

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4663324号
(P4663324)

(45) 発行日 平成23年4月6日 (2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月14日 (2011.1.14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 333/76 (2006.01)

C O 7 D 333/76 C S P

C O 7 D 339/08 (2006.01)

C O 7 D 339/08

C O 8 G 65/02 (2006.01)

C O 8 G 65/02

C O 8 G 59/68 (2006.01)

C O 8 G 59/68

C O 8 F 2/50 (2006.01)

C O 8 F 2/50

請求項の数 39 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2004-560739 (P2004-560739)
 (86) (22) 出願日 平成15年12月10日 (2003.12.10)
 (65) 公表番号 特表2006-518332 (P2006-518332A)
 (43) 公表日 平成18年8月10日 (2006.8.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/039098
 (87) 国際公開番号 W02004/055000
 (87) 国際公開日 平成16年7月1日 (2004.7.1)
 審査請求日 平成18年11月30日 (2006.11.30)
 (31) 優先権主張番号 0229081.5
 (32) 優先日 平成14年12月12日 (2002.12.12)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 596024024
 サン・ケミカル・コーポレーション
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O
 7024 フォート リー ブリッジ ブ
 ラザ サウス 222
 (73) 特許権者 306007369
 ハーリヒィ シャーン ローレンス
 英国 エムイー5 9ディーディー ケン
 ト チャタム ワルダースレード ファガ
 ス クローズ 6
 (73) 特許権者 306007358
 ロワット ブライアン
 英国 エムイー16 Oディーキュー ケ
 ント メイドストーン ケスウィック ド
 ライブ 16

最終頁に続く

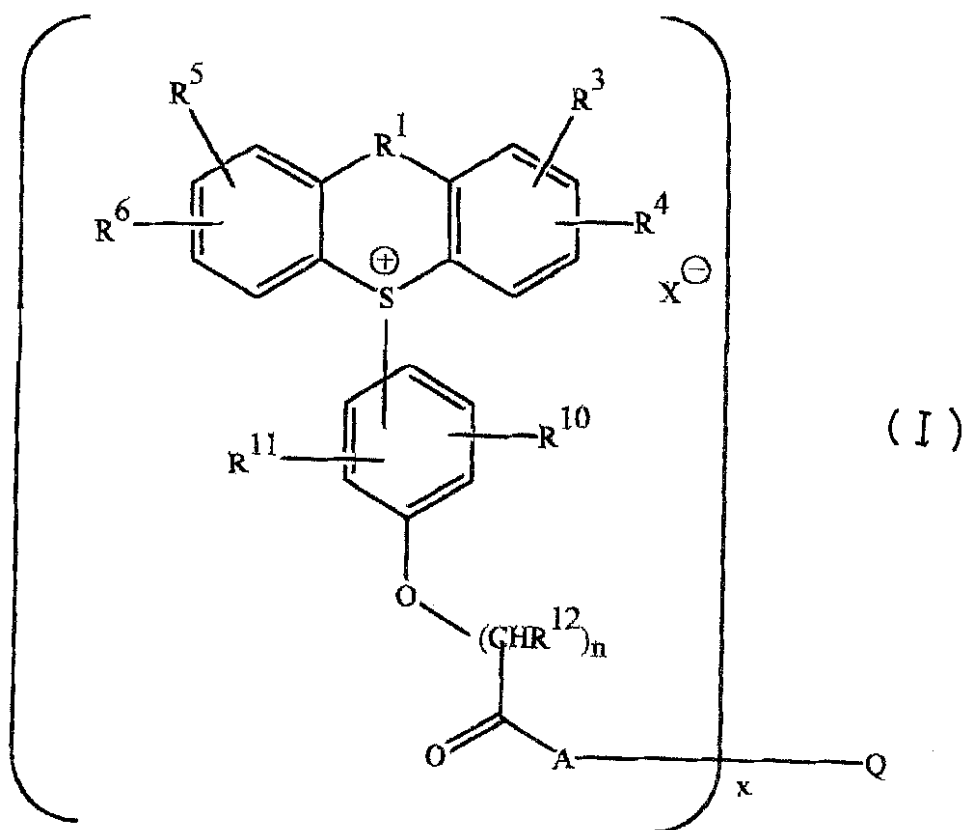
(54) 【発明の名称】 多官能性カチオン性光開始剤、それらの調製および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 (I) を有する化合物：

【化 1】



R^1 は直接結合、酸素原子、 $>CH_2$ 基、硫黄原子、 $>C=O$ 基、 $-(CH_2)_2$ - 基、あるいは式 $-N-R^a$ 、(式中 R^a は水素原子あるいは $C_1 - C_{12}$ アルキル基を表わす) を表し；

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、独立に水素原子および以下において定義される置換基 α から選択され；

R^{10} 、および R^{11} は、独立に水素原子、ヒドロキシ基および $C_1 - C_4$ アルキル基から選択され；

前記の置換基 α は： $C_1 - C_{20}$ アルキル基、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$ アルケニル基、ハロゲン原子、ニトリル基、ヒドロキシル基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_7 - C_{13}$ アルアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_7 - C_{13}$ アルアルキルオキシ基、 $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル基、カルボキシ基、 $C_2 - C_7$ カルボキシアルコキシ基、 $C_2 - C_7$ アルコキシカルボニル基、 $C_7 - C_{13}$ アリールオキシカルボニル基、 $C_2 - C_7$ アルキルカルボニルオキシ基、 $C_1 - C_6$ アルカンスルホニル基、 $C_6 - C_{10}$ アレンスルホニル基、 $C_1 - C_6$ アルカノイル基、または $C_7 - C_{11}$ アリールカルボニル基であり；

n は 1 から 12 の数であり；

R^{12} は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 n が 1 よりも大きい時には R^{12} により表される基または原子は互いに同じであるか又は異なっていることができる；

A は、 $-[O(CHR^{13}CHR^{14})_a]_y-$ 、 $-[O(CH_2)_bCO]_y-$ 、または $-[O(CH_2)_bCO]_{(y-1)}-[O(CHR^{13}CHR^{14})_a]-$ を表し、式中、 R^{13} と R^{14} の一つは水素原子を表し、他の一つは水素原子、メチル基またはエチル基を表す；

a は 1 から 2 の数であり；

b は 4 から 5 の数であり；

Q はエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセロール、

トリメチロールプロパン、ジ - トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、またはジ - ペンタエリトリールの残基であり；

x は 1 よりも大きく、Q における利用可能なヒドロキシ基の数よりも大きくはない数であり；

y は 1 から 10 の数であり；

X⁻ はアニオンを表す。

【請求項 2】

x が 1 よりも大きい 2 よりも大きくない数であり、y は 1 から 10 の数である；または x が 2 よりも大きい数であり、y は 3 から 10 の数である、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】

n が 1 から 6 の数である、請求項 1 または 2 記載の化合物。

【請求項 4】

n が 1 である、請求項 1 または 2 記載の化合物。

【請求項 5】

R^{1 2} が水素原子を表す、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 6】

n が 2 から 6 の数であり、R^{1 2} のひとつが水素原子またはメチルもしくはエチル基を表し、他の 1 つ又は複数の R^{1 2} が水素原子を表す、請求項 1 または 2 記載の化合物。

【請求項 7】

y が 3 から 10 の数である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 8】

A が - [O (C H R^{1 3} C H R^{1 4})_a]_y - の式の基を表し、a は 1 から 2 の数であり、y は 3 から 10 の数である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 9】

A が - [O C H₂ C H₂]_y - 、 - [O C H₂ C H₂ C H₂ C H₂]_y - 、または - [O C H (C H₃) C H₂]_y - の式の基を表し、y は 3 から 10 の数である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 10】

A が - [O (C H₂)_b C O]_y - の式の基を表し、b は 4 から 5 の数であり、y は 3 から 10 の数である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 11】

A が - [O (C H₂)_b C O]_(y-1) - [O (C H R² C H R¹)_a] - の式の基を表し、a は 1 から 2 の数であり、b は 4 から 5 の数であり、y は 3 から 10 の数である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 12】

x が 2 であり、y が 1 から 10 の数である、請求項 1 から 11 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 13】

y が 3 から 6 の数である、請求項 1 から 12 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 14】

残基 Q - (A -)_x が、2000 以下の分子量を有する、請求項 1 から 13 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 15】

残基 Q - (A -)_x が、1200 以下の分子量を有する、請求項 14 記載の化合物。

【請求項 16】

残基 Q - (A -)_x が、1000 以下の分子量を有する、請求項 15 記載の化合物。

【請求項 17】

残基 Q - (A -)_x が、800 以下の分子量を有する、請求項 16 記載の化合物。

【請求項 18】

R³、R⁴、R⁵ および R⁶ が、水素原子、C₁ - C₁₀ アルキル基、C₁ - C₁₀ アル

10

20

30

40

50

コキシ基、ハロゲン原子、および $C_3 - C_8$ シクロアルキル基から独立に選択される、請求項 1 から 17 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 19】

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の 3 個又は 4 個が、水素原子である、請求項 1 から 18 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 20】

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の 1 個以上が、エチルまたはイソプロピル基である、請求項 18 記載の化合物。

【請求項 21】

R^{10} および R^{11} の 2、3、又は 4 個が、水素原子である、請求項 1 から 20 のいずれか 1 項記載の化合物。 10

【請求項 22】

R^{10} および R^{11} のすべてが、水素原子である、請求項 1 から 20 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 23】

R^1 が $>C=O$ 、硫黄原子、または直接結合を表す、請求項 1 から 22 のいずれか 1 項記載の化合物。

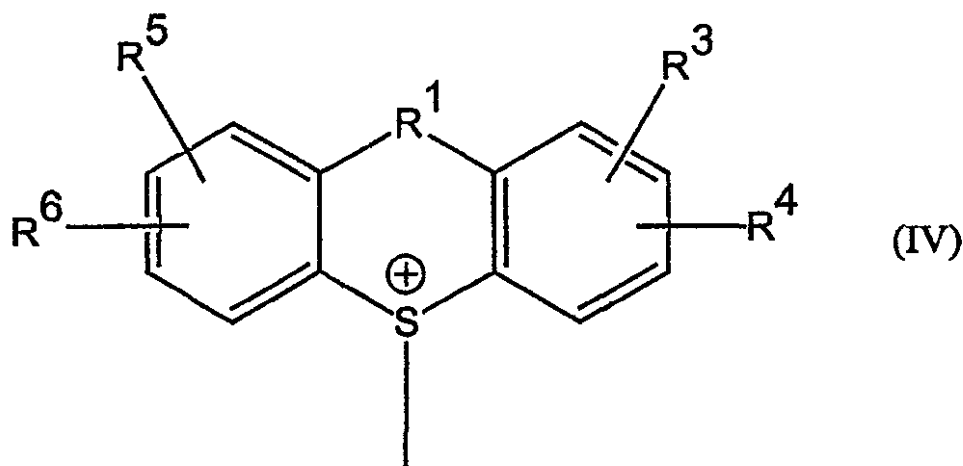
【請求項 24】

R^1 が $>C=O$ 基を表す、請求項 23 記載の化合物。

【請求項 25】 20

式 (I) の化合物の一部が式 (IV) を有する、請求項 1 から 22 のいずれか 1 項記載の化合物：

【化 2】



式中、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は請求項 1 で定義したとおりであり、式 (IV) は、置換または非置換の、チアンスレン、ジベンゾチオフエン、チオキサントン、チオキサテン、フェノキサチン、フェノチアジン、または N - アルキルフェノチアジンの残基である。 40

【請求項 26】

前記の残基が置換または非置換のチオキサントンである、請求項 25 記載の化合物。

【請求項 27】

前記の残基が置換または非置換のチアンスレンである、請求項 25 記載の化合物。

【請求項 28】

前記の残基が置換または非置換のジベンゾチオフエンである、請求項 25 記載の化合物。

【請求項 29】

前記の残基が置換または非置換のフェノキサチンである、請求項 25 記載の化合物。 50

【請求項 30】

前記の残基が置換または非置換のフェノチアジン、またはN-アルキルフェノチアジンである、請求項 25 記載の化合物。

【請求項 31】

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のそれぞれが同じかまたは異なり、それぞれが水素原子または 1 から 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり； R^{10} 、および R^{11} は水素原子を表し；A は $-[OCH_2CH_2CH_2CH_2]_y-$ の式の基を表し；および Q はブチレングリコールの残基を表す、請求項 1 から 30 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 32】

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のそれぞれが同じかまたは異なり、それぞれが水素原子または 1 から 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり； R^{11} は水素原子を表し；A は $-[OCH_2CH_2CH_2CH_2]_y-$ の式の基を表し；および Q はブチレングリコールの残基を表す、請求項 1 記載の化合物。

10

【請求項 33】

X^- が、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $R^aB(Ph)_3^-$ [式中、 R^a は $C_1 - C_6$ アルキル基を表わし、Ph はフェニル基を表す]、 $R^bSO_3^-$ 、[式中、 R^b は、 $C_1 - C_6$ アルキル基またはハロアルキル基、またはアリール基を表わす]、 ClO_4^- または $ArSO_3^-$ [式中、Ar はアリール基を表わす] を表す、請求項 1 から 32 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 34】

X^- が PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、または BF_4^- 基を表す、請求項 32 記載の化合物。

20

【請求項 35】

X^- が PF_6^- を表す、請求項 33 記載の化合物。

【請求項 36】

(a) 重合可能なモノマー、プレポリマー、またはオリゴマー；および (b) 請求項 1 から 35 のいずれか 1 項に記載された、式 (I) の化合物である光開始剤；を含むエネルギー硬化可能な組成物。

【請求項 37】

請求項 36 記載の組成物を硬化エネルギーに暴露することによる、硬化されたポリマー組成物の調製方法。

30

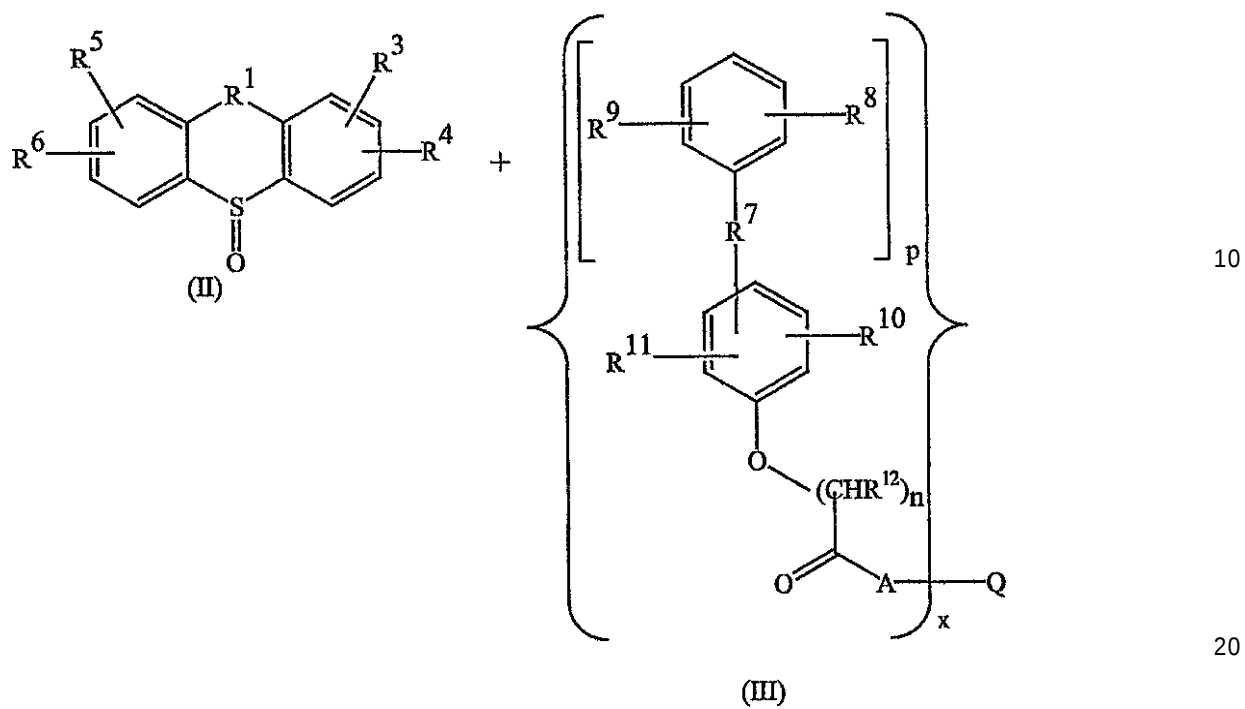
【請求項 38】

硬化エネルギーが紫外線である、請求項 37 記載の方法。

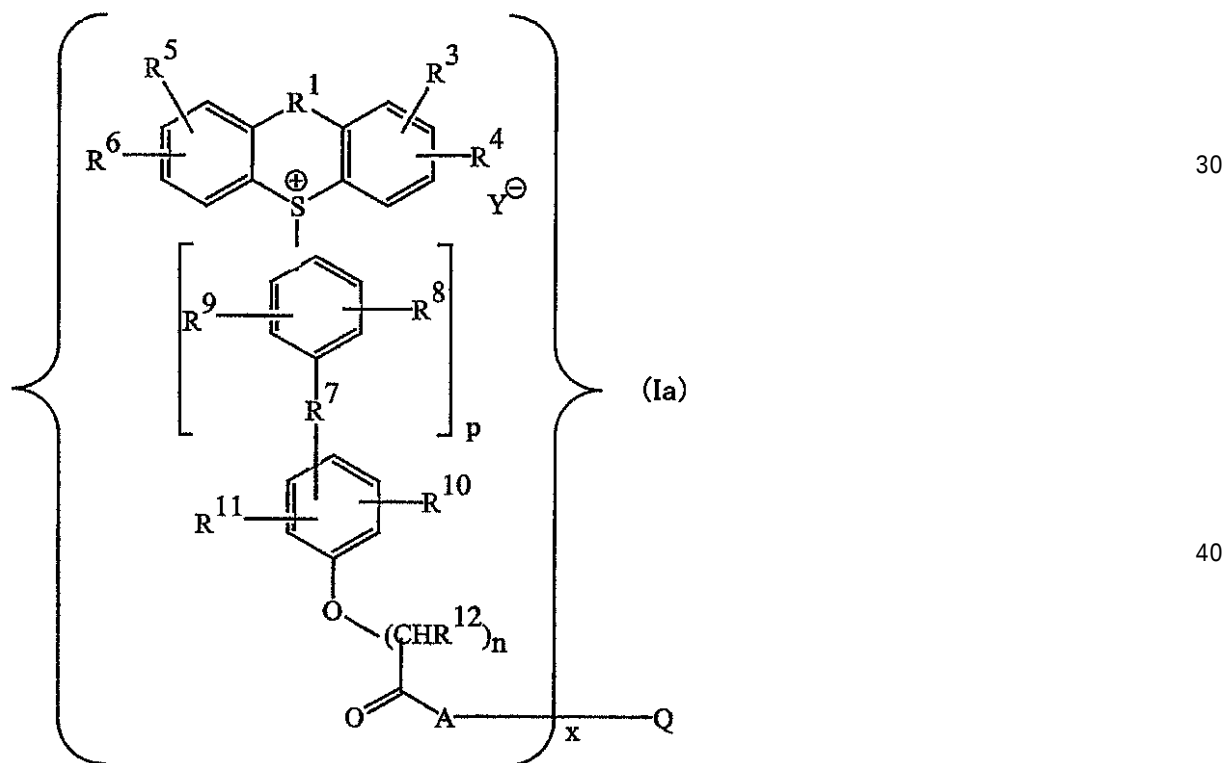
【請求項 39】

式 (II) を有する化合物と式 (III) を有する化合物との反応により得られる式 (I) を有する化合物：

【化 3】



【化 4】



式 (I a) において、式 (I I) 中の硫黄原子は式 (I I I) の化合物中のベンゼン環に結合し；

R^1 は直接結合、酸素原子、 $>CH_2$ 基、硫黄原子、 $>C=O$ 基、 $-(CH_2)_2$ - 基、あるいは式 $-N-R^a$ 、(式中 R^a は水素原子あるいは $C_1 - C_{12}$ アルキル基を表わす

10

20

30

40

50

を)を表し；

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、独立に水素原子および以下において定義される置換基 α から選択され；

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、および R^{11} は、独立に水素原子、ヒドロキシ基および $C_1 - C_4$ アルキル基、非置換のフェニルもしくは $C_1 - C_4$ アルキル基および $C_1 - C_4$ アルコキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基により置換されたフェニル基から選択され；

または R^9 および R^{11} は一緒になって、それらが結合しているベンゼン環と縮合環を形成し；

R^7 は直接結合、酸素原子、または $-CH_2-$ 基を表し；

p は0または1であり；

前記の置換基 α は： $C_1 - C_{20}$ アルキル基、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$ アルケニル基、ハロゲン原子、ニトリル基、ヒドロキシル基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_7 - C_{13}$ アルアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_7 - C_{13}$ アルアルキルオキシ基、 $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル基、カルボキシ基、 $C_2 - C_7$ カルボキシアルコキシ基、 $C_2 - C_7$ アルコキシカルボニル基、 $C_7 - C_{13}$ アリールオキシカルボニル基、 $C_2 - C_7$ アルキルカルボニルオキシ基、 $C_1 - C_6$ アルカンスルホニル基、 $C_6 - C_{10}$ アレンスルホニル基、 $C_1 - C_6$ アルカノイル基、または $C_7 - C_{11}$ アリールカルボニル基であり；

n は1から12の数であり；

R^{12} は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 n が1よりも大きい時には R^{12} により表される基または原子は互いに同じであるか又は異なっていることができる；

A は、 $-[O(CHR^{13}CHR^{14})_a]_y-$ 、 $-[O(CH_2)_bCO]_y-$ 、または $-[O(CH_2)_bCO]_{(y-1)}-[O(CHR^{13}CHR^{14})_a]-$ を表し、式中、 R^{13} と R^{14} の一つは水素原子を表し、他の一つは水素原子、メチル基またはエチル基を表す；

a は1から2の数であり；

b は4から5の数であり；

Q はエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ジ-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、またはジ-ペンタエリトリールの残基であり；

x は1よりも大きく、 Q における利用可能なヒドロキシ基の数よりも大きくはない数であり；

y は1から10の数であり；

X^- はアニオンを表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多官能性のカチオン性光開始剤として有用な一連の新規なスルホニウム塩類に関し、特に印刷インキおよびワニスのような表面コーティング用途での使用において有用であり、これは放射線によって開始される重合によって硬化されるように意図される。

【0002】

光硬化可能な組成物は、通常紫外線である、放射線で露光されることによって硬化され、たとえば、ロール塗装またはカーテンコーティングのような適切な技術によって木材、金属あるいは同様の基体に適用されることが出来るラッカーがあげられる。さらに、例えば、凸版活字印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷、インクジェットあるいはフレキソ印刷のような技術によって適用されるインキとして配合されることが出来る。特別の印刷技術に依存して、紙、ボード、ガラス、プラスチック材料あるいは金属を含む広範囲の基体に印刷が適用可能である。他の応用範囲としては接着剤、粉体塗料、回路板およびマイクロエレクトロニクス製品、ステレオリソグラフィ、複合物、光

10

20

30

40

50

ファイバーおよび液晶を含む。

【0003】

モノマー、オリゴマーあるいはプレポリマー中の重合の開始は多くの方法で達成されることができる。そのような1つの方法は例えば紫外線のような放射線の照射または電子ビームによる方法である。放射線の照射による場合には、重合可能な組成物が、一般に「光開始剤」と呼ばれる開始剤を含むことが通常必要である。このプロセスの中で使用することができる2つのメインタイプの硬化の化学があり、それはフリーラジカルおよびカチオン性のものである。カチオン性硬化は多くの長所を持つが、その欠点、特に使用される光開始剤に関して欠点が、少数の用途にのみ使用されるようにしている。頻繁に使用されるカチオン性重合開始剤は有機のヨードニウム塩類あるいはスルホニウム塩類のいずれかである。

10

【0004】

簡潔には、照射された時にスルホニウムカチオン重合開始剤が作用するメカニズムは、それが励起状態を形成し、ついでそれが分解し、ラジカルカチオンを放出するというものである。このラジカルカチオンは溶媒あるいは別の水素原子供与体と反応し、プロトニック酸を生成する。活性な種はプロトニック酸である。しかしながら、スルホニウム塩類の分解生成物中に、ジフェニルスルフィドのような芳香族スルフィドが存在し、それは悪臭があり、健康上有害なものでありうる。また、ベンゼンのようなより低級の芳香族炭化水素も存在し、それは潜在的に発癌性である。一般に使用されるヨードニウム塩の多くは分解してベンゼン、トルエンあるいはイソプチルベンゼンのような揮発性の物質を与える。これは、そのようなカチオン性光開始剤を使用することができる用途に厳しい制限を与える。例えば、それらは食物用のパッケージングあるいは食物と接触する類似のものの上の印刷インキの中で使用することができないし、ある場合には、パッケージングが消費者によって扱われる場合に、全く使用することができない。確かに、産業が健康問題にさらに意識が高くなるにつれ、そのような化合物を使用するのはますます難しくなり、したがって、光開始剤としての使用に適当であり、その分解物が一般に安全であると認められる化合物を見つけるという、緊急の必要性がある。

20

【0005】

しかしながら、これは、重要であるが、カチオン光開始剤として使用される化合物の選択上のただ一つの制約ではない。健康に関する問題の考察をしなくとも、公知のカチオン光開始剤の分解産物は悪臭を有し、不愉快な臭気が最小限にされることは非常に望ましい。これは、分解産物が比較的揮発性であり臭気を有さないべきであるという要望に結びつく。もちろん、カチオン光開始剤は、また、単離された化合物として、また未硬化のコーティング配合物中において、十分に安定でなければならない。さらに、それらは未硬化のコーティング配合物の他の成分中へ可溶であるか、または混和可能でなければならない。最後に、それらは、理想的には増感剤の使用なしで、適当な波長範囲で、かつ十分に広い波長範囲で放射線を吸収することができるべきである。

30

【0006】

その上に、カチオン光開始剤の性質は硬化されたコーティングの特性に大きな影響を及ぼすことができる。カチオン光開始剤は、完全に硬化され、硬く、一般的な溶剤および酷使に耐性のあるコーティングを生産するべきである。

40

最後に、カチオン光開始剤として使用される化合物の製造に関連して、製造が比較的簡単で安価であるべきであるという必要をはじめとして、多くの実際的な問題がある。

【0007】

したがって、放射線硬化の際に悪臭を生ぜず、また有毒な副産物、特にジフェニルスルフィドおよびベンゼンを生成せず、そして食物と接触する場合があるパッケージングの印刷のために使用されることができるカチオン光開始剤を提供することは望ましい。さらに、光開始剤が次の特性を所有することはこの分野で共通に望まれるものである：良好な溶解度、良好な硬化特性、基板への良好な接着および適当なコスト。

意外なことではないが、しばしば矛盾するこれらのすべての要求に応じることは容易で

50

はなく、また、我々は今まで利用可能な完全に満足のできる商業的解決を知らない。

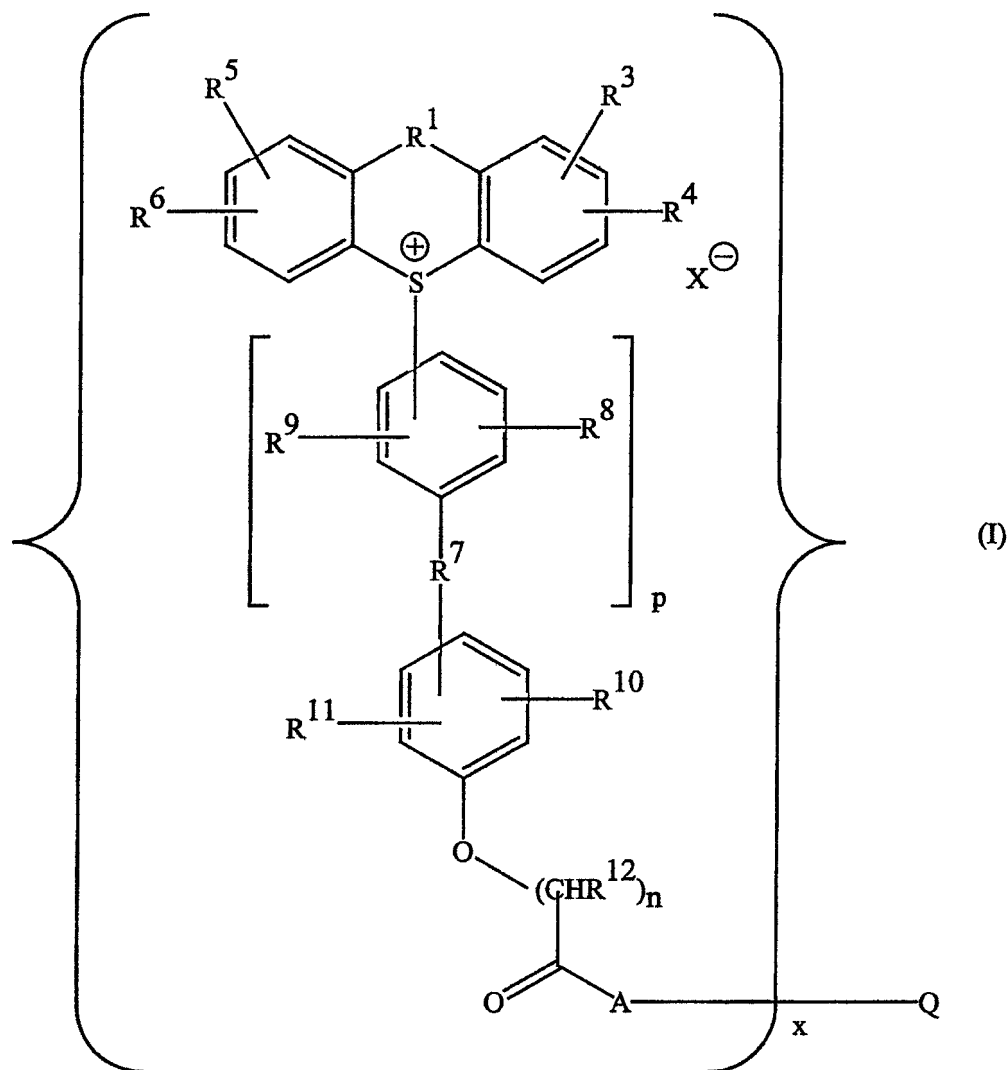
【0008】

しかしながら、我々は、チオキサントンおよび類似の縮合環化合物の一連の新しい誘導体を発見した。その分解生成物はフリーラジカル光開始剤として広く使用され、その安全性に疑いのない例を含んでいる。さらに、これらの化合物の多くは、コーティング組成物中に良好な溶解度を有し、優れた硬化という長所を併せ持つ。

【0009】

すなわち、本発明は、式(I)の化合物およびそれらのエステルである光開始剤化合物を提供する：

【化1】



【0010】

式中、 R^1 は直接結合、酸素原子、 $>CH_2$ 基、硫黄原子、 $>C=O$ 基、 $-(CH_2)_2$ - 基、あるいは式 $-N-R^a$ の基（式中 R^a は水素原子あるいは $C_1 - C_{12}$ アルキル基を表わす）を表し；

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、独立に水素原子および以下において定義される置換基 α から選択され；

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、および R^{11} は、独立に水素原子、ヒドロキシ基および $C_1 - C_4$ アルキル基、非置換のフェニルもしくは $C_1 - C_4$ アルキル基および $C_1 - C_4$ アルコキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基により置換されたフェニル基が

10

20

30

40

50

ら選択され；または R^9 および R^{11} は一緒になって、それらが結合しているベンゼン環と縮合環を形成し；

R^7 は直接結合、酸素原子、または $-CH_2-$ 基を表し；

p は 0 または 1 であり；

前記の置換基 α は： $C_1 - C_{20}$ アルキル基、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{20}$ アルケニル基、ハロゲン原子、ニトリル基、ヒドロキシ基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_7 - C_{13}$ アルアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_7 - C_{13}$ アルアルキルオキシ基、 $C_8 - C_{12}$ アリールアルケニル基、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル基、カルボキシ基、 $C_2 - C_7$ カルボキシアルコキシ基、 $C_2 - C_7$ アルコキシカルボニル基、 $C_7 - C_{13}$ アリールオキシカルボニル基、 $C_2 - C_7$ アルキルカルボニルオキシ基、 $C_1 - C_6$ アルカンスルホニル基、 $C_6 - C_{10}$ アレンスルホニル基、 $C_1 - C_6$ アルカノイル基、または $C_7 - C_{11}$ アリールカルボニル基であり；

n は 1 から 12 の数であり；

R^{12} は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 n が 1 よりも大きい時には R^{12} により表される基または原子は互いに同じであるか又は異なっていることができる；

A は、 $-[O(CHR^{13}CHR^{14})_a]_y-$ 、 $-[O(CH_2)_bCO]_y-$ 、または $-[O(CH_2)_bCO]_{(y-1)}-[O(CHR^{13}CHR^{14})_a]-$ を表し、式中、 R^{13} と R^{14} の一つは水素原子を表し、他の一つは水素原子、メチル基またはエチル基を表す；

a は 1 から 2 の数であり；

b は 4 から 5 の数であり；

Q は 2 から 6 個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物の残基であり；

x は 1 よりも大きく、 Q における利用可能なヒドロキシ基の数よりも大きくはない数である；

y は 1 から 10 の数である；

X^- はアニオンを表す。

【0011】

これらの化合物は、たとえば UV のようなエネルギー中で硬化可能なコーティング組成物、例えばワニス、ラッカー、および印刷インキ、とりわけ印刷インキ中で使用される光開始剤として有用である。

【0012】

上述のように、本発明の化合物は放射線硬化可能なコーティング組成物のためのカチオン性光開始剤として使用することができる。

したがって、本発明はさらに：

(a) 重合可能なモノマー、プレポリマーあるいはオリゴマー、特に酸触媒開環重合を行う物質、たとえば、例えばエポキシド（オキシラン）もしくはオキセタン、またはビニルもしくはプロペニルエーテルのようなエチレン性不飽和物質、および

(b) 上に定義された、式 (I) の化合物であるカチオン性光開始剤、あるいはそれらのエステル、を含むエネルギー硬化可能組成物を提供する。

【0013】

本発明はさらに、本発明の組成物を硬化エネルギー、好ましくは紫外線に暴露することにより、硬化されたポリマー組成物を調製する方法を提供する。

好ましくは、 x が 1 よりも大きい 2 よりも大きくない時、 y は 1 から 10 の数であり； x が 2 よりも大きい時、 y は 3 から 10 の数である。

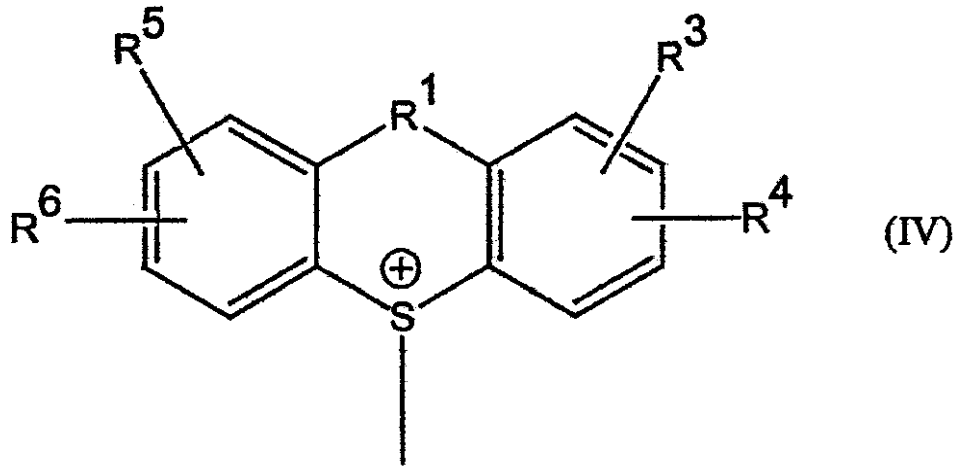
【0014】

R^1 が式 $-N-R^a$ の基を表わす場合、 R^a は水素原子または 1 から 12 個、より好ましくは 1 から 6 個、もっとも好ましくは 1 から 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、たとえば、前記の数の炭素原子を有し、以下において R^3 等に関連して記載される任意のアルキル基であり、好ましくは水素原子またはメチルもしくはエチル基である。

【0015】

しかし、 R^1 が $>C=O$ 基、硫黄原子、または直接結合である化合物がもっとも好ましく、特に R^1 が $>C=O$ 基であるものが好ましい。より好ましいものは、式 (I) において式 (IV) :

【化 2】



【0016】

の残基が、置換もしくは非置換のチアンスレン、ジベンゾチオフェン、チオキサントン、チオキサテン、フェノキサチン、またはフェノチアジンの残基である化合物、特に該残基が置換もしくは非置換のチオキサントンである化合物である。

p が 0 である化合物が特に好ましい。

【0017】

R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 が、1 から 20 個の炭素原子を有するアルキル基を表す場合、好ましくは 1 から 10 個、より好ましくは 1 から 6 個、もっとも好ましくは 1 から 3 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、直鎖または分岐鎖であることができる。そのような基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、2-メチルブチル、1-エチルプロピル、4-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-メチルペンチル、1-メチルペンチル、3,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、ペンタデシル、オクタデシル、ノナデシル、およびイコシル基が挙げられる。好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、および *t*-ブチル基であり、もっとも好ましくはエチルまたはイソプロピル基である。

【0018】

R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 が、1 から 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基を表す場合、好ましくは 1 から 10 個、より好ましくは 1 から 6 個、もっとも好ましくは 1 から 3 個の炭素原子を有するアルコキシ基を表し、直鎖または分岐鎖であることができる。そのような基の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、2-メチルブトキシ、1-エチルプロポキシ、4-メチルペンチルオキシ、3-メチルペンチルオキシ、2-メチルペンチルオキシ、1-メチルペンチルオキシ、3,3-ジメチルブトキシ、2,2-ジメチルブトキシ、1,1-ジメチルブトキシ、1,2-ジメチルブトキシ、1,3-ジメチルブトキシ、2,3-ジメチルブトキシ、2-エチルブトキシ、ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキ

シ、ペンタデシルオキシ、オクタデシルオキシ、ノナデシルオキシ、およびイコシルオキシ基が挙げられる。好ましくはメトキシ、エトキシ、*t*-ブトキシ、および2-エチルヘキシルオキシ基であり、もっとも好ましくは2-エチルヘキシルオキシ基である。

【0019】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、2から20個の炭素原子を有するアルケニル基を表す場合、好ましくは2から10個、より好ましくは2から6個、もっとも好ましくは2から4個の炭素原子を有するアルケニル基を表し、直鎖または分岐鎖であることができる。そのような基の例としては、ビニル、1-プロペニル、アリル、イソプロペニル、メタアリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ドデセニル、トリデセニル、ペンタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、およびイコセニル基が挙げられる。好ましくはアリル、メタアリル、およびブテニル基であり、もっとも好ましくはアリル基である。

10

【0020】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、ハロゲン原子を表す場合、たとえば、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素であることができ、好ましくは塩素原子である。

【0021】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、アリール基を表す場合、これは1つ又は複数の芳香族炭素環(1つよりも多い場合に、それらは互いに縮合することができる)中に6から10個の炭素原子を有する。そのような基は置換または非置換であることができ、置換されている場合には、1つ又は複数の置換基は好ましくは上記のアルキル基またはアルコキシ基、または以下において定義されるアルコキシカルボニル基である。好ましいアリール基はフェニルおよび(1-または2-)ナフチル基であり、フェニル基がもっとも好ましい。

20

【0022】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、アリールオキシ基を表す場合、これは酸素原子に結合した上記の任意のアリール基であることができ、例としてはフェノキシおよびナフチルオキシ基が挙げられる。

【0023】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、アルアルキル基を表す場合、これは上記で定義され例示された1つ又は2つのアリール基で置換された、1から4個の炭素原子を有するアルキル基である。そのようなアルアルキル基の例としては、ベンジル、 α -フェニルエチル、 β -フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、ジフェニルメチル、1-ナフチルメチル、および2-ナフチルメチル基が挙げられ、ベンジル基が好ましい。

30

【0024】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、アルアルキルオキシ基を表す場合、これは酸素原子に結合した上記の任意のアルアルキルオキシ基であることができ、例としてはベンジルオキシ、 α -フェニルエトキシ、 β -フェニルエトキシ、3-フェニルプロポキシ、4-フェニルブトキシ、ジフェニルメトキシ、1-ナフチルメトキシ、および2-ナフチルメトキシ基が挙げられ、ベンジルオキシ基が好ましい。

【0025】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、8から12個の炭素原子を有するアリールアルケニル基を表す場合、この基のアリール部分とアルケニル部分は、それぞれの部分について上記で定義され例示されたものであることができる。そのような基の具体的な例はスチリルおよびシンナミル基である。

40

【0026】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、3から8個の炭素原子を有するシクロアルキル基を表す場合、これはたとえば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、またはシクロオクチル基であることができる。

【0027】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、カルボキシアルコキシ基を表す場合、これはカルボキシ基で置換された上記の、1から6個の炭素原子を有するアルコキシ基であることができ

50

る。好ましい例としては、カルボキシメトキシ、2 - カルボキシエトキシ、4 - カルボキシブトキシ基が挙げられ、カルボキシメトキシ基が好ましい。

【0028】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、アルコシカルボニル基を表す場合、これはアルコシ部分に1から6個の炭素原子を有し、したがって合計で2から7個の炭素原子を有する。これは直鎖または分岐鎖であることができる。そのような基の例としては、メトシカルボニル、エトシカルボニル、プロポシカルボニル、イソプロポシカルボニル、ブトシカルボニル、イソブトシカルボニル、t - ブトシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、イソペンチルオキシカルボニル、ネオペンチルオキシカルボニル、2 - メチルブトシカルボニル、1 - エチルプロポシカルボニル、4 - メチルペンチルオキシカルボニル、3 - メチルペンチルオキシカルボニル、2 - メチルペンチルオキシカルボニル、1 - メチルペンチルオキシカルボニル、3, 3 - ジメチルブトシカルボニル、2, 2 - ジメチルブトシカルボニル、1, 1 - ジメチルブトシカルボニル、1, 2 - ジメチルブトシカルボニル、1, 3 - ジメチルブトシカルボニル、2, 3 - ジメチルブトシカルボニル、2 - エチルブトシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、およびイソヘキシルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましくはメトシカルボニル、エトシカルボニル、およびt - ブトシカルボニル基であり、もっとも好ましくはメトシカルボニル、またはエトシカルボニル基である。

10

【0029】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、7から13個の炭素原子を有するアリールオキシカルボニル基を表す場合、そのアリール部分は上記で定義され例示された任意のアリール基であることができる。そのような基の具体例としては、フェノキシカルボニルおよびナフチルオキシカルボニル基であることができる。

20

【0030】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、2から7個の炭素原子を有するアルキルカルボニルオキシ基を表す場合、これは酸素原子に結合した上記で定義され例示された任意のアルコシカルボニル基であることができる。

【0031】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、アルカンシルホニル基を表す場合、これは1から6個の炭素原子を有し、直鎖または分岐鎖である。そのような基の例としては、メタンスルホニル、エタンスルホニル、プロパンスルホニル、イソプロパンスルホニル、ブタンスルホニル、イソブタンスルホニル、t - ブタンスルホニル、ペンタンスルホニル、およびヘキサンスルホニル基が挙げられ、メタンスルホニル基が好ましい。

30

【0032】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、アレンスルホニル基を表す場合、アリール部分は上記で定義され例示された任意のアリール基であることができ、例としてはベンゼンスルホニルおよびp - トルエンスルホニル基が挙げられる。

【0033】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、1から6個の炭素原子を有するアルカノイル基を表す場合、好ましくは1から4個の炭素原子を有し、直鎖または分岐鎖であることができる。例としてはホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ピバロイル、バレリル、イソバレリル、およびヘキサノイル基が挙げられ、アセチル基がもっとも好ましい。

40

【0034】

R³、R⁴、R⁵またはR⁶が、アリールカルボニル基を表す場合、アリール部分は6から10個、より好ましくは6又は10個、もっとも好ましくは6個の環炭素原子を有し、炭素環基であり、これは非置換であるか、または上記で定義され例示されたような1から5個、好ましくは1から3個の置換基を有する。好ましい基はベイゾイル基およびナフトイル基である。

【0035】

50

R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 が互いに同じか又は異なっていて、それぞれが、水素原子、1 から 10 個の炭素原子を有するアルキル基、1 から 10 個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン原子、または 3 から 8 個の炭素原子を有するシクロアルキル基である、式 (I) の化合物が特に好ましい。より好ましい化合物は、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の 2 つまたは 3 つが水素原子を表すものであり、さらに好ましい化合物は、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の 1 つまたは 2 つがエチルまたはイソプロピル基であるもの、または R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の 3 つまたは 4 つが水素原子である化合物である。もっとも好ましい化合物は、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の 1 つまたは 2 つがエチル基であるもの、または R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の 1 つがイソプロピル基であり、その他が水素原子である化合物である。

10

【0036】

R^8 、 R^9 、 R^{10} または R^{11} がアルキル基を表す場合、これは 1 から 4 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル基であることができ、例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、および *t*-ブチルが挙げられ、メチル基が好ましい。

【0037】

R^8 、 R^9 、 R^{10} または R^{11} がフェニル基を表す場合、非置換でもよく、または C_1 - C_4 アルキル基および C_1 - C_4 アルコキシ基からなる群から選択される 1 以上の置換基で置換されてもよい。アルキルおよびアルコキシ置換基は、 R^8 、 R^9 、 R^{10} または R^{11} に関して上記で例示された任意のアルキル基、または上記の R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 に関して例示されたアルコキシ基から選択される 1 から 4 個の炭素原子を有する任意のアルコキシ基であることができる。そのような基の例としては、フェニル基、*o*-、*m*-、または *p*-トリル基、*o*-、*m*-、または *p*-メトキシフェニル基、*o*-、*m*-、または *p*-エトキシフェニル基、*o*-、*m*-、または *p*-プロボキシフェニル基、*o*-、*m*-、または *p*-ブトキシフェニル基、*o*-、*m*-、または *p*-*t*-ブトキシフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、および 2,4,6-トリメトキシフェニル基が挙げられる。これらの中で、非置換のフェニル基が好ましい。

20

【0038】

本発明の好ましい 1 つの実施態様において、*p* は 0 であり、 R^{10} はフェニル基であり、 R^{11} は水素原子である。この実施態様において、特に好ましい化合物は、式 -O-(CHR¹²)_n- の基が、 R^{10} が置換基であるベンゼン環に、 R^{10} のパラ位置で結合しているもの、および 3 員の縮合環の硫黄原子が R^{10} のパラ位置にあるものである。

30

R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} の 2、3、または 4 個が水素原子を表わす式 (I) の化合物が好ましく、特には R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} のすべてが水素原子を表すものが好ましい。

R^9 および R^{11} が、それらが結合しているベンゼン環と一緒にあって、縮合環を形成する場合には、これはたとえば、ビフェニレン、フルオレン、またはフェナントレン系であることができ、好ましくはフルオレンである。

【0039】

R^7 は、 R^7 で結合される 2 つの基が一緒になりビフェニル基を形成する直接結合であることができ、 R^7 で結合される 2 つの基が一緒になりフェノキシフェニル基を形成する酸素原子であることができ、または R^7 で結合される 2 つの基が一緒になりベンジルフエニル基を形成するメチレン基であることができる。

40

n は 1 から 12 の数であり、より好ましくは 1 から 6、もっとも好ましくは 1 である。

【0040】

特に好ましい化合物においては、 R^{12} は水素原子であり、とりわけ好ましい化合物においては R^{12} は水素原子であり、*n* は 1 である。異なる態様として、*n* が 2 から 6 の数であり、 R^{12} の 1 つの基は水素原子、メチルまたはエチル基であり、1 つ又はそれ以上の他の R^{12} が水素原子である化合物が好ましい。

【0041】

50

本発明の化合物において、Aが $-[O(CHR^{13}CHR^{14})_a]_y-$ を表し、aが1から2の整数であり、yは上記で定義したとおりであり、好ましくは3から10の数であるものが好ましく、より好ましくは、 $-[OCH_2CH_2]_y-$ 、 $-[OCH_2CH_2CH_2CH_2]_y-$ 、または $-[OCH(CH_3)CH_2]_y-$ を表し、yは上記で定義したとおりであり、好ましくは3から10の数であるか、またはAが $-[O(CH_2)_bCO]_y-$ 、もしくは $-[O(CH_2)_bCO]_{(y-1)}-[O(CHR^{13}CHR^{14})_a]_y-$ を表し、bは4から5の数であり、yは上記で定義したとおりであり、好ましくは3から10の数であるものが好ましい。さらにより好ましくは、Yは3から6の数である。

【0042】

一般に、本発明の化合物においては、yは好ましくは3から10の数であり、より好ましくは3から6である。式(I)においてxが2であり、yが1から10の数である化合物も好ましい。

化合物は一般にポリマーの性質を有するのが、本発明の特性である。ポリマーの性質はQで表される基、またはAで表される基、またはその両者により与えられる。

【0043】

式 $Q-(A-)_x$ のポリマー性のポリヒドロキシ残基は、本発明の化合物のコアを形成し、化合物の挙動に大きな影響を有する。本発明によれば、生じる化合物は液体あるいは低い融点を有する傾向があり、それにより、コーティング組成物中の分散を援助するので、高分子の性質を有することが重要である。同様の構造を有するが高分子ではない化合物は、固体および/またはこれらのコーティング組成物に不溶性である傾向がある。しかしながら、式 $Q-(A-)_x$ のコア残基があまりにも高い分子量を持たないことが好ましく、好ましくは式 $Q-(A-)_x$ の残基は2000以下、より好ましくは1200以下、さらに好ましくは1000以下、最も好ましくは800以下の分子量を有する。

【0044】

Qがエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジ-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリールあるいはジ-ペンタエリトリールの残基であることが特に好ましい。

【0045】

本発明の化合物が分析される場合、上記の式中の数a、bおよびyが整数である必要がないことは認識される。また、確かに、本発明の化合物が数a、bおよびyが異なるいくつかの化合物の混合物である場合があるので、おそらくそれらは整数ではない。本発明によれば、これらの数の各々の平均値が上記のとおりであれば、十分である。もちろん、本発明の化合物の個々の分子については、a、bおよびyは整数である。また、そのような個々の化合物を分離することは可能な場合がある。しかし、實際上、これらの化合物の混合物が使用される。

【0046】

X^- は陰イオンを表わす。一般に、使用される陰イオンの性質上に特別の制限はない。しかしながら、本発明の化合物が光開始剤として使用されることになっている場合、当該技術分野においてよく知られているように、陰イオンは非求核性、あるいは本質的に非求核性であるべきである。さらに、それは比較的かさばっているべきである。化合物が光開始剤として使用されない場合、陰イオンはこれらの必要条件を満たす必要はない。例えば、ある場合には、最終的に使用される塩の形態で化合物を貯蔵しないことが望ましい場合がある。その場合、別の塩を形成し、次に、使用時またはその近傍において化合物を所望の塩に変換することが望ましい場合がある。そのような場合では、陰イオンは非求核性である必要がない。

【0047】

非求核性の陰イオンの例は当業者によく知られていて、式 MZ_s 。[式中、Mが隣、ホウ素、アンチモン、ヒ素、塩素あるいは炭素原子を表わし、Zがハロゲン原子(Mがハロゲン原子を表わす場合を除く)、酸素原子あるいはサルファイト基を表し、sはMおよ

10

20

30

40

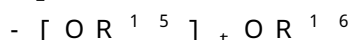
50

びZの価数に依存する整数である]を有するアニオンがあげられる。そのような基の好ましい例として、は PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{R}^b\text{B}(\text{Ph})_3^-$ [式中、 R^b は1から6個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、 Ph はフェニル基を表す]、 R^cSO_3^- 、[式中、 R^c は、1から6個の炭素原子を有するアルキル基またはハロアルキル基、またはアリール基を表わす]、 ClO_4^- および ArSO_3^- [式中、 Ar はアリール基を表わす]の基が挙げられ、好ましくは、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、および BF_4^- 基であり、最も好ましくは PF_6^- 基である。

【0048】

本発明の化合物がカルボキシ基を含む場合、すなわち R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 がカルボキシまたはカルボキシアリコキシ基を表す場合、得られた化合物はエステル類を形成することができ、これらのエステルも本発明の一部を構成する。当業者に公知である制限以外にはエステル類の性質についての特段の限定はなく、エステル類の好ましい例としては、アルキルエステルが挙げられ、特にたとえば、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキル基を有するもののような、1から12個の炭素原子を有するもの、およびポリアルキレングリコールエーテルエステル、特に $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルエーテルから誘導されるものがあげられる。そのようなエステルの例としては以下の式の基を含むエステルがあげられる。

【0049】



式中、 R^{15} は1から8個の炭素原子を有するアルキレン基を表し、 R^{16} は1から4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 t は2から20の数であり、好ましくは5から10である。より好ましいものは、以下の式を有する基である。



式中、 R^{16} と t は上記の定義の通りであり、 R^{17} は1から4個の炭素原子を有するアルキル基を表す。

R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} に関して上記に列記された好ましい置換基および原子の任意の組み合わせが、本発明により意図されている。

【0050】

コーティング組成物において良好な硬化性と良好な溶解性の、特に優れた組み合わせを有する本発明における特に好ましい化合物は、以下の式(I)の化合物である：

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ同じか異なっており、それぞれは水素原子または1から4個の炭素原子を有するアルキル基を表す；

R^7 は直接結合を表し；

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、および R^{11} は水素原子を表し、特に p が0である化合物であり；

Aは $-\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{]}_y-$ であり；

Qはブチレングリコールの残基を表す。

【0051】

さらなる本発明の好ましい化合物は、以下の式(I)の化合物である：

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ同じか異なっており、それぞれは水素原子または1から4個の炭素原子を有するアルキル基を表す；

R^7 は直接結合を表し；

R^8 、 R^9 、および R^{11} は水素原子を表し；

R^{10} はフェニル基を表し；

p は0であり；

Aは $-\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{]}_y-$ であり；

Qはブチレングリコールの残基を表す。

【0052】

本発明の化合物は、このタイプの化合物の調製のためによく知られている反応によって

10

20

30

40

50

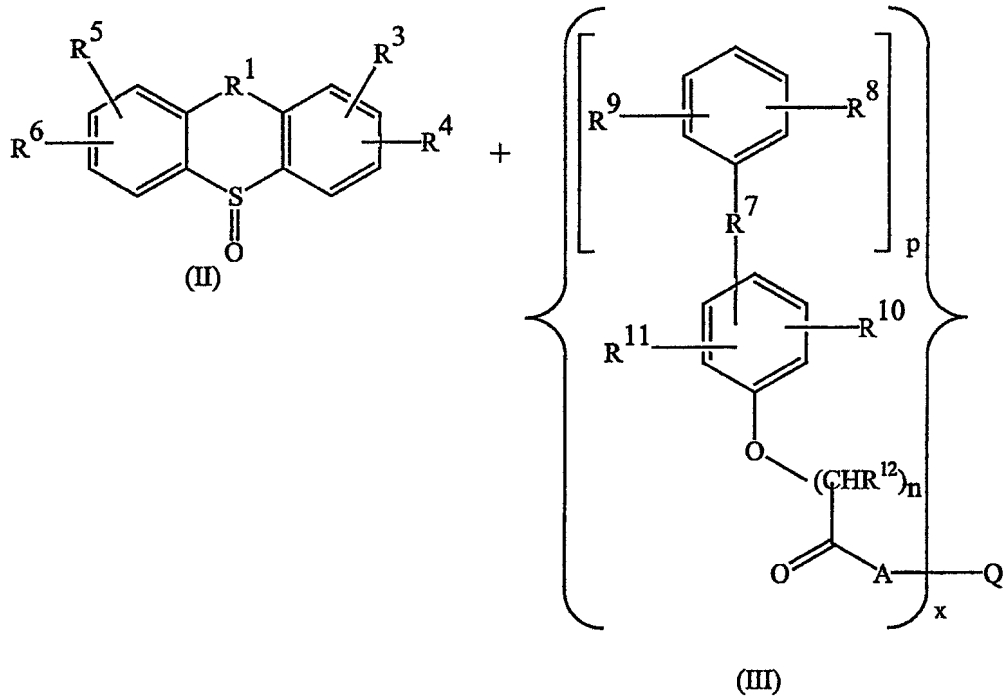
調製されることができ、正確な反応ルートは調製することが所望される化合物の性質に応じて選ばれることができる。

【 0 0 5 3 】

本発明の化合物は、以下のスキームに示すように、酸の存在下に、環システム（ⅠⅤ）に対応するスルホキシド、すなわち式（ⅠⅠ）の化合物と、所望の化合物の残部に対応する化合物、すなわち式（ⅠⅠⅠ）の化合物を反応させることにより調製することができる。

【 0 0 5 4 】

【 化 3 】



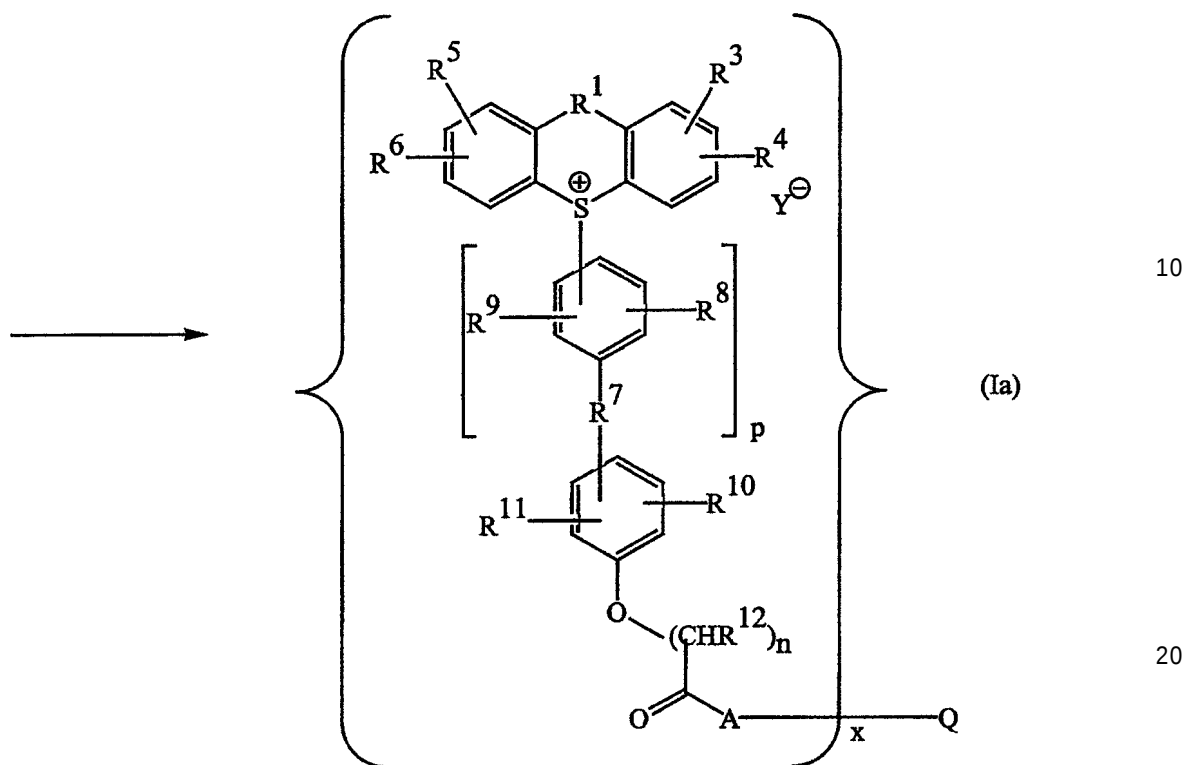
【 0 0 5 5 】

10

20

30

【化 4】



【0056】

上記の式において、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 A 、 Q 、 n 、 p 、および x は、上記で定義されたとおりであり、 Y^- はアニオン、たとえば、ヒドロキシ基を表し、これは反応から普通に導かれる。 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、または R^{11} の1つ以上がヒドロキシ基を表し、これは好ましくは保護される。なぜなら、これは反応において使用される酸と異なる反応をする場合があるからである。使用される保護基の性質は本発明に重要ではない。また、このタイプの化合物で使用される当該技術分野の中で公知である任意の保護基、たとえばエステル基を、等しくここで使用することができる。適切な保護基の例は、1991年にジョンウィリーアンドサンズ社により出版された、T. W. GreeneおよびP. G. M. Wutsによる「Protective Groups in Organic Synthesis」(第二版)に記述されている。

【0057】

反応は、通常好ましくは溶液中で行われる。もしそれが試薬に対し、あるいは反応に対して悪影響を及ぼさなければ、そしてそれが少なくともある程度試薬を溶かすことができれば、その性質は重要ではない。適切な溶剤は酢酸である。

反応は、好ましくは無水酢酸の存在下で行われ、より好ましくは強酸の存在下に行われる。好ましくは濃硫酸と無水酢酸との組み合わせである。

適切な反応温度は好ましくは15℃以下である。

【0058】

式(II)のスルホキシド、および式(III)のポリマー性化合物は公知の方法により調製することができる。

上記の反応スキームを使用して、それぞれの反応工程において90%を超える収率を得ることが可能であり、これはプロセスの経済性を助ける。一般に、陰イオン Y^- は最終生産物の中に組み込まれることが望まれる陰イオン X^- ではない。その場合、その後、合成化学の分野でよく知られているように、所望の陰イオンは陰イオン交換反応により導入さ

れることができる。

【0059】

R⁸、R⁹、R¹⁰あるいはR¹¹によって表わされる、保護されたヒドロキシ基が存在する場合、上記の「Protective Groups in Organic Synthesis」に記述されるように、保護基は、所望の場合、当業者によく知られている方法によって除去することができる。

その後、本発明の化合物はよく知られている技術によって反応混合物から分離することができ、所望の場合、さらに精製される。

【0060】

本発明の組成物は、紫外線または電子ビームの照射によって硬化されるように意図される印刷インキ、ワニス、接着剤、または任意の他のコーティング組成物として配合されることができる。そのような組成物は通常少なくとも1つの重合可能なモノマー、プレポリマーまたは、オリゴマー、および本発明のカチオン性光開始剤を含むが、例えば当業者によく知られている他の成分、たとえば、反応性希釈剤、および印刷インキの場合にはピグメントをさらに含むことができる。

【0061】

種々様々のモノマーおよびプレポリマーが、光開始剤として本発明の化合物を使用したカチオン性光開始に供されることができる。モノマーとプレポリマーの性質は本発明において重要ではない。そのようなモノマーおよびプレポリマーは典型的にはカチオン重合可能な基を有する。そのような化合物の一般的な例としては、エポキシド類、オキセタン類、他の環状エーテル、ビニル化合物（たとえば、ビニルおよびプロペニルエーテル、スチレン、およびその誘導体並びに不飽和ポリエステル）、不飽和炭化水素、ラクトン類、およびハイブリッドシステムの場合にはアクリレートおよびメタクリレートが挙げられる。

【0062】

使用されることができる典型的なエポキシド類としては、脂環式のエポキシド（たとえば、ユニオンカーバイド社によるUVR6110およびUCB社によるUVACURE1500）が挙げられ、それは当業者によく知られている。

【0063】

使用されることができる他のエポキシ官能性オリゴマー/モノマーとしては、ポリオール[ビスフェノールA、アルキルジオールあるいはポリ(アルキレンオキシド)、それはジ-、トリ-、テトラまたはヘキサ-官能性であることができる]のグリシジルエーテルが挙げられる。さらに、不飽和物質のエポキシ化によって誘導されたエポキシド（たとえば、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、またはエポキシ化アルケン）も使用することができる。ベルノニアガラマンシス(*Vernonia galamensis*)から集められたクロップ油をはじめとする天然のエポキシドも使用することができる。

【0064】

エポキシドと同様に、他の反応的性モノマー/オリゴマーも使用することができ、たとえば、ポリオールのビニルエーテル[たとえば、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルおよびポリ(アルキレンオキシド)のビニルエーテル]が挙げられる。ビニルエーテル官能性プレポリマーの例としては、アライドシグナル社の、ウレタンベースの製品が挙げられる。同様に、プロペニルエーテル基を含むモノマー/オリゴマーを、上記で言及されたビニルエーテル基を含む対応する化合物の代わりに使用することができる。

【0065】

同様に、オキセタン基を有する化合物を、上記で言及されたエポキシド基を含む対応する化合物の代わりに使用することができる。

典型的なオキセタンはトリメチロールプロパンから誘導される(3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン)である。

他の反応性の種としてはスチレン誘導体および環状エステル(たとえば、ラクトンとそれらの誘導体)をあげることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

さらに、紫外線でカチオンの硬化可能な配合物中にポリオールを含むことは一般的であり、これは連鎖移動反応プロセスによって架橋を促進する。ポリオールの例としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ジ - トリメチロールプロパン、ジ - ペンタエリトリール、およびソルビタンエステルのエトキシ化 / プロポキシ化誘導体、並びにより便利なポリ (エチレンオキシド) およびポリ (プロピレンオキシド) が挙げられる。当業者によく知られている他のポリオールは、ポリカプロラク톤のジオール、トリオールおよびテトラオールであり、これらはたとえば、ユニオンカーバイド社によって供給されている。

【 0 0 6 7 】

10

本発明のコーティング配合物の主成分と共に使用されることができる添加剤としては、安定化剤、可塑剤、ピグメント、ワックス、スリップ助剤、レベリング剤、接着促進剤、界面活性剤およびフィラーが挙げられる。さらに、たとえば、チオキサントン (およびその誘導体)、ベンゾフェノン (およびその誘導体)、ヒドロキシアルキルフェノン類、アントラセン (およびその誘導体)、ペリレン、キサントン、ピレンおよびアントラキノンのような、光開始剤増感剤として作用する化合物を含むことができる。

【 0 0 6 8 】

本発明の化合物は当該技術分野においてよく知られているコーティング配合物に光開始剤として含まれることができ、そのような配合物の正確な組成は他の成分および意図した用途に応じて変わる。しかしながら、フレキソ印刷においてコーティングすることができるインキの典型的な配合は次のとおりであることができる：

20

ピグメント	8 - 2 0 %
光開始剤	2 - 6 %
モノマー / プレポリマー / オリゴマー	3 0 - 9 0 %
ポリオール	0 - 3 0 %
添加剤	0 - 1 0 %

【 0 0 6 9 】

硬化可能な組成物中での本発明の化合物の溶解度を向上するために、それらは、適切な溶剤 (例えばプロピレンカーボネート) に最初に溶かされることができる。

本発明は、次の非制限的な実施例によってさらに説明される。

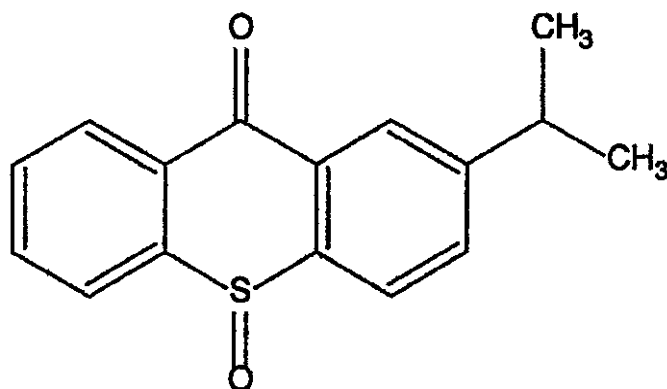
30

【 0 0 7 0 】

実施例 1

2 - イソプロピルチオキサントンスルホキシドの調製

【 化 5 】



40

【 0 0 7 1 】

1 0 . 0 g (0 . 0 3 9 3 7 モル) の 2 - イソプロピルチオキサントンをアセトニトリ

50

ルと水（体積で 75 % のアセトニトリルと 25 % の水）の混合物 630 ml 中に溶解した。穏やかな加熱（35℃）が、2 - イソプロピルチオキサントンを溶解するために必要とされた。ついで温度を室温に戻した。86.336 g の硝酸セリウムアンモニウム（0.15748 モル）を 1 パッチで加えた。反応は TLC（薄層クロマトグラフィー）で監視された。反応混合物は室温で 2.5 時間撹拌された。ついで 400 ml の水が加えられ、混合物を 1000 ml のジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を一緒にし、硫酸マグネシウムで乾燥した。ついでエーテルをロータリーエバポレーターで除去し、生成物を得た。この段階で、生成物は依然として幾分か無機残さを含んでいた。そのため生成物はジエチルエーテル中に再度溶解され、水で洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥された。ついでエーテルをロータリーエバポレーターで除去し、生成物を得た。

10

生成物の収率は 5.54 g（52.3 %）であり、黄色の固体であった。

生成物は HPLC、LC-MS、および IR で分析された。

IR：スルホキシドの S=O に起因する、 1074 cm^{-1} および 1032 cm^{-1}

MS：M/Z 271（カチオンの Mw）

HPLC：生成物に起因する 1 つの非常に強いピーク、出発物質と比較すると発色団におけるリテンションタイムとシフトの変化があった。

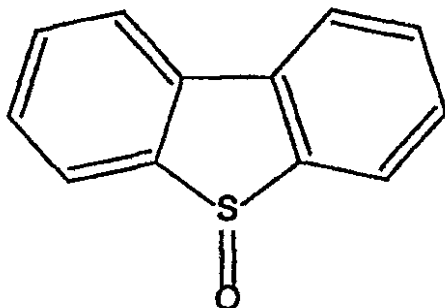
【0072】

実施例 2

ジベンゾチオフェンスルホキシドの調製

【化 6】

20



30

【0073】

ジベンゾチオフェン（5.0 g、0.027 モル）を酢酸（20 ml）に加え、完全に溶解するまで撹拌し、110 - 120℃ に加熱した。過剰の過酢酸（4.4 g、0.0058 モル）を滴下し、反応混合物を 4 時間、この温度で継続して撹拌した。反応は TLC で、ジベンゾチオフェンの消費を指標として監視された。冷却後、反応混合物を水（40 ml）中に注ぎ、得られた褐色の沈殿を濾過し、水と少量のトルエン（2 - 3 ml）で洗浄し、4 時間、50℃ で、真空オーブン中で乾燥した。

生成物の収率は 5.0 g（92 %）であり、褐色の結晶であった。

生成物は IR、HPLC、および LC-MS で分析された。

40

IR：スルホキシドの S=O に起因する、 1066 cm^{-1} および 1024 cm^{-1}

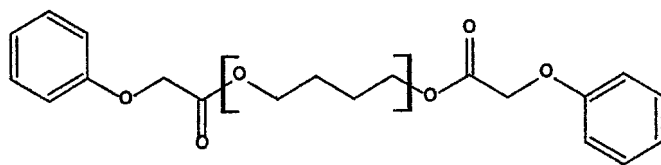
MS：M/Z 201（カチオンの Mw）

HPLC：生成物に起因する 1 つの非常に強いピーク、出発物質と比較すると発色団におけるリテンションタイムとシフトの変化があった。

【0074】

実施例 3

【化 7】



【 0 0 7 5 】

フェノキシ酢酸 (33.44 g、0.22 モル)、ポリテトラヒドロフラン (分子量 250、25 g、0.1 モル)、0.5 g の p - トルエンスルホン酸、0.1 g のブチル化ヒドロキシトルエン、および 200 ml のトルエンを、2.25 時間、共沸的に還流させた。溶液を 75 ml の 10 % 水性炭酸カリウム溶液で 2 回と 100 ml の脱イオン水で洗浄し、共沸させて乾燥し、ろ過し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

10

生成物の収率は 52.2 g であり、若干黄色の低粘度の液体であった。

生成物は IR で分析された。

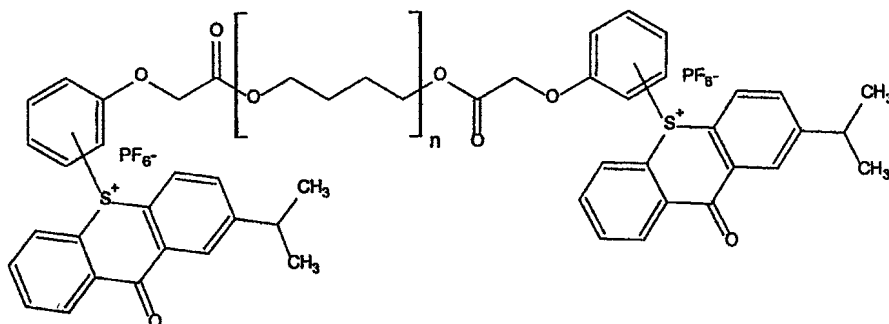
IR : エステルの C = O に起因する、 $1757 - 1735 \text{ cm}^{-1}$ (強)。OH ピークは存在しなかった。

【 0 0 7 6 】

20

実施例 4

【化 8】



30

【 0 0 7 7 】

実施例 3 の生成物 5 g (0.00996 モル)、実施例 1 の生成物 5.38 g (0.0199 モル)、酢酸 (18.6 ml)、無水酢酸 (18.6 ml) およびジクロロメタン (4.7 ml) を丸底フラスコ中で混合した。混合物の温度は水 / 氷浴を使用して 15 未満に下げられた。ついで濃硫酸 (6.9 ml) を、温度が 15 を超えないようにしつつ滴下した。添加終了後、混合物を 2 時間攪拌し、温度を室温に上げた。100 ml の水をついで加え、溶液を 100 ml のジクロロメタンで 2 回抽出した。ロータリーエバポレーターでジクロロメタンを除去し、23.75 g の中間生成物を得た。これを最小量の酢酸に溶解し、KPF₆ 溶液 (180 ml の水中 5.6 g) に注いだ。粘ちゅうな液体が得られ、これをジクロロメタンで抽出し、ついで 100 ml の水で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

40

生成物の収率は 11.86 g (91.7 %) であり、褐色の液体であった。

生成物は IR で分析された。

IR : 生成物の P - F 塩に起因する、 845 cm^{-1} (強)

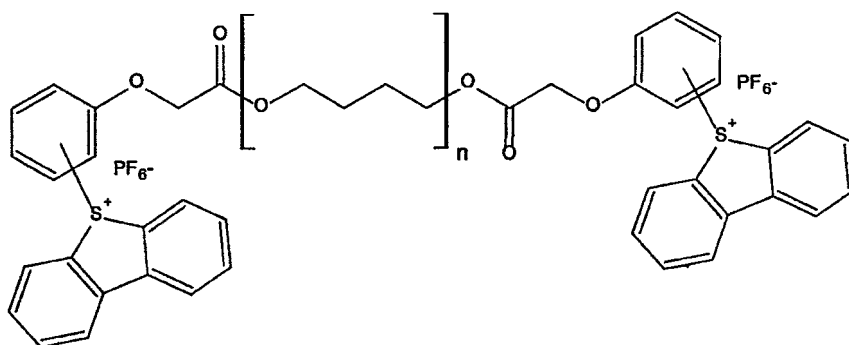
ベンゼン環上のそれぞれのチオキサントンシステムの位置は、分析によっては正確に決定できなかった。

【 0 0 7 8 】

50

実施例 5

【化 9】



10

【0079】

実施例 3 の生成物 0.94 g (0.00187 モル)、実施例 2 の生成物 0.75 g (0.00375 モル)、酢酸 (3.5 ml)、無水酢酸 (3.5 ml) およびジクロロメタン (0.9 ml) を丸底フラスコ中で混合した。混合物の温度は水 / 氷浴を使用して 15 未満に下げられた。ついで濃硫酸 (1.3 ml) を、温度が 15 を超えないようにしつつ滴下した。添加終了後、混合物を 2 時間攪拌し、温度を室温に上げた。60 ml の水を加え、溶液を 50 ml のジクロロメタンで 2 回抽出した。ロータリーエバポレーターでジクロロメタンを除去し、2.87 g の中間生成物を得た。これを最小量の酢酸に溶解し、 KPF_6 溶液 (60 ml の水中 2.0 g) に注いだ。粘ちゅうな液体が得られ、これをジクロロメタンで抽出し、ついで 100 ml の水で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

20

生成物の収率は 2.15 g (99.1%) であり、褐色の液体であった。

生成物は IR で分析された。

IR: 生成物の P - F 塩に起因する、 843 cm^{-1} (強)

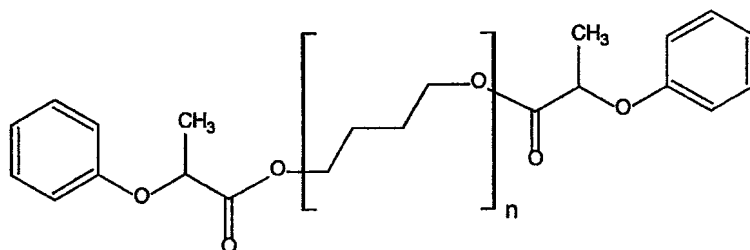
ベンゼン環上のそれぞれのジベンゾチオフェンシステムの位置は、分析によっては正確に決定できなかった。

30

【0080】

実施例 6

【化 10】



40

【0081】

2 - フェノキシプロピオン酸 (11.74 g、0.07075 モル)、ポリテトラヒドロフラン (分子量 250、7.69 g、0.03076 モル)、0.16 g の p - トルエンスルホン酸、0.054 g のブチル化ヒドロキシトルエン、および 100 ml のトルエンを、8.75 時間、共沸的に還流させた。溶液を 50 ml の 10% 水性炭酸カリウム溶液で 2 回と 100 ml の脱イオン水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

50

生成物の収率は 17.52 g であり、若干黄色の低粘度の液体であった。

生成物は IR で分析された。

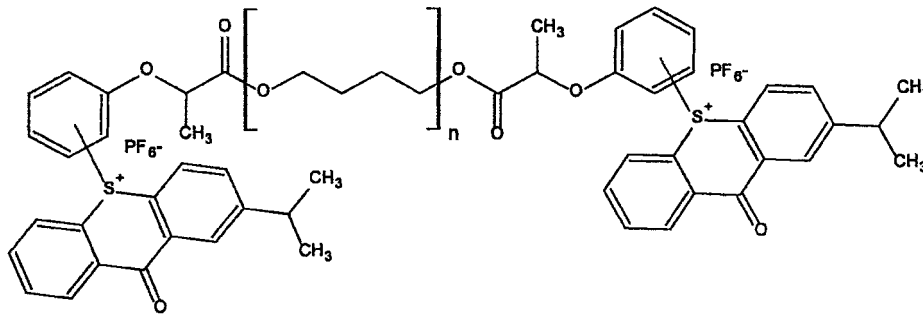
IR : エステルに起因する $C=O$ の、 $1755 - 1734\text{ cm}^{-1}$ (強)。

OH ピークは存在しなかった。

【0082】

実施例 7

【化 11】



【0083】

実施例 6 の生成物 2.0 g (0.003663 モル)、実施例 1 の生成物 1.98 g (0.0199 モル)、酢酸 (6.8 ml)、無水酢酸 (6.8 ml) およびジクロロメタン (1.7 ml) を丸底フラスコ中で混合した。混合物の温度は水 / 氷浴を使用して 15

未満に下げられた。ついで濃硫酸 (2.54 ml) を、温度が 15 を超えないようにしつつ滴下した。添加終了後、混合物を 2 時間攪拌し、温度を室温に上げた。50 ml の水を加え、溶液を 50 ml のジクロロメタンで 2 回抽出した。ロータリーエバポレーターでジクロロメタンを除去し、7.37 g の中間生成物を得た。これを最小量の酢酸に溶解し、KPF₆ 溶液 (50 ml の水中 1.4 g) に注いだ。粘ちゅうな液体が得られ、これをジクロロメタンで抽出し、ついで 100 ml の水で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

生成物の収率は 4.29 g (87.3%) であり、褐色の液体であった。

生成物は IR で分析された。

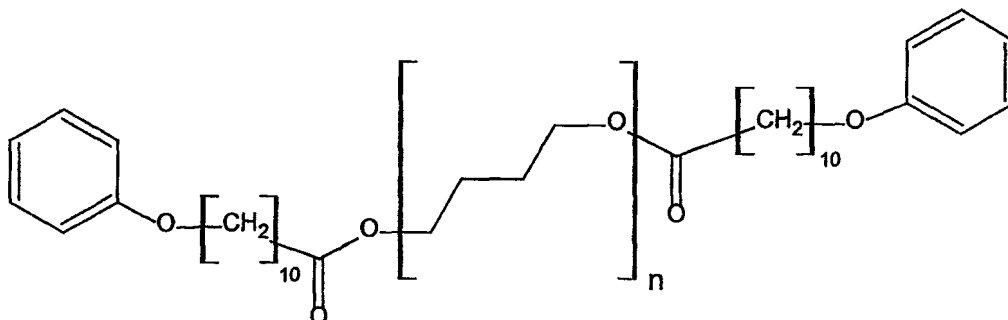
IR : 生成物の P - F 塩に起因する、 845 cm^{-1} (強)

ベンゼン環上のそれぞれのチオキサントンシステムの位置は、分析によっては正確に決定できなかった。

【0084】

実施例 8

【化 12】



【0085】

11-フェノキシウンデカン酸(4.61g、0.01656モル)、ポリテトラヒドロフラン(分子量250、1.80g、0.0072モル)、0.04gのp-トルエンスルホン酸、0.013gのブチル化ヒドロキシトルエン、および25mlのトルエンを、9時間、共沸的に還流させた。溶液を50mlの10%水性炭酸カリウム溶液で2回と100mlの脱イオン水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

生成物の収率は5.72gであり、黄色の固体であった。

生成物はIRで分析された。

IR: エステルに起因するC=Oの、 1736 cm^{-1} (強)。

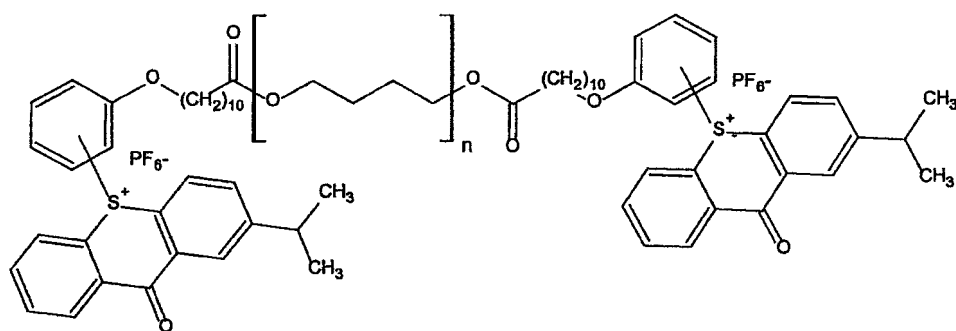
OHピークは存在しなかった。

10

【0086】

実施例9

【化13】



20

【0087】

実施例8の生成物2.0g(0.002595モル)、実施例1の生成物1.4g(0.005185モル)、酢酸(4.8ml)、無水酢酸(4.8ml)およびジクロロメタン(1.2ml)を丸底フラスコ中で混合した。混合物の温度は水/氷浴を使用して15℃未満に下げられた。ついで濃硫酸(1.85ml)を、温度が15℃を超えないようにしつつ滴下した。添加終了後、混合物を2時間攪拌し、温度を室温に上げた。50mlの水を加え、溶液を50mlのジクロロメタンで2回抽出した。ロータリーエバポレーターでジクロロメタンを除去し、5.37gの中間生成物を得た。これを最小量の酢酸に溶解し、KPF₆溶液(50mlの水中1.4g)に注いだ。粘ちゅうな液体が得られ、これをジクロロメタンで抽出し、ついで100mlの水で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

30

生成物の収率は2.98g(89.95%)であり、褐色の液体であった。

生成物はIRで分析された。

IR: 生成物のP-F塩に起因する、 845 cm^{-1} (強)

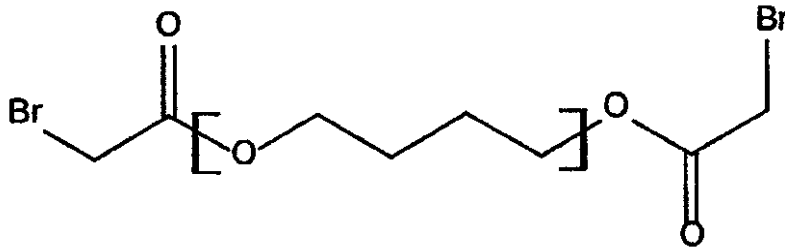
ベンゼン環上のそれぞれのチオキサントニンシステムの位置は、分析によっては正確に決定できなかった。

40

【0088】

実施例10

【化 14】



10

【0089】

ポリテトラヒドロフラン（分子量250、18.75g、0.075モル）、ブromo酢酸（22.9g、0.165モル）0.375gのp-トルエンスルホン酸、0.075gのブチル化ヒドロキシトルエン、および150mlのトルエンを、5時間、共沸的に還流させた。溶液を100mlの10%水性炭酸カリウム溶液で2回と100mlの脱イオン水で2回洗浄し、共沸的に乾燥し、ろ過し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

20

生成物の収率は36.3gであり、低粘度の液体であった。

生成物はIRで分析された。

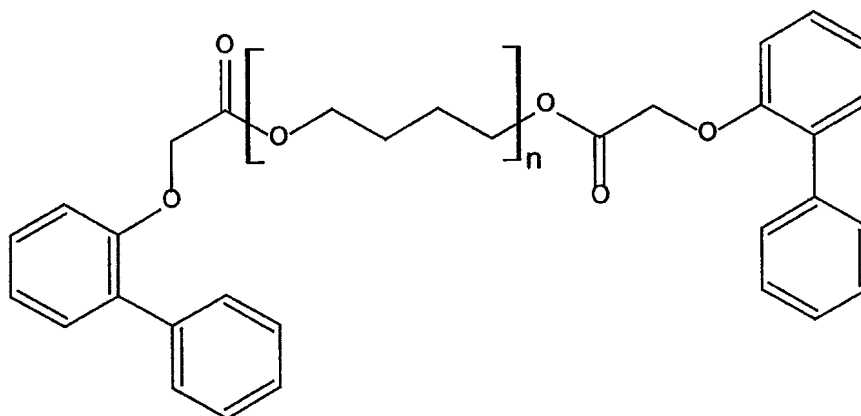
IR：エステルに起因するC=Oの、 1736 cm^{-1} （強）。

OHピークは存在しなかった。

【0090】

実施例11

【化 15】



30

40

【0091】

5.0gの2-ヒドロキシビフェニル（0.0294モル）、5.08gの炭酸カリウム粉末（0.03676モル）、70mlのメチルエチルケトンを加熱して3時間還流させた。混合物を室温に冷却し、7.23gの実施例10の生成物（0.0147モル）を加えた。ついで混合物を加熱し、合計で14時間還流させた。ついで混合物を室温に冷却した。50mlのトルエンを加え、溶液を100mlの10%水性炭酸カリウム溶液で2回と100mlの脱イオン水で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ついで、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

生成物の収率は9.01gであり、若干黄色の液体であった。

50

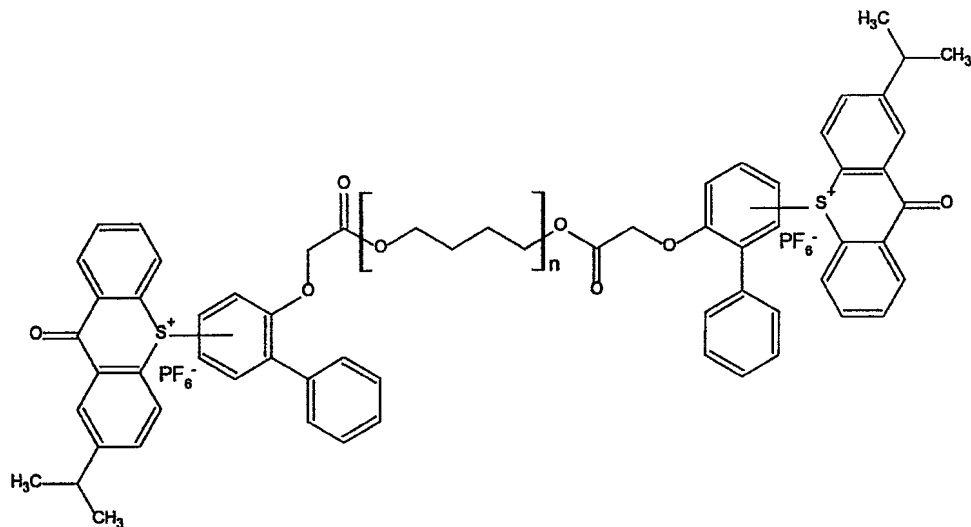
生成物は I R で分析された。

I R : エステルに起因する $C=O$ の、 1736 cm^{-1} 、およびアルキル - アリールエーテルに起因する 1080 cm^{-1} 、および 1190 cm^{-1} 。

【0092】

実施例 12

【化16】



【0093】

実施例 11 の生成物 4.0 g (0.00597 モル)、実施例 1 の生成物 3.224 g (0.01194 モル)、酢酸 (11.1 ml)、無水酢酸 (11.1 ml) およびジクロロメタン (2.8 ml) を丸底フラスコ中で混合した。混合物の温度は水 / 氷浴を使用して 15 未満に下げられた。ついで濃硫酸 (4.14 ml) を、温度が 15 を超えないようにしつつ滴下した。添加終了後、混合物を 2 時間攪拌し、温度を室温に上げた。50 ml の水を加え、溶液を 50 ml のジクロロメタンで 2 回抽出した。ロータリーエバポレーターでジクロロメタンを除去し、17.63 g の中間生成物を得た。これを最小量の酢酸に溶解し、 KPF_6 溶液 (160 ml の水中 5.0 g) に注いだ。ペースト状のダークグリーンの固体が得られ、ろ過し、水で洗浄し、ついで真空オーブン中で 40 で乾燥した。

生成物の収率は 6.24 g (71.3%) であり、ダークグリーンの若干粘着性の固体であった。

生成物は I R で分析された。

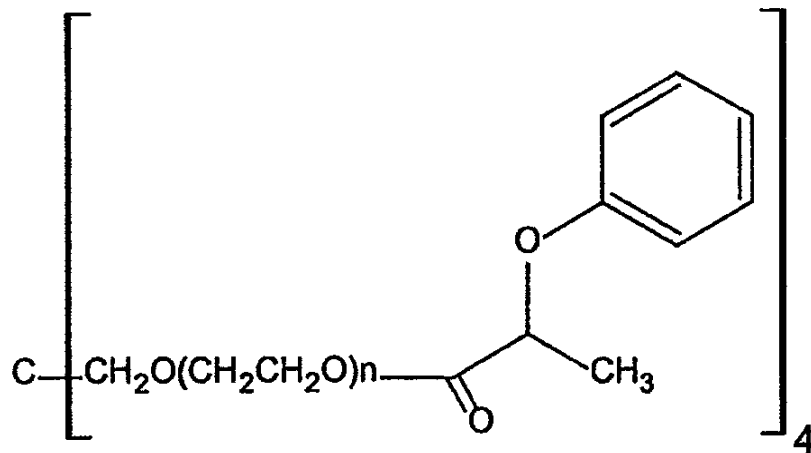
I R : 生成物の P - F 塩に起因する、 842 cm^{-1} (強)

ビフェニルシステムのどのベンゼン環にそれぞれのチオキサントンシステムが結合しているのか、また環に結合している位置は、分析によっては決定できなかった。

【0094】

実施例 13

【化 17】



10

【0095】

2-フェノキシプロピオン酸(13.28g、0.07999モル)、エトキシ化ペンタエリトリール(EO/OH 10/4)(10.0g、0.0173913モル)、0.181gのp-トルエンスルホン酸、0.061gのブチル化ヒドロキシトルエン、および100mlのトルエンを、13時間、共沸的に還流させた。溶液を50mlの10%水性炭酸カリウム溶液で2回と100mlの脱イオン水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

20

生成物の収率は19.56gであり、透明な若干黄色の低粘度の液体であった。

生成物はIRで分析された。

IR：エステルに起因するC=Oの、1751-1733cm⁻¹(強)。

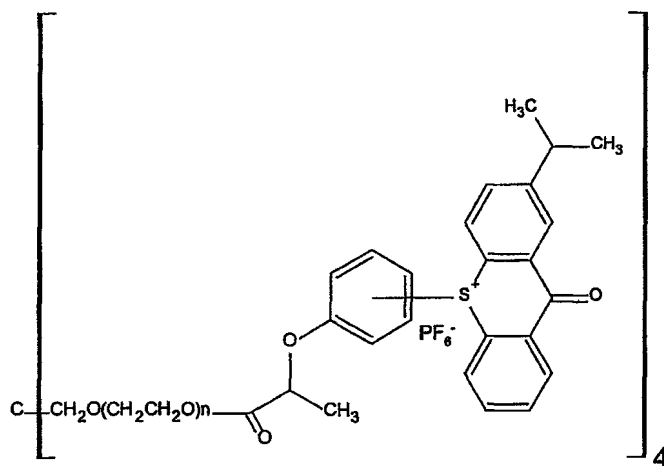
OHピークは存在しなかった。

【0096】

実施例14

【化 18】

30



40

【0097】

実施例13の生成物5.0g(0.0045289モル)、実施例1の生成物3.47g(0.0128416モル)、酢酸(16ml)、無水酢酸(16ml)およびジクロロメタン(4ml)を丸底フラスコ中で混合した。混合物の温度は水/氷浴を使用して15℃未満に下げられた。ついで濃硫酸(5.94ml)を、温度が15℃を超えないよう

50

にしつつ滴下した。添加終了後、混合物を2時間攪拌し、温度を室温に上げた。50 mlの水を加え、溶液を75 mlのジクロロメタンで2回抽出した。ロータリーエバポレーターでジクロロメタンを除去し、20.78 gの中間生成物を得た。これを最小量の酢酸に溶解し、KPF₆溶液(195 mlの水中6 g)に注いだ。沈殿が形成され、これをろ過して回収し、水で洗浄し、真空オーブンで恒量まで乾燥した

生成物の収率は7.93 g (76.1%)であり、褐色の固体であった。

生成物はIRで分析された。

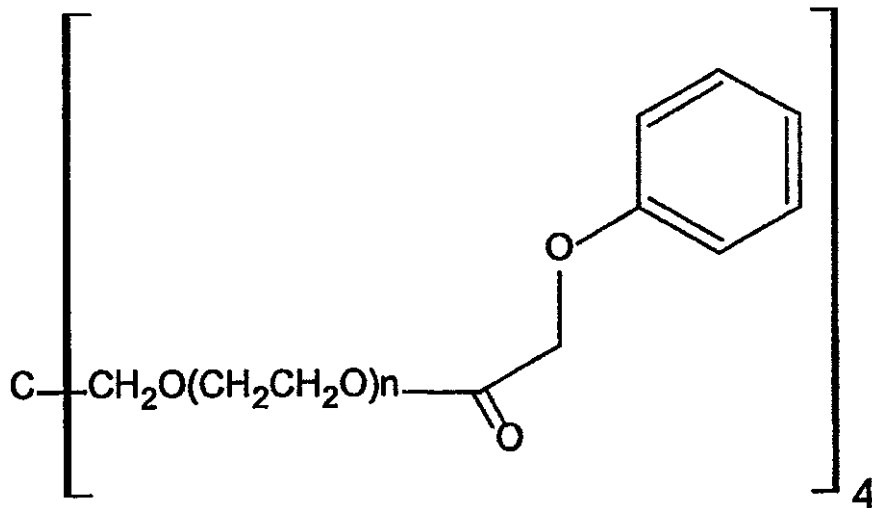
IR: 生成物のP-F塩に起因する、 842 cm^{-1} (強)

ベンゼン環上のそれぞれのチオキサントンシステムの位置は、分析によっては正確に決定できなかった。

【0098】

実施例15

【化19】



【0099】

2-フェノキシ酢酸(12.16 g、0.07999モル)、エトキシ化ペンタエリトリール(EO/OH 10/4)(10.0 g、0.0173913モル)、0.181 gのp-トルエンスルホン酸、0.061 gのブチル化ヒドロキシトルエン、および100 mlのトルエンを、16時間半、共沸的に還流させた。溶液を50 mlの10%水性炭酸カリウム溶液で2回と100 mlの脱イオン水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

生成物の収率は15.21 gであり、透明な若干黄色の低粘度の液体であった。

生成物はIRで分析された。

IR: エステルに起因するC=Oの、 1759 cm^{-1} (強)。

OHピークは存在しなかった。

【0100】

実施例16

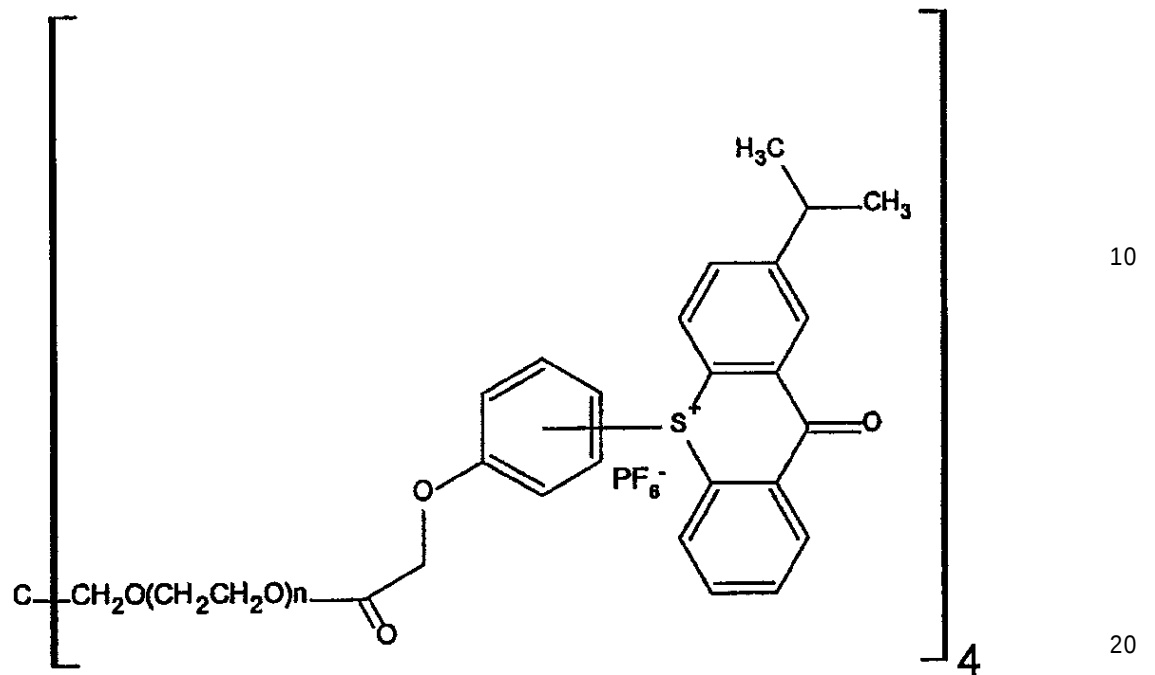
10

20

30

40

【化 20】



【0101】

実施例15の生成物5.0g(0.0045004モル)、実施例1の生成物4.86g(0.018モル)、無水酢酸(14.72g)を丸底フラスコ中で混合した。混合物の温度は水/氷浴を使用して10 未満に下げられた。ついで濃硫酸(5.64g)を、温度が20 を超えないようにしつつ滴下した。ついでフラスコの内容物を28.71gのメタノール、24.33gの水、3.89gのカリウムヘキサフルオロホスフェートの混合物に加えた。2.5mlのメタノールで反応容器を洗浄し、混合物に加えた。ついで混合物は35 - 40 で30分撹拌された。混合物はついで10 未満に冷却され、さらに30分撹拌された。ついで撹拌を停止し、混合物から沈殿させた。得られた残さを50gのメタノール/水混合物(55:45比)で2回、洗浄/デカンタした。これによりすべての可溶の不純物を除去した。ついで不溶の残さを40 で4時間、真空オーブン中で乾燥した。

生成物の収率は9.0g(73.98%)であり、ペースト状の褐色の固体であった。

生成物はIRで分析された。

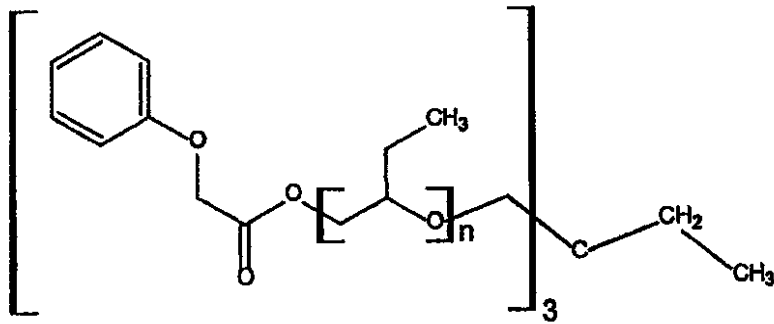
IR: 生成物のP-F塩に起因する、 841 cm^{-1} (強)

ベンゼン環上のそれぞれのチオキサントンシステムの位置は、分析によっては正確に決定できなかった。

【0102】

実施例17

【化 2 1】



10

【 0 1 0 3 】

2 - フェノキシ酢酸 (25.46 g、0.1675 モル)、ブトキシ化トリメチロールプロパン (BuO / OH 7 / 4) (31.9 g、0.05 モル)、0.5 g の p - トルエンスルホン酸、0.1 g のブチル化ヒドロキシトルエン、および 200 ml のトルエンを、15 時間、共沸的に還流させた。溶液を 100 ml の 10 % 水性炭酸カリウム溶液で 2 回と 100 ml の脱イオン水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

20

生成物の収率は 35.7 g であり、透明な淡黄色の液体であった。

生成物は IR で分析された。

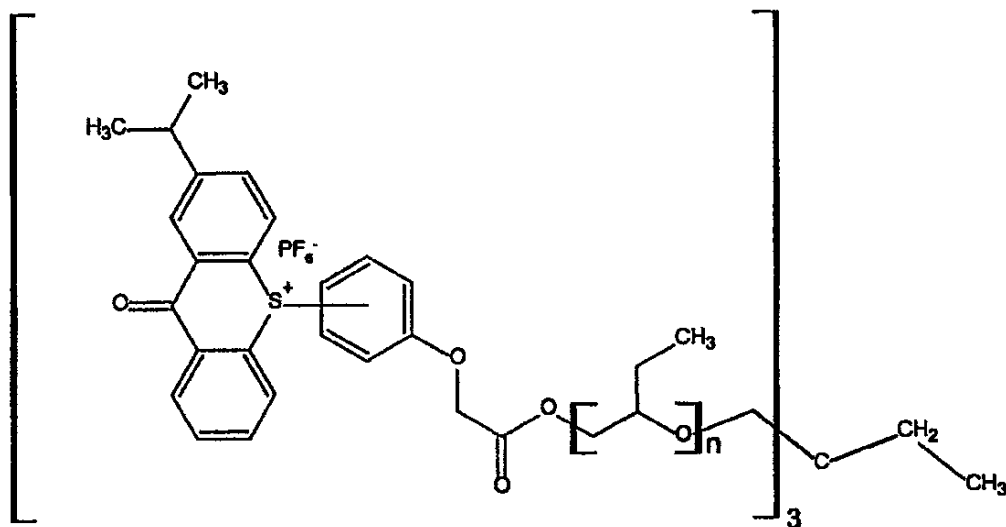
IR : エステルに起因する C = O の、1760 - 1737 cm^{-1} (強)。

OH ピークは存在しなかった。

【 0 1 0 4 】

実施例 18

【化 2 2】



30

40

【 0 1 0 5 】

実施例 17 の生成物 10.0 g (0.0096153 モル)、実施例 1 の生成物 7.79 g (0.0288459 モル)、無水酢酸 (23.6 g) を丸底フラスコ中で混合した

50

。混合物の温度は水／氷浴を使用して 10 未満に下げられた。ついで濃硫酸 (9.04 g) を、温度が 20 を超えないようにしつつ滴下した。ついでフラスコの内容物を 46 g のメタノール、38.99 g の水、6.24 g のカリウムヘキサフルオロホスフェートの混合物に加えた。2.5 ml のメタノールで反応容器を洗浄し、混合物に加えた。ついで混合物は 35 - 40 で 30 分撹拌された。混合物はついで 10 未満に冷却され、さらに 30 分撹拌された。ついで撹拌を停止し、混合物から沈殿させた。得られた残さをメタノール／水混合物 (46 g / 39 g) で 3 回、洗浄／デカンタした。これによりすべての可溶の不純物を除去した。ついで不溶の残さを 40 で 4 時間、真空オープン中で乾燥した。

生成物の収率は 6.53 g (30.40%) であり、ペースト状の褐色の固体であった。

10

生成物は IR、HPLC、および GPC で分析された。

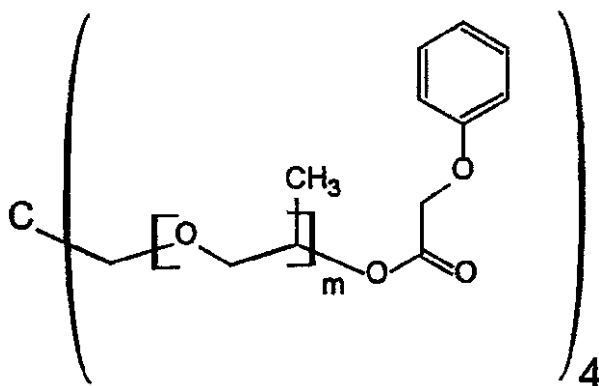
IR: 生成物の P-F 塩に起因する、 841 cm^{-1} (強)

ベンゼン環上のそれぞれのチオキサントニンシステムの位置は、分析によっては正確に決定できなかった。

【0106】

実施例 19

【化 23】



20

30

【0107】

2-フェノキシ酢酸 (34.2 g、0.225 モル)、プロポキシ化ペンタエリトリール (PO/OH 17/8) (31.45 g、0.05 モル)、0.5 g の p-トルエンスルホン酸、0.1 g のブチル化ヒドロキシトルエン、および 200 ml のトルエンを、15 時間、共沸的に還流させた。溶液を 100 ml の 10% 水性炭酸カリウム溶液で 2 回と 100 ml の脱イオン水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ロータリーエバポレーターですべての溶剤を除去した。

生成物の収率は 48.38 g (83.1%) であり、透明な若干淡黄色の、低粘度の液体であった。

40

生成物は IR で分析された。

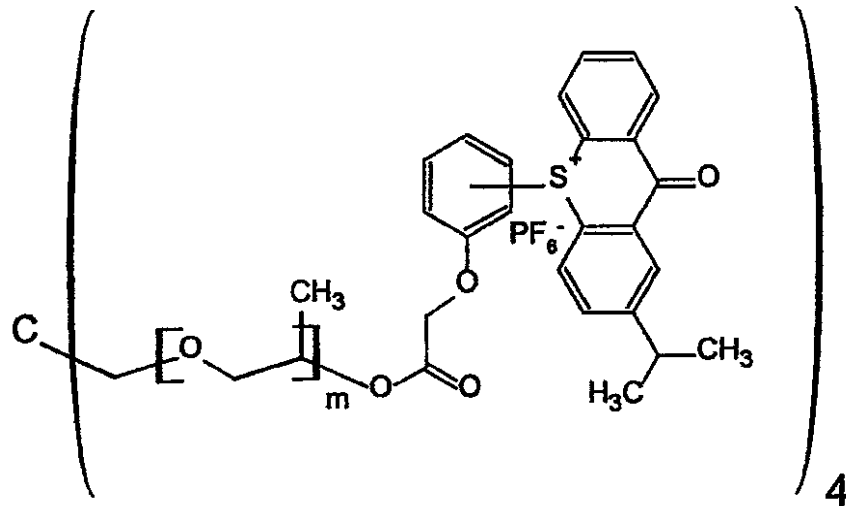
IR: エステルに起因する $\text{C}=\text{O}$ の、 $1758 - 1738\text{ cm}^{-1}$ (強)。

OH ピークは存在しなかった。

【0108】

実施例 20

【化 2 4】



10

20

【0109】

実施例19の生成物5.0g(0.0042918モル)、実施例1の生成物4.635g(0.0171672モル)、無水酢酸(14.05g)を丸底フラスコ中で混合した。混合物の温度は水/氷浴を使用して10 未満に下げられた。ついで濃硫酸(5.38g)を、温度が20 を超えないようにしつつ滴下した。ついでフラスコの内容物を27.38gのメタノール、23.2gの水、3.71gのカリウムヘキサフルオロホスフェートの混合物に加えた。2.5mlのメタノールで反応容器を洗浄し、混合物に加えた。ついで混合物は35-40 で30分撹拌された。混合物はついで10 未満に冷却され、さらに30分撹拌された。ついで撹拌を停止し、混合物から沈殿させた。得られた残さをメタノール/水混合物(27.38g/23.2g)で3回、洗浄/デカンタした。これによりすべての可溶の不純物を除去した。ついで不溶の残さを40 で4時間、真空オーブン中で乾燥した。

30

生成物の収率は5.47g(46.23%)であり、ペースト状の黄色の固体であった。生成物はIRで分析された。

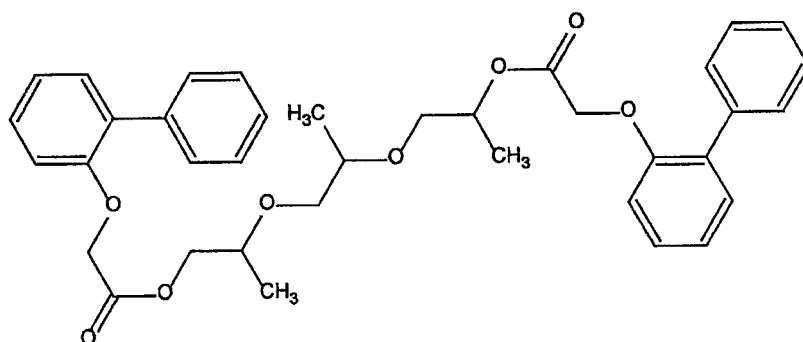
IR: 生成物のP-F塩に起因する、 841 cm^{-1} (強)

ベンゼン環上のそれぞれのチオキサントンシステムの位置は、分析によっては正確に決定できなかった。

【0110】

実施例21

【化 2 5】



10

【 0 1 1 1】

トリプロピレングリコール 14.42 g (0.075 モル)、プロモ酢酸 22.92 g (0.165 モル)、0.375 g の p - トルエンスルホン酸、0.075 g のブチル化ヒドロキシトルエン、および 50 ml のトルエンを、温度プローブ、コンデンサー、ディーンスタック管を取り付けた 2 口の丸底フラスコ (フラスコ 1) 中で混合した。混合物を加熱して 5 時間還流させ、ついで室温に冷却され、1 晩保持した。スターラー、コンデンサー、および温度プローブを取り付けた第 2 のフラスコ (フラスコ 2) で、2 - ヒドロキシビフェニル 25.5 g (0.15 モル)、炭酸カリウム 25.91 g (0.1875 モル)、およびメチルエチルケトン 100 ml を混合し、加熱して 3 時間還流させ、ついで室温に冷却され、1 晩保持した。

20

フラスコ 1 の内容物はついでフラスコ 2 に加えられた。ついで混合物を加熱して (86 - 87) さらに 4 時間還流させた。ついで混合物を 50 以下に冷却し、ろ過して無機物質を除去した。無機物質はさらなる 60 ml のメチルエチルケトンで洗浄され、有機溶液と一緒にされた。濾紙を圧搾し、溶剤を最大とし、生成物を回収した。有機物質はついで 50 ml の 10 % 水性炭酸カリウム溶液で 2 回と (洗浄物が中性の pH となることを保証するため) 50 ml の水で 3 回洗浄した。有機物質をロータリーエバポレーターで加熱し、有機溶剤とすべての残余の水を除去した。すべての溶剤と水を除去するためには 82 に加熱することが必要とされる。

30

生成物の収率は 41.67 g であり、透明な、若干黄色の液体であった。

生成物は IR で分析された。

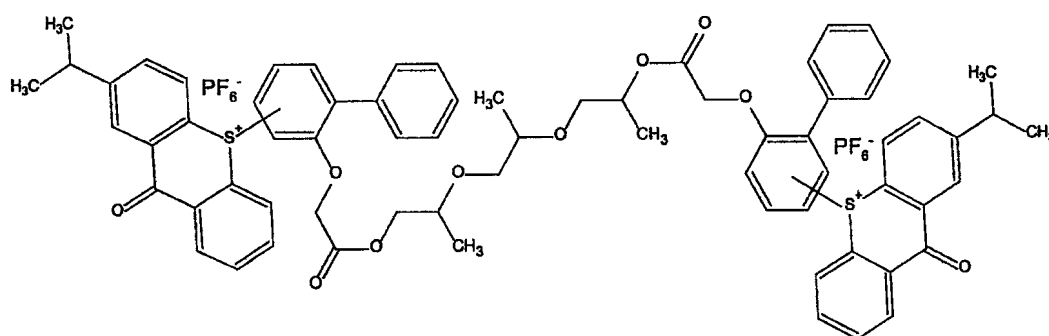
IR : エステルに起因する $C=O$ の、 $1755 - 1737 \text{ cm}^{-1}$ 、アルキル - アリールエーテルに起因する 1194 cm^{-1} 。

OH ピークは存在しなかった。

【 0 1 1 2】

実施例 2 2

【化 2 6】



40

【 0 1 1 3】

実施例 2 1 の生成物 10 g (0.0163 モル)、2 - ITX スルホキシド 8.8 g (

50

0.0326モル)、および無水酢酸(20g)を、スターラー、温度計、および添加漏斗を取り付けた250mlの3口の丸底フラスコ中で混合した。

無水酢酸(30g)をビーカーに入れ、10℃に冷却した。濃硫酸(7.8g)をゆっくりと、温度を20℃以下に制御しながら加えた。得られた混合物を添加漏斗に投入し、フラスコ内の混合物に加えた。添加には約15分かかり、黒色の溶液が得られた。これを室温で20分間攪拌し、ついでカリウムヘキサフルオロホスフェート(6.95g)、水(90g)、およびアセトニトリル(23g)の混合物内に、クエンチング温度を10-20℃に制御しながら、ゆっくりとクエンチした。クエンチングプロセス中に固体が形成されはじめたが、添加が進むにつれて、これは油に変化した。過剰の水/アセトニトリルをデカントして除去することにより、生成物を油として単離した。生成物収量は決定されなかった。

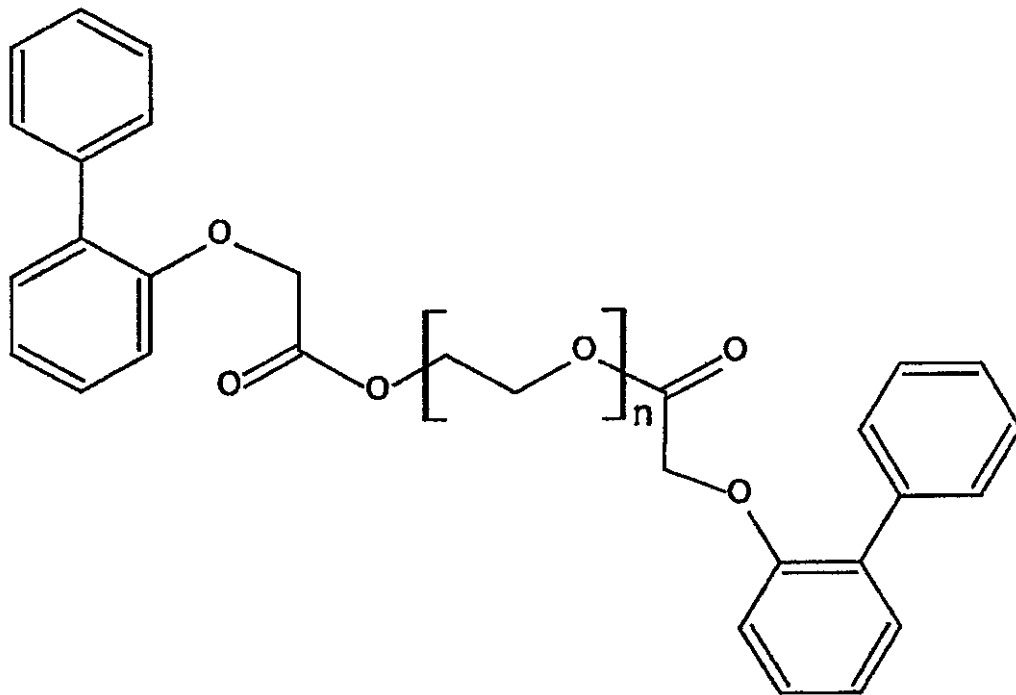
10

ビフェニルシステムのどのベンゼン環にそれぞれのチオキサントニンシステムが結合しているのか、また環に結合している位置は、分析によっては決定できなかった。

【0114】

実施例23

【化27】



20

30

【0115】

PEG200の15.00g(0.075モル)、ブromo酢酸22.92g(0.165モル)、0.375gのp-トルエンスルホン酸、0.075gのブチル化ヒドロキシトルエン、および50mlのトルエンを、温度プローブ、コンデンサー、ディーンスタック管を取り付けた2口の丸底フラスコ(フラスコ1)中で混合した。混合物を加熱して5時間還流させ、ついで室温に冷却され、1晩保持した。スターラー、コンデンサー、および温度プローブを取り付けた第2のフラスコ(フラスコ2)で、2-ヒドロキシビフェニル25.5g(0.15モル)、炭酸カリウム25.91g(0.1875モル)、およびメチルエチルケトン100mlを混合し、加熱して3時間還流させ、ついで室温に冷却され、1晩保持した。

40

フラスコ1の内容物はついでフラスコ2に加えられた。ついで混合物を加熱して(86-87℃)さらに4時間還流させた。ついで混合物を50℃以下に冷却し、ろ過して無機物質を除去した。無機物質はさらなる60mlのメチルエチルケトンで洗浄され、有機溶

50

液と一緒にされた。濾紙を圧搾し、溶剤の回収、したがって生成物の回収を最大とした。有機物質はついで50 mlの10%水性炭酸カリウム溶液で2回と（洗浄物が中性のpHとなることを保証するため）50 mlの水で3回洗浄した。有機物質をロータリーエバポレーターで加熱し、有機溶剤とすべての残余の水を除去した。すべての溶剤と水を除去するためには82℃に加熱することが必要とされる。

生成物の収率は19.54 gであり、透明な、若干黄色の液体であった。

生成物はIRで分析された。

IR：エステルに起因するC=Oの、 $1755 - 1737 \text{ cm}^{-1}$ 、アルキル-アリアルエーテルに起因する 1076 cm^{-1} 、および 1194 cm^{-1} 。

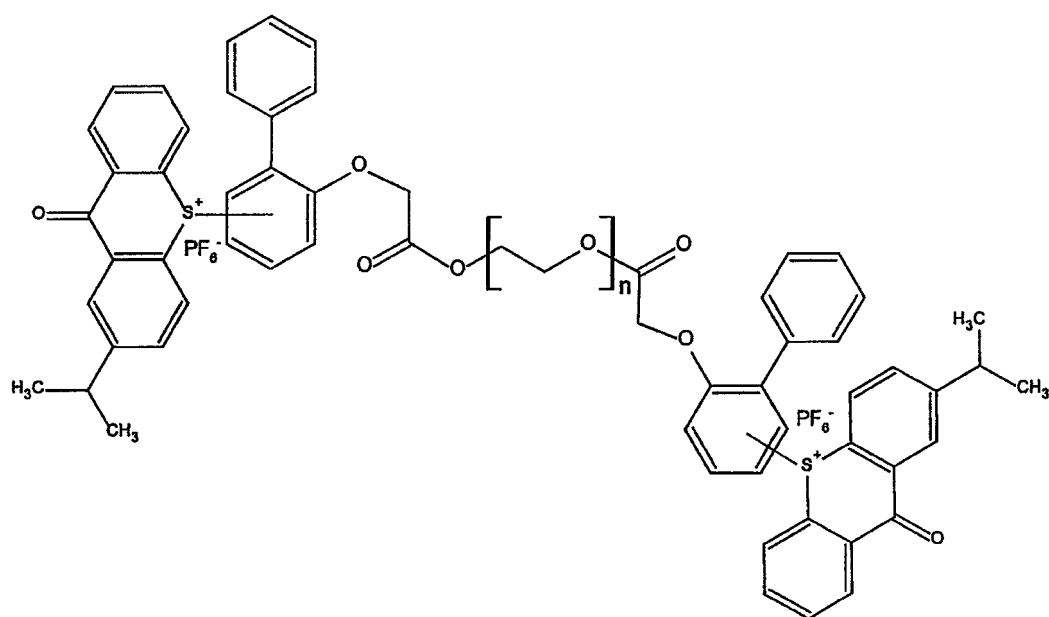
OHピークは存在しなかった。

10

【0116】

実施例24

【化28】



20

30

【0117】

実施例23の生成物10 g (0.0161 mol)、2-ITXスルホキシド8.7 g (0.0322 mol)、および無水酢酸(20 g)を、スターラー、温度計、および添加漏斗を取り付けた250 mlの3口の丸底フラスコ中で混合した。

無水酢酸(30 g)をビーカーに入れ、10℃に冷却した。濃硫酸(7.8 g)をゆっくりと、温度を20℃以下に制御しながら加えた。得られた混合物を添加漏斗に投入し、フラスコ内の混合物に加えた。添加には約15分かかり、黒色の溶液が得られた。これを室温で20分間攪拌し、ついでカリウムヘキサフルオロホスフェート(6.95 g)、水(90 g)、およびアセトニトリル(23 g)の混合物内に、クエンチング温度を10-20℃に制御しながら、ゆっくりとクエンチした。クエンチングプロセス中に固体が形成されはじめたが、添加が進むにつれて、これはガムに変化した。過剰の水/アセトニトリルをデカントして除去することにより、生成物をガムとして単離した。生成物収量は決定されなかった。

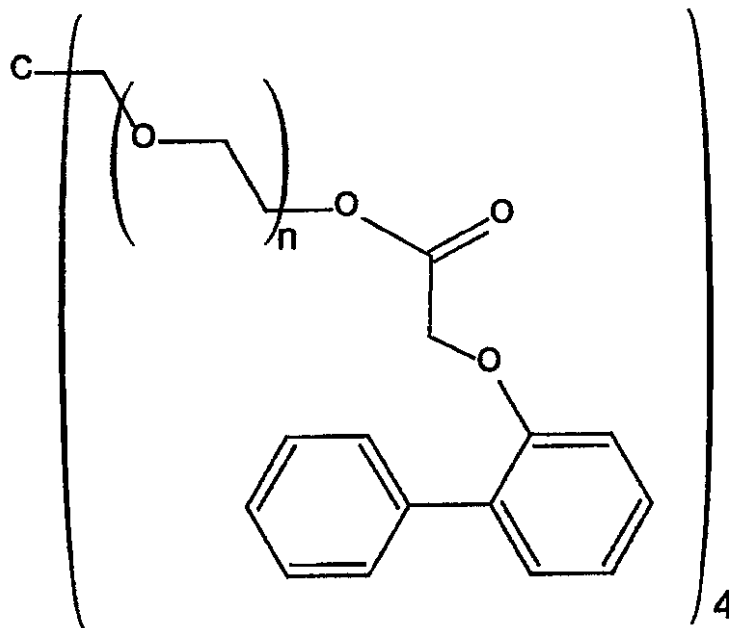
40

ビフェニルシステムのどのベンゼン環にそれぞれのチオキサントニンシステムが結合しているのか、また環に結合している位置は、分析によっては決定できなかった。

【0118】

実施例25

【化 29】



10

20

【0119】

エトキシ化ペンタエリトリール (3EO/4OH) 10.125 g (0.0375 モル)、プロモ酢酸 22.92 g (0.165 モル)、0.375 g の p - トルエンスルホン酸、0.075 g のブチル化ヒドロキシルエン、および 50 ml のトルエンを、温度プローブ、コンデンサー、ディーンスタック管を取り付けた 2 口の丸底フラスコ (フラスコ 1) 中で混合した。混合物を加熱して 5 時間還流させ、ついで室温に冷却され、1 晩保持した。スターラー、コンデンサー、および温度プローブを取り付けた第 2 のフラスコ (フラスコ 2) で、2 - ヒドロキシビフェニル 25.5 g (0.15 モル)、炭酸カリウム 25.91 g (0.1875 モル)、およびメチルエチルケトン 100 ml を混合し、

30

加熱して 3 時間還流させ、ついで室温に冷却し、1 晩保持した。フラスコ 1 の内容物はついでフラスコ 2 に加えられた。ついで混合物を加熱して (86 - 87 °C) さらに 4 時間還流させた。ついで混合物を 50 °C 以下に冷却し、ろ過して無機物質を除去した。無機物質はさらなる 60 ml のメチルエチルケトンで洗浄され、有機溶液と一緒にされた。濾紙を圧搾し、溶剤の回収、したがって生成物の回収を最大とした。有機物質はついで 50 ml の 10 % 水性炭酸カリウム溶液で 2 回と (洗浄物が中性の pH となることを保証するため) 50 ml の水で 3 回洗浄した。有機物質をロータリーエバポレーターで加熱し、有機溶剤とすべての残余の水を除去した。すべての溶剤と水を除去するためには 82 °C に加熱することが必要とされる。

生成物の収率は 19.54 g であり、透明な、若干黄色の液体であった。

40

生成物は IR で分析された。

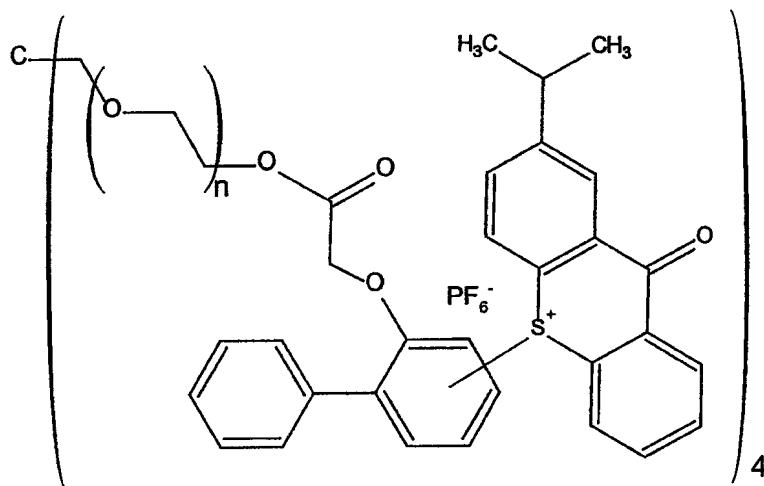
IR : エステルに起因する C = O の、1757 - 1739 cm^{-1} 、アルキル - アリールエーテルに起因する 1076 cm^{-1} 、および 1194 cm^{-1} 。

OH ピークは存在しなかった。

【0120】

実施例 26

【化 3 0】



10

【 0 1 2 1】

実施例 25 の生成物 10 g (0.009 モル)、2-ITX スルホキシド 9.7 g (0.0359 モル)、および無水酢酸 (10 g) を、スターラー、温度計、および添加漏斗を取り付けた 250 ml の 3 口の丸底フラスコ中で混合した。

20

無水酢酸 (19 g) をビーカーに入れ、10 に冷却した。濃硫酸 (8.6 g) をゆっくりと、温度を 20 以下に制御しながら加えた。得られた混合物を添加漏斗に投入し、フラスコ内の混合物に加えた。添加には約 15 分かかり、黒色の溶液が得られた。これを室温で 20 分間攪拌し、ついでカリウムヘキサフルオロオホスフェート (7.6 g)、水 (60 g)、およびメタノール (60 g) の混合物内に、クエンチング温度を 0 - 5 に制御しながら、非常にゆっくり (2 時間以上) とクエンチした。クエンチングプロセス中に固体が形成されはじめ、全過程において固体のまま保持された。固体をろ過して除去し、脱イオン水 (100 ml) で洗浄し、ついで 50 で恒量まで乾燥した。

生成物の収率は 22.3 g (91.8 %) であり、黄色の固体であった。

生成物は IR で分析された。

30

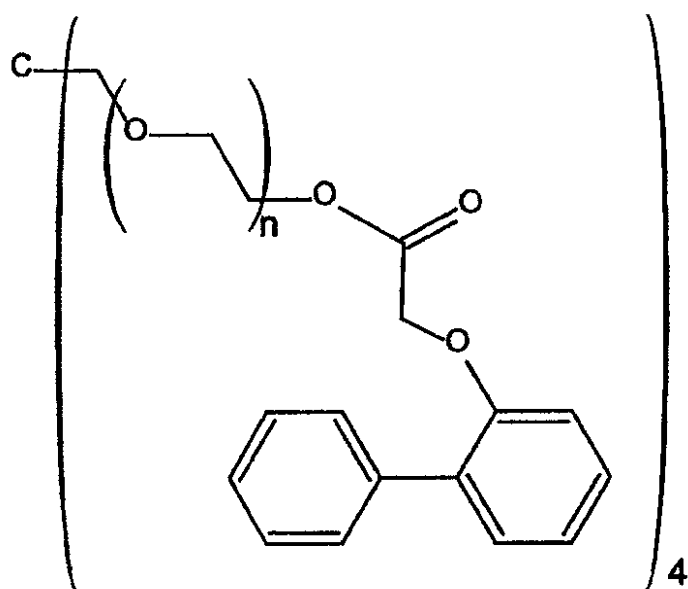
IR : 生成物の P - F 塩に起因する、 841 cm^{-1} (強)

ビフェニルシステムのどのベンゼン環にそれぞれのチオキサントンシステムが結合しているのか、また環に結合している位置は、分析によっては決定できなかった。

【 0 1 2 2】

実施例 27

【化 3 1】



10

【 0 1 2 3 】

20

エトキシ化ペンタエリトリール（10EO/4OH）21.60g（0.0375モル）、ブromo酢酸22.92g（0.165モル）、0.375gのp-トルエンスルホン酸、0.075gのブチル化ヒドロキシトルエン、および50mlのトルエンを、温度プローブ、コンデンサー、ディーンスタック管を取り付けた2口の丸底フラスコ（フラスコ1）中で混合した。混合物を加熱して5時間還流させ、ついで室温に冷却され、1晩保持した。スターラー、コンデンサー、および温度プローブを取り付けた第2のフラスコ（フラスコ2）で、2-ヒドロキシビフェニル25.5g（0.15モル）、炭酸カリウム25.91g（0.1875モル）、およびメチルエチルケトン100mlを混合し、加熱して3時間還流させ、ついで室温に冷却し、1晩保持した。

フラスコ1の内容物はついでフラスコ2に加えられた。ついで混合物を加熱して（86 - 87）さらに4時間還流させた。ついで混合物を50以下に冷却し、ろ過して無機物質を除去した。無機物質はさらなる60mlのメチルエチルケトンで洗浄され、有機溶液と一緒にされた。濾紙を圧搾し、溶剤の回収、したがって生成物の回収を最大とした。有機物質はついで50mlの10%水性炭酸カリウム溶液で2回と（洗浄物が中性のpHとなることを保証するため）50mlの水で3回洗浄した。有機物質をロータリーエバポレーターで加熱し、有機溶剤とすべての残余の水を除去した。すべての溶剤と水を除去するためには82に加熱することが必要とされる。

30

生成物の収率は36.32gであり、透明な、若干黄色の液体であった。

生成物はIRで分析された。

IR：エステルに起因するC=Oの、1757 - 1739 cm⁻¹、アルキル - アリールエーテルに起因する1082 cm⁻¹、および1194 cm⁻¹。

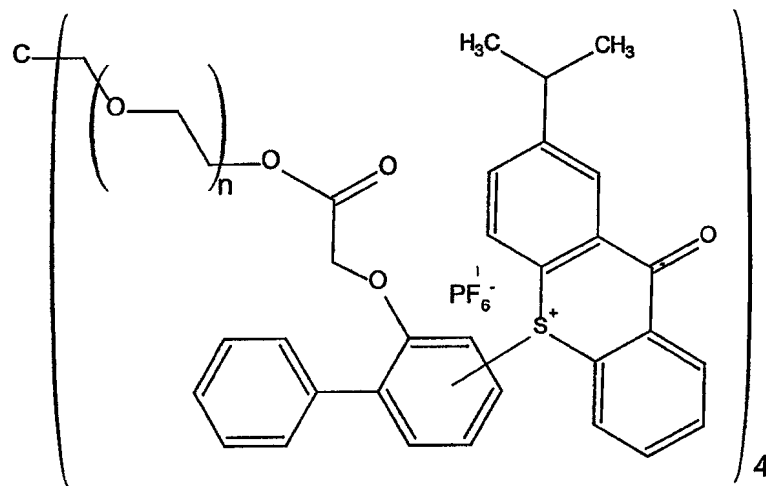
40

OHピークは存在しなかった。

【 0 1 2 4 】

実施例 28

【化 3 2】



10

【 0 1 2 5 】

実施例 27 の生成物 10 g (0.007 モル)、2 - ITX スルホキシド 7.6 g (0.028 モル)、および無水酢酸 (24 g) を、スターラー、温度計、および添加漏斗を取り付けた 250 ml の 3 口の丸底フラスコ中で混合した。

20

無水酢酸 (19 g) をビーカーに入れ、10 に冷却した。濃硫酸 (6.8 g) をゆっくりと、温度を 20 以下に制御しながら加えた。得られた混合物を添加漏斗に投入し、フラスコ内の混合物に加えた。添加には約 15 分かかり、黒色の溶液が得られた。これを室温で 20 分間攪拌し、ついでカリウムヘキサフルオロホスフェート (6 g)、水 (39 g)、およびアセトニトリル (7 g) の混合物内に、クエンチング温度を 10 - 20 に制御しながら、ゆっくりとクエンチした。クエンチングプロセス中に固体が形成されはじめたが、ついでペーストを形成し始めた。過剰の溶剤をデカントして除くことによりペーストを単離した。生成物の収量は決定されなかった。

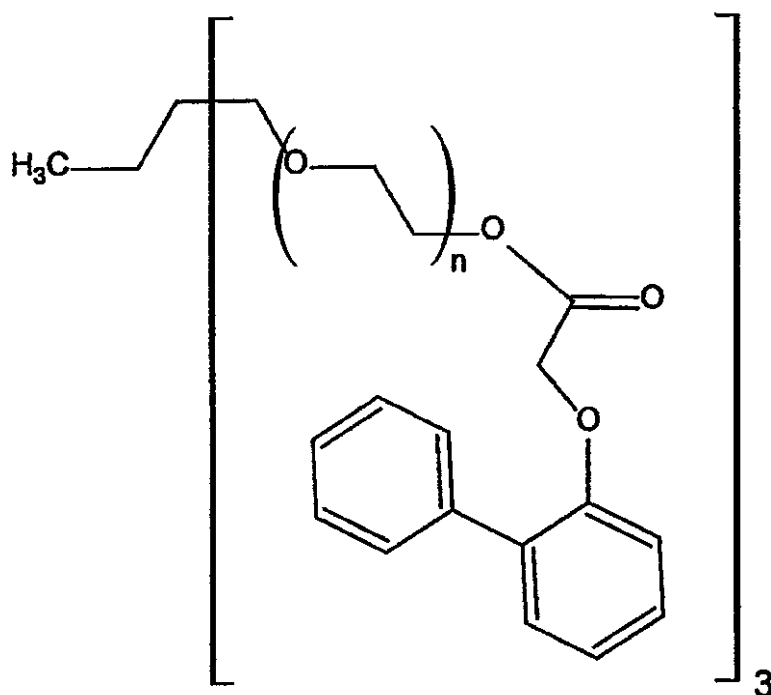
ビフェニルシステムのどのベンゼン環にそれぞれのチオキサントニンシステムが結合しているのか、また環に結合している位置は、分析によっては決定できなかった。

30

【 0 1 2 6 】

実施例 29

【化 3 3】



10

20

【0127】

エトキシ化トリメチロールプロパン（7EO/3OH）22.20 g（0.05モル）、ブromo酢酸22.92 g（0.165モル）、0.375 gのp-トルエンスルホン酸、0.075 gのブチル化ヒドロキシトルエン、および50 mlのトルエンを、温度プローブ、コンデンサー、ディーンスタック管を取り付けた2口の丸底フラスコ（フラスコ1）中で混合した。混合物を加熱して5時間還流させ、ついで室温に冷却され、1晩保持した。スターラー、コンデンサー、および温度プローブを取り付けた第2のフラスコ（フラスコ2）で、2-ヒドロキシビフェニル25.5 g（0.15モル）、炭酸カリウム25.91 g（0.1875モル）、およびメチルエチルケトン100 mlを混合し、加熱して3時間還流させ、ついで室温に冷却され、1晩保持した。

30

フラスコ1の内容物はついでフラスコ2に加えられた。ついで混合物を加熱して（86 - 87）さらに4時間還流させた。ついで混合物を50以下に冷却し、ろ過して無機物質を除去した。無機物質はさらなる60 mlのメチルエチルケトンで洗浄され、有機溶液と一緒にされた。濾紙を圧搾し、溶剤の回収、したがって生成物の回収を最大とした。有機物質はついで50 mlの10%水性炭酸カリウム溶液で2回と（洗浄物が中性のpHとなることを保証するため）50 mlの水で3回洗浄した。有機物質をロータリーエバポレーターで加熱し、有機溶剤とすべての残余の水を除去した。すべての溶剤と水を除去するためには82に加熱することが必要とされる。

40

生成物の収率は40.88 gであり、透明な、若干黄色の液体であった。

生成物はIRで分析された。

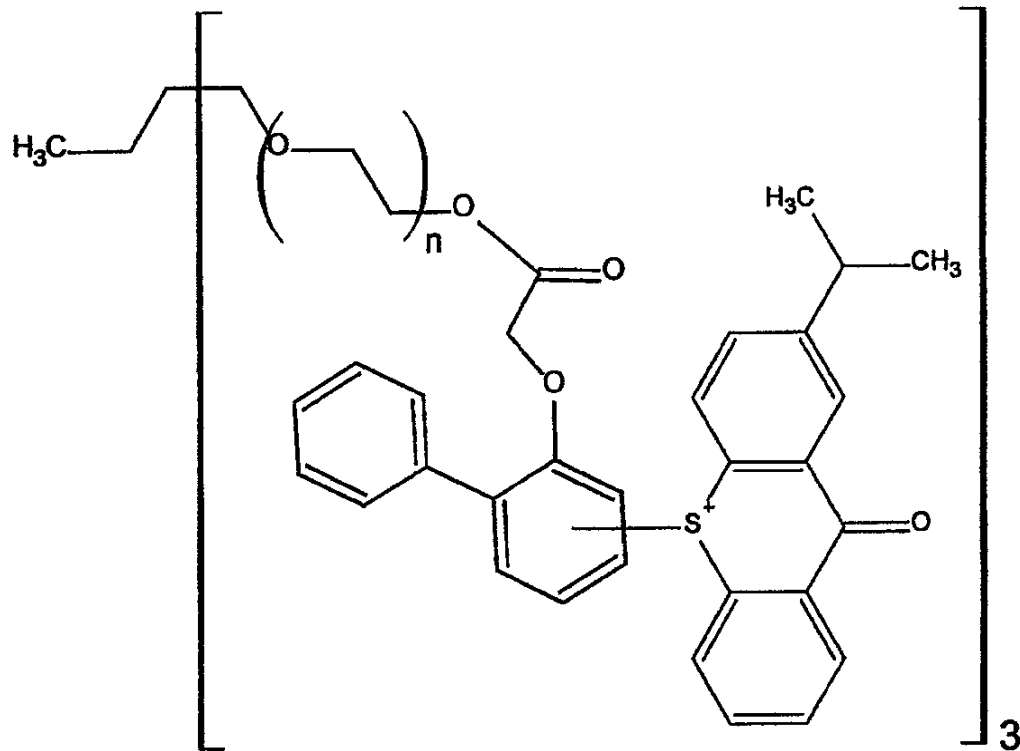
IR：エステルに起因するC=Oの、1757 - 1737 cm⁻¹、アルキル - アリールエーテルに起因する1080 cm⁻¹、および1194 cm⁻¹。

OHピークは存在しなかった。

【0128】

実施例30

【化 3 4】



10

20

【0129】

実施例 29 の生成物 10 g (0.00928 モル)、2-ITX スルホキシド 7.6 g (0.028 モル)、および無水酢酸 (20 g) を、スターラー、温度計、および添加漏斗を取り付けた 250 ml の 3 口の丸底フラスコ中で混合した。

無水酢酸 (23 g) をビーカーに入れ、10 に冷却した。濃硫酸 (6.8 g) をゆっくりと、温度を 20 以下に制御しながら加えた。得られた混合物を添加漏斗に投入し、フラスコ内の混合物に加えた。添加には約 15 分かかり、黒色の溶液が得られた。これを室温で 20 分間攪拌し、ついでカリウムヘキサフルオロホスフェート (6 g)、水 (39 g)、およびアセトニトリル (7 g) の混合物内に、クエンチング温度を 10 - 20 に制御しながら、ゆっくりとクエンチした。クエンチングプロセス中に固体が形成されはじめたが、ついでペーストを形成し始めた。過剰の溶剤をデカントして除去することにより、ペーストを単離した。生成物収量は決定されなかった。

30

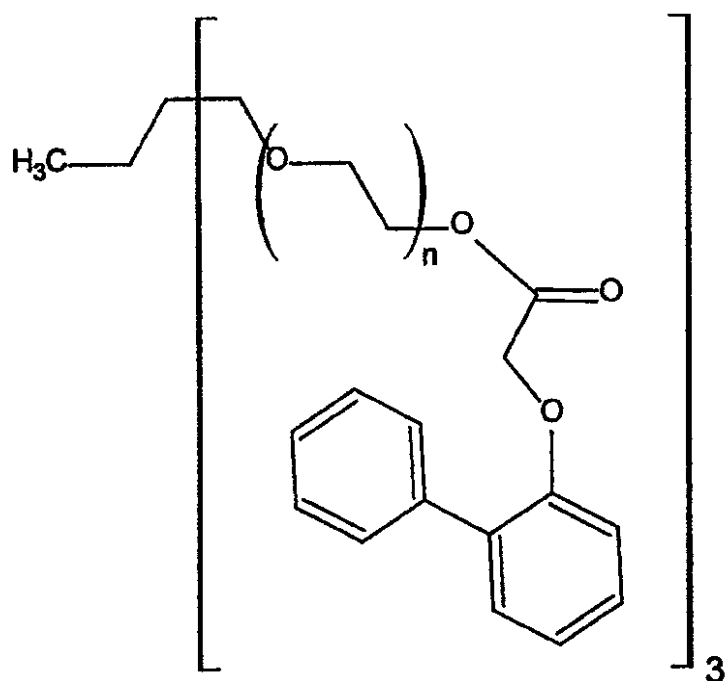
ピフェニルシステムのどのベンゼン環にそれぞれのチオキサントンシステムが結合しているのか、また環に結合している位置は、分析によっては決定できなかった。

【0130】

実施例 31

40

【化 3 5】



【 0 1 3 1】

エトキシ化トリメチロールプロパン（3EO/3OH）11.30g（0.05モル）、ブモ酢酸22.92g（0.165モル）、0.375gのp-トルエンスルホン酸、0.075gのブチル化ヒドロキシトルエン、および50mlのトルエンを、温度プローブ、コンデンサー、ディーンスタック管を取り付けた2口の丸底フラスコ（フラスコ1）中で混合した。混合物を加熱して5時間還流させ、ついで室温に冷却され、1晩保持した。スターラー、コンデンサー、および温度プローブを取り付けた第2のフラスコ（フラスコ2）で、2-ヒドロキシビフェニル25.5g（0.15モル）、炭酸カリウム25.91g（0.1875モル）、およびメチルエチルケトン100mlを混合し、加熱して3時間還流させ、ついで室温に冷却され、1晩保持した。

フラスコ1の内容物はついでフラスコ2に加えられた。ついで混合物を加熱して（86 - 87）さらに4時間還流させた。ついで混合物を50以下に冷却し、ろ過して無機物質を除去した。無機物質はさらなる60mlのメチルエチルケトンで洗浄され、有機溶液と一緒にされた。濾紙を圧搾し、溶剤の回収、したがって生成物の回収を最大とした。有機物質はついで50mlの10%水性炭酸カリウム溶液で2回と（洗浄物が中性のpHとなることを保証するため）50mlの水で3回洗浄した。有機物質をロータリーエバポレーターで加熱し、有機溶剤とすべての残余の水を除去した。すべての溶剤と水を除去するためには82に加熱することが必要とされる。

生成物の収率は32.11gであり、透明な、若干黄色の液体であった。

生成物はIRで分析された。

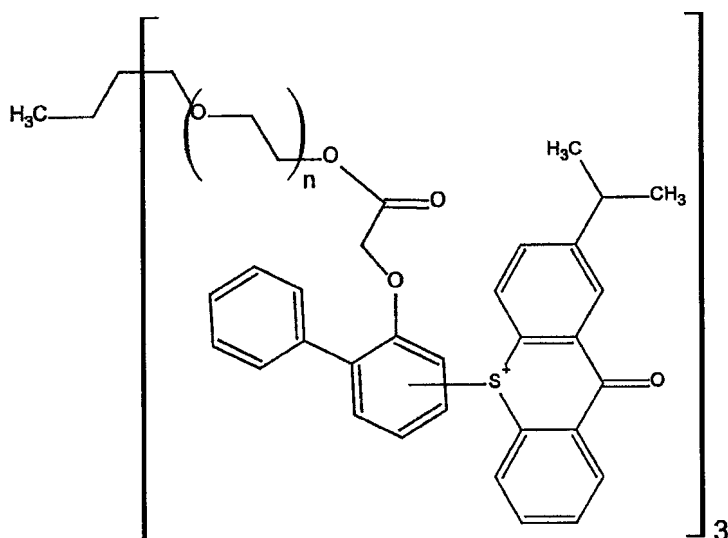
IR：エステルに起因するC=Oの、1757 - 1738 cm⁻¹、アルキル - アリールエーテルに起因する1076 cm⁻¹、および1194 cm⁻¹。

OHピークは存在しなかった。

【 0 1 3 2】

実施例 3 2

【化 3 6】



10

【 0 1 3 3 】

実施例 3 1 の生成物 10 g (0 . 0 1 1 6 4 モル)、2 - I T X スルホキシド 9 . 4 g (0 . 0 3 4 9 モル)、および無水酢酸 (20 g) を、スターラー、温度計、および添加漏斗を取り付けた 250 ml の 3 口の丸底フラスコ中で混合した。

20

無水酢酸 (33 g) をビーカーに入れ、10 に冷却した。濃硫酸 (8 . 4 g) をゆっくりと、温度を 20 以下に制御しながら加えた。得られた混合物を添加漏斗に投入し、フラスコ内の混合物に加えた。添加には約 15 分かかり、黒色の溶液が得られた。これを室温で 20 分間攪拌し、ついでカリウムヘキサフルオロホスフェート (7 . 4 g)、水 (47 g)、およびアセトニトリル (8 . 6 g) の混合物内に、クエンチング温度を 10 - 20 に制御しながら、ゆっくりとクエンチした。油が形成され、この油は過剰の溶剤混合物をデカントして除去することにより単離された。生成物収量は決定されなかった。ビフェニルシステムのどのベンゼン環にそれぞれのチオキサントンシステムが結合しているのか、また環に結合している位置は、分析によっては決定できなかった。

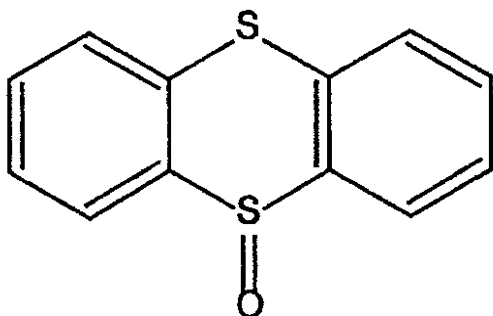
30

【 0 1 3 4 】

実施例 3 3

チアンスレンスルホキシドの調製

【化 3 7】



40

【 0 1 3 5 】

チアンスレン (5 . 0 g、0 . 0 2 3 モル) を酢酸 (40 ml) に加え、完全に溶解するまで、攪拌下に 110 - 120 に加熱した。過剰の過酢酸 (4 . 4 g、0 . 0 5 8 モル) を滴下し、反応混合物を 4 時間、この温度で継続して攪拌した。反応はヘキサン：ジ

50

エチルエーテル（体積で 80 : 20）を使用して薄層クロマトグラフィー（TLC）で、チアンスレンの消費を指標として監視された。チアンスレンとスルホキシドは非常に厳格で異なるスポット / r_f 値を有するからである。冷却後、反応混合物を水（80 ml）中に注ぎ、得られた白色の沈殿を濾過し、水で洗浄し、4 時間、50℃で、真空オーブン中で乾燥した。

生成物の収率は 4.8 g（90%）であり、白色の結晶であった。

生成物は IR、HPLC、および LC-MS で分析された。

IR : スルホキシドの $S=O$ に起因する、 1078 cm^{-1} および 1029 cm^{-1}

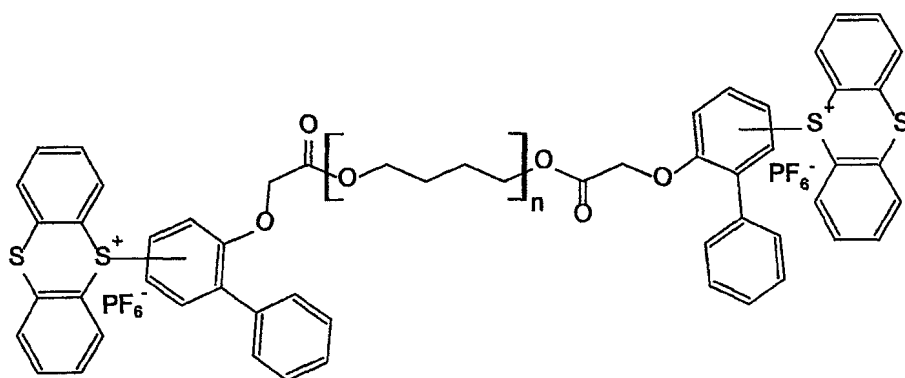
MS : M/Z 233（カチオンの M_w ）

HPLC : 生成物に起因する 1 つの非常に強いピーク、出発物質と比較すると発色団におけるリテンションタイムとシフトの変化があった。

【0136】

実施例 34

【化 38】



【0137】

5.36 g（0.0525382 モル）の無水酢酸を、スターラー、コンデンサー、および温度プローブを取り付けた 2 口の丸底フラスコ（フラスコ 1）に投入した。温度を約 10℃に低下させ、4.675 g（0.046455 モル）の濃硫酸を、温度が 20℃を超えないように制御しながら滴下した。

第 2 のフラスコ（フラスコ 2）では以下のものが混合された：3.463 g のチアンスレンスルホキシド（0.0149252 モル、実施例 33 から）、ジ（ビフェニル - 2 - オキシ）ポリテトラヒドロフラン（5.0 g、0.0074626 モル、実施例 11 から）、無水酢酸（6.85 g）。フラスコにはスターラー、温度計、およびコンデンサーが取り付けられた。混合物の温度は水 / 氷浴を使用して、10℃未満に低下された。フラスコ 1 の内容物について、全過程において温度が 20℃未満であることを保証しつつ、フラスコ 2 の内容物に加えられた。2 g の無水酢酸を使用してフラスコ 1 を洗浄し、混合物のすべてがフラスコ 2 に加えられることを保証した。混合物はついで 30 分間攪拌された。フラスコの内容物はついで 23.8 g のメタノール / 20.2 g の水 / 3.23 g のカリウムヘキサフルオロホスフェートに加えられた。メタノール / 水 / KPF_6 塩の混合物内にフラスコの内容物のすべてが洗い流されて入れられることを保証するために 2 ml のメタノールが使用された。混合物はほぼ 40℃で 30 分間攪拌された。ついで温度が約 10℃に下げられ、混合物は 30 分間攪拌された。ついで可溶成分がデカントにより回収され、ペースト状の物質が、メタノール / 水（25.8 g / 20.2 g）で 3 回、洗浄 / デカントされた。得られたペースト状の固体は 40℃で、真空オーブン中で、4 時間以上乾燥された。固体生成物はその後乳鉢と乳棒により粉碎された。

生成物の収率は 7.14 g（68.84%）であり、若干黄色 / 褐色の固体であった。

生成物は IR で分析された。

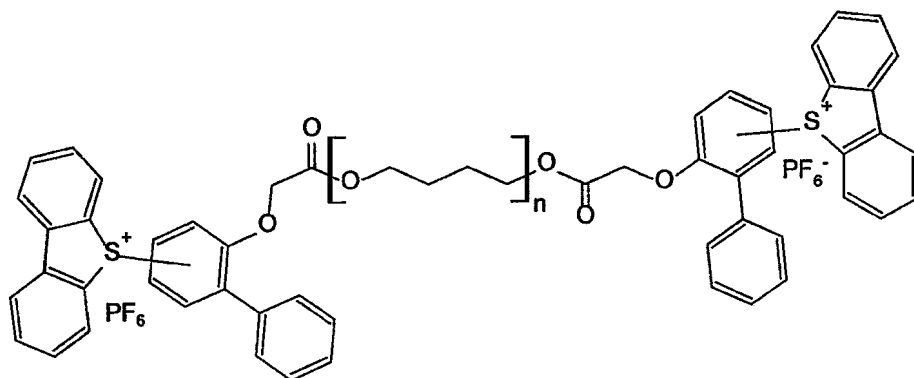
IR : 生成物の P - F 塩に起因する、 839 cm^{-1} （強）

ビフェニルシステムのどのベンゼン環にそれぞれのチオキサントニンシステムが結合しているのか、また環に結合している位置は、分析によっては決定できなかった。

【 0 1 3 8 】

実施例 3 5

【 化 3 9 】



10

【 0 1 3 9 】

5.36 g (0.0525382 モル) の無水酢酸を、スターラー、コンデンサー、および温度プローブを取り付けた 2 口の丸底フラスコ (フラスコ 1) に投入した。温度を約 10 に低下させ、4.675 g (0.046455 モル) の濃硫酸を、温度が 20 を超えないように制御しながら滴下した。

20

第 2 のフラスコ (フラスコ 2) では以下のものが混合された: 2.985 g のジベンゾチオフェンスルホキシド (0.0149252 モル、実施例 2 から)、ジ(ビフェニル-2-オキシ)ポリテトラヒドロフラン (5.0 g、0.0074626 モル、実施例 11 から)、無水酢酸 (6.85 g)。フラスコにはスターラー、温度計、およびコンデンサーが取り付けられた。混合物の温度は水/氷浴を使用して、10 未満に低下された。フラスコ 1 の内容物については、全過程において温度が 20 未満であることを保証しつつ、フラスコ 2 の内容物に加えられた。2 g の無水酢酸を使用してフラスコ 1 を洗浄し、混合物のすべてがフラスコ 2 に加えられることを保証した。混合物については 30 分間攪拌された。フラスコの内容物については 23.8 g のメタノール / 20.2 g の水 / 3.23 g のカリウムヘキサフルオロホスフェートに加えられた。メタノール / 水 / KPF₆ 塩の混合物内にフラスコの内容物のすべてが洗い流されて入れられることを保証するために 2 ml のメタノールが使用された。混合物はほぼ 40 で 30 分間攪拌された。ついて温度が約 10 に下げられ、混合物は 30 分間攪拌された。ついて可溶成分がデカントにより回収され、ペースト状の物質が、メタノール / 水 (25.8 g / 20.2 g) で 3 回、洗浄 / デカントされた。得られたペースト状の固体は 40 で、真空オーブン中で、4 時間以上乾燥された。固体生成物はその後乳鉢と乳棒により粉碎された。

30

生成物の収率は 4.57 g (46.2%) であり、褐色の固体であった。

生成物は IR で分析された。

40

IR: 生成物の P-F 塩に起因する、841 cm⁻¹ (強)

ビフェニルシステムのどのベンゼン環にそれぞれのチオキサントニンシステムが結合しているのか、また環に結合している位置は、分析によっては決定できなかった。

【 0 1 4 0 】

実施例 3 6

ワニス配合

配合物中において 4% の活性光開始剤を使用して、評価実験において以下のワニス配合が使用された。

【表 1】

物質 コード／記述	標準 ワニス 1	標準 ワニス 2	実験 ワニス
Uvacure 1500	91.8	94.5	95.8
Tegorad 2100	0.2	0.2	0.2
Uvacure 1592	8.0	—	—
Irgacure 250	—	5.3	—
実験光開始剤	—	—	4.0
合計	100.0	100.0	100.0

10

【0141】

Uvacure 1500 は、UCB 社製のシクロ脂肪族エポキシドモノマーである。

Tegorad 2100 は TEGO 社製の湿潤助剤である。

Uvacure 1592 は、UCB 社製の標準的なトリアリールスルホニウム塩光開始剤である（プロピレンカルボネート中 50 % 溶液として供給される）。

20

Irgacure 250 は、CIBA 社製の標準的なジアリールヨードニウム塩光開始剤である（プロピレンカルボネート中 75 % 溶液として供給される）。

使用された実験の光開始剤は、実施例 4, 5, 7, 9, 12, 14, 16, 18, 20, 26, 34 および 35 で製造されたものである。

【0142】

硬化実験の要約

No. 0 の K バーとドロウダウンパッドを使用して Leneta 不透明チャート上にワニス が印刷された。その半分の出力で操作される単一の 300 W / インチの中圧水銀アー クランプを使用した、Primarc 「Maxicure」UV 硬化装置に、印刷物を 80 m / 分で通した。完全な硬化を達成するためのパスの回数を、印刷の色および臭気と

30

すべての実験の光開始剤は、2 つの標準的な市販の光開始剤に対して許容される硬化性能を有していたが、実施例 4、12 および 26 の光開始剤を含むものは、最も優れた標準的な Uvacure 1592 と同じ程度に速く硬化した。すべての実験の光開始剤は試験配合物中に可溶であり、硬化物には臭気がない。実験の光開始剤にみられる若干の黄色化は、当業者に公知の配合技術により解決されることができる。黄色化は、実験の光開始剤を含む顔料配合インクにおいては問題とはならない。結果は以下の表に示される。

【0143】

【表 2】

開始剤 コード	開始剤の記述	溶解性	硬化結果の要約		
			実験ワニス 配合物を 硬化するた めのパス数	臭気	フィルムの 色
Uvacure 1592	標準トリアリールスルホニ ウム塩光開始剤	なし	1	強	無色
Irgacure 250	標準ジアリールヨードニウ ム塩光開始剤	有	3	非常に 強い	無色
実施例 4	ポリTHF250 ジ(フェ ノキシ酢酸)エステル/2x 2-ITX	有	1	なし	若干黄色
実施例 5	ポリTHF250 ジ(フェ ノキシ酢酸)エステル/2x DBTP	有	4	なし	若干黄色
実施例 7	ポリTHF250 ジ(フェ ノキシプロピオン酸)エステ ル/2x2-ITX	有	2	なし	若干黄色
実施例 9	ポリTHF250 ジ(フェ ノキシウンデカン酸)エステ ル/2x2-ITX	有	4	なし	若干黄色
実施例 12	ポリTHF250 ジ(ビフ ェニル-2-オキシ酢酸)エ ステル/2x2-ITX	有	1	なし	若干黄色
実施例 14	エトキシ化ペンタエリト リトール(10EO/4OH) テトラ(フェノキシプロ ピオン酸)エステル/4x2 -ITX	有	2	なし	若干黄色
実施例 16	エトキシ化ペンタエリト リトール(10EO/4OH) テトラ(フェノキシ酢酸) エステル/4x2-ITX	有	2	なし	若干黄色
実施例 18	ブトキシ化TMPトリ(フ ェノキシ酢酸)エステル/3 x2-ITX	有	2	なし	若干黄色
実施例 20	プロポキシ化ペンタエリ トリトール(17PO/8OH) テトラ(フェノキシ酢酸) エステル/4x2-ITX	有	2	なし	若干黄色
実施例 26	エトキシ化ペンタエリト リトール(3EO/4OH) テトラ(ビフェニル-2-オ キシ酢酸)エステル/4x2 -ITX	有	1	なし	若干黄色
実施例 34	ポリTHF250 ジ(ビフ ェニル-2-オキシ酢酸)エ ステル/2xチアンスレン	有	2	なし	無色
実施例 35	ポリTHF250 ジ(ビフ ェニル-2-オキシ酢酸)エ ステル/2xジベンゾチオ フェン	有	2	なし	若干黄色

【0144】

実施例 37

10

20

30

40

50

マゼンタインク配合物

評価実験のために以下のマゼンタインク配合物が使用された。

【 0 1 4 5 】

【表 3】

物質コード／記述	標準インキ	実験インキ
顔料コンセントレート	56.8	56.8
Uvacure 1500	34.7	34.7
Tegorad 2100	0.5	0.5
プロピレンカーボネート	4.0	4.0
標準光開始剤	4.0	—
実験光開始剤	—	4.0

10

【 0 1 4 6 】

使用された標準的な光開始剤はUvacure 1592（UCB社製のトリアリールスルホニウム塩光開始剤であり、プロピレンカルボネート中50％溶液として供給される）、およびIrgacure 250（CIBA Speciality Chemicals社製のジアリールヨードニウム塩光開始剤であり、プロピレンカルボネート中75％溶液として供給される）であった。

20

Uvacure 1500は、UCB社製のシクロ脂肪族エポキシドモノマーである。Tegorad 2100はTEGO社製の湿潤助剤である。

【 0 1 4 7 】

硬化実験の要約

アニロックスツール41を備えた手持ちのフレキシブルーファーマ「Easiproof」を使用して、白色のOPP基体（Propafilm RB30、UCB社製）にインキを印刷した。300W／インチの中圧水銀アークランプを備えたPrimarc「Maxicure」UV硬化装置に、異なるラインスピードおよびランプ出力セッティングで通した。「サム・ツイスト」試験により、完全な硬化を達成するためのパスの回数を決定した。

30

【 0 1 4 8 】

【表 4】

光開始剤	ランプ 50%出力		ランプ 100%出力
	80m/分での 硬化までのパス数	100m/分での 硬化までのパス数	120m/分での 硬化までのパス数
Uvacure 1592	1	2	2
Irgacure 250	—	4	2
実施例 12	2・3	3	2

40

【 0 1 4 9 】

実験結果は、本発明の新規な光開始剤は、市販の標準的なカチオン性光開始剤と同等の硬化性能をインキにおいて発揮することを示している。

【 0 1 5 0 】

実施例 38

ワニスからのGC-MSヘッドスペース分析

評価実験のために以下のワニス配合物が使用された。

50

【 0 1 5 1 】

【表 5】

物質コード／記述	スルホニウム塩配合物	ヨードニウム塩配合物
Uvacure 1500	75	77.5
TMPO	20.9	18.9
Tegorad 2100	0.1	0.1
プロピレンカーボネート	2	—
光開始剤	2	1.5
Esacure KIP 150	—	2

10

【 0 1 5 2 】

使用された標準的な光開始剤はUvacure 1592（UCB社製のトリアリールスルホニウム塩光開始剤であり、プロピレンカルボネート中50%溶液として供給される）、およびIGM 440（IGM社製のジアリールヨードニウム塩光開始剤である）であった。

Uvacure 1500は、UCB社製のシクロ脂肪族エポキシドモノマーである。

Tegorad 2100はTEGO社製の湿潤助剤である。

TMPOはPerstorp社製の単官能性オキセタンアルコール希釈剤である。

Esacure KIP 150はLamberti社製のヒドロキシアルキルフェノン光開始剤である。

20

【 0 1 5 3 】

No. 0のKバーとドロウダウンパッドを使用してアルミホイル上にワニスが印刷された。300W/インチの中圧水銀アークランプを使用した、Primarc Maxicure UV硬化装置に、印刷物を80m/分で2回通した。この条件下ではサンプルは過剰に硬化され、これは副生成物の生成を最大にするためには望ましい。200平方cmの各サンプルがシールされたチューブ内におかれ、標準的なヘッドスペース分析手法に供された。ここで、それらは200で10分間加熱され、ついでヘッドスペース部分が、加熱された移送配管を通して、質量スペクトル検出器を備えたガスクロマトグラフィーに移される。

30

この分析で検出された化合物を以下に示す。それぞれの物質の定量はされなかった。

Uvacure 1500に起因するいくつかのピークがすべてのサンプルについて共通して存在していた。

【 0 1 5 4 】

【表 6】

光開始剤	光開始剤から誘導され、 ヘッドスペース分析において検出された物質
Uvacure 1592	ジフェニルスルフィド いくつかの未確認ピーク*
IGM 440	トルエン ヨードベンゼン いくつかの未確認ピーク
実施例 4	2-イソプロピルチオキサントン 未確認のフェノキシ末端物質

40

* ベンゼンもこの分析では予測されるが、この標準的なGC方法において使用されたソル

50

ベントのディレイのため検出されなかった。

【 0 1 5 5 】

実施例 4 についての実験結果は、検出された光開始剤の副生成物は広く使用されているフリーラジカル光開始剤の I T X、および確認できないフェノキシ末端物質であることを示す。このフェノキシ副生成物の場合、より多官能のおよび/またはより高分子量のポリオール出発物質をさらに使用することによりその発現を制限することができる。これらの結果は 2 つの標準的な光開始剤から解離される望ましくない物質とは対照的である。

【 0 1 5 6 】

インキの G C - M S ヘッドスペース分析

評価実験のために以下のワニス配合物が使用された。

【 0 1 5 7 】

【表 7】

物質 コード／記述	スルホニウム塩配合物	ヨードニウム塩配合物
顔料コンセントレート	54	54
Uvacure 1500	4.2	4.2
TMPO	33.3	32.3
Tegorad 2100	0.5	0.5
プロピレンカーボネート	4	4
光開始剤	4	3
Irgacure 184	—	2

【 0 1 5 8 】

使用された標準的な光開始剤は U v a c u r e 1 5 9 2 (U C B 社製のトリアリールスルホニウム塩光開始剤であり、プロピレンカルボネート中 5 0 % 溶液として供給される)、および I G M 4 4 0 (I G M 社製のジアリールヨードニウム塩光開始剤である)であった。

I r g a c u r e 1 8 4 は C I B A 社製のヒドロキシアルキルフェノン光開始剤である。すべての他の原料は上述されている。

【 0 1 5 9 】

手持ちのアニロックスフレキシブルファーマー「E a s i - p r o o f」を使用して、アルミホイル上にインキを印刷し、フルパワーの単一の 3 0 0 W / インチの中圧水銀アークランプを備えた P r i m a r c M a x i c u r e U V 硬化装置で 1 0 0 m / 分で硬化した。

【 0 1 6 0 】

2 5 0 平方 c m の各サンプルがシールされたチューブ内におかれ、標準的なヘッドスペース分析手法に供された。ここで、それらは 2 0 0 で 1 0 分間加熱され、ついでヘッドスペース部分が、加熱された移送配管を通して、質量スペクトル検出器を備えたガスクロマトグラフィーに移される。

この分析で検出された化合物を以下に示す。それぞれの物質の定量はされなかった。

U v a c u r e 1 5 0 0 に起因するいくつかのピークがすべてのサンプルについて共通して存在していた。

【 0 1 6 1 】

【表 8】

光開始剤	光開始剤から誘導され、 ヘッドスペース分析において検出された物質
Uvacure 1592	ジフェニルスルフィド いくつかの未確認ピーク*
IGM 440	トルエン ヨードベンゼン いくつかの未確認ピーク
実施例 12	2-イソプロピルチオキサントン

10

* ベンゼンもこの分析では予測されるが、この標準的なGC方法において使用されたソルベントのディレイのため検出されなかった。

【0162】

実施例12についての実験結果は、検出された光開始剤の唯一の副生成物は広く使用されているフリーラジカル光開始剤のITXであることを示す。これらの結果は2つの標準的な光開始剤から解離される望ましくない物質とは対照的である。

20

フロントページの続き

(73)特許権者 306007370

デビッドソン ロバート ステファン

英国 エルイー 5 2 ジージー レイセスター アッピングハム ロード 4 9 6 トラフォード
ロッジ

(74)代理人 100101281

弁理士 辻永 和徳

(72)発明者 ハーリヒィ シャーン ローレンス

英国 エムイー 5 9 ディーディー ケント チャタム ワルダースレード ファガス クロース
6

(72)発明者 ロワット ブライアン

英国 エムイー 1 6 0 ディーキュー ケント メイドストーン ケスウィック ドライブ 1 6

(72)発明者 デビッドソン ロバート ステファン

英国 エルイー 5 2 ジージー レイセスター アッピングハム ロード 4 9 6 トラフォード
ロッジ

審査官 淵野 留香

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 6 9 2 0 9 (J P , A)

特開平 0 8 - 1 2 7 5 7 1 (J P , A)

特開昭 6 1 - 0 3 4 0 5 7 (J P , A)

米国特許第 0 4 1 6 1 4 7 8 (U S , A)

米国特許第 0 4 6 0 2 0 9 7 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D 333/76

C07D 339/08

C08F 2/50

C08G 59/68

C08G 65/02

CA/REGISTRY(STN)