(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
2010 年 2 月 11 日(11.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/016585 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 218/12 (2006.01) *C08F 224/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064051

(22) 国際出願日: 2009 年 8 月 7 日(07.08.2009)

(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 2008-206114 2008 年 8 月 8 日(08.08.2008) JP
特願 2008-305179 2008 年 11 月 28 日(28.11.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 博(UCHIDA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 大賀 一彦 (OOGA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 藤田俊雄(FUJITA, Toshio) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 原 真尚 (HARA, Masanao) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

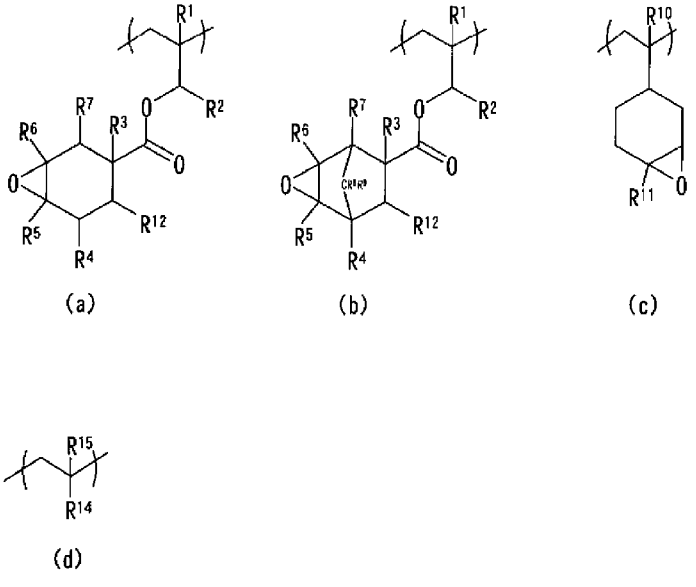
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号 虎ノ門３７森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) **Title**: EPOXY-GROUP-CONTAINING COPOLYMER, EPOXY (METH)ACRYLATE COPOLYMER USING SAME, AND PROCESSES FOR PRODUCING THE COPOLYMERS

(54) 発明の名称: エポキシ基含有共重合体、及びこれを用いたエポキシ（メタ）アクリレート共重合体、並びにそれらの製造方法



(57) **Abstract**: Disclosed are a novel epoxy-group-containing copolymer and a process for producing the copolymer. Also disclosed are an epoxy (meth)acrylate copolymer produced by using an epoxy-group-containing copolymer as a raw material and a process for producing the copolymer. The epoxy-group-containing copolymer comprises a specific epoxy-group-containing repeating unit and an olefin-type repeating unit. The copolymer can be reacted with (meth)acrylic acid, thereby producing the novel epoxy (meth)acrylate copolymer.

(57) 要約: 本発明により、新規エポキシ基含有共重合体及びその製造方法、並びにエポキシ基含有共重合体を原料とするエポキシ（メタ）アクリレート共重合体及びその製造方法が提供される。本発明に係るエポキシ基含有共重合体は、特定のエポキシ基含有繰り返し単位と、オレフィン系の繰り返し単位とを含み、これを（メタ）アクリル酸と反応させることにより、本発明に係る新規エポキシ（メタ）アクリル共重合体が製造される。

WO 2010/016585 A1

PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

エポキシ基含有共重合体、及びこれを用いたエポキシ（メタ）アクリレート共重合体、並びにそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ソルダーレジストや層間絶縁膜等の電気絶縁材料、ＩＣや超ＬＳＩ封止材料、積層板などの分野への利用が期待される電気絶縁性に優れた新規なエポキシ基含有共重合体及びその製造方法に関する。また、本発明は、かかるエポキシ基含有共重合体を（メタ）アクリル酸と反応させることにより得られる、スチレンのような低揮発性モノマーを含有せずに、ソルダーレジストや層間絶縁膜等の電気絶縁材料、ＩＣや超ＬＳＩの封止材料、積層板などの分野への利用が期待される光硬化と熱硬化のいずれも可能であり、バランスのとれたフレキシブル性と強靭性に加え、低誘電特性、密着性、耐水性、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性等に優れたエポキシ（メタ）アクリレート共重合体及びその製造方法にも関する。

背景技術

[0002] 近年、高分子工業の著しい発展に伴い、多種多様な高分子材料が広範囲にわたり用いられるようになってきた。特に、工業製品の高機能化、高性能化に伴い、より優れた高分子材料の開発が進められている。

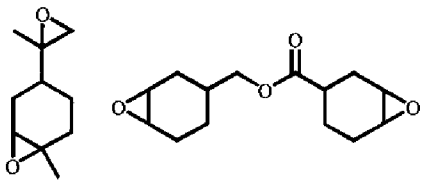
[0003] そのような材料の中で、エポキシ樹脂は、熱硬化性樹脂として又はそれ以外の反応性樹脂として広範囲な工業的用途を有し、様々な分野から検討・開発が行われてきた。産業界において現在最も広く使用されているエポキシ樹脂は、ビスフェノールＡとエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂である。

[0004] この樹脂は液体から固体まで幅広い製品があり、また反応性、耐薬品性、強靭性、接着性、耐熱性などに優れており、土木、建築、塗料、接着剤など広範囲に使用されている。しかしながら、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂

は、ビスフェノールＡとエピクロルヒドリンとを反応させるため、樹脂中に塩素が数１０ｐｐｍ～１００ｐｐｍ含まれ、それが電気部品の電気特性を悪くするなどの問題がある。また、近年電気部品の小型軽量化に伴い、フレキシブル配線基板の比率が増えてきており、更に薄膜軽量化のために絶縁樹脂自体にも柔軟性が要求されてきている。従って、塩素を含まず電気特性、耐熱性、柔軟性のバランスの取れたエポキシ樹脂が求められている。

[0005] 塩素を含まない樹脂としては脂環式エポキシ樹脂が知られており、以下の式（ｅ）又は式（ｆ）：

[化1]



（ｅ） （ｆ）

で表されるものが脂環式エポキシ樹脂の原料として工業的に製造され使用されている。しかしながら、これらはガラス転移温度が高く、耐熱性には優れるものの、柔軟性が低いという問題がある。

[0006] その他の残留ハロゲンを低減化したエポキシ樹脂としては、例えば、４－ビニルーシクロヘキサンオキサイドを開環重合した後、ビニル基をエポキシ化させたエポキシ樹脂（以下、特許文献１参照）、４－ビニルーシクロヘキサンオキサイドと酸無水物との交互共重合で得られた化合物をエポキシ化した樹脂（以下、特許文献２参照）、エポキシシクロヘキサンメタノールのメタクリル酸エステルを他のメタクリル又はアクリル酸エステルと重合させて得られるエポキシ樹脂組成物（以下、特許文献３参照）、３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸アリルエステルとアリルエステル、ビニルエステル、ビニルエーテル、（メタ）アクリル酸エステル等とを重合させて得られるエポキシ樹脂組成物（以下、特許文献４参照）なども提案されてい

るが、電気特性、耐熱性、柔軟性について更に高い性能が求められている。

[0007] 他方において、不飽和ポリエステル樹脂やエポキシ（メタ）アクリレート樹脂などの熱硬化性樹脂は、例えば電子材料、建設資材、輸送機器、工業機材などに用いられるＦＲＰ（繊維強化プラスチック）の基材として、あるいは注型、塗料、接着剤、レジンコンクリート、化粧板などに広く用いられている。

[0008] 不飽和ポリエステル樹脂は、一般に多価アルコールからなるアルコール成分と、α，βー不飽和多価カルボン酸類及び飽和多価カルボン酸類や芳香族多価カルボン酸類からなる酸成分とを重縮合して得られる不飽和ポリエステルに、スチレン等のラジカル重合性モノマーを、配合して得られる粘性の液状樹脂である。不飽和ポリエステルの製造に用いられる多価アルコール、α，βー不飽和多価カルボン酸類及び飽和多価カルボン酸類や芳香族多価カルボン酸類からなる酸成分の種類と使用量の比率を変えることによって、各種の使用目的に適した物性を有する、あるいは使用目的に適した成形方法により成形することができる、不飽和ポリエステル樹脂組成物を製造することができる。

[0009] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂などの多価フェノール型エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸から誘導され、硬化性、作業性などの点で成形性に優れた樹脂として知られており、通常、これらの樹脂も、スチレンなどのようなラジカル重合性架橋剤を配合して広く用いられている。

[0010] しかしながら、これらの樹脂系は、ラジカル重合性モノマーであるスチレンを３０～６０質量%程度含有している。それゆえハンドレイアップ成形やスプレーアップ成形などのオープンモールド成形方法では、ＦＲＰ成形時に、樹脂に含まれるスチレンが揮散して成形作業環境を悪化させることがしばしばある。近年、ＰＲＴＲ(環境汚染物資排出・移動登録制度)法などの施行に伴い、化学物質の排出規制が強化される状況にあり、これらの樹脂に含まれるスチレンもその対象となり、オープンモールド成型は当然のこと、それ

以外の成型方法でも、成形作業環境を改善するためや規制対応のために、スチレン揮散量の抑制が要求されている。

[0011] スチレンモノマーの含有量を低減させる方法として、不飽和ポリエステル樹脂やエポキシアクリレート樹脂などの熱硬化性樹脂の分子量を低く抑えて低粘度化することにより、モノマー配合量を低下（例えば低スチレン化）させる方法がある。

[0012] 不飽和ポリエステル樹脂では、この低分子量化の方法として、一般に、反応を制御して分子量を低く抑える方法と、ジシクロペンタジエン変性して分子末端を封鎖して分子量を低く抑える方法（例えば、以下の特許文献５、特許文献６を参照のこと）や、多価アルコールの一部をモノアルコールに替えて分子末端を封鎖して分子量を低く抑える方法（例えば、以下の特許文献７を参照のこと）がある。これらの方法では、不飽和ポリエステル樹脂に含有されるスチレンの絶対量を３０質量%程度まで低減できるため、パラフィンワックス系の添加剤を利用した場合に見られる、スチレンの抑制効果の不安定さや二次接着性の低下はなく、安定したスチレンの抑制効果が得られる。また、これらの方法により低粘度化も達成できるため、ＲＴＭ成形の注入性や充填性などの成形作業性を向上でき、更にレジンコンクリートに利用した場合には、流動性や充填性などの成形性を損なわずに充填材を増量することができる。

[0013] しかしながら、分子量を単に制御する方法では、不飽和ポリエステル樹脂の低分子量化に伴い、得られる硬化物の強度や伸び率などの機械的物性が低下し、さらにポリエステルの末端基（水酸基、カルボキシル基）も増加するため、得られる硬化物の耐水性が大きく低下してしまうという問題がある。

[0014] また、親水性末端基量を低下させるためにジシクロペンタジエンを利用して分子末端封鎖したジシクロペンタジエン変性不飽和ポリエステル樹脂の場合には、このジシクロペンタジエン変性不飽和ポリエステル樹脂において、その化学構造と低分子量化により、得られる硬化物の強度や伸び率などの機械的物性が低下してしまうことがしばしばある。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開昭６０－１６６６７５号公報

特許文献2：特開平０６－４１２７５号公報

特許文献3：特開平０８－２９１２１４号公報

特許文献4：特開２００７－２０４６４２号公報

特許文献5：特開昭５４－１５９４９２号公報

特許文献6：特開昭５３－０９２８８８号公報

特許文献7：特開昭５２－００３６８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 上記従来技術は、それぞれ一応の成果を上げているが、未だ不十分な面がある。例えば低分子量のシクロヘキセンオキサイド類の中には、毒性が強く作業者の皮膚が著しくかぶれるという問題があり、また、式（ｅ）又は式（ｆ）で表される化合物は、いずれも低粘度であるためトランスファー成形などの固形エポキシ樹脂の成形システムが適用できない。

[0017] さらに、特許文献１又は特許文献２では、４－ビニル－エポキシシクロヘキサンのエポキシ基を開環重合して高分子化し、次工程で過酸を用いエポキシ樹脂化するが、高分子化後のエポキシ化は工業的に高収率かつ全ての二重結合をエポキシ基に転化することが難しい。また、特許文献３では、エポキシシクロヘキサンのアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルのラジカル重合ポリマーでは分子量の制御が難しいうえ、分子量が大きくなりすぎると、相溶性、溶解性等で問題になる場合がある。

[0018] そして特許文献４では、アリル基の重合であるので分子量制御は容易であるものの、アクリル酸エステルやアリル、ビニルエステルとの共重合体の電気絶縁性は必ずしも十分であるとはいえない。

したがって、本発明は電気絶縁性が良好であり可とう性、密着性等の物性

を制御することができる新規なエポキシ含有共重合体を提供することを課題とする。

[0019] さらに、本発明が解決しようとする課題は、前記した従来技術の不飽和ポリエステル樹脂やエポキシ（メタ）アクリレート樹脂などの熱硬化性樹脂に関する問題に鑑み、スチレンのような低揮発性モノマーを含有しなくても、活性エネルギー線の照射による光硬化と熱硬化のいずれも可能であり、バランスのとれたフレキシブル性と強靭性に加え、低誘電特性、耐水性、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、良好な成形性等の物性を制御することができるエポキシ（メタ）アクリレート共重合体、及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者らは、上記課題に対して鋭意検討し、実験を重ねた結果、予想外に、アリル基及び／又はビニル基とハロヒドリン法ではなく過酸化水素酸化や過酢酸酸化によりエポキシ化した脂環式エポキシ基を併せ持つ化合物をベースとして、炭化水素のみからなる末端オレフィン化合物とラジカル共重合を行うことにより、ハロゲン濃度の低いエポキシ基含有重合体が得られ、疎水性も高く良好な電気絶縁性を有すると共に、エチレン性不飽和結合を持つ他の化合物との共重合により、フレキシブルプリント基板のソルダーレジスト等の用途で要求される可とう性、密着性等の物性を制御することができる新規なエポキシ基含有重合体を得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

[0021] さらに、本発明者らは、ハロヒドリン法ではなく過酸化水素酸化や過酢酸酸化によりエポキシ化した脂環式エポキシ基とアリル基の両方を有する化合物をベースとして、炭化水素のみからなる末端オレフィン化合物とラジカル共重合を行うことにより、ハロゲン濃度の低いエポキシ基含有重合体を得、このエポキシ基含有共重合体と（メタ）アクリル酸を反応させることによりフレキシブルプリント基板のソルダーレジスト等の用途に有用な、可とう性、密着性等の物性を制御することが可能で、しかも活性エネルギー線の照射

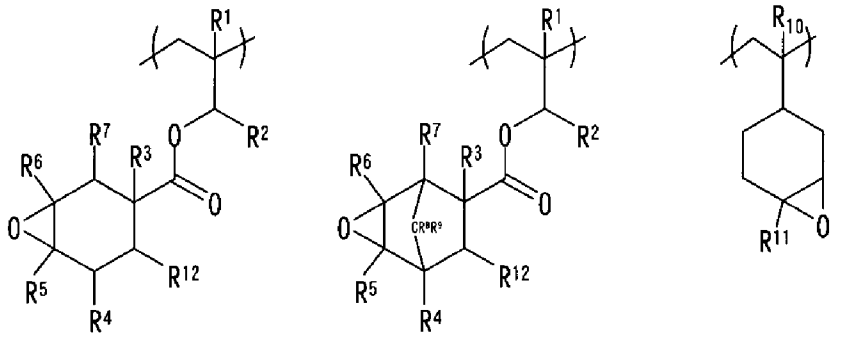
による光硬化と熱硬化のいずれも可能な新規なエポキシ（メタ）アクリレート共重合体を得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

[0022] すなわち、本発明は、以下に説明するように脂環式エポキシ基とアリル基及び／又はビニル基を併せ持つ化合物と、炭化水素のみからなる末端オレフィンとを、ラジカル共重合により得るエポキシ含有共重合体及びその製造方法に関する。さらに、本発明は、以下のように脂環式エポキシ基とアリル基を併せ持つ化合物と炭化水素のみからなる末端オレフィンとのラジカル共重合により得られるエポキシ基含有共重合体と、（メタ）アクリル酸との反応により得られるエポキシ（メタ）アクリレート共重合体及びその製造方法にも関する。

具体的には、本発明は、以下の［１］～［１７］である：

[0023] ［１］以下の式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）：

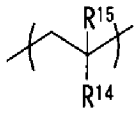
[化2]



｛式中、R^1～R^{11}は水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は水素原子、メチル基又はフェニル基である。｝で表される少なくとも１つの繰返し単位と、

以下の式（ｄ）：

[化3]



(d)

{式中、R^{14}は水素原子又はメチル基であり、そしてR^{15}は水素原子又は炭素数が２４以下の飽和若しくは不飽和炭化水素基である。} で表される繰返し単位と、

を含むことを特徴とするエポキシ基含有共重合体。

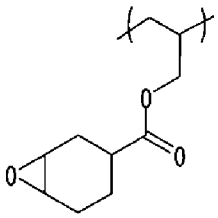
[0024] ［２］前記共重合体のエポキシ当量が１９０ｇ／ｅｑ．～３，０００ｇ／ｅｑ．である、前記［１］に記載のエポキシ基含有共重合体。

[0025] ［３］前記共重合体の数平均分子量が４００～１０，０００である、前記［１］又は［２］に記載のエポキシ基含有共重合体。

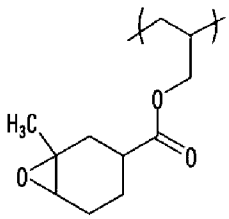
[0026] ［４］前記共重合体中における式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）で表される繰返し単位の総和が１０～９０モル%であり、式（ｄ）で表される繰返し単位が５～９０モル%であり、かつ、式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）で表される繰返し単位の総和と式（ｄ）で表される繰返し単位の総和が１００モル%以下である、前記［１］～［３］のいずれかに記載のエポキシ基含有共重合体。

[0027] ［５］式（ａ）で表される繰返し単位が以下の式（ａ１）～式（ａ６）で表される繰返し単位の内の少なくとも１つであり、そして式（ｃ）で表される繰返し単位が以下の式（ｃ１）又は式（ｃ２）で表される繰返し単位の内の少なくとも１つである、前記［１］～［４］のいずれかに記載のエポキシ基含有共重合体。

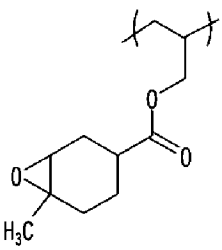
[化4]



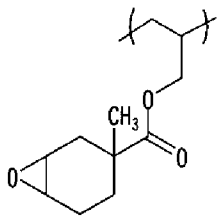
(a1)



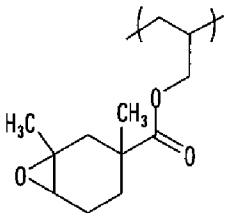
(a2)



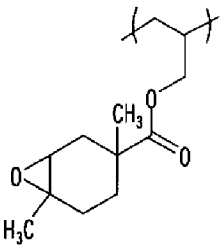
(a3)



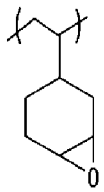
(a4)



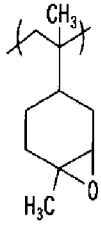
(a5)



(a6)



(c1)

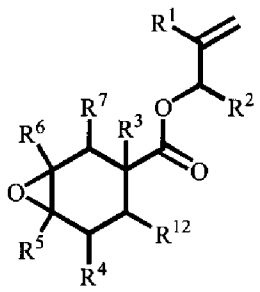


(c2)

[0028] [６] 式（ｄ）で表される繰返し単位が、エチレン及び／又は炭素数が８以上の不飽和炭化水素に由来する、前記［１］～［５］のいずれかに記載のエポキシ基含有共重合体。

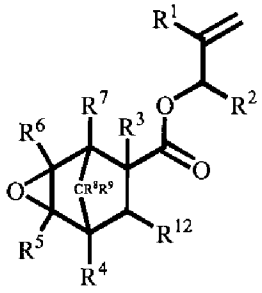
[0029] [７] 以下の式（１）、（２）又は（３）：

[化5]



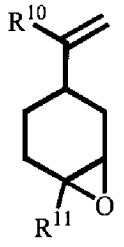
(1)

[化6]



(2)

[化7]

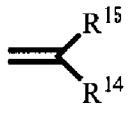


(3)

{式中、R[1]～R[11]は水素原子又はメチル基であり、そしてR[12]は水素原子、メチル基又はフェニル基である。}で表されるエポキシ基とアリル又はビニル基含有モノマーの少なくとも１つと、

以下の式（４）：

[化8]



(4)

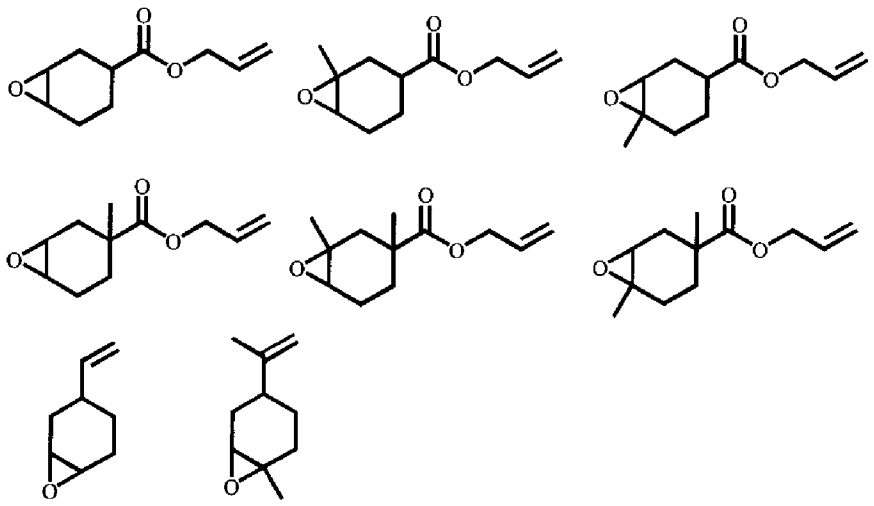
{式中、R[14]は水素原子又はメチル基であり、そしてR[15]は水素原子又は炭素数が２４以下の飽和若しくは不飽和炭化水素基である。}で表されるオレフィンと、

をラジカル共重合させることを特徴とする、前記［１］～［６］のいずれか

１項に記載のエポキシ基含有共重合体の製造方法。

[0030] ［８］以下式（５）：

[化9]



（５）

で表されるモノマーの内の少なくとも１つと、

エチレン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、４－ビニルシクロヘキセン、及びリモネンの内の少なくとも１つと、

をラジカル共重合させることを特徴とする、前記［１］～［６］のいずれかに記載のエポキシ基含有共重合体の製造方法。

[0031] ［９］３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸アリルエステル、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステル、及び３，４－エポキシ－６－フェニルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステルの内の少なくとも１つと、

４－メチル－１－ペンテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、及び１－オクタデセンの内の少なくとも１つと、

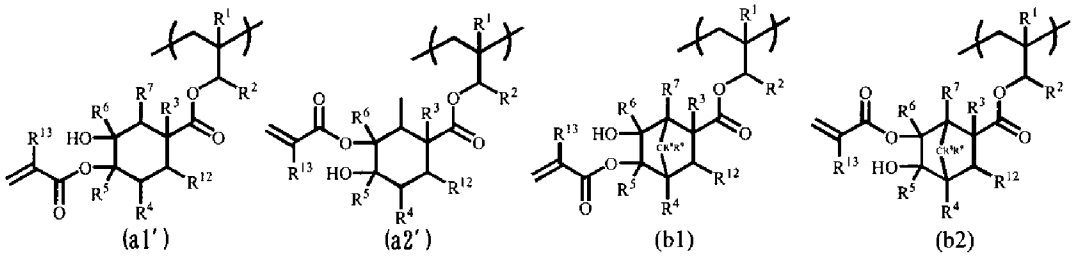
をラジカル共重合させることを特徴とする、前記［１］～［６］のいずれかに記載のエポキシ基含有共重合体の製造方法。

[0032] ［１０］前記共重合後に薄膜蒸発装置又は分子蒸留装置を用いてモノマー

を含む低分子成分を留去する、前記［７］～［９］のいずれかに記載のエポキシ基含有共重合体の製造方法。

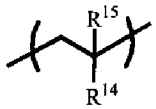
[0033] ［１１］以下の式（ａ１’）、（ａ２’）、（ｂ１）又は（ｂ２）：

[化10]



｛式中、R^1～R^9及びR^{13}は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。｝で表される少なくとも１つの繰返し単位と、以下の式（ｄ）：

[化11]



｛式中、R^{14}は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{15}は、水素原子又は炭素数２４以下の飽和又は不飽和炭化水素基である。｝で表される繰返し単位と、を含むことを特徴とするエポキシ（メタ）アクリレート共重合体。

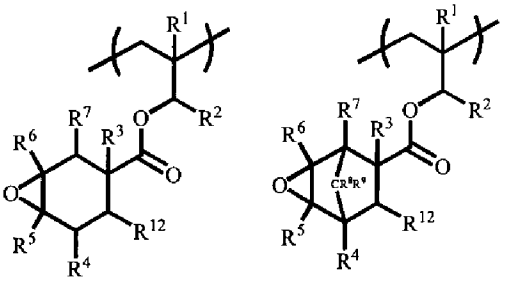
[0034] ［１２］前記共重合体のアクリル当量が３００ｇ／ｅｑ．～３５００ｇ／ｅｑ．である、前記［１１］に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体。

[0035] ［１３］前記共重合体中の式（ａ１’）、（ａ２’）、（ｂ１）又は（ｂ２）で表される繰返し単位の総和が、１０～９０モル%であり、式（ｄ）で表される繰返し単位が、５～９０モル%であり、かつ、式（ａ１’）、（ａ２’）、（ｂ１）又は（ｂ２）で表される繰返し単位の総和と式（ｄ）で表

される繰返し単位の総和が１００モル%以下である、前記［１１］又は［１２］に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体。

[0036] ［１４］前記共重合体が、以下の式（ａ）又は（ｂ）：

[化12]

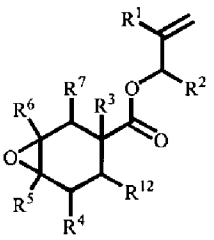


（ａ） （ｂ）

｛式中、R^1～R^9は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。｝で表される少なくとも１つの繰返し単位と前記式（ｄ）で表される繰返し単位とを含むエポキシ基含有共重合体を、（メタ）アクリル酸と反応させて得られる、前記［１１］～［１３］のいずれかに記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体。

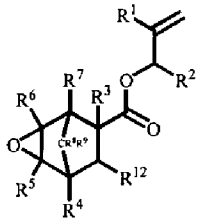
[0037] ［１５］以下の式（１）又は（２）：

[化13]



（１）

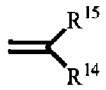
[化14]



（２）

｛式中、R^1～R^9は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。｝で表されるエポキシ基とアリル基を含有するモノマーの少なくとも１つを、以下の式（４）：

[化15]



（４）

｛式中、R^{14}は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{15}は、水素原子又は炭素数２４以下の飽和又は不飽和炭化水素基である。｝で表されるオレフィンと、ラジカル共重合することにより、前記式（ａ）又は（ｂ）で表される少なくとも１つの繰返し単位と、前記式（ｄ）で表される繰返し単位とを含むエポキシ基含有共重合体を得る工程と、

該エポキシ基含有共重合体に（メタ）アクリル酸を反応させる工程と、を含むことを特徴とする、前記［１４］に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体の製造方法。

[0038] ［１６］前記エポキシ基とアリル基を含有するモノマーが、３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸アリルエステル、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステル、及び３，４－エポキシ－６－フェニルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステルの内の少なくとも１つであり、前記オレフィンが、エチレン、４－メチル－１－ペンテン、

１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、及び１－オクタデセンの内の少なくとも１つである、前記［１５］に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体の製造方法。

[0039] ［１７］前記エポキシ基含有共重合体のエポキシ当量が１９０～３０００ｇ／ｅｑである、前記［１５］に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体。

発明の効果

[0040] 本発明は、ソルダーレジストや層間絶縁膜等の電気絶縁材料、ＩＣや超ＬＳＩ封止材料、積層板などの分野への利用が期待される、電気絶縁性に優れた新規なエポキシ基含有重合体及びその製造方法を提供することができる。

また、本発明に係るエポキシ（メタ）アクリレート共重合体は、光硬化と熱硬化のいずれも可能であり、バランスのとれたフレキシブル性と強靭性に加え、低誘電特性、密着性、耐水性、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性等に優れた硬化物が得られるので、ソルダーレジストや層間絶縁膜等の電気絶縁材料、ＩＣや超ＬＳＩの封止材料、積層板などの広い分野に適用できる。

図面の簡単な説明

[0041] [図1]実施例１で得られたオリゴマーの^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトル図である。ＩＲスペクトルチャートである。

[図2]実施例１で得られたオリゴマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル図である。

[図3]実施例１で得られたオリゴマーのＩＲスペクトル図である。

[図4]実施例１で得られたオリゴマーとカチオン重合開始剤との混合物のＤＳＣチャートである。

[図5]実施例２７で得られた化合物（エポキシ（メタ）アクリレート共重合体）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図6]実施例２７で得られた化合物（エポキシ（メタ）アクリレート共重合体）の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルおよびＩＲスペクトルである。

[図7]実施例２７で得られた化合物（エポキシ（メタ）アクリレート共重合体

）のＩＲスペクトルである。

[図8]実施例２８で得られた化合物（エポキシ（メタ）アクリレート共重合体）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図9]実施例２８で得られた化合物（エポキシ（メタ）アクリレート共重合体）の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルである。

[図10]実施例２８で得られた化合物（エポキシ（メタ）アクリレート共重合体）のＩＲスペクトルである。

[図11]実施例３８と３９で得た試験片ａ１とｂ１の絶縁抵抗測定結果を示すグラフである。

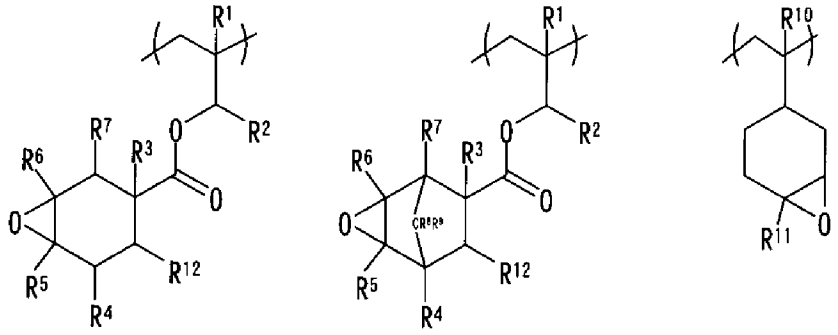
[図12]実施例３８と３９で得た試験片ａ２とｂ２、及び比較例２で得た試験片ｃ２の絶縁抵抗測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0042] 以下本発明を詳細に説明する。

本発明のエポキシ基含有共重合体は、以下の式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）：

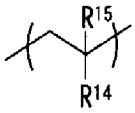
[化16]



｛式中、R^{1}～R^{11}は水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は水素原子、メチル基又はフェニル基である。｝で表される脂環式エポキシ基とアリル基及び／又はビニル基を含む少なくとも１つの繰返し単位と、

以下の式（ｄ）：

[化17]



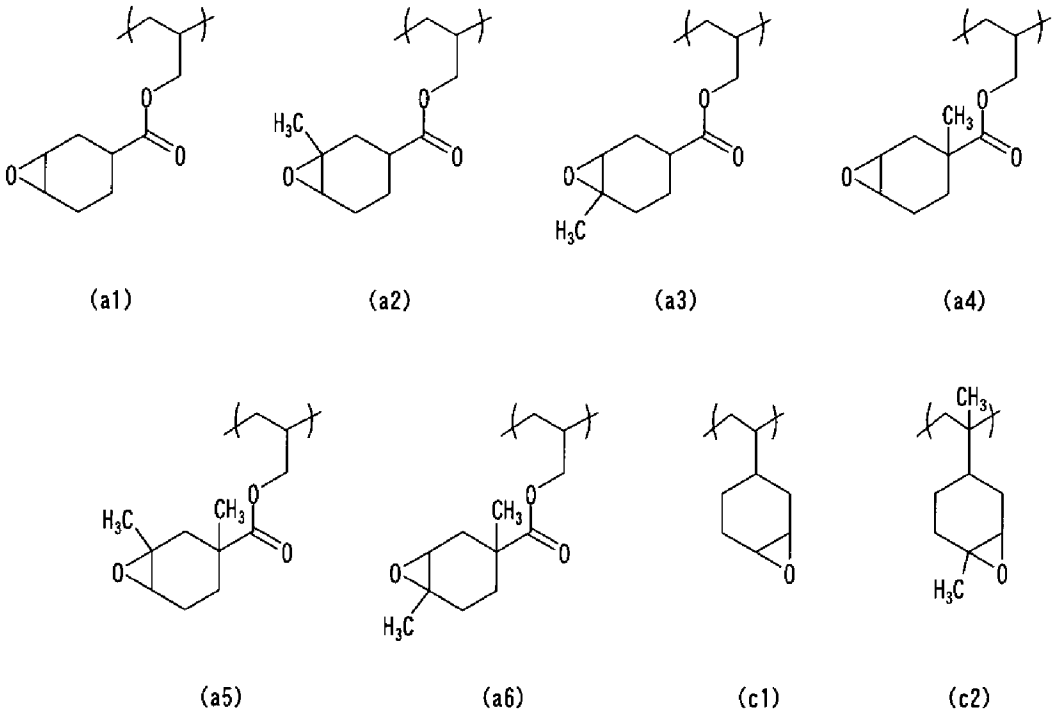
(d)

{式中、R^{14}は水素原子又はメチル基であり、そしてR^{15}は水素原子又は炭素数が２４以下の飽和若しくは不飽和炭化水素基である。} で表される繰返し単位と、

を含む。

前記脂環式エポキシ基とアリル基及び／又はビニル基を含む繰返し単位は、以下の繰返し単位の内の少なくとも１つであることが好ましい。

[化18]



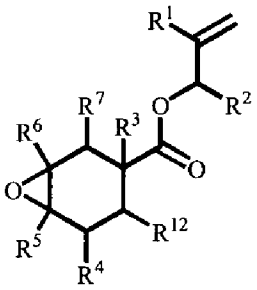
(a1) (a2) (a3) (a4)

(a5) (a6) (c1) (c2)

また、式（ｄ）で表される繰返し単位は、エチレン及び／又は炭素数が８以上の不飽和炭化水素に由来するものが好ましい。

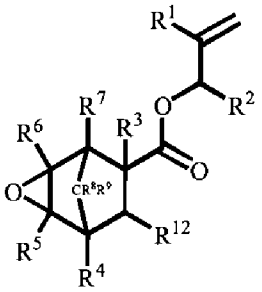
[0043] 前記式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）で表される脂環式エポキシ基とアリル基及び／又はビニル基を含む少なくとも１つの繰返し単位と式（ｄ）で表される少なくとも１つの繰返し単位を含む共重合体は、以下の式（１）、（２）又は（３）：

[化19]



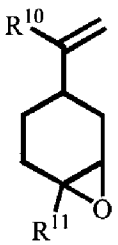
（１）

[化20]



（２）

[化21]



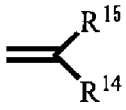
（３）

｛式中、R^1～R^{11}は水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は水素原子、メチル基又はフェニル基である。｝で表されるエポキシ基とアリル又はビニル基含

有モノマーの少なくとも１つと、

以下の式（４）：

[化22]



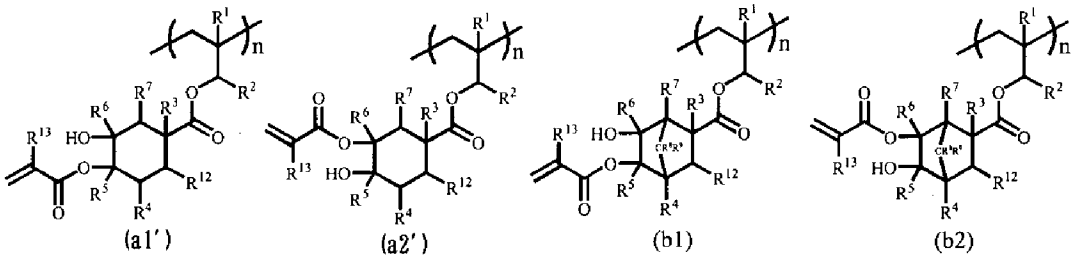
（４）

｛式中、R^{14}は水素原子又はメチル基であり、そしてR^{15}は水素原子又は炭素数が２４以下の飽和若しくは不飽和炭化水素基である。｝で表される末端二重結合を有するオレフィンと、

をラジカル共重合させることにより得られる。

[0044] 本発明に係るエポキシ（メタ）アクリレート共重合体は、以下の式（ａ１’）、（ａ２’）、（ｂ１）又は（ｂ２）：

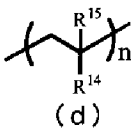
[化23]



(a1') (a2') (b1) (b2)

｛式中、R^{1}～R^{9}、及びR^{13}は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。｝で表される少なくとも１つの繰返し単位と、以下の式（ｄ）：

[化24]

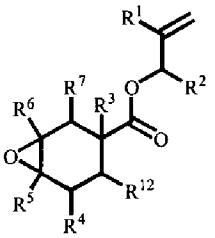


（ｄ）

{式中、R^{14}は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{15}は、水素原子又は炭素数２４以下の飽和又は不飽和炭化水素基である。}で表される繰返し単位と、を含む。

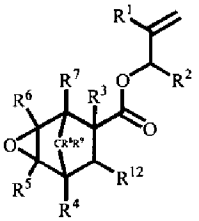
[0045] このエポキシ（メタ）アクリレート共重合体は、以下の式（１）又は（２）：

[化25]



（１）

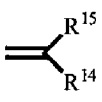
[化26]



（２）

{式中、R^1～R^9は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。}で表されるエポキシ基とアリル基を含有するモノマーの少なくとも１つを、以下の式（４）：

[化27]

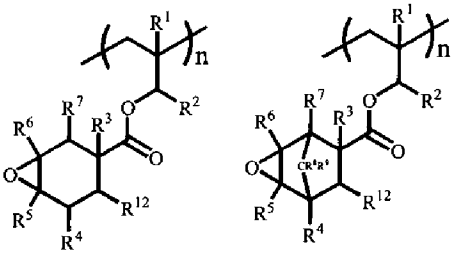


（４）

{式中、R^{14}は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{15}は、水素原子又は炭

素数２４以下の飽和又は不飽和炭化水素基である。｝で表されるオレフィンと、ラジカル共重合することにより、以下の式（ａ）又は（ｂ）：

[化28]



（ａ） （ｂ）

｛式中、R^1～R^9は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。｝で表される少なくとも１つの繰返し単位と、前記式（ｄ）で表される繰返し単位とを含むエポキシ基含有共重合体を得る工程と、

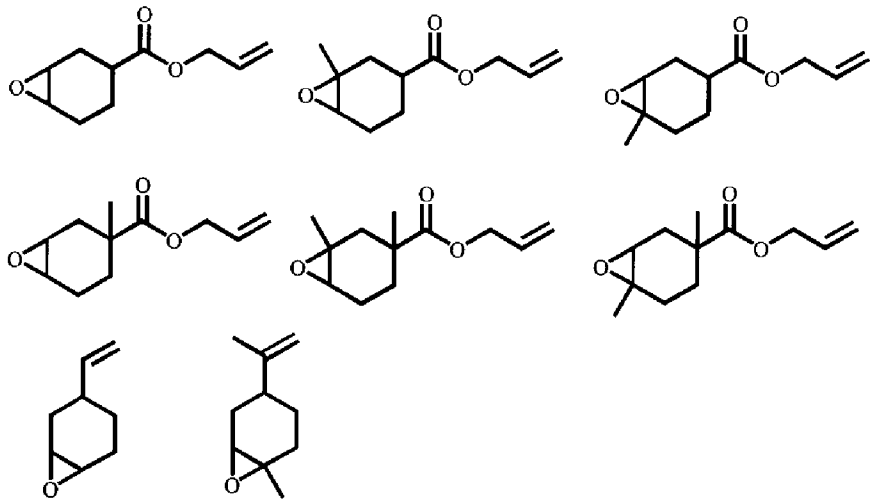
該エポキシ基含有共重合体に（メタ）アクリル酸を反応させる工程と、を含む方法により製造されうる。

[0046] 本明細書中、用語「エポキシ（メタ）アクリレート」とは、エポキシアクリレートとエポキシメタアクリレートの両者を指す。同様に用語「（メタ）アクリル酸」とは、メタアクリル酸とアクリル酸の両者を指す。

式（１）又は（２）で表される脂環式エポキシ基とアリル基を含む好ましい化合物としては、工業的に使用する観点から、ブタジエンやシクロペンタジエンと(メタ)アクリル酸との反応物を前駆体として、アリルエステル化後の位置選択的なエポキシ化反応を行うことにより得られるモノエポキシ化合物を挙げることができる。このようなものとしては、３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸（メタ）アリルエステル、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキサンカルボン酸（メタ）アリルエステル、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキサンカルボン酸（メタ）アリルエステル、３，４－エポキシ－６－フェニルシクロヘキサンカルボン酸（メタ）アリルエステル、５，６－エポキシノルボルナン－２－カルボン酸（メタ）アリルエ

ステル、５，６－エポキシ－２－メチルノルボルナン－２－カルボン酸（メタ）アリルエステル、５，６－エポキシ－３－メチルノルボルナン－２－カルボン酸（メタ）アリルエステル、５，６－エポキシ－３－フェニルノルボルナン－２－カルボン酸（メタ）アリルエステル等が挙げられる。より好ましくは、３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸アリルエステル、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステル、３，４－エポキシ－６－フェニルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステル等が挙げられる。また合成法は異なるが、式（３）で表される脂環式エポキシ基とビニル基を含むビニルシクロヘキセンオキサイド、リモノネンモノオキサイド等も挙げられる。これらの中でより好ましくは、以下の式（５）：

[化29]



（５）

で表されるエポキシ基とアリル基又はビニル基とを含有するモノマーの内の少なくとも１つであり、さらに好ましくは３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸アリルエステル、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステルの少なくとも１つである。

[0047] これらの化合物は脂環式エポキシ基を有しているために、グリシジルタイプのエポキシ化合物に比べて貯蔵安定性が高く、工業的に使用することが容

易である。さらに脂環式エポキシ基は、カルボキシル基とのカチオン重合性が通常のグリシジル基より高いことから、より低温・短時間での硬化を要求される電子材料の世界では、非常に有利な特徴を有する。

[0048] 式（４）で表される末端二重結合を持つオレフィン化合物の好ましい具体例としては、エチレン、プロピレン、イソブテン、１－ブテン、３－メチルブテン－１，１－ペンテン、２－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、４－ビニルシクロヘキセン、５－ビニルノルボルネン、リモネン、アリルベンゼンなどが挙げられる。より好ましくは、エチレン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、４－ビニルシクロヘキセン、リモネンの内の少なくとも１つであり、さらに好ましくは、４－メチル－１－ペンテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセンの内の少なくとも１つである。

[0049] 前記エポキシ化合物の二重結合と、炭化水素のみからなる末端二重結合を持つオレフィン化合物とを、ラジカル反応させることにより、耐吸湿性に優れたポリエポキシ化合物を得ることができる。

[0050] また、共重合体（樹脂）自体の物性に悪影響を与えない範囲で、他の共重合可能なモノマーを使用することもできる。このような共重合可能なモノマーとしては、ｎ－ヘキサン酸アリル、シクロヘキサン酸アリル、シクロヘキシルプロピオン酸アリル、安息香酸アリル、フェニル酢酸アリル、フェノキシ酢酸アリル、トリフルオロ酢酸アリル、メチル炭酸アリル、エチル炭酸アリル、アリルメチルエーテル、アリルグリシジルエーテル、アリルベンジルエーテル、アリルオキシトリメチルシラン、アジピン酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、マロン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、１，２－ジアリロキシエタン、フタル酸ジアリルなどのアリル基含有化合物、酢酸ビニル、n-ヘキサン酸ビニル、シクロヘキサン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ｎ－ドデカ

ン酸ビニル、安息香酸ビニル、４－ｔ－ブチル安息香酸ビニル、フェニル酢酸ビニル、Ｎ－ビニルフタルイミド、ビニルシクロヘキシルエーテル、トリフルオロ酢酸ビニル、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ジビニルジメチルシラン、ジビニロキシエタン、ジビニルジエチレングリコールジエーテル、１，４－ジビニロキシブタンなどのビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸グリシジル、アルリロニトリル、アクリル酸Ｎ－メチルアミノメチル、アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｎ－ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メタクリル酸アミノメチル、メタクリル酸Ｎ－メチルアミノメチル、メタクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチル、メタクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチル等のメタクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、ジビニルベンゼン、４－ビニルビフェニル等のスチレン系単量体、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド等のＮ－置換マレイミド等が挙げられる。これらのモノマーは任意に選択することができるため、これらを成分とする樹脂に様々な性能を付与させることができる。

[0051] これらのラジカル重合時点の配合比は、最終的に得られるエポキシ樹脂組成物に付与したい疎水性基や、芳香環、官能基などによって自由に決められ、また、エポキシ化合物の使用量は、目的とするエポキシ樹脂に付与したいエポキシ基含有量をどの程度にするかによって自由に決めることができるが、共重合体中における式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）で表される繰返し単位の

総和が１０～９０モル%、式（ｄ）で表される繰返し単位が５～９０モル%であり、かつ、式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）で表される繰返し単位の総和と式（ｄ）で表される繰返し単位の総和が１００質量%以下となるような配合比とすることが好ましい。前記総和が１００モル%未満の場合、不足分は必要に応じて併用された他の共重合可能なモノマーや式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）で表される繰返し単位の有するエポキシ基が、重合中に、不純物として混入あるいは開始剤由来の水、アルコールやカルボン酸によって開環した骨格等のモノマーの変性物に由来する。

[0052] 本願発明に係る共重合体の好ましいエポキシ当量は１９０～３，０００ｇ／ｅｑ．であり、より好ましくは、２５０～１，０００ｇ／ｅｑ．である。エポキシ当量が１９０よりも低いと、ガラス転移温度等の耐熱性は高くなるものの、柔軟性が損なわれてしまう。一方、３，０００よりも高くなると耐熱性が低くなることと架橋密度が低下するために耐溶剤性等の物性が低くなる。このようなエポキシ基含有共重合体を用いると、（メタ）アクリル酸を付加した最終生成物であるエポキシ（メタ）アクリレート共重合体のアクリル当量は３００ｇ／ｅｑ．～３５００ｇ／ｅｑ．になる。尚、かかるアクリル当量は、全てのエポキシ基がアクリロイル基になった場合の理論値である。

[0053] ラジカル重合は無溶媒で行うことができる。溶媒を使用する場合は、モノマーおよびポリマーを溶解するものであれば特に制限はなく、エポキシ基に対して不活性であることが望ましい。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテートなどのエステル類、γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン等のラクトン類、エチレングリコー

ルモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、２－プロパノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類等を使用することができる。また条件によっては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類等も使用してもよい。これらの溶媒は単独で、または混合して使用してもよい。

[0054] 重合開始剤としては通常のラジカル重合開始剤を用いることができ、たとえば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル）などのアゾ系、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ（２－エチルヘキサノエート）、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ジ－ｔ－ヘキシルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、クメンヒドロパーオキサイド等の過酸化物系を単独で又は混合して使用することができる。これらの内、開始剤効率と開始剤残基がエポキシ基の加水分解や酸分解を促進しにくいという観点から、ジアルキルパーオキサイド、ジアルキルパーオキシジカーボネート類が好ましい。重合開始剤は、モノマーの総モル数に対して０．１モル%～３０モル%の範囲で配合されることが望ましい。

反応温度は、重合開始剤の種類によるが、－１０～２２０℃の間で適宜選択することができ、エポキシ基の安定性や取り扱いのし易さの観点から、１

０～１６０℃であることが望ましい。

反応圧力については、特にエチレンのような常温でガス状の化合物を反応させる場合には加圧する必要があるが、常温で液状であるオレフィンを用いる場合には常圧で反応を行うことができる。

[0055] 生成する共重合体の分子量は、反応温度、モノマーや重合開始剤の滴下速度、モノマー濃度、モノマーの種類などによって決まる。ラジカル重合させた後のエポキシ基含有共重合体の分子量は、数平均分子量で４００～８，０００になるようにすることが好ましい。分子量が高すぎると作業性が低下し、一方、分子量が低すぎると、硬化後充分な性能が得られない。このエポキシ基含有共重合体を用いてエポキシ（メタ）アクリレート化すると数平均分子量が５００～１０，０００程度になる。

[0056] 重合条件によっては、エポキシ基が加水分解されたジオール誘導体や、特にパーエステルを用いた場合に開始剤由来の有機酸とエポキシ基が反応したグリコールモノエステル誘導体が副生することがあるが、これらの誘導体の混入は耐熱性を下げるものの機械強度は向上することもあり、全体としての物性が良ければ問題とされない。

[0057] 以上のようにして得られたエポキシ基含有共重合体は、分子量と導入するモノマーの種類を変えることによりソルダーレジストや層間絶縁膜等に必要な様々な物性を持たせることができる。

[0058] ラジカル重合後の反応液は、用途によってはそのまま使用することも可能である。例えばスクリーン印刷に使用する場合には、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートやγ－ブチロラクトンのような高沸点溶媒中で重合を行い、そのままシリカやタルク、顔料、消泡剤、レベリング剤のような添加剤を加え、３本ロールのような分散機で混練後、使用することができる。

[0059] 以上のようにして得られたエポキシ基含有共重合体を含む反応液は、用途によってはそのまま使用することも可能であるが、式（４）で表されるオレフィン化合物は、（メタ）アクリル酸を付加した後のアクリロイル基の重合

により硬化させる際に、重合に悪影響を及ぼす場合があるので、未反応で残存するオレフィン化合物を蒸留等によって留去しておいたほうがよい。また、エポキシアリルモノマーや他の共存する低分子化合物は、物性を低下させたり硬化収縮率を大きくしたりすることがあるので、薄膜蒸発装置や分子蒸留装置を用いて残存モノマーや低分子量オリゴマーを留出させることは、非常に有効な手法である。

[0060] また、無溶媒で用いる場合には、オレフィン系の残存モノマーはその後のエポキシの硬化には関与しないために、必要に応じて留去した後に、重合液に直接エポキシの開始剤を添加し、更に必要な添加剤を加えた後に、注型重合等により成型することもできる。

[0061] 重合後には、エポキシ系のモノマーも残存しているので、特に収縮率や機械特性を向上させる場合には、薄膜蒸発装置や分子蒸留装置を用いて、残存モノマーや低分子量オリゴマーを留出させることは有効な手法である。

[0062] ここで、薄膜蒸発装置とは、処理液を薄膜にして、真空下、より低い温度で熱影響を及ぼさずに蒸発させる装置であり、流下膜式薄膜蒸発装置、攪拌式薄膜蒸発装置、遠心薄膜蒸発装置等が知られている。一般に圧力は、０．０１ｋＰａ～１０ｋＰａで、温度は５０℃～２５０℃で操作される。

[0063] 分子蒸発装置とは、極めて高真空に維持され、蒸発面から極めて静かな蒸発が起こるように蒸発面での液膜はできる限り薄く、蒸発面と凝縮面の距離が分子の平均自由行動路以下とし、蒸発面と凝縮面との温度差を十分保つことによって、分子が凝縮面に戻ることを極力抑制するようにした装置であり、ポット分子蒸留装置、流下膜式分子蒸留装置、遠心式分子蒸留装置、実験遠心式分子蒸留装置等が知られている。一般に、圧力２ｋＰａ以下、通常０．０００１～１ｋＰａ、温度５０℃～２５０℃で操作され、分子量１０００近くのものでも蒸発させることが可能である。

[0064] 以上のようにして得られたエポキシ基含有共重合体を、エポキシ当量を測定してエポキシ基濃度を定量した後、（メタ）アクリル酸と反応させることにより、目的であるエポキシ（メタ）アクリレート樹脂を得ることができる

。なお、アクリル酸とメタクリル酸は単独で又は併用して使用することもできる。

[0065] この反応は、エポキシ基１モルに対して不飽和基含有モノカルボン酸を０．２～１．３モルの割合で配合し、通常、５０℃～１５０℃の範囲の温度で１～１５時間程度行う。触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジメチルブチルアミン、トリーｎーブチルアミン等のアミン類、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウム塩等の第四級塩、第四級ホスホニウム塩、その他トリフェニルホスフィン等のホスフィン類や、２ーメチルイミダゾール、２ーエチルー４ーメチルイミダゾール等のイミダゾール類を挙げることができる。

[0066] 反応の際、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソロブ等のアルコール類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエステル類、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系溶剤、γーブチロラクトンのようなラクトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物等を反応溶剤として用いることができる。また、スチレン、メタクリル酸メチルのような重合性希釈モノマーも溶媒として使用することができる。

[0067] 反応の際、重合禁止剤として、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、４ーメチルキノリン、フェノチアジン等を反応系に共存させてもよい。更に、不飽和結合による重合反応を抑制するために、場合により、空気等の気流下に反応を行うこともできる。また、その際、空気による酸化反応を防止するために、２，６ージーｔーブチルー４ーメチルフェノール等の酸化防止剤を併用してもよい。

[0068] エポキシ（メタ）アクリレート化した後の反応液は、用途によってはそのまま使用することもできる。例えば、スクリーン印刷に使用する場合には、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートやγーブチロラクトン

のような高沸点溶媒中で重合を行い、そのままシリカやタルク、顔料、消泡剤、レベリング剤のような必要な添加剤を加え、３本ロールのような分散機で混練後、使用することができる。

[0069] また、用途によっては溶媒を留去して無溶媒の光硬化及び熱硬化樹脂として使用することができる。この場合、本発明に係るエポキシ（メタ）アクリレート共重合体は、単独で又は他の感光性（メタ）アクリレート化合物と併用して、通常の感光性（メタ）アクリレート化合物の場合と同様に、光重合開始剤を配合して、活性エネルギー線の照射により硬化させることができる。

[0070] 前記感光性（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの水酸基含有のアクリレート類；ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレートなどの水溶性のアクリレート類；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多官能アルコールの多官能ポリエステルアクリレート類；トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールＡ等の多官能アルコール又はビスフェノールＡ、ビフェノールなどの多官能フェノールのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物のアクリレート類；上記水酸基含有アクリレートのイソシアネート変成物である多官能又は単官能ポリウレタンアクリレート；ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＡジグリシジルエーテル又はフェノールノボラックエポキシ樹脂の（メタ）アクリル酸付加物であるエポキシアクリレート類、上記アクリレート類に対応するメタクリレート類などが挙げられる。これらは単独で又は２種以上で使用されうる。

[0071] 光重合開始剤としては、例えば、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等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、２，２－ジメトキ

シー２－フェニルアセトフェノン、２，２－ジエトキシー２－フェニルアセトフェノン、１，１－ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；２－メチルー１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノアミノプロパノンー１、２－ベンジルー２－ジメチルアミノー１－（４－モルホリノフェニル）－ブタンー１－オン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノアセトフェノン等のアミノアセトフェノン類；２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、１－クロロアントラキノン等のアントラキノン類；２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；２，４，５－トリアリールイミダゾール二量体、リボフラビンテトラブチレート、２－メルカプトベンゾイミダゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；２，４，６－トリスーｓ－トリアジン、２，２，２－トリブロモエタノール、トリブロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；ベンゾフェノン、４，４´－ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類；２，２－ジメトキシー１，２－ジフェニルエタンー１－オン、１－ヒドロキシーシクロヘキシルーフェニルーケトン、２－ヒドロキシー２－メチルー１－フェニループロパンー１－オン、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシー２－メチルー１－プロパンー１－オン、２－ヒロドキシー１－｛４－［４－（２－ヒドロキシー２－メチループロピオニル）－ベンジル］フェニル｝－２－メチループロパンー１－オン等のアルキルフェノン類；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0072] これら公知慣用の光重合開始剤は、単独で又は２種類以上の混合物として使用でき、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチルー４－ジメチルアミノベ

ンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類などの光開始助剤をさらに添加することもできる。また可視光領域に吸収のあるＣＧＩ－７８４等（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）のチタノセン化合物等も、光反応を促進するために添加することができる。特に好ましい光重合開始剤は、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノアミノプロパノン－１、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタン－１－オン、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン等であるが、特にこれらに限られるものではなく、紫外光又は可視光領域で光を吸収し、（メタ）アクリロイル基等の不飽和基をラジカル重合させるものであれば、光重合開始剤、光開始助剤に限らず、単独で又は複数併用して使用できる。

[0073] また、本発明のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体は、単独で又は他の（メタ）アクリレート、スチレン化合物と併用して、有機過酸化物やアゾ化合物などによる加熱重合法、有機過酸化物と促進剤による常温重合法などによって硬化させることができる。

[0074] 有機過酸化物としては、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ビス－４－ｔ－ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネートなどがあり、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチルロニトリルなど公知のものを単独で又は２種以上混合して用いることができる。促進剤としては、コバルト、鉄、マンガンなどのオクチル酸、ナフテン酸の塩などの多価金属の塩類、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ｐ－トルイジン、エタノールアミンなどの有機アミン類などの公知のものを、単独で又は２種以上混合して用いることができる。

[0075] このように、本発明に係るエポキシ（メタ）アクリレート共重合体は、単独で、あるいは光硬化成分及び／又は熱硬化成分と配合され、活性エネルギー線照射及び／又は加熱により硬化させて、その硬化物を得ることができる

。例えば、本発明に係るエポキシ（メタ）アクリレート共重合体、光重合開始剤、又はさらにエポキシ樹脂、硬化剤、さらに必要により増感剤、硬化促進剤等が配合されたエポキシ（メタ）アクリレート樹脂組成物は、従来知られている方法と同様の方法で容易に硬化物とされることができる。さらに、例えば、本発明に係るエポキシ（メタ）アクリレート共重合体と硬化剤、充填剤及びその他の添加剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に混合してエポキシ（メタ）アクリレート樹脂組成物を得、そのエポキシ（メタ）アクリレート樹脂組成物を溶融後、注型又はトランスファー成形機などを用いて成形し、さらに２０～２００℃に加熱することにより、硬化物を得ることができる。また、エポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ、加熱乾燥して得たプリプレグを、熱プレス成形、又は活性エネルギー線を照射して、硬化物を得ることもできる。なお、上記エポキシ（メタ）アクリレート樹脂組成物では、必要に応じて無機又は有機充填剤等の種々の配合剤を混合することができる。

[0076] また、本発明に係るエポキシ（メタ）アクリレート共重合体、光重合開始剤、硬化剤、さらに必要により硬化促進剤等が配合されたエポキシ（メタ）アクリレート樹脂組成物を、溶剤に溶解させて、塗布方法に適した粘度に調整することができる。このような溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

等の酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で又は２種類以上混合して使用することができる。なお、有機溶剤の配合量は、塗布方法に応じた任意の量とすることができる。

[0077] 本明細書を通して、エポキシ基含有共重合体のエポキシ当量は、以下の方法により測定したものである。原理としては、塩酸とエポキシ基を反応させて、残存した塩酸量をアルカリにより滴定することにより定量し、反応した塩酸量を求め、樹脂中に存在するエポキシ量を計算する。そのために使用する塩酸量よりもエポキシ基の量が少ない２～４ミリモル当量になるくらいの試料を、精密に秤採り、２００ｍｌの共栓三角フラスコに入れ、この容器に０．２Ｍ塩酸－ジオキサン溶液２５ｍＬを、ホールピペットを用いて添加して溶解し、室温で３０分間放置する。次に、１０ｍｌのメチルセロソルブで三角フラスコの栓及び内壁を洗いながら添加し、指示薬として０．１％クレゾールレッド－エタノール溶液を４～６滴添加し、試料が均一になるまで十分に攪拌する。これを、０．１Ｍ水酸化カリウム－エタノール溶液で滴定し、指示薬の青紫色が３０秒間続いたときを、中和の終点とする。その結果を下記の計算式を用いて得た値を、樹脂のエポキシ当量とする。

[0078] エポキシ当量（ｇ／ｅｑ．）＝（１００００×Ｓ）／〔（Ｂ－Ａ）×ｆ〕

Ｓ：試料の採取量（ｇ）

Ａ：０．１Ｍ水酸化カリウム－エタノール溶液使用量（ｍｌ）

Ｂ：空試験での０．１Ｍ水酸化カリウム－エタノール溶液使用量（ｍｌ）

ｆ：０．１Ｍ水酸化カリウム－エタノール溶液のファクター

[0079] また、数平均分子量Ｍｎの測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下ＧＰＣと省略する。）を用い、ポリスチレン（標準試料　昭和電工（株）製ＳＴＡＮＤＡＲＤ　ＳＭ－１０５使用）に換算した値で求めた。

なお、ＧＰＣの測定条件は以下のとおりである。

装置名：日本分光(株)製ＨＰＬＣユニット　ＨＳＳ－２０００

カラム：Ｓｈｏｄｅｘカラム　ＬＦ－８０４

移動相：テトラヒドロフラン

流速：１．０ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：日本分光(株)製　ＲＩ－２０３１Ｐｌｕｓ

温度：４０．０℃

試料量：サンプルループ　１００μリットル

試料濃度：０．1質量%前後に調製

実施例

[0080] 以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

[0081] 実施例１

東京理化機械のパーソナル有機合成装置ＰＰＶ－４０６０（簡易オートクレーブ）に、３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸アリルエステル（以下、ＣＥＡと略する）９．１１ｇ（５０ｍｍｏｌ）、１－デセン３６．６ｇ（出光興産（株）製リニアレン－１０　純度９６．６%　２５０ｍｍｏｌ）、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド２．２３８ｇ（日本油脂（株）製パーブチルＤ　純度９８%　１５ｍｍｏｌ）を仕込み、窒素置換後反応容器を密閉し、１４４℃で３時間反応させた。反応終了後、Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製のガスクロマトグラフィー（ＧＣ）６８５０　Ｓｅｒｉｅｓ　IIによりモノマー残量を測定した結果、３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸アリルエステルが５５．８%、１－デセンが２５．４%反応しており（共重合比１：２．２８）、ＧＰＣの分析で、数平均分子量１２３０、重量平均分子量１９８０であった。なお、原料として使用したＣＥＡは特開２００６－３１６０３４号公報に記載の製造方法により製造した。

[0082] 同様の操作を８回繰り返し行い得られた重合液を、分子蒸留装置（大科工

業（株）製ＭＳ－ＦＬ 特型）を用いて、真空度０．３Ｐａ、カラム温度１１０℃で、モノマーと少量の低分子量オリゴマーを留去し、エポキシ当量５７２．４の粘稠なオリゴマーを得た。このオリゴマーのＮＭＲ（日本電子（株）製 ＪＮＭ ＥＸ－２７０）スペクトルを図１（^{13}Ｃ－ＮＭＲ）と図２（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）に、ＩＲ（パーキンエルマー社製Ｓｐｅｃｔｒｕｍ ＧＸ）スペクトルを図３に示す。

[0083] ^{13}Ｃ－ＮＭＲの解析の結果、５０（ｐｐｍ）付近にエポキシシクロヘキサンのエポキシに由来する明瞭なピークが認められ、またＣＥＡモノマーでは６４．３３０（ｐｐｍ）に観測されるアリル位炭素に由来するシグナルが、生成物の^{13}Ｃ－ＮＭＲでは６４．７００（ｐｐｍ）へと低磁場側にシフトしていることから、この化合物はＣＥＡモノマーと１－デセンモノマーとの共重合からなるエポキシ化合物であることが確認できた。また、ＩＲの解析の結果、１１７２ｃｍ$^{-1}$に脂環エポキシ由来の吸収、および１７３２ｃｍ$^{-1}$にエステルカルボニル由来の特徴的な吸収が観測された一方、ＣＥＡモノマー、１－デセンモノマーのオレフィンに由来する１４３８ｃｍ$^{-1}$の吸収は観測されなかったことから、この化合物は分子構造内に脂環エポキシユニットおよびエステルユニットを持つ、ＣＥＡモノマーと１－デセンモノマーとの共重合からなるエポキシ化合物であることが確認できた。

[0084] また、サンエイドＳＩ－１００Ｌ（三新化学工業（株）製カチオン系エポキシ硬化剤）をオリゴマー１００質量部に対して１質量部加えて、ＤＳＣ（ＮＥＴＺＳＣＨ社製２０４ Ｆ１）を測定した結果（測定範囲：５０℃から３５０℃、昇温速度１０℃／分）を図４に示す。発熱ピークが認められることから熱硬化反応が起こっていることがわかる。すなわち、脂環式エポキシとして必要なカチオン硬化性が保持されており、長鎖オレフィンを共重合しても立体障害等で硬化反応が進行しなくなるという現象が起きていないことがわかる。

[0085] また、このオリゴマー１０ｇに、無水メチルヘキサヒドロフタル酸２．６７ｇ（日立化成（株）製ＨＮ－５５００Ｅ）、テトラ置換ホスホニウムブロ

マイド　０．１２７ｇ（サンアプロ（株）製エポキシ硬化剤Ｕ－ＣＡＴ　５００３）を加え、よく混合後、３ｍｍのスペーサーを入れた硝子板に挟んで、６０℃-３０分、１００℃-２時間、１５０℃-２時間かけて硬化し、無色透明な硬化板を得た。

[0086] 実施例２～２４

種々のエポキシ基含有モノマー（第１モノマー）とオレフィン（第二モノマー）を用いて、重合条件を変更して、実施例１同様に仕込み重量がおおよそ５０ｇの条件で重合させた結果を実施例１の結果を含めて以下の表１に示す。いずれの条件でも共重合が進行していることがわかる。

[0087]

[表1]

表1

実施例	反応機仕込み 第一モノマー 種類	第二モノマー 種類	開始剤 種類	開始剤 モル数	重合条件 設定温度	重合条件 反応時間	GC分析 転化率 第一モノマー	GC分析 転化率 第二モノマー	第2／第1 feed比 仕込	第2／第1 feed比 反応	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mw／Mn
1	CEA (昭和電工㈱製)	1-デセン (出光興産㈱製)リニアレン10)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	55.8%	25.4%	5.00	2.28	1230	1978	1.61
2	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	53.8%	21.1%	5.00	1.96	1455	2218	1.52
3	CEA (昭和電工㈱製)	1-テトラデセン (出光興産㈱製)リニアレン14)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	58.2%	26.1%	5.00	2.24	1779	2716	1.53
4	CEA (昭和電工㈱製)	1-ヘキサデセン (出光興産㈱製)リニアレン16)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	35.9%	4.9%	5.00	0.69	1986	2793	1.41
5	CEA (昭和電工㈱製)	1-オクタデセン (出光興産㈱製)リニアレン18)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	6.25mol%	144	3hr	43.7%	5.8%	5.00	0.66	2226	3087	1.39
6	CEA (昭和電工㈱製)	1-ヘキセン (出光興産㈱製)リニアレン6)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	30.2%	16.2%	5.00	2.68	820	1311	1.60
7	CEA (昭和電工㈱製)	1-オクテン (出光興産㈱製)リニアレン8)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	60.8%	25.2%	5.00	2.07	971	1601	1.65
8	CEA (昭和電工㈱製)	2-メチル-1-テンセン (東京化成㈱製)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	36.0%	39.1%	5.00	5.44	621	859	1.38
9	CEA (昭和電工㈱製)	4-メチル-1-テンセン (東京化成㈱製)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	60.5%	36.6%	5.00	3.03	894	1428	1.60
10	CEA (昭和電工㈱製)	リモネン (小川香料㈱製)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	9.9%	6.2%	5.00	3.13	358	483	1.25
11	CEA (昭和電工㈱製)	4-ビニルシクロヘキセン (東京化成㈱製)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	9.3%	10.1%	5.00	5.42	386	433	1.12
12	CEA (昭和電工㈱製)	5-ビニルノルボルネン (東京化成㈱製)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	17.9%	19.1%	5.00	5.35	791	1313	1.66
13	リモネン/オキサイド (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	160	1hr	21.3%	25.8%	5.00	6.06	1220	1714	1.40
14	ビニルシクロヘキセンオキサイド (ダイセル化学工業㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.4mol%	144	3hr	9.8%	12.5%	5.00	6.35	1131	1586	1.40
15	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	57.4%	26.8%	2.00	0.93	1437	2254	1.57
16	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	3hr	66.4%	31.9%	4.00	1.92	1444	2335	1.62
17	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	6.0mol%	144	3hr	45.3%	18.3%	6.00	2.42	1451	2274	1.57
18	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	3.0mol%	144	3hr	35.2%	13.9%	5.00	1.97	1340	2382	1.78
19	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	7.0mol%	144	3hr	63.4%	30.1%	5.00	2.37	1490	2422	1.63
20	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	2hr	48.3%	19.4%	5.00	2.01	1371	2139	1.56
21	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	144	4hr	54.4%	23.3%	5.00	2.14	1390	2234	1.61
22	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	130	6hr	33.6%	11.2%	5.00	1.67	1459	2182	1.50
23	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーブチルD (日本油脂㈱製)	5.0mol%	160	1hr	60.4%	27.9%	5.00	2.31	1437	2164	1.51
24	CEA (昭和電工㈱製)	1-ドデセン (出光興産㈱製)リニアレン12)	パーヘキサTMH (日本油脂㈱製)	5.0mol%	106	3hr	37.7%	9.6%	5.00	1.28	871	1331	1.53

パーヘキサーＴＭＨ：１，１－（ジーｔ－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン

[0088] ［オーバーコート用熱硬化性組成物としての評価］

＜熱硬化性樹脂組成物の調製＞

実施例２５

実施例１で得られた共重合体に、以下に示す成分のうちフッ素系界面活性剤とレベリング剤以外の成分を配合し、３本ロールを用いて混練りした。３本ロールでの混練後、界面活性剤とレベリング剤を加え、レジンミキサーにて混合し、熱硬化性樹脂組成物を調製した。

実施例１の共重合体：　２８．６質量部

酸無水物：　ＨＮ－５５００Ｅ（日立化成工業（株）製）　８．４質量部

硬化剤：　２Ｅ４ＭＺ（四国化成工業（株）製）　０．３７質量部

チクソ剤：　アエロジルＲ９７４（日本アエロジル（株）製）　１．８５質量部

硫酸バリウム：　Ｂ９４（堺化学工業（株）製）　７．４質量部

シリコーンパウダー：　Ｘ－５２－８５４（信越化学工業（株）製）　１．８５質量部

フッ素系界面活性剤：　ＰｏｌｙＦＯＸ　ＰＦ６５２０（オムノバ社製）０．１１質量部

レベリング剤：　ディスパロン２３０ＨＦ（楠本化成（株）製）　０．５６質量部

[0089] ＜硬化物の評価＞

〔電気絶縁の長期信頼性〕

基材に市販の基板（ＩＰＣ規格）のＩＰＣ－Ｃ（１００μｍピッチ櫛型パターン：ライン／スペース＝５０μｍ／５０μｍ）を用い、上記熱硬化性樹脂組成物をスクリーン版ＳＴ２５０－３０、印刷スピード１００ｍｍ／秒、印刷版と基材とのクリアランス２．０ｍｍ、スキージ高度８０度、スキージ

角度７０度の条件で、基材に印刷して８０℃で３０分間乾燥した後、１５０℃で１時間熱硬化した。その基板を高温高湿雰囲気（８５℃、相対湿度８５％）下において１００Ｖのバイアス電圧を印加して所定時間放置し、絶縁抵抗値およびマイグレーション有無を評価した。

[0090] 高温高湿雰囲気下処理前の絶縁抵抗値は$10^{10}\Omega$以上であり、高温高湿雰囲気下処理２００時間経過後も絶縁抵抗値は$10^{10}\Omega$を保持した。また、高温高湿雰囲気下処理２００時間経過後もマイグレーションは認められなかった。本発明ではハロヒドリン法ではなく過酸化水素酸化や過酢酸酸化によりエポキシ化した脂環式エポキシ基を併せ持つ化合物をベースとした共重合体を用いているので、得られた硬化板の電気絶縁性は良好であった。エポキシ基とアリルまたはビニル基を含有するモノマーと長鎖αオレフィンを共重合することで、硬化前には液状で、硬化後には柔軟で疎水性の高い硬化物が得られることが期待できる。

[0091] 実施例２６

温度計、オイルバス、及び還流冷却管を備えた1Lの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、300.0(g)のCEA（昭和電工(株)製、1.65mol）、及び277.1(g)の1-ドデセン（出光興産(株)製、1.65mol)を仕込んで撹拌によって混合した。撹拌を継続しながらオイルバスを昇温し、内部温度を160℃とした。そこに滴下ロートより24.6(g)のジーt－ブチルパーオキサイド(日油(株)製)を一時間掛けて滴下し、2時間熟成させた。反応終了後、AgilentTechnologies社製のガスクロマトグラフィー6850GC SeriesIIによりモノマー残量を測定した結果、CEAが85.8%、１－ドデセンが57.6%反応していた（共重合比1:0.67）。

[0092] 同様の操作を２回繰り返し行い得られた重合液を、分子蒸留装置（大科工業（株）製MS-FL 特型）を用いて、真空度0.3Pa、カラム温度110℃で、モノマーと少量の低分子量オリゴマーを留去し、エポキシ当量323.3の粘稠なオリゴマーを得た。

また、このオリゴマー673.5(g)に、無水メチルヘキサヒドロフタル酸318.18(g)（日立化成工業（株）製HN-5500E）、及び2 - エチル-4- メチルイミダ

ゾール9.92(g)（四国化成工業(株)製）を加え、混合・真空脱泡し、硬化液aを調製した。所定厚のスペーサーを挟み込んだSUS製金型を60℃に加温し、硬化液aを流し込んだ後、80℃-1時間、120℃-2時間、150℃-2時間かけて硬化させ、無色透明な硬化板を得た。得られた硬化板は220mm×220mm×3mmの角板が4枚、100mm×10mm×4mmのブロック板が12枚であった。

[0093] 得られた硬化板からJIS K7113 1号形の試験片を作成し、JIS K7113に準拠した方法で、東洋精機製作所製ストログラフTDを用いて、試験速度5mm/min、標線間距離50mm、チャック間距離115mm、試験温度23℃、試験数n=5の条件で引張試験（強度・伸び）を行った。結果を以下の表２に示す。

また得られた硬化板から100mm×100mm×3mmの試験片を作成し、23±2℃、50±5%RHの環境に48時間放置して状態調節を行った後に、JIS K6911;1995に準拠した方法で、アドバンテスト(株)製デジタル超高抵抗/微少電流計R8340A（主電極φ50mm、ガード電極内径/外径=φ70mm/80mm）を用いて、印加電圧500(V)、印加時間1分、試験温度23℃、試験数n=3の条件で絶縁抵抗試験を行った。結果を以下の表２に示す。

[0094] さらに得られた硬化板から100mm×100mm×3mmの試験片を作成し、ASTM D495に準拠した方法で、ヤマヨ試験器製耐アーク性試験器YST-1621型を用いて、試験温度23℃、試験数n=3の条件で耐アーク性試験を行った。結果を以下の表２に示す。

またさらに得られた硬化板から100mm×100mm×3mmの試験片を作成し、JIS K7209 A法に準拠した方法で、試験数n=3の条件で吸水率を測定した。具体的には試験片を乾燥機中で50℃×24時間乾燥させ、デシケータ中で放冷後、電子天秤にて初期重量（M1）を測定し、その後、試験片を蒸留水中に24時間浸漬してから取り出し、濾紙にてサンプル表面の水分を拭き取った後に吸水後重量（M2）を測定した。吸水率は、測定した重量を次式に当てはめることにより計算した。

吸水率（%）＝｛(M2-M1)/M1｝×100

結果を以下の表２に示す。

[0095] 比較例１

セロキサイド2021P（ダイセル化学工業(株)製）139重量部、無水メチルヘキサヒドロフタル酸（日立化成工業（株）製HN-5500E）164重量部、及び2 -エチル-4- メチルイミダゾール9.92(g)（四国化成工業(株）製）6.06重量部を混合・真空脱泡し、硬化液bを調製した。その硬化液bを実施例26と同様に100℃に加温した金型に流し込んだ後に、100℃-1時間、120℃-6時間、150℃-1時間、180℃-1時間かけて硬化させた。

得られた硬化板から実施例２６と同様の試験片を作成し、引張試験（強度・伸び）、絶縁抵抗試験、耐アーク性試験を実施、及び吸水率を測定した。結果を以下の表２にまとめた。

[0096] [表2]

表２

	引張試験		絶縁抵抗試験		耐アーク性試験	吸水率
	強度	伸び	表面抵抗	体積抵抗		
	MPa	%	Ω	Ω／cm	sec	%
実施例26	40.2	4.0	1.2×10^{17}	2.4×10^{16}	125	0.18
比較例１	40.0	1.6	1.4×10^{16}	5.4×10^{15}	110	0.60

[0097] 以上のように本発明で得られたエポキシ樹脂は既存の脂環エポキシ化合物に比較して柔軟性が向上、絶縁抵抗が向上、耐熱性が向上し、さらに、低吸水率を有していることがわかる。

[0098] 合成例１

東京理化機械（株）製のパーソナル有機合成装置ＰＰＶ－４０６０（簡易オートクレーブ）に、３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸アリルエステル（以下、ＣＥＡと略する昭和電工（株）製）２１．９ｇ（１２０ｍｍｏｌ）、１－オクテン３４：２５ｇ（出光興産（株）製リニアレン－８　純度９８．３％　３００ｍｍｏｌ）、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド３．１３ｇ（日油（株）製パーブチルーＤ　純度９８％　２１ｍｍｏｌ）を、仕込み、窒素置換後、反応容器を密閉し、１６０℃で３時間反応させた。反応終了後、Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製のガスクロマトグラ

フィー（ＧＣ）６８５０ Ｓｅｒｉｅｓ IIによりモノマー残量を測定した結果、ＣＥＡが７５．３%、１－オクテンが３７．３%反応していた（共重合比：ＣＥＡ／１－オクテン＝１／１．２４）。

[0099] 同様の実験を４回繰り返して得られた重合液から、東京理化機械（株）製のロータリーエバポレーターＮ－１０００を用いて、真空度２０ｈＰａ、水温２５℃～６０℃で、モノマーを留去した。さらに大科工業（株）製の分子蒸留装置ＭＳ－ＦＬ特型を用いて、真空度０．３Ｐａ、カラム温度１００℃で、残モノマーと少量の低分子量オリゴマーを留去し、エポキシ当量３８８．６の粘稠なオリゴマーを得た。ＧＰＣの分析で、数平均分子量１２００、重量平均分子量１９８０であった。なお、原料として使用したＣＥＡは、特開２００６－３１６０３４号公報に記載の製造方法により製造した。

[0100] 合成例２

東京理化機械（株）製のパーソナル有機合成装置ＰＰＶ－４０６０（簡易オートクレーブ）に、ＣＥＡ２５．５ｇ（昭和電工（株）製　１４０ｍｍｏｌ）、４－メチルー１－ペンテン４２．５５ｇ（三井化学（株）製４ＭＰ－１　純度９８%　３００ｍｍｏｌ）、ジーｔーブチルパーオキサイド３．６６ｇ（日油（株）製パーブチルーＤ　純度９８%　２４．５ｍｍｏｌ）を仕込み、窒素置換後、反応容器を密閉し、１６０℃で３時間反応させた。反応終了後、Ａｇｉｌｅｎｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製のガスクロマトグラフィー（ＧＣ）６８５０ Ｓｅｒｉｅｓ IIによりモノマー残量を測定した結果、ＣＥＡが７６．６%、４－メチルー１－ペンテンが４６．７%反応していた（共重合比：ＣＥＡ／４－メチルー１－ペンテン＝１／１．５２）。

[0101] 同様の実験を４回繰り返して得られた重合液から、東京理化機械（株）製のロータリーエバポレーターＮ－１０００を用いて、真空度２０ｈＰａ、水温２５℃～６０℃で、モノマーを留去した。さらに大科工業（株）製の分子蒸留装置ＭＳ－ＦＬ特型を用いて、真空度０．３Ｐａ、カラム温度１２０℃で、残モノマーと少量の低分子量オリゴマーを留去し、エポキシ当量３２０．８の粘稠なオリゴマーを得た。ＧＰＣの分析で、数平均分子量１１００、

重量平均分子量１７６０であった。

[0102] 合成例３

還流管、温度計、玉栓を具備した１Ｌの４ツロフラスコに、ＣＥＡ１６７．６ｇ（昭和電工（株）製　０．９２ｍｏｌ）、１－ドデセン４０５．８ｇ（出光興産（株）リニアレン－１２　純度９５．４％　２．３ｍｏｌ）、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド２４．０ｇ（日油（株）製パーブチルーＤ　純度９８％　０．１６ｍｏｌ）を仕込んだ。この混合液を１６０℃のオイルバスで加熱撹拌し、３時間反応させた。反応後、Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製のガスクロマトグラフィー（ＧＣ）６８５０　Ｓｅｒｉｅｓ　ＩＩによりモノマー残量を測定した結果、ＣＥＡが７６．５％、１－ドデセンが４３．７％反応していた（共重合比：ＣＥＡ／１－ドデセン＝１／１．４３）。

[0103] 得られた重合液から、真空ポンプを用いて真空度２Ｔｏｒｒ、バス温度１５０℃で、モノマーを留去した。さらに大科工業（株）製の分子蒸留装置ＭＳ－ＦＬ特型を用いて、真空度０．３Ｐａ、カラム温度１２０℃で、残モノマーと少量の低分子量オリゴマーを留去し、エポキシ当量４８０．８の粘稠なオリゴマーを得た。ＧＰＣの分析で、数平均分子量１６００、重量平均分子量２５５０であった。

[0104] 合成例４

還流管、温度計、滴下ロート、玉栓を具備した１Ｌの４ツロフラスコに、ＣＥＡ１８０．０ｇ（昭和電工（株）製　０．９９ｍｏｌ）、１－テトラデセン１０３．３ｇ（出光興産（株）製リニアレン－１４　純度９３．９％　０．４９ｍｏｌ）、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド１１．１ｇ（日油（株）製パーブチルーＤ　純度９８％　７４ｍｍｏｌ）を仕込んだ。この混合液を１６０℃のオイルバスで加熱撹拌し、３時間反応させた。反応後、Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製のガスクロマトグラフィー（ＧＣ）６８５０　Ｓｅｒｉｅｓ　ＩＩによりモノマー残量を測定した結果、ＣＥＡが７７．３％、１－テトラデセンが４８．３％反応していた（共重合比：ＣＥＡ／１

ーテトラデセン＝１／０．３１）。

[0105] 得られた重合液から、真空ポンプを用いて真空度２Ｔｏｒｒ、バス温度１５０℃で、モノマーを留去した。さらに大科工業（株）製の分子蒸留装置ＭＳ－ＦＬ特型を用いて、真空度０．３Ｐａ、カラム温度１００℃で、モノマーと少量の低分子量オリゴマーを留去し、エポキシ当量２７６．１の粘稠なオリゴマーを得た。ＧＰＣの分析で、数平均分子量１５００、重量平均分子量２９００であった。

[0106] 合成例５

還流管、温度計、滴下ロート、玉栓を具備した１Ｌの４ツ口フラスコに、ＣＥＡ９１．１ｇ（昭和電工（株）製　０．５０ｍｏｌ）、１－ドデセン４１．１ｇ（出光興産（株）製リニアレン－１２　純度９５．４％　２．５０ｍｏｌ）、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド２２．４ｇ（日油（株）製パーブチルーＤ　純度９８％　０．１５ｍｏｌ）を仕込んだ。この混合液を１６０℃のオイルバスで加熱撹拌し、３時間反応させた。反応後、Ａｇｉｌｅｎｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製のガスクロマトグラフィー（ＧＣ）６８５０ Ｓｅｒｉｅｓ ＩＩによりモノマー残量を測定した結果、ＣＥＡが７６．６％、１－ドデセンが３９．６％反応していた（共重合比：ＣＥＡ／１－ドデセン＝１／２．５９）。

[0107] 得られた重合液から、真空ポンプを用いて真空度２Ｔｏｒｒ、バス温度１５０℃で、モノマーを留去した。さらに大科工業（株）製の分子蒸留装置ＭＳ－ＦＬ特型を用いて、真空度０．３Ｐａ、カラム温度９０℃で、モノマーと少量の低分子量オリゴマーを留去し、エポキシ当量７７８．２の粘稠なオリゴマーを得た。ＧＰＣの分析で、数平均分子量１５００、重量平均分子量２４００であった。

[0108] 合成例６

還流管、温度計、滴下ロート、玉栓を具備した１Ｌの４ツ口フラスコに、ＣＥＡ２３６．９ｇ（昭和電工（株）製　１．３０ｍｏｌ）、１－ドデセン２２９．４ｇ（出光興産（株）製リニアレン－１２　純度９５．４％　１．

３０ｍｏｌ）、ジーｔーブチルパーオキサイド１９．４ｇ（日油（株）製パーブチルーＤ　純度９８％　０．１３ｍｏｌ）を仕込んだ。この混合液を１６０℃のオイルバスで加熱撹拌し、３時間反応させた。反応後、Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製のガスクロマトグラフィー（ＧＣ）６８５０　Ｓｅｒｉｅｓ　IIによりモノマー残量を測定した結果、ＣＥＡが７１．０％、１－ドデセンが４３．１％反応していた（共重合比：ＣＥＡ／１－ドデセン＝１／０．６１）。

[0109] 得られた重合液から、真空ポンプを用いて真空度２Ｔｏｒｒ、バス温度１５０℃で、モノマーを留去した。さらに大科工業（株）製の分子蒸留装置ＭＳ－ＦＬ特型を用いて、真空度０．３Ｐａ、カラム温度１００℃で、モノマーと少量の低分子量オリゴマーを留去し、エポキシ当量３２８．１の粘稠なオリゴマーを得た。ＧＰＣの分析で、数平均分子量１４００、重量平均分子量２２００であった。

[0110] 合成例７

500mLのポリエチレン製容器に、CEA120g(昭和電工(株)製　0.66mol)、4-メチル-1-ペンテン138.56g（三井化学(株)製、1.65mol）、及びジ-t-ブチルパーオキサイド16.68g(日油（株）製、0.11mol)を仕込み、よく混合することで合成原料溶液を調製した。東京理化機械（株）製のパーソナル有機合成装置PPV-4060(簡易オートクレーブ)に、合成原料溶液68.88gを仕込み、反応容器内を窒素置換後、密閉し、外温160℃で3時間反応させた。反応終了後、反応溶液をAgilentTechnologies社製7890AGCによりモノマー残量を定量した結果、CEAが79.03%、4-メチル-1-ペンテンが49.28%反応しており、共重合比はCEA/4-メチル-1-ペンテン=1/1.37であった。

同様の反応を3回繰り返して得られた反応溶液を合わせ、合成例２と同様にしてモノマー及び低分子量オリゴマーを除去することで精製し、エポキシ当量307.76の粘稠なCEA-4-メチル-1-ペンテン共重合体を得た。

[0111] 合成例８

CEA770.92g、1-ドデセン712.01gおよびジ-t-ブチルパーオキサイド61.82g

を用いた以外は、合成例６と同様の操作を行い、エポキシ当量350.98の粘稠なCEA-1-ドデセン共重合体を得た。

[0112] 実施例２７

合成例３のＣＥＡ－１－ドデセン共重合体３．０ｇ、メタクリル酸０．５４ｇ、トリフェニルホスフィン０．０３ｇ、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．００７１ｇ、トルエン３．６ｇを仕込み、１２０℃のオイルバスにつけて２時間反応させた。得られた反応液から、真空ポンプを用いて真空度１Ｔｏｒｒ、オイルバス温度１００℃で、トルエンを留去した。

[0113] 得られた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトル、及びＩＲスペクトルを、それぞれ、図５～７に示す。これより、得られた化合物は式（ａ１’）及び（ａ２’）｛式中、R^{1}～R^{7}、及びR^{12}は、水素原子であり、そしてR^{13}は、メチル基である。｝を繰り返し単位として有する混合物であることが確認された。

[0114] 実施例２８

合成例２のＣＥＡ－４－メチル－１－ペンテン共重合体３．０ｇ、メタクリル酸０．８１ｇ、トリフェニルホスフィン０．０３ｇ、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．００７７ｇ、トルエン３．８ｇを仕込み、１２０℃のオイルバスにつけて２時間反応させた。得られた反応液から、真空ポンプを用いて真空度１Ｔｏｒｒ、オイルバス温度１００℃で、トルエンを留去した。

[0115] 得られた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトル、及びＩＲスペクトルを、それぞれ、図８～１０に示す。これより、得られた化合物は式（ａ１’）及び（ａ２’）｛式中、R^{1}～R^{7}、及びR^{12}は、水素原子であり、そしてR^{13}は、メチル基である。｝を繰り返し単位として有する混合物であることが確認された。

[0116] 実施例２９

合成例２のＣＥＡ－４－メチル－１－ペンテン共重合体３．０ｇ、アクリル酸０．６７ｇ、トリフェニルホスフィン０．０３ｇ、ハイドロキノンモノメ

チルエーテル０．００７４ｇ、トルエン３．７ｇを仕込み、１２０℃のオイルバスにつけて２時間反応させた。得られた反応液から、真空ポンプを用いて真空度１Ｔｏｒｒ、オイルバス温度１００℃で、トルエンを留去し、式（ａ１’）及び（ａ２’）｛式中、R^1～R^7、R^{12}、及びR^{13}は、水素原子である。｝を繰り返し単位として有する混合物を得た。

[0117] 実施例３０

合成例３のＣＥＡ－１－ドデセン共重合体３．０ｇ、アクリル酸０．４５ｇ、トリフェニルホスフィン０．０３１ｇ、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．００７０ｇ、トルエン３．５ｇを仕込み、１２０℃のオイルバスにつけて２時間反応させた。得られた反応液から、真空ポンプを用いて真空度１Ｔｏｒｒ、オイルバス温度１００℃で、トルエンを留去し、式（ａ１’）及び（ａ２’）｛式中、R^1～R^7、R^{12}、及びR^{13}は、水素原子である。｝を繰り返し単位として有する混合物を得た。

[0118] 実施例３１

合成例１のＣＥＡ－１－オクテン共重合体３．０ｇ、メタクリル酸０．６６５ｇ、トリフェニルホスフィン０．０３ｇ、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．００７４ｇ、トルエン３．７ｇを仕込み、１２０℃のオイルバスにつけて６時間反応させた。得られた反応液から、真空ポンプを用いて真空度１Ｔｏｒｒ、オイルバス温度１００℃で、酢酸エチルを留去し、式（ａ１’）及び（ａ２’）｛式中、R^1～R^7、及びR^{12}は、水素原子であり、そしてR^{13}は、メチル基である。｝を繰り返し単位として有する混合物を得た。

[0119] 実施例３２

合成例４のＣＥＡ－１－テトラデセン共重合体６０ｇ、メタクリル酸１８．７ｇ、トリフェニルホスフィン０．６ｇ、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．１５９ｇ、酢酸エチル７９ｇを仕込み、１００℃のオイルバスにつけて６時間反応させた。得られた反応液から、真空ポンプを用いて真空度１Ｔｏｒｒ、オイルバス温度８０℃で、酢酸エチルを留去し、式（ａ１’）及び（ａ２’）｛式中、R^1～R^7、及びR^{12}は、水素原子であり、そしてR^{13}は、メチ

ル基である。｝を繰り返し単位として有する混合物を得た。

[0120] 実施例３３

合成例５のＣＥＡ－１－ドデセン共重合体８０．０ｇ、メタクリル酸８．８６ｇ、トリフェニルホスフィン０．８ｇ、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．１８ｇ、酢酸エチル８９ｇを仕込み、１００℃のオイルバスにつけて６時間反応させた。得られた反応液から、真空ポンプを用いて真空度１Ｔｏｒｒ、オイルバス温度８０℃で、酢酸エチルを留去し、式（ａ１’）及び（ａ２’）を繰り返し単位として有する混合物｛式中、R^1～R^7、及びR^{12}は、水素原子であり、そしてR^{13}は、メチル基である。｝を得た。留去後の粘度は９８０mPa・sであり、ＧＰＣの分析の結果、数平均分子量１５００、重量平均分子量２４００であった。

[0121] 実施例３４

合成例６のＣＥＡ－１－ドデセン共重合体２５．０ｇ、メタクリル酸６．５６ｇ、トリフェニルホスフィン０．２５ｇ、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．０６ｇ、酢酸エチル３２ｇを仕込み、１００℃のオイルバスにつけて６時間反応させた。得られた反応液から、真空ポンプを用いて真空度１Ｔｏｒｒ、オイルバス温度８０℃で酢酸エチルを留去し、式（ａ１’）及び（ａ２’）を繰り返し単位として有する混合物｛式中、R^1～R^7、及びR^{12}は、水素原子であり、そしてR^{13}は、メチル基である。｝を得た。留去後の粘度は４４６０mPa・sであり、ＧＰＣの分析の結果、数平均分子量１５００、重量平均分子量２３００であった。

[0122] 配合－硬化例１

１５０ｍＬの蓋付きポリ容器に、実施例３４で合成した樹脂７ｇとＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬（株）製：ジペンタエリスリトールとアクリル酸の反応物）３ｇを量り取った。そこに０．３ｇのヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｉｒｇａｃｕｒｅ　１８４、チバ・ジャパン(株)社製)及び０．５ｇのフュームドシリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ　Ｒ９７４、日本アエロジル(株)社製)を加え、自転・公転ハイブリッドミキサーにて、撹拌５分間及び脱

泡５分間の条件で混練し、硬化性組成物Ａを得た。得られた組成物をバーコーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム（コモシャインＡ４１００、東洋紡(株)社製)に５０μ厚になるように塗布して、ＵＶ照射機（メタルハライドランプ出力８００Ｗ：照度計での実測値で１７．７mW／ｃm^{2}のもの）で１８０秒間のＵＶ照射することにより硬化した。

[0123] 配合ー硬化例２

実施例３４で合成した樹脂１０ｇ、及びジクミルパーオキサイド（パークミルーＤ、日油（株）社製）０．２ｇを十分に混合し、混合物を、１０ｃｍ角のガラス板２枚の間に、０．３mmφのシリコーンチューブをスペーサーに用いて流し込み、１００℃ー１ｈｒ、１３０℃ー１ｈｒ、１６０℃ー１ｈｒで硬化させた。

[0124] 同様の操作で上記他の実施例３２と３３で合成した樹脂を、以下の表３に示す配合で硬化させた。得られた硬化物のＴｇと曲げ強度の測定をＪＩＳーＫ６９１１に準じて測定を行った結果も合わせて表３に示す。

体積収縮率は、配合組成物の硬化前後の密度を測定して算出した。なお、硬化前の液状のものは、振動式デジタル密度計ＤＭー４５００（アントンパール（株）製）にて測定した。また硬化物はアルキメデス法にて測定した。

[0125]

[表3]

表３

		配合－硬化例２	配合－硬化例３	配合－硬化例４	配合－硬化例５	配合－硬化例６
配合	実施例32				4.0	
	実施例33			4.0		
	実施例34	10.0	5.0			
	KAYARAD R-654				3.0	
	KAYARAD DPHA		2.0	5.0	2.0	
	アクリエステルIBX		3.0	1.0		
	アクリエステルTD				1.0	
	VR-77					70.0
	スチレン					30.0
	ジクミルパーオキサイド	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
体積収縮率％		2.1	4.2	5.4	4.8	7.4
曲げ	強度 MPa	36	121	96	109	136
	弾性率 MPa	680	1750	2400	2180	3450
Tg（ガラス転移温度）℃		82	142	112	149	115

KAYARAD R-654（日本化薬（株）製：トリシクロデカンジメチロールジアクリレート）
KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製：ジペンタエリスリトールとアクリル酸の反応物）
アクリエステルIBX（三菱レイヨン（株）製：イソボルニルメタクリレート）
アクリエステルTD（三菱レイヨン（株）製：トリデシルメタクリレート）
VR-77（昭和高分子（株）製：ビスフェノールＡ系エポキシアクリレート）

[0126] 実施例３５

オイルバス及びスリーワンモーターに接続したテフロン（登録商標）製撹拌翼を備えた300mLセパラブルフラスコに合成例７で合成した90.38 gのCEA-4-メチル-1-ペンテン共重合体、21.16 gの特級アクリル酸（東京化成工業(株)から購入）、1.12gのトリフェニルホスフィン（東京化成工業(株)から購入）、及び0.12 (g)のハイドロキノンモノメチルエーテルを仕込んだ。乾燥空気雰囲気下において浴温80(℃)で2時間激しく撹拌し、式(a1')及び(a2') {式中、R^1～R^7、R^{12}、及びR^{13}は水素原子である。} を繰り返し単位として有する混合物を得た。

[0127] 実施例３６

共重合体を合成例８で得たCEA-1-ドデセン共重合体121.08gとした以外は、実施例３５と同様の反応を行い、式(a1')及び(a2') {式中、R^1～R^7、R^{12}、及びR^{13}は水素原子である。} を繰り返し単位として有する混合物を得た。

[0128] 実施例３７

共重合体を合成例３で得たCEA-1-ドデセン共重合体65.02gとした以外は、実施例３５と同様の反応を行い、式(a1')及び(a2') {式中、R^1～R^7、R^{12}、及びR^{13}は水素原子である。} を繰り返し単位として有する混合物を得た。

[0129] 実施例３８

実施例３５で合成した樹脂6.27(g)を150mLの蓋付きポリエチレン製容器に秤取った。そこに30質量%に調製した1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン（Irgacure184、Ciba（チバ・ジャパン）製）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ダイセル化学工業(株)製）溶液0.63(g)、0.32(g)のアエロジルR974（日本アエロジルより入手）、及び0.77(g)のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、自転・公転ハイブリッドミキサーによって撹拌・脱泡し、塗工液aを得た。フレキシブル銅張り積層板（商品名：ＵＰＩＳＥＬ－Ｎ　ＢＥ１３１０（グレード名）、宇部興産（株）製）をエッチングして製造した櫛形基板（L/S=50/50(μm)）に塗工液aをバーコート法によって乾燥後膜厚50(μm)で塗工した後、80℃の熱風恒温槽中で5分間乾燥させた。メタルハライドランプ式紫外線照射装置(17.7mW/cm^2)で60秒間照射することで電極表面を塗工液aの硬化物で封止し、絶縁性試験片a1～a2を得た。

絶縁性試験片a1を120℃、95%RHの雰囲気に調整した恒温・恒湿槽内に設置し、電極に100(V)を印加させて絶縁抵抗を継続的に測定した。結果を図１１に示す。

[0130] 実施例３９

実施例３７で得た樹脂10.86(g)を用いた以外は、実施例３８と同様の操作で塗工液b、及び絶縁性試験片b1～b2を得て絶縁抵抗を継続的に測定した。結果を図１１に示す。

[0131] 実施例４０

絶縁性試験片a2及びb2を85℃、85%RHに調整した恒温・恒湿槽内に設置し、電極に100(V)を印加させて絶縁抵抗を継続的に測定した。結果を図１２に示

す。

[0132] 比較例２

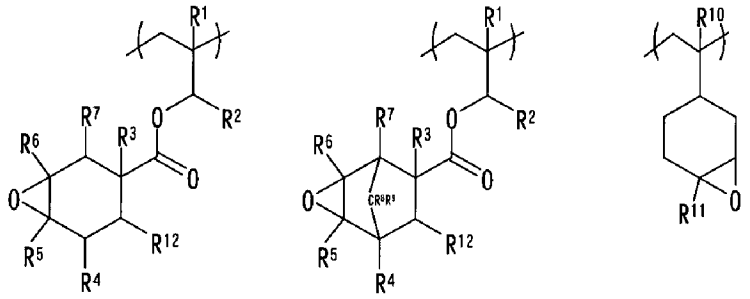
市販のビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシアクリレート（EBECRYL600、ダイセルサイテック社製）を用いた以外は、実施例３８と同様に塗工液c及び絶縁性試験片c1～c2を得た。

試験片c1及びc2をそれぞれ120℃/95%RH、及び85℃/85%RHに調整した恒温・恒湿槽内に設置し、電極に100(V)を印加させて絶縁抵抗を継続的に測定した。試験片c1は印加電圧を所定の100(V)に達する前に抵抗値が下限の閾値として設定していた1.0×10^{6}(Ω)以下の値となってしまい、絶縁性を評価することが不可能な状態であった。また、試験片c2も短時間で抵抗値が下限の閾値として設定していた1.0×10^{6}(Ω)以下の値となってしまい、絶縁性能は不良であった。試験片c2の結果を図１２に示す。

請求の範囲

[請求項1] 以下の式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）：

[化1]

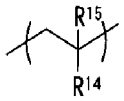


(a) (b) (c)

｛式中、R^1～R^{11}は水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は水素原子、メチル基又はフェニル基である。｝で表される少なくとも１つの繰返し単位と、

以下の式（ｄ）：

[化2]



(d)

｛式中、R^{14}は水素原子又はメチル基であり、そしてR^{15}は水素原子又は炭素数が２４以下の飽和若しくは不飽和炭化水素基である。｝で表される繰返し単位と、

を含むことを特徴とするエポキシ基含有共重合体。

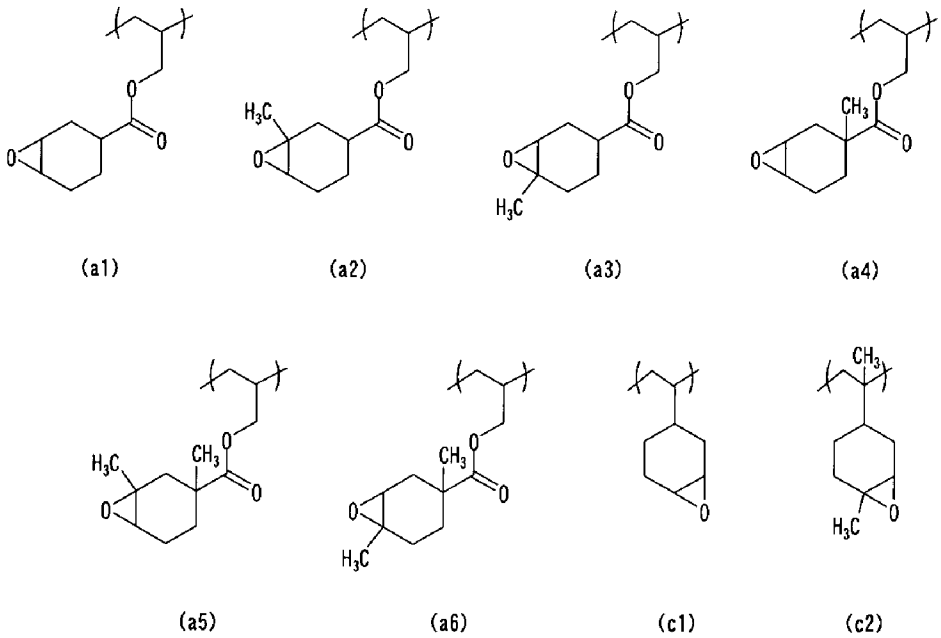
[請求項2] 前記共重合体のエポキシ当量が１９０ｇ／ｅｑ．～３，０００ｇ／ｅｑ．である、請求項１に記載のエポキシ基含有共重合体。

[請求項3] 前記共重合体の数平均分子量が４００～１０，０００である、請求項１に記載のエポキシ基含有共重合体。

[請求項4] 前記共重合体中における式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）で表される繰返し単位の総和が１０～９０モル%であり、式（ｄ）で表される繰返し単位が５～９０モル%であり、かつ、式（ａ）、（ｂ）又は（ｃ）で表される繰返し単位の総和と式（ｄ）で表される繰返し単位の総和が１００モル%以下である、請求項１に記載のエポキシ基含有共重合体。

[請求項5] 式（ａ）で表される繰返し単位が以下の式（ａ１）～式（ａ６）で表される繰返し単位の内の少なくとも１つであり、そして式（ｃ）で表される繰返し単位が以下の式（ｃ１）又は式（ｃ２）で表される繰返し単位の内の少なくとも１つである、請求項１に記載のエポキシ基含有共重合体。

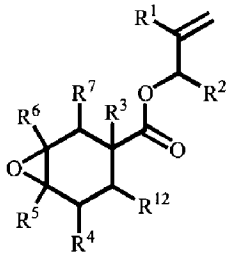
[化3]



[請求項6] 式（ｄ）で表される繰返し単位が、エチレン及び／又は炭素数が８以上の不飽和炭化水素に由来する、請求項１に記載のエポキシ基含有共重合体。

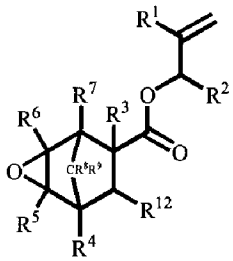
[請求項7] 以下の式（１）、（２）又は（３）：

[化4]



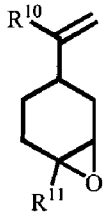
(1)

[化5]



(2)

[化6]

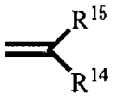


(3)

{式中、R^1～R^{11}は水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は水素原子、メチル基又はフェニル基である。}で表される、エポキシ基とアリル又はビニル基含有モノマーの少なくとも１つと、

以下の式（４）：

[化7]



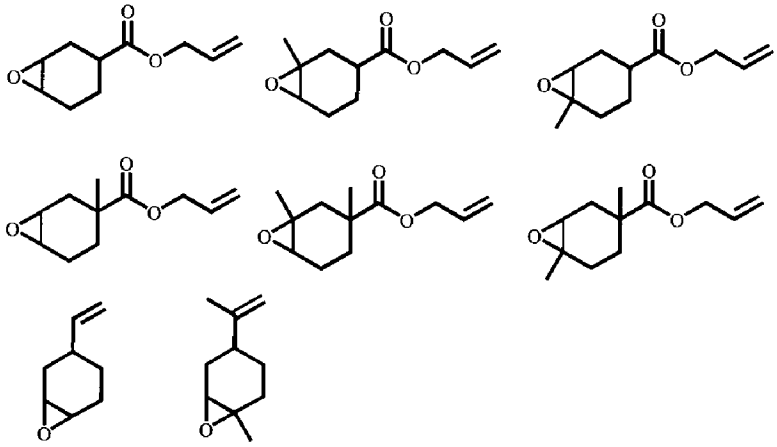
(4)

{式中、R^{14}は水素原子又はメチル基であり、そしてR^{15}は水素原子又は炭素数が２４以下の飽和若しくは不飽和炭化水素基である。} で表されるオレフィンと

をラジカル共重合させることを特徴とする、請求項１に記載のエポキシ基含有共重合体の製造方法。

[請求項8] 以下の式（５）：

[化8]



(5)

で表されるモノマーの内の少なくとも１つと、

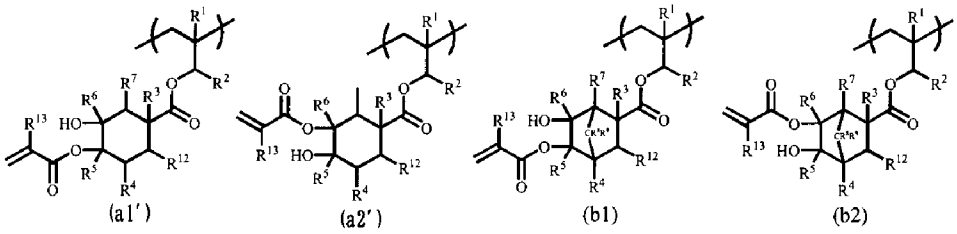
エチレン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、４－ビニルシクロヘキセン、及びリモネンの内の少なくとも１つと、

をラジカル共重合させることを特徴とする、請求項１に記載のエポキシ基含有共重合体の製造方法。

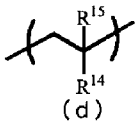
[請求項9] ３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸アリルエステル、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステル、及び３，４－エポキシ－６－フェニルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステルの内の少なくとも１つと、４－メチル－１－ペンテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、及び１－オクタデセンの内の少なくとも１つと、
をラジカル共重合させることを特徴とする、請求項１に記載のエポキシ基含有共重合体の製造方法。

[請求項10] 前記共重合後に薄膜蒸発装置又は分子蒸留装置を用いてモノマーを含む低分子成分を留去する、請求項７～９のいずれか１項に記載のエポキシ基含有共重合体の製造方法。

[請求項11] 以下の式（ａ１’）、（ａ２’）、（ｂ１）又は（ｂ２）：
[化9]



{式中、R^1～R^9及びR^{13}は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。}で表される少なくとも１つの繰返し単位と、以下の式（ｄ）：
[化10]



{式中、R^{14}は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{15}は、水素原子又は炭素数２４以下の飽和又は不飽和炭化水素基である。}で表さ

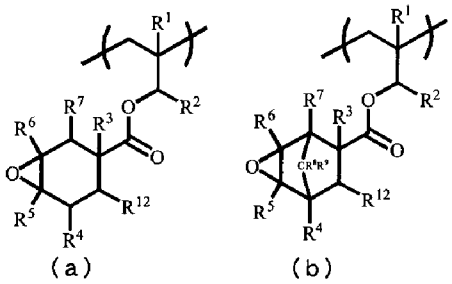
れる繰返し単位と、を含むことを特徴とするエポキシ（メタ）アクリレート共重合体。

[請求項12] 前記共重合体のアクリル当量が３００ｇ／ｅｑ．～３５００ｇ／ｅｑ．である、請求項１１に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体。

[請求項13] 前記共重合体中の式（ａ１’）、（ａ２’）、（ｂ１）又は（ｂ２）で表される繰返し単位の総和が、１０～９０モル%であり、式（ｄ）で表される繰返し単位が、５～９０モル%であり、かつ、式（ａ１’）、（ａ２’）、（ｂ１）又は（ｂ２）で表される繰返し単位の総和と式（ｄ）で表される繰返し単位の総和が１００モル%以下である、請求項１１に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体。

[請求項14] 前記共重合体が、以下の式（ａ）又は（ｂ）：

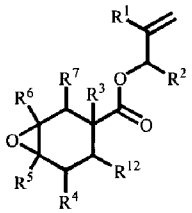
[化11]



{式中、R^1～R^9は、水素原子又はメチル基であり、そしてR^{12}は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。}で表される少なくとも１つの繰返し単位と前記式（ｄ）で表される繰返し単位とを含むエポキシ基含有共重合体を、（メタ）アクリル酸と反応させて得られる、請求項１１に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体。

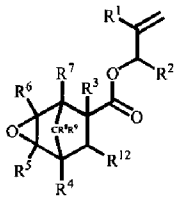
[請求項15] 以下の式（１）又は（２）：

[化12]



(1)

[化13]



(2)

{式中、R[1]～R[9]は、水素原子又はメチル基であり、そしてR[12]は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。} で表されるエポキシ基とアリル基を含有するモノマーの少なくとも１つを、以下の式（４）：

[化14]



(4)

{式中、R[14]は、水素原子又はメチル基であり、そしてR[15]は、水素原子又は炭素数２４以下の飽和又は不飽和炭化水素基である。} で表されるオレフィンと、ラジカル共重合することにより、前記式（ａ）又は（ｂ）で表される少なくとも１つの繰返し単位と、前記式（ｄ）で表される繰返し単位とを含むエポキシ基含有共重合体を得る工程と、

該エポキシ基含有共重合体に（メタ）アクリル酸を反応させる工程と、を含むことを特徴とする、請求項１４に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体の製造方法。

[請求項16] 前記エポキシ基とアリル基を含有するモノマーが、３，４－エポキシシクロヘキサン－１－カルボン酸アリルエステル、３，４－エポキシ－１－メチルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステル、及び３，４－エポキシ－６－フェニルシクロヘキサンカルボン酸アリルエステルの内の少なくとも１つであり、前記オレフィンが、エチレン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、及び１－オクタデセンの内の少なくとも１つである、請求項１５に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体の製造方法。

[請求項17] 前記エポキシ基含有共重合体のエポキシ当量が１９０～３０００ｇ／ｅｑである、請求項１５に記載のエポキシ（メタ）アクリレート共重合体の製造方法。

[図1]

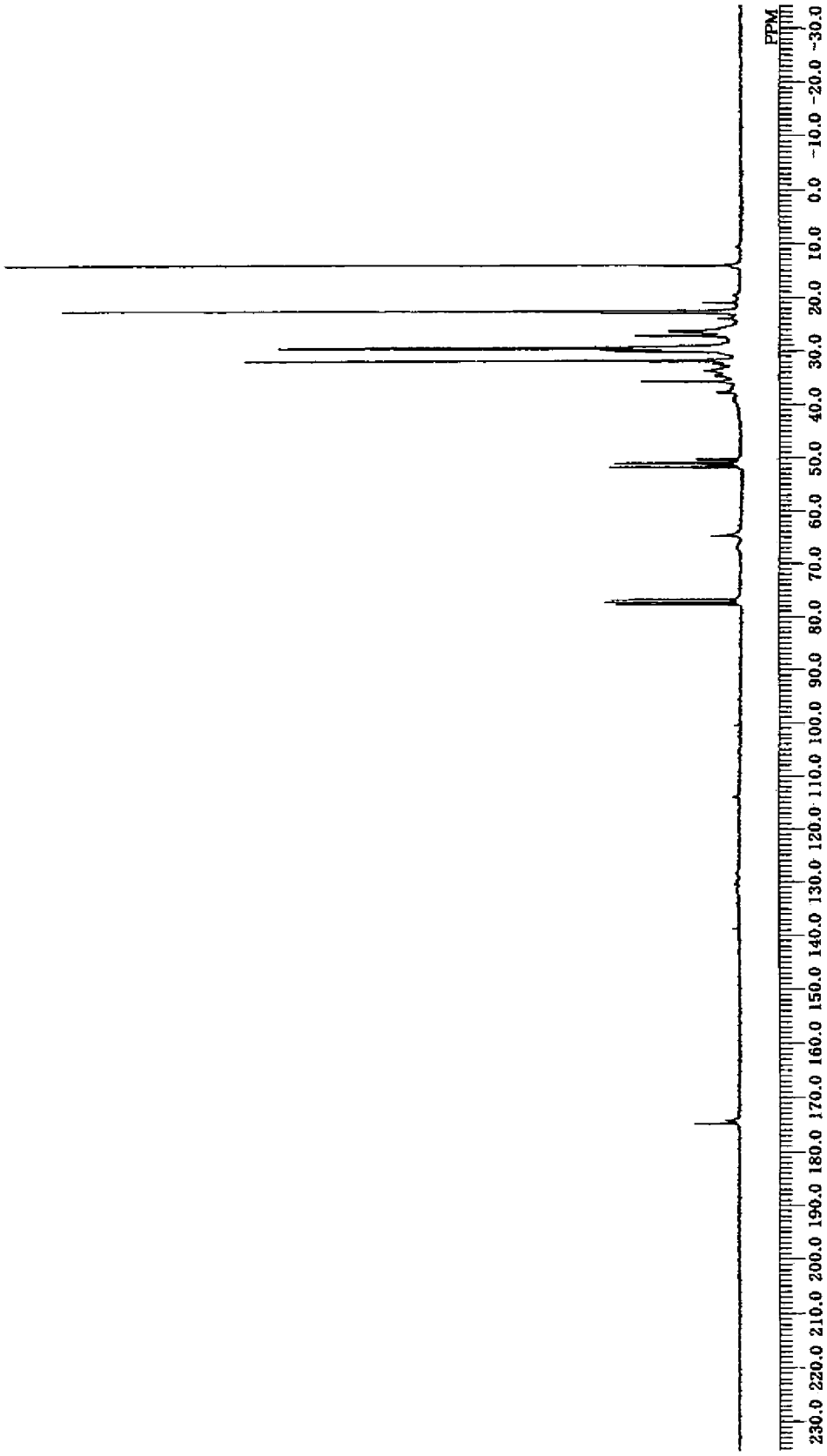

PPM
230.0 220.0 210.0 200.0 190.0 180.0 170.0 160.0 150.0 140.0 130.0 120.0 110.0 100.0 90.0 80.0 70.0 60.0 50.0 40.0 30.0 20.0 10.0 0.0 -10.0 -20.0 -30.0

Fig.1

[図2]

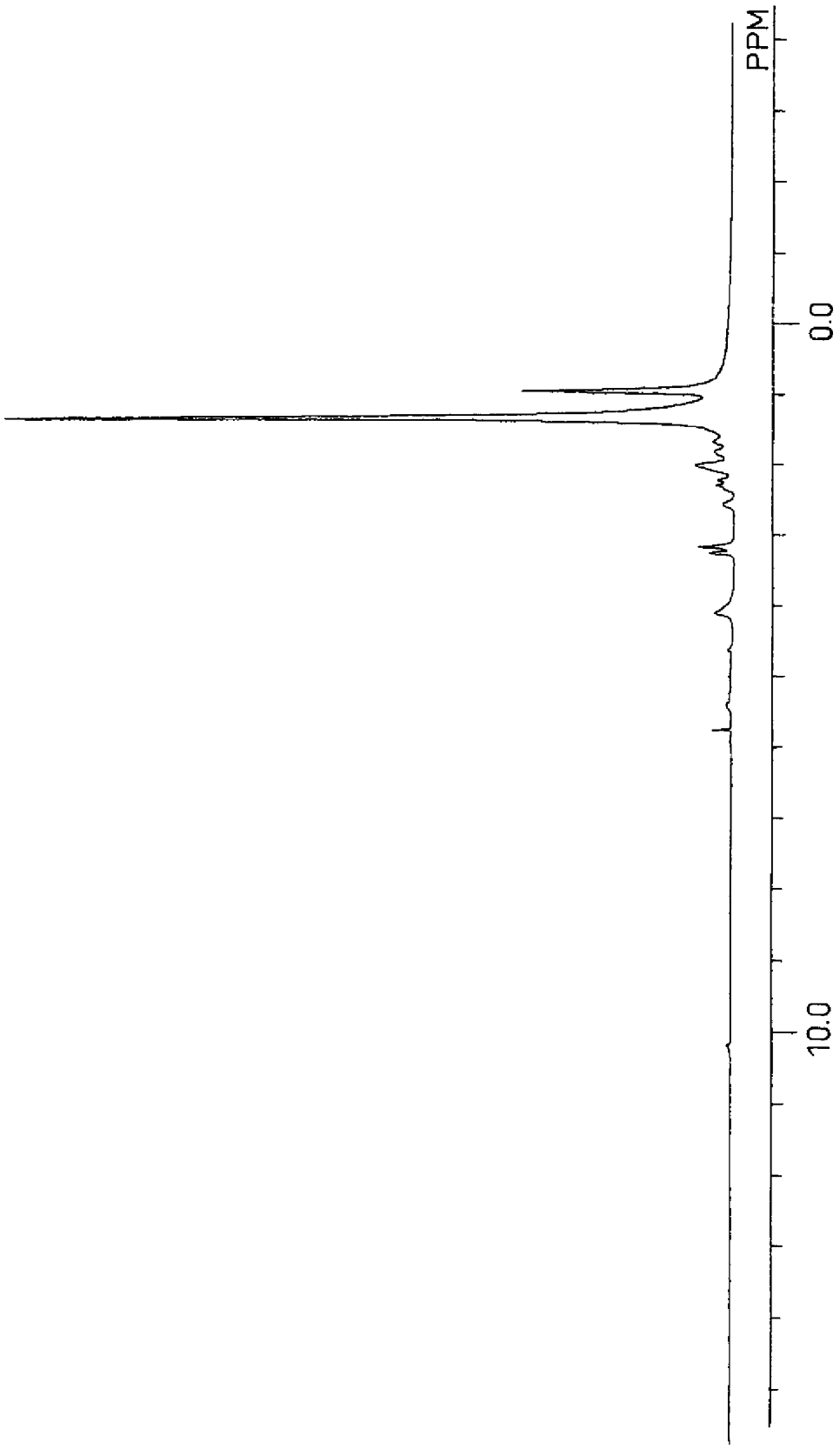
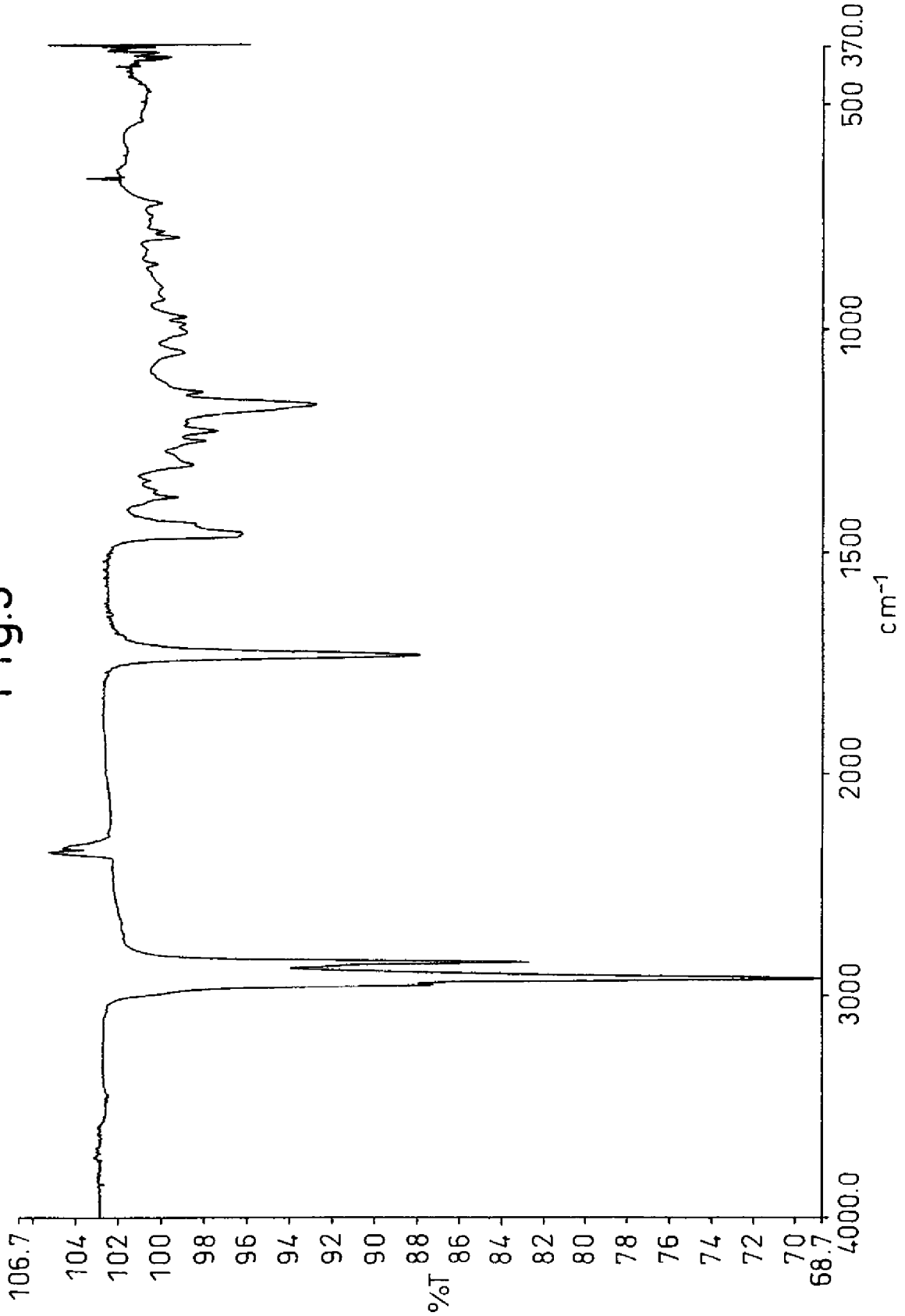


Fig.2

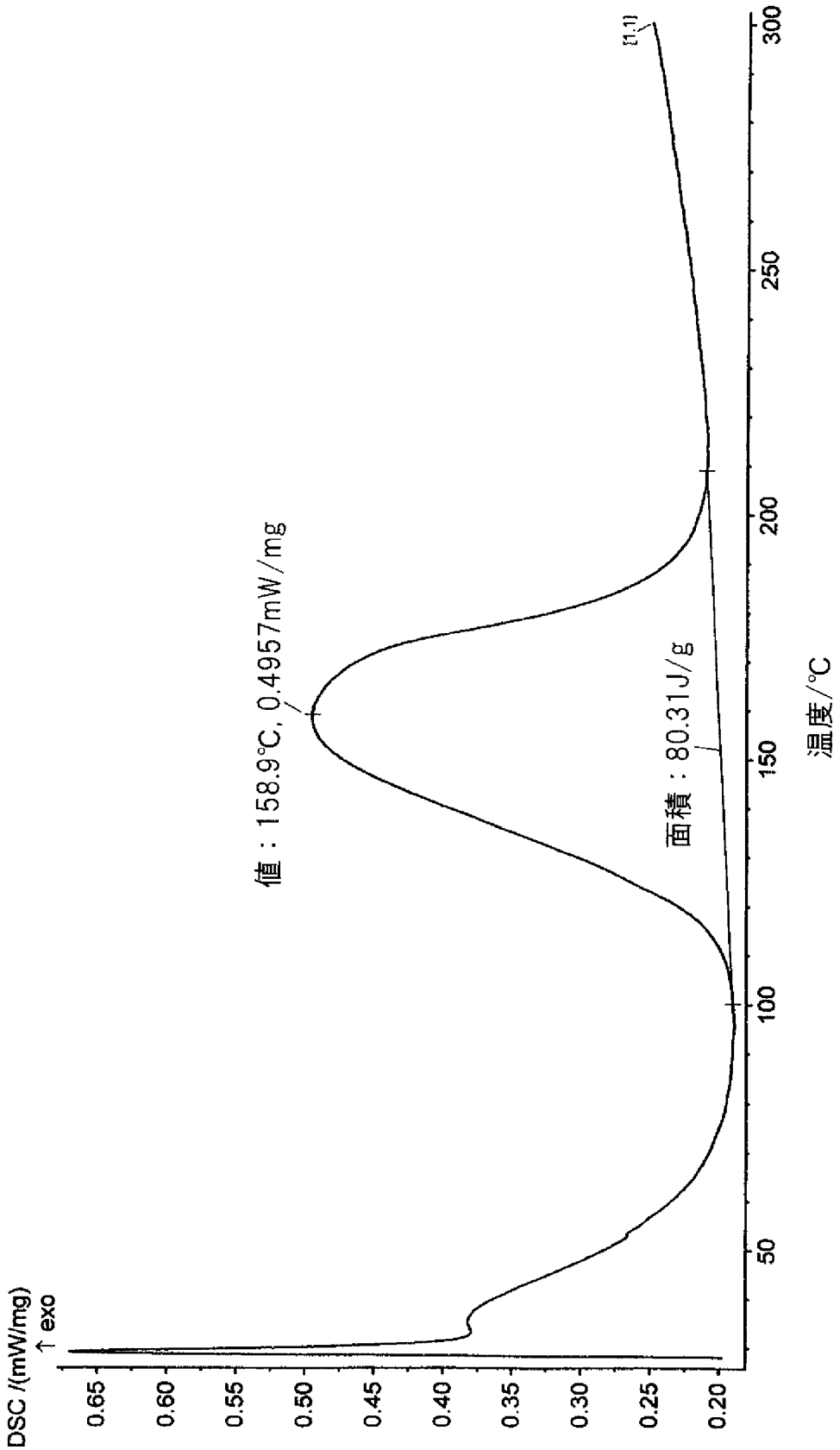
[図3]

Fig.3


106.7
104
102
100
98
96
94
92
90
88
86
84
82
80
78
76
74
72
70
68.7
%T
4000.0
3000
2000
1500
1000
500 370.0
cm-1

[図4]

Fig.4


DSC /(mW/mg)
↑ exo
0.65
0.60
0.55
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
50
100
150
200
250
300
温度/℃
値：158.9℃, 0.4957mW/mg
面積：80.31J/g

[図5]

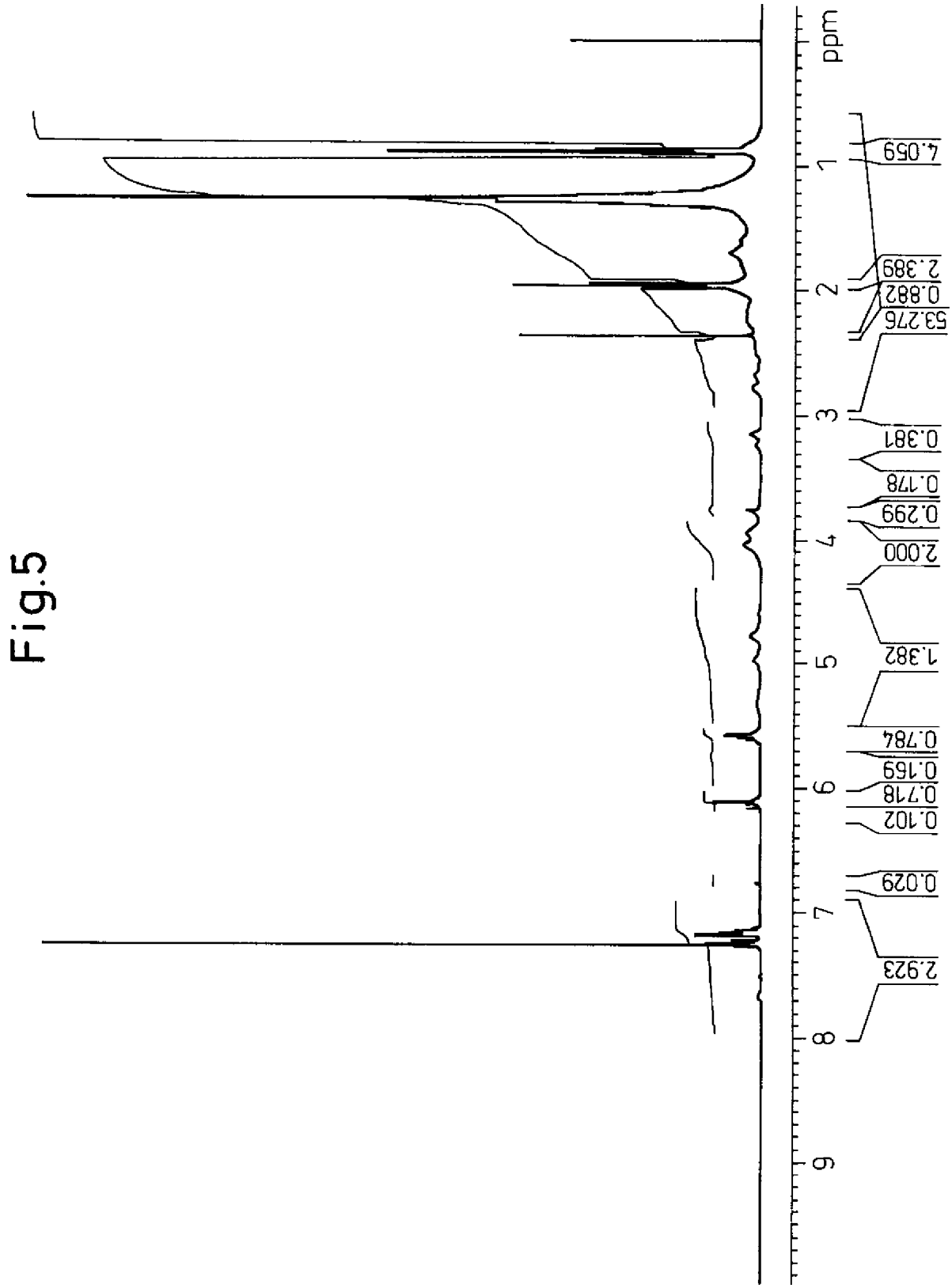

ppm
1
2
3
4
5
6
7
8
9
4.059
2.389
0.882
53.276
0.381
0.178
0.299
2.000
1.382
0.784
0.169
0.718
0.102
0.029
2.923

Fig.5

[図6]

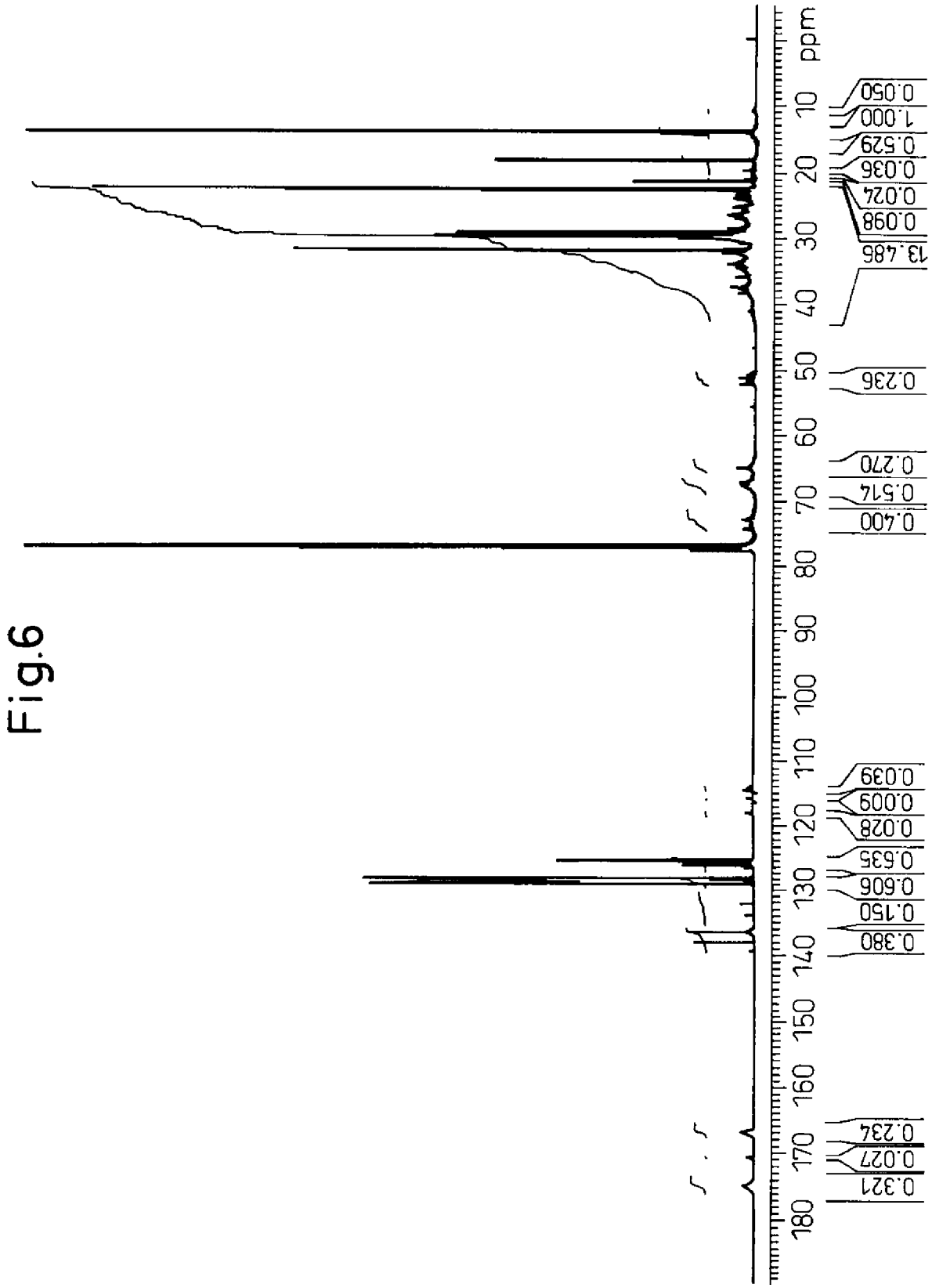

ppm
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
0.050
1.000
0.529
0.036
0.024
0.098
13.486
0.236
0.270
0.514
0.400
0.039
0.009
0.028
0.635
0.606
0.150
0.380
0.234
0.027
0.321

Fig.6

[図7]

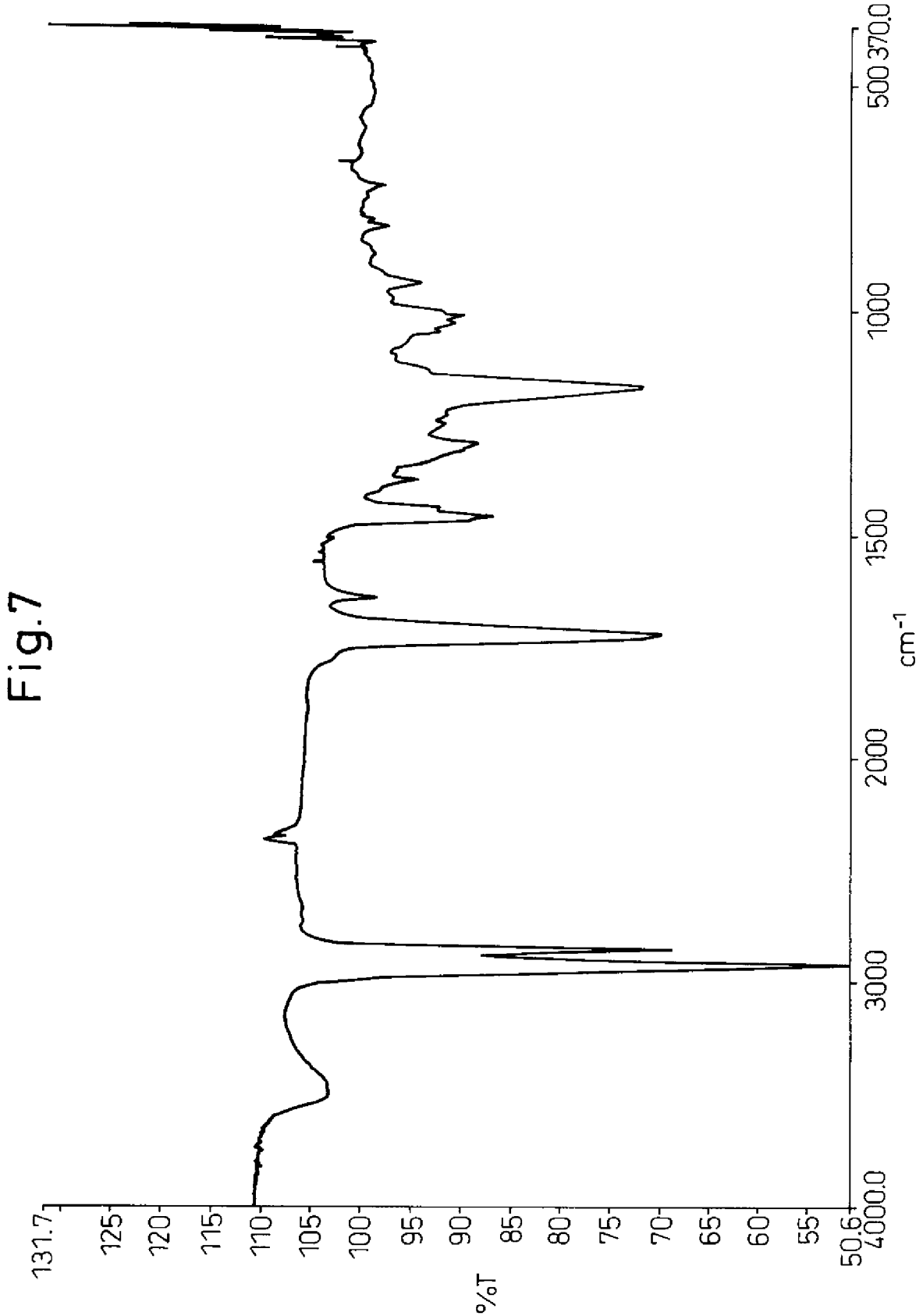

131.7
125
120
115
110
105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50.6
%T
4000.0
3000
2000
1500
1000
500 370.0
cm-1

Fig.7

[図8]

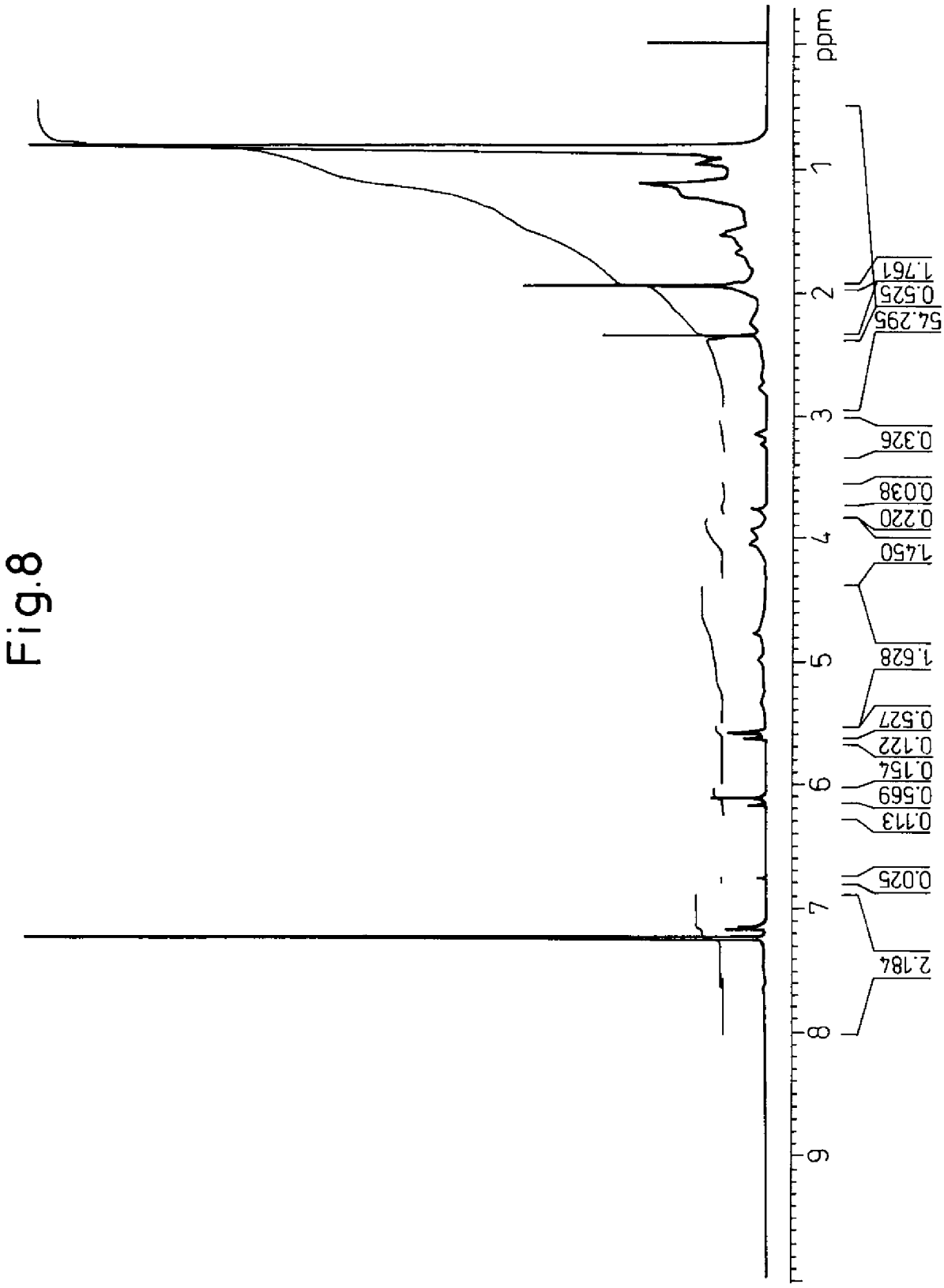

ppm
1
2
3
4
5
6
7
8
9
1.761
0.525
54.295
0.326
0.038
0.220
1.450
1.628
0.527
0.122
0.154
0.569
0.113
0.025
2.184

Fig.8

[図9]

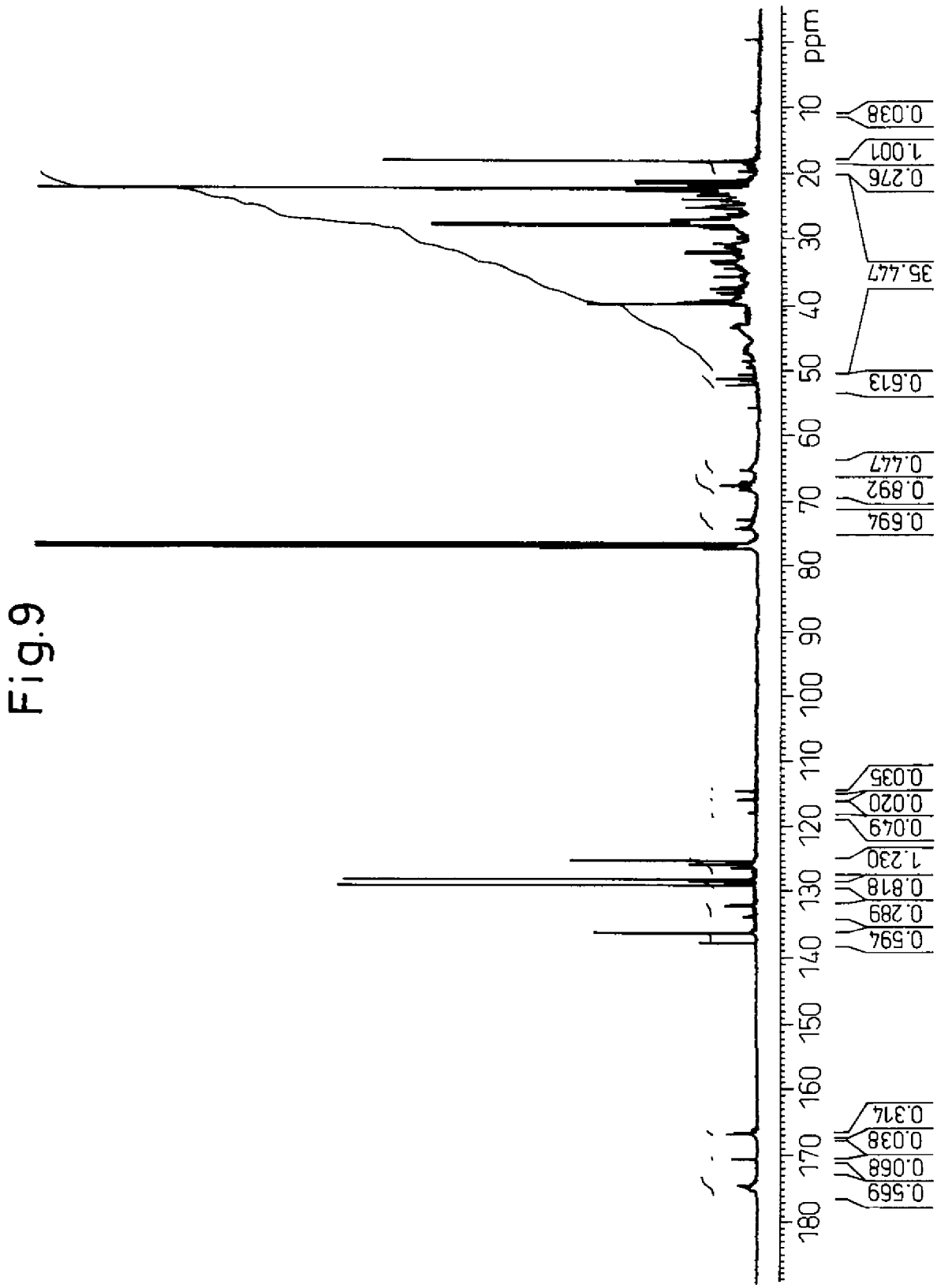
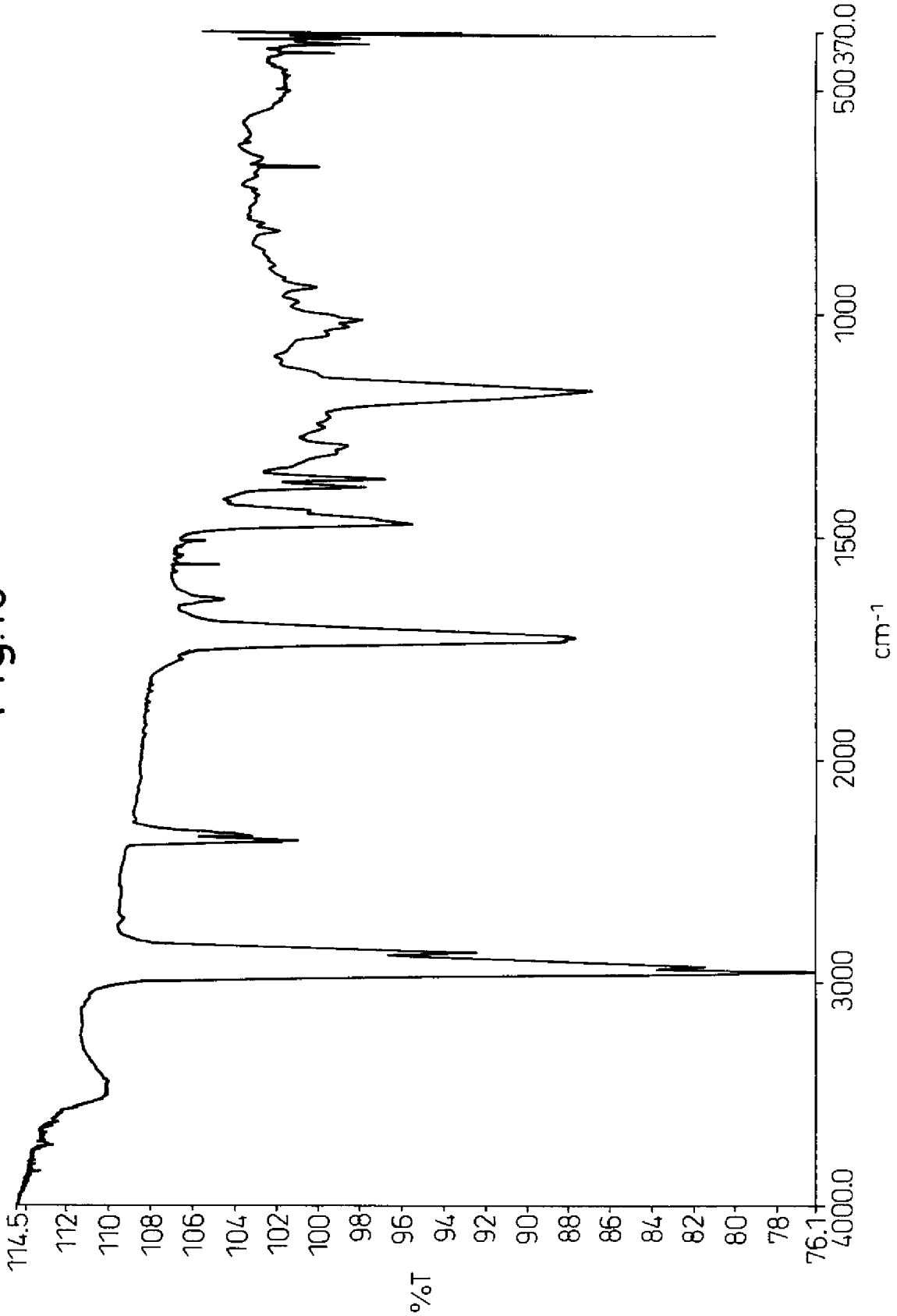

ppm
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
0.038
1.001
0.276
35.447
0.613
0.447
0.892
0.694
0.035
0.020
0.049
1.230
0.818
0.289
0.594
0.314
0.038
0.068
0.569

Fig.9

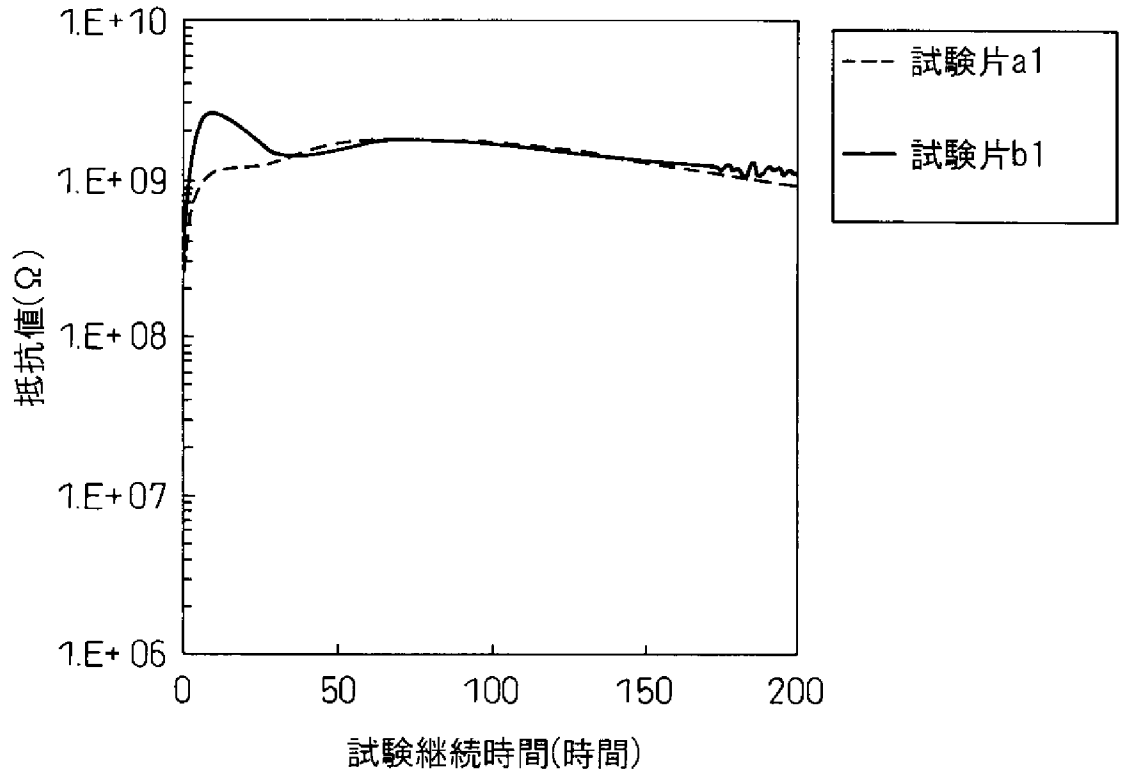
[図10]

Fig.10


%T
114.5
112
110
108
106
104
102
100
98
96
94
92
90
88
86
84
82
80
78
76.1
4000.0
3000
2000
1500
1000
500
370.0
cm-1

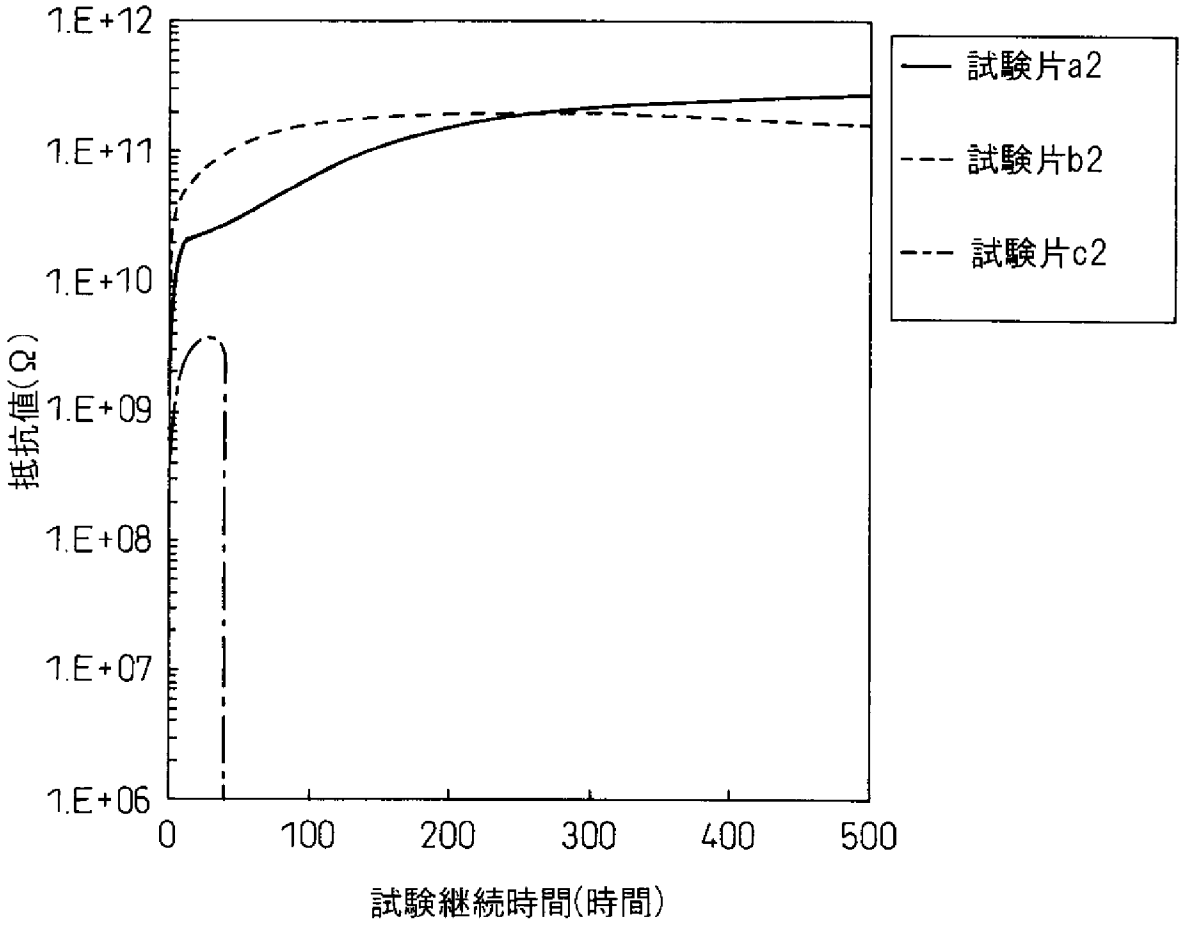
[図11]

Fig.11


1.E+10
1.E+09
1.E+08
1.E+07
1.E+06
抵抗値(Ω)
0
50
100
150
200
試験継続時間(時間)
試験片a1
試験片b1

[図12]

Fig.12


1.E+12
1.E+11
1.E+10
1.E+09
1.E+08
1.E+07
1.E+06
抵抗値(Ω)
0
100
200
300
400
500
試験継続時間(時間)
試験片a2
試験片b2
試験片c2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/064051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F218/12(2006.01)i, C08F224/00(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)
C08F218/00, C08F224/00, C08G59/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 Y	JP 2007-204642 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 16 August 2007 (16.08.2007), claims; paragraph [0025] (Family: none)	1-10 11-17
Y	JP 2007-310060 A (Fujifilm Corp.), 29 November 2007 (29.11.2007), claim 2; paragraph [0001]; examples (Family: none)	11-17
Y	WO 2007/132724 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), claims 1, 8 to 11 (Family: none)	11-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 October, 2009 (07.10.09)	20 October, 2009 (20.10.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/064051

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-051860 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims 1, 2; paragraph [0001]; examples (Family: none)	11-17
Y	JP 2002-284842 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 03 October 2002 (03.10.2002), claim 1; examples; paragraph [0070] (Family: none)	11-17
P,X	JP 2008-297448 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 11 December 2008 (11.12.2008), claims; paragraphs [0014], [0022] (Family: none)	1-17
A	JP 2006-316034 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 24 November 2006 (24.11.2006), claims & US 2009-0030217 A1 & EP 001891031 A	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６４０５１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F218/12(2006.01)i, C08F224/00(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.　C08F218/00, C08F224/00, C08G59/00

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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 Y	JP 2007-204642 A (昭和電工株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.08.16, 【特許請求の範囲】、【００２５】（ファミリーなし）	１－１０ １１－１７
Y	JP 2007-310060 A (富士フイルム株式会社) 2007.11.29, 【請求項２】、【０００１】、【実施例】（ファミリーなし）	１１－１７
Y	WO 2007/132724 A1 (日本化薬株式会社) 2007.11.22, 請求の範囲、１，８－１１（ファミリーなし）	１１－１７

☑　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 ０７．１０．２００９	国際調査報告の発送日 ２０．１０．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　３７６６ 川上　智昭 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
Ｙ	JP 2004-051860 A（日本化薬株式会社）2004.02.19,　【請求項１】、【請求項２】、【０００１】、【実施例】（ファミリーなし）	１１－１７
Ｙ	JP 2002-284842 A（太陽インキ製造株式会社）2002.10.03,　【請求項１】、【実施例】、【００７０】（ファミリーなし）	１１－１７
Ｐ，Ｘ	JP 2008-297448 A（昭和電工株式会社）2008.12.11,　【特許請求の範囲】、【００１４】、【００２２】（ファミリーなし）	１－１７
Ａ	JP 2006-316034 A（昭和電工株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所）2006.11.24,　【特許請求の範囲】　& US 2009-0030217 A1 & EP 001891031 A	１－１７