

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年8月22日(22.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/159908 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 493/08 (2006.01) C08F 2/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/004912
- (22) 国際出願日: 2019年2月12日(12.02.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-023575 2018年2月13日(13.02.2018) JP
- (71) 出願人: 川崎化成工業株式会社(KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD.) [JP/JP]; 〒2120014 神奈川県川崎市幸区大宮町1310 Kanagawa (JP). 国立大学法人横浜国立大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 檜 森 俊 一 (HIMORI Shunichi); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番

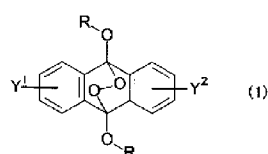
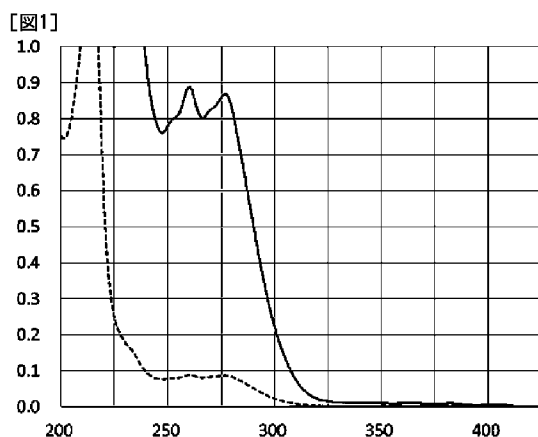
2号 Kanagawa (JP). 井内啓太(IUCHI, Keita); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号 Kanagawa (JP). 山田暁彦(YAMADA, Akihiko); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号 Kanagawa (JP). 五東弘昭(GOTOH, Hiroaki); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 榊原和久(SAKAKIBARA, Kazuhisa); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 草部 光 司 (KUSABE, Koji); 〒2430204 神奈川県厚木市鳶尾5-22-2 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,

(54) Title: COMPOUND HAVING POLYCYCLIC AROMATIC SKELETON, AND ENDOPEROXIDE COMPOUND OF SAME

(54) 発明の名称: 多環芳香族骨格を有する化合物及びそのエンドペルオキシド化合物



(57) Abstract: [Problem] To provide a novel radical polymerization method using a compound having a polycyclic aromatic skeleton and an endoperoxide compound having a polycyclic aromatic skeleton. [Solution] An endoperoxide compound having a polycyclic aromatic skeleton represented by general formula (1); and a compound having a polycyclic aromatic skeleton, which is a raw material of the endoperoxide compound. (In general formula (1), R denotes an alkyl group having 1-10 carbon atoms, an alkoxymethyl group having an alkoxy group with 1-5 carbon atoms, an aryl group having 6-10 carbon atoms, an alkylcarbonyl group having an alkyl group with 1-10 carbon atoms, an arylcarbonyl group having an aryl group with 6-20 carbon atoms, an alkyloxycarbonyl group having an alkyl group with 1-10 carbon atoms, an aryloxycarbonyl group having an aryl group with 6-10 carbon atoms, an alkyloxycarbonylmethyl group having an alkyl group with 1-12 carbon atoms, or an aryloxycarbonylmethyl group having an aryl group with 6-12 carbon atoms.)

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：〔課題〕多環芳香族骨格を有する化合物及び多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を用いる新しいラジカル重合方法を提供する。〔解決手段〕一般式（1）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物及びその原料となる多環芳香族骨格を有する化合物。
（一般式（1）において、Rは炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6～20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1～10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数6～10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数1～12のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数6～12のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基を表す。）

明 細 書

発明の名称：

多環芳香族骨格を有する化合物及びそのエンドペルオキシド化合物

技術分野

[0001] 本発明は多環芳香族骨格を有する化合物及びそのエンドペルオキシド化合物に関し、特に、多環芳香族骨格を有する化合物及びそのエンドペルオキシド化合物並びにその製造方法、多環芳香族骨格を有する化合物及び/又はそのエンドペルオキシド化合物を含有するラジカル重合性組成物に関する。

背景技術

[0002] ラジカル重合性化合物の重合により高分子化合物を生成する反応においては、一般的に重合反応を開始させるラジカル重合開始剤が用いられる。そして、重合開始エネルギーとして、光照射を用いる場合は、光を吸収して分解しラジカル種を発生する光ラジカル重合開始剤が用いられる。この光ラジカル重合開始剤としては、アルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光ラジカル重合開始剤、オキシムエステル系光ラジカル重合開始剤などが知られている。これらの光ラジカル重合開始剤では、特定波長の光を吸収することで、特定の部位の結合が切断され、その切断された部位にラジカルが発生し、それが重合開始剤となり重合性化合物の重合が始まる。

[0003] しかし、これらのラジカル重合開始剤を用いるラジカル重合反応において、酸素分子による阻害（酸素阻害）が問題となることは一般によく知られている。この酸素阻害とは、ラジカル重合開始剤から発生したラジカル種が、例えばラジカル重合性組成物中に溶存している酸素分子と反応して失活し、添加したラジカル重合開始剤に見合ったラジカル重合速度が得られず、結果的に酸素分子がラジカル重合禁止剤として作用することを称する。また、一般に、このような酸素による重合阻害は、ラジカル重合の重合速度を著しく低下させるばかりでなく、重合開始までの時間、所謂誘導期間（IP）を増大

させることが知られている（非特許文献1）。そのため、ラジカル重合性化合物の重合反応において、系内に存在する酸素を例えば窒素雰囲気とするなどとして除去したり、酸素非透過性のフィルムを被せて酸素との接触をなくすなどしたりして、重合するといった方法がとられている。しかしこれらの方法は、手間やコストがかかる。そこで、この酸素阻害を軽減するため、ラジカル重合性化合物を酸素阻害の影響の少ない化合物にするなどした検討が知られている（特許文献1、2など）。また、酸素非透過性のフィルムを被せた場合も、ラジカル重合組成物中に溶存する酸素により、重合開始初期に重合阻害が起こり、IPが増大するという問題がある。また、高速スキャンが要求される光インクジェットや光3Dプリンターや光オフセット印刷では、重合速度低下のみならず、IP増大が大きな問題となっている。よって、さらなる酸素阻害の低減方法や酸素阻害を受けないラジカル重合開始剤及びラジカル重合方法が求められている。

[0004] このラジカル重合における酸素阻害を及ぼす酸素分子は、基底状態の酸素分子であり、すなわち三重項酸素であり、 π_y^* と π_z^* の軌道に二つの不対電子を有するビラジカル構造を有している。そのため、三重項酸素はラジカル種と反応しやすく、ラジカル重合を阻害することとなる。一方、酸素分子は、この基底状態の三重項酸素のほかに励起状態である一重項酸素という構造もとっている。この一重項酸素は、活性酸素の一種ではあるが、軌道上に不対電子を持たずラジカル構造ではない。そのため、ラジカル種と反応しないため、ラジカル重合を阻害せず、重合禁止剤として作用しないことが知られている。よって、基底状態の酸素（三重項酸素）を一重項酸素状態に励起できれば、酸素阻害は低減することが可能となる。

[0005] 一方、この一重項酸素は求電子的性格を有しており、オレフィンなどと反応することが知られている。例えば、アリル性の水素を有するオレフィンが一重項酸素と反応してアリルヒドロペルオキシドを生成することや、1,3-共役ジエンに対して一重項酸素がDiels-Alder型付加反応をおこして、1,4-エンド過酸化物を生成することなどが知られている（非特許

文献2)。

[0006] この一重項酸素は基底状態の三重項酸素から直接励起され生成されることは、スピン禁制となり起こらない。そのため、一般的には、ある特定の光の照射下に、例えばローズベンガルやメチレンブルーのような色素（光増感剤、*photosensitizer*）を用いることにより生成される。すなわち、まず、光増感剤である色素が光によって励起され、その励起種が項間交差によって励起三重項状態となり、その色素の励起三重項から基底状態の三重項酸素に三重項・三重項エネルギー移動が起こり、色素が基底状態に落ちるとともに、酸素が励起されて一重項酸素分子となることが知られている（特許文献3）。この時、該色素は、一重項酸素ジェネレーターとして作用している。本明細書において、このように基底状態の酸素を励起して一重項酸素とする化合物を一重項酸素ジェネレーターと称する。

[0007] また、特許文献4では、キサンテン染料、チアジン染料、アクリジン染料などの感光性染料を300nmから1400nmの波長をもつ光線に曝露させ、基底状態の酸素を一重項酸素に励起し、この一重項酸素がオレフィンおよび1,3-共役ジエンと反応して、ヒドロペルオキシドおよびペルオキシドを形成することができると記載されている。このヒドロペルオキシド基はスチレンに対するグラフト部位として働いて、コアーシェル形態をもつ高衝撃ポリスチレンを生成することができると記載されている。

[0008] 更に、アントラセン化合物は、中央の環がジエンとして挙動し、一重項酸素と反応して、エンドパーオキサイドを生成することが知られている。例えば、9,10-ジフェニルアントラセン誘導体が一重項酸素と反応して、エンドパーオキサイドを生成することが知られている（非特許文献3）。この時、9,10-ジフェニルアントラセンは、一重項酸素トラッパーとして作用している。本明細書において、このように一重項酸素と反応してエンドパーオキサイドを生成する化合物を一重項酸素トラッパーと称する。

[0009] 一方、光ラジカル重合において、9,10-ジアルコキシアントラセン化合物や9,10-ビス（アルコキシカルボニルオキシ）アントラセン化合物等

のアントラセン化合物が光ラジカル重合増感剤として作用することが知られている。例えば、9, 10-ジブトキシアントラセンや9, 10-ビスオクタノイルオキシアントラセンなどが光ラジカル重合開始剤を用いるラジカル重合反応において、385 nmというような長波長の光でもラジカル重合が可能なように光ラジカル重合開始剤を活性化する光重合増感剤として用いられている（特許文献5、6、7他）。

[0010] 更に、特許文献8において、9, 10-ビス（置換カルボニルオキシ）アントラセン化合物が、自らが分解し、ラジカル種を発生し、ラジカル重合の開始剤となることが示されている。

[0011] また、1, 4-ジアールコキシナフタレン化合物が光ラジカル重合増感剤として用いられる例、あるいは9, 10-ジアールコキシアントラセン化合物とともに用いて光ラジカル重合増感助剤として用いられる例などが知られている（特許文献9、10、11）。

[0012] 更にまた、特許文献12には、多置換アントラセン誘導体を紫外線放射下、酸素と反応させアントラセンエンドペルオキシドを製造する方法が開示されている。

[0013] そして、熱ラジカル重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤のほかに、ケトンパーオキサイド系重合開始剤、ヒドロパーオキサイド系重合開始剤、ジアールキルパーオキサイド系重合開始剤、パーオキシケタール系重合開始剤、パーオキシエステル系重合開始剤、パーオキシジカーボネート系重合開始剤及びジアシルパーオキサイド系重合開始剤などが知られている（特許文献13）。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2003-206319号公報

特許文献2：特開2004-277660号公報

特許文献3：特開2008-221159号公報

特許文献4：特表2012-514079号公報

特許文献5：特開2015-183139号公報

特許文献6：特開2017-57249号公報

特許文献7：特開2016-84447号公報

特許文献8：特開2011-42743号公報

特許文献9：特開2015-105292号公報

特許文献10：特開2011-246606号公報

特許文献11：特開2007-118396号公報

特許文献12：特開2003-261572号公報

特許文献13：特開2011-236297号公報

非特許文献

[0015] 非特許文献1：GEORGE ODIAN、PRINCIPLES OF POLYMERIZATION Fourth Edition (2004), p 255-256

非特許文献2：松本正勝、近藤聖、有機合成化学協会誌、第35巻第3号(1977), p. 188-200

非特許文献3：Demet Karaca Baltacıら、Macromolecules 2012, 45, p. 119-125

非特許文献4：桐山義之、「UVプロセスの最適化」p95~106(サイエンス&テクノロジー、2008年)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

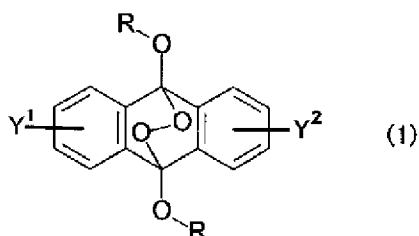
[0016] 本発明の課題は、ラジカル重合性化合物の重合反応において、酸素阻害をひきおこす酸素を積極的に利用して、多環芳香族骨格を有する化合物より多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を製造し、該多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物をラジカル重合開始剤として用いるという新しいラジカル重合方法を提供するとともに、本発明の多環芳香族骨格を有する化合物を用いた新しいラジカル重合性組成物及びその重合方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、多環芳香族骨格を有する化合物の酸素との反応性を鋭意検討した結果、酸素存在下におけるラジカル重合性化合物のラジカル重合において、特定の多環芳香族骨格を有する化合物を存在させ特定の波長を照射することにより基底状態の酸素が励起され一重項酸素となり、該一重項酸素が該多環芳香族骨格を有する化合物と反応し、多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を生成することを見出したものである。そして更に、該多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物がラジカル重合性化合物のラジカル重合を開始する能力を有することを見出したものである。

[0018] すなわち、本発明における第一の発明は、下記一般式（１）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物に存する。

[0019] [化1]

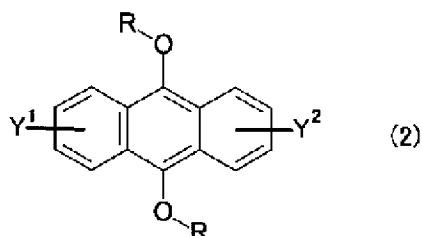


[0020] 一般式（１）において、Rは炭素数１から１０のアルキル基、炭素数１から５のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数６から１０のアリール基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数６から２０のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数６から１０のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数１から１２のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数６から１２のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、Y¹、Y²は水素原子、炭素数１から８のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。

[0021] 第二の発明は、下記一般式（２）で表される多環芳香族骨格を有する化合物

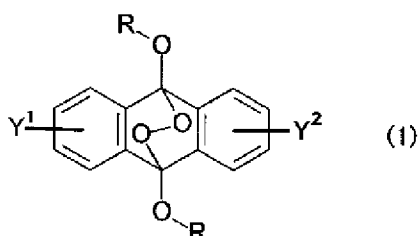
を300nmから410nmの波長範囲内にピーク波長を有する光の照射下で分子状酸素と反応させることを特徴とする、下記一般式(1)で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法に存する。

[0022] [化2]



[0023] 一般式(2)において、Rは炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数1から12のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数6から12のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、Y¹、Y²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のいずれかを表す。

[0024] [化3]

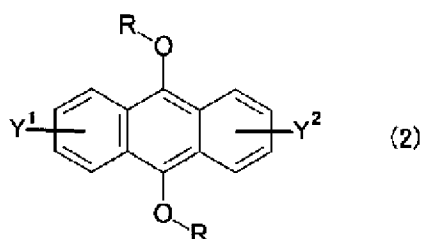


[0025] 一般式(1)において、Rは炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10

のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数1から12のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数6から12のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

[0026] 第三の発明は、下記一般式(2)で表される多環芳香族骨格を有する化合物を、一般式(2)で表される多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーター共存下に該一重項酸素ジェネレーターと分子状酸素により発生させた一重項酸素と、反応させることを特徴とする、下記一般式(1)で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法に存する。

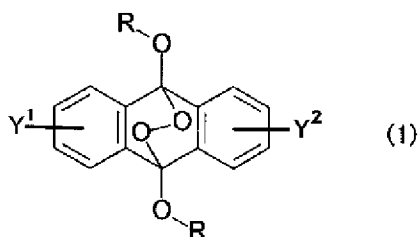
[0027] [化4]



[0028] 一般式(2)において、Rは炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数1から12のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数6から12のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

[0029]

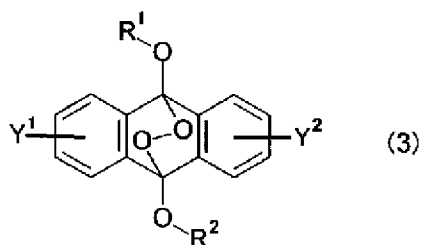
[化5]



[0030] 一般式（１）において、Rは炭素数１から１０のアルキル基、炭素数１から５のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数６から１０のアリール基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数６から２０のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数６から１０のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数１から１２のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数６から１２のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、Y¹、Y²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のいずれかを表す。

[0031] 第四の発明は、下記一般式（３）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物に存する。

[0032] [化6]

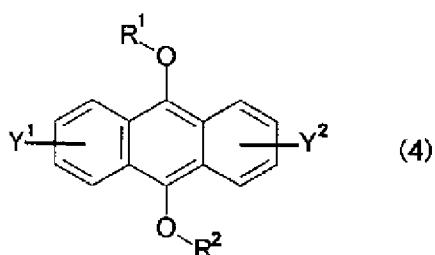


[0033] 一般式（３）において、R¹、R²は、炭素数１から１０のアルキル基、炭素数１から５のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数６から１０のアリール基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数６から２０のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数６か

ら10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

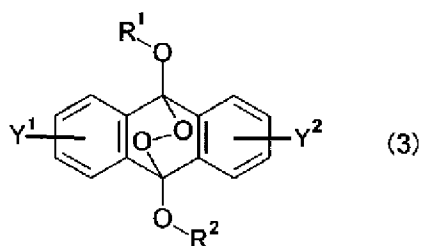
[0034] 第五の発明は、下記一般式(4)で表される多環芳香族骨格を有する化合物を300nmから410nmの波長範囲内にピーク波長を有する光の照射下で分子状酸素と反応させることを特徴とする、下記一般式(3)で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法に存する。

[0035] [化7]



[0036] 一般式(4)において、 R^1 、 R^2 は、炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

[0037] [化8]

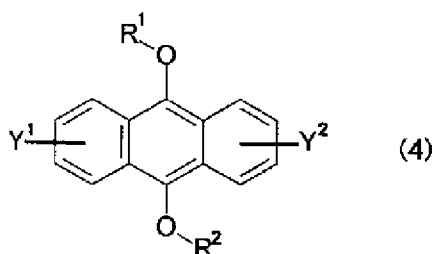


[0038] 一般式(3)において、 R^1 、 R^2 は、炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10の

アリール基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

[0039] 第六の発明は、下記一般式 (4) で表される多環芳香族骨格を有する化合物を、一般式 (4) で表される多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーター共存下に該一重項酸素ジェネレーターと分子状酸素により発生させた一重項酸素と、反応させることを特徴とする、下記一般式 (3) で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法に存する。

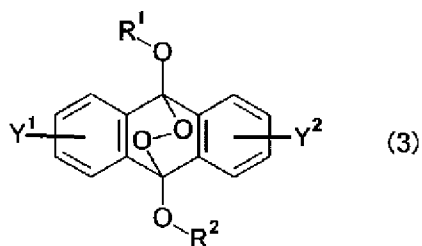
[0040] [化9]



[0041] 一般式 (4) において、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数 6 から 10 のアリール基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

[0042]

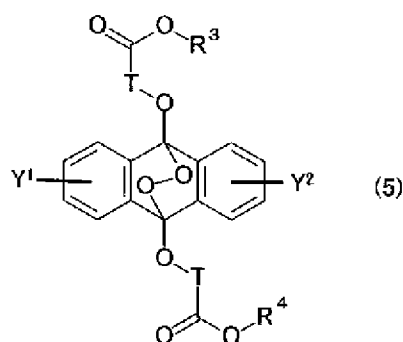
[化10]



[0043] 一般式（３）において、 R^1 、 R^2 は、炭素数１から１０のアルキル基、炭素数１から５のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数６から１０のアリール基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数６から２０のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数６から１０のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

[0044] 第七の発明は、下記一般式（５）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物に存する。

[0045] [化11]

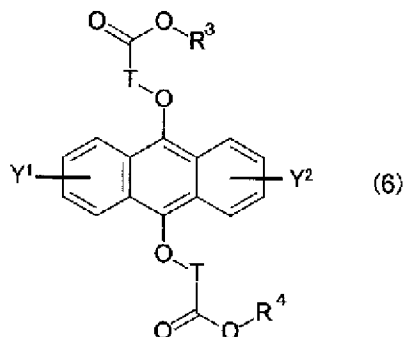


[0046] 一般式（５）において、 T は炭素数１から２０のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数１から２０のアルキル基を表す。 Y^1 、 Y^2 は水素原子、炭素数１から８のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。

[0047] 第八の発明は、下記一般式（６）で表される多環芳香族骨格を有する化合物

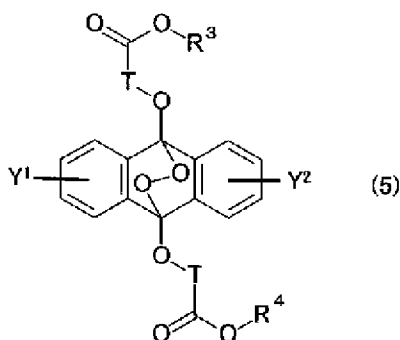
を 300 nm から 410 nm の波長範囲内にピーク波長を有する光の照射下で分子状酸素と反応させることを特徴とする、下記一般式（5）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法に存する。

[0048] [化12]



[0049] 一般式（6）において、Tは炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。R³、R⁴は、炭素数1から20のアルキル基を表す。Y¹、Y²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のいずれかを表す。

[0050] [化13]

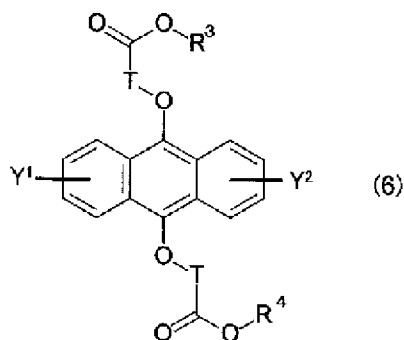


[0051] 一般式（5）において、Tは炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。R³、R⁴は、炭素数1から20のアルキル基を表す。Y¹、Y²は水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。

[0052] 第九の発明は、下記一般式（6）で表される多環芳香族骨格を有する化合物を、一般式（6）で表される多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸

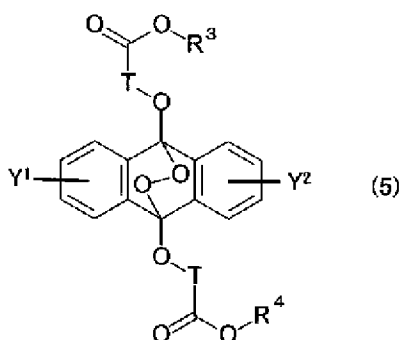
素ジェネレーター共存下に該一重項酸素ジェネレーターと分子状酸素により発生させた一重項酸素と、反応させることを特徴とする、下記一般式（５）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法に存する。

[0053] [化14]



[0054] 一般式（６）において、Ｔは炭素数１から２０のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。Ｒ^３、Ｒ^４は、炭素数１から２０のアルキル基を表す。Ｙ^１、Ｙ^２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のいずれかを表す。

[0055] [化15]

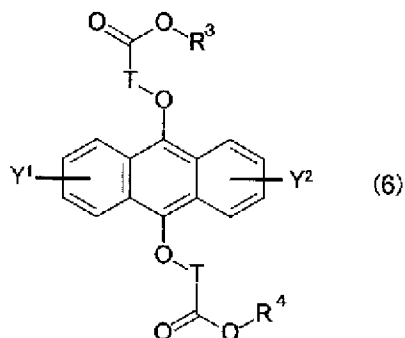


[0056] 一般式（５）において、Ｔは炭素数１から２０のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。Ｒ^３、Ｒ^４は、炭素数１から２０のアルキル基を表す。Ｙ^１、Ｙ^２は水素原子、炭素数１から８のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。

[0057] 第十の発明は、下記一般式（６）で表される多環芳香族骨格を有する化合物

に存する。

[0058] [化16]

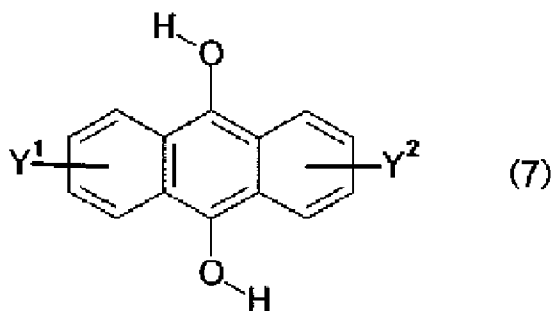


[0059] 一般式（６）において、 T は炭素数１から２０のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数１から２０のアルキル基を表す。 Y^1 、 Y^2 は水素原子、炭素数１から８のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。

[0060] 第十一の発明は、一般式（６）において T がメチレン基である、第十の発明に記載の一般式（６）で表される多環芳香族骨格を有する化合物に存する。

[0061] 第十二の発明は、下記一般式（７）で表される９，１０－ジヒドロキシアントラセン化合物とハロゲン化エステル化合物とを反応させることを特徴とする下記一般式（６）で表される多環芳香族骨格を有する化合物の製造法に存する。

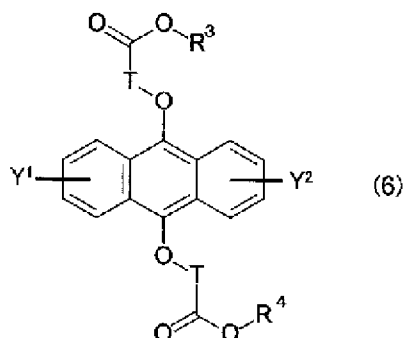
[0062] [化17]



[0063] 一般式（７）において、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

[0064]

[化18]



[0065] 一般式（６）において、Ｔは炭素数１から２０のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。Ｒ^３、Ｒ^４は、炭素数１から２０のアルキル基を表す。Ｙ^１、Ｙ^２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のいずれかを表す。

[0066] 第十三の発明は、第一、第四又は第七の発明のいずれかひとつに記載の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を含有することを特徴とする、光ラジカル重合開始剤に存する。

[0067] 第十四の発明は、第一、第四又は第七の発明のいずれかひとつに記載の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を含有することを特徴とする、熱ラジカル重合開始剤に存する。

[0068] 第十五の発明は、第十三の発明に記載の光ラジカル重合開始剤と、ラジカル重合性化合物とを含有することを特徴とする、ラジカル重合性組成物に存する。

[0069] 第十六の発明は、第十四の発明に記載の熱ラジカル重合開始剤と、ラジカル重合性化合物とを含有することを特徴とする、ラジカル重合性組成物に存する。

[0070] 第十七の発明は、第十五の発明に記載のラジカル重合性組成物に更に光ラジカル重合増感剤を含有することを特徴とする、ラジカル重合性組成物に存する。

[0071] 第十八の発明は、第十六の発明に記載のラジカル重合性組成物に更に熱ラジカル重合開始剤の分解促進剤を含有することを特徴とする、ラジカル重合性

組成物に存する。

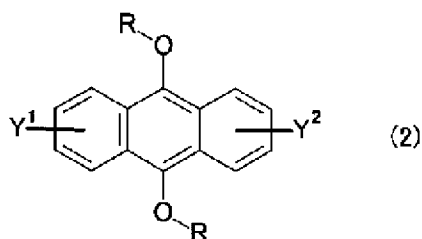
[0072] 第十九の発明は、第十五又は第十七の発明に記載のラジカル重合性組成物に、230nmから330nmの波長範囲内にピーク波長を有する光を含むエネルギー線を照射することにより重合反応を行うことを特徴とするラジカル重合性組成物の硬化方法に存する。

[0073] 第二十の発明は、第十七の発明に記載のラジカル重合性組成物に、300nmから410nmの波長範囲内にピーク波長を有する光を含むエネルギー線を照射することにより重合反応を行うことを特徴とするラジカル重合性組成物の硬化方法に存する。

[0074] 第二十一の発明は、第十六又は第十八の発明に記載のラジカル重合性組成物を加熱処理することにより重合反応を行うことを特徴とするラジカル重合性組成物の硬化方法に存する。

[0075] 第二十二の発明は、下記一般式(2)で表される多環芳香族骨格を有する化合物及びラジカル重合性化合物を含有するラジカル重合性組成物において、酸素存在下で紫外線を照射することにより下記一般式(1)で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を製造し、該多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を光ラジカル重合開始剤及び/又は熱ラジカル重合開始剤として重合反応を行うことを特徴とする、ラジカル重合性組成物の硬化方法に存する。

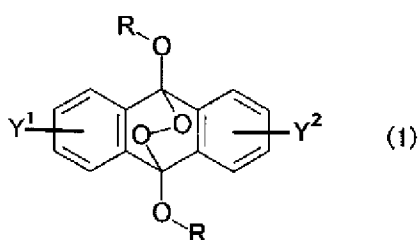
[0076] [化19]



[0077] 一般式(2)において、Rは炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10

のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数1から12のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数6から12のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

[0078] [化20]

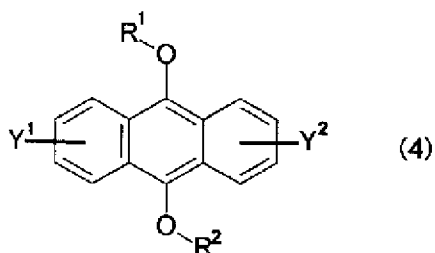


[0079] 一般式(1)において、Rは炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数1から12のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数6から12のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 は水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。

[0080] 第二十三の発明は、下記一般式(4)で表される多環芳香族骨格を有する化合物及びラジカル重合性化合物を含有するラジカル重合性組成物において、酸素存在下で紫外線を照射することにより下記一般式(3)で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を製造し、該多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を光ラジカル重合開始剤及び/又は熱ラジカル重合開始剤として重合反応を行うことを特徴とする、ラジカル重合性組

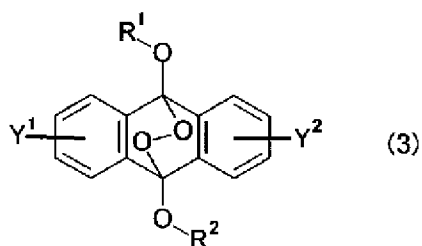
成物の硬化方法に存する。

[0081] [化21]



[0082] 一般式（４）において、 R^1 、 R^2 は、炭素数１から１０のアルキル基、炭素数１から５のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数６から１０のアリール基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数６から２０のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数６から１０のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

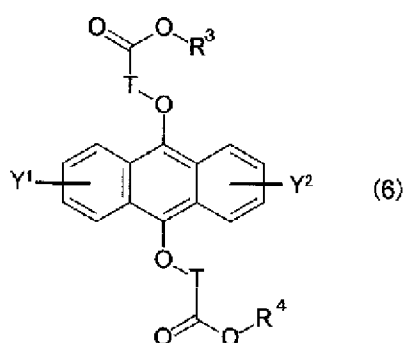
[0083] [化22]



[0084] 一般式（３）において、 R^1 、 R^2 は、炭素数１から１０のアルキル基、炭素数１から５のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数６から１０のアリール基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数６から２０のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数６から１０のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

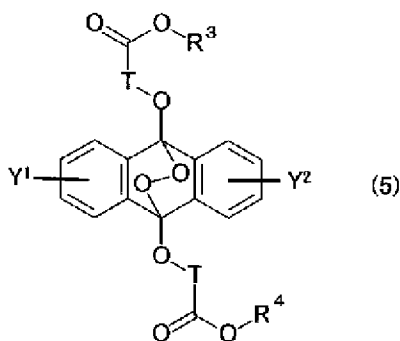
[0085] 第二十四の発明は、下記一般式（６）で表される多環芳香族骨格を有する化合物及びラジカル重合性化合物を含有するラジカル重合性組成物において、酸素存在下で紫外線を照射することにより下記一般式（５）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を製造し、該多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を光ラジカル重合開始剤及び/又は熱ラジカル重合開始剤として重合反応を行うことを特徴とする、ラジカル重合性組成物の硬化方法に存する。

[0086] [化23]



[0087] 一般式（６）において、Ｔは炭素数１から２０のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。Ｒ^３、Ｒ^４は、炭素数１から２０のアルキル基を表す。Ｙ^１、Ｙ^２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のいずれかを表す。

[0088] [化24]



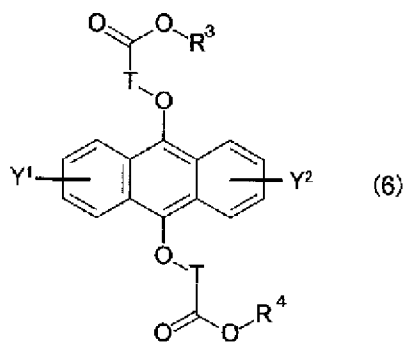
[0089] 一般式（５）において、Ｔは炭素数１から２０のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。Ｒ^３、Ｒ^４は、炭素数

1 から 20 のアルキル基を表す。Y¹、Y²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のいずれかを表す。

[0090] 第二十五の発明は、照射する紫外線が 300 nm から 410 nm の波長範囲内にピーク波長を有する光であることを特徴とする、第二十二乃至第二十四の発明のいずれかひとつに記載のラジカル重合性組成物の硬化方法に存する。

[0091] 第二十六の発明は、下記一般式 (6) で表される多環芳香族骨格を有する化合物を含有する光重合増感剤に存する。

[0092] [化25]



[0093] 一般式 (6) において、T は炭素数 1 から 20 のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。R³、R⁴は、炭素数 1 から 20 のアルキル基を表す。Y¹、Y²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のいずれかを表す。

[0094] 第二十七の発明は、一般式 (6) で表される多環芳香族骨格を有する化合物において、T がメチレン基であることを特徴とする、第二十六の発明に記載の光重合増感剤に存する。

[0095] 第二十八の発明は、第二十六又は第二十七の発明に記載の光重合増感剤と、光重合開始剤とを含有する光重合開始剤組成物に存する。

[0096] 第二十九の発明は、第二十八の発明に記載の光重合開始剤組成物と、光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。

[0097] 第三十の発明は、第二十九の発明に記載の光重合性組成物を、300 nm から 500 nm の波長範囲の光を含むエネルギー線を照射することにより重合

させる重合方法に存する。

[0098] 第三十一の発明は、300 nmから500 nmの波長範囲の光を含むエネルギー線の照射源が、中心波長が365 nm、375 nm、385 nm、395 nm若しくは405 nmの紫外LED又は405 nm半導体レーザであることを特徴とする、第三十の発明に記載の重合方法に存する。

発明の効果

[0099] 本発明はラジカル重合性化合物のラジカル重合において、多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物という新しいタイプのラジカル重合開始剤を提供するものである。

[0100] 本発明の目的、特徴及び利点は、以下の詳細な説明によって、より明白となる。

図面の簡単な説明

[0101] [図1]本発明の実施例1で合成した9, 10-ジブトキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド(9, 10-ジブトキシ-9, 10-ジヒドロ-9, 10-エピジオキシアントラセン)(DBAEPO)の紫外線領域、可視光領域の光吸収スペクトルを示した図である。縦軸は吸光度、横軸は波長(nm)を表す。グラフにおける実線はDBAEPO 100 ppmにおける各波長における吸光度を表し、破線はDBAEPO 10 ppmにおける吸光度を表す。

[図2]本発明の実施例2で合成した9, 10-ビス(エトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド(ECMAEPO)の紫外線領域、可視光領域の光吸収スペクトルを示した図である。縦軸は吸光度、横軸は波長(nm)を表す。グラフにおける実線はECMAEPO 100 ppmにおける各波長における吸光度を表し、破線はECMAEPO 10 ppmにおける吸光度を表す。

発明を実施するための形態

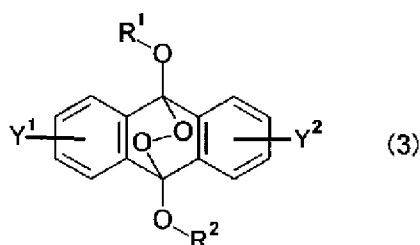
[0102] (多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物)

本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物は、上記一般式

(1)、一般式(3)、一般式(5)の構造を有する。

[0103] まず、下記一般式(3)で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物について説明する。一般式(1)において、Rが炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基である場合が一般式(3)で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物である。

[0104] [化26]



[0105] 一般式(3)において、R¹、R²は、炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、Y¹、Y²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のいずれかを表す。

[0106] 一般式(3)中、R¹、R²で表される炭素数1から20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*-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、*n*-ノニル基、*n*-デシル

基等の直鎖状、分枝鎖状又は環状のアルキル基を挙げることができる。炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基としては、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、*i*-ブトキシメチル基、*n*-ペントキシメチル基、*i*-ペントキシメチル基等を挙げることができる。そして、炭素数6から10のアリール基としては置換基を有しても良いフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。また、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基、*n*-ブタノイル基、*i*so-ブタノイル基、*n*-ペンタノイル基、*n*-ヘキサノイル基、*n*-ヘプタノイル基、*n*-オクタノイル基、2-エチルヘキサノイル基、*n*-ノナノイル基、*n*-デカノイル基等が挙げられる。炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基としては、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*i*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、2,2-ジメチルプロピルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、2-メチルペンチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基等が挙げられる。炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0107] 一般式(3)中、 Y^1 、 Y^2 で表される炭素数1から8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*-アミル基、*i*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル

基、*n*-オクチル基等が挙げられる。また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0108] 次に、一般式(3)で表される本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の具体例を挙げる。まず、一般式(3)において R^1 、 R^2 が炭素数1から10のアルキル基、炭素数6から20のアリール基である場合を例示する。

[0109] 例えば、9,10-ジエトキシアントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(*n*-プロポキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(*i*-プロポキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(*n*-ブトキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(*i*-ブトキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(*n*-ペントキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(*i*-ペントキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(*n*-ヘキシルオキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(*n*-ヘプチルオキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(*n*-オクチルオキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(2-エチルヘキシルオキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジ(*n*-ノニルオキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジメトキシメチルオキシアントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジエトキシメチルオキシアントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジプロポキシメチルオキシアントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジブトキシメチルオキシアントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジフェノキシアントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ジトリルオキシアントラセン-9,10-エンドペルオキシドなどが挙げられる。

[0110] また、更にアルキル基が置換した2-メチル-9,10-ジエトキシアント

ラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジ (n-プロポキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジ (i-プロポキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジ (n-ブトキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジ (i-ブトキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジメトキシメチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジエトキシメチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジプロポキシメチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジブトキシメチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジフェノキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジトリルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-アミル-9, 10-ジメトキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-アミル-9, 10-ジエトキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-アミル-9, 10-ジ (n-プロポキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-アミル-9, 10-ジ (i-プロポキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-アミル-9, 10-ジ (n-ブトキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-アミル-9, 10-ジ (i-ブトキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシドなどが挙げられる。

[0111] また、更にハロゲン原子が置換した、2-クロロ-9, 10-ジエトキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ジ (n-プロポキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ジ (i-プロポキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ジ (n-ブトキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ジ (i-ブトキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシドなどが挙げられる。

[0112] 次に、一般式 (3) において R^1 、 R^2 が炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基である場合を例示する。

[0113] 具体例としては、次のようなものが挙げられる。例えば、9, 10-ジアセチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス (n-ブタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス (iso-ブタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス (n-ペンタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス (n-ヘキサノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス (n-ヘプタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス (2-エチルヘキサノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス (n-ノナノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス (n-デカノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス (n-ドデカノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド等が挙げられる。

[0114] 次に、更にアルキル基が置換した 1-メチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ビス (n-ブタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ビス (iso-ブタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ビス (n-ヘキサノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ビス (n-ヘプタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ビス (n

ーオクタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス(n-ブタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス(iso-ブタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス(n-ヘキサノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス(n-ヘプタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス(n-オクタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス(n-ブタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス(iso-ブタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス(n-ヘキサノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス(n-ヘプタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス(n-オクタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス(n-ブタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス(iso-ブタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス(n-ヘキサノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス(n-ヘプタノイルオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペル

オキシド、2-エチル-9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド等が挙げられる。

[0115] 更に、2, 3-ジメチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (n-ブタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (i s o-ブタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘキサノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘプタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (n-ブタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (i s o-ブタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘキサノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘプタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド等が挙げられる。

[0116] そして、次に、一般式 (3) において R^1 、 R^2 が炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基である場合を例示する。

[0117] 具体例としては、次のようなものが挙げられる。例えば、9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド

、 9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、 9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、 9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、 9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、 9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド等が挙げられる。

[0118] 次に、更にアルキル基が置換した1-メチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-メチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-メチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンド

ペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1-エチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド等が挙げられる。

- [0119] そして、更に、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド等が挙げられる。

キシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド等が挙げられる。

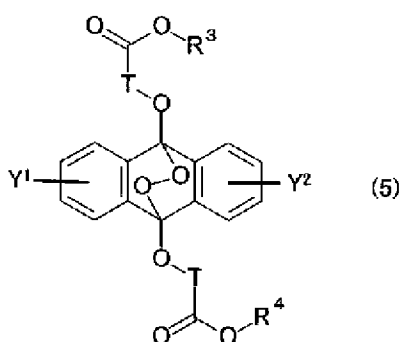
[0120] さらに、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ

) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、1, 5-ジエチル-9, 10-ビス

ス（メトキシカルボニルオキシ）アントラセン－9，10－エンドペルオキシド、1，5－ジエチル－9，10－ビス（エトキシカルボニルオキシ）アントラセン－9，10－エンドペルオキシド、1，5－ジエチル－9，10－ビス（*n*－プロポキシカルボニルオキシ）アントラセン－9，10－エンドペルオキシド、1，5－ジエチル－9，10－ビス（*i*－プロポキシカルボニルオキシ）アントラセン－9，10－エンドペルオキシド、1，5－ジエチル－9，10－ビス（*n*－ブトキシカルボニルオキシ）アントラセン－9，10－エンドペルオキシド、1，5－ジエチル－9，10－ビス（*i*－ブトキシカルボニルオキシ）アントラセン－9，10－エンドペルオキシド等が挙げられる。

[0121] 次に、下記一般式（5）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物について説明する。一般式（1）において、Rが炭素数1から12のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数6から12のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基である場合が、一般式（5）の化合物である。

[0122] [化27]



[0123] 一般式（5）において、Tは炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。R³、R⁴は、炭素数1から20のアルキル基を表す。Y¹、Y²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のいずれかを表す。

[0124] 一般式（5）中、Tで表される炭素数1から20のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキ

シレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基、ノナデシレン基、イコシレン基等が挙げられ、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。

[0125] 一般式(5)中、 R^3 、 R^4 で表される炭素数1から20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、*t*-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*-オクチル基又は2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-イコシル基等が挙げられる。

[0126] 一般式(5)中、 Y^1 、 Y^2 で表される炭素数1から8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*-アミル基、*i*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0127] 次に、一般式(5)で表される本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の具体例を挙げる。具体例としては、例えば、9,10-ビス(メトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ビス(エトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ビス(イソプロポキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ビス(*tert*-ブトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ビス(*n*-ブトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9,10-エンドペルオキシド、9,10-ビス(メトキシカルボニルプロピレンオキシ)アントラセン-

9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス（エトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス（イソプロポキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、9, 10-ビス（tert-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン-9, 10-ビス（n-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド等が挙げられる。

[0128] また、Y¹、Y²がアルキル基の具体例としては、例えば、2-エチル-9, 10-ビス（メトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス（エトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス（イソプロポキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス（tert-ブトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス（n-ブトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス（メトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス（エトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス（イソプロポキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス（tert-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-エチル-9, 10-ビス（n-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド等が挙げられる。

[0129] また、Y¹、Y²がハロゲン原子の具体例としては、例えば、2-クロロ-9, 10-ビス（メトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ビス（エトキシカルボニル

ルメチレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ビス(イソプロポキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ビス(*tert*-ブトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ビス(*n*-ブトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ビス(メトキシカルボニルプロピレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ビス(エトキシカルボニルプロピレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ビス(イソプロポキシカルボニルプロピレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ビス(*tert*-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド、2-クロロ-9, 10-ビス(*n*-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド等が挙げられる。

[0130] (多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法)

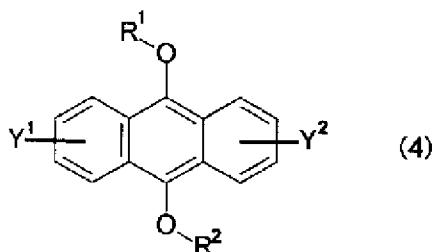
次に、本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法について説明する。本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物は、対応する多環芳香族骨格を有する化合物と一重項酸素との反応より製造される。

[0131] (多環芳香族骨格を有する化合物)

本発明において原料として用いられる多環芳香族骨格を有する化合物は、一般式(2)、一般式(4)又は一般式(6)の構造を有する化合物である。一般式(2)において、Rが炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数6から10の

アリール基を有するアリールオキシカルボニル基である場合が一般式（４）で表される多環芳香族骨格を有する化合物である。まず、下記一般式（４）で表される多環芳香族骨格を有する化合物について説明する。

[0132] [化28]



[0133] 一般式（４）において、 R^1 、 R^2 は炭素数１から１０のアルキル基、炭素数１から５のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数６から１０のアリール基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数６から２０のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数６から１０のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

[0134] 一般式（４）における R^1 、 R^2 、 Y^1 、 Y^2 の具体例は、一般式（３）において説明した R^1 、 R^2 、 Y^1 、 Y^2 の具体例と同じである。

[0135] 一般式（４）の具体例としては、例えば、９，１０－ジエトキシアントラセン、９，１０－ジ（*n*－プロポキシ）アントラセン、９，１０－ジ（*i*－プロポキシ）アントラセン、９，１０－ジ（*n*－ブトキシ）アントラセン、９，１０－ジ（*i*－ブトキシ）アントラセン、９，１０－ジ（*n*－ペントキシ）アントラセン、９，１０－ジ（*i*－ペントキシ）アントラセン、９，１０－ジ（*n*－ヘキシルオキシ）アントラセン、９，１０－ジ（*n*－ヘプチルオキシ）アントラセン、９，１０－ジ（*n*－オクチルオキシ）アントラセン、９，１０－ジ（２－エチルヘキシルオキシ）アントラセン、９，１０－ジ（*n*－ノニルオキシ）アントラセン、９，１０－ジメトキシメチルオキシアン

トラセン、9, 10-ジエトキシメチルオキシアントラセン、9, 10-ジプロポキシメチルオキシアントラセン、9, 10-ジブトキシメチルオキシアントラセン、9, 10-ジフェノキシアントラセン、9, 10-ジトリルオキシアントラセンなどが挙げられる。

[0136] また、更にアルキル基が置換した2-メチル-9, 10-ジエトキシアントラセン、2-メチル-9, 10-ジ(n-プロポキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ジ(i-プロポキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ジ(n-ブトキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ジ(i-ブトキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ジメトキシメチルオキシアントラセン、2-メチル-9, 10-ジエトキシメチルオキシアントラセン、2-メチル-9, 10-ジプロポキシメチルオキシアントラセン、2-メチル-9, 10-ジブトキシメチルオキシアントラセン、2-メチル-9, 10-ジフェノキシアントラセン、2-メチル-9, 10-ジトリルオキシアントラセン、2-アミル-9, 10-ジメトキシアントラセン、2-アミル-9, 10-ジエトキシアントラセン、2-アミル-9, 10-ジ(n-プロポキシ)アントラセン、2-アミル-9, 10-ジ(i-プロポキシ)アントラセン、2-アミル-9, 10-ジ(n-ブトキシ)アントラセン、2-アミル-9, 10-ジ(i-ブトキシ)アントラセン、2-アミル-9, 10-ジメトキシメチルオキシアントラセン、2-アミル-9, 10-ジエトキシメチルオキシアントラセン、2-アミル-9, 10-ジプロポキシメチルオキシアントラセン、2-アミル-9, 10-ジブトキシメチルオキシアントラセン、2-アミル-9, 10-ジフェノキシアントラセン、2-アミル-9, 10-ジトリルオキシアントラセンなどが挙げられる。

[0137] また、更にハロゲン原子が置換した、2-クロロ-9, 10-ジメトキシアントラセン、2-クロロ-9, 10-ジエトキシアントラセン、2-クロロ-9, 10-ジ(n-プロポキシ)アントラセン、2-クロロ-9, 10-ジ(i-プロポキシ)アントラセン、2-クロロ-9, 10-ジ(n-ブトキシ)アントラセン、2-クロロ-9, 10-ジ(i-ブトキシ)アントラ

セン、2-クロロ-9, 10-ジメトキシメチルオキシアントラセン、2-クロロ-9, 10-ジエトキシメチルオキシアントラセン、2-クロロ-9, 10-ジプロポキシメチルオキシアントラセン、2-クロロ-9, 10-ジブトキシメチルオキシアントラセン、2-クロロ-9, 10-ジフェノキシアントラセン、2-クロロ-9, 10-ジトリルオキシアントラセンなどが挙げられる。

[0138] 次に、一般式(4)において R^1 、 R^2 が炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基である場合を例示する。

[0139] 具体例としては、次のようなものが挙げられる。例えば、9, 10-ジアセチルオキシアントラセン、9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン、9, 10-ビス(n-ブタノイルオキシ)アントラセン、9, 10-ビス(iso-ブタノイルオキシ)アントラセン、9, 10-ビス(n-ペンタノイルオキシ)アントラセン、9, 10-ビス(n-ヘキサノイルオキシ)アントラセン、9, 10-ビス(n-ヘプタノイルオキシ)アントラセン、9, 10-ビス(n-オクタノイルオキシ)アントラセン、9, 10-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)アントラセン、9, 10-ビス(n-ノナノイルオキシ)アントラセン、9, 10-ビス(n-デカノイルオキシ)アントラセン、9, 10-ビス(n-ドデカノイルオキシ)アントラセン等が挙げられる。

[0140] 次に、更にアルキル基が置換した1-メチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン、1-メチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(n-ブタノイルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(iso-ブタノイルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(n-ヘキサノイルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(n-ヘプタノイルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(n-オクタノイルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン、2-メチル-9, 10-ジ

プロピオニルオキシアントラセン、2-メチル-9, 10-ビス (n-ブタノイルオキシ) アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス (iso-ブタノイルオキシ) アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス (n-ヘキサノイルオキシ) アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス (n-ヘプタノイルオキシ) アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン、1-エチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン、1-エチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン、1-エチル-9, 10-ビス (n-ブタノイルオキシ) アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス (iso-ブタノイルオキシ) アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス (n-ヘキサノイルオキシ) アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス (n-ヘプタノイルオキシ) アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン、2-エチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (n-ブタノイルオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (iso-ブタノイルオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (n-ヘキサノイルオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (n-ヘプタノイルオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン等が挙げられる。

[0141] 更に、2, 3-ジメチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (n-ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (iso-ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘキサノイルオキシ) アントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘプタノイルオキシ) アントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン、2, 6-ジメチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン、2, 6-ジメチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン、2, 6

ージメチル-9, 10-ビス (n-ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (iso-ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘキサノイルオキシ) アントラセン、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘプタノイルオキシ) アントラセン、2, 6-ジメチル-9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン、2, 7-ジメチル-9, 10-ジアセチルオキシアントラセン、2, 7-ジメチル-9, 10-ジプロピオニルオキシアントラセン、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (n-ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (iso-ブタノイルオキシ) アントラセン、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘキサノイルオキシ) アントラセン、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘプタノイルオキシ) アントラセン、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (n-オクタノイルオキシ) アントラセン等が挙げられる。

[0142] そして、次に、一般式 (4) において R^1 、 R^2 が炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基である場合を例示する。

[0143] 具体例としては、次のようなものが挙げられる。例えば、9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (i-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-オクチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン等が挙げられる。

[0144] 次に、更にアルキル基が置換した1-メチル-9, 10-ビス(メトキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(エトキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(n-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(i-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(n-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(i-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(n-ペンチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(i-ペンチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-メチル-9, 10-ビス(n-オクチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(メトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(エトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(n-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(i-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(n-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(i-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(n-ペンチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(i-ペンチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-メチル-9, 10-ビス(n-オクチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(メトキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(エトキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(n-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(

i-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(n-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(i-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(n-ペンチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(i-ペンチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、1-エチル-9, 10-ビス(n-オクチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(メトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(エトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(n-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(i-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(n-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(i-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(n-ペンチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(i-ペンチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス(n-オクチルオキシカルボニルオキシ)アントラセン等が挙げられる。

[0145] そして、更に、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス(メトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス(エトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス(n-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス(i-プロポキシカルボニルオキシ)アントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス(n-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン、2, 3-ジメチル-9, 10-ビス(i-ブトキシカルボニルオキシ)アントラセン

[illegible]

シカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジメチル-9, 10-ビス (n-オクチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (n-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (i-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジメチル-9, 10-ビス (n-オクチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン等が挙げられる。

[0146] さらには、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (n-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (i-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (n-

ヘキシルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 3-ジエチル-9, 10-ビス (n-オクチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (n-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (i-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 6-ジエチル-9, 10-ビス (n-オクチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (n-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (i-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7-ジエチル-9, 10-ビス (n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、2, 7

ージエチルー 9, 10-ビス (n-オクチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (メトキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (エトキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (n-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (i-プロポキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (i-ブトキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (n-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (i-ペンチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (n-ヘプチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン、1, 5-ジエチルー 9, 10-ビス (n-オクチルオキシカルボニルオキシ) アントラセン等が挙げられる。

[0147] (一般式 (4) で表される多環芳香族骨格を有する化合物の製造法)

上記一般式 (4) で表される多環芳香族骨格を有する化合物は、例えば、アントラセン化合物の場合で、 R^1 、 R^2 が炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数 6 から 10 のアリール基である 9, 10-ジアルコキシアントラセン化合物は、例えば特開 2003-104925 号公報に記載の方法で製造することができる。すなわち、一般式 (2) によって表される 9, 10-ジアルコキシアントラセン化合物に対応する 9, 10-ジヒドロキシアントラセン化合物にエーテル化剤を作用させることにより得ることができる。また、上記一般式 (2) で表される多環芳香族骨格を有する化合物のうち、 R^1 、 R^2 が炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基である 9, 10-ビス (置換アシルオキシ) アントラセン化合物は、例えば特開 2014-101442 号公報に記

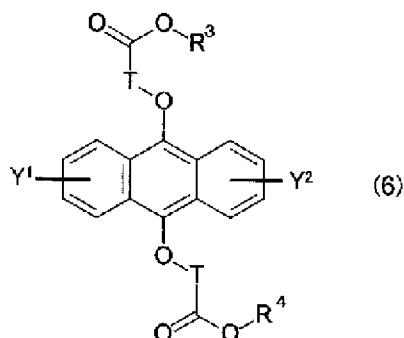
載の方法で製造することができる。すなわち、一般式（２）によって表される 9, 10-ビス（置換アシルオキシ）アントラセン化合物に対応する 9, 10-ジヒドロキシアントラセン化合物を塩基性化合物存在下、アシル化剤を作用させることにより得ることができる。そして、 R^1 、 R^2 が炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基である 9, 10-ビス（置換カルボニルオキシ）アントラセン化合物は、例えば特開 2011-42743 号公報、特開 2014-70203 号公報に記載のように、9, 10-ビス（置換カルボニルオキシ）アントラセン化合物に対応する 9, 10-ジヒドロキシアントラセン化合物を塩基性化合物存在下、炭酸エステル化剤を作用させることにより得ることができる。

[0148] 上記反応終了後、必要に応じて未反応原料・溶媒及び触媒を洗浄・減圧留去・濾過等の操作を単独あるいは複数組み合わせる方法で除去したり、カラムクロマトにより分離精製してもよい。生成物が固体の場合は濃縮途中に結晶が析出する場合は、アルコールやヘキサン等の貧溶媒から再結晶させるかもしくは、そのままドライアップして結晶を得ることもできる。生成物が液体の場合は、そのままドライアップし、必要に応じて蒸留等の精製を行ってもよい。更に、精製や単離することなく、エンドパーオキサイド化することもできる。

[0149] そして次に、一般式（５）の製造原料である下記一般式（６）で表される多環芳香族骨格を有する化合物について説明する。一般式（２）において、 R が炭素数 1 から 12 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数 6 から 12 のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基である場合が、一般式（６）の化合物である。

[0150]

[化29]



[0151] 一般式（６）において、Ｔは炭素数１から２０のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。Ｒ^３、Ｒ^４は、炭素数１から２０のアルキル基を表す。Ｙ^１、Ｙ^２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のいずれかを表す。

[0152] 一般式（６）におけるＲ^３、Ｒ^４、Ｔ、Ｙ^１、Ｙ^２の具体例は、一般式（５）において説明したＲ^３、Ｒ^４、Ｔ、Ｙ^１、Ｙ^２の具体例と同じである。

[0153] 次に、一般式（６）で表される本発明の多環芳香族骨格を有する化合物の具体例を挙げる。具体例としては、例えば、９，１０－ビス（メトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（エトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（イソプロポキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（ｎ－ブトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（メトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（エトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（イソプロポキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（ｎ－ブトキシカルボニルプロピレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（メトキシカルボニルメチルメチレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（エトキシカルボニルメチルメチレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス（エトキシカルボニルエチルメチレンオキシ）アントラセン、９，１０－ビス

(イソプロポキシカルボニルメチルメチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルメチルメチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルメチルメチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルブチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルブチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルブチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルブチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルブチレンオキシ) アントラセン等が挙げられる。

[0154] 更に、例えば9, 10-ビス (メトキシカルボニルペンチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルペンチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルペンチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルペンチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルペンチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルヘキシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルヘキシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルヘキシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルヘキシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルヘキシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルヘプチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルヘプチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルヘプチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルヘプチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルヘプチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルオクチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルオクチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルオクチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-

ブトキシカルボニルオクチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオクチレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルノニレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルノニレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルノニレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルノニレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルノニレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルウンデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルウンデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルウンデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルウンデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルウンデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルドデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルドデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルドデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルドデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルドデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルトリデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルトリデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルトリデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルトリデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルトリデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニル

テトラデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルテトラデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルテトラデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルテトラデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルテトラデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルペンタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルペンタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルペンタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルペンタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルペンタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルヘキサデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルヘキサデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルヘキサデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルヘキサデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルヘキサデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルヘプタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルヘプタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルヘプタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルヘプタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルヘプタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルオクタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルオクタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルオクタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルオクタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルオクタデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルノナデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エト

キシカルボニルノナデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルノナデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルノナデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルノナデシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (メトキシカルボニルイコシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (エトキシカルボニルイコシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルイコシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルイコシレンオキシ) アントラセン、9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルイコシレンオキシ) アントラセン等が挙げられる。

[0155] また、Y¹、Y²がアルキル基の具体例としては、例えば、2-エチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-エチル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン等が挙げられる。

[0156] 更に、例えば、2-アミル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-アミル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-アミル-9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-アミル-9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-ア

ミル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-アミル-9, 10-ビス (メトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-アミル-9, 10-ビス (エトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-アミル-9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-アミル-9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-アミル-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン等が挙げられる。

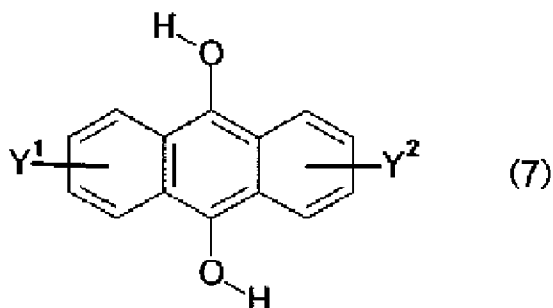
[0157] また、Y¹、Y²がハロゲン原子の具体例としては、例えば、2-クロロ-9, 10-ビス (メトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-クロロ-9, 10-ビス (エトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-クロロ-9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-クロロ-9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-クロロ-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン、2-クロロ-9, 10-ビス (メトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-クロロ-9, 10-ビス (エトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-クロロ-9, 10-ビス (イソプロポキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-クロロ-9, 10-ビス (tert-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン、2-クロロ-9, 10-ビス (n-ブトキシカルボニルプロピレンオキシ) アントラセン等が挙げられる。

[0158] (一般式 (6) で表される多環芳香族骨格を有する化合物の製造法)

上記一般式 (6) で表される多環芳香族骨格を有する化合物は、対応する下記一般式 (7) で表される9, 10-ジヒドロキシアントラセン化合物を塩基性化合物存在下、例えば、クロロ酢酸メチル、クロロ酢酸エチル、クロロ酢酸n-プロピル、クロロ酢酸イソプロピル、クロロ酢酸n-ブチル、ブromo酢酸メチル、ブromo酢酸エチル、ブromo酢酸n-プロピル、ブromo酢酸イソプロピル、ブromo酢酸n-ブチル、ブromo酢酸tert-ブチル、2-ブ

ロモプロピオン酸メチル、4-ブromo酪酸エチルなどのハロゲン化エステル化合物と反応させることにより得ることができる。

[0159] [化30]



[0160] 一般式(7)において、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。

[0161] ハロゲン化エステル化合物の使用量としては、9, 10-ジヒドロキシアントラセン化合物に対して、好ましくは2.0モル倍以上、10.0モル倍未満、より好ましくは、2.2モル倍以上、5.0モル倍未満である。2.0モル倍未満であると、反応が完結せず、また、10.0モル倍以上だと副反応が起こり収率及び純度が低下するので好ましくない。

[0162] 用いられる塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、リチウムヘキサメチルジシラジド、リチウムジイソプロピルアミド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルアニリン、ピリジン、4, 4-ジメチルアミノピリジン、ピペリジン、γ-ピコリン、ルチジン等が挙げられる。

[0163] 塩基性化合物の添加量としては、9, 10-ジヒドロキシアントラセン化合物に対して、好ましくは2.0モル倍以上、10.0モル倍未満、より好ましくは、2.2モル倍以上、5.0モル倍未満である。2.0モル倍未満であると、反応が完結せず、また、10.0モル倍以上だと副反応が起こり収率及び純度が低下するので好ましくない。

[0164] 当該反応は溶媒中もしくは無溶媒で行う。用いられる溶媒としては使用するエステル化合物と反応しなければ特に種類を選ばず、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族溶媒、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、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、塩化メチレン、二塩化エチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭素系溶媒、メタノール、エタノール、1-プロパノール等のアルコール溶媒が用いられる。

[0165] 無機塩基の水溶液中に9,10-ジヒドロキシアントラセン化合物を溶解させ、エステルと反応させる場合は、相間移動触媒の使用が有効である。相間移動触媒としては、例えば、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラプロピ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、トリオクチルメチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルエチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルプロピルアンモニウムブロマイド、トリオクチルブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラプロピルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリオクチルエチルアンモニウムクロライド、トリオクチルプロピルアンモニウムクロライド、トリオクチルブチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

[0166] 相間移動触媒の添加量としては、9,10-ジヒドロキシアントラセン化合物に対して、好ましくは0.01モル倍以上、1.0モル倍未満、より好ましくは、0.05モル倍以上、0.5モル倍未満である。0.01モル倍未満であると、反応速度が遅く、また、1.0モル倍以上だと生成物の純度が低下するので好ましくない。

[0167] 当該反応の反応温度は、通常0℃以上、200℃以下、好ましくは10℃以

上、100℃以下である。0℃未満だと、反応時間がかかりすぎ、100℃を超えて加熱すると、不純物が多くなり目的化合物の純度が低下し、共に好ましくない。

[0168] 当該反応における反応時間は、反応温度によって異なるが、通常1時間から20時間程度である。より好ましくは2時間から10時間である。

[0169] 反応終了後、必要に応じて未反応原料・溶媒及び触媒を洗浄・減圧留去・濾過等の操作を単独あるいは複数組み合わせる方法で除去する。カラムクロマトにより分離精製してもよい。生成物が固体の場合は反応途中に結晶が析出するので、濾過によって固液分離を行い、必要に応じてアルコールやヘキサン等の貧溶媒から再結晶させる。あるいはそのままドライアップして結晶を得ることができる。生成物が液体の場合は、そのままドライアップし、必要に応じて蒸留等の精製を行って一般式(6)で表される多環芳香族骨格を有する化合物を得ることができる。

[0170] 一重項酸素と多環芳香族骨格を有する化合物の反応においては、多環芳香族骨格を有する化合物の環がジエンとして挙動し、1,4位又は9,10位が一重項酸素と反応して、エンドパーオキサイドを生成することが知られている。そして、一重項酸素は、求電子的な挙動を示すため電子豊富な基質との反応性に富む。よって、反応原料として用いられる多環芳香族骨格を有する化合物の芳香環には、電子供与基が置換したものが好ましく、反応位置である環に電子供与基がついた構造であることが好ましい。その意味で、アントラセン環にアルキル基が置換したものより、アルコキシ基が置換した本発明の多環芳香族骨格を有する化合物のほうが一重項酸素との反応性に富むため好ましい。

[0171] (多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法)

本発明の一般式(1)、(3)、(5)で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物は、それぞれ対応する一般式(2)、(4)、(6)で表される多環芳香族骨格を有する化合物を300nmから410nmの波長範囲内にピーク波長を有する光の照射下で分子状酸素と反応させることに

より製造することができる。

[0172] 本発明の一般式(2)、(4)、(6)で表される多環芳香族骨格を有する化合物を、例えば溶媒中に溶解させ、該溶液に300nmから410nmの波長範囲内にピーク波長を有する光を照射し、該溶液中に溶存する酸素と反応させることにより、それぞれ対応する一般式(1)、(3)、(5)で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を製造することができる。

[0173] 反応溶媒としては、多環芳香族骨格を有する化合物を溶解し、生成したエンドペルオキシドと反応しないものであれば、その種類は問わないが、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの有機酸エステル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒が用いられる。

[0174] また、エンドペルオキシド化に引き続いて、該エンドペルオキシドをラジカル重合開始剤として用いる場合は、ラジカル重合性化合物を溶媒として用いてもよい。本発明に用いることができるラジカル重合性化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-ヒドロキシスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、(メタ)アクリル酸エステル、フマル酸エステル等、又はこれらのオリゴマーが挙げられる。

[0175] 反応濃度は、用いる溶媒及び/又はラジカル重合性化合物にもよるが、溶媒及び/又はラジカル重合性化合物100重量部に対して、多環芳香族骨格を有する化合物を0.01重量部から10重量部の範囲で添加する。好ましくは0.05重量部から5重量部の範囲、より好ましくは0.1重量部から3重量部の範囲である。

[0176] 反応温度は、用いる多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物にもよるが、-20℃から150℃の温度範囲で行われる。好ましくは、0℃から120℃で行うことが好ましい。

- [0177] 上記溶媒に溶解させた多環芳香族骨格を有する化合物を攪拌下、300 nm から410 nmの波長範囲内にピーク波長を有する光を照射する。この時、溶液中に酸素または空気を吹き込んでよい。また、該溶液を薄膜状にし、光照射することにより、溶液表面での空気との接触効率を上げ、攪拌や空気の吹込みなしに反応させることもできる。
- [0178] 300 nmから410 nmの波長範囲内にピーク波長を有する光の強度は、1～2000 mW/cm²程度でよい。照射時間は、光の強度にもよるが、0.1秒から120分程度でよい。
- [0179] 300 nmから410 nmの波長範囲内にピーク波長を有する光を照射する照射源としては、405 nmの光を中心波長とする紫外LED、395 nmの光を中心波長とする紫外LED、385 nm光を中心波長とする紫外LED、375 nmの光を中心波長とする紫外LED及び365 nmの光を中心波長とする紫外LEDが好ましいが、波長が300 nmから410 nmの間に発光スペクトルを持つランプであれば使用可能であり、レーザ、フュージョン社製のDーバルブ、Vーバルブ等の無電極ランプや、キセノンランプ、ブラックライト、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ及びガリウムドープドランプ等も使用可能である。また、太陽光によっても硬化させることもできる。特に、本発明の多環芳香族骨格を有する化合物がアントラセン化合物である場合は、その吸収波長に近い波長の光を発する385 nm、395 nm、405 nm紫外LED、405 nmレーザが好ましい。
- [0180] 本発明における多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の生成機構は、定かではないが、まず、多環芳香族骨格を有する化合物が一重項酸素ジェネレーターとし作用すると考えられる。すなわち、多環芳香族骨格を有する化合物が照射された光を吸収して、励起状態となり、該励起状態が系間交差により三重項励起状態となる。該多環芳香族骨格を有する化合物の励起三重項状態が基底状態の三重項酸素との間で、三重項・三重項エネルギー移動反応（三重項・三重項消滅反応）を起こし、基底状態の多環芳香族骨格を有する化合物と一重項酸素が生成すると考えられる。そして、該反応によっ

て生成した一重項酸素に対して、基底状態の多環芳香族骨格を有する化合物が一重項酸素トラッパーとして作用すると考えられる。すなわち、一重項酸素が多環芳香族骨格を有する化合物の電子リッチなジエン構造と反応して、多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を生成すると考えられる。

[0181] 該多環芳香族骨格を有する化合物の反応溶液には、本発明の効果を損なわない限り、更に、多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーターを共存させて反応させてもよい。本発明においては、多環芳香族骨格を有する化合物が一重項酸素との反応試剤（一重項酸素トラッパー）として用いられているが、同時に一重項酸素を生成するための一重項酸素ジェネレーターとしても作用している。この反応において、一重項酸素の生成効率をさらに上げるために、多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーターを共存させることも可能である。

[0182] （多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーター）

共存させることができる多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーターとしては、ローズベンガル、メチレンブルー、アズールA、様々なポリフィリン類及びメタロポリフィリン類（たとえば亜鉛テトラヒドロキシフェニルポリフィリン、亜鉛テトラカルボキシフェニルポリフィリン、亜鉛ウロポリフィリン、亜鉛プロトポリフィリン、テトラスルホナトフェニルポリフィリン、Znテトラスルホナトフェニルポリフィリン類、テトラメチルピリジニウムポリフィリン、Znテトラメチルピリジニウムポリフィリン類、ヘマトポリフィリン、Znヘマトポリフィリンなど）、様々なフタロシアニン類及びメタロフタロシアニン類、チオキサントン類、エオシンYなどのフルオレセイン類などが挙げられる。

[0183] 多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーターの添加量は、多環芳香族骨格を有する化合物100重量部に対して、多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーターを1重量部から200重量部の範囲で添加する。

[0184] 多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーターを合わせて

用いる場合は、反応に用いる光を300nmから410nmの波長範囲内にピーク波長を有する光に加えて、該一重項酸素ジェネレーターに最適な波長の光、例えば530nmというような更に長波長の光を追加してもよい。

[0185] また、本発明の多環芳香族骨格を有する化合物として、単独の化合物を用いてもよいが、複数種類組み合わせる用いてもよい。例えば、一般式(2)と一般式(4)の化合物を組み合わせる用いてもよい。

[0186] 溶媒中に生成した多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を、上記反応終了後、必要に応じて未反応原料・溶媒及び触媒を洗浄・減圧留去・濾過等の操作を単独あるいは複数組み合わせる方法で除去したり、カラムクロマトにより分離精製してもよい。生成物が固体の場合は濃縮途中に結晶が析出するので、アルコールやヘキサン等の貧溶媒から再結晶させるかもしくは、そのままドライアップして結晶を得ることもできる。生成物が液体の場合は、そのままドライアップし、必要に応じて精製を行ってもよい。更に、精製や単離することなくそのままラジカル重合開始剤として用いることもできる。

[0187] (ラジカル重合性組成物の硬化方法 その1)

ラジカル重合性化合物にラジカル重合開始剤として本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を添加することにより、ラジカル重合性組成物を調製することができる。

[0188] (光ラジカル重合開始剤)

本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物は、特定の波長範囲を含む光を照射することにより励起され、該励起種がラジカル重合性化合物のラジカル重合を開始する能力を有するラジカル種に変化し、ラジカル重合性化合物のラジカル重合を開始する光ラジカル重合開始剤として作用する。

[0189] (熱ラジカル重合開始剤)

また、本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物は、熱により分解しラジカル種を発生し、ラジカル重合性化合物のラジカル重合を開

始する熱ラジカル重合開始剤として作用する。

[0190] (ラジカル重合性化合物)

本発明に用いることができるラジカル重合性化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-ヒドロキシスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、(メタ)アクリル酸エステル、フマル酸エステル等、又はこれらのオリゴマーが挙げられる。

[0191] (メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-メチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸1-エチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸メチルフェノキシエチル、(メタ)アクリル酸m-フェノキシベンジル、(メタ)アクリル酸エチルカルビトール、(メタ)アクリル酸-メトキシトリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸-エトキシジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシジプロピレングリコー

ル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸1,4-シクロヘキサンジメタノール、(メタ)アクリル酸グリセリン、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール-ポリテトラメチレングリコール)、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール-ポリブチレングリコール、(メタ)アクリル酸エトキシ化- α -フェニルフェノール、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸フェノキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸パラクミルフェノキシエチル、(メタ)アクリル酸ノニルフェノキシポリエチレングリコール(日立化成製ファンクリルFA-314A、FA-318A等)、(メタ)アクリル酸オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ラウロキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ステアロキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸フェノキシーポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ノニルフェノキシーポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸アリロキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ウンデシレノキシ、(メタ)アクリル酸ウンデシレノキシポリエチレングリコール、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[5, 2, 1, 0², 6]デカンジメタノールジアクリレート、イソボニルメタクリレート、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、シリコン樹脂アクリレート、イミドアクリレート等が挙げられる。

[0192] 更に、ビスフェノール骨格をもつ不飽和モノマーも挙げることができる。具体例としては、エチレンオキシド付加ビスフェノールA（メタ）アクリル酸エステル、エチレンオキシド付加テトラブロモビスフェノールA（メタ）アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA（メタ）アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加テトラブロモビスフェノールA（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。このような構造を有する不飽和モノマーの市販品としては、ビスコート#700、#540（以上、大阪有機化学工業（株）製）、アロニックスM-208、M-210（以上、東亜合成（株）製）、NKエステルBPE-100、BPE-200、BPE-500、A-BPE-4（以上、新中村化学（株）製）等が挙げられる。

[0193] フマル酸エステル化合物としては、例えば、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノ-*n*-プロピル、フマル酸ジモノ-*i*-プロピル、フマル酸モノ-*n*-ブチル、フマル酸モノ-*i*-ブチル、フマル酸モノ-*t*-ブチル、フマル酸モノ-*n*-アミル、フマル酸モノ-*i*-アミル、フマル酸モノ-*n*-ヘキシル、フマル酸モノ-*n*-ヘプチル、フマル酸モノ-*n*-オクチル、フマル酸モノ-2-エチルヘキシル等のフマル酸モノエステル化合物が挙げられる。また、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ-*n*-プロピル、フマル酸ジ-*i*-プロピル、フマル酸ジ-*n*-ブチル、フマル酸ジ-*i*-ブチル、フマル酸ジ-*t*-ブチル、フマル酸ジ-*n*-アミル、フマル酸ジ-*i*-アミル、フマル酸ジ-*n*-ヘキシル、フマル酸ジ-*n*-ヘプチル、フマル酸ジ-*n*-オクチル、フマル酸ビス（2-エチルヘキシル）、フマル酸エチル-メチル、フマル酸エチル-*n*-プロピル、フマル酸エチル-*i*-プロピル、フマル酸エチル-*n*-ブチル、フマル酸エチル-*i*-ブチル、フマル酸エチル-*t*-ブチル、フマル酸エチル-*n*-アミル、フマル酸エチル-*i*-アミル、フマル酸エチル-*n*-ヘキシル、フマル酸エ

チルー n -ヘプチル、フマル酸エチルー n -オクチル、フマル酸エチルー (2-エチルヘキシル) 等のフマル酸ジエステル化合物が挙げられる。

[0194] 上記挙げたラジカル重合性化合物の中でも、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル、フマル酸エステル若しくはスチレン又はそれらのオリゴマーが好ましい。

[0195] 本発明のラジカル重合性組成物中における、本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の添加量は、ラジカル重合性化合物に対して 0.01 重量%以上 3.0 重量%未満、好ましくは 0.05 重量%以上 1.0 重量%未満である。添加量が 0.01 重量%未満だと、硬化速度が遅くなる恐れがあり、一方、添加量が 3.0 重量%以上だと、硬化物の物性が悪化する恐れがあるため好ましくない。

[0196] (硬化方法)

本発明のラジカル重合性組成物をラジカル重合する方法について説明する。

[0197] (光ラジカル重合)

まず、ラジカル重合の開始エネルギーが光である場合について説明する。本発明のラジカル重合性組成物は特定の波長範囲を含む光を照射することにより重合硬化させることができる。

[0198] 該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、ラジカル重合性組成物を液状にし、たとえばポリエステルフィルムまたはタックフィルムなどの基材上に、たとえばバーコーターなどを用いてラジカル重合性組成物を塗布し、特定の波長範囲を含む光を照射して重合させる。

[0199] (塗布)

フィルム状に重合させる場合に用いられる基材としてはフィルム、紙、アルミ箔、金属等が主に用いられるが特に限定されない。基材としてのフィルムに用いられる素材としてはポリエステル、トリアセチルセルロース (TAC)、ポリビニルアルコール (PVA) 等が用いられる。該基材フィルムの膜厚は通常 100 μ m 未満の膜厚のものを使用する。ラジカル重合性組成物を

塗布して得られる塗膜の膜厚を調整するために使用するバーコーターは特に指定しないが、膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満に調整できるバーコーターを使用する。一方、スピナーコーティング法やスクリーン印刷法により、さらに薄い膜厚あるいは厚い膜厚にして塗布することもできる。

[0200] (照射源)

このようにして調製したラジカル重合性組成物からなる塗膜に、波長が 230 nm から 330 nm までの波長範囲を含む光を含むエネルギー線を 1 から 2000 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。用いられる照射源としては、 230 nm から 330 nm までの波長範囲を含む光を照射できるものであれば、どのようなものでも用いることができる。例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀灯、エキシマーランプ、Deep UVランプ等が用いられる。

[0201] 本発明のラジカル重合性組成物に光エネルギーを照射する際の温度は室温でも問題ないが、本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物は熱ラジカル重合開始剤としても働くため、該ラジカル重合性組成物を加温しておくことも効果的である。加温する場合の好ましい温度としては、 30°C から 150°C である。特に、 50°C から 130°C が好ましい。該ラジカル重合性組成物を加温しておくことにより、多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の分解を促進させ、硬化を加速することができる。

[0202] 加熱処理としては、ホットプレート等で加熱してもよく、ハロゲンヒーターや熱風ヒーターを用いてもよい。

[0203] 加熱処理と合わせて、または加熱処理の代わりに赤外線照射してもよい。照射する赤外線としては、近赤外線、遠赤外線のどちらでもよい。内部でのパーオキシドの分解を効率的に起こすという意味で、外部加熱よりも赤外線照射が好ましい。更に、マイクロ波照射により系内の構成分子を振動させ、その摩擦熱を利用したマイクロ波加熱装置も用いることができる。周波数は主に 2.45 GHz あるいは 915 MHz が用いられる。

[0204] また、本発明のラジカル重合性組成物には、本発明の効果を損なわない限り

、さらに、生成したエンドパーオキシドの分解を促進させ、硬化を加速するための光ラジカル重合増感剤を添加してもよい。光ラジカル重合増感剤の効果としては、照射された光により、まず該光ラジカル重合増感剤が励起され、その励起エネルギーを多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物に移動し、多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の分解を促進する化合物である。光ラジカル重合増感剤としては、チオキサントン化合物などを用いることができる。また、本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造原料である多環芳香族骨格を有する化合物を用いてもよい。さらに、多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造時に未反応として残った多環芳香族骨格を有する化合物を分離せずにそのまま光ラジカル重合増感剤として用いてもよい。

[0205] 添加できるチオキサントン類としては、たとえばチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等が挙げられる。

[0206] 本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造原料である多環芳香族骨格を有する化合物を光ラジカル重合増感剤として用いる場合は、特に、一般式(6)の多環芳香族骨格を有する化合物を用いることが好ましい。一般式(6)の多環芳香族骨格を有する化合物は、その構造中に特異なエステル基構造を有するためと思われるが、一般式(4)の多環芳香族骨格を有する化合物やチオキサントン化合物に比べ、ラジカル重合性組成物の硬化時あるいは硬化物の保存中において、マイグレーションやブルーミングを起こしがたく、硬化物の粉吹きや着色の問題を引き起こすことが少ないので、特に好ましい。

[0207] 用いられる光ラジカル重合増感剤によっては、ラジカル重合性組成物を硬化させるための光の照射波長を、光ラジカル重合増感剤の吸収波長に合わせてもよい。また、光ラジカル重合増感剤の吸収波長の光と230nmから330nmの波長の光との2波長の光を照射してもよい。例えば、本発明の多環芳香族骨格を有する化合物やチオキサントン化合物を用いる場合は、その光

ラジカル重合増感剤の吸収波長としては、300 nmから410 nmの波長が用いられる。用いる照射源としては405 nmの光を中心波長とする紫外LED、395 nmの光を中心波長とする紫外LED、385 nm光を中心波長とする紫外LED、375 nmの光を中心波長とする紫外LED及び365 nmの光を中心波長とする紫外LEDが好ましいが、波長が300 nmから410 nmの間に発光スペクトルを持つランプであれば使用可能であり、フュージョン社製のDーバルブ、Vーバルブ等の無電極ランプや、キセノンランプ、ブラックライト、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ及びガリウムドープドランプ、レーザ等も使用可能である。また、太陽光によっても硬化させることもできる。特に、385 nm、395 nm、405 nm紫外LED、405 nmレーザが好ましい。

[0208] 405 nmの光を用いるときは、一般式(4)の化合物の中でも、 R^1 、 R^2 が炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基である多環芳香族骨格を有する化合物又は一般式(6)である多環芳香族骨格を有する化合物が、405 nm付近に強い紫外線吸収を持つので好ましい。

[0209] 更に、エンドパーオキシサイドの分解を促進させ、硬化を加速するために分解促進剤として還元剤を添加することもできる。還元剤としては、鉄、コバルトのよう遷移金属、ジメチルアニリンのようなアミン類、トリフェニルホスフィンのようなホスフィン類が挙げられる。

[0210] (熱ラジカル重合)

次に、ラジカル重合の開始エネルギーが熱である場合について説明する。本発明のラジカル重合性組成物は、所定の温度に加熱することにより重合硬化させることができる。

[0211] 該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、ラジカル重合性組成物を液状にし、たとえばポリエステルフィルムまたはタックフィルムなどの基材上に、たとえばバーコーターなどを用いてラジカル重合性組成

物を光ラジカル重合と同様の方法で塗布し、加熱して重合させる。

- [0212] 加熱方法としては、ホットプレート等で加熱してもよく、ハロゲンヒーターや熱風ヒーターを用いてもよい。加熱温度としては、30℃から150℃が好ましい。一般に、多環芳香族骨格がナフタレン骨格であるエンドペルオキシド化合物よりもアントラセン骨格であるエンドペルオキシド化合物の方が熱に対して安定であり、より高い反応温度が必要となる。例えば、ナフタレン骨格を有するエンドペルオキシド化合物では、40℃前後の反応温度で行われるのに対して、アントラセン骨格を有するエンドペルオキシド化合物では、100℃以上の反応温度で行われる。
- [0213] 加熱処理と合わせて、または加熱処理の代わりに赤外線を照射してもよい。照射する赤外線としては、近赤外線、遠赤外線のどちらでもよい。内部でのパーオキシドの分解を効率的に起こすという意味で、外部加熱よりも赤外線照射が好ましい。更に、マイクロ波照射により系内の構成分子を振動させ、その摩擦熱を利用したマイクロ波加熱装置も用いることができる。周波数は主に2.45 GHzあるいは915 MHzが用いられる。
- [0214] 更に、エンドパーオキシドの分解促進剤を添加することもできる。このような分解促進剤の例としては、鉄、コバルトのよう遷移金属、例えば、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト(II)、トリスアセチルアセトナートコバルト(III)等の有機金属塩、イミダゾール類及びその誘導体、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類及びホスホニウム塩等の有機リン系化合物、ジメチルアニリンなどの第二級アミン類、第三級アミン類、及び第四級アンモニウム塩等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用できる。
- [0215] 上記の分解促進剤は還元剤であり、還元剤の中でも酸化還元電位が-0.2 V以下還元剤が好ましく、-0.5 V以下の遷移金属類が特に好ましい。分解促進剤を添加する事により、重合開始温度を低下させることができる。
- [0216] (ラジカル重合性組成物の硬化方法 その2)

本発明のラジカル重合性組成物の硬化方法その１は、上記のように本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物をラジカル重合開始剤としてラジカル重合性化合物に添加する方法であるが、ラジカル重合性組成物中で多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を生成させながら、ラジカル重合性化合物を重合硬化させることも可能である。

[0217] すなわち、多環芳香族骨格を有する化合物及びラジカル重合性化合物を含有するラジカル重合性組成物に、酸素存在下で紫外線を照射することにより多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物をまず生成させ、該多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物をラジカル重合開始剤としてラジカル重合性化合物のラジカル重合反応を行う硬化方法である。

[0218] 本硬化方法によれば、ラジカル重合性組成物は、系内に存在する酸素を多環芳香族骨格を有する化合物が一重項酸素に変換し、その一重項酸素と反応して自ら開始剤となっていくため、酸素存在下でも重合すること、すなわち、酸素阻害を受けないでラジカル重合が可能となる。

[0219] 更に、ラジカル重合性組成物の硬化方法その２の場合は、多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシドの原料となる多環芳香族骨格を有する化合物が、ラジカル重合増感剤としても働き、ラジカル重合開始剤の分解を促進し、重合速度をさらに早めるため好ましい。

[0220] 一般に、アントラセン化合物は、ラジカル重合の禁止効果があることが知られているが、本発明の原料として用いられる多環芳香族骨格を有する化合物は、アントラセンや9,10-ジオアルキルアントラセン化合物などと異なり、当該光照射下ではラジカル禁止効果が著しく低く、ラジカル重合性組成物中に残存していても、ラジカル重合を阻害することはない。特に、一般式（6）で表される多環芳香族骨格を有する化合物は、その阻害効果が著しく低いいため好ましい。

[0221] なお、本発明の硬化方法において、多環芳香族骨格を有する化合物として、単独の化合物を用いてもよいが、本発明の多環芳香族骨格を有する化合物を複数種類組み合わせて用いてもよい。

[0222] 該硬化方法その2は、塊状で行うことも可能ではあるが、薄膜状あるいはフィルム状で行うことが好ましい。ラジカル重合性組成物を液状にし、たとえばポリエステルフィルムまたはタックフィルムなどの基材上に、たとえばバーコーターなどを用いてラジカル重合性組成物を塗布し、特定の波長範囲を含む光を照射して重合させる。塗布方法は、硬化方法その1と同様の方法を用いることができる。

[0223] 該硬化方法その2では、多環芳香族骨格を有する化合物が励起される波長の光である300nmから410nmを照射することが必要となる。用いる照射源としては405nmの光を中心波長とする紫外LED、395nmの光を中心波長とする紫外LED、385nm光を中心波長とする紫外LED、375nmの光を中心波長とする紫外LED及び365nmの光を中心波長とする紫外LEDが好ましいが、波長が300nmから410nmの間に発光スペクトルを持つランプであれば使用可能であり、レーザ、フュージョン社製のDーバルブ、Vーバルブ等の無電極ランプや、キセノンランプ、ブラックライト、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ及びガリウムドープドランプ等も使用可能である。また、太陽光によっても硬化させることもできる。特に、385nm、395nm、405nm紫外LED、405nmレーザが好ましい。

[0224] (雰囲気)

また、硬化方法その2では、一重項酸素を生成するため酸素存在下で行う。酸素存在下とは、積極的に酸素を除去しないということを意味し、窒素ガス、ヘリウムガス等で雰囲気を置換することなく行う等のことを意味する。逆に、積極的に、空気や酸素を吹き込んでもよい。

[0225] 具体的には、ラジカル重合性組成物の表面が空気と接触していればよい。また、ラジカル重合性組成物の表面がフィルムで覆われていても、ラジカル重合性組成物中に酸素が十分溶存していればよい。

[0226] 硬化方法その2では、生成した多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物が分解する際のエネルギーとして光エネルギー及び/又は熱エネルギー

を用いるが、光エネルギーを用いる場合は、原料として用いている多環芳香族骨格を有する化合物が余分に存在しているなど、残存している多環芳香族骨格を有する化合物が光エネルギーを吸収して、その光エネルギーを多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物に移して、多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を分解させ、ラジカル重合開始種を発生させることが可能となる。よって、該硬化方法2における照射する光の波長は、多環芳香族骨格を有する化合物の励起する波長の光だけでラジカル重合性組成物の重合硬化が可能となる。

[0227] よって、該硬化方法において、新たな光ラジカル重合増感剤を添加する必要はないが、本発明の効果を損なわない限り、多環芳香族骨格を有する化合物以外の光ラジカル重合増感剤、例えばチオキサントン類を添加してもよい。

[0228] 添加できるチオキサントン類としては、たとえばチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等が挙げられる。

[0229] 更に、該硬化方法2に用いるラジカル重合性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーターを共存させて反応させてもよい。本発明においては、多環芳香族骨格を有する化合物が一重項酸素との反応試剤（一重項酸素トラッパー）として用いられているが、同時に一重項酸素を生成するための一重項酸素ジェネレーターとしても作用している。この反応において、一重項酸素の生成効率をさらに上げるために、多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーターを共存させることも可能である。

[0230] （多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーター）

共存させることができる多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーターとしては、ローズベンガル、メチレンブルー、アズールA、様々なポリフィリン類及びメタロポリフィリン類（たとえば亜鉛テトラヒドロキシフェニルポリフィリン、亜鉛テトラカルボキシフェニルポリフィリン、亜鉛ウロポリフィリン、亜鉛プロトポリフィリン、テトラスルホナトフェニ

ルポルフィリン、Znテトラスルホナトフェニルポルフィリン類、テトラメチルピリジニウムポルフィリン、Znテトラメチルピリジニウムポルフィリン類、ヘマトポルフィリン、Znヘマトポルフィリンなど）、様々なフタロシアニン類及びメタロフタロシアニン類、チオキサントン類、エオシンYなどのフルオレセイン類などが挙げられる。

[0231] 本発明のラジカル重合性組成物に光エネルギーを照射する際の温度は室温でも問題ないが、本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物は熱ラジカル重合開始剤としても働くため、該ラジカル重合性組成物を加温しておくことも効果的である。加温する場合の好ましい温度としては、30℃から150℃である。特に、50℃から130℃が好ましい。該ラジカル重合性組成物を加温しておくことにより、多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の分解を促進させ、硬化を加速することができる。

[0232] 加熱処理としては、ホットプレート等で加熱してもよく、ハロゲンヒーターや熱風ヒーターを用いてもよい。

[0233] 加熱処理と合わせて、または加熱処理の代わりに赤外線を照射してもよい。照射する赤外線としては、近赤外線、遠赤外線のどちらでもよい。内部でのパーオキシドの分解を効率的に起こすという意味で、外部加熱よりも赤外線照射が好ましい。更に、マイクロ波照射により系内の構成分子を振動させ、その摩擦熱を利用したマイクロ波加熱装置も用いることができる。周波数は主に2.45 GHzあるいは915 MHzが用いられる。

[0234] 更に、エンドパーオキシドの分解促進剤を添加することもできる。このような分解促進剤の例としては、鉄、コバルトのよう遷移金属、例えば、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト(II)、トリスアセチルアセトナートコバルト(III)等の有機金属塩、イミダゾール類及びその誘導体、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類及びホスホニウム塩等の有機リン系化合物、ジメチルアニリンなどの第二級アミン類、第三級アミン類、及び第四級アンモニウム塩等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して

使用できる。

- [0235] 上記の分解促進剤は還元剤であり、還元剤の中でも酸化還元電位が -0.2 V以下還元剤が好ましく、 -0.5 V以下の遷移金属類が特に好ましい。
- [0236] また、本発明の硬化方法その1、その2は、従来用いられている一般的な光ラジカル重合開始剤を用いなくても重合が進行することが特徴であるが、本発明の効果を損なわないかぎり、従来用いられている一般的な光ラジカル重合開始剤を合わせて用いることもできる。本発明の硬化方法その2では、酸素が一重項酸素に励起されているため、従来用いられている光ラジカル重合開始剤を用いても、酸素阻害が起こらないのが特徴である。
- [0237] 従来用いられている一般的な光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、 α -アシロキシムエステル類、フェニルグリオキシレート類、ベンジル類、アゾ系化合物、ジフェニルスルフィド系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、有機色素系化合物、鉄-フタロシアニン系、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、アントラキノン類が含まれる。具体的に、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-ジエトキシー-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-ヒドロキシー-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ラジカル重合開始剤が挙げられる。

[0238] また、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（ビー・エー・エス・エフ社製イルガキュア184、イルガキュアはビー・エー・エス・エフ社の登録商標）、（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（ 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）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が挙げられる。

[0239] 更にまた、オニウム塩系の光ラジカル重合開始剤も用いることができる。オニウム塩系の光ラジカル重合開始剤は、通常、光を照射することにより、カチオン種を生成する光カチオン重合開始剤として用いられるが、本発明のラジカル重合性組成物中に添加する事により、光ラジカル重合開始剤として作用することがわかった。オニウム塩系光ラジカル重合開始剤としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ピリジニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられるが、照射光に対する感度等の面から、スルホニウム塩、ヨードニウム塩が好ましい。

[0240] スルホニウム塩としては、ジフェニルアルキルスルホニウム塩、ジナフチルアルキルスルホニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩が挙げられるが、照射光に対する感度等の面から、トリフェニルスルホニウム塩が好ましい。トリフェニル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、例えばダウ・ケミカル製UVI - 6992 {化合物名: 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} として、入手することができる。

[0241] 一方、ヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウム塩、フェニルナフチルヨードニウム塩、ジナフチルヨードニウム塩等のヨードニウム塩が挙げられ、照射光に対する感度等の面から、ジフェニルヨードニウム塩が好ましい。ジフェニルヨードニウム塩としては、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BASF社製イルガキュア(i r g a u r e) 250 {化合物名: 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}、ローディア社製2074 {化合物名: 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} として入手することができる。

[0242] なお、これらのオニウム塩のうち、ヨードニウム塩は、スルホニウム塩に比べて保存安定性が低い場合があり、そのため長期保存時に変色等の問題が生じることがある。従って、長期保存安定性が必要な場合には、オニウム塩としてスルホニウム塩を用いることがより好ましい。

[0243] 上記例示した従来用いられている一般的な光ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合において、酸素阻害を受けることが知られており、本発明の硬化方法は酸素存在下で行うので、酸素阻害を受けることが想定されるが、本発明の多環芳香族骨格を有する化合物が系内の酸素を酸素阻害を起こさない一重

項酸素に変換しているため、これらの一般的な光ラジカル重合開始剤も酸素が存在している系でも酸素阻害が軽減されラジカル重合開始剤として働くことができる。

実施例

[0244] 以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、例示を目的として提示をしたものである。すなわち、以下の実施例は、網羅的であったり、記載した形態そのままに本発明を制限したりすることを意図したものではない。よって、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。また、特記しない限り、すべての部および百分率は重量基準である。

[0245] 本発明の化合物の同定は下記の機器を用いて行った。

赤外線 (IR) 分光光度計: Thermo社製、型式 i s 5 0 FT-IR

核磁気共鳴装置 (^1H -NMR): 日本電子社製、型式 ECS-400

[0246] (合成実施例1) 9, 10-ビス(メトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセンの合成

攪拌機、温度計付きの100mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、溶媒のメチルイソブチルケトン15g、触媒のテトラブチルアンモニウムブロマイドの50%水溶液を0.8g(1.2ミリモル)、プロモ酢酸メチルを9.5g(62.1ミリモル)加えた。反応系の温度を20~25℃に保ちながら9, 10-アントラセンジオールのジナトリウム塩の17wt%水溶液29.1g(アントラキノンとして24ミリモル)を1時間以上かけて、滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌した。その後、吸引濾過により、収量4.7g(粗収率55mol%)の黄色の結晶を得た。

[0247] (1) 融点: 151-152℃

(2) IR (cm^{-1}): 1745, 1391, 1363, 1164, 1093, 774, 705.

(3) ^1H -NMR (400MHz, CDCl_3): δ =3.914 (s, 6H), 4.792 (s, 4H), 7.261-7.545 (m, 4H), 8

. 3 1 9 – 8 . 3 6 6 (m, 4 H) .

[0248] (合成実施例2) 9, 10-ビス(エトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセンの合成

攪拌機、温度計付きの100mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、溶媒のメチルイソブチルケトン15g、触媒のテトラブチルアンモニウムブロマイドの50%水溶液を0.8g(1.2ミリモル)、ブロモ酢酸エチルを10.4g(62.5ミリモル)加えた。反応系の温度を20~25℃に保ちながら9, 10-アントラセンジオールのジナトリウム塩の17wt%水溶液29.1g(アントラキノンとして24ミリモル)を1時間以上かけて、滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌した。その後、吸引濾過により、収量5.0g(粗収率55mol%)の薄黄色の結晶を得た。

[0249] (1) 融点: 93–94℃

(2) IR (cm⁻¹): 1754, 1742, 1382, 1367, 1241, 1212, 1168, 1087, 1034, 1004, 936, 809, 768, 720, 691, 669, 585.

(3) ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ=1.370 (t, J=14Hz, 6H), 4.376 (k, J=21.6Hz, 4H), 4.777 (s, 4H), 7.261–7.540 (m, 4H) .

[0250] (合成実施例3) 9, 10-ビス(イソプロポキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセンの合成

攪拌機、温度計付きの100mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、溶媒のメチルイソブチルケトン15g、触媒のテトラブチルアンモニウムブロマイドの50%水溶液を0.8g(1.2ミリモル)、ブロモ酢酸イソプロピルを11.3g(62.5ミリモル)加えた。反応系の温度を20~25℃に保ちながら9, 10-アントラセンジオールのジナトリウム塩の17wt%水溶液29.1g(アントラキノンとして24ミリモル)を1時間以上かけて、滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌した。その後、吸引濾過により、収量5.9g(粗収率60mol%)の薄黄色の結晶を得た。

[0251] (1) 融点：109–110℃

(2) IR (cm⁻¹) : 1744, 1360, 1210, 1163, 1086, 1018, 1004, 776, 768, 671.

(3) ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 1.347 (d, J = 6.4 Hz, 12H), 4.743 (s, 4H), 5.246–5.277 (m, 2H), 7.504–7.529 (m, 4H), 8.356–8.398 (m, 4H).

[0252] (合成実施例4) 9, 10-ビス(tert-ブトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセンの合成

攪拌機、温度計付きの100mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、溶媒のメチルイソブチルケトン15g、触媒のテトラブチルアンモニウムブロマイドの50%水溶液を0.8g(1.2ミリモル)、ブromo酢酸-tert-ブチルを12.2g(62.5ミリモル)加えた。反応系の温度を20~25℃に保ちながら9, 10-アントラセンジオールのジナトリウム塩の17wt%水溶液29.1g(アントラキノンとして24ミリモル)を1時間以上かけて、滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌した。その後、吸引濾過によりアントラキノンを取り除き、得られた濾液を一晩放置し結晶を析出させた。析出した結晶をさらに吸引濾過することにより、収量6.5g(粗収率61mol%)の薄黄色の結晶を得た。

[0253] (1) 融点：131–132℃

(2) IR (cm⁻¹) : 1742, 1391, 1358, 1232, 1151, 1089, 1021, 1004, 846, 776, 749, 670.

(3) ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 1.575 (s, 18H), 4.659 (s, 4H), 7.260–7.530 (m, 4H), 8.359–8.400 (m, 4H).

[0254] (合成実施例5) 9, 10-ビス(n-ブトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセンの合成

攪拌機、温度計付きの100mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、溶

媒のメチルイソブチルケトン 15 g 、触媒のテトラブチルアンモニウムブロマイドの 50% 水溶液を 3.1 g (4.8 mmol)、クロロ酢酸ブチルを 9.4 g (62.5 mmol) 加えた。反応系の温度を $20\sim 25^\circ\text{C}$ に保ちながら $9,10$ -アントラセンジオールのジナトリウム塩の $17\text{ wt}\%$ 水溶液 29.1 g (アントラキノンとして 24 mmol) を 1 時間以上かけて、滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌した。その後、吸引濾過によりアントラキノンを取り除き、得られた濾液を 2 度水で洗浄した。水洗操作後、アントラキノンが析出したため、吸引濾過によりアントラキノンを取り除いた。濾液を一晩放置し結晶を析出させ、吸引濾過により、収量 5.5 g (粗収率 $52\text{ mol}\%$) の黄色の結晶を得た。

[0255] (1) 融点： $71\sim 72^\circ\text{C}$

(2) IR (cm^{-1}) : $1749, 1411, 1385, 1364, 1246, 1226, 1167, 1085, 1035, 1018, 957, 768, 721, 669, 587$.

(3) $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3) : $\delta = 0.967$ (d, $J = 15.2\text{ Hz}$, 6 H), $1.387\sim 1.481$ (m, 4 H), $1.678\sim 1.750$ (m, 4 H), 4.317 (t, $J = 13.2\text{ Hz}$, 4 H), 4.779 (s, 4 H), $7.508\sim 7.826$ (m, 4 H), $8.319\sim 8.377$ (m, 4 H).

[0256] (合成実施例6) $9,10$ -ビス(メトキシカルボニルメチルメチレンオキシ)アントラセンの合成

攪拌機、温度計付きの 100 ml の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、溶媒のメチルイソブチルケトン 15 g 、触媒のテトラブチルアンモニウムブロマイドの 50% 水溶液を 0.8 g (1.2 mmol)、 2 -ブロモプロピオン酸メチルを 10.4 g (62.5 mmol) 加えた。反応系の温度を $20\sim 25^\circ\text{C}$ に保ちながら $9,10$ -アントラセンジオールのジナトリウム塩の $17\text{ wt}\%$ 水溶液 29.1 g (アントラキノンとして 24 mmol) を 1 時間以上かけて、滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌した。その後、

吸引濾過によりアントラキノンを取り除き、得られた濾液を分液操作により、2度水で洗浄した。エバポレーターで溶液を濃縮し、冷凍庫で冷却し結晶を析出させた。析出した結晶をさらに吸引濾過することにより、収量4.6 g（粗収率50mol%）の黄色の結晶を得た。

[0257] (1) 融点：130–131℃

(2) IR (cm⁻¹) : 1737, 1366, 1207, 1134, 1078, 1061, 1020, 970, 748, 681.

(3) ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 1.644 (d, J = 6.4 Hz, 6H), 3.770 (s, 6H), 4.904 (k, J = 20.4 Hz, 2H), 7.464–7.489 (m, 4H), 8.292–8.332 (m, 4H).

[0258] (合成実施例7) 9, 10-ビス(エトキシカルボニルプロピレンオキシ)アントラセンの合成

攪拌機、温度計付きの100mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、触媒のテトラブチルアンモニウムブロマイドの50%水溶液を0.77 g (1.19ミリモル)、4-ブロモ酪酸エチルを12.1 g (61.8ミリモル)、9, 10-アントラセンジオールを5.0 g (23.8ミリモル)、炭酸カリウムを9.9 g (71.4ミリモル)、溶媒のN, N-ジメチルホルムアミドを40 g 加えた。反応系の温度を20～30℃に保ちながら1時間攪拌した。その後、吸引濾過によりアントラキノンを取り除き、得られた濾液をトルエンに溶かし、2度水で洗浄した。エバポレーターで溶液を濃縮した。一晩放置したところ、溶液全体が固化したため、メタノールを加え、50℃に加熱し、溶解させた。溶解しなかったアントラキノンを吸引濾過により取り除き、濾液を冷凍庫で冷却し結晶を析出させた。析出した結晶をさらに吸引濾過することにより、収量5.4 g（粗収率51mol%）の黄色の結晶を得た。

[0259] (1) 融点：95–96℃

(2) IR (cm⁻¹) : 1721, 1351, 1312, 1239, 118

3, 1164, 1081, 1024, 1015, 913, 767, 742, 669.

(3) $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ = 1.307 (t, J = 14.0 Hz, 6H), 2.340–2.408 (m, 4H), 2.776 (t, J = 14.8 Hz, 4H), 4.171–4.235 (m, 8H), 7.456–7.494 (m, 4H), 8.230–8.256 (m, 4H).

[0260] (合成実施例8) 9, 10-ビス(エトキシカルボニルブチレンオキシ)アントラセンの合成

攪拌機、温度計付きの100mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、触媒のテトラブチルアンモニウムブロマイドの50%水溶液を0.77g (1.19ミリモル)、5-ブロモ吉草酸エチルを12.9g (61.8ミリモル)、9, 10-アントラセンジオールを5.0g (23.8ミリモル)、炭酸カリウムを9.9g (71.4ミリモル)、溶媒のN, N-ジメチルホルムアミドを40g加えた。反応系の温度を20~30℃に保ちながら1時間攪拌した。その後、吸引濾過によりアントラキノンを取り除き、得られた濾液をトルエンに溶かし、分液操作により、2度水で洗浄した。エバポレーターで溶液を濃縮した。一晩放置し、メタノールを加え、溶解しなかったアントラキノンを吸引濾過により取り除いた。濾液を冷凍庫で冷却し結晶を析出させた。析出した結晶をさらに吸引濾過することにより、収量6.2g (粗収率55mol%)の橙色の結晶を得た。

[0261] (1) 融点: 57–58℃

(2) IR (cm^{-1}) : 1722, 1403, 1337, 1284, 1269, 1229, 1178, 1167, 1068, 1021, 934, 763, 675.

(3) $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ = 1.286 (t, J = 14.4 Hz, 6H), 2.018–2.103 (m, 8H), 2.496 (t, J = 13.6 Hz, 4H), 4.151–4.205 (m, 8H)

, 7.463–7.487 (m, 4H), 8.243–8.268 (m, 4H).

[0262] (合成実施例9) 2-エチル-9,10-ビス(イソプロポキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセンの合成

攪拌機、温度計付きの200mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、2-エチルアントラキノン5.0g(21.2ミリモル)、二酸化チオ尿素9.1g(86.4ミリモル)、水酸化ナトリウム8.4g(211.6ミリモル)、イオン交換水を50g加え、徐々に120℃まで昇温しながら攪拌を行った。溶液が赤黒色になったところで攪拌を止め、室温で冷却し、2-エチル-9,10-アントラセンジオールのジナトリウム塩水溶液を調製した。次に、攪拌機、温度計付きの別の200mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、溶媒のメチルイソブチルケトン15g、触媒のテトラブチルアンモニウムブロマイド50%水溶液2.7g(4.23ミリモル)、ブromo酢酸イソプロピル10.0g(55.0ミリモル)を加えた。反応系の温度を20~25℃に保ちながら、上記で調製した2-エチル-9,10-アントラセンジオールのジナトリウム塩水溶液を1時間以上かけて、滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌した。その後、水層を除き、有機層をエバポレーターで濃縮し、収量4.5g(粗収率48mol%)のオレンジ色のオイルを得た。

[0263] (1) 融点：室温で液体

(2) IR (cm⁻¹) : 1728, 1673, 1454, 1385, 1373, 1324, 1286, 1206, 1085, 962, 931, 901, 825, 772, 750, 712.

(3) ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ=1.237–1.371 (m, 15H), 2.816–2.899 (m, 2H), 4.731 (s, 4H), 5.014–5.123 (m, 1H), 5.225–5.301 (m, 1H), 7.391 (d, J=9.2Hz, 1H), 7.461–7.512 (m, 2H), 7.766–7.790 (m, 1H), 8.11

9 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.284–8.368 (m, 2H).

[0264] <光DSC測定>

本実施例において、光DSC測定は下記のようにして行った。DSC測定装置は日立ハイテック社製XDSC-7000を用い、それに光DSC測定用ユニットを装着し光を照射しながらDSC測定ができるよう設えた。

[0265] 重合反応における光照射用の光源は、林時計工業社製LA-410UVを用いた。照射光は高圧水銀ランプの全波長またはバンドパスフィルターを用いて405 nm光を取り出して照射した。光の照度は高圧水銀ランプの全波長の場合は365 nmにおいて100 mW/cm²になるように、405 nmの場合は50 mW/cm²になるように調節した。光源の光はグラスファイバーを用いてサンプル上部まで導けるようにし、光照射開始と同時にDSC測定ができるよう光源のシャッターをトリガー制御できるようにした。

[0266] 光DSCの測定は、サンプルを1 mg程度測定用アルミ製パンの中に精秤し、DSC測定部に収めた後に光DSCユニットを装着した。DSCの測定部は窒素を100 mL/分の速度で流通し、測定は窒素雰囲気下で行った。一回目の測定後、サンプルはそのままで再度同条件で測定を行い、一回目の測定結果から二回目の測定結果を差し引いた値を該サンプルの測定結果とした。結果は特に断らない限りサンプル1 mgあたりの総発熱量で比較した。重合反応の進行に伴い発熱するので、総発熱量を測定することにより、重合反応の進行度合いを調べることができる。

[0267] 一方、熱分析に使われるDSCの測定も実施した。DSCの測定は、サンプルを1 mg程度を測定用アルミ製密閉パンの中に窒素雰囲気下で精秤し、DSC測定部に収めた。DSCの測定部は窒素を100 mL/分の速度で流通し、測定は窒素雰囲気下で測定した。結果は特に断らない限りサンプル1 mgあたりの総発熱量で比較した。重合反応の進行に伴い発熱するので、総発熱量を測定することにより、重合反応の進行度合いを調べることができる。測定は30℃から170℃まで5℃/minの速度の昇温条件で測定を実施した。

[0268] また転化率は、トリメチロールプロパントリアクリラート（TMP TA）（東京化成社製）をアルミ製密閉パンに封入し、DSCで30℃から300℃まで5℃/分速度で昇温する条件で熱分析測定を実施し、得られた発熱ピークの総発熱量を100%として算出した。

[0269] <レオメーターによる重合挙動の観測>

重合反応が進行したか否かは粘度上昇の有無でも観測することが可能である。これは、レオメーターで複素粘度の経時変化を測定することによって重合反応の進行を確認する手法である。ここでは、レオメーターはアントンパール社製のMCR 102に温度・雰囲気制御する為のH-PTD 200というオプションのついたものを使用した。測定は10mmφの平行プレートを用いて、ひずみ：100%、周波数：1Hz、温度：25℃一定、測定間隔：0.33分、ギャップ：0.5mmの条件で行った。また、モノマーにトリメチロールプロパントリアクリラート（TMP TA）を用いて複素粘度の測定を行った場合、複素粘度が10,000Pa・sに達した時点で重合したものと判断した。なお、モノマーのトリメチロールプロパントリアクリラート（TMP TA）の複素粘度は通常0.1~0.6Pa・s程度である。

[0270] （実施例1）9,10-ジブトキシアントラセン-9,10-エンドペルオキシド（DBA EPO、9,10-ジブトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エピジオキシアントラセン）の合成

50ml三角フラスコ中、空気下、9,10-ジブトキシアントラセン226mg（0.701ミリモル）を酢酸エチル（和光純薬工業株式会社製、分光分析用）7.5mlに溶かした。385nm、122mW/cm²のLEDランプ（オプトコード株式会社製、LED 385/L-STND）を2時間照射し、減圧乾燥の後、薄層クロマトグラフィー（シリカゲル、酢酸エチル：ヘキサン=1：20、R_f値0.31）で単離し、無色透明液体の9,10-ジブトキシアントラセン-9,10-エンドペルオキシド144mg（0.406ミリモル）を得た。原料9,10-ジブトキシアントラセンに対する収率は58.0モル%であった。

[0271] (1) 融点：39–40℃

(2) IR (液膜法, cm^{-1}) : 2957, 2872, 1461, 1298, 1073, 759.

(3) $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 1.01 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.48–1.64 (m, 4H), 1.78–1.90 (m, 4H), 4.27 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.28 (dd, J = 5.3 Hz, 3.0 Hz, 4H), 7.52 (dd, J = 5.7 Hz, 3.4 Hz, 4H).

[0272] (実施例2) 9, 10-ビス(エトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド (ECMAEPO) の合成

50 ml 三角フラスコに、空気下、合成実施例2と同様の方法で合成した9, 10-ビス(エトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン97.3 mg (0.254ミリモル) 及び一重項酸素ジェネレーターとしてエオシンY4.9 mg (7.6ミリモル) を加え、N, N-ジメチルホルムアミド(和光純薬工業株式会社製, 分光分析用) 10 ml に溶かした。この溶液に三角フラスコ上部から530 nm 集光型LEDライト(オプトコード株式会社製, LED530/L-STND) を3.5時間照射した。その後、酢酸エチルと洗浄水で2回、酢酸エチルと純水で1回洗浄して酢酸エチル層を抽出し、硫酸ナトリウムを加えて、水を除いた。その後、酢酸エチル層を濃縮し、減圧乾燥の後、薄層クロマトグラフィー(酢酸エチル:ヘキサン=1:2、 R_f 値=0.7) で単離し、無色透明液体の9, 10-ビス(エトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセン-9, 10-エンドペルオキシド48.5 mg (0.117ミリモル) を得た。原料9, 10-ビス(エトキシカルボニルメチレンオキシ)アントラセンに対する収率は46.1モル%であった。

[0273] (1) 融点：80–81℃

(2) IR (液膜法, cm^{-1}) : 2988, 2950, 1763, 1753, 1200, 1139, 1086, 1054, 902, 753.

(3) $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.30 - 1.33$ (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6H), 4.28–4.32 (q, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 4H), 4.78 (s, 4H), 7.28–7.32 (dd, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 3.0 Hz, 4H), 7.55–7.58 (dd, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 3.5 Hz, 4H).

(4) $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) : $\delta = 14.3$, 61.5, 64.0, 102.9, 120.6, 127.9, 137.9, 169.2.

[0274] (実施例3) 光ラジカル重合

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ラート (TMPTA) (東京化成社製) 100重量部に対し、光ラジカル重合開始剤として実施例1と同様の方法で得た9, 10-ジブトキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド (DBAEPPO) を1.5重量部添加して、ラジカル重合性組成物を調製した。該ラジカル重合性組成物1mgを測定用アルミパンの中に精秤し、DSC測定部に収めた後、光DSCユニットを装着した。該サンプルを、窒素雰囲気下で高圧水銀ランプ全波長を30秒間照射した。その時の発熱量は470 mJ/mgであり、転化率は83.9%であった(結果を表1に記載)。

[0275] (比較例1)

光ラジカル重合開始剤として9, 10-ジブトキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド (DBAEPPO) を添加しなかった他は実施例3と同様に測定を実施した。その時の発熱量は26.3 mJ/mgであり、転化率は7.4%であった(結果を表1に記載)。

[0276] (実施例4) 熱ラジカル重合

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ラート (TMPTA) (東京化成社製) 100重量部に対し、熱ラジカル重合開始剤として実施例1と同様の方法で得た9, 10-ジブトキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド (DBAEPPO) を1.5重量部添加して、ラジ

カル重合性組成物を調製した。該ラジカル重合性組成物 1 m g を測定用アルミ製密閉パンの中に窒素雰囲気下で精秤し、D S C 測定部に収めた後、3 0℃から 1 7 0℃まで 5℃／m i n の昇温速度で測定を実施した。その時の発熱量は 5 0 3 m J ／m g であり、転化率は 8 8. 2 %であった（結果を表 1 に記載）。

[0277] （比較例 2）

熱ラジカル重合開始剤として 9, 1 0 -ジブトキシアントラセン-9, 1 0 -エンドペルオキシド（D B A E P O）を添加しなかった他は実施例 4 と同様に測定を実施した。その時の発熱量は 0 m J ／m g であり、転化率は 0. 0 %であった（結果を表 1 に記載）。

[0278] （実施例 5）

実施例 3 の 9, 1 0 -ジブトキシアントラセン-9, 1 0 -エンドペルオキシド（D B A E P O）を 1. 5 部の代わりに実施例 2 と同様に合成した 9, 1 0 -ビス（エトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン-9, 1 0 -エンドペルオキシド（E C M A E P O）を 1. 5 部添加した他は実施例 3 と同様に測定した。その時の発熱量は 2 8 4 m J ／m g であり、転化率は 4 9. 8 %であった（結果を表 1 に記載）。

[0279] [表1]

	ラジカル重合開始剤		照射エネルギー	総発熱量 (mg/mJ)	転化率 (%)
	開始剤種	添加量 (重量部)			
実施例 3	DBAEPO	1.5	紫外線	470	83.9
実施例 4		1.5	熱	503	88.2
実施例 5	ECMAEPO	1.5	紫外線	284	49.8
比較例 1	無し	—	紫外線	26.3	7.4
比較例 2			熱	0.0	0.0

※DBAEPO：9, 1 0 -ジブトキシアントラセン-9, 1 0 -エンドペルオキシド

※ECMAEPO：9, 1 0 -ビス（エトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン-9, 1 0 -エンドペルオキシド

[0280] （実施例 6）

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（T M P T A）（東京化成社製）1 0 0 重量部に対し、エンドペルオキシドの分

解を促進させる還元剤としてナフテン酸コバルト・ミネラルスピリット溶液（C o : 6 %）（和光純薬）を5重量部添加した。この溶液をギャップ：0 . 5 mmで1 0 mm ϕ の平行プレートで挟み込める量をレオメーターの2 5 $^{\circ}$ Cに保持したヒートプレートに載せた。この溶液に熱ラジカル重合開始剤として、実施例1と同様の方法で得た9, 1 0 -ジブトキシアントラセン-9, 1 0 -エンドペルオキシド（DBAEPO）を微量（5 0 mg程度）の載せ、直ちに平行プレートで溶液を挟み込み、レオメーターで複素粘度の測定を開始した。この結果、測定から約2 0分程度で複素粘度の上昇が見られ、測定から6 1分後には1 0, 0 8 0 Pa $\cdot$ sに達し、9 0分後では4 4, 2 6 0 Pa $\cdot$ sであった。このことからこの溶液では重合反応が進行したことが確認できた（結果を表2に記載）。

[0281]（比較例3）

熱ラジカル重合開始剤として、9, 1 0 -ジブトキシアントラセン-9, 1 0 -エンドペルオキシド（DBAEPO）を添加しなかった他は実施例6と同様に測定を実施した。その結果測定から9 0分経過しても複素粘度の上昇はほとんど見られず、9 0分後の粘度は0. 3 Pa $\cdot$ sであった。このことからこの溶液では重合反応は進行しなかったことが確認できた（結果を表2に記載）。

[0282] [表2]

	熱ラジカル重合開始剤	分解促進剤	測定開始直後の複素粘度 (Pa/s)	測定開始90分後の複素粘度 (Pa/s)	重合反応
実施例6	DBAEPO	有り	0.1	44,260	進行した
比較例3	無し	有り	0.1	0.3	進行せず

※DBAEPO：9, 1 0 -ジブトキシアントラセン-9, 1 0 -エンドペルオキシド

[0283]（実施例7）

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（TMPTA）（東京化成社製）1 0 0重量部に対し、光ラジカル重合開始剤として実施例1と同様の方法で得た9, 1 0 -ジブトキシアントラセン-9,

10-エンドペルオキシド (DBAEP O) を 1.5 重量部添加して、更に、光ラジカル重合増感剤として DBA (9, 10-ジブトキシアントラセン) を 0.01 重量部添加し、ラジカル重合性組成物を調製した。該ラジカル重合性組成物 1 mg を測定用アルミパンの中に精秤し、DSC 測定部に収めた後、光 DSC ユニットを装着した。該サンプルを、窒素雰囲気下で 405 nm の光を 2 分間照射した。その時の発熱量は 266 mJ / mg であり、転化率は 53.2 % であった (結果を表 3 に記載)。

[0284] (実施例 8)

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ラート (TMPTA) (東京化成社製) 100 重量部に対し、光ラジカル重合開始剤として実施例 1 と同様の方法で得た 9, 10-ジブトキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド (DBAEP O) を 1.5 重量部添加して、更に、光ラジカル重合増感剤として OcA (9, 10-ビス (オクタノイルオキシ) アントラセン) を 0.5 重量部添加し、ラジカル重合性組成物を調製した。該ラジカル重合性組成物 1 mg を測定用アルミパンの中に精秤し、DSC 測定部に収めた後、光 DSC ユニットを装着した。該サンプルを、窒素雰囲気下で 405 nm の光を 5 分間照射した。その時の発熱量は 359 mJ / mg であり、転化率は 71.8 % であった (結果を表 3 に記載)。

[0285] (実施例 9)

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ラート (TMPTA) (東京化成社製) 100 重量部に対し、光ラジカル重合開始剤として実施例 1 と同様の方法で得た 9, 10-ジブトキシアントラセン-9, 10-エンドペルオキシド (DBAEP O) を 1.5 重量部添加して、更に、光ラジカル重合増感剤として合成実施例 2 と同様にして合成した ECMA (9, 10-ビス (エトキシカルボニルメチレンオキシ) アントラセン) を 0.5 重量部添加し、ラジカル重合性組成物を調製した。該ラジカル重合性組成物 1 mg を測定用アルミパンの中に精秤し、DSC 測定部に収めた後、光 DSC ユニットを装着した。該サンプルを、窒素雰囲気下で 405 nm の

光を2分間照射した。その時の発熱量は400 mJ / mgであり、転化率は70.1%であった（結果を表3に記載）。

[0286] [表3]

	光ラジカル重合開始剤		光ラジカル重合増感剤		照射光の 波長 (nm)	総発熱量 (mg/mJ)	転化率 (%)
	開始剤種	添加量 (重量部)	増感剤種	添加量 (重量部)			
実施例7	DBAEP0	1.5	DBA	0.01	405	266	53.2
実施例8			OcA	0.5		359	71.8
実施例9			ECMA	0.5		400	70.1

※DBAEP0：9，10-ジブトキシアントラセン-9，10-エンドペルオキシド

DBA：9，10-ジブトキシアントラセン

OcA：9，10-ビス（オクタノイルオキシ）アントラセン

ECMA：9，10-ビス（エトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン

[0287] 実施例3と実施例5および比較例1を比較して明らかのように、9，10-ジブトキシアントラセン-9，10-エンドペルオキシド（DBAEP0）や9，10-ビス（エトキシカルボニルメチレンオキシ）アントラセン-9，10-エンドペルオキシド（ECMAEP0）は紫外線照射することによりラジカル重合を開始させる開始ラジカルを生成していることが分かる。

[0288] また、実施例4および比較例2を比較して明らかのように、9，10-ジブトキシアントラセン-9，10-エンドペルオキシド（DBAEP0）は熱エネルギーを加えることでもラジカル重合を開始させる開始ラジカルを生成していることが分かる。

[0289] 実施例6および比較例3を比較して明らかのように、9，10-ジブトキシアントラセン-9，10-エンドペルオキシド（DBAEP0）は、25℃では分解が進行せずラジカル重合開始剤として働かないが、当該温度でも、分解促進剤であるナフテン酸コバルトを添加することによりRedox反応が生じ、ラジカル重合を開始させる開始ラジカルを生成し、ラジカル重合が進行していることが分かる。

[0290] 実施例7と実施例8および実施例9より次のことが明らかである。すなわち、9，10-ジブトキシアントラセン-9，10-エンドペルオキシド（DBAEP0）は、図1を見てわかるように、330 nm以上の波長領域には

吸収を有しない。そのことから当該実施例で照射した405 nmの光の照射では分解反応は生じず、よって重合反応は進行しない。しかし、405 nmに吸収を持つ本発明の多環芳香族骨格を有する化合物（DBA、OCA、ECMA）を光ラジカル重合増感剤として添加することにより、アントラセン化合物が405 nmの光で励起され、そのエネルギーをDBAEOに伝播することにより、DBAEOが分解してラジカル重合を開始させる開始ラジカルを生成していることが分かる。

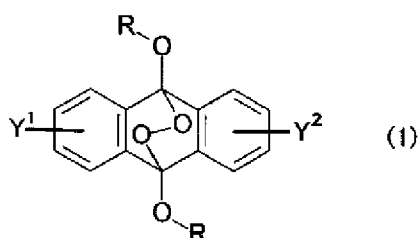
産業上の利用可能性

[0291] 本発明の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物は、ラジカル重合性化合物の重合反応において、酸素阻害をひきおこす酸素を積極的に利用して、多環芳香族骨格を有する化合物より多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を製造し、該多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物をラジカル重合開始剤として用いるという新しいラジカル重合方法であり、本発明の多環芳香族骨格を有する化合物を用いた新しいラジカル重合性組成物及びその重合方法であり、産業上非常に有用なラジカル重合性組成物を提供するものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物。

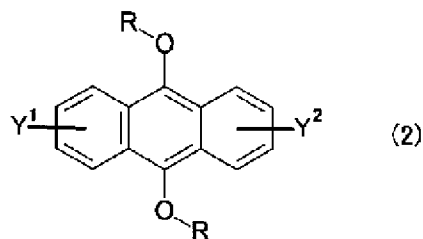
[化1]



（一般式（１）において、Rは炭素数１から１０のアルキル基、炭素数１から５のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数６から１０のアリール基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数６から２０のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数６から１０のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数１から１２のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数６から１２のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、Y¹、Y²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のいずれかを表す。）

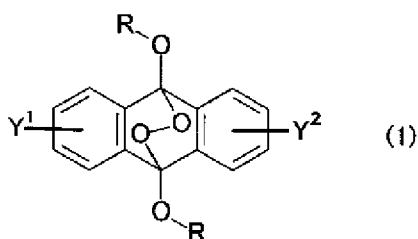
[請求項2] 下記一般式（２）で表される多環芳香族骨格を有する化合物を３００nmから４１０nmの波長範囲内にピーク波長を有する光の照射下で分子状酸素と反応させることを特徴とする、下記一般式（１）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法。

[化2]



(一般式 (2) において、Rは炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数1から12のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数6から12のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、Y¹、Y²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のいずれかを表す。)

[化3]

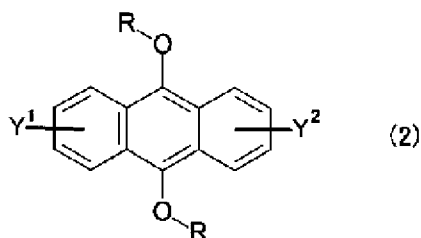


(一般式 (1) において、Rは炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシ

カルボニル基、炭素数 1 から 12 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数 6 から 12 のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。)

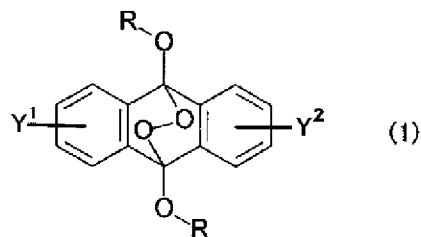
[請求項3] 下記一般式 (2) で表される多環芳香族骨格を有する化合物を、一般式 (2) で表される多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーター共存下に該一重項酸素ジェネレーターと分子状酸素により発生させた一重項酸素と、反応させることを特徴とする、下記一般式 (1) で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法。

[化4]



(一般式 (2) において、Rは炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数 6 から 10 のアリール基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数 1 から 12 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数 6 から 12 のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。)

[化5]

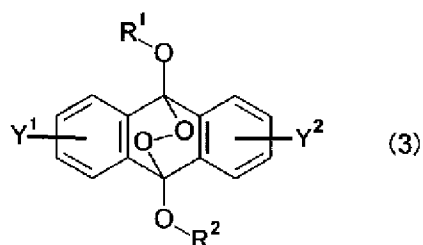


(一般式(1)において、Rは炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数6から10のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数1から12のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数6から12のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、Y¹、Y²は水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。)

[請求項4]

下記一般式(3)で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物。

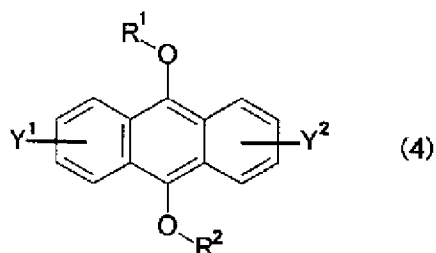
[化6]



(一般式(3)において、R¹、R²は、炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数6から10のアリール基、炭素数1から10のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数6から20のアリール基を有するア

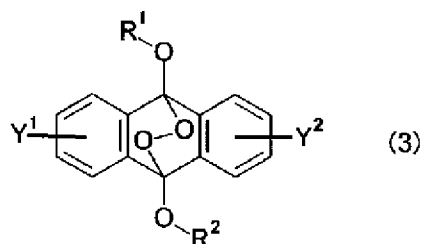
リールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 は水素原子、炭素数 1 から 8 のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。
)

[請求項5] 下記一般式 (4) で表される多環芳香族骨格を有する化合物を 300 nm から 410 nm の波長範囲内にピーク波長を有する光の照射下で分子状酸素と反応させることを特徴とする、下記一般式 (3) で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法。
[化7]



(一般式 (4) において、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数 6 から 10 のアリール基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。
)

[化8]

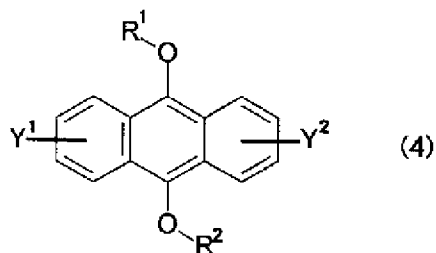


(一般式 (3) において、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数 6 から 10 のアリール基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 は水素原子、炭素数 1 から 8 のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。)

[請求項6]

下記一般式 (4) で表される多環芳香族骨格を有する化合物を、一般式 (4) で表される多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーター共存下に該一重項酸素ジェネレーターと分子状酸素により発生させた一重項酸素と、反応させることを特徴とする、下記一般式 (3) で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法。

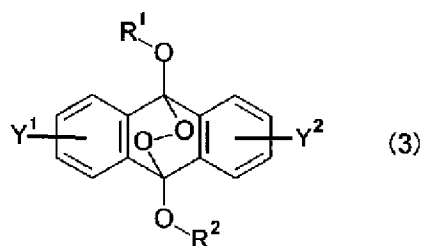
[化9]



(一般式 (4) において、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭

素数 6 から 10 のアリール基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。
)

[化10]

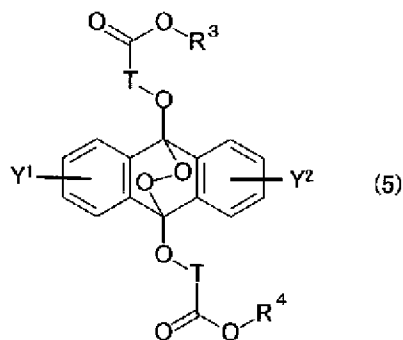


(一般式 (3) において、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数 6 から 10 のアリール基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 は水素原子、炭素数 1 から 8 のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。
)

[請求項7]

下記一般式 (5) で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物。

[化11]

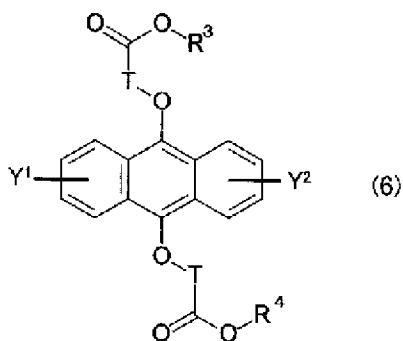


(一般式 (5) において、Tは炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。R³、R⁴は、炭素数1から20のアルキル基を表す。Y¹、Y²は水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。)

[請求項8]

下記一般式 (6) で表される多環芳香族骨格を有する化合物を300 nmから410 nmの波長範囲内にピーク波長を有する光の照射下で分子状酸素と反応させることを特徴とする、下記一般式 (5) で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法。

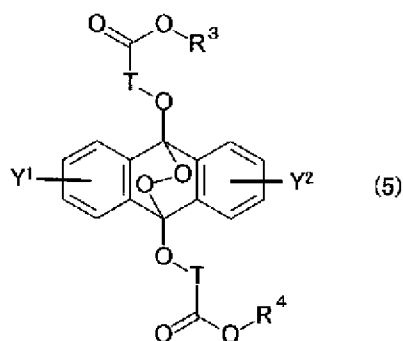
[化12]



(一般式 (6) において、Tは炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。R³、R⁴は、炭素数1から20のアルキル基を表す。Y¹、Y²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のいずれかを表す

。)

[化13]

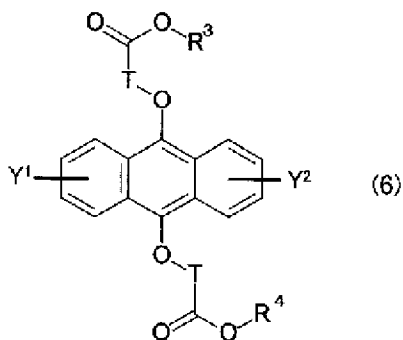


(一般式 (5) において、Tは炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。R³、R⁴は、炭素数1から20のアルキル基を表す。Y¹、Y²は水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。)

[請求項9]

下記一般式 (6) で表される多環芳香族骨格を有する化合物を、一般式 (6) で表される多環芳香族骨格を有する化合物以外の一重項酸素ジェネレーター共存下に該一重項酸素ジェネレーターと分子状酸素により発生させた一重項酸素と、反応させることを特徴とする、下記一般式 (5) で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物の製造方法。

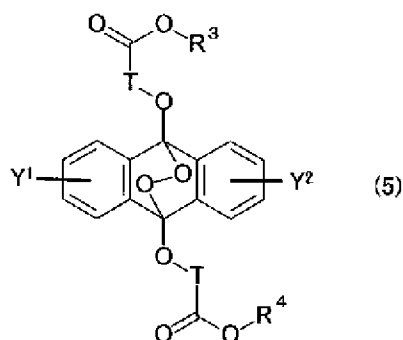
[化14]



(一般式 (6) において、Tは炭素数1から20のアルキレン基を表

し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数1から20のアルキル基を表す。 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。)

[化15]

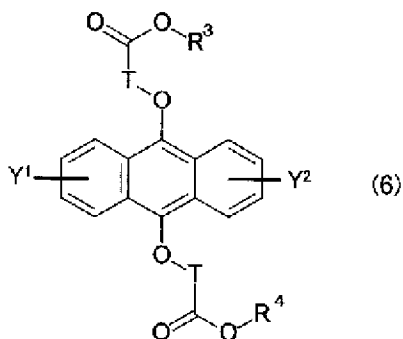


(一般式(5)において、 T は炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数1から20のアルキル基を表す。 Y^1 、 Y^2 は水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。)

[請求項10]

下記一般式(6)で表される多環芳香族骨格を有する化合物。

[化16]



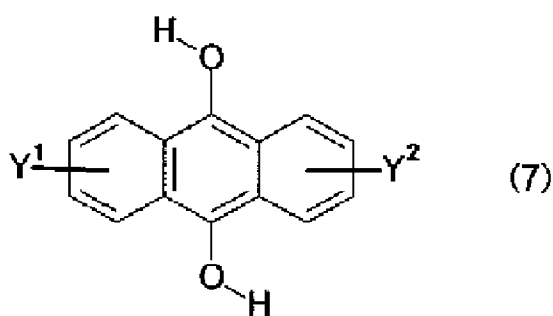
(一般式(6)において、 T は炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数1から20のアルキル基を表す。 Y^1 、 Y^2 は水素原

子、炭素数 1 から 8 のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。
。)

[請求項11] 一般式 (6) において T がメチレン基である、請求項 10 に記載の一般式 (6) で表される多環芳香族骨格を有する化合物。

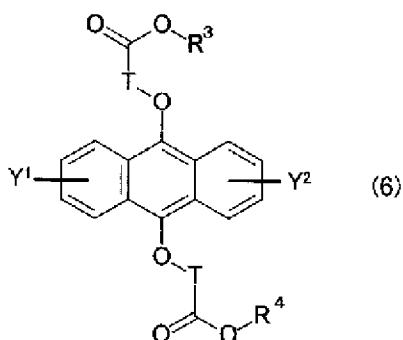
[請求項12] 下記一般式 (7) で表される 9, 10-ジヒドロキシアントラセン化合物とハロゲン化エステル化合物とを反応させることを特徴とする下記一般式 (6) で表される多環芳香族骨格を有する化合物の製造法。

[化17]



(一般式 (7) において、Y¹、Y²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のいずれかを表す。)

[化18]

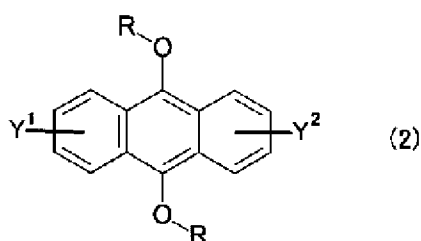


(一般式 (6) において、T は炭素数 1 から 20 のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。R³、R⁴は、炭素数 1 から 20 のアルキル基を表す。Y¹、Y²は水素原子、炭素数 1 から 8 のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。
。)

- [請求項13] 請求項1、請求項4、又は請求項7のいずれか一項に記載の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を含有することを特徴とする、光ラジカル重合開始剤。
- [請求項14] 請求項1、請求項4、又は請求項7のいずれか一項に記載の多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を含有することを特徴とする、熱ラジカル重合開始剤。
- [請求項15] 請求項13に記載の光ラジカル重合開始剤と、ラジカル重合性化合物とを含有することを特徴とする、ラジカル重合性組成物。
- [請求項16] 請求項14に記載の熱ラジカル重合開始剤と、ラジカル重合性化合物とを含有することを特徴とする、ラジカル重合性組成物。
- [請求項17] 請求項15に記載のラジカル重合性組成物に更に光ラジカル重合増感剤を含有することを特徴とする、ラジカル重合性組成物。
- [請求項18] 請求項16に記載のラジカル重合性組成物に更に熱ラジカル重合開始剤の分解促進剤を含有することを特徴とする、ラジカル重合性組成物。
- [請求項19] 請求項15又は17に記載のラジカル重合性組成物に、230nmから330nmの波長範囲内にピーク波長を有する光を含むエネルギー線を照射することにより重合反応を行うことを特徴とするラジカル重合性組成物の硬化方法。
- [請求項20] 請求項17に記載のラジカル重合性組成物に、300nmから410nmの波長範囲内にピーク波長を有する光を含むエネルギー線を照射することにより重合反応を行うことを特徴とするラジカル重合性組成物の硬化方法。
- [請求項21] 請求項16又は18に記載のラジカル重合性組成物を加熱処理することにより重合反応を行うことを特徴とするラジカル重合性組成物の硬化方法。
- [請求項22] 下記一般式(2)で表される多環芳香族骨格を有する化合物及びラジカル重合性化合物を含有するラジカル重合性組成物において、酸素存

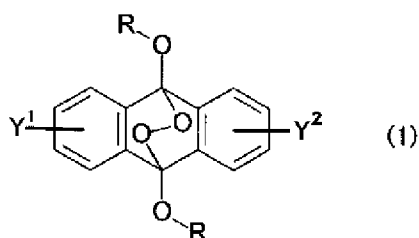
在下で紫外線を照射することにより下記一般式（１）で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を製造し、該多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を光ラジカル重合開始剤及び/又は熱ラジカル重合開始剤として重合反応を行うことを特徴とする、ラジカル重合性組成物の硬化方法。

[化19]



（一般式（２）において、Rは炭素数１から１０のアルキル基、炭素数１から５のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数６から１０のアリール基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数６から２０のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数１から１０のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数６から１０のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数１から１２のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数６から１２のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、Y¹、Y²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のいずれかを表す。）

[化20]

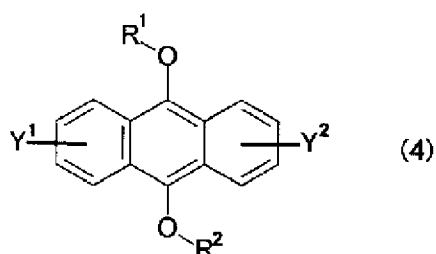


（一般式（１）において、Rは炭素数１から１０のアルキル基、炭素

数 1 から 5 のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数 6 から 10 のアリール基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基、炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、炭素数 1 から 12 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニルメチル基又は炭素数 6 から 12 のアリール基を有するアリールオキシカルボニルメチル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。)

[請求項23] 下記一般式 (4) で表される多環芳香族骨格を有する化合物及びラジカル重合性化合物を含有するラジカル重合性組成物において、酸素存在下で紫外線を照射することにより下記一般式 (3) で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を製造し、該多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を光ラジカル重合開始剤及び/又は熱ラジカル重合開始剤として重合反応を行うことを特徴とする、ラジカル重合性組成物の硬化方法。

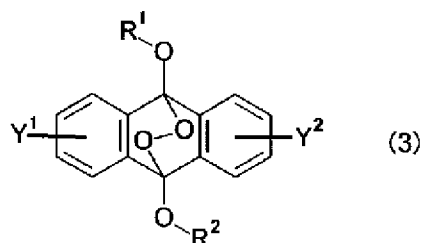
[化21]



(一般式 (4) において、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数 6 から 10 のアリール基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキ

アルオキシカルボニル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。
)

[化22]

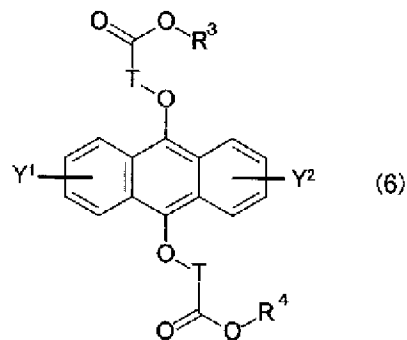


(一般式 (3) において、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 5 のアルコキシ基を持つアルコキシメチル基、炭素数 6 から 10 のアリール基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルカルボニル基、炭素数 6 から 20 のアリール基を有するアリールカルボニル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するアルキルオキシカルボニル基又は炭素数 6 から 10 のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基のいずれかを表し、 Y^1 、 Y^2 は水素原子、炭素数 1 から 8 のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。
)

[請求項24]

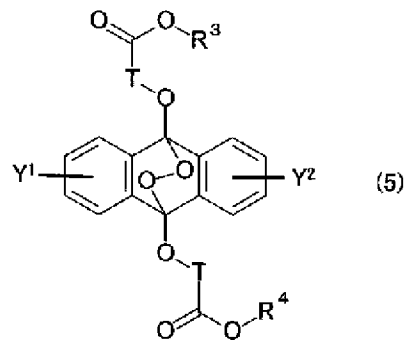
下記一般式 (6) で表される多環芳香族骨格を有する化合物及びラジカル重合性化合物を含有するラジカル重合性組成物において、酸素存在下で紫外線を照射することにより下記一般式 (5) で表される多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を製造し、該多環芳香族骨格を有するエンドペルオキシド化合物を光ラジカル重合開始剤及び/又は熱ラジカル重合開始剤として重合反応を行うことを特徴とする、ラジカル重合性組成物の硬化方法。

[化23]



(一般式 (6) において、Tは炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数1から20のアルキル基を表す。 Y^1 、 Y^2 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のいずれかを表す。)

[化24]



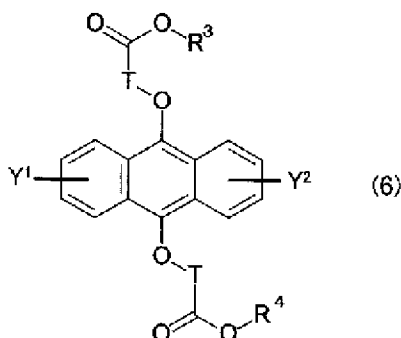
(一般式 (5) において、Tは炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数1から20のアルキル基を表す。 Y^1 、 Y^2 は水素原子、炭素数1から8のアルキル基又はハロゲン原子のいずれかを表す。)

[請求項25]

照射する紫外線が300nmから410nmの波長範囲内にピーク波長を有する光であることを特徴とする、請求項22乃至24のいずれか一項に記載のラジカル重合性組成物の硬化方法。

[請求項26] 下記一般式（6）で表される多環芳香族骨格を有する化合物を含有する光重合増感剤。

[化25]



（一般式（6）において、Tは炭素数1から20のアルキレン基を表し、該アルキレン基はアルキル基によって分岐していてもよい。R³、R⁴は、炭素数1から20のアルキル基を表す。Y¹、Y²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のいずれかを表す。）

[請求項27] 一般式（6）で表される多環芳香族骨格を有する化合物において、Tがメチレン基であることを特徴とする、請求項26に記載の光重合増感剤。

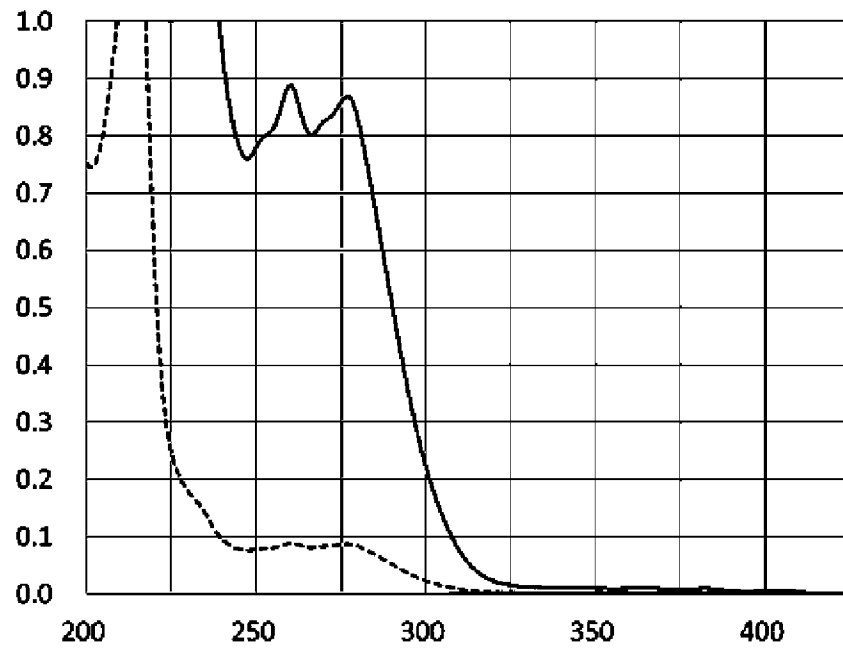
[請求項28] 請求項26又は27に記載の光重合増感剤と、光重合開始剤とを含有する光重合開始剤組成物。

[請求項29] 請求項28に記載の光重合開始剤組成物と、光ラジカル重合性化合物とを含有する光重合性組成物。

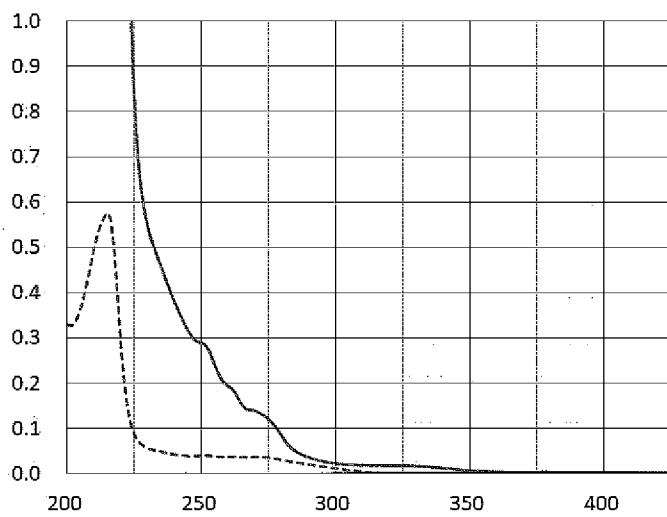
[請求項30] 請求項29に記載の光重合性組成物を、300nmから500nmの波長範囲の光を含むエネルギー線を照射することにより重合させる重合方法。

[請求項31] 300nmから500nmの波長範囲の光を含むエネルギー線の照射源が、中心波長が365nm、375nm、385nm、395nm若しくは405nmの紫外LED又は405nm半導体レーザーであることを特徴とする、請求項30に記載の重合方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/004912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07D493/08 (2006.01) i, C08F2/48 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07D493/08, C08F2/48

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KAKAYA, N. et al., "Formation of Anthracene Cation Radicals from 9, 10-Dihydro-9, 10-epidioxyanthracene Derivatives; Peroxide-initiated Cationic Polymerization of Styrene in Liquid Sulphur Dioxide", J.C. S. Perkin I, 1976, (1), pp. 87-90, in particular, compounds (IIIf), (IIg)	1-6 7-9, 13-25
X A	BAUCH, M. et al., "Intermediates in the cleavage of endoperoxides", J. Phys. Org. Chem., 2017, 30, e3607	1-6 7-9, 13-25



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April 2019 (02.04.2019)

Date of mailing of the international search report
16 April 2019 (16.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/004912

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105037587 A (CHANGZHOU QIANGLI XIANDUAN ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 11 November 2015, entire text (Family: none)	10-12, 26-31
A	WO 2017/177795 A1 (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 19 October 2017, entire text & CN 107325237 A	10-12, 26-31
A	WO 2017/177796 A1 (CHANGZHOU TRONLY ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 19 October 2017, entire text & CN 107300833 A	10-12, 26-31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D493/08(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D493/08, C08F2/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	KAKEYA, N. et al., Formation of Anthracene Cation Radicals from 9,10-Dihydro-9,10-epidioxyanthracene Derivatives; Peroxide-initiated Cationic Polymerization of Styrene in Liquid Sulphur Dioxide, J.C.S. Perkin I, 1976, (1), pp.87-90, 特に、化合物(II f), (II g)	1-6 7-9, 13-25
X A	BAUCH, M. et al., Intermediates in the cleavage of endoperoxides, J. Phys. Org. Chem., 2017, 30, e3607	1-6 7-9, 13-25

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

02.04.2019

国際調査報告の発送日

16.04.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 幸司

4 P

9450

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 105037587 A (Changzhou Qiangli Xianduan Electronic Materials Co., Ltd.) 2015.11.11, 全文 (ファミリーなし)	10-12, 26-31
A	WO 2017/177795 A1 (Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.) 2017.10.19, 全文 & CN 107325237 A	10-12, 26-31
A	WO 2017/177796 A1 (Changzhou Tronly Advanced Electronic Materials Co., Ltd.) 2017.10.19, 全文 & CN 107300833 A	10-12, 26-31