

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5305580号
(P5305580)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl. F1
C07D 305/06 (2006.01) C07D 305/06 CSP

請求項の数 2 (全 10 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-298746 (P2006-298746) | (73) 特許権者 | 306037311 |
| (22) 出願日 | 平成18年11月2日(2006.11.2) | | 富士フイルム株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2007-145835 (P2007-145835A) | | 東京都港区西麻布2丁目26番30号 |
| (43) 公開日 | 平成19年6月14日(2007.6.14) | (74) 代理人 | 100079049 |
| 審査請求日 | 平成21年9月9日(2009.9.9) | | 弁理士 中島 淳 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2005-320963 (P2005-320963) | (74) 代理人 | 100084995 |
| (32) 優先日 | 平成17年11月4日(2005.11.4) | | 弁理士 加藤 和詳 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | (74) 代理人 | 100085279 |
| | | | 弁理士 西元 勝一 |
| | | (74) 代理人 | 100099025 |
| | | | 弁理士 福田 浩志 |
| | | (72) 発明者 | 渡邊 孝太郎 |
| | | | 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキセタン化合物

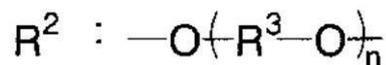
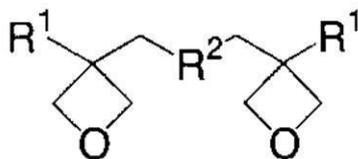
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)で表される化合物。

【化1】

一般式(I)



(一般式(I)中、2個の R^1 は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。 n 個の R^3 は、各々独立に、分岐アルキレン基を表し、 n は2である。)

【請求項2】

前記一般式(I)中、2個の R^1 は、各々独立に、炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、 R^3 はプロピレン基を表す請求項1に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なオキセタン化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

オキセタン化合物は、光カチオン重合や酸無水物を用いる熱重合に適用される材料として、従来、多種のものが報告されている（例えば、下記特許文献1～3参照。）

例えば、下記特許文献3には、下記式で表されるオキセタン化合物（オキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル）が開示される。

【0003】

【化1】

10

オキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル



【特許文献1】特開2002-317139号公報

【特許文献2】特開2005-2191号公報

【特許文献3】特開2000-63371号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、新規なオキセタン化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

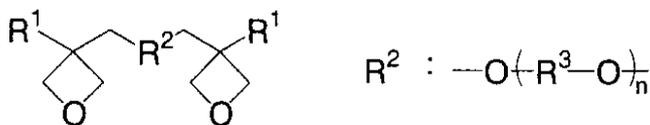
< 1 > 下記一般式（I）で表される化合物。

【0006】

【化2】

30

一般式（I）



【0007】

一般式（I）中、2個のR¹は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。 n個のR³は、各々独立に、分岐アルキレン基を表し、nは2である。

【発明の効果】

40

【0008】

本発明によれば、硬化性組成物の重合性成分として有用な、新規なオキセタン化合物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

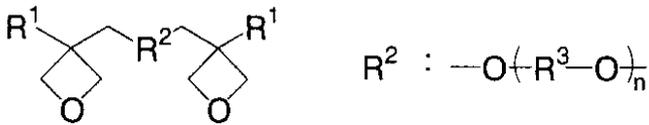
以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、下記一般式（I）で表される化合物に含まれる化合物である。

【0010】

【化3】

一般式 (I)



【0011】

一般式 (I) 中、2個の R^1 は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリー
ール基を表す。 n 個の R^3 は、各々独立に、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はア
アリーレン基を表す。 n は 1 ~ 8 の整数を示す。

10

但し、本発明は、前記一般式 (I) で表される化合物のうち、 R^3 が分岐アルキレン基
を表し、かつ n が 2 である化合物である。

【0012】

一般式 (I) 中、 R^1 で表されるアルキル基としては、炭素原子数 1 ~ 10 (好ましく
は 1 ~ 6、より好ましくは 1 ~ 4) のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、
エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げら
れる。

【0013】

R^1 で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル
基、ブチル基、ペンチル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル
基がより好ましい。

20

【0014】

一般式 (I) 中、 R^1 で表されるシクロアルキル基としては、炭素原子数 4 ~ 12 (好
ましくは 5 ~ 7、より好ましくは 5 ~ 6) のシクロアルキル基が挙げられる。具体的には
、シクロヘブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビスシクロ環基等が挙げられ
る。

【0015】

R^1 で表されるシクロアルキル基としては、シクロヘブチル基、シクロヘキシル基、シ
クロペンチル基が好ましく、シクロヘブチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。

30

【0016】

R^1 で表されるフェニル基としては、炭素原子数 6 ~ 12 (好ましくは 6 ~ 8) のアリ
ール基が挙げられる。具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ベンジル基
等が挙げられる。

R^1 で表されるアリーール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ベンジ
ル基が好ましく、フェニル基、ベンジル基がより好ましい。

【0017】

これらのなかでも、 R^1 としては、アルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基
であることがさらに好ましい。

一般式 (I) における 2つの R^1 は互いに同じでも異なってもよいが、合成適性の
観点からは、互いに同じであることが好ましく、双方の R^1 が、炭素数 1 ~ 4 のアルキル
基であることが重合反応性の観点から最も好ましい。

40

【0018】

一般式 (I) において、 R^3 で表されるアルキレン基としては、炭素原子数 2 ~ 12 (好
ましくは 2 ~ 8、より好ましくは 2 ~ 6) のアルキレン基が挙げられる。具体的には、
エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン
基等が挙げられる。

R^3 で表されるシクロアルキレン基としては、炭素原子数 4 ~ 12 (好ましくは 4 ~ 8
、より好ましくは 5 ~ 7) のシクロアルキレン基が挙げられる。具体的には、シクロヘブ
チル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビスシクロ環基等が挙げられる。

50

【0019】

R³で表されるアリーレン基としては、炭素原子数6～12（より好ましくは6～8）のアリーレン基が挙げられる。具体的には、フェニレン基、ビフェニルジイル基、ナフチレン基、ベンジレン基が挙げられる。

これらのなかでも、R³としては、アルキレン基が好ましく、炭素数2～4のアルキレン基であることがさらに好ましい。

【0020】

R¹、R³は、導入可能な場合、さらに置換基を有していてもよい。R¹、R³に導入可能な置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミノ基が挙げられる。

10

【0021】

一般式(I)で表される化合物としては、双方のR¹が炭素数1～4のアルキル基であり、且つ、R³が炭素数2～4のアルキレン基である態様が好ましい。

【0022】

nとしては、1～8の整数であり、2～6の整数がより好ましく、2～4の整数が特に好ましい。

一般式(I)で表される化合物は、反応性に優れるが、nの値を上記好ましい範囲とすることにより、さらなる反応性の向上が達成され、且つ、低粘度であるために取り扱い性に優れる化合物となる。

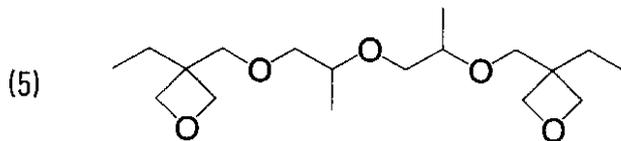
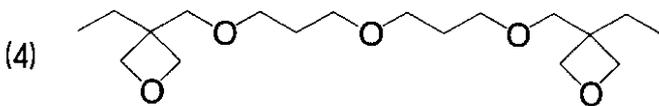
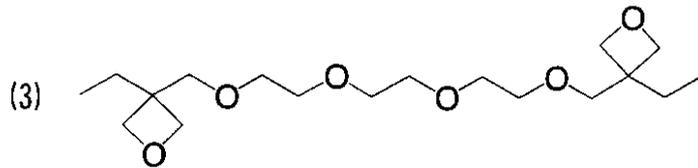
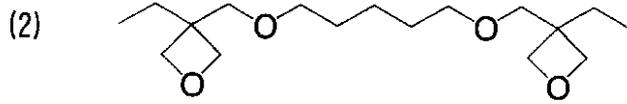
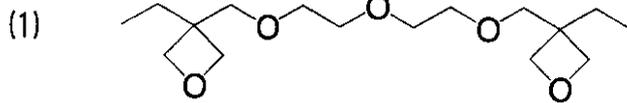
【0023】

以下、一般式(I)で表される化合物の代表的な具体例〔例示化合物(1)～(7)〕を挙げるが、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

20

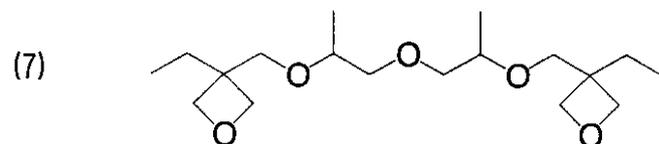
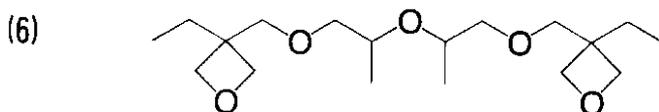
【0024】

【化4】



【0025】

【化5】



【0026】

一般式(I)で表される化合物は、下記の製造方法により製造することができる。

(1) 原料

まず、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際の原料について説明する。すなわち、脱ハロゲン化水素反応であるモトイの方法(Motoi, et. Al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, 1998)に準拠して、オキセタン化合物を製造できるものであれば、いずれの原料も使用することができる。オキセタン化合物を製造できるものであれば、いずれの原料も使用することができる。具体的には、下記一般式(II)で表されるオキセタンアルコール化合物と、下記一般式(III)で表されるジハロゲン化エーテル化合物とのエーテル化反応により、一般式(I)で表されるオキセタン化

10

20

30

40

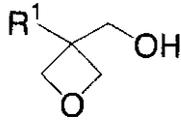
50

化合物を製造することができる。

【 0 0 2 7 】

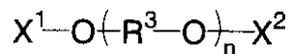
【 化 6 】

一般式 (II)



10

一般式 (III)



【 0 0 2 8 】

一般式 (II) 中、 R^1 は、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。一般式 (III) 中、 R^3 は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基を表す。 n は 1 ~ 8 の整数を示す。 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立にハロゲン基又はスルホン酸エステル等の脱離基を表す。

20

【 0 0 2 9 】

より具体的な一般式 (II) で表されるオキセタンアルコール化合物としては、例えば、3 - メチル - 3 - オキセタンメタノール、3 - メチル - 3 - オキセタンエタノール、3 - メチル - 3 - オキセタンプロパノール、3 - エチル - 3 - オキセタンメタノール、3 - エチル - 3 - オキセタンエタノール、3 - エチル - 3 - オキセタンプロパノール、3 - プロピル - 3 - オキセタンメタノール、3 - プロピル - 3 - オキセタンエタノール、3 - プロピル - 3 - オキセタンプロパノール等の 1 種単独あるいは 2 種以上の組合せが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

また、より具体的な一般式 (III) で表されるジハロゲン化エーテル化合物としては、ビス(2 - クロロエチル)エーテル、ビス(2 - ブロムエチル)エーテル、ビス(3 - クロロプロピル)エーテル、ビス(3 - ブロムプロピル)エーテル、ビス(4 - クロロブチル)エーテル、ビス(4 - ブロムブチル)エーテル、ビス(2 - プロモエチル)エーテル、1, 2 - ビス(2 - クロロエトキシ)エタン等の 1 種単独あるいは 2 種以上の組合せが挙げられる。

30

【 0 0 3 1 】

また、一般式 (II) で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式 (III) で表されるジハロゲン化エーテル化合物との反応割合は特に制限されるものではないが、一般式 (II) で表されるオキセタンアルコール化合物 1 モルあたり、一般式 (III) で表されるジハロゲン化エーテル化合物を 0.05 ~ 0.6 モルの範囲内で反応させることが好ましい。更に、一般式 (II) で表されるオキセタンアルコール化合物 1 モルあたり、一般式 (III) で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物を 0.2 ~ 0.5 モルの範囲内で反応させることがより好ましい。

40

【 0 0 3 2 】

(2) 反応温度

一般式 (I) で表されるオキセタン化合物を製造する際の反応温度について説明する。前記 2 成分を反応させるための反応温度としては、オキセタン化合物の収率等を考慮して定められるが、原料化合物同士の反応性や収率向上、及び、使用可能な有機溶媒選択の自由度といった観点からは、0 ~ 100 の範囲内の温度が好ましく、10 ~ 90 の範囲内の値とするのがより好ましく、20 ~ 80 の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

50

【0033】

(3) 反応時間

次に、一般式(I)で表されるオキセタン化合物を製造する際の反応時間について説明する。反応時間は、オキセタン化合物の収率や反応温度等を考慮して定められるが、例えば、反応温度を前記の好ましい範囲である0~100の反応温度において、10分~100時間の範囲内の値とするのが好ましい。この反応時間の範囲において、未反応原料の残留を抑制し、高い生産性を達成することができる。オキセタン化合物を製造する際の反応時間は、30分~50時間の範囲内の値とするのがより好ましく、1~10時間の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0034】

(4) 反応雰囲気(pH)

一般式(I)で表されるオキセタン化合物を製造する際の反応雰囲気(pH)について説明する。反応雰囲気(pH値)は、オキセタン化合物の収率等を考慮して定められるが、副反応の抑制と使用原料選択の自由度といった観点からは、例えば、5~14の範囲内の値とするのが好ましい。オキセタン化合物を製造する際のpH値は、より好ましくは6~14の範囲であり、さらに好ましくは、7~14の範囲内の値である。なお、このような範囲内の値にpH値を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを添加使用することが好ましい。

【0035】

(5) 相間移動触媒

一般式(I)で表されるオキセタン化合物を製造する際に使用する相間移動触媒について説明する。オキセタンアルコール化合物とジハロゲン化エーテル化合物との反応性を向上させる目的で、反応時に相間移動触媒を添加することが好ましい。添加量としては、添加による反応性、収率の向上などの効果発現性と得られたオキセタン化合物の精製の容易性の観点から、例えば、原料の総量を100重量部としたときに、相間移動触媒の添加量を0.1~30重量部の範囲内の値とするのが好ましい。原料100重量部あたり、1.0~20.0重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、2.0~10.0重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0036】

また、相間移動触媒の種類についても、特に制限されるものではないが、例えば、4級アンモニウム塩化合物及び4級ホスホニウム塩化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。より具体的には、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、トリエチルヘキサデシルアンモニウムブロミド、トリオクチルメチルアンモニウムブロミド、メチルトリフェニルホスホニウムブロミド、トリエチルヘキサデシルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムブロミド等が挙げられ、これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上の組み合わせで用いてもよい。

【0037】

(6) 有機溶媒

一般式(II)で表されるオキセタンアルコールと一般式(III)で表されるジハロゲン化合物を製造する際に使用する有機溶媒について説明する。かかる有機溶剤としては、原料について良溶媒であり、また、製造が容易となる観点から、大気圧下での沸点が250

以下の液体であることが好ましい。このような有機溶媒の例を挙げると、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルおよびγ-ブチロラクトンなどのエステル類、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素類等が挙げられ、これらは1種単独で用いられてもよく、2

10

20

30

40

50

種以上の組合わせて用いてもよい。

【0038】

上記製造方法により得られた化合物は、 ^1H -NMR、IRスペクトルにより構造を確認することができる。

【実施例】

【0039】

以下、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0040】

(実施例1)

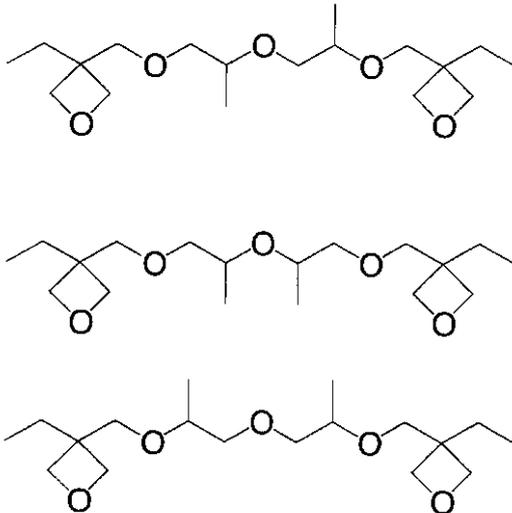
3 L 三口フラスコに冷却管、滴下ロートを二つ設置した。この3 L 三口フラスコに、50 wt % NaOH 1000 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 34.0 g (0.1 mol)、ヘキサン 700 mlを入れた。更に、冷却バスを用いて0℃まで降温した。一方の滴下ロートに3-エチル-3-オキセタンメタノール 278.8 g (2.4 mol)を入れ、もう一方の滴下ロートにジプロピレングリコールジトシルエーテル(アイソマー混合物) 177.0 g (0.4 mol)を入れ、両方同時にゆっくり滴下開始した。1時間後、滴下終了し、そのまま、攪拌を30分間継続した。その後、室温まで昇温させ、1時間攪拌した。更に、オイルバスを用いて内温73℃まで昇温させた。そのまま、5時間攪拌した。

反応終了後、水と飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後濾過、濾液をエバポレーターで濃縮した。濃縮した濾液をシリカゲルカラム(展開溶液:ヘキサン/エチルアセテート=9/1~2/1)を用いて精製した。以上により目的とする化合物(下記構造:アイソマー混合物)を収量200 gで得た。化合物1の構造は ^1H -NMRで確認した。化合物1の ^1H -NMRチャートを図1に示す。

【0041】

【化7】

mixture



【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明の化合物は、反応性に優れ、カチオン重合開始剤と共に用いる硬化性組成物の重合性成分として有用である。この硬化性組成物は、UV硬化インク、接着剤、コーティング剤などに好適に適用しうる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】実施例1で得られた化合物の ^1H -NMRスペクトルの測定結果を示すチャート

10

20

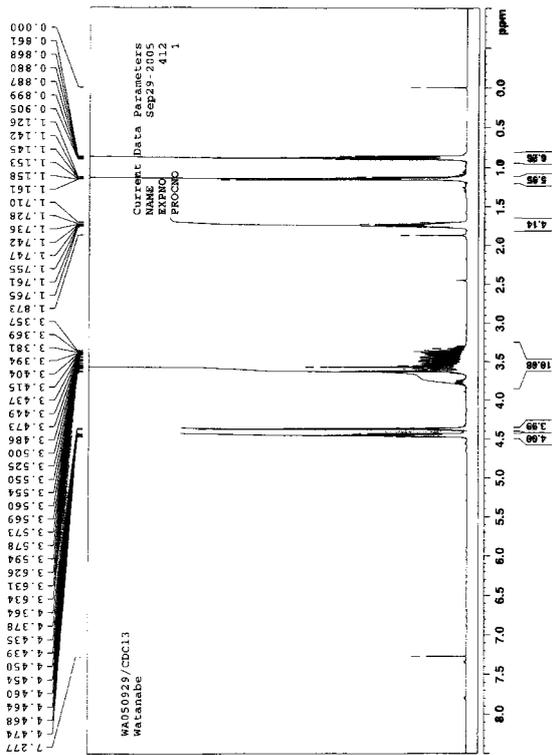
30

40

50

である。

【図1】



フロントページの続き

審査官 深谷 良範

- (56)参考文献 国際公開第2007/037434(WO,A1)
国際公開第2006/109552(WO,A1)
国際公開第2006/104167(WO,A1)
国際公開第2006/064638(WO,A1)
特開2006-335655(JP,A)
特開2005-290074(JP,A)
国際公開第2005/053056(WO,A1)
特開2001-303013(JP,A)
特開平11-130945(JP,A)
米国特許第05362848(US,A)
特開2003-335765(JP,A)
特開2002-275172(JP,A)
特開2001-357718(JP,A)
特開2001-181385(JP,A)
特開2001-040205(JP,A)
特開2000-302774(JP,A)
KRESPAN,C.G., Macroheterocycles. Oxetane function spiro to macrocyclic polyether rings, Journal of Organic Chemistry, 1974年, Vol.39, No.16, p.2351-2355
UEYAMA,A. et al, Preparation of polyoxetane resins having polyoxirane segments in the pendant and cross-linking chains and uses as polymeric solvents for alkali-metal ions, Polymer Journal(Tokyo, Japan), 2002年, Vol.34, No.12, p.944-953

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 305/
REGISTRY/CAPLUS(STN)
J Dream II