

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5141907号  
(P5141907)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C08F</b>	<b>20/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 20/20
<b>C07C</b>	<b>69/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 69/54 C S P B
<b>G02B</b>	<b>1/04</b>	<b>(2006.01)</b>	G02B 1/04
<b>G03H</b>	<b>1/02</b>	<b>(2006.01)</b>	G03H 1/02

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-317759 (P2008-317759)	(73) 特許権者	000199795 川崎化成工業株式会社
(22) 出願日	平成20年12月13日(2008.12.13)		神奈川県川崎市川崎区駅前本町12番1
(65) 公開番号	特開2010-138331 (P2010-138331A)	(74) 代理人	100152928 弁理士 草部 光司
(43) 公開日	平成22年6月24日(2010.6.24)	(72) 発明者	岡部 明弘 神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1 号 川崎化成工業株式会社内
審査請求日	平成23年11月22日(2011.11.22)	(72) 発明者	横山 修司 神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1 号 川崎化成工業株式会社内
		(72) 発明者	檜森 俊一 神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1 号 川崎化成工業株式会社内

最終頁に続く

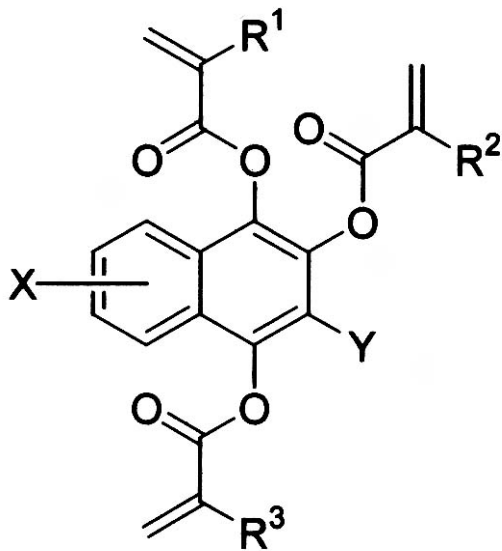
(54) 【発明の名称】 1, 2, 4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物及びそれら含有する光ラジカル重合組成物並びにその重合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で示される1, 2, 4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物。

## 【化 1】



(1)

10

(一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一であっても異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、X、Yは同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基のいずれかを示す。)

20

## 【請求項 2】

請求項 1 に示す 1, 2, 4 - トリ (メタ) アクリロイルオキシナフタレン化合物及び光ラジカル重合開始剤を含有する光ラジカル重合性組成物。

## 【請求項 3】

請求項 2 に示す光ラジカル重合性組成物を重合してなる重合物。

## 【請求項 4】

請求項 3 に示す重合物を含有する高屈折材料。

## 【請求項 5】

1, 2, 4 - トリヒドロキシナフタレン化合物を (メタ) アクリル化することよりなる請求項 1 に記載の 1, 2, 4 - トリ (メタ) アクリロイルオキシナフタレン化合物の製造方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、1, 2, 4 - トリ (メタ) アクリロイルオキシナフタレン化合物、その製造法、及び 1, 2, 4 - トリ (メタ) アクリロイルオキシナフタレン化合物を含有する光ラジカル重合性組成物並びにその重合物に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、光学分野においてガラス代替材料としてプラスチックが盛んに用いられている。たとえば、ポリカーボネートやポリメチルメタクリレート等がよく知られている。これらプラスチック材料は、軽量性、安全性、意匠性を有している反面、屈折率の面では無機ガラスより低く、分厚くなりやすいという欠点がある。そこで、近年、高屈折率を有するプラスチック材料に対する要望が高くなってきている。特に、高屈折率プラスチック材料の光学用物品への進出は著しく、液晶ディスプレイ用パネル、カラーフィルター、眼鏡レンズ

50

、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、TFT用のプリズムレンズシート、非球面レンズ、光ディスク、ホログラム、光ファイバー、光道波路等への検討が盛んに行われている。

【0003】

プラスチックの屈折率とその原料となるモノマーの屈折率とは正の相関関係にあり、高屈折率のプラスチックを得るためには高分子を構成するモノマー部分が高屈折率を有するものであることが必要である。

【0004】

モノマーとしての有機化合物の屈折率を高くする方法としては、分子構造中にハロゲン原子（フッ素を除く）や硫黄原子さらには芳香環を導入することが有用であることは既に良く知られている。たとえば、ハロゲン原子の有する高い固有屈折率を利用し、ビフェニル環にハロゲン原子を導入した高屈折率重合体が報告されている（特許文献1）。しかし、ハロゲン化によって、耐光性が著しく劣化し、また、高比重であるという欠点があった。又ハロゲン以外に高い固有屈折率を有する硫黄原子を有する単量体組成物も報告されている（特許文献2）。しかし、これらは高い屈折率、優れた耐衝撃性を有するものの、得られたポリマーの耐光性が著しく劣り、硫黄特有の不快感が問題となる欠点があった。また、これらを用いたプラスチックが廃棄物として処理されるとき、有害なガスや化合物を生じることが懸念される。

10

【0005】

一方、芳香環の導入に関してはこれまで、ベンゼン環、ビフェニル環を有する高屈折率材料が知られており、これらは、軽く透明性にすぐれ、バランスの良い高屈折率材料となる（特許文献3等）。しかし、ベンゼン環を用いた場合、モノマーの屈折率として1.54を超えるものを得ることは困難であった。また、ビフェニル環を用いた場合は、ベンゼン環のモノマーに比べ、吸収が長波長側にシフトし、光硬化の場合には開始剤とUV吸収が重なるため、光開始効率が低下するという問題点があった。また、さらに高い屈折率を得るため、芳香族を含む多環化合物であるアントラセン環、フルオレン環の導入も検討されている（特許文献4）。また、アントラセン基やフルオレン基等芳香環を含む多環化合物基を高分子反応によりポリマーに導入する試みもなされている（特許文献5）。

20

【0006】

しかしながら、アントラセン環やフルオレン環の導入により比較的高い屈折率をもつポリマーが得られるが、フルオレン環を導入した場合は、紫外領域に吸収があり、光照射により着色しやすくなり、耐光性に問題が出てくる。またアントラセン環を導入した場合はアントラセン環が蛍光を発するため、光学材料分野での適用は困難である等の問題がある。

30

【0007】

透明性という観点から、アクリル系の高屈折樹脂が眼鏡用レンズ、眼内レンズや液晶ディスプレイ用パネル、カラーフィルター保護膜などとして検討されている（特許文献6, 7, 8）。しかし、屈折率が十分でなかったり、フルオレン系のアクリレートのように粘度が高すぎて扱い難いという欠点がある。

【0008】

また、アクリル系の樹脂の合成に用いられるアクリレートのうちで、モノアクリレートは重合して線状の重合体となるため主に主剤として用いられ、これらの主剤からなる線状の重合体を架橋させる架橋剤として、多官能アクリレート、特に三官能アクリレートが用いられるが、この種の三官能アクリレートのなかで、屈折率が高いモノマーはきわめて限られる。たとえば、トリメチロールプロパントリアクリレートは $n_D = 1.472$ 、ペンタエリスリトールトリアクリレートもその $n_D = 1.480$ といずれも屈折率が1.5に達するものはない。

40

【0009】

高屈折率が期待される芳香環を含んだ多官能アクリレートになると、エトキシ化(3)ビスフェノールAジアクリレート、フルオレン骨格をもつジアクリレートなどが知られているが、いずれも二官能アクリレートであり、芳香族骨格を持ちかつ架橋効率の高いトリア

50

クリレートとなると、工業的に入手可能なものはほとんど知られていない。

【0010】

一方、ナフタレン環を導入することにより高い屈折率が期待できることから、骨格にナフタレン化合物を含むアクリレート合物についても、近年、そのモノクリレート体、ジアクリレート体について報告がなされている（特許文献9, 10）。しかしながら、これらのナフタレン化合物を含むアクリレートは380nm以下の波長の光線で光重合させた場合、ナフタレン化合物が分解を起こすためと推測されるが、光硬化が遅くなるという問題があり、UVランプとして最も一般的な高圧水銀ランプを用いることができないという問題があった。そのため、従来は、400nm付近の波長を含む紫外LEDランプなどにより、イルガキュア819やダロキュアTPO（イルガキュア、ダロキュアはチバスペシャルティケミカルズ社の登録商標）等のホスフィンオキサイド系の光重合開始剤を用い光硬化させている（特許文献10）。しかしながら、LEDランプなどは、まだまだ一般的ではなく、また大型の装置を作成し難いという欠点を有し、ホスフィンオキサイド系の光重合開始剤は、環境に良くないリン化合物を含有しており高価であるという欠点を有する。

10

【0011】

【特許文献1】特開平05-170702号公報

【特許文献2】特開2002-20433号公報

【特許文献3】特開2003-064296号公報

【特許文献4】特開2004-083855号公報

【特許文献5】特開2006-312709号公報

【特許文献6】特開2003-144538号公報

【特許文献7】特開2003-049037号公報

【特許文献8】特開平06-220131号公報

【特許文献9】特開2001-276587号公報

【特許文献10】特開2008-81682号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

よって、高屈折率を有する芳香族多環化合物であり、ビフェニル基、アントラセン基やフルオレン基にみられるような紫外域の吸収や蛍光の問題が無く透明性にすぐれ、かつ、一般的で最も広く用いられている高圧水銀ランプなどの光源で重合可能であり、光重合開始剤も特殊な開始剤を用いなくとも重合可能である三官能性ラジカル重合性化合物及びその化合物を含む重合性組成物の開発が望まれている。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、ナフタレン化合物の構造と光重合性に関して鋭意検討した結果、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン化合物を還元し、ついで、(メタ)アクリル化することにより得られる、三官能アクリレートである1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物が380nm以下の波長でも容易に重合することから、ヒドロキシフェニルケトン系のような一般的な光重合開始剤を用いることができ、また一般的で最も広く用いられている高圧水銀ランプなどの光源を用いた工業的に有利なUV硬化装置を使えること、さらに、得られた重合物が高い屈折率を有していること、さらにはこのものが三官能アクリレートであることから架橋剤として使用できることを見出し、本発明を完成させた。

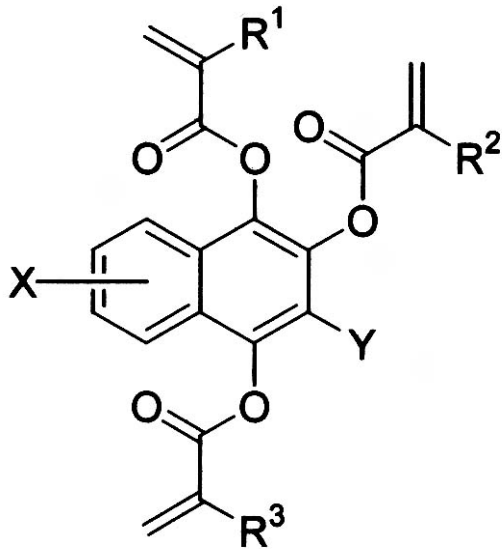
40

【0014】

第1発明では、下記の一般式(1)で示される1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物を提供する。

【0015】

## 【化 1】



(1)

10

## 【0016】

(一般式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同一であっても異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、 $X$ 、 $Y$ は同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基のいずれかを示す。)

20

## 【0017】

第2発明では、一般式(1)に示す1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物及び光ラジカル重合開始剤を含有する光ラジカル重合性組成物。

## 【0018】

第3発明では、上記光ラジカル重合性組成物を重合してなる重合物を提供する。

## 【0019】

第4発明では、上記重合物を含有する高屈折材料を提供する。

## 【0020】

第5発明では、1,2,4-トリヒドロキシナフタレン化合物を(メタ)アクリル化することよりなる一般式(1)に記載の1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物の製造方法を提供する。

30

## 【0021】

本発明において、(メタ)アクリル化とは、アクリル化またはメタクリル化を表し、(メタ)アクリロイルとは、アクリロイルまたはメタクリロイルを表す。

## 【発明の効果】

## 【0022】

本発明の1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物は新規な化合物であり、光ラジカル重合開始剤を用いることにより、高圧水銀ランプにより容易に光硬化する。さらに、本発明の1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物を重合して得られるポリマーは、高い屈折率を示す工業的に有用な化合物である。

40

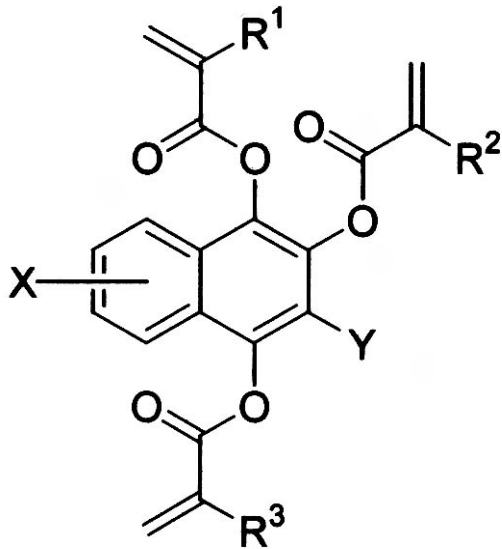
## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0023】

本発明の1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物は一般式(1)に記載の構造を有する化合物であって、一般式(1)に於いて、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同一であっても異なってもよく、水素原子又はメチル基を示し、 $X$ 、 $Y$ は同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基のいずれかを示す。

## 【0024】

## 【化2】



(1)

10

## 【0025】

一般式(1)中、X又はY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、n-ブチル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨード原子が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基等が挙げられる。

20

## 【0026】

一般式(1)に示す1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物としては、次のものが挙げられる。すなわち、1,2,4-トリアクリロイルオキシナフタレン、1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレン、さらには、ナフタレン環の3位にメチル基が置換した、3-メチル-1,2,4-トリアクリロイルオキシナフタレン、3-メチル-1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレン、またさらには、ナフタレン環の3位に塩素原子が置換した、3-クロロ-1,2,4-トリアクリロイルオキシナフタレン、3-クロロ-1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレン、またさらには、ナフタレン環の3位にメトキシ基が置換した、3-メトキシ-1,2,4-トリアクリロイルオキシナフタレン、3-メトキシ-1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレン等である。また、ナフタレン環の6位にメチル基が置換した、6-メチル-1,2,4-トリアクリロイルオキシナフタレン、6-メチル-1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレン、またさらには、ナフタレン環の6位に塩素原子が置換した、6-クロロ-1,2,4-トリアクリロイルオキシナフタレン、6-クロロ-1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレン等が挙げられる。

30

## 【0027】

これらの化合物のうち、特に好ましいものとしては、1,2,4-トリアクリロイルオキシナフタレン、1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレンが挙げられる。

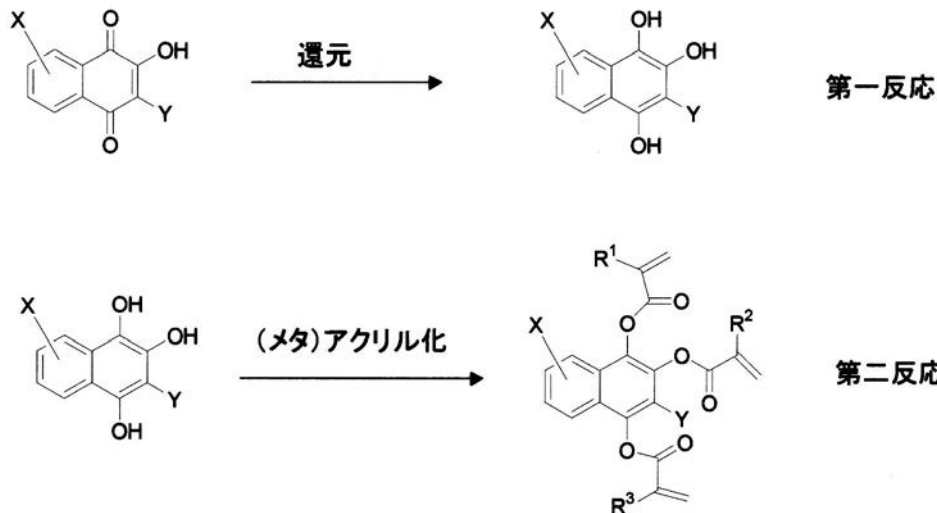
40

## 【0028】

本発明のトリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物は2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン化合物を還元し、1,2,4-トリヒドロキシナフタレン化合物となす第一反応と、得られた1,2,4-トリヒドロキシナフタレン化合物を塩化アクリロイル又は塩化メタクリロイルなどと反応させる第二反応からなる。

## 【0029】

## 【化3】



10

## 【0030】

第一反応において、2 - ヒドロキシ - 1 , 4 - ナフトキノン化合物が還元されることにより対応する 1 , 2 , 4 - トリヒドロキシナフタレン化合物が得られる。

## 【0031】

用いられる 2 - ヒドロキシ - 1 , 4 - ナフトキノン化合物としては、例えば、次のような化合物が挙げられる。すなわち、2 - ヒドロキシ - 1 , 4 - ナフトキノン、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノン、2 - ヒドロキシ - 3 - クロル - 1 , 4 - ナフトキノン、2 - ヒドロキシ - 6 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノン、2 - ヒドロキシ - 6 - クロル - 1 , 4 - ナフトキノン等である。

20

## 【0032】

第一反応において使用する還元剤としては、特にケトン基を還元するものであれば良く、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、亜ジチオン酸ナトリウム、過酸化チオ尿素等が用いられる。これら還元剤は 2 - ヒドロキシ - 1 , 4 - ナフトキノン化合物に対して化学当量の 2 倍以上、8 倍以下を添加する。通常は化学当量の 2 倍から 4 倍である。2 倍未満では、未反応が残り、8 倍を超えて添加しても、添加に見合う効果は得られず、逆に副反応を起こす可能性があり好ましくない。

30

## 【0033】

第一反応において使用する溶媒としては、とくに種類を選ばないが、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのようなアミド系溶媒、メタノール、エタノールのようなアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル系溶媒が好適に用いられる。用いる還元剤にもよるが、還元反応の反応温度は通常 0 以上、120 以下で行われる。より好ましくは、40 以上、80 以下である。0 未満の場合には反応が遅く、また 120 を超えると副反応がおきやすく、製品の純度が低下する。反応時間は、0.5 時間から 3 時間、通常 1 時間で還元は終了する。得られた、1 , 2 , 4 - トリヒドロキシナフタレン化合物は、通常単離せずに、次の第一反応である (メタ) アクリル化反応に用いる。

40

## 【0034】

第一反応においては、貴金属を触媒とする水素還元も実施可能である。使用可能な貴金属触媒としては、パラジウム担持活性炭、パラジウム担持アルミナ、白金担持活性炭が挙げられる。特に、5 重量% のパラジウムを担持したパラジウム / カーボンが好適に用いられる。2 - ヒドロキシ - 1 , 4 - ナフトキノン化合物に対する貴金属触媒の添加量は、通常 0.01 重量% から 5 重量%、より好ましくは 0.2 重量% から 2 重量% の間である。触媒の添加量が 0.01 重量% 未満の場合には水素化速度が遅く、5 % 重量を超える量添加しても添加に見合う効果は得られず、副反応で芳香環の水素化が併発する可能性があり好

50

ましくない。

【0035】

使用する溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、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が挙げられる。溶媒中の2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン化合物の濃度は、溶媒に対する溶解度によるが、通常1重量%から20重量%程度である。水素の圧力は、通常0.001MPaから1MPa程度である。反応時間は1時間から3時間程度である。水素還元終了後、触媒を濾別して除き、濾液を次の第一反応である(メタ)アクリル化反応に用いる。

【0036】

第二反応においては、塩基存在下、または塩基非存在下、1,2,4-トリヒドロキシナフタレン化合物が(メタ)アクリル化されることにより対応する1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物が得られる。使用される(メタ)アクリル化剤としては、塩化アクリロイル、塩化メタクリロイル、無水アクリル酸、無水メタクリル酸等が挙げられる。

【0037】

第二反応の原料として用いられる1,2,4-トリヒドロキシナフタレン化合物としては、例えば、1,2,4-トリヒドロキシナフタレン、3-メチル-1,2,4-トリヒドロキシナフタレン、3-クロロ-1,2,4-トリヒドロキシナフタレン、3-メトキシ-1,2,4-トリヒドロキシナフタレン、6-メチル-1,2,4-トリヒドロキシナフタレン、6-クロロ-1,2,4-トリヒドロキシナフタレン、6-メトキシ-1,2,4-トリヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

【0038】

第二反応で使用される塩基としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、 $\delta$ -ピコリン、 $\epsilon$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、ピペリジン等が挙げられる。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンのような芳香族系溶媒、塩化メチレン、ジクロロエタン、ジクロロエチレンのようなハロゲン化炭素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン系溶媒、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドのようなアミド系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンのようなエーテル系溶媒が好適に用いられる。トリヒドロキシナフタレン化合物に対する塩化アクリロイル、塩化メタクリロイル、無水アクリル酸又は無水メタクリル酸等の添加量は3モル倍から4モル倍、好ましくは3モル倍から3.3モル倍である。ただし、当該(メタ)アクリル化反応において、(メタ)アクリル化剤が少ない条件で反応しても、未反応や中間体のモノ(メタ)アクリロイルオキシ体、ジ(メタ)アクリロイルオキシ体と目的物である1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシ体の分離は容易であることから、(メタ)アクリル化剤が3モル倍より少ない条件で反応しても純度の高い1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物を得ることができる。

【0039】

反応温度は0 から80、好ましくは0 から20 である。反応時間は15分から60分程度である。たとえば(メタ)アクリル化剤として塩化アクリロイル又は塩化メタクリロイルを用いた場合は、反応終了後、水またはメタノールを加えて未反応の塩化アクリロイル又は塩化メタクリロイルを水和した後、塩酸塩を濾過して除去し、次いで濾液に水を添加して晶析し、析出した結晶を濾過して黄白色粉末を得る。さらに、例えば、塩化メチレンとメタノールの混合溶媒で再結晶し、白黄色の結晶を得ることが出来る。得られた化合物の同定は、 $^1\text{H NMR}$ スペクトル、 $\text{IR}$ スペクトル、 $\text{Mass}$ スペクトルを用いて行い、トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物であることを確認した。

【0040】

かくして得られた1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物は、ラジカル重合開始剤を用いることにより、ラジカル重合し、重合物とすることができる。ラ

10

20

30

40

50

ジカル重合開始剤としては、熱ラジカル重合開始剤及び光ラジカル重合開始剤を用いることができる。

【0041】

熱ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物やアゾ系化合物等のどちらでも使用可能である。有機過酸化物としては、例えば *t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート類等のパーオキシエステル類、1,1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類、ラウロイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類等を挙げることができる。またアゾ系化合物の開始剤としては、例えば 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルや、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビ(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)等のアゾニトリル類を挙げることができる。

10

【0042】

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-イソプロピルチオキサントン、2-*t*-ブチルアントラキノン等が挙げられる。実際の工業製品としてはチバスペシャリティケミカルズ社製のイルガキュア651、イルガキュア184、ダロキュア1173、イルガキュア907、イルガキュア369が挙げられる(イルガキュア、ダロキュアはチバスペシャリティケミカルズ社の登録商標)。

20

【0043】

紫外線や可視光線等の活性エネルギー線による光ラジカル重合は、硬化が速く、特に本発明の化合物を光学用途に用いる場合は、光ラジカル重合が好ましい。

【0044】

本発明の1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物及び上記光ラジカル重合開始剤を混合することにより光ラジカル重合性組成物を調製することができる。

30

【0045】

本発明の光ラジカル重合性組成物において、本発明の1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物を単独でホモポリマーとして重合させることもできるが、本発明の1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物とともに本発明の1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物以外のラジカル重合性化合物を加えて共重合性の光ラジカル重合性組成物とすることも出来る。このラジカル重合性化合物としては、例えば、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートポリエステルアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、ポリオールアクリレート、ポリエーテルアクリレート、シリコーン樹脂アクリレート、イミドアクリレートさらには、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、*p*-トリルアクリレート、*p*-トリルメタクリレート、*m*-トリルアクリレート、*m*-トリルメタクリレート、*o*-トリルアクリレート、*o*-トリルメタクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、4-フェノキシフェニルアクリレート、4-フェノキシフェニルメタクリレート、2-フェノキシフェニルアクリレート、2-フェノキシフェニルメタクリレート等が挙げられる。

40

【0046】

本発明の1,2,4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物以外のラジカル

50

重合性化合物として、フェノキシエチルアクリレートなどのモノアクリレート体を用いた共重合性の光ラジカル重合性組成物の場合は、本発明の1, 2, 4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物が架橋剤として作用し、重合物の硬度などの物性を改善するとともに、屈折率を高めるという効果も発揮する。また、本発明の1, 2, 4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物は、1, 4-ジ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物などのジアクリレート化合物に比べ、モノアクリレート化合物への高い相溶性を有し、光ラジカル重合性組成物の調製の簡便さという点においても架橋剤として有用な化合物である。

【0047】

これらのラジカル重合性化合物に対する本発明のトリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物の添加比率は、用いるラジカル重合性化合物に対するトリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物の溶解度にもよるが、通常10%以上が好ましい。10%未満の場合、本発明のトリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物の添加による屈折率の上昇等の当該重合物の性能向上効果を十分発揮することができないため好ましくない。

10

【0048】

光ラジカル重合開始剤の添加濃度は、本発明のトリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物および必要に応じて併用されるラジカル重合性化合物の合計重量に対して0.1~5重量%の範囲から選ばれ、好ましくは0.5~2重量%である。0.1重量%より少ないと重合速度が遅く、5重量%より多いと重合物の物性が悪化するので好ましくない。

【0049】

本発明の光ラジカル重合性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、希釈剤、着色剤、有機又は無機の充填剤、レベリング剤、界面活性剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤、滑剤、可塑剤等の各種樹脂添加剤を配合してもよい。

20

【0050】

当該光ラジカル重合性組成物の重合はフィルム状で行うことも出来るし、塊状に硬化させることも可能である。フィルム状に重合させる場合は、液状の当該重合性組成物をたとえばポリエステルフィルムなどの基材に、たとえばパーコーターなどを用いて膜厚5~300ミクロンになるように塗布する。本発明のトリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物は、薄膜だけでなく厚膜においても容易に重合させることができる。

【0051】

このようにして調製した塗布膜に活性エネルギー線を照射することにより重合させることができる。用いられる光源としては、使用する光ラジカル重合開始剤によって異なるが、250~500nmの波長の活性エネルギー線が用いられる。したがって、上記の波長の活性エネルギー線を照射できる光源として、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、UV-LED、青色LED、白色LED等の光源が使用可能である。また、太陽光線を使用することもできる。特に、本発明のトリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物は、UV硬化装置の光源として最も普及している高圧水銀ランプ(波長366nm)をもちいて重合させることができることから、工業的に非常に有用な化合物である。

30

【0052】

光重合の判定は、タック・フリーテスト(指触テスト)に基づいて行った。すなわち、光照射によりフィルム表面の光ラジカル重合性組成物のタック(べたつき)が取れるまでの時間を硬化時間とした。

40

【0053】

このようにして得られた、1, 2, 4-トリ(メタ)アクリロイルオキシナフタレン化合物を重合させて得られるフィルム、シートもしくは塊状物は高い屈折率を示し、またその構造から、紫外線吸収性、高い耐熱性、高硬度、高光沢性等が期待できる工業的に有用なものである。

【0054】

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

50

ではない。特記しない限り、全ての部および百分率は重量基準である。

【実施例】

【0055】

生成物の確認は下記の機器による測定により行った。

(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GSX FT NMR Spectrometer

(4) Massスペクトル：島津製作所社製、質量分析計、型式GCMS-QP5000 10

(5) 屈折率計：エルマー販売社製、型式ER-7MW-H

【0056】

(実施例1) 「1, 2, 4-トリアクリロイルオキシナフタレンの合成」

2-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン10g (0.057モル)、アセトン60ml、5重量%パラジウム担持パラジウム/カーボン0.5gを200mlオートクレーブに仕込み、攪拌下、0.4MPaの圧力で容器内を窒素で3回置換し、反応器を加熱して40に昇温した。その後、攪拌を止めて、0.4MPaの圧力で容器内を水素で3回置換した後、攪拌して水素還元反応を開始した。30分後、容器内の水素を放圧し、0.4MPaの圧力で容器内を窒素で置換し、窒素雰囲気下で5重量%パラジウム担持パラジウム/カーボンを濾過し、1, 2, 4-トリヒドロキシナフタレンのアセトン溶液を得た。 20

【0057】

窒素雰囲気下、滴下ロート、冷却管、温度計を備えた反応器に、上記反応で得た1, 2, 4-トリヒドロキシナフタレンのアセトン溶液を加えた後、攪拌下、塩化アクリロイル17.2g (0.189モル)を添加し、氷水で冷却しながらトリエチルアミン20.9g (0.207モル)を30分かけて滴下した。2時間攪拌後、純水100gを加えて2層に分液させた後、酢酸エチル50mlを加えて抽出した。有機層を純水50gで洗浄し、酢酸エチルを減圧留去し、橙色液体の粗1, 2, 4-トリアクリロイルオキシナフタレン19.1g (粗収率98モル%)を得た。この粗結晶をメタノール10gで加熱溶解したのち冷却することにより晶析し、濾過・乾燥することにより白色結晶の1, 2, 4-トリアクリロイルオキシナフタレン10.9g (収率56モル%)を得た。 30

【0058】

(1) 融点：72-74

(2) IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1753, 1741, 1630, 1604, 1466, 1408, 1375, 1294, 1248, 1196, 1136, 1066, 991, 976, 904, 798, 769.

(3)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): = 6.02, 6.11, 6.12 (dd, 1H $\times$ 3, オレフィン-H<sup>B</sup>,  $J^{AB} = 1.4\text{ Hz}$ ,  $J^{BX} = 10.3\text{ Hz}$ ), 6.29, 6.44, 6.46 (dd, 1H $\times$ 3, オレフィン-H<sup>X</sup>,  $J^{AX} = 17.3\text{ Hz}$ ,  $J^{BX} = 10.3\text{ Hz}$ ), 6.61, 6.72, 6.74 (dd, 1H $\times$ 3, オレフィン-H<sup>A</sup>,  $J^{AB} = 1.4\text{ Hz}$ ,  $J^{AX} = 17.3\text{ Hz}$ ), 7.38 (s, 1H, 芳香環-H<sup>1</sup>), 7.50-7.60 (m, 2H, 芳香環-H<sup>3,4</sup>), 7.84-7.93 (m, 2H, 芳香環-H<sup>2,5</sup>). 40

(4) Massスペクトル (EI-MS) m/z = 338 ( $\text{M}^+$ )

(5) 屈折率 ( $n_D$ ): 1.585

【0059】

(実施例2) 「1, 2, 4-トリメタクリロイルオキシナフタレンの合成」

実施例1と同様に2-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン10g (0.057モル)より合成した1, 2, 4-トリヒドロキシナフタレンのアセトン溶液を、窒素雰囲気下、滴下ロート、冷却管、温度計を備えた反応器に加えた後、攪拌下、塩化メタクリロイル21.0g (0.202モル)を添加し、氷水で冷却しながらトリエチルアミン22.1g (0 50

． 218モル)を30分かけて滴下した。2時間攪拌後、純水100gを加えて2層に分液させた後、酢酸エチル50mlを加えて抽出した。有機層を純水50gで洗浄し、酢酸エチルを減圧留去し、橙色液体の粗1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレン23.4g(粗収率100モル%)を得た。この粗結晶をメタノール10gで加熱溶解したのち冷却することにより晶析し、濾過・乾燥することにより白色結晶の1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレン11.1g(収率51モル%)を得た。

【0060】

(1) 融点: 93 - 94

(2) IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2981, 2962, 2929, 1748, 1734, 1637, 1604, 1510, 1460, 1433, 1379, 1313, 1292, 1267, 1248, 1178, 1115, 1003, 947, 893, 804, 758.

(3)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): = 2.03, 2.10, 2.15 (s, 3H $\times$ 3, メチル基), 5.73 - 5.88 (m, 1H $\times$ 3, オレフィン-H), 6.30 - 6.52 (m, 1H $\times$ 3, オレフィン-H), 7.38 (s, 1H, 芳香環-H<sup>1</sup>), 7.49 - 7.59 (m, 2H, 芳香環-H<sup>3,4</sup>), 7.84 - 7.92 (m, 2H, 芳香環-H<sup>2,5</sup>)

(4) Mass スペクトル (EI-MS)  $m/z = 380$  ( $\text{M}^+$ )

(5) 屈折率 ( $n_D$ ): 1.564

【0061】

(実施例3) 「1,2,4-トリアクリロイルオキシナフタレンの光重合」

実施例1と同様の方法で合成した1,2,4-トリアクリロイルオキシナフタレン100部に対し1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティ社製イルガキュア184)1部を混合し、光ラジカル重合性組成物を調製した。当該光ラジカル性組成物をガラス容器中に仕込み、85のオイルバス中に浸漬して溶融した。得られた融液をポリエステルフィルム(東レ製ルミラー、ルミラーは東レ株式会社の登録商標)の上に膜厚が0.5mmになるように塗布し、その後、窒素雰囲気下、膜を80に保温した状態で、表面に高圧水銀ランプ(波長366nmにおける照射強度が2mW/cm<sup>2</sup>)を照射し重合物を得た。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3分であった。

【0062】

当該重合物の屈折率を測定したところ  $n_D = 1.618$  と高い屈折率を示した。一般にこの種の化合物は重合することにより、元のモノマーより屈折率が高くなることが予想されるが、当該モノマーの屈折率が1.585であることから、当該モノマーが重合していることがこの点においても確認された。

【0063】

(実施例4) 「1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレンの光重合」

実施例2と同様にして合成した1,2,4-トリメタクリロイルオキシナフタレン100部に対し1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティ社製イルガキュア184)1部を混合し、光ラジカル重合性組成物を調製した。当該光ラジカル性組成物をガラス容器中に仕込み、100のオイルバス中に浸漬して溶融した。得られた融液をポリエステルフィルム(東レ製ルミラー)の上に膜厚が0.5mmになるように塗布し、その後、窒素雰囲気下、膜を95に保温した状態で、表面に高圧水銀ランプ(波長366nmにおける照射強度が10mW/cm<sup>2</sup>)を照射し光重合物を得た。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6分であった。

【0064】

当該重合物の屈折率を測定したところ  $n_D = 1.589$  と高い屈折率を示した。当該モノマーの屈折率が1.564であることから、当該モノマーが重合していることがこの点においても確認された。

【0065】

10

20

30

40

50

実施例 3 及び 4 より、本発明の 1, 2, 4 - トリ (メタ) アクリロイルオキシナフタレンは、ヒドロキシフェニルケトン系のような一般的な光重合開始剤を用い、一般的で最も広く用いられている高圧水銀ランプにより容易に重合可能であることが分かる。また、光重合により生成した重合物は高い屈折率を示すことがわかる。

【 0 0 6 6 】

(実施例 5) 「1, 2, 4 - トリメタクリロイルオキシナフタレンとトリメチロールプロパントリアクリレート」の共光重合」

実施例 1 と同様にして合成した 1, 2, 4 - トリアクリロイルオキシナフタレン 20 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 100 部に対し 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバ・スペシャリティ社製イルガキュア 184) 1 部を混合し、光ラジカル重合性組成物を調製した。当該光ラジカル性組成物をガラス容器中に仕込み、60 のオイルバス中に浸漬して溶融した。得られた融液をポリエステルフィルム (東レ製ルミラー) の上に膜厚が 0.5 mm になるように塗布し、その後、窒素雰囲気下、膜を 50 に保温した状態で、表面に高圧水銀ランプ (波長 366 nm における照射強度が 10 mW/cm<sup>2</sup>) を照射し光重合物を得た。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 分であった。

【 0 0 6 7 】

重合物の屈折率を測定したところ  $n_D = 1.545$  であり、トリメチロールプロパントリアクリレート単独の光重合物の屈折率  $n_D = 1.538$  より 0.07 高い値を示した。1, 2, 4 - トリメタクリロイルオキシナフタレンの単独の光重合物の屈折率が  $n_D = 1.589$  であり、トリメチロールプロパントリアクリレート単独の光重合物の屈折率  $n_D = 1.538$  より、0.051 高いことから、トリメチロールプロパントリアクリレートに 1, 2, 4 - トリメタクリロイルオキシナフタレンを 20 重量% 配合した場合の重合物の屈折率が、 $n_D = 1.548$  になると推測される。このことから共重合していることが示唆される。

【 0 0 6 8 】

(比較例 1) 「1, 4 - ジアクリロイルオキシナフタレンとトリメチロールプロパントリアクリレートの光共重合の試み」

1, 4 - ジアクリロイルオキシナフタレン 20 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 100 部に対し 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバ・スペシャリティ社製イルガキュア 184) 1 部を混合し、光ラジカル重合性組成物を調製した。当該光ラジカル性組成物をガラス容器中に仕込み、60 のオイルバス中に浸漬して溶融した。得られた融液をポリエステルフィルム (東レ製ルミラー) の上に膜厚が 0.5 mm になるように塗布し、その後、窒素雰囲気下、膜を 50 に保温した状態で、表面に高圧水銀ランプ (波長 366 nm における照射強度が 10 mW/cm<sup>2</sup>) を 3 分間照射したが、表面が 0.1 mm 程度硬化するだけであった。

【 0 0 6 9 】

(比較例 2) 「4 - メトキシ - 1 - アクリロイルオキシナフタレンとトリメチロールプロパントリアクリレートの光共重合の試み」

4 - メトキシ - 1 - アクリロイルオキシナフタレン 20 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 100 部に対し 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバ・スペシャリティ社製イルガキュア 184) 1 部を混合し、光ラジカル重合性組成物を調製した。当該光ラジカル性組成物をガラス容器中に仕込み、60 のオイルバス中に浸漬して溶融した。得られた融液をポリエステルフィルム (東レ製ルミラー) の上に膜厚が 0.3 mm になるように塗布し、その後、窒素雰囲気下、膜を 50 に保温した状態で、表面に高圧水銀ランプ (波長 366 nm における照射強度が 10 mW/cm<sup>2</sup>) を 6 分間照射したが、組成物が黄色くなるのみで、全く硬化していなかった。

【 0 0 7 0 】

実施例 5 及び比較例 1 及び 2 より、トリメチロールプロパントリアクリレートとの共重合反応において、本発明の 1, 2, 4 - トリメタクリロイルオキシナフタレンは、ヒドロキ

10

20

30

40

50

シフェニルケトン系のような一般的な光重合開始剤を用い、一般的で最も広く用いられている高圧水銀ランプにより容易に共重合可能であることが分かる。また、光重合により生成した重合物はトリメチロールプロパントリアクリレート単独の重合物より高い屈折率を示すことから、共重合における屈折率向上作用があることがわかる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 沼田 繁明

神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1号 川崎化成工業株式会社内

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開2008-081682(JP,A)

特開2007-131780(JP,A)

特開昭50-098341(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00 - 246/00

CA/REGISTRY(STN)