

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5242562号
(P5242562)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 290/06 (2006. 01)

C O 8 F 290/06

C O 9 D 4/02 (2006. 01)

C O 9 D 4/02

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-517135 (P2009-517135)	(73) 特許権者	505365965
(86) (22) 出願日	平成19年6月22日 (2007. 6. 22)		サイテック サーフェース スペシャルテ
(65) 公表番号	特表2009-541553 (P2009-541553A)		ィーズ、エス、エイ、
(43) 公表日	平成21年11月26日 (2009. 11. 26)		ベルギー国 ビー - 1 0 7 0 ブリュ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/056238		ッセル、スクウェア マリー キュリー
(87) 国際公開番号	W02008/000696		、1 1
(87) 国際公開日	平成20年1月3日 (2008. 1. 3)	(74) 代理人	110000855
審査請求日	平成22年4月7日 (2010. 4. 7)		特許業務法人浅村特許事務所
(31) 優先権主張番号	06013453.3	(74) 代理人	100066692
(32) 優先日	平成18年6月29日 (2006. 6. 29)		弁理士 浅村 皓
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100124969
			弁理士 井上 洋一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 照射硬化性アミノ (メト) アクリレート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも2個の(メタ)アクリレート基を含有する少なくとも1種のエポキシ(メタ)アクリレート(B)25~99重量%および少なくとも1種の(メタ)アクリレート化希釈剤(C)1~75重量%を含有する混合物とアミン(A)との反応から得られるアミノ(メタ)アクリレートの混合物であって、

アミン(A)が少なくとも1個の第一アミノ基-NH₂を有する第一アミン化合物(A1)および少なくとも2個の第二アミノ基-NHを有する第二アミン化合物(A2)から選択され、

使用されるアミン(A)の量が、エポキシ(メタ)アクリレート(B)および(メタ)アクリレート化希釈剤(C)により提供される(メタ)アクリル性二重結合に対するアミン(A)により提供される第一アミノ基-N-Hの当量比が0.1~0.9である量である、混合物。

【請求項 2】

アミン化合物(A1)が式R¹-NH₂(式中、R¹はアルキルであり、この基はヒドロキシ、アルコキシ、第三アミンおよび/またはアリアルにより置換されていてもよい)に相当する、請求項1に記載混合物。

【請求項 3】

エポキシ(メタ)アクリレート(B)が、芳香族または脂肪族ポリオールジグリシジルエーテルおよび環状脂肪族ポリエポキシドから選択されるポリエポキシド化合物と(メ

10

20

タ) アクリル酸との反応生成物から選択される、請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 4】

エポキシ(メタ)アクリレート(B)が、(メタ)アクリル酸とビスフェノール A のジグリシジルエーテルとの反応生成物である、請求項 3 に記載の混合物。

【請求項 5】

(メタ)アクリレート化希釈剤(C)が、室温で液体であるか、または 25 度において 1 ~ 2000 mPa・s の粘度を示す希釈剤から選択される、請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 6】

0.1 ~ 10 meq/g の二重結合含有量を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の混合物。

10

【請求項 7】

コーティング、インキまたはワニスの製造に適する照射硬化性組成物における、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の混合物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のアミノ(メタ)アクリレートの 1 種または 2 種以上を 5 重量% ~ 99 重量%の量で含有する照射硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、(メト)アクリレートとアミンとの付加反応から得られるアミノ(メト)アクリレートおよびコーティング、インキまたはワニスの製造に有用な照射硬化性組成物の製造におけるそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

照射硬化性低粘度インキおよびコーティングは典型的に 1 種または 2 種以上の(メト)アクリレート化モノマーおよび/またはオリゴマーを含有する。エポキシ(メト)アクリレートは長年の間、照射硬化性組成物に使用されてきた。その理由は、これらが良好な化学的および熱的耐性、接着硬度および高反応性を有することにある。しかしながら、エポキシ(メト)アクリレートは一般にまた、高い粘度および低い可撓性(flexibility)および低い衝撃耐性を有するという欠点を有する。

30

【0003】

可撓性および衝撃耐性を改善するために、エポキシアクリレートは、例えばブタジエンコポリマーを用いる連鎖延長により修飾することができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

我々はここに、エポキシ(メト)アクリレートの利点を示し、かつ改善された可撓性を有する(メト)アクリレートを製造するための別の方法を見出した。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、本発明は、少なくとも 2 個の(メト)アクリレート基を含有する少なくとも 1 種のエポキシ(メト)アクリレート(B) 25 ~ 99 重量%および少なくとも 1 種の(メト)アクリレート化希釈剤(C) 1 ~ 75 重量%を含有する混合物とアミン(A)との反応から得られるアミノ(メト)アクリレートに関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明において、「(メト)アクリル」の用語はアクリルおよびメタアクリル化合物または誘導体の両方およびその混合物を包含するものと理解されるべきである。

50

本発明のアミノ(メト)アクリレートの製造に使用されるアミン(A)は一般に、少なくとも1個の第一アミノ基-NH₂を含有する第一アミン化合物(A1)および少なくとも2個の第二アミノ基-NHを含有する第二アミン化合物(A2)から選択される。

【0007】

第一アミン化合物(A1)は好ましくは、31~300、さらに好ましくは45~250の分子量を有する。適当なアミン化合物(A1)は式R¹-NH₂(I)(式中、R¹はアルキルであり、この基はヒドロキシ、アルコキシ、第三アミンおよび/またはアリアルにより置換されていてもよい)に相当する。

そのアルキル基が炭素原子1~30個、好ましくは炭素原子2~18個を有し、1個または2個以上のヒドロキシ基により置換されていてもよいアルキルアミン化合物(A1)は好適である。

【0008】

本明細書で使用されているものとして、「アルキル」の用語は直鎖状、分枝鎖状または環状分子またはそれらの組み合わせを有する飽和一価炭化水素基を包含するものとする。

メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、エタノールアミンおよびその混合物は特に好適である。

【0009】

適当な第二アミン化合物(A2)は式R²HN-R⁴-NHR³に相当し、式中R²およびR³はそれぞれ独立して、アルキルを表し、この基はヒドロキシ、アルコキシ、第三アミンおよび/またはアリアルにより置換されていてもよく、但しR²およびR³は結合して環を形成していてもよく、およびR⁴は20個までの炭素原子を含有し、1個~8個のエーテル架橋および/または1~3個の第三アミン架橋を含有することができるアルキレンおよびアラルキレン鎖の群から選択される。好ましくは、R⁴はエチレン、1,2-プロピレン、トリメチレン、ヘキサメチレン、2,2-ジメチルプロピレン、1-メチルトリメチレン、1,2,3-トリメチルトetraメチレン、2-メチルペンタメチレン、2,2,4-(または2,4,4-)トリメチルヘキサメチレン、メタキシリレン、3,5,5-トリメチルシクロヘキシル-1-エン-3-メチレン、ビス(シクロヘキシル-4-エン)メタン、ビス(4-メチルシクロヘキシル-3-エン)メタン、シクロヘキシル-1,3-エン、シクロヘキシル-1,4-エン、1,4-ビス(プロポキシ-3-エン)ブタン、N,N-ビス(トリメチレン)メチルアミン、3,6-ジオキサオクチレン、3,8-ジオキサドデシレン、4,7,10-トリオキサトリデシレン、ポリ(オキシテトラメチレン)、1,2-プロピレンオキサイド単位2~15個を有するポリ(オキシプロピレン)、1,2-プロピレンオキサイド単位2~15個およびエチレンオキサイド単位2~15個を有するポリ(オキシプロピレン-コ-オキシエチレン)、2,2-ジメチルプロピレンの群から選択される。

【0010】

好適環状第二アミン化合物は、ジアザ-シクロペンタン類、ペンテン類、ヘキサン類、ヘキセン類、ヘプタン類およびヘプテン類である。特に好適な第二アミン化合物(A2)はピペラジンおよびイミダゾリジンである。

(メト)アクリレート化希釈剤(C)の用語は、本発明の定義において、エポキシ(メト)アクリレートが溶解性であるか、または混和性である(メト)アクリレート化(acrylated)化合物を意味する。

好適(メト)アクリレート化希釈剤(C)は室温で液状であるか、または25で1~2000mPa・sの粘度を示す化合物、特に1~200mPa・sの粘度を有する化合物である。

【0011】

(メト)アクリレート化希釈剤(C)の例には、ベータ-カルボキシエチルアクリレート、ブチル(メト)アクリレート、メチル(メト)アクリレート、イソブチル(メト)アクリレート、2-エチルヘキシル(メト)アクリレート、シクロヘキシル(メト)アクリ

10

20

30

40

50

レート、*n*-ヘキシル(メト)アクリレート、イソボルニル(メト)アクリレート、イソオクチル(メト)アクリレート、*n*-ラウリル(メト)アクリレート、オクチル/デシル(メト)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メト)アクリレート、フェノキシエチル(メト)アクリレート、ノニルフェノールエトキシレートモノ(メト)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メト)アクリレート、2-ブトキシエチル(メト)アクリレート、ネオデカン酸グリシジルエステル(メト)アクリレート、*N*-ビニルピロリドン、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETIA)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、ジプロポピレングリコールジアクリレート(DPGDA)、フェニルグリシジルエーテルアクリレートおよびその(メト)アクリレート化、エトキシレート化または/およびプロポキシレート化誘導体(例えば、(メト)アクリレート化、エトキシレート化または/およびプロポキシレート化トリメチロールプロパン、グリセロール、ネオペンチルグリコールおよび/またはペンタエリスリトール)がある。

10

【0012】

好適(メト)アクリレート化希釈剤(C)は1分子あたり少なくとも2個の(メト)アクリル基を含有するものである。ジ-(メト)アクリレートは特に好適である。一般に、ポリオール、特にジオールの(メト)アクリレートが使用される。アクリレートは好適である。1,6-ヘキサンジオールジアクリレートおよびジプロポピレングリコールジアクリレートは特に好適である。

【0013】

20

エポキシ(メト)アクリレート(B)の用語は、ポリエポキシドの(メト)アクリル酸エステル、すなわち少なくとも2個のエポキシド官能性基を含有する化合物を表わす意味を有する。本発明で使用されるエポキシ(メト)アクリレート(B)は一般に、(メト)アクリル酸のポリエポキシド化合物によるエステル化反応から得られる化合物である。ポリエポキシド化合物は一般に、芳香族または脂肪族ポリオールのグリシジルエーテル化合物から、および環状脂肪族ポリエポキシド化合物から選択される。好適ポリエポキシド化合物は芳香族および脂肪族ジオールならびに環状脂肪族ジエポキシドのジグリシジルエーテル、例えばビスフェノール-Aのジグリシジルエーテル、ビスフェノール-Fのジグリシジルエーテル、ポリ(エチレンオキサイド-コ-プロピレンオキサイド)のジグリシジルエーテル、プロピレンオキサイドのジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、ブタンジオールのジグリシジルエーテルである。ビスフェノール-Aのジグリシジルエーテルは特に好適である。

30

【0014】

本発明で使用される混合物は好ましくは、エポキシ(メト)アクリレート(B)25~75重量%および(メト)アクリレート化希釈剤(C)25~75重量%を含有する。

(メト)アクリレートとアミン化合物との反応はミカエル(Michael)付加反応として知られている。この(メト)アクリレートとアミンとの反応はいずれの触媒または溶媒も用いることなく生起させることができる。この反応は-30~150の温度で行うことができ、好適温度は25~100である。溶媒は不必要であるが、熱および物質の移動の促進に使用することができる。このアクリレートとアミンとの反応は不活性気体雰囲気中で、例えば窒素またはアルゴン雰囲気下に行うと好ましく、これにより望ましくない副反応を防止するか、または最低にすることができる。しかしながら、反応を成功させるためには、これは必要ではない。

40

【0015】

本発明によるアミノ(メト)アクリレートは一般に、使用されるアミン(A)の量がエポキシ(メト)アクリレート(B)および(メト)アクリレート化希釈剤(C)により提供される(メト)アクリル性二重結合に対するアミン(A)からのアミノ基-N-Hの当量比が0.1~0.9であるような量でアミン(A)をエポキシ(メト)アクリレート(B)および(メト)アクリレート化希釈剤(C)を含有する混合物と反応させることによって得られる。ここで、第一アミン化合物(A1)が使用される場合、-N-H基の数は

50

当該第一アミンにより提供される -NH₂ 基の数の 2 倍であるものとして計算する。好ましくは、アミン (A) の量は、(B) および (C) により提供される (メト) アクリル性二重結合に対する (A) のアミノ基 -N-H の当量比が少なくとも 0.2、さらに好ましくは少なくとも 0.3 であるような量である。この当量比は 0.8 を超えないと好ましく、0.7 を超えないとさらに好ましい。

【0016】

本発明はまた、本明細書に記載されているとおりのアミノ (メト) アクリレートの製造方法に関し、この方法は少なくとも 2 個の (メト) アクリレート基を含有する少なくとも 1 種のエポキシ (メト) アクリレート (B) 25 ~ 99 重量% および少なくとも 1 種の (メト) アクリレート化希釈剤 (C) 1 ~ 75 重量% を含有する混合物を少なくとも 1 種の

10

アミン (A) と反応させる方法である。

一般に、残留 (未反応) (メト) アクリレート (B) および / または (C) が存在することもある種々のアミノ (メト) アクリレートの混合物が得られる。

【0017】

この反応の完了の追跡は、例えば遊離アミンの量を測定することによって行うことができる。反応完了時点で、アミノアクリレートは残留生成物として回収することができる；しかしながら、慣用の蒸留および分別方法による回収も可能な場合もある。好ましくは、残留遊離アミンは、1000 ppm 以下のレベル、さらに好ましくは 500 ppm 以下のレベル、特に最大で 200 ppm のレベルでアミノ (メト) アクリレートから排除する。この遊離アミンの排除は、それに適したあらゆる方法、例えば減圧下に空気または窒素を用いるストリッピングなどによって行うことができる。未反応 (メト) アクリレート (B) および / または (C) はアミノ (メト) アクリレートから分離することができるが、一般に (メト) アクリレート (B) および / または (C)、照射硬化性組成物にさらに使用する以前にアミノ (メト) アクリレートから分離しない。

20

【0018】

早過ぎる (メト) アクリレート重合を防止するために、種々の抑制剤または安定剤を反応中に、または反応後に添加することもできる。芳香族または脂肪族ホスファイトなどの典型的な抑制剤を使用することができる。

本発明によるアミノ (メト) アクリレートは 25 において 100 ~ 50000 mPa · s、さらに好ましくは 2000 ~ 20000 mPa · s の粘度を有する。

30

【0019】

本発明によるアミノ (メト) アクリレートは好ましくは、少なくとも 0.1 重量%、さらに好ましくは少なくとも 1.0 重量% の窒素含有量を有する。この窒素含有量は 5.0 重量% を超えないと好ましく、3.5 % を超えないとさらに好ましい。

本発明によるアミノ (メト) アクリレートは好ましくは、0.1 ~ 10 meq / g、さらに好ましくは 1 ~ 5 meq / g の二重結合含有量 (meq C = C / g として計算) を有する。

【0020】

本発明はまた、このようなアミノ (メト) アクリレートの使用、特に以下に記載されているような照射硬化性組成物における使用に関する。

40

本発明によるアミノ (メト) アクリレートは UV / EB 硬化に非常に有効であり、単独でまたは別の (メト) アクリレートとともに使用することができるが見出された。これらのアミノ (メト) アクリレートは紫外部光照射または電子ビーム照射によって容易に硬化する。

【0021】

本発明によるアミノ (メト) アクリレートは高反応性を示す。

本発明によるアミノ (メト) アクリレートは多くの有益な性質、例えば化学的および熱的耐性、接着性および硬度を示すコーティングを得ることを可能にする。さらにまた、これらは良好な可撓性および衝撃耐性を示す。

本発明によるアミノ (メト) アクリレートはインキの製造に特に有用であり、さらに特

50

にスクリーン印刷およびフレキソ印刷用インキに、および上塗りワニスの製造に有用である。

本発明によるアミノ(メト)アクリレートはまた、エレクトロニクス市場の用途に有用である。

【0022】

本発明によるアミノ(メト)アクリレートは、慣用の成分を含有する照射硬化性組成物に単独の照射硬化性化合物として、または別種の照射硬化性、特に(メト)アクリレート化合物と共に、使用することができる。

従って、本発明は、1種または2種以上の本発明によるアミノ(メト)アクリレートを少なくとも5重量%の量で含有する照射硬化性組成物に関する。好ましくは、当該組成物はアミノ(メト)アクリレートを少なくとも10重量%の量で含有する。アミノ(メト)アクリレートの量は通常、99重量%を超えない量である。

【0023】

本発明の照射硬化性組成物は通常、アミノ(メト)アクリレート以外に、少なくとも1種の照射硬化性ポリマー先駆化合物を含有する。本明細書で使用されているものとして、ポリマー先駆化合物の用語は適当な重合官能性を有し、好ましくはその鎖末端に、または鎖に沿った分枝鎖に1個または2個以上のアクリル基、メタアクリル基またはビニル基を有するモノマーまたはオリゴマーまたはその混合物を意味する。この照射硬化性ポリマー先駆化合物は一般に、1個または2個以上のアクリル基、メタアクリル基またはビニル基を有するモノマーまたはオリゴマーである。

【0024】

好適オリゴマーは、(メト)アクリレート化アクリル系オリゴマー、芳香族酸(メト)アクリレート、(メト)アクリレート化ポリブタジエン、(メト)アクリレート化ポリエステル、ウレタン(メト)アクリレート、エポキシ(メト)アクリレート、および超分枝鎖状(メト)アクリレート、例えば超分枝鎖状ポリエステルポリオール(メト)アクリレート、を包含する。

好適オリゴマーは少なくとも1000であって、6000ダルトンよりも多くない分子量を有するオリゴマーである。

使用する場合、照射硬化性組成物中のオリゴマーの量は一般に、少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%である。オリゴマーの量は通常、50重量%を超えない量であり、好ましくは40重量%を超えない量である。

【0025】

本発明の照射硬化性組成物はまた、低分子量モノマー、例えば(メト)アクリル酸、ベータ-カルボキシエチルアクリレート、ブチル(メト)アクリレート、メチル(メト)アクリレート、イソブチル(メト)アクリレート、2-エチルヘキシル(メト)アクリレート、シクロヘキシル(メト)アクリレート、n-ヘキシル(メト)アクリレート、イソボルニル(メト)アクリレート、イソオクチル(メト)アクリレート、n-ラウリル(メト)アクリレート、オクチル/デシル(メト)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メト)アクリレート、フェノキシエチル(メト)アクリレート、ノニルフェノールエトキシレートモノ(メト)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メト)アクリレート、2-ブトキシエチル(メト)アクリレート、カルデュラ(メト)アクリレート、N-ビニルピロリドン、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、フェニルグリシジルエーテルアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート(DPGDA)、トリプロピレングリコールジアクリレート(TPGDA)およびそれらの(メト)アクリレート化、エトキシレート化および/またはプロポキシレート化誘導体(例えば(メト)アクリレート化、エトキシレート化および/またはプロポキシレート化トリメチロールプロパン、グリセロール、ネオペンチルグリコールおよび/またはペンタエリスリトール)を含有することができる。

【0026】

本発明で使用される照射硬化性組成物は一般に、少なくとも１種の光開始剤、すなわち光、典型的にＵＶ光の吸収によってラディカル基を発生することができる化合物を含有する。一般に、組成物中の光開始剤の量は、０～１５重量％、好ましくは０．０１～８重量％を含有する。

別法として、光開始剤を含有していない照射硬化性組成物を一般に、電子ビームにより硬化させることができる。

【００２７】

照射硬化性組成物はまた、ワニス、コーティング、接着剤およびインキに常用される添加剤を含有することができる。例えば基板湿潤剤、発泡防止剤、分散剤、流れ調整剤、スリップ剤、可塑性希釈剤、難燃剤、ＵＶ-保護剤、接着促進剤、補強剤および安定剤である。該常用される添加剤の総量は通常、１０重量％を超えない。好ましくは、組成物は上記常用される添加剤を０．０１～５重量％の量で含有する。

【００２８】

本発明の照射硬化性組成物はまた、１種または２種以上の顔料または着色剤を含有することができる。本発明の組成物に使用できる着色剤および顔料は当技術で知られているあらゆる顔料である。このような顔料のリストはカラーインデックス（Color Index）に見出すことができる。さらに好ましくは、これらの顔料として、プロセスイエロー１３（Process Yellow 13）[ジアリールライドイエロー（Diarylide Yellow）- Irgalite BAW of Ciba、Permanent GR of Clariant]、プロセスマゼンタピグメント５７（Process Magenta Pigment 57）[ボナカルシウム（Bona Calcium）- Illobona 4BY of Sun、Irgalite SMA of Ciba]、プロセスブルー１５．３（Process Blue 15.3）[カップフェロシアニン（Copper Phthalocyanine）- Irgalite GLO of Ciba、Hostaperm Blue B2G of Clariant]、プロセスブラック７（Process Black 7）[酸化カーボンブラック（Oxidised Carbon Black）- Special Black 250；Special Black 350 of Degussa]などを挙げることができる。着色剤および／または顔料は好ましくは、照射硬化性組成物の総重量の０～５０重量％、さらに好ましくは０～４０重量％の量で使用する。

【００２９】

本発明の照射硬化性組成物はまた、充填剤または非反応性希釈剤または溶剤を０～２０重量％の量で含有することができる。

本発明の照射硬化性組成物は、選択された成分を慣用の公知方法に従い混合することによって製造することができる。この配合物は、所望により、加熱し、混合を促進させることができる。

上記照射硬化性組成物はワニス、コーティング、接着剤およびインキの製造に使用される。ここで、インキは液状インキ、ならびにペースト状インキであるものと理解される意味を有する。本発明の照射硬化性組成物はまた、ステレオリトグラフィに使用することもできる。

【００３０】

本発明を下記の非制限的例により説明する。

例１：

油浴に連結されており、また攪拌機を備えた１．５リットル二重ジャケット付反応容器に、ビスフェノールＡエポキシ樹脂のジアクリレートエステル（EBECRYL（登録商標）６００として市販されている）４７０ｇ、ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）４７０ｇおよび安定剤３．２５ｇを添加した。この反応混合物を加熱し、温度を４０に設定し、次いでモノエタノールアミン６０ｇを温度が６０を超えないように少しずつ添加した。消耗の終了後、混合物を２時間にわたり６０で加熱し、遊離アミノ濃度を０．２％より低下させた。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

例 2 ~ 4 :

アクリレート化希釈剤およびアミンの量および種類を下記表 1 に示されているとおりに変える以外は例 1 を反復した。

最終アミノアクリレートの粘度、N 含有量および残留アクリル性二重結合を測定し、表 1 に示した。

【 0 0 3 2 】

比較例 5 R :

反応中、D G P D A を省略する以外は例 3 を反復した。固形生成物が得られた。この生成物を D G P D A 5 0 重量 % でさらに希釈した。

10

【 0 0 3 3 】

比較例 6 R :

エポキシアクリレートを省略する以外は例 3 を反復した。D P G D A (8 5 . 3 重量 %) と M E A (1 4 . 3 重量 %) との反応生成物 4 2 重量 % にビスフェノール A エポキシ樹脂のジグリシジルエステル 5 8 重量 % を添加した。

【 0 0 3 4 】

比較例 7 R :

エポキシアクリレートを省略する以外は例 1 を反復した。H D D A (8 4 . 7 5 重量 %) と M E A (1 5 . 2 5 重量 %) との反応生成物 3 9 重量 % にビスフェノール A エポキシ樹脂のジアクリレートエステル 6 1 重量 % を添加した。

20

【 0 0 3 5 】

比較例 8 R :

エポキシアクリレートを省略する以外は例 1 を反復した。H D D A (8 3 . 5 重量 %) と M E A (1 6 . 5 重量 %) との反応生成物 5 0 重量 % にビスフェノール A エポキシ樹脂のジアクリレートエステル 5 0 重量 % を添加した。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

表 1

	例 1	例 2	例 3	例 4	比較例 5R	比較例 6R	比較例 7R	比較例 8R
エポキシアクリレート (g)	470	409	470	409				
アクリレート化 希釈剤	HDDA	HDDA	DPGDA	DPGDA				
(g)	470	409	470	409				
アミン	MEA	DDA	MEA	DDA				
(g)	60	182	60	182				
% N	1.38	1.35	1.38	1.35	0.69	1.37	1.37	2
アクリル性二重結合 meq/g	4	3.25	3.8	3	5.8	3.15	3.71	3.9
粘度 (Pas)	6.2	2.6	18.6	6.0	3	105	30	26

【 0 0 3 7 】

D P G D A : ジブロピレングリコールジアクリレート

M E A : モノエタノールアミン

D D A : ドデシルアミン

粘度は 25 においてコーンおよびプレートにより測定した。

例 1 ~ 4 および比較例 5 R ~ 8 R のアミノアクリレートを用いて 50 μ m 厚さの薄膜を形成し、5 mrad - 250 eV の EB 光下に 50 mm / 分で硬化させた。記録された応力 - 歪曲線を表 2 に示す。例 2 のアミノアクリレート 70 重量% および HDDA 30 重量% を含有する組成物をまた、同一試験に従い評価し、表 2 に示した。

【 0 0 3 8 】

【表 2】

表 2

	ヤング率 (Mpa)	5 % 伸び力	ブレーキ力 (Mpa)	ブレーキ歪 (%)
例 1	817	24	28	15
例 2	134	4	11	23
例 3	800	14	20	35
例 4	71	2	8	34
比較例 5R	2084	53	50	4.5
比較例 6R	1376	37	38	10
比較例 7R	1300	33	32	11
比較例 8R	277	7	16	26
70 wt% AA 例 2 +30wt%HDDA	5482	16	20	11

【 0 0 3 9 】

表 2 の結果は、比較例で得られた混合物が、本発明によるアミノアクリレートよりも低い可撓性しか有しないことを示している。

10

20

30

フロントページの続き

- (74)代理人 100088926
弁理士 長沼 暉夫
- (74)代理人 100102897
弁理士 池田 幸弘
- (74)代理人 100097870
弁理士 梶原 斎子
- (74)代理人 100140556
弁理士 新村 守男
- (74)代理人 100114719
弁理士 金森 久司
- (74)代理人 100143258
弁理士 長瀬 裕子
- (72)発明者 ベルジエール、フランチス
ベルギー国、ラ ユルプ、リュ ドゥ ラ マゼリーヌ、35
- (72)発明者 ランドゥ、ティエリー
ベルギー国、ブレーヌ ラリュート、リュ ジョルジュ ローデンバッハ 13

審査官 福井 美穂

- (56)参考文献 特開平08-048736(JP,A)
特開昭49-094736(JP,A)
米国特許第06706821(US,B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 290
C09D 4