

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-6902
(P2022-6902A)

(43)公開日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 8 F	8/14 (2006.01)	C 0 8 F	8/14	4 J 0 3 6	
C 0 8 F	20/10 (2006.01)	C 0 8 F	20/10	4 J 0 3 8	
C 0 8 G	59/17 (2006.01)	C 0 8 G	59/17	4 J 1 0 0	
C 0 8 F	290/12 (2006.01)	C 0 8 F	290/12	4 J 1 2 7	
C 0 9 D	133/04 (2006.01)	C 0 9 D	133/04		
		審査請求	未請求	請求項の数	13
				O L	(全39頁)
				最終頁に続く	
(21)出願番号	特願2020-109472(P2020-109472)	(71)出願人	000002886		
(22)出願日	令和2年6月25日(2020.6.25)		D I C 株式会社		
			東京都板橋区坂下3丁目35番58号		
		(74)代理人	100177471		
			弁理士 小川 眞治		
		(74)代理人	100163290		
			弁理士 岩本 明洋		
		(74)代理人	100149445		
			弁理士 大野 孝幸		
		(72)発明者	山田 駿介		
			千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I		
			C 株式会社 千葉工場内		
		F ターム (参考)	4J036	AK11 CA21 FB03 JA01	
				JA06	
			4J038	CG131 FA072 FA252 GA	
				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 (メタ)アクリレート樹脂、硬化性樹脂組成物、硬化物及び物品

(57)【要約】

【課題】耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な(メタ)アクリレート樹脂、これを含有する硬化性樹脂組成物、前記硬化性樹脂組成物の硬化物、及び物品を提供する

【解決手段】フェニルベンジル(メタ)アクリレート(a1)、及び前記フェニルベンジル(メタ)アクリレート(a1)以外の反応性官能基及び重合性不飽和基を有する化合物(a2)を必須原料とする(メタ)アクリル共重合体(A)と、前記共重合体(A)が有する前記化合物(a2)由来の反応性官能基と反応し得る官能基を有する、前記フェニルベンジル(メタ)アクリレート(a1)及び前記化合物(a2)以外の重合性不飽和基を有する化合物(B)と、を必須原料とすることを特徴とする(メタ)アクリレート樹脂を用いる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

フェニルベンジル（メタ）アクリレート（a1）、及び前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（a1）以外の反応性官能基及び重合性不飽和基を有する化合物（a2）を必須原料とする（メタ）アクリル共重合体（A）と、
前記共重合体（A）が有する前記化合物（a2）由来の反応性官能基と反応し得る官能基を有する、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（a1）及び前記化合物（a2）以外の重合性不飽和基を有する化合物（B）と、
を必須原料とすることを特徴とする（メタ）アクリレート樹脂。

【請求項 2】

前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（a1）の含有量が、前記（メタ）アクリル共重合体（A）の原料中に30質量%以下である請求項1記載の（メタ）アクリレート樹脂。

【請求項 3】

前記化合物（a2）が有する反応性官能基が、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシル基及びアクリルアミド基からなる群より選ばれる1種以上である請求項1又は2のいずれか1項記載の（メタ）アクリレート樹脂。

【請求項 4】

前記共重合体（A）が、その原料として、さらに、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（a1）及び前記化合物（a2）以外のその他の（メタ）アクリレート化合物（a3）を含有するものである請求項1～3のいずれか1項記載の（メタ）アクリレート樹脂。

【請求項 5】

前記化合物（a3）が、メタクリレート化合物である請求項4記載の（メタ）アクリレート樹脂。

【請求項 6】

前記（メタ）アクリレート樹脂の二重結合当量が、420以下である請求項1～5のいずれか1項記載の（メタ）アクリレート樹脂。

【請求項 7】

前記共重合体（A）と前記化合物（B）との使用割合が、前記共重合体（A）が有する反応性官能基1モルに対して、前記化合物（B）が有する前記反応性官能基と反応し得る官能基が、0.5～1.05モルとなる範囲である請求項1～6のいずれか1項記載の（メタ）アクリレート樹脂。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項記載の（メタ）アクリレート樹脂と、光重合開始剤とを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記硬化性樹脂組成物が、さらに、前記（メタ）アクリレート樹脂以外のその他の重合性不飽和基を有する樹脂を含有するものである請求項8記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記硬化性樹脂組成物が、さらに、有機溶剤を含有するものである請求項8又は9記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 11】

前記硬化性樹脂組成物が、さらに、硬化剤を含有するものである請求項8～10のいずれか1項記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項8～11のいずれか1項記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

【請求項 13】

請求項12記載の硬化物からなる塗膜を有することを特徴とする物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、（メタ）アクリレート樹脂、硬化性樹脂組成物、硬化物及び物品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、紫外線等の活性エネルギー線により硬化可能な活性エネルギー線硬化性組成物や、熱により硬化可能な熱硬化性組成物などの硬化性組成物は、インキ、塗料、コーティング剤、接着剤、光学部材等の分野において広く用いられている。なかでも、前記コーティング剤用途としては、一般に、各種基材表面へ意匠性を付与できるとともに、優れた硬化性を有しており、また、基材表面の劣化を防止可能な塗膜を形成できることが求められている。さらに、近年は、硬化性のみならず、様々な温度環境下であっても被塗物を保護可能なレベルの耐熱性等の性能を備えた硬化塗膜を形成可能な材料が産業界から求められている。

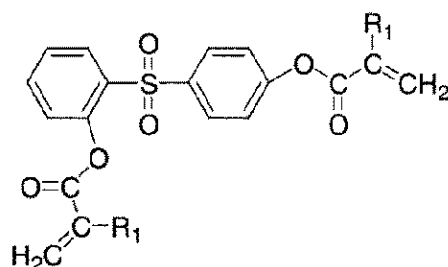
10

【0003】

硬化塗膜における耐熱性を向上させた技術としては、下記一般式（１）で表されるジ（メタ）アクリレートを含む硬化性組成物等が知られている（例えば、特許文献１参照）。

【0004】

【化１】



・・・(1)

20

〔式（１）において、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表す。〕

30

【0005】

しかし、該硬化性組成物は、硬化塗膜における耐熱性が不十分であり、基材密着性及び低弾性においても、昨今ますます高まる要求性能を満足するものではなかった。

【0006】

そこで、優れた耐熱性、弾性及び密着性を有する材料が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献１】特開２００５－３１４３２０号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な（メタ）アクリレート樹脂、これを含む硬化性樹脂組成物、前記硬化性樹脂組成物の硬化物、及び物品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、フェニルベンジル（メタ）アクリレート（ $a1$ ）、及び、前記化合物（ $a1$ ）以外の反応性官能基及び重合性不飽和基を有する化合物（ $a2$ ）を必須原料とする（メタ）アクリル共重合体（ A ）と、前記

50

共重合体（Ａ）が有する前記化合物（ａ２）由来の反応性官能基と反応し得る官能基を有する、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（ａ１）及び前記化合物（ａ２）以外の重合性不飽和基を有する化合物（Ｂ）とを用いることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

【００１０】

すなわち、本発明は、フェニルベンジル（メタ）アクリレート（ａ１）、及び前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（ａ１）以外の反応性官能基及び重合性不飽和基を有する化合物（ａ２）を必須原料とする（メタ）アクリル共重合体（Ａ）と、前記共重合体（Ａ）が有する前記化合物（ａ２）由来の反応性官能基と反応し得る官能基を有する、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（ａ１）及び前記化合物（ａ２）以外の重合性不飽和基を有する化合物（Ｂ）と、を必須原料とすることを特徴とする（メタ）アクリレート樹脂、これを含む硬化性樹脂組成物、前記硬化性樹脂組成物の硬化物及び物品に関するものである。

10

【発明の効果】

【００１１】

本発明の（メタ）アクリレート樹脂は、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成することから、前記（メタ）アクリレート樹脂と光重合開始剤とを含む硬化性樹脂組成物は、コーティング剤や接着剤として用いることができ、特にコーティング剤として好適に用いることができる。なお、本発明でいう「優れた弾性」とは、硬化物における弾性率が高いことを云う。

20

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本発明の（メタ）アクリレート樹脂は、フェニルベンジル（メタ）アクリレート（ａ１）、及び前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（ａ１）以外の反応性官能基及び重合性不飽和基を有する化合物（ａ２）（以下、「化合物（ａ２）」と称することがある。）を必須原料とする（メタ）アクリル共重合体（Ａ）と、前記共重合体（Ａ）が有する前記化合物（ａ２）由来の反応性官能基と反応し得る官能基を有する、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（ａ１）及び前記化合物（ａ２）以外の重合性不飽和基を有する化合物（Ｂ）（以下、「化合物（Ｂ）」と称することがある。）とを、必須原料とするものであることを特徴とする。

30

【００１３】

なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。また、「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル及び／又はメタクリロイルを意味する。さらに、「（メタ）アクリル」とは、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。

【００１４】

前記（メタ）アクリル共重合体（Ａ）としては、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（ａ１）、及び前記反応性官能基及び重合性不飽和基を有する化合物（ａ２）を必須原料とするものである。

【００１５】

前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（ａ１）の含有量は、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な（メタ）アクリレート樹脂が得られることから、前記共重合体（Ａ）中に３０質量％以下であることが好ましく、０．１～２０質量％の範囲がより好ましい。

40

【００１６】

前記化合物（ａ２）としては、反応性官能基及び重合性不飽和基を有するものを用いる。

【００１７】

前記反応性官能基としては、例えば、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシル基、アクリルアミド基等が挙げられる。これらの反応性官能基は、単独で有していてもよいし、２種以上を有していてもよい。

50

【 0 0 1 8 】

前記重合性不飽和基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、スチリル基、スチリルメチル基、マレイミド基、ビニルエーテル基等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

前記化合物(a2)としては、例えば、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物、エポキシ基含有(メタ)アクリレート化合物、イソシアネート基含有(メタ)アクリレート化合物、カルボキシル基含有化合物、アクリルアミド基を有する化合物等が挙げられる。これらの化合物(a2)は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 0 2 0 】

前記水酸基含有(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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(メタ)アクリレート、ジ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、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、前記各種の水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の分子構造中に(ポリ)オキシエチレン鎖、(ポリ)オキシプロピレン鎖、(ポリ)オキシテトラメチレン鎖等の(ポリ)オキシアルキレン鎖を導入した(ポリ)オキシアルキレン変性体や、前記各種の水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の分子構造中に(ポリ)ラクトン構造を導入したラクトン変性体等も用いることができる。これらの水酸基含有(メタ)アクリレート化合物は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

【 0 0 2 1 】

前記エポキシ基含有(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有(メタ)アクリレートモノマー；ジヒドロキシベンゼンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ビスフェノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル化合物のモノ(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。これらのエポキシ基含有(メタ)アクリレート化合物は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

【 0 0 2 2 】

前記イソシアネート基含有(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられる。これらのイソシアネート基含有(メタ)アクリレート化合物は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

【 0 0 2 3 】

前記カルボキシル基含有化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート等が挙げられる。これらのカルボキシル基含有化合物は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

【 0 0 2 4 】

前記アクリルアミド基含有化合物としては、例えば、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシエチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。前記ア

10

20

30

40

50

クリルアミド基含有化合物は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００２５】

また、前記化合物（a 2）としては、一分子中に反応性官能基及び重合性不飽和結合を有する化合物も用いることができる。なお、本発明において、「重合性不飽和結合」とは、ラジカル重合し得る不飽和結合を意味する。

【００２６】

前記一分子中に反応性官能基及び重合性不飽和結合を有する化合物としては、例えば、桂皮酸等の不飽和酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸等の分子中に不飽和結合を有する酸無水物、アリルアルコール等の反応性官能基を有するアリル化合物、２-ヒドロキシエチルビニルエーテル等の反応性官能基を有するビニルエーテル化合物、N-（４-アミノフェニル）マレイミド等の反応性官能基を有するマレイミド化合物、４-ビニル安息香酸等の反応性官能基を有するスチリル化合物などが挙げられる。

10

【００２７】

前記化合物（a 2）の含有量は、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な（メタ）アクリレート樹脂が得られることから、前記共重合体（A）中に４０～９０質量％の範囲が好ましく、５０～９０質量％の範囲がより好ましい。

【００２８】

前記共重合体（A）としては、必要に応じて、前記フェニルベンジル（メタ）アクリレート（a 1）及び前記化合物（a 2）以外のその他の重合成分を含有することもできる。

【００２９】

前記その他の重合成分としては、例えば、（メタ）アクリレート化合物（a 3）、前記（メタ）アクリレート化合物以外の重合性不飽和基を有する化合物（a 4）等が挙げられる。

20

【００３０】

前記化合物（a 3）としては、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、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、２-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート等の脂肪族モノ（メタ）アクリレート化合物；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、アダマンチルモノ（メタ）アクリレート等の脂環型モノ（メタ）アクリレート化合物；テトラヒドロフルフリルアクリレート等の複素環型モノ（メタ）アクリレート化合物；ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香族モノ（メタ）アクリレート化合物等のモノ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のモノ（メタ）アクリレートモノマーの分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等のポリオキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性モノ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のモノ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性モノ（メタ）アクリレート化合物；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、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の脂肪族ジ（メタ）アクリレート化合物；１，４-シクロヘキサジメタノールジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の脂環型ジ（メタ）アクリレート化合物；ピフェノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート等の芳香族ジ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のジ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレ

30

40

50

ン鎖を導入したポリオキシアルキレン変性ジ(メタ)アクリレート化合物；前記各種のジ(メタ)アクリレート化合物の分子構造中に(ポリ)ラクトン構造を導入したラクトン変性ジ(メタ)アクリレート化合物；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート等の脂肪族トリ(メタ)アクリレート化合物；前記脂肪族トリ(メタ)アクリレート化合物の分子構造中に(ポリ)オキシエチレン鎖、(ポリ)オキシプロピレン鎖、(ポリ)オキシテトラメチレン鎖等の(ポリ)オキシアルキレン鎖を導入した(ポリ)オキシアルキレン変性トリ(メタ)アクリレート化合物；前記脂肪族トリ(メタ)アクリレート化合物の分子構造中に(ポリ)ラクトン構造を導入したラクトン変性トリ(メタ)アクリレート化合物；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の4官能以上の脂肪族ポリ(メタ)アクリレート化合物；前記脂肪族ポリ(メタ)アクリレート化合物の分子構造中に(ポリ)オキシエチレン鎖、(ポリ)オキシプロピレン鎖、(ポリ)オキシテトラメチレン鎖等の(ポリ)オキシアルキレン鎖を導入した4官能以上の(ポリ)オキシアルキレン変性ポリ(メタ)アクリレート化合物；前記脂肪族ポリ(メタ)アクリレート化合物の分子構造中に(ポリ)ラクトン構造を導入した4官能以上のラクトン変性ポリ(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。これらの化合物(a3)は、単独で用いることも2種以上を併用することでもできる。また、これらの中でも、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な(メタ)アクリレート樹脂が得られることから、メタアクリレート化合物が好ましい。

10

20

【0031】

前記化合物(a4)としては、分子中に1個以上の重合性不飽和基を有する化合物であれば、特に限定されない。

【0032】

前記重合性不飽和基としては、例えば、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、スチリル基、スチリルメチル基、マレイミド基、ビニルエーテル基等が挙げられる。

【0033】

これらの化合物(a4)は、単独で用いることも2種以上を併用することでもできる。

【0034】

前記共重合体(A)の製造方法としては、特に制限されず、どのような方法にて製造してもよい。例えば、前記フェニルベンジル(メタ)アクリレート(a1)と、前記化合物(a2)とを含有する重合成分の全てを一括で、50~200で重合させて得られる方法等が挙げられる。

30

【0035】

前記重合においては、必要に応じて、重合開始剤を用いることができる。

【0036】

前記重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩、有機過酸化物、過酸化水素等のラジカル重合開始剤や、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩等のアゾ開始剤などが挙げられる。また、前記ラジカル重合開始剤は、例えば、アスコルビン酸等の還元剤と併用しレドックス重合開始剤として使用してもよい。これらの重合開始剤は、単独で用いることも2種以上を併用することでもできる。

40

【0037】

前記過硫酸塩としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。これらの過硫酸塩は、単独で用いることも2種以上を併用することでもできる。

【0038】

前記有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル、クメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロ

50

パーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイドなどが挙げられる。これらの有機過酸化物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。これらの中でも、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な(メタ)アクリレート樹脂が得られることから、パーオキシエステルが好ましい。

【0039】

前記重合開始剤の使用量は、重合が円滑に進行する量を使用すれば良いが、前記フェニルベンジル(メタ)アクリレート(a1)と、前記化合物(a2)とを含有する重合成分の合計100質量部に対して、0.1~20質量部の範囲が好ましく、0.5~10質量部の範囲がより好ましい。

【0040】

前記化合物(B)としては、前記共重合体(A)が有する前記化合物(a2)由来の反応性官能基と反応し得る官能基を有するものである。

【0041】

前記化合物(B)としては、例えば、上述の前記化合物(a2)として例示したものと同様のものが挙げられるが、化合物(a2)として水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を用いた場合には、化合物(B)としてイソシアネート基含有(メタ)アクリレート化合物及び/又はアクリルアミド基含有化合物を用いることが好ましく、化合物(a2)としてエポキシ基含有(メタ)アクリレート化合物を用いた場合には、化合物(B)としてカルボキシル基含有化合物を用いることが好ましく、化合物(a2)としてイソシアネート基含有(メタ)アクリレート化合物を用いた場合には、化合物(B)として水酸基含有(メタ)アクリレートを用いることが好ましく、化合物(a2)としてカルボキシル基含有化合物を用いた場合には、化合物(B)としてエポキシ基含有(メタ)アクリレートを用いることが好ましく、化合物(a2)としてアクリルアミド基含有化合物を用いた場合には、化合物(B)として水酸基含有(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。これらの化合物(B)は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。また、これらの中でも、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な(メタ)アクリレート樹脂が得られることから、前記化合物(a2)としてカルボキシル基含有(メタ)アクリレート化合物を用い、前記化合物(B)としてエポキシ基含有化合物を用いることが好ましい。

【0042】

本発明の(メタ)アクリレート樹脂としては、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能なことから、前記共重合体(A)、及び前記化合物(B)の合計の含有量が、前記(メタ)アクリレート樹脂中に90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。

【0043】

本発明の(メタ)アクリレート樹脂は、その原料として、必要に応じて、さらに、フェノール性水酸基及び*tert*-ブチル基を有する化合物(C)を含有することもできる。

【0044】

前記化合物(C)としては、例えば、*tert*-ブチルカテコール、*tert*-ブチルヒドロキノン、*tert*-ブチルレゾルシン、2,5-ジ-*tert*-アミルヒドロキノン、*tert*-ブチル-p-ベンゾキノン、2,6-ジ-*tert*-ブチル-p-クレゾール、2-*tert*-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール(ジブチルヒドロキシトルエン)、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン、2,2'-メチレンビス(6-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール)、N,N'-ビス{2-[2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エチルカルボニルオキシ]エチル}オキサミド、オクチル-3,5-ジ-*tert*

10

20

30

40

50

- ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロ肉桂酸、3, 6 - ジオキサオクタメチレン = ビス [3 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオナート]、
 1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、
 2, 2' - ジメチル - 2, 2' - (2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウン
 デカン - 3, 9 - ジイル) ジプロパン - 1, 1' - ジイル = ビス [3 - (3 - tert -
 ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロパノアート]、3 - (3, 5 - ジ -
 tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリル、ビス [3 - (3
 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオン酸] [エチレン
 ビス (オキシエチレン)]、トリエチレングリコール - ビス - [3 - (3 - tert - ブ
 チル - 5 - メチル - 4 ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネ
 ート]、2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t
 ert - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、ペンタエリスリチル - テトラキス
 [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、
 2, 2 - チオ - ジエチレンビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ
 フェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4
 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ -
 tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナマミド)、3, 5 - ジ - tert - ブ
 チル - 4 - ヒドロキシ - ベンジルホスホネート - ジエチルエステル、1, 3, 5 - トリメ
 チル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)
 ベンゼン、ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸エ
 チル) カルシウム、1, 3, 5 - トリス (3', 5' - ジ - tert - ブチル - 4' - ヒド
 ロキシベンジル) イソシアヌル酸、N, N' - ビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチ
 ル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、トリス (2, 4 - ジ - ter
 t - ブチルフェニル) ホスファイト、2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロ
 キシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒ
 ドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - tert - ブ
 チル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ -
 tert - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ -
 tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチルマロン酸ビス (1, 2,
 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)、2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル
 - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ペンタエリトリトール = テト
 ラキス [3 - (3', 5' - ジ - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオ
 ナート]、2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルニトロベンゼン、3, 9 - ビス (2,
 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノキシ) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ
 - 3, 9 - ジホスファスピロ [5.5] ウンデカン、2, 4, 8, 10 - テトラ - tert
 - ブチル - 6 - [(2 - エチルヘキサン - 1 - イル) オキシ] - 12 H - ジベンゾ [d
 , g] [1, 3, 2] ジオキサホスホシン等が挙げられる。これらの化合物 (C) は、単
 独で用いることも2種以上を併用することもある。また、これらの中でも、耐熱性、弾
 性及び密着性に優れた硬化物を形成可能なことから、2, 6 - ジ - tert - ブチル - p
 - クレゾール、ペンタエリトリトール = テトラキス [3 - (3', 5' - ジ - tert - ブ
 チル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオナート] が好ましい。

10

20

30

40

【0045】

前記化合物 (C) の含有量は、前記 (メタ) アクリレート樹脂中に 0.01 ~ 10 質量 % の範囲が好ましく、0.01 ~ 5 質量 % の範囲がより好ましい。

【0046】

また、本発明の (メタ) アクリレート樹脂の二重結合当量は、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能なことから、420 以下が好ましく、400 以下がより好ましい。

【0047】

50

本発明の（メタ）アクリレート樹脂の製造方法としては、特に制限されず、どのような方法にて製造してもよい。例えば、前記共重合体（Ａ）と、前記化合物（Ｂ）とを含有する原料の全てを一括で反応させる方法等が挙げられる。

【００４８】

前記方法としては、例えば、前記共重合体（Ａ）と、前記化合物（Ｂ）とを含む反応原料を、塩基性触媒又は酸性触媒の存在下、５０～１５０ で反応させて得られる方法等が挙げられる。

【００４９】

前記塩基性触媒としては、例えば、Ｎ－メチルモルフォリン、ピリジン、１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデセン－７（ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ〔４．３．０〕ノネン－５（ＤＢＮ）、１，４－ジアザビシクロ〔２．２．２〕オクタン（ＤＡＢＣＯ）、トリ－ｎ－ブチルアミンもしくはジメチルベンジルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イミダゾール、１－メチルイミダゾール、２，４－ジメチルイミダゾール、１，４－ジエチルイミダゾール、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－（Ｎ－フェニル）アミノプロピルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアミン化合物；トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムアセテート等の四級アンモニウム塩；トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物；テトラメチルホスホニウムクロライド、テトラエチルホスホニウムクロライド、テトラプロピルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムプロマイド、トリメチル（２－ヒドロキシプロピル）ホスホニウムクロライド、トリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、ベンジルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩；ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫トリラウレート、オクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジネオデカノエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ドデカノイルジスタノキサン等の有機錫化合物；オクチル酸亜鉛、オクチル酸ビスマス等の有機金属化合物；オクタン酸錫等の無機錫化合物；無機金属化合物などが挙げられる。これらの塩基性触媒は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００５０】

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸、三フッ化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のルイス酸などが挙げられる。これらの酸性触媒は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００５１】

前記方法における前記塩基性触媒又は酸性触媒の使用量は、前記共重合体（Ａ）と、前記化合物（Ｂ）との合計質量１００質量部に対して、０．０１～５質量部の範囲が好ましい。

【００５２】

前記方法において、前記共重合体（Ａ）が化合物（ａ２）由来のエポキシ基を有するものであり、前記化合物（Ｂ）がカルボキシ基を有するものである場合、又は、前記共重合体（Ａ）が化合物（ａ２）由来のカルボキシ基を有するものであり、前記化合物（Ｂ）がエポキシ基を有するものである場合、反応に用いる触媒としては、ホスフィン化合物、ホスホニウム塩等のリン系触媒が好ましく、ホスフィン化合物がより好ましい。

【００５３】

前記ホスフィン化合物としては、上述のホスフィン化合物として例示したものと同様のものを用いることができる。また、これらのホスフィン化合物は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

前記ホスホニウム塩としては、上述のホスホニウム塩として例示したものと同様のものを用いることができる。また、これらのホスホニウム塩は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 0 5 5 】

本発明の(メタ)アクリレート樹脂の製造において、前記共重合体(A)と、前記化合物(B)との使用割合は、前記共重合体(A)が有する反応性官能基1モルに対して、前記化合物(B)が有する前記反応性官能基と反応し得る官能基が、0.5~1.05モルとなる範囲が好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明の(メタ)アクリレート樹脂の製造において、必要に応じて、前記化合物(C)以外に、重合禁止剤、酸化防止剤等を用いることもできる。

【 0 0 5 7 】

前記重合禁止剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、p-メトキシクレゾール、4-メトキシ-1-ナフトール、4,4'-ジアルコキシ-2,2'-ビ-1-ナフトール、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、N'-1,N'-12-ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)ドデカンジヒドラジド、スチレン化フェノール、N-イソプロピル-N'-フェニルベンゼン-1,4-ジアミン、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン等のフェノール化合物、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、メチル-p-ベンゾキノン、2,5-ジフェニルベンゾキノン、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、アントラキノン、ジフェノキノン等のキノン化合物、メラミン、p-フェニレンジアミン、4-アミノジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-i-プロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、4,4'-ジクミル-ジフェニルアミン、4,4'-ジオクタル-ジフェニルアミン、ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、スチレン化ジフェニルアミン、スチレン化ジフェニルアミンと2,4,4-トリメチルペンテンの反応生成物、ジフェニルアミンと2,4,4-トリメチルペンテンの反応生成物等のアミン化合物、フェノチアジン、ジステアリルチオジプロピオネート、2,2-ビス([3-(ドデシルチオ)プロピオニル]オキシ)メチル)-1,3-プロパンジール=ビス[3-(ドデシルチオ)プロピオネート]、ジトリデカン-1-イル=3,3'-スルファンジールジプロパノアート等のチオエーテル化合物、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソフェニルナフチルアミン、p-ニトロソフェノール、ニトロソベンゼン、p-ニトロソジフェニルアミン、 α -ニトロソ- β -ナフトール等、N,N-ジメチルp-ニトロソアニリン、p-ニトロソジフェニルアミン、p-ニトロソジメチルアミン、p-ニトロソ-N,N-ジエチルアミン、N-ニトロソエタノールアミン、N-ニトロソジ-n-ブチルアミン、N-ニトロソ-N-n-ブチル-4-ブタノールアミン、N-ニトロソ-ジイソプロパノールアミン、N-ニトロソ-N-エチル-4-ブタノールアミン、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、N-ニトロソモルホリン、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、ニトロソベンゼン、N-ニトロソ-N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N-ニトロソ-N-エチルウレタン、N-ニトロソ-N-n-プロピルウレタン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、1-ニトロソ-2-ナフトール-3,6-スルホン酸ナトリウム、2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム、2-ニトロソ-5-メチルアミノフェノール塩酸塩、2-ニトロソ-5-メチルアミノフェノール塩酸塩等のニトロソ化合物、リン酸とオクタデカン-1-オールのエステル、トリフェニルホスファイト、3,9-ジオクタデカン-1-イル-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、トリスノニルフェニルホスファイト、亜リン酸-(1-メチルエチリデン)-ジ-4,1-フェニレンテトラ-C12-15-アルキルエステル、2-エチルヘキシル=ジフェニル=ホスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリ

10

20

30

40

50

イソデシル＝ホスフィット、トリス（２，４－ジ－tert－ブチルフェニル）ホスファイト等のホスファイト化合物、ビス（ジメチルジチオカルバマト－κ（２）S，S'）亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチル・ジチオカルバミン酸亜鉛等の亜鉛化合物、ビス（N，N－ジブチルカルバモジチオアト－S，S'）ニッケル等のニッケル化合物、１，３－ジヒドロ－２H－ベンゾイミダゾール－２－チオン、４，６－ビス（オクチルチオメチル）－o－クレゾール、２－メチル－４，６－ビス〔（オクタン－１－イルスルファニル）メチル〕フェノール、ジラウリルチオジプロピオン酸エステル、３，３'－チオジプロピオン酸ジステアリル等の硫黄化合物などが挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００５８】

10

前記酸化防止剤としては、前記重合禁止剤で例示した化合物と同様のものを用いることができ、前記酸化防止剤は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【００５９】

また、前記重合禁止剤、及び前記酸化防止剤の市販品としては、例えば、和光純薬工業株式会社製「Q－１３００」、「Q－１３０１」、住友化学株式会社製「スミライザーBBM－S」、「スミライザーGA－８０が」等が挙げられる。

【００６０】

本発明の（メタ）アクリレート樹脂は、光重合開始剤を添加することにより硬化性樹脂組成物として用いることができる。

【００６１】

20

前記光重合開始剤としては、例えば、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、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、チオキサントン及びチオキサントン誘導体、２，２'－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、ジフェニル（２，４，６－トリメトキシベンゾイル）ホスフィンオキシド、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シド、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シド、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－１－ブタノン等の光ラジカル重合開始剤などが挙げられる。

30

【００６２】

前記その他の光重合開始剤の市販品としては、例えば、「Omnirad 1173」、「Omnirad 184」、「Omnirad 127」、「Omnirad 2959」、「Omnirad 369」、「Omnirad 379」、「Omnirad 907」、「Omnirad 4265」、「Omnirad 1000」、「Omnirad 651」、「Omnirad TPO」、「Omnirad 819」、「Omnirad 2022」、「Omnirad 2100」、「Omnirad 754」、「Omnirad 784」、「Omnirad 500」、「Omnirad 81」（IGM Resins社製）；「KAYACURE DETX」、「KAYACURE MBP」、「KAYACURE DMBI」、「KAYACURE EPA」、「KAYACURE OA」（日本化薬株式会社製）；「Vicure 10」、「Vicure 55」（Stoffa Chemical社製）；「Trigonal P1」（Akzo Nobel社製）；「SANDORAY 1000」（SANDOZ社製）；「DEAP」（Upjohn Chemical社製）；「Quantacure PDO」、「Quantacure ITX」、「Quantacure EPD」（Ward Blenkinsop社製）；「Runtecure 1104」（Runtec社製）等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いることも、２種以上を併用することもできる。

40

【００６３】

前記光重合開始剤の添加量は、例えば、前記硬化性樹脂組成物中に、０．５～２０質量%

50

の範囲で用いることが好ましい。

【0064】

本発明の硬化性樹脂組成物は、前述した(メタ)アクリレート樹脂以外の樹脂成分(以下、「その他の樹脂成分」と称することがある。)を含有しても良い。前記その他の樹脂成分としては、重合性不飽和基を有する樹脂、各種の(メタ)アクリレートモノマー等が挙げられる。

【0065】

前記重合性不飽和基を有する樹脂としては、樹脂中に重合性不飽和基を有するものであれば何れでもよく、例えば、重合性不飽和基を有するエポキシ樹脂、重合性不飽和基を有するウレタン樹脂、重合性不飽和基を有するアクリル樹脂、重合性不飽和基を有するアミドイミド樹脂、重合性不飽和基を有するアクリルアミド樹脂、重合性不飽和基を有するエステル樹脂等が挙げられる。

10

【0066】

前記重合性不飽和基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸、及び必要に応じて多塩基酸無水物とを反応させて得られたエポキシ(メタ)アクリレート樹脂や、エポキシ樹脂、不飽和一塩基酸、ポリイソシアネート化合物、及び水酸基含有(メタ)アクリレート化合物、及び必要に応じて多塩基酸無水物とを反応させて得られたウレタン基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂などが挙げられる。

【0067】

前記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェニレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、キサンテン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、トリヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、オキサゾリドン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

20

30

【0068】

前記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAP型エポキシ樹脂、ビスフェノールB型エポキシ樹脂、ビスフェノールBP型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0069】

前記水添ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールB型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールE型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールS型エポキシ樹脂等が挙げられる。

40

【0070】

前記ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、4,4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、2,2'-ビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチル-4,4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチル-2,2'-ビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0071】

前記水添ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、水添4,4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、水添2,2'-ビフェノール型エポキシ樹脂、水添テトラメチル-4,4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、水添テトラメチル-2,2'-ビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

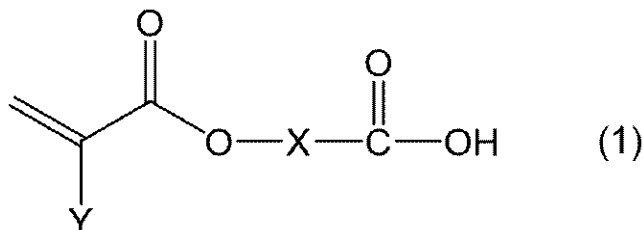
【0072】

50

前記不飽和一塩基酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、 α -シアノ桂皮酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸等が挙げられる。また、前記不飽和一塩基酸のエステル化物、酸ハロゲン化物、酸無水物等も用いることができる。さらに、下記構造式(1)で表される化合物等も用いることができる。

【0073】

【化2】



10

[式(1)中、Xは、炭素数1～10のアルキレン鎖、ポリオキシアルキレン鎖、(ポリ)エステル鎖、芳香族炭化水素鎖、又は(ポリ)カーボネート鎖を表し、構造中にハロゲン原子やアルコキシ基等を有していても良い。Yは、水素原子又はメチル基である。]

【0074】

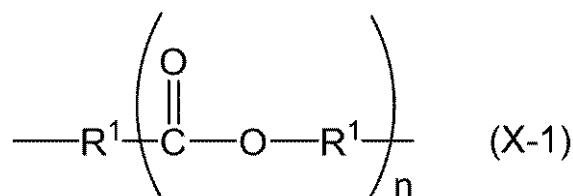
前記ポリオキシアルキレン鎖としては、例えば、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖等が挙げられる。

【0075】

前記(ポリ)エステル鎖としては、例えば、下記構造式(X-1)で表される(ポリ)エステル鎖が挙げられる。

【0076】

【化3】



30

[式(X-1)中、R¹は、炭素原子数1～10のアルキレン基であり、nは1～5の整数である。]

【0077】

前記芳香族炭化水素鎖としては、例えば、フェニレン鎖、ナフチレン鎖、ビフェニレン鎖、フェニルナフチレン鎖、ピナフチレン鎖等が挙げられる。また、部分構造として、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の芳香環を有する炭化水素鎖も用いることができる。

【0078】

前記多塩基酸無水物としては、例えば、脂肪族多塩基酸無水物、脂環式多塩基酸無水物、芳香族多塩基酸無水物等が挙げられる。

40

【0079】

前記脂肪族多塩基酸無水物としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。また、前記脂肪族多塩基酸無水物としては、脂肪族炭化水素基は直鎖型及び分岐型のいずれでもよく、構造中に不飽和結合を有していてもよい。

【0080】

前記脂環式多塩基酸無水物としては、本発明では、酸無水物基が脂環構造に結合しているものを脂環式多塩基酸無水物とし、それ以外の構造部位における芳香環の有無は問わない

50

ものとする。前記脂環式多塩基酸無水物としては、例えば、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサントトラカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸、メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。

【0081】

前記芳香族多塩基酸無水物としては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントトラカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、ピフェニルトリカルボン酸、ピフェニルトトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。

10

【0082】

これらの多塩基酸無水物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

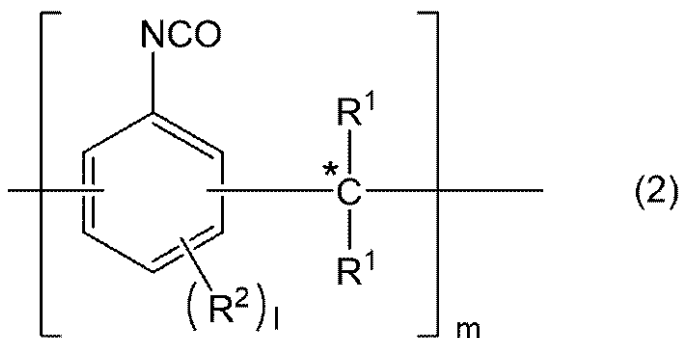
【0083】

前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ブタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；トリ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、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルビフェニル、o-トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；下記構造式(2)で表される繰り返し構造を有するポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート；これらのイソシアヌレート変性体、ビウレット変性体、アロファネート変性体等が挙げられる。また、これらのポリイソシアネート化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

20

【0084】

【化4】



30

[式中、R¹はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6の炭化水素基の何れかである。R²はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基、又は構造式(2)で表される構造部位と*印が付されたメチレン基を介して連結する結合点の何れかである。1は0又は1～3の整数であり、mは1～15の整数である。]

40

【0085】

前記水酸基含有(メタ)アクリレート化合物としては、上述の水酸基含有(メタ)アクリレート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記水酸基含有(メタ)アクリレート化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0086】

前記重合性不飽和基を有するエポキシ樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記重合性不飽和基を有するエポキシ樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中に行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒を用いてもよ

50

い。

【 0 0 8 7 】

前記有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の環状エーテル溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル溶剤；トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の芳香族溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族溶剤；カルピトール、セロソルブ、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール溶剤；アルキレングリコールモノアルキルエーテル、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテル、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート等のグリコールエーテル溶剤；メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。また、前記有機溶剤の使用量は、反応効率が良好となることから、反応原料の合計質量に対し0.1～5倍量程度の範囲で用いることが好ましい。

10

【 0 0 8 8 】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 0 8 9 】

前記重合性不飽和基を有するウレタン樹脂としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物、及び必要に応じてポリオール化合物、多塩基酸無水物とを反応させて得られたもの等が挙げられる。

20

【 0 0 9 0 】

前記ポリイソシアネート化合物としては、上述のポリイソシアネート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記ポリイソシアネート化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 0 9 1 】

前記水酸基含有（メタ）アクリレート化合物としては、上述の水酸基含有（メタ）アクリレート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記水酸基含有（メタ）アクリレート化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

30

【 0 0 9 2 】

前記ポリオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール化合物；ピフェノール、ビスフェノール等の芳香族ポリオール化合物；前記各種のポリオール化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性体；前記各種のポリオール化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性体、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。前記ポリオール化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

40

【 0 0 9 3 】

前記多塩基酸無水物としては、上述の多塩基酸無水物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記多塩基酸無水物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 0 9 4 】

前記重合性不飽和基を有するウレタン樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記重合性不飽和基を有するウレタン樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中に行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒を用いてもよい。

50

【0095】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0096】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0097】

前記重合性不飽和基を有するアクリル樹脂としては、例えば、水酸基やカルボキシル基、イソシアネート基、グリシジル基等の反応性官能基を有する(メタ)アクリレート化合物(α)を必須の成分として重合させて得られるアクリル樹脂中間体に、これらの官能基と反応し得る反応性官能基を有する(メタ)アクリレート化合物(β)をさらに反応させることにより(メタ)アクリロイル基を導入して得られる反応生成物や、必要に応じて前記反応生成物中の水酸基に多塩基酸無水物を反応させて得られるもの等が挙げられる。

【0098】

前記アクリル樹脂中間体は、前記(メタ)アクリレート化合物(α)の他、必要に応じてその他の重合性不飽和基含有化合物を共重合させたものであってもよい。前記その他の重合性不飽和基含有化合物は、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、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等の脂環式構造含有(メタ)アクリレート；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチルアクリレート等の芳香環含有(メタ)アクリレート；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシリル基含有(メタ)アクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン誘導体等が挙げられる。これらは単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0099】

前記(メタ)アクリレート化合物(β)は、前記(メタ)アクリレート化合物(α)が有する反応性官能基と反応し得るものであれば特に限定されないが、反応性の観点から以下の組み合わせであることが好ましい。即ち、前記(メタ)アクリレート化合物(α)として水(メタ)アクリレートを用いた場合には、(メタ)アクリレート化合物(β)としてイソシアネート基含有(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。前記(メタ)アクリレート化合物(α)としてカルボキシル基含有(メタ)アクリレートを用いた場合には、(メタ)アクリレート化合物(β)としてグリシジル基含有(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。前記(メタ)アクリレート化合物(α)としてイソシアネート基含有(メタ)アクリレートを用いた場合には、(メタ)アクリレート化合物(β)として水(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。前記(メタ)アクリレート化合物(α)としてグリシジル基含有(メタ)アクリレートを用いた場合には、(メタ)アクリレート化合物(β)としてカルボキシル基含有(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。前記(メタ)アクリレート化合物(β)は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0100】

前記多塩基酸無水物は、上述の多塩基酸無水物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記多塩基酸無水物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0101】

前記重合性不飽和基を有するアクリル樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記重合性不飽和基を有するアクリル樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中で行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒を用いてもよい。

【0102】

10

20

30

40

50

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【０１０３】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【０１０４】

前記重合性不飽和基を有するアミドイミド樹脂としては、例えば、酸基及び／又は酸無水物基を有するアミドイミド樹脂と、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物及び／又はエポキシ基含有（メタ）アクリレート化合物と、必要に応じて、水酸基、カルボキシル基、イソシアネート基、グリシジル基、及び酸無水物基からなる群より選ばれる１種以上の反応性官能基を有する化合物を反応させて得られるものが挙げられる。なお、前記反応性官能基を有する化合物は、（メタ）アクリロイル基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

10

【０１０５】

前記アミドイミド樹脂としては、酸基又は酸無水物基のどちらか一方のみを有するものであってもよいし、両方を有するものであってもよい。水酸基含有（メタ）アクリレート化合物や（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物との反応性や反応制御の観点から、酸無水物基を有するものであることが好ましく、酸基と酸無水物基との両方を有するものであることがより好ましい。前記アミドイミド樹脂の固形分酸価は、中性条件下、即ち、酸無水物基を開環させない条件での測定値が $60 \sim 350 \text{ mg KOH/g}$ の範囲であることが好ましい。他方、水の存在下等、酸無水物基を開環させた条件での測定値が $61 \sim 360 \text{ mg KOH/g}$ の範囲であることが好ましい。

20

【０１０６】

前記アミドイミド樹脂としては、例えば、ポリイソシアネート化合物と、多塩基酸無水物とを反応原料として得られるものが挙げられる。

【０１０７】

前記ポリイソシアネート化合物としては、上述のポリイソシアネート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記ポリイソシアネート化合物は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【０１０８】

前記多塩基酸無水物としては、上述の多塩基酸無水物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記多塩基酸無水物は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

30

【０１０９】

また、前記アミドイミド樹脂は、必要に応じて、前記ポリイソシアネート化合物及び多塩基酸無水物以外に、多塩基酸を反応原料として併用することもできる。

【０１１０】

前記多塩基酸としては、一分子中にカルボキシル基を２つ以上有する化合物であれば何れのものも用いることができる。例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、ビスシクロ〔２．２．１〕ヘプタン－２，３－ジカルボン酸、メチルビスシクロ〔２．２．１〕ヘプタン－２，３－ジカルボン酸、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１，２－ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントラカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、ピフェニルトリカルボン酸、ピフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等が挙げられる。また、前記多塩基酸としては、例えば、共役ジエン系ビニルモノマーとアクリロニトリルと

40

50

の共重合体であって、その分子中にカルボキシル基を有する重合体も用いることができる。これらの多塩基酸は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【０１１１】

前記水酸基含有（メタ）アクリレート化合物としては、上述の水酸基含有（メタ）アクリレート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記水酸基含有（メタ）アクリレート化合物は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【０１１２】

前記エポキシ基含有（メタ）アクリレート化合物としては、上述したエポキシ基含有（メタ）アクリレート化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記エポキシ基含有（メタ）アクリレート化合物は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

10

【０１１３】

前記重合性不飽和基を有するアミドイミド樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記重合性不飽和基を有するアミドイミド樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中で行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒を用いてもよい。

【０１１４】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【０１１５】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

20

【０１１６】

前記重合性不飽和基を有するアクリルアミド樹脂としては、例えば、フェノール性水化合物と、アルキレンオキサイド又はアルキレンカーボネートと、N-アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド化合物と、必要に応じて多塩基酸無水物、不飽和一塩基酸とを反応させて得られたものが挙げられる。

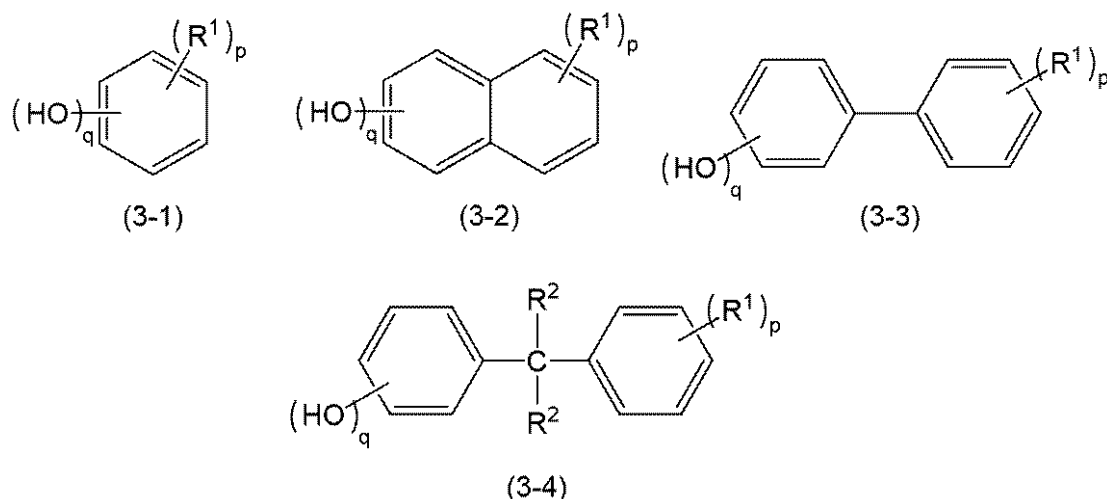
【０１１７】

前記フェノール性水化合物としては、分子内にフェノール性水酸基を少なくとも２つ有する化合物をいう。前記分子内にフェノール性水酸基を少なくとも２つ有する化合物としては、例えば、下記構造式（３－１）～（３－４）で表される化合物が挙げられる。

30

【０１１８】

【化５】



40

【０１１９】

上記構造式（３－１）～（３－４）において、R¹は、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数１～２０のアルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子の何れかであり、R²

50

は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。また、 p は、0 又は 1 以上の整数であり、好ましくは 0 又は 1 ~ 3 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 であり、さらに好ましくは 0 である。 q は、2 以上の整数であり、好ましくは、2 又は 3 である。なお、上記構造式における芳香環上の置換基の位置については、任意であり、例えば、構造式 (3 - 2) のナフタレン環においてはいずれの環上に置換していてもよく、構造式 (3 - 3) では、1 分子中に存在するベンゼン環のいずれの環上に置換していてもよく、構造式 (3 - 4) では、1 分子中に存在するベンゼン環のいずれかの環上に置換していてもよいことを示し、1 分子中における置換基の個数が p 及び q であることを示している。

【0120】

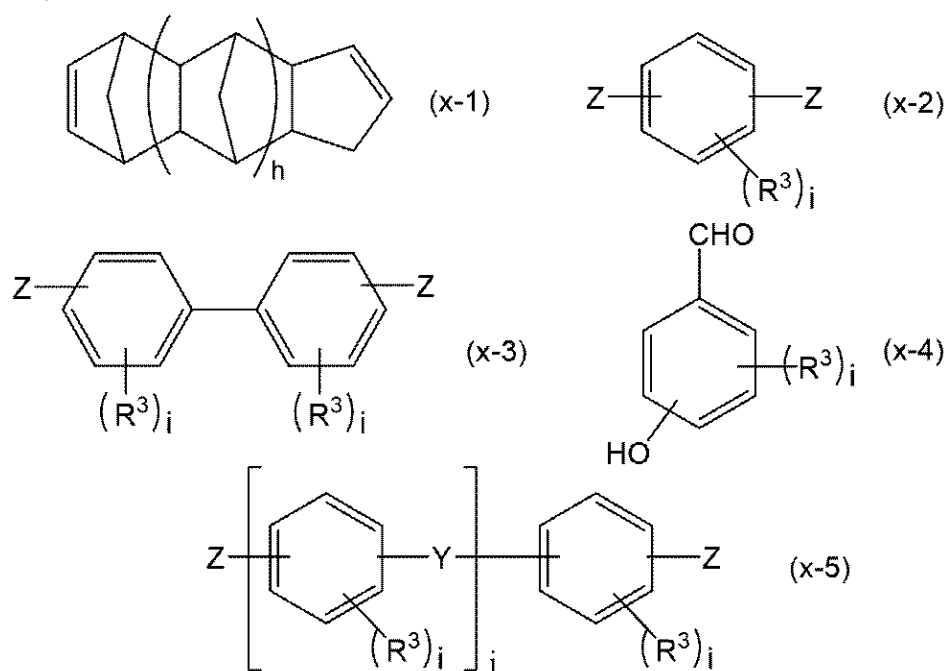
また、前記フェノール性水化合物としては、例えば、分子内にフェノール性水酸基を 1 つ有する化合物と下記構造式 (x - 1) ~ (x - 5) の何れかで表される化合物とを必須の反応原料とする反応生成物や、分子内にフェノール性水酸基を少なくとも 2 つ有する化合物と下記構造式 (x - 1) ~ (x - 5) の何れかで表される化合物とを必須の反応原料とする反応生成物なども用いることができる。また、分子内にフェノール性水酸基を 1 つ有する化合物の 1 種又は 2 種以上を反応原料とするノボラック型フェノール樹脂、分子内にフェノール性水酸基を少なくとも 2 つ有する化合物の 1 種又は 2 種以上を反応原料とするノボラック型フェノール樹脂なども用いることができる。

10

【0121】

【化6】

20



30

【0122】

[式 (x - 1) 中、 h は 0 又は 1 である。式 (x - 2) ~ (x - 5) 中、 R^3 は、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子の何れかであり、 i は、0 又は 1 ~ 4 の整数である。式 (x - 2)、(x - 3) 及び (x - 5) 中、 Z は、ビニル基、ハロメチル基、ヒドロキシメチル基、アルキルオキシメチル基の何れかである。式 (x - 5) 中、 Y は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基の何れかであり、 j は 1 ~ 4 の整数である。]

40

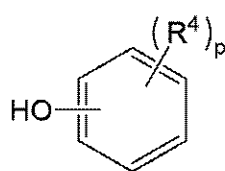
【0123】

前記分子内にフェノール性水酸基を 1 つ有する化合物としては、例えば、下記構造式 (4 - 1) ~ (4 - 4) で表される化合物等が挙げられる。

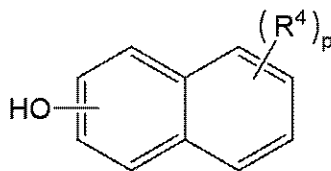
【0124】

50

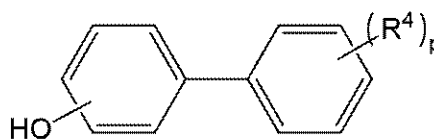
【化 7】



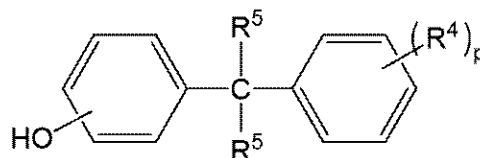
(4-1)



(4-2)



(4-3)



(4-4)

10

【 0 1 2 5 】

上記構造式 (4-1) ~ (4-4) において、 R^4 は、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子の何れかであり、 R^5 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。また、 p は、0 又は 1 以上の整数であり、好ましくは 0 又は 1 ~ 3 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 であり、さらに好ましくは 0 である。なお、上記構造式における芳香環上の置換基の位置については、任意であり、例えば、構造式 (4-2) のナフタレン環においてはいずれの環上に置換していてもよく、構造式 (4-3) では、1 分子中に存在するベンゼン環のいずれの環上に置換していてもよく、構造式 (4-4) では、1 分子中に存在するベンゼン環のいずれかの環上に置換していてもよいことを示している。

20

【 0 1 2 6 】

前記分子内にフェノール性水酸基を少なくとも 2 つ有する化合物としては、上述の構造式 (3-1) ~ (3-4) で表される化合物を用いることができる。

【 0 1 2 7 】

これらのフェノール性水化合物は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

30

【 0 1 2 8 】

前記アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ペンチレンオキサイド等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な硬化性樹脂組成物が得られることから、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが好ましい。前記アルキレンオキサイドは、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【 0 1 2 9 】

前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、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ペンチレンカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な硬化性樹脂組成物が得られることから、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートが好ましい。前記アルキレンカーボネートは、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

40

【 0 1 3 0 】

前記 N - アルコキシアルキル (メタ) アクリルアミド化合物としては、例えば、N - メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - エトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - メトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - エトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - ブトキシエチル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。前記 N - アルコキシアルキル (メタ) アクリルアミド化合物は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

50

【 0 1 3 1 】

前記多塩基酸無水物としては、上述の多塩基酸無水物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記多塩基酸無水物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 1 3 2 】

前記不飽和一塩基酸としては、上述の不飽和一塩基酸として例示したものと同様のものを用いることができ、前記不飽和一塩基酸は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 1 3 3 】

前記重合性不飽和基を有するアクリルアミド樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記重合性不飽和基を有するアクリルアミド樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中に行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒及び酸性触媒を用いてもよい。

【 0 1 3 4 】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 1 3 5 】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 1 3 6 】

前記酸性触媒としては、上述の酸性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記酸性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 1 3 7 】

前記重合性不飽和基を有するエステル樹脂としては、例えば、フェノール性水化合物と、アルキレンオキサイド又はアルキレンカーボネートと、不飽和一塩基酸と、必要に応じて多塩基酸無水物を反応させて得られたものが挙げられる。

【 0 1 3 8 】

前記フェノール性水化合物としては、上述のフェノール性水化合物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記フェノール性水化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 1 3 9 】

前記アルキレンオキサイドとしては、上述のアルキレンオキサイドとして例示したものと同様のものを用いることができる。これらの中でも、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な硬化性樹脂組成物が得られることから、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが好ましい。前記アルキレンオキサイドは、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 1 4 0 】

前記アルキレンカーボネートとしては、上述のアルキレンカーボネートとして例示したものと同様のものを用いることができる。これらの中でも、耐熱性、弾性及び密着性に優れた硬化物を形成可能な硬化性樹脂組成物が得られることから、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートが好ましい。前記アルキレンカーボネートは、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 1 4 1 】

前記不飽和一塩基酸としては、上述の不飽和一塩基酸として例示したものと同様のものを用いることができ、前記不飽和一塩基酸は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【 0 1 4 2 】

前記多塩基酸無水物としては、上述の多塩基酸無水物として例示したものと同様のものを用いることができ、前記多塩基酸無水物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 3 】

前記重合性不飽和基を有するエステル樹脂の製造方法としては、特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。前記重合性不飽和基を有するエステル樹脂の製造においては、必要に応じて有機溶剤中に行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒及び酸性触媒を用いてもよい。

【 0 1 4 4 】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【 0 1 4 5 】

前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。 10

【 0 1 4 6 】

前記酸性触媒としては、上述の酸性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記酸性触媒は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【 0 1 4 7 】

前記重合性不飽和基を有する樹脂の使用量は、本発明の（メタ）アクリレート樹脂 100 質量部に対して、10～900 質量部の範囲が好ましい。

【 0 1 4 8 】

前記各種の（メタ）アクリレートモノマーとしては、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、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート等の脂肪族モノ（メタ）アクリレート化合物；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、アダマンチルモノ（メタ）アクリレート等の脂環型モノ（メタ）アクリレート化合物；グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等の複素環型モノ（メタ）アクリレート化合物；ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（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、フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香族モノ（メタ）アクリレート化合物等のモノ（メタ）アクリレート化合物：前記各種のモノ（メタ）アクリレートモノマーの分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等のポリオキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性モノ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のモノ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性モノ（メタ）アクリレート化合物；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、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の脂肪族ジ（メタ）アクリレート化合物；1,4-シクロヘキサジメタノールジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の脂環型ジ（メタ）アクリレート化合物；ビフェノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート等の芳香族ジ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のジ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入したポリオキシアルキレン変性ジ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のジ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性ジ（メタ）アクリレート化合物；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等の脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中 50

に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性トリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性トリ（メタ）アクリレート化合物；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の４官能以上の脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した４官能以上の（ポリ）オキシアルキレン変性ポリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入した４官能以上のラクトン変性ポリ（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。

10

【 0 1 4 9 】

また、前記その他の（メタ）アクリレートモノマーとしては、上述したものの他に、フェノール化合物と、環状カーボネート化合物又は環状エーテル化合物と、不飽和モノカルボン酸とを必須の反応原料とする（メタ）アクリレートモノマーを用いることができる。

【 0 1 5 0 】

前記その他のフェノール化合物としては、例えば、クレゾール、キシレノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、３－メチルカテコール、４－メチルカテコール、４－アリルピロカテコール、１，２，３－トリヒドロキシベンゼン、１，２，４－トリヒドロキシベンゼン、１－ナフトール、２－ナフトール、１，３－ナフタレンジオール、１，５－ナフタレンジオール、２，６－ナフタレンジオール、２，７－ナフタレンジオール、水添ビスフェノール、水添ピフェノール、ポリフェニレンエーテル型ジオール、ポリナフチレンエーテル型ジオール、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック型樹脂、ナフトールノボラック型樹脂、フェノールアラルキル型樹脂、ナフトールアラルキル型樹脂、シクロ環構造含有フェノール樹脂等が挙げられる。

20

【 0 1 5 1 】

前記環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ペンチレンカーボネート等が挙げられる。これらの環状カーボネート化合物は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

30

【 0 1 5 2 】

前記環状エーテル化合物としては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの環状エーテル化合物は、単独で用いることも２種以上を併用することもできる。

【 0 1 5 3 】

前記不飽和モノカルボン酸としては、上述の不飽和一塩基酸として例示したものと同様のものを用いることができる。

【 0 1 5 4 】

前記その他の（メタ）アクリレートモノマーの含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物中に９０質量％以下が好ましい。

40

【 0 1 5 5 】

また、本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤、紫外線吸収剤、有機溶剤、無機質充填材やポリマー微粒子、顔料、消泡剤、粘度調整剤、レベリング剤、難燃剤、保存安定化剤等の各種添加剤を含有することもできる。

【 0 1 5 6 】

前記硬化剤としては、例えば、多塩基酸、不飽和一塩基酸、アミン化合物、アミド化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、ポリオール化合物、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【 0 1 5 7 】

前記多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フタル酸、フタ

50

ル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3 - ジカルボン酸、メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3 - ジカルボン酸、4 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン-3 - イル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン-1, 2 - ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントトラカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等が挙げられる。また、前記多塩基酸としては、例えば、共役ジエン系ビニルモノマーとアクリロニトリルとの共重合体であって、その分子中にカルボキシル基を有する重合体も用いることができる。これらの多塩基酸は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

10

【0158】

前記不飽和一塩基酸としては、上述の不飽和一塩基酸として例示したものと同様のものを用いることができ、前記不飽和一塩基酸は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0159】

前記アミン化合物としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、BF₃ - アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられる。これらのアミン化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

20

【0160】

前記アミド系化合物としては、例えば、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂等が挙げられる。これらのアミド化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0161】

前記アゾ化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

【0162】

前記有機過酸化物としては、例えば、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、アルキルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。これらの有機過酸化物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

30

【0163】

前記ポリオール化合物としては、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、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、グリセリン、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールメタンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート等のポリオールモノマー；前記ポリオールモノマーと、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸等のジカルボン酸との共縮合によって得られるポリエステルポリオール；前記ポリオールモノマーと、ε - カプロラクトン、δ - バレロラクトン、3 - メチル - δ - バレロラクトン等の種々のラクトンとの重縮合反応によって得られるラクトン型ポリエステルポリオール；前記ポリオールモノマーと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル等の環状エーテル化合物との開環重合によって得られるポリエーテルポリオールなどが挙げられる。これらのポリオール化合物は、単独で用いること

40

50

も 2 種以上を併用することもできる。

【0164】

前記エポキシ樹脂としては、上述のエポキシ樹脂として例示したものと同様のものを用いることができ、前記エポキシ樹脂は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【0165】

前記硬化促進剤としては、硬化反応を促進するものであり、例えば、リン系化合物、アミン系化合物、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。また、前記硬化促進剤の添加量は、例えば、前記硬化性樹脂組成物の固形分中に 0.01 ~ 10 質量% の範囲で用いることが好ましい。 10

【0166】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ}-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ}-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン等のトリアジン誘導体、2-(2'-キサンテンカルボキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-o-ニトロベンジロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-キサンテンカルボキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-o-ニトロベンジロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。 20

【0167】

前記有機溶剤としては、上述の有機溶剤として例示したものと同様のものを用いることができ、前記有機溶剤は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【0168】

前記無機質充填材としては、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素、水酸化アルミ等が挙げられる。

【0169】

前記顔料としては、公知慣用の無機顔料や有機顔料を使用することができる。 30

【0170】

前記無機顔料としては、例えば、白色顔料、アンチモンレッド、ベンガラ、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等が挙げられる。これらの無機顔料は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【0171】

前記白色顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、中空樹脂粒子、硫化亜鉛等が挙げられる。

【0172】

前記有機顔料としては、例えば、キナクリドン顔料、キナクリドンキノン顔料、ジオキサジン顔料、フタロシアニン顔料、アントラピリミジン顔料、アンサンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ペリレン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ペリノン顔料、キノフタロン顔料、アントラキノン顔料、チオインジゴ顔料、ベンツイミダゾロン顔料、アゾ顔料等が挙げられる。これらの有機顔料は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。 40

【0173】

前記難燃剤としては、例えば、赤リン、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム、リン酸アミド等の無機リン化合物；リン酸エステル化合物、ホスホン酸化合物、ホスフィン酸化合物、 50

ホスフィンオキシド化合物、ホスホラン化合物、有機系含窒素リン化合物、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2,5-ジヒドロオキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2,7-ジヒドロオキシナフチル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド等の環状有機リン化合物、及びそれをエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の化合物と反応させた誘導体等の有機リン化合物；トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、フェノチアジン等の窒素系難燃剤；シリコンオイル、シリコンゴム、シリコン樹脂等のシリコン系難燃剤；金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩化合物、金属粉、ホウ素化合物、低融点ガラス等の無機難燃剤などが挙げられる。これらの難燃剤は、単独でも用いることも2種以上を併用することもできる。また、これら難燃剤を用いる場合は、全樹脂組成物中0.1~20質量%の範囲であることが好ましい。

【0174】

本発明の硬化物は、前記硬化性樹脂組成物に、活性エネルギー線を照射することで得ることができる。前記活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等の電離放射線が挙げられる。また、前記活性エネルギー線として、紫外線を用いる場合、紫外線による硬化反応を効率よく行う上で、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で照射してもよく、空気雰囲気下で照射してもよい。

【0175】

紫外線発生源としては、実用性、経済性の面から紫外線ランプが一般的に用いられている。具体的には、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、ガリウムランプ、メタルハライドランプ、太陽光、LED等が挙げられる。

【0176】

前記活性エネルギー線の積算光量は、特に制限されないが、10~5,000mJ/cm²であることが好ましく、50~1,000mJ/cm²であることがより好ましい。積算光量が上記範囲であると、未硬化部分の発生の防止又は抑制ができることから好ましい。

【0177】

なお、前記活性エネルギー線の照射は、一段階で行ってもよいし、二段階以上に分けて行ってもよい。

【0178】

本発明の物品は、前記硬化物からなる塗膜を有するものである。前記物品としては、例えば、携帯電話、家電製品、自動車内外装材、OA機器等のプラスチック成形品や、半導体デバイス、表示デバイス、撮像デバイスなどが挙げられる。

【実施例】

【0179】

以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。

【0180】

なお、本実施例において、重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミッシュンクロマトグラフ(GPC)を用い、下記の条件により測定した値である。

【0181】

測定装置 ; 東ソー株式会社製 HLC-8220
 カラム ; 東ソー株式会社製ガードカラム HXL-H
 + 東ソー株式会社製 TSKgel G5000HXL
 + 東ソー株式会社製 TSKgel G4000HXL
 + 東ソー株式会社製 TSKgel G3000HXL
 + 東ソー株式会社製 TSKgel G2000HXL
 検出器 ; RI(示差屈折計)
 データ処理 : 東ソー株式会社製 SC-8010
 測定条件 : カラム温度 40

10

20

30

40

50

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1 . 0 m l / 分

標準 ; ポリスチレン

試料 ; 樹脂固形分換算で 0 . 4 質量 % のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの (1 0 0 μ l)

【 0 1 8 2 】

(合成例 1 : フェニルベンジルアクリレート組成物 (1) の製造)

攪拌機、冷却管、温度計、塩化水素ガス導入装置を備えたフラスコに、ジフェニル 7 0 9 質量部、パラホルムアルデヒド 2 7 6 質量部、酢酸 1 3 8 1 質量部、濃塩酸 9 5 8 質量部を仕込み、8 0 まで昇温した。仕込み溶液が 8 0 であることを確認後、木下式ガラスボールフィルターを使って塩化水素ガスを 2 0 g / h r 速度で仕込み溶液に導入した。仕込み溶液への塩化水素ガスの溶解が飽和であることを確認後、リン酸 1 0 6 1 質量部を 1 時間かけて滴下し、更に、3 0 時間反応を行った。反応終了後、直ちに反応溶液から下層を取り除き、有機層にトルエン 2 3 0 0 質量部を添加し、有機層を 4 0 0 質量部の 1 2 . 5 % 水酸化ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄した。有機層を留去後、クロロ中間体 (1) を得た。次いで、反応溶媒であるジメチルホルムアミド 1 6 0 3 質量部に溶解し、炭酸カリウム 3 7 2 質量部およびメトキノン を全量に対して 3 0 0 p p m になるように添加した。中間体溶液を 4 0 に昇温後、アクリル酸 3 2 3 質量部を 1 . 5 時間で中間体溶液に滴下した。滴下終了後、2 時間かけて 8 0 まで昇温し、8 0 にて 3 時間加熱攪拌した。得られた溶液に水 3 4 0 0 質量部およびトルエン 1 8 0 0 質量部を添加し抽出を行った後、有機層を水層が中性になるまで洗浄した。有機層を濃縮して液状のフェニルベンジルアクリレート組成物 (1) を得た。

【 0 1 8 3 】

(合成例 2 : フェニルベンジルメタクリレート組成物 (1) の製造)

攪拌機、冷却管、温度計、塩化水素ガス導入装置を備えたフラスコに、合成例 1 中で得たクロロ中間体 (1) を 9 0 8 質量部を反応溶媒であるジメチルホルムアミド 1 6 0 3 質量部に溶解し、炭酸カリウム 3 7 2 質量部およびメトキノン を全量に対して 3 0 0 p p m になるように添加した。中間体溶液を 4 0 に昇温後、メタクリル酸 3 8 6 質量部を 1 . 5 時間で中間体溶液に滴下した。滴下終了後、2 時間かけて 8 0 まで昇温し、8 0 にて 3 時間加熱攪拌した。得られた溶液に水 3 4 0 0 質量部およびトルエン 1 8 0 0 質量部を添加し抽出を行った後、有機層を水層が中性になるまで洗浄した。有機層を濃縮して液状のフェニルベンジルメタクリレート組成物 (1) を得た。

【 0 1 8 4 】

(合成例 3 : エポキシアクリレート樹脂 (1) の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 1 質量部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (D I C 株式会社製「E P I C L O N N - 6 8 0」、エポキシ当量 : 2 1 4) 4 2 8 質量部を溶解し、酸化防止剤としてジブチルヒドロキシトルエン 4 質量部、熱重合禁止剤としてメトキノン 0 . 4 質量部を加えた後、アクリル酸 1 4 4 質量部、トリフェニルホスフィン 1 . 6 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 1 2 0 で 1 0 時間エステル化反応を行った。その後、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3 1 1 質量部、テトラヒドロ無水フタル酸 1 6 0 質量部を加え 1 1 0 で 2 . 5 時間反応し、目的のエポキシアクリレート樹脂 (1) を得た。このエポキシアクリレート樹脂 (1) の固形分酸価は 8 5 m g K O H / g であった。

【 0 1 8 5 】

(実施例 1 : アクリレート樹脂 (1) の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル 6 6 . 7 質量部を添加し、窒素雰囲気下で 1 2 0 に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート 7 2 質量部、メタクリル酸メチル 1 8 質量部、合成例 2 で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物 (1) 1 0 質量部、酢酸ブチル 5 5 . 6 質量部、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘ

キサノエート（日本油脂株式会社製「パーブチルO」）5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120 で4時間ホールドし、メタクリル共重合体（A1）を得た。次いで、ジブチルヒドロキシトルエン0.5質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、アクリル酸36.5質量部、トリフェニルホスフィン0.6質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120 で10時間反応させ、目的のアクリレート樹脂（1）を得た。このアクリレート樹脂（1）の不揮発分は、52.6質量%であり、重量平均分子量（Mw）は、11,810であり、二重結合当量は、269であった。なお、本発明において、二重結合当量は、原料の仕込み量より算出した計算値である。また、本発明にて規定する共重合体（A）に相当するメタクリル共重合体（A1）が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物（B）に相当するアクリル酸のモル数は、1.0であった。

10

【0186】

（実施例2：アクリレート樹脂（2）の製造）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120 に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート72質量部、メタクリル酸メチル8質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物（1）20質量部、酢酸ブチル55.6質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂株式会社製「パーブチルO」）5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120 で4時間ホールドし、メタクリル共重合体（A2）を得た。次いで、ジブチルヒドロキシトルエン0.5質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、アクリル酸36.5質量部、トリフェニルホスフィン0.6質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120 で10時間反応させ、目的のアクリレート樹脂（2）を得た。このアクリレート樹脂（2）の不揮発分は、52.6質量%であり、重量平均分子量（Mw）は、12,480であり、二重結合当量は、269であった。また、本発明にて規定する共重合体（A）に相当するメタクリル共重合体（A2）が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物（B）に相当するアクリル酸のモル数は、1であった。

20

【0187】

（実施例3：アクリレート樹脂（3）の製造）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120 に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート69質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物（1）31質量部、酢酸ブチル55.6質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂株式会社製「パーブチルO」）5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120 で4時間ホールドし、メタクリル共重合体（A3）を得た。次いで、ジブチルヒドロキシトルエン0.5質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、アクリル酸35質量部、トリフェニルホスフィン0.6質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120 で10時間反応させ、目的のアクリレート樹脂（3）を得た。このアクリレート樹脂（3）の不揮発分は、52.3質量%であり、重量平均分子量（Mw）は、10,960であり、二重結合当量は、278であった。また、本発明にて規定する共重合体（A）に相当するメタクリル共重合体（A3）が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物（B）に相当するアクリル酸のモル数は、1であった。

30

40

【0188】

（実施例4：アクリレート樹脂（4）の製造）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120 に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート72質量部、メタクリル酸メチル2質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物（1）26質量部、酢酸ブチル55.6質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂株式会社製「パーブチルO」）5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120 で4時間ホールドし、メタクリル共重合体（A4）を得た。次いで

50

、ジブチルヒドロキシトルエン 0.5 質量部、メチルハイドロキノン 0.1 質量部、アクリル酸 36.5 質量部、トリフェニルホスフィン 0.6 質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120 で 10 時間反応させ、目的のアクリレート樹脂 (4) を得た。このアクリレート樹脂 (4) の不揮発分は、52.6 質量%であり、重量平均分子量 (Mw) は、11,060 であり、二重結合当量は、269 であった。また、本発明にて規定する共重合体 (A) に相当するメタクリル共重合体 (A4) が有するカルボキシル基 1 モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物 (B) に相当するグリシジルメタクリレートのモル数は、1 であった。

【0189】

(実施例 5：アクリレート樹脂 (5) の製造)

10

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル 66.7 質量部を添加し、窒素雰囲気下で 120 に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート 72 質量部、メタクリル酸メチル 25 質量部、合成例 2 で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物 (1) 3 質量部、酢酸ブチル 55.6 質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂株式会社製「パーブチル O」) 5 質量部を予め混合させ、3 時間かけて滴下した。120 で 4 時間ホールドし、メタクリル共重合体 (A5) を得た。次いで、ジブチルヒドロキシトルエン 0.5 質量部、メチルハイドロキノン 0.1 質量部、アクリル酸 36.5 質量部、トリフェニルホスフィン 0.6 質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120 で 10 時間反応させ、目的のアクリレート樹脂 (5) を得た。このアクリレート樹脂 (5) の不揮発分は、52.6 質量%であり、重量平均分子量 (Mw) は、12,190 であり、二重結合当量は、269 であった。また、本発明にて規定する共重合体 (A) に相当するメタクリル共重合体 (A5) が有するカルボキシル基 1 モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物 (B) に相当するアクリル酸のモル数は、1 であった。

20

【0190】

(実施例 6：アクリレート樹脂 (6) の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル 66.7 質量部を添加し、窒素雰囲気下で 120 に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート 72 質量部、メタクリル酸メチル 18 質量部、合成例 1 で得たフェニルベンジルアクリレート組成物 (1) 10 質量部、酢酸ブチル 55.6 質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂株式会社製「パーブチル O」) 5 質量部を予め混合させ、3 時間かけて滴下した。120 で 4 時間ホールドし、アクリル共重合体 (A6) を得た。次いで、ジブチルヒドロキシトルエン 0.5 質量部、メチルハイドロキノン 0.1 質量部、アクリル酸 36.5 質量部、トリフェニルホスフィン 0.6 質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120 で 10 時間反応させ、目的のアクリレート樹脂 (6) を得た。このアクリレート樹脂 (6) の不揮発分は、52.6 質量%であり、重量平均分子量 (Mw) は、11,270 であり、二重結合当量は、269 であった。また、本発明にて規定する共重合体 (A) に相当するアクリル共重合体 (A6) が有するカルボキシル基 1 モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物 (B) に相当するアクリル酸のモル数は、1 であった。

30

40

【0191】

(実施例 7：アクリレート樹脂 (7) の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル 66.7 質量部を添加し、窒素雰囲気下で 120 に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート 72 質量部、メタクリル酸メチル 18 質量部、合成例 2 で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物 (1) 10 質量部、酢酸ブチル 55.6 質量部、アゾビスイソブチロニトリル 5 質量部を予め混合させ、3 時間かけて滴下した。120 で 4 時間ホールドし、メタクリル共重合体 (A7) を得た。次いで、ジブチルヒドロキシトルエン 0.5 質量部、メチルハイドロキノン 0.1 質量部、アクリル酸 36.5 質量部、トリフェニルホスフィン 0.6 質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120 で 10 時間反応させ、目的のアク

50

リレート樹脂（７）を得た。このアクリレート樹脂（７）の不揮発分は、５２．６質量％であり、重量平均分子量（ M_w ）は、１２，８９０であり、二重結合当量は、２６９であった。また、本発明にて規定する共重合体（Ａ）に相当するメタクリル共重合体（Ａ７）が有するカルボキシル基１モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物（Ｂ）に相当するアクリル酸のモル数は、１であった。

【０１９２】

（実施例８：アクリレート樹脂（８）の製造）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル６６．７質量部を添加し、窒素雰囲気下で１２０℃に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート７２質量部、メタクリル酸メチル１８質量部、合成例２で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物（１）１０質量部、酢酸ブチル５５．６質量部、*t*-ブチルパーオキシ-２-エチルヘキサノエート（日本油脂株式会社製「パーブチルＯ」）５質量部を予め混合させ、３時間かけて滴下した。１２０℃で４時間ホールドし、メタクリル共重合体（Ａ８）を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエン０．５質量部、メチルヒドロキノン０．１質量部、アクリル酸３６．５質量部、テトラブチルホスホニウムクロライド０．６質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、１２０℃で１０時間反応させ、酢酸ブチル１４．３質量部を仕込み、攪拌して目的のアクリレート樹脂（８）を得た。このアクリレート樹脂（８）の不揮発分は、４９．８質量％であり、重量平均分子量（ M_w ）は、１７，０９０であり、二重結合当量は、２６９であった。また、本発明にて規定する共重合体（Ａ）に相当するメタクリル共重合体（Ａ８）が有するカルボキシル基１モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物（Ｂ）に相当するアクリル酸のモル数は、１であった。

【０１９３】

（実施例９：アクリレート樹脂（９）の製造）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル６６．７質量部を添加し、窒素雰囲気下で１２０℃に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート７２質量部、メタクリル酸メチル１８質量部、合成例２で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物（１）１０質量部、酢酸ブチル５５．６質量部、*t*-ブチルパーオキシ-２-エチルヘキサノエート（日本油脂株式会社製「パーブチルＯ」）５質量部を予め混合させ、３時間かけて滴下した。１２０℃で４時間ホールドし、メタクリル共重合体（Ａ９）を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエン０．５質量部、メチルヒドロキノン０．１質量部、アクリル酸３６．５質量部、トリエチルアミン０．６質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、１２０℃で１０時間反応させ、酢酸ブチル１４．３質量部を仕込み、攪拌して目的のアクリレート樹脂（９）を得た。このアクリレート樹脂（９）の不揮発分は、４９．８質量％であり、重量平均分子量（ M_w ）は、１２，８４０であり、二重結合当量は、２６９であった。また、本発明にて規定する共重合体（Ａ）に相当するメタクリル共重合体（Ａ９）が有するカルボキシル基１モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物（Ｂ）に相当するアクリル酸のモル数は、１であった。

【０１９４】

（実施例１０：アクリレート樹脂（１０）の製造）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル６６．７質量部を添加し、窒素雰囲気下で１２０℃に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート９０質量部、メタクリル酸メチル５質量部、合成例２で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物（１）５質量部、酢酸ブチル５５．６質量部、*t*-ブチルパーオキシ-２-エチルヘキサノエート（日本油脂株式会社製「パーブチルＯ」）５質量部を予め混合させ、３時間かけて滴下した。１２０℃で４時間ホールドし、メタクリル共重合体（Ａ１０）を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエン０．４質量部、メチルヒドロキノン０．１質量部、アクリル酸４５．６質量部、トリフェニルホスフィン０．５質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、１２０℃で１３時間反応させ、酢酸ブチル２３．４質量部を仕込み、攪拌して目的のアクリレート樹脂（１０）を得た。このアクリレート樹脂（１０）の不揮

発分は、49.8質量%であり、重量平均分子量(Mw)は、15,570であり、二重結合当量は、269であった。また、本発明にて規定する共重合体(A)に相当するメタクリル共重合体(A10)が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物(B)に相当するアクリル酸のモル数は、1であった。

【0195】

(実施例11:アクリレート樹脂(11)の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120℃に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート50質量部、メタクリル酸メチル45質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物(1)5質量部、酢酸ブチル33.3質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂株式会社製「パーブチルO」)5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120℃で4時間ホールドし、メタクリル共重合体(A11)を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエン0.4質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、アクリル酸25.4質量部、トリフェニルホスフィン0.4質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120℃で8時間反応させ、目的のアクリレート樹脂(11)を得た。このアクリレート樹脂(11)の不揮発分は、55.4質量%であり、重量平均分子量(Mw)は、11,410であり、二重結合当量は、356であった。また、本発明にて規定する共重合体(A)に相当するメタクリル共重合体(A11)が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物(B)に相当するアクリル酸のモル数は、1であった。

10

20

【0196】

(実施例12:アクリレート樹脂(12)の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120℃に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート40質量部、メタクリル酸メチル55質量部、ベンジルメタクリレート5質量部、酢酸ブチル20.6質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂株式会社製「パーブチルO」)5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120℃で4時間ホールドし、メタクリル共重合体(A12)を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエン0.4質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、アクリル酸20.3質量部、トリフェニルホスフィン0.4質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120℃で7時間反応させ、目的のアクリレート樹脂(12)を得た。このアクリレート樹脂(12)の不揮発分は、56.4質量%であり、重量平均分子量(Mw)は、10,250であり、二重結合当量は、427であった。また、本発明にて規定する共重合体(A)に相当するメタクリル共重合体(A12)が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物(B)に相当するアクリル酸のモル数は、1であった。

30

【0197】

(実施例13:アクリレート樹脂(13)の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120℃に昇温した。次いで、メタクリル酸60質量部、メタクリル酸メチル30質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物(1)10質量部、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル83.3質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂株式会社製「パーブチルO」)5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120℃で4時間ホールドし、メタクリル共重合体(A13)を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエン0.6質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル87.9質量部、トリフェニルホスフィン0.7質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、110℃で14時間反応させ、目的のアクリレート樹脂(13)を得た。このアクリレート樹脂(13)の不揮発分は、55.4質量%であり、固形分酸価は、80mg KOH/gであり、重量平均分子量(Mw)は、48,320で

40

50

あり、二重結合当量は、428であった。また、本発明にて規定する共重合体(A)に相当するメタクリル共重合体(A13)が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物(B)に相当する4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルのモル数は、0.63であった。

【0198】

(実施例14：メタクリレート樹脂(1)の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、酢酸ブチル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120℃に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート72質量部、メタクリル酸メチル18質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物(1)10質量部、酢酸ブチル55.6質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂株式会社製「パーブチルO」)5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120℃で4時間ホールドし、メタクリル共重合体(A14)を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエン0.6質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、メタクリル酸43.6質量部、トリフェニルホスフィン0.5質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120℃で12時間反応させ、目的のメタクリレート樹脂(1)を得た。このメタクリレート樹脂(1)の不揮発分は、53.8質量%であり、重量平均分子量(Mw)は、11,750であり、二重結合当量は、283であった。また、本発明にて規定する共重合体(A)に相当するメタクリル共重合体(A14)が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物(B)に相当するメタクリル酸のモル数は、1であった。

【0199】

(実施例15：メタクリレート樹脂(2)の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120℃に昇温した。次いで、メタクリル酸60質量部、メタクリル酸メチル30質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物(1)10質量部、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル83.3質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂株式会社製「パーブチルO」)5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120℃で4時間ホールドし、メタクリル共重合体(A15)を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエン0.4質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、グリシジルメタクリレート44.6質量部、トリフェニルホスフィン0.5質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、110℃で10時間反応させ、目的のメタクリレート樹脂(2)を得た。このメタクリレート樹脂(2)の不揮発分は、48.9質量%であり、固形分酸価は、151mg KOH/gであり、重量平均分子量(Mw)は、45,850であり、二重結合当量は、461であった。また、本発明にて規定する共重合体(A)に相当するメタクリル共重合体(A15)が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物(B)に相当するグリシジルメタクリレートのモル数は、0.45であった。

【0200】

(実施例16：メタクリレート樹脂(3)の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120℃に昇温した。次いで、メタクリル酸60質量部、メタクリル酸メチル30質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物(1)10質量部、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル83.3質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂株式会社製「パーブチルO」)5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120℃で4時間ホールドし、メタクリル共重合体(A16)を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエン0.5質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、グリシジルメタクリレート51.5質量部、トリフェニルホスフィン0.5質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、110℃で12時間反応させ、目的のメタクリレート樹脂(3)を得た。このメタク

リレート樹脂(3)の不揮発分は、50.1質量%であり、固形分酸価は、126mg KOH/gであり、重量平均分子量(Mw)は、46,970であり、二重結合当量は、418であった。また、本発明にて規定する共重合体(A)に相当するメタクリル共重合体(A16)が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物(B)に相当するグリシジルメタクリレートのモル数は、0.52であった。

【0201】

(実施例17:メタクリレート樹脂(4)の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120に昇温した。次いで、メタクリル酸60質量部、メタクリル酸メチル30質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物(1)10質量部、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル83.3質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂株式会社製「パーブチルO」)5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120で4時間ホールドし、メタクリル共重合体(A17)を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエノン0.5質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、グリシジルメタクリレート65.4質量部、トリフェニルホスフィン0.6質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、110で14時間反応させ、目的のメタクリレート樹脂(4)を得た。このメタクリレート樹脂(4)の不揮発分は、52.2質量%であり、固形分酸価は、81mg KOH/gであり、重量平均分子量(Mw)は、48,970であり、二重結合当量は、359であった。また、本発明にて規定する共重合体(A)に相当するメタクリル共重合体(A17)が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物(B)に相当するグリシジルメタクリレートのモル数は、0.66であった。

【0202】

(実施例18:メタクリレート樹脂(5)の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120に昇温した。次いで、メタクリル酸60質量部、メタクリル酸メチル30質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物(1)10質量部、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル83.3質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂株式会社製「パーブチルO」)5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120で4時間ホールドし、メタクリル共重合体(A18)を得た。次いで、ジブチルヒドロキシルエノン0.6質量部、メチルヒドロキノン0.1質量部、グリシジルメタクリレート99.1質量部、トリフェニルホスフィン0.7質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、110で20時間反応させ、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル49.1質量部を添加し、攪拌後、目的のメタクリレート樹脂(5)を得た。このメタクリレート樹脂(5)の不揮発分は、49.8質量%であり、重量平均分子量(Mw)は、51,470であり、二重結合当量は、285であった。また、本発明にて規定する共重合体(A)に相当するメタクリル共重合体(A18)が有するカルボキシル基1モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物(B)に相当するグリシジルメタクリレートのモル数は、1.0であった。

【0203】

(実施例19:メタクリレート樹脂(6)の製造)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル66.7質量部を添加し、窒素雰囲気下で120に昇温した。次いで、メタクリル酸60質量部、メタクリル酸メチル30質量部、合成例2で得たフェニルベンジルメタクリレート組成物(1)10質量部、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル83.3質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂株式会社製「パーブチルO」)5質量部を予め混合させ、3時間かけて滴下した。120で4時間

ホールドし、メタクリル共重合体（A 1 9）を得た。次いで、ジブチルヒドロキシトルエン 0.6 質量部、メチルヒドロキノン 0.1 質量部、グリシジルメタクリレート 10.6 質量部、トリフェニルホスフィン 0.7 質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、110 で 19 時間反応させ、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 5.6 質量部を添加し、攪拌後、目的のメタクリレート樹脂（6）を得た。このメタクリレート樹脂（6）の不揮発分は、49.8 質量％であり、重量平均分子量（Mw）は、50,030 であり、二重結合当量は、276 であった。また、本発明にて規定する共重合体（A）に相当するメタクリル共重合体（A 1 9）が有するカルボキシル基 1 モルに対して、本発明にて規定する重合性不飽和基を有する化合物（B）に相当するグリシジルメタクリレートのモル数は、1.07 であった。

10

【0204】

（比較例 1：アクリレート樹脂（R 1）の製造）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 66.7 質量部を添加し、窒素雰囲気下で 120 に昇温した。次いで、グリシジルメタクリレート 7.2 質量部、メタクリル酸メチル 2.8 質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 55.6 質量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂株式会社製「パーブチル O」）5 質量部を予め混合させ、3 時間かけて滴下した。120 で 4 時間ホールドし、メタクリル共重合体（A R 1）を得た。次いで、ジブチルヒドロキシトルエン 0.5 質量部、メチルヒドロキノン 0.1 質量部、アクリル酸 36.5 質量部、トリフェニルホスフィン 0.6 質量部を仕込み、空気を吹き込み、攪拌しながら、120 で 10 時間反応させ、目的のアクリレート樹脂（R 1）を得た。このアクリレート樹脂（R 1）の重量平均分子量（Mw）は、11,160 であり、二重結合当量は、269 であった。

20

【0205】

（実施例 20：硬化性樹脂組成物（1）の調製）

実施例 1 で得た不揮発分 52.6 質量％のアクリレート樹脂（1）100 質量部と、光重合性開始剤（IGM Resins 社製「OmniRad 907」）2.6 質量部とを混合し、硬化性樹脂組成物（1）を得た。

【0206】

（実施例 21～40：硬化性樹脂組成物（2）～（21）の調製）

30

実施例 27 で用いたアクリレート樹脂（1）の代わりに、実施例 2～19 で得た（メタ）アクリレート樹脂（2）～（13）を表 1 及び 2 に示した配合量で用いた以外は、実施例 20 と同様にして、硬化性樹脂組成物（2）～（21）を得た。

【0207】

（比較例 2：硬化性樹脂組成物（R 1）の調製）

比較例 1 で得た不揮発分 52.6 質量％のアクリレート樹脂（R 1）100 質量部と、光重合性開始剤（IGM Resins 社製「OmniRad 907」）2.6 質量部とを混合し、硬化性樹脂組成物（R 3）を得た。

【0208】

上記の実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を用いて、下記の評価を行った。

40

【0209】

〔耐熱性の評価方法〕

各実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を、アプリケーションを用いて銅箔（古河産業株式会社製、電解銅箔「F2-WS」18 μm）上に膜厚 50 μm となるように塗布し、80 で 30 分乾燥させた。次いで、メタルハライドランプを用いて 1,000 mJ/cm² の紫外線を照射した後、160 で 1 時間加熱して、硬化塗膜を得た。次いで、前記硬化塗膜を銅箔から剥離し、硬化物を得た。前記硬化物から 6 mm × 3.5 mm の試験片を切り出し、粘弾性測定装置（DMA：レオメトリック社製固体粘弾性測定装置「RSA II」）、引張り法：周波数 1 Hz、昇温速度 3 / 分）を用いて、弾性率変化が最大となる温度をガラス転移温度として評価した。なお、ガラス転移温度が高いほど耐熱性に優

50

れていることを示す。

【 0 2 1 0 】

[弾性の評価方法]

弾性の測定は、引張試験に基づいて行った。

【 0 2 1 1 】

< 試験片の作製 >

電解銅箔「F 2 - W S」上に実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を 5 0 μ m のアプリケーションで塗布し、8 0 で 3 0 分間乾燥させた。メタルハライドランプを用いて 1 0 0 0 m J / c m ² の紫外線を照射した後、1 6 0 で 1 時間加熱した。銅箔から硬化物を剥離し、試験片（硬化物）を得た。

10

【 0 2 1 2 】

< 引張試験 >

前記試験片を 1 0 m m × 8 0 m m の大きさに切り出し、株式会社島津製作所製精密万能試験機オートグラフ「A G - I S」を用いて、下記の測定条件で試験片の引張試験を行った。試験片が破断するまでの弾性率（M P a）を測定した。

【 0 2 1 3 】

測定条件：温度 2 3 、湿度 5 0 %、標線間距離 2 0 m m、支点間距離 2 0 m m、引張速度 1 0 m m / 分

【 0 2 1 4 】

[基材密着性の評価方法]

20

基材密着性の評価は、ピール強度の測定により行った。

< 試験片 2 の作製 >

銅箔（古河産業株式会社製、電解銅箔「F 2 - W S」1 8 μ m）上に実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を 5 0 μ m のアプリケーションで塗布し、メタルハライドランプを用いて 1 0 0 0 m J / c m ² の紫外線を照射した後、1 6 0 で 1 時間加熱し、試験片 2 を得た。

【 0 2 1 5 】

< ピール強度の測定方法 >

前記試験片 2 を幅 1 c m、長さ 1 2 c m の大きさに切り出し、剥離試験機（株式会社 A & D 製「A & D テンシロン」、剥離速度 5 0 m m / 分）を用いて 9 0 ° ピール強度を測定した。

30

【 0 2 1 6 】

実施例 2 0 ~ 4 0 で得られた硬化性樹脂組成物（ 1 ） ~ （ 2 1 ）、並びに比較例 2 で得られた硬化性樹脂組成物（ R 1 ）の組成及び評価結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 2 1 7 】

40

50

【表 1】

表 1		実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30
硬化性樹脂組成物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
組成 (質量部)	アクリレート樹脂 (1)	52.6										
	アクリレート樹脂 (2)		52.6									
	アクリレート樹脂 (3)			52.3								
	アクリレート樹脂 (4)				52.6							
	アクリレート樹脂 (5)					52.6						
	アクリレート樹脂 (6)						52.6					
	アクリレート樹脂 (7)							52.6				
	アクリレート樹脂 (8)								49.8			
	アクリレート樹脂 (9)									49.8		
	アクリレート樹脂 (10)										49.8	
	アクリレート樹脂 (11)											55.4
	光重合開始剤	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.5	2.5	2.5	2.8
評価	耐熱性 [Tg (°C)]	110	113	107	114	108	106	111	116	118	122	104
	弾性 [MPa]	2,470	2,490	2,410	2,500	2,450	2,480	2,480	2,510	2,430	2,570	2,420
	密着性 [N/cm]	0.718	0.707	0.702	0.707	0.731	0.756	0.731	0.711	0.731	0.698	0.751

10

20

30

【 0 2 1 8 】

40

50

【表 2】

表 2		実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	比較例 2
硬化性樹脂組成物		(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(R1)
組成 (質量部)	アクリレート樹脂 (1)										52.6	
	アクリレート樹脂 (12)	56.4										
	アクリレート樹脂 (13)		55.4									
	メタクリレート樹脂 (1)			53.8						53.8		
	メタクリレート樹脂 (2)				48.9							
	メタクリレート樹脂 (3)					50.1						
	メタクリレート樹脂 (4)						52.2					
	メタクリレート樹脂 (5)							49.8				
	メタクリレート樹脂 (6)								49.8			
	エポキシアクリレート樹脂 (1)									6.4		
	アクリレート樹脂 (R1)											52.6
	アクリレートモノマー										10.0	
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂		17.8		29.7	25.4	17.0			19.5		
	光重合開始剤	2.8	2.8	2.7	2.4	2.5	2.6	2.5	2.5	3.0	3.1	2.6
評価	耐熱性 [T _g (°C)]	101	131	120	122	134	137	135	125	132	116	100
	弾性 [MPa]	2,390	2,400	2,530	2,340	2,580	2,600	2,350	2,300	2,630	2,510	2,260
	密着性 [N/cm]	0.721	0.784	0.726	0.693	0.708	0.715	0.694	0.686	0.713	0.699	0.681

10

20

30

【0219】

なお、表 1 及び 2 におけるアクリレート樹脂、メタクリレート樹脂、(メタ)アクリレート樹脂及びエポキシアクリレート樹脂の質量部の記載は、固形分値である。

【0220】

表 1 及び 2 中の「光重合開始剤」は、IGM Resins 社製「OmniRad 907」を示す。

【0221】

表 2 中の「アクリレートモノマー」は、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを示す。

40

【0222】

表 1 及び 2 に示した実施例 20～40 は、本発明の(メタ)アクリレート樹脂を用いた例である。本発明の(メタ)アクリレート樹脂を含有した硬化性樹脂組成物の硬化物は、耐熱性、弾性及び密着性をバランスよく兼備していることが確認できた。

【0223】

一方、比較例 2 は、本発明にて規定するフェニルベンジル(メタ)アクリレート(a1)を用いない例である。この硬化性樹脂組成物の硬化物は、耐熱性、弾性及び密着性が不十分であり、耐熱性、弾性及び密着性を兼備していないことが確認できた。

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 4/02 (2006.01)

C 0 9 D 4/02

F ターム (参考)

03 GA06 GA07 GA09 GA11 KA03 KA06 PA17
4J100 AJ02P AL03Q AL03R AL08Q AL08R AL10P BC43Q BC43R CA04 CA05
CA31 DA01 DA25 DA28 DA31 DA49 FA03 FA28 FA30 HC25 HC29
HC34 HC39 HC75 JA01 JA03 JA07
4J127 AA01 AA03 AA04 BB041 BB071 BB221 BC021 BC151 BD061 BE111
BE11X BE291 BE29Y BE311 BE31X BE31Y BE341 BE34X BE34Y BG051 BG05X
BG101 BG10Y BG171 BG17Y CB371 CC111 FA08 FA12 FA14 FA21