

(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
2022年9月9日(09.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/185933 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 299/00 (2006.01) C08K 5/34 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/006296

(22) 国際出願日: 2022年2月17日(17.02.2022)

(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 2021-032416 2021年3月2日(02.03.2021) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山田 駿介 (YAMADA Shunsuke);
〒2908585 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 Chiba (JP). 中野 宏明 (NAKANO Hiroaki); 〒2908585 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 Chiba (JP). 宇治川 麻里(UJIGAWA Mari); 〒2908585 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 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL,

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, ACTIVE ENERGY RAY CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、硬化物及び物品

(57) Abstract: The present invention provides a curable resin composition, an active energy ray curable resin composition containing the curable resin composition, and a cured product and article of said active energy ray curable resin composition, the curable resin composition being characterized by: containing a resin (A) having an acid group and a polymerizable unsaturated group, and a compound (B) having, as essential raw materials, a metal salt (b2) and a compound (b1) having an intramolecular heteroatom that has an unshared electron pair, and the heteroatom being at least one element selected from the group consisting of nitrogen, oxygen, sulfur, and phosphorus. This curable resin composition has excellent work stability and potential, and can form a cured product having excellent heat resistance and substrate adhesion.

(57) 要約: 本発明は、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A)と、非共有電子対を持つヘテロ原子を分子内に有する化合物(b1)及び金属塩(b2)を必須原料とする化合物(B)とを含有するものであり、前記ヘテロ原子が、窒素、酸素、硫黄及びリンからなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする硬化性樹脂組成物、これを含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物及び物品を提供する。この硬化性樹脂組成物は、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材密着性に優れた硬化物を形成することができる。



WO 2022/185933 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、硬化物及び物品

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、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、得られた硬化物の耐熱性や基材密着性だけでなく優れた作業安定性や潜在性を有する材料が産業界から求められている。

[0003] 従来の活性エネルギー線硬化性組成物としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸と無水フタル酸とを反応させて得られる中間体に、更にテトラヒドロ無水フタル酸を反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂を含む感光性樹脂組成物が知られているが（例えば、特許文献1参照。）、耐熱性及び基材密着性においては今後ますます高まる要求特性を満足するものではなく、また、作業安定性や潜在性においても昨今の市場要求に対し十分なものではなかった。

[0004] そこで、耐熱性及び基材密着性に加え、優れた作業安定性及び潜在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

[0005] 特許文献1：特開平8－259663号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材密着性に優れた硬化物を形成可能な硬化性樹脂組成物、これを含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、前記活性エネルギー線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

[0007] 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、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂と、非共有電子対を持つ特定のヘテロ原子を分子内に有する化合物及び金属塩を必須原料とする化合物とを含む硬化性樹脂組成物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。

[0008] すなわち、本発明は、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（A）と、非共有電子対を持つヘテロ原子を分子内に有する化合物（b1）及び金属塩（b2）を必須原料とする化合物（B）とを含むものであり、前記ヘテロ原子が、窒素、酸素、硫黄及びリンからなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする硬化性樹脂組成物、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、硬化物及び物品に関するものである。

発明の効果

[0009] 本発明の硬化性樹脂組成物は、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材密着性に優れた硬化物を形成できることから、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「優れた作業安定性」とは、硬化性樹脂組成物の取り扱いやすさ、即ち、活性エネルギー線照射前の硬化反応性が著しく低く抑えられる特性のことを云い、「優れた潜在性」とは、低温域（0～100℃程度）では硬化反応が抑制され、高温域（100℃以上）で硬化反応が促進する

特性のことを云う。

発明を実施するための形態

- [0010] 本発明の硬化性樹脂組成物は、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（A）と、非共有電子対を持つヘテロ原子を分子内に有する化合物（b1）及び金属塩（b2）を必須原料とする化合物（B）とを含有するものであることを特徴とする。
- [0011] 前記酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（A）としては、樹脂中に酸基及び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、酸基及び重合性不飽和基を有するエポキシ樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するウレタン樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するアクリル樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するアミドイミド樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するアクリルアミド樹脂、酸基及び重合性不飽和基を有するエステル樹脂等が挙げられる。
- [0012] 前記酸基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基等が挙げられる。
- [0013] 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。なお、本発明において、「（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。また、「（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。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] 前記酸基及び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、不飽和一塩基酸、及び多塩基酸無水物を必須の反応原料とする酸基を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂や、エポキシ樹脂、不飽和一塩基酸、多塩基酸無水物、ポリイソシアネート化合物、及び水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物を反応原料とする酸基及びウレタン結合を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂などが挙げられる。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 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。

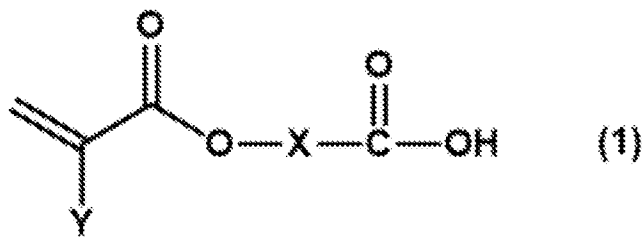
[0018] 前記ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、4, 4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、2, 2'-ビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチル-4, 4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチル-2, 2'-ビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0019] 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。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。

[0020] 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酸ハロゲン化物、エステル化物も用いることができる。さらに、下記一般式(1)で表される化合物等も用いることができる。

[0021] [化1]

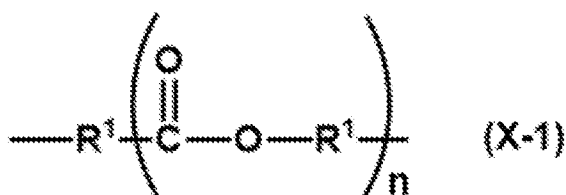


[式(1)中、Xは、炭素数1~10のアルキレン鎖、ポリオキシアルキレン鎖、(ポリ)エステル鎖、芳香族炭化水素鎖、または(ポリ)カーボネート鎖を表し、構造中にハロゲン原子やアルコキシ基等を有していても良い。Yは、水素原子またはメチル基である。]

[0022] 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。

[0023] 前記(ポリ)エステル鎖としては、例えば、下記一般式(X-1)で表される(ポリ)エステル鎖が挙げられる。

[0024] [化2]

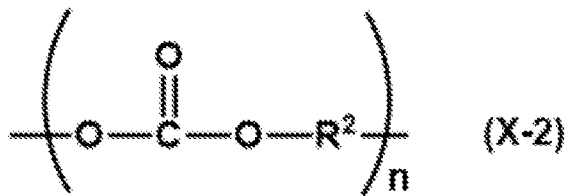


[式(X-1)中、R¹は、炭素原子数1~10のアルキレン基であり、nは1~5の整数である。]

[0025] 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。

[0026] 前記（ポリ）カーボネート鎖としては、例えば、下記一般式（X-2）で表される（ポリ）カーボネート鎖が挙げられる。

[0027] [化3]



[式（X-2）中、R²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。]

[0028] 前記一般式（1）で表される化合物の分子量は、100～500の範囲が好ましく、150～400の範囲がより好ましい。

[0029] これらの不飽和一塩基酸は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0030] 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、脂肪族多塩基酸無水物の酸ハロゲン化物、脂環式多塩基酸無水物の酸ハロゲン化物、芳香族多塩基酸無水物の酸ハロゲン化物等が挙げられる。

[0031] 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。

[0032] 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、シクロヘキサンテトラカルボン酸、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、メチルビスクロ [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。

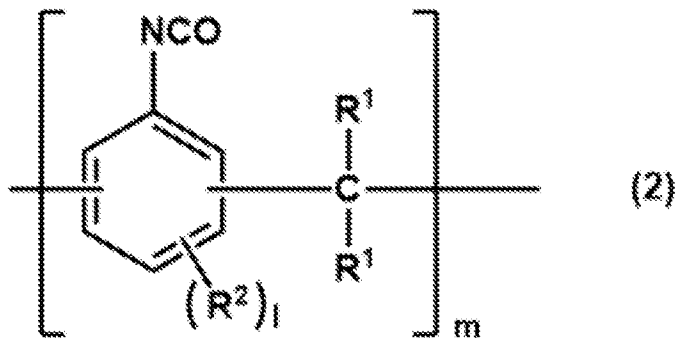
[0033] 前記芳香族多塩基酸無水物としては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。

[0034] 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。また、これらの中でも、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物が好ましい。

[0035] 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；下記一般式（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。

[0036] [化4]



[式（２）中、 R^1 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～６の炭化水素基の何れかであり、 R^2 は、それぞれ独立して、炭素原子数１～４のアルキル基である。１は０または１～３の整数であり、 m は１～１５の整数である。]

[0037] 前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、前記水酸基を有する（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、前記各種の水酸基を有する（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、前記各種の水酸基を有する（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。これらの水酸基を有する（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。

[0038] 前記酸基及び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。前記酸基及び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。

[0039] 前記有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤、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、シクロヘキサノン、ジメチルアセトアミド等のケトン溶剤；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；カルビトール、セロソルブ、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、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；プロピルエーテル、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール等のエーテル系溶剤；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；大豆油、亜麻仁油、菜種油、サフラワー油等の植物油脂；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。

[0040] また、前記有機溶剤としては、市販品を用いることもでき、前記市販品としては、例えば、ENEOS株式会社製「1号スピンドル油」、「3号ソルベント」、「4号ソルベント」、「5号ソルベント」、「6号ソルベント」、「ナフテゾールH」、「アルケン56NT」、「AFソルベント4号」、「AFソルベント5号」「AFソルベント6号」「AFソルベント7号」、三菱ケミカル株式会社製「ダイヤドール13」、「ダイヤレン168」；日産化学株式会社製「Fオキシコール」、「Fオキシコール180」；出光興産株式会社「スーパーゾールLA35」、「スーパーゾールLA38」；ExxonMobil Chemical社製「エクソールD80」、「エクソールD110」、「エクソールD120」、「エクソールD130」、「エクソールD160」、「エクソールD100K」、「エクソールD120K」、「エクソールD130K」、「エクソールD280」、「エクソールD300」、「エクソールD320」；等が挙げられる。

[0041] 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)、トリー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類；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類；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類；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ブロマイド、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、ベンジルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類；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。また、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属水酸化物等を用いることもできる。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。

[0042] 前記酸基及び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、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物、カルボキシル基を有するポリオール化合物、及び必要に応じて多塩基酸無水物、前記カルボキシル基を有するポリオール化合物以外のポリオール化合物とを反応させて得られたものや、ポリイソシアネート化合物、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物、多塩基酸無水物、及びカルボキシル基を有するポリオール化合物以外のポリオール化合物とを反応させて得られたもの等が挙げられる。

[0043] 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。

[0044] 前記水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、上述の水酸基を有する（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、前記水酸基を有する（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。

[0045] 前記カルボキシル基を有するポリオール化合物としては、例えば、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。前記カルボキシル基を有する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。

[0046] 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。。

[0047] 前記カルボキシル基を有するポリオール化合物以外の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；ビフェノール、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等が挙げられる。前記カルボキシル基を有するポリオール化合物以外の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。

[0048] 前記酸基及び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。前記酸基及び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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 前記酸基及び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、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。

[0052] 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を有する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を有する化合物は、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を有する(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を有する(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を有する(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。

[0053] 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)として水酸基を有する(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

アネート基を有する（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を有する（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を有する（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を有する（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 ）として水酸基を有する（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を有する（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を有する（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。

[0054] 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。

[0055] 前記酸基及び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。前記酸基及び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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 前記酸基及び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、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物及び／又はエポキシ基を有する（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。

[0059] 前記アミドイミド樹脂としては、酸基また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。水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物や(メタ)アクリロイル基を有する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60~350 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61~360 mg KOH/gの範囲であることが好ましい。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。。

[0063] 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。

[0064] 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、シクロヘキサントテトラカルボン酸、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、メチルビスクロ [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、ナフタレントテトラカルボン酸、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、ベンゾフェノント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。

[0065] 前記水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、上述の水酸基を有する(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、前記水酸基を有する(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。

[0066] 前記エポキシ基を有する(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や、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を有する(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。

[0067] 前記酸基及び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。前記酸基及び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。

[0068] 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。

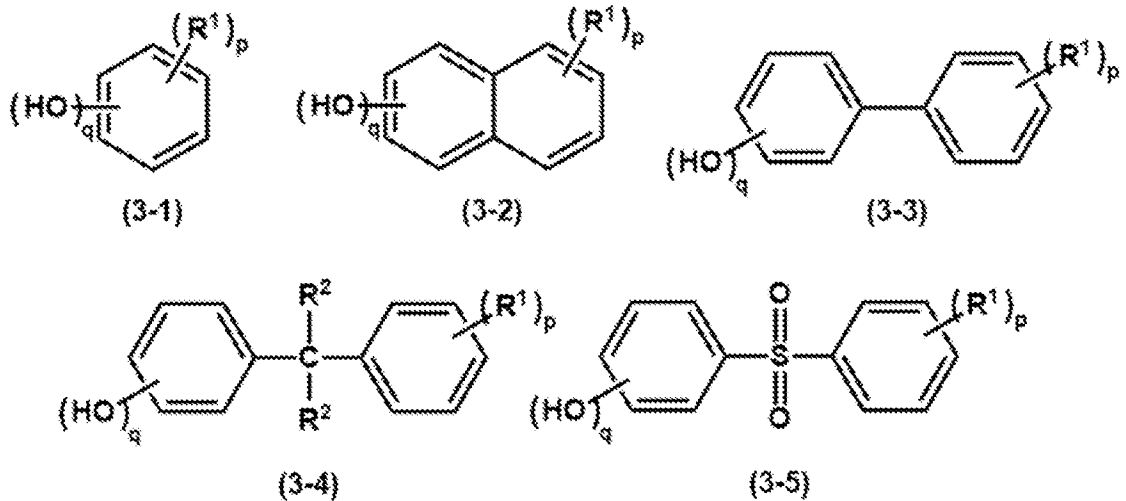
[0069] 前記塩基性触媒としては、上述の塩基性触媒として例示したものと同様のものを用いることができ、前記塩基性触媒は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0070] 前記酸基及び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、フェノール性水酸基を有する化合物と、アルキレンオキサイドまた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、多塩基酸無水物と、必要に応じて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。

[0071] 前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、分子内にフェノール性水酸基を少なくとも1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1つ有する化合物としては、例えば、下記一般式(3-1)～(3-5)で表される化合物が挙げられる。

[0072]

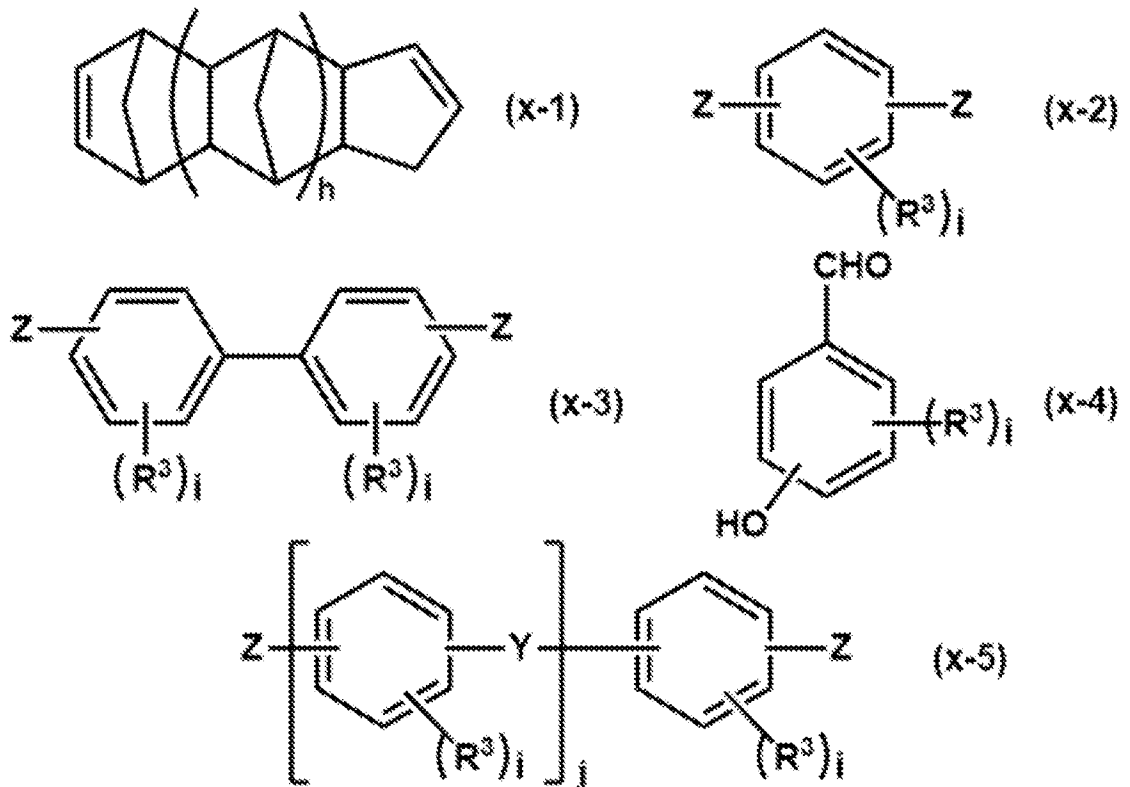
[化5]



[0073] 上記一般式(3-1)～(3-5)において、 R^1 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^2 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基である。また、 p は、0または1以上の整数であり、好ましくは0または1～3の整数であり、より好ましくは0または1である。また、 q は、1以上の整数であり、好ましくは、2又は3である。なお、上記一般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、一般式(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、一般式(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、一般式(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く、一般式(3-5)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。

[0074] また、前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、分子内にフェノール性水酸基を少なくとも1つ有する化合物と、下記一般式(x-1)～(x-5)の何れかで表される化合物及び／又はホルムアルデヒド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少なくとも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なども用いることができる。

[0075] [化6]



[式 (x-1) 中、hは0または1である。式 (x-2) ~ (x-5) 中、R³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または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。]

[0076] 上記一般式 (3-1) ~ (3-5) で表される化合物、及び前記反応生成物の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール；ジメチルフェノール、ジエチルフェノール等のジアルキルフェノール；トリメチルフェノール、トリエチルフェノール等のトリアルキルフェノール；ジフェニルフェノール、トリフェニルフェノール、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、テトラメチルビスフェノールA、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、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、シクロ環構造を有するフェノール樹脂などが挙げられる。

[0077] これらのフェノール性水酸基を有する化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0078] 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、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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また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。

[0079] 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、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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また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。

[0080] 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。

[0081] 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。。

[0082] 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。

[0083] 前記酸基及び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。前記酸基及び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で行ってもよく、また、必要に応じて塩基性触媒及び／又は酸性触媒を用いてもよい。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。また、スルホニル基等の強酸を有する固体酸触媒等も用いることができる。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。

[0087] 前記酸基及び重合性不飽和基を有するエステル樹脂としては、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物と、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、多塩基酸無水物とを反応させて得られたものが挙げられる。

[0088] 前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、上述のフェノール性水

酸基を有する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酸基を有する化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0089] 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、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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。

[0090] 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、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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。

[0091] 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。

[0092] 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。。

[0093] 前記酸基及び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。前記酸基及び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で行ってもよく、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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 前記酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A)の含有量は、硬化性樹脂組成物の固形分中に、5～95質量%の範囲が好ましく、20～80質量%の範囲がより好ましい。

[0098] 前記化合物(B)としては、非共有電子対を持つヘテロ原子を分子内に有する化合物(b1)及び金属塩(b2)を必須原料とするものであり、例えば、前記化合物(b1)及び前記金属塩(b2)が配位結合で錯形成しているもの等が挙げられる。また、前記化合物(B)としては、前記化合物(b1)及び前記金属塩(b2)の混合物であってもよく、さらに、前記錯形成しているものと前記混合物とが混在しているものであってもよい。

[0099] 前記化合物(b1)としては、窒素、酸素、硫黄及びリンからなる群より選ばれる1種以上の非共有電子対を持つヘテロ原子を分子内に有するものであれば何れでもよく、例えば、N-メチルモルフォリン、ピリジン、ピリジン-2-カルボン酸、ピリジン-3-カルボン酸、ピリジン-4-カルボン酸、ピコリンアミド、ピコリルアミン、DL-ピペコリン酸、フェナントロリン、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)、4-ジメチルアミノアミン(DMAP)、ジシアンジアミド(DICY)、トリ-n-ブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ブチルアミン、1,2-プロパンジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン、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、2-[[[2-ジメチル

アミノ) エチル] メチルアミノ] エタノール、2, 2' - [プロパン-1, 2-ジイルビス (アザニリリデンメタニリリデン)] ジフェノール、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-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、8-キノリノール、5-クロロ-8-キノリノール、2, 2' -ビピリジル及びその誘導体、2, 2' - [プロパン-1, 2-ジイルビス (アザニリリデンメタニリリデン)] ジフェノール及びその誘導体、2, 2' -メチレンビス [6-(2h-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェノール] 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、トリオクチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリキシリルホスフィン、トリ-tert-ブトキシフェニルホスフィン、ジフェニルピリジルホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジ-tert-ブチル(2-ブテニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3-メチル-2-ブテニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン、[4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル]ジ-tert-ブチルホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ジフェニルエーテル、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)-9H-キサンテン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)-9H-キサンテン、ビス

(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、ビス(ジ-*i*sopropylホスフィノ)フェロセン、ビス(ジ-*t*ert-butylホスフィノ)フェロセン、ジフェニルホスフィノスチレ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ブロマイド、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、ベンジルホスホニウムクロライド、メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート等のホスホニウム塩；チオ乳酸、2-アミノチオフェノール、2, 2'-ジチオジアニン等の硫黄系化合物などが挙げられる。また、*t*ert-butylイソシアニド、アダマンチルイソシアニド等も用いることもできる。これらの化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。また、これらの中でも、1分子中に少なくとも1つの炭素-窒素不飽和結合を有するものが好ましく、分子量が300以下のものがより好ましい。

[0100] 前記金属塩(b2)の金属としては、例えば、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ビスマス、レアアース、ホウ素、アルミニウム、ネオジム、バリウム等が挙げられる。これらの金属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、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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、マンガン、鉄、銅、亜鉛、ビスマス、レアアース、ネオジム、バリウムが好ましい。

[0101] また、前記金属塩(b2)としては、例えば、脂肪酸金属塩、芳香族カルボン酸金属塩、脂環式カルボン酸金属塩等が挙げられる。これらの金属塩は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。また、これらの中でも、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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、脂肪酸金属塩が好ましい。

[0102] 前記脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸としては、例えば、ダイマー酸、トリ

マー酸、アクリル酸、メタクリル酸、ギ酸、オクチル酸（2-エチルヘキサン酸）、ネオデカン酸、ナフテン酸、イソノナン酸、酪酸、ペンタン酸、桐油酸、樹脂酸、トール油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸等が挙げられる。これらの脂肪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。また、これらの中でも、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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、炭素原子数8~15の脂肪酸が好ましい。

[0103] 前記脂肪酸金属塩は市販品として販売されているものを使用することができるが、必要に応じて製造することもできる。例えば前記脂肪酸金属塩は、脂肪酸に金属の水和物、水酸化物、炭酸塩等を加えた後、加熱条件下で攪拌して反応させる方法にて製造することができる。反応温度は通常40℃~200℃であり、好ましくは50℃~150℃である。また、反応時間は通常0.5~10時間であり、好ましくは0.5~5時間である。脂肪酸と金属原子との仕込み量の割合は、金属原子1モルに対し脂肪酸が1.0~4.0モルの範囲であることが好ましく、1.5~3.5モルの範囲であることがより好ましい。脂肪酸金属塩を製造する別の方法としては、脂肪酸をナトリウム塩等、水に可溶性な塩として水に溶解し、これに、水に可溶性な金属塩を加え、複分解といわれるイオン交換反応を行い、水洗、脱水、ろ過する方法が挙げられる。

[0104] 前記金属塩（b2）の使用量は、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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、前記金属塩（b2）の金属のモル数を基準として、前記化合物（b1）1モルに対して、0.3~1.1モルの範囲が好ましく、0.5~8モルの範囲がより好ましく、0.5~5モルの範囲が特に好ましい。

[0105] 前記化合物（B）の含有量は、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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、前記樹脂（A）の固形分100質量部に対して、固形分として5質量部以下であることが好ましく、0.05～5質量部の範囲がより好ましく、0.1～5質量部の範囲が特に好ましい。

[0106] 本発明の硬化性樹脂組成物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、各配合成分を混合して製造する方法等が挙げらる。混合方法は特に限定されず、ペイントシェイカー、ディスペー、ロールミル、ビーズミル、ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル等を用いてもよい。

[0107] 本発明の硬化性樹脂組成物としては、必要に応じて、硬化剤（C）を含有することもできる。

[0108] 前記硬化剤（C）としては、例えば、エポキシ樹脂、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、ポリオール化合物等が挙げられる。

[0109] 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。

[0110] 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、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、メチルビスクロ [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、ナフタレンテトラカルボン酸、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。

[0111] 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。

[0112] 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、トリエチレンテトラミン、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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 前記有機過酸化物としては、例えば、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、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。

[0116] 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-

ヘキサンジオール、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、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0117] これらの硬化剤（C）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、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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、エポキシ樹脂が好ましい。

[0118] また、前記硬化剤（C）の含有量は、優れた作業安定性及び潜在性を有し、耐熱性及び基材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、前記樹脂（A）の固形分100質量部に対して、5～60質量部の範囲が好ましく、10～50質量部の範囲がより好ましく、20～40質量部の範囲が特に好ましい。

[0119] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、前記硬化性樹脂組成物と光重合開始剤とを含むものである。

[0120] 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-モルホリノプロパン-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。

[0121] 前記その他の光重合開始剤の市販品としては、例えば、「Omni rad 1173」、「Omni rad 184」、「Omni rad 127」、「Omni rad 2959」、「Omni rad 369」、「Omni rad 379」、「Omni rad 907」、「Omni rad 4265」、「Omni rad 1000」、「Omni rad 651」、「Omni rad TPO」、「Omni rad 819」、「Omni rad 2022」、「Omni rad 2100」、「Omni rad 754」、「Omni rad 784」、「Omni rad 500」、「Omni rad 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。

[0122] 前記光重合開始剤の添加量は、例えば、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の溶剤以外の成分の合計中に0.05～15質量%の範囲であることが好ましく、0.1～10質量%の範囲であることがより好ましい。

[0123] また、前記光重合開始剤は、必要に応じて、アミン化合物、尿素化合物、含硫黄化合物、含燐化合物、含塩素化合物、ニトリル化合物等の光増感剤を併用することもできる。

[0124] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、前記樹脂(A)と前記樹脂(B)以外のその他の樹脂成分を含有しても良い。前記その他の樹脂成分としては、各種の(メタ)アクリレートモノマー等が挙げられる。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 前記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、シクロ環構造を有するフェノール樹脂等が挙げられる。

[0128] 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。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 前記その他の（メタ）アクリレートモノマーの含有量は、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の不揮発分中に90質量%以下が好ましい。

[0132] また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、硬化促進剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、酸化防止剤、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。

[0133] 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、前記活性エネルギー線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。

[0134] 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。

[0135] 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'-ジオクチル-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рил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-プロパンジイル=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'-スルファンジイ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ィト、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=ホスフィット、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリイソデシル=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рил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。

[0136] 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。

- [0137] 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。
- [0138] 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。
- [0139] 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。
- [0140] 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。
- [0141] 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。
- [0142] 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。
- [0143] 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。
- [0144] 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、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；シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン樹脂等のシリコーン系難燃剤；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。

[0145] 本発明の硬化物は、前記活性エネルギー線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。

[0146] 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。

[0147] 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、0.1～50 kJ/m²であることが好ましく、0.5～10 kJ/m²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。

[0148] 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。

[0149] 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

[0150] 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。なお、本発明は、以下に挙げた実施例に限定されるものではない。

[0151] (合成例1：酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)の調製)

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123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「EPICLON N-680」(DIC株式会社製、軟化点86℃、エポキシ当量：214g/eq)(以下、「エポキシ樹脂(1)」と略記する)214質量部を溶解し、ジブチルヒドロキシトルエン0.9質量部、メトキノン0.2質量部を加えた後、アクリル酸72質量部、トリフェニルホスフィン1.4質量部を添加し、空気を吹き込みながら120℃で10時間反応を行なった。次いで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート72質量部、テトラヒドロ無水フタル酸76質量部を加え110℃で3時間反応し、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)を得た。この酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)の不揮発分は65質量%で、固形分酸価は80mg KOH/gであった。

[0152] (合成例2：酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A2)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ノボラック型フェノール樹脂(DIC株式会社製「PHENOLITE TD-2093」フェノール性水酸基当量104g/eq)104質量部、プロピレンカーボネート53.6質量部、50%水酸化カリウム水溶液1.1質量部を添加し、窒

素雰囲気下で170℃に昇温した。プロピレンカーボネート53.6質量部を発泡を見ながら、分割で添加し、10時間反応させ、ポリオール樹脂(1)を得た。このポリオール樹脂(1)の水酸基当量は、172g/当量であった。次いで、トルエン143質量部、得られたポリオール樹脂(1)172質量部、アクリル酸41質量部、パラトルエンスルホン酸6.4質量部、メトキノン1.1質量部を添加し、空気を吹き込み、攪拌しながら、85℃で減圧し、還流させながら20時間反応させた。その後、50℃まで冷却し、得られた反応溶液を水洗した。ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート111質量部、ジブチルヒドロキシトルエン0.5質量部、メトキノン0.1質量部を添加し、80℃でトルエンを脱溶剤した。次いで、テトラヒドロ無水フタル酸57.8質量部、トリフェニルホスフィン1.0質量部を添加し、110℃で8時間反応させ、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A2)を得た。この酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A2)の不揮発分は70質量%で、固形分酸価は79mgKOH/gであった。

[0153] (合成例3：金属塩(1)の調製)

ネオデカン酸44.7質量部と水酸化ナトリウム9.3質量部を80℃で反応し、硫酸マンガン20.0質量部を加え80℃で反応させた。副生する硫酸ナトリウムを水洗後、130℃で減圧脱水し、ベンジルアルコール37.5質量部を加えてネオデカン酸マンガン溶液〔金属塩(1)〕93.6質量部を得た。得られた金属塩(1)中のマンガ含有量は、6.84質量%であった。

[0154] (合成例4：金属塩(2)の調製)

ネオデカン酸42.6質量部と水酸化ナトリウム7.1質量部を80℃で反応し、硫酸第一鉄21.8質量部を加え80℃で反応させた。副生する硫酸ナトリウムを水洗後、130℃で減圧脱水し、石油系炭化水素41.7質量部を加えてネオデカン酸鉄溶液〔金属塩(2)〕84.1質量部を得た。得られた金属塩(2)中の鉄含有量は、5質量%であった。

[0155] (合成例5：金属塩(3)の調製)

2-エチルヘキサン酸319.0質量部と水酸化コバルト100.0質量部を130℃で反応し、130℃で減圧脱水後、石油系炭化水素134.2質量部を加えて2-エチルヘキサン酸コバルト溶液〔金属塩(3)〕502.3質量部を得た。得られた金属塩(3)中のコバルト含有量は、12質量%であった。

[0156] (合成例6：金属塩(4)の調製)

ネオデカン酸217.1質量部と水酸化ナトリウム36.0質量部を80℃で反応させ、更に硫酸銅100.0質量部を加え80℃で反応させた。副生する硫酸ナトリウムを水洗後、130℃で減圧脱水し石油系炭化水素76.2質量部を加えてネオデカン酸銅溶液〔金属塩(4)〕301.6質量部を得た。得られた金属塩(4)中の銅含有量は、8質量%であった。

[0157] (合成例7：金属塩(5)の調製)

2-エチルヘキサン酸277.0質量部と酸化亜鉛100.0質量部を120℃で反応し、120℃で減圧脱水後、2-エチルヘキサン酸亜鉛〔金属塩(5)〕354.5質量部を得た。得られた金属塩(5)中の亜鉛含有量は、22質量%であった。

[0158] (合成例8：金属塩(6)の調製)

2-エチルヘキサン酸330.6質量部と酸化ビスマス125.0質量部を130℃で反応し、130℃で減圧脱水後、2-エチルヘキサン酸ビスマス〔金属塩(6)〕439.5質量部を得た。得られた金属塩(6)中のビスマス含有量は、25質量%であった。

[0159] (合成例9：金属塩(7)の調製)

2-エチルヘキサン酸44.3質量部と水酸化ナトリウム11.8質量部を80℃で反応し、更に塩化希土溶液69.0質量部を加え、130℃で減圧脱水後、石油系炭化水素155.8質量部、2-エチルヘキサン酸11.3質量部、ブチルジグリコール5.1質量部を加えて2-エチルヘキサン酸レアアース溶液〔金属塩(7)〕218.5質量部を得た。得られた金属塩(7)中のセリウム含有量は、6質量%であった。

[0160] (合成例 10 : 金属塩 (8) の調製)

2-エチルヘキサン酸 223.9 質量部と水酸化バリウム 150.0 質量部を 110℃ で反応し、90℃ で減圧脱水後、石油系炭化水素 127.7 質量部、ブチルジグリコール 12.8 質量部を加えて 2-エチルヘキサン酸バリウム溶液〔金属塩 (8)〕 418.5 質量部を得た。得られた金属塩 (8) 中のバリウム含有量は、15 質量%であった。

[0161] (合成例 11 : 金属塩 (9) の調製)

ネオデカン酸 224.8 質量部と酸化ネオジム 60.0 質量部を 130℃ で反応し、130℃ で減圧脱水後、シクロヘキサン 306.9 質量部を加えてネオデカン酸ネオジム溶液〔金属塩 (9)〕 570.0 質量部を得た。得られた金属塩 (9) 中のネオジム含有量は、8.8 質量%であった。

[0162] (合成例 12 : 金属塩 (10) の調製)

2-エチルヘキサン酸 131.5 質量部と炭酸ジルコニウム 200.0 質量部を 115℃ で反応し、90℃ で減圧脱水後、石油系炭化水素 61.3 質量部を加えて 2-エチルヘキサン酸ジルコニウム溶液〔金属塩 (10)〕 247.5 質量部を得た。得られた金属塩 (10) 中のジルコニウム含有量は、24 質量%であった。

[0163] (合成例 13 : 化合物 (B1) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、1-メチルイミダゾール (分子量 82.1 g/mol) 41 質量部、合成例 8 で得た金属塩 (6) 417.5 質量部を添加し、70℃ で 1 時間攪拌し、目的の化合物 (B1) を得た。なお、金属塩 (6) の金属 1 モルに対する 1-メチルイミダゾールのモル数は、1.0 であった。

[0164] (合成例 14 : 化合物 (B2) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、2-メチルイミダゾール (分子量 82.1 g/mol) 41 質量部、合成例 11 で得た金属塩 (9) 818.3 質量部を添加し、70℃ で 1 時間攪拌し、目的の化合物 (B2) を得た。なお、金属塩 (9) の金属 1 モルに対する 2-メチルイミダ

ゾールのモル数は、1.0であった。

[0165] (合成例15：化合物(B3)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、4-メチルイミダゾール(分子量82.1g/mol)41質量部、合成例5で得た金属塩(3)245.1質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B3)を得た。なお、金属塩(3)の金属1モルに対する4-メチルイミダゾールのモル数は、1.0であった。

[0166] (合成例16：化合物(B4)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩(1)29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、4-メチルイミダゾール6質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B4)を得た。なお、金属塩(1)の金属1モルに対するピコリン酸及び4-メチルイミダゾールのモル数は、2.0であった。

[0167] (合成例17：化合物(B5)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、4-メチルイミダゾール41質量部、合成例12で得た金属塩(10)189.8質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B5)を得た。なお、金属塩(10)の金属1モルに対する4-メチルイミダゾールのモル数は、1.0であった。

[0168] (合成例18：化合物(B6)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、4-メチルイミダゾール41質量部、合成例7で得た金属塩(5)148.5質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B6)を得た。なお、金属塩(5)の金属1モルに対する4-メチルイミダゾールのモル数は、1.0であった。

[0169] (合成例19：化合物(B7)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、4-メチルイミダゾール4-1質量部、合成例9で得た金属塩(7) 1166.1質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B7)を得た。なお、金属塩(7)の金属1モルに対する4-メチルイミダゾールのモル数は、1.0であった。

[0170] (合成例20:化合物(B8)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジアザビシクロウンデセン(分子量152.2g/mol) 76質量部、合成例10で得た金属塩(8) 457.7質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B8)を得た。なお、金属塩(8)の金属1モルに対するジアザビシクロウンデセンのモル数は、1.0であった。

[0171] (合成例21:化合物(B9)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩(1) 29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、ジアザビシクロウンデセン(分子量152.2g/mol) 11.1質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B9)を得た。なお、金属塩(1)の金属1モルに対するピコリン酸及びジアザビシクロウンデセンの合計モル数は、2.0であった。

[0172] (合成例22:化合物(B10)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩(1) 29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、ジアザビシクロノネン(分子量124.2g/mol) 9.0質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B10)を得た。なお、金属塩(1)の金属1モルに対するピコリン酸及びジアザビシクロノネンの合計モル数は、2.0であ

った。

[0173] (合成例 23 : 化合物 (B11) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例 3 で得た金属塩 (1) 29.4 質量部とベンジルアルコール 211.7 質量部とピコリン酸 9.0 質量部を加え 50°C で 1 時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液 250.1 質量部を得た。次いで、2, 2' - ビピリジン (分子量 156.2 g/mol) 11.4 質量部を添加し、70°C で 1 時間攪拌し、目的の化合物 (B11) を得た。なお、金属塩 (1) の金属 1 モルに対するピコリン酸及び 2, 2' - ビピリジンの合計モル数は、2.0 であった。

[0174] (合成例 24 : 化合物 (B12) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例 3 で得た金属塩 (1) 29.4 質量部とベンジルアルコール 211.7 質量部とピコリン酸 9.0 質量部を加え 50°C で 1 時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液 250.1 質量部を得た。次いで、2, 2' - [プロパン-1, 2-ジイルビス (アザニリリデンメタニリリデン)] ジフェノール (分子量 282.2 g/mol) 20.6 質量部を添加し、70°C で 1 時間攪拌し、目的の化合物 (B12) を得た。なお、金属塩 (1) の金属 1 モルに対するピコリン酸及び 2, 2' - [プロパン-1, 2-ジイルビス (アザニリリデンメタニリリデン)] ジフェノールの合計モル数は、2.0 であった。

[0175] (合成例 25 : 化合物 (B13) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例 3 で得た金属塩 (1) 29.4 質量部とベンジルアルコール 211.7 質量部とピコリン酸 9.0 質量部を加え 50°C で 1 時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液 250.1 質量部を得た。次いで、2, 2' - [プロパン-1, 2-ジイルビス (アザニリリデンメタニリリデン)] ジフェノール (分子量 282.2 g/mol) 10.3 質量部を添加し、70°C で 1 時間

攪拌し、目的の化合物（B13）を得た。なお、金属塩（1）の金属1モルに対するピコリン酸及び2, 2' - [プロパン-1, 2-ジイルビス（アザニリリデンメタニリリデン）] ジフェノールの合計モル数は、1.5であった。

[0176]（合成例26：化合物（B14）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩（1）29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、2, 2' - [プロパン-1, 2-ジイルビス（アザニリリデンメタニリリデン）] ジフェノール（分子量282.2g/mol）61.7質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物（B14）を得た。なお、金属塩（1）の金属1モルに対するピコリン酸及び2, 2' - [プロパン-1, 2-ジイルビス（アザニリリデンメタニリリデン）] ジフェノールの合計モル数は、4.0であった。

[0177]（合成例27：化合物（B15）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩（1）29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、2, 2' - [プロパン-1, 2-ジイルビス（アザニリリデンメタニリリデン）] ジフェノール（分子量282.2g/mol）102.8質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物（B15）を得た。なお、金属塩（1）の金属1モルに対するピコリン酸及び2, 2' - [プロパン-1, 2-ジイルビス（アザニリリデンメタニリリデン）] ジフェノールの合計モル数は、6.0であった。

[0178]（合成例28：化合物（B16）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金

属塩（１）２９．４質量部とベンジルアルコール２１１．７質量部とピコリン酸９．０質量部を加え５０℃で１時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液２５０．１質量部を得た。次いで、２，２′－[プロパン－１，２－ジイルビス（アザニリリデンメタニリリデン）]ジフェノール（分子量２８２．２ｇ／ｍｏｌ）２０５．５質量部を添加し、７０℃で１時間攪拌し、目的の化合物（Ｂ１６）を得た。なお、金属塩（１）の金属１モルに対するピコリン酸及び２，２′－[プロパン－１，２－ジイルビス（アザニリリデンメタニリリデン）]ジフェノールの合計モル数は、１１．０であった。

[0179]（合成例２９：化合物（Ｂ１７）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、８－キノリノール（分子量１４５．２ｇ／ｍｏｌ）７２．５質量部、合成例８で得た金属塩（６）４１８質量部を添加し、７０℃で１時間攪拌し、目的の化合物（Ｂ１７）を得た。なお、金属塩（６）の金属１モルに対する８－キノリノールのモル数は、１．０であった。

[0180]（合成例３０：化合物（Ｂ１８）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジアザビシクロウンデセン（分子量１５２．２ｇ／ｍｏｌ）７６質量部、合成例６で得た金属塩（４）３９６．９質量部を添加し、７０℃で１時間攪拌し、目的の化合物（Ｂ１８）を得た。なお、金属塩（４）の金属１モルに対するジアザビシクロウンデセンのモル数は、１．０であった。

[0181]（合成例３１：化合物（Ｂ１９）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジアザビシクロウンデセン（分子量１５２．２ｇ／ｍｏｌ）３８質量部、合成例４で得た金属塩（２）８９３．１質量部を添加し、７０℃で１時間攪拌し、目的の化合物（Ｂ１９）を得た。なお、金属塩（２）の金属１モルに対するジアザビシクロウンデセンのモル数は、１．０であった。

[0182]（合成例３２：化合物（Ｂ２０）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩(1) 29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、1,2-シクロヘキサジアミン(分子量114.19g/mol) 4.2質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B20)を得た。なお、金属塩(1)の金属1モルに対するピコリン酸及び1,2-シクロヘキサジアミンのモル数は、1.5であった。

[0183] (合成例33: 化合物(B21)の調製)

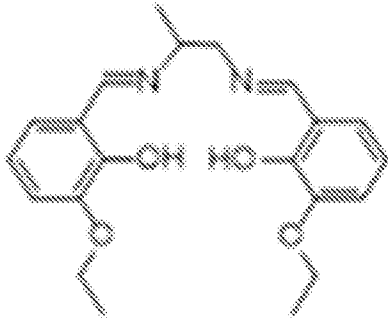
温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩(1) 29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、4-ジメチルアミノピリジン(分子量122.2g/mol) 8.9質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B21)を得た。なお、金属塩(2)の金属1モルに対するピコリン酸及び4-ジメチルアミノピリジンの合計モル数は、2.0であった。

[0184] (合成例34: 化合物(B22)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩(1) 29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、下記構造式で表される化合物(分子量370.4g/mol) 27.0質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B22)を得た。なお、金属塩(1)の金属1モルに対するピコリン酸及び下記構造式で表される化合物の合計モル数は、2.0であった。

[0185]

[化7]



[0186] (合成例35：化合物(B23)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩(1) 29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、チオ乳酸(分子量106.1g/mol) 7.7質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B22)を得た。なお、金属塩(1)の金属1モルに対するピコリン酸及びチオ乳酸の合計モル数は、2.0であった。

[0187] (合成例36：化合物(B24)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、8-キノリノール(分子量145.2g/mol) 36.3質量部、合成例8で得た金属塩(6) 418質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B17)を得た。なお、金属塩(6)の金属1モルに対する8-キノリノールのモル数は、0.5であった。

[0188] (合成例37：化合物(B25)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例5で得た金属塩(3) 39.9質量部とベンジルアルコール139.8質量部とピコリン酸10.0質量部を加え50℃で1時間反応し、2-エチルヘキサン酸コバルトとピコリン酸の錯体溶液189.7質量部を得た。次いで、2,2'-ビピリジン(分子量156.2g/mol) 12.69質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B25)を得た。なお、金属塩(3)の金属1モルに対するピコリン酸及び2,2'-ビピリジンの合計モル数

は、2.0あった。

[0189] (合成例38：化合物(B26)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例5で得た金属塩(3)39.9質量部とベンジルアルコール139.8質量部とピコリン酸10.0質量部を加え50℃で1時間反応し、2-エチルヘキサン酸コバルトとピコリン酸の錯体溶液189.7質量部を得た。次いで、2,2'-[プロパン-1,2-ジイルビス(アザニリリデンメタニリリデン)]ジフェノール(分子量282.2g/mol)22.94質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B26)を得た。なお、金属塩(3)の金属1モルに対するピコリン酸及び2,2'-[プロパン-1,2-ジイルビス(アザニリリデンメタニリリデン)]ジフェノールの合計モル数は、2.0あった。

[0190] (合成例39：化合物(B27)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例5で得た金属塩(3)39.9質量部とベンジルアルコール139.8質量部とピコリン酸10.0質量部を加え50℃で1時間反応し、2-エチルヘキサン酸コバルトとピコリン酸の錯体溶液189.7質量部を得た。次いで、8-キノリノール(分子量145.2g/mol)11.79質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B27)を得た。なお、金属塩(3)の金属1モルに対するピコリン酸及び8-キノリノールの合計モル数は、2.0あった。

[0191] (合成例40：化合物(B28)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例7で得た金属塩(5)24.2質量部とベンジルアルコール136.7質量部とピコリン酸10.0質量部を加え50℃で1時間反応し、2-エチルヘキサン酸亜鉛とピコリン酸の錯体溶液170.8質量部を得た。次いで、2,2'-ビピリジン(分子量156.2g/mol)12.68質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物(B28)を得た。なお、金属塩(5)の

金属 1 モルに対するピコリン酸及び 2, 2' - ビピリジンの合計モル数は、2. 0 あった。

[0192] (合成例 4 1 : 化合物 (B 2 9) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例 7 で得た金属塩 (5) 2 4. 2 質量部とベンジルアルコール 1 3 6. 7 質量部とピコリン酸 1 0. 0 質量部を加え 5 0 °C で 1 時間反応し、2 - エチルヘキサン酸亜鉛とピコリン酸の錯体溶液 1 7 0. 8 質量部を得た。次いで、2, 2' - [プロパン-1, 2 - ジイルビス (アザニリリデンメタニリリデン)] ジフェノール (分子量 2 8 2. 2 g / m o l) 2 2. 9 2 質量部を添加し、7 0 °C で 1 時間攪拌し、目的の化合物 (B 2 9) を得た。なお、金属塩 (5) の金属 1 モルに対するピコリン酸及び 2, 2' - [プロパン-1, 2 - ジイルビス (アザニリリデンメタニリリデン)] ジフェノールの合計モル数は、2. 0 あった。

[0193] (合成例 4 2 : 化合物 (B 3 0) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例 7 で得た金属塩 (5) 2 4. 2 質量部とベンジルアルコール 1 3 6. 7 質量部とピコリン酸 1 0. 0 質量部を加え 5 0 °C で 1 時間反応し、2 - エチルヘキサン酸亜鉛とピコリン酸の錯体溶液 1 7 0. 8 質量部を得た。次いで、1, 2 - シクロヘキサンジアミン (分子量 1 1 4. 1 9 g / m o l) 4. 6 3 質量部を添加し、7 0 °C で 1 時間攪拌し、目的の化合物 (B 3 0) を得た。なお、金属塩 (5) の金属 1 モルに対するピコリン酸及び、1, 2 - シクロヘキサンジアミンの合計モル数は、1. 5 あった。

[0194] (合成例 4 3 : 化合物 (B 3 1) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ホウ酸トリブチル 1 8. 8 8 質量部とベンジルアルコール 1 1 5. 5 質量部とピコリン酸 1 0. 0 質量部を加え 5 0 °C で 1 時間反応し、ホウ酸トリブチルとピコリン酸の錯体溶液 1 4 4. 4 質量部を得た。次いで、8 - キノリノール (分子量 1 4 5. 2 g / m o l) 1 1. 7 9 質量部を添加し、7 0 °C で 1 時間攪拌し、目

的の化合物（B31）を得た。なお、ホウ酸トリブチルの金属1モルに対するピコリン酸及び8-キノリノールの合計モル数は、2.0あった。

[0195]（合成例44：化合物（B32）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例4で得た金属塩（2）90.73質量部とベンジルアルコール189.7質量部とピコリン酸10.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸鉄とピコリン酸の錯体溶液290.4質量部を得た。次いで、2,2'-[プロパン-1,2-ジイルビス（アザニリリデンメタニリリデン）]ジフェノール（分子量282.2g/mol）22.92質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物（B32）を得た。なお、金属塩（2）の金属1モルに対するピコリン酸及び2,2'-[プロパン-1,2-ジイルビス（アザニリリデンメタニリリデン）]ジフェノールの合計モル数は、2.0あった。

[0196]（合成例45：化合物（B33）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩（1）29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50℃で1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、2-ピコリルアミン（分子量108.1g/mol）7.88質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物（B33）を得た。なお、金属塩（1）の金属1モルに対するピコリン酸及び2-ピコリルアミンの合計モル数は、2.0であった。

[0197]（合成例46：化合物（B34）の調製）

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、2-ピコリルアミン（分子量108.1g/mol）30質量部、合成例6で得た金属塩（4）220.3質量部を添加し、70℃で1時間攪拌し、目的の化合物（B34）を得た。なお、金属塩（4）の金属1モルに対する2-ピコリルアミンのモル数は、1.0であった。

[0198] (合成例47:化合物(B35)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、2-ピコリルアミン(分子量108, 1g/mol)30質量部、合成例3で得た金属塩(1)222.8質量部を添加し、70°Cで1時間攪拌し、目的の化合物(B35)を得た。なお、金属塩(1)の金属1モルに対する2-ピコリルアミンのモル数は、1.0であった。

[0199] (合成例48:化合物(B36)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、2-ピコリンアミド(分子量122, 1g/mol)30質量部、合成例3で得た金属塩(1)197.2質量部を添加し、70°Cで1時間攪拌し、目的の化合物(B36)を得た。なお、金属塩(1)の金属1モルに対する2-ピコリンアミドのモル数は、1.0であった。

[0200] (合成例49:化合物(B37)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩(1)29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50°Cで1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、2-ピコリンアミド(分子量122, 1g/mol)8.9質量部を添加し、70°Cで1時間攪拌し、目的の化合物(B37)を得た。なお、金属塩(1)の金属1モルに対するピコリン酸及び2-ピコリンアミドの合計モル数は、2.0であった。

[0201] (合成例50:化合物(B38)の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例3で得た金属塩(1)29.4質量部とベンジルアルコール211.7質量部とピコリン酸9.0質量部を加え50°Cで1時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液250.1質量部を得た。次いで、1,10-フェナントロリン(分子量180, 2g/mol)13.13質量部を添加し、70°Cで1時間攪拌し、目的の化合物(B38)を得た。なお、金属塩(1)の

金属 1 モルに対するピコリン酸及び 1, 10-フェナントロリンの合計モル数は、2.0であった。

[0202] (合成例 5 1 : 化合物 (B 3 9) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例 3 で得た金属塩 (1) 29.4 質量部とベンジルアルコール 211.7 質量部とピコリン酸 9.0 質量部を加え 50℃で 1 時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液 250.1 質量部を得た。次いでトリス (ジエチルアミノ) ホスフィン (分子量 247.4 g/mol) 18.03 質量部を添加し、70℃で 1 時間攪拌し、目的の化合物 (B 3 9) を得た。なお、金属塩 (1) の金属 1 モルに対するピコリン酸及びトリス (ジエチルアミノ) ホスフィンの合計モル数は、2.0であった。

[0203] (合成例 5 2 : 化合物 (B 4 0) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例 3 で得た金属塩 (1) 29.4 質量部とベンジルアルコール 211.7 質量部とピコリン酸 9.0 質量部を加え 50℃で 1 時間反応し、ネオデカン酸マンガンとピコリン酸の錯体溶液 250.1 質量部を得た。次いで 1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン (分子量 412.4 g/mol) 30.06 質量部を添加し、70℃で 1 時間攪拌し、目的の化合物 (B 4 0) を得た。なお、金属塩 (1) の金属 1 モルに対するピコリン酸及び 1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパンの合計モル数は、2.0であった。

[0204] (合成例 5 3 : 化合物 (B 4 1) の調製)

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、合成例 3 で得た金属塩 (1) 29.4 質量部とベンジルアルコール 211.7 質量部とピコリン酸 9.0 質量部を加え 50℃で 1 時間反応し、目的の化合物 (B 4 1) を得た。なお、金属塩 (1) の金属 1 モルに対するピコリン酸のモル数は、1.0であった。

[0205] (実施例 1 : 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (1) の調製)

合成例 1 で得た不揮発分 65 質量%の酸基及び重合性不飽和基を有する樹

脂 (A1) 100質量部 (固形分として65質量部) と、合成例13で得た化合物 (B1) 0.65質量部 (固形分) と、硬化剤としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (DIC株式会社製「EPICLON N-680」、エポキシ当量:214) 19.7質量部とを混合し、硬化性樹脂組成物 (1) を得、次いで、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート10.6質量部と、光重合性開始剤 (IGM Resins社製「Omni-rad 907」) 3.3質量部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート6.4質量部と、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4質量部と、フタロシアニングリーン0.5質量部とを混合し、活性エネルギー硬化性樹脂組成物 (1) を得た。

[0206] (実施例2~44: 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (2) ~ (44) の調製)

表1~4に示す配合比率で実施例1と同様の方法にて、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (2) ~ (44) を得た。

[0207] (比較例1: 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (R1) の調製)

合成例1で得た不揮発分65質量%の酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂 (A1) 100質量部 (固形分として65質量部) と、1-メチルイミダゾール0.65質量部と、硬化剤としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (DIC株式会社製「EPICLON N-680」、エポキシ当量:214) 19.7質量部とを混合し、硬化性樹脂組成物 (1) を得、次いで、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート10.4質量部と、光重合性開始剤 (IGM Resins社製「Omni-rad 907」) 3.3質量部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート6.5質量部と、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4質量部と、フタロシアニングリーン0.5質量部とを混合し、活性エネルギー硬化性樹脂組成物 (R1) を得た。

[0208] (比較例2: 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (R2) の調製)

合成例1で得た不揮発分65質量%の酸基及び重合性不飽和基を有する樹

脂（A1）100質量部（固形分として65質量部）と、金属塩（6）0.65質量部（固形分）と、硬化剤としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（DIC株式会社製「EPICLON N-680」、エポキシ当量：214）19.7質量部とを混合し、硬化性樹脂組成物（1）を得、次いで、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート10.4質量部と、光重合性開始剤（IGM Resins社製「OmniRad 907」）3.3質量部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート6.5質量部と、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4質量部と、フタロシアングリーン0.5質量部とを混合し、活性エネルギー硬化性樹脂組成物（R2）を得た。

[0209] 上記の実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（1）～（44）、（R1）及び（R2）を用いて、下記の評価を行った。

[0210] [作業安定性の評価方法]

各実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、アプリケーションケーターを用いてガラス基材上に膜厚50 μ mとなるように塗布した後、80 $^{\circ}$ Cでそれぞれ20分間、30分間、40分間、50分間、60分間、70分間、80分間乾燥させ、乾燥時間が異なるサンプルを作成した。これらを1%炭酸ナトリウム水溶液で30 $^{\circ}$ C180秒間現像し、基板上に残渣が残らなかったサンプルの80 $^{\circ}$ Cでの乾燥時間を乾燥管理幅として評価した。なお、乾燥管理幅が長いほど作業安定性が優れていることを示す。

[0211] 実施例1～44で作製した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（1）～（44）、及び比較例1及び2で作製した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（R1）及び（R2）の組成及び評価結果を表1～4に示す。

[0212]

[表1]

表1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
活性エネルギー硬化性樹脂組成物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
組成 (%)	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	化合物(B1)	1.0										
	化合物(B2)		1.0									
	化合物(B3)			1.0								
	化合物(B4)				1.0							
	化合物(B5)					1.0						
	化合物(B6)						1.0					
	化合物(B7)							1.0				
	化合物(B8)								1.0			
	化合物(B9)									1.0		
	化合物(B10)										1.0	
	化合物(B11)											1.0
	化合物(B12)											
硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
光重合開始剤	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
2-エチル-4-メチル-イミダゾール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
フタロシアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価 作業安定性 【乾燥管理幅(分)】	50	50	50	60	40	50	70	40	80	60	80	60

[0213]

[表2]

表 2	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	
活性エネルギー硬化性樹脂組成物	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	
組成 （ ） 部	餘基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
	化合物(B13)	1.0											
	化合物(B14)		1.0										
	化合物(B15)			1.0									
	化合物(B16)				1.0								
	化合物(B17)					1.0							
	化合物(B18)						1.0						
	化合物(B19)							1.0					
	化合物(B20)								1.0				
	化合物(B21)									1.0			
	化合物(B22)										1.0		
	化合物(B23)											1.0	
	化合物(B24)												1.0
	硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	光重合開始剤	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
2-エチル-4-メチル-イミダゾール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
フタロシアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
評価 作業安定性 【乾燥管理幅（分）】	70	69	59	50	70	40	40	79	80	40	40	60	

[0214]

[表3]

表 3	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	
活性エネルギー硬化性樹脂組成物	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	
組成 （重量部）	餘基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
	化合物(B25)	1.0											
	化合物(B26)		1.0										
	化合物(B27)			1.0									
	化合物(B28)				1.0								
	化合物(B29)					1.0							
	化合物(B30)						1.0						
	化合物(B31)							1.0					
	化合物(B32)								1.0				
	化合物(B33)									1.0			
	化合物(B34)										1.0		
	化合物(B35)											1.0	
	化合物(B36)												1.0
	硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	光重合開始剤	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
2-エチル-4-メチル-イミダゾール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
フタロシアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
評価 作業安定性 【乾燥管理幅（分）】	80	69	59	50	50	50	50	49	50	50	50	60	

[0215]

[表4]

表 4		実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	比較例 1	比較例 2
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物		(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(R1)	(R2)
樹脂 (固形分)	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)	65	65	65	65	65	65	65		65	65
	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A2)								70		
	化合物(B12)						2.0	3.25			
	化合物(B37)	1.0									
	化合物(B38)		1.0								
	化合物(B39)			1.0							
	化合物(B40)				1.0						
	化合物(B41)					1.0			1.0		
	1-メチルイミダゾール									0.65	
	金属塩(6)										0.65
	硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	20.3	19.7	19.7
	有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	11.3	10.6	10.6
	光重合開始剤	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.5	3.3	3.3
	シペンタエリフリトール/キサアクリレート	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	7.0	6.5	6.5
	2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	フタロシアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	作業安定性 [乾燥管理幅(分)]	50	60	60	60	60	60	40	90	-	60

[0216] (実施例 45 : 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 (45) の調製)

合成例 1 で得た不揮発分 65 質量%の酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂 (A1) 100 質量部 (固形分として 65 質量部) と、合成例 13 で得た化合物 (B1) 0.65 質量部 (固形分) と、硬化剤としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製「EPICLON N-680」、エポキシ当量 : 214) 19.7 質量部とを混合し、硬化性樹脂組成物 (1) を得、次いで、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 10.6 質量部と、光重合性開始剤 (IGM Resins 社製「Omni-rad 907」) 3.3 質量部とを混合し、活性エネルギー硬化性樹脂組成物 (45) を得た。

[0217] (実施例46～88：活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(46)～(88)の調製)

表5～8に示す配合比率で実施例45と同様の方法にて、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(46)～(88)を得た。

[0218] (比較例3：活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(R3)の調製)

合成例1で得た不揮発分65質量%の酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)100質量部(固形分として65質量部)と、1-メチルイミダゾール0.65質量部と、硬化剤としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「EPICLON N-680」、エポキシ当量：214)19.7質量部とを混合し、硬化性樹脂組成物(1)を得、次いで、ジエチレングリコールモノエチルアセテート10.4質量部と、光重合性開始剤(IGM Resins社製「OmniRad 907」)3.3質量部とを混合し、活性エネルギー硬化性樹脂組成物(R3)を得た。

[0219] (比較例4：活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(R4)の調製)

合成例1で得た不揮発分65質量%の酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)100質量部(固形分として65質量部)と、金属塩(6)0.65質量部(固形分)と、硬化剤としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「EPICLON N-680」、エポキシ当量：214)19.7質量部とを混合し、硬化性樹脂組成物(1)を得、次いで、ジエチレングリコールモノエチルアセテート10.4質量部と、光重合性開始剤(IGM Resins社製「OmniRad 907」)3.3質量部とを混合し、活性エネルギー硬化性樹脂組成物(R4)を得た。

[0220] 上記の実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(45)～(88)、(R3)及び(R4)を用いて、下記の評価を行った。

[0221] [耐熱性の評価方法]

各実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、ア

プリケータを用いて銅箔（古河産業株式会社製、電解銅箔「F2-WS」 $18\mu\text{m}$ ）上に膜厚 $50\mu\text{m}$ となるように塗布し、 80°C 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 $10\text{kJ}/\text{m}^2$ の紫外線を照射した後、 160°C 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 $6\text{mm}\times 35\text{mm}$ 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「RSA11」、引張り法：周波数 1Hz 、昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ ）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れていることを示す。

[0222] [基材密着性の評価方法]

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1の作製>

銅箔（古河産業株式会社製、電解銅箔「F2-WS」 $18\mu\text{m}$ ）上に実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を $50\mu\text{m}$ 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 $10\text{kJ}/\text{m}^2$ の紫外線を照射した後、 160°C で1時間加熱し、試験片1を得た。

[0223] <ピール強度の測定方法>

前記試験片1を幅 1cm 、長さ 12cm 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 $50\text{mm}/\text{分}$ ）を用いて 90° ピール強度を測定した。

[0224] [潜在性の評価方法]

潜在性の評価は、DSCの測定により行った。

示差走査熱量分析装置（METTLER TOLEDO株式会社製「DSC3+」、サンプル量 $4.0\sim 8.0\text{mg}$ 、アルミ製サンプルパンサイズ $\phi 5\times 2.5\text{mm}$ 、昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ 、窒素流量 $40\text{ml}/\text{分}$ 、温度範囲 $0\sim 180^\circ\text{C}$ 、）により発熱開始温度を測定した。なお、発熱開始温度は、コンピュータにより自動計算した「オンセット（Onset）温度」にて判断した。

[0225] 実施例45～88で作製した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(45)～(88)、及び比較例3及び4で作製した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(R3)及び(R4)の組成及び評価結果を表5～8に示す。

[0226] [表5]

表5		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	
		45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物		(45)	(46)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)
組成物 (部数/質量%)	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)	85	65	85	65	85	65	85	65	85	65	85	65
	化合物(B1)	1.0											
	化合物(B2)		1.0										
	化合物(B3)			1.0									
	化合物(B4)				1.0								
	化合物(B5)					1.0							
	化合物(B6)						1.0						
	化合物(B7)							1.0					
	化合物(B8)								1.0				
	化合物(B9)									1.0			
	化合物(B10)										1.0		
	化合物(B11)											1.0	
	化合物(B12)												1.0
硬化剤		19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
有機溶剤		10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
光重合開始剤		3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
評価	耐熱性(DMA, T _g , °C)	185	165	180	169	177	161	176	168	186	169	182	165
	密着性(N/cm)	0.495	0.541	0.464	0.618	0.623	0.620	0.663	0.642	0.581	0.530	0.555	0.511
	潜在性(DSC, 発熱開始温度, °C)	131	132	130	134	130	135	131	128	137	141	140	154

[0227]

[表6]

表 6		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
活性エネルギー硬化性樹脂組成物		(67)	(58)	(59)	(60)	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)
組成物 (部 分 容 量)	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	化合物(613)	1.0											
	化合物(614)		1.0										
	化合物(615)			1.0									
	化合物(616)				1.0								
	化合物(617)					1.0							
	化合物(618)						1.0						
	化合物(619)							1.0					
	化合物(620)								1.0				
	化合物(621)									1.0			
	化合物(622)										1.0		
	化合物(623)											1.0	
	化合物(624)												1.0
	硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	光重合開始剤	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
評価	耐熱性(TGA, T _g , °C)	159	177	170	172	159	166	172	164	159	158	152	159
	密着性(μ/cm)	0.591	0.588	0.523	0.600	0.649	0.501	0.495	0.529	0.567	0.461	0.536	0.598
	溶存性(20°C, 発熱開始温度, °C)	159	155	157	155	164	130	134	155	138	147	141	170

[0228]

[表7]

表 7		実施例 88	実施例 70	実施例 71	実施例 72	実施例 73	実施例 74	実施例 75	実施例 78	実施例 77	実施例 78	実施例 79	実施例 80
活性エネルギー硬化性樹脂組成物		(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)	(78)	(77)	(78)	(79)	(80)
成分 (部 数)	餘基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)	65	85	65	85	65	85	65	85	65	85	65	85
	化合物(825)	1.0											
	化合物(826)		1.0										
	化合物(827)			1.0									
	化合物(828)				1.0								
	化合物(829)					1.0							
	化合物(830)						1.0						
	化合物(831)							1.0					
	化合物(832)								1.0				
	化合物(833)									1.0			
	化合物(834)										1.0		
	化合物(835)											1.0	
	化合物(836)												1.0
	硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
	有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	光重合開始剤	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
評価	耐熱性 (DMA, T _g , °C)	155	178	152	178	156	184	155	177	177	178	176	184
	密着性 (N/cm)	0.492	0.579	0.487	0.542	0.499	0.462	0.661	0.749	0.644	0.798	0.630	0.566
	溶存性 (DCC, 発熱開始温度, °C)	155	154	159	151	154	152	149	149	148	146	146	150

[0229]

[表8]

表名	実施例 81	実施例 82	実施例 83	実施例 84	実施例 85	実施例 86	実施例 87	実施例 88	比較例 5	比較例 4	
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物	(81)	(82)	(83)	(84)	(85)	(86)	(87)	(88)	(83)	(84)	
組成(質量部)	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
	酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A2)							70			
	化合物(B12)						2.0	2.25			
	化合物(B37)	1.0									
	化合物(B38)		1.0								
	化合物(B39)			1.0							
	化合物(B40)				1.0						
	化合物(B41)					1.0		1.0			
	トリスチルイミダゾール									0.65	
	金属塩(6)										0.65
	硬化剤	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	20.6	19.7	19.7
	有機溶剤	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	11.1	10.6	10.6
	光重合開始剤	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.5	3.3	3.3
評価	耐熱性(DMA, T _g , °C)	181	178	180	182	184	171	178	155	181	154
	密着性(N/cm)	0.578	0.498	0.543	0.512	0.645	0.521	0.546	0.674	0.408	0.451
	溶在性(DSC, 発熱開始温度, °C)	169	182	147	141	151	149	144	137	61	-

[0230] なお、表1～8における酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂(A1)、並びに化合物(B1)～(B41)の質量部の記載は、固形分値である。

[0231] 表4中の「-」は、現像不可を示す。

[0232] 表8中の「-」は、発熱開始温度が確認できず反応しなかったことを示す。

[0233] 表1～8中の「硬化剤」は、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「EPICLON N-680」)を示す。

[0234] 表1～8中の「有機溶剤」は、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートを示す。

[0235] 表1～8中の「光重合開始剤」は、IGM Resins社製「Omni rad 907」を示す。

[0236] 表1～4に示した実施例1～44は、本発明の酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂と、非共有電子対を持つヘテロ原子を分子内に有する化合物及び金属塩を必須原料とする化合物を含有する硬化性樹脂組成物を用いた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の例である。これらの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は優れた作業安定性を有することが確認できた。

[0237] また、表5～8に示した実施例45～88は、本発明の本発明の酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂と、非共有電子対を持つヘテロ原子を分子内に有する化合物及び金属塩を必須原料とする化合物を含有する硬化性樹脂組成物を用いた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の例である。これらの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、優れた潜在性を有し、また活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物は、優れた耐熱性及び基材密着性を有することが確認できた。

[0238] 一方、比較例1及び3は、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂と、非共有電子対を持つヘテロ原子を分子内に有する化合物とを含有する硬化性樹脂組成物を用いた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の例である。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、作業安定性及び潜在性が著しく不十分であり、また、この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物は、耐熱性及び基材密着性に関しても不十分であることが確認できた。

[0239] 比較例2及び4は、酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂と、金属塩とを含有する硬化性樹脂組成物を用いた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の例である。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、潜在性が著しく不十分であり、また、この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物は、耐熱性及び基材密着性に関しても不十分であることが確認できた。

請求の範囲

- [請求項1] 酸基及び重合性不飽和基を有する樹脂（A）と、非共有電子対を持つヘテロ原子を分子内に有する化合物（b1）及び金属塩（b2）を必須原料とする化合物（B）とを含有するものであり、前記ヘテロ原子が、窒素、酸素、硫黄及びリンからなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] さらに、硬化剤（C）を含有する請求項1記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記金属塩（b2）の金属が、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ビスマス、レアアース、ホウ素、アルミニウム、ネオジム及びバリウム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記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記金属塩（b2）が、脂肪酸金属塩である請求項1～3の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記脂肪酸金属塩が、炭素原子数8～15の脂肪酸の金属塩である請求項1～4の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記化合物（b1）が、1分子中に少なくとも1つの炭素－窒素不飽和結合を有するものである請求項1～5の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記化合物（b1）の分子量が、300以下である請求項1～6の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記金属塩（b2）の金属のモル数を基準として、前記化合物（b1）が、0.3～1.1モルの範囲である請求項1～7の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記化合物（B）の含有量が、前記樹脂（A）固形分100質量部に対して、固形分として5質量部以下である請求項1～8の何れか1項記載の硬化性樹脂組成物。

- [請求項10] 請求項1～9の何れか1項記載の酸基を有する硬化性樹脂組成物と、光重合開始剤とを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項10記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物。
- [請求項12] 請求項11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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/006296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 299/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/098</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/34</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i FI: C08F299/00; C08F2/44 B; C08K5/098; C08K5/34		
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) C08F299/00; C08K5/098; C08K5/34; C08F2/44; G03F7/004		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/225466 A1 (DIC CORPORATION) 13 December 2018 (2018-12-13) claims, examples	1-9
X	JP 2000-319623 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) 21 November 2000 (2000-11-21) claims, examples	1-12
X	JP 2021-21017 A (SHOWA DENKO KK) 18 February 2021 (2021-02-18) claims, examples	1-12
X	JP 2009-98412 A (NOF CORP) 07 May 2009 (2009-05-07) claims, examples	1-5, 7-12
X	JP 2002-129347 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 09 May 2002 (2002-05-09) claims, examples	1-2, 4-8, 10-12
A	JP 2007-148371 A (FUJIFILM CORP) 14 June 2007 (2007-06-14) claims, examples	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 29 March 2022		Date of mailing of the international search report 12 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/006296

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/225466	A1	13 December 2018	US 2020/0109278 A1 claims, examples EP 3636716 A1 CN 110730808 A KR 10-2020-0016208 A	
JP	2000-319623	A	21 November 2000	(Family: none)	
JP	2021-21017	A	18 February 2021	(Family: none)	
JP	2009-98412	A	07 May 2009	(Family: none)	
JP	2002-129347	A	09 May 2002	(Family: none)	
JP	2007-148371	A	14 June 2007	US 2007/0099096 A1 claims, examples KR 10-2007-0047226 A TW 200722913 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 299/00(2006.01)i; C08K 5/098(2006.01)i; C08K 5/34(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i FI: C08F299/00; C08F2/44 B; C08K5/098; C08K5/34		
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）） C08F299/00; C08K5/098; C08K5/34; C08F2/44; G03F7/004 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2018/225466 A1 (D I C株式会社) 13.12.2018 (2018-12-13) 請求の範囲、実施例	1-9
X	JP 2000-319623 A (三菱瓦斯化学株式会社) 21.11.2000 (2000-11-21) 特許請求の範囲、実施例	1-12
X	JP 2021-21017 A (昭和電工株式会社) 18.02.2021 (2021-02-18) 特許請求の範囲、実施例	1-12
X	JP 2009-98412 A (日油株式会社) 07.05.2009 (2009-05-07) 特許請求の範囲、実施例	1-5, 7-12
X	JP 2002-129347 A (住友大阪セメント株式会社) 09.05.2002 (2002-05-09) 特許請求の範囲、実施例	1-2, 4-8, 10-12
A	JP 2007-148371 A (富士フイルム株式会社) 14.06.2007 (2007-06-14) 特許請求の範囲、実施例	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
29.03.2022	12.04.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 牟田 博一 4J 3343 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/006296

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/225466	A1	13.12.2018	US	2020/0109278	A1	
				請求項、実施例			
				EP	3636716	A1	
				CN	110730808	A	
				KR	10-2020-0016208	A	
JP	2000-319623	A	21.11.2000	(ファミリーなし)			
JP	2021-21017	A	18.02.2021	(ファミリーなし)			
JP	2009-98412	A	07.05.2009	(ファミリーなし)			
JP	2002-129347	A	09.05.2002	(ファミリーなし)			
JP	2007-148371	A	14.06.2007	US	2007/0099096	A1	
				請求項、実施例			
				KR	10-2007-0047226	A	
				TW	200722913	A	