

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4952084号
(P4952084)

(45) 発行日 平成24年6月13日 (2012. 6. 13)

(24) 登録日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 43/23 (2006. 01)

C O 7 C 43/23 C S P D

C O 7 C 41/03 (2006. 01)

C O 7 C 41/03

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2006-172635 (P2006-172635)
 (22) 出願日 平成18年6月22日 (2006. 6. 22)
 (65) 公開番号 特開2008-1636 (P2008-1636A)
 (43) 公開日 平成20年1月10日 (2008. 1. 10)
 審査請求日 平成21年4月20日 (2009. 4. 20)

(73) 特許権者 000199795
 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 100097928
 弁理士 岡田 数彦
 (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 櫻井 達也
 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 岡部 明弘
 神奈川県川崎市川崎区塩浜3丁目10番1
 号 川崎化成工業株式会社内

最終頁に続く

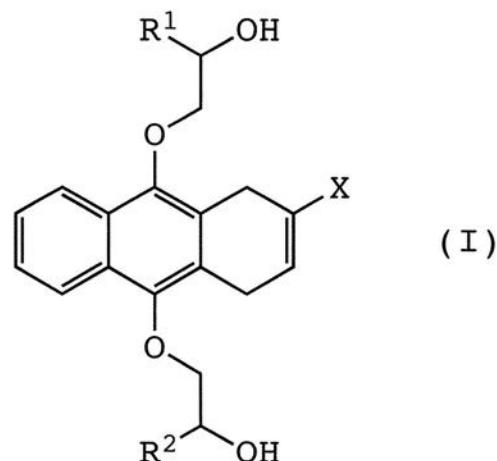
(54) 【発明の名称】 1, 4-ジヒドロアントラセン誘導体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式 (I) で示される 1, 4-ジヒドロアントラセン誘導体。

【化1】



(式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、アルキル基、アルコキシメチル基、アリルオキシメチル基、アリールオキシメチル基の群から選択される何れかを示し、両者は同一であっても異なってもよい。また、式 (I) 中、X は、水素原子、ハロゲン原子、アル

キル基、アルケニル基の群から選択される何れかを示す。)

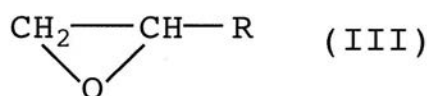
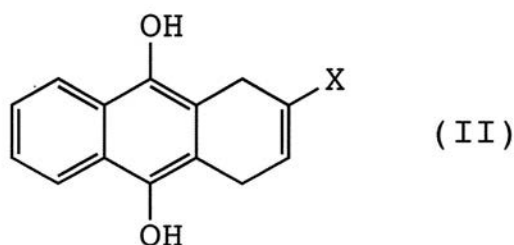
【請求項 2】

R¹ 及び R² がアルキル基である請求項 1 に記載の 1, 4-ジヒドロアントラセン誘導体。

【請求項 3】

アルカリ性化合物の存在下、下記式 (II) で示される 1, 4-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール化合物と下記 (III) で示されるエポキシ化合物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-ジヒドロアントラセン誘導体の製造法。

【化 2】



(式 (II) 中、X は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基の群から選択される何れかを示し、式 (III) 中、R は、水素原子、アルキル基、アルコキシメチル基、アリルオキシメチル基、アリアルコキシメチル基の群から選択される何れかを示す。)

【請求項 4】

エポキシ化合物が、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、ブチルグリシジルエーテル又はフェニルグリシジルエーテルである請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

1, 4-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール化合物として、そのアルカリ金属塩の水溶液を使用する請求項 3 又は 4 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 4-ジヒドロアントラセン誘導体およびその製造方法に関する。本発明に係る上記の化合物は、新規化合物であり、例えば、ポリマー原料、ポリマー添加剤、光重合用増感剤などとして有用である。

【背景技術】

【0002】

ポリマーには、その用途に応じて種々の機能が求められるが、その機能として、紫外線吸収能および難燃性が挙げられる。例えば、健康の増進を図るために太陽光線を浴びることはよく行われるところであるが、過度に太陽光線に皮膚を晒すことによって紅斑が生じることが知られている。また、斯かる現象が主として波長 280～320 nm の所謂 UV-B の光線によって生じることが知られている。そこで、斯かる火傷症状の生起を防止する目的で、UV-B の領域に吸収を有する紫外線吸収剤を配合することが提案されている(特許文献 1)。

【0003】

また、一般的にポリマーには難燃性が要求されるが、現状では難燃剤としてリン化合物、ハロゲン化合物が多用されている。しかしながら、健康や環境への配慮から、脱リン、脱ハロゲンが求められており、難燃性付与のためポリマー骨格へ芳香環を導入することが知られている(例えば特許文献 2)。

【0004】

上記の様に、ポリマーの機能を高めるための添加剤として各種の2環性や3環性芳香族化合物が提案されているが、骨格はアントラセンと同様な3環性でありながら電子的にはナフタレンと同様な2環性であり、且つ、ポリマーに組み込みうる水酸基を持つ化合物は知られていない。

【0005】

一方、光カチオン重合において、9, 10-ジアルコキシアントラセン化合物が光カチオン重合開始剤の増感剤として作用することが知られており、例えば、ヨードニウム塩を重合開始剤として使用する脂環式エポキシ化合物などの重合に対し、9, 10-ジメトキシアントラセン等を使用することが知られている（特許文献3）。

10

【0006】

【特許文献1】特公昭59-39404号公報

【特許文献2】特許第3153875号公報

【特許文献3】特開平11-279212号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、ポリマーに求められる紫外線吸収能を有し、しかも、難燃化に対応する原料または添加剤あるいは増感剤として有用な1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラセン構造を有する化合物およびその製造法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、低コストで工業的に製造可能であって、水酸基を有する1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラセン化合物の製造法について検討し、アルカリ性化合物の存在下1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラセンジオール化合物とエポキシ化合物とを反応させることにより、新規な1, 4-ジヒドロアントラセン誘導体が容易に得られることを見出し、本発明を完成させた。

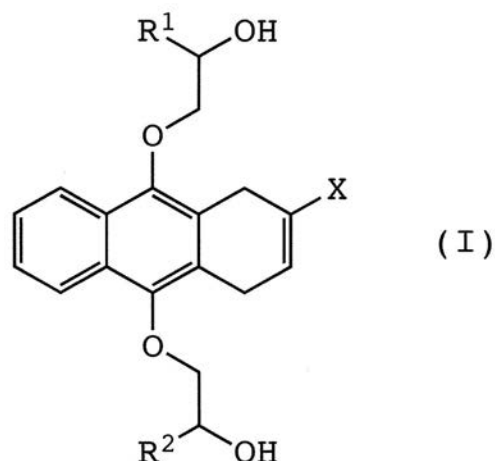
【0009】

すなわち、本発明の第1の要旨は、下記式(I)で示される1, 4-ジヒドロアントラセン誘導体に存する。

30

【0010】

【化1】



40

【0011】

式(I)中、R¹及びR²は、水素原子、アルキル基、アルコキシメチル基、アリールオキシメチル基、アリーールオキシメチル基の群から選択される何れかを示し、両者は同一であっても異なってもよい。また、式(I)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基の群から選択される何れかを示す。

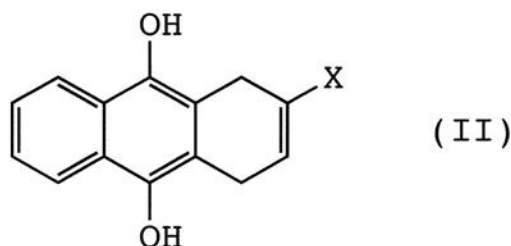
50

【0012】

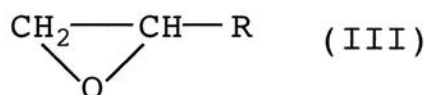
そして、本発明の第2の要旨は、アルカリ性化合物の存在下、下記式(II)で示される1,4-ジヒドロアントラセン-9,10-ジオール化合物と下記(III)で示されるエポキシ化合物とを反応させることを特徴とする請求項1に記載の1,4-ジヒドロアントラセン誘導体の製造法に存する。

【0013】

【化2】



10



【0014】

式(II)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基の群から選択される何れかを示し、式(III)中、Rは、水素原子、アルキル基、アルコキシメチル基、アリルオキシメチル基、アリールオキシメチル基の群から選択される何れかを示す。

【発明の効果】

【0015】

本発明の1,4-ジヒドロアントラセン誘導体は、紫外線吸収能ポリマーの原料および添加剤、非ハロゲン・非リン系難燃性ポリマーの原料および添加剤、光カチオン重合開始剤の増感剤などとして有用である。また、この化合物は、アルカリ性化合物の存在下、1,4-ジヒドロアントラセン-9,10-ジオールとエポキシ化合物とを反応させることによって工業的に容易に得ることが出来る。

20

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の1,4-ジヒドロアントラセン誘導体は前記一般式(I)で示される化合物である。

【0017】

式(I)中、R¹及びR²は、水素原子、アルキル基、アルコキシメチル基、アリルオキシメチル基、アリールオキシメチル基の群から選択される何れかを示し、両者は同一であっても異なってもよい。また、式(I)中、Xは、水素原子、塩素原子、アルキル基、アルケニル基の群から選択される何れかを示す。

【0018】

上記のR¹及びR²で示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられ、アルコキシメチル基としては、例えば、メトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基が挙げられ、アリルオキシメチル基としては、例えば、アリルオキシメチル基、メタアリルオキシメチル基が挙げられ、アリールオキシメチル基としては、例えば、フェニルオキシメチル基、p-トリルオキシメチル基が挙げられる。上記のXで表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、4-メチルペンチル基が挙げられ、アルケニル基としては、例えば4-メチル-3-ペンテニル基が挙げられる。また、Xで表されるハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、フッ素原子などが挙げられる。

40

【0019】

50

本発明の1, 4-ジヒドロアントラセン誘導体の具体例としては、次の(a)～(e)のグループに示すものが挙げられる。

【0020】

(a) 1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)アントラセン、1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシプロポキシ)アントラセン、1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシブトキシ)アントラセン、1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-メトキシプロポキシ)アントラセン、1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロポキシ)アントラセン、1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロポキシ)アントラセン、1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロポキシ)アントラセン等である。

10

【0021】

(b) 2-メチル-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)アントラセン、2-メチル-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシプロポキシ)アントラセン、2-メチル-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシブトキシ)アントラセン、2-メチル-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-メトキシプロポキシ)アントラセン、2-メチル-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロポキシ)アントラセン、2-メチル-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロポキシ)アントラセン、2-メチル-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロポキシ)アントラセン等である。

20

【0022】

(c) 2-クロロ-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)アントラセン、2-クロロ-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシプロポキシ)アントラセン、2-クロロ-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシブトキシ)アントラセン、2-クロロ-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-メトキシプロポキシ)アントラセン、2-クロロ-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロポキシ)アントラセン、2-クロロ-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロポキシ)アントラセン、2-クロロ-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロポキシ)アントラセン等である。

30

【0023】

(d) 2-(4-メチルペンチル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)アントラセン、2-(4-メチルペンチル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシプロポキシ)アントラセン、2-(4-メチルペンチル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシブトキシ)アントラセン、2-(4-メチルペンチル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-メトキシプロポキシ)アントラセン、2-(4-メチルペンチル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロポキシ)アントラセン、2-(4-メチルペンチル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロポキシ)アントラセン、2-(4-メチルペンチル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロポキシ)アントラセン等である。

40

【0024】

(e) 2-(4-メチル-3-ペンテニル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)アントラセン、2-(4-メチル-3-ペンテニル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシプロポキシ)アントラセン、2-(4-メチル-3-ペンテニル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシブトキシ)アントラセン、2-(4-メチル-3-ペンテニル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-メトキシプロポキシ)アントラセン、2-(4-メチル-3-ペンテニル)-1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロポキシ)アントラセン等である。

50

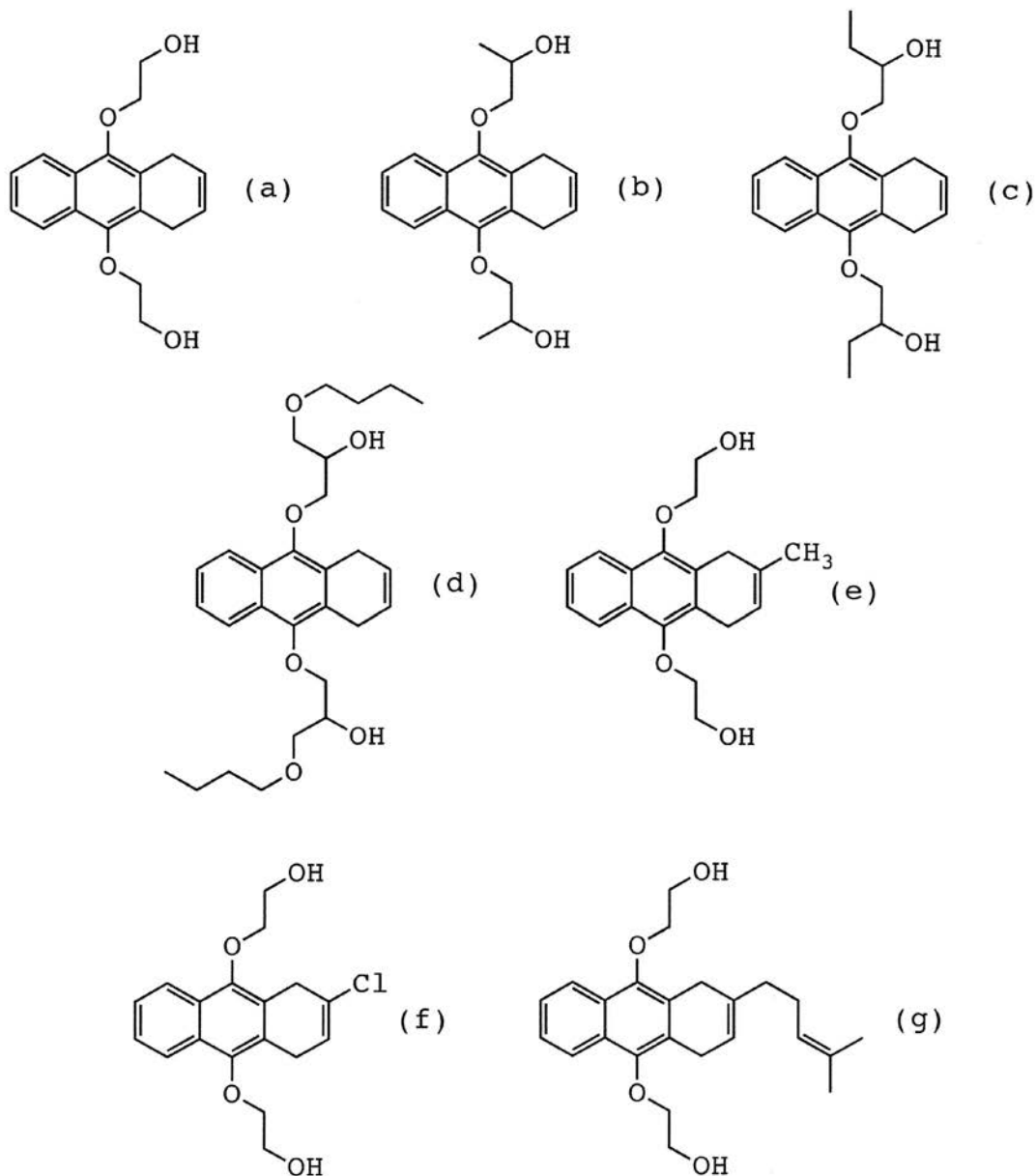
キシ) アントラセン、2-(4-メチル-3-ペンテニル)-1,4-ジヒドロ-9,10-ビス(2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロポキシ)アントラセン、2-(4-メチル-3-ペンテニル)-1,4-ジヒドロ-9,10-ビス(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロポキシ)アントラセン等である。

【0025】

代表的な構造式を以下に示す。

【0026】

【化3】



【0027】

本発明の1,4-ジヒドロアントラセン誘導体は、前記式(II)で示される1,4-ジヒドロアントラセン-9,10-ジオール化合物と前記(III)で示されるエポキシ化合物とを反応させることによって得ることが出来る。

【0028】

式(II)中、Xは、水素原子、塩素原子、アルキル基、アルケニル基の群から選択される何れかを示し、式(III)中、Rは、水素原子、アルキル基、アルコキシメチル基、アリルオキシメチル基、アリールオキシメチル基の群から選択される何れかを示す。これらの具体例は、式(I)において説明した具体例と同じである。

【0029】

10

20

30

40

50

1, 4-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール化合物は、一般に、ナフトキノンと置換ブタジエンのディールスアルダー反応により得られる1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9, 10-アントラキノン化合物の異性化により得ることが出来る。

【0030】

異性化触媒としては、酸またはアルカリが使用される。酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。また、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、トリエチルアミン、ピペリジン、ピリジン等の有機塩基が挙げられる。1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9, 10-アントラキノン化合物の異性化触媒としてアルカリを使用する際に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液を使用する場合、1, 4-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール化合物のアルカリ金属塩水溶液が得られるが、この水溶液も反応原料として使用可能である。なお、異性化触媒の使用量は、1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9, 10-アントラキノン化合物に対する割合として、通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。異性化触媒の使用量が0.1重量%未満の場合は反応速度が遅くなり、10重量%を超える場合は副反応が起きて目的物の純度が低下する。

10

【0031】

エポキシ化合物の具体例としては、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等が挙げられる。

20

【0032】

1, 4-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール化合物とエポキシ化合物との反応の際に使用するアルカリ性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物の他、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが挙げられる。また、トリエチルアミン、トリメチルアミン、メチルアミン、エチルアミン、ピリジン、ピペリジン等の有機塩基も使用し得る。これらのアルカリ性化合物は、そのまま使用する他、水溶液として使用してもよい。特に、1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9, 10-アントラキノン化合物の異性化触媒として、アルカリ金属の水酸化物の水溶液を使用した場合は、1, 4-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール化合物のナトリウム塩またはカリウム塩の水溶液が得られるため、そのままエポキシ化合物との反応に使用可能であり、極めて好都合である。上記のアルカリ性化合物の使用量は、1, 4-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール化合物に対する割合として、通常0.2~3倍モル、好ましくは0.5~1倍モルである。アルカリ性化合物の使用量が0.2倍モル未満の場合は反応速度が遅く、3倍モルを超える場合は副反応が起きて目的物の純度が低下する。

30

【0033】

1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラセンジオール化合物とエポキシ化合物との反応に使用する溶媒としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール、ジメチルフォルムアミド、ジエチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、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類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の水溶性エーテル、ピリジン、ピペリジン等のアミン系溶媒が挙げられる。また、これらの混合溶媒も使用可能である。溶媒の使用量は、その種類にもよるが、1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラセンジオール化合物の濃度が通常5~20重量%になる量である。1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラセンジオール化合物が完全に溶解せずにスラリー状となる場合でも反応は問題なく進行する。

40

【0034】

1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラセンジオール化合物とエポキシ化合物の反応の温度は、添加するアルカリの種類や量およびその他の条件にもよるが、通常0~80℃、好ましくは20~60℃である。反応温度が0℃未満の場合は反応に時間が掛かりすぎ、

50

80℃を超える場合はエポキシ化合物が分解するために収率が低下する。反応時間は、通常0.5～5時間、反応圧力は0.2～0.5MPaである。

【実施例】

【0035】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0036】

実施例1（1,4-ジヒドロ-9,10-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）アントラセンの合成）：

温度計と攪拌機を備えた200mlのガラス製オートクレーブに、窒素雰囲気下、水25mlを入れ、その中に1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノ4.2g（20ミリモル）を分散させ、水酸化ナトリウム1.8g（44ミリモル）を加え、80℃で1時間攪拌した。1,4-ジヒドロ-9,10-アントラセンジオールのナトリウム塩の赤色溶液が生成した。反応液を室温まで冷却し、メタノールを40ml加えた後、酸化エチレン9g（150ミリモル）を圧力が0.3Paを超えない様に15分かけて圧入した。室温下、5時間後攪拌した後、生成したスラリー状の反応物に水を20ml加え、よく攪拌し、吸引ろ過した。十分に水洗浄し、乾燥した後、白黄色の粉末4.2gを得た。¹H-NMR、IR、マススペクトルより、得られた化合物は1,4-ジヒドロ-9,10-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）アントラセンであることが確認された。これらの測定データを以下に示す。なお、融点は203～204℃あった。また、収率は70モル%であった。

【0037】

¹H-NMR（CDCl₃, 270MHz）：δ 2.30（m, 2H）, 3.57（s, 4H）, 4.10（s, 8H）, 6.02（s, 2H）, 7.47（m, 2H）, 8.10（m, 2H）

【0038】

IR（KBr, cm⁻¹）：3400, 3030, 2975, 2860, 1585, 1450, 1392, 1350, 1330, 1260, 1080, 1056, 1025, 978, 882, 758, 660、マススペクトル：（EI-MS）m/z = 300（M⁺）

【0039】

実施例2（1,4-ジヒドロ-9,10-ビス（2-ヒドロキシプロポキシ）アントラセンの合成）：

温度計と攪拌機を備えた200mlの三口フラスコに、窒素雰囲気下、水25mlを入れ、その中に1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノ4.2g（20ミリモル）を分散させ、水酸化ナトリウム1.8g（44ミリモル）を加えて80℃で1時間攪拌した。1,4-ジヒドロ-9,10-アントラセンジオールのナトリウム塩の赤色溶液が生成した。次いで、反応液を室温まで冷却し、メタノールを40ml加えた後、酸化プロピレン10g（170ミリモル）を添加した。反応の進行に伴い、徐々に結晶が沈殿してきた。室温下、5時間後攪拌した後、生成したスラリー状の反応物に水20ml加え、よく攪拌した後、吸引ろ過した。十分に水洗浄し、乾燥した後、白黄色の粉末4.5gを得た。¹H-NMR、IR、マススペクトルより、得られた化合物は1,4-ジヒドロ-9,10-ビス（2-ヒドロキシプロポキシ）アントラセンであることが確認された。これらの測定データを以下に示す。なお、融点は163～165℃あった。また、収率は65モル%であった。

【0040】

¹H-NMR（CDCl₃, 270MHz）：δ 1.30（d, J = 7Hz, 6H）, 2.70（d, J = 4Hz, 2H）, 3.55（s, 4H）, 3.85（m, 4H）, 4.37（m, 2H）, 6.00（s, 2H）, 7.47（m, 2H）, 8.07（m, 2H）

【0041】

IR (KBr, cm^{-1}): 3320, 2960, 2860, 1675, 1590, 1448, 1320, 1280, 1060, 1008, 962, 934, 857, 760, 692, 644、マススペクトル: (EI-MS) $m/z = 328$ (M^+)

【0042】

実施例3 (1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシブトキシ)アントラセンの合成):

温度計と攪拌機を備えた200mlの三口フラスコに、窒素雰囲気下、水25mlを入れ、その中に1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロアントラキノン4.2g (20ミリモル)を分散させ、水酸化ナトリウム1.8g (44ミリモル)を加え、80℃で1時間攪拌した。1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の赤色溶液が生成した。次いで、反応液を室温まで冷却し、メタノールを40ml加えた後、酸化ブチレン10.8g (150ミリモル)を添加した。内温44℃に加熱し、4時間攪拌した後、生成したスラリー状の反応物に水を40ml加え、よく攪拌し、吸引ろ過した。十分に水洗浄し、乾燥した後、白黄色の粉末4.5gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、マススペクトルより、得られた化合物は1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシブトキシ)アントラセンであることが確認された。これらの測定データを以下に示す。なお、融点は160-162℃あった。また、収率は67モル%であった。

【0043】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270MHz): δ 1.08 (t, $J = 8\text{ Hz}$, 6H), 1.68 (dq, $J_1 = 8\text{ Hz}$, $J_2 = 8\text{ Hz}$, 4H), 2.78 (d, $J = 4\text{ Hz}$, 2H), 3.55 (s, 4H), 3.88 (m, 4H), 4.13 (m, 2H), 6.00 (s, 2H), 7.48 (m, 2H), 8.07 (m, 2H)

【0044】

IR (KBr, cm^{-1}): 3400, 2960, 2930, 2870, 1590, 1455, 1392, 1350, 1330, 1260, 1180, 1122, 1070, 1024, 980, 945, 908, 760, 662, 640、マススペクトル: (EI-MS) $m/z = 356$ (M^+)

【0045】

実施例4 (1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロポキシ)アントラセンの合成):

温度計と攪拌機を備えた200mlの三口フラスコに、窒素雰囲気下、水25mlを入れ、その中に1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロアントラキノン4.2g (20ミリモル)を分散させ、水酸化ナトリウム1.8g (44ミリモル)を加え、80℃で1時間攪拌した。1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラセンジオールのナトリウム塩の赤色溶液が生成した。次いで、反応液を室温まで冷却し、メタノールを40ml加えた後、ブチルグリシジルエーテル13g (100ミリモル)を添加した。内温44℃で、4時間後攪拌した後、生成したスラリー状の反応物に水を40ml加え、よく攪拌し、吸引ろ過した。十分に水洗浄し、乾燥した後、白黄色の粉末3.5gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、マススペクトルより、得られた化合物は1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロポキシ)アントラセンであることが確認された。これらの測定データを以下に示す。なお、融点は109-110℃あった。また、収率は40モル%であった。

【0046】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270MHz): δ 0.95 (t, $J = 8\text{ Hz}$, 6H), 1.45 (m, 4H), 1.60 (m, 4H), 2.70 (d, $J = 4\text{ Hz}$, 2H), 3.53 (s, 4H), 3.55 (t, $J = 6\text{ Hz}$, 4H), 3.72 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 4H), 4.01 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 4H), 4.30 (m, 2H), 6.00 (s, 4H), 7.46 (m, 2H), 8.09 (m, 4H)

【0047】

IR (KBr, cm^{-1}): 3400, 2950, 2930, 2860, 1590, 1

460, 1450, 1390, 1350, 1330, 1260, 1118, 1060, 982, 760, 660、マススペクトル：(EI-MS) $m/z = 472$ (M^+)

【0048】

評価例1：

モノマーとして脂環式エポキシ化合物(DOW社製UVR-6105)を使用し、これに対し、4-イソブチルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート(チバ・スペシャリティ社製「IRGACURE 250」)2重量部、実施例1で合成した1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)アントラセン1重量部を混合し、光硬化組成物を調製した。この組成物をポリエステルフィルム(東レ製「ルミラー」)の上にバーコーターで膜厚が12 μm になる様に塗布した。次いで、表面から10
高圧水銀ランプを使用して光照射した。べたつき(タック)がなくなる間での光照射時間「タック・フリー・タイム」は2.8分であった。

【0049】

評価例2：

評価例1において、実施例1で合成した化合物に代えて、実施例2で合成した1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシプロポキシ)アントラセン1重量部を使用した以外は、評価例1と同様に評価を行った結果、光照射時間「タック・フリー・タイム」は2.7分であった。

【0050】

評価例3：

評価例1において、実施例1で合成した化合物に代えて、実施例3で合成した1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシブトキシ)アントラセン1.5重量部を使用した以外は、評価例1と同様に評価を行った結果、光照射時間「タック・フリー・タイム」は2.4分であった。20

【0051】

評価例4：

評価例1において、実施例1で合成した化合物に代えて、実施例4で合成した1, 4-ジヒドロ-9, 10-ビス(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロポキシ)アントラセン1.5重量部を使用した以外は、評価例1と同様に評価を行った結果、光照射時間「タック・フリー・タイム」は3.5分であった。30

【0052】

評価例5(比較例)：

評価例1において、実施例1で合成した化合物を添加しない以外は、評価例1と全く同様に光硬化組成物を調製し、高圧水銀ランプを照射して硬化時間を求めたが、組成物は20分照射後も硬化しなかった。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の1, 4-ジヒドロアントラセン誘導体は、新規な化合物であり、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル等のアルコール性水酸基が反応基となり得るポリマー(又はオリゴマー)の原料として有用である。また、紫外線吸収ポリマー用原料、光カチオン重合開始剤の増感剤などとして有用な化合物である。40

フロントページの続き

審査官 福島 芳隆

- (56)参考文献 特開平11-279212 (JP, A)
特開2001-081116 (JP, A)
特開2004-196754 (JP, A)
特開2004-196755 (JP, A)
特開2006-028063 (JP, A)
特開2006-028064 (JP, A)
特開2006-249144 (JP, A)
特開2008-001637 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 43/23
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)
MARPAT (STN)