

(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
2016年1月7日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/002909 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/28 (2006.01) *C08F 220/28* (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01) *C09D 4/02* (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01) *C09D 11/101* (2014.01)
C08F 2/50 (2006.01) *C09J 4/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069207
- (22) 国際出願日: 2015年7月2日(02.07.2015)
- (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 2014-137107 2014年7月2日(02.07.2014) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横堀 海(YOKOBORI, Umi); 〒9503112 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 Niigata (JP). 池野健人(IKENO, Taketo); 〒9503112 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 Niigata (JP). 佐藤 英之(SATO,

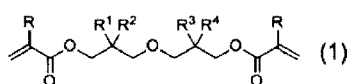
Hideyuki); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 Niigata (JP). 辻本 智雄(TSUJIMOTO, Tomoo); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 Niigata (JP).

- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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,

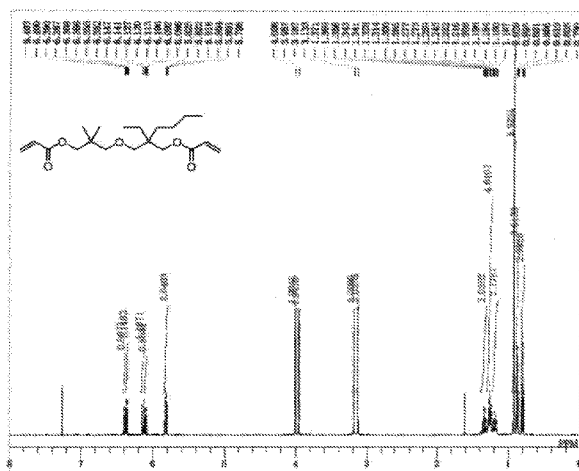
[続葉有]

(54) Title: DIACRYLATE COMPOUND, COMPOSITION THEREOF, AND CURED PRODUCT THEREOF

(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



[図1]



(57) Abstract: The present invention relates to a diacrylate compound represented by general formula (1), a composition thereof, and a cured product of the compound/composition. In the formula: R represents a hydrogen atom or a methyl group; and R¹, R², R³, and R⁴ each independently represent a C₁₋₆ linear or branched alkyl group, although R¹, R², R³, and R⁴ are not all methyl groups. The present invention provides: a novel diacrylate compound that can provide a cured product having an excellent balance of physical properties such as low curing shrinkage, softness, resistance to bending, and low curling properties, and that can be used as a photo- or thermal-radical polymerizable monomer; a composition of the compound; and a cured product of the compound/composition.

(57) 要約: 本発明は、一般式(1)で示される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。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。本発明は、低硬化収縮率、柔軟性、耐屈曲性および低カーラ性などの優れた物性バランスを持つ硬化物を与え、光もしくは熱ラジカル重合性モノマーとして用いることができる新規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を提供する。



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

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

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む組成物およびそれらの硬化物に関する。

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。

[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-ヘキサン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-ヘキサンジオールジメタクリレート等は硬化収縮率が大きいため、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）。

[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った問題点がある（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

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] 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。

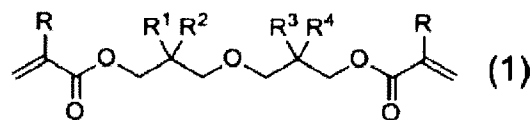
課題を解決するための手段

[0010] 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。

[0011] [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。

[2]

上記式（１）において、 R^1 および R^2 におけるアルキル基の組み合わせと 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〔１〕に記載のジアクリレート化合物。

〔３〕

上記式（１）において、 R^1 及び R^2 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。

〔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。

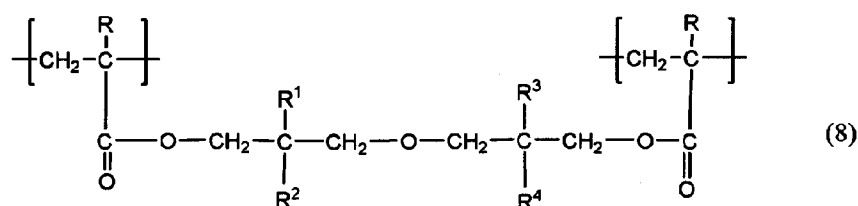
〔８〕

〔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〕

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〕



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。

[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[9]に記載の硬化物。

[11]

[4]～[7]のいずれかに記載の組成物を含有する接着剤。

[12]

[4]～[7]のいずれかに記載の組成物を含有するインキ。

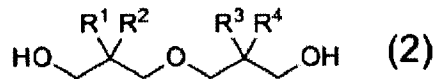
[13]

[4]～[7]のいずれかに記載の組成物を含有する塗料。

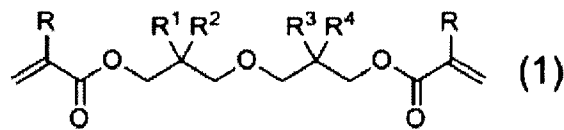
[14]

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]

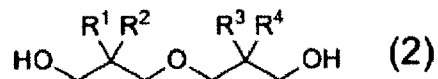


式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がすべてメチル基の場合を除く。 R は水素原子またはメチル基を表す。

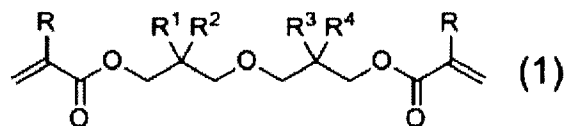
[15]

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]



[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。

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(NBDA)の¹H-NMR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¹³C-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(NMDA)の¹H-NMR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¹³C-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(NBDM)の¹H-NMR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¹³C-NMRチャート

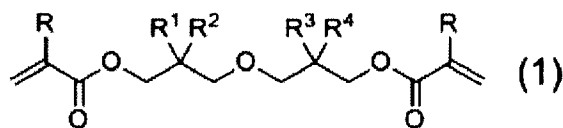
発明を実施するための形態

[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]



式(1)においてRは水素原子またはメチル基を示し、R¹、R²、R³、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、R¹、R²、R³、R⁴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、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ことが好ましく、R¹及びR²が共にメチル基であることがより好ましく、R¹とR²が共にメチル基であり、R³とR⁴がメチル基とn-プロピル基の組み合わせ、あるいは、R¹とR²が共にメチル基であり、R³とR⁴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。

[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-ヘキサジオールジアクリレートおよび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

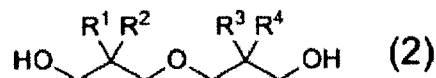
るジアクリレート化合物は、ジネオペンチルグリコールジアクリレートおよびジネオペンチルグリコールジメタクリレートと比較して、長鎖の分岐鎖構造を有する。そのため、式(1)で示されるジアクリレート化合物は、従来公知のジアクリレート化合物と比べて、硬化収縮率が小さく耐屈曲性や低カール性に優れた特性を持つと考えられる。

[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。

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。

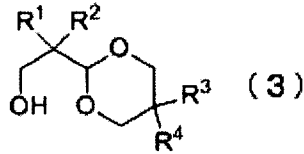
[0018] [化8]



式(2)において、R¹、R²、R³、R⁴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。

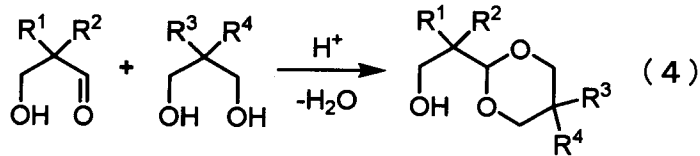
[化9]



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て使用してもよい。

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、ジシクロペンテニルアクリレート、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、ジシクロペンテ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

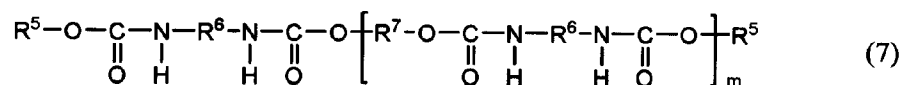
チルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラメタクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。

[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、 R^6 はポリイソシアネートの残基、 R^7 はポリオール
の残基、 m は1～20の整数である。複数の R^5 、 R^6 、および R^7 は、それぞれ
同一でも異なってもよい。

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。

[0033] 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。

[0034] 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。

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。

[0035] 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； α 、 α 、 α' 、 α' -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。

[0036] 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、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、1,12-ドデカンジオール

、1, 18-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。

[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サイ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。

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

組み合わせて用いてもよい。

[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。

[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て用いてもよい。

[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、他の重合性モノマーおよび重合性オリゴマーの合計量100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、1～8質量部がより好ましく、2～6質量%が更に好ましい。

[0041] 上記組成物には所望の物性を与えるために必要に応じて各種添加剤を用いてもよい。例えば顔料、染料、消泡剤、タレ止め剤、付着向上剤、可塑剤、分散剤、表面平滑剤、粘度調節剤、帯電防止剤、離型剤、光拡散剤、および

抗酸化剤等が挙げられる。また、上記組成物には、ガラス繊維、炭素繊維および粘土化合物などの無機フィラーを添加することもできる。これらの添加剤は単独または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0042] また、上記組成物は無溶剤で用いることができるが、使用基材、塗工方法等に応じて有機溶剤を配合することもできる。有機溶剤としては特に限定されないが、例えばヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノン等が挙げられる。有機溶剤は単独または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

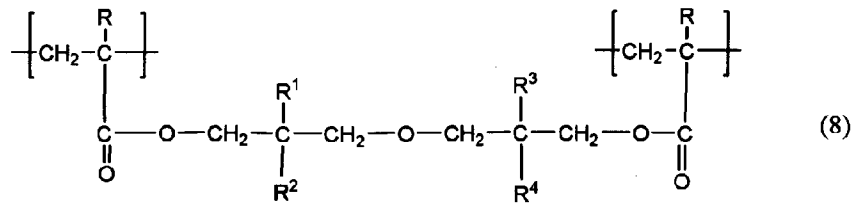
[0043] [硬化物]

本発明の硬化物は上記組成物を硬化して得られる。本発明の硬化物を得るためには、本発明の式(1)で示されるジアクリレート化合物に、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1つ以上を加えた組成物を調製し、光または熱ラジカル重合させる方法がある。

[0044] 本発明の硬化物は、式(1)で示されるジアクリレート化合物の単独重合体であってもよく、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および重合性オリゴマーから選ばれる少なくとも1つとの共重合体であってもよい。これらの中で、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、式(1)で示されるジアクリレート化合物に由来する構成単位と、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とを含有する共重合体が好ましい。

[0045] 本発明の硬化物は、下記一般式(8)で示される構成単位を含有する。式(8)で示される構成単位は、式(1)で示されるジアクリレート化合物に由来する構成単位である。

[化12]

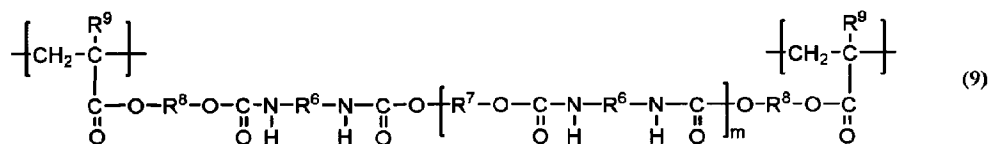


式(8)において、Rは水素原子またはメチル基を表す。R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、R¹、R²、R³、R⁴がすべてメチル基の場合を除く。上記アルキル基としては、式(1)において述べたものと同じである。

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ことが好ましく、R¹及びR²が共にメチル基であることがより好ましく、R¹とR²が共にメチル基であり、R³とR⁴がメチル基とn-プロピル基の組み合わせ、あるいは、R¹とR²が共にメチル基であり、R³とR⁴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、R⁶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いてもよい。

[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、 α 線、 β 線、 γ 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、超高压水銀ランプ、高压水銀ランプ、中压水銀ランプ、低压水銀ランプ、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1~15 Mrad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、50~2000 mJ/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1～100 μm 、より好ましくは3～70 μm である。

[0049] 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、スピンドコーター、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

[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 $^{\circ}\text{C}$ にて5分保持したのち10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて250 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温したのち15分間保持した。Injection温度は210 $^{\circ}\text{C}$ 、DetectorにはTCDを用い、250 $^{\circ}\text{C}$ で使用した。キャリアガスにはヘリウムを使用した。

生成物の同定は ^1H NMRおよび ^{13}C NMRスペクトルによってそれぞれ500MHz、125MHz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。

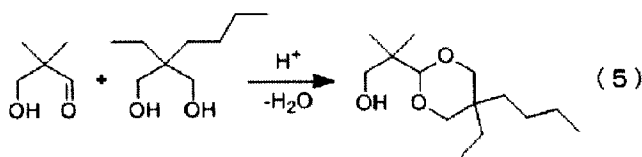
[0052] 合成例 1

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-オール合成

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。

[化14]



[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°C、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°C、3 時間の焼成処理を行った後、メノウ乳鉢で粉碎して粉末状酸化ジルコニウム（以下、「担体 A」と表記する。）を得た。担体 A の BET 比表面積（窒素吸着法により測定。）は 102.7 m^2/g であった。

[0055] 触媒調製

パラジウムを特定金属成分とする触媒を下記の方法で調製した。

50 g の担体 A に 0.66 質量% 塩化パラジウム-0.44 質量% 塩化ナ

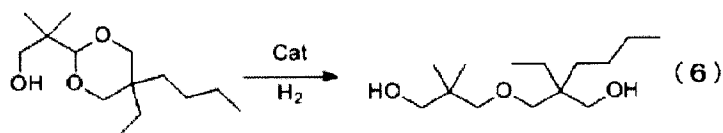
トリウム水溶液を添加し、担体上に金属成分を吸着させた。そこにホルムアルデヒド-水酸化ナトリウム水溶液を注加して吸着した金属成分を瞬時に還元した。その後、イオン交換水により触媒を洗浄し、乾燥することにより1.0質量%パラジウム担持酸化ジルコニウム触媒（以下、「触媒A」と表記する。）を調製した。

[0056] 合成例2

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-オールの合成

500 mLのSUS製反応器内に、触媒A 3.0 g、合成例1で得た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60.0 g、及び1,4-ジオキサン240 gを入れ、反応器内を窒素ガスで置換した。その後、反応器内に水素ガスを8.5 MPaまで充填し、反応温度である230℃へ昇温して13 MPaとした。反応圧が13 MPaで維持するように水素を充填しながら230℃で5時間反応させた。その後に冷却して反応器の内容物をろ過して触媒を分離した後に、減圧蒸留精製することにより、目的物を得た。上記反応における反応式を式(6)に示す。

[化15]



[0057] 実施例1

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) の合成

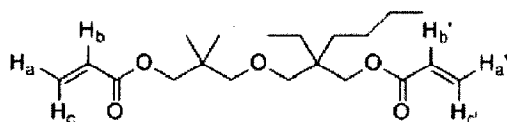
2-エチル-2-(3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロポキシメチル)-ヘキサン-1-オール (30.0 g、122 mmol)、アクリル酸メチル (42.2 g、487 mmol) ジメチル錫ジクロリド (268 mg

、1.2 mmol)、ナトリウムメトキシド(67 mg、1.2 mmol)、*p*-メトキシフェノール(91 mg、0.7 mmol)、ヒドロキノン(39 mg、0.4 mmol)を攪拌子、温度計、ビ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31時間加熱攪拌した。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、減圧下で未反応のアクリル酸メチルを留去して目的物を得た(収量37.3 g、純度94.0%、99 mmol、収率81%)。

[0058] (化合物NBDA)

実施例1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NBDAと称することがある。

[化16]



NBDA: 油状、無色。

¹H NMR δ 0.80 (t, -CH₃, 3H), 0.88 (t, -CH₃, 3H), 0.93 (s, -C(CH₃)₂, 6H) 1.17–1.36 (m, -(CH₂)₃CH₃ & -CH₂CH₃, 8H), 3.13 (s, -CH₂O-, 2H), 3.19 (s, -CH₂O-, 2H), 3.96 (s, -COOCH₂-, 2H), 4.01 (s, -COOCH₂, 2H), 5.81 (dd, H_{a'}, 1H), 5.81 (dd, H_a, 1H), 6.11 (dd, H_{b'}, 1H), 6.12 (dd, H_b, 1H), 6.37 (dd, H_{c'}, 1H), 6.38 (dd, H_c, 1H).

^{13}C NMR δ . 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 ($\times 2\text{C}$).

[0059] 皮膚一次刺激性 (P. I. I.) : 実施例1で合成したNBDA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。NBDA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

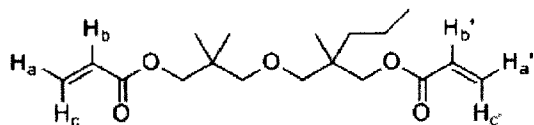
2-((3-(アクリロイルオキシ)-2,2-ジメチルプロポキシ)メチル)-2-メチルペンチル アクリレート (NMDA) の合成

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 (38.0g、174mmol)、アクリル酸メチル (63.9g、732mmol) ジメチル錫ジクロリド (1.2g、5.5mmol)、ナトリウムメトキシド (300mg、0.55mmol)、p-メトキシフェノール (189mg、1.5mmol) を攪拌子、温度計、ビ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°Cで加熱し、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時間加熱攪拌した。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51.5g、純度96.5%、152mmol、収率87%)。

[0061] (化合物NMDA)

実施例2で得られた物を ^1H NMRおよび ^{13}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。

^1H NMR δ 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}C NMR δ 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

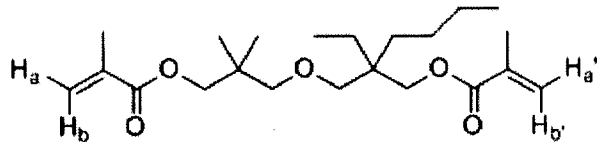
2-エチル-2-(3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロポキシメチル)-ヘキサノール (20.0g、81mmol)、メタクリル酸メチル (32.7g、324mmol) ジメチル錫ジクロリド (533mg、2.4mmol)、ナトリウムメトキシド (134mg、2.4mmol)、*p*-メトキシフェノール (66mg、0.5mmol)、ヒドロキノ

ン (28 mg、0.3 mmol) を攪拌子、温度計、ビ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°C 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 時間加熱攪拌した。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 ^1H NMR および ^{13}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。

^1H NMR δ 0.81 (t, $-\text{CH}_3$, 3H), 0.88 (t, $-\text{CH}_3$, 3H), 0.93 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.17–1.39 (m, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ & $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 8H), 1.94 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 3.14 (s, $-\text{CH}_2\text{O}-$, 2H), 3.19 (s, $-\text{CH}_2\text{O}-$, 2H), 3.93 (s, $-\text{COOCH}_2-$, 2H), 3.98 (s, $-\text{COOCH}_2$, 2H), 5.52–5.55 (m, H_a & $\text{H}_{a'}$, 2H), 6.07–6.09 (m, H_b & $\text{H}_{b'}$, 2H).

^{13}C NMR δ . 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 (x

2 C), 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(20.0g、81mmol)、メタクリル酸(17.8g、200mmol)、p-トルエンスルホン酸-水和物(750mg、4mmol)、p-メトキシフェノール(90mg、0.7mmol)、シクロヘキサン(25g)を攪拌子、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℃で加熱し、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時間加熱攪拌した。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30.5g、純度93.9%、72mmol、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 (dNDM) について同様にして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0.4mm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：0.4mm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。

[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、100 μ mPETフィルム、50mm \times 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) バ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50 μ m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100 μ mポリカーボネートフィルム上にモノマー組成物を膜厚50 μ m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と同様にして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

[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。

[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について同様にして組成物を硬化し、硬化物の物性測定をした。

[0079] 接着性：基板素材0.5mm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

。基盤目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）
 /100で評価結果を示す。

[0080] 実施例7

実施例1にて製造したNBDA 2.9g、ウレタンアクリレートオリゴマー2.9gを60℃水浴にて溶解させ、均一とした。HCPK 290mg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と同様にして組成物を硬化し、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3mm未満、カール性0.5mm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。

[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] 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。

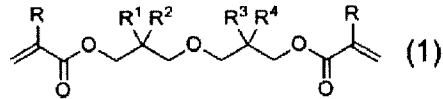
また該ジアクリレート化合物は種々の硬化性樹脂組成物としても利用することができ、低硬化収縮率、柔軟性、高耐屈曲性および低カール性等の諸物性で良好なバランスを示す硬化物を与える。

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。

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。

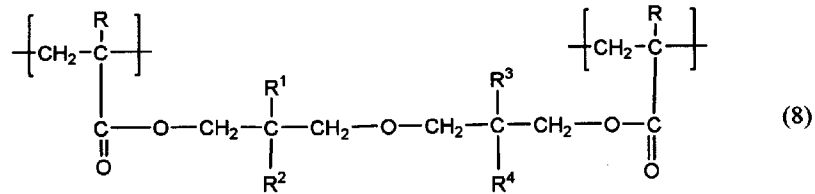
[請求項6] 光ラジカル重合開始剤を含有する請求項4に記載の組成物。

[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。

[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]



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。

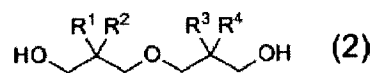
[請求項11] 請求項4～7のいずれかに記載の組成物を含有する接着剤。

[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。

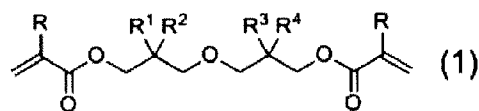
[請求項13] 請求項4～7のいずれかに記載の組成物を含有する塗料。

[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]

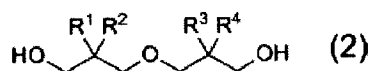


式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がすべてメチル基の場合を除く。 R は水素原子またはメチル基を表す。

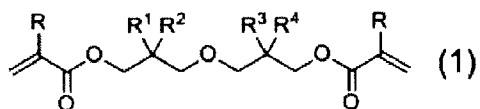
[請求項15]

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]

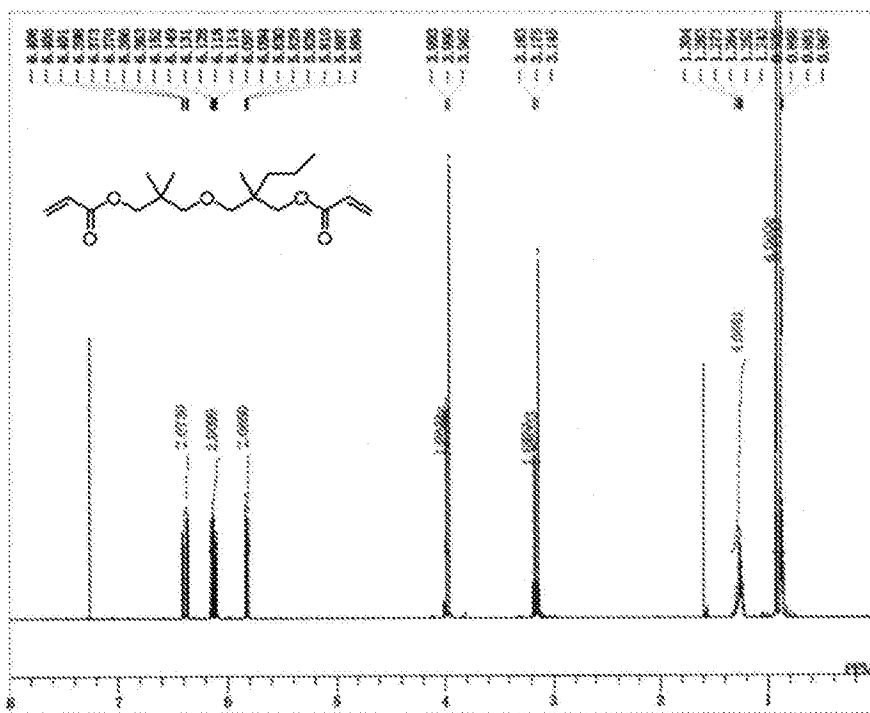


[化6]

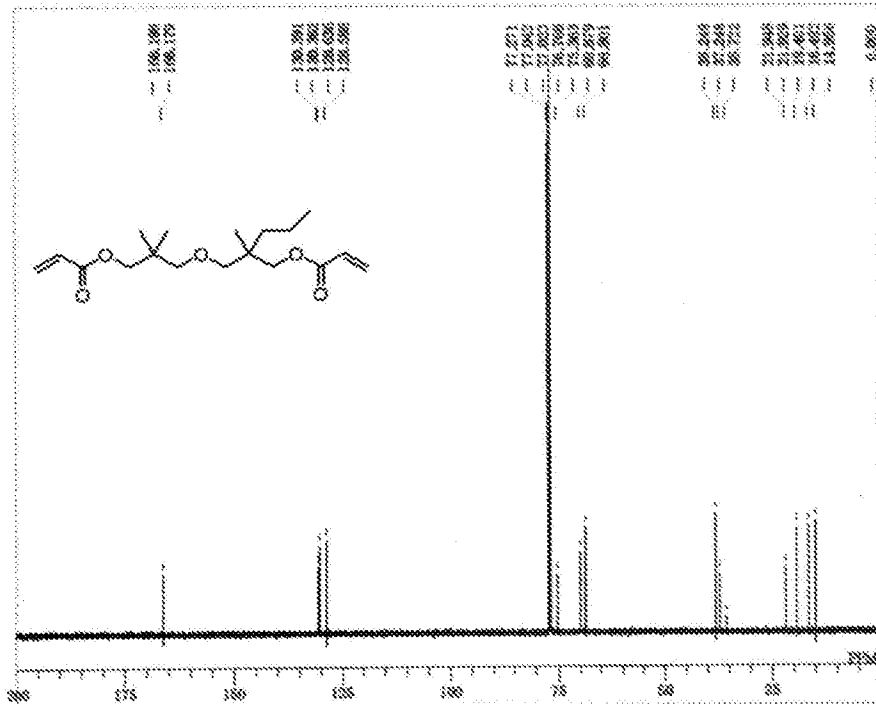


式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖または分岐したアルキル基を示す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がすべてメチル基の場合を除く。 R は水素原子またはメチル基を表す。

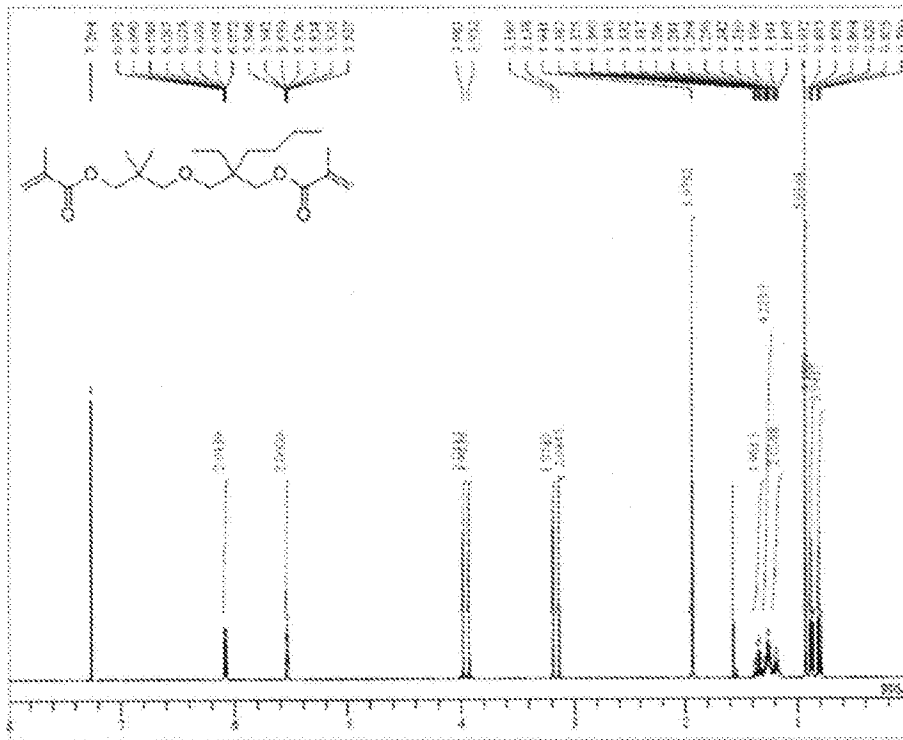
[図3]



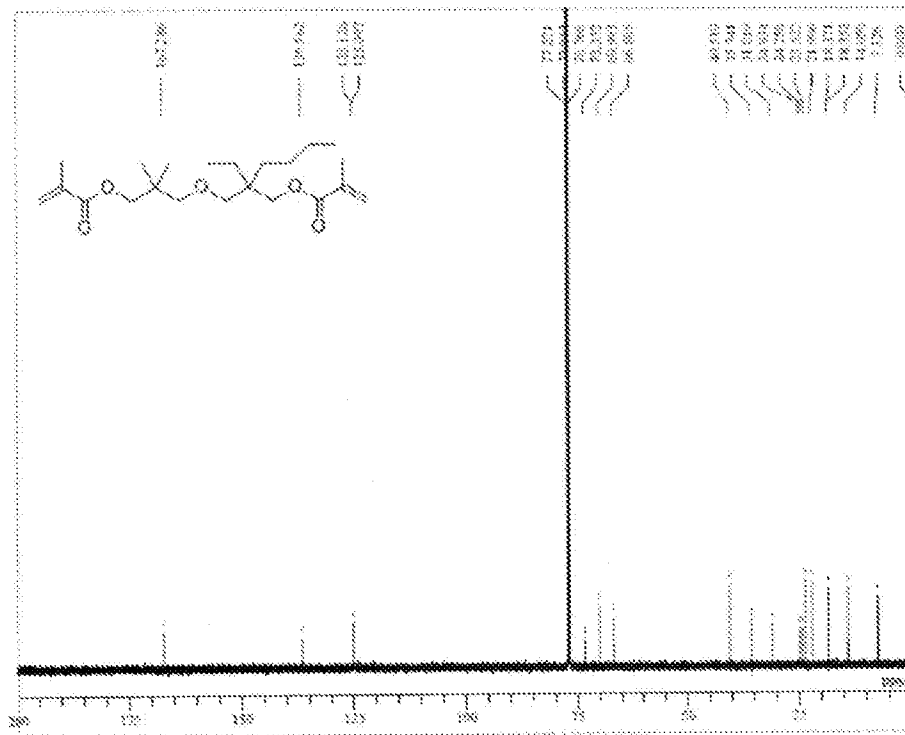
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F20/28(2006.01)i, C07C67/03(2006.01)i, C07C67/08(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/101(2014.01)i, C09J4/02(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) C08F20/28, C07C67/03, C07C67/08, C07C69/54, C08F2/50, C08F220/28, C09D4/02, C09D7/12, C09D11/101, C09J4/02 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/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 3287419 A (Eastman Kodak Co.), 22 November 1966 (22.11.1966), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 49-52283 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 21 May 1974 (21.05.1974), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 1-221348 A (BASF AG.), 04 September 1989 (04.09.1989), entire text & EP 317913 A2 & DE 3740037 A & ES 2053686 T & AT 84780 T	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 27 August 2015 (27.08.15)		Date of mailing of the international search report 08 September 2015 (08.09.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069207

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BELLO, Antonio et al., Thermotropic liquid crystal polyesters derived from 4,4'-biphenyldicarboxylic acid and oxyalkylenespacers, Macromolecular Symposia, 1994, 84, 297-306	1-15
A	JP 10-204137 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 04 August 1998 (04.08.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 2006-169374 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), entire text (Family: none)	1-15
A	US 2012/0203028 A1 (BROMINE COMPOUNDS LTD.), 09 August 2012 (09.08.2012), entire text & WO 2011/045780 A1 & EP 2488480 A1 & IL 201584 D	1-15
P,A	WO 2014/104341 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 03 July 2014 (03.07.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
P,A	JP 2015-30677 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 16 February 2015 (16.02.2015), entire text (Family: none)	1-15

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F20/28(2006.01)i, C07C67/03(2006.01)i, C07C67/08(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/101(2014.01)i, C09J4/02(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F20/28, C07C67/03, C07C67/08, C07C69/54, C08F2/50, C08F220/28, C09D4/02, C09D7/12, C09D11/101, C09J4/02</p>														
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年</p>														
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 3287419 A (Eastman Kodak Company) 1966. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 49-52283 A (東亜合成化学工業株式会社) 1974. 05. 21, 全文 (ファミリーなし)</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 1-221348 A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 1989. 09. 04, 全文 & EP 317913 A2 & DE 3740037 A & ES 2053686 T & AT 84780 T</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			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 3287419 A (Eastman Kodak Company) 1966. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-15	A	JP 49-52283 A (東亜合成化学工業株式会社) 1974. 05. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-15	A	JP 1-221348 A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 1989. 09. 04, 全文 & EP 317913 A2 & DE 3740037 A & ES 2053686 T & AT 84780 T	1-15
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 3287419 A (Eastman Kodak Company) 1966. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-15												
A	JP 49-52283 A (東亜合成化学工業株式会社) 1974. 05. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-15												
A	JP 1-221348 A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 1989. 09. 04, 全文 & EP 317913 A2 & DE 3740037 A & ES 2053686 T & AT 84780 T	1-15												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27. 08. 2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08. 09. 2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>藤井 勲</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<p>4 J 9 1 2 1</p>												

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	BELLO, Antonio et al., Thermotropic liquid crystal polyesters derived from 4,4'-biphenyldicarboxylic acid and oxyalkylenespacers, Macromolecular Symposia, 1994, 84, 297-306	1-15
A	JP 10-204137 A (日本ペイント株式会社) 1998.08.04, 全文全図 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2006-169374 A (株式会社日本触媒) 2006.06.29, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	US 2012/0203028 A1 (BROMINE COMPOUNDS LTD.) 2012.08.09, 全文 & WO 2011/045780 A1 & EP 2488480 A1 & IL 201584 D	1-15
P, A	WO 2014/104341 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2014.07.03, 全文全図 (ファミリーなし)	1-15
P, A	JP 2015-30677 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2015.02.16, 全文 (ファミリーなし)	1-15