

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-8902

(P2018-8902A)

(43) 公開日 平成30年1月18日 (2018.1.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 69/757 (2006.01)	C O 7 C 69/757 C S P C	4 H O O 6
C O 7 C 67/31 (2006.01)	C O 7 C 67/31	4 H O 3 9
C O 8 F 20/20 (2006.01)	C O 8 F 20/20	4 J O 3 6
C O 8 G 59/17 (2006.01)	C O 8 G 59/17	4 J 1 0 0
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 23 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-139657 (P2016-139657)
 (22) 出願日 平成28年7月14日 (2016.7.14)

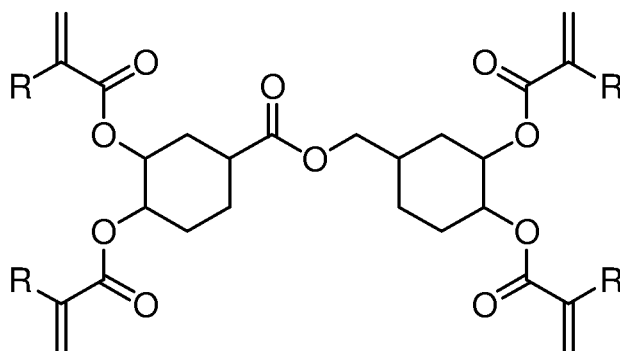
(71) 出願人 000180302
 四国化成工業株式会社
 香川県丸亀市土器町東八丁目537番地1
 (72) 発明者 熊野 岳
 香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1
 四国化成工業株式会社内
 Fターム (参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB49 AC48
 BA51 BA65 BB15 BJ20 KA31
 KC20 KE00 KF20
 4H039 CA66 CH70
 4J036 AA01 AJ01 AJ09 AJ12 CA22
 4J100 AL08Q AL67P BA03Q BA15P BC04P
 CA04 FA03 FA18 JA01

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリレート化合物、その合成方法および該 (メタ) アクリレート化合物の利用

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 4つの (メタ) アクリロイル基を有する化合物、該化合物の合成方法、該化合物を含有する樹脂組成物、および、その硬化物を提供する。

【解決手段】 化学式 (I) で示される (メタ) アクリレート化合物。前駆体 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボン酸 3', 4' - エポキシシクロヘキシルメチルと (メタ) アクリル酸無水物を反応させることにより合成される (メタ) アクリレート化合物。



(I)

(R は H 又はメチル基)

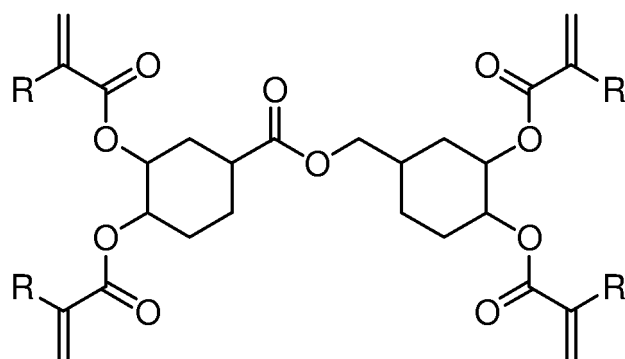
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式 (I) で示される (メタ) アクリレート化合物。

【化 1】



(I)

10

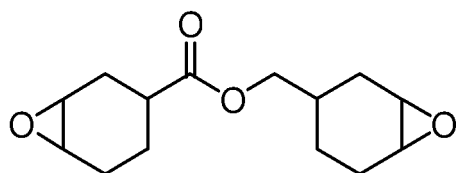
(式中、R は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子またはメチル基を表す。)

【請求項 2】

化学式 (II) で示されるエポキシ化合物と、化学式 (III) で示される (メタ) アクリル酸無水物を反応させることを特徴とする請求項 1 記載の (メタ) アクリレート化合物の合成方法。

20

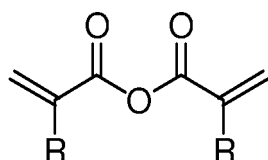
【化 2】



(II)

30

【化 3】



(III)

(式中、R は前記と同様である。)

【請求項 3】

請求項 1 記載の (メタ) アクリレート化合物を含有することを特徴とする樹脂組成物。

40

【請求項 4】

請求項 3 記載の樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な (メタ) アクリレート化合物、その合成方法、該 (メタ) アクリレート化合物を含有する樹脂組成物およびその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

50

アクリロイル基 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) またはメタクリロイル基 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) を有する(メタ)アクリレート化合物を重合させて得られるアクリル樹脂は、耐光性(耐候性)に優れているので、屋外で使用される建材をはじめ、発光素子やディスプレイ等のデバイスなど、光に暴露される物品の材料として、広く使用されている。

そして、アクリル樹脂の耐熱性を高めたり、所望の機械特性を発現させる為に、種々のタイプの(メタ)アクリレート化合物(多官能モノマーまたは多官能プレポリマー)が提案され、また採用されている。

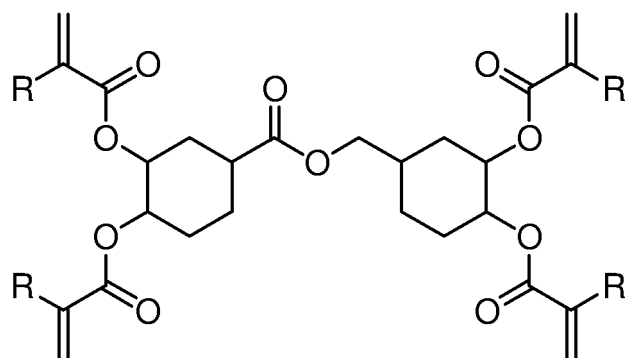
【0003】

多官能モノマーの代表的な例としては、化学式(IV)で示される、ペンタエリスリトール型の(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。しかしながら、この(メタ)アクリレート化合物のコア部の分子構造に由来する屈曲性の為、硬化物の機械的強度に難があった。また、この(メタ)アクリレート化合物を含有する樹脂組成物は、光硬化時の体積収縮が大きく、適用し得る用途が限定されると云う問題もあった。

10

【0004】

【化1】



(I)

20

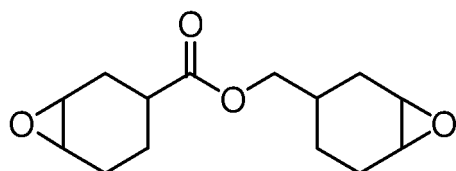
【0005】

一方、化学式(V)で示される、イソシアヌル酸骨格を有する(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。しかしながら、このイソシアヌレート型の(メタ)アクリレート化合物は、コア部のイソシアヌル酸骨格に由来する剛直な分子構造を有するので、硬化時の体積収縮が小さいという特徴を有するものの、アクリロイル基またはメタクリロイル基の数が3つにとどまり、且つ、アクリロイル基間またはメタクリロイル基間の距離が長い為に、硬化物の機械的強度には、未だ改善の余地があった。

30

【0006】

【化2】



(II)

40

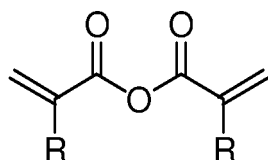
【0007】

また、本出願人は、化学式(VI)で示される、グリコールウリル骨格を有する(メタ)アクリレート化合物を提案した(特許文献1参照)。この(メタ)アクリレート化合物は、前記の化学式(IV)で示される(メタ)アクリレート化合物と同様に、官能基数が4つであるが、化学式(IV)で示される(メタ)アクリレート化合物の場合とは異なって、機械的強度に優れた硬化物を得ることができる。しかしながら、この(メタ)アクリレート化合物の製造プロセスが煩雑であると云う難点があった。

50

【 0 0 0 8 】

【 化 3 】



(Ⅲ)

(式中、 n は 0 または 1 を表し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を表し、 R^3 は水素原子またはメチル基を表す。)

10

【 0 0 0 9 】

続いて、本発明の(メタ)アクリレート化合物の合成方法に関連する従来技術について、文献を引用して以下に述べる。

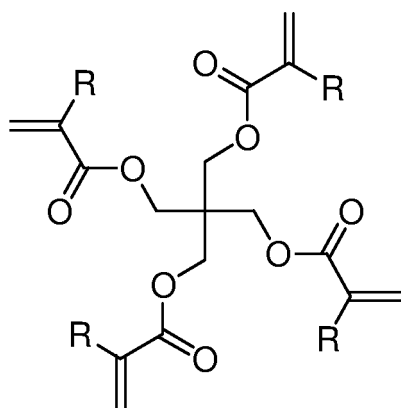
特許文献 2 には、常温硬化が可能な不飽和エポキシエステル樹脂組成物の製造方法に関する発明が記載されているが、この樹脂組成物の原料となるエステル化物が、ある種のエポキシ化合物と重合性不飽和一塩基酸との反応により得られる点が開示されている(反応スキーム(A)参照)。

また、この発明に用い得るエポキシ化合物として、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレートや、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートが例示されている。

20

【 0 0 1 0 】

【 化 4 】



(Ⅳ)

30

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は水素またはアルキル基を表す。)

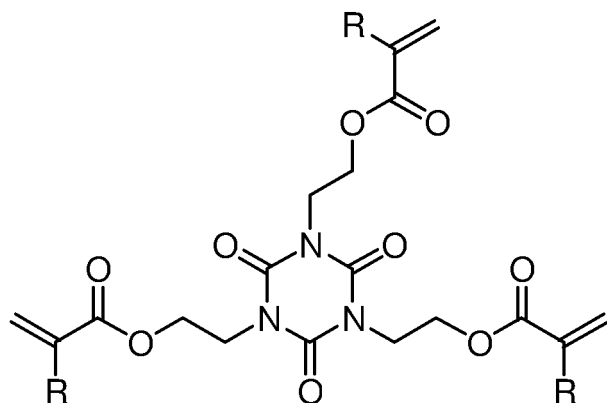
【 0 0 1 1 】

特許文献 3 には、グリセリルエーテルの製造法に関する発明が記載されているが、グリシジルエーテルと酸無水物とを、ルイス酸のような酸触媒あるいは 3 級アミンのような塩基触媒の存在下に反応させると、酸無水物がグリシジルエーテルのエポキシ結合に 1,2-付加して、 α -グリセロールジエステル化合物が得られる点が開示されている(反応スキーム(B)参照)。

40

【 0 0 1 2 】

【化 5】



(V)

10

(式中、Rは炭素数1～40の飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐鎖のアルキル基；飽和又は不飽和のシクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。R'は炭化水素基を表す。)

【0013】

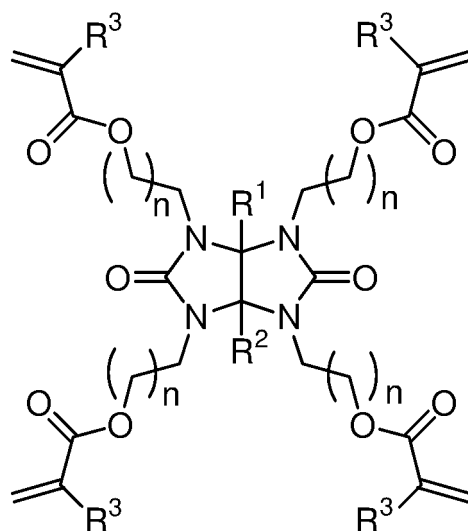
特許文献4～6には、変性エポキシ樹脂組成物、無機粒子を含有した液状エポキシ樹脂形成用製剤および高溶解性変性エポキシ樹脂組成物に関する発明が、各々記載されているが、トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート(トリグリシジルイソシアヌレートに相当)と酸無水物との反応物が記載され、この反応物が、トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートのグリシジル基に、化学式(VII)で示される酸無水物が1個付加した化合物、2個付加した化合物および3個付加した化合物の混合物と、未反応のトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを含む点が記載されている。

20

なお、グリシジル基に酸無水物が付加した態様は、化学式(VIII)で示される。

【0014】

【化 6】



(VI)

30

40

(式中、R¹及びR²は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、又はそれらのハロゲン化、アミノ化、若しくはニトロ化誘導体である。)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

50

【特許文献 1】特開 2 0 1 5 - 5 7 3 7 5 号公報

【特許文献 2】特公昭 4 4 - 3 1 4 7 2 号公報

【特許文献 3】特開昭 5 8 - 1 3 4 0 4 9 号公報

【特許文献 4】国際公開第 2 0 0 6 / 0 3 5 6 4 1 号パンフレット

【特許文献 5】国際公開第 2 0 0 9 / 0 0 8 5 0 9 号パンフレット

【特許文献 6】国際公開第 2 0 1 5 / 0 9 3 3 7 0 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 6】

本発明は、4つの(メタ)アクリロイル基を有する、新規な(メタ)アクリレート化合物を提供すると共に、該(メタ)アクリレート化合物の合成方法、該(メタ)アクリレート化合物を含有する樹脂組成物および、その硬化物を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 7】

本発明者は、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ある種のエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸無水物を反応させることにより、所期の目的を達成し得ることを認め、本発明を完成するに至ったものである。

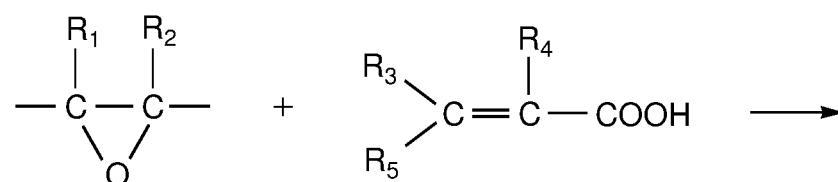
即ち、第1の発明は、化学式(Ⅰ)で示される(メタ)アクリレート化合物である。

【0 0 1 8】

【化 7】

20

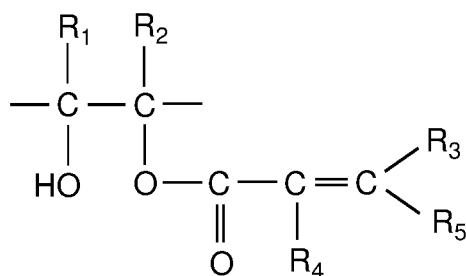
反応スキーム(A)



(エポキシ化合物)

(重合性不飽和一塩基酸)

30



(エステル化物)

40

(式中、Rは、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子またはメチル基を表す。)

【0 0 1 9】

第2の発明は、化学式(Ⅱ)で示されるエポキシ化合物と、化学式(Ⅲ)で示される(メタ)アクリル酸無水物を反応させることを特徴とする第1の発明の(メタ)アクリレ

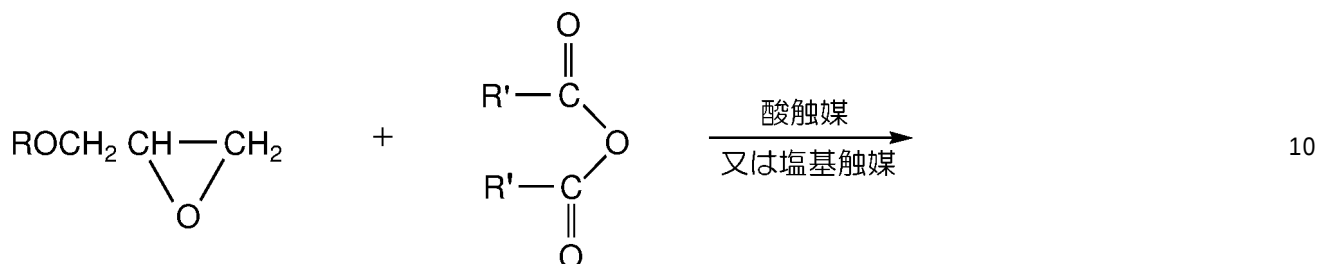
50

ート化合物の合成方法である。

【 0 0 2 0 】

【 化 8 】

反応スキーム (B)

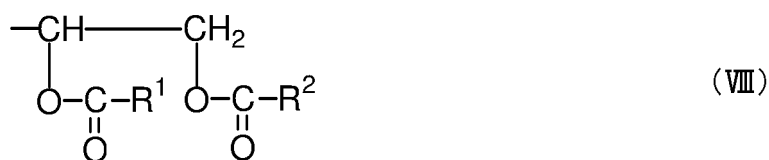


【 0 0 2 1 】

【 化 9 】



30



(式中、R は前記と同様である。)

【 0 0 2 2 】

第 3 の発明は、第 1 の発明の (メタ) アクリレート化合物を含有することを特徴とする樹脂組成物である。 40

第 4 の発明は、第 3 の発明の樹脂組成物を硬化して得られる硬化物である。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 3 】

本発明の (メタ) アクリレート化合物は、4 官能型であるので、光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂の原料や改質剤 (架橋剤) として使用することにより、従来の 2 官能型や 3 官能型の (メタ) アクリレート化合物を使用した場合に比べて、架橋密度のより高い重合物 (硬化物)、即ち、硬度、密着性、耐熱性や耐湿性等に優れた硬化物が得られることが期待される。

また、本発明の (メタ) アクリレート化合物は、合成に使用する原料が容易に入手でき

50

て、且つ、比較的穏和な反応条件および簡便な操作により、しかも、高収率にて合成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】実施例1において得られた無色液体のIRスペクトルチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本発明および本発明の説明においては、アクリル樹脂や、アクリル化合物、アクリレート化合物等の呼称に関し、通例に従って、例えば「アクリロイル」と「メタクリロイル」の両者を総称して「(メタ)アクリロイル」と云い、「アクリル」と「メタクリル」の両者を総称して「(メタ)アクリル」と云い、「アクリレート」と「メタクリレート」の両者を総称して「(メタ)アクリレート」と云うことがある。

10

また、アクリル化合物等に限らず、物質の名称の後ろに「化合物」や「類」を付けない場合であっても、通例に従って、「化合物」や「類」を付けた場合と同様の一般名を表すことがある。

【0026】

化学式(Ⅰ)で示される本発明の(メタ)アクリレート化合物は、化学式(Ⅱ)で示される3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートと、化学式(Ⅲ)で示される(メタ)アクリル酸無水物を反応させることにより合成することができる(反応スキーム(C)参照)。

20

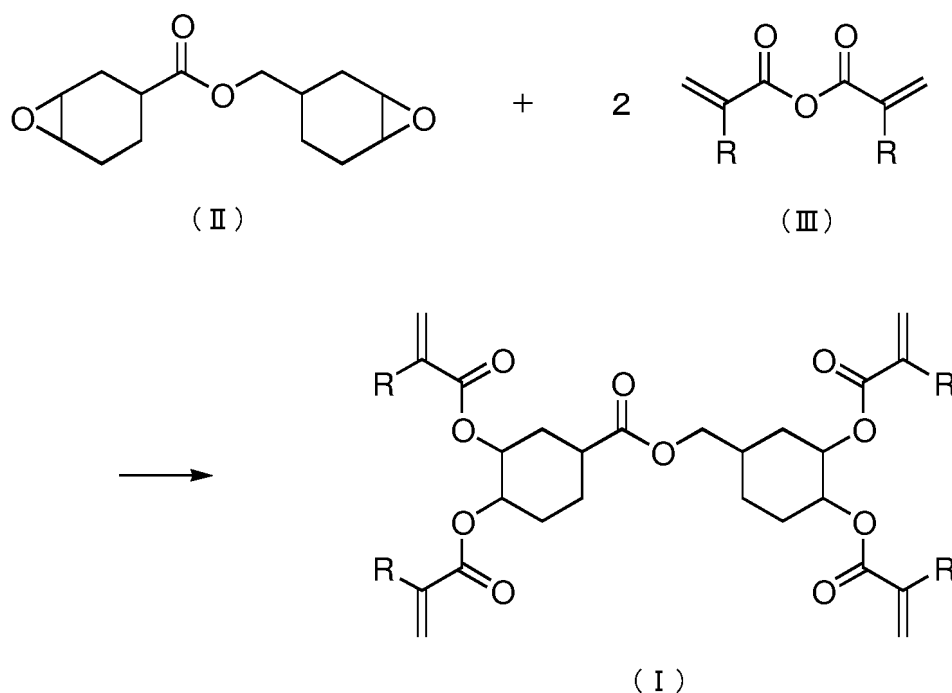
なお、化学式(Ⅰ)および化学式(Ⅲ)中に現れるR(置換基)は、前述のとおり、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子またはメチル基を表すが、好ましくは、互いに同一であって、水素原子またはメチル基を表す。

また、この反応の実施においては、反応を促進させる為の触媒(イ)と、副反応を抑制する為の重合禁止剤(ロ)を使用することが好ましい。また、必要により、反応溶媒(ハ)を適宜使用してもよい。

【0027】

【化 10】

反応スキーム (C)



10

20

(式中、Rは前記と同様である。)

【0028】

本発明の(メタ)アクリレート化合物の代表例としては、4つの置換基が共に水素原子またはメチル基である場合の、

3,4-ビス-アクリロイルオキシ-シクロヘキサンカルボン酸 3,4-ビス-アクリロイルオキシ-シクロヘキシルメチルエステルと、

3,4-ビス-(メタクリロイルオキシ)-シクロヘキサンカルボン酸 3,4-ビス-(メタクリロイルオキシ)-シクロヘキシルメチルエステルを挙げることができる。

【0029】

前記の(メタ)アクリル酸無水物は、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物と、アクリル酸メタクリル酸無水物を包含する。

なお、アクリル酸メタクリル酸無水物は、例えば、特開昭62-158237号公報に記載の方法に準拠して、アクリル酸とメタクリル酸を、無水酢酸と反応させることにより、アクリル酸無水物およびメタクリル酸無水物との混合物として合成される。そして、この混合物から、適宜の分離手段により、アクリル酸メタクリル酸無水物を取り出すことができる。

当該(メタ)アクリル酸無水物の使用量(仕込み量)は、3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの使用量(仕込み量)に対して、0.5~10.0倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

【0030】

前記の触媒(イ)としては、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、クラウンエーテル等が挙げられる。

第四級アンモニウム塩の例としては、テトラブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム、テトラデシルアンモニウム、ヘキサデシルトリ

30

40

50

エチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、オクチルトリエチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、フェニルトリメチルアンモニウムのハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）等の塩が挙げられる。

第四級ホスホニウム塩の例としては、テトラブチルホスホニウム、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラヘキシルホスホニウム、テトラデシルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリエチルオクタデシルホスホニウム、トリオクチルエチルホスホニウム、ヘキサデシルトリエチルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、メチルトリフェニルホスホニウムのハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）等の塩が挙げられる。

また、クラウンエーテルの例としては、15 - クラウン - 5、18 - クラウン - 6、21 - クラウン - 7、24 - クラウン - 8 等が挙げられる。

本発明の実施においては、触媒（イ）として、これらを組み合わせて使用してもよい。

触媒（イ）の使用量は、3'，4' - エポキシシクロヘキシルメチル 3，4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの使用量に対して、0.0001 ~ 10 倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

【0031】

前記の重合禁止剤（ロ）としては、例えば、ハイドロキノン、4 - メトキシフェノール、4 - メトキシ - 1 - ナフトール、4 - tert - ブチルカテコール、3，5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシトルエン、2，5 - ジ - tert - ブチルハイドロキノン、フェノチアジン、塩化銅、硫酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅等が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

重合禁止剤（ロ）の使用量は、3'，4' - エポキシシクロヘキシルメチル 3，4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの使用量に対して、0.0001 ~ 1.0 倍モルの範囲における適宜の割合とすることが好ましい。

【0032】

前記の反応溶媒（ハ）としては、反応を阻害しない限りにおいては特に限定されず、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の溶剤が挙げられ、必要により、これらを組み合わせて、その適宜量を使用することができる。

【0033】

本発明の（メタ）アクリレート化合物を合成する際の反応温度は、0 ~ 150 の範囲に設定することが好ましく、80 ~ 120 の範囲に設定することがより好ましい。また、反応時間は、設定した反応温度に応じて適宜設定されるが、1 ~ 48 時間の範囲に設定することが好ましい。

【0034】

この反応の終了後、得られた反応液（反応混合物）から、例えば、反応溶媒の留去による反応液の濃縮や溶媒抽出法等の手段によって、目的物である本発明の（メタ）アクリレート化合物を取り出すことができる。

更に、必要により、水等による洗浄や、活性炭処理、シリカゲルクロマトグラフィー等の手段を利用して精製することができる。

【0035】

本発明の（メタ）アクリレート化合物を重合させると硬化物（樹脂）が得られるが、この重合時に、本発明の（メタ）アクリレート化合物とは別に、他の硬化性化合物を共存させることにより、本発明の（メタ）アクリレート化合物と、当該他の硬化性化合物が共重合した硬化物（樹脂）を得ることができる。

なお、当該他の硬化性化合物は、重合性モノマーと、重合性モノマーが一部重合した構造を有する重合性オリゴマー（半硬化物）の両者を包含する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

この重合性モノマーとしては、例えば、

- (1) (メタ) アクリル酸アルキルエステル系モノマー、
- (2) 水酸基含有モノマー、
- (3) カルボキシル基含有モノマー、
- (4) アミノ基含有モノマー、
- (5) アセトアセチル基含有モノマー、
- (6) イソシアネート基含有モノマー、
- (7) グリシジル基含有モノマー、
- (8) 1 つの芳香環を含有するモノマー、
- (9) アルコキシ基およびオキシアルキレン基を含有するモノマー、
- (1 0) アルコキシアルキル (メタ) アクリルアミド系モノマー、
- (1 1) (メタ) アクリルアミド系モノマー、
- (1 2) 単官能性化合物、
- (1 3) 多官能性不飽和化合物等が挙げられる。

10

【 0 0 3 7 】

(1) (メタ) アクリル酸アルキルエステル系モノマーの例としては、

- メチル (メタ) アクリレート、
- エチル (メタ) アクリレート、
- n - ブチル (メタ) アクリレート、
- i s o - ブチル (メタ) アクリレート、
- t e r t - ブチル (メタ) アクリレート、
- n - プロピル (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、
- n - オクチル (メタ) アクリレート、
- イソデシル (メタ) アクリレート、
- ラウリル (メタ) アクリレート、
- セチル (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、
- イソボルニル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

20

30

【 0 0 3 8 】

(2) 水酸基含有モノマーの例としては

- 2 - ヒドロキシエチル (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、
- 5 - ヒドロキシペンチル (メタ) アクリレート、
- 6 - ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート、
- 8 - ヒドロキシオクチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；
- カプロラクトン変性 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等のカプロラクトン変性モノマー；
- ジエチレングリコール (メタ) アクリレート、
- ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート等のオキシアルキレン変性モノマー；
- その他、 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、
- N - メチロール (メタ) アクリルアミド、
- ヒドロキシエチルアクリルアミド等の 1 級水酸基含有モノマー；
- 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、
- 3 - クロロ 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等の 2 級水酸基含有モノマー；

40

50

2, 2 - ジメチル 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等の 3 級水酸基含有モノマー等が挙げられる。

【0039】

(3) カルボキシル基含有モノマーの例としては、
(メタ) アクリル酸、アクリル酸ダイマー、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、アクリルアミド N - グリコール酸、ケイ皮酸等が挙げられる。

【0040】

(4) アミノ基含有モノマーの例としては、
tert - ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、
エチルアミノエチル (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) アクリレート等が挙げられる。

10

【0041】

(5) アセトアセチル基含有モノマーの例としては、
2 - (アセトアセトキシ) エチル (メタ) アクリレート、
アリルアセトアセテート等が挙げられる。

【0042】

(6) イソシアネート基含有モノマーの例としては、
2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート、
2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートや
それらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

20

【0043】

(7) グリシジル基含有モノマーの例としては、
(メタ) アクリル酸グリシジル、
(メタ) アクリル酸アリルグリシジル等の他、
エチレングリコールジグリシジリエーテル - エポキシ (メタ) アクリレート、
プロピレングリコールジグリシジリエーテル - エポキシジ (メタ) アクリレート、
フェノールグリシジリエーテル - エポキシ (メタ) アクリレート、
レゾルシンジグリシジリエーテル - エポキシ (メタ) アクリレート、
ビスフェノール A ジグリシジリエーテル - エポキシジ (メタ) アクリレート、
ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィドジグリシジリエーテル - エポキシ (メタ) ア
クリレート、
フェノールノボラック型エポキシ樹脂 - (メタ) アクリレート、
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 - (メタ) アクリレート、
ビスフェノール (例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F) 型エポキシ樹脂 - (メ
タ) アクリレート、
ビスフェノール (例えば、3, 3', 5, 5' - テトラメチルビスフェノール) 型エポキシ樹
脂 - (メタ) アクリレート、
トリス (2, 3 - エポキシプロピル) イソシアヌレート - (メタ) アクリレート等のエポ
キシ化合物と (メタ) アクリル酸との反応生成物であるエポキシ (メタ) アクリレート類
、
4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートグリシジリエーテル等のグリシジル (メタ)
アクリレート類が挙げられる。

30

40

【0044】

(8) 1 つの芳香環を含有するモノマーの例としては、
フェニル (メタ) アクリレート、
ベンジル (メタ) アクリレート、
フェノキシエチル (メタ) アクリレート、
フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、

50

2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、
スチレン、
 α - メチルスチレン等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

(9) アルコキシ基およびオキシアルキレン基を含有するモノマーの例としては、

2 - メトキシエチル (メタ) アクリレート、
2 - エトキシエチル (メタ) アクリレート、
3 - メトキシブチル (メタ) アクリレート、
2 - ブトキシエチル (メタ) アクリレート、
2 - ブ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、
エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、
メトキシジプロピレングリコール (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、
オクトキシポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール - モノ (メタ) アクリレート、
ラウロキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、
ステアロキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

10

【 0 0 4 6 】

(1 0) アルコキシアルキル (メタ) アクリルアミド系モノマーの例としては、
メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、
エトキシメチル (メタ) アクリルアミド、
プロポキシメチル (メタ) アクリルアミド、
イソプロポキシメチル (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、
イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

20

【 0 0 4 7 】

(1 1) (メタ) アクリルアミド系モノマーの例としては、
(メタ) アクリロイルモルホリン、
ジメチル (メタ) アクリルアミド、
ジエチル (メタ) アクリルアミド、
(メタ) アクリルアミド N - メチロール (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

30

【 0 0 4 8 】

(1 2) 単官能性化合物の例としては、ビフェニル構造含有 (メタ) アクリレート系化合物が挙げられ、より具体的には、

o - ビフェニル (メタ) アクリレート、
m - ビフェニル (メタ) アクリレート、
p - ビフェニル (メタ) アクリレート等のビフェニル (メタ) アクリレート；
o - ビフェニルオキシメチル (メタ) アクリレート、
m - ビフェニルオキシメチル (メタ) アクリレート、
p - ビフェニルオキシメチル (メタ) アクリレート、
o - ビフェニルオキシエチル (メタ) アクリレート、
m - ビフェニルオキシエチル (メタ) アクリレート、
p - ビフェニルオキシエチル (メタ) アクリレート、
o - ビフェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、
m - ビフェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、
p - ビフェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート等のビフェニルオキシアルキル (メタ) アクリレート；
(o - ビフェニルオキシ) ジエチレングリコール (メタ) アクリレート、

40

50

(m - ビフェニルオキシ) ジエチレングリコール (メタ) アクリレート、
 (p - ビフェニルオキシ) ジエチレングリコール (メタ) アクリレート、
 (o - ビフェニルオキシ) ジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、
 (m - ビフェニルオキシ) ジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、
 (p - ビフェニルオキシ) ジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、
 (o - ビフェニルオキシ) ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、
 (m - ビフェニルオキシ) ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、
 (p - ビフェニルオキシ) ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、
 (o - ビフェニルオキシ) ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、
 (m - ビフェニルオキシ) ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、
 (p - ビフェニルオキシ) ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート等の
 ビフェニルオキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレートが挙げられる。

10

【 0 0 4 9 】

(1 3) 多官能性不飽和化合物の例としては、 2 官能モノマー、 3 官能以上のモノマー
 や、ウレタン (メタ) アクリレート類、前出のエポキシ (メタ) アクリレート類、ポリエ
 ステル (メタ) アクリレート類、ポリエーテル (メタ) アクリレート類等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

そして、 2 官能モノマーの具体例としては、

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、
 ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、
 ブチレングリコールジ (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、

20

エチレンオキサイド変性ビスフェノール A 型ジ (メタ) アクリレート、
 プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A 型ジ (メタ) アクリレート、

30

1 , 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、
 1 , 6 - ヘキサンジオールエチレンオキサイド変性ジ (メタ) アクリレート、
 グリセリンジ (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、
 エチレングリコールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、
 ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、
 フタル酸ジグリシジルエステルジ (メタ) アクリレート、
 ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、
 イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、

2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートジエステル等が挙げられる

40

【 0 0 5 1 】

また、 3 官能以上のモノマーの具体例としては、

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、
 ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、

50

トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、
グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、
トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート
イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、
エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、
エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、
エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、
エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、
コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0052】

10

前述の重合性モノマー以外にも、

ジビニルベンゼン、ピペリレン、イソブレン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、ク
ロロブレン、ブタジエン、メチルブタジエン、シクロペンタジエン、メチルペンタジエン
、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリ
ン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルキルビニルエーテル、ビニルトルエン、
ビニルピリジン、ビニルピロリドン、イタコン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキ
ルエステル、アリルアルコール、アクリルクロライド、メチルビニルケトン、N-アクリ
ルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロ
ライド、ジメチルアリルビニルケトン、2-クロルエチルビニルエーテル、トリアリルイ
ソシアヌレート、メチルジアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌ
レート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、テトラアリルグリコールウリルや、
N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、エチレングリコールジアリルカーボ
ネート、トリメリット酸トリアリルエステル、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート
、トリプロモベンジル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アク
リレート、含硫黄(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロキシプロピルトリス(メトキシ
)シラン等が挙げられる。

20

【0053】

本発明の樹脂組成物は、本発明の(メタ)アクリレート化合物を必須成分として含有し
、必要により、前述の硬化性化合物を含有する。

この硬化性化合物としては、前述の重合性モノマーと重合性オリゴマーを組み合わせ
て使用してよく、重合性モノマーとしては、先に例示した重合性モノマーを組み合わせ
て使用してよく(種類の異なる重合性モノマーを組み合わせ使用してよく)、重合性オリ
ゴマーについても、種類の異なる重合性オリゴマーを組み合わせ使用してよい。

30

本発明の樹脂組成物における、本発明の(メタ)アクリレート化合物と硬化性化合物
の各々の含有量の比率(割合)については、硬化性化合物の含有量が、本発明の(メタ)
アクリレート化合物の含有量に対して、0~1000倍量(重量比)の範囲における適宜
の割合とすることが好ましく、0.01~100倍量(重量比)の範囲における適宜の割
合とすることがより好ましい。

【0054】

本発明の樹脂組成物を重合(硬化)させる方法として、光硬化および熱硬化させる方法
が挙げられる。

40

光硬化させる方法として、活性エネルギー線を照射する方法、好ましくは光重合開始剤
を併用する方法が挙げられる。活性エネルギー線は、光、放射線、電磁波や電子線等を包
含するが、代表的には、光、特に紫外線を表すものとする。

光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、光アニオン重合開始
剤から選択することができ、それらを樹脂組成物中に含有させればよい。なお、光硬化に
おいては、生産効率や硬化物の特性を高める為に、熱重合(熱硬化)の手段を併用しても
よい。

【0055】

光ラジカル重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば特に制限無く使用可能

50

であり、例えば、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 - メチル - 1 - { 4 - (メチルチオ)フェニル } - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン等のアセトフェノン類；
ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン類；
ベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；
イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン等のチオキサントン類や、その他、メチルフェニルグリオキシレート等が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

なお、光ラジカル重合開始剤には、必要により、4 - ジメチルアミノ安息香酸等の安息香酸類や3級アミン類等の公知の光重合促進剤を併用することができる。

【0056】

光カチオン重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば特に制限無く使用可能であり、オニウム塩類や有機金属錯体類等を例示することができる。

オニウム塩類としては、例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩が挙げられ、有機金属錯体類としては、例えば、鉄 - アレン錯体、チタノセン錯体、アリアルシラノール - アルミニウム錯体等が挙げられる。

光カチオン重合開始剤として市販されている工業薬品の例としては、ADEKA社製の「オプトマーSP - 150（商品名）」、同「オプトマーSP - 170（商品名）」や、ゼネラルエレクトロニクス社製の「UVE - 1014（商品名）」、サートマー社製の「CD - 1012（商品名）」、サンアプロ社製の「CPI - 100P（商品名）」等が挙げられる。

光カチオン重合開始剤の対アニオンとしては、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 PF_6^- 等が挙げられる。

【0057】

光アニオン重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば特に制限無く使用可能であり、オニウム塩類、カーバメート類等を例示することができる。

オニウム塩類としては、例えば、1, 2 - ジイソプロピル - 3 - (ビス(ジメチルアミノ)メチレン)グアニジウム 2 - (3 - ベンゾイルフェニル)プロピオネート、1, 2 - ジシクロヘキシル - 4, 4, 5, 5 - テトラメチルピグアニジウム n - ブチルトリフェニルボレート等が挙げられ、
カーバメート類としては、例えば、2 - ニトロフェニルメチルピペリジン - 1 - カルボキシレート、1 - (アントラキノン - 2 - イル)エチルイミダゾールカルボキシレート、1 - (3 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロペノイル)ピペリジン、9 - アントラニルメチルジエチルカーバメート等が挙げられる。

【0058】

また、本発明の樹脂組成物を光硬化させる際には、例えば、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、ベンゾフラビン等の増感剤を使用することができる。

【0059】

本発明の樹脂組成物における光重合開始剤の含有量は、0.001 ~ 20重量%の割合であることが好ましく、0.01 ~ 10重量%の割合であることがより好ましい。

【0060】

一方、本発明の樹脂組成物を熱硬化させる方法として、熱重合開始剤を併用する方法が挙げられる。熱重合開始剤は、熱ラジカル重合開始剤、熱カチオン重合開始剤、熱アニオン重合開始剤から選択することができ、それらを樹脂組成物中に含有させればよい。

【0061】

熱ラジカル重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば特に制限無く使用可能であり、例えば、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ベンゾイルペルオキシド、tert - ブチルペルオキシイソブチレート等の過酸化物、アゾビスイソブチルニトリル

10

20

30

40

50

等のアゾ系化合物が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

【0062】

熱カチオン重合開始剤としては、一般に使用されるものであれば特に制限無く使用可能であり、例えば、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩等の各種オニウム塩類や、有機金属錯体類等が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

工業薬品として市販されているオニウム塩類の例としては、ADEKA社製の「アデカオプトンCP-66（商品名）」、同「アデカオプトンCP-77（商品名）」、三新化学工業社製の「サンエイドSI-60L（商品名）」、同「サンエイドSI-80L（商品名）」、同「サンエイドSI-100L（商品名）」や、日本曹達社製の「CIシリーズ（商品名）」等が挙げられる。

また、有機金属錯体類としては、アルコキシシラン-アルミニウム錯体等が挙げられる。

【0063】

熱アニオン重合開始剤としては、一般に使用される熱アニオン重合開始剤であれば特に制限無く使用可能であり、例えば、エポキシ硬化剤として知られるアミン類、チオール類、イミダゾール類等が挙げられ、これらを組み合わせて使用してもよい。

アミン類としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、1,3,4,6-テトラキス(3-アミノプロピル)グリコールウリル等が挙げられ、

チオール類としては、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス(2-メルカプトエチル)イソシアヌレート、1,3,4,6-テトラキス(2-メルカプトエチル)グリコールウリル等が挙げられ、

イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等が挙げられる。

【0064】

本発明の樹脂組成物中における熱重合開始剤の含有量は、0.001~20重量%の割合であることが好ましく、0.01~10重量%の割合であることがより好ましい。

【0065】

本発明の樹脂組成物は、更に、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、顔料(チタン白、シアニンプール、ウォッチングレッド、ベンガラ、カーボンブラック、アニリンブラック、マンガンブルー、鉄黒、ウルトラマリンプール、ハンザレッド、クロームイエロー、クロームグリーン等)、

無機充填剤(炭酸カルシウム、カオリン、クレー、タルク、マイカ、硫酸バリウム、リトポン、石コウ、ステアリン酸亜鉛、パーライト、石英、石英ガラス、溶融シリカ、球状シリカ等のシリカ粉等、球状アルミナ、破碎アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化チタン等の酸化物類、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物類、炭化ケイ素等の炭化物類、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物類、銅、銀、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属類や合金類、ダイヤモンド、カーボン等の炭素系材料等)、

熱可塑性樹脂及び又は熱硬化性樹脂(高密度、中密度、低密度の各種ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン等の単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ナイロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノール樹脂(フェノール化合物)、エポキシ樹脂(エポキシ化合物)、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリルゴム、ウレタンゴムなどの各種エラストマー樹脂、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン系グラフト共重合体やアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系グラフト共重合体などのグラフト共重合体等。但し、前述の硬化性化合物を除く)、

補強剤(ガラス繊維、炭素繊維等)、

垂れ止め剤(水添ヒマシ油、微粒子無水珪酸等)、

10

20

30

40

50

艶消し剤（微粉シリカ、パラフィンワックス等）、
研削剤（ステアリン酸亜鉛等）、
内部離型剤（ステアリン酸等の脂肪酸、ステアリン酸カルシウムの脂肪酸金属塩、ステアリン酸アמיד等の脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス等）、
界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、粘度調整用希釈剤（有機溶剤）、カップリング剤、香料、難燃化剤などの添加剤（改質剤）を、必要により、0.01～50重量%の割合で含有してもよい。

【0066】

本発明の樹脂組成物の調製方法に特に制限はなく、例えば、本発明の（メタ）アクリレート化合物と、前述の硬化性化合物と、光重合開始剤及び又は熱重合開始剤と、添加剤を混合し、あるいは、粘度調整用希釈剤（有機溶剤）に、本発明の（メタ）アクリレート化合物を溶解または分散させた溶液と、以下同様に、硬化性化合物と、光重合開始剤及び又は熱重合開始剤と、添加剤を混合することにより調製することができる。混合の手段としては、公知の方法を採用することができる。

10

【0067】

本発明の樹脂組成物は、光照射及び又は加熱により重合（硬化）し、高い架橋密度と十分な硬度を有し、且つ、透明性、密着性や耐湿性に優れた硬化物（樹脂）を与えることが期待される。

【0068】

本発明の樹脂組成物は、その用途に特に制限はなく、材質が樹脂であってよい様々な分野の製品（部品・部材）に適用可能であり、電気・電子、光学、建築、土木、自動車・航空機、医療の分野や、その他、日用・雑貨品等の材料の原料として使用し得る。

20

【0069】

例えば、電気・電子分野における部品・部材や材料の例としては、樹脂付銅箔、プリブレグ、銅張積層板、プリント配線板や、ソルダーレジストインク、層間絶縁材、接着剤、シール材、封止材、絶縁性の材料、熱伝導性の材料、ホットメルト用材料、塗料、ポッティング剤等が挙げられるが、より具体的には、層間絶縁膜、配線被覆膜等のプリント配線板や電子部品の封止材料、層形成材料；

カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ用フィルム、レジスト材料、配向膜等の表示装置の形成材料；

レジスト材料、バッファコート膜等の半導体装置の形成材料；

ホログラム、光導波路、光回路、光回路部品、反射防止膜等の光学部品の形成材料が挙げられる。

30

また、半導体実装用のリジッド配線板やフレキシブルプリント配線板の形成材料、半導体実装用装着材料、フレキシブルプリント配線板用接着剤、半導体用封止材、太陽電池用封止材、半導体用絶縁膜、フレキシブルプリント回路保護用カバーレイフィルム、配線被覆用コーティング剤等が挙げられる。

【0070】

光学分野における材料の例としては、光ファイバー用コア材、クラッド材、レンズ、レンズの耐摩耗性コーティング剤等が挙げられる。

40

【0071】

建築分野における材料の例としては、各種金属パネル・サイディングボード等の外装材の目地用シール材、コーティング材、プライマー；外装材・下地材・天井材と内装材の間に使用するシール材、接着剤、注入材、制振材、防音材、電磁波遮蔽用導電性材料、パテ材；外壁材・下地材へのタイル・石材接着用の接着剤；各種床への木質フローリング材・高分子材料系床シート・床タイル接着用の接着剤、粘着剤；各種外装材・内装材のクラック補修用注入材等が挙げられる。

【0072】

土木分野における材料の例としては、道路・橋梁・トンネル・防波堤などの各種コンク

50

リート製品の目地用シール材、コーティング材、プライマー、塗料、パテ材、注入材、吹付材、型取材等が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

自動車・航空機分野における材料の例としては、構造材、ボディーや部品の接着剤、シール材、コーティング材、緩衝材、制振材、防音材、吹付材；自動車内装用の接着剤、粘着剤、コーティング材、発泡材；鋼板継ぎ目用のシール材、接着剤、コーティング材等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

医療分野における材料の例としては、人工骨、歯科印象材、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材等が挙げられる。

10

【 実施例 】

【 0 0 7 5 】

以下、実施例および比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、参考例、実施例および比較例において使用した主原料は、以下のとおりである。

【 0 0 7 6 】

[主原料]

・ 3' , 4' - エポキシシクロヘキシルメチル 3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート：ダイセル社製、「セロキサイド 2 0 2 1 P (商品名)」、化学式 (II) 参照
・ メタクリル酸無水物：アルドリッチ社製、2つの R がメチル基である場合の化学式 (II I) 参照

20

・ モノベンジルトリメチルアンモニウムクロライド：和光純薬工業社製

・ 4 - メトキシフェノール：同上

・ 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート：同上

・ 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン：同上

・ ペンタエリスリトールテトラアクリレート：東京化成社製、R が水素原子である場合の化学式 (IV) 参照

・ トリス (2 - アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート：同上、R が水素原子である場合の化学式 (V) 参照

・ 3' , 4' - エポキシシクロヘキシルメチル 3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートとアクリル酸の反応物：前述の特許文献 2 に記載の方法 (実施例 2) に準拠して合成した。

30

【 0 0 7 7 】

実施例および比較例において採用した評価試験は、以下のとおりである。

[硬化性試験]

無色透明のポリカーボネート板の表面に、バーコーター (1 2 μ m 用) を使用して、ハードコート形成液を塗布し塗膜を形成させた。

このポリカーボネート板をコンベアに載せて、1 0 m / 分の速度で移動させながら、8 0 W / c m 集光型高圧水銀灯の光を照射した。この操作を繰り返して、塗膜が硬化するまでの照射回数を測定した。

40

【 0 0 7 8 】

[鉛筆硬度試験]

硬化性試験の場合と同様にして、無色透明のポリカーボネート板の表面に、塗膜を形成させた。

このポリカーボネート板をコンベアに載せて、0 . 7 m / 分の速度で移動させながら、UV 照射装置 (セン特殊光源社製、型式「H M 1 5 0 0 1 C」) を使用して、塗膜を硬化させた (以下、硬化した塗膜を硬化皮膜と云う) 。

この硬化皮膜について、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 に準拠し、鉛筆法による引っ掻き硬度を測定した。

測定結果は、鉛筆硬度で表した。

50

【 0 0 7 9 】

〔 密着性試験 〕

鉛筆硬度試験の場合と同様にして得られた硬化皮膜について、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 2 に準拠し、クロスカット法による硬化皮膜の密着性を測定した。

測定結果は、試験前の硬化皮膜のマスの数 1 0 0 に対する、試験後に剥離しなかった硬化皮膜のマスの数で表した。

【 0 0 8 0 】

〔 実施例 1 〕

< 3 , 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキサンカルボン酸 3 , 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキシルメチルエステルの合成 >

容量 1 0 0 m l のナスフラスコに、3 ' , 4 ' - エポキシシクロヘキシルメチル 3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 2 . 5 2 g (1 0 . 0 m m o l) 、メタクリル酸無水物 3 . 7 0 g (2 4 . 0 m m o l) 、モノベンジルトリメチルアンモニウムクロライド 0 . 9 3 g (0 . 5 m m o l) および 4 - メトキシフェノール 1 2 . 4 m g (0 . 1 m m o l) を仕込み、1 0 0 にて 2 4 時間撹拌した。

続いて、反応液を濃縮し、得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン = 1 / 1 (v / v)) により処理し、4 . 5 4 g の無色液体 (精製物) を得た (収率 8 1 . 0 %) 。

【 0 0 8 1 】

この無色液体の ^1H - N M R スペクトルデータは、以下のとおりであった。

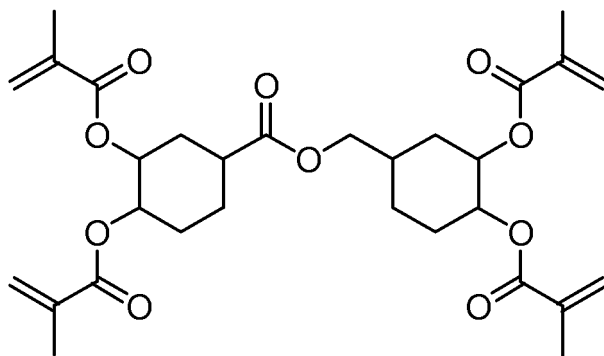
^1H -NMR (CDCl₃) δ : 6.10(s, 4H), 5.58(s, 4H), 4.99-5.14(m, 4H), 4.00(m, 2H), 2.68-2.72(m, 1H), 0.87-2.15(m, 25H)。

また、得られた無色液体の I R スペクトルデータは、図 1 に示したチャートのとおりであった。

これらのスペクトルデータより、得られた無色液体は、化学式 (I - 1) で示される表題のエステル化合物 (メタクリレート化合物) であるものと同定した。

【 0 0 8 2 】

【 化 1 1 】



【 0 0 8 3 】

〔 実施例 2 〕

< 3 , 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキサンカルボン酸 3 , 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキシルメチルエステルを含有する樹脂組成物 (ハードコート形成液) の調製 >

実施例 1 において合成した 3 , 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキサンカルボン酸 3 , 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキシルメチルエステル 2 . 8 0 g (5 . 0 m m o l) 、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 2 . 6 0 g (2 0 . 0 m m o l) および光ラジカル重合開始剤である 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0 . 0 1 g (0 . 0 5 m m o l) を撹拌・混合して、それらが均一に溶け合ったハードコート形成液を調製した。

このハードコート形成液について、硬化性試験、鉛筆硬度試験および密着性試験を行ったところ、得られた試験結果は表 1 に示したとおりであった。

【0084】

〔比較例 1〕

<ペンタエリスリトールテトラアクリレートを含む樹脂組成物（ハードコート形成液）の調製>

3, 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキサンカルボン酸 3, 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキシルメチルエステルの代わりに、ペンタエリスリトールテトラアクリレートを 1.76 g (5.0 mmol) 使用した以外は、実施例 2 の場合と同様にして、ハードコート形成液を調製した。

10

得られたハードコート形成液について、硬化性試験、鉛筆硬度試験および密着性試験を行ったところ、得られた試験結果は表 1 に示したとおりであった。

【0085】

〔比較例 2〕

<トリス(2 - アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレートを含む樹脂組成物（ハードコート形成液）の調製>

3, 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキサンカルボン酸 3, 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキシルメチルエステルの代わりに、トリス(2 - アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレートを 2.12 g (5.0 mmol) 使用した以外は、実施例 2 の場合と同様にして、ハードコート形成液を調製した。

20

得られたハードコート形成液について、硬化性試験、鉛筆硬度試験および密着性試験を行ったところ、得られた試験結果は表 1 に示したとおりであった。

【0086】

〔比較例 3〕

<3', 4' - エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートとアクリル酸の反応物を含む樹脂組成物（ハードコート形成液）の調製>

3, 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキサンカルボン酸 3, 4 - ビス - (メタクリロイルオキシ) - シクロヘキシルメチルエステルの代わりに、3', 4' - エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートとアクリル酸の反応物を 1.98 g (5.0 mmol) 使用した以外は、実施例 2 の場合と同様にして、ハードコート形成液を調製した。

30

得られたハードコート形成液について、硬化性試験、鉛筆硬度試験および密着性試験を行ったところ、得られた試験結果は表 1 に示したとおりであった。

【0087】

【表 1】

	(メタ) アクリレート化合物	硬化性 (照射回数)	鉛筆硬度	密着性
実施例 2	3, 4-ビスー(メタクリロイルオキシ)ーシクロヘキサンカルボン酸 3, 4-ビスー(メタクリロイルオキシ)ーシクロヘキシルメチルエステル	6	7H	100/100
比較例 1	ペンタエリスリトールテトラアクリレート	3	5H	100/76
比較例 2	トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート	4	3H	100/88
比較例 3	3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートとアクリル酸の反応物	3	1H	100/43

10

【0088】

本発明の(メタ)アクリレート化合物を含有するハードコート形成液(樹脂組成物)は、ペンタエリスリトールテトラアクリレートや、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレートを含有するハードコート形成液(樹脂組成物)と比べて、硬化性にやや難があるものの、高い硬度と密着性に優れた硬化物を与えることができるものと認められる。

20

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明の(メタ)アクリレート化合物は、容易に入手可能な材料から簡便に合成することができる。また、本発明の(メタ)アクリレート化合物を含有する樹脂組成物から得られる硬化皮膜は、硬度が高く、基材との密着性に優れている。

従って、本発明の産業上の利用可能性は多大である。

【図 1】

