

(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
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/121534 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 220/20 (2006.01) *C08F 299/00* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C09D 11/106* (2014.01)
C08F 212/08 (2006.01) *C09D 125/08* (2006.01)
C08F 257/02 (2006.01) *C09D 133/06* (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/046190

(22) 国際出願日: 2018年12月14日(14.12.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社大阪ソーダ(**OSAKA SODA CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 Osaka (JP).

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 岩崎 令奈(**IWASAKI Reina**); 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 株式会社大阪ソーダ内 Osaka (JP). 藤山 卓也(**FUJIYAMA Takuya**); 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 株式会社大阪ソーダ内 Osaka (JP). 井上 聡(**INOUE Satoshi**); 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 株式会社大阪ソーダ内 Osaka (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** STYRENE-ACRYLATE COPOLYMER

(54) 発明の名称: スチレンーアクリレート共重合体

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide: a styrene-acrylate copolymer that makes it possible to obtain excellent physical properties when used in an ink; and an active energy ray-curable composition containing the copolymer. The present invention is a styrene-acrylate copolymer characterized in that the ratio of a constituent unit (A) derived from a styrene compound is 10-90 mol%, the ratio of a constituent unit (B) derived from an acrylate compound is 10-90 mol%, and the constituent unit (B) derived from an acrylate compound includes a constituent unit (b-1) derived from a compound having at least three acryloyl groups per molecule thereof.

(57) 要約: 本発明は、インキとした際に優れた物性が得られるスチレンーアクリレート共重合体、並びに当該共重合体を含有する活性エネルギー線硬化型組成物を提供することを目的とする。本発明は、スチレンーアクリレート共重合体であって、スチレン系化合物に由来する構成単位(A)の比率が10~90モル%であり、アクリレート化合物に由来する構成単位(B)の比率が10~90モル%であり、アクリレート化合物に由来する構成単位(B)が、分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物に由来する構成単位(b-1)を含むことを特徴とするものである。

WO 2020/121534 A1

明 細 書

発明の名称： スチレンーアクリレート共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、スチレンーアクリレート共重合体、スチレンーアクリレート共重合体を含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、並びに前記樹脂組成物を含んでなるインキ及び塗料に関する。

背景技術

[0002] 従来、フォーム用印刷物、各種書籍印刷物、カルトン紙等の各種包装用印刷物、各種プラスチック印刷物、シール、ラベル用印刷物、美術印刷物、金属印刷物（美術印刷物、飲料缶印刷物、缶詰等の食品印刷物）等の種々の印刷物を得るため、平版（湿し水を使用する通常の平版および湿し水を使用しない水無し平版）、凸版、凹版、孔版印刷等種々の印刷方式が採用されており、この印刷方式に適したインキが使用されている。そのようなインキの一つとして活性エネルギー線硬化型インキが知られている。

[0003] 近年、印刷の短納期化・環境対応の要求の高まりから従来使用されていた油性インキに替わり、速乾性で溶剤を使用しない活性エネルギー線硬化型インキの使用が拡大している。そのなかで、印刷の高速化がなされており、さらなる印刷速度の高速化が望まれている。高速印刷のためには、印刷された皮膜の硬化速度（乾燥性）を上げる必要があり、その手法としてエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不飽和基濃度を高くした多官能モノマーを用いたり、高性能の光重合開始剤又は光増感剤等を用いる手法が用いられている（特許文献1）。しかしながら、化合物中の不飽和基濃度を高くした多官能モノマーを用いることで、皮膜の硬化速度を上げることは可能であるが、化合物の価格が高価となり工業的に実用的な方法とはいえない。また、高性能の光重合開始剤を用いる方法もコストが高くなるといった問題がある。よって、これらの手法以外の方法を用いて皮膜の硬化速度（乾燥性）に優れ、かつ皮膜強度の強い活性エネルギー線硬化型組成物の開発が切望されてい

る。

[0004] さらに、特許文献2及び3では、スチレン類、(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび親水性基含有ビニルモノマーを含有するモノマー成分を共重合して得られる、重量平均分子量(Mw)が5,000~13,000であり、かつガラス転移温度(Tg)が70~100℃である活性エネルギー線硬化型ウェットオフセット印刷インキ用樹脂(A)および反応性希釈剤(B)を含有する活性エネルギー線硬化型ウェットオフセット印刷インキが記載されている。しかし、共重合体に用いている成分の(メタ)アクリル酸アルキルエステルは1つのアクリロイル基を有するものを用いており、十分な乾燥性が得られず、耐スクラッチ性に劣る。

[0005] インキまたは塗料に用いる際に求められる各種物性(乾燥性、耐スクラッチ性等)に優れる活性エネルギー線硬化型組成物の開発が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平7-11166号公報
特許文献2：特許第5403219号公報
特許文献3：特許第5598648号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、インキまたは塗料に用いた際に優れた物性が得られるスチレン-アクリレート共重合体、並びに当該共重合体を含有する活性エネルギー線硬化型組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために鋭意研究した結果、特定のスチレン-アクリレート共重合体、並びに当該共重合体を含有する活性エネルギー線硬化型組成物は、インキに用いた際に求められる各種物性(乾燥性、耐スクラッチ性)に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は以下のように記載することができる。

[0010] 項1. スチレンーアクリレート共重合体であって、

スチレン系化合物に由来する構成単位（A）の比率が10～90モル%であり、アクリレート化合物に由来する構成単位（B）の比率が10～90モル%であり、アクリレート化合物に由来する構成単位（B）が、分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物に由来する構成単位（b-1）を含むことを特徴とするものである。

項2. 分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物が、3つのアクリロイル基を有するアクリレート化合物、4つのアクリロイル基を有するアクリレート化合物である項1に記載のスチレンーアクリレート共重合体。

項3. 分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物が、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールオクタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートから選択される1種である項1または2に記載のスチレンーアクリレート共重合体。

項4. アクリレート化合物に由来する構成単位（B）が、さらに、芳香族アクリレート化合物に由来する構成単位（b-2）と脂肪族アクリレート化合物に由来する構成単位（b-3）を含むものである項1から3のいずれかに記載のスチレンーアクリレート共重合体。

項5. スチレンーアクリレート共重合体の分子量分布（重量平均分子量（

Mw) /数平均分子量 (Mn)) が 1 ～ 50 の範囲である項 1 から 4 のいずれかに記載のスチレンーアクリレート共重合体。

項 6. スチレンーアクリレート共重合体のヨウ素価が、1 ～ 100 である項 1 から 5 のいずれかに記載のスチレンーアクリレート共重合体。

項 7. 項 1 ～ 6 のいずれかに記載のスチレンーアクリレート共重合体を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。

項 8. さらに、ラジカル重合性二重結合を有するモノマーを含むことを特徴とする項 7 に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

項 9. 項 7 または 8 に記載の組成物を含むことを特徴とするインキ。

項 10. 項 7 または 8 に記載の組成物を含むことを特徴とする塗料。

項 11. オーバープリントワニスである項 10 に記載の塗料。

発明の効果

[0011] 本発明は、スチレンーアクリレート共重合体を含有する活性エネルギー線硬化型組成物をインキまたは塗料に用いることで、各種物性（乾燥性、耐スクラッチ性）に優れるインキまたは塗料が得られる。

発明を実施するための形態

[0012] スチレンーアクリレート共重合体

本発明の、スチレンーアクリレート共重合体について、以下に説明する。

[0013] 本発明のスチレンーアクリレート共重合体は、スチレンーアクリレート共重合体であって、スチレン系化合物に由来する構成単位 (A) の比率が 10 ～ 90 モル% であり、アクリレート化合物に由来する構成単位 (B) の比率が 10 ～ 90 モル% であり、アクリレート化合物に由来する構成単位 (B) が、分子中に少なくとも 3 つ以上のアクリロイル基を有する化合物に由来する構成単位 (b-1) を含むことを特徴とするものである。

[0014] 本発明のスチレンーアクリレート共重合体は、スチレン系化合物に由来する構成単位 (A) の比率が 10 ～ 90 モル% であればよく、20 ～ 80 モル% であることが好ましく、20 ～ 50 モル% であることがより好ましい。また、アクリレート化合物に由来する構成単位 (B) の比率が 10 ～ 90 モル

%であればよく、20～80モル%であることが好ましく、50～80モル%であることがより好ましい。

[0015] スチレン系化合物に由来する構成単位 (A)

本発明のスチレン-アクリレート共重合体におけるスチレン系化合物に由来する構成単位 (A) としては、特に限定されないが、例えば、スチレン；メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン等のアルキル置換スチレン類；4-クロロスチレン、4-ブロモスチレン、クロロメチルスチレン等のハロゲン置換スチレン類；*p*-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-*p*-ヒドロキシスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3, 4-ジヒドロキシスチレン等のヒドロキシスチレン類；ビニルベンジルアルコール類；*p*-メトキシスチレン、*p-tert*-ブトキシスチレン、*m-tert*-ブトキシスチレン等のアルコキシ置換スチレン類；3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸等のビニル安息香酸類；4-ビニルベンジルアセテート；4-アセトキシスチレン；2-ブチルアミドスチレン、4-メチルアミドスチレン、*p*-スルホンアミドスチレン等のアミドスチレン類；3-アミノスチレン、4-アミノスチレン、2-イソプロペニルアニリン、ビニルベンジルジメチルアミン等のアミノスチレン類；3-ニトロスチレン、4-ニトロスチレン等のニトロスチレン類；3-シアノスチレン、4-シアノスチレン等のシアノスチレン類；ビニルフェニルアセトニトリル；フェニルスチレン等のアリールスチレン類、インデン類等が含まれるものを例示することができる。中でもスチレン；メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン等のアルキル置換スチレン類；4-クロロスチレン、4-ブロモスチレン、クロロメチルスチレン等のハロゲン置換スチレン類；*p*-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-*p*-ヒドロキシスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3, 4-ジヒドロキシスチレン等のヒドロキシスチレン類が好ましく、スチレン；メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*tert*-

t-ブチルスチレン等のアルキル置換スチレン類がより好ましい。

[0016] アクリレート化合物に由来する構成単位 (B)

本発明のスチレン-アクリレート共重合体におけるアクリレート化合物に由来する構成単位 (B) は、分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物に由来する構成単位 (b-1) を含むものであればよい。

[0017] 分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物に由来する構成単位 (b-1) としては、3つのアクリロイル基を有するアクリレート化合物、4つのアクリロイル基を有するアクリレート化合物であればよく、具体的には、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールオクタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシポリプロポキシトリ (メタ) アクリレート、トリス [(メタ) アクリロイルオキシエチル] イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートが好ましく、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ (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、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレートがより好ましい。

[0018] アクリレート化合物に由来する構成単位 (B) は、さらに、芳香族アクリレート化合物に由来する構成単位 (b-2) と脂肪族アクリレート化合物に由来する構成単位 (b-3) を含むものであってもよい。なお、芳香族アク

リレート化合物と脂肪族アクリレート化合物には、上述した分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物は含まれない。

[0019] アクリレート化合物に由来する構成単位 (B) 中に、分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物に由来する構成単位 (b-1) と芳香族アクリレート化合物に由来する構成単位 (b-2) と脂肪族アクリレート化合物に由来する構成単位 (b-3) を含む場合、各構成単位の比率 ((b-1) : (b-2) : (b-3)) は、1~4 : 1~5 : 1~4 の範囲であればよく、1~3 : 1~4 : 1~3 の範囲であることが好ましい。

[0020] 芳香族アクリレート化合物に由来する構成単位 (b-2) としては、分子中に1つまたは2つのアクリロイル基を有する芳香族アクリレート化合物 (好ましくは、分子中に1つのアクリロイル基を有する芳香族アクリレート化合物) であればよく、具体的には、ベンジル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ビフェニル (メタ) アクリレート、ノニルフェニル (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、クミルフェノール (メタ) アクリレート、クミルフェノキシエチル (メタ) アクリレート、クミルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、*o*-フェニルフェノール (メタ) アクリレート、エトキシ化 *o*-フェニルフェノール (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、EO変性トリブロモフェニル (メタ) アクリレート等を例示することができる。中でもベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレートが好ましい。

[0021] 脂肪族アクリレート化合物に由来する構成単位 (b-3) としては、分子中に1つまたは2つのアクリロイル基を有する脂肪族アクリレート化合物 (好ましくは、分子中に1つのアクリロイル基を有する脂肪族アクリレート化合物) であればよく、具体的には、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ)

アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等を例示することができる。中でもヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0022] スチレン-アクリレート共重合体におけるアクリレート化合物に由来する構成単位（B）は、さらに、その他のアクリレート化合物に由来する構成単位（b-4）を含むものであってもよい。この場合、アクリレート化合物に由来する構成単位（B）中におけるその他のアクリレート化合物に由来する構成単位（b-4）の比率は、分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物に由来する構成単位（b-1）と芳香族アクリレート化合物に由来する構成単位（b-2）と脂肪族アクリレート化合物に由来する構成単位（b-3）の合計：その他のアクリレート化合物に由来する構成単位（b-4）で、100：0～80：20の範囲であればよく、100：0～90：10の範囲であることが好ましい。

[0023] 本発明のスチレン-アクリレート共重合体におけるアクリレート化合物に由来する構成単位（B）は、さらに、その他のアクリレート化合物に由来する構成単位（b-4）を含む場合、その他アクリレート化合物には、上述した、分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物、芳香族アクリレート化合物、脂肪族アクリレート化合物は含まれない。

[0024] その他アクリレート化合物としては、上述した分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物、芳香族アクリレート化合物、脂肪族アクリレート化合物以外の単官能アクリレート、2官能アクリレートを例示することができる。

[0025] 単官能アクリレートとして、例えば、エチレンオキサイド付加物の（メタ

）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカンモノメチロール（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、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、アクリロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルフタレート、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ダイマー、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルフォリン等が例示される。

[0026] 2官能アクリレートとして、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシ

ピバレートジカプロラクトネートジ（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、1，2－ヘキサンジオールジ（メタ）
アクリレート、1，5－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、2，5
－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，7－ヘプタンジオールジ
（メタ）アクリレート、1，8－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート
、1，2－オクタンジオールジ（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、1，2－デカンジオールジ（メタ）アクリレ
ート、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、1，12－ドデ
カンジオールジ（メタ）アクリレート、1，2－ドデカンジオールジ（メタ
）アクリレート、1，14－テトラデカンジオールジ（メタ）アクリレート
、1，2－テトラデカンジオールジ（メタ）アクリレート、1，16－ヘキ
サデカンジオールジ（メタ）アクリレート、1，2－ヘキサデカンジオール
ジ（メタ）アクリレート、2－メチル－2，4－ペンタンジオールジ（メタ
）アクリレート、3－メチル－1，5－ペンタンジオールジ（メタ）アクリ
レート、2－メチル－2－プロピル－1，3－プロパンジオールジ（メタ）
アクリレート、2，4－ジメチル－2，4－ペンタンジオールジ（メタ）ア
クリレート、2，2－ジエチル－1，3－プロパンジオールジ（メタ）アク
リレート、2，2，4－トリメチル－1，3－ペンタンジオールジ（メタ）
アクリレート、ジメチロールオクタンジ（メタ）アクリレート、2－エチル
－1，3－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、2，5－ジメチル－
2，5－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、2－メチル－1，8－
オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、2－ブチル－2－エチル－1，
3－プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、2，4－ジエチル－1，5
－ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロ
ールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジカプロラクト
ネートジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAテトラエチレンオキサ
イド付加体ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFテトラエチレンオキサ
イド付加体ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールSテトラエチレンオキ

サイド付加体ジ（メタ）アクリレート、水添加ビスフェノールAテトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）アクリレート、水添加ビスフェノールFテトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）アクリレート、水添加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、水添加ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAテトラエチレンオキサイド付加体ジカプロラクトネートジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFテトラエチレンオキサイド付加体ジカプロラクトネートジ（メタ）アクリレート等が例示される。

[0027] 中でも、（メタ）アクリロイルモルフォリンが好ましい。

[0028] スチレンーアクリレート共重合体におけるアクリレート化合物に由来する構成単位（B）にその他のアクリレート化合物に由来する構成単位（b-4）を含んでいる場合、その他のアクリレート化合物に由来する構成単位（b-4）の比率は、アクリレート化合物に由来する構成単位（B）全体において、0モル%～20モル%の範囲であればよく、0モル%～10モル%の範囲が好ましい。

[0029] スチレンーアクリレート共重合体には、さらに、カルボン酸に由来する構成単位（C）を含んでいてもよい。カルボン酸に由来する構成単位（C）を含む場合の、カルボン酸に由来する構成単位（C）の比率は、0～20モル%の範囲であればよく、0～10モル%の範囲であることが好ましい。

[0030] カルボン酸としては、不飽和脂肪族カルボン酸であればよく、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等が好ましい。

[0031] スチレンーアクリレート共重合体の分子量分布（重量平均分子量（Mw）/数平均分子量（Mn））は、1～50の範囲であればよく、1～40の範囲であることが好ましく、1～30の範囲であることがより好ましい。

[0032] スチレンーアクリレート共重合体の数平均分子量（Mn）は、1,000～100,000であればよく、1,000～50,000が好ましく、1,000～30,000がさらに好ましい。スチレンーアクリレート共重合体の重量平均分子量（Mw）は、特に限定されないが、1,000～500,000であればよく、1,000～400,000が好ましく、1,000

0～300，000がより好ましい。なお、本明細書において「数平均分子量」、及び「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（島津製作所製Prominence-i、LC-2030）を用いて40℃下で測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求めたものである。スチレン-アクリレート共重合体のヨウ素価は、1～100であればよく、1～80であることが好ましく、1～50であることがより好ましい。

[0033] スチレン-アクリレート共重合体を得るための重合反応は、上記のような原料を用いて公知の方法で合成することができる。この合成における各種条件は、使用する原料やその量に応じて適宜設定する必要がある。この重合反応では、必要に応じて触媒を使用することができる。触媒の例としては、アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ開始剤、ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ヒドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類等の過酸化物開始剤、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾイン系、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、アシルフォスフィンオキサイド等のリン系、チオキサントン等のイオウ系等の公知の触媒を例示することができる。

[0034] ケトンパーオキサイド類の具体例としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、及びメチルシクロヘキサノンパーオキサイドが挙げられる。

[0035] ヒドロパーオキサイド類の具体例としては、例えば、1，1，3，3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、及びジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイドが挙げられる。

- [0036] ジアシルパーオキサイド類の具体例としては、例えば、ジイソブチリルパーオキサイド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノールパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、m-トルイルベンゾイルパーオキサイド、及びコハク酸パーオキサイドが挙げられる。
- [0037] ジアルキルパーオキサイド類の具体例としては、例えば、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t e r t -ブチルペルオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(t e r t -ブチルペルオキシイソプロピル)ヘキサン、t e r t -ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t e r t -ブチルパーオキサイド、ジ-t e r t -ヘキシルパーオキサイド、及び2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t e r t -ブチルペルオキシ)ヘキシン-3が挙げられる。
- [0038] パーオキシケタール類の具体例としては、例えば、1, 1-ビス(t e r t -ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t e r t -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t e r t -ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t e r t -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(t e r t -ブチルパーオキシ)ブタン、及び4, 4-ビス(t e r t -ブチルパーオキシ)ペンタン酸ブチル、1, 1-ジ(t e r t -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサンが挙げられる。
- [0039] アルキルパーエステル類(パーオキシエステル類)の具体例としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、t e r t -ブチルパーオキシネオデカノエート、t e r t -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t e r t -ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t e r t -ヘキシルパーオキシピバレート、t e r t -ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t e r t -アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t e r t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t e r t -ブチルパーオキシイソブチレート、ジ

tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサネート、tert-アミルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジブチルパーオキシトリメチルアジペート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-2-エチルヘキサノイルパーオキシヘキサン、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、及び2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-ベンゾイルパーオキシヘキサン、tert-ヘキシルパーオキシベンゾエート、tert-ヘキシルパーオキシ-酢酸エステルが挙げられる。

[0040] 本発明のスチレン-アクリレート共重合体の反応に用いる原料の添加順は、反応に用いる原料を全て反応容器に添加した後、加熱して重合反応を開始してもよく、一部を先に反応容器中に添加し、加熱した後、残りを滴下しながら重合反応を行ってもよく、反応容器に溶剤を添加し、加熱した後、反応に用いる原料の混合物を滴下しながら、重合反応をおこなってもよい。また、本発明のスチレン-アクリレート共重合体の反応に用いる触媒の添加量は適宜調整すればよく、重合反応に用いる成分100重量部に対して、10.0重量部以下であればよく、8.0重量部以下であることが好ましい。また、0.001~8.0重量部であることがより好ましい。

[0041] 重合反応に際しては、必要に応じて溶剤を使用しても良い。溶剤を用いる場合、反応液全量に対し80重量%以下の範囲で使用する事が好ましい。

[0042] 溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、

メチルイソプロピルケトン、メチルー n -ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルー n -アミルケトン、メチルイソアミルケトン、ジエチルケトン、エチルー n -プロピルケトン、エチルイソプロピルケトン、エチルー n -ブチルケトン、エチルイソブチルケトン、ジ- n -プロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸- n -プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸- n -ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ヘキシル、酢酸オクチル、乳酸メチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル等のエステル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール及びグリコールエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブ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、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテート類、 n -ヘキサン、イソヘキサン、 n -ノナン、イソノナ

ン、ドデカン、イソドデカン等の飽和炭化水素類、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の不飽和炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、デカリン等の環状飽和炭化水素類、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等の環状エステル類、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン等の含窒素複素環類、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、1, 1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエン、シクロドデセン等の環状不飽和炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。

[0043] 反応雰囲気は、窒素やアルゴンのような不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。又反応圧力は大気圧下、加圧下いずれでもよいが、作業の簡便性を鑑みて大気圧下で行うことが好ましい。反応は攪拌羽根を備えた反応装置に原料を一度、又は分割して仕込んだうえで所定温度にて反応させることにより行うことができる。重合時の反応温度は60～240℃、例えば80～220℃であることが好ましい。反応時間は、0.1～100時間、例えば0.5～30時間であることが好ましい。

[0044] 活性エネルギー線硬化型組成物

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、上述したスチレン-アクリレート共重合体を含むし、必要に応じて、ラジカル重合性二重結合を有するモノマー、重合開始剤を含むものである。

[0045] 活性エネルギー線硬化型組成物中におけるスチレン-アクリレート共重合体の含有量は、1～50重量%の範囲であればよく、1～40重量%の範囲であることが好ましい。

[0046] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を得る方法としては、スチレン-アクリレート共重合体、必要に応じて、ラジカル重合性二重結合を有するモノマー、重合開始剤を混合し、温度25～120℃、空気雰囲気下で0.5～2時間で溶解して得られる。

[0047] 本発明の樹脂組成物中におけるラジカル重合性二重結合を有するモノマー

の含有量としては、40～90重量%であり、好ましくは50～90重量%である。

[0048] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物におけるラジカル重合性二重結合を有するモノマーとして、(メタ)アクリレート基を含有する化合物を例示することができ、具体的には、下記のもものが例示できる。

[0049] 単官能アクリレートとして、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等のカーボン数が1～18のアルキル(メタ)アクリレートがあり、さらに、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノメチロール(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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、アクリロキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルフタレート、 β -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ダイマー、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルフォリン等が例示される。

[0050] さらに、2官能アクリレートとしてエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(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、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートジカプロラクトネートジ(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, 2-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 7-ヘプタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-オクタンジオールジ(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、1, 2-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 14-テトラデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-テトラデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 16-ヘキサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ヘキサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-2, 4-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールオクタンジ(メタ)アクリレート、2-

エチルー 1, 3-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、2, 5-ジメチルー 2, 5-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、2-メチルー 1, 8-オクタンジオールジ (メタ) アクリレート、2-ブチルー 2-エチルー 1, 3-プロパンジオールジ (メタ) アクリレート、2, 4-ジエチルー 1, 5-ペンタンジオールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジカプロラクトネートジ (メタ) アクリレート等が例示される。

[0051] 3官能アクリレートとしてグリセリントリ (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、トリメチロールプロパントリカプロラクトネートトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールヘキサントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールオクタントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート等が例示される。

[0052] 4官能以上のアクリレートとしてペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラカプロラクトネートテトラ (メタ) アクリレート、ジグリセリントテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラカプロラクトネートテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールエタンテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールブタンテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールヘキサンテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールオクタンテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールポリアルキレンオキサイドヘプタ (メタ) アクリレート等が例示される。

[0053] さらに (メタ) アクリル基を含有する化合物として、脂肪族アルコール化合物のアルキレンオキサイド付加体 (メタ) アクリレートを例示することが

できる。

脂肪族アルコール化合物のアルキレンオキサイド付加体（メタ）アクリレートモノマーとして脂肪族アルコール化合物のモノまたはポリ（1～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ペンチレンオキサイド、ヘキシレンオキサイド他）モノまたはポリ（1～10）（メタ）アクリレートがある。より具体的には、1官能変性アクリレート、2官能変性アクリレート、3官能変性アクリレート、4官能変性アクリレート等が挙げられる。

- [0054] 1官能変性アクリレートとして、カーボン数が2～20アルキレンオキサイド付加体（メタ）アクリレート、例えばメタノールモノまたはポリ（1～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）（メタ）アクリレート、エタノールモノまたはポリ（1～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）（メタ）アクリレート、ブタノールモノまたはポリ（1～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）（メタ）アクリレート、ヘキサノールモノまたはポリ（1～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）（メタ）アクリレート、オクタノールモノまたはポリ（1～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）（メタ）アクリレート、ドデカノールモノまたはポリ（1～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）（メタ）アクリレート、ス

テアリルモノまたはポリ（１～２０）アルキレン（Ｃ２～Ｃ２０）オキサライド付加体（アルキレンオキサライドとして例えばエチレンオキサライド、プロピレンオキサライドがある。さらにブチルフェノール、オクチルフェノールまたはノニルフェノールまたはドデシルフェノールのポリ（１～２０）アルキレン（Ｃ２～Ｃ２０）オキサライド付加体（アルキレンオキサライドとして例えばエチレンオキサライド、プロピレンオキサライド、ブチレンオキサライド）（メタ）アクリレート等が例示される。

[0055] さらに2官能変性アクリレートとしてエチレングリコールモノまたはポリ（1～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノまたはポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサ

ド) ジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、ペンチルグリコールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) オペンチルグリコールポリ (2~20) (例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等) 付加体ジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート (通称マンダ)、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートジカプロラクトネートポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、1, 6ヘキサンジオールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、1, 6ヘキサンジオールポリ (2~20) アルキレンオキサイド付加体 (例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等) ジ (メタ) アクリレート、1, 2-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 5-ヘキサンジオールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、2, 5-ヘキサンジオールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイ

ド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、1, 7-ヘプタンジオールポリ（2~20）アルキレン（C2~C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、1, 8-オクタンジオールポリ（2~20）アルキレン（C2~C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、1, 2-オクタンジオールポリ（2~20）アルキレン（C2~C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレートジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールポリ（2~20）アルキレン（C2~C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、1, 2-デカンジオールポリ（2~20）アルキレン（C2~C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールポリ（2~20）アルキレン（C2~C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、1, 2-デカンジオールポリ（2~20）アルキレン（C2~C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、1, 12-ドデカンジオールポリ（2~20）アルキレン（C2~C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、1, 2-ドデカンジオールモノまたはポリ（1~20）アルキレン（C2~C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチ

レンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、1, 14-テトラデカンジオールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、1, 2-テトラデカンジオールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、1, 16-ヘキサデカンジオールモノまたはポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、1, 2-ヘキサデカンジオールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、2-メチル-2, 4-ペンタンジオールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ジ (メタ) アクリレート、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールモノまたはポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オ

キサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノまたはポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、ジメチロールオクタンポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオールポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールポリ（2～20）アルキレン（C2～C20）オキサイド付加体（アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）ジ（メタ）アクリレート、また、ビルフェノールの変性アクリレートとして、ビスフェノールAテトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFテトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールSテトラエチレンオキサイド付加体

ジ（メタ）アクリレート、水添加ビスフェノール A テトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）アクリレート、水添加ビスフェノール F テトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）アクリレート、水添加ビスフェノール A ジ（メタ）アクリレート、水添加ビスフェノール F ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール A テトラエチレンオキサイド付加体ジカプロラクトネートジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール F テトラエチレンオキサイド付加体ジカプロラクトネートジ（メタ）アクリレートが例示される。

[0056] 3官能変性アクリレートとしてグリセリンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールヘキサンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタンポリ(3~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、

リレート等が例示される。

[0057] 4官能以上の変性アクリレートとしてペンタエリスリトールポリ(2~20)アルキレン(C₂~C₂₀)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンポリ(2~20)アルキレン(C₂~C₂₀)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンポリ(2~20)アルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラカプロラクトネート、テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールエタンポリ(2~20)アルキレン(C₂~C₂₀)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールエタンポリ(2~20)アルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールブタンポリ(2~20)アルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールヘキサンポリ(2~20)アルキレン(C₂~C₂₀)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールヘキサンポリ(2~20)アルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールオクタン(2~20)アルキレン(C₂~C₂₀)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールオクタンポリ(4~200)アルキレンオキサイド(例

例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等) テトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ (5~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ヘキサ (メタ) アクリレート、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等) ヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサカプロラクトネートポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ヘキサ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ヘプタ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) オクタ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) ヘキサ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールポリアルキレンオキサイドヘプタ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールポリ (2~20) アルキレン (C2~C20) オキサイド付加体 (アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド) オクタ (メタ) アクリレート等が例示されるがこれに限るものではない。

[0058] さらに (メタ) アクリレート基を含有する化合物として、活性エネルギー線硬化型の (メタ) アクリル系オリゴマー、ウレタン (メタ) アクリレート

、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレートを適宜使用できる。

[0059] オリゴマーの1例としては、ポリオール、多塩基酸および（メタ）アクリル酸のエステル化物、さらにはエポキシアクリレート等が例示される。上記ポリオールとしてはエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等、多塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、（無水）琥珀酸、（無水）マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸等が使用される。ポリオール、多塩基酸および（メタ）アクリル酸のエステル反応は常法により行われる。

[0060] ウレタン（メタ）アクリレートとしては、一般的な芳香族系或いは脂肪族系のウレタン（メタ）アクリレートが上げられる。一例を挙げると、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート等の（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0061] エポキシ（メタ）アクリレートとしては一般的な芳香族系或いは脂肪族系のエポキシ（メタ）アクリレートが挙げられる。一例を挙げると、ビスフェノールAエポキシ、ビスフェノールFエポキシ、ノボラックエポキシ、リン酸系エポキシ等の（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0062] ポリエステル（メタ）アクリレートとしては一般的なポリエステル（メタ）アクリレートその他、脂肪酸変性タイプ、塩素化ポリエステル等が挙げられる。

[0063] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物におけるラジカル重合性二重結合を有するモノマーとして、2官能アクリレート、3官能アクリレート、4官能以上のアクリレート、3官能変性アクリレートが好ましい。

[0064] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物には、重合開始剤を含有してもよい。本発明においては、重合開始剤を限定なく用いることができる。特に光重合開始剤を含有することが好ましい。

本発明における活性エネルギー線硬化型組成物中の重合開始剤の配合量は、スチレンーアクリレート共重合体とラジカル重合性二重結合を有するモノ

マーの合計を100重量部として、0.1～15重量部の範囲であることが好ましく、0.5～10重量部の範囲であることがより好ましい。

[0065] 光重合開始剤の例としては、特に限定されないが、ベンジル、ベンゾフェノン、p-メチルベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アントラキノン、クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル類、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、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等のアシルフォスフィン類、フェニルジスルフィド2-ニトロフルオレン、ブチロイン、アニソインエチルエーテル、アゾビスイソブチロニトリル等を例示することができる。中でも、アセトフェノン類、アルキルフェノン類、アシルフォスフィンオキサイド類、オキシフェニル類、オキシムエステルベンゾイン類が好ましく、アセトフェノン類、

アルキルフェノン類がより好ましい。これらの光重合開始剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。さらに光重合開始剤と、増感剤を併用することも可能である。

[0066] 増感剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、2, 3, 4-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-(1, 3-アクリロイル-1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキソトリデシル)ベンゾフェノン、メチル- α -ベンゾイルベンゾエート、[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]フェニルメタノン、(4-ベンゾイルベンジル)塩化トリメチルアンモニウム、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-スチリルプロパン-1-オン重合物、ジエトキシアセトフェノン、ジブトキシアセトフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインノルマルブチルエーテル等が挙げられる。これらは単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

[0067] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を硬化させるために用いる活性エネルギー線としては、紫外線その他、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線等の、組成物中の重合性成分（例えば、ラジカル重合性二重結合を有するモノマーの重合反応を進める上で必要なエネルギーを付与できるものであればよく、特に限定されない。特に高エネルギーな光源を使用する場合には、重合開始剤を使用しなくても重合反応を進めることができる。又、紫外線照射の場合、環境保護の観点から水銀フリー化が強く望まれており、GaN系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用である。さらに、紫外線発光ダイオード（UV-LED）及び紫外線レーザダイオード（UV-LD）は小型、高寿命、高効率、低コストであり、紫外線光源として好ましい。

- [0068] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物には、種々の添加剤、例示すれば、安定剤（例えば、ハイドロキノン、メトキノン、メチルハイドロキノン等の重合禁止剤）、顔料としては、無機顔料および有機顔料を示すことができる。無機顔料としては黄鉛、亜鉛黄、紺青、硫酸バリウム、カドミウムレッド、酸化チタン、亜鉛華、弁柄、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、群青、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム粉、ベンガラ等が、有機顔料としては、 β -ナフトール系、 β -オキシナフトエ酸系、 β -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系、ピラゾロン系等の溶性アゾ顔料、 β -ナフトール系、 β -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系モノアゾ、アセト酢酸アニリド系ジスアゾ、ピラゾロン系等の不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニンブルー、ハロゲン化（塩素または臭素化）銅フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニンブルー、金属フリーフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、キナクリドン系、ジオキサジン系、スレン系（ピラントロン、アントアントロン、インダントロン、アントラピリミジン、フラバントロン、チオインジゴ系、アントラキノ系、ペリノン系、ペリレン系等）、イソインドリノン系、金属錯体系、キノフタロン系等の多環式顔料および複素環式顔料等の公知公用の各種顔料、充填剤、粘度調整剤等の各種添加剤を目的に応じて含有することができる。
- [0069] さらに、耐摩擦性、ブロッキング防止性、スベリ性、スリキズ防止性を付与する添加剤としては、カルナバワックス、木ろう、ラノリン、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の天然ワックス、フィッシュアトロプスワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリテトラフルオロエチレンワックス、ポリアミドワックス、およびシリコン化合物等の合成ワックス等を例示することができる。
- [0070] その他、要求性能に応じて、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、抗菌剤等の添加剤を添加することができる。
- [0071] 次に、本発明における活性エネルギー線硬化型組成物の使用形態について説明する。

- [0072] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物において、着色剤である顔料を含有させず、透明な構成にすれば、オーバープリントワニスになり、上記に示す顔料を含有させた場合にはカラー印刷用インキとなる。
- [0073] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物には、さらに必要に応じてスチレン-アクリレート共重合体以外のバインダー樹脂を用いることができる。
- [0074] スチレン-アクリレート共重合体以外のバインダー樹脂としては、ジアリルフタレート樹脂、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、石油（系）樹脂、セルロース誘導体（例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース）、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体のような合成ゴム等が挙げられる。これらの樹脂は、その中の１種または２種以上を用いることができる。
- [0075] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の製造方法は、従来の活性エネルギー線硬化型組成物と同様の方法によって行えばよく、例えば、常温から１００℃の間で、本発明のスチレン-アクリレート共重合体、必要に応じて、ラジカル重合性二重結合を有するモノマー、重合開始剤および増感剤、その他添加剤等の組成物成分を、ニーダー、三本ロール、アトライター、サンドミル、ゲートミキサー等の練肉、混合、調整機を用いて製造される。
- [0076] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を用いた印刷方法としては、平版印刷（湿し水を使用する通常の平版印刷および湿し水を使用しない水無し平版印刷）、凸版印刷、凹版印刷、孔版印刷等が挙げられ、好ましくは平版印刷である。
- [0077] 印刷物の基材としては、特に制限はなく、紙、プラスチック、シール、ラベル、金属等あらゆる材料への印刷が挙げられ、好ましくは紙への印刷である。

実施例

- [0078] 以下に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施例は

本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、本発明において、「部」は、「重量部」を表し、「%」は「重量%」を表す。

[0079] スチレンーアクリレート共重合体の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) の測定方法

スチレンーアクリレート共重合体の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は GPC を用いて測定した。 M_w 、 M_n は標準ポリスチレン換算の重量平均分子量、数平均分子量の値である。

カラム：Shodex LF-804 × 2 本を直列に接続

流速：1.0 mL/min

温度：40℃

検出器：RID-20A

試料：試料 20 mg をテトラヒドロフラン 10 mL に溶解させ測定用のサンプルとした。

[0080] ヨウ素価測定

製造に用いたスチレンーアクリレート共重合体のヨウ素価は、JIS K 6235 に定める方法に従って測定した。

[0081] (合成例 1) スチレンーアクリレート共重合体 (共重合体 1)

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた 4 つ口フラスコ内にメシチレン 130 g を添加し、攪拌しながら 160℃ まで加熱した。スチレン 16 g、ベンジルアクリレート 12 g、2-エチルヘキシルアクリレート 14 g、トリメチロールプロパントリアクリレート 22 g、パーブチル Z (tert-ブチルパーオキシベンゾエート) 5 g の混合物を、反応容器中に 6 時間かけて滴下した。その後、30 分間スチレンーアクリレート共重合体の重合反応を行った後、室温まで冷却した。得られた重合液を 10 倍量のヘキサンで処理することにより未反応モノマーを除去し、80℃ で減圧乾燥させ共重合体 1 を得た。(収率：60%、重量平均分子量：27,000、数平均分子量：5,500、分子量分布：4.9、ヨウ素価：10)

[0082] (合成例 2) スチレンーアクリレート共重合体 (共重合体 2)

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた4つ口フラスコ内にメシチレン130gを添加し、攪拌しながら160℃まで加熱した。スチレン16g、ベンジルアクリレート13g、2-エチルヘキシルアクリレート15g、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート18g、パーブチルZ(tert-ブチルパーオキシベンゾエート)5gの混合物を、反応容器中に6時間かけて滴下した。その後、30分間スチレン-アクリレート共重合体の重合反応を行った後、室温まで冷却した。得られた重合液を10倍量のヘキサンで処理することにより未反応モノマーを除去し、80℃で減圧乾燥させ共重合体2を得た。(収率:60%、重量平均分子量:29,000、数平均分子量:11,000、分子量分布:2.6、ヨウ素価:5)

[0083] (実施例)

下記表に記載の各組成の活性エネルギー線硬化型組成物を調製し、各特性を評価した。

[0084] (実施例1、比較例1)

1) 活性エネルギー線硬化型組成物の溶解性の評価

合成例1、合成例2で得られた共重合体1、2、ラジカル重合性二重結合を有するモノマー、及び重合禁止剤を表1に記載した各組成量を添加し、90℃で2時間加熱混合して活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。各組成物を室温(25℃)に冷却後、一晩経過したものの外観が透明であるかで溶解性を確認した。冷却後も外観が透明であったもの:○、白濁したもの:×とした。実施例1の結果を表1に示す。比較例1の結果を表2に示す。

[0085]

【表 1】

組成	実施例 1				
共重合体 1	30	30	30	30	30
DTMPTA※1	70				
3PO-TMPTA※2		70			
TPGDA※3			70		
TMPTA※4				70	
3EO-TMPTA※5					70
メチルヒドロキノン※6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
溶解性	○	○	○	○	○

表 1 に示した共重合体 1 以外の成分は下記のとおりである。

また、表 1 に示す組成量は重量部での表記である。

※1：DTMPTA：MIWON製 MIRAMER M410 ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート

※2：3PO-TMPTA：サートマー株式会社製 SR492TFN プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート

※3：TPGDA：サートマー株式会社製 SR306H トリプロピレングリコールジアクリレート

※4：TMPTA：MIWON製 MIRAMER M300 トリメチロールプロパントリアクリレート

※5：3EO-TMPTA：MIWON製 MIRAMER M3130 エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート

※6：メチルヒドロキノン：和光純薬株式会社製

[0086]

【表 2】

組成	比較例 1				
共重合体 2	30	30	30	30	30
DTMPTA※1	70				
3PO-TMPTA※2		70			
TPGDA※3			70		
TMPTA※4				70	
3EO-TMPTA※5					70
メチルヒドロキノン※6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
溶解性	○	○	○	○	○

表 2 に示した共重合体 2 以外の成分は表 1 と同じである。また、表 2 に示す組成量は重量部での表記である。

[0087] 表 1 ～ 2 の結果より、本発明のスチレンーアクリレート共重合体は、各種アクリレート基を有する化合物に好適に溶解することが示された。

[0088] (実施例 2、比較例 2)

1) 乾燥性試験

表 3 に記載した各成分より調製した活性エネルギー線硬化型組成物を、片アート紙（王子製紙株式会社製 アート紙）に RI テスターを用いてコートし、出力 80W/cm のメタルハイドランプ（ランプ距離 11cm、コンベアスピード 100m/min）で硬化させた。なお、UV 硬化装置はアイグラフィックス株式会社製コンベア型紫外線硬化装置を用いた。塗膜を指で触り、面に指紋が付かない状態（タックフリー）になるまで複数回通過させた。UV 照射を 5 回行った時点で塗膜を指で触り、表面に指紋が付かない：○、表面に指紋が付く：×として評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0089] 2) スクラッチ性

表 3 に記載した各成分より調製した活性エネルギー線硬化型組成物を、乾燥性試験と同様の方法で片アート紙にコートし、硬化させた。得られた塗膜

の表面を爪で擦り、表面状態を確認した。塗膜に変化無しまたは抵抗しながら削れる：○、容易に削れる：×として評価した。評価結果を表3に示す。

[0090] 3) 密着性試験

表3に記載した各成分より調製した活性エネルギー線硬化型組成物を、乾燥性試験と同様の方法で片アート紙にコートし、硬化させた。得られた塗膜に、ニチバン製18mm幅のセロハンテープ（品番：LP-18）を貼り付け、引き離した際に、アート紙上に塗膜が剥がれず残っている：○、塗膜が剥がれる：×として評価した。評価結果を表3に示す。

[0091]

【表3】

ワニス配合		実施例2	比較例2
ポリマー	共重合体1	30	
	共重合体2		30
アクリレート	DTMPTA※1	70	70
光重合開始剤	Omni rad 907※2	3	3
乾燥性		○	×
スクラッチ性		○	○
密着性		○	○

表3に示した共重合体1及び2以外の成分は下記のとおりである。

表3に示す組成量は重量部での表記である。

※1：DTMPTA：MIWON製 MIRAMER M410 ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート

※2：Omni rad 907：IGM Resins B. V. 製 2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン

[0092] 表3に示すように、本発明のスチレン-アクリレート共重合体を含む活性エネルギー線硬化型組成物は、優れた乾燥性とスクラッチ性と密着性を有することが示された。

[0093] (実施例3)

活性エネルギー線硬化型組成物をインキとした際の物性の評価

合成例 1 で製造した共重合体 1 を 30 重量部、DTMPTA を 70 重量部、メチルヒドロキノン 0.1 重量部を混合し、活性エネルギー線硬化型組成物を作製した。さらに、表 4 に示す各成分の配合量でインキを調製した。得られたインキについて、下記に記載する評価方法により各種物性を取得した。

[0094] 1) 乾燥性試験

調製したインキを片アート紙（王子製紙株式会社製 アート紙）に RI テスターを用いてコートし、出力 80W/cm のメタルハライドランプ（ランプ距離 11 cm、コンベアスピード 100m/min）で硬化させた。なお、UV 硬化装置はアイグラフィックス株式会社製コンベア型紫外線硬化装置を用いた。塗膜を指で触り、面に指紋が付かない状態（タックフリー）になるまで複数回通過させた。UV 照射を 5 回行った時点で塗膜を指で触り、表面に指紋が付かない：○、表面に指紋が付く：×として評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0095] 2) スクラッチ性

調製したインキを乾燥性試験と同様の方法で片アート紙にコートし、硬化させた。得られた塗膜の表面を爪で擦り、表面状態を確認した。塗膜に変化無しまたは抵抗しながら削れる：○、容易に削れる：×として評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0096] 3) 密着性試験

調製したインキを乾燥性試験と同様の方法で片アート紙にコートし、硬化させた。得られた塗膜に、ニチバン製 18mm 幅のセロハンテープ（品番：LP-18）を貼り付け、引き離した際に、アート紙上に塗膜が剥がれず残っている：○、塗膜が剥がれる：×として評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0097] 4) 静置流動性

60 度に傾けた傾斜版の上にインキを垂らし、10 分後に流れた距離を確認

した。結果を表4に示す。

[0098] 【表4】

インキ組成		実施例 3	
顔料	銅フタロシアニンブルー※1	2 0	
ワニス	活性エネルギー線硬化型組成物	5 0	
アクリレート	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート※2	1 2	
	3 モルエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート※3	6	
ワックス	ポリエチレンワックス※4	2	
光重合開始剤	Omni rad 3 6 9※5	1 0	
インキ物性	乾燥性		○
	スクラッチ性		○
	密着性		○
	流動性 (流れた距離mm)	1 0 分後	3 8

※1：トーヨーカラー株式会社製 リオノールブルーFG-7330

※2：東亜合成株式会社製 アロニックス M-404

※3：MIWON製 MIRAMER M3130

※4：Shamrock製 S-394-N1

※5：IGM Resins B.V. 製 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1

[0099] 表4に示すように、本発明のスチレン-アクリレート共重合体を含有する活性エネルギー線硬化型組成物をインキとして用いた場合、インキに求められる各種物性について、優れた物性を有することが示された。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明のスチレン-アクリレート共重合体を含有する活性エネルギー線硬化型組成物は、紙等の基材に対して、優れた密着性を有し、インキとして用

いた際も、硬化性、密着性、耐スクラッチ性等の各物性において優れるため、各種印刷インキ、塗料、コーティング剤、フォトレジスト等に対して有用である。

請求の範囲

- [請求項1] スチレンーアクリレート共重合体であって、
スチレン系化合物に由来する構成単位（A）の比率が10～90モル％であり、
アクリレート化合物に由来する構成単位（B）の比率が10～90モル％であり、
アクリレート化合物に由来する構成単位（B）が、分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物に由来する構成単位（b-1）を含むことを特徴とするものである。
- [請求項2] 分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物が、3つのアクリロイル基を有するアクリレート化合物、または4つのアクリロイル基を有するアクリレート化合物である請求項1に記載のスチレンーアクリレート共重合体。
- [請求項3] 分子中に少なくとも3つ以上のアクリロイル基を有する化合物が、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールオクタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートから選択される1種である請求項1または2に記載のスチレンーアクリレート共重合体。
- [請求項4] アクリレート化合物に由来する構成単位（B）が、さらに、芳香族ア

クリレート化合物に由来する構成単位（b-2）と脂肪族アクリレート化合物に由来する構成単位（b-3）を含むものである請求項1から3のいずれかに記載のスチレン-アクリレート共重合体。

[請求項5] スチレン-アクリレート共重合体の分子量分布（重量平均分子量（ M_w ）/数平均分子量（ M_n ））が1～50の範囲である請求項1から4のいずれかに記載のスチレン-アクリレート共重合体。

[請求項6] スチレン-アクリレート共重合体のヨウ素価が、1～100である請求項1から5のいずれかに記載のスチレン-アクリレート共重合体。

[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載のスチレン-アクリレート共重合体を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項8] さらに、ラジカル重合性二重結合を有するモノマーを含むことを特徴とする請求項7に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項9] 請求項7または8に記載の組成物を含むことを特徴とするインキ。

[請求項10] 請求項7または8に記載の組成物を含むことを特徴とする塗料。

[請求項11] オーバープリントワニスである請求項11に記載の塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/046190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08F220/20 (2006.01) i, C08F2/44 (2006.01) i, C08F212/08 (2006.01) i, C08F257/02 (2006.01) i, C08F265/06 (2006.01) i, C08F299/00 (2006.01) i, C09D11/106 (2014.01) i, C09D125/08 (2006.01) i, C09D133/06 (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)

Int. Cl. C08F220/20, C08F2/44, C08F212/08, C08F257/02, C08F265/06, C08F299/00, C09D11/106, C09D125/08, C09D133/06

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-274266 A (EASTMAN CHEMICAL CO.) 12 October 2006, claims 1-10, paragraphs [0052], [0065]-[0082], examples 1-4 & US 5663266 A, claim 15	1-3, 5, 7-11 4, 6
X A	JP 05-307102 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 19 November 1993, claim 1, paragraphs [0013], [0014], [0020], [0021], [0027]-[0043], examples 3, 7, comparative examples 3, 4 (Family: none)	1-5 6-11
X A	JP 2007-199207 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 09 August 2007, claims 1-3, paragraphs [0013]-[0017], [0020], [0042]-[0057], synthesis examples 1-8 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-11



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
26.02.2019

Date of mailing of the international search report
05.03.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/046190

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 04-252214 A (KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD.) 08 September 1992, claims 1-6, paragraphs [0001], [0027]-[0034], [0042], [0065], [0067]-[0088], examples 13, 14, 17 & US 5274063 A, claim 1 & EP 492509 A1	1-3, 5-8 4, 9-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F220/20(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F212/08(2006.01)i, C08F257/02(2006.01)i,
C08F265/06(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C09D11/106(2014.01)i, C09D125/08(2006.01)i,
C09D133/06(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. C08F220/20, C08F2/44, C08F212/08, C08F257/02, C08F265/06, C08F299/00, C09D11/106, C09D125/08,
C09D133/06

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

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 A	JP 2006-274266 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 2006.10.12 請求項 1-10、[0052]、[0065]-[0082]実施例 1-4 & US 5663266 A、請求項 15	1-3, 5, 7-11 4, 6
X A	JP 05-307102 A (呉羽化学工業株式会社) 1993.11.19 請求項 1、[0013]-[0014]、[0020]-[0021]、[0027]-[0043]実施例 3、 7、比較例 3、4 (ファミリーなし)	1-5 6-11

☑ 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

26.02.2019

国際調査報告の発送日

05.03.2019

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)

中村 英司

4 J

4772

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 A	JP 2007-199207 A (三菱レイヨン株式会社) 2007. 08. 09 請求項 1-3、[0013]-[0017]、[0020]、[0042]-[0057]合成例 1-8 (ファミリーなし)	1-3, 5 4, 6-11
X A	JP 04-252214 A (松本 昭) 1992. 09. 08 請求項 1-6、[0001]、[0027]-[0034]、[0042]、[0065]、[0067]-[0088] 実施例 13、14、17 & US 5274063 A、請求項 1 & EP 492509 A1	1-3, 5-8 4, 9-11