

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6558368号
(P6558368)

(45) 発行日 令和1年8月14日(2019.8.14)

(24) 登録日 令和1年7月26日(2019.7.26)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F 20/28	(2006.01)	CO8F 20/28	
CO8F 290/06	(2006.01)	CO8F 290/06	
CO7C 69/54	(2006.01)	CO7C 69/54	CSPZ
CO9J 4/02	(2006.01)	CO9J 4/02	
CO9J 175/16	(2006.01)	CO9J 175/16	

請求項の数 15 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-531459 (P2016-531459)	(73) 特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成27年7月2日(2015.7.2)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/069207	(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 渉
(87) 国際公開番号	W02016/002909	(72) 発明者	横堀 海 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
(87) 国際公開日	平成28年1月7日(2016.1.7)	(72) 発明者	池野 健人 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
審査請求日	平成30年4月5日(2018.4.5)		
(31) 優先権主張番号	特願2014-137107 (P2014-137107)		
(32) 優先日	平成26年7月2日(2014.7.2)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

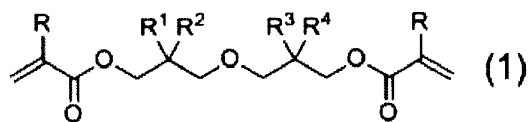
(54) 【発明の名称】 ジアクリレート化合物およびその組成物ならびにそれらの硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示されるジアクリレート化合物。

【化1】



式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、R¹、R²、R³、R⁴がすべてメチル基の場合を除く。

【請求項2】

上記式(1)において、R¹およびR²におけるアルキル基の組み合わせとR³およびR⁴におけるアルキル基の組み合わせとが互いに異なる請求項1に記載のジアクリレート化合物。

【請求項3】

上記式(1)において、R¹及びR²が共にメチル基である請求項1または2に記載のジアクリレート化合物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のジアクリレート化合物と、他の重合性モノマー、重合性オリゴマーおよびラジカル重合開始剤から選ばれる少なくとも 1 つとを含有する組成物。

【請求項 5】

ラジカル重合開始剤を含有する請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

光ラジカル重合開始剤を含有する請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 7】

ウレタンアクリレートオリゴマーおよびウレタンメタクリレートオリゴマーから選ばれる少なくとも 1 つを含有する請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。 10

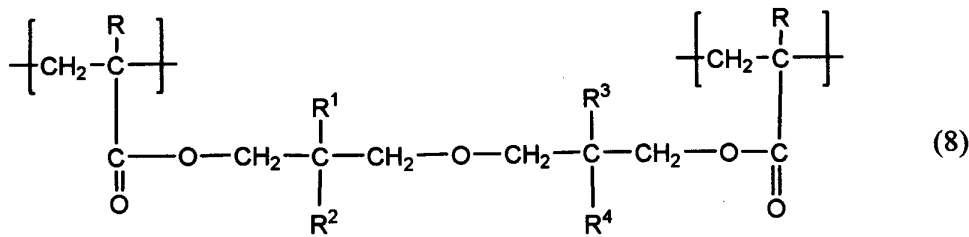
【請求項 8】

請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の組成物を硬化して得られる硬化物。

【請求項 9】

下記一般式 (8) で示される構成単位を含有する硬化物。

【化 2】



20

式中、R は水素原子またはメチル基を表す。R¹、R²、R³、R⁴ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、R¹、R²、R³、R⁴ がすべてメチル基の場合を除く。

【請求項 10】

上記式 (8) において、R¹ および R² におけるアルキル基の組み合わせと R³ および R⁴ におけるアルキル基の組み合わせとが互いに異なる請求項 9 に記載の硬化物。 30

【請求項 11】

請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の組成物を含有する接着剤。

【請求項 12】

請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の組成物を含有するインキ。

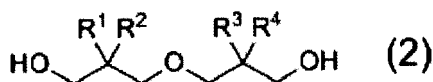
【請求項 13】

請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の組成物を含有する塗料。

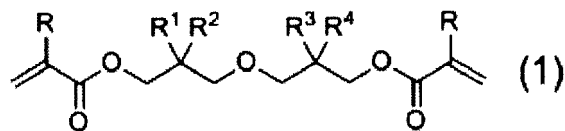
【請求項 14】

下記一般式 (2) で示されるヒンダードポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸を脱水縮合反応させることにより下記一般式 (1) で示されるジアクリレート化合物を得る 40
ジアクリレート化合物の製造方法。

【化 3】



【化4】



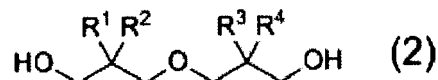
式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がすべてメチル基の場合を除く。R は水素原子またはメチル基を表す。

10

【請求項15】

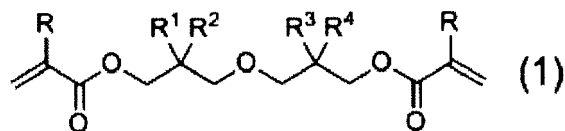
下記一般式(2)で示されるヒンダードポリオールと炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることにより下記一般式(1)で示されるジアクリレート化合物を得るジアクリレート化合物の製造方法。

【化5】



20

【化6】



30

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がすべてメチル基の場合を除く。R は水素原子またはメチル基を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なジアクリレート化合物とその組成物およびそれらの硬化物に関するものであり、さらに詳しくは柔軟性や低カール性に優れるジアクリレート化合物とこれを含有する組成物およびそれらの硬化物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

紫外線や電子線により硬化する光硬化性樹脂は、硬化時間が短く、溶剤を含んでいないため、熱硬化性樹脂に比べて、省資源、省エネルギー、高生産性を有するなどの利点がある。そのため、光硬化性樹脂は、塗料、コーティング剤、ハードコート剤、インキ、接着剤、粘着剤、レジスト、成形材料、表面加工剤および表面改質剤等の種々の用途に広く用いられている。このような光硬化性樹脂を含む樹脂組成物においてアクリレートおよびメタクリレートはその良好な硬化性から広く使われている(非特許文献1)。

【0003】

上記樹脂組成物において反応性希釈剤や粘度調節剤としてジアクリレートモノマーおよ

50

びジメタクリレートモノマーが配合される。このようなジアクリレートとしては、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、1,9-ノナンジオ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、エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコ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およびトリプロピレングリコールジアクリレートなどがある。また上記ジアクリレートのアクリレート部位をメタクリレートで置換したジメタクリレートとしては1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレートおよびトリプロピレングリコールジメタクリレートなどがある。

10

【0004】

また、特許文献1では、ポリエステルアクリレートに対し希釈剤としてジネオペンチルグリコールジアクリレートを組成物中に46質量%含むコーティング剤が良好な接着性および硬さを示すことが示されている。

【0005】

しかし、一般的に使われるネオペンチルグリコ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、ネオペンチルグリコールジメタクリレートおよび1,6-ヘキサジオールジメタクリレート等は硬化収縮率が大いいため、硬化時の柔軟性低下やカールが問題となっている。また、一般にこれらのジアクリレートは皮膚刺激性が強いという問題点がある(非特許文献1、非特許文献2)。

20

【0006】

硬化収縮率や皮膚刺激を低減させるために原料ジオールのアルキレンオキサイド変性体をアクリレート化して用いることも多いが、鎖長延長により硬化性が下がるうえ粘度が上がるという問題点がある(特許文献2)。さらに、これらの変性体を用いることで密着性や耐候性が低下する場合がある(非特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平1-221348号公報

30

【特許文献2】特開2010-209199号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】市村國宏、第5章ラジカル重合系モノマー・オリゴマー、UV硬化の基礎と実践、米田出版、2010年10月7日発行、55-69ページ

【非特許文献2】大森英三、種々のアクリル酸エステル、機能性アクリル系樹脂、株式会社テクノシステム、1985年5月25日発行、159ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

40

上記の問題点に対して、ジアクリレートモノマーおよびジメタクリレートモノマーとして、低硬化収縮率、柔軟性、低カール性、耐屈曲性、低皮膚刺激性、低分子量、低粘度および良好な硬化性等の点でバランスのとれた化合物が望まれている。

特許文献1のコーティング剤は硬度と硬化性および接着性を記載しているのみであり、柔軟性、低カール性、耐屈曲性、低硬化収縮性等の物性および物性バランスが良いことは示されていない。

これらの背景をもとに、本発明は硬化した際に硬化収縮率が小さく、柔軟性、耐屈曲性、低カール性などの優れた物性バランスを示すジアクリレート化合物およびその組成物およびそれらの硬化物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 0 】

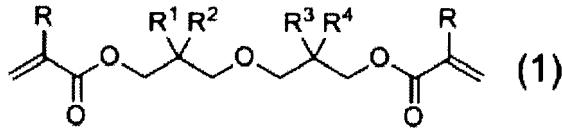
本発明者らは前記の課題を解決するために種々の検討を行った結果、新規のジアクリレート化合物を見出した。さらにこれらのジアクリレート化合物が、硬化収縮率が小さく耐屈曲性や低カール性に優れた特性を持つことを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は以下の通りである。

【 0 0 1 1 】

[1]

下記一般式(1)で示されるジアクリレート化合物。

【化1】



10

式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、R¹、R²、R³、R⁴がすべてメチル基の場合を除く。

[2]

20

上記式(1)において、R¹およびR²におけるアルキル基の組み合わせとR³およびR⁴におけるアルキル基の組み合わせとが互いに異なる[1]に記載のジアクリレート化合物。

[3]

上記式(1)において、R¹及びR²が共にメチル基である[1]または[2]に記載のジアクリレート化合物。

[4]

[1]～[3]のいずれか1つに記載のジアクリレート化合物と、他の重合性モノマー、重合性オリゴマーおよびラジカル重合開始剤から選ばれる少なくとも1つとを含有する組成物。

30

[5]

ラジカル重合開始剤を含有する[4]に記載の組成物。

[6]

光ラジカル重合開始剤を含有する[4]に記載の組成物。

[7]

ウレタンアクリレートオリゴマーまたはウレタンメタクリレートオリゴマーから選ばれる少なくとも1つを含有する[4]～[6]のいずれかに記載の組成物。

[8]

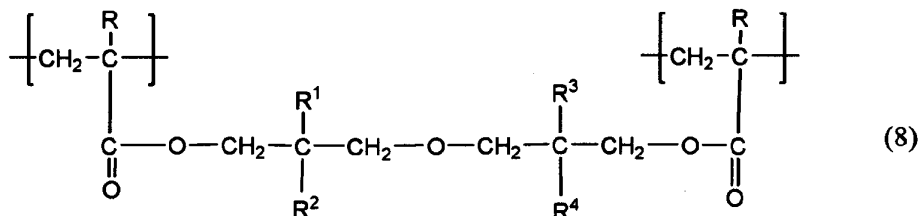
[4]～[7]のいずれかに記載の組成物を硬化して得られる硬化物。

[9]

40

下記一般式(8)で示される構成単位を含有する硬化物。

【化2】



50

式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、R¹、R²、R³、R⁴がすべてメチル基の場合を除く。

[1 0]

上記式(8)において、R¹およびR²におけるアルキル基の組み合わせとR³およびR⁴におけるアルキル基の組み合わせとが互いに異なる[9]に記載の硬化物。

[1 1]

[4] ~ [7] のいずれかに記載の組成物を含有する接着剤。

[1 2]

[4] ~ [7] のいずれかに記載の組成物を含有するインキ。

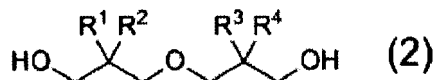
[1 3]

[4] ~ [7] のいずれかに記載の組成物を含有する塗料。

[1 4]

下記一般式(2)で示されるヒンダードポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸を脱水縮合反応させることにより下記一般式(1)で示されるジアクリレート化合物を得るジアクリレート化合物の製造方法。

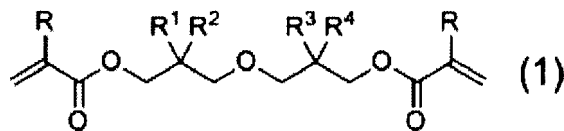
【化3】



10

20

【化4】



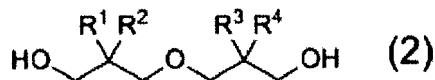
30

式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、R¹、R²、R³、R⁴がすべてメチル基の場合を除く。Rは水素原子またはメチル基を表す。

[1 5]

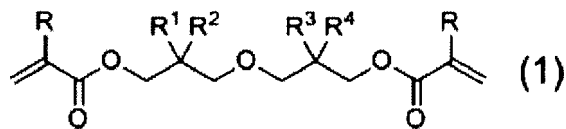
下記一般式(2)で示されるヒンダードポリオールと炭素数1～4のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることにより下記一般式(1)で示されるジアクリレート化合物を得るジアクリレート化合物の製造方法。

【化5】



40

【化6】



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がすべてメチル基の場合を除く。 R は水素原子またはメチル基を表す。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明のジアクリレート化合物は光または熱ラジカル重合性モノマーとして用いることができ、柔軟性、耐屈曲性、低カール性、および低硬化収縮の点でバランスの優れた物性を与える組成物および硬化物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1で得たジアクリレート化合物である2 - ((3 - (アクリロイルオキシ) - 2 , 2 - ジメチルプロポキシ) メチル) - 2 - エチルヘキシル アクリレート (N B D A) の 1H - N M R

20

チャート

【図2】実施例1で得たジアクリレート化合物であるNBDAの ^{13}C - NMRチャート

【図3】実施例2で得たジアクリレート化合物である2 - ((3 - (アクリロイルオキシ) - 2 , 2 - ジメチルプロポキシ) メチル) - 2 - メチルペンチル アクリレート (N M D A) の 1H - N M R

チャート

【図4】実施例2で得たジアクリレート化合物であるNMDAの ^{13}C - NMRチャート

【図5】実施例3で得たジアクリレート化合物である2 - ((3 - (メタクリロイルオキシ) - 2 , 2 - ジメチルプロポキシ) メチル) - 2 - エチルヘキシル メタクリレート (N B D M) の 1H - N M R

チャート

【図6】実施例3で得たジアクリレート化合物であるNBDMの ^{13}C - NMRチャート

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

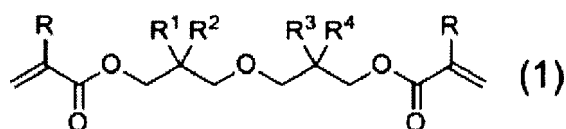
以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0015】

[ジアクリレート化合物]

本発明のジアクリレート化合物は、下記一般式(1)で示される。なお、本明細書中で「ジアクリレート化合物」とは、アクリレート部位をメタクリレートで置換したものも含む。

【化7】



40

式(1)において R は水素原子またはメチル基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がすべてメチル基の場合を除く。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、 sec - ブチル基、イソブチル基、 $tert$ - ブチル基、 n - ペンチル基、 n - ヘキシル基等が挙げられる。

式(1)で示されるジアクリレート化合物としては、 R^1 および R^2 におけるアルキル

50

基の組み合わせと R^3 および R^4 におけるアルキル基の組み合わせとが互いに異なることが好ましく、 R^1 及び R^2 が共にメチル基であることがより好ましく、 R^1 と R^2 が共にメチル基であり、 R^3 と R^4 がメチル基と n -プロピル基の組み合わせ、あるいは、 R^1 と R^2 が共にメチル基であり、 R^3 と R^4 がエチル基と n -ブチル基の組み合わせが更に好ましい。このような組み合わせを有するジアクリレート化合物としては、2 - ((3 - (アクリロイルオキシ) - 2 , 2 - ジメチルプロポキシ) メチル) - 2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - ((3 - (アクリロイルオキシ) - 2 , 2 - ジメチルプロポキシ) メチル) - 2 - メチルペンチルアクリレート、2 - ((3 - (メタクリロイルオキシ) - 2 , 2 - ジメチルプロポキシ) メチル) - 2 - エチルヘキシルメタクリレート、2 - ((3 - (メタクリロイルオキシ) - 2 , 2 - ジメチルプロポキシ) メチル) - 2 - メチルペンチルメタクリレート等が挙げられる。

10

【0016】

本発明の式(1)で示されるジアクリレート化合物を重合してなる硬化物は、耐屈曲性、低カール性および低硬化収縮の点でバランスの優れた物性を示す。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。すなわち、式(1)で示されるジアクリレート化合物は、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートおよび1,6-ヘキサンジオールジメタクリレートのような直鎖構造を有するジアクリレート化合物、あるいは、ネオペンチルグリコールジアクリレートおよびネオペンチルグリコールジメタクリレートのような短鎖の分岐鎖構造を有するジアクリレート化合物と比較して、分岐鎖構造の立体障害が大きく、かつ柔軟なエーテル結合を有する。また、式(1)で示されるジアクリレート化合物は、ジネオペンチルグリコールジアクリレートおよびジネオペンチルグリコールジメタクリレートと比較して、長鎖の分岐鎖構造を有する。そのため、式(1)で示されるジアクリレート化合物は、従来公知のジアクリレート化合物と比べて、硬化収縮率が小さく耐屈曲性や低カール性に優れた特性を持つと考えられる。

20

【0017】

[ジアクリレート化合物の製造方法]

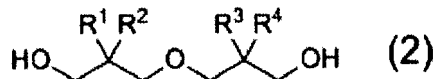
式(1)で示されるジアクリレート化合物は、下記一般式(2)で示されるヒンダードポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸の脱水縮合反応、または下記一般式(2)で示されるヒンダードポリオールとアクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応によって合成される。

30

脱水縮合反応の場合、アクリル酸またはメタクリル酸の使用量は、式(2)で示されるポリオール1モルに対し2~10モルの範囲が好ましく、2~5モルがより好ましい。また、エステル交換反応の場合、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルの使用量は、式(2)で示されるポリオール1モルに対し2~20モルの範囲が好ましく、2~8モルがより好ましい。

【0018】

【化8】



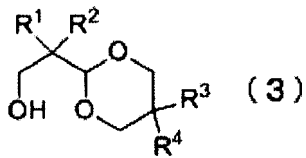
40

式(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は式(1)のものと同じである。

【0019】

式(2)で示されるヒンダードポリオールは、一般式(3)のアセタール化合物を水素化還元することによって得ることができる。

【化9】

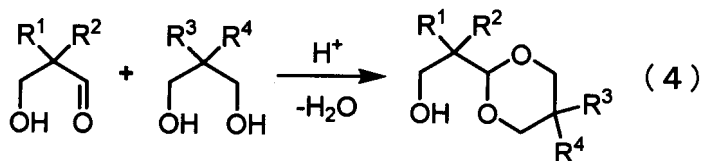


式(3)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は式(1)のものと同じである。

【0020】

また一般式(3)に記載のアセタール化合物は、式(4)に記載のように、2,2-ジ置換-3-ヒドロキシプロパナールと2,2-ジ置換-1,3-プロパンジオールをアセタール化することにより得ることができる。

【化10】



式(4)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は式(1)のものと同じである。

【0021】

式(2)で示されるポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸との脱水縮合反応としては、酸触媒、有機溶媒、および重合禁止剤を用い、公知の手法で行うことができる。脱水縮合反応に用いる酸触媒としては、例えば硫酸、塩酸、リン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、三フッ化ホウ素およびカチオン型イオン交換樹脂等公知のものから任意に選択できる。

酸触媒は単独または2種以上を組み合わせ用いてもよい。酸触媒の使用量は式(2)で示されるポリオール1モルに対して0.1~10モル%が好ましく、1~5モル%がより好ましい。

【0022】

また、脱水縮合反応に用いる有機溶媒としては、原料と副反応を起こさないものであれば特に限定されないが、反応の進行を早めるために生成する水を系外に留去できるもの、すなわち水と2層分離し、かつ共沸する溶媒であればよく、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等から選ばれる溶媒を好適に用いることができる。

有機溶媒は単独または2種以上を混合して用いてもよい。有機溶媒の使用量は、生成する水の理論量と使用溶媒との共沸組成比から算出される共沸脱水に必要な溶媒の最低必要量を使用すればよい。またディーン・スターク装置を用いれば共沸溶媒を連続的に反応容器へ返送しながら脱水できるため、使用量は理論値より減らすことが可能である。より簡易的には、有機溶媒の使用量は、使用するポリオールおよびアクリル酸またはメタクリル酸の総質量に対して好ましくは20~200質量%、より好ましくは30~100質量%である。

【0023】

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限定されないが、例えばヒドロキノン、p-メトキシフェノール、t-ブチルヒドロキノン、p-ベンゾキノンおよび2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド等の公知のものから任意に選択できる。重合禁止剤は単独または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

脱水縮合反応に用いる重合禁止剤の使用量はアクリル酸またはメタクリル酸に対して好

10

20

30

40

50

ましくは0.001～5質量%、より好ましくは0.01～1質量%である。重合禁止剤は脱水縮合反応後に塩基性水溶液を用いて洗浄することによって除いてもよいし、除かなくてもよい。

【0024】

式(2)で示されるポリオールとアクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応としては、ルイス酸触媒および塩基触媒から選ばれる少なくとも1つならびに重合禁止剤を用いて公知の手法で行うことができる。

エステル交換反応に用いるアクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルとしては、公知の炭素数1～4のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルを使用することができる。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基およびn-ブチル等が挙げられる。これらの中で、生成するアルコールの留去が容易なことからアクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルが好ましい。

また、反応で生じる低級アルコールを反応系中から除くことで反応を速やかに進行させることができるため、反応器としては蒸留塔を備えたものを用い、低級アルコールを留去しながら反応を行うのが好適である。

【0025】

エステル交換反応に用いるルイス酸触媒としては、例えばジメチル錫オキシド、ジブチル錫オキシド、ジメチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジクロリド、アルミニウムイソプロポキシド、亜鉛アセチルアセトナート、テトラメトキシチタン、テトライソプロポキシチタンおよびテトラブトキシチタン等が挙げられる。また、塩基を用いて反応系中でこれらのルイス酸触媒を発生させてもよい。

一方、エステル交換反応に用いる塩基触媒としては、リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムエトキシドおよびカリウムエトキシドなどが挙げられる。

触媒は単独で用いても、または支障がない範囲で適宜、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

エステル交換反応に用いる重合禁止剤の使用量はアクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルに対して好ましくは0.001～3質量%、より好ましくは0.005～1質量%である。重合禁止剤はエステル交換反応後に塩基性水溶液を用いて洗浄することによって除いてもよいし、除かなくてもよい。

【0026】

本発明のジアクリレート化合物は、例えば反応性希釈剤や粘度調節剤として塗料、コーティング剤、ハードコート剤、インキ、接着剤、粘着剤、レジスト及び成形材料および表面加工剤等の用途に使用することができる。

また、本発明のジアクリレート化合物の2-(3-(アクリロイルオキシ)-2,2-ジメチルプロポキシ)メチル)-2-エチルヘキシル アクリレート(NBDA)は、皮膚一次刺激性で軽度の刺激性に分類されるものであることが分かった。

【0027】

[組成物]

本発明の組成物は、式(1)で示されるジアクリレート化合物と、他の重合性モノマー、重合性オリゴマーおよびラジカル重合開始剤から選ばれる少なくとも1つとを含有する。

【0028】

本発明のジアクリレート化合物を重合させて硬化物を得る際には、用途に応じて該ジアクリレート化合物を単独で重合させてもよいし、他の重合性モノマーや重合性オリゴマーと共重合させてもよい。また、共重合させる他の重合性モノマーや重合性オリゴマーは単独または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0029】

共重合させる重合性モノマーや重合性オリゴマーは特に限定されないが、例えば重合性

10

20

30

40

50

モノマーとしてアクリロイル基を有するアクリル系モノマー、メタクリロイル基を有するメタクリル系モノマー、スチレン誘導体等が挙げられる。アクリル系モノマーとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

また、メタクリル系モノマーとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、テトラフルフリルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。

【0030】

また、重合性オリゴマーとしてはポリエステルアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルメタクリレートオリゴマー、エポキシメタクリレートオリゴマーおよびウレタンメタクリレートオリゴマー等が挙げられる。

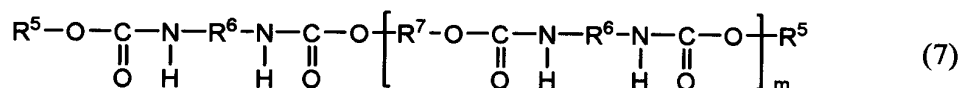
これらの中で、優れた力学的特性およびUV硬化性の観点から、ウレタンアクリレートオリゴマーおよびウレタンメタクリレートオリゴマーから選ばれる少なくとも1つが好ましい。

【0031】

本発明で用いられるウレタンアクリレートオリゴマーおよびウレタンメタクリレートオリゴマーとしては、特に限定されないが、ポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有アクリレートから得られるウレタンアクリレートオリゴマー、ならびにポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有メタクリレートから得られるウレタンメタクリレートオリゴマーが好ましく、両末端にそれぞれ1個のアクリロイル基を有するウレタンアクリレートオリゴマー（2官能ウレタンアクリレートオリゴマー）および両末端にそれぞれ1個のメタクリロイル基を有するウレタンメタクリレートオリゴマー（2官能ウレタンメタクリレートオリゴマー）がより好ましく、例えば、下記一般式（7）で示されるもの等が挙げられる。

【0032】

【化11】



上記式（7）において、R⁵は水酸基含有アクリレートまたは水酸基含有メタクリレートの残基、R⁶はポリイソシアネートの残基、R⁷はポリオールの残基、mは1～20の整数である。複数のR⁵、R⁶、およびR⁷は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

上記の「残基」とは、上記式（7）で示されるウレタンアクリレートオリゴマーおよびウレタンメタクリレートオリゴマーの材料の構造において、ウレタン結合を形成する官能基を除いた部分のことであり、具体的には、水酸基含有アクリレートおよび水酸基含有メ

タクリレートではヒドロキシル基を除いた部分 (R^5 で表される。)、ポリイソシアネートではイソシアネート基を除いた部分 (R^6 で表される。)、ポリオールではヒドロキシル基を除いた部分 (R^7 で表される。)である。

【 0 0 3 3 】

ウレタンアクリレートオリゴマーおよびウレタンメタクリレートオリゴマーを得る方法としては、従来公知の方法を特に制限なく用いることができる。例えば、ポリオールにポリイソシアネートを、イソシアネート基が過剰となるような条件下(原料として用いるポリオール1モル当量に対し、ポリイソシアネートが1モル当量よりも多い条件下)で反応させた後、更に水酸基含有アクリレートおよび水酸基含有メタクリレートから選ばれる少なくとも1つを反応させて得られる方法等が挙げられる。

10

【 0 0 3 4 】

水酸基含有アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等が挙げられる。

水酸基含有メタクリレートとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート等が挙げられる。

20

水酸基含有アクリレートおよび水酸基含有メタクリレートは、それぞれ単独または2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、水酸基含有アクリレートおよび水酸基含有メタクリレートを組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 3 5 】

ポリイソシアネートとしては、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リジ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、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；、、'、'-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。これらの中で、無黄変性の観点から、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環族ジイソシアネートが好ましい。ポリイソシアネートは、単独または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

40

【 0 0 3 6 】

ポリオールとしては、一般的に芳香族、脂肪族および脂環式のポリオールのほか、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が使用される。

脂肪族および脂環式のポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、

50

2 - エチル - 2 - ブチル - 1 , 3 - プロパンジオール、1 , 1 2 - ドデカンジオール、1 , 1 8 - オクタデカンジオール等の脂肪族ジオール；1 , 4 - シクロヘキサジオール、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノール A 等の脂環族ジオール；グリセリン、2 - メチル - 2 - ヒドロキシメチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 , 4 - ジヒドロキシ - 3 - ヒドロキシメチルペンタン、1 , 2 , 6 - ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2 - メチル - 2 - ヒドロキシメチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 , 4 - ジヒドロキシ - 3 - (ヒドロキシメチル) ペンタン、2 , 2 - ビス (ヒドロキシメチル) - 3 - ブタノール等の脂肪族トリオール；テトラメチロールメタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、キシリトール等の水酸基を4つ以上有するポリオール等が挙げられる。これらの中で、オリゴマーを低粘度とする観点から、脂肪族ポリオールおよび脂環族ポリオールが好ましい。

10

【0037】

ポリエステルポリオールとしては、前記の化合物と多塩基性カルボン酸またはその無水物との脱水縮合反応により得られるものである。多塩基性カルボン酸の具体的な化合物としては、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などが挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール等のポリアルキレングリコールのほか、前記ポリオールまたはフェノール類とアルキレンオキシドとの反応により得られるポリオキシアルキレン変性ポリオール等が挙げられる。

20

ポリカーボネートポリオールとしては前記ポリオールとジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジフェニルカーボネート等のカーボネート化合物との反応により得られるものが挙げられる。

これらの中で、柔軟性、接着性等の観点から、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールから選ばれる少なくとも1つが好ましく、ポリエーテルポリオールがより好ましい。ポリオールは、単独または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0038】

硬化物を共重合体として得る場合に本発明の組成物に配合される式(1)で示されるジアクリレート化合物の量は、柔軟性、耐屈曲性、低カール性、および低硬化収縮のバランスに優れた物性を与える観点から、本発明のジアクリレート化合物、他の重合性モノマーおよび重合性オリゴマーの総質量に対して、20~90質量%が好ましく、30~80質量%がより好ましく、40~70質量%が更に好ましい。同様に、他の重合性モノマーおよび重合性オリゴマーの合計量は、本発明のジアクリレート化合物、他の重合性モノマーおよび重合性オリゴマーの総質量に対して、10~80質量%が好ましく、20~70質量%がより好ましく、30~60質量%が更に好ましい。

30

【0039】

本発明の組成物は、好ましくはラジカル重合開始剤を含有する。

ラジカル重合開始剤としては、一般に重合開始剤として用いられるものであれば特に限定されないが、光ラジカル重合開始剤および熱ラジカル開始剤を使用することができ、光ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、例えばアセトフェノン、p - アニシル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ジベンゾイルおよび1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。熱ラジカル重合開始剤としては、2 , 2 ' - アゾビス (イソブチロニトリル) 、 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) および過酸化ベンゾイル等が挙げられる。ラジカル重合開始剤は単独または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0040】

組成物に配合されるラジカル重合開始剤の量は、本発明のジアクリレート化合物、他の

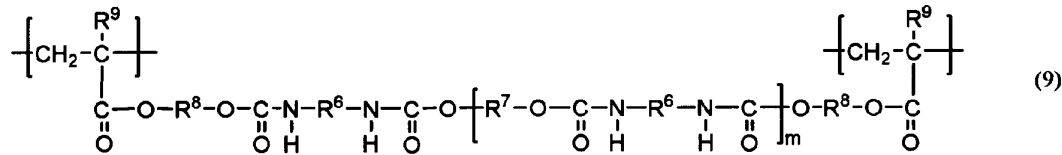
50

メチル基であることがより好ましく、 R^1 と R^2 が共にメチル基であり、 R^3 と R^4 がメチル基とn-プロピル基の組み合わせ、あるいは、 R^1 と R^2 が共にメチル基であり、 R^3 と R^4 がエチル基とn-ブチル基の組み合わせが更に好ましい。

【0046】

本発明の硬化物が上記共重合体である場合には、上記一般式(8)で示される構成単位および下記一般式(9)で示される構成単位を含有することが好ましい。式(9)で示される構成単位は、ウレタンアクリレートオリゴマーおよびウレタンメタクリレートオリゴマーから選ばれる少なくとも1つに由来する構成単位である。

【化13】



上記式(9)において、 R^6 はウレタンアクリレートオリゴマーおよびウレタンメタクリレートオリゴマーから選ばれる少なくとも1つの材料であるポリイソシアネートの構造において、ウレタン結合を形成するイソシアネート基を除いた基、 R^7 はウレタンアクリレートオリゴマーおよびウレタンメタクリレートオリゴマーから選ばれる少なくとも1つの材料であるポリオール構造において、ウレタン結合を形成するヒドロキシル基を除いた基、 R^8 はウレタンアクリレートオリゴマーの材料である水酸基含有アクリレートの構造において、アクリロイル基とウレタン結合を形成するヒドロキシル基とを除いた基、またはウレタンメタクリレートオリゴマーの材料である水酸基含有メタクリレートの構造において、メタクリロイル基とウレタン結合を形成するヒドロキシル基とを除いた基を表す。 R^9 は水素原子またはメチル基を表す。 m は1~20の整数である。複数の R^6 、 R^7 、 R^8 、および R^9 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0047】

本発明の硬化物は、前記組成物に活性エネルギー線を照射および/または加熱することにより得ることができる。活性エネルギー線としては、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、線、線、線等が挙げられる。装置コストや生産性の観点から電子線又は紫外線を利用することが好ましく、光源としては、電子線照射装置、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、Arレーザー、He-Cdレーザー、固体レーザー、キセノンランプ、高周波誘導水銀ランプ、太陽光等が好適である。

【0048】

活性エネルギー線の照射量は、活性エネルギー線の種類に応じて適宜に選ぶことができる。例えば、電子線照射により硬化する場合には、その照射量は1~15Mradであることが好ましい。また、紫外線照射により硬化する場合には、50~2000mJ/cm²であることが好ましい。

加熱により硬化する場合の硬化温度は、好ましくは30~150であり、より好ましくは40~120、更に好ましくは50~100である。

硬化する際には、空気、窒素やアルゴン等の不活性ガスのいずれの雰囲気下であってもよいが、酸素阻害を抑制するため不活性ガス下またはフィルムやガラスと金属金型との間の密閉空間で照射するのが望ましい。

本発明の硬化物の厚さは、目的とされる用途に応じて適宜決められるが、好ましくは1~100μm、より好ましくは3~70μmである。

【0049】

10

20

30

40

50

本発明の硬化物は、前記組成物を基材上に塗布後に硬化することにより得ることが好ましい。基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン、ナイロン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂等の種々のプラスチック、ガラス又は金属で形成された板等の種々の形態の物品が挙げられる。

塗布方法としては特に限定は無く、ダイコーター、コンマコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、ロールコーター、スプレーコーター、スピンコーター、インクジェットなど、従来公知の方法を用いることができる。

【実施例】

10

【0050】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。

【0051】

反応の分析はガスクロマトグラフィーによって行った。ガスクロマトグラフィーは Agilent Technologies 社製 7890A を使用した。カラムは J & W 社製 DB-1701 を使用した。カラム温度および昇温速度は 40 にて 5 分保持したのち 10 / 分にて 250 まで昇温したのち 15 分間保持した。Injection 温度は 210、Detector には TCD を用い、250 で使用した。キャリアガスにはヘリウムを使用した。

20

生成物の同定は $^1\text{H NMR}$ および $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルによってそれぞれ 500 MHz、125 MHz で行った。測定溶媒は CDCl_3 を使用した。測定装置は日本電子株式会社製 JNM-ECA500 を用いた。

【0052】

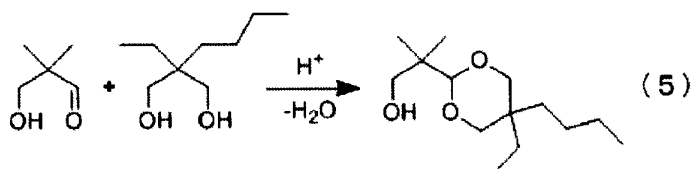
合成例 1

2-(5-ブチル-5-エチル-1,3-ジオキサン-2-イル)-2-メチルプロパン-1-オール

2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロパナール 73.6 g、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール 111.8 g、ベンゼン 705 g と粒状ナフィオン (商品名「NR-50」、シグマアルドリッチ社製) 3.0 g とを 2 L の丸底フラスコに入れ、常圧下で生成する水をベンゼンと共沸させながら、ディーン・スターク装置を用いて系外に抜き出して水の留出が止まるまで反応させた。反応生成物をろ過、濃縮後、減圧蒸留することにより、目的物を 99% の収率で得た。上記反応における反応式を式 (5) に示す。

30

【化 14】



40

【0053】

アセタールの水素添加に使用する触媒は以下のように合成した。

【0054】

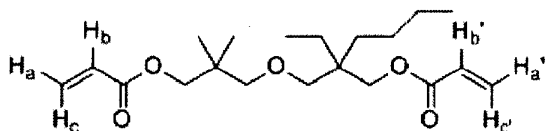
担体調製

金属成分の担体として用いた酸化ジルコニウムを下記の方法で調製した。

酸化ジルコニウム (ZrO_2) 換算で 25 質量% の濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液 505 g に、攪拌しながら 28% アンモニア水 15.5 g を滴下することにより白色沈殿物を得た。これを濾過し、イオン交換水で洗浄した後に、110、10 時間乾燥して含水酸化ジルコニウムを得た。これを磁製坩堝に收容し、電気炉を用いて空気中で 400

50

【化16】



NBD A : 油状、無色。

$^1\text{H NMR}$ 0.80 (t, $-\text{CH}_3$, 3H), 0.88 (t, $-\text{CH}_3$, 3H), 0.93 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 6H) 1.17 - 1.36 (m, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ & $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 8H), 3.13 (s, $-\text{CH}_2\text{O}-$, 2H), 3.19 (s, $-\text{CH}_2\text{O}-$, 2H), 3.96 (s, $-\text{COOCH}_2-$, 2H), 4.01 (s, $-\text{COOCH}_2-$, 2H), 5.81 (dd, $\text{H}_{a'}$, 1H), 5.81 (dd, H_a , 1H), 6.11 (dd, $\text{H}_{b'}$, 1H), 6.12 (dd, H_b , 1H), 6.37 (dd, $\text{H}_{c'}$, 1H), 6.38 (dd, H_c , 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ 7.32, 14.06, 21.95, 23.51, 24.15, 24.92, 30.93, 31.59, 35.68, 40.45, 66.75, 69.87, 73.26, 76.99, 128.61, 128.69, 130.28, 130.35, 166.16 (x2C).

【0059】

皮膚一次刺激性 (P. I. I.) : 実施例1で合成したNBD AについてOECDテストガイドラインNo. 404 (2002) に準じて皮膚一次刺激性試験を実施した。NBD AについてP. I. I. は1.3であった。これは一般的に用いられるネオペンチルグリコールジアクリレート (P. I. I. = 4.96) や1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (P. I. I. = 5.0) と比較して小さく、軽度の刺激性に分類された。

【0060】

実施例2

2 - ((3 - (アクリロイルオキシ) - 2 , 2 - ジメチルプロポキシ) メチル) - 2 - メチルペンチル アクリレート (NMDA) の合成

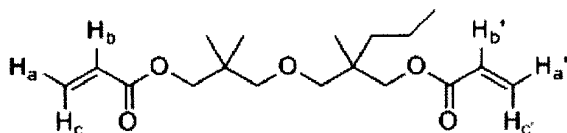
2 - (3 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ジメチル - プロポキシメチル) - 2 - メチル - ペンタン - 1 - オール (38.0 g、174 mmol)、アクリル酸メチル (63.9 g、732 mmol) ジメチル錫ジクロリド (1.2 g、5.5 mmol)、ナトリウムメトキシド (300 mg、0.55 mmol)、p - メトキシフェノール (189 mg、1.5 mmol) を攪拌子、温度計、ピグリュウカラムを備えたガラス製反応器中で混合した。内温85 - 105 で加温し、アクリル酸メチルとの共沸でメタノールを系内から留去しながら20時間加熱撹拌した。塩基性水溶液を用いた洗浄で触媒と重合禁止剤を除いたのち、減圧下で未反応のアクリル酸メチルを留去して目的物を得た (収量51.5 g、純度96.5%、152 mmol、収率87%)。

【0061】

(化合物 NMDA)

実施例2で得られた物を $^1\text{H NMR}$ および $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルで同定したところ以下化学構造式で示される新規化合物であった。なお、該化合物を本明細書中でNMDAと称することがある。

【化17】



NMDA：油状、無色。

$^1\text{H NMR}$ 0.87 - 0.90 (m, $-\text{CH}_3$ & $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, 6H), 0.93 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.24 - 1.30 (m, $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, 4H), 3.14 (s, $-\text{CH}_2\text{O}-$, 2H), 3.18 (d, $-\text{CH}_2\text{O}-$, 2H), 3.96 (s, $-\text{COOCH}_2-$, 2H), 3.99 (d, $-\text{COOCH}_2$, 2H), 5.82 (dd, $\text{H}_{a'}$, 1H), 5.82 (dd, H_a , 1H), 6.11 (dd, $\text{H}_{b'}$, 1H), 6.13 (dd, H_b , 1H), 6.38 (dd, $\text{H}_{c'}$, 1H), 6.39 (dd, H_c , 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ 14.96, 16.49, 19.40, 21.93, 21.95, 35.72, 37.25, 38.25, 68.80, 69.88, 75.36, 77.04, 128.59, 128.64, 130.36, 130.39, 166.18, 166.20.

【0062】

実施例3

2 - ((3 - (メタクリロイルオキシ) - 2 , 2 - ジメチルプロポキシ) メチル) - 2 - エチルヘキシル メタクリレート (NBDM) の合成

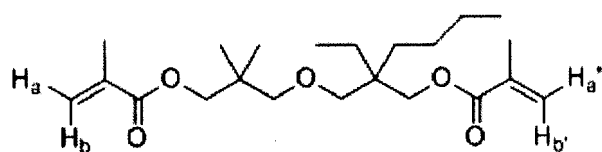
2 - エチル - 2 - (3 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ジメチル - プロポキシメチル) - ヘキサン - 1 - オール (20.0 g、81 mmol)、メタクリル酸メチル (32.7 g、324 mmol) ジメチル錫ジクロリド (533 mg、2.4 mmol)、ナトリウムメトキシド (134 mg、2.4 mmol)、p - メトキシフェノール (66 mg、0.5 mmol)、ハイドロキノン (28 mg、0.3 mmol) を攪拌子、温度計、ピグリュウカラムを備えたガラス製反応器中で混合した。内温 100 - 115 で加温し、メタクリル酸メチルとの共沸でメタノールを系内から留去しながら24時間加熱撹拌した。塩基性水溶液を用いて洗浄することにより、触媒と重合禁止剤を除いたのち、減圧下で未反応のメタクリル酸メチルを留去して目的物を得た (収量 29.6 g、純度 93.6%、72 mmol、収率 89%)。

【0063】

(化合物 NBDM)

実施例3で得られた物を $^1\text{H NMR}$ および $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルで同定したところ以下化学構造式で示される新規化合物であった。なお、該化合物を本明細書中でNBDMと称することがある。

【化18】



NBDM：油状、無色。

$^1\text{H NMR}$ 0.81 (t, $-\text{CH}_3$, 3H), 0.88 (t, $-\text{CH}_3$, 3H), 0.93 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 6H) 1.17 - 1

10

20

30

40

50

. 39 (m, - (CH₂)₃CH₃ & -CH₂CH₃, 8H), 1.94 (s, C(CH₃)₂, 6H), 3.14 (s, -CH₂O-, 2H), 3.19 (s, -CH₂O-, 2H), 3.93 (s, -COOCH₂-, 2H), 3.98 (s, -COOCH₂-, 2H), 5.52 - 5.55 (m, H_a & H_a, 2H), 6.07 - 6.09 (m, H_b & H_b', 2H).
¹³C NMR . 7.33, 14.05, 18.35, 18.37, 22.00, 23.52, 24.26, 24.93, 31.02, 35.74, 40.52, 66.87, 69.99 (×2C), 73.33, 125.10, 125.13, 136.56, 167.29.

【0064】

実施例3'

2 - ((3 - (メタクリロイルオキシ) - 2 , 2 - ジメチルプロポキシ)メチル) - 2 - エチルヘキシルメタクリレート (NBDM) の合成

2 - エチル - 2 - (3 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ジメチル - プロポキシメチル) - ヘキサン - 1 - オール (20.0 g、81 mmol)、メタクリル酸 (17.8 g、200 mmol)、p - トルエンスルホン酸一水和物 (750 mg、4 mmol)、p - メトキシフェノール (90 mg、0.7 mmol)、シクロヘキサン (25 g) を撈拌子、温度計、ビグリュウカラム、ディーン・スターク装置を備えたガラス製反応器中で混合した。内温 90 - 105 で加温し、シクロヘキサンとの共沸で水を系内から留去しながら 10 時間加熱撈拌した。シクロヘキサンは連続的に反応器に返送した。塩基性水溶液を用いて洗浄することにより、触媒と未反応のメタクリル酸および重合禁止剤を除いたのち、減圧下でシクロヘキサンを留去して目的物を得た (収量 30.5 g、純度 93.9%、72 mmol、収率 96%)。実施例 3' で得られた物を ¹H NMR および ¹³C NMR スペクトルで同定したところ実施例 3 と同じ構造を有する化合物であることを確認した。

【0065】

実施例および比較例で使用した原料の略号および入手元を以下に示した。

NDA : ネオペンチルグリコールジアクリレート (東京化成工業株式会社製)

HDDA : 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (東京化成工業株式会社製)

HDDM : 1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート (東京化成工業株式会社製)

UV - 3300B : 2 官能ウレタンアクリレートオリゴマー 商品名「紫光 UV - 3300B」(日本合成株式会社製)

HCPK : 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (ラジカル重合開始剤、和光純薬工業株式会社製)

【0066】

以下の実施例 4, 5 および 6 では、実施例 1, 2 および 3 で合成したジアクリレート化合物単体で UV 硬化し、物性を測定した。また、比較例 1 ~ 5 では、ネオペンチルグリコールジアクリレート (NDA)、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA)、ジネオペンチルグリコールジアクリレート (dNDA)、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート (HDDM) および、ジネオペンチルグリコールジメタクリレート (dNDDM) について同様に UV 硬化し、物性を測定した。

【0067】

硬化収縮率 : ピクノメーターを使用して硬化前モノマー比重を測定し、電子比重計 (ALFA MIRAGE 株式会社製、EW - 300SG) を使用して 0.4 mm 厚硬化板の比重を測定した。

(硬化収縮率, %) = [{ (硬化物比重) - (硬化前比重) } / (硬化物比重)] × 100 として算出。

【0068】

鉛筆硬度 : 0.4 mm 厚硬化板について JIS K 5600 - 5 - 4 に準拠し、コーテック株式会社製の鉛筆硬度計を用いて測定した。なお、硬度 6B で傷がついた場合 6B 未満と表現した。

10

20

30

40

50

【0069】

耐屈曲性：基板素材0.5mm厚ポリカーボネート上で硬化させた膜厚50μm薄膜硬化板についてJIS K 5600-5-1に準拠し、コーテック株式会社製円柱型マンドレル屈曲試験機を用いて硬化膜を180度折り曲げ、目視にて割れや剥がれの有無を確認した。割れや剥がれのおこるマンドレルの最大直径を記す。

【0070】

カール性：100μm厚ポリカーボネートフィルム（三菱瓦斯化学株式会社製 商品名「ユーピロンフィルム FE-2000」）上で硬化させた膜厚50μmの硬化膜を、硬化後にフィルムごと100mm×100mmにカットして試験片とし、水平板上に置いて試験片の四つ角の板面からの浮き上がりを測定した。四つ角の浮き上がりの平均値を測定値として記載した。

【0071】

実施例4

実施例1にて製造されたNBDA(4.5g)に対して、重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(HCPK)5質量%(225mg)添加し、均一に溶解させた。真空ポンプにて脱気を行い、モノマー組成物とした。得られたモノマー組成物を以下の方法で硬化した。

- 1) 1mm厚ガラス板、100μmPETフィルム、50mm×50mmをくりぬいた0.4mm厚SUS型の順に重ね、SUS型の中にモノマー組成物を流し込んだ。さらにPETフィルム、ガラス板を重ね、固定した後に紫外線照射により硬化させた。
- 2) パーコーターを用いて0.5mm厚ポリカーボネート板上にモノマー組成物を膜厚50μmで塗布し、紫外線照射によって硬化させた。
- 3) 2)と同様にして100μmポリカーボネートフィルム上にモノマー組成物を膜厚50μmで塗布し、紫外線照射によって硬化させた。

得られた硬化物の各種物性を測定したところ、硬化収縮率7.0%、耐屈曲性4mm、カール性7.5mm、鉛筆硬度2Hであった。

【0072】

実施例5、比較例1、比較例2および比較例3

実施例2にて製造されたNMDA、ネオペンチルグリコールジアクリレート(NDA)、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)および実施例1と同様にして合成したジネオペンチルグリコールジアクリレート(dNDA)に対してそれぞれ5質量%の重合開始剤HCPKを添加し実施例4と同様にモノマー組成物の調製、硬化物の作製および各種物性の測定を行った。

【0073】

ジアクリレート：重合開始剤=100:5の質量比率で配合し、それぞれ硬化したサンプルの評価結果を表1に示す。

【表1】

	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
ジアクリレート	NBDA	NMDA	NDA	HDDA	dNDA
硬化収縮率(%)	7.0	9.6	13.1	14.6	9.5
耐屈曲性(mm)	4	6	>32	25	12
カール性(mm)	7.5	13.2	31.1	31.8	13.1
鉛筆硬度	2H	2H	6H	6H	2H

【0074】

表1に示すように、実施例4,5で示した本発明に属するジアクリレートは硬化収縮率、耐屈曲性、カール性、鉛筆硬度のすべての評価項目で良好な物性を示し、バランスのとれた硬化物を与えた。

【0075】

実施例 6、比較例 4 および 5

実施例 3 にて製造された NBDM、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート (HDDM)、および実施例 3 と同様に合成したジネオペンチルグリコールジメタクリレート (dNDM) に対してそれぞれ 5 質量%の重合開始剤 HCPK を添加し実施例 4 と同様にモノマー組成物の調製、硬化物の作製および各種物性の測定を行った。

【0076】

ジメタクリレート：重合開始剤 = 100 : 5 の質量比率で配合し、それぞれ硬化したサンプルの評価結果を表 2 に示す。

【表 2】

	実施例6	比較例4	比較例5
ジメタクリレート	NBDM	HDDM	dNDM
硬化収縮率(%)	9.1	15.2	11.2
耐屈曲性(mm)	10	>32	25
カール性(mm)	6.0	22.1	16.2
鉛筆硬度	B	5H	H

10

【0077】

表 2 に示すように、比較例 4 および 5 のジメタクリレートは硬化収縮率が大きく、耐屈曲性、カール性が劣るのに対して、本発明に属するジメタクリレートは硬化収縮率が小さく、耐屈曲性が良好で、低カール性であった。

20

【0078】

以下の実施例 7 および 8 では実施例 1 および 2 で合成したジアクリレートとウレタンアクリレートオリゴマー (日本合成株式会社製 商品名「紫光 UV-3300B」、鉛筆硬度 6B 未満) との組成物を硬化し、硬化物の物性を測定した。また、比較例 6 および 7 では、NDA および HDDA について同様に組成物を硬化し、硬化物の物性測定をした。

【0079】

接着性：基板素材 0.5 mm 厚ポリカーボネート上で硬化させた膜厚 50 μm 薄膜硬化板についてコーテック株式会社製クロスカットガイドを使用し、JIS K 5400-8-5-2 に準拠した碁盤目テープ法にて評価した。碁盤目 100 目盛り中の剥離度合いを測定した。(剥離せず残った目盛り) / 100 で評価結果を示す。

30

【0080】

実施例 7

実施例 1 にて製造した NBDA 2.9 g、ウレタンアクリレートオリゴマー 2.9 g を 60 水浴にて溶解させ、均一とした。HCPK 290 mg を添加し、溶解させ、真空ポンプを用いて脱気し、組成物とした。実施例 4 と同様に組成物を硬化し、得られた硬化物の各種物性を測定したところ、鉛筆硬度 6B 未満、耐屈曲性 3 mm 未満、カール性 0.5 mm 未満、接着性 100 / 100 だった。

【0081】

実施例 8、比較例 6 および 7

実施例 2 にて製造された NMDA、NDA および HDDA をそれぞれ下記に示す割合でウレタンアクリレートオリゴマーと混合し、均一とした。全樹脂量の 5 質量%の重合開始剤 HCPK を添加し、実施例 7 と同様に樹脂組成物の調製、硬化物の作製および各種物性の測定を行った。

40

【0082】

ジアクリレート：ウレタンアクリレートオリゴマー：重合開始剤 = 50 : 50 : 5 の質量比率で配合し、それぞれ硬化した硬化物について評価結果を表 3 に示す。

【表 3】

	実施例7	実施例8	比較例6	比較例7
ジアクリレート	NBDA	NMDA	NDA	HDDA
鉛筆硬度	6B未満	6B未満	B	B
耐屈曲性(mm)	<3	<3	<3	5
カール性(mm)	<0.5	<0.5	13.1	13.1
接着性	100/100	100/100	100/100	100/100

【0083】

10

表3に示すように、柔軟性、高接着が特徴のウレタンアクリレートオリゴマーとの組成物において本発明に属するジアクリレートを使用した場合、比較例では大きくカールし、ウレタンアクリレートオリゴマーが有している柔軟性を大きく損なうのに対して、実施例7および8では柔軟なウレタンアクリレートオリゴマーの性質を保ち、低カール性で、接着性の良好な硬化物を得た。

【産業上の利用可能性】

【0084】

以上のように本発明の式(1)で示されるジアクリレート化合物は硬化した際に低硬化収縮率、高耐屈曲性および低カール性等の諸物性で良好なバランスを示す硬化物となる特徴を有する。

20

また該ジアクリレート化合物は種々の硬化性樹脂組成物としても利用することができ、低硬化収縮率、柔軟性、高耐屈曲性および低カール性等の諸物性で良好なバランスを示す硬化物を与える。

上記の特徴を有する本発明の式(1)で示されるジアクリレート化合物および該ジアクリレート化合物を含む組成物は、例えば反応希釈剤や粘度調節剤として塗料、コーティング剤、ハードコート剤、インキ、接着剤、粘着剤、レジスト及び成形材料および表面加工剤等の用途に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D 4/02	(2006.01)	C 0 9 D 4/02
C 0 9 D 175/16	(2006.01)	C 0 9 D 175/16
C 0 9 D 11/101	(2014.01)	C 0 9 D 11/101

(72)発明者 佐藤 英之
新潟県新潟市北区太夫浜新割 1 8 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72)発明者 辻本 智雄
新潟県新潟市北区太夫浜新割 1 8 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 米国特許第 3 2 8 7 4 1 9 (U S , A)
特開昭 4 9 - 5 2 2 8 3 (J P , A)
特開平 1 - 2 2 1 3 4 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 0 4 1 3 7 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 6 9 3 7 4 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 2 0 3 0 2 8 (U S , A 1)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 0 4 3 4 1 (W O , A 1)
特開 2 0 1 5 - 3 0 6 7 7 (J P , A)
BELLO, Antonio et al., Thermotropic liquid crystal polyesters derived from 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid and oxyalkylenespa, Macromolecular Symposia, 1 9 9 4 年, 84, 297-306

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F	2 0 / 0 0	-	2 0 / 7 0
C 0 8 F	2 8 3 / 0 1		
C 0 8 F	2 9 0 / 0 0	-	2 9 0 / 1 4
C 0 8 F	2 9 9 / 0 0	-	2 9 9 / 0 8
C 0 9 D	1 / 0 0	-	1 0 / 0 0
C 0 9 D	1 0 1 / 0 0	-	2 0 1 / 1 0
C A p l u s / R E G I S T R Y			(S T N)