

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4568552号
(P4568552)

(45) 発行日 平成22年10月27日(2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月13日(2010.8.13)

(51) Int.Cl.

C08F 299/06 (2006.01)

F 1

C08F 299/06

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-221113 (P2004-221113)
 (22) 出願日 平成16年7月29日 (2004.7.29)
 (65) 公開番号 特開2006-36989 (P2006-36989A)
 (43) 公開日 平成18年2月9日 (2006.2.9)
 審査請求日 平成19年4月18日 (2007.4.18)

(73) 特許権者 000004178
 J S R 株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (73) 特許権者 592222639
 コニンクラッケ デーエスエム エヌ ヴ
 イ
 K o n i n k l i j k e D S M N .
 V .
 オランダ国 6411 テーエー ヘール
 レン ヘット オーフエルローン 1
 (74) 代理人 110000084
 特許業務法人アルガ特許事務所
 (74) 代理人 100068700
 弁理士 有賀 三幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】液状硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分 (A)、(B) 及び (D) :

(A) ポリエーテルポリオールと、ポリイソシアネートと、水酸基含有(メタ)アクリレートとの反応物である、数平均分子量が800以上4000未満であるウレタン(メタ)アクリレート、

(B) ポリエーテルポリオールと、ポリイソシアネートと、イソシアネート基と反応しうるビニル化合物との反応物である、数平均分子量が4000以上2000以下であるウレタンビニルエーテル、及び

(D) 光重合開始剤

を含有し、前記成分 (A) と成分 (B) の合計量が、液状硬化性樹脂組成物全量の30~95重量%であり、成分 (B) の含有量が、成分 (A) と成分 (B) の合計量の0.1~2.0重量%である液状紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 (A) 成分及び (B) 成分に用いるポリエーテルポリオールが、ポリプロピレングリコール、1,2-ブチレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体及びプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種のポリエーテルポリオールである請求項1記載の液状紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (A) 成分及び (B) 成分に用いるポリエーテルポリオールが、共にポリプロピレ

10

20

ングリコールである請求項 1 又は 2 に記載の液状紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

さらに、重合性多官能モノマーを含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の液状紫外線硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液状硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、光ファイバのセカンダリ材又はテープ材として好適な液状硬化性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

10

【0002】

光ファイバの製造において、ガラスファイバを熱溶融紡糸した直後に、保護補強を目的として樹脂被覆が施される。この樹脂被覆としては、ガラスファイバの表面にまず柔軟な第一次の被覆層を設け、その外側により剛性の高い第二次の被覆層を設けた構造が知られている。また、これら樹脂被覆の施された光ファイバ素線を実用に供するため、平面上に数本、例えば 4 本又は 8 本並べ、結束材料で固めて断面が長方形のテープ状構造にしたもののが知られている。この第一次の被覆層を形成するための樹脂組成物をプライマリ材、第二次の被覆層を形成するための樹脂組成物をセカンダリ材、光ファイバ素線を束ねるための材料をテープ材と称している。

【0003】

20

セカンダリ材やテープ材は、製造プロセスで最外層となることが多い。例えば、セカンダリ材を塗布硬化したファイバ心線がボビンに巻き取られた状態で保管され、その後、インキ層の塗布やテープ化のためにボビンから巻き返される。テープ化後でも巻き取られた状態で保管され、ケーブル化の時にテープどうしが擦れ合う。このように、硬化したセカンダリ材やテープ材どうしが接触するが、硬化体どうしの貼り付き力が高いと、ボビンへの巻き取りに不整を生じ、巻き返し時にファイバの繰り出しが円滑に行われない等、製造プロセスに支障をきたす原因となる。

【0004】

従来、硬化体どうしの貼り付き力を低くする試みとして、ポリシロキサン化合物等を添加する技術（特許文献 1 ~ 3）や粒子を配合する技術（特許文献 4 ~ 6）があるが、これらの成分の添加はコート材の白濁等の点で問題があった。また、硬化時に窒素雰囲気下で硬化させるというプロセスに関する方法があるが、酸素が混入した雰囲気で硬化すると貼り付き力が高くなる。そのため、材料面からの有効な解決方法が望まれている。

30

【特許文献 1】特開 2001 - 302928 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 138127 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 097235 号公報

【特許文献 4】特開平 9 - 324136 号公報

【特許文献 5】特開平 10 - 231341 号公報

【特許文献 6】特開 2001 - 261923 号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、特にセカンダリ材やテープ材の如き保護膜としての従来の特性を有していて、なおかつ、硬化体同士の貼り付き力が低い良好な表面性を示す液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、ウレタン（メタ）アクリレートを主成分とする液状硬化性樹脂組成物において、ポリエーテルポリオールを用いて得られる、分子量と末端構造の異なる 2 種のウレタン（メタ）アクリレートを組み合せて用いることにより、樹脂液が透明で、硬化体同士

50

の貼り付き力の低い良好な表面性を示す液状硬化性樹脂組成物が得られることを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は、下記成分（A）及び（B）：

（A）ポリエーテルポリオールと、ポリイソシアネートと、水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物である、数平均分子量が800以上4000未満であるウレタン（メタ）アクリレート、

（B）ポリエーテルポリオールと、ポリイソシアネートと、イソシアネート基と反応しうるビニル化合物の反応物である、数平均分子量が4000以上20000以下であるウレタンビニルエーテル

を含有する液状硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の液状硬化性樹脂組成物はセカンダリ材、テープ材に適しており、樹脂液が透明で、硬化体同士の貼り付き力が低い良好な表面性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート（A）は、（a）ポリエーテルポリオール、（b）ポリイソシアネート及び（c）水酸基含有（メタ）アクリレートとを反応させることにより製造される。すなわち、ポリイソシアネートのイソシアネート基を、ポリエーテルポリオールの水酸基及び水酸基含有（メタ）アクリレートの水酸基と、それぞれ反応させることにより製造される。

【0010】

この反応としては、例えばポリエーテルポリオール、ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法；ポリエーテルポリオール及びポリイソシアネートを反応させ、次いで水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法；ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させ、次いでポリエーテルポリオールを反応させる方法；ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させ、次いでポリエーテルポリオールを反応させ、最後にまた水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法等が挙げられる。

【0011】

ポリエーテルポリオール、ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートの使用割合は、ポリエーテルポリオールに含まれる水酸基1当量に対してポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基が1.1～3当量、水酸基含有（メタ）アクリレートの水酸基が0.2～1.5当量となるようにするのが好ましい。

【0012】

これらの化合物の反応においては、通常ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸ジn-ブチルスズ、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2,6,7-トリメチル-1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等のウレタン化触媒を、反応物の総量100重量部に対して0.01～1重量部用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常10～90、特に30～80で行うのが好ましい。

【0013】

（b）成分のジイソシアネートとしては、例えば、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、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-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、メチレンビス(4

10

20

30

40

50

- シクロヘキシリイソシアネート)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)スマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,5(又は6)-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン等が挙げられる。これらのうち、特に、2,4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシリイソシアネート)が好ましい。

【 0 0 1 4 】

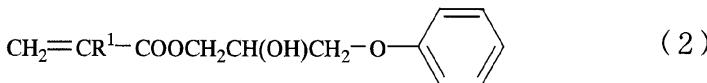
これらのポリイソシアネートは、単独あるいは二種類以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 1 5 】

(c) 成分の水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、下記式(1)又は(2)

【 0 0 1 6 】

【化 1 】



【 0 0 1 7 】

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、nは1～15の数を示す)

で表される（メタ）アクリレート及びアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートの如きグリシジル基含有化合物と、（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物等を挙げることができる。これら水酸基含有（メタ）アクリレートのうち、特に、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）アクリレート等が好ましい。

【 0 0 1 8 】

これらの、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物は、単独であるいは、二種類以上組み合わせて用いることができる。

[0 0 1 9]

(a) ポリエーテルポリオールとしては、脂肪族又は環式ポリエーテルポリオールを例示することができる。

[0 0 2 0]

脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、例えば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、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコールあるいは二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。上記イオン重合性環状化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、3,3-ビスクロロメチルオキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル

テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソブレンモノオキシド、ビニルオキセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類、 γ -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸、あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルポリオールを使用することもできる。上記二種以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、例えばテトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとエチレンオキシド、ブテン-1-オキシドとエチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブテン-1-オキシド、エチレンオキシドの3元重合体等を挙げることができる。これらのイオン重合性環状化合物の開環共重合体はランダムに結合していてもよいし、ブロック状の結合をしていてもよい。

【0021】

環式ポリエーテルポリオールとしては、例えばビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加ジオール、ハイドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、ナフトハイドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、アントラハイドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、1,4-シクロヘキサンジオール及びそのアルキレンオキサイド付加ジオール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジオール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール等が挙げられる。これらの中で、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加ジオール、トリシクロデカンジメタノール等が好ましい。

【0022】

(A)成分ウレタン(メタ)アクリレートの数平均分子量は、通常800以上4000未満であり、好ましくは800以上3500未満、さらに好ましくは800以上3000未満である。このため、(A)成分の原料として使用する(a)ポリエーテルポリオールはその分子量に応じて選択される。

【0023】

(A)成分の原料(a)ポリエーテルポリオールとしては、上記例示したポリエーテルポリオールの中で、好ましくは、ポリプロピレングリコール、1,2-ブチレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体及びプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種のポリエーテルポリオールが挙げられる。このうち、ポリプロピレングリコールがさらに好ましく、さらに(A)成分及び(B)成分のいずれもポリプロピレングリコールである場合が特に好ましい。ポリプロピレングリコールは、例えばPPG-400、PPG1000、PPG2000、PPG3000、EX CENOL720、1020、2020(以上、旭硝子ウレタン株式会社製)などの市販品として入手できる。また、1,2-ブチレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体であるポリオールは、例えばEO/B0500、EO/B01000、EO/B02000、EO/B03000(以上、第一工業製薬製)などの市販品として入手することができる。これらのポリエーテルポリオールは1種又は2種以上組合せて用いることができる。

【0024】

本発明で用いられるウレタンビニルエーテル(B)は、(a)ポリエーテルポリオール、(b)ポリイソシアネート及び(d)イソシアネート基と反応しうるビニル化合物とを反応させることにより製造される。すなわち、ポリイソシアネートのイソシアネート基を

10

20

30

40

50

、ポリエーテルポリオールの水酸基及び前記ビニル化合物と、それぞれ反応させることにより製造される。

【0025】

(B)成分は、(A)成分の合成法において、(c)水酸基含有(メタ)アクリレートを(d)イソシアネート基と反応し得るビニル化合物に置き換えることにより、同様の方法で合成することができる。また、(B)成分の原料である(a)成分及び(b)成分については、(A)成分と同様のものが使用できる。ただし、(B)成分の分子量の要件を満たす範囲で、(A)成分の合成に用いる場合よりも分子量の大きな(a)成分を用いることが好ましい。かかる(a)成分の具体例としては、PPG4000、PPG10000(以上、旭硝子ウレタン株式会社製)、EO/B04000(第一工業製薬製)等が挙げられる。

10

【0026】

(d)イソシアネート基と反応しうるビニル化合物としては、特に限定されないが、水酸基やアミド基等のイソシアネート基と反応しうる官能基を有するビニル化合物を挙げることができる。これらの中では、水酸基含有ビニルエーテルがポリエーテルポリオールの水酸基との反応性の点で好ましい。水酸基含有ビニル化合物の具体例としては、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、ヒドロキシルブチルビニルエーテルをはじめとするヒドロキシアルキルビニルエーテル等を挙げることができる。これらの中で、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル等が好ましい。

20

【0027】

(B)成分の数平均分子量は通常4000以上20000以下、好ましくは4000以上18000以下、さらに好ましくは4000以上16000以下である。このため、(B)成分の原料として使用する(a)ポリエーテルポリオールはその分子量に応じて選択される。このような(a)ポリエーテルポリオールの市販品としては、PREMINOL PML S-X4008、PML S-4011、PML S-X3008、PML S-3011、PML S-X3015、PML 4016、PML 7001、PML 7003、PML 7012(以上、旭硝子ウレタン株式会社製)などが挙げられる。

30

【0028】

(A)成分と(B)成分の合計含有量は、本発明の液状硬化性樹脂組成物全量に対して、通常30~95重量%であり、40~80重量%が好ましく、50~80重量%がさらに好ましい。30重量%未満では硬化体同士の貼り付き力が高い場合があり、また95重量%を超えると塗工性を損ねる可能性がある。

【0029】

(B)成分は、(A)成分と(B)成分の合計量に対して、通常0.1~30重量%配合され、0.1~20重量%配合されることが好ましく、0.5~20重量%配合されることがさらに好ましい。0.1重量%未満では硬化体同士の貼り付き力が高い場合があり、また30重量%を超えると塗工性を損ねる可能性がある。

40

【0030】

本発明の液状硬化性樹脂組成物には、さらに、原料に(a)ポリエーテルポリオールを用い、(b)ジイソシアネート1モルに対して(c)水酸基含有(メタ)アクリレート化合物2モルを反応させたウレタン(メタ)アクリレートを配合することもできる。かかるウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと2,4-トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと2,5(又は6)-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの反応物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとイソホロンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートと2,4-トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとイソホロンジイソシアネートの反応物等が挙げられる。

50

【0031】

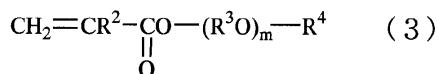
本発明の液状硬化性樹脂組成物には、(C)成分として重合性モノマーを配合することができる。重合性モノマーには、(C1)重合性单官能モノマーと(C2)重合性多官能モノマーがある。(C)成分を添加することにより、液状組成物の粘度を調整し取り扱いを容易にすことができる、また、その硬化物のヤング率を調整することができる。さらに、(C2)成分を添加することにより、(B)成分との相溶性が向上し、液状組成物とその硬化物の透明性が向上する。

【0032】

(C1)重合性单官能モノマーとしては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムの如きビニル基含有ラクタム、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニル(メタ)アクリレートの如き脂環式構造含有(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、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、イソステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(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、ノニルフェノールエチレンオキシド変成(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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(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、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジアセトン(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、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、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、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル及び下記式(3)～(6)で表される化合物を挙げることができる。

【0033】

【化2】



【0034】

(式中、R²は水素原子又はメチル基を示し、R³は炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子又は炭素数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、mは0～12、好ましくは1～8の数を示す。)

【0035】

10

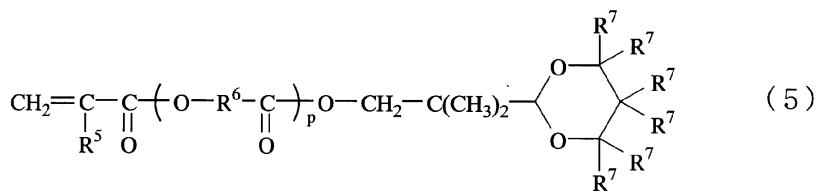
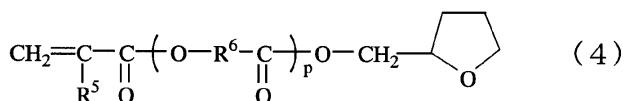
20

30

30

40

【化 3】



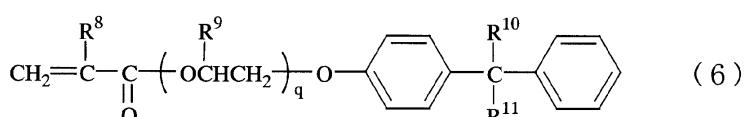
10

〔 0 0 3 6 〕

(式中、R⁵は水素原子又はメチル基を示し、R⁶は炭素数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示し、R⁷はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、pは好ましくは1～4の数を示す。)

〔 0 0 3 7 〕

【化 4】



20

〔 0 0 3 8 〕

(式中、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は互いに独立に、水素原子又はメチル基であり、qは1～5の整数を示す。)

[0 0 3 9]

これら重合性単官能モノマーのうちN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムの如きビニル基含有ラクタム、イソボルニル(メタ)アクリレート及びラウリルアクリレートが好ましい。

(0.040)

30

これら(C1)重合性単官能モノマーは、市販品IBXA(大阪有機化学工業(株)社製)、アロニックスM-111、M-113、M114、M-117、TO-1210(以上、東亞合成(株)社製)などとして入手することができる。

【0.041】

一方、(C2)重合性多官能性モノマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、ペタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメタノールジ(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、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(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、トリプロピレングリコールジ(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、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加、ペタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、

40

50

ト、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

【0042】

これら(C2)重合性多官能モノマーのうち、トリシクロデカンジイルジメタノールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイドを付加させたビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0043】

これら(C2)重合性多官能性モノマーの市販品としては、例えばユピマーUV、SA-1002(以上、三菱化学(株)社製)、アロニックスM-215、M-315、M-325、TO-1210(以上東亞合成(株)製)を使用することができる。

10

【0044】

これらの(C)成分は、本発明の液状硬化性樹脂組成物に10~55重量%、特に20~55重量%配合することが好ましい。10重量%未満であったり90重量%を超えると、塗布形状の変化が起き塗布が安定しない場合がある。

【0045】

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、成分(D)重合開始剤を含有することができる。重合開始剤としては、熱重合開始剤又は光開始剤を用いることができる。

【0046】

本発明の液状硬化性樹脂組成物を熱硬化させる場合には、通常、過酸化物、アゾ化合物の如き熱重合開始剤が用いられる。具体的には、例えばベンゾイルパーオキサイド、t-ブチル-オキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

20

【0047】

特に本発明の液状硬化性樹脂組成物を光硬化させる場合には、光重合開始剤を用い、必要に応じて、さらに光増感剤を添加するのが好ましい。ここで、光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、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、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフオスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォフフィンオキシド；IRUGACURE184、369、651、500、907、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61(以上、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製)；LucirinLR8728(BASF製)；Darcure1116、1173(以上、メルク製)；ユベクリルP36(UCB製)等が挙げられる。また、光増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル；ユベクリルP102、103、104、105(以上、UCB製)等が挙げられる。

30

【0048】

本発明の液状硬化性樹脂組成物を熱及び紫外線を併用して硬化させる場合には、前記熱重合開始剤と光重合開始剤を併用することもできる。(D)成分として重合開始剤は、本発明の液状硬化性樹脂組成物中、0.1~10重量%、さらに0.1~5重量%、特に0.5~5重量%で配合するのが好ましい。

40

50

【0049】

本発明の組成物には、必要に応じて本発明の液状硬化性樹脂組成物の特性を損なわない範囲で各種添加剤、例えば、酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカッピング剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤、塗面改良剤等を配合することができる。

【0050】

なお、本発明の液状硬化性樹脂組成物は、熱及び／又は放射線によって硬化される。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、線、線等をいう。

【実施例】

10

【0051】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例中、部は重量部である。

【0052】

[製造例1：(A)ウレタン(メタ)アクリレートの調製]

攪拌機を備えた反応容器に、イソボロニルアクリレート268.40g、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.167g、トルエンジイソシアナート190.18g、ジブチル錫ジラウレート0.558gを仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10以下になるまで氷冷した。数平均分子量2000のプロピレンオキサイドの開環重合体280.73gを加え、液温が35以下になるように制御しながら2時間攪拌して反応させた。次に、ヒドロキシプロピルアクリレート47.78gを温度が35以上にならないように注意しながら滴下し、1時間室温で攪拌後、ヒドロキシエチルアクリレート178.39gをゆっくり滴下し、液温度70～75にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。得られたウレタン(メタ)アクリレートを「UA-1」とする。

20

【0053】

[製造例2：(A)ウレタン(メタ)アクリレートの調製]

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート259.46g、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.181g、数平均分子量1000のプロピレンオキサイドの開環重合体182.53g及び2-エチルヘキシルアクリレート96.73gを加え、ジブチル錫ジラウレート0.181gを液温が35以下になるように制御しながらゆっくり滴下し、2時間攪拌して反応させた。次に、2-ヒドロキシプロピルアクリレート89.76gを滴下し、さらに、ヒドロキシエチルアクリレート222.74gを滴下して、液温度70～75にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。得られたウレタン(メタ)アクリレートを「UA-2」とする。

30

【0054】

[製造例3：(B)ウレタンビニルエーテルの調製]

数平均分子量10000のプロピレンオキサイドの開環重合体945.91g、トルエンジイソシアナート35.17g、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.240gを加え、15になるまでゆっくりと冷却した。ジブチル錫ジラウレート0.799gをゆっくりと添加し、その後35で1時間攪拌した。その後、ヒドロキシエチルビニルエーテル17.80gをゆっくりと滴下し、その後、65で2時間攪拌し、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とし、目的のウレタンビニルエーテルを得た。得られたウレタンビニルエーテルを「UB-1」とする。

40

【0055】

[製造例4：(B)ウレタン(メタ)アクリレートの調製]

数平均分子量4000のプロピレンオキサイドの開環重合体883.08g、トルエンジイソシアナート76.90g、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.240gを加え、15になるまでゆっくりと冷却した。ジブチル錫ジラウレート0.799gを

50

ゆっくりと添加し、その後35で1時間攪拌した。その後ヒドロキシエチルビニルエーテル38.90gをゆっくりと滴下し、その後、65で2時間攪拌し、残留イソシアナートが0.1重量%以下になった時を反応終了とし、目的のウレタンビニルエーテルを得た。得られたウレタンビニルエーテルを「UB-2」とする。

【0056】

[製造例5：ウレタン(メタ)アクリレートの調製]

数平均分子量40000のプロピレンオキサイドの開環重合体872.28g、トルエンジイソシアナート75.96g、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.240gを加え、15になるまで、ゆっくりと冷却した。ジブチル錫ジラウレート0.799gをゆっくりと添加し、その後、35で1時間攪拌した。その後、ヒドロキシエチルアクリレート50.64gをゆっくりと滴下し、その後65で2時間攪拌し、残留イソシアナートが0.1重量%以下になった時を反応終了とし、目的のウレタンアクリレートを得た。得られたウレタン(メタ)アクリレートを「U-1」とする。

10

【0057】

[製造例6：ウレタン(メタ)アクリレートの調製]

数平均分子量10000のプロピレンオキサイドの開環重合体940.58g、トルエンジイソシアナート34.98g、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.240gを加え、15になるまで、ゆっくりと冷却した。ジブチル錫ジラウレート0.799gをゆっくりと添加し、その後、35で1時間攪拌した。その後、ヒドロキシエチルアクリレート23.32gをゆっくりと滴下し、その後65で2時間攪拌し、残留イソシアナートが0.1重量%以下になった時を反応終了とし、目的のウレタンアクリレートを得た。得られたウレタン(メタ)アクリレートを「U-2」とする。

20

【0058】

[実施例1～2及び比較例1～4]

各成分を表1に従って添加し、均一になるまで攪拌して液状硬化性樹脂組成物を得た。表1に実施例と比較例の組成と特性を示す。実施例1、比較例1、比較例2に関しては、製造例1で合成したコート材に各種反応性基を持つPPG4000及びPPG10000を添加攪拌して液状樹脂組成物を得た。実施例2、比較例3、比較例4に関しては、製造例2で合成したコート材各種反応基を持つPPG4000、PPG10000を添加攪拌して液状硬化性樹脂組成物を得た。

30

【0059】

【表1】

| | (重量部) | | | | | |
|------------------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
| (A) UA-1 | 75.98 | | 75.98 | 75.98 | | |
| UA-2 | | 69.76 | | | 69.76 | 69.76 |
| (B) UB-1 | 4.00 | | | | | |
| UB-2 | | 4.00 | | | | |
| U-1 | | | | 4.00 | | |
| U-2 | | | | | 4.00 | |
| (C) イソポルニルアクリレート | 20.89 | | 20.89 | 20.89 | | |
| 2-エチルヘキシリアクリレート | | 26.86 | | | 26.86 | 26.86 |
| Irgacure184 | 1.93 | 3.07 | 1.93 | 1.93 | 3.07 | 3.07 |
| TPO-X | 0.88 | | 0.88 | 0.88 | | |
| GA-80 | 0.29 | | 0.29 | 0.29 | | |
| Irganox245 | | 0.31 | | | 0.31 | 0.31 |
| 合計量 | 102.80 | 103.69 | 98.80 | 102.80 | 99.69 | 103.69 |
| (A+B)/組成物全量 % | 77.8% | 71.1% | 76.9% | 73.9% | 70.0% | 67.3% |
| B/(A+B) % | 5.0% | 5.4% | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.0% |
| 液状樹脂組成物の濁り | なし | なし | なし | なし | なし | なし |
| 貼り付き力(N/m) | 6.1 | 7.5 | 11.1 | 8.1 | 11.1 | 8.1 |
| 総合判定 | 合格 | 合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |

40

【0060】

M113：ノニルフェノールエチレンオキシド変成アクリレート、東亞合成(株)製

50

ビスコート # 700 : ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジアクリレート、大阪有機(株)製

Irgacure 184 : 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製

TPO-X : 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製

スミライザーGA-80 : 3, 9 - ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、住友化学工業(株)製

【0061】

10

[評価方法]

(1) 試験用フィルムの作成: 250 μm厚のアプリケーターを用いてガラス板上に液状硬化性樹脂組成物を塗布し、これを空気下で1 J/cm²のエネルギーの紫外線で照射して硬化して試験用フィルムを得た。

【0062】

(2) 液状樹脂組成物の性状

目視で液状を観察して、濁りの有無を判定した。

【0063】

(3) 表面性評価(貼り付き力)

100 μm厚のアプリケーターを用いてガラス板上に液状硬化性樹脂組成物を塗布し、これを5%酸素下で0.1 J/cm²のエネルギーの紫外線で照射して硬化してフィルムを得た。フィルムの硬化面どうしを貼り合わせて、23-50%RH下に24時間静置した。この貼り合わせフィルムから幅1 cmの短冊状サンプルを作製して、引っ張り速度50 mm/minで180°ピール試験を行い、貼り付き力を測定した。

20

【0064】

(4) 総合判定

液状樹脂組成物の性状: 濁りがないこと

貼り付き力: 8 N/m以下であること。

総合判定: 以上の全て評価項目で合格であるものを合格とした。

【0065】

30

上記の表1のように、本発明の樹脂組成物である実施例では、樹脂液の状態で濁りが無く、セカンダリ材として十分なヤング率を示し、貼り付き力が低いことがわかる。

フロントページの続き

(74)代理人 100077562
弁理士 高野 登志雄
(74)代理人 100096736
弁理士 中嶋 俊夫
(74)代理人 100117156
弁理士 村田 正樹
(74)代理人 100111028
弁理士 山本 博人
(74)代理人 100089048
弁理士 浅野 康隆
(74)代理人 100101317
弁理士 的場 ひろみ
(72)発明者 山口 宙志
東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内
(72)発明者 加茂 理
東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内
(72)発明者 重本 建生
東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開2002-322228 (JP, A)
特開2004-161991 (JP, A)
特開平10-120736 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

I P C C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4
C 0 8 F 2 9 9 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8