

(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2006-104215

(P2006-104215A)

(43) 公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 231/12</b> (2006.01)	C07D 231/12	CSPD
<b>C08F 220/36</b> (2006.01)	C08F 220/36	4J100
<b>C08F 220/60</b> (2006.01)	C08F 220/60	
<b>C08F 212/32</b> (2006.01)	C08F 212/32	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-366456 (P2005-366456)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社
(22) 出願日	平成17年12月20日 (2005.12.20)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(62) 分割の表示	特願平9-128289の分割	(74) 代理人	100081086 弁理士 大家 邦久
原出願日	平成9年5月19日 (1997.5.19)	(74) 代理人	100117732 弁理士 小澤 信彦
		(74) 代理人	100121050 弁理士 林 篤史
		(72) 発明者	松比良 伸也 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電 工株式会社化学品研究所内
		(72) 発明者	三須 直明 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電 工株式会社化学品研究所内

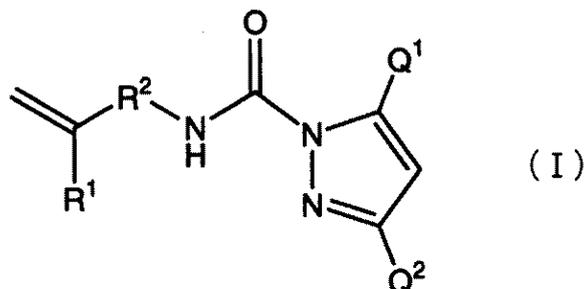
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピラゾール系化合物および硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 比較的穏やかな条件で硬化し、かつ二液に分割しなくても保存安定性の良い、アクリル系(共)重合体をベース樹脂として含む硬化性組成物およびそのベース樹脂原料となる化合物を提供する。

【解決手段】 (1)一般式(I)



10

〔式中の記号は明細書に記載の意味を表わす。〕で示される新規重合性ピラゾール系化合物、(2)一般式(I)で示される化合物と、分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合性不飽和化合物とをモノマー成分として含む共重合体を含む硬化性組成物、および(3)一般式(I)で示される化合物をモノマー成分とする共重合体と分子

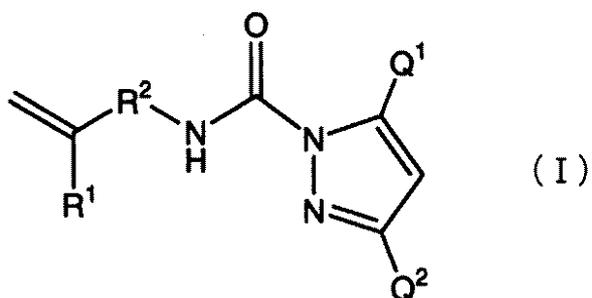
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 ( I )

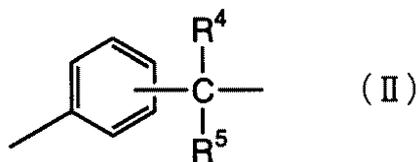
【化 1】



10

〔式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を表わし、 $R^2$ は $-CO-$ 、 $-COOR^3-$  ( $R^3$ は炭素原子数2~6のアルキレン基である。)、または式(II)〕

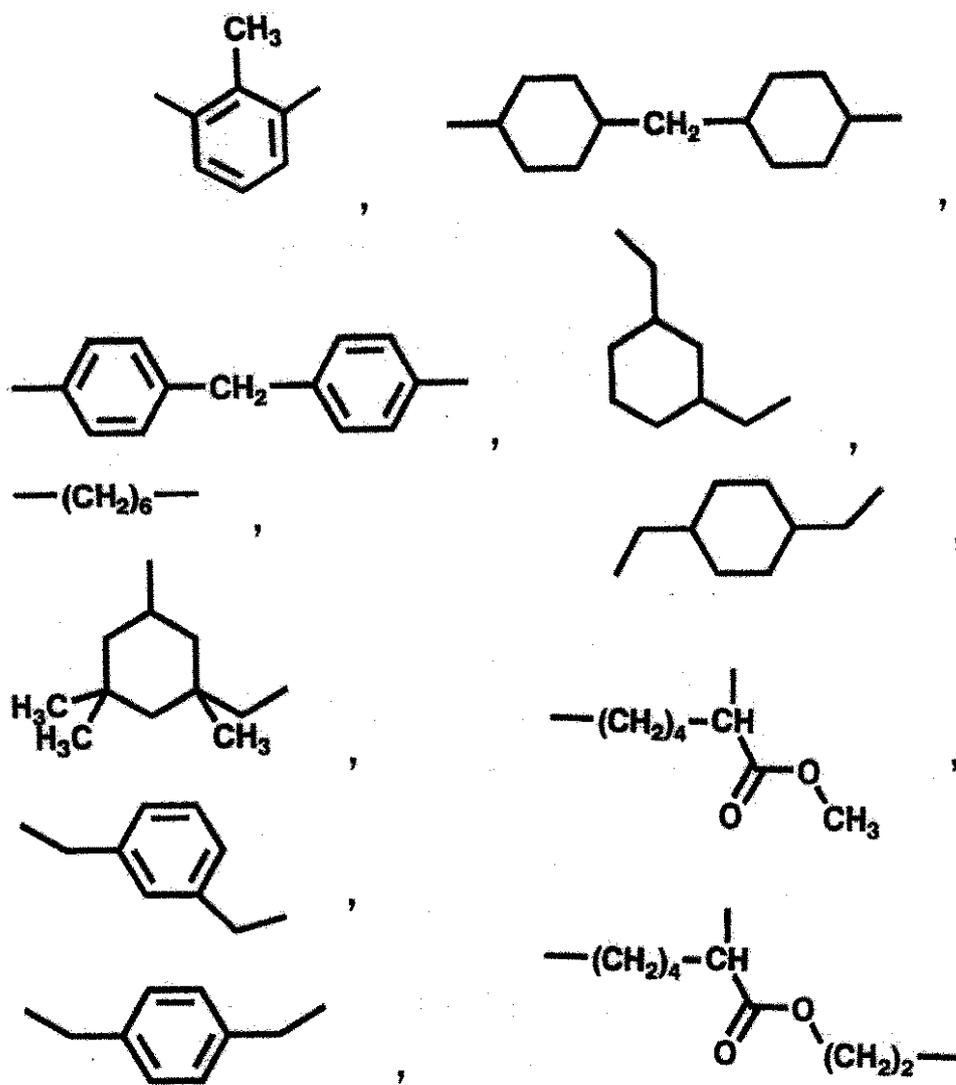
【化 2】



20

〔 $R^4$ および $R^5$ は、各々独立して水素原子またはメチル基を表わす。〕で示される二価の基または $-COOCH_2CH_2OCONH-R^6-$  ( $R^6$ は式(IV)〕

【化 3】



10

20

30

(IV)

で示される群から選ばれる二価の基である。)を表わし、 $Q^1$ および $Q^2$ はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、 $RCONH-$ 、または $ROCO-$  ( $R$ はアルキル基である。)を表わすが、それぞれが共に水素原子である場合を除く。)で示される化合物。

40

【請求項 2】

$Q^1$ および $Q^2$ が共にメチル基である請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

$R^2$ が $-COO(CH_2)_2-$ である請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の一般式 (I) で示される化合物と、分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合性不飽和化合物とをモノマー成分として含む共重合体を含む硬化性組成物。

【請求項 5】

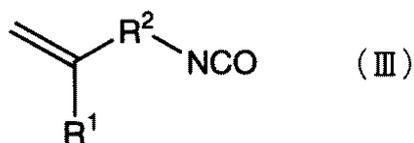
請求項 4 に記載の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物。

【請求項 6】

50

一般式 (III)

【化 4】



(式中、 $R^1$ および $R^2$ は一般式(I)の場合と同じ意味を表わす。)で示される二重結合を有するイソシアネート化合物とピラゾール誘導体とを反応させる方法であって、不活性溶媒を用いることなくピラゾール誘導体を融点以上に加熱し、攪拌下、イソシアネート化合物を添加して反応させることを特徴とする請求項1に記載の化合物の製造方法。

10

【請求項7】

ピラゾール誘導体が3,5-ジメチルピラゾールである請求項6に記載の化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は重合性ピラゾール系化合物とその化合物を利用した硬化性組成物に関する。さらに詳しく言えば、(1)塗料、接着剤等に用いられる熱硬化性樹脂の原料となる後記一般式(I)で示される重合性ピラゾール系化合物、(2)一般式(I)で示される重合性ピラゾール系化合物と、分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合性不飽和化合物とをモノマー成分とする共重合体を含む硬化性組成物、および(3)一般式(I)で示される化合物をモノマー成分とする共重合体と分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合体を含む硬化性組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

アクリル系モノマーの(共)重合体は外観、機械的性質、耐候性等に優れているため、塗料、接着剤などに広く用いられている。この場合、重合体を溶媒に溶解または分散させた溶液を基材に塗布し、溶媒を蒸発させただけでは硬度、強度、耐久性等が不十分であるため、架橋させるのが普通である。架橋の方法としては種々開発されているが、通常は、重合体中に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等を含ませておき、架橋剤として、エポキシ基、カルボキシル基、イソシアネート基等を複数個含む化合物を反応させる方法が採られることが多い。

30

【0003】

また、ポリヒドロキシ化合物と、活性イソシアネート基をブロック(保護)したポリイソシアネートとを配合した硬化組成物が知られており、ブロック剤として、例えば、1,2,4-トリアゾール、3,5-ジメチルピラゾール、ブタノンオキシム、アセト酢酸エステル、マロン酸ジエステルなどが用いられている(特開平8-225630号公報;特許文献1、特開平8-104726号公報;特許文献2、特開平7-304843号公報;特許文献3等)。さらに、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基をアルコール系、フェノール系、オキシム系、ラクタム系などの化合物でブロックし、得られた化合物とメチルメタクリレートまたはエチルアクリレートとの共重合体をポリエステルポリオールに配合した組成物も知られている(Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev,1984,23,586-590;非特許文献1)。

40

【特許文献1】特開平8-225630号公報

【特許文献2】特開平8-104726号公報

【特許文献3】特開平7-304843号公報

【非特許文献1】Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev,1984,23,586-590

【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、これら従来知られている架橋反応系では、穏和な条件下で容易に反応が起こるような系では保存安定性が悪いため、主剤と硬化剤（架橋剤）を別々に保存しておき、使用直前に所定の割合で混合しなければならない。これは手間がかかり、昨今の省力化の動きに反する上、混合割合を間違えると期待される性能が出ないという欠点をもっている。一方、貯蔵安定性の良い系では、反応させるために高温を要し、基材がポリオレフィンやABSのようなプラスチックの場合など熱に強くない場合は使用し難いという問題がある。そこで、比較的穏和な条件で硬化し、かつ二液に分割しなくても保存安定性の良い架橋手段が求められている。

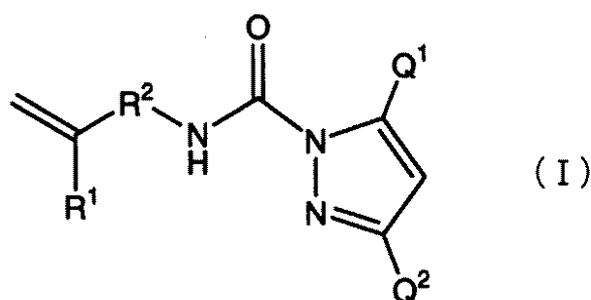
10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは上記課題を解決するため種々検討した結果、一般式（I）

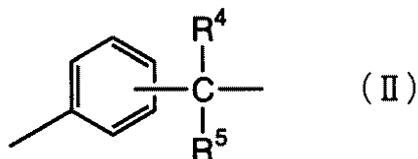
## 【化1】



20

〔式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を表わし、 $R^2$ は $-CO-$ 、 $-COOR^3-$ （ $R^3$ は炭素原子数2～6のアルキレン基である。）、式（II）

## 【化2】



30

（ $R^4$ および $R^5$ は、各々独立して水素原子またはメチル基を表わす。）で示される二価の基、または $-COOCH_2CH_2OCONH-R^6-$ （ $R^6$ はジイソシアネート化合物からイソシアナト基を除いた二価の基である。）を表わし、 $Q^1$ および $Q^2$ はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、 $RCONH-$ 、または $ROCO-$ （ $R$ はアルキル基である。）を表わす。）で示される新規な重合性ピラゾール系化合物と、分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合性不飽和化合物とをモノマー成分として含む共重合体をベース樹脂として用いるか、あるいは一般式（I）で示される化合物をモノマー成分として含む共重合体と分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合体の両方をベース樹脂として用いると、比較的低温で加熱することにより架橋が起こり、塗料として用いるときは硬度、外観共に優れた塗膜を与えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

## 【0006】

すなわち、本発明は

- 1) 前記一般式（I）で示される重合性ピラゾール系化合物、
- 2) 前記一般式（I）で示される重合性ピラゾール系化合物と、分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合性不飽和化合物とをモノマー成分として含む共重合

50

体を含む硬化性組成物、および

3) 前記一般式(I)で示される重合性ピラゾール系化合物をモノマー成分とする共重合体と、分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合体とを含む硬化性組成物を提供する。

【発明の効果】

【0007】

本発明は、一般式(I)で示される新規な重合性ピラゾール系化合物、一般式(I)で示される重合性ピラゾール系化合物と、分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合性不飽和化合物をモノマー成分として含む共重合体を含む硬化性組成物、および一般式(I)で示される化合物をモノマー成分として含む共重合体と分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合体を含む硬化性組成物を提供したものである。本発明による硬化性組成物は、二液に分割しなくても保存安定性がよく、比較的低温で加熱することにより架橋が起こり、塗料や接着剤として用いたとき硬度、外観共に優れた塗膜を与える。

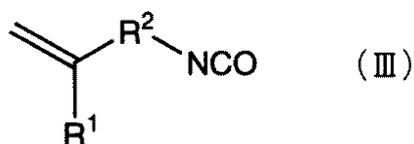
10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳しく説明する。本発明の硬化性組成物で使用される一般式(I)で示される重合性ピラゾール系化合物を製造する方法は各種考えられ、特に限定されるものではないが、例えば工業的に製造されている下記一般式(III)

【化3】



20

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は一般式(I)の場合と同じ意味を表わす。)で示される二重結合を有するイソシアネート化合物とピラゾールまたはその誘導体を反応させる方法が便利である。

【0009】

一般式(III)で示される化合物としては、例えば2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、*m*-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとジイソシアナト化合物との1:1反応生成物を使用できる。

30

【0010】

ここで、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと反応させるジイソシアナト化合物としては、例えば2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、3,5,5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキシルイソシアネート(IPDI)、*m*-または*p*-キシリレンジイソシアネート(*m*-または*p*-XDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート( $H_{12}$ MDI)、1,3-または1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、リジンジ(またはトリ)イソシアネート等を使用できる。これらの中で高純度品の入手の容易さと取り扱いの容易さから、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、および*m*-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネートが特に好ましく、反応性の点から2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートが最も好ましい。

40

【0011】

一般式(III)の化合物と反応させるピラゾールまたはその誘導体としては、例えば無置換ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-アセチルアミノピラゾール、ピラゾール-3,5-ジカルボン酸ジエチルエステルなど各種のものが使用可能であるが、入手

50

の容易さ（すなわち、経済性）およびこれを硬化性樹脂用として用いたときの硬化性、得られた硬化物の性質等の面で 3, 5 - ジメチルピラゾールが特に好ましい。

【0012】

反応は、ピラゾールまたはその誘導体を融点以上に加熱して溶融するか、不活性溶媒に溶解または分散させておき、これに一般式(III)で示される化合物、またはそれを不活性溶媒に溶かした溶液を加えて行く。加え終わった後、しばらくそのまま反応させて反応を完結させる。ピラゾールまたはその誘導体と一般式(III)で示される化合物との比率は、理論的には1:1(モル比)でよいが、反応を完結させ易くするためにピラゾールまたはその誘導体を1~5%過剰に用いる方がよい。これ以上過剰に用いても不経済なだけでメリットはない。逆に少なすぎると反応完結までに時間がかかったり、場合によっては完結しないことがある。

10

【0013】

不活性溶媒としては一般式(III)で示される化合物と反応せず、できればピラゾール誘導体を溶解するものが好ましく、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等が用いられる。またこれらの溶媒のいくつかを混合して用いてもよい。反応温度は一般式(III)で示される化合物の種類、触媒の有無などによって異なるが、大体室温から120℃くらいまでが好ましい。温度が低すぎると反応が遅くなりすぎるし、高すぎるとC=C(二重結合)の重合によりゲル化するおそれがある。また、反応温度に応じて転化率の上限があるので、反応の進行が止まった場合は徐々に温度を下げて行って完結させる必要がある。

20

【0014】

反応系には重合を防止するために重合禁止剤を添加しておくことが望ましい。重合禁止剤としては、フェノチアジン、p-メトキシフェノール、2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール(BHT)など、一般に使用されているものを用いることができるが、特にフェノチアジンおよび/またはBHTが重合防止効果の点で適している。かくして得られる一般式(I)で示される化合物はそれ自体新規であり、本願発明の対象である。

【0015】

上記で得られた一般式(I)で示される化合物は、硬化性組成物のベース樹脂として使用される。なお、重合禁止剤を含む場合も、必ずしもこれを除去する必要はなく、そのまま使用することができる。

30

【0016】

本発明の硬化性組成物では、ベース樹脂として、一般式(I)で示される化合物と、分子内に水酸基、アミノ基またはカルボキシル基を持つ重合性不飽和化合物をモノマー成分として一分子中に含む共重合体を用いてもよいし、一般式(I)で示される化合物をモノマー成分として含む共重合体と、分子内に水酸基、アミノ基またはカルボキシル基を持つ重合体とを混合したものを用いてもよい。

【0017】

水酸基を持つ重合体あるいは共重合体(以下(共)重合体という。)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル等をビニルモノマー成分の一つとするものを用いてもよいし、またビニルアセテート(共)重合体の鹼化物、さらにはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、あるいはエポキシ樹脂等のようなビニルモノマー以外の成分からなるものを用いてもよい。

40

【0018】

アミノ基を持つ(共)重合体としては、2-アミノエチル(メタ)アクリレート(共)重合体、ポリアリルアミン、ポリエチレンジイミンなどがある。カルボキシル基を持つ(共)重合体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等のカルボキシル基を持つ重合性不飽和化合物をモノマー成分の一つとする(共)重合体、末端カルボキシル基のポリエステル、ポリアミド酸などがある。

50

## 【0019】

これらの(共)重合体のうちビニル(共)重合体に属するものは、一般式(I)で示される化合物、および分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合性不飽和化合物の他に一種以上以上のビニル重合性モノマーをモノマー成分として含有させることができる。このようなモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、各種ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、エチルビニルエーテル、各種ブチルビニルエーテル類、シクロヘキシルビニルエーテル、トリフルオロクロロエチレン、酢酸ビニルなどが挙げられ、製造しようとする重合体のガラス転移温度、溶解度パラメーターの値、その他の性質によって適当なものが選択される。

10

## 【0020】

一般式(I)で示される化合物と、分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合性不飽和化合物とをモノマー成分として一分子中に含む共重合体において、あるいは一般式(I)で示される化合物をモノマー成分とする共と分子内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合体と併用する組成物において、「一般式(I)で示される化合物」と「水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基」は、(一般式(I)で示される化合物)/(水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基の合計)の当量比で、0.1~10が好ましい。この当量比は基材の材質と目的とする塗料や接着剤の性質によっても変わるが、一般的には0.5~1.5程度の当量比で使用される。

20

## 【0021】

本発明の硬化性組成物中には、場合によっては触媒を含有させてもよい。触媒としては、トリエチルアミン、トリエチレンジアミンなどの3級アミン類、ジブチルスズジラウレートなどのスズ化合物などが好ましく用いられる。触媒の使用量は組成物全体の5重量%以下がよい。多すぎると不経済な上、着色、その他、最終製品の物性に悪影響を及ぼす。また、組成物は溶媒を含んでいてもよい。溶媒としては上記した一般式(III)の化合物とピラゾールまたはその誘導体との反応で用いる溶媒が好ましい。このようにして製造された組成物は、一液性で保存安定性がよく、塗料や接着剤として使用したとき穏和な条件で硬化させることができる。本発明の硬化性組成物を塗料や接着剤として使用する場合、塗料や接着剤組成物として、通常使用される他の成分を配合することができる。この様な成分としては、例えば着色剤、UV吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤等が挙げられる。

30

## 【実施例】

## 【0022】

以下に、一般式(I)で示される化合物の合成例、その重合例および硬化性組成物の実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の例により限定されるものではない。

## 【0023】

合成例1:

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を備えた容量100mlの四つ口丸底フラスコに、3,5-ジメチルピラゾール19.61g(100%換算,以下同じ,0.204モル)およびBHT0.3gを仕込み、油浴に漬けて温度を110に上げ、内容物を融解させた。ここへ2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(カレンズMOI,昭和電工(株)製)31.03g(0.2モル)を40分かけて滴下した。滴下により内部の温度が上昇するので、115以上にならないように滴下速度を加減した。滴下終了後更にそのまま1時間加温を続けたところ、IRスペクトルでNCO基に基づく $2270\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が消失し、C=O基に基づく $1720\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ の吸収が増大したので反応を終了し徐冷した。室温で淡黄色透明の液体生成物を得た。IRスペクトルを図1に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図2に示す。

40

## 【0024】

合成例2:

50

2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの代わりに m - イソプロペニル - ,  
 - ジメチルベンジルイソシアネート 40.2 g を用い、滴下終了後の加温時間を 3 時間とした  
 以外は合成例 1 と同様にして反応させたところ、IR スペクトルで N C O 基に基づく吸  
 収が変化しなくなった。そこで 1 時間に 2 0 の割合で温度を 5 0 まで下げ、後は放置  
 して室温まで下げたところ、IR スペクトルで N C O 基に基づく  $2270\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が  
 消失し、C = O 基に基づく  $1720\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が増大した生成物が得られた。

【0025】

合成例 3 :

合成例 1 と同様の実験において、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの代  
 わりに、メタクリロイルイソシアネート 22.2 g を脱水したトルエン 3 0 g に溶かしたもの  
 を 1 時間かけて滴下した。滴下が終了してから 1 0 分後に IR スペクトルを測定したと  
 ころ、N C O 基に基づく  $2200\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が消失し、C = O 基に基づく  $1720\sim 1750\text{ cm}^{-1}$   
 の吸収が増大したので反応を終了し、徐冷して生成物を得た。

10

【0026】

合成例 4 :

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を備えた容量 5 0 0 m l の四つ口丸底フラ  
 スコに、3, 5, 5 - トリメチル - 3 - イソシアナトメチルシクロヘキサニルイソシアネート (   
 I P D I ) 66.6 g、B H T 0.5 g、およびシクロヘキサノン 1 0 0 g を仕込み、1 0 0 に  
 昇温後、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 3 9 g を 2 時間かけて滴下した。滴下終了  
 後さらに 1 時間その温度で攪拌を続け、次いで 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 7.8  
 g を更に 2 5 分かけて滴下した。次に攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を備えた  
 容量 3 0 0 m l の四つ口丸底フラスコに 3, 5 - ジメチルピラゾール 23.5 g を仕込み、油  
 浴につけて温度を 1 1 0 に上げ、内容物を融解させた。ここへ上で得られた生成物溶液  
 1 7 8 g を 4 0 分かけて滴下した。滴下終了後更にそのまま 2 時間加温を続けたところ、  
 IR スペクトルで N C O 基に基づく  $2270\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が消失し、C = O 基に基づく  $17$   
 $20\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が増大したので、反応を終了し、徐冷して生成物を得た。

20

【0027】

合成例 5 :

3, 5 - ジメチルピラゾールの代わりにピラゾール - 3, 5 - ジカルボン酸ジエチルエ  
 ステル 43.3 g を用いた以外は合成例 1 と同様に反応させ、N C O 基に基づく  $2270\text{ cm}^{-1}$  付  
 近の吸収が消失し、C = O 基に基づく  $1720\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  の吸収が増大した淡黄色透明の液  
 体生成物を得た。

30

【0028】

重合例 1 : 一般式 ( I ) で示される化合物の共重合

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器を備えた容量 3 0 0 m l の四つ口丸底フラ  
 スコにシクロヘキサノン 7 0 g を仕込み、窒素で系内を置換した後、油浴につけて温度を 7  
 0 に上げた。ここへ、合成例 1 で得られた生成物 2 0 g、スチレン 8 g、メチルメタク  
 リレート 2 0 g、n - ブチルアクリレート 4 0 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート  
 1 0 g、2, 2' - アゾビス ( 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル ) 8 g の  
 モノマー混合液を 3 時間かけて滴下し、終了後滴下ロート内壁に付着したものをシクロヘ  
 キサノン 2 g でフラスコ内に洗い流した。次いで 2, 2' - アゾビス ( 4 - メトキシ - 2  
 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) 0.5 g をシクロヘキサノン 6 g に溶かしたものを滴下し  
 、滴下ロート内壁に付着したものをシクロヘキサノン 1.5 g でフラスコ内に洗い流した。  
 そのままさらに 1 時間加熱を続けた後室温まで冷却し、共重合体溶液 ( A ) を得た。

40

【0029】

重合例 2 : 一般式 ( I ) で示される化合物の共重合

滴下するモノマー混合液を、合成例 1 の方法で得られた化合物 4 0 g、メチルメタク  
 リレート 4 0 g、n - ブチルアクリレート 4 0 g、2, 2' - アゾビス ( 4 - メトキシ - 2  
 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) 8 g からなる混合液とした以外は重合例 1 と同様の操  
 作を行ない、共重合体溶液 ( B ) を得た。

50

## 【0030】

重合例3：水酸基およびカルボキシル基を持つ重合体の調製

滴下するモノマー混合液を、スチレン16g、n-ブチルアクリレート40g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20g、アクリル酸10g、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)8gからなる混合液とした以外は重合例1と同様の操作を行ない、共重合体溶液(C)を得た。

## 【0031】

実施例1：塗膜の形成

共重合体溶液(A)を、アプリケーションを用いて50μmの厚さでガラス板に塗布し、10分間風乾後、120℃の熱風乾燥機中で20分間焼き付けた。次いでこれを取り出し、室温まで冷却してからHBの鉛筆で引っ掻いたところ、傷はつかなかった。またメチルエチルケトンを含ませた脱脂綿で100回こすったが、塗膜は剥がれなかった。

10

## 【0032】

実施例2：塗膜の形成

共重合体溶液(B)と共重合体溶液(C)を1.2:1(重量比)の割合で混合した。得られた混合液を用いて実施例1と同様の処理を行なったところ、HBの鉛筆で引っ掻いても、傷はつかなかった。またメチルエチルケトンを含ませた脱脂綿で100回擦ったが、塗膜は剥がれなかった。一方、混合溶液は1ヶ月放置しても液状を保っていた。

## 【0033】

比較例1：

合成例1で得られた生成物を用いない以外は重合例1と同様にして重合させた。得られた共重合体溶液を用いて実施例1と同様の処理を行なったが、塗膜は軟らかく、HBの鉛筆による引っ掻き傷がついた。またメチルエチルケトンを含ませた脱脂綿で擦ったところ、塗膜は溶けてしまった。

20

## 【0034】

比較例2：

滴下するモノマー溶液を、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート20g、スチレン8g、メチルメタクリレート20g、n-ブチルアクリレート40g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10g、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)8gからなる混合液とした以外は重合例1と同様の操作を行なったところ、ゲル化してしまい、共重合体溶液は得られなかった。

30

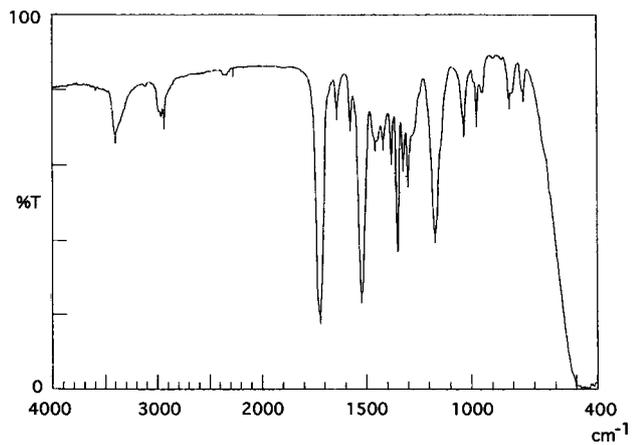
【図面の簡単な説明】

## 【0035】

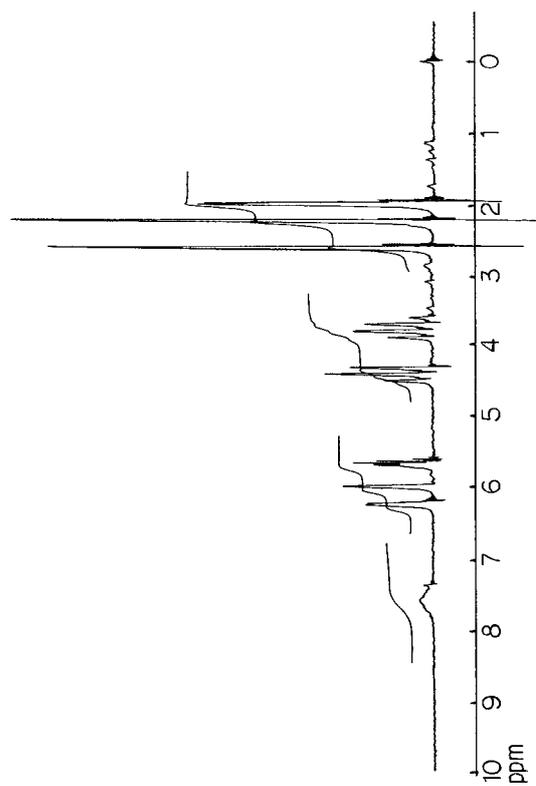
【図1】合成例1で得られた化合物のIRスペクトルである。

【図2】合成例1で得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 二上 優人

神奈川県川崎市川崎区扇町5 - 1 昭和電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 畠中 正志

神奈川県川崎市川崎区扇町5 - 1 昭和電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 木原 宗代

神奈川県川崎市川崎区扇町5 - 1 昭和電工株式会社化学品研究所内

Fターム(参考) 4J100 AB07P AD02Q AE10Q AJ01Q AJ02Q AJ08Q AJ09Q AL08P AL08Q AL09Q

AM21P AN03Q BA12P BA15P BA20P BA29Q BA34P BA38P BC04P BC43P

BC73P JA01 JA03

【要約の続き】

内に水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を持つ重合体とを含有する硬化性組成物。

【選択図】なし