

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4221653号  
(P4221653)

(45) 発行日 平成21年2月12日 (2009. 2. 12)

(24) 登録日 平成20年11月28日 (2008. 11. 28)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 F 22/10 (2006. 01)

C O 8 F 22/10

C O 8 F 299/02 (2006. 01)

C O 8 F 299/02

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

C O 8 F 290/06

C O 8 F 290/14 (2006. 01)

C O 8 F 290/14

C O 8 F 283/01 (2006. 01)

C O 8 F 283/01

請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-371935 (P2002-371935)  
 (22) 出願日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)  
 (65) 公開番号 特開2003-212926 (P2003-212926A)  
 (43) 公開日 平成15年7月30日 (2003. 7. 30)  
 審査請求日 平成17年12月21日 (2005. 12. 21)  
 (31) 優先権主張番号 10163432:3  
 (32) 優先日 平成13年12月21日 (2001. 12. 21)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 000002886  
 D I C株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (74) 代理人 100124970  
 弁理士 河野 通洋  
 (72) 発明者 アルター・ラホビッツ  
 ドイツ連邦共和国 ベルリン市 マルチン  
 ルター・ストラーセ 55 D-1346  
 7  
 (72) 発明者 カイウベ・ガウドル  
 ドイツ連邦共和国 ホーエン・ノイエン  
 ドルフ フリードリッヒ・ナウマン・スト  
 ラーセ 39 16540

最終頁に続く

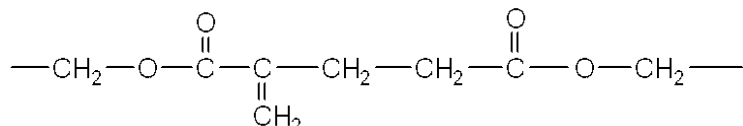
(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリロイル基と下記構造によって表される置換されたメタクリレート基とを有する硬化性オリゴマーと、更に、開始剤、不飽和ポリエステル及び活性水素原子を有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1を含む硬化性樹脂組成物であって、該硬化性樹脂組成物中における硬化性オリゴマーの質量%が、30～96質量%である硬化性樹脂組成物。

【化 1】



10

【請求項 2】

該オリゴマーの数平均分子量が300～15000であり、粘度が25 で200～100000 mPa sである、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

該活性水素原子を有する化合物が - ジカルボニル化合物である、請求項1または2のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

以上

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、アクリロイル基、置換メタクリレート基を有する硬化性オリゴマーを構成成分とする樹脂組成物に関する。

**【0002】****【従来技術】**

アクリロイル基含有樹脂は、紙、木材、金属、プラスチック用塗料など産業上広く使用されている。これらの材料は電子線或いは、電子線と共にラジカル開始剤を併用しアクリロイル基を重合することにより硬化させることができる。

**【0003】**

更にアクリレートの場合は、不飽和ポリエステル、ポリアセトアセテート又はポリアミンなど他の反応性樹脂と架橋させることができる。

10

例えば「Prepolymers and Reactive Diluents for UV- and EB-curable Formulations, P.K.T. Oldring (Ed.), SITA Technologies, London, UK, 1991, Seite 124, 131」には、市販のアクリロイル基含有樹脂はポリオールと過剰のアクリル酸とのエステル化反応により製造できる旨記載がある。

**【0004】**

しかしながら、エステル化反応によって得られたアクリロイル基含有樹脂を含む樹脂組成物は、塗膜強度や貯蔵安定性に劣るという欠点を有する。

**【0005】**

更に、前記エステル化反応は広く用いられているが、このエステル化反応も幾つかの欠点を有する。例えば、アクリル酸は高温条件下では不安定であり、自発的重合により反応が制御できなくなるという危険がある。そしてアクリル樹脂の高粘度化は、反応終了後に過剰の未反応アクリルモノマーや酸性触媒の除去を困難にするという問題をも生じさせる。そのためアルカリ水溶液で繰り返し洗浄して過剰のアクリル酸と共に酸性触媒を除去するために、有機溶媒を更に加えて粘度を低下させる必要も生じる。一方、蒸留による精製はしばしば低分子量アクリレートの場合に用いられるが実施不可能である。

20

**【0006】**

工業的に実施がされているアクリレート樹脂製造の製造方法としては、ポリオールと単官能性短鎖アルキルアクリレートとのエステル交換反応法が挙げられるが、この方法では上記した精製工程における諸問題に加え、反応中に生成するアルキルアルコールを分離しなければならないという問題が生じる。この生成するアルキルアルコールは、沸点の差異が小さいため、充分な長さの分離カラムの使用を要するという煩わしさがある。

30

**【0007】****【非特許文献】**

Prepolymers and Reactive Diluents for UV- and EB-curable Formulations, P.K.T. Oldring (Ed.), SITA Technologies, London, UK, 1991, (P124, P131)

**【0008】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明が解決しようとする課題は、貯蔵安定性と共に優れた硬化物強度を発現する硬化性樹脂組成物を提供すること、及びアクリル樹脂を製造する簡便な方法を提供することにある。

40

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明者等は鋭意検討した結果、商業的量産され入手可能なジ、トリ、テトラ、ペンタ、そしてヘキサアクリレート単量体を第三級有機ホスフィンの存在下に反応させて得られるアクリロイル基含有オリゴマーを用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

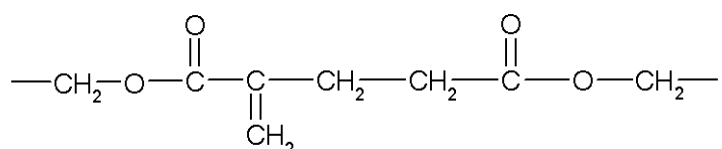
**【0010】**

即ち、本発明は、アクリロイル基と下記構造式で表される置換メタクリレート基とを有する硬化性オリゴマーを含む硬化性樹脂組成物に関するものである。

50

【 0 0 1 1 】

【 化 3 】

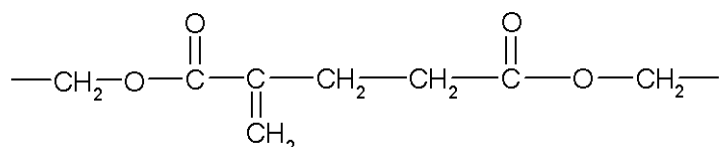


更に、本発明は、少なくとも1種の多官能アクリレート単量体を第三級有機ホスフィンの存在下に反応させることを特徴とする、アクリロイル基と下記構造式

【 0 0 1 2 】

10

【 化 4 】



で表される置換メタクリレート基とを有する硬化性オリゴマーの製造方法に関するものである。

【 0 0 1 3 】

【 発明の実施の形態 】

20

本発明の製造方法は、多官能官能性アクリレート単量体を第三級有機ホスフィンの存在下で反応させた場合、架橋することなく、また固形分や不溶分を生じることなく、反応性アクリロイル基と反応性置換メタクリレート基とを有する可能性オリゴマーが得られることを特徴としている。特にトリ - 、テトラ - 、およびそれ以上の多官能性のアクリレート単量体の反応において、パーオキシ - 又はアゾ - 開始剤等のラジカル開始剤に認められる架橋を生じないことは特筆すべき点である。

【 0 0 1 4 】

アクリロイル基と置換メタクリロイル基を有するオリゴマーの生成に関し、その製法は従来の汎用方法に比べて簡素化される。即ち、揮発成分のない製品が得られ、また、有機溶媒が不要で、更なる精製工程が不要である。更に、生成物特性の点からは本発明の製造方法は、広くあらゆる2官能以上の多官能アクリロイル基含有化合物に適用することができる。反応は常温で進行するので、重合反応が制御不能になるという危険も回避できる。

30

【 0 0 1 5 】

前記オリゴマーの製造原料たる多官能性アクリレート単量体は、例えばジ、トリ、テトラ、ペンタ及びヘキサ官能性アクリレート単量体が挙げられる。

かかる単量体は、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エトキシレート化ネオペンチルグリコール - ジアクリレート、プロポキシレート化ネオペンチルグリコール - ジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ビスフェノール A ジアクリレート、エトキシレート化ビスフェノール A ジアクリレート、エトキシレート化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシレート化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシレート化グリセロールトリアクリレート、トリス ( 2 - ヒドロキシエチル ) イソシアヌレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシレート化ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシレート化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが挙げられ、これらは単体で又はこれらの混合物として用いることができる。

40

【 0 0 1 6 】

第三級有機ホスフィン本発明の製法方法における触媒として有用である。かかる触媒は

50

、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-ターシャリーブチルホスフィン、トリス(2, 4, 4-トリメチルペンチル)ホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン(TOP)、トリ-ドデシルホスフィン、トリビニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン; ジフェニル(2-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2, 6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィンに代表される、-OR又は-NR<sub>2</sub>(ここでR=H、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、又はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアリル基である)電子供与基で置換されたターシャリアリールホスフィン; ヘキサメチレントリアミノホスフィンやヘキサメチレントリアミノホスフィンに代表される、ヘテロ原子に結合するリン原子を含むターシャリアリールホスフィン等が挙げられる。これらのなかでも特にC<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>のアルキル基を有するトリアルキルホスフィンがその成形物の耐加水分解性が良好となる点から好ましい。

10

#### 【0017】

前記オリゴマーは、ジ、トリ、テトラ、ペンタ及びヘキサ官能性アクリレート単量体と第三級有機ホスフィンとを混合、次いで反応させることにより製造することができる。第三級有機ホスフィンは一度に加えてもよいし、断続的又は連続的に加えてもよい。かかる反応において第三級有機ホスフィンを加えた後は僅かな発熱が認められる。

20

#### 【0018】

第三級有機ホスフィンの添加量は使用原料及び当該第三級有機ホスフィンの総質量に対して0.1~25質量%、好ましくは1.5~10質量%である。反応は数分で終了する。このようにして得られる生成物は25で200~100, 000 mPa sの粘度を有し、300~15000の数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有する。この反応は30~140の温度条件にて行うことが可能である。生成物は無色乃至僅かな黄色みを呈する。

#### 【0019】

前記オリゴマーの粘度及び分子量は触媒の量と、原料たるアクリレートの官能基数によって制御することができる。一般にアクリレートの平均官能基数が高くなる程、使用する触媒量も多くなり、高分子量化及び高粘度化する傾向にある。

30

好ましい条件としては、系内の温度を30~140の範囲、好ましくは60~90の範囲の保持しながら触媒量を少量系内に加えること、望ましくは、継続的乃至断続的に滴下(drop by drop)することが好ましい。即ち、このように触媒を少量ずつ滴下することで、同じ量の触媒を一度に加えた場合に比べて、得られるオリゴマーの分子量は高いものとなる。それゆえ、目的とするオリゴマーの分子量が予め設定されている場合は、触媒を一度に加えて反応させる方法に比べ、触媒を滴下し乍ら系内に加える方法は、生産コストを低減できるという特徴を有する。

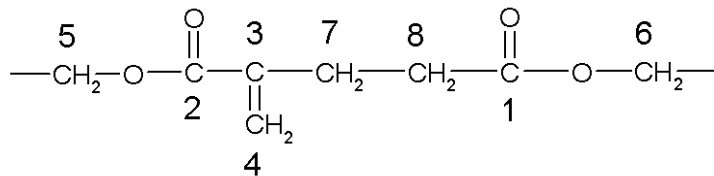
#### 【0020】

次に、得られるオリゴマー中の前記置換メタクリレート基の存在は、以下の分析により確認できる。即ち、プロトンNMRスペクトルにおいてアクリレート基のシグナルの他、化学シフト=6.2と5.6 ppmは置換メタクリレートの水素原子が存在することを証明するものである。よって、<sup>13</sup>C NMRスペクトルにより下記の構造の置換メタクリレート基の存在を確認することができる。

40

#### 【0021】

#### 【化5】



## 【 0 0 2 2 】

上記図示した構造中炭素原子 1 ～ 8 の化学シフトについて、実施例 1 の化合物を測定した結果を下記表に示す。

## 【 0 0 2 3 】

10

## 【表 1】

表 1

炭素原子	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>
σ (ppm)	172	166	139	125	61	60	33	27

## 【 0 0 2 4 】

20

前記オリゴマーは 2 つのアクリロイル基が一度に反応し、アクリレート単量体が結合して置換メタクリレートを形成することによって製造できる。このようにしてオリゴマー又は低分子量ポリマーが生成する。驚くべきことは、アクリレート基同士の反応は部分的に進行し、光や熱で架橋するのに必要な量のアクリロイル基を有する樹脂が安定的に得られることである。反応は短時間に自己終結するため、液体可溶アクリレート樹脂が製造される。オリゴマリゼーションの程度は第三級有機ホスフィンの量によって制御することができる。触媒である第三級有機ホスフィンの量を増やすほど、分子量と粘度は増大する。形成された置換メタクリレート基はそれ自体良好に重合し、硬化物のガラス転移点を高める。メタクリレートはアクレートよりも高いガラス転移点を示す為である。

また、前記オリゴマーは貯蔵安定性に優れる。一旦反応が終了した後は、粘度上昇を招くことがない。例えば、前記オリゴマーを 60 で 2 週間以上貯蔵安定性試験を行った場合でも、何等问题は生じない。

30

## 【 0 0 2 5 】

前記オリゴマーは有効量のアクリロイル基を有する。かかるアクリロイル基はオリゴマー化の過程で消費されることがなくオリゴマー中に残存したものであり、耐溶剤性の塗料等の硬化物となる架橋反応に極めて有用である。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、前記オリゴマーを主成分とするものであり、更に重合開始剤を含有していてもよいが、前記オリゴマーは電子線又は UV 線による優れた自己架橋能力を発現する為、重合開始剤が無くとも優れた硬化性を示す。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤を用いなくとも良好な硬質硬化物を得ることが出来るという特徴を有するため、耐溶剤性の塗料用に好ましく適用できる。

40

## 【 0 0 2 7 】

しかしながら、本発明の硬化性樹脂組成物は、用途に応じて適宜重合開始剤を更に含有させてもよい。

## 【 0 0 2 8 】

重合開始剤としては、フリーラジカル光開始剤、例えばペルオキシ - 若しくはアゾ - 開始剤、又は光開始剤等が挙げられる。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の硬化性樹脂組成物の好ましい硬化方法は、電子線又は UV 線による架橋であり、

50

後者の方法では、光開始剤を用いることができる。

【0030】

光開始剤を用いる場合、その使用量は、組成物中、0.5乃至12質量%、好ましくは2乃至7質量%の範囲内である。

好適な光開始剤は、具体的にはベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)-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、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジメトキシアセトフェノン、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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4(メトキシチオ)-フェニル]-2-モルフォリノプロパン-2-オン、ジフェニルアシルフェニルホスフオキシド、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフオキシド、2-イソプロピルチオキサントン(thioxanton)、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントンが挙げられる。

10

【0031】

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、前記硬化性オリゴマー中の置換メタクリレート基やアクリロイル基と反応し得る反応基を有するその他の樹脂又は化合物を構成成分として用いることができる。

反応基を有するその他の樹脂又は化合物としては、例えばアミン、不飽和ポリエステル、又は活性水素含有-ジカルボニル化合物、及びアセトアセテートが挙げられる。

20

【0032】

ここで、活性水素含有-ジカルボニル化合物を用いる場合、その硬化反応はマイケル付加反応を利用した架橋反応である。活性水素含有-ジカルボニル化合物としては、例えばアセトアセテート及びマロネートが挙げられる。また、マイケル付加反応を利用した硬化反応は、通常、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ(4.3.0)ノン-5-エン、テトラメチルグアニジン等の強塩基、又は、トリオクチルホスフィン等の第三級有機ホスフィンを硬化触媒として使用できる。尚、硬化物の黄変の点から硬化触媒は後者の第三級有機ホスフィンが好ましい。

【0033】

不飽和ポリエステルを用いる場合、かかる不飽和ポリエステルは、1 不飽和二塩基酸と二官能性アルコール成分を反応させて得られる不飽和ポリエステル樹脂、2 芳香族ジカルボン酸とグリコールとの反応生成物に不飽和エポキシ化合物や不飽和イソシアネート化合物を付加させた不飽和ポリエステル、3 芳香族ジカルボン酸とグリコールとの反応生成物を更にポリエーテルで変性したポリエーテルポリオールに不飽和エポキシ化合物や不飽和イソシアネート化合物を付加させたポリエーテルポリオール型不飽和ポリエステル等、汎用の不飽和ポリエステルを何れも使用することができる。

30

【0034】

また、前記不飽和ポリエステルポリオールを用いる場合、更に、重合性単量体を併用することができる。かかる重合性単量体としては、例えば、スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、ターシャリブチルスチレン、臭化スチレン等のスチレン系単量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のメタクリル酸又はアクリル酸のアルキルエステル、-ヒドロキシメタクリル酸エチル、-ヒドロキシアクリル酸エチル等のメタクリル酸又はアクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、ジアリルフタレート、アクリルアミド、フェニルマレイミドなどが挙げられる。

40

【0035】

また、前記硬化性オリゴマーは、溶剤で希釈することなく使用してもよいし、該硬化性オリゴマーの製造時に未反応成分として反応生成物中に存在する未反応多官能性アクリレートと共に使用してもよく、或いは必要に応じて、意図する粘度のための目標粘度を得るために市販のアクリレートモノマーで希釈してもよい。例えば、ローラーコーターにより塗

50

布する場合、5～20ミクロンの上塗層を形成させるためのワニス用途においては、150～400ミリパスカル秒となる粘度範囲に調整することが望ましい。

【0036】

本発明の硬化性樹脂組成物は光硬化性、電子線硬化性、或いは熱硬化性の塗料として極めて有用であり、例えば、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、アルミニウム、鋼又は木材のような適当な基材の表面に塗布、そしてUV線又は電子線を照射すること、或いは電極を含まない市販の水銀高圧発熱体又はマイクロ波励起型発熱体により熱硬化させることにより硬化塗膜を形成することができる。尚、電子線照射により硬化させる場合、不活性雰囲気のもとで走査型又は線形加速器で発生される150～450keVの高エネルギー電子線を照射することが好ましい。

10

【0037】

【実施例】

実施例1

トリメチロールプロパントリアクリレート200.0gを、空気を噴霧し乍ら85℃まで加熱した。次いでトリ-n-オクチルホスフィン2.0gを添加し、反応温度は103℃まで上昇させて反応を開始させた。次いで、トリ-n-オクチルホスフィン3.8gを、温度が106℃を超えないように、滴下添加した。その後、混合物を90℃で更に1時間攪拌し、室温まで冷却させた。生成物は、25℃での粘度1300mPa・sを示した。質量平均分子量Mwは1340であった。

【0038】

20

実施例2

エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPEOTA、UCB社の商標)550.0gを、空気を噴霧し乍ら80℃まで加熱した。次いで、トリ-n-オクチルホスフィン(TOP)20.0gを、3分間隔で2.0gずつ添加した。この手順の間、反応温度は106℃まで上昇した。触媒を添加した後、反応混合物を、100～105℃で更に1時間攪拌し、次いで室温まで冷却させた。生成物は、25℃での粘度2700mPa・sを示した。質量平均分子量Mwは3200、数平均分子量Mnは1200であった。

【0039】

実施例3

30

トリメチロールプロパントリアクリレート(粘度:25℃で90mPa・s)9.50gに、室温で、トリ-n-オクチルホスフィン(TOP)0.35gを一度に加えた。添加後、温度は50℃まで上昇した。次いで混合物を、室温まで冷却させたところ、無色の溶液が生成した。粘度:25℃で400mPa・s、重量平均分子量Mwは950、数平均分子量Mnは670であった。

【0040】

実施例4

トリメチロールプロパントリアクリレート(粘度:25℃で90mPa・s)9.50gに、室温で、トリ-n-オクチルホスフィン(TOP)0.35gを滴下しながら系内に加えた。系内の温度は35℃まで上昇した。次いで、混合物を、室温まで冷却させたところ、無色の溶液が生成した。粘度:25℃で700mPa・s、重量平均分子量Mwは1130、数平均分子量Mnは950であった。

40

【0041】

実施例5

トリメチロールプロパントリアクリレート(粘度:25℃で90mPa・s)9.50gに、90℃で、トリ-n-オクチルホスフィン(TOP)0.35gを5分間滴下しながら系内に加えた。次いで、混合物を90℃に保ちながら更に1時間攪拌し、次いで室温まで冷却させたところ、僅かに黄色に着色した溶液が生成した。粘度は25℃で1100mPa・s、重量平均分子量Mwは1430、数平均分子量Mnは1060であった。

【0042】

50

## 実施例 6

トリメチロールプロパントリアクリレート（粘度：25 で90 mPa s）9.50 gに、トリ-n-オクチルホスフィン（TOP）1.00 gを、激しく攪拌しながら継続的に滴下した。系内の温度は約60～70 まで上昇した。混合物を、室温まで冷却させたところ、無色の溶液が生成した。粘度は25 で23000 mPa s、重量平均分子量Mwは2560、数平均分子量Mnは1290であった。

【0043】

## 実施例 7

トリメチロールプロパントリアクリレート（粘度：25 で90 mPa s）9.00 gに、トリ-n-ドデシルホスフィン0.80 gを、激しく攪拌しながら継続的に滴下した。系内の温度は50 まで上昇した。混合物を、室温まで冷却させたところ、無色の溶液が生成した。粘度は25 で15000 mPa s、重量平均分子量Mwは2160、数平均分子量Mnは1190であった。

【0044】

## 実施例 8

トリメチロールプロパントリアクリレート（粘度：25 で90 mPa s）9.50 gに、トリ-n-オクチルホスフィン0.50 gを、10分間以内に、攪拌下で滴下しながら加えた。系内の温度は50 まで上昇した。次いで、混合物を、90 で更に1時間攪拌し、その後混合物を室温まで冷却させたところ、僅かに黄色に着色した溶液が生成した。粘度は25 で2500 mPa s、重量平均分子量Mwは1450、数平均分子量Mnは1030であった。

【0045】

## 実施例 9

トリメチロールプロパントリアクリレート100.0 gを、空気を噴霧し乍ら90 まで加熱した。次いで、トリ-n-オクチルホスフィン3.0 gを一度の添加したところ、温度が102 まで上昇した。更に、トリ-n-オクチルホスフィンを更に7.0 g、反応温度が106 を超えないように、一度に添加した。触媒を添加した後、混合物を90 に保持しながら更に1時間攪拌し、その後混合物を室温まで冷却させた。粘度は25 で35000 mPa s、重量平均分子量Mwは6500、数平均分子量Mnは3610であった。

【0046】

## 実施例 10

トリメチロールプロパントリアクリレート57.0 g、トリプロピレングリコールジアクリレート37.0 g、及び、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュア(Irgacure) 184、チバ社の商標）5.0 gからなる混合物に、トリ-n-オクチルホスフィン5.0 gを室温で攪拌しながら一度に加えた。系内の温度は約40～50 まで上昇した。次いで、混合物を室温まで冷却させた。粘度は25 で200 mPa sであった。

【0047】

## 実施例 11

トリメチロールプロパントリアクリレート10.0 gに、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン0.05 gを一度に加えた。攪拌下、固体触媒が溶解し始め、系内の温度が約45～55 まで上昇した。次いで、混合物を室温まで冷却させ、室温で24時間攪拌した。粘度は25 で950 mPa s、重量平均分子量Mwは1370、数平均分子量Mnは980であった。

【0048】

## 実施例 12

トリメチロールプロパントリアクリレート10.0 gに、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン0.10 gを一度に加えた。攪拌下、固体触媒が溶解し始め、系内の温度が60 まで上昇した。次いで、混合物を室温まで冷却させ、室温で24時間攪拌した。粘



度は25 で7200 mPa s、重量平均分子量Mwは3780、数平均分子量Mnは1360であった。

【0049】

#### 実施例13

トリメチロールプロパントリアクリレート10.0 gに、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン0.10 gを一度に加えた。攪拌下、固体触媒が溶解し始め、攪拌5分後に系内の温度が45 まで上昇した。次いで、混合物を室温まで冷却させたところ、25 での粘度3600 mPa sを有する無色の溶液が生成した。重量平均分子量Mwは1812、数平均分子量Mnは1115であった。

【0050】

10

#### 実施例14

トリメチロールプロパントリアクリレート10.0 gに、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン0.25 gを一度に加えた。攪拌下、固体触媒が溶解し始め、攪拌5分後に系内の温度が60 まで上昇した。次いで、混合物を室温まで冷却させたところ、25 での粘度9200 mPa sを有する無色の溶液が生成した。重量平均分子量Mwは9182、数平均分子量Mnは3812であった。

【0051】

#### 実施例15

ペンタエリスリトールテトラアクリレート50.0 gに、室温で、トリ-n-オクチルホスフィン1.5 gを一度に加えた。攪拌5分後、系内の温度が50 まで上昇した。次いで、混合物を室温まで冷却させたところ、25 での粘度1200 mPa sを有する無色の溶液が生成した。重量平均分子量Mwは1040、数平均分子量Mnは910であった。

20

【0052】

#### 実施例16

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート50.0 gを、空気を噴霧し乍ら(0.21 /分)、50 まで温め、トリ-n-オクチルホスフィン1.5 gを一度に加えた。攪拌5分後、温度が62 まで上昇した。次いで、混合物を室温まで冷却させたところ、25 での粘度13600 mPa sを有する無色の溶液が生成した。重量平均分子量Mwは1768、数平均分子量Mnは1450であった。

30

【0053】

#### 実施例17

トリメチロールプロパントリアクリレート10.0 gに、トリメチロールプロパントリメタクリレート2.0 gに溶解させたヘキサメチレントリアミノホスフィン0.20 gを一度に加えた。混合物は温度の上昇を始め、反応が消失した後、25 での粘度600 mPa sを示した。

【0054】

#### 実施例18～21 (UV硬化用塗料としての評価)

表2に示す組成の各硬化性樹脂組成物を調整し、塗膜を形成した後UV線で硬化させた。得られた硬化塗膜の耐溶剤性及び鉛筆硬度を評価した。結果を表2に示す。

40

【0055】

【表2】

表 2

実施例	混合物	<sup>4</sup> 粘度	<sup>1</sup> 放射線強度	<sup>2</sup> 耐溶剤性	<sup>3</sup> 鉛筆硬度
18	実施例1の生成物 96.0% Irgacure184 4.0%	880mPas	0.275J/cm <sup>2</sup>	>75DH	5H
19	実施例1の生成物 73.0% TPGDA <sup>5</sup> 22.0% <sup>8</sup> Irgacure 184 5.0%	280mPas	0.275J/cm <sup>2</sup>	>75DH	4H
20	実施例1の生成物 30.0% TPGDA 33.5% EPAC <sup>6</sup> 30.0% Darocur 1173 6.5%	300mPas	0.275J/cm <sup>2</sup>	>75DH	5H
21	実施例1の生成物 39.0% TPGDA 36.0% EPAC 16.0% Darocur 1173 6.5% BzP <sup>8</sup> 6.5% MDEA <sup>7</sup> 6.5%	290mPas	0.275J/cm <sup>2</sup>	>75DH	4H

## 【 0 0 5 6 】

<sup>1</sup>F 3 0 0 H バルブ(全体でU V A、B、C)を用いて架橋する場合のE I 社製の放射計により測定される光の放射量。

<sup>2</sup>硬化前における塗料組成物の粘度(25、単位:m P a s)

<sup>3</sup>固化した被膜の耐溶剤性であり、メチルエチルケトン(M E K)で浸漬された木材パルプ布を用いて被膜表面で摩擦を繰り返すことによる試験。塗膜には目視可能な損傷が未だに全く発生しない摩擦の回数を測定した。

<sup>4</sup>固化後に、被膜が、目視可能な最初の損傷の徴候を示す鉛筆硬度。

<sup>5</sup>トリプロピレングリコールジアクリレート、<sup>6</sup>ビスフェノール - A - ジグリシジルエーテルジアクリレート、<sup>7</sup>N - メチルジエタノールアミン、<sup>8</sup>ベンゾフェノン、「Irgacure 1 8 4」は1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、「Darocure1173」は2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノンを表す。

## 【 0 0 5 7 】

実施例22、23(不飽和ポリエステルを含む硬化性樹脂組成物)

表3の組成に従って硬化性樹脂組成物を調整、塗膜を形成、硬化させて耐溶剤性及び鉛筆硬度の試験を行った。結果を表3に示す。

## 【 0 0 5 8 】

## 【表3】

10

20

30

40

表 3

実施例	組成	g	耐溶剤性	鉛筆硬度
22	Polylite CN 610*(40%スチレンに溶解された不飽和ポリエステル)	7.00	>75**	4H**
	実施例1の生成物	3.00		
	2-ブタノンペルオキシド	0.10		
	OctaSoligen Cobalt 6 (金属塩系開始剤)	0.05		
23	Polylite CN 450*(2-ヒドロキシethylアクリレートに溶解された不飽和ポリエステル)	6.00	>75**	4H**
	実施例1の生成物	4.00		
	2-ブタノンペルオキシド	0.10		
	OctaSoligen Cobalt 6 (金属塩系開始剤)	0.05		

## 【 0 0 5 9 】

\*大日本インキ化学工業社製

\*\* 7 2 時間経過後の評価。尚、塗膜の厚さは約 8 0  $\mu$  m

## 【 0 0 6 0 】

実施例 2 4、2 5 (マイケル付加反応系硬化性樹脂組成物)

表 4 の組成に従って硬化性樹脂組成物を調整、塗膜を形成、硬化させて耐溶剤性及び鉛筆硬度の試験を行った。結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 6 1 】

## 【表 4】

表 4

実施例	組成	g	耐溶剤性	鉛筆硬度
24	実施例1の生成物	9.00	>75	3H
	メチルアセトアセートと2-エチル-2-ブチルプロパノール	1.00		
	からのビスアセトアセート			
	*DBU	0.20		
25	実施例1の生成物	5.00	>75	2-3H
	ジメチルマロネートとトリエチレングリコールからのポリマロネート	5.00		
	DBU	0.20		

10

20

30

40

50

\* D B U = 1 , 8 - ジアザビシクロ ( 5 . 4 . 0 ) ウンデカ - 7 - エン  
【 0 0 6 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、アクリロイル基と置換メタクリロイル基とを含有する硬化性樹脂を前記した簡便なる方法で製造できる。該硬化性樹脂を含有する硬化性樹脂組成物はUV硬化型又は熱硬化型製品として有用である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 G 61/12 (2006.01) C 0 8 G 61/12

(72)発明者 ゲルワルド・エフ・グラエ  
ドイツ連邦共和国 ベルリン市 ライヒハルト・ストラッセ 1 3 1 4 1 9 5

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 1 2 9 7 6 ( J P , A )  
特表 2 0 0 1 - 5 0 5 9 4 8 ( J P , A )  
特開昭 6 0 - 2 2 6 5 2 5 ( J P , A )  
米国特許第 0 5 9 4 5 4 8 9 ( U S , A )  
米国特許第 0 6 0 2 5 4 1 0 ( U S , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F20/10-20/40  
C08F120/10-120/40  
C08F220/10-220/40  
C08F22/10-22/20  
C08F122/10-122/20  
C08F222/10-222/20  
C08F283/01  
C08F290/06  
C08F290/14  
C08F299/02  
C08G61/00-61/12