(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
2024年3月28日(28.03.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/063130 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C08G 59/02* (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/034252

(22) 国際出願日： 2023年9月21日(21.09.2023)

(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 2022-151806 2022年9月22日(22.09.2022) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (**MITSUI CHEMICALS, INC.**) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 本多 秀隆 (**HONDA, Hidetaka**); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人いくみ特許事務所 (**IKUMI PATENT ATTORNEYS OFFICE**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原４丁目５番３６号 ＯＮＥＳＴ新大阪スクエア３階 Osaka (JP).

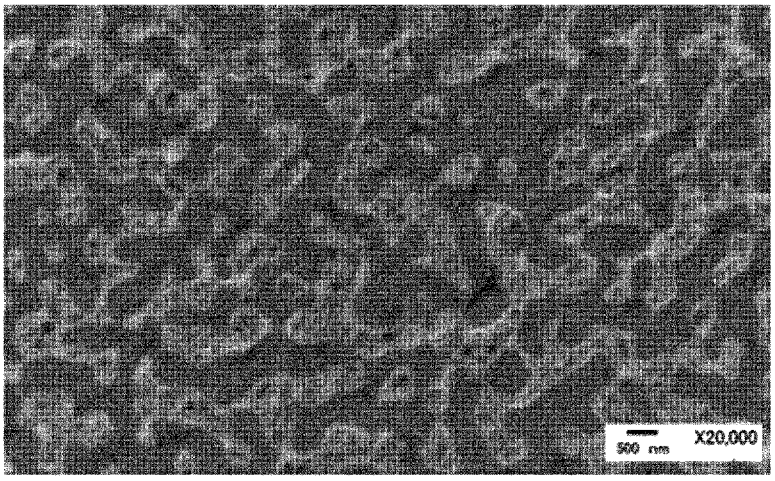
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION, CURED RESIN PRODUCT AND MANUFACTURING METHOD OF CURED RESIN PRODUCT

(54) 発明の名称： 樹脂組成物、樹脂硬化物および樹脂硬化物の製造方法

図1



(57) **Abstract:** The resin composition contains compound (A) having a (meth)acryloyl group, compound (B) having an epoxy group and/or an oxetanyl group, radical polymerization initiator (C) and cationic polymerization initiator (D). The hydrogen bonding substituent value of one of compound (A) and compound (B) is 0.0001-0.1111 mol/g inclusive, and the hydrogen bonding substituent value of the other to the hydrogen bonding substituent value of the one is 2/3 or less. In a cured product of the resin composition, two or more peaks of loss factor tanδ are observed, the peaks including a first peak having the peak top position at a temperature of lower than 100°C and a second peak having the peak top position at a temperature of 100°C or higher, and the minimum value of loss factor tanδ at 100°C or lower is 0.1 or less.

WO 2024/063130 A1

［続葉有］

MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：樹脂組成物は、（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）と、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）と、ラジカル重合開始剤（Ｃ）と、カチオン重合開始剤（Ｄ）とを含む。化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）のうち、いずれか一方の水素結合性置換基価が、０．０００１ｍｏｌ／ｇ以上０．１１１１ｍｏｌ／ｇ以下であり、一方の水素結合性置換基価に対する他方の水素結合性置換基価が、２／３以下である。樹脂組成物の硬化物において、損失係数ｔａｎδのピークが２以上あり、前記ピークは、ピークトップ位置が１００℃未満である第１ピークと、ピークトップ位置が１００℃以上である第２ピークとを含み、１００℃以下の損失係数ｔａｎδの最小値が０．１以下である。

明　細　書

発明の名称 ：

樹脂組成物、樹脂硬化物および樹脂硬化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、樹脂硬化物および樹脂硬化物の製造方法に関し、詳しくは、樹脂組成物、その樹脂組成物の硬化物である樹脂硬化物、および、その樹脂硬化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] フレキシブルディスプレイの基板としてプラスチック基板が用いられており、曲げ強度などの機械特性、温度変化や湿度変化による寸法精度、配線パターン形成時の耐メッキ液性やはんだ耐熱などの加工適性が要求されている。

[0003] これらの要求を達成するために、数多くの樹脂材料が提案されており、例えば、光重合性組成物を光硬化して得られる成形物の内、耐熱性に優れる脂環構造を有する各種（メタ）アクリレート系樹脂が開示されている（例えば、特許文献１参照。）。

[0004] また、耐熱性に優れるエポキシ樹脂を配合した、感光性プレポリマーが開示されている（例えば、特許文献２参照。）。

[0005] また、光ラジカル重合するアクリレート系樹脂組成物、光カチオン重合するエポキシ系樹脂組成物を含む紫外線硬化型樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献３参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００７－２０４７３６号公報

特許文献2：特開２００２－２９３８８２号公報

特許文献3：特開平７－１９９３５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、これらの開示技術では要求特性を満たしたとは言い難く、特に、曲げ強度と耐熱性との両方の要求特性を満たすのは困難である。

[0008] 本発明は、曲げ強度および耐熱性に優れる樹脂硬化物を得るための樹脂組成物、その樹脂組成物の硬化物である樹脂硬化物、および、その樹脂硬化物の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明［１］は、（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）と、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）と、ラジカル重合開始剤（Ｃ）と、カチオン重合開始剤（Ｄ）とを含む樹脂組成物であって、前記化合物（Ａ）および前記化合物（Ｂ）のうち、いずれか一方の水素結合性置換基価が、０．０００１ｍｏｌ／ｇ以上０．１１１１ｍｏｌ／ｇ以下であり、前記一方の水素結合性置換基価に対する他方の水素結合性置換基価が、２／３以下であり、前記樹脂組成物の硬化物において、損失係数ｔａｎδのピークが２以上あり、前記ピークは、ピークトップ位置が１００℃未満である第１ピークと、ピークトップ位置が１００℃以上である第２ピークとを含み、１００℃以下の損失係数ｔａｎδの最小値が０．１以下である、樹脂組成物である。

[0010] 本発明［２］は、前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）および前記カチオン重合開始剤（Ｄ）のうち、一方が光重合開始剤であり、他方が熱重合開始剤である、上記［１］に記載の樹脂組成物を含んでいる。

[0011] 本発明［３］は、前記化合物（Ａ）が、ウレタン（メタ）アクリレートである、上記［１］または［２］記載の樹脂組成物を含んでいる。

[0012] 本発明［４］は、上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物である、樹脂硬化物を含んでいる。

[0013] 本発明［５］は、上記［４］に記載の樹脂硬化物の製造方法であって、前記樹脂組成物において、前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）および前記カチオン重合開始剤（Ｄ）が、ともに、光重合開始剤であり、前記ラジカル重合開始

剤（Ｃ）の光吸収波長の長波長側のピークトップ位置と、前記カチオン重合開始剤（Ｄ）の光吸収波長の長波長側のピークトップ位置との差の絶対値が、３０ｎｍ以上であり、前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）の前記ピークトップ位置および前記カチオン重合開始剤（Ｄ）の前記ピークトップ位置のうち、相対的に長波長側の前記ピークトップ位置に対応する波長を有する光を照射した後に、相対的に短波長側の前記ピークトップ位置に対応する波長を有する光を照射する、樹脂硬化物の製造方法を含んでいる。

発明の効果

[0014] 本発明の樹脂組成物によれば、曲げ強度および耐熱性に優れる樹脂硬化物を製造することができる。詳しくは、本発明の樹脂組成物によれば、曲げ強度および耐熱性に優れる樹脂硬化物を製造できるため、温度変化や湿度変化による寸法精度、配線パターン形成時の耐メッキ液性やはんだ耐熱などの加工適性を満たす樹脂硬化物を容易に製造できる。

[0015] すなわち、本発明の樹脂組成物では、（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）およびエポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）のうち、いずれか一方の水素結合性置換基価が、０．０００１ｍｏｌ／ｇ以上０．１１１１ｍｏｌ／ｇ以下であり、前記一方の水素結合性置換基価に対する他方の水素結合性置換基価が、２／３以下である。これにより、上記化合物（Ａ）および上記化合物（Ｂ）は、互いに相溶しにくく、これらが相分離する。そして、相分離した状態で硬化することで、樹脂組成物の硬化物が得られる。このような樹脂組成物の硬化物において、上記化合物（Ａ）および上記化合物（Ｂ）に由来する損失係数ｔａｎδのピークが２以上あり、それらのうち一方のピークのピークトップ位置が１００℃未満である第１ピークであり、他方のピークトップ位置が１００℃以上である第２ピークとなる。また、１００℃以下の損失係数ｔａｎδの最小値が０．１以下である。第１ピークに由来する化合物がソフトセグメント、第２ピークに由来する化合物がハードセグメントとなることで、耐熱性と柔軟性との両方を達成できる。また、１００℃以下の損失係数ｔａｎδの最小値が０．１以下であ

るため、変形に対して高い復元率を示す。

[0016] 本発明の樹脂硬化物は、本発明の樹脂組成物の硬化物である。そのため、曲げ強度および耐熱性に優れる。そのため、樹脂硬化物は、液晶ディスプレイや有機ＥＬディスプレイ用の基材として有効で、特にフォルダブルディスプレイ用基材として有効である。

[0017] 本発明の樹脂硬化物の製造方法では、ラジカル重合開始剤（Ｃ）およびカチオン重合開始剤（Ｄ）が、ともに、光重合開始剤であり、ラジカル重合開始剤（Ｃ）の光吸収波長の長波長側のピークトップ位置と、カチオン重合開始剤（Ｄ）の光吸収波長の長波長側のピークトップ位置との差の絶対値が、３０ｎｍ以上であり、ラジカル重合開始剤（Ｃ）のピークトップ位置およびカチオン重合開始剤（Ｄ）の前記ピークトップ位置のうち、相対的に長波長側のピークトップ位置に対応する波長を有する光を照射した後に、相対的に短波長側のピークトップ位置に対応する波長を有する光を照射する。そのため、曲げ強度および耐熱性に優れる樹脂硬化物を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図１は、実施例１で得られた樹脂組成物の透過型電子顕微鏡像で、相分離構造を有する事が示されている。

発明を実施するための形態

[0019] １．樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）と、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）と、ラジカル重合開始剤（Ｃ）と、カチオン重合開始剤（Ｄ）とを含む。

[0020] 以下の各物質は、例示として記載されるものである。すなわち、各物質は、以下の例示に制限されない。本発明の作用および効果を奏する物質であれば、樹脂組成物の原料として、使用可能である。

[0021] ２．（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）

化合物（Ａ）は、（メタ）アクリロイル基を有し、エポキシ基およびオキセタニル基を有しない化合物であれば、特に制限されない。（メタ）アクリ

ロイル基を有する化合物としては、例えば、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、アルキル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（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、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、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、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、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブチレングリコールジ（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、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ノルボネン（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート（ＰＯ）、フェノキシポリエチレングリコール（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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート（ＣＨ）、ノニルフェノールＥＯ付加物（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート及びテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ポリイソプレン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリブタジエン（メタ）アクリレートオリゴマー及びポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー（ウレタン（メタ）アクリレート）、（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル共重合体からなる群から選ばれた１種以上の（メタ）アクリレートオリゴマーを含有する。より好ましくは、ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー及び（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル共重合体を挙げることができる。

[0022] ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、各種市販品を用いたり

イソシアネート基を有する化合物と活性水素基を有する（メタ）アクリレートとを反応させウレタン化することで合成したりできる。市販品としては、例えば、共栄社化学社製のＡＨ－６００；フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ＵＡ－３０６Ｈ；ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート　ウレタンプレポリマー、ＵＡ－３０６Ｔ；ペンタエリスリトールトリアクリレートトルエンジイソシアネート　ウレタンプレポリマー、ＵＡ－３０６Ｉ；ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネート　ウレタンプレポリマー、ＵＡ－５１０Ｈ；ジペンタエリスリトールペンタアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート　ウレタンプレポリマー、ＵＦ－８００１Ｇ；無黄変タイプオリゴウレタンアクリレート（高硬度、中伸度）、ＤＡＵＡ－１６７；カルボン酸含有ウレタンアクリレートオリゴマー、三菱ケミカル社製のＵＶ－１７００Ｂ、ＵＶ－６３００Ｂ、ＵＶ－７５５０Ｂ、ＵＶ－７６００Ｂ、ＵＶ－７６０５Ｂ、ＵＶ－７６１０Ｂ、ＵＶ－７６２０ＥＡ、ＵＶ－７６３０Ｂ、ＵＶ－７６４０Ｂ、ＵＶ－７６５０Ｂ、等が利用できる。

[0023] ウレタンアクリレートを合成する場合、合成に利用できるイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチ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、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、２，２’－ジメチルペンタンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、１，３－ブタジエン－１，４－ジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，６，１１－ウンデカメチレントリイソシアネート、１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアネート、１，８－ジイソシアネート－４－イソシアナトメチルオクタン、２，５，７－トリメチル－１，８－ジイソシアネート－５－イソシアナトメチルオクタン、ビス（イソシアナト

エチル）カーボネート、ビス（イソシアナトエチル）エーテル、１，４－ブチレングリコールジプロピルエーテル－ω、ω’－ジイソシアネート、リジンイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、２－イソシアナトエチル－２，６－ジイソシアネートヘキサノエート、２－イソシアナトプロピル－２，６－ジイソシアネートヘキサノエート、ビス（４－イソシアネート－ｎ－ブチリデン）ペンタエリスリトール、２，６－ジイソシアネートメチルカプロエート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトエチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（イソシアナトエチル）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、２，２’－ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、２，５－ジイソシアナトメチルビシクロ〔２，２，１〕－ヘプタン、２，６－ジイソシアナトメチルビシクロ〔２，２，１〕－ヘプタン、２－イソシアナトメチル２－（３－イソシアナトプロピル）－５－イソシアナトメチルビシクロ－〔２，２，１〕－ヘプタン、２－イソシアナトメチル－２－（３－イソシアナトプロピル）－６－イソシアナトメチルビシクロ－〔２，２，１〕－ヘプタン、２－イソシアナトメチル３－（３－イソシアナトプロピル）－５－（２－イソシアナトエチル）－ビシクロ－〔２，２，１〕－ヘプタン、２－イソシアナトメチル３－（３－イソシアナトプロピル）－６－（２－イソシアナトエチル）－ビシクロ－〔２，２，１〕－ヘプタン、２－イソシアナトメチル２－（３－イソシアナトプロピル）－５－（２－イソシアナトエチル）－ビシクロ－〔２，２，１〕－ヘプタン、２－イソシアナトメチル２－（３－イソシアナトプロピル）－６－（２－イソシアナトエチル）－ビシクロ－〔２，２，１〕－ヘプタン、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシ

リレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。これらポリイソシアネート単量体は、単独使用または２種類以上併用できる。

[0024] ポリイソシアネート誘導体としては、上記ポリイソシアネート単量体を公知の方法で変性した変成体が、挙げられる。より具体的には、ポリイソシアネート誘導体としては、例えば、多量体、イソシアヌレート変成体、アロファネート変性体、ポリオール変性体、ビウレット変性体、ウレア変性体、オキサジアジントリオン変性体およびカルボジイミド変性体が挙げられる。また、ポリイソシアネート誘導体として、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートも挙げられる。

[0025] これらポリイソシアネート誘導体は、単独使用または２種類以上併用できる。

[0026] これらポリイソシアネート成分は、単独使用または２種類以上併用できる。

[0027] これらイソシアネートは、活性水素基を有する化合物にイソシアネート基を２以上有する化合物を少なくとも１のイソシアネート基が残るように反応させることでも合成できる。

[0028] 活性水素基としては、水素結合を形成可能な基であって、例えば、水酸基、メルカプト基およびアミノ基が挙げられる。

[0029] 水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、トリメチルピロール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオールおよびビニルモノマー変性ポリオールが挙げられる。

[0030] メルカプト基を有する化合物としては、例えば、１，２，６，１０，１１－ペンタメルカプト－４，８－ジチアウンデカン、１，２，９，１０－テトラメルカプト－６－メルカプトメチル－４，７－ジチアデカン、の脂肪族メルカプタン化合物、チオフェノール、メルカプトトルエン等の芳香族メルカ

プタン化合物、２官能以上のポリチオール化合物としては、例えば、１，１－メタンジチオール、１，２－エタンジチオール、１，１－プロパンジチオール、１，２－プロパンジチオール、等の脂肪族ポリチオール化合物、１，２－ジメルカプトベンゼン、１，３－ジメルカプトベンゼン、１，４－ジメルカプトベンゼン、１，２－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，３－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン等の芳香族ポリチオール、１，２－ビス（メルカプトエチルチオ）ベンゼン、１，３－ビス（メルカプトエチルチオ）ベンゼン、１，４－ビス（メルカプトエチルチオ）ベンゼン、等、及びこれらの核アルキル化物等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する芳香族ポリチオール化合物、ビス（メルカプトメチル）スルフィド、ビス（メルカプトエチル）スルフィド、ビス（メルカプトプロピル）スルフィド、ビス（メルカプトメチルチオ）メタン、等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する脂肪族ポリチオール化合物、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス（２－メルカプトアセテート）、ヒドロキシメチルスルフィドビス（３－メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシエチルスルフィドビス（２－メルカプトアセテート）、ヒドロキシエチルスルフィドビス（３－メルカプトプロピオネート）、等のその他のメルカプト基以外に硫黄原子とエステル結合を含有する脂肪族ポリチオール化合物、３，４－チオフェンジチオール、２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する複素環化合物、２－メルカプトエタノール、３－メルカプト－１，２－プロパンジオール、グリセリンジ（メルカプトアセテート）、１－ヒドロキシ－４－メルカプトシクロヘキサン、２，４－ジメルカプトフェノール、等のメルカプト基以外にヒドロキシ基を含有する化合物、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、１，１，２，２－テトラキス（メルカプトメチルチオ）エタン、４，６－ビス（メルカプトメチルチオ）－１，３－ジチアシクロヘキサン、更にこれらのオリゴマー等のジチオアセタールもしくはジチオケタール骨格を有する化合物、トリス（メルカプトメチ

ルチオ）メタン、トリス（メルカプトエチルチオ）メタン、１，１，５，５－テトラキス（メルカプトメチルチオ）－２，４－ジチアペンタン、等、さらにこれらのオリゴマー等のオルトカルボン酸トリチオエステル骨格を有する化合物、３，３’－ジ（メルカプトメチルチオ）－１，５－ジメルカプト－２，４－ジチアペンタン、２，２’－ジ（メルカプトメチルチオ）－１，３－ジチアシクロペンタン、更にこれらのオリゴマー等オルト炭酸テトラチオエステル骨格を有する化合物が上げられる。

[0031] アミノ基を有する化合物としては、例えば、エチレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、１，３－－ブタンジアミン、１，４－ブタンジアミン、１，６－ヘキサメチレンジアミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルアミン（イソホロンジアミン）、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン、２，５－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、２，６－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ヒドラジン、および、トリレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンが挙げられる。

[0032] イソシアネート基末端プレポリマーは、上記のポリイソシアネート成分及び上記の活性水素基を有する化合物を、公知の方法で反応させることにより、得られる。すなわち、この方法では、ポリイソシアネート成分と活性水素基を有する化合物とを、所定割合で配合し、ウレタン化反応させる。

[0033] ウレタン化反応において、活性水素基に対する、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の当量比（イソシアネート基／活性水素基）は、例えば、１を超過し、好ましくは、１．１以上、より好ましくは、３以上、さらに好ましくは、６以上であり、好ましくは、２０、より好ましくは、１５以下、さらに好ましくは、１０以下である。

[0034] ウレタン化反応では、公知の重合方法が採用される。重合方法としては例えば、バルク重合および溶液重合が挙げられる。バルク重合では、例えば、

窒素雰囲気下、上記成分を配合して、反応温度７５～８５℃で、１～２０時間程度反応させる。溶液重合では、例えば、窒素雰囲気下、上記成分を公知の有機溶剤に添加し、反応温度２０～８０℃で、１～２０時間程度反応させる。

[0035] また、重合反応では、必要に応じて、公知のウレタン化触媒が添加される。また、必要に応じて、未反応のポリイソシアネートが、公知の方法により除去される。これにより、イソシアネート基末端プレポリマーが得られる。

[0036] イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基の平均官能基数は、例えば、１．５以上、好ましくは、２．０以上である。また、イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基の平均官能基数は、例えば、３．０以下、好ましくは、２．５以下である。

[0037] また、上記反応では、イソシアネート基末端プレポリマーと、未反応のポリイソシアネート成分とを含む組成物（以下、プレポリマー粗生成物）が得られる。

[0038] プレポリマー粗生成物のイソシアネート基濃度は、プレポリマー粗生成物の総量（固形分換算）に対して、例えば、０．３質量％以上、好ましくは、０．５質量％以上、より好ましくは、１．０質量％以上である。また、プレポリマー粗生成物のイソシアネート基濃度は、例えば、１５質量％以下、好ましくは、１２質量％以下、より好ましくは、１０質量％以下である。

[0039] プレポリマー粗生成物は、好ましくは、蒸留により精製される。蒸留により、樹脂硬化物（後述）の機械強度および寸法安定性が、向上する。

[0040] 蒸留方法としては、特に制限されないが、例えば、バッチ式蒸留法および連続式蒸留法が挙げられる。連続式蒸留法としては、例えば、薄膜蒸留法（スミス式薄膜蒸留法）が挙げられる。蒸留方法として、好ましくは、薄膜蒸留法（スミス式薄膜蒸留法）が挙げられる。

[0041] なお、蒸留条件は、目的および用途に応じて、設定される。蒸留温度は、例えば、１２０℃以上、好ましくは、１５０℃以上である。また、蒸留温度が、例えば、２５０℃以下、好ましくは、２００℃以下である。また、蒸留

圧力（絶対圧力）が、例えば、１Ｐａ以上、好ましくは、１０Ｐａ以上、より好ましくは、５０Ｐａ以上である。また、蒸留圧力が、例えば、３００Ｐａ以下、好ましくは、２００Ｐａ以下、より好ましくは、１００Ｐａ以下である。

[0042] プレポリマー粗生成物のフィード量は、例えば、０．１ｇ／ｍｉｎ以上、好ましくは、１．０ｇ／ｍｉｎ以上、より、好ましくは、２．０ｇ／ｍｉｎ以上である。また、プレポリマー粗生成物のフィード量が、例えば、１００ｇ／ｍｉｎ以下、好ましくは、５０ｇ／ｍｉｎ以下、より好ましくは、１０ｇ／ｍｉｎ以下である。

[0043] これにより、プレポリマー粗生成物から、未反応のポリイソシアネート成分が除去され、イソシアネート基末端プレポリマーの精製物（以下、プレポリマー精製物）が得られる。

[0044] プレポリマー精製物は、イソシアネート基末端プレポリマーからなるか、または、イソシアネート基末端プレポリマーと、極微量（１００００ｐｐｍ以下）の未反応のポリイソシアネート成分とからなる。

[0045] プレポリマー精製物において、イソシアネート基末端プレポリマーの含有割合は、プレポリマー精製物の総量に対して、例えば、９９．５質量％以上、好ましくは、９９．９質量％以上であり、例えば、１００質量％以下である。

[0046] また、未反応のポリイソシアネート成分が含まれる場合、その含有割合は、プレポリマー精製物の総量（固形分換算）に対して、例えば、０．０００１質量％以上、好ましくは、０．０００５質量％以上である。また、未反応のポリイソシアネート成分の含有割合は、プレポリマー精製物の総量（固形分換算）に対して、例えば、０．０２０質量％以下、好ましくは、０．０１３質量％以下、より好ましくは、０．０１０質量％以下である。

[0047] そして、上記のイソシアネート基末端プレポリマー（好ましくは、プレポリマー精製物）と、ヒドロキシ基含有（メタ）アクロイル基を有する化合物との反応により、ラジカル硬化型ポリウレタン樹脂が得られる。

[0048] ヒドロキシ基含有（メタ）アクロイル基を有する化合物は、１つ以上の（メタ）アクロイル基、および、１つ以上のヒドロキシ基を併有する化合物である。なお、（メタ）アクリロイルとは、アクリロイルおよび／またはメタクリロイルを示す。また、（メタ）アクリルとは、アクリルおよび／またはメタクリルを示（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを示す。

[0049] （メタ）アクリロイル基とヒドロキシ基を含有する化合物としては、例えば、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0050] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、モノヒドロキシルモノ（メタ）アクリレート、ポリヒドロキシルモノ（メタ）アクリレート、モノヒドロキシルポリ（メタ）アクリレート、および、ポリヒドロキシルポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0051] モノヒドロキシルモノ（メタ）アクリレートは、１分子中に、ヒドロキシ基を１つ有し（メタ）アクリロイル基を１つ有する化合物である。モノヒドロキシルモノ（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２－ヒドロキシエチルフタル酸、２－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリロイルフォスフェート、ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（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、および、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0052] ポリヒドロキシルモノ（メタ）アクリレートは、１分子中に、ヒドロキシ基を複数有し、（メタ）アクリロイル基を１つ有する化合物である。ポリヒ

ドロキシルモノ（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、および、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0053] モノヒドロキシルポリ（メタ）アクリレートは、１分子中に、ヒドロキシ基を１つ有し、（メタ）アクリロイル基を複数有する化合物である。モノヒドロキシルポリ（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、および、２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0054] ポリヒドロキシルポリ（メタ）アクリレートは、１分子中に、ヒドロキシ基を複数有し、（メタ）アクリロイル基を複数有する化合物である。ポリヒドロキシルポリ（メタ）アクリレートとしては、例えば、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、および、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0055] これらヒドロキシ基含有不飽和化合物は、単独使用または２種類以上併用することができる。ヒドロキシ基含有不飽和化合物として、好ましくは、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート、より好ましくは、モノヒドロキシルモノ（メタ）アクリレート、モノヒドロキシルポリ（メタ）アクリレート、さらに好ましくは、モノヒドロキシルモノ（メタ）アクリレート、さらに好ましくは、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、とりわけ好ましくは、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0056] そして、この方法では、例えば、不活性ガス雰囲気下、上記のイソシアート基末端プレポリマーと、ヒドロキシ基含有不飽和化合物とを、所定の当量比となるように配合し、ウレタン化反応させる。

[0057] ヒドロキシ基含有不飽和化合物中のヒドロキシ基に対する、イソシアネート基末端プレポリマー中のイソシアネート基の当量比（イソシアネート基／

ヒドロキシ基）は、例えば、０．７以上、好ましくは、０．９以上であり、例えば、１．５以下、好ましくは、１．２以下である。

[0058] また、反応条件は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、反応温度が、例えば、４０℃以上、好ましくは、５０℃以上、より好ましくは、６０℃以上である。また、反応温度が、例えば、１２０℃以下、好ましくは、１００℃以下、より好ましくは、８０℃以下である。また、反応時間が、例えば、０．５時間以上、好ましくは、１．０時間以上である。また、反応時間が、例えば、２４時間以下、好ましくは、１０時間以下である。

[0059] また、上記反応では、必要に応じて、公知のウレタン化触媒を添加してもよい。ウレタン化触媒の添加割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0060] これにより、イソシアネート基末端プレポリマーおよびヒドロキシ基含有（メタ）アクロイル基を有する化合物との反応生成物を含む、ラジカル硬化型ウレタン樹脂が得られる。

[0061] より具体的には、ラジカル硬化型ポリウレタン樹脂は、イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基と、ヒドロキシ基含有（メタ）アクロイル化合物のヒドロキシ基とがウレタン化反応して得られ、ヒドロキシ基含有（メタ）アクロイル化合物に由来する（メタ）アクリル基を有するポリウレタン樹脂である。

[0062] ３．エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）

化合物（Ｂ）は、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有し、（メタ）アクリロイル基を有しない化合物である。エポキシ基を有する化合物としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、ビスフェノールＡＤ型エポキシ化合物、ビスフェノールＳ型エポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物；ナフタレン型エポキシ化合物；フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化

合物等のノボラック型エポキシ化合物；水添ビスフェノールＡ型エポキシ化合物等のアルコール型エポキシ化合物；臭素化エポキシ化合物等のハロゲン化エポキシ化合物；多官能型エポキシ化合物を挙げることができ、その具体例としては、ＤＩＣ社製のＥＰＩＣＬＯＮ８５０、８５０－Ｓ、ＥＸＡ－８５０ＣＰＲ等のビスフェノールＡ型エポキシ化合物；ＤＩＣ社製のＥＰＩＣＬＯＮ８３０－Ｓ、ＥＸＡ－８３０ＬＶＰ等のビスフェノールＦ型エポキシ化合物；ＤＩＣ社製のＥＰＩＣＬＯＮのＨＰ－４０３２Ｄ、等のナフタレン型エポキシ化合物；ＤＩ社製のＨＰ－７２００、ＨＰ－７２００ＨＨＨ等のジシクロペンタジエン型エポキシ化合物；ＤＩＣ社製のＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７４０、Ｎ－７７０等のフェノールノボラック型エポキシ化合物；ＤＩＣ社製のＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６６０、Ｎ－６７０、Ｎ－６５５－ＥＸＰ－Ｓ等のクレゾールノボラック型エポキシ化合物；ＤＩＣ社製のＥＰＩＣＬＯＮ　ＥＸＡ－４８５０等の柔軟強靭性エポキシ樹脂、大阪ガスケミカル社製のＰＧ－１００、ＣＧ－５００等のフルオレンエポキシ化合物、テトラ（ヒドロキシフェニル）アルカンのグリシジルエーテル、テトラヒドロキシベンゾフェノンのグリシジルエーテル、エポキシ化ポリビニルフェノール等の多官能エポキシ化合物を挙げることができる。

[0063] 脂肪族エポキシ化合物としては、多価アルコール又はそのアルキレンオキシド付加物のポリグリシジルエーテルを挙げることができ、その具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、１，９－ノナンジオールジグリシジルエーテル、１，１２－ドデカンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（共栄社化学社製のエポライト１００ＭＦ）、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

[0064] 脂環式エポキシ化合物としては、前記芳香族エポキシ化合物の水添物、シ

クロヘキサン系、シクロヘキシルメチルエステル系、シクロヘキシルメチルエーテル系、スピロ系及びトリシクロデカン系エポキシ化合物が挙げられ、その具体例としては、ＡＤＥＫＡ社製のＫＲＭ－２４０８、ＪＥＲ社製のＹＸ－８０３４等の水添ビスフェノールＡ型エポキシ化合物；３’，４’－エポキシシクロヘキシルメチル　３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、１，２：８，９－ジエポキシリモネン、１，２－エポキシ－４－ビニルシクロヘキサン、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物（ダイセル社製のＥＨＰＥ３１５０）、下記式（ＩＶ－１）で示される化合物等の脂環型エポキシ化合物を挙げることができる。

[0065] その他の分子内にエポキシ基を有する化合物として、異節環状型エポキシ化合物、グリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、ゴム変成エポキシ化合物、ウレタン変成エポキシ化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体、エポキシ基含有ポリエステル化合物、エポキシ基含有ポリウレタン化合物、エポキシ基含有アクリル化合物等が挙げられる。

[0066] 分子内にオキセタニル基を有する化合物の具体例としては、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン（オキセタンアルコール）（例えば、東亞合成社製ＯＸＴ－１０１）、２－エチルヘキシルオキセタン（例えば、東亞合成社製ＯＸＴ－２１２）、キシリレンビスオキセタン（ＸＤＯ：例えば、東亞合成社製ＯＸＴ－１２１）、３－エチル－３｛［（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシ］メチル｝オキセタン（例えば、東亞合成社製ＯＸＴ－２２１）、オキセタニルシルセスキオキセタン（例えば、東亜合成社製ＯＸＴ－１９１）、フェノールノボラックオキセタン（例えば、東亜合成社製ＰＨＯＸ）及び３－エチル－３－フェノキシメチルオキセタン（ＰＯＸ：例えば、東亞合成社製ＯＸＴ－２１１）、３－エチル－３－アリルオキシメチルオキセタン（例えば、四日市合成社製ＡＬ－ＥＯＸ）を挙げることがで

きる。

[0067] ４．ラジカル重合開始剤（Ｃ）

ラジカル重合開始剤のうち、加熱によってラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物の例として、例えば、ケトンパーオキサイド系、パーオキシケタール系、ハイドロパーオキサイド系、ジアルキルパーオキサイド系、ジアシルパーオキサイド系、パーオキシエステル系、パーオキシジカーボネート系などが例示できる。これらの有機化酸化物は、１種類又は２種類以上を使用できる。これらの有機化酸化物は１種類又は２種類以上を使用でき、その量は、樹脂組成物全体に対して、好ましくは０．１～１０質量部、より好ましくは０．５～３質量部である。上記の有機過酸化物の硬化促進剤として、ナフテン酸金属錯体、ジメチルアニリン、４級アンモニウム塩、リン酸エステル類を使用できる。

[0068] ラジカル開始剤のうち、光照射でラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤としては、一般的な開始剤を使用することができ、例えば、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、１－ヒドロキシーシクロヘキシルーフェニルーケトン、ベンゾフェノン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）ブタノン－１、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、２－メチル－１－［４－メチルチオ］フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、２－ヒドロキシ－２－メチル－［４－（１－メチルビニル）フェニル］プロパノールオリゴマー、２－ヒドロキシ－２－メチル－［４－（１－メチルビニル）フェニル］プロパノールオリゴマー，２－ヒドロキシ－２－メチル

－１－フェニル－１－プロパノン、イソプロピルチオキサントン、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、［４－（メチルフェニルチオ）フェニル］フェニルメタン、２，４－ジエチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、ベンゾフェノン、エチルアントラキノン、ベンゾフェノンアンモニウム塩、チオキサントンアンモニウム塩、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルホ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－ペンチルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、４，４’－ビスジエチルアミノベンゾフェノン、１，４ジベンゾイルベンゼン、１０－ブチル－２－クロロアクリドン、２，２’ビス（ｏ－クロロフェニル）４，５，４’，５’－テトラキス（３，４，５－トリメトキシフェニル）１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－クロロフェニル）４，５，４’，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２－ベンゾイルナフタレン、４－ベンゾイルビフェニル、４－ベンゾイルジフェニルエーテル、アクリル化ベンゾフェノン、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、ｏ－メチルベンゾイルベンゾエート、ｐ－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、ｐ－ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエチルエステル、活性ターシャリアミン、カルバゾール・フェノン系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、トリアジン系光重合開始剤、ベンゾイル系光重合開始剤などを例示できる。これらの光開始剤の１種類又は２種類以上を使用できる。

[0069] ５．カチオン重合開始剤（Ｄ）

加熱によってカチオンを生成する、熱カチオン重合開始剤としては、例えば、サンアプロ社製のＴＡ－６０、ＴＡ－６０Ｂ、ＴＡ－１００、ＴＡ－１２０；ＡＤＥＫＡ社製のアデカオプトンＣＰ－７７、アデカオプトンＣＰ－６６；日本曹達社製のＣＩ－２６３９、ＣＩ－２６２４；キングインダストリーズ社製のＣＸＣ－１６１２、ＣＸＣ－１７３８；三新化学工業社製のサ

ンエイドＳＩ－４５、サンエイドＳＩ－６０、サンエイドＳＩ－８０、サンエイドＳＩ－１００、サンエイドＳＩ－１１０、サンエイドＳＩ－Ｂ３、サンエイドＳＩ－Ｂ３Ａ、サンエイドＳＩ－Ｂ４等が挙げられる。

[0070] 光照射でカチオンを発生する、光カチオン重合開始剤としては、例えば、ジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロアルセネート、ジ（４－クロロフェニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロアルセネート、ジ（４－ブロムフェニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロアルセネート、フェニル（４－メトキシフェニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロアルセネート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・トリ（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート（例えば、サンアプロ社製のＩＫ－１）、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（例えば、ローディア社製のＰＩ－２０７４）、４－メチルフェニル－４－（２－メチルプロピル）フェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート（例えば、ＢＡＳＦ社製のＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）２５０）、ビス（Ｃ１０～１４－アルキルフェニル）ヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート（例えば、和光純薬工業社製のＷＰＩ－１１３）、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート（例えば、和光純薬工業製のＷＰＩ－１１６等）等を挙げることができる。このようなヨードニウム塩は、例えばカチオン開始剤として、試薬供給業者から市販されており、容易に入手することができる。

[0071] 光増感剤は、光への感度を高めるための成分である。光増感剤としては、例えば、チオキサントン誘導体、カルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化物、レドックス系化合物、アゾ及びジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素等が挙げられ、チオキサントン誘導体が好ましい。チオキサントン誘導体の具体例としては、イソプロピルチオキサントン、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－ジエチルチオキサン

トン、２－クロロチオキサントン、チオキサントンアンモニウム塩等が挙げられ、２，４－ジエチルチオキサントンが好ましい。

[0072] そして、ラジカル重合開始剤（Ｃ）およびカチオン重合開始剤（Ｄ）のうち、好ましくは、一方が光重合開始剤であり、他方が熱重合開始剤である。

[0073] 光増感剤は、１種又は２種以上の組み合わせであってよい。

[0074] ６．その他の成分

本発明の樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、フィラー、帯電防止剤、カップリング剤、安定剤、界面活性剤、及び溶媒等を含むことができる。

[0075] ［フィラー］

チキソ性の付与、フィラー添加による機械的強度の向上、難燃化、着色、導電性付与および／または帯電防止付与等を目的として、無機フィラー、有機フィラー及び炭素径フィラー等のフィラーを含むことができる。

[0076] 無機フィラーとしては、シリカ、ジルコニア、ベリリア、酸化マグネシウム、チタニア、及び酸化鉄等の金属酸化物の粉末；コロイダルシリカ、チタニアゾル、アルミナゾル等のゾル；タルク、カオリナイト、及びスメクタイト等の粘土鉱物；炭化ケイ素、及び炭化チタン等の炭化物；窒化ケイ素、窒化アルミニウム、及び窒化チタン等の窒化物；窒化ホウ素、ホウ化チタン、及び酸化ホウ素等のホウ化物；ムライト等の複合酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化鉄等の水酸化物；チタン酸バリウム、炭酸ストロンチウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、及びガラス、コバルト酸リチウム、オリビン型リン酸鉄リチウム等の塩等が挙げられる。

[0077] 有機フィラーとしては、例えば、アクリル樹脂やエポキシ樹脂、ポリイミド、セルロースの粒子やファイバー、フレーク等が挙げられる。

[0078] 炭素系フィラーとしては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びカーボンナノチューブ等を挙げられる。

[0079] これらのフィラーは、粉体で使用してもよいし、シリカゾルやアルミゾル

のような水分散コロイドの形やオルガノゾルのような有機溶媒に分散した状態で使用してもよい。

[0080] フィラーの粒子は、平均粒子径で、０．００５～５００μｍであるのが好ましく、さらに好ましくは０．０１～１００μｍである。平均粒子径及び粒度分布は、例えばレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定でき、具体的には株式会社堀場製作所製ＬＡ－９２０等を用いることができる。

[0081] フィラーは、樹脂組成物１００質量部に対して、例えば、４，９００質量部以下で含むことができ、０．１～１，９００質量部が好ましく、より好ましくは１０～９００質量部である。

[0082] ［帯電防止剤］

帯電防止剤としては、１，３－ジメチルイミダゾリウムメチルスルフェート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（ペンタフルオロエチルスルフォニル）イミド、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムブロミド等のイミダゾリウム塩誘導体；３－メチル－１－プロピルピリジミウムビス（トリフルオロメチルスルフォニル）イミド、１－ブチル－３－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルフォニル）イミド等のピリジニウム塩誘導体；テトラブチルアンモニウムヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、テトラフェニルアンモニウムメタンスルホネート等のアルキルアンモニウム誘導体；テトラブチルホスホニウムメタンスルホネート等のホスホニウム塩誘導体；ポリアルキレングリコールと過塩素酸リチウムの複合体等の複合化導電性付与剤等が例示できる。

[0083] 帯電防止剤は、樹脂組成物１００質量部に対して、例えば、４０質量部以下で含むことができ、０．０１～４０質量部が好ましく、より好ましくは０．１～３０質量部であり、さらに好ましくは０．５～５質量部である。

[0084] ［カップリング剤］

カップリング剤としては、フッ素系のシランカップリング剤として、（トリデカフルオロ－１，１，２，２－テトラヒドロオクチル）トリエトキシシラン、エポキシ変性シランップリング剤として信越化学工業株式会社製カッ

プリング剤（商品名：ＫＢＭ－４０３）、オキセタン変性シランカップリング剤として東亞合成株式会社製カップリング剤（商品名：ＴＥＳＯＸ）、あるいは、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、シアノヒドリンシリルエーテル、等のシランカップリング剤や、トリエタノールアミンチタネート、チタニウムアセチルアセトネート、チタニウムエチルアセトアセテート、チタニウムラクテート、チタニウムラクテートアンモニウム塩、テトラステアリルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチル－アミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、イソプロピルトリオクタノルチタネート、イソプロピルジメタクリイソステアロイルチタネート、チタニウムラクテートエチルエステル、オクチレングリコールチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、トリイソステアリルイソプロピルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート、ブチルチタネートダイマー、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（２，２－ジアリルオキシメチル－１－ブチル）ビス（ジ－トリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、テトラ－ｉ

－プロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等のチタン系カップリング剤を挙げることができる。これらのカップリング剤は、１種類、又は２種類以上を適宜組み合わせて使用することができる。カップリング剤としては、チタン系カップリング剤又はシランカップリング剤が好ましい。このようなカップリング剤は、樹脂組成物を別の基材上に成形する際の密着性を向上させるために用いることができるが、フィラー表面をこれらカップリング剤で被覆することで樹脂組成物のマトリックスとの親和性を高め機械強度の向上を達成することもできる。

[0085] カップリング剤は、樹脂組成物１００質量部に対して、例えば、４０質量部以下で含むことができ、０．０１～４０質量部が好ましく、より好ましくは０．１～３０質量部であり、さらに好ましくは０．５～５質量部である。

[0086] ［安定剤］

樹脂組成物は、安定剤を含むことができる。このような安定剤としては、特に制限されることなく、２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール、２，４－ジ－ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，４－ビス－（Ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン等のフェノール系酸化防止剤；アルキルジフェニルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン、６－エトキシ－２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン等の芳香族アミン系酸化防止剤；ジラウリル－３，３’－チオジプロピオネート、ジトリデシル－３，３’－チオジプロピオネート、ビス［２－メチル－４－｛３－Ｎ－アルキルチオプロピオニルオキシ｝－５－ｔ－ブチルフェニル］スルフィド、２－メルカプト－５－メチルベンゾイミダゾール等によって例示されるサルファイド系ヒドロペルオキシド分解剤；トリス（イソデシル）ホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジ（ノニルフェニル）ペンタエリトリトールジホスファイト、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスファートジ

エチルエステル、ナトリウムビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ホスファート等のリン系ヒドロペルオキシド分解剤；フェニルサリチラート、４－ｔ－オクチルフェニルサリチラート等のサリチレート系光安定剤；２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン－５－スルホン酸等のベンゾフェノン系光安定剤；２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２，２’－メチレンビス［４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－６－（２Ｎ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール］等のベンゾトリアゾール系光安定剤；フェニル－４－ピペリジニルカーボネート、セバシン酸ビス－［２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル］等のヒンダードアミン系光安定剤；［２，２’－チオ－ビス（４－ｔ－オクチルフェノラート）］－２－エチルヘキシルアミン－ニッケル（ＩＩ）等のＮｉ系光安定剤；シアノアクリレート系光安定剤；シュウ酸アニリド系光安定剤；フラーレン、水添フラーレン、水酸化フラーレン等のフラーレン系光安定剤等を挙げることができる。これらの安定剤は、単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。

[0087] 前記安定剤は、樹脂組成物１００質量部に対して、例えば、１０質量部以下で含むことができ、０．０１～１０質量部が好ましく、より好ましくは０．０５～５質量部、さらに好ましくは０．１～１質量部である。

[0088] ［界面活性剤］

樹脂組成物は、塗工性を損なわない範囲で、ぬれ性、消泡性および／または平滑性を調節する目的で、界面活性剤を含むことができる。

[0089] 界面活性剤としては、例えば、アニオン界面活性剤、両面界面活性剤、及び非イオン（ノニオン）界面活性剤等が挙げられる。

[0090] アニオン界面活性剤としては、例えば、石ケン、ラウリル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩）、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、Ｎ－アシルアミノ酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、

アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、メチルタウリン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、ペンタフルオロエタンスルホン酸塩、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸塩、及びノナフルオロブタンスルホン酸塩等が挙げられ、カウンターカチオンとしてはナトリウムイオンやリチウムイオン等を用いることができる。

[0091] 両性界面活性剤としては、例えば、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン、２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、脂肪酸アルキルベタイン、スルホベタイン、アミンオキシド等が挙げられる。

[0092] 非イオン（ノニオン）界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型化合物、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のアルキルエーテル型化合物、ポリオキシソルビタンエステル等のエステル型化合物、アルキルフェノール型化合物、フッ素型化合物、シリコーン型化合物等が挙げられる。

[0093] 界面活性剤は、単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。

[0094] 界面活性剤は、樹脂組成物１００質量部に対して、例えば、５０質量部以下で含むことができ、０．０１～５０質量部であるのが好ましく、より好ましくは０．０５～２０質量部、さらに好ましくは０．１～１０質量部である。

[0095] ［樹脂組成物の製造方法］

樹脂組成物は、前記成分を混合し撹拌することによって作製することができる。撹拌は、プロペラ式ミキサー、プラネタリーミキサー、ハイブリッドミキサー、ニーダー、乳化用ホモジナイザー、三本ロールミル、ビーズミル、及び超音波ホモジナイザー等の撹拌装置を用いて行うことができる。また、必要に応じて加熱又は冷却しながら撹拌することもできる。

[0096] （加熱方法）

加熱には、熱風やホットプレート、オーブン、赤外線、マイクロ波等各種公知の方法を用いることができる。また、冷却は自然冷却の他、冷却ガス、放熱板への押し付け等各種公知の方法を用いることができる。

[0097] 本発明の樹脂組成物は、さらに、溶媒を含有することもできる。溶媒としては、炭化水素（プロパン、ｎ－ブタン、ｎ－ペンタン、イソヘキサン、シクロヘキサン、ｎ－オクタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アミルベンゼン、テレビン油、ピネン等）、ハロゲン系炭化水素（塩化メチル、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、臭化メチル、臭化エチル、クロロベンゼン、クロロブロモメタン、ブロモベンゼン、フルオロジクロロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジフルオロクロロエタン等）、アルコール（メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、イソアミルアルコール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、１－ドデカノール、ノナノール、シクロヘキサノール、グリシドール等）、エーテル（ジエチルエーテル、ジクロロジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルベンジルエーテル）、フラン（テトラヒドロフラン、フルフラール、２－メチルフラン、シネオール、メチラール）、ケトン（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－Ｎ－アミルケトン、ジイソブチルケトン、ホロン、イソホロン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等）、エステル（ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸－ｎ－アミル、シクロヘキサン酢酸メチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、ステアリン酸ブチル、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等）、多価アルコールとその誘導体（エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、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、メトキシメトキシエタノール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコー

ル、ジエチ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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、２－（２－ブトキシエトキシ）エタノール等）、脂肪酸及びフェノール（ギ酸、酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、無水プロピオン酸、酪酸、イソ吉草酸、フェノール、クレゾール、ｏ－クレゾール、キシレノール等）、窒素化合物（ニトロメタン、ニトロエタン、１－ニトロプロパン、ニトロベンゼン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジアミルアミン、アニリン、モノメチルアニリン、ｏ－トルイジン、ｏ－クロロアニリン、ジクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、ホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトアミド、アセトニトリル、ピリジン、α－ピコリン、２，４－ルチジン、キノリン、モルホリン等）、硫黄、リン、その他化合物（二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、４，４－ジエチル－１，２－ジチオラン、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、メタンチオール、プロパンスルトン、リン酸トリエチル、リン酸トフェニル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、ホウ酸アミル等）、無機溶媒（液体アンモニア、シリコーンオイル等）、水等の液体が例示できる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0098] ４．フィルム製造方法

この方法では、まず、樹脂組成物を準備する。

[0099] 樹脂組成物は、特に制限されず、（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）、ラジカル開始剤、カチオン開始剤、及びこれらと任意の成分を公知の方法で混合することによって、調製される。

[0100] （メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）とエポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）とは、相分離した成形体が得られるよう、それぞれ、相溶性の観点で適宜選択される。

[0101] （メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）がそれぞれソフトセグメント、ハー

ドセグメントとして相分離するよう相溶性を調整する観点から、好ましくは、（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）は、水素結合性置換基価に基づいて選択できる。なお、水素結合性置換基は、水素結合を形成可能な基であって、例えば、水酸基、メルカプト基およびアミノ基が挙げられる。

[0102] 水素結合性置換基価は、水素結合により相溶性を任意に調整できる。例えば、（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）およびエポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）の水素結合性置換基価を近づけることにより、樹脂組成物の相分離を抑制できる。また、（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）およびエポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）の水素結合性置換基価を遠ざけることにより、樹脂組成物の相分離を促進できる。

[0103] そして、この樹脂組成物では、（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）およびエポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）のうち、いずれか一方の水素結合性置換基価が、０．０００１ｍｏｌ／ｇ以上、好ましくは、０．０００５ｍｏｌ／ｇ以上、０．１１１１ｍｏｌ／ｇ以下、好ましくは、０．１０００ｍｏｌ／ｇ以下である。

[0104] 具体的には、一方の水素結合性置換基価に対する他方の水素結合性置換基価が、２／３以下、好ましくは、１／２以下、また、例えば、１／１００以上、好ましくは、１／２０である。

[0105] より具体的には、他方の水素結合性置換基価が、例えば、０．０００００１ｍｏｌ／ｇ以上、好ましくは、０．０００００５ｍｏｌ／ｇ以上である。また、他方の水素結合性置換基価が、例えば、０．０７４１ｍｏｌ／ｇ以下、好ましくは、０．０６６７ｍｏｌ／ｇ以下である。

[0106] 水素結合性置換基価が上記範囲であれば、水素結合により相分離構造が形成できる。なお、水素結合性置換基価は、１分子中に含まれる水素結合性置換基価の数に基づいて、下記式（１）により算出できる。

[0107] 水素結合性置換基価（ｍｏｌ／ｇ）

＝１分子中に含まれる水素結合性置換基数÷分子量　　（１）

[0108] （メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）およびエポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）の混合割合は、目的および用途に応じて、適宜選択される。（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）およびエポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）の体積比率に応じて、ソフトセグメント、ハードセグメントの寄与を調整できる。例えばソフトセグメントの量を増やせば柔軟に、減らせば剛直に樹脂組成物の物性を任意に調整できる。

[0109] また、混合割合、化合物（Ａ）の種類および化合物（Ｂ）の種類によって、相溶性が変化するため、相分離構造を発生させ所望の特性が発現する観点でも任意に調整できる。

[0110] 具体的には、化合物（Ａ）の含有割合は、例えば、１質量以上、好ましくは、５質量部以上、より好ましくは、１０質量部以上、また、例えば、５５質量部以下である。また、また、化合物（Ｂ）の含有割合は、化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）の総量１００質量部に対して、例えば、４５質量部以上、また、例えば、９９質量部以下、好ましくは、９５質量部以下、より好ましくは、９０質量部以下である。

[0111] とりわけ、化合物（Ａ）が、ウレタン（メタ）アクリレートであり、かつ、化合物（Ｂ）が、ナフタレン型エポキシ化合物および脂環式エポキシ化合物である場合には、化合物（Ａ）の含有割合は、化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）の総量１００質量部に対して、例えば、１質量以上、好ましくは、５質量部以上、より好ましくは、１０質量部以上、また、例えば、５０質量部以下、好ましくは、４５質量部以下である。また、化合物（Ｂ）の含有割合は、化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）の総量１００質量部に対して、例えば、５０質量部以上、好ましくは、５５質量部以上、また、例えば、９９質量部以下、好ましくは、９５質量部以下、より好ましくは、９０質量部以下である。

[0112] また、化合物（Ａ）が、ウレタン（メタ）アクリレートであり、かつ、化

合物（Ｂ）が、フルオレン型エポキシ化合物および脂環式エポキシ化合物である場合には、化合物（Ａ）の含有割合は、例えば、１質量以上、好ましくは、５質量部以上、より好ましくは、１０質量部以上、また、例えば、５５質量部以下である。また、また、化合物（Ｂ）の含有割合は、化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）の総量１００質量部に対して、例えば、４５質量部以上、また、例えば、９９質量部以下、好ましくは、９５質量部以下、より好ましくは、９０質量部以下である。

[0113] 相分離構造が発生しているかは、損失弾性率ｔａｎδのピークが２以上測定されるかでも判定することができる。

[0114] 本発明では、鋭意検討の結果、ソフトセグメント由来の損失弾性率をｔａｎδ_1、ハードセグメント由来の損失弾性率をｔａｎδ_2としたとき、ｔａｎδ_1のピーク位置が１００℃未満（第１ピーク）、ｔａｎδ_2のピーク位置が１００℃以上（第２ピーク）で、１００℃以下の間の損失弾性率ｔａｎδ_3の最小値が０．１以下の場合、柔軟で耐熱性に優れたフィルムが得られることを見出した。

[0115] 以上の特性を達成するために、（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）およびエポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）の混合割合は、所望の物性に応じて調整できる。

[0116] ５．樹脂硬化物の製造方法

樹脂硬化物は、樹脂組成物を硬化することにより得られる。

[0117] 硬化方法は、ラジカル重合開始剤（Ｃ）およびカチオン重合開始剤（Ｄ）の種類によって適宜選択される。

[0118] 具体的には、ラジカル重合開始剤（Ｃ）が、光ラジカル重合開始剤であり、カチオン重合開始剤（Ｄ）が、光カチオン重合開始剤である場合には、活性エネルギー線の照射により、樹脂組成物を硬化する。また、ラジカル重合開始剤（Ｃ）が、熱ラジカル重合開始剤であり、カチオン重合開始剤（Ｄ）が、熱カチオン重合開始剤である場合には、加熱により、樹脂組成物を硬化する。また、ラジカル重合開始剤（Ｃ）が、光ラジカル重合開始剤であり、

かつ、カチオン重合開始剤（Ｄ）が、熱カチオン重合開始剤であるか、または、ラジカル重合開始剤（Ｃ）が、熱ラジカル重合開始剤であり、かつ、カチオン重合開始剤（Ｄ）が、光カチオン重合開始剤である場合には、活性エネルギー線の照射および加熱によって、樹脂組成物を硬化する。

[0119] 好ましくは、活性エネルギー線の照射のみにより、樹脂組成物を硬化するか、または、活性エネルギー線の照射および加熱の併用によって、樹脂組成物を硬化する。

[0120] 活性エネルギー線は、光ラジカル重合開始剤および光カチオン重合開始剤の種類によって適宜選択されるが、好ましくは、紫外線が挙げられる。

[0121] また、加熱条件として、加熱温度は、例えば、３０℃以上、また、例えば、７０℃以下である。また、加熱時間は、例えば、１０分以上、また、例えば、１２０分以下である。

[0122] また、とりわけ、活性エネルギー線の照射により、樹脂組成物を硬化する場合には、好ましくは、光ラジカル重合開始剤の光吸収波長の長波長側のピークトップ位置と、光カチオン重合開始剤の光吸収波長の長波長側のピークトップ位置との差の絶対値が、３０ｎｍ以上となるように、ラジカル重合開始剤（Ｃ）およびカチオン重合開始剤（Ｄ）が選択される。

[0123] そして、このような場合には、好ましくは、ラジカル重合開始剤（Ｃ）のピークトップ位置およびカチオン重合開始剤（Ｄ）のピークトップ位置のうち、相対的に長波長側のピークトップ位置に対応する波長を有する光を照射した後に、相対的に短波長側の前記ピークトップ位置に対応する波長を有する光を照射する。これにより、より一層、曲げ強度および耐熱性に優れる樹脂硬化物を製造することができる。

[0124] これにより、樹脂硬化物が得られる。このような樹脂硬化物は、曲げ強度および耐熱性に優れるため、とりわけ、液晶ディスプレイおよび有機ＥＬディスプレイに用いられるフォルダブルディスプレイ用基材として好適に用いられる。

実施例

[0125] 次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「％」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0126] 製造例１

（１）イソシアネート基末端プレポリマーの合成

窒素雰囲気下、ガラス製のセパラブルフラスコに、ポリオール成分としてポリオキシプロピレンポリオール（三井化学ＳＫＣポリウレタン製；ＤＬ１００００、平均官能基数２、数平均分子量１００００）１００部を投入した。次いで、セパラブルフラスコに、ポリイソシアネート成分として１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（三井化学製；１，３－H_6ＸＤＩ）を当量比（ＮＣＯ／ＯＨ）が８．０となる割合で投入した。その後、混合物を、８０℃に昇温した。その後、ウレタン化触媒としてのスタノクト（エチルヘキサン酸スズ（ＩＩ））を、混合物に対して１０ｐｐｍとなる割合で投入した。その後、混合物を４時間反応させた。これにより、イソシアネート基末端プレポリマーと、未反応のポリイソシアネート成分とを含む粗生成物を得た。

[0127] （２）イソシアネート基末端プレポリマーの精製

イソシアネート基末端プレポリマーを含む粗生成物を、スミス式薄膜蒸留装置にセットし、以下の条件で、イソシアネート基末端プレポリマーと、未反応のポリイソシアネート成分とを分離した。これにより、イソシアネート基末端プレポリマーを精製した。

温度条件：１６０～１７０℃

圧力条件：７０～１００Ｐａ

供給流量：３．５－４ｇ／ｍｉｎ

[0128] （３）ラジカル硬化型ポリウレタン樹脂の合成

大気下（ドライエアー下）、セパラブルフラスコに、精製したイソシアネート基末端プレポリマー（プレポリマー精製物）を１００部投入した。次いで、セパラブルフラスコに、ヒドロキシ基含有不飽和化合物として２ヒドロキシエチルアクリレートを、ヒドロキシ基含有不飽和化合物のヒドロキシ基に対するイソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基の当量比（ＮＣＯ／ＯＨ）が１．０となる割合で投入した。次いで、混合物を７０℃に昇温した。

[0129] その後、ウレタン化触媒としてのスタノクト（エチルヘキサン酸スズ（ＩＩ））を、イソシアネート基末端プレポリマーに対して２００ｐｐｍとなる割合で投入し、イソシアネート基濃度が０．０１％以下になるまで、４時間反応させた。これにより、ラジカル硬化型のウレタンアクリレート樹脂１を合成した。

[0130] 製造例２

製造例１と同様の手順に基づいて、ラジカル硬化型のウレタンアクリレート樹脂２を合成した。但し、イソシアネート基末端プレポリマーの合成において、ポリオール成分を、ポリオキシプロピレンポリオール（三井化学ＳＫＣポリウレタン製；ＤＬ１００００、平均官能基数２、数平均分子量１００００）から、アクトコールＤＬ－４０００（平均官能基数２、数平均分子量４０００、三井化学社製）に変更した。

[0131] 製造例３

ＤＩＣ株式会社製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（製品名：ＥＰＩＣＬＯＮ－７０５０）１００部、トリフェニルホスフィン０．０７部、ハイドロキノン０．０３部、トルエン１００部を５００ml三口フラスコにいれ、アルゴン雰囲気下、１００℃で酢酸３.1部を１時間かけて滴下しさらに４時間加熱した。その後、キシレンスルホン酸０．２部を添加し４０℃で更に１時間攪拌した。エバポレーターを用いてトルエンを留去し、部分エステル化エポ

キシ樹脂４を得た。

[0132] 製造例４

ＤＩＣ株式会社製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（製品名：ＥＰＩＣＬＯＮ－８５０）１００部、トリフェニルホスフィン０．０７部、ハイドロキノン０．０３部、トルエン１００部を５００ml三口フラスコにいれ、アルゴン雰囲気下、１００℃で酢酸１６部を１時間かけて滴下しさらに４時間加熱した。その後、キシレンスルホン酸０．２部を添加し４０℃で更に１時間攪拌した。エバポレーターを用いてトルエンを留去し、部分エステル化エポキシ樹脂５を得た。

[0133] 比較製造例１

油化シェルエポキシ社製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（製品名：エピコート１００４、エポキシ当量９００）１００部トリフェニルホスフィン０．０７部、ハイドロキノン０．０３部、トルエン１００部を５００ml三口フラスコにいれ、アルゴン雰囲気下、１００℃で酢酸４．０部を１時間かけて滴下しさらに４時間加熱した。その後、キシレンスルホン酸０．２部を添加し４０℃で更に１時間攪拌した。エバポレーターを用いてトルエンを留去し、部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。

[0134] 比較製造例２

（１）イソシアネート基末端プレポリマーの合成

窒素雰囲気下、ガラス製のセパラブルフラスコに、ポリオール成分としてポリエステルジオール（クラレ製；Ｐ－１０１０、平均官能基数２、数平均分子量１０００）１００部を投入した。次いで、セパラブルフラスコに、ポリイソシアネート成分としてトリレンジイソシアネート（三井化学製；コスモネートＴ－１００）を当量比（ＮＣＯ／ＯＨ）が２．０となる割合で投入した。その後、混合物を、８０℃に昇温した。その後、ウレタン化触媒としてのスタノクト（エチルヘキサン酸スズ（ＩＩ））を、混合物に対して１０ｐｐｍとなる割合で投入した。その後、混合物を４時間反応させた。これにより、イソシアネート基末端プレポリマーと、未反応のポリイソシアネート

成分とを含む生成物を得た。

[0135] （２）ラジカル硬化型ポリウレタン樹脂の合成

大気下（ドライエアー下）、セパラブルフラスコに、精製したイソシアネート基末端プレポリマー（プレポリマー精製物）を１００部投入した。次いで、セパラブルフラスコに、ヒドロキシ基含有不飽和化合物として２ヒドロキシエチルアクリレートを、ヒドロキシ基含有化合物のヒドロキシ基に対するイソシアネート基末端プレポリマーと未反応のポリイソシアネート成分のイソシアネート基の当量比（ＮＣＯ／ＯＨ）が１．０２５となる割合で投入した。次いで、混合物を７０℃に昇温した。

[0136] その後、ウレタン化触媒としてのスタノクト（エチルヘキサン酸スズ（ＩＩ））を、イソシアネート基末端プレポリマーに対して２００ｐｐｍとなる割合で投入し、イソシアネート基濃度が０．０１％以下になるまで、４時間反応させた。これにより、ラジカル硬化型のウレタンアクリレート樹脂を合成した。

[0137] （４）樹脂組成物の調製

実施例１

以下の成分を２５℃で混合し、樹脂組成物を得た。

製造例１のウレタンアクリレート樹脂１　１０部

エポキシ樹脂１（ＤＩＣ株式会社製；ＨＰ－４０３２Ｄ、ナフタレン型エポキシ樹脂）　７０部

エポキシ樹脂２（３´，４´－エポキシシクロヘキシルメチル　３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）１０部

オキセタン樹脂（ＯＸＴ－２１２、２ －エチルヘキシルオキセタン）１０部

ラジカル開始剤（Ｉ´１８４、１－ｈｙｄｒｏｘｙｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌ－ｐｈｅｎｙｌ　ｋｅｔｏｎｅ）０．３部

カチオン開始剤（ＰＩ２０７４，（Ｔｏｌｙｃｕｍｙｌ）ｉｏｄｏｎｉｕｍ　ｔｅｔｒａｋｉｓ（ｐｅｎｔａｆｌｕｏｒｏｐｈｅｎｙｌ）ｂｏｒａ

ｔｅ）２部

増感剤（ＤＥＴＸ，２，４－Ｄｉｅｔｈｙｌｔｈｉｏｘａｎｔｈｏｎｅ）０．１部

ラジカル源　ベンゾピナコール　１部

酸化防止剤（Ｉｎｏｘ１０１０１、ビス［３－（３－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロピオン酸］エチレンンビスオキシビスエチレン）１部

[0138] （５）樹脂硬化物の形成

以下に示す方法で、上記の樹脂組成物を用いて樹脂硬化物を製造した。

[0139] ドクターブレードを用いて、ＰＥＴフィルム状に、上記の樹脂組成物を成膜し、厚み１００μｍの塗膜を得た。次いで、上記の塗膜に活性エネルギー線を照射した。

[0140] なお、活性エネルギー線の出力は、１００ｍＷ／ｃｍ^2（照度計（日置電機社製３６６４光パワーメータ（測定波長４０５ｎｍ）にて測定）とし、積算光量が６０００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように照射した。次いで、４０℃×３０ｍｉｎ熱エージングした。

[0141] これにより、樹脂組成物を硬化（高分子化）させ、樹脂硬化物を得た。

[0142] 実施例２

製造例１のウレタンアクリレート樹脂の比率を増やしたこと以外は、実施例１と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0143] 実施例３

製造例１のウレタンアクリレート樹脂の比率を増やしたこと以外は、実施例２と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0144] 実施例４

製造例１のウレタンアクリレート樹脂の比率を増やしたこと以外は、実施例３と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0145] 比較例１

製造例１のウレタンアクリレート樹脂を配合しなかったこと以外は、実施

例４と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0146] 比較例２～７

製造例１のウレタンアクリレート樹脂の比率を増やしたこと以外は、実施例４と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0147] 比較例８

製造例１のウレタンアクリレート樹脂を配合せず、大阪ガスケミカル株式会社、フルオレン系エポキシ樹脂、ＯＧＳＯＬ　ＰＧ－１００（エポキシ樹脂３）を用いた以外は、実施例４と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0148] 実施例５～９、比較例９～１３

使用するエポキシ樹脂をナフタレン型エポキシ樹脂から、大阪ガスケミカル株式会社、フルオレン系エポキシ樹脂、ＯＧＳＯＬ　ＰＧ－１００（エポキシ樹脂３）に変更したこと以外は実施例１～４、比較例２～７と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0149] 実施例１０

ＵＶラジカル開始剤の代わりに過酸化物（日油株式会社製；パーキュアＯ、ベンゾイルパーオキサイド）を用い、ＵＶ硬化したのちに１２０℃×３０ｍｉｎ硬化させたこと以外は、実施例９と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0150] 実施例１１

４０５ｎｍ×１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}でＵＶ硬化した後に、３６５ｎｍ×６０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で更にＵＶ硬化したこと以外は、実施例９と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0151] 実施例１２

製造例１のウレタンアクリレート樹脂を、製造例２のウレタンアクリレート樹脂に変更した以外は、実施例１と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0152] 実施例１３

エポキシ樹脂１を、エポキシ樹脂４（製造例３のエポキシ樹脂）に変更した以外は、実施例１２と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0153] 実施例１４

エポキシ樹脂１を、エポキシ樹脂５（製造例４のエポキシ樹脂）に変更した以外は、実施例１と同じ方法で、樹脂硬化物を得た。

[0154] 比較例１４（特開平７－１９９３５９号公報の実施例３に準拠）

下記処方に従って、各成分を２５℃で混合し、樹脂組成物を得、実施例１と同じ方法で樹脂硬化物を得た。

比較製造例１の部分アクリル化エポキシ樹脂　２０部

比較製造例２のウレタンアクリレート樹脂（水素結合性官能基価（Ａ）＝０．００２６８（ｍｏｌ／ｇ））　２０部

ジエチレングリコールジビニルエーテル　５部

トリエチレングリコールジビニルエーテル　３部

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート　０．５部

１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン　３部

ジアクリレート（第一工業製薬製：ＢＰＥ－１０）　５部

[0155] ＜評価＞

動的粘弾性測定、耐熱試験前後での折曲げ試験、にて特性を評価した。動的粘弾性測定は、ダンベル試験片タイプＡを用いて測定し、引張モード、１０Ｈｚ，－１００～２５０℃，５℃／ｍｉｎで測定。貯蔵弾性率と、ｔａｎδを求めた。耐熱試験は、オーブンにて試験片を２６０℃×１ｍｉｎ加熱した。折り曲げ試験は、上記耐熱試験前後で実施し、折り曲げ角度１８０°、折り曲げ直径５ｍｍ、折り曲げ速度１Ｈｚにて実施し、フィルムがちぎれたときの回数を記録した。耐熱前後共に５００００回以上を合格とした。その結果を表１および表２に示す。

[0156] また、実施例１の樹脂組成物について、透過電子顕微鏡を実施した。その結果を図１に示す。

[0157]

[表1]

表1

実施例・比較例No.	(メタ)アクリロイル基を有する化合物(A)			エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物(B)						ラジカル重合開始剤(C)		ラジカル源	カチオン重合開始剤(D)	増感剤	酸化防止剤	評価					
	製造例1の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(A)	製造例2の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(A)	水素結合性置換基価 (mol/g)	エポキシ樹脂1	エポキシ樹脂2	エポキシ樹脂3	エポキシ樹脂4	エポキシ樹脂5	OXT-212	水素結合性置換基価 (mol/g)	I184	パーキュア O	ベンゾピナコール	PI2074	DETX	Inox 10101	貯蔵弾性率 (MPa)	$\tan\delta_1$ (℃)	$\tan\delta_2$ (℃)	$\tan\delta_3$	初期折り曲げ回数	耐熱後折り曲げ回数
比較例1	-	-	-	70	10	-	-	-	10	0	-	-	0.9	2	0.1	0.90	1900	-	200	0.03	5	5
実施例1	10	-	0.000753	70	10	-	-	-	10	0	0.3	-	1	2	0.1	1.00	2400	-30	180	0.027	150000	120000
実施例2	20	-	0.000753	62	8.9	-	-	-	8.9	0	0.6	-	1	1.8	0.089	0.89	2080	-40	140	0.056	200000	150000
実施例3	30	-	0.000753	54	7.8	-	-	-	7.8	0	0.9	-	1	1.6	0.078	0.78	1900	-20	120	0.08	300000	100000
実施例4	40	-	0.000753	47	6.7	-	-	-	6.7	0	1.2	-	1	1.3	0.067	0.67	240	-10	100	0.09	350000	80000
比較例2	50	-	0.000753	39	5.6	-	-	-	5.6	0	1.5	-	1	1.1	0.056	0.56	1.2	-4.5	-	0.3	400000	1000
比較例3	60	-	0.000753	31	4.4	-	-	-	4.4	0	1.8	-	1	0.9	0.044	0.44	1	-34	-	1.1	460000	500
比較例4	70	-	0.000753	23	3.3	-	-	-	3.3	0	2.1	-	1	0.7	0.033	0.33	1	-40	-	1.2	470000	400
比較例5	80	-	0.000753	16	2.2	-	-	-	2.2	0	2.4	-	1	0.4	0.022	0.22	1	-46	-	1.2	480000	300
比較例6	90	-	0.000753	8	1.1	-	-	-	1.1	0	2.7	-	1	0.2	0.011	0.11	0.98	-50	-	1.1	490000	200
比較例7	100	-	0.000753	-	-	-	-	-	-	-	3	-	1	-	-	0.1	1	-50	-	1.1	500000	200
実施例12	-	10	0.000870	70	10	-	-	-	10	0	0.3	-	1	2	0.1	1.00	2500	-20	190	0.025	140000	110000
実施例13	-	10	0.000870	-	10	-	70	-	10	0.000504	0.3	-	1	2	0.1	1.00	2100	-20	190	0.046	120000	80000
実施例14	10	-	0.000753	-	10	-	-	70	10	0.00229	0.3	-	1	2	0.1	1.00	1900	-20	160	0.073	170000	100000
比較例14	部分アクリル化エポキシ樹脂およびウレタンアクリレートを混合して製造																400	40	-	0.051	0	0

[0158]

[表2]

表2

実施例・比較例No.	(メタ)アクリロイル基を有する化合物(A)		エポキシ基および/またはオキセタニル基を有する化合物(B)					ラジカル重合開始剤(C)		ラジカル源	カチオン重合開始剤(D)	増感剤	酸化防止剤	評価					
	製造例1の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(A)	水素結合性置換基価 (mol/g)	エポキシ樹脂1	エポキシ樹脂2	エポキシ樹脂3	OXT-212	水素結合性置換基価 (mol/g)	I184	パーキュア O	ベンゾピナコール	PI2074	DETX	Inox 1010	貯蔵弾性率 (MPa)	tanδ1 (℃)	tanδ2 (℃)	tanδ3	初期折り曲げ回数	耐熱後折り曲げ回数
比較例8	-	-	-	10	70	10	0	-	-	0.9	2	0.1	0.9	2300	-	210	0.02	1	1
実施例5	10	0.000753	-	10	70	10	0	0.3	-	1	2	0.1	1	2000	-40	200	0.013	100000	80000
実施例6	20	0.000753	-	8.9	62	8.9	0	0.6	-	1	1.8	0.089	0.89	1200	-30	160	0.034	150000	130000
実施例7	30	0.000753	-	7.8	54	7.8	0	0.9	-	1	1.6	0.078	0.78	700	-20	140	0.051	200000	160000
実施例8	40	0.000753	-	6.7	47	6.7	0	1.2	-	1	1.3	0.067	0.67	200	-10	120	0.07	180000	120000
実施例9	50	0.000753	-	5.6	39	5.6	0	1.5	-	1	1.1	0.056	0.56	10	0	100	0.09	100000	60000
比較例10	60	0.000753	-	4.4	31	4.4	0	1.8	-	1	0.9	0.044	0.44	1	-40	-	1.2	80000	5000
比較例11	70	0.000753	-	3.3	23	3.3	0	2.1	-	1	0.7	0.033	0.33	1	-45	-	1.3	60000	2000
比較例12	80	0.000753	-	2.2	16	2.2	0	2.4	-	1	0.4	0.022	0.22	1	-50	-	1.4	48000	400
比較例13	90	0.000753	-	1.1	8	1.1	0	2.7	-	1	0.2	0.011	0.11	1	-50	-	1.5	50000	200
実施例10	50	0.000753	-	2.5	17	2.5	0	-	1.5	1	0.5	0.025	0.25	20	-10	110	0.06	120000	80000
実施例11	50	0.000753	-	1.9	13	1.9	0	1.5	-	1	0.4	0.019	0.19	10	-10	100	0.08	110000	70000

[0159] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単

なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0160] 本発明の樹脂組成物、樹脂硬化物および樹脂硬化物の製造方法は、液晶ディスプレイおよび有機ＥＬディスプレイに用いられるフォルダブルディスプレイ用基材において、好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] （メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ａ）と、

エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）と、

ラジカル重合開始剤（Ｃ）と、

カチオン重合開始剤（Ｄ）とを含む樹脂組成物であって、

前記化合物（Ａ）および前記化合物（Ｂ）のうち、いずれか一方の水素結合性置換基価が、０．０００１ｍｏｌ／ｇ以上０．１１１１ｍｏｌ／ｇ以下であり、

前記一方の水素結合性置換基価に対する他方の水素結合性置換基価が、２／３以下であり、

前記樹脂組成物の硬化物において、損失係数ｔａｎδのピークが２以上あり、

前記ピークは、ピークトップ位置が１００℃未満である第１ピークと、ピークトップ位置が１００℃以上である第２ピークとを含み、

１００℃以下の損失係数ｔａｎδの最小値が０．１以下である、樹脂組成物。

[請求項2] 前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）および前記カチオン重合開始剤（Ｄ）のうち、一方が光重合開始剤であり、他方が熱重合開始剤である、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記化合物（Ａ）が、ウレタン（メタ）アクリレートである、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物である、樹脂硬化物。

[請求項5] 請求項４に記載の樹脂硬化物の製造方法であって、

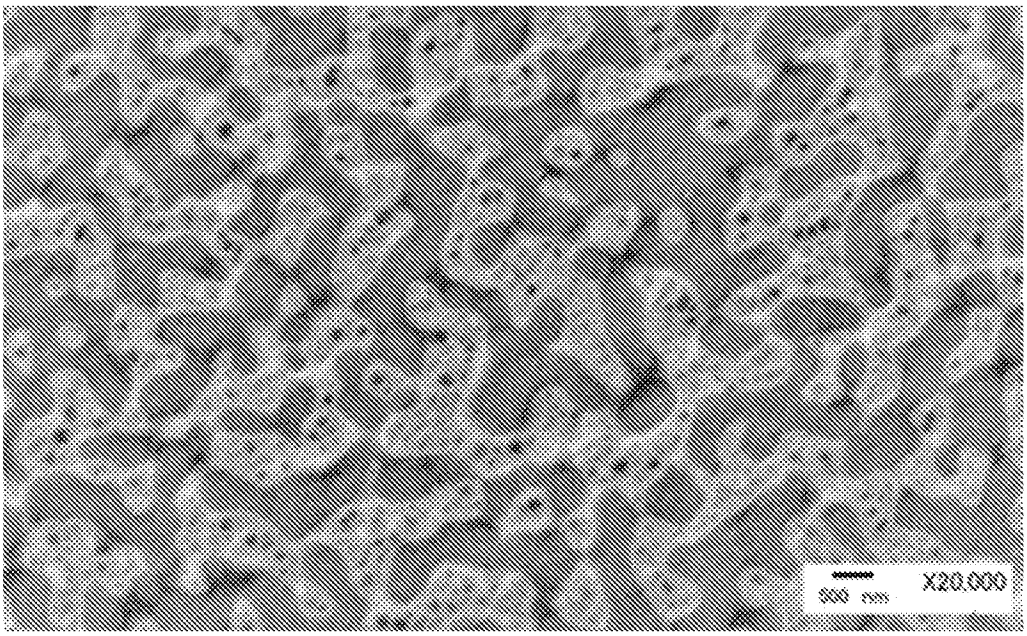
前記樹脂組成物において、前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）および前記カチオン重合開始剤（Ｄ）が、ともに、光重合開始剤であり、

前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）の光吸収波長の長波長側のピークト

ップ位置と、前記カチオン重合開始剤（Ｄ）の光吸収波長の長波長側のピークトップ位置との差が、３０ｎｍ以上であり、

前記ラジカル重合開始剤（Ｃ）の前記ピークトップ位置および前記カチオン重合開始剤（Ｄ）の前記ピークトップ位置のうち、相対的に長波長側の前記ピークトップ位置に対応する波長を有する光を照射した後に、相対的に短波長側の前記ピークトップ位置に対応する波長を有する光を照射する、樹脂硬化物の製造方法。

[図1]
図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/034252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 63/00(2006.01)i; ***C08G 18/67***(2006.01)i; ***C08G 59/02***(2006.01)i
FI: C08L63/00 Z; C08G18/67; C08G59/02

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)

C08L63/00; C08G18/67; C08G59/02

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
A	WO 2021/200794 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 07 October 2021 (2021-10-07)	1-5
A	JP 7-258388 A (AIR PROD AND CHEM INC) 09 October 1995 (1995-10-09)	1-5
A	WO 2005/037876 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 28 April 2005 (2005-04-28)	1-5
A	JP 2005-227367 A (SEKISUI CHEM CO LTD) 25 August 2005 (2005-08-25)	1-5
A	JP 2020-78547 A (ACUSHNET COMPANY) 28 May 2020 (2020-05-28)	1-5
A	JP 6-102693 A (CANON INC) 15 April 1994 (1994-04-15)	1-5
P, A	WO 2023/090230 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 25 May 2023 (2023-05-25)	1-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
21 November 2023	**05 December 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/034252

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/200794 A1	07 October 2021	US 2023/0078175 A1	
		EP 4130085 A1	
		TW 202204463 A	
JP 7-258388 A	09 October 1995	US 5426157 A	
		EP 675144 A2	
WO 2005/037876 A1	28 April 2005	KR 10-2006-0107754 A	
		CN 1867593 A	
JP 2005-227367 A	25 August 2005	TW 200540537 A	
JP 2020-78547 A	28 May 2020	US 2013/0281233 A1	
		KR 10-2019-0056308 A	
JP 6-102693 A	15 April 1994	(Family: none)	
WO 2023/090230 A1	25 May 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/034252

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 63/00(2006.01)i; C08G 18/67(2006.01)i; C08G 59/02(2006.01)i
FI: C08L63/00 Z; C08G18/67; C08G59/02

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））

C08L63/00; C08G18/67; C08G59/02

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
A	WO 2021/200794 A1 (三井化学株式会社) 07.10.2021 (2021-10-07)	１－５
A	JP 7-258388 A (エアー．プロダクツ．アンド．ケミカルス．インコーポレーテッド) 09.10.1995 (1995-10-09)	１－５
A	WO 2005/037876 A1 (東亞合成株式会社) 28.04.2005 (2005-04-28)	１－５
A	JP 2005-227367 A (積水化学工業株式会社) 25.08.2005 (2005-08-25)	１－５
A	JP 2020-78547 A (アクシュネット カンパニー) 28.05.2020 (2020-05-28)	１－５
A	JP 6-102693 A (キヤノン株式会社) 15.04.1994 (1994-04-15)	１－５
P, A	WO 2023/090230 A1 (三井化学株式会社) 25.05.2023 (2023-05-25)	１－５

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
21.11.2023	05.12.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
三宅　澄也 4J 1201
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/034252

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/200794 A1	07.10.2021	US 2023/0078175 A1	
		EP 4130085 A1	
		TW 202204463 A	
JP 7-258388 A	09.10.1995	US 5426157 A	
		EP 675144 A2	
WO 2005/037876 A1	28.04.2005	KR 10-2006-0107754 A	
		CN 1867593 A	
JP 2005-227367 A	25.08.2005	TW 200540537 A	
JP 2020-78547 A	28.05.2020	US 2013/0281233 A1	
		KR 10-2019-0056308 A	
JP 6-102693 A	15.04.1994	（ファミリーなし）	
WO 2023/090230 A1	25.05.2023	（ファミリーなし）	