



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112004843 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 11

(21) 申请号 201980027139.6

(22) 申请日 2019.04.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112004843 A

(43) 申请公布日 2020.11.27

(30) 优先权数据
2018-082607 2018.04.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.10.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/016442 2019.04.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/208353 JA 2019.10.31

(73) 专利权人 株式会社可乐丽
地址 日本国冈山县

(72) 发明人 野口大树 福本隆司 久保敬次

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

G08F 220/18 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5756777 A, 1998.05.26

JP S6218410 A, 1987.01.27

JP H09235321 A, 1997.09.09

US 5741552 A, 1998.04.21

JP 2001040167 A, 2001.02.13

JP 2006274096 A, 2006.10.12

JP 2006188599 A, 2006.07.20

EP 0630943 A2, 1994.12.28

JP 2012097199 A, 2012.05.24

JP 2003337410 A, 2003.11.28

JP 2007008972 A, 2007.01.18

CN 105593255 A, 2016.05.18

CN 105143307 A, 2015.12.09

KR 20120025173 A, 2012.03.15

唐克光, 等. 颜料对丙烯酸预聚物光固化过
程的影响. 《涂料工业》. 1988,

审查员 戢菁

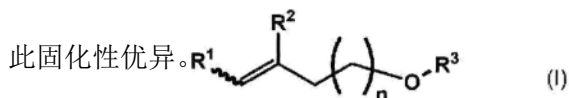
权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

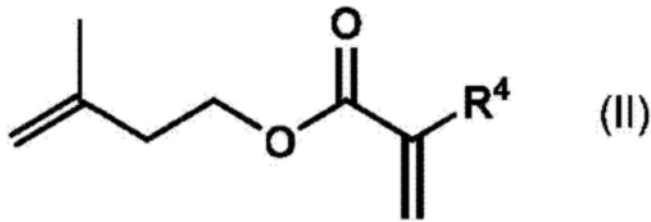
固化性优异的组合物

(57) 摘要

一种组合物, 其包含下述通式(I): [式中, R¹和R²各自独立地表示选自氢原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、芳基和芳烷基中的任意基团, R³表示选自(甲基)丙烯酰基、4-乙烯基苯基和碳数2~6的烯基中的任意基团。n表示0~5的任意的整数。]所示的化合物A、以及化合物A以外的多官能性化合物B, 该组合物即使在空气气氛下等氧的存在下, 聚合固化反应也充分推进, 因此固化性优异。



1. 一种组合物,其包含下述通式 (II) 所示的化合物A、以及化合物A以外的多官能性化合物B:



式中, R^4 表示氢原子或甲基,

该多官能性化合物B为在分子内具有2个以上(甲基)丙烯酰氧基的多元(甲基)丙烯酸酯、或在分子内具有2个以上(甲基)丙烯酰氧基的含羟基多元(甲基)丙烯酸酯,

所述组合物中的所述化合物A的含量为0.5质量%~10质量%,

所述组合物中的所述多官能性化合物B的含量为70质量%~99质量%。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述多官能性化合物B为选自乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-六亚甲基二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、氢化双酚A或氢化双酚F的二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯中的至少一者。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述多官能性化合物B为选自甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯中的至少一者。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述多官能性化合物B为选自1,6-六亚甲基二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯中的至少一者。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的组合物,其中,所述化合物A中,通式 (II) 的 R^4 为氢原子。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的组合物,其中,所述化合物A中,通式 (II) 的 R^4 为甲基。

7. 根据权利要求1~4中任一项所述的组合物,其进一步包含聚合引发剂。

8. 一种固化物,其是权利要求1~7中任一项所述的组合物固化而成的。

固化性优异的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含特定的含不饱和双键化合物的固化性优异的组合物和由其得到的固化物。

背景技术

[0002] 涂料等中使用的(甲基)丙烯酸酯等自由基聚合性单体可以通过加热、活性能量线照射等而从聚合引发剂产生自由基,从而聚合固化。将这些自由基聚合性单体用于涂料用途等的情况下,通常在空气气氛下进行固化,因此容易因空气中的氧而导致聚合反应受到阻碍,存在固化变慢、或者固化物的表面发粘等问题。

[0003] 作为解决这些问题的方法,例如提出了添加胺类、蜡的方法等,但胺类为臭气、着色的原因,因此不适于要求透明性、美观性的涂覆用途。另外,在添加蜡的方法中,添加的蜡浮出至表面而成为发粘的原因。此外,也可考虑在固化性组合物上覆盖膜后进行固化的方法,但存在工序数增加,进而难以应对大面积、复杂形状的问题。作为用于使固化性提高的其它方法,还已知有添加可见光吸收色素的方法(例如专利文献1等)、使之含有水和水溶性聚合物的方法(例如专利文献2等)等,但存在容易产生固化后的涂膜着色、或者物性降低等问题这样的问题。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2003-337410号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2007-8972号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 因此,本发明的目的在于,提供即使在空气气氛下等氧的存在下也可以使聚合固化反应充分推进从而固化性优异的组合物、以及该组合物固化而成的固化物。

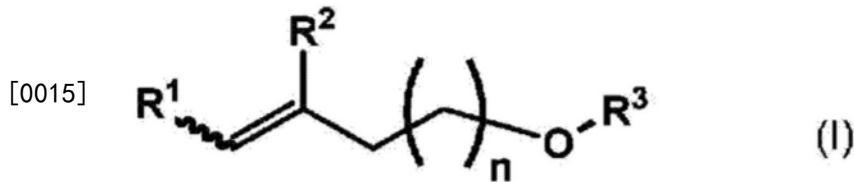
[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明人为了达成上述目的而进行了深入研究,结果发现,当对包含多元(甲基)丙烯酸酯等多官能性化合物和聚合引发剂的以往的涂料进一步配合特定的含不饱和双键化合物时,成为在空气气氛等氧的存在下也可以使聚合固化反应充分推进从而固化性优异的组合物,基于该认知进一步反复研究,从而完成了本发明。

[0012] 即,本发明提供下述[1]~[14]

[0013] [1]一种组合物,其包含下述通式(I)所示的化合物(A)、以及化合物(A)以外的多官能性化合物(B):

[0014] [化学式1]



[0016] [式中，

[0017] R^1 和 R^2 各自独立地表示选自氢原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、芳基和芳烷基中的任意基团，

[0018] R^3 表示选自(甲基)丙烯酰基、4-乙烯基苯基和碳数2~6的烯基中的任意基团，

[0019] n 表示0~5的任意的整数，

[0020] R^1 和其键合的双键之间的波浪线表示 R^1 相对于 R^2 可以位于顺位也可以位于反位。]

[0021] [2]根据[1]所述的组合物，其中， R^1 和 R^2 各自独立地为选自氢原子、碳数1~6的烷基和碳数2~6的烯基中的任意基团。

[0022] [3]根据[1]或[2]所述的组合物，其中， R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或碳数1~6的烷基。

[0023] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的组合物，其中， R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或碳数1~4的烷基。

[0024] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的组合物，其中， R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或甲基。

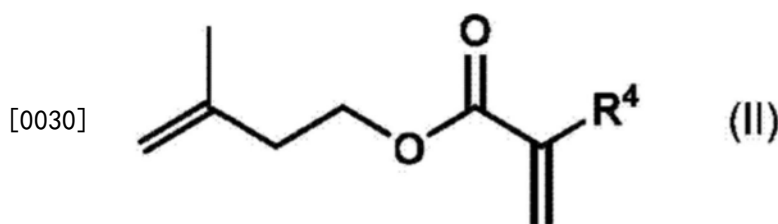
[0025] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的组合物，其中， R^1 为氢原子， R^2 为氢原子或甲基。

[0026] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的组合物，其中， R^3 为(甲基)丙烯酰基或4-乙烯基苯基。

[0027] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的组合物，其中， R^3 为(甲基)丙烯酰基。

[0028] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的组合物，其中，上述化合物(A)由下述通式(II)所示：

[0029] [化学式2]



[0031] [式中， R^4 表示氢原子或甲基。]

[0032] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的组合物，其中，上述多官能性化合物(B)为多元(甲基)丙烯酸酯、含环氧基(甲基)丙烯酰基化合物或含羟基多元(甲基)丙烯酸酯。

[0033] [11]根据[1]~[10]中任一项所述的组合物，其中，上述多官能性化合物(B)为多元(甲基)丙烯酸酯。

[0034] [12]根据[1]~[11]中任一项所述的组合物，其中，上述多官能性化合物(B)为1,6-六亚甲基二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯或季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

[0035] [13]根据[1]~[12]中任一项所述的组合物，其进一步包含聚合引发剂。

[0036] [14]一种固化物,其是[1]~[13]中任一项所述的组合物固化而成的。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明,可提供即使在空气气氛下等氧的存在下也可以使聚合固化反应充分推进从而固化性优异的组合物、以及该组合物固化而成的固化物。

具体实施方式

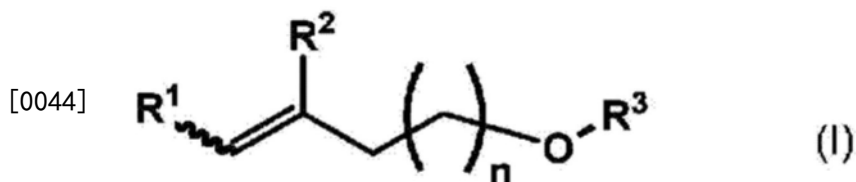
[0039] 本发明的组合物包含上述通式(I)所示的化合物(A)(以下有时简称为“化合物(A)”)、以及该化合物(A)以外的其它的多官能性化合物(B)。由此,成为即使在空气气氛下等氧的存在下也可以使聚合固化反应充分推进从而固化性优异的组合物。

[0040] 作为发挥上述那样优异的效果的原因,可认为重要原因之一在于,化合物(A)具有的、 R^1 和 R^2 所键合的碳-碳双键在多官能性化合物(B)的聚合过程中有效地吸收氧、有效地促进交联反应(聚合固化反应),但这不对本发明进行任何限定。

[0041] [化合物(A)]

[0042] 本发明中使用的化合物(A)是下述通式(I)所示的化合物。

[0043] [化学式3]



[0045] 通式(I)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示选自氢原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、芳基和芳烷基中的任意基团, R^3 表示选自(甲基)丙烯酰基、4-乙烯基苯基和碳数2~6的烯基中的任意基团。 n 表示0~5的任意的整数。

[0046] 作为 R^1 和 R^2 表示的碳数1~6的烷基,例如可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。

[0047] 作为 R^1 和 R^2 表示的碳数2~6的烯基,例如可举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、己烯基(顺-3-己烯基等)、环己烯基等。

[0048] 作为 R^1 和 R^2 表示的芳基,例如可举出苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。

[0049] 作为 R^1 和 R^2 表示的芳烷基,例如可举出苄基、2-苯基乙基、2-萘基乙基、二苯基甲基等。

[0050] 需要说明的是,通式(I)中, R^1 和其键合的双键之间的波浪线的意思是对基于该双键的几何异构体的种类没有特别限制。即, R^1 为氢原子以外的情况下, R^1 相对于 R^2 可以位于顺位,也可以位于反位。

[0051] R^1 和 R^2 各自优选为选自氢原子、碳数1~6的烷基和碳数2~6的烯基中的任意基团,更优选为氢原子或碳数1~6的烷基,进一步优选为氢原子或碳数1~4的烷基,特别优选为氢原子或甲基。其中,优选 R^1 为氢原子, R^2 为氢原子或甲基。

[0052] 通式(I)中, R^3 表示选自(甲基)丙烯酰基、4-乙烯基苯基和碳数2~6的烯基中的任意基团。需要说明的是,本说明书中,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的任一者均可。

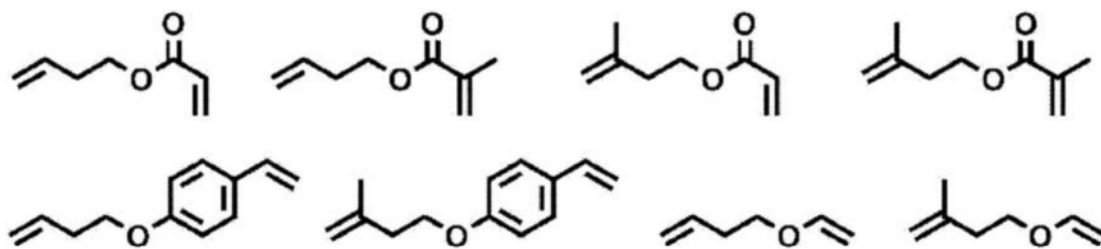
[0053] 作为 R^3 表示的碳数2~6的烯基,例如可举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、己烯基(顺-3-己烯基等)、环己烯基等。

[0054] 在它们之中,从可以作为聚合性基团有效地发挥功能,更显著地发挥本发明的效果的方面等出发, R^3 优选为(甲基)丙烯酰基或4-乙烯基苯基,更优选为(甲基)丙烯酰基。

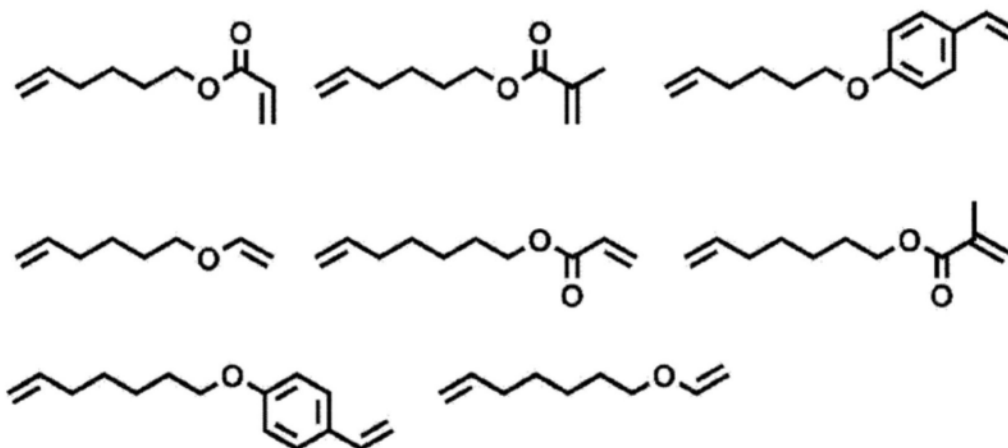
[0055] 通式(I)中, n 表示0~5的任意的整数。该 n 优选为1~4的任意的整数,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0056] 作为化合物(A)的具体例,例如可举出下述的化合物等。

[0057] [化学式4]



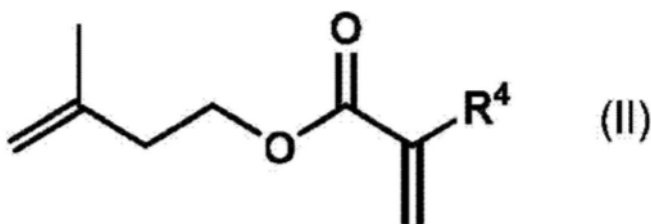
[0058]



[0059] 从原料的获取容易性等观点出发,化合物(A)优选为下述通式(II)所示的化合物。

[0060] [化学式5]

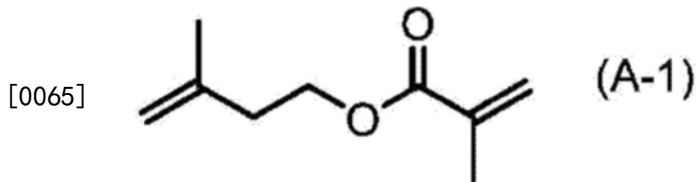
[0061]



[0062] 通式(II)中, R^4 表示氢原子或甲基。

[0063] 化合物(A)的制造方法没有特别限制,可以通过单独或适当组合地应用公知的方法来制造。例如,制造下述式(A-1)所示的化合物(A)的情况下,可以在碱等酯交换反应催化剂下通过使甲基丙烯酸甲酯与作为对应的醇的3-甲基-3-丁烯-1-醇发生反应来制造。

[0064] [化学式6]



[0066] 本发明的组合物中,可以仅包含1种化合物(A),也可以包含2种以上化合物(A)。

[0067] 本发明的组合物中的化合物(A)的含量没有特别限制,但从得到的组合物的固化性的观点等出发,优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上。另外,从得到的固化物的物性等观点出发,该含量优选为50质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0068] [多官能性化合物(B)]

[0069] 本发明的组合物除上述的化合物(A)以外,进一步包含该化合物(A)以外的其它的多官能性化合物(B)。作为该多官能性化合物(B),可以优选使用在分子中具有2个以上聚合性基团的化合物。作为该聚合性基团,例如可举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基等自由基聚合性基团、环氧基等阳离子聚合性基团等,多官能性化合物(B)优选为在分子内具有2个以上自由基聚合性基团的化合物。作为多官能性化合物(B),例如可举出在分子内具有2个以上(甲基)丙烯酰氧基的多元(甲基)丙烯酸酯、含环氧基(甲基)丙烯酰基化合物等。需要说明的是,多元(甲基)丙烯酸酯也可以为含羟基多元(甲基)丙烯酸酯。本发明的组合物中,可以仅包含1种多官能性化合物(B),也可以包含2种以上多官能性化合物(B)。

[0070] 作为多元(甲基)丙烯酸酯,可以使用二醇、三醇等多元醇的(甲基)丙烯酸酯,更具体而言,可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-六亚甲基二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、氢化双酚A或氢化双酚F的二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等。

[0071] 另外,作为含羟基多元(甲基)丙烯酸酯,例如可举出甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯等。

[0072] 作为环氧基(甲基)丙烯酰基化合物,例如可举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等在末端具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0073] 在这些多官能性化合物(B)中,从得到的固化物的耐水性等观点出发,优选多元(甲基)丙烯酸酯,更优选1,6-六亚甲基二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

[0074] 从得到的组合物的固化性的观点等出发,本发明的组合物中的多官能性化合物(B)的含量优选为30质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为70质量%以上。该含量的上限没有特别限制,可以根据组合物的用途等适当设定,例如可以设为99质量%以下。

[0075] [聚合引发剂]

[0076] 从使固化性进一步提高的方面等出发,本发明的组合物优选进一步包含聚合引发剂。该聚合引发剂的种类没有特别限制,可以根据使用的多官能性化合物(B)的种类等进行适当选择。具体而言,可以使用自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂、阴离子聚合引发剂等,从更显著地发挥本发明的效果的方面等出发,优选自由基聚合引发剂。作为自由基聚合引发剂,例如可举出通过热而产生自由基的热自由基聚合引发剂、通过光而产生自由基的光自由基聚合引发剂等。

[0077] 作为具体的聚合引发剂,例如可举出:过氧化苯甲酰等二酰基过氧化物系;过氧化苯甲酸叔丁酯等过氧酯系;氢过氧化枯烯等氢过氧化物系;二枯基过氧化物等二烷基过氧化物系;过氧化甲乙酮、过氧化乙酰丙酮等酮过氧化物系;过氧化缩酮系;烷基过酸酯系;过碳酸酯系等有机过氧化物等。

[0078] 另外,作为自由基聚合引发剂,也可以使用市售品。例如可举出Irgacure(注册商标,以下相同。)651、Irgacure184、Irgacure2959、Irgacure127、Irgacure907、Irgacure369、Irgacure379、Irgacure819、Irgacure784、Irgacure OXE01、Irgacure OXE02、Irgacure754(以上、BASF公司制)等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0079] 本发明的组合物中的聚合引发剂的含量没有特别限制,但从更显著地发挥本发明的效果的方面等出发,优选为0.001质量%以上,更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,特别优选为1质量%以上,另外,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0080] [其它树脂]

[0081] 本发明的组合物可以进一步包含上述成分以外的其它树脂。作为该其它树脂,例如可举出不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂、氟树脂、聚酰胺树脂(聚酰胺66等)、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂等。

[0082] 作为不饱和聚酯树脂,例如可举出丙二醇-邻苯二甲酸酐-马来酸酐共聚物、乙二醇-邻苯二甲酸酐-马来酸酐共聚物等多元醇与 α 、 β -不饱和多元酸类和其它多元酸类的共聚物,以及在上述共聚物中添加了苯乙烯等自由基聚合性单体的不饱和聚酯树脂等。另外,这些共聚物可以进一步包含烯丙基缩水甘油醚等不饱和醇的缩水甘油基化合物作为共聚成分之一。

[0083] 作为乙烯基酯树脂,例如可举出对双酚A型的环氧树脂末端加成了(甲基)丙烯酸的乙烯基酯树脂等对环氧树脂加成了(甲基)丙烯酸的乙烯基酯树脂等。

[0084] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂,例如可举出对由多元醇与过量的多元异氰酸酯合成的残留有异氰酸酯基的聚合物加成了(甲基)丙烯酸、含羟基(甲基)丙烯酸酯的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂等。

[0085] 作为多元醇,例如可举出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、新戊二醇、氢化双酚A、氢化双酚F等。

[0086] 作为多元异氰酸酯,例如可举出三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,2-亚丁基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、2,4,4-或2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等。其中,作为多元异氰酸酯,优选固化性优异的六亚甲基二异氰酸酯。

[0087] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂,优选使作为多元异氰酸酯的六亚甲基二异氰酸酯与作为含羟基(甲基)丙烯酸酯的季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂。

[0088] [其它成分]

[0089] 本发明的组合物可以进一步包含稀释剂、颜料、染料、填充剂、紫外线吸收剂、增稠剂、低收缩化剂、抗老化剂、增塑剂、骨料、阻燃剂、稳定剂、纤维强化材料、抗氧化剂、流平剂、防流挂剂等除上述的化合物(A)、多官能性化合物(B)、聚合引发剂、其它树脂以外的其它成分。

[0090] 作为稀释剂,例如可举出苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯等,从聚合性的观点出发,优选(甲基)丙烯酸酯。作为颜料,例如可举出氧化钛、铁丹、苯胺黑、炭黑、花青蓝、铬黄等。作为填充剂,例如可举出滑石、云母、高岭土、碳酸钙、粘土等。

[0091] [组合物的制造方法]

[0092] 本发明的组合物的制造方法没有特别限制,可以通过将上述的化合物(A)、多官能性化合物(B)和根据需要的聚合引发剂、其它树脂、其它成分混合来制造。

[0093] [固化方法]

[0094] 使本发明的组合物固化的方法没有特别限制,可以根据使用的多官能性化合物(B)、聚合引发剂的种类等而适当选择。例如,本发明的组合物包含光自由基聚合引发剂的情况下,可举出照射UV等活性能量射线使之固化的方法,另外,在包含热自由基聚合引发剂的情况下,可举出加热使之固化的方法。另外,在包含二者的情况下,可以在照射活性能量射线后加热。虽然也取决于用途等,但从更显著地发挥本发明的效果的方面出发,优选照射活性能量射线使之固化的方法。

[0095] [组合物的用途]

[0096] 本发明的组合物的用途没有特别限制,但本发明的组合物即使在空气气氛下等氧的存在下也可以使聚合固化反应充分推进从而固化性优异,因此例如可以优选用作涂料(UV涂料、UV油墨等)、粘接剂、涂覆剂等固化性组合物,由此可以得到物性优异的涂膜、粘接层、涂覆层等固化物。

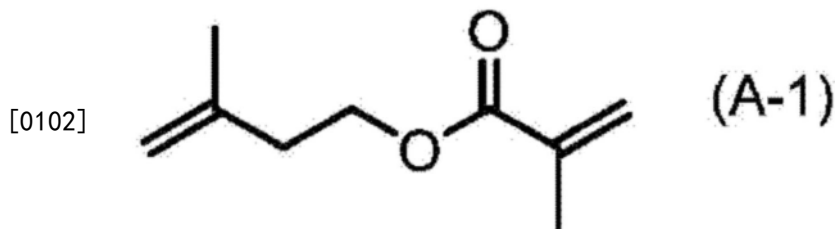
[0097] 实施例

[0098] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0099] [制造例1]3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯的合成

[0100] 在具备搅拌器、温度计、滴液漏斗的反应器中,在氮气流下,投入3-甲基-3-丁烯-1-醇1601g (18.6mol,株式会社可乐丽制)、吩噻嗪1.6g (0.019mol,富士FILM和光纯药株式会社制),甲基丙烯酸甲酯1873g (18.7mol,株式会社可乐丽制)、氢氧化钾21.0g (0.36mol,日本曹达株式会社制)。边搅拌将内温升温至90℃,蒸馏除去甲基丙烯酸甲酯和反应生成物的甲醇。馏出结束后,再次投入氢氧化钾21.0g (0.36mol),蒸馏除去甲基丙烯酸甲酯和反应生成物的甲醇。用离子交换水1500g清洗反应混合液,通过蒸馏而将得到的有机层提纯,得到下述式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯1000g (6.5mol; 收率35%)。将其¹H-NMR的测定结果示于以下。

[0101] [化学式7]

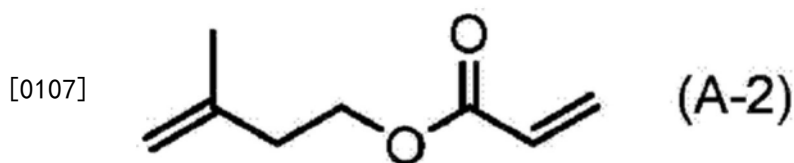


[0103] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , TMS) δ : 6.09 (dd, $J=1.6, 0.8\text{Hz}$, 1H), 5.53 (dd, $J=4.0, 1.6\text{Hz}$, 1H), 4.81 (s, 1H), 4.76 (s, 1H), 4.26 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 2H), 2.38 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 2H), 1.93 (dd, $J=1.6, 1.2\text{Hz}$, 3H), 1.77 (s, 3H)

[0104] [制造例2] 3-甲基-1-丙烯酰氧基-3-丁烯的合成

[0105] 在具备搅拌器、温度计、滴液漏斗的反应器中,在氮气流下,投入乙腈4780g(富士FILM和光纯药株式会社制)、3-甲基-3-丁烯-1-醇962g(11.2mol,株式会社可乐丽制)、三乙胺1469g(14.5mol,富士FILM和光纯药株式会社制)、N,N-二甲基氨基吡啶137g(1.1mol,富士FILM和光纯药株式会社制)。将内温保持在 15°C 以下,边搅拌边滴加丙烯酰氯1220g(13.4mol,东京化成工业株式会社制),滴加结束后升温至 25°C 。在内温 25°C 下搅拌12小时。在反应液中加入离子交换水1440g,在 12°C 下搅拌1小时,确认副产物的丙烯酸酐分解后,用乙酸乙酯萃取。用2质量%盐酸、5质量%碳酸氢钠水溶液、饱和食盐水依次清洗有机层。通过蒸馏将得到的有机层提纯,得到下述式(A-2)所示的3-甲基-1-丙烯酰氧基-3-丁烯902g(6.4mol;收率57%)。将其 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果示于以下。

[0106] [化学式8]



[0108] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , TMS) δ : 6.39 (dd, $J=17.2, 1.6\text{Hz}$, 1H), 6.11 (dd, $J=17.2, 10.4\text{Hz}$, 1H), 5.80 (dd, $J=10.4, 1.6\text{Hz}$, 1H), 4.81 (dd, $J=1.6, 0.8\text{Hz}$, 1H), 4.75 (dd, $J=1.6, 0.8\text{Hz}$, 1H), 4.27 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 2H), 2.38 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 2H), 1.77 (s, 3H)

[0109] [实施例1]

[0110] 将1,9-壬二醇二丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制)100质量份和作为光聚合引发剂的Irgacure184(BASF公司制)3质量份混合,进而添加在制造例1中制造的上述式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯1质量份作为化合物(A)进行混合,由此得到固化性组合物。

[0111] 使用该固化性组合物,通过以下的方法求出固化后的未固化部分的厚度。将结果示于表1。该未固化部分的厚度的值越小,表示对因氧所致的聚合阻碍的防止效果越高,即使在氧的存在下也可以使聚合固化反应充分推进从而固化性优异。

[0112] <固化后的未固化部分的厚度的测定>

[0113] 将开有直径4cm的洞的PET膜(聚对苯二甲酸乙二醇酯膜;厚度 $300\mu\text{m}$)贴附在无洞的PET膜上,由此制作单元。将上述得到的固化性组合物放入该单元,在空气气氛下以照度 $78\text{mW}/\text{cm}^2$ 、累积光量 $99\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射条件进行UV固化。其后,通过用浸渗了丙酮的棉花擦拭固化物的表面来去除未固化物,测定擦拭前后的重量变化,由该测定值和固化性组合物的

比重算出未固化部分的厚度。将结果示于表1。该未固化部分的厚度的值越小,表示固化性越优异。

[0114] [实施例2]

[0115] 作为化合物(A),代替上述式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯,使用在制造例2中制造的上述式(A-2)所示的3-甲基-1-丙烯酰氧基-3-丁烯,除此以外,与实施例1同样地制备固化性组合物,与实施例1同样地求出固化后的未固化部分的厚度。将结果示于表1。

[0116] [实施例3]

[0117] 代替1,9-壬二醇二丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制)100质量份,使用二季戊四醇六丙烯酸酯(NK ESTER A-DPH,新中村化学工业株式会社制)90质量份,并且,将式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯的添加量由1质量份变更为10质量份,除此以外,与实施例1同样地求出固化后的未固化部分的厚度。将结果示于表1。

[0118] [实施例4]

[0119] 代替1,9-壬二醇二丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制)100质量份,使用二季戊四醇六丙烯酸酯(NK ESTER A-DPH,新中村化学工业株式会社制)90质量份,并且,代替上述式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯1质量份,使用在制造例2中制造的上述式(A-2)所示的3-甲基-1-丙烯酰氧基-3-丁烯10质量份,除此以外,与实施例1同样地求出固化后的未固化部分的厚度。将结果示于表1。

[0120] [实施例5]

[0121] 代替1,9-壬二醇二丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制)100质量份,使用季戊四醇三丙烯酸酯与季戊四醇四甲基丙烯酸酯的混合物(NK ESTER A-TMM-3L,新中村化学工业株式会社制)90质量份,并且,将式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯的添加量由1质量份变更为10质量份,除此以外,与实施例1同样地求出固化后的未固化部分的厚度。将结果示于表1。

[0122] [实施例6]

[0123] 代替1,9-壬二醇二丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制)100质量份,使用季戊四醇三丙烯酸酯与季戊四醇四甲基丙烯酸酯的混合物(NK ESTER A-TMM-3L,新中村化学工业株式会社制)90质量份,并且,代替上述式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯1质量份,使用在制造例2中制造的上述式(A-2)所示的3-甲基-1-丙烯酰氧基-3-丁烯10质量份,除此以外,与实施例1同样地求出固化后的未固化部分的厚度。将结果示于表1。

[0124] [比较例1]

[0125] 未添加上述式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯,除此以外,与实施例1同样地制备固化性组合物,与实施例1同样地求出固化后的未固化部分的厚度。将结果示于表1。

[0126] [比较例2]

[0127] 作为含不饱和双键化合物,代替上述式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯,使用3-甲基-3-丁烯-1-醇(株式会社可乐丽制),除此以外,与实施例1同样地制备固化性组合物,与实施例1同样地求出固化后的未固化部分的厚度。将结果示于表1。

[0128] [比较例3]

[0129] 作为含不饱和双键化合物,代替上述式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯,使用甲基丙烯酸甲酯(株式会社可乐丽制),除此以外,与实施例1同样地制备固化性组合物,与实施例1同样地求出固化后的未固化部分的厚度。将结果示于表1。

[0130] [比较例4]

[0131] 作为含不饱和双键化合物,代替上述式(A-1)所示的3-甲基-1-甲基丙烯酰氧基-3-丁烯,使用丙烯酸甲酯(富士FILM和光纯药株式会社制),除此以外,与实施例1同样地制备固化性组合物,与实施例1同样地求出固化后的未固化部分的厚度。将结果示于表1。

[0132] [表1]

[0133] 表1

[0134]

	未固化部分的厚度
实施例1	4.6 μm
实施例2	3.7 μm
实施例3	0.0 μm
实施例4	0.0 μm
实施例5	0.0 μm
实施例6	0.0 μm
比较例1	6.2 μm
比较例2	6.5 μm
比较例3	5.8 μm
比较例4	7.1 μm

[0135] 如表1所示,实施例1~6中,与比较例1~4相比,固化后的未固化部分的厚度的值小,因此可知这些组合物对因氧所致的聚合阻碍的防止效果高,即使在氧的存在下也可以使聚合固化反应充分推进从而固化性优异。因此显示出:该组合物即使在空气气氛下等氧存在的实际使用中作为涂料等固化性组合物使用的情况下等,也可以有效地抑制固化速度的降低、表面的发粘的发生。