

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4934957号
(P4934957)

(45) 発行日 平成24年5月23日 (2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012.3.2)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 8 F 20/26 (2006.01)
B 3 2 B 7/02 (2006.01)C 0 8 F 20/26
B 3 2 B 7/02 1 0 3

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-330432 (P2004-330432)
 (22) 出願日 平成16年11月15日 (2004.11.15)
 (65) 公開番号 特開2006-137903 (P2006-137903A)
 (43) 公開日 平成18年6月1日 (2006.6.1)
 審査請求日 平成19年7月3日 (2007.7.3)

前置審査

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキ S C ホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号
 (72) 発明者 重森 一範
 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 望月 正一
 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 秦野 望
 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 富永 浩史
 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号 東洋
 インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物又は無水フタル酸 (A) と、水酸基と 3 つ以上の不飽和二重結合とを有する化合物 (B) とを反応させて、カルボキシ基を有する化合物 (C) を得、前記化合物 (C) に、エポキシ基を有する化合物 (G) を加え、前記化合物 (C) 中のカルボキシ基とエポキシ基とを当該エポキシ基を有する化合物 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部の触媒の存在下で反応させることを特徴とする、光硬化性化合物 (D) を含んでなる感光性組成物の製造方法。

【請求項 2】

化合物 (G) が、不飽和二重結合を有する化合物 (F) であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化性があり、鉛筆硬度も高く、耐黄変性が良好で、高屈折率である透明な硬化性材料に関する。本発明の硬化性オリゴマーは、レンズ、導波路、光ファイバー、あるいは、低屈折率の層と交互に積層した干渉膜、光学フィルター、ホログラムなどの光学素子などに用いることができる。

【背景技術】

【0002】

10

20

近年、高屈折率である透明なオリゴマーが光学用物品で求められている。このような硬化性オリゴマーは、レンズ、導波路、光ファイバー、あるいは、低屈折率の層と交互に積層した干渉膜、光学フィルター、ホログラムなどの光学素子などへの検討が盛んに行われている。(特許文献1-5参照)

これらの用途では高屈折率性以外にもハードコート性など、いろいろな要求物性がある。しかしながら、従来は屈折率を上げるために無機系材料の配合比率を高めて対処していたが、無機系材料の配合比率が高くなるほど有機系材料の利点が発現しにくくなり、ハードコート性は発現させにくくなる。そこでオリゴマー自身の屈折率を上昇させ無機微粒子の配合比を減らす必要がある。

【特許文献1】特開平7-13472号公報

10

【特許文献2】特開平8-217825号公報

【特許文献3】特開平9-208529号公報

【特許文献4】特開平11-240864号公報

【特許文献5】特開平10-73718号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、オリゴマー単独で高い屈折率を有し、かつ十分な鉛筆硬度を有する感光性材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0004】

すなわち、本発明は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物又は無水フタル酸(A)と、水酸基と3つ以上の不飽和二重結合とを有する化合物(B)とを反応させて、カルボキシル基を有する化合物(C)を得、前記化合物(C)に、エポキシ基を有する化合物(G)を加え、前記化合物(C)中のカルボキシル基とエポキシ基とを当該エポキシ基を有する化合物100重量部に対し0.01~10重量部の触媒の存在下で反応させることを特徴とする、光硬化性化合物(D)を含んでなる感光性組成物の製造方法に関する。

【0005】

また本発明は、化合物(G)が、不飽和二重結合を有する化合物(F)であることを特徴とする上記感光性組成物の製造方法に関する。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明により、オリゴマー単独で1.53以上の屈折率を有し、かつ十分な鉛筆硬度と良好な耐黄変性を有する 光硬化性材料を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

<官能基を有する化合物(C)>

化合物(C)は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂、及びp-フェニルスチレン-無水マレイン酸共重合樹脂から選ばれる少なくとも1種類の酸無水物基を有する化合物(A)の酸無水物基と、化合物(B)の酸無水物基と反応しうる官能基とを反応させたものである。化合物(C)はカルボキシル基を有するが、化合物(B)の種類によっては、化合物(C)は、さらに水酸基も有する場合がある。化合物(C)と反応する化合物(D)は、カルボキシル基と水酸基のいずれか、あるいは両方と反応しうる。そのため、本発明では、官能基を有する化合物(C)と称する。

40

【0014】

<酸無水物基を有する化合物(A)>

化合物(A)は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカ

50

ルボン酸二無水物、ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、スチレン - 無水マレイン酸共重合樹脂、及び p - フェニルスチレン - 無水マレイン酸共重合樹脂である。これらは2種以上の混合物であってもよい。

【0017】

本発明で言う置換基とは、特に、断らない限り、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、アリール基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基などをいう。

【0020】

本発明において、これらの化合物を単独使用または併用で使用する。また、反応中に脱水反応を経由して無水物と成りうるポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハーフエステルなどは、本発明で言う2つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物に含まれる。

10

【0022】

なかでも、ビフェニル骨格を有するビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p - フェニルスチレン - 無水マレイン酸共重合樹脂などは、本発明において、ビフェニル骨格を分子内に効率よく導入できる化合物であり、特に好ましい。

【0025】

<酸無水物基に反応しうる官能基と3つ以上の不飽和二重結合とを有する化合物(B)>
酸無水物基に反応しうる官能基としては、水酸基、グリシジル基、アミノ基などが挙げられるが、反応の制御のし易さから、水酸基が特に好ましい。

20

水酸基と3つ以上の不飽和二重結合とを有する化合物(B)としては、公知のものを使用することができる。

例えば、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トリ(メタ)アクリレート、ジ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)アクリレート等が挙げられる。

また、酸無水物基に反応しうる官能基と3つ以上の不飽和二重結合とを有する化合物(B)は酸無水物基に反応しうる官能基と2つ以下の不飽和二重結合とを有する化合物とを混合して使用することもできる。

酸無水物基に反応しうる官能基と2つ以下の不飽和二重結合とを有する化合物としては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、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 - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、2 - アクリロイロキシエチル - 2 - ヒドロキシエチル - フタル酸、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ3 - アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ジヒドロキシアクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(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、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレートなどが挙げられる。

30

【0026】

<化合物(C)の有する官能基に反応しうる官能基を有する化合物(G)と反応させてなる化合物(D)>

40

化合物(D)は、前記化合物(C)のカルボキシル基または水酸基と、化合物(G)のカルボキシル基または水酸基と反応しうる官能基とを反応させたものである。

【0027】

<化合物(C)の有する官能基に反応しうる官能基を有する化合物(G)>

【0028】

カルボキシル基に反応しうる官能基としては、エポキシ基、オキサゾリン基、またはアミノ基、またはカルボジイミド基、またはイソシアナト基、またはイソチオシアネート基が挙げられる。

また水酸基に反応しうる官能基としては、イソシアナト基、酸ハロゲン化物、酸無水物

50

基、カルボキシル基が挙げられる。

カルボキシル基と反応しうる官能基としては、エポキシ基が特に有用である。

感光性組成物の感光後の硬度を上げるためには、前記化合物(C)有する官能基と反応しうる官能基と重合性二重結合とを有する化合物が有用である。

これらの反応は、無溶媒で行なってもよく、あるいは反応に対して不活性溶媒中に行なってもよい。かかる溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、ベンゼンまたはトルエン等の炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチルまたは酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタンまたはパークレン等のハロゲン系溶媒、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等の極性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は2種類以上を併用しても差し支えない。

10

また、(メタ)アクリル酸の酸ハロゲン化物との反応にを行う際には、ハロゲン化水素(例えば、塩化水素など)が副生するので、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)等の有機塩基、あるいは、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の無機塩基を脱塩化水素剤として使用してもよい。

20

以下、さらに、化合物(G)を、化合物(C)の有する官能基に反応しうる官能基と重合性二重結合とを有する化合物(E)と、化合物(C)の有する官能基に反応しうる官能基を有しかつ重合性二重結合を有しない化合物(F)に分けて説明する。

<化合物(E)>

エポキシ基と重合性二重結合とを有する化合物としては、公知のものを使用することができる。例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、4ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、グリシジルアリルエーテル、2,3-エポキシ-2-メチルプロピル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、4-ビニル-1-シクロヘキセン1,2エポキシド、グリシジルシンナメート、1,3-ブタジエンモノエポキシサイド、セロキシサイド2000(ダイセル化学工業株式会社製)などが挙げられる。

30

水酸基と反応しうる官能基と重合性二重結合とを有する化合物としては、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、(メタ)アクリロイルイソシアネート(MAI)、イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネート(TMI)等がある。また、1,6-ジイソシアナトヘキサン、ジイソシアン酸イソホロン、ジイソシアン酸4,4'-ジフェニルメタン、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアン酸トリレン、ジイソシアン酸トルエン、2,4-ジイソシアン酸トルエン、ジイソシアン酸ヘキサメチレン、ジイソシアン酸4-メチル-m-フェニレン、ナフチレンジイソシアネート、パラフェニ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、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のジイソシアン酸エステル化合物と水酸基、カルボキシル基、アミド基含有ビニルモノマーとを等モルで反応せしめた化合物もイソシアン酸エステル化合物として使用することができる。

40

あるいは、(メタ)アクリル酸の酸ハロゲン化物、ハロプロピオン酸類またはその酸ハロゲン化物などが挙げられる。ハロプロピオン酸類またはその酸ハロゲン化物を使用した際には、生成したハロプロピオン酸エステル化合物を、脱ハロゲン化水素して、(メタ)

50

アクリル酸エステル化合物を製造することにより、感光性組成物の感光後の硬度を上げることができる。

【 0 0 2 9 】

<化合物 (F) >

【 0 0 3 0 】

エポキシ基を有しかつ重合性二重結合を有しない化合物としては、公知のものを使用することができる。例えば、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

水酸基と反応しうる官能基を有しかつ重合性二重結合を有しない化合物としては、公知のものを使用することができる。例えば、モノイソシアネートを挙げることができる。モノイソシアネートとしてはメチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート等が挙げられる。

また、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、ジイソシアン酸イソホロン、ジイソシアン酸 4, 4' - ジフェニルメタン、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2, 4 - ジイソシアン酸トリレン、ジイソシアン酸トルエン、2, 4 - ジイソシアン酸トルエン、ジイソシアン酸ヘキサメチレン、ジイソシアン酸 4 - メチル - m - フェニレン、ナフチレンジイソシアネート、パラフェニ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、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、m - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のジイソシアン酸エステル化合物と水酸基、カルボキシル基、アミド基含有で不飽和二重結合を有さない化合物を等モルで反応せしめた化合物もイソシアン酸エステル化合物として使用することができる。

【 0 0 3 1 】

<触媒>

エポキシ基と反応する官能基 (a) とエポキシ基との反応を進行させるときには、必要に応じて、アミン類等の触媒を添加して行っても良い。使用される触媒としては公知の触媒を使用することができる。触媒は、以下の化合物が挙げられる。触媒の好ましい具体例を以下に示すが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

(1) 3 級アミン類及び / 又はその塩類トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、N - メチルピペラジン等

(2) イミダゾール類及び / 又はその塩類 2 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - メチルイミダゾール、2,4 - ジシアノ - 6 - [2 - メチルイミダゾリル - (1)] - エチル - S - トリアジン等

【 0 0 3 3 】

(3) ジアザビシクロ化合物類

1,5 - ジアザビシクロ [5.4.0] - 7 - ウンデカン、1,5 - ジアザビシクロ [4.3.0] - 5 - ノネン、1,4 - ジアビシクロ [2.2.2] オクタン等

(4) ホスフィン類

トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス (ジメトキシフェニル) ホスフィン、トリス (ヒドロキシプロピル) ホスフィン、トリス (シアノエチル) ホスフィン等

(5) ホスホニウム塩類

テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリシアノエチルホスホニウムテトラフェニルボレート等

【 0 0 3 4 】

本発明で用いられる上記のうちのエポキシ基を有する化合物と触媒の配合割合は、エポキシ基を有する化合物 1 0 0 重量部に対し、触媒が 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部である。触媒が 0 . 0 1 重量部未満であると反応が遅くなり、1 0 重量部を越えると硬化物の耐水性が低下するため好ましくない。

【 0 0 3 5 】

エポキシ基と反応する官能基 (a) とエポキシ基の反応を進行させるときには、用いるエポキシ基を有する化合物の軟化温度が反応温度範囲よりも低い場合には無溶剤にて行うことができる。また、用いるエポキシ基を有する化合物の軟化温度に関わらず適当な溶剤を用いて行うこともできる。この時用いる溶剤としては、エポキシ基、水酸基、有機酸と反応しないものであれば特に制限なく、用いることができる。例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、トルエン、アセトン、ベンゼン等の公知の溶剤を使用できる。

10

【 0 0 3 6 】

本発明の感光性組成物には、必要に応じて、バインダー樹脂、不飽和化合物、光重合開始剤などを添加できる。バインダー樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、アミノ樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、ビニル樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、重合性不飽和二重結合が導入されていてもよい。重合性不飽和二重結合の導入方法はどのようなものであっても構わない。これらの樹脂を単独で添加しても良いし、他の樹脂を含む、複数の樹脂を混合して添加しても良い。

20

【 0 0 3 7 】

不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリレート系化合物としては、アルキル系(メタ)アクリレート、アルキレングリコール系(メタ)アクリレート等が例示できる。

【 0 0 3 8 】

更に具体的に例示すると、アルキル系(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(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、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、イコシル(メタ)アクリレート、ヘンイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレート等の炭素数1~22のアルキル(メタ)アクリレートがあり、極性の調節を目的とする場合には好ましくは炭素数2~10、さらに好ましくは炭素数2~8のアルキル基を有するアルキル基含有アクリレートまたは対応するメタアクリレートが挙げられる。レベリング性の調節等を目的とする場合には炭素数6以上が好ましい。

30

40

【 0 0 3 9 】

また、アルキレングリコール系(メタ)アクリレートとしては、例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサエチレングリコールモノ(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、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)等、末端に水酸基を有し、ポリオキシアルキレン鎖を有するモノアクリレートまたは対応するモノメタアクリレート等、

【 0 0 4 0 】

50

メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ペンタキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、n-ペンタキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、末端にアルコキシ基を有し、ポリオキシアлкレン鎖を有するモノアクリレートまたは対応するモノメタアクリレート等、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレートなど末端にフェノキシまたはアリールオキシ基を有するポリオキシアлкレン系アクリレートまたは対応するメタアクリレートがある。

10

20

【0041】

カルボキシル基含有不飽和化合物としてはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、または、これらのアルキルもしくはアルケニルモノエステル、フタル酸 - (メタ)アクリロキシエチルモノエステル、イソフタル酸 - (メタ)アクリロキシエチルモノエステル、テレフタル酸 - (メタ)アクリロキシエチルモノエステル、コハク酸 - (メタ)アクリロキシエチルモノエステル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸等を例示することが出来る。

【0042】

上記以外の水酸基含有不飽和化合物としては、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、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシビニルベンゼンなどが挙げられる。

30

【0043】

窒素含有不飽和化合物としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル-(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル-(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル-(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル-(メタ)アクリルアミド、N-ペンタキシメチル-(メタ)アクリルアミドなどのモノアルキロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(メチロール)アクリルアミド、N-メチロール-N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(メトキシメチル)アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-メトキシメチルメタアクリルアミド、N,N-ジ(エトキシメチル)アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-プロポキシメチルメタアクリルアミド、N,N-ジ(プロポキシメチル)アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-(プロポキシメチル)メタアクリルアミド、N,N-ジ(ブトキシメチル)アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-(メトキシメチル)メタアクリルアミド、N,N-ジ(ペンタキシメチル)アクリルアミド、N-メトキシメチル-N-(ペンタキシメチル)メタアクリルアミドなどのジアルキロール(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド系不飽和化合物、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートメチルエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチ

40

50

ルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン等のジアルキルアミノ基を有する不飽和化合物および対イオンとして Cl^- , Br^- , I^- 等のハロゲンイオンまたは QSO_3^- (Q:炭素数1~12アルキル基)を有するジアルキルアミノ基含有不飽和化合物の4級アンモニウム塩を例示できる。

【0044】

更にその他の不飽和化合物としては、パーフルオロメチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチルメチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロノニルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロデシルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルアミル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルウンデシル(メタ)アクリレート等の炭素数1~20のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレート類;パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレン等のパーフルオロアルキル、アルキレン類等のパーフルオロアルキル基含有ビニルモノマー、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシリル基含有ビニル化合物及びその誘導体、グリシジルアクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルアクリレートなどのグリシジル基含有アクリレートなどを挙げることができ、これらの群から複数用いることができる。

【0045】

脂肪酸ビニル化合物としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が挙げられる。

アルキルビニルエーテル化合物としては、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0046】

-オレフィン化合物としては、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン等が挙げられる。

ビニル化合物としては、酢酸アリル、アリルアルコール、アリルベンゼン、シアン化アリル等のアリル化合物、シアン化ビニル、ビニルシクロヘキサン、ビニルメチルケトン、スチレン、-メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロロスチレン、などが挙げられる。

エチニル化合物としては、アセチレン、エチニルベンゼン、エチニルトルエン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等が挙げられる。これらは単独もしくは2種類以上を併用して使用することもできる。

【0047】

少なくとも1つの重合性二重結合を有する化合物の、多官能のものとしては具体的に下記のを挙げることができる。

【0048】

先ず、重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物の内、非ハロゲン系脂肪族系化合物を例示する。具体的には、1,3-プロパンジオールジ(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、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、ビス(メタクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、エピクロルヒドリン変性1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート:日本化薬製カヤラッドR-167、ヒドロキシピバリン酸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ネオペンチルグリコールジ(メタ

) アクリレート：日本化薬製カヤラッド H X シリーズなどのアルキル型 (メタ) アクリレート、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、トリ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、エピクロルヒドリン変性エチレングリコールジ (メタ) アクリレート：長瀬産業デナコール D A (M) - 8 1 1、エピクロルヒドリン変性ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート：長瀬産業デナコール D A (M) - 8 5 1、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、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラ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、エピクロルヒドリン変性プロレングリコールジ (メタ) アクリレート：長瀬産業デナコール D A (M) - 9 1 1 などのアルキレングリコール型 (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート：日本化薬製カヤラッド R - 6 0 4、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート：サートマー S R - 4 5 4、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート：日本化薬製 T P A - 3 1 0、エピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート：長瀬産業 D A (M) - 3 2 1 などのトリメチロールプロパン型 (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、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート：東亜合成アロニックス M - 2 3 3、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ (メタ) アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールポリ (メタ) アクリレート類：日本化薬製カヤラッド D - 3 1 0, 3 2 0, 3 3 0 など、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールポリ (メタ) アクリレート類：日本化薬製カヤラッド D P C A - 2 0, 3 0, 6 0, 1 2 0 などのペンタエリスリトール型 (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリ (メタ) アクリレート：長瀬産業デナコール D A (M) - 3 1 4、トリグリセロールジ (メタ) アクリレートなどのグリセロール型 (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、トリシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、シクロヘキシルジ (メタ) アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ (メタ) アクリレート：山陽国策バルブ C A M - 2 0 0 などの脂環式 (メタ) アクリレート、トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート：東亜合成アロニックス M - 3 1 5、トリス (メタクリロキシエチル) イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス (メタクリロキシエチル) イソシアヌレートなどのイソシアヌレート型 (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

また、脂肪族基からのみ構成される重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物の内、硫黄原子をさらに分子内に含有する化合物を例示する。1, 3 - プロパンジオールジチオ (メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジチオ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジチオ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジチオ (メタ) アクリレート、ビス (チオアクリロキシネオペンチルグリコール) アジペート、ビス (チオメタクリロキシネオペンチルグリコール) アジペート、エピクロルヒドリン変性 1, 6 - ヘキサジオールジチオ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジチオ (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ネオペンチルグリコールジチオ (メタ) アクリレートなどのアルキル型チオ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジチオ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジチオ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジチオ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジチオ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジチオ (メタ) アクリレート、エピクロルヒドリン変性エチレングリコールジチオ (メタ) アクリレート、エピクロルヒドリン変性ジエチレングリコールジチオ (メタ) アクリレート、プロピレン

グリコールジチオ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性プロレングリコールジチオ(メタ)アクリレートなどのアルキレングリコール型チオ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリチオ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリチオ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジチオ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリチオ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリチオ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリチオ(メタ)アクリレートなどのトリメチロールプロパン型チオ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリチオ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラチオ(メタ)アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジチオ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサチオ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタチオ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールポリチオ(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ポリチオ(メタ)アクリレート類などペンタエリスリトール型チオ(メタ)アクリレート、グリセロールジチオ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリチオ(メタ)アクリレート、トリグリセロールジチオ(メタ)アクリレートなどのグリセロール型チオ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジチオ(メタ)アクリレート、トリシクロペンタニルジチオ(メタ)アクリレート、シクロヘキシルジチオ(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジチオ(メタ)アクリレートなどの脂環式チオ(メタ)アクリレート、トリス(チオアクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(チオメタクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(チオアクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(チオメタクリロキシエチル)イソシアヌレートなどのイソシアヌレート型チオ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは単独あるいは複数混合して用いても良い。

【0050】

芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等のジあるいはポリ(メタ)アクリレート化合物、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノール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、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールSジ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールS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)アクリレートなどの芳香族基を有する(メタ)アクリレート化合物、テトラクロロビスフェノールSエチ(プロピ)レンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、テトラブロモビスフェノールSエチ(プロピ)レンオキシド変性ジ(メタ)アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換された芳香族基を有するスチレン類および(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。

【0051】

ウレタンアクリレート、例えば、フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー：共栄社化学AH-600、フェニルグリシジルエーテルアクリレートトリレンジイソシアネートウレタンプレポリマー：共栄社化学AT-600、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー：共栄社化学UA-306H、フェニルグリシジルエーテルアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー：共栄社化学AI-600、グリセリンジメタクリレートトリレンジイソシアネートウレタンプレポリマー：共栄社化学UA-101T、グリセリンジメタクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー：共栄社化学UA-101I、ペンタエリスリトールトリアクリレートトリレンジイソシアネートウレタンプレポリマー：共栄社化学UA-306T、ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー：共栄社化学U

10

20

30

40

50

A 306Iなどが挙げられる。

【0052】

<感光性組成物の感光後の屈折率>

本発明の感光性組成物は、感光後の、すなわち、光照射後の屈折率が、1.53以上であることが、必要である。そのために、化合物(A)および化合物(G)の一方が、好ましくは両方が、芳香族化合物であることが好ましい。化合物(D)の計算上の分子量を分母とし、化合物(D)の計算上含むベンゼン環の数に72(炭素6個)を乗じた数を分子としたときの芳香族密度ともいうべき指数が、6%以上であることが目安となる。

【0053】

<光重合開始剤>

光重合開始剤は、紫外線により感光性組成物を硬化させる場合に添加される。なお、電子線により硬化させる場合には開始剤は特に必要ではない。

光重合開始剤としては、光励起によってビニル重合を開始できる機能を有するものであれば特に限定はなく、例えばモノカルボニル化合物、ジカルボニル化合物、アセトフェノン化合物、ベンゾインエーテル化合物、アシルフォスフィンオキシド化合物、アミノカルボニル化合物等が使用できる。

【0054】

具体的にモノカルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、4-メチル-ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、メチル-o-ベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)フェニル-エネタノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-(1,3-アクリロイル-1,4,7,10,13-ペンタオキソトリデシル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N,N-トリメチルベンゼンメタアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-(4-ベンゾイル-フェノキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミン塩酸塩、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシエチル)メタアンモニウム臭酸塩、2-/4-iso-プロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-9Hチオキサントン-2-イロキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミン塩酸塩、ベンゾイルメチレン-3-メチルナフト(1,2-d)チアゾリン等が挙げられる。

ジカルボニル化合物としては、1,7,7-トリメチル-ビスクロ[2.1.1]ヘプタン-2,3-ジオン、ベンザイル、2-エチルアントラキノン、9,10-フェナントレンキノン、メチル--オキソベンゼンアセテート、4-フェニルベンザイル等が挙げられる。

【0055】

アセトフェノン化合物としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-スチリルプロパン-1-オン重合体、ジエトキシアセトフェノン、ジブトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2,2-ジエトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノ-フェニル)ブタン-1-オン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、3,6-ビス(2-メチル-2-モルホリノ-プロパノニル)-9-ブチルカルバゾール等が挙げられる。

【0056】

ベンゾインエーテル化合物としては、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、ベンゾインノルマルブチルエーテル等が挙げられる。

アシルフォスフィンオキシド化合物としては、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、4-n-プロピルフェニル-ジ(2,6-ジクロロベンゾイル)ホスフィンオキシド等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

アミノカルボニル化合物としては、メチル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、エチル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-nブトキシエチル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、イソアミル-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、4,4'-ビス-4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス-4-ジエチルアミノベンゾフェノン、2,5'-ビス-(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

これらは上記化合物に限定されず、紫外線により重合を開始させる能力があればどのようなものでも構わない。これらは単独使用または併用することができ、使用量に制限はないが、被硬化物の乾燥重量の合計 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 2 0 重量部の範囲で添加されるのが好ましい。また、増感剤として公知の有機アミンを加えることもできる。

10

【 0 0 5 9 】

< 有機溶剤 >

本発明の硬化性組成物は、有機溶剤を含まない硬化性組成物としても、有機溶剤を含む硬化性組成物としても用いることができる。

有機溶剤を含む場合には、各種基材に塗布し、前記有機溶剤を揮発させた後に硬化に必要な紫外線、電子線等の活性エネルギー線を照射すればよい。

本発明の被覆剤に用いられる有機溶剤としては、公知のものを使用することができる。具体的には、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、トルエン、メチルプロピレングリコールアセテート等が挙げられる。

20

【 0 0 6 0 】

< その他 >

この他、本発明の感光性組成物には目的を損なわない範囲で任意成分として、さらに溶剤、染料、酸化防止剤、重合禁止剤、レベリング剤、保湿剤、粘度調整剤、防腐剤、抗菌剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、電磁波シールド剤、球状フィラー等を添加することができる。

【 0 0 6 1 】

本発明の感光性組成物は、公知のラジエーション硬化方法により硬化させ硬化物とすることができ、活性エネルギー線としては、電子線、紫外線、4 0 0 ~ 5 0 0 n m の可視光を使用することができる。

30

照射する電子線の線源には熱電子放射銃、電界放射銃等が使用できる。また、紫外線および 4 0 0 ~ 5 0 0 n m の可視光の線源（光源）には、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ガリウムランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ等を使用することができる。具体的には、点光源であること、輝度の安定性から、超高圧水銀ランプ、キセノン水銀ランプが用いられることが多い。照射する活性エネルギー線量は、5 ~ 2 0 0 0 m J の範囲で適時設定できるが、工程上管理しやすい 5 0 ~ 1 0 0 0 m J の範囲であることが好ましい。

また、これら紫外線または電子線と、赤外線、遠赤外線、熱風、高周波加熱等による熱の併用も可能である。

【 0 0 6 2 】

40

本発明の感光性オリゴマー組成物は、基材に塗工後、自然または強制乾燥後にラジエーション硬化を行っても良いし、塗工に続いてラジエーション硬化させた後に自然または強制乾燥しても構わないが、自然または強制乾燥後にラジエーション硬化した方が好ましい。電子線で硬化させる場合は、水による硬化阻害又は有機溶剤の残留による塗膜の強度低下を防ぐため、自然または強制乾燥後にラジエーション硬化を行うのが好ましい。ラジエーション硬化のタイミングは塗工と同時でも構わないし、塗工後でも構わない。

【 実施例 】

【 0 0 6 3 】

以下に製造例、実施例をもって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、重量平均分子量は G P C により測定された標準ポリスチレン換算分

50

子量を示す。

また、特に断らない限り、数字は重量基準で記載した。

【 0 0 6 4 】

合成例 1

攪拌機、還流冷却管、ドライエアー導入管、温度計を備えた 4 口フラスコに無水フタル酸（和光純薬株式会社製）80.0 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社、商品名：ビスコート # 300）247.9、ヒドロキノン 0.16 g（和光純薬工業株式会社製）を仕込み 85 まで昇温した。次いで触媒として 1, 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン（東京化成工業株式会社製）1.64 g を加え、85 で 8 時間攪拌し、グリシジルメタクリレート（ダウ・ケミカル日本株式会社製）76.7 g、シクロヘキサノン 174.2 g を加え、次いで触媒として、ジメチルベンジルアミン（和光純薬株式会社製）2.64 g を加え、85 で 6 時間攪拌し、室温まで冷却して反応を終了した。この反応溶液は淡黄色透明で固形分 70 %、数平均分子量 MN 640、重量平均分子量 MW 760 であった。

10

【 0 0 6 6 】

合成例 3

攪拌機、還流冷却管、ドライエアー導入管、温度計を備えた 4 口フラスコにビフェニルテトラカルボン酸二無水物（三菱化学株式会社製）80.0 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社、商品名：ビスコート # 300）250.0、ヒドロキノン 0.16 g（和光純薬工業株式会社製）、シクロヘキサノン 141.2 g を仕込み 85 まで昇温した。次いで触媒として 1, 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン（東京化成工業株式会社製）1.65 g を加え、85 で 8 時間攪拌し、グリシジルメタクリレート（ダウ・ケミカル日本株式会社製）77.3 g、シクロヘキサノン 33.9 g を加え、次いで触媒として、ジメチルベンジルアミン（和光純薬株式会社製）2.65 g を加え、85 で 6 時間攪拌し、室温まで冷却して反応を終了した。この反応溶液は淡黄色透明で固形分 70 %、数平均分子量 MN 870、重量平均分子量 MW 2, 830 であった。

20

【 0 0 6 7 】

合成例 4

攪拌機、還流冷却管、ドライエアー導入管、温度計を備えた 4 口フラスコに無水フタル酸（和光純薬株式会社製）80.0 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社、商品名：ビスコート # 300）247.9、ヒドロキノン 0.16 g（和光純薬工業株式会社製）、シクロヘキサノン 15.1 g を仕込み 85 まで昇温した。次いで触媒として 1, 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン（東京化成工業株式会社製）1.64 g を加え、85 で 8 時間攪拌し、OPP - G（o - フェニルフェノールグリシジルーエーテル：三光株式会社製）122.2 g、シクロヘキサノン 178.6 g を加え、次いで触媒として、ジメチルベンジルアミン（和光純薬株式会社製）2.64 g を加え、85 で 6 時間攪拌し、室温まで冷却して反応を終了した。この反応溶液は淡黄色透明で固形分 70 %、数平均分子量 MN 660、重量平均分子量 MW 800 であった。

30

40

【 0 0 6 8 】

合成例 5

攪拌機、還流冷却管、ドライエアー導入管、温度計を備えた 4 口フラスコに無水フタル酸（和光純薬株式会社製）80.0 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社、商品名：ビスコート # 300）247.9、ヒドロキノン 0.16 g（和光純薬工業株式会社製）、シクロヘキサノン 15.1 g を仕込み 85 まで昇温した。次いで触媒として 1, 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン（東京化成工業株式会社製）1.64 g を加え、85 で 8 時間攪拌し、グリシジルメタクリレート（ダウ・ケミカル日本株式会社製）38.4 g、OPP - G（o - フェニルフェノールグリシジルーエーテル：三光株式会社製）61.1 g、シクロヘキサノン 168.8 g を加

50

え、次いで触媒として、ジメチルベンジルアミン（和光純薬株式会社製）2.64 gを加え、85℃で6時間攪拌し、室温まで冷却して反応を終了した。この反応溶液は淡黄色透明で固形分70%、数平均分子量MN650、重量平均分子量MW770であった。

【0069】

合成例6

攪拌機、還流冷却管、ドライエアー導入管、温度計を備えた4口フラスコにビフェニルテトラカルボン酸二無水物（三菱化学株式会社製）80.0 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社、商品名：ビスコート#300）250.0、ヒドロキノン0.16 g（和光純薬工業株式会社製）、シクロヘキサノン141.2 gを仕込み85℃まで昇温した。次いで触媒として1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン（東京化成工業株式会社製）1.65 gを加え、85℃で8時間攪拌し、スチレンオキサイド（ダイセル化学株式会社製、商品名：STO）65.3 g、シクロヘキサノン28.8 gを加え、次いで触媒として、ジメチルベンジルアミン（和光純薬株式会社製）2.65 gを加え、85℃で6時間攪拌し、室温まで冷却して反応を終了した。この反応溶液は淡黄色透明で固形分70%、数平均分子量MN750、重量平均分子量MW3,180であった。

【0070】

合成例7 比較例1

攪拌機、還流冷却管、ドライエアー導入管、温度計を備えた4口フラスコにリカシッドHNA-100（新日本理化株式会社製）80.0 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社、商品名：ビスコート#300）203.7、ヒドロキノン0.14 g（和光純薬工業株式会社製）を仕込み85℃まで昇温した。次いで触媒として1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン（東京化成工業株式会社製）1.42 gを加え、85℃で8時間攪拌し、グリシジルメタクリレート（ダウ・ケミカル日本株式会社製）63.1 g、シクロヘキサノン149.3 gを加え、次いで触媒として、ジメチルベンジルアミン（和光純薬株式会社製）2.28 gを加え、85℃で6時間攪拌し、室温まで冷却して反応を終了した。この反応溶液は淡黄色透明で固形分70%、数平均分子量MN640、重量平均分子量MW780であった。

【0071】

合成例8 比較例2

攪拌機、還流冷却管、ドライエアー導入管、温度計を備えた4口フラスコにテトラブROM無水フタル酸（グレートレイクスケミカル株式会社製、商品名：PHT4）100.0 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社、商品名：ビスコート#300）128.6 g、ヒドロキノン0.11 g（和光純薬工業株式会社製）を仕込み85℃まで昇温した。次いで触媒として1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン（東京化成工業株式会社製）1.14 gを加え、85℃で10時間攪拌し、グリシジルメタクリレート（ダウ・ケミカル日本株式会社製）33.4 g、トルエン29.3 gを加え、次いで触媒として、ジメチルベンジルアミン（和光純薬株式会社製）1.84 gを加え、85℃で2時間攪拌し、室温まで冷却したのちトルエン147.3 gを加えて反応を終了した。この反応溶液は淡黄色透明で固形分60%、数平均分子量MN700、重量平均分子量MW880であった。

【0072】

<ハードコート用途評価>

<塗工方法>

各合成例で得られたオリゴマー溶液にメチルイソブチルケトンを加えて粘度が10~100 mPa・Sになるように調整した。このオリゴマー溶液100重量部に対して光重合開始剤イルカギュア184を5重量部加え、PETフィルムにパーコーダーで乾燥塗膜が5 μmになるように塗工し、100℃で2分乾燥し、メタルハライドランプで400 mJの紫外線を照射し、塗工物を作製した。室温で1週間経過したものを以下の測定に用いた。

【 0 0 7 3 】

< 屈折率 >

上記塗工物をアッペ屈折計（アタゴ株式会社）を用いて屈折率を測定した。屈折率は表 1 のようになった。

屈折率が

1 . 5 3 以上のものを

1 . 5 3 未満のものを ×

として評価した。

【 0 0 7 4 】

< 鉛筆硬度 >

鉛筆硬度は JIS K 5400 8.4.2 に従って試験を行った。

鉛筆硬度が

H 以上のものを

H より低いものを ×

として評価した。

【 0 0 7 5 】

< 耐黄変性 >

上記塗工物をカーボンアークに 3 0 時間曝して、その前後で測色計を用い、b 値の変化（ b ）を求め、黄変の程度を以下の基準に従って評価した。

b が 4 未満：

b が 4 以上： ×

【 0 0 7 6 】

< 芳香環密度 >

ここでいう芳香族密度とは、化合物（ D ）の計算上の分子量を分母とし、化合物（ D ）の計算上含むベンゼン環の数に 7 2（炭素 6 個）を乗じた数を分子として 1 0 0 をかけたものである。

【 0 0 7 7 】

表 1

【 表 1 】

実施例	合成例	屈折率		鉛筆硬度		黄変性 Δb(24h)		芳香環密度(%) 芳香環の重量／ 分子量
実施例1	合成例1	1.5432	○	3H	○	0.62	○	12.23
実施例3	合成例3	1.5524	○	3H	○	0.85	○	12.25
実施例4	合成例4	1.5724	○	H	○	1.24	○	32.11
実施例5	合成例5	1.5580	○	H	○	0.95	○	22.17
実施例6	合成例6	1.5632	○	3H	○	0.63	○	26.06
実施例7	比較例1	1.5266	×	H	○	0.14	○	0.00
実施例8	比較例2	1.5726	○	2H	○	8.40	×	7.96

10

20

30

フロントページの続き

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開平05 - 070528 (JP, A)
特開2000 - 143735 (JP, A)
特開2000 - 063327 (JP, A)
特表2003 - 501541 (JP, A)
特開平08 - 123027 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 20/30
C08F 120/30
C08F 220/30
C08F 2/48 - 2/50