

(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2004-315570

(P2004-315570A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 290/00

F I

C08F 290/00

テーマコード (参考)

4J027

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-107819 (P2003-107819)	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成15年4月11日 (2003. 4. 11)	(74) 代理人	100117891 弁理士 永井 隆
		(72) 発明者	三枝 暢也 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
		(72) 発明者	山田 元 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
		(72) 発明者	桑原 章二郎 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 基材への密着性などの親水性と耐水性、耐溶出性といった耐水性のバランスに優れた硬化物を与えるウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 ウレタン (メタ) アクリレート樹脂、反応性希釈剤、およびラジカル重合開始剤からなるウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物であって、反応性希釈剤が特定の第3級水酸基含有 (メタ) アクリレートを含むことを特徴とするウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物。該反応性希釈剤の存在下で、ポリオール、ポリイソシアネート、ならびに第1級および/または第2級水酸基含有 (メタ) アクリレートを反応させて得たウレタン (メタ) アクリレート樹脂に、ラジカル重合開始剤を配合して製造することを特徴とする、該ウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物の製造方法。

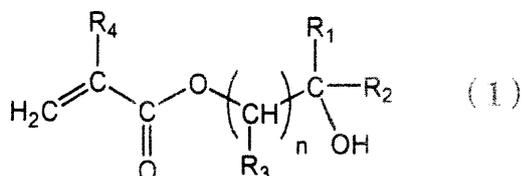
【選択図】 無し

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ウレタン(メタ)アクリレート樹脂、反応性希釈剤、およびラジカル重合開始剤からなるウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物であって、反応性希釈剤が式(1)の第3級水酸基含有(メタ)アクリレートを含むことを特徴とするウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物。

【化 1】



10

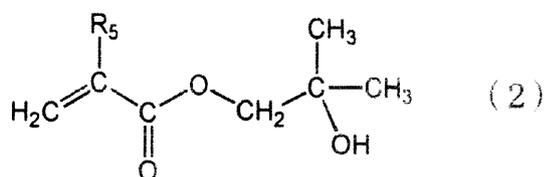
(式中、 R_1 、 R_2 は独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R_3 は繰り返し単位毎に独立してメチル基又は水素原子、 R_4 はメチル基又は水素原子を表し、 n は 1 から 3 の整数を示す。)

【請求項 2】

第 3 級水酸基含有(メタ)アクリレートが式(2)で示す 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピル(メタ)アクリレートである請求項 1 記載のウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物。

20

【化 2】



(式中、 R_5 はメチル基又は水素原子を表す。)

【請求項 3】

式(1)の第3級水酸基含有(メタ)アクリレートを含む反応性希釈剤の存在下で、ポリオール、ポリイソシアネート、ならびに第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得たウレタン(メタ)アクリレート樹脂に、ラジカル重合開始剤を配合して製造することを特徴とする、請求項 1 記載のウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物の製造方法。

30

【請求項 4】

第 3 級水酸基含有(メタ)アクリレートが 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピル(メタ)アクリレートである請求項 3 記載のウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗料や各種コーティング材料、接着剤、成形材料などとして有用なラジカル重合性ウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物に関する。ウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物から得られる硬化物は、特定成分の反応性希釈剤を用いるため、種々の材料との密着性に優れる上、表面硬度が高く、耐水性にも優れる。これら特定成分の反応性希釈剤をウレタン(メタ)アクリレート樹脂の製造段階から系中に共存させることで、簡便に効率よく、安定した品質でウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を製造することが可能である。

【0002】

【従来の技術】

50

ウレタン(メタ)アクリレート樹脂は、ポリオール、ポリイソシアネート、第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートから合成される、複数の(メタ)アクリロイル基を有する反応性樹脂である。通常メチルメタクリレート(MMA)や2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)のような反応性希釈剤で希釈され、ラジカル重合開始剤の存在下、熱硬化もしくは光硬化させて使用される。強度、伸度が強く強靱な機械的物性を示す硬化物を与えるため、各種コーティング材料、塗料、印刷インキ、光造形材料、光ディスク、光ファイバーの被服剤、DVDの張り合わせ接着剤、眼鏡レンズ、プリズムなどの光学材料、接着剤、フォトレジスト、封止剤、プリント配線基盤材料、成型材料、また、電子写真感光体、磁気記録媒体などの記録材料用のバインダーなど幅広く硬化性樹脂の分野で用いられている。原料となるポリオール、ポリイソシアネート、第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレート、反応性希釈剤は、個々の要求性能によって種々選択されているが、特に硬化物の表面の濡れを改質し、水との親和性や材料との密着性を向上させたい場合には、親水性に優れた反応性希釈剤を用いることが多い。これらの要求に応える反応性希釈剤としては、水酸基やカルボキシル基を有する反応性希釈剤が主に選択される(特許文献1参照。)。なかでも入手の容易さから2-HEMAや2-ヒドロキシエチルアクリレートなどの第1級水酸基を有するものや、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの第2級水酸基を有するものが好適に用いられている。

10

【0003】

しかしながら2-HEMA等の第1級水酸基含有(メタ)アクリレートモノマーを反応性希釈剤として多く用いた場合には、硬化物が吸水の影響を受けやすく、吸水時の機械強度低下が著しいことや、未反応のモノマー成分が水系へ溶出することなどの問題点がある。これを改善するため疎水性基を有する(メタ)アクリレートを併用すると、基材との密着性が低下するなど、親水性と疎水性のバランスにより、製品の性能が大きく左右される。この親水性と疎水性に起因するこの物性バランスは、第2級水酸基含有(メタ)アクリレートモノマーを用いたり、様々な種類の疎水性基を有する(メタ)アクリレートを併用しても十分には改善されず、親水性を付与することと、耐水性を両立することは従来困難であった。

20

【0004】

また、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物の製造方法は、まずポリオールとポリイソシアネートを反応させ、ポリオールが完全に反応した後に第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートを導入して反応をさらに継続し、(メタ)アクリロイル基を導入する方法が一般的である。第一段階目の反応でポリオールが十分に反応していないと、十分な硬化物特性が得られなかったり、製造段階でゲル化が起こったりするなど、安定した品質の製品を製造することが困難な場合があった。そこでイソシアナト基との反応に不活性な化合物、例えばメチルエチルケトンやトルエンなどの溶剤で希釈することで反応速度や反応温度の制御を容易にする手法を用いることもあるが、無溶剤型のウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を調製する際には、使用した溶剤を減圧下に留去して、所望の反応性希釈剤で再希釈するなどの煩雑な工程を経なければならないのが現状である。イソシアナト基との反応に不活性な反応性希釈剤を溶剤として用い、一段階で無溶剤型のウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を合成する方法も考えられるが、イソシアナト基との反応性が高い第1級および/または第2級の水酸基含有(メタ)アクリレートは、溶剤として選択することができないため、この方法では水との親和性や基材との密着性に十分な性能を発揮するものが得られていない。

30

40

【0005】

【特許文献1】

特開2002-161104号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明では先に述べた諸問題を解決するために、基材への密着性などの親水性と耐水性、

50

耐溶出性といった耐水性のバランスに優れた硬化物を与えるウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を提供することを課題とする。また、簡便な工程かつ安定した品質で、水との親和性や基材との密着性などの硬化物特性に優れたウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を製造する方法もあわせて提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ウレタン(メタ)アクリレートの反応性希釈剤として第3級水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分として用いることで、基材への密着性、耐水性、耐溶出性などの硬化物特性に優れた硬化物が得られることを見出した。またこのウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を製造するに際して、第3級水酸基含有(メタ)アクリレートを反応溶剤として使用することにより、簡便な工程でかつ安定した品質のウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物が製造できることを見出し、上記課題を解決した。

10

【0008】

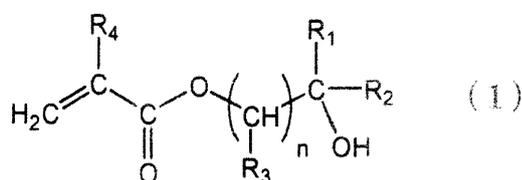
すなわち、本発明は以下に関するものである。

(1)ウレタン(メタ)アクリレート樹脂、反応性希釈剤、およびラジカル重合開始剤からなるウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物であって、反応性希釈剤が式(1)の第3級水酸基含有(メタ)アクリレートを含むことを特徴とするウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物。

【0009】

20

【化3】



(式中、 R_1 、 R_2 は独立して炭素数1~4のアルキル基、 R_3 は繰り返し単位毎に独立してメチル基又は水素原子、 R_4 はメチル基又は水素原子を表し、 n は1から3の整数を示す。)

30

【0010】

(2)式(1)の第3級水酸基含有(メタ)アクリレートを含む反応性希釈剤の存在下で、ポリオール、ポリイソシアネート、ならびに第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得たウレタン(メタ)アクリレート樹脂に、ラジカル重合開始剤を配合して製造することを特徴とする、(1)記載のウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物の製造方法。

また、本発明における(メタ)アクリレートとはメタクリレートとアクリレートの両者を意味する。

【0011】

【発明の実施の形態】

40

本発明(1)におけるウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂、反応性希釈剤、およびラジカル重合開始剤からなる、熱硬化性または光硬化性組成物であって、反応性希釈剤に第3級水酸基含有(メタ)アクリレート成分が必須成分として含まれることを特徴とする。これら反応性希釈剤はラジカル重合によって硬化物中に組み込まれるため、得られる硬化物は第3級水酸基由来の親水性と耐水性のバランスに優れた良好な物性を示す。

【0012】

本発明(1)に用いられるウレタン(メタ)アクリレート樹脂は、ポリオール、ポリイソシアネート、第1級水酸基含有(メタ)アクリレートおよび第2級水酸基含有(メタ)アクリレートおよび第3級水酸基含有(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる1種以

50

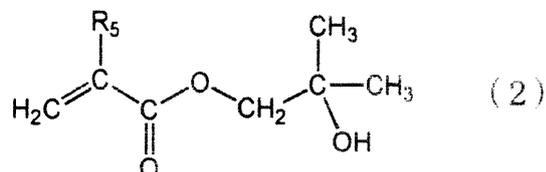
上の(メタ)アクリレートから合成される、複数の(メタ)アクリロイル基を有する反応性樹脂である。

【0013】

本発明(1)で使用する第3級水酸基含有(メタ)アクリレートとしては2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-1,3-ジメチルブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル(メタ)アクリレート等が例示できるが、式(2)の2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル(メタ)アクリレートが好ましい。これらを単独で用いても良いし、複数選択して用いることもできる。

【0014】

【化4】



(式中、R₅はメチル基又は水素原子を表す。)

【0015】

反応性希釈剤としては上記第3級水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分として含有するものであるが、この他にラジカル共重合可能なビニルモノマーを種々選択して併用することも可能である。このビニルモノマーとしては不飽和カルボン酸又はそのエステル化合物、スチレン、スチレン誘導体、共役ビニル化合物、オレフィンから1種類以上が選択されるが、使用の目的に応じてその種類や含量を選択することができ、数種を組み合わせ用いても良い。例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(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、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)アクリレートなどの(メタ)アクリレート類、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスホリルコリンなどのリン脂質類似官能基を有する(メタ)アクリレート類、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクロレイン、メタクロレインなどのビニル化合物、エチレンやプロピレンなどのオレフィン類、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-置換マレイミド類、アクリルアミド類、ビニルピロリドン類、(メタ)アクリル酸などが挙げられる。また多官能性単量体として、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートや1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの多官能性(メタ)アクリレート類やジビニルベンゼンなどの多官能性オレフィンなどが挙げられる。

【0016】

これら反応性希釈剤中の第3級水酸基含有(メタ)アクリレートの含有量としては、3~95重量%が好ましく、さらに好ましくは5~80重量%である。3重量%以下の場合には第3級水酸基の親水性や耐水性といった特徴が発揮され難く、95重量%以上の場合には硬化物が脆くなったりする場合があるため好ましくない。このため、上記モノマーの中からステアリル(メタ)アクリレートや2-エトキシエチル(メタ)アクリレートなどの可とう性を付与するものを選択し、5重量%以上使用することが好ましい。また、硬化物の耐薬品性やさらなる表面硬度が要求される場合には1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートや、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)アクリレートのような多官能性モノマーを用いて架橋密度を向上させる手法を用いると効果的である。

【0017】

10

20

30

40

50

全組成物中における反応性希釈剤の割合は10～80重量%で有ることが好ましく、さらに好ましくは20～60重量%、特に好ましくは30～50重量%である。10重量%よりも少ないと、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物の粘度が高くなり、扱いにくくなる上、硬化時の架橋密度が不足する傾向がある。80重量%以上になると機械特性に劣る場合がある。

【0018】

本発明の組成物は、熱や紫外線、電子線等によりラジカルを誘起できれば容易に硬化することができる。よってこの組成物に添加するラジカル重合開始剤は、例えば熱、紫外線、電子線、放射線によってラジカルを生成するものであればいずれの公知のラジカル重合開始剤も使用できる。もちろんウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を二液に分け、使用直前に混合する、レドックス型の開始剤を用いることも可能である。

10

【0019】

熱によるラジカル重合に関して使用できるラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサノール、2,2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジペート等のアルキルパーエステル類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-s-ブチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート類等が挙げられる。

20

【0020】

紫外線、電子線、放射線による重合に際して使用できるラジカル重合開始剤(光重合開始剤)としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン等のアセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-トリメチルシリルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン誘導体、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン誘導体、メチルフェニルグリオキシレート、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

30

40

【0021】

これらの重合開始剤は、本発明の組成物中、好ましくは0.01～15重量%、さらに好ましくは0.1～10重量%用いる。また光重合開始剤を用いた光硬化性組成物を製造する場合には、光増感剤を添加しておくことが好ましい。光増感剤としてはN,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミンの様な公知の光増感剤を単独あるいは2種以上と組み合わせて用いることができる。

【0022】

また使用目的によって、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機フィラー等を併用できる。さらに粘

50

度を低下させる目的で、溶剤を使用しても構わない。使用される溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、エチルアルコール、(イソ)プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類などが挙げられる。

【0023】

本発明(2)のウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物の製造方法は、第3級水酸基が第1級および/または第2級水酸基と比較してイソシアナト基との反応性が遅いことを利用し、第3級水酸基含有(メタ)アクリレートをウレタン(メタ)アクリレート樹脂製造時の反応溶剤として用いるものである。これによりメチルエチルケトンやトルエンの如き有機溶剤を用いることなく反応系を希釈する効果を誘起でき、反応温度や製品粘度を容易に制御することができる。およそ80以下の反応温度で有れば第3級水酸基含有(メタ)アクリレートはウレタン(メタ)アクリレート樹脂骨格には導入されず、ほぼ全量を反応性希釈剤として作用させることができる。

10

【0024】

本発明(2)で好適に用いることができるポリオールとしては、一般にポリウレタン樹脂製造用として知られているポリオール化合物が挙げられる。具体的には、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水素添加ポリブタジエンポリオール、ケイ素含有ポリオール、リン含有ポリオールなどが挙げられる。低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、スピログリコール、ビスフェノールA、などのグリコール化合物、トリメチロールプロパン、グリセリンペンタエリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの3官能以上のポリオールが挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフランなどの重合生成物、または共重合体などが挙げられる。また、前記低分子ポリオールの縮合によるポリエーテル類、および前記低分子ポリオールに酸化エチレンや酸化プロピレンを付加重合させた生成物などであってもよい。ポリエステルポリオールとしては、低分子グリコールと二塩基酸とから脱水縮合反応によって得られるポリエステルポリオール、および γ -カプロラクトンなどのラクトンを前記の低分子ポリオールなどの存在下で開環重合したラクトンポリオールが挙げられる。

20

30

【0025】

本発明(2)で好適に用いることができるポリイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレ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-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジメチルシクロヘキサン、リジンイソシアネートなどが挙げられる。またこれらのイソシアヌレート化合物も好ましく用いることができる。

40

【0026】

本発明(2)において用いられる第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが特に好適に用いられる。

【0027】

50

(メタ)アクリロイル化原料となる第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートは、上記ポリオールの水酸基数とポリイソシアネートのイソシアナト基数の比が1未満(ポリオールの水酸基数/ポリイソシアネートのイソシアナト基数) < 1 となるように配合して水酸基が完全に消費されるまで反応させ、そのイソシアナト残基に対して当量以上用いる。ポリオールとポリイソシアネートの割合、ならびに第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートの仕込みバランスによってウレタン(メタ)アクリレート樹脂中の(メタ)アクリロイル基の官能基密度が決定される。

【0028】

合成時の添加順序に関しては公知の方法を用いることができるが、ポリオール、ポリイソシアネートのみを完全に反応させた後に第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートを導入して二段階反応で反応を完結させることが好ましく、この際、メチルエチルケトンやトルエンなどの有機溶剤や、MMA等のイソシアナト基に対して不活性化化合物で希釈することによっても合成が可能である。しかし本発明(2)では、第3級水酸基含有(メタ)アクリレートを反応性希釈剤として用いることができる点に特徴がある。第3級水酸基はイソシアナト基との反応が通常の条件下では十分に遅いため、ポリオール、ポリイソシアネート、第3級水酸基含有(メタ)アクリレートの混合物を80以下に保って反応させ、第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートを加えて反応を継続すると、得られるウレタン(メタ)アクリレート樹脂には第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートのみ由来する(メタ)アクリロイル基が導入される。

10

20

【0029】

本発明(2)の製造方法は反応温度20~120、好ましくは、50~80の温度範囲で行う。反応温度が20未満では反応速度が小さく、逆に120を超えるとイソシアネート基どうしの副反応や、(メタ)アクリル基のラジカル重合が起こりやすくなるため、目的の化合物が得られないので好ましくない。第3級水酸基含有(メタ)アクリレートを含む反応溶剤を反応初期から共存させ、第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートを用いるので、反応温度を80以下に保つことが好ましい。80を超えた条件で長時間反応を行うと、イソシアナト基が第3級水酸基とも反応し、反応試剤の水酸基とイソシアナト基のモルバランスが保てなくなる場合があるためである。また、反応に際しては、(メタ)アクリル基のラジカル重合を防止するため、ヒドロキノン、ジ

30

【0030】

またこの反応では、公知のウレタン化触媒を用いることが望ましい。具体的には、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等のチタン化合物、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート等の有機スズ化合物、さらには、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズなどのスズ化合物、モルホリン、ピペリジン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミンなどのアミン化合物、金属アセチルアセトネート等を用いることができる。使用量は、全仕込量に対して、10~1000ppmである。触媒の使用量が10ppm未満では反応速度が小さく、逆に1000ppm以上では反応系中に存在する未反応のイソシアネート基と生成したウレタン基の活性水素とが反応するので好ましくない。

40

【0031】

本発明(2)では、上記のようにしてウレタン(メタ)アクリレート樹脂を得た後、前述のラジカル重合剤を配合して、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を製造する。

【0032】

本発明(2)において、イソシアナト基含有ウレタン(メタ)アクリレート樹脂を合成し、ラジカル重合開始剤を配合して、イソシアナト基含有ウレタン(メタ)アクリレート樹

50

脂組成物を製造することもできる。樹脂組成物中に水酸基とイソシアナト基を共存させることにより、水酸基由来の優れた密着性を保持したまま、湿気硬化などのイソシアナト基に由来する反応性も維持することができる。

【0033】

イソシアナト基含有ウレタン(メタ)アクリレート樹脂を製造する際には、ポリオールの水酸基数とポリイソシアネートのイソシアナト基数の比が1未満(ポリオールの水酸基数/ポリイソシアネートのイソシアナト基数) < 1)となるように配合して水酸基が完全に消費されるまで反応させ、そのイソシアナト残基に対して(メタ)アクリロイル化原料となる第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートを当量未満用いて80以下の温度で反応を進行させる。これにより仕込み割合に応じてイソシアナト基がウレタン(メタ)アクリレート樹脂に残存する。

10

【0034】

このとき、目的とするところよりもやや高めのイソシアナト基の残存率となるよう第1級および/または第2級水酸基含有(メタ)アクリレートを少な目に配合することが好ましい。十分に反応が進行した後に、反応温度を80以上に上昇させ、これを保つことで反応性希釈剤として加えた第3級水酸基含有(メタ)アクリレートと残存イソシアナト基とが穏やかに反応して、第3級水酸基含有(メタ)アクリレートもウレタン(メタ)アクリレート樹脂構造に組み込まれる。したがって所望のイソシアナト基の残存率になるまで加熱を継続することでイソシアナト基の残存率を容易に制御することができる。得られた組成物にラジカル重合開始剤を添加してウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を製造する。

20

【0035】

【実施例】

以下に、製造例、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの例によりその範囲を限定されるものではない。

【0036】

硬化物の評価は以下の方法で行った。

硬化性(ゲル分率)：紫外線照射により硬化した硬化物1gをテトラヒドロフラン10g中に室温で24時間浸漬し、浸漬前後の重量減少率でゲル分率を測定した。

密着性：JIS K-5600記載のクロスカット法を行い、以下のように評価した。

30

○：はがれなし、△：一部はがれあり、×：完全に剥離

鉛筆硬度：ガラス基板上に作成した硬化物表面の硬度をJIS K-5600記載の鉛筆法によって評価した。

水浸漬後硬度：各種基板上に硬化させた塗膜を室温で48時間蒸留水に浸漬し、再び鉛筆硬度を測定した。

【0037】

製造例1

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた1Lの四つ口フラスコに2,4-トリレンジイソシアネート110gと平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール240g、1,4-ブタンジオール25g、触媒としてオクチル酸スズ0.4g、溶剤としてメチルエチルケトン100gとを仕込み、70で3時間反応させたのち、2-ヒドロキシエチルアクリレート58gおよびヒドロキノン0.05gを加え、さらに70で2時間反応させた。この後、溶剤のメチルエチルケトンを減圧下で留去してウレタン(メタ)アクリレート樹脂A 410gを得た。イソシアナト基残存率は0.3%であった。

40

【0038】

製造例2

製造例1と同じ反応装置にて2,4-トリレンジイソシアネート110gと平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール240g、1,4-ブタンジオール25g、触媒としてオクチル酸スズ0.4g、溶剤および反応性希釈剤として2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタアクリレート(2-HBMA)100gおよびヒドロキノン0

50

． 0 5 g を仕込み、 7 0 で 3 時間 反応させたのち、 2 - ヒドロキシエチルアクリレート 5 8 g を加え、 さらに 7 0 で 2 時間 反応させてウレタン (メタ) アクリレート樹脂 B 5 2 0 g を得た。イソシアナト基残存率は 0 . 1 % であった。

【 0 0 3 9 】

製造例 3

製造例 1 と同じ反応装置にて 2 , 4 - トリレンジイソシアネート 1 1 0 g と平均分子量 1 0 0 0 のポリテトラメチレンエーテルグリコール 2 4 0 g、 1 , 4 - ブタンジオール 2 5 g、 触媒としてオクチル酸スズ 0 . 4 g、 溶剤および反応性希釈剤として 2 - H B M A 1 0 0 g、 およびヒドロキノン 0 . 0 5 g を仕込み、 7 0 で 3 時間 反応させたのち、 2 - ヒドロキシエチルアクリレート 2 9 g を加え、 さらに 7 0 で 2 時間 反応させた。その後 1 0 0 まで昇温し、 温度を 3 時間 保持してウレタン (メタ) アクリレート樹脂 C 4 9 7 g を得た。イソシアナト基残存率は 3 . 0 % であった。

10

【 0 0 4 0 】

実施例 1

得られたウレタン (メタ) アクリレート樹脂 A 1 0 0 g に対して 2 - H B M A 4 0 g、 2 - エチルヘキシルアクリレート 2 0 g、 1 , 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート 1 0 g およびベンゾフェノン 3 g、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン 1 g を添加混合してウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物 A 1 を得た。

調製したウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物をアプリケーションで種々の基板 (ガラス板、 アルミニウム板、 ポリメチルメタクリレート : P M M A、 ポリカーボネート : P C、 ポリエチレンテレフタレート : P E T) 上に 1 0 0 μ m の厚さで塗布したのち、 高圧水銀灯を用いて硬化させた。硬化させた硬化物について、 上記の方法で物性を評価した。結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 4 1 】

実施例 2

ウレタン (メタ) アクリレート樹脂 B 1 0 0 g に対して 2 - H B M A 4 0 g、 2 - エチルヘキシルアクリレート 2 0 g、 1 , 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート 1 0 g およびベンゾフェノン 3 g、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン 1 g を添加混合してウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物 B 1 を得た。

調製したウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 4 2 】

実施例 3

ウレタン (メタ) アクリレート樹脂 C 1 0 0 g に対して 2 - H B M A 4 0 g、 2 - エチルヘキシルアクリレート 2 0 g、 1 , 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート 1 0 g およびベンゾフェノン 3 g、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン 1 g を添加混合してウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物 C 1 を得た。

調製したウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 4 3 】

比較例 1

ウレタン (メタ) アクリレート樹脂 A 1 0 0 g に対して 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 4 0 g、 2 - エチルヘキシルアクリレート 2 0 g、 1 , 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート 1 0 g およびベンゾフェノン 3 g、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン 1 g を添加混合してウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物 A 2 を得た。

調製したウレタン (メタ) アクリレート樹脂組成物を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 4 】

比較例 2

50

ウレタン(メタ)アクリレート樹脂 A 100 g に対して 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 40 g、2-エチルヘキシルアクリレート 20 g、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート 10 g およびベンゾフェノン 3 g、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 1 g を添加混合してウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物 A 3 を得た。

調製したウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【0045】

比較例 3

ウレタン(メタ)アクリレート樹脂 A 100 g に対して MMA 40 g、2-エチルヘキシルアクリレート 20 g、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート 10 g およびベンゾフェノン 3 g、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 1 g を添加混合してウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物 A 4 を得た。

調製したウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【0046】

表 1

実施例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ゲル分率	97.5	98.9	96.4
密着性			
ガラス	○	○	○
アルミニウム	○	○	○
PMMA	○	○	○
PC	○	○	○
PET	○	○	○
鉛筆硬度	3H	3H	3H
水浸漬後硬度	3H	3H	3H

【0047】

表 2

比較例番号	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ゲル分率	96.2	95.8	97.6
密着性			
ガラス	○	○	○
アルミニウム	○	○	△
PMMA	○	○	○
PC	○	○	△
PET	○	○	△
鉛筆硬度	2H	2H	H
水浸漬後硬度	F	H	H

【0048】

10

20

30

40

50

以上のように、第3級水酸基含有(メタ)アクリレート反応性希釈剤として用いたウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物の硬化物は、種々の基板に対する密着性に優れ、他の第1級および/または第2級の水酸基を有するものを用いた場合よりも表面硬度が高く、蒸留水との接触によっても表面硬度が低下せず、機械物性を保持するという特徴を有していることがわかる。

【0049】

【発明の効果】

本発明のウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物は、第3級水酸基含有(メタ)アクリレートモノマーを反応性希釈剤として含有しているため、種々の材料との密着性に優れる上、表面硬度が高く、耐水性に優れた硬化物をあたえる。このため、各種コーティング材料、塗料、印刷インキ、光造形材料、光ディスク、光ファイバーの被服剤、DVDの張り合わせ接着剤、眼鏡レンズ、プリズムなどの光学材料、接着剤、フォトレジスト、封止剤、プリント配線基盤材料、成型材料、電子写真感光体、磁気記録媒体などの記録材料用のバインダーなど、広く硬化性樹脂の分野で有用である。またこれら特定成分の反応性希釈剤をウレタン(メタ)アクリレート樹脂の製造段階から系中に共存させることで、簡便に効率よく、安定した品質でウレタン(メタ)アクリレート樹脂組成物を製造することが可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AG01 BA08 CB01 CB09 CC02 CD03 CD04 CD05 CD08 CD09
CD10