 【 0 0 6 7】

## 【表 3】

錯体	励起波長/nm	発光波長/nm	発光強度 /intensity/a.u.	発光量子収率 / $\phi_{em}$
式 ( 1 3 )	3 5 6	6 1 5	3009	5 1 %
式 ( 1 4 )	3 4 9	6 1 5	3040	5 1 %
式 ( 1 5 )	3 7 5	6 1 5	3122	5 2 %
式 ( 1 6 )	trans/cis 3 6 0 / 2 8 5	6 1 5	trans/cis 3200 / 2995	trans/cis 54% / 50%

20

## 【 0 0 6 8】

30

また、前記置換基群に示すピリジン ( 4 ) やクラウンエーテル ( 1 0 ) を置換基として有する $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物は、そのピリジン置換基が酸性条件下においてプロトネーションされ、配位子のエネルギー順位を変化させることにより、従来困難であった有機溶媒中のpH依存発光スイッチングON-OFF機能を有する。酸性でOFF、アルカリ性でONである。

上記の $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物は、更に、白金や金等金属イオンとの錯形成能を有し、それらのイオンを補足した際にスイッチングがOFF或いはONとなる。これは水系においても錯体担持された膜や錯体そのものによって補足され検出しうる。

## 【 0 0 6 9】

40

また、前記置換基群に示すフェロセニル ( 9 ) 置換基を有する $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物はそのフェロセニル置換基が酸化還元条件下において価数が変化し、配位子のエネルギー順位を変化させることにより、従来困難であった有機溶媒中の酸化還元電位依存発光スイッチングON-OFF機能を有する。酸化状態でOFF、還元状態でONである。

## 【 0 0 7 0】

また、前記置換基群に示す dendrimer ( n 世代 : n は任意 ) ( 1 1 ) 置換基を有する $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物は、発光強度が強く安定であるとともに、溶媒分散性や溶解性に優れ、他のイオン化学種の発光への影響が見られない。dendrimer リンク部位はエーテル結合であるが他のリンカーでも良い。

## 【 0 0 7 1】

$Y^+$  と  $R_2$  を組み合わせて合成した $Y^+ \cdot TR_2Eu$ 化合物の組み合わせ条件及び化合物の特性を表2の実施例3(2)、実施例3(3)、実施例3(4)、実施例3(5)、実施

50



例 3 ( 6 )、実施例 3 ( 7 )、実施例 3 ( 8 )、実施例 3 ( 9 )、実施例 3 ( 1 0 ) に示す。

【 0 0 7 2 】

( 比較例 2 )

上記式 ( 2 ) において、 $Y^+$  がブチルアンモニウムで  $R_2$  がチオフェン基であり  $Z$  が水素原子、 $Y^+$  がピペリジニウムで  $R_2$  がパラメチルフェニル基であり  $Z$  が水素原子の組み合わせで実施例 3 と同様の実験を行った。

得られた  $Y^+ \cdot T R_2 Eu$  化合物の特性を表 2 の比較例 2 ( 3 )、比較例 2 ( 4 ) に示す。これらの  $Y^+ \cdot T R_2 Eu$  化合物は、発光強度は良好であるが、発光 ON/OFF 機能はなく、ポリマー基材分散性及び膜特性は悪い。

10

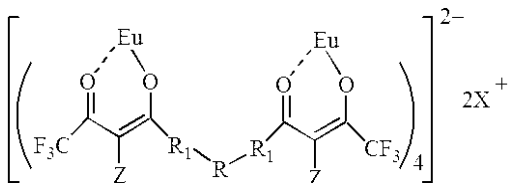
【 実施例 4 】

【 0 0 7 3 】

本発明に係る、下記式 ( 3 ) で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物及びユーロピウムジケトンキレート化合物を含有した蛍光材料の実施例について説明する。

【 0 0 7 4 】

【 化 2 9 】



20

式 ( 3 )

【 0 0 7 5 】

実施例のユーロピウムジケトンキレート化合物は、 $X^+$  はヘテロ環カチオン性ポリマー、 $Z$  が水素原子、カチオン性オリゴマー又は置換基を有するカチオン性ヘテロ芳香族化合物であり、 $R_1$  は芳香族化合物基、架橋芳香族基、若しくは二重結合を複数含む複素環化合物基、又はルキル基又はアルコキシ基であり、アニオンがリンカー  $R$  によって結合したユーロピウムジケトンキレートの 2 核体である。なお、 $X^+$  の化合物群の各化合物と  $Z$  及び  $R_1$  の化合物群の各化合物及び置換基は、任意の組み合わせを採用することができる。

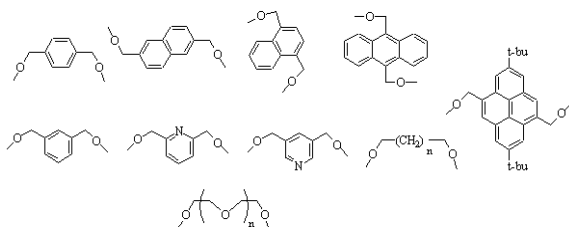
30

【 0 0 7 6 】

式 ( 3 ) において  $X^+$  がピペリジニウムであり、 $R_1$  がパラフェニレン基であり  $Z$  が水素原子、リンカー  $R$  が下記の置換基群に示すような置換基とした化合物を例にとって、化合物及び化合物を蛍光材料に用いた蛍光層を調製し、評価した。

【 0 0 7 7 】

【 化 3 0 】



40

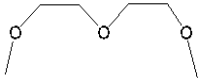
【 0 0 7 8 】

上記化合物 ( 錯体 ) の製法を図 3 の反応スキームを参照して説明する。

式 ( 3 ) において  $R_1$  がパラフェニレン基であり  $Z$  が水素原子、リンカー  $R$  が下記式 ( 1 7 ) で示されるビスジケトン配位子 1.0 mM のジメチルクロロメタン溶液 20 ミリリットル をメタノール - ジメチルクロロメタン 溶液 50 ミリリットル に滴下し、室温で 1 0 分間攪拌した ( 図 3 中、反応 ( 7 ) ) 。

【 0 0 7 9 】

## 【化 3 1】



式 ( 1 7 )

## 【 0 0 8 0 】

次いで、反応溶液に塩化ユウロピウム 0.50 mM のメタノール溶液 10 ミリリットルを滴下し更に 10 分間室温で攪拌した。更に、対カチオンとなる塩基としてピペリジン 0.50 mM のジクロロメタン溶液を反応溶液に滴下し、更に室温で 10 時間攪拌した ( 図 3 中、反応 ( 8 ) )。 10

生成した沈殿を減圧下で濾過し、次いで水洗し副生成物の塩酸塩を取り除いた後、錯体を平均収率 80 % で得た。

## 【 0 0 8 1 】

得られた錯体は、無色であり、紫外線 (ブラックライト) の照射により赤色を発光した。

また、上記錯体は、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、アセトン、クロロホルム、ヘキサンなどの溶媒に可溶であるが、エタノール、メタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒に難溶であり、又ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のプロトン性極性有機溶媒に易溶であった。また水には不溶であった。 20

## 【 0 0 8 2 】

上記錯体 0.10 g をジメチルスルホキシド 10 ミリリットルに溶解させ、2.0mm x 2.0mm のガラス板に塗布・乾燥させた。錯体は塗膜内で結晶化することなく透明な蛍光層となった。蛍光層に紫外線 (ブラックライト) 照射によって、赤色光を発光した。

また、上記溶媒としてジメチルスルホキシドの代わりにエタノールを用いても同様の結果を得ることができた。

また、上記錯体はトルエン・酢酸エチル系接着剤又はアクリル系塗料に混合することもでき、混合した塗料を塗布・乾燥することにより蛍光層を形成することができる。

## 【 0 0 8 3 】

上記錯体の特性を表 4 の実施例 4 ( 1 ) ~ 実施例 4 ( 3 )、実施例 4 ( 5 ) ~ 実施例 4 ( 7 ) に示す。 30

ここで、ホストゲスト機能は、金属ピクレート塩による液液抽出を紫外可視吸収スペクトル測定により評価したものであり、○ は完全に錯体が存在する有機溶媒側に抽出され溶媒が着色した状態、△ は一部有機溶媒が着色した状態、× は全く抽出されず溶媒が着色しなかった状態を表す。

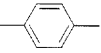
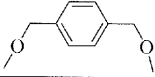

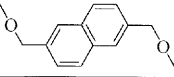
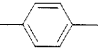
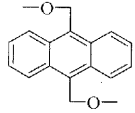
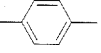
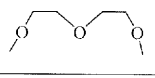
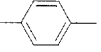
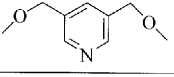
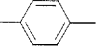
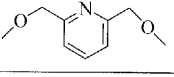
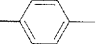
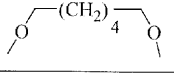
また、錯体形成能は、ルテニウムや白金等重金属塩と錯体が複核錯体を形成しうるか紫外可視吸収スペクトル測定により反応で評価したものであり、○ は複核錯体が形成し新たな吸収が出現した場合、△ は変化が見られた場合、× は全く変化が見られなかった場合を表す。 40

また、発光強度は、蛍光測定装置を用い評価したものであり、対照化合物の発光量子収率と比較したものであり、○ は対照化合物に比べて強度が勝っているもの、△ は同程度のもの、× は少々劣っているものを表す。

また、ポリマー基材分散性は、溶融ポリプロピレンやアラルダイト接着剤への溶解分散によって透明性を保っているか目視及び顕微鏡評価したものであり、○ は透明性及び微粉状にならない状態、△ は半透明で微粉末状に一部なっている状態、× は不透明であり微粉末状になっている状態を表す。

## 【 0 0 8 4 】

【表 4】

		X <sup>+</sup>	R <sub>1</sub>	リンカーR	ホスト ゲスト 機能	錯体 形成 能	発 光 強 度	ポリマ -基 材分 散性	膜 特 性
実 施 例 4	1	ピペリジニウム			○	×	○	△	△
	2	ピペリジニウム			○	×	○	○	△
	3	ピペリジニウム			○	×	○	△	△
	4	ピペリジニウム			○	○	○	○	○
	5	ピペリジニウム			×	○	○	△	△
	6	ピペリジニウム			×	○	○	△	△
	7	ピペリジニウム			○	×	○	○	○

10

20

## 【0085】

また、式(3)で示される化合物(錯体)として、4つの架橋基(リンカー)により図4に示すような2核体を形成することもできる。

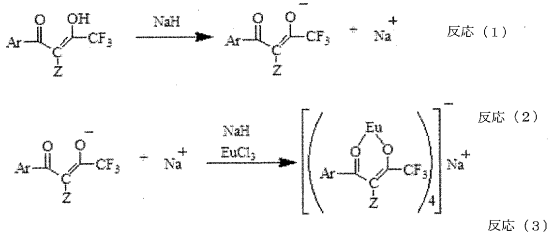
2核体はカチオンをゲストとして内部に捕捉する能力を有する。ゲストとしては、K、Na、Ca等の金属カチオンのほかCu、Ru等の遷移重金属カチオン、芳香族の有機カチオンや有機中性ゲストも捕捉することができる。錯体は、これら補足されたゲストによってEu発光強度が変化するので、ゲストの定性、定量分析に利用することもできる。特に錯体の架橋部位が芳香族化合物の場合、主にメチルピリジニウムなどの有機N-アルキル塩ゲストと相性がよく、架橋芳香族の電子状態がゲストとの錯化により変化し、配位子部位での励起エネルギーに空間を通して遠隔的に影響を与えるため、錯化すると発光強度に大きな変化が見られた。

30

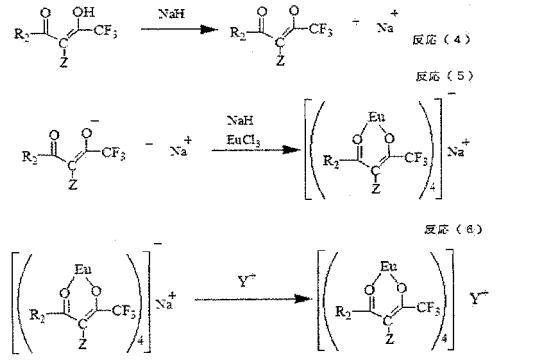
## 【0086】

上記錯体の特性を表4の実施例4(4)に示す。

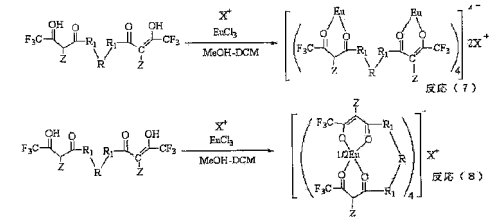
【 図 1 】



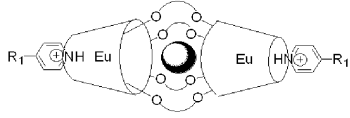
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成18年2月22日 (2006.2.22)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

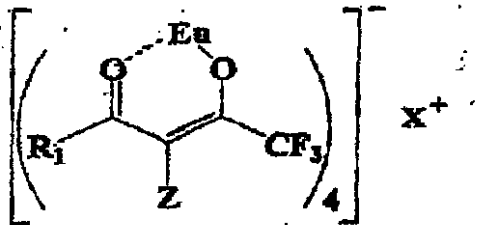
【 補正対象項目名 】 請求項 1

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 請求項 1 】 下記式 ( 1 ) で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物。

【 化 1 】



( 式中、 X<sup>+</sup> はヘテロ環カチオン性ポリマー又はカチオン性オリゴマーであり、 R<sub>1</sub> は芳香族化合物基又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、 Z は水素原子又は脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基である )

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 請求項 2

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 請求項 2 】 前記式 ( 1 ) 中、 X<sup>+</sup> がポリビニルピリジニウム又はポリピロールカチオン

であることを特徴とする請求項 1 記載のユーロピウムジケトンキレート化合物。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

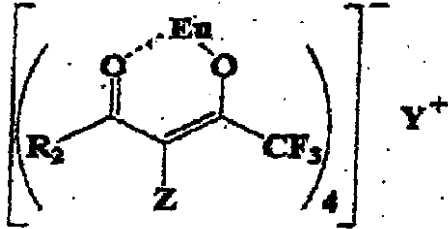
【補正対象項目名】請求項 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 3】下記式 (2) で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物。

【化 2】



式(2)

(式中、 $Y^+$  は 1 価のカチオンであり、 $R_2$  は複素芳香族基、3 置換型アリール基、3 環以上のポリアリール基、4 環以上の縮合系アリール基、拡張共役系アルケン化合物基、拡張共役系アルキン化合物基、環状若しくは非環状のポリエーテル基、錯体基又はデンドリマー基であり、 $Z$  は水素原子又は訪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

【手続補正 4】

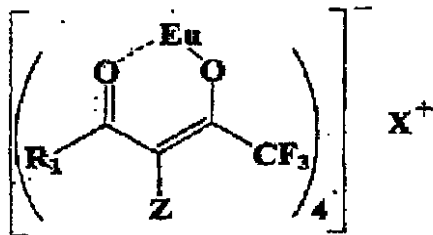
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】



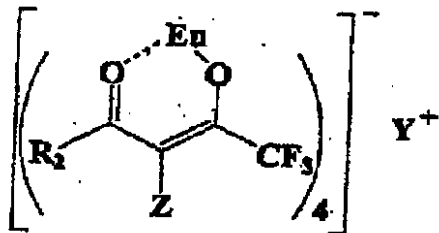
式(1)

(式中、 $X^+$  はヘテロ環カチオン性ポリマー又はカチオン性オリゴマーであり、 $R_1$  は芳香族化合物基又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、 $Z$  は水素原子又は脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

【0012】 また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、式 (1) 中、 $X^+$  がポリビニルピリジニウム又はポリピロールカチオンであることを特徴とする。

【0013】 また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、下記式 (2) で示される。

【化 10】



式(2)

(式中、 $Y^+$  は 1 価のカチオンであり、 $R_2$  は複素芳香族基、3 置換型アリール基、3 環以上のポリアリール基、4 環以上の縮合系アリール基、拡張共役系アルケン化合物基、拡張共役系アルキン化合物基、環状若しくは非環状のポリエーテル基、錯体基又はデン

ドリマー基であり、Zは水素原子又は訪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

[0014] また、本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、前記式(2)中、R<sub>2</sub>がピリジル基、トリアルコキシフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基、パラフェニルアチルキニルフェニル基、4-スチルベニル基、(12-クラウン-4)メチルオキシフェニル基、メトキシトリ(エチルオキシ)メチルオキシフェニル基又はフェロセニル基であることを特徴とする。

3

【手続補正書】

【提出日】平成18年10月27日(2006.10.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

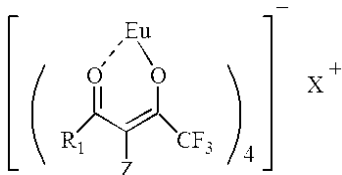
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物。

【化1】



式(1)

(式中、X<sup>+</sup>はヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマーであり、R<sub>1</sub>は芳香族化合物基又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、Zは水素原子又は訪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

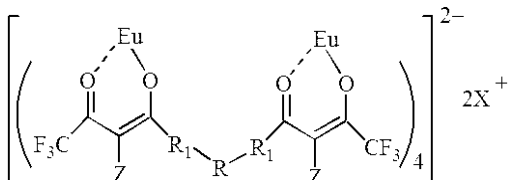
【請求項2】

前記式(1)中、X<sup>+</sup>がポリビニルピリジニウム又はポリピロールカチオンであることを特徴とする請求項1記載のユーロピウムジケトンキレート化合物。

【請求項3】

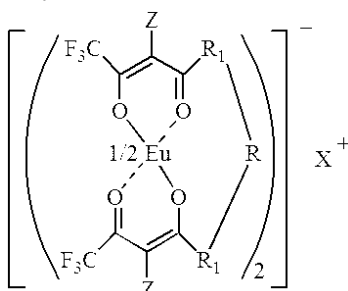
下記式(3)又は記式(4)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物。

【化3】



式(3)

【化4】



式(4)

(式中、 $X^+$ はヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマー又は置換基を有するカチオン性ヘテロ芳香族化合物であり、 $R_1$ は芳香族化合物基、架橋芳香族基、又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、 $Z$ は水素原子又は肪族若しくは脂環式化合物の置換基であり、アニオンがリンカー $R$ によって結合したユーロピウムジケトンキレート核体である)

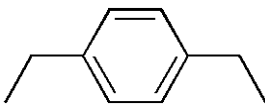
【請求項4】

前記式(3)又は式(4)中、 $R_1$ が芳香族化合物基、架橋芳香族基、又は二重結合を複数含む複素環化合物基に代えて、アルキル基又はアルコキシ基であることを特徴とする請求項3記載のユーロピウムジケトンキレート化合物。

【請求項5】

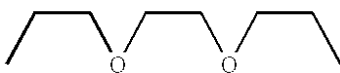
前記リンカー $R$ が下記式(5)、式(6)又は式(7)で示されることを特徴とする請求項3記載のユーロピウムジケトンキレート化合物。

【化5】



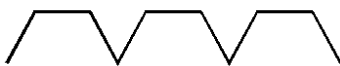
式(5)

【化6】



式(6)

【化7】

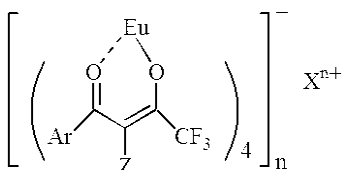


式(7)

【請求項6】

下記式(8)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物。

【化8】



式(8)

(式中、 $X^{n+}$ は $n$ 価のカチオン性ポリマーであり、 $Ar$ は任意の置換芳香族基、縮環芳香族基又はヘテロ環芳香族基であり、 $Z$ は水素原子又は肪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

【請求項7】

$X^{n+}$ がポリビニルピリジニウム又はポリピロールカチオンであることを特徴とする請求項6記載のユーロピウムジケトンキレート化合物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正書】

【提出日】平成18年10月28日(2006.10.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

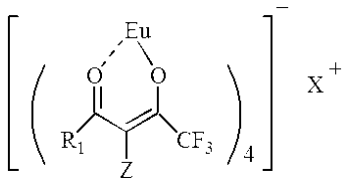
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物を含有することを特徴とする蛍光材料。

【化1】



式(1)

(式中、 $\text{X}^{+}$ はヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマーであり、 $\text{R}_1$ は芳香族化合物基又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、 $\text{Z}$ は水素原子又は脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

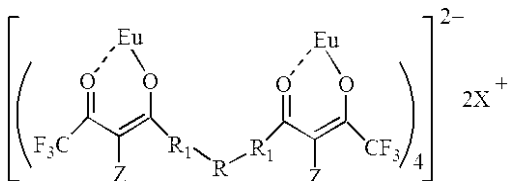
【請求項2】

前記式(1)中、 $\text{X}^{+}$ がポリビニルピリジニウム又はポリピロールカチオンであることを特徴とする請求項1記載の蛍光材料。

【請求項3】

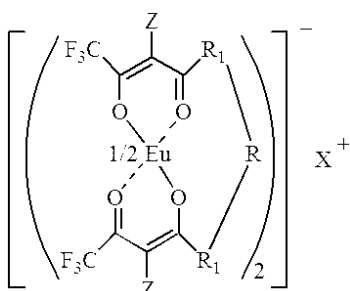
下記式(3)又は記式(4)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物を含有することを特徴とする蛍光材料。

【化3】



式(3)

【化4】



式(4)

(式中、 $\text{X}^{+}$ はヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマー又は置換基を有するカチオン性ヘテロ芳香族化合物であり、 $\text{R}_1$ は芳香族化合物基、架橋芳香族基、又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、 $\text{Z}$ は水素原子又は脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基であり、アニオンがリンカー $\text{R}$ によって結合したユーロピウムジケトンキレートの2核体である)



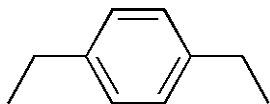
## 【請求項 4】

前記式(3)又は式(4)中、 $R_1$ が芳香族化合物基、架橋芳香族基、又は二重結合を複数含む複素環化合物基に代えて、アルキル基又はアルコキシ基であることを特徴とする請求項3記載の蛍光材料。

## 【請求項 5】

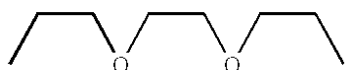
前記リンカーRが下記式(5)、式(6)又は式(7)で示されることを特徴とする請求項3記載の蛍光材料。

## 【化 5】



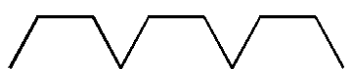
式(5)

## 【化 6】



式(6)

## 【化 7】

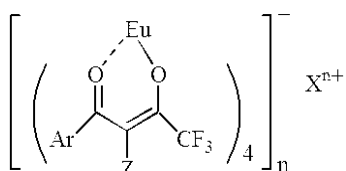


式(7)

## 【請求項 6】

下記式(8)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物を含有することを特徴とする蛍光材料。

## 【化 8】



式(8)

(式中、 $X^{n+}$ はn価のカチオン性ポリマーであり、Arは任意の置換芳香族基、縮環芳香族基又はヘテロ環芳香族基であり、Zは水素原子又は脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

## 【請求項 7】

$X^{n+}$ がポリビニルピリジニウム又はポリピロールカチオンであることを特徴とする請求項6記載の蛍光材料。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/012541
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C49/92 (2006.01), C09K11/06 (2006.01), C07F5/00 (2006.01)		
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) C07C49/92 (2006.01), C09K11/06 (2006.01), C07F5/00 (2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CHEN, X.-F. et al., Triboluminescence and crystal structures of europium (III) complexes, Materials Chemistry and Physics, 2001, 72(1), pages 11 to 15	1-2,10 5-9
X A	JP 5-255661 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 05 October, 1993 (05.10.93), Pages 2 to 6 & US 5158703 A & EP 506999 A1	1-2,10 5-9
X A	JP 1-6085 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 10 January, 1989 (10.01.89), Pages 2 to 6 (Family: none)	1-2,10 5-9
<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 04 October, 2005 (04.10.05)		Date of mailing of the international search report 01 November, 2005 (01.11.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012541

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 1-26583 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 27 January, 1989 (27.01.89), Pages 2 to 6 (Family: none)	1-2,10 5-9
X A	JP 61-37885 A (Canon Inc.), 22 February, 1986 (22.02.86), Pages 4 to 8 & US 4725513 A	1-2,10 5-9
X A	JP 10-231477 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98), Pages 3 to 8 (Family: none)	3-4,10 5-9
X A	Kosaburo OHASHI et al., Emission properties of ternary complexes of europium (III)- $\beta$ - diketone- trioctylphosphine oxide, Analytical Sciences, 1990, 6(6), pages 827 to 831	3-4,10 5-9
X A	CHARLES, Robert G. et al., Fluorescent europium chelates derived from fluorinated $\beta$ -diketones, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1967, 29(3), pages 715 to 723	3-4,10 5-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/012541	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C07C49/92 (2006.01), C09K11/06 (2006.01), C07F5/00 (2006.01)			
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. <sup>7</sup> C07C49/92 (2006.01), C09K11/06 (2006.01), C07F5/00 (2006.01)			
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			
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)  CA (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	CHEN, X.-F. et al., Triboluminescence and crystal structures of europium(III) complexes, Materials Chemistry and Physics, 2001, 72(1), p.11-15	1-2, 10 5-9	
X A	JP 5-255661 A(三井東圧化学株式会社)1993.10.05 第2-6頁 & US 5158703 A & EP 506999 A1	1-2, 10 5-9	
X A	JP 1-6085 A(三井東圧化学株式会社)1989.01.10 第2-6頁 (ファミリーなし)	1-2, 10 5-9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 04.10.2005		国際調査報告の発送日 01.11.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 憲彦	4H 8318
		電話番号 03-3581-1101 内線	3443

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/012541
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 1-26583 A(三井東圧化学株式会社)1989.01.27 第2-6頁 (ファミリーなし)	1-2, 10 5-9
X A	JP 61-37885 A(キャノン株式会社)1986.02.22 第4-8頁 & US 4725513 A	1-2, 10 5-9
X A	JP 10-231477 A(沖電気工業株式会社)1998.09.02 第3-8頁 (ファミリーなし)	3-4, 10 5-9
X A	OHASHI, Kousaburo et al., Emission properties of ternary complexes of europium(III)- $\beta$ -diketone- trioctylphosphine oxide, Analytical Sciences, 1990, 6(6), p.827-831	3-4, 10 5-9
X A	CHARLES, Robert G. et al., Fluorescent europium chelates derived from fluorinated $\beta$ -diketones, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1967, 29(3), p.715-723	3-4, 10 5-9

## フロントページの続き

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

(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。