

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年10月2日(02.10.2014)



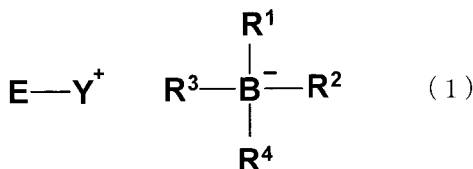
(10) 国際公開番号  
WO 2014/155960 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09K 3/00 (2006.01) C07D 487/04 (2006.01)  
C07C 211/62 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)  
C07D 233/58 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)  
C07D 233/61 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001003
- (22) 国際出願日: 2014年2月26日(26.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-068722 2013年3月28日(28.03.2013) JP
- (71) 出願人: サンアプロ株式会社(SAN-APRO LTD.)  
[JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1-1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 池田 卓也(IKEDA, Takuya); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1-1番地サンアプロ株式会社内 Kyoto (JP). 白石 篤志(SHIRAISHI, Atsushi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1-1番地サンアプロ株式会社内 Kyoto (JP). 古田 剛志(FURUTA, Takeshi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1-1番地サンアプロ株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 林 博史(HAYASHI, Hiroshi); 〒6048175 京都府京都市中京区室町御池下ル円福寺町3-4
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTOBASE GENERATOR

(54) 発明の名称: 光塩基発生剤



(57) Abstract: Provided are: a photobase generator which has higher sensitivity to light compared with conventional photobase generators and can exert a high effect when used in combination with a sensitizer; and a photosensitive resin composition which contains the photobase generator. The present invention is a photobase generator characterized by comprising an ammonium salt represented by general formula (1). [In formula (1), R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> independently represent an alkyl group having 1 to 18 carbon atoms or Ar, wherein at least one of R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> represents Ar; Ar represents an aryl group having 6 to 14 carbon atoms (excluding carbon atoms contained in a substituent as mentioned below), wherein some of hydrogen atoms in the aryl group may be independently substituted by an alkyl group having 1 to 18 carbon atoms or the like; Y<sup>+</sup> represents an ammonio group represented by general formula (2) or (3); and E represents a hydrogen atom or a group represented by general formula (5).]

(57) 要約: 従来の光塩基発生剤よりも光に対する感度が高く、また、増感剤の併用効果が大きい光塩基発生剤及び当該塩基発生剤を含有する感光性樹脂組成物を提供する。本発明は、一般式(1)で表されるアンモニウム塩を含有することを特徴とする光塩基発生剤である。〔式(1)中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、互いに独立して、炭素数1~18のアルキル基またはArであるが、但し、少なくとも1つが、Arであり、Arは、炭素数6~14(以下の置換基の炭素数は含まない)のアリール基であって、アリール基中の水素原子の一部が、炭素数1~18のアルキル基等で置換されていてもよく、Y<sup>+</sup>は一般式(2)又は(3)で表されるアンモニオ基であり; Eは水素原子又は一般式(5)で表される基である。〕

WO 2014/155960 A1

## 明 細 書

発明の名称：光塩基発生剤

### 技術分野

[0001] 本発明は光照射によって塩基を発生させる光塩基発生剤に関する。さらに詳しくは光照射によって発生する塩基を利用して硬化させる材料（たとえば、コーティング剤や塗料）、又は露光部、未露光部の現像液への溶解性差を利用したパターンングを経て形成される製品若しくは部材（たとえば、電子部品、光学製品、光学部品の形成材料、層形成材料又は接着剤）の製造に好適に用いられる光塩基発生剤に関する。

### 背景技術

[0002] 露光によって塩基を発生する光塩基発生剤として、第1級アミン又は第2級アミンを発生させる光塩基発生剤（特許文献1及び非特許文献1）、強塩基（第3級アミン、 $pK_a$  8～11）や超強塩基（グアニジンやアミジン等、 $pK_a$  11～13）を発生させる光塩基発生剤（特許文献2～5及び非特許文献2等）などの様々な光塩基発生剤が知られている。

[0003] しかしながら、特許文献1及び非特許文献1に記載の光塩基発生剤は発生する塩基の塩基性が低く（ $pK_a < 8$ ）、重合反応用や架橋反応用の触媒としては活性が低く適さない。またこれらのアミンは活性水素原子をもつので、エポキシドやイソシアネートの重合反応や架橋反応に用いると、自らが反応してしまうため、十分な反応を行うためには多量の光塩基発生剤が必要となるという問題があった。

[0004] また、特許文献2～5及び非特許文献2等の塩基発生剤は、光に対する活性が低く、また光増感剤の併用効果も低いため、エポキシドやイソシアネートの重合反応や架橋反応の光潜在性の塩基触媒としては、性能が低いという問題点を有していた。

[0005] このような状況下、エポキシ樹脂を十分に硬化させるための触媒活性を有する光塩基発生剤、すなわち、従来の光塩基発生剤よりも、光に対する感度の

向上した光塩基発生剤の開発が望まれている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平10-7709号公報  
特許文献2：特開2005-107235号公報  
特許文献3：特開2005-264156号公報  
特許文献4：特開2007-119766号公報  
特許文献5：特開2009-280785号公報  
特許文献6：WO2005-014696号公報  
特許文献6：WO2009-122664号公報

### 非特許文献

- [0007] 非特許文献1：光応用技術・材料事典、株式会社産業技術サービスセンター、  
2006年、130頁  
非特許文献2：J. Photopolym. Sci. Tech., vol. 19., No. 1(81)2006

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明が解決しようとする課題は、従来の光塩基発生剤よりも光に対する感度が高く、また、増感剤の併用効果が大きい光塩基発生剤及び当該塩基発生剤を含有する感光性樹脂組成物を提供することにある。

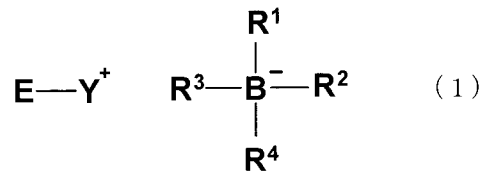
### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、前記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、優れた特性を有する光塩基発生剤を見出すに至った。

すなわち本発明は、一般式(1)で表されるアンモニウム塩を含有することを特徴とする光塩基発生剤である。

[0010]

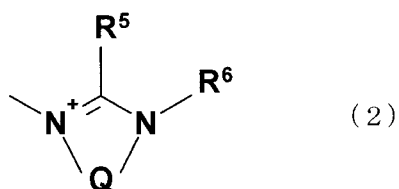
[化1]



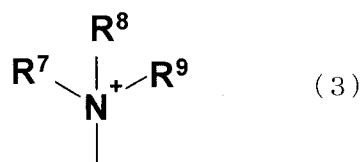
[0011] 〔式（１）中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立して、炭素数１～１８のアルキル基または $A_r$ であるが、但し、少なくとも１つが、 $A_r$ であり、 $A_r$ は、炭素数６～１４（以下の置換基の炭素数は含まない）のアリール基であって、アリール基中の水素原子の一部が、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数２～１８のアルケニル基、炭素数２～１８のアルキニル基、炭素数６～１４のアリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、 $-OR^{21}$ で表されるアルコキシ基若しくはアリールオキシ基、 $R^{22}CO-$ で表されるアシル基、 $R^{23}COO-$ で表されるアシロキシ基、 $-SR^{24}$ で表されるアルキルチオ基若しくはアリールチオ基、 $-NR^{25}R^{26}$ で表されるアミノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよく、 $R^{21} \sim R^{24}$ は炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１４のアリール基、 $R^{25}$ 及び $R^{26}$ は水素原子、炭素数１～８のアルキル基又は炭素数６～１４のアリール基であり； $Y^+$ は下記一般式（２）又は（３）で表されるアンモニオ基であり；式（２）中、 $R^5$ 、 $R^6$ は炭素数１～１８のアルキル基、炭素数２～１８のアルケニル基又は炭素数６～１４のアリール基であり、互いに結合して環構造を形成していてもよく； $Q$ はメチレン基（ $-CH_2-$ ） $m$ 、又は下記一般式（４）で表される基であり、 $m$ は２又は３の整数であり；式（３）中、 $R^7 \sim R^9$ は炭素数１～１８のアルキル基、炭素数２～１８のアルケニル基又は炭素数６～１４のアリール基であり、互いに結合して環構造を有していてもよく；式（４）中、 $R^{10} \sim R^{11}$ は水素原子、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１４のアリール基であり、互いに結合して環構造を形成していてもよく； $E$ は水素原子又は下記一般式（５）で表される基であり、 $R^{12} \sim R^{16}$ は互いに独立して、炭素数１～１８のアルキル基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、 $-OR^{21}$ で表されるアルコキシ基、 $R^{22}CO$

—で表されるアシル基、 $R^{23}COO-$ で表されるアシロキシ基、 $-SR^{24}$ で表されるアルキルチオ基、 $-NR^{25}R^{26}$ で表されるアミノ基又はハロゲン原子を表し、 $R^{12} \sim R^{16}$ は同一であっても異なってもよく、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ は水素原子、又は炭素数1～18のアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。]

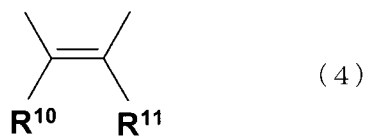
[0012] [化2]



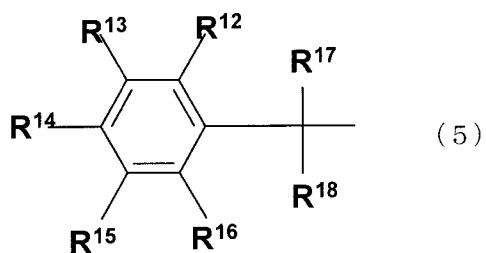
[0013] [化3]



[0014] [化4]



[0015] [化5]



[0016] 更に本発明は、上記記載のアンモニウム塩に、さらに光増感剤を有効成分として含有する光塩基発生剤である。

[0017] 更に本発明は、上記記載の光塩基発生剤と塩基反応性化合物とを含有することを特徴とする光硬化性組成物である。

[0018] 更に本発明は、上記光硬化性組成物を硬化して得られることを特徴とする硬化体である。

### 発明の効果

[0019] 本発明の光塩基発生剤は、光を感光して効率よく触媒活性の高いアミン（第3級アミンやアミジン）を発生させることができる。

また、本発明の光塩基発生剤は、増感剤の併用効果が従来の光塩基発生剤に比べ高いため、より効率よく触媒活性の高いアミン（第3級アミンやアミジン）を発生させることができる。

また、本発明の光塩基発生剤は、カウンターアニオンとしてハロゲンイオン等を含まないため、金属腐食の懸念がない。

また、本発明の光塩基発生剤は、感光前において、塩基性がないため、反応性組成物中に含有させておいても、反応性組成物の貯蔵安定性を低下するということがない。

また、本発明の光塩基発生剤は、熱に対しても安定であり、光を照射しない限り、加熱しても塩基を発生しにくい。

また、本発明の光硬化性組成物を使った硬化物の製造方法によると、上記の光塩基発生剤を用い、光を照射することで、効率よく触媒活性の高いアミン（第3級アミンやアミジン）を発生させることができ、効率よく硬化物を製造することができる。

### 発明を実施するための形態

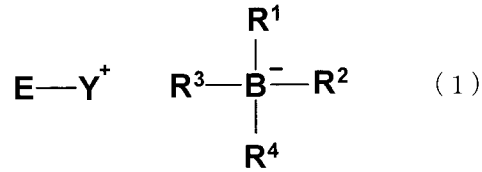
[0020] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0021] 光塩基発生剤とは、光照射によりその化学構造が分解し、塩基（アミン）を発生するものをいう。発生した塩基は、エポキシ樹脂の硬化反応、ポリイミド樹脂の硬化反応、イソシアネートとポリオールとのウレタン化反応、アクリレートの架橋反応等の触媒として作用することができる。

[0022] 本発明の光塩基発生剤は、一般式（1）で表されるアンモニウム塩を含有す

ることを特徴とする。

[0023] [化6]



[0024] 〔式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立して、炭素数1～18のアルキル基または $A_r$ であるが、但し、少なくとも1つが、 $A_r$ であり、 $A_r$ は、炭素数6～14(以下の置換基の炭素数は含まない)のアリール基であって、アリール基中の水素原子の一部が、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基、炭素数6～14のアリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、 $-OR^{21}$ で表されるアルコキシ基若しくはアリールオキシ基、 $R^{22}CO-$ で表されるアシル基、 $R^{23}COO-$ で表されるアシロキシ基、 $-SR^{24}$ で表されるアルキルチオ基若しくはアリールチオ基、 $-NR^{25}R^{26}$ で表されるアミノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよく、 $R^{21} \sim R^{24}$ は炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基、 $R^{25}$ 及び $R^{26}$ は水素原子、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基であり； $Y^+$ は下記一般式(2)又は(3)で表されるアンモニオ基であり；式(2)中、 $R^5$ 、 $R^6$ は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基又は炭素数6～14のアリール基であり、互いに結合して環構造を形成していてもよく； $Q$ はメチレン基( $-CH_2-$ ) $m$ 、又は下記一般式(4)で表される基であり、 $m$ は2又は3の整数であり；式(3)中、 $R^7 \sim R^9$ は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基又は炭素数6～14のアリール基であり、互いに結合して環構造を有していてもよく；式(4)中、 $R^{10} \sim R^{11}$ は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～14のアリール基であり、互いに結合して環構造を形成していてもよく； $E$ は水素原子又は下記一般式(5)で表される基であり、 $R^{12} \sim R^{16}$ は互いに独立して、炭素数1～18のアルキル基、

ニトロ基、水酸基、シアノ基、 $-OR^{21}$ で表されるアルコキシ基、 $R^{22}CO-$ で表されるアシル基、 $R^{23}COO-$ で表されるアシロキシ基、 $-SR^{24}$ で表されるアルキルチオ基、 $-NR^{25}R^{26}$ で表されるアミノ基又はハロゲン原子を表し、 $R^{12}\sim R^{16}$ は同一であっても異なってもよく、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ は水素原子、又は炭素数1～18のアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。]

[0025] 一般式(1)中、 $R^1\sim R^4$ における、炭素数1～18のアルキル基としては、直鎖アルキル基(メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ドデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシル及び*n*-オクタデシル等)、分岐アルキル基(イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、*tert*-ペンチル、イソヘキシル、2-エチルヘキシル及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル等)、シクロアルキル基(シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシル等)及び架橋環式アルキル基(ノルボルニル、アダマンチル及びピナニル等)が挙げられる。

[0026] 一般式(1)中、 $R^1\sim R^4$ における、炭素数6～14(以下の置換基の炭素数は含まない)のアリール基としては、単環式アリール基(フェニル等)、縮合多環式アリール基(ナフチル、アントラセニル、フェナンスレニル、アントラキノリル、フルオレニル及びナフトキノリル等)及び芳香族複素環炭化水素基(チエニル、フラニル、ピラニル、ピロリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル等単環式複素環;及びインドリル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチエニル、イソベンゾチエニル、キノリル、イソキノリル、キノキサリニル、キナゾリニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、キサントニル、チアントレニル、フェノキサジニル、フェノキサチイニル、クロマニル、イソクロマニル、クマリニル、ジベンゾチエニル、キサントニル、チオキサントニル、ジベンゾフラニル等縮合多環式複素環)が挙げられる。

アリール基としては、以上の他に、アリール基中の水素原子の一部が炭素数

1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基、炭素数6～14のアリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、 $-OR^{21}$ で表されるアルコキシ基若しくはアリールオキシ基、 $R^{22}CO-$ で表されるアシル基、 $R^{23}COO-$ で表されるアシロキシ基、 $-SR^{24}$ で表されるアルキルチオ基若しくはアリールチオ基、 $-NR^{25}R^{26}$ で表されるアミノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0027] 上記置換基において、炭素数2～18のアルケニル基としては、直鎖又は分岐のアルケニル基（ビニル、アリル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-メチル-1-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル及び2-メチル-2-プロペニル等）、シクロアルケニル基（2-シクロヘキセニル及び3-シクロヘキセニル等）及びアリールアルケニル基（スチリル及びシンナミル等）が挙げられる。

[0028] 上記置換基において、炭素数2～18のアルキニル基としては、直鎖又は分岐のアルキニル基（エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、3-ブチニル、1-メチル-2-プロピニル、1,1-ジメチル-2-プロピニル、1-ペンチニル、2-ペンチニル、3-ペンチニル、4-ペンチニル、1-メチル-2-ブチニル、3-メチル-1-ブチニル、1-デシニル、2-デシニル、8-デシニル、1-ドデシニル、2-ドデシニル及び10-ドデシニル等）及びアリールアルキニル基（フェニルエチニル等）が挙げられる。アルキニル基としては、以上の他に、アルキニル基の水素原子の一部を水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～18のアルコキシ基及び／又は炭素数1～18のアルキルチオ基等で置換した置換アルキニル基を用いてもよい。

[0029] 上記置換基において、 $-OR^{21}$ で表されるアルコキシ基、 $R^{22}CO-$ で表されるアシル基、 $R^{23}COO-$ で表されるアシロキシ基、 $-SR^{24}$ で表されるアルキルチオ基、 $-NR^{25}R^{26}$ で表されるアミノ基の、 $R^{21}\sim R^{26}$ としては炭素数1～8のアルキル基が挙げられ、具体的には上記のアルキル基のうち

炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が挙げられる。

[0030] 上記置換基において、 $-OR^{21}$ で表されるアリーロキシ基、 $R^{22}CO-$ で表されるアシル基、 $R^{23}COO-$ で表されるアシロキシ基、 $-SR^{24}$ で表されるアリールチオ基、 $-NR^{25}R^{26}$ で表されるアミノ基の、 $R^{21} \sim R^{26}$ としては炭素数 6 ~ 14 のアリール基が挙げられ、具体的には上記の炭素数 6 ~ 14 のアリール基が挙げられる。

[0031]  $-OR^{21}$ で表されるアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*iso*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、*iso*-ペントキシ、*neo*-ペントキシ及び 2-メチルブトキシ等が挙げられる。

$-OR^{21}$ で表されるアリーロキシ基としては、フェノキシ、ナフトキシ等が挙げられる。

$R^{22}CO-$ で表されるアシル基としては、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ピバロイル及びベンゾイル等が挙げられる。

$R^{23}COO-$ で表されるアシロキシ基としては、アセトキシ、ブタノイルオキシ及びベンゾイルオキシ等が挙げられる。

$-SR^{24}$ で表されるアルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキシルチオ及びシクロヘキシルチオ等が挙げられる。

$-SR^{24}$ で表されるアリールチオ基としては、フェニルチオ、ナフチルチオ等が挙げられる。

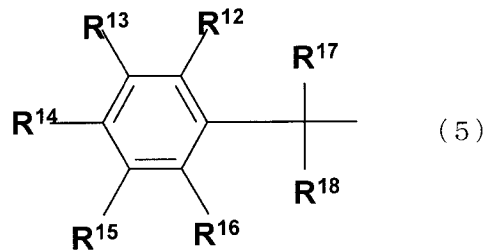
$-NR^{25}R^{26}$ で表されるアミノ基としては、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ及びピペリジノ等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

[0032] E は水素又は下記一般式 (5) で表される基である。

[0033]

[化7]



[0034]  $R^{12} \sim R^{18}$ の内、炭素数1～18のアルキル基、 $-OR^{21}$ で表されるアルコキシ基、 $R^{22}CO-$ で表されるアシル基、 $R^{23}COO-$ で表されるアシロキシ基、 $-SR^{24}$ で表されるアルキルチオ基、 $-NR^{25}R^{26}$ で表されるアミノ基は前記と同じものが挙げられる。

[0035] アンモニオ基 ( $Y^+$ ) は、光照射によって、対応するアミン ( $Y$ ) となって脱離し、各種反応触媒として機能する。一方、アンモニオ基 ( $Y^+$ ) は、光照射する前は塩基性がないため、反応性組成物中に含有させておいても反応性組成物の貯蔵安定性が低下するということがない。

[0036] アンモニオ基 ( $Y^+$ ) は、下記一般式 (2) 又は一般式 (3) の何れかで表される。

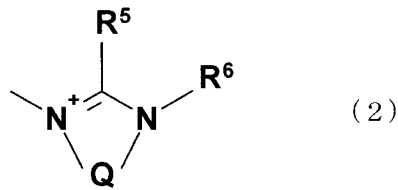
一般式 (2) における  $R^5 \sim R^6$  のうち炭素数1～18のアルキル基としては、上記のアルキル基と同様であり、炭素数6～14のアリール基としては、上記のアリール基と同様である。またこれら置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。

一般式 (2) において、 $Q$  はメチレン基 ( $-CH_2-$ )  $m$ 、又は下記一般式 (4) で表される基であり、 $m$  は2又は3の整数である。

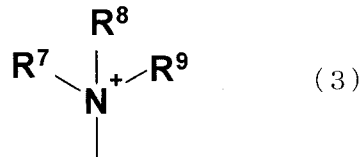
[0037] 一般式 (4) における置換基  $R^{10} \sim R^{11}$  は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、及び炭素数6～14のアリール基であり、炭素数1～18のアルキル基としては、上記のアルキル基と同様であり、炭素数6～14のアリール基としては、上記のアリール基と同様である。またこれら置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。

[0038]

[化8]



[0039] [化9]



[0040] [化10]

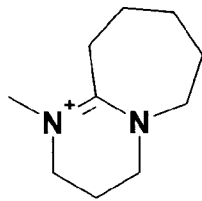


[0041] 一般式 (3) における置換基  $R^7 \sim R^9$  としては、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基であり、互いに結合して環構造を形成していてもよい。炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基はそれぞれ上記の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基と同様である。

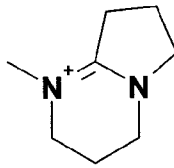
[0042] 一般式 (2) で表されるアンモニオ基としては、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン-8-イル {化学式 (6) で表される基}、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン-5-イル {化学式 (7) で表される基}、及び一般式 (8) で表される基である。具体的には 1-メチルイミダゾール-3-イル、1, 2-ジメチルイミダゾール-3-イル、1-メチル-2-エチルイミダゾール-3-イル等が挙げられる。

[0043]

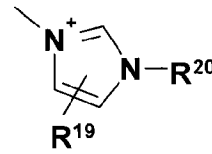
[化11]



(6)



(7)



(8)

[0044] 一般式 (8) における置換基  $R^{20}$  は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、 $R^{19}$  は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基又は炭素数 6 ~ 14 のアリール基であり、互いに結合して環構造を形成していてもよい。炭素数 1 ~ 18 のアルキル基としては、上記で挙げられたアルキル基と同じものが挙げられる。

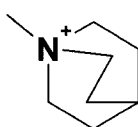
炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基としては、上記のアルケニル基が挙げられる。

。

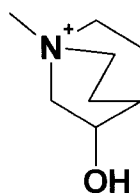
炭素数 6 ~ 14 のアリール基としては、上記のアリール基が挙げられる。

[0045] 一般式 (3) で表されるアンモニオ基としては、1-アザビシクロ [2. 2. 2] オクタン-1-イル {化学式 (9) で表される基}、3-ヒドロキシー-1-アザビシクロ [2. 2. 2] オクタン-1-イル {化学式 (10) で表される基} 及び 1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン-1-イル {化学式 (11) で表される基}、トリブチルアンモニオ、トリオクチルアンモニオ、オクチルジメチルアンモニオ及びジイソプロピルエチルアンモニオ等が挙げられる。

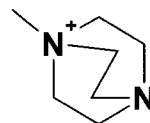
[0046] [化12]



(9)



(10)



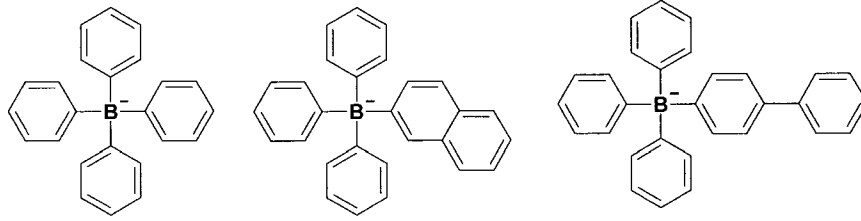
(11)

[0047] これらのアンモニオ基のうち、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセン-8-イル（化学式（6）で表される基）、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕-5-ノネン-5-イル（化学式（7）で表される基）、1-メチルイミダゾール-3-イル、1, 2-ジメチルイミダゾール-3-イル、1-メチル-2-エチルイミダゾール-3-イル、1-アザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン-1-イル（化学式（9）で表される基）、3-ヒドロキシ-1-アザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン-1-イル（化学式（10）で表される基）、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン-1-イル（化学式（11）で表される基）トリオクチルアンモニオ及びジイソプロピルエチルアンモニオが好ましく、さらに好ましくは1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセン-8-イル（化学式（6）で表される基）及び1, 5-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-5-ノネン-5-イル（化学式（7）で表される基）1-メチルイミダゾール-3-イル、1, 2-ジメチルイミダゾール-3-イルである。

[0048] 一般式（1）で表される光塩基発生剤のアニオン構造としては、たとえば、以下の化学式（A-1）～（A-8）で表されるものが好ましく例示できる。

[0049]

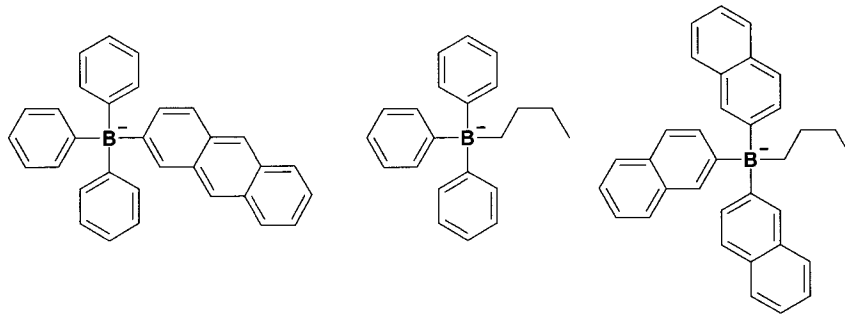
[化13]



(A-1)

(A-2)

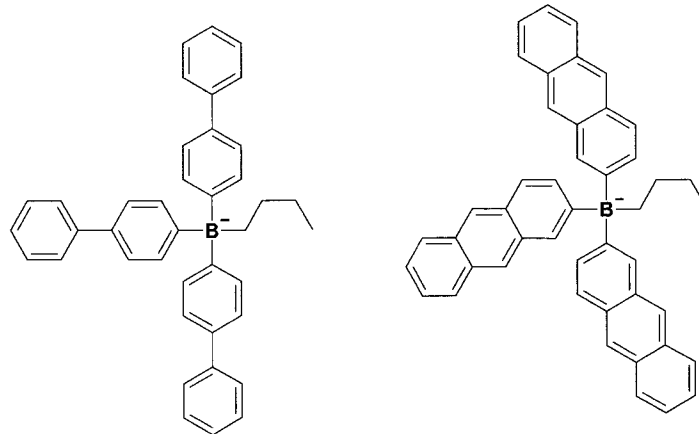
(A-3)



(A-4)

(A-5)

(A-6)



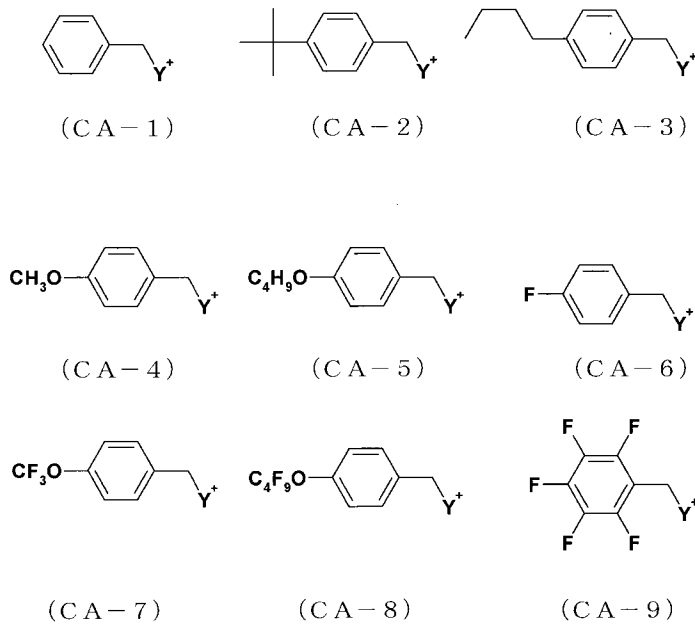
(A-7)

(A-8)

[0050] 一般式(1)で表される光塩基発生剤のカチオン構造としては、たとえば、以下の化学式(CA-1)~(CA-9)で表されるものが好ましく例示できる。

[0051]

## [化14]



[0052] 本発明の光塩基発生剤は、従来の光塩基発生剤に比べ、光増感剤の効果が高く、光増感剤との併用では、更に光硬化性を向上することができる。

[0053] 光増感剤としては、公知（特開平11-279212号及び特開平09-183960号等）の増感剤等が使用でき、ベンゾキノン {1,4-ベンゾキノン、1,2-ベンゾキノン等}；ナフトキノン {1,4-ナフトキノン、1,2-ナフトキノン等}；アントラキノン {2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、等}；アントラセン {アントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン等}；ピレン；1,2-ベンズアントラセン；ペリレン；テトラセン；コロネン；チオキサントン {チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン及び2,4-ジエチルチオキサントン等}；フェノチアジン {フェノチアジン、N-メチルフェノチアジン、N-エチルフェノチアジン、N-フェニルフェノチアジン等}；キサントン；ナフタレン {1-ナフトール、2-ナフトール、1-メトキシ

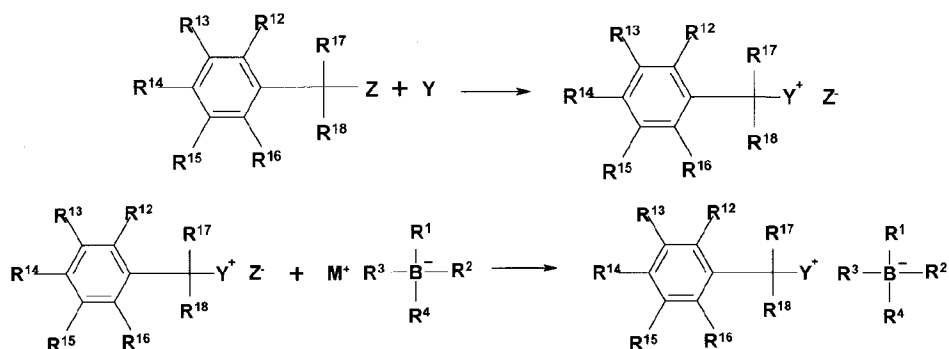
ナフタレン、2-メトキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、及び4-メトキシ-1-ナフトール等} ; ケトン {ジメトキシアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン及び4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等} ; カルバゾール {N-フェニルカルバゾール、N-エチルカルバゾール、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びN-グリシジルカルバゾール等} ; クリセン {1, 4-ジメトキシクリセン及び1, 4-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルオキシクリセン等} ; フェナントレン {9-ヒドロキシフェナントレン、9-メトキシフェナントレン、9-ヒドロキシ-10-メトキシフェナントレン及び9-ヒドロキシ-10-エトキシフェナントレン等} 等が挙げられる。

特に、電子受容性の観点から、ナフトキノ系、ベンゾフェノン系、キサントン系、アントラキノ系、チオキサントン系の増感剤を使用したときに、高い増感効果が得られるため、好ましい。

[0054] 本発明の光塩基発生剤は、公知の方法により製造できる。以下の化学反応式で一例を示す。目的の光塩基発生剤に対応した置換基を有する、脱離基 (Z) が置換した化合物 (G) と、アンモニオ基 ( $Y^+$ ) に対応するアミン (Y) とを直接又は溶媒中で反応させることにより、 $Z^-$ を対アニオンとするカチオン中間体を得る。このカチオン中間体と、別途公知の方法で製造した目的の光塩基発生剤に対応した置換基を有するボレート金属塩とを有機溶媒もしくは水中でアニオン交換して目的の光塩基発生剤を得ることができる。

[0055]

[化15]

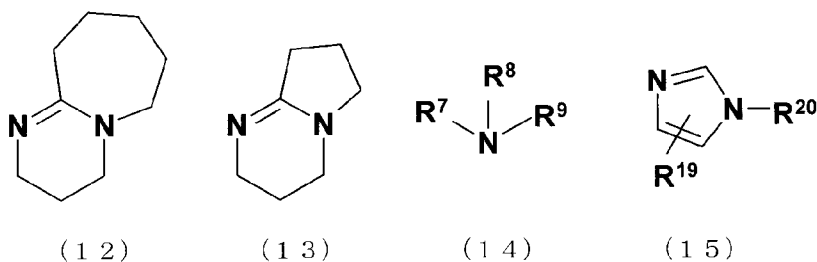


[0056] [式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^{12} \sim R^{18}$ 、 $Y^+$  は一般式(1)と同様であり、 $Z$ は脱離基であり、 $Z^-$ は脱離により生成する対アニオンであり、 $Y$ はアンモニウムに相当するアミンであり、 $M^+$ は金属カチオンである。]

[0057] アミン( $Y$ )としては、化学式(12)で示されるアミン{1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7(DBU;「DBU」はサンアプロ株式会社の登録商標である。)}、化学式(13)で示されるアミン{1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-ノネン-5(DBN)}、化学式(14)で示されるアミン{各記号は化学式(3)と同じである。たとえば、1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン、3-ヒドロキシ-1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン及び1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等環状アミン及びトリアルキルアミン(トリブチルアミン、トリオクチルアミン、オクチルジメチルアミン及びジイソプロピルエチルアミン等)、トリアルケニルアミン(トリアリルアミン等)及びトリアリールアミン(トリフェニルアミン、トリp-トリルアミン及びジフェニルp-トリルアミン等鎖状アミン等)及び化学式(15)で表されるアミン{各記号は化学式(8)と同じである。たとえば1-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-メチル-2-エチルイミダゾール}等}が含まれる。

[0058]

## [化16]



[0059] 脱離基（Z）としては、ハロゲン原子（塩素原子及び臭素原子等）、スルホニルオキシ基（トリフルオロメチルスルホニルオキシ、4-メチルフェニルスルホニルオキシ及びメチルスルホニルオキシ等）及びアシロキシ（アセトキシ及びトリフルオロメチルカルボニルオキシ等）が含まれる。これらのうち、製造しやすさ等の観点から、ハロゲン原子及びスルホニルオキシ基が好ましい。

[0060] 溶媒としては、水や有機溶剤を使用できる。有機溶剤としては、炭化水素（ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等）、環状エーテル（テトラヒドロフラン及びジオキサン等）、塩素系溶剤（クロロホルム及びジクロロメタン等）、アルコール（メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコール等）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等）、ニトリル（アセトニトリル等）及び極性有機溶剤（ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド及びN-メチルピロリドン等）が含まれる。これらの溶剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

[0061] カチオン中間体の原料となる化合物（G）とアミン（Y）との反応温度（℃）としては、-10～100が好ましく、さらに好ましくは0～80である。化合物（G）を有機溶剤に溶解しておいて、これにアミンを加えることが好ましい。アミンの加え方は、滴下してもよいし、有機溶剤で希釈してから滴下してもよい。

[0062] 上記化合物（G）は公知の方法により製造できる。化合物（G）は芳香環基が置換した $\alpha$ 位炭素をハロゲン化（好ましくは臭素化）することにより得ることができる。ハロゲン化（臭素化が好ましい）は種々の方法で行うことが

できるが、ハロゲン（臭素が好ましい）を用いる方法又はラジカル発生剤を併用したN-ブロモスクシンイミドを用いた方法が簡便で好ましい（第4版実験化学講座19日本化学会編p422）。

[0063] アニオン成分であるボレート金属塩は公知の方法（例えば、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol 34, 2817 (1996) 等が参考となる）を用いて、アルキル又はアリアル有機金属化合物とアルキル又はアリアルホウ素化合物、あるいはハロゲン化ホウ素化合物とを有機溶媒中で反応させることにより得られる。用いる有機金属化合物としては、アルキルリチウムやアリアルリチウムなどのリチウム化合物、アルキルマグネシウムハライドやアリアルマグネシウムハライドなどのマグネシウム化合物（グリニヤール試薬）が好適に用いられる。

[0064] ホウ素化合物と有機金属化合物の反応は、 $-80^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $30^{\circ}\text{C}$ である。用いる有機溶媒としては、炭化水素（ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等）、環状エーテル（テトラヒドロフラン及びジオキササン等）、塩素系溶剤（クロロホルム及びジクロロメタン等）が好適に用いられる。

[0065] 上記で得られるボレート金属塩は安定性や溶解性の観点からアルカリ金属塩であることが好ましい。グリニヤール試薬で反応させる場合は反応中もしくは反応後に、炭酸水素ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム等を加え、金属交換を行うことが好ましい。

[0066] アニオン交換は、上記で得られたボレート金属塩と、中間体を含む有機溶剤又は水溶液と混合することにより行われる。

なお、中間体を得てから引き続き、アニオン交換を行ってもよいし、中間体を単離・精製してから、再度、有機溶剤に溶解して、アニオン交換を行ってもよい。

[0067] 以上のようにして得られる光塩基発生剤は、有機溶剤から分離してから精

製してもよい。有機溶剤からの分離は、光塩基発生剤を含む有機溶剤溶液に対して直接（又は濃縮した後）、貧溶剤を加えて光塩基発生剤を析出させることにより行うことができる。ここで用いる貧溶剤としては、鎖状エーテル（ジエチルエーテル及びジプロピルエーテル等）、エステル（酢酸エチル及び酢酸ブチル等）、脂肪族炭化水素（ヘキサン及びシクロヘキサン等）及び芳香族炭化水素（トルエン及びキシレン等）が含まれる。

[0068] 光塩基発生剤が油状物の場合、析出した油状物を有機溶剤溶液から分離し、さらに油状物に含有する有機溶剤を留去することにより、本発明の光塩基発生剤を得ることができる。一方、光塩基発生剤が固体の場合、析出した固体を有機溶剤溶液から分離し、さらに、固体に含有する有機溶剤を留去することにより、本発明の光塩基発生剤を得ることができる。

[0069] 精製は、再結晶（冷却による溶解度の差を利用する方法、貧溶剤を加えて析出させる方法及びこれらの併用）によって精製することができる。また、光塩基発生剤が油状物である場合（結晶化しない場合）、油状物を水又は貧溶媒で洗浄する方法により精製できる。

[0070] 本発明の光塩基発生剤は、潜在性塩基触媒（光が照射される前は、触媒作用はないが、光照射によって塩基触媒の作用を発現する触媒）等に適用でき、塩基反応性化合物、たとえば、光硬化性樹脂組成物等の感光性樹脂組成物の硬化触媒として使用でき、光を照射すると、硬化する光硬化性樹脂組成物の硬化触媒として好適である。たとえば、塩基で硬化が促進する基本樹脂及び本発明の光塩基発生剤、並びに必要に応じて、溶剤及び／又は添加剤を含んでなる光硬化性樹脂組成物を容易に構成できる。このような光硬化性樹脂組成物は、本発明の光塩基発生剤を含有するため、保存安定性に優れている他、硬化性にも優れている。すなわち、本発明の光塩基発生剤を含有する光硬化性樹脂組成物に350～500nmの波長の光を照射することによって塩基を発生させ、硬化反応を促進させて、硬化物を得ることができる。したがって、このような硬化物の製造方法としては、本発明の光塩基発生剤に対し、350～500nmの波長の光を照射することによって塩基を発生させ

る工程を含むことが好ましい。なお、硬化反応の際には必要に応じて加熱してもよい。

[0071] 光照射により発生する塩基で硬化が促進する感光性樹脂組成物は、塩基によって硬化する光硬化性樹脂であれば制限がなく、たとえば、硬化性ウレタン樹脂 { (ポリ) イソシアネートと硬化剤 (ポリオール及びチオール等) とからなる樹脂等}、硬化性エポキシ樹脂 {(ポリ) エポキシドと硬化剤 (酸無水物、カルボン酸、(ポリ) エポキシド及びチオール等) とからなる樹脂や、エピクロルヒドリンとカルボン酸とからなる樹脂等}、硬化性アクリル樹脂 {アクリルモノマー及び/又はアクリルオリゴマーと硬化剤 (チオール、マロン酸エステル及びアセチルアセトナート等) }、ポリシロキサン (硬化して架橋ポリシロキサンとなる。)、ポリイミド樹脂、及び特許文献3に記載された樹脂である。

[0072] 本発明の光塩基発生剤は、一般的に使用されている高圧水銀灯の他、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ及びハイパワーメタルハライドランプ等 (U・V・E B硬化技術の最新動向、ラドテック研究会編、シーエムシー出版、138頁、2006) が使用できる。

## 実施例

[0073] 以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されることは意図するものではない。なお、以下特記しない限り、%は重量%を意味する。

[0074] 製造例1 ナトリウム2-ナフチルトリフェニルボレートの合成

窒素置換した4つ口反応容器に0.25 mol L<sup>-1</sup>トリフェニルボランテトラヒドロフラン溶液 (アルドリッチ製) を100 mL 加え、-20℃まで冷却した。そこへ2-ブロモナフタレンから常法により作成した1.0 mol L<sup>-1</sup>2-ナフチルマグネシウムブロマイド溶液26 mL を徐々に滴下した。滴下後室温で2時間攪拌した後、この溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100 mL を加え、有機層を分取し、脱溶剤し、残渣をヘキサンで2回洗浄後の残渣を減圧乾燥し、目的物を得た。

[0075] 製造例2 ナトリウム4-ビフェニルトリフェニルボレートの合成

2-ブロモナフタレンの代わりに4-ブロモビフェニルを用いて、製造例1に記載された方法に従って調製した。

[0076] 製造例3 ナトリウム2-アントラセニルトリフェニルボレートの合成

2-ブロモナフタレンの代わりに2-ブロモアントラセンを用いて、製造例1に記載された方法に従って調製した。

[0077] 製造例4 ナトリウム(4-メトキシフェニル)トリフェニルボレートの合成

2-ブロモナフタレンの代わりに4-ブロモアニソールを用いて、製造例1に記載された方法に従って調製した。

[0078] 製造例5 ナトリウム(4-n-オクチルフェニル)トリフェニルボレートの合成

2-ブロモナフタレンの代わりに4-n-オクチルブロモベンゼンを用いて、製造例1に記載された方法に従って調製した。

[0079] 製造例6 リチウムn-ブチルトリフェニルボレートの合成

4つ口反応容器に三フッ化ホウ素エーテル錯体3.5g(0.025mol)を加え、さらにテトラヒドロフラン100mLを加え攪拌した。-20℃へ冷却し、そこへブロモベンゼンから常法により作成した1.0molL<sup>-1</sup>フェニルマグネシウムブロマイド溶液74mLを徐々に滴下した。NMRによりトリフェニルボランの生成と反応の完結を確認した後、2.0molL<sup>-1</sup>n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(アルドリッチ製)12mLを滴下した。滴下後室温で2時間攪拌し、ヘキサン100mLを加え濾過を行い、減圧乾燥し、目的物を得た。

[0080] 製造例7 リチウムn-ブチルトリ(2-ナフチル)ボレートの合成

ブロモベンゼンの代わりに2-ブロモナフタレンを用いて、製造例6に記載された方法に従って調製した。

[0081] 製造例8 リチウムn-ブチルトリ(4-ビフェニル)ボレートの合成

ブロモベンゼンの代わりに4-ブロモビフェニルを用いて、製造例6に記載

載された方法に従って調製した。

[0082] 製造例 9 リチウム *n*-ブチルトリ (2-アントラセニル) ボレートの合成

ブロモベンゼンの代わりに 2-ブロモアントラセンを用いて、製造例 6 に記載された方法に従って調製した。

[0083] 製造例 10 リチウム *n*-ブチルトリ (4-フルオロフェニル) ボレートの合成

ブロモベンゼンの代わりに *p*-ブロモフルオロベンゼンを用いて、製造例 6 に記載された方法に従って調製した。

[0084] 製造例 11 ナトリウムベンジルトリフェニルボレートの合成

1. 0 mol L<sup>-1</sup> 2-ナフチルマグネシウムブロマイド溶液を調製する代わりに、1. 0 mol L<sup>-1</sup> ベンジルマグネシウムクロリド溶液 (アルドリッチ製) を用いて、製造例 1 に記載された方法に従って調製した。

[0085] 実施例 1 化合物 B-1 の合成

(1) 中間体 (a) の合成

クロロホルム 100 g に塩化ベンジル 23 g を溶解させ、これに 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン (DBU、サンアプロ製) 27 g を滴下し、室温下で攪拌した。2 時間後、HPLC で原料の消失を確認し、中間体 (a) の 50% クロロホルム溶液を得た。

[0086] (2) 化合物 B-1 の合成

(1) で得た、中間体 (a) の 50% クロロホルム溶液 10 g にナトリウムテトラフェニルボレート (ナカライテスク製) の 6. 1 g、イオン交換水 50 g を加え、室温で 3 時間攪拌した。有機層をイオン交換水 50 g で 3 回洗浄した。有機層を濃縮し、溶媒を蒸発させた後、残渣をシリカゲルのクロマトグラフィーに付して、白色固体を得た。1H-NMR によりこの白色固体が化合物 B-1 であることを確認した。化合物 B-1 の構造は表 1 に記載した。

[0087] 実施例 2 化合物 B-2 の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1 gの代わりに、製造例1で得たナトリウム2-ナフチルトリフェニルボレート7.0 gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物B-2の構造は表1に記載した。

[0088] 実施例3 化合物B-3の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1 gの代わりに、製造例2で得たナトリウム4-ビフェニルトリフェニルボレート9.3 gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物B-3の構造は表1に記載した。

[0089] 実施例4 化合物B-4の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1 gの代わりに、製造例3で得たナトリウム2-アントラセニルトリフェニルボレート10.7 gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物B-4の構造は表1に記載した。

[0090] 実施例5 化合物B-5の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1 gの代わりに、製造例6で得たりチウムn-ブチルトリフェニルボレート5.9 gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物B-5の構造は表1に記載した。

[0091] 実施例6 化合物B-6の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1 gの代わりに、製造例7で得たりチウムn-ブチルトリ（2-ナフチル）ボレート8.6 gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物B-6の構造は表1に記載した。

[0092] 実施例7 化合物B-7の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1 gの代わりに、製造例8で得たりチウムn-ブチルトリ（4-ビフェニル）ボレート10.0 gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物

B-7の構造は表1に記載した。

[0093] 実施例8 化合物B-8の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例9で得たリチウムn-ブチルトリ（2-アントラセニル）ボレート11.3gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物B-8の構造は表1に記載した。

[0094] 実施例9 化合物B-9の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例4で得たナトリウム（4-メトキシフェニル）トリフェニルボレート6.6gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物B-9の構造は表1に記載した。

[0095] 実施例10 化合物B-10の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例5で得たナトリウム（4-n-オクチルフェニル）トリフェニルボレート8.1gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物B-10の構造は表1に記載した。

[0096] 実施例11 化合物B-11の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例10で得たリチウムn-ブチルトリ（4-フルオロフェニル）ボレート6.4gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物B-11の構造は表1に記載した。

[0097] 実施例12 化合物B-12の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例11で得たナトリウムベンジルトリフェニルボレート6.3gを用いて、実施例1に記載された方法に従って調製した。化合物B-12の構造は表1に記載した。

[0098] 実施例13 化合物B-13の合成

(1) 中間体(b)の合成

クロロホルム 100 g に塩化ベンジル 30 g を溶解させ、これに 1-メチルイミダゾール 20 g を滴下し、室温下で攪拌した。5 時間後 HPLC で原料の消失を確認し、中間体 (b) の 50% クロロホルム溶液を得た。

[0099] (2) 化合物 B-13 の合成

(1) で得た、中間体 (b) の 50% クロロホルム溶液 6.3 g にナトリウムテトラフェニルボレート (ナカライテスク製) の 6.1 g、イオン交換水 50 g を加え、室温で 3 時間攪拌した。有機層をイオン交換水 50 g で 3 回洗浄した。有機層を濃縮し、溶媒を蒸発させた後、残渣をシリカゲルのクロマトグラフィーに付して、白色固体を得た。<sup>1</sup>H-NMR によりこの白色固体が化合物 B-13 であることを確認した。化合物 B-13 の構造は表 1 に記載した。

[0100] 実施例 14 化合物 B-14 の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート (ナカライテスク製) 6.1 g の代わりに、製造例 1 で得たナトリウム 2-ナフチルトリフェニルボレート 7.0 g を用いて、実施例 13 に記載された方法に従って調製した。化合物 B-14 の構造は表 1 に記載した。

[0101] 実施例 15 化合物 B-15 の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート (ナカライテスク製) 6.1 g の代わりに、製造例 2 で得たナトリウム 4-ビフェニルトリフェニルボレート 9.3 g を用いて、実施例 13 に記載された方法に従って調製した。化合物 B-15 の構造は表 1 に記載した。

[0102] 実施例 16 化合物 B-16 の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート (ナカライテスク製) 6.1 g の代わりに、製造例 3 で得たナトリウム 2-アントラセニルトリフェニルボレート 10.7 g を用いて、実施例 13 に記載された方法に従って調製した。化合物 B-16 の構造は表 1 に記載した。

[0103] 実施例 17 化合物 B-17 の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート (ナカライテスク製) 6.1 g の代わりに

に、製造例6で得たりチウムn-ブチルトリフェニルボレート5.9gを用いて、実施例13に記載された方法に従って調製した。化合物B-17の構造は表1に記載した。

[0104] 実施例18 化合物B-18の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例7で得たりチウムn-ブチルトリ（2-ナフチル）ボレート8.6gを用いて、実施例13に記載された方法に従って調製した。化合物B-18の構造は表1に記載した。

[0105] 実施例19 化合物B-19の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例8で得たりチウムn-ブチルトリ（4-ビフェニル）ボレート10.0gを用いて、実施例13に記載された方法に従って調製した。化合物B-19の構造は表1に記載した。

[0106] 実施例20 化合物B-20の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例9で得たりチウムn-ブチルトリ（2-アントラセニル）ボレート11.3gを用いて、実施例13に記載された方法に従って調製した。化合物B-20の構造は表1に記載した。

[0107] 実施例21 化合物B-21の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例4で得たナトリウム（4-メトキシフェニル）トリフェニルボレート6.6gを用いて、実施例13に記載された方法に従って調製した。化合物B-21の構造は表1に記載した。

[0108] 実施例22 化合物B-22の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例5で得たナトリウム（4-n-オクチルフェニル）トリフェニルボレート8.1gを用いて、実施例13に記載された方法に従って調製した。化合物B-22の構造は表1に記載した。

## [0109] 実施例 23 化合物 B-23 の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例10で得たリチウムn-ブチルトリ（4-フルオロフェニル）ボレート6.4gを用いて、実施例13に記載された方法に従って調製した。化合物B-23の構造は表1に記載した。

## [0110] 実施例 24 化合物 B-24 の合成

ナトリウムテトラフェニルボレート（ナカライテスク製）6.1gの代わりに、製造例11で得たナトリウムベンジルトリフェニルボレート6.3gを用いて、実施例13に記載された方法に従って調製した。化合物B-24の構造は表1に記載した。

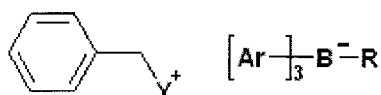
## [0111] [表1]

|       | 化合物  | Y+          | Ar         | R            |
|-------|------|-------------|------------|--------------|
| 実施例1  | B-1  | DBU         | フェニル       | フェニル         |
| 実施例2  | B-2  | DBU         | フェニル       | 2-ナフチル       |
| 実施例3  | B-3  | DBU         | フェニル       | 4-ビフェニリル     |
| 実施例4  | B-4  | DBU         | フェニル       | 2-アントラニル     |
| 実施例5  | B-5  | DBU         | フェニル       | n-ブチル        |
| 実施例6  | B-6  | DBU         | 2-ナフチル     | n-ブチル        |
| 実施例7  | B-7  | DBU         | 4-ビフェニリル   | n-ブチル        |
| 実施例8  | B-8  | DBU         | 2-アントラニル   | n-ブチル        |
| 実施例9  | B-9  | DBU         | フェニル       | 4-メトキシフェニル   |
| 実施例10 | B-10 | DBU         | フェニル       | 4-n-オクチルフェニル |
| 実施例11 | B-11 | DBU         | 4-フルオロフェニル | n-ブチル        |
| 実施例12 | B-12 | DBU         | フェニル       | ベンジル         |
| 実施例13 | B-13 | 1-メチルイミダゾール | フェニル       | フェニル         |
| 実施例14 | B-14 | 1-メチルイミダゾール | フェニル       | 2-ナフチル       |
| 実施例15 | B-15 | 1-メチルイミダゾール | フェニル       | 4-ビフェニリル     |
| 実施例16 | B-16 | 1-メチルイミダゾール | フェニル       | 2-アントラニル     |
| 実施例17 | B-17 | 1-メチルイミダゾール | フェニル       | n-ブチル        |
| 実施例18 | B-18 | 1-メチルイミダゾール | 2-ナフチル     | n-ブチル        |
| 実施例19 | B-19 | 1-メチルイミダゾール | 4-ビフェニリル   | n-ブチル        |
| 実施例20 | B-20 | 1-メチルイミダゾール | 2-アントラニル   | n-ブチル        |
| 実施例21 | B-21 | 1-メチルイミダゾール | フェニル       | 4-メトキシフェニル   |
| 実施例22 | B-22 | 1-メチルイミダゾール | フェニル       | 4-n-オクチルフェニル |
| 実施例23 | B-23 | 1-メチルイミダゾール | 4-フルオロフェニル | n-ブチル        |
| 実施例24 | B-24 | 1-メチルイミダゾール | フェニル       | ベンジル         |

[0112] なお、表1中のY<sup>+</sup>、Ar、Rは下記一般式中の記号である。

[0113]

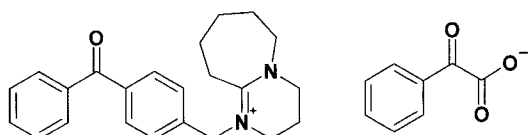
[化17]



[0114] 比較例 1 下記光塩基発生剤 (H-1) の合成

特許文献 7 (WO 2009-122664 号公報) に記載の方法に従って、合成した。

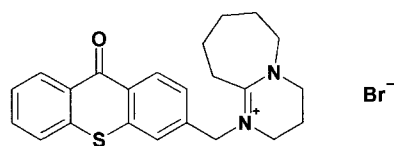
[0115] [化18]



[0116] 比較例 2 下記光塩基発生剤 (H-2) の合成

特許文献 7 (WO 2009-122664 号公報) に記載の方法に従って、合成した。

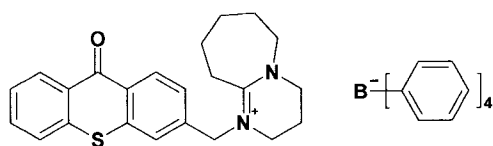
[0117] [化19]



[0118] 比較例 3 下記光塩基発生剤 (H-3) の合成

特許文献 7 (WO 2009-122664 号公報) に記載の方法に従って、合成した。

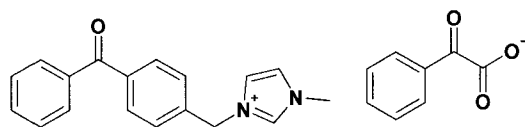
[0119] [化20]



[0120] 比較例 4 下記光塩基発生剤 (H-4) の合成

特許文献7 (WO2009-122664号公報)に記載の方法に基づいて、合成した。

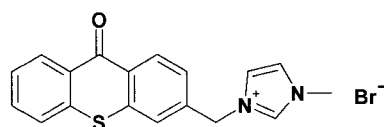
[0121] [化21]



[0122] 比較例5 下記光塩基発生剤 (H-5) の合成

特許文献7 (WO2009-122664号公報)に記載の方法に基づいて、合成した。

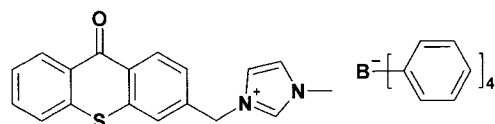
[0123] [化22]



[0124] 比較例6 下記光塩基発生剤 (H-6) の合成

特許文献7 (WO2009-122664号公報)に記載の方法に基づいて、合成した。

[0125] [化23]



[0126] 実施例25～36、比較例1～3

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エピコート828、三菱化学株式会社製) 10g、酸無水物 (HN5500E、日立化成株式会社製) 9g及び光塩基発生剤0.5gを均一混合し、ガラス基板 (76mm×52mm) に、アプリケーション (40μm) を用いて塗布した後、ベルトコンベア式UV照射装置 (アイグラフィックス株式会社、ECS-151U) で露光して塩基

を発生させ、引き続き直ちに、120℃に加熱したホットプレート上に載せて、塗布面のタックがなくなるまでの時間を測定した。これらの結果を表2に示した。

[0127] [表2]

|       | 光塩基発生剤 | タックフリー<br>タイム(min) |
|-------|--------|--------------------|
| 実施例25 | B-1    | 100                |
| 実施例26 | B-2    | 90                 |
| 実施例27 | B-3    | 100                |
| 実施例28 | B-4    | 50                 |
| 実施例29 | B-5    | 80                 |
| 実施例30 | B-6    | 75                 |
| 実施例31 | B-7    | 85                 |
| 実施例32 | B-8    | 40                 |
| 実施例33 | B-9    | 95                 |
| 実施例34 | B-10   | 100                |
| 実施例35 | B-11   | 85                 |
| 実施例36 | B-12   | 75                 |
| 比較例1  | H-1    | 120<               |
| 比較例2  | H-2    | 硬化せず               |
| 比較例3  | H-3    | 90                 |

[0128] 実施例37～72、比較例4～12

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828、三菱化学株式会社製）10g、酸無水物（HN5500E、日立化成株式会社製）9g及び光塩基発生剤0.5g、光増感剤（表3中、○印のものを使用）0.25gを均一混合し硬化性組成物を調整した。使用した光塩基発生剤ならびに、光増感剤の種類は、表3に記載した。

この硬化性組成物をガラス基板（76mm×52mm）に、アプリケーション（40μm）を用いて塗布した後、ベルトコンベア式UV照射装置（アイグラフィックス株式会社、ECS-151U）で露光して塩基を発生させ、引

き続き直ちに、120℃に加熱したホットプレート上に載せて、塗布面のタックがなくなるまでの時間を測定した。これらの結果を表3に示した。

[0129] [表3]

|       | 光塩基発生剤 | 光増感剤    |         |         | タックフリー<br>タイム(min) |
|-------|--------|---------|---------|---------|--------------------|
|       |        | ベンゾフェノン | アントラキノン | チオキサントン |                    |
| 実施例37 | B-1    | ○       |         |         | 90                 |
| 実施例38 | B-2    | ○       |         |         | 85                 |
| 実施例39 | B-3    | ○       |         |         | 80                 |
| 実施例40 | B-4    | ○       |         |         | 45                 |
| 実施例41 | B-5    | ○       |         |         | 75                 |
| 実施例42 | B-6    | ○       |         |         | 65                 |
| 実施例43 | B-7    | ○       |         |         | 70                 |
| 実施例44 | B-8    | ○       |         |         | 35                 |
| 実施例45 | B-9    | ○       |         |         | 85                 |
| 実施例46 | B-10   | ○       |         |         | 90                 |
| 実施例47 | B-11   | ○       |         |         | 75                 |
| 実施例48 | B-12   | ○       |         |         | 65                 |
| 実施例49 | B-1    |         | ○       |         | 70                 |
| 実施例50 | B-2    |         | ○       |         | 60                 |
| 実施例51 | B-3    |         | ○       |         | 60                 |
| 実施例52 | B-4    |         | ○       |         | 40                 |
| 実施例53 | B-5    |         | ○       |         | 60                 |
| 実施例54 | B-6    |         | ○       |         | 65                 |
| 実施例55 | B-7    |         | ○       |         | 60                 |
| 実施例56 | B-8    |         | ○       |         | 20                 |
| 実施例57 | B-9    |         | ○       |         | 65                 |
| 実施例58 | B-10   |         | ○       |         | 70                 |
| 実施例59 | B-11   |         | ○       |         | 55                 |
| 実施例60 | B-12   |         | ○       |         | 45                 |
| 実施例61 | B-1    |         |         | ○       | 60                 |
| 実施例62 | B-2    |         |         | ○       | 55                 |
| 実施例63 | B-3    |         |         | ○       | 50                 |
| 実施例64 | B-4    |         |         | ○       | 30                 |
| 実施例65 | B-5    |         |         | ○       | 50                 |
| 実施例66 | B-6    |         |         | ○       | 40                 |
| 実施例67 | B-7    |         |         | ○       | 45                 |
| 実施例68 | B-8    |         |         | ○       | 20                 |
| 実施例69 | B-9    |         |         | ○       | 55                 |
| 実施例70 | B-10   |         |         | ○       | 60                 |
| 実施例71 | B-11   |         |         | ○       | 45                 |
| 実施例72 | B-12   |         |         | ○       | 35                 |
| 比較例4  | H-1    | ○       |         |         | 120<               |
| 比較例5  | H-2    | ○       |         |         | 硬化せず               |
| 比較例6  | H-3    | ○       |         |         | 90                 |
| 比較例7  | H-1    |         | ○       |         | 120<               |
| 比較例8  | H-2    |         | ○       |         | 硬化せず               |
| 比較例9  | H-3    |         | ○       |         | 85                 |
| 比較例10 | H-1    |         |         | ○       | 120<               |
| 比較例11 | H-2    |         |         | ○       | 硬化せず               |
| 比較例12 | H-3    |         |         | ○       | 90                 |

[0130] 実施例73～120、比較例13～24

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828、三菱化学株式会社

製) 10 g、及び光塩基発生剤0.5 g、光増感剤(表3中、○印のものを使用、ただし実施例73~84および比較例13~15では添加せず)0.25 gを均一混合し硬化性組成物を調製した。使用した光塩基発生剤ならびに、光増感剤の種類は、表3に記載した。

この硬化性組成物をガラス基板(76 mm×52 mm)に、アプリケーション(40 μm)を用いて塗布した後、ベルトコンベア式UV照射装置(アイグラフィックス株式会社、ECS-151U)で露光して塩基を発生させ、JISK5909の手法に準じて150℃でのゲルタイムを測定した。これらの結果を表4、5に示した。

[0131]

[表4]

|        | 光塩基発生剤 | 光増感剤    |         |         | ゲルタイム<br>(sec) |
|--------|--------|---------|---------|---------|----------------|
|        |        | ベンゾフェノン | アントラキノン | チオキサントン |                |
| 実施例73  | B-13   |         |         |         | 410            |
| 実施例74  | B-14   |         |         |         | 380            |
| 実施例75  | B-15   |         |         |         | 430            |
| 実施例76  | B-16   |         |         |         | 200            |
| 実施例77  | B-17   |         |         |         | 330            |
| 実施例78  | B-18   |         |         |         | 320            |
| 実施例79  | B-19   |         |         |         | 360            |
| 実施例80  | B-20   |         |         |         | 160            |
| 実施例81  | B-21   |         |         |         | 400            |
| 実施例82  | B-22   |         |         |         | 430            |
| 実施例83  | B-23   |         |         |         | 360            |
| 実施例84  | B-24   |         |         |         | 320            |
| 実施例85  | B-13   | ○       |         |         | 360            |
| 実施例86  | B-14   | ○       |         |         | 310            |
| 実施例87  | B-15   | ○       |         |         | 350            |
| 実施例88  | B-16   | ○       |         |         | 180            |
| 実施例89  | B-17   | ○       |         |         | 270            |
| 実施例90  | B-18   | ○       |         |         | 250            |
| 実施例91  | B-19   | ○       |         |         | 290            |
| 実施例92  | B-20   | ○       |         |         | 140            |
| 実施例93  | B-21   | ○       |         |         | 310            |
| 実施例94  | B-22   | ○       |         |         | 350            |
| 実施例95  | B-23   | ○       |         |         | 260            |
| 実施例96  | B-24   | ○       |         |         | 220            |
| 実施例97  | B-13   |         | ○       |         | 310            |
| 実施例98  | B-14   |         | ○       |         | 290            |
| 実施例99  | B-15   |         | ○       |         | 330            |
| 実施例100 | B-16   |         | ○       |         | 160            |
| 実施例101 | B-17   |         | ○       |         | 260            |
| 実施例102 | B-18   |         | ○       |         | 230            |
| 実施例103 | B-19   |         | ○       |         | 280            |
| 実施例104 | B-20   |         | ○       |         | 130            |

[0132]

[表5]

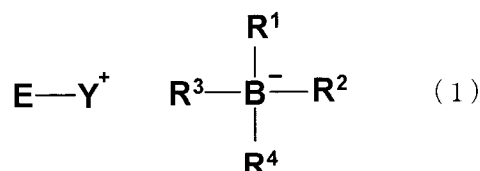
|        | 光塩基発生剤 | 光増感剤    |         |         | ゲルタイム<br>(sec) |
|--------|--------|---------|---------|---------|----------------|
|        |        | ベンゾフェノン | アントラキノン | チオキサントン |                |
| 実施例105 | B-21   |         | ○       |         | 260            |
| 実施例106 | B-22   |         | ○       |         | 300            |
| 実施例107 | B-23   |         | ○       |         | 210            |
| 実施例108 | B-24   |         | ○       |         | 170            |
| 実施例109 | B-13   |         |         | ○       | 270            |
| 実施例110 | B-14   |         |         | ○       | 230            |
| 実施例111 | B-15   |         |         | ○       | 260            |
| 実施例112 | B-16   |         |         | ○       | 140            |
| 実施例113 | B-17   |         |         | ○       | 210            |
| 実施例114 | B-18   |         |         | ○       | 190            |
| 実施例115 | B-19   |         |         | ○       | 220            |
| 実施例116 | B-20   |         |         | ○       | 100            |
| 実施例117 | B-21   |         |         | ○       | 230            |
| 実施例118 | B-22   |         |         | ○       | 270            |
| 実施例119 | B-23   |         |         | ○       | 170            |
| 実施例120 | B-24   |         |         | ○       | 140            |
| 比較例13  | H-4    |         |         |         | 600            |
| 比較例14  | H-5    |         |         |         | ゲル化せず          |
| 比較例15  | H-6    |         |         |         | 400            |
| 比較例16  | H-4    | ○       |         |         | 600            |
| 比較例17  | H-5    | ○       |         |         | ゲル化せず          |
| 比較例18  | H-6    | ○       |         |         | 410            |
| 比較例19  | H-4    |         | ○       |         | 550            |
| 比較例20  | H-5    |         | ○       |         | ゲル化せず          |
| 比較例21  | H-6    |         | ○       |         | 370            |
| 比較例22  | H-4    |         |         | ○       | 590            |
| 比較例23  | H-5    |         |         | ○       | ゲル化せず          |
| 比較例24  | H-6    |         |         | ○       | 390            |

[0133] 表2～表5の結果から、本発明の光塩基発生剤は比較用の光塩基発生剤に比べて、光に対する感度が高く、また光増感剤の併用効果も高いため、光塩基発生剤として有用であることが分かる。

## 請求の範囲

[請求項1] 一般式(1)で表されるアンモニウム塩を含有することを特徴とする光塩基発生剤。

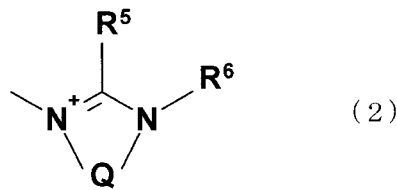
[化1]



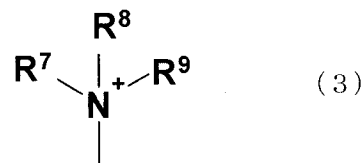
〔式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、互いに独立して、炭素数1～18のアルキル基またはArであるが、但し、少なくとも1つが、Arであり、Arは、炭素数6～14(以下の置換基の炭素数は含まない)のアリール基であって、アリール基中の水素原子の一部が、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基、炭素数6～14のアリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、 $-\text{OR}^{21}$ で表されるアルコキシ基若しくはアリールオキシ基、 $\text{R}^{22}\text{CO}-$ で表されるアシル基、 $\text{R}^{23}\text{COO}-$ で表されるアシロキシ基、 $-\text{SR}^{24}$ で表されるアルキルチオ基若しくはアリールチオ基、 $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ で表されるアミノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよく、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基、 $\text{R}^{25}$ 及び $\text{R}^{26}$ は水素原子、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基であり； $\text{Y}^+$ は下記一般式(2)又は(3)で表されるアンモニオ基であり；式(2)中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基又は炭素数6～14のアリール基であり、互いに結合して環構造を形成していてもよく；Qはメチレン基 $(-\text{CH}_2-)_m$ 、又は下記一般式(4)で表される基であり、mは2又は3の整数であり；式(3)中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基又は炭素数6～14のアリール基であり、互いに結

合して環構造を有していてもよく；式（４）中、 $R^{10} \sim R^{11}$ は水素原子、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数６～１４のアリール基であり、互いに結合して環構造を形成していてもよく； $E$ は水素原子又は下記一般式（５）で表される基であり、 $R^{12} \sim R^{16}$ は互いに独立して、炭素数１～１８のアルキル基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、 $-OR^{21}$ で表されるアルコキシ基、 $R^{22}CO-$ で表されるアシル基、 $R^{23}COO-$ で表されるアシロキシ基、 $-SR^{24}$ で表されるアルキルチオ基、 $-NR^{25}R^{26}$ で表されるアミノ基又はハロゲン原子を表し、 $R^{12} \sim R^{16}$ は同一であっても異なってもよく、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ は水素原子、又は炭素数１～１８のアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。]

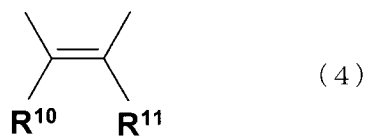
[化2]



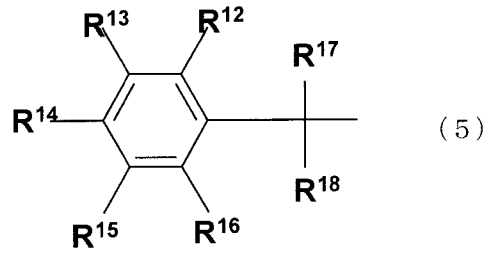
[化3]



[化4]



[化5]



[請求項2] さらに光増感剤を有効成分として含有する請求項1に記載の光塩基発生剤。

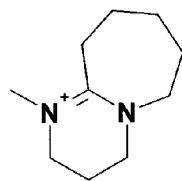
[請求項3] 光増感剤が芳香族ケトンである請求項2に記載の光塩基発生剤。

[請求項4] 一般式(1)中における $R^1 \sim R^4$ のArがフェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基又はアントラセニル基である請求項1～3のいずれかに記載の光塩基発生剤。

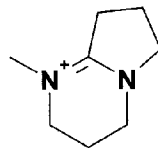
[請求項5] 一般式(1)中の $Y^+$ が、一般式(2)で表されるアンモニオ基である請求項1～4のいずれかに記載の光塩基発生剤。

[請求項6] 一般式(1)中の $Y^+$ が、下記一般式(6)～(8)の群より選ばれるアンモニオ基である請求項5に記載の光塩基発生剤。

[化6]



(6)



(7)



(8)

[式(8)中、 $R^{19}$ は炭素数1～18のアルキル基、 $R^{20}$ は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基又は炭素数6～14のアリール基であり、互いに結合して環構造を形成していてもよい。]

[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の光塩基発生剤と塩基反応性化合物とを含有することを特徴とする光硬化性組成物。

[請求項8] 請求項7に記載の光硬化性組成物を硬化して得られることを特徴とする硬化体。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/001003

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09K3/00(2006.01)i, C07C211/62(2006.01)i, C07D233/58(2006.01)i,  
C07D233/61(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C08G59/68  
(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)  
C09K3/00, C07C211/62, C07D233/58, C07D233/61, C07D487/04, C07F5/02,  
C08G59/68

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | WO 2010/095390 A1 (San-Apro Ltd.),<br>26 August 2010 (26.08.2010),<br>claims; paragraphs [0012], [0017], [0040],<br>[0042]; examples<br>(Family: none) | 1-8                   |
| A         | JP 62-246925 A (San-Apro Ltd.),<br>28 October 1987 (28.10.1987),<br>claims<br>(Family: none)   | 1-8                   |
| A         | JP 09-241614 A (Toyo Ink Manufacturing Co.,<br>Ltd.),<br>16 September 1997 (16.09.1997),<br>claims; paragraphs [0122], [0123]<br>(Family: none)        | 1-8                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "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  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "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   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family  |
| "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  |  |

|  |   |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search<br>25 March, 2014 (25.03.14) | Date of mailing of the international search report<br>13 May, 2014 (13.05.14) |
|--|---|

|  |                    |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No.  | Telephone No.      |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/001003

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 09-227854 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.),<br>02 September 1997 (02.09.1997),<br>claims; paragraphs [0129], [0130]<br>(Family: none) | 1-8                   |
| P,A       | JP 2013-091724 A (San-Apro Ltd.),<br>16 May 2013 (16.05.2013),<br>paragraphs [0060] to [0061], [0070] to [0076]<br>(Family: none)            | 1-8                   |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, C07C211/62(2006.01)i, C07D233/58(2006.01)i, C07D233/61(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C08G59/68(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. C09K3/00, C07C211/62, C07D233/58, C07D233/61, C07D487/04, C07F5/02, C08G59/68

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  
 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）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| X               | WO 2010/095390 A1（サンアプロ株式会社）<br>2010.08.26, 請求の範囲, [0012], [0017], [0040], [0042], 実施例<br>(ファミリーなし) | 1-8            |
| A               | JP 62-246925 A（サンアプロ株式会社）<br>1987.10.28, 特許請求の範囲<br>(ファミリーなし)                                       | 1-8            |

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   | の日の後に公表された文献   |
| 「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                                | 「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     |
| 「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                        | 「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                     |
| 「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） | 「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 |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」同一パテントファミリー文献   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |  |

|                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| 国際調査を完了した日<br>25.03.2014 | 国際調査報告の発送日<br>13.05.2014 |
|--------------------------|--------------------------|

|  |   |    |      |
|--|---|----|------|
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ISA/J P）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>松原 宜史<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3480 | 4Z | 4162 |
|--|---|----|------|

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 09-241614 A (東洋インキ製造株式会社)<br>1997.09.16, 特許請求の範囲, 【0122】, 【0123】<br>(ファミリーなし)      | 1-8            |
| A                     | JP 09-227854 A (東洋インキ製造株式会社)<br>1997.09.02, 特許請求の範囲, 【0129】, 【0130】<br>(ファミリーなし)      | 1-8            |
| P, A                  | JP 2013-091724 A (サンアプロ株式会社)<br>2013.05.16, 【0060】-【0061】, 【0070】-【0076】<br>(ファミリーなし) | 1-8            |