

(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
2009年10月8日(08.10.2009)

PCT

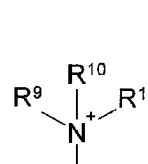
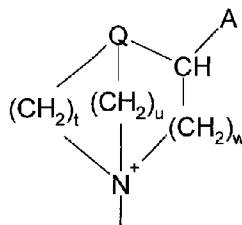
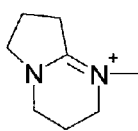
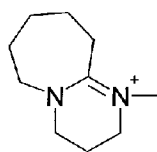
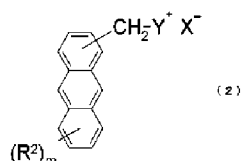
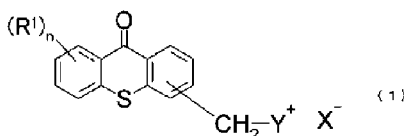
(10) 国際公開番号
WO 2009/122664 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/00 (2006.01) *C07D 487/04* (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01) *C07F 5/02* (2006.01)
C07D 453/02 (2006.01) *C08G 59/68* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/001201
- (22) 国際出願日: 2009年3月18日(18.03.2009)
- (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 2008-093058 2008年3月31日(31.03.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): サンアプロ株式会社(SAN-APRO LIMITED) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 白石篤志 (SHIRAISHI, Atsushi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地 サンアプロ株式会社内 Kyoto (JP). 木村秀基(KIMURA, Hideki) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地 サンアプロ株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 櫻井健一(SAKURAI, Ken-ichi); 〒5200044 滋賀県大津市京町4丁目5-13 澤基第一ビル さくらい特許事務所 Shiga (JP).
- (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOBASE GENERATOR

(54) 発明の名称: 光塩基発生剤



(57) Abstract: Provided is a photobase generator that can efficiently generate amines (tertiary amine and amidine) having high catalytic activity when exposed to light with wavelengths of 350–500nm (especially 400–500nm). The photobase generator is characterized by being represented by general formulas (1) or (2). Y⁺ is a quaternary ammonio group indicated by general formulas (3) to (5), and X⁻ is a counter anion selected from among a borate anion, a phenolate anion, and a carboxylate anion.

(57) 要約: 本発明の目的は、350～500 nm (特に400～500 nm) の波長の光を感光して効率よく触媒活性の高いアミン(第3級アミンやアミジン)を発生させることができる光塩基発生剤を提供することである。本発明は、一般式(1)又は(2)で表されることを特徴とする光塩基発生剤である。Y⁺は一般式(3)～(5)の第4級アンモニオ基、X⁻はボレートアニオン、フェノレートアニオン及びカルボキシレートアニオンから選ばれるカウンターアニオンである。



WO 2009/122664 A1



RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

光塩基発生剤

技術分野

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

背景技術

[0002] 第1級アミン又は第2級アミンを発生させる光塩基発生剤（特許文献1及び非特許文献1）では、発生する第1級アミン又は第2級アミンの塩基性が低く（ $pK_a < 8$ ）、重合反应用や架橋反应用の触媒としては活性が低く適さない。またこれらのアミンは活性水素原子をもつので、エポキシドやイソシアネートの重合反応や架橋反応に用いると、自らが反応してしまうため、十分な反応を行うためには多量の光塩基発生剤が必要となるという問題があった。

[0003] このような問題点を解決すべく、強塩基（第3級アミン、 $pK_a 8 \sim 11$ ）や超強塩基（グアニジンやアミジン等、 $pK_a 11 \sim 13$ ）を発生させる光塩基発生剤が提案されている（特許文献2～4及び非特許文献2）。

また、光を受けたときのみ、光反応により化学構造が変化し、アミジンが発生する光塩基発生剤が提案されている（特許文献5）。

[0004] 特許文献1：特開平10-7709号公報

特許文献2：特開2005-107235号公報

特許文献3：特開2005-264156号公報（US7,300,747B2）

特許文献4：特開2007-119766号公報

特許文献5：特表2005-511536号公報（WO03/033500A1）

非特許文献1：光応用技術・材料事典、株式会社産業技術サービスセンター、2006年、130頁

非特許文献2：J. Photopolym. Sci. Tech., vol. 19., No. 1(81)2006

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般的に広く使用される光源である高圧水銀灯の波長は、i線（365 nm）、h線（405 nm）、g線（436 nm）であるが、特許文献2～4及び非特許文献2に記載された光塩基発生剤では、特に365 nmの光の吸収が小さく、感度が不十分であるという問題がある。

[0006] また、塗料分野等において、光硬化性組成物に、顔料（たとえば、酸化チタン）や芳香環を持つバインダー等を配合することがあるが、顔料や芳香環を持つバインダーが照射光を吸収してしまうため（たとえば、酸化チタンは380 nm以下の光を吸収し、芳香環は365 nm付近の光を吸収する。）
、従来の光塩基発生剤では硬化できないという問題もある。

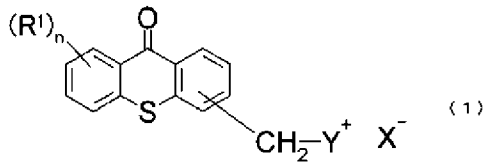
[0007] また、特許文献4に記載された光塩基発生剤では、カウンターアニオンとしてハロゲンイオンが用いられているが、用途によっては金属腐食の懸念がある。また、特許文献5に記載された光塩基発生剤は、化学構造が変化する前においても、塩基性を持つため、反応性組成物中に含有させておくと、反応性組成物の貯蔵安定性が低下するという問題がある。

[0008] 本発明の目的は、350～500 nm（特に400～500 nm）の波長の光を感光して効率よく触媒活性の高いアミン（第3級アミンやアミジン）を発生させることができる光塩基発生剤を提供することである。

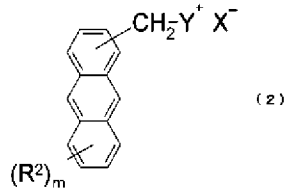
課題を解決するための手段

[0009] 本発明の光塩基発生剤の特徴は、一般式（1）又は（2）で表される点を要旨とする。

[化1]



[0010] [化2]

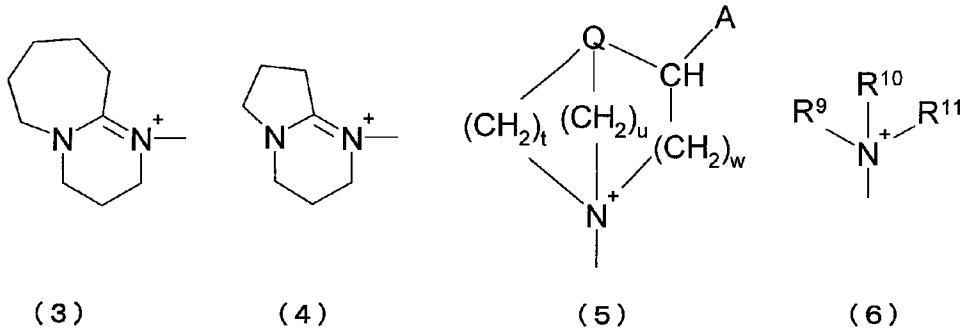


[0011] R^1 及び R^2 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 18 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、 $-OR^3$ で表されるアルコキシ基、 $-NR^4R^5$ で表されるアミノ基、 R^6CO- で表されるアシル基、 R^7COO- で表されるアシロキシ基、 $-SR^8$ で表されるアルキルチオ基若しくはアリールチオ基、又はハロゲン原子であり、 R^3 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基、 R^4 及び R^5 は水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基、 n は 0 ~ 7 の整数、 m は 0 ~ 9 の整数、 Y^+ は一般式 (3) ~ (6) の何れかで表される第 4 級アンモニオ基であり、 Q は窒素原子又はメチン基 ($-CH-$)、 t 及び u は 2 又は 3、 w は 0 ~ 2 の整数、 A は水素原子、水酸基又はハロゲン原子、 $R^9 \sim R^{11}$ は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基又は炭素数 6 ~ 14 のアリール基であり、 R^1 又は R^2 と $CH_2-Y^+X^-$ とは同じベンゼン環に結合していてもよいし、異なったベンゼン環に結合していてもよい。

X^- はボレートアニオン、フェノラートアニオン及びカルボキシレートアニオンから選ばれるカウンターアニオンである。

[0012]

[化3]



[0013] 本発明の硬化性樹脂組成物の特徴は、上記の光塩基発生剤と、硬化性ウレタン樹脂、硬化性エポキシ樹脂、硬化性アクリル樹脂及び／又はポリシロキサンとを含有する点を要旨とする。

[0014] 本発明の硬化樹脂（硬化体）の製造方法の特徴は、上記の硬化性樹脂組成物に含まれる光塩基発生剤に対し、350～500nmの波長の光を照射することによって塩基を発生させる工程を含む点を要旨とする。

発明の効果

[0015] 本発明の光塩基発生剤は、350～500nm（特に400～500nm）の波長の光を感光して効率よく触媒活性の高いアミン（第3級アミンやアミジン）を発生させることができる。

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

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

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

[0016] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記の光塩基発生剤を含有するため、感光前において、塩基性がないため、硬化性樹脂組成物の貯蔵安定性を低下するということがない。

[0017] また、本発明の硬化樹脂（硬化体）の製造方法によると、上記の光塩基発

生剤を用い、350～500 nm（特に400～500 nm）の波長の光を照射するため、効率よく触媒活性の高いアミン（第3級アミンやアミジン）を発生させることができ、効率よく硬化樹脂（硬化体）を製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 光塩基発生剤とは、光照射によりその化学構造が分解し、塩基（アミン）を発生するものをいう。発生した塩基は、エポキシ樹脂の硬化反応、イソシアネートとポリオールとのウレタン化反応、アクリレートの架橋反応等の触媒として作用することができる。
- [0019] R^1 、 R^2 及び $R^9 \sim R^{11}$ のうち、炭素数1～18（1～12が好ましく、さらに好ましくは1～8である。）のアルキル基としては、直鎖アルキル基（メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ドデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシル及び*n*-オクタデシル等）、分岐アルキル基（イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、*tert*-ペンチル、イソヘキシル、2-エチルヘキシル及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル等）、シクロアルキル基（シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシル等）及び架橋環式アルキル基（ノルボルニル、アダマンチル及びピナニル等）が含まれる。アルキル基としては、以上の他に、アルキル基の水素原子の一部を水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～18のアルコキシ基及び／又は炭素数1～18のアルキルチオ基等で置換した置換アルキル基を用いてもよい。
- [0020] R^1 、 R^2 及び $R^9 \sim R^{11}$ のうち、炭素数2～18（2～12が好ましく、さらに好ましくは2～8である。）のアルケニル基としては、直鎖又は分岐のアルケニル基（ビニル、アリル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-メチル-1-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル及び2-メチル-2-

ープロペニル等)、シクロアルケニル基(2-シクロヘキセニル及び3-シクロヘキセニル等)及びアリアルアルケニル基(スチリル及びシンナミル等)が含まれる。アルケニル基としては、以上の他に、アルケニル基の水素原子の一部を水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1~18のアルコキシ基及び/又は炭素数1~18のアルキルチオ基等で置換した置換アルケニル基を用いてもよい。

[0021] R¹及びR²のうち、炭素数2~18(2~12が好ましく、さらに好ましくは2~8である。)のアルキニル基としては、直鎖又は分岐のアルキニル基(エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、3-ブチニル、1-メチル-2-プロピニル、1, 1-ジメチル-2-プロピニル、1-ペンチニル、2-ペンチニル、3-ペンチニル、4-ペンチニル、1-メチル-2-ブチニル、3-メチル-1-ブチニル、1-デシニル、2-デシニル、8-デシニル、1-ドデシニル、2-ドデシニル及び10-ドデシニル等)及びアリアルアルキニル基(フェニルエチニル等)が含まれる。アルキニル基としては、以上の他に、アルキニル基の水素原子の一部を水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1~18のアルコキシ基及び/又は炭素数1~18のアルキルチオ基等で置換した置換アルキニル基を用いてもよい。

[0022] R¹、R²及びR⁹~R¹¹のうち、炭素数6~14のアリアル基としては、単環式アリアル基(フェニル等)、縮合多環式アリアル基(ナフチル、アントラセニル、フェナンスレニル、アントラキノリル、フルオレニル及びナフトキノリル等)及び芳香族複素環炭化水素基(チエニル(チオフェンから誘導される基)、フリル(フランから誘導される基)、ピラニル(ピランから誘導される基)、ピリジル(ピリジンから誘導される基)、9-オキソキサントニル(キサントンから誘導される基)及び9-オキソチオキサントニル(チオキサントンから誘導される基)等)が含まれる。アリアル基としては、以上の他に、アリアル基の水素原子の一部を水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1~18のアルコキシ基及び/又は炭素数1~18の

アルキルチオ基等で置換した置換アリール基を用いてもよい。

- [0023] $R^3 \sim R^8$ のうち、炭素数1～8（1～4が好ましい。）のアルキル基としては、上記のアルキル基のうち炭素数1～8のアルキル基が含まれる。アルキル基としては、以上の他に、アルキル基の水素原子の一部を水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～18のアルコキシ基及び／又は炭素数1～8のアルキルチオ基等で置換した置換アルキル基を用いてもよい。
- [0024] $R^3 \sim R^8$ のうち、炭素数6～12のアリール基としては、上記のアリール基のうち炭素数6～12のアリール基が含まれる。アリール基としては、以上の他に、アリール基の水素原子の一部を水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～18のアルコキシ基及び／又は炭素数1～8のアルキルチオ基等で置換した置換アリール基を用いてもよい。
- [0025] $-OR^3$ で表されるアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*iso*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、*iso*-ペントキシ、*neo*-ペントキシ及び2-メチルブトキシ等が挙げられる。 $-NR^4R^5$ で表されるアミノ基としては、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジプロピルアミノ及びピペリジノ等が挙げられる。 R^6CO- で表されるアシル基としては、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ピバロイル及びベンゾイル等が挙げられる。 R^7COO- で表されるアシロキシ基としては、アセトキシ、ブタノイルオキシ及びベンゾイルオキシ等が挙げられる。 $-SR^8$ で表されるアルキルチオ基又はアリールチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、ベンジルチオ、フェニルチオ及び4-メチルフェニルチオ等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。
- [0026] 置換基 (R^1) 及び置換基 (R^2) が結合していると、母骨格であるチオキサントンやアントラセンの吸収波長を長波長側にシフトさせることができる

。置換基 (R^1) や置換基 (R^2) が結合していないチオキサントンやアントラセンであっても、350 nm以上の光を吸収するが、より長波長側 (400 nm以上) にも吸収を持たせることが光分解性の効率を高めることになるため、置換基 (R^1) 及び置換基 (R^2) が結合していることが好ましい。

[0027] シフトする程度 (シフト値) は、置換基 (R^1) 及び置換基 (R^2) の種類によって相違する。このシフト値については、「有機化学のスペクトルによる同定法 第5版 (R. M. Silverstein著、281頁、1993年東京化学同人発行)」に記載の表が参考となる。

[0028] 以上のシフト値等の観点から、置換基 (R^1) としては、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~4のアシロキシ基 (特にアセトキシ基が好ましい)、ニトロ基及びシアノ基が好ましい。

[0029] 以上のシフト値等の観点から、置換基 (R^2) としては、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~7のアシル基、ニトロ基及びシアノ基が好ましく、さらに好ましくはブトキシ基、アセチル基及びベンゾイル基である。

[0030] n は、0~7の整数であり、光分解性の観点から、好ましくは1~4、さらに好ましくは1~3、特に好ましくは1又は2である。

m は、0~9の整数であり、光分解性の観点から、好ましくは1~4、さらに好ましくは1~3、特に好ましくは1又は2である。

[0031] 置換基 (R^1) は、チオキサントン骨格の1~8位のうち、 $CH_2-Y^+X^-$ で表される置換基の置換位置以外の位置に結合していればよいが、 $CH_2-Y^+X^-$ で表される置換基が2位に結合している場合、置換基 (R^1) は3位又は7位に結合していることが好ましく、 $CH_2-Y^+X^-$ で表される置換基が3位に結合している場合、置換基 (R^1) は2位に結合していることが好ましく、 $CH_2-Y^+X^-$ で表される置換基が4位に結合している場合、置換基 (R^1) は2位、3位又はこの両方に結合していることが好ましい。

なお、 n が2以上の整数である場合、 n 個の R^1 は同じであってもよいし、異なってもよい。

[0032] 置換基 (R^2) は、アントラセン骨格の1~10位のうち、 $CH_2-Y^+X^-$

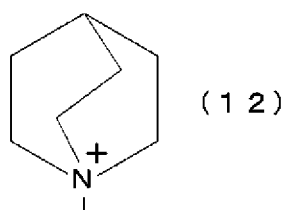
で表される置換基の置換位置以外の位置に結合していればよいが、1位、2位、3位、4位又は10位に結合していることが好ましく、さらに好ましくは熱安定性の観点から10位に結合していることである〔置換基(R²)が10位に結合している場合、C H₂-Y⁺X⁻で表される置換基は9位に結合していることが好ましい〕。

なお、mが2以上の整数である場合、m個のR²は同じであってもよいし、異なってもよい。

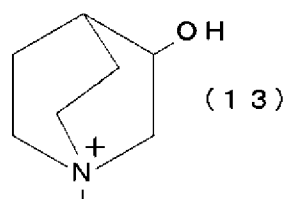
[0033] 第4級アンモニオ基(Y⁺)は、光照射によって、対応するアミンとなって脱離し、各種反応触媒として機能する。一方、第4級アンモニオ基(Y⁺)は、光照射する前は塩基性がないため、反応性組成物中に含有させておいても反応性組成物の貯蔵安定性が低下するということがない。

[0034] 一般式(5)で表される第4級アンモニオ基としては、1-アザビシクロ〔2.2.2〕オクタン-1-イル(キヌクリジンから誘導される基、化学式(12)で表される基)、3-ヒドロキシ-1-アザビシクロ〔2.2.2〕オクタン-1-イル(3-キヌクリジノールから誘導される基、化学式(13)で表される基)及び1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン-1-イル(化学式(14)で表される基)等が挙げられる。

[0035] [化4]

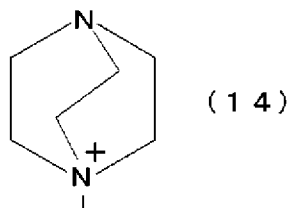


[0036] [化5]



[0037]

[化6]

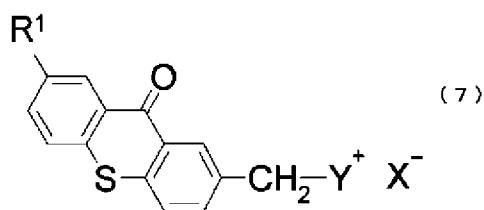


- [0038] 一般式 (6) で表される第 4 級アンモニオ基としては、トリエチルアンモニオ、トリブチルアンモニオ、トリオクチルアンモニオ、オクチルジメチルアンモニオ及びドデシルオクチルメチルアンモニオ等が挙げられる。
- [0039] これらのアンモニオ基のうち、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン-8-イル (化学式 (3) で表される基)、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン-5-イル (化学式 (4) で表される基)、1-アザビシクロ [2. 2. 2] オクタン-1-イル (化学式 (12) で表される基)、3-ヒドロキシ-1-アザビシクロ [2. 2. 2] オクタン-1-イル (化学式 (13) で表される基) 及び 1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン-1-イル (化学式 (14) で表される基) が好ましく、さらに好ましくは 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン-8-イル (化学式 (3) で表される基) 及び 1, 5-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -5-ノネン-5-イル (化学式 (4) で表される基) である。
- [0040] $\text{CH}_2-\text{Y}^+\text{X}^-$ で表される置換基は、一般式 (1) の場合、チオキサントン骨格の 1~8 位のいずれかの置換可能な位置に結合していればよいが、2 位、3 位又は 4 位に結合していることが好ましく、熱安定性の観点からさらに好ましくは 2 位又は 4 位に結合していることである。
- [0041] $\text{CH}_2-\text{Y}^+\text{X}^-$ で表される置換基は、一般式 (2) の場合、アントラセン骨格の 1~10 位のいずれかの置換可能な位置に結合していればよいが、1 位、2 位又は 9 位に結合していることが好ましく、熱安定性の観点からさらに好ましくは 9 位に結合していることである。
- [0042] カウンターアニオン (X^-) としては、ボレートアニオン (テトラフェニル

ポレート、メチルトリフェニルポレート、エチルトリフェニルポレート、プロピルトリフェニルポレート及びブチルトリフェニルポレート等)、フェノラートアニオン(フェノラート、4-tert-ブチルフェノラート、2,5-ジ-tert-ブチルフェノラート、4-ニトロフェノラート、2,5-ジニトロフェノラート及び2,4,6-トリニトロフェノラート等)及びカルボキシレートアニオン(安息香酸アニオン、トルイル酸アニオン及びフェニルグリオキシル酸アニオン等)が含まれる。これらのうち、光分解性の観点から、ポレートアニオン及びカルボキシレートアニオンが好ましく、さらに好ましくはブチルトリフェニルポレートアニオン、テトラフェニルポレートアニオン、安息香酸アニオン及びフェニルグリオキシル酸アニオン、光分解性及び熱安定性の観点から特に好ましくはテトラフェニルポレートアニオン及びフェニルグリオキシル酸アニオンである。

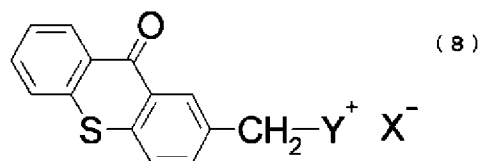
[0043] 一般式(1)で表される光塩基発生剤のうち、一般式(7)で表され、 R^1 が炭素数1~4のアルコキシ基、 Y^+ が一般式(3)又は(4)で表される第4級アンモニオ基である光塩基発生剤、一般式(8)で表され、 Y^+ が一般式(3)又は(4)で表される第4級アンモニオ基である光塩基発生剤、一般式(9)で表され R^1 が水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基又はアセトキシ基、 Y^+ が一般式(3)又は(4)で表される第4級アンモニオ基である光塩基発生剤及び一般式(10)で表され、 Y^+ が一般式(3)又は(4)で表される第4級アンモニオ基である光塩基発生剤が好ましい。

[0044] [化7]



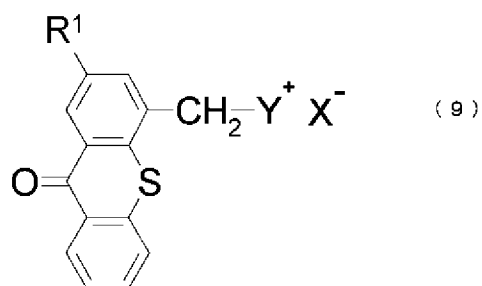
[0045]

[化8]

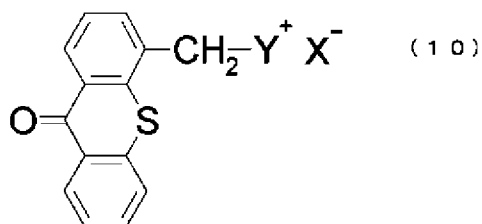


X⁻はボレートアニオン、フェノラートアニオン及びカルボキシレートアニオンから選ばれるカウンターアニオンである。

[0046] [化9]



[0047] [化10]

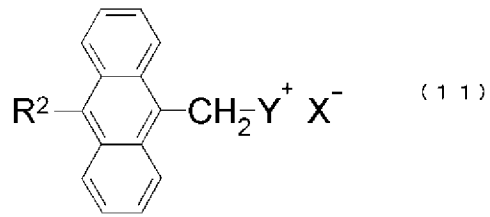


X⁻はボレートアニオン、フェノラートアニオン及びカルボキシレートアニオンから選ばれるカウンターアニオンである。

[0048] 一般式(2)で表される光塩基発生剤のうち、一般式(11)で表され、R²が炭素数1~4のアルコキシ基、アセチル基又はベンゾイル基、Y⁺が一般式(3)又は(4)で表される第4級アンモニオ基である光塩基発生剤が好ましい。

[0049]

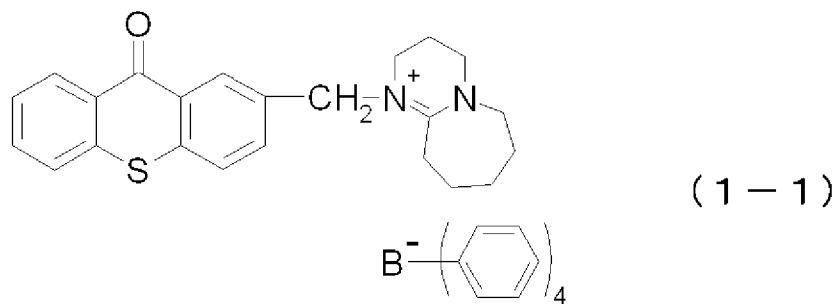
[化11]



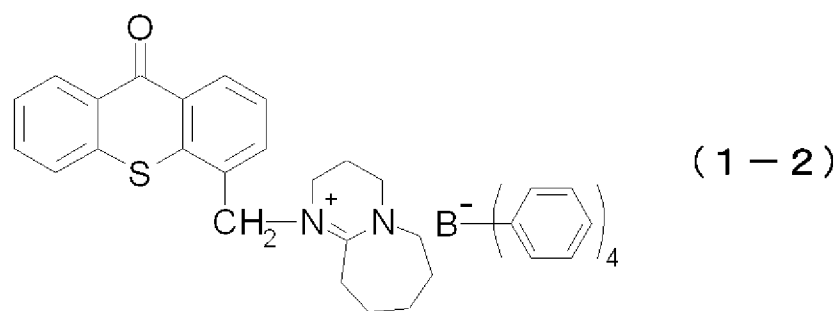
X⁻はボレートアニオン、フェノラートアニオン及びカルボキシレートアニオンから選ばれるカウンターアニオンである。

[0050] 一般式(1)で表される光塩基発生剤としては、たとえば、以下の化学式で表されるものが好ましく例示できる。

[0051] [化12]

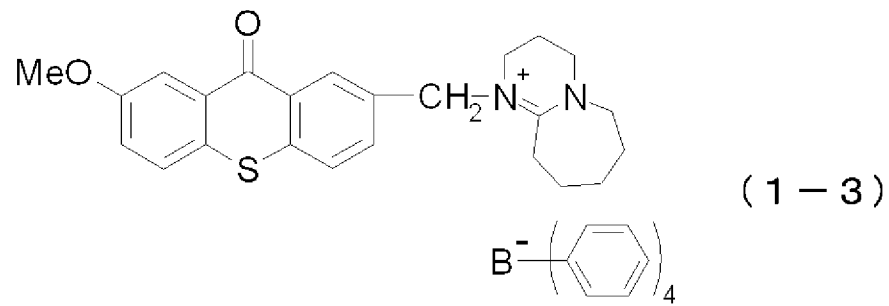


[0052] [化13]

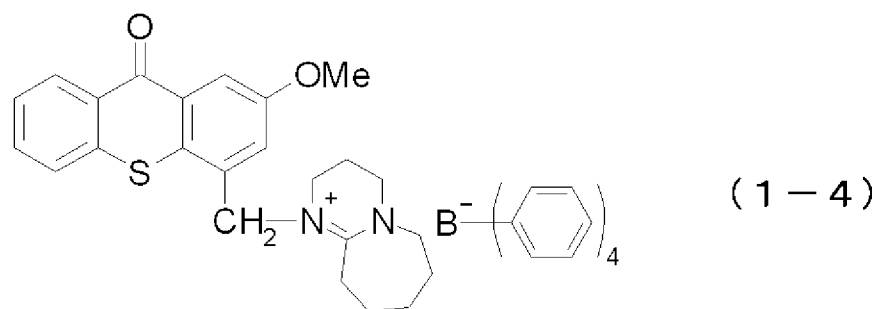


[0053]

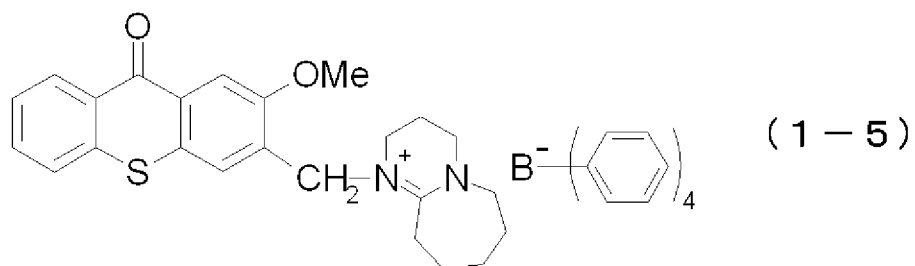
[化14]



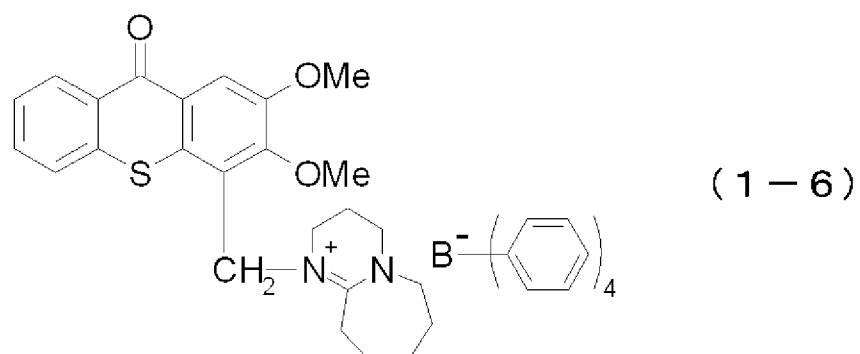
[0054] [化15]



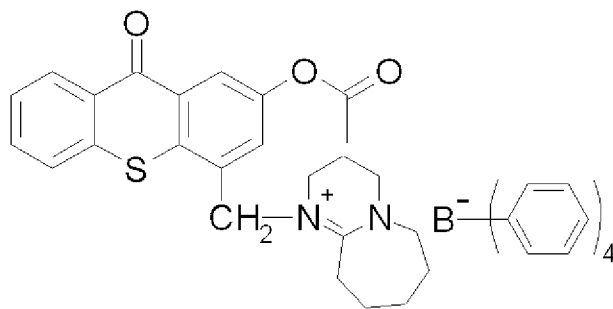
[0055] [化16]



[0056] [化17]

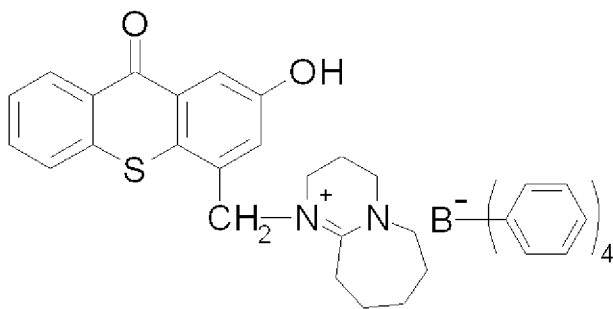


[0057] [化18]



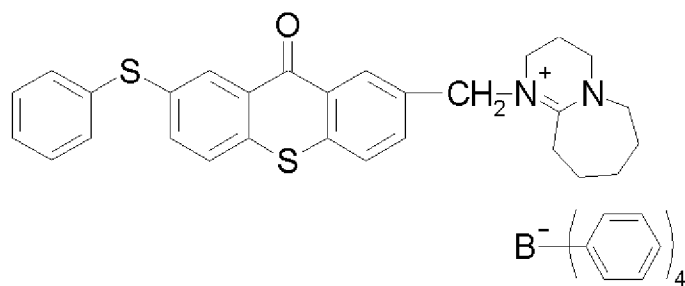
(1-7)

[0058] [化19]



(1-8)

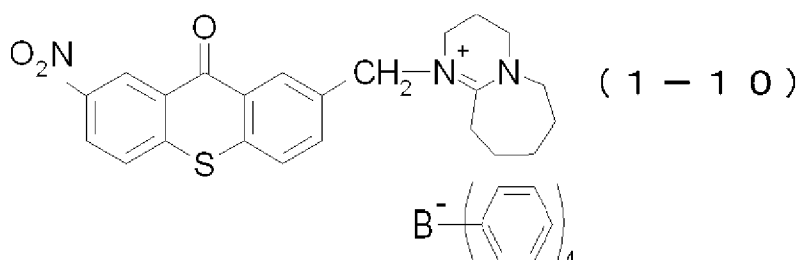
[0059] [化20]



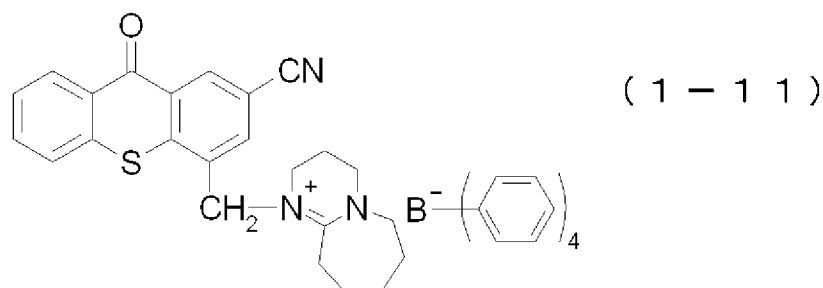
(1-9)

[0060]

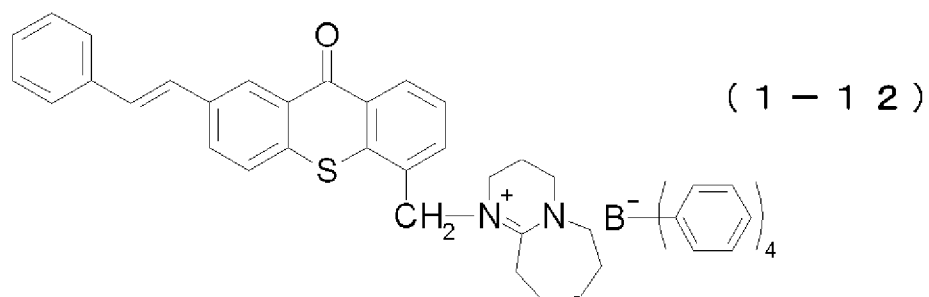
[化21]



[0061] [化22]



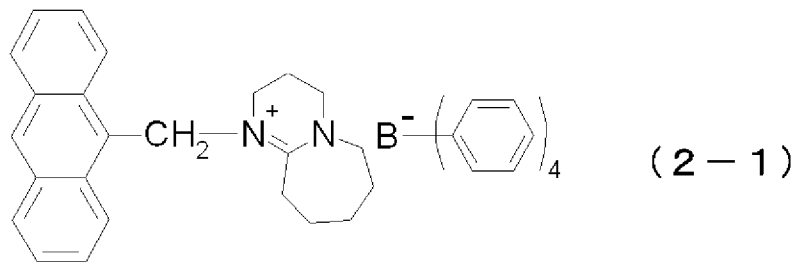
[0062] [化23]



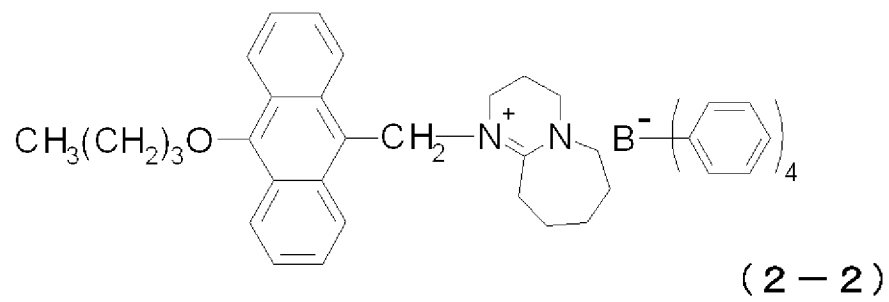
[0063] 一般式 (2) で表される光塩基発生剤としては、たとえば、以下のものが好ましく例示できる。

[0064]

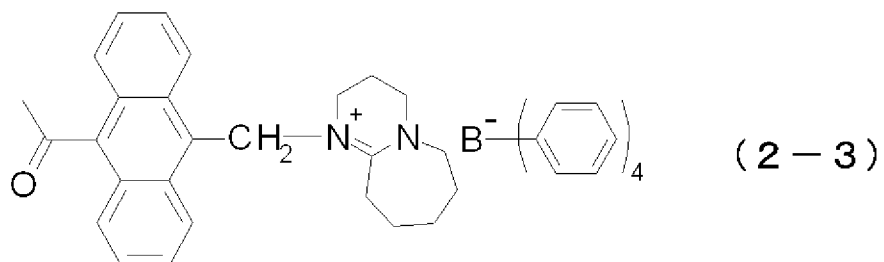
[化24]



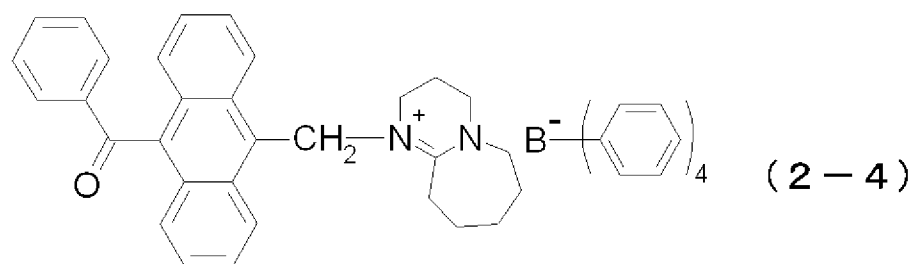
[0065] [化25]



[0066] [化26]

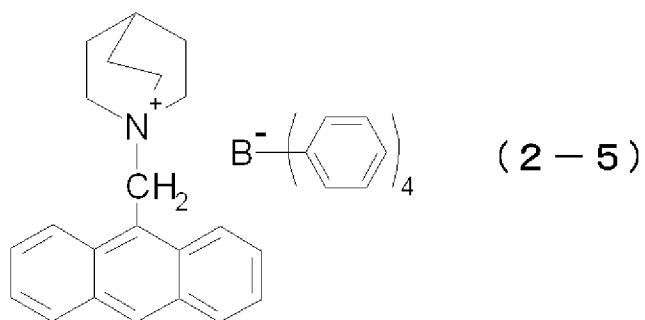


[0067] [化27]

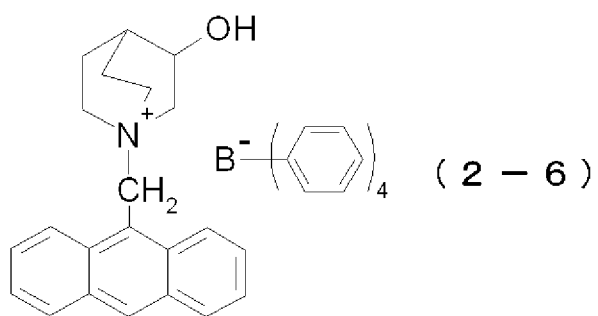


[0068]

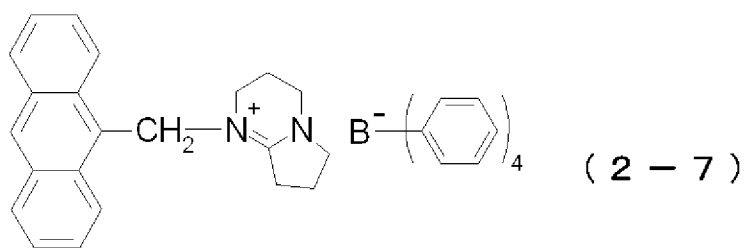
[化28]



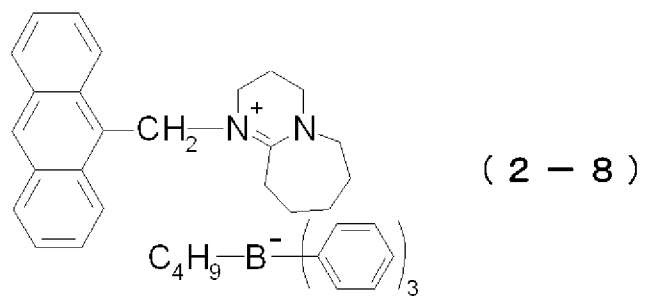
[0069] [化29]



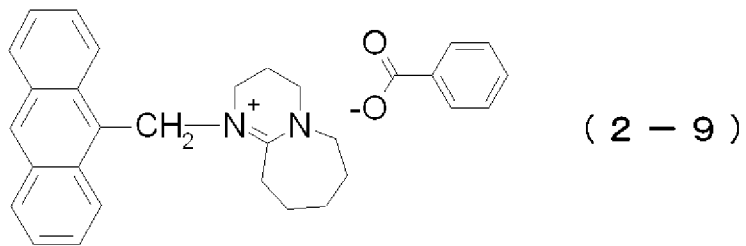
[0070] [化30]



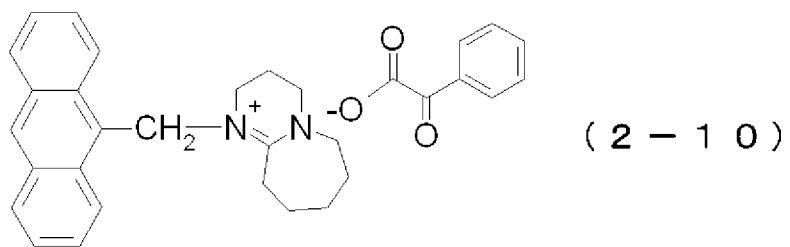
[0071] [化31]



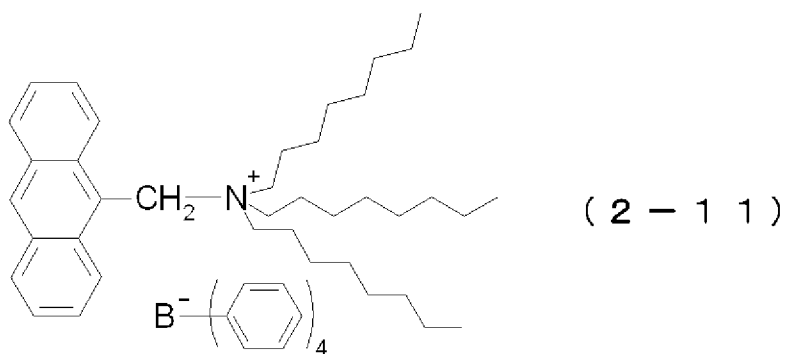
[0072] [化32]



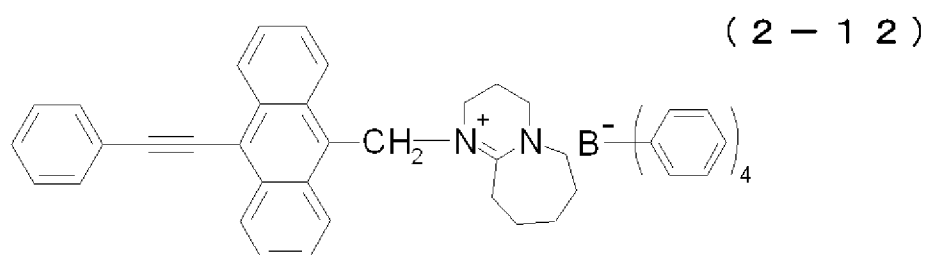
[0073] [化33]



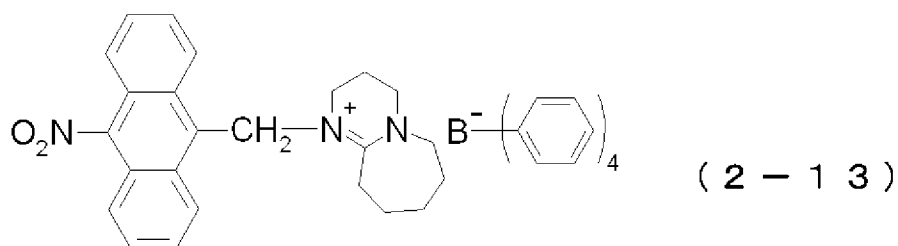
[0074] [化34]



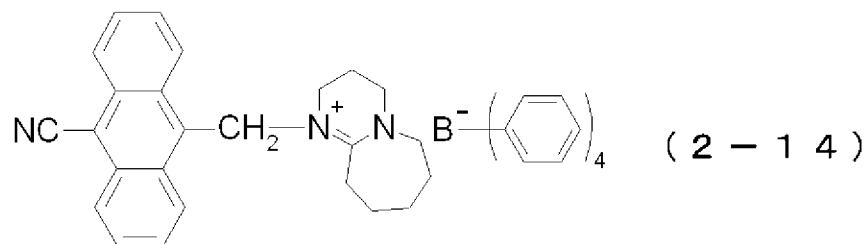
[0075] [化35]



[0076] [化36]



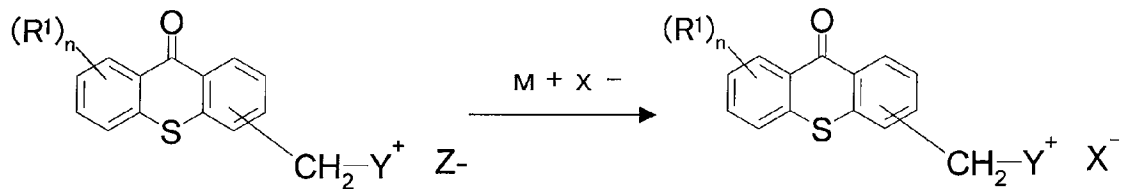
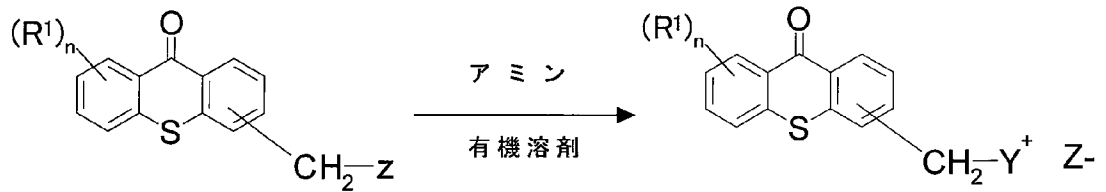
[0077] [化37]



[0078] 本発明の光塩基発生剤は、公知の方法により製造でき、たとえば、以下の化学反応式で示すように、目的の光塩基発生剤に対応した置換基（ R^1 又は R^2 ）及び脱離基（ Z ）を持つメチル基を有するチオキサントン又はアントラセンと、第4級アンモニオ基（ Y^+ ）に対応するアミンとを有機溶剤中で反応させることにより、 Z^- を対アニオンとする中間体を得た後、 M^+X^- によりアニオン交換して目的の光塩基発生剤を得ることができる。

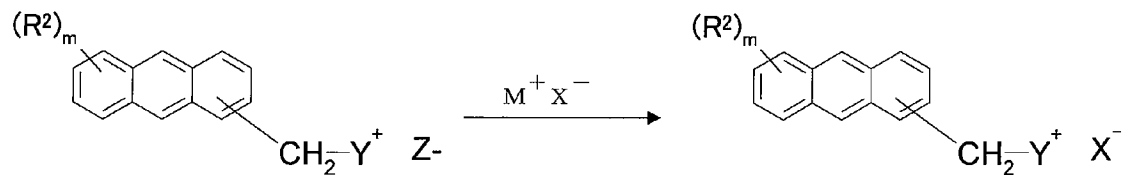
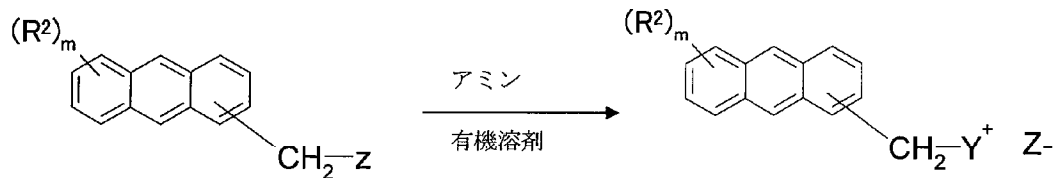
[0079]

[化38]



<一般式 (1) で表される光塩基発生剤>

[0080] [化39]



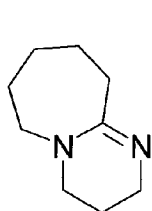
<一般式 (2) で表される光塩基発生剤>

[0081] 上記の化学反応式において、 R^1 、 R^2 、 Y^+ 、 X^- 、 n 及び m は、一般式 (1) 及び (2) の場合と同様であり、 Z は脱離基、 Z^- は脱離によって生成するアニオン、 M^+ は金属カチオンである。

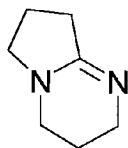
[0082] アミンとしては、化学式 (15) で示されるアミン {1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -ウンデセン-7 (DBU; 「DBU」はサンアプロ株式会社の登録商標である。)}、化学式 (16) で示されるアミン {1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] -ノネン-5 (DBN)}、化学式 (17) で示されるアミン {各記号は化学式 (5) と同じである。たとえば、1-ア

ザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、3-ヒドロキシー-1-アザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン及び1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン等〕及び化学式(18)で表されるアミン〔各記号は化学式(6)と同じである。たとえば、トリアルキルアミン(トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、オクチルジメチルアミン及びドデシルオクチルメチルアミン等)、トリアルケニルアミン(トリアリルアミン等)及びトリアリールアミン(トリフェニルアミン、トリp-トリルアミン及びジフェニルp-トリルアミン等)等〕が含まれる。

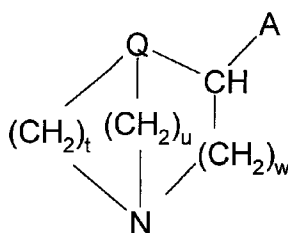
[0083] [化40]



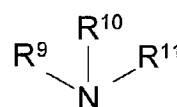
(15)



(16)



(17)



(18)

[0084] 脱離基(Z)としては、ハロゲン原子(塩素原子及び臭素原子等)、スルホニルオキシ基(トリフルオロメチルスルホニルオキシ、4-メチルフェニルスルホニルオキシ及びメチルスルホニルオキシ等)及びアシロキシ(アセトキシ及びトリフルオロメチルカルボニルオキシ等)が含まれる。これらのうち、製造しやすさ等の観点から、ハロゲン原子及びスルホニルオキシ基が好ましい。

[0085] 有機溶剤としては、環状エーテル(テトラヒドロフラン及びジオキサン等)、塩素系溶剤(クロロホルム及びジクロロメタン等)、アルコール(メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコール等)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等)、ニトリル(アセトニトリル等)及び極性有機溶剤(ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド及びN-メチルピロリドン等)が含まれる。これらの溶剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

[0086] 置換基 (R^1 又は R^2) 及び脱離基 (Z) を持つメチル基を有するチオキサントン又はアントラセンと、第4級アンモニオ基 (Y^+) に対応するアミンとの反応温度 ($^{\circ}C$) としては、 $-10 \sim 100$ が好ましく、さらに好ましくは $0 \sim 80$ である。

置換基 (R^1 又は R^2) 及び脱離基 (Z) を持つメチル基を有するチオキサントン又はアントラセンを有機溶剤に溶解しておいて、これにアミンを加えることが好ましい。アミンの加え方は、滴下してもよいし、有機溶剤で希釈してから滴下してもよい。

[0087] M^+X^- の X^- としては、ボレートアニオン (テトラフェニルボレート、メチルトリフェニルボレート、エチルトリフェニルボレート、プロピルトリフェニルボレート及びブチルトリフェニルボレート等)、フェノレートアニオン (フェノレート、4-tert-ブチルフェノレート、2,5-ジ-tert-ブチルフェノレート、4-ニトロフェノレート、2,5-ジニトロフェノレート及び2,4,6-トリニトロフェノレート等) 及びカルボキシレートアニオン (安息香酸アニオン、トルイル酸アニオン及びフェニルグリオキシル酸アニオン等) が含まれる。

M^+X^- の M^+ としては、アルカリ金属イオン (ナトリウムイオン及びカリウムイオン) 及び銀イオンが含まれる。

[0088] アニオン交換は、塩 (M^+X^-) を水溶液とし、これと、中間体を含む有機溶剤溶液と混合することにより行われる。アニオン交換により生成する塩 (M^+Z^-) は沈殿 (銀塩) 又は水相に溶解するので有機溶剤相から容易に分離除去できる。

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

[0089] 以上のようにして得られる光塩基発生剤は、有機溶剤から分離してから精製してもよい。有機溶剤からの分離は、光塩基発生剤を含む有機溶剤溶液に対して直接 (または濃縮した後)、貧溶剤を加えて光塩基発生剤を析出させ

ることにより行うことができる。ここで用いる貧溶剤としては、鎖状エーテル（ジエチルエーテル及びジプロピルエーテル等）、エステル（酢酸エチル及び酢酸ブチル等）、脂肪族炭化水素（ヘキサン及びシクロヘキサン等）及び芳香族炭化水素（トルエン及びキシレン等）が含まれる。

[0090] 光塩基発生剤が油状物の場合、析出した油状物を有機溶剤溶液から分離し、さらに油状物に含有する有機溶剤を留去することにより、本発明の光塩基発生剤を得ることができる。一方、光塩基発生剤が固体の場合、析出した固体を有機溶剤溶液から分離し、さらに、固体に含有する有機溶剤を留去することにより、本発明の光塩基発生剤を得ることができる。

[0091] 精製は、再結晶（冷却による溶解度の差を利用する方法、貧溶剤を加えて析出させる方法及びこれらの併用）によって精製することができる。また、光塩基発生剤が油状物である場合（結晶化しない場合）、油状物を水又は貧溶媒で洗浄する方法により精製できる。

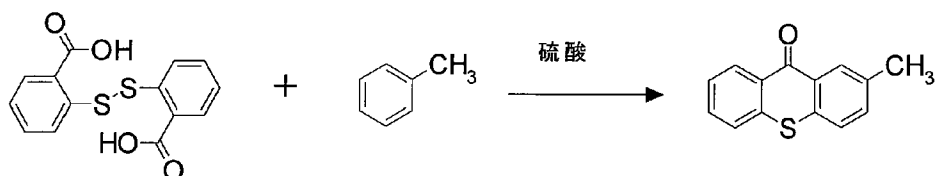
[0092] 目的の光塩基発生剤に対応した置換基（ R^1 又は R^2 ）及び脱離基（ Z ）を持つメチル基を有するチオキサントン又はアントラセンは、公知の方法により製造できる。

目的の光塩基発生剤に対応した置換基（ R^1 又は R^2 ）及び脱離基（ Z ）を持つメチル基を有するチオキサントン又はアントラセンは、目的の光塩基発生剤に対応した置換基（ R^1 又は R^2 ）を有するメチルチオキサントン又はメチルアントラセンを製造した後、メチル基に脱離基（ Z ）を導入してもよいし、目的の光塩基発生剤に対応した置換基（ R^1 又は R^2 ）を有するチオキサントン又はアントラセンにホルミル化した後、還元してから、脱離基（ Z ）を導入してもよい。以下、これらの方法について簡単に説明する。

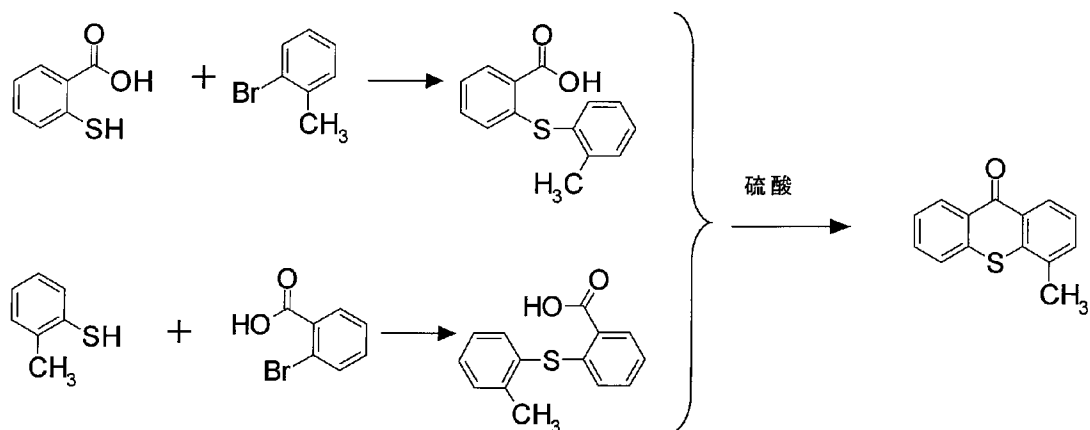
[0093] 目的の光塩基発生剤に対応した置換基（ R^1 ）を有するメチルチオキサントンは、たとえば、（1）チオサリチル酸やジチオサリチル酸と芳香族化合物（トルエン等）とを硫酸中で反応させる方法（*J. Am. Chem. Soc.* (74) 4296 (1952)；この文献に開示された開示内容を参照により本出願に取り込む。）や、（2） o -ハロゲン化安息香酸とチオフェノールと、又はチオ安息香酸とハロゲ

ン化アリールとを金属触媒存在下でカップリング反応させ、次いで脱水反応により環を形成する方法 (Arch. Pharm. (Weinheim) 326、451 (1993)、Chem. Pharm. Bull. 35 (6) 2545 (1987) ; この文献に開示された開示内容を参照により本出願に取り込む。) 等によって製造できる (以下の化学反応式参照。)

[0094] [化41]



[0095] [化42]

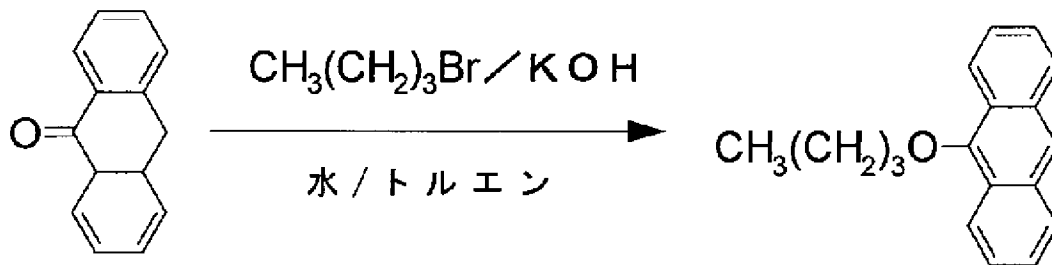


[0096] 以上の他に、チオキサントン骨格に置換基 (R^1) を導入するには、ニトロ基を導入する場合、Indian Journal of Chemistry (20) 50 (1981)、アルコキシ基又はハロゲン原子を導入する場合、Chemische Berichte (49) 2487 (1916)、水酸基を導入する場合、Journal of the Chemical Society (99) 2047 (1911) 等が参考となる (これらの文献に開示された開示内容を参照により本出願に取り込む。)。また、アミノ基を導入する場合、ニトロ基を還元することにより得られ、さらに、アルキル化剤やアリール化剤等でN-アルキル化やN-アリール化等ができる。

[0097] 目的の光塩基発生剤に対応した置換基 (R^2) 有するアントラセンは、たとえば、 R^2 がアルコキシ基の場合、アントロンを出発物質として、ハロゲン化アルキルを塩基条件で反応させアルコキシアントラセンを得る方法 (J. Photo

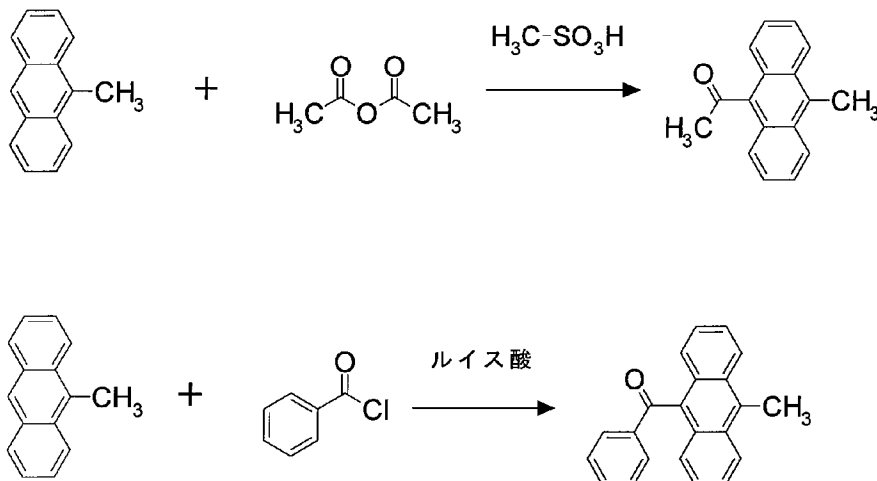
chem. Photobio. A; Chem(159) 173 (2003) ; この文献に開示された開示内容を参照により本出願に取り込む。) 等によって製造できる (以下の化学反応式参照)。

[0098] [化43]



[0099] 目的の光塩基発生剤に対応した置換基 (R^2) 有するメチルアントラセンは、たとえば、(1) R^2 がアシル基の場合、メチルアントラセンと酸無水物とを強酸 (メタンスルホン酸) の存在下で反応させる方法や、(2) ルイス酸の存在下でFriedel-Craft反応させる方法 (第4版実験化学講座2 1日本化学会編 p 275) 等によって製造できる (以下の化学反応式参照)。

[0100] [化44]



[0101] 以上の他に、アントラセン骨格に置換基 (R^2) を導入するには、ニトロ基を導入する場合、Tetrahedron: Asymmetry, 18(8) 1003 (2007)、シアノ基を導入する場合、Organic Letters, 8(6) 1189 (2006)、アルケニル基及びアルキニル基を導入する場合、Journal of Organometallic Chemistry, 691, p1389 (2006)

、アルキルチオ基及びアリールチオ基を導入する場合、Bull. Chem. Soc. Jpn., (53)1385(1980)、ハロゲン原子を導入する場合、The Journal of Organic Chemistry(65)3005(2000)、アセトキシ基を導入する場合、Journal of the American Chemical Society(69)1038(1941)、水酸基を導入する場合、Organic synthesis, Coll. vol. 5, 918(1973)等が参考となる（これらの文献に開示された開示内容を参照により本出願に取り込む。）。また、アミノ基を導入する場合、ニトロ基を還元することにより得られ、さらに、アルキル化剤やアリール化剤等でN-アルキル化やN-アリール化等ができる。

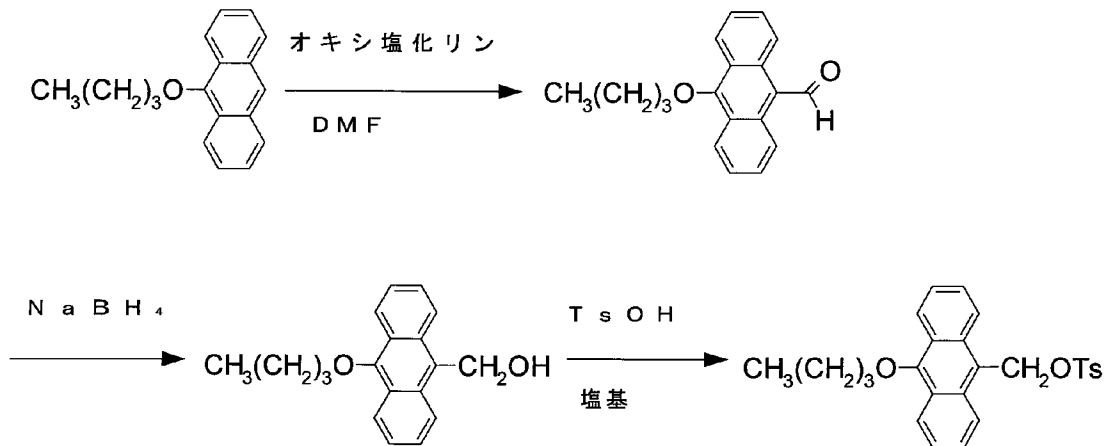
[0102] 目的の光塩基発生剤に対応した置換基（ R^1 又は R^2 ）及び脱離基（Z）を持つメチル基を有するチオキサントン又はアントラセンは、メチルチオキサントン又はメチルアントラセンのメチル基をハロゲン化（好ましくは臭素化）することにより、脱離基（Z）を持つメチル基を有するチオキサントン又はアントラセン（たとえば、ブロモメチルチオキサントン及びブロモメチルアントラセン）を得ることができる。

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

[0103] メチルチオキサントン又はメチルアントラセンが入手できない場合、以下の方法で、目的の光塩基発生剤に対応した置換基（ R^1 又は R^2 ）及び脱離基（Z）を持つメチル基を有するチオキサントン又はアントラセンを製造することができる。すなわち、チオキサントン又はアントラセンに対し、（1）Vilsmeier法（第4版実験化学講座21日本化学会編p106）によるホルミル化によりアルデヒドを得た後、還元剤（ホウ素化水素ナトリウム等）によりアルコールへと還元（第4版実験化学講座20日本化学会編p1）し、さらにこのアルコールをハロゲン化剤にてハロゲンに変換（第4版実験化学講座19日本化学会編p422）するか、又は脱離基（Z）に対応する酸、この酸ハロゲン化物又は酸無水物を用いてアルコールと反応させることにより

、目的の光塩基発生剤に対応した置換基（ R^1 又は R^2 ）及び脱離基（ Z ）を持つメチル基を有するチオキサントン又はアントラセンを得ることができる（以下の化学反応式はアルコキシアントラセンについての例である。TsOHはp-トルエンスルホン酸、Tsはp- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ -で表される基を示す。）。

[0104] [化45]



[0105] 本発明の光塩基発生剤は、潜在性塩基触媒（光が照射される前は触媒作用はないが、光照射によって塩基触媒の作用を発現する触媒）等に適用でき、たとえば、硬化性樹脂組成物の硬化触媒等として使用でき、350～500 nm（400～500 nmが好ましい。）の光を照射すると硬化する硬化性樹脂組成物用の硬化触媒として好適である。たとえば、塩基で硬化する基本樹脂及び本発明の光塩基発生剤、並びに必要に応じて、溶剤及び／又は添加剤を含んでなる硬化性樹脂組成物を容易に構成できる。このような硬化性樹脂組成物は、本発明の光塩基発生剤を含有するため、保存安定性に優れている他、硬化性にも優れている。すなわち、本発明の光塩基発生剤を含有する硬化性樹脂組成物に350～500 nm（400～500 nmが好ましい。）の波長の光を照射することによって塩基を発生させ、硬化反応を促進させて、硬化樹脂（硬化体）を得ることができる。したがって、このような硬化樹脂（硬化体）の製造方法としては、本発明の光塩基発生剤に対し、350

～500 nm（400～500 nmが好ましい。）の波長の光を照射することによって塩基を発生させる工程を含むことが好ましい。なお、硬化反応の際、必要に応じて加熱硬化を併用してもよい。

[0106] 塩基で硬化する基本樹脂としては、塩基によって硬化する硬化性樹脂であれば制限がなく、たとえば、硬化性ウレタン樹脂〔（ポリ）イソシアネートと硬化剤（ポリオール及びチオール等）とからなる樹脂等〕、硬化性エポキシ樹脂〔（ポリ）エポキシドと硬化剤（酸無水物、カルボン酸、（ポリ）エポキシド及びチオール等）とからなる樹脂や、エピクロルヒドリンとカルボン酸とからなる樹脂等〕、硬化性アクリル樹脂〔アクリルモノマー及び／又はアクリルオリゴマーと硬化剤（チオール、マロン酸エステル及びアセチルアセトナート等）〕、ポリシロキサン（硬化して架橋ポリシロキサンとなる。）及び特許文献3に記載された樹脂が含まれる。

[0107] 本発明の光塩基発生剤は、400 nm以上の波長の光にも感光するので、一般的に使用されている高圧水銀灯の他、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ及びハイパワーメタルハライドランプ等（UV・EB硬化技術の最新動向、ラドテック研究会編、シーエムシー出版、138頁、2006）が使用できる。

実施例

[0108] 以下、特記しない限り、%は重量%を意味する。

〔実施例1〕

8-（9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル）メチル-1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート〔化学式（1-1）で表される光塩基発生剤〕の合成

（1）メチルチオキサントン（中間体10）の合成

硫酸139 gを三角フラスコに仕込み、そこへ、ジチオサリチル酸（和光純薬工業株式会社）10 gを加え、1時間室温（約25℃）で攪拌した後、氷浴にて冷却して冷却溶液を得た。ついで、この冷却溶液の液温を20℃以下に保ちながら、トルエン25 gを少しずつ滴下した後、滴下後室温（約2

5°C)にもどし、さらに2時間攪拌して反応液を得た。ビーカーに入れた水815gを攪拌しながら、反応液を少しずつ加えた後、析出した黄色固体をろ別した。この黄色固体をジクロロメタン260gに溶解し、水150gを加え、さらに、24%KOH水溶液6.7gを加えて水層をアルカリ性とし、1時間攪拌した後、分液操作にて水層を除去し、有機層を130gの水で3回洗浄した。ついで有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥した後、溶剤(ジクロロメタン)を留去して、中間体(10)(黄色固体)8.7gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm): 8.4(d、1H)、8.2(s、1H)、7.8-7.7(m、2H)、7.7-7.5(m、3H)、2.4(s、3H)}、この中間体(10)は、2-メチルチオキサントンと3-メチルチオキサントンの混合物(モル比2:1)であることを確認した。

[0109] (2) 2-ブロモメチルチオキサントン(中間体11)の合成

中間体(10)(メチルチオキサントン混合物)2.1gをシクロヘキサン120mlに溶解し、これにN-ブロモスクシンイミド(和光純薬工業株式会社)8.3g、過酸化ベンゾイル(和光純薬工業株式会社)0.1gを加え、還流下で4時間反応させた後(3-メチルチオキサントンは反応しない。)、溶剤(シクロヘキサン)を留去し、そこへ、クロロホルム50mlを加えて残渣を再溶解させてクロロホルム溶液を得た。クロロホルム溶液を30gの水で3回洗浄し、分液操作により水層を除去した後、溶剤(クロロホルム)を留去し、褐色固体1.7gを得た。これを酢酸エチルを用いて再結晶を行うことにより、中間体(11)(黄色固体)1.5gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm): 8.6(s、2H)、7.8-7.5(m、5H)、4.6(s、2H)}、この中間体(11)は2-ブロモメチルチオキサントンであることを確認した。

[0110] (3) 8-(9-オキソ-9H-チオキサテン-2-イル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド(中間

体12)の合成

中間体(11)(2-ブロモメチルチオキサントン) 1.0 gをジクロロメタン85 gに溶解し、これに1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU、サンアプロ株式会社) 0.5 gを滴下した後(滴下後発熱した。)、室温(約25°C)下、1時間攪拌し、ジクロロメタンを留去して、白色固体2.2 gを得た。この白色固体をテトラヒドロフラン/ジクロロメタンに溶解して再結晶を行い、中間体(12)(白色固体) 1.2 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、CDCl₃、 δ (ppm): 8.6(d、1H)、8.3(d、1H)、7.8(d、1H)、7.8-7.6(m、3H)、7.5(t、1H)、5.1(s、2H)、3.9-3.8(m、6H)、3.0(m、2H)、2.4-2.2(m、2H)、2.0-1.7(m、6H)}、この中間体(12)は8-(9-オキソ-9H-チオキサテン-2-イル)メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイドであることを確認した。

[0111] (4) 8-(9-オキソ-9H-チオキサテン-2-イル)メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートの合成

ナトリウムテトラフェニルボレート塩(ナカライテスク株式会社) 0.8 gを水17 gで溶解させた水溶液に、あらかじめクロロホルム50 gに溶解させた中間体(12)(8-(9-オキソ-9H-チオキサテン-2-イル)メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド) 1.0 gを少しずつ滴下した後、1時間室温(約25°C)で攪拌し、水層を分液操作により除き、有機層を30 gの水で3回洗浄した。この有機層をエバポレーターにて濃縮し、黄色固体を得た。この黄色固体をアセトニトリル/エーテルにて再結晶を行い、本発明の光塩基発生剤(1-1)(微黄色粉末) 1.3 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm): 8.5(d、1H)、8.4(s、1H)、8.0-7.6(m、5H)、5.1(s、2H)、3.8-3.7

(m, 2H)、3.7-3.5 (m, 4H)、3.0-2.9 (m, 2H)、2.1-2.0 (m, 2H)、1.8-1.5 (m, 6H)}、この微黄色粉末は8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。

[0112] [実施例2]

8-(10-ブトキシ-9-アントリル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート〔化学式(2-2)で表される光塩基発生剤〕の合成

(1) 9-ブトキシアントラセン(中間体20)の合成

100ml 4つ口フラスコにアントロン(東京化成工業株式会社)10.9g、トルエン23.6g、臭化n-ブチル(東京化成工業株式会社)11.6g及びテトラブチルアンモニウムブロマイド(和光純薬工業株式会社)1.1gを加えて混合溶液とし、これに48%水酸化カリウム水溶液13.2gを加えて加熱し、還流下で5時間反応させた後、反応液を室温(約25℃)まで冷却し、分液漏斗にて有機層と水層とを分けた。水層をトルエン10gで2回抽出を行い、有機層と合わせた。ついで、合わせた有機層を水15gで3回洗浄した後、有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、エバポレーターにて有機溶剤を留去して、淡黄色固体を得た。淡黄色固体9.6gをイソプロピルアルコール30gにて再結晶操作を行い、中間体(20)(淡黄色固体)5.0gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm): 8.4-8.3 (m, 2H)、8.2 (s, 1H)、8.0 (m, 2H)、7.5 (m, 4H)、4.2 (t, 2H)、2.1 (m, 2H)、1.7 (m, 2H)、1.1 (t, 3H)}、この中間体(20)は9-ブトキシアントラセンであることを確認した。

[0113] (2) 9-ブトキシアントラセン-10-カルバルデヒド(中間体21)の合成

50ml ナスフラスコに中間体(20)(9-ブトキシアントラセン)1

1 g を N, N-ジメチルホルムアミド 10 mL に溶解した溶液に、オキシ塩化リン 10 mL を滴下し（若干の発熱が見られた。）、オイルバスを用いて昇温して、60°C にて反応を 5 時間行った後、反応液を室温（約 25°C）まで冷却して反応液を得た。100 mL ビーカーに入れた 50 mL の氷水を攪拌しながら、反応液を加え（直ちに析出物が現れた。）、そのまま 30 分間攪拌し、酢酸エチル 50 mL を加えさらに 15 分攪拌した後、分液漏斗で水層と有機層とに分けた。水層を酢酸エチル 20 mL で 3 回抽出し、有機層と合わせた。合わせた有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥後、エバポレーターにて有機溶剤を留去して、中間体（21）（褐色固体）1.0 g を得た。¹H-NMR による分析の結果 {300 MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 11.5 (s, 1H)、9.0 (d, 2H)、8.4 (d, 2H)、7.7 (t, 2H)、7.6 (t, 2H)、4.2 (t, 2H)、2.1 (m, 2H)、1.7 (m, 2H)、1.1 (t, 3H)}、この中間体（21）は 9-ブトキシアントラセン-10-カルバルデヒドであることを確認した。

[0114] (3) 9-ブトキシ-10-ヒドロキシメチルアントラセン（中間体 22）の合成

100 mL ナスフラスコに中間体（21）（9-ブトキシアントラセン-10-カルバルデヒド）1.0 g を仕込み、テトラヒドロフラン 7.5 mL を加え溶解させ、そこへ水素化ホウ素ナトリウム（和光純薬工業株式会社）0.04 g を加え、さらにメタノール 7.5 mL を加えて（ここで泡が発生した。）、このまま室温（約 25°C）で 6 時間攪拌して反応液を得た。100 mL ビーカーに入れた水 50 g を攪拌しながら、反応液を徐々に投入し、そこへクロロホルム 40 g を加えさらに 10 分間攪拌した後、分液漏斗にて有機層と水層とに分けた。水層をクロロホルム 20 g で 2 回抽出を行い、有機層を合わせた。合わせた有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥後、エバポレーターにて有機溶剤を留去して、橙色オイルを得た。この橙色オイルをヘキサンを用いて再結晶操作することにより、中間体（22）（黄色結晶）0

6 g を得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.5 (t, 2H)、8.3 (t, 2H)、7.6-7.5 (m, 4H)、5.4 (d, 2H)、5.2 (t, 1H)、4.1 (t, 2H)、2.0 (m, 2H)、1.7 (m, 2H)、1.0 (t, 3H)}、この中間体(22)は9-ブトキシ-10-ヒドロキシメチルアントラセンであることを確認した。

[0115] (4) 8-(10-ブトキシ-9-アントリル)メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートの合成
200ml 4つ口フラスコに中間体(22)(9-ブトキシ-10-ヒドロキシメチルアントラセン)4.2gを仕込み、テトラヒドロフラン40mlを加えて溶解させ、そこへ塩化p-トルエンシルホニル(ナカライテスク株式会社)5.0gとテトラヒドロフラン10mlとの溶液を加えてから、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU、サンアプロ株式会社)8.0gを滴下した後(徐々に固体が析出し始めた。)、60°Cにて6時間反応させ、室温(約25°C)まで冷却し、そこへジクロロメタン50g及び水50gを加え攪拌したところ、析出していた固体は溶解し、有機層と水層とに分離した。これを分液操作により分液し、有機層を水50gでさらに2回洗浄した。有機層へ、ナトリウムテトラフェニルボレート塩3.4g及び水25gからなる水溶液を加え、1時間激しく攪拌した後、静置し、水層を分液操作により除去した。有機層を水20gで3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶剤を留去し、黄褐色固体を得た。この黄褐色固体をアセトニトリル/エタノールにより再結晶することにより、本発明の光塩基発生剤(2-2)(黄色結晶)10.8gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.4 (d, 2H)、8.3 (d, 2H)、7.8-7.6 (m, 4H)、7.3-7.1 (m, 8H)、7.0-6.8 (m, 8H)、6.8-6.7 (m, 4H)、5.8 (s, 2H)、4.2 (t, 2H)、3.8-3.7 (m, 2H)、3.5-3.3 (m, 6H)、2.8-2.7 (m, 2H)、2.0 (m

、2H)、1.9-1.6(m、10H)、1.0(t、3H)}、この黄色結晶は8-(10-ブトキシ-9-アントリル)メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。

[0116] [実施例3]

1-(9-アントリル)メチル-1-アザビシクロ[2.2.2]オクタニウムテトラフェニルボレート〔化学式(2-5)で表される光塩基発生剤〕の合成

50mlナスフラスコにて9-クロロメチルアントラセン(アルドリッチ社)2.0gをクロロホルムに溶解し、そこへ、1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン(アルドリッチ社)1.0gを少量ずつ加え(添加後若干の発熱が見られた。)、このまま室温(約25℃)で1時間攪拌して反応液を得た。100mlナスフラスコに入れたナトリウムテトラフェニルボレート塩4.0g及び水40gからなる水溶液に、反応液を少しずつ滴下し、さらに1時間室温(約25℃)で攪拌した後、水層を分液操作により除き、有機層を水で3回洗浄した。この有機層をエバポレーターにて濃縮し、白色固体5.4gを得た。この白色固体をアセトニトリルにて再結晶を行い、本発明の光塩基発生剤(2-5)(白色個体)4.4gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、δ(ppm):8.9(s、1H)、8.7(d、2H)、8.2(d、2H)、7.7(t、2H)、7.6(t、2H)、7.3-7.1(m、8H)、7.0-6.9(m、8H)、6.9-6.8(m、4H)、5.6(s、2H)、3.6-3.4(m、6H)、1.9(m、1H)、1.8-1.6(m、6H)}、この白色固体は9-アントリルメチル-1-アザビシクロ[2.2.2]オクタニウムテトラフェニルボレートであることであることを確認した。

[0117] [実施例4]

8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート

{化学式(1-2)で表される光塩基発生剤}の合成

(1) 2-(2-メチルフェニルチオ)安息香酸(中間体40)の合成

100mlのナスフラスコに、2-メチルチオフェノール(東京化成工業株式会社)2.5gと2-クロロ安息香酸(東京化成工業株式会社)3.3gとN,N-ジメチルホルムアミド60mlを仕込み、そこへ水酸化カリウム2.4g及び銅粉末0.6gを加え、オイルバスにて130℃に加熱し、5時間攪拌した後、室温(約25℃)まで冷却して反応液を得た。500ml三角フラスコに入れた水200gを攪拌しながら、反応液を徐々に加え、さらに5%塩酸25gを加え、30分間攪拌した後、ジエチルエーテル110gで2回抽出した。エーテル層を5%塩酸50gで洗浄し、さらに水60gで3回洗浄した。エーテル層の溶剤をエバポレーターにて濃縮し、中間体(40)(白色固体)2.2gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm):13.5-12.9(br,1H)、7.9(d,1H)、7.5(d,1H)、7.4(d,2H)、7.4-7.3(m,2H)、7.2(t,1H)、6.5(d,2H)、2.2(s,3H)}、この中間体(40)(白色固体)は2-(2-メチルフェニルチオ)安息香酸であることであることを確認した。

[0118] (2) 4-メチルチオキサントン(中間体41)の合成

100mlのスクリー管に中間体(40)(2-(2-メチルフェニルチオ)安息香酸)5.0g及び硫酸50gを仕込み、60℃にて7時間攪拌して反応液を得た。500mlビーカーに入れた氷水300gを攪拌しながら、反応液を徐々に加え(樹脂状物が析出した。)、これにジクロロメタン180gを加えて、さらに30分攪拌して樹脂状物を溶解させた後、分液操作により水層を分離し、水層を48%水酸化カリウム水溶液にて中和した。水層に、ジクロロメタン200gを加え抽出して、これを有機層をあわせ、10%水酸化カリウム水溶液で洗浄し、さらに水130gで3回洗浄してから、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶剤を留去して、中間体(41)(黄橙色固体)3.2gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{3

00MHz、DMSO-d6、 δ (ppm) : 8.4 (d、1H)、8.3 (d、1H)、7.9 (d、1H)、7.8 (t、1H)、7.7 (d、1H)、7.6 (t、1H)、7.5 (t、1H)、2.5 (s、3H) }、この中間体(41) (黄橙色固体)は4-メチルチオキサントンであることを確認した。

[0119] (3) 4-ブロモメチルチオキサントン (中間体42) の合成

「中間体(10) (メチルチオキサントン混合物) 2.1g」を中間体(41) (4-メチルチオキサントン) 2.9gに変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(42) (淡褐色固体) 1.6gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、DMSO-d6、 δ (ppm) : 8.7 (d、1H)、8.6 (s、1H)、7.8-7.6 (m、4H)、7.5 (t、1H)、4.6 (s、2H) }、この中間体(42) (淡褐色固体)は4-ブロモメチルチオキサントンであることを確認した。

[0120] (4) 8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド (中間体43) の合成

「中間体(11) (2-ブロモメチルチオキサントン) 1.0g」を中間体(42) (4-ブロモメチルチオキサントン) 1.5gに変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(43) (淡黄色固体) 1.8gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、CDCl₃、 δ (ppm) : 8.6 (d、1H)、8.3 (s、1H)、7.8 (d、1H)、7.7-7.6 (m、3H)、7.5 (t、1H)、5.1 (s、2H)、3.8 (m、6H)、3.1-2.9 (m、2H)、2.3-2.1 (m、2H)、2.0-1.7 (m、6H) }、この中間体(43) (淡黄色固体)は8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイドであることを確認した。

[0121] (5) 8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチルー1,

8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート

の合成

「中間体 (12) (8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムブロマイド) 1. 0 g」を「中間体 (43) (8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムブロマイド) 1. 5 g」に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の光塩基発生剤 (1-2) (淡黄色固体) 1. 9 g を得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8. 5 (m、2H)、8. 0-7. 8 (m、2H)、7. 7-7. 6 (m、3H)、7. 3-7. 1 (m、8H)、7. 0-6. 8 (m、8H)、6. 8-6. 7 (m、4H)、5. 0 (s、2H)、3. 8-3. 4 (m、6H)、2. 9-2. 8 (m、2H)、2. 2-2. 0 (m、2H)、1. 7-1. 5 (m、6H)}、この淡黄色固体は8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることであることを確認した。

[0122] [実施例 5]

8-(7-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート {化学式 (1-3) で表される光塩基発生剤} の合成

(1) 2-(4-メチルフェニルチオ)-5-メトキシ安息香酸 (中間体 50) の合成

「2-メチルチオフェノール 2. 5 g」を「4-メチルチオフェノール (東京化成工業株式会社) 2. 5 g」に変更したこと、「2-クロロ安息香酸 3. 3 g」を「2-ブロモ-5-メトキシ安息香酸 (東京化成工業株式会社) 4. 9 g」に変更したこと以外、実施例 4 と同様にして、中間体 (50) (白色固体) 5. 6 g を得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz

、DMSO-d6、 δ (ppm) : 13.5-12.9 (br, 1H)、7.4 (s, 1H)、7.3 (d, 2H)、7.2 (d, 2H)、7.0 (d, 1H)、6.8 (d, 1H)、3.7 (s, 3H)、2.3 (s, 3H) }、この中間体(50) (白色固体)は2-(4-メチルフェニルチオ)-5-メトキシ安息香酸であることであることを確認した。

[0123] (2) 2-メチルー7-メトキシチオキサントン(中間体51)の合成

「中間体(40) (2-(2-メチルフェニルチオ)安息香酸) 5.0g」を「中間体(50) (2-(4-メチルフェニルチオ)-5-メトキシ安息香酸) 5.6g」に変更したこと以外、実施例4と同様にして、中間体(51) (黄色固体) 3.2gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果 [300 MHz、DMSO-d6、 δ (ppm) : 8.2 (s, 1H)、7.9 (s, 1H)、7.7-7.6 (m, 2H)、7.5 (d, 1H)、7.3 (d, 1H)、3.8 (s, 3H)、2.4 (s, 3H) }、この中間体(51) (白色固体)は2-メチルー7-メトキシチオキサントンであることであることを確認した。

[0124] (3) 2-ブロモメチルー7-メトキシチオキサントン(中間体52)の合成

「中間体(10) (メチルチオキサントン混合物) 2.1g」を「中間体(51) (2-メチルー7-メトキシチオキサントン) 3.0g」に変更したこと、及び再結晶溶剤として「酢酸エチル」を「アセトン」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(52) (淡黄色固体) 2.0gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果 [300 MHz、DMSO-d6、 δ (ppm) : 8.5 (s, 1H)、7.9 (d, 1H)、7.8 (m, 3H)、7.5 (m, 1H)、4.9 (s, 2H)、3.9 (s, 3H) }、この中間体(52) (淡黄色固体)は2-ブロモメチルー7-メトキシチオキサントンであることであることを確認した。

[0125] (4) 8-(7-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブ

ロマイド（中間体 53）の合成

「中間体（11）（2-ブロモメチルチオキサントン）1.0g」を「中間体（52）（2-ブロモメチルー7-メトキシチオキサントン）2.0g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体（53）（黄褐色固体）2.7gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 [300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.4 (s, 1H)、8.0-7.9 (m, 2H)、7.8 (d, 1H)、7.7 (d, 1H)、7.5 (d, 1H)、5.0 (s, 2H)、3.9 (s, 3H)、3.7 (m, 2H)、3.6-3.5 (m, 4H)、3.0-2.9 (m, 2H)、2.1-2.0 (m, 2H)、1.7-1.5 (m, 6H)]、この中間体（53）（黄褐色固体）は8-(7-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサテン-2-イル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイドであることであることを確認した。

[0126] (5) 8-(7-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサテン-2-イル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートの合成

「中間体（12）（8-(9-オキソ-9H-チオキサテン-2-イル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド）1.0g」を「中間体（53）（8-(7-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサテン-2-イル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド）2.7g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、本発明の光塩基発生剤（1-3）（黄色固体）3.9gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 [300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.4 (s, 1H)、8.0-7.9 (m, 2H)、7.8 (d, 1H)、7.7 (d, 1H)、7.5 (d, 1H)、7.3-7.1 (m, 8H)、7.0-6.8 (m, 8H)、6.8-6.7 (m, 4H)、5.0 (s, 2H)、3.9 (s, 3H)、3.7-3.6 (m, 2H)、3.6-3.4 (m, 4H)、2.1-1.9 (m, 2H)、1

. 8-1. 4 (m, 6H)}、この黄色固体は8-(7-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることであることを確認した。

[0127] [実施例6]

8-(2-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート [化学式(1-4)で表される光塩基発生剤] の合成

(1) 2-メトキシ-4-メチルチオキサントン (中間体60) の合成

「トルエン25g」を「m-メチルアニソール (和光純薬工業株式会社) 32g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(60) (黄色固体) 3.4gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 [300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.5 (s, 1H)、7.9-7.7 (m, 3H)、7.6 (t, 1H)、7.3 (s, 1H)、3.9 (s, 3H)、2.4 (s, 3H)}、この中間体(60) (黄色固体) は、2-メトキシ-4-メチルチオキサントンであることを確認した。

[0128] (2) 4-ブロモメチル-2-メトキシチオキサントン (中間体61) の合成

「中間体(10) (メチルチオキサントン混合物) 2.1g」を「中間体(60) (2-メトキシ-4-メチルチオキサントン) 1.5g」に変更したこと、及び再結晶溶剤として「酢酸エチル」を「2-ブタノン」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(61) (淡黄色固体) 0.7gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 [300MHz、CDCl₃、 δ (ppm) : 8.6 (d, 1H)、8.1 (s, 1H)、7.7 (m, 2H)、7.5 (m, 1H)、7.4 (s, 1H)、4.7 (s, 2H)、4.0 (s, 3H)}、この中間体(61) (淡黄色固体) は4-ブロモメチル-2-メトキシチオキサントンであることを確認した。

[0129] (3) 8-(2-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル

) メチルー 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムブロマイド (中間体 62) の合成

「中間体 (11) (2-ブロモメチルチオキサントン) 1. 0 g」を「中間体 (61) (4-ブロモメチルー 2-メトキシチオキサントン) 0. 7 g」に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、中間体 (62) (黄白色固体) 0. 8 g を得た。¹H-NMR による分析の結果 [300 MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8. 5 (d、1H)、8. 0-7. 9 (m、2H)、7. 8 (t、1H)、7. 6 (t、1H)、7. 3 (s、1H)、5. 0 (s、2H)、4. 0 (s、3H)、3. 8-3. 4 (m、6H)、2. 9-2. 8 (m、2H)、2. 2-2. 0 (m、2H)、1. 8-1. 5 (m、6H)]、この中間体 (62) (黄白色固体) は 8-(2-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル) メチルー 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムブロマイドであることであることを確認した。

[0130] (4) 8-(2-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル) メチルー 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートの合成

「中間体 (12) (8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル) メチルー 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムブロマイド) 1. 0 g」を中間体 (62) (8-(2-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル) メチルー 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムブロマイド) 0. 7 g」に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の光塩基発生剤 (1-4) (黄色固体) 0. 8 g を得た。¹H-NMR による分析の結果 [300 MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8. 5 (d、1H)、8. 0 (s、1H)、7. 9 (d、1H)、7. 8 (t、1H)、7. 6 (t、1H)、7. 3 (s、1H)、7. 2-7. 1 (m、8H)、7. 0-6. 8 (m、8H)、6. 8-6. 7 (m、4H)、5. 0 (s、2H)、4. 0 (s、3H)、3. 8-

3. 4 (m、6 H)、2. 9–2. 8 (m、2 H)、2. 2–2. 0 (m、2 H)、1. 8–1. 5 (m、6 H)}、この黄色固体は8-(2-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサントン-4-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることであることを確認した。

[0131] [実施例7]

8-(2-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサントン-3-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート〔化学式(1-5)で表される光塩基発生剤〕の合成

(1) 2-メトキシ-3-メチルチオキサントン(中間体70)の合成

「トルエン25 g」を「2-メチルアニソール(東京化成工業株式会社)32 g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(70)(黄色固体)5. 0 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果〔300 MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm): 8. 5(d、1 H)、7. 9–7. 8(m、2 H)、7. 8–7. 7(t、1 H)、7. 7–7. 6(s、1 H)、7. 6–7. 5(t、1 H)、3. 9(s、3 H)、2. 3(s、3 H)}、この中間体(70)(黄色固体)は、2-メトキシ-3-メチルチオキサントンであることを確認した。

[0132] (2) 3-ブロモメチル-2-メトキシチオキサントン(中間体71)の合成

「中間体(10)(メチルチオキサントン混合物)2. 1 g」を「中間体(71)(2-メトキシ-3-メチルチオキサントン)0. 08 g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(71)(黄色固体)0. 11 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果〔300 MHz、CDCl₃、 δ (ppm): 8. 6(d、1 H)、8. 1(s、1 H)、7. 6–7. 4(m、4 H)、4. 6(s、2 H)、4. 0(s、3 H)}、この中間体(71)(黄色固体)は3-ブロモメチル-2-メトキシチオキサントンであることを確認した。

[0133] (3) 8-(2-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-3-イル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートの合成

中間体(71)(3-ブロモメチルー2-メトキシチオキサントン)0.11gをクロロホルム5mlに溶解し、そこへ、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.04gを滴下した後、50℃にて4時間反応させて反応液を得た。ナトリウムテトラフェニルボレート塩0.1g及び水2.5gからなる水溶液に、反応液を少しずつ滴下し、このまま1時間室温(約25℃)で攪拌した後、水層を分液操作により除き、有機層を水で3回洗浄した。この有機層をエバポレーターにて濃縮し、黄色固体0.24gを得た。この黄色固体をアセトニトリルにて再結晶を行い、本発明の光塩基発生剤(1-5)(黄色粉末)0.13gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm): 8.5(d, 1H)、8.0(s, 1H)、7.8-7.7(m, 2H)、7.7(s, 1H)、7.6(t, 1H)、7.2-7.1(m, 8H)、7.0-6.8(m, 8H)、6.8-6.7(m, 4H)、4.9(s, 2H)、4.0(s, 3H)、3.8-3.4(m, 6H)、2.9-2.8(m, 2H)、1.8-1.5(m, 8H)}、この黄色粉末は8-(2-メトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-3-イル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。

[0134] [実施例8]

8-(2, 3-ジメトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート{化学式(1-6)で表される光塩基発生剤}の合成(1) 2, 3-ジメトキシ-4-メチルチオキサントン(中間体80)の合成

「トルエン25g」を「2, 3-ジメトキシトルエン(1-メチルー2,

3-ジメトキシベンゼン、アルドリッチ社) 4.0 g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(80)(黄色固体) 0.6 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.5-8.4(d、1H)、8.0-7.8(m、2H)、7.8-7.7(t、1H)、7.6(t、1H)、4.0(s、3H)、3.9(s、3H)、2.4(s、3H)}、この中間体(80)(黄色固体)は、2,3-ジメトキシ-4-メチルチオキサントンであることを確認した。

[0135] (2) 4-ブロモメチル-2,3-ジメトキシチオキサントンの合成

「中間体(10)(メチルチオキサントン混合物) 2.1 g」を「中間体(80)(2,3-ジメトキシ-4-メチルチオキサントン) 0.09 g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(81)(黄色固体) 0.12 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、CDCl₃、 δ (ppm) : 8.6(d、1H)、8.2(s、1H)、7.7-7.6(m、2H)、7.5(m、1H)、4.8(s、2H)、4.1(s、3H)、4.0(s、3H)}、この中間体(81)(黄色固体)は4-ブロモメチル-2,3-ジメトキシチオキサントンであることであることを確認した。

[0136] (3) 8-(2,3-ジメトキシ-9-オキソ-9H-チオサンテン-4-イル)メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートの合成

「中間体(71)(3-ブロモメチル-2-メトキシチオキサントン) 0.11 g」を中間体(81)(4-ブロモメチル-2,3-ジメトキシチオキサントン) 0.12 g」に変更したこと以外、実施例7と同様にして、本発明の光塩基発生剤(1-6)(黄色粉末) 0.13 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.5(d、1H)、8.2(s、1H)、7.9-7.8(m、3H)、7.6(t、1H)、7.2-7.1(m、8H)、7.0-6.8(m、8H)、

6. 8-6. 7 (m, 4H)、5. 1 (s, 2H)、4. 0 (s, 3H)、3. 9 (s, 3H)、3. 8-3. 4 (m, 6H)、2. 7-2. 6 (m, 2H)、2. 0-1. 8 (m, 2H)、1. 8-1. 6 (m, 6H)}、この黄色粉末は8-(2, 3-ジメトキシ-9-オキソ-9H-チオキサントン-4-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。

[0137] [実施例9]

8-(2-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサントン-4-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート〔化学式(1-7)で表される塩基発生剤〕の合成

(1) 2-ヒロドキシ-4-メチルチオキサントン(中間体90)の合成

「トルエン25g」を「m-クレゾール(和光純薬工業株式会社)29g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(90)(黄緑色固体)3. 2gを得た。¹H-NMRによる分析の結果〔300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm): 10. 0 (s, 1H)、8. 4 (d, 1H)、7. 9-7. 7 (m, 3H)、7. 6 (t, 1H)、7. 2 (s, 1H)、2. 4 (s, 3H)}、この中間体(90)(黄緑色固体)は、2-ヒロドキシ-4-メチルチオキサントンであることを確認した。

[0138] (2) 2-アセトキシ-4-メチルチオキサントン(中間体91)の合成

200mlナスフラスコに中間体(91)(2-ヒロドキシ-4-メチルチオキサントン)1. 2gとテトラヒドロフラン78gとカリウムt-ブトキシド(ナカライテスク株式会社)0. 6gを仕込み、溶解させ、そこへ、アセチルクロリド(和光純薬工業株式会社)1. 1gを加えて、1時間反応させた後、溶剤を留去して1. 8gの黄白色固体を得た。この黄白色固体をクロロホルム72g及びテトラヒドロフラン22gの混合溶剤に溶解させて、水50gで3回洗浄した後、有機溶剤を濃縮し析出した固体をメタノールにて再結晶を行って、中間体(91)(黄白色固体)1. 2gを得た。¹H-NMRによる分析の結果〔300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm):

8. 4 (d、1H)、8. 0 (s、1H)、7. 9–7. 7 (m、2H)、7. 6 (t、1H)、7. 5 (s、1H)、2. 5 (s、3H)、2. 3 (s、3H)}、この中間体(91)(黄白色固体)は、2-アセトキシ-4-メチルチオキサントンであることを確認した。

[0139] (3) 2-アセトキシ-4-ブロモメチルチオキサントン(中間体92)の合成

「中間体(10)(メチルチオキサントン混合物)2. 1g」を「中間体(91)(2-アセトキシ-4-メチルチオキサントン)1. 1g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(92)(黄色固体)1. 0gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm): 8. 4 (d、1H)、8. 2 (s、1H)、8. 0–7. 8 (m、3H)、7. 6 (t、1H)、5. 0 (s、2H)、2. 3 (s、3H)}、この中間体(92)(黄色固体)は2-アセトキシ-4-ブロモメチルチオキサントンであることを確認した。

[0140] (4) 8-(2-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサテン-4-イル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムブロマイド(中間体93)の合成

「中間体(11)(2-ブロモメチルチオキサントン)0. 7g」を「中間体(92)(2-アセトキシ-4-ブロモメチルチオキサントン)0. 48g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(93)(黄褐色固体)0. 75gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm): 8. 5 (d、1H)、8. 2 (s、1H)、8. 0 (d、1H)、7. 9 (t、1H)、7. 7 (t、1H)、7. 6 (s、1H)、5. 1 (s、2H)、3. 8–3. 5 (m、8H)、2. 9 (m、2H)、2. 5 (s、3H)、2. 2 (m、2H)、1. 8–1. 4 (m、6H)}、この中間体(93)(黄褐色固体)は8-(2-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサテン-4-イル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムブロマイドであることであ

ることを確認した。

[0141] (5) 8-(2-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートの合成

「中間体(12) (8-(9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド) 1.0g」を「中間体(93) (8-(2-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド) 1.6g」に変更したこと、及び再結晶溶剤として「アセトニトリル/エーテル」を「メタノール」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、本発明の光塩基発生剤(1-7) (黄色固体) 1.2gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.5 (d、1H)、8.2 (s、1H)、8.0 (d、1H)、7.9 (t、1H)、7.7 (t、1H)、7.5 (s、1H)、7.2-7.1 (m、8H)、7.0-6.9 (m、8H)、7.8-7.7 (m、4H)、5.1 (s、2H)、3.8-3.4 (m、6H)、2.8 (m、2H)、2.4 (s、3H)、2.1-2.0 (m、2H)、1.8-1.5 (m、6H)}、この黄色固体は8-(2-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることであることを確認した。

[0142] [実施例10]

8-(2-ヒドロキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート {化学式(1-8)で表される光塩基発生剤} の合成

200mlナスフラスコに中間体(93) (8-(2-アセトキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド) 2.9gを仕込み、そ

こへ水100g及び10%塩酸2gを加え、60°Cで10時間反応させた後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液9.1gを加え中和し、次いでナトリウムテトラフェニルボレート塩1.8g及び水37gからなる水溶液を加え、30分攪拌し、析出した黄色固体を濾別し、クロロホルムにて洗浄を繰り返して、本発明の光塩基発生剤(1-8)(黄色固体)1.8gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm):10.7-10.0(br, 1H)、8.5(d, 1H)、8.0-7.9(m, 2H)、7.8(t, 1H)、7.5(t, 1H)、7.2-7.1(m, 8H)、7.0-6.9(m, 8H)、7.8-7.7(m, 4H)、5.0(s, 2H)、3.8-3.5(m, 6H)、2.9-2.8(m, 2H)、2.1-2.0(m, 2H)、1.8-1.5(m, 6H)}、この黄色固体は8-(2-ヒドロキシ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル)メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることであることを確認した。

[0143] [実施例11]

8-(9-アントリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート{化学式(2-1)で表される光塩基発生剤}の合成

「1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン1.0g」を「1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン1.3g」に変更したこと以外、実施例3と同様にして、本発明の光塩基発生剤(2-1)(白色固体)4.7gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm):8.8(s, 1H)、8.3-8.1(m, 4H)、7.8-7.5(m, 4H)、7.2-7.1(m, 8H)、7.0-6.8(m, 8H)、7.8-7.7(m, 4H)、5.9(s, 2H)、3.8-3.7(m, 2H)、3.5-3.2(m, 6H)、2.8(m, 2H)、2.0-1.6(m, 8H)}、この白色固体は8-(9-アントリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテ

ラフェニルボレートであることを確認した。

[0144] [実施例 12]

8-(10-アセチル-9-アントリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ
[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート〔化学式(2-3)で表される光塩基発生剤〕の合成

(1) 9-アセチル-10-メチルアントラセン(中間体120)の合成
100mlナスフラスコに9-メチルアントラセン(アルドリッチ社)4.8g、無水酢酸(和光純薬工業株式会社)7.7g及びアセトニトリル28.2gを仕込み、そこへ、メタンスルホン酸(和光純薬工業株式会社)を加え、65℃にて16時間反応させて、反応液を得た。300ml三角フラスコに水75gを加え、そこへ反応液を注ぎ、ジクロロメタン150gを加えて15分攪拌した後、分液により水層を分離し、さらに水80gで3回有機層を洗浄し、エバポレーターにて濃縮して、5.7gの褐色固体を得た。この褐色固体をジクロロメタン/ヘキサンにて再結晶することにより、中間体(120)(暗赤色固体)3.3gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、CDCl₃、 δ (ppm):8.4(m、2H)、7.9(m、2H)、7.6-7.5(m、4H)、3.1(s、3H)、2.8(s、3H)}、この中間体(120)(暗赤色固体)は9-アセチル-10-メチルアントラセンであることを確認した。

[0145] (2) 9-アセチル-10-ブロモメチルアントラセン(中間体121)の合成

「中間体(10)(メチルチオキサントン混合物)2.1g」を「中間体(120)(9-アセチル-10-メチルアントラセン)0.17g」に変更したこと、及び「N-ブロモスクシンイミド(和光純薬工業株式会社)8.3g」を「N-ブロモスクシンイミド(和光純薬工業株式会社)0.13g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(121)(黄色固体)0.12gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、CDCl₃、 δ (ppm):8.4(2H、d)、7.9(2H、d)、7.7

(t、2H)、7.6 (t、2H)、5.5 (s、2H)、2.8 (s、3H)}、この中間体(121) (黄色固体)は9-アセチル-10-ブロモメチルアントラセンであることであることを確認した。

[0146] (3) 8-(10-アセチル-9-アントリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートの合成
「中間体(71) (3-ブロモメチル-2-メトキシチオキサントン) 0.11g」を「中間体(121) (9-アセチル-10-ブロモメチルアントラセン) 3.1g」に変更したこと以外、実施例7と同様にして、本発明の光塩基発生剤(2-3) (黄色粉末) 3.8gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.4 (d、2H)、7.9 (d、2H)、7.8-7.6 (m、4H)、7.3-7.1 (m、8H)、7.0-6.8 (m、8H)、6.8-6.7 (m、4H)、5.9 (s、2H)、3.8-3.7 (m、2H)、3.5-3.3 (m、6H)、2.9 (s、3H)、2.8-2.7 (m、2H)、1.9-1.6 (m、8H)}、この黄色粉末は8-(10-アセチル-9-アントリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。

[0147] [実施例13]

8-(10-ベンゾイル-9-アントリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート [化学式(2-4) で表される光塩基発生剤] の合成

(1) 9-ベンゾイル-10-メチルアントラセン (中間体130) の合成
100ml 4つ口フラスコを窒素置換し、そこへ塩化アルミニウム (和光純薬工業株式会社) 4.2g 及びジクロロメタン50gを仕込み、氷浴にて5°Cに冷却し、5°Cを超えないようにベンゾイルクロリド (ナカライテスク株式会社) 4.5g 及びジクロロメタン30gからなる溶液を徐々に滴下し、30分攪拌した後、9-メチルアントラセン (アルドリッチ社) 6.1g 及びジクロロメタン10gからなる溶液を5°Cを超えないように滴下し、こ

のまま5時間反応させた。引き続き、反応液を冷却しながら、5%塩酸50gを滴下した後、三角フラスコに移し、ジクロロメタン50g及び5%塩酸30gを加えて30分攪拌し、分液操作により水層を除去した。有機層を水20gで洗浄後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にて有機層を中和した後、水50gで2回洗浄を行い、有機層を濃縮し、黄色固体を得た。エーテルにて黄色固体を洗浄して、中間体(130)6.9gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、CDCl₃、 δ (ppm):8.4(d、2H)、7.8(d、2H)、7.7(d、2H)、7.6-7.5(m、3H)、7.4(m、4H)、3.2(s、3H)}、この中間体(130)(黄色固体)は9-ベンゾイル-10-メチルアントラセンであることを確認した。

[0148] (2) 9-ベンゾイル-10-ブロモメチルアントラセン(中間体131)の合成

「中間体(10)(メチルチオキサントン混合物)2.1g」を「中間体(130)(9-ベンゾイル-10-メチルアントラセン)3.6g」に変更したこと、及び「N-ブロモスクシンイミド(和光純薬工業株式会社)8.3g」を「N-ブロモスクシンイミド(和光純薬工業株式会社)0.13g」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、中間体(131)(黄色固体)3.3gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、CDCl₃、 δ (ppm):8.4(d、2H)、7.9-7.7(m、4H)、7.7-7.5(m、3H)、7.5-7.3(m、4H)、5.6(s、2H)}、この中間体(131)(黄色固体)は9-ベンゾイル-10-ブロモメチルアントラセンであることであることを確認した。

[0149] (3) 8-(10-ベンゾイル-9-アントリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートの合成

「中間体(71)(3-ブロモメチル-2-メトキシチオキサントン)0.11g」を「中間体(131)(9-ベンゾイル-10-ブロモメチルア

ントラセン) 3.0 g」に変更したこと以外、実施例7と同様にして、本発明の光塩基発生剤(2-4)(黄色粉末) 2.9 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300 MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.4 (d、2H)、7.8-7.6 (m、7H)、7.6-7.4 (m、4H)、7.3-7.1 (m、8H)、7.0-6.8 (m、8H)、6.8-6.7 (m、4H)、6.0 (s、2H)、3.9-3.7 (m、2H)、3.5-3.4 (m、4H)、3.0-2.8 (m、2H)、2.0-1.6 (m、8H)}、この黄色粉末は8-(10-ベンゾイル-9-アントリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。

[0150] [実施例14]

1-(9-アントリル)メチル-3-ヒドロキシ-1-アザビシクロ[2.2.2]オクタニウムテトラフェニルボレート[化学式(2-6)で表される光塩基発生剤]の合成

「1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン 2.0 g」を「3-ヒドロキシ-1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン(アルドリッチ社) 1.1 g」に変更したこと以外、実施例3と同様にして、本発明の光塩基発生剤(2-6)(白色固体) 3.5 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300 MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.9 (s、1H)、8.7 (d、2H)、8.2 (d、2H)、7.7 (t、2H)、7.6 (t、2H)、7.2-7.0 (m、8H)、7.0-6.9 (m、8H)、6.9-6.8 (m、4H)、5.7 (s、2H)、5.5 (s、1H)、4.2-4.1 (m、1H)、3.6 (t、1H)、3.4-3.2 (m、4H)、3.0 (d、1H)、2.2-1.6 (m、5H)}、この白色固体は1-(9-アントリル)メチル-3-ヒドロキシ-1-アザビシクロ[2.2.2]オクタニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。

[0151] [実施例15]

5-(9-アントリルメチル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-

5-ノネニウムテトラフェニルボレート [化学式 (2-7) で表される光塩基発生剤] の合成

「1-アザビシクロ [2. 2. 2] オクタン 2. 0 g」を「1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン (サンアプロ株式会社) 1. 1 g」に変更したこと以外、実施例 3 と同様にして、本発明の光塩基発生剤 (2-7) (白色固体) 4. 6 g を得た。¹H-NMR による分析の結果 [300 MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8. 8 (s、1H)、8. 3-8. 1 (m、4H)、7. 8-7. 5 (m、4H)、7. 2-7. 1 (m、8H)、7. 0-6. 8 (m、8H)、6. 8-6. 7 (m、4H)、5. 7 (s、2H)、3. 8-3. 7 (t、2H)、3. 5 (t、2H)、3. 4-3. 2 (m、2H)、2. 7 (m、2H)、2. 2 (m、2H)、1. 7 (m、2H)]、この白色固体は 5-(9-アントリルメチル)-1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネニウムテトラフェニルボレート : (2-7) であることを確認した。

[0152] [実施例 16]

8-(9-アントリルメチル)-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムブチルトリフェニルボレート [化学式 (2-8) で表される光塩基発生剤] の合成

「ナトリウムテトラフェニルボレート塩 4. 0 g」を「20%リチウムブチルトリフェニルボレート塩水溶液 (北興化学工業株式会社) 17. 9 g」に変更したこと以外、実施例 3 と同様にして、本発明の光塩基発生剤 (2-8) (黄白色固体) 4. 6 g を得た。¹H-NMR による分析の結果 [300 MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8. 8 (s、1H)、8. 3 (d、2H)、8. 2 (d、2H)、7. 7 (t、2H)、7. 6 (t、2H)、7. 3-7. 1 (m、6H)、7. 0-6. 8 (m、6H)、6. 8-6. 7 (m、3H)、5. 9 (s、2H)、3. 8-3. 7 (s、2H)、3. 5-3. 3 (m、6H)、2. 8-2. 7 (m、2H)、1. 9-1. 6 (m、8H)、1. 3-1. 1 (m、2H)、1. 0-0. 7 (m、7H)]

、この黄白色固体は8-(9-アントリルメチル)-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート：(2-8)であることを確認した。

[0153] [実施例17]

8-(9-アントリルメチル)-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムベンゾエート [化学式(2-9)で表される光塩基発生剤] の合成

50mlナスフラスコにて9-クロロメチルアントラセン(アルドリッチ社) 2.0gをメタノール40gに溶解し、そこへ、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン1.3gを少量ずつ加え(添加後若干の発熱が見られた。)、このまま室温(約25°C)で1時間攪拌して反応液を得た。100mlナスフラスコに入れた安息香酸銀(アルドリッチ社) 2.7g及びメタノール20gからなる分散液に、反応液を少しずつ滴下し、さらに1時間室温(約25°C)で攪拌した後、生じた灰色固体を濾過により除いた濾液をエバポレーターにて濃縮し、褐色固体4.5gを得た。この褐色固体をエーテル/ヘキサンで再結晶を行い、本発明の光塩基発生剤(2-9)(褐色固体) 4.0gを得た。¹H-NMRによる分析の結果 {300MHz、DMSO-d₆、 δ (ppm) : 8.8(s, 1H)、8.3(d, 2H)、8.2(d, 2H)、7.9(m, 2H)、7.7(t, 2H)、7.6(t, 2H)、7.2(m, 3H)、5.9(s, 2H)、3.8-3.7(m, 2H)、3.5-3.4(m, 4H)、2.8-2.7(m, 2H)、2.0-1.5(m, 8H)}、この褐色固体は8-(9-アントリルメチル)-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムベンゾエート：(2-9)であることを確認した。

[0154] [実施例18]

8-(9-アントリルメチル)-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムフェニルグリオキシラート：(2-10)の合成

(1) フェニルグリオキシル酸銀の調製

フェニルグリオキシル酸（アルドリッチ社）3.9 gをメタノール20 gに溶解させ、そこへ水酸化ナトリウム（和光純薬工業株式会社）0.9 gを少しずつ加え（中和による発熱がみられた。）、1時間攪拌し、そこへ1 mol/L硝酸銀水溶液（和光純薬工業株式会社）10.4 gを加えた後、析出した灰色固体を濾別し、メタノールで洗浄し、乾燥して、フェニルグリオキシル酸銀（灰色固体）4.4 gを得た。

[0155] (2) 8-(9-アントリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムフェニルグリオキシラートの合成：

「安息香酸銀2.7 g」を「フェニルグリオキシル酸銀3.0 g」に変更したこと以外、実施例17と同様にして、本発明の光塩基発生剤(2-10)（黄色固体）2.6 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果[300 MHz、DMSO-d₆、δ(ppm)：8.8(s, 1H)、8.3(d, 2H)、8.2(d, 2H)、7.8(d, 2H)、7.7(t, 2H)、7.6(t, 2H)、7.5(d, 1H)、7.4(t, 2H)、5.9(s, 2H)、3.8-3.7(m, 2H)、3.5-3.4(m, 4H)、2.8-2.7(m, 2H)、2.0-1.6(m, 8H)]、この黄色固体は8-(9-アントリルメチル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムフェニルグリオキシレート：(2-10)であることを確認した。

[0156] [実施例19]

N-(9-アントリルメチル)-N,N,N-トリオクチルアンモニウムテトラフェニルボレート：(2-11)の合成

「1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン1.0 g」を「トリオクチルアミン（和光純薬工業株式会社）3.1 g」に変更したこと以外、実施例3と同様にして、本発明の光塩基発生剤(2-11)（白色固体）6.2 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果[300 MHz、DMSO-d₆、δ(ppm)：8.9(s, 1H)、8.7(d, 2H)、8.2(d, 2H)、7.7(t, 2H)、7.6(t, 2H)、7.2-7.0(m, 8H)

、7.0-6.9 (m, 8H)、6.9-6.8 (m, 4H)、5.8 (s, 2H)、3.4-3.2 (m, 6H)、1.9-1.6 (m, 6H)、1.4-1.2 (m, 30H)、1.0-0.8 (t, 9H)}、この白色固体はN-(9-アントリルメチル)-N,N,N-トリオクチルアンモニウムテトラフェニルボレート：(2-11)であることを確認した。

[0157] [比較例1]

8-(4-ベンゾイルフェニル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムフェニルグリオキシラート[化学式(H1)で表される光塩基発生剤]の合成

(1) 4-ブロモメチルベンゾフェノン(中間体H10)の合成

還流冷却器付き200mLフラスコに、4-メチルベンゾフェノン(アルドリッチ社)25.1g、N-ブロモスクシンイミド(和光純薬工業株式会社)22.8g、過酸化ベンゾイル(20%含水、和光純薬工業株式会社)0.54g及びアセトニトリル80gを加え、80°Cまで加熱し、還流下2時間反応させ、冷却した後、溶媒を留去し、メタノール160gで再結晶させて、中間体(H10)(白色結晶)26gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、CDCl₃、δ(ppm):7.9-7.7(m,4H)、7.6(t,1H)、7.55-7.4(m,4H)、4.5(s,2H)}、この中間体(H10)は、4-ブロモメチルフェニルベンゾフェノンであることを確認した。

[0158] (2) 8-(4-ベンゾイルフェニル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド(中間体H11)の合成

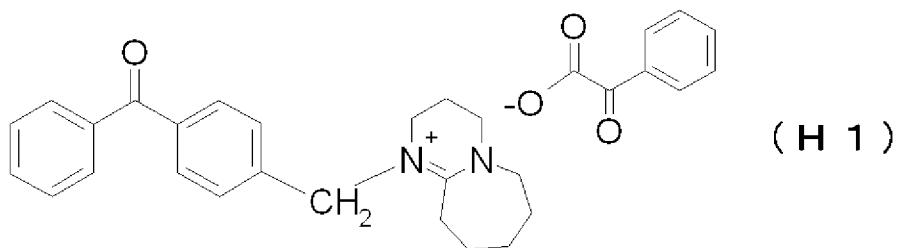
中間体(H10)25.8gをアセトニトリル100gに溶解し、これに1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(サンアプロ株式会社)14.6gを滴下した後(滴下後発熱した。)、室温(約25°C)下、18時間攪拌し、アセトニトリルを留去して、褐色固体を得た。この褐色固体をアセトニトリルに溶解して再結晶を行い、中間体(H11)(白色固体)28.2gを得た。¹H-NMRによる分析の結果{300MHz、CD

CDCl_3 、 δ (ppm) : 7.9–7.7 (d, 4H)、7.6–7.3 (m, 5H)、5.0 (s, 2H)、3.9–3.6 (m, 6H)、3.0–2.9 (m, 2H)、2.3–2.2 (m, 2H)、1.9–1.7 (m, 6H) }、この中間体 (H11) は 8-(4-ベンゾイルフェニル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセニウムブロマイドであることを確認した。

[0159] (3) 8-(4-ベンゾイルフェニル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセニウムフェニルグリオキシラートの合成

実施例 18 と同様にして調製したフェニルグリオキシル酸銀 4.4 g をメタノール 40 g に溶解させた溶液に、あらかじめメタノール 60 g に溶解させた中間体 (H11) (8-(4-ベンゾイルフェニル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセニウムブロマイド) 6.8 g を少しずつ滴下した後、2時間室温 (約 25°C) で攪拌して反応液を得た。反応液を濾過し、濾液を濃縮して得た黄色オイルをアセトニトリルに溶解して再結晶して、比較用の光塩基発生剤 (H1) (白色固体) 7.6 g を得た。 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果 {300MHz、 CDCl_3 、 δ (ppm) : 8.1–8.0 (d, 2H)、7.85–7.7 (m, 4H)、7.6 (t, 1H)、7.55–7.3 (m, 7H)、5.0 (s, 2H)、3.9–3.7 (m, 6H)、3.0–2.9 (m, 2H)、2.3–2.1 (m, 2H)、1.9–1.6 (m, 6H) }、この白色固体は 8-(4-ベンゾイルフェニル)メチルー1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセニウムフェニルグリオキシレートであることを確認した。

[0160] [化46]

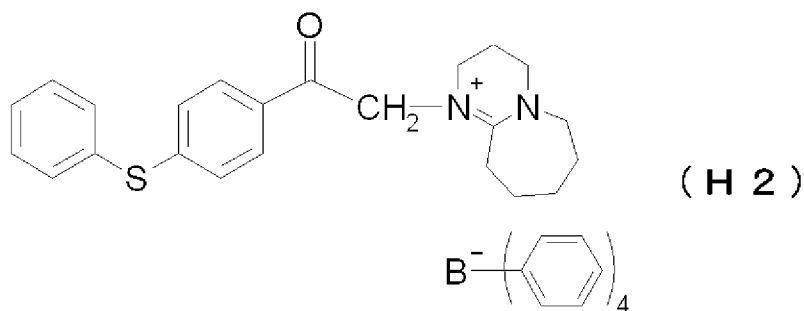


[0161] [比較例 2]

8-(4-フェニルチオベンゾイル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート〔化学式(H2)で表される光塩基発生剤〕の合成

2-ブロモ-4-フェニルチオアセトフェノン(アルドリッチ社)1.7gをジエチルエーテル40gに溶解し、これに1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(サンアプロ株式会社)0.61gを滴下し、室温(約25℃)下、30分間攪拌し、析出した橙色固体を濾別した。この橙色固体をエタノール30gに溶解し、ここにナトリウムテトラフェニルボレート(ナカライテスク株式会社)0.97g及びエタノール30gからなる溶液を加えた後、30分間室温(約25℃)で攪拌して反応液を得た。反応液を濾過し、乾燥して、比較用の光塩基発生剤(H2)(白色固体)1.75gを得た。¹H-NMRによる分析の結果〔300MHz、CD₃CN、 δ (ppm):7.8-6.8(m、29H)、5.0(s、2H)、3.6-3.5(m、4H)、3.3(t、2H)、2.6-2.5(m、2H)、2.2-2.1(m、2H)、1.7(m、4H)、1.5(m、2H)〕、この白色固体は8-(4-フェニルチオベンゾイル)メチルー1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムフェニルグリオキシラートであることを確認した。

[0162] [化47]

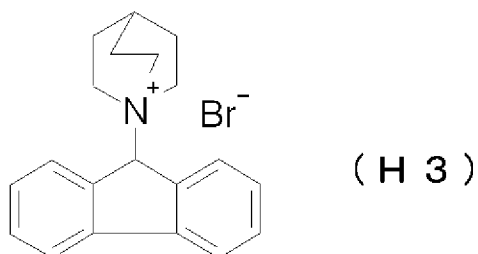


[0163] [比較例 3]

1-フルオレニル-1-アザビシクロ〔2.2.2〕オクタニウムブロマイド〔化学式（H3）で表される光塩基発生剤〕の合成

9-ブロモフルオレン（東京化成工業株式会社）2.4 gをトルエン250 gに溶解し、ここに、キヌクリジン（アルドリッチ社）1.2 gを加え、室温（約25℃）で18時間反応させた後、生じた固体を濾別して、比較用の光塩基発生剤（H3）（白色固体）3.0 gを得た。¹H-NMRによる分析の結果〔300 MHz、DMSO-d₆、 δ （ppm）：8.0（d、2H）、7.9（d、2H）、7.6（t、2H）、7.4（t、2H）、5.7（s、1H）、3.5（t、6H）、2.0（m、1H）、1.9-1.85（m、6H）〕、この白色固体は1-フルオレニル-1-アザビシクロ〔2.2.2〕オクタニウムブロマイドであることを確認した。

[0164] [化48]



[0165] <光塩基発生剤のモル吸光定数の測定>

実施例及び比較例で得た光塩基発生剤（1-1）～（2-5）及び（H1）～（H3）について、モル吸光係数 ϵ （365 nm、405 nm）を測定し、この結果を表1に示した。本発明の光塩基発生剤（1-1）～（2-5）は波長365 nm及び405 nmの光を効率よく吸収することが分かった。一方、比較用の光塩基発生剤は、365 nmに辛うじて吸収が認められた。

[0166] 測定方法

測定試料（光塩基発生剤）約50 mgを50 mLのメスフラスコに精秤して、アセトニトリル約20 gを加え溶解させた後、アセトニトリルを加えて標

線に合わせた。この溶液 1 mL をメスピペットで 20 mL のメスフラスコに採り、アセトニトリルを標線まで加えて希釈し、所定の濃度のアセトニトリル溶液を得た。

この溶液を石英セル（光路長 1 cm）に入れ、分光光度計（株式会社島津製作所、UV-2550）により 200～500 nm の波長範囲での吸収スペクトルを測定した。スペクトルで得られた吸光度から、下式によりモル吸光係数を算出した。

[0167] モル吸光係数 (ϵ) = (吸光度) / モル濃度 (mol/L)

[0168] <光塩基発生剤の光分解性>

実施例及び比較例で得た光塩基発生剤 (1-1) ~ (2-5) 及び (H1) ~ (H3) について、色素（プロモチモールブルー）を用いた光分解性試験を行い、この結果を表 1 に示した。本発明の光塩基発生剤は、塩基発生を示す色の変化（黄色→青色）があり、効率よく塩基を発生していることを示した。一方、比較用の光塩基発生剤は、色の変化が認められなかったか、緑色（黄色と青色の中間色、極少量のの塩基の発生を示す。）を呈したにとどまった。

[0169] 測定方法

測定試料（光塩基発生剤）2 mg をスクリュウキャップ付き試験管にとり、これをアセトニトリル 8 g に溶解し、キャップをして密閉にした後、試験管をベルトコンベア式 UV 照射装置（アイグラフィックス株式会社、ECS-151U）のベルトコンベアに寝かせて、露光した。引き続き、試験管の中に 0.1% プロモチモールブルー水溶液を 1 滴加えた。

なお、露光波長を制御するために、300～450 nm の波長を透過しこれ以外の波長をカットするフィルター（アイグラフィックス株式会社、365 フィルター）、又は 390 nm 以下の波長の光をカットするフィルター（株式会社ケンコー光学、L39）を装着した。また、露光量は、365 nm として約 0.6 J/cm²、405 nm として約 1.2 J/cm² であった。塩基が発生した場合、青色に変化し、○印を付した。一方、塩基が発生しな

った場合、黄色となり、×印を付した。また、極少量の塩基が発生した場合、黄色と青色の間である緑色となり、△印を付した。

[0170] [表1]

	光塩基発生剤	モル吸光係数		光分解性		
		365 nm	405 nm	365 nm	>400 nm	
実	1	(1-1)	4520	340	○	○
	2	(2-2)	6530	7430	○	○
	3	(2-5)	7220	70	○	×
	4	(1-2)	6140	90	○	○
	5	(1-3)	2070	5500	○	○
	6	(1-4)	3270	5070	○	○
	7	(1-5)	2010	3540	○	○
	8	(1-6)	2610	1070	○	○
	9	(1-7)	5430	1170	○	○
施	10	(1-8)	2940	6140	○	○
	11	(2-1)	7110	80	○	○
	12	(2-3)	6820	780	○	○
	13	(2-4)	6780	2200	○	○
	14	(2-6)	7200	80	○	×
	15	(2-7)	7110	60	○	×
	16	(2-8)	7100	80	○	×
	17	(2-9)	7070	70	○	×
	18	(2-10)	7080	0	○	×
例	19	(2-11)	7070	60	○	×
	1	(H1)	160	0	△	×
	2	(H2)	400	0	△	×
比較例	3	(H3)	10	0	×	×

[0171] 本発明の光塩基発生剤は、比較用の光塩基発生剤に比べて、モル吸光係数が高く、特に365 nmにおけるモル吸光係数が著しく高かった。また、本発明の光塩基発生剤は、比較用の光塩基発生剤に比べて、光分解性に優れ、特に365 nmにおける光分解性に著しく優れていた。したがって、本発明の光塩基発生剤は、比較用の光塩基発生剤に比べて、光（特に365 nm付近の光）によって、効率的に塩基を発生することが明らかである。

[0172] [実施例20]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（JER-828、ジャパンエポキシレジン株式会社）100g、酸無水物（HN5500E、日立化成工業株式会

社) 90 g 及び光塩基発生剤 (1-1) 4.5 g (対応する DBU の量 : 1 g) を均一混合し、ガラス基板 (76 mm × 52 mm) に、バーコーター (No. 10、株式会社安田精機製作所) を用いて塗布した後、ベルトコンベア式 UV 照射装置 (アイグラフィックス株式会社、ECS-151U) で露光して {露光波長を制御するために 300 ~ 450 nm の波長の光を透過するフィルター (アイグラフィックス株式会社、365 フィルター) を使用した。} 塩基を発生させた。引き続き直ちに、150 °C に加熱したホットプレート上に載せて、塗布面のタックがなくなるまでの時間を計測したところ、3 ~ 4 分でタックがなくなった。

[0173] 一方、露光しなかったこと以外、上記と同様にして、塗布した後、150 °C に加熱したホットプレート上に載せて、塗布面のタックがなくなるまでの時間を計測したところ、30 分経ってもタックがあった。

[0174] [比較例 4]

「光塩基発生剤 (1-1) 4.5 g (対応する DBU の量 : 1 g)」を「光塩基発生剤 (H1) 3.1 g (対応する DBU の量 : 1 g)」に変更したこと以外、実施例 20 と同様にして、150 °C に加熱したホットプレート上に載せて、塗布面のタックがなくなるまでの時間を計測したところ、3 ~ 4 分でタックがなくなった。

[0175] 一方、露光しなかったこと以外、上記と同様にして、塗布した後、150 °C に加熱したホットプレート上に載せて、塗布面のタックがなくなるまでの時間を計測したところ、3 ~ 4 分でタックがなくなった。

[0176] [比較例 5]

「光塩基発生剤 (1-1) 4.5 g」を使用しなかったこと以外、実施例 20 と同様にして、150 °C に加熱したホットプレート上に載せて、塗布面のタックがなくなるまでの時間を計測したところ、30 分経ってもタックがあった。

[0177] 一方、露光しなかったこと以外、上記と同様にして、塗布した後、150 °C に加熱したホットプレート上に載せて、塗布面のタックがなくなるまでの

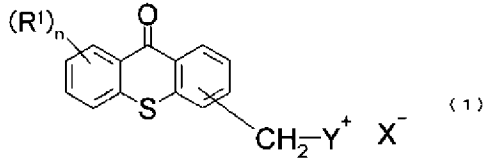
時間を計測したところ、30分経ってもタックがあった。

[0178] 以上のように、本発明の光塩基発生剤は、光によって効果的に塩基を発生し、エポキシ樹脂の硬化反応を効率的に促進し、露光しなければ加熱してもエポキシ樹脂の硬化反応を促進しなかった。一方、比較用の光塩基発生剤は、露光してもしなくても塩基を発生し、エポキシ樹脂の硬化反応を効率的に促進したことから、光によって効果的に塩基を発生するものではなく、熱により効果的に塩基を発生したものと考えられる。

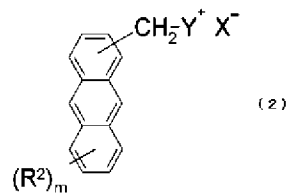
請求の範囲

[1] 一般式 (1) 又は (2) で表されることを特徴とする光塩基発生剤。

[化1]



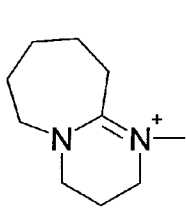
[化2]



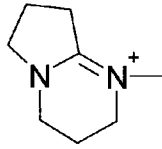
R¹及びR²は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基、炭素数6～14のアリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、-OR³で表されるアルコキシ基、-NR⁴R⁵で表されるアミノ基、R⁶CO-で表されるアシル基、R⁷COO-で表されるアシロキシ基、-SR⁸で表されるアルキルチオ基若しくはアリールチオ基、又はハロゲン原子であり、R³、R⁶、R⁷及びR⁸は炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基、R⁴及びR⁵は水素原子、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基、nは0～7の整数、mは0～9の整数、Y⁺は一般式(3)～(6)の何れかで表される第4級アンモニオ基であり、Qは窒素原子又はメチン基(-CH-)、t及びuは2又は3、wは0～2の整数、Aは水素原子、水酸基又はハロゲン原子、R⁹～R¹¹は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基又は炭素数6～14のアリール基であり、R¹又はR²とCH₂-Y⁺X⁻とは同じベンゼン環に結合していてもよいし、異なったベンゼン環に結合していてもよい。

X⁻はボレートアニオン、フェノラートアニオン及びカルボキシレートアニオンから選ばれるカウンターアニオンである。

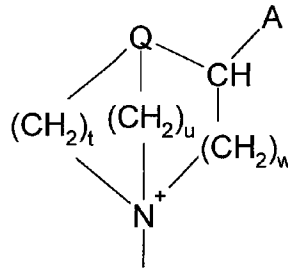
[化3]



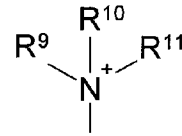
(3)



(4)



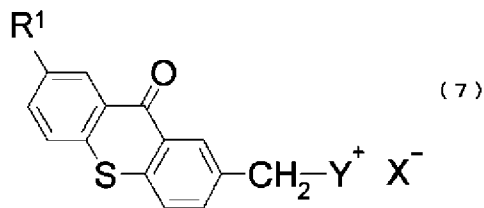
(5)



(6)

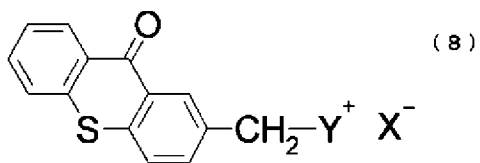
- [2] 一般式 (7) で表され、 R^1 が炭素数 1~4 のアルコキシ基、 Y^+ が一般式 (3) 又は (4) で表される第 4 級アンモニオ基、又は一般式 (8) で表され、 Y^+ が一般式 (3) 又は (4) で表される第 4 級アンモニオ基である請求項 1 に記載の光塩基発生剤。

[化4]



(7)

[化5]

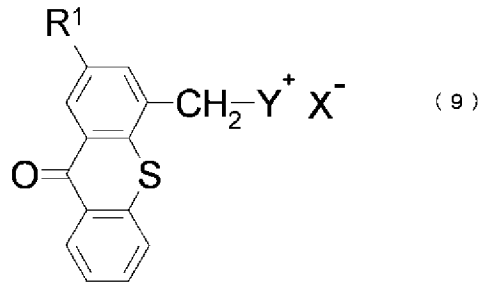


(8)

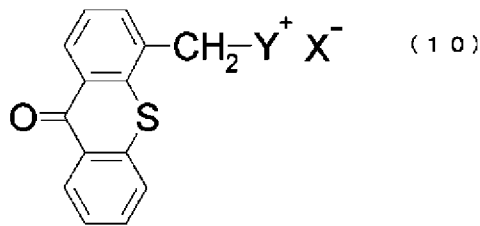
X^- はボレートアニオン、フェノラートアニオン及びカルボキシレートアニオンから選ばれるカウンターアニオンである。

- [3] 一般式 (9) で表され、 R^1 が水酸基、炭素数 1~4 のアルコキシ基又はアセトキシ基、 Y^+ が一般式 (3) 又は (4) で表される第 4 級アンモニオ基、又は一般式 (10) で表され、 Y^+ が一般式 (3) 又は (4) で表される第 4 級アンモニオ基である請求項 1 に記載の光塩基発生剤。

[化6]



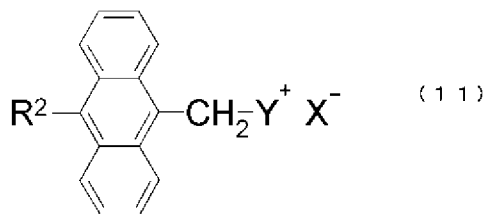
[化7]



X⁻はポレートアニオン、フェノラートアニオン及びカルボキシレートアニオンから選ばれるカウンターアニオンである。

- [4] 一般式(11)で表され、R²が炭素数1~4のアルコキシ基、アセチル基又はベンゾイル基、Y⁺が一般式(3)又は(4)で表される第4級アンモニオ基である請求項1に記載の光塩基発生剤。

[化8]



X⁻はポレートアニオン、フェノラートアニオン及びカルボキシレートアニオンから選ばれるカウンターアニオンである。

- [5] X⁻がテトラフェニルポレートアニオン又はフェニルグリオキシル酸アニオンである請求項1~4のいずれかに記載の光塩基発生剤。
- [6] 請求項1~5のいずれかに記載された光塩基発生剤と、硬化性ウレタン樹脂、硬化性エポキシ樹脂、硬化性アクリル樹脂及び／又は

ポリシロキサンとを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

- [7] 請求項 6 に記載の硬化性樹脂組成物に含まれる光塩基発生剤に対し、350～500 nm の波長の光を照射することによって塩基を発生させる工程を含むことを特徴とする硬化樹脂の製造方法。
- [8] 請求項 6 に記載の硬化性樹脂組成物に含まれる光塩基発生剤に対し、400～500 nm の波長の光を照射することによって塩基を発生させる工程を含むことを特徴とする硬化樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/001201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K3/00(2006.01) i, C07C211/63(2006.01) i, C07D453/02(2006.01) i,
C07D487/04(2006.01) i, C07F5/02(2006.01) i, C08G59/68(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K3/00, C07C211/63, C07D453/02-453/04, C07D487/04, C07F5/02, C08G59/68

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/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	JP 2005-511536 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 28 April, 2005 (28.04.05), Claims; example 2 & US 2004/0242867 A1 & EP 1436297 A1 & WO 2003/033500 A1	1-8
A	JP 2007-119766 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 May, 2007 (17.05.07), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 8-227154 A (Hitachi, Ltd.), 03 September, 1996 (03.09.96), Claim 8 (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 June, 2009 (15.06.09)	Date of mailing of the international search report 07 July, 2009 (07.07.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/001201

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-77553 A (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims; Par. Nos. [0011] to [0013] (Family: none)	1-8
A	JP 2003-195075 A (JSR Corp.), 09 July, 2003 (09.07.03), Par. Nos. [0036] to [0037] (Family: none)	1-8
A	Tetrahedron Letters, 1975, No.37, p.3203-3206	1-8
A	Russian Journal of Organic Chemistry, 2006, Vol.42 , No.7, p.1097-1100	1-8
A	Revistade Chimie, 1968, Vol.19 , No.10, p.561-565	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, C07C211/63(2006.01)i, C07D453/02(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K3/00, C07C211/63, C07D453/02-453/04, C07D487/04, C07F5/02, C08G59/68

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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)

CA/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	JP 2005-511536 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2005.04.28, 特許請求の範囲, 実施例 2 & US 2004/0242867 A1 & EP 1436297 A1 & WO 2003/033500 A1	1-8
A	JP 2007-119766 A (大日本印刷株式会社) 2007.05.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-227154 A (株式会社日立製作所) 1996.09.03, 請求項 8	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.06.2009

国際調査報告の発送日

07.07.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	(ファミリーなし)	
A	JP 2004-77553 A (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2004.03.11, 特許請求の範囲, 段落【0011】～【0013】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-195075 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.07.09, 段落【0036】～【0037】 (ファミリーなし)	1-8
A	Tetrahedron Letters, 1975, No. 37, p. 3203-3206	1-8
A	Russian Journal of Organic Chemistry, 2006, Vol. 42, No. 7, p. 1097-1100	1-8
A	Revistade Chimie, 1968, Vol. 19, No. 10, p. 561-565	1-8