

明 細 書

ウレタン（メタ）アクリレートモノマーおよびその製造方法

5 技術分野

本発明は、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーおよびその製造方法に関する。本発明において、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーとは、ウレタンアクリレートモノマー、およびウレタンメタアクリレートモノマーの両者を包含する意味で用いられる。

10

背景技術

熱や活性エネルギー線により硬化して塗料などの用途に使用されるモノマーとしては、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレートなどの、分子中に（メタ）アクリロイル基（アクリロイル基またはメタアクリロイル基）を有するモノマーがある。この中でも、
15 ウレタン（メタ）アクリレートモノマーは、イソシアネート基を含有する化合物と、ヒドロキシル基又はカルボキシル基とを含有する化合物から合成できるため、これら化合物を組み合わせることにより幅広い分子設計が可能である。このため、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーは、各種コーティング剤、接着剤、塗料、
20 プラスチック製品の材料として、広く使用されている。

ウレタン（メタ）アクリレートモノマーは、前述したようにイソシアネート基を含有する化合物と、ヒドロキシル基又はカルボキシル基とを含有する化合物から合成されるので、得られるウレタン（メタ）アクリレートモノマー中には、酸性成分や副生する高分子量不純物が残存する場合がある。この酸性成分は、使用する用途により問題になったり、ならなかったりする。例えば、感光樹脂の用途
25 にウレタン（メタ）アクリレートモノマーを使用する場合は、何ら問題とならない。感光樹脂の用途においては、酸価が5 mg KOH/g 以上であるウレタン（メタ）アクリレートモノマーが好適に使用されている（特開2005-33193

2号公報および特開2006-201546号公報参照)。そのため、酸価の高いウレタン(メタ)アクリレートモノマーが数多く市販されている。

しかしながら、ウレタン(メタ)アクリレートモノマー中に含まれる酸性成分は、他のモノマー成分や添加剤成分と反応することがあり、感光樹脂以外の用途
5 においては、得られるポリマーが着色し、或いは変色する原因となる場合があった。また、酸性成分を多く含み、酸価が高いウレタン(メタ)アクリレートモノマーは、保存安定性が低下する場合があります、この点でも改善の余地があった。

例えば、レンズなどの光学材料の用途においては硬化体の要求特性として機械強度が高いことや収縮率が小さいことが挙げられる。これらの要求を満たすため
10 に、硬化体組成物の成分としてウレタン(メタ)アクリレートモノマーを用いることが有効であるが、ウレタン(メタ)アクリレートモノマー中に含まれる酸性成分は、耐候性の低下を引き起こす点で問題である。また、光学材料がフォトクロミックレンズ材料であるときには、酸性成分はフォトクロミック色素の劣化を引き起こす要因となりうるため、この点においても改善の余地があった。

15 一方、ウレタン(メタ)アクリレートモノマー中に含まれる高分子量不純物は、該モノマーの粘度を増加させるため、製造時の濾過操作を煩雑にする場合があった。さらに、この高分子量不純物は、例えば、ウレタン(メタ)アクリレートモノマーをプライマー用途に使用する場合には、析出物の原因となり、その性能を低下させる場合があった。

20 これらの対策として、高分子量不純物を含むウレタン(メタ)アクリレートモノマーを水溶性有機溶媒に溶解させ、得られた溶液と活性炭、合成樹脂吸着剤、活性アルミナ等の吸着剤とを接触させることにより、該高分子量不純物を低減する方法が知られている(特開2007-63189号公報参照)。この方法において、特に活性アルミナを使用した場合には、効率よく酸性成分をも除去できると
25 考えられる。

しかしながら、本発明者らの検討によると、活性アルミナを使用した場合、酸性成分を除去できても高分子量不純物を十分に低減できない場合があることが判明した。特開2007-63189号公報の実施例には、0.6%の高分子量不

純物を含有するウレタン(メタ)アクリレートモノマーをエタノールに溶解させ、得られた溶液と活性アルミナとを接触させることにより、高分子量不純物が0.3%になることが示されている。この方法に従い、高分子量不純物を含んでいないウレタン(メタ)アクリレートモノマーを溶解した溶液と、活性アルミナとを
5 接触させ、次いで、活性アルミナをろ過した後、ろ液を濃縮して、酸価の低減されたウレタン(メタ)アクリレートを製造したところ、やはり0.3%程度の高分子量不純物が含まれることが分かった。このことは特開2007-63189号公報の方法により、ウレタン(メタ)アクリレートモノマーを吸着剤である活性アルミナと接触処理すると、高分子量不純物が新たに生成することを示してい
10 る。

発明の開示

したがって、本発明の目的は、酸価が低く、高分子量不純物が少なく、さらに、保存安定性にも優れるウレタン(メタ)アクリレートモノマーを提供すること、
15 および該ウレタン(メタ)アクリレートを効率よく製造できる方法を提供することである。

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を行った。先ず、酸性成分及び高分子量不純物の低減を目的として、吸着剤を、高分子量不純物を含まないウレタン(メタ)アクリレートモノマーと接触させた場合に、接触後に高分子量
20 不純物が増加する原因について検討した。そして、吸着剤の違いによる効果の差を確認したところ、活性アルミナを使用した場合には、蒸気の如く、酸性成分を除去できるが、高分子量不純物を十分に除去できず、一方活性炭を使用した場合には、酸性成分を吸着することはできないが、高分子量不純物を低減できることが分かった。これら活性炭と活性アルミナとの作用の違いを考えると、活性アル
25 ミナは、結晶水を含んでいるため酸性成分に対し優れた吸着能力を発揮するが、他方この結晶水が高分子量不純物の副成にも与っているものと考えられる。一方、本発明者らが行った研究の結果、吸着剤処理後の溶液に含まれる水分量と高分子量不純物の生成量との間に関連性があり、水分量を特定の量以下にすることによ

り、高分子量不純物の生成を抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、第1に、水分含有量が2,000ppm(質量)以下であり、酸価が0.2mgKOH/g以下であるウレタン(メタ)アクリレートモノマーが提供される。このウレタン(メタ)アクリレートモノマーは、好ましくは1質量%テトラヒドロフラン溶液としたときの不溶成分の質量がウレタン(メタ)アクリレートモノマーに対して0.1質量%以下であり、かつ、平均分子量がウレタン(メタ)アクリレートモノマーの3倍以上である高分子量成分の含有量が0.3質量%未満である。

10 また、本発明によれば、第2に、上記ウレタン(メタ)アクリレートモノマーを製造する方法として、

(1) 酸価が0.2mgKOH/gを超えるウレタン(メタ)アクリレートモノマーと有機溶媒からなる第一溶液と、酸性成分を吸着しうる含水吸着剤とを接触させて、酸価が0.2mgKOH/g以下のウレタン(メタ)アクリレートモノマー、該有機溶媒、及び該ウレタン(メタ)アクリレートモノマーに対して5,000ppm(質量)を超える量の水を含む第二溶液を得る工程、

(2) 前記第二溶液と脱水剤とを接触させて、酸価が0.2mgKOH/g以下のウレタン(メタ)アクリレートモノマー、該有機溶媒、及び該ウレタン(メタ)アクリレートモノマーに対して5,000ppm(質量)以下の水を含む第三溶液を得る工程、及び

(3) 前記第三溶液から有機溶媒を除去する工程
とを含むことを特徴とするウレタン(メタ)アクリレートモノマーの製造方法が提供される。

上記方法において、前記有機溶媒として活性水素を含まない有機溶媒を使用することが好ましい。

さらに、酸性成分を吸着しうる含水吸着剤は、結晶水または付着水を含有している無機吸着剤である。

本発明において、高分子量成分の含有量は、下記に詳述するゲル浸透クロマト

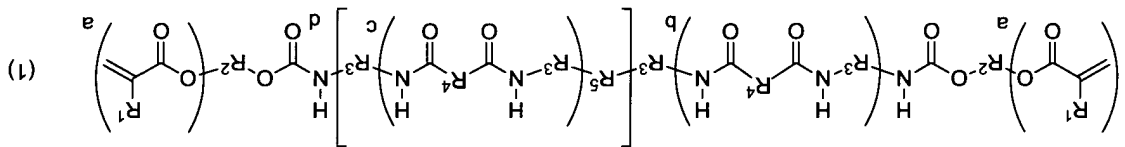
グラフマー (GPC) の測定により求めたピーク面積%である。本発明において、前記高分子量成分を高分子量不純物という場合もある。また、前記水分量は、 μL タン (メタ) アクリレートモノマーの質量に対する割合である。

5 発明を実施するための最良の形態

本発明の方法によれば、酸価が 0.2 mg KOH/g を超える μL タン (メタ) アクリレートモノマーを原料として酸価のより低い μL タン (メタ) アクリレートモノマーを得ることができる。以下、順を追って説明する。

10 <水分含有量が $2,000 \text{ ppm}$ (質量) 以下であり、酸価が 0.2 mg KOH/g 以下である μL タン (メタ) アクリレートモノマー>

本発明において好適なる μL タン (メタ) アクリレートモノマーは下記式 (1) で表すことができる。



(式中、

a は、互に独立に、1～3の整数であり、

b、c および d はそれぞれ独立に 0～100の整数である。

R¹ は水素またはメチル基であり、

20 R² は置換基を有していてもよい 2～4 価の脂肪族炭化水素基であり、

R³ は芳香環を有する 2 価の基、脂肪族環を有する 2 価の基およびアルキル基

から選ばれる 2 価の有機残基であり、

R⁴ はポリエーテル構造を有する 2 価の基、ポリカーボネート構造を有する 2 価

の基およびポリエステル構造を有する 2 価の基から選ばれる 2 価の有機残基であ

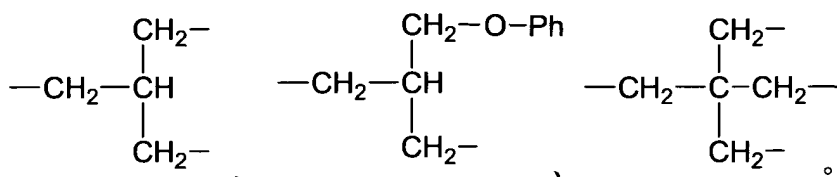
25 り、

R⁵ は μL タン結合を有する 2 価の基または μL タン結合を有する 2 価の基であ

る。)

前記式(1)において、 R^2 は置換基を有していてもよい2～4価の脂肪族炭化水素基である。ここで、脂肪族炭化水素基としては、例えば炭素数1～10の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基が挙げられる。また、該脂肪族炭化水素基に置換する置換基としては、例えば炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、フェノキシ基が挙げられる。該置換基としては、メチル基、メトキシ基、フェノキシ基が好適である。

2～4価の脂肪族炭化水素基としては、原料の入手のしやすさという観点から、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基および下記式



で示される脂肪族炭化水素基が好適である。

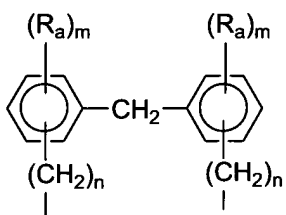
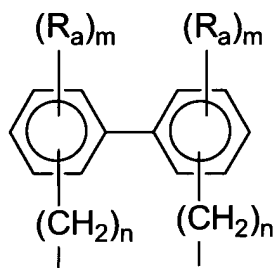
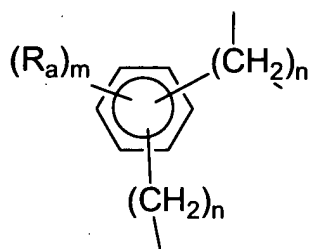
15

前記式(1)において、 R^3 は芳香環を有する2価の基、脂肪族環を有する2価の基またはアルキレン基から選ばれる2価の有機残基である。以下に R^3 で示される2価の基について説明する。

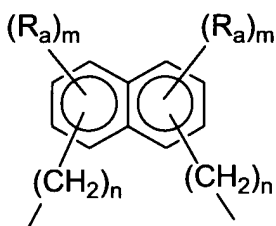
・芳香環を有する2価の基

20 芳香環としては、例えばベンゼン、ビフェニル、ジフェニルメタン、ナフタレンが挙げられる。2価の基の結合手は、芳香環に直接結合していても、メチレン基を介して結合していてもよい。また、芳香環は置換基を有していても、有していなくてもよい。このような芳香環を有する2価の基の好ましいものは、下記式で表すことができる。

25



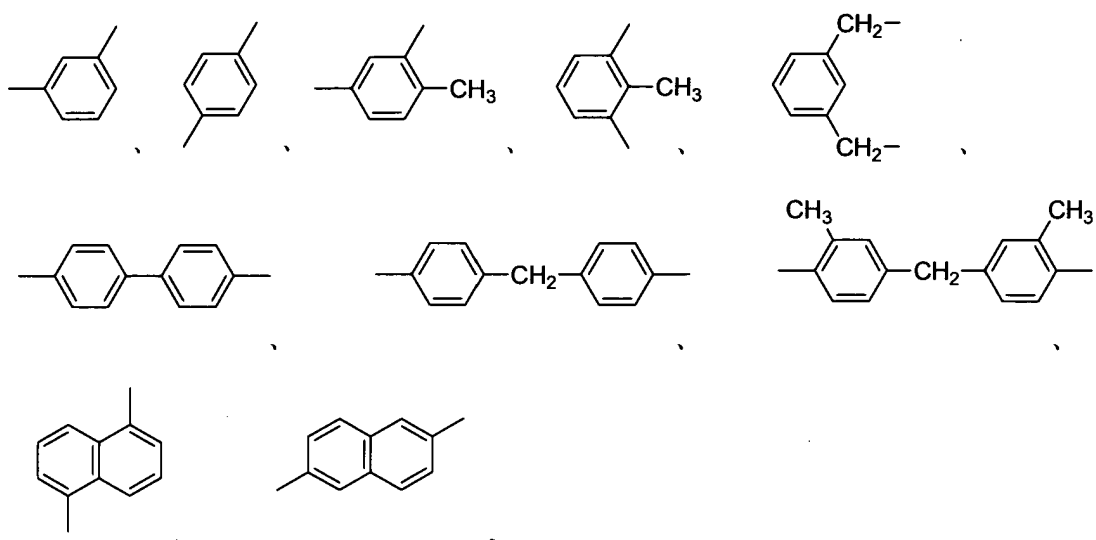
5



(式中、 R_a は炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基で
10 あり、

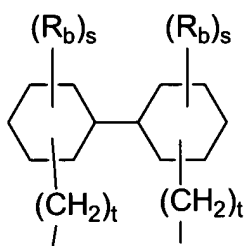
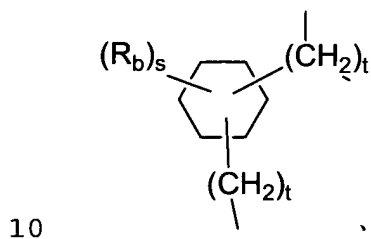
m は置換基 R_a の数を表す0～3の整数であり、 n は0または1の整数である。)

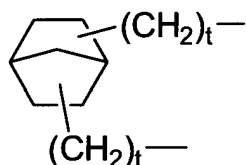
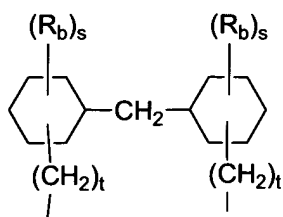
上記の式で表される芳香環を有する2価の基の中でも、下記式で示されるものが好適である。



・脂肪族環を有する2価の基

- 脂肪族環としては、例えばシクロヘキサン、水素化ビフェニル、水素化ジフェニルメタン、ビスシクロ環等が挙げられる。なお、2価の基の結合手は脂肪族環に直接結合していても、メチレン基を介して結合していてもよい。また、脂肪族環は置換基を有していても、有していなくてもよい。このような脂肪族環を有する2価の基の好ましいものは、下記式で表すことができる。



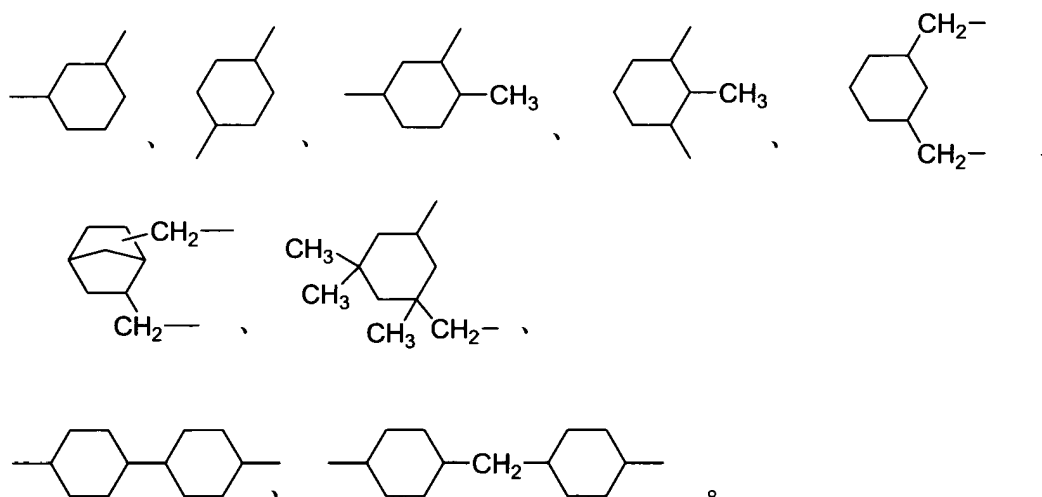


- 5 (式中、 R_b は炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、

s は置換基 R_b の数を表す0～3の整数であり、 t は0または1である。)

上記の式で表される脂肪族環を有する2価の基の中でも、下記式で示されるものが好適である。

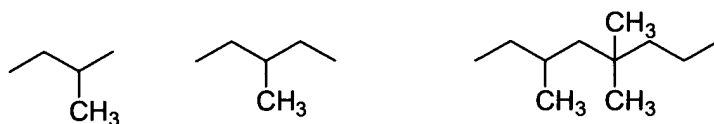
10



・アルキレン基

- 炭素数1～10の直鎖状または分枝状のアルキレン基が好ましく、1つまたは
- 15 2つ以上のメチル基を有していても良い。炭素数1～6の直鎖状または分枝状アルキレン基がより好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブ

チレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基および下記基を好適なものとして挙げることができる。

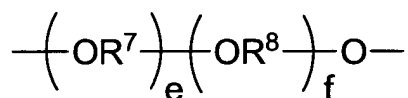


5

前記式(1)において、 R^4 はポリエーテル構造を有する2価の基、ポリカーボネート構造を有する2価の基およびポリエステル構造を有する2価の基から選ばれる2価の有機残基である。以下に R^4 で示される2価の基について説明する。

・ポリエーテル構造を有する2価の基

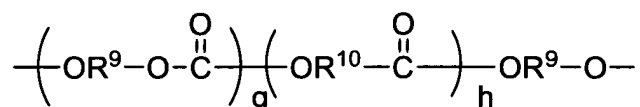
- 10 ポリエーテルポリオール化合物またはポリアルキレンポリオール化合物から誘導される基であり、好ましくは、下記式



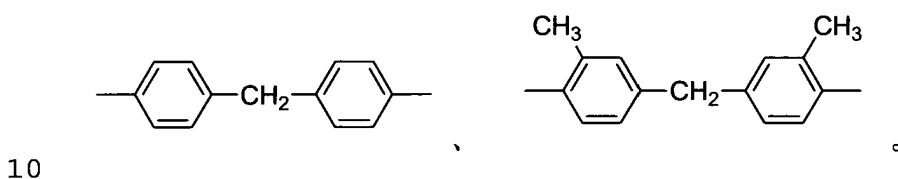
- 15 で示される2価の基である。ここで、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキレン基であり、 e および f はそれぞれ独立に0～50の整数であり、同時に0となることはない。 R^7 および R^8 は、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などが好適な基として挙げられる。また、 e および
- 20 f はそれぞれ0～20の整数であることが好ましく、それぞれ0～10の整数であることが特に好ましい。

・ポリカーボネート構造を有する2価の基

ポリカーボネートポリオール化合物から誘導される基であり、好ましくは下記式



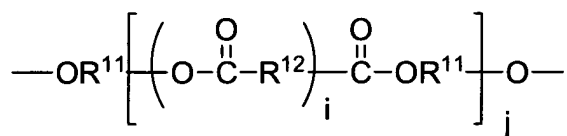
- で示される2価の基である。ここで、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、 g は1～50の整数であり、 h は0～50の整数である。 R^9 および R^{10} としては、炭素数1～6のアルキレン基または炭素数13～20のビスフェノールから誘導される2価の基が好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基および下記式



で示される基が好適である。また、 g は1～20の整数が好ましく、1～10の整数が特に好ましい。 h は0～20の整数が好ましく、0～10の整数が特に好ましい。

15 ・ポリエステル構造を有する2価の基

ポリエステルポリオール化合物から誘導される基であり、好ましくは下記式



- 20 で示される2価の基である。ここで、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキレン基であり、 i は0または1の整数であり、 j は1～50の整数である。)

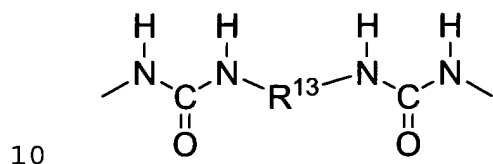
で示される2価の基である。 R^{11} および R^{12} としては、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、

ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などが好適である。また、 j は 1 ～ 20 の整数であることが好ましく、1 ～ 10 の整数であることが特に好ましい。

前記式 (1) において、 R^5 はウレア結合を有する 2 価の基もしくはウレタン結合を有する 2 価の基である。以下に R^5 で示される 2 価の基について説明する。

・ウレア結合を有する 2 価の基

分子中にウレア結合 ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$) を有する基であり、好ましくは下記式

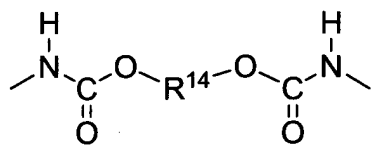


(式中、 R^{13} は 2 価の炭化水素基である。)

で示される基である。上記式において R^{13} で示される基は炭素数 1 ～ 20 の 2 価の炭化水素基であり、 R^3 で説明した前記基と同様の基を好適な基として挙げられる。これらの中でも、脂肪族環を有する 2 価の基または炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基が好ましい。

・ウレタン結合を有する 2 価の基

分子中にウレタン結合 ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) を有する基であり、好ましくは下記式



(式中、 R^{14} は 2 価の炭化水素基である。)

で示される基である。上記式において R^{14} で示される基は炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、 R^3 で説明した前記基と同様の基を好適な基として挙げられる。これらの中でも、脂肪族環を有する2価の基または炭素数1～10のアルキレン基が好ましい。また、本発明で好適に得られるウレタン（メタ）アクリレートモノマーは前記式（1）で示されるが、分子中に2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン骨格や2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール骨格を含んでいてもよい。

10 <酸価が0. 2 mg KOH/gを超えるウレタン（メタ）アクリレートモノマー>

本発明方法において、原料として使用されるウレタン（メタ）アクリレートモノマーは、酸価が0. 2 mg KOH/gを超えるものであり、市販のものも使用できる。このようなウレタン（メタ）アクリレートモノマーは公知の方法により製造できる。以下、酸価が0. 2 mg KOH/gを超えるウレタン（メタ）アクリレートモノマーを単に、原料ウレタンモノマーという場合もある。

本発明方法によれば、酸価が0. 2 mg KOH/gを超えるようなウレタン（メタ）アクリレートモノマーの酸価を0. 2 mg KOH/g以下とすることができ、原料ウレタンモノマーの酸価の上限は、0. 2 mg KOH/gを超える値であれば特に制限されるものではないが、通常のウレタン（メタ）アクリレートモノマーの製造及び入手の容易さを考慮すると、約30 mg KOH/gである。この中でも、本発明方法で好適に適用できる原料ウレタンモノマーの酸価は、好ましくは0. 2 mg KOH/gを超え25 mg KOH/g以下であり、さらに好ましくは0. 2 mg KOH/gを超え20 mg KOH/g以下である。特に、工程（1）において、下記で説明する結晶水または付着水を含有する無機吸着剤を使用する場合には、原料ウレタンモノマーの酸価があまり高いと酸価低減できない場合があるために、この場合に使用する原料ウレタンモノマーは、酸価が0. 2 mg KOH/gを超え10 mg KOH/g以下であることが好ましい。

ウレタン製造用原料化合物から、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーを製造するには、一般的には、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸；スルホン酸、オキシ酸、カルボン酸等の有機酸；ジラウリル酸－*n*－ブチルスズ、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、塩化トリ*n*－ブチルスズなどの有機酸の金属塩などの酸またはその塩
5 が触媒として用いられる。そのため、合成されるウレタン（メタ）アクリレートモノマーは、これらの触媒由来の酸性成分が残存して酸価が高くなる。また、ウレタン製造用原料化合物のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート化合物由来の（メタ）アクリル酸も、ウレタン（メタ）アクリレートモノマー中に残存し、酸価を高くする原因となる。このような触媒由来の酸性成分および（メタ）ア
10 リル酸等の酸性成分を不純物として含むため、ウレタン（メタ）アクリレートモノマー（原料ウレタンモノマー）の酸価は、0.2 mg KOH/g を超えるものとなる。感光樹脂の原料として使用する場合には、酸価の高いウレタン（メタ）アクリレートモノマーが使用されるため、酸価が10 mg KOH/g ～ 50 mg KOH/g のものも市販されている。

15 また、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーを重合して得られる硬化体には、長期間の使用でも着色しないことが要求されることが多いが、このような要求を満たすために原料ウレタンモノマーは脂環式イソシアネートまたは脂肪族イソシアネートを原料として合成されたものが好ましい。このようなウレタン（メタ）アクリレートモノマーは一般的に無黄色タイプと呼ばれている。本発明の方法は、
20 酸価が0.2 mg KOH/g を超える原料ウレタンモノマーを対象とすれば特に制限されるものではないが、上記のように脂環式イソシアネートまたは脂肪族イソシアネートを原料として合成されたウレタン（メタ）アクリレートモノマーを用いた場合に好適に適用できる。

さらに、この原料ウレタンモノマーの中でも、アクリロイル基を有する原料ウ
25 レタンモノマーは、マイケル付加反応を起こし易く、高分子量不純物を生成し易い。そのため、本発明においては、ヒドロキシアルキルアクリレートを使用して合成されたもの、特に、2－ヒドロキシエチルアクリレート、2－ヒドロキシプロピルアクリレートまたは2－ヒドロキシ－3－フェノキシプロピルアクリレー

トを使用して合成された原料ウレタンモノマーを対象とすることが好ましい。

また、本発明の方法は、一分子中に（メタ）アクリロイル基を複数有する原料ウレタンモノマーを対象とする場合に好適に適用できる。具体的には、一分子中に（メタ）アクリロイル基を2個～6個有する原料ウレタンモノマーを対象とする場合である。先述したように、（メタ）アクリロイル基を複数有する原料ウレタンモノマーは、マイケル付加反応を起こし易く、高分子量不純物を生成し易いと考えられる。そのため、本発明の方法は、上記のような原料ウレタンモノマーを対象とする場合に優れた効果を発揮する。

さらに、本発明の方法は、分子量が300～10万、好ましくは分子量が300～5万、さらに好ましくは300～5,000である原料ウレタンモノマーを対象とする場合に、好適に適用できる。なお、この原料ウレタンモノマーの分子量は、構成する原子の種類から計算される値である。上記分子量の原料ウレタンモノマーは、粘度が高い。本発明者らの推定によると、有機溶媒を除去する際に分子間でマイケル付加反応が起こり、高次元に架橋した高分子量不純物が生成される可能性が高い。そのため、溶媒が徐々に除去され、さらに、元々、粘度が高い該原料ウレタンモノマーから高分子量不純物が生成すると、急激に粘度が高くなるものと考えられ、その結果、後処理がより煩雑となるものと考えられる。本発明の方法は、高分子量不純物の生成を抑制できるため、上記分子量の原料ウレタンモノマーを対象とする場合に、優れた効果を発揮できる。

本発明において、原料ウレタンモノマーは、分子中に、ウレタン結合と（メタ）アクリロイル基を有しており、ポリイソシアネート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、及び必要に応じてポリオール化合物、ポリアミン化合物等の組み合わせから合成されるものであり、市販のものを使用することもできる。市販されている原料ウレタンモノマーを具体的に挙げると、下記のようなものが挙げられる。

（1）新中村化学工業（株）製のウレタン（メタ）アクリレートモノマーとして、NKオリゴU-4HA（無黄変タイプ、アクリロイル基数4、分子量約600）、NKオリゴU-4H（無黄変タイプ、メタアクリロイル基数4、分子量約600）、

NKオリゴU-6HA（無黄変タイプ、アクリロイル基数6、分子量約1,000）、NKオリゴU-6H（無黄変タイプ、メタアクリロイル基数6、分子量約1,000）、NKオリゴU-108A（無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約1,600）、NKオリゴU-122A（無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約1,100）、NKオリゴU-2PPA（無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約500）、NKオリゴUA-5201（無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約1,000）、NKオリゴUA-1101H（アクリロイル基数6、分子量約1,800）、NKオリゴUA-6LPA（アクリロイル基数6、分子量約800）、NKオリゴUA-412A（アクリロイル基数2、分子量約4,700）、NKオリゴUA-4200（アクリロイル基数2、分子量約1,300）、NKオリゴUA-4400（アクリロイル基数2、分子量約1,300）、

（2）共栄社化学（株）製のウレタン（メタ）アクリレートモノマーとして、AH-600（無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約600）、AI-600（無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約600）、UA-101H（無黄変タイプ、メタアクリロイル基数4、分子量約600）、UA-101I（無黄変タイプ、メタアクリロイル基数4、分子量約700）、UA-306H（無黄変タイプ、アクリロイル基数6、分子量約700）、UA-306I（無黄変タイプ、アクリロイル基数6、分子量約800）、

（3）ダイセル・サイテック（株）製のウレタン（メタ）アクリレートモノマーとして、Ebecryl270（無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約1,500）、Ebecryl210（アクリロイル基数2、分子量約1,500）、Ebecryl1290K（無黄変タイプ、アクリロイル基数6、分子量約1,000）、Ebecryl5129（無黄変タイプ、アクリロイル基数6、分子量約800）、Ebecryl4858（無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約600）、Ebecryl8210（無黄変タイプ、アクリロイル基数4、分子量約600）、Ebecryl8402（無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約1,000）、Ebecryl9270（無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約1,000）、Ebecryl230（無黄変タイプ、アクリロイ

ル基数2、分子量約5,000)、Ebecryl 8201 (無黄変タイプ、アクリロイル基数3、分子量約2,100)、Ebecryl 8804 (無黄変タイプ、アクリロイル基数2、分子量約1,300)、などが挙げられる。

また、該原料ウレタンモノマーは、高分子量不純物の含有量が0.3質量%以下であることが好ましく、0.0質量% (下記のGPC測定の検出限界) であることがより好ましい。高分子量不純物が少ないものを使用することにより、最終的に得られるものの純度を容易に高くすることができる。

さらに、原料ウレタンモノマーは、水分量が2,000 ppm (質量) 以下のものであることが好ましい。なお、水分量の下限は、0 ppm (質量) (下記に示す水分量の測定の検出限界) である。通常の市販品であれば、水分量は前記範囲を満足する。

本発明は、酸価が0.2 mg KOH/g を超える原料ウレタンモノマーの酸価を低減し、さらに、その際、高分子量不純物の生成を抑制するものである。そして、この目的を達成するために、

(1) 酸価が0.2 mg KOH/g を超えるウレタン (メタ) アクリレートモノマーと有機溶媒からなる第一溶液と、酸性成分を吸着しうる含水吸着剤とを接触させて酸価が0.2 mg KOH/g 以下のウレタン (メタ) アクリレートモノマー、該有機溶媒、及び該ウレタン (メタ) アクリレートモノマーに対して5,000 ppm (質量) を超える量の水を含む第二溶液を得る工程、

(2) 前記第二溶液と脱水剤とを接触させて、酸価が0.2 mg KOH/g 以下のウレタン (メタ) アクリレートモノマー、該有機溶媒、及び該ウレタン (メタ) アクリレートモノマーに対して5,000 ppm (質量) 以下の水を含む第三溶液を得る工程、及び

(3) 前記第三溶液から有機溶媒を除去する工程
の各工程を有する。

以下、各工程について説明する。

<工程 (1) 原料ウレタンモノマーの酸価を0.2 mg/KOH g 以下にする

工程>

本工程においては、前記原料ウレタンモノマーの酸価を 0.2 mg/KOH/g 以下にする。この酸価の低減には、先ず、該原料ウレタンモノマーを有機溶媒に溶解させ、得られた第一溶液を、酸性成分を吸着しうる含水吸着剤と接触させる。

- 5 含水吸着剤との接触後の酸価は低ければ低いほどよい。つまり、下記の実施例で示す方法により測定した酸価が 0 mg KOH/g になることが最も好ましい。ただし、工業的なウレタン（メタ）アクリレートモノマーの製造を考慮すると、含水吸着剤との接触後の酸価は、 0.01 mg KOH/g 以上であることが多い。

10 第一溶液に使用する有機溶媒

- 本発明において、原料ウレタンモノマーを溶解させる有機溶媒は、該原料ウレタンモノマーが溶解し、該モノマーと反応しない溶媒であれば、特に制限されるものではない。具体的には、炭素数1～4のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン溶媒；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒；ジエチルエーテル、ブチルメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル溶媒；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの脂肪族溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール溶剤などが挙げられる。
- 15
20

- 本発明においては、後述する（2）の工程において水分量を低減する工程を含むため、有機溶媒に対する水の溶解度は低い方が好ましい。さらに、活性化水素を含まない有機溶媒を使用することが好ましい。具体的には、活性化水素を含まず、有機溶媒に対する水の溶解度が 20°C において20容量%以下であることが好ましく、10容量%以下である非水溶性有機溶媒を使用することが好ましい。
- 25
- このような有機溶媒を使用することにより、水の除去が容易となり、最終的に得られるウレタン（メタ）アクリレートモノマーに含まれる高分子量不純物の生成

を抑制し易くなる。

本発明において特に好適に用いられる有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、クロロホルムを挙げることができる。なお、これらの有機溶媒は単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

また、該有機溶媒の使用量は、原料ウレタンモノマーが溶解する量であれば特に制限はないが、必要以上に大量に使用すると、単位操作あたりの収率が低下するだけでなく、該有機溶媒の除去にも時間がかかるため、分散可能な最少量にとどめることが好ましい。具体的な使用量は、原料ウレタンモノマーの種類、有機溶媒の種類等に応じて適宜決定すればよいが、より操作性を向上させ、高分子量不純物の生成を抑制するためには、ウレタン（メタ）アクリレートモノマー100質量部に対して、100質量部～1,000質量部であることが好ましく、さらに、100質量部～500質量部であることが好ましい。

工程（1）においては、原料ウレタンモノマーを前記有機溶媒に溶解させ、得られた第一溶液と酸性成分を吸着しうる含水吸着剤と接触させることにより、該溶液に含まれるウレタン（メタ）アクリレートモノマーの酸価を低減する。この方法によれば、下記に説明する第二溶液中の水分量を容易に低減でき、最終的に得られるウレタン（メタ）アクリレートモノマーに含まれる高分子量不純物の生成を容易に抑制できる。

次に、含水吸着剤により酸価を低減する方法について説明する。

含水吸着剤

前記方法において使用される含水吸着剤は、酸性成分を吸着する能力を有し、且つ水分を含有するものであれば公知の吸着剤を何ら制限なく用いることができる。水分は付着水として含まれていてもよく、また、結晶水として含まれていてもよい。含水吸着剤としては、具体的には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属の酸化物若しくは水酸化物；アルミニウム、ホウ素等のアルミニウム族金属の酸化物若しくは水酸化物；又は珪素酸化

物を主成分とする含水無機吸着剤を挙げることができる。特に、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムを主成分とする、結晶水含有の無機吸着剤を好適に用いることができ、特に、酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウムを主成分とする結晶水含有の無機吸着剤が、酸性成分の吸着力が高いことから好適に使用できる。

これら含水吸着剤は、市販のものを使用することができる。市販品としては、例えば協和化学工業（株）製の『キョーワード』（登録商標）シリーズや、富田製薬（株）製の『トミックスAD』シリーズなどが挙げられる。酸化アルミニウムを主成分とする結晶水含有無機吸着剤としては、例えばキョーワード300（組成： $2.5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n=0.5\sim 3$ ））（協和化学工業（株）製）、トミックス-AD200（組成： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n=0.5\sim 3$ ））、トミックス-AD300（組成： $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n=0.5\sim 3$ ））、トミックス-AD700（組成： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n=0.1\sim 2$ ））（富田製薬（株）製）が挙げられる。水酸化アルミニウムを主成分とする結晶水含有無機吸着剤としては、例えばキョーワード200（組成： $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n=0.5\sim 3$ ））（協和化学工業（株）製）、トミックス-AD400（組成： $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n=0.1\sim 2$ ））（富田製薬（株）製）が挙げられる。水酸化マグネシウムを主成分とする結晶水含有無機吸着剤としては、例えばキョーワード500（組成： $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n=1\sim 5$ ））（協和化学工業（株）製）が挙げられる。酸化マグネシウムを主成分とする結晶水含有無機吸着剤としては、例えばキョーワード2000（組成： $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $n=0.1\sim 2$ ））（協和化学工業（株）製）が挙げられる。

酸性成分をより効率よく低減できる含水吸着剤は、該吸着剤中に結晶水を含むものである。この結晶水を含む吸着剤は、結晶水を含むため、効率よく酸性成分を低減できるが、その反面、系内（第二溶液中）に水が残存するようになる。そのため、次の工程において、この水を低減する必要がある。上記無機吸着剤を使

用する場合には、第一溶液に使用する有機溶剤は、活性水素を有する水溶性有機溶媒であってもよい。ただし、この無機吸着剤より生じる水を低減し易くするためにも、該有機溶媒は、活性水素を含まない溶媒であることが好ましく、特に、前記非水溶性有機溶媒であることが好ましい。

5

含水吸着剤により酸価を低減する方法

本発明において、酸性成分を吸着しうる含水吸着剤による酸性成分の吸着除去は、特に制限されるものではなく、公知の方法で、第一溶液と前記含水吸着剤とを接触させることにより実施できる。

- 10 含水吸着剤の使用量は、特に制限されるものではなく、使用する含水吸着剤の種類、原料ウレタンモノマーの酸価等に応じて適宜決定すればよい。具体的には、酸性成分の除去効果、含水吸着剤の除去、特に、結晶水を含む無機吸着剤を使用した場合の水の除去、および得られるウレタン（メタ）アクリレートモノマーの収率を考慮すると以下の範囲であることが好ましい。具体的には、ウレタン（メ
- 15 タ）アクリレートモノマー100質量部に対して、0.1質量部～50質量部であることが好ましく、さらに、1質量部～30質量部であることがより好ましい。

- 含水吸着剤を使用した場合の具体的な処理方法としては、第一溶液と含水吸着剤とを公知の方法で接触させることができる。具体的には、攪拌混合しながら両者を接触させるのが好ましい。第一溶液と含水吸着剤との接触において混合する
- 20 場合の手順は、特に限定されないが、通常は、第一溶液中に含水吸着剤を添加すればよい。

- また、第一溶液と含水吸着剤とを接触させる際の温度は、特に制限されないが、好ましくは0～70℃であり、より好ましくは5～30℃である。接触時の温度が、前記範囲を満足することにより、酸性成分を十分に低減することができ、し
- 25 かも、高分子量不純物の量も低減することができる。

接触処理する時間も、特に制限されるものではなく、酸性成分が十分に低減できる時間であればよい。例えば30分～10時間である。この処理時間は、処理した液を一部取り出し、含まれるウレタン（メタ）アクリレートモノマーの酸価

が0.2 mg KOH/g以下になったことを確認して決定することができる。

このような接触処理をした後、公知の方法、具体的には、濾過、遠心分離などによって含水吸着剤を除去することができる。

本発明においては、前記第一溶液を前記含水吸着剤と接触させることにより、
5 第二溶液を形成する。本発明者らの検討によれば、この処理において、ウレタン
(メタ) アクリレートモノマーの酸価を0.2 mg KOH/g以下とするには、
得られる第二溶液は、一定量以上の水を含まなければならないことが確認された。
そして、この水分が最終的に得られるウレタン (メタ) アクリレートモノマーの
純度に影響を与え、この水分量を低減した後、有機溶媒を除去しなければなら
10 いことが分かった。

得られた第二溶液が水を含むのは、第一溶液と含水吸着剤との接触処理におい
て、ウレタン (メタ) アクリレートモノマーの酸価を0.2 mg KOH/g以下
と極度に低減させることに起因している。その結果、この第二溶液には、前記有
機溶媒の他、ウレタン (メタ) アクリレートモノマー、ウレタン (メタ) アクリ
15 レートモノマーに対して5,000 ppm (質量) を超える水が含まれることと
なることが分かった。この第二溶液に含まれる水の量の上限は、原料ウレタンモ
ノマーの酸価および酸性成分を低減する方法によって影響されるが、通常、ウレ
タン (メタ) アクリレートモノマーの質量に対して、約30,000 ppm (質
量) である。そして、本発明が最も効率よく純度の高いウレタン (メタ) アクリ
20 レートモノマーを製造するためには、第二溶液に含まれる水分量は、ウレタン (メ
タ) アクリレートモノマーに対して5,000 ppm (質量) を超え20,000
0 ppm以下 (質量) であることが好ましく、さらに、5,000 ppm (質量)
を超え15,000 ppm以下 (質量) であることがより好ましい。例えば、効
率のよい生産をするために、結晶水を含む無機吸着剤を使用した場合にも、水分
25 量は、ウレタン (メタ) アクリレートモノマーに対して5,000 ppm (質量)
を超え15,000 ppm (質量) とすることができる。

次に、工程 (1) で得られた第二溶液と脱水剤とを接触させて、水を低減する
工程 (2) について説明する。

＜工程（２） 第二溶液の水分量を低減する工程＞

前記工程（１）で得られた第二溶液は、有機溶媒、酸価が 0.2 mg KOH/g 以下のウレタン（メタ）アクリレートモノマー、およびウレタン（メタ）アクリレートモノマーに対して $5,000\text{ ppm}$ （質量）を超える量の水を含む。

（メタ）アクリロイル基を付加したモノマーの精製において、該モノマーに水が含まれていたとしても、通常、減圧蒸留等の方法により水を除去することができる。特に、トルエンのような水と共沸し易い溶媒を使用して精製した場合には、有機溶媒を減圧蒸留する際に、同時に水も除去することが可能である。しかしながら、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーの場合、水分が残った状態で有機溶媒を除去すると、高分子量不純物が生成することが分かった。

この高分子量不純物が生成される原因は、明らかではないが、高分子量不純物が増加したウレタン（メタ）アクリレートモノマーをFT-IR等により解析した結果、以下のことが原因であると考えられる。つまり、第二溶液に $5,000\text{ ppm}$ （質量）を超える水が含まれる場合、有機溶媒を留去しようとする、仮に、有機溶媒が水と共沸する有機溶媒であったとしても、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーと水が接触する確率は高くなるものと思われる。そして、残存する酸性成分も影響しているものと考えられるものの、この水がウレタン（メタ）アクリレートモノマーのウレタン部位を加水分解してアミンを生成し、その結果、該アミンと（メタ）アクリロイル基とがマイケル付加反応により架橋して高分子量不純物を生成するものと考えられる。特にこの傾向は、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーが、アクリロイル基を有するウレタンアクリレートモノマーのときにより顕著となる。

この結果から、特開2007-63189号公報の活性アルミナを使用してウレタン（メタ）アクリレートを精製した場合も、当初から含まれる高分子量不純物は活性アルミナにより低減できたが、この処理により生じた水が新たに高分子量不純物を生成させたため、高分子量不純物が $0.3\text{ 質量\%}$ 含まれるようになったものと考えられる。

以上のことから、本発明においては、第二溶液から有機溶媒を除去する前に、必ず、水分量をウレタン（メタ）アクリレートモノマーに対して5, 000 ppm（質量）以下としなければならない。これは、第二溶液と脱水剤とを接触させることにより達成できる（以下、第二溶液と脱水剤とを接触させる処理を単に脱水処理という場合もある）。この脱水処理は、高分子量不純物の生成をより効率よく抑制するために、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーに対して、好ましくは水が3, 000 ppm（質量）以下、さらに好ましくは2, 000 ppm以下（質量）となるまで実施することが好ましい。なお、水の下限値は、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーに対して0 ppm（質量、下記に示す水分量測定の検出限界）となることが最も好ましいが、工業的な生産を考慮すると100 ppm（質量）である。

この脱水処理は、第二溶液から有機溶媒を除去する前に行わなければならない。第二溶液は、ウレタン（メタ）アクリレートモノマー100質量部に対して、有機溶媒を100質量部～1, 000質量部含むことが好ましく、さらに100質量部～500質量部含むことがより好ましい。この範囲で有機溶媒を含む場合には、工程を簡略化でき、高分子量不純物の生成をより抑制できる。第二溶液中の好適な有機溶媒の前記範囲の量は、原料ウレタンモノマーを基準にした第一溶液中の好適な範囲の量と変わらない。これは、酸価の低減処理、ろ過処理等によって、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーに対する有機溶媒の量が大きく変わらないためである。

上記の通り、脱水処理は、第二溶液から有機溶媒を除去する前に行う必要がある。次に、脱水剤について説明する。

脱水剤

本発明において、脱水剤としては、例えば、無機塩、無機酸化物、それらの無水物、部分脱水物、無機水酸化物などが挙げられる。具体的には、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸銅、塩化カルシウム等の無機塩、好ましくはこれらの無水物；水酸化カルシウム等の水酸化物；モレキュラシーブ

等の結晶性ゼオライト、シリカゲル等が挙げられる。これらの脱水剤の中では、無機塩の無水物、結晶性ゼオライトが好ましく、無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸カルシウム、モレキュラシーブが特に好ましい。なお、脱水剤は単独で使用しても、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

- 5 脱水剤の使用量は、水が前記範囲となる量を満足するように使用すればよく、具体的には、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーの100質量部に対して、0.1質量部～50質量部であることが好ましく、さらに1質量部～30質量部であることがより好ましい。

- 該脱水剤と第二溶液との接触は、公知の方法で実施することができる。好ましくは、両者を混合し、攪拌することが好ましい。脱水処理の温度は、特に制限されるものではないが、高分子量不純物の生成をより抑制するためには、0～50℃であることが好ましい。処理時間も、特に制限されるものではなく、処理した溶液（第三溶液）を一部取り出し、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーに対して、水の量が5,000ppm（質量）以下になったことを確認して決定すれば
10 よい。通常は、1～24時間である。

処理後に脱水剤を除去する方法としては、公知方法を採用することができ、濾過、遠心分離などにより、溶液から脱水剤を除去することができる。

- 本発明においては、前記方法により、第二溶液に含まれる水分量をウレタン（メタ）アクリレートモノマーに対して5,000ppm（質量）以下とすることが
20 できる。このようにして得られた溶液（第三溶液）から有機溶媒を除去することにより、高純度のウレタン（メタ）アクリレートモノマーを製造することができる。

次に、この第三溶液から有機溶媒を除去する工程（3）について説明する。

25 <工程（3） 有機溶媒を除去する工程>

前記工程（2）で得られた第三溶液は、上記のとおり、有機溶媒、酸価が0.2mg KOH/g以下のウレタン（メタ）アクリレート、およびウレタン（メタ）アクリレートモノマーに対して水を5,000ppm（質量）以下含む。この第

三溶液において、有機溶媒の量は、第一溶液、および第二溶液に含まれる有機溶媒の量と同じ範囲にあることが好ましい。つまり、第三溶液は、ウレタン（メタ）アクリレートモノマー100質量部に対して、有機溶媒を100質量部～1,000質量部含むことが好ましく、さらに、100質量部～500質量部含むことがより好ましい。水分量が5,000ppm（質量）以下であり、有機溶媒の量が上記範囲を満足する第三溶液から有機溶媒を除去することにより、酸価が低減され、かつ高次元に架橋した難溶性の高分子量不純物が少なく、さらには水分量までが少ない、純度の高いウレタン（メタ）アクリレートモノマーをより効率よく製造できる。

10 この第三溶液から有機溶媒を除去する方法は、特に制限されるものではなく、蒸留により除去すればよい。ただし、高い温度で処理すると高分子量不純物が増加するおそれがあるため、温度は30～70℃の範囲内が好ましい。そのため、前記範囲を満足するように、減圧蒸留することが好ましい。

前記方法によれば、高純度のウレタン（メタ）アクリレートモノマーを製造す
15 ることができる。

<高純度ウレタン（メタ）アクリレートモノマー>

前記方法によれば、水分含有量が2,000ppm（質量）以下であり、酸価が0.2mgKOH/g以下であり、好ましくはさらに数平均分子量が5,000
20 0以上である高次元に架橋した難溶性の高分子量成分の含有量が0.3質量%未満であるウレタン（メタ）アクリレートモノマーを得ることができる。製造条件を調整すれば、得られるウレタン（メタ）アクリレートモノマーにおける高分子量成分の含有量は、0.0質量%（下記方法で測定される検出限界）とすることもできる。また、水分量の下限は、工業的な生産を考慮すると、その下限は10
25 0ppm（質量）である。

本発明の方法により得られるウレタン（メタ）アクリレートは分子中に、ウレタン結合と（メタ）アクリロイル基を有しており、ポリイソシアネート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、及び必要に応じてポリオール化合物等の組

み合わせから合成されるものである。

<硬化体、その製法、重合開始剤>

本発明により得られる高純度ウレタン（メタ）アクリレートモノマーを用いて
5 硬化体を得ることができる。その場合、該高純度ウレタン（メタ）アクリレート
モノマーを単独成分として使用することもできるが、その他の重合性モノマーと
混合し、モノマー組成物として使用してもよい。該モノマー組成物を構成する重
合性モノマーは、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーと共重合可能なモノマ
ーを何ら制限なく用いるが、一価または多価のアクリル酸エステル化合物及び
10 メタクリル酸エステル化合物、多価アリル化合物、多価チオアクリル酸及び多価
チオメタクリル酸エステル化合物等を好適に用いることができる。

ウレタン（メタ）アクリレートモノマーと、これと共重合可能なモノマーの混
合割合は目的に応じて決定すればよいが、ウレタン（メタ）アクリレートモノマ
ー100質量部に対して、共重合可能なモノマーを、好ましくは20～20,0
15 00質量部、さらに好ましくは50～15,000質量部、特に好ましくは10
0～10,000質量部の範囲で用いることができる。

このような共重合可能なモノマーは、使用目的に応じて適宜決定すればよいが、
具体的に例示すると、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコー
ルジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレ
20 ングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレ
ート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス（4-メタクリロイル
オキシエトキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（3,5-ジブromo-4-メ
タクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン等の多価アクリル酸及び多価メ
タクリル酸エステル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジ
25 アリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシこはく酸ジアリル、ジアリル
フマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、ジアリルカーボ
ネート、アリルジグリコールカーボネート、トリメチロールプロパントリアリル
カーボネート等の多価アリル化合物；1,2-ビス（メタクリロイルチオ）エタ

ン、ビス（２－アクリロイルチオエチル）エーテル、１，４－ビス（メタクリロ
イルチオメチル）ベンゼン等の多価チオアクリル酸及び多価チオメタクリル酸エ
ステル化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β －メチ
ルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールＡ－モノグリシジルエーテル－メ
5 タクリレート、４－グリシジルオキシメタクリレート、３－（グリシジル－２－
オキシエトキシ）－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、３－（グリシジル
オキシ－１－イソプロピルオキシ）－２－ヒドロキシプロピルアクリレート、３
－グリシジルオキシ－２－ヒドロキシプロピルオキシ）－２－ヒドロキシプロピ
ルアクリレート等のアクリル酸エステル化合物及びメタクリル酸エステル化合
10 物；ジビニルベンゼン等のモノマーを挙げることができる。

上記の硬化体をフォトクロミックプラスチックレンズの用途に使用する場合には、ポリエチレングリコールジアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビス
フェノールＡジメタクリレート、２，２－ビス（４－メタクリロイルオキシペン
タエトキシフェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート等
15 の共重合可能なモノマーを使用することが好ましい。

これら共重合可能なモノマーと本発明の高純度ウレタン（メタ）アクリレート
モノマーを組み合わせることにより、機械強度、低収縮率性、保存安定性、耐候
性に優れた光学材料を得ることができる。また、該モノマー組成物にフォトクロ
ミック化合物を混合してフォトクロミック組成物とすることもできる。

20 上記フォトクロミック組成物において、高純度ウレタン（メタ）アクリレート
モノマーとこれと共重合可能なモノマーの重合性モノマー成分とフォトクロミッ
ク化合物との割合は、特に制限されるものではないが、重合性モノマー成分１０
０質量部に対して、フォトクロミック化合物が、好ましくは０．０１～３０質量
部、さらに好ましくは０．０１～１０質量部で用いられる。

25 また、本発明のフォトクロミック組成物を硬化させる方法も特に限定されず、
熱及び／又は光により硬化することができ、必要に応じて重合開始剤を使用する
こともできる。

熱による硬化に用いられる重合開始剤については特に制限されないが、具体的

には、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルオキシカーボネート等のパーカーボネート；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カーボニトリル)等のアゾ化合物等を挙げることができる。

また、光による硬化に用いられる重合開始剤についても特に制限されないが、具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノール、アセトフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルチオキサントン、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等を挙げることができる。

<フォトクロミック化合物>

使用されるフォトクロミック化合物としては、例えばクロメン化合物、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、スピロピラン化合物、ビスイミダゾール化合物などの公知のフォトクロミック化合物を何ら制限なく使用することが出来る。これらは、単独使用でもよく、2種類以上を併用してもよい。

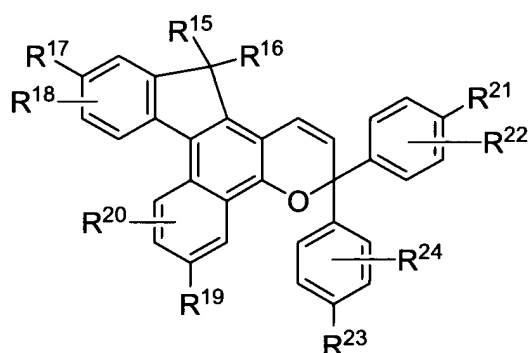
上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、スピロピラン化合物およ

びクロメン化合物としては、例えば特開平2-28154号公報、特開昭62-288830号公報、WO94/22850号パンフレット、WO96/14596号パンフレットなどに記載されている化合物を挙げることができる。

特に、クロメン化合物としては上記特許文献に記載されたもの以外にも、優れたフォトクロミック性を有するクロメン化合物が知られており、このようなクロメン化合物はB成分として好適に使用できる。このようなクロメン化合物としては、特開2001-031670号、特開2001-011067号、特開2001-011066号、特開2000-344761号、特開2000-327675号、特開2000-256347号、特開2000-229976号、特開2000-229975号、特開2000-229974号、特開2000-229973号、特開2000-229972号、特開2000-219678号、特開2000-219686号、特開平11-322739号、特開平11-286484号、特開平11-279171号、特開平09-218301号、特開平09-124645号、特開平08-295690号、特開平08-176139号、特開平08-157467号、米国特許5645767号公報、米国特許5658501号公報、米国特許5961892号公報、米国特許6296785号公報、日本国特許第4424981号公報、日本国特許第4424962号公報、WO2009/136668号パンフレット、WO2008/023828号パンフレット、日本国特許第4369754号公報、日本国特許第4301621号公報、日本国特許第4256985号公報、WO2007/086532号パンフレット、特開2009-120536号、特開2009-67754号、特開2009-67680号、特開2009-57300号、日本国特許第4195615号公報、日本国特許第4158881号公報、日本国特許第4157245号公報、日本国特許第4157239号公報、日本国特許第4157227号公報、日本国特許第4118458号公報、特開2008-74832号、日本国特許第3982770号公報、日本国特許第3801386号公報、WO2005/028465号パンフレット、WO2003/042203号パンフレット、特開2005-289812号、特開2005-28980

7号、特開2005-112772号、日本国特許第3522189号公報、WO2002/090342号パンフレット、日本国特許第3471073号公報、特開2003-277381号、WO2001/060811号パンフレット、WO00/71544号パンフレット等に記載されている。

- 5 これらフォトクロミック化合物の中でも、クロメン系フォトクロミック化合物は、フォトクロミック特性の耐久性が他のフォトクロミック化合物に比べ高く、さらに本発明によるフォトクロミック特性の発色濃度および退色速度の向上が他のフォトクロミック化合物に比べて特に大きいため特に好適に使用することができる。
- 10 本発明で使用されるフォトクロミック化合物のうち、少なくとも1つはクロメン系化合物であることが好ましく、クロメン系化合物の中でも下記式で表されるインデノナフトピラン化合物であることが特に好ましい。



15

(式中、

- $R^{15} \sim R^{24}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アラルコシ基、アリール基、アルキル基またはアリール基を置換基として有する置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ハロゲノアルキル基、ハロゲノアルコキシ基、チオアルキル基またはチオアリール基であり、
- 20 R^{15} と R^{16} は一緒になって環を形成してもよい。)

アルキル基としては、特に限定はされないが、炭素数1～9のアルキル基が好ましい。好適なアルキル基を例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。

シクロアルキル基としては、特に限定はされないが、炭素数3～12のシクロアルキル基が好ましい。好適なシクロアルキル基を例示すると、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

アルコキシ基としては、特に限定はされないが、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましい。好適なアルコキシ基を具体的に例示すると、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

アラルキル基としては、特に限定はされないが、炭素数7～11のアラルキル基が好ましい。好適なアラルキル基を具体的に例示すると、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等を挙げることができる。

アラルコシ基としては、特に限定はされないが、炭素数6～10のアラルコシ基が好ましい。好適なアラルコシ基を具体的に例示すると、フェノキシ基、ナフトキシ基等を挙げることができる。

アリール基としては、特に限定されないが、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、もしくは環を形成する原子数が4～12の芳香族複素環基が好ましい。好適なアリール基を例示すると、フェニル基、ナフチル基、チエニル基、フリル基、ピロリニル基、ピリジル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾピロリニル基等を挙げることができる。また、該アリール基の1もしくは2以上の水素原子が、上述と同様のアルキル基、アルコキシ基、もしくは下記に説明するアルキル基またはアリール基を有する置換アミノ基または窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で結合する複素環基等の置換基で置換された置換アリール基も好適に用いることができる。

アルキル基またはアリール基を置換基として有する置換アミノ基としては、例えばアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基またはジアリールアミノ基が好ましく、具体的には、メチルアミノ基、エチルアミノ基、フェニ

ルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等を挙げることができる。

また、複素環基は、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で結合するものであり、このような複素環基としては、例えばモルホリノ基、チオモルホリノ基、
5 ピペリジノ基、ピロリジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基、インドリニル基等を挙げることができる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子をあげることができる。

ハロゲノアルキル基としては、上述のアルキル基の1または2以上の水素原子
10 がフッ素原子、塩素原子あるいは臭素原子で置換されたものが挙げられる。これらの中でもフッ素原子で置換されたものが好適である。ハロゲノアルキル基として好適なものとしては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。

ハロゲノアルコキシ基としては、例えば上述のアルコキシ基の1または2以上の
15 の水素原子がフッ素原子、塩素原子または臭素原子で置換されたものが挙げられる。これらの中でもフッ素原子で置換されたものが好適である。ハロゲノアルコキシ基として特に好適なものを例示すると、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基等を挙げることができる。

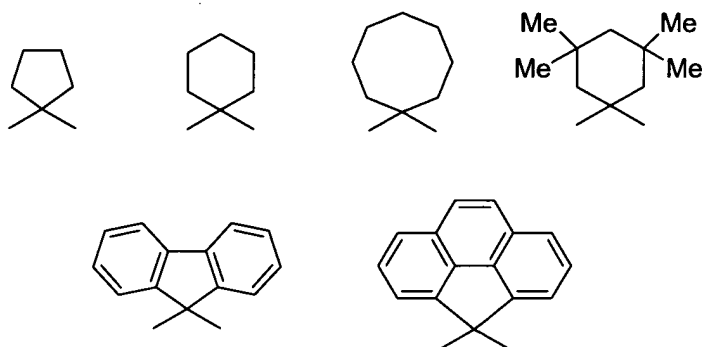
チオアルキル基としては、上述のアルコキシ基の酸素原子が硫黄原子で置換されたものが挙げられる。具体的には、チオメチル基、チオエチル基、チオプロポキシ基等を好適な例として挙げることができる。

チオアリール基としては、上述のアラルコキシ基の酸素原子が硫黄原子で置換されたものが挙げられる。具体的には、チオフェニル基、チオナフチル基等を好適な例として挙げることができる。

25 R^{15} と R^{16} は一緒になって環を形成するものとしては、環を形成する炭素数が4～10である脂肪族炭化水素環が好ましい。さらに該脂肪族炭化水素環にはベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素環が縮環していてもよい。また、該脂肪族炭化水素環は炭素数1～5のアルキル基や

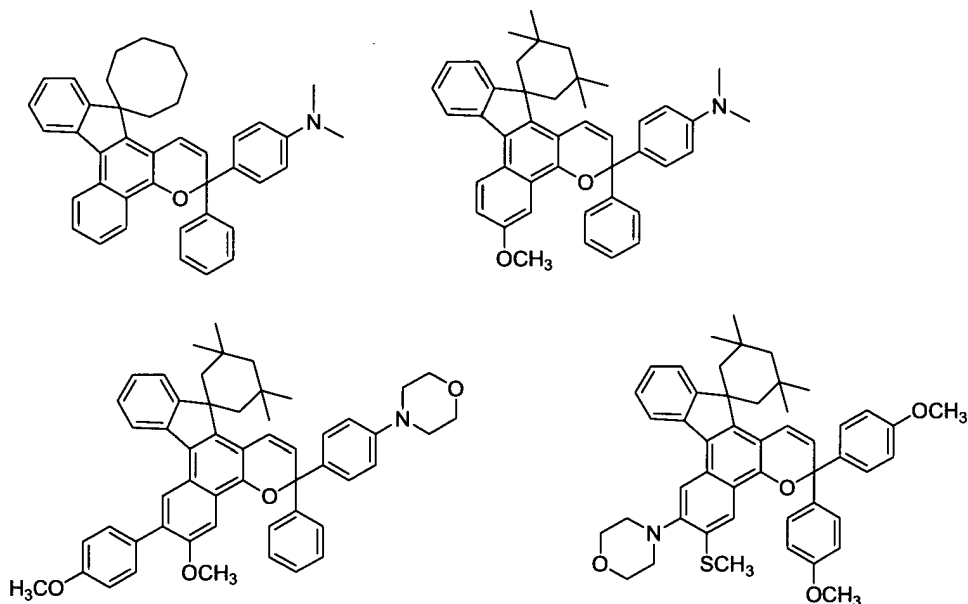
アルコキシ基を置換基として有していてもよい。特に好適なものとして、下記のような環が挙げられる。なお、下記に示す環において、最も下位に位置する2つの結合手を有する炭素原子（スピロ炭素原子）が、 R^{15} と R^{16} が結合している5員環中の炭素原子に相当する。

5



本発明で使用するインデノナフトピラン化合物として、好適に使用される化合物を具体的に例示すると下記構造で示される化合物が挙げられる。

10



実施例

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実

施例に限定されるものではない。

酸性成分の定量方法：

- 5 ウレタン（メタ）アクリレートモノマーに含まれる酸性成分は次に記す滴定を行うことで酸価を定量して評価した。

- 2 ml ミクロビューレットに N/10 水酸化カリウムアルコール溶液（エタノール性）溶液（以下、測定液）をセットし、スターラーを準備した。メスシリンダーを用い、エタノールとトルエンを 50 ml ずつ精秤し、200 ml ビーカーに入れ、スターラーにて攪拌混合した。フェノールフタレイン溶液 3 滴を加え、
10 滴定液にて空滴定を行った。空滴定後の溶液に試料 20 g を入れ、スターラーにて攪拌混合した。さらに、フェノールフタレイン溶液 3 滴を加え、滴定液にて試料滴定を行って滴定量を得た。酸価の計算方法は以下の式に基づいて計算した。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \text{滴定量 (ml)} \times \text{滴定液 } f \times 5.6 \div \text{試料量 (g)}$$

- ここで、 f は標準塩酸溶液を用いて求めた滴定液のファクターを示す。上記方法で
15 使用した N/10 水酸化カリウムアルコール溶液の f は 0.094 であった。また、試料量は試料中に含まれるウレタン（メタ）アクリレートモノマーの重量である。

溶媒濃縮時の安定性評価：

- 20 溶媒濃縮時の安定性評価は、固体析出および粘度上昇の有無を確認した。固体析出の有無は、精製ウレタン（メタ）アクリレートモノマー中および、溶媒濃縮に用いた容器壁面に固体の析出の有無を目視評価により確認を行った。また、粘度上昇の有無は、キャノンフェンスケ粘度計を用いて粘度の測定を行い、精製処理前と精製処理後の粘度変化量を比較して評価した。

25

高分子量不純物の評価：

高分子量不純物の評価はテトラヒドロフランに難溶である固体の重量測定と、テトラヒドロフラン溶液をゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定するこ

とにより評価した。測定条件は下記の通りである。

・固体の重量測定

精製ウレタン（メタ）アクリレートモノマーを1質量%テトラヒドロフラン溶液として調整し、ADVANTEC社製定量濾紙（PTFE、 $0.5\mu\text{m}$ ）を用いて濾過したときに濾別される不溶分の重量を測定し、精製ウレタン（メタ）アクリレートに対する重量比を算出した。

・ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定

固定相：昭和電工（株）製KF8025（排除限界2万）など

カラムオープン温度：40℃

10 移動相：テトラヒドロフラン

流速：1ml/min

検出器：Waters社製RI検出器2414

検量線：標準ポリスチレン

15 以上のような装置を使用して、上述のテトラヒドロフラン溶液の濾液を上記条件で測定した。本発明において、高分子量成分（高分子量不純物）は、上記方法により測定した平均分子量がウレタン（メタ）アクリレートモノマーの3倍以上である高分子量成分の総和を意味し、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーの面積%に対する高分子量成分の面積%を含有量（質量）とした。

20 水分量の測定：

モノマー中に含まれる水分量は、京都電子（株）製カールフィッシャー水分計（製品名MKA-210）を用いてカールフィッシャー法により測定した。滴定剤には三菱化学（株）製アクアミクロンを用い、溶媒には脱水メタノールを使用した。

25

収縮率の測定：

ウレタン（メタ）アクリレートモノマーの収縮率は、モノマーの比重 ρ_M （g/cm³）と該モノマーの硬化体の比重 ρ_P （g/cm³）を求め、次式から算出

した。

$$\text{収縮率 (\%)} = (1 - \rho_M / \rho_P) \times 100$$

なお、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーの硬化体は後述する方法で作成し、モノマーおよび硬化体の比重は、浮きばかりまたは比重瓶を用いる方法（J

5 I S K 2 2 4 9）で測定した。

硬化体とその製法：

ラジカル重合開始剤を含む重合性モノマー組成物をガラス板とエチレンー酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成された鋳型の中に注入し、注型重合を
10 行うことで硬化体を作製した。重合は空気炉を用い、30℃～90℃で18時間かけ徐々に温度を上げ、90℃で2時間保持した。重合終了後、重合体を鋳型のガラス型から取り外して硬化体を得た。

光重合積層体とその製法：

15 光重合開始剤を含む重合性モノマー組成物を基材表面上に塗布し、不活性ガス雰囲気下で光重合開始剤が反応しうる光を照射することで、基材表面上に硬化膜を有する硬化体を得た。基材としてはアリル樹脂プラスチックレンズであるCR39（屈折率1.50）を用い、重合性モノマー組成物はMIKASA社製スピ
ンコーター1H-DX2を用いてスピンコートした。光照射の光源には150m
20 W/cm²のメタルハライドランプを用い、窒素ガス雰囲気下で2分間照射して硬化体を得た。

フォトクロミック特性および耐候性の評価：

フォトクロミック硬化体を試料とし、これに、(株) 浜松ホトニクス製のキセノン
25 ランプL-2480（300W）SHL-100をエアロマスフィルター（コーニング社製）を介して23℃、積層体表面でのビーム強度365nm＝2.4mW/cm²、245nm＝24μW/cm²で120秒間照射して発色させ、積層体のフォトクロミック特性を測定した。

1) 最大吸収波長 (λ_{max}): (株) 大塚電子工業製の分光光度計 (瞬間マルチチャンネルフォトディレクター MCPD3000) により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

2) 発色濃度 $[\epsilon(120) - \epsilon(0)]$: 前記最大吸収波長における、120 秒間照射した後の吸光度 $\epsilon(120)$ と最大吸収波長における未照射時の吸光度 $\epsilon(0)$ との差。この値が高いほどフोटクロミック性が優れていると言える。

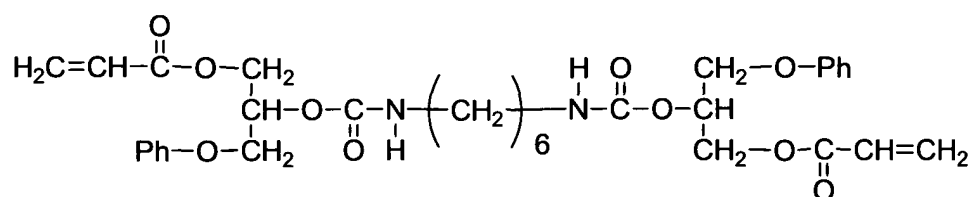
3) 劣化度 (%) = $[(1 - A_{200} / A_0) \times 100]$: 光照射によるフォトクロミック硬化体の耐候性を評価するために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られたフォトクロミック硬化体をスガ試験器(株)製キセノンウェザーメーターX25により200時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度(A_0)および劣化促進試験後の発色濃度(A_{200})を測定し、 $[(1 - A_{200} / A_0) \times 100]$ の値を劣化度(%)とし、フォトクロミック硬化体の耐候性の指標とした。劣化度の値が低いほどフォトクロミック硬化体の耐候性が高い。

4) 着色度 ($\Delta Y I$): スガ試験機(株)製の色差計(SM-4)を用いて着色度を測定した。劣化促進試験によるY Iの変化量を $\Delta Y I$ とし、劣化に伴う着色度の指標とした。 $\Delta Y I$ の値が小さいほど硬化体の耐候性が高いと言える。

实施例 1

20 (1) 工程 (1) 酸性成分の低減工程

下記式



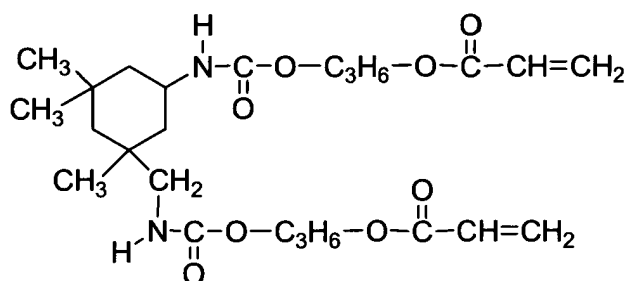
25 示される構造を有する市販の脂肪族ウレタンアクリレートモノマー（酸価 5.

- 90 mg KOH/g、高分子量不純物含有量0.1質量%、アクリロイル官能基数2、水分量1,500 ppm (質量)) 1,000 gをトルエン3,500 gに溶解させ、十分に攪拌分散させた(第一溶液)。得られた第一溶液に、キョーワード200 ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.5\sim 3$))、協和化学工業(株)製)を300 g加え、25℃で8時間攪拌した。攪拌終了後、ヌッチェを用いてADVANTEC社製定量濾紙(No. 2)でキョーワード200を濾過した。得られた第二溶液に含まれるウレタンアクリレートモノマーの酸価は、モノマー換算で0.10 mg KOH/gであった。この第二溶液は、該ウレタンアクリレートモノマーに対して水を9,000 ppm (質量)で含有していた。
- 10 (2) 工程(2) 脱水処理工程
- 上記のウレタンアクリレートモノマーのトルエン溶液(第二溶液)に、脱水剤として結晶性ゼオライト(モレキュラシーブ4A(直径1.6 mm、和光純薬工業(株)製))を100 g加え、25℃で6時間攪拌し、ADVANTEC社製PTFE濾紙(0.5 μm)を用いて濾過した。得られた第三溶液は、ウレタンメ
- 15 タアクリレートモノマーに対して水を1,300 ppm (質量)含んでいた。
- (3) 工程(3) 有機溶媒除去工程
- 次に、第三溶液からトルエンを留去するために、50℃、10 mmHgの減圧条件下で8時間溶媒留去を行い、精製ウレタンアクリレートモノマーを得た。トルエン残量は、0.2質量%であった。精製ウレタンアクリレートモノマー中、
- 20 および溶媒留去に用いた反応器壁面に固体析出はなく、粘度上昇も見られなかった。また、精製ウレタン(メタ)アクリレートモノマーを1質量%テトラヒドロフラン溶液として、不溶成分の重量測定とGPC測定を行ったところ、高分子量不純物は認められなかった。水の量は600 ppm (質量)であり、酸価は0.08 mg KOH/gであった。また、精製ウレタンアクリレートモノマーの収縮
- 25 率は6.2%であった。

実施例2

(1) 工程(1) 酸性成分の低減工程

下記式



- 5 で示される構造を有する市販の脂肪族ウレタンアクリレートモノマー（酸価0.95mg KOH/g、高分子量不純物含有量0.0質量%、アクリロイル官能基数2、水分量900ppm（質量））1,000gをトルエン2,500gに溶解させ、十分に攪拌分散させた（第一溶液）。得られた第一溶液に、キョーワード200（協和化学工業（株）製）を250g加え、25℃で8時間攪拌した。攪拌
- 10 終了後、ヌッチェを用いてADVANTEC社製定量濾紙（No. 2）でキョーワード200を濾過した。得られた第二溶液に含まれるウレタンアクリレートモノマーの酸価は、モノマー換算で0.03mg KOH/gであった。この第二溶液は、該ウレタンアクリレートモノマーに対して水を8,000ppm（質量）含有していた。

15 （2）工程（2）脱水処理工程

- 上記のウレタンアクリレートモノマーのトルエン溶液（第二溶液）に、脱水剤として結晶性ゼオライト（モレキュラシーブ4A（直径1.6mm、和光純薬工業（株）製）を100g加え、25℃で6時間攪拌し、ADVANTEC社製PTFE濾紙（0.5μm）を用いて濾過した。得られた第三溶液は、ウレタンメ
- 20 タアクリレートモノマーに対して水を1,200ppm（質量）含んでいた。

（3）工程（3）有機溶媒除去工程

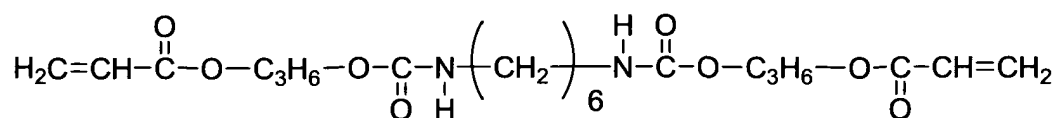
次に、第三溶液からトルエンを留去するために、50℃、10mmHgの減圧条件下で8時間溶媒留去を行い、精製ウレタンアクリレートモノマーを得た。トルエン残量は、0.4質量%であった。精製ウレタンアクリレートモノマー中、

- および溶媒留去に用いた反応器壁面に固体析出はなく、粘度上昇も見られなかった。また、精製ウレタン（メタ）アクリレートモノマーを1質量%テトラヒドロフラン溶液として、不溶成分の重量測定とGPC測定を行ったところ、高分子量不純物は認められなかった。水の量は400 ppm（質量）であり、酸価は0.03 mg KOH/gであった。また、精製ウレタンアクリレートモノマーの収縮率は8.4%であった。

実施例3

(1) 工程(1) 酸性成分の低減工程

- 10 ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピルアクリレートとを反応させて得られる下記構造式



- 15 で示される構造を有する脂肪族ウレタンアクリレートモノマー（酸価0.91 mg KOH/g、高分子量不純物含有量0.0質量%、アクリロイル官能基数2、水分量1,200 ppm（質量））1,000 gを酢酸エチル3,000 gに溶解させ、十分に攪拌分散させた（第一溶液）。得られた第一溶液に、キョーワード200（協和化学工業（株）製）を200 g加え、25℃で8時間攪拌した。攪拌
20 終了後、ヌッチェを用いてADVANTEC社製定量濾紙（No. 2）でキョーワード200を濾過した。得られた第二溶液に含まれるウレタンアクリレートモノマーの酸価は、モノマー換算で0.04 mg KOH/gであった。この第二溶液は、該ウレタンアクリレートモノマーの質量に対して、水を9,000 ppm含有していた。

- 25 (2) 工程(2) 脱水処理工程

上記のウレタンアクリレートモノマーの酢酸エチル溶液（第二溶液）に、脱水剤として結晶性ゼオライト（モレキュラシーブ4A（直径1.6 mm、和光純薬

工業（株）製）を100 g加え、25℃で6時間攪拌し、ADVANTEC社製PTFE濾紙（0.5 μ m）を用いて濾過した。得られた第三溶液は、ウレタンメタアクリレートモノマーの質量に対して、水を1,900 ppm含んでいた。

（3）工程（3） 有機溶媒除去工程

- 5 次に、第三溶液から酢酸エチルを留去するために、50℃、10 mmHgの減圧条件下で8時間溶媒留去を行い、精製ウレタンアクリレートモノマーを得た。酢酸エチル残量は0.1質量%であった。精製ウレタンアクリレートモノマー中、および溶媒留去に用いた反応器壁面に固体析出はなく、粘度上昇も見られなかった。また、精製ウレタン（メタ）アクリレートモノマーを1質量%テトラヒドロ
- 10 フラン溶液として、不溶成分の重量測定とGPC測定を行ったところ、高分子量不純物は認められなかった。水の量は700 ppm（質量）であり、酸価は0.03 mg KOH/gであった。また、精製ウレタンアクリレートモノマーの収縮率は8.2%であった。

15 比較例1

比較のため、実施例1と同様に酸性成分の低減工程を行った後に、脱水処理工程を行わずに有機溶媒除去工程を行った。

（1）工程（1） 酸性成分の低減工程

- 実施例1で用いたと同じ脂肪族ウレタンアクリレートモノマー（酸価5.90
- 20 mg KOH/g、高分子量不純物含有量0.1質量%、アクリロイル官能基数2、水分量1,500 ppm（質量））1,000 gをトルエン3,500 gに溶解させ、十分に攪拌分散させた（第一溶液）。得られた第一溶液に、キョーワード200（協和化学工業（株）製）を500 g加え、25℃で8時間攪拌した。攪拌終了後、ヌッチェを用いてADVANTEC社制定量濾紙（No. 2）でキョーワ
- 25 ード200を濾過した。得られた第二溶液に含まれるウレタンアクリレートモノマーの酸価は、モノマー換算で0.09 mg KOH/gであった。この第二溶液は、該ウレタンアクリレートモノマーに対して水を11,000 ppm（質量）含有していた。

(2) 工程 (3) 有機溶媒除去工程

次に、上記第二溶液からトルエンを留去するために、50℃、10mmHgの減圧条件下で8時間溶媒留去を行い、精製ウレタンアクリレートモノマーを得た。トルエン残量は0.4質量%であった。溶媒留去に用いた反応器壁面に少量の白色固体(不溶物)の析出が認められ、50℃における粘度は30%増加していた。5 精製ウレタン(メタ)アクリレートモノマーを1質量%テトラヒドロフラン溶液として、不溶成分の重量測定とGPC測定を行ったところ、不溶成分が1.2質量%生成しており、GPC測定からは分子量が3倍以上である高分子量不純物が0.4質量%確認された。水の量は1,200ppm(質量)であり、酸価は0.109mgKOH/gであった。また、精製ウレタンアクリレートモノマーの収縮率は6.2%であった。10

比較例2

比較のため、酸性成分の低減工程において、無機吸着剤の代わりに市販の活性炭を使用した。15

実施例1で用いたと同じ脂肪族ウレタンアクリレートモノマー(酸価5.90mgKOH/g、高分子量不純物含有量0.1質量%、アクリロイル官能基数2、水分量1,500ppm(質量))1,000gをトルエン3,500gに溶解させ、十分に攪拌分散させた(第一溶液)。得られた第一溶液に、活性炭(日本エンバイロケミカルズ(株)製、商品名「精製白鷺」)を50g加え、25℃で8時間攪拌した。攪拌終了後、ヌッチェを用いてADVANTEC社製定量濾紙(No. 2)で活性炭を濾過した。得られた第二溶液に含まれるウレタンアクリレートモノマーの酸価は、モノマー換算で5.41mgKOH/gであり、酸価の低減効果は極めて低かった。酸価が十分に低減できなかったため、以下の工程は実施しなかった。20 25

比較例3

(1) 工程 (1) 酸性成分の低減工程

実施例2で用いたと同じ脂肪族ウレタンアクリレートモノマー（酸価0.95 mg KOH/g、高分子量不純物含有量0.0質量%、アクリロイル官能基数2、水分量900 ppm（質量））1,000 gをエタノール3,000 gに溶解させ、十分に攪拌分散させた（第一溶液）。得られた第一溶液に、キョーワード200（協和化学工業（株）製）を250 g加え、25℃で8時間攪拌した。攪拌終了後、ヌッチェを用いてADVANTEC社製定量濾紙（No. 2）でキョーワード200を濾過した。得られた第二溶液に含まれるウレタンアクリレートモノマーの酸価は、モノマー換算で0.03 mg KOH/gであった。この第二溶液は、該ウレタンアクリレートモノマーに対して水を31,000 ppm（質量）含有していた。

（2）工程（3） 有機溶媒除去工程

次に、第二溶液からエタノールを留去するために、50℃、10 mmHgの減圧条件下で8時間溶媒留去を行い、精製ウレタンアクリレートモノマーを得た。エタノール残量は0.1質量%であった。溶媒留去に用いた反応器壁面に少量の白色固体（不溶物）の析出が認められ、50℃における粘度は20%増加していた。精製ウレタン（メタ）アクリレートモノマーを1質量%テトラヒドロフラン溶液として、不溶成分の重量測定とGPC測定を行ったところ、不溶成分が0.8質量%生成しており、GPC測定からは分子量が3倍以上である高分子量不純物が0.4質量%確認された。水の量は2,900 ppm（質量）であり、酸価は0.03 mg KOH/gであった。また、精製ウレタンアクリレートモノマーの収縮率は8.4%であった。

（実施例4は欠番）

25 実施例5（保存安定性の比較実験）

実施例2で用いたと同じ脂肪族ウレタンアクリレートモノマー（酸価0.95 mg KOH/g、高分子量不純物含有量0.0%、アクリロイル官能基数2、水分量900 ppm（質量））を、窒素雰囲気下50℃で加熱、攪拌操作を行ったと

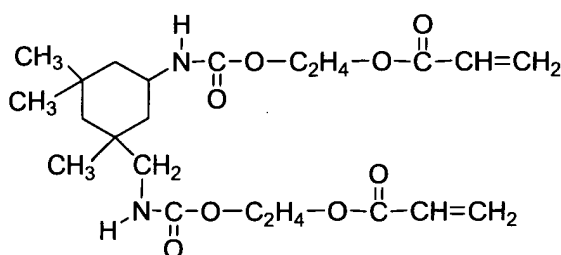
ころ、24時間後に釜壁に少量の固体が析出しており、粘度は20%増加していた。

一方、実施例2で得られた精製ウレタンアクリレートモノマーを用いて同様に行ったところ、96時間後にも固体の析出は確認されず、粘度上昇は確認されなかった。この結果より本発明の方法により精製したウレタンアクリレートの保存安定性が高いことが分かった。

実施例6

(1) 工程(1) 酸性成分の低減工程

10 イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させて得られた下記構造式



15 で示される脂肪族ウレタンアクリレートモノマー(酸価1.21mg KOH/g、高分子量不純物含有量0.0%、アクリロイル官能基数2、分子量454、水分量900ppm(質量))1,000gをトルエン3,500gに溶解させ、十分に攪拌分散させた(第一溶液)。得られた第一溶液に、キョーワード200(協和化学工業(株)製)を100g加え、25℃で8時間攪拌した。攪拌終了後、ヌ
20 ッチェを用いてADVANTEC社製定量濾紙(No. 2)でキョーワード200を濾過した。得られた第二溶液に含まれるウレタンアクリレートモノマーの酸価は、モノマー換算で0.02mg KOH/gであった。この第二溶液は、該ウレタンアクリレートモノマーの質量に対して、水を6,000ppm含有していた。

25 (2) 工程(2) 脱水処理工程

上記のウレタンアクリレートモノマーのトルエン溶液（第二溶液）に、脱水剤として結晶性ゼオライト（モレキュラシーブ4A（直径1.6mm、和光純薬工業（株）製）を100g加え、25℃で6時間攪拌し、ADVANTEC社製PTFE濾紙（0.5μm）を用いて濾過した。得られた第三溶液は、ウレタンメ
5 タアクリレートモノマーの質量に対して、水を1,200ppm含んでいた。

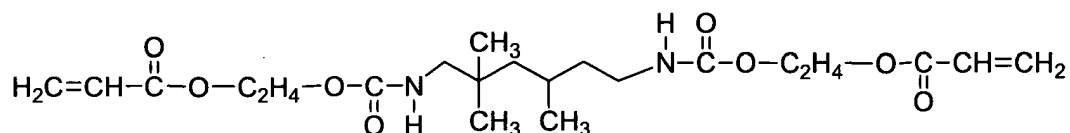
（3）工程（3） 有機溶媒除去工程

次に、第三溶液からトルエンを留去するために、50℃、10mmHgの減圧条件下で8時間溶媒留去を行い、精製ウレタンアクリレートモノマーを得た。トルエン残量は0.6質量%であった。精製ウレタンアクリレートモノマー中、お
10 よび溶媒留去に用いた反応器壁面に固体析出はなく、粘度上昇も見られなかった。また、精製ウレタン（メタ）アクリレートモノマーを1質量%テトラヒドロフラン溶液として、不溶成分の重量測定とGPC測定を行ったところ、高分子量不純物は認められなかった。水の量は400ppm（質量）であり、酸価は0.02mgKOH/gであった。また、精製ウレタンアクリレートモノマーの収縮率は
15 8.5%であった。

実施例7

（1）工程（1） 酸性成分の低減工程

2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネートと2-ヒ
20 ドロキシエチルアクリレートを反応させて得られた下記構造式



で示される脂肪族ウレタンアクリレートモノマー（酸価1.59mgKOH/g、
25 高分子量不純物含有量0.0%、アクリロイル官能基数2、分子量442、水分量1,100ppm（質量））1,000gをトルエン2,500gに溶解させ、

十分に攪拌分散させた(第一溶液)。得られた第一溶液に、キョーワード200(協和化学工業(株)製)を200g加え、25℃で8時間攪拌した。攪拌終了後、ヌッチェを用いてADVANTEC社製定量濾紙(No. 2)でキョーワード200を濾過した。得られた第二溶液に含まれるウレタンアクリレートモノマーの酸価は、モノマー換算で0.05mg KOH/gであった。この第二溶液は、該ウレタンアクリレートモノマーの質量に対して、水を7,500ppm含有していた。

(2) 工程(2) 脱水処理工程

上記のウレタンアクリレートモノマーのトルエン溶液(第二溶液)に、脱水剤として結晶性ゼオライト(モレキュラシーブ4A(直径1.6mm、和光純薬工業(株)製))を100g加え、25℃で6時間攪拌し、ADVANTEC社製PTFE濾紙(0.5μm)を用いて濾過した。得られた第三溶液は、ウレタンメタアクリレートモノマーの質量に対して、水を1,100ppm含んでいた。

(3) 工程(3) 有機溶媒除去工程

次に、第三溶液からトルエンを留去するために、50℃、10mmHgの減圧条件下で8時間溶媒留去を行い、精製ウレタンアクリレートモノマーを得た。トルエン残量は0.2質量%であった。精製ウレタンアクリレートモノマー中、および溶媒留去に用いた反応器壁面に固体析出はなく、粘度上昇も見られなかった。また、精製ウレタン(メタ)アクリレートモノマーを1質量%テトラヒドロフラン溶液として、不溶成分の重量測定とGPC測定を行ったところ、高分子量不純物は認められなかった。水の量は400ppm(質量)であり、酸価は0.05mg KOH/gであった。また、精製ウレタンアクリレートモノマーの収縮率は9.1%であった。

25 実施例8

無機吸着剤として、酸化アルミニウムおよび酸化マグネシウムを主成分とする結晶水含有のキョーワード300($2.5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.5\sim 3$))、協和化学工業(株)製)を使用した以外は実施例7と同様にして工程(1)

～工程（３）を行った。その結果を表１に示す。

実施例 9

無機吸着剤として、酸化マグネシウムを主成分とする結晶水含有のキョーワード 2000 ($\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.1\sim 2$))、協和化学工業（株）製）を使用した以外は実施例 7 と同様にして工程（１）～工程（３）を行った。その結果を表１に示す。

実施例 10

無機吸着剤として、酸化アルミニウムを主成分とする結晶水含有のトミックス AD-200 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.5\sim 3$))、富田製薬（株）製）を使用した以外は実施例 7 と同様にして工程（１）～工程（３）を行った。その結果を表１に示す。

実施例 11

無機吸着剤として、酸化アルミニウムおよび二酸化ケイ素を主成分とする結晶水含有のトミックス AD-300 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.5\sim 3$))、富田製薬（株）製）を使用した以外は実施例 7 と同様にして工程（１）～工程（３）を行った。その結果を表１に示す。

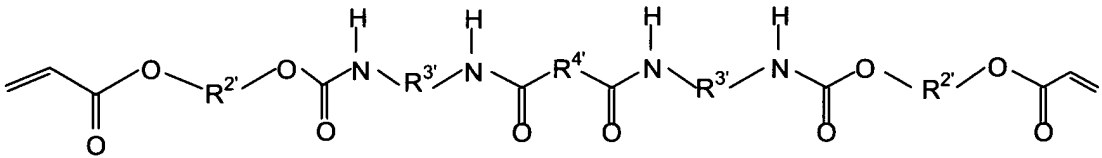
表 1

	工程(1)後		工程(2)後	工程(3)後		
	酸価	水分量	水分量	水分量	高分子量 不純物	酸価
	mg/KOH(g)	ppm(質量)	ppm(質量)	ppm(質量)	%(質量)	mg/KOH(g)
実施例8	0.06	8000	1000	400	N. D.	0.06
実施例9	0.09	5500	900	400	N. D.	0.09
実施例10	0.13	9000	1200	500	N. D.	0.12
実施例11	0.17	8000	1100	600	N. D.	0.17

N. D. : 検出せず

5 実施例 1 2

イソホロンジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、1, 6-ヘキサメチレンジオールを反応させて得られた下記構造式

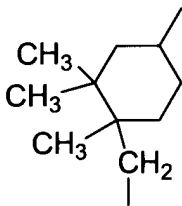


10

(式中、

R^{2'} で示した基は-C₂H₄-であり、

R^{3'} で示した基は



15

であり、

$R^{4'}$ で示した基は $-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ である。）

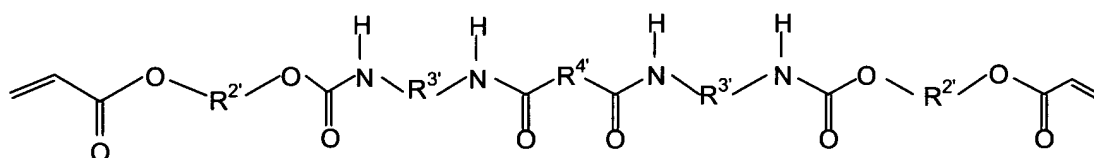
で示されるウレタンアクリレートモノマー（酸価 2.4 mg KOH/g、高分子
 5 量不純物含有量 0.0%、アクリロイル官能基数 2、分子量 795、水分量 1,
 200 ppm（質量））を用い、該ウレタンアクリレートモノマー 100 質量部に
 対してトルエンを 300 質量部用いた以外は、実施例 7 と同様にして工程（1）
 ～工程（3）を行った。その結果を表 2 に示す。なお、精製ウレタンアクリレー
 トモノマーの収縮率は 6.1% であった。

10

実施例 13

2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、2-ヒ
 ドロキシプロピルアクリレート、ポリエステルポリオールを反応させて得られた
 下記構造式

15

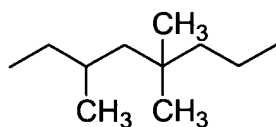


{式中、

$R^{2'}$ で示した基は $-C_3H_6-$ であり、

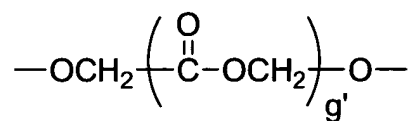
$R^{3'}$ で示した基は

20



であり、

$R^{4'}$ で示した基は



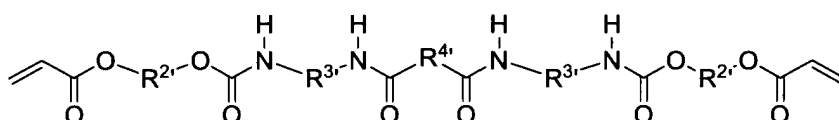
(式中、 g' の平均値=5である。)

- 5 で示されるウレタンアクリレートモノマー（酸価1.9 mg KOH/g、高分子量不純物含有量0.0%、アクリロイル官能基数2、分子量約1,100、水分量800 ppm（質量））を用い、該ウレタンアクリレートモノマー100質量部に対してトルエンを250質量部用いた以外は、実施例7と同様にして工程（1）～工程（3）を行った。その結果を表2に示す。なお、精製ウレタンアクリレー
- 10 トモノマーの収縮率は5.0%であった。

実施例14

イソホロンジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリカーボネートポリオールを反応させて得られた下記構造式

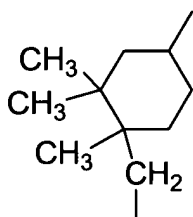
15



{式中、

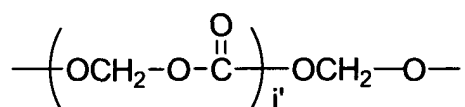
$\text{R}^{2'}$ で示した基は $-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり、

20 $\text{R}^{3'}$ で示した基は



であり、

R^{4'} で示した基は



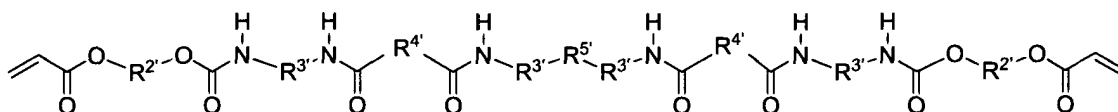
5 (式中、i' の平均値=5である。)

である。}

で示されるウレタンアクリレートモノマー（酸価4. 1mg KOH/g、高分子
量不純物含有量0. 0%、アクリロイル官能基数2、分子量約1, 100、水分
量1, 000 ppm（質量））を用い、該ウレタンアクリレートモノマー100質
10 量部に対してトルエンを350質量部用いた以外は、実施例7と同様にして工程
（1）～工程（3）を行った。その結果を表2に示す。なお、精製ウレタンアク
リレートモノマーの収縮率は4. 8%であった。

実施例15

15 イソホロンジイソシアネートとポリカーボネートポリオールを反応させ、次い
でイソホロンジアミンと2-ヒドロキシエチルアクリレートとを反応させて得られ
た下記構造式

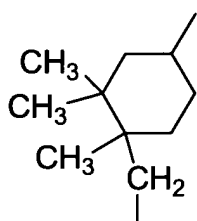


20

{式中、

R^{2'} で示した基は-C₂H₄-であり、

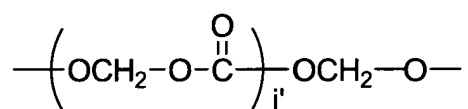
R^{3'} で示した基は



であり、

R^{4'} で示した基は

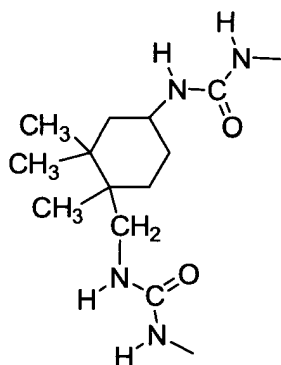
5



(式中、i' の平均値=5である。)

であり、

10 R^{5'} で示した基は



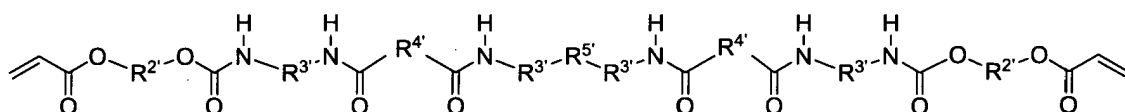
である。}

- 15 で示されるウレタンアクリレートモノマー（酸価3.6 mg KOH/g、高分子量不純物含有量0.0質量%、アクリロイル官能基数2、分子量約1,700、水分量1,300 ppm（質量））を用い、該ウレタンアクリレートモノマー100質量部に対してトルエンを500質量部用いた以外は、実施例7と同様にして工程（1）～工程（3）を行った。その結果を表2に示す。なお、精製ウレタン

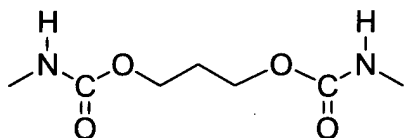
アクリレートモノマーの収縮率は2.9%であった。

実施例16

5 イソホロンジイソシアネートとポリカーボネートポリオールを反応させ、次いで1,4-ブタンジオールと2-ヒドロキシエチルアクリレートとを反応させて得られた下記構造式



10 {式中、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ で示した基は、実施例15で説明した基と同様であり、
 $\text{R}^{5'}$ で示した基は



15

である。}

で示されるウレタンアクリレートモノマー（酸価3.2mg KOH/g、高分子量不純物含有量0.0質量%、アクリロイル官能基数2、分子量約1,600、水分量1,400ppm（質量））を用い、該ウレタンアクリレートモノマー10
20 0質量部に対してトルエンを500質量部用いた以外は、実施例7と同様にして工程（1）～工程（3）を行った。その結果を表2に示す。なお、精製ウレタンアクリレートモノマーの収縮率は3.2%であった。

表 2

	工程(1)後		工程(2)後	工程(3)後		
	酸価	水分量	水分量	水分量	高分子量 不純物	酸価
	mg/KOH (g)	ppm (質量)	ppm (質量)	ppm (質量)	% (質量)	mg/KOH (g)
実施例12	0.11	8500	1200	400	N. D.	0.11
実施例13	0.08	8000	900	400	N. D.	0.08
実施例14	0.14	9000	1100	500	N. D.	0.13
実施例15	0.09	7500	1000	400	N. D.	0.09
実施例16	0.12	7500	900	400	N. D.	0.11

実施例 17 (モノマー組成物)

5 モノマー組成物の成分として、

- ・実施例 14 で得られた精製ウレタンアクリレートモノマー 17 質量部
- ・グリシジルメタクリレート 1 質量部
- ・トリメチロールプロパントリメタクリレート 6 質量部
- ・テトラエチレングリコールジアクリレート 6 質量部
- 10 ・テトラエチレングリコールジメタクリレート 31 質量部
- ・テトラプロピレングリコールジメタクリレート 38 質量部
- ・ α メチルスチレンダイマー 1 質量部

を用い、これらを十分に攪拌混合することでモノマー組成物を得た。

比較として、上記のモノマー組成物の成分として、未精製のウレタンアクリレートモノマー（酸価 4.1 mg KOH/g）を用いた以外は上記と同じ成分を含むモノマー組成物を作製した。

15

これらのモノマー組成物を 25℃で6ヶ月間保存して、モノマーの色調を比較したところ、実施例 17 の精製ウレタンアクリレートモノマーを用いたモノマー

組成物には変化が見られなかったが、未精製のウレタンアクリレートモノマーを用いたモノマー組成物は黄色く着色していることが確認された。

実施例 18 (モノマー組成物)

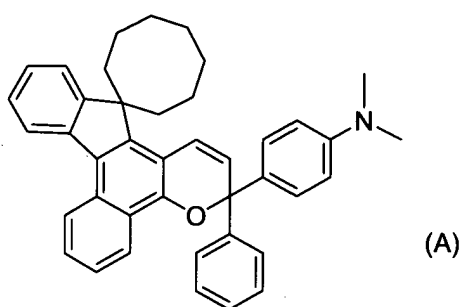
- 5 モノマー組成物の成分として、
- ・実施例 7 で得られた精製ウレタンアクリレートモノマー 25 質量部
 - ・グリシジルメタクリレート 1 質量部
 - ・トリメチロールプロパントリメタクリレート 10 質量部
 - ・トリプロピレングリコールジメタクリレート 41 質量部
- 10 ・ポリエチレングリコールジアクリレート (エチレングリコール鎖の平均分子量 400) 16 質量部
- ・メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (エチレングリコール鎖の平均分子量 400) 5 質量部
 - ・ α メチルスチレンダイマー 2 質量部
- 15 を用い、これらを十分に攪拌混合することでモノマー組成物を得た。

比較として、上記のモノマー組成物の成分として、未精製のウレタンアクリレートモノマー (酸価 1.59 mg KOH/g) を用いた以外は上記と同じ成分を含むモノマー組成物を作製した。

- これらのモノマー組成物を 25℃で6ヶ月間保存して、モノマーの色調を比較
- 20 したところ、実施例 18 の精製ウレタンアクリレートモノマーを用いたモノマー組成物には変化が見られなかったが、未精製のウレタンアクリレートモノマーを用いたモノマー組成物は黄色く着色していることが確認された。

実施例 19 (フォトクロミック組成物、硬化体)

- 25 実施例 17 のモノマー組成物 100 質量部に下記構造式 (A)



で示されるフォトクロミック化合物を0.04質量部加え、十分に攪拌混合して
 フォトクロミック組成物を得た。このフォトクロミック組成物に、ラジカル重合
 5 開始剤としてt-ブチルパーオキシネオデカネート（商品名：パーブチルND、
 日本油脂（株）製）を1部添加し、注型重合することでフォトクロミック硬化体
 を得た。このフォトクロミック硬化体（厚さ2mm）を試料として、フォトクロ
 ミック特性および耐候性の評価を行った。その結果を表3に示す。

10 比較例4

実施例19の比較として、未精製のウレタンアクリレートモノマー（酸価4.
 1mg KOH/g）を用いた以外は実施例19と同様にフォトクロミック組成物
 およびフォトクロミック硬化体を得た。フォトクロミック特性および耐候性の評
 価を行った結果を表3に示す。

15

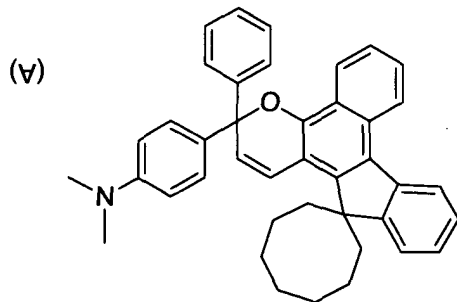
表3

	最大吸収波長	発色濃度	劣化度	着色度 ($\Delta Y I$)
実施例19	576 nm	0.68	8%	2.8
比較例4	576 nm	0.69	17%	4.2

実施例20

実施例18のモノマー組成物100質量部に下記構造式 (A)

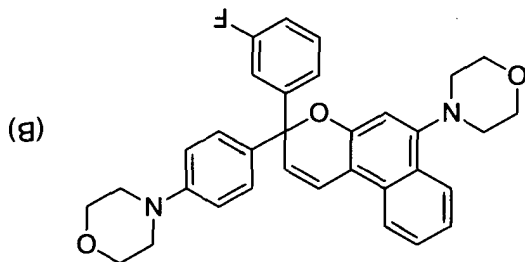
20



で示されるフオトロミック化合物を、0.03質量部、

下記構造式 (B)

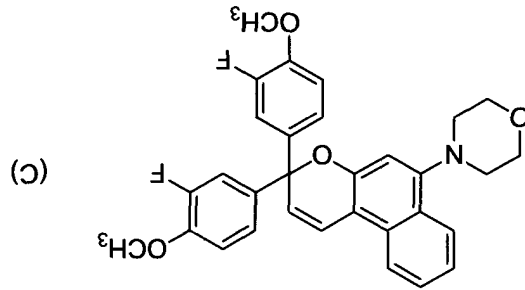
5



で示されるフオトロミック化合物を、0.01質量部、

および下記構造式 (C)

10



で示されるフオトロミック化合物を、0.015質量部を用いた以外は実施例1
9と同様にしてフオトロミック硬化体を得た。フオトロミック特性および耐
候性の評価を行った結果を表4に示す。

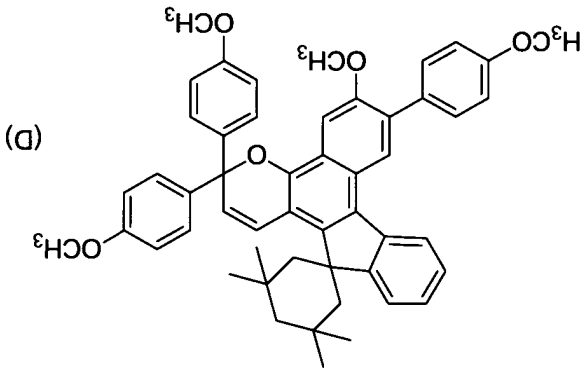
15

比較例 5
実施例 20 の比較として、未精製のウレタンアクリレートモノマー (酸価 1.59 mg KOH/g) を用いた以外は実施例 20 と同様にフクロミツ化合物組成物およびフクロミツ硬化体を得た。フクロミツ特性および耐候性の評価を行った結果を表 4 に示す。

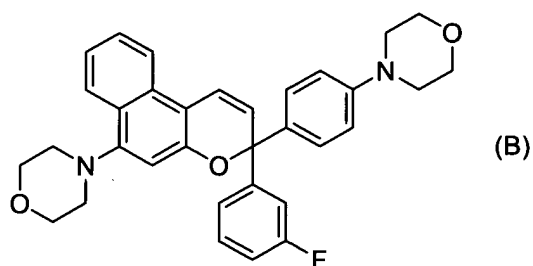
	最大吸収波長	発色濃度	劣化度	着色度 (ΔYI)
実施例 20	574 nm	0.92	10%	3.1
比較例 5	574 nm	0.92	23%	4.9

表 4

実施例 21
実施例 18 のモノマー組成物 100 質量部に下記構造式 (D)



15 で示されるフクロミツ化合物を 0.05 質量部、および下記構造式 (B)



で示されるフォトクロミック化合物を0.02質量部を用いた以外は実施例19と同様にしてフォトクロミック硬化体を得た。フォトクロミック特性および耐候性の評価を行った結果を表5に示す。

比較例6

実施例21の比較として、未精製のウレタンアクリレートモノマー（酸価1.59mg KOH/g）を用いた以外は実施例21と同様にフォトクロミック組成物およびフォトクロミック硬化体を得た。フォトクロミック特性および耐候性の評価を行った結果を表5に示す。

表5

	最大吸収波長	発色濃度	劣化度	着色度 ($\Delta Y I$)
実施例21	568 nm	0.86	16%	5.1
比較例6	568 nm	0.87	35%	8.2

実施例22

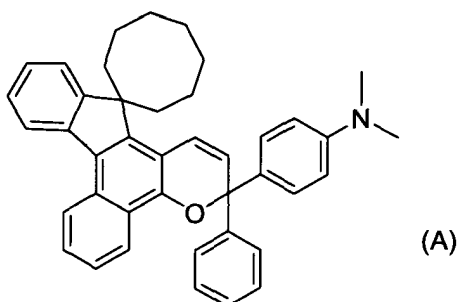
モノマー組成物の成分として、

- ・実施例14で得られた精製ウレタンアクリレートモノマー 10質量部
- ・グリシジルメタクリレート 10質量部
- ・トリメチロールプロパントリメタクリレート 10質量部
- ・ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレングリコール鎖の平均分子量400） 10質量部

・ 2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル) プロパン
60質量部

を用い、これらを十分に攪拌混合することでモノマー組成物を得た。このモノマ
ー組成物100質量部に対して、下記構造式 (A)

5



で示されるフォトクロミック化合物を2質量部加え、光重合開始剤であるCGI
1850 {1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとビス (2, 6-ジメ
10 トキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサ
イドの混合物 (重量比1:1)} を0.5質量部加えた。その他の成分として、
・ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート (安
定剤) 5質量部

・ γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (密着成分) 7質量
15 部

・N-メチルジエタノールアミン (密着成分) 3質量部

を添加し、十分に混合してフォトクロミック組成物を得た。このフォトクロミッ
ク組成物をアリル樹脂プラスチックレンズであるCR39上に塗布し、光重合す
ることで膜厚40 μ mの硬化膜を有するフォトクロミック硬化体を得た。フォト
20 クロミック特性および耐候性の評価を行った。なお、劣化促進時間は100時間
である。測定結果を表6に示す。

比較例7

実施例22の比較として、未精製のウレタンアクリレートモノマー (酸価1.

5 9 mg KOH/g) を用いた以外は実施例 22 と同様にフォトクロミック組成物およびフォトクロミック硬化体を得た。フォトクロミック特性および耐候性の評価を行った結果を表 6 に示す。

5

表 6

	最大吸収波長	発色濃度	劣化度	着色度 ($\Delta Y I$)
実施例 22	582 nm	1.02	38%	5.9
比較例 7	582 nm	1.04	80%	8.2

実施例 18～22 の結果と比較例 4～7 の結果の比較より、本発明のウレタンアクリレートモノマーを用いたフォトクロミック硬化体は、未精製のウレタンアクリレートモノマーを用いたものよりも劣化度および着色度が低く、耐候性が優

10 れているといえる。

発明の効果

本発明によれば、酸価が低く、しかも、高分子量不純物が少ないウレタン（メタ）アクリレートモノマーを容易に製造することができる。得られたウレタン（メタ）アクリレートモノマーは、酸性成分が極めて低いため、劣化反応が抑制されている。このため、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーの保存安定性はよいものとなる。また、該ウレタン（メタ）アクリレートモノマーを使用して得られる硬化体は、含まれる不純物が非常に少ないため、変色や着色が少なく品質の高いものとなる。さらに、ウレタン（メタ）アクリレートモノマーとフォトクロミック化合物を併せて使用する場合においても、本発明の方法を適用することにより、フォトクロミック化合物の耐候性を向上させることができる。

15

20

請 求 の 範 囲

1. 水分含有量が2, 0 0 0 p p m (質量) 以下であり且つ酸価が0. 2 m g KOH / g 以下であるウレタン (メタ) アクリレートモノマー。
- 5 2. 脂環式イソシアネートまたは脂肪族イソシアネートを原料として合成された請求項1記載のウレタン (メタ) アクリレートモノマー。
3. ウレタン (メタ) アクリレートモノマーを1質量%テトラヒドロフラン溶
10 液としたときの不溶成分の質量がウレタン (メタ) アクリレートモノマーに対し
て0. 1質量%以下であり、かつ、平均分子量がウレタン (メタ) アクリレート
モノマーの3倍以上である高分子量成分の含有量が0. 3質量%未満である請求
項1記載のウレタン (メタ) アクリレートモノマー。
- 15 4. ウレタン (メタ) アクリレートモノマーを硬化させたときに、重合収縮率
が15%未満である請求項1記載のウレタン (メタ) アクリレートモノマー。
5. (1) 酸価が0. 2 m g KOH / g を超えるウレタン (メタ) アクリレー
トモノマーと有機溶媒からなる第一溶液と、酸性成分を吸着しうる含水吸着剤と
20 を接触させて酸価が0. 2 m g KOH / g 以下のウレタン (メタ) アクリレート
モノマー、該有機溶媒、及び該ウレタン (メタ) アクリレートモノマーに対して
5, 0 0 0 p p m (質量) を超える量の水を含む第二溶液を得る工程、
(2) 前記第二溶液と脱水剤とを接触させて、酸価が0. 2 m g KOH / g 以下
のウレタン (メタ) アクリレートモノマー、該有機溶媒、及び該ウレタン (メタ)
25 アクリレートモノマーに対して5, 0 0 0 p p m (質量) 以下の水を含む第三溶
液を得る工程、及び
(3) 前記第三溶液から有機溶媒を除去する工程
とを含むことを特徴とするウレタン (メタ) アクリレートモノマーの製造方法。

6. 有機溶媒として活性水素を含まない有機溶媒を使用することを特徴とする請求項5に記載のウレタン（メタ）アクリレートモノマーの製造方法。
- 5 7. 含水吸着剤が、結晶水または付着水を有する無機吸着剤である請求項5に記載のウレタン（メタ）アクリレートモノマーの製造方法。
8. 第一溶液に含まれる有機溶媒の量が、ウレタン（メタ）アクリレートモノマー100質量部に対して、100質量部～500質量部である請求項5に記載
- 10 のウレタン（メタ）アクリレートモノマーの製造方法。
9. 請求項1のウレタン（メタ）アクリレートモノマーを含んでなるモノマー組成物。
- 15 10. 請求項9のモノマー組成物を硬化させてなる光学材料。
11. 請求項9のモノマー組成物に、さらに少なくとも1種のフォトクロミック化合物を含んでなるフォトクロミック組成物。
- 20 12. 請求項11のフォトクロミック組成物を硬化させてなるフォトクロミック硬化体。