

(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
2023年8月3日(03.08.2023)



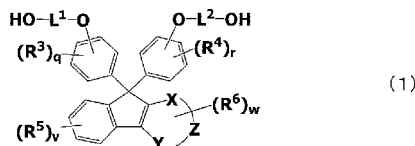
(10) 国際公開番号

WO 2023/145663 A1

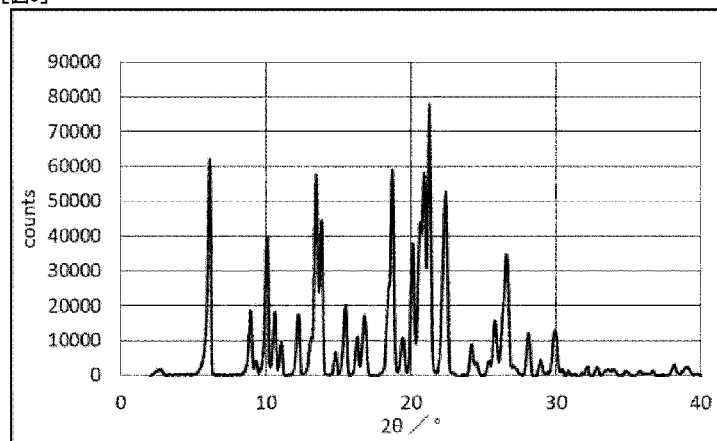
- (51) 国際特許分類:
C07D 241/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001808
- (22) 国際出願日: 2023年1月20日(20.01.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-011665 2022年1月28日(28.01.2022) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中山 貴文 (NAKAYAMA, Takafumi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 徳岡 伸介 (TOKUOKA, Shinsuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 師岡 直之 (MOROOKA, Naoyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人イイダアンドパートナーズ, 外 (IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

(54) Title: SOLVATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SOLVATE

(54) 発明の名称: 溶媒和物及び溶媒和物の製造方法



[図3]



(57) Abstract: Provided are: a solvate of a compound (A) represented by the following formula, a solvent that constitutes the solvate including a cyclic ether compound (B) formed using carbon atoms, oxygen atoms, and hydrogen atoms as constituent atoms, and the proportion of the compound (B) being 0.05 to 2.0 mol per 1 mol of the compound (A); and a method for manufacturing said solvate. X and Y each represent an oxygen atom, sulfur atom, nitrogen atom, or carbon atom. At least one of X and Y represent a nitrogen atom. Z represents an atom group forming



WO 2023/145663 A1

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

-X-C=C-Y- and a 5- to 7-member aromatic ring. L^1 and L^2 each represent an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms. R^3 through R^6 represent substituents. q, r, v, and w are specific integers. If v is an integer between 2 and 4, multiple R^5 s do not form a ring by being linked together.

(57) 要約: 下記式で表される化合物 (A) の溶媒和物であって、上記溶媒和物を構成する溶媒が、炭素原子、酸素原子及び水素原子を構成原子とする環状エーテル化合物 (B) を含み、上記化合物 (B) の比率が、上記化合物 (A) 1 モル当たり 0.05 ~ 2.0 モルである、溶媒和物及びその製造方法。X 及び Y は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又は炭素原子を示す。ただし、X 及び Y の少なくとも 1 つは窒素原子を示す。Z は $-X-C=C-Y-$ とともに 5 ~ 7 員の芳香環を形成する原子群を示す。 L^1 及び L^2 は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を示す。 $R^3 \sim R^6$ は置換基を示す。q、r、v 及び w は特定の整数である。ただし、v が 2 ~ 4 の整数である場合、複数の R^5 が互いに連結して環を形成することはない。

明 細 書

発明の名称： 溶媒和物及び溶媒和物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、溶媒和物及び溶媒和物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、カメラ、ビデオカメラあるいはカメラ付携帯電話、テレビ電話あるいはカメラ付ドアホンなどの撮像モジュールの光学部材にはガラス材料が用いられていた。ガラス材料は撮像モジュールの光学部材に適した光学特性を備え、また所望の光学特性を付与することができ、環境耐性にも優れている。

しかし、ガラス材料は軽量化及び小型化が容易ではなく、また加工性及び生産性にも劣る。これに対し、樹脂硬化物は、大量生産が可能であり、加工性にも優れているため、近年の撮像モジュールの小型化を背景に、ガラス材料に代替する光学部材として樹脂硬化物が用いられるようになっている。

[0003] 撮像モジュールの小型化に伴い、その光学部材にも小型化が求められている。しかし、光学部材を小型化していくと、色収差の問題が生じる。そこで、樹脂硬化物を用いた光学部材においては、硬化性組成物のモノマー又は添加物によりアッペ数が小さくなるように調整して、色収差の補正を行うことが検討されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、ジフェニルフルオレン骨格に類似するヘテロ原子含有骨格を有する構成単位を含むポリカーボネート樹脂から、十分に小さなアッペ数を有し、かつ高異常分散性（高い θ_g ，F値）を有する成形体を得られることが開示されている。

また、特許文献2には、ジフェニルフルオレン骨格に類似するヘテロ原子含有骨格を有するビスフェノール化合物の、窒素原子を含有する特定の有機化合物を含む溶媒による溶媒和物が記載されている。特許文献2によれば、原料化合物の純度が高いと硬化物の光透過率が高く、レンズなどの光学部材

として好ましく、特許文献2記載の溶媒和物により、上記ビスフェノール化合物の純度を96.3～98.9%まで高められることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2017/146022号

特許文献2：国際公開第2020/184649号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 光学部材として用いる樹脂硬化物の原料ないし中間体には、上記特許文献2に記載されるように、目的とする高い純度の達成が望まれる。

本発明者らが検討を進めたところ、ジフェニルフルオレン骨格に類似するヘテロ原子含有骨格を有するジオール化合物は、溶媒和していない結晶の状態で、特許文献2に記載のジフェニルフルオレン骨格に類似するヘテロ原子含有骨格を有するビスフェノール化合物の溶媒和物と同程度以上の高純度化合物として調製可能である一方、結晶形によっては大気中の水分を吸収しやすく、吸湿性が高いことがわかってきた。例えば、光学部材として用いる樹脂硬化物用モノマーを得るため、ジオール化合物と（メタ）アクリル酸とのエステル化反応を行う場合において、ジオール化合物の吸湿性が高いとエステル化反応が阻害される。反応率を高めるためにより多くの反応基質を用いると不純物量が増加してしまい、結果として樹脂硬化物の品質低下がもたらされてしまう。このように、反応率の向上と不純物量の低減を両立する観点から、ジフェニルフルオレン骨格に類似するヘテロ原子含有骨格を有するジオール化合物には、吸湿性の低さが求められる。

[0007] 本発明は、レンズ等の光学部材を構成する樹脂の原料化合物として好適な溶媒和物及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の上記課題は、以下の手段により解決された。

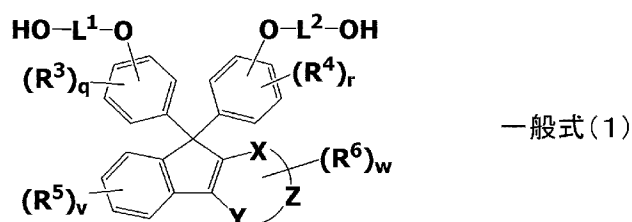
< 1 >

下記一般式（１）で表される化合物（Ａ）の溶媒和物であって、

上記溶媒和物を構成する溶媒が、炭素原子、酸素原子及び水素原子を構成原子とする環状エーテル化合物（Ｂ）を含み、

上記化合物（Ｂ）の比率が、上記化合物（Ａ）１モル当たり０．０５～２．０モルである、溶媒和物。

[化１]



上記式中、X及びYは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又は炭素原子を示す。ただし、X及びYの少なくとも１つは窒素原子を示す。

Zは－X－C＝C－Y－とともに５～７員の芳香環を形成する原子群であって、炭素原子及びヘテロ原子から選択される原子群を示す。

L^１及びL^２は炭素数２～４のアルキレン基を示す。

R^３～R^６は置換基を示す。

q、r及びvは０～４の整数である。

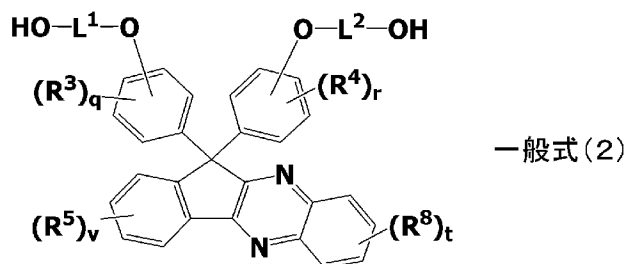
wは０以上の整数であり、wの最大数は、－X－C＝C－Y－とZが形成する芳香環に置換可能な置換基の最大数である。

ただし、vが２～４の整数である場合、複数のR^５が互いに連結して環を形成することはない。

< 2 >

上記化合物（Ａ）が、下記一般式（２）で表される、< １ >に記載の溶媒和物。

[化2]



上記式中、 L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^5$ 、 q 、 r 及び v は、それぞれ上記一般式（1）における L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^5$ 、 q 、 r 及び v と同義である。

R^8 は置換基を示す。

t は 0 ～ 4 の整数である。

<3>

上記化合物（B）がテトラヒドロフラン化合物である、<1>又は<2>に記載の溶媒和物。

<4>

<1>～<3>のいずれか 1 つに記載の溶媒和物の製造方法であって、

上記化合物（A）が上記化合物（B）を含む溶媒に溶解している溶液から、上記化合物（A）を晶析することを含む、溶媒和物の製造方法。

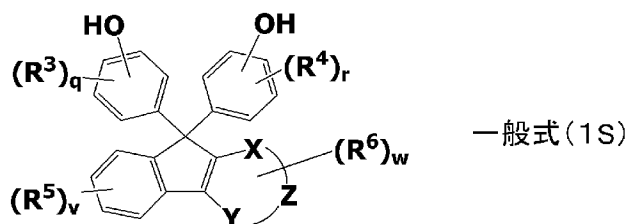
<5>

上記化合物（A）が上記化合物（B）を含む溶媒に溶解している溶液について、吸着剤を用いた不純物の吸着処理工程を行ったのちに、上記化合物（A）を晶析することを含む、<4>に記載の溶媒和物の製造方法。

<6>

塩基性化合物の存在下で、下記一般式（1 S）で表されるビスフェノール化合物と環状炭酸エステル化合物とを反応させて上記化合物（A）を製造することを含む、<4>又は<5>に記載の溶媒和物の製造方法。

[化3]



上記式中、 $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及び w は、それぞれ上記一般式(1)における $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及び w と同義である。

[0009] 本発明において、特定の符号又は式で表示された置換基もしくは連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、又は、複数の置換基等を同時に規定するときには、特段の断りがない限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい（「それぞれ独立に」の表現の有無にかかわらず、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい）。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接するとき（特に、隣接するとき）には、特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成していてもよい。また、特段の断りがない限り、環、例えば脂環、芳香族環、ヘテロ環は、さらに縮環して縮合環を形成していてもよい。

本発明において、特段の断りがない限り、二重結合については、分子内にE型及びZ型が存在する場合、そのいずれであっても、またこれらの混合物であってもよい。

また、本発明において、特段の断りがない限り、化合物中に1個又は2個以上の不斉炭素有する場合、このような不斉炭素の立体化学についてはそれぞれ独立して(R)体又は(S)体のいずれかをとることができる。この結果、化合物は、光学異性体又はジアステレオ異性体などの立体異性体の混合物であってもよく、ラセミ体であってもよい。

また、本発明において化合物の表示は、本発明の効果を損なわない範囲で、構造の一部を変化させたものを含む意味である。更に、置換又は無置換を明記していない化合物については、本発明の効果を損なわない範囲で、任意

の置換基を有していてもよい意味である。

本発明において置換又は無置換を明記していない置換基（連結基及び環についても同様）については、所望の効果を損なわない範囲で、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。例えば、「アルキル基」という場合、無置換アルキル基と置換アルキル基の両方を含む意味である。

本発明において、ある基の炭素数を規定する場合、この炭素数は、本発明ないし本明細書において特段の断りのない限りは、基全体の炭素数を意味する。つまり、この基がさらに置換基を有する形態である場合、この置換基を含めた全体の炭素数を意味する。

[0010] 本発明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本発明において、「（メタ）アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートのいずれか一方又は両方を表し、「（メタ）アクリロイル」はアクリロイル及びメタクリロイルのいずれか一方又は両方を表し、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸及びメタクリル酸のいずれか一方又は両方を表す。

本発明において、モノマーは、オリゴマー及びポリマーと区別され、重量平均分子量が1000以下の化合物をいう。

本発明において、一般式（1）で表される化合物（A）、環状エーテル化合物（B）、環状エーテル化合物（B）以外の溶媒等の各成分は、それぞれ1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0011] 本発明において、アルキル基というときは、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

アルキル基の炭素数としては、1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が更に好ましい。

アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、ヘプチル基、1-メチルヘキシ

ル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、1-メチルヘプチル基、ノニル基、1-メチルオクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられ、これらのうち、メチル基又はエチル基が好ましい。

アルキル基を含む基（アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等）中のアルキル基についても同様である。すなわち、アシル基においてはアルキルカルボニル基におけるアルキル基について、アシルオキシ基においてはアルキルカルボニルオキシ基におけるアルキル基について、上記アルキル基に係る記載を適用する。

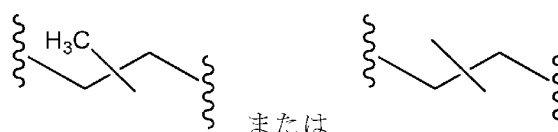
また、アルキル基はハロゲン原子、ヒドロキシ基等の置換基を有していてもよく、このような置換基を有するアルキル基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基が挙げられる。

[0012] 本発明において、アルケニル基としては、炭素数2～6のアルケニル基が好ましく、例としては、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

[0013] 本発明において、アルキレン基としては、上記アルキル基から末端の炭素原子に結合する水素原子を1つ除いて得られる基が挙げられ、直鎖アルキレン基であっても、分岐アルキレン基であってもよい。例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

[0014] なお、本発明において、以下の表記により表される構造はイソプロピレン構造を示す。このイソプロピレン構造は、エチレン基を構成するいずれか一方の炭素原子にメチル基が結合した2つの構造異性体のうちいずれであってもよく、これらの構造異性体が混在していてもよい。

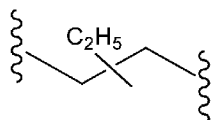
[0015] [化4]



[0016] また、本発明において、以下の表記により表される構造はブタン-1, 2-ジイル構造（1, 2-ブチレン構造）を示す。このブタン-1, 2-ジイ

ル構造（１，２－ブチレン構造）は、エチレン基を構成するいずれか一方の炭素原子にエチル基が結合した２つの構造異性体のうちいずれであってもよく、これらの構造異性体が混在していてもよい。

[0017] [化5]



[0018] 本発明において、シクロアルキル基は、シクロアルカンから、任意の水素原子を１つ除いて得られる１価の基を表す。シクロアルキル基としては、炭素数３～１０のシクロアルキル基が好ましく、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0019] 本発明において、アリール基は、芳香族炭化水素環から、任意の水素原子を１つ除いて得られる１価の基を表す。アリール基としては、炭素数６～１４のアリール基が好ましく、例としては、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントラセニル基、２－アントラセニル基、９－アントラセニル基、１－フェナントリル基、２－フェナントリル基、３－フェナントリル基、４－フェナントリル基、９－フェナントリル基等が挙げられる。これらのうち、フェニル基が好ましい。

[0020] 本発明において、ヘテロアリール基は、芳香族複素環から、任意の水素原子を１つ除いて得られる１価の基を表す。

芳香族複素環は、炭素原子及びヘテロ原子により環が形成されている芳香環を意味する。ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子及び硫黄原子などが挙げられる。芳香族複素環は、単環であっても縮合環であってもよく、環を構成する原子の数は、５～２０が好ましく、５～１４がより好ましい。環を構成する原子におけるヘテロ原子の数は特に限定されないが１～３個であることが好ましく、１～２個であることがより好ましい。

ヘテロアリール基の例としては、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、キノリル基、ベンゾフラニル基（好ましくは、２－ベンゾフラニ

ル基)、ベンゾチアゾリル基(好ましくは2-ベンゾチアゾリル基)、ベンゾオキサゾリル基(好ましくは2-ベンゾオキサゾリル基)等が挙げられる。

[0021] 本発明において、アルケニル基、アルキレン基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基及びアシル基は、アルキル基と同様に、置換基を有していてもよい。有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アシルオキシ基、シアノ基等が挙げられる。

[0022] 本発明において、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

発明の効果

[0023] 本発明の溶媒和物は、一般式(1)で表されるジオール化合物(A)を十分に吸湿性が抑制された溶媒和物として得ることができる。また、本発明の溶媒和物は、純度及び着色性も目的のレベルを満たす。これを原料化合物とすることにより、レンズ等の光学部材を構成する樹脂ないし硬化性モノマーを高品質、高純度、低着色なモノマーとして提供することができ、硬化物の光透過率を高めることができる。

本発明の製造方法によれば、本発明の十分に吸湿性が抑制された溶媒和物を、高純度かつ高収率で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]比較例1の、溶媒和していない化合物c1の粗結晶c1aのX線回折パターンを示す。

[図2]比較例2の、溶媒和していない化合物c1の粗結晶c1bのX線回折パターンを示す。

[図3]実施例1で得られた、化合物c1のTHF(テトラヒドロフラン)を溶媒とする溶媒和物結晶1のX線回折パターンを示す。

発明を実施するための形態

[0025] <溶媒和物>

本発明の溶媒和物は後記一般式（１）で表される化合物（Ａ）（以下、「化合物（Ａ）」とも称す。）の溶媒和物であり、後記一般式（１）で表される化合物（Ａ）と、後記環状エーテル化合物（Ｂ）を含む溶媒とからなる。

本発明の溶媒和物において、一般式（１）で表される化合物（Ａ）及び環状エーテル化合物（Ｂ）は１種であっても２種以上であってもよいが、通常１種である。

[0026] 本発明者らは、一般式（１）で表される化合物を、炭素原子、酸素原子及び水素原子を構成原子とする環状エーテル化合物（Ｂ）を含む溶媒との溶媒和物とすることにより、溶媒和していない一般式（１）で表される化合物に対して、吸湿性を十分に抑制できることを見出した。また、本発明の溶媒和物は、着色が少なく、高純度の化合物でもある。

本発明において「溶媒和物」とは、典型的には、環状エーテル化合物（Ｂ）を含む溶媒が化合物（Ａ）の結晶形に取り込まれることによって、化合物（Ａ）単体からなる結晶とは異なる結晶構造を有する結晶として単離することができるが、アモルファスとなることもあり、本発明の溶媒和物の状態又は形状は特に限定されない。本発明の溶媒和物は結晶であることが好ましい。

溶媒和物には、化合物（Ａ）に対して溶媒がただ単に混ざっており、溶媒除去操作によって溶媒が除去され得る化合物は含まれない。溶媒除去操作については、通常行われる操作であればよく、例えば、４０～１５０℃、好ましくは６０～１２０℃で、減圧下（ $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{-1}$ Pa）での乾燥を１～２４時間行うことにより溶媒を除去することができる。

本発明の溶媒和物は、後述の通り、化合物（Ａ）１モル当たり、溶媒であるエーテル環状化合物（Ｂ）を０．０５～２．０モルの比率で含有する。

[0027] [溶媒]

本発明の溶媒和物においては、溶媒和物を構成する溶媒は、炭素原子、酸素原子及び水素原子を構成原子とする環状エーテル化合物（Ｂ）（以下、「化合物（Ｂ）」とも称す。）を含む。

上記化合物（B）は、構成原子として炭素原子、酸素原子及び水素原子以外の原子は含まない。

上記化合物（B）における環状エーテル骨格は、5～7員環が好ましく、5又は6員環がより好ましい。上記化合物（B）における環状エーテル骨格中に含まれる酸素原子は、1又は2個が好ましく、1個がより好ましい。なお、環状エーテル骨格中に含まれる酸素原子は、いずれもエーテル結合以外の結合を形成していない。

上記化合物（B）における環状エーテル骨格上に有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基又はヒドロキシ基が好ましく挙げられ、アルキル基がより好ましい。

アルキル基としては、例えば、炭素数1～5の分岐又は直鎖のアルキル基が挙げられ、炭素数1～3の分岐又は直鎖のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

上記化合物（B）としては、例えば、テトラヒドロフラン化合物、テトラヒドロピラン化合物、ジオキサン化合物、又は、ジオキソラン化合物が挙げられ、テトラヒドロフラン化合物、テトラヒドロピラン化合物又はジオキサン化合物が好ましく、吸湿性がより抑制され、純度がより高められる観点からテトラヒドロフラン化合物がより好ましい。

[0028] 上記化合物（B）の分子量は、160以下であることが好ましく、140以下であることがより好ましく、120以下であることが更に好ましい。下限値は、55以上が实际的である。

[0029] 上記化合物（B）の具体例としては、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、2,2,5,5-テトラメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのテトラヒドロフラン化合物；テトラヒドロピラン、4-メチルテトラヒドロピランなどのテトラヒドロピラン化合物；1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、4-メチル-1,3-ジオキサンなどのジオキサン化合物；1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソランなど

のジオキソラン化合物などが挙げられる。

[0030] これらの中でも、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン又は4-メチルテトラヒドロピランが好ましく、テトラヒドロフランがより好ましい。

[0031] 本発明の溶媒和物における化合物(B)の比率は、後述の一般式(1)で表される化合物(A)1モル当たり0.05~2.0モルである。好ましい範囲はそれぞれの化合物の種類により異なり、特に限定されないが、後述の一般式(1)で表される化合物(A)1モル当たりの化合物(B)の比率は、0.10~1.0モルが好ましく、0.20~0.80モルがより好ましく、0.30~0.50モルがさらに好ましい。

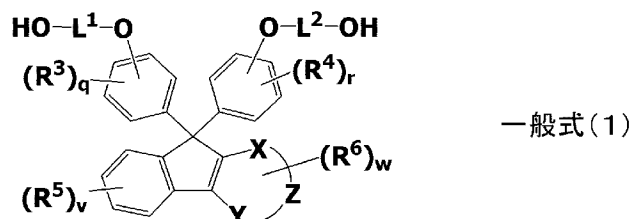
[0032] 本発明の溶媒和物における溶媒は、上記化合物(B)以外に、環状エーテル構造を有しない有機化合物を含んでいてもよい。環状エーテル構造を有しない有機化合物としては、常温で液体である有機化合物であって一般的に溶媒として用いられる化合物が挙げられ、特に限定されない。具体例としては、後述の製造方法(a1)における溶剤(溶媒)の記載を挙げることができる。

本発明の溶媒和物を構成する溶媒中における上記化合物(B)の割合は、例えば、1.0質量%以上であればよく、2.5質量%以上が好ましく、4.0質量%以上がより好ましい。上限値に特に制限はなく、100質量%であってもよい。

[0033] [一般式(1)で表される化合物(A)]

本発明の溶媒和物は、下記一般式(1)で表されるジオール化合物(化合物(A))の溶媒和物である。

[化6]



[0034] 上記式中、X及びYは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又は炭素原子を示

す。ただし、X及びYの少なくとも1つは窒素原子を示す。X及びYにおいて、R⁶が結合していない炭素原子は水素原子が結合してCHとなっていればよい。

Zは—X—C=C—Y—とともに5～7員の芳香環を形成する原子群であって、炭素原子及びヘテロ原子から選択される原子群を示す。Zにおいて、R⁶が結合していない炭素原子は水素原子が結合してCHとなっていればよい。

[0035] L¹及びL²は炭素数2～4のアルキレン基を示す。アルキレン基とは上述のアルキレン基の記載を適用することができる。L¹及びL²は炭素数2又は3のアルキレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

後述の製造方法(a1)による製造が可能であり、純度及び透過率をより向上させることができる観点からは、L¹及びL²は、一般式(1)における—O—と—OHとを連結する部分の原子数が2又は3であることが好ましく、2であることがより好ましい。—O—と—OHとを連結する部分の原子数が2であるL¹及びL²としては、例えば、エチレン基、プロパン—1, 2—ジイル基(1, 2—プロピレン基)、ブタン—1, 2—ジイル基(1, 2—ブチレン基)が挙げられる。

[0036] R³～R⁶は置換基を示す。

q、r及びvは0～4の整数である。

wは0以上の整数であり、wの最大数は、—X—C=C—Y—とZが形成する芳香環に置換可能な置換基の最大数である。

ただし、vが2～4の整数である場合、複数のR⁵が互いに連結して環を形成することはない。

[0037] 上記のX及びYは、窒素原子又は炭素原子であることが好ましく、X及びYの両方が窒素原子であることがより好ましい。

一般式(1)中、Zは—X—C=C—Y—とともに5又は6員の芳香環を形成する原子群であることが好ましく、芳香族6員環を形成する原子群であることがより好ましい。

また、Zは炭素原子及びヘテロ原子から選択される原子群を示す。Zを構成し得るヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子が好ましく挙げられる。

Zとしては、炭素原子を少なくとも含む、炭素原子及びヘテロ原子から選択される原子群であることが好ましく、炭素原子からなる原子群であることがより好ましい。

[0038] 上記の $R^3 \sim R^6$ として採り得る置換基としては特に制限はないが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、シクロアルキル基、シアノ基などを挙げることができる。

[0039] $R^3 \sim R^6$ として採り得る置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、シクロアルキル基又はシアノ基であることが好ましく、ハロゲン原子、アルキル基、アシルオキシ基（アルキルカルボニルオキシ基）、アルコキシ基、アリール基又はシアノ基であることがより好ましく、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～6のアシルオキシ基（炭素数2～6のアルキルカルボニルオキシ基）、炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基又はシアノ基であることが更に好ましく、ハロゲン原子、メチル基、アセチルオキシ基、メトキシ基、フェニル基又はシアノ基であることが特に好ましい。

[0040] 中でも、 R^3 及び R^4 はメチル基又はメトキシ基であることが好ましい。なお、複数の R^3 もしくは複数の R^4 は各々環を形成してもよく、この場合、置換する環と縮合環を形成してもよい。

R^5 はハロゲン原子、メチル基又はメトキシ基であることが好ましい。

R^6 はハロゲン原子、メチル基、アセチルオキシ基、メトキシ基、フェニル基又はシアノ基であることが好ましく、フェニル基又はシアノ基であることがより好ましい。

また、複数の R^6 はアルケニル基であって、後述するように、Zと $-X-C$

=C-Y-により形成される5～7員の芳香環との縮合環を形成することも好ましい。

なお、 $R^3 \sim R^6$ として採り得る置換基は重合性基ではないことが好ましい。重合性基とは、ビニリデン構造、オキシラン構造及びオキセタン構造のいずれかを含む基を意味する。

[0041] 上記の q 、 r 及び v は、0～3の整数であることが好ましく、0～2の整数であることがより好ましく、0であることがさらに好ましい。

上記 w は0～5の整数であることが好ましく、0～3の整数であることがより好ましく、0～2の整数であることがさらに好ましく、2であることが特に好ましい。

[0042] 上記 q が2～4の整数である場合、複数の R^3 は互いに結合して環を形成してもよいが、複数の R^3 は互いに結合して環を形成していないことが好ましい。上記 r が2～4の整数である場合、複数の R^4 は互いに結合して環を形成してもよいが、複数の R^4 は互いに結合して環を形成していないことが好ましい。

上記 v が2～4の整数である場合、複数の R^5 は互いに連結して環を形成することはない。

[0043] 上記 w が2～5の整数である場合、複数の R^6 は互いに結合して環を形成してもよい。中でも、 w が2～5の整数である場合、複数の R^6 は互いに結合して、Zと-X-C=C-Y-により形成される5～7員の芳香環との縮合環を形成する基であることが好ましい。縮合環はさらに置換基を有していてもよく、この場合、置換基としては、 R^6 として挙げた置換基を好ましい置換基として例示でき、ハロゲン原子、アルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はシアノ基が好ましく、ハロゲン原子、アルキル基又はアシルオキシ基がより好ましく、ハロゲン原子、メチル基又はアセチルオキシ基がさらに好ましい。

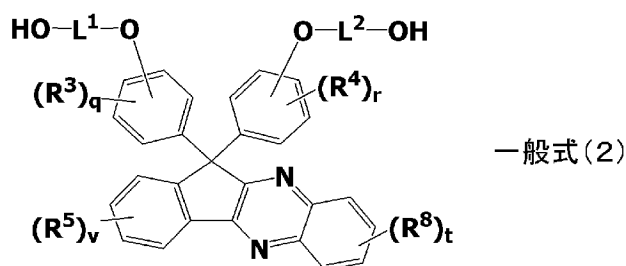
[0044] 複数の R^6 が互いに結合して、Zと-X-C=C-Y-により形成される5～7員の芳香環との縮合環を形成する場合、この縮合環を形成する環数は4

以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましく、2であることが更に好ましい。縮合環を形成する環数を上記範囲とすることにより、化合物を含む硬化物の着色を抑制し易くなる。

複数の R^6 が互いに結合して、 Z と $-X-C=C-Y-$ により形成される5～7員の芳香環との縮合環を形成する場合、この縮合環は、芳香族性を示してもよく示さなくともよいが、芳香族環であることが好ましい。

[0045] 上記一般式(1)で表される化合物(A)は、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

[0046] [化7]



[0047] 上記式中、 L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^5$ 、 q 、 r 及び v は、それぞれ上記一般式(1)における L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^5$ 、 q 、 r 及び v と同義である。

R^8 は置換基を示す。

t は0～4の整数である。

[0048] R^8 として採り得る置換基としては、前述の、複数の R^6 が互いに結合して、 Z と $-X-C=C-Y-$ により形成される5～7員の芳香環との縮合環を形成する場合に、この縮合環が有していてもよい置換基の記載を適用することができる。

t が2～4の整数である場合、複数の R^8 は互いに連結して環を形成していてもよいが、環を形成しないことが好ましい。

[0049] R^8 はハロゲン原子、メトキシカルボニル基、メチル基又はメトキシ基が好ましく、ハロゲン原子又はメチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

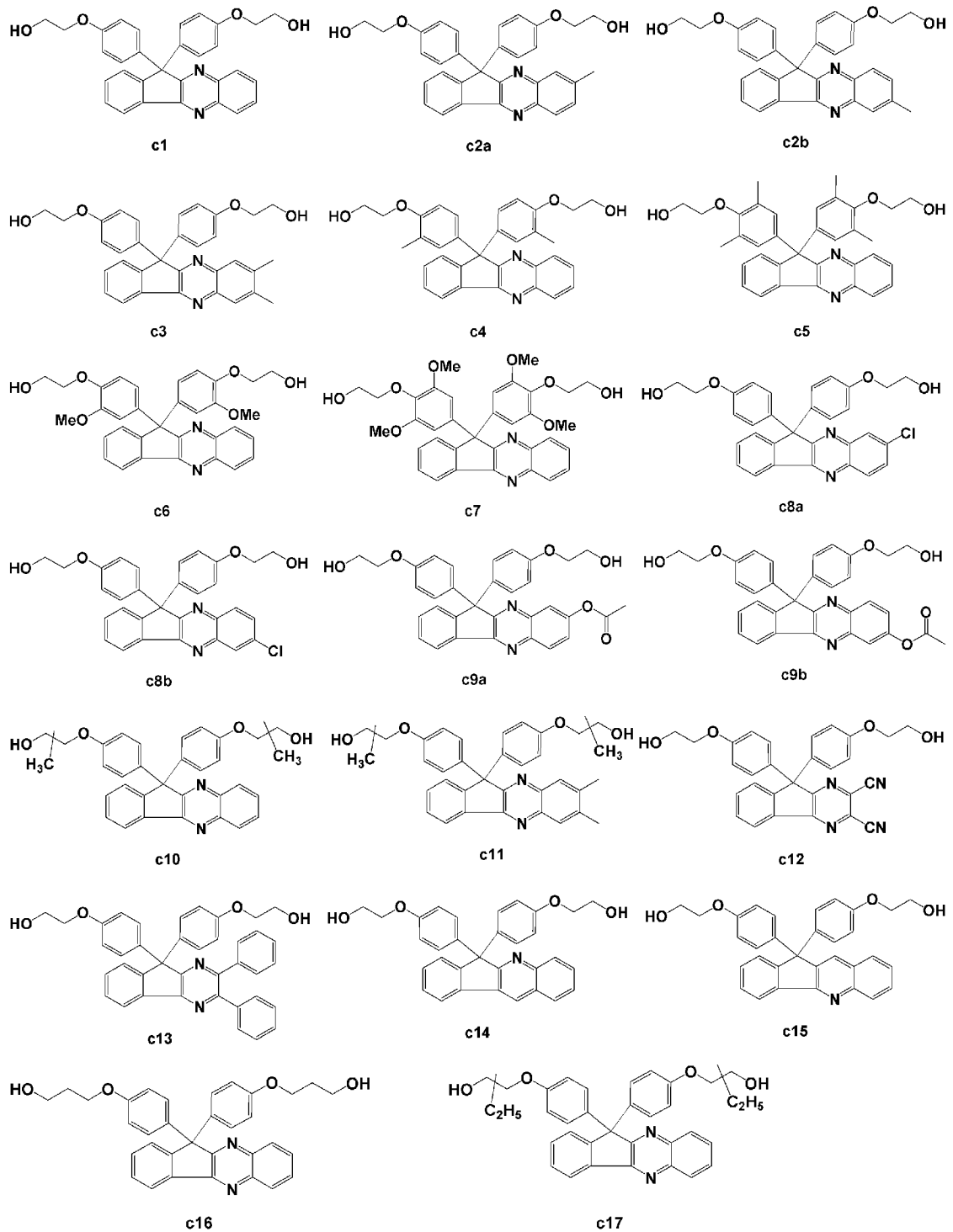
[0050] t は0～2の整数が好ましい。

また、一般式（２）においては、 v が０であり、かつ t が１又は２であることがより好ましく、 v が０であり、かつ t が２であることがさらに好ましい。 t が１であるときの R^8 の置換位置は形成されているキノキサリン環の６位又は７位が好ましく、 t が２であるときの R^8 の置換位置は形成されているキノキサリン環の６位及び７位が好ましい。

[0051] 以下に、一般式（１）で表される化合物（Ａ）の好ましい具体例を列挙するが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。なお、以下の化合物において Me はメチル基を表す。

[0052]

[化8]



[0053] [一般式(1)で表される化合物(A)の製造方法]

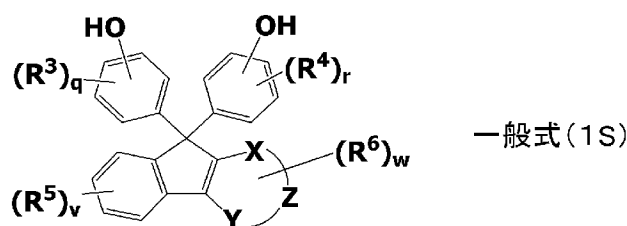
上記一般式(1)で表される化合物(A)は、常法により製造することが可能である。例えば、以下の製造方法(a1)又は(a2)が挙げられ、より高純度かつより着色が抑制された化合物(A)を得られる観点から、製造

方法（a1）が上記一般式（1）で表される化合物（A）の製造に好ましい。

[0054] （製造方法（a1））

製造方法（a1）では、塩基性化合物の存在下で、下記一般式（1S）で表されるビスフェノール化合物と環状炭酸エステル化合物とを反応させて、上記化合物（A）を製造することができる。

[0055] [化9]



[0056] 上記式中、 $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及び w は、それぞれ上記一般式（1）における $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及び w と同義である。

[0057] 上記環状炭酸エステル化合物としては、脂肪族環状炭酸エステル化合物が好ましく、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸トリメチレン、炭酸1,2-ブチレン（4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン）等を用いることができ、炭酸エチレンが好ましい。

上記環状炭酸エステル化合物の使用量は、上記一般式（1S）で表される化合物1モルに対して、2.0～10.0モルが好ましく、2.5～8.0モルがより好ましく、3.0～6.0モルがさらに好ましい。

[0058] 上記塩基性化合物としては、炭酸塩類、炭酸水素塩類、水酸化物類、有機塩基類等が例示される。

上記炭酸塩類としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム等が挙げられる。

上記炭酸水素塩類としては、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素セシウム等が挙げられる。

上記水酸化物類としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。

上記有機塩基類としては、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、トリフェニルホスフィン、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

上記の塩基性化合物の中でも、取扱性の良さの点から、炭酸カリウム又は炭酸ナトリウムが好適に使用される。

上記塩基性化合物は1種のみを用いてもよいし、あるいは必要に応じ2種以上混合して使用してもよい。

[0059] 上記塩基性化合物の使用量は、上記一般式(1S)で表される化合物1モルに対して、0.01～1.0モルが好ましく、0.03～0.8モルがより好ましく、0.05～0.6モルがさらに好ましい。

[0060] 上記の反応は、溶剤(溶媒)の存在下で行うこともできるし、溶剤の非存在下で行うこともできる。中でも、ハンドリング性を向上させ、かつ高収率で上記化合物(A)を生成させる観点で、上記反応は溶剤の存在下(溶剤中)で行うことが好ましい。

上記溶剤としては、公知の溶剤を使用することができ、また、一般式(1S)で表されるビスフェノール化合物又は一般式(1)で表される化合物(A)の種類等に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のアミド溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリルなどの脂肪族ニトリル溶媒；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等の上述の環状エーテル化合物(B)以外のエーテル溶媒；ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセ

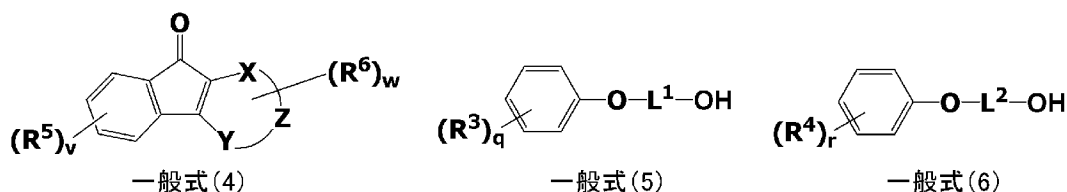
テート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールモノエーテルモノアシレート溶媒；キシレン、トルエン等の炭化水素溶媒等が挙げられる。中でも、溶解性の観点で、アミド溶媒が好ましい。なお、溶剤は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ（混合溶剤の形態で）使用することもでき、上述の環状エーテル化合物（B）を併用してもよい。

上記反応の反応条件は特に限定されないが、例えば、反応温度は60～160℃で行うことが好ましく、80～140℃で行うことがより好ましい。反応時間は1～24時間が好ましく、2～12時間がより好ましい。

[0061]（製造方法（a2））

製造方法（a2）では、一般式（4）で表される化合物と一般式（5）及び／又は一般式（6）で表される化合物とを縮合させて、上記化合物（A）を製造することができる。例えば、国際公開第2017／115649号の記載を参照することができる。

[0062] [化10]



[0063] 上記式中、 L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及び w は、それぞれ上記一般式（1）における L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及び w と同義である。

[0064] 上記の縮合反応は、酸触媒及びチオール化合物を含む溶媒中で行うことが好ましい。

上記酸触媒としては、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、塩酸、濃硫酸などが挙げられる。また、上記チオール化合物としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、 n -ラウリルメルカプタン、ドデカンチオールなどのアルキルメルカプタン類、及び、メルカプトプロピオン酸、チ

オグリコール酸、メルカプト安息香酸などのメルカプトカルボン酸等を用いることができる。

使用できる溶剤（溶媒）は、上記製造方法（a 1）における溶媒の記載を適用することができる。

なお、溶剤は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ（混合溶剤の形態で）使用することもでき、上述の環状エーテル化合物（B）を併用してもよい。

上記反応の反応条件は特に限定されないが、例えば、反応温度は60～160℃で行うことが好ましく、80～140℃で行うことがより好ましい。反応時間は1～24時間が好ましく、2～12時間がより好ましい。

[0065] [溶媒和物の製造方法]

本発明の溶媒和物は、晶析法により製造することが好ましい。

すなわち、上記化合物（A）が上記化合物（B）を含む溶媒に溶解している溶液（以下、「化合物（A）の溶液」と称す。）から、上記化合物（A）を晶析することにより、本発明の溶媒和物を製造することが好ましい。

化合物（A）の晶析法については、特に限定されないが、上記化合物（A）の溶液に対して、例えば、上記化合物（A）に対する貧溶媒の添加、及び／又は、化合物（A）の溶液の冷却を行うことにより、溶液中における化合物（A）の溶解度を下げ、結晶を析出させたのちにこれを濾別することにより製造することができる。

なお、本発明の溶媒和物が結晶で得られない場合にも、上記晶析法によって、アモルファスな溶媒和物として得ることができる。以降の溶媒和物の製造方法に係る記載についても同様に適用することができる。

[0066] 上記化合物（A）の溶液としては、上記製造方法（a 1）又は（a 2）により得られた反応液（以下、「反応液」と称す。）をそのまま用いてもよく、適宜分液処理及び／又は吸着処理を行った後の液（以下、「処理液」と称す。）を用いてもよい。また、上記反応液又は上記処理液から上記化合物（A）の粗結晶を一度析出させたのち、この粗結晶を、化合物（B）を含む溶

媒に溶解させて調製してもよい。粗結晶を溶解する際に使用できる溶媒は、上記製造方法（a 1）及び（a 2）で挙げた溶剤（溶媒）と同様である。

なお、上記化合物（A）の溶液において、上記化合物（B）を上記化合物（A）の理論収量 1 質量部に対して 0.10 質量部以上の割合となるように用いることが好ましい。上記化合物（B）の上限値に特に制限はないが、上記化合物（A）の理論収量 1 質量部に対して 20 質量部以下の割合となるように用いることが好ましい。

[0067] 上記貧溶媒としては、水又は各種有機溶媒を用いることができ、吸湿性をより抑制することができ、また、純度及び透過率をより高めることができる観点から、有機溶媒が好ましい。

使用できる有機溶媒は、例えば、脂肪族非環状炭化水素類、脂肪族環状炭化水素類、アルコール類、鎖状ケトン類等が挙げられる。具体的には、脂肪族非環状炭化水素類としてヘキサン、ヘプタン等が、脂肪族環状炭化水素類としてシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等が、アルコール類としてメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、ペンタノール、オクタノール等が、鎖状ケトン類として2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等が例示される。これらの有機溶媒の中でも、炭素数 5～10 の脂肪族非環状炭化水素類が好ましい。

[0068] 本発明の溶媒和物は、上記化合物（A）、上記化合物（B）及び必要に応じ他の有機溶媒を含有する混合物を、通常 40℃以上、好ましくは 50℃以上まで加熱して上記化合物（A）を溶解させて化合物（A）の溶液を調製し（溶解工程）、その後、上記化合物（A）に対する貧溶媒の添加、及び／又は、化合物（A）の溶液を冷却することにより結晶を析出させたのちにこれを濾別することで製造することができる。上記化合物（A）の溶解のための加熱における加熱温度の上限値については、本発明の溶媒和物が得られる限り特に制限されず、上記化合物（A）、上記化合物（B）及び必要に応じ含有していてもよい他の有機溶媒にあわせて、適宜調整することができる。なお

、得られる溶媒和物の純度及び／又は着色品質（透過率）の向上を目的に、上記溶解工程ののちに吸着剤を用いた吸着処理を行うことも好ましい。

[0069] 上記吸着剤としては、例えば、ゼオライト、アルミナ、シリカゲル、活性白土、珪藻土、活性炭等の無機吸着剤；吸着用合成樹脂、イオン交換樹脂等の有機吸着剤；が挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

市販されている無機吸着剤としては、例えば、いずれも商品名で、ガレオンアース（水澤化学工業社製）、活性炭太閤Ｓ、Ｋ、Ｐ（フタムラ化学工業社製）、活性炭白鷺Ａ、Ｍ、Ｃ、Ｐ（大阪ガスケミカル社製）、活性炭梅蜂Ａ、ＭＡ、ＨＣ（太平化学産業社製）、活性炭ＧＳ－Ａ、ＧＳ－Ｂ、ＣＬ－Ｋ（味の素ファインテクノ社製）等、キョーワード２００、５００、６００、７００、７００ＳＥＮ－Ｓ（協和化学工業社製）等、ＫＷ２０００（協和化学工業社製）等が挙げられる。

[0070] 上記吸着用合成樹脂としては、例えば、いずれも商品名で、ダイヤイオンＨＰ１０、ＨＰ３０、ＨＰ２ＭＧ、セパビーズＳＰ７０、ＳＰ７００、ＳＰ８２５、ＳＰ８５０（三菱ケミカル社製）、アンバーライトＸＡＤ４、ＸＡＤ７ＨＰ、ＸＡＤ１６ＨＰ、ＸＡＤ１１８０（オルガノ社製）、ＫＳ、ＫＨ（味の素ファインテクノ社製）等が挙げられ、上記イオン交換樹脂としては、例えば、いずれも商品名で、ダイヤイオンＰＫ２０８、ＰＫ２１６、ＰＡ３０６、ＰＡ３１２、ＷＫ１０、ＷＫ２０、ＣＲ１１（三菱ケミカル社製）、アンバーライトＩＲＣ５０、ＩＲＣ７６、ＩＲＡ４００、ＩＲＡ４１０、ＩＲＣ７４８（オルガノ社製）、ＰＦ、ＳＢ、ＭＡ（味の素ファインテクノ社製）等が挙げられる。

このような吸着剤を用いた吸着方法は特に限定されず、上記化合物（Ａ）の溶液に直接吸着剤を添加して攪拌した後ろ別してもよいし、吸着剤を充填したカラム（吸着塔）に上記化合物（Ａ）の溶液を通液してもよい。

[0071] [溶媒和物の用途]

上記一般式（１）で表される化合物（Ａ）はその構造中のヒドロキシ基を

利用して、重合性基（ビニリデン構造、オキシラン構造及びオキセタン構造のいずれかを含む基）を有する側鎖を有する化合物に誘導することができ、硬化性モノマーの製造中間体として有用である。例えば、上記一般式（１）で表される化合物（Ａ）と（メタ）アクリル酸モノマーとのエステル化反応により硬化性モノマーを得ることができる。国際公開第２０１７／１１５６４９号にも記載されているように、一般式（１）で表される化合物から誘導される硬化性モノマーを含む組成物の硬化物はレンズなどの光学部材に好ましく用いることができる。

また、一般式（１）で表される化合物（Ａ）はそのままレンズなどの光学部材を製造するための硬化性組成物の一成分として用いることができる。例えば、上記一般式（１）で表されるジオール化合物（Ａ）をモノマーとして、国際公開第２０１７／１４６０２２号に記載の方法等によりポリカーボネート樹脂を製造することもできる。

上述のように、上記一般式（１）で表される化合物（Ａ）は上記の環状エーテル化合物（Ｂ）を含む溶媒との溶媒和物であって、十分に吸湿性が抑制され、また、純度及び着色性も目的のレベルを満たす溶媒和物として得ることができるため、レンズ等の光学部材を構成する樹脂ないし硬化性モノマーを高品質、高純度、低着色で提供することができる。

実施例

[0072] 以下に実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるものではない。

なお、MeOHとはメタノールを、DMSOとはジメチルスルホキシドを、THFとはテトラヒドロフランを、DMAcとはN，N-ジメチルアセトアミドをそれぞれ意味する。また、室温とは25℃を意味する。

w／v％とは、質量体積％濃度を意味する。

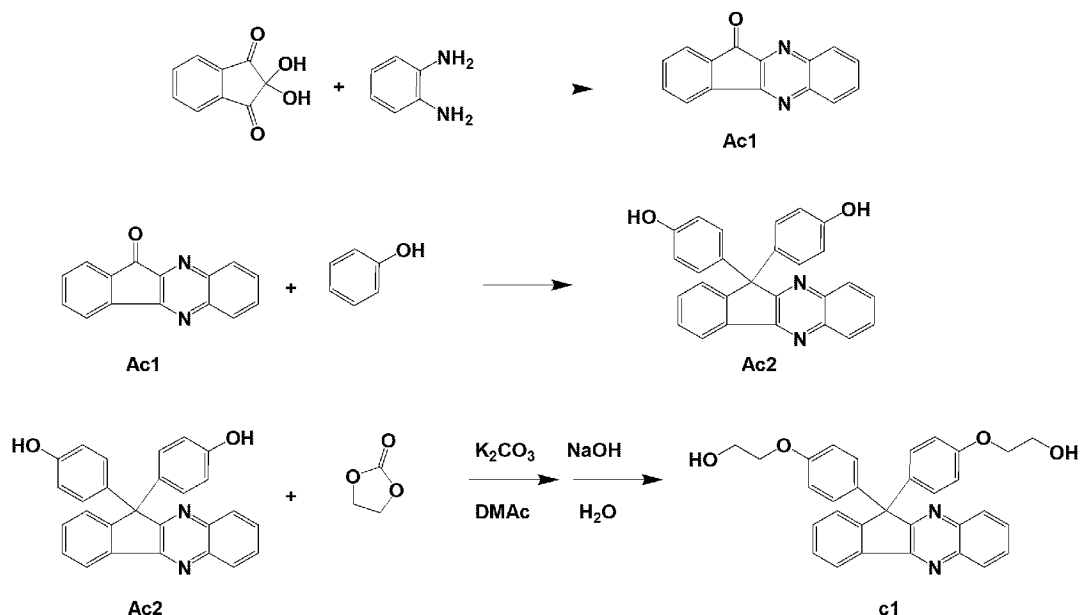
混合液における比率の記載は体積基準である。

100℃での真空乾燥とは、100℃、100～200Paの条件での8時間乾燥を意味する。

[0073] <合成例>

[合成例1：上述の製造方法（a1）による化合物c1の合成]

[化11]



[0074] 特許第6712633号の段落[0080]と同様の方法で、中間体Ac1を合成した。ついで、特許第6712633号の段落[0083]と同様の方法で、中間体Ac2を合成した。

冷却管を備え付けた2Lの三口フラスコに、中間体Ac2を200g、炭酸エチレン176g、炭酸カリウム34.6g、N,N-ジメチルアセトアミド176gを量り取り、130℃の油浴中で3時間反応を行った。反応後、80℃以下に冷却し、水80mLおよび50w/v%水酸化ナトリウム水溶液160mLを加え、さらに1時間反応を行った。50℃以下に冷却し、水500mLおよびMeOH500mLを加え、析出した結晶をろ過により回収した。この結晶を水で洗浄後、100℃で真空乾燥することにより化合物c1の粗結晶c1aを210g得た。¹H-NMR測定(400MHz、DMSO-d₆)を行ったところ、化合物c1を100molとしたとき、N,N-ジメチルアセトアミドおよびメタノールの含有量はいずれも1mol未満で

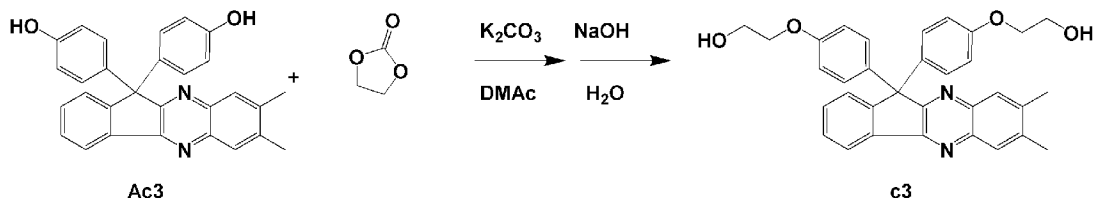
あった。

[0075] [合成例2：上述の製造方法（a2）による化合物c1の合成]

冷却管を備え付けた2Lの三口フラスコに、上述の中間体Ac1を150g、2-フェノキシエタノール450g、トルエン225mL、メタンスルホン酸180mL、ドデカンチオール2.4mLを量り取り、150℃の油浴中で2時間反応を行った。反応後、室温に冷却したのち、二層分離した有機層の上層を除去し、酢酸エチル3Lおよび水を加えて攪拌した。析出した結晶をろ取り、酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒にて再結晶を行い、結晶をろ過により回収した。この結晶を100℃で真空乾燥することにより化合物c1の粗結晶c1bを160g得た。¹H-NMR測定（400MHz、DMSO-d₆）を行ったところ、化合物c1を100molとしたとき、酢酸エチルおよびヘキサンの含有量はいずれも1mol未満であった。

[0076] [合成例3：上述の製造方法（a1）による化合物c3の合成]

[化12]



[0077] 国際公開第2020/184649号の段落[0066]、[0067]及び[0072]と同様の方法で、化合物Ac3（N，N-ジメチルアセトアミドとの溶媒和物）を得た。

次いで、上記合成例1において、化合物Ac2に代えて化合物Ac3を用いた以外は上記合成例1と同様にして、化合物c3の粗結晶c3を得た。¹H-NMR測定（400MHz、DMSO-d₆）を行ったところ、化合物c3を100molとしたとき、N，N-ジメチルアセトアミドおよびメタノールの含有量はいずれも1mol未満であった。

[0078] このように、合成例1～3により得られた粗結晶c1a、c1b及びc3はいずれも、得られた粗結晶中における溶媒の含有量が、化合物（A）10

0 モルに対して 1 モル未満であり、溶媒和していなかった。

[0079] <実施例>

[実施例 1]

冷却管を備え付けた 1 L 三口フラスコに、粗結晶 c 1 a を 20 g、テトラヒドロフラン (THF) 140 mL を加え、60℃で 1 時間攪拌させることにより粗結晶を溶解させた。次いで、吸着剤として活性炭白鷺 A (商品名、大阪ガスケミカル社製) を 1.0 g、およびキョーワード 700 SEN-S (商品名、協和化学工業社製) を 2.0 g 添加し、60℃で 2 時間攪拌した後、セライトろ過により吸着剤をろ別した。得られたろ液を 45℃に設定したエバポレーターで 80 g まで濃縮したのち、貧溶媒としてヘキサン 15 mL を加えて攪拌した。結晶の析出を確認後、氷浴中でさらに 1 時間攪拌を行い、析出した結晶を濾取し、THF : ヘキサン = 1 v : 1 v (体積基準で 1 : 1 を意味する。) の混合液 50 mL で洗浄後、100℃で真空乾燥することで、化合物 c 1 と THF の溶媒和結晶 1 を 18.0 g 得た。溶媒和結晶 1 の $^1\text{H-NMR}$ 測定 (400 MHz、DMSO- d_6) を行ったところ、化合物 c 1 を 100 モルとしたとき、THF は 35 モルであった。

[0080] [実施例 2]

上記実施例 1 において、THF を 1, 4-ジオキサンに変更した以外は実施例 1 と同様にして、化合物 c 1 と 1, 4-ジオキサンの溶媒和結晶 2 を 16.5 g 得た。溶媒和結晶 2 の $^1\text{H-NMR}$ 測定 (400 MHz、DMSO- d_6) を行ったところ、化合物 c 1 を 100 モルとしたとき、1, 4-ジオキサンは 40 モルであった。

[0081] [実施例 3]

上記実施例 1 において、THF を 4-メチルテトラヒドロピランに変更した以外は実施例 1 と同様にして、化合物 c 1 と 4-メチルテトラヒドロピランの溶媒和結晶 3 を 18.5 g 得た。溶媒和結晶 3 の $^1\text{H-NMR}$ 測定 (400 MHz、DMSO- d_6) を行ったところ、化合物 c 1 を 100 モルとしたとき、4-メチルテトラヒドロピランは 50 モルであった。

[0082] [実施例 4]

上記実施例 1 において、活性炭白鷺 A およびキョーワード 700 S E N - S を使用した不純物の吸着処理を行わなかった点以外は実施例 1 と同様にして、化合物 c 1 と T H F の溶媒和結晶 4 を 18.4 g 得た。溶媒和結晶 4 の $^1\text{H-NMR}$ 測定 (400 MHz、DMSO- d_6) を行ったところ、化合物 c 1 を 100 モルとしたとき、T H F は 41 モルであった。

[0083] [実施例 5]

上記実施例 1 において、粗結晶 c 1 a を粗結晶 c 1 b に変え、吸着剤に用いたキョーワード 700 S E N - S をキョーワード 500 S N (商品名、協和化学工業社製) に変えた以外は実施例 1 と同様にして、化合物 c 1 と T H F の溶媒和結晶 5 を 17.0 g 得た。溶媒和結晶 5 の $^1\text{H-NMR}$ 測定 (400 MHz、DMSO- d_6) を行ったところ、化合物 c 1 を 100 モルとしたとき、T H F は 35 モルであった。

[0084] [実施例 6]

上記実施例 5 において、活性炭白鷺 A およびキョーワード 500 S N を使用した不純物の吸着処理を行わなかった点以外は実施例 5 と同様にして、化合物 c 1 と T H F の溶媒和結晶 6 を 17.5 g 得た。溶媒和結晶 5 の $^1\text{H-NMR}$ 測定 (400 MHz、DMSO- d_6) を行ったところ、化合物 c 1 を 100 モルとしたとき、T H F は 35 モルであった。

[0085] [実施例 7]

上記実施例 1 において、粗結晶 c 1 a を粗結晶 c 3 に変えた以外は実施例 1 と同様にして、化合物 c 3 と T H F の溶媒和結晶 7 を 15.5 g 得た。溶媒和結晶 7 の $^1\text{H-NMR}$ 測定 (400 MHz、DMSO- d_6) を行ったところ、化合物 c 3 を 100 モルとしたとき、T H F は 33 モルであった。

[0086] [実施例 8]

上記実施例 1 において、粗結晶 c 1 a を溶解させる溶媒を、T H F 140 mL から T H F 30 mL と N, N - ジメチルアセトアミド 70 mL との混合溶媒に変えた以外は実施例 1 と同様にして、化合物 c 1 と T H F の溶媒和結

晶8を13.9g得た。溶媒和結晶8の¹H-NMR測定(400MHz、DMSO-d₆)を行ったところ、化合物c1を100モルとしたとき、THFは25モルであった。

[0087] [実施例9]

上記実施例1において、貧溶媒としてヘキサン15mLの代わりに水40mLを用いた以外は実施例1と同様にして、化合物c1とTHFの溶媒和結晶9を17.3g得た。溶媒和結晶9の¹H-NMR測定(400MHz、DMSO-d₆)を行ったところ、化合物c1を100モルとしたとき、THFは14モルであった。

[0088] [比較例1～3]

上記合成例1～3で得られた粗結晶c1a、c1b及びc3を、それぞれ比較例1～3の化合物として、以降の評価に用いた。

[0089] [評価1：吸湿性]

100℃で真空乾燥した各結晶を10mLのバイアル瓶に1.0gずつ正確に量り取り、30℃80%RH(relative humidity)に設定した高温高湿槽に24時間放置した。24時間経時前後での結晶の質量増加率(吸水率)を以下の基準に当てはめ、吸湿性を評価した。吸水率が小さいほど、結晶の吸湿性が抑制されていることを示す。表1に結果をまとめて示す。

— 評価基準 —

A：1.0質量%未満

B：1.0質量%以上2.0質量%未満

C：2.0質量%以上3.0質量%未満

D：3.0質量%以上

[0090]

[表1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	溶媒和結晶 1	溶媒和結晶 2	溶媒和結晶 3	溶媒和結晶 4	溶媒和結晶 5	溶媒和結晶 6
化合物 (A)	c 1	c 1	c 1	c 1	c 1	c 1
溶媒和物を構成する溶媒	THF	1,4-ジオキサン	4-メチルテトラヒドロピラン	THF	THF	THF
(B) / (A)	0. 35	0. 40	0. 50	0. 41	0. 35	0. 35
化合物 (A) の合成ルート	(a1)	(a1)	(a1)	(a1)	(a2)	(a2)
吸着剤	活性炭白鷺 A キョーワード 700	活性炭白鷺 A キョーワード 700	活性炭白鷺 A キョーワード 700	-	活性炭白鷺 A キョーワード 500	-
吸湿性	A	B	A	A	A	A

表 1 のつづき

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	溶媒和結晶 7	溶媒和結晶 8	溶媒和結晶 9	粗結晶 c1a	粗結晶 c1b	粗結晶 c3
化合物 (A)	c 3	c 1	c 1	c 1	c 1	c 3
溶媒和物を構成する溶媒	THF	THF	THF	-	-	-
(B) / (A)	0. 33	0. 25	0. 14	-	-	-
化合物 (A) の合成ルート	(a1)	(a1)	(a1)	(a1)	(a2)	(a1)
吸着剤	活性炭白鷺 A キョーワード 700	活性炭白鷺 A キョーワード 700	活性炭白鷺 A キョーワード 700	-	-	-
吸湿性	A	B	C	D	D	D

[0091] (表の注)

- 化合物 (A)
 - c 1 及び c 3 : 前述の化合物 (A) の具体例に記載の c 1 及び c 3
- 化合物 (A) の合成ルート

(a 1) 及び (a 2) : 前述の化合物の製造方法 (a 1) 及び (a 2)

・ 吸着材

活性炭白鷺 A : 商品名、大阪ガスケミカル社製

キョーワード 700 : キョーワード 700 SEN-S (商品名)、協和化学工業社製

キョーワード 500 : キョーワード 500 SN (商品名)、協和化学工業社製

[0092] (B) / (A) は、化合物 (A) に対する、溶媒和物を構成する溶媒中の環状エーテル化合物 (B) の、モル基準での比率を示す。

比較例 1 ~ 3 における粗結晶 c 1 a、c 1 b 及び c 3 は溶媒和していないため、溶媒和物を構成する溶媒、及び、(B) / (A) の欄を「-」で示す。

吸着材の欄における「-」は、吸着材を用いた不純物の吸着処理を行っていないことを示す。

[0093] 表 1 に示されるように、比較例 1 ~ 3 の溶媒和していない化合物 c 1 及び c 3 (粗結晶 c 1 a、c 1 b 及び c 3) は、いずれも吸水率が大きく、高い吸湿性を示していた。これらに対して、溶媒和物である実施例 1 ~ 6、8 及び 9 の化合物 c 1 (溶媒和結晶 1 ~ 6、8 及び 9) 並びに実施例 7 の化合物 c 3 (溶媒和結晶 7) はいずれも、吸水率が小さく、吸湿性が十分に抑制されていた。

[0094] 実施例 1 ~ 9 の溶媒和結晶 1 ~ 9 について、以下のようにして、HPLC (高速液体クロマトグラフ) 純度及び光透過率を測定、算出した。

[0095] [評価 2 : HPLC 純度]

島津製作所社製の高速液体クロマトグラフィー (SPD-10AV VP) を用い、下記条件にて分析を行い、ピーク面積に基づき結晶の純度を測定し、以下の基準に基づき評価した。なお、結晶が溶媒和している場合は、溶媒由来のピークは差し引いてから、HPLC 純度を算出した。表 2 に結果をまとめて示す。

(測定条件)

カラム：T S K g e l O D S - 1 0 0 Z 5 μ m (4.6 mm ϕ $\times$ 150 mm) (東ソー社製)

カラム温度：40℃

溶離液：体積比でアセトニトリル：純水：リン酸＝500：500：1の混合液を用いた。

流速：1.0 ml/min

検出波長：254 nm

注入量：10 μ L

サンプル：濃度0.20 mg/mlとなるように結晶を溶離液に溶解させたものを用いた。

— 評価基準 —

A：99.5%以上

B：99.0%以上99.5%未満

C：98.0%以上99.0%未満

D：98.0%未満

[0096] [評価3：光透過率]

島津製作所社製の分光光度計（商品名：UV-2550）を用い、下記条件にて、結晶の希釈溶液の波長420 nmにおける透過率を測定し、以下の基準に基づき評価した。420 nmにおける透過率が高いほど、結晶の黄色の着色が少ないことを示す。表2に結果をまとめて示す。

(測定条件)

セル：角型石英セル（光路長：1 cm）

サンプル：濃度50.0 mg/50 mLとなるように結晶をテトラヒドロフラン（THF）に溶解させたものを用いた。

ブランク：THF

— 評価基準 —

A：99.5%以上

B : 99.0%以上99.5%未満

C : 98.0%以上99.0%未満

D : 98.0%未満

[0097] [表2]

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
HPLC 純度	A	A	B	A	B	B	A	A	B
光透過率	A	A	A	B	B	C	A	A	B

[0098] 表 2 に示される通り、実施例 1～6、8 及び 9 の化合物 c 1（溶媒和結晶 1～6、8 及び 9）並びに実施例 7 の化合物 c 3（溶媒和結晶 7）はいずれも、純度 99.0%以上、透過率 98.0%以上であり、目的とする高い純度及び低着色性を満たしていた。

[0099] <XRD の測定>

本発明の実施例で得られた結晶と、比較例で得られた結晶の結晶形が異なることを確認するため、以下の測定条件で粉末 X 線回折（XRD）測定を行った。なお、XRD 装置としては公知の装置を用いることができ、例えば、いずれも装置名で、リガク社製の Smart Lab、Bruker 社製の D8 Discover、Malvern Panalytical 社製の Empyrean などを用いて測定することができる。

— 測定条件 —

管球： CuK α

出力： 40kV30mA

測定範囲： $2\theta = 2 \sim 60^\circ$

サンプリング間隔： 0.02°

測定速度： $5^\circ / \text{分}$

[0100] 環状エーテル化合物との溶媒和物でない比較例 1 及び 2 の化合物 c 1（粗結晶 c 1 a 及び c 1 b）の XRD 測定結果を図 1 及び 2 に、環状エーテル化合物（B）との溶媒和物である実施例 1 の化合物 c 1（溶媒和結晶 1）の XRD 測定結果を図 3 にそれぞれ示す。なお、図 1～3 のいずれにおいても特

微的なピークが見られる回折角度 $2\theta = 40^\circ$ までの回折パターンを示した。

[0101] 図1（比較例1）及び図2（比較例2）と図3（実施例1）との比較により、環状エーテル化合物との溶媒和物である溶媒和結晶1では、溶媒和物でない比較用の粗結晶c1a及びc1bの粉末X線回折測定結果のいずれとも異なるプロファイルを示し、結晶形が異なっていることがわかる。

[0102] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

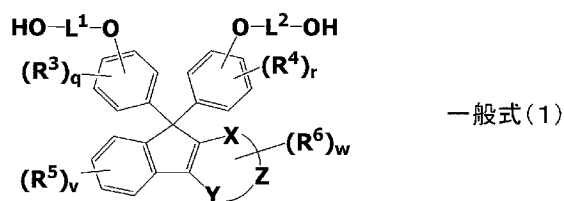
[0103] 本願は、2022年1月28日に日本国で特許出願された特願2022-11665に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

請求の範囲

[請求項1]

下記一般式（１）で表される化合物（Ａ）の溶媒和物であって、
前記溶媒和物を構成する溶媒が、炭素原子、酸素原子及び水素原子
を構成原子とする環状エーテル化合物（Ｂ）を含み、
前記化合物（Ｂ）の比率が、前記化合物（Ａ）１モル当たり０．０
５～２．０モルである、溶媒和物。

[化1]



上記式中、X及びYは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又は炭素原子を示す。ただし、X及びYの少なくとも１つは窒素原子を示す。

Zは－X－C＝C－Y－とともに５～７員の芳香環を形成する原子群であって、炭素原子及びヘテロ原子から選択される原子群を示す。

L¹及びL²は炭素数２～４のアルキレン基を示す。

R³～R⁶は置換基を示す。

q、r及びvは０～４の整数である。

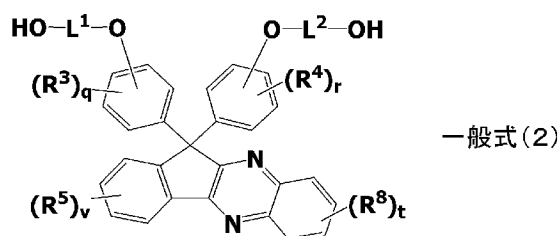
wは０以上の整数であり、wの最大数は、－X－C＝C－Y－とZが形成する芳香環に置換可能な置換基の最大数である。

ただし、vが２～４の整数である場合、複数のR⁵が互いに連結して環を形成することはない。

[請求項2]

前記化合物（Ａ）が、下記一般式（２）で表される、請求項１に記載の溶媒和物。

[化2]



上記式中、 L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^5$ 、 q 、 r 及び v は、それぞれ前記一般式 (1) における L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^5$ 、 q 、 r 及び v と同義である。

R^8 は置換基を示す。

t は 0 ～ 4 の整数である。

[請求項3] 前記化合物 (B) がテトラヒドロフラン化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の溶媒和物。

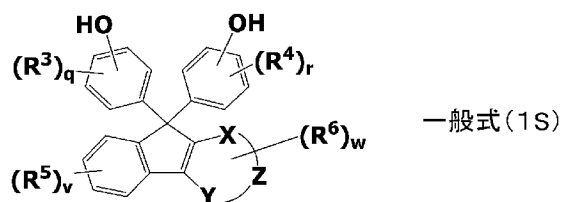
[請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の溶媒和物の製造方法であって、

前記化合物 (A) が前記化合物 (B) を含む溶媒に溶解している溶液から、前記化合物 (A) を晶析することを含む、溶媒和物の製造方法。

[請求項5] 前記化合物 (A) が前記化合物 (B) を含む溶媒に溶解している溶液について、吸着剤を用いた不純物の吸着処理工程を行ったのちに、前記化合物 (A) を晶析することを含む、請求項 4 に記載の溶媒和物の製造方法。

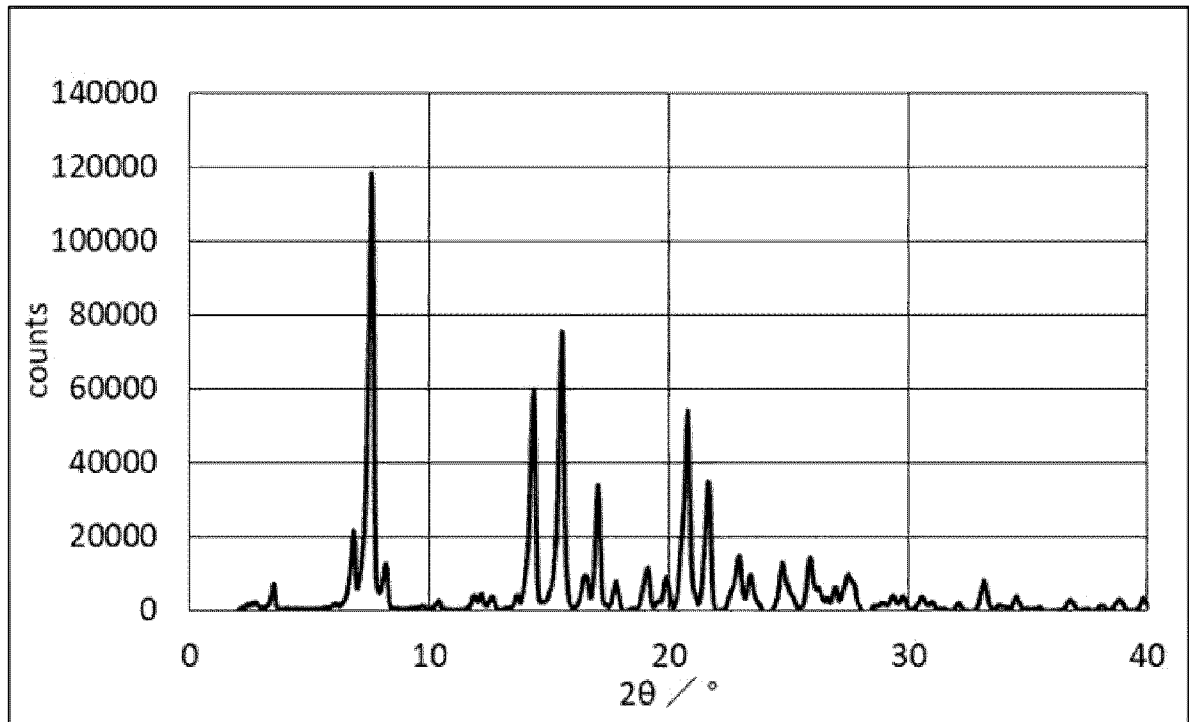
[請求項6] 塩基性化合物の存在下で、下記一般式 (1 S) で表されるビスフェノール化合物と環状炭酸エステル化合物とを反応させて前記化合物 (A) を製造することを含む、請求項 4 又は 5 に記載の溶媒和物の製造方法。

[化3]

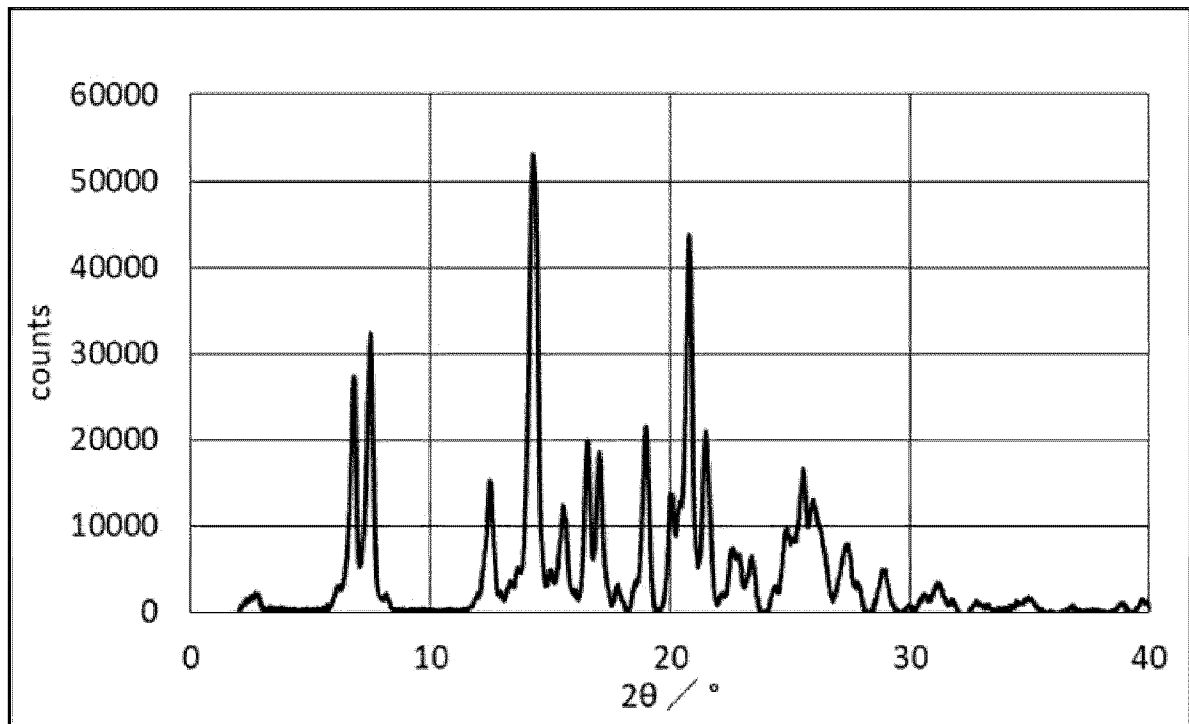


上記式中、 $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及び w は、それぞれ前記一般式 (1) における $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及び w と同義である。

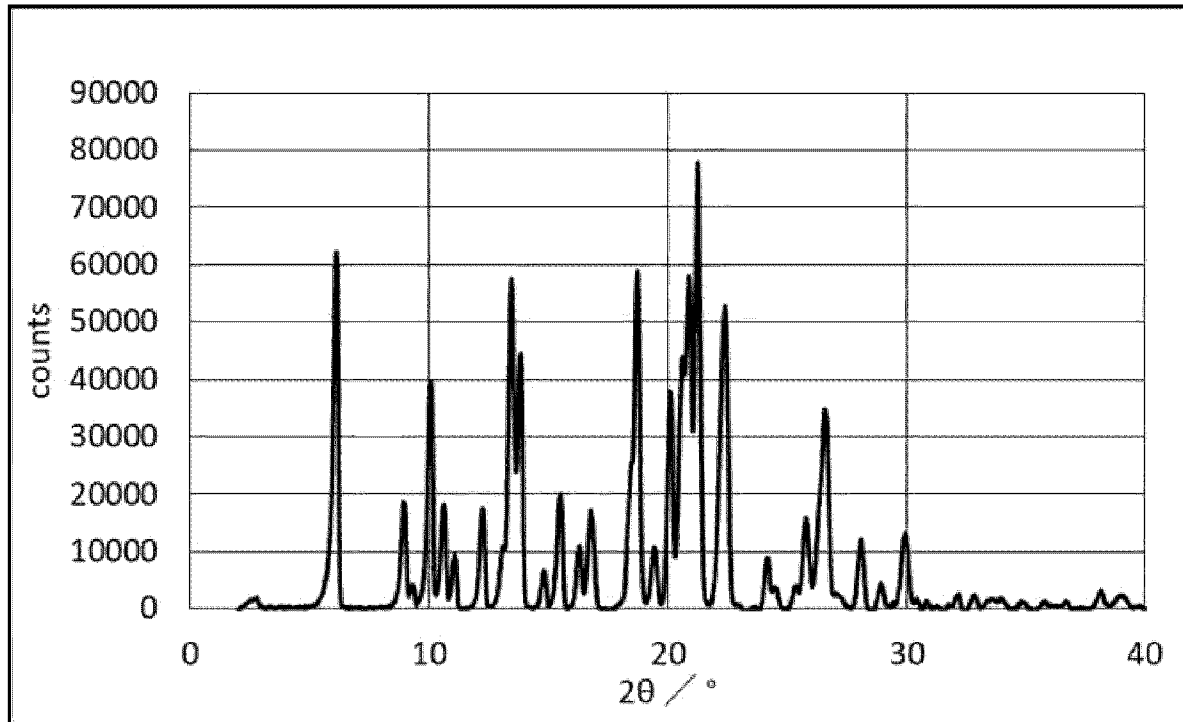
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07D 241/38**(2006.01)i

FI: C07D241/38 CSP

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)

C07D241/38, C07D221/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/184649 A1 (FUJIFILM CORP.) 17 September 2020 (2020-09-17) claim 1, paragraph [0064]	1-6
A	WO 2019/035461 A1 (FUJIFILM CORP.) 21 February 2019 (2019-02-21) claim 1, paragraph [0128]	1-6
A	WO 2017/146022 A1 (FUJIFILM CORP.) 31 August 2017 (2017-08-31) claim 1, example 4	1-6
A	WO 2018/168233 A1 (FUJIFILM CORP.) 20 September 2018 (2018-09-20) claim 1	1-6
A	WO 2017/115649 A1 (FUJIFILM CORP.) 06 July 2017 (2017-07-06) claim 1	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

10 February 2023

Date of mailing of the international search report

21 February 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/001808

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/184649	A1	17 September 2020	CN 113508107 A claim 1, paragraph [0144]	
WO	2019/035461	A1	21 February 2019	US 2020/0181061 A1 claim 1, paragraph [0170] CN 111051363 A claim 1, paragraph [0221]	
WO	2017/146022	A1	31 August 2017	US 2018/0362709 A1 claim 1, example 4	
WO	2018/168233	A1	20 September 2018	(Family: none)	
WO	2017/115649	A1	06 July 2017	US 2018/0305486 A1 claim 1 CN 108473436 A claim 1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 241/38(2006.01)i FI: C07D241/38 CSP		
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）） C07D241/38, C07D221/18		
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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
A	WO 2020/184649 A1 (富士フイルム株式会社) 17.09.2020 (2020 - 09 - 17) 請求項 1、[0064]	1 - 6
A	WO 2019/035461 A1 (富士フイルム株式会社) 21.02.2019 (2019 - 02 - 21) 請求項 1、[0128]	1 - 6
A	WO 2017/146022 A1 (富士フイルム株式会社) 31.08.2017 (2017 - 08 - 31) 請求項 1、実施例 4	1 - 6
A	WO 2018/168233 A1 (富士フイルム株式会社) 20.09.2018 (2018 - 09 - 20) 請求項 1	1 - 6
A	WO 2017/115649 A1 (富士フイルム株式会社) 06.07.2017 (2017 - 07 - 06) 請求項 1	1 - 6
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 10.02.2023		国際調査報告の発送日 21.02.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 長部 喜幸 4P 3229 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/001808

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/184649	A1	17.09.2020	CN	113508107	A	
				請求項 1、[0144]			
WO	2019/035461	A1	21.02.2019	US	2020/0181061	A1	
				請求項 1、[0170]			
				CN	111051363	A	
				請求項 1、[0221]			
WO	2017/146022	A1	31.08.2017	US	2018/0362709	A1	
				請求項 1、実施例 4			
WO	2018/168233	A1	20.09.2018	(ファミリーなし)			
WO	2017/115649	A1	06.07.2017	US	2018/0305486	A1	
				請求項 1			
				CN	108473436	A	
				請求項 1			