

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5202146号  
(P5202146)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日(2013.2.22)

(51) Int.Cl. F 1  
**CO8F 20/30 (2006.01)** CO8F 20/30  
**CO8L 33/14 (2006.01)** CO8L 33/14  
**CO8F 2/46 (2006.01)** CO8F 2/46

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-182225 (P2008-182225)  
 (22) 出願日 平成20年7月14日(2008.7.14)  
 (65) 公開番号 特開2010-18753 (P2010-18753A)  
 (43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)  
 審査請求日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(73) 特許権者 000004086  
 日本化薬株式会社  
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号  
 (72) 発明者 小木 聡  
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬  
 株式会社 機能化学品研究所内  
 (72) 発明者 押見 克彦  
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬  
 株式会社 機能化学品研究所内  
 (72) 発明者 栗橋 透  
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬  
 株式会社 機能化学品研究所内

審査官 河野 隆一朗

最終頁に続く

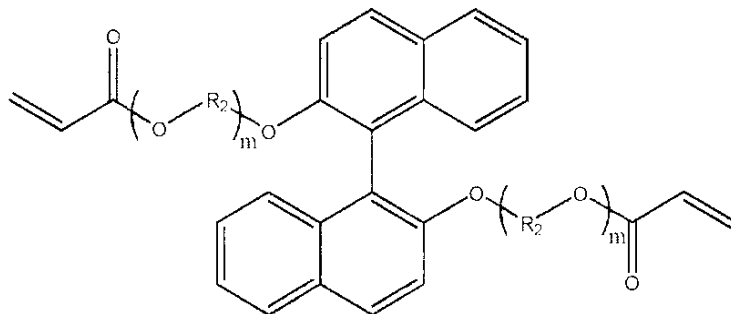
(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリレート化合物及びそれを含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物並びにその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物(A)

【化1】



(1)

10

(式中、R<sub>1</sub>は同一もしくは異なり、水素原子または炭素数1から4の炭化水素基、R<sub>2</sub>は同一もしくは異なり炭素数1から4の炭化水素基、mおよびnは平均の繰り返し数であって、0.5 m + n < 8をそれぞれ示す。)

【請求項2】

請求項1に記載の化合物(A)を含有し、屈折率(D線、25 )が1.52~1.72であ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。

20

## 【請求項 3】

化合物(A)を除くその他の反応性化合物(B)を含有することを特徴とする請求項2に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 4】

反応性化合物(B)が(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1)、ウレタン(メタ)アクリレート(B-2)、エポキシ(メタ)アクリレート(B-3)、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(B-4)、アルキル(メタ)アクリレートないしはアルキレン(メタ)アクリレート(B-5)、芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-6)、脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-7)、マレイミド基含有化合物(B-8)、(メタ)アクリルアミド化合物(B-9)、及び不飽和ポリエステル(B-10)からなる群より選ばれる1種以上の化合物である請求項3に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

10

## 【請求項 5】

成形用材料である請求項2ないし請求項4のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 6】

皮膜形成用材料である請求項2ないし請求項5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 7】

光学用材料である請求項2ないし請求項6のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

20

## 【請求項 8】

請求項2ないし請求項7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高屈折率で透明性に優れた特定の構造を有する化合物、それを含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及びその硬化物に関する。その用途としては、成形用材料、皮膜形成用材料、プリント(配線回路)基板製造の際のソルダーマスク、メッキレジスト、接着剤、レンズ、ディスプレイ、光ファイバー、光導波路、ホログラム、コーティング等が挙げられる。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、活性エネルギー線で硬化し、高耐熱かつ高屈折率であって、透明性を有する感光性材料の開発が様々な用途で進められている(特許文献1~3)。これらの用途では、高耐熱性、高屈折率以外にも基材への密着性や硬化物の硬度、アルカリに対する溶解性等が求められており、これらの要求に答えるためモノマーやフィラー等の添加剤を加えることが多い。しかしながら、これら添加剤を加えることで屈折率の低下等有機材料の特性を発現しにくくなるため、樹脂自体の耐熱性や屈折率の向上が必要となる。

40

## 【0003】

特許文献4ではo-フェニルフェノールグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸(アクリル酸またはメタクリル酸)の反応物を光学材料として使用することが開示されている。しかし、この手法で得られた化合物は単官能の(メタ)アクリレートであり、硬化物における硬度・耐熱性が低いおそれがあり、また、液屈折率が1.58程度であることから、化合物としてはまだ満足のいくレベルではない。

## 【0004】

特許文献5ではビナフトールの(メタ)アクリレートを液晶用材料として使用することが開示されている。特許文献5にはビナフトールのエチレンオキサイド付加物は記載されていない。また、用途が液晶用材料に限定されており、光学的な特長については明記され

50

ていない。

【0005】

特許文献6では2-フェニルフェノールのエチレンオキサイド付加物の末端アクリル酸エステル化物を透過型スクリーン材料として使用することが開示されている。しかし、この化合物は単官能の(メタ)アクリレートであり、硬化物における硬度・耐熱性が低いおそれがあることと液屈折率が1.57程度であることから、化合物としてはまだ満足のいくレベルではない。

【0006】

さらに、近年、ハードネス、耐擦傷性並びに密着性が高く、高屈折率であり、高硬度で低収縮なカールの発生が少ないハードコート材料として、感光性のアクリル系ハードコート剤が利用されるようになってきており、特許文献7は加工処理スピード、ハードネス、耐擦傷性、連続加工、反射防止、帯電防止など、様々な機能を付与したハードコートについて述べている。

10

【0007】

【特許文献1】国際公開2002/033447号パンフレット

【特許文献2】特開2004-29042号公報

【特許文献3】特開2005-274664号公報

【特許文献4】特開平9-272707号公報

【特許文献5】米国特許2008-0090026

【特許文献6】特開平5-065318号公報

20

【特許文献7】特開2006-188588号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、透明性に優れ、樹脂単独で高い屈折率を有する化合物と、高い密着性を有し、かつ十分な硬度を有する硬化物を与える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。本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は成形用材料、皮膜形成用材料、プリント(配線回路)基板製造の際のソルダーマスク、メッキレジスト、接着剤、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等の各種レンズ、ディスプレイ、光ファイバーのコア材、クラッド材、光導波路、光配線、ホログラム、ディスプレイ部材等の作成に好適である。更には、低カールで厚膜塗工が可能で、クラックの発生しないハードコート材に適した化合物及び感光性樹脂組成物の硬化皮膜を有するフィルムにも好適である。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

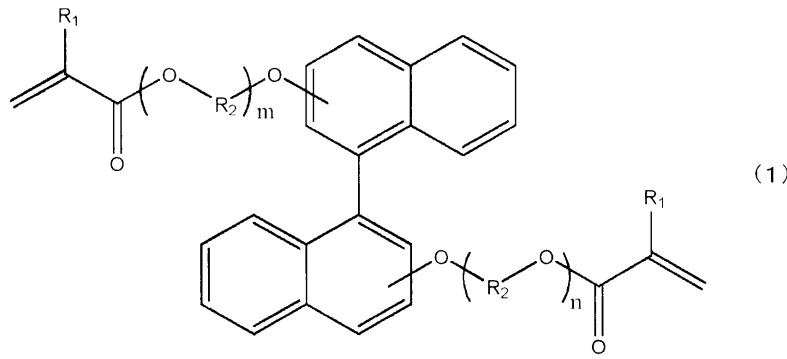
本発明者らは前述の課題を解決するため、鋭意研究の結果、特定の構造を有する不飽和基含有化合物及びその組成物が前記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記一般式(1)で表される化合物(A)に関する。

【0010】

40

## 【化1】



10

## 【0011】

(式中、 $R_1$ は同一もしくは異なり、水素原子または炭素数1から4の炭化水素基、 $R_2$ は同一もしくは異なり炭素数1から4の炭化水素基、 $m$ および $n$ は平均の繰り返し数であって、 $m+n=0.4\sim 1.2$ をそれぞれ示す。)

さらに上記の化合物(A)を含有す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に関する。

さらに上記の化合物(A)を除くその他の反応性化合物(B)を含有す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に関する。

さらに上記反応性化合物(B)が(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1)、ウレタン(メタ)アクリレート(B-2)、エポキシ(メタ)アクリレート(B-3)、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(B-4)、アルキル(メタ)アクリレートないしはアルキレン(メタ)アクリレート(B-5)、芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-6)、脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-7)、マレイミド基含有化合物(B-8)、(メタ)アクリルアミド化合物(B-9)、及び不飽和ポリエステル(B-10)からなる群より選ばれる1種以上の化合物である活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。

20

さらに屈折率(D線、25℃)が1.52~1.72であ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に関する。

さらに成形用材料である活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。

30

さらに皮膜形成用材料である活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。

さらに光学用材料である活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。

さらに活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化物に関する。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明の化合物(A)は高屈折率で透明性に優れている。そして、それを含有する本発明の樹脂組成物はカールした高さが低く、硬化収縮が少ない。また、その硬化物は高い耐擦傷性と密着性を有し、十分な硬度を有するため、上記の物性を必要とする成形用材料や皮膜形成用材料に好適に用いることができる。さらに本発明の化合物(A)及びそれを含有する樹脂組成物は、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等の各種レンズ、光ファイバーのコア材、クラッド材、光導波路、光配線、ホログラム、ディスプレイ部材等の各種光学材料等の光学用途に有用である。並びにその硬化物は十分な硬度を有することから、オーバーコート材料、フィルムとしても有用である。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

本発明の化合物(A)は、1,1'-ビ-ナフトールとアルキレンオキサイドまたはアルキレンカーボネートを反応させ、続いて、不飽和基含有モノカルボン酸と酸触媒存在下で脱水縮合反応させることにより得ることができる。上記一般式(1)において、 $R_1$ のとり得る炭素数1から4の炭化水素基とは、直鎖状ないしは分岐状の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基であり、本発明においては、直鎖状ないしは分岐状のアルキル基

50

が好ましい。上記一般式(1)において、 $R_2$ のとり得る炭素数1から4の炭化水素基とは、直鎖状ないしは分岐状のアルキレン基であり、本発明においては、炭素数2及び3のものが好ましい。本発明において、1, 1'-ビ-ナフトールとしては、特段限定はされないが、(RS)-1, 1'-ビ-2-ナフトールが好ましく用いられ、S & R CHEMICAL社等から入手可能である。本発明において不飽和基含有モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、プロパクリル酸、ブタクリル酸等が挙げられるが、本発明においてはアクリル酸、メタクリル酸が好ましく用いられ、市場から入手可能である。1, 1'-ビ-ナフトールとアルキレンオキシドとの反応においては、1モルの1, 1'-ビ-ナフトールに対して0.5~24モルのアルキレンオキシドを反応させる。1, 1'-ビ-ナフトールとアルキレンカーボネートとの反応においては、1モルの1, 1'-ビ-ナフトールに対して2~5モルのアルキレンカーボネートを反応させる。

10

## 【0014】

アルキレンオキシドの具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の(炭素数1~4)アルキレンオキシドが挙げられる。また、アルキレンカーボネートの具体例としては、エチレンカーボネート(炭酸エチレン)、プロピレンカーボネート(炭酸プロピレン)、ブチレンカーボネート(炭酸ブチレン)等の(炭素数1~4)アルキレンカーボネートが挙げられる。

## 【0015】

1, 1'-ビ-ナフトールとアルキレンオキシド又はアルキレンカーボネートとの反応は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ触媒下、反応時間1~48時間、反応温度90~200の間で行なわれる。1, 1'-ビ-ナフトールとアルキレンオキシドとの反応においては、反応混合物100質量%に対して0.01~5質量%のアルカリ触媒が用いられる。1, 1'-ビ-ナフトールとアルキレンカーボネートとの反応においては、1モルの1, 1'-ビ-ナフトールに対して0.01~0.5モルのアルカリ触媒が用いられる。

20

## 【0016】

1, 1'-ビ-ナフトールとアルキレンオキシド又はアルキレンカーボネートとの反応物と(メタ)アクリル酸の脱水縮合反応において、(メタ)アクリル酸は1, 1'-ビ-ナフトール1モルに対して0.1~10モル用いられる。脱水縮合反応における反応溶媒としては、反応において生成した水を留去することのできる共沸溶媒を用いることができる。ここでいう共沸溶媒とは60~130の沸点を有し、水と容易に分離できるものであり、特に、ベンゼン、トルエン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の非反応性有機溶剤の1種又は2種以上を混合して使用するのが望ましい。その使用量は任意であるが、好ましくは反応混合物に対し10~70質量%である。

30

## 【0017】

脱水縮合反応における反応時間は1~24時間、反応温度は60~150の範囲でよいが、反応時間の短縮と重合防止の点から、75~120で行なうのが好ましい。

## 【0018】

原料として用いる市販品の(メタ)アクリル酸には、既にp-メトキシフェノール等の重合禁止剤が添加されているのが普通であるが、反応時に改めて重合禁止剤を添加してもよい。そのような重合禁止剤の例としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、3-ヒドロキシチオフェノール、p-ベンゾキノン、2,5-ジヒドロキシ-p-ベンゾキノン、フェノチアジン等が挙げられる。その使用量は反応混合物に対し0.01~1質量%である。

40

## 【0019】

脱水縮合反応に使用される酸触媒は、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等公知のものから任意に選択でき、その使用量は、(メタ)アクリル酸1モルに対して0.01~10モル%、好ましくは1~5モル%である。

50

## 【0020】

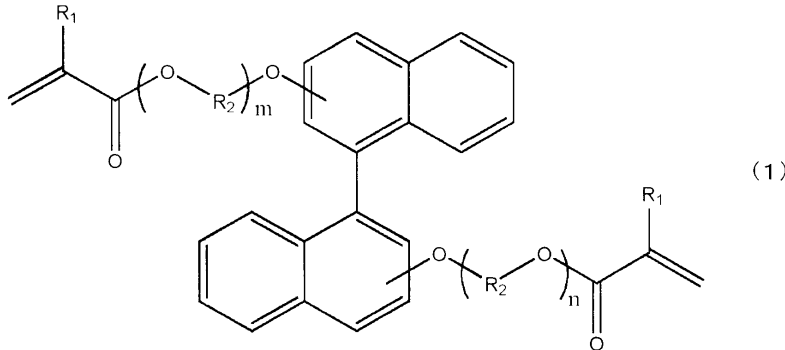
以上により、高屈折率で透明性に優れた本発明の化合物(A)が得られる。

## 【0021】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、以上で述べた製造方法によって得られた下記一般式(1)で表される化合物(A)を含有するが、必要に応じて化合物(A)を除くその他の反応性化合物(B)を含有してもよい。

## 【0022】

## 【化2】



10

## 【0023】

(式中、 $R_1$ は同一もしくは異なり水素原子または炭素数1から4の炭化水素基、 $R_2$ は同一もしくは異なり炭素数1から4の炭化水素基、 $m$ および $n$ は平均の繰り返し数であって、 $m+n=0.4\sim 1.2$ をそれぞれ示す。)

20

## 【0024】

上記一般式(1)で表される化合物(A)、 $m$ および $n$ は平均の繰り返し数であって、 $m+n=0.4\sim 1.2$ の範囲が好ましく、より好ましくは $m+n=0.8\sim 8$ 、さらに好ましくは $m+n=2\sim 4$ である。

## 【0025】

本発明において反応性化合物(B)とは、活性エネルギー線により反応しうる化合物を示す。具体例としては(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1)、ウレタン(メタ)アクリレート(B-2)、エポキシ(メタ)アクリレート(B-3)、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(B-4)、アルキル(メタ)アクリレートないしはアルキレン(メタ)アクリレート(B-5)、芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-6)脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-7)、マレイミド基含有化合物(B-8)、(メタ)アクリルアミド化合物(B-9)、及び不飽和ポリエステル(B-10)等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

30

## 【0026】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能な(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1)としては、例えば、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、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド変性フタル酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートの如き単官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類；ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上の-カプロラクトン、-ブチロラクトン、-バレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレートが挙げられる。

40

## 【0027】

更には、ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上の-カプロラクトン、-ブチロラクトン、-バレロラクトン等の環状ラクトン化合物を

50

付加して得たトリオールモノ、ジ、トリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上の - カプロラクトン、 - ブチロラクトン、 - バレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、又はポリ(メタ)アクリレートのトリオール、テトラオール、ペンタオール又はヘキサオール等の多価アルコールモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0028】

そしてまた更には、(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)ブチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ヘキサジオール等のジオール成分とマレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸、セバチン酸、アゼライン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の多塩基酸、及びこれらの無水物との反応物であるポリエステルポリオールの(メタ)アクリレート；前記ジオール成分と多塩基酸及びこれらの無水物と - カプロラクトン、 - ブチロラクトン、 - バレロラクトン等からなる環状ラクトン変性ポリエステルジオールの(メタ)アクリレート等の多官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0029】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能なウレタン(メタ)アクリレート(B-2)は、少なくとも一つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物(B-2-イ)とイソシアネート化合物(B-2-ロ)との反応によって得られる(メタ)アクリレートの総称である。

20

【0030】

少なくとも一つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物(B-2-イ)の具体例としては、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-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなど各種の水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と、上記の水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と - カプロラクトンとの開環反応物などを挙げることができる。

30

【0031】

イソシアネート化合物(B-2-ロ)の具体例としては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類；イソシアネートモノマーの一種類以上のビュレット体又は、上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアネート体等のポリイソシアネート；上記イソシアネート化合物と前記、ポリオール化合物とのウレタン化反応によって得られるポリイソシアネート等を挙げることができる。

40

【0032】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能なエポキシ(メタ)アクリレート(B-3)は、1官能性以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる(メタ)アクリレートの総称である。エポキシ(メタ)アクリレートの原料となるエポキシ樹脂の具体例としては、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル；ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エ

50

ポキシ樹脂、ビスフェノール - S 型エポキシ樹脂、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物；水素化ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール - F 型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール - S 型エポキシ樹脂、水素化2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等の水素化ビスフェノール型エポキシ化合物；臭素化ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール - F 型エポキシ樹脂等のハロゲノ化ビスフェノール型エポキシ化合物；シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジグリシジルエーテル化合物；1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物；ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール - A ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等を挙げる事ができる。

10

## 【0033】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能な(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(B - 4)としては、例えば、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性ブチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の単官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート類が挙げられる。

20

## 【0034】

更には、ポリエチレングリコールジ(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、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコール等の炭化水素系ポリオール類等の多価水酸基化合物と(メタ)アクリル酸から誘導される多官能(メタ)アクリレート類；ネオペンチルグリコール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の環状エーテルを付加したジオールのジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

30

## 【0035】

更には、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート；水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS等の水添ビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体ジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート；が挙げられる。

40

## 【0036】

そしてまた更には、ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の環状エーテル化合物を付加したトリオールのモノ、ジ、トリ又はテトラ(メタ)アクリレート；ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の環状エーテル化合物を付加したヘキサオールの3乃至6官能(メタ)アクリレート等の多官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート類などを挙げるこ

50

とができる。

【0037】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能なアルキル(メタ)アクリレートないしはアルキレン(メタ)アクリレート(B-5)としては、例えば、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0038】

更には、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、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレートの炭化水素ジオールのジ(メタ)アクリレート類が挙げられる。

10

【0039】

更には、トリメチロールプロパンのモノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート又はトリ(メタ)アクリレート(以下、ジ、トリ、テトラ等の多官能の総称として「ポリ」を用いる。)、グリセリンのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ又はポリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンのモノ又はポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのモノ又はポリ(メタ)アクリレート等のトリオール、テトラオール、ヘキサオール等の多価アルコールのモノ又はポリ(メタ)アクリレート類が挙げられる。

20

【0040】

そしてまた更には、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリル類などを挙げることができる。

【0041】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能な芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-6)としては、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノールのエチレンオキサイド付加物の末端アクリル酸エステル付加物(例えば、日本化薬株式会社製OPP-1)等の単官能(メタ)アクリレート類；ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

30

【0042】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能な脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-7)としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチル(メタ)アクリレート等の脂環構造を有する単官能(メタ)アクリレート類；水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF等の水添ビスフェノール類のジ(メタ)アクリレート；トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート等の環状構造を持つ多官能性(メタ)アクリレート類；テトラフルフリル(メタ)アクリレート等の構造中に酸素原子等を有する脂環式(メタ)アクリレート、などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0043】

また、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能な(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、上記した化合物の他に、例えば、(メタ)アクリル酸ポリマーとグリシジル(メタ)アクリレートとの反応物又はグリシジル(メタ)アクリレートポリマーと(メタ)アクリル酸との反応物等のポリ(メタ)アクリルポリマー(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリレート；トリス(メタ)アクリロキシエチルイソシアヌレート等のイソシアヌル(メ

50

タ) アクリレート; ポリシロキサン骨格を有する(メタ)アクリレート; ポリブタジエン(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート等も使用可能である。

【0044】

また、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能なマレイミド基含有化合物(B-8)としては、例えば、N-n-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、2-マレイミドエチル-エチルカーボネート、2-マレイミドエチル-プロピルカーボネート、N-エチル-(2-マレイミドエチル)カーバメート等の単官能脂肪族マレイミド類; N-シクロヘキシルマレイミド等の脂環式単官能マレイミド類; N、N-ヘキサメチレンビスマレイミド、ポリプロピレングリコール-ビス(3-マレイミドプロピル)エーテル、ビス(2-マレイミドエチル)カーボネート等の脂肪族ビスマレイミド類; 1,4-ジマレイミドシクロヘキサン、イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)等の脂環式ビスマレイミド; マレイミド酢酸とポリテトラメチレングリコールとをエステル化して得られるマレイミド化合物、マレイミドカプロン酸とペンタエリスリトールのテトラエチレンオキサイド付加物とのエステル化によるマレイミド化合物等のカルボキシマレイミド誘導体と種々の(ポリ)オールとをエステル化して得られる(ポリ)エステル(ポリ)マレイミド化合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0045】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能な(メタ)アクリルアミド化合物(B-9)としては、例えば、アクリロイルモルホリン、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド等の単官能性(メタ)アクリルアミド類; メチレンビス(メタ)アクリルアミド等の多官能(メタ)アクリルアミド類などを挙げることができる。

20

【0046】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に併用可能な不飽和ポリエステル(B-10)としては、例えば、ジメチルマレート、ジエチルマレート等のフマル酸エステル類; マレイン酸、フマル酸等の多価不飽和カルボン酸と多価アルコールとのエステル化反応物を挙げることができる。

【0047】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に使用しうる反応性化合物(B)としては、(B-2)、(B-5)、及び(B-6)が好ましい。

【0048】

反応性化合物(B)を含む本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物において、本発明の化合物(A)と反応性化合物(B)の使用割合は、(A):(B)=5:95~95:5(単位は質量%)の範囲である。

30

【0049】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は活性エネルギー線によって容易に硬化する。ここで活性エネルギー線の具体例としては、紫外線、可視光線、赤外線、X線、ガンマ線、レーザー光線等の電磁波、アルファ線、ベータ線、電子線等の粒子線等が挙げられる。本発明の好適な用途を考慮すれば、これらのうち、紫外線、レーザー光線、可視光線、または電子線が好ましい。

【0050】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、屈折率(D線、25℃)が1.52~1.72の範囲が好ましく、屈折率が1.52より低い場合には、光学材料としての特性が不足する等の問題がある。また、屈折率が1.72よりも高い場合には無機充填剤を多量に必要とする為、透明性が低下する等の問題がある。

40

【0051】

本発明において成形用材料とは、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を型にいれ、もしくは型を押し付け物体を成形したのち、活性エネルギー線により硬化反応を起こさせ成形させるもの、もしくは未硬化の組成物にレーザー等の焦点光などを照射し、硬化反応を起こさせ成形させる用途に用いられる材料を指す。

【0052】

50

具体的な用途としては、平面状に成形したシート、素子を保護するための封止材、未硬化の組成物に微細加工された「型」を押し当て微細な成形を行う、所謂ナノインプリント材料、さらには特に熱的な要求の厳しい発光ダイオード、光電変換素子等の周辺封止材料等が好適な用途として挙げられる。

【0053】

本発明において皮膜形成用材料とは、基材表面を被覆することを目的として利用されるものである。具体的な用途としては、グラビアインキ、フレキソインキ、シルクスクリーンインキ、オフセットインキ等のインキ材料、ハードコート、トップコート、オーバープリントニス、クリヤコート等の塗工材料、ラミネート用、光ディスク用他各種接着剤、粘着剤等の接着材料、ソルダーレジスト、エッチングレジスト、マイクロマシン用レジスト等のレジスト材料等がこれに該当する。さらには、皮膜形成用材料を一時的に剥離性基材に塗工しフィルム化した後、本来目的とする基材に貼合し皮膜を形成させる、いわゆるドライフィルムも皮膜形成用材料に該当する。

10

【0054】

本発明において光学用材料とは、透明性、透過率、屈折率、複屈折率等といった特性を必要とし、具体的な用途としては、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等の各種レンズ、光ファイバーのコア材、クラッド材、光導波路、光配線、ホログラム、ディスプレイ部材等が挙げられる。

【0055】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化物とは、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に活性エネルギー線を照射し硬化させたものを指す。

20

【0056】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を各種用途に適合させる目的で、樹脂組成物中に90質量%を上限にその他の成分を加えることもできる。その他の成分としては、重合開始剤、溶剤、非反応性化合物、無機充填剤、有機充填剤、シランカップリング剤、粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、染料等を適宜使用することができる。下記に使用しうるその他の成分を例示する。

【0057】

ラジカル型光重合開始剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン等のアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；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、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類等の公知一般のラジカル型光反応開始剤が挙げられる。

30

40

【0058】

この他、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル等の熱に感応する過酸化物系ラジカル型開始剤等を併せて用いても良い。開始剤は、1種類を単独で用いることもできるし、2種類以上を併せて用いることもできる。

【0059】

溶剤としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シク

50

ロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族系炭化水素溶剤、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤等が挙げられる。

【0060】

エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のアルキルアセテート類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のモノ、若しくはポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノアセテート類、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のポリカルボン酸アルキルエステル類等が挙げられる。

10

【0061】

エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、エチルブチルエーテル等のアルキルエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類等が挙げられる。溶剤は、1種類を単独で用いることもできるし、2種類以上を併せて用いることもできる。

20

【0062】

非反応性化合物とは、反応性の低い、或いは反応性の無い液状若しくは固体状のオリゴマーや樹脂であり、(メタ)アクリル酸アルキル共重合体、エポキシ樹脂、液状ポリブタジエン、ジシクロペンタジエン誘導体、飽和ポリエステルオリゴマー、キシレン樹脂、ポリウレタンポリマー、ケトン樹脂、ジアリルフタレートポリマー(ダップ樹脂)、石油樹脂、ロジン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマーなどを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0063】

無機充填剤としては、例えば、二酸化珪素、酸化珪素、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、タルク、カオリンクレー、焼成クレー、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、水酸アルミニウム、酸化アルミニウム、ガラス、雲母、硫酸バリウム、アルミナホワイト、ゼオライト、シリカバルーン、ガラスバルーン、等を挙げるができる。これらの無機充填剤には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤などを添加、反応させるなどの方法により、ハロゲン基、エポキシ基、水酸基、チオール基の官能基を持たせることもできる。

30

【0064】

有機充填剤としては、例えば、ベンゾグアナミン樹脂、シリコーン樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリオレフィン樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリスチレン、アクリル共重合体、ポリメチルメタクリレート樹脂、フッ素樹脂、ナイロン12、ナイロン6/66、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂などを挙げるができる。

40

【0065】

シランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトレメトキシシラン又は $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート等のチタネート系カップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤；アセチルアセトン・ジルコニウム錯体等のジルコニウム系カップリング剤、などを挙げるができる。

50

## 【0066】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に使用可能な粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤及び染料は、公知慣用のものであれば如何なるものも、その硬化性、樹脂特性を損なわない範囲で、特に制限無く使用することができる。

## 【0067】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得るには、上記した各成分を混合すればよく、混合の順序や方法は特に限定されない。

## 【0068】

各種塗膜を形成させる方法としては特に限定はないが、グラビア等の凹版印刷方式、フレキソ等の凸版印刷方式、シルクスクリーン等の孔版印刷方式、オフセット等の平版印刷方式、ロールコーター、ナイフコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スピンコーター等の各種塗工方式においても好適に使用することができる。また、成形方法についても特に限定は無いが、加圧成形方式、射出成形方式、押出成形方式等の各成形方式について好適に使用することが出来る。

## 【0069】

本発明の感光性樹脂組成物は、成形用材料、皮膜形成用材料、プリント（配線回路）基板製造の際のソルダーマスク、メッキレジスト、接着剤、レンズ、ディスプレイ、光ファイバー、光導波路、ホログラム等に使用することができる。皮膜形成用材料とは、基材表面を被覆することを目的として利用されるものである。具体的な用途としては、グラビアインキ、フレキソインキ、シルクスクリーンインキ、オフセットインキ等のインキ材料、ハードコート、トップコート、オーバープリントニス、クリアコート等の塗工材料等がこれに該当する。また、ソルダーレジスト、エッチングレジスト、マイクロマシン用レジスト等のレジスト材料、ラミネート用他各種接着剤、粘着剤等の接着材料、LED用接着剤等の各種接着剤、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等の各種レンズ、光ファイバーのコア材、クラッド材、光導波路、ホログラム等の各種光学材料等にも使用することができる。さらには、樹脂組成物を一時的に剥離性基材に塗工しフィルム化した後、本来目的とする基材に貼合し皮膜を形成させる、いわゆるドライフィルムとしても使用することができる。

## 【実施例】

## 【0070】

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。以下において液屈折率の算出は、得られた化合物濃度を3点変動させるよう溶剤希釈したサンプルを作成し、その液屈折率を3点測定し、化合物そのものの液屈折率を計算した。また、D線は589nmである。なお、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

## 【0071】

実施例1（化合物（A-1）の合成）

攪拌装置、還流管、温度計をつけたフラスコ中に、（RS）-1, 1'-ビ-2-ナフトールを286.3g（1.0mol）、炭酸エチレンを264.2g（3.0mol）、炭酸カリウムを41.5g（0.3mol）、トルエン2000mlを仕込み、110で12時間反応させた。

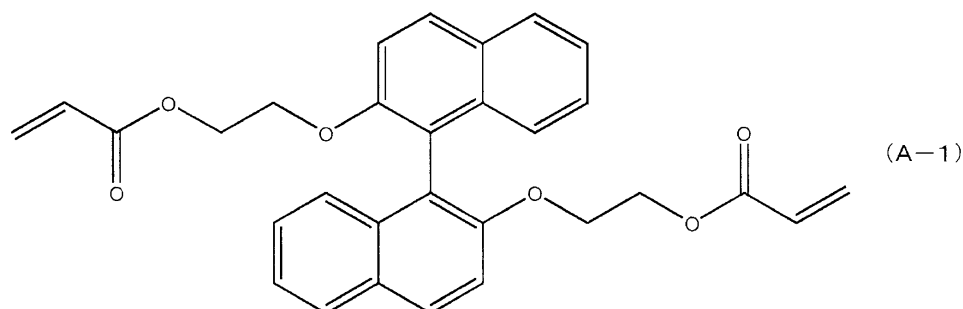
反応後、得られた反応液を水洗、1%NaOH水溶液で洗浄し、次いで洗浄水が中性になるまで水洗を行った。水洗後の溶液をロータリーエバポレーターを用いて減圧下に溶媒を留去し、（RS）-1, 1'-ビ-2-ナフトールのエチレンオキサイド2mol反応物300.0gを得た。

続いて、攪拌装置、還流管、温度計、及び水分離機をつけたフラスコ中に、（RS）-1, 1'-ビ-2-ナフトールのエチレンオキサイド2mol反応物187.2g（0.5mol）、アクリル酸86.5g（2.4mol）、パラトルエンスルホン酸0.95g、ヒドロキノン0.87g、トルエン917.4g、シクロヘキサン393.2g仕込み、反応温度95~105で生成水を溶媒と共沸留去しながら反応させた。反応後、

25% NaOH水溶液で中和した後、15質量%食塩水200gで3回洗浄した。溶媒を減圧留去して淡黄色固体の下記構造式の本発明の化合物(A-1)337.8gを得た。

【0072】

【化3】



10

【0073】

本発明の化合物(A-1)の物性を以下に示す。

液屈折率(D線、25℃) 1.62

<sup>1</sup>H-NMR

4.00 - 4.30 ppm = 8H、5.60 - 5.90 ppm = 4H、6.05 - 6.15 ppm = 2H、7.05 - 7.50 ppm = 8H、7.80 - 8.00 ppm = 4H

20

【0074】

実施例2(化合物(A-2)の合成)

オートクレーブ中に、(RS)-1,1'-ビ-2-ナフトールを286.3g(1.0mol)、トルエンを114.5g、水酸化カリウムを0.5g仕込み、窒素置換を行った後、エチレンオキシド23.7g(0.54mol)を120~140℃、反応圧0.2MPa以下の範囲で滴下し、6時間反応させた。

反応後、減圧下で未反応エチレンオキシド、トルエンを留去し、(RS)-1,1'-ビ-2-ナフトールのエチレンオキシド0.5mol反応物302.2gを得た。

続いて、攪拌装置、還流管、温度計、及び水分離機をつけたフラスコ中に、(RS)-1,1'-ビ-2-ナフトールのエチレンオキシド0.5mol反応物154.2g(0.5mol)、アクリル酸21.6g(0.3mol)、パラトルエンスルホン酸0.95g、ハイドロキノロン0.87g、トルエン1133.4g、シクロヘキサン485.7g仕込み、反応温度95~105℃で生成水を溶媒と共沸留去しながら反応させた。反応後、25%NaOH水溶液で中和した後、15質量%食塩水300gで3回洗浄した。溶媒を減圧留去して淡黄色固体の本発明の化合物((A-2)、前記式(1)において、R<sub>1</sub>はいずれも水素原子で、R<sub>2</sub>はエチレン基、m+n=0.5である化合物)268.3gを得た。化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRを測定して確認した。

30

【0075】

実施例3(化合物(A-3)の合成)

エチレンオキシド47.4g(1.1mol)を変更した以外は、実施例2と同様に行い、淡黄色固体の本発明の化合物((A-3)、前記式(1)において、R<sub>1</sub>はいずれも水素原子で、R<sub>2</sub>はエチレン基、m+n=1.0である化合物)307.5gを得た。化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRを測定して確認した。

40

【0076】

実施例4(化合物(A-4)の合成)

エチレンオキシド236.8g(5.4mol)を変更した以外は、実施例2と同様に行い、淡黄色液体の本発明の化合物((A-4)、前記式(1)において、R<sub>1</sub>はいずれも水素原子で、R<sub>2</sub>はエチレン基、m+n=5.0である化合物)491.7gを得た。化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRを測定して確認した。

【0077】

50

**参考例 1 (化合物 (A - 5) の合成)**

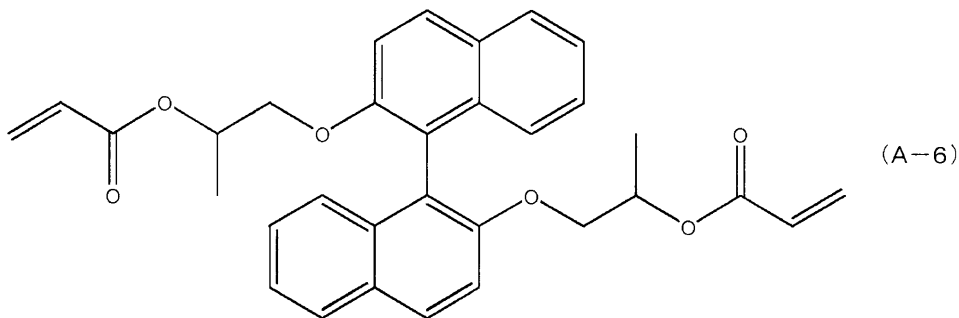
エチレンオキシド 473.5 g (10.8 mol) を変更した以外は、実施例 2 と同様に行い、淡黄色液体の化合物 (A - 5)、前記式 (1) において、 $R_1$  はいずれも水素原子で、 $R_2$  はエチレン基、 $m + n = 10.0$  である化合物) 667.9 g を得た。化合物の構造は  $^1\text{H-NMR}$  を測定して確認した。

**【0078】****実施例 6 (化合物 (A - 6) の合成)**

攪拌装置、還流管、温度計をつけたフラスコ中に、(RS) - 1, 1' - ビ - 2 - ナフトールを 286.3 g (1.0 mol)、炭酸プロピレンを 306.3 g (3.0 mol)、炭酸カリウムを 41.5 g (0.3 mol)、トルエン 2000 ml を仕込み、110 10  
で 12 時間反応させた。

反応後、得られた反応液を水洗、1% NaOH 水溶液で洗浄し、次いで洗浄水が中性になるまで水洗を行った。水洗後の溶液をロータリーエバポレーターを用いて減圧下に溶媒を留去し、(RS) - 1, 1' - ビ - 2 - ナフトールのプロピレンオキシド 2 mol 反応物 322.0 g を得た。

続いて、攪拌装置、還流管、温度計、及び水分離機をつけたフラスコ中に、(RS) - 1, 1' - ビ - 2 - ナフトールのプロピレンオキシド 2 mol 反応物 201.2 g (0.5 mol)、アクリル酸 86.5 g (2.4 mol)、パラトルエンスルホン酸 0.95 g、ヒドロキノン 0.87 g、トルエン 986.1 g、シクロヘキサン 422.6 g 仕込み、反応温度 95 ~ 105 20  
で生成水を溶媒と共沸留去しながら反応させた。反応後、25% NaOH 水溶液で中和した後、15 質量% 食塩水 300 g で 3 回洗浄した。溶媒を減圧留去して黄色液体の本発明の化合物 (A - 6) 178.7 g を得た。

**【0079】****【化 5】**

30

**【0080】**

本発明の化合物 (A - 6) の物性を以下に示す。

液屈折率 (D 線、25 ) 1.61

$^1\text{H-NMR}$

0.80 - 1.05 ppm = 6 H、3.85 - 4.20 ppm = 4 H、4.85 - 5.10 ppm = 2 H、5.60 - 5.95 ppm = 4 H、6.10 - 6.25 ppm = 2 H 40  
、7.10 - 7.50 ppm = 8 H、7.80 - 8.05 ppm = 4 H

**【0081】**

比較例 1 (化合物 (H - 1) の合成) 参考文献:特開平 9 - 272707 号公報との比較

温度計、冷却官、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながら O - フェニルフェノール (O - PP 三光株式会社製) 170 g、エピクロルヒドリン 370 g、メタノール 74 g を仕込み溶解させた。更に 70 に加熱しフレーク状水酸化ナトリウム 41 g を 90 分かけて分割添加し、その後、更に 70 で 60 分間反応させた。反応終了後、水 200 g で二回洗浄を行い生成した塩などを除去した後、加熱減圧下 (~ 70 、 - 0.08 MPa ~ - 0.09 MPa)、攪拌しながら、3 時間で、過剰のエピクロルヒドリン等を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン 450 g を加え溶解し、70 に 50

まで昇温した。攪拌下で10質量%の水酸化ナトリウム水溶液10gを加え、1時間反応を行った後、洗浄水が中性になるまで水洗を行った。水洗後の溶液をロータリーエバポレーターを用いて減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去し、目的とするエポキシ樹脂217gを得た。得られたエポキシ樹脂はエポキシ当量が233g/eq.で、常温で液状であった。

攪拌装置、還流管をつけた1Lフラスコ中に、得られたエポキシ樹脂を139.8g(0.6eq.)、熱重合禁止剤として、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを0.55g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてアクリル酸を43.3g(0.6eq.)、反応触媒としてトリフェニルホスフィン0.55g仕込み、98で30時間反応させ、酸価を測定したところ2.4mg・KOH/gであり反応を終了とした。この工程により透明淡黄色樹脂状の化合物(H-1)を180g得た。

#### 【0082】

比較例2(化合物(H-2)の合成)

エチレンオキサイド663.0g(15.1mol)を変更した以外は、実施例2と同様に行い、淡黄色液体の生成物(H-3、前記式(1)において、R<sub>1</sub>はいずれも水素原子で、R<sub>2</sub>はエチレン基、m+n=14.0である化合物)808.9gを得た。化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRを測定して確認した。

#### 【0083】

実施例、比較例の化合物及び化合物(I)の液屈折率を表1に示す。なお液屈折率の算出は、得られた化合物濃度を3点変動させるよう溶剤希釈したサンプルを作成し、その液屈折率を3点測定し、化合物そのものの液屈折率を計算した。

#### 【0084】

表1

	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(H-1)	(H-2)	(I)
液屈折率	1.62	1.66	1.64	1.55	1.47	1.61	1.58	1.46	1.58

測定装置：多波長アッペ屈折計DR-M2 株式会社アタゴ製

測定波長：589nm(D線)

(I)OPP-1：日本化薬(株)製(2-フェニルフェノールのエチレンオキサイド付加物の末端アクリル酸エステル化物)

#### 【0085】

実施例7、比較例3 樹脂組成物の配合と試験用フィルムの作成

実施例1~4、6及び参考例1で合成した化合物(A-1~A-6)及び比較例1、2で得られた化合物(H-1、H-2)並びに(I)を表2に示す組成で配合した樹脂組成物(実施例7-1~7-4、7-6、参考例7-1及び比較例3-1~3-3;配合量(g))をパーコーター(No.20)を用いて易接着処理ポリエステルフィルム(東洋紡(株)製:A-4300、膜厚188µm)に塗布し、80の乾燥炉中に1分間放置後、空気雰囲気下で120W/cmの高圧水銀灯を用い、ランプ高さ10cmの距離から5m/分の搬送速度で紫外線を照射し、硬化皮膜(10~15µm)を有するフィルムを得た。

#### 【0086】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例					参考例	比較例		
	7-1	7-2	7-3	7-4	7-6	7-1	3-1	3-2	3-3
(A-1)	15								
(A-2)		15							
(A-3)			15						
(A-4)				15					
(A-5)						15			
(A-6)					15				
(H-1)							15		
(H-2)								15	
(I)									15
PET-30 *1	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Irg.184 *2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
MEK *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50

## 【0087】

注)

(I)OPP-1:日本化薬(株)製(2-フェニルフェノールのエチレンオキサイド付加物の末端アクリル酸エステル化物): (B-6)

\*1:PET-30:日本化薬(株)製、KAYARAD PET-30(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の混合物): (B-5)

\*2:Irg.184(イルガキュアー184):チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)

\*3:MEK:メチルエチルケトン

## 【0088】

試験例

実施例7又は比較例3で得られたフィルムにつき、下記項目の評価結果を表3に示した。

## 【0089】

(鉛筆硬度)

JIS K 5400に従い、鉛筆引っかきを用いて、塗工フィルムの鉛筆硬度を測定した。即ち、測定する硬化皮膜を有するポリエステルフィルム上に、鉛筆を45度の角度で、上から1kgの荷重を掛け5mm程度引っかき、傷の付き具合を確認した。5回測定を行い、傷なしの回数を数える。

評価 5/5:5回中5回とも傷なし

0/5:5回中全て傷発生

## 【0090】

(耐擦傷性)

スチールウール#0000上で200g/cm<sup>2</sup>の荷重を掛け10往復させ、傷の状況を目視で判断した。

評価 5:傷の発生が全く観察されなかった

評価 4:1~5本の傷の発生が観察された

評価 3:6~50本の傷の発生が観察された

評価 2:51~100本の傷の発生が観察された

評価 1:塗膜剥離が観察された

## 【0091】

(密着性)

JIS K 5400に従い、フィルムの表面に1mm間隔で縦、横11本の切れ目を入れて100個の碁盤目を作った。セロハンテープをその表面に密着させた後一気に剥がした時に剥離せず残存したマス目の個数を表示した。

## 【 0 0 9 2 】

(カール)

測定する硬化皮膜を有するポリエステルフィルムを5 cm × 5 cmにカットし、80の乾燥炉に1時間放置した後、室温まで戻した。水平な台上で浮き上がった4辺それぞれの高さを測定し、平均値を測定値(単位: mm)とした。この時、基材自身のカールは0 mmであった。

## 【 0 0 9 3 】

(外観)

表面のクラック、白化、曇り等の状態を目視にて判断した。

評価 : 良好

: 微少クラック発生

x : 著しいクラック発生

10

## 【 0 0 9 4 】

表3 評価結果

試験サンプル	鉛筆硬度 2 H	擦傷性	密着性	カール	外観
実施例 7 - 1	5 / 5	5	1 0 0	7	
実施例 7 - 2	1 / 5	2	1 0 0	2	
実施例 7 - 3	1 / 5	3	1 0 0	4	
実施例 7 - 4	2 / 5	4	1 0 0	6	
実施例 7 - 6	5 / 5	5	1 0 0	6	
参考例 7 - 1	1 / 5	2	1 0 0	6	
比較例 3 - 1	1 / 5	3	8 7	5	
比較例 3 - 2	0 / 5	1	1 0 0	4	
比較例 3 - 3	0 / 5	1	6 5	5	

20

## 【 0 0 9 5 】

本発明の樹脂組成物は比較例3に比較して硬度、耐擦傷性、密着性に優れ、カール高さが同程度であることから硬化収縮は少ないことがわかる。以上の結果から、透明性を有する本発明の化合物(A)を含有する本発明の樹脂組成物は硬化収縮が少なく、その硬化物は十分な硬度を有し、高い耐擦傷性・密着性を有するため、透明性を必要とするコーティング剤として有用である。

30

## 【 0 0 9 6 】

実施例 8

実施例1で合成した化合物(A-1)を3.0 g、PET-30を7.0 g、Irg. 184を0.5 g、メチルイソブチルケトン溶媒に分散したチタニアゾルスラリー(酸化チタンゾルスラリー; 酸化チタン15質量%)を表4に示す組成で配合した。配合した樹脂組成物をバーコーター(No. 20)を用いて易接着処理ポリエステルフィルム(東洋紡(株)製: A-4300、膜厚188 μm)に塗布し、80の乾燥炉中に1分間放置後、空気雰囲気下で120 W/cmの高圧水銀灯を用い、ランプ高さ10 cmの距離から5 m/分の搬送速度で紫外線を照射し、硬化皮膜(10 ~ 15 μm)を有するフィルムを得た。

40

配合した樹脂組成物の、酸化チタン配合量(質量%)と液屈折率を表4に示す。

## 【 0 0 9 7 】

表4

配合量(g)

実施例	8 - 1	8 - 2	8 - 3	8 - 4	8 - 5
酸化チタン配合量	3 5	2 5	1 5	5	0
樹脂組成物の屈折率	1 . 7 2	1 . 6 6	1 . 6 1	1 . 5 5	1 . 5 2
硬化性					

## 【 0 0 9 8 】

本発明の樹脂組成物は無機充填剤を配合することにより、屈折率を調節することが可能

50

である。また、得られた樹脂組成物は、紫外線硬化による硬化性が良好である。

【 0 0 9 9 】

以上の結果から、本発明の化合物（A）は従来の樹脂（H - 1）、（H - 2）、（I）よりも高屈折率であり、透明性を有し、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、プリズムレンズ、マイクロレンズ等の各種レンズ、光ファイバーのコア材、クラッド材、光導波路、光配線、ホログラム、ディスプレイ部材等の各種光学材料等の光学用途に有用である。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09 - 272707 (JP, A)  
特開平05 - 065318 (JP, A)  
特開2008 - 001641 (JP, A)  
特開2008 - 201972 (JP, A)  
特開2005 - 263778 (JP, A)  
特開2004 - 029042 (JP, A)  
特開2006 - 188588 (JP, A)  
国際公開第02/033447 (WO, A1)  
特開2005 - 283632 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C 19/00 - 19/44  
C08F 6/00 - 245/00  
C08F 301/00  
CA/REGISTRY (STN)