

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/037567

発行日 平成29年3月2日 (2017.3.2)

(43) 国際公開日 平成27年3月19日 (2015.3.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 2/50 (2006.01)</b>	CO8F 2/50	4C050
<b>CO7D 491/06 (2006.01)</b>	CO7D 491/06	4C062
<b>CO7D 311/16 (2006.01)</b>	CO7D 311/16 101	4J011

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)

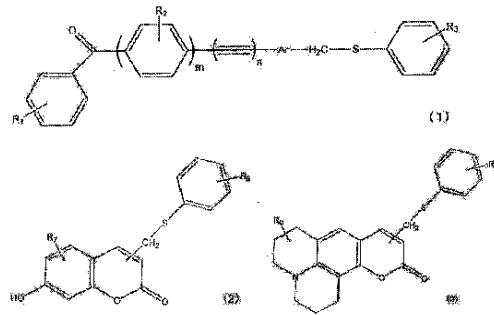
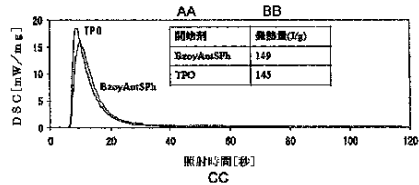
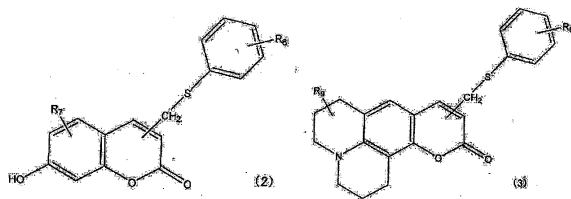
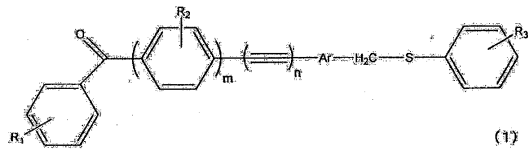
出願番号 特願2015-536575 (P2015-536575)	(71) 出願人 504145364 国立大学法人群馬大学 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/073742	
(22) 国際出願日 平成26年9月9日 (2014.9.9)	
(31) 優先権主張番号 特願2013-191161 (P2013-191161)	(74) 代理人 100100549 弁理士 川口 嘉之
(32) 優先日 平成25年9月13日 (2013.9.13)	(74) 代理人 100126505 弁理士 佐貫 伸一
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 山路 稔 日本国群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大学法人群馬大学内
	Fターム(参考) 4C050 AA02 AA08 BB07 CC07 DD08 EE01 FF05 GG03 HH01 4C062 EE27 EE28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合開始剤

(57) 【要約】

紫外線から近赤外光までの幅広い波長で作動可能な光重合開始剤を提供することを課題とし、光重合開始剤は、以下の一般式(1)~(3)のいずれかで示される化合物を含む。



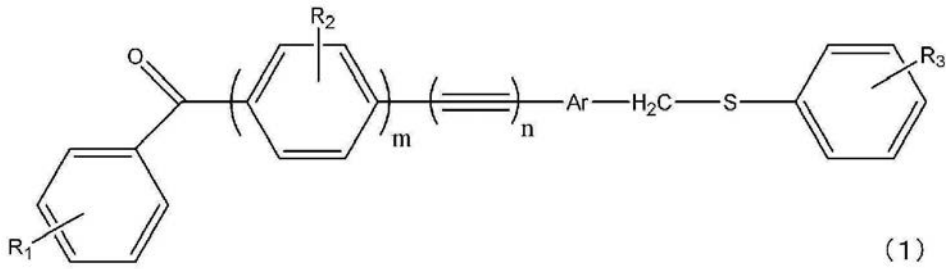
AA Initiator  
BB Calorific value (J/g)  
CC Time of irradiation (sec)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の一般式(1)～(3)のいずれかで示される化合物を含む、光重合開始剤。

## 【化 1】

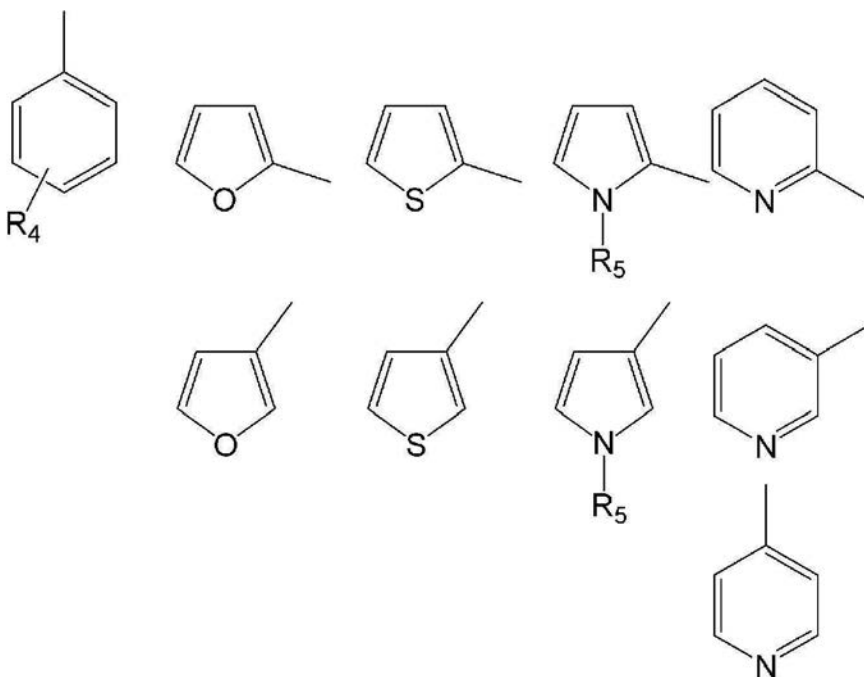


10

m、nは0、1または2を示し、

R<sub>1</sub>は、以下のいずれかであり、

## 【化 2】



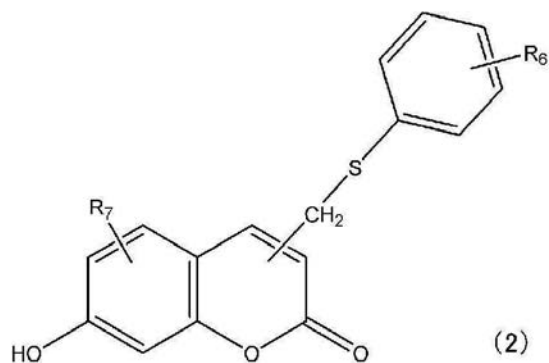
20

30

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及びR<sub>5</sub>は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、又はフッ素置換アルキル基を示し、

Arはアリーレン基を示す。

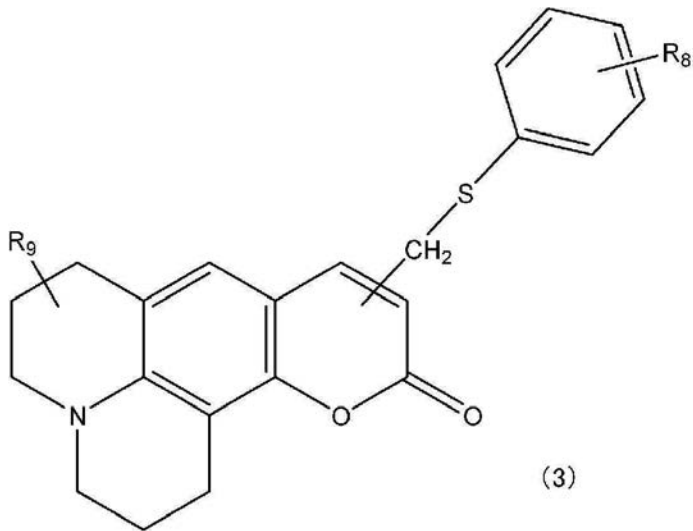
## 【化 3】



40

R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を示す。

## 【化 4】



10

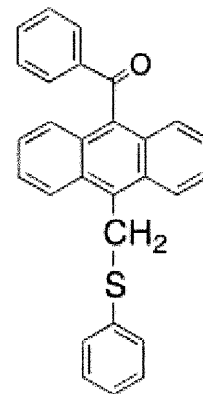
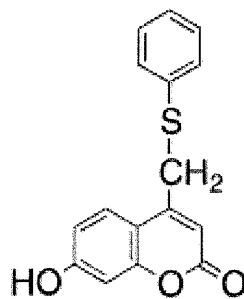
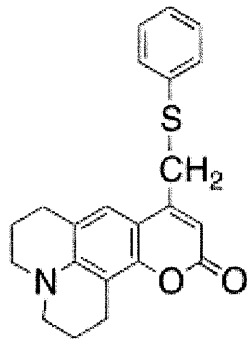
R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を示す。

## 【請求項 2】

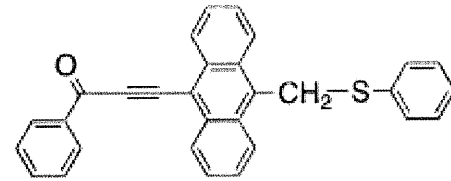
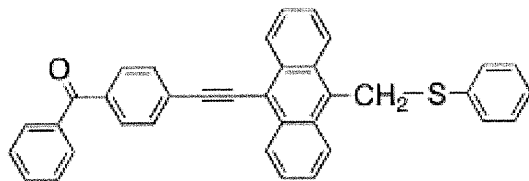
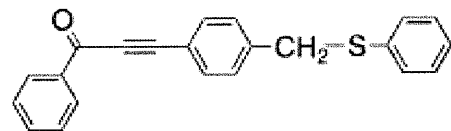
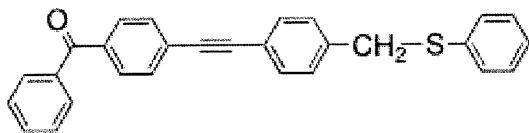
前記化合物が、以下のいずれかの化合物である、請求項 1 に記載の光重合開始剤。

20

## 【化 5】



30



40

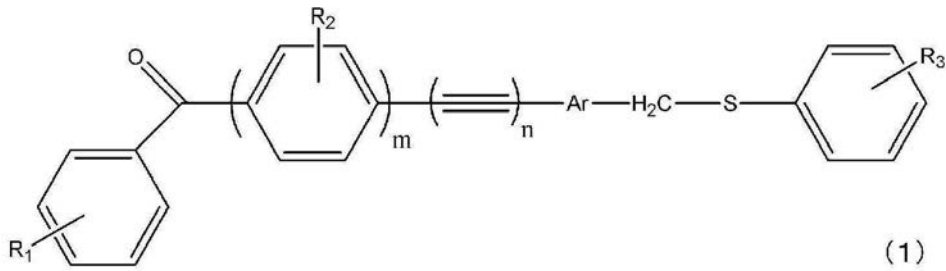
## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の光重合開始剤を用いて光重合性モノマーを重合させる工程を含む、光重合モノマー重合体の製造方法。

## 【請求項 4】

以下の一般式 (1) ~ (3) のいずれかで示される化合物。

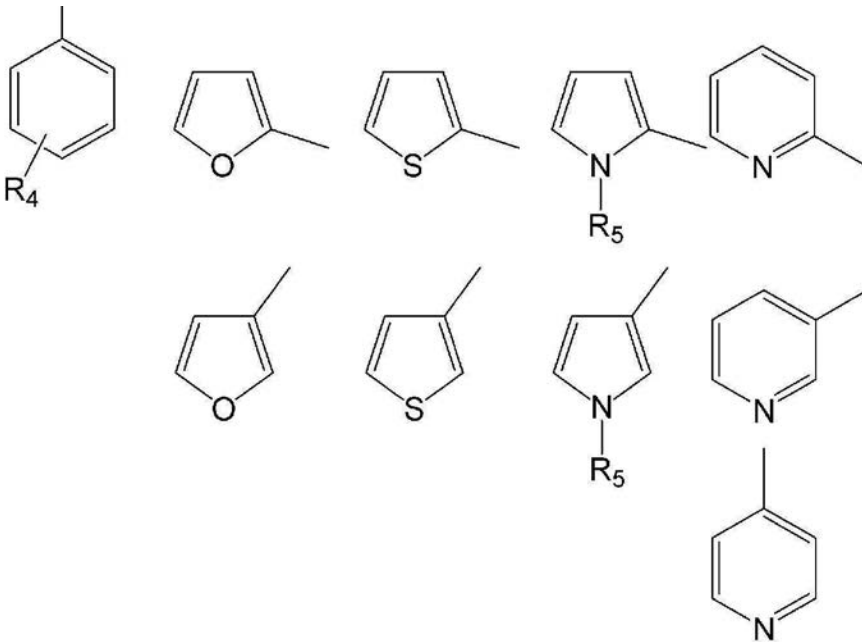
## 【化6】



m、nは0、1または2を示し、  
R<sub>1</sub>は、以下のいずれかであり、

10

## 【化7】

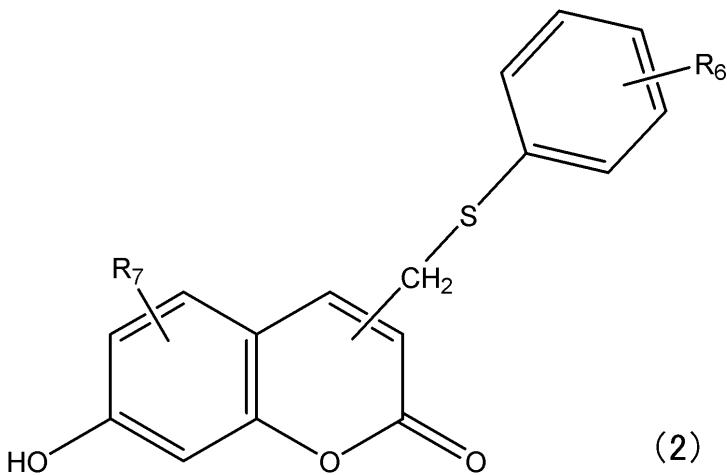


20

R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及びR<sub>5</sub>は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、  
アルコキシ基、又はフッ素置換アルキル基を示し、  
Arはアリーレン基を示す。

30

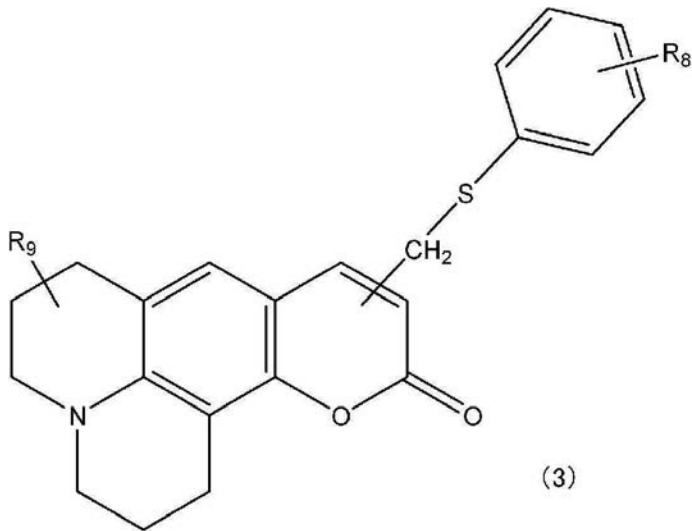
## 【化8】



40

R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ  
基を示す。

【化 9】



10

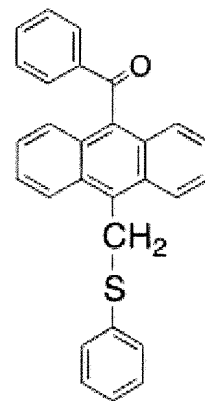
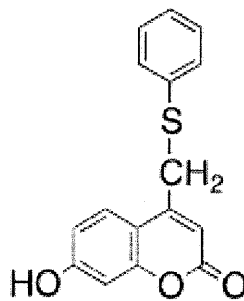
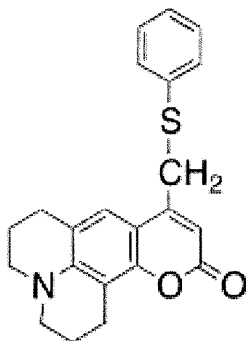
R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を示す。

【請求項 5】

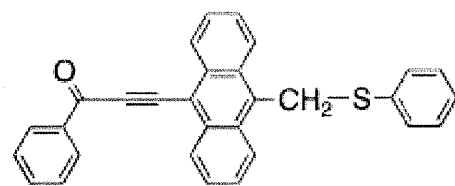
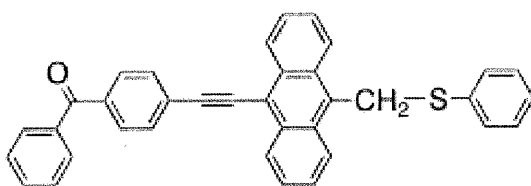
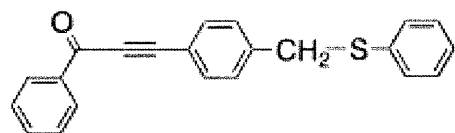
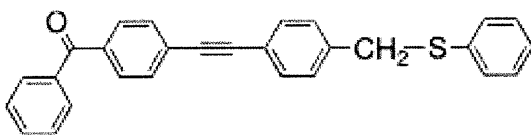
前記化合物が以下のいずれかの化合物である、請求項 4 に記載の化合物。

20

【化 10】



30



40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規化合物および該化合物からなる光重合開始剤並びに該光重合開始剤を用いた光重合性モノマー重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

50

## 【0002】

光重合開始剤は、紫外線や電子線などの照射により組成物を重合、高分子化し、溶解性、粘土、接着性をはじめとする物性に变化を与えるもので、光硬化性組成物の一成分として多方面で用いられている。特に液体から個体に変化する現象は極めて有用で、塗料、印刷インキ、歯科材料、フォトレジストなどの表面加工分野に用いられている。

しかし、重合基質が紫外光により障害を受ける（分解する）状況では、紫外光により動作させる従来の光重合開始剤は使用に適さない。例えば、ガラスファイバーを光硬化樹脂で接続する場合、ガラスファイバーが紫外光により白くなり光の散乱をまねく（ノイズが発生する）等の問題が生じる。

そこで、可視光や近赤外光など幅広い波長で作動可能な光重合開始剤が求められていたが、現在のところ、近赤外光でも作動可能な光重合開始剤は知られていない。

10

## 【0003】

クマリンやアントラセンにPh-O-CH<sub>2</sub>-基を付加した化合物は公知であるが（特許文献1, 2）、Ph-S-CH<sub>2</sub>-基を付加した化合物は知られておらず、そのような化合物の重合開始剤としての用途も示唆されていない。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2012-193378号公報

【特許文献2】特開平9-268204号公報

20

## 【発明の概要】

## 【0005】

本発明の課題は、紫外線から近赤外光までの幅広い波長で作動可能な光重合開始剤を提供することである。

## 【0006】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、Ph-S-CH<sub>2</sub>-基を含み、クマリン骨格やアントラセン部位などの補色団であってカルボニル基を含んだ補色団を有する、新規化合物を合成することに成功し、これらが紫外光だけでなく、可視光や近赤外光も吸収可能な光重合開始剤として使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

## 【0007】

すなわち、本発明は以下の通りである。

[1] 下記の一般式(1)～(3)のいずれかで示される化合物を含む、光重合開始剤。

[2] 下記の一般式(1)～(3)のいずれかで示される化合物を含む光重合開始剤を用いて光重合性モノマーを重合させる工程を含む、光重合モノマー重合体の製造方法。

[3] 下記一般式(1)～(3)のいずれかで示される化合物。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明により、紫外線から近赤外光までの幅広い波長で作動可能な光重合開始剤を提供できる。本発明の光重合開始剤は、炭素-イオウ結合を有することで低エネルギーの光（可視光）でも光解離が起き、非共鳴二光子吸収確率の大きいクマリン骨格やアントラセン部位などの補色団を光アンテナ部位に導入することで、紫外・可視域の光だけでなく近赤外光のエネルギーも効率的に捕集でき、さらに、カルボニル基を導入することで三重項での光解離が起こり、発生するラジカル量を増加させることができる。これらの性質により、光重合の高効率化と高感度化を実現できた。

40

## 【0009】

本発明により、光重合開始剤の励起光として紫外線から近赤外光までの幅広い波長の光を選択することが可能となった。これにより、従来は紫外線分解で使用不可能であった重合基質も利用可能になることで、工業的な応用範囲が拡大する。紫外線・可視光線で駆動

50

させる場合、従来の開始剤と同様二次元表面で使用可能であるが、近紫外光を用いた場合は、二光子吸収の特徴である深度方向での極微三次元造形が高感度で行えるので、非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の重合開始剤（JuCMSPh）による可視光（405nm）でのPETAの重合を示すDSCチャートである。

【図2】図2は、本発明の重合開始剤（HOCMSPh）と比較例の重合開始剤（MeOCMSPh）による紫外光（365nm）でのPETAの重合を示すDSCチャートである。

【図3】図3は、本発明の重合開始剤（HOCMSPh）と比較例の重合開始剤（MeOCMSPh）による紫外光（365nm）でのUV-2000Aの重合を示すDSCチャートである。

【図4】図4は、本発明の重合開始剤（BEAMPS：BzoyAntSPh）と比較例の重合開始剤（BzoyAntMeおよびBzoyAntOPh）による可視光（405nm）でのUV-2000Aの重合を示すDSCチャートである。

【図5】図5は、本発明の重合開始剤（BEAMPS：BzoyAntSPh）と従来の重合開始剤（Irg184およびBP）による紫外光（365nm）でのUV-2000Aの重合を示すDSCチャートである。

【図6】図6は、本発明の重合開始剤（BEAMPS：BzoyAntSPh）と従来の重合開始剤（TPO）による可視光（405nm）でのUV-2000Aの重合を示すDSCチャートである。

【図7】図7は、本発明の重合開始剤（JuCMSPh）の非共鳴二光子吸収による近赤外光（800nm）吸収実験（Z-スキャン）結果を示すDSCチャートである。

【図8】図8は、本発明の重合開始剤（JuCMSPh）の近赤外励起光に対する非共鳴二光子吸収断面積（ ）と一光子吸収スペクトル（実線）である。

【発明を実施するための形態】

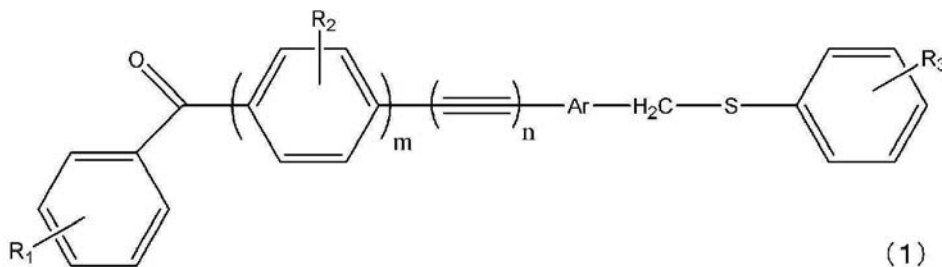
【0011】

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明の化合物は、以下の（1）～（3）である。

【0012】

【化1】



m、nは0、1または2である。

R<sub>1</sub>は、以下のいずれかである。

【0013】

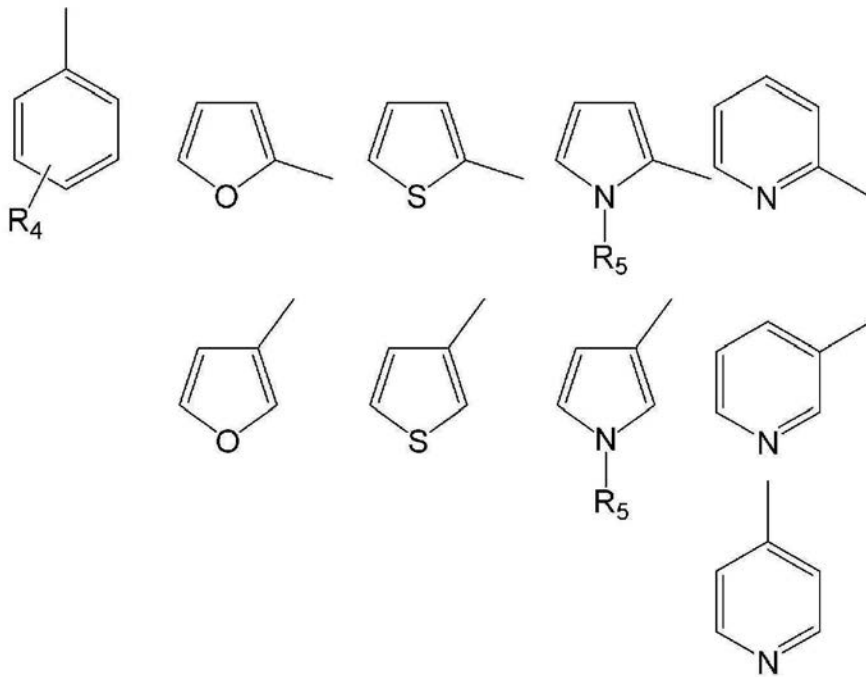
10

20

30

40

## 【化 2】



10

$R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及び $R_5$ はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、

20

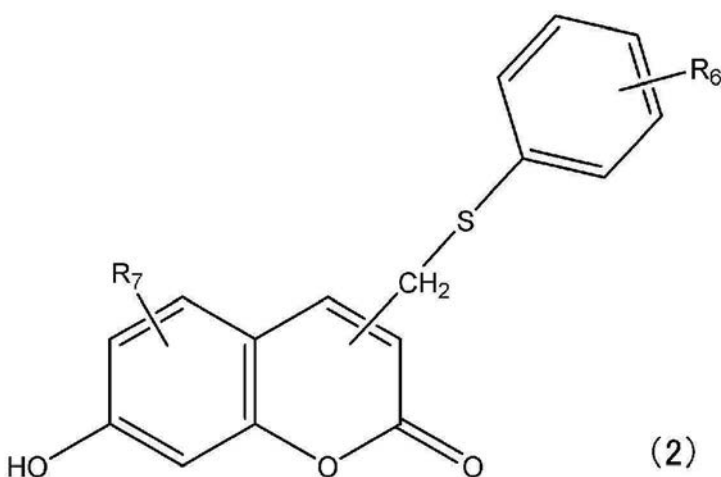
アルコキシ基、又はフッ素置換アルキル基を示す。アルキル基としては炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がより好ましく、ハロゲン原子としては塩素、臭素またはフッ素が好ましく、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が好ましく、フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基が好ましい。

Ar はアリーレン基を示し、具体的にはフェニレン基、ナフタレニレン基、アセチレニレン基が挙げられ、これらはアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基などの置換基を 1 または複数有してもよい。

30

## 【 0 0 1 4 】

## 【化 3】



(2)

40

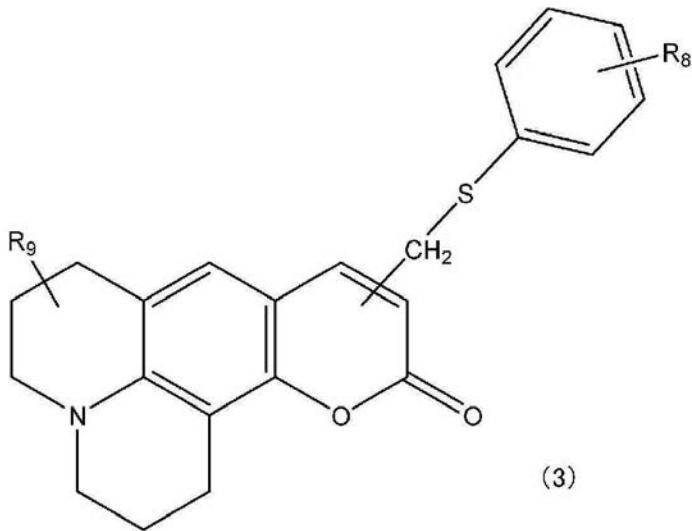
$R_6$  及び  $R_7$  はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を示す。アルキル基としては炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がより好ましく、ハロゲン原子としては塩素、臭素またはフッ素が好ましく、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が好ましい。

50



【 0 0 1 5 】

【 化 4 】



10

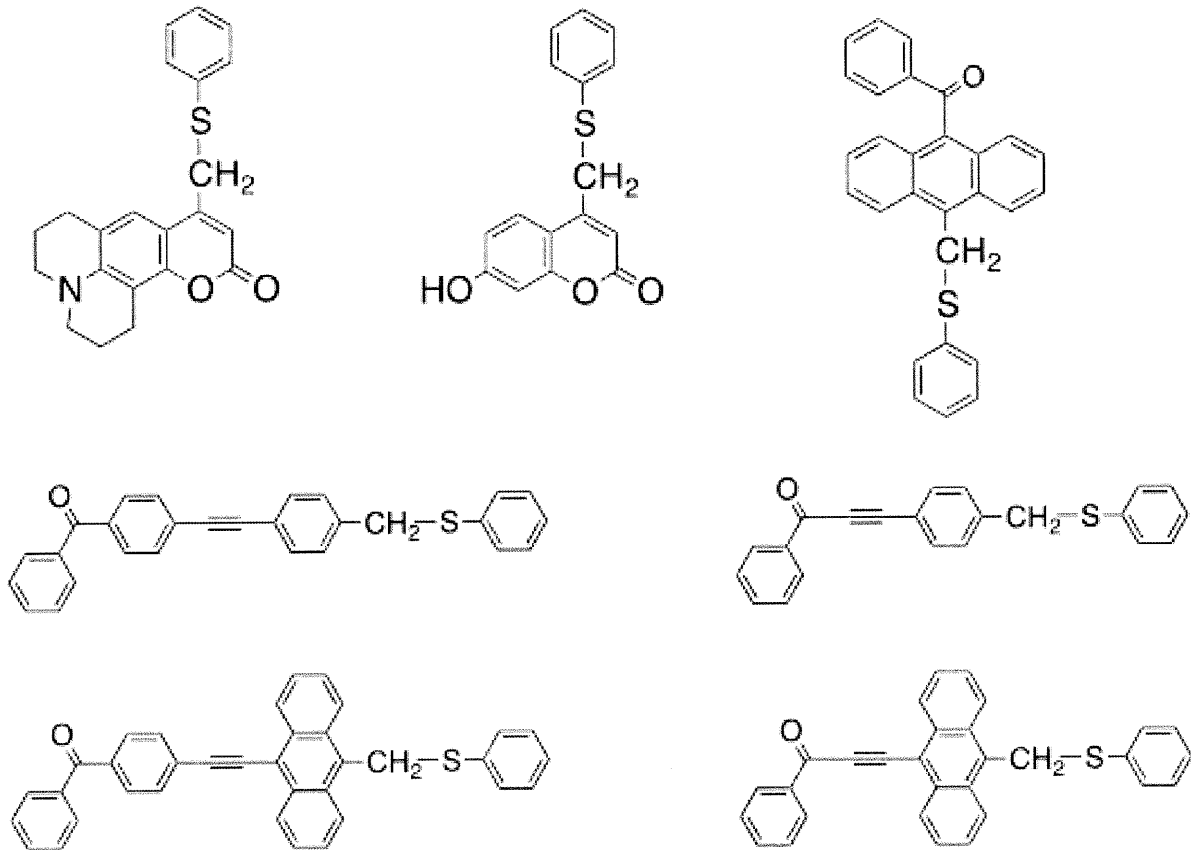
$R_8$  及び  $R_9$  はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を示す。アルキル基としては炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がより好ましく、ハロゲン原子としては塩素、臭素またはフッ素が好ましく、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が好ましい。

20

【 0 0 1 6 】

具体的には、以下のような化合物が例示される。

【 化 5 】



30

40

これらの化合物は実施例に記載されたような方法で合成することができる。

50

## 【0017】

本発明の化合物は、光解離が起きる炭素 - 硫黄結合を有し、非共鳴二光子吸収確率の高い補色団を有することで、紫外線から近赤外光までの幅広い波長を励起光として選択できる光重合開始剤として利用可能である。

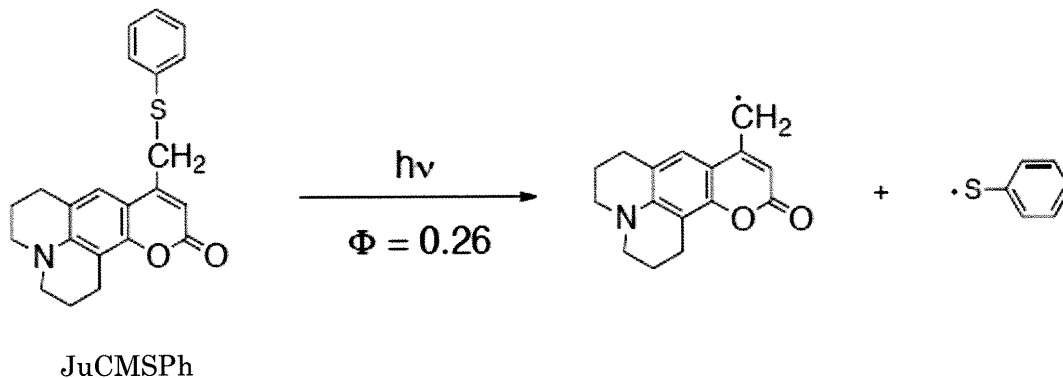
芳香族化合物は、一般に一分子につき一つの光子を吸収する。しかしクマリンやアントラセン部位を持つ分子は、紫外から可視の波長領域での一光子吸収に加え、近赤外光を二光子吸収する特性が知られている（非共鳴二光子吸収過程）。しかし、クマリンやアントラセン部位単独では、光励起によりラジカルは発生せず光重合開始剤としては働かない。そこで、「光吸収によって炭素 - イオウ結合解離を起こさせることでラジカルを発生させる」機構を、クマリンやアントラセン部位に融合させることにより、光重合開始剤として紫外光から近赤外光の幅広い範囲の励起光で駆動させることができる点が特徴である。

10

## 【0018】

以下に、本発明の化合物の一つであるJuCMSPhを例に挙げて、励起光によるラジカル発生メカニズムを示す。化合物に励起光を照射することで、炭素 - 硫黄結合が解離しラジカルを発生する。そのラジカルが重合のきっかけとなる。

## 【化6】



20

## 【0019】

次に、本発明の重合開始剤を用いた重合方法について説明する。

重合に用いることのできる光重合性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、スチレン系モノマー、ビニルエステルモノマー、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、メタクリロイルモルフォリン、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等が挙げられるが特にこれらに限定はされない。これらのモノマーは、単独でも、2種以上混合して用いてもよい。

30

## 【0020】

(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート等が挙げられる。

40

## 【0021】

スチレン系モノマーとしては、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-イソプロピルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、*p*-(2-クロロエチル)スチレン等が挙げられる。

50

## 【0022】

ビニルエステルモノマーとしては、酢酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、n-カブロン酸ビニル、イソカブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、オクタン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、トリメチル酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

## 【0023】

他の重合性単量体としては、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート等のアリル化合物等を挙げることができる。

10

## 【0024】

さらに他の重合性単量体としては、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、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ビニルグリシジルエーテル等のビニルエーテル化合物を挙げることができる。

## 【0025】

光重合性モノマーに対する光重合開始剤の好ましい配合割合は、重合性モノマー100重量部に対して0.01~10重量部であり、より好ましくは0.05~5重量部である。

20

## 【0026】

本発明の光重合開始剤にはその性能を低下させない範囲で、有機溶媒、および増粘剤等を添加することが可能である。有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、酢酸エチル、酢酸プロピル、ジメチルスルホキシド等が例示される。

## 【0027】

重合反応の温度は、重合が進行し、重合体が得られる温度であれば特に限定されないが、例えば、0~100、好ましくは10~60、より好ましくは20~40である。

30

## 【0028】

光重合反応を開始させるためには、光重合性モノマーと光重合開始剤を含む組成物に、光重合開始剤からラジカルを発生させる適当な波長の光を照射すればよい。照射する光の強度は特に制限されないが、例えば0.5~500 W/m<sup>2</sup>である。

## 【0029】

照射する光線としては、光重合開始剤を分解させラジカルを発生させることが可能であれば、特に種類を選ばない。可視光線、紫外線、近赤外線などが挙げられる。これらの光線を発生させるために用いるランプとしては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、紫外線LED、青色LED、白色LED、フュージョン社製のHランプ、Dランプ、Vランプ、カーボンアーク、タンゲステンランプ、蛍光灯、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンレーザー、Nd:YAGレーザー、炭酸ガスレーザー、チタンサファイヤレーザー、エキシマレーザー等が挙げられる。太陽光の使用も可能である。

40

## 【0030】

近赤外光の照射手段としては、レーザーの基本波および逡倍波を直接照射する方法があげられる。

## 【0031】

照射時間および照射強度は、光源の波長、モノマーの種類、目的重合体の性状などによって適宜設定することができ、予備的な実験等によって予め決定しておくことが好ましい。

50

## 【実施例】

## 【0032】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## 【0033】

<化合物の合成>

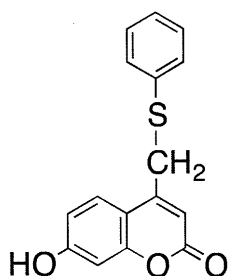
## 1. Phenylthiymethylcoumarin誘導体 (XCMSPh) の合成法

以下の3種類の化合物を合成した。

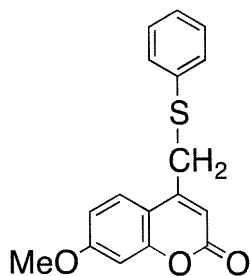
## 【0034】

## 【化7】

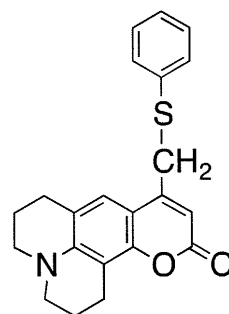
10



HOCMSPh



MeOCMSPh



JuCMSPh

20

## 【0035】

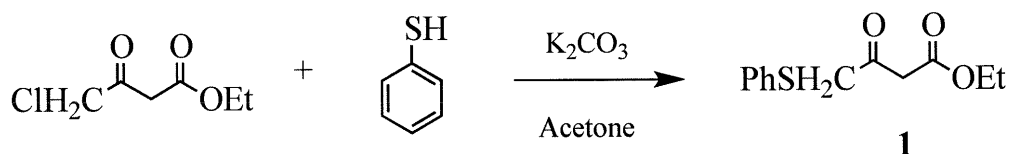
## 1. (4-Thiophenoxy)acetoethylacetate (1) の合成

4-Chloroacetoacetone (2 ml, 15 mmol)、thiophenol (7.7 ml, 45 mmol)、 $K_2CO_3$  (1.0 g, 72.3 mmol)を窒素雰囲気下、acetone 100 ml中で12 h還流した。反応終了後、溶液を濾過し、濾液を留去後、ベンゼンと飽和食塩水で生成物を洗浄、有機層を $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ で乾燥させ、シリカカラムクロマトグラフにより分離精製を行い、化合物1を得た。

## 【0036】

## 【化8】

30



## 【0037】

## 2. XCMSPhの合成

化合物1と各phenol誘導体を $InCl_3$ の存在下、窒素雰囲気中65 °Cで1 h還流を行って反応させた。得られた反応物を有機溶媒で抽出後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフにより分離精製を行った。

40

以下にJuCMSPhの合成方法の具体例を示す。なお、X = OHであるHOCMSPhおよびX = OMeであるMeOCMSPhは、8-Hydroxyjulolidineの代わりにo-hydroxyphenolおよびo-methoxyphenolをそれぞれ用いることにより合成した。

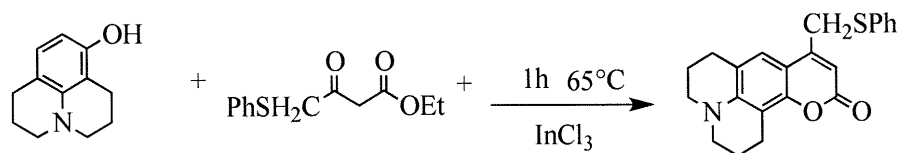
## 【0038】

8-Hydroxyjulolidine (300 mg, 1.6 mmol)、1 (0.6 ml, 2.4 mmol)、 $InCl_3$  (0.12 g, 0.5 mmol)を窒素雰囲気中65 °Cで1 h還流後、benzene 150 mlを加えて飽和重曹水と飽和食塩水で洗浄後、 $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ で乾燥させた。Benzene/ethylacetate (10 :1 v/v)を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフにより分離精製を行い、JuCMSPhを233 mg、収率40%で得た。

50

【 0 0 3 9 】

【 化 9 】



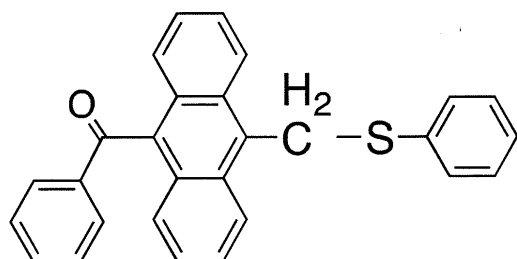
【 0 0 4 0 】

## II. (9-Benzoyl)anthrylmethyl phenyl sulfide (BAMPS) の合成

10

【 0 0 4 1 】

【 化 1 0 】



BAMPS

20

BAMPSは9-methylantraceneから3段階で合成した。以下に合成方法の具体例を示す。

【 0 0 4 2 】

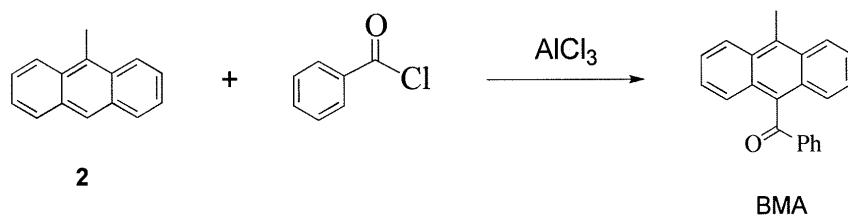
## 1. 9-Benzoyl-10-methylantracene (BMA) の合成

9-Methylantracene (化合物 2) (1.0 g, 5.2 mmol)、benzoyl chloride (0.8 ml, 6.8 mmol) を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  30 mlに溶解し、 $\text{AlCl}_3$  (2.1 g, 15.7 mmol) を4回に分けて加え、窒素雰囲気下、室温で4h攪拌した。反応終了後、有機層をベンゼンで抽出し、ベンゼン層を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (1:2 v/v) を展開溶媒としたTLCで、 $R_f = 0.54$ に生成物のスポットを確認した。Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (1:2 v/v) を展開溶媒としたシリカゲルのカラムクロマトグラフでBMA 0.76 g (収率 49 %)を得た。

30

【 0 0 4 3 】

【 化 1 1 】



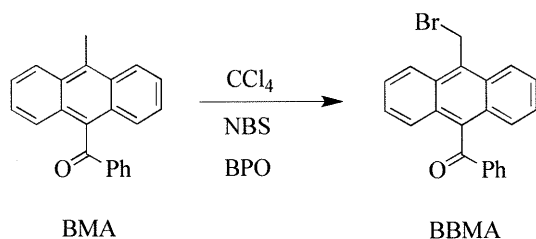
40

【 0 0 4 4 】

## 2. 9-Benzoyl-10-bromomethylantracene (BBMA) の合成

【 0 0 4 5 】

## 【化 1 2】



BMA (0.2 g, 0.67 mmol)、N-bromosuccinimide (NBS, 0.14 g, 0.8 mmol)、 $\text{CCl}_4$  30 ml、benzoyl peroxide (BPO, 0.11 g, 0.34 mmol) を加え、窒素雰囲気下 80 で 4 h 還流した。反応溶液を濾過後、n-Hexane: $\text{CHCl}_3$  (1:2 v/v) を展開溶媒とした TLC において  $R_f = 0.57$  に新たなスポットを確認した。NMR 測定により BBMA の生成を確認した。BBMA は不安定なため、精製しないで次の反応に用いた。

10

## 【0046】

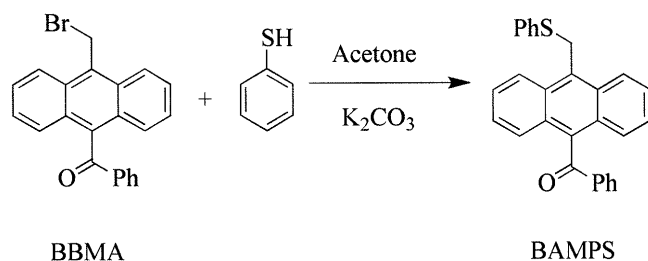
## 3. BAMPSの合成

BMA (0.2 g, 0.67 mmol) のプロモ化により準備した未精製の BBMA と thiophenol (0.34 ml, 3.35 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.46 g, 3.35 mmol) を acetone 30 ml に加え、窒素雰囲気下 80 で 12 h 還流した。反応液の溶媒を留去後ベンゼンで抽出し、ベンゼン層を飽和食塩水で有機層を洗浄した。n-Hexane: $\text{CHCl}_3$  (1:2 v/v) を展開溶媒としたシリカゲル TLC で、 $R_f = 0.57$  に新たなスポットを確認された。n-Hexane: $\text{CHCl}_3$  (1:2 v/v) を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフにより BAMPS (0.21 g, 収率 78%) を得た。

20

## 【0047】

## 【化 1 3】



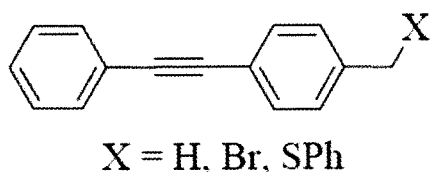
30

## 【0048】

## III. Diphenylacetylene 誘導体の合成

## 【0049】

## 【化 1 4】



40

合成した Diphenylacetylene 誘導体

## 【0050】

## 1. p-Phenylethynyltoluene (PET) の合成

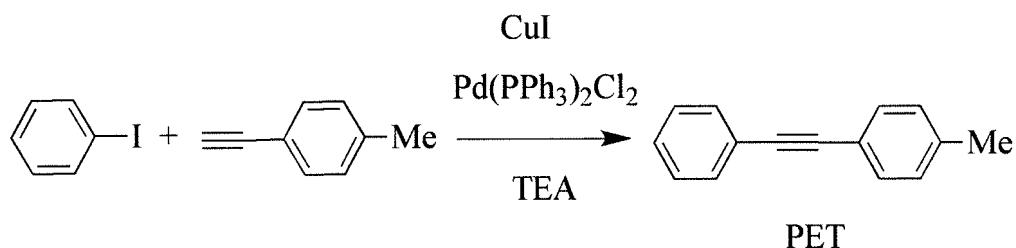
p-Ethynyltoluene (0.28 ml, 2.5 mmol)、iodobenzene (0.32 ml, 2.5 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.09 g, 0.13 mmol)、 $\text{CuI}$  (0.048 g, 0.25 mmol)、triethylamine (TEA, 10 ml) を窒素雰囲気下、室温で 10 分攪拌した。ベンゼンを加えた後、濾過し、チオ硫酸ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で有機層を洗浄した。n-Hexane: $\text{CHCl}_3$  (5:1, v/v) を展

50

開溶媒としたシリカゲルTLCで、 $R_f = 0.42$ に生成物のスポットを確認した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (5:1, v/v) を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラムにより0.40 gのPETを単離した。収率は83%であった。

【0051】

【化15】



10

【0052】

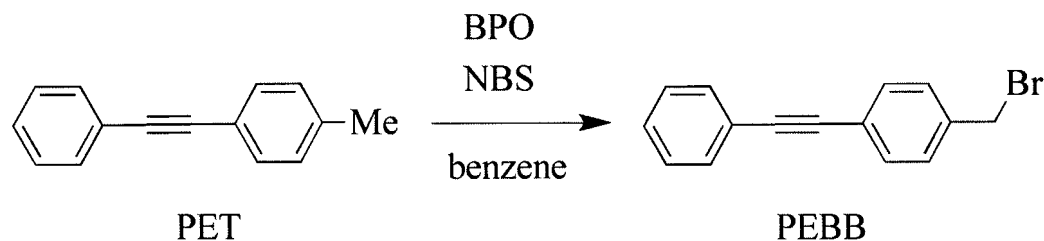
### 2. p-Phenylethynylbenzyl bromide (PEBB) の合成

PET (0.2 g, 1.0 mmol)、NBS (0.22 g, 1.2 mmol)、benzoyl peroxide (BPO, 0.16g, 0.5 mmol)をbenzene 30 ml に溶解し、窒素雰囲気下、80 で4 h還流した。還流終了後、溶液を濾過し、飽和食塩水で洗浄した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (5:1, v/v) を展開溶媒としたシリカゲルTLCで  $R_f = 0.35$  に生成物のスポットが現れた。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (5:1, v/v) を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラムにより 0.17 g の PEBB を分離した。収率は60%であった。

20

【0053】

【化16】



30

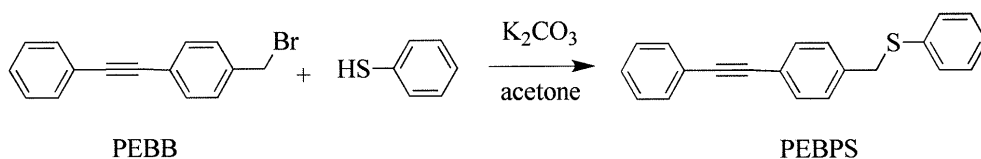
【0054】

### 3. p-Phenylethynylbenzyl phenyl sulfide (PEBPS) の合成

PEBB (0.2 g, 0.74 mmol)、thiophenol (0.38 ml, 3.7 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.51 g, 3.7 mmol) をacetone 30 mlに加え、窒素雰囲気下 80 で12 h還流した。還流終了後、溶媒を留去し、benzene150 mlを加え、溶液を飽和食塩水で洗浄した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (3:1, v/v) を展開溶媒としたシリカゲルTLCで  $R_f = 0.50$  に生成物のスポットを確認した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (3:1, v/v) を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラムにより0.13 g のPEBPSを単離した。収率は59%であった。

【0055】

【化17】



40

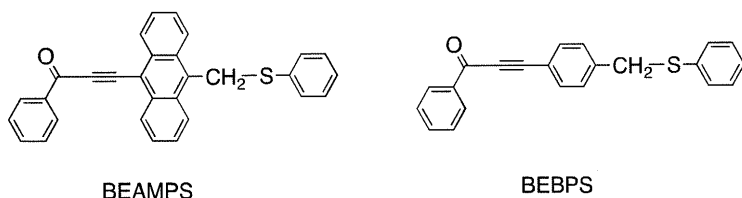
【0056】

### IV. Benzoylethynylanthrilmethyl phenyl sulfide (BEAMPS)およびbenzoylethynylbenzyl phenyl sulfide (BEBPS)の合成

50

【 0 0 5 7 】

【 化 1 8 】



【 0 0 5 8 】

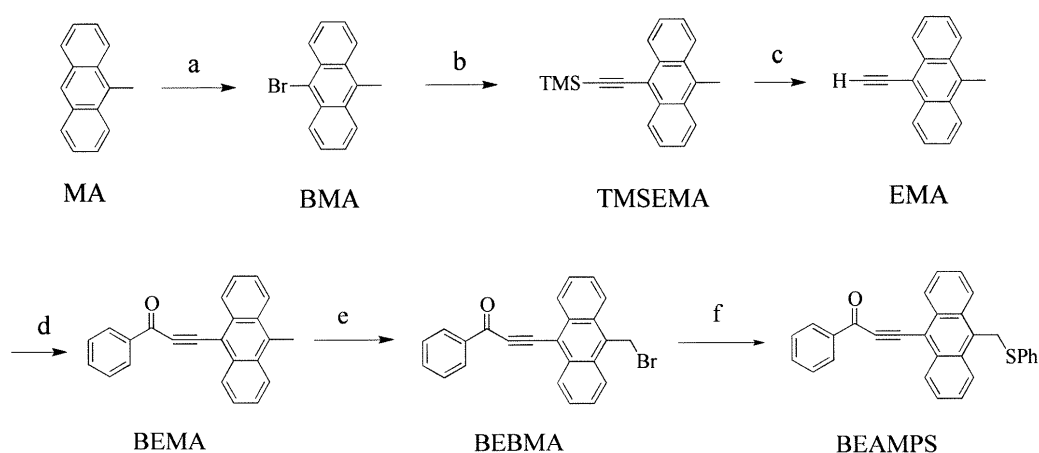
10

## 1. BEAMPSの合成

全体の合成経路を以下に示す。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 9 】



20

【 0 0 6 0 】

## a) 9-Bromo-10-methylanthracene (BMA) の合成

0℃に冷却した9-Methylanthracene (MA, 0.30 g, 1.6 mmol)のCHCl<sub>3</sub> (30 ml) 溶液に、Br<sub>2</sub> (0.10 ml, 1.6 mmol) の CHCl<sub>3</sub>(20 ml) 溶液を滴下し、30分攪拌した。反応終了後、飽和NaHCO<sub>3</sub>水溶液と飽和食塩水で有機層を洗浄した。n-Hexane : CHCl<sub>3</sub> (3:1 v/v) を展開溶媒としたシリカゲルTLCで、R<sub>f</sub> = 0.50 に生成物のスポットを確認した。Hexaneを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフにより 0.17 g の BMA を分離した。収率は40%であった。

30

【 0 0 6 1 】

## b) 9-Methyl-10-trimethylsilylethynylantracene (TMSEMA) の合成

BMA (0.30 g, 1.2 mmol)、ethynyltrimethylsilane (0.20 ml, 1.4 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(0.05 g, 0.06 mmol)、CuI (0.02 g, 0.12 mmol)、triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>, 0.02 g, 0.08 mmol)、triethylamine (TEA, 10 ml)、THF 10 ml を加え、窒素雰囲気下、80℃で12 h還流した。還流終了後、benzene 100 ml 加え、濾過し、水洗し、飽和食塩水で有機層を洗浄した。n-Hexane : CHCl<sub>3</sub> (3:1 v/v) を展開溶媒としたシリカゲルTLCで R<sub>f</sub> = 0.47 に生成物のスポットを確認した。n-Hexane : CHCl<sub>3</sub>(3:1 v/v) を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフによって 0.21 g の TMSEMAを分離した。収率は65%であった。

40

【 0 0 6 2 】

## c) 9-Ethynyl-10-methylanthracene (EMA) の合成

TMSEMA (0.50 g, 1.7 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.0 g, 7.2 mmol)を methanol 15 ml とCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 ml の混合溶媒中に加え、窒素雰囲気下、室温で3 h反応させた。反応終了後、溶媒を留去した。Benzeneを加え濾過後、溶液を水洗し、次いで飽和食塩水で洗浄した。n-Hexane :

50



$\text{CHCl}_3$  (3:1v/v) を展開溶媒としたシリカゲルTLCで  $R_f = 0.43$  に生成物のスポットを確認した。生成物が反応性に富むため精製せずに次の反応に用いた。

【 0 0 6 3 】

d) 9-Benzoyl ethynyl-10-methylanthracene (BEMA) の合成

TMSEMA (0.5 g, 1.7 mmol) から上記cの方法で作製したEMAとbenzoyl chloride (0.34 ml, 2.8 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.1 g, 0.12 mmol)、CuI (0.05 g, 0.24 mmol)、 $\text{PPh}_3$  (0.08 g, 0.32 mmol)、TEA 15 ml、THF 15 ml を加え、窒素雰囲気下、80 °C で 9 h 還流した。還流終了後、benzeneを加え濾過後、溶液を水洗し、次いで飽和食塩水で洗浄した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (1:1 v/v) を展開溶媒としたシリカゲルTLCで  $R_f = 0.33$  に生成物のスポットを確認した。Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (1:1 v/v) を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフによって 0.26 g のBEMAを単離した。収率は48 %であった。

10

【 0 0 6 4 】

e) 9-Benzoyl ethynyl-10-bromomethylanthracene (BEBMA) の合成

BEMA (0.26 g, 0.8 mmol)、NBS (0.26 g, 1.4 mmol)、benzoyl peroxide (BPO, 0.24 g, 0.6 mmol) を  $\text{CCl}_4$  60 ml に溶解し、窒素雰囲気下、70 °C で 3 h 還流した。還流終了後、溶液を濾過し、濾液を飽和食塩水で洗浄した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (1:2, v/v) を展開溶媒としたシリカゲルTLCで  $R_f = 0.58$  にスポットが現れたが、これは原料のBEMAと同じ  $R_f$  値であったため、精製分離せずに、つぎの反応に用いた。

【 0 0 6 5 】

f) 9-Benzoyl ethynylanthrylmethyl phenyl sulfide (BEAMPS) の合成

20

BEMA (0.26 g, 0.8 mmol) から上記過程eで作製したBEBMAとthiophenol (0.4 ml, 4 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.54 g, 4 mmol) を acetone 60 ml 中、窒素雰囲気下で 12 h 還流した。還流後、溶液を濾過後、濾液を水、飽和食塩水で洗浄した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (1:2 v/v) を展開溶媒としたシリカゲルTLCで  $R_f = 0.38$  に生成物のスポットを確認した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (1:1 v/v) を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフによって 0.10 g のBEAMPSを単離した。収率は30 %であった。

【 0 0 6 6 】

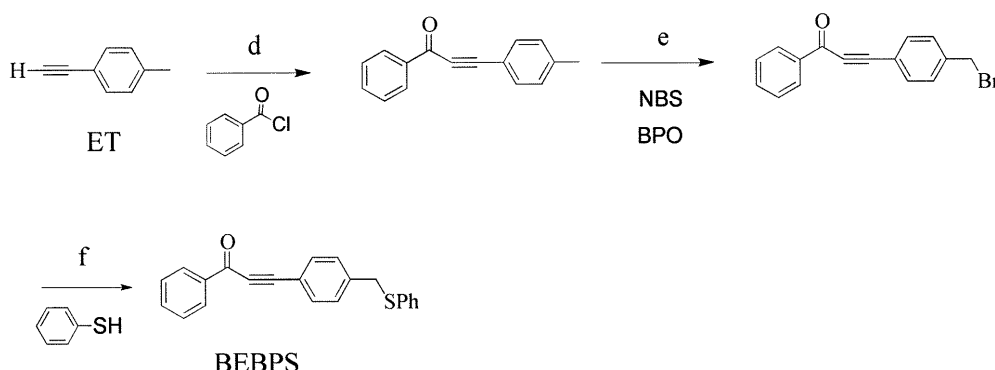
2. BEBPSの合成

BEBPSの合成はethynyl toluene (ET) を用い、上記BEAMPSの工程d以降の方法に準拠した。

30

【 0 0 6 7 】

【 化 2 0 】



40

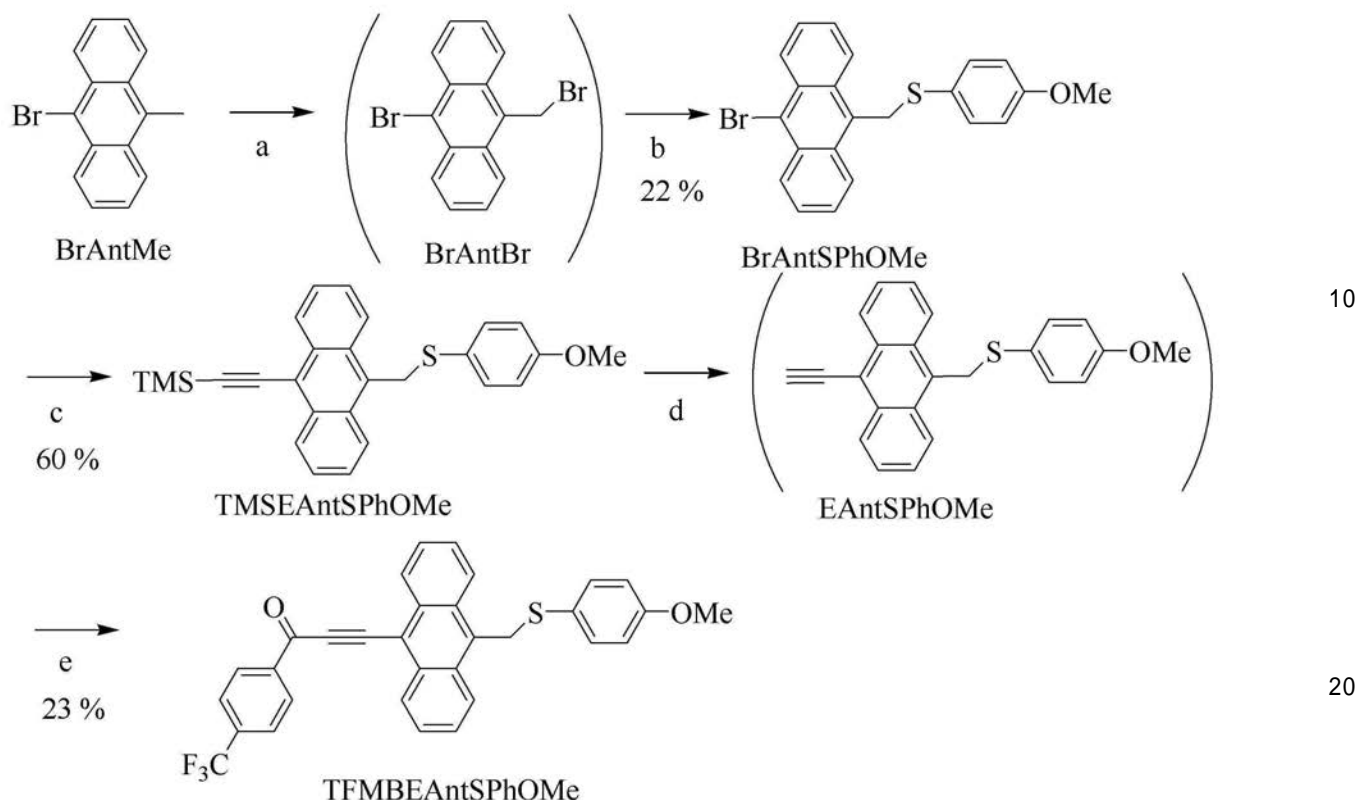
【 0 0 6 8 】

V. 9-(4-Trifluoromethyl) benzoyl ethynyl-10-anthrylmethyl-4'-methoxyphenyl sulfide (TFMBEAntSPhOMe) の合成

TFMBEAntSPhOMe の合成スキームを以下に示す。

【 0 0 6 9 】

## 【化 2 1】



## 【 0 0 7 0 】

## a) 9-Bromo-10-bromomethylanthracene (BrAntBr) の合成

9-Bromo-10-methylanthracene (BrAntMe, 1.7 g, 6.4 mmol)、N-bromosuccinimide (1.36 g, 7.7 mmol)、benzoylperoxide (1.1 g, 3.4 mmol)、 $\text{CCl}_4$  60 ml を加え、窒素雰囲気下、80 で30分還流した。還流終了後、吸引濾過をし、重曹、塩水により洗浄した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (3:1 v/v) を展開溶媒とした TLC で、 $R_f = 0.24$  に新たなスポットを確認した。生成物が不安定であるため精製せず、次の反応に用いた。

30

## 【 0 0 7 1 】

## b) 9-Bromo-10-anthrylmethyl-4'-methoxyphenyl sulfide (BrAntSPhOMe) の合成

前段階で合成した BrAntBr と p-methoxythiophenol (0.95 ml, 7.7 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.7 g, 12.8 mmol)、acetone 60 ml を加え、窒素雰囲気下、70 で3h還流した。還流終了後、溶媒を留去し、ベンゼンで抽出した。吸引濾過し、水洗し、続いて塩水により洗浄した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (1:1 v/v) を展開溶媒とした TLC で  $R_f = 0.45$  に新たなスポットが確認された。シリカゲルカラムによって 0.58 g の BrAntSPhOMe を分離した。BrAntMe (1.7 g, 6.4 mmol) に対して収率は 22 %であった。

40

## 【 0 0 7 2 】

## c) 9-Trimethylsilyl ethynyl-10-anthrylmethyl-4'-methoxyphenyl sulfide (TMSEAntSPhOMe) の合成

BrAntSPhOMe (0.58 g, 1.4 mmol)、ethynyltrimethylsilane (0.44 ml, 2.1 mmol)、trans-dichlorobis(triphenylphosphine) palladium(II) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ) (55 mg, 0.07 mmol)、copper(I)iodide (CuI, 27 mg, 0.14 mmol)、triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ , 22 mg, 0.1 mmol)、triethylamine (TEA) 10 ml、THF 10 ml を加え、窒素雰囲気下、80 で12h還流した。還流終了後、有機層をベンゼンで抽出し、吸引濾過し、水洗し、続いて塩水により洗浄した。n-Hexane :  $\text{CHCl}_3$  (1:1 v/v) を展開溶媒とした TLC で  $R_f = 0.40$  に新たなスポットが確認された。シリカゲルカラムによって 360 mg の TMSEAntSPhOMe を分離した。収率は 60 %であった。

50

## 【 0 0 7 3 】

d) 9-Ethynyl-10-anthrylmethyl p-methoxyphenyl sulfide (EAntSPhOMe) の合成

TMSEAntSPhOMe (0.36 g, 0.84 mmol)、 $K_2CO_3$  (0.5 g, 3.6 mmol)、methanol 5 ml、 dichloromethane 5 ml を加え、窒素雰囲気下、室温で 3 h 反応させた。反応終了後、溶媒を留去した。ベンゼンを加え、吸引濾過し、濾液を水洗後、塩水により洗浄した。n-Hexane :  $CHCl_3$  (1:1 v/v) を展開溶媒とした TLC で原料と同じ  $R_f = 0.38$  に新たなスポットを確認した。生成物が不安定であるため精製せず、次の反応に用いた。

## 【 0 0 7 4 】

e) 9-(4-Trifluoromethyl) benzoylethynyl-10-anthrylmethyl p-methoxyphenyl sulfide (TFMBEAntSPhOMe) の合成

前段階で合成した EAntSPhOMe と 4-trifluoromethylbenzoylchloride (0.3 ml, 2.0 mmol)、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (48 mg, 0.06 mmol)、CuI (24 mg, 0.12 mmol)、 $PPh_3$  (20 mg, 0.08 mmol)、TEA 5 ml、THF 5 ml を加え、窒素雰囲気下、80 °C で 9 時間還流した。還流終了後、有機層をベンゼンで抽出し、吸引濾過し、水洗後、塩水により洗浄した。n-Hexane :  $CHCl_3$  (1:1 v/v) を展開溶媒とした TLC で  $R_f = 0.21$  に新たなスポットが確認された。シリカゲルカラムによって 100 mg の TFMBEAntSPhOMe を分離した。TMSEAntSPhOMe (0.36 g, 0.84 mmol) に対して収率は 23 % であった。NMR 測定にて目的物の生成を確認した。NMR スペクトルのピーク情報は以下のとおりであった。

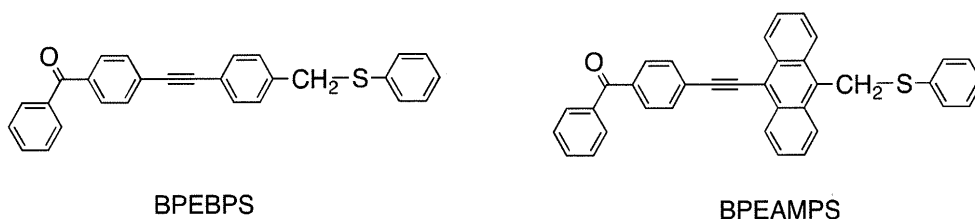
400 MHz  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) 8.63 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz), 8.48 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 8.21 (d, 2H,  $J = 8.9$  Hz), 7.86 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 7.66 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 7.54 (t, 2H,  $J = 8.7$  Hz), 7.31 (d, 2H,  $J = 6.9$  Hz), 6.76 (d, 2H,  $J = 8.9$  Hz), 4.98 (s, 2H), 3.77 (s, 3H).

## 【 0 0 7 5 】

VI. 4-(4'-Benzoylphenylethynyl)benzyl phenyl sulfide (BPEBPS) と 4-(4'-Benzoylphenylethynyl)anthrylmethyl phenyl sulfide (BPEAMPS) の合成

## 【 0 0 7 6 】

## 【 化 2 2 】



BPEBPS と BPEAMPS は下記の合成経路により合成することができる。

## 【 0 0 7 7 】

1. BPEBPS の合成

4-Iodobenzophenone (IBP) と ethynyltoluene (ET) から化合物 3 を合成する。化合物 3 をプロモ化する事により化合物 4 を得る。化合物 4 と thiophenol を用いて目的化合物 BPEBPS を得る。

## 【 0 0 7 8 】

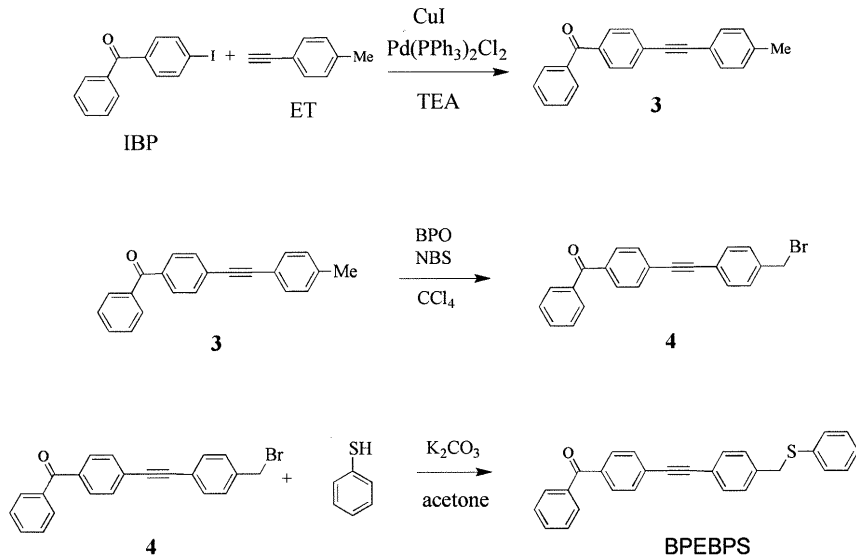
10

20

30

40

## 【化23】



10

## 【0079】

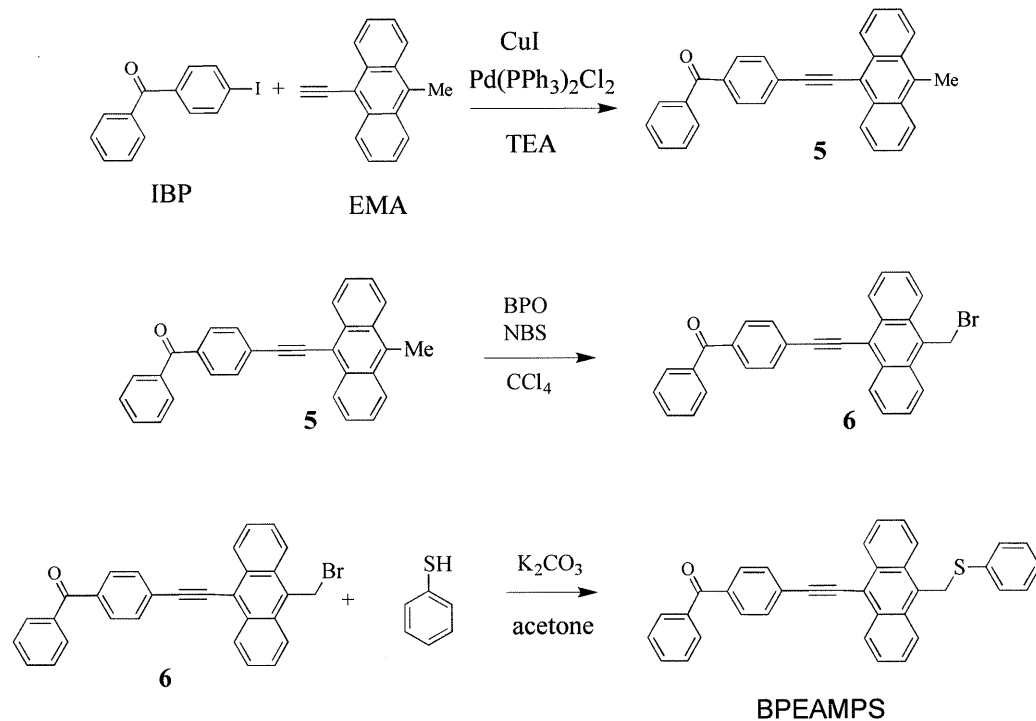
## 2. BPEAMPSの合成

4-Iodobenzophenone (IBP)とethynylmethylanthracene (EMA)から化合物5を合成する。化合物5をプロモ化する事により化合物6を得る。化合物6とthiophenolを用いて目的化合物BPEAMPSを得る。

20

## 【0080】

## 【化24】



30

40

## 【0081】

## 評価方法(実施例1~3)

光照射示差熱走査熱量計はPhotoDSC 204 F1 Phoenix -Sensor (NETZSCH製)を用いた。

照射光源はXeランプ MAX-302(朝日分光製)を用い、適宜バンドパスフィルタ(405 nmまたは365 nm)を用いて、20mW/cm<sup>2</sup>で単色光を照射した。

25、窒素雰囲気または空気雰囲気下で光照射を行った。

50

## 【 0 0 8 2 】

(実施例 1) クマリン誘導体JuCMSPhを光重合開始剤 (Photoinitiator, PI) として使用した実験 (可視光)

試料条件

ペンタエリスリトールトリアクリレート (PETA) (500 mg) + 光重合開始剤JuCMSPh (5 mg) に対し、溶媒として炭酸プロピレン (34 mg)を使用した。可視光線 (405nm) を照射した結果を図 1 および表 1 に示す。図中、h は 5 秒後に光照射を開始したことを示している。

図 1 から、可視光による光重合が起きていることが確認できる。

## 【 0 0 8 3 】

(実施例 2 - 1) クマリン誘導体HOCMSPhを光重合開始剤(Photoinitiator, PI) として使用した実験 (紫外光)

試料条件

PETA (500 mg) + 光重合開始剤HOCMSPh (5 mg) に対し、溶媒として炭酸プロピレン (34 mg)を使用した。紫外光線 (365nm) を照射した結果を図 2 および表 1 に示す。なお、比較例 2 - 1 の開始剤としてMeOCMSPhを用いた。

図 2 から、MeOCMSPhでは重合反応は起きていないが、HOCMSPhでは紫外光による光重合が起きていることが確認できる。また、光重合開始能は酸素存在下よりも、脱酸素状態の方が大きいことより、HOCMSPhの重合開始能は溶存酸素量が少ない方が良好な効率を示すことが判る。

## 【 0 0 8 4 】

(実施例 2 - 2) クマリン誘導体HOCMSPhを光重合開始剤(Photoinitiator, PI) として使用した実験 (紫外光)

試料条件

UV-2000A (トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (一般名A-DCP) ) (1.0g) に光重合開始剤HOCMSPh (1 mg) を溶解させ試料を作製した。なお、比較例 2 - 2 の開始剤としてMeOCMSPhを用いた。紫外光線 (365nm) を照射した結果を図 3 に示す。

図 3 から、HOCMSPhは光重合開始剤として有効であること、およびPETA以外のモノマーでも光重合が可能であることがわかった。また、溶存酸素量が少ないほど良い重合開始能を示すことが判る。

## 【 0 0 8 5 】

## 【表 1】

	光開始重合剤	照射波長[nm]	雰囲気	発熱量[J/g]
実施例1	JuCMSPh	405	N <sub>2</sub>	259
			Air	221
実施例2-1	HOCMSPh	365	N <sub>2</sub>	357
			Air	260
比較例2-1	MeOCMSPh	365	N <sub>2</sub>	0
			Air	0
実施例2-2	HOCMSPh	365	N <sub>2</sub>	295
			Air	130
比較例2-2	MeOCMSPh	365	N <sub>2</sub>	0
			Air	0

## 【 0 0 8 6 】

(実施例 3 - 1) アントラセン誘導体BEAMPSを光重合開始剤(Photoinitiator, PI) として使用した実験 (可視光)

試料条件

UV-2000A (1.0 g) に対し 光重合開始剤BEAMPS (1 mg) を溶解させ試料を作製した。なお、図面ではBEAMPSをBzoyAntSPhと記載している。比較例の開始剤としては以下のもの

10

20

30

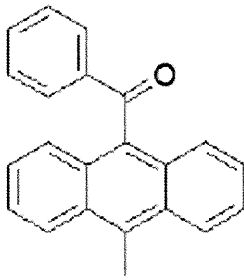
40

50

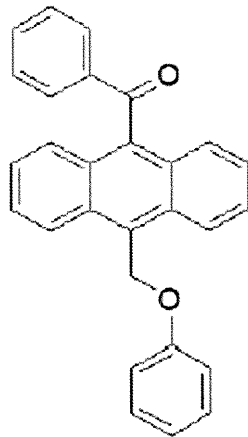
を用いた。

【 0 0 8 7 】

【 化 2 5 】



**BzoyAntMe**



**BzoyAntOPh**

10

【 0 0 8 8 】

可視光線（405nm）を照射した結果を図4に示す。BEAMPSでは光重合が効率よく起こったが、BzoyAntMeやBzoyAntOPhでは光重合反応が起こらなかった。これらの結果により、光重合開始剤の構造には-SPhが含まれることが重要であることがわかった。

20

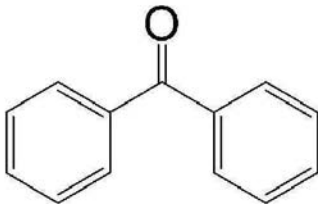
【 0 0 8 9 】

（実施例3-2）アントラセン誘導体BEAMPSを光重合開始剤(Photoinitiator, PI)として使用した実験（紫外光：公知化合物との比較）

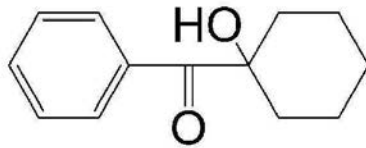
BEAMPSのUV-2000Aに対する光重合開始能を以下の公知の光重合開始剤と比較した。

【 0 0 9 0 】

【 化 2 6 】



**BP**



**Irg184**

30

【 0 0 9 1 】

紫外光（365nm）を照射した結果を図5に示す。この結果から、本発明にかかるBEAMPSは汎用品の光重合開始剤と同等以上の硬化性をもっていることがわかった。

40

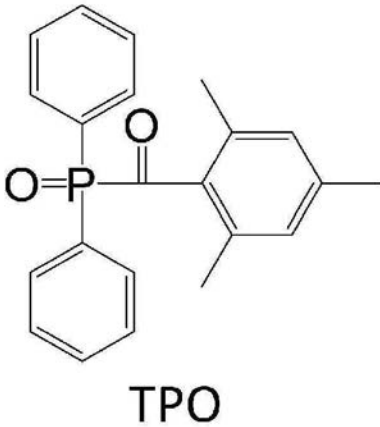
【 0 0 9 2 】

（実施例3-3）アントラセン誘導体BEAMPSを光重合開始剤(Photoinitiator, PI)として使用した実験（可視光：公知化合物との比較）

BEAMPSのUV-2000Aに対する光重合開始能を以下の公知の光重合開始剤と比較した。

【 0 0 9 3 】

## 【化 27】



10

## 【0094】

可視光 (405nm) を照射した結果を図 6 に示す。この結果から、本発明にかかる BEAMPS は汎用品 TPO とほぼ同等の硬化性をもっていることがわかる。

## 【0095】

(実施例 4) 光重合開始剤 (JuCMSPH) の非共鳴二光子吸収による近赤外光吸収実験

JuCMSPH のアセトニトリル溶液 (8.7mM) にチタンサファイヤレーザー光 (800 nm) を照射したときの Z-スキャンを行ったときの結果を図 7 に示す。解析により非共鳴二光子吸収断面積を  $9.3 \pm 2.6 \text{ GM}$  と決定できた。このことから本発明にかかる JuCMSPH は通常の一電子吸収では吸収できない近赤外光を非共鳴二光子吸収過程により吸収し、重合開始能を発現出来ることがわかる。

20

## 【0096】

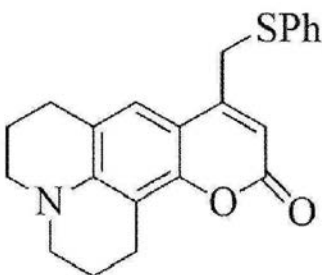
(実施例 5)

JuCMSPH の、近赤外励起光に対して得られた非共鳴二光子吸収断面積 ( <sup>(2)</sup> ) ( ) と一光子吸収スペクトル ( ) (実線) を図 8 に示す。波長の範囲は二光子吸収が 650 ~ 950 nm であり、一光子吸収が 325 ~ 475 nm である。JuCMSPH の <sup>(2)</sup> のプロファイルは一光子吸収スペクトルのプロファイルと一致した。800 nm の励起光に対する JuCMSPH の <sup>(2)</sup> は  $9.3 \pm 2.6 \text{ GM}$  であった。

30

## 【0097】

## 【化 28】



JuCMSPH

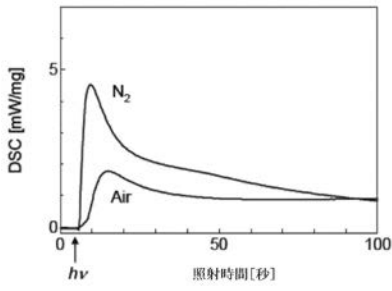
40

## 【産業上の利用可能性】

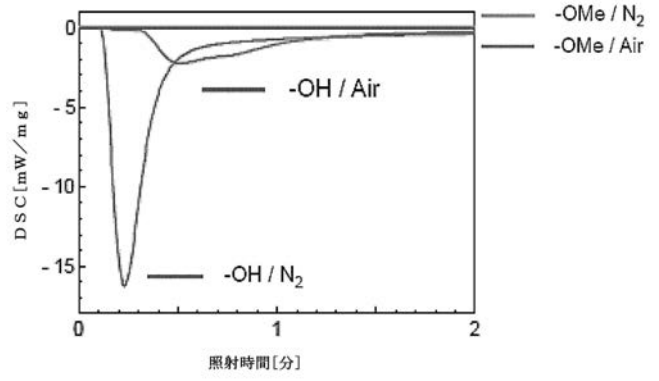
## 【0098】

本発明の光重合開始剤は、プラスチック加工技術、フォトレジストなどの分野で有用である。

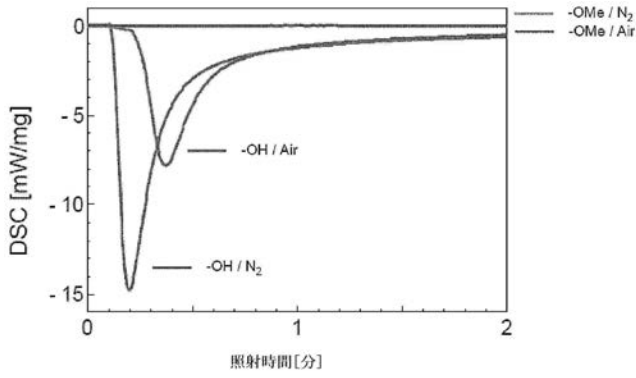
【 図 1 】



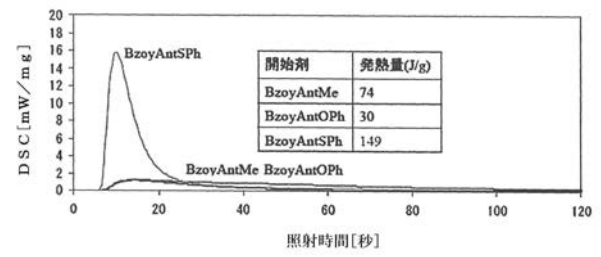
【 図 3 】



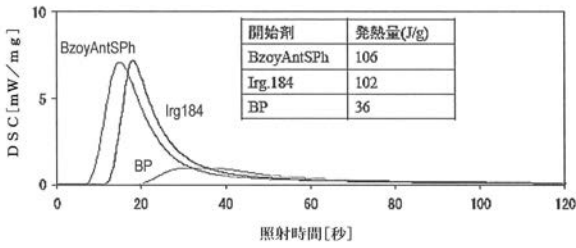
【 図 2 】



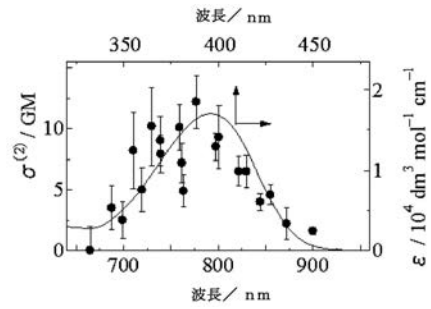
【 図 4 】



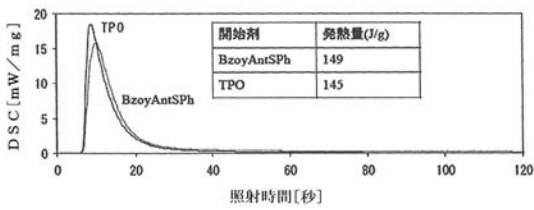
【 図 5 】



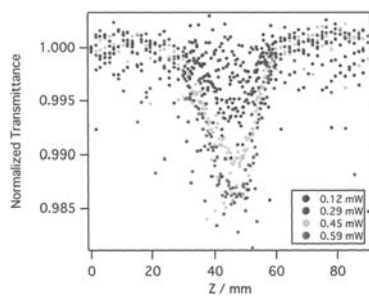
【 図 8 】



【 図 6 】



【 図 7 】





【手続補正書】

【提出日】平成27年2月26日(2015.2.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

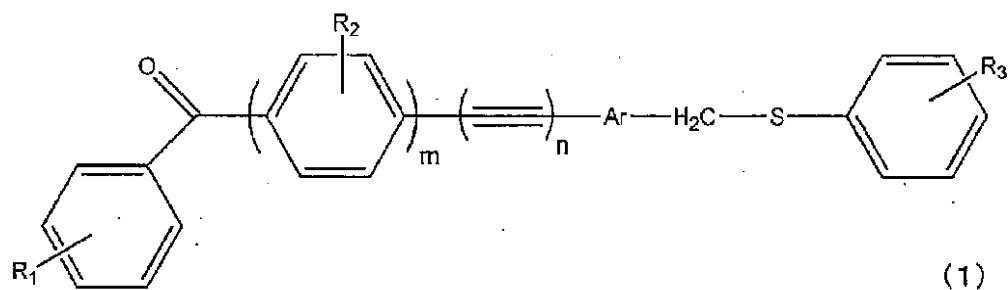
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

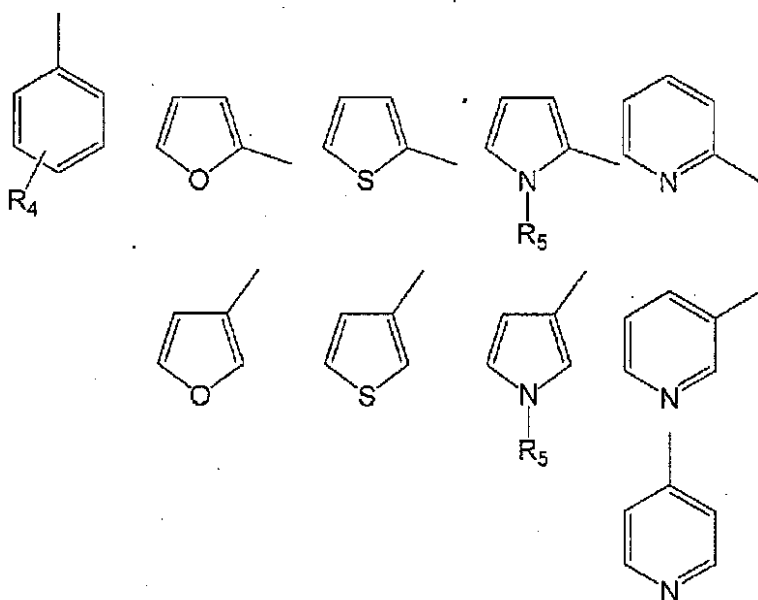
以下の一般式(1)~(3)のいずれかで示される化合物を含む、光重合開始剤。

【化1】



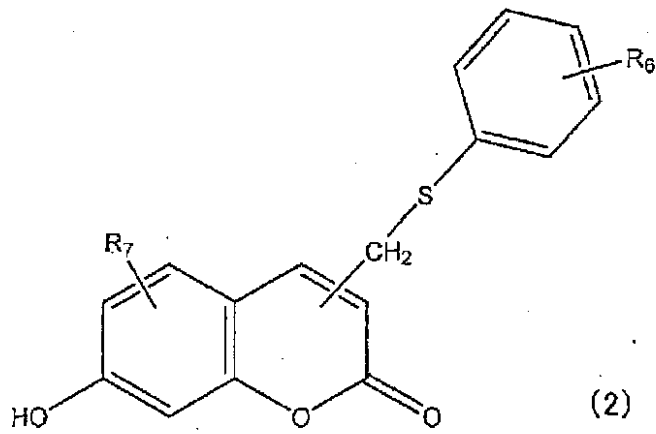
mは0、1または2を示し、nは1または2を示し、  
R<sub>1</sub>は、以下のいずれかであり、

【化2】



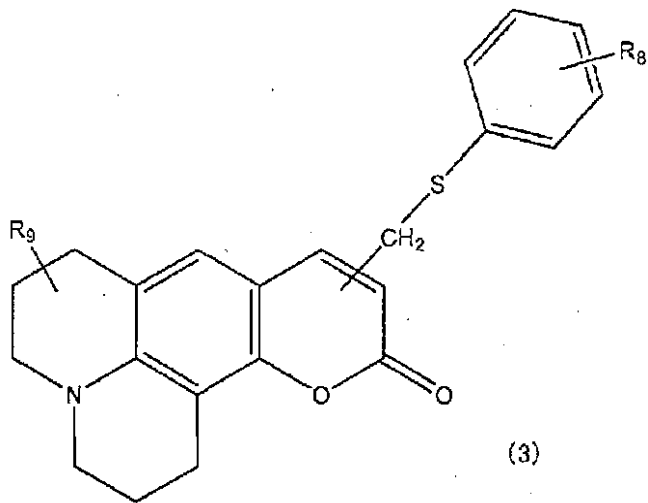
R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及びR<sub>5</sub>は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、又はフッ素置換アルキル基を示し、  
Arはアリーレン基を示す。

## 【化 3】



R<sub>6</sub> 及び R<sub>7</sub> は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を示す。

## 【化 4】

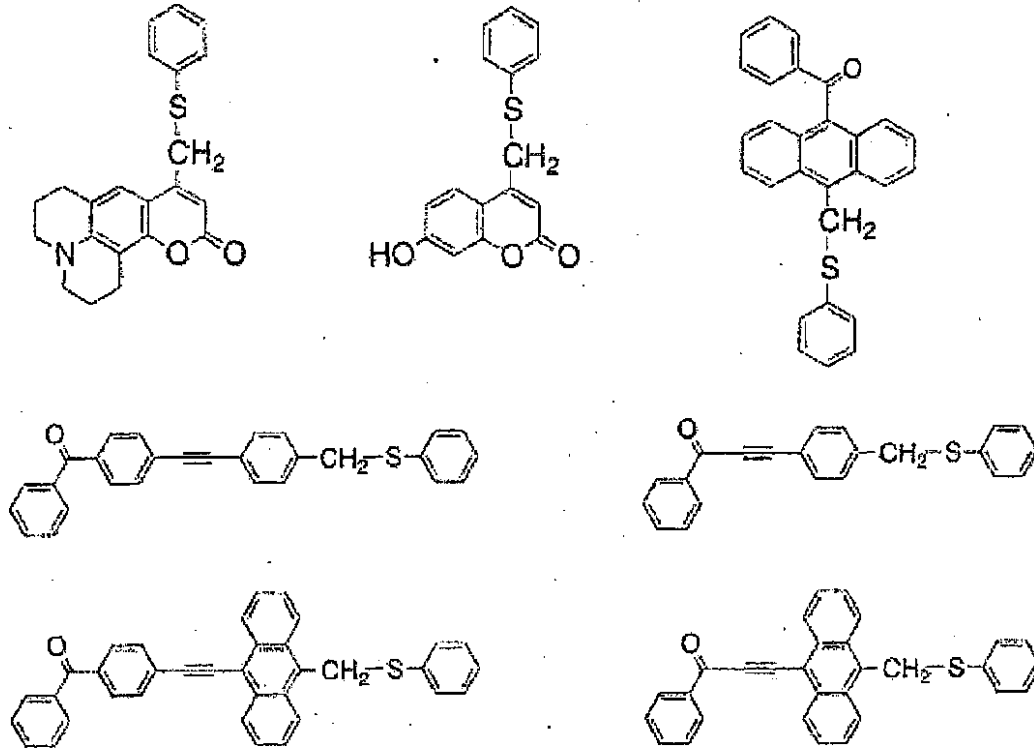


R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を示す。

## 【請求項 2】

以下のいずれかの化合物を含む、光重合開始剤。

## 【化5】



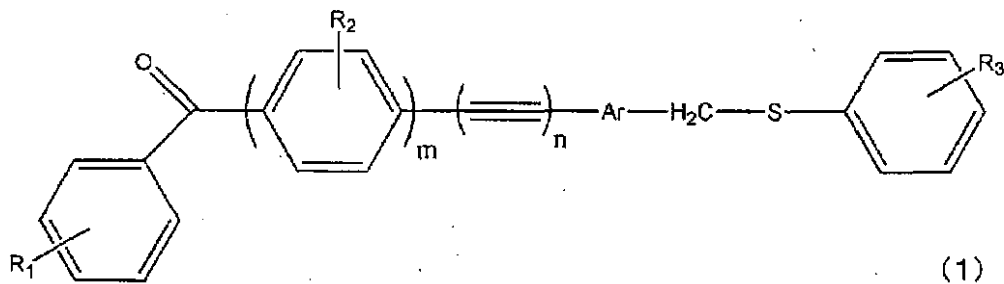
## 【請求項3】

請求項1または2に記載の光重合開始剤を用いて光重合性モノマーを重合させる工程を含む、光重合モノマー重合体の製造方法。

## 【請求項4】

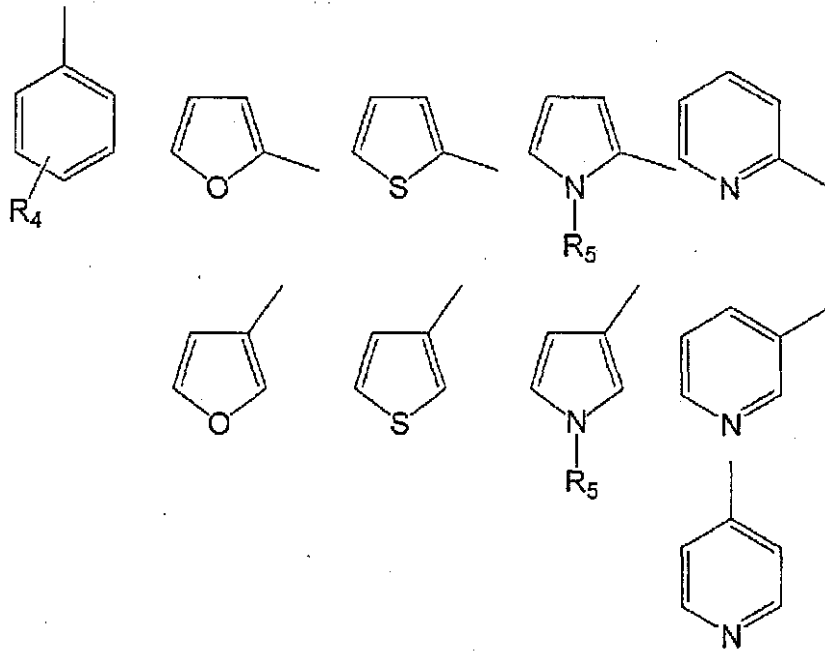
以下の一般式(1)および(3)のいずれかで示される化合物。

## 【化6】



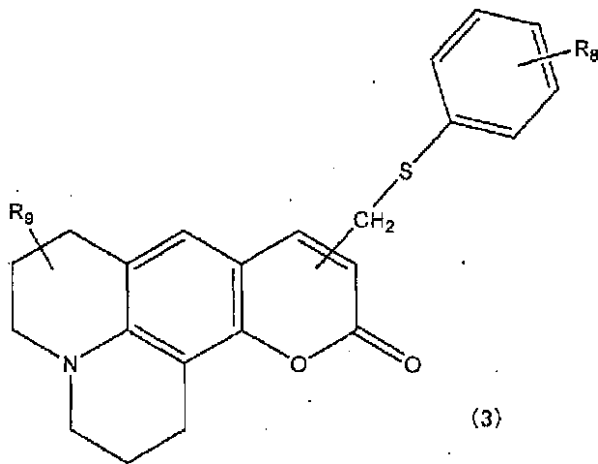
mは0、1または2を示し、nは1または2を示し、  
R<sub>1</sub>は、以下のいずれかであり、

## 【化7】



$R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及び $R_5$ は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、又はフッ素置換アルキル基を示し、 $Ar$ はアリーレン基を示す。

## 【化9】

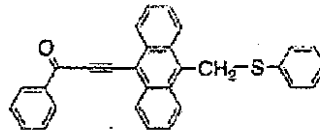
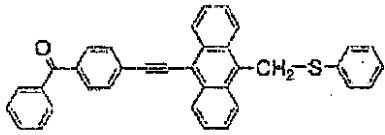
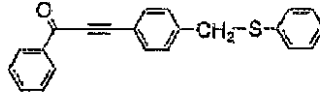
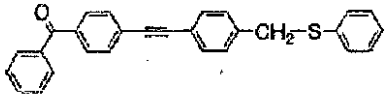
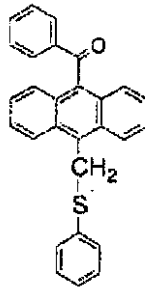
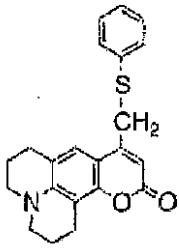


$R_8$ 及び $R_9$ は互いに独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を示す。

## 【請求項5】

以下のいずれかで表される化合物。

【化 1 0】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/073742
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08F2/50(2006.01)i, C07C321/28(2006.01)i, C07D311/16(2006.01)i, C07D491/06(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F2/00-2/60, C07C321/28, C07D311/16, C07D491/06  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 48-067377 A (Bayer AG.), 14 September 1973 (14.09.1973), claims; page 5, lower left column, lines 4 to 7; examples & US 3849497 A & GB 1340667 A & DE 2155000 A & FR 2158498 A1 & BE 790797 A1 & NL 7214921 A & IT 973350 B	1, 3, 4 2, 5
X A	Koichiro Harada et al., Coumarins as novel 17 $\beta$ -hydroxysteroid dehydrogenase type 3 inhibitors for potential treatment of prostate cancer, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, Vol.20, No.1, 2009.11.10, pp.272-275	4, 5 1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 November, 2014 (06.11.14)		Date of mailing of the international search report 25 November, 2014 (25.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/073742

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 5-230120 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 07 September 1993 (07.09.1993), claims; examples (Family: none)	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 3 7 4 2													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F2/50(2006.01)i, C07C321/28(2006.01)i, C07D311/16(2006.01)i, C07D491/06(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. C08F2/00-2/60, C07C321/28, C07D311/16, C07D491/06															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2014年														
日本国実用新案登録公報	1996-2014年														
日本国登録実用新案公報	1994-2014年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA/REGISTRY (STN) JSTPlus (JDreamIII)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
X A	JP 48-067377 A (バイエル、アクチエンゲゼルシヤフト) 1973.09.14, 特許請求の範囲, 第5頁左下欄4~7行, 実施例 & US 3849497 A & GB 1340667 A & DE 2155000 A & FR 2158498 A1 & BE 790797 A1 & NL 7214921 A & IT 973350 B	1, 3, 4 2, 5													
X A	Koichiro Harada et al., Coumarins as novel 17 $\beta$ -hydroxysteroid dehydrogenase type 3 inhibitors for potential treatment of prostate cancer, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, Vol. 20, No. 1, 2009. 11. 10, pp. 272-275	4, 5 1-3													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 06. 11. 2014		国際調査報告の発送日 25. 11. 2014													
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) 松元 洋	4 J   4 1 6 6												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457													



国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 3 7 4 2
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-230120 A (東洋インキ製造株式会社) 1993.09.07, 特許請求の 範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(出願人による申告)平成24年度 国立研究開発法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム フィージビリティスタディステージ探索タイプ「近赤外光でもトリガー可能な高効率光重合開始剤の開発」にかかる委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

Fターム(参考) 4J011 AC04 QA12 QA23 QA45 SA04 SA20 SA29 TA07 UA01 VA02  
WA01 WA07

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。