

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年10月7日(07.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/113600 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 69/54 (2006.01) C07C 219/32 (2006.01)
C07C 219/08 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053860
- (22) 国際出願日: 2010年3月9日(09.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-085492 2009年3月31日(31.03.2009) JP
特願 2009-085493 2009年3月31日(31.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): D I C 株式会社(DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 近藤 明宏(KONDOU, Akihiro) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). エンゲル ミヒヤエル(ENGEL, Michael) [DE/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 生島 直也(IKUSHIMA, Naoya) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO, Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2010/113600 A1

(54) Title: (METH)ACRYLATE ESTER DERIVATIVE

(54) 発明の名称: (メタ)アクリル酸エステル誘導体

(57) Abstract: The required properties for an existing reactive diluent are high refractive index, low viscosity, high diluting ability, high light transmissivity, and high UV curability. However, an acrylate ester derivative which satisfies these required properties and can be used for an optical material has not yet been obtained. Therefore, provided is a novel (meth)acrylate ester derivative, a cured product of which has a high refractive index and which has a low viscosity and can be used as an optical material. The (meth)acrylate ester derivative has a specific benzene derivative which may have a substituent in the ester residue.

(57) 要約: 現行の反応性希釈剤に対する要求性能は、高屈折率、低粘度、高希釈能、高光透過性、高UV硬化性であるが、これまでのところこれらの要求性能を満たす光学材料用として用いることが可能なアクリル酸エステル誘導体は得られていない。よって、本発明の課題は、その硬化物が高屈折率であって、光学材料として利用が可能な低粘性の新規(メタ)アクリル酸エステル誘導体を提供することである。本発明では、本課題を解決するために、置換基を有してもよい特定のベンゼン誘導体をエステル残基中に有する(メタ)アクリル酸エステル誘導体を提供する。

明 細 書

発明の名称：（メタ）アクリル酸エステル誘導体

技術分野

[0001] 本発明は、光学材料として利用が可能な新規（メタ）アクリル酸エステル誘導体に関する。

背景技術

[0002] 現在、液晶テレビ、ノートパソコン、カーナビ、携帯電話、携帯ゲーム機などの液晶表示パネルの輝度向上を目的とした集光フィルム（プリズムシート）においては、液晶表示素子の小型化、高輝度化、高耐光性が要求されている。特に高輝度化のためには、プリズムシートの高屈折率化が不可欠である。

しかしながら、光学用樹脂は一般に高粘度又は固体であることが多く、溶剤又は反応性希釈剤で希釈して使用されているのが現状である。現在使用されている反応性希釈剤としては、フェニルチオエチルアクリレート（PTEA）、*o*-フェニルフェノキシエチルアクリレート（OPPEA）、ナフチルチオエチルアクリレート（NTEA）がある。PTEAは硫黄を含有しているため、高屈折率かつ低粘度ではあるが、耐光性が悪く、臭気が強いため、作業性が悪く好ましくない。

一方、上記OPPEA、NTEAは高屈折率であるが、高粘度であるため、配合物の粘度が高くなり、作業性が悪く好ましくない。

そこで、光学用樹脂として高屈折率を保ちつつ、賦形に最適な粘度に調整できる反応性希釈剤として、高屈折率でありかつ低粘度な（メタ）アクリル酸エステル誘導体等の重合性モノマーが待望されていた。

[0003] 特許文献1では、臭素を含有せずその硬化物も硬くならない高屈折率硬化物原料として、分子内にビフェニル及びポリエチレンオキシ／ポリプロピレンオキシ基を有するアクリル酸エステルを開示している。しかしながら、一般に紫外線や電子線硬化型樹脂組成物の成分として賦形材料、特にレンズ類

に使用する場合には、高屈折率で高粘度な(メタ)アクリル酸オリゴマーを使用し、該特許文献1に記載の(メタ)アクリル酸エステル誘導体の粘度は、樹脂組成物の粘度を十分に低くできるものではなかった。

特許文献2には、低粘度で高屈折率な新規な(メタ)アクリル酸エステルとして、フルオレニル基を有する(メタ)(メタ)アクリル酸エステル誘導体が開示されているが、得られる粘度についての記載が、実施例中に580 cps(25度)のみであって、十分な低粘度性が得られるとは言えない状況であった。

特許文献3には、モノフェノール化合物に環状エーテル化合物を付加反応させて得られたモノヒドロキシ化合物に、(メタ)アクリル酸又はその低級エステルとの、エステル化反応又はエステル交換反応によって得られたエネルギー線硬化型樹脂用(メタ)アクリル酸エステル系化合物が記載されている。しかしながら、屈折率では、1.56以上のものが得られてはいるが、粘度については具体的な記載がなく、低粘度性については不明である。

[0004] 特許文献4には、母型内にアクリル系およびメタクリル系樹脂組成物を配置し、該樹脂組成物を熱またはエネルギー線により硬化後、該樹脂組成物と母型とを剥がして光学部品を形成するに当って、アクリル系およびメタクリル系樹脂組成物中にベンズヒドリル基を有する化合物を5~100重量%含有する光学部品が記載されている。しかしながら、該文献に記載の(メタ)アクリル酸エステル誘導体の粘度、及び(メタ)アクリル酸エステル誘導体を含有する組成物から得られる硬化物の屈折率は、必ずしも十分なものではなかった。

以上のように、現行の反応性希釈剤に対する要求性能は、高屈折率(例えば、 $n > 1.55$)、低粘度(例えば、 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下)、高耐光性(例えば、 1000 h で $\Delta Y < 10$)、高希釈能、高光透過性、高UV硬化性であるが、これまでのところこれらの要求性能を満たす光学材料用として用いることが可能な(メタ)アクリル酸エステル誘導体は得られていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平5-58950号広報
 特許文献2：特開2000-319336号広報
 特許文献3：特開2008-31355号広報
 特許文献4：特開平6-134772号広報

発明の概要

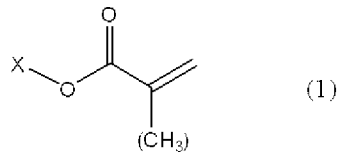
発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の課題は、その硬化物が高屈折率であって、光学材料として利用が可能な低粘性の新規（メタ）アクリル酸エステル誘導体を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 即ち、本発明では、一般式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステル誘導体

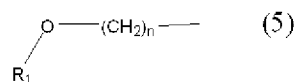
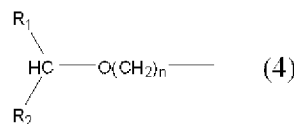
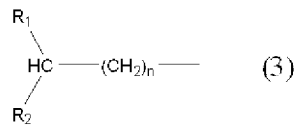
- [0008] [化1]



- [0009] （但し、

1) X—で表される基が、下記式（2）～（5）で表される何れかの基である場合には、

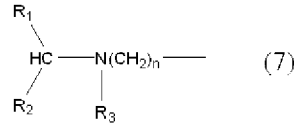
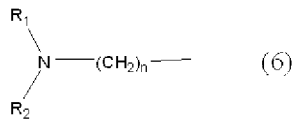
- [0010] [化2]



[0011] R_1 及び R_2 で表される基は各々独立に置換基を有してもよいベンゼン環を有する基、 n は1～4の整数を表し、

2) X—で表される基が、下記式(6)又は(7)で表される何れかの基である場合には、

[0012] [化3]



[0013] R_1 及び R_2 は、各々独立に炭素数1～4の低級アルキル基又は置換基を有してもよいベンゼン環を有する基から任意に選ばれる基であって、 R_1 又は R_2 のうち少なくとも一つは置換基を有してもよいベンゼン環を有する基、 R_3 は炭素数1～4の低級アルキル基、 n は1～4の整数を表す。)

により、上記課題を解決することができる。

即ち、本発明では、上記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル誘導体は低粘性であり、当該(メタ)アクリル酸エステル誘導体を用いた硬化物は高屈折率であり、上記課題を解決する。

[0014] 特に、上記一般式(1)で表される化合物のうち、式(6)又は(7)で表される基を有する含窒素(メタ)アクリル酸エステル誘導体は低粘性であり、当該含窒素(メタ)アクリル酸エステル誘導体を用いることで、高屈折率・高粘度な(メタ)アクリル酸オリゴマーを用いた紫外線や電子線硬化型樹脂組成物の賦形条件に合わせた粘度調整する際に使用量を少なくすることが可能となり、結果として高屈折率な硬化物が得られることから、上記課題を解決する。

特に、式(6)又は(7)で表される基を有する(メタ)アクリル酸エステル誘導体と、高粘度であっても高屈折率の(メタ)アクリル酸オリゴマーを併用することで、紫外線や電子線硬化型樹脂組成物の賦形条件に合わせた粘度調整が可能となる効果を有する。

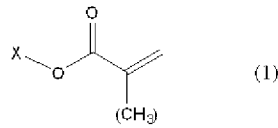
発明の効果

[0015] 本発明によれば、その硬化物が高屈折率であって、光学材料として利用が可

能な低粘性の（メタ）アクリル酸エステル誘導体を提供することができる。

発明を実施するための形態

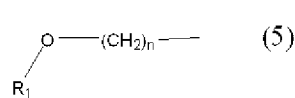
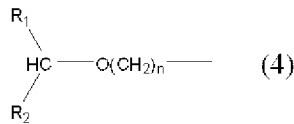
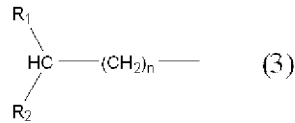
[0016] 本発明で用いられる（メタ）アクリル酸エステル誘導体は、一般式（1）



[0017] で表され、

1) X—で表される基が、下記式（2）～（5）で表される何れかの基である場合には、

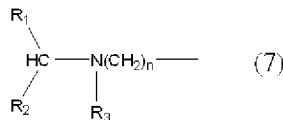
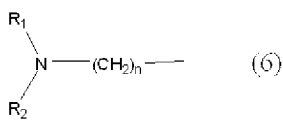
[0018] [化4]



[0019] R₁及びR₂で表される基は各々独立に置換基を有してもよいベンゼン環を有する基、nは1～4の整数を表し、

2) X—で表される基が、下記式（6）又は（7）で表される何れかの基である場合には、

[0020] [化5]



[0021] R₁及びR₂は、各々独立に炭素数1～4の低級アルキル基又は置換基を有してもよいベンゼン環を有する基から任意に選ばれる基であって、R₁又はR₂のうち少なくとも一つは置換基を有してもよいベンゼン環を有する基、R₃は炭素数1～4の低級アルキル基、nは1～4の整数であることに特徴を有する。

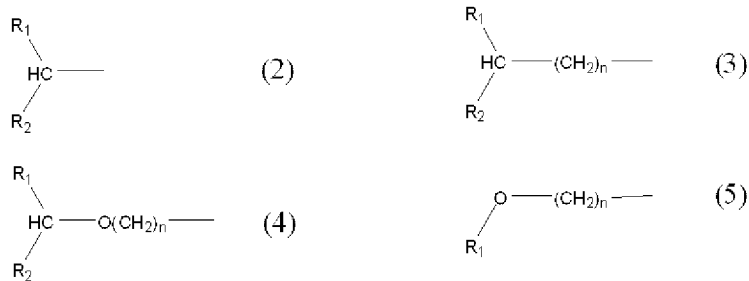
また、本発明の（メタ）アクリル酸エステル誘導体には、メタクリル酸エス

テル誘導体も含まれる。

[0022] ここで、

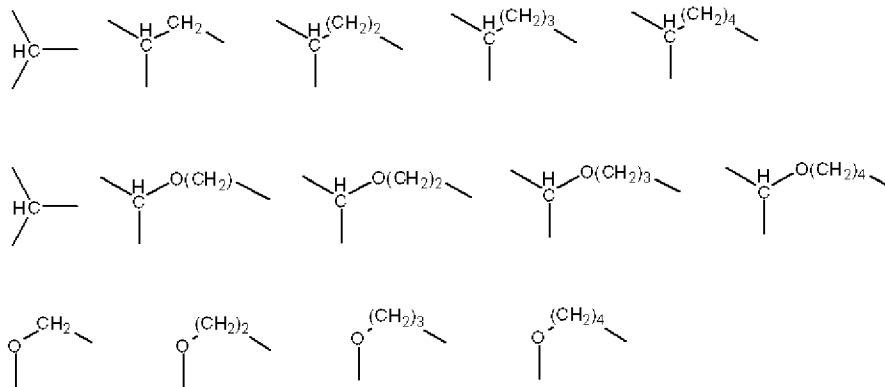
1) X—で表される基が、下記式(2)～(5)で表される何れかの基である場合には、

[0023] [化6]



[0024] 好ましい例として、

[0025] [化7]



[0026] 等の部分構造を挙げることができる。

[0027] また、 R_1 及び R_2 で表される基であって、置換基を有してもよいベンゼン環を有する基の好ましい例として、例えば、フェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルメチル基、(2-フェニルエチル)フェニル基、ベンジルオキシフェニル基等の基を挙げることができる。

更に、本発明の具体的な(メタ)アクリル酸エステル誘導体としては、例えば、

2, 2-ジフェニルエチルアクリレート、3, 3-ジフェニルプロピルアクリレート、4, 4-ジフェニルブチルアクリレート、2-(ジフェニルメトキシ)エチルアクリレート、2-ベンジルフェニルアクリレート、3-ベン

ジルフェニルアクリレート、4-ベンジルフェニルアクリレート、2-フェノキシフェニルアクリレート、3-フェノキシフェニルアクリレート、4-フェノキシフェニルアクリレート、2-ベンジルベンジルアクリレート、3-ベンジルベンジルアクリレート、4-ベンジルベンジルアクリレート、2-フェノキシベンジルアクリレート、3-フェノキシベンジルアクリレート、4-フェノキシベンジルアクリレート、2-(2-フェノキシフェノキシ)エチルアクリレート、2-フェネチルフェニルアクリレート、3-フェネチルフェニルアクリレート、4-フェネチルフェニルアクリレート、2-(ベンジルオキシ)フェニルアクリレート、3-(ベンジルオキシ)フェニルアクリレート、4-(ベンジルオキシ)フェニルアクリレート、(2-フェノキシメチル)フェニルアクリレート、(3-フェノキシメチル)フェニルアクリレート、(4-フェノキシメチル)フェニルアクリレート、2-フェネチルベンジルアクリレート、3-フェネチルベンジルアクリレート、4-フェネチルベンジルアクリレート、2-(ベンジルオキシ)ベンジルアクリレート、3-(ベンジルオキシ)ベンジルアクリレート、4-(ベンジルオキシ)ベンジルアクリレート、2-(フェノキシメチル)ベンジルアクリレート、3-(フェノキシメチル)ベンジルアクリレート、4-(フェノキシメチル)ベンジルアクリレート、1, 2-ジフェニルエチルアクリレート、2, 3-ジフェニルエチルアクリレート、2-フェノキシ-2-フェニルエチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル誘導体を挙げることができる。

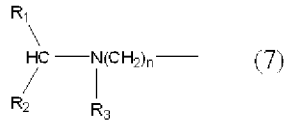
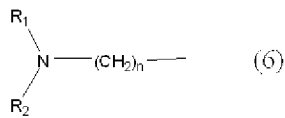
[0028] また、これ等の化合物におけるベンゼン環の置換基は、有しても有しなくてもよいが、有する場合には炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシ基が好ましい。

[0029] また、

2) X-で表される基が、下記式(6)又は(7)で表される何れかの基である場合には、

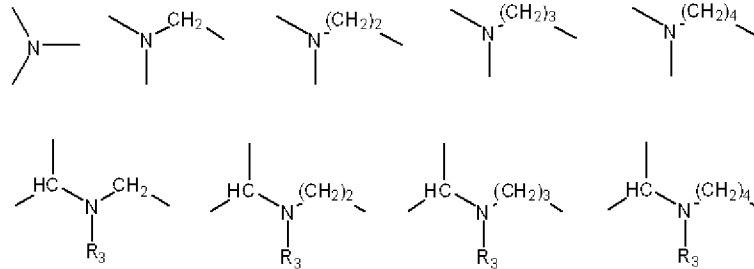
[0030]

[化8]



[0031] 好ましい例として、

[0032] [化9]



[0033] 等の部分構造を挙げることができる。

[0034] R_1 及び R_2 で表される基であって、炭素数 1～4 の低級アルキル基は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、特にメチル異、エチル基が好ましい。

[0035] R_1 及び R_2 で表される基であって、置換基を有してもよいベンゼン環を有する基は、例えば、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいジフェニルメチル基、置換基を有してもよいジフェニルエーテル基等の基を挙げることができる。

R_1 及び R_2 は、上記した基から任意に選択することができるが、本発明の課題である、その硬化物が高屈折率であって、光学材料として利用が可能な低粘性の新規含窒素（メタ）アクリル酸エステル誘導体を提供するためには、そのうちの少なくとも一つが置換基を有してもよいベンゼン環を有する基であることが好ましく、 R_1 及び R_2 が共に置換基を有してもよいベンゼン環を有する基であることが更に好ましい。

[0036] また、 R_3 は、炭素数 1～4 の低級アルキル基は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、特にメチル異、エチル基が好ましい。

[0037] 上記本発明の具体的な含窒素（メタ）アクリル酸エステル誘導体としては、例えば、

（N，N-ジフェニルアミノ）メチルアクリレート、2-（N，N-ジフェニルアミノ）エチルアクリレート、3-（N，N-ジフェニルアミノ）プロピルアクリレート、4-（N，N-ジフェニルアミノ）ブチルアクリレート、（N-ベンジル-N-フェニルアミノ）メチルアクリレート、2-（N-ベンジル-N-フェニルアミノ）エチルアクリレート、3-（N-ベンジル-N-フェニルアミノ）プロピルアクリレート、4-（N-ベンジル-N-フェニルアミノ）ブチルアクリレート、（N-ジフェニルメチル-N-メチルアミノ）メチルアクリレート、2-（N-ジフェニルメチル-N-メチルアミノ）エチルアクリレート、3-（N-ジフェニルメチル-N-メチルアミノ）プロピルアクリレート、4-（N-ジフェニルメチル-N-メチルアミノ）ブチルアクリレート、（N-ビフェニル-N-メチル）アミノメチルアクリレート、2-（N-ビフェニル-N-メチル）アミノエチルアクリレート、3-（N-ビフェニル-N-メチル）アミノプロピルアクリレート、4-（N-ビフェニル-N-メチル）アミノブチルアクリレート等の含窒素（メタ）アクリル酸エステル誘導体を挙げることができる。

[0038] 本発明のアクリル酸誘導体は、通常公知の製造方法によって製造することができる。

本発明のアクリル酸誘導体を製造するためには、

1) 一般式（1）におけるXで表される基が、上記式（2）～（5）で表される何れかの基である場合には、

アクリル酸と対応するアルコールとの脱水縮合反応を行うか、塩基性物質の存在下にアクリル酸ハライドと対応するアルコールとの脱ハロゲン化水素反応を行えばよい。また、アクリル酸低級アルキルエステルと該アルコールとのエステル交換反応によっても得ることができる。

[0039] 脱水縮合反応の場合には、公知の方法により、p-トルエンスルホン酸又は硫酸等のエステル化触媒及びヒドロキノン、フェノチアジン等の重合禁止

剤の存在下に、好ましくは溶剤類（例えば、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等）の存在下に、好ましくは70～150℃の温度で反応させることにより得ることができる。アクリル酸の使用割合は、該アルコール1モルに対して1～5モル、好ましくは1.05～2モルである。エステル化触媒は、使用するアクリル酸に対して0.1～15モル%、好ましくは1～6モル%の濃度で存在させる。

[0040] また、塩基性物質の存在下の脱ハロゲン化水素反応では、例えばアクリル酸クロリドと対応するアルコールと反応せしめることにより得ることができる。その際、トリエチルアミン、ピリジン等のアミン系塩基性物質を加えておくことが好ましい。溶剤類（例えば、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、アセトン、テトラヒドロフラン等）の存在下に、好ましくは0～100℃の温度で反応させることにより得ることができる。

[0041] 更には、通常公知のエステル交換触媒の存在下に、例えば、アクリル酸メチル或いはアクリル酸エチル等の低級アルキルエステルと該アルコールとのエステル交換反応によっても得ることができる。

[0042] 本発明の樹脂組成物は、上記一般式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステル誘導体及びそれ以外の不飽和基含有化合物を含むことを特徴とする。

（メタ）アクリル酸エステル誘導体成分以外の不飽和基含有化合物としては、例えば、反応性単量体や反応性オリゴマーがあげられ、（メタ）アクリレート系の反応性単量体や（メタ）アクリレート系の反応性オリゴマーが好ましい。

[0043] 反応性単量体としては、例えばアクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシプロピル（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、フェノキシエチル（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、*o*-フェニルフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、*o*-フェニルフェニルオキシエチルオキシ

エチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（ジブROMフェニル）オキシプロピル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ（メタ）アクリレート、テトラブROMビスフェノールAポリエトキシジ（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, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系の反応性単量体、N-ビニルカプロラクタム等があげられる。

[0044] 反応性オリゴマーとしては、例えばエポキシ樹脂類と（メタ）アクリル酸との反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート、ポリオール類と有機ポリイソシアネート類と水酸基含有（メタ）アクリレート類の反応物であるウレタン（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系の反応性オリゴマーがあげられる。

[0045] エポキシ（メタ）アクリレートを得るために使用するエポキシ樹脂類としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物の末端グリシジルエーテル、フルオレンエポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0046] エポキシ樹脂類と（メタ）アクリル酸との反応は、エポキシ樹脂類のエポキシ基の1化学当量に対して（メタ）アクリル酸を好ましくは約0.8~1.5化学当量、特に好ましくは約0.9~1.1化学当量となる比で反応させ、反応時に希釈剤として、2-ヒドロキシエチル（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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、フェノキシエチルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の光重合性ビニル系モノマーを使用し、更に反応を促進させるために触媒（例えば、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド、トリフェニルホスフィン、トリ

フェニルスチビン等)を使用することが好ましく、該触媒の使用量は反応混合物に対して好ましくは0.1~10重量%、特に好ましくは0.3~5重量%である。反応中の重合を防止するため重合防止剤(例えば、メトキノロン、ヒドロキノロン、フェノチアジン等)を使用するのが好ましい。その使用量は反応混合物に対して好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.05~0.5重量%である。反応温度は好ましくは60~150℃、特に好ましくは80~120℃である。

[0047] ウレタン(メタ)アクリレートを得るために使用するポリオール類としては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAポリエトキシジオール等があげられる。

[0048] ウレタン(メタ)アクリレートを得るために使用する有機ポリイソシアネート類としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレ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等があげられる。

[0049] 水酸基含有(メタ)アクリレート類としては、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、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等があげられる。

[0050] 前記ウレタン(メタ)アクリレートは、ポリオール類の水酸基1化学当量あたり有機ポリイソシアネート類のイソシアネート基の、好ましくは1.1~2.0化学当量を、好ましくは70~90℃の反応温度で反応させて、ウレタンオリゴマーを合成し、次いでウレタンオリゴマーのイソシアネート基1化学当量あたり、水酸基含有エチレン性不飽和化合物の水酸基の、好ましくは1~1.5化学当量を、好ましくは70~90℃の反応温度で反応させることにより得ることができる。

[0051] これらの (B) 成分のうち、特に好ましいものとしては、例えばエポキシ (メタ) アクリレートやウレタン (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレート系の反応性オリゴマーを挙げることができる。

[0052] 次に、

2) 一般式 (1) における X—で表される基が、上記式 (6) 又は (7) で表される何れかの基である場合には、本発明の含窒素アクリル酸誘導体を製造するためには、通常公知の方法により行うことができ、例えば、2- (N, N-ジフェニルアミノ) エチルアクリレートを例にとって以下に説明する。目的とする 2- (N, N-ジフェニルアミノ) エチルアクリレートを得るためには、まず、N, N-ジフェニルアミンとハロゲン化エタノールとの反応を行い、2- (N, N-ジフェニルアミノ) エタノールを合成する。本反応は、通常公知の方法で、2原料を混合し、加熱反応を行うことにより行うことができる。反応温度は、50~150℃の範囲で行うことができるが、略100℃が好ましい。反応時間は、反応温度によって異なるが、略100℃の場合には、10~15時間程度で行うことが可能である。反応終了後は、通常公知の方法によって、例えばトルエン等の有機溶媒、水を添加し、分液抽出を行い、溶媒留去後、2- (N, N-ジフェニルアミノ) エタノールを得ることができる。

次に、得られた 2- (N, N-ジフェニルアミノ) エタノールとアクリル酸クロリドとを反応せしめる。その際、トリエチルアミン、ピリジン等のアミン系塩基性物質を加えておくことが好ましい。溶剤類 (例えば、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、アセトン、テトラヒドロフラン等) の存在下に、好ましくは0~100℃の温度で反応させることにより得ることができる。

[0053] 同様にして、本発明の他の含窒素 (メタ) アクリル酸エステル誘導体は、対応するアミン化合物と、ハロゲン化アルコールとの反応により得られたアミノアルコールとアクリル酸ハライドと反応せしめることにより、各々目的とする含窒素 (メタ) アクリル酸エステル誘導体とすることができる。

各工程における反応温度、反応時間等の反応条件は、用いられるアミン及びアルコールによって異なるが、適宜調整して行うことが可能である。

- [0054] 本発明の樹脂組成物は、上記一般式（１）で表される含窒素（メタ）アクリル酸エステル誘導体及びそれ以外の不飽和基含有化合物を含むことを特徴とする。含窒素（メタ）アクリル酸エステル誘導体（A）成分以外の不飽和基含有化合物としては、例えば、反応性単量体や反応性オリゴマーがあげられ、（メタ）アクリレート系の反応性単量体や（メタ）アクリレート系の反応性オリゴマーが好ましい。
- [0055] 反応性単量体としては、例えばアクリロイルモルホリン、２-ヒドロキシプロピル（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、フェノキシエチル（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、*o*-フェニルフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、*o*-フェニルフェニルオキシエチルオキシエチル（メタ）アクリレート、２-ヒドロキシ-３-(ジブロモフェニル)オキシプロピル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ（メタ）アクリレート、テトラブロモビスフェノールAポリエトキシジ（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, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系の反応性単量体、N-ビニルカプロラクタム等が挙げられる。
- [0056] 反応性オリゴマーとしては、例えばエポキシ樹脂類と（メタ）アクリル酸との反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート、ポリオール類と有機ポリイソシアネート類と水酸基含有（メタ）アクリレート類の反応物であるウレタン（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系の反応性オリゴマーがあげられる。
- [0057] エポキシ（メタ）アクリレートを得るために使用するエポキシ樹脂類として

は、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物の末端グリシジルエーテル、フルオレンエポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0058] エポキシ樹脂類と（メタ）アクリル酸との反応は、エポキシ樹脂類のエポキシ基の1化学当量に対して（メタ）アクリル酸を好ましくは約0.8～1.5化学当量、特に好ましくは約0.9～1.1化学当量となる比で反応させ、反応時に希釈剤として、2-ヒドロキシエチル（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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、フェノキシエチルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の光重合性ビニル系モノマーを使用し、更に反応を促進させるために触媒（例えば、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン等）を使用することが好ましく、該触媒の使用量は反応混合物に対して好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.3～5重量%である。反応中の重合を防止するため重合防止剤（例えば、メトキノン、ヒドロキノン、フェノチアジン等）を使用するのが好ましい。その使用量は反応混合物に対して好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。反応温度は好ましくは60～150℃、特に好ましくは80～120℃である。

[0059] ウレタン（メタ）アクリレートを得るために使用するポリオール類としては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAポリエトキシジオール等があげられる。

[0060] ウレタン（メタ）アクリレートを得るために使用する有機ポリイソシアネート類としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソ

シアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレ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等があげられる。

- [0061] 水酸基含有（メタ）アクリレート類としては、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、1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等があげられる。
- [0062] 前記ウレタン（メタ）アクリレートは、ポリオール類の水酸基1化学当量あたり有機ポリイソシアネート類のイソシアネート基の、好ましくは1.1~2.0化学当量を、好ましくは70~90°Cの反応温度で反応させて、ウレタンオリゴマーを合成し、次いでウレタンオリゴマーのイソシアネート基1化学当量あたり、水酸基含有エチレン性不飽和化合物の水酸基の、好ましくは1~1.5化学当量を、好ましくは70~90°Cの反応温度で反応させることにより得ることができる。
- [0063] これらの（B）成分のうち、特に好ましいものとしては、例えばエポキシ（メタ）アクリレートやウレタン（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系の反応性オリゴマーを挙げるができる。
- [0064] 本発明の樹脂組成物に紫外線を照射して硬化する場合、光重合開始剤（C）を使用するのが好ましい。光重合開始剤（C）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-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、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サイド等があげられる。これらは、単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0065] 本発明の樹脂組成物に使用される各成分の使用割合は、（A）成分は好ましくは5~95重量%であり、特に好ましくは10~80重量%である。（B）成分は、好ましくは5~95重量%であり、特に好ましくは20~90重量%である。（C）成分は、（A）+（B）成分を100重量部とした場合、0~15重量部が好ましく、特に好ましくは0~7重量部である。

- [0066] 本発明の樹脂組成物は、前記成分以外に離型剤、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、重合禁止剤、帯電防止剤、着色剤（例えば染料、顔料等）、無機フィラー、有機フィラー等を併用することができる。
- [0067] 本発明の樹脂組成物は、上記の各成分を均一に混合、溶解することにより得ることができる。
- [0068] 本発明の樹脂組成物は、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ等の透過スクリーン用、TFT用のプリズムレンズシート、眼鏡レンズなどのレンズ用として有用であるが、その他に各種コーティング剤、注型剤、接着剤あるいは印刷インキ等に有用である。
- [0069] 本発明の組成物の硬化物は、電子線や紫外線等のエネルギー線を照射することにより得ることができる。具体的には本発明の樹脂組成物を、例えばフレネルレンズ又はレンチキュラーレンズの形状を有するスタンパー上に塗布し、該樹脂組成物の層を設け、その層の上に硬質透明基板を接着させ、次いでその状態で該硬質透明基板側から高圧水銀灯などにより、紫外線を照射して該樹脂組成物を硬化させた後、該スタンパーから剥離する。この様にして好ましくは屈折率（23℃）が1.55以上、特に好ましくは1.56以上を有した軟質なフレネルレンズ或いはレンチキュラーレンズが得られる。

実施例

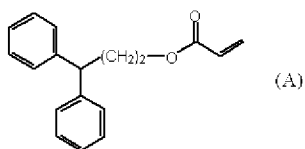
- [0070] 次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。
- [0071] （実施例1）3,3-ジフェニルプロピルアクリレート（A）の合成
攪拌機、温度計、塩化カルシウム乾燥管、滴下ロートを備えた2000mL 4つ口フラスコに、3,3-ジフェニルプロピルアルコール70部とトルエン352.5部とトリエチルアミン40.3部、p-メトキシフェノール0.0265部を仕込み、室温下で溶解させた。滴下ロートにアクリル酸クロリド36.1部を仕込み、アイスバスでフラスコ内温を0~10℃に維持しながら30分掛けてアクリル酸クロリドの全量を滴下した。滴下終了後、室温まで戻し、1時間攪拌を続けた。その後、蒸留水350部を添加し、さら

に30分撹拌した。引き続き、5wt%水酸化ナトリウム水溶液350部を添加し、10分間撹拌した。静置分離後、水層を除去した。飽和食塩水350部を添加し、10分間撹拌した。静置分離後、水層を除去し、水層が中性になるまで飽和食塩水による水洗を繰り返した。得られた有機層を減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。主成分を含む分画を集め、p-メトキシフェノール0.0265部を添加して、トルエンを減圧留去して透明液体を得た（収量：78g、収率：88%）。得られた最終生成物の屈折率（ n_D , 25°C）は1.558、粘度（25°C）は56mPa・sであった。

$^1\text{H-NMR}$ （300MHz）： δ （ CDCl_3 、内部標準TMS）2.43（q、2H）、4.07–4.13（m、3H）、5.79（d、1H）、6.09（q、1H）、6.36（d、1H）、7.14–7.30（m、10H）

GC-MS（CI）： $m/z=267$ [M+H] $^+$

[0072] [化10]

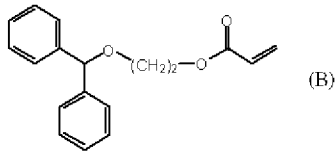


[0073]（実施例2）2-（ジフェニルメトキシ）エチルアクリレート（B）の合成
 実施例1と同様の方法で、3,3-ジフェニルプロピルアルコールの代わりに2-（ジフェニルメトキシ）エタノールを用いて、2-（ジフェニルメトキシ）エチルアクリレートを合成した（収量74g、収率80%）。得られた生成物の屈折率（ n_D , 25°C）は1.550、粘度（25°C）は42mPa・sであった。

$^1\text{H-NMR}$ （300MHz）： δ （ CDCl_3 、内部標準TMS）3.70（t、2H）、4.36（t、2H）、5.40（s、1H）、5.82（d、1H）、6.15（q、1H）、6.42（d、1H）、7.21–7.36（m、10H）

GC-MS (CI) : $m/z = 283$ [M+H]⁺

[0074] [化11]



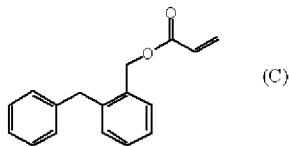
[0075] (実施例3) 2-ベンジルベンジルアクリレート (C) の合成

実施例1と同様の方法で、3,3-ジフェニルプロピルアルコールの代わりに(2-ベンジルフェニル)メタノールを用いて、2-ベンジルベンジルアクリレートを合成した(収量70g、収率85%)。得られた生成物の屈折率(n_D , 25°C)は1.564、粘度(25°C)は20mPa·sであった。

[0076] ¹H-NMR (300MHz) : δ (CDCl₃, 内部標準TMS) 3.90 (s, 2H), 5.25 (s, 2H), 5.80 (d, 1H), 6.06 (q, 1H), 6.29 (d, 1H), 7.20-7.30 (m, 9H)

GC-MS (CI) : $m/z = 253$ [M+H]⁺

[0077] [化12]



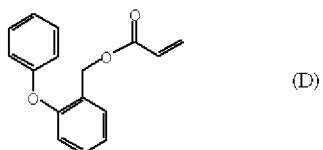
[0078] (実施例4) 2-フェノキシベンジルアクリレート (D) の合成

実施例1と同様の方法で、3,3-ジフェニルプロピルアルコールの代わりに(2-フェノキシフェニル)メタノールを用いて、2-フェノキシベンジルアクリレートを合成した(収量69g、収率82%)。得られた生成物の屈折率(n_D , 25°C)は1.564、粘度(25°C)は17mPa·sであった。

[0079] ¹H-NMR (300MHz) : δ (CDCl₃, 内部標準TMS) 5.30 (s, 2H), 5.79 (d, 1H), 6.09 (q, 1H), 6.37 (d, 1H), 6.90-7.48 (m, 9H)

GC-MS (CI) : $m/z = 255$ [M+H]⁺

[0080] [化13]



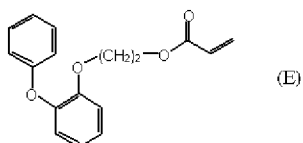
[0081] (実施例5) 2-(2-フェノキシフェノキシ)エチルアクリレート (E) の合成

実施例1と同様の方法で、3,3-ジフェニルプロピルアルコールの代わりに2-(2-フェノキシフェノキシ)エタノールを用いて、2-(2-フェノキシフェノキシ)エチルアクリレートを合成した(収量66g、収率70%)。得られた生成物の屈折率(n_D , 25°C)は1.559、粘度(25°C)は55mPa·sであった。

[0082] ¹H-NMR (300MHz) : δ (CDCl₃、内部標準TMS) 4.22 (t, 2H)、4.34 (t, 2H)、5.77 (d, 1H)、6.02 (q, 1H)、6.31 (d, 1H)、6.89-7.28 (m, 9H)

GC-MS (CI) : $m/z = 285$ [M+H]⁺

[0083] [化14]



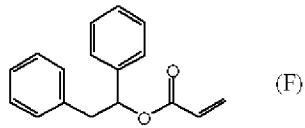
[0084] (実施例6) 1,2-ジフェニルエチルアクリレート (F) の合成

実施例1と同様の方法で、3,3-ジフェニルプロピルアルコールの代わりに1,2-ジフェニルエタノールを用いて、1,2-ジフェニルエチルアクリレートを合成した(収量70g、収率85%)。得られた生成物の屈折率(n_D , 25°C)は1.566、粘度(25°C)は25mPa·sであった。

[0085] ¹H-NMR (300MHz) : δ (CDCl₃、内部標準TMS) 3.10 (d, 2H)、5.65 (d, 1H)、5.80 (d, 1H)、6.06 (q, 1H)、6.30 (d, 1H)、7.20-7.40 (m, 10H)

GC-MS (CI) : $m/z = 253 [M+H]^+$

[0086] [化15]



[0087] (実施例7)

実施例1で得られた3, 3-ジフェニルプロピルアクリレート50部とアロニックスM-211B (製品名、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、東亜合成社製) 50部を配合して組成物をえた。この組成物の屈折率 (n_D , 25°C) は1.549であり、粘度 (25°C) は230 mPa·sであった。この組成物にイルガキュア754 (製品名、チバスペシャリティ・ケミカルズ社製) の5部とダロキュアTPO (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、チバ・スペシャリティケミカル社製) 0.5部を配合し、76 μm のアプリケーターを用いてPET基材状に塗布し、250 mJ/cm^2 の高圧水銀灯を用いて紫外線を照射することにより、硬化物を得た。

硬化物の屈折率は1.576であり、透明性に優れていた。

[0088] (実施例8) ~ (実施例12)

実施例7の3, 3-ジフェニルプロピルアクリレート50部の替わりに、表1に記載の(メタ)アクリル酸エステル誘導体を用いる他は、実施例7と同様にして実施例8~12を行った。得られた硬化物の物性評価を表1に示す。

[0089]

[表1]

			実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
配合成分	(メタ)アクリル酸エステル誘導体	3, 3-ジフェニルプロピルアクリレート	50					
		2-(ジフェニルメトキシ)エチルアクリレート		50				
		2-ベンジルベンジルアクリレート			50			
		2-フェノキシベンジルアクリレート				50		
		2-(2-フェノキシフェノキシ)エチルアクリレート					50	
		1, 2-ジフェニルエチルアクリレート						50
	反応性オリゴマー	アロニックス M-211B	50	50	50	50	50	50
開始剤	イルガキュア754	5	5	5	5	5	5	
	ダロキュアTPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
物性	組成物の粘度(mPa·s, 25°C)		230	210	110	105	220	125
	組成物の屈折率(nD, 25°C)		1.549	1.544	1.554	1.552	1.548	1.554
	硬化物の屈折率(nD, 25°C)		1.576	1.572	1.582	1.580	1.577	1.581

[0090] (実施例13) 2-(N, N-ジフェニルアミノ)エチルアクリレート (G) の合成

攪拌機、温度計、塩化カルシウム乾燥管を備えた2L4つ口フラスコに、ジフェニルアミン300部とブromoエタノール443部を仕込んだ。オイルバスで加温しフラスコ内温を100°Cに維持しながら13時間反応させた。その後、40°Cまで冷却し、トルエン750部を添加、30分攪拌した。沈殿をろ過しトルエン溶液を得た。1N水酸化ナトリウム水溶液500部を添加し、10分間攪拌した。静置分離後、水層を除去した。この操作を2回繰り返した。その後、蒸留水1000部を添加し、静置分離後、水層を除去した。さらに飽和食塩水1000部を用いて同様の洗浄操作を行い、水層が中性になるまで繰り返した。得られた有機層を濃縮し、トルエン/酢酸エチル混合溶剤を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。主成

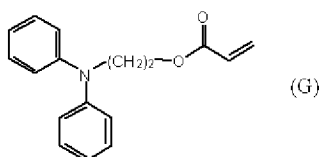
分を含む分画を集め、溶剤を留去して中間体を得た（収量：166.3g）

。

[0091] 攪拌機、温度計、塩化カルシウム乾燥管、滴下ロートを備えた3000mL 4つ口フラスコに、先に得た中間体166.3部とトルエン831.5部とトリエチルアミン94.7部、p-メトキシフェノール0.0625部を仕込み、室温下で溶解させた。滴下ロートにアクリル酸クロリド84.7部を仕込み、アイスバスでフラスコ内温を0~10℃に維持しながら90分掛けてアクリル酸クロリドの全量を滴下した。滴下終了後、室温まで戻し1時間攪拌を続けた。その後、蒸留水830部を添加し、さらに30分攪拌した。引き続き、1N水酸化ナトリウム水溶液830部を添加し、10分間攪拌した。静置分離後、水層を除去した。1N塩酸830部を添加し、10分間攪拌した。静置分離後、水層を除去した。その後、飽和食塩水830部を添加し、10分間攪拌した。静置分離後、水層を除去し、水層が中性になるまでこの操作を繰り返した。得られた有機層を濃縮し、トルエン/ヘキサン混合溶剤を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。主成分を含む分画を集め、p-メトキシフェノール0.0435部を添加し、溶剤を留去して透明液体を得た（収量：134.35g、収率：28%）。得られた生成物の屈折率（ n_D , 25℃）は1.589、粘度（25℃）は53 mPa·sであった。

[0092] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz) : δ (CDCl₃, 内部標準TMS) 4.02 (t, 2H), 4.37 (t, 2H), 5.80 (d, 1H), 6.06 (q, 1H), 6.30 (d, 1H), 6.92-7.28 (m, 10H)
GC-MS (CI) : $m/z = 268$ [M+H]⁺

[0093] [化16]



[0094] (実施例14) 2-(N-ベンジル-N-フェニルアミノ)エチルアクリレ

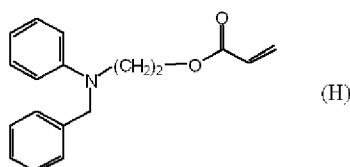
ート (H) の合成

実施例 13 と同様の方法で、2- (N, N-ジフェニルアミノ) エタノールの代わりに 2- (N-ベンジル-N-フェニルアミノ) エタノールを用いて、2- (N-ベンジル-N-フェニルアミノ) エチルアクリレート を合成した (収量 175 g、収率 80%)。得られた生成物の屈折率 (n_D , 25°C) は 1.581、粘度 (25°C) は 215 mPa·s であった。

[0095] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) : δ (CDCl₃、内部標準 TMS) 3.73 (t, 2H)、4.37 (t, 2H)、4.61 (s, 2H)、5.80 (d, 1H)、6.06 (q, 1H)、6.35 (d, 1H)、6.68–7.29 (m, 10H)

GC-MS (CI) : $m/z = 282$ [M+H]⁺

[0096] [化17]



[0097] (実施例 15) 2- (N, N-ジベンジルアミノ) エチルアクリレート (I) の合成

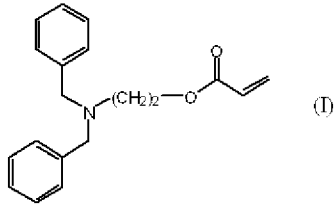
実施例 13 と同様の方法で、2- (N, N-ジフェニルアミノ) エタノールの代わりに 2- (N, N-ジベンジルアミノ) エタノールを用いて、2- (N, N-ジベンジルアミノ) エチルアクリレート を合成した (収量 195 g、収率 85%)。得られた生成物の屈折率 (n_D , 25°C) は 1.548、粘度 (25°C) は 38 mPa·s であった。

[0098] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) : δ (CDCl₃、内部標準 TMS) 2.76 (t, 2H)、3.65 (s, 4H)、4.25 (t, 2H)、5.81 (d, 1H)、6.10 (q, 1H)、6.40 (d, 1H)、7.22–7.37 (m, 10H)

GC-MS (CI) : $m/z = 296$ [M+H]⁺

[0099]

[化18]



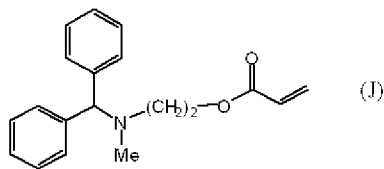
[0100] (実施例16) 2-(N-ジフェニルメチル-N-メチルアミノ)エチルアクリレート(J)の合成

実施例13と同様の方法で、2-(N,N-ジフェニルアミノ)エタノールの代わりに2-(N-ジフェニルメチル-N-メチルアミノ)エタノールを用いて、2-(N-ジフェニルメチル-N-メチルアミノ)エチルアクリレートを合成した(収量217g、収率75%)。得られた生成物の屈折率(n_D , 25°C)は1.557、粘度(25°C)は270mPa·sであった。

[0101] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz) : δ (CDCl₃、内部標準TMS) 2.23 (s、3H), 2.67 (t、2H)、4.28 (t、2H)、4.43 (s、1H)、5.83 (d、1H)、6.14 (q、1H)、6.42 (d、1H)、7.16-7.41 (m、10H)

GC-MS (CI) : $m/z = 296$ [M+H]⁺

[0102] [化19]

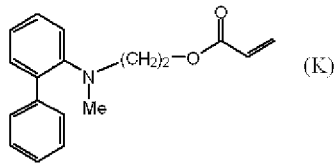


[0103] (実施例17) 2-(N-ビフェニル-N-メチルアミノ)エチルアクリレート(K)の合成

実施例13と同様の方法で、2-(N,N-ジフェニルアミノ)エタノールの代わりに2-(N-ビフェニル-N-メチルアミノ)エタノールを用いて、2-(N-ビフェニル-N-メチルアミノ)エチルアクリレートを合成した(収量153g、収率70%)。得られた生成物の屈折率(n_D , 25°C)は1.576、粘度(25°C)は107mPa·sであった。

[0104] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz) : δ (CDCl_3 、内部標準TMS) 2.98 (s、3H), 3.62 (t、2H), 4.32 (t、2H), 5.79 (d、1H), 6.10 (q、1H), 6.35 (d、1H), 7.30–7.60 (m、9H)
GC-MS (CI) : $m/z = 282$ [M+H]⁺

[0105] [化20]



[0106] (実施例18)

実施例13で得られた2-(N,N-ジフェニルアミノ)エチルアクリレート50部とアロニックスM-211B(製品名、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、東亜合成社製)50部を配合して組成物を得た。この組成物の屈折率(n_D , 25°C)は1.5628であり、粘度(25°C)は134 mPa·sであった。この組成物にイルガキュア754(製品名、チバスペシャリティ・ケミカルズ社製)の5部とダロキュアTPO(2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、チバ・スペシャリティケミカル社製)0.5部を配合し、76 μm のアプリケーターを用いてPET基材状に塗布し、250 mJ/cm^2 の高圧水銀灯を用いて紫外線を照射することにより、硬化物を得た。

硬化物の屈折率は1.598であり、透明性に優れていた。

[0107] (実施例19)～(実施例22)

実施例18の2-(N,N-ジフェニルアミノ)エチルアクリレート50部の代わりに、表2に記載の(メタ)アクリル酸エステル誘導体を用いる他は、実施例18と同様にして実施例19～22を行った。得られた硬化物の物性評価を表2に示す。

[0108]

[表2]

			実 施 例 18	実 施 例 19	実 施 例 20	実 施 例 21	実 施 例 22
配合 成分	(メタ) アクリ ル酸エ ステル 誘導体	2-(N,N-ジフェニルアミノ) エチルアクリレート	50				
		2-(N-ベンジル-N-フェニ ルアミノ)エチルアクリレート		50			
		2-(N,N-ジベンジルアミノ) エチルアクリレート			50		
		2-(N-ジフェニルメチル-N -メチルアミノ)エチルアクリレ ート				50	
		2-(N-ビフェニル-N-メチ ルアミノ)エチルアクリレート					50
	反応性 オリゴ マー	アロニックス M-2 1 1 B	50	50	50	50	50
	開始剤	イルガキュア754	5	5	5	5	5
ダロキュアTPO		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
物性	組成物の粘度(mPa·s、25°C)		240	486	235	576	330
	組成物の屈折率(nD、25°C)		1.562	1.560	1.543	1.547	1.550
	硬化物の屈折率(nD、25°C)		1.598	1.583	1.569	1.572	1.580

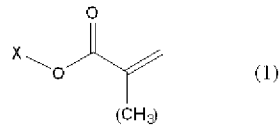
産業上の利用可能性

[0109] 本発明の新規(メタ)アクリル酸エステル誘導体は、光学材料として利用が可能である。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステル誘導体。

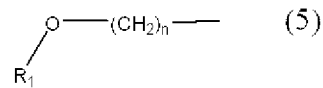
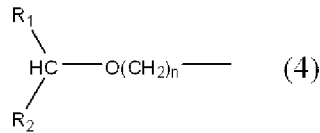
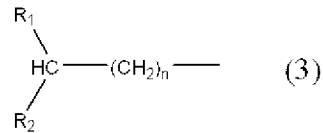
[化1]



（但し、Xで表される基は、下記式（2）～（7）で表される何れかの基であり、

1）Xで表される基が、下記式（2）～（5）で表される何れかの基である場合には、

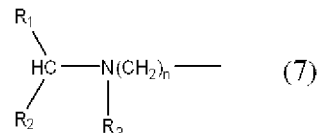
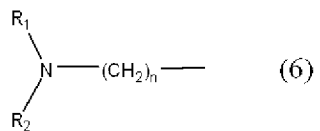
[化2]



R_1 及び R_2 で表される基は各々独立に置換基を有してもよいベンゼン環を有する基、 n は 1～4 の整数を表し、

2）Xで表される基が、下記式（6）及び（7）で表される何れかの基である場合には、

[化3]



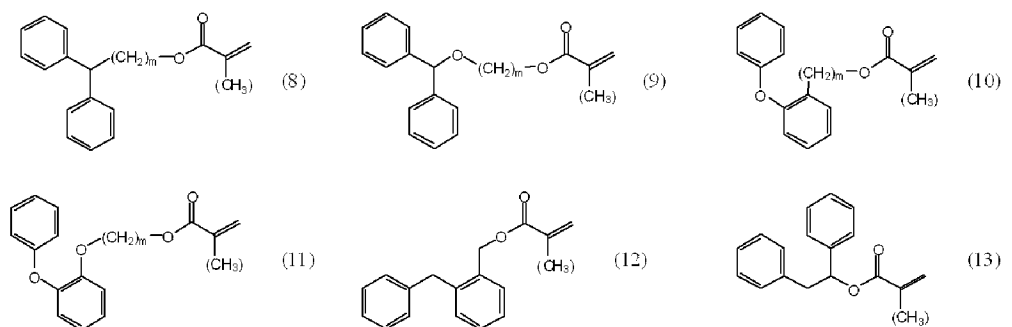
R_1 及び R_2 は、各々独立に炭素数 1～4 の低級アルキル基又は置換基を有してもよいベンゼン環を有する基から任意に選ばれる基であって、 R_1 及び R_2 のうち少なくとも一つは置換基を有してもよいベンゼン環を有する基、 R_3 は炭素数 1～4 の低級アルキル基、 n は 1～4 の整数を表す。）

[請求項2] 一般式(2)～(5)で表される置換基を有してもよいベンゼン環を有する基が、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいジフェニルメチル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいビフェニル基、及び置換基を有してもよいジフェニルエーテル基からなる群から選ばれる基である請求項1に記載の(メタ)アクリル酸エステル誘導体。

[請求項3] 一般式(6)及び(7)で表される置換基を有してもよいベンゼン環を有する基が、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいビフェニル基、置換基を有してもよいジフェニルメチル基、及び置換基を有してもよいジフェニルエーテル基からなる群から選ばれる基である請求項1に記載の(メタ)アクリル酸エステル誘導体。

[請求項4] 一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル誘導体が、一般式(8)～(13)の何れかである請求項2に記載の(メタ)アクリル酸エステル誘導体。

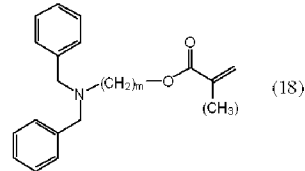
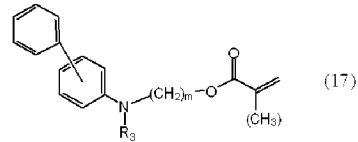
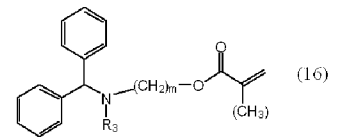
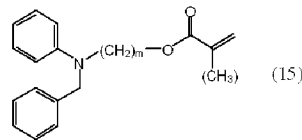
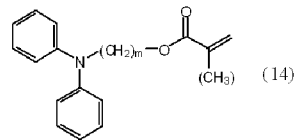
[化4]



(但し、mは1又は2の整数を表す。)

[請求項5] 一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル誘導体が、一般式(14)～(18)の何れかである請求項3に記載の(メタ)アクリル酸エステル誘導体。

[化5]



(但し、 R_3 はメチル基又はエチル基、 m は1又は2の整数を表す。

)

[請求項6] 請求項1～5の何れかに記載の(メタ)アクリル酸エステル誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。

[請求項7] 請求項6に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させてなる光学部材。

[請求項8] 前記活性エネルギー線が紫外線である請求項7に記載の光学部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C69/54(2006.01)i, C07C219/08(2006.01)i, C07C219/32(2006.01)i,
C08F20/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C69/54, C07C219/08, C07C219/32, C08F20/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-134772 A (Hitachi, Ltd.), 17 May 1994 (17.05.1994), claims; examples 1 to 26; tables 1 to 2; paragraph [0063] (Family: none)	1-2, 6-8 6-8
X Y	JP 10-36317 A (Seiko Epson Corp.), 10 February 1998 (10.02.1998), claims; examples 1 to 6 (Family: none)	1-2, 6-8 6-8
X Y	Yuki, H. et al., Stereospecific anionic polymerization and copolymerization of 1, 1-diphenylethyl methacrylate, Polymer, Vol.17, 1976, p.618-622	1-2, 4 6-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May, 2010 (11.05.10)Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-31355 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 14 February 2008 (14.02.2008), claims; examples 1 to 4; paragraph [0007] (Family: none)	1-2, 6-8
X	JP 5-58950 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 09 March 1993 (09.03.1993), claims; examples 1 to 4; paragraph [0036] & US 5453452 A & US 5629445 A & EP 519410 A2 & DE 69213346 C & KR 10-0211088 B1 & KR 10-0254058 B1	1-2, 6-8
X	JP 2001-302578 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 31 October 2001 (31.10.2001), claims; examples 1 to 4; paragraph [0069] (Family: none)	1-2, 6-8
X	JP 2008-276210 A (Fujifilm Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims; paragraph [0086]; example 36 & US 2008/0261153 A1 & EP 1975710 A2	1, 3, 5-8
X	JP 2007-293247 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; paragraphs [0034], [0094]; examples 2 to 4, 12, 37, 43 & US 2007/0231720 A1	1, 3, 5-8
A	JP 6-321864 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 November 1994 (22.11.1994), claims; examples 1 to 2 (Family: none)	1, 2, 4, 6-8
A	JP 2004-501889 A (3M Innovative Properties Co.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims; paragraph [0001]; examples 1 to 2 & US 2002/0058773 A1 & EP 1294674 A1 & WO 2002/000594 A1 & DE 60023954 D & DE 60023954 T	1, 2, 4, 6-8
A	JP 2006-284660 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims; paragraph [0021]; synthesis examples 1 to 3 (Family: none)	1, 2, 4, 6-8
A	JP 58-170737 A (Lion Corp.), 07 October 1983 (07.10.1983), claims; preparation examples 1 to 6 (Family: none)	1, 3, 5-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07C69/54(2006.01)i, C07C219/08(2006.01)i, C07C219/32(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07C69/54, C07C219/08, C07C219/32, C08F20/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 6-134772 A (株式会社日立製作所) 1994.05.17, 特許請求の範囲、 実施例 1-26、表 1-2、段落 0063 (ファミリーなし)	1-2, 6-8 6-8
X Y	JP 10-36317 A (セイコーエプソン株式会社) 1998.02.10, 特許請求 の範囲、実施例 1-6 (ファミリーなし)	1-2, 6-8 6-8
X Y	Yuki, H. et al., Stereospecific anionic polymerization and copolymerization of 1,1-diphenylethyl methacrylate, Polymer, Vol.17, 1976, p.618-622	1-2, 4 6-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 11.05.2010	国際調査報告の発送日 25.05.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高橋 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-31355 A (第一工業製薬株式会社) 2008.02.14, 特許請求の範囲、実施例 1-4、段落 0007 (ファミリーなし)	1-2, 6-8
X	JP 5-58950 A (日本化薬株式会社) 1993.03.09, 特許請求の範囲、実施例 1-4、段落 0036 & US 5453452 A & US 5629445 A & EP 519410 A2 & DE 69213346 C & KR 10-0211088 B1 & KR 10-0254058 B1	1-2, 6-8
X	JP 2001-302578 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001.10.31, 特許請求の範囲、実施例 1-4、段落 0069 (ファミリーなし)	1-2, 6-8
X	JP 2008-276210 A (富士フイルム株式会社) 2008.11.13, 特許請求の範囲、段落 0086、実施例 36 & US 2008/0261153 A1 & EP 1975710 A2	1, 3, 5-8
X	JP 2007-293247 A (株式会社リコー) 2007.11.08, 特許請求の範囲、段落 0034, 0094、実施例 2-4, 12, 37, 43 & US 2007/0231720 A1	1, 3, 5-8
A	JP 6-321864 A (三菱レイヨン株式会社) 1994.11.22, 特許請求の範囲、実施例 1-2 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-8
A	JP 2004-501889 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2004.01.22, 特許請求の範囲、段落 0001、実施例 1-2 & US 2002/0058773 A1 & EP 1294674 A1 & WO 2002/000594 A1 & DE 60023954 D & DE 60023954 T	1, 2, 4, 6-8
A	JP 2006-284660 A (凸版印刷株式会社) 2006.10.19, 特許請求の範囲、段落 0021、合成例 1-3 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-8
A	JP 58-170737 A (ライオン株式会社) 1983.10.07, 特許請求の範囲、製造例 1-6 (ファミリーなし)	1, 3, 5-8