



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월31일
(11) 등록번호 10-2724795
(24) 등록일자 2024년10월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 493/08 (2006.01) C07D 319/02 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08F 4/34 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 493/08 (2013.01)
C07D 319/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7023596
(22) 출원일자(국제) 2019년02월12일
심사청구일자 2021년12월14일
(85) 번역문제출일자 2021년07월23일
(65) 공개번호 10-2021-0116497
(43) 공개일자 2021년09월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/004912
(87) 국제공개번호 WO 2019/159908
국제공개일자 2019년08월22일
(56) 선행기술조사문헌
JP2015183139 A
(뒷면에 계속)
- (73) 특허권자
가와사키가세이고오교 가부시끼가이샤
일본 가나가와켄 가와사키시 사이와이쿠 오미야쵸 1310방
고쿠리츠다이가쿠호진 요코하마 고쿠리츠다이가쿠
일본 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 도키와다이 79방 1고
- (72) 발명자
히모리 순이치
일본 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 지도리쵸 1방 2고
이우치 게이타
일본 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 지도리쵸 1방 2고
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나
- 전체 청구항 수 : 총 31 항
- 심사관 : 조혜진

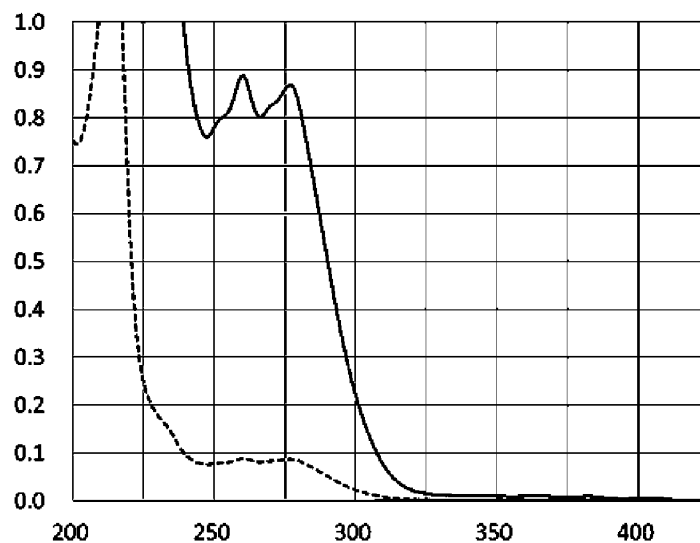
(54) 발명의 명칭 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 그 엔도퍼옥사이드 화합물

(57) 요약

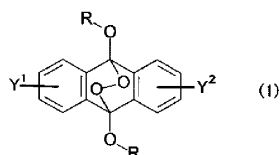
[과제] 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 사용하는 새로운 라디칼 중합 방법을 제공한다.

[해결 수단] 일반식 (1) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물 및 그 원료가 되는 다환
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



방향족 골격을 갖는 화합물.



(일반식 (1) 에 있어서, R 은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기를 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

C08F 2/48 (2013.01)

C08F 2/50 (2013.01)

C08F 4/34 (2013.01)

(72) 발명자

야마다 아키히코

일본 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠 지도리쵸
1방 2고

고토 히로아키

일본 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 도키와다
이 79방 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 요코하마 고쿠
리츠다이가쿠 나이

사카키바라 가즈히사

일본 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 도키와다
이 79방 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 요코하마 고쿠
리츠다이가쿠 나이

(56) 선행기술조사문헌

JP2017057249 A

US04563413 A

J. Org. Chem., Vol. 51, No. 18, 1986

CN105037587 A

Tetrahedron Vol. 51, No. 7, pp. 1953-1972,
1995

JP06050397 B2*

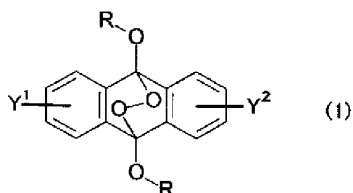
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

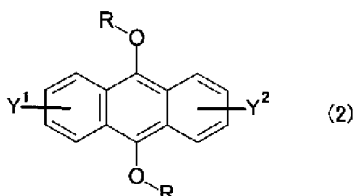
하기 일반식 (1) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물.



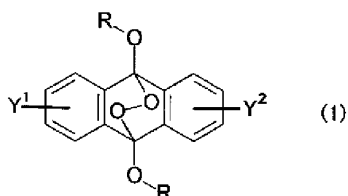
(일반식 (1) 에 있어서, R 은 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 2

하기 일반식 (2) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광의 조사 하에서 분자상 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법.



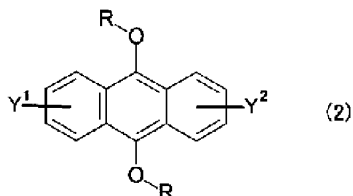
(일반식 (2) 에 있어서, R 은 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)



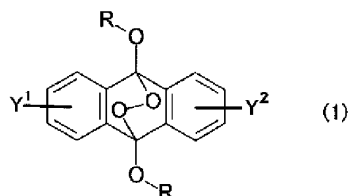
(일반식 (1) 에 있어서, R 은 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 3

하기 일반식 (2) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을, 일반식 (2) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터 공존 하에 그 일중항 산소 제너레이터와 분자상 산소에 의해 발생시킨 일중항 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법.



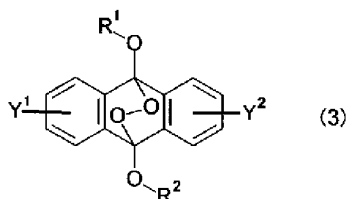
(일반식 (2) 에 있어서, R 은 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)



(일반식 (1) 에 있어서, R 은 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 4

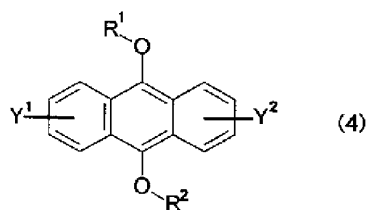
하기 일반식 (3) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물.



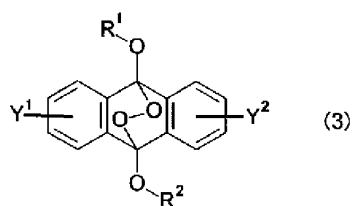
(일반식 (3) 에 있어서, R¹, R² 는, 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 5

하기 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광의 조사 하에서 분자상 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법.



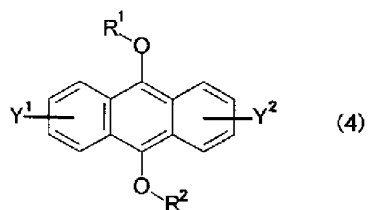
(일반식 (4) 에 있어서, R^1 , R^2 는, 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)



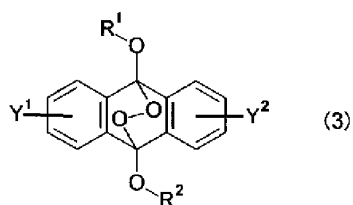
(일반식 (3) 에 있어서, R^1 , R^2 는, 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 6

하기 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을, 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터 공존 하에 그 일중항 산소 제너레이터와 분자상 산소에 의해 발생시킨 일중항 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법.



(일반식 (4) 에 있어서, R^1 , R^2 는, 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

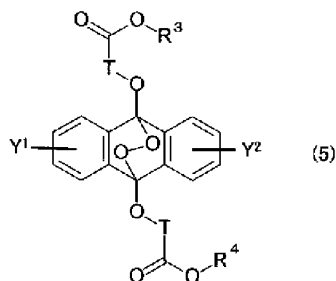


(일반식 (3) 에 있어서, R^1 , R^2 는, 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10

의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 7

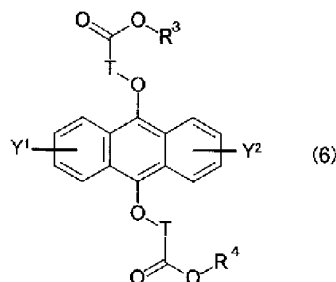
하기 일반식 (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물.



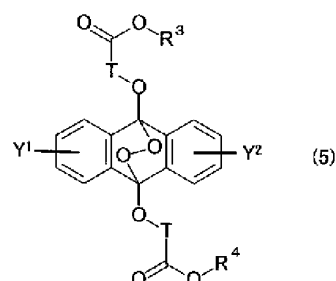
(일반식 (5) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 8

하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광의 조사 하에서 분자상 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법.



(일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

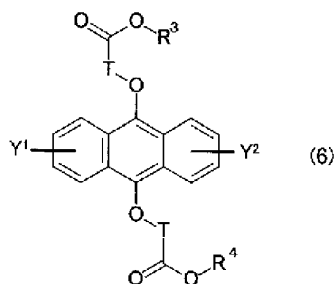


(일반식 (5) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

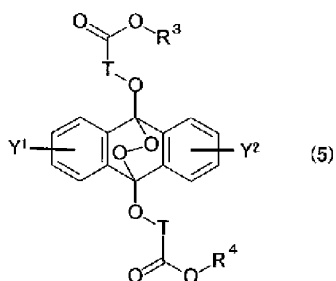
청구항 9

하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을, 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골

격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터 공존 하에 그 일중항 산소 제너레이터와 분자상 산소에 의해 발생시킨 일중항 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법.



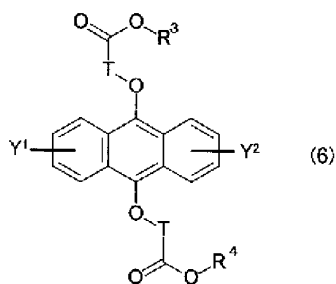
(일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)



(일반식 (5) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 10

하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물.



(일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 11

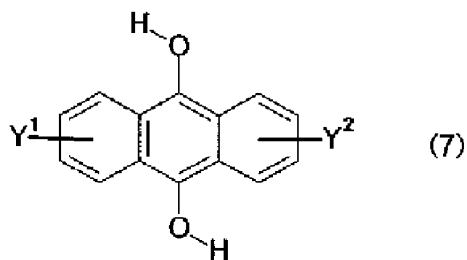
제 10 항에 있어서,

일반식 (6) 에 있어서 T 가 메틸렌기인, 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물.

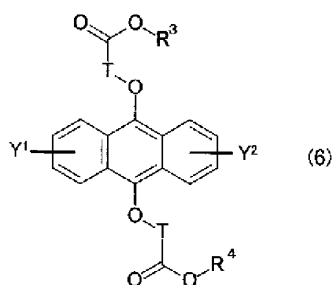
청구항 12

하기 일반식 (7) 로 나타내는 9,10-디하이드록시안트라센 화합물과 할로젠화 에스테르 화합물을 반응시키는 것

을 특징으로 하는 하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 제조법.



(일반식 (7) 에 있어서, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)



(일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 13

제 1 항, 제 4 항, 또는 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 광 라디칼 중합 개시제.

청구항 14

제 1 항, 제 4 항, 또는 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 열 라디칼 중합 개시제.

청구항 15

제 13 항에 기재된 광 라디칼 중합 개시제와, 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물.

청구항 16

제 14 항에 기재된 열 라디칼 중합 개시제와, 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물.

청구항 17

제 15 항에 기재된 라디칼 중합성 조성물에 추가로 광 라디칼 중합 증감제를 함유하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물.

청구항 18

제 16 항에 기재된 라디칼 중합성 조성물에 추가로 열 라디칼 중합 개시제의 분해 촉진제를 함유하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물.

청구항 19

제 15 항에 기재된 라디칼 중합성 조성물에, 230 nm 내지 330 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광을 포함하는 에너지선을 조사함으로써 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법.

청구항 20

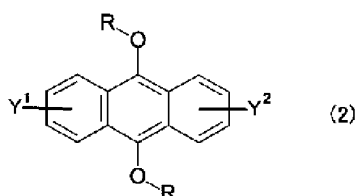
제 17 항에 기재된 라디칼 중합성 조성물에, 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광을 포함하는 에너지선을 조사함으로써 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법.

청구항 21

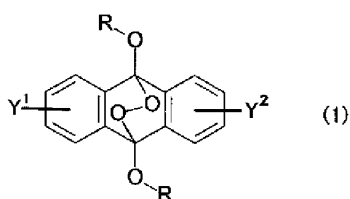
제 16 항에 기재된 라디칼 중합성 조성물을 가열 처리함으로써 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법.

청구항 22

하기 일반식 (2) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 라디칼 중합성 조성물에 있어서, 산소 존재 하에서 자외선을 조사함으로써 하기 일반식 (1) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 제조하고, 그 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 광 라디칼 중합 개시제 및/또는 열 라디칼 중합 개시제로 하여 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법.



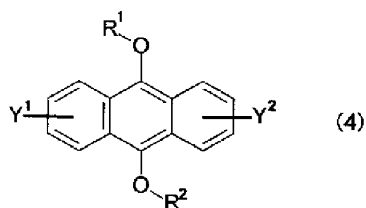
(일반식 (2) 에 있어서, R 은 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)



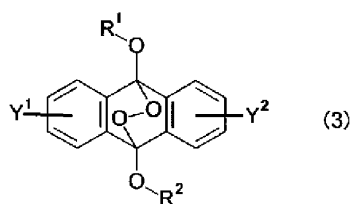
(일반식 (1) 에 있어서, R 은 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 23

하기 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 라디칼 중합성 조성물에 있어서, 산소 존재 하에서 자외선을 조사함으로써 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 제조하고, 그 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 광 라디칼 중합 개시제 및/또는 열 라디칼 중합 개시제로 하여 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법.



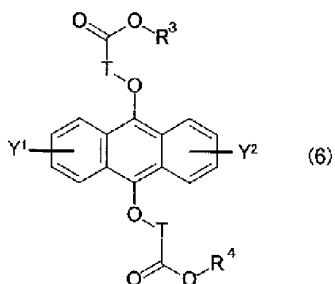
(일반식 (4) 에 있어서, R^1 , R^2 는, 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시 메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)



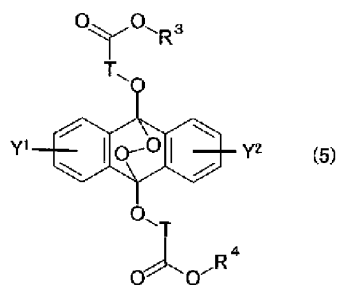
(일반식 (3) 에 있어서, R^1 , R^2 는, 탄소수 2 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시 메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 24

하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 라디칼 중합성 조성물에 있어서, 산소 존재 하에서 자외선을 조사함으로써 하기 일반식 (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 제조하고, 그 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 광 라디칼 중합 개시제 및/또는 열 라디칼 중합 개시제로 하여 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법.



(일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)



(일반식 (5) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

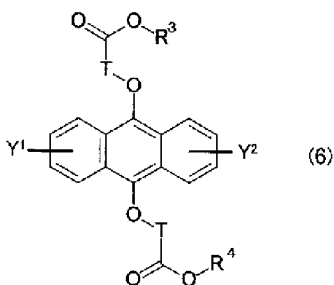
청구항 25

제 22 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

조사하는 자외선이 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광인 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법.

청구항 26

하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 함유하는 광 중합 증감제.



(일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.)

청구항 27

제 26 항에 있어서,

일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물에 있어서, T 가 메틸렌기인 것을 특징으로 하는, 광 중합 증감제.

청구항 28

제 26 항 또는 제 27 항에 기재된 광 중합 증감제와, 광 중합 개시제를 함유하는 광 중합 개시제 조성물.

청구항 29

제 28 항에 기재된 광 중합 개시제 조성물과, 광 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 광 중합성 조성물.

청구항 30

제 29 항에 기재된 광 중합성 조성물을, 300 nm 내지 500 nm 의 파장 범위의 광을 포함하는 에너지선을 조사함으로써 중합시키는 중합 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

300 nm 내지 500 nm 의 파장 범위의 광을 포함하는 에너지선의 조사원이, 중심 파장이 365 nm, 375 nm, 385 nm, 395 nm 혹은 405 nm 인 자외 LED 또는 405 nm반도체 레이저인 것을 특징으로 하는, 중합 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 그 엔도퍼옥사이드 화합물에 관한 것으로, 특히, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 그 엔도퍼옥사이드 화합물 그리고 그 제조 방법, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및/또는 그 엔도퍼옥사이드 화합물을 함유하는 라디칼 중합성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 라디칼 중합성 화합물의 중합에 의해 고분자 화합물을 생성하는 반응에 있어서는, 일반적으로 중합 반응을 개시시키는 라디칼 중합 개시제가 사용된다. 그리고, 중합 개시 에너지로서, 광 조사를 사용하는 경우에는, 광을 흡수하여 분해하고 라디칼종을 발생시키는 광 라디칼 중합 개시제가 사용된다. 이 광 라디칼 중합 개시제로는, 알킬페논계 광 라디칼 중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광 라디칼 중합 개시제, 옥시메스테르계 광 라디칼 중합 개시제 등이 알려져 있다. 이들 광 라디칼 중합 개시제에서는, 특정 파장의 광을 흡수함으로써, 특정한 부위의 결합이 절단되고, 그 절단된 부위에 라디칼이 발생하고, 그것이 중합 개시제가 되어 중합성 화합물의 중합이 시작된다.

[0003] 그러나, 이들 라디칼 중합 개시제를 사용하는 라디칼 중합 반응에 있어서, 산소 분자에 의한 저해 (산소 저해)가 문제가 되는 것은 일반적으로 잘 알려져 있다. 이 산소 저해란, 라디칼 중합 개시제로부터 발생한 라디칼종이, 예를 들어 라디칼 중합성 조성물 중에 용존하고 있는 산소 분자와 반응하여 실패하고, 첨가한 라디칼 중합 개시제에 알맞은 라디칼 중합 속도가 얻어지지 않아, 결과적으로 산소 분자가 라디칼 중합 금지제로서 작용하는 것을 칭한다. 또, 일반적으로, 이와 같은 산소에 의한 중합 저해는, 라디칼 중합의 중합 속도를 현저하게 저하시킬 뿐만 아니라, 중합 개시까지의 시간, 소위 유도 기간 (IP) 을 증대시키는 것이 알려져 있다 (비특허문헌 1). 그 때문에, 라디칼 중합성 화합물의 중합 반응에 있어서, 계 내에 존재하는 산소를 예를 들어 질소 분위기로 하거나 하여 제거하거나, 산소 비투과성의 필름을 씌워 산소와의 접촉을 없애거나 하여, 중합하는 것과 같은 방법이 취해지고 있다. 그러나 이들 방법은, 수고나 비용이 든다. 그래서, 이 산소 저해를 경감시키기 위해, 라디칼 중합성 화합물을 산소 저해의 영향이 적은 화합물로 하는 것과 같은 검토가 알려져 있다 (특허문헌 1, 2 등). 또, 산소 비투과성의 필름을 씌운 경우도, 라디칼 중합 조성물 중에 용존하는 산소에 의해, 중합 개시 초기에 중합 저해가 일어나, IP 가 증대된다는 문제가 있다. 또, 고속 스캔이 요구되는 광 잉크젯이나 광 3D 프린터나 광 오프셋 인쇄에서는, 중합 속도 저하뿐만 아니라, IP 증대가 큰 문제가 되고 있다. 따라서, 추가적인 산소 저해의 저감 방법이나 산소 저해를 받지 않는 라디칼 중합 개시제 및 라디칼 중합 방법이 요구되고 있다.

[0004] 이 라디칼 중합에 있어서의 산소 저해를 미치는 산소 분자는, 기저 상태의 산소 분자이고, 즉 삼중항 산소이며, πy^* 와 πz^* 의 궤도에 두 개의 부대 (不對) 전자를 갖는 비라디칼 구조를 가지고 있다. 그 때문에, 삼중항 산소는 라디칼종과 반응하기 쉬워, 라디칼 중합을 저해하게 된다. 한편, 산소 분자는, 이 기저 상태의 삼중항 산소 외에 여기 상태인 일중항 산소라는 구조도 취할 수 있다. 이 일중항 산소는, 활성 산소의 1종이기는 하지만, 궤도 상에 부대 전자를 갖지 않아 라디칼 구조는 아니다. 그 때문에, 라디칼종과 반응하지 않기 때문에, 라디칼 중합을 저해하지 않고, 중합 금지제로서 작용하지 않는 것이 알려져 있다. 따라서, 기저 상태의 산소 (삼중항 산소) 를 일중항 산소 상태로 여기할 수 있으면, 산소 저해는 저감하는 것이 가능해진다.

[0005] 한편, 이 일중항 산소는 구전자적 성격을 가지고 있고, 올레핀 등과 반응하는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 알릴성의 수소를 갖는 올레핀이 일중항 산소와 반응하여 알릴하이드로퍼옥사이드를 생성하는 것이나, 1,3-공액 디엔에 대해 일중항 산소가 Diels-Alder 형 부가 반응을 일으켜, 1,4-엔도 과산화물을 생성하는 것 등이 알려져 있다 (비특허문헌 2).

[0006] 이 일중항 산소는 기저 상태의 삼중항 산소로부터 직접 여기되어 생성되는 것은, 스핀 금지로 되어 일어나지 않는다. 그 때문에, 일반적으로는, 어느 특정한 광의 조사 하에, 예를 들어 로즈벤갈이나 메틸렌블루와 같은

색소 (광 증감제, photosensitizer) 를 사용함으로써 생성된다. 즉, 먼저, 광 증감제인 색소가 광에 의해 여기되고, 그 여기종이 항간 교차에 의해 여기 삼중항 상태가 되고, 그 색소의 여기 삼중항으로부터 기저 상태의 삼중항 산소에 삼중항·삼중항 에너지 이동이 일어나, 색소가 기저 상태로 떨어짐과 함께, 산소가 여기되어 일중항 산소 분자가 되는 것이 알려져 있다 (특허문헌 3). 이 때, 그 색소는, 일중항 산소 제너레이터로서 작용하고 있다. 본 명세서에 있어서, 이와 같이 기저 상태의 산소를 여기하여 일중항 산소로 하는 화합물을 일중항 산소 제너레이터라고 칭한다.

[0007] 또, 특허문헌 4 에서는, 크산텐 염료, 티아진 염료, 아크리딘 염료 등의 감광성 염료를 300 nm 내지 1400 nm 의 파장을 갖는 광선에 폭로시켜, 기저 상태의 산소를 일중항 산소로 여기하고, 이 일중항 산소가 올레핀 및 1,3-공액 디엔과 반응하여, 하이드로퍼옥사이드 및 퍼옥사이드를 형성할 수 있다고 기재되어 있다. 이 하이드로퍼옥사이드기는 스티렌에 대한 그래프트 부위로서 작용하여, 코어-셸 형태를 갖는 고충격 폴리스티렌을 생성할 수 있다고 기재되어 있다.

[0008] 또한, 안트라센 화합물은, 중앙의 고리가 디엔으로서 거동하고, 일중항 산소와 반응하여, 엔도퍼옥사이드를 생성하는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 9,10-디페닐안트라센 유도체가 일중항 산소와 반응하여, 엔도퍼옥사이드를 생성하는 것이 알려져 있다 (비특허문헌 3). 이 때, 9,10-디페닐안트라센은, 일중항 산소 트래퍼로서 작용하고 있다. 본 명세서에 있어서, 이와 같이 일중항 산소와 반응하여 엔도퍼옥사이드를 생성하는 화합물을 일중항 산소 트래퍼라고 칭한다.

[0009] 한편, 광 라디칼 중합에 있어서, 9,10-디알콕시안트라센 화합물이나 9,10-비스(알콕시카르보닐옥시)안트라센 화합물 등의 안트라센 화합물이 광 라디칼 중합 증감제로서 작용하는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 9,10-디부톡시안트라센이나 9,10-비스옥타노일옥시안트라센 등이 광 라디칼 중합 개시제를 사용하는 라디칼 중합 반응에 있어서, 385 nm 라는 장파장의 광에서도 라디칼 중합이 가능하도록 광 라디칼 중합 개시제를 활성화하는 광 중합 증감제로서 사용되고 있다 (특허문헌 5, 6, 7 외).

[0010] 또한, 특허문헌 8 에 있어서, 9,10-비스(치환 카르보닐옥시)안트라센 화합물이, 자체적으로 분해되어, 라디칼종을 발생시키고, 라디칼 중합의 개시제가 되는 것이 나타나 있다.

[0011] 또, 1,4-디알콕시나프탈렌 화합물이 광 라디칼 중합 증감제로서 사용되는 예, 혹은 9,10-디알콕시안트라센 화합물과 함께 사용하여 광 라디칼 중합 증감 보조제로서 사용되는 예 등이 알려져 있다 (특허문헌 9, 10, 11).

[0012] 또한, 특허문헌 12 에는, 다치환 안트라센 유도체를 자외선 방사 하, 산소와 반응시켜 안트라센엔도퍼옥사이드를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0013] 그리고, 열 라디칼 중합 개시제로는, 아조계 중합 개시제 외에, 케톤퍼옥사이드계 중합 개시제, 하이드로퍼옥사이드계 중합 개시제, 디알킬퍼옥사이드계 중합 개시제, 퍼옥시케탈계 중합 개시제, 퍼옥시에스테르계 중합 개시제, 퍼옥시디카보네이트계 중합 개시제 및 디아실퍼옥사이드계 중합 개시제 등이 알려져 있다 (특허문헌 13).

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2003-206319호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2004-277660호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2008-221159호
(특허문헌 0004) 일본 공표특허공보 2012-514079호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2015-183139호
(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2017-57249호
(특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2016-84447호
(특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 2011-42743호
(특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 2015-105292호
(특허문헌 0010) 일본 공개특허공보 2011-246606호

(특허문헌 0011) 일본 공개특허공보 2007-118396호

(특허문헌 0012) 일본 공개특허공보 2003-261572호

(특허문헌 0013) 일본 공개특허공보 2011-236297호

비특허문헌

- [0015] (비특허문헌 0001) GEORGE ODIAN, PRINCIPLES OF POLYMERIZATION Fourth Edition (2004), p255-256
- (비특허문헌 0002) 마츠모토 마사카즈, 콘도 사토시, 유기 합성 화학 협회지, 제35권 제3호 (1977), p.188-200
- (비특허문헌 0003) Demet Karaca Balta 등, Macromolecules 2012, 45, p.119-125
- (비특허문헌 0004) 키리야마 요시유키, 「UV 프로세스의 최적화」 p95 ~ 106 (사이언스&테크놀로지, 2008년)

발명의 내용

해결하려는 과제

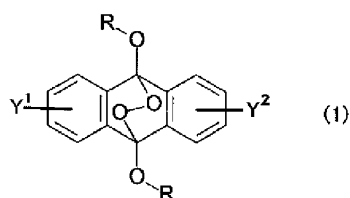
- [0016] 본 발명의 과제는, 라디칼 중합성 화합물의 중합 반응에 있어서, 산소 저해를 야기하는 산소를 적극적으로 이용하여, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물로부터 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 제조하고, 그 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 라디칼 중합 개시제로서 사용한다는 새로운 라디칼 중합 방법을 제공함과 함께, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 사용한 새로운 라디칼 중합성 조성물 및 그 중합 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명자들은, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 산소와의 반응성을 예의 검토한 결과, 산소 존재 하에 있어서의 라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합에 있어서, 특정한 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 존재시켜 특정한 과장을 조사함으로써 기저 상태의 산소가 여기되어 일중항 산소가 되고, 그 일중항 산소가 그 다환 방향족 골격을 갖는 화합물과 반응하여, 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 생성하는 것을 알아낸 것이다. 그리고 또한, 그 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물이 라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합을 개시하는 능력을 갖는 것을 알아낸 것이다.

- [0018] 즉, 본 발명에 있어서의 제 1 발명은, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물에 있다.

- [0019] [화학식 1]

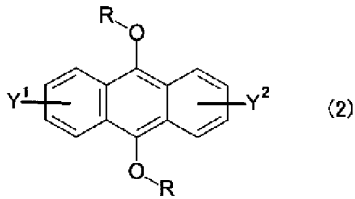


- [0020]
- [0021] 일반식 (1) 에 있어서, R 은 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

- [0022] 제 2 발명은, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범

위 내에 피크 파장을 갖는 광의 조사 하에서 분자상 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (1)로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법에 있다.

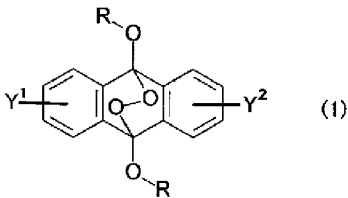
[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] 일반식 (2)에 있어서, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0026] [화학식 3]

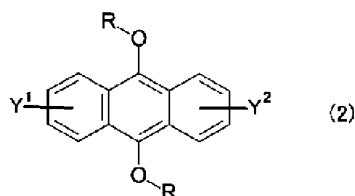


[0027]

[0028] 일반식 (1)에 있어서, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0029] 제 3 발명은, 하기 일반식 (2)로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을, 일반식 (2)로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터 공존 하에 그 일중항 산소 제너레이터와 분자상 산소에 의해 발생시킨 일중항 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (1)로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법에 있다.

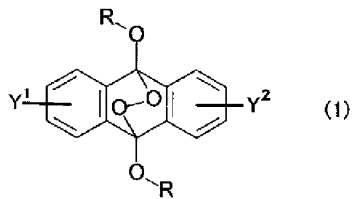
[0030] [화학식 4]



[0031]

[0032] 일반식 (2)에 있어서, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0033] [화학식 5]

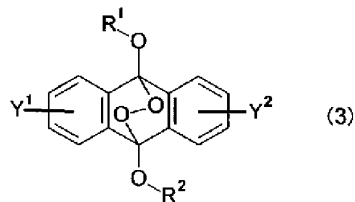


[0034]

[0035] 일반식 (1) 에 있어서, R 은 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0036] 제 4 발명은, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물에 있다.

[0037] [화학식 6]

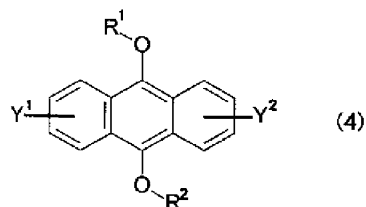


[0038]

[0039] 일반식 (3) 에 있어서, R¹, R² 는, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0040] 제 5 발명은, 하기 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광의 조사 하에서 분자상 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법에 있다.

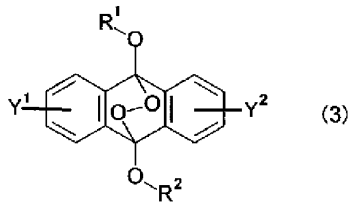
[0041] [화학식 7]



[0042]

[0043] 일반식 (4) 에 있어서, R¹, R² 는, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0044] [화학식 8]

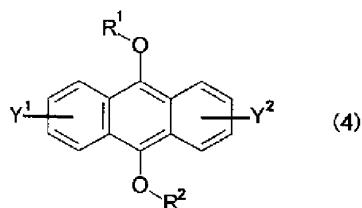


[0045]

[0046] 일반식 (3) 에 있어서, R^1 , R^2 는, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0047] 제 6 발명은, 하기 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을, 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중향 산소 제너레이터 공존 하에 그 일중향 산소 제너레이터와 분자상 산소에 의해 발생시킨 일중향 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법에 있다.

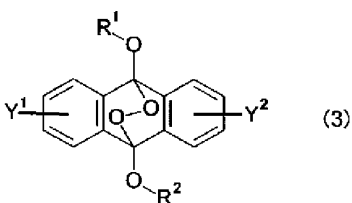
[0048] [화학식 9]



[0049]

[0050] 일반식 (4) 에 있어서, R^1 , R^2 는, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0051] [화학식 10]

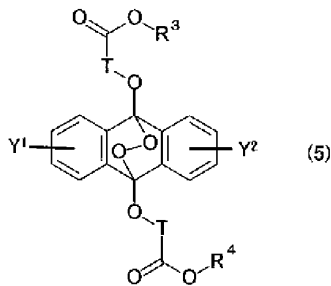


[0052]

[0053] 일반식 (3) 에 있어서, R^1 , R^2 는, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0054] 제 7 발명은, 하기 일반식 (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물에 있다.

[0055] [화학식 11]

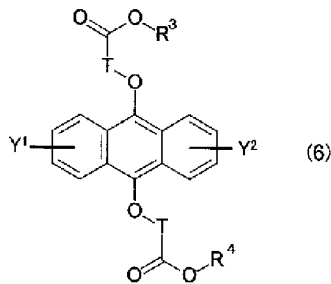


[0056]

[0057] 일반식 (5) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3, R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1, Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0058] 제 8 발명은, 하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광의 조사 하에서 분자상 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법에 있다.

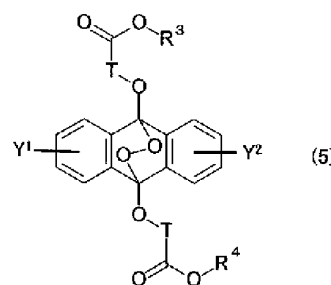
[0059] [화학식 12]



[0060]

[0061] 일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3, R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1, Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0062] [화학식 13]

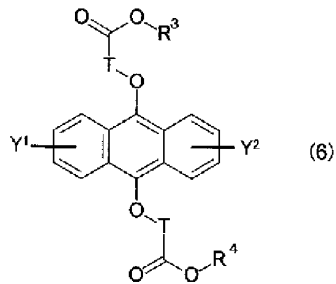


[0063]

[0064] 일반식 (5) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3, R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1, Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0065] 제 9 발명은, 하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을, 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터 공존 하에 그 일중항 산소 제너레이터와 분자상 산소에 의해 발생시킨 일중항 산소와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 일반식 (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법에 있다.

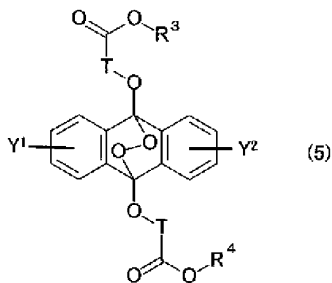
[0066] [화학식 14]



[0067]

[0068] 일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0069] [화학식 15]

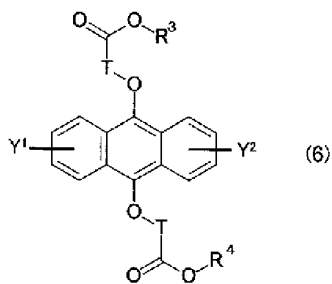


[0070]

[0071] 일반식 (5) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0072] 제 10 의 발명은, 하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물에 있다.

[0073] [화학식 16]



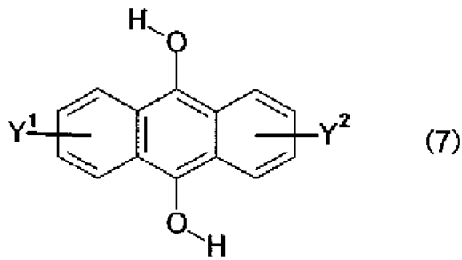
[0074]

[0075] 일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0076] 제 11 의 발명은, 일반식 (6) 에 있어서 T 가 메틸렌기인, 제 10 의 발명에 기재된 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물에 있다.

[0077] 제 12 의 발명은, 하기 일반식 (7) 로 나타내는 9,10-디하이드록시아트라센 화합물과 할로겐화 에스테르 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 제조법에 있다.

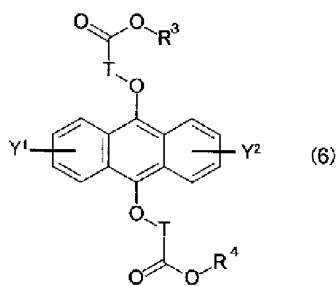
[0078] [화학식 17]



[0079]

[0080] 일반식 (7) 에 있어서, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0081] [화학식 18]



[0082]

[0083] 일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0084] 제 13 의 발명은, 제 1, 제 4 또는 제 7 발명 중 어느 것에 기재된 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 광 라디칼 중합 개시제에 있다.

[0085] 제 14 의 발명은, 제 1, 제 4 또는 제 7 발명 중 어느 것에 기재된 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 열 라디칼 중합 개시제에 있다.

[0086] 제 15 의 발명은, 제 13 의 발명에 기재된 광 라디칼 중합 개시제와, 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물에 있다.

[0087] 제 16 의 발명은, 제 14 의 발명에 기재된 열 라디칼 중합 개시제와, 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물에 있다.

[0088] 제 17 의 발명은, 제 15 의 발명에 기재된 라디칼 중합성 조성물에 추가로 광 라디칼 중합 증감제를 함유하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물에 있다.

[0089] 제 18 의 발명은, 제 16 의 발명에 기재된 라디칼 중합성 조성물에 추가로 열 라디칼 중합 개시제의 분해 촉진제를 함유하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물에 있다.

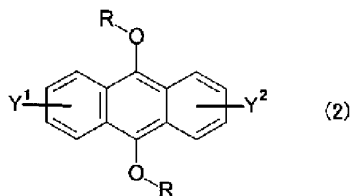
[0090] 제 19 의 발명은, 제 15 또는 제 17 의 발명에 기재된 라디칼 중합성 조성물에, 230 nm 내지 330 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광을 포함하는 에너지선을 조사함으로써 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법에 있다.

[0091] 제 20 의 발명은, 제 17 의 발명에 기재된 라디칼 중합성 조성물에, 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광을 포함하는 에너지선을 조사함으로써 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법에 있다.

[0092] 제 21 의 발명은, 제 16 또는 제 18 의 발명에 기재된 라디칼 중합성 조성물을 가열 처리함으로써 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법에 있다.

[0093] 제 22 의 발명은, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 라디칼 중합성 조성물에 있어서, 산소 존재 하에서 자외선을 조사함으로써 하기 일반식 (1) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 제조하고, 그 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 광 라디칼 중합 개시제 및/또는 열 라디칼 중합 개시제로 하여 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법에 있다.

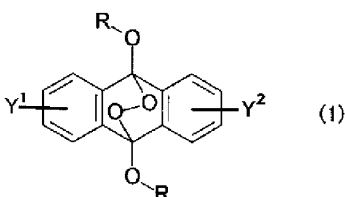
[0094] [화학식 19]



[0095]

[0096] 일반식 (2) 에 있어서, R 은 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0097] [화학식 20]

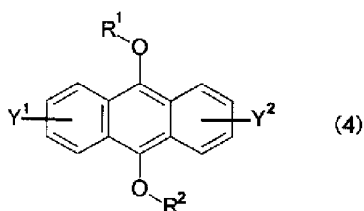


[0098]

[0099] 일반식 (1) 에 있어서, R 은 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0100] 제 23 의 발명은, 하기 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 라디칼 중합성 조성물에 있어서, 산소 존재 하에서 자외선을 조사함으로써 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 제조하고, 그 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 광 라디칼 중합 개시제 및/또는 열 라디칼 중합 개시제로 하여 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법에 있다.

[0101] [화학식 21]

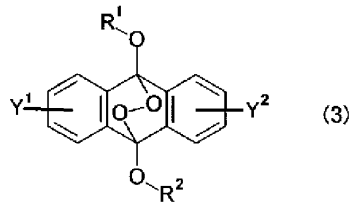


[0102]

[0103] 일반식 (4) 에 있어서, R¹, R² 는, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의

아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0104] [화학식 22]

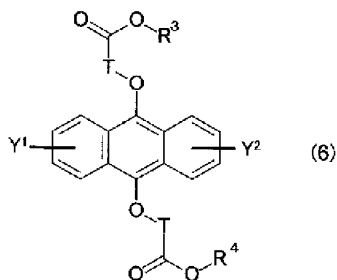


[0105]

[0106] 일반식 (3) 에 있어서, R^1 , R^2 는, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0107] 제 24 의 발명은, 하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 라디칼 중합성 조성물에 있어서, 산소 존재 하에서 자외선을 조사함으로써 하기 일반식 (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 제조하고, 그 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 광 라디칼 중합 개시제 및/또는 열 라디칼 중합 개시제로 하여 중합 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는, 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법에 있다.

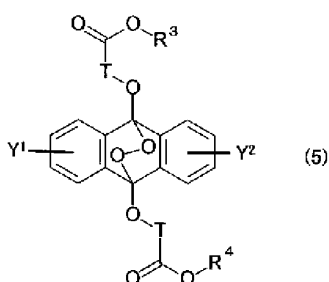
[0108] [화학식 23]



[0109]

[0110] 일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0111] [화학식 24]



[0112]

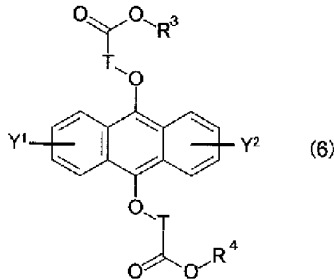
[0113] 일반식 (5) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지

8의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0114] 제 25의 발명은, 조사하는 자외선이 300 nm 내지 410 nm의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광인 것을 특징으로 하는, 제 22 내지 제 24의 발명 중 어느 것에 기재된 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법에 있다.

[0115] 제 26의 발명은, 하기 일반식 (6)으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 함유하는 광 중합 증감제에 있다.

[0116] [화학식 25]



[0117]

[0118] 일반식 (6)에 있어서, T는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R³, R⁴는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타낸다. Y¹, Y²는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0119] 제 27의 발명은, 일반식 (6)으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물에 있어서, T가 메틸렌기인 것을 특징으로 하는, 제 26의 발명에 기재된 광 중합 증감제에 있다.

[0120] 제 28의 발명은, 제 26 또는 제 27의 발명에 기재된 광 중합 증감제와, 광 중합 개시제를 함유하는 광 중합 개시제 조성물에 있다.

[0121] 제 29의 발명은, 제 28의 발명에 기재된 광 중합 개시제 조성물과, 광 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 광 중합성 조성물에 있다.

[0122] 제 30의 발명은, 제 29의 발명에 기재된 광 중합성 조성물을, 300 nm 내지 500 nm의 파장 범위의 광을 포함하는 에너지선을 조사함으로써 중합시키는 중합 방법에 있다.

[0123] 제 31의 발명은, 300 nm 내지 500 nm의 파장 범위의 광을 포함하는 에너지선의 조사원이, 중심 파장이 365 nm, 375 nm, 385 nm, 395 nm 혹은 405 nm인 자외 LED 또는 405 nm 반도체 레이저인 것을 특징으로 하는, 제 30의 발명에 기재된 중합 방법에 있다.

발명의 효과

[0124] 본 발명은 라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합에 있어서, 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물이라는 새로운 타입의 라디칼 중합 개시제를 제공하는 것이다.

[0125] 본 발명의 목적, 특징 및 이점은, 이하의 상세한 설명에 의해, 보다 명백해진다.

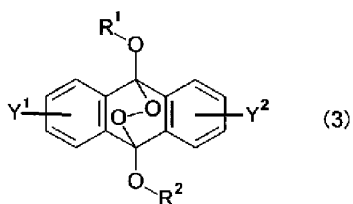
도면의 간단한 설명

[0126] 도 1은, 본 발명의 실시예 1에서 합성한 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드(9,10-디부톡시-9,10-디하이드로-9,10-에피디옥시안트라센)(DBAEPO)의 자외선 영역, 가시광 영역의 광 흡수 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 세로축은 흡광도, 가로축은 파장(nm)을 나타낸다. 그래프에 있어서의 실선은 DBAEPO 100 ppm에 있어서의 각 파장에 있어서의 흡광도를 나타내고, 파선은 DBAEPO 10 ppm에 있어서의 흡광도를 나타낸다.

도 2는, 본 발명의 실시예 2에서 합성한 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드(ECMAEPO)의 자외선 영역, 가시광 영역의 광 흡수 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 세로축은 흡광도, 가로축은 파장(nm)을 나타낸다. 그래프에 있어서의 실선은 ECMAEPO 100 ppm에 있어서의 각 파장에 있어서의 흡광도를 나타내고, 파선은 ECMAEPO 10 ppm에 있어서의 흡광도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0127] (다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물)
- [0128] 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물은, 상기 일반식 (1), 일반식 (3), 일반식 (5) 의 구조를 갖는다.
- [0129] 먼저, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물에 대해 설명한다. 일반식 (1) 에 있어서, R 이 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기인 경우가 일반식 (3) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물이다.
- [0130] [화학식 26]



- [0131]
- [0132] 일반식 (3) 에 있어서, R¹, R² 는, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y¹, Y² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.
- [0133] 일반식 (3) 중, R¹, R² 로 나타내는 탄소수 1 내지 20 의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, n-아밀기, i-아밀기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등의 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 알킬기를 들 수 있다. 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기로는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, n-프로폭시메틸기, i-프로폭시메틸기, n-부톡시메틸기, i-부톡시메틸기, n-펜톡시메틸기, i-펜톡시메틸기 등을 들 수 있다. 그리고, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기로는 치환기를 가져도 되는 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 또, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기로는, 아세틸기, 프로피오닐기, n-부타노일기, iso-부타노일기, n-펜타노일기, n-헥사노일기, n-헵타노일기, n-옥타노일기, 2-에틸헥사노일기, n-노나노일기, n-데카노일기 등을 들 수 있다. 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기로는, 벤조일기, 나프토일기 등을 들 수 있다. 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기로는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로필옥시카르보닐기, 이소프로필옥시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, i-부톡시카르보닐기, sec-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐기, n-펜틸옥시카르보닐기, 2,2-디메틸프로필옥시카르보닐기, 시클로펜틸옥시카르보닐기, n-헥실옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기, n-헵틸옥시카르보닐기, 2-메틸펜틸옥시카르보닐기, n-옥틸옥시카르보닐기, 2-에틸헥실옥시카르보닐기, n-노닐옥시카르보닐기, n-데실옥시카르보닐기 등을 들 수 있다. 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기로는, 페녹시카르보닐기, 1-나프틸옥시카르보닐기, 2-나프틸옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0134] 일반식 (3) 중, Y¹, Y² 로 나타내는 탄소수 1 내지 8 의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, n-아밀기, i-아밀기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기 등을 들 수 있다. 또, 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0135] 다음으로, 일반식 (3) 으로 나타내는 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 구체예를 든다. 먼저, 일반식 (3) 에 있어서 R¹, R² 가 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기인 경우를 예시한다.

- [0136] 예를 들어, 9,10-디에톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(n-프로폭시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(i-프로폭시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(n-부톡시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(i-부톡시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(n-펜톡시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(i-펜톡시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(n-헥실옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(n-헵틸옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(n-옥틸옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(2-에틸헥실옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디(n-노닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디메톡시메틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디에톡시메틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디프로폭시메틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디부톡시메틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디페녹시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디톨릴옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0137] 또, 추가로 알킬기가 치환한 2-메틸-9,10-디에톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디(n-프로폭시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디(i-프로폭시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디(n-부톡시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디(i-부톡시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디메톡시메틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디에톡시메틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디프로폭시메틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디부톡시메틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디페녹시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디톨릴옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-아밀-9,10-디메톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-아밀-9,10-디에톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-아밀-9,10-디(n-프로폭시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-아밀-9,10-디(i-프로폭시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-아밀-9,10-디(n-부톡시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-아밀-9,10-디(i-부톡시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0138] 또, 추가로 할로겐 원자가 치환한, 2-클로로-9,10-디에톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-디(n-프로폭시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-디(i-프로폭시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-디(n-부톡시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-디(i-부톡시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0139] 다음으로, 일반식 (3) 에 있어서 R^1 , R^2 가 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기인 경우를 예시한다.
- [0140] 구체예로는, 다음과 같은 것을 들 수 있다. 예를 들어, 9,10-디아세틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-디프로피오닐옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-펜타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-데카노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-도데카노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0141] 다음으로, 추가로 알킬기가 치환한 1-메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-디아세틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-디아세틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-

9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

[0142] 또한, 2,3-디메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

[0143] 그리고, 다음으로, 일반식 (3) 에 있어서 R^1 , R^2 가 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기인 경우를 예시한다.

[0144] 구체예로는, 다음과 같은 것을 들 수 있다. 예를 들어, 9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

[0145] 다음으로, 추가로 알킬기가 치환한 1-메틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-메틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-메틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1-에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

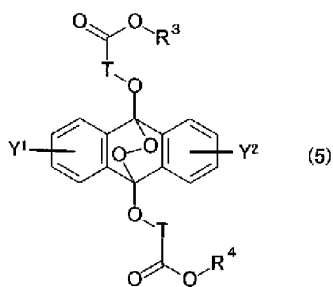
[0146] 그리고, 추가로, 2,3-디메틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디메틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디메틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디메틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디메틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디메틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디메틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디메틸-9,10-비스(메톡시카르

보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디메틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디메틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디메틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디메틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디메틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

[0147] 나아가서는, 2,3-디에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,3-디에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,6-디에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2,7-디에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 1,5-디에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

[0148] 다음으로, 하기 일반식 (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물에 대해 설명한다. 일반식 (1) 에 있어서, R 이 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기인 경우가, 일반식 (5) 의 화합물이다.

[0149] [화학식 27]



[0150]

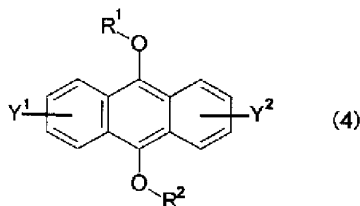
[0151] 일반식 (5) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로겐 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0152] 일반식 (5) 중, T 로 나타내는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기로는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 데실렌기, 운데실렌기, 도데실렌기, 트리데실렌기, 테트라데실렌기, 펜타데실렌기, 헥사데실렌기, 헵타데실렌기, 옥타데실렌기, 노나데실렌기, 이코실렌기 등을 들 수 있고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다.

[0153] 일반식 (5) 중, R^3 , R^4 로 나타내는 탄소수 1 내지 20 의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기 또는 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-이코실기 등을 들 수 있다.

- [0154] 일반식 (5) 중, Y^1 , Y^2 로 나타내는 탄소수 1 내지 8 의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, n-아밀기, i-아밀기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기 등을 들 수 있다. 또, 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0155] 다음으로, 일반식 (5) 로 나타내는 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 구체예를 든다. 구체예로는, 예를 들어, 9,10-비스(메톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(tert-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(메톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(에톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(tert-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0156] 또, Y^1 , Y^2 가 알킬기인 구체예로는, 예를 들어, 2-에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(tert-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(tert-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0157] 또, Y^1 , Y^2 가 할로젠 원자인 구체예로는, 예를 들어, 2-클로로-9,10-비스(메톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-비스(tert-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-비스(n-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-비스(메톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-비스(에톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-비스(tert-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드, 2-클로로-9,10-비스(n-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0158] (다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법)
- [0159] 다음으로, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법에 대해 설명한다. 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물은, 대응하는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물과 일중환 산소의 반응으로부터 제조된다.
- [0160] (다환 방향족 골격을 갖는 화합물)
- [0161] 본 발명에 있어서 원료로서 사용되는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물은, 일반식 (2), 일반식 (4) 또는 일반식 (6) 의 구조를 갖는 화합물이다. 일반식 (2) 에 있어서, R 이 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기인 경우가 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이다. 먼저, 하기 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물에 대해 설명한다.

[0162] [화학식 28]



[0163]

[0164] 일반식 (4) 에 있어서, R^1 , R^2 는 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 중 어느 것을 나타내고, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0165] 일반식 (4) 에 있어서의 R^1 , R^2 , Y^1 , Y^2 의 구체예는, 일반식 (3) 에 있어서 설명한 R^1 , R^2 , Y^1 , Y^2 의 구체예와 동일하다.

[0166] 일반식 (4) 의 구체예로는, 예를 들어, 9,10-디에톡시안트라센, 9,10-디(n-프로폭시)안트라센, 9,10-디(i-프로폭시)안트라센, 9,10-디(n-부톡시)안트라센, 9,10-디(i-부톡시)안트라센, 9,10-디(n-펜톡시)안트라센, 9,10-디(i-펜톡시)안트라센, 9,10-디(n-헥실옥시)안트라센, 9,10-디(n-헵틸옥시)안트라센, 9,10-디(n-옥틸옥시)안트라센, 9,10-디(2-에틸헥실옥시)안트라센, 9,10-디(n-노닐옥시)안트라센, 9,10-디메톡시메틸옥시안트라센, 9,10-디에톡시메틸옥시안트라센, 9,10-디프로폭시메틸옥시안트라센, 9,10-디부톡시메틸옥시안트라센, 9,10-디페녹시안트라센, 9,10-디톨릴옥시안트라센 등을 들 수 있다.

[0167] 또, 추가로 알킬기가 치환한 2-메틸-9,10-디에톡시안트라센, 2-메틸-9,10-디(n-프로폭시)안트라센, 2-메틸-9,10-디(i-프로폭시)안트라센, 2-메틸-9,10-디(n-부톡시)안트라센, 2-메틸-9,10-디(i-부톡시)안트라센, 2-메틸-9,10-디메톡시메틸옥시안트라센, 2-메틸-9,10-디에톡시메틸옥시안트라센, 2-메틸-9,10-디프로폭시메틸옥시안트라센, 2-메틸-9,10-디부톡시메틸옥시안트라센, 2-메틸-9,10-디페녹시안트라센, 2-메틸-9,10-디톨릴옥시안트라센, 2-아밀-9,10-디메톡시안트라센, 2-아밀-9,10-디에톡시안트라센, 2-아밀-9,10-디(n-프로폭시)안트라센, 2-아밀-9,10-디(i-프로폭시)안트라센, 2-아밀-9,10-디(n-부톡시)안트라센, 2-아밀-9,10-디(i-부톡시)안트라센, 2-아밀-9,10-디메톡시메틸옥시안트라센, 2-아밀-9,10-디에톡시메틸옥시안트라센, 2-아밀-9,10-디프로폭시메틸옥시안트라센, 2-아밀-9,10-디부톡시메틸옥시안트라센, 2-아밀-9,10-디페녹시안트라센, 2-아밀-9,10-디톨릴옥시안트라센 등을 들 수 있다.

[0168] 또, 추가로 할로젠 원자가 치환한, 2-클로로-9,10-디메톡시안트라센, 2-클로로-9,10-디에톡시안트라센, 2-클로로-9,10-디(n-프로폭시)안트라센, 2-클로로-9,10-디(i-프로폭시)안트라센, 2-클로로-9,10-디(n-부톡시)안트라센, 2-클로로-9,10-디(i-부톡시)안트라센, 2-클로로-9,10-디메톡시메틸옥시안트라센, 2-클로로-9,10-디에톡시메틸옥시안트라센, 2-클로로-9,10-디프로폭시메틸옥시안트라센, 2-클로로-9,10-디부톡시메틸옥시안트라센, 2-클로로-9,10-디페녹시안트라센, 2-클로로-9,10-디톨릴옥시안트라센 등을 들 수 있다.

[0169] 다음으로, 일반식 (4) 에 있어서 R^1 , R^2 가 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기인 경우를 예시한다.

[0170] 구체예로는, 다음과 같은 것을 들 수 있다. 예를 들어, 9,10-디아세틸옥시안트라센, 9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-펜타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 9,10-비스(2-에틸헥사노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-노나노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-데카노일옥시)안트라센, 9,10-비스(n-도데카노일옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0171] 다음으로, 추가로 알킬기가 치환한 1-메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 1-메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센

라센, 2-메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 2-메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 1-에틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 2-에틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0172] 또한, 2,3-디메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 2,3-디메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 2,3-디메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 2,6-디메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 2,6-디메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-디아세틸옥시안트라센, 2,7-디메틸-9,10-디프로피오닐옥시안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-부타노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(iso-부타노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-헥사노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-헵타노일옥시)안트라센, 2,7-디메틸-9,10-비스(n-옥타노일옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0173] 그리고, 다음으로, 일반식 (4) 에 있어서 R^1 , R^2 가 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기인 경우를 예시한다.

[0174] 구체예로는, 다음과 같은 것을 들 수 있다. 예를 들어, 9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0175] 다음으로, 추가로 알킬기가 치환한 1-메틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-메틸-9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-메틸-9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 1-에틸-9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(i-프로폭시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(i-부톡시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(i-펜틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-헥실옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-헵틸옥시카르보닐옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센

시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(n-옥틸옥시카르보닐옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0176]

[illegible]

[0177]

[illegible]

[0178]

(일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 제조법)

[0179]

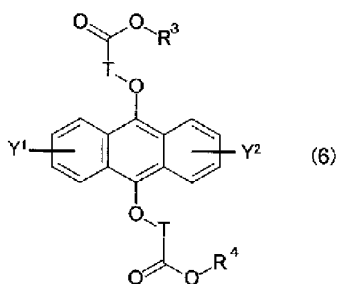
상기 일반식 (4) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물은, 예를 들어, 안트라센 화합물의 경우로, R^1, R^2

가 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기인 9,10-디알콕시안트라센 화합물은, 예를 들어 일본 공개특허공보 2003-104925호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 일반식 (2) 에 의해 나타내는 9,10-디알콕시안트라센 화합물에 대응하는 9,10-디하이드록시안트라센 화합물에 에테르화제를 작용시킴으로써 얻을 수 있다. 또, 상기 일반식 (2) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 중, R^1 , R^2 가 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴카르보닐기인 9,10-비스(치환 아실옥시)안트라센 화합물은, 예를 들어 일본 공개특허공보 2014-101442호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 일반식 (2) 에 의해 나타내는 9,10-비스(치환 아실옥시)안트라센 화합물에 대응하는 9,10-디하이드록시안트라센 화합물을 염기성 화합물 존재 하, 아실화제를 작용시킴으로써 얻을 수 있다. 그리고, R^1 , R^2 가 탄소수 1 내지 10 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 6 내지 20 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐기인 9,10-비스(치환 카르보닐옥시)안트라센 화합물은, 예를 들어 일본 공개특허공보 2011-42743호, 일본 공개특허공보 2014-70203호에 기재된 바와 같이, 9,10-비스(치환 카르보닐옥시)안트라센 화합물에 대응하는 9,10-디하이드록시안트라센 화합물을 염기성 화합물 존재 하, 탄산에스테르화제를 작용시킴으로써 얻을 수 있다.

[0180] 상기 반응 종료 후, 필요에 따라 미반응 원료·용매 및 촉매를 세정·감압 증류 제거·여과 등의 조작을 단독 혹은 복수 조합하는 방법으로 제거하거나, 칼럼 크로마토에 의해 분리 정제해도 된다. 생성물이 고체인 경우에는 농축 도중에 결정이 석출되는 경우에는, 알코올이나 헥산 등의 비용매로부터 재결정시키거나 혹은, 그대로 드라이 업하여 결정을 얻을 수도 있다. 생성물이 액체인 경우에는, 그대로 드라이 업하고, 필요에 따라 증류 등의 정제를 실시해도 된다. 또한, 정제나 단리하지 않고, 엔도퍼옥사이드화할 수도 있다.

[0181] 그리고 다음으로, 일반식 (5) 의 제조 원료인 하기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물에 대해 설명한다. 일반식 (2) 에 있어서, R 이 탄소수 1 내지 12 의 알킬기를 갖는 알킬옥시카르보닐메틸기 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴기를 갖는 아릴옥시카르보닐메틸기인 경우가, 일반식 (6) 의 화합물이다.

[0182] [화학식 29]



[0183]

[0184] 일반식 (6) 에 있어서, T 는 탄소수 1 내지 20 의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기는 알킬기에 의해 분기되어 있어도 된다. R^3 , R^4 는, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기를 나타낸다. Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0185] 일반식 (6) 에 있어서의 R^3 , R^4 , T, Y^1 , Y^2 의 구체예는, 일반식 (5) 에 있어서 설명한 R^3 , R^4 , T, Y^1 , Y^2 의 구체예와 동일하다.

[0186] 다음으로, 일반식 (6) 으로 나타내는 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 구체예를 든다. 구체예로는, 예를 들어, 9,10-비스(메톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(tert-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 9,10-비스(tert-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐메틸메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐에틸메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐메틸메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(tert-부톡시카르보닐메틸메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐메틸메틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐부틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐부틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐부틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(tert-부톡시카르보닐부틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(n-부톡시카르보닐부틸렌옥시)안트라센

옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0187] 또한, 예를 들어 9,10-비스(메톡시카르보닐헨틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐헨틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐헨틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐헨틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐헨틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐헥실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐헥실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐헥실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐헥실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐헥실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐헨틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐헨틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐헨틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐헨틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐헨틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐옥틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐옥틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐옥틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐옥틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐옥틸렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐도데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐도데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐도데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐도데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐도데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐트리데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐트리데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐트리데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐트리데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐트리데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐테트라데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐테트라데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐테트라데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐테트라데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐테트라데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐펜타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐펜타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐펜타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐펜타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐펜타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐헥사데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐헥사데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐헥사데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐헥사데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐헥사데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐헵타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐헵타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐헵타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐헵타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐헵타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐옥타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐옥타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐옥타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐옥타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐옥타데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐노나데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐노나데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐노나데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐노나데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐노나데실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(메톡시카르보닐이코실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(에톡시카르보닐이코실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐이코실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐이코실렌옥시)안트라센, 9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐이코실렌옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0188] 또, Y^1 , Y^2 가 알킬기의 구체예로는, 예를 들어, 2-에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(메톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(에톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(*tert*-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-에틸-9,10-비스(*n*-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0189] 또한, 예를 들어, 2-아밀-9,10-비스(메톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-아밀-9,10-비스(에톡시카르보닐메틸

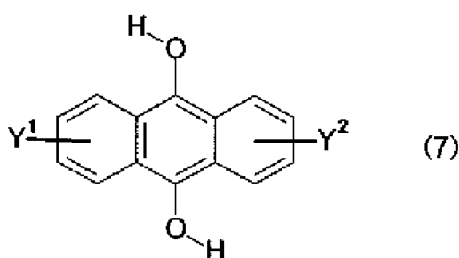
렌옥시)안트라센, 2-아밀-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-아밀-9,10-비스(tert-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-아밀-9,10-비스(n-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-아밀-9,10-비스(메톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-아밀-9,10-비스(에톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-아밀-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-아밀-9,10-비스(tert-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-아밀-9,10-비스(n-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0190] 또, Y^1 , Y^2 가 할로젠 원자인 구체예로는, 예를 들어, 2-클로로-9,10-비스(메톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-클로로-9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-클로로-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-클로로-9,10-비스(tert-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-클로로-9,10-비스(n-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센, 2-클로로-9,10-비스(메톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-클로로-9,10-비스(에톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-클로로-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-클로로-9,10-비스(tert-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센, 2-클로로-9,10-비스(n-부톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센 등을 들 수 있다.

[0191] (일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 제조법)

[0192] 상기 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물은, 대응하는 하기 일반식 (7) 로 나타내는 9,10-디하이드록시안트라센 화합물을 염기성 화합물 존재 하, 예를 들어, 클로로아세트산메틸, 클로로아세트산에틸, 클로로아세트산n-프로필, 클로로아세트산이소프로필, 클로로아세트산n-부틸, 브로모아세트산메틸, 브로모아세트산에틸, 브로모아세트산n-프로필, 브로모아세트산이소프로필, 브로모아세트산n-부틸, 브로모아세트산 tert-부틸, 2-브로모프로피온산메틸, 4-브로모부티르산에틸 등의 할로젠화 에스테르 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0193] [화학식 30]



[0194]

[0195] 일반식 (7) 에 있어서, Y^1 , Y^2 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8 의 알킬기 또는 할로젠 원자 중 어느 것을 나타낸다.

[0196] 할로젠화 에스테르 화합물의 사용량으로는, 9,10-디하이드록시안트라센 화합물에 대해, 바람직하게는 2.0 몰배 이상, 10.0 몰배 미만, 보다 바람직하게는, 2.2 몰배 이상, 5.0 몰배 미만이다. 2.0 몰배 미만이면, 반응이 완결되지 않고, 또, 10.0 몰배 이상이면 부반응이 일어나 수율 및 순도가 저하되므로 바람직하지 않다.

[0197] 사용되는 염기성 화합물로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수소화나트륨, 수소화칼륨, 리튬헥사메틸디실라지드, 리튬디이소프로필아미드, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 시클로헥실아민, 디메틸아닐린, 피리딘, 4,4-디메틸아미노피리딘, 피페리딘, γ -피롤리딘, 루티딘 등을 들 수 있다.

[0198] 염기성 화합물의 첨가량으로는, 9,10-디하이드록시안트라센 화합물에 대해, 바람직하게는 2.0 몰배 이상, 10.0 몰배 미만, 보다 바람직하게는, 2.2 몰배 이상, 5.0 몰배 미만이다. 2.0 몰배 미만이면, 반응이 완결되지 않고, 또, 10.0 몰배 이상이면 부반응이 일어나 수율 및 순도가 저하되므로 바람직하지 않다.

[0199] 당해 반응은 용매 중 혹은 무용매로 실시한다. 사용되는 용매로는 사용하는 에스테르 화합물과 반응하지 않으면 특별히 종류를 선택하지 않고, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족 용매, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매, 염화메틸렌, 이염화에틸렌, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄소계 용매, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올 등의 알코올 용매가 사용된다.

[0200] 무기염기의 수용액 중에 9,10-디하이드록시안트라센 화합물을 용해시켜, 에스테르와 반응시키는 경우에는, 상간

이동 촉매의 사용이 유효하다. 상간 이동 촉매로는, 예를 들어, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라프로필암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄브로마이드, 트리옥틸메틸암모늄브로마이드, 트리옥틸에틸암모늄브로마이드, 트리옥틸프로필암모늄브로마이드, 트리옥틸부틸암모늄브로마이드, 벤질디메틸옥타데실암모늄브로마이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라프로필암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄클로라이드, 트리옥틸메틸암모늄클로라이드, 트리옥틸에틸암모늄클로라이드, 트리옥틸프로필암모늄클로라이드, 트리옥틸부틸암모늄클로라이드, 벤질디메틸옥타데실암모늄클로라이드 등을 들 수 있다.

[0201] 상간 이동 촉매의 첨가량으로는, 9,10-디하이드록시안트라센 화합물에 대해, 바람직하게는 0.01 몰배 이상, 1.0 몰배 미만, 보다 바람직하게는, 0.05 몰배 이상, 0.5 몰배 미만이다. 0.01 몰배 미만이면, 반응 속도가 느리고, 또, 1.0 몰배 이상이면 생성물의 순도가 저하되므로 바람직하지 않다.

[0202] 당해 반응의 반응 온도는, 통상적으로 0 °C 이상, 200 °C 이하, 바람직하게는 10 °C 이상, 100 °C 이하이다. 0 °C 미만이면, 반응 시간이 지나치게 걸리고, 100 °C 를 초과하여 가열하면, 불순물이 많아져 목적 화합물의 순도가 저하되어, 모두 바람직하지 않다.

[0203] 당해 반응에 있어서의 반응 시간은, 반응 온도에 따라 상이하지만, 통상적으로 1 시간 내지 20 시간 정도이다. 보다 바람직하게는 2 시간 내지 10 시간이다.

[0204] 반응 종료 후, 필요에 따라 미반응 원료·용매 및 촉매를 세정·감압 증류 제거·여과 등의 조작을 단독 혹은 복수 조합하는 방법으로 제거한다. 칼럼 크로마토에 의해 분리 정제해도 된다. 생성물이 고체인 경우에는 반응 도중에 결정이 석출되므로, 여과에 의해 고액 분리를 실시하고, 필요에 따라 알코올이나 헥산 등의 용매로부터 재결정시킨다. 혹은 그대로 드라이 업하여 결정을 얻을 수 있다. 생성물이 액체인 경우에는, 그대로 드라이 업하고, 필요에 따라 증류 등의 정제를 실시하여 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 얻을 수 있다.

[0205] 일중항 산소와 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 반응에 있어서는, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 고리가 디엔으로서 거동하고, 1,4 위치 또는 9,10 위치가 일중항 산소와 반응하여, 엔도퍼옥사이드를 생성하는 것이 알려져 있다. 그리고, 일중항 산소는, 구전자적인 거동을 나타내기 때문에 전자 풍부한 기질과의 반응성이 풍부하다. 따라서, 반응 원료로서 사용되는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 방향 고리에는, 전자 공여기가 치환된 것이 바람직하고, 반응 위치인 고리에 전자 공여기가 부착된 구조인 것이 바람직하다. 그 의미에서, 안트라센 고리에 알킬기가 치환된 것보다, 알콕시기가 치환된 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 쪽이 일중항 산소와의 반응성이 풍부하기 때문에 바람직하다.

[0206] (다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 방법)

[0207] 본 발명의 일반식 (1), (3), (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물은, 각각 대응하는 일반식 (2), (4), (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광의 조사 하에서 분자상 산소와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0208] 본 발명의 일반식 (2), (4), (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을, 예를 들어 용매 중에 용해시켜, 그 용액에 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광을 조사하고, 그 용액 중에 용존하는 산소와 반응시킴으로써, 각각 대응하는 일반식 (1), (3), (5) 로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 제조할 수 있다.

[0209] 반응 용매로는, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 용해시키고, 생성된 엔도퍼옥사이드와 반응하지 않는 것이면, 그 종류는 상관 없지만, 아세톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르계 용매, 염화메틸렌 등의 할로젠화 탄화수소, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 유기산 에스테르계 용매, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매가 사용된다.

[0210] 또, 엔도퍼옥사이드화에 계속해서, 그 엔도퍼옥사이드를 라디칼 중합 개시제로서 사용하는 경우에는, 라디칼 중합성 화합물을 용매로서 사용해도 된다. 본 발명에 사용할 수 있는 라디칼 중합성 화합물로는, 예를 들어, 스티렌, 메틸스티렌, 디비닐벤젠, p-하이드록시스티렌, 아세트산비닐, (메트)아크릴산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, (메트)아크릴산에스테르, 푸마르산에스테르 등, 또는 이것들의 올리고머를 들 수 있다.

[0211] 반응 농도는, 사용하는 용매 및/또는 라디칼 중합성 화합물에 따라 다르기도 하지만, 용매 및/또는 라디칼 중합성 화합물 100 중량부에 대해, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 0.01 중량부 내지 10 중량부의 범위에서 첨가

한다. 바람직하게는 0.05 중량부 내지 5 중량부의 범위, 보다 바람직하게는 0.1 중량부 내지 3 중량부의 범위이다.

[0212] 반응 온도는, 사용하는 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물에 따라 다르기도 하지만, -20 ℃ 내지 150 ℃ 의 온도 범위에서 실시된다. 바람직하게는, 0 ℃ 내지 120 ℃ 에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0213] 상기 용매에 용해시킨 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 교반 하, 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광을 조사한다. 이 때, 용액 중에 산소 또는 공기를 취입해도 된다. 또, 그 용액을 박막상으로 하고, 광 조사함으로써, 용액 표면에서의 공기와의 접촉 효율을 높여, 교반이나 공기의 취입 없이 반응시킬 수도 있다.

[0214] 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광의 강도는, 1 ~ 2000 mW/cm² 정도이면 된다. 조사 시간은, 광의 강도에 따라 다르기도 하지만, 0.1 초 내지 120 분 정도이면 된다.

[0215] 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광을 조사하는 조사원으로는, 405 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED, 395 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED, 385 nm 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED, 375 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED 및 365 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED 가 바람직하지만, 파장이 300 nm 내지 410 nm 사이에 발광 스펙트럼을 갖는 램프이면 사용 가능하고, 레이저, 플루오로제조의 D-밸브, V-밸브 등의 무전극 램프나, 크세논 램프, 블랙 라이트, 초고압 수은 램프, 메탈할라이드 램프 및 갈륨 도프드 램프 등도 사용 가능하다. 또, 태양광에 의해서도 경화시킬 수도 있다. 특히, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 안트라센 화합물인 경우는, 그 흡수 파장에 가까운 파장의 광을 발하는 385 nm, 395 nm, 405 nm 자외 LED, 405 nm 레이저가 바람직하다.

[0216] 본 발명에 있어서의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 생성 기구는, 확실하지 않지만, 먼저, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 일중항 산소 제너레이터로서 작용하는 것으로 생각된다. 즉, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 조사된 광을 흡수하여, 여기 상태가 되고, 그 여기 상태가 계간 교차에 의해 삼중항 여기 상태가 된다. 그 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 여기 삼중항 상태가 기저 상태의 삼중항 산소와의 사이에서, 삼중항·삼중항 에너지 이동 반응 (삼중항·삼중항 소멸 반응) 을 일으키고, 기저 상태의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물과 일중항 산소가 생성되는 것으로 생각된다. 그리고, 그 반응에 의해 생성된 일중항 산소에 대해, 기저 상태의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 일중항 산소 트래퍼로서 작용하는 것으로 생각된다. 즉, 일중항 산소가 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 전자 리치인 디엔 구조와 반응하여, 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 생성하는 것으로 생각된다.

[0217] 그 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 반응 용액에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 추가로, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터를 공존시켜 반응시켜도 된다. 본 발명에 있어서는, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 일중항 산소와의 반응 시제 (試劑) (일중항 산소 트래퍼) 로서 사용되고 있지만, 동시에 일중항 산소를 생성하기 위한 일중항 산소 제너레이터로서도 작용하고 있다. 이 반응에 있어서, 일중항 산소의 생성 효율을 더욱 높이기 위해서, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터를 공존시키는 것도 가능하다.

[0218] (다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터)

[0219] 공존시킬 수 있는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터로는, 로즈벵갈, 메틸렌블루, 아줄 A, 다양한 포르피린류 및 메탈로포르피린류 (예를 들어 아연테트라하이드록시페닐포르피린, 아연테트라카르복시페닐포르피린, 아연우로포르피린, 아연프로토포르피린, 테트라술포나토페닐포르피린, Zn 테트라술포나토페닐포르피린류, 테트라메틸피리디늄포르피린, Zn 테트라메틸피리디늄포르피린류, 헤마토포르피린, Zn 헤마토포르피린 등), 다양한 프탈로시아닌류 및 메탈로프탈로시아닌류, 티오크산톤류, 예오신 Y 등의 플루오레세인류 등을 들 수 있다.

[0220] 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터의 첨가량은, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 100 중량부에 대해, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터를 1 중량부 내지 200 중량부의 범위에서 첨가한다.

[0221] 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터를 함께 사용하는 경우에는, 반응에 사용하는 광을 300 nm 내지 410 nm 의 파장 범위 내에 피크 파장을 갖는 광에 더하여, 그 일중항 산소 제너레이터에 최적인 파장의 광, 예를 들어 530 nm 인 것과 같은 더욱 장파장의 광을 추가해도 된다.

- [0222] 또, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물로서, 단독의 화합물을 사용해도 되지만, 복수 종류 조합하여 사용해도 된다. 예를 들어, 일반식 (2) 와 일반식 (4) 의 화합물을 조합하여 사용해도 된다.
- [0223] 용매 중에 생성된 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을, 상기 반응 종료 후, 필요에 따라 미반응 원료·용매 및 촉매를 세정·감압 증류 제거·여과 등의 조작을 단독 혹은 복수 조합하는 방법으로 제거하거나, 칼럼 크로마토에 의해 분리 정제해도 된다. 생성물이 고체인 경우에는 농축 도중에 결정이 석출되므로, 알코올이나 헥산 등의 비용매로부터 재결정시키거나 혹은, 그대로 드라이 업하여 결정을 얻을 수도 있다. 생성물이 액체인 경우에는, 그대로 드라이 업하고, 필요에 따라 정제를 실시해도 된다. 또한, 정제나 단리하지 않고 그대로 라디칼 중합 개시제로서 사용할 수도 있다.
- [0224] (라디칼 중합성 조성물의 경화 방법 그 1)
- [0225] 라디칼 중합성 화합물에 라디칼 중합 개시제로서 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 첨가함으로써, 라디칼 중합성 조성물을 조제할 수 있다.
- [0226] (광 라디칼 중합 개시제)
- [0227] 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물은, 특정한 파장 범위를 포함하는 광을 조사함으로써 여기되고, 그 여기종이 라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합을 개시하는 능력을 갖는 라디칼종으로 변화하고, 라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합을 개시하는 광 라디칼 중합 개시제로서 작용한다.
- [0228] (열 라디칼 중합 개시제)
- [0229] 또, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물은, 열에 의해 분해되어 라디칼종을 발생하고, 라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합을 개시하는 열 라디칼 중합 개시제로서 작용한다.
- [0230] (라디칼 중합성 화합물)
- [0231] 본 발명에 사용할 수 있는 라디칼 중합성 화합물로는, 예를 들어, 스티렌, 메틸스티렌, 디비닐벤젠, p-하이드록시스티렌, 아세트산비닐, (메트)아크릴산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, (메트)아크릴산에스테르, 푸마르산에스테르 등, 또는 이것들의 올리고머를 들 수 있다.
- [0232] (메트)아크릴산에스테르의 구체예로는, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산-n-프로필, (메트)아크릴산이소프로필, (메트)아크릴산n-부틸, (메트)아크릴산이소부틸, (메트)아크릴산-tert-부틸, (메트)아크릴산-n-펜틸, (메트)아크릴산이소아밀, (메트)아크릴산-n-헥실, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산-n-헵틸, (메트)아크릴산-n-옥틸, (메트)아크릴산2-에틸헥실, (메트)아크릴산이소옥틸, (메트)아크릴산노닐, (메트)아크릴산아다만틸, (메트)아크릴산3-하이드록시-1-아다만틸, (메트)아크릴산1-메틸아다만틸, (메트)아크릴산1-에틸아다만틸, (메트)아크릴산3,5-디하이드록시-1-아다만틸, (메트)아크릴산벤질, (메트)아크릴산2-메톡시에틸, (메트)아크릴산2-부톡시에틸, (메트)아크릴산2-에톡시에틸, (메트)아크릴산-3-메톡시프로필, (메트)아크릴산3-메톡시부틸, (메트)아크릴산페녹시에틸, (메트)아크릴산메틸페녹시에틸, (메트)아크릴산m-페녹시벤질, (메트)아크릴산에틸카르비톨, (메트)아크릴산-메톡시트리에틸렌글리콜, (메트)아크릴산-에톡시디에틸렌글리콜, (메트)아크릴산2-하이드록시-3-페녹시프로필, (메트)아크릴산 2-에틸헥실디에틸렌글리콜, (메트)아크릴산메톡시-디프로필렌글리콜, (메트)아크릴산2-하이드록시에틸, (메트)아크릴산2-하이드록시프로필, (메트)아크릴산3-하이드록시프로필, (메트)아크릴산2-하이드록시부틸, (메트)아크릴산4-하이드록시부틸, (메트)아크릴산1,4-시클로헥산디메탄올, (메트)아크릴산글리세린, (메트)아크릴산폴리에틸렌글리콜, (메트)아크릴산폴리프로필렌글리콜, (메트)아크릴산폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜, (메트)아크릴산폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜, (메트)아크릴산폴리에틸렌글리콜-폴리테트라메틸렌글리콜, (메트)아크릴산폴리프로필렌글리콜-폴리테트라메틸렌글리콜, (메트)아크릴산폴리에틸렌글리콜-폴리부틸렌글리콜, (메트)아크릴산에톡시화-o-페닐페놀, (메트)아크릴산메톡시폴리에틸렌글리콜, (메트)아크릴산페녹시폴리에틸렌글리콜, (메트)아크릴산과라쿠밀페녹시에틸, (메트)아크릴산노닐페녹시폴리에틸렌글리콜 (히타치 화성 제조 판크릴 FA-314A, FA-318A 등), (메트)아크릴산옥톡시폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜, (메트)아크릴산라우록시폴리에틸렌글리콜, (메트)아크릴산스테아록시폴리에틸렌글리콜, (메트)아크릴산페녹시-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜, (메트)아크릴산노닐페녹시-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜, (메트)아크릴산3-클로로-2-하이드록시프로필, (메트)아크릴산2-(2-비닐옥시에톡시)에틸, (메트)아크릴산아릴옥시폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜, (메트)아크릴산운데실렌옥시, (메트)아크릴산운데실렌옥시폴리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트,

트리시클로[5,2,1,02,6]데칸디메탄올디아크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트, 에폭시아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트, 폴리부타디엔아크릴레이트, 폴리올아크릴레이트, 폴리에테르아크릴레이트, 실리콘 수지 아크릴레이트, 이미드아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0233] 또한, 비스페놀 골격을 갖는 불포화 모노머도 들 수 있다. 구체예로는, 에틸렌옥사이드 부가 비스페놀 A (메트)아크릴산에스테르, 에틸렌옥사이드 부가 테트라브로모비스페놀 A (메트)아크릴산에스테르, 프로필렌옥사이드 부가 비스페놀 A (메트)아크릴산에스테르, 프로필렌옥사이드 부가 테트라브로모비스페놀 A (메트)아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 이와 같은 구조를 갖는 불포화 모노머의 시판품으로는, 비스코트 #700, #540 (이상, 오사카 유기 화학 공업 (주) 제조), 아로닉스 M-208, M-210 (이상, 토아 합성 (주) 제조), NK 에스테르 BPE-100, BPE-200, BPE-500, A-BPE-4 (이상, 신나카무라 화학 (주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0234] 푸마르산에스테르 화합물로는, 예를 들어, 푸마르산모노메틸, 푸마르산모노에틸, 푸마르산모노-n-프로필, 푸마르산디모노-i-프로필, 푸마르산모노-n-부틸, 푸마르산모노-i-부틸, 푸마르산모노-t-부틸, 푸마르산모노-n-아밀, 푸마르산모노-i-아밀, 푸마르산모노-n-헥실, 푸마르산모노-n-헵틸, 푸마르산모노-n-옥틸, 푸마르산모노-2-에틸헥실 등의 푸마르산모노에스테르 화합물을 들 수 있다. 또, 푸마르산디메틸, 푸마르산디에틸, 푸마르산디-n-프로필, 푸마르산디-i-프로필, 푸마르산디-n-부틸, 푸마르산디-i-부틸, 푸마르산디-t-부틸, 푸마르산디-n-아밀, 푸마르산디-i-아밀, 푸마르산디-n-헥실, 푸마르산디-n-헵틸, 푸마르산디-n-옥틸, 푸마르산비스(2-에틸헥실), 푸마르산에틸-메틸, 푸마르산에틸-n-프로필, 푸마르산에틸-i-프로필, 푸마르산에틸-n-부틸, 푸마르산에틸-i-부틸, 푸마르산에틸-t-부틸, 푸마르산에틸-n-아밀, 푸마르산에틸-i-아밀, 푸마르산에틸-n-헥실, 푸마르산에틸-n-헵틸, 푸마르산에틸-n-옥틸, 푸마르산에틸-(2-에틸헥실) 등의 푸마르산디에스테르 화합물을 들 수 있다.

[0235] 상기에서 든 라디칼 중합성 화합물 중에서도, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산에스테르, 푸마르산에스테르 혹은 스티렌 또는 그것들의 올리고머가 바람직하다.

[0236] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물 중에 있어서의, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 첨가량은, 라디칼 중합성 화합물에 대해 0.01 중량% 이상 3.0 중량% 미만, 바람직하게는 0.05 중량% 이상 1.0 중량% 미만이다. 첨가량이 0.01 중량% 미만이면, 경화 속도가 느려질 우려가 있고, 한편, 첨가량이 3.0 중량% 이상이면, 경화물의 물성이 악화될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0237] (경화 방법)

[0238] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물을 라디칼 중합하는 방법에 대해 설명한다.

[0239] (광 라디칼 중합)

[0240] 먼저, 라디칼 중합의 개시 에너지가 광인 경우에 대해 설명한다. 본 발명의 라디칼 중합성 조성물은 특정한 파장 범위를 포함하는 광을 조사함으로써 중합 경화시킬 수 있다.

[0241] 그 라디칼 중합성 조성물의 중합은 필름상으로 실시할 수도 있고, 괴상으로 경화시키는 것도 가능하다. 필름상으로 중합시키는 경우에는, 라디칼 중합성 조성물을 액상으로 하고, 예를 들어 폴리에스테르 필름 또는 텍 필름 등의 기재 상에, 예를 들어 바 코터 등을 사용하여 라디칼 중합성 조성물을 도포하고, 특정한 파장 범위를 포함하는 광을 조사하여 중합시킨다.

[0242] (도포)

[0243] 필름상으로 중합시키는 경우에 사용되는 기재로는 필름, 종이, 알루미늄박, 금속 등이 주로 사용되지만 특별히 한정되지 않는다. 기재로서의 필름에 사용되는 소재로는 폴리에스테르, 트리아세틸셀룰로오스 (TAC), 폴리비닐알코올 (PVA) 등이 사용된다. 그 기재 필름의 막 두께는 통상적으로 100 μm 미만의 막 두께의 것을 사용한다. 라디칼 중합성 조성물을 도포하여 얻어지는 도막의 막 두께를 조정하기 위해서 사용하는 바 코터는 특별히 지정하지 않지만, 막 두께가 1 μm 이상 100 μm 미만으로 조정할 수 있는 바 코터를 사용한다. 한편, 스핀 코팅법이나 스크린 인쇄법에 의해, 더욱 얇은 막 두께 혹은 두꺼운 막 두께로 하여 도포할 수도 있다.

[0244] (조사원)

[0245] 이와 같이 하여 조제한 라디칼 중합성 조성물로 이루어지는 도막에, 파장이 230 nm 내지 330 nm 까지의 파장 범위를 포함하는 광을 포함하는 에너지선을 1 내지 2000 mW/cm^2 정도의 힘으로 광 조사함으로써, 광 경화물을 얻을 수 있다. 사용되는 조사원으로는, 230 nm 내지 330 nm 까지의 파장 범위를 포함하는 광을 조사할 수 있는 것이면, 어떠한 것이어도 사용할 수 있다. 예를 들어, 고압 수은 램프, 저압 수은등, 엑시머 램프, DeepUV

램프 등이 사용된다.

- [0246] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물에 광 에너지를 조사할 때의 온도는 실온이어도 문제 없지만, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물은 열 라디칼 중합 개시제로서도 작용하기 때문에, 그 라디칼 중합성 조성물을 가온해 두는 것도 효과적이다. 가온하는 경우의 바람직한 온도로는, 30 ℃ 내지 150 ℃ 이다. 특히, 50 ℃ 내지 130 ℃ 가 바람직하다. 그 라디칼 중합성 조성물을 가온해 두는 것에 의해, 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 분해를 촉진시켜, 경화를 가속할 수 있다.
- [0247] 가열 처리로는, 핫 플레이트 등으로 가열해도 되고, 할로겐 히터나 열풍 히터를 사용해도 된다.
- [0248] 가열 처리와 함께, 또는 가열 처리 대신에 적외선을 조사해도 된다. 조사하는 적외선으로는, 근적외선, 원적외선 중 어느 것이어도 된다. 내부에서의 퍼옥사이드의 분해를 효율적으로 일으킨다는 의미에서, 외부 가열보다 적외선 조사가 바람직하다. 또한, 마이크로파 조사에 의해 계 내의 구성 분자를 진동시켜, 그 마찰열을 이용한 마이크로파 가열 장치도 사용할 수 있다. 주파수는 주로 2.45 GHz 혹은 915 MHz 가 사용된다.
- [0249] 또, 본 발명의 라디칼 중합성 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 추가로, 생성된 엔도퍼옥사이드의 분해를 촉진시켜, 경화를 가속하기 위한 광 라디칼 중합 증감제를 첨가해도 된다. 광 라디칼 중합 증감제의 효과로는, 조사된 광에 의해, 먼저 그 광 라디칼 중합 증감제가 여기되고, 그 여기 에너지를 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물로 이동시켜, 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 분해를 촉진하는 화합물이다. 광 라디칼 중합 증감제로는, 티오크산톤 화합물 등을 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 원료인 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 사용해도 된다. 또한, 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조시에 미반응으로서 남은 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 분리하지 않고 그대로 광 라디칼 중합 증감제로서 사용해도 된다.
- [0250] 첨가할 수 있는 티오크산톤류로는, 예를 들어 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0251] 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 제조 원료인 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 광 라디칼 중합 증감제로서 사용하는 경우에는, 특히, 일반식 (6) 의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 일반식 (6) 의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물은, 그 구조 중에 특이한 에스테르기 구조를 갖기 때문인 것으로 생각되지만, 일반식 (4) 의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이나 티오크산톤 화합물에 비해, 라디칼 중합성 조성물의 경화시 혹은 경화물의 보존 중에 있어서, 마이그레이션이나 블루밍을 일으키기 어렵고, 경화물의 분취나 착색의 문제를 일으키는 경우가 적기 때문에, 특히 바람직하다.
- [0252] 사용되는 광 라디칼 중합 증감제에 따라서는, 라디칼 중합성 조성물을 경화시키기 위한 광의 조사 파장을, 광 라디칼 중합 증감제의 흡수 파장에 맞추어도 된다. 또, 광 라디칼 중합 증감제의 흡수 파장의 광과 230 nm 내지 330 nm 의 파장의 광의 2 파장의 광을 조사해도 된다. 예를 들어, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이나 티오크산톤 화합물을 사용하는 경우에는, 그 광 라디칼 중합 증감제의 흡수 파장으로는, 300 nm 내지 410 nm 의 파장이 사용된다. 사용하는 조사원으로는 405 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED, 395 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED, 385 nm 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED, 375 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED 및 365 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED 가 바람직하지만, 파장이 300 nm 내지 410 nm 사이에 발광 스펙트럼을 갖는 램프이면 사용 가능하고, 플루오로제조의 D-밸브, V-밸브 등의 무전극 램프나, 크세논 램프, 블랙 라이트, 초고압 수은 램프, 메탈할라이드 램프 및 갈륨 도프드 램프, 레이저 등도 사용 가능하다. 또, 태양광에 의해서도 경화시킬 수도 있다. 특히, 385 nm, 395 nm, 405 nm 자외 LED, 405 nm 레이저가 바람직하다.
- [0253] 405 nm 의 광을 사용할 때에는, 일반식 (4) 의 화합물 중에서도, R^1 , R^2 가 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 알콕시기를 갖는 알콕시메틸기, 탄소수 6 내지 10 의 아릴기인 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 또는 일반식 (6) 인 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이, 405 nm 부근에 강한 자외선 흡수를 가지므로 바람직하다.
- [0254] 또한, 엔도퍼옥사이드의 분해를 촉진시켜, 경화를 가속하기 위해서 분해 촉진제로서 환원제를 첨가할 수도 있다. 환원제로는, 철, 코발트와 같은 전이 금속, 디메틸아닐린과 같은 아민류, 트리페닐포스핀과 같은 포스핀류를 들 수 있다.
- [0255] (열 라디칼 중합)

- [0256] 다음으로, 라디칼 중합의 개시 에너지가 열인 경우에 대해 설명한다. 본 발명의 라디칼 중합성 조성물은, 소정의 온도로 가열함으로써 중합 경화시킬 수 있다.
- [0257] 그 라디칼 중합성 조성물의 중합은 필름상으로 실시할 수도 있고, 괴상으로 경화시키는 것도 가능하다. 필름상으로 중합시키는 경우에는, 라디칼 중합성 조성물을 액상으로 하고, 예를 들어 폴리에스테르 필름 또는 텍 필름 등의 기재 상에, 예를 들어 바 코터 등을 사용하여 라디칼 중합성 조성물을 광 라디칼 중합과 동일한 방법으로 도포하고, 가열하여 중합시킨다.
- [0258] 가열 방법으로는, 핫 플레이트 등으로 가열해도 되고, 할로겐 히터나 열풍 히터를 사용해도 된다. 가열 온도로는, 30 ℃ 내지 150 ℃ 가 바람직하다. 일반적으로, 다환 방향족 골격이 나프탈렌 골격인 엔도퍼옥사이드 화합물보다 안트라센 골격인 엔도퍼옥사이드 화합물인 쪽이 열에 대해 안정적이고, 보다 높은 반응 온도가 필요해진다. 예를 들어, 나프탈렌 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물에서는, 40 ℃ 전후의 반응 온도에서 실시되는 데에 반해, 안트라센 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물에서는, 100 ℃ 이상의 반응 온도에서 실시된다.
- [0259] 가열 처리와 함께, 또는 가열 처리 대신에 적외선을 조사해도 된다. 조사하는 적외선으로는, 근적외선, 원적외선 중 어느 것이어도 된다. 내부에서의 퍼옥사이드의 분해를 효율적으로 일으킨다는 의미에서, 외부 가열보다 적외선 조사가 바람직하다. 또한, 마이크로파 조사에 의해 계 내의 구성 분자를 진동시켜, 그 마찰열을 이용한 마이크로파 가열 장치도 사용할 수 있다. 주파수는 주로 2.45 GHz 혹은 915 MHz 가 사용된다.
- [0260] 또한, 엔도퍼옥사이드의 분해 촉진제를 첨가할 수도 있다. 이와 같은 분해 촉진제의 예로는, 철, 코발트와 같은 전이 금속, 예를 들어, 나프텐산아연, 나프텐산코발트, 옥틸산주석, 옥틸산코발트, 비스아세틸아세토네이트코발트 (II), 트리스아세틸아세토네이트코발트 (III) 등의 유기 금속염, 이미다졸류 및 그 유도체, 트리페닐포스핀 등의 포스핀류 및 포스포늄염 등의 유기인계 화합물, 디메틸아닐린 등의 제2급 아민류, 제3급 아민류, 및 제4급 암모늄염 등을 들 수 있고, 이것들의 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0261] 상기의 분해 촉진제는 환원제이며, 환원제 중에서도 산화 환원 전위가 -0.2 V 이하 환원제가 바람직하고, -0.5 V 이하의 전이 금속류가 특히 바람직하다. 분해 촉진제를 첨가하는 것에 의해, 중합 개시 온도를 저하시킬 수 있다.
- [0262] (라디칼 중합성 조성물의 경화 방법 그 2)
- [0263] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법 그 1 은, 상기와 같이 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 라디칼 중합 개시제로서 라디칼 중합성 화합물에 첨가하는 방법이지만, 라디칼 중합성 조성물 중에서 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 생성시키면서, 라디칼 중합성 화합물을 중합 경화시키는 것도 가능하다.
- [0264] 즉, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 및 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 라디칼 중합성 조성물에, 산소 존재 하에서 자외선을 조사함으로써 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 먼저 생성시키고, 그 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 라디칼 중합 개시제로서 라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합 반응을 실시하는 경화 방법이다.
- [0265] 본 경화 방법에 의하면, 라디칼 중합성 조성물은, 계 내에 존재하는 산소를 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 일중항 산소로 변환되고, 그 일중항 산소와 반응하여 자체적으로 개시제로 되어 가기 때문에, 산소 존재 하에서도 중합하는 것, 즉, 산소 저해를 받지 않고 라디칼 중합이 가능해진다.
- [0266] 또한, 라디칼 중합성 조성물의 경화 방법 그 2 의 경우에는, 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드의 원료가 되는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이, 라디칼 중합 중감제로서도 작용하여, 라디칼 중합 개시제의 분해를 촉진하고, 중합 속도를 더욱 빠르게 하기 때문에 바람직하다.
- [0267] 일반적으로, 안트라센 화합물은, 라디칼 중합의 금지 효과가 있는 것이 알려져 있지만, 본 발명의 원료로서 사용되는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물은, 안트라센이나 9,10-디알킬안트라센 화합물 등과 달리, 당해 광 조사 하에서는 라디칼 금지 효과가 현저하게 낮아, 라디칼 중합성 조성물 중에 잔존하고 있어도, 라디칼 중합을 저해하는 경우는 없다. 특히, 일반식 (6) 으로 나타내는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물은, 그 저해 효과가 현저하게 낮기 때문에 바람직하다.
- [0268] 또한, 본 발명의 경화 방법에 있어서, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물로서, 단독의 화합물을 사용해도 되지만,

본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 복수 종류 조합하여 사용해도 된다.

- [0269] 그 경화 방법 그 2 는, 피상으로 실시하는 것도 가능하기는 하지만, 박막상 혹은 필름상으로 실시하는 것이 바람직하다. 라디칼 중합성 조성물을 액상으로 하고, 예를 들어 폴리에스테르 필름 또는 텍 필름 등의 기재 위에, 예를 들어 바 코터 등을 사용하여 라디칼 중합성 조성물을 도포하고, 특정한 파장 범위를 포함하는 광을 조사하여 중합시킨다. 도포 방법은, 경화 방법 그 1 과 동일한 방법을 이용할 수 있다.
- [0270] 그 경화 방법 그 2 에서는, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 여기되는 파장의 광인 300 nm 내지 410 nm 를 조사하는 것이 필요해진다. 사용하는 조사원으로는 405 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED, 395 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED, 385 nm 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED, 375 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED 및 365 nm 의 광을 중심 파장으로 하는 자외 LED 가 바람직하지만, 파장이 300 nm 내지 410 nm 사이에 발광 스펙트럼을 갖는 램프이면 사용 가능하고, 레이저, 퓨전사 제조의 D-밸브, V-밸브 등의 무전극 램프나, 크세논 램프, 블랙 라이트, 초고압 수은 램프, 메탈할라이드 램프 및 갈륨 도프드 램프 등도 사용 가능하다. 또, 태양광에 의해서도 경화시킬 수도 있다. 특히, 385 nm, 395 nm, 405 nm 자외 LED, 405 nm 레이저가 바람직하다.
- [0271] (분위기)
- [0272] 또, 경화 방법 그 2 에서는, 일중항 산소를 생성하기 위해 산소 존재 하에서 실시한다. 산소 존재 하란, 적극적으로 산소를 제거하지 않는다는 것을 의미하고, 질소 가스, 헬륨 가스 등으로 분위기를 치환하지 않고 실시하는 것 등을 의미한다. 반대로, 적극적으로, 공기나 산소를 취입해도 된다.
- [0273] 구체적으로는, 라디칼 중합성 조성물의 표면이 공기와 접촉하고 있으면 된다. 또, 라디칼 중합성 조성물의 표면이 필름으로 덮여 있어도, 라디칼 중합성 조성물 중에 산소가 충분히 용존하고 있으면 된다.
- [0274] 경화 방법 그 2 에서는, 생성된 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물이 분해될 때의 에너지로서 광 에너지 및/또는 열 에너지를 사용하지만, 광 에너지를 사용하는 경우에는, 원료로서 사용하고 있는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 여분으로 존재하고 있는 등, 잔존하고 있는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 광 에너지를 흡수하여, 그 광 에너지를 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물로 옮기고, 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 분해시켜, 라디칼 중합 개시종을 발생시키는 것이 가능해진다. 따라서, 그 경화 방법 2 에 있어서의 조사하는 광의 파장은, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물의 여기하는 파장의 광만으로 라디칼 중합성 조성물의 중합 경화가 가능해진다.
- [0275] 따라서, 그 경화 방법에 있어서, 새로운 광 라디칼 중합 증감제를 첨가할 필요는 없지만, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 광 라디칼 중합 증감제, 예를 들어 티오크산톤류를 첨가해도 된다.
- [0276] 첨가할 수 있는 티오크산톤류로는, 예를 들어 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0277] 또한, 그 경화 방법 2 에 사용하는 라디칼 중합성 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터를 공존시켜 반응시켜도 된다. 본 발명에 있어서는, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 일중항 산소와의 반응 시제 (일중항 산소 트래퍼) 로서 사용되고 있지만, 동시에 일중항 산소를 생성하기 위한 일중항 산소 제너레이터로서도 작용하고 있다. 이 반응에 있어서, 일중항 산소의 생성 효율을 더욱 높이기 위해서, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터를 공존시키는 것도 가능하다.
- [0278] (다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터)
- [0279] 공존시킬 수 있는 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 이외의 일중항 산소 제너레이터로는, 로즈벵갈, 메틸렌블루, 아줄 A, 다양한 포르피린류 및 메탈로포르피린류 (예를 들어 아연테트라하이드록시페닐포르피린, 아연테트라카르복시페닐포르피린, 아연우로포르피린, 아연프로토포르피린, 테트라소포나토페닐포르피린, Zn 테트라소포나토페닐포르피린류, 테트라메틸피리디늄포르피린, Zn 테트라메틸피리디늄포르피린류, 헤마토포르피린, Zn 헤마토포르피린 등), 다양한 프탈로시아닌류 및 메탈로프탈로시아닌류, 티오크산톤류, 예오신 Y 등의 플루오레세인류 등을 들 수 있다.
- [0280] 본 발명의 라디칼 중합성 조성물에 광 에너지를 조사할 때의 온도는 실온이어도 문제 없지만, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물은 열 라디칼 중합 개시제로서도 작용하기 때문에, 그 라디칼 중합성

조성물을 가온해 두는 것도 효과적이다. 가온하는 경우의 바람직한 온도로는, 30 ℃ 내지 150 ℃ 이다. 특히, 50 ℃ 내지 130 ℃ 가 바람직하다. 그 라디칼 중합성 조성물을 가온해 두는 것에 의해, 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물의 분해를 촉진시켜, 경화를 가속할 수 있다.

[0281] 가열 처리로는, 핫 플레이트 등으로 가열해도 되고, 할로겐 히터나 열풍 히터를 사용해도 된다.

[0282] 가열 처리와 함께, 또는 가열 처리 대신에 적외선을 조사해도 된다. 조사하는 적외선으로는, 근적외선, 원적외선 중 어느 것이어도 된다. 내부에서의 과옥사이드의 분해를 효율적으로 일으킨다는 의미에서, 외부 가열보다 적외선 조사가 바람직하다. 또한, 마이크로파 조사에 의해 계 내의 구성 분자를 진동시켜, 그 마찰열을 이용한 마이크로파 가열 장치도 사용할 수 있다. 주파수는 주로 2.45 GHz 혹은 915 MHz 가 사용된다.

[0283] 또한, 엔도퍼옥사이드의 분해 촉진제를 첨가할 수도 있다. 이와 같은 분해 촉진제의 예로는, 철, 코발트와 같은 전이 금속, 예를 들어, 나프텐산아연, 나프텐산코발트, 옥틸산주석, 옥틸산코발트, 비스아세틸아세토네이트코발트 (II), 트리스아세틸아세토네이트코발트 (III) 등의 유기 금속염, 이미다졸류 및 그 유도체, 트리페닐포스핀 등의 포스핀류 및 포스포늄염 등의 유기인계 화합물, 디메틸아닐린 등의 제2급 아민류, 제3급 아민류, 및 제4급 암모늄염 등을 들 수 있고, 이것들의 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0284] 상기의 분해 촉진제는 환원제이며, 환원제 중에서도 산화 환원 전위가 -0.2 V 이하의 환원제가 바람직하고, -0.5 V 이하의 전이 금속류가 특히 바람직하다.

[0285] 또, 본 발명의 경화 방법 그 1, 그 2 는, 종래 사용되고 있는 일반적인 광 라디칼 중합 개시제를 사용하지 않아도 중합이 진행되는 것이 특징이지만, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 종래 사용되고 있는 일반적인 광 라디칼 중합 개시제를 함께 사용할 수도 있다. 본 발명의 경화 방법 그 2 에서는, 산소가 일중항 산소에 여기되어 있기 때문에, 종래 사용되고 있는 광 라디칼 중합 개시제를 사용해도, 산소 저해가 일어나지 않는 것이 특징이다.

[0286] 종래 사용되고 있는 일반적인 광 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조인계 화합물, 아세토페논류, 벤조페논류, 티오크산톤류, α-아실옥시에스테르류, 페닐글리옥실레이트류, 벤질류, 아조계 화합물, 디페닐술폰아이드계 화합물, 아실포스핀옥사이드계 화합물, 유기 색소계 화합물, 철-프탈로시아닌계, 벤조인류, 벤조인에테르류, 안트라퀴논류가 포함된다. 구체적으로, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인류 ; 아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-페닐프로판-1-온, 디에톡시아세토페논, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 등의 아세토페논류 ; 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논 등의 안트라퀴논류 ; 2,4-디에틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등의 티오크산톤류 ; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류 ; 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 4,4'-비스메틸아미노벤조페논 등의 벤조페논류 ; 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등의 포스핀옥사이드류 등을 들 수 있다. 유기 합성 화학 협회지 66,458 (2008) 등 공지 문헌에 소개되어 있는 광 라디칼 중합 개시제를 들 수 있다.

[0287] 또, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤 (비·에이·에스·에프사 제조 이르가큐어 184, 이르가큐어는 비·에이·에스·에프사의 등록상표), (2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판) (이르가큐어 907), 또 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-디페닐-포스핀옥사이드 (이르가큐어 819) 등의 아실포스핀옥사이드 화합물 ; 비스(η^5 -2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐)티타늄 (이르가큐어 784) 등의 티타노센 화합물 ; 6,12-비스(트리메틸실릴옥시)-1,11-나프타센퀴논 등의 나프타센퀴논 화합물 등을 들 수 있다.

[0288] 또한, 오늄염계의 광 라디칼 중합 개시제도 사용할 수 있다. 오늄염계의 광 라디칼 중합 개시제는, 통상적으로, 광을 조사함으로써, 카티온종을 생성하는 광 카티온 중합 개시제로서 사용되지만, 본 발명의 라디칼 중합성 조성물 중에 첨가하는 것에 의해, 광 라디칼 중합 개시제로서 작용하는 것을 알 수 있었다. 오늄염계 광 라디칼 중합 개시제로는, 술포늄염, 요오드늄염, 피리디늄염, 포스포늄염 등을 들 수 있지만, 조사광에 대한 감도 등의 면에서, 술포늄염, 요오드늄염이 바람직하다.

[0289] 술포늄염으로는, 디페닐알킬술포늄염, 디나프틸알킬술포늄염, 트리페닐술포늄염을 들 수 있지만, 조사광에 대한 감도 등의 면에서, 트리페닐술포늄염이 바람직하다. 트리페닐술포늄염으로는, S,S,S',S'-테트라페닐-S,S'-(4,4'-티오디페닐)디술포늄비스헥사플루오로포스페이트, 디페닐-4-페닐티오페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있고, 예를 들어 다우·케미컬 제조 UVI-6992 {화합물명 :

S,S,S',S'-테트라페닐-S,S'-(4,4'-티오디페닐)디술폴늄비스헥사플루오로포스페이트} 로서, 입수할 수 있다.

[0290] 한편, 요오드늄염으로는, 디페닐요오드늄염, 페닐나프틸요오드늄염, 디나프틸요오드늄염 등의 요오드늄염을 들 수 있고, 조사광에 대한 감도 등의 면으로부터, 디페닐요오드늄염이 바람직하다. 디페닐요오드늄염으로는, 4-이소부틸페닐-4'-메틸페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트, 비스(도데실페닐)요오드늄헥사플루오로안티모네이트, 4-이소프로필페닐-4'-메틸페닐요오드늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 등을 들 수 있고, 예를 들어 BASF 사 제조 이르가큐어 (irgaure) 250 {화합물명 : 4-이소부틸페닐-4'-메틸페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트}, 로디아사 제조 2074 {화합물명 : 4-이소프로필페닐-4'-메틸페닐요오드늄테트라키스펜타플루오로페닐보레이트} 로서 입수할 수 있다.

[0291] 또한, 이들의 오늄염 중, 요오드늄염은, 술폴늄염에 비해 보존 안정성이 낮은 경우가 있고, 그 때문에 장기 보존시에 변색 등의 문제가 발생하는 경우가 있다. 따라서, 장기 보존 안정성이 필요한 경우에는, 오늄염으로서 술폴늄염을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0292] 상기 예시한 종래 이용되고 있는 일반적인 광 라디칼 중합 개시제는, 라디칼 중합에 있어서, 산소 저해를 받는 것이 알려져 있고, 본 발명의 경화 방법은 산소 존재 하에서 실시하므로, 산소 저해를 받는 것이 상정되지만, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물이 계 내의 산소를 산소 저해를 일으키지 않는 일중환 산소로 변환되어 있기 때문에, 이들의 일반적인 광 라디칼 중합 개시제도 산소가 존재하고 있는 계에서도 산소 저해가 경감되어 라디칼 중합 개시제로서 작용할 수 있다.

[0293] 실시예

[0294] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 상세하게 설명하지만, 예시를 목적으로 하여 제시를 한 것이다. 즉, 이하의 실시예는, 망라적이거나, 기재한 형태 그대로 본 발명을 제한하거나 하는 것을 의도한 것은 아니다. 따라서, 본 발명은, 그 취지를 넘지 않는 한, 이하의 기재예에 한정되는 것은 아니다. 또, 특별히 기재하지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0295] 본 발명의 화합물의 동정은 하기의 기기를 사용하여 실시하였다.

[0296] 적외선 (IR) 분광 광도계 : Thermo 사 제조, 형식 is50 FT-IR

[0297] 핵자기 공명 장치 ($^1\text{H-NMR}$) : 니혼 전자사 제조, 형식 ECS-400

[0298] (합성 실시예 1) 9,10-비스(메톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센의 합성

[0299] 교반기, 온도계가 부착된 100 ml 의 4 구 플라스크에, 질소 분위기 하에서, 용매인 메틸이소부틸케톤을 15 g, 촉매인 테트라부틸암모늄브로마이드의 50 % 수용액을 0.8 g (1.2 밀리몰), 브로모아세트산메틸을 9.5 g (62.1 밀리몰) 첨가하였다. 반응계의 온도를 20 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 9,10-안트라센디올의 디나트륨염의 17 wt % 수용액 29.1 g (안트라퀴논으로서 24 밀리몰) 을 1 시간 이상 첨가하여, 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 1 시간 교반하였다. 그 후, 흡인 여과에 의해, 수량 4.7 g (조 (粗) 수율 55 mol %) 의 황색 결정을 얻었다.

[0300] (1) 융점 : 151-152 $^{\circ}\text{C}$

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

(3) $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ = 3.914 (s, 6H), 4.792 (s, 4H), 7.261-7.545 (m, 4H), 8.319-8.366 (m, 4H).

[0301]

[0302] (합성 실시예 2) 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센의 합성

[0303] 교반기, 온도계가 부착된 100 ml 의 4 구 플라스크에, 질소 분위기 하에서, 용매인 메틸이소부틸케톤을 15 g, 촉매인 테트라부틸암모늄브로마이드의 50 % 수용액을 0.8 g (1.2 밀리몰), 브로모아세트산메틸을 10.4 g (62.5 밀리몰) 첨가하였다. 반응계의 온도를 20 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 9,10-안트라센디올의 디나트륨염의 17 wt % 수용액 29.1 g (안트라퀴논으로서 24 밀리몰) 을 1 시간 이상 첨가하여, 적하하였다. 적하 종료 후, 다

시 1 시간 교반하였다. 그 후, 흡인 여과에 의해, 수량 5.0 g (조수율 55 mol%)의 박황색 결정을 얻었다.

[0304] (1) 융점 : 93-94 °C

(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=14 Hz, 6H), 4.376 (k, J=21.6 Hz, 4H), 4.777 (s, 4H), 7.261-7.540 (m, 4H).

[0305] [0306] (합성 실시예 3) 9,10-비스(이소프로폭시카르보닐메틸렌옥시)안트라센의 합성

[0307] 교반기, 온도계가 부착된 100 ml 의 4 구 플라스크에, 질소 분위기 하에서, 용매인 메틸이소부틸케톤을 15 g, 촉매인 테트라부틸암모늄브로마이드의 50 % 수용액을 0.8 g (1.2 밀리몰), 브로모아세트산이소프로필을 11.3 g (62.5 밀리몰) 첨가하였다. 반응계의 온도를 20 ~ 25 °C 로 유지하면서 9,10-안트라센디올의 디나트륨염의 17 wt% 수용액 29.1 g (안트라퀴논으로서 24 밀리몰) 을 1 시간 이상 첨가하여, 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 1 시간 교반하였다. 그 후, 흡인 여과에 의해, 수량 5.9 g (조수율 60 mol%)의 박황색 결정을 얻었다.

[0308] (1) 융점 : 109-110 °C

(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).

[0309] [0310] (합성 실시예 4) 9,10-비스(tert-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센의 합성

[0311] 교반기, 온도계가 부착된 100 ml 의 4 구 플라스크에, 질소 분위기 하에서, 용매인 메틸이소부틸케톤을 15 g, 촉매인 테트라부틸암모늄브로마이드의 50 % 수용액을 0.8 g (1.2 밀리몰), 브로모아세트산-tert-부틸을 12.2 g (62.5 밀리몰) 첨가하였다. 반응계의 온도를 20 ~ 25 °C 로 유지하면서 9,10-안트라센디올의 디나트륨염의 17 wt% 수용액 29.1 g (안트라퀴논으로서 24 밀리몰) 을 1 시간 이상 첨가하여, 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 1 시간 교반하였다. 그 후, 흡인 여과에 의해 안트라퀴논을 제거하고, 얻어진 여과액을 하룻밤 방치하여 결정을 석출시켰다. 석출된 결정을 추가로 흡인 여과함으로써, 수량 6.5 g (조수율 61 mol%)의 박황색 결정을 얻었다.

[0312] (1) 융점 : 131-132 °C

(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).

[0313] [0314] (합성 실시예 5) 9,10-비스(n-부톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센의 합성

[0315] 교반기, 온도계가 부착된 100 ml 의 4 구 플라스크에, 질소 분위기 하에서, 용매인 메틸이소부틸케톤을 15 g,

촉매인 테트라부틸암모늄브로마이드의 50 % 수용액을 3.1 g (4.8 밀리몰), 클로로아세트산부틸을 9.4 g (62.5 밀리몰) 첨가하였다. 반응계의 온도를 20 ~ 25 °C 로 유지하면서 9,10-안트라센디올의 디나트륨염의 17 wt % 수용액 29.1 g (안트라퀴논으로서 24 밀리몰) 을 1 시간 이상 첨가하여, 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 1 시간 교반하였다. 그 후, 흡인 여과에 의해 안트라퀴논을 제거하고, 얻어진 여과액을 2 도수로 세정하였다. 수세 조작 후, 안트라퀴논이 석출되었기 때문에, 흡인 여과에 의해 안트라퀴논을 제거하였다. 여과액을 하룻밤 방치하고 결정을 석출시켜, 흡인 여과에 의해, 수량 5.5 g (조수율 52 mol%) 의 황색 결정을 얻었다.

[0316]

(1) 융점 : 71-72 °C

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

(3) ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ=0.967 (d, J=15.2 Hz, 6H), 1.387-1.481 (m, 4H), 1.678-1.750 (m, 4H), 4.317 (t, J=13.2 Hz, 4H), 4.779 (s, 4H), 7.508-7.826 (m, 4H), 8.319-8.377 (m, 4H).

[0317]

[0318]

(합성 실시예 6) 9,10-비스(메톡시카르보닐메틸메틸렌옥시)안트라센의 합성

[0319]

교반기, 온도계가 부착된 100 ml 의 4 구 플라스크에, 질소 분위기 하에서, 용매인 메틸이소부틸케톤을 15 g, 촉매인 테트라부틸암모늄브로마이드의 50 % 수용액을 0.8 g (1.2 밀리몰), 2-브로모프로피온산메틸을 10.4 g (62.5 밀리몰) 첨가하였다. 반응계의 온도를 20 ~ 25 °C 로 유지하면서 9,10-안트라센디올의 디나트륨염의 17 wt % 수용액 29.1 g (안트라퀴논으로서 24 밀리몰) 을 1 시간 이상 첨가하여, 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 1 시간 교반하였다. 그 후, 흡인 여과에 의해 안트라퀴논을 제거하고, 얻어진 여과액을 분액 조작에 의해, 2 도수로 세정하였다. 이배퍼레이터로 용액을 농축하고, 냉동고에서 냉각시켜 결정을 석출시켰다. 석출된 결정을 추가로 흡인 여과함으로써, 수량 4.6 g (조수율 50 mol%) 의 황색 결정을 얻었다.

[0320]

(1) 융점 : 130-131 °C

(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).

[0321]

[0322]

(합성 실시예 7) 9,10-비스(에톡시카르보닐프로필렌옥시)안트라센의 합성

[0323]

교반기, 온도계가 부착된 100 ml 의 4 구 플라스크에, 질소 분위기 하에서, 촉매인 테트라부틸암모늄브로마이드의 50 % 수용액을 0.77 g (1.19 밀리몰), 4-브로모부티르산에틸을 12.1 g (61.8 밀리몰), 9,10-안트라센디올을 5.0 g (23.8 밀리몰), 탄산칼륨을 9.9 g (71.4 밀리몰), 용매인 N,N-디메틸포름아미드를 40 g 첨가하였다. 반응계의 온도를 20 ~ 30 °C 로 유지하면서 1 시간 교반하였다. 그 후, 흡인 여과에 의해 안트라퀴논을 제거하고, 얻어진 여과액을 톨루엔에 용해시켜, 2 도수로 세정하였다. 이배퍼레이터로 용액을 농축하였다. 하룻밤 방치한 결과, 용액 전체가 고화되었기 때문에, 메탄올을 첨가하고, 50 °C 로 가열하여, 용해시켰다. 용해되지 않았던 안트라퀴논을 흡인 여과에 의해 제거하고, 여과액을 냉동고에서 냉각시켜 결정을 석출시켰다. 석출된 결정을 추가로 흡인 여과함으로써, 수량 5.4 g (조수율 51 mol%) 의 황색 결정을 얻었다.

[0324]

(1) 융점 : 95-96 °C

(2) IR (cm⁻¹) : 1721, 1351, 1312, 1239, 1183, 1164, 1081, 1024, 1015, 913, 767, 742, 669.

(3) ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ=1.307 (t, J=14.0Hz, 6H), 2.340-2.408 (m, 4H), 2.776 (t, J=14.8Hz, 4H), 4.171-4.235 (m, 8H), 7.456-7.494 (m, 4H), 8.230-8.256 (m, 4H).

[0325]

(합성 실시예 8) 9,10-비스(에톡시카르보닐부틸렌옥시)안트라센의 합성

[0326]

교반기, 온도계가 부착된 100 ml 의 4 구 플라스크에, 질소 분위기 하에서, 촉매인 테트라부틸암모늄브로마이드의 50 % 수용액을 0.77 g (1.19 밀리몰), 5-브로모발레르산에틸을 12.9 g (61.8 밀리몰), 9,10-안트라센디올을 5.0 g (23.8 밀리몰), 탄산칼륨을 9.9 g (71.4 밀리몰), 용매인 N,N-디메틸포름아미드를 40 g 첨가하였다. 반응계의 온도를 20 ~ 30 °C 로 유지하면서 1 시간 교반하였다. 그 후, 흡인 여과에 의해 안트라퀴논을 제거하고, 얻어진 여과액을 톨루엔에 용해시켜, 분액 조작에 의해, 2 도수로 세정하였다. 이배퍼레이터로 용액을 농축하였다. 하룻밤 방치하고, 메탄올을 첨가하고, 용해되지 않은 안트라퀴논을 흡인 여과에 의해 제거하였다. 여과액을 냉동고에서 냉각시켜 결정을 석출시켰다. 석출된 결정을 추가로 흡인 여과함으로써, 수량 6.2 g (조수율 55 mol%) 의 등색 결정을 얻었다.

[0327]

[0328]

(1) 융점 : 57-58 °C

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

(3) ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ=1.286 (t, J=14.4Hz, 6H), 2.018-2.103 (m, 8H), 2.496 (t, J=13.6Hz, 4H), 4.151-4.205 (m, 8H), 7.463-7.487 (m, 4H), 8.243-8.268 (m, 4H).

[0329]

(합성 실시예 9) 2-에틸-9,10-비스(이소프로폭시카르보닐메틸렌옥시)안트라센의 합성

[0330]

교반기, 온도계가 부착된 200 ml 의 4 구 플라스크에, 질소 분위기 하에서, 2-에틸안트라퀴논을 5.0 g (21.2 밀리몰), 이산화티오우레아를 9.1 g (86.4 밀리몰), 수산화나트륨을 8.4 g (211.6 밀리몰), 이온 교환수를 50 g 첨가하고, 서서히 120 °C 까지 승온하면서 교반을 실시하였다. 용액이 적흑색이 된 시점에서 교반을 멈추고, 실온에서 냉각시켜, 2-에틸-9,10-안트라센디올의 디나트륨염 수용액을 조제하였다. 다음으로, 교반기, 온도계가 부착된 다른 200 ml 의 4 구 플라스크에, 질소 분위기 하에서, 용매인 메틸이소부틸케톤을 15 g, 촉매인 테트라부틸암모늄브로마이드의 50 % 수용액을 2.7 g (4.23 밀리몰), 브로모아세트산이소프로필을 10.0 g (55.0 밀리몰) 첨가하였다. 반응계의 온도를 20 ~ 25 °C 로 유지하면서, 상기에서 조제한 2-에틸-9,10-안트라센디올의 디나트륨염 수용액을 1 시간 이상에 걸쳐, 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 1 시간 교반하였다. 그 후, 수층을 제거하고, 유기층을 이배퍼레이터로 농축하고, 수량 4.5 g (조수율 48 mol%) 의 오렌지색의 오일을 얻었다.

[0331]

- [0332] (1) 용점 : 실온에서 액체
- (2) IR (cm^{-1}) : 1728, 1673, 1454, 1385, 1373, 1324, 1286, 1206, 1085, 962, 931, 901, 825, 772, 750, 712.
- (3) $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.237 - 1.371$ (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, $J = 9.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.461 - 7.512 (m, 2H), 7.766 - 7.790 (m, 1H), 8.119 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.284 - 8.368 (m, 2H).
- [0333]
- [0334] < 광 DSC 측정 >
- [0335] 본 실시예에 있어서, 광 DSC 측정은 하기와 같이 하여 실시하였다. DSC 측정 장치는 히타치 하이테크사 제조 XDSC-7000 을 사용하고, 거기에 광 DSC 측정용 유닛을 장착하여 광을 조사하면서 DSC 측정이 가능하도록 설치하였다.
- [0336] 중합 반응에 있어서의 광 조사용의 광원은, 모리 시계 공업사 제조 LA-410 UV 를 사용하였다. 조사광은 고압 수은 램프의 전체 파장인 또는 밴드 패스 필터를 사용하여 405 nm 광을 취출하여 조사하였다. 광의 조도는 고압 수은 램프의 전체 파장의 경우에는 365 nm 에 있어서 100 mW/cm^2 가 되도록, 405 nm 의 경우에는 50 mW/cm^2 가 되도록 조절하였다. 광원의 광은 유리 섬유를 사용하여 샘플 상부까지 유도하도록 하고, 광 조사 개시와 동시에 DSC 측정이 가능하도록 광원의 셔터를 트리거 제어할 수 있도록 하였다.
- [0337] 광 DSC 의 측정은, 샘플을 1 mg 정도 측정용 알루미늄제 팬의 안에 정밀 칭량하고, DSC 측정부에 넣은 후에 광 DSC 유닛을 장착하였다. DSC 의 측정부는 질소를 100 ml/분의 속도로 유통하고, 측정은 질소 분위기 하에서 실시하였다. 1 회째의 측정 후, 샘플은 그대로 다시 동 조건에서 측정을 실시하고, 1 회째의 측정 결과로부터 2 회째의 측정 결과를 뺀 값을 그 샘플의 측정 결과로 하였다. 결과는 특별히 언급하지 않는 한 샘플 1 mg 당의 총발열량으로 비교하였다. 중합 반응의 진행에 수반하여 발열하므로, 총발열량을 측정함으로써, 중합 반응의 진행 정도를 조사할 수 있다.
- [0338] 한편, 열 분석에 사용되는 DSC 의 측정도 실시하였다. DSC 의 측정은, 샘플을 1 mg 정도를 측정용 알루미늄제 밀폐 팬의 안에 질소 분위기 하에서 정밀 칭량하고, DSC 측정부에 넣었다. DSC 의 측정부는 질소를 100 ml/분의 속도로 유통하고, 측정은 질소 분위기 하에서 측정하였다. 결과는 특별히 언급하지 않는 한 샘플 1 mg 당의 총발열량으로 비교하였다. 중합 반응의 진행에 수반하여 발열하므로, 총발열량을 측정함으로써, 중합 반응의 진행 정도를 조사할 수 있다. 측정은 30 °C 내지 170 °C 까지 5 °C/분의 속도의 승온 조건에서 측정을 실시하였다.
- [0339] 또 전화율은, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) (도쿄 화학사 제조) 를 알루미늄제 밀폐 팬에 봉입하고, DSC 로 30 °C 내지 300 °C 까지 5 °C/분 속도로 승온하는 조건에서 열 분석 측정을 실시하고, 얻어진 발열 피크의 총발열량을 100 % 로 하여 산출하였다.
- [0340] < 레오미터에 의한 중합 거동의 관측 >
- [0341] 중합 반응이 진행되었는지의 여부는 점도 상승의 유무로도 관측하는 것이 가능하다. 이것은, 레오미터로 복소 점도의 시간 경과적 변화를 측정함으로써 중합 반응의 진행을 확인하는 수법이다. 여기서는, 레오미터는 안톤필사 제조의 MCR102 에 온도·분위기 제어하기 위한 H-PTD200 이라는 옵션이 부착된 것을 사용하였다. 측정은 10 mm ϕ 의 패러렐 플레이트를 사용하여, 변형 : 100 %, 주파수 : 1 Hz, 온도 : 25 °C 일정, 측정 간격 : 0.33 분, 갭 : 0.5 mm 의 조건에서 실시하였다. 또, 모노머에 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) 를 사용하여 복소 점도의 측정을 실시한 경우, 복소 점도가 10,000 Pa·s 에 도달한 시점에서 중합한 것으로 판단하였다. 또한, 모노머의 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) 의 복소 점도는 통상적으로 0.1 ~ 0.6 Pa·s 정도이다.

[0342] (실시예 1) 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEP0, 9,10-디부톡시-9,10-디하이드로-9,10-에피디옥시안트라센)의 합성

[0343] 50 ml 삼각 플라스크 중, 공기 하, 9,10-디부톡시안트라센 226 mg (0.701 밀리몰)을 아세트산에틸 (와코 순약공업 주식회사 제조, 분광 분석용) 7.5 ml 에 용해시켰다. 385 nm, 122 mW/cm²의 LED 램프 (옵토코드 주식회사 제조, LED385/L-STND)를 2 시간 조사하고, 감압 건조 후, 박층 크로마토그래피 (실리카 겔, 아세트산에틸 : 헥산 = 1 : 20, R_f 값 0.31)로 분리하고, 무색 투명 액체의 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 144 mg (0.406 밀리몰)을 얻었다. 원료 9,10-디부톡시안트라센에 대한 수율은 58.0 몰% 였다.

[0344] (1) 융점 : 39-40 °C

(2) IR (액막법, cm⁻¹) : 2957, 2872, 1461, 1298, 1073, 759.

(3) ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) : 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).

[0345]

[0346] (실시예 2) 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (ECMAEP0)의 합성

[0347] 50 ml 삼각 플라스크에, 공기 하, 합성 실시예 2와 동일한 방법으로 합성한 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센 97.3 mg (0.254 밀리몰) 및 일중항 산소 제너레이터로서 에오신 Y 4.9 mg (7.6 밀리몰)을 첨가하고, N,N-디메틸포름아미드 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 분광 분석용) 10 ml 에 용해시켰다. 이 용액에 삼각 플라스크 상부로부터 530 nm 집광형 LED 라이트 (옵토코드 주식회사 제조, LED530/L-STND)를 3.5 시간 조사하였다. 그 후, 아세트산에틸과 세정수로 2 회, 아세트산에틸과 순수로 1 회 세정하여 아세트산에틸층을 추출하고, 황산나트륨을 첨가하여, 물을 제거하였다. 그 후, 아세트산에틸층을 농축하고, 감압 건조 후, 박층 크로마토그래피 (아세트산에틸 : 헥산 = 1 : 2, R_f 값 = 0.7)로 분리하고, 무색 투명 액체의 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 48.5 mg (0.117 밀리몰)을 얻었다. 원료 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센에 대한 수율은 46.1 몰% 였다.

[0348] (1) 융점 : 80-81 °C

(2) IR (액막법, cm⁻¹) : 2988, 2950, 1763, 1753, 1200, 1139, 1086, 1054, 902, 753.

(3) ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) : δ=1.30-1.33 (t, J=7.3 Hz, 6H), 4.28-4.32 (q, J=7.0 Hz, 4H), 4.78 (s, 4H), 7.28-7.32 (dd, J=5.5 Hz, 3.0 Hz, 4H), 7.55-7.58 (dd, J=5.5 Hz, 3.5 Hz, 4H).

(4) ¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃) : δ=14.3, 61.5, 64.0, 102.9, 120.6, 127.9, 137.9, 169.2.

[0349]

[0350] (실시예 3) 광 라디칼 중합

[0351] 라디칼 중합성 화합물로서 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) (도쿄 화학사 제조) 100 중량부에 대해, 광 라디칼 중합 개시제로서 실시예 1과 동일한 방법으로 얻은 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEP0)를 1.5 중량부 첨가하여, 라디칼 중합성 조성물을 조제하였다. 그 라디칼 중합성 조성물 1 mg을

측정용 알루미늄 팬의 안에 정밀 칭량하고, DSC 측정부에 넣은 후, 광 DSC 유닛을 장착하였다. 그 샘플을, 질소 분위기 하에서 고압 수은 램프 전체 파장을 30 초간 조사하였다. 그 때의 발열량은 470 mJ/mg 이고, 전화율은 83.9 % 였다 (결과를 표 1 에 기재).

(비교예 1)

광 라디칼 중합 개시제로서 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEPO) 를 첨가하지 않았던 것 외에는 실시예 3 과 동일하게 측정을 실시하였다. 그 때의 발열량은 26.3 mJ/mg 이고, 전화율은 7.4 % 였다 (결과를 표 1 에 기재).

(실시예 4) 열 라디칼 중합

라디칼 중합성 화합물로서 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) (도쿄 화학사 제조) 100 중량부에 대해, 열 라디칼 중합 개시제로서 실시예 1 과 동일한 방법으로 얻은 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEPO) 를 1.5 중량부 첨가하여, 라디칼 중합성 조성물을 조제하였다. 그 라디칼 중합성 조성물 1 mg 을 측정용 알루미늄제 밀폐 팬의 안에 질소 분위기 하에서 정밀 칭량하고, DSC 측정부에 넣은 후, 30 ℃ 내지 170 ℃ 까지 5 ℃/분의 승온 속도로 측정을 실시하였다. 그 때의 발열량은 503 mJ/mg 이고, 전화율은 88.2 % 였다 (결과를 표 1 에 기재).

(비교예 2)

열 라디칼 중합 개시제로서 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEPO) 를 첨가하지 않았던 것 외에는 실시예 4 와 동일하게 측정을 실시하였다. 그 때의 발열량은 0 mJ/mg 이고, 전화율은 0.0 % 였다 (결과를 표 1 에 기재).

(실시예 5)

실시예 3 의 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEPO) 를 1.5 부 대신에 실시예 2 와 동일하게 합성한 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (ECMAEPO) 를 1.5 부 첨가한 것 외에는 실시예 3 과 동일하게 측정하였다. 그 때의 발열량은 284 mJ/mg 이고, 전화율은 49.8 % 였다 (결과를 표 1 에 기재).

표 1

| | 라디칼 중합 개시제 | | 조사 에너지 | 총발열량 (mJ/mg) | 전화율 (%) |
|-------|------------|-----------|--------|--------------|---------|
| | 개시제종 | 첨가량 (중량부) | | | |
| 실시예 3 | DBAEPO | 1.5 | 자외선 | 470 | 83.9 |
| 실시예 4 | | 1.5 | 열 | 503 | 88.2 |
| 실시예 5 | ECMAEPO | 1.5 | 자외선 | 284 | 49.8 |
| 비교예 1 | 없음 | — | 자외선 | 26.3 | 7.4 |
| 비교예 2 | | | 열 | 0.0 | 0.0 |

※DBAEPO : 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드

※ECMAEPO : 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드

(실시예 6)

라디칼 중합성 화합물로서 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) (도쿄 화학사 제조) 100 중량부에 대해, 엔도퍼옥사이드의 분해를 촉진시키는 환원제로서 나프텐산코발트·미네랄 스피릿 용액 (Co : 6 %) (와코 순약) 을 5 중량부 첨가하였다. 이 용액을 겉 : 0.5 mm 로 10 mmφ 의 패러렐 플레이트로 사이에 넣은 양을 레오미터의 25 ℃ 로 유지한 히트 플레이트에 실었다. 이 용액에 열 라디칼 중합 개시제로서, 실시예 1 과 동일한 방법으로 얻은 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEPO) 를 미량 (50 mg 정도) 실어, 즉시 패러렐 플레이트로 용액을 사이에 넣고, 레오미터로 복소 점도의 측정을 개시하였다. 이 결과, 측정으로부터 약 20 분 정도에서 복소 점도의 상승이 보이고, 측정으로부터 61 분 후에는 10,080 Pa·s 에 도달하고, 90 분 후에는 44,260 Pa·s 였다. 이 점에서 이 용액에서는 중합 반응이 진행되었던 것을 확인할 수 있었다 (결과를

표 2 에 기재).

(비교예 3)

열 라디칼 중합 개시제로서, 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEPO) 를 첨가하지 않았던 것 외에는 실시예 6 과 동일하게 측정을 실시하였다. 그 결과 측정으로부터 90 분 경과해도 복소 점도의 상승은 거의 보이지 않고, 90 분 후의 점도는 0.3 Pa·s 였다. 이 점에서 이 용액에서는 중합 반응은 진행되지 않았던 것을 확인할 수 있었다 (결과를 표 2 에 기재).

표 2

| | 열라디칼 중합 개시제 | 분해 촉진제 | 측정 개시 직후의 복소 점도 (Pa/s) | 측정 개시 90 분 후의 복소 점도 (Pa/s) | 중합 반응 |
|-------|----------------|--------|------------------------------|----------------------------------|---------|
| 실시예 6 | DBAEPO | 있음 | 0.1 | 44,260 | 진행됨 |
| 비교예 3 | 없음 | 있음 | 0.1 | 0.3 | 진행되지 않음 |

※DBAEPO : 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드

(실시예 7)

라디칼 중합성 화합물로서 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) (도쿄 화성사 제조) 100 중량부에 대해, 광 라디칼 중합 개시제로서 실시예 1 과 동일한 방법으로 얻은 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEPO) 를 1.5 중량부 첨가하고, 추가로, 광 라디칼 중합 증감제로서 DBA (9,10-디부톡시안트라센) 를 0.01 중량부 첨가하고, 라디칼 중합성 조성물을 조제하였다. 그 라디칼 중합성 조성물 1 mg 을 측정용 알루미늄 팬의 안에 정밀 칭량하고, DSC 측정부에 넣은 후, 광 DSC 유닛을 장착하였다. 그 샘플을, 질소 분위기 하에서 405 nm 의 광을 2 분간 조사하였다. 그 때의 발열량은 266 mJ/mg 이고, 전화율은 53.2 % 였다 (결과를 표 3 에 기재).

(실시예 8)

라디칼 중합성 화합물로서 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) (도쿄 화성사 제조) 100 중량부에 대해, 광 라디칼 중합 개시제로서 실시예 1 과 동일한 방법으로 얻은 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEPO) 를 1.5 중량부 첨가하고, 추가로, 광 라디칼 중합 증감제로서 OcA (9,10-비스(옥타노일옥시)안트라센) 를 0.5 중량부 첨가하고, 라디칼 중합성 조성물을 조제하였다. 그 라디칼 중합성 조성물 1 mg 을 측정용 알루미늄 팬의 안에 정밀 칭량하고, DSC 측정부에 넣은 후, 광 DSC 유닛을 장착하였다. 그 샘플을, 질소 분위기 하에서 405 nm 의 광을 5 분간 조사하였다. 그 때의 발열량은 359 mJ/mg 이고, 전화율은 71.8 % 였다 (결과를 표 3 에 기재).

(실시예 9)

라디칼 중합성 화합물로서 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 (TMPTA) (도쿄 화성사 제조) 100 중량부에 대해, 광 라디칼 중합 개시제로서 실시예 1 과 동일한 방법으로 얻은 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEPO) 를 1.5 중량부 첨가하고, 추가로, 광 라디칼 중합 증감제로서 합성 실시예 2 와 동일하게 하여 합성한 ECMA (9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센) 를 0.5 중량부 첨가하고, 라디칼 중합성 조성물을 조제하였다. 그 라디칼 중합성 조성물 1 mg 을 측정용 알루미늄 팬의 안에 정밀 칭량하고, DSC 측정부에 넣은 후, 광 DSC 유닛을 장착하였다. 그 샘플을, 질소 분위기 하에서 405 nm 의 광을 2 분간 조사하였다. 그 때의 발열량은 400 mJ/mg 이고, 전화율은 70.1 % 였다 (결과를 표 3 에 기재).

표 3

| | 광라디칼 중합 개시제 | | 광라디칼 중합 증감제 | | 조사광의 파장 {nm} | 총발열량 (mg/ml) | 전화율 (%) |
|-------|-------------|-----------|-------------|-----------|--------------|--------------|---------|
| | 개시제종 | 첨가량 (중량부) | 증감제종 | 첨가량 (중량부) | | | |
| 실시예 7 | DBAEO | 1.5 | DBA | 0.01 | 405 | 266 | 53.2 |
| 실시예 8 | | | OcA | 0.5 | | 359 | 71.8 |
| 실시예 9 | | | ECMA | 0.5 | | 400 | 70.1 |

※DBAEO : 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드
DBA : 9,10-디부톡시안트라센
OcA : 9,10-비스(옥타노일옥시)안트라센
ECMA: 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센

[0372]

[0373] 실시예 3 과 실시예 5 및 비교예 1 을 비교하여 분명한 바와 같이, 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEO) 나 9,10-비스(에톡시카르보닐메틸렌옥시)안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (ECMAEO) 는 자외선 조사함으로써 라디칼 중합을 개시시키는 개시 라디칼을 생성하고 있는 것을 알 수 있다.

[0374] 또, 실시예 4 및 비교예 2 를 비교하여 분명한 바와 같이, 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEO) 는 열 에너지를 가함으로써도 라디칼 중합을 개시시키는 개시 라디칼을 생성하고 있는 것을 알 수 있다.

[0375] 실시예 6 및 비교예 3 을 비교하여 분명한 바와 같이, 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEO) 는, 25 ℃ 에서는 분해가 진행되지 않아 라디칼 중합 개시제로서 작용하지 않지만, 당해 온도에서도, 분해 촉진제인 나프텐산코발트를 첨가함으로써 Redox 반응이 발생하여, 라디칼 중합을 개시시키는 개시 라디칼을 생성하고, 라디칼 중합이 진행되고 있는 것을 알 수 있다.

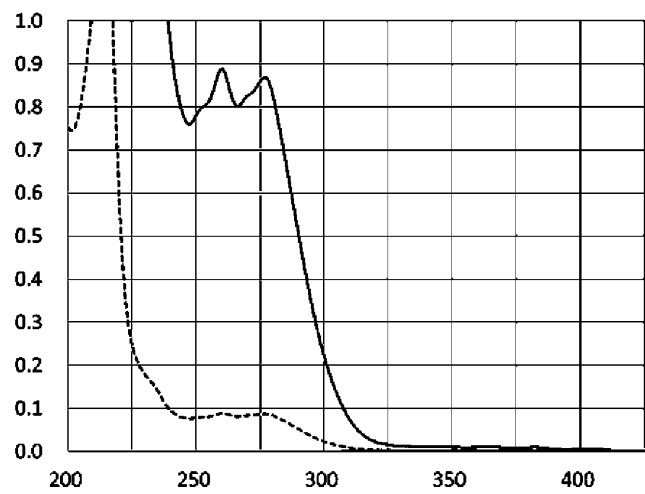
[0376] 실시예 7 과 실시예 8 및 실시예 9 로부터 다음의 것이 분명하다. 즉, 9,10-디부톡시안트라센-9,10-엔도퍼옥사이드 (DBAEO) 는, 도 1 을 보면 알 수 있는 바와 같이, 330 nm 이상의 파장 영역에는 흡수를 갖지 않는다. 그것으로부터 당해 실시예에서 조사한 405 nm 의 광의 조사에서는 분해 반응은 발생하지 않고, 따라서 중합 반응은 진행되지 않는다. 그러나, 405 nm 에 흡수를 갖는 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물 (DBA, OcA, ECMA) 을 광 라디칼 중합 증감제로서 첨가함으로써, 안트라센 화합물이 405 nm 인 광으로 여기되고, 그 에너지를 DBAEO 에 전파함으로써, DBAEO 가 분해되어 라디칼 중합을 개시시키는 개시 라디칼을 생성하고 있는 것을 알 수 있다.

[0377] 산업상 이용가능성

[0378] 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물은, 라디칼 중합성 화합물의 중합 반응에 있어서, 산소 저해를 야기하는 산소를 적극적으로 이용하여, 다환 방향족 골격을 갖는 화합물로부터 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 제조하고, 그 다환 방향족 골격을 갖는 엔도퍼옥사이드 화합물을 라디칼 중합 개시제로서 사용한다는 새로운 라디칼 중합 방법이고, 본 발명의 다환 방향족 골격을 갖는 화합물을 사용한 새로운 라디칼 중합성 조성물 및 그 중합 방법으로, 산업상 매우 유용한 라디칼 중합성 조성물을 제공하는 것이다.

도면

도면1



도면2

