(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3649331号
(P3649331)
(45)発行日　平成17年5月18日(2005.5.18)　(24)登録日　平成17年2月25日(2005.2.25)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08F 2/46　C08F 2/46
C08F 290/06　C08F 290/06
C08F 299/02　C08F 299/02

請求項の数 8　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願2003-61479(P2003-61479)
(22)出願日　平成15年3月7日(2003.3.7)
(65)公開番号　特開2003-268025(P2003-268025A)
(43)公開日　平成15年9月25日(2003.9.25)
審査請求日　平成16年8月16日(2004.8.16)
(31)優先権主張番号　02005212.2
(32)優先日　平成14年3月7日(2002.3.7)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)

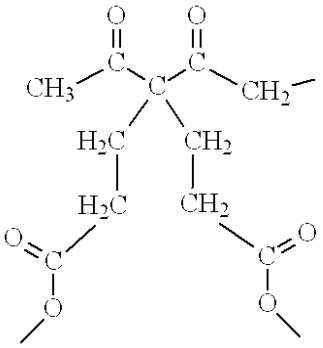
早期審査対象出願

(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100088764
弁理士　高橋　勝利
(72)発明者　カイウベ・ガウドル
ドイツ連邦共和国　ホーエンノイエンドルフ　フリードリッヒ－ナウマン　ストラーセ３９　１６５４０
(72)発明者　アルター・ラホビッツ
ドイツ連邦共和国　ベルリン市　マルチンルター・ストラーセ　５５　Ｄ－１３４６７
(72)発明者　矢次　健一
東京都板橋区小豆沢１－４－１
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光硬化性組成物、その硬化物、及び光硬化性樹脂の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アクリロイル基とβ－ケトエステル基又はβ－ジケトン基から選択される化学構造部分を含有する樹脂を含有する光硬化性組成物であって、
前記β－ケトエステル基又はβ－ジケトン基が、光照射により１つ又は２つのフリーラジカルを生成し得る４級炭素原子を有しており、かつ、
前記組成物において６０℃で５日間保持した場合の粘度上昇が２５％以下である
ことを特徴とする光硬化性組成物。
【請求項２】
前記β－ケトエステル基又はβ－ジケトン基に含まれる前記４級炭素原子が、２つの置換基を有しており、当該置換基が
１）電子吸引基、
２）炭素原子数１～８のアルキル基、及び
３）β位又はγ位に電子吸引基を有する炭素原子数１～８のアルキル基、
から成る群から選択され、かつ、２つの置換基が共に前記アルキル基２）である場合には前記アルキル基２）は、メチル基又はエチル基
である請求項１記載の光硬化性組成物。
【請求項３】
前記４級炭素原子を含有する前記β－ジケトン基が、下記構造式Ａ－１

【化１】



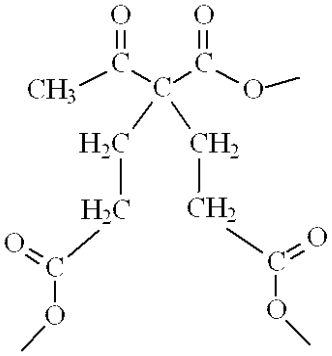
A-1

で表されるものである請求項２記載の組成物。

【請求項４】

前記４級炭素原子を含有する前記β－ケトエステル基が、下記構造式Ｂ－１

【化２】



B-1

で表されるものである請求項２記載の組成物。

【請求項５】

アクリロイル基とβ－ケトエステル基又はβ－ジケトン基から選択される化学構造部分を含有する樹脂が、平均分子量（Ｍｎ）５００～２０，０００のものである請求項１～４の何れか１つに記載の組成物。

【請求項６】

組成物が更にアクリル系単量体を含有する請求項１記載の組成物。

【請求項７】

組成物が更に顔料を含有する請求項１記載の組成物。

【請求項８】

請求項１～７の何れか１つに記載の組成物を光照射して得られるものであることを特徴とする硬化物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光硬化性組成物、光硬化性樹脂の製造方法、及び架橋成形品に関する。更に具体的には、本発明は、光開始剤を使用することなく、ＵＶ光から可視光の光源での架橋硬化しうる塗料、印刷インキ、成形品等の用途に有用な光硬化性組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

アクリロイル基を含有する単量体、オリゴマー、及びポリマーは、ＵＶ光の照射により良好に架橋反応されるため汎用されている。この硬化システムにおいては通常光照射によりフリーラジカルを生成し得る光重合開始剤が用いられており、かかる光重合開始剤が前記アクリロイル基のラジカル重合を誘発させ硬化物を形成する。故に、ラジカル硬化性の塗料、印刷インキ、成形品等の用途においては、アクリロイル基を含有する単量体、オリゴ

マー、及びポリマーと、光重合開始剤とが必須の成分となる。
【０００３】
しかし乍ら、前記ラジカル架橋システムでは、光重合開始剤の未反応成分や分解物が塗膜に残存するため種々の問題を引き起こしていた。具体的には、塗膜表面に前記未反応成分や分解物がマイグレーションし、成形品を積層した場合に該成形品と接する相手を汚染したり、食品パッケージ分野においては前記未反応成分や分解物は、除去すべき不純物となっていた。
【０００４】
更に、前記未反応成分や分解物、例えば、α－開裂性化合物のフリーラジカル開裂によって形成されるベンゾフェノンや、ベンズアルデヒドなどの揮発性分解物は、硬化物たる製品の品質に悪影響となる臭気の問題を生じていた。
【０００５】
更に、光重合開始剤によってもたらされる深刻なる問題は、成形品の黄変の問題である。この問題はアミノ基含有共開始剤によって引き起こされる。更に、係る開始剤を用いた場合、光重合開始剤自体が強光吸収性であるため、厚膜塗膜用途において硬化が不充分となってしまうという問題を有していた。
【０００６】
このような諸問題のため、アクリロイル基を含有する単量体やポリマーの硬化システムにおいては、光重合開始剤を使用することなく硬化しうるシステムが切望されていた。
【０００７】
このような問題を解決するため、光重合開始剤なしで架橋しうるアクリロイル基含有オリゴマー組成物が知られており、例えば、米国特許公報第６，０２５，４１０号には、アクリレート化合物と、アセトアセテートとをマイケル付加反応させて得られる液状オリゴマー組成物が開示されている。そして、該液状オリゴマーは光重合開始剤なしであってもＵＶ照射により容易に硬化することを特徴としている。
【０００８】
しかし乍ら、かかる液状オリゴマー組成物は、前記米国特許公報第６，０２５，４１０号の第１２欄、第３９行及び第４０行に記載されている通り、柔らかくかつ粘着性を有するものであり、タックフリー性に劣るものであった。このような特性は接着剤等の特定の用途においては望ましいものの、塗料や成形品用途においては望ましくない。更に、該液状オリゴマー組成物の数ヶ月に亘る貯蔵安定性に劣るという問題もあった。
【０００９】
【特許文献１】
米国特許公報第６，０２５，４１０号
【００１０】
【発明が解決しようとする課題】
従って、本発明が解決しようとする課題は、光重合開始剤フリーの光硬化性組成物においてその硬化物のタックフリー性と硬度を飛躍的に改善することにある。更に、貯蔵安定性に優れた光重合開始剤フリーの光硬化性組成物を提供することにある。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、光照射によってフリーラジカルを生成し得る、２つのカルボニル基に挟まれた４級炭素原子を有するβ－ケトエステル基又はβ－ジケトン基を含有するアクリロイル基含有樹脂を含有しており、かつ、組成物全体として６０℃で５日間加熱し続けた場合の粘度変化が２５％以内である光硬化性組成物が、硬度に優れるタックフリーの形成品が得られ、かつ、組成物の貯蔵安定性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。
【００１２】
即ち、本発明は、アクリロイル基とβ－ケトエステル基又はβ－ジケトン基から選択される化学構造部分を含有する樹脂を含有する光硬化性組成物であって、

前記β－ケトエステル基又はβ－ジケトン基が、光照射により１つ又は２つのフリーラジカルを生成し得る４級炭素原子を有しており、かつ、
前記組成物において６０℃で５日間保持した場合の粘度上昇が２５％以下である
ことを特徴とする光硬化性組成物に関する。

【００１４】

更に本発明は、前記組成物を光照射して得られるものであることを特徴とする硬化物に関する。

【００１５】

【発明の実施の形態】

本発明の光硬化性組成物に用いられる樹脂は、アクリロイル基と、β－ジケトン基又はβ－ケトエステル基とをその化学構造中に有するものである。ここで、β－ジケトン基又はβ－ケトエステル基は、更にその骨格中、２つのカルボニル基に挟まれた炭素原子が４級炭素原子であり、かかる４級炭素原子が光照射により１つ又は２つのラジカルを生成する。

【００１６】

この４級炭素原子は、２つのカルボニル基で置換される他に、２つの置換基を有している。このような４級炭素原子を有するβ－ジケトン基又はβ－ケトエステル基は、具体的には、β－ジケトン基又はβ－ケトエステル基のメチレン炭素原子における２つの水素原子が他の置換基で置換した構造を有している。

【００１７】

ここで、β－ジケトン基又はβ－ケトエステル基中の置換基としては、
１）電子吸引基、
２）炭素原子数１～８のアルキル基、及び
３）β位又はγ位に電子吸引基を有する炭素原子数１～８のアルキル基、
から成る群から選択される。但し、２つの置換基が共に前記アルキル基２）である場合には当該アルキル基２）は、メチル基又はエチル基である。

【００１８】

ここで、β位とは、前記４級炭素原子（この４級炭素原子の位置はα位となる。）に隣接する炭素原子の位置をいい、γ位とはβ位に隣接する炭素原子の位置をいう。

【００１９】

本発明においては、４級炭素原子を有するβ－ジケトン基又はβ－ケトエステル基を有することから優れた自己光硬化性を発現する。即ち、該４級炭素原子を有するβ－ジケトン基部分又はβ－ケトエステル基部分は光照射により極めて容易に１つ又は２つのフリーラジカルを生成する。

【００２０】

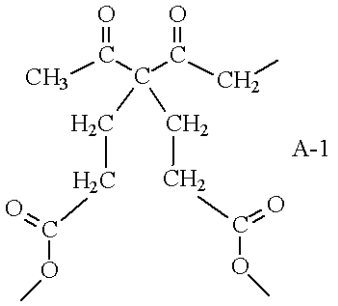
ここで、４級炭素原子に置換する電気吸引基１）としては、ケトン基、エステル基、エーテル基、カルボニル基、シアノ基、スルホン酸基、スルホニル基、ホスフェート基が挙げられる。

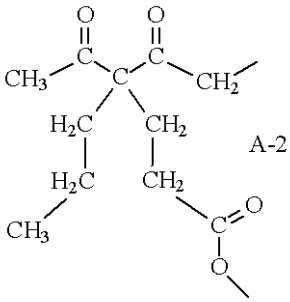
【００２１】

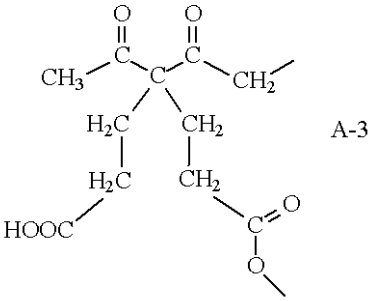
更に、β－ジケトン基は例えば以下の構造のものが挙げられる。

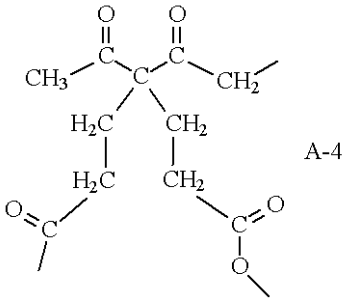
【００２２】

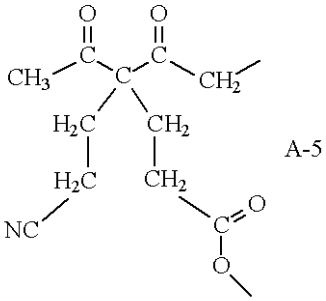
【化３】

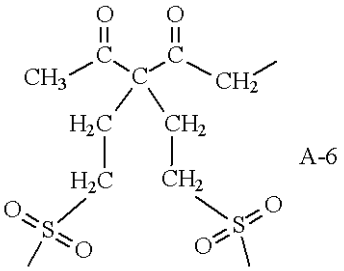

A-1

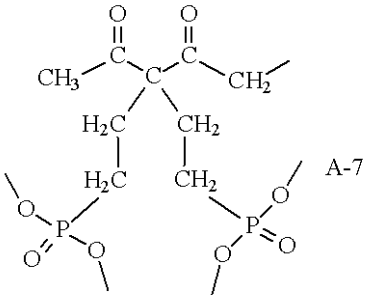

A-2

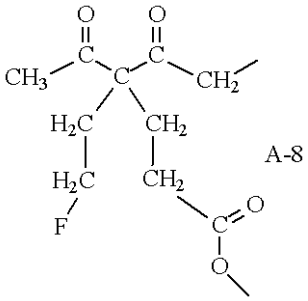

A-3

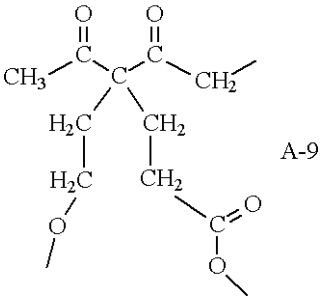

A-4

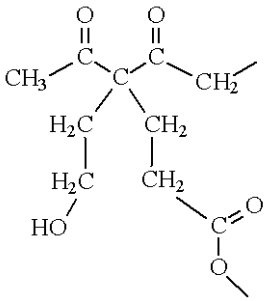

A-5


A-6

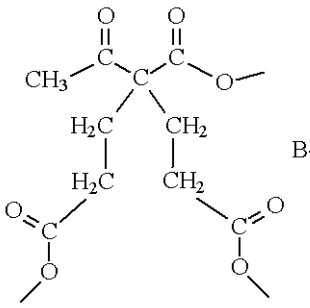

A-7

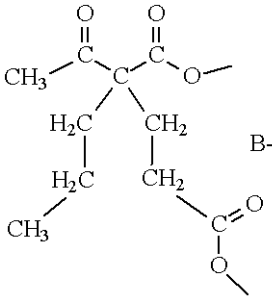

A-8

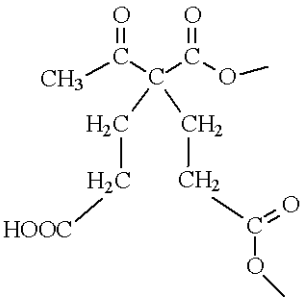

A-9

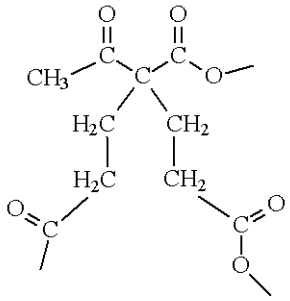

A-10

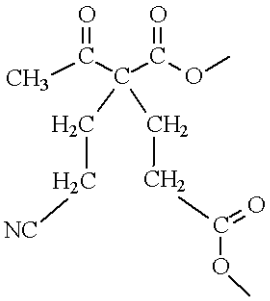
【００２３】
一方、β－ケトエステル基は例えば以下の構造のものが挙げられる。
【００２４】
【化４】

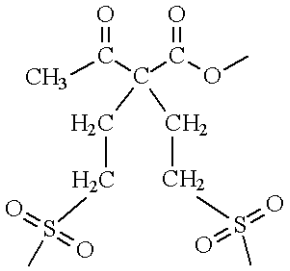

B-1

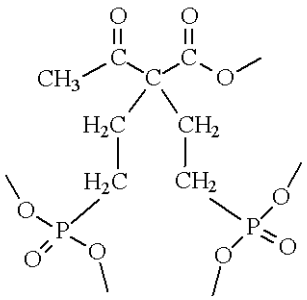

B-2

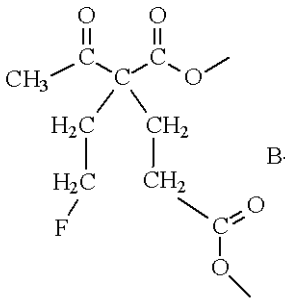

B-3

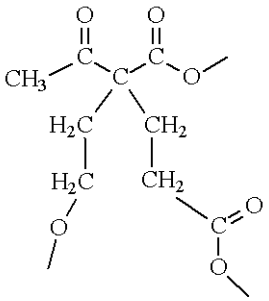

B-4

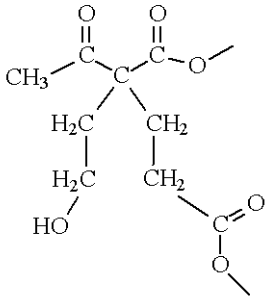

B-5

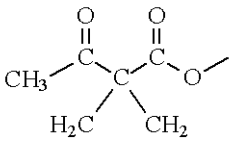

B-6


B-7


B-8


B-9


B-10


B-11

【００２５】

これらの中でも特にβ－ジケトン基がＵＶ光のみならず、可視光（凡そ400nm以上）に対しても感度に優れ、容易にラジカルを生成し得る点から好ましい。従って、かかるβ－ジケトン基を含有する樹脂は、光重合開始剤を使用することなく可視光で硬化させることができる。

【００２６】

このような顕著な特性の為、β－ジケトン基を有する樹脂は厚膜用塗料に好ましく用いることができる。即ち、一般に、樹脂自体がラジカル生成を阻害要因となる為ＵＶ照射は厚膜塗膜用には適さない。そのため、ＵＶ照射により厚膜塗膜を形成しても完全な硬化を行うことができない、という問題があった。これに対し、可視光は厚膜塗膜であっても透過

性に優れるため厚膜塗膜用の光源として有用である。従って、可視光に対して優れた感度を発現する点において前記β－ジケトン基を有する樹脂は極めて有用である。このような厚膜塗料用途において好ましい厚膜は５００～５０００μｍである。

【００２７】

しかしながら、上記可視光硬化システムでは酸素存在下では酸素による重合阻害が生じる為、酸素遮断下で硬化反応を行う必要がある。

【００２８】

また、アクリロイル基の導入が容易であり、また、優れた光重合開始能を有する構造を容易に合成できる点から、前記化学構造部分のうち、A-1、A-2、A-3、A-4、A-5、A-8、A-9、A-10、B-1、B－2、B-3、B-4、B-5、B-8、B-9およびB-10のようなエステル基で置換されたエチル基を有する化合物が好ましい。更に、光照射による硬化性に優れると共に硬化塗膜の硬度が一層向上する点からエステル基で置換されたエチル基を２つ有する化学構造部分であることが好ましい。

【００２９】

本発明の光硬化性組成物に含まれる樹脂は前記β－ジケトン基又はβ－ケトエステル基をその化学構造内に有するものである。また、当該樹脂の全体の化学構造は、以下の詳述する原料成分の化学構造によって定まるものである。

【００３０】

また、本発明の光硬化性組成物は、前記した通り、６０℃で５日間保持した場合の粘度上昇が２５％以下である。かかる特性を組成物に付与するためには該組成物に含まれる樹脂も同様に６０℃で５日間保持した場合の粘度上昇が２５％以下であることが好ましい。

【００３１】

このような粘度上昇範囲は、例えば、β－ジケトン基あるいはβ－ケトエステル基を有する化合物と、置換基を形成する成分とのマイケル付加反応を充分に行うことによって達成することができる。具体的には、該マイケル付加反応を高温条件で、かつ、充分に反応時間を長く確保することによって粘度変化の少ない樹脂を得ることができる。

【００３２】

以上、詳述したβ－ジケトン基又はβ－ケトエステル基を形成する方法は、標準的な既知の合成方法、例えばマイケル付加反応やアルキレーションによって形成することができる。

【００３３】

例えば、Ａ－１又はＢ－１で表される構造は、β-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物と、アクリロイル基とのマイケル付加反応によって合成することができる(Bergmann, Ginsburg, Pappo,「Org. React. 10」, p. 179-560 (1959)参照)。

【００３４】

Ａ－２又はＢ－２で表される構造は、β-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物とハロゲン化アルキルとの反応によって合成することができる（Yoshimura, Saito, Tamura, Tanikaga, Kaj,「Bull Chem. Soc. Jpn. 52」 p.1716. (1979)、「Modern Synthetic Reactions」第二版p. 492　570, p586　595、 又は Fedorynski, Wojciechowski, Matacz, Makosza,「 J. Org. Chem. 43, 4682. (1978)」に記載の方法）。

【００３５】

Ａ－３又はＢ－３で表される構造は、先ず、β-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物とターシャリーブチルアクリレートとのマイケル付加反応を行い、次いで、得られた生成物を酸触媒下に加水分解する。更に、得られた生成物をアクリロイル基と反応させることにより、目的とする構造部分を形成することができる。

【００３６】

Ａ－４又はＢ－４で表される構造は、第一段としてβ-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物とビニルケトンとのマイケル付加反応を行った後、第二段としてアクリロイル基とマイケル付加反応させること、或いは、前記第一段と前記第二段とを逆にして反応を行うことにより形成することができる。

【００３７】
Ａ－５又はＢ－５で表される構造は、第一段としてβ-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物とアクリロニトリルとマイケル付加反応させ、次いで第二段としてアクリロイル基と反応させる方法、或いは、前記第一段と前記第二段とを逆にして反応を行うことにより形成することができる。
【００３８】
Ａ－６又はＢ－６で表される構造は、β-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物とビニルスルフォンとマイケル付加反応させることにより形成することができる(Truce, W. E., Wellisch, E.「 J. Amer. Chem. Soc. 74, 2881. (1952)」参照)。
【００３９】
Ａ－７又はＢ－７で表される構造は、β-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物とビニルホスフォネートとマイケル付加反応させることにより形成することができる。
【００４０】
Ａ－８又はＢ－８で表される構造は、β-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物とアクリロイル基とのマイケル付加反応を行い、次いでジハロゲン化アルキルと反応させることにより形成することができる。
【００４１】
Ａ－９で表される構造は、脂肪族系σ－オキソ－アルキルエーテルとアセチルクロライドとを、トリフェニルメチル塩のナトリウムアミドのような強塩基の存在下に反応させる方法(Hegodus, L. S.; Williams, R. E.; McGuire, M. A.; Hagashi, T. 「J. Am. Chem. Soc. 102; 4973 (1980)」、 H. O.; Auerbach, R. A.; Gall, M.; Peet, N. P.;「 J. Org. Chem. 38; 514 (1973)」、又は Seebach, D.; Walter, T.; Protschuk, G.; Beck, A. K.; Hoestra, M. S.「 Helv. Chim. Acta 64; 716 (1981)」に記載の方法)、或いは、σ－オキソ－エーテルのシリルエノールと酢酸無水物とを、ボロントリフロライドの存在下に反応させ（ Hauser, C. R.; Swamer, F. W.; Adams, J. T.「 Org Chem. React. 8, 59, p. 98 (1954)」に記載の方法）、次いで、得られたβ－ジカルボニル中間体とアクリロイル基とを塩基触媒下にマイケル付加反応させる方法によって形成することができる。
【００４２】
Ｂ－９で表される構造は、リチウム－イソプロピルシクロヘキシルアミドのような強塩基の存在下に、１－アルキルオキシ－ブタン酸エステルと酢酸無水物との反応をリチウムイソプロピルシクロヘキシルアミドのような強塩基の存在下、－７８℃で行い（Rathke, M. W.; Deitch, J.「 Tetrahedron Lett. 2953 (1971)」、Logue, M.W. 「J. Org. Chem. 39; 3455 (1974)」、Conffigual, R.; Moreau, J. 「J. Organomet. Chem. 127; C65 (1977)」、Ohta, S; Shimabayashi, A.; Hayakawa, S.; Sumino, M.; Okamoto, M. 「Synthesis 45 (1985)」、又は Hayden, W.; Pucher, R; Griengl, H.「 Monatshefte Chem. 118; 415 (1987)に記載の方法）、次いで塩基触媒下にマイケル付加反応によりアクリロイル基を付加させることにより形成できる。
【００４３】
Ｂ－１０で表される構造は、１－トリメチルシリルオキシブタン酸エステルと酢酸無水物とをリチウムイソプロピルシクロヘキシルアミドの存在下に反応させ、次いでアクリロイル基とマイケル付加反応させ、その後、シリルエーテル部分を加水分解することによって形成できる。
【００４４】
Ｂ－１１で表される構造は、β－ケトエステル化合物と過剰量のアルキルハロゲン化物とを塩基又は表面変性アルミナ触媒の存在下に反応させること (Johnson, A. W., Markham, E., Price, P.「 Org. Synth. CV5; p. 785」、 及びRanu, B., Bhar, Sanjay「J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; p. 365. (1992)」に記載の方法)によって形成することができる。
このようにして得られる上記各構造部位のなかでも特に貯蔵安定性に優れると共に、硬化物の硬度も顕著なものとなる点からＡ－１又はＢ－１で表される構造部位を有する樹脂が

好ましい。

【００４５】

そして、このＡ－１又はＢ－１で表される構造部位を有する樹脂を製造するための具体的な方法としては下記の製造方法がとりわけ工業的生産性の点、また、そのまま製造物を本発明の組成物として用いることができる点から好ましい。

具体的には、β－ケトエステル化合物又はβ－ジケトン化合物と多官能アクリル酸エステルとを触媒の存在下であって、かつ、

ａ）反応温度を６０～１４０℃

ｂ）前記β－ケトエステル化合物又はβ－ジケトン化合物中のβ－ジカルボニル基に対する前記エステル中のアクリロイル基の比（アクリロイル基：β－ジカルボニル基）＝２．５：１　～　２０：１

となる条件下に反応させる方法が最も好ましい。

【００４６】

尚、この際、反応は充分に進行させ実質的な粘度変化が認められないようになるまで行うことが好ましい。このようにして製造された樹脂は、５日間６０℃で熱された際に粘度上昇が２５％以下のものとなる。

【００４７】

ここで用いる多官能アクリル酸エステルは、例えば、１－及び２－エタンジオール・ジアクリレート、１－及び３－プロパンジオール・ジアクリレート、１－及び４－ブタンジオール・ジアクリレート、１，６－ヘキサンジオール・ジアクリレート、ジプロピレングリコール・ジアクリレート、ネオペンチルグリコール・ジアクリレート、ネオペンチルグリコール・ジアクリレート、エトキシレート化ネオペンチルグリコール・ジアクリレート、トリプロピレングリコール・ジアクリレート、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル・ジアクリレート、エトキシレート化ビスフェノールＡ・ジグリシジルエーテル・ジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパン・トリアクリレート、エトキシレート化トリメチロールプロパン・トリアクリレート、プロポキシレート化トリメチロールプロパン・トリアクリレート、プロポキシレート化グリセロール・トリアクリレート、トリス（２－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・トリアクリレート、エトキシレート化ペンタエリスリトール・トリアクリレート、ペンタエリスリトール・テトラアクリレート、エトキシレート化ペンタエリスリトール・テトラアクリレート、ジトリメチロールプロパン テトラアクリレート、ジペンタエリスリトール・ペンタアクリレート、ジペンタエリスリトール・ヘキサアクリレート、及びエポキシ樹脂とアクリル酸とを反応させて得られるエポキシアクリレートや、ポリエステルポリオールとアクリル酸、更にアルキルアクリレート単量体を反応させて得られるポリエステルアクリレート等のアクリロイル基含有オリゴマー又はポリマーが挙げられる。

【００４８】

これらのなかでも特にトリプロピレングリコール・ジアクリレート、トリメチロールプロパン・トリアクリレート、及びビスフェノールＡジグリシジルエーテル・ジアクリレートから成る群から選択される二官能性又は三官能性のアクリレートが好ましい。

【００４９】

更に、これらのなかでも可視光硬化システム用途の場合は、トリプロピレングリコール・ジアクリレートおよびトリメチロールプロパン・トリアクリレートが特に好ましい。

【００５０】

一方、本発明で用いるβ－ジケトン化合物又はβ－ケトエステル化合物は、

ペンタン－２，４－ジオン、ヘキサン－２，４－ジオン、ヘプタン－２，４－ジオン、１－メトキシ－２，４－ペンタンジオン、１－フェニル－１，３－ブタンジオン、１，３－ジフェニル－１，３－プロパンジオン、４，６－ジオキソヘプタン酸メチル、１，３－ジフェニル－１，３－プロパンジオン、４，６－ジオキソヘプタン酸メチル、５，７－ジオキソオクタン酸メチル、ベンゾイル酢酸メチル、ベンゾイル酢酸エチル、ベンゾイル酢酸

ブチル、プロピオニル酢酸エチル、プロピオニル酢酸ブチル、ブチリル酢酸メチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸tert-ブチル、アセト酢酸(２－メトキシエチル)エステル、アセト酢酸(２－エチルヘキシル)エステル、アセト酢酸ラウリルエステル、２－アセトアセトキシエチルアクリレート、２－アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセト酢酸ベンジルエステル、1,４－ブタンジオール・ジアセトアセテート、１，６－ヘキサンジオール・ジアセトアセテート、ネオペンチルグリコール・ジアセトアセテート、２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール・ジアセトアセテート、シクロヘキサンジメタノール・ジアセトアセテート、エトキシレート化ビスフェノールＡ・ジアセトアセテート、トリメチロールプロパン トリアセトアセテート、グリセロール・トリアセトアセテート、ペンタエリスリトール・トリアセトアセテート、ペンタエリスリトールテトラアセトアセテート、ジトリメチロールプロパン・テトラアセトアセテート、アセト酢酸エステル基含有オリゴマー、アセト酢酸エチルと水酸基含有オリゴマー又はポリマーとのエステル交換反応物、および２－アセトアセトキシエチルメタクレートの重合によって得られるアセト酢酸エステル基含有オリゴマー又はポリマーが挙げられる。

【００５１】

これらのなかでも、ベンゾイル酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、フェニル－１，３－ブタンジオン、ペンタン－２，４－ジオン、１，３－ジフェニル－１，３－プロパンジオン、不飽和ポリエステルジオールとアセト酢酸エチルとのエステル交換反応によって製造された高分子ジアセトアセテートが、マイケル付加反応が容易である点から好ましい。

また、最終的に得られる樹脂の光感度に優れる点からは、これらの中でも芳香環を有していないものが特に好ましい。

【００５２】

一方、これらの中でもβ－ジケトン化合物に属するものは、前記した通り、可視光硬化システムへの適用が可能であることからとりわけ好ましい。

【００５３】

上記製造方法に用いることのできる触媒は、以下のものが挙げられる。

１）アンモニウムフロライド類、例えばベンジルトリメチルアンモニウムフロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムフロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムフロライド、テトラメチルアンモニウムフロライド、テトラエチルアンモニウムフロライド、テトラブチルアンモニウムフロライド等が挙げられる。

【００５４】

２）有機アンモニウムヒドロキサイド及びアンモニウムメトキサイドから選ばれる化合物、例えば、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド(トライトンB)、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキサイド、ベンジルトリブチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド、ベンジルトリメチルアンモニウムメトキサイド、およびベンジルトリメチルアンモニウムエトキサイド等が挙げられる。

【００５５】

３）＞ｐＫ１１の有機アミン類、例えばピペリジン、１，４－ジヒドロキシピリミジン、２－フェニルベンジイミダゾール、２－ヒドロキシピリジン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノネン、ジアザビシクロウンデセンおよびテトラメチルグアニジンが挙げられる。

【００５６】

４）無機塩類、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、リチウムジイソプロピルアミド、およびナトリウムアミド等が挙げられる。

５）アルキル金属類、アルカリ金属アルコラート又はフェノラート類、例えばナトリウムメチラート、カリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムエチラート、マグネ

シウムエトキシド、ナトリウム－tert－ブチラート、カリウム－tert－ブチラート、ナトリウムフェノラート、およびカリウムフェノラート等が挙げられる。

【００５７】

６）三級有機ホスフィン、例えば、トリプロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリビニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ－ターシャリーブチルホスフィン、トリアリールホスフィン、トリス(２，４，４－トリメチルフェニル)ホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ－ｎ－オクチルホスフィン、トリ－ｎ－ドデシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、１，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、１，３－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、１，３－ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタンが挙げられる。

【００５８】

また前記各種の触媒はそれぞれ単独で使用してもよいし、複数種併用してもよい。

【００５９】

これらの触媒の中でも特に触媒活性に優れる点からは、テトラブチルアンモニウムフロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムフロライド、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物、テトラブチルアンモニウム水酸化物、水酸化カリウム、テトラメチルグアニジン、ジアザビシクロウンデセン、ナトリウムtert－ブチラート、およびトリ－ｎ－オクチルホスフィンが好ましい。

【００６０】

また、前記触媒のうち６）三級有機ホスフィンを用いた場合、得られる樹脂の硬化物が極めて優れた耐水性を発現するという顕著な効果を奏する。また、該硬化物は黄変も回避できるという実用面で有用な特性を発現するものである。

本発明の製造方法は前記触媒の存在下、高温条件の下にβ-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物と多官能アクリル酸エステルを反応させることを特徴としている。ここで、β-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物は、それらの混合物として用いてもよい。

【００６１】

触媒の使用量は、特に制限はないものの、通常、原料成分の総質量を基準として０．３～５．０質量％である０．３～５．０質量％の範囲内である。特に反応性や反応の制御の容易さといった観点から０．７～２．５質量％の範囲であることが好ましい。

反応温度は、６０℃～１４０℃の範囲である。本発明ではこのような温度範囲を選択することによってタックフリー、高硬度の硬化物となる樹脂を製造することができる。

【００６２】

β-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物と多官能アクリル酸エステルとの反応は開放系で外気に晒された状態で行うことができる。

また、極めて反応性の高い多官能アクリル酸エステルを用いる場合には、重合禁止剤を用いてアクリロイル基の重合を抑制することができる。この場合、重合禁止剤の使用量は０．０１～０．５質量％の範囲内で選択される。

ここで、望ましい重合禁止剤は例えば、４－メトキシフェノールおよびヒドロキノンが挙げられる。

【００６３】

反応時間は触媒活性や反応温度により適正な時間が設定される。具体的には、反応生成物の粘度上昇が実質的に認められなくなる時間まで行うことが望ましい。それ故、前記反応温度はこのような粘度上昇が実質的に認められなくなるまで保持することが望ましい。

このようにして６０℃で５日間保持した場合の粘度上昇が２５％以下である樹脂を製造することができる。

【００６４】

更に、β－ケトエステル化合物又はβ－ジケトン化合物と多官能アクリル酸エステルとの反応は、一段で行ってもよいし、また、二段で行ってもよい。二段で行う場合には、先ず

β－ケトエステル化合物又はβ－ジケトン化合物と多官能アクリル酸エステルとを反応させて一置換体を形成し、次いで、この一置換体を所定量の多官能アクリル酸エステルと反応させて二置換体を形成する方法が挙げられる。
β－ケトエステル化合物中のβ－ケトエステル基又はβ－ジケトン化合物中のβ－ジケトン基の総量に対する多官能アクリル酸エステル中のアクリロイル基のモル比、即ち［アクリロイル基］：［β－ケトエステル基又はβ－ジケトン基］＝２．５：１～２０：１なる範囲である。かかる範囲は前記２段で行う場合はその合計である。また、一般にβ－ケトエステル化合物又はβ－ジケトン化合物の官能基数が高いときは、得られる樹脂の相溶性や塗料としての流動性の点から多官能アクリル酸エステルの過剰量を高くする必要がある。アクリロイル基の量が前記［アクリロイル基］：［β－ケトエステル基又はβ－ジケトン基］＝２．５：１よりも低いときは、反応生成物のゲル化を生じるおそれがある。特に３官能以上の多官能アクリル酸エステルとβ－ケトエステル化合物との反応において顕著である。
一方、アクリロイル基の量が前記［アクリロイル基］：［β－ケトエステル基又はβ－ジケトン基］＝２０：１よりも高いときは、生成する樹脂の硬化物においてタックフリー性や成形品硬度に劣ったものとなる。

【００６５】
上記製造方法によって得られた樹脂は、液状で１０００～１００，０００ｍＰａ(２５℃)の粘度を有し、無色乃至は僅かに黄色みを帯びている。また、その平均分子量は、５００～２０，０００である。

【００６６】
本発明による光硬化性樹脂の製造方法を更に具体的に説明すれば、先ず、β-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物に触媒を混合し、撹拌する。ここで強塩基触媒を用いた場合には僅かな発熱や着色が認められる。これはβ-ケトエステル化合物またはβ-ケトン化合物に触媒が直接作用してエノール化やカルボアニオンを形成するためである。次いで、この混合物を多官能アクリル酸エステルに滴下する。この際の温度条件は６０℃～１４０℃である。この滴下の速度は系内の温度が前記温度範囲内に収まり、発熱により温度制御不能にならないように制御される。

【００６７】
反応中は常時攪拌され、系内の粘度上昇が実質的に認められなくなるまで反応を行う。粘度上昇が実質的に認められなくなった時点での樹脂乃至該樹脂を含む組成物は前記「６０℃で５日間保持した場合の粘度上昇が２５％以下」なる要件を具備するものとなる。

【００６８】
このような製造方法によりマイケル付加反応をより完全に行うことができる結果、ほぼ完全にβ-ケトエステル基またはβ-ケトン基の二置換体を得ることができる。

【００６９】
精製工程は種々の方法をとり得る。例えば反応粗生成物を酸性イオン交換体に通して塩基触媒を除去する方法、酸で中和させた後、沈殿させ、次いで濾過により除去する方法などが挙げられる。アニオン交換体とカチオン交換体との組み合わせは、塩を形成する触媒の除去には好ましい。

【００７０】
このようにして、β-ケトエステル化合物又はβ-ケトン化合物をほぼ完全に反応させることができることから、仮に有害な低分子化合物を原料に用いても反応後、得られる光硬化性樹脂は無害なものとなる。このようにして製造された樹脂乃至樹脂組成物はより高温環境下に保管しても増粘が認められないという特質を有する。これに対して、従来のβ－ケトエステル化合物又はβ－ジケトン化合物と多官能アクリル酸エステルとの反応を室温で行う方法や温度制御を行わないで反応を行う方法では、長期保存下で著しい粘度上昇を来す。

【００７１】
本発明の光硬化性組成物は、前記樹脂の複数種の組成物であってもよいし、また、重合性

単量体や他の重合性樹脂を含んでいてもよい。
重合性単量体は、例えばジプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびペンタエリスリトール・テトラアクリレートが挙げられる。
他の重合性樹脂は、例えばアクリル化エポキシ樹脂、アクリル化ウレタン樹脂又はアクリル化ポリエステルが挙げられる。
【００７２】
本発明の光硬化性組成物の硬化物はタックフリーかつ高硬度な性能を有するため、塗料、印刷インキ、および成形品用途に有用である。
塗料用途の場合、更にカーボンブラック、チタンホワイト、フタロシアニン、アゾ染料、キナクリドンなどの顔料又は染料のような着色剤や、Ｓｉ微細粒子、マイカ、炭酸カルシウムのような無機のフィラーの適量を併用できる。
本発明の光硬化性組成物は、前記した通り優れた自己硬化性を有しているが、更に硬化性を高めるべく重合開始剤や光重合増感剤を併用してもよい。
【００７３】
本発明の光硬化性組成物を塗料にした場合、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニリデン塩化物、アルミニウム、鋼、木材等各種の基材に塗布することができ、空気存在下ＵＶ照射、或いは可視光の照射により硬化させることができる。また、前記基材に塗布する方法としては、ロールコーターあるいはナイフコーター等の従来のコーティング方法、オフセット印刷方法のような従来の印刷方法、グラビア印刷方法あるいはシルクスクリーン印刷方法などが挙げられる。このようにして形成される塗膜の幕厚は０．１～５０００μｍである。
【００７４】
ＵＶ光の照射は高圧水銀ランプや、非電極型マイクロ波長励起型ランプが好ましく、とくにＨランプとして知られる非電極型マイクロ波長励起型ランプが好ましい。これらのランプは、２２５ｎｍ～３２５ｎｍの紫外線を照射することができる。
【００７５】
一方、前記した通りβ－ジケトン化合物を原料として用いる場合は、可視光、例えば日光により本発明の組成物を硬化させることができる。故に、この場合、５００～５，０００μｍの厚膜にも対応することができる。
【００７６】
但し、可視光を用いるばあい、空気存在下では酸素による重合阻害が認められるため、塗膜を窒素又は二酸化炭素のような不活性ガス雰囲気で硬化反応させるか、あるいは、ポリエチレン・フィルムのような薄い透明フィルムでカバーした上から可視光を照射することが好ましい。また、本発明の光硬化性組成物は、ガラスを接着させる場合の接着剤としても極めて有用であり、酸素の影響を受けることなく可視光で硬化させることができる。
【００７７】
【実施例】
以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。
【００７８】
一般的な製造方法(実施例1～10)
表１及び表２に従って、アクリル酸エステルを開放系で反応容器に仕込み、所定の設定温度まで加熱した。その後、β-ケトエステル化合物、及びβ-ケトン化合物の混合物から成る組成物、および触媒を、該温度を保持でしながら加えた。反応混合物は所定の温度に保持しながら撹拌した。また、時々、サンプルを抽出し粘性を測定した。反応液の粘性増加が実質的に認められなくなった時点を反応の終点とした。反応終了後、加熱を止め、反応生成物を室温に冷却した。
【００７９】
【表１】

表　1

Ex.	組成物		触媒	触媒量 (wt.%)	反応条件	粘度 (mPa s)
1	TMPTA	0.33 mole	$(Bu)_4NF$	0.9%	80°C/2.5h	30000
	アセチルアセトン	0.12 mole				
	アセト酢酸エチル	0.01 mole				
2	TMPTA	0.33 mole	$(Bu)_4NF$	0.7%	90°C/2.5h	8500
	アセチルアセトン	0.07 mole				
	アセト酢酸エチル	0.03 mole				
3	TMPTA	0.33 mole	$(Bu)_4NOH$	2.0%	80°C/2h	6400
	アセチルアセトン	0.09 mole	40% in methanol			
	アセト酢酸エチル	0.01 mole				
4	TMPTA	0.33 mole	TOP	0.7%	90°C/2h	8000
	アセチルアセトン	0.05 mole				
	アセト酢酸エチル	0.05 mole				
5	TMPTA	0.33 mole	KOTBU	0.5%	80°C/2h	8000
	アセチルアセトン	0.05 mole				
	アセト酢酸ベンゾイル	0.03 mole				
	アセト酢酸エチル	0.02 mole				

【００８０】
【００８１】
【表２】

表　2

Ex.	組成		触媒	触媒量 (wt.%)	反応条件	粘度 (mPa s)
6	TMPTA	0.33 mole	KOTBU	0.7%	100°C/4h	16000
	アセチルアセトン	0.06 mole				
	アセト酢酸ベンゾイル	0.04 mole				
	ベンゾイルアセトン	0.03 mole				
7	TMPTA	0.33 mole	DBU	1.0%	120°C/5h	25000
	アセチルアセトン	0.08 mole				
	アセト酢酸エチル	0.02 mole				
8	TPGDA	0.35 mole	TMG	1.0%	90°C/2h	18000
	アセチルアセトン	0.04 mole				
	アセト酢酸エチル	0.08 mole				
9	[1]ポリエステルアクリレート	0.10 mole	DBU	1.0%	80°C/2h	40000
	TPGDA	0.23 mole				
	アセチルアセトン	0.08 mole				
	アセト酢酸エチル	0.02 mole				
10	[2]エポキシアクリレート	0.23 mole	$(Et)_4NOH$	1.0%	80°C/2h	50000
	TMPTA	0.13 mole				
	アセチルアセトン	0.07 mole				
	アセト酢酸エチル	0.03 mole				

【００８２】
表中の略号は以下の通りである。
TMPTA=トリメチロールプロパントリアクリレート、
（Ｂｕ）$_4$ＮＦ＝テトラブチルアンモニウムフロライド、

（Ｂｕ）$_4$ＮＯＨ＝テトラブチルアンモニウム水酸化物、
ＴＯＰ＝トリ-－ｎ－オクチルホスフィン、
ＤＢＵ＝ジアザビシクロウンデセン、
ＴＭＧ＝テトラメチルグアニジン、
ＫＯＴＢＵ＝カリウムtert－ブチレート
[1]ポリエステルアクリレート＝無水フタル酸、トリメチロールプロパン、プロピレングリコールおよびアクリル酸から製造されたもの、
[2]エポキシアクリレート＝ビスフェノールＡ ジグリシジルエーテルおよびアクリル酸から製造されたもの。

【００８３】

比較例1 (低温条件下での製造)
トリメチロールプロパントリアクリレートの59.2g、ジアザビシクロウンデセンの0.40gを混合し、次いで１５分かけてアセト酢酸エチルエステル13.0gを継続的乃至断続的に攪拌しながら滴下した。その後、その室温で１時間間、反応を行った。わずかに発熱反応が認められた。薄帯黄色の液状反応生成物7040 mPa（25℃）が得られた。

【００８４】

比較例２ (無触媒、長反応時間、高温条件下での製造)
トリメチロールプロパン トリアクリレートの60.0g、アセト酢酸エチルエステル7.0gおよびアセチルアセトンの6.0gを混合した。また、４－メトキシフェノールの0.05gを重合禁止剤として加えた。
その後、開放系にて１３０℃で４時間、反応を行った。反応終了後、冷却し、僅かに粘着性の帯黄色の液体（２５℃で400 mPa）が得られた。

【００８５】

(貯蔵安定性の比較)
実施例１で得られた組成物と、比較例1(米国特許公報第6025410の方法により製造したもの)で得られた組成物との貯蔵安定性の比較を下記表３に示す。

【００８６】

【表３】

	製造後の粘度 (mPa·s at 25℃)	６０℃一週間保管後の粘度 (mPa·s at 25℃)	変化率 (%)
実施例1	30000	33000	10
比較例１	7040	21500	205

【００８７】

実施例１の上昇率は１０％であった一方で、比較例１の上昇率は２０５％であった。

【００８８】

(硬化塗膜の特性)
実施例１～１０で得られた組成物をＵＶ照射して硬化させた塗膜の特性を下記表に示す。尚、ＵＶで硬化させた後の塗膜強度を鉛筆硬度試験により評価した。メチルエチルケトンを用いて耐溶剤性の評価も行った。

【００８９】

【表４】

表　4

実施例	膜厚	ＵＶ照射量[1]	耐溶剤性[2]	鉛筆硬度[3]
1	～60 μm	0.6 J/cm²	＞75	4H
2	～40 μm	0.6 J/cm²	＞75	2H
3	～40 μm	0.6 J/cm²	＞75	H
4	～50 μm	0.6 J/cm²	＞75	3H
5	～40 μm	0.6 J/cm²	＞75	4H
6	～40 μm	0.6 J/cm²	＞75	4H
7	～25 μm	0.6 J/cm²	＞75	3H
8	～25 μm	0.6 J/cm²	～35	H
9	～30 μm	0.6 J/cm²	～75	3H
10	～20 μm	0.6 J/cm²	～75	3H

【００９０】
[1]F 300Hランプ (total UV A, B, C)によるＵＶ照射量。EIT社のラジオメーターにて測定した。
[2]硬化塗膜の耐溶剤性試験。ウッドパルプ布にメチルエチルケトンを染みこませて繰り返し硬化塗膜表面をラビングし、目視にて塗膜表面に傷みが生じない回数を測定した。
[3]Lead pencil hardness after鉛筆硬度試験。塗膜表面において目視にて最初に傷みが生じたものを評価した。
(硬化塗膜の比較)
本発明の特徴である硬化塗膜の硬度及びタックフリー性は、反応条件を適正に設定することにより発現させることができる。即ち、β-ケトエステル化合物及びβ-ケトン化合物との反応を、適宜触媒の存在下に高温条件下に反応させ、かつ、反応系において実質的に粘度上昇が認められなくなるまで、反応させることにより、前記特性を具備した樹脂を含む光硬化性組成物が得られる。
【００９１】
本発明の組成物は空気存在下でも何等問題なくＵＶ硬化させることができる。しかしながら空気存在下では所謂酸素阻害の僅かな影響を受けることもある。
【００９２】
多官能アクリル酸エステルとβ-ジケトン化合物又はβ-ケトエステル化合物との反応は、触媒を使用しない場合は、１３０℃の温度条件下で行っても、硬度と耐溶剤性に優れた硬化塗膜は得られなかった。また、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）を触媒として用い、低温で反応させた場合は、耐溶剤性に優れた硬化塗膜は得られるものの、塗膜硬度は柔軟なものであった。
これらの評価結果を下記表５に示す。
【００９３】
【表５】

表　5

	膜厚	照射量[1]	耐溶剤性[2]	鉛筆硬度[3]	表面状態
実施例１	～25 μm	0.4 J cm^{-2}	>75	4H	良好（乾燥状態）
比較例１	～25 μm	0.4 J cm^{-2}	>75	2B	不良（表面に油分残存）
比較例２	～25 μm	0.4 J cm^{-2}	～2	-	未硬化

【００９４】

[1]F 300Hランプ (total UV A, B, C)によるＵＶ照射量。EIT社のラジオメーターにて測定した。

[2]硬化塗膜の耐溶剤性試験。ウッドパルプ布にメチルエチルケトンを染みこませて繰り返し硬化塗膜表面をラビングし、目視にて塗膜表面に傷みが生じない回数を測定した。

[3]Lead pencil hardness after鉛筆硬度試験。塗膜表面において目視にて最初に傷みが生じたものを評価した。

【００９５】

実施例１１（可視光硬化型組成物の製造及び評価）

アセチルアセトン15.0g、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)の85.0gおよびジアザビシクロウンデセン(DBU)の0.70gを混合し、８０℃で２時間攪拌下に反応させた。得られた組成物は２５℃で粘度29500 mPasであった。

得られた高粘性の組成物を0.3～0.5cmの厚さでアルミニウム試験片上に塗布した。次いで、塗膜表面及びその端部に薄いポリエチレンフィルムで密閉し、日光(晴天で雲がない状況、3:00pm、51°緯度、９月の気温１５℃)に晒した。約１０分後、保護フィルムの下のコーティングは暖かくなりはじめ、３０分の後、ポリエチレンフィルムを取り除き、耐溶剤性に優れる塗膜がアルミニウム試験片上に成形された。

【００９６】

実施例１２（可視光硬化型組成物の製造及び評価）

トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)594.0gを４－メトキシフェノールの0.05gと混合した後、開放系で４０℃に加熱した。次いでアセト酢酸メチルの116.0gを加え、続けてトリオクチルホスフィンの11.0gを加えた。

系内の温度は数分以内に８５℃に増加した。適宜冷却又は加熱を繰り返して８５℃の温度条件を３時間保持した。

【００９７】

反応終了後、室温まで冷却した後、糊状無色の組成物が得られた。得られた組成物は２５℃で４６Ｐａの粘度、分子量Ｍｗは４５００であった。

得られた組成物の１００ｇをポリエチレンバッグへ入れ、空気を除去して真空密閉した。

【００９８】

組成物を充填したバッグは、およそ、１０ｃｍ×１０ｃｍ×１ｃｍのサイズにして日光(晴天で雲がない状況、3:00pm、51°緯度、９月の気温１５℃)に晒した。7分後に、バッグは暖かくなり内容物が硬化し始めた。２０分後、バッグの内容物は全て固化した。バッグを除去した後、固形で耐溶剤性に優れた樹脂シートが得られた。

【００９９】

実施例１３（可視光硬化型組成物の製造及び評価）

実施例２で得られた組成物を、アルミニウム試験片上に厚さ約２～３ｍｍで塗布した。次いで、酸素を遮断するために塗膜をポリエチレンフィルムによって注意深く覆った。ＵＶ光を遮断するためにガラススクリーンを介して日光に晒した。６時間後、硬化塗膜が得られた。

【０１００】

【発明の効果】

本発明によれば、光重合開始剤フリーの光硬化性組成物において粘着性を発現させず、かつ、硬度を飛躍的に改善することができる。更に、光硬化性組成物の貯蔵安定性を飛躍的に改善することができる。
したがって、光硬化性組成物は、ＵＶ硬化性塗料、印刷インク、シートおよび成型品用途において極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者　ゲルワルド・エフ・グラーエ
ドイツ連邦共和国　ベルリン市　ライヒハルト・ストラーセ　１３　１４１９５

審査官　▲吉▼澤　英一

(56)参考文献　国際公開第０１／０００６８４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F 2/00-2/60
C08F290/00-299/08