

(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
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/110845 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) C08G 18/67 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088044
- (22) 国際出願日: 2016年12月21日(21.12.2016)
- (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 2015-249755 2015年12月22日(22.12.2015) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社(THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 谷口 亮輔(TANIGUCHI Ryosuke); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物およびその製造方法

(57) Abstract: An active energy ray-curable resin composition containing (A), (B), and (X), the active energy ray-curable resin composition characterized by containing a hydroxyl group-containing monomer (b1) as (B), is provided as an active energy ray-curable resin composition having excellent storage stability with no changes in viscosity over time that can be used suitably in adhesive compositions and coating compositions. (A) Urethane (meth)acrylate compound. (B) Ethylenic unsaturated monomer, excluding (A) above. (X) Metal salt.

(57) 要約: 経時での粘度変化が生じず保存安定性に優れ、粘着剤組成物やコーティング剤組成物に好適に用いられる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として、下記(A)、(B)および(X)を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、下記(B)として水酸基含有モノマー(b1)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供する。(A)ウレタン(メタ)アクリレート系化合物。(B)上記(A)を除く、エチレン性不飽和モノマー。(X)金属塩。



WO 2017/110845 A1

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関するものであり、更に詳しくは、経時による粘度変化が非常に少なく、保存安定性に優れ、粘着剤組成物やコーティング剤組成物に好適に用いられる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ごく短時間の活性エネルギー線の照射により硬化が完了するため各種基材へのコーティング剤や粘着剤、接着剤、またはアンカーコート剤等として幅広く用いられている。かかる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、ウレタン（メタ）アクリレートや光重合性モノマーと、好ましくは更に光重合開始剤とが配合されることが多く、中でもウレタン（メタ）アクリレートは、柔軟で強靱な塗膜が得られる等の特性を有するため非常によく用いられる。とりわけ、主鎖が直鎖状のウレタン（メタ）アクリレートにおいては、粘着剤組成物やコーティング剤組成物への適用が大いに期待される。

[0003] 例えば、タッチパネル等の光学機器や、光学的記録媒体等の光学部材に用いられる粘着剤においては、光学部材を貼り合わせる用途に透明な粘着シートが使用されているが、タッチパネル等の中には、印刷段差等の段差を有する部材を含むため、かかる用途においては、粘着シートには、粘着力に加えて、優れた段差追従性が要求される。段差追従性を付与するための手段として、粘着剤層の厚みを厚くしたり、柔軟性のある粘着剤層が使用することが検討されており、そのため、比較的高分子量のウレタン（メタ）アクリレートが用いられている。

[0004] ウレタン（メタ）アクリレートの製造については種々の方法があるが、通

常よく用いられている方法としては、（１）ジイソシアネート、ジオール、水酸基含有（メタ）アクリレートを一括で仕込み反応させる方法（例えば、特許文献１および２参照。）や、（２）ジイソシアネートとジオールとを反応させ、末端イソシアネート基含有化合物を得た後、該末端イソシアネート基含有化合物と水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法、等が挙げられる（例えば、特許文献３および４参照。）。

また、通常、ウレタン（メタ）アクリレートの製造においては、反応を促進する目的で種々の触媒が用いられているが、中でも、ウレタン化反応触媒として活性が高いことから、一般的に有機スズ化合物が使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２０１３－５６９６６号公報

特許文献２：特開２０１４－５３６８号公報

特許文献３：特開２０１１－１６２７７０号公報

特許文献４：特開２００２－３０９１８５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記（１）や（２）の製造方法では、ウレタン（メタ）アクリレートの重量平均分子量が大きくなってくると、また、ジイソシアネートとジオールとのウレタン反応によるウレタン結合の数が多くなってくると、系中の粘度が急激に上昇するため反応効率が低下する。この結果、ごく微量の未反応のイソシアネート基や水酸基が存在したままとなるため、時間の経過とともにウレタン（メタ）アクリレートの分子量が大きくなってしまい、即ち、経時による粘度上昇が生じ、保存安定性の点で問題が生じるものであった。その結果、これを用いた粘着剤組成物やコーティング剤において、所望の粘着物性や塗膜物性が得られないなどの問題が生じるものであった。

[0007] そこで、本発明者は、経時による粘度上昇を抑制するための手法としてま

ず、未反応のイソシアネート基の残存量を極力減少させるため、水酸基含有モノマーを多量に含有させた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を見出した。

ところが、上記の水酸基含有モノマーを多量に含有させた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、経時的な粘度上昇は抑制されたものの、今度は、組成物の粘度が経時的に低下してしまうという新たな問題が生じることとなった。

[0008] そこで、本発明はこのような背景下において、経時での粘度変化が生じず保存安定性に優れ、粘着剤組成物やコーティング剤組成物に好適に用いられる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] しかるに、本発明者はかかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物と水酸基含有モノマーとが併用された活性エネルギー線硬化性樹脂組成物において、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物として、その製造時に通常ウレタン（メタ）アクリレート系化合物の製造には用いない金属塩を触媒として使用したウレタン（メタ）アクリレート系化合物を用いることにより、経時での保存安定性に優れる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0010] 即ち、本発明は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、上記（A）を除くエチレン性不飽和モノマー（B）および金属塩（X）を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、上記エチレン性不飽和モノマー（B）として水酸基含有モノマー（b1）を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であることを第1の要旨とし、また、その製造方法を第2の要旨とする。

発明の効果

[0011] 本発明で得られる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、下記（A）、（B）および（X）を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、

下記（Ｂ）として水酸基含有モノマー（ｂ１）を含有することにより、経時による粘度変化が非常に少なく、保存安定性に優れるため、粘着剤組成物やコーティング剤組成物に好適に用いられるものである。

（Ａ）ウレタン（メタ）アクリレート系化合物。

（Ｂ）上記（Ａ）を除く、エチレン性不飽和モノマー。

（Ｘ）金属塩。

[0012] また、上記金属塩（Ｘ）の含有量が、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）と上記エチレン性不飽和モノマー（Ｂ）の合計１００重量部に対して $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 重量部であると、より経時による粘度変化が一層少なくなる。

[0013] 更に、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）が、（メタ）アクリロイルオキシ基中のエステル結合以外の、エステル結合およびカーボネート結合の少なくとも一方の結合を有するウレタン（メタ）アクリレート系化合物であると、経時による粘度変化が少なく、保存安定性に優れるという本発明の効果がより高く得られる。

[0014] そして、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）の（メタ）アクリロイル当量が５，０００～１００，０００であると、柔軟な硬化塗膜が得られ、さらに適切な粘度範囲となることから、取り扱い性が容易になる。

[0015] また、上記水酸基含有モノマー（ｂ１）の含有量が、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）と上記エチレン性不飽和モノマー（Ｂ）の合計１００重量部に対して２０～７０重量部であると、粘度の経時安定性がより一層優れるようになる。

[0016] 更に、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）が、多価イソシアネート系化合物（ａ１）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（ａ２）、ポリオール系化合物（ａ３）の反応物であると、経時による粘度変化が少なく、保存安定性に優れるという本発明の効果がより高く得られる。

[0017] また、上記ポリオール系化合物（ａ３）がポリエステル系ポリオールおよびポリカーボネート系ポリオールの少なくとも一方であると、本発明の効果

が得られやすく、かつ汎用性に優れるようになる。

[0018] 上記金属塩（X）が、炭素数8～10の脂肪酸金属塩であると、好適な触媒能を発揮して反応性に優れるようになる。

[0019] 更に、下記（A）、（B）および（X）を含有し、下記（B）として水酸基含有モノマー（b1）を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の製造方法であって、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を、多価イソシアネート系化合物（a1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a2）、ポリオール系化合物（a3）を、金属塩（X）の存在下で反応させて得る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の製造方法であると、経時による粘度変化が非常に少なく、保存安定性に優れる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られるようになる。

（A）ウレタン（メタ）アクリレート系化合物。

（B）上記（A）を除く、エチレン性不飽和モノマー。

（X）金属塩。

[0020] 上記金属塩（X）を、上記得られるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）100重量部に対して $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 重量部となるように配合させると、より経時による粘度変化が一層少ない活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られるようになる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものである。

なお、本発明において、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸またはメタクリル酸を、（メタ）アクリルとはアクリルまたはメタクリルを、（メタ）アクリロイルとはアクリロイルまたはメタクリロイルを、（メタ）アクリレートとはアクリレートまたはメタクリレートをそれぞれ意味するものである。また、アクリル系樹脂とは、（メタ）アクリレート系モノマーを少なくとも1種含有する重合成分を重合して得られる樹脂である。

[0022] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ウレタン（メタ）アクリ

レート系化合物（A）、エチレン性不飽和モノマー（B）および金属塩（X）を含有するものであり、本発明においては、金属塩（X）を含有することを最大の特徴とするものである。以下、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

[0023] 〔金属塩（X）〕

上記金属塩（X）としては、スズ、ビスマス、亜鉛、チタン等の金属の脂肪酸塩が好ましく、例えば、オクチル酸スズ、デカン酸スズ、ネオデカン酸スズ、ラウリン酸スズ、ミリスチン酸スズ、ステアリン酸スズ、オクチル酸ビスマス、デカン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、ラウリン酸ビスマス、オクチル酸亜鉛、デカン酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、オクチル酸チタン、デカン酸チタン、ネオデカン酸チタン、ラウリン酸チタン等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。なかでも、好ましくは炭素数8～10の脂肪酸金属塩、特に好ましくは反応性に優れる点でスズまたはビスマスの炭素数8～10の脂肪酸塩であり、殊に好ましくはオクチル酸スズ、デカン酸スズ、ネオデカン酸スズ、オクチル酸ビスマス、デカン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスである。

[0024] 上記金属塩（X）の含有量は、後述のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）とエチレン性不飽和モノマー（B）の合計100重量部に対して $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 重量部であることが好ましく、特に好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}$ 重量部、更に好ましくは $3 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-2}$ 重量部である。

かかる含有量が多すぎると減粘が進みやすくなる傾向があり、少なすぎるとウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の分子量が低下しやすい傾向がある。

[0025] 上記金属塩（X）は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の製造時に触媒として配合されたものであってもよいし、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、エチレン性不飽和モノマー（B）とは別に単独の

配合成分として配合されたものであってもよいし、また両者を組み合わせたものであってもよいが、製造時間が短縮できる点でウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の製造時に触媒として配合されたものであることが好ましい。

[0026] 〔ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）〕

本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）を反応させてなるものや、多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）およびポリオール系化合物（a 3）を反応させてなるものが挙げられるが、本発明においては、多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）およびポリオール系化合物（a 3）を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物であることが好ましい。

また、本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、エステル結合（（メタ）アクリロイル基中のエステル結合は除く）およびカーボネート結合の少なくとも一方の結合を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物であることが、本発明の効果が得られやすい点で好ましい。

[0027] 上記多価イソシアネート系化合物（a 1）としては、例えば、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、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、変性ジフェニルメタ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、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等の芳香族系ポリイソシアネート；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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネート；脂環式系ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、1，3-ビス（イソシアナト）シクロヘキサン、1，4-ビス（イソシアナト）シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネ

ート等)等の脂環式系ポリイソシアネート、或いはこれらポリイソシアネートの三量体化合物または多量体化合物；アロファネート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート等が挙げられる。

これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0028] これらの中でも、黄変が少ない点から、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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネート；水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナト)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナト)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式系ジイソシアネートが好ましく用いられ、特に好ましくは、硬化収縮が小さい点で、脂環式系ジイソシアネート(特に、イソホロンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナト)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナト)シクロヘキサン)が用いられ、更に好ましくは、反応性および汎用性に優れる点で、1, 3-ビス(イソシアナト)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネートが用いられる。

[0029] 上記水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)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、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、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、脂肪酸変性-グリシジル(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、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、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、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイル-オキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性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、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0030] これらの中でも、エチレン性不飽和基を1個有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物が、粘着剤層の柔軟性に優れる点で好ましく、更に好ましくは、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、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレートであり、特に2-ヒドロキシエチル（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、グリセリンモノ（メタ）アクリレートを用いることが、反応性および汎用性に優れる点で好ましい。

[0031] 上記ポリオール系化合物（a3）としては、例えば、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、（メタ）アクリル系ポリオール、ポリシロキサン系ポリオール等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0032] ポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等のアルキレン構造含有ポリエ

ーテル系ポリオールや、これらポリアルキレングリコールのランダム或いはブロック共重合体等が挙げられる。

[0033] ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合体、環状エステル（ラクトン）の開環重合体、多価アルコール、多価カルボン酸および環状エステルの3種類の成分による反応物等が挙げられる。

[0034] 上記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-テトラメチレンジオール、1, 3-テトラメチレンジオール、2-メチル-1, 3-トリメチレンジオール、1, 5-ペンタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサメチレンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタメチレンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジオール類（1, 4-シクロヘキサンジオール等）、ビスフェノール類（ビスフェノールA等）、糖アルコール類（キシリトールやソルビトール等）等が挙げられる。

[0035] 上記多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。

[0036] 上記環状エステルとしては、例えば、プロピオラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。

[0037] ポリカーボネート系ポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲンとの反応物、環状炭酸エステル（アルキレンカーボネート等）の開環重合体等が挙げられる。

[0038] 上記多価アルコールとしては、前記ポリエステル系ポリオールの説明中で

例示の多価アルコール等が挙げられ、上記アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネート等が挙げられる。

[0039] なお、ポリカーボネート系ポリオールは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシル基である化合物であればよく、カーボネート結合とともにエステル結合を有していてもよい。

[0040] ポリオレフィン系ポリオールとしては、飽和炭化水素骨格としてエチレン、プロピレン、ブテン等のホモポリマーまたはコポリマーを有し、その分子末端に水酸基を有するものが挙げられる。例えば、ポリイソプレン系ポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、ニトリルブタジエン系ポリオール、スチレンブタジエン系ポリオール等が挙げられる。

ポリオレフィン系ポリオールは、その構造中に含まれるエチレン性不飽和基の全部または一部が水素化された水添化ポリオレフィン系ポリオールであってもよい。

[0041] (メタ) アクリル系ポリオールとしては、(メタ) アクリル酸エステルの重合体または共重合体の分子内にヒドロキシル基を少なくとも2つ有しているものが挙げられ、かかる(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸オクタデシル等の(メタ) アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0042] ポリシロキサン系ポリオールとしては、例えば、ジメチルポリシロキサンポリオールやメチルフェニルポリシロキサンポリオール等が挙げられる。

[0043] これらの中でも、ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオールが好ましく、本発明の効果が得られやすく、かつ汎用性に優れる点で、特に好ましくはポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオールである。

[0044] また、ポリオール系化合物（a 3）の含有する水酸基の数は、好ましくは2～5個、特に好ましくは2～3個、更に好ましくは2個である。水酸基の数が多すぎると、反応中にゲル化が起こりやすくなる傾向がある。

[0045] 本発明においては、ポリオール系化合物（a 3）の重量平均分子量が好ましくは1,000～20,000であり、特に好ましくは2,000～18,000、更に好ましくは3,000～16,000である。かかる重量平均分子量が小さすぎると粘着剤層の粘着力が低下する傾向があり、大きすぎると多価イソシアネート系化合物（a 1）との反応性が低下する傾向にある。

[0046] なお、上記の重量平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー（昭和電工社製、「Shodex GPC system-11型」）に、カラム：Shodex GPC KF-806L（排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲：100～ 2×10^7 、理論段数：10,000段／本、充填剤材質：スチレンージビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径：10 μ m）の3本直列を用いることにより測定される。

[0047] 上記ポリオール系化合物（a 3）の水酸基価としては、10～300mg KOH／gであることが好ましく、特に好ましくは15～150mg KOH／g、更に好ましくは20～120mg KOH／gである。かかる水酸基価が高すぎるとウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が低分子量化し粘着強度が低下する傾向があり、低すぎると高粘度化し作業性が低下する傾向がある。

[0048] 本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、例えば、（1）前記の多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）、ポリオール系化合物（a 3）を、反応器に一括または別々に仕込み反応させる方法、（2）多価イソシアネート系化合物（a 1）とポリオール系化合物（a 3）とを予め反応させて得られる反応生成物に、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）を反応さ

せる方法等が挙げられるが、反応の安定性や副生成物の低減等の点から（２）の方法が好ましい。

[0049] 多価イソシアネート系化合物（a 1）とポリオール系化合物（a 3）との反応には、公知の反応手段を用いることができる。その際、例えば、多価イソシアネート系化合物（a 1）中のイソシアネート基：ポリオール系化合物（a 3）中の水酸基とのモル比を通常 $2n : (2n - 2)$ （ n は2以上の整数）程度にすることにより、イソシアネート基を残存させた末端イソシアネート基含有ウレタン（メタ）アクリレート系化合物を得ることができ、該化合物を得た後、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）との付加反応を可能にする。

[0050] 上記多価イソシアネート系化合物（a 1）とポリオール系化合物（a 3）とを予め反応させて得られる反応生成物と、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）との付加反応にも、公知の反応手段を用いることができる。

[0051] 反応生成物と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）との反応モル比は、例えば、多価イソシアネート系化合物（a 1）のイソシアネート基が2個で、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の水酸基が1個である場合は、反応生成物：水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）が1：2程度であり、多価イソシアネート系化合物（a 1）のイソシアネート基が3個で、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の水酸基が1個である場合は、反応生成物：水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）が1：3程度である。

[0052] この反応生成物と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）との付加反応においては、反応系の残存イソシアネート基含有率が0.1重量%以下になる時点で反応を終了させることにより、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が得られる。

[0053] 上記反応時の、反応温度は、通常30～90℃、好ましくは40～80℃であり、反応時間は、通常2～30時間、好ましくは3～20時間である。

[0054] 本発明においては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を製造する際に、金属塩（X）を触媒として使用し、多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）およびポリオール系化合物（a 3）を金属塩（X）の存在下で反応させてウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を得ることが好ましい。

[0055] かかるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の製造時に金属塩（X）を触媒として使用する際の配合量としては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）100重量部に対して、 $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 重量部となるように配合することが好ましく、特に好ましくは $6 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-2}$ 重量部、更に好ましくは $7 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}$ 重量部である。

かかる配合量が少なすぎるとウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の分子量が低下しやすい傾向があり、多すぎると減粘が進みやすい傾向がある。

[0056] 多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）およびポリオール系化合物（a 3）を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の製造においては、必要に応じてイソシアネート基に対して反応する官能基を有しない有機溶剤、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族類等の有機溶剤を用いてもよい。

また、上記有機溶剤に代えて、または有機溶剤と併せて、後述のエチレン性不飽和モノマー（B）を希釈剤として用いることもできる。

本発明においては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が高分子量になると粘度が高くなりハンドリングが悪くなるため、希釈剤として後述のエチレン性不飽和モノマー（B）を用いることが好ましい。

[0057] かくして本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が製造される。

[0058] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の（メタ）アクリロイル当

量は、5,000～100,000であることが好ましく、特に好ましくは6,000～90,000、更に好ましくは7,000～80,000、殊に好ましくは8,000～70,000である。かかる（メタ）アクリロイル当量が低すぎると粘着剤として使用した場合に粘着剤層の粘着力が低下する傾向があり、高すぎるとウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の粘度が高くなりすぎて取扱いが困難となる傾向がある。

[0059] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の重量平均分子量は、5,000～200,000であることが好ましく、特に好ましくは6,000～150,000、更に好ましくは7,000～120,000、殊に好ましくは8,000～100,000である。かかる重量平均分子量が低すぎると粘着剤層の粘着力が低下する傾向があり、高すぎるとウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の粘度が高くなりすぎて取扱いが困難となる傾向がある。

[0060] なお、上記の重量平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー（昭和電工社製、「Shodex GPC system-11型」）に、カラム：Shodex GPC KF-806L（排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲：100～ 2×10^7 、理論段数：10,000段／本、充填剤材質：スチレンージビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径：10 μm ）の3本直列を用いることにより測定される。

[0061] また、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の粘度は、60℃における粘度で、1,000～10,000,000 mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは2,000～8,000,000 mPa・s、更に好ましくは3,000～6,000,000 mPa・sである。かかる粘度が高すぎると取り扱いが困難になる傾向があり、低すぎると塗工の際に膜厚の制御が困難になる傾向がある。

なお、粘度の測定法はE型粘度計による。

[0062] [エチレン性不飽和モノマー（B）]

本発明においては、エチレン性不飽和モノマー（B）として、水酸基含有モノマー（b1）を含有することが必要である。

[0063] 水酸基含有モノマー（b1）としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（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、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、8-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、10-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等のアルキル基の炭素数1～16（好ましくは1～12）の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のカプロラクトン変性モノマー、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-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、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の1級水酸基含有エチレン性不飽和化合物；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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（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-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等の2級水酸基含有エチレン性不飽和化合物；2,2-ジメチル-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の3級水酸基含有エチレン性不飽和化合物が挙げられる。

これらの中でも、粘度およびアクリル系樹脂との相溶性に優れ、入手が容易である点で、2-ヒドロキシエチル（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、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）アクリレートであり、更に好ましくは、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートである。

また、これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0064] かかる水酸基含有モノマー（b 1）の含有量は、エチレン性不飽和モノマー（B）全体に対して40重量%以上であることが好ましく、特に好ましくは45重量%以上、更に好ましくは50重量%以上である。

かかる含有量が少なすぎると増粘が進みやすい傾向がある。

[0065] また、かかる水酸基含有モノマー（b 1）の含有量は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）とエチレン性不飽和モノマー（B）の合計100重量部に対して、20～70重量部であることが好ましく、特に好ましくは20～65重量部、更に好ましくは25～60重量部である。

かかる含有量が多すぎると、減粘が進みやすい傾向があり、少なすぎると増粘が進みやすい傾向がある。

[0066] 上記水酸基含有モノマー（b 1）は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）に対して別途配合されるものであってもよいし、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の製造時に希釈剤として配合されるものであってもよい。

[0067] また、エチレン性不飽和モノマー（B）としては、水酸基含有モノマー（b 1）以外のエチレン性不飽和モノマー（b 2）（以下、「エチレン性不飽和モノマー（b 2）」と記載することもある。）を用いてもよく、かかるエチレン性不飽和モノマー（b 2）としては、単官能モノマー、2官能モノマー、3官能以上のモノマーのいずれであってもよい。

[0068] 単官能モノマーとしては、エチレン性不飽和基を1つ含有するモノマーであればよく、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、n-ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メ

タ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性 (メタ) アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキサイド変性 (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、アクリロイルモルフォリン、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、グリシジル (メタ) アクリレート、3-エチル-3-オキセタニルメチル (メタ) アクリレート、フルフリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル) メチル (メタ) アクリレート、シクロヘキサンスピロ-2-(1, 3-ジオキソラン-4-イル) メチル (メタ) アクリレート、 γ -ブチロラクトン (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン (フォルマル) (メタ) アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アリル (メタ) アクリレート、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートモノエステル等が挙げられる。

[0069] また、前記の単官能モノマーの他にアクリル酸のマイケル付加物あるいは2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルも挙げられ、アクリル酸のマイケル付加物としては、例えば、アクリル酸ダイマー、メタクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー、メタクリル酸トリマー、アクリル酸テトラマー、メタクリル酸テトラマー等が挙げられる。また、特定の置換基をもつカルボン酸である2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルとしては、例えば2-アクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノ

エステル等が挙げられる。更に、オリゴエステルアクリレートも挙げられる。

[0070] 2官能モノマーとしては、エチレン性不飽和基を2つ含有するモノマーであればよく、例えば、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、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールエチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートジエステル等が挙げられる。

[0071] 3官能以上のモノマーとしては、エチレン性不飽和基を3個以上含有するモノマーであればよく、例えば、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テトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0072] これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0073] 上記エチレン性不飽和モノマー（b 2）の中でも、塗膜の柔軟性に優れる点で単官能モノマーを使用することが好ましく、黄変が少なく柔軟性によく優れる点で、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、*n*-ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0074] 上記エチレン性不飽和モノマー（b 2）は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の製造時に希釈剤として用いることが好ましい。

[0075] 〔活性エネルギー線硬化性樹脂組成物〕

上記、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、エチレン性不飽和モノマー（B）、および金属塩（X）を用いて本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られる。

[0076] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）とエチレン性不飽和モノマー（B）との含有比率（重量比）は、通常、（A）：（B）＝80：20～20：80であり、好ましくは（A）：（B）＝75：25～25：75、特に好ましくは（A）：（B）＝70：30～25：75、更に好ましくは（A）：（B）＝65：35～30：70である。

ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）に対してエチレン性不飽和モノマー（B）が多すぎると樹脂組成物の粘度が低くなりすぎて、厚塗りが困難となる傾向があり、少なすぎると樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて、取扱いが困難になる傾向がある。

[0077] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物では、更に、活性エネルギー

線による硬化を効率的に行なうために光重合開始剤（C）を含有することが好ましい。

上記光重合開始剤（C）としては、光の作用によりラジカルを発生するものであれば特に限定されず、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル-（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン、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、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノンオリゴマー、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、2-ヒドロキシ-1-〔4-〔4-（2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル）-ベンジル〕-フェニル〕-2-メチル-プロパン-1-オン等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-〔2-（1-オキソ-2-プロペニルオキシ）エチル〕ベンゼンメタナミニウムブロミド、（4-ベンゾイルベンジル）トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類；2-イソプロピルチオキサントン、4-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, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-（3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ）-3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリド等のチオキサントン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキ

サイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルフォスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスホンオキサイド類；等があげられる。なお、これら光重合開始剤（Ｃ）は、単独で用いるか、または２種以上を併用することができる。

[0078] また、これら光重合開始剤（Ｃ）の助剤として、例えば、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、４，４’－ジメチルアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、４，４’－ジエチルアミノベンゾフェノン、２－ジメチルアミノエチル安息香酸、４－ジメチルアミノ安息香酸エチル、４－ジメチルアミノ安息香酸（*n*－ブトキシ）エチル、４－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、４－ジメチルアミノ安息香酸２－エチルヘキシル、２，４－ジエチルチオキサソソ、２，４－ジイソプロピルチオキサソソ等を併用することも可能である。これらの助剤も単独もしくは２種以上を併せて用いることができる。

[0079] かかる光重合開始剤（Ｃ）の含有量については、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）、エチレン性不飽和モノマー（Ｂ）との合計１００重量部に対して、１～１０重量部であることが好ましく、特に好ましくは２～５重量部である。かかる含有量が少なすぎると硬化速度が低下する傾向があり、多すぎても硬化性は向上せず経済性が低下する傾向がある。

[0080] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）、エチレン性不飽和モノマー（Ｂ）、および金属塩（Ｘ）に、必要に応じて、光重合開始剤（Ｃ）、それ以外に、本発明の効果を損なわない範囲において、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤、レベリング剤、安定剤、補強剤、艶消し剤、（Ｘ）以外の反応触媒等を含有させることも可能である。更に、架橋剤として、熱により架橋を引き起す作用をもつ化合物、具体的にはエポキシ化合物、アジリシン化合物、メラミン化合物、イソシアネート化合物、キレート化合物等も使用できる。

[0081] 更に、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、未反応成分の抑制

、粘着力の向上の点からポリチオール化合物を含有することができる。

ポリチオール化合物としては、特に制限されないが、分子内にメルカプト基を2～6個有する化合物が好ましく、例えば、炭素数2～20程度のアルカンジチオール等の脂肪族ポリチオール類、キシリレンジチオール等の芳香族ポリチオール類、アルコール類のハロヒドリン付加物のハロゲン原子をメルカプト基で置換してなるポリチオール類、ポリエポキシド化合物の硫化水素反応生成物からなるポリチオール類、分子内に水酸基2～6個を有する多価アルコール類と、チオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸、または β -メルカプトブタン酸とのエステル化物からなるポリチオール類等を挙げることができ、これらは1種を単独でまたは2種以上を併用することができる。

[0082] ポリチオール化合物の含有量は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）とエチレン性不飽和モノマー（B）の合計100重量部に対し、0.01～10重量部以下であることが好ましく、0.1～5重量部以下であることが特に好ましい。

[0083] また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、塗工時の粘度を調整するために、メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；エチルセロソルブ等のセロソルブ類；トルエン、キシレン等の芳香族類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジアセトンアルコール等の希釈溶剤を使用してもよいが、塗膜内への溶剤の残存や、乾燥時に硬化成分が揮発する可能性があるので、実質的に溶剤を含有しないことが好ましい。

なお、実質的に溶剤を含有しないとは、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物全体に対して通常1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、更に好ましくは0.1重量%以下であることを指す。

[0084] 本発明で得られる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、各種基材上に塗

布し乾燥した後に、活性エネルギー線を照射することにより硬化される。

[0085] 上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗工方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、スプレー、シャワー、ディッピング、ロール、スピン、カーテン、フロー、スリット、ダイ、グラビア、コンマ、ディスペンサー、スクリーン印刷、インクジェット印刷等のようなウェットコーティング法が挙げられる。上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が固体、あるいは高粘度液体の場合の塗工方法としては、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を加熱し、粘度を低下させた後に上記方法により塗工するホットメルト法が挙げられる。

[0086] かかる活性エネルギー線としては、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、 γ 線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。なお、電子線照射を行う場合は、光重合開始剤（C）を用いなくても硬化し得る。

[0087] 紫外線照射により硬化させる方法としては、150～450nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ、LED等を用いて、30～3,000mJ/cm²程度照射すればよい。

紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。

[0088] 本発明で得られる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗工する対象である基材としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド樹脂等やそれらの成型品（フィルム、シート、カップ、等）、金属基材（金属蒸着層、金属板（銅、ステンレス鋼（SUS304、SUSBA等）、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム等））、ガラス等、それらの複合基材が挙げられる。

[0089] 硬化塗膜の膜厚としては、通常1～300 μ mであることが好ましく、特

には2～250 μ m、更には5～200 μ mであることが好ましい。

[0090] 本発明で得られる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、粘着剤組成物やコーティング剤組成物として非常に有用である。

[0091] 本発明者は、これまでウレタン（メタ）アクリレート系化合物の製造時に用いられる触媒がウレタン（メタ）アクリレート系化合物中に残存しており、ウレタン（メタ）アクリレート中のウレタン結合と、水酸基含有モノマーとが、触媒によりエステル交換反応を起こし、これによりウレタン（メタ）アクリレート系化合物の分子量が低下し、結果、粘度が経時的に低下したと推測した。

また、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物がエステル結合およびカーボネート結合の少なくとも一方の結合を有する場合には、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物中のエステル結合およびカーボネート結合の少なくとも一方の結合と水酸基含有モノマーとが、エステル交換反応を起こし、粘度が経時的に低下してしまうものと推測した。これらの推測した機序の下に、鋭意検討を行い、本願発明に至ったのである。

[0092] また、本発明のように、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に金属塩を用いる場合、ジブチルスズジラウレート等の酸化数の大きい有機金属化合物の場合と比較して、金属原子が電子的により遮蔽されていると考えられ、その結果、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物中のウレタン結合やエステル結合やカーボネート結合、水酸基含有モノマー中の水酸基と、金属原子との相互作用が弱くなるため、エステル分解反応が進行しにくいことにより、経時による粘度変化が非常に少なく、保存安定性に優れるという本発明の効果が発揮されると推測される。

実施例

[0093] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」等は、重量基準を意味する。

[0094] <ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）>

以下のとおりに、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）としてウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-1）～（A-6）を製造した。

[0095] 〔製造例1〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート（a1）4.2g（0.019モル）、2官能ポリエステルポリオール（a3）（Mw=12,000）65.2g（0.016モル）、エチルカルビトールアクリレート（b2-1）30g、反応触媒としてオクチル酸スズ（X-1）0.01g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.04gを仕込み、70℃で10時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート（a2）0.6g（0.005モル）を仕込み、60℃で6時間反応させた。残存イソシアネート基が0.1%となった時点で反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-1）（重量平均分子量（Mw）；74,000）とエチルカルビトールアクリレート（b2-1）の混合物を得た。

[0096] 〔製造例2〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、1,3-ビス（イソシアナト）シクロヘキサン（a1）8.7g（0.045モル）、グリセリンモノメタクリレート（a2）3.7g（0.022モル）、反応触媒としてオクチル酸スズ（X-1）0.01g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.04gを仕込み、60℃で7時間反応させた後、2官能ポリカーボネートポリオール（a3）（Mw=7,000）87.6g（0.045モル）を仕込み、60℃で10時間反応させた。残存イソシアネート基が0.1%となった時点で反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A-2）（重量平均分子量（Mw）；16,000）を得た。

[0097] 〔製造例3〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、1,3-ビス（イソシアナト）シクロヘキサン（a1）8.7

g (0.045 モル)、グリセリンモノメタクリレート (a 2) 3.7 g (0.022 モル)、反応触媒としてネオデカン酸スズ (X-2) 0.01 g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.04 gを仕込み、60℃で7時間反応させた後、2官能ポリカーボネートポリオール (a 3) (Mw=7,000) 87.6 g (0.045 モル)を仕込み、60℃で10時間反応させた。残存イソシアネート基が0.1%となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 (A-3) (重量平均分子量 (Mw) ; 16,000)を得た。

[0098] 〔製造例4〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、1,3-ビス(イソシアナト)シクロヘキサン (a 1) 8.7 g (0.045 モル)、グリセリンモノメタクリレート (a 2) 3.7 g (0.022 モル)、反応触媒としてオクチル酸ビスマス (X-3) 0.01 g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.04 gを仕込み、60℃で7時間反応させた後、2官能ポリカーボネートポリオール (a 3) (Mw=7,000) 87.6 g (0.045 モル)を仕込み、60℃で10時間反応させた。残存イソシアネート基が0.1%となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 (A-4) (重量平均分子量 (Mw) ; 14,000)を得た。

[0099] 〔製造例5〕

上記製造例1において、反応触媒をジブチルスズジラウレート (X'-1) 0.01 gに代えた以外は、同様の方法にて反応を行い、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 (A-5) (重量平均分子量 (Mw) ; 75,000)とエチルカルビトールアクリレート (b 2-1)の混合物を得た。

[0100] 〔製造例6〕

上記製造例2において、反応触媒をジブチルスズジラウレート (X'-1) 0.01 gに代えた以外は、同様の方法にて反応を行い、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物 (A-6) (重量平均分子量 (Mw) ; 16,000

)を得た。

[0101] <エチレン性不飽和モノマー (B)>

エチレン性不飽和モノマー (B) として以下のものを用意した。

(b 1 - 1) : 4 - ヒドロキシブチルアクリレート

(b 2 - 1) : エチルカルビトールアクリレート

[0102] <実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 3>

上記のようにして製造、準備した各配合成分 (A) および (B) を下記表 1 の通りの含有割合となるように配合して、均一に混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

[0103] 上記実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 3 で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物について、下記の通り評価した。結果を表 1 に示す。

[0104] [経時安定性]

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、60℃乾燥機中に10日間静置し、経時安定性試験を行った。試験前後の各サンプルにつき粘度測定を行い、その比から粘度変化率を算出し、保存安定性の評価を行った。粘度測定の温度は、実施例 1、2 及び比較例 1、2 においては 20℃、実施例 3 ~ 5 及び比較例 3 においては 60℃で行った。なお粘度測定は E 型粘度計 (東機産業社製、VISCOMETER TPE-100 タイプ H) により行った。

(評価基準)

○・・・粘度変化率が95%以上105%未満

×・・・粘度変化率が95%未満、または105%以上

[0105]

[表1]

	ウレタン(メ タ)アクリレ ート系化合 物(A)	エチレン性不飽和 モノマー(B)		金属塩(X)	経時安定性			
	種類	水酸基含 有モノマ ー(b1)	エチレン性 不飽和モノ マー(b2)	種類	試験前 粘度 (mPa・s)	試験後 粘度 (mPa・s)	粘度 変化率 (%)	評価
実施例 1	A-1 (37.5)	b1-1 (25)	b2-1 (37.5)	X-1 (5.3×10^{-3})	3900	4012	103	○
実施例 2	A-1 (37.5)	b1-1 (31.3)	b2-1 (31.3)	X-1 (5.3×10^{-3})	4160	4020	97	○
実施例 3	A-2 (50)	b1-1 (50)	——	X-1 (5.0×10^{-3})	594	606	102	○
実施例 4	A-3 (50)	b1-1 (50)	——	X-2 (5.0×10^{-3})	580	580	100	○
実施例 5	A-4 (50)	b1-1 (50)	——	X-3 (5.0×10^{-3})	576	587	102	○
比較例 1	A-5 (37.5)	b1-1 (43.8)	b2-1 (18.8)	X'-1 (5.3×10^{-3})	2880	160	5	×
比較例 2	A-1 (37.5)	——	b2-1 (62.5)	X-1 (5.3×10^{-3})	3210	9340	291	×
比較例 3	A-6 (50)	b1-1 (50)	——	X'-1 (5.0×10^{-3})	656	616	94	×

(注)()内の数値は配合重量部である。

[0106] 上記評価結果より、金属塩を用いて製造されたウレタン(メタ)アクリレート系化合物を用いて得られた実施例1～5の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、経時での粘度変化が小さく、保存安定性に優れるものであった。

これに対して、従来用いられている、ジブチルスズジラウレートを用いて製造されたウレタン(メタ)アクリレートを含む比較例1、3の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、経時での粘度低下が起こり、実用に供する場合には製品状態が不安定である等の不具合の生じるものであった。

また、水酸基含有モノマーを含有しない、比較例2の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、経時での粘度上昇が起こり、実用に供する場合には製品状態が不安定である等の不具合の生じるものであった。

[0107] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業

者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明の製造方法により得られる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、粘着剤組成物やコーティング剤組成物、特に光学部材用または光学フィルム用の粘着剤組成物やコーティング剤組成物として非常に有用である。特に高分子量のウレタン（メタ）アクリレート系化合物が安定的に作れるので、耐久性、耐衝撃性および段差追従性に優れた光学部材貼り合わせ用の粘着剤に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記（Ａ）、（Ｂ）および（Ｘ）を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、下記（Ｂ）として水酸基含有モノマー（ｂ１）を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- （Ａ）ウレタン（メタ）アクリレート系化合物。
- （Ｂ）上記（Ａ）を除く、エチレン性不飽和モノマー。
- （Ｘ）金属塩。
- [請求項2] 上記金属塩（Ｘ）の含有量が、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）と上記エチレン性不飽和モノマー（Ｂ）の合計１００重量部に対して 1×10^{-3} ～ 1×10^{-1} 重量部であることを特徴とする請求項１記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）が、（メタ）アクリロイルオキシ基中のエステル結合以外の、エステル結合およびカーボネート結合の少なくとも一方の結合を有するウレタン（メタ）アクリレート系化合物であることを特徴とする請求項１または２記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）の（メタ）アクリロイル当量が５，０００～１００，０００であることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 上記水酸基含有モノマー（ｂ１）の含有量が、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）と上記エチレン性不飽和モノマー（Ｂ）の合計１００重量部に対して２０～７０重量部であることを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）が、多価イソシアネート系化合物（ａ１）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（ａ２）、ポリオール系化合物（ａ３）の反応物であることを特徴

とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 上記ポリオール系化合物（a 3）がポリエステル系ポリオールおよびポリカーボネート系ポリオールの少なくとも一方であることを特徴とする請求項 6 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 上記金属塩（X）が、炭素数 8 ～ 10 の脂肪酸金属塩であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 下記（A）、（B）および（X）を含有し、下記（B）として水酸基含有モノマー（b 1）を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の製造方法であって、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を、多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）、ポリオール系化合物（a 3）を、金属塩（X）の存在下で反応させて得ることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の製造方法。

（A）ウレタン（メタ）アクリレート系化合物。

（B）上記（A）を除く、エチレン性不飽和モノマー。

（X）金属塩。

[請求項10] 上記金属塩（X）を、上記得られるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）100重量部に対して $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 重量部となるように配合させることを特徴とする請求項 9 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/06(2006.01)i, C08G18/67(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)

C08F290/06, C08G18/67

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/161812 A1 (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), claims; paragraphs [0022], [0037], [0039], [0049], [0055]; examples & CN 104302720 A & KR 10-2015-0005552 A	1-10
X	JP 2004-315570 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; paragraphs [0016], [0018], [0024], [0030]; examples (Family: none)	1-10

☒ 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
08 March 2017 (08.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088044

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-332169 A (Toray Industries, Inc.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims; paragraphs [0025] to [0029]; examples; particularly, example 6 (Family: none)	1-6, 8-10 7
Y	JP 2013-56966 A (DIC Corp.), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraph [0021] & CN 102994036 A	7
Y	JP 2011-162770 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), paragraph [0091] (Family: none)	7
X	JP 2015-209520 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 24 November 2015 (24.11.2015), claims; paragraphs [0026], [0036], [0037], [0053]; examples (Family: none)	1-6, 8-10
X	JP 2015-164981 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 17 September 2015 (17.09.2015), claims; paragraph [0021]; examples; table 1 & WO 2015/133416 A1 & CN 105916907 A & KR 10-2016-0128991 A	1-6, 8-10
X	JP 5-320284 A (Three Bond Co., Ltd.), 03 December 1993 (03.12.1993), claims; paragraph [0007]; examples (Family: none)	1-8
X	JP 2014-173072 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 22 September 2014 (22.09.2014), claims; paragraphs [0015], [0018], [0045]; examples; table 1 & KR 10-2014-0112433 A & TW 201500490 A	1, 2, 5, 8
P, X	WO 2016/121706 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 04 August 2016 (04.08.2016), claims; paragraph [0028]; examples (Family: none)	1-10
P, X	JP 2016-56321 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 21 April 2016 (21.04.2016), claims; paragraph [0013]; examples & WO 2016/039324 A1 & TW 201623539 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F290/06, C08G18/67

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/161812 A1 (荒川化学工業株式会社) 2013. 10. 31, 請求の範囲、【0022】、【0037】、【0039】、【0049】、【0055】、実施例 & CN 104302720 A & KR 10-2015-0005552 A	1-10
X	JP 2004-315570 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2004. 11. 11, 特許請求の範囲、【0016】、【0018】、【0024】、【0030】、実施例 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

08. 03. 2017

国際調査報告の発送日

21. 03. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大久保 智之

4 J

3446

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-332169 A (東レ株式会社) 2007. 12. 27, 特許請求の範囲、【0025】 - 【0029】、実施例、特に実施例6 (ファミリーなし)	1-6, 8-10 7
Y	JP 2013-56966 A (D I C株式会社) 2013. 03. 28, 【0021】 & CN 102994036 A	7
Y	JP 2011-162770 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2011. 08. 25, 【0091】 (ファミリーなし)	7
X	JP 2015-209520 A (荒川化学工業株式会社) 2015. 11. 24, 特許請求の範囲、【0026】、【0036】、【0037】、【0053】、実施例 (ファミリーなし)	1-6, 8-10
X	JP 2015-164981 A (日本化薬株式会社) 2015. 09. 17, 特許請求の範囲、【0021】、実施例、表1 & WO 2015/133416 A1 & CN 105916907 A & KR 10-2016-0128991 A	1-6, 8-10
X	JP 5-320284 A (株式会社スリーボンド) 1993. 12. 03, 特許請求の範囲、【0007】、実施例 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2014-173072 A (荒川化学工業株式会社) 2014. 09. 22, 特許請求の範囲、【0015】、【0018】、【0045】、実施例、表1 & KR 10-2014-0112433 A & TW 201500490 A	1, 2, 5, 8
P, X	WO 2016/121706 A1 (日本化薬株式会社) 2016. 08. 04, 請求の範囲、【0028】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
P, X	JP 2016-56321 A (日本化薬株式会社) 2016. 04. 21, 特許請求の範囲、【0013】、実施例 & WO 2016/039324 A1 & TW 201623539 A	1-10