

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/143562

発行日 平成29年12月28日 (2017.12.28)

(43) 国際公開日 平成28年9月15日 (2016.9.15)

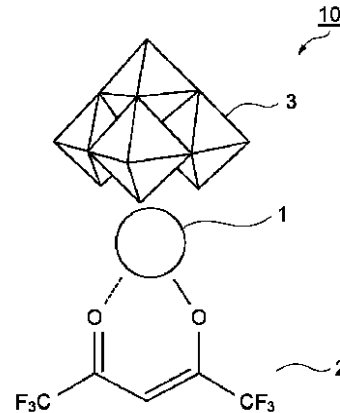
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 49/92 (2006.01)	C07C 49/92 C S P	4 C 0 5 5
C07C 65/10 (2006.01)	C07C 65/10	4 C 0 6 5
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 6 6 0	4 H 0 0 6
C07D 471/04 (2006.01)	C07D 471/04 1 1 2 T	4 H 0 4 8
C07D 213/22 (2006.01)	C07D 213/22	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2017-504981 (P2017-504981)	(71) 出願人 504173471 国立大学法人北海道大学 北海道札幌市北区北8条西5丁目
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/055916	
(22) 国際出願日 平成28年2月26日 (2016.2.26)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-46202 (P2015-46202)	(74) 代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日 平成27年3月9日 (2015.3.9)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100124800 弁理士 諏澤 勇司
	(74) 代理人 100140578 弁理士 沖田 英樹
	(72) 発明者 中西 貴之 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大 学法人北海道大学内
	(72) 発明者 岡井 翼 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大 学法人北海道大学内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類錯体、発光材料及びその製造方法、並びに発光シート及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明の希土類錯体は、希土類原子と、希土類原子に配位している有機配位子と、金属原子及び酸素原子を含み、希土類原子に配位しているポリオキシメタレートと、を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希土類原子と、前記希土類原子に配位している有機配位子と、金属原子及び酸素原子を含み、前記希土類原子に配位しているポリオキソメタレートと、を有する希土類錯体。

【請求項 2】

前記ポリオキソメタレートが、1個の前記金属原子と、該金属原子に配位している6個の前記酸素原子と、を含む八面体構造部分を有している、請求項1に記載の希土類錯体。

【請求項 3】

前記金属原子が、Mo、W、V、Si、P、Ge、Al又はAsである、請求項1又は2に記載の希土類錯体。

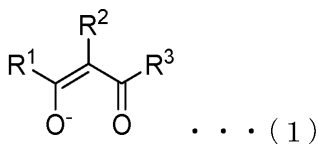
【請求項 4】

前記希土類原子が、Eu、Tb、Sm、Nd、Yb、Tm、Ce、Er又はPrである、請求項1～3のいずれか一項に記載の希土類錯体。

【請求項 5】

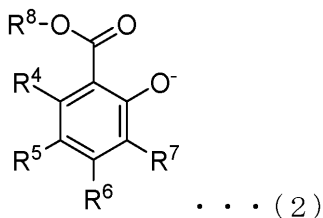
前記有機配位子が、式(1)、式(2)又は式(3)で表される、請求項1～4のいずれか一項に記載の希土類錯体。

【化 1】



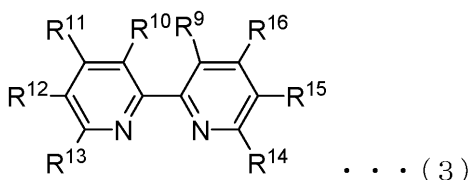
(式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～15のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。)

【化 2】



(式(2)中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示す。)

【化 3】



(式(3)中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、又は、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 若しくは R^{16} と R^9 がそれぞれ互いに連結して環を形成している炭化水素基を示す。)

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の希土類錯体と、親水性基及び疎水性基を有する両親媒性分子と、を含む、発光材料。

【請求項 7】

希土類原子にポリオキソメタレートが配位している無機希土類錯体と両親媒性分子との複合体を有機溶媒に溶解させる工程と、

10

20

30

40

50

前記有機溶媒中で前記希土類原子に有機配位子を配位させる工程と、をこの順に備える、請求項 6 に記載の発光材料の製造方法。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の発光材料及びポリマーを含む、発光性フィルム。

【請求項 9】

請求項 6 に記載の発光材料及びポリマーと、これらが溶解している有機溶媒と、を含む膜から、前記有機溶媒を除去して発光性フィルムを形成する工程を備える、発光性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、希土類錯体、発光材料及びその製造方法、並びに発光シート及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

希土類金属は、光増幅作用、発光性等の物理的特徴を有するため、レーザー、ディスプレイ、照明材料等の様々な製品に利用されている。

【0003】

希土類金属を用いた発光性の化合物としては、希土類錯体が知られている。良好な発光性を有する希土類錯体を得る方法としては、希土類原子の発光中心の光励起状態を多く作り出すこと、振動失活を抑止する分子環境（低振動）を作り出すこと等の方法がある。例えば、特許文献 1 には、効果的に希土類原子の光励起状態を作り出すことができる有機配位子を用いた、光増感作用を利用した希土類錯体が開示されている。一方、非特許文献 1 には、強い発光体を得るために有利とされる低振動の分子構造を有する分子として、無機配位子が配位した希土類錯体が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2003 - 81986 号公報

【非特許文献】

30

【0005】

【非特許文献 1】Sugeta ら、Bulletin of the Chemical Society of Japan、Vol. 66 (1993)、p444 - 449

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、非特許文献 1 に記載の希土類錯体は、低振動の分子構造を有するものの、有機配位子を用いた希土類錯体と比較すると、その発光性は低かった。そのため、無機配位子を用いた希土類錯体においても、優れた発光性を獲得することができる光増感作用を利用した希土類錯体が期待される。しかしながら、そのような希土類錯体は従来知られていなかった。

40

【0007】

本発明は、上記事情に鑑み、無機配位子を有する希土類錯体に関して、発光性のさらなる改善を図ることを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、両親媒性分子を利用することで、有機配位子及び無機配位子の両方を併せ持つ希土類錯体を調製でき、これが良好な発光性を示すことを見出した。本発明は、これらの知見に基づくものである。

【0009】

50

すなわち、本発明は、例えば、以下の [1] ~ [9] に関する。

[1] 希土類原子と、希土類原子に配位している有機配位子と、金属原子及び酸素原子を含み、希土類原子に配位しているポリオキシメタレートと、を有する希土類錯体。

[2] ポリオキシメタレートが、1個の金属原子と、金属原子に配位している6個の酸素原子と、を含む八面体構造部分を有している、[1] に記載の希土類錯体。

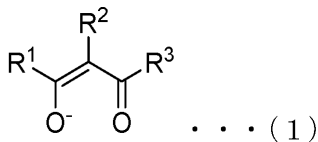
[3] 金属原子が、Mo、W、V、Si、P、Ge、Al又はAsである、[1] 又は[2] に記載の希土類錯体。

[4] 希土類原子が、Eu、Tb、Sm、Nd、Yb、Tm、Ce、Er又はPrである、請求項1~3のいずれか一項に記載の希土類錯体。

である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の希土類錯体。

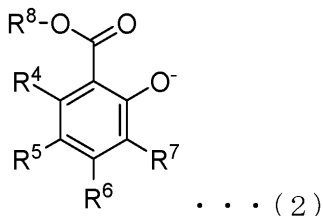
[5] 有機配位子が、式(1)、式(2)又は式(3)で表される、[1] ~ [4] のいずれかに記載の希土類錯体。

【化1】



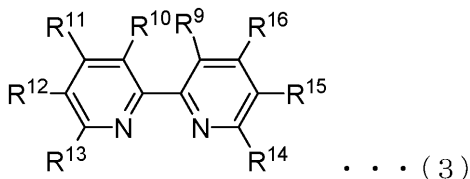
(式(1)中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~15のアルキル基、炭素数1~5のハロゲン化アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。)

【化2】



(式(2)中、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のハロゲン化アルキル基を示す。)

【化3】



(式(3)中、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、又は、R⁹とR¹⁰、R¹⁰とR¹¹、R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴、R¹⁴とR¹⁵、R¹⁵とR¹⁶若しくはR¹⁶とR⁹がそれぞれ互いに連結して環を形成している炭化水素基を示す。)

[6] [1] ~ [5] に記載の希土類錯体と、親水性基及び疎水性基を有する両親媒性分子と、を含む、発光材料。

[7] 希土類原子にポリオキシメタレートが配位している無機希土類錯体と両親媒性分子との複合体を有機溶媒に溶解させる工程と、有機溶媒中で希土類原子に有機配位子を配位させる工程と、をこの順に備える、[6] に記載の発光材料の製造方法。

[8] [6] に記載の発光材料及びポリマーを含む、発光性フィルム。

[9] [6] に記載の発光材料及びポリマーと、これらが溶解している有機溶媒と、を含む膜から、有機溶媒を除去して発光性フィルムを形成する工程を備える、発光性フィルムの製造方法。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0010】

本発明によれば、無機配位子を有する希土類錯体に関して、発光性のさらなる改善を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】希土類錯体の一例を示す模式図である。

【図2】発光材料の一実施形態を示す模式図である。

【図3】Eu-POM及びCTA-Eu-POMの回折パターンを示す。

【図4】Eu-POM、CTA及びCTA-POMの赤外吸収スペクトルを示す。

【図5】CTAの化学構造を示す。

【図6】Eu-POM及びCTA-Eu-POMの励起スペクトルを示す。

【図7】Eu-POM及びCTA-Eu-POMの発光スペクトルを示す。

【図8】CTA-Eu-POM及びhfa-Eu-POMの回折パターンを示す。

【図9】CTA-Eu-POM、hfa、hfa-Eu-POMの赤外吸収スペクトルを示す。

【図10】Eu-POM、hfa-Eu-POM及びEu-(hfa)₃-(H₂O)₂の励起スペクトルを示す。

【図11】Eu-POM、hfa-Eu-POM及びEu-(hfa)₃-(H₂O)₂の発光スペクトルを示す。

【図12】クロロホルム中でのhfa-Eu-POMの発光寿命の衰退プロファイルを示す。

【図13】固体のhfa-Eu-POMの発光寿命の衰退プロファイルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0013】

<希土類錯体>

図1は、本実施形態の希土類錯体の一例を示す模式図である。本実施形態の希土類錯体10は、希土類原子1と、希土類原子に配位している有機配位子2と、金属原子及び酸素原子を含み、希土類原子に配位しているポリオキソメタレート3と、を有する。

【0014】

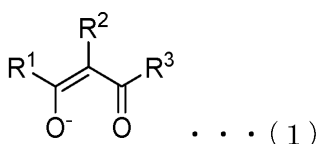
希土類原子としては、Sc、Y及びランタノイド(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)が挙げられる。これらの中でも、発光波長及び発光強度の観点から、希土類原子はランタノイドであってもよく、Eu、Tb、Sm、Nd、Yb、Tm、Ce、Er又はPrであってもよく、Euであってもよい。希土類原子は、本実施形態の希土類錯体中ではイオンの形で存在する。希土類原子の原子価は、特に制限されるものではなく、適宜選択することができる。

【0015】

希土類原子に配位している有機配位子は、特に制限されるものではなく、アニオン性配位子であってもよく、中性配位子であってもよい。有機配位子は、希土類錯体の発光強度を上げるために、配位した希土類原子を効果的に励起することができる光増感作用を有する配位子であってもよい。このような有機配位子としては、例えば、式(1)、式(2)又は式(3)で表される有機配位子が挙げられる。

【0016】

【化4】



10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~15のアルキル基、炭素数1~5のハロゲン化アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。アルキル基の炭素数は1~5であってもよく、1~3であってもよい。ハロゲン化アルキル基の炭素数は1~5であってもよく、1~3であってもよい。このようなアルキル基は、例えば、ターシャリーブチル基であってもよい。ハロゲン化アルキル基のハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。アリール基又はヘテロアリール基としては、例えば、ナフチル基、又はチエニル基が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

式(1)で表される有機配位子は、 R^1 及び R^3 がトリフルオロメチル基であり、 R^2 が水素原子である配位子であってもよく、 R^1 及び R^3 がメチル基であり、 R^2 が水素原子である配位子であってもよい。

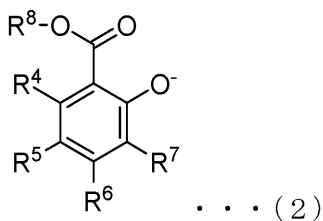
10

【 0 0 1 9 】

式(1)で表される有機配位子となる化合物としては、例えば、ヘキサフルオロアセチルアセトン、アセチルアセトン、又は4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオンが挙げられる。これらの化合物は、希土類原子の中でも特にEuに対して、高い光増感作用を示す。

【 0 0 2 0 】

【化5】



20

【 0 0 2 1 】

式(2)中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のハロゲン化アルキル基を示す。アルキル基の炭素数は1~5であってもよく、1~3であってもよい。ハロゲン化アルキル基の炭素数は1~5であってもよく、1~3であってもよい。ハロゲン化アルキル基のハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

30

【 0 0 2 2 】

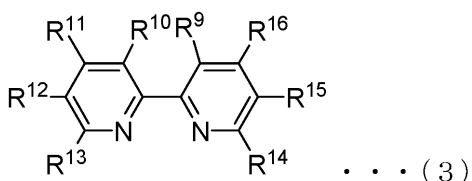
式(2)で表される有機配位子は、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 が水素原子である配位子であってもよい。

【 0 0 2 3 】

式(2)で表される有機配位子となる化合物としては、例えば、サリチル酸が挙げられる。これらの化合物は、希土類原子の中でも特にEuに対して、高い光増感作用を示す。

【 0 0 2 4 】

【化6】



40

【 0 0 2 5 】

式(3)中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、又は、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 若しくは R^{16} と R^9 がそれぞれ互いに連結して環を形成している炭化水素基を示す。アルキル基の炭素数は1~3であってもよく、1であっ

50

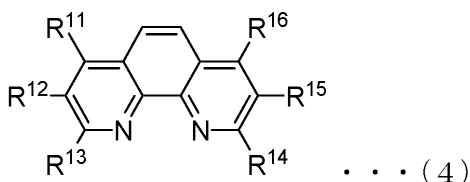
てもよい。アリアル基の炭素数は6～12であってもよく、6～10であってもよい。

【0026】

式(3)で表される有機配位子は、 R^9 及び R^{10} が互いに連結してベンゼン環を形成している式(4)で表される配位子であってもよい。式(4)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は水素原子であってもよい。

【0027】

【化7】



10

【0028】

式(3)で表される有機配位子となる化合物としては、例えば、1,10-フェナントロリン、又はピピリジンが挙げられる。これらの化合物は、希土類原子の中でも特にEuに対して、高い光増感作用を示す。

【0029】

希土類原子に配位しているポリオキシメタレート(POM)は、金属原子(M)に酸素原子(O)が複数配位することで構成される。

【0030】

POMは、金属原子に配位している酸素原子の数によって、例えば、 MO_4 四面体、 MO_5 五面体、又は MO_6 八面体の構造を形成する。本実施形態に係るPOMは、1個の金属原子と、金属原子に配位している6個の酸素原子と、を含む八面体構造(MO_6 八面体)部分を有していてもよい。POMは、一種類の金属原子と酸素原子とから構成されるイソポリオキシメタレートであってもよく、ヘテロ原子を更に含むヘテロポリオキシメタレートであってもよい。本実施形態に係るPOMは、複数の上記多面体構造部分が結合している複合体であってもよい。

20

【0031】

POMに含まれる金属原子は、酸素原子と錯体を形成できる金属原子であれば特に制限されるものではない。金属原子は、例えば、Mo、W、V、Si、P、Ge、Al、又はAsであってもよい。これらの中でも、八面体構造部分を形成することができるという観点から、金属原子は六価の金属原子であってもよい。六価の金属原子としては、例えば、Mo、Wが挙げられる。

30

【0032】

本実施形態に係るPOMとしては、例えば、リンドクヴィスト型又はケギン型のポリ酸が挙げられる。

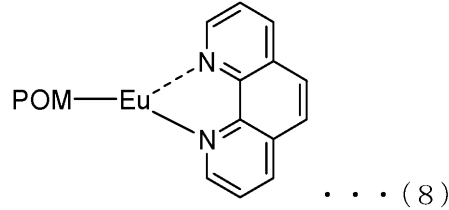
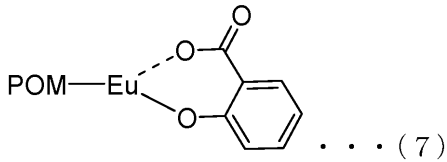
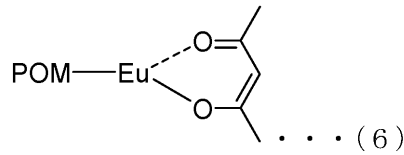
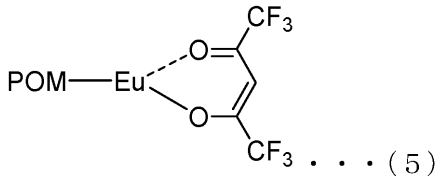
【0033】

本実施形態の希土類錯体としては、例えば、式(5)、式(6)、式(7)、又は式(8)で表される希土類錯体を挙げることができる。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

40

【0034】

【化 8】



10

【 0 0 3 5 】

本実施形態の希土類錯体は、有機配位子が有する光増感作用と、POMが有する低振動な構造と、を併せ持つことができる。そのため、本実施形態の希土類錯体は、無機配位子を有する希土類錯体の中でも、優れた発光性を示すことができる。希土類錯体の励起波長及び発光波長は、希土類錯体を構成する各要素（希土類原子、有機配位子及びPOM）によって、適宜決定される。

【 0 0 3 6 】

< 発光材料 >

20

図 2 は、発光材料の一実施形態を示す模式図である。本実施形態の発光材料 20 は、上記実施形態に係る希土類錯体 10 と、親水性基 4 a 及び疎水性基 4 b を有する両親媒性分子 4 と、を含んでいてもよい。両親媒性分子 4 は、その親水性基 4 a が希土類錯体 10 側となる向きで、希土類錯体 10 の周囲に配置されており、親水性基 4 a と希土類錯体 10 とが相互作用している。発光材料 20 は、希土類錯体 10 の周辺部に両親媒性分子 4 が相互作用を介して存在している。発光材料を形成する希土類錯体及び両親媒性分子の質量比（希土類錯体 / 両親媒性分子）が 1 / 1 ~ 1 / 100 であってもよい。質量比は、例えば、希土類錯体 / 両親媒性分子が 1 / 10 であってもよく、1 / 4 であってもよい。

【 0 0 3 7 】

親水性基及び疎水性基を有する両親媒性分子は、界面活性剤とも呼ばれるミセル形成剤として機能する分子である。両親媒性分子は、親水性基がカチオン系のものであってもよい。親水性基は、例えば、アンモニウム基、ピリジニウム基、カルボキシラート基、サルフェート基、又はスルホネート基であってもよく、カチオン系であるという観点から、アンモニウム基、又はピリジニウム基であってもよい。疎水性基は、例えば、炭素数 6 ~ 18 のアルキル基、炭素数 6 ~ 16 のアルキルベンゼン基、アルキルナフタレン基、炭素数 4 ~ 9 のペルフルオロアルキル基、ポリプロピレンオキサイド、又はポリシロキサンであってもよい。アルキル基は、直鎖アルキルであってもよく、分岐鎖アルキルであってもよい。両親媒性分子としては、例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド（CTA）、ジメチルジオクタデシルアンモニウムブロマイド（DODA）、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（DDTA）、ドデシル 11 メタクリルオキシウンデシルジメチルアンモニウムブロマイド（DMDA）、及びジ 11 ヒドロキシウンデシルジメチルアンモニウムブロマイド（DODHA）が挙げられる。

30

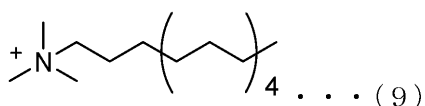
40

【 0 0 3 8 】

本実施形態に係る両親媒性分子としては、例えば、式（9）で表される分子が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

【化 9】



50

【0040】

本実施形態の発光材料は、例えば、希土類原子にPOMが配位している無機希土類錯体と両親媒性分子との複合体を有機溶媒に溶解させる工程と、有機溶媒中で希土類原子に有機配位子を配位させる工程と、をこの順に備える方法により、得ることができる。

【0041】

希土類原子、POM、有機配位子及び両親媒性分子は、それぞれ上述したものをを用いることができる。

【0042】

希土類原子にPOMが配位した無機希土類錯体は、当業者が通常実施する方法により調製することができる。例えば、Eu-POM錯体の調製方法が、Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials (Yamaseら、Chem. Rev. 1998、vol 98、p307-325)に記載されている。

10

【0043】

反応に用いる有機溶媒は、ハロゲン系の有機溶媒であってもよい。ハロゲン系の有機溶媒としては、例えば、クロロホルム、又はジクロロメタンが挙げられる。これらの溶媒に、原料である無機希土類錯体及び生成物である発光材料が良好に溶解する。

【0044】

以下に、本実施形態の希土類錯体を含む発光材料の製造方法の一例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

20

【0045】

ガラス容器に無機希土類錯体及び水を加え、攪拌し、無機希土類錯体を溶解させる。その後、両親媒性分子を溶解した溶媒を攪拌しながらガラス容器に滴下する。この時、加熱還流しながら無機希土類錯体と両親媒性分子との反応を進行させてもよい。反応時間及び温度は、溶媒の種類及び反応の進行の程度により適宜設定することができる。反応後、溶媒を回収し、濃縮することで無機希土類錯体と両親媒性分子との複合体を中間産物として得る。複合体は、溶媒を用いて再結晶化してもよい。

【0046】

ガラス容器に得られた中間産物及び溶媒を加え、攪拌し、中間産物を溶解させる。その後、有機配位子となる化合物を攪拌しながら、ガラス容器に滴下する。この時、加熱還流しながら中間産物と有機配位子との反応を進行させてもよい。反応時間及び温度は、溶媒の種類及び反応の進行の程度により適宜設定することができる。反応後、溶媒を回収し、濃縮することで、希土類錯体の周辺に両親媒性分子が相互作用を介して存在する発光材料を得る。発光材料は、溶媒を用いて再結晶化してもよい。

30

【0047】

本実施形態の発光材料は、有機溶媒に対する溶解性を示し、溶媒中で発光性を示す。本実施形態の発光材料が溶解性を有することの詳しい原理は未だ明らかではない。例えば、両親媒性分子が希土類錯体との相互作用を介して、希土類錯体の周辺に存在することでミセルのような膜が形成されることで、発光材料が有機溶媒への溶解性を獲得したものと考えられる。

40

【0048】

本実施形態の発光材料は、発光性及び有機溶媒への溶解性に優れるため、例えば、発光性のフィルム、インク、エレクトロルミネッセンス、LEDに利用することができる。

【0049】

<発光性フィルム>

本実施形態の発光性フィルムは、上述した発光材料及びポリマーを含む。

【0050】

ポリマーは、発光材料の発光性に影響を与えないものであれば、特に制限されるものではない。このようなポリマーとしては、例えば、ポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)等の(メタ)アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアル

50

コール樹脂、ポリプロピレン樹脂、エポキシ樹脂等の有機ポリマーが挙げられる。本明細書において、(メタ)アクリルとは、アクリル又はメタクリルのいずれかの意味で用いられる。

【0051】

本実施形態の発光性フィルムには、発光性に影響のない範囲で、種々の添加剤を添加してもよい。発光性フィルムの厚みは、0.01mm～5mmであってもよい。

【0052】

本実施形態の発光性フィルムの製造方法は、発光材料及びポリマーと、これらが溶解している有機溶媒と、を含む膜から、有機溶媒を除去して発光性フィルムを形成する工程を備える。より具体的には、発光性フィルムの製造方法は、発光材料及びポリマーと、これらが溶解している有機溶媒と、必要に応じて添加される種々の添加剤と、を含む組成物を膜状に成形し、その後、膜状の組成物から有機溶媒を除去して発光性フィルムを形成する工程を備える。

10

【0053】

発光材料の含有量は、組成物全量を基準として、0.001～20質量%であってもよく、0.001～5質量%であってもよく、0.001～1質量%であってもよい。発光材料の含有量を上記割合にすることで、良好な発光性を有する発光性フィルムが得られやすい。

【0054】

ポリマーの含有量は、組成物全量を基準として、0.999～80質量%であってもよく、0.999～95質量%であってもよく、0.999～99質量%であってもよい。ポリマーの含有量を上記割合にすることで、良好な発光性及び強度を有する発光性フィルムが得られやすい。

20

【0055】

溶媒は、発光材料及びポリマーが溶解するものであれば、特に制限されるものではない。溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタンが挙げられる。

【0056】

発光材料及びポリマーが溶解している有機溶媒を膜にするための方法としては、例えば、支持体上に発光材料及びポリマーが溶解している溶媒を膜状に塗布する方法が挙げられる。

30

【0057】

塗布された膜から溶媒を除去することにより、本実施形態の発光性フィルムが得られる。溶媒を除去するための方法としては、例えば、加熱、乾燥、凍結乾燥が挙げられる。

【0058】

本実施形態の希土類錯体は発光材料に溶解性を示すことから、溶解性が低い場合に必要となるナノ粒子化等の工程を必要としないため、余分なコストを抑えつつ、比較的容易に発光性フィルムを製造することができる。

【実施例】

【0059】

1：CTA-Eu-POMの合成及び構造測定
(CTA-Eu-POMの合成)

40

ガラス容器に、Euにポリオキソメタレートが配位している錯体であるEu-POM($\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) 0.3g(0.09mmol)及び蒸留水3mLを加え、攪拌した。Eu-POMが溶解した後、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTA) 0.6g(0.9mmol)を溶解したクロロホルム溶液6mLを、ガラス容器に攪拌しながら滴下した。次いで、オイルバスを用いて、60℃で6時間加熱還流しながらEu-POMとCTAとの反応を進行させた。反応終了後、分液漏斗を用いて、反応液からクロロホルム層を回収し、回収したクロロホルムに硫酸マグネシウムを加え、脱水した。その後、クロロホルムから硫酸マグネシウムを除去し、エバポレーターを用いてクロロホルムを除去した。クロロホルムを除去して得られた残渣にクロロホルムを加え

50

、再結晶化を行うことで、複合体である 0.4 ~ 0.7 g の白色固体 (CTA - Eu - POM) を得た。

【0060】

(構造測定方法)

反応前後で構造変化が起きていることを確認するため、Eu - POM、CTA 及び CTA - Eu - POM に関して、XRD 測定、赤外分光法による赤外吸収スペクトルの測定及び ^{13}C - NMR 測定を行った。

【0061】

(結果)

Eu - POM 及び CTA - Eu - POM の回折パターンを図 3 に示す。Eu - POM では $10^\circ \sim 15^\circ$ の間に見られた回折ピークが反応後には消失し、 10° 以下の領域、 22° 及び 25° のところに新たな回折ピークが現れた。このことから、CTA - Eu - POM の構造は、Eu - POM とは異なることが示された。

10

【0062】

Eu - POM、CTA 及び CTA - Eu - POM の赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。CTA にみられる 2908 cm^{-1} 、 2840 cm^{-1} 及び 1465 cm^{-1} のピークは C - H 伸縮振動及び CH_2 骨格振動に帰属される。これらのピークは、CTA - Eu - POM では、 2916 cm^{-1} 、 2849 cm^{-1} 及び 1473 cm^{-1} のように、それぞれやや高波数側にシフトした。Eu - POM にみられる 1653 cm^{-1} のピークは W = O 伸縮振動に帰属される。このピークは、CTA - Eu - POM では、 1648 cm^{-1} のように、やや低波数側にシフトした。このことから、CTA - Eu - POM の構造は、Eu - POM 及び CTA の両原料とは異なることが示された。

20

【0063】

CTA 及び CTA - Eu - POM の ^{13}C - NMR 測定により得られた主な炭素のシグナル (図 5 に示す CTA の 1 ~ 4 番の炭素に由来するシグナル) を表 1 に示す。CTA に比べ、CTA - Eu - POM では、1 番の炭素由来のシグナルは 0.057 ppm 高磁場側にシフトし、2 番の炭素由来のシグナルは 0.038 ppm 低磁場側にシフトした。このことから、CTA - Eu - POM では、CTA のプラスに帯電した N 部位がアニオンである POM 配位子にクーロンの的に配位したことが示唆される。

30

【0064】

【表 1】

炭素	CTA (ppm)	CTA-Eu-POM (ppm)	ピーク差分 (CTA-Eu-POM)- (CTA) (ppm)
1	53.260	53.203	-0.057
2	66.787	66.825	0.038
3	31.825	31.949	0.124
4	29.513	29.551	0.038

40

【0065】

2 : CTA - Eu - POM の溶解性及び光学的特性の測定

(溶解性試験)

CTA - Eu - POM の溶解性を検討するため、蒸留水、アセトン、メタノール、エタノール、THF、酢酸エチル及びクロロホルムを用いて溶解性試験を行った。溶解性試験は、ガラス容器に、CTA - Eu - POM 20 mg 及び各種溶媒 50 mL を加え攪拌し、10 分後の混合液の状態を観察した。

【0066】

(光学的特性の測定)

蛍光光度計を用いて、Eu - POM 及び CTA - Eu - POM の励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。それぞれの測定には、Eu - POM 10 mg を蒸留水 10 mL

50

に溶解したサンプル、及びCTA-Eu-POM 10 mgをクロロホルム 10 mLに溶解したサンプルを用いた。

【0067】

(結果)

CTA-Eu-POMの溶解性試験の結果を表2に示す。CTA-Eu-POMは、蒸留水等の溶媒に対しては沈殿を生じたが、クロロホルム及びジクロロメタン中では高い透明性を維持し、溶解することが分かった。

【0068】

【表2】

溶媒	屈折率	状態
蒸留水	1.33	沈殿
アセトン	1.35	沈殿
メタノール	1.33	沈殿
エタノール	1.36	沈殿
酢酸エチル	1.37	沈殿
ジクロロメタン	1.42	透明
クロロホルム	1.44	透明

10

【0069】

Eu-POM及びCTA-Eu-POMの励起スペクトルを図6に、磁気双極子遷移(5D0→7F1)で規格化した発光スペクトルを図7に、それぞれ示す。図6に示されるように、CTA-Eu-POMの励起スペクトルはEu-POMの励起スペクトルに比べて、短波長側にシフトしていた。このことから、CTA-Eu-POMになったことで、Eu-POMの電荷移動遷移(CT遷移)が変化することが示された。また、図7に示されるように、CTA-Eu-POMの発光スペクトルは、Eu-POMの発光スペクトルに比べて、電気双極子遷移(5D0→7F2)の発光がわずかに変化することが示された。

20

【0070】

3: hfa-Eu-POM(発光材料)の合成及び構造測定

(hfa-Eu-POMの合成)

ガラス容器にCTA-Eu-POM 80 mg及びクロロホルム 5 mLを加え攪拌した。CTA-Eu-POMが溶解した後、ヘキサフルオロアセチルアセトン(hfa) 4.6 mg(0.02 mmol)をガラス容器に攪拌しながら滴下した。次いで、オイルバスを用いて、反応液を60℃で一晩加熱還流しながら、CTA-Eu-POMとhfaとの反応を進行させた。反応終了後、エバポレーターを用いて、反応液からクロロホルムを除去した。クロロホルムを除去して得られた残渣にクロロホルムを加え、再結晶化を行うことで、81.4 mgの透明な結晶(hfa-Eu-POM)を得た。

30

【0071】

(構造測定方法)

反応前後で構造変化が起きていることを確認するため、CTA-Eu-POM、hfa及びhfa-Eu-POMを用いて、XRD測定、赤外分光法による赤外吸収スペクトルの測定、¹³C-NMR測定及びXRF測定を行った。

40

【0072】

(結果)

hfa-Eu-POMはクロロホルムに溶解することが示された。CTA-Eu-POM及びhfa-Eu-POMの回折パターンを図8に示す。CTA-Eu-POMでは10°以下の領域、22°及び25°のところに見られた回折ピークが反応後には消失し、hfa-Eu-POMでは10°及び20°のところ新たな回折ピークが現れた。このことからhfa-Eu-POMの構造は、CTA-Eu-POMとは異なることが示された。

【0073】

50

CTA-Eu-POM、hfa及びhfa-Eu-POMの赤外吸収スペクトルを図9に示す。CTA-Eu-POMにみられる 2849 cm^{-1} 、 2916 cm^{-1} 及び 1473 cm^{-1} のピークはC-H伸縮振動及び CH_2 骨格振動に帰属される。これらのピークは、hfa-Eu-POMでは 2852 cm^{-1} 、 2919 cm^{-1} 及び 1469 cm^{-1} にそれぞれシフトした。CTA-Eu-POMでは 1648 cm^{-1} にみられるW=O伸縮振動のピークは、hfa-Eu-POMでは 1653 cm^{-1} にシフトした。hfaでは 1670 cm^{-1} にみられるC=O伸縮振動のピークは、hfa-Eu-POMでは 1683 cm^{-1} にシフトした。このことから、hfa-Eu-POMの構造は、CTA-Eu-POM及びfhaの両原料とは異なることが示された。

【0074】

CTA-Eu-POM及びhfa-Eu-POMの ^{13}C -NMR測定により得られた主な炭素のシグナル(図5に示すCTAの1~4番の炭素に由来するシグナル)を表3に示す。CTAに比べ、hfa-Eu-POMでは、1番の炭素由来のシグナルは 0.544 ppm 低磁場側へシフトし、2番の炭素由来のシグナルは 0.553 ppm 低磁場側へシフトした。このことから、希土類錯体がCTAと複合体を形成していること、及び、hfa-Eu-POMにおけるCTAの炭素の配位環境はCTA-Eu-POMと異なることが示された。

【0075】

【表3】

炭素	CTA (ppm)	CTA-Eu-POM (ppm)	hfa-Eu-POM (ppm)	ピーク差分 (hfa-Eu-POM) -(CTA-Eu-POM) (ppm)	ピーク差分 (hfa-Eu-POM)-(CTA) (ppm)
1	53.260	53.203	53.804	0.601	0.544
2	66.787	66.825	67.340	0.515	0.553
3	31.825	31.949	31.987	0.038	0.162
4	29.513	29.551	29.560	0.009	0.047

【0076】

反応に用いたhfaは一般的に酸であるため、POM中のWの配位が外れている可能性が考えられた。そのため、XRF測定による錯体中のEu及びWの存在比の測定を行った。Eu-POM、CTA-Eu-POM及びhfa-Eu-POMを用いたXRF測定の結果を表4に示す。表4から、それぞれの錯体におけるEu及びWの存在比はあまり変わらないことが示された。

【0077】

【表4】

錯体	Eu (%)	W (%)
Eu-POM	7.48	92.52
CTA-Eu-POM	8.06	91.94
hfa-Eu-POM	7.72	92.28

【0078】

4: hfa-Eu-POMの光学的特性の測定
(光学的特性の測定)

Eu-POM、hfa-Eu-POM、及び既存の錯体である $\text{Eu}-(\text{hfa})_3-(\text{H}_2\text{O})_2$ を用いて励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。それぞれの測定には、Eu-POM 10 mg を蒸留水 10 mL に溶解したサンプル、hfa-Eu-POM 10 mg をクロロホルム 10 mL に溶解したサンプル、及び $\text{Eu}-(\text{hfa})_3-(\text{H}_2\text{O})_2$ 10 mg をクロロホルム 10 mL に溶解したサンプルを用いた。

【0079】

(発光量子収率 L_n 、放射速度定数 k_r 、無放射速度定数 k_{nr} の算出)

発光量子収率 L_n 、放射速度定数 k_r 、無放射速度定数 k_{nr} は、式(1)~(3)に基づき算出した。

10

20

30

40

50

【0080】

$$L_n = k_r / (k_r + k_{nr}) = \text{obs} / \text{rad} \quad \dots (1)$$

$$1 / \text{rad} = A_{MD,0} n^3 (I_{tot} / I_{MD}) \quad \dots (2)$$

$$k_r = 1 / \text{rad} \quad \dots (3)$$

obs : 観測された発光寿命

rad : 失活過程のない理想的な発光寿命

$A_{MD,0}$: 定数 14.65 s^{-1}

n : 溶媒の屈折率

I_{tot} / I_{MD} : 磁気双極子遷移の面積 / 発光スペクトルの全体の面積

【0081】

(結果)

図10には、それぞれのサンプルの励起スペクトルを示す。hfa-Eu-POMの励起スペクトルは、Eu-POMと比較すると大きく長波長側にシフトし、Eu-(hfa)₃-(H₂O)₂と比較しても長波長側にシフトしていた。

【0082】

図11には、磁気双極子遷移(⁵D₀ - ⁷F₁)で規格化したそれぞれの発光スペクトルを示す。hfa-Eu-POMの発光スペクトルは、Eu-POMと比較して、電気双極子遷移(⁵D₀ - ⁷F₂)が大幅に変化したことから、Eu周辺の環境が非対称化したことが考えられる。また、hfa-Eu-POMの発光スペクトルは、Eu-(hfa)₃-(H₂O)₂と比較すると電気双極子遷移(⁵D₀ - ⁷F₂)がシャープになっていた。そのため、hfa-Eu-POMは、従来とは異なる新規のEu錯体であることが示された。

【0083】

図12には、クロロホルム中でのhfa-Eu-POMの発光寿命の衰退プロファイルを示す。図12から、発光の減衰が直線であるため、合成して得られたhfa-Eu-POMは単成分であることが示され、その発光寿命は0.89msだった。単成分寿命から、得られた化合物のEu配位幾何学構造は1つであると推測される。

【0084】

発光寿命測定及び発光スペクトルの解析により、発光量子収率 L_n 、放射速度定数 k_r 、無放射速度定数 k_{nr} を算出した結果を表5に示す。hfa-Eu-POMは、Eu-POMと比較すると、非対称性の尺度でもある k_r が大きく増加した。hfa-Eu-POMは、Eu-POMと比較すると、分子の振動構造を反映する k_{nr} の値が増加した。

【0085】

【表5】

錯体	発光量子収率 ϕ_{Ln} (%)	放射速度定数 k_r (s ⁻¹)	無放射速度定数 k_{nr} (s ⁻¹)	発光寿命 τ (ms)
Eu-POM	65	226	119	2.9
hfa-Eu-POM	53	590	533	0.89

【0086】

図13には、固体のhfa-Eu-POMの発光寿命の衰退プロファイルを示す。個体のhfa-Eu-POMの発光寿命は1.5msだった。表6には、固体の各希土類錯体の発光量子収率 L_n 、放射速度定数 k_r 、無放射速度定数 k_{nr} 及び発光寿命を示す。表中、Eu-(hfa)₃-(tppo)₂は、配位子に有機配位子のみを持つ希土類錯体である。これらの結果から、hfa-Eu-POMは、配位子に有機配位子のみを有するEu-(hfa)₃-(tppo)₂に比べ、発光量子収率、分子の振動構造を反映する無放射速度定数 (k_{nr}) 及び発光寿命が改善されたことが示された。また、hfa-Eu-POMは、配位子に無機配位子のみを有するEu-POMに比べ、発光量子収率及び分子の非対称性を反映する放射速度定数 (k_r) が改善されたことも示された。

【0087】

10

20

30

40

50

【表 6】

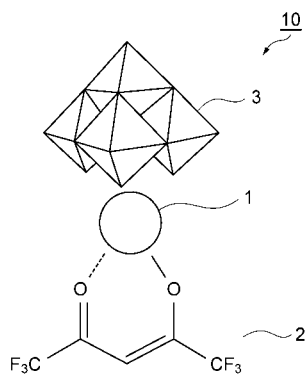
錯体	発光量子収率 ϕ_{Ln} (%)	放射速度定数 k_r (s^{-1})	無放射速度定数 k_{nr} (s^{-1})	発光寿命 τ (ms)
Eu-(hfa) ₃ -(tppo) ₂	75	863	286	0.87
Eu-POM	70	155	67	4.5
hfa-Eu-POM	86	567	95	1.5

【符号の説明】

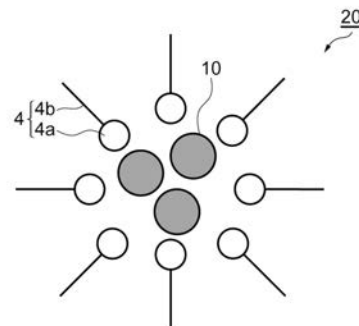
【0088】

1 ... 希土類原子、2 ... 有機配位子、3 ... ポリオキシメタレート、4 ... 両親媒性分子、4 a ... 親水性基、4 b ... 疎水性基、10 ... 希土類錯体、20 ... 発光材料

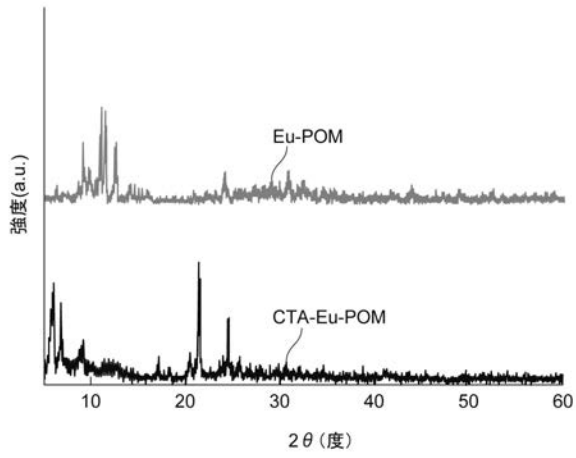
【図 1】



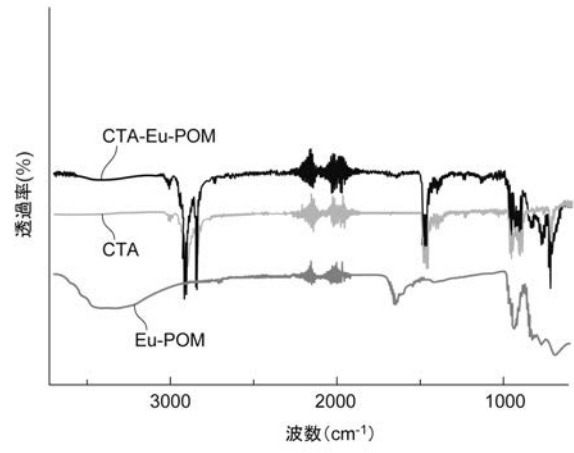
【図 2】



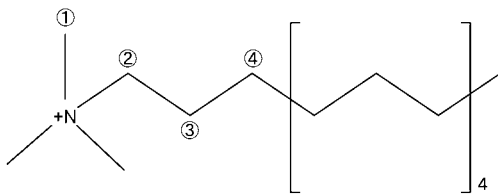
【 図 3 】



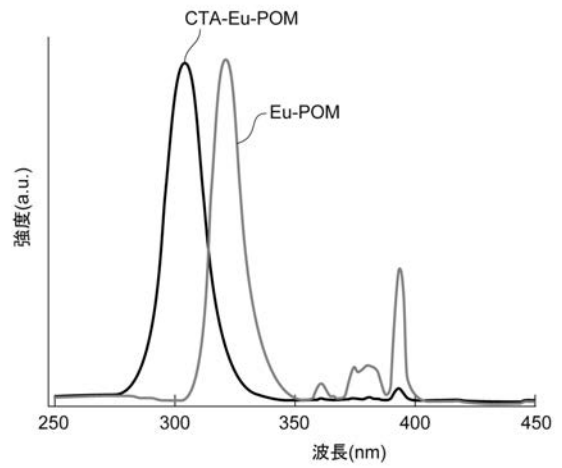
【 図 4 】



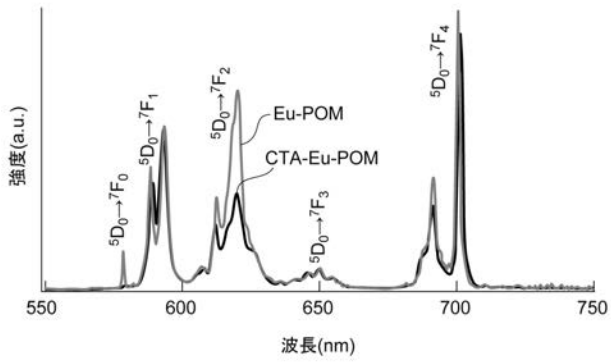
【 図 5 】



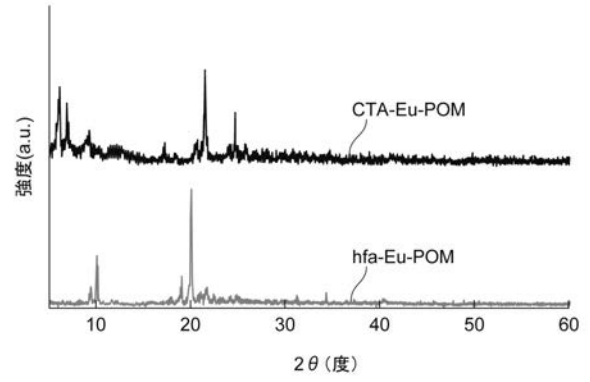
【 図 6 】



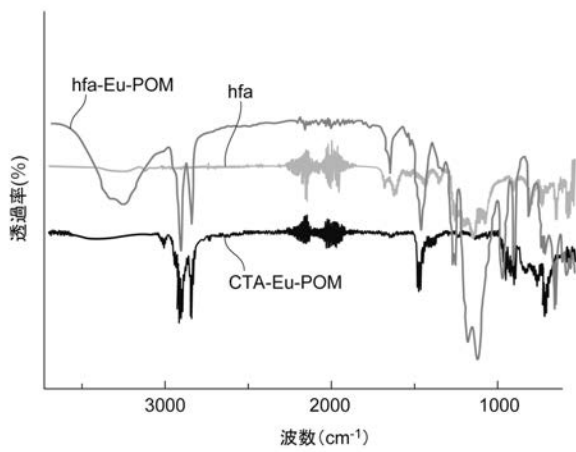
【 図 7 】



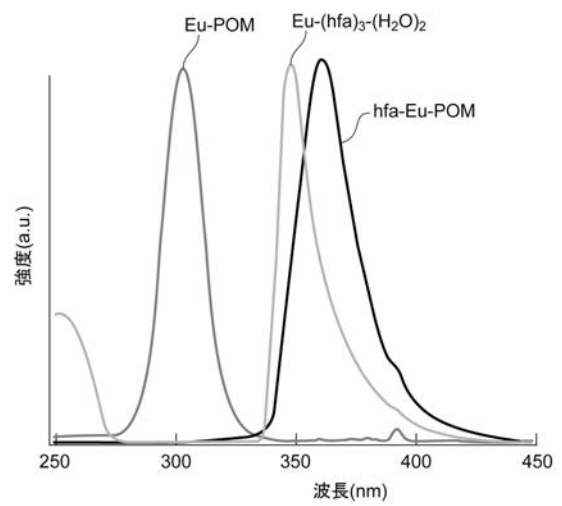
【 図 8 】



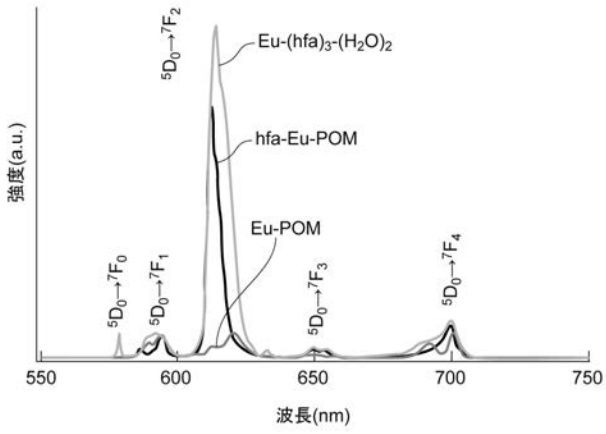
【 図 9 】



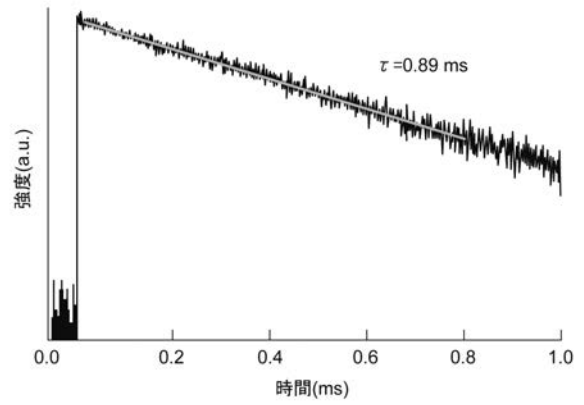
【 図 10 】



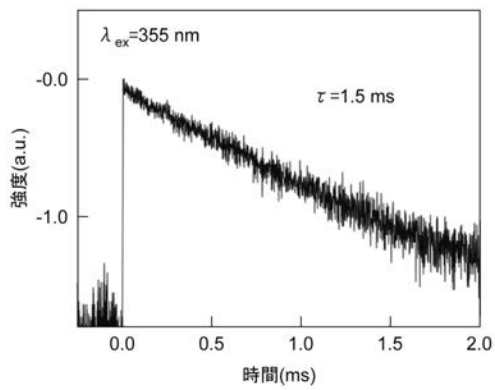
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【手続補正書】

【提出日】平成28年10月4日(2016.10.4)

【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】

希土類原子と、前記希土類原子に配位している有機配位子と、金属原子及び酸素原子を含み、前記希土類原子に配位しているポリオキソメタレートと、を有し、

前記希土類原子が、Eu、Tb、Sm、Nd、Yb、Tm、Ce、Er又はPrである、希土類錯体。

【請求項2】

前記ポリオキソメタレートが、1個の前記金属原子と、該金属原子に配位している6個の前記酸素原子と、を含む八面体構造部分を有している、請求項1に記載の希土類錯体。

【請求項3】

前記金属原子が、Mo、W、V、Si、P、Ge、Al又はAsである、請求項1又は2に記載の希土類錯体。

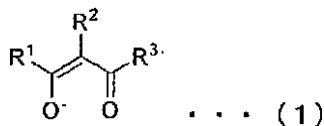
【請求項4】

(削除)

【請求項5】

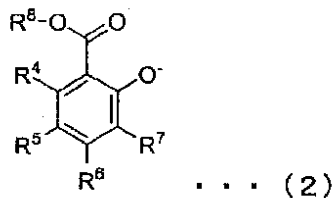
前記有機配位子が、式(1)、式(2)又は式(3)で表される、請求項1～3のいずれか一項に記載の希土類錯体。

【化1】



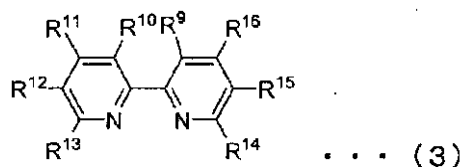
(式(1)中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～15のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。)

【化2】



(式(2)中、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を示す。)

【化3】



(式(3)中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、又は、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 若しくは R^{16} と R^9 がそれぞれ互いに連結して環を形成している炭化水素基を示す。)

【請求項6】

(削除)

【請求項7】

(削除)

【請求項8】

(削除)

【請求項9】

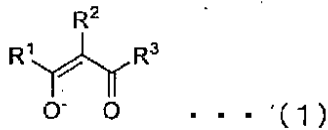
(削除)

【請求項10】

希土類原子と、前記希土類原子に配位している有機配位子と、金属原子及び酸素原子を含み、前記希土類原子に配位しているポリオキソメタレートと、を有し、

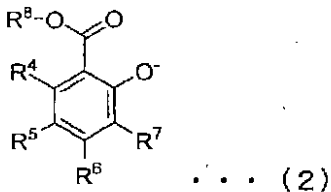
前記有機配位子が、式(1)、式(2)又は式(3)で表される、希土類錯体。

【化4】



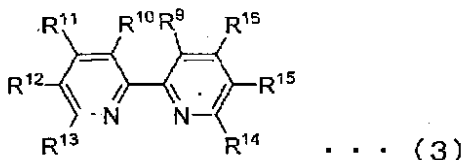
(式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~15のアルキル基、炭素数1~5のハロゲン化アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。)

【化5】



(式(2)中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のハロゲン化アルキル基を示す。)

【化6】



(式(3)中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、又は、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{15} と R^{16} 若しくは R^{16} と R^9 がそれぞれ互いに連結して環を形成している炭化水素基を示す。)

【請求項11】

前記ポリオキソメタレートが、1個の前記金属原子と、該金属原子に配位している6個の前記酸素原子と、を含む八面体構造部分を有している、請求項10に記載の希土類錯体。

【請求項 12】

前記金属原子が、Mo、W、V、Si、P、Ge、Al又はAsである、請求項10又は11に記載の希土類錯体。

【請求項 13】

前記希土類原子が、Eu、Tb、Sm、Nd、Yb、Tm、Ce、Er又はPrである、請求項10～12のいずれか一項に記載の希土類錯体。

【請求項 14】

請求項1～3、5、又は10～13のいずれか一項に記載の希土類錯体と、親水性基及び疎水性基を有する両親媒性分子と、を含む、発光材料。

【請求項 15】

希土類原子にポリオキシメタレートが配位している無機希土類錯体と両親媒性分子との複合体を有機溶媒に溶解させる工程と、

前記有機溶媒中で前記希土類原子に有機配位子を配位させる工程と、をこの順に備える、請求項14に記載の発光材料の製造方法。

【請求項 16】

請求項14に記載の発光材料及びポリマーを含む、発光性フィルム。

【請求項 17】

請求項14に記載の発光材料及びポリマーと、これらが溶解している有機溶媒と、を含む膜から、前記有機溶媒を除去して発光性フィルムを形成する工程を備える、発光性フィルムの製造方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/055916
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C49/92(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n, C07F11/00(2006.01)n 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) C07C49/00-49/92, C09K11/00-11/89, C07F5/00-5/06, 11/00 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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2011/158918 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims; examples; drawings & JP 5619158 B2	1-3 4-9
A	WO 2011/125627 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraph [0048]; examples; drawings & CN 102822131 A & EP 2554533 A1 & KR 10-2013-0021368 A & SG 184335 A & TW 201134919 A & US 2013/0090460 A1 claims; paragraph [0057]; examples; drawings	1-9
A	EP 2754706 A1 (UNIVERSITE DE RENNES 1 et al.), 16 July 2014 (16.07.2014), claims; examples; drawings & US 2015/0344773 A1 & WO 2014/111435 A1	1-9
<input 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 2016 (16.05.16)		Date of mailing of the international search report 31 May 2016 (31.05.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 5 9 1 6									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C49/92(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n, C07F11/00(2006.01)n											
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. C07C49/00-49/92, C09K11/00-11/89, C07F5/00-5/06, 11/00											
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>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016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	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)											
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	WO 2011/158918 A1 (株式会社日本触媒) 2011.12.22, 請求の範囲, 実施例, 図面 & JP 5619158 B2	1-3 4-9									
<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 16.05.2016		国際調査報告の発送日 31.05.2016									
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) 山本 昌広	4H 9280								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2016/055916

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	WO 2011/125627 A1 (日立化成工業株式会社) 2011.10.13, 請求の範囲, [0048], 実施例, 図面 & CN 102822131 A & EP 2554533 A1 & KR 10-2013-0021368 A & SG 184335 A & TW 201134919 A & US 2013/0090460 A1, Claims, [0057], Examples, Drawings	1 - 9
A	EP 2754706 A1 (UNIVERSITE DE RENNES 1 et al.) 2014.07.16, Claims, Examples, Drawings & US 2015/0344773 A1 & WO 2014/111435 A1	1 - 9

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
 C 0 7 F 5/00 (2006.01) C 0 7 F 5/00 D

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, 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

(72) 発明者 長谷川 靖哉
 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 国立大学法人北海道大学内

(72) 発明者 北川 裕一
 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 国立大学法人北海道大学内

(72) 発明者 伏見 公志
 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 国立大学法人北海道大学内

F ターム (参考) 4C055 AA01 BA02 BA25 CA01 DA01 EA01 GA02
 4C065 AA04 AA19 BB09 CC09 DD02 EE02 HH01 JJ01 KK10 LL10
 4H006 AA01 AA03 AB92 BJ50 BN30 BS30
 4H048 AA01 AA03 AB92 VA70 VB10

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) 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 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 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。