

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4539003号
(P4539003)

(45) 発行日 平成22年9月8日 (2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日 (2010.7.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 20/20 (2006.01)

C O 8 F 20/20

C O 7 C 69/54 (2006.01)

C O 7 C 69/54

Z

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-284123 (P2001-284123)
 (22) 出願日 平成13年9月18日 (2001.9.18)
 (65) 公開番号 特開2003-89707 (P2003-89707A)
 (43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)
 審査請求日 平成20年1月31日 (2008.1.31)

(73) 特許権者 000003034
 東亜合成株式会社
 東京都港区西新橋1丁目14番1号
 (72) 発明者 佐内 康之
 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
 合成株式会社高分子材料研究所内
 (72) 発明者 五十嵐 一郎
 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
 合成株式会社高分子材料研究所内

審査官 松元 洋

(56) 参考文献 特開昭56-093717 (JP, A)
 特開平07-025797 (JP, A)
 特開平04-258620 (JP, A)
 最終頁に続く

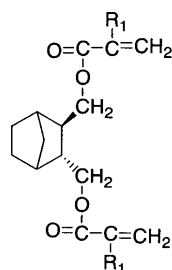
(54) 【発明の名称】 新規ジ (メタ) アクリレート及びこれを含有する硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表されるジ (メタ) アクリレート。

【化 1】



..... (1)

〔但し、式(1)中、 R_1 は水素原子又はメチル基である。〕

【請求項 2】

請求項 1 記載のジ (メタ) アクリレートを含む硬化性組成物。

【請求項 3】

ラジカル重合性モノマーをさらに含有してなる請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

光重合開始剤又は、及び熱重合開始剤をさらに含有してなる請求項 2 又は請求項 3 に記載

の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なジ(メタ)アクリレート及びこれを含有する硬化性組成物に関するものであり、本発明のジ(メタ)アクリレート及び硬化性組成物は、塗料等のコーティング剤、インキ、レジスト及び成形材等の種々の用途に使用可能で、好ましくはコーティング剤として有用であり、特に好ましくはハードコート用コーティング剤として有用であり、これら技術分野で賞用され得るものである。

【0002】

【従来の技術】

一般にプラスチック製品、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレングレフタレート及びABS樹脂等は、その軽量性、易加工性及び耐衝撃性等に優れており、種々の用途に使用されている。

しかしながら、これらのプラスチック製品は、その表面に傷がつき易く、その原料樹脂が本来持つ透明性又は外観を損なうという欠点があり、耐摩耗性が要求される多くの分野では、その表面にハードコートが施される。

当該ハードコートに使用されるハードコート用コーティング剤(以下ハードコート剤という)としては、アクリル系ハードコート剤、シラン系ハードコート剤及びアクリルシリコン系ハードコート剤等が知られている。これらの中でも、アクリル系ハードコート剤は、(メタ)アクリレートを含有するもので、紫外線等の活性エネルギー線照射により硬化が可能であるために、硬化時間が短く優れた生産性を有し、原料樹脂コストがシラン系ハードコート剤の1/4～1/8と安価である等の多くの利点があり、当該分野で広く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のアクリル系ハードコート剤の場合、その硬化物に高い耐摩耗性、並びに耐アルカリ性及び耐溶剤性等の耐薬品性が要求される場合には、不十分なものが多かった。又、従来知られた(メタ)アクリレートを組み合わせたとしても、前記の目的を達成するには限界を有するものであった。

本発明者らは、前記課題を解決するため、特開昭56-93717号公報に開示されている様なシス-ノルボルナン骨格を有するジ(メタ)アクリレートについて検討したが、その性能は不十分なものであった。

本発明者らは、活性エネルギー線の照射又は加熱により容易に硬化し、その硬化膜の硬度及び耐薬品性に優れる新規な(メタ)アクリレート及びこれを含む硬化性組成物を見出すため鋭意検討を行ったのである

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決するために種々の検討を行なった結果、ノルボルナン骨格においてトランス構造を有するを有するジ(メタ)アクリレートが、その硬化膜の硬度及び耐薬品性に優れることを見出し本発明を完成するに至った。

以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書においては、アクリレート又はメタクリレートを(メタ)アクリレートと表し、アクリル酸又はメタクリル酸を(メタ)アクリル酸と表す。

【0005】

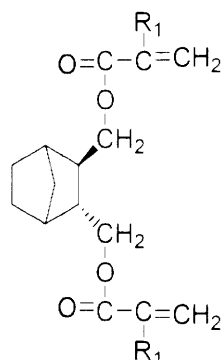
【発明の実施の形態】

1. 式(1)で表されるジ(メタ)アクリレート

本発明の新規ジ(メタ)アクリレートは、下記式(1)で表されるノルボルナン骨格を有するジ(メタ)アクリレート〔以下新規ジ(メタ)アクリレートという〕である。

【0006】

【化 2】



．．．．．(1)

10

【 0 0 0 7 】

〔但し、式(1)中、 R_1 は水素原子又はメチル基である。〕

【 0 0 0 8 】

新規ジ(メタ)アクリレートは、上記の通りトランス体である必要がある。シス体の場合は、(メタ)アクリレート製造時の収率が極めて低く、経済的に不利なうえ、得られる硬化物の硬度及び耐薬品性が不充分となったり、又脆くなったりして、所望の物性が得られないものになってしまう。

20

新規ジ(メタ)アクリレートは、種々の方法で製造することができ、(メタ)アクリル酸と、トランス-ノルボルナンジメタノールとのエステル化による方法が簡便であり好ましい。

トランス-ノルボルナンジメタノールは、例えば、特開平7-25797号公報に開示されている様な、シクロペンタジエンとフマル酸エステルとをDiels-Alder反応を行いノルボルナン骨格を有する化合物を製造し、水添した後、エステルの還元を行う方法により得ることができる。

ここで、シクロペンタジエンとフマル酸エステルの反応においては、シクロペンタジエンは室温で2量化し不安定であるため、原料としてはジシクロペンタジエンを使用する。具体的には、ジシクロペンタジエンを加熱分解してシクロペンタジエンを生成させ、これとフマル酸エステルと反応させる2段反応による方法、及びジシクロペンタジエンとフマル酸エステルを直接加熱混合し、反応系においてシクロペンタジエンを生成させ、これとフマル酸エステルを反応させる1段反応による方法等が挙げられる。

30

【 0 0 0 9 】

トランス-ノルボルナンジメタノールに対する(メタ)アクリル酸の使用量は特に限定されるものではないが、エステル化反応の効率や反応生成物の精製の容易性を考慮すればアルコール分子1モルに対して、2.1~4モル、好ましくは2.2~2.5モルの範囲で用いられる。

【 0 0 1 0 】

エステル化反応の方法としては、有機溶媒中、酸触媒及びラジカル重合禁止剤の存在下に行う方法が好ましい。

40

【 0 0 1 1 】

前記酸触媒としては、原料として用いる(メタ)アクリル酸よりも酸性度が大きいものであれば特に制限されないが、好ましいものとしては、塩酸、臭化水素酸、硫酸及びリン酸等の無機酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、シュウ酸及びギ酸等の有機酸又はそれらの塩、陽イオン交換樹脂等の固体酸、塩化亜鉛、塩化スズ、塩化第二鉄、塩化第二銅及び硫酸第二銅等のルイス酸、並びに活性白土等を挙げることができる。これらの中でも、硫酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸及びp-トルエンスルホン酸ソーダが好ましい。

酸触媒の使用量は、一般的なエステル化反応における使用量と同じで良く、本発明で使用

50

されるアルコール 1 モルに対して、0.0001 ~ 0.1 モルが好ましく、0.001 ~ 0.05 モルがより好ましい。

【0012】

上記ラジカル重合禁止剤としては、ラジカルを捕捉しうる化合物であれば特に制限されないが、好ましいものとして、ハイドロキノン、メトキシハイドロキノン、エトキシハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン、*t*-ブチルカテコール及び次亜リン酸等、従来より知られている通常のラジカル重合禁止剤が使用可能である。これらのラジカル重合禁止剤は単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。通常は、(メタ)アクリル酸に対して10 ~ 10000 ppm の範囲で使用する事が好ましく、100 ~ 5000 ppm がより好ましい。

10

【0013】

上記有機溶媒としては、原料として使用される(メタ)アクリル酸と反応するもの、例えば、アルコール類やアミン類等を以外のものであれば、特に限定されるものではないが、本発明においては反応の進行に伴って生成する水を反応系外に留去することによって反応が促進されることから、系内で生成した水を系外に容易に留去できる溶媒、すなわち、水に不溶であり、なおかつ水と共沸するような有機溶媒が好ましい。このようなものの例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、キュメン、ジクロロエタン及びトリクロロエタン等を挙げることができる。これらの中でも、水と近い沸点を有し、水との共沸性が良く、しかも安価で比較的環境への負荷が少ないトルエンが特に好ましく使用される。

有機溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、通常は(メタ)アクリル酸とノルボルナンジメタノールの合計重量に対して、5質量倍以下であり、好ましくは0.8 ~ 2質量倍以下である。

20

【0014】

エステル化反応は、通常70 ~ 150℃、好ましくは100 ~ 135℃の範囲で行われる。反応は通常、常圧下で行われるが、用いる有機溶媒の沸点によっては、反応温度が前記温度範囲内になるように、加圧又は減圧下で行っても良い。本発明において反応時間は特に限定されるものではないが、通常、1 ~ 20時間の範囲で行われる。

【0015】

エステル化反応終了後、得られた反応混合物に水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液を加えて反応系を中和した後に、有機層と水層とを分離し、得られた有機層から有機溶媒を減圧留去するか、又は得られた有機層をそのまま、若しくは得られた有機層を濃縮した後に、得られたジ(メタ)アクリレートに対する貧溶媒を加えて晶析する方法によってジ(メタ)アクリレートを回収することができる。

30

【0016】

晶析に用いる貧溶媒としては、メタノール、エタノール及びイソプロパノール等の脂肪族低級アルコール等が挙げられ、これら以外にも*n*-ヘキサン等のような非極性溶媒も使用できる。これらは単独で用いても良いし、2種類以上を混合した、混合溶媒系にしても良い。

【0017】

エステル化反応においては、用いる(メタ)アクリル酸の使用量が少ない場合、又はエステル化反応が完結していない場合に、モノ(メタ)アクリレートが副生する。しかしながら、これらの成分もラジカル重合活性を有するため、通常は反応物から除去することなく、混合物のまま使用することができる。

40

【0018】

2. ラジカル重合性モノマー

本発明の新規ジ(メタ)アクリレートは、単独で使用することも可能であるが、基材との密着性を向上させたり、硬化物の耐摩耗性を向上させるという点で、新規ジ(メタ)アクリレート以外のラジカル重合性モノマーを併用して使用することが好ましい。

ラジカル重合性モノマーとしては、(メタ)アクリレート並びにスチレン及びジビニルベンゼン等のスチレン誘導体等が挙げられ、これらの中から使用目的や所望物性に合わせて

50

、任意のものを任意の割合で 사용할 수 있는。ラジカル重合性モノマーとしては、(メタ)アクリレートが好ましい。

(メタ)アクリレートとしては、1個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート〔以下単官能(メタ)アクリレートという〕、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート〔以下多官能(メタ)アクリレートという〕等が挙げられる。

【0019】

単官能(メタ)アクリレートとしては、フェノールエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカル비톨(メタ)アクリレート及びイソボルニルアクリレート等の高沸点(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

10

又、これら以外にも、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート及びブチル(メタ)アクリレート等の低分子量で沸点の低い(メタ)アクリレートを使用することもできる。

【0020】

多官能(メタ)アクリレートとしては、ビスフェノールFエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールZエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジ(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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートモノステアレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の2個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート、並びにペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシド変性トリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシド変性トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリ(メタ)アクリレート等の3個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これら以外にも、4個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートも使用可能である。

20

又、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートやエポキシ(メタ)アクリレート等のオリゴマーも使用することができる。

30

エポキシ(メタ)アクリレートとしては、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル及びトリグリシジルイソシアヌレート等のグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート並びにビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0021】

3. 光重合開始剤

本発明の新規ジ(メタ)アクリレートは、活性エネルギー線の照射により硬化させ使用することができる。活性エネルギー線としては、電子線、可視光線及び紫外線等が挙げられ、特別な装置を必要とせず、簡便であるため、可視光線又は紫外線が好ましい。可視光線又は紫外線硬化性組成物とする場合、組成物に光重合開始剤を配合する。尚、電子線硬化性組成物とする場合は、光重合開始剤を必ずしも配合する必要はない。

40

【0022】

光重合開始剤の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインプロピルエーテル等のベンゾイン；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、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、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-モルフォリノ-プロパン-1-オン及びN,N-ジメ

50

チルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン；2 - メチルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン及び2 - アミルアントラキノン等のアントラキノン；2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン及び2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン；アセトフェノンジメチルケタール及びベンジルジメチルケタール等のケタール；ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン、4, 4' - ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン及び4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン；並びに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等が挙げられる。

光重合開始剤は、単独で使用しても、2 種以上を併用しても良い。

10

光重合開始剤には、必要に応じて光増感剤を併用することができる。光増感剤としては、N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N - ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエチルアミン及びトリエタノールアミン等が挙げられる。

光重合開始剤を配合する場合は、新規ジ(メタ)アクリレート100質量部、又は新規ジ(メタ)アクリレート及びラジカル重合性モノマーの合計量100質量部に対して、0.05 ~ 12質量部が好ましく、より好ましくは0.1 ~ 2質量部である。

【0023】

4. 熱重合開始剤

本発明の新規ジ(メタ)アクリレート及び硬化性組成物は、熱重合開始剤を配合し、加熱硬化させることもできる。

20

熱重合開始剤としては、種々の化合物を使用することができ、有機過酸化物及びアゾ系開始剤が好ましい。

有機過酸化物の具体例としては、1, 1 - ビス(t - ブチルパーオキシ)2 - メチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(t - ヘキシルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(t - ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1 - ビス(t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(t - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(4, 4 - ジ - ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1 - ビス(t - ブチルパーオキシ)シクロドデカン、t - ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシマレイン酸、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシラウレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(m - トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ2 - エチルヘキシルモノカーボネート、t - ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t - ブチルパーオキシアセテート、2, 2 - ビス(t - ブチルパーオキシ)ブタン、t - ブチルパーオキシベンゾエート、n - ブチル - 4, 4 - ビス(t - ブチルパーオキシ)バレレート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、' - ビス(t - ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(t - ブチルパーオキシ)ヘキサン、t - ブチルクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、p - メンタンハイドロパーオキサイド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(t - ブチルパーオキシ)ヘキシン - 3、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、t - ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t - ヘキシルハイドロパーオキサイド、t - ブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

30

40

アゾ系化合物の具体例としては、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2 - (カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2 - フェニルアゾ - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾジ - t - オクタン、アゾジ - t - ブタン等が挙げられる。

これらは単独で用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。又、有機過酸化物は還元剤と組み合わせることによりレッドックス反応とすることも可能である。

50

これら熱重合開始剤の使用量としては、新規ジ(メタ)アクリレート100質量部、又は新規ジ(メタ)アクリレート及びラジカル重合性モノマーの合計量100質量部に対して、10質量部を超えないことが好ましい。

熱重合開始剤を単独で用いる場合は、通常のラジカル熱重合の常套手段にしたがって行えばよく、場合によっては光重合開始剤と併用し、光硬化させた後にさらに反応率を向上させる目的で熱硬化を行うこともできる。

【0024】

5. 使用方法

本発明の新規ジ(メタ)アクリレートは、光ラジカル重合性モノマー又は熱ラジカル重合性モノマーとして、単独で使用することもでき、又はラジカル重合性モノマー若しくはその他成分と併用して使用することもできる。

前記成分以外にも、必要に応じて、顔料、染料、消泡剤、レベリング剤、無機フィラー、有機フィラー及び光安定剤等を配合することもできる。

【0025】

本発明の新規ジ(メタ)アクリレート及び硬化性組成物の使用方法としては、基材に新規ジ(メタ)アクリレート又は硬化性組成物を塗布した後、活性エネルギー線硬化性組成物の場合は、活性エネルギー線を照射し、熱硬化性組成物の場合は、加熱する。又、ハードコート剤の用途に使用する場合は、組成物として光重合開始剤及び熱重合開始剤を併用したものを使用し、これを活性エネルギー線照射した後、加熱硬化させることにより、基材との密着性を向上させる方法も採用することができる。

基材としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート及びポリ塩化ビニル等の成形樹脂加工品(プラスチック)、金属、ガラス、コンクリート、自然の木材及び合成木材等の木材、石材並びに紙等が挙げられる。

【0026】

本発明の新規ジ(メタ)アクリレート及び硬化性組成物は種々の用途に使用可能であり、塗料等のコーティング剤、インキ、レジスト及び成形材等が挙げられる。

特に、本発明の新規ジ(メタ)アクリレート及び硬化性組成物は、その硬化物物性から、コーティング剤に好適に使用でき、特にハードコート剤として好適に使用することができる。コーティング剤としては、木工等塗料、モルタル及びスレート等のトップコート用塗料並びに電子回路を構成するプリント基板の防水塗料等が挙げられる。ハードコート剤の具体的な使用形態としては、CDの裏面のコーティング、携帯電話本体のコーティング及び自動車用ヘッドライトのコーティング等が挙げられる。又、成形材料としても有用であり、透明アクリル板及び液晶用材料等が挙げられる。

【0027】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

尚、以下において「部」とは質量部を意味する。

【0028】

実施例1〔新規ジアクリレートの製造〕

ディーンスターク管、冷却管、温度計及び攪拌棒を備えた500mL容量3つ口フラスコに、トルエン168mL、p-トルエンスルホン酸ソーダ13.48g(0.071モル)、メトキシハイドロキノン0.085g、塩化第二銅0.211g、トランス-ノルボルナンジメタノール80g(0.51モル)及びアクリル酸88.49g(1.23モル)を仕込み、攪拌しながら130℃まで昇温し、4時間反応させた。

反応終了後、反応液を室温に冷却し、酸価の1.1倍量の10%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後に、5%硫酸水溶液100質量部で2回洗浄した。次いで減圧下、80℃でトルエンを留去した。

トルエン留去後の反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、反応に用いたトルエンは全く検出されなかった。又、得られたジアクリレートの重量は31.8g(収率98%)であった。

得られたジアクリレートの分析結果を以下に示す。

【 0 0 2 9 】

・ 分析結果

1) 融点：室温で液体

2) 粘度

J I S K 5 4 0 0 に従い、S B 型粘度計で測定したところ、 $37 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (2 5) であった。

3) 元素分析 (%)

計算値：C: 6 8 . 1 6 ; H: 7 . 6 3 ; O: 2 4 . 2 1

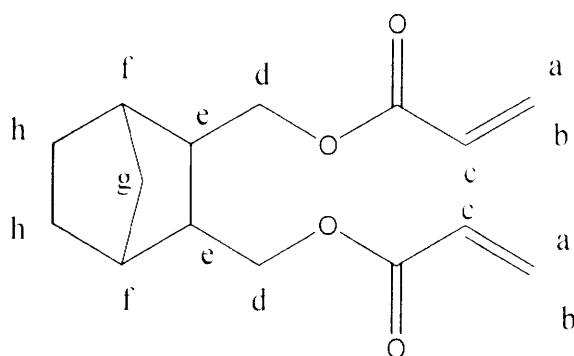
実測値：C: 6 7 . 8 9 ; H: 7 . 5 8 ; O: 2 4 . 3 5

4) ^1H NMRスペクトル (2 7 0 \text{ MHz、測定溶媒} \text{CDCl}_3)

得られたアクリレートの構造式を式(2)に示し、それぞれのプロトンに a ~ g の番号を付けた。帰属は表 1 の通りである。

【 0 0 3 0 】

【 化 3 】



・ ・ ・ ・ (2)

【 0 0 3 1 】

【 表 1 】

δ (p p m)	プロトン数	開裂状態	帰属
1 . 1 0 ~ 1 . 2 8	2	多重線	g
1 . 3 0 ~ 1 . 5 8	4	多重線	h
1 . 5 8 ~ 1 . 7 6	2	多重線	f
2 . 1 5 ~ 2 . 3 6	2	多重線	e
3 . 9 2 ~ 4 . 2 5	4	多重線	d
5 . 8 0 ~ 5 . 9 0	2	2 重線	a
6 . 1 0 ~ 6 . 2 0	2	4 重線	c
6 . 3 8 ~ 6 . 5 0	2	2 重線	b

【 0 0 3 2 】

実施例 2 及び 3 (紫外線硬化性組成物の製造)

表 2 に示す成分を常法に従い混合し、あらかじめ 8 0 に保った乾燥機中で、固体状の光重合開始剤を 1 5 分かけて加熱溶解させ、紫外線硬化性組成物を得た。

バーコーターを使用して、ガラス平板上に厚さ 5 0 μm で、得られた組成物を塗布し、コンベアスピード 5 m / 分、出力 1 6 0 W / c m の高圧水銀ランプで 0 . 8 J / c m² の条件で、紫外線照射を 1 0 回行なった。

得られた硬化物を、以下の方法に従い評価した。それらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 3 】

・ 評価

1) 鉛筆硬度

J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 に準じ、鉛筆硬度を測定した。

【 0 0 3 4 】

2) 耐溶剤性

耐溶剤性は、アセトンラビング試験により評価した。即ち、アセトンに染込ませたガーゼを用いて硬化膜を擦り、白化した回数により評価した。擦った回数は、一往復で一回として数えた。

【 0 0 3 5 】

実施例 4 及び 5 (熱硬化性組成物の製造)

表 2 に示す成分を常法に従い混合し、あらかじめ 8 0 に保った乾燥機中で、固体状の熱重合開始剤を 1 5 分かけて加熱溶解させ、熱硬化性組成物を得た。

表 2 に示す成分を常法に従い攪拌・混合し、組成物を得た。

バーコーターを用いて、ガラス平板上に厚さ 5 0 μ m で、得られた組成物を塗布し、次いで 1 5 0 の乾燥機中で 3 時間熱硬化を行った。

得られた硬化物を、実施例 2 と同様の方法で評価した。それらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

	組成物			鉛筆硬度	耐溶剤性
	ジ ⁺ アクリレート (部)	その他 アクリレート (部)	重合開始剤 (部)		
実施例 2	t-NDMDA ¹⁾ (100)	—	HCPK ³⁾ (1)	4 H	> 5 0
同 3	t-NDMDA (80)	M-203 ²⁾ (20)	BDMK ⁴⁾ (0.5)	4 H	> 5 0
同 4	t-NDMDA (100)	—	Vam-110 ⁵⁾ (1)	4 H	> 5 0
同 5	t-NDMDA (70)	M-203 (30)	P B D ⁶⁾ (1)	4 H	> 5 0

【 0 0 3 7 】

尚、表 2 における略号は、以下の意味を示す。

1) t - N D M D A : 実施例 1 で得られたジアクリレート

2) M - 2 0 3 : アロニックス M - 2 0 3 [東亜合成 (株) 製商品名] 、ジシクロペンタジエンジメタノールジアクリレート

3) H C P K : 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

4) B D M K : ベンジルジメチルケタール

5) V A m - 1 1 0 : 和光純薬工業 (株) 製、2 , 2 ' - アゾビス (N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド

6) P B D : パープチル D [日本油脂 (株) 製商品名] 、ジ - t - ブチルパーオキサイド

【 0 0 3 8 】

比較例 1 [ジアクリレートの製造]

実施例 1 と同様のフラスコに、トルエン 1 7 2 m L 、 p - トルエンスルホン酸ソーダ 1 7 . 2 2 g (0 . 0 9 1 モル) 、メトキシハイドロキノ 0 . 1 7 2 g 、塩化第二銅 0 . 3 4 4 g 、シス - ノルボルナンジメタノール 8 0 g (0 . 5 1 モル) 及びアクリル酸 9 2 . 1 7 g (1 . 2 8 モル) を仕込み、攪拌しながら 1 3 0 まで昇温し、3 時間反応させた。

反応終了後、実施例 1 と同様方法で中和・洗浄し、トルエンを留去した。

トルエン留去後の反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、反応に用いたトル

エンは全く検出されなかった。得られたアクリレートの重量は71.9 g (収率54%)と低いものであった。実施例1と同様に粘度を測定したところ、160 mPa・s (25)の液体であり、実施例1と同様の分析の結果、シス体が得られていることが判明した。

製造中には多量の副生成物が生成したが、分析の結果、これらはシス-ノルボルナンジメチロールの環化物であることが判明した。これらは、シス-ノルボルナンジメチロールの水酸基が近い位置に隣接しているために、脱水・環化反応を起こしたため生成したものと推定される。

【0039】

比較例2及び3 (紫外線硬化性組成物の製造)

表3に示す成分を使用したこと以外は実施例2と同様の方法により紫外線硬化性組成物を製造した。

得られた組成物を、実施例2と同様の方法で紫外線硬化させ評価した。それらの結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

	組成物			鉛筆硬度	耐溶剤性
	ジ [*] アクリレート (部)	その他 アクリレート (部)	重合開始剤 (部)		
比較例2	c-NDMDA ¹⁾ (100)	—	HCPK ³⁾ (1)	H	<30
同3	CHDMDA ²⁾ (100)	—	HCPK (1)	2H	<30

【0041】

尚、表3における略号は、以下の意味を示す。

1) c-NDMDA: 比較例1で得られたジアクリレート

2) CHDMDA: 日本油脂(株)製; 1,4-シクロヘキサンジメタノールジアクリレート

3) HCPK: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

【0042】

本発明の組成物は、いずれの場合も、硬度及び耐溶剤性のいずれにも優れているものであった。

一方、本発明のジ(メタ)アクリレートと比較してシス体であることのみが異なるジアクリレートを使用した比較例2の組成物、及び本発明のジ(メタ)アクリレートと構造が類似しているが異なるジアクリレートを使用した比較例3の組成物では、十分な鉛筆硬度及び耐溶剤性が得られなかった。

【0043】

【発明の効果】

本発明の新規ジ(メタ)アクリレートは、光ラジカル重合性モノマー又は熱ラジカル重合性モノマーとして使用でき、特に得られる硬化物の硬度及び耐薬品性に優れるため、単独で又は組成物として、コーティング剤に好適に使用でき、特にハードコート剤に好適に使用できるものである。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 20/00-20/70

CA/REGISTRY(STN)