

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-137425

(P2017-137425A)

(43) 公開日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/68 (2006.01)	CO8G 59/68	4H049
CO8G 65/00 (2006.01)	CO8G 65/00	4J005
CO7F 7/18 (2006.01)	CO7F 7/18	CSPD 4J036
	CO7F 7/18	X

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2016-19472 (P2016-19472)
 (22) 出願日 平成28年2月4日(2016.2.4)

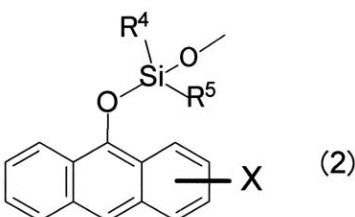
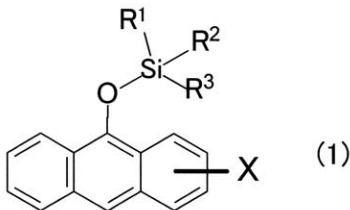
(71) 出願人 000199795
 川崎化成工業株式会社
 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番
 (74) 代理人 100152928
 弁理士 草部 光司
 (72) 発明者 沼田 繁明
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号川崎
 化成工業株式会社内
 (72) 発明者 横山 修司
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号川崎
 化成工業株式会社内
 Fターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VP02 VQ20 VR22
 VR23 VR41 VR42 VU32 VW02
 4J005 AA02 BB02 BD03
 4J036 AK17 AK19 GA01 GA29 HA02
 JA15 KA07

(54) 【発明の名称】 光硬化性シリコン組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エポキシ変性シリコン又はオキセタン変性シリコンに対する溶解性が高く、光硬化性シリコン組成物を光の照射によって短時間で硬化させることができる光重合光重合増感剤を提供する。

【解決手段】 一般式(1)(2)に示す9-シロキシアントラセン化合物。



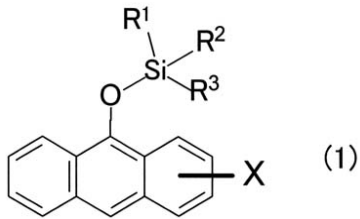
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)に示す9-シリルオキシアントラセン化合物。

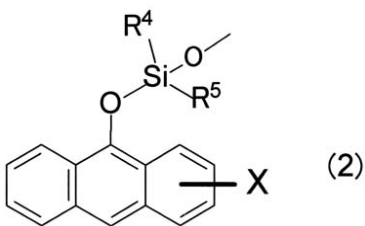
【化 1】



10

(一般式(1)において、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、 R^3 は炭素数1から10のアルキル基、炭素数6から10のアリール基又は下記一般式(2)に示す9-アントリルオキシシリルオキシ基を表す(但し、 $R^1 = R^2 = R^3 =$ メチル基の場合を除く)。Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。)

【化 2】



20

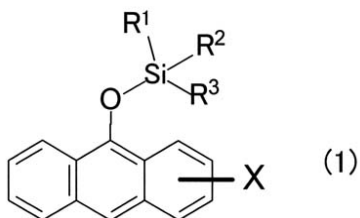
(一般式(2)において、 R^4 、 R^5 は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。)

【請求項 2】

一般式(1)で表される9-シリルオキシアントラセン化合物を含有する光重合増感剤。

30

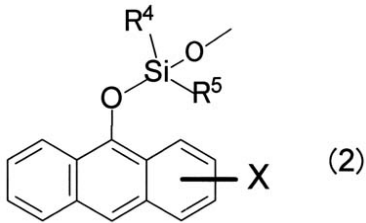
【化 3】



(一般式(1)において、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、 R^3 は炭素数1から10のアルキル基、炭素数6から10のアリール基又は下記一般式(2)に示す9-アントリルオキシシリルオキシ基を表す。Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。)

40

【化 4】



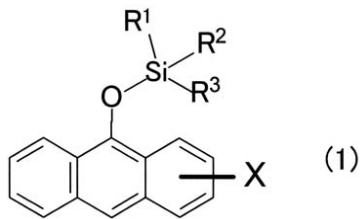
(一般式(2)において、 R^4 、 R^5 は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、 X は水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。)

10

【請求項 3】

(A) エポキシ変性シリコーン又はオキセタン変性シリコーン100重量部、(B) 光重合開始剤ジアリールヨードニウム塩0.01~1重量部、(C) 光重合増感剤として一般式(1)に示す9-シロキシアントラセン化合物を0.01~1重量部を含む光硬化性シリコーン組成物。

【化 5】

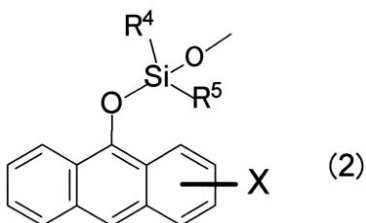


20

(一般式(1)において、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、 R^3 は炭素数1から10のアルキル基、炭素数6から10のアリール基又は下記一般式(2)に示す9-アントリルオキシシロキシル基を表す。 X は水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。)

30

【化 6】



(一般式(2)において、 R^4 、 R^5 は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、 X は水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。)

40

【請求項 4】

請求項3に記載の光硬化性シリコーン組成物に波長範囲350nmから500nmの光を含む光を照射することによる光硬化性シリコーン組成物の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、光（UV、可視光）照射によって硬化する際の硬化速度が極めて高速な光硬化性シリコーン組成物に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

剥離紙用シリコーンはシリコーン組成物を硬化させたものであるが、その硬化膜が各種粘着物に対して優れた剥離性を有していることから、粘着ラベル、シール、テープなどの背面処理製品、剥離性シート製品、樹脂成形などに使用される工程紙など広く用いられている。また、最近では電子部材や光学材料などへの利用としてポリエステルフィルム表面にシリコーンをコーティングした 離型PETフィルムも増えている。

10

【 0 0 0 3 】

シリコーン組成物の硬化方式としては、主に、付加型と光硬化型がある。付加型とは、ビニル基を含有するポリジメチルシロキサンを架橋剤であるポリメチルヒハイドロジェンシロキサンとを溶媒存在下に付加させて硬化させる方法である。この方法では触媒としては白金を用いるが、この白金が非常に高価であるという問題がある。

【 0 0 0 4 】

一方、光硬化型には、主に、光カチオン重合によるものと光ラジカル重合によるものがある。光硬化は、付加型に比べ、金属触媒が要らないという利点のほかに、硬化速度が非常に速いという利点や無溶媒法を取りうるという利点もある。また、カチオン重合とラジカル重合の比較においては、カチオン重合では薄膜コーティングにおいて空気中存在下でも酸素による硬化阻害がないという利点がある。

20

【 0 0 0 5 】

光硬化型に用いられるシリコーン組成物としては、エポキシ変性シリコーンやオキセタン変性シリコーンが知られている。エポキシ変性シリコーンやオキセタン変性シリコーンは、硬化後の収縮が少なく、重合時に生成する水酸基により基材との密着性が良いといわれている。

【 0 0 0 6 】

このエポキシ変性シリコーンやオキセタン変性シリコーンの光硬化には芳香族ヨードニウム塩であるジアリールヨードニウム塩などの光重合開始剤を用いる必要がある。しかし、例えば、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートのように環境上有害なアンチモンが含まれていたり、対アニオンがペンタフルオロフェニルボレート塩のように、重金属は含まないがきわめて高価であるものが多く、その光重合開始剤の使用量の削減が求められている。そのため、少量の光重合開始剤でも高速硬化することができる光重合増感剤の使用が望まれている。

30

【 0 0 0 7 】

また、近年、光照射源としてLED（発光ダイオード）が用いられるようになってきている。LEDの特徴としては、水銀ランプと異なり、発熱が少なく、かつ長寿命なことから、近年LEDを用いたUV硬化技術の開発が加速している。このLEDの代表的なものとしては、紫外LED、青色LEDが知られている。特に、紫外LEDがUV硬化用照射源として、インクジェット用または半導体関連のレジスト用開発が先行している。この紫外LEDの中心波長は395nmのものが一般的であり、中心波長が385nmのLEDや中心波長が375nm、365nmのLEDも開発されている。しかし、一般に用いられているジアリールヨードニウム塩はその極大吸収波長が260nm近辺にしかないため、当該光重合開始剤で光硬化させるには、低圧水銀ランプ（254nmの光が強い）の使用が必要となる。よって350nm以上の波長の光で硬化させるためには光重合増感剤が必須となる。

40

【 0 0 0 8 】

また、これらの長波長に適合する光重合開始剤も開発されているが、光重合開始剤の光極大吸収波長が350nm以上にあると光照射後の硬化物が黄変するという問題がある。そこで、光極大吸収波長が350nm以下である光重合開始剤を用いても350nm以上の

50

光で光硬化可能なように、350 nm以上の波長で光重合増感効果を有する光重合増感剤が望まれている（特許文献3）。

【0009】

一方、芳香族スルホニウム塩も光重合増感剤として用いられ、365 nmの波長の光でも直接励起されるが、エポキシ変性シリコンやオキセタン変性シリコンにほとんど溶解しないためシリコン系の光重合開始剤としては用いることができない。

【0010】

このような350 nm以上の波長で光重合増感効果を持つ光重合増感剤として、特許文献1には2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジブトキシアントラセンが記載されている。また特許文献2には、9,10-アルコキシアントラセンが記載されている。しかしながら、エポキシ変性シリコン又はオキセタン変性シリコンに対するこれらアルコキシアントラセン化合物の溶解度は極めて低く、均一な塗液を作り得ないため、そのままの形で光重合増感剤として用いるのは困難である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2002-241504号公報

【特許文献2】特開2005-54158号公報

【特許文献3】特開2010-18797号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の課題は、エポキシ変性シリコン又はオキセタン変性シリコンに対して実用的な溶解度を有する光重合増感剤を提供することであり、光（UV、可視光）照射によって速やかに硬化する光硬化性シリコン組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究の結果、本発明の9-シリルオキシアントラセン化合物がエポキシ変性シリコン又はオキセタン変性シリコンに対して実用的な溶解度を有するなど光重合増感剤として優れた性能を有し、本発明の9-シリルオキシアントラセン化合物を光重合増感剤として含有する光硬化性シリコン組成物が光（UV、可視光）の照射によってきわめて速やかに硬化することを見出し、本発明を完成した。

30

【0014】

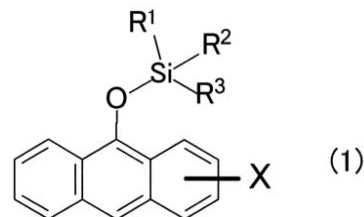
即ち、本発明は、以下に記載の骨子を要旨とするものである。

【0015】

第一発明は、一般式（1）に表す9-シリルオキシアントラセン化合物に存する。

【0016】

【化1】



40

【0017】

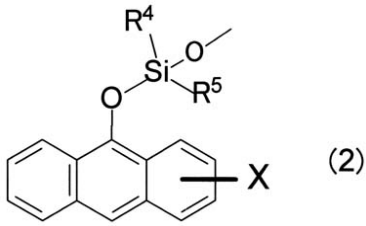
一般式（1）において、R¹、R²は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、R³は炭素数1から10のアルキル基、炭素数6から10のアリール基又は下記一般式（2）に示す9-アントリルオキシシリルオキシ基を表す。Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン

50

原子を表す（但し、 $R^1 = R^2 = R^3 =$ メチル基の場合を除く）。

【0018】

【化2】



10

【0019】

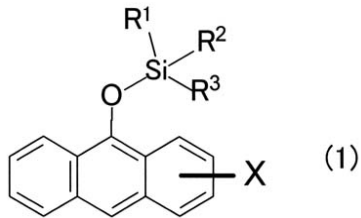
一般式(2)において、 R^4 、 R^5 は同一であっても異なっていてもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。

【0020】

第二発明は、下記一般式(1)で表される9-シリルオキシアントラセン化合物を含有する光重合増感剤に存する。

【0021】

【化3】



20

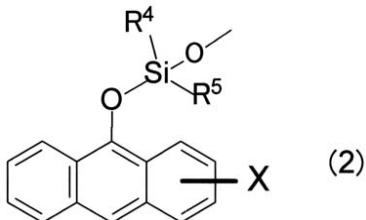
【0022】

一般式(1)において、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なっていてもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、 R^3 は炭素数1から10のアルキル基、炭素数6から10のアリール基又は下記一般式(2)に示す9-アントリルオキシシリルオキシ基を表す。Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。

30

【0023】

【化4】



40

【0024】

一般式(2)において、 R^4 、 R^5 は同一であっても異なっていてもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。

【0025】

さらに第三発明は(A)エポキシ変性シリコーン又はオキセタン変性シリコーン100重量部、(B)ジアリールヨードニウム塩光重合開始剤0.01~1重量部、(C)光重合

50

増感剤として上記一般式(1)に示す9-シリルオキシアントラセン化合物を0.01~1重量部を含む光硬化性シリコン組成物に存する。

【0026】

さらに第四発明は、第三発明に記載の光硬化性シリコン組成物に350nmから500nmの波長の光を含む光を照射することによる、光硬化性シリコン組成物の硬化方法に存する。

【発明の効果】

【0027】

本発明の9-シリルオキシアントラセン化合物はエポキシ変性シリコン又はオキセタン変性シリコンに対する溶解性が高く、このものを含む光硬化性シリコン組成物は光の照射によって短時間で硬化し、かつ溶剤が不要であるなど、環境上有利な効果を有する。

10

【発明を実施するための形態】

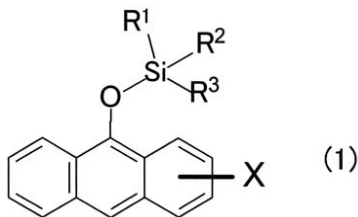
【0028】

(化合物)

本発明の9-シリルオキシアントラセン化合物は、下記一般式(1)に表される化合物である。

【0029】

【化5】



20

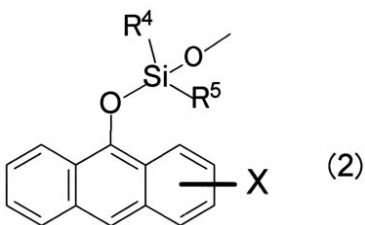
【0030】

一般式(1)において、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、 R^3 は炭素数1から10のアルキル基、炭素数6から10のアリール基又は下記一般式(2)に示す9-アントリルオキシシリルオキシ基を表す。Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。

30

【0031】

【化6】



40

【0032】

一般式(2)において、 R^4 、 R^5 は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。

【0033】

一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 、一般式(2)における R^4 、 R^5 で示される炭素数1から10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシ

50

ル基等が挙げられ、アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられ、一般式(2)に示す9-アントリルオキシシリルオキシ基としては、9-アントリルオキシジメチルシリルオキシ基、9-アントリルオキシジエチルシリルオキシ基、9-アントリルオキシビス(イソプロピル)シリルオキシ基等が挙げられる。

【0034】

一般式(1)においてXで表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0035】

本発明の一般式(1)に示される9-シリルオキシアントラセン化合物の具体例を示す。まず一般式(1)において、Xが水素原子である場合としては、例えば、9-トリメチルシリルオキシアントラセン、9-トリエチルシリルオキシアントラセン、9-トリ(n-プロピル)シリルオキシアントラセン、9-トリ(n-ブチル)シリルオキシアントラセン、9-ジメチルオクチルシリルオキシアントラセン、9-ジメチルフェニルシリルオキシアントラセン、9-ジエチルフェニルシリルオキシアントラセン、9-ジブチルフェニルシリルオキシアントラセン、9-トリフェニルシリルオキシアントラセン、1,3-ビス(アントリルオキシ)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(アントリルオキシ)テトラエチルジシロキサン、1,3-ビス(アントリルオキシ)テトラキス(イソプロピル)ジシロキサン、1,3-ビス(アントリルオキシ)テトラブチルジシロキサン、1,3-ビス(アントリルオキシ)テトラフェニルジシロキサン等が挙げられる。

【0036】

一般式(1)においてXがアルキル基である場合は、2-メチル-9-トリメチルシリルオキシアントラセン、2-メチル-9-トリエチルシリルオキシアントラセン、2-メチル-9-トリ(n-プロピル)シリルオキシアントラセン、2-メチル-9-トリ(n-ブチル)シリルオキシアントラセン、2-メチル-9-ジメチルオクチルシリルオキシアントラセン、2-メチル-9-ジメチルフェニルシリルオキシアントラセン、2-メチル-9-ジエチルフェニルシリルオキシアントラセン、9-ジブチルフェニルシリルオキシアントラセン、2-メチル-9-トリフェニルシリルオキシアントラセン、1,3-ビス(2-メチルアントリルオキシ)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(2-メチルアントリルオキシ)テトラエチルジシロキサン、1,3-ビス(2-メチルアントリルオキシ)テトラキス(イソプロピル)ジシロキサン、2-エチル-9-トリエチル-シリルオキシアントラセン、2-エチル-9-トリエチルシリルオキシアントラセン、2-エチル-9-トリ(n-プロピル)シリルオキシアントラセン、2-エチル-9-トリ(n-ブチル)シリルオキシアントラセン、2-エチル-9-ジエチル-オクチルシリルオキシアントラセン、2-エチル-9-ジエチル-フェニルシリルオキシアントラセン、2-エチル-9-ジエチルフェニルシリルオキシアントラセン、9-ジブチルフェニルシリルオキシアントラセン、2-エチル-9-トリフェニルシリルオキシアントラセン、1,3-ビス(2-エチルアントリルオキシ)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(2-エチルアントリルオキシ)テトラエチルジシロキサン、1,3-ビス(2-エチルアントリルオキシ)テトラキス(イソプロピル)ジシロキサン、1-メチル-9-トリメチルシリルオキシアントラセン、1-メチル-9-トリエチルシリルオキシアントラセン、1-メチル-9-トリ(n-プロピル)シリルオキシアントラセン、1-メチル-9-トリ(n-ブチル)シリルオキシアントラセン、1-メチル-9-ジメチルオクチルシリルオキシアントラセン、1-メチル-9-ジメチルフェニルシリルオキシアントラセン、1-メチル-9-ジエチルフェニルシリルオキシアントラセン、9-ジブチルフェニルシリルオキシアントラセン、1-メチル-9-トリフェニルシリルオキシアントラセン、1-エチル-9-トリエチル-シリルオキシアントラセン、1-エチル-9-トリエチルシリルオキシアントラセン、1-エチル-9-トリ(n-プロピル)シリルオキシアントラセン、1-エチル-9-トリ(n-ブチル)シリルオキシアントラセン、1-エチル-9-ジエチル-

10

20

30

40

50

オクチルシリルオキシアントラセン、1-エチル-9-ジエチル-フェニルシリルオキシアントラセン、1-エチル-9-ジエチルフェニルシリルオキシアントラセン、1-エチル-9-ジブチルフェニルシリルオキシアントラセン、1-エチル-9-トリフェニルシリルオキシアントラセン等が挙げられ、Xがハロゲン原子である場合は、2-フルオロ-9-トリフルオロ-シリルオキシアントラセン、2-フルオロ-9-トリエチルシリルオキシアントラセン、2-フルオロ-9-トリ(n-プロピル)シリルオキシアントラセン、2-フルオロ-9-トリ(n-ブチル)シリルオキシアントラセン、2-フルオロ-9-ジフルオロ-オクチルシリルオキシアントラセン、2-フルオロ-9-ジフルオロ-フェニルシリルオキシアントラセン、2-フルオロ-9-ジエチルフェニルシリルオキシアントラセン、9-ジブチルフェニルシリルオキシアントラセン、2-フルオロ-9-トリフェニルシリルオキシアントラセン、2-クロロ-9-トリクロロ-シリルオキシアントラセン、2-クロロ-9-トリエチルシリルオキシアントラセン、2-クロロ-9-トリ(n-プロピル)シリルオキシアントラセン、2-クロロ-9-トリ(n-ブチル)シリルオキシアントラセン、2-クロロ-9-ジクロロ-オクチルシリルオキシアントラセン、2-クロロ-9-ジクロロ-フェニルシリルオキシアントラセン、2-クロロ-9-ジエチルフェニルシリルオキシアントラセン、9-ジブチルフェニルシリルオキシアントラセン、2-クロロ-9-トリフェニルシリルオキシアントラセン等が挙げられる。

10

20

30

40

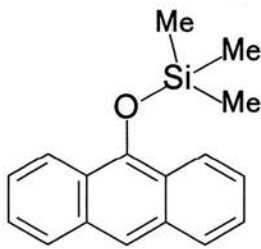
50

【0037】

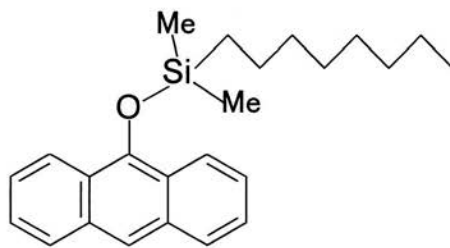
これら例示した化合物の中で、製造が容易でかつ光重合増感剤としての効果大きいという点で、下記に示した9-トリメチルシリルオキシアントラセン(化合物A)、9-ジメチルオクチルシリルオキシアントラセン(化合物B)、9-ジメチルフェニルシリルオキシアントラセン(化合物C)、9-トリエチルシリルオキシアントラセン(化合物D)、9-トリフェニルシリルオキシアントラセン(化合物E)、1,3-ビス(アントリルオキシ)テトライソプロピルジシロキサン(化合物F)が好ましい。

【0038】

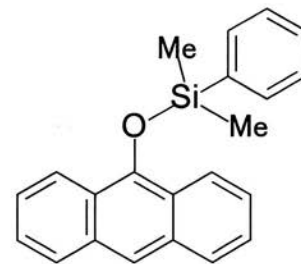
【化7】



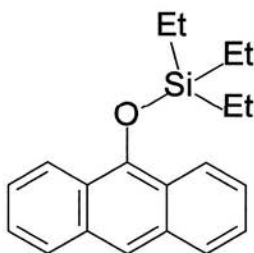
化合物 A



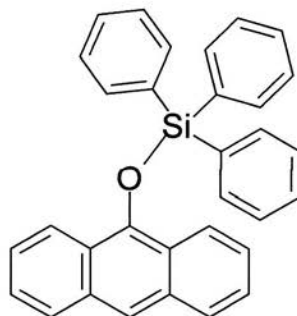
化合物 B



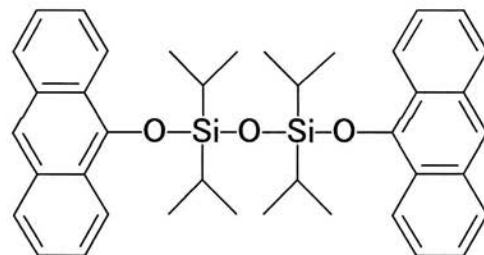
化合物 C



化合物 D



化合物 E



化合物 F

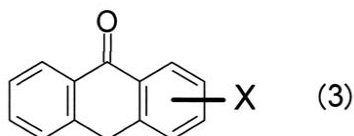
【0039】

(製造方法)

次に本発明の 9 - シリルオキサントラセン化合物の製造方法について説明する。本発明の 9 - シリルオキサントラセン化合物は、下記一般式 (3) で示す 9 - アントロン化合物をシリル化剤と反応させることにより得ることができる。

【0040】

【化8】



10

【0041】

一般式 (3) において、X は水素原子、炭素数 1 から 8 のアルキル基又はハロゲン原子を表す。

【0042】

一般式 (3) において X で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、n - ペンチル基、i - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

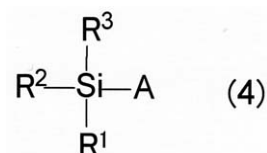
【0043】

この 9 - アントロン化合物と反応させるシリル化剤が一般式 (4) で表される単純シリル化剤を用いる場合と一般式 (5) で表される両末端型シリル化剤を用いる場合で条件が異なる。

20

【0044】

【化9】



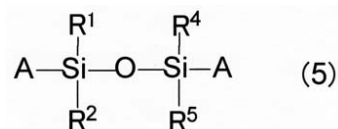
30

【0045】

一般式 (4) において、R¹、R²、R³ は同一であっても異なってもよく、炭素数 1 から 10 のアルキル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を表し、A はシリル化剤の対イオンを表す。

【0046】

【化10】



40

【0047】

一般式 (5) において、R¹、R²、R⁴、R⁵ は同一であっても異なってもよく、炭素数 1 から 10 のアルキル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を表し、A はシリル化剤の対イオンを表す。

【0048】

対イオンとしては、ハロゲン原子、イミダゾール基等の塩基性基が挙げられる。

【0049】

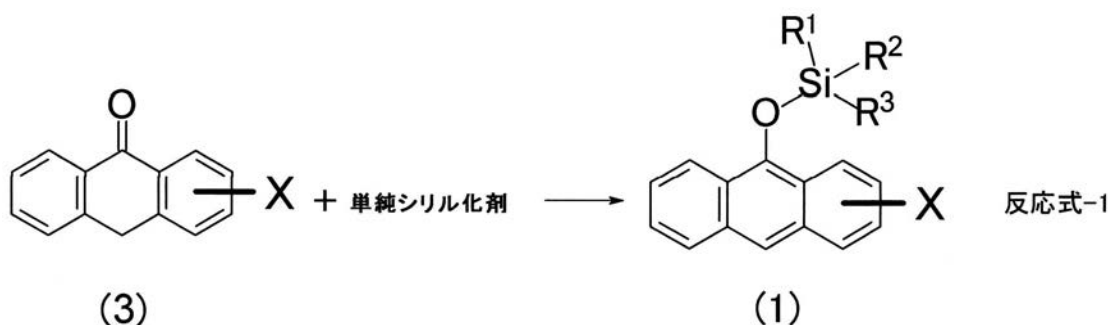
まず、単純シリル化剤を用いる場合は、下記反応式 - 1 に示したように、一分子の 9 - ア

50

ントロン化合物と一分子のシリル化剤が反応することにより、一般式(1)の9-シリルオキサントラセン化合物が得られる。

【0050】

【化11】



10

【0051】

反応式-1において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。

20

【0052】

当該反応において原料となる9-アントロン化合物の具体的な例としては、9-アントロン、2-メチル-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、1-メチル-9-アントロン、1-エチル-9-アントロン、2-フルオロ-9-アントロン、2-クロロ-9-アントロン等が挙げられる。

【0053】

シリル化剤としては、ビストリメチルシリルアセトアミド、トリメチルシリルイミダゾール、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリス(n-プロピル)クロロシラン、トリス(n-ブチル)クロロシラン、トリフェニルクロロシラン、トリナフチルクロロシラン、ジメチルエチルクロロシラン、ジメチル(n-ブチル)クロロシラン、ジメチル(n-ヘキシル)クロロシラン、ジメチル(n-ヘプチル)クロロシラン、ジメチル(n-オクチル)クロロシラン、ジメチルフェニルクロロシラン、ジエチル(n-オクチル)クロロシラン、ジエチルフェニルクロロシラン、ジブチル(n-オクチル)クロロシラン、ジブチルフェニルクロロシラン等が挙げられる。

30

【0054】

当該9-アントロン化合物と単純シリル化剤の反応において、単純シリル化剤はアントロン化合物に対し、1.0モル倍以上2.0モル倍以下、より好ましくは1.2モル倍以上1.5モル倍以下添加する。1.0モル倍未満では未反応の9-アントロン化合物が残留し生成物の純度が低下し、また、2.0モル倍を超えて添加すると、生成物の反応液に対する溶解度が高くなり、単離収率が低下し、何れも好ましくない。

40

【0055】

当該9-アントロン化合物と単純シリル化剤の反応では、反応を促進させるため塩基性化合物を用いてもよい。使用される塩基性化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、ピリジン、ピコリン等の有機塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。塩基性化合物の添加量は9-アントロン化合物に対して1当量倍から1.5当量倍が望ましい。

【0056】

反応は通常溶媒の存在下行われる。使用する溶媒としては、シリル化剤と反応しなければ特に種類を問わない。アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶媒、ジクロロ

50

メタン、ジクロロエタン、ジクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒が用いられる。

【0057】

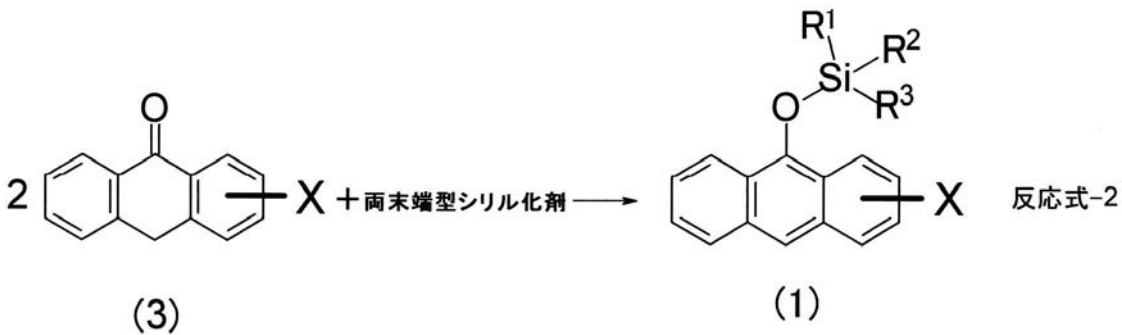
当該反応の反応温度は、0 以上、100 未満、より好ましくは20 以上、80 未満が望ましい。0 未満では反応が遅く、100 以上の温度では副反応による副生物が増加するため好ましくない。反応時間は反応温度によるが、通常0.5時間から6時間である。

【0058】

次に、一般式(5)で表される両末端型シリル化剤との反応について説明する。両末端型シリル化剤を用いる場合は、下記反応式-2に示したように、二分子の9-アントロン化合物と一分子の両末端型シリル化剤が反応することにより、一般式(1)の9-シリルオキシアントラセン化合物が得られる。

【0059】

【化12】

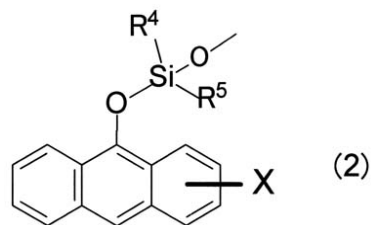


【0060】

反応式-2において、R¹、R²は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、R³は下記一般式(2)に示す9-アントリルオキシシリルオキシ基を表す。Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。

【0061】

【化13】



【0062】

一般式(2)において、R⁴、R⁵は同一であっても異なってもよく、炭素数1から10のアルキル基又は炭素数6から10のアリール基を表し、Xは水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子を表す。

【0063】

当該反応において原料となる9-アントロン化合物の具体的な例としては、9-アントロン、2-メチル-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、1-メチル-9-アントロン、1-エチル-9-アントロン、2-フルオロ-9-アントロン、2-クロロ-9-アントロン等が挙げられる。

【0064】

シリル化剤としては、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、1,3-ジクロロテトラメチルジシロキサン、1,3-ジクロロテトラエチルジシロキサン、1,3-ジクロロテトライソプロピルジシロキサン、1,3-ジクロロテトラブチルジシロキサン、1,3-ジクロロテトラフェニルジシロキサン等が挙げられる。

【0065】

当該9-アントロン化合物とシリル化剤の反応において、アントロン化合物は両末端型シリル化剤に対し、2.0モル倍以上4.0モル倍以下、より好ましくは2.2モル倍以上3.0モル倍以下添加する。2.0モル倍未満では中間体が残留し生成物の純度が低下し、また、4.0モル倍を超えて添加すると、生成物の反応液に対する溶解度が高くなり、単離収率が低下し、何れも好ましくない。

10

【0066】

当該9-アントロン化合物と両末端型シリル化剤の反応では、反応を促進させるため塩基性化合物を用いる。使用される塩基性化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、ピリジン、ピコリン等の有機塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。塩基性化合物の添加量は9-アントロン化合物に対して1当量倍から1.5当量倍が望ましい。

【0067】

反応は通常溶媒の存在下行われる。使用する溶媒としては、シリル化剤と反応しなければ特に種類を問わない。アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶媒、ジクロルメタン、ジクロロエタン、ジクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒が用いられる。

20

【0068】

当該反応の反応温度は、0 以上、100 未満、より好ましくは20 以上、80 未満が望ましい。0 未満では反応が遅く、100 以上の温度では副反応による副生物が増加するため好ましくない。反応時間は反応温度によるが、通常0.5時間から6時間である。

30

【0069】

このようにして得られた一般式(1)に示す9-シリルオキシアントラセン化合物は、該反応液を濃縮するなりして析出させ、濾別し、必要があれば精製するなどすることにより、得ることができる。

【0070】

(光重合増感剤)

このようにして得られた本発明の一般式(1)で表される9-シリルオキシアントラセン化合物は、光硬化性シリコン等の光重合性化合物を光重合開始剤存在下に重合させる際に光重合増感剤として用いることができる。

【0071】

本発明の9-シリルオキシアントラセン化合物は、光重合増感剤としての優れた特性を有するのみならず、エポキシ変性シリコンやオキセタン変性シリコンなどの光硬化性シリコンに対する溶解度が高く又その溶解速度も速いので、光硬化性シリコン組成物の調製が容易であり、調製するとき溶媒などが不要であるという利点を有する。

40

【0072】

(光硬化性シリコン組成物)

本発明の9-シリルオキシアントラセン化合物は、エポキシ変性シリコンやオキセタン変性シリコンに混合することにより、硬化速度の速い光硬化性シリコン組成物を作ることができる。当該光硬化性シリコン組成物は、(A)エポキシ変性シリコン又はオキセタン変性シリコン、(B)光重合開始剤としてジアリールヨードニウム塩、(C)

50

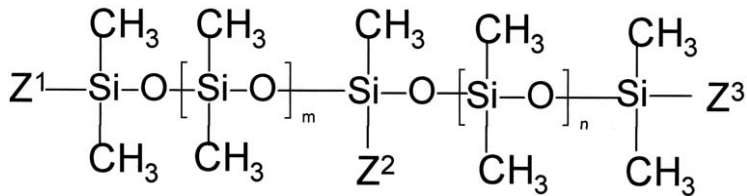
光重合増感剤として本発明の 9 - シリルオキシアントラセン化合物を含む。

【0073】

本発明の光硬化性シリコーン組成物における (A) 成分のエポキシ変性シリコーン又はオキセタン変性シリコーンは、シロキサン基をベースとし、エポキシ基やオキセタニル基などのカチオン重合性基を含有するシリコーン化合物であり、好ましくは、下記一般式で表される化合物である。

【0074】

【化14】



10

【0075】

式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 は互いに同一又は異なっていてもよく、エポキシ基、オキセタニル基等のカチオン重合性基を含む炭化水素基又はメチル基であり、三つのうち少なくとも一つはエポキシ基、オキセタニル基等のカチオン重合性基を含む炭化水素基である。

【0076】

上記式中、 m 、 n は 0 ~ 10，000 の数であるが、剥離性を得るためには ($m+n$) が 5 以上であることが好ましく、更に好ましくは 10 以上である。

20

【0077】

Z^1 、 Z^2 又は Z^3 で表されるエポキシ基としては、エポキシアルキル基、グリシドキシアルキル基、脂環式エポキシ基が挙げられ、具体的には、3,4-エポキシブチル基、グリシジルオキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基などが挙げられる。また、オキセタニル基としては 3-エチル-3-オキセタニルエトキシ基、3-(3-エチル-3-オキセタニルエトキシ)プロピル基などが挙げられる。また、2-ビニロキシエチル基、3-ビニロキシプロピル基、2-ビニロキシエトキシ基、4-ビニロキシブトキシ基などのビニルオキシ基；2-ブテニロキシ基、アレニロキシ基などの重合性内部オレフィンを有する基などもカチオン重合性を有する基として挙げられる。

30

【0078】

このようなエポキシ変性シリコーン又はオキセタン変性シリコーンの具体例としては、例えば、エポキシ変性シリコーンとしては、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の UV-9300 等、東レ・ダウコーニング社製 SF8411、SF8413、BY16-855 等、信越シリコーン社製の X-22-343、KF-101、X-22-163、KF-105、X-22-163A、X-22-163B、X-22-163C、X-22-173BX 等が挙げられ、脂環式エポキシタイプのものとしては、信越シリコーン社製の、X-22-169AS、X-22-169B、東レ・ダウコーニング社製 FZ-3720、BY16-839 等が挙げられる。また、オキセタン変性シリコーンとしては、東亜合成社製の OX-SQ、OX-SQ-H、OX-SQ-SI-20、OXT191 等が挙げられる。

40

【0079】

本発明における (B) 成分の光重合開始剤であるジアリールヨードニウム塩としては、下記一般式で示されるジアリールヨードニウム塩化合物が挙げられる。

【0080】

【化15】



【0081】

上記式中、 Ar^1 、 Ar^2 は互いに同一または異なる置換または非置換の芳香族単環式基

50

から選ばれる。Yは、BF₄、PF₆、AsF₆、SbF₆及びB(C₆F₅)₄から選択される非塩基性かつ非求核性の陰イオンを表されるオニウム塩が好ましい。

【0082】

本発明における(B)成分に含まれるAr¹、Ar²の芳香族単環式基としては、フェニルの他、フェニル基の水素原子を、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル、ドデシルのようなアルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ基のようなアルコキシ基；メルカプト基、フェニルメルカプト基などの硫黄含有基から選択される基で置換した1価の芳香族炭化水素基が例示される。

【0083】

このようなジアリールヨードニウム塩の具体例としては、4-イソブチルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-イソプロピルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート等が挙げられ、例えばビー・エ・エス・エフ社製、商品名：イルガキュア250、ソルベイジャパン社のPHOTOINITIATOR2074等が挙げられる。

10

【0084】

本発明の光硬化性シリコーン組成物における(B)成分の配合量は光重合開始剤としての有効量を使用すればよいが、硬化速度と経済性を考慮すれば、(A)成分100重量部に対して、0.01~1重量部が好ましい。

【0085】

本発明の光硬化性シリコーン組成物における(C)成分の光重合増感剤としては、一般式(1)に示す9-シリルオキシアントラセン化合物が用いられる。

20

【0086】

本発明の光硬化性シリコーン組成物における(C)成分の配合量は光重合増感剤としての有効量を使用すればよいが、硬化速度と経済性を考慮すれば、(A)成分100重量部に対して、0.01~1重量部が好ましい。

【0087】

以上述べてきたように、本発明の光硬化性シリコーン組成物は(A)エポキシ変性シリコーン又はオキセタン変性シリコーン100重量部に対して、(B)ジアリールヨードニウム塩光重合開始剤0.01~1重量部、(C)光重合増感剤として上記一般式(1)に示す9-シリルオキシアントラセン化合物を0.01~1重量部を含む光硬化性シリコーン組成物が、硬化速度及び経済性を考慮したとき最適な組成物といえる。

30

【0088】

一般式(1)に示す9-シリルオキシアントラセン化合物は一般的に用いられる光重合増感剤である9,10-ジプトキシアントラセンに比べ、エポキシ変性シリコーン又はオキセタン変性シリコーンに対して高い溶解度と高い溶解速度を有する。すなわち、9,10-ジプトキシアントラセンはエポキシ変性シリコーン又はオキセタン変性シリコーンに対する溶解度が0.2wt%と低く、溶解するまでに超音波をかけても30分かかると、光硬化性シリコーン組成物の調合に手間暇がかかる。それに比べ、9-シリルオキシアントラセン化合物はエポキシ変性シリコーン又はオキセタン変性シリコーンに対して1wt%以上の溶解度を持ち、また溶解速度も高く、混ぜるだけで均一な液状物となる。

40

【0089】

本発明の光硬化性シリコーン組成物には、必要に応じて、エポキシ系希釈剤、オキセタン系希釈剤、ビニルエーテル系希釈剤、基材への密着性向上剤、レベリング剤、帯電防止剤、消泡剤、顔料、他のオルガノポリシロキサンなどを添加してもよい。顔料としては、本発明の光重合性シリコーン組成物の光重合性を阻害しない顔料であれば有機系、無機系を問わず使用できる。

【0090】

(光硬化)

本発明の光硬化性シリコーン組成物は、短時間の紫外線等の光照射によって容易に硬化し

50

て皮膜を形成し、この皮膜は優れた離型性を有するので、特に、粘着剤の背面処理用の離型紙処理剤として有用である。

【0091】

本発明の光硬化性シリコン組成物を基材に塗布する方法は、ロール塗布、グラビア塗布、エアナイフ塗布、ワイヤードクター塗布、ディッピング塗布等の公知の塗布法が適用できる。本発明の光硬化性シリコン組成物の基材への塗布量は $0.1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ とすればよく、塗布された皮膜に光（可視光、UV）照射すると、短時間で容易に硬化させることができる。

【0092】

照射する光としては $250 \sim 500 \text{ nm}$ の波長範囲を含む紫外線が好ましく、特に $350 \sim 500 \text{ nm}$ の波長範囲を含む紫外線が好ましい。この波長の光を $1 \sim 1000 \text{ mW/cm}^2$ 程度の強さで光照射することにより、光硬化物を得ることができる。用いる光源としては、低圧、中圧、高圧、超高圧の水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、ブラックライト、フュージョン社製のDバルブ、Vバルブ、395 UV-LED、385 UV-LED、365 UV-LED、青色LED、白色LEDなどが使用できる。太陽光による光硬化も可能である。特に、395 nm紫外線LED、385 nm紫外線LED、365 nm紫外線LEDが好ましい。

【実施例】

【0093】

下記の実施例により本発明を例示するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。また、特記しない限り、すべての部は重量部である。生成物の確認は下記の機器による測定に基づいて行った。

【0094】

- (1) 融点：ゲレンキャンプ社製の融点測定装置、型式MFB-595（JIS K0064に準拠）
- (2) 赤外線（IR）分光光度計：日本分光社製、型式IR-810
- (3) 核磁気共鳴装置（NMR）：日本電子社製、型式ECS-400 FT NMR Spectrometer

【0095】

（合成実施例1）9-トリメチルシリルオキシアントラセンの合成（化合物A）
 温度計、攪拌機付きの 100 ml 三口フラスコに窒素雰囲気下アントロン 3.82 g （ 20 mmol ）をトルエン 35 ml 中に分散させた。次いで、トリメチルシリルイミダゾール 4.2 g （ 30 mmol ）を滴下したところ、アントロンは直ぐに溶解した。1時間室温で攪拌した後、反応液を濃縮乾燥固化し、 12.1 g の黄色の固体と無色の結晶の混合物を得た。次いで、得られた固体を 100 ml の水でリソラリーし、さらにメタノール 80 ml 中でリソラリーし、吸引濾過・乾燥し薄黄色の結晶 4.0 g を得た。IR、 ^1H -NMR測定の結果、このものが9-トリメチルシリルオキシアントラセンであることが判明した。原料のアントロンに対する収率は 75 mol\% であった。

【0096】

- (1) 融点： $101 - 102$
- (2) IR (KBr, cm^{-1}): $3060, 2970, 1623, 1560, 1415, 1360, 1253, 1172, 1110, 900, 840, 760, 730, 628, 538$.
- (3) ^1H -NMR (400 MHz , CDCl_3): $\delta = 0.33$ (s, 9H), $7.35 - 7.45$ (m, 4H), $7.90 - 7.99$ (m, 2H), 8.08 (s, 1H), $8.15 - 8.22$ (m, 2H).

【0097】

（合成実施例2）9-ジメチルオクチルシリルオキシアントラセンの合成（化合物B）
 攪拌機、温度計付きの 300 ml 三口フラスコ中、アントロン 3.84 g （ 20 mmol ）をトルエン 60 ml に分散し、ジメチルオクチルクロロシラン 5.0 g （ 24 mmol ）

)を添加した。次いで、トリエチルアミン2.42g(24ミリモル)のトルエン4ml溶液を添加した。直ぐにトリエチルアミンの塩酸塩の針状結晶が析出したので、さらに50のオイルバスにつけて3時間加熱攪拌した。その後、冷却したスラリーに水を20ml加えて、析出したトリエチルアミンの塩酸塩を溶解させ、トルエン層と水層の二層とした。さらに、トルエン層を水20mlで2回洗浄した後、トルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。翌日、硫酸ナトリウムを濾別し得た濾液を濃縮し、6.40gのカーキ色のオイルを得た。このものは、IR、¹H-NMR測定の結果、9-ジメチルオクチルシリルオキシアントラセンであることが判明した。原料9-アントロンに対する単離収率は88モル%であった。

【0098】

(1) 融点：室温液状

(2) IR(ヌジヨール, cm^{-1}): 3050, 2950, 2920, 2860, 1411, 1354, 1251, 1099, 891, 820, 784, 762, 731, 630, 558.

(3) ¹H-NMR(400MHz, CDCl_3): 0.32(s, 6H), 0.87-0.91(m, 4H), 1.20-1.46(m, 13H), 7.41-7.48(m, 4H), 7.93-7.99(m, 2H), 8.09(s, 1H), 8.21-8.29(m, 2H).

【0099】

(合成実施例3)9-ジメチルフェニルシリルオキシアントラセンの合成(化合物C) 攪拌機、温度計付きの200mlの三口フラスコにアントロン1.94g(10ミリモル)のトルエン15mlスラリーを仕込み、次いでジメチルフェニルクロロシラン3.41g(20ミリモル)を加えた。該溶液にトリエチルアミン1.21g(12ミリモル)のトルエン2g溶液を加えた。反応液の色が濃くなり、直ぐにトリエチルアミンの塩酸塩の結晶が析出し、ゲル状となった。50のオイルバスに浸漬し、4時間攪拌後、水15ml加え良く攪拌した。トリエチルアミンの塩酸塩が溶けた。さらにトルエン層を水12mlで2回洗浄し、最後にトルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。翌日、該溶液を自然濾過して得られたカーキ色の溶液を濃縮し、無色の結晶を析出させた。このものを、吸引濾過・乾燥し大きな薄黄色の結晶1.71g(5.2ミリモル)を得た。IR、¹H-NMR測定の結果、このものは、9-ジメチルフェニルシリルオキシアントラセンであることが分かった。原料アントロンに対する単離収率は52モル%であった。

【0100】

(1) 融点：111-112

(2) IR(KBr, cm^{-1}): 3050, 2960, 1620, 1560, 1414, 1358, 1258, 1172, 1104, 892, 882, 823, 791, 732, 701, 624.

(3) ¹H-NMR(400MHz, CDCl_3): 0.52(s, 6H), 7.26-7.35(m, 3H), 7.36-7.51(m, 4H), 7.79(d, $J=8\text{Hz}$, 2H), 7.93(d, $J=8\text{Hz}$, 2H), 8.09(s, 1H), 8.10(d, $J=8\text{Hz}$, 2H)。

【0101】

(合成実施例4)9-トリエチルシリルオキシアントラセンの合成(化合物D) 攪拌機、温度計付きの300ml三口フラスコ中、アントロン9.70g(50ミリモル)トルエン100gに分散し、トリエチルクロロシラン9.0g(60ミリモル)を添加した。次いで、トリエチルアミン6.0g(60ミリモル)のトルエン10ml溶液を添加した。直ぐにトリエチルアミンの塩酸塩の針状結晶が析出したので、さらに50のオイルバスにつけて3時間加熱攪拌した。その後、冷却したスラリーに水を80ml加えて、析出したトリエチルアミンの塩酸塩を溶解させ、トルエン層と水層の二層とした。さらに、トルエン層を水50mlで2回洗浄した後、トルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。翌日、硫酸ナトリウムを濾別し得た濾液を濃縮し、12.3gのカーキ色のオイ

10

20

30

40

50

ルを得た。このものは、IR、¹H-NMR測定の結果、9-トリエチルシリルオキシアントラセンであることが判明した。原料9-アントロンに対する単離収率は80モル%であった。

【0102】

(1) 融点：室温液状

(2) IR (ヌジヨール, cm^{-1}): 3030, 2950, 2910, 2870, 1410, 1353, 1099, 1002, 794, 778, 727, 694, 624, 611, 558

(3) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): 0.90 (q, $J = 8 \text{ Hz}$, 6H), 0.99 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 9H), 7.41 - 7.48 (m, 4H), 7.94 - 7.99 (m, 2H), 8.01 (s, 1H), 8.25 - 8.31 (m, 2H).

10

【0103】

(合成実施例5) 9-トリフェニルシリルオキシアントラセンの合成(化合物E)

攪拌機、温度計付きの200mlの三口フラスコにアントロン3.88g(20ミリモル)のジメチルアセトアミド30ml溶液を仕込み、次いでトリフェニルクロロシラン6.6g(22ミリモル)を加えた。該溶液にトリエチルアミン2.02g(20ミリモル)のジメチルアセトアミド5ml溶液を加えた。反応液の色が濃くなり、直ぐにトリエチルアミンの塩酸塩の結晶が析出し、ゲル状となった。室温で2時間攪拌後、水20ml加え良く攪拌した。トリエチルアミンの塩酸塩が溶け、黄色い固体が沈殿した。水7mlを加え乳鉢中で良く粉碎し、吸引濾過、水洗い、乾燥して薄き色の粉体9.3gが得られた。このものをトルエン30gに加熱溶解した後、熱時濾過して冷蔵庫に保存した。大きなうす黄色の結晶が出たので、吸引濾過・乾燥し大きな薄黄色の結晶4.06g(9.0ミリモル)を得た。IR、¹H-NMR測定の結果、このものは、9-トリフェニルシリルオキシアントラセンであることが分かった。原料アントロンに対する単離収率は45モル%であった。

20

【0104】

(1) 融点：149 - 150

(2) IR (KBr, cm^{-1}): 3052, 1622, 1590, 1558, 1430, 1412, 1360, 1280, 1174, 1117, 898, 878, 782, 732, 710, 622, 504.

(3) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.06 - 7.16 (m, 3H), 7.26 - 7.48 (m, 12H), 7.62 - 7.76 (m, 4H), 7.83 - 7.93 (m, 2H), 8.04 (s, 1H), 8.05 - 8.14 (m, 2H).

30

【0105】

(合成実施例6) 1,3-ビス(9-アントリルオキシ)テトライソプロピルジシロキサンの合成(化合物F)

攪拌機、温度計付きの200mlの三口フラスコにアントロン1.94g(10ミリモル)のトルエン15mlスラリーを仕込み、次いで1,3-ジクロロテトラ(イソプロピル)ジシロキサン1.26g(4ミリモル)を加えた。該溶液にトリエチルアミン1.0g(10ミリモル)のトルエン2g溶液を加えた。反応液の色が濃くなり、直ぐにトリエチルアミンの塩酸塩の結晶が析出し、ゲル状となった。50のオイルバスに浸漬し、4時間攪拌後、水15ml加え良く攪拌した。トリエチルアミンの塩酸塩が溶けた。さらにトルエン層を水12mlで2回洗浄し、最後にトルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。翌日、該溶液を自然濾過して得られたカーキ色の溶液を濃縮し、無色の結晶を析出させた。このものを、吸引濾過・乾燥し薄黄色の結晶1.28g(2ミリモル)を得た。IR、¹H-NMR測定の結果、このものは、1,3-ビス(9-アントリルオキシ)テトライソプロピルジシロキサンであることが分かった。原料1,3-ジクロロテトラ(イソプロピル)ジシロキサンに対する単離収率は50モル%であった。

40

【0106】

(1) 融点：122 - 124

50

(2) IR (KBr, cm^{-1}): 3050, 2950, 2870, 1622, 1558, 1416, 1358, 1110, 1046, 896, 872, 800, 780, 738, 700, 622, 558.

(3) ^1H -MNR (400 MHz, CDCl_3): 1.00 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 12H), 1.24 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 12H), 1.39 - 1.40 (m, 4H), 7.24 - 7.30 (m, 4H), 7.35 - 7.41 (M, 4H), 7.94 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 4H), 8.12 (s, 2H), 8.56 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 4H).

【0107】

(光硬化性シリコーン組成物の硬化テスト)

(評価実施例1) 光重合増感剤として9-トリメチルシリルオキシアントラセンを用いた例

光硬化性シリコーンとしてエポキシ変性シリコーン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製UV-9300)100部に対し、4-イソプロピルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.3部と合成実施例1と同様の方法で合成した9-トリメチルシリルオキシアントラセン(化合物A)0.2部を加え、光硬化性シリコーン組成物を調製した。該組成物の調製に際して、9-トリメチルシリルオキシアントラセンは、UV-9300に速やかに溶解した。次に、該組成物をポリエステルフィルム(東レ製ルミラー)の上にパーコーターを用いて膜厚が12ミクロンになるように塗布した。ついで、表面からサンダー社製紫外線LEDを用いて光照射した。照射光の中心波長は395nmで照射強度は3mW/cm²である。べたつき(タック)がなくなるまでの光照射時間「タック・フリー・タイム」は2秒であった。

【0108】

(評価実施例2) 光重合増感剤として9-ジメチルオクチルシリルオキシアントラセンを用いた例

光硬化性シリコーンとしてエポキシ変性シリコーン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製UV-9300)100部に対し、4-イソプロピルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.3部と合成実施例2と同様の方法で合成した9-ジメチルオクチルシリルオキシアントラセン(化合物B)0.2部を加え、光硬化性シリコーン組成物を調製した。当該化合物Bも化合物Aと同様にUV-9300に速やかに溶解した。該組成物をポリエステルフィルム(東レ製ルミラー)の上にパーコーターを用いて膜厚が12ミクロンになるように塗布した。ついで、表面からサンダー社製紫外線LEDを用いて光照射した。照射光の中心波長は395nmで照射強度は3mW/cm²である。べたつき(タック)がなくなるまでの光照射時間「タック・フリー・タイム」は1秒であった。

【0109】

(評価実施例3) 光重合増感剤として9-ジメチルフェニルシリルオキシアントラセンを用いた例

光硬化性シリコーンとしてエポキシ変性シリコーン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製UV-9300)100部に対し、4-イソプロピルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.3部と合成実施例3と同様の方法で合成した9-ジメチルフェニルシリルオキシアントラセン(化合物C)0.2部を加え、光硬化性シリコーン組成物を調製した。当該化合物Cも化合物Aと同様にUV-9300に速やかに溶解した。該組成物をポリエステルフィルム(東レ製ルミラー)の上にパーコーターを用いて膜厚が12ミクロンになるように塗布した。ついで、表面からサンダー社製紫外線LEDを用いて光照射した。照射光の中心波長は395nmで照射強度は3mW/cm²である。べたつき(タック)がなくなるまでの光照射時間「タック・フリー・タイム」は1秒であった。

【0110】

(評価実施例4) 光重合増感剤として9-トリエチルシリルオキシアントラセンを用いた例

10

20

30

40

50

光硬化性シリコーンとしてエポキシ変性シリコーン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製UV-9300）100部に対し、4-イソプロピルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.3部と合成実施例4と同様の方法で合成した9-トリエチルシリルオキシアントラセン（化合物D）0.2部を加え、光硬化性シリコーン組成物を調製した。当該化合物Dも化合物Aと同様にUV-9300に速やかに溶解した。該組成物をポリエステルフィルム（東レ製ルミラー）の上にパーコーターを用いて膜厚が12ミクロンになるように塗布した。ついで、表面からサンダー社製紫外線LEDを用いて光照射した。照射光の中心波長は395nmで照射強度は3mW/cm²である。べたつき（タック）がなくなるまでの光照射時間「タック・フリー・タイム」は2秒であった。

10

【0111】

（評価実施例5）光重合増感剤として9-トリフェニルシリルオキシアントラセンを用いた例

光硬化性シリコーンとしてエポキシ変性シリコーン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製UV-9300）100部に対し、4-イソプロピルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.3部と合成実施例5と同様の方法で合成した9-トリフェニルシリルオキシアントラセン（化合物E）0.2部を加え、光硬化性シリコーン組成物を調製した。当該化合物Eも化合物Aと同様にUV-9300に速やかに溶解した。該組成物をポリエステルフィルム（東レ製ルミラー）の上にパーコーターを用いて膜厚が12ミクロンになるように塗布した。ついで、表面からサンダー社製紫外線LEDを用いて光照射した。照射光の中心波長は395nmで照射強度は3mW/cm²である。べたつき（タック）がなくなるまでの光照射時間「タック・フリー・タイム」は1秒であった。

20

【0112】

（評価実施例6）光重合増感剤として1,3-ビス（9-アントリルオキシ）テトライソプロピルジシロキサンを用いた例

光硬化性シリコーンとしてエポキシ変性シリコーン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製UV-9300）100部に対し、4-イソプロピルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.3部と合成実施例6と同様の方法で合成した1,3-ビス（9-アントリルオキシ）テトライソプロピルジシロキサン（化合物F）0.2部を加え、光硬化性シリコーン組成物を調製した。当該化合物Fも化合物Aと同様にUV-9300に速やかに溶解した。該組成物をポリエステルフィルム（東レ製ルミラー）の上にパーコーターを用いて膜厚が12ミクロンになるように塗布した。ついで、表面からサンダー社製紫外線LEDを用いて光照射した。照射光の中心波長は395nmで照射強度は3mW/cm²である。べたつき（タック）がなくなるまでの光照射時間「タック・フリー・タイム」は1秒であった。

30

【0113】

（評価比較例1）

9-トリメチルシリルオキシアントラセンを添加しないこと以外は評価実施例1と全く同様に光硬化性シリコーン組成物を調製し、紫外線LED（395nm、照射強度3mW/cm²）を照射して硬化時間を求めたが、組成物は300秒たっても硬化しなかった。

40

【0114】

（評価比較例2）

9-トリメチルシリルオキシアントラセンを9,10-ジプトキシアントラセンとした以外は評価実施例1と全く同様に光硬化性シリコーン組成物を調製し、紫外線LED（395nm、照射強度3mW/cm²）を照射して硬化時間を求めたところ、べたつき（タック）がなくなるまでの光照射時間「タック・フリー・タイム」は4秒であった。

【0115】

なお、当該光硬化性シリコーン組成物を調製する際に、9,10-ジプトキシアントラセンは、UV-9300に対して溶解度が低くかつ溶解速度が極端に遅く、組成物を調製す

50

るのに長時間を要した。

【0116】

(評価実施例1)～(評価実施例6)並びに(評価比較例1)及び(評価比較例2)の結果を表1にまとめる。

【0117】

【表1】

	重合性化合物 (重量部)	光重合開始剤 (重量部)	光重合増感剤 (重量部)	タックフリータイム (秒)
評価実施例1	エポキシ変性シリコーン UV-9300 (100部)	4-イソプロピルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート (0.3部)	化合物A (0.2部)	2
評価実施例2			化合物B (0.2部)	1
評価実施例3			化合物C (0.2部)	1
評価実施例4			化合物D (0.2部)	2
評価実施例5			化合物E (0.2部)	1
評価実施例6			化合物F (0.2部)	1
評価比較例1			無し	300以上
評価比較例2			DBA (0.2部)	4

10

20

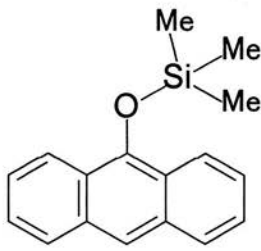
DBA: 9, 10-ジブトキシアントラセン

【0118】

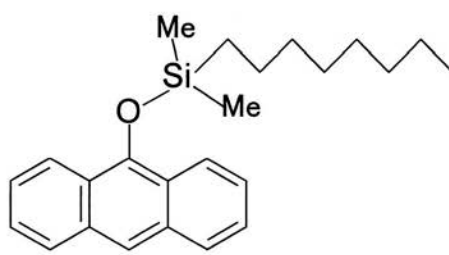
なお、表1中の光重合増感剤としての化合物A～Fは以下の化学構造式の化合物である。

【0119】

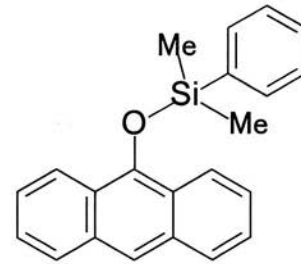
【化 1 6】



化合物 A

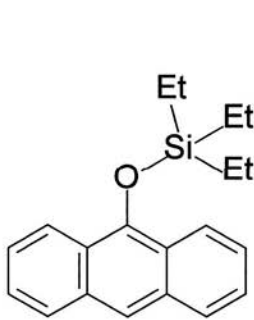


化合物 B

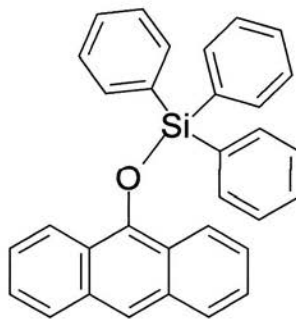


化合物 C

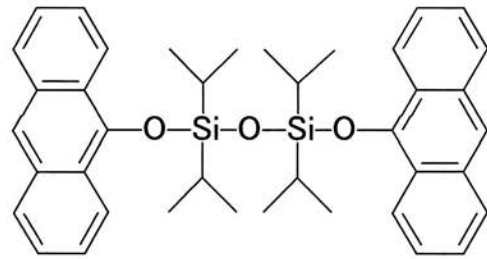
10



化合物 D



化合物 E



化合物 F

20

【 0 1 2 0 】

評価実施例 1 から 6 と評価比較例 1 を比較することにより明らかなように、本発明の 9 - シリルオキシアントラセン化合物はエポキシ変性シリコーンの光重合に際して、光重合増感剤としての極めて優れた効果を有していることがわかる。更に、評価比較例 2 との比較では、市販光重合増感剤である 9, 10 - ジブトキシアントラセンを光重合増感剤として含有する光硬化性シリコーン組成物（評価比較例 2）に比べて、本発明の 9 - シリルオキシアントラセン化合物を光重合増感剤とした場合、その硬化時間は半減しており、9 - シリルオキシアントラセン化合物が公知の光重合増感剤である 9, 10 - ジブトキシアントラセンに比べてより活性な光重合増感剤であることがわかる。

30

【 0 1 2 1 】

(溶解度試験)

9 - シリルオキシアントラセン化合物及び公知の光重合増感剤である 9, 10 - ジブトキシアントラセンのエポキシ変性シリコーン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製 UV 9 3 0 0）に対する室温（20）の溶解度測定結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 2 】

【表 2】

	重合性化合物に対する溶解度 (g/100g UV-9300)
化合物 A	1.4
化合物 B	12.0
化合物 C	1.0
化合物 D	6.0
DBA	0.2

10

【0123】

表 2 から明らかなように、本発明の 9 - シリルオキシアントラセン化合物は、一般的光重合増感剤である 9 , 10 - ジプトキシアントラセンに比べてエポキシ変性シリコーンに対し高い溶解度を示すことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0124】

本発明の 9 - シリルオキシアントラセン化合物を光重合増感剤として含有する光硬化性シリコーン組成物は光 (UV、可視光) の照射によって短時間で硬化し、かつ溶剤が不要であるなど、環境上有利な効果を有し、ラベル、シールなどの剥離紙、樹脂成形などに使用される工程紙、粘着テープなどの背面処理などに使用することができる。

20