

公告本

I784090

發明摘要

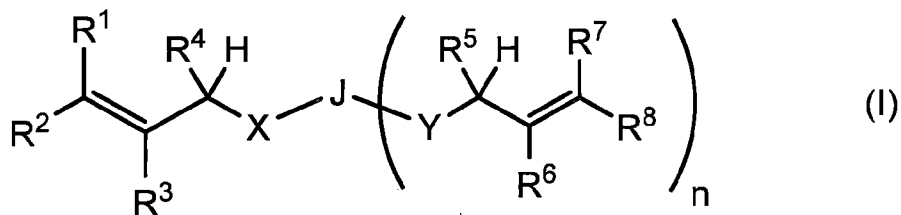
【發明名稱】(中文/英文)

含有不飽和雙鍵之化合物、使用其之氧吸收劑、及樹脂組成物

【中文】

本發明提供一種在用於塗料等的情況下能夠使交聯反應、硬化反應充分進行的具有氧吸收性能的含有不飽和雙鍵之化合物。此外，提供包含此含有不飽和雙鍵之化合物的氧吸收劑、及包含其之樹脂組成物。

一種以通式(I)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物、包含其之氧吸收劑、及樹脂組成物。



【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

含有不飽和雙鍵之化合物、使用其之氧吸收劑、及樹脂組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於特定的含有不飽和雙鍵之化合物、使用其之氧吸收劑、及樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】塗料等所使用的不飽和聚酯樹脂等的自由基聚合性樹脂，其聚合物主鏈中具有不飽和鍵，藉由乙烯基交聯劑而進行交聯及硬化。在將這些自由基聚合性樹脂用於塗料用途的情況下，通常是在空氣環境下進行交聯，因此容易被空氣中的氧妨害，存在有硬化變慢的問題、表面發黏這樣的問題等。作為防止這些問題的手段，專利文獻 1 及 2 提出了將氧吸收劑添加於樹脂的技術。此外，作為前述氧吸收劑，專利文獻 3 及 4 記載了烯丙基縮水甘油基醚等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1]日本特開昭 63-130610 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 5-78459 號公報

[專利文獻 3]日本特開昭 61-101518 號公報

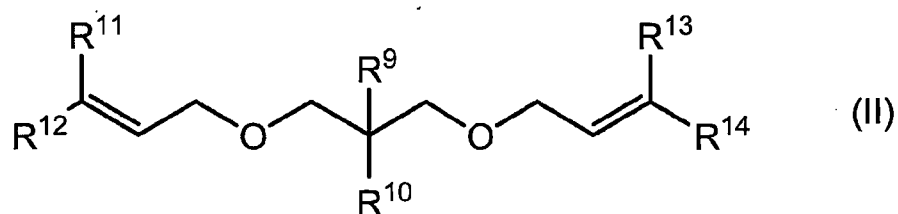
【0008】(通式(I)中，X及Y各自獨立地表示硫族原子， R^1 、 R^2 、 R^7 、及 R^8 各自獨立地表示碳數1~6的烷基、碳數2~6的烯基、芳基、及芳烷基中的任一者， R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 各自獨立地表示氫原子、碳數1~6的烷基、碳數2~6的烯基、芳基、及芳烷基中的任一者。J表示包含碳數3~15的脂肪族烴的連結基，前述連結基係其任意的碳原子可被氧原子取代，且可以具有從包含羥基、(甲基)丙烯醯氧基、苯乙烯氧基、及碳數2~5的烯氧基的群組所選出的至少一個作為取代基。n為1~5的任意整數。惟，Y、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 存在複數個的情況下，可以是各自不同的原子或基。)

【0009】[2]如[1]的含有不飽和雙鍵之化合物，其中在前述通式(I)中X為氧原子。

[3]如[1]或[2]的含有不飽和雙鍵之化合物，其中在前述通式(I)中 R^3 及 R^6 為氫原子。

[4]如[1]至[3]中任一項的含有不飽和雙鍵之化合物，其中在前述通式(I)中 R^4 及 R^5 各自獨立地為氫原子或甲基。

【0010】[5]如[1]至[4]中任一項的含有不飽和雙鍵之化合物，其以下述通式(II)表示。



(通式(II)中， R^9 表示氫原子或甲基， R^{10} 表示羥基、

(甲基)丙烯酸酯氧基、苯乙烯氧基、及碳數 2~5 的烯氧基中的任一者。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 各自獨立地表示碳數 1~6 的烷基、碳數 2~6 的烯基、芳基、及芳烷基中的任一者。)

【0011】 [6]如[5]的含有不飽和雙鍵之化合物，其中在前述通式(II)中 R^9 為氫原子。

[7]一種氧吸收劑，其包含如[1]至[6]中任一項的含有不飽和雙鍵之化合物。

[8]如[7]的氧吸收劑，其相對於前述含有不飽和雙鍵之化合物中的乙烯基而言，包含 0.001~10mol%的過渡金屬鹽。

[9]一種樹脂組成物，其包含如[7]或[8]的氧吸收劑及樹脂。

[10]如[9]的樹脂組成物，其中前述樹脂為活性能量線硬化性樹脂。

[發明之效果]

【0012】 根據本發明的話，便能夠提供在用於塗料等的情況下能夠使交聯反應、硬化反應充分進行的具有氧吸收性能的含有不飽和雙鍵之化合物。此外，能夠提供包含此含有不飽和雙鍵之化合物的氧吸收劑、及包含其之樹脂組成物。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

表示碳數 1~6 的烷基、碳數 2~6 的烯基、芳基、及芳烷基中的任一者。

作為碳數 1~6 的烷基，例如，可舉出：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、2 級丁基、3 級丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、環丙基、環丁基、環戊基、及環己基等。

【0017】作為碳數 2~6 的烯基，例如，可舉出：乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、戊烯基、庚烯基、己烯基、異-3-己烯基、及環己烯基等。

【0018】作為芳基，例如，可舉出：苯基、甲苯基、二甲苯基、及萘基等。

作為芳烷基，例如，可舉出：苄基、2-苯基乙基、2-萘基乙基、及二苯基甲基等。

【0019】它們當中， R^1 、 R^2 、 R^7 、及 R^8 較佳為各自獨立地為碳數 1~6 的烷基、及碳數 2~6 的烯基中的任一者，更佳為碳數 1~4 的烷基，再佳為甲基。

【0020】通式(I)中的 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 各自獨立地表示氫原子、碳數 1~6 的烷基、碳數 2~6 的烯基、芳基、及芳烷基中的任一者。

作為碳數 1~6 的烷基，例如，可舉出：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、2 級丁基、3 級丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、環丙基、環丁基、環戊基、及環己基等。

【0021】作為碳數 2~6 的烯基，例如，可舉出：乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、

戊烯基、庚烯基、己烯基、異-3-己烯基、及環己烯基等。

【0022】作為芳基，例如，可舉出：苯基、甲苯基、二甲苯基、及萘基等。

作為芳烷基，例如，可舉出：苄基、2-苯基乙基、2-萘基乙基、及二苯基甲基等。

【0023】它們當中， R^3 、 R^4 、 R^5 、及 R^6 較佳為各自獨立地為氫原子、碳數 1~3 的烷基、碳數 2 或 3 的烯基、及芳基中的任一者，更佳為氫原子、甲基，再佳為氫原子。其中，從使含有不飽和雙鍵之化合物的氧吸收性能提高的觀點來看， R^3 及 R^6 較佳為皆是氫原子， R^4 及 R^5 較佳為各自獨立地為氫原子或甲基，更佳為皆是氫原子。

【0024】在通式(I)中，J 表示包含碳數 3~15 的脂肪族烴的連結基，前述連結基係其任意的碳原子可被氧原子取代，且可以具有從包含羥基、(甲基)丙烯醯氧基、苯乙烯氧基、及碳數 2~5 的烯氧基的群組所選出的至少一個作為取代基。

作為前述連結基，從含有不飽和雙鍵之化合物的處理容易性的觀點來看，較佳為碳數 3~10 的脂肪族烴基，更佳為碳數 3~5 的脂肪族烴基。

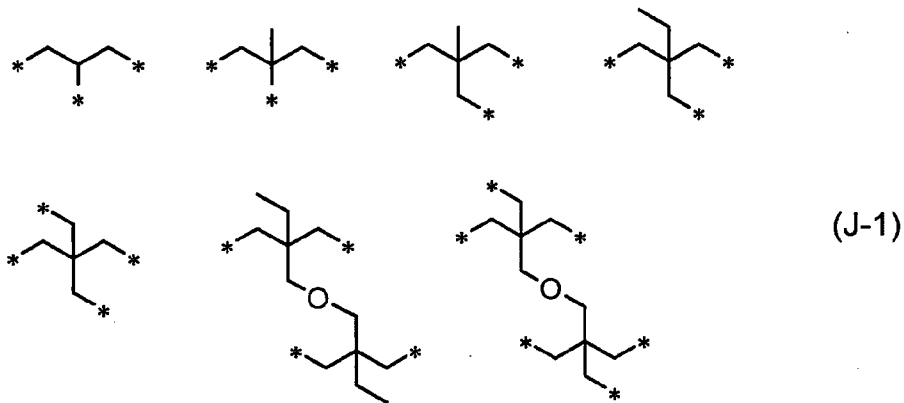
【0025】前述連結基可以具有從包含羥基、(甲基)丙烯醯氧基、苯乙烯氧基、及碳數 2~5 的烯氧基的群組所選出的至少一個作為取代基。作為前述苯乙烯氧基，例如，可舉出：4-苯乙烯氧基等。此外，前述碳數 2~5 的烯氧基可以是碳數 2~5 的乙烯氧基。

作為前述連結基具有的取代基，從使含有不飽和雙

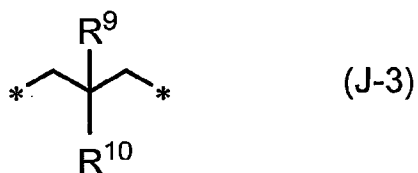
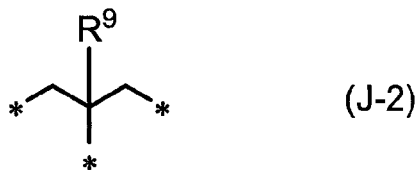
鍵之化合物的氧吸收性能提高的觀點來看，較佳為羥基、(甲基)丙烯醯氧基。

【0026】作為前述連結基的具體例，例如，可舉出：具有以下述通式(J-1)所表示的任一構造的連結基等，從原料的取得容易性的觀點來看，較佳為以下述通式(J-2)所表示的連結基，從使含有不飽和雙鍵之化合物的氧吸收性能提高的觀點來看，更佳為以下述通式(J-3)所表示的連結基。又，通式(J-1)~(J-3)中的「*」表示與X或Y的鍵結點。

【0027】



【0028】



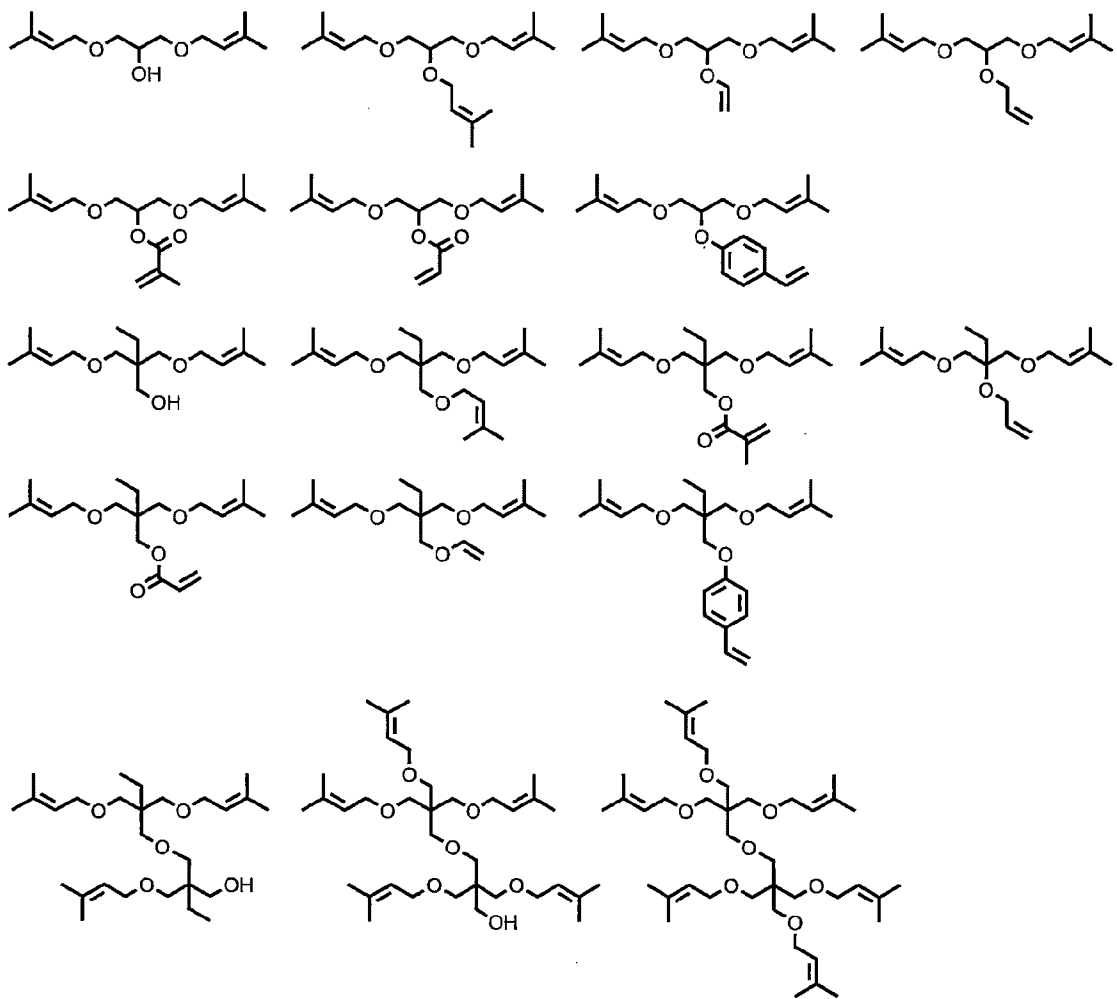
【0029】在通式(J-2)及(J-3)中， R^9 各自表示氫原子或

甲基，較佳為氫原子。 R^{10} 表示羥基、(甲基)丙烯醯氧基、苯乙烯氧基、及碳數 2~5 的烯氧基中的任一者，較佳為羥基、(甲基)丙烯醯氧基。又，前述碳數 2~5 的烯氧基可以是碳數 2~5 的乙烯氧基。

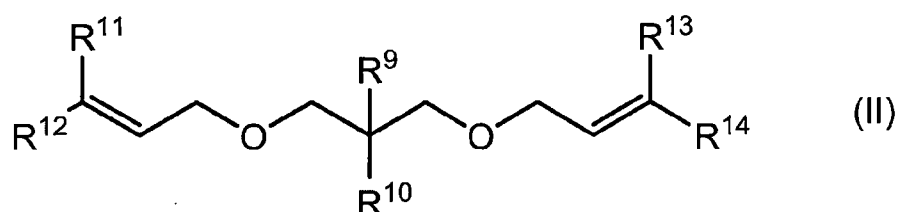
【0030】在通式(I)中， n 為 1~5 的任意整數，從原料的取得容易性的觀點來看，較佳為 1~4，更佳為 1 或 2。

【0031】作為以通式(I)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物的具體例，例如，可舉出下述化合物等，從氧吸收性能的觀點來看，較佳為以下述通式(II)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物。

【0032】



【0033】



(通式(II)中， R^9 表示氫原子或甲基， R^{10} 表示羥基、(甲基)丙烯醯氧基、苯乙烯氧基、及碳數2~5的烯氧基中的任一者。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 各自獨立地表示碳數1~6的烷基、碳數2~6的烯基、芳基、及芳烷基中的任一者。)

【0034】在通式(II)中， R^9 表示氫原子或甲基，較佳為氫原子。 R^{10} 表示羥基、(甲基)丙烯醯氧基、苯乙烯氧基、及碳數2~5的烯氧基中的任一者，較佳為羥基、(甲基)丙烯醯氧基。又，前述碳數2~5的烯氧基可以是碳數2~5的乙烯氧基。

【0035】在通式(II)中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 各自獨立地表示碳數1~6的烷基、碳數2~6的烯基、芳基、及芳烷基中的任一者，較佳的態樣為前述通式(I)中的 R^1 、 R^2 、 R^7 、及 R^8 是相同的。

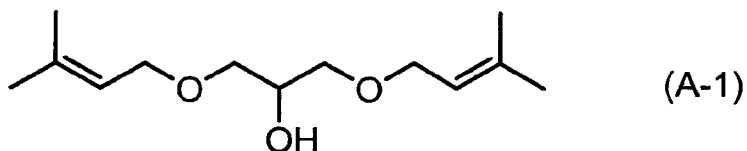
【0036】

<含有不飽和雙鍵之化合物的製造方法>

本發明的含有不飽和雙鍵之化合物的製造方法沒有特別的限制，能夠藉由單獨或組合應用公知方法來製造。例如，在製造以下述式(A-1)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物的情況下，能夠藉由以下方式製造：在氫氧

化鉀等鹼的存在下，使可形成環氧氯丙烷等連結基 J 的化合物對相對應的醇亦即 3-甲基-2-丁烯-1-醇進行反應。作為反應條件，從充分進行反應的觀點來看，較佳為在 25~70℃ 左右的溫度下攪拌 2~10 小時左右。

【0037】



【0038】

[氧吸收劑]

本發明的氧吸收劑係包含以前述通式(I)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物者。如前述，本發明的含有不飽和雙鍵之化合物，其氧吸收性能優異，因此在將包含其的氧吸收劑用於塗料等的情況下，能夠使交聯反應、硬化反應充分進行。

【0039】

<過渡金屬鹽>

本發明的氧吸收劑，由於包含本發明的含有不飽和雙鍵之化合物，因此具有充分的氧吸收性能，但為了使氧吸收性能進一步提高，可以進一步包含過渡金屬鹽。

作為構成前述過渡金屬鹽的過渡金屬，例如，可舉出：鐵、鎳、銅、錳、鈷、鎳、鈦、鉻、釩、及鈦等。它們當中，從使氧吸收劑的氧吸收性能提高的觀點來看，較佳為鐵、鎳、銅、錳、及鈷，更佳為鈷。

【0040】作為前述過渡金屬鹽中的過渡金屬的相對離

子，從相溶性方面來看，較佳為源自有機酸的陰離子種類，作為有機酸，例如，可舉出：乙酸、硬脂酸、二甲基二硫代胺甲酸、棕櫚酸、2-乙基己酸、新癸酸、亞油酸、油酸、癸酸及環烷酸等。

【0041】本發明中使用的過渡金屬鹽能夠使用任意組合前述過渡金屬和前述相對離子者，從製造成本和氧吸收性能的平衡的觀點來看，較佳為 2-乙基己酸鈷、新癸酸鈷、及硬脂酸鈷。

【0042】在氧吸收劑包含過渡金屬鹽的情況下，其含量係相對於含有不飽和雙鍵之化合物中的乙烯基而言，較佳為 0.001~10mol%，更佳為 0.005~5mol%，再佳為 0.01~1mol%，再更佳為 0.1~1mol%。又，過渡金屬鹽的含量的 mol%係相對於含有不飽和雙鍵之化合物中的乙烯基 100mol 而言的值。

若過渡金屬鹽的含量在前述範圍內，便能夠對氧吸收劑賦予充分的氧吸收性能。

【0043】

<氧吸收劑中的含有不飽和雙鍵之化合物的含量>

本發明的氧吸收劑中的以通式(I)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物的含量沒有特別的限制，從有效地吸收氧的觀點來看，較佳為 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，再佳為 70 質量%以上，再更佳為 80 質量%以上，再更佳為 85 質量%以上，再更佳為 90 質量%以上。此外，從氧吸收劑的製造成本的觀點來看，實質上較佳為 100 質量%，更佳為 99.9 質量%以下，再佳為 99.8 質量%以

下。

【0044】

<氧吸收劑的任意成分>

本發明的氧吸收劑，除了以通式(I)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物及過渡金屬鹽外，可以在無損本發明的效果的範圍內包含各種添加劑。具體而言，可以包含填充劑、紫外線吸收劑、顏料、增黏劑、低收縮化劑、抗老化劑、塑化劑、骨材、難燃劑、穩定劑、纖維強化材、染料、抗氧化劑、勻塗劑、及防鬆垂劑等。

【0045】

<氧吸收量>

本發明的氧吸收劑，即使在常溫下也呈現出優異的氧吸收性能。具體而言，本發明的氧吸收劑在包含過渡金屬鹽的情況下於 20°C 的氧吸收量，以 1 日後的值來說，較佳為 2mL/g 以上，更佳為 4mL/g 以上，再佳為 6mL/g 以上。

此外，本發明的氧吸收劑在包含過渡金屬鹽的情況下於 60°C 的氧吸收量，以 1 日後的值來說，較佳為 10mL/g 以上，更佳為 25mL/g 以上，再佳為 45mL/g 以上。

【0046】 另一方面，本發明的氧吸收劑在不包含過渡金屬鹽的情況下於 20°C 的氧吸收量，以 1 日後的值來說，較佳為 1mL/g 以上，更佳為 2mL/g 以上，再佳為 2.5mL/g 以上。

此外，本發明的氧吸收劑在不包含過渡金屬鹽的情況下於 60°C 的氧吸收量，以 1 日後的值來說，較佳為

10mL/g 以上，更佳為 20mL/g 以上，再佳為 25mL/g 以上。

又，氧吸收劑的氧吸收量的上限沒有限制，氧吸收量能夠藉由實施例中記載的方法進行測定。

【0047】

<氧吸收劑的製造方法>

本發明的氧吸收劑能夠藉由混合以通式(I)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物、和根據需要的過渡金屬鹽及/或各種添加劑來得到。具體而言，能夠將以通式(I)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物、和過渡金屬鹽加以攪拌、混合等而得到。

【0048】

[樹脂組成物]

本發明的樹脂組成物，其包含本發明的氧吸收劑及樹脂。以通式(I)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物，由於其本身具有聚合性基、反應性基，因此即使摻合於樹脂也不易妨害該樹脂的交聯反應、聚合反應等。由此，在即使在氧存在下也不易降低樹脂的交聯反應、聚合反應等的產率方面，本發明的樹脂組成物是優異的。

【0049】

<樹脂>

本發明的樹脂組成物中使用的樹脂，只要是可用於塗料、接著劑、及塗布劑等的樹脂的話，便沒有特別的限制。該樹脂可以是自由基聚合性樹脂，此外，也可以是 UV 硬化性樹脂等的活性能量線硬化性樹脂。雖然取決於用途等，但考量更顯著地發揮本發明的效果等，該

樹脂較佳為活性能量線硬化性樹脂。

作為樹脂的具體例，例如，可舉出：不飽和聚酯樹脂、乙烯酯樹脂、具有聚合性基的(甲基)丙烯酸樹脂、及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯樹脂等的可藉由自由基聚合反應硬化的樹脂；

聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物的部分或完全皂化物、環氧樹脂、聚酯樹脂、聚烯烴樹脂、環狀聚烯烴樹脂等的要求阻氧性的樹脂等。

此外，除了前述樹脂外，可以根據需要而使用氟樹脂、聚醯胺 66 等的聚醯胺樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂等。

【0050】作為不飽和聚酯樹脂，例如，可舉出：丙二醇-苯二甲酸酐-馬來酸酐共聚物、乙二醇-苯二甲酸酐-馬來酸酐共聚物等、多元醇化合物和 α,β -不飽和多元酸化合物及其他多元酸化合物的共聚物、以及向該共聚物添加苯乙烯等的自由基聚合性單體者等。

【0051】作為前述多元醇化合物，例如，可舉出：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、新戊二醇、氫化雙酚 A、及氫化雙酚 F 等。

【0052】作為前述 α,β -不飽和多元酸化合物，例如，可舉出：馬來酸酐、馬來酸、富馬酸、衣康酸、檸康酸等，作為前述其他多元酸化合物，例如，可舉出：苯二甲酸酐、苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、四氫苯二甲酸酐、氯橋酸、己二酸、及癸二酸等。它們可以單獨使用，也可以組合 2 種以上使用。

【0053】這些共聚物可以進一步包含烯丙基縮水甘油基醚等的不飽和醇的縮水甘油基化合物作為共聚成分之一。

【0054】作為乙烯酯樹脂，例如，可舉出：使(甲基)丙烯酸加成至雙酚 A 型的環氧樹脂末端者等、使(甲基)丙烯酸加成至環氧樹脂者等。

【0055】作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯樹脂，例如，可舉出：使(甲基)丙烯酸對由多元醇化合物和過量的多元異氰酸酯化合物所合成的殘留有異氰酸酯基的聚合物進行加成而成者等。前述多元醇化合物能夠為與前述不飽和聚酯樹脂的說明中的多元醇化合物相同者；作為前述多元異氰酸酯化合物，例如，可舉出：甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等。

【0056】本發明的樹脂組成物中的以通式(I)所表示的含有不飽和雙鍵之化合物的含量係相對於樹脂 100 質量份而言較佳為 0.1~50 質量份，更佳為 0.2~30 質量份，再佳為 0.5~10 質量份。

【0057】

<樹脂組成物的任意成分>

本發明的樹脂組成物可以適宜包含顏料、染料、填充劑、紫外線吸收劑、增黏劑、低收縮化劑、抗老化劑、塑化劑、骨材、難燃劑、穩定劑、纖維強化材、抗氧化劑、勻塗劑、及防鬆垂劑等。此外，本發明的樹脂組成物可以包含例如苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯等作為稀釋

劑，從聚合性的觀點來看，在包含(甲基)丙烯酸酯的情況下，可更顯著地發揮本發明的效果，因而特佳。

作為顏料，例如，可舉出：氧化鈦、鐵丹(Bengala)、苯胺黑、碳黑、酞青藍、及鉻黃等。作為填充劑，例如，可舉出：滑石、雲母、高嶺土、碳酸鈣、及黏土等。

【0058】

<樹脂組成物的製造方法>

本發明的樹脂組成物能夠藉由混合樹脂和本發明的氧吸收劑來得到。具體而言，能夠藉由攪拌等混合本發明的氧吸收劑、樹脂、及根據需要的任意成分來得到。

【0059】

<樹脂組成物的用途>

本發明的樹脂組成物，例如，能夠較佳地用於塗料、接著劑、及塗布劑等的用途。

[實施例]

【0060】以下，藉由實施例詳細說明本發明，但本發明不限於這些實施例。又，實施例及比較例中的物性值的測定係藉由以下方法進行。

【0061】

[氧吸收量(20℃)的測定方法]

從在實施例或比較例得到的氧吸收劑精秤出100mg，放入內容量20mL的樣品瓶。之後，為了調整樣品瓶內的濕度，將放入了0.5mL的離子交換水的小瓶放入該樣品瓶，將該樣品瓶的開口部用被聚四氟乙烯樹脂封裹的橡膠蓋及鋁密封材封塞住。

將此樣品瓶靜置於 20℃ 的恆溫槽，經過 1 日、5 日、及 15 日後，使用殘留氧計(飯島電子工業股份有限公司製；Pack Master RO-103)分別測定該樣品瓶內的殘留氧量。

作為對照用，除了不放入在實施例及比較例得到的氧吸收劑外，用同樣的條件測定殘留氧量，求出在實施例及比較例得到的測定值和對照用得到的測定值的差(氧吸收量)，算出每 1g 氧吸收劑的氧吸收量作為氧吸收劑的氧吸收量(20℃)[mL/g]。又，進行 3 次相同的試驗，採用其平均值。

【0062】

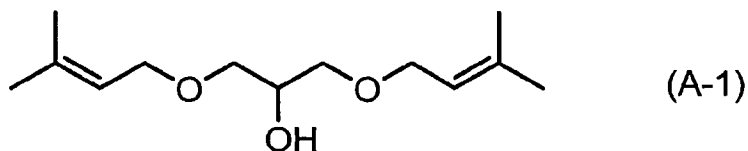
[氧吸收量(60℃)的測定方法]

除了在氧吸收量(20℃)的測定中，將恆溫槽的溫度從 20℃ 變更為 60℃ 外，同樣地測定氧吸收劑的氧吸收量(60℃)[mL/g](3 次試驗的平均值)。

【0063】

[實施例 1]

1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-羥基丙烷的合成



【0064】向具備攪拌機、溫度計、滴液漏斗的反應器，在氮氣流下，投入 3-甲基-2-丁烯-1-醇 61.8g(0.717mol)、氫氧化鉀 36.84g(0.657mol)。將內溫保持在 10℃ 以下，一邊攪拌一邊滴下環氧氯丙烷 19.34g(0.209mol)，滴下

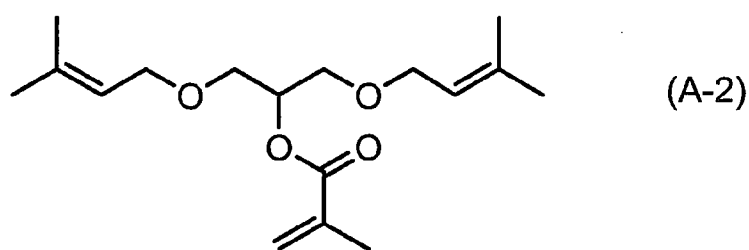
結束後升溫至 50℃。在內溫 50℃ 下攪拌 6 小時，之後冷卻至 25℃。用 4M 鹽酸水溶液中中和反應液，用離子交換水 310mL 清洗上層。藉由蒸餾將所得到的有機層進行精製，得到以前述通式 (A-1) 所表示的 1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-羥基丙烷 28.77g(0.126mol；產率 60.3%)。將其 ¹H-NMR 的測定結果顯示於下。

【0065】 ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, TMS)δ: 5.34(tsept, J=6.8, 1.6Hz, 2H), 4.00(d, J=6.8Hz, 4H), 3.94(dhex, J=4.4, 1.6Hz, 1H), 3.49(dd, J=9.6, 6.4Hz, 2H), 3.43(dd, J=9.6, 4.8Hz, 2H), 2.84(d, J=4.0Hz, 1H), 1.74(s, 6H), 1.67(s, 6H)

【0066】

[實施例 2]

1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-甲基丙烯醯氧基丙烷的合成



【0067】向具備攪拌機、溫度計、滴液漏斗的反應器，在空氣氣流下，投入乙腈 16.1g、1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-羥基丙烷 11.43g(0.050mol)、三乙胺 8.41g(0.083mol)。將內溫保持在 15℃ 以下，一邊攪拌一邊滴下甲基丙烯醯氧 6.30g(0.060mol，含有作為聚合抑制劑的對甲氧基酚 2200ppm)，滴下結束後升溫至 25℃。

在內溫 25°C 下攪拌 1.5 小時。向反應液添加離子交換水 7.07g、對二甲基胺基吡啶 61mg，在 25°C 下攪拌 2 小時，確認副產物的甲基丙烯酸酐分解之後，用醋酸乙酯萃取 3 次。用 2 質量%鹽酸水溶液、3 質量%碳酸氫鈉水溶液、飽和食鹽水清洗有機層，用硫酸鈉使其乾燥。藉由蒸餾將所得到的有機層進行精製，得到以前述通式(A-2)所表示的 1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-甲基丙烯酸醯氧基丙烷 7.70g(0.026mol；產率 52%)。將其 $^1\text{H-NMR}$ 的測定結果顯示於下。

【0068】 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , TMS) δ : 6.14(s, 1H), 5.56(quin, $J=1.6\text{Hz}$, 1H), 5.32(tquin, $J=4.0, 1.6\text{Hz}$, 2H), 5.18(quin, $J=5.2\text{Hz}$, 1H), 3.99(dq, $J=14.8, 3.2\text{Hz}$, 4H), 3.62(d, $J=5.2\text{Hz}$, 4H), 1.95(d, $J=1.6\text{Hz}$, 3H), 1.74(s, 6H), 1.66(s, 6H)

【0069】

[實施例 3]

向玻璃製樣品瓶中，添加實施例 1 製造的 1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-羥基丙烷 5.00g(21.9mmol)和硬脂酸鈷(II)(和光純藥工業公司製；純度 90 質量%)34mg(0.048mmol；相對於 1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-羥基丙烷中的乙烯基為 0.11mol%)並充分攪拌，得到氧吸收劑。將評價結果顯示於表 1。

【0070】

[實施例 4]

除了在實施例 3 中，不添加硬脂酸鈷(II)外，同樣地

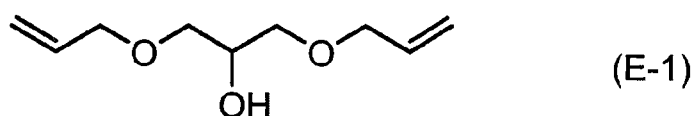
操作而得到氧吸收劑。將評價結果顯示於表 1。

【0071】

[比較例 1]

除了在實施例 3 中，將實施例 1 製造的 1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-羥基丙烷變更爲以下述式所表示的化合物 (E-1) 5.00g(東京化成工業公司製；純度 99%；29.0mmol)，將硬脂酸鈷(II)的量從 34mg 變更爲 44mg(64mmol；相對於化合物 (E-1) 中的乙烯基爲 0.11mol%)外，用與實施例 3 同樣的手法得到氧吸收劑。將評價結果顯示於表 1。

【0072】



【0073】

[比較例 2]

除了在實施例 4 中，將 1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-羥基丙烷變更爲以前述式所表示的化合物 (E-1)(東京化成工業公司製；純度 99%)外，用與實施例 4 同樣的手法得到氧吸收劑。將評價結果顯示於表 1。

【0074】 [表 1]

			1日後	5日後	15日後
氧吸收量 (20°C) [mL/g]	實施例	3	6.9	44.6	44.9
		4	2.6	2.6	6.4
	比較例	1	2.5	29.0	32.2
		2	0.6	0.5	1.4
氧吸收量 (60°C) [mL/g]	實施例	3	>49	>49	>49
		4	27.6	>49	>49
	比較例	1	40.0	>49	>49
		2	5.8	42.5	>49

【0075】如表 1 所示，可知：本發明的含有不飽和雙鍵之化合物即使在常溫下也具有優異的氧吸收能力。此外，可知：令人意外的是即使不使用過渡金屬鹽也能夠吸收氧，能夠使樹脂組成物的交聯反應、硬化反應充分展現。

【0076】

[UV 硬化性樹脂的聚合妨害的防止效果]

確認 UV 硬化性樹脂的因氧所造成的聚合妨害的防止效果的試驗係用以下方法進行。

藉由將開有直徑 3cm 的孔的 PET 薄膜(聚對苯二甲酸乙二酯薄膜；厚度 125 μ m)貼附在沒有孔的 PET 薄膜上來製作槽 (cell)。

接著，混合 1,9-二丙烯醯基壬烷(大阪有機化學工業

公司製)100 質量份、作為光聚合起始劑的 Irgacure184(BASF 公司製)3 質量份，進一步添加實施例製造的含有不飽和雙鍵之化合物 1 質量份並加以混合，從而得到 UV 硬化組成物。將其放入前述槽，用照度 $150\text{W}/\text{cm}^2$ 、累計光量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射條件進行 UV 硬化。之後，用含浸丙酮的棉花擦拭硬化物的表面，測定其前後的重量變化，從該測定值和 UV 硬化組成物的比重算出未硬化部分的樹脂部分的厚度。

【0077】**[實施例 5]**

使用實施例 1 製造的 1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-羥基丙烷，作為前述的 UV 硬化性樹脂的聚合妨害的防止效果試驗中的實施例的含有不飽和雙鍵之化合物。將結果顯示於表 2。

【0078】**[實施例 6]**

除了將實施例 5 中的 1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-羥基丙烷變更為實施例 2 製造的 1,3-雙(3-甲基-2-丁烯氧基)-2-甲基丙烯醯氧基丙烷外，用與實施例 5 同樣的方法進行試驗。將結果顯示於表 2。

【0079】**[比較例 3]**

除了在實施例 5 中，不添加實施例 1 製造的含有不飽和雙鍵之化合物外，用同樣的方法進行試驗。將結果顯示於表 2。

【0080】[表 2]

	未硬化部分的厚度 (μm)
實施例 5	4.0
實施例 6	2.3
比較例 3	7.1

【0081】如表 2 所示，本發明的含有不飽和雙鍵之化合物，其活性能量線硬化性樹脂的因氧所造成的聚合妨害的防止效果大，藉由添加本發明的含有不飽和雙鍵之化合物，即使在空氣存在下或者在氧會存在般的環境下也能對 UV 塗料、UV 墨等賦予良好的硬化性。

[產業上之可利用性]

【0082】本發明的氧吸收劑，例如，能夠適合用作：抑制伴隨自由基聚合反應的包含硬化過程的樹脂交聯反應或硬化反應中因氧所造成的不良影響的氧吸收劑，該樹脂係不飽和聚酯樹脂、乙烯酯樹脂、(甲基)丙烯酸樹脂、及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯樹脂等。此外，藉由混合於樹脂中、塗布於表面，在聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的部分或完全皂化物等的要求阻氧性的樹脂方面，能夠使阻氧性能提高。

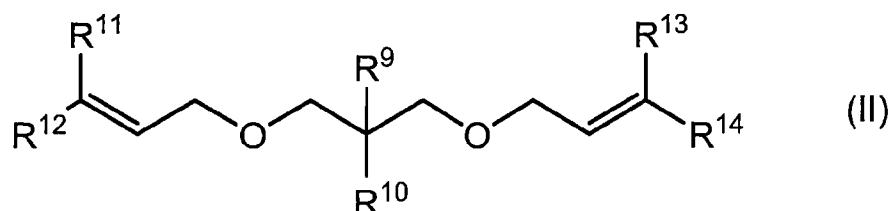
【符號說明】

無。

2022年6月14日修正本

申請專利範圍

1. 一種含有不飽和雙鍵之化合物，其係以下述通式(II)表示，



(通式(II)中， R^9 表示氫原子或甲基， R^{10} 表示羥基、(甲基)丙烯醯氧基、苯乙烯氧基、及碳數2~5的烯氧基中的任一者； R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 各自獨立地表示碳數1~6的烷基、碳數2~6的烯基、芳基、及芳烷基中的任一者)。

2. 如請求項1的含有不飽和雙鍵之化合物，其中在該通式(II)中 R^9 為氫原子。
3. 一種氧吸收劑，其包含如請求項1或2的含有不飽和雙鍵之化合物。
4. 如請求項3的氧吸收劑，其相對於該含有不飽和雙鍵之化合物中的乙烯基而言，包含0.001~10mol%的過渡金屬鹽。
5. 一種樹脂組成物，其包含如請求項3或4的氧吸收劑及樹脂。
6. 如請求項5的樹脂組成物，其中該樹脂為活性能量線硬化性樹脂。