

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年8月16日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/108305 A1

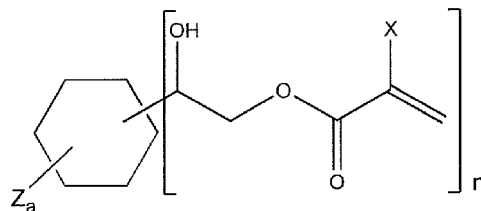
- (51) 国際特許分類:
C08G 59/17 (2006.01) *C07C 69/54* (2006.01)
C07C 67/26 (2006.01) *C08F 299/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052205
- (22) 国際出願日: 2012年2月1日(01.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-026955 2011年2月10日(10.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 片山 篤彦(KATAYAMA Atsuhiko) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). スレスタ・ニランジャン・クマール(SHRESTHA Niranjana Kumar) [NP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 T K K西新橋ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: EPOXY ACRYLATE, ACRYLIC CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT AND MANUFACTURING PROCESSES THEREFOR

(54) 発明の名称: エポキシアクリレート、アクリル系硬化性組成物、硬化物及びその製造法



(1)

(57) Abstract: Provided are: an epoxy acrylate which exhibits excellent heat resistance and low thermal expansion and is useful for solder resist resins, electroless plating resist resins, hard coat materials, UV-curable coating materials, substitute materials for glass, color filters for liquid crystal displays, and so on; an acrylic composition; and a cured product. The epoxy acrylate is represented by general formula (1) [wherein Z is C₁₋₆ alkyl; a is a number of 0 to 4; and n is an integer of 2 to 3]. The epoxy acrylate can be obtained by reacting an epoxycyclohexane compound with acrylic acid or methacrylic acid.

(57) 要約: 耐熱性、低熱膨張性に優れ、ソルダーレジスト用樹脂又は、無電解メッキレジスト用樹脂、ハードコート材料、UV硬化塗料、ガラス代替材料、液晶のカラーフィルター等に有用なエポキシアクリレート、アクリル系組成物及び硬化物を提供する。下記一般式(1)で表されるエポキシアクリレートである。このエポキシアクリレートは、エポキシシクロヘキサン化合物とアクリル酸又はメタクリル酸とを反応させることにより得られる。式中、ZはC₁～C₆のアルキル基を表し、aは0～4の数を示し、nは2～3の整数である。

WO 2012/108305 A1

明 細 書

発明の名称：

エポキシアクリレート、アクリル系硬化性組成物、硬化物及びその製造法 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、流動性、靱性、感光性、耐薬品性、硬度、透明性、耐候性に優れた新規なエポキシアクリレート、アクリル系硬化性組成物、硬化物及びその製造法に関するものである。このエポキシアクリレートは、それ自体を重合させるか、又は、各種の不飽和結合を有する化合物と共重合させることにより、耐熱性、靱性、耐薬品性、硬度、透明性、耐候性等に優れた高分子材料を与えることができ、塗料、積層板、接着剤等各種用途に使用できる。また、光硬化性樹脂組成物又は熱硬化性樹脂組成物とすることにより、ソルダーレジスト用樹脂又は、無電解メッキレジスト用樹脂、ハードコート材料、UV硬化塗料、ガラス代替材料、さらには液晶のカラーフィルター等の保護膜としても好適に使用される。

背景技術

[0002] 主にエポキシ化合物とアクリル酸との反応により得られるエポキシアクリレート樹脂は、感光材料、架橋剤等、各種機能性高分子材料として幅広く使用されている。この樹脂は分子中に水酸基を有するため、溶剤溶解性、耐熱性等に優れる（非特許文献1）。特に、ベンゼンにエポキシ基が直接結合したエポキシフェニル化合物であるエポキシエチルベンゼン由来のエポキシアクリレートである2-ヒドロキシ-2-フェニルエチルアクリレートを硬化した樹脂では、一般的なグリジジルエーテル基を有するエポキシアクリレート樹脂と比較して、柔軟なオキシメチレン部位を持たないため、硬化物の分子運動が抑制されることにより優れた耐熱性、低熱膨張性が期待される。さらに、各種の不飽和結合を有する化合物との共重合（特許文献1）や、イソシアネート等水酸基と反応可能な化合物との架橋（特許文献2）により耐熱性、耐湿性、耐薬品性等に優れた高分子材料を与える。

[0003] しかしながら、エポキシエチルベンゼン由来のエポキシアクリレートに関する唯一の開示例である2-ヒドロキシ-2-フェニルエチルアクリレートの役割は、専ら反応希釈剤や架橋剤であり、樹脂の物性向上を目的としたエポキシアクリレート自体の改良については着目されていなかった。

[0004] さらに、エポキシエチルベンゼン由来のエポキシアクリレートについては、芳香族化合物であるため、光学部品分野へ適用するためには、透明性、耐候性が不十分であると考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭52-129735公報

特許文献2：特開平9-59535公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：高分子化学，1968年，第25巻，第284号，p. 850

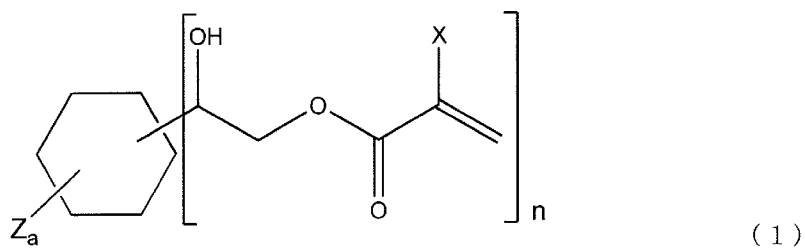
発明の概要

[0007] 従って、本発明の目的は、耐熱性、低熱膨張性、透明性、耐候性に優れ、ソルダーレジスト用樹脂又は、無電解メッキレジスト用樹脂、ハードコート材料、UV硬化塗料、ガラス代替材料、液晶のカラーフィルター等に有用なエポキシアクリレート、アクリル系組成物及び硬化物を提供することである。特に、光学材料として有用なアクリル樹脂組成物及び硬化物を提供することである。

[0008] 本発明者等は、上述した従来技術における実状に鑑みて、耐熱性、低熱膨張性、高屈折率、透明性、耐候性に優れ、ソルダーレジスト用樹脂又は、無電解メッキレジスト用樹脂、ハードコート材料、UV硬化塗料、ガラス代替材料、液晶のカラーフィルター等に有用なアクリル樹脂を得るべく鋭意研究した結果、エポキシアクリレートとして、エポキシシクロヘキサン化合物と不飽和カルボン酸とを反応させて得られるエポキシアクリレートを用いることにより、上記の課題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った

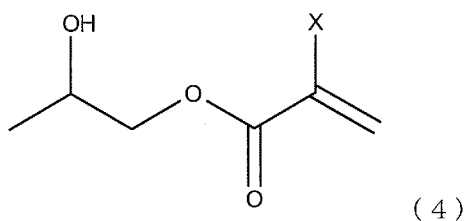
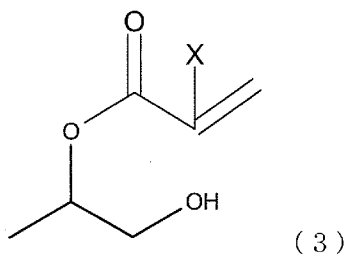
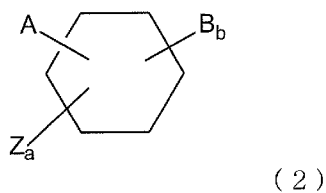
。

[0009] すなわち、本発明は、下記一般式（１）で表されるエポキシアクリレートに関する。



（但し、Xは水素原子又はメチル基を表す。ZはC 1～C 6のアルキル基を表し、全てが同一でも異なってもよい。nは2～3の数を示す。aは0～4の数を示す。）

[0010] また、本発明は、上記一般式（１）で表されるエポキシアクリレートを主成分として含み、下記一般式（２）で表わされるエポキシアクリレートを副成分として含むエポキシアクリレートに関する。

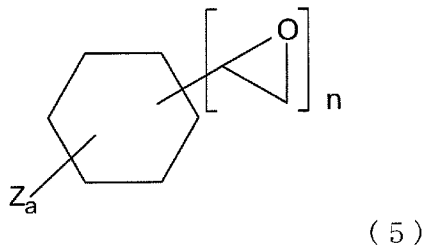


[0011] 但し、Aは式（3）で表されるエステル結合含有基であり、Bは式（3）又は式（4）で表されるエステル結合含有基である。bは1～2の整数を示す。Z、X、aは一般式（1）と同じ意味である。

[0012] また、本発明は、上記エポキシアクリレートと、重合開始剤を含有することを特徴とするアクリル系硬化性組成物に関する。また、本発明は、このアクリル系硬化性組成物を成形硬化させてなることを特徴とするアクリル樹脂硬化物に関する。

[0013] また、本発明は、一般式（5）で表されるエポキシシクロヘキサン化合物とアクリル酸又はメタクリル酸とを反応させることを特徴とする上記エポキシアクリレートの製造方法に関する。

[0014]



（但し、Z、a及びnは、一般式（1）と同じ意味を有する。）

[0015] また、本発明は上記アクリル系硬化性組成物又はアクリル樹脂硬化物が、光学材料用であることを特徴とするアクリル系硬化性組成物又はアクリル樹脂硬化物である。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] トリエポキシメタクリレートシクロヘキサンの¹H-NMRスペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0017] まず、本発明のエポキシアクリレートについて説明する。

[0018] 本発明のエポキシアクリレートは、上記一般式（1）で表される。ここで

、Xは水素原子又はメチル基を表す。ZはC 1～C 6のアルキル基を表し、全てが同一でも異なってもよい。nは2～3の整数を示す。aは0～4の整数を示す。但し、n+aは6を超えることはない。

[0019] 上記一般式(1)で表されるエポキシアクリレートは上記一般式(5)で表されるエポキシシクロヘキサン化合物と不飽和カルボン酸(アクリル酸、メタアクリル酸、又は両者を含む意味である)を反応させアクリレート化を行うことで製造することができる。従って、Zの種類は、原料として使用されるエポキシシクロヘキサン化合物の構造に由来することになる。エポキシシクロヘキサン化合物の入手の容易さや得られるエポキシアクリレートの特性の点から、ZはC 1～C 6のアルキル基であり、aは0～4、好ましくは0～1の整数である。

[0020] 上記一般式(5)で表されるエポキシシクロヘキサン化合物は、シクロヘキサン骨格にエポキシエチル基が2個置換された構造(ジ置換体)又は3個置換された構造(トリ置換体)を取り得る。ジ置換体の異性体としては、1, 2-ジ置換体(o-体)、1, 3-ジ置換体(m-体)及び1, 4-ジ置換体(p-体)があり、トリ置換体の異性体としては、1, 2, 3-トリ置換体、1, 2, 4-トリ置換体、1, 3, 5-トリ置換体がある。本発明の製造方法で使用するエポキシシクロヘキサン化合物としては、これら異性体の混合物(ジ置換体同士、トリ置換体同士又はジ置換体とトリ置換体の混合物であっても良い。)が、ジ置換体同士の混合物の場合は、m-体及びp-体の含有率が高いものが耐熱性及び低粘度性両立の観点で好ましく、90重量%以上、好ましくは95重量%以上m-体及びp-体を含有するものが好適に使用される。また、アクリル樹脂硬化物の耐熱性の点から、トリ置換体が好ましく、1, 2, 4-トリ置換体が特に好ましい。

[0021] 本発明のエポキシアクリレートは、エポキシシクロヘキサン化合物と不飽和カルボン酸を反応させることで製造することができる。この反応では、エポキシシクロヘキサン化合物のエポキシ基が開環して不飽和カルボン酸とエステル結合を生じて結合する。この開環は α 位と β 位のいずれからでも起こ

るが、 α 位で開環した上記一般式（１）のエポキシアクリレート（ α 付加体）が主成分となり、 β 位で開環した上記一般式（２）のエポキシアクリレート（ β 付加体）が副成分となる。一般式（２）のエポキシアクリレートには２種類がある。すなわち、一般式（２）中のＡ及びＢの両方が式（３）で表されるエステル結合含有基（ β 付加体）である場合と、一般式（２）中のＡが式（３）で表されるエステル結合含有基（ β 付加体）で、Ｂの一部又は全てが式（４）で表されるエステル結合含有基（ α 付加体）である場合がある。前者を全 β 付加体といい、後者を半 β 付加体といい、両者をまとめて β 付加体という。全 β 付加体の生成割合は、半 β 付加体のそれより十分に低い。なお、一般式（２）中のＡ及びＢの両方が式（３）で表されるエステル結合含有基（ α 付加体）である場合は、一般式（１）と同じとなる。

[0022] 上記の製造方法では、通常 α 付加体と β 付加体の生成割合は、モル比で１００／０．０１～１００／７０であり、好ましくは１００／０．１～１００／５０である。したがって、上記の製造方法では、通常本発明の α 付加体と β 付加体の両者を含むエポキシアクリレートが得られる。 α 付加体と β 付加体の両者を含むエポキシアクリレートを、一般式（１）のエポキシアクリレートのみからなるエポキシアクリレートと区別する場合は、前者をエポキシアクリレート組成物といい、後者を一般式（１）のエポキシアクリレートという。特に、区別する必要がない場合は、両者をエポキシアクリレートという。

エポキシアクリレート組成物から一般式（１）のエポキシアクリレートの分離は公知の方法に分離することができる。なお、主成分として含みとは、６０％以上、好ましくは７０％以上含むことをいい、副成分は、４０％以下、好ましくは３０％以下含むことがよい。

[0023] 上記の製造方法では、一般式（１）及び（２）で表されるエポキシアクリレートを含むエポキシアクリレートが得られる。これらのエポキシアクリレートは、いずれもがシクロヘキサン環化合物であることから、椅子型、船型の異性体があり、また、シス、トランス異性体、又は光学異性体があるので

、主成分及び副成分は、これらの異性体を含む混合物であってもよい。上記の製造方法で得られる、一般式（１）及び（２）で表されるエポキシアクリレートは、いずれもエポキシアクリレートであるので、一般式（１）及び（２）で表されるエポキシアクリレートを含む組成物であっても、エポキシアクリレートともいう。

[0024] 本発明のエポキシアクリレートは、エポキシシクロヘキサン化合物と不飽和カルボン酸とを必要に応じて触媒、重合禁止剤の存在下、 $50\sim200^{\circ}\text{C}$ で $1\sim50$ 時間反応することで製造することができる。

[0025] エポキシシクロヘキサン化合物と不飽和カルボン酸の原料仕込み割合は、エポキシシクロヘキサン化合物と不飽和カルボン酸のモル比で $100/5\sim5/100$ 、好ましくは、 $100/10\sim10/100$ となる反応割合が好ましい。

[0026] この際に使用できる触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第４級アンモニウム塩、イミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスホニウム塩等が挙げられる。これらの触媒は単独でも２種以上の併用でもよい。触媒使用量としては、用いる触媒により異なるが、エポキシシクロヘキサン化合物の 100 モルに対して、 $0.01\sim100$ モルであることが好ましく、さらに好ましくは $0.1\sim80$ モルである。

[0027] 反応を行う際に使用できる重合禁止剤としては、ビニル化合物の重合禁止剤として公知の重合禁止剤で良く、例えばフェノチアジン、メトキシフェノチアジン、ヒンダードアミン等のアミン類、フェノール、メトキシフェノール、ヒドロキノン、*t*-ブチルカテコール、ブチルヒドロキシトルエン、クレゾール等のフェノール類等が挙げられるが、好ましくはフェノール類である。これらの重合禁止剤は単独でも２種以上の併用でもよい。重合禁止剤使用量としては、用いる触媒により異なるが、エポキシシクロヘキサン化合

物の100モルに対して、0.001～10モルであることが好ましく、さらに好ましくは0.01～1モルである。

[0028] 反応を行うに際しては、必要に応じて有機溶媒を用いてもよい。有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、MIBK、MEK等のケトン系溶媒等が挙げられる。溶媒の使用量としては、エポキシシクロヘキサン化合物及び不飽和カルボン酸の合計重量100重量部に対して通常50～5000重量部、好ましくは100～2000重量部である。

[0029] 反応を行うに際しては、必要に応じて空気又は酸素を導入してもよい。反応の制御の点から、好ましくは空気を導入するとよい。

[0030] 反応で得られたエポキシアクリレートは、一般式(1)のエポキシアクリレートを主成分とし、一般式(2)のエポキシアクリレートのような異性体を副成分とする混合物、又はn数の異なる混合物が得られることになる。これらの混合物は、樹脂原料として使用する場合は、エポキシアクリレートとしてそのまま使用することができる。有機薬品等の原料とする場合は、再結晶等により精製又は分離することもできる。

[0031] エポキシシクロヘキサン化合物は、ビニルシクロヘキシル化合物を過酸化物によりエポキシ化したものを使用できる。エピクロロヒドリンを用いないため、得られる化合物は、塩素含有量が少ない。過酸化物としては、通常の方法により得られる過酸、過酸化水素、又は有機過酸化物を使用することができる。

[0032] 本発明のアクリル系硬化性組成物は、上記一般式(1)のエポキシアクリレート又はこれを主成分とする上記エポキシアクリレート組成物と、重合開始剤を含む。

[0033] 重合開始剤としては、ビニル化合物の重合開始剤として公知の重合開始剤で良く、紫外線、電子線等の活性エネルギー線の照射又はラジカル重合開始剤を適用することにより硬化する。

[0034] 紫外線照射による硬化に際しては、光重合開始剤を添加する。光重合開始

剤としては、特に限定されるものではないが、紫外線の照射により励起されてラジカルを発生するタイプの通常の光重合開始剤が挙げられ、具体的には、適当な開始剤として、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-iso-プロピルエーテル、 α -メチルベンゾイン等のベンゾイン類、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、ベンゾフェノン、*p*-メチルベンゾフェノン、*p*-クロロベンゾフェノン、*p*-ジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、9, 10-アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン等のアントラキノン類、ジフェニルジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の含イオウ化合物類等が例示される。

[0035] これらの光重合開始剤は、単独で又は2種以上混合して使用され、その配合量としては、重合性化合物の合計量に対して0.1～10重量%程度が推奨される。

[0036] また、光重合開始剤による光重合反応を促進するために、光増感剤を添加してもよい。

[0037] この光増感剤は、特に限定されるものではなく、具体的には、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のアルキルホスフィン類、チオジクリコール等のチオエーテル類等が例示され、その配合量としては、重合性化合物（上記エポキシアクリレート又はエポキシアクリレート組成物と、必要により加えられる他の重合性モノマーをいう）の合計量に対して0.01～5重量%程度が推奨される。

[0038] 紫外線の光源としては、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等が用いられる。

[0039] 電子線により硬化する場合には、光重合開始剤や光増感剤を用いる必要はなく、汎用の電子線発生装置により、通常、1～20メガラッド程度の線量の電子線を照射すればよい。

[0040] 本発明に係るアクリル系硬化性組成物をラジカル重合するに際して用いられるラジカル重合開始剤は、特に限定されるものではなく、具体的には、過

酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、過酸化ラウロイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が例示され、これらの重合開始剤は単独でも2種以上の併用でもよい。重合開始剤は、熱硬化用のものと光硬化用のものを用途に応じて使い分けることが好ましい。

[0041] これら重合開始剤の使用量は、用いる重合禁止剤により異なるが、重合性化合物の合計量に対して0.001～5重量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.01～1重量部である。但し、この混合比は使用する硬化剤の種類により大きく変化するので最適条件を適宜決定することが必要である。

[0042] 本発明のアクリル系硬化性組成物には、必要に応じて一般式(1)のエポキシアクリレート又はこれを主成分とする上記エポキシアクリレート組成物の他に、熱又は光による他の重合性モノマーを添加することができる。しかし、重合性成分中には、上記一般式(1)のエポキシアクリレート又はこれを主成分とする上記エポキシアクリレート組成物を合計で50wt%以上含むことがよい。他の重合性モノマーとしては、公知の熱又は光による重合性モノマーで良く、以下に例示する各種のアクリレート系化合物を単独で又は2種以上混合し、硬化性成分として併用することができる。

[0043] 単官能性(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、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、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、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、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジブロムプロピル(メタ)アクリレート等が例示される。

[0044] 二官能性(メタ)アクリレートとしては、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、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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（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, 5-ペンタンジオールジ（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（オキシメチル）トリシクロ [5. 2. 2. 02,5] デカンジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ビス [（メタ）アクリロキシメチル] シクロヘキサン、トリメチロールプロパンとピバルアルデヒドとのアセタールのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ビスフェノールA-ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレート等が例示される。

[0045] 三乃至四官能性（メタ）アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が例示される。

[0046] アクリル系重合性オリゴマーとしては、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリブタジエンオリゴマーの（メタ）アクリレート、ポリアミド型（メタ）アクリルオリゴマー、メラミン（メタ）アクリレート、シクロペンタジエンオリゴマーの（メタ）アクリレート、シリコンオリゴマーの（メタ）アクリレート等が例示される。

[0047] また、上記のアクリレート系モノマーに加えて、他の重合性モノマー、例

例えば、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、アクロレイン等のビニル系化合物、エチレン、ブタジエン等の α -オレフィン等を適宜併用することができる。これらの熱又は光による重合性モノマーは単独でも2種以上の併用でもよい。熱又は光による重合性モノマーは、熱重合性モノマーと光重合性モノマーを用途に応じて使い分けることが好ましい。

[0048] 本発明のアクリル系硬化性組成物には、必要に応じて充填剤、繊維、カップリング剤、難燃剤、離型剤、発泡剤等のその他の成分を添加することができる。この際の充填剤としては、例えばポリエチレン粉末、ポリプロピレン粉末、石英、シリカ、珪酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、石膏、ベントナイト、蛍石、二酸化チタン、カーボンブラック、黒鉛、酸化鉄、アルミニウム粉末、鉄粉、タルク、マイカ、カオリンクレー等が、繊維としては、例えばセルロース繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維等が挙げられる。カップリング剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。難燃剤としては、例えば臭素化ビスフェノールA、三酸化アンチモン、燐系化合物等が挙げられる。離型剤としては、例えばステアリン酸塩、シリコーン、ワックス等が挙げられる。発泡剤としては、例えばフロン、ジクロロエタン、ブタン、ペンタン、ジニトロペンタメチレンテトラミン、パラトルエンスルホニルヒドラジッド、あるいは、フロン、ジクロロエタン、ブタン、ペンタン等が塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体やスチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の殻内に充填されている膨張性熱可塑性樹脂粒子等が挙げられる。

[0049] 本発明のアクリル系硬化性組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にアクリル樹脂硬化物とすることができる。例えば本発明のエポキシアクリレート又はエポキシアクリレート組成物、重合開始剤、必要により熱又は光による重合性モノマー及びその他の添加剤とを、必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に混合してアクリル樹脂組成物を得て、そのアクリル樹脂組成物を溶融後注型あるいは転写成

形機などを用いて成形し、さらに80～200℃に加熱することにより硬化物を得ることができる。

[0050] また、本発明のアクリル系硬化性組成物を溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形して硬化物を得ることなどもできる。例えば本発明のエポキシアクリレート又はエポキシアクリレート組成物、重合開始剤及びその他の添加剤などを均一になるまで加熱、攪拌し、これをガラスクロスに含浸させ加熱半乾燥して溶剤分を飛ばしたプリプレグを、必要枚数重ねて80～200℃で1時間以上加熱プレスすることによりガラスクロス積層板を作製することができる。

[0051] この際用いる希釈用溶剤の具体例としては、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ等が好ましく、その使用量は、アクリル系硬化性組成物と該希釈用溶剤の合計重量に対し、10～70重量%、好ましくは、15～65重量%である。

[0052] こうして得られる硬化物は高い耐熱性、靱性、耐薬品性及び硬度を有しているため、本発明のアクリル樹脂硬化物は、光学樹脂等広範な分野で用いることができる。具体的にはソルダーレジスト用樹脂又は、無電解メッキレジスト用樹脂、ハードコート材料、UV硬化塗料、ガラス代替材料、さらには液晶のカラーフィルター等の保護膜としても好適に使用される。特に、レンズ、プリズム、カラーフィルター、又はこれらの保護膜等の光学材料として優れる。

実施例

[0053] 次に本発明の特徴を更に明確にするため実施例を挙げて具体的に説明する。なお、文中の「部」、「%」は全て重量基準を示すものである。

[0054] 実施例 1

冷却管、温度計、空気吹き込み管を取り付けた300mlのガラス製三口フラスコに、1, 2, 4-トリエポキシエチルシクロヘキサン10.51g (50mmol)、アクリル酸 18.01g (250mmol)、ベンジル

トリエチルアンモニウムクロリド 0.23 g (1 mmol)、ジブチルヒドロキシルエン 0.055 g (0.25 mmol)、トルエン 100 ml を入れ、空気を装入しながら、80℃で加熱攪拌し、24時間反応させた。反応後、室温まで冷却し、蒸留水 100 ml で3回洗浄した。トルエン層を分離し、トルエン留去後、酢酸エチル+ヘキサン (4 : 6) を展開液としたシリカゲルカラムにより精製した。無色透明で粘稠液体のトリエポキシアクリレートシクロヘキサン 13.00 g (収率 61%) を得た。このトリエポキシアクリレートシクロヘキサンは一般式 (1) において、a が 0 であり、X が H であり、n が 3 であるエポキシアクリレートを主成分とすることがGC分析で確認された。このトリエポキシアクリレートシクロヘキサンの¹H-NMRスペクトルを図1に示す。

[0055] 比較例 1

冷却管、温度計、空気吹き込み管を取り付けた 500 ml のガラス製三口フラスコに、スチレンオキサイド 50.00 g (416 mmol)、アクリル酸 29.98 g (416 mmol)、トリフェニルホスフィン 1.09 g (4.16 mmol)、4-ターシャリー・ブチルカテコール 0.346 g (2.08 mmol)、トルエン 100 ml を入れ、空気を装入しながら、60℃で加熱攪拌し、24時間反応させた。反応後、室温まで冷却し、蒸留水 100 ml で3回洗浄した。トルエン層を分離し、トルエン留去後、酢酸エチル+クロロホルム (2 : 8) を展開液としたシリカゲルカラムにより精製した。無色透明な液体のエポキシアクリレートベンゼン 54.37 g (収率 68%) を得た。

[0056] 実施例 2

実施例 1 で得たトリエポキシアクリレートシクロヘキサンの 100 重量部と、重合開始剤であるイルガキュア 184 [チバスペシャルティールケミカルズ株式会社製；商品名] 5 重量部とを、混練して、組成物を調製した。それをガラス板またはアルミ皿上に塗布し、離型 PET フィルムを被せ、高圧水銀灯を用いエネルギー線量が 600 mJ / cm² となるように紫外線照射する

ことにより、硬化させ、膜状の硬化物を得た。

次に、得られた硬化物を試料とし、その鉛筆硬度、ガラス転移点、および熱膨張係数 ($\alpha 1$) の分析を、下記の方法により行った。その結果を表 1 に示した。

[0057] (鉛筆硬度)

ガラス板上に $10 \sim 20 \mu\text{m}$ になるように硬化させた塗膜について、J I S K 5 6 0 0 に基づき加重 1 kg で測定を行い、傷の入らない最も硬い鉛筆の硬度で示した。

[0058] (ガラス転移点; T_g 、熱膨張係数; $\alpha 1$)

試料を長さ 20 mm 、幅 5 mm 、厚さ 0.1 mm に調整したものについて、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 熱機械的分析装置 (TMA / S S) により、窒素雰囲気下、昇温速度 $7^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で求めた。

[0059] (YI 値)

厚み $50 \mu\text{m}$ のフィルムを試料とし、J I S K 7 3 7 3 に準拠して評価した。

[0060] (全光線透過率; T_t)

厚み $50 \mu\text{m}$ のフィルムを試料とし、J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して評価した。

[0061] 比較例 2

比較例 1 で得たエポキシアクリレートベンゼンを実験例 2 と同様の条件で膜状の硬化物を得た。

次に、得られた硬化物の鉛筆硬度、ガラス転移点、および熱膨張係数 ($\alpha 1$) の分析を実施例 2 と同様の条件で行った。その結果を表 1 に示した。

[0062] [表 1]

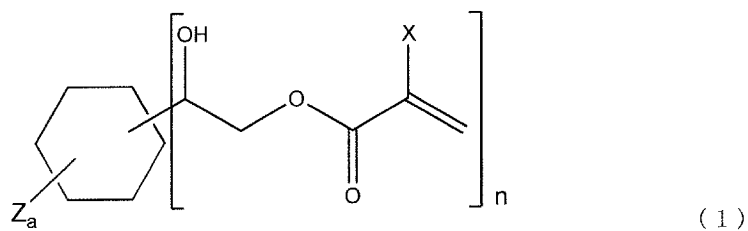
	鉛筆硬度	T_g ($^\circ\text{C}$)	$\alpha 1$ (ppm)	YI 値	T_t (%)
実施例 2	2 H	163°C	55	0.91	94
比較例 2	2 H	158°C	58	2.53	92

産業上の利用の可能性

[0063] 本発明のエポキシアクリレートは、従来のエポキシアクリレートと比較して、耐熱性、低熱膨張性、高屈折率、透明性、耐候性に優れ、ソルダーレジスト用樹脂又は、無電解メッキレジスト用樹脂、ハードコート材料、UV硬化塗料、ガラス代替材料、液晶のカラーフィルター等の光学樹脂に有用なエポキシアクリレート、アクリル系組成物及び硬化物を与えることができる。

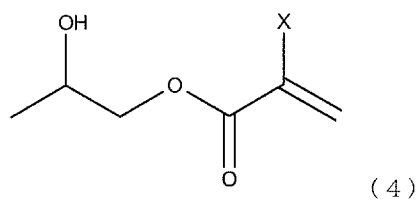
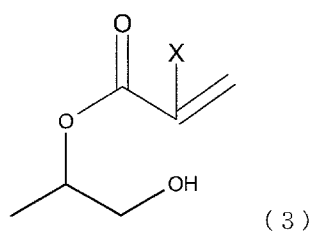
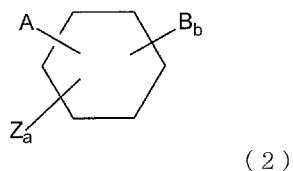
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるエポキシアクリレート。



（但し、Xは水素原子又はメチル基を表す。ZはC 1～C 6のアルキル基を表し、全てが同一でも異なってもよい。nは2～3の整数を示し、aは0～4の整数を示す。）

[請求項2] 一般式（１）で表されるエポキシアクリレートと、下記一般式（２）で表わされるエポキシアクリレートを副成分として含む請求項1に記載のエポキシアクリレート。



（但し、ZはC 1～C 6のアルキル基を表し、全てが同一でも異なっ

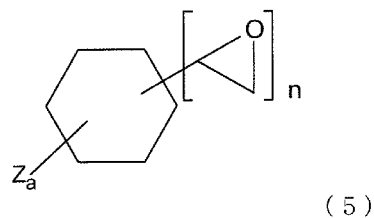
ていてもよい。Aは式（3）で表されるエステル結合含有基であり、Bは式（3）又は式（4）で表されるエステル結合含有基である。Xは水素原子又はメチル基を表す。aは0～4の整数を示し、bは1～2の整数を示す。）

[請求項3] 請求項1に記載のエポキシアクリレートと重合開始剤を含有することを特徴とするアクリル系硬化性組成物。

[請求項4] 請求項2に記載のエポキシアクリレートと重合開始剤を含有することを特徴とするアクリル系硬化性組成物。

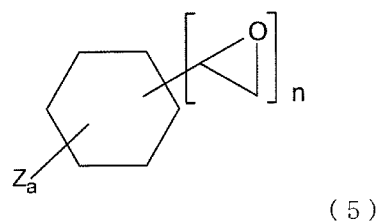
[請求項5] 請求項3又は4に記載のアクリル系硬化性組成物を成形硬化させることを特徴とするアクリル樹脂硬化物。

[請求項6] 下記一般式（5）で表されるエポキシシクロヘキサン化合物とアクリル酸又はメタクリル酸とを反応させることを特徴とする請求項1に記載のエポキシアクリレートの製造方法。



（但し、ZはC 1～C 6のアルキル基を表し、全てが同一でも異なってもよい。aは0～4の数を示す。nは2～3の数を示す。）

[請求項7] 下記一般式（5）で表されるエポキシシクロヘキサン化合物とアクリル酸又はメタクリル酸とを反応させることを特徴とする請求項2に記載のエポキシアクリレート製造方法。

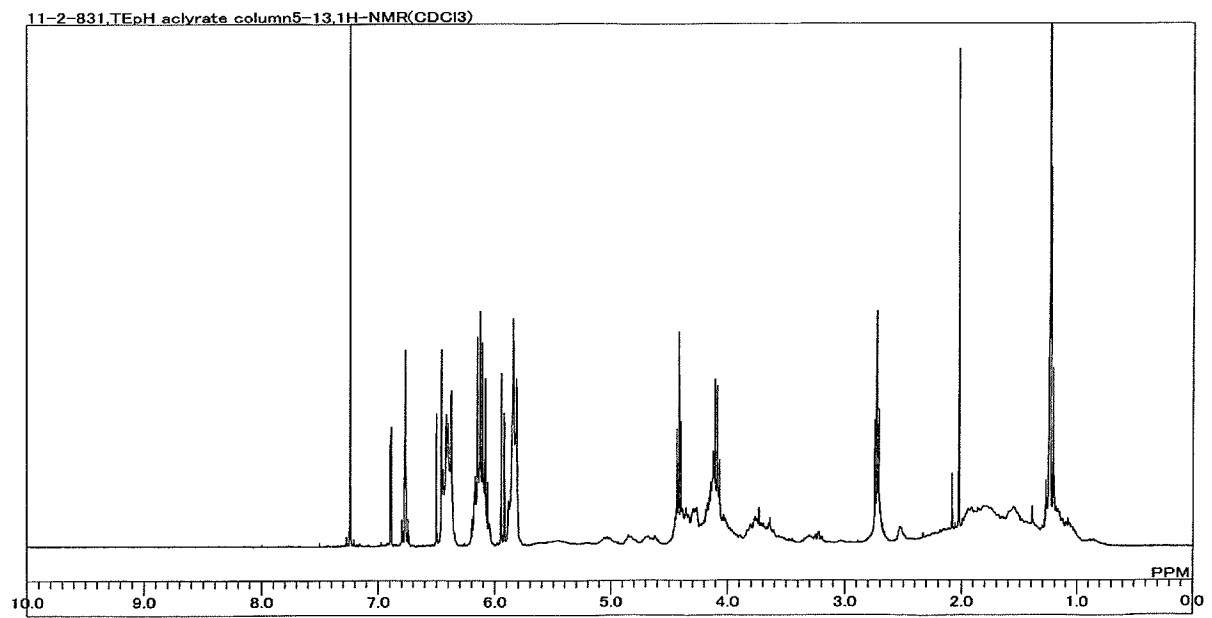


(但し、ZはC 1～C 6のアルキル基を表し、全てが同一でも異なっているてもよい。aは0～4の数を示す。nは2～3の数を示す。)

[請求項8] アクリル系硬化性組成物が光学材料用であることを特徴とする請求項3又は4に記載のアクリル系硬化性組成物。

[請求項9] 請求項5に記載のアクリル樹脂硬化物が光学材料用であることを特徴とするアクリル樹脂硬化物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/17(2006.01)i, C07C67/26(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/17, C07C67/26, C07C69/54, C08F299/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3251861 A (Werner Kirchhof and Kurt Kosswig), 17 May 1966 (17.05.1966), 1st paragraph, lines 16 to 19; claim 2 (Family: none)	1-9
A	GB 930431 A (J.A.KEMP & CO.), 18 September 1961 (18.09.1961), claim 3 & CH 394166 A	1-9
A	JP 44-19038 B1 (Bausch & Lomb Inc.), 18 August 1969 (18.08.1969), page 2, right column, lines 4 to 12; page 3, left column, lines 21 to 40 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 April, 2012 (04.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2011/114935 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims 1, 2 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/17(2006.01)i, C07C67/26(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/17, C07C67/26, C07C69/54, C08F299/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 3251861 A (Werner Kirchhof and Kurt Kosswig) 1966.05.17 第1段落第16-19行、請求項2 (ファミリーなし)	1-9
A	GB 930431 A (J. A. KEMP & CO.,) 1961.09.18 請求項3 & CH 394166 A	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 英司

4 J

4 7 7 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 44-19038 B1 (ボーシユ・アンド・ローム・インコーポレーテツ ド) 1969.08.18 第2頁右欄第4-12行、第3頁左欄第21-40行 (ファミリーなし)	1-9
PA	WO 2011/114935 A1 (新日鐵化学株式会社) 2011.09.22 請求項1、2 (ファミリーなし)	1-9