

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-59067

(P2010-59067A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 7 C 69/54 (2006.01)		C O 7 C	69/54 C S P Z	4 H O O 6
C O 7 C 67/26 (2006.01)		C O 7 C	67/26	4 H O 3 9
C O 8 F 20/10 (2006.01)		C O 8 F	20/10	4 J O 3 6
C O 8 G 59/68 (2006.01)		C O 8 G	59/68	4 J 1 O O
C O 7 B 61/00 (2006.01)		C O 7 B	61/00 3 O O	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 29 頁)				

(21) 出願番号	特願2008-224257 (P2008-224257)	(71) 出願人	000199795
(22) 出願日	平成20年9月2日(2008.9.2)		川崎化成工業株式会社
			神奈川県川崎市川崎区駅前本町12番1
		(74) 代理人	100152928
			弁理士 草部 光司
		(72) 発明者	沼田 繁明
			神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1
			号 川崎化成工業株式会社内
		(72) 発明者	内藤 威敏
			神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1
			号 川崎化成工業株式会社内
		(72) 発明者	横山 修司
			神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1
			号 川崎化成工業株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 1, 4-ナフタレンジエーテル化合物及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】光重合において有用な組成物、すなわち耐昇華性に優れた光重合増感剤や基材への密着性に優れた光重合性組成物を提供する。

【解決手段】1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることにより、あるいは、1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物とグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとを反応させることにより得られる特定なナフタレンジエーテル化合物、並びにその製造方法、該ナフタレンジエーテルを含有する光重合増感剤、光重合開始剤組成物、光重合性組成物。

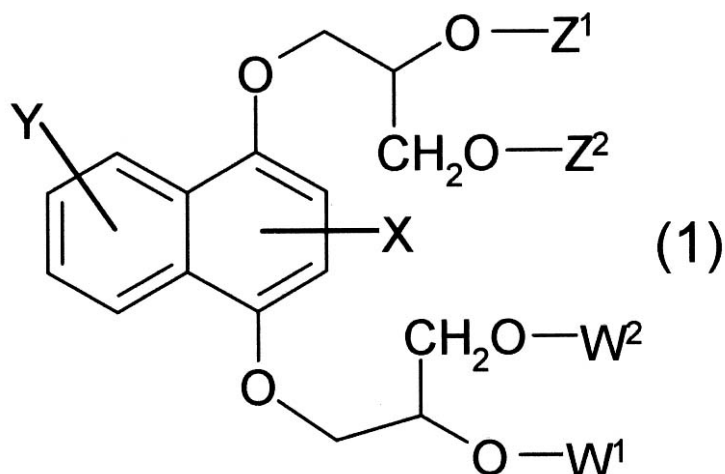
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で示される 1，４－ナフタレンジエーテル化合物。

【化 1】



10

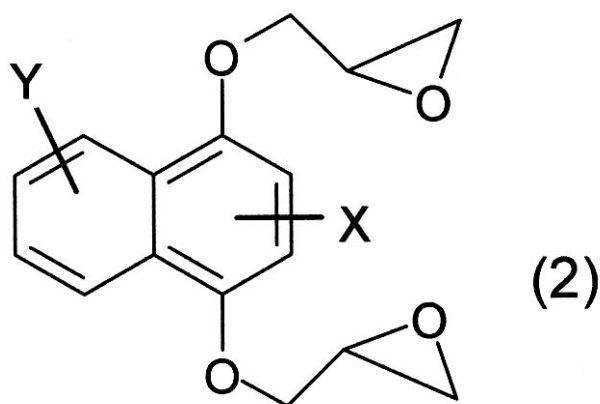
20

（一般式（１）において、 W^1 及び W^2 はそのいずれか一方が水素原子を示し、他方は（メタ）アクリロイル基を示し、 Z^1 及び Z^2 はそのいずれか一方が水素原子を示し、他方は（メタ）アクリロイル基を示し、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。）

【請求項 2】

下記一般式（２）に示される 1，４－ジグリシジルオキシナフタレン化合物と、アクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の 1，４－ナフタレンジエーテル化合物の製造方法。

【化 2】



30

40

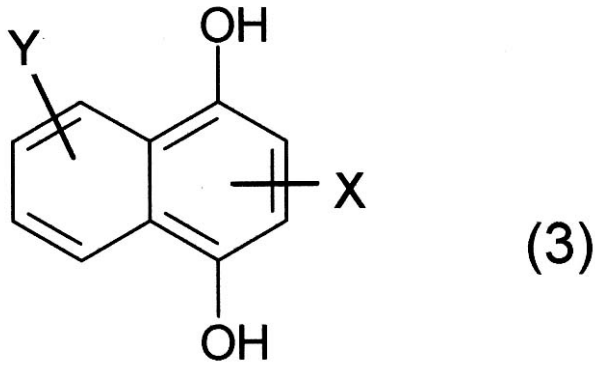
（一般式（２）において、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。）

【請求項 3】

下記一般式（３）で示される 1，４－ジヒドロキシナフタレン化合物と、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとを反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の 1，４－ナフタレンジエーテル化合物の製造方法。

50

【化 3】



10

(一般式 (3) において、X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。)

【請求項 4】

少なくとも、請求項 1 に記載の 1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を有効成分として含有する光重合増感剤。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の光重合増感剤と光重合開始剤を含有する光重合開始剤組成物。

20

【請求項 6】

光重合開始剤がオニウム塩である、請求項 5 に記載の光重合開始剤組成物。

【請求項 7】

請求項 5 又は請求項 6 に記載の光重合開始剤組成物と、カチオン重合性化合物及び／又はラジカル重合性化合物を含有する光重合性組成物。

【請求項 8】

光重合開始剤及び、ラジカル重合性化合物として請求項 1 に記載の 1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を含有する光重合性組成物。

【請求項 9】

請求項 7 又は請求項 8 に記載の光重合性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させることを特徴とする硬化方法。

30

【請求項 10】

請求項 7 又は請求項 8 に記載の光重合性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させた硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 4-ナフタレンジエーテル化合物及びその製造方法に関する。詳しくは、紫外線又は可視光線等の活性エネルギー線を使用した光重合において、光重合増感剤及びラジカル重合性化合物として有用な 1, 4-ナフタレンジエーテル化合物に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

紫外線や可視光線等の活性エネルギー線により重合する光硬化性樹脂は、硬化が速く、熱硬化性樹脂に比べ有機溶剤の使用量を大幅に減らすことができることから、作業環境の改善、環境負荷の低減という点で優れており、塗料、インキ、接着剤、コーティング剤等に広く利用されている。従来の光硬化性樹脂はそれ自体では重合開始機能が乏しく、硬化させる場合には通常、光重合開始剤を用いる必要がある。しかし、一般に光重合開始剤に用いられるオニウム塩などは、それ自体の光吸収は 225 nm ~ 350 nm 付近にあり、350 nm 以上には吸収を持たない。そのため、中圧や高圧の水銀灯などを光源とした場合

50

、光硬化反応が進行しにくいなどの問題があり、必要に応じて光重合増感剤を添加するのが一般的である。このような光重合開始剤としては、ベンジルケタール類、ヒドロキシアセトフェノン類、アミノアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾインエーテル類、ハロゲノビスイミダゾール類、ハロゲノトリアジン類等が挙げられる。また、これらの光重合開始剤に対する光重合増感剤としては、アントラセン、フェノチアジン、ペリレン化合物が知られている。特に、4-アルコキシ-1-ナフトール（特許文献1）、9,10-ジアルコキシアントラセン（特許文献2）、1,4-ジエトキシナフタレン（特許文献3）等が好適である。

【0003】

しかしながら、これらの光重合開始剤及び光重合増感剤は、低分子量であることから、光照射した時に、光重合開始剤及び光重合増感剤またはこれらの分解生成物が昇華又は揮散する等の問題がある。特に、光重合増感剤は、硬化後も低分子量のまま硬化物中に残存するため、硬化物からの昇華、飛散が問題となっている。耐昇華性が改善された光重合増感剤として、ナフタレン骨格とアクリル基との間をエチレングリコール基で結合したナフタレンジエーテル化合物が報告されている（特許文献4）が、さらに耐昇華性の改善が求められている。

【0004】

また、従来の光重合性化合物と光重合開始剤とを含む光重合性組成物をフィルム上に塗布して光硬化させた場合、光硬化物のフィルム等の基材への密着性が低く、光硬化物がフィルムから剥離してしまう場合があるため、フィルム等の基材への密着性の改善が求められている。

【0005】

【特許文献1】特開平11-263804号公報

【特許文献2】特開平11-279212号公報

【特許文献3】特開2007-126612号公報

【特許文献4】特開2008-24694号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記のような従来技術の問題点に鑑みて、光重合において有用な組成物、すなわち耐昇華性に優れた光重合増感剤や基材への密着性に優れた光重合性組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、本発明の1,4-ナフタレンジエーテル化合物が耐昇華性を有する光重合増感剤として有用であるだけでなく、当該1,4-ナフタレンジエーテル化合物をラジカル重合させた重合物の基材への密着性が優れていることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

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

【0009】

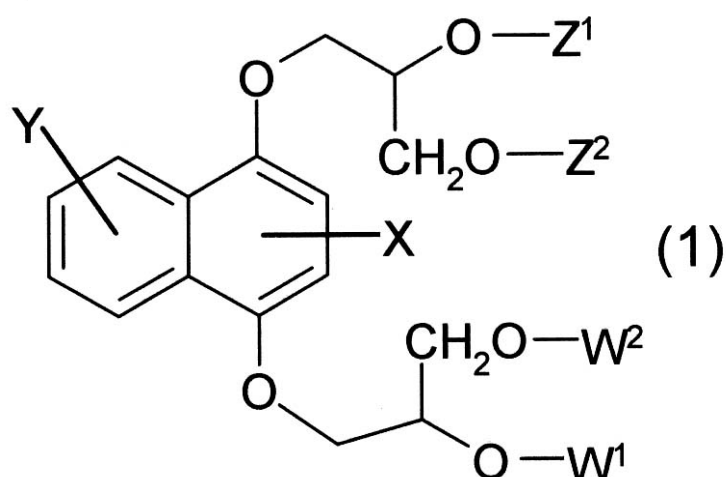
10

20

30

40

【化 1】



10

【0010】

(一般式(1)において、 W^1 及び W^2 はそのいずれか一方が水素原子を示し、他方は(メタ)アクリロイル基を示し、 Z^1 及び Z^2 はそのいずれか一方が水素原子を示し、他方は(メタ)アクリロイル基を示し、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。)

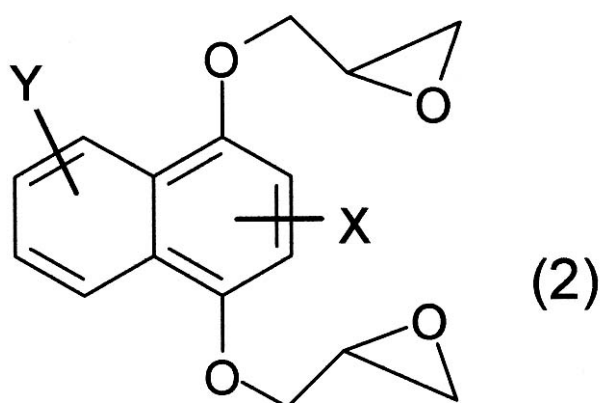
20

【0011】

本発明の第2の要旨は、下記一般式(2)で示される1,4-ジグリシジルエーテル化合物と、アクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることを特徴とする、前記一般式(1)で示される1,4-ナフタレンジエーテル化合物の製造方法に存する。

【0012】

【化 2】



30

【0013】

(一般式(2)において、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。)

【0014】

本発明の第3の要旨は、下記一般式(3)で示される1,4-ジヒドロキシナフタレン化合物と、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとを反応させることを特徴とする、前記一般式(1)で示される1,4-ナフタレンジエーテル化合物の製造方

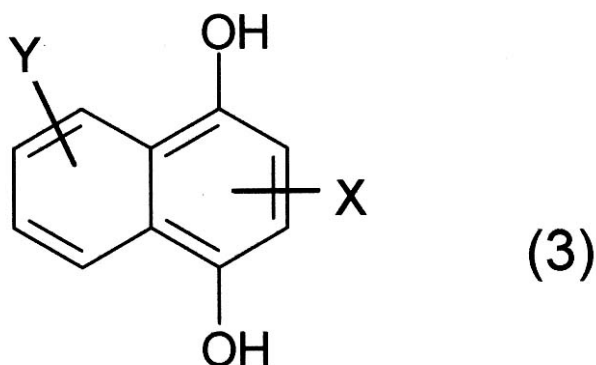
40

50

法に存する。

【0015】

【化3】



10

【0016】

(一般式(3)において、X及びYは同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。)

【0017】

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

20

【0018】

本発明の第5の要旨は、前記光重合増感剤と光重合開始剤を含有する光重合開始剤組成物に存する。

【0019】

本発明の第6の要旨は、前記光重合開始剤がオニウム塩である光重合開始剤組成物に存する。

【0020】

本発明の第7の要旨は、前記光重合開始剤組成物と、カチオン重合性化合物及び／又はラジカル重合性化合物とを含有する光重合性組成物に存する。

30

【0021】

本発明の第8の要旨は、光重合開始剤及びラジカル重合性化合物として前記一般式(1)で示される1,4-ナフタレンジエーテル化合物を含有する光重合性組成物に存する。

【0022】

本発明の第9の要旨は、前記第7又は8の要旨に記載の光重合性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させることを特徴とする硬化方法に存する。

【0023】

本発明の第10の要旨は、前記第7又は8の要旨に記載の光重合性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させた硬化物に存する。

40

【0024】

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

【発明の効果】

【0025】

本発明により、新規な1,4-ナフタレンジエーテル化合物およびその工業的に有利な製造方法を提供することができる。この新規な1,4-ナフタレンジエーテル化合物は、光重合に対する増感作用を有し、このものを光重合増感剤として用いた重合物を加熱処理しても当該1,4-ナフタレンジエーテル化合物の昇華が認められないことから、耐昇華性に優れた光重合増感剤として有用である。また、この新規な1,4-ナフタレンジエーテ

50

ル化合物を基材上でラジカル重合させた重合物が基材への密着性に優れていることから、基材への密着性に優れた重合物用の重合性化合物として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

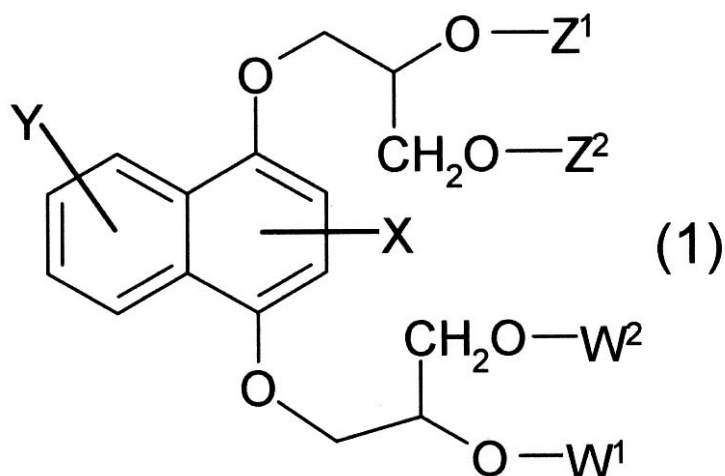
【0026】

<1, 4-ナフタレンジエーテル化合物>

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

【0027】

【化4】



10

20

【0028】

一般式(1)において、 W^1 及び W^2 はそのいずれか一方が水素原子を示し、他方は(メタ)アクリロイル基を示し、 Z^1 及び Z^2 はそのいずれか一方が水素原子を示し、他方は(メタ)アクリロイル基を示し、 X 及び Y は同一であっても異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基のいずれかを示す。

30

【0029】

一般式(1)において、 X または Y で表わされるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基及び t -ブチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、 o -トリルオキシ基、 m -トリルオキシ基、 p -トリルオキシ基及びナフチルオキシ基等が挙げられる。アリールチオ基としては、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基等が挙げられる。

【0030】

一般式(1)において、 X 及び Y が水素原子の場合では、 W^1 、 W^2 、 Z^1 及び Z^2 で表される(メタ)アクリロイル基が、アクリロイル基である場合は、その置換基の組み合わせにより三種類の構造異性体が存在する。すなわち、1, 4-ジ(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、1-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、1, 4-ジ(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレンである。また、 W^1 、 W^2 、 Z^1 及び Z^2 で表される(メタ)アクリロイル基が、メタクリロイル基である場合は、同様に三種類の構造異性体が存在する。すなわち、1, 4-ジ(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、1-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-メタクリロイルオキシ-3

40

50

ーヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、1, 4-ジ(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレンである。また、 W^1 、 W^2 、 Z^1 及び Z^2 であらわされる(メタ)アクリロイル基において、 W^1 および W^2 と Z^1 および Z^2 で異なる場合、すなわち、どちらか一方がアクリロイル基であり、他方がメタクリロイル基である場合は、四種類の構造異性体が存在する。1-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、1-(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、1-(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、1-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレンである。

10

【0031】

また、一般式(1)において、Xがアルキル基の場合の例として、2-メチル-1, 4-ジ(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-メチル-1, 4-ジ(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-メチル-1-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-メチル-1, 4-ジ(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-メチル-1, 4-ジ(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-メチル-1-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレンなどが挙げられる。

20

【0032】

そして、Xがアルコキシ基の場合の例として、2-メトキシ-1, 4-ジ(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-メトキシ-1, 4-ジ(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-メトキシ-1-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-メトキシ-1, 4-ジ(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-メトキシ-1, 4-ジ(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-メトキシ-1-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレンなどが挙げられる。

30

【0033】

そしてまた、Xがアリールオキシ基の場合の例として、2-フェノキシ-1, 4-ジ(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-フェノキシ-1, 4-ジ(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-フェノキシ-1-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-フェノキシ-1, 4-ジ(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-フェノキシ-1, 4-ジ(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-フェノキシ-1-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレンなどが挙げられる。

40

【0034】

そして、Xがハロゲン原子の場合の例として、2-クロロ-1, 4-ジ(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-クロロ-1, 4-ジ(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-クロロ-1-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-クロロ-1, 4-ジ(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-クロロ-1, 4-ジ(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン、2-クロロ-1-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒド

50

ロキシプロボキシ)ナフタレンなどが挙げられる。

【0035】

そしてまた、Xがアリールチオ基の場合の例として、2-フェニルチオ-1, 4-ジ(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロボキシ)ナフタレン、2-フェニルチオ-1, 4-ジ(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロボキシ)ナフタレン、2-フェニルチオ-1-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロボキシ)-4-(2-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロボキシ)ナフタレン、2-フェニルチオ-1, 4-ジ(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロボキシ)ナフタレン、2-フェニルチオ-1, 4-ジ(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロボキシ)ナフタレン、2-フェニルチオ-1-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロボキシ)-4-(2-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシプロボキシ)ナフタレン等が挙げられる。

10

【0036】

また、一般式(1)において、Yが水素原子以外のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基である場合も、上記Xの場合と同様に、例示された置換基で置換された化合物を用いることができる。たとえば、6, 7-ジメチル-1, 4-ジ(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロボキシ)ナフタレンなどが例示される。

【0037】

本発明の1, 4-ナフタレンジエーテル化合物は、その(メタ)アクリロイルオキシ基を含む1, 4-ナフタレンジエーテル骨格が耐昇華性に優れているうえ、ナフタレン環と(メタ)アクリロイルオキシ基をつなぐ結合に、ヒドロキシ基を有するプロピル基を用いることにより、当該1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を光重合増感剤として含む光重合性組成物を硬化した硬化物中においてさらに耐昇華性が高くなること、そしてさらに、当該1, 4-ナフタレンジエーテル化合物をラジカル重合性化合物として用いた光重合性化合物の場合は、基材への密着性が優れた硬化物となることを見出したものである。

20

【0038】

<1, 4-ナフタレンジエーテル化合物の製造方法>

本発明の1, 4-ナフタレンジエーテル化合物は、二種類の製造方法がある。1つは、原料に1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物を使用し、グリシジル化して1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物とし、次いで該1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることにより、1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を得る二段階製造法である。もう1つは、原料は同様に1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物を使用し、該1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物をグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートと反応させることにより、1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を得る一段階製造法である。

30

【0039】

まず、二段階製造法について説明する。本発明の二段階で1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を製造する方法は、1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物をグリシジル化して1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物を得る第一反応と、当該1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させる第二反応とからなる。

40

【0040】

第一反応について説明する。1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物は塩基性化合物の存在下、1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物をエピハロヒドリンによりグリシジル化することにより得ることができる。

【0041】

1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物の具体例としては次の化合物が挙げられる。すなわち、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、2-メチル-1, 4-ジヒドロキシナフタレン等、2-メトキシ-1, 4-ジヒドロキシナフタレン、2-フェノキシ-1, 4-ジヒド

50

ロキシナフタレン、2-クロロ-1,4-ジヒドロキシナフタレン、2-フェニルチオ-1,4-ジヒドロキシナフタレンなどが挙げられる。

【0042】

第一反応は公知の方法、例えば英国特許GB1307903あるいはBioorganic & Medicinal Chemistry, vol 5, No 8, p1469 (1967)に記載の方法で合成することができる。

【0043】

使用できるエピハロヒドリン化合物としては、エピクロロヒドリン又はエピブロモヒドリン等が挙げられる。これらのうち、入手が容易なことから、エピクロロヒドリンを使用することが好ましい。エピハロヒドリンの使用量は、1,4-ジヒドロキシナフタレン化合物1モルに対して2～10モル倍の範囲で使用する。

10

【0044】

第一反応において、塩基性化合物を脱ハロゲン化水素剤として使用する。使用できる塩基性化合物としては、例えば、トリエチルアミンのような有機塩基、水酸化ナトリウムのような無機塩基などが挙げられる。

【0045】

次に第一反応の反応条件について説明する。第一反応の反応温度は通常は用いる溶媒あるいはエピハロヒドリンの沸点以下で行う。例えば、第一反応において、エピクロロヒドリンを使用した場合は、10～100℃の範囲である。上述の脱ハロゲン化水素剤として無機塩基の水溶液を添加する場合は、急激な反応を防ぐため、当該無機塩基の水溶液を徐々に滴下することが好ましい。

20

【0046】

第一反応では必要に応じて反応容器内部を不活性ガスで置換することが好ましい。第一反応終了後、塩基性化合物や副生塩を水洗除去及び／又は濾別する。次いで、溶媒及び未反応のエピハロヒドリンを減圧留去して除去することにより、1,4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物を得ることができる。第一反応で得た1,4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物を次の第二反応に供する。

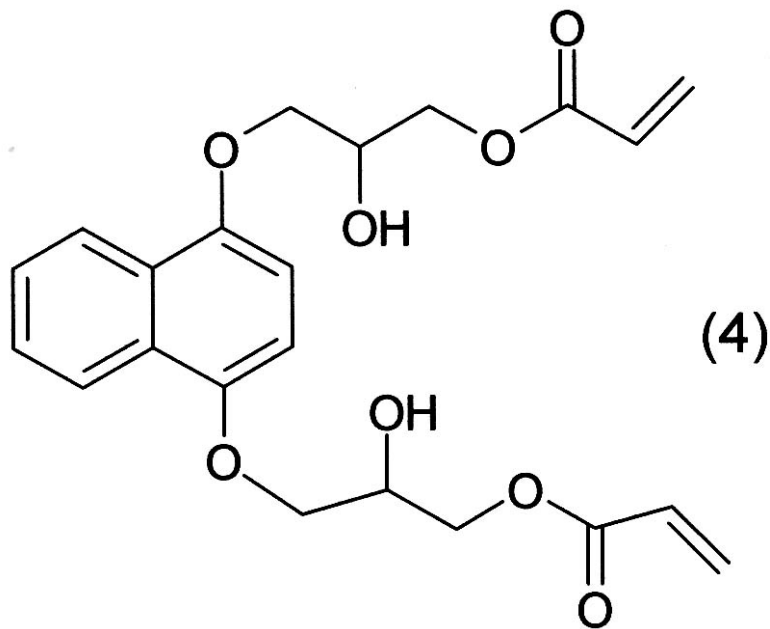
【0047】

次に第二反応について説明する。第二反応では、第一反応で得た1,4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物と、アクリル酸またはメタクリル酸とを溶媒中で触媒の存在下、溶媒中で付加させる。第二反応は、アクリル酸またはメタクリル酸が1,4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物のグリシジル基の炭素-酸素結合の開環付加の仕方により、三種類の構造異性体が混合物として得られる。1,4-ジヒドロキシナフタレンを出発原料とし、第二反応でアクリル酸を用いた場合は、下記一般式(4)、(5)及び(6)に示される三種類の構造異性体が得られる。

30

【0048】

【化 5】



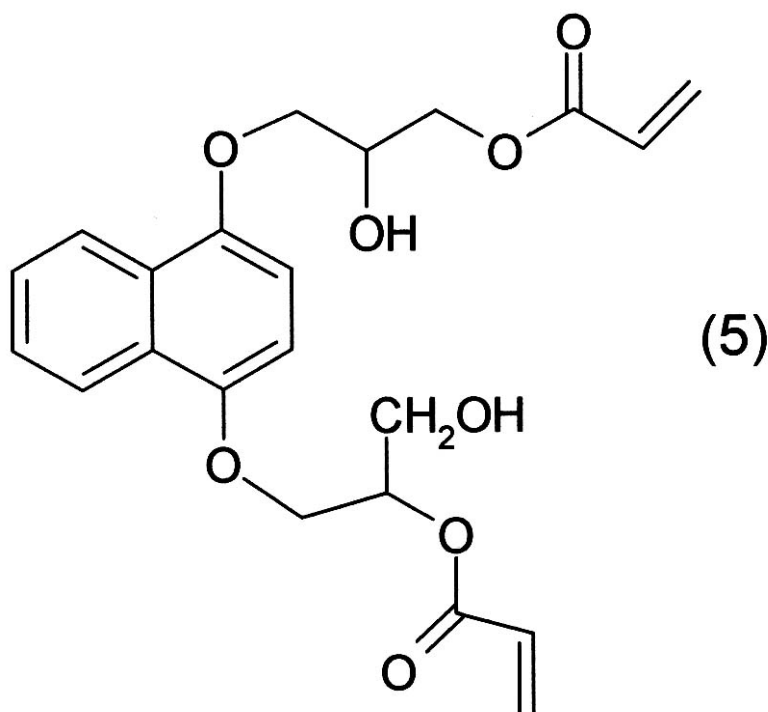
(4)

10

【 0 0 4 9 】

20

【化 6】



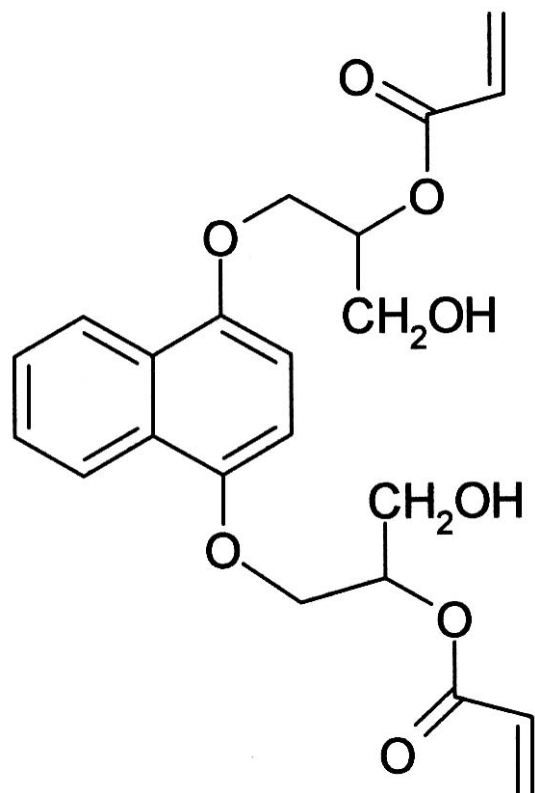
(5)

30

40

【 0 0 5 0 】

【化 7】



10

20

【0051】

第二反応において、1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物に対するアクリル酸またはメタクリル酸の使用量は、2～10モル倍、好ましくは2.5～6モル倍である。アクリル酸またはメタクリル酸の使用量が2モル倍未満だと未反応の1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物が残ってしまい、一方、10モル倍を超えるとアクリル酸またはメタクリル酸の共重合物が生成し、目的物の純度が低下し、好ましくない。

30

【0052】

使用する溶媒としては、1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物およびアクリル酸またはメタクリル酸と反応しないものであればよく、例えばベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、エチルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、クロロベンゼン、*o*-クロロベンゼン、メチルナフタレン、クロロナフタレン等の芳香族系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒が挙げられる。溶媒の使用量は、1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物を溶解し得る程度の量を使用すればよい。

40

【0053】

第二反応において、特に限定されないが、通常は触媒を使用することが好ましい。触媒の具体例としては、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリブチルアミン、ジメチルラウリルアミン、トリプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、 α -メチルベンジルジメチルアミン等の三級アミン類；テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリメチルドデシルアンモニウムクロライド、トリメチルアンモニウムクロライド、トリエチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム類；1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール

50

、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチル-1-ピニルイミダゾール、2-エチル-5-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、ピリジン塩酸塩、ビニルピリジン、p-ジメチルアミノピリジン、γ-ピコリン等のピリジン類；トリフェニルホスフィン、トリ（2-メチルフェニル）ホスフィン、トリ（3-メチルフェニル）ホスフィン、トリ（4-メチルフェニル）ホスフィン等のホスフィン類；トリフェニルメチルホスホニウムヨード、トリフェニルメチルホスホニウムブロマイド、トリメチルフェニルホスホニウムブロマイド、トリメチルベンジルホスホニウムブロマイド、トリブチルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩；トリフェニルスルホニウムクロライド、トリメチルスルホニウムクロライド、ジメチルフェニルスルホニウムクロライド等のスルホニウム塩等が挙げられる。これらのうち、四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩が好ましく、具体的にはテトラブチルアンモニウムブロマイドまたはテトラブチルホスホニウムブロマイドが好ましい。このような触媒は単独で使用しても二種類以上を併用してもよい。

10

【0054】

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

【0055】

当該反応において、アクリル酸若しくはメタクリル酸又は1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物が重合することを防止するために重合禁止剤を存在させてもよい。重合禁止剤としては、4-メトキシフェノール、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルなどが用いられる。重合禁止剤の添加量としては、アクリル酸又はメタクリル酸に対して0.01～5重量%添加するのが好ましい。

20

【0056】

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

【0057】

また、反応容器内に分子状酸素が存在すると、反応液が着色し、生成物の色調を悪化させるため、反応容器内部は不活性ガスで置換することが好ましい。使用できる不活性ガスとしては、例えば窒素、アルゴン等である。

30

【0058】

次に一段階製造法について説明する。一段階製造法は、1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物と、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとを反応させることにより、一段階で1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を得る方法である。原料として使用する1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物としては、二段階製造法における1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物のグリシジル化（第一反応）に供した化合物と同様である。

40

【0059】

グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートは、1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物1モルに対して2～10モル倍、好ましくは2.5～6モル倍である。グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートの使用量が2モル倍未満だと未反応の1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物が残ってしまい、一方、10モル倍を超えるとグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートの共重合物が生成し、目的物の純度が低下し、好ましくない。

【0060】

1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物と、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとの反応により1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を製造する方法におい

50

て、必要に応じて触媒を使用する。使用できる触媒としては、三級アミン類、四級アンモニウム類、イミダゾール類、ホスフィン類、ホスホニウム塩、スルホニウム塩等であり、1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン化合物とアクリル酸またはメタクリル酸との反応で使用する触媒と同様の化合物を使用することができる。

【0061】

触媒の使用量は、1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物1モルに対して0.005～0.5モルであり、好ましくは0.01～0.3モルである。0.005モル未満だとエーテル化反応が不十分で未反応の1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物が残ってしまい、一方0.5モルを超えるとコストがかかり好ましくない。

【0062】

1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物と、グリシジルアクリレートまたはグリシジلمタクリレートとの反応により1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を製造する方法において、使用する溶媒としては、グリシジルアクリレートまたはグリシジلمタクリレートと反応しないものであればよく、例えばベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、エチルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、クロロベンゼン、*o*-クロロベンゼン、メチルナフタレン、クロロナフタレン等の芳香族系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒が挙げられる。溶媒の使用量は、1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物を溶解し得る程度の量を使用すればよい。

【0063】

1, 4-ジヒドロキシナフタレン化合物と、グリシジルアクリレートまたはグリシジلمタクリレートとの反応温度は50～150℃の範囲、好ましくは70～120℃の範囲で行う。反応温度が50℃未満だと反応に時間がかかりすぎ、一方反応温度が150℃を超えるとグリシジルアクリレートまたはグリシジلمタクリレートが重合して目的物の純度及び収率が低下するため好ましくない。

【0064】

また、反応容器内に分子状酸素が存在すると、反応液が着色し、生成物の色調を悪化させるため、反応容器内部は不活性ガスで置換することが好ましい。使用できる不活性ガスとしては、例えば窒素、アルゴン等である。

【0065】

当該反応において、グリシジルアクリレート若しくはグリシジلمタクリレート又は反応生成物が重合することを防止するために重合禁止剤を存在させてもよい。重合禁止剤としては、4-メトキシフェノール、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルなどが用いられる。重合禁止剤の添加量としては、グリシジルアクリレート又はグリシジلمタクリレートに対して0.01～5重量%添加するのが好ましい。

【0066】

上記の二段階製造法及び一段階製造法により製造することができる本発明の前記一般式(1)で示される1, 4-ナフタレンジエーテル化合物は、反応条件にもよるが通常は3種類の構造異性体の混合物として得られる。これらの構造異性体は混合物のまま、光重合増感剤として使用でき、またラジカル重合性化合物として使用することができる。また、これらの構造異性体を分離精製して単独の化合物として、光重合増感剤として、またはラジカル重合性化合物として使用することもできる。

【0067】

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

10

20

30

40

50

【0068】

当該1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を光重合増感剤として用いた場合、当該1, 4-ナフタレンジエーテル化合物が高い耐昇華性を有する理由は明確ではないが、その構造中に存在する(メタ)アクリロイルオキシ基及びヒドロキシ基を有するプロピル基によって、光重合性組成物の硬化物中において当該硬化物との相溶性が向上すること、並びに当該1, 4-ナフタレンジエーテル化合物が(メタ)アクリロイルオキシ基を有することからそのものも光重合性を有し、光重合増感剤として添加した当該1, 4-ナフタレンジエーテル化合物の一部あるいはそのすべてが重合し、硬化物中に取り込まれることから耐昇華性に優れるのではないかと推測している。

【0069】

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

【0070】

当該1, 4-ナフタレンジエーテル化合物をラジカル重合性化合物として用いる光重合性組成物においては、当該1, 4-ナフタレンジエーテル化合物が光重合増感機能も有しているため、他の光重合増感剤を用いなくても速やかに重合させることが可能であるが、用いる光重合開始剤の種類や量によって、またさらに重合速度を速めるために、通常使用されている光重合増感剤を併用しても良い。

【0071】

<光重合開始剤組成物>

本発明の光重合開始剤組成物は、光重合増感剤として前記一般式(1)で示される1, 4-ナフタレンジエーテル化合物と光重合開始剤を含有する。光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン類；アセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4, 4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイドなどのホスフィンオキサイド類、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス-(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなどのハロゲン化炭化水素誘導体、2, 2'-ビス(オクロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールなどのヘキサアリールビイミダゾール類等が挙げられる。有機合成化学協会誌66, 458(2008)等公知文献に紹介されている光重合開始剤も用いることができる。具体的には、市場より、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティケミカルズ社製イルガキュア184、イルガキュアはチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社の登録商標)、(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルフォリニル)-1-プロパノン)(イルガキュア907)、またビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-ジフェニル-ホスフィンオキサイド(イルガキュア819)等のアシルホスフィンオキサイド化合物；ビス(η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(イルガキュア784)、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェ

10

20

30

40

50

ニルホスフィンオキサイド（BASF社製ルシリンTPO、ルシリンはBASF社の登録商標）、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャリティケミカルズ社製DAROCUR TRO）、等のチタノセン化合物；6, 12-ビス（トリメチルシリルオキシ）-1, 11-ナフタセンキノンのナフタセンキノン化合物等を容易に入手出来る。

【0072】

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

【0073】

ヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

10

20

【0074】

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

30

【0075】

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

40

【0076】

これらの光重合開始剤は、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

【0077】

これらの光重合開始剤の中でも、ハロゲン化炭化水素誘導体、ヘキサアリアルビイミダゾール類及びオニウム塩が、本発明の1, 4-ナフタレンジエーテル化合物の増感効果が大きいので好ましく、中でも、オニウム塩が特に好ましい。オニウム塩の中ではヨードニウム塩は入手が容易なことから好ましく、特に4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニ

50

ルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア250）が好ましい。

【0078】

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

【0079】

本発明の一般式（1）で示される光重合増感剤の光重合開始剤組成物中における使用量は、特に限定されないが光重合開始剤100重量部に対して通常5～100重量部の範囲であり、好ましくは10～50重量部の範囲である。光重合増感剤の使用量が5重量部未満では光重合性化合物を光重合させるのに時間がかかりすぎてしまい、一方、100重量部を超えて使用しても添加に見合う効果は得られない。

【0080】

<1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を光重合増感剤として用いた光重合開始剤組成物を含有する光重合性組成物>

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

【0081】

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

【0082】

ラジカル重合性化合物としては、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、ポリオールアクリレート、ポリエーテルアクリレート、シリコーン樹脂アクリレート、イミドアクリレート等、又はこれらのオリゴマーが挙げられる。これらのラジカル重合性化合物又はこれらのオリゴマーは単独でも二種以上の混合物であってもよい。

【0083】

これらのカチオン重合性化合物及び／又はラジカル重合性化合物100重量部に対する光重合開始剤組成物の使用量は、0.02～10重量部の範囲であり、好ましくは0.1～4重量部である。0.02重量部未満だと光重合性組成物を光重合させるのに時間がかかってしまい、一方10重量部を超えて使用しても添加に見合う効果は得られない。なお、光重合開始剤組成物の組成は前述の通りである。

10

20

30

40

50

【0084】

＜1，4－ナフタレンジエーテル化合物をラジカル重合性化合物とした光重合性組成物＞一方、1，4－ナフタレンジエーテル化合物をラジカル重合性化合物として用いる場合は、1，4－ナフタレンジエーテル化合物、光重合開始剤、及び必要に応じて1，4－ナフタレンジエーテル化合物以外のラジカル重合性化合物により光重合性組成物を調製することができる。

【0085】

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

10

【0086】

当該光重合性組成物において、1，4－ナフタレンジエーテル化合物をラジカル重合性化合物として単独で用いることもできるが、1，4－ナフタレンジエーテル化合物以外のラジカル重合性化合物との混合物として用いることもできる。基材との密着性を高める効果を得るためには、基材にもよるが、当該1，4－ナフタレンジエーテル化合物を1，4－ナフタレンジエーテル化合物と1，4－ナフタレンジエーテル化合物以外のラジカル重合性化合物の総量の100重量部に対して30重量部以上、さらに好ましくは50重量部以上用いることが好ましい。

【0087】

1，4－ナフタレンジエーテル化合物以外のラジカル重合性化合物としては、前述の1，4－ナフタレンジエーテル化合物を光重合増感剤とした光重合開始剤組成物を含有する光重合性組成物の調製のところで挙げたラジカル重合性化合物を用いることができる。

20

【0088】

特に、ラジカル重合性基を二つ以上有する化合物（多官能ラジカル重合性化合物）が好ましい。多官能ラジカル重合性化合物は、一般にラジカル重合速度が速く、ラジカル重合により架橋を生成するため、生成する硬化物の耐熱性や化学的および物理的耐久性が向上するので好ましい。

【0089】

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

30

40

【0090】

また、用いることのできる光重合開始剤としてはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン類；アセトフェノン、2，2－ジエトキシ－2－フェニルアセトフェノン、1，1－ジクロロアセトフェノン、2－ヒドロキシ－2－メチル－フェニルプロパン－1－オン、ジエトキシアセトフェノン、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケ

50

トン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイドなどのホスフィンオキサイド類、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどのハロゲン化炭化水素誘導体、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾールなどのヘキサアリアルビイミダゾール類等が挙げられる。有機合成化学協会誌66,458(2008)等公知文献に紹介されている光重合開始剤も用いることができる。具体的には、市場より、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティケミカルズ社製イルガキュア184)、(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルフォリニル)-1-プロパノン)(イルガキュア907)、またビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ジフェニル-ホスフィンオキサイド(イルガキュア819)等のアシルホスフィンオキサイド化合物；ビス(η 5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(イルガキュア784)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド(BASF社製ルシリンTPO)、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャリティケミカルズ社製DAROCURTRO)、等のチタノセン化合物；6,12-ビス(トリメチルシリルオキシ)-1,11-ナフタセンキノン等のナフタセンキノン化合物等を容易に入手出来る。また、オニウム塩を用いることもできる。オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

10

20

30

40

50

【0091】

1,4-ナフタレンジエーテル化合物をラジカル重合性化合物とした光重合性組成物における光重合開始剤の使用量は、1,4-ナフタレンジエーテル化合物をラジカル重合性化合物として単独で用いる場合は、1,4-ナフタレンジエーテル化合物100重量部に対して、1,4-ナフタレンジエーテル化合物以外のラジカル重合性化合物を混合して用いる場合は、1,4-ナフタレンジエーテル化合物と1,4-ナフタレンジエーテル化合物以外のラジカル重合性化合物の総量100重量部に対して、0.01~5重量部の範囲、好ましくは0.05~2重量部である。0.01重量部未満だと重合速度が遅く、効率が悪く、一方5重量部を超えて使用しても添加に見合う効果は得られない。

【0092】

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

【0093】

<光重合性組成物の硬化方法とその硬化物>

本発明の光重合性組成物はフィルム状やシート状に成形して硬化させたり、塊状で硬化させることもできる。例えば、フィルム状に硬化させる場合では、ポリエステル基材上にバーコーターを使用して光重合性組成物を塗布した後、活性エネルギー線を照射して硬化させる。活性エネルギー線としては、紫外線又は可視光線が好ましい。光源としては、300~400nmの波長範囲の紫外線を照射できるものであればよく、例えばメタルハライドランプ、キセノンランプ、紫外線LED、青色LED、白色LED、フュージョン社製のDランプ、Vランプ等を使用することができる。また、太陽光を使用することもでき

る。特に300～400nmの波長範囲の紫外線を高い出力で照射できる高圧水銀ランプが好ましい。

【0094】

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

【0095】

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

10

【0096】

以下に、実施例により本発明の具体的態様をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

【実施例】

【0097】

生成物の確認は下記の機器による測定により行った。

（1）融点：ゲレンキャンプ社製の融点測定装置、型式MFB-595（JIS K0064に準拠）

20

（2）核磁気共鳴装置（NMR）：日本電子社製、型式GSX FT NMR Spectrometer

（3）赤外線（IR）分光光度計：日本分光社製、型式IR-810

（4）Massスペクトル：島津製作所社製、質量分析計、型式GCMS-QP500

【0098】

（実施例1）＜1，4-ジグリシジルオキシナフタレンの合成＞

窒素雰囲気下、冷却管、温度計を備えた反応器に1，4-ジヒドロキシナフタレン40.0g（250ミリモル）を加えた後、エピクロロヒドリン138.8g（1500ミリモル）、メタノール35.2gを加えて攪拌した。反応器を50℃まで加熱し、40重量%水酸化ナトリウム水溶液75gを1時間かけて滴下した。このとき反応器内の温度は60℃を越えないようにコントロールした。さらに1時間攪拌後、室温（20℃）まで冷却し、酢酸エチル100ml、水30mlを加えて攪拌後、静置して2層に分離させ、水層を抜き出してさらに水30mlで有機層を洗浄した。有機層の酢酸エチル及び未反応のエピクロロヒドリンを減圧留去して黒褐色液体63.1gを得た。この黒褐色液体にアセトン250mlを加えて攪拌し、還流させながら溶解させ、これに水40mlを加えた後、反応溶液を20℃まで冷却した。すると、結晶が析出したので、これを濾過、乾燥し、白色の結晶27.6g（96.3ミリモル）を得た。この結晶の高速液体クロマトグラフィによる純度は94.4%で、単離収率は36.4モル%であった。

30

【0099】

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

40

【0100】

（1）

融点：110-111℃

（2）¹H-NMR（CDCl₃，ppm）：δ=2.84（dd，2H），2.98（dd，2H），3.48（m，2H），4.10（dd，2H），4.35（dd，2H），6.70（s，2H），7.54（m，2H），8.26（m，2H）。

（3）IR（KBr，cm⁻¹）：3060，2994，2910，1620，1586，1460，1440，1380，1290，1232，1090，1070，1016，902，854，800，760。

50

(4) Mass スペクトル: (EI-MS) $m/z = 275$ (M^+).

【0101】

(実施例2) <1, 4-ジグリシジルオキシナフタレンとメタクリル酸との反応>

窒素気流下、攪拌機、温度計を備えた300ml三つ口フラスコに実施例1で合成した1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン10g (36.5ミリモル)、メタクリル酸12.65g (146.9ミリモル)、触媒としてテトラブチルアンモニウムブロマイド590mg、重合禁止剤として4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (以下、TEMPOと略す) 4mgを入れ、溶媒としてメチルイソブチルケトン30mlを加えた。この混合液を100℃まで加熱して、100℃で4時間攪拌した。その後、反応液を20℃まで冷却し、反応液に酢酸エチル30mlを添加し反応物を酢酸エチルで抽出し、有機層 (酢酸エチル層) を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlで3回洗浄し、過剰のメタクリル酸を除去した。次いで、有機層を水30mlで1回洗浄した後、有機層をロータリーエバポレーターで留去し、褐色の液体15.1gを得た。

10

【0102】

この液体を高速液体クロマトグラフィで純度を分析したところ、三本のメインピークがあり、三種の化合物の混合物であることが判明した。その三種の化合物をA1、B1、C1と仮に称する。

【0103】

この褐色の液体を分析した結果、この三種の化合物はそれぞれ異性体であり、これら異性体の合計純度は93.8%であり、異性体の組成は、化合物A1が5.9%、化合物B1が35.3%、化合物C1が58.8%であった。

20

【0104】

また、上記の褐色の液体を薄層クロマト板 (展開液の容積比 ヘキサン: 酢酸エチル = 1: 1) で分離精製したところ、三つのUV発色帯に分離した。原点からもっとも遠い発色帯の化合物は、化合物C1であり、 $^1\text{H-NMR}$ にて構造解析した結果、1, 4-ジ (2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレンであることがわかった。真ん中の発色帯の化合物は、化合物B1であり、 $^1\text{H-NMR}$ にて構造解析した結果、1- (2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ) -4- (3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレンであることがわかった。原点に近い発色帯の化合物は、化合物A1であり、この化合物については、Mass スペクトルの親ピークがB1、C1と同一であることから、前記化合物C1及びB1との異性体の関係にあることが推測され、1, 4-ジ (3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレンであると判断した。

30

【0105】

化合物B1、化合物C1の物性値は以下の通りである。

【0106】

化合物B1: 1- (2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ) -4- (3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン

(1) 外観: 無色透明液体

(2) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta = 1.97$ (s, 6H), 2.75 (d, 1H), 4.03 (t, 2H), 4.18 (d, 2H), 4.32 (d, 2H), 4.39 - 4.53 (m, 3H), 5.38 - 5.48 (m, 1H), 5.61 (d, 2H), 6.20 (d, 2H), 6.71 (s, 2H), 7.46 - 7.59 (m, 2H), 8.12 - 8.23 (m, 2H).

40

(3) IR (KBr, cm^{-1}): 3500, 2960, 2940, 1720, 1635, 1600, 1560, 1390, 1280, 1160, 1100, 818, 780.

(4) Mass スペクトル: (EI-MS) $m/z = 444$ (M^+).

【0107】

化合物C1: 1, 4-ジ (2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン

50

(1) 外観：淡黄色液体

(2) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : $\delta = 1.95$ (s, 6H), 2.77 (d, 2H), 4.19 (d, 4H), $4.35-4.53$ (m, 6H), 5.62 (d, 2H), 6.17 (s, 2H), 6.70 (s, 2H), $7.47-7.58$ (m, 2H), $8.12-8.24$ (m, 2H).

(3) IR (KBr, cm^{-1}) : 3460, 2960, 2940, 1720, 1640, 1600, 1460, 1410, 1390, 1240, 1160, 1090, 818, 770.

(4) Mass スペクトル : (EI-MS) $m/z = 444$ (M^+).

【0108】

化合物 A1、B1 及び C1 の異性体混合物の物性と化合物 A1 の同定は以下の通りである。

(1) 外観：褐色液体

(2) Mass スペクトル；薄層クロマト板で分離、分取した上記 2 種の異性体に相当する 2 本のピークはともに M^+ として 444 を示したが、少量の異性体、1, 4-ジ(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンと推測していた残り 1 本のピーク A1 も同じ M^+ を示し、この推測が正しいことを確認した。

なお、混合物の $^1\text{H-NMR}$ および IR スペクトルはこれら異性体の混合物として矛盾しない結果であった。

【0109】

(実施例 3) < 1, 4-ジヒドロキシナフタレンとグリシジルメタクリレートとの反応 > 窒素気流下、攪拌機、温度計を備えた 100 ml 三つ口フラスコに 1, 4-ジヒドロキシナフタレン 1.0 g (6.3 ミリモル)、グリシジルメタクリレート 3.6 g (25.4 ミリモル)、触媒としてテトラブチルホスホニウムブロマイド 100 mg、溶媒としてメチルイソブチルケトン 8 ml を加えた。この混合液を 95℃まで加熱して、95℃で 3 時間攪拌した。その後、反応液を 20℃まで冷却し、反応液に酢酸エチル 10 ml を添加し反応物を酢酸エチルで抽出し、有機層（酢酸エチル層）を水 20 ml で 1 回洗浄した後、有機層をロータリーエバポレーターで留去し、褐色液体を得た。その後、この褐色液体にヘキサン 50 ml を加え、過剰のグリシジルメタクリレートを除去し、褐色の油状物を 2.6 g (5.9 ミリモル) 得た。

【0110】

この液体を高速液体クロマトグラフィで純度を分析したところ、三本のメインピークがあり、三種の化合物の混合物であることが判明した。その三種の化合物を A2、B2、C2 と仮に称する。これら異性体の合計純度は 67.0% であり、異性体の組成は、化合物 A2 が 2.0%、化合物 B2 が 22.1%、化合物 C2 が 75.9% であった。

【0111】

実施例 2 と同様に薄層クロマト板で分離精製した後、化合物 A2、B2 及び C2 の同定を行った。その結果、化合物 A2 は実施例 2 の A1 と同一の 1, 4-ジ(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、化合物 B2 は実施例 2 の B1 と同一の 1-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)-4-(3-ヒドロキシ-2-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン、化合物 C2 は実施例 2 の C1 と同一の 1, 4-ジ(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンであることがわかった。

【0112】

(実施例 4) < 1, 4-ジグリシジルオキシナフタレンとアクリル酸との反応 > 窒素気流下、攪拌機、温度計を備えた 200 ml 三つ口フラスコに、実施例 1 で合成した 1, 4-ジグリシジルオキシナフタレン 5.0 g (18.2 ミリモル)、アクリル酸 5.3 g (73.6 ミリモル)、触媒としてテトラブチルホスホニウムブロマイド 590 mg、重合禁止剤として TEMPO 2 mg を入れ、溶媒としてメチルイソブチルケトン 15 ml を加えた。この混合液を 100℃まで加熱して、100℃で 4 時間攪拌した。その後、

10

20

30

40

50

反応液を20℃まで冷却し、反応液に酢酸エチル20mlを添加し反応物を酢酸エチルで抽出し、有機層（酢酸エチル層）を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlで3回洗浄し、過剰のアクリル酸を除去した。次いで、水20mlで1回洗浄した後、有機層をロータリーエバポレーターで留去し、淡黄色液体7.4gを得た。

【0113】

この淡黄色液体を高速液体クロマトグラフィで純度を分析したところ、三本のメインピークがあり、三種の化合物の混合物であることが判明した。その三種の化合物をA3、B3、C3と仮に称する。

【0114】

この淡黄色液体の液体を分析した結果、この三種の化合物はそれぞれ異性体であり、これら異性体の合計純度は82.2%であり、異性体の組成は、化合物A3が4.6%、化合物B3が33.0%、化合物C3が62.4%であった。

10

【0115】

異性体の混合物である淡黄色液体を再結晶により分離精製した。上記淡黄色液体に7.4gにメタノール25ml、純水12mlに溶解させ、冷蔵庫内で1日間放置した。すると、灰色の結晶が析出したので、灰色結晶を濾過、乾燥して、結晶2.1gを得た。この結晶を高速液体クロマトグラフィで純度を分析したところ、異性体合計純度は94.3%であり、異性体の組成は、化合物A3が0.2%、化合物B3が5.3%、化合物C3が94.5%であった。

【0116】

化合物C3が主成分である再結晶品を¹H-NMR、IR、Massスペクトルにて構造解析した結果、化合物C3は1,4-ジ(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンであることがわかった。

20

【0117】

また、再結晶した母液を薄層クロマト板（展開液の容積比：ヘキサン：酢酸エチル＝1：1）で分離精製したところ、三つのUV発色帯に分離した。原点からもっとも遠い発色帯の化合物は、化合物C3であり、¹H-NMRにて構造解析した結果、1,4-ジ(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンであることがわかった。真ん中の発色帯の化合物、は化合物B3であり、¹H-NMRにて構造解析した結果、1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)-4-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンであることがわかった。原点に近い発色帯の化合物は、化合物A3である。この化合物については、Massスペクトルの親ピークがB3、C3と同一であることから、前記化合物C3及びB3との異性体の関係にあることが推測され、1,4-ジ(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンである判断した。

30

【0118】

化合物B3、化合物C3の物性値は以下の通りである。

【0119】

化合物B3：1-(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)-4-(3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン：構造式(5)の化合物

40

(1) 外観：無色透明液体

(2) ¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : δ = 2.64-2.87 (m, 1H)、4.06 (d, 2H)、4.17 (d, 2H)、4.32 (d, 2H)、4.38-4.58 (m, 3H)、5.38-5.51 (m, 1H)、5.88 (d, 2H)、6.12-6.28 (m, 2H)、6.45 (d, 1H)、6.52 (d, 1H)、6.72 (s, 2H)、7.47-7.58 (m, 2H) 8.12-8.23 (m, 2H) .

(3) IR (KBr, cm⁻¹) : 3450, 2940, 1729, 1635, 1600, 1460, 1410, 1383, 1278, 1190, 1100, 810, 790 .

(4) Massスペクトル : (EI-MS) m/z = 416 (M⁺) .

【0120】

50

化合物 C 3 : 1, 4-ジ (2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン : 構造式 (4) の化合物

(1) 外観 : 白色結晶、融点 : 46.6-48.3℃

(2) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : $\delta = 2.80$ (bs, 2H)、4.16 (d, 4H)、4.33-4.56 (m, 6H)、5.88 (d, 2H)、6.18 (dd, 2H)、6.48 (d, 2H)、6.70 (s, 2H)、7.46-7.57 (m, 2H)、8.10-8.22 (m, 2H).

(3) IR (KBr, cm^{-1}) : 3300, 2960, 2940, 1730, 1630, 1595, 1460, 1410, 1275, 1200, 1100, 810, 770.

(4) Mass スペクトル : (EI-MS) $m/z = 416$ (M^+).

10

【0121】

化合物 A 3、B 3 及び C 3 の異性体混合物の物性と化合物 A 3 の同定は以下の通りである。

(1) 外観 ; 淡黄色液体

(2) Mass スペクトル ; 薄層クロマト板で分離、分取した上記 2 種の異性体に相当する 2 本のピークはともに M^+ として 416 を示したが、少量の異性体、1, 4-ビス (3-ヒドロキシ-2-アクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン (構造式 (6)) と推測していた残り 1 本のピーク A 3 も同じ M^+ を示し、この推測が正しいことを確認した。

なお、混合物の $^1\text{H-NMR}$ および IR スペクトルはこれら異性体の混合物として矛盾しない結果であった。

20

【0122】

(実施例 5) < 光重合増感剤として 1, 4-ジ (2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレンを使用した光重合性組成物の光硬化時間の測定 1 >

ラジカル重合性化合物として、トリメチロールプロパントリアクリレート (100 重量部に、光重合開始剤として、4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート (チバスペシャルティケミカル社製、商品名 : イルガキュア 250) を 2 重量部及び光重合増感剤として、実施例 2 で単離した 1, 4-ジ (2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレン (化合物 C 1) を 0.5 重量部を混合した光重合開始剤組成物を添加し、均一な光重合性組成物を調製した。ポリエステルフィルム (東レ社製 ルミラー、膜厚 100 ミクロン、ルミラーは東レ株式会社の登録商標) 上にこの光重合性組成物を 12 ミクロンの厚みになるようにバーコーターを使用して塗布した。次いで、塗布面を窒素雰囲気下、高圧水銀ランプ (照射光の中心波長 366 nm, 照射強度 $2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、塗布面とランプの距離 : 10 mm) を照射した。光照射してから塗布面のべたつきがなくなるまでの時間 (タックフリータイム) は 7 分であった。

30

【0123】

(比較例 1)

光重合増感剤を添加しない以外は実施例 5 と同様の方法で光重合性組成物を調製し、同様にポリエステルフィルム上に光重合性組成物を塗布した。塗布面に高圧水銀ランプ (照射光の中心波長 366 nm, 照射強度 $2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、塗布面とランプの距離 : 10 mm) を照射した。光照射してから 30 分経過しても塗布面のべたつきはなくならなかった。

40

【0124】

(実施例 6) < 光重合増感剤として 1, 4-ジ (2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ) ナフタレンを使用した光重合性組成物の光硬化時間の測定 2 >

ラジカル重合性化合物としてもちいたトリメチロールプロパントリアクリレートの代わりに、カチオン重合性化合物として、脂環式エポキシ化合物 (DOW 社製 UVR-6105) を 100 重量部使用した以外は実施例 5 と同様の方法で均一な光重合性組成物を調製した。ポリエステルフィルム (東レ社製 ルミラー、膜厚 100 ミクロン) 上にこの光重合性組成物を 12 ミクロンの厚みになるようにバーコーターを使用して塗布した。次いで

50

、塗布面を窒素雰囲気下、高圧水銀ランプ（照射光の中心波長 366 nm、照射強度 2 mW/cm²、塗布面とランプの距離：10 mm）を照射した。光照射してから塗布面のべたつきがなくなるまでの時間（タックフリータイム）は7分であった。

【0125】

（比較例2）

光重合増感剤を添加しない以外は実施例6と同様の方法で光重合性組成物を調製し、同様にポリエステルフィルム上に光重合性組成物を塗布した。塗布面に高圧水銀ランプ（照射光の中心波長 366 nm、照射強度 2 mW/cm²、塗布面とランプの距離：10 mm）を照射した。光照射してから30分経過しても塗布面のべたつきはなくならなかった。

10

【0126】

実施例5、6、比較例1及び2の結果を表1に示す。

【0127】

【表1】

	光重合増感剤 (重量部)	光重合開始剤 (重量部)	ラジカル重合性 化合物(重量部)	カチオン重合性 化合物(重量部)	タックフリー タイム(分)
	NHQ-(gMA) ₂	イルガキュア250	TMPTA	脂環式エポキシ 化合物	
実施例5	0.5	2	100	-	7
実施例6	0.5	2	-	100	7
比較例1	-	2	100	-	30<
比較例2	-	2	-	100	30<

20

NHQ-(gMA)₂：1，4-ジ（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ）ナフタレン
イルガキュア250：4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサ
フルオロホスフェート（チバ・スペシャリティ社製）
TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート（和光純薬工業株式会社製）
脂環式エポキシ化合物：「UVR-6105」（DOW社製）

【0128】

（実施例7）＜光重合性組成物の耐昇華性試験1＞

実施例5で調製した光重合性組成物を実施例5と同様の方法でポリエステルフィルムに塗布し光照射することにより硬化させた。硬化後の当該フィルムを180℃に加熱したオーブンに入れ、5分間加熱処理した。その後、当該フィルムをオーブンから取り出し、塗布物のUVスペクトルを測定した。光重合増感剤である1，4-ジ（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ）ナフタレンに起因する335 nmの吸収強度を測定し、加熱前後の335 nmの吸収強度の減少の割合を測定した。加熱前の335 nmの吸収強度を100%とすると、加熱後の吸収強度は100%であった。すなわち、光重合増感剤として用いた1，4-ジ（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ）ナフタレンの昇華は見られなかった。

30

【0129】

（比較例3）＜光重合増感剤として1，4-ジエトキシナフタレンを使用した光重合性組成物の耐昇華性試験2＞

ラジカル重合性化合物として、トリメチロールプロパントリアクリレート（重量部100）に、光重合開始剤として、4-メチルフェニル-4-イソブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート（チバスペシャルティケミカル社製、商品名：イルガキュア250）を2重量部及び光重合増感剤として、1，4-ジエトキシナフタレン（重量部0.5）を混合した光重合開始剤組成物を添加し、均一な光重合性組成物を調製した。ポリエステルフィルム（東レ社製 ルミラー、膜厚100ミクロン）上にこの光重合性組成物を12ミクロンの厚みになるようにバーコーターを使用して塗布し、実施例5と同様の方法で光照射することにより硬化させた。硬化後の当該フィルムを180℃に加熱したオーブンに入れ、5分間加熱処理した。その後、当該フィルムをオーブンから取り出し、塗布物のUVスペクトルを測定した。光重合増感剤である1，4-ジエトキシナフタレンに起因する330 nmの吸収強度を測定し、加熱前後の330 nmの吸収強度の減少の割合を測定

40

50

した。加熱前の330nmの吸収強度を100%とすると、加熱後の吸収強度は40%であった。すなわち、光重合増感剤として用いた1,4-ジエトキシナフタレンの60%が昇華したといえる。

【0130】

以上、実施例7及び比較例3から次のことが明らかである。すなわち、光重合増感剤として1,4-ジ(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレンを使用した光重合性組成物は、光重合増感剤として1,4-ジエトキシナフタレンを使用した光重合性組成物にくらべ、180℃で5分間加熱しても昇華しないことから、耐昇華性に優れた光重合増感剤であると言える。

【0131】

(実施例8) <光硬化物のフィルムへの密着性の評価1>

光重合開始剤としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ージフェニルーホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製:商品名「イルガキュア819」、イルガキュアはチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社の登録商標)を1重量部、ラジカル重合性化合物として実施例4と同様の方法で合成し単離した1,4-ジ(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン(化合物C3)を100重量部配合した光重合性組成物を調製した。この光重合性組成物をバーコーターを使用してポリエステルフィルム(東レ株式会社:商品名「ルミラー」膜厚100μm)上に膜厚12μmになるように塗布した。次いで、窒素雰囲気下でポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ(照射光の中心波長:366nm、1W、照射高さ1cm)を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間(タックフリータイム)は5分であった。次に、塗布面にナイフで1cm画の筋を入れ、粘着テープ(商品名:セロテープ(セロテープはニチバン社の登録商標)、ニチバン社製)を塗布面に空気が残らないように貼り付けた。5分後、粘着テープを剥がし、フィルム状の塗布面の塗布物が剥がれたか否かにより、塗布物の密着性を評価したところ、フィルム上の塗布物は剥がれなかった。その結果を表2に示す

【0132】

(実施例9) <光硬化物のフィルムへの密着性の評価2>

ラジカル重合性化合物として実施例2と同様の方法で合成し単離した1,4-ジ(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)ナフタレン(化合物C1)100重量部を使用した以外は実施例8と同様に光重合性組成物を調製した。この光重合性組成物をバーコーターを使用してポリエステルフィルム(東レ株式会社:商品名「ルミラー」膜厚100μm)上に膜厚12μmになるように塗布した。次いで、窒素雰囲気下でポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ(照射光の中心波長:366nm、1W、照射高さ1cm)を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間(タックフリータイム)は5分であった。次に、塗布面にナイフで1cm画の筋を入れ、粘着テープ(商品名:セロテープ(セロテープはニチバン社の登録商標)、ニチバン社製)を塗布面に空気が残らないように貼り付けた。5分後、粘着テープを剥がし、フィルム状の塗布面の塗布物が剥がれたか否かにより、塗布物の密着性を評価したところ、フィルム上の塗布物は剥がれなかった。その結果を表2に示す。

【0133】

(実施例10) <光硬化物のフィルムへの密着性の評価3>

高圧水銀ランプの中心波長を395nmに変更した以外は、実施例8と同様に調製し、硬化させた。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間(タックフリータイム)は5分であった。次に、塗布面にナイフで1cm画の筋を入れ、粘着テープ(商品名:セロテープ(セロテープはニチバン社の登録商標)、ニチバン社製)を塗布面に空気が残らないように貼り付けた。5分後、粘着テープを剥がし、フィルム状の塗布面の塗布物が剥がれたか否かにより、塗布物の密着性を評価したところ、フィルム上の塗布物は剥がれなかった。その結果を表2に示す。

【0134】

（実施例11）＜光硬化物のフィルムへの密着性の評価4＞

高圧水銀ランプの中心波長を395nmに変更した以外は、実施例9と同様に調製し、硬化させた。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間（タックフリータイム）は6分であった。次に、塗布面にナイフで1cm画の筋を入れ、粘着テープ（商品名：セロテープ（セロテープはニチバン社の登録商標）、ニチバン社製）を塗布面に空気が残らないように貼り付けた。5分後、粘着テープを剥がし、フィルム状の塗布面の塗布物が剥がれたか否かにより、塗布物の密着性を評価したところ、フィルム上の塗布物は剥がれなかった。その結果を表2に示す。

【0135】

（比較例4）＜光硬化物のフィルムへの密着性の評価5＞

光重合開始剤としてビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-ジフェニル-ホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製：商品名「イルガキュア819」、イルガキュアはチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社の登録商標）を1重量部、ラジカル重合性化合物として1，4-ジ（2-アクリロイルオキシエトキシ）ナフタレン（特開2008-24694号の実施例1に記載の化合物）を100重量部配合した光重合性組成物を調製した。この光重合性組成物をバーコーターを使用してポリエステルフィルム（東レ株式会社：商品名「ルミラー」膜厚100μm）上に膜厚12μmになるように塗布した。次いで、窒素雰囲気下でポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ（照射光の中心波長：366nm、1W、照射高さ1cm）を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間（タックフリータイム）は1分であった。次に、塗布面にナイフで1cm画の筋を入れ、粘着テープ（商品名：セロテープ（セロテープはニチバン社の登録商標）、ニチバン社製）を塗布面に空気が残らないように貼り付けた。5分後、粘着テープを剥がし、フィルム状の塗布面の塗布物が剥がれたか否かにより、塗布物の密着性を評価したところ、フィルム上の塗布物は剥がれてしまった。その結果を表2に示す。

【0136】

（比較例5）＜光硬化物のフィルムへの密着性の評価6＞

光重合開始剤としてビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-ジフェニル-ホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製：商品名「イルガキュア819」、イルガキュアはチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社の登録商標）を1重量部、ラジカル重合性化合物として1，4-ジ（2-アクリロイルオキシエトキシ）ナフタレン（特開2008-24694号の実施例1に記載の化合物）を100重量部配合した光重合性組成物を調製した。この光重合性組成物をバーコーターを使用してポリエステルフィルム（東レ株式会社：商品名「ルミラー」膜厚100μm）上に膜厚12μmになるように塗布した。次いで、窒素雰囲気下でポリエステルフィルムの塗布表面に高圧水銀ランプ（照射光の中心波長：395nm、1W、照射高さ1cm）を使用して光照射した。光照射してから光重合性組成物を塗布したポリエステルフィルム表面のべたつきがなくなるまでの時間（タックフリータイム）は1分であった。次に、塗布面にナイフで1cm画の筋を入れ、粘着テープ（商品名：セロテープ（セロテープはニチバン社の登録商標）、ニチバン社製）を塗布面に空気が残らないように貼り付けた。5分後、粘着テープを剥がし、フィルム状の塗布面の塗布物が剥がれたか否かにより、塗布物の密着性を評価したところ、フィルム上の塗布物は剥がれてしまった。その結果を表2に示す。

【0137】

10

20

30

40

【表 2】

	ラジカル重合性化合物(重量部)			光重合開始剤(重量部)	光源の 中心波長(nm)	タックフリータイム(分)	密着性 *1
	NHQ-(gAA)2	NHQ-(gMA)2	AOE-N	イルガキュア819			
実施例8	100	—	—	1	366	5	○
実施例9	—	100	—	1		5	○
実施例10	100	—	—	1	395	5	○
実施例11	—	100	—	1		6	○
比較例4	—	—	100	1	366	1	×
比較例5	—	—	100	1	395	1	×

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

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

AOE-N: 1, 4-ジ(2-アクリロイルオキシエトキシ)ナフタレン

イルガキュア819:

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-ジフェニル-ホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

*1 密着性 ○: 剥がれなかった、×: 剥がれた

10

【0138】

表 2 から次のことが明らかである。すなわち、ラジカル重合性化合物として本発明の 1, 4-ナフタレンジエーテル化合物を使用した実施例 8～11 では、フィルム等の基材への密着性に優れていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

20

【0139】

以上の結果より、本発明の 1, 4-ナフタレンジエーテル化合物は光重合増感剤として有用であり、当該光重合増感剤を含有する光重合性組成物は、光照射により容易に光硬化させることができる。また、このものは、耐昇華性に優れた工業的に有用な光重合増感剤として有用である。さらに、本発明の 1, 4-ナフタレンジエーテル化合物をラジカル重合性化合物として使用した光重合性組成物の場合では、フィルム等の基材への密着性に優れた光硬化物を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB49 AB92 AC41 AC48 BA51 BA53 BJ50 BN10
BP30 KA19
4H039 CA60 CA66 CF90
4J036 AJ08 AJ09 EA04 GA24 HA02
4J100 AL63Q AL66P BA02P BA03P BC49P FA18