

(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2004-231704

(P2004-231704A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 20/20

C08F 20/30

C08F 299/02

G02B 1/04

G02B 1/10

F I

C08F 20/20

C08F 20/30

C08F 299/02

G02B 1/04

G02B 1/10

Z

テーマコード (参考)

2H025

2K009

4J027

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-19528 (P2003-19528)

(22) 出願日 平成15年1月28日 (2003.1.28)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 河原 保

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社高分子材料研究所内

(72) 発明者 五十嵐 一郎

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社高分子材料研究所内

Fターム(参考) 2H025 AB14 AB20 BC14 BC43

2K009 AA15 BB11 CC24 DD02

4J027 AB10 AC03 AC04 AC06 AC09

AG01 BA07 BA19 BA23 BA24

BA26 BA29 CB03 CB10 CC03

CC05 CC06 CD04

最終頁に続く

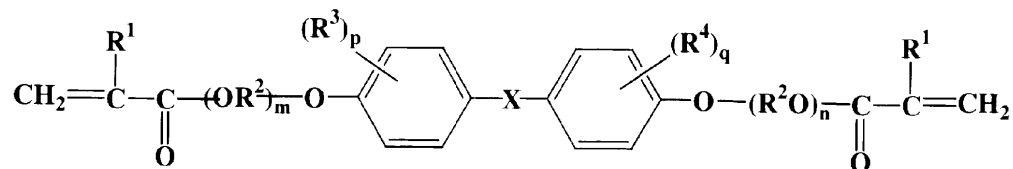
(54) 【発明の名称】 硬化型組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化性に優れ、得られた硬化物が高屈折率を有する、特に活性エネルギー線硬化型組成物として有用な硬化型組成物の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)で表わされるジ(メタ)アクリレートを含有してなる硬化型組成物。

【化1】



..... (1)

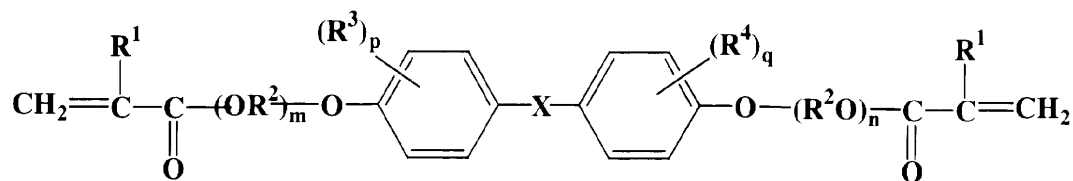
〔但し、式(1)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は水酸基を有しても良いアルキレン基を表し、 R^3 及び R^4 は $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ を表し、 X は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を表す。 m 及び n はいずれも0~5の整数を表し、かつ $m+n$ は0~10である。 p 及び q はいずれも0~2の整数を表し、かつ $p+q$ は1~4である。〕

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表わされるジ（メタ）アクリレートを含有してなる硬化型組成物。

【化 1】



..... (1)

10

〔但し、式（１）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は水酸基を有しても良いアルキレン基を表し、 R^3 及び R^4 は $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ を表し、 X は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を表す。 m 及び n はいずれも 0～5 の整数を表し、かつ $m+n$ は 0～10 である。 p 及び q はいずれも 0～2 の整数を表し、かつ $p+q$ は 1～4 である。〕

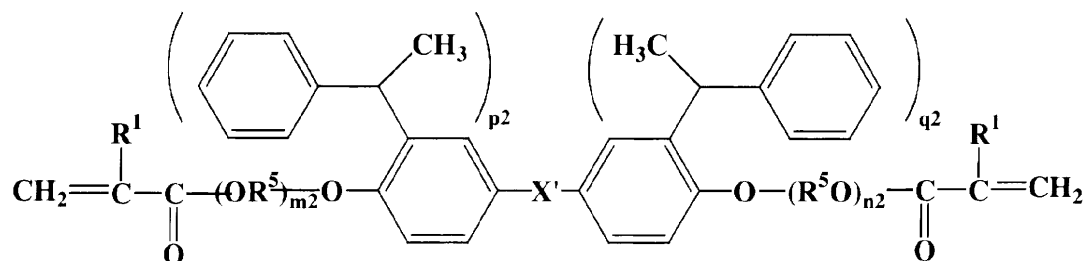
【請求項 2】

請求項 1 記載の組成物からなる活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項 3】

下記一般式（２）で表わされるジ（メタ）アクリレート。

【化 2】



..... (2)

30

〔但し、式（２）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は低級アルキレン基を表し、 X' は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 又は $-\text{S}-$ を表す。 $m2$ 及び $n2$ はいずれも 1～5 の整数を表し、かつ $m2+n2$ は 2～10 である。 $p2$ 及び $q2$ はいずれも 0～2 の整数を表し、かつ $p2+q2$ は 1～2 である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に活性エネルギー線硬化型組成物として有用な硬化型組成物に関するものであり、インキ、塗料、レジスト、コーティング材、接着剤及び成型材の用途に使用可能なもので、特に高屈折率で硬化性に優れるためレンズシートやプラスチックレンズ等の光学物品に好ましく使用されるものであり、これら技術分野で賞用され得るものである。

40

尚、本明細書においては、アクリレート又はメタアクリレートを（メタ）アクリレートと表し、アクリル酸又はメタアクリル酸を（メタ）アクリル酸と表し、アクリロイル基又はメタアクリロイル基を（メタ）アクリロイル基と表わす。

【0002】

【従来の技術】

従来、（メタ）アクリロイル基を複数個有する多官能（メタ）アクリレートは、紫外線や電子線等の活性エネルギー線により硬化する活性エネルギー線硬化型組成物の原料として

50

用いられている。

又、活性エネルギー線硬化型組成物は、各種材料のコーティング剤、印刷インキ及び成型材料等に用いられていた。

近年において、エレクトロニクス分野の進歩に伴い、活性エネルギー線硬化型組成物は、レンズシート等の各種光学物品への応用が検討されてきている。レンズシートの具体例としては、パソコン等のカラー液晶表示装置に用いるプリズムシート、及びプロジェクションテレビ等の投射スクリーンとして用いられるフレネルレンズシートやレンチキュラーレンズシート等が挙げられる。又エレクトロニクス分野以外の光学物品、具体的には眼鏡レンズ等のプラスチックレンズ等の原料としても検討されている。

【0003】

10

【発明が解決しようとする課題】

光学物品用の活性エネルギー線硬化型組成物に要求される物性は、速硬化性及び高屈折率である。

これまで、光学物品用の活性エネルギー線硬化型組成物の原料として使用されていた高屈折率（メタ）アクリレートとしては、ビスフェノール骨格を有する2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）のアルキレンオキサイド付加体のジ（メタ）アクリレートがあったが、屈折率及び硬化性の点で不十分であった（特許文献1、特許文献2）。

【0004】

本発明者らは、硬化性に優れ、得られた硬化物が高屈折率を有する、特に活性エネルギー線硬化型組成物として有用な硬化型組成物を見出すべく、鋭意検討を行なったのである。

20

【0005】

【特許文献1】

特開昭57-56801号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特開昭59-87125号公報（特許請求の範囲）

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するため種々の検討を行った結果、特定構造を有する新規ジ（メタ）アクリレートを含む組成物が有効であることを見出し、本発明を完成させた。

30

以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】

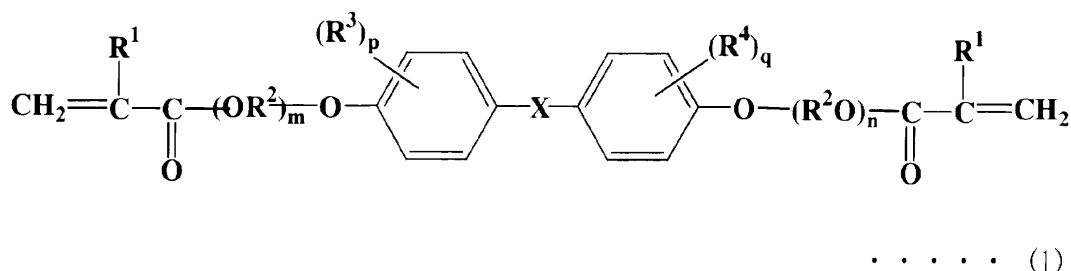
【発明の実施の形態】

1. ジ（メタ）アクリレート

本発明の組成物は、下記一般式（1）で表わされるジ（メタ）アクリレート〔以下化合物（1）という〕を必須成分として含有するものである。

【0008】

【化3】



40

【0009】

〔但し、式（1）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は水酸基を有しても良いアルキレン基を表し、 R^3 及び R^4 は $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 等の基を表す。〕

50

₅ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ を表し、X は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を表す。m 及び n はいずれも 0～5 の整数を表し、かつ $m+n$ は 0～10 である。p 及び q はいずれも 0～2 の整数を表し、かつ $p+q$ は 1～4 である。]

【0010】

R^1 としては、硬化性に優れる点で水素原子が好ましい。

R^2 のアルキレン基としては、炭素数 1～4 のものが好ましく、より好ましくはエチレン基及びプロピレン基である。水酸基を有するアルキレン基としては $-(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ が好ましい。

m 及び n は、オキシアルキレン基の繰返し数を意味し、いずれも 0～5 の整数を表す。

m 及び n としては、1～5 が好ましい。 $m+n$ は 0～10 であり、好ましくは 2～10 であり、より好ましくは 2～4 である。 10

m 及び n としてはいずれも 1～5 の整数で、かつ $m+n$ が 2～10 であるものが、低粘度で取り扱い易いため好ましい。

【0011】

R^3 及び R^4 は $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ を表す。これらの中でも、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ が、化合物 (1) の製造が容易である点で好ましい。

R^3 及び R^4 の数を表す p 及び q は、いずれも 0～2 の整数であり、かつ $p+q$ は 1～4 である。 $p+q$ としては、1～2 が好ましい。

【0012】

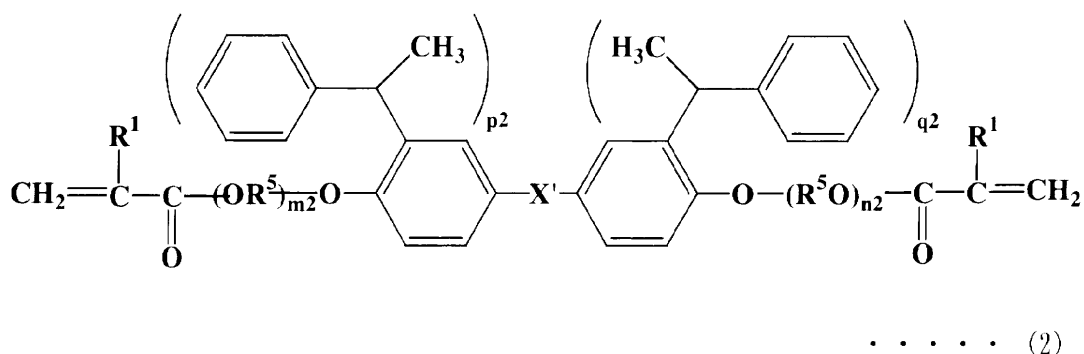
X は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を表す。これらの中でも $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 及び $-\text{S}-$ が、高屈折率でかつ取り扱いやすいという理由で、好ましい。 20

【0013】

本発明において、化合物 (1) としては下記式 (2) で表される化合物が好ましい。

【0014】

【化 4】



【0015】

〔但し、式 (2) において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は低級アルキレン基を表し、 X' は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 又は $-\text{S}-$ を表す。 m_2 及び n_2 はいずれも 1～5 の整数を表し、かつ m_2+n_2 は 2～10 である。 p_2 及び q_2 はいずれも 0～2 の整数を表し、かつ p_2+q_2 は 1～2 である。〕 40

【0016】

R^1 としては、硬化性に優れる点で水素原子が好ましい。

R^5 の低級アルキレン基としては、エチレン基及びプロピレン基が好ましい。

m_2+n_2 は 2～10 であり、好ましくは 2～4 である。特に m_2 及び n_2 がいずれも 1 で、 $m+n$ が 2 であるものが好ましい。

【0017】

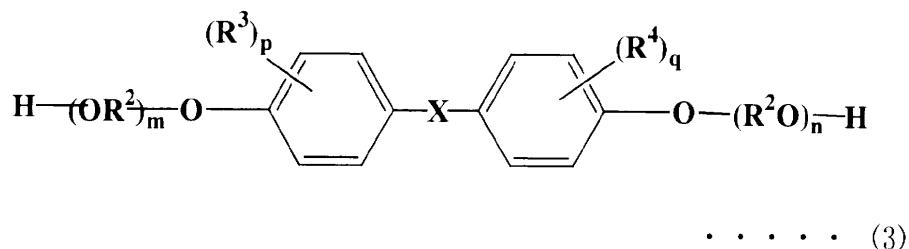
1-1. 化合物 (1) の製造方法

化合物 (1) は種々の方法で製造されたものが使用できる。

化合物（１）の好ましい製造方法としては、下記式（３）で表わされる化合物〔以下化合物（３）という〕と（メタ）アクリル酸をエステル化させる方法、及び下記式（４）で表わされる化合物〔以下化合物（４）という〕に（メタ）アクリル酸を付加させる方法等が挙げられる。

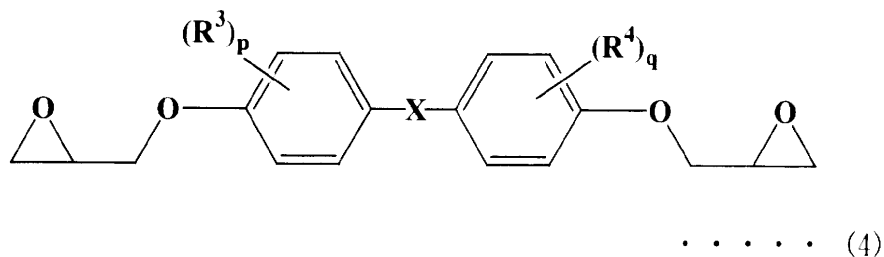
【００１８】

【化５】



【００１９】

【化６】



【００２０】

但し、式（３）及び式（４）において R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 、 m 、 n 、 p 及び q は前記式（１）と同様の意味を示す。

以下それぞれの製造方法について説明する。

【００２１】

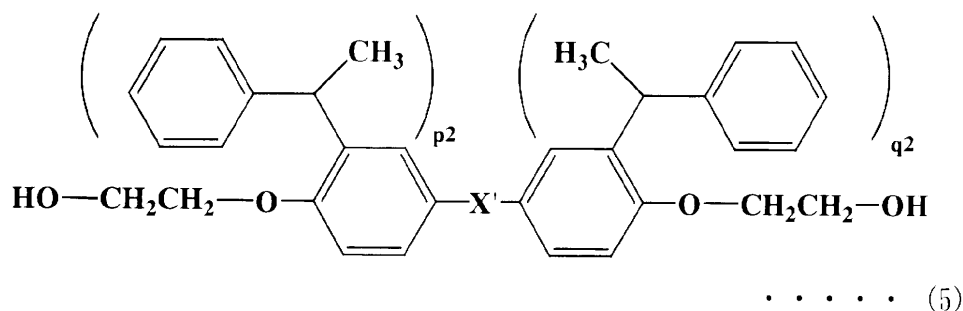
まず化合物（３）と（メタ）アクリル酸のエステル化による製造方法について説明する。 30
化合物（３）の好ましい例としては下記式（５）で表わされる化合物〔以下化合物（５）という〕がある。化合物（５）の好ましい例としては X' が $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ の場合である 2, 2-ビス（４-ヒドロキシエトキシ-３-（１-フェニルエチル）フェニル）プロパン及び X' が $-\text{S}-$ の場合であるビス（４-ヒドロキシエトキシ-３-（１-フェニルエチル）フェニル）スルフィド等が挙げられる。

化合物（５）は、例えば硫酸等の酸触媒の存在下に下記式（６）で表わされる化合物〔以下化合物（６）という〕に、スチレンをおよそ 2 モル反応させ製造する方法等により得ることができる。

ところで式（１）において $p+q$ が 3 以上の化合物の製造を目的とする場合は、化合物（ 40
（６） 1 モルに対してスチレンを 3 モル以上用いれば、スチレンが 3 モル以上付加した化合物を得ることができる。

【００２２】

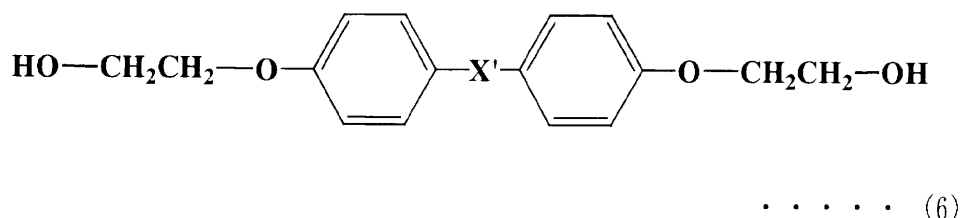
【化７】



【0023】

10

【化8】



【0024】

但し、式(5)及び式(6)においてX'、p2及びq2は前記式(2)と同様の意味を示す。 20

【0025】

化合物(3)と(メタ)アクリル酸とエステル化反応の方法としては、有機溶媒中、酸触媒及びラジカル重合禁止剤の存在下に行う方法が好ましい。

(メタ)アクリル酸の使用割合は、化合物(3)1モルに対して2～5モルが好ましく、2.1～4モルがより好ましい。

【0026】

前記酸触媒としては、原料として用いる(メタ)アクリル酸よりも酸性度が大きいものであれば特に制限されない。好ましいものとしては、塩酸、臭化水素酸、硫酸及びリン酸等の無機酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、シュウ酸及びギ酸等の有機酸又はそれらの塩、陽イオン交換樹脂等の固体酸、塩化亜鉛、塩化スズ、塩化第二鉄、塩化第二銅及び硫酸第二銅等のルイス酸、並びに活性白土等を挙げることができる。これらの中でも、硫酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸及びp-トルエンスルホン酸ナトリウムが好ましい。 30

酸触媒の使用量は一般的なエステル化反応における使用量と同じで良く、本発明の化合物1モルに対して、0.0001～0.2モルが好ましく、0.005～0.1モルがより好ましい。

【0027】

上記ラジカル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制限されない。好ましいものとしては、ハイドロキノン、メトキシハイドロキノン、エトキシハイドロキノン、フェノチアジン、t-ブチルカテコール及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等の従来より知られている通常のラジカル重合禁止剤が挙げられる。これらのラジカル重合禁止剤は単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。 40

ラジカル重合禁止剤の使用量は(メタ)アクリル酸に対して10～10000ppmの範囲で使用する事が好ましく、100～5000ppmがより好ましい。

【0028】

上記有機溶媒としては原料として使用する(メタ)アクリル酸と反応するもの、例えば、アルコール類やアミン類等以外のものであれば特に限定しない。本発明においては反応の進行に伴って生成する水を反応系外に留去することによって反応が促進されることから、系内で生成した水を系外に容易に留去できる溶媒、すなわち水に不溶でありかつ水と共沸 50

するような有機溶媒が好ましい。このようなものの例としてはn-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ジクロロエタン及びトリクロロエタン等を挙げることができる。

これらの中で水と近い沸点を有して水と共沸し、しかも安価で比較的環境への負荷が少ないトルエンが特に好ましく使用される。

有機溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、通常は(メタ)アクリル酸と化合物(3)の合計100質量部に対して200質量部以下であり、好ましくは50～100質量部である。

【0029】

エステル化反応は通常70～150℃、好ましくは100～135℃の範囲で行われる。反応は通常常圧下で行われるが、用いる有機溶媒の沸点によっては反応温度が合成に適した温度範囲内になるように加圧又は減圧下で行っても良い。

本発明において反応時間は特に限定されるものではないが、通常1～20時間の範囲で行われる。

【0030】

エステル化反応によって得られた化合物(1)は常法に従って精製・分離することができる。例えば、得られた反応混合物に水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液を加えて反応系中のエステル化触媒や未反応の(メタ)アクリル酸等を中和した後、有機層と水層とを分離し、得られた有機層から有機溶媒を減圧留去する方法がある。

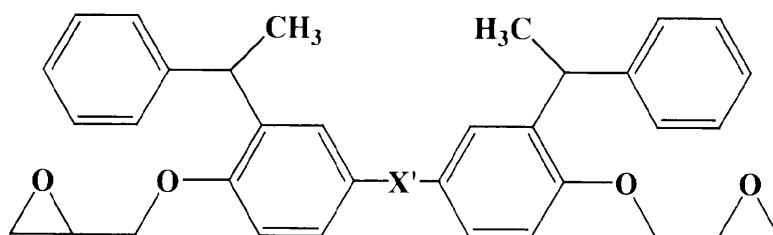
【0031】

次に化合物(4)に(メタ)アクリル酸を付加反応させる製造方法について説明する。化合物(4)の好ましい例としては下記式(7)で表わされる化合物〔以下化合物(7)という〕がある。化合物(7)の好ましい例としてはX'が-C(CH₃)₂-の場合である2,2-ビス(4-グリシジルオキシ-3-(1-フェニルエチル)フェニル)プロパン、及びX'が-S-の場合であるビス(4-グリシジルオキシ-3-(1-フェニルエチル)フェニル)スルフィド等が挙げられる。

化合物(7)はビスフェノールA、スチレン、及びエピクロロヒドリンから公知の方法によって得ることができる。

【0032】

【化9】



..... (7)

【0033】

化合物(4)と(メタ)アクリル酸の付加反応の条件は特に制約されるものではないが、一般的に触媒の存在下、70℃～140℃の温度で反応させることにより得ることができる。

前記触媒としては、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン及びN,N-ジメチルアニリン等の3級アミン類、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムプロミド及びベンジルトリメチルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩類、ジエチルアンモニウムクロリド等の2級アミンの塩酸塩類、並びにトリフェニルホスフィン等のリン化合物等が挙げられる。

又、反応に際しては、有機溶剤を使用してもよく、更にラジカル重合禁止剤を使用しても

よい。

使用する有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類、*n*-ヘキサン及び*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、メチルエチルケトン及びシクロヘキサノン等のケトン類、並びに酢酸エチル及び酢酸ブチル等の酢酸エステル等が挙げられる。溶剤は反応後に減圧留去してもよく、又粘度調整のためにそのまま使用してもよい。ラジカル重合禁止剤としては、前記と同様のものが挙げられる。

【0034】

付加反応によって得られた化合物(1)は、例えば前記した様な常法に従って精製・分離することもできる。無溶剤で製造した場合は、特に精製等の操作をする必要はない。

【0035】

2. 硬化型組成物

本発明は化合物(1)を含む硬化型組成物である。この場合活性エネルギー線により硬化させることもでき、加熱により硬化させることもできる。

本発明の組成物は、活性エネルギー線硬化型組成物として好ましく使用されるものである。

【0036】

硬化型組成物を活性エネルギー線硬化型組成物として使用する場合、活性エネルギー線としては可視光線、紫外線及び電子線等が挙げられ、特別な装置を必要とせず簡便であるため、可視光線及び紫外線が好ましい。

【0037】

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を可視光線又は紫外線硬化型の組成物として使用する場合には、光重合開始剤を配合する必要がある。尚、電子線硬化型組成物とする場合は必ずしも光重合開始剤を配合する必要はない。

光重合開始剤の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン及び2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン及び2-エチルアントラキノン等のアントラキノン類、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、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等のチオキサントン類、ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン及び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類、並びにビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、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シド及び2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチル等のホスフィンオキシド類が挙げられる。

これらの光重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。又安息香酸系及びアミン系等の光重合開始促進剤と組み合わせて用いることもできる。

光重合開始剤を配合する場合、その割合としては化合物(1)100質量部に対して0.01~10質量部が好ましく、より好ましくは0.5~5質量部である。光重合開始剤が0.01質量部に満たない場合には組成物の硬化性が不十分となり、他方10質量部を越える場合には耐候性や熱安定性が低下することがある。

【0038】

本発明の組成物を熱硬化型組成物として使用する場合、熱重合開始剤を配合することが好ましい。

熱重合開始剤の具体例としては、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)2-メチルシク

10

20

30

40

50

ロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロドデカン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、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-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (m-トルオイルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレレート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、 α 、 α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ヘキシルヒドロパーオキサイド及びt-ブチルヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物、並びに1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2- (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾジ-t-オクタン及びアゾジ-t-ブタン等のアゾ系化合物が挙げられる。

これらの熱重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。又、有機過酸化物は還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることも可能である。熱重合開始剤を配合する場合、その割合としては化合物 (1) 100質量部に対して10質量部以下が好ましい。

【0039】

本発明の組成物には硬化物の機械的強度を向上させる等の目的で、必要に応じて化合物 (1) 以外のラジカル重合性モノマーを配合することもできる。

ラジカル重合性モノマーとしては、(メタ) アクリレート並びにスチレン及びジビニルベンゼン等のスチレン誘導体等が挙げられ、これらの中から使用目的や所望物性に合わせて任意のものを任意の割合で 사용할ことができる。ラジカル重合性モノマーとしては(メタ) アクリレートが好ましい。

【0040】

(メタ) アクリレートとしては、1個の(メタ) アクリロイル基を有する(メタ) アクリレート〔以下単官能(メタ) アクリレートという〕、2個以上の(メタ) アクリロイル基を有する(メタ) アクリレート〔以下多官能(メタ) アクリレートという〕等が挙げられる。

【0041】

単官能(メタ) アクリレートとしては、フェノールエチレンオキサイド変性(メタ) アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性(メタ) アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド変性(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート及びイソボルニルアクリレート等の高沸点(メタ) アクリレート等を挙げることができる。

又これら以外にも、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) アクリレート及びブチル(メタ) アクリレート等の低分子量で沸点の低い(メタ) アクリレートを使用することもできる。

【0042】

多官能（メタ）アクリレートとしては、ビスフェノールFエチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールZエチレンオキサイド変性ジ（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（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、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートモノステアレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート及びポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の2個の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート、並びにペンタエリスリトールトリ（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、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、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート等の3個の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これら以外にも、4個以上の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレートも使用可能である。

又ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートやエポキシ（メタ）アクリレート等のオリゴマーも使用することができる。

エポキシ（メタ）アクリレートとしては、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル及びトリグリシジルイソシアヌレート等のグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート並びにビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂の（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0043】

本発明の組成物には必要に応じてさらに離型剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤（例えばヒンダードアミン等）、酸化防止剤、重合防止剤、帯電防止剤及び密着性改良剤（例えば各種ポリマー類）、顔料、染料及びフィラー等のその他成分を添加することもできる。

【0044】

3. 使用方法及び用途

本発明の硬化型組成物は、種々の用途に使用可能であり、例えば印刷インキ、塗料、レジスト、ハードコート塗料等のコーティング材、接着剤及び成型材等が挙げられる。

特に、本発明の組成物は、その硬化物の屈折率に優れるため、光学物品用に好ましく使用することができる。

【0045】

本発明の組成物の使用方法として塗料及び接着剤等として使用する場合は、基材に組成物を塗布した後、活性エネルギー線硬化性組成物の場合は活性エネルギー線を照射し、熱硬化性組成物の場合は加熱する。又、成型材として使用する場合は組成物を空間部を有する型に流し込み、その後前記と同様にして硬化させる方法等が挙げられる。成型材及びハードコート剤の用途に使用する場合は、組成物として光重合開始剤及び熱重合開始剤を併用したものを使用し、これを活性エネルギー線照射した後、加熱硬化させることにより硬化物の性能を向上させるか、又は基材との密着性を向上させる方法も採用することができる。

【0046】

基材としてはポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート及びポリ塩化ビニル等の成形樹脂加工品（プラスチック）、金属、ガラス、コンクリート、自然の木材及び合成木材等の木材、石材並びに紙等が挙げられる。

【0047】

活性エネルギー線硬化型組成物として使用する場合において活性エネルギー線の照射方法及び条件は常法に従えば良い。又、熱重合型組成物として使用する場合において、熱重合方法及び条件は常法に従えば良い。

【0048】

【実施例】

10

20

30

40

50

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。

尚、以下において「部」とは質量部を意味する。

【0049】

○実施例 1

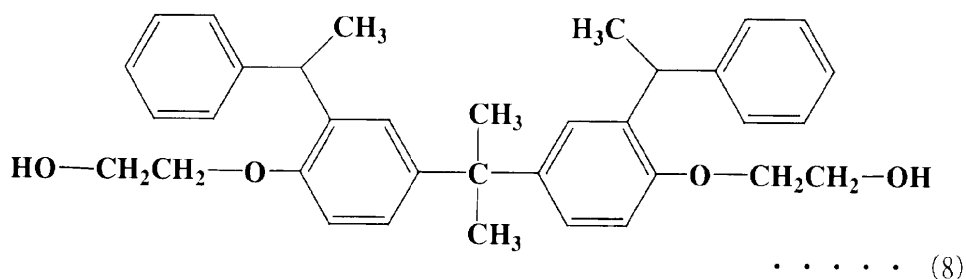
下記式（8）で表される化合物 105 部、アクリル酸 35 部、トルエン 140 部、p-トルエンスルホン酸 3.5 部及びメチルヒドロキノン 0.2 部を、ディーンスタークトラップ（水分離器）、冷却管、温度計及び攪拌棒を備えた 500 mL 容量の 3 口フラスコに仕込み、攪拌しながら加熱した。

エステル化反応中の生成水はトルエンとともに共沸させて除き、水が 6.8 部生成した時点で反応を停止した。反応温度は 120～140℃であった。

10

【0050】

【化 10】



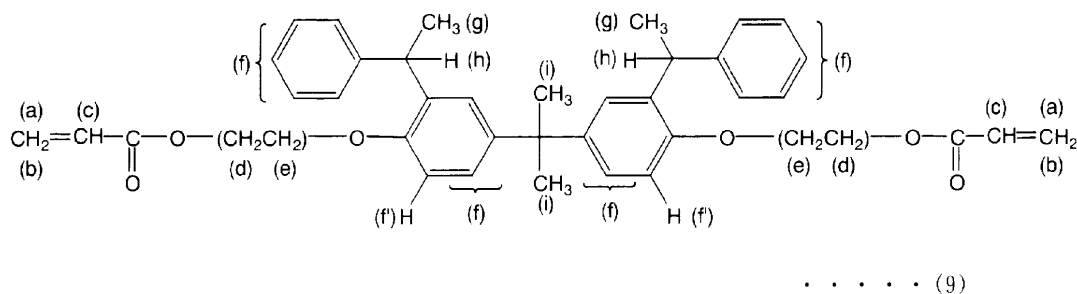
20

【0051】

得られた反応液を 10% 水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、4% 硫酸アンモニウム水溶液で洗浄した。この洗浄した反応液から溶媒を減圧除去し、式（9）で表されるジアクリレート〔以下化合物（9）という〕を 101 部得た。

【0052】

【化 11】



30

【0053】

化合物（9）の粘度（25℃）は 143 Pa・s であった。アッペ屈折率計により、589.3 nm の D 線における 25℃ の屈折率を測定したところ、1.577 であった。化合物（9）について、高分解能核磁気共鳴スペクトル（以下 NMR という）の測定を行なった結果（¹H-NMR、270 MHz、尚、測定は溶媒として重クロロホルム、基準物質としてテトラメチルシランを用いた）を、下記表 1 に示す。

40

【0054】

【表 1】

p p m	開裂状態	プロトン数	帰属
7. 3 3 8 - 6. 9 8 0	多重線	1 4 H	f
6. 8 4 8 - 6. 6 5 2	多重線	2 H	f'
6. 4 4 0 - 6. 3 7 6	多重線	2 H	a
6. 1 6 9 - 6. 1 2 5	多重線	2 H	c
5. 8 5 5 - 5. 8 1 6	多重線	2 H	b
4. 5 1 8 - 4. 4 0 0	多重線	6 H	d, h
4. 1 8 9 - 4. 0 4 6	多重線	4 H	e
1. 7 0 4 - 1. 6 1 6	多重線	6 H	i
1. 5 1 9 - 1. 4 3 1	多重線	6 H	g

10

【0055】

○実施例 2

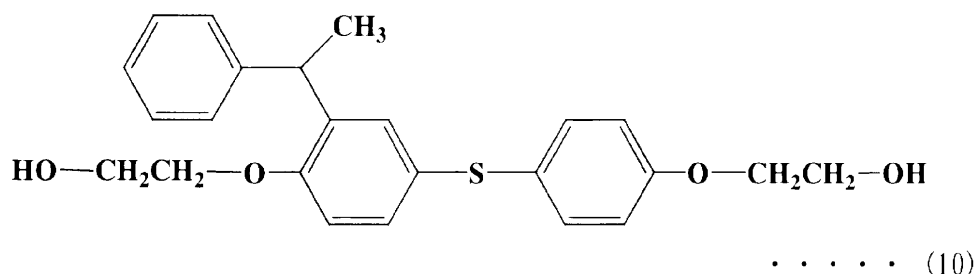
下記式(10)で表される化合物を主成分とし、式(11)及び式(12)で表される化合物を含む混合物123部、アクリル酸52部、トルエン175部、p-トルエンスルホン酸7.1部及びメチルヒドロキノン0.2部を使用し、これらを実施例1と同様のフラスコに仕込み、攪拌しながら加熱した。

エステル化反応中の生成水はトルエンとともに共沸させて除き、水が6.6部生成した時点で反応を停止した。反応温度は120～140℃であった。

【0056】

20

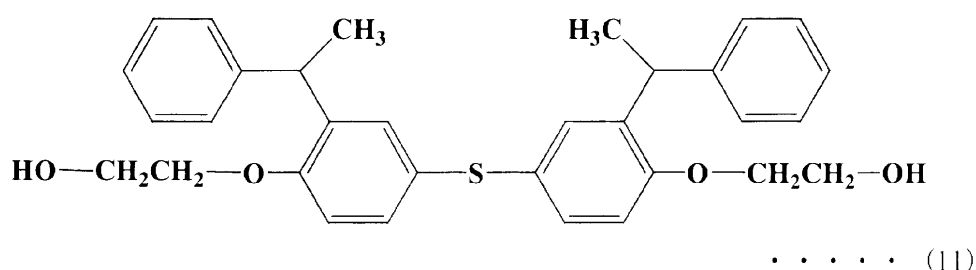
【化12】



【0057】

30

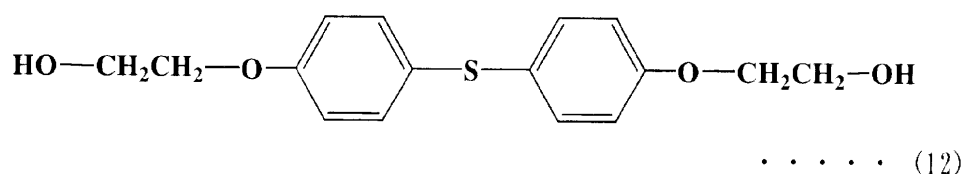
【化13】



【0058】

40

【化14】



【0059】

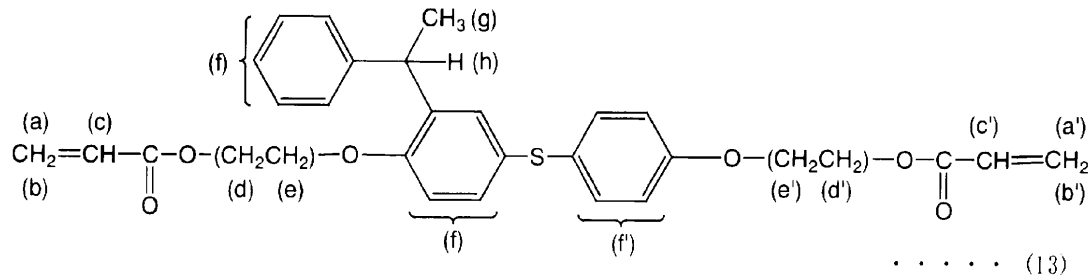
得られた反応液を実施例1と同様の方法で中和・洗浄し、洗浄後の反応液から溶媒を減圧除去し、式(13)で表される化合物を主成分とし、式(14)及び式(15)で表され

50

る化合物を含む混合物（以下混合物 S という）を 120 部得た。

【0060】

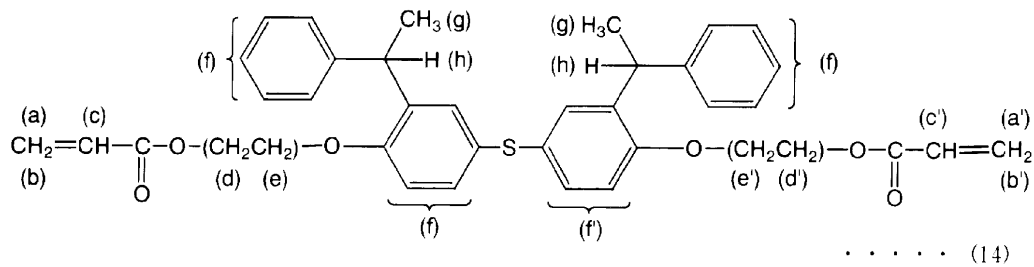
【化15】



10

【0061】

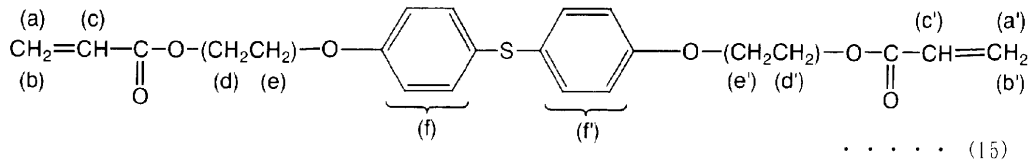
【化16】



20

【0062】

【化17】



【0063】

混合物 S は、25℃で粘度 2,700 mPa・s であった。

混合物 S について、実施例 1 と同様の方法で測定した屈折率（25℃）は、1.588 であり、実施例 1 と同様の方法で NMR の測定を行なった結果は、下記表 2 に示す通りであった。

【0064】

【表 2】

ppm	開裂状態	プロトン数	帰属
7.364 - 6.829	多重線	12 H	f
6.409 - 6.387	多重線	2 H	a
6.201 - 6.099	多重線	2 H	c
5.870 - 5.826	多重線	2 H	b
4.510 - 4.413	多重線	5 H	d, h
4.198 - 4.163	多重線	4 H	e
1.578, 1.464	多重線	3 H	g

40

【0065】

○実施例 3 及び同 4、比較例 1

下記表 3 に示す成分を常法に従い混合し活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。

得られた組成物を使用して下記に示す方法に従い、硬化性、鉛筆硬度及び屈折率を評価した。それらの結果を表 3 に示す。

【0066】

50

1) 硬化性

基材としてボンデライト銅板〔日本テストパネル（株）製PB-144〕を使用し、これに得られた組成物を膜厚10 μ mで塗工した。これを、80W/cm集光型高圧水銀灯による紫外線下に、コンベア速度10m/分の条件で通過させた。

通過後の硬化膜に手を触れ、表面のタックがなくなるまでの通過パス回数で評価した（1通過の照射量約280mJ/cm²）。

【0067】

2) 鉛筆硬度

硬化性試験で得られた硬化膜の表面硬度を、JIS K 5400に準拠して測定した。

【0068】

3) 屈折率

1辺5cmで100m μ の深さを有する正方形の型に、得られた組成物を流し込み、これを硬化性試験と同様の紫外線照射条件及びコンベア速度で、3回通過させて硬化物を得た。

得られた硬化物を1辺1cmの大きさを正方形に切って試験片とし、この試験片の屈折率を、実施例1と同様の方法で測定した。

【0069】

【表3】

		実施例 3	実施例 4	比較例 1
組成物	化合物(1) (部)	化合物(9) (100)	化合物(13) + (14) + (15) (100)	M-210 (100)
	Irg184 (部)	(3)	(3)	(3)
評価	硬化性	1	1	2
	鉛筆硬度	F	F	HB
	屈折率	1.586	1.613	1.566

【0070】

表3における略号は、以下の意味を示す。

1) M-210：東亜合成（株）製アロニックスM-210、ビスフェノールAのエチレンオキサイド4モル付加物のジアクリレート 30

2) Irg184：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製イルガキュア184、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

【0071】

上記の結果から、本発明の組成物は、活性エネルギー線による硬化性に優れ、得られた硬化物は高屈折率を有するものであった。

【0072】

【本発明の効果】

本発明の硬化性組成物は、特に活性エネルギー線による硬化性に優れ、得られる硬化物は高屈折率であり、特に光学物品用活性エネルギー線硬化型組成物として有用なものである 40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
// G 0 3 F 7/027	G 0 3 F 7/027 5 0 2	

Fターム(参考) 4J100 AL66P BA02P BA08P BA51P BA58P BC43P BC45P CA01 CA03 JA33

【要約の続き】

【選択図】 なし