

(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
2015年6月11日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/083360 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/34 (2006.01) *C09D 133/14* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C09D 133/26* (2006.01)
C08F 220/60 (2006.01) *C09J 133/14* (2006.01)
C08F 265/00 (2006.01) *C09J 133/26* (2006.01)
C09D 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/005985
- (22) 国際出願日: 2014年12月1日(01.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-250326 2013年12月3日(03.12.2013) JP
- (71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 新谷 武士(NITANI, Takeshi); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP). 立石 祐一(TATEISHI, Yuichi); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP). 新井 重文(ARAI, Shigebumi); 〒

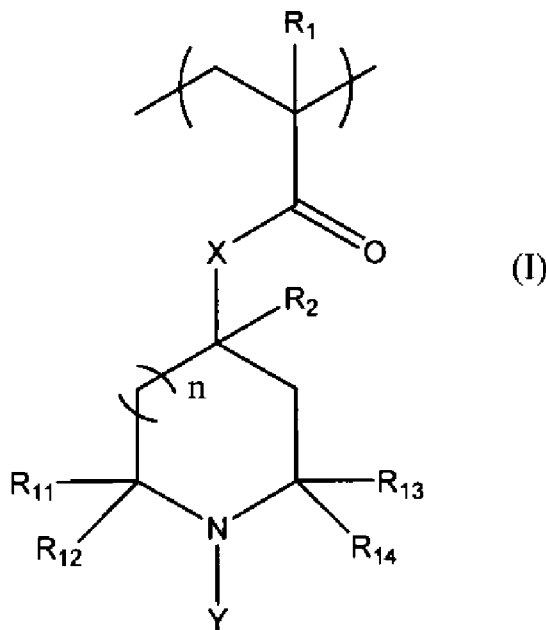
2500280 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 廣田 雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目2番19号アドレシビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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.
- (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), ユーロパ (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),

[続葉有]

(54) Title: NOVEL COPOLYMER WITH CYCLIC HALAMINE STRUCTURE

(54) 発明の名称: 環状ハラミン構造を有する新規共重合体



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a copolymer which can impart a regenerable antibacterial effect and which, when creating coating films, makes it possible to obtain coating films with high transparency; and a further purpose of the present invention is to provide a resin composition containing said copolymer. This copolymer contains the repeating unit represented in formula (I), and a repeating unit having a crosslinkable functional group. (In the formula, R₁ represents a hydrogen atom or a methyl group; R₂ represents a hydrogen atom or a saturated or unsaturated alkyl group with 1-18 carbon atoms; R₁₁-R₁₄ independently represent a hydrogen atom or an alkyl group, wherein at least two of R₁₁-R₁₄ represent an alkyl group and R₁₁ and R₁₂, or R₁₃ and R₁₄ may optionally bind together and form a ring; X represents -O- or -NR₂₀-; R₂₀ represents a hydrogen atom or an alkyl group; Y represents a halogen atom; and n represents 0 or 1.)

(57) 要約: 本発明は、塗膜を作成した際に高い透明性の塗膜を得ることができ、再生可能な抗菌効果を付与できる共重合体、それを含む樹脂組成物を提供することを課題とする。本発明の共重合体は、下記式(I)で表される繰り返し単位と、架橋性官能基を有する繰り返し単位を含む共重合体である。(式中、R₁は、水素原子又はメチル基を表し、R₂は、水素原子、又は炭素数1~18の飽和又は不飽和アルキル基を表

し、R₁₁~R₁₄はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、但し、R₁₁~R₁₄のうち少なくとも2つがアルキル基を表し、R₁₁とR₁₂、又はR₁₃とR₁₄は、結合して環を形成してもよく、Xは、-O-又は-NR₂₀-を表し、R₂₀は水素原子又はアルキル基を表し、Yは、ハロゲン原子を表し、nは、0又は1を表す。)

WO 2015/083360 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：環状ハラミン構造を有する新規共重合体

技術分野

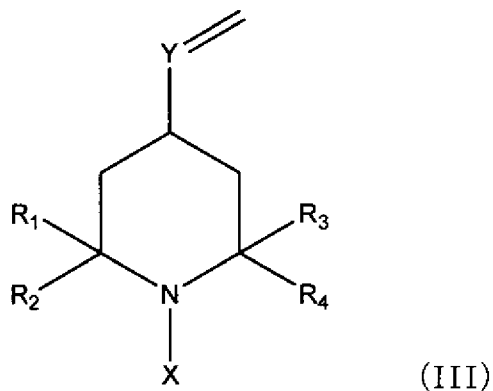
[0001] 本発明は、環状ハラミン構造を含む繰り返し単位を有する共重合体に関し、さらにそれを含む樹脂組成物、及びその用途に関する。

本願は、2013年12月3日に出願された日本国特許出願第2013-250326号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 環状ハラミン構造を含む繰り返し単位を有する重合体には、再生可能な抗菌効果があることが知られており、例えば、下記式（ⅠⅠⅠ）に示す化合物を重合して得られるポリマーを含む抗菌組成物が特許文献1に記載されている。

[0003] [化1]

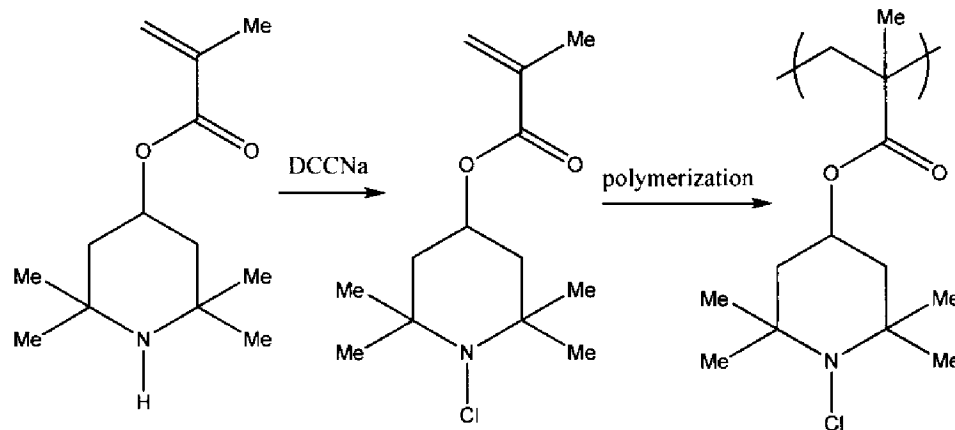


[0004] 式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及びYは、C1～C40のアルキル基、C1～C40のアルキレン基、C1～C40のアルケニル基、C1～C40のアルキニル基、C1～C40のアリル基、C1～C30のアルコキシ基、C1～C40のアルキルカルボニル基、C1～C40のアルキルカルボキシ基、C1～C40のアミド基、C1～C40のカルボキシ基、またはそれらの組合せを表し、Xは、Cl、Br、Hを表す。

さらに特許文献1には、上記式（ⅠⅠⅠ）に示す化合物からなるポリマー

が、乳化重合することにより得られること、及び当該ポリマーの水分散体を水性エマルジョン塗料に添加して使用できることも記載されている。

[0005] [化2]



先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開特許公報 WO2009/158285号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載されているポリ（N-クロロ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニルアクリレート）を含む硬化性組成物を用いて塗膜を作成すると、透明性が高い塗膜が得られない、という問題があった。

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、環状ハラミン構造を有する新規の共重合体であり、さらに、塗膜を作成した際に高い透明性の塗膜を得ることができる共重合体、を提供することを目的とする。また、該共重合体を含む硬化性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

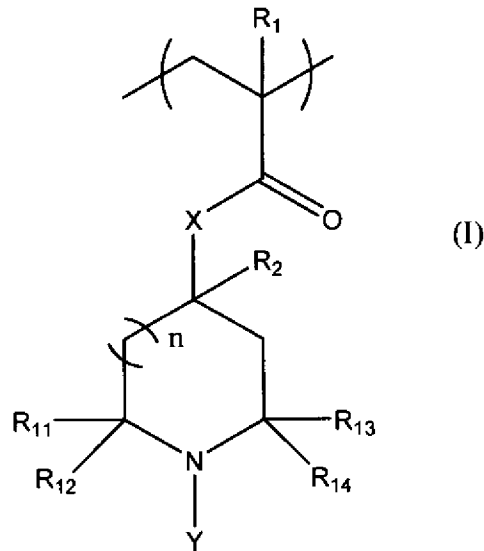
[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、分子内に特定の環状ハラミン構造を有する（メタ）アクリル酸誘導体から導かれる繰り返し単位と架橋性官能基を含む繰り返し単位を有する共重合体が、再生可能

な抗菌性付与効果に加え、塗膜を作成した際に高い透明性の塗膜を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち本発明は、

(1) 下記式 (I)

[化3]



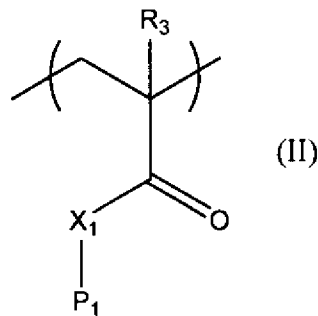
[0010] (式中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_2 は、水素原子、又は炭素数1～18の飽和又は不飽和アルキル基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、但し、 $R_{11} \sim R_{14}$ のうち少なくとも2つがアルキル基を表し、 R_{11} と R_{12} 又は R_{13} と R_{14} は、結合して環を形成してもよく、 X は、 $-O-$ 又は $-NR_{20}-$ を表し、 R_{20} は水素原子又はアルキル基を表し、 Y は、ハロゲン原子を表し、 n は、0又は1を表す。)で表される繰り返し単位と、架橋性官能基を有する繰り返し単位を含む共重合体、

[0011] (2) 上記式 (I) で表される繰り返し単位と、架橋性官能基を有する繰り返し単位の比率が、99 : 1～1 : 99のモル比で含まれる上記 (1) に記載の共重合体、

(3) 架橋性官能基を有する繰り返し単位が、下記式 (II)

[0012]

[化4]



[0013] (式中、 R_3 は、水素原子又はメチル基を表し、 X_1 は、酸素原子又は置換基を有していてもよい窒素原子を表し、 P_1 は、架橋性官能基を含む官能基を表す。)で表される繰り返し単位である上記(1)又は(2)に記載の共重合体、

(4) 架橋性官能基が、エポキシ基、オキセタニル基、ジオキサニル基、カルボキシル基、炭素-炭素二重結合性不飽和基、水酸基、活性水素を有するアミノ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、シアノ基、メルカプト基、アジド基、プロパギル基、ベンゾシクロブテニル基及び、架橋性シリル基から群から選ばれる基である上記(1)～(3)のいずれかに記載の共重合体、及び

(5) 重量平均分子量が1,000～50,000である上記(1)～(4)のいずれかに記載の共重合体に関する。

[0014] また、本発明は、

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の共重合体、硬化性化合物、及び重合開始剤を含む硬化性組成物、

(7) 上記(6)に記載の硬化性組成物を含むコーティング剤、塗料又は接着剤、

(8) 上記(6)に記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物、及び

(9) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の共重合体を樹脂と混合する、樹脂への抗菌活性付与方法に関する。

発明の効果

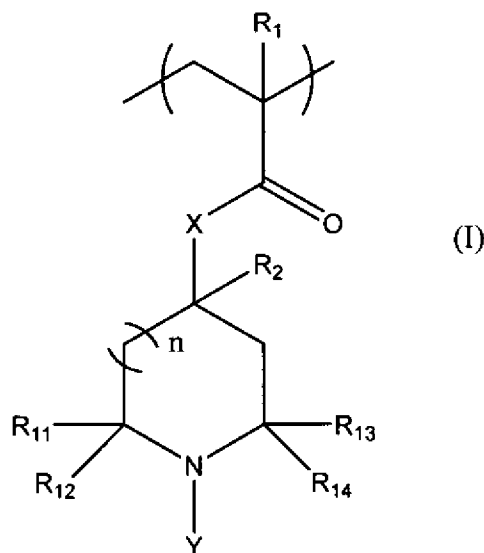
[0015] 本発明の共重合体は、分子内の特定の環状ハラミン構造を有する繰り返し単位に由来する機能によって再活性化可能な抗菌効果を樹脂に付与することができるほか、光（熱）硬化性樹脂の添加剤として使用した際に塗膜の透明性を担保することができるため、クリアー系の溶剤塗料又は粉体塗料への使用が可能となった。本発明の共重合体は、樹脂用添加剤、硬化性組成物、コーティング剤、樹脂成形体、光学用部材、光学用フィルム、接着剤、塗料、軍事用品、医療衛生用品、食品包装材など多種多様な用途に適する。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の共重合体は、分子内に下記式（I）で表される繰り返し単位と、架橋性官能基を有する繰り返し単位を含む。これらの繰り返し単位以外に、他の繰り返し単位を含有していてもよい。

（式（I）で表される繰り返し単位について）

[0017] [化5]



[0018] 式中、 R_1 は、水素原子、又はメチル基を表す。

R_2 は、水素原子、又は炭素数1～18の飽和又は不飽和アルキル基を表し、炭素数1～18の飽和又は不飽和アルキル基としては、炭素数1～18アルキル基、炭素数2～18アルケニル基、又は炭素数2～18のアルキニル

基を表す。

炭素数 1 ～ 18 の飽和又は不飽和アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*s*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、または *n*-オクタデシル基等の炭素数 1 ～ 18 アルキル基；ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、オレイル基、またはリノレイル基等の炭素数 2 ～ 18 アルケニル基；アセチレン基、プロパルギル基、1-プロピニル基、または 2-ブチニル基等の炭素数 2 ～ 18 アルキニル基を例示することができる。

$R_{11} \sim R_{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表し、具体的には、 R_2 の炭素数 1 ～ 18 アルキル基と同様の具体例を例示することができる。但し、 $R_{11} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 2 つがアルキル基を表す。具体的には、 $R_{11} \sim R_{14}$ がアルキル基の場合、 $R_{11} \sim R_{13}$ がアルキル基で R_{14} が水素原子の場合、 R_{11} と R_{12} がアルキル基で R_{13} と R_{14} が水素原子の場合、または R_{11} と R_{13} がアルキル基で R_{12} と R_{14} が水素原子の場合等を例示することができる。これらのうち、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であるのが好ましく、メチル基又はエチル基であるのがより好ましく、 $R_{11} \sim R_{14}$ がすべてメチル基であるのがさらに好ましい。

また、 R_{11} と R_{12} 、もしくは R_{13} と R_{14} は、結合して環を形成してもよく、具体的には、 $-(CH_2)_m-$ (m は、2 以上の整数を表す、)、 $-CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 等の炭素数 2 ～ 10 の炭化水素鎖； $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ 、又は $-CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_2-$ 等の酸素原子、硫黄原子、カルボニル基等を有する炭素数 2 ～ 10 の炭化水素鎖等を例示することができる。

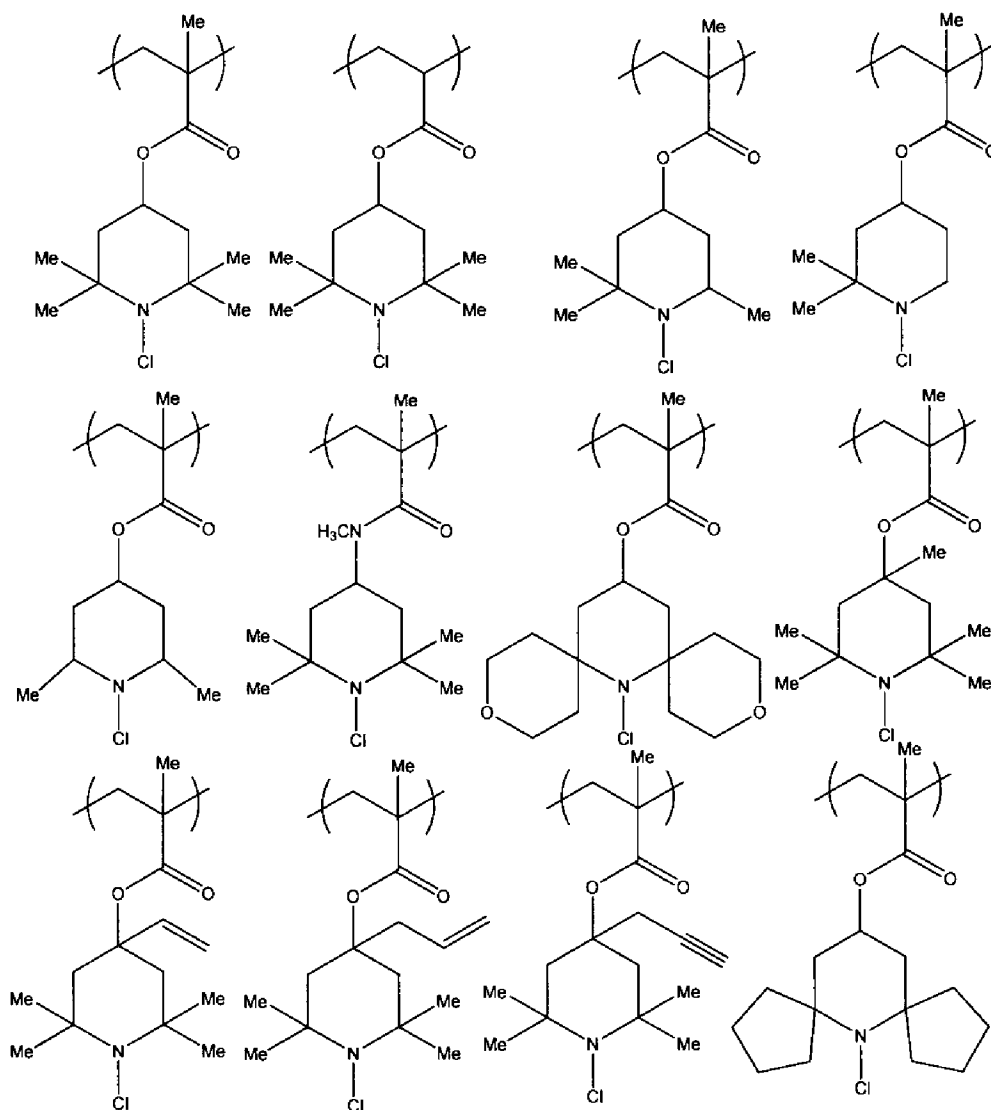
Xは、 $-O-$ 、 $-NR_{20}-$ 、を表し、式中、 R_{20} は、水素原子又はアルキル基を表す。ここで、アルキル基としては、具体的には、 R_2 の炭素数1～18アルキル基と同様の具体例を例示することができ、中でも $-O-$ が好ましい。

Yは、ハロゲン原子を表し、具体的には、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子を表す。

n は、0 又は 1 を表す。

式（１）で表される繰返し単位として、具体的には、以下の式で表される繰返し単位を例示することができる。

[0019] [化6]



[0020] (架橋性官能基を有する繰り返し単位について)

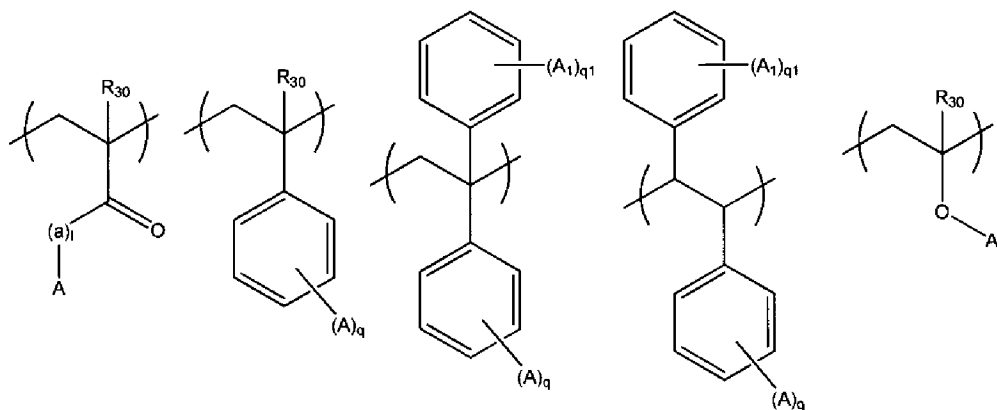
本発明の架橋性官能基を有する繰り返し単位は、式(1)で表される繰り返し単位と相俟って共重合体を形成することができる繰り返し単位であって、当該繰り返し単位中に、架橋性官能性部位を有するものであれば特に制限されない。

架橋性官能基は、架橋剤に含まれる複数の官能基と反応して結合し、又は、架橋性官能基同士で自己縮合して、鎖状の高分子鎖同士を結合して、2次元また3次元構造を形成することができる官能基であれば、特に制限されない。

具体的には、エポキシ基、オキセタニル基、ジオキサニル基、カルボキシ基、炭素-炭素二重結合性不飽和基、水酸基、活性水素を有するアミノ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、シアノ基、メルカプト基、アジド基、プロパギル基、ベンゾシクロブテニル基、架橋性シリル基等を例示することができる。

式(1)で表される繰り返し単位と相俟って共重合体を形成できる架橋性官能基を有する繰り返し単位として、式(1)で表される繰り返し単位に誘導される単量体である(メタ)アクリル酸誘導体と重合反応が可能な二重結合を有する単量体から誘導される繰り返し単位であれば、特に制限されず、具体的には、以下の式で表される繰り返し単位を例示することができる。

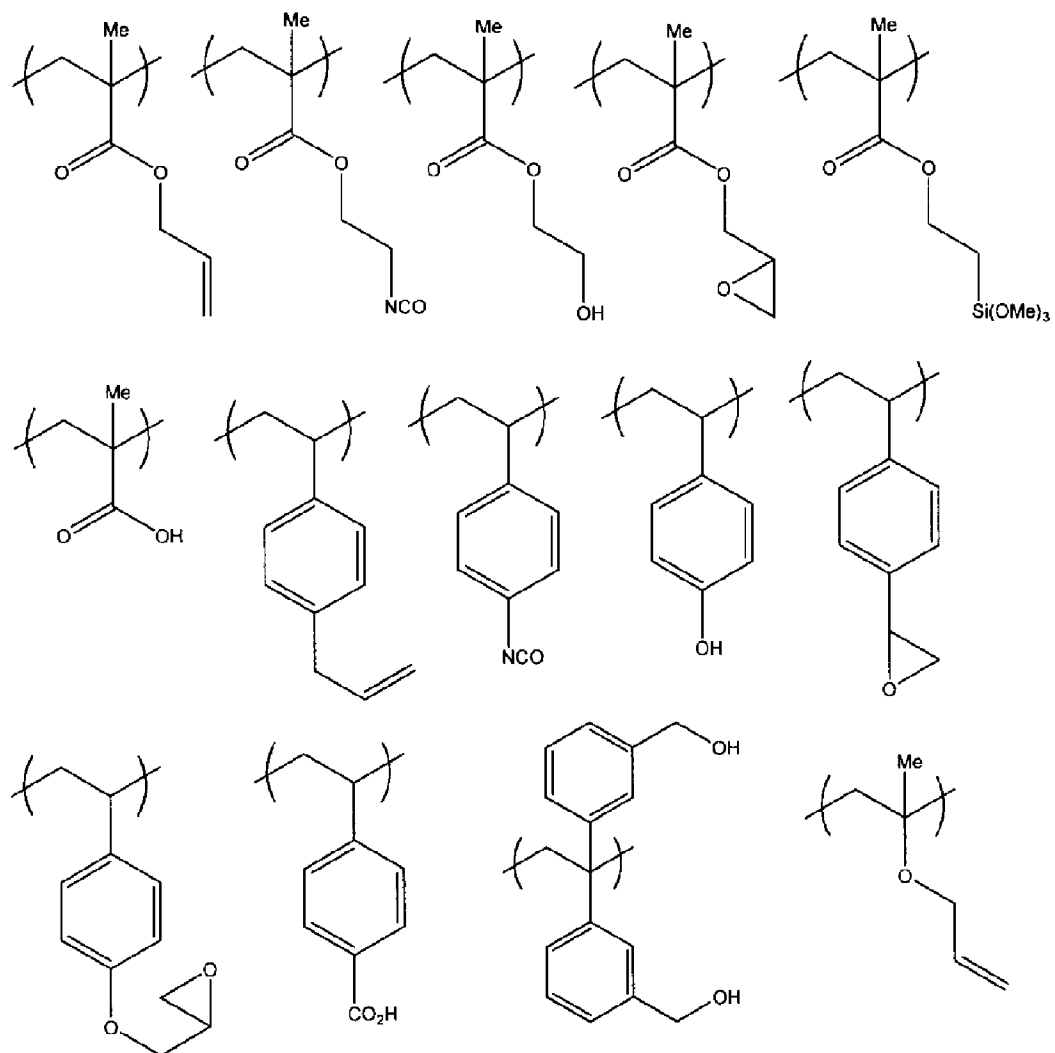
[0021] [化7]



[0022] 式中、 R_{30} は、水素原子またはメチル基を表し、 a は、2価の連結基を表し、 A 及び A_1 は、それぞれ独立に、架橋性官能基を含む部位を表し、 l は0または1を表し、 q および q_1 は、それぞれ独立に1～5のいずれかの整数を表す。中でも、(メタ)アクリル酸誘導体から誘導される繰り返し単位が好ましい。

架橋性官能基を有する繰り返し単位として、さらに具体的には、以下の式で表される繰り返し単位を例示することができる。

[0023] [化8]



[0024] (共重合体について)

本発明の重合体の分子量は特に制限されないが、ゲルパーミエーションク

ロマトグラフィー（標準物質スチレンで換算）（以下GPCと略す）を用いて測定した重量平均分子量（ M_w ）は、1,000～50,000の範囲であるのが好ましく、1,000～30,000、さらに2,000～10,000の範囲であるのが好ましい。また、GPCを用いて測定した重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、1.01～10.0の範囲が好ましく、1.01～5.00、1.01～3.00、1.01～2.00、さらに1.01～1.50の範囲が好ましい。

また、本発明の重合体の構造は、ランダム型、ブロック型、スター型、ハイパーブランチ型、グラフト型等のあらゆる構造をとることができる。具体的には、主鎖に式（1）で表される繰り返し単位と架橋性官能基を有する繰り返し単位が任意に結合しているランダム構造、主鎖に式（1）で表される繰り返し単位を有するブロックと架橋性官能基を有する繰り返し単位を有するブロックが結合しているブロック構造、主鎖に式（1）で表される繰り返し単位を含み、側鎖に架橋性官能基を有する繰り返し単位を含むようなグラフト型構造、コアに式（1）で表される繰り返し単位を含み、アームに架橋性官能基を有する繰り返し単位を含むスター型構造等を例示することができる。

[0025] 共重合体を構成する構成単位中、式（1）で表される繰り返し単位と架橋性官能基を有する繰り返し単位のマolar比（（式（1）で表される繰り返し単位）／（架橋性官能基を有する繰り返し単位））は、特に限定されないが、95／5～5／95の範囲が好ましく、90／10～20／80、80／20～30／70、さらに60／40～40／60の範囲が好ましい。

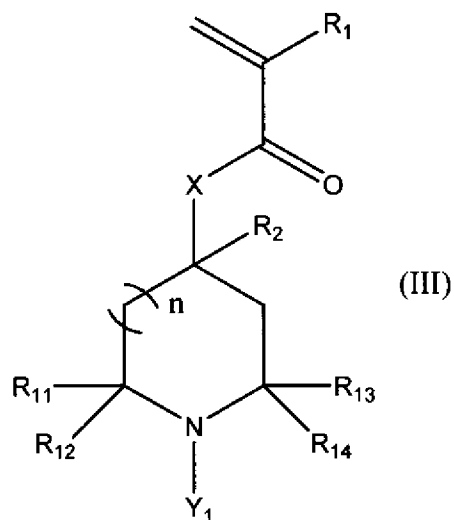
本発明の共重合体には、式（1）で表される繰り返し単位及び架橋性官能基を有する繰り返し単位のほか、他の繰り返し単位を含んでいてもよい。そのような繰り返し単位として、式（1）で表される繰り返し単位及び架橋性官能基を有する繰り返し単位と共重合体を形成できる繰り返し単位であれば特に制限されず、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、4-クロロスチレン、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（

メタ) アクリル酸ベンジル等に由来する繰り返し単位を例示することができる。

[0026] 本発明の共重合体の製造方法は、特に限定はなく、式(Ⅰ)で表される繰り返し単位と、分子内に架橋性官能基を有する繰り返し単位を導入しうる方法であれば特に制限されず、具体的には、それぞれの繰り返し単位に誘導可能なモノマーを重合して製造する方法、又は、高分子反応により所定の官能基を導入する方法等を例示することができる。

[0027] 式(Ⅰ)で表される繰り返し単位に誘導可能で、しかも重合が可能なモノマーとして、具体的には、下記式(Ⅲ)で表されるモノマーを例示することができる。

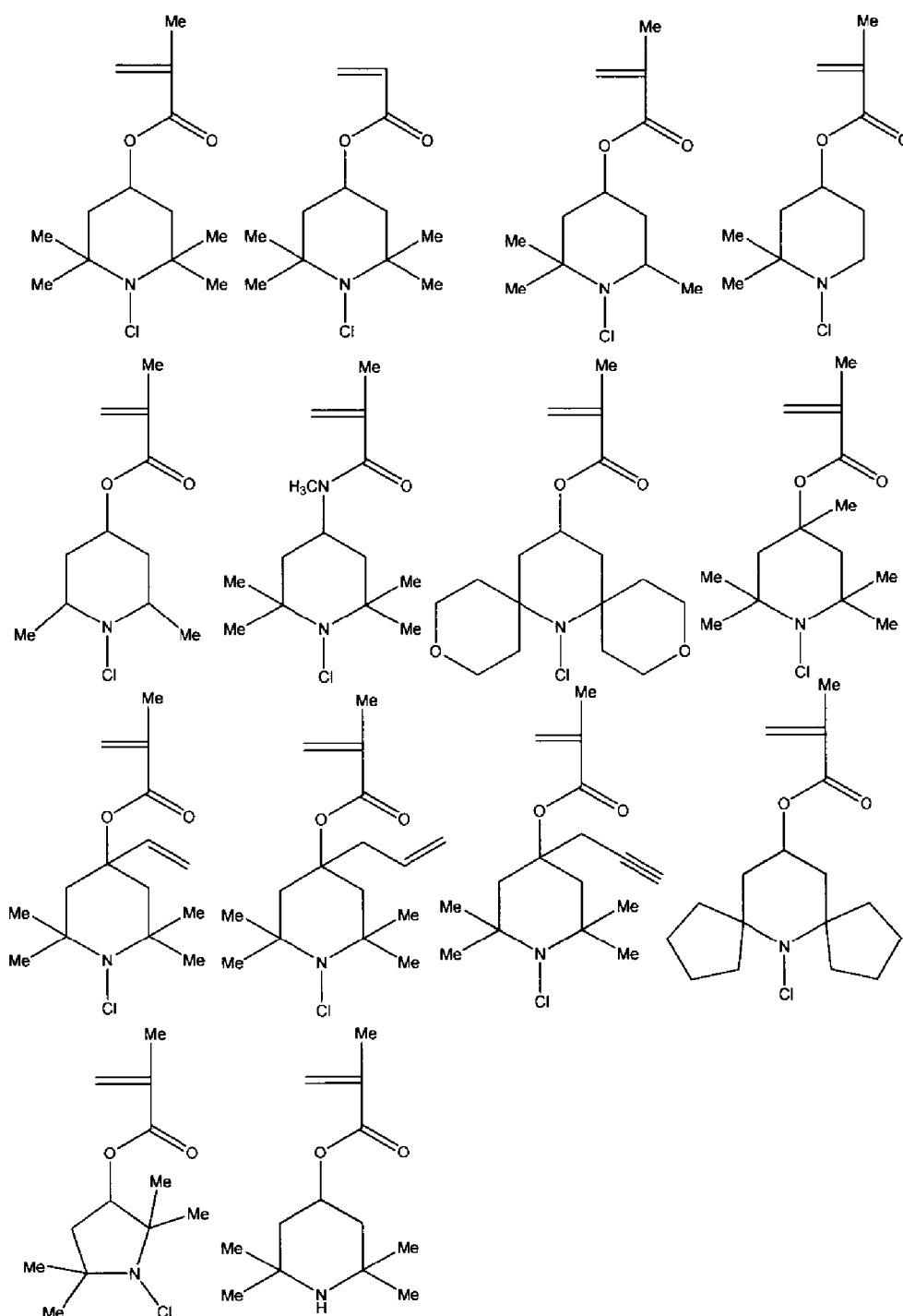
[0028] [化9]



[0029] 式中、 R_1 、 R_2 、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、及び n は、式(Ⅰ)と同様の意味を表し、 Y_1 は、水素原子、ハロゲン原子、または、保護基を表す。 Y_1 が、水素原子の場合、重合後にハロゲン化剤によりハロゲン原子を導入することにより、保護基の場合、重合後に、脱保護、ハロゲン化剤によるハロゲン化により、目的の繰り返し単位とすることができる。

式(Ⅲ)で表されるモノマーとして具体的には、以下に示す化合物を例示することができる。

[0030] [化10]



[0031] 中でも、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-N-クロロ-4-ピペリジルメタクリレートが好ましい。

- [0032] 架橋性官能基を有する繰り返し単位に誘導可能で、重合可能なモノマーとして、具体的には、エポキシ基、オキセタニル基、カルボキシル基、炭素－炭素二重結合性不飽和基、水酸基、活性水素を有するアミノ基、イソシアネート基及び架橋性シリル基等から選ばれる架橋性官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル誘導体、又は（メタ）アクリル酸アミド誘導体等を例示することができる。より具体的には以下のような重合性モノマーを例示でき、これらの単独、または2種以上を混合して用いることができる。
- [0033] エポキシ基を有する繰り返し単位を形成するために用いられる重合性モノマーとして、具体的には、（メタ）アクリル酸グリシジル、 α -n-プロピル（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸-3,4-エポキシブチル、又は（メタ）アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル等の脂環式エポキシ骨格を含有する化合物等を例示することができ、なかでも（メタ）アクリル酸グリシジルが好ましい。
- [0034] オキセタニル基を有する繰り返し単位を形成するために用いられる重合性モノマーとして、具体的には、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-3-エチルオキセタン、または3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-2-メチルオキセタン等を例示することができ、中でも3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタンが好ましい。
- [0035] カルボキシル基を有する繰り返し単位を形成するために用いられる重合性モノマーとして、具体的には、（メタ）アクリル酸を例示することができる。また、カルボキシル基が保護された官能基、具体的には、エステル基等で重合を行い、その後、脱保護することで、カルボキシル基とすることもできる。その場合の重合性モノマーとして具体的には、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸1-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロピラニル等を例示することができる。
- [0036] 炭素－炭素二重結合性不飽和基を有する繰り返し単位を形成するために用いられる重合性モノマーとしては、具体的には、（メタ）アクリル酸アリル

、または（メタ）アクリル酸ビニル等を例示することができ、なかでも（メタ）アクリル酸アリルが好ましい。

[0037] 水酸基を有する繰り返し単位を形成するために用いられる重合性モノマーとして、具体的には、例としては（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、またはヘキサ（メタ）アクリル酸ジペンタエリスリトール等を例示することができる。

[0038] 活性水素を有するアミノ基を有する繰り返し単位を形成するために用いられる重合性モノマーとして、具体的には、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、N-メチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド、またはN-メチロールアクリルアミド等を例示することができる。

[0039] イソシアネート基を有する繰り返し単位を形成するために用いられる重合性モノマーとして具体的には、（メタ）アクリル酸イソシアネートエチル、（メタ）アクリル酸m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとのハーフブロック体、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとのハーフブロック体、またはトリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート若しくは2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとのハーフブロック体等を例示することができる。

[0040] 架橋性シリル基を有する繰り返し単位を形成するために用いられる重合性モノマーとして、具体的には、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、または γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等を例示する

ことができる。

また、上記した架橋性官能基は、必要に応じて保護基で保護をしておき、必要に応じて保護基を脱離させて用いることもできる。

[0041] 上記したモノマーの重合方法は、特に制限されず、アニオン重合法、ラジカル重合法、グループトランスファー重合法、懸濁重合法等の重合方法を用いることができ、中でも、リビングアニオン重合法、連鎖移動剤を用いるリビングラジカル重合法等の制御重合を用いることが好ましい。さらに、共重合体の分子量および構造の制御ならびに架橋性官能基を有する単量体をそのまま共重合できる場合がある点からリビングアニオン重合法が好ましい。

[0042] リビングアニオン重合法において用いられる重合開始剤としては、具体的には、有機アルカリ金属、有機アルカリ土類金属、1, 1-ジフェニルエチレン又はスチルベンから誘導される炭素アニオン種等を例示することができ、さらに具体的には、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、 α -メチルスチレンナフタレンジアニオン、1, 1-ジフェニルヘキシルリチウム、1, 1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、1, 4-ジリチオ-2-ブテン、1, 6-ジリチオヘキサン、ポリスチリルリチウム、クミルカリウム、クミルセシウム等を例示することができる。これらの重合開始剤は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

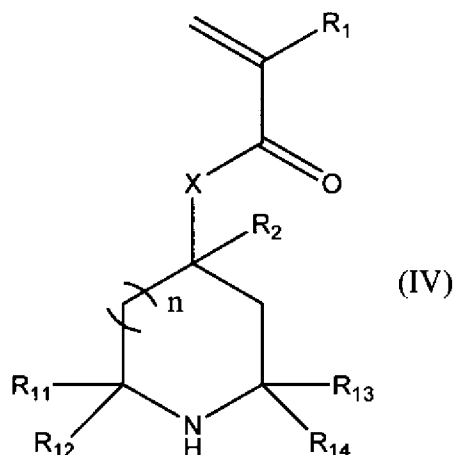
[0043] 重合温度は、通常-80℃～40℃で行うのが好ましく、-60℃～0℃で行うのがより好ましい。反応は、通常5分～1時間で完結する。

[0044] リビングアニオン重合に用いられる溶媒は、重合性モノマー、オリゴマー又はポリマーと相溶性のある溶媒であれば特に制限されず、具体的には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、トリオキサンなどのエーテル系化合物、ヘキサンやトルエンなどの脂肪族、芳香族又は脂環式炭化水素化合物などの非極性溶媒又は低極性溶媒を例示することができ、これらの溶媒は、1種単独で、又は2種以上の混合溶媒として用いるこ

とができる。

[0045] 本発明の重合体中の環状ハラミン構造を高分子中に導入する方法として、下記式（Ⅳ）で表される環状アミン構造を有するモノマーを用いて重合させた後にN－H結合をハロゲン化する方法をさらに例示することができる。

[0046] [化11]



[0047] 式中、 R_1 、 R_2 、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 X 、及び n は、式（ⅠⅠⅠ）と同様の意味を表す。

環状アミン部位をN－ハロゲン化環状アミンへ変換する方法としては、特に制限されないが、具体的には、環状アミン部位を有する共重合体を、ハロゲン化剤で処理する方法等を例示することができる。ハロゲン化剤として、具体的には、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン、ジハロイソシアヌル酸ナトリウム、次亜ハロゲン酸ナトリウム、N－ハロスクシンイミド、1, 3－ジハロヒダントイン及び次亜ハロゲン酸カルシウム等を例示することができる。ここでハロは塩素、臭素、フッ素又はヨウ素を表す。

また、ハラミン構造は還元されてN－H構造になる場合があるが、上記のハロゲン化剤で処理することによりハラミン構造を再生することができる。

架橋性官能基の導入方法として、重合後に官能基変換により架橋性官能基を導入する方法を例示することができる。具体的には、二重結合部位を酸化することにより、エポキシ基、または水酸基を導入する方法、二重結合にヒ

ドロキシシランを付加させることにより、架橋性シリル基を導入する方法等を例示することができる。

[0048] (硬化性組成物及び硬化物)

本発明の硬化性組成物には、上記共重合体の他、硬化性化合物や重合開始剤が含まれる。硬化反応は、加熱又は光照射によって行うことができる。

[0049] 加熱する方法としては、特に限定されず、ヒーター等の従来公知の加熱方法を用いることができる。

光照射に用いる光として、具体的には、紫外線、可視光、X線、電子線等を例示することができるが、紫外線を好ましく例示することができる。紫外線はエネルギーが高いため、紫外線を硬化性組成物に照射することにより硬化反応を促進することができ、硬化性組成物の硬化速度を速めることが出来ると共に、硬化物における未反応の硬化性組成物の量を低減することが出来る。

[0050] 可視光の光源として、具体的には、白熱球、蛍光灯等を例示することができる。また、紫外線の光源として、具体的には、有電極方式のメタルハライドランプ、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等や、無電極方式のエキシマランプ、メタルハライドランプ等を例示することができる。紫外線を使用する場合、その波長範囲は特に限定されないが、好ましくは150nm～400nm、さらに好ましくは200nm～380nmである。紫外線を照射する雰囲気としては、窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気あるいは酸素濃度を低下させた雰囲気が好ましいが、通常の空気雰囲気でも可能であり、照射雰囲気温度は、通常10～200℃とすることができる。

硬化状態は、フーリエ変換赤外分光分析装置や光化学反応熱量計等を用いて測定することが出来るので、硬化物が完全に硬化するための硬化条件（光の照射時間、光強度等、加熱温度、加熱時間等）を適宜選定することが出来る。

[0051] 硬化性化合物は、重合開始剤の存在下で熱や光の照射により重合反応を起

こす官能基を有する化合物あるいは樹脂のことであり、（メタ）アクリレート系化合物、エポキシ樹脂、アクリレート系化合物を除くビニル化合物などがある。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] （メタ）アクリレート系化合物としては、ポリウレタン（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、ポリアミド（メタ）アクリレート、ポリブタジエン（メタ）アクリレート、ポリスチリル（メタ）アクリレート、ポリカーボネートジアクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（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、ペンタエリスリトールトリ（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、ジトリメチロールプロパンテトラ（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、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、エチレングルコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングルコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングルコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングルコールジ（メタ）アクリレート、ビス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、及び多価アルコール類へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のポリ（メタ）アクリレート類、分子内に2以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴエステル（メタ）アクリレート類、オリゴエーテル（メタ）アクリレート類、オリゴウレタン（メタ）アクリレート類、及びオリゴエポキシ（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシロキ

サンポリマー等を挙げることができる。

[0053] エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ナフタレンジオール、水添ビスフェノールA等とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール化合物とアルデヒド化合物とを縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0054] アクリレート系化合物を除くビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物などが挙げられる。

[0055] 重合開始剤であるラジカル重合開始剤は、光照射及び／又は加熱によりラジカル重合を開始させる物質を放出する化合物であり、具体的には、有機過酸化物イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、N-アリールグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミナート錯体、N-アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体等が挙げられる。具体的には、有機過酸化物としては、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、*p*-メンタンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類；*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシデカノエート等のパーオキシエステル類；1, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類；アセト酢酸エチルパーオキシド等のケトンパーオキシド類；過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類が挙げられる。その他、ベ

ンゾイン、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、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシフェニルアセトフェノン、2-エチルアントラキノン、1, 3-ジ (tert-ブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン、4, 4'-テトラキス (tert-ブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ビス (2, 4, 5-トリフェニル) イミダゾール、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (商品名イルガキュア (登録商標) 651、BASF社製)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (商品名イルガキュア (登録商標) 184、BASF社製)、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) -ブタン-1-オン (商品名イルガキュア (登録商標) 369、BASF社製)、ビス (η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6-ジフルオロ-3- (1H-ピロール-1-イル) -フェニル) チタニウム (商品名イルガキュア (登録商標) 784、BASF社製)、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 (商品名イルガキュア (登録商標) 907、BASF社製) 等を例示することができる。これらのラジカル重合開始剤は、1種単独でも、2種以上の混合物でも使用することができる。

[0056] 本発明の硬化性組成物または硬化物は、その特性を損なわない範囲で、目的に応じて、他の成分を添加、配合する事が出来る。これらの配合成分として、充填剤、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤等が挙げられる。

実施例

[0057] 以下、実施例を示すことにより、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0058] (重合体の製造)

[実施例1]

200 mL フラスコに、テトラヒドロフラン (以下、THFと略す) 104.33 g、塩化リチウム0.17 gを仕込み、-60℃に冷却後、n-ブ

チルリチウム 3.37 g (15.4 重量%濃度ヘキサン溶液)、ジイソプロピルアミン 0.81 g を仕込み、15 分間攪拌した。次いでイソ酪酸メチル 0.87 g を仕込み、15 分間攪拌した。THF 28.92 g に溶解したメタクリル酸 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン (以下 TMPMA と略す) 15.38 g、メタクリル酸アリル 15.38 g を 40 分間かけて滴下し、15 分間熟成した。一部をサンプリングし、GC 測定によりモノマー消失を確認した後、メタノール 1.2 g を加えて反応を停止した。

得られた共重合体を GPC (移動相 THF、ポリメチルメタクリレートを標準 (以下 PMMA スタANDARD と略す)) により分析し、分子量 (M_n) が 3,860、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.11 であることを確認した。

[0059] モノマーの 1.25 倍の水、THF の 1/9 量の酢酸エチルを加え、分液した。次亜塩素酸ナトリウム溶液 76.3 g を加え、室温で 1 時間熟成することにより、クロロ化反応を行った。分液後、有機層を三回水洗した。有機層を濃縮後、30% THF 溶液に調整し、大量の水で再沈した。得られた共重合体を真空乾燥することにより白色粉末 32.76 g を得た。

得られた重合体を GPC (移動相 THF、PMMA スタANDARD) により分析し、分子量 (M_n) が 4,850、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.11 であることを確認した。

ICP-AES 分析より、共重合体中の塩素濃度は 6.8% (理論値 7.3%) であった。

[0060] [実施例 2]

200 mL フラスコに THF 90.30 g、塩化リチウム 0.16 g を加え、 -60°C まで冷却した。n-ブチルリチウム 3.25 g (15.4 重量%濃度ヘキサン溶液)、ジイソプロピルアミン 0.83 g を仕込み、15 分間攪拌した。次いでイソ酪酸メチル 0.84 g を仕込み、15 分間攪拌した。THF 28.26 g に溶解した TMPMA 15.21 g、メタクリル酸グリシジル 15.21 g を 40 分間かけて滴下し、15 分間熟成した。一部を

サンプリングし、GC測定によりモノマー消失を確認した後、メタノール1.2 gを加えて反応を停止した。

得られた共重合体をGPC（移動相THF、PMMAスタンダード）により分析し、分子量（M_n）が3,410、分子量分布（M_w/M_n）が1.24であることを確認した。

[0061] モノマーの1.25倍の水、THFの1/9量の酢酸エチルを加え、分液した。次亜塩素酸ナトリウム溶液60.2 gを加え、室温で1時間熟成することにより、クロロ化反応を行った。分液後、有機層を三回水洗した。有機層を濃縮後、30%THF溶液に調整し、大量の水で再沈した。得られた共重合体を真空乾燥することにより白色粉末32.11 gを得た。

得られた共重合体をGPC（移動相THF、PMMAスタンダード）により分析し、分子量（M_n）が5,180、分子量分布（M_w/M_n）が1.33であることを確認した。

ICP-AES分析より、共重合体中の塩素濃度は7.7%（理論値7.3%）であった。

[0062] [実施例3]

200 mLフラスコに、THF97.23 g、塩化リチウム0.34 gを仕込み、-60℃に冷却後、n-ブチルリチウム4.8 mL（15.4重量%濃度ヘキサン溶液）、ジイソプロピルアミン0.80 gを仕込み、15分間攪拌した。次いでイソ酪酸メチル0.82 gを仕込み、15分間攪拌した。THF9.24 gに溶解したメタクリル酸N-クロロ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン9.24 g、メタクリル酸1-エトキシエチル16.78 gを30分間かけて滴下し、45分間熟成した。一部をサンプリングし、GC測定によりモノマー消失を確認した後、メタノール1.21 gおよび酢酸0.37 gを加えて反応を停止した。

得られた重合体をGPC（移動相THF、PMMAスタンダード）により分析し、分子量（M_n）が3,720、分子量分布（M_w/M_n）が1.14であることを確認した。

[0063] THFの1/2量の酢酸エチルおよび同重量の水を加え、分液した。有機層を濃縮後、30%THF溶液に調整し、モノマーと同重量のメタノールおよび1モル/L濃度塩酸を加えて室温で3時間攪拌した。酢酸エチル370gおよび水100gを加え、分液した。水層を濃縮後、大量のアセトンに滴下し、沈殿として析出させた。得られた沈殿を真空乾燥することにより白色粉末8.9gを得た。

ICP-AES分析より、共重合体中の塩素濃度は4.8%（理論値5.6%）であった。

[0064] [実施例4]

200mLフラスコにTHF75.30g、塩化リチウム0.11gを加え、-60℃まで冷却した。n-ブチルリチウム2.03g（15.4重量%濃度ヘキサン溶液）、次いで、ジイソプロピルアミン0.63gを加えて10分間攪拌した。THFに溶解したTMPMA12.24g（50%THF溶液）を15分間かけて滴下し、20分間攪拌した。一部をサンプリングし、GC測定によりモノマー消失を確認した。また、得られた重合体をGPC（移動相DMF、PMMAスタンダード）により分析し、分子量（Mn）が2,340、分子量分布（Mw/Mn）が1.17であることを確認した。

次いで、メタクリル酸グリシジル（以下、GMAと略す）7.75gを10分間かけて滴下し、15分間攪拌した。一部をサンプリングし、GC測定によりモノマー消失を確認した後、メタノール0.8gを加えて反応を停止した。得られた共重合体をGPC（移動相DMF、PMMAスタンダード）により分析し、分子量（Mn）が4,340、分子量分布（Mw/Mn）が1.19であることを確認した。

[0065] モノマーの1.25倍の水、THFの1/9量の酢酸エチルを加え、分液した。次亜塩素酸ナトリウム溶液48.5gを加え、室温で1時間熟成することにより、クロロ化反応を行った。分液後、有機層を三回水洗した。有機層を濃縮後、30%THF溶液に調整し、大量のメタノールで再沈した。得

られた共重合体を真空乾燥することにより白色粉末 20.85 g を得た。

得られた共重合体を GPC（移動相 DMF、PMMA スタANDARD）により分析し、分子量（M_n）が 5,520、分子量分布（M_w/M_n）が 1.20 であることを確認した。

ICP-AES 分析より、共重合体中の塩素濃度は 9.0%（理論値 8.8%）であった。

[0066] [実施例 5]

200 mL フラスコに、THF 89.37 g、塩化リチウム 0.14 g を仕込み、-60℃に冷却後、*n*-ブチルリチウム 2.05 g（15.4 重量%濃度ヘキサン溶液）、ジイソプロピルアミン 0.60 g を仕込み、15 分間攪拌した。次いでイソ酪酸メチル 0.55 g を仕込み、15 分間攪拌した。THF 5.82 g に溶解したメタクリル酸 *N*-クロロ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン 9.53 g、メタクリル酸アリル 9.53 g を 15 分間かけて滴下し、30 分間熟成した。一部をサンプリングし、GC 測定によりモノマー消失を確認した後、メタノール 0.8 g を加えて反応を停止した。

得られた重合体を GPC（移動相 THF、PMMA スタANDARD）により分析し、分子量（M_n）が 4,760、分子量分布（M_w/M_n）が 1.22 であることを確認した。

[0067] モノマーの 1.25 倍の水、THF の 1/9 量の酢酸エチルを加え、分液した。有機層を濃縮後、30% THF 溶液に調整し、大量の水で再沈した。得られたポリマーを真空乾燥することにより白色粉末 18.88 g を得た。

ICP-AES 分析より、共重合体中の塩素濃度は 6.6%（理論値 6.8%）であった。

[0068] [比較例 1]

1000 mL フラスコに THF 376.57 g、塩化リチウム 0.60 g を加え、-60℃まで冷却した。*n*-ブチルリチウム 10.75 g（15.4 重量%濃度ヘキサン溶液）、ジイソプロピルアミン 2.65 g を仕込み、

15分間撹拌した。THF 101.40gに溶解したTMPMA 101.17gを60分間かけて滴下し、15分間熟成した。一部をサンプリングし、GC測定によりモノマー消失を確認した後、メタノール4.0gを加えて反応を停止した。

得られたホモ重合体をGPC（移動相DMF、PMMAスタンダード）により分析し、分子量（Mn）が3,850、分子量分布（Mw/Mn）が1.11であることを確認した。

[0069] モノマーの1.25倍の水、THFの1/9量の酢酸エチルを加え、分液した。次亜塩素酸ナトリウム溶液401.1gを加え、室温で1時間熟成することにより、クロロ化反応を行った。分液後、有機層を三回水洗した。有機層を濃縮後、30%THF溶液に調整し、大量のメタノールで再沈した。得られたホモ重合体を真空乾燥することにより白色粉末105.77gを得た。

得られたホモ重合体をGPC（移動相DMF、PMMAスタンダード）により分析し、分子量（Mn）が5,180、分子量分布（Mw/Mn）が1.10であることを確認した。

ICP-AES分析より、ホモ重合体中の塩素濃度は13.9%（理論値13.6%）であった。

[0070] [比較例2]

1000mLフラスコにChimassorb（登録商標）2020FDL（BASF社製）93.60g、クロロホルム300mLを仕込み、溶解した。ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム水溶液（32%、292.33g）を加え、不均一状態のまま、室温で3時間熟成した。不溶物をろ過後、分液し、二回水洗した。有機層を濃縮後、30%THF溶液に調整し、大量のメタノールで再沈した。得られた重合体を真空乾燥することにより、白色粉末98.33gを得た。

ICP-AES分析より、重合体中の塩素濃度は15.7%であった。

[0071]（光硬化性薄膜の作製）

[実施例6]

100 mL フラスコに THF 40 g、実施例1で得られた共重合体 2.8 g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) 17.2 g、光重合開始剤 (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、Irgacure (登録商標) 907 (BASF 社製) 0.8 g を混合し、光硬化性組成物を得た。

その光硬化性組成物を、ガラス基板上に #12 のバーコーターにて成膜し、温風循環型乾燥機で 80℃、3 分間乾燥した。続いて、集光型高圧水銀灯 (365 nm、313 nm、254 nm の波長の光を主成分とする UV 光、アイグラフィックス社製、1 灯型、120 W/cm、ランプ高 9.8 cm、コンベア速度 5.7 m/分) により積算照射量 400 mJ/cm² (254 nm) の紫外光を照射し、膜厚 2 μm の光硬化性薄膜を得た。

[0072] [比較例3]

実施例1で得られた共重合体の代わりに比較例1で得られたホモ重合体を用いた以外は、実施例6と同様の方法で光硬化性薄膜を得た。

[0073] [比較例4]

実施例1で得られた共重合体の代わりに比較例2で得られた重合体を用いた以外は、実施例6と同様の方法で光硬化性薄膜を得た。

[0074] (光硬化性薄膜の物性評価)

<ヘイズ、全光線透過率の測定方法>

JIS K 7105 に従い測定を行った。測定には日本電色工業株式会社製ヘイズメーター NDH-300A を使用した。全光線透過率 (TT) は、入射光の強さを 100% とした場合、試料を通過してきた全ての光量の割合 (%) であり、試料によって拡散された光量の割合 (%) である拡散光線透過率 (DF) と入射方向に直進する光量の割合 (%) である平行光線透過率の和である。

$$(TT) = (DF) + (\text{平行光線透過率})$$

また、ヘイズ率 (Hz) (%) は、入射光が試料を通る間に、入射光束か

らずれて拡散透過した光量の割合（％）である。

$$(H z) = (D F) / (T T) \times 100$$

[0075] <光硬化性薄膜の物性評価結果>

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 で作製した光硬化性薄膜それぞれについて、ヘイズ測定と全光線透過率測定を行った。その結果を表 1 に示す。

[0076] [表1]

		実施例 6	比較例 3	比較例 4
光 硬 化 性 組 成 物	重合体			
	実施例 1 の重合体	1 4	-	-
	比較例 1 の重合体	-	7	-
	比較例 2 の重合体	-	-	6
	多官能アクリレート DPHA	8 6	9 3	9 4
	光重合開始剤 I r g a c u r e 9 0 7	4	4	4
物 性 評 価	溶媒 テトラヒドロフラン	2 0 0	2 0 0	2 0 0
	ヘイズ（％）	0. 0 5	4 7. 1 9	2 5. 7 6
	全光線透過率（％）	1 0 0. 2 3	9 7. 2 3	9 7. 0 7

[0077] [抗菌試験]

1. 試験方法

抗菌性試験は、J I S - Z - 2 8 0 1 に準拠し、供試菌としてStaphylococcus aureus NBRC 1 2 7 3 2（黄色ぶどう球菌）を使用し、実施例 6 で得られた光硬化性薄膜つきガラス基板を供試体として、その表面に供試菌を接種して接種直後の生菌数を確認した。

接種方法：

ニュートリエントアガー培地で前培養した試験菌を、それぞれニュートリエントブロス培地 5 0 0 倍希釈液で希釈して接種用菌液とし、試料上（5 0 × 5 0 m m）に 0. 4 m l ずつ接種し、被覆フィルム（滅菌済・4 0 × 4 0

mm) を被せる。

培養条件：

35 ± 1℃、相対湿度95%（恒温恒湿器中）、24時間

生菌数確認：

SCDLP培地10mlを用いてサンプル表面および被覆フィルムを洗い出す。洗い出した液1ml当たりの菌数をNA培地を用いてコロニー数計測により算出する。

対照：

シャーレに下敷き用のフィルムを設置し、菌液接種後、被覆フィルムを被せる。接種直後（Lmin）と24時間培養後（Lmax）の菌数を確認する。

成立要件：

〔1〕無加工試験片の接種直後の生菌数の対数値について、次の式が成立する。

$$(L_{\max} - L_{\min}) / L_{\text{mean}} \leq 0.2$$

Lmax：生菌数対数値の最大値

Lmin：生菌数対数値の最小値

Lmean：3個の試験片の生菌数対数値の平均値

〔2〕無加工試験片の接種直後の生菌数平均値は、 $6.2 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^4$ 個/cm²の範囲内である。

〔3〕無加工試験片の24時間後の生菌数は62個/cm²以上である。

[0078] 2. 試験結果

本発明の共重合体の抗菌性試験結果を表2に、ブランク試験の結果を表3にそれぞれ示す。

[0079] [表2]

〔抗菌性試験結果〕（単位：菌体数/cm²）

試験薬剤	黄色ぶどう球菌		
	生菌数	生菌数	抗菌活性値
実施例1の共重合体	< 0.63	− 0.2	4.1

[0080] [表3]

[ブランク試験] (単位: 菌体数/ cm^2)

試料名	黄色ぶどう球菌	
	生菌数	対数値
接種直後対照区 (Lmin)	2.5×10^4	4.4
24時間培養後 (Lmax)	7.5×10^3	3.9

[0081] 表2及び表3から明らかなように、本発明の組成物は、抗菌性に優れ、さらに透明性にも優れている。

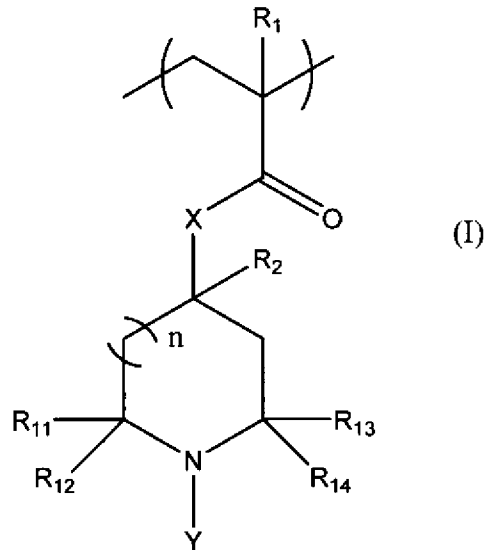
産業上の利用可能性

[0082] 本発明の共重合体は、再生可能な抗菌性に加えて、塗膜の透明性に優れることから、これらの特性が要求される分野、例えば、光学用品、クリア塗料、透明接着剤、軍事用品、医療・衛生用品、食品包装材料などの用途に適する。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (I)

[化1]

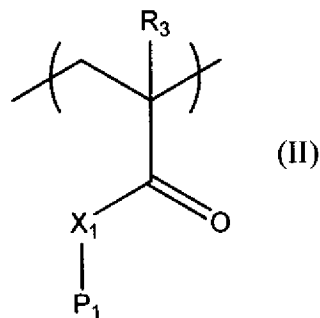


(式中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_2 は、水素原子、又は炭素数1～18の飽和又は不飽和アルキル基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、但し、 $R_{11} \sim R_{14}$ のうち少なくとも2つがアルキル基を表し、 R_{11} と R_{12} 又は R_{13} と R_{14} は、結合して環を形成してもよく、 X は、 $-O-$ 又は $-NR_{20}-$ を表し、 R_{20} は水素原子又はアルキル基を表し、 Y は、ハロゲン原子を表し、 n は、0又は1を表す。)で表される繰り返し単位と、架橋性官能基を有する繰り返し単位を含む共重合体。

[請求項2] 式 (I) で表される繰り返し単位と架橋性官能基を有する繰り返し単位が99 : 1～1 : 99のモル比で含まれる、請求項1に記載の共重合体。

[請求項3] 架橋性官能基を有する繰り返し単位が、下記式 (II)

[化2]



(式中、 R_3 は、水素原子又はメチル基を表し、 X_1 は、酸素原子又は置換基を有していてもよい窒素原子を表し、 P_1 は、架橋性官能基を含む基を表す。)で表される繰り返し単位である、請求項1又は2に記載の共重合体。

- [請求項4] 架橋性官能基が、エポキシ基、オキセタニル基、ジオキサニル基、カルボキシ基、炭素-炭素二重結合性不飽和基、水酸基、活性水素を有するアミノ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、シアノ基、メルカプト基、アジド基、プロパギル基、ベンゾシクロブテニル基及び、架橋性シリル基から群から選ばれる基である請求項1～3のいずれかに記載の共重合体。
- [請求項5] 重量平均分子量が1,000～50,000である請求項1～4のいずれかに記載の共重合体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の共重合体、硬化性化合物、及び重合開始剤を含む硬化性組成物。
- [請求項7] 請求項6に記載の硬化性組成物を含むコーティング剤。
- [請求項8] 請求項6に記載の硬化性組成物を含む塗料。
- [請求項9] 請求項6に記載の硬化性組成物を含む接着剤。
- [請求項10] 請求項6に記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。
- [請求項11] 請求項1～5のいずれかに記載の共重合体を樹脂と混合する、樹脂への抗菌活性付与方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/34(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F220/60(2006.01)i,
C08F265/00(2006.01)i, C09D5/14(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i,
C09D133/26(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i, C09J133/26(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)

C08F220/34, C08F2/44, C08F220/60, C08F265/00, C09D5/14, C09D133/14,
C09D133/26, C09J133/14, C09J133/26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/158285 A2 (THE UNIVERSITY OF SOUTH DAKOTA), 30 December 2009 (30.12.2009), paragraphs [0002] to [0004], [0036], [0039] to [0040], [0058], [0068] to [0070], [0080]; claims & US 2009/0324536 A1 & EP 2303936 A1 & CA 2728286 A & CN 102131836 A & IL 209972 D	1-2, 4-11 3
A	Yi Deng, Wei Chen, Tao Yu, Li Gong Chen, Fang Liu, and Chun Wei Xin, "Synthesis, characterization and antibacterial properties of multifunctional hindered amine light stabilizers", Chinese Chemical Letters, 2008, Vol.19, P.1071-1074	1-11

☒ 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
17 December 2014 (17.12.14)

Date of mailing of the international search report
06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005985

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Zhengbing Cao, and Yuyu Sun, "Polymeric N-Halamine Latex Emulsions for Use in Antimicrobial Paints", Applied Materials & Interfaces, 2009, Vol.1, No.2, P.494-504	1-11
P,X	WO 2014/087644 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 12 June 2014 (12.06.2014), paragraphs [0076] to [0079] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F220/34(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F220/60(2006.01)i, C08F265/00(2006.01)i, C09D5/14(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D133/26(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i, C09J133/26(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（I P C））

Int.Cl. C08F220/34, C08F2/44, C08F220/60, C08F265/00, C09D5/14, C09D133/14, C09D133/26, C09J133/14, C09J133/26

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2009/158285 A2 (THE UNIVERSITY OF SOUTH DAKOTA) 2009.12.30, [0002]-[0004], [0036], [0039]-[0040], [0058], [0068]-[0070], [0080], CLAIMS & US 2009/0324536 A1 & EP 2303936 A1 & CA 2728286 A & CN 102131836 A & IL 209972 D	1-2, 4-11 3

☒ 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

の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

1 7 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

河野 隆一郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 0 8

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
A	Yi Deng, Wei Chen, Tao Yu, Li Gong Chen, Fang Liu, and Chun Wei Xin, "Synthesis, characterization and antibacterial properties of multifunctional hindered amine light stabilizers", Chinese Chemical Letters, 2008, Vol.19, P.1071-1074	1-11
A	Zhengbing Cao, and Yuyu Sun, "Polymeric N-Halamine Latex Emulsions for Use in Antimicrobial Paints", Applied Materials & Interfaces, 2009, Vol.1, No.2, P.494-504	1-11
PX	WO 2014/087644 A1(日本曹達株式会社) 2014.06.12, 段落【0076】－【0079】 (ファミリーなし)	1-11