

(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2004-196965  
(P2004-196965A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C08G 18/67	C08G 18/67	4J027
C08F 290/06	C08F 290/06	4J034
C08F 299/06	C08F 299/06	4J038
C09D 4/00	C09D 4/00	
C09D 5/00	C09D 5/00	Z
Z		
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-367593 (P2002-367593)	(71) 出願人	000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル タワーイースト
(22) 出願日	平成14年12月19日 (2002.12.19)	(72) 発明者	松浪 齊 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	野田 敏郎 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	河本 浩光 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内
最終頁に続く			

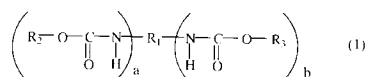
(54) 【発明の名称】 ウレタン (メタ) アクリレート系化合物及びそれを用いた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物

(57) 【要約】

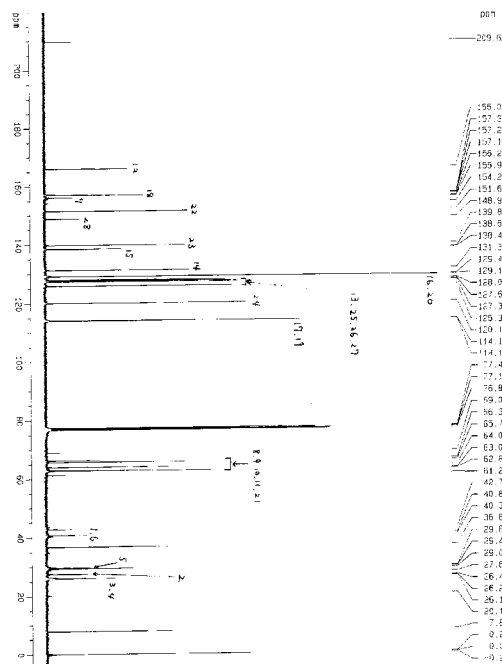
【課題】 高屈折率を有し、かつ、硬度や耐擦傷性等の塗膜物性に優れたウレタン (メタ) アクリレート系化合物、及びそれを用いた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 下記一般式 (1) で示されるウレタン (メタ) アクリレート系化合物、及びそれを用いた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【化1】



ここで、R<sub>1</sub> はポリイソシアネート系化合物 (a1) のウレタン結合残基、R<sub>2</sub> は水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 ((a3) は除く) (a2) のウレタン結合残基、R<sub>3</sub> は下記一般式 (2) で示される (メタ) アクリレート系化合物 (a3) のウレタン結合残基、a は 0 ~ 49 の整数、b は 1 ~ 50 の整数、a + b は 2 ~ 5

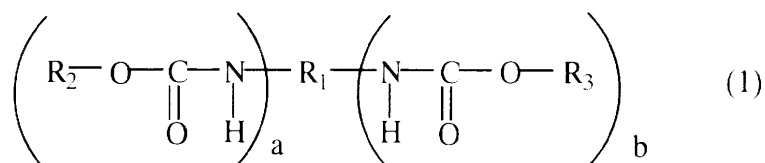


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で示されることを特徴とするウレタン(メタ)アクリレート系化合物。

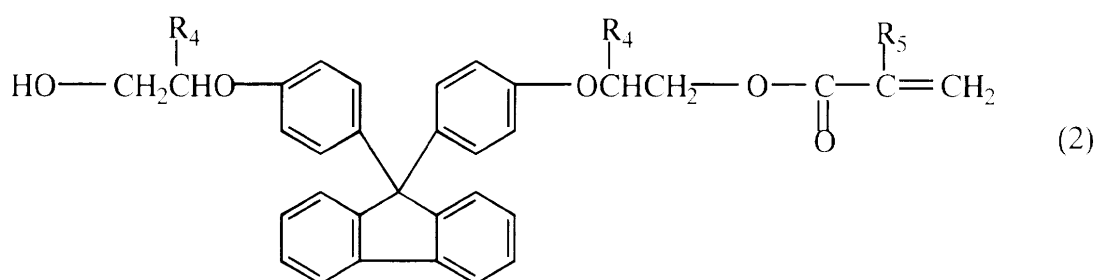
## 【化 1】



10

ここで、 $\text{R}_1$  はポリイソシアネート系化合物(a1)のウレタン結合残基、 $\text{R}_2$  は水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物((a3)は除く)(a2)のウレタン結合残基、 $\text{R}_3$  は下記一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)のウレタン結合残基、 $a$  は0~49の整数、 $b$  は1~50の整数、 $a+b$  は2~50の整数である。

## 【化 2】



20

ここで、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は水素又はメチル基である。

## 【請求項 2】

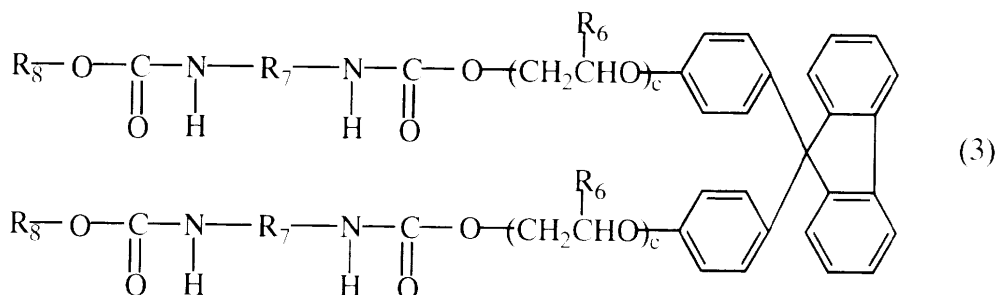
請求項1記載のウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]を含有してなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

30

## 【請求項 3】

更に、下記一般式(3)で示されるウレタン(メタ)アクリレート系化合物[B]を含有してなることを特徴とする請求項2記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【化 3】



40

ここで、 $\text{R}_6$  は水素又メチル基、 $\text{R}_7$  はポリイソシアネート系化合物(b1)のウレタン結合残基、 $\text{R}_8$  は水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(b2)のウレタン結合残基、 $c$  は1~5の整数である。

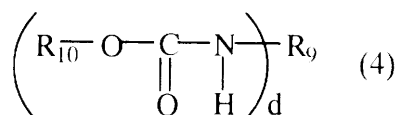
## 【請求項 4】

更に、下記一般式(4)で示されるウレタン(メタ)アクリレート系化合物[C]及び/又は下記一般式(5)で示されるウレタン(メタ)アクリレート系化合物[D]を含有し

50

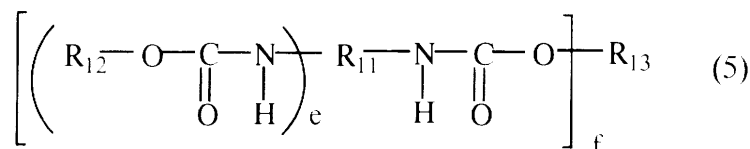
てなることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【化 4】



ここで、 $\text{R}_9$  はポリイソシアネート系化合物 (c1) のウレタン結合残基、 $\text{R}_{10}$  は水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (c2) のウレタン結合残基、 $d$  は 2 ~ 3 の整数である。 10

【化 5】

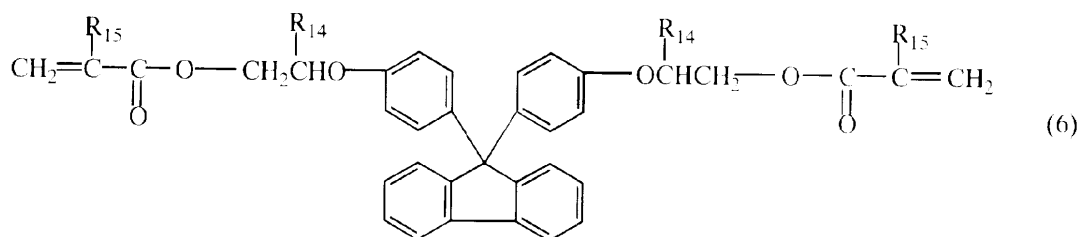


ここで、 $\text{R}_{11}$  はポリイソシアネート系化合物 (d1) のウレタン結合残基、 $\text{R}_{12}$  は水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (d2) のウレタン結合残基、 $\text{R}_{13}$  はポリオール系化合物 (d3) のウレタン結合残基、 $e$  は 1 ~ 2 の整数、 $f$  は 2 ~ 6 の整数である。 20

【請求項 5】

更に、下記一般式 (6) で示されるエチレン性不飽和モノマー [E] を含有してなることを特徴とする請求項 2 ~ 4 いずれか記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【化 6】



30

ここで、 $\text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{15}$  は水素又はメチル基である。

【請求項 6】

更に、エチレン性不飽和モノマー [F] を含有してなることを特徴とする請求項 2 ~ 5 いずれか記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 7】

更に、光重合開始剤 [G] を含有してなることを特徴とする請求項 2 ~ 6 いずれか記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。 40

【請求項 8】

コーティング剤に用いることを特徴とする請求項 2 ~ 7 いずれか記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なウレタン (メタ) アクリレート系化合物に関し、更に詳しくは、高屈折率を有し、かつ耐擦傷性に優れたコーティング層を形成するのに有用なウレタン (メタ) 50

アクリレート系化合物、及びそれを含有してなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高屈折率を有するプラスチック材料は、成形の容易性、軽量性等の長所を兼ね備えていることが多く、光学製品に幅広く使用されている。かかる高屈折率化を達成する方法として、プラスチックの分子構造中に臭素原子、芳香族環、硫黄原子等を導入する方法等が挙げられるが、いずれの場合も屈折率は高くなるものの、臭素原子を導入した樹脂では脆くなり比重が大きく耐光性が悪い等の欠点を有し、芳香族環を導入した樹脂では着色に問題が残る上、耐擦傷性が充分ではなく、又、硫黄原子を導入した樹脂では耐光性や着色及び臭

10

【0003】

近年、かかる対応としてウレタンアクリレート系化合物が注目され、例えば、特定のフルオレン骨格を有する(メタ)アクリレート化合物及び特定の多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物、重合開始剤を配合する樹脂組成物が提案されている(例えば、特許文献1参照。)

【0004】

又、高屈折率を有する塗膜を形成する樹脂組成物として、例えば、フルオレン骨格を有する特定構造のウレタン(メタ)アクリレートを含む樹脂組成物(例えば、特許文献2参照。)や、分子中に(メタ)アクリロイル基を3個以上有するウレタン(メタ)アクリレート(A)と、主鎖に芳香環を有し、かつ、オキシアルキレンに直結した末端水酸基を2個有するジオール(b1)と、有機ポリイソシアネート(b2)と、水酸基含有(メタ)アクリレート(b3)との反応物である(メタ)アクリロイル基を2個有するウレタン(メタ)アクリレート(B)とを含む樹脂組成物(例えば、特許文献3参照。)が提案されている。

20

【0005】

【特許文献1】

特開2000-7741号公報

【特許文献2】

特開2000-53628号公報

【特許文献3】

特開2002-12640号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者等が上記特許文献1~3の開示技術について詳細に検討したところ、これらの開示技術でも、近年の更なる高度な要求性能に対して、高屈折率性と耐擦傷性の両方をも満足するには至っておらず、更なる改良が求められるものであった。

30

40

【0007】

そこで、本発明ではこのような背景下において、高屈折率を有し、かつ耐擦傷性に優れたコーティング層を形成するのに有用なウレタン(メタ)アクリレート系化合物、及びそれを用いた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

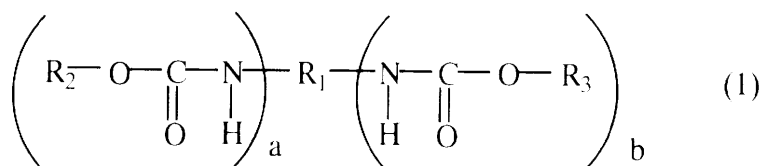
【課題を解決するための手段】

しかるに本発明者等は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)で示されるウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]、及びそれを含有してなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が、上記目的に合致することを見出し、本発明を完成した。

【0009】

50

## 【化7】

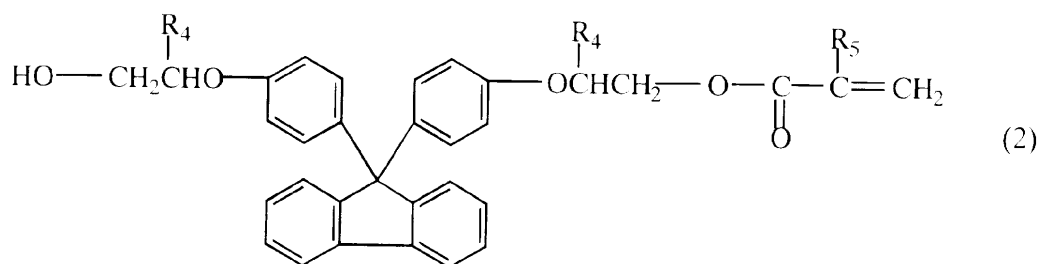


ここで、 $\text{R}_1$  はポリイソシアネート系化合物 (a1) のウレタン結合残基、 $\text{R}_2$  は水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a2) のウレタン結合残基、 $\text{R}_3$  は下記一般式 (2) で示される (メタ) アクリレート系化合物 (a3) のウレタン結合残基、 $a$  は 0 ~ 49 の整数、 $b$  は 1 ~ 50 の整数、 $a + b$  は 2 ~ 50 の整数である。

10

## 【0010】

## 【化8】



20

ここで、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は水素又はメチル基である。

## 【0011】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0012】

本発明のウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [A] は、上記一般式 (1) で示される構造のものであればよく、かかる一般式 (1) において、 $\text{R}_1$  はポリイソシアネート系化合物 (a1) のウレタン結合残基、 $\text{R}_2$  は水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (後述の (a3) は除く) (a2) のウレタン結合残基、 $\text{R}_3$  は上記一般式 (2) で示される (メタ) アクリレート系化合物 (a3) のウレタン結合残基、 $a$  は 0 ~ 49 の整数、 $b$  は 1 ~ 50 の整数、 $a + b$  は 2 ~ 50 の整数である。

30

## 【0013】

ポリイソシアネート系化合物 (a1) としては、特に限定されることなく、例えば芳香族系、脂肪族系、脂環式系等のポリイソシアネートが挙げられ、中でもトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1,3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、フェレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等のポリイソシアネート或いはこれらポリイソシアネートの3量体化合物又は4以上の多量体化合物、ビュレット型ポリイソシアネート、水分散型ポリイソシアネート (例えば、日本ポリウレタン工業 (株) 製の「アクアネート100」、「アクアネート110」、「アクアネート200」、「アクアネート210」等)、又は、これらポリイソシアネートとポリオールとの反応生成物等が挙げられる。

40

## 【0014】

50

かかるポリオールとしては、特に限定されることなく、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、ポリカプロラクトン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン、ポリグリセリン、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコールや、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオール、該多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール、カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、水添ポリブタジエンポリオール等のポリブタジエン系ポリオール等が挙げられる。

10

## 【0015】

更には、かかるポリオールとして、例えば、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、酒石酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ジヒドロキシメチル酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、ホモゲンチジン酸等のカルボキシル基含有ポリオールや、1,4-ブタンジオールスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸基又はスルホン酸塩基含有ポリオール等も挙げられる。

20

## 【0016】

ポリイソシアネートとポリオールの反応生成物を用いる場合は、例えば、上記ポリオールと上記ポリイソシアネートを反応させて得られる末端イソシアネート基含有ポリイソシアネートとして用いればよい。かかるポリイソシアネートとポリオールの反応においては、反応を促進する目的でジブチルチンジラウレートのような金属触媒や、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7のようなアミン系触媒等を用いることも好ましい。

30

## 【0017】

上記一般式(1)における水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)としては、多価アルコールのアクリル酸部分エステルであれば特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

40

## 【0018】

上記一般式(1)における(メタ)アクリレート系化合物(a3)としては、上記一般式(2)で示される構造のものであればよい。

かかる一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)の具体例としては、例えば、ビスフェノキシエタノールフルオレンモノアクリレート(大阪ガスケミカル社製、「BPEFモノアクリレート」)、ビスフェノキシエタノールフルオレンモノメタクリレート(大阪ガスケミカル社製、「BPEFモノメタクリレート」)等が挙げられる。

## 【0019】

50

本発明のウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]を得るに当たっては、ポリイソシアネート系化合物(a1)、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)、上記一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)を反応させて、ポリイソシアネート系化合物(a1)中のイソシアネート基が水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)の水酸基及び上記一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)と、それぞれウレタン結合を形成するようにすればよい。

【0020】

尚、一般式(1)において、aが0の場合は水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)を用いず、ポリイソシアネート系化合物(a1)に一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)のみを反応させることになる。

10

【0021】

例えば、ポリイソシアネート系化合物(a1)が2個のイソシアネート基を有する場合は、1個のイソシアネート基が水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)の水酸基とウレタン結合を形成し、残りの1個のイソシアネート基が一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)の水酸基とウレタン結合を形成したウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]や、2個のイソシアネート基が一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)の水酸基とウレタン結合を形成したウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]となり、ポリイソシアネート系化合物(a1)が3個のイソシアネート基を有する場合は、1個のイソシアネート基が水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)〔または一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)〕の水酸基とウレタン結合を形成し、残りの2個のイソシアネート基が一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)〔または水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)〕の水酸基とウレタン結合を形成したウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]や、3個のイソシアネート基が一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)の水酸基とウレタン結合を形成したウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]となる。

20

【0022】

上記ウレタン結合を形成する反応を行うに当たっては、特に限定されず、(イ)ポリイソシアネート系化合物(a1)、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)、一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)を一括に仕込み反応させる方法、(ロ)ポリイソシアネート系化合物(a1)と一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)を反応させた後、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)を反応させる方法、(ハ)ポリイソシアネート系化合物(a1)と水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)を反応させた後、一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)を反応させる方法、が挙げられるが、反応制御の安定性と製造時間の短縮の観点から、(ロ)の方法が好ましい。

30

【0023】

また、かかる反応においては、反応を促進する目的でジブチルチンジラウレートのような金属触媒や、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7のようなアミン系触媒等を用いることも好ましく、更に反応温度は30~90、特に40~70の範囲が好ましい。

40

【0024】

かくして本発明の新規なウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]が得られる。得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]の重量平均分子量としては500~100000であることが好ましく、更には1000~50000であることが好ましい。かかる重量平均分子量が、500未満では造膜性が低下することとなり、10000を越えると高粘度となり取り扱いにくく、また硬化塗膜の硬度や耐擦傷性が著しく劣り好ましくない。

【0025】

尚、上記の重量平均分子量とは、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であ

50

り、高速液体クロマトグラフィー（昭和電工社製、「Shodex GPC system - 11型」）に、カラム：Shodex GPC KF-806L（排除限界分子量： $2 \times 10^7$ 、分離範囲： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数：10,000段/本、充填剤材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径： $10 \mu\text{m}$ ）の3本直列を用いることにより測定される。

【0026】

かくして得られたウレタン（メタ）アクリレート系化合物[A]は、高屈折率を有し、かつ、耐擦傷性、硬度等の塗膜物性に優れた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物となるものである。

【0027】

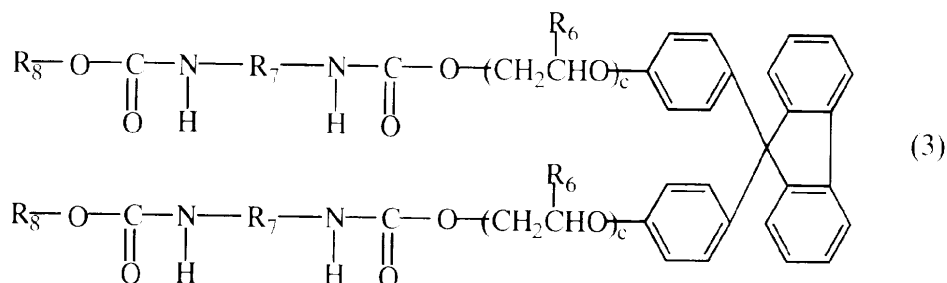
次に、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物[A]を用いた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について説明する。

【0028】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物[A]を含有してなるものであるが、可撓性、造膜性の点で、更に[A]とは構造の異なる下記一般式(3)で示されるウレタン（メタ）アクリレート系化合物[B]を含有することもできる。

【0029】

【化9】



ここで、 $R_6$  は水素又メチル基、 $R_7$  はポリイソシアネート系化合物(b1)のウレタン結合残基、 $R_8$  は水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(b2)のウレタン結合残基、 $c$  は1~5の整数である。

【0030】

上記ポリイソシアネート系化合物(b1)としては、特に限定されないが、上記ポリイソシアネート系化合物(a1)と同様のものが挙げられ、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(b2)としては、特に限定されないが、上記水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)と同様のものが挙げられる。

【0031】

上記一般式(3)で示されるウレタン（メタ）アクリレート系化合物[B]の含有量は、特に限定されないが、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物[A]100重量部に対して、0.1~100重量部、特に0.5~50重量部、更には1~50重量部であることが好ましく、0.1重量部未満では造膜性の向上が見られずハジキが生じる恐れがあり、100重量部を越えると屈折率が低下することとなり好ましくない。

【0032】

更に本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物には、耐擦傷性、耐折り曲げ性の点で、更に[A]や[B]とは構造の異なる下記一般式(4)で示されるウレタン（メタ）アクリレート系化合物[C]及び/又は下記一般式(5)で示されるウレタン（メタ）アクリレート系化合物[D]を含有することもできる。

【0033】

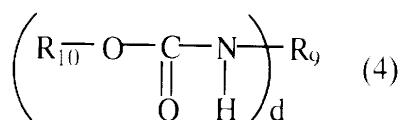
【化10】

10

20

30

40

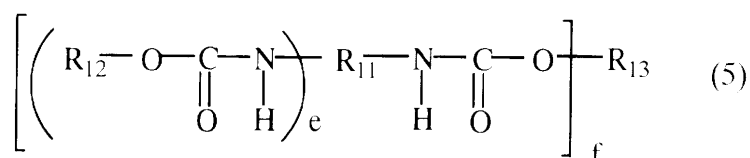


ここで、 $\text{R}_9$  はポリイソシアネート系化合物 (c1) のウレタン結合残基、 $\text{R}_{10}$  は水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (c2) のウレタン結合残基、 $d$  は 2 ~ 3 の整数である。

【0034】

10

【化11】



ここで、 $\text{R}_{11}$  はポリイソシアネート系化合物 (d1) のウレタン結合残基、 $\text{R}_{12}$  は水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (d2) のウレタン結合残基、 $\text{R}_{13}$  はポリオール系化合物 (d3) のウレタン結合残基、 $e$  は 1 ~ 2 の整数、 $f$  は 2 ~ 6 の整数である。

20

【0035】

上記ポリイソシアネート系化合物 (c1) としては、特に限定されないが、上記ポリイソシアネート系化合物 (a1) と同様のものが挙げられ、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (c2) としては、特に限定されないが、上記水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a2) と同様のものが挙げられる。

【0036】

又、上記ポリイソシアネート系化合物 (d1) としては、特に限定されないが、上記ポリイソシアネート系化合物 (a1) と同様のものが挙げられ、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (d2) としては、特に限定されないが、上記水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a2) と同様のものが挙げられ、ポリオール系化合物 (d3) としては、

30

特に限定されないが、上記のポリオールと同様のものが挙げられる。

【0037】

上記一般式 (4) で示されるウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [C] の含有量は、特に限定されないが、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [A] 100 重量部に対して、0.1 ~ 100 重量部、特には 0.5 ~ 50 重量部、更には 0.5 ~ 25 重量部であることが好ましく、0.1 重量部未満では耐擦傷性の向上が見られず、100 重量部を越えると屈折率が低下することとなり好ましくない。

又、上記一般式 (5) で示されるウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [D] の含有量は、特に限定されないが、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [A] 100 重量部に対して、0.1 ~ 100 重量部、特には 0.5 ~ 50 重量部、更には 0.5 ~ 25 重量部

40

であることが好ましく、0.1 重量部未満では耐折り曲げ性の向上が見られず、100 重量部を越えると屈折率が低下することとなり好ましくない。尚、上記ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [B]、[C] 及び [D] の含有量については、[B]、[C] 及び [D] の合計量としてウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [A] 100 重量部に対して、100 重量部以下であることが好ましく、100 重量部を越えると屈折率が低下することとなり好ましくない。

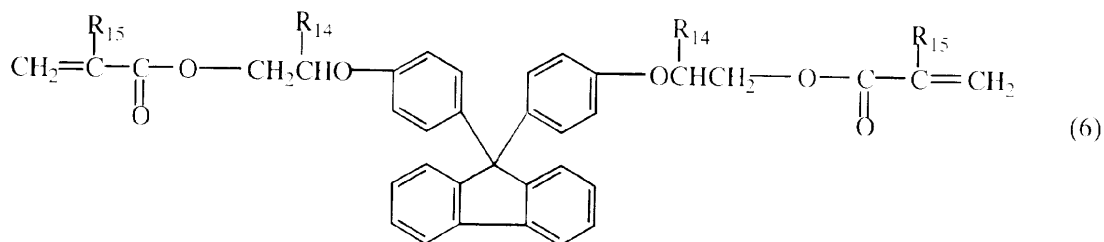
【0038】

更に、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物には、屈折率の向上の点で、更に下記一般式 (6) で示されるエチレン性不飽和モノマー [E] を含有することも好ましい。かかるエチレン性不飽和モノマー [E] は希釈剤としての効果も有する。

50

【 0 0 3 9 】

【 化 1 2 】



10

ここで、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  は水素又はメチル基である。

【 0 0 4 0 】

上記一般式(6)で示されるエチレン性不飽和モノマー[E]の含有量は、特に限定されないが、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]100重量部に対して、0.1~5000重量部、特に1~1000重量部、更には1~500重量部であることが好ましく、0.1重量部未満では高粘度となり、5000重量部を越えると造膜性がなくなり塗工時にハジキが発生する恐れがあり好ましくない。

【 0 0 4 1 】

又、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物には、塗膜硬度を向上させる或いは基材と密着性を向上させる点で、更にエチレン性不飽和モノマー[F]を含有することも好ましい。

20

かかるエチレン性不飽和モノマー[F]としては、1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するものであればよく、単官能モノマー、2官能モノマー、3官能以上のモノマーが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

単官能モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、 $n$ -ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノールエチレンオキシド変性( $n=2$ )(メタ)アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキシド変性( $n=2.5$ )(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート等のフタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、プトキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、 $N$ -メチロール(メタ)アクリルアミド、 $N$ -ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートモノエステル等が挙げられる。

30

40

【 0 0 4 3 】

50

2官能モノマーとしては、例えば、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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(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、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(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、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートジエステル等が挙げられる。

10

【0044】

3官能以上のモノマーとしては、例えば、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ペンタ(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、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0045】

その他アクリル酸のミカエル付加物あるいは2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルも挙げられ、アクリル酸のミカエル付加物としては、アクリル酸ダイマー、メタクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー、メタクリル酸トリマー、アクリル酸テトラマー、メタクリル酸テトラマー等が挙げられる。また、2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルとしては、特定の置換基をもつカルボン酸であり、例えば2-アクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル等が挙げられる。更に、その他オリゴエステルアクリレートも挙げられる。これら上記のエチレン性不飽和モノマー[F]は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

【0046】

上記エチレン性不飽和モノマー[F]の含有量は、特に限定されないが、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]100重量部に対して、0.01~200重量部、特に0.1~100重量部、更には1~100重量部であることが好ましく、0.01重量部未満では塗膜硬度の向上或いは基材密着性の向上が得難く、200重量部を越えると屈折率が低下することとなり好ましくない。

40

【0047】

又、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得るに当たっては、光重合開始剤[G]を含有することが好ましく、かかる光重合開始剤[G]としては、光の作用によりラジカルを発生するものであれば特に限定されず、例えば、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピレンフ

50

エニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - ドデシルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、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、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、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4 - メチルジフェニルサルファイド、3, 3 - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、チオキサソソ、2 - クロルチオキサソソ、2 - メチルチオキサソソ、2, 4 - ジメチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、カンファーキノ、ジベンゾスベロン、2 - エチルアンスラキノ、4, 4 - ジエチルイソフタロフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、アシロキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9, 10 - フェナンスレンキノ、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン等が挙げられ、中でもベンジルジメチルケタール、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイルイソプロピルエーテル、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンが好適に用いられる。

10

## 【0048】

20

更に、光重合開始剤 [G] の助剤としてトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4 - ジメチルアミノベンゾフェノン (ミヒラーケトン)、4, 4 - ジエチルアミノベンゾフェノン、2 - ジメチルアミノエチル安息香酸、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸 (n - ブトキシ) エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4 - ジメチルアミノ安息香酸 2 - エチルヘキシル、2, 4 - ジエチルチオキサソソ、2, 4 - ジイソプロピルチオキサソソ等を併用することも可能である。

## 【0049】

上記光重合開始剤 [G] の配合量は、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [A] 100 重量部 (更にウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [B] やウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [C]、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [D]、エチレン性不飽和モノマー [E]、エチレン性不飽和モノマー [F] 等を配合する場合はそれらの合計 100 重量部) に対して 1 ~ 10 重量部であることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 8 重量部、特に好ましくは 1 ~ 5 重量部である。かかる配合量が 1 重量部未満では紫外線硬化の場合の硬化速度が極めて遅くなり、10 重量部を越えても硬化性は向上せず無駄である。

30

## 【0050】

又、本発明では、上記一般式 (1) で示されるウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [A]、一般式 (3) で示されるウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [B]、一般式 (4) で示されるウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [C]、一般式 (5) で示されるウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [D]、一般式 (6) で示されるエチレン性不飽和モノマー [E]、エチレン性不飽和モノマー [F]、光重合開始剤 [G] の他に、更に、酸化防止剤、重合禁止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、フィラー、染料、油、可塑剤、ワックス類、乾燥剤、分散剤、湿潤剤、乳化剤、ゲル化剤、安定剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤、難燃剤、充填剤、補強剤、艶消し剤、架橋剤等を配合することも可能である。

40

## 【0051】

かくして本発明の上記ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 [A] を用いた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が得られる。この組成物は必要に応じて、有機溶剤を配合し、粘度を調整して使用することも可能である。かかる有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノー

50

ル、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、セロソルブ類、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

【0052】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、これを対象物に適用した後、活性エネルギー線を照射することにより硬化される。

かかる対象物としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリシクロペンタジエンのようなポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、ABS樹脂、アクリル系樹脂等やその成形品（フィルム、シート、カップ、等）、金属、ガラス等が挙げられる。

【0053】

かかる活性エネルギー線としては、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、 $\gamma$ 線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。尚、電子線照射を行う場合は、光重合開始剤 [G] を用いなくても硬化し得る。

【0054】

紫外線照射により硬化させる方法としては、150～450 nm 波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ等を用いて、100～3000 mJ/cm<sup>2</sup> 程度照射すればよい。紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。

【0055】

かくして本発明のウレタン（メタ）アクリレート系化合物 [A] は、上記一般式（1）で示される構造のものであり、該ウレタン（メタ）アクリレート系化合物 [A] を含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、高屈折率を有し、かつ、硬度や耐擦傷性等の塗膜物性に優れた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物となり、塗料、粘着剤、接着剤、粘接着剤、インク、保護コーティング剤、アンカーコーティング剤、磁性粉コーティングバインダー、サンドブラスト用被膜、版材など、各種の被膜形成材料として有用である。中でも、ディスプレイ用光学フィルム、集光レンズ、光学用プラスチック、例えばデジタルビデオディスク等のコーティング剤、等の光学用コーティング剤として用いるのに非常に有用である。

【0056】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

尚、実施例中「%」、「部」とあるのは、特にことわりのない限り重量基準を表す。

【0057】

実施例 1

〔ウレタン（メタ）アクリレート系化合物 [A] 〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体（a1）（イソシアネート基含有量21.3%）143.0 g（0.24モル）、上記一般式（2）で示される（メタ）アクリレート系化合物（a3）（大阪ガスケミカル社製「BPEFモノアクリレート」）357.0 g（0.72モル）、ヒドロキノンメチルエーテル0.02 g、ジブチルスズジラウレート0.02 g、メチルエチルケトン500 gを仕込み、60℃で3時間反応させ、残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物 [A-1] を得た（樹脂分濃度50%）。

得られたウレタン（メタ）アクリレート系化合物 [A-1] の重量平均分子量は3500であった。

【0058】

また、得られたウレタン（メタ）アクリレート系化合物 [A-1] の<sup>13</sup>C-NMR（基準物質：テトラメチルシラン、溶媒：CDCl<sub>3</sub>）のチャート及びその帰属を図1に、<sup>1</sup>H-NMR（基準物質：テトラメチルシラン、溶媒：CDCl<sub>3</sub>）のチャート及びその帰

10

20

30

40

50

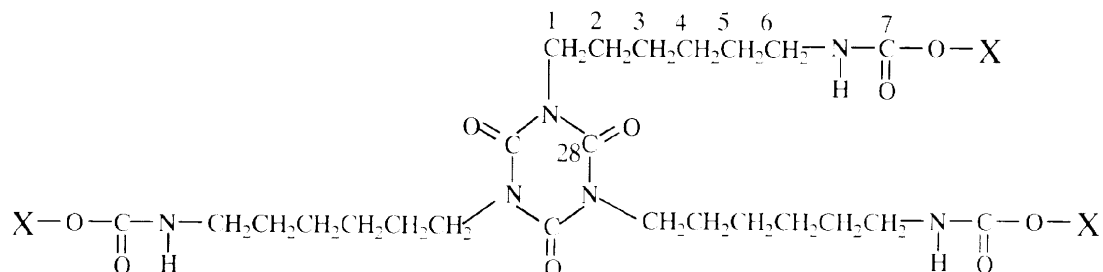
属を図2に示す。尚、NMR測定には日本ブルカー社製「AVANCE DPX400」を用いた。また、 $^{13}\text{C}$ -NMRのチャート上のスペクトル番号は、下記構造式に記載した番号1~27の炭素に対応し、 $^1\text{H}$ -NMRのチャート上のスペクトル番号は、下記構造式に記載した番号1~27の炭素と結合する水素に対応する。

【0059】

このウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A-1]の構造は下記の通りである。

【0060】

【化13】

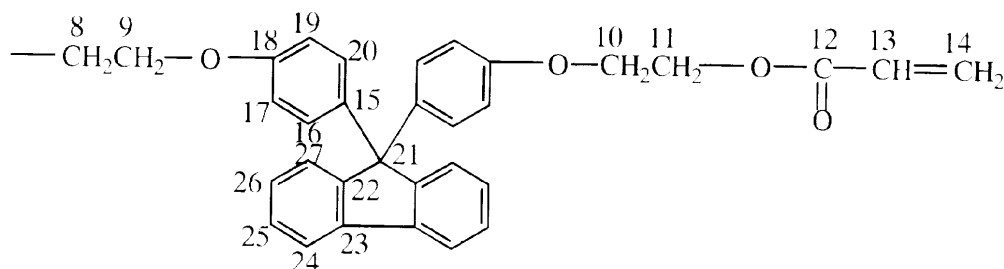


10

ここで、Xは以下の構造である。

【0061】

【化14】



20

【0062】

〔活性エネルギー線硬化型樹脂組成物〕

上記で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A-1]200部(樹脂分100部)に、光重合開始剤[G]として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「ダロキュア1173」)4.0部を添加し、メチルエチルケトンにて希釈して活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た(樹脂分濃度30%)。

得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、以下の評価を行った。

【0063】

(塗膜硬度)

上記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、ガラス板上に150 $\mu\text{m}$ アプリケーションを用いて、乾燥後の膜厚が30 $\mu\text{m}$ となるように塗工し、60 $^\circ\text{C}$ で3分間乾燥した後、高圧水銀灯ランプ80W、1灯を用いて、13cmの高さから2.5m/minのコンベア速度で1パスの紫外線照射(積算照射量582 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を行い、硬化塗膜を形成した。硬化塗膜について、JIS K 5400に準じて鉛筆硬度を測定した。

40

【0064】

(屈折率)

上記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、上記と同様にして硬化塗膜を形成した。硬化塗膜について、アタゴ社製の「屈折率系RX-2000」を用いて屈折率を測定した。

【0065】

(耐擦傷性)

50

上記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、上記と同様にして硬化塗膜を形成した。1 kgの荷重をかけたスチールウール#0000を、硬化塗膜表面で10往復させた後の表面の傷付き度合いを目視により観察した。傷が付かなかったものを、少し傷が付いたものを、多数傷が付いたものをxとする3段階で評価した。

【0066】

#### 実施例2

〔ウレタン(メタ)アクリレート系化合物〔A〕〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネートの3量体(a1)(イソシアネート基含有量17.25%)175.4g(0.24モル)、上記一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)(大阪ガスケミカル社製「BPEFモノアクリレート」)354.7g(0.72モル)、ヒドロキノンメチルエーテル0.02g、ジブチルスズジラウレート0.02g、メチルエチルケトン530gを仕込み、60℃で3時間反応させ、残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物〔A-2〕を得た(樹脂分濃度50%)。

10

得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物〔A-2〕の重量平均分子量は4500であった。

尚、このウレタン(メタ)アクリレート系化合物〔A-2〕からメチルエチルケトンを取り除き、赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の吸収スペクトル( $2280\text{ cm}^{-1}$ )が消失しており、反応が終了してウレタンアクリレートを生成していることが確認できた。

20

【0067】

〔活性エネルギー線硬化型樹脂組成物〕

上記で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物〔A-2〕200部(樹脂分100部)に、光重合開始剤〔G〕として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「ダロキュア1173」)4.0部を添加し、メチルエチルケトンにて希釈して活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た(樹脂分濃度30%)。

得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、実施例1と同様の評価を行った。

【0068】

30

#### 実施例3

〔ウレタン(メタ)アクリレート系化合物〔A〕〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体(a1)(イソシアネート基含有量21.3%)143.0g(0.24モル)、上記一般式(2)で示される(メタ)アクリレート系化合物(a3)(大阪ガスケミカル社製「BPEFモノアクリレート」)236.4g(0.48モル)、ヒドロキノンメチルエーテル0.02g、ジブチルスズジラウレート0.02g、メチルエチルケトン500gを仕込み、60℃で3時間反応させ、残存イソシアネート基が2.7%となった時点で40℃に冷却し、更にペンタエリスリトールトリアクリレート(a2)(重量平均分子量465.64、水酸基価120.5mg KOH/g)(大阪有機化学工業社製「ビスコート#300」)112.5g(0.24モル)を40℃にて反応系に加え、60℃で3時間反応させて、残存イソシアネート基が0.1%となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物〔A-3〕を得た(樹脂分濃度50%)。

40

得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物〔A-3〕の重量平均分子量は4300であった。

尚、このウレタン(メタ)アクリレート系化合物〔A-3〕からメチルエチルケトンを取り除き、赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の吸収スペクトル( $2280\text{ cm}^{-1}$ )が消失しており、反応が終了してウレタンアクリレートを生成していることが確認できた。

50

## 【 0 0 6 9 】

〔 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物 〕

上記で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ A - 3 ] 2 0 0 部 (樹脂分 1 0 0 部) に、光重合開始剤 [ G ] として 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「ダロキュア 1 1 7 3」) 4 . 0 部を添加し、メチルエチルケトンにて希釈して活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た (樹脂分濃度 3 0 % ) 。

得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。

## 【 0 0 7 0 】

実施例 4

10

〔 ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ A ] 〕

実施例 1 と同様のウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ A - 1 ] を調製した (樹脂分濃度 5 0 % ) 。

## 【 0 0 7 1 】

〔 ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ B ] 〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つ口フラスコに、テトラメチルキシレンジイソシアネート ( b 1 ) (イソシアネート基含有量 3 4 . 4 % ) 8 9 . 2 g ( 0 . 3 6 5 モル)、9 , 9 - ビス ( 4 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) フェニル ) フルオレン (大阪ガスケミカル社製「B P E F」) 8 0 . 1 g ( 0 . 1 8 2 モル)、ハイドロキノンメチルエーテル 0 . 0 2 g、ジブチルスズジラウレート 0 . 0 2 g、メチルエチルケトン 3 5 0 g を仕込み、6 0 で 7 時間反応させ、残存イソシアネート基が 3 . 8 % となった時点で 5 0 に冷却し、更にペンタエリスリトールトリアクリレート (重量平均分子量 4 8 7 . 0 7、水酸基価 1 1 5 . 2 m g K O H / g ) (共栄社化学工業社製「ライトアクリレート P E - 3 A」) ( b 2 ) 1 8 0 . 5 g ( 0 . 3 7 モル) を 5 0 にて反応系に加え、6 0 で 5 時間反応させて、残存イソシアネート基が 0 . 3 % となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ B - 1 ] を得た (樹脂分濃度 5 0 % ) 。

20

得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ B - 1 ] の重量平均分子量は 3 6 0 0 であった。

## 【 0 0 7 2 】

30

〔 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物 〕

上記で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ A - 1 ] 1 8 0 部 (樹脂分 9 0 部)、上記で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ B - 1 ] 2 0 部 (樹脂分 1 0 部) に、光重合開始剤 [ G ] として 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「ダロキュア 1 1 7 3」) 3 部を添加し、メチルエチルケトンにて希釈して活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た (樹脂分濃度 3 0 % ) 。

得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。

## 【 0 0 7 3 】

実施例 5

40

〔 ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ A ] 〕

実施例 1 と同様のウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ A - 1 ] を調製した (樹脂分濃度 5 0 % ) 。

## 【 0 0 7 4 】

〔 ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [ C ] 〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートの 3 量体 ( c 1 ) (イソシアネート基含有量 2 1 . 3 % ) 1 0 3 . 4 g ( 0 . 1 7 5 モル) とペンタエリスリトールトリアクリレート ( c 2 ) (重量平均分子量 4 6 5 . 6 4、水酸基価 1 2 0 . 5 m g K O H / g ) (大阪有機化学工業社製「ビスコート # 3 0 0」) 2 4 6 . 6 g ( 0 . 5 3 モル)、ハイドロキノンメチルエー

50

テル 0.02 g、ジブチルスズジラウレート 0.02 g、メチルエチルケトン 350 g を仕込み、60 で 3 時間反応させ、残存イソシアネート基が 0.1% となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [C-1] を得た(樹脂分濃度 50%)。

得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [C-1] の重量平均分子量は 3500 であった。

#### 【0075】

〔活性エネルギー線硬化型樹脂組成物〕

上記で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A-1] 180 部(樹脂分 90 部)、上記で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [C-1] 20 部(樹脂分 10 部)に、光重合開始剤 [G] として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「ダロキュア 1173」) 3 部を添加し、メチルエチルケトンにて希釈して活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た(樹脂分濃度 30%)。

得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。

#### 【0076】

##### 実施例 6

〔ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A]〕

実施例 1 と同様のウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A-1] を調製した(樹脂分濃度 50%)。

#### 【0077】

〔エチレン性不飽和モノマー [E]〕

ビスフェノキシエタノールフルオレン(大阪ガスケミカル社製「BP EF」) 600 g (1.368 モル)、アクリル酸 245.1 g (2.85 モル)、p-トルエンスルホン酸 30 g、トルエン 1350 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 1 g、及びヒドロキノン 0.03 g を仕込み、100~115 で還流しながら脱水エステル化反応を行い、その後、反応液をアルカリ中和し、10% 食塩水で洗浄し、トルエンを除去して、エチレン性不飽和モノマー [E-1] (樹脂分 100%) を得た。

#### 【0078】

〔活性エネルギー線硬化型樹脂組成物〕

上記で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A-1] 120 部(樹脂分 60 部)、上記で得られたエチレン性不飽和モノマー [E-1] 40 部(樹脂分 40 部)に、光重合開始剤 [G] として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「ダロキュア 1173」) 3 部を添加し、メチルエチルケトンにて希釈して活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た(樹脂分濃度 30%)。

得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。

#### 【0079】

##### 実施例 7

〔ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A]〕

実施例 1 と同様のウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A-1] を調製した(樹脂分濃度 50%)。

#### 【0080】

〔活性エネルギー線硬化型樹脂組成物〕

上記で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A-1] 180 部(樹脂分 90 部)、エチレン性不飽和モノマー [F] としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 10 部に、光重合開始剤 [G] として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「ダロキュア 1173」) 3 部を添加し、メチルエチルケトンにて希釈して活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た(樹脂分濃度 30%)。

10

20

30

40

50

得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0081】

比較例 1

〔ウレタン(メタ)アクリレート系化合物〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートの 3 量体 (a1) (イソシアネート基含有量 21.3%) 103.4 g (0.175 モル) とヒドロキノンモノメチルエーテル 0.02 g、ジブチルスズジラウレート 0.02 g、メチルエチルケトン 350 g を仕込み、60 以下でペンタエリスリトールトリアクリレート (a3) (重量平均分子量 465.64、水酸基価 120.5 mg KOH/g) (大阪有機化学工業社製「ビスコート #300」) 246.6 g (0.53 モル) を約 1 時間で滴下し、60 で 8 時間反応させ、残存イソシアネート基が 0.3% となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A'-1] を得た (樹脂分濃度 50%)。

得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A'-1] の重量平均分子量は 3500 であった。

【0082】

〔活性エネルギー線硬化型樹脂組成物〕

上記で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A'-1] 200 部 (樹脂分 100 部) に、光重合開始剤 [G] として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「ダロキュア 1173」) 3 部を添加し、メチルエチルケトンにて希釈して活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た (樹脂分濃度 30%)。

得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0083】

比較例 2

〔活性エネルギー線硬化型樹脂組成物〕

上記比較例 1 で用いたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [A'-1] 120 部 (樹脂分 60 部)、上記実施例 6 で用いたエチレン性不飽和モノマー [E-1] 40 部 (樹脂分 40 部) に、光重合開始剤 [G] として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「ダロキュア 1173」) 3 部を添加し、メチルエチルケトンにて希釈して活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た (樹脂分濃度 30%)。

得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0084】

比較例 3

〔活性エネルギー線硬化型樹脂組成物〕

上記実施例 4 で用いたウレタン(メタ)アクリレート系化合物 [B-1] 200 部 (樹脂分 100 部) に、光重合開始剤 [G] として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製「ダロキュア 1173」) 3 部を添加し、メチルエチルケトンにて希釈して活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た (樹脂分濃度 30%)。

得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0085】

実施例及び比較例の評価結果を表 1 に示す。

【0086】

[表1]

	塗膜硬度	屈折率	耐擦傷性
実施例1	3H	1.60	○
” 2	2H	1.59	△
” 3	4H	1.57	○
” 4	3H	1.59	○
” 5	4H	1.58	○
” 6	3H	1.62	△
” 7	5H	1.58	○
比較例1	4H	1.52	○
” 2	4H	1.54	○
” 3	3H	1.56	△

10

【0087】

【発明の効果】

本発明の新規なウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]は、上記一般式(1)で示される構造を有するウレタン(メタ)アクリレート系化合物であり、更に、該ウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A]を含有してなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物とするとき、高屈折率を有し、かつ、硬度、耐擦傷性等の塗膜物性に優れた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物となり、塗料、粘着剤、接着剤、粘接着剤、インク、保護コーティング剤、アンカーコーティング剤、磁性粉コーティングバインダー、サンドブラスト用被膜、版材など、各種の被膜形成材料として有用である。中でも、ディスプレイ用光学フィルム、集光レンズ、光学用プラスチック、例えばデジタルビデオディスク等のコーティング剤、等の光学用コーティング剤として用いるのに非常に有用である。

20

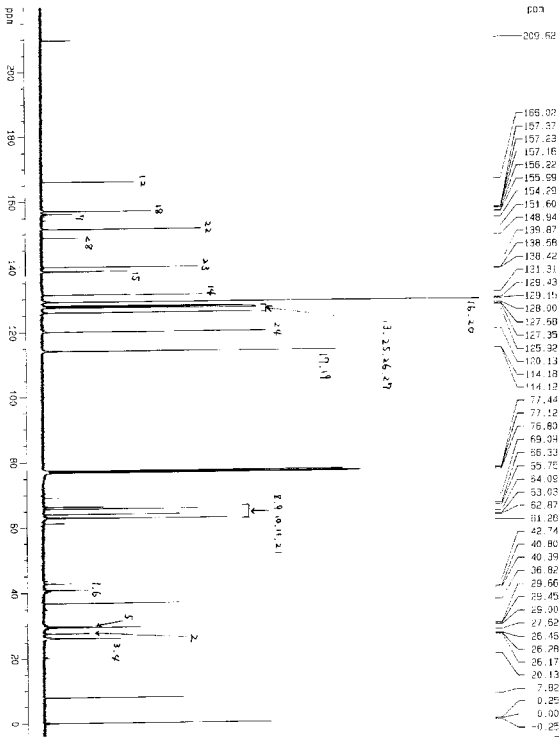
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A-1]の<sup>13</sup>C-NMRチャートである。

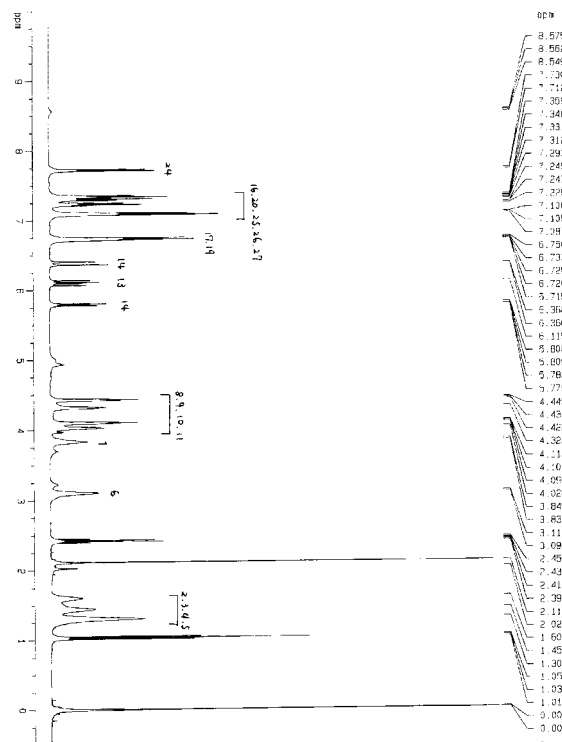
30

【図2】実施例1で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物[A-1]の<sup>1</sup>H-NMRチャートである。

【 1 】



【 2 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 D 175/14

F I

C 0 9 D 175/14

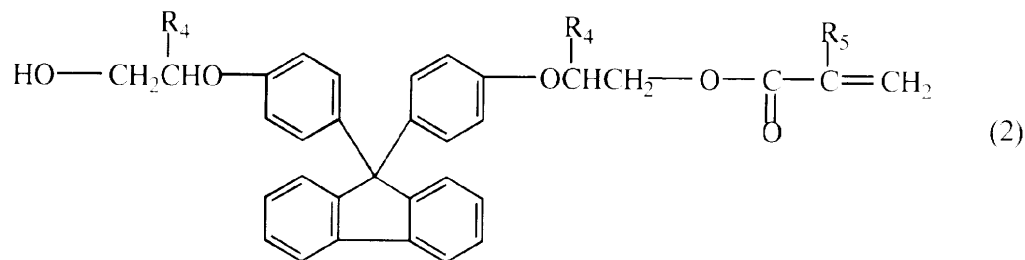
テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4J027 AC03 AC04 AC06 AC08 AG03 AG04 AG08 AG09 AG12 AG13  
 AG14 AG15 AG23 AG24 AG25 AG27 AG28 AJ08 AJ09 BA05  
 BA07 BA08 BA09 BA10 BA11 BA12 BA13 BA14 BA16 BA19  
 BA20 BA21 BA23 BA24 BA26 BA27 CC03 CD08  
 4J034 BA01 BA05 FA01 FA02 FB01 FC01 FC03 FC04 FD03 FD04  
 FD07 FE04 HA01 HA02 HA07 HA08 HB07 HB08 HB12 HC02  
 HC03 HC08 HC09 HC12 HC13 HC17 HC22 HC35 HC52 HC54  
 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 KA01 KC17 KD12 KE02 LA13  
 LA23 LA33 QA07 RA07 SA02 SA03 SB01 SB04 SB05 SC03  
 SC04 SD03 SD08 SE01  
 4J038 FA141 FA142 FA161 FA162 FA281 FA282 GA01 KA03 NA01 NA11  
 NA18 PA17

【要約の続き】

0の整数である。

【化2】



ここで、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素又はメチル基である。

【選択図】 図1