

(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2010-6719

(P2010-6719A)

(43) 公開日 平成22年1月14日 (2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 69/54 (2006.01)	C07C 69/54 C S P Z	4 H O O 6
C07C 67/26 (2006.01)	C07C 67/26	4 J O 1 1
C07C 67/29 (2006.01)	C07C 67/29	
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00 T	
C08F 2/50 (2006.01)	C08F 2/50	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 33 頁) 最終頁に続く		

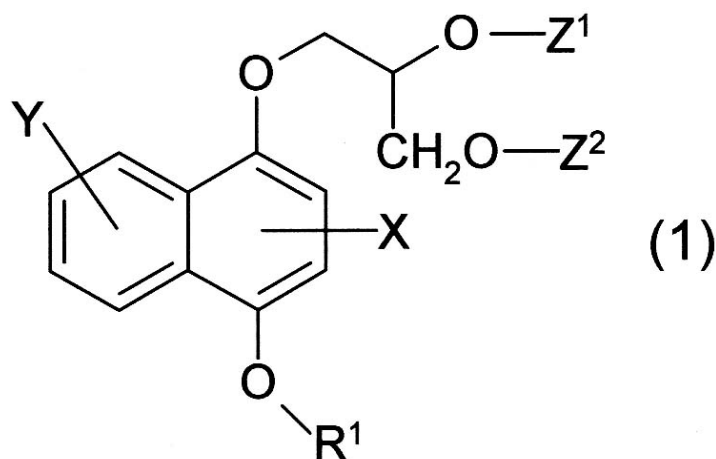
(21) 出願番号	特願2008-165168 (P2008-165168)	(71) 出願人	000199795
(22) 出願日	平成20年6月25日 (2008. 6. 25)		川崎化成工業株式会社
			神奈川県川崎市川崎区駅前本町12番1
		(74) 代理人	100152928
			弁理士 草部 光司
		(72) 発明者	沼田 繁明
			神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1
			号 川崎化成工業株式会社内
		(72) 発明者	横山 修司
			神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1
			号 川崎化成工業株式会社内
		(72) 発明者	内藤 威敏
			神奈川県川崎市川崎区塩浜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, 4-ナフタレンジエーテル誘導体及びその製造方法並びに該1, 4-ナフタレンジエーテル誘導体を含有する光重合性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐昇華性に優れた新規な光重合増感剤及び光重合性組成物を提供すること。

【解決手段】下記一般式(1)の1, 4-ナフタレンジエーテル誘導体。(Z¹及びZ²のいずれか一方が水素原子を、他方は(メタ)アクリロイル基を、R¹は置換基を有してもよいアルキル基を、X及びYは同一又は異なる、水素原子、アルキル基等を示す。)

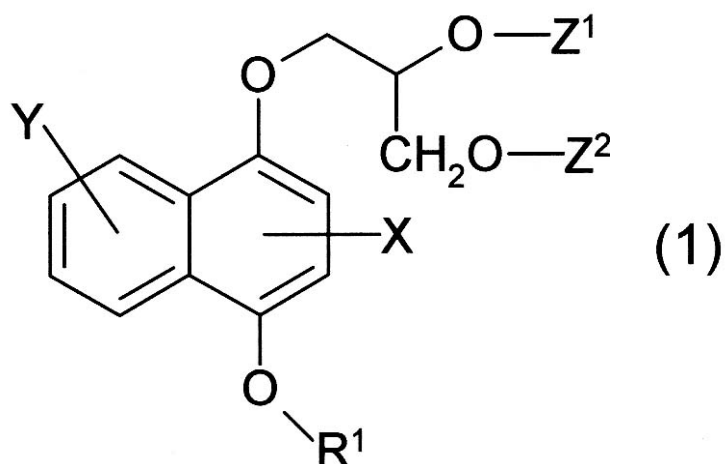


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示される1,4-ナフタレンジエーテル誘導体。

【化1】



10

(一般式(1)において、Z¹及びZ²のいずれか一方が水素原子を示し、他方は(メタ)アクリロイル基を示し、R¹は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基から選ばれる一種又は二種以上の置換基を有してもよいアルキル基を示し、X及びYは同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。)

20

【請求項 2】

一般式(1)において、Z¹が水素原子であり、Z²が(メタ)アクリロイル基である請求項1に記載の1,4-ナフタレンジエーテル誘導体。

【請求項 3】

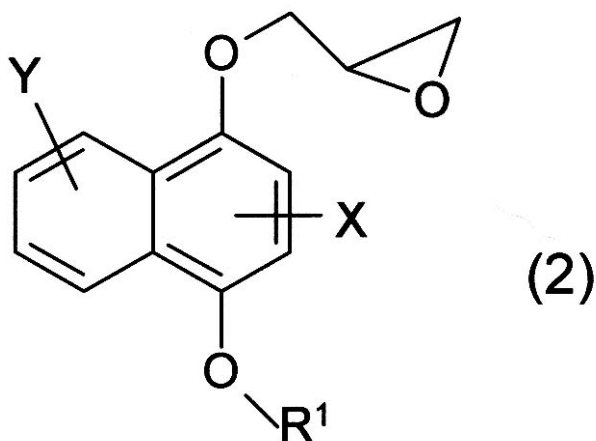
一般式(1)において、Z¹が(メタ)アクリロイル基であり、Z²が水素原子である請求項1に記載の1,4-ナフタレンジエーテル誘導体。

【請求項 4】

下記一般式(2)で示される4-置換-1-グリシジルオキシナフタレン誘導体と、アクリル酸又はメタクリル酸とを反応させることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の1,4-ナフタレンジエーテル誘導体の製造方法。

30

【化2】



40

(一般式(2)において、R¹は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基から選ばれる一種又は二種以上の置換基を有してもよいアルキル基を

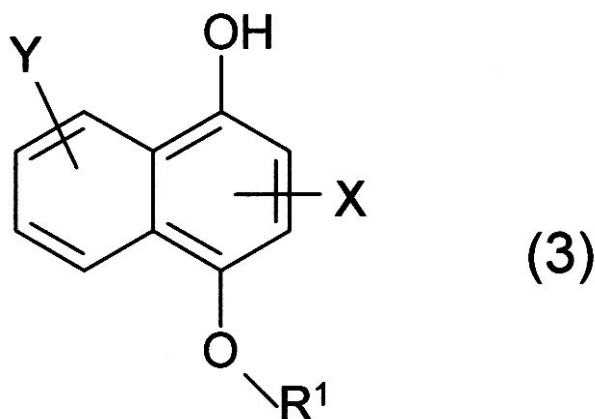
50

示し、X及びYは同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。)

【請求項5】

下記一般式(3)で示される4-置換-1-ナフトール誘導体と、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとを反応させることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の1,4-ナフタレンジエーテル誘導体の製造方法。

【化3】



10

20

(一般式(3)において、R¹は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基から選ばれる一種又は二種以上の置換基を有してもよいアルキル基を示し、X及びYは同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。)

【請求項6】

少なくとも、請求項1～3のいずれか一項に記載の1,4-ナフタレンジエーテル誘導体を有効成分として含有する光重合増感剤。

【請求項7】

請求項6に記載の光重合増感剤と光重合開始剤を含有する光重合開始剤組成物。

【請求項8】

光重合開始剤がオニウム塩である、請求項7に記載の光重合開始剤組成物。

30

【請求項9】

請求項7又は請求項8に記載の光重合開始剤組成物と、カチオン重合性化合物及び/又はラジカル重合性化合物を含有する光重合性組成物。

【請求項10】

光重合開始剤及びラジカル重合性化合物として請求項1～3のいずれか一項に記載の1,4-ナフタレンジエーテル誘導体を含有する光重合性組成物。

【請求項11】

光重合開始剤及びラジカル重合性化合物として請求項1～3のいずれか一項に記載の1,4-ナフタレンジエーテル誘導体を含有し、さらに当該1,4-ナフタレンジエーテル誘導体以外のラジカル重合性化合物を含有する光重合性組成物。

40

【請求項12】

請求項9～11のいずれか一項に記載の光重合性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させることを特徴とする硬化方法。

【請求項13】

請求項9～11のいずれか一項に記載の光重合性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させた硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、１，４－ナフタレンジエーテル誘導体及びその製造方法に関する。詳しくは、紫外線又は可視光線等の活性エネルギー線を使用した光重合において、耐昇華性に優れた光重合増感剤及び光重合性組成物に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

紫外線や可視光線等の活性エネルギー線により重合する光硬化性樹脂は、硬化が速く、熱硬化性樹脂に比べ有機溶剤の使用量を大幅に減らすことができることから、作業環境の改善、環境負荷の低減という点で優れており、塗料、インキ、接着剤、コーティング剤等に広く利用されている。従来の光硬化性樹脂はそれ自体では重合開始機能が乏しく、硬化させる場合には通常、光重合開始剤を用いる必要がある。しかし、一般に光重合開始剤に用いられるオニウム塩は、それ自体の光吸収は２２５ｎｍ～３５０ｎｍ付近にあり、３５０ｎｍ以上には吸収を持たない。そのため、中圧や高圧の水銀灯などを光源とした場合、光硬化反応が進行しにくいなどの問題があり、必要に応じて光重合増感剤を添加するのが一般的である。光重合開始剤としては、ベンジルケタール類、ヒドロキシアセトフェノン類、アミノアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾインエーテル類、ハロゲノビスイミダゾール類、ハロゲノトリアジン類等が挙げられる。光重合増感剤としては、アントラセン、フェノチアジン、ペリレン化合物が知られている。特に、４－アルコキシ－１－ナフトール、９，１０－ジアルコキシアントラセン（特許文献１）、１，４－ジエトキシナフタレン（特許文献２）等が好適である。

10

【０００３】

20

しかしながら、これらの光重合開始剤及び光重合増感剤は、低分子量であることから、光照射した時に、光重合開始剤及び光重合増感剤またはこれらの分解生成物が昇華又は揮散する等の問題がある。特に、光重合増感剤は、硬化後も低分子量のまま硬化物中に残存するため、硬化物からの昇華、飛散が問題となっている。したがって、昇華性が低い光重合増感剤及び光重合性組成物が求められている。

【０００４】

本発明者らは、すでに、この昇華性の問題を改善した光重合増感剤として、４－アルコキシ－１－（２－（メタ）アクリロイルオキシアルコキシ）ナフタレン化合物を提案している（特許文献３）が、本発明の化合物はさらに耐昇華性を改善したものである。

30

【０００５】

【特許文献１】特開平１１－２６３８０４号公報

【特許文献２】特開２００７－１２６６１２号公報

【特許文献３】特開２００８－１６４０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

従って、本発明の目的は、耐昇華性に優れた新規な光重合増感剤及び光重合性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

40

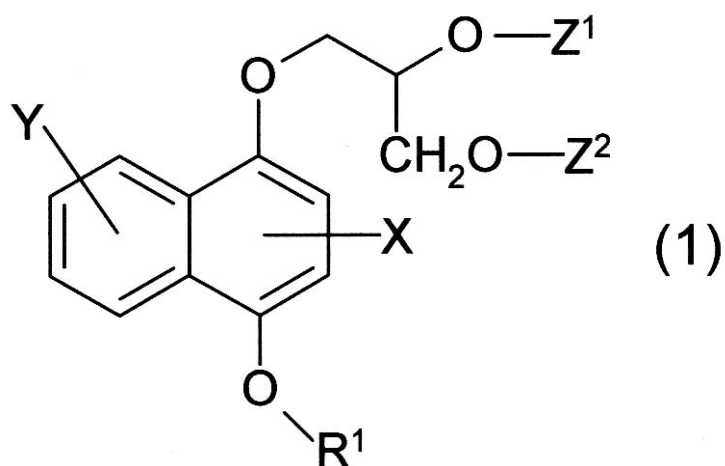
上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、本発明の１，４－ナフタレンジエーテル誘導体が、光重合増感性能に優れ、かつ耐昇華性に優れていることを見出し、本発明を完成させた。

【０００８】

すなわち、本発明の第１の要旨は、下記一般式（１）で示される１，４－ナフタレンジエーテル誘導体に存する。

【０００９】

【化 1】



10

【0010】

(一般式(1)において、 Z^1 及び Z^2 のいずれか一方が水素原子を示し、他方は(メタ)アクリロイル基を示し、 R^1 は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基から選ばれる一種又は二種以上の置換基を有してもよいアルキル基を示し、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。)

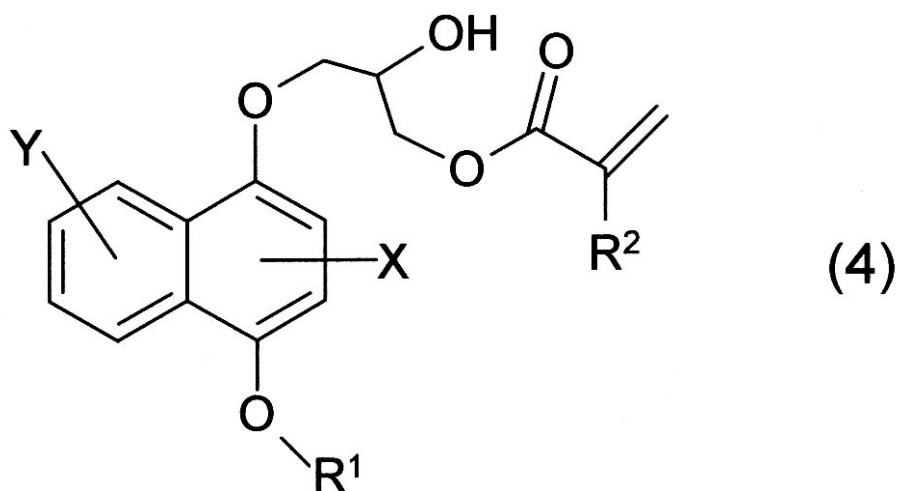
20

【0011】

本発明の第2の要旨は、一般式(1)において、 Z^1 が水素原子であり、 Z^2 が(メタ)アクリロイル基である1,4-ナフタレンジエーテル誘導体、すなわち下記一般式(4)で示される1,4-ナフタレンジエーテル誘導体に存する。

【0012】

【化 2】



30

40

(一般式(4)において、 R^1 は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基から選ばれる一種又は二種以上の置換基を有してもよいアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。)

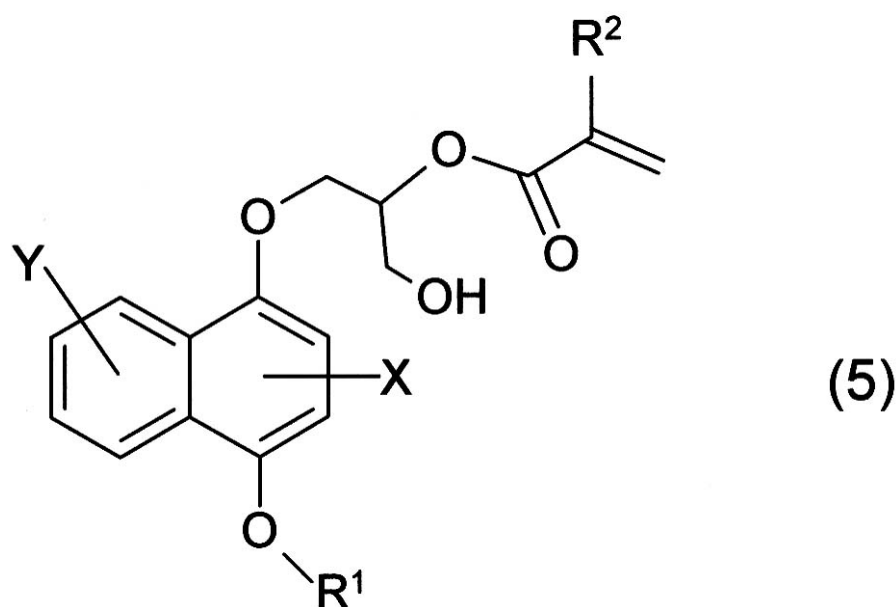
【0013】

本発明の第3の要旨は、一般式(1)において、 Z^1 が(メタ)アクリロイル基であり、 Z^2 が水素原子である1,4-ナフタレンジエーテル誘導体、すなわち下記一般式(5)で示される1,4-ナフタレンジエーテル誘導体に存する。

50

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



10

(一般式(5)において、 R^1 は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基から選ばれる一種又は二種以上の置換基を有してもよいアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。)

20

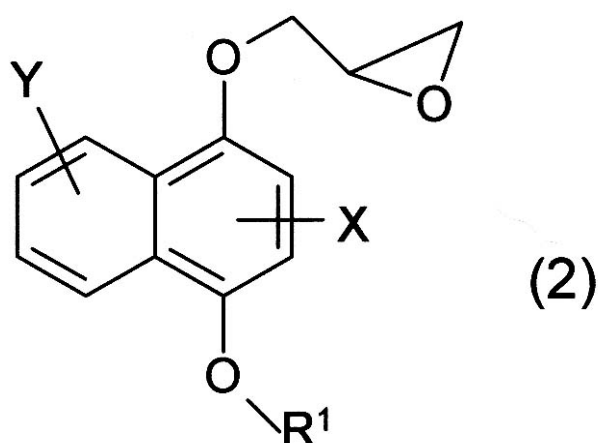
【 0 0 1 5 】

本発明の第4の要旨は、下記一般式(2)で示される4-置換-1-グリシジルオキシナフタレン誘導体と、アクリル酸又はメタクリル酸とを反応させることを特徴とする前記一般式(1)で示される1,4-ナフタレンジエーテル誘導体の製造方法に存する。

【 0 0 1 6 】

【 化 4 】

30



40

【 0 0 1 7 】

一般式(2)において、 R^1 は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基から選ばれる一種又は二種以上の置換基を有してもよいアルキル基を示し、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。

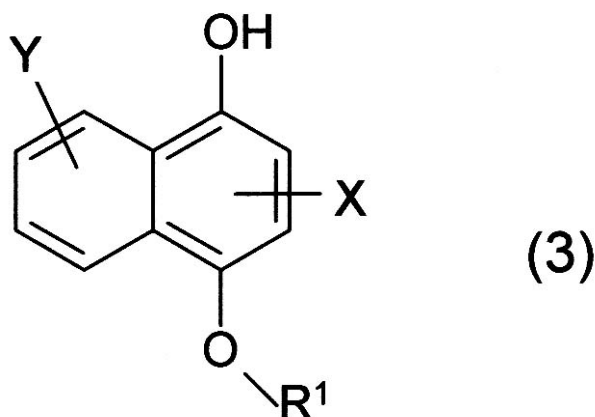
【 0 0 1 8 】

50

本発明の第 5 の要旨は、下記一般式 (3) で示される 4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体と、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとを反応させることを特徴とする前記一般式 (1) で示される 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体の製造方法に存する。

【0019】

【化 5】



10

【0020】

20

一般式 (3) において、 R^1 は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基から選ばれる一種又は二種以上の置換基を有してもよいアルキル基を示し、X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。

【0021】

本発明の第 6 の要旨は、少なくとも前記一般式 (1) で示される 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体を有効成分として含有する光重合増感剤に存する。

【0022】

本発明の第 7 の要旨は、前記光重合増感剤と光重合開始剤を含有する光重合開始剤組成物に存する。

30

【0023】

本発明の第 8 の要旨は、前記光重合開始剤がオニウム塩である光重合開始剤組成物に存する。

【0024】

本発明の第 9 の要旨は、前記光重合開始剤組成物と、カチオン重合性化合物及び / 又はラジカル重合性化合物とを含有する光重合性組成物に存する。

【0025】

本発明の第 10 の要旨は、光重合開始剤及びラジカル重合性化合物として前記一般式 (1) で示される 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体を含有する光重合性組成物に存する。

【0026】

40

本発明の第 11 の要旨は、光重合開始剤及びラジカル重合性化合物として前記一般式 (1) で示される 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体を含有し、さらに当該 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体以外のラジカル重合性化合物を含有する光重合性組成物に存する。

【0027】

本発明の第 12 の要旨は、前記第 9 ~ 11 の要旨のいずれか一に記載の光重合性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させることを特徴とする硬化方法に存する。

【0028】

本発明の第 13 の要旨は、前記第 9 ~ 11 の要旨のいずれか一に記載の光重合性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させた硬化物に存する。

【0029】

50

本発明の記述において、(メタ)アクリロイルとは、アクリロイル又はメタクリロイルを表す。

【発明の効果】

【0030】

本発明により、新規な1,4-ナフタレンジエーテル誘導体およびその工業的に有利な製造方法を提供することができる。この新規な1,4-ナフタレンジエーテル誘導体は、光重合に対する増感作用を有し、その構造から耐昇華性に優れた光重合増感剤及び光重合性組成物として用いることができる。

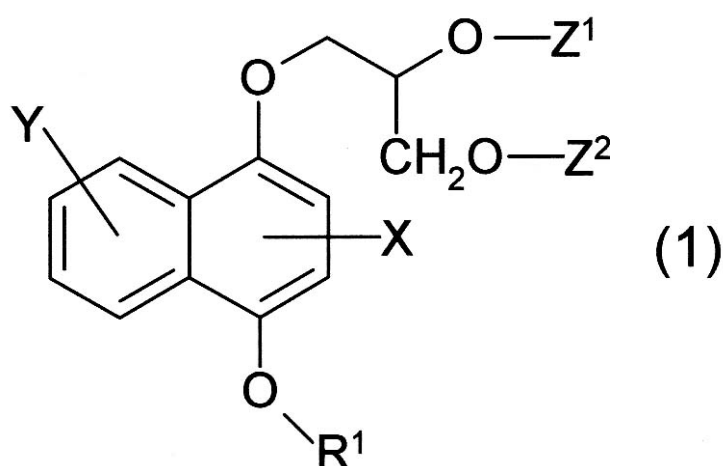
【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明の1,4-ナフタレンジエーテル誘導体は、下記一般式(1)で示される。

【0032】

【化6】



【0033】

一般式(1)において、 Z^1 及び Z^2 のいずれか一方が水素原子を示し、他方は(メタ)アクリロイル基を示し、 R^1 は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基から選ばれる一種又は二種以上の置換基を有してもよいアルキル基を示し、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。

【0034】

一般式(1)において R^1 で示される上記の置換基を有しない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、 s -ブチル基、 n -アミル基、 i -アミル基、 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、ノニル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。

【0035】

一般式(1)において R^1 で示される、ハロゲン原子を有するアルキル基としては、フルオロメチル基、1-フルオロエチル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、2-クロロプロピル基、4-クロロブチル基、ブromoメチル基、1-ブromoエチル基、2-ブromoエチル基、3-ブromoプロピル基、2-ブromoプロピル基、4-ブromoブチル基、ヨウドメチル基、1-ヨウドエチル基等が挙げられる。水酸基を有するアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基等が挙げられる。アルコキシ基を有するアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、 n -プロポキシメチル基、 i -プロポキシメチル基、 n -ブトキシメチル基、 s -ブトキシメチル基、 i -ブトキシメチル基、メトキシエチ

ル等、エトキシエチル基、*n*-プロポキシエチル基、*i*-プロポキシエチル基、*n*-ブトキシエチル基、*s*-ブトキシエチル基、*i*-ブトキシエチル基、*t*-ブトキシエチル基等が挙げられる。アリール基を有するアルキル基としては、フェニルメチル基、トリルメチル基、ナフチルメチル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-トリルエチル基、2-トリルエチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基等が挙げられる。アリールオキシ基を有するアルキル基としては、フェニルオキシメチル基、トリルオキシメチル基、ナフチルオキシメチル基、1-フェニルオキシエチル基、2-フェニルオキシエチル基、1-トリルオキシエチル基、2-トリルオキシエチル基、1- α -ナフチルオキシエチル基、2- α -ナフチルオキシエチル基、1- β -ナフチルオキシエチル基、2- β -ナフチルオキシエチル基等が挙げられる。

10

【0036】

なお、 R^1 として上記のアルキル基のほかにアリール基も挙げられる。このアリール基としてはフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-メチルフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

【0037】

一般式(1)においてX及びYで示される、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられ、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、*s*-ブチル基、*n*-アミル基、*i*-アミル基、*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、ノニル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。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、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、*p*-メチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基等が挙げられる。アリールチオ基としては、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基等が挙げられる。

20

【0038】

一般式(1)において、 Z^1 が水素原子であり、 Z^2 が(メタ)アクリロイル基である場合、一般式(4)の化合物となる。

【0039】

一般式(4)において、 R^1 はアルキル基、またはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基を含むアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、X及びYは同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。

30

【0040】

一般式(4)において R^1 で示されるアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、X及びYで示されるハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基は、一般式(1)と同様である。

【0041】

一般式(1)において、 Z^1 が(メタ)アクリロイル基であり、 Z^2 が水素原子である場合、一般式(5)の化合物となる。

40

【0042】

一般式(5)において、 R^1 はアルキル基、またはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基を含むアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、X及びYは同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。

【0043】

一般式(5)において R^1 で示されるアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、X及びYで示されるハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基は、一般式(1)と同様である。

50

【 0 0 4 4 】

上記一般式(4)で示される1, 4-ナフタレンジエーテル誘導体の具体例としては、次のものが挙げられる。すなわち、4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-エトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-エトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-プロポキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-プロポキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-ブトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-ブトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-ヒドロキシメトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-ヒドロキシメトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(3-ヒドロキシプロポキシ)-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(3-ヒドロキシプロポキシ)-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(4-ヒドロキシブトキシ)-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(4-ヒドロキシブトキシ)-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-メトキシメトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-メトキシメトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-エトキシメトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-ベンジルオキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(2-メチルベンジルオキシ)-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-ナフチルメチルオキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン等が挙げられる。

10

20

【 0 0 4 5 】

上記一般式(5)で示される1, 4-ナフタレンジエーテル誘導体の具体例としては、次のものが挙げられる。すなわち、4-メトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-メトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-エトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-エトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-プロポキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-プロポキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-ブトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-ブトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-ヒドロキシメトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-ヒドロキシメトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(3-ヒドロキシプロポキシ)-1-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(3-ヒドロキシプロポキシ)-1-(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(4-ヒドロキシブトキシ)-1-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-(4-ヒドロキシブトキシ)-1-(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-メトキシメトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、4-メトキシメト

30

40

50

キシ - 1 - (3 - ヒドロキシ - 2 - メタクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン、 4 - エトキシメトキシ - 1 - (3 - ヒドロキシ - 2 - アクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン、 4 - ベンジルオキシ - 1 - (3 - ヒドロキシ - 2 - アクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン、 4 - (2 - メチルベンジルオキシ) - 1 - (3 - ヒドロキシ - 2 - アクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン、 4 - ナフチルメチルオキシ - 1 - (3 - ヒドロキシ - 2 - アクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本発明の 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体は、そのアクリロイルオキシ基を含む 1 , 4 - ナフタレンジエーテル骨格が耐昇華性に優れているうえ、ナフタレン環とアクリロイルオキシ基をつなぐ結合に、ヒドロキシ基を有するプロピル基を用いることにより、光重合性組成物中及び当該光重合性組成物を硬化した硬化物中において周辺化合物と相溶性が向上することにより、さらに耐昇華性が高くなることを見出したものである。

10

【 0 0 4 7 】

< 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体の製造方法 >

次に本発明の一般式 (1) で示される 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体の製造方法について説明する。本発明の一般式 (1) で示される 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体は、二種類の製造方法がある。すなわち、一般式 (3) に示される 4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体をグリシジル化し一般式 (2) に示される 4 - 置換 - 1 - グリシジルオキシナフタレン誘導体とした後、アクリル化またはメタクリル化する二段階製造法と、一般式 (3) に示される 4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体をグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートと反応させて得る一段階製造法である。

20

【 0 0 4 8 】

まず、二段階製造法について説明する。一般式 (3) に示される 4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体をグリシジル化して一般式 (2) に示される 4 - 置換 - 1 - グリシジルオキシナフタレン誘導体を得る第一反応と、当該 4 - 置換 - 1 - グリシジルオキシナフタレン誘導体とアクリル酸又はメタクリル酸とを反応させて、一般式 (4) で示される 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体及び一般式 (5) で示される 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体を得る第二反応からなる。一般式 (4) で示される 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体と一般式 (5) で示される 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体とは構造異性体の関係にある。第二反応において、アクリル酸またはメタクリル酸が 4 - 置換 - 1 - グリシジルオキシナフタレン誘導体のグリシジル基のエポキシ環と反応する際に、エポキシ環のどちらに付加するかによって、一般式 (4) 又は一般式 (5) が生成する。

30

【 0 0 4 9 】

まず、第一反応について説明する。 4 - 置換 - 1 - グリシジルオキシナフタレン誘導体は塩基性化合物の存在下、及び必要に応じて触媒を使用し、 4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体をエピハロヒドリンによりグリシジル化することにより得ることができる。

【 0 0 5 0 】

4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体の具体例としては次の化合物が挙げられる。すなわち、 4 - メトキシ - 1 - ナフトール、 4 - エトキシ - 1 - ナフトール、 4 - プロポキシ - 1 - ナフトール、 4 - ブトキシ - 1 - ナフトール、 4 - ヒドロキシメトキシ - 1 - ナフトール、 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 1 - ナフトール、 4 - (3 - ヒドロキシプロポキシ) - 1 - ナフトール、 4 - (4 - ヒドロキシブトキシ) - 1 - ナフトール、 4 - メトキシメトキシ - 1 - ナフトール、 4 - エトキシメトキシ - 1 - ナフトール、 4 - ベンジルオキシ - 1 - ナフトール、 4 - (2 - メチルベンジルオキシ) - 1 - ナフトール、 4 - ナフチルメチルオキシ - 1 - ナフトール等が挙げられる。

40

【 0 0 5 1 】

第一反応は公知の方法、例えば非特許文献 Arch . Pharm . (Weinheim) 3 1 4 , p 4 3 2 - 4 3 5 (1 9 8 1) に記載の方法で合成することができる。

【 0 0 5 2 】

使用できるエピハロヒドリン化合物としては、エピクロロヒドリン又はエピブromoヒドリ

50

ン等が挙げられる。これらのうち、入手が容易なことから、エピクロロヒドリンを使用することが好ましい。エピハロヒドリンの使用量は、4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体 1 モルに対して 3 ~ 8 モル倍の範囲で使用する。3 モル倍未満だと、未反応の 4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体が残ってしまい、一方 8 モル倍より多いと未反応のエピハロヒドリンの除去に時間がかかり、非効率的である。

【0053】

第一反応において、塩基性化合物を脱ハロゲン化水素剤として使用する。使用できる塩基性化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ピペリジン、ピリジン、 α - ピコリン、 γ - ピコリンのような有機塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムのような無機塩基などが挙げられる。その中でも入手が容易なことから水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを使用することが好ましい。

10

【0054】

これら塩基性化合物の 4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体に対する使用量は、好ましくは 2 ~ 9 モル倍の範囲である。2 モル倍未満では、4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体が未反応のまま残存し、一方、塩基性化合物が多すぎると、エピハロヒドリンあるいはエポキシ基の重合や開裂が起こり、反応中の急激な発熱や 4 - 置換 - 1 - グリシジルオキシナフタレン誘導体の純度低下の原因となり、好ましくない。

【0055】

第一反応では、通常は溶媒を使用する。使用できる溶媒としては、水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒、ハロゲン系溶媒等が挙げられる。アルコール系溶媒としては、エタノール、2 - プロパノール等、ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルイソブチルケトン等、エーテル系溶媒としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン等、非プロトン性極性溶媒としては、ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等、ハロゲン系溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン等が挙げられる。これらの溶媒を単独または 2 種以上組み合わせて使用してもよい。また、グリシジル化剤であるエピハロヒドリン化合物を溶媒として使用することもできる。

20

【0056】

第一反応では、必要に応じて触媒を使用する。使用できる触媒としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の三級アミン類、2 - フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類等が挙げられる。

30

【0057】

次に第一反応の反応条件について説明する。第一反応の反応温度は通常は溶媒あるいはエピハロヒドリンの沸点以下で行う。例えば、第一反応において、エピクロロヒドリンを使用した場合は、10 ~ 100 の範囲である。上述の脱ハロゲン化水素剤として無機塩基の水溶液を添加する場合は、急激な反応を防ぐため、エピハロヒドリンを 1 時間から 8 時間かけて少量ずつ連続的あるいは断続的に添加することが好ましい。

【0058】

第一反応では必要に応じて反応容器内部を不活性ガスで置換することが好ましい。使用できる不活性ガスとしては、例えば窒素、アルゴン等であり、不活性ガス存在下で第一反応を行うことが好ましい。反応容器内部の分子状酸素濃度は特に限定されないが、2 容量 % 以下にすることが好ましい。

40

【0059】

第一反応終了後、塩基性化合物や副生塩を水洗除去及び / 又は濾別する。次いで、溶媒及び未反応のエピハロヒドリンを減圧留去して除去することにより、4 - 置換 - グリシジルオキシナフタレン誘導体を得ることができる。得られた 4 - 置換 - グリシジルオキシナフタレン誘導体は必要に応じてシリカゲルカラムクロマトグラフィにより分離精製してもよい。第一反応で得た 4 - 置換 - グリシジルオキシナフタレン誘導体を次の第二反応に供す

50

る。

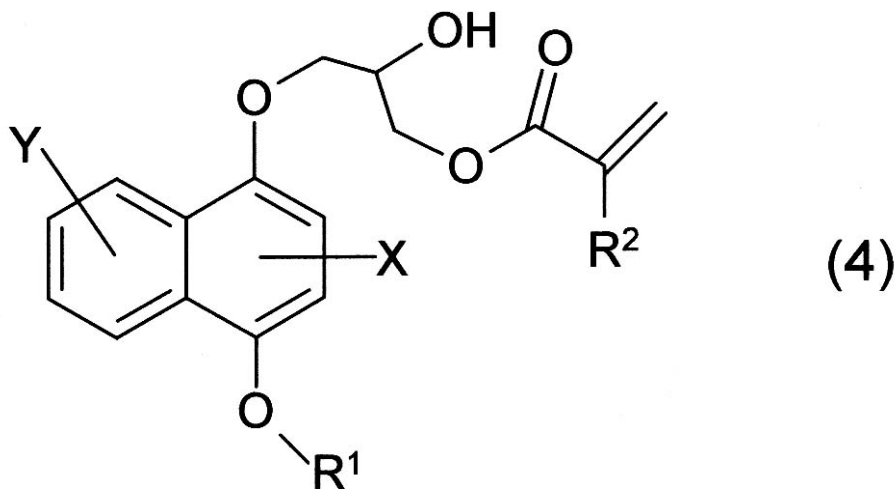
【 0 0 6 0 】

次に第二反応について説明する。第二反応では、第一反応で得た 4 - 置換 - グリシジルオキシナフタレン誘導体と、アクリル酸またはメタクリル酸とを溶媒中でエステル化触媒の存在下付加させる。第二反応において、グリシジル基へアクリル酸またはメタクリル酸が付加する位置により二種類の構造異性体が生成する。すなわち、下記一般式 (4) に示される 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体である 4 - 置換 - 1 - { 2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシプロポキシ } ナフタレン誘導体と、下記一般式 (5) に示される 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体である 4 - 置換 - 1 - { 3 - ヒドロキシ - 2 - (メタ) アクリロイルオキシプロポキシ } ナフタレン誘導体の二種類の構造異性体が生成する。

10

【 0 0 6 1 】

【 化 7 】



20

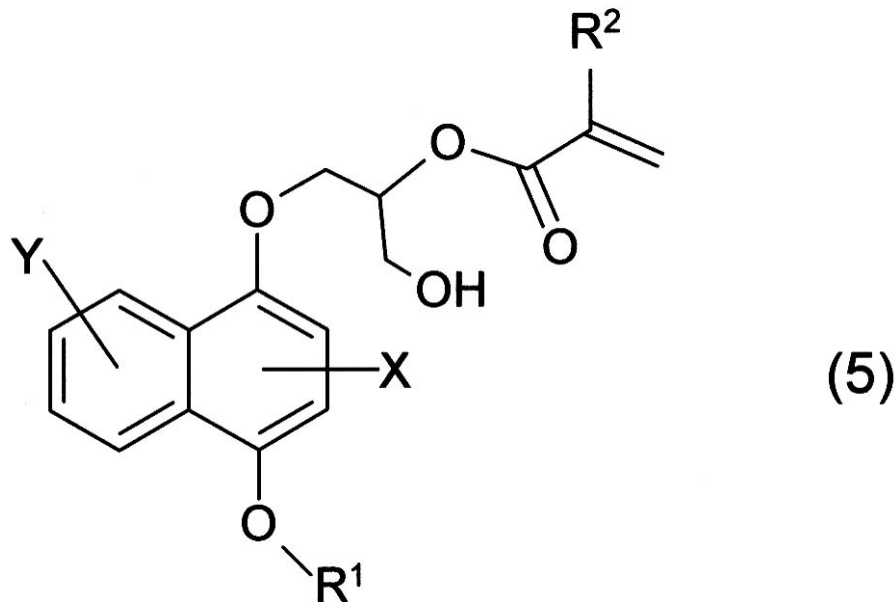
【 0 0 6 2 】

一般式 (4) において、 R^1 はアルキル基、またはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基から選ばれる一種もしくは二種以上の置換基を含むアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。

30

【 0 0 6 3 】

【化 8】



10

【0064】

一般式(5)において、 R^1 はアルキル基、またはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基から選ばれる一種もしくは二種以上の置換基を含むアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。

20

【0065】

反応条件によっても異なるが、一般に、第二反応によって一般式(4)に示される1,4-ナフタレンジエーテル誘導体と一般式(5)に示される1,4-ナフタレンジエーテル誘導体の二種類の構造異性体が混合物として得られる。これらの構造異性体は、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等による分離精製により、それぞれを単離することができる。これらの構造異性体は混合物のままあるいは分離精製して単独の化合物のいずれにおいても後述する本発明の光重合性組成物に供することができる。

30

【0066】

一般式(2)で示される4-置換-グリシジルオキシナフタレン誘導体の具体例としては次の化合物が挙げられる。すなわち、4-メトキシ-1-グリシジルオキシナフタレン、4-エトキシ-1-グリシジルオキシナフタレン、4-プロポキシ-1-グリシジルオキシナフタレン、4-ブトキシ-1-グリシジルオキシナフタレン、4-ヒドロキシメトキシ-1-グリシジルオキシナフタレン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-グリシジルオキシナフタレン、4-(3-ヒドロキシプロポキシ)-1-グリシジルオキシナフタレン、4-(4-ヒドロキシブトキシ)-1-グリシジルオキシナフタレン、4-メトキシメトキシ-1-グリシジルオキシナフタレン、4-エトキシメトキシ-1-グリシジルオキシナフタレン、4-ベンジルオキシ-1-グリシジルオキシナフタレン、4-(2-メチルベンジルオキシ)-1-グリシジルオキシナフタレン、4-ナフチルメチルオキシ-1-グリシジルオキシナフタレン等が挙げられる。

40

【0067】

第二反応において、4-置換-グリシジルオキシナフタレン誘導体に対するアクリル酸またはメタクリル酸の使用量は、1~5モル倍、好ましくは1.5~3.0モル倍である。アクリル酸またはメタクリル酸の使用量が1モル倍未満だと未反応の4-置換-グリシジルオキシナフタレン誘導体が残ってしまい、一方、5モル倍を超えるとアクリル酸またはメタクリル酸の共重合物が生成し、目的物の純度が低下し、好ましくない。

【0068】

50

使用する溶媒としては、4 - 置換 - グリシジルオキシナフタレン誘導体及びアクリル酸またはメタクリル酸と反応しないものであればよく、例えばベンゼン、トルエン、o - キシレン、m - キシレン、エチルベンゼン、i - プロピルベンゼン、クロロベンゼン、o - クロロベンゼン、メチルナフタレン、クロロナフタレン等の芳香族系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2 - ジクロロエタン、1, 2 - ジクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、メチルピロリドン、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、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、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が挙げられる。溶媒の使用量は、4 - 置換 - グリシジルオキシナフタレン誘導体を溶解し得る程度の量を使用すればよい。

10

【0069】

第二反応では特に限定されないが、通常はエステル化触媒を使用することが好ましい。エステル化触媒の具体例としては、トリエチルアミン、N, N - ジメチルアニリン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリブチルアミン、ジメチルラウリルアミン、トリプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、 α - メチルベンジルジメチルアミン等の三級アミン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルドデシルアンモニウムクロライド、トリメチルアンモニウムクロライド、トリエチルアンモニウムクロライド等の四級アミン類、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N - エチルホルムアミド、アセトアミド、ベンズアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド等のアミド類、1 - メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、2 - エチル - 5 - メチルイミダゾール等のイミダゾール類、ピリジン、ピリジン塩酸塩、ビニルピリジン、p - ジメチルアミノピリジン、 γ - ピコリン等のピリジン類、トリフェニルホスフィン、トリ(2 - メチルフェニル)ホスフィン、トリ(3 - メチルフェニル)ホスフィン、トリ(4 - メチルフェニル)ホスフィン等のホスフィン類、トリフェニルメチルホスホニウムヨウダイド、トリフェニルメチルホスホニウムブロマイド、トリメチルフェニルホスホニウムブロマイド、トリメチルベンジルホスホニウムブロマイド、トリブチルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリメチルスルホニウムクロライド、ジメチルフェニルスルホニウムクロライド等のスルホニウム塩等が挙げられる。これらのうち、四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩が好ましく、具体的にはテトラブチルアンモニウムブロマイドまたはテトラブチルホスホニウムブロマイドが好ましい。このようなエステル化触媒は単独で使用しても二種類以上を併用してもよい。

20

30

【0070】

エステル化触媒の使用量は、4 - 置換 - グリシジルオキシナフタレン誘導体1モルに対して0.005 ~ 0.5モルであり、好ましくは0.01 ~ 0.3モルである。0.005モル未満だとエステル化反応が不十分で未反応の4 - 置換 - グリシジルオキシナフタレン誘導体が残ってしまい、一方0.5モルを超えるとコストがかかり好ましくない。

【0071】

第二反応の反応温度は50 ~ 150 の範囲、好ましくは70 ~ 120 の範囲で行う。反応温度が50 未満だと反応に時間がかかりすぎ、一方反応温度が150 より高いとアクリル酸またはメタクリル酸が重合して目的物の純度及び収率が低下するため好ましくない。

40

【0072】

当該第二反応において、アクリル酸若しくはメタクリル酸又は反応生成物が重合することを防止するために重合禁止剤を存在させてもよい。重合禁止剤としては、4 - メトキシフェノール、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルなどが用いられる。重合禁止剤の添加量としては、アクリル酸又はメタクリル酸に対して0.05 ~ 5重量%添加するのが好ましい。

50

【 0 0 7 3 】

第二反応は、特に限定されないが、大気圧～3気圧の範囲で行うのが好ましい。通常は大気圧下で反応する。

【 0 0 7 4 】

次に一段階製造法について説明する。一段階製造法は、一般式(3)に示した4-置換-1-ナフトール誘導体と、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとの反応による1,4-ナフタレンジエーテル誘導体の製造方法である。原料として使用する4-置換-1-ナフトール誘導体としては、前に述べた二段階製造法における第一反応で用いた4-置換-1-ナフトール誘導体と同様である。

【 0 0 7 5 】

グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートは、4-置換-1-ナフトール誘導体1モルに対して1～5モル倍、好ましくは1.5～3モル倍である。グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートの使用量が1モル倍未満だと未反応の4-置換-ナフトール誘導体が残ってしまい、一方、5モル倍を超えるとグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートの共重合物が生成し、目的物の純度が低下し、好ましくない。

【 0 0 7 6 】

4-置換-1-ナフトール誘導体と、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとの反応により1,4-ナフタレンジエーテル誘導体を製造する方法において、必要に応じてエーテル化触媒を使用する。使用できる触媒としては、三級アミン類、四級アミン類、アミド類、イミダゾール類、ホスフィン類、ホスホニウム塩、スルホニウム塩等であり、4-置換-1-グリシジルオキシナフタレン誘導体とアクリル酸又はメタクリル酸との反応で例示したエステル化触媒と同じ化合物を使用することができる。

【 0 0 7 7 】

エーテル化触媒の使用量は、4-置換-1-ナフトール誘導体1モルに対して0.005～0.5モルであり、好ましくは0.01～0.3モルである。0.005モル未満だとエーテル化反応が不十分で未反応の4-置換-ナフトール誘導体が残ってしまい、一方0.5モルを超えるとコストがかかり好ましくない。

【 0 0 7 8 】

4-置換-1-ナフトール誘導体と、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとの反応により、一般式(4)又は一般式(5)に示す1,4-ナフタレンジエーテル誘導体を製造する方法において、使用する溶媒としては、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートと反応しないものであればよく、例えばベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、エチルベンゼン、i-プロピルベンゼン、クロロベンゼン、o-クロロベンゼン、メチルナフタレン、クロロナフタレン等の芳香族系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、メチルピロリドン、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、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、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が挙げられる。溶媒の使用量は、4-置換-ナフトール誘導体を溶解し得る程度の量を使用すればよい。

【 0 0 7 9 】

4-置換-1-ナフトール誘導体と、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとの反応における反応温度は50～150の範囲、好ましくは70～120の範囲で行う。反応温度が50未満だと反応に時間がかかりすぎ、一方反応温度が150より高いとグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートが重合して目的物の純度及び収率が低下するため好ましくない。

【 0 0 8 0 】

4-置換-1-ナフトール誘導体と、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとの反応における反応圧力は、特に限定されないが、大気圧～3気圧の範囲で行うのが好ましい。通常は大気圧下で反応する。

10

20

30

40

50

【0081】

当該反応において、グリシジルアクリレート若しくはグリシジルメタクリレート又は反応生成物が重合することを防止するために重合禁止剤を存在させてもよい。重合禁止剤としては、4 - メトキシフェノール、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルなどが用いられる。重合禁止剤の添加量としては、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートに対して 0.1 ~ 5 重量% 添加するのが好ましい。

【0082】

反応条件によっても異なるが、一般に、4 - 置換 - 1 - ナフトール誘導体と、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとの反応によって一般式 (4) に示される 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体と一般式 (5) に示される 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体の二種類の構造異性体が混合物として得られる。これらの構造異性体は、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等による分離精製により、それぞれを単離することができる。これらの構造異性体は混合物のままあるいは分離精製して単独の化合物のいずれにおいても後述する本発明の光重合性組成物に供することができる。

10

【0083】

上記の二段階製造法及び一段階製造法により製造することができる本発明の前記一般式 (1) で示される 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体、すなわち具体的には、本発明の前記一般式 (4) 及び一般式 (5) で示される 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体は、混合物のままあるいは分離精製して単独の化合物として、光重合増感剤として使用でき、またラジカル重合性化合物として使用することもできる。

20

【0084】

当該 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体を光重合増感剤として、光重合開始剤と配合することにより、光重合開始剤組成物を調整することができる。そして当該光重合開始剤組成物と、カチオン重合性化合物及び / 又はラジカル重合性化合物を配合することにより光重合性組成物を調整することができる。

【0085】

一方、当該 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体をラジカル重合性化合物として、光重合開始剤と配合することにより、光重合性組成物を調整することもできる。またこの光重合性組成物に当該 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体以外のラジカル重合性化合物を配合することにより、光重合性組成物を調製することができる。

30

【0086】

1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体をラジカル重合性化合物として調整した光重合性組成物においては、当該 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体が、ラジカル重合反応を起こして硬化物を生成するが、この時、条件によっては、自らが増感剤としての働き、照射された光エネルギーを光重合開始剤に伝える役目もしている。

【0087】

< 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体を光重合増感剤とした光重合開始剤組成物 >
本発明の光重合開始剤組成物は、光重合増感剤として前記一般式 (1) で示される 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体と光重合開始剤によって構成される。光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン類；アセトフェノン、2, 2 - ジエトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、1, 1 - ジクロロアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - フェニルプロパン - 1 - オン、ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 1 - (4 - (メチルチオ)フェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オンなどのアセトフェノン類；2 - エチルアントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、2 - クロロアントラキノン、2 - アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド、4, 4' - ビスメチルアミノ

40

50

ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2，4，6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（2，4，6 - トリメチルベンゾイル） - フェニルホスフィンオキサイドなどのホスフィンオキサイド類、2 - （4 - メトキシフェニル） - 4，6 - ビス - （トリクロロメチル） - 1，3，5 - トリアジンなどのハロゲン化炭化水素誘導体、2，2' - ビス（o - クロロフェニル） - 4，5，4'，5' - テトラフェニル - 1，2' - ビイミダゾールなどのヘキサアリールビイミダゾール類等が挙げられる。有機合成化学協会誌66,458（2008）等公知文献に紹介されている光重合開始剤も用いることができる。具体的には、市場より、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャリティケミカルズ社製イルガキュア184、イルガキュアはチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社の登録商標）、（2 - メチル - 1 - （4 - （メチルチオ）フェニル） - 2 - （4 - モルフォリニル） - 1 - プロパノン）（イルガキュア907）、またビス（2，4，6 - トリメチルベンゾイル） - ジフェニル - ホスフィンオキサイド（イルガキュア819）等のアシルホスフィンオキサイド化合物；ビス（η⁵ - 2，4 - シクロペンタジエン - 1 - イル） - ビス（2，6 - ジフルオロ - 3 - （1H - ピロール - 1 - イル） - フェニル）チタニウム（イルガキュア784）、2，4，6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキサイド（BASF社製ルシリンTPO、ルシリンはBASF社の登録商標）、2，4，6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャリティケミカルズ社製DAROCUR TRO）、等のチタノセン化合物；6，12 - ビス（トリメチルシリルオキシ） - 1，11 - ナфтаセンキノンのナфтаセンキノ化合物等を容易に入手出来る。

【0088】

また、オニウム塩を用いることもできる。オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0089】

ヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ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、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、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、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（ドデシルフェニル）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、4 - メチルフェニル - 4 - （1 - メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4 - メチルフェニル - 4 - （1 - メチルエチル）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 - メチルフェニル - 4 - （1 - メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4 - メチルフェニル - 4 - （1 - メチルエチル）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、4 - メチルフェニル - 4 - イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4 - メチルフェニル - 4 - イソブチ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 - メチルフェニル - 4 - イソブチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4 - メチルフェニル - 4 - イソブ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る。

【0090】

スルホニウム塩としては、S，S，S'，S' - テトラフェニル - S，S' - （4，4' - チオジフェニル）ジスルホニウム、ビスヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニル - 4 - フェニルチオフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート等が挙げられる。

【0091】

アンモニウム塩としては、1 - ベンジル - 2 - シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1 - ベンジル - 2 - シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1 - ベンジル - 2 - シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1 - ベンジル - 2 - シアノピリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1 - ナフチルメチル - 2 -

シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、１-ナフチルメチル-２-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、１-ナフチルメチル-２-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、１-ナフチルメチル-２-シアノピリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

【００９２】

ホスホニウム塩としては、テトラフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、*p*-メチルベンジル-トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、*p*-メチルベンジル-トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、*p*-メトキシベンジル-トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、*p*-メトキシベンジル-トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

10

【００９３】

これらの光重合開始剤は、単独又は２種以上を混合して使用しても良い。

【００９４】

これらの開始剤の中でも、ハロゲン化炭化水素誘導体、ヘキサアリールビイミダゾール類及びオニウム塩が、本発明の１，４-ナフタレンジエーテル誘導体の増感効果が大いので好ましく、中でも、オニウム塩が特に好ましい。オニウム塩の中ではヨードニウム塩は入手が容易なことから好ましく、特に４-メチルフェニル-４-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア２５０）が好ましい。

20

【００９５】

本発明の光重合増感剤の増感機構は明らかではないが、光重合増感剤、光重合開始剤を含む光重合性組成物に紫外線又は可視光線などの活性エネルギー線が照射されることにより、光重合増感剤が励起され、この励起された光重合増感剤が基底状態の光重合開始剤と錯体を形成すると考えられる。この錯体形成により、光重合増感剤から光重合開始剤に電子移動が起こり、光重合開始剤が分解し、酸あるいはラジカル種が生成し、この酸あるいはラジカル種によって重合が始まると考えられる。

【００９６】

前記一般式（１）で示される１，４-ナフタレンジエーテル誘導体を光重合増感剤として用いるときの使用量は、特に限定されないが上記の光重合開始剤に対して通常０．０１～２．０重量％の範囲であり、好ましくは０．１～１．０重量％の範囲である。光重合増感剤の使用量が少なすぎると光重合性化合物を光重合させるのに時間がかかりすぎてしまい好ましくない。

30

【００９７】

< １，４-ナフタレンジエーテル誘導体を光重合増感剤とした光重合開始剤組成物を含有する光重合性組成物 >

本発明の光重合性組成物は、前述の光重合開始剤組成物と、カチオン重合性化合物及び／又はラジカル重合性化合物とを含有する。

40

【００９８】

カチオン重合性化合物としては、脂環式エポキシ化合物、エポキシ変性シリコーン、芳香族のグリシジルエーテル等のエポキシ化合物、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、２-エチルヘキシルビニルエーテル等の、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。脂環式エポキシ化合物としては、３，４-エポキシシクロヘキシルメチル-３，４-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（３，４-エポキシシクロヘキシル）アジペート等が挙げられる。市販されている製品としては、例えば、ダウ・ケミカル・カンパニー製、商品名：ＵＶＲ６１０５、ＵＶＲ６１１０等が挙げられる。エポキシ変性シリコーンとしては、ジーイー東芝シリコーン株式会社製、商品名：ＵＶ-９３００等が挙げられる。これらのカチオン重合性化合物は単独でも二種以上の

50

混合物であってもよく、これらのオリゴマーであってもよい。

【0099】

ラジカル重合性化合物としては、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等が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、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、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、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等、又はこれらのオリゴマーが挙げられる。これらのラジカル重合性化合物又はこれらのオリゴマーは単独でも二種以上の混合物であってもよい。

10

【0100】

これらのカチオン重合性化合物及び/又はラジカル重合性化合物に対する光重合開始剤の使用量は、0.01~5.0重量%の範囲であり、好ましくは0.05~2.0重量%である。0.01重量%未満だと光重合性組成物を光重合させるのに時間がかかってしまい、一方5.0重量%より多いと光重合させて得られる硬化物の硬度が低下したりする等、硬化物の物性を悪化させるため好ましくない。

20

【0101】

<1,4-ナフタレンジエーテル誘導体をラジカル重合性化合物とした光重合性組成物>一方、1,4-ナフタレンジエーテル誘導体をラジカル重合性化合物として用いる場合は、1,4-ナフタレンジエーテル誘導体、光重合開始剤、及び必要に応じて1,4-ナフタレンジエーテル誘導体以外のラジカル重合性化合物により光重合性組成物を調整することができる。1,4-ナフタレンジエーテル誘導体をラジカル重合性化合物として使用することにより、条件によっては、自らが増感剤としても働き、照射された光エネルギーを光重合開始剤に伝える役目をしている。

【0102】

当該1,4-ナフタレンジエーテル誘導体をラジカル重合性化合物として用いた場合、耐昇華性が向上するばかりでなく、光重合性組成物を硬化させた硬化物は、ポリエステルフィルムなどの基材との密着性が向上することが判明した。その理論的背景については明らかではないが、生成する塗膜と基材の表面自由エネルギーの関係によると推測している。

30

【0103】

1,4-ナフタレンジエーテル誘導体をラジカル重合性化合物として単独で用いることもできるが、光硬化物の平均分子量が小さくなるため、1,4-ナフタレンジエーテル誘導体以外のラジカル重合性化合物との混合物として用いることが好ましい。1,4-ナフタレンジエーテル誘導体と1,4-ナフタレンジエーテル誘導体以外のラジカル重合性化合物の混合割合は任意に選択できるが、1,4-ナフタレンジエーテル誘導体の割合が1,4-ナフタレンジエーテル誘導体と1,4-ナフタレンジエーテル誘導体以外のラジカル重合性化合物の総量に対して80重量%を超えると光硬化物の平均分子量が小さくなり、光硬化物の物性を低下させるため、好ましくない。

40

【0104】

また、このフィルム等の基材との密着性を高める効果を得るためには、基材にもよるが、当該1,4-ナフタレンジエーテル誘導体の使用量は1,4-ナフタレンジエーテル誘導体と1,4-ナフタレンジエーテル誘導体以外のラジカル重合性化合物の総量に対して30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上用いることが好ましい。

【0105】

1,4-ナフタレンジエーテル誘導体以外のラジカル重合性化合物としては、前述の1,4-ナフタレンジエーテル誘導体を光重合増感剤とした光重合開始剤組成物を含有する光

50

重合性組成物の調整のところで挙げたラジカル重合性化合物を用いることができる。

【0106】

特に、ラジカル重合性基を二つ以上有する化合物（多官能ラジカル重合性化合物）が好ましい。すなわち、二つ以上のラジカル重合性基によりラジカル重合を架橋させることができる化合物が好ましい。

【0107】

そのような多官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、1, 3 - プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられ、さらには、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、トリグリセロールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、トリシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、シクロヘキシルジ（メタ）アクリレート等も挙げられる。

【0108】

また、用いることのできる光重合開始剤としてはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン類；アセトフェノン、2, 2 - ジエトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、1, 1 - ジクロロアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - フェニルプロパン - 1 - オン、ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オンなどのアセトフェノン類；2 - エチルアントラキノン、2 - *tert* - ブチルアントラキノン、2 - クロロアントラキノン、2 - アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド、4, 4' - ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシドなどのホスフィンオキシド類、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス - (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンなどのハロゲン化炭化水素誘導体、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 5, 4', 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾールなどのヘキサアリアルビイミダゾール類等が挙げられる。有機合成化学協会誌66,458(2008)等公知文献に紹介されている光重合開始剤も用いることができる。具体的には、市場より、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャリティケミカルズ社製イルガキュア184）、(2 - メチル - 1 - (4 - (メチルチオ)フェニル) - 2 - (4 - モルフォリニル) - 1 - プロパノン)（イルガキュア907）、またビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - ジフェニル - ホスフィンオキシド（イルガキュア819）等のアシルホスフィンオキシド化合物；ビス(η^5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル) - フェニル)チタニウム（イルガキュア784）、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（BASF社製ルシリンTPO）、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド（チバ・スペシャリティケミカルズ社製DAROCUR TRO）、等

のチタノセン化合物；6，12-ビス(トリメチルシリルオキシ)-1，11-ナフタセンキノン等のナフタセンキノン化合物等を容易に入手出来る。また、オニウム塩を用いることもできる。オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

【0109】

光重合開始剤の使用量は、本発明の1，4-ナフタレンジエーテル誘導体と1，4-ナフタレンジエーテル誘導体以外のラジカル重合性化合物の総量に対して0.1～5.0重量%の範囲、好ましくは0.2～3.0重量%、より好ましくは0.3～1.0重量%である。0.1重量%未満だと重合速度が遅く、効率が悪く、一方5.0重量%より多いと、臭気の発生、着色、白濁等、物性が悪化するため好ましくない。

10

【0110】

1，4-ナフタレンジエーテル誘導体を光重合増感剤とした光重合開始剤組成物を含有する光重合性組成物及び1，4-ナフタレンジエーテル誘導体をラジカル重合性化合物とした光重合性組成物において、本発明の効果を損なわない範囲において、希釈剤、着色剤、有機または無機の充填剤、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。

【0111】

<光重合性組成物の硬化方法とその硬化物>

本発明の光重合性組成物はフィルム状やシート状に成形して硬化させたり、塊状で硬化させることもできる。例えば、フィルム状に硬化させる場合では、ポリエステルの基材上にバーコーターを使用して光重合性組成物を塗布した後、活性エネルギー線を照射して硬化させる。活性エネルギー線としては、紫外線又は可視光線が好ましい。光源としては、300～400nmの波長範囲の紫外線を照射できるものであればよく、例えば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Dランプ、Vランプ等を使用することができる。また、太陽光を使用することもできる。特に300～400nmの波長範囲の紫外線を高い出力で照射できる高圧水銀ランプが好ましい。

20

【0112】

光重合性組成物のうちラジカル重合性化合物を含有する場合においては、分子状酸素の非存在下で光硬化することが好ましい。すなわち、分子状酸素の存在下では、光重合開始剤により生成したラジカルが酸素によりトラップされてしまうため、さらにラジカルを発生させるのに光重合開始剤を大量に添加しなければならないためである。

30

【0113】

光重合性組成物に光を照射した時、硬化したことを確認する方法は、一般的に硬化物の表面を人差し指等によりべたつきの有無を判定する方法が使用される。具体的には、光を照射してから光重合性組成物を塗布したフィルム表面の光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(タックフリータイム)として測定する。

【実施例】

【0114】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。

40

【0115】

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

50

【0116】

(実施例1) 4-メトキシ-1-ナフトールのグリシジル化反応 (二段階製造法の第一反応)

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4-メトキシ-1-ナフトール30.0g(172ミリモル)を加えた後、エピクロロヒドリン63.7g(688ミリモル)、メタノール24.3gを加えて攪拌した。室温(20)で水酸化ナトリウム25.8gの40重量%水溶液を1時間かけて滴下した。このとき反応器内の温度は60を越えないようにコントロールした。さらに1時間攪拌後、20まで冷却し、メチルイソブチルケトン50g、水30gを加えて2層に分離させ、水層を抜き出してさらに水30gで有機層を洗浄した。有機層のメチルイソブチルケトン、未反応のエピクロロヒドリンを減圧留去して褐色液体38.1gを得た。この褐色液体にメタノール120g加えて攪拌し、2時間還流させた後、これを20まで冷却した。すると、結晶が析出したので、これを濾過、乾燥し、銀灰色の4-メトキシ-1-グリシジルオキシナフタレン30.6g(133ミリモル)を得た。単離収率は77.3モル%であった。

10

【0117】

得られた銀灰色の結晶を融点測定、¹H-NMR、IRスペクトル、Massスペクトルにより同定し、4-メトキシ-1-グリシジルオキシナフタレンであることを確認した。

【0118】

融点: 119 - 120

¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ = 0.30(s, 9H), 7.36 - 7.43(m, 4H) 8.14 - 8.21(m, 4H).

20

IR(KBr, cm⁻¹): 3076, 2960, 1384, 1260, 1180, 1080, 880, 840, 762, 703, 652, 515.

Massスペクトル: (EI-MS) m/z = 436(M⁺).

【0119】

(実施例2) 4-メトキシ-1-グリシジルオキシナフタレンのメタクリル化反応(二段階製造法の第二反応)

窒素気流下、攪拌機、温度計を備えた300ml三つ口フラスコに実施例1で合成した4-メトキシ-1-グリシジルオキシナフタレン10g(43.5ミリモル)、メタクリル酸7.5g(87.2ミリモル)、触媒としてテトラブチルアンモニウムブロマイド700mg、重合禁止剤として4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(以下、TEMPOと略す)7mgを入れ、溶媒としてメチルイソブチルケトン50mlを加えた。この混合液を100まで加熱して、100で3時間攪拌した。その後、反応液を20まで冷却し、反応液を酢酸エチル30mlで抽出し、有機層(酢酸エチル層)を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30gで3回洗浄し、過剰のメタクリル酸を除去した。次いで、有機層を水30gで1回洗浄した後、有機層をロータリーエバポレーターで留去し、褐色の液体11.5gを得た。この液体を高速液体クロマトグラフィで純度を分析した結果、二本のメインピークがあり、二種の化合物の混合物であることが判明した。その二種の化合物をA1とB1と仮に称する。クロマトグラム上のピーク面積比から、化合物A1が21.8重量%、化合物B1が74.7重量%であった。

30

40

【0120】

化合物A1と化合物B1を分離精製し、同定するため、上記反応で得た褐色の液体11.5gにトルエン10g、n-ヘキサン10gを加え、均一溶液とし、これを-10に冷却し8時間放置した。すると、結晶が析出したので、この結晶を濾過、n-ヘキサン10gで洗浄、乾燥し、白色結晶6.7gを得た。高速液体クロマトグラフィで分析したところこのものは化合物B1であった。

【0121】

得られた白色結晶を融点測定、¹H-NMR、IRスペクトル、Massスペクトルにより同定し、化合物B1である白色結晶は4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンであることを確認した。

50

【0122】

融点：64 - 65

^1H -NMR (CDCl_3 , ppm) : $\delta = 1.97$ (s, 3H), 2.71 (bs, 1H), 3.96 (s, 3H), 4.18 (d, 2H), $4.37 - 4.52$ (m, 3H), 5.61 (s, 1H), 6.17 (s, 1H), 6.70 (dd, 2H), $7.48 - 7.55$ (m, 2H), $8.12 - 8.27$ (m, 2H).

IR (KBr, cm^{-1}) : 3500, 2960, 1698, 1638, 1605, 1470, 1400, 1280, 1245, 1170, 1105, 1025, 960, 770.

Mass スペクトル : (EI-MS) $m/z = 316$ (M^+).

10

【0123】

一方、化合物 A 1 と化合物 B 1 の分離精製において、結晶を濾過した濾液をロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残った粘調液体 100 mg をとり、クロロホルム 0.5 g に溶かす。これをシリカゲルプレートに塗り、容積比が酢酸エチル : n - ヘキサン = 1 : 2 である溶離液で展開させたところ、二成分の UV による発色を確認した。

【0124】

A 1 成分に相当する留分の溶離液を集め、溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、得られた無色透明液体を ^1H -NMR、IR スペクトル、Mass スペクトルにより同定し、第二成分の主成分である化合物 A 1 は 4 - メトキシ - 1 - (3 - ヒドロキシ - 2 - メタクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレンであることを確認した。

20

【0125】

^1H -NMR (CDCl_3 , ppm) : $\delta = 1.97$ (s, 3H), 2.17 (t, 1H), 3.95 (s, 3H), 4.03 (t, 2H), 4.32 (d, 2H), $5.37 - 5.48$ (m, 1H), 5.60 (s, 1H), 6.18 (s, 1H), 6.70 (dd, 2H), $7.44 - 7.53$ (m, 2H), $8.10 - 8.23$ (m, 2H).

IR (KBr, cm^{-1}) : 3450, 2960, 2940, 1720, 1630, 1598, 1465, 1390, 1275, 1160, 1100, 808, 763.

Mass スペクトル : (EI-MS) $m/z = 316$ (M^+).

【0126】

(実施例 3) 4 - メトキシ - 1 - ナフトールのグリシジルメタクリル化反応 (一段製造法)

30

窒素気流下、攪拌機、温度計を備えた 300 ml 三つ口フラスコに 4 - メトキシ - 1 - ナフトール 5.0 g (28.7 ミリモル)、グリシジルメタクリレート 12.2 g (85.9 ミリモル)、触媒としてテトラブチルホスホニウムブロマイド 150 mg、溶媒としてメチルイソブチルケトン 20 ml を加えた。この混合液を 100 まで加熱して、100 で 3 時間攪拌した。その後、反応液を 20 まで冷却し、反応液を酢酸エチル 15 ml で抽出し、有機層 (酢酸エチル層) を水 20 g で 1 回洗浄した後、有機層をロータリーエバポレーターで留去し、黒色の油状物を 15.2 g 得た。その後、この油状物にヘキサン 50 g を加え、過剰のグリシジルメタクリレートを除去し、黒褐色の油状物を 8.4 g (26.6 ミリモル) 得た。高速液体クロマトグラフィで純度を分析したところ、二本のメ

40

【0127】

化合物 A 2 と化合物 B 2 を分離精製、同定するため、この黒褐色の油状物にメタノール 25 ml、水 5 ml を加えて溶解し、-10 で晶析した。すると、白色の結晶が析出したので、白色結晶を濾過、乾燥し、白色結晶 4.2 g (13.3 ミリモル) を得た。この白色結晶を収率は 46.3 モル % であった。高速液体クロマトグラフィで分析したところこのものは化合物 B 2 であった。

【0128】

50

得られた白色結晶を融点測定、 ^1H -NMR、IRスペクトル、Massスペクトルにより同定し、化合物B2である白色結晶は4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンであることを確認した。

【0129】

融点：64 - 65

^1H -NMR (CDCl_3 , ppm) : δ = 1.97 (s, 3H), 2.71 (bs, 1H), 3.96 (s, 3H), 4.18 (d, 2H), 4.37 - 4.52 (m, 3H), 5.61 (s, 1H), 6.17 (s, 1H), 6.70 (dd, 2H), 7.48 - 7.55 (m, 2H), 8.12 - 8.27 (m, 2H).

IR (KBr, cm^{-1}) : 3500, 2960, 1698, 1638, 1605, 1470, 1400, 1280, 1245, 1170, 1105, 1025, 960, 770.

Massスペクトル : (EI-MS) m/z = 316 (M^+).

【0130】

一方、化合物A2と化合物B2の分離精製において、結晶を濾過した濾液をロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残った粘調液体は3.9gであった。この粘調液体を実施例2と同様の方法でシリカゲルプレートを使用して分離精製をした。

【0131】

A2成分に相当する留分の溶離液を集め、溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、得られた無色透明液体を ^1H -NMR、IRスペクトル、Massスペクトルにより同定し、第二成分の主成分である化合物A2は4-メトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンであることを確認した。

【0132】

^1H -NMR (CDCl_3 , ppm) : δ = 1.97 (s, 3H), 2.17 (t, 1H), 3.95 (s, 3H), 4.03 (t, 2H), 4.32 (d, 2H), 5.37 - 5.48 (m, 1H), 5.60 (s, 1H), 6.18 (s, 1H), 6.70 (dd, 2H), 7.44 - 7.53 (m, 2H), 8.10 - 8.23 (m, 2H).

IR (KBr, cm^{-1}) : 3450, 2960, 2940, 1720, 1630, 1598, 1465, 1390, 1275, 1160, 1100, 808, 763.

Massスペクトル : (EI-MS) m/z = 316 (M^+).

【0133】

(実施例4)

4-メトキシ-1-グリシジルオキシナフタレンのアクリル化反応(二段階製造法の第二反応)

窒素気流下、攪拌機、温度計を備えた300ml三口フラスコに実施例1で合成した4-メトキシ-1-グリシジルオキシナフタレン10g(43.5ミリモル)、アクリル酸6.3g(87.5ミリモル)、触媒としてテトラブチルアンモニウムプロマイド980mg、重合禁止剤としてTEMPO10mgを入れ、溶媒としてメチルイソブチルケトン50mlを加えた。この混合液を100℃まで加熱して、100℃で3.5時間攪拌した。その後、反応液を20℃まで冷却し、反応液を酢酸エチル30mlで抽出し、有機層(酢酸エチル層)を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30gで3回洗浄し、過剰のメタクリル酸を除去した。次いで、有機層を水30gで1回洗浄した後、有機層をロータリーエバポレーターで留去し、褐色の液体12.3gを得た。この液体を高速液体クロマトグラフィで純度を分析した結果、二本のメインピークがあり、二種の化合物の混合物であることが判明した。その二種の化合物をA3とB3と仮に称する。クロマトグラム上のピーク面積比から、化合物A3が20.6重量%、化合物B3が74.6重量%であった。

【0134】

化合物A3と化合物B3を分離精製、同定するため、この褐色の液体にトルエン35g、ヘキサン10gを加え、-10℃まで冷却して晶析した。すると、結晶が析出したので、この結晶を濾過、乾燥し、淡黄色の結晶6.4g(21.2ミリモル)を得た。収率は4

8.7モル%であった。高速液体クロマトグラフィで分析したところこのものは化合物B3であった。

【0135】

得られた淡黄色結晶を融点測定、 ^1H -NMR、IRスペクトル、Massスペクトルにより同定し、化合物B3である淡黄色結晶は4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンであることを確認した。

【0136】

融点：81-82

^1H -NMR(CDCl_3 , ppm): δ = 2.66 (d, 1H), 3.95 (s, 3H), 4.18 (d, 2H), 4.37-4.56 (m, 3H), 5.89 (d, 1H), 6.18 (dd, 1H), 6.47 (d, 1H), 6.72 (dd, 2H), 7.48-7.57 (m, 2H), 8.11-8.26 (m, 2H).

IR(KBr, cm^{-1}): 3420, 2930, 2500, 1703, 1640, 1600, 1462, 1420, 1280, 1220, 1110, 1096, 1080, 800, 760.

Massスペクトル: (EI-MS) m/z = 302 (M^+).

【0137】

一方、化合物A3と化合物B3を分離精製において、結晶を濾過した濾液をロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残った粘調液体は5.8gであった。この粘調液体を実施例2と同様の方法でシリカゲルプレートを使用して分離精製をした。

【0138】

A3成分に相当する留分の溶離液を集め、溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、得られた無色透明液体を ^1H -NMR、IRスペクトル、Massスペクトルにより同定し、第二成分の主成分である化合物A3は4-メトキシ-1-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンであることを確認した。

【0139】

^1H -NMR(CDCl_3 , ppm): δ = 2.04 (t, 1H), 3.94 (s, 1H), 4.04 (t, 2H), 4.30 (d, 2H), 5.40-5.50 (m, 1H), 5.88 (d, 1H), 6.20 (dd, 1H), 6.47 (d, 1H), 6.68 (dd, 2H), 7.45-7.54 (m, 2H), 8.10-8.26 (m, 2H).

IR(KBr, cm^{-1}): 3450, 2950, 1730, 1635, 1600, 1462, 1410, 1390, 1280, 1195, 1100, 810, 770.

Massスペクトル: (EI-MS) m/z = 302 (M^+).

【0140】

(実施例5) <1, 4-ナフタレンジエーテル誘導体を光重合増感剤として用いた例: ラジカル重合性化合物としてトリメチロールプロパントリアクリレートと、光重合開始剤として4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、光重合増感剤として4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンを使用した光重合性組成物の光硬化>

トリメチロールプロパントリアクリレート100重量部、4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製: 商品名「イルガキュア250」)2重量部、実施例3で単離した4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン0.5重量部を加え、均一な光重合性組成物を調整した。この光重合性組成物をバーコーターを使用してポリエステルフィルム(東レ株式会社: 商品名「ルミラー」膜厚100 μm 、ルミラーは東レ株式会社の登録商標)上に膜厚12 μm になるように塗布した。次に窒素雰囲気下、ポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ(照射光の中心波長: 460nm、1W、照射高さ1cm)を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間(タックフリータイム)は7分であった。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 1 】

(実施例 6) < 1 , 4 - ナフタレンジエーテル誘導体を光重合増感剤として用いた例 : カチオン重合性化合物として脂環式エポキシ化合物と、光重合開始剤として 4 - メチルフェニル - 4 - イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、光重合増感剤として 4 - メトキシ - 1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレンを使用した光重合性組成物の光硬化 >

脂環式エポキシ化合物 (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー製 : 商品名「 U V R - 6 1 0 5 」) 1 0 0 重量部、 4 - メチルフェニル - 4 - イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 : 商品名「 イルガキュア 2 5 0 」) 2 重量部、実施例 3 で単離した 4 - メトキシ - 1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン 0 . 5 重量部を加え、均一な光重合性組成物を調整した。この光重合性組成物をバーコーターを使用してポリエステルフィルム (東レ株式会社 : 商品名「 ルミラー」膜厚 1 0 0 μm) 上に膜厚 1 2 μm になるように塗布した。次に窒素雰囲気下、ポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ (照射光の中心波長 : 4 6 0 nm、1 W、照射高さ 1 cm) を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間 (タックフリータイム) は 7 分であった。

10

【 0 1 4 2 】

(比較例 1) < ラジカル重合性化合物としてトリメチロールプロパントリアクリレートと、光重合開始剤として 4 - メチルフェニル - 4 - イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、光重合増感剤として 1 , 4 - ジエトキシナフタレンを使用した光重合性組成物の光硬化 >

20

光重合増感剤として 1 , 4 - ジエトキシナフタレンをトリメチロールプロパンアクリレート 1 0 0 重量部に対して 0 . 5 重量部を使用した以外は実施例 5 と同様に光重合性組成物を調整し、該光重合性組成物をポリエステルフィルム (東レ株式会社 : 商品名「 ルミラー」膜厚 1 0 0 μm) 上に膜厚 1 2 μm になるように塗布した。次に窒素雰囲気下、ポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ (照射光の中心波長 : 4 6 0 nm、1 W、照射高さ 1 cm) を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間 (タックフリータイム) は 8 分であった。

30

【 0 1 4 3 】

(比較例 2) < ラジカル重合性化合物としてトリメチロールプロパントリアクリレートと、光重合開始剤として 4 - メチルフェニル - 4 - イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、光重合増感剤が無添加の光重合性組成物の光硬化 >

光重合増感剤を無添加にした以外は実施例 5 と同様に光重合性組成物を調整し、該光重合性組成物をポリエステルフィルム (東レ株式会社 : 商品名「 ルミラー」膜厚 1 0 0 μm) 上に膜厚 1 2 μm になるように塗布した。次に窒素雰囲気下、ポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ (照射光の中心波長 : 4 6 0 nm、1 W、照射高さ 1 cm) を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間 (タックフリータイム) を測定したが、 3 0 分経過しても硬化しなかった。

40

【 0 1 4 4 】

(比較例 3) < カチオン重合性化合物として脂環式エポキシ化合物と、光重合開始剤として 4 - メチルフェニル - 4 - イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、光重合増感剤として 1 , 4 - ジエトキシナフタレンを使用した光重合性組成物の光硬化 >

光重合増感剤として 1 , 4 - ジエトキシナフタレンを脂環式エポキシ化合物 1 0 0 重量部に対して 0 . 5 重量部を使用した以外は実施例 6 と同様に光重合性組成物を調整し、該光重合性組成物をバーコーターを使用してポリエステルフィルム (東レ株式会社 : 商品名「 ルミラー」膜厚 1 0 0 μm) 上に膜厚 1 2 μm になるように塗布した。次に窒素雰囲気下

50

、ポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ（照射光の中心波長：460nm、1W、照射高さ1cm）を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間（タックフリータイム）は8分であった。

【0145】

（比較例4）＜カチオン重合性化合物として脂環式エポキシ化合物と、光重合開始剤として4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、光重合増感剤が無添加の光重合性組成物の光硬化＞

光重合増感剤を無添加にした以外は実施例6と同様に光重合性組成物を調整し、該光重合性組成物をポリエステルフィルム（東レ株式会社：商品名「ルミラー」膜厚100μm）上に膜厚12μmになるように塗布した。次に窒素雰囲気下、ポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ（照射光の中心波長：460nm、1W、照射高さ1cm）を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間（タックフリータイム）を測定したが、30分経過しても硬化しなかった。

【0146】

（実施例7）＜光重合増感剤として4-メトキシ-1-（2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ）ナフタレンを使用した光重合性組成物の硬化物の耐昇華性試験＞

実施例4と同様に、トリメチロールプロパントリアクリレート100重量部、4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製：商品名「イルガキュア250」）2重量部、実施例3で単離した4-メトキシ-1-（2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ）ナフタレン0.5重量部を加え、均一な光重合性組成物を調整した。この光重合性組成物をバーコーターを使用してポリエステルフィルム（東レ株式会社：商品名「ルミラー」膜厚100μm）上に膜厚12μmになるように塗布して実施例6と同様の方法で硬化させた。硬化後のポリエステルフィルムを200℃のオーブンに入れ、10分後にポリエステルフィルムを取り出し、UVスペクトルを測定した。UVスペクトルにおいて、4-メトキシ-1-（2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ）ナフタレンに起因する330nmの吸収強度を測定し、オーブンで加熱する前後の吸収強度の差から光重合増感剤として添加した4-メトキシ-1-（2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ）ナフタレンの昇華率を測定した。その結果、4-メトキシ-1-（2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ）ナフタレンは6%が昇華していた。

【0147】

（比較例5）＜光重合増感剤として1,4-ジエトキシナフタレンを使用した光重合性組成物の硬化物の耐昇華性試験＞

比較例1と同様に、トリメチロールプロパントリアクリレート100重量部、4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製：商品名「イルガキュア250」）2重量部、1,4-ジエトキシナフタレン0.5重量部を加え、均一な光重合性組成物を調整した。この光重合性組成物をバーコーターを使用してポリエステルフィルム（東レ株式会社：商品名「ルミラー」膜厚100μm）上に膜厚12μmになるように塗布して実施例6と同様の方法で硬化させた。硬化後のポリエステルフィルムを200℃のオーブンに入れ、10分後にポリエステルフィルムを取り出しUVスペクトルを測定した。UVスペクトルにおいて、1,4-ジエトキシナフタレンに起因する330nmの吸収強度を測定し、オーブンで加熱する前後の吸収強度の差から光重合増感剤として添加した1,4-ジエトキシナフタレンの昇華率を測定した。その結果、1,4-ジエトキシナフタレンは59%が昇華していた。

【0148】

（実施例8）＜光重合増感剤として4-メトキシ-1-（2-ヒドロキシ-3-アクリ

ロイルオキシプロポキシ)ナフタレンを使用した光重合性組成物の硬化物の耐昇華性試験
>

実施例 5 と同様に、脂環式エポキシ化合物 100 重量部、4 - メチルフェニル - 4 - イソ
ブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロボスフェート (チバ・スペシャルティ・ケミ
カルズ社製: 商品名「イルガキュア 250」) 2 重量部、実施例 3 で単離した 4 - メトキ
シ - 1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン 0.5 重量
部を加え、均一な光重合性組成物を調整した。この光重合性組成物をバーコーターを使用
してポリエステルフィルム (東レ株式会社: 商品名「ルミラー」膜厚 100 μm) 上に膜
厚 12 μm になるように塗布して実施例 6 と同様の方法で硬化させた。硬化後のポリエス
テルフィルムを 200 のオープンに入れ、10 分後にポリエステルフィルムを取り出し
、塗布面の光重合性組成物の一部をスパチュラで掻き取り、その UV スペクトルを測定
した。UV スペクトルにおいて、4 - メトキシ - 1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイ
ルオキシプロポキシ)ナフタレンに起因する 330 nm の吸収強度を測定し、オープンで
加熱する前後の吸収強度の差から光重合増感剤として添加した 4 - メトキシ - 1 - (2 -
ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンの昇華率を測定した。その
結果、4 - メトキシ - 1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロポキシ)ナフ
タレンは 5 % が昇華していた。

10

【0149】

(比較例 6) < 光重合増感剤として 1, 4 - ジエトキシナフタレンを使用した光重合性
組成物の硬化物の耐昇華性試験 >

20

比較例 3 と同様に、脂環式エポキシ化合物 100 重量部、4 - メチルフェニル - 4 - イソ
ブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロボスフェート (チバ・スペシャルティ・ケミ
カルズ社製: 商品名「イルガキュア 250」) 2 重量部、1, 4 - ジエトキシナフタレン
0.5 重量部を加え、均一な光重合性組成物を調整した。この光重合性組成物をバーコー
ターを使用してポリエステルフィルム (東レ株式会社: 商品名「ルミラー」膜厚 100 μm
m) 上に膜厚 12 μm になるように塗布して実施例 6 と同様の方法で硬化させた。硬化後
のポリエステルフィルムを 200 のオープンに入れ、10 分後にポリエステルフィルム
を取り出し、塗布面の光重合性組成物の一部をスパチュラで掻き取り、その UV スペク
トルを測定した。UV スペクトルにおいて、1, 4 - ジエトキシナフタレンに起因する 3
30 nm の吸収強度を測定し、オープンで加熱する前後の吸収強度の差から光重合増感剤
として添加した 1, 4 - ジエトキシナフタレンの昇華率を測定した。その結果、1, 4 -
ジエトキシナフタレンは 55 % が昇華していた。

30

【0150】

実施例 5, 6、比較例 1 ~ 4 の結果を表 1 に示す。

【0151】

【表 1】

	光重合開始剤組成物(重量部)			単量体(重量部)		タックフリー タイム(分)
	光重合増感剤		光重合開始剤	ラジカル重合性単量体	カチオン重合性単量体	
	MAOPON	DETN	イルガキュア250	TMPTA	脂環式エポキシ化合物	
実施例5	0.5	—	2	100	—	7
実施例6	0.5	—	2	—	100	7
比較例1	—	0.5	2	100	—	8
比較例2	—	—	2	100	—	30<
比較例3	—	0.5	2	—	100	8
比較例4	—	—	2	—	100	30<

MAOPON: 4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン

DETN: 1, 4-ジエトキシナフタレン(和光純薬工業株式会社製)

TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート(和光純薬工業株式会社製)

イルガキュア250: 4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロ

ホスフェート(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

脂環式エポキシ化合物: UVR-6105 (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製)

【0152】

実施例7、8、比較例5、6の結果を表2に示す。

【0153】

【表 2】

	光重合開始剤組成物(重量部)			単量体(重量部)		昇華率 (%)
	光重合増感剤		光重合開始剤	ラジカル重合性単量体	カチオン重合性単量体	
	MAOPON	DETN	イルガキュア250	TMPTA	脂環式エポキシ化合物	
実施例7	0.5	—	2	100	—	6
実施例8	0.5	—	2	—	100	5
比較例5	—	0.5	2	100	—	59
比較例6	—	0.5	2	—	100	55

MAOPON: 4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン

DETN: 1, 4-ジエトキシナフタレン(和光純薬工業株式会社製)

TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート(和光純薬工業株式会社製)

イルガキュア250: 4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロ

ホスフェート(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

脂環式エポキシ化合物: UVR-6105 (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製)

【0154】

表1から次のことが明らかである。すなわち、光重合増感剤として4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンを使用した光重合性組成物を光硬化させると、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物のいずれにおいても、7分で硬化させることができ、光重合増感剤として知られている1, 4-ジエトキシナフタレン使用した比較例と比べ、同等以上の硬化速度であることがわかる。一方、光重合増感剤を使用しない比較例2及び4では、30分経過しても硬化しなかったことから、本発明の4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンは光重合増感剤として有用であると言える。

【0155】

表2から次のことが明らかである。すなわち、光重合増感剤として4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンを使用した光重合性組

成物は光重合増感剤として 1, 4 - ジエトキシナフタレンを使用した光重合性組成物に比べ、200 で 10 分間加熱しても昇華率が 5 % と格段に低く、昇華しづらい、すなわち耐昇華性に優れた光重合増感剤であると言える。

【0156】

(実施例 9) < 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体をラジカル重合性化合物として用いた例：ラジカル重合性化合物として 4 - メトキシ - 1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロポキシ)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、光重合開始剤としてビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイドを使用した光重合性組成物の光硬化及び光硬化物のフィルムへの密着性の評価 >

光重合開始剤としてビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製：商品名「イルガキュア 819」)を 1 重量部、ラジカル重合性化合物として 4 - メトキシ - 1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンを 100 重量部、トリメチロールプロパントリアクリレートを 50 重量部配合した光重合性組成物を調整した。この光重合性組成物をバーコーターを使用してポリエステルフィルム(東レ株式会社：商品名「ルミラー」膜厚 100 μm)上に膜厚 12 μm になるように塗布した。次いで、窒素雰囲気下でポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ(照射光の中心波長：366 nm、1 W、照射高さ 1 cm)を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間(タックフリータイム)は 2 分であった。次に、塗布面にナイフで 1 cm 画の筋を入れ、粘着テープ(商品名：セロテープ(登録商標)、ニチバン社製)を塗布面に空気が残らないように貼り付けた。5 分後、粘着テープを剥がし、フィルム状の塗布面の塗布物が剥がれたか否かにより、塗布物の密着性を評価した。その結果を表 3 に示す。

【0157】

(実施例 10) < 1, 4 - ナフタレンジエーテル誘導体をラジカル重合性化合物として用いた例：ラジカル重合性化合物として 4 - メトキシ - 1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロポキシ)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、光重合開始剤としてビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイドを使用した光重合性組成物の光硬化及び光硬化物のフィルムへの密着性の評価 >

ラジカル重合性化合物として、4 - メトキシ - 1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンを 100 重量部、トリメチロールプロパントリアクリレートを 50 重量部使用した以外は実施例 9 と同様の方法で光重合性組成物を調整し、ポリエステルフィルム上にバーコーターを使用して塗布し、光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間(タックフリータイム)は 2 分であった。次に、実施例 9 と同様に粘着テープを貼り付けた。5 分後、粘着テープを剥がし、フィルム状の塗布面の塗布物が剥がれたか否かにより、塗布物の密着性を評価した。その結果を表 3 に示す。

【0158】

(比較例 7) < ラジカル重合性化合物として 4 - メトキシ - 1 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)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、光重合開始剤としてビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイドを使用した光重合性組成物の光硬化及び光硬化物のフィルムへの密着性の評価 >

ラジカル重合性化合物として、4 - メトキシ - 1 - (2 - メタクリロイルオキシエトキシ)ナフタレン(特開 2008 - 1640 号の実施例 4 に記載の化合物)を 100 重量部、トリメチロールプロパントリアクリレートを 50 重量部使用した以外は実施例 9 と同様の方法で光重合性組成物を調整し、ポリエステルフィルム上にバーコーターを使用して塗布し、光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間(タックフリータイム)は 1 分であった。次に、実施例 9 と同様に粘着テープを貼り付けた。5 分後、粘着テープを剥がし、フィルム状の塗布面の塗布物が剥がれたか否かにより、塗布物の密着性を評価した。その結果を表 3 に示す。

【 0 1 5 9 】

【 表 3 】

	ラジカル重合性単量体(重量部)				光重合開始剤(重量部)	タックフリータイム(分)	密着性
	MNT-gAA	MNT-gMA	AOEN	TMPTA	イルガキュア819		
実施例9	100	—	—	50	1	2	○
実施例10	—	100	—	50	1	2	○
比較例7	—	—	100	50	1	1	×

MNT-gAA: 4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン

MNT-gMA: 4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン

AOEN: 4-メトキシ-1-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)ナフタレン

TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート(和光純薬工業株式会社製)

イルガキュア819: ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド

(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

密着性 ○: 剥がれなかった、×: 剥がれた

10

【 0 1 6 0 】

表3から次のことが明らかである。すなわち、ラジカル重合性化合物として、4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン又は4-メトキシ-1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンを使用した光重合性組成物を光硬化させると、ラジカル重合性化合物として、4-メトキシ-1-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)ナフタレンを使用した比較例と比べ、基材との密着性に優れていると言える。

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 6 1 】

本発明の1, 4-ナフタレンジエーテル誘導体は光重合増感剤としてあるいはラジカル重合性化合物として有用であり、当該1, 4-ナフタレンジエーテル誘導体を含有する光重合性組成物は、光照射により容易に光硬化させることができ、かつ、耐昇華性に優れた工業的に有用な光重合組成物を提供することができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 F 20/00 (2006.01) C 0 8 F 20/00 5 1 0

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AC41 AC48 BA51 BA53 BA94 BB11 BB14 BB16
BB17 BB31 KA19 KA30
4J011 AA01 QA24 SA77 UA01 VA01 WA02

【要約の続き】

【選択図】なし