(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
2025年2月13日(13.02.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/033488 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/00 (2006.01) *C08F 290/00* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/028396

(22) 国際出願日： 2024年8月8日(08.08.2024)

(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 2023-131653 2023年8月10日(10.08.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 丸茂 和将 (**MARUMO Kazumasa**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 小林 健一 (**KOBAYASHI Kenichi**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 岡田 尚人 (**OKADA Naoto**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所 (**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT OF RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： 樹脂組成物の硬化物の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a cured product of a resin composition, the method making it possible to obtain a cured product with good physical properties from a resin composition containing an ethylenically unsaturated group-containing resin. The method for producing a cured product of a resin composition according to the present invention irradiates, with light emitted from a light-emitting diode, a resin composition containing an ethylenically unsaturated group-containing resin (A), an ethylenically unsaturated group-containing monomer (B), a photopolymerization initiator (C), and a dye (D) to cure the resin composition. The dye (D) has a maximum absorption wavelength in the 400-1100 nm wavelength range. The light emitted from the light-emitting diode includes light (1) which is in the absorption wavelength range of the photoinitiator (C) and light (2) which is in the absorption wavelength range of the dye (D).

(57) 要約：エチレン性不飽和基含有樹脂を含む樹脂組成物から、良好な物性を有する硬化物を得ることができる、樹脂組成物の硬化物の製造方法を提供する。本発明の樹脂組成物の硬化物の製造方法は、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）及び色素（Ｄ）を含む樹脂組成物に、発光ダイオードから発光する光を照射して、前記樹脂組成物を硬化させ、色素（Ｄ）は、４００～１１００ｎｍの波長域に極大吸収波長を有し、前記発光ダイオードから発光する光が、光重合開始剤（Ｃ）の吸収波長域の光（１）と、色素（Ｄ）の吸収波長域の光（２）とを含む。

WO 2025/033488 A1

明　細　書

発明の名称 ： 樹脂組成物の硬化物の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、エチレン性不飽和基含有樹脂を含む樹脂組成物の硬化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　近年、上水管、下水管や電力管等、地中に埋設された既設管の老朽化が深刻化しており、これらを補修するための種々の方法が提案されている。

例えば、特許文献１には、光硬化工法による既設管の補修方法が開示されており、繊維等からなる含浸基材に光硬化性樹脂組成物を含浸させたものをライニング材として使用し、また、前記光硬化性樹脂組成物として、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂等の重合性樹脂をスチレン等の溶媒に溶かしたものを使用することが記載されている。

[0003]　上記のような光硬化工法は、熱硬化工法と比較して、樹脂組成物の硬化速度が速く、施工時間が短いため、近年、既設管の補修工事における光硬化工法での施工距離が増加している。また、光硬化工法は、熱硬化工法と比較して、樹脂組成物の硬化収縮が少ない、硬化不良が発生しにくい、硬化発熱が少ない、硬化時における可燃性気体の発散が少ない等の点で有利である。

[0004]　光硬化工法では、光源として、例えば、ガリウムランプ、メタルハライドランプ、水銀ランプ等が用いられている。また、特許文献２に、主たる照射波長が紫外線である発光ダイオード（ＬＥＤ）を用いた光硬化装置で、樹脂層に光照射する方法も提案されている。ＬＥＤは、発熱が少なく、省エネルギーかつ長寿命であり、光源として優れている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２０－８２４０８号公報

特許文献2：特開２００８－１４２９９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来のライニング材の樹脂組成物にＬＥＤ光を照射する方法では、樹脂組成物が硬化不良となったり、得られた硬化物の物性が十分ではない場合があった。

このため、樹脂組成物の硬化不良を改善し、良好な硬化物物性を発現させるべく、ＬＥＤ光を用いた樹脂組成物の硬化方法について検討を重ねた。

[0007] 本発明は、このような状況の下でなされたものであり、エチレン性不飽和基含有樹脂を含む樹脂組成物から、良好な物性を有する硬化物を得ることができる、樹脂組成物の硬化物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、樹脂組成物に色素を添加して、波長域が異なる所定の２つ以上のＬＥＤを用いて光硬化させることにより、耐熱性及び曲げ物性が良好な硬化物が得られることを見出したことに基づく。

[0009] 本発明は、以下の手段を提供するものである。

［１］エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）及び色素（Ｄ）を含む樹脂組成物に、発光ダイオードから発光する光を照射して、前記樹脂組成物を硬化させ、色素（Ｄ）は、４００～１１００ｎｍの波長域に極大吸収波長を有し、前記発光ダイオードから発光する光が、光重合開始剤（Ｃ）の吸収波長域の光（１）と、色素（Ｄ）の吸収波長域の光（２）とを含む、樹脂組成物の硬化物の製造方法。

［２］前記樹脂組成物に照射する光が、４００～１１００ｎｍの波長域の光を含み、少なくとも２つのピーク波長を有する、［１］の樹脂組成物の硬化物の製造方法。

［３］色素（Ｄ）の最大吸収波長の光に対する前記樹脂組成物の吸収係数が、０．１～１００００ｃｍ$^{-1}$である、［１］又は［２］の樹脂組成物の硬化物の製造方法。

［４］光（１）を発光する発光ダイオードは、２５０～４００ｎｍの波長域にピーク波長を有する、［１］～［３］のいずれかの樹脂組成物の硬化物の製造方法。

［５］光（２）を発光する発光ダイオードは、４００～１１００ｎｍの波長域において、色素（Ｄ）の最大吸収波長での吸光度に対する該色素（Ｄ）の吸光度の比が０．３以上である波長域に、ピーク波長を有する、［１］～［４］のいずれかの樹脂組成物の硬化物の製造方法。

［６］エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）が、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、（メタ）アクリル樹脂及びウレタン（メタ）アクリレート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種である、［１］～［５］のいずれかの樹脂組成物の硬化物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、エチレン性不飽和基含有樹脂を含む樹脂組成物から、良好な物性を有する硬化物を得ることができる、樹脂組成物の硬化物の製造方法が提供される。

本発明の製造方法は、例えば、ライニング材を用いた光硬化工法による既設管の補修等に好適に適用することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書における用語及び表記の定義及び意義を以下に示す。

「Ｘ～Ｙ」（Ｘ及びＹは数値）との表記は、Ｘを下限値及びＹを上限値とする数値範囲を意味する。数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせてもよい。数値範囲の下限値及び上限値は、実施例に記載の数値に置き換えてもよい。

発光ダイオード（ＬＥＤ）とは、発光素子をパッケージングした発光電子部品であるＬＥＤパッケージを指す。

極大吸収波長とは、吸光度が極大を示す波長であり、吸収スペクトルにおいて、１点に限られず、２点以上存在する場合もある。極大吸収波長のうち

、吸光度が最大である波長を最大吸収波長と言う。

ピーク波長とは、発光ダイオード（ＬＥＤ）の発光強度が極大を示す波長であり、発光スペクトルにおいて、１点に限られず、２点以上存在する場合もある。ピーク波長のうち、発光強度が最大である波長を最大発光波長と言う。

[0012] （メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸の総称である。同様に、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの総称であり、（メタ）アクリロイルとは、アクリロイル及びメタクリロイルの総称である。

重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定で求められる標準ポリスチレン換算分子量である。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定される。分子量分布は、Ｍｗ／Ｍｎの算出値である。

不飽和ポリエステル樹脂の酸価は、ＪＩＳ　Ｋ６９０１：２００８に準拠した方法で測定される、不飽和ポリエステル樹脂１ｇを中和するのに必要な水酸化カリウム（ＫＯＨ）量［ｍｇ］である。具体的には、後述する実施例に記載の方法で測定される。

樹脂組成物の硬化物の荷重たわみ温度は、ＪＩＳ　Ｋ７１９１－２：２０１５　付属書Ａに準拠した方法で測定することができ、具体的には、実施例に記載の方法により測定される。

樹脂組成物の硬化物の曲げ強度及び曲げ弾性率は、ＪＩＳ　Ｋ７１７１：２０１６に準拠した方法で測定することができ、具体的には、実施例に記載の方法により測定される。

[0013] 本発明の実施形態（以下、本実施形態とも言う。）に係る樹脂組成物の硬化物の製造方法は、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）及び色素（Ｄ）を含む樹脂組成物に、ＬＥＤから発光する光を照射して、前記樹脂組成物を硬化させ、色素（Ｄ）は、４００～１１００ｎｍの波長域に極大吸収波長を有し、前記ＬＥＤ

から発光する光が、光重合開始剤（Ｃ）の吸収波長域の光（１）と、色素（Ｄ）の吸収波長域の光（２）とを含む。

このように、樹脂組成物に色素を添加して、ＬＥＤを用いて、所定の波長の光を照射して光硬化させることにより、耐熱性及び曲げ物性が良好な硬化物を製造することができる。

[0014] ［樹脂組成物］

本実施形態の樹脂組成物は、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）及び色素（Ｄ）を含む。

樹脂組成物は、硬化物の良好な物性の観点から、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）及びエチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）の合計含有量が、樹脂組成物中、好ましくは９０質量％以上１００質量％未満、より好ましくは９２．０～９９．９質量％、さらに好ましくは９５．０～９９．９質量％である。

[0015] 〔エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）〕

エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）は、エチレン性不飽和基による重合性を有する樹脂である。エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）は、特に限定されるものではないが、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂等が挙げられる。エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。これらのうち、良好な硬化物物性が得られやすいことから、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂が好ましく、不飽和ポリエステル樹脂がより好ましい。

[0016] 樹脂組成物中のエチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）の含有量は、良好な硬化物物性の観点から、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）及びエチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）の合計１００質量％に対して、好ましくは３０．０質量％以上、より好ましくは４０．０質量％以上、さらに好ましくは５０．０質量％以上であり、また、好ましくは８０質量％以下、より好ましくは７０

．０質量％以下、さらに好ましくは６０．０質量％以下である。

[0017]（不飽和ポリエステル樹脂）

不飽和ポリエステル樹脂は、ジオールと二塩基酸との反応生成物であることが好ましい。ジオールと二塩基酸を反応原料とした不飽和ポリエステル樹脂の製造は、公知の縮合反応による合成方法を適用して行うことができる。不飽和ポリエステル樹脂は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

[0018]＜ジオール＞

不飽和ポリエステル樹脂の反応原料のジオールは、１分子中に２個の水酸基を有する化合物であり、樹脂組成物の硬化物の良好な物性の観点から、例えば、アルカンジオール、グリコールエーテル等が好適に用いられる。ジオールは、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

アルカンジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、２－メチル－１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、１，２－オクタンジオール、１，２－ノナンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，２－シクロヘキサンジメタノール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、２，２－ジ（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、並びに、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、及びビスフェノールＳの水素化物等が挙げられる。

グリコールエーテルとしては、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が

挙げられる。

これらのうち、入手容易性、樹脂組成物の取り扱い容易性及び製造コスト等の観点から、２－メチル－１，３－プロパンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールＡの水素化物が好ましく、２－メチル－１，３－プロパンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールＡの水素化物がより好ましく、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールがさらに好ましい。

[0019] ＜二塩基酸＞

不飽和ポリエステル樹脂の反応原料の二塩基酸は、エチレン性不飽和基含有二塩基酸及びエチレン性不飽和基非含有二塩基酸を含むことが好ましい。なお、二塩基酸には、酸無水物も含まれる。

[0020] 不飽和ポリエステル樹脂は、ジオールの水酸基１モルと、二塩基酸のカルボキシ基１モルとが反応してエステル結合を形成して得られることから、不飽和ポリエステル樹脂を製造する際の二塩基酸の合計配合量は、ジオール１００モル部に対して、好ましくは８０～１２０モル部、より好ましくは９０～１１０モル部、さらに好ましくは９５～１０５モル部であり、１００モル部であってもよい。

[0021] 二塩基酸のうち、エチレン性不飽和基含有二塩基酸は、樹脂組成物の硬化物の良好な物性の観点から、ジオール１００モル部に対して、好ましくは３０～８０モル部、より好ましくは４０～７０モル部、さらに好ましくは４５～６５モル部である。

二塩基酸のうち、エチレン性不飽和基非含有二塩基酸は、同様の観点から、ジオール１００モル部に対して、好ましくは２０～７０モル部、より好ましくは３０～６０モル部、さらに好ましくは３５～５５モル部である。

[0022] エチレン性不飽和基含有二塩基酸は、１分子中に２個のカルボキシ基（酸無水物も含む）、及び少なくとも１個のエチレン性不飽和基を有する化合物である。エチレン性不飽和基含有二塩基酸は、１種単独であっても、２種以

上が併用されてもよい。

エチレン性不飽和基含有二塩基酸としては、例えば、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸等が挙げられる。これらのうち、入手容易性、樹脂組成物の取り扱い容易性及び製造コスト等の観点から、無水マレイン酸、フマル酸が好ましく、無水マレイン酸が好適に用いられる。

[0023] 二塩基酸中のエチレン性不飽和基含有二塩基酸の含有量は、二塩基酸１００モル％に対して、樹脂組成物の硬化物の良好な物性の観点から、好ましくは２０モル％以上、より好ましくは３０モル％以上、さらに好ましくは４０モル％以上、よりさらに好ましくは４５モル％以上であり、また、好ましくは８０モル％以下、より好ましくは７５モル％以下、さらに好ましくは７０モル％以下、よりさらに好ましくは６５モル％以下である。

[0024] エチレン性不飽和基非含有二塩基酸は、１分子内に２個のカルボキシ基（酸無水物も含む）を有し、エチレン性不飽和基を有さない化合物である。エチレン性不飽和基非含有二塩基酸は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

エチレン性不飽和基非含有二塩基酸としては、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸（１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸）、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、クロレンディク酸（ヘット酸）、テトラブロモフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水クロレンド酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、４－メチルフタル酸、５－メチルイソフタル酸、５－メチルテレフタル酸等が挙げられる。これらのうち、入手容易性、樹脂組成物の取り扱い容易性及び製造コスト等の観点から、イソフタル酸及、テレフタル酸が好ましい。

[0025] 二塩基酸中のエチレン性不飽和基非含有二塩基酸の含有量は、二塩基酸１００モル％に対して、樹脂組成物の硬化物の良好な物性の観点から、好ましくは２０モル％以上、より好ましくは２５モル％以上、さらに好ましくは３０モル％以上、よりさらに好ましくは３５モル％以上であり、好ましくは８０モル％以下、より好ましくは７０モル％以下、さらに好ましくは６０モル％以下、よりさらに好ましくは５５モル％以下である。

[0026] 不飽和ポリエステル樹脂は、樹脂組成物の取り扱い容易性及び良好な硬化性の観点から、酸価が、好ましくは３．０～２５．０ＫＯＨｍｇ／ｇ、より好ましくは５．０～２０．０ＫＯＨｍｇ／ｇ、さらに好ましくは８．０～１５．０ＫＯＨｍｇ／ｇである。

[0027] 不飽和ポリエステル樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、樹脂組成物の取り扱い容易性及び硬化物の良好な物性の観点から、好ましくは５０００～２００００、より好ましくは７０００～１７０００、さらに好ましくは９０００～１５０００である。

同様の観点から、不飽和ポリエステル樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは１０００～７０００、より好ましくは２０００～６０００、さらに好ましくは３０００～５０００である。

同様の観点から、不飽和ポリエステル樹脂の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、好ましくは１．００～１５．００、より好ましくは１．５０～１０．００、さらに好ましくは２．００～５．００である。

[0028] （ビニルエステル樹脂）

ビニルエステル樹脂は、エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応生成物であることが好ましい。ビニルエステル樹脂は、エポキシ化合物及び不飽和一塩基酸と、さらに必要に応じて、ビスフェノール化合物、不飽和多塩基酸等を含む反応原料の反応生成物であってもよい。エポキシ化合物と不飽和一塩基酸とを反応原料としたビニルエステル樹脂の製造は、公知の付加反応による合成方法を適用して行うことができる。得られたビニルエステル樹脂は、必要に応じて、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）で希釈される。ビニ

ルエステル樹脂は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

[0029] ＜エポキシ化合物＞

ビニルエステル樹脂の反応原料のエポキシ化合物は、１分子中に少なくとも２個、好ましくは２個のエポキシ基を有する化合物である。エポキシ化合物は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

エポキシ化合物としては、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Ｆ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＦ型エポキシ樹脂、ｔｅｒｔ－ブチルカテコール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのうち、入手容易性、樹脂組成物の取り扱い容易性及び製造コスト等の観点から、ビスフェノールＡ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、ビスフェノールＡＦ型エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂が好適に用いられる。

[0030] エポキシ化合物は、ビニルエステル樹脂の合成容易性及び樹脂組成物の良好な硬化性の観点から、エポキシ当量が、好ましくは１７０～１０００、より好ましくは１７０～５００、さらに好ましくは１７０～３００である。

[0031] ＜不飽和一塩基酸＞

不飽和一塩基酸は、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸が好ましい。不飽和一塩基酸は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

不飽和一塩基酸としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸等が挙げられる。これらのうち、ビニルエステル樹脂の合成容易性及び樹脂組成物の良好な硬化性の観点から、（メタ）アクリル酸、クロトン酸が

好ましく、（メタ）アクリル酸がより好ましく、耐薬品性の観点から、メタクリル酸がさらに好ましい。

[0032] ビニルエステル樹脂がエポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応生成物である場合、エポキシ化合物のエポキシ基１モルと、不飽和一塩基酸のカルボキシ基１モルとが反応してエステル結合を形成して得られる。

ビニルエステル樹脂を製造する際の不飽和一塩基酸の配合量は、エポキシ化合物のエポキシ基１００モル部に対して、不飽和一塩基酸のカルボキシ基が、樹脂組成物の良好な硬化性の観点から、好ましくは３０モル部以上、より好ましくは４０モル部以上、さらに好ましくは５０モル部以上であり、また、樹脂組成物を取り扱いやすい粘度とする観点から、好ましくは１２０モル部以下、より好ましくは１１０モル部以下、さらに好ましくは１０５モル部以下である。エポキシ化合物のエポキシ基１００モル部に対して、１００モル部であってもよい。

[0033] ＜ビスフェノール化合物＞

ビニルエステル樹脂は、反応原料としてビスフェノール化合物を含むことも好ましい。ビスフェノール化合物は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

ビスフェノール化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡＰ、ビスフェノールＡＦ、ビスフェノールＢ、ビスフェノールＢＰ、ビスフェノールＣ、ビスフェノールＥ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＧ、ビスフェノールＭ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＰ、ビスフェノールＰＨ、ビスフェノールＴＭＣ、ビスフェノールＺ等が挙げられる。これらのうち、入手容易性、製造コスト、及び樹脂組成物を取り扱いやすい粘度とする観点から、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＥ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳが好ましく、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＥ、ビスフェノールＦがより好ましく、耐食性、汎用性及び価格の観点から、ビスフェノールＡがさらに好ましい。

[0034] ビニルエステル樹脂の反応原料としてビスフェノール化合物を含む場合、

ビニルエステル樹脂を製造する際の不飽和一塩基酸及びビスフェノール化合物の合計配合量は、エポキシ化合物のエポキシ基１００モル部に対して、好ましくは８０～１２０モル部、より好ましくは９０～１１０モル部、さらに好ましくは９５～１０５モル部であり、１００モル部であってもよい。

[0035] ビニルエステル樹脂の反応原料としてビスフェノール化合物を含む場合、ビニルエステル樹脂を製造する際のビスフェノール化合物の配合量は、樹脂組成物の硬化物の良好な物性の観点から、エポキシ化合物のエポキシ基１００モル部に対して、好ましくは１０～７０モル部、より好ましくは２０～６０モル部、さらに好ましくは２５～５０モル部である。

[0036] ビニルエステル樹脂は、反応原料として不飽和多塩基酸を含んでいてもよい。

不飽和多塩基酸は、１分子中に少なくとも２個のカルボキシ基（酸無水物も含む）、及び少なくとも１個の不飽和基を有する化合物である。不飽和多塩基酸は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

不飽和多塩基酸としては、例えば、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。これらのうち、入手容易性、樹脂組成物の取り扱い容易性及び製造コスト等の観点から、無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸が好ましく、コハク酸、フマル酸、無水マレイン酸がより好ましく、フマル酸がさらに好ましい。

[0037] ビニルエステル樹脂の反応原料として不飽和多塩基酸を含む場合、ビニルエステル樹脂を製造する際の不飽和多塩基酸の配合量は、樹脂組成物の硬化物の良好な物性の観点から、エポキシ化合物のエポキシ基の１００モル部に対して、好ましくは０．５～１５モル部、より好ましくは１～１０モル部、さらに好ましくは３～８モル部である。

[0038] ビニルエステル樹脂は、樹脂組成物の取り扱い容易性及び良好な硬化性の観点から、酸価が、好ましくは３．０～５０．０ＫＯＨｍｇ／ｇ、より好ま

しくは５．０～４０．０ＫＯＨｍｇ／ｇ、さらに好ましくは１０．０～３５．０ＫＯＨｍｇ／ｇである。

[0039] ビニルエステル樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、樹脂組成物の取り扱い容易性及び硬化物の良好な物性の観点から、好ましくは３００～２００００、より好ましくは５００～１００００、さらに好ましくは７００～５０００である。

同様の観点から、ビニルエステル樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは２００～１５０００、より好ましくは４００～５０００、さらに好ましくは６００～３０００である。

同様の観点から、ビニルエステル樹脂の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、好ましくは１．００～５．００、より好ましくは１．００～３．００、さらに好ましくは１．１０～２．５０である。

[0040] （（メタ）アクリル樹脂）

（メタ）アクリル樹脂は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと水酸基含有（メタ）アクリレートとの共重合体であることが好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルと水酸基含有（メタ）アクリレートとの共重合による（メタ）アクリル樹脂の製造は、公知の付加重合による合成方法を適用することができる。共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。（メタ）アクリル樹脂は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

[0041] ＜（メタ）アクリル酸アルキルエステル＞

（メタ）アクリル樹脂の構成単位となる（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、アルキルエステル部分のアルキル基の炭素数が、好ましくは１～２０、より好ましくは１～１２、さらに好ましくは１～８、よりさらに好ましくは４～８である。（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、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、ｎ－ブチル（メタ）アクリレ

ート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－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、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0042] ＜水酸基含有（メタ）アクリレート＞

（メタ）アクリル樹脂の構成単位となる水酸基含有（メタ）アクリレートは、水酸基及びアクリロイル基を有する化合物である。水酸基含有（メタ）アクリレートは、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、５－ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、８－ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フタル酸１－（２－ヒドロキシエチル）２－（２－メタクリロイルオキシエチル）、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド等の１級水酸基含有（メタ）アクリレート；２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、３－クロロ２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等の２級水酸基含有（メタ）アクリレート、２，２－ジメチル２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の３級水酸基含有（メタ）アクリレートが挙げられる。これらのうち、入手容易性、樹脂組成物の取り扱い容易性及び製造コスト等の観点から、１級水酸基含有（メタ）アクリレートが好ましく、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好適に用いられる。

[0043] （メタ）アクリル樹脂の共重合体を製造する際の（メタ）アクリル酸アルキルエステルと水酸基含有（メタ）アクリレートとの配合割合は、樹脂組成物の硬化物の良好な物性の観点から、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び水酸基含有（メタ）アクリレートの合計１００モル部中、（メタ）アクリル酸アルキルエステルが、好ましくは６０．０～９９．９モル部、より好ましくは８０．０～９９．８モル部、さらに好ましくは９０．０～９９．７モル部である。

[0044] （ウレタン（メタ）アクリレート樹脂）

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するポリウレタンであることが好ましい。ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、公知の合成方法で製造することができる。例えば、ポリイソシアネートと、ポリヒドロキシ化合物又は多価アルコール類とを反応させた後、未反応のイソシアナト基に水酸基含有（メタ）アクリル化合物と、必要に応じて水酸基含有アリルエーテル化合物とを反応させて得られるエチレン性不飽和基含有オリゴマーが挙げられる。ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

[0045] 〔エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）〕

エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）は、エチレン性不飽和基による重合性を有する単量体である。エチレン性不飽和基としては、例えば、ビニル基（アリル基を含む）、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

[0046] ビニル基を有する単量体としては、例えば、スチレン、ｐ－クロロスチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、ジクロロスチレン、ジビニルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ビニルベンジルブチルエーテル、ビニルベンジルヘキシルエーテル、ジビニルベンジルエーテル等のスチレン誘導体；酢酸ビニル、フマル酸ジアリル、フタル酸ジアリル、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

[0047] （メタ）アクリロイル基を有する単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、単官能（メタ）アクリレート、多官能（メタ）アクリレート、アクルロイルモルフォリン、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、２－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0048] 単官能（メタ）アクリレートとしては、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、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－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、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノブチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0049] 多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，２－プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブチレ

ングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート及び１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールジ（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート及びポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、また、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（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、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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、１，３－ビス（（メタ）アクリロイルオキシ）－２－ヒドロキシプロパン、エトキシ化ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、トリス－（２－（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

[0050] これらのうち、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）としては、入手容易性、樹脂組成物の硬化物の良好な物性及び製造コスト等の観点から、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレートが好ましく、スチレン、フェノキシエチル（メタ）アクリレートが好適に用いられる。

[0051] 樹脂組成物中のエチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）の含有量は、良好な硬化物物性の観点から、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）及びエチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）の合計１００質量％に対して、好ましくは２０．

０～７０．０質量％、より好ましくは３０．０～６０．０質量％、さらに好ましくは４０．０～５０．０質量％である。

[0052]〔光重合開始剤（Ｃ）〕

光重合開始剤（Ｃ）が、樹脂組成物の重合反応を開始させる。光重合開始剤（Ｃ）を含む樹脂組成物に、光重合開始剤（Ｃ）の吸収波長域の光を照射することにより、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）とエチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）とが共重合し、樹脂組成物の硬化物が得られる。

光重合開始剤（Ｃ）としては、光照射によりラジカルを発生する重合開始剤が好ましく、反応性の観点から、水素供与体を必要としない分子内開裂型の光重合開始剤がより好ましい。光重合開始剤（Ｃ）は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

[0053] 光重合開始剤（Ｃ）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等のベンゾイン及びそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、２，２－ジメトキシ－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、４－（１－ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ－１－メチルエチル）アセトフェノン等のアセトフェノン類；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－オン等のα－ヒドロキシアルキルフェノン類；２－メチルアントラキノン、２－アミルアントラキノン、２－ｔｅｒｔ－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－ジイソプロピルチオキサントン、２－クロロ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；ベンゾフェノン、４－（１－ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ－１－メチルエチル）ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラキス（ｔｅｒｔ－ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；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）ブタノン－１－オン、２－ベ

ンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタン－１－オン等のモルホリン類；フェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキサイド類；キサントン類等が挙げられる。

[0054] これらのうち、光重合開始剤（Ｃ）は、一般的な紫外光ＬＥＤ（ＵＶ－ＬＥＤ）による照射光を吸収してラジカルを発生するものが好ましく、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、フェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが好ましく、本発明の好適な実施態様では、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン及びフェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシドの２種が併用される。

[0055] 樹脂組成物中の光重合開始剤（Ｃ）の合計含有量は、樹脂組成物の適度の硬化促進の観点から、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）及びエチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）の合計１００質量部に対して、好ましくは０．００１～１５．０質量部、より好ましくは０．０１～５．０質量部、さらに好ましくは０．１０～１．０質量部である。

[0056]〔色素（Ｄ）〕

色素（Ｄ）は、４５０～１１００ｎｍの波長域に極大吸収波長を有する化合物である。このような光吸収特性を有する色素（Ｄ）の吸収波長域の光を照射することにより、色素（Ｄ）が光を吸収し、光エネルギーが熱エネルギーに変換され、硬化時の温度が上昇することにより、硬化性が向上し、良好な物性を有する硬化物が得られるものと推測される。

[0057] 樹脂組成物が、照射光の効率的な利用により良好な硬化性が得られるようにする観点から、色素（Ｄ）の４００～１１００ｎｍの波長域にある極大吸収波長が最大吸収波長であることが好ましい。すなわち、色素（Ｄ）は、４００～１１００ｎｍの波長域に最大吸収波長を有することが好ましい。

[0058] 色素（Ｄ）の極大吸収波長の波長域は、より好ましくは４６０ｎｍ以上、さらに好ましくは４８０ｎｍ以上、よりさらに好ましくは５００ｎｍ以上で

あり、また、より好ましくは１０００ｎｍ以下、さらに好ましくは９００ｎｍ以下、よりさらに好ましくは８５０ｎｍ以下である。

[0059] 同様の観点から、色素（Ｄ）の最大吸収波長の光に対する樹脂組成物の吸収係数は、好ましくは０．１～１００００ｃｍ$^{-1}$、より好ましくは０．５～１０００ｃｍ$^{-1}$、さらに好ましくは１．０～５００ｃｍ$^{-1}$である。

[0060] 色素（Ｄ）は、上述した光吸収特性を有するものであれば、合成色素でも、天然色素でもよい。また、色素（Ｄ）は、染料でも、顔料でもよく、樹脂組成物中に偏在することなく混合可能であるものが好ましい。

色素（Ｄ）としては、例えば、緑色、赤色、青色、黄色等の染料、顔料等が挙げられる。色素（Ｄ）は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。具体的には、アントラキノン系、フタロシアニン系、トリフェニルメタン系、ベンゾイミダゾロン系、キナクリドン系、アゾキレート系、アゾ系、イソインドリン系、イソインドリノン系、ピランスロン系、インダスロン系、アンスラピリミジン系、ジブロモアンザンスロン系、フラバンスロン系、ペリレン系、ペリノン系、キノフタロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、キサンテン系等の色素が挙げられる。

色素（Ｄ）の具体例としては、樹脂組成物の良好な硬化性の観点から、染料として、「Ｋａｙａｓｅｔ」シリーズの「Ｒｅｄ　Ａ－２Ｇ」、「Ｒｅｄ　Ｂ」、「Ｂｌｕｅ　Ａ－２Ｒ」、「Ｂｌｕｅ　Ｎ」、「Ｇｒｅｅｎ　Ａ－Ｇ」（以上、日本化薬株式会社製）、「Ｋａｒｅｎｚ　ＩＲＴ」（株式会社レゾナック製）、また、顔料として、「クロモファイン　レッド　６１５２ＥＣ」、「シアニンブルー　Ａ－５１０９」（以上、大日精化株式会社製）が挙げられる。これらのうち、極大吸収波長における吸収係数が大きいことから、「Ｋａｙａｓｅｔ　Ｂｌｕｅ　Ｎ」、「Ｋａｒｅｎｚ　ＩＲＴ」が好ましいく、「Ｋａｒｅｎｚ　ＩＲＴ」がより好ましい。

[0061] 樹脂組成物中の色素（Ｄ）の含有量は、樹脂組成物の良好な硬化性及び良好な硬化物物性の観点から、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）及びエチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）の合計１００質量部に対して、好ましくは０

．００１～１．０質量部、より好ましくは０．０１～０．５質量部、さらに好ましくは０．０２～０．２質量部である。

樹脂組成物中の色素（Ｄ）の含有量は、同様の観点から、樹脂組成物中、好ましくは０．００１～１．０質量％、より好ましくは０．０１～０．５質量％、さらに好ましくは０．０２～０．２質量％である。

[0062] 〔その他の成分〕

樹脂組成物は、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）及び色素（Ｄ）以外に、その他の成分を含み得る。その他の成分は、本発明の効果を妨げない範囲内で添加することができる。

その他の成分としては、例えば、その他の樹脂、重合禁止剤、触媒、揺変剤、硬化促進剤、触媒、増粘助剤、硬化遅延剤、界面活性剤、界面調整剤、湿潤分散剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤、光安定剤、ワックス、難燃剤、可塑剤、充填剤、内部離型剤、低収縮剤、トナー、減粘剤、分離防止剤、相溶化剤等の添加剤が挙げられる。

[0063] 重合禁止剤は、樹脂組成物の重合反応の進行を抑制するために用いることができる。本実施形態では、樹脂組成物は重合禁止剤を含むことが好ましい。

重合禁止剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、フェノチアジン、カテコール、４－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ナフテン酸銅等が挙げられる。重合禁止剤は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。

[0064] 樹脂組成物は、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）と、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）と、光重合開始剤（Ｃ）と、色素（Ｄ）とを混合することにより製造することができる。前記その他の成分を、必要に応じて、添加して混合してもよい。

[0065] 混合順序は特に限定されない。例えば、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ

）を、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）に混合溶解させ、光重合開始剤（Ｃ）と、化合物（Ｄ）と、任意にその他の成分を添加して混合することにより、樹脂組成物が得られる。

混合方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ディスパー、プラネタリーミキサー、ニーダー等を用いて行うことができる。混練温度は、好ましくは１０～４０℃、より好ましくは１５～３０℃であり、混合容易性等の観点から、さらに好ましくは２０～３０℃である。

[0066] なお、本実施形態の樹脂組成物は、繊維基材との複合材料とした場合にも、良好な物性を有する硬化物を得ることができる。

繊維基材の繊維の種類としては、機械的強度等の観点から、例えば、アミド、アラニド、ビニロン、ポリエステル、フェノール等の有機繊維、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、セラミック繊維等の、いわゆる強化繊維、また、これらの複合繊維が挙げられる。繊維基材は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよい。これらのうち、アラミド繊維、炭素繊維、ガラス繊維が好ましく、強度、入手容易性、価格等の観点から、ガラス繊維がより好ましく、光透過性を有するガラス繊維やポリエステル繊維がさらに好ましい。

[0067] 繊維基材の形態としては、例えば、シート、チョップドストランド、チョップ、ミルドファイバー等が挙げられる。シートとしては、例えば、複数の強化繊維を一方向に引き揃えて形成したもの、平織や綾織等の二方向織物、多軸織物、ノンクリンプ織物、不織布、マット、ニット、組紐、強化繊維等を抄紙した紙等が挙げられる。繊維基材の形態は、１種単独であっても、２種以上が併用されてもよく、また、単層であっても、複数層積層されていてもよい。

[0068] ［発光ダイオード（ＬＥＤ）］

本実施形態の樹脂組成物の硬化物の製造方法においては、ＬＥＤから発光する光を照射して、樹脂組成物を硬化させる。ＬＥＤから発光する光は、光重合開始剤（Ｃ）の吸収波長域の光（１）と、色素（Ｄ）の吸収波長域の光

（２）とを含む。

このように、樹脂組成物中の光重合開始剤（Ｃ）及び色素（Ｄ）のそれぞれの吸収波長に対応するＬＥＤからの光を樹脂組成物に照射することにより、良好な物性を有する硬化物が得られる。

したがって、樹脂組成物に照射する光は、４００～１１００ｎｍの波長域の光を含み、少なくとも２つのピーク波長を有していることが好ましい。樹脂組成物に照射する光が含む波長域は、色素（Ｄ）の極大吸収波長が含まれていることが好ましく、より好ましくは４６０ｎｍ以上、さらに好ましくは４８０ｎｍ以上、よりさらに好ましくは５００ｎｍ以上であり、また、より好ましくは１０００ｎｍ以下、さらに好ましくは９００ｎｍ以下、よりさらに好ましくは８５０ｎｍ以下である。

[0069] 光（１）を発光するＬＥＤは、光重合開始剤（Ｃ）による樹脂組成物の重合反応の促進の観点から、２５０～４００ｎｍの波長域にピーク波長を有することが好ましく、前記波長域は、光重合開始剤（Ｃ）の極大吸収波長に対応して適宜設定することができる。本発明の好ましい実施形態では、光重合開始剤（Ｃ）として用いたフェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシドの最大吸収波長が３６６ｎｍであり、これに対して、ピーク波長が３８５ｎｍであるＬＥＤを用いる。

光（１）を発光するＬＥＤは、１個の発光素子で構成されていても、複数の発光素子を有するものであってもよく、また、ＬＥＤ照射器に搭載されていてもよい。

光（１）には、光重合開始剤（Ｃ）の吸収波長域の一部が含まれていてもよく、すべてが含まれていてもよい。

[0070] 光（２）を発光するＬＥＤは、色素（Ｄ）の光吸収による光エネルギーの熱エネルギーへの変換による硬化時の温度上昇に伴う、樹脂組成物の硬化性の向上及び良好な硬化物物性の観点から、色素（Ｄ）の極大吸収波長を含む波長域にピーク波長を有することが好ましい。

同様の観点から、光（２）を発光するＬＥＤは、４００～１１００ｎｍの

波長域における色素（Ｄ）の最大吸収波長の吸光度に対する該色素（Ｄ）の吸光度の比（以下、相対吸光度とも言う。）が０．３以上である波長域にピーク波長を有することが好ましい。

光（２）を発光するＬＥＤは、１個の発光素子で構成されていても、複数の発光素子を有するものであってもよく、また、ＬＥＤ照射器に搭載されていてもよい。

光（２）には、色素（Ｄ）の吸収波長域の一部が含まれていてもよく、すべてが含まれていてもよい。

ＬＥＤは、光（１）を発光する発光素子と、光（２）を発光する発光素子とが、１個のＬＥＤにパッケージングされていてもよく、それぞれ異なるＬＥＤにパッケージングされていてもよい。

[0071] 本実施形態の製造方法によれば、樹脂組成物に対して、ＬＥＤから照射される光（１）及び光（２）の総積算光量が、光（１）のみを照射した場合の積算光量と同等程度であっても、樹脂組成物の硬化物物性を向上させることができる。

光（１）及び光（２）を発光するＬＥＤが複数ある場合、これらのＬＥＤは、同じＬＥＤ照射器に搭載されており、同時発光又は切換え発光できるようにされていてもよい。また、光（１）を発光するＬＥＤ及び光（２）を発光するＬＥＤは、それぞれ異なるＬＥＤ照射器に搭載されていてもよい。

[0072] 光（１）及び光（２）の各放射照度は、特に限定されるものではなく、樹脂組成物の形状や厚さ、硬化物の製造装置の設備環境等に応じて適宜設定される。

光（１）の放射照度は、樹脂組成物の硬化性の向上及び良好な硬化物物性を得る観点から、好ましくは１．０ｍＷ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは５．０ｍＷ／ｃｍ^{2}以上、さらに好ましくは２０．０ｍＷ／ｃｍ^{2}以上であり、また、ＬＥＤ照射器の耐熱性やエネルギー効率の観点から、好ましくは１０００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは５００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下、さらに好ましくは１００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下である。

光（２）の放射照度は、光硬化時の温度を上昇させ、良好な硬化物物性を得る観点から、好ましくは１．０ｍＷ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは５．０ｍＷ／ｃｍ^{2}以上、さらに好ましくは２０．０ｍＷ／ｃｍ^{2}以上であり、また、ＬＥＤ照射器の耐熱性やエネルギー効率の観点から、好ましくは１０００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは５００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下、さらに好ましくは１００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下である。

[0073] 光（１）及び光（２）による樹脂組成物に対する照射光の各照射時間は、積算光量及び放射照度を勘案して適宜設定される。例えば、１秒～６０分間程度であることが好ましく、より好ましくは１０～５０分間、さらに好ましくは２０～４０分間である。

[0074] 光（１）による樹脂組成物に対する照射光の積算光量は、樹脂組成物の十分な硬化の観点から、好ましくは０．０１Ｊ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは０．１Ｊ／ｃｍ^{2}以上、さらに好ましくは１．０Ｊ／ｃｍ^{2}以上であり、また、好ましくは２０００Ｊ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０００Ｊ／ｃｍ^{2}以下、さらに好ましくは５００Ｊ／ｃｍ^{2}以下である。

同様の観点から、光（２）による樹脂組成物に対する照射光の積算光量は、好ましくは０．０１Ｊ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは０．１Ｊ／ｃｍ^{2}以上、さらに好ましくは１．０Ｊ／ｃｍ^{2}以上であり、また、好ましくは２０００Ｊ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０００Ｊ／ｃｍ^{2}以下、さらに好ましくは５００Ｊ／ｃｍ^{2}以下である。

同様の観点から、光（１）及び光（２）による樹脂組成物に対する照射光の総積算光量は、好ましくは０．０２Ｊ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは０．２Ｊ／ｃｍ^{2}以上、さらに好ましくは２．０Ｊ／ｃｍ^{2}以上であり、また、好ましくは４０００Ｊ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは２０００Ｊ／ｃｍ^{2}以下、さらに好ましくは１０００Ｊ／ｃｍ^{2}以下である。

[0075] ＬＥＤによる光（１）及び光（２）の樹脂組成物に対する光照射の方法は、特に限定されるものではない。光（１）及び光（２）の照射を、同時に行ってもよく、順番に行ってもよく、また、連続的に行ってもよく、光（１）

及び光（２）の照射を複数回ずつ行ってもよい。硬化時間の短縮化により硬化物を効率的に製造する観点から、光（１）の照射に対して、光（２）の照射を先に行う、又は、光（１）の照射及び光（２）の照射を同時に行うことが好ましく、光（１）の照射及び光（２）の照射を同時に行うことがより好ましい。

[0076] また、樹脂組成物全体にできるだけ均等に光照射されることが好ましい。また、硬化時間の短縮化により硬化物を効率的に製造する観点から、同時に複数のＬＥＤによる光照射を行うことが好ましい。

樹脂組成物へのＬＥＤによる光照射は、直接照射であってもよく、また、例えば、ガラス等の光透過性の型に樹脂組成物を注型して、ガラス面を介して行ってもよい。

[0077] ［硬化物の物性］

樹脂組成物の硬化物は、耐熱性に優れており、荷重たわみ温度が、好ましくは８０．０℃以上、より好ましくは８２．０℃以上、さらに好ましくは８５．０℃以上である。

[0078] 樹脂組成物の硬化物は、機械的強度に優れており、曲げ強度が、好ましくは１００ＭＰａ以上、より好ましくは１０５ＭＰａ以上、さらに好ましくは１０８ＭＰａ以上である。

また、曲げ弾性率が、好ましくは２８００ＭＰａ以上、より好ましくは２９００ＭＰａ以上、さらに好ましくは３０００ＭＰａ以上である。

実施例

[0079] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、下記実施例により限定されるものではない。

[0080] ［エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）の合成］

エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）として、不飽和ポリエステル樹脂（ａ１）及び（ａ２）、並びに、ビニルエステル樹脂（ｂ１）及び（ｂ２）を合成した。

エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）についての物性の測定方法は、下記の

とおりである。これらの測定結果を表１に示す。

[0081]〔酸価〕

ＪＩＳ　Ｋ６９０１：２００８「部分酸価（指示薬滴定法）」に準拠して、「オートビュレット　ＵＣＢ－２０００」（平沼産業株式会社製）にて、ブロモチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、測定試料中の酸成分の中和に要する水酸化カリウムの質量を測定することにより酸価を求めた。

なお、ビニルエステル樹脂（ｂ１）及び（ｂ２）については、各合成例で得られた反応性希釈剤（エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ））との混合物を測定試料とした。

[0082]〔重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）及び分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）〕

不飽和ポリエステル樹脂の重量平均分子量Ｍｗ及び数平均分子量Ｍｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、下記の測定条件にて測定し、標準ポリスチレン換算分子量として求めた。分子量分布Ｍｗ／Ｍｎは、数平均分子量Ｍｎと重量平均分子量Ｍｗの値から算出した。

[0083]　＜測定条件＞

・装置：高速液体クロマトグラフ「Ｐｒｏｍｉｎｅｎｃｅ」（株式会社島津製作所製）

・カラム：「ショウデックス　ＬＦ－８０４」（株式会社レゾナック製）

・検出器：示差屈折計「ショウデックス　ＲＩ－７１Ｓ」（株式会社レゾナック製）

・カラム温度：４０℃

・試料：不飽和ポリエステル樹脂の０．２質量％テトラヒドロフラン溶液

・展開溶媒：テトラヒドロフラン

・流速：１．０ｍＬ／分

[0084]〔合成例１〕

温度計、撹拌機、ガス導入管及び還流冷却管を備えた３Ｌ４つ口セパラブルフラスコに、ジオールとしてプロピレングリコール２２４．６ｇ（ジオール合計１００モル部に対して２７．５モル部）及びネオペンチルグリコール（２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール）８１０．５ｇ（ジオール合計１００モル部に対して７２．５モル部）と、イソフタル酸４７２．６ｇ（ジオール１００モル部に対して２６．５モル部）と、テレフタル酸３５６．６ｇ（ジオール１００モル部に対して２０．０モル部）と、無水マレイン酸５６３．１ｇ（ジオール１００モル部に対して５３．５モル部）とを仕込み、窒素ガス雰囲気下、２１５℃で１０時間縮合反応させて、不飽和ポリエステル樹脂（ａ１）を得た。

[0085]〔合成例２〕

合成例１において、表１に示す原料組成とし、それ以外は合成例１と同様にして、不飽和ポリエステル樹脂（ａ２）を得た。

[0086]〔合成例３〕

温度計、撹拌機、ガス導入管及び還流冷却管を備えた５Ｌ４つ口セパラブルフラスコに、エポキシ化合物として「エポミック　Ｒ１４０Ｐ」（ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；三井化学株式会社製、エポキシ当量１８８）１５１２ｇと、ビスフェノールＡ　４２９ｇ（エポキシ化合物のエポキシ基１００モルに対して４７モル）を入れて撹拌混合し、８０℃に加熱した。次いで、触媒としてトリエチルアミン（株式会社ダイセル製）３．９ｇを入れて１４５℃まで加熱し、窒素ガス雰囲気下、１時間反応させた。なお、エポキシ化合物のエポキシ当量は、ＪＩＳ　Ｋ７２３６：２００１に準拠して測定した値である。

反応生成物を１１０℃まで冷却した後、反応性希釈剤としてエチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）であるスチレンを４２９ｇ（配合成分総量基準で１０質量％）添加した。さらに、重合禁止剤としてナフテン酸銅０．０４ｇ（エポキシ化合物、ビスフェノール化合物及び不飽和一塩基酸の合計１００質

量部に対して０．００１９質量部）及びトリメチルハイドロキノン１．３ｇ（エポキシ化合物、ビスフェノール化合物及び不飽和一塩基酸の合計１００質量部に対して０．０５６質量部）と、エステル化触媒として２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（「セイクオール　ＴＤＭＰ」、精工化学株式会社製、純度９５質量％超）６．９ｇ（エポキシ化合物、ビスフェノール化合物及び不飽和一塩基酸の合計１００質量部に対して０．３質量部）とを添加して、１１０℃まで加熱した。

そして、不飽和一塩基酸としてメタクリル酸３６５ｇ（エポキシ化合物のエポキシ基の総量１００モルに対して５３モル）を３０分間かけて滴下した後、１３０℃に加熱し、２時間反応させて、ビニルエステル樹脂（ｂ１）を製造した。

反応生成物を９０℃まで冷却し、重合禁止剤としてハイドロキノン０．１３ｇ（配合成分総量基準で０．００３質量％）を添加し、反応性希釈剤としてエチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）であるスチレンを１５４６ｇ（配合成分総量基準で３６質量％）添加し、ビニルエステル樹脂（ｂ１）とスチレンとの混合物（質量比５４．０／４６．０）を得た。

[0087]〔合成例４〕

温度計、撹拌機、ガス導入管及び還流冷却管を備えた５Ｌ４つ口セパラブルフラスコに、エポキシ化合物としてエポミック　Ｒ１４０Ｐ　１９５０ｇを８０℃に加熱し、反応性希釈剤としてエチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）であるフェノキシエチルメタクリレートを４０７ｇ（配合成分総量基準で１０質量％）、重合禁止剤として５％ナフテン酸銅０．０４ｇ（エポキシ化合物及び不飽和一塩基酸の合計１００質量部に対して０．００１４質量部）、メチルハイドロキノン０．９ｇ（エポキシ化合物及び不飽和一塩基酸の合計１００質量部に対して０．０３質量部）及びトリメチルハイドロキノン１．６ｇ（エポキシ化合物及び不飽和一塩基酸の合計１００質量部に対して０．０５７質量部）と、エステル化触媒として２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（「セイクオール　ＴＤＭＰ」）８．５ｇ（エポ

キシ化合物及び不飽和一塩基酸の合計１００質量部に対して０．３質量部）を添加して１００℃まで加熱し、不飽和一塩基酸としてメタクリル酸８９１ｇ（エポキシ化合物のエポキシ基の総量１００モルに対して１００モル）を３０分間かけて滴下した後、２時間反応させてビニルエステル樹脂（ｂ２）を得た。

反応生成物を９０℃まで冷却し、反応性希釈剤としてエチレン性不飽和基含有モノマー（Ｂ）であるフェノキシエチルメタクリレート８１５ｇ（配合成分総量基準で２０質量％）を添加し、ビニルエステル樹脂（ｂ２）とフェノキシエチルメタクリレートとの混合物（質量比７０．０／３０．０）を得た。

[0088] [表1]

表1

合成例			1	2	3	4
			不飽和ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ樹脂		ﾋﾞﾆﾙｴｽﾃﾙ樹脂	
			a1	a2	b1	b2
組成[ﾓﾙ部]	ｼﾞｵｰﾙ	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	27.5	100	-	-
		ﾈｵﾍﾟﾝﾁﾙｸﾞﾘｺｰﾙ	72.5	-	-	-
	二塩基酸(ｴﾁﾚﾝ性不飽和基非含有)	ｲｿﾌﾀﾙ酸	26.5	10.0	-	-
		ﾃﾚﾌﾀﾙ酸	20.0	30.0	-	-
	二塩基酸(ｴﾁﾚﾝ性不飽和基含有)	無水ﾏﾚｲﾝ酸	53.5	60.0	-	-
	ｴﾎﾟｷｼ化合物	ｴﾎﾟﾐｯｸ R140P	-	-	100※	100※
	ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ化合物	ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙA	-	-	47※	-
	不飽和一塩基酸	ﾒﾀｸﾘﾙ酸	-	-	53※	100※
酸価 [KOHmg/g]			8.46	12.6	31.4	15.4
重量平均分子量 (Mw)			12410	10500	4000	800
数平均分子量 (Mn)			4070	3750	1800	600
分子量分布 (Mw/Mn)			3.05	2.80	2.22	1.33

(備考) ※ ｴﾎﾟｷｼ化合物のｴﾎﾟｷｼ基100ﾓﾙ部に対する量

[0089] [樹脂組成物の製造]

上記合成例で得られた各エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）を用いて、樹脂組成物を製造した。樹脂組成物の製造に使用した色素（Ｄ）の詳細を表２に示す。

ＪＩＳ　Ｋ　０１１５：２０２０に準拠して、紫外可視分光光度計（「ＵＶ－１９００ｉ」、株式会社島津製作所製；分光光度計用石英セル「Ｔ－１－ＵＶ－１０」、東ソー・クォーツ株式会社製）にて、色素（Ｄ）の濃度０．００１質量％スチレン溶液について、吸収スペクトルを測定した。

表２の相対吸光度とは、４００～１１００ｎｍの波長域における最大吸収波長の吸光度に対する吸光度の比である。

[0090] [表2]

表2

	商品名	製造会社	極大吸収波長[nm]	極大吸収波長における吸収係数[cm^{-1}]	相対吸光度が0.3以上の波長域[nm]
染料	Kayaset Red A-2G	日本化薬株式会社	479	0.27	423~544
	Kayaset Red B	日本化薬株式会社	516	0.36	456~571
	Kayaset Blue A-2R	日本化薬株式会社	589	0.30	498~656
	Kayaset Blue N	日本化薬株式会社	651	0.46	548~674
	Kayaset Green A-G	日本化薬株式会社	690	0.42	528~735
	Karenz IRT	株式会社ﾚｿﾞﾅｯｸ	820	1.02	608~661、760~869
顔料	ｸﾛﾓﾌｧｲﾝﾚｯﾄﾞ 6152EC	大日精化工業株式会社	561	0.031	402~719
	ｼｱﾆﾝﾌﾞﾙｰ A-5109	大日精化工業株式会社	673	0.257	534~863

[0091] 〔製造例１〕

不飽和ポリエステル樹脂（ａ１）を、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）であるスチレンに溶解した混合物（質量比５４．９／４５．１に調整）１００質量部に、光重合開始剤（Ｃ）としてフェニルビス(２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド（ＢＡＰＯ）０．１１質量部及び２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン（ＤＭＰＡ）０．１１質量部を添加し、高速分散機（「ホモディスパー２．５型」、プライミクス株式会社製）にて、２０００～３０００ｒｐｍで１０分間、撹拌混合した。

さらに、「Ｋａｒｅｎｚ　ＩＲＴ」を０．０３質量部添加して１分間撹拌混合し、樹脂組成物１を製造した。

[0092] 〔製造例２～１８〕

実施例１において、表３及び４に示す組成で原料を配合し、それ以外は、

実施例１と同様にして、樹脂組成物２～１８をそれぞれ製造した。

[0093] ［硬化物の製造］

上記製造例で製造した各樹脂組成物を用いて、以下のようにして、樹脂組成物の硬化物を製造した。

[0094] 〔実施例１～１４及び比較例１～８〕

２枚のガラス板（縦３００ｍｍ×横３００ｍｍ×厚さ５ｍｍ）で、板面の三方の辺に沿って、コの字型のＮＢＲゴム製スペーサー（幅１０ｍｍ、厚さ４ｍｍ）を挟んで、クリップで固定して、型を作製した。

作製した型の２枚のガラス板の間の空隙部（型内）に、樹脂組成物を流し込み、ガラス板面の外側からＬＥＤ光を型に照射した。

光（１）を発光するＬＥＤ（ＬＥＤ（１））、及び光（２）を発光するＬＥＤ（ＬＥＤ（２））には、それぞれ、表３及び４に示す最大発光波長を有するものを用いた。ＬＥＤ（１）とＬＥＤ（２）は、それぞれ、型のガラス板の反対側の面から照射し、両方とも照射する場合は、同時に照射した。

３０分間照射後、常温（２３℃）で１２時間静置して養生し、型から取り出し、硬化物を得た。

[0095] なお、放射照度の調整は、別途用意したガラス板を、型を置く位置に配置し、ＬＥＤ光の該ガラス板の透過光を、分光放射照度計（「ＵＳＲ－４５ＶＡ」、ウシオ電機株式会社製）の受光器に当てて測定した放射照度の値に基づいて、ＬＥＤ照射器の位置や出力を調節することにより行った。

[0096] ［硬化物の測定評価］

製造した各硬化物について、以下の項目の測定評価を行った（測定環境：温度２３℃、湿度５０％ＲＨ）。これらの評価結果を、表３及び４に示す。

[0097] 〔荷重たわみ温度〕

ＪＩＳ　Ｋ　７１９１－２：２０１５　付属書Ａに準拠して、以下の条件で測定を行った。

＜測定条件＞

・装置：荷重たわみ温度（ＨＴＤ）試験機「Ｓ－３Ｍ」（東洋精機株式

会社製）

・試験片寸法：幅１０ｍｍ×長さ１００ｍｍ×厚さ４ｍｍ

・荷重：曲げ応力１．８０ＭＰａ

・規定たわみ量：０．３４ｍｍ

・昇温速度：１２０℃／ｈｒ

試験片３枚の測定値の平均値を、硬化物の荷重たわみ温度とした。

荷重たわみ温度が８０．０℃以上であれば、該硬化物は、耐熱性が良好であると言える。

[0098]〔曲げ強度及び曲げ弾性率〕

ＪＩＳ　Ｋ　７１７１：２０１６に準拠して、以下の条件で測定を行った。

＜測定条件＞

・装置：「オートグラフＡＧＳ－１０ｋＮＸ」（株式会社島津製作所製）

・解析ソフトウェア：「ＴＲＡＰＥＺＩＵＭ　ＬＩＴＥ　Ｘ」（株式会社島津製作所製）

・試験片寸法：幅１０ｍｍ×長さ８０ｍｍ×厚さ４ｍｍ

・試験速度：１．７ｍｍ／ｍｉｎ

試験片５枚の測定値の平均値を、各硬化物の曲げ強度及び曲げ弾性率とした。

曲げ強度が１００ＭＰａ以上、かつ、曲げ弾性率が２８００ＭＰａ以上であれば、該硬化物は、曲げ物性が良好であると言える。

[0099]

[表3]

表3

樹脂組成物（製造例）			実施例											比較例						
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	
組成[質量部]	エチレン性不飽和基含有樹脂(A)	不飽和ポリエステル樹脂(a1)	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	-	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	-	
		不飽和ポリエステル樹脂(a2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55.0	-	-	-	-	-	-	55.0
		スチレン	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.0	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.0
	光重合開始剤(C)	BAPO	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
		DMPA	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	色素(D)	Kayaset Red A-2G	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Kayaset Red B	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Kayaset Blue A-2R	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Kayaset Blue N	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-
		Kayaset Green A-G	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Karenz IRT	0.03	0.05	0.10	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	0.03	-	-	-
		ｸｱﾄﾞﾌｧｲﾝﾚｯﾄﾞ 6152EC	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ｼｱﾆﾝﾌﾞﾙｰ A-5109	-	-	-	-	-	-	-	-		0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
吸収係数※		[cm^{-1}]	31.0	50.8	102.4	8.1	10.8	9.0	14.0	12.6	1.5	12.8	50.9	-	-	-	31.0	14.0	-	
硬化条件	LED(1)	最大発光波長	[nm]	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385	385
		放射照度	[mW/cm^2]	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	109.3	60.1	109.3	109.3	109.3
		照射時間	[min]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		積算光量	[J/cm^2]	108.2	108.2	108.2	108.2	108.2	108.2	108.2	108.2	108.2	108.2	108.2	196.7	108.2	196.7	196.7	196.7	196.7
	LED(2)	最大発光波長	[nm]	850	850	850	457	528	590	656	656	590	656	850	-	-	850	-	-	-
		放射照度	[mW/cm^2]	48.0	48.0	48.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	48.0	-	-	48.0	-	-	-
		照射時間	[min]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	-	30	-	-	-
		積算光量	[J/cm^2]	86.4	86.4	86.4	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	86.4	-	-	86.4	-	-	-
	総積算光量		[J/cm^2]	194.6	194.6	194.6	180.2	180.2	180.2	180.2	180.2	180.2	180.2	194.6	108.2	196.7	194.6	196.7	196.7	196.7
評価	耐熱性	荷重たわみ温度	[°C]	87.7	90.0	93.0	86.2	89.0	85.5	88.0	87.0	90.5	89.3	80.3	76.7	79.8	78.8	79.0	78.5	68.0
	曲げ物性	曲げ強度	[MPa]	113	115	118	112	117	110	113	111	114	113	100	96	104	99	101	100	84
		曲げ弾性率	[MPa]	3153	3197	3211	3140	3170	3100	3166	3158	3166	3143	2845	2876	3018	2933	2954	2966	2633

（備考）※ 色素(D)の最大吸収波長の光に対する樹脂組成物の吸収係数

[0100]

[表4]

表4

				実施例			比較例	
				12	13	14	7	8
樹脂組成物（製造例）				14	15	16	17	18
組成[質量部]	エチレン性不飽和基含有樹脂(A)	ビニルエステル樹脂(b1)		54.0	-	-	54.0	-
		ビニルエステル樹脂(b2)		-	54.9	54.9	-	54.9
	エチレン性不飽和基含有単量体(B)	スチレン		46.0	-	-	46.0	-
		フェノキシエチルメタクリレート		-	45.1	45.1	-	45.1
	光重合開始剤(C)	BAPO		0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
		DMPA		0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	色素(D)	Karenz IRT		0.05	-	-	-	-
		クロモファインレッド		-	0.05	-	-	-
		シアニンブルー A-5109		-	-	0.05	-	-
吸収係数※			[cm^{-1}]	50.9	1.5	12.8	-	-
硬化条件	LED(1)	最大発光波長	[nm]	385	385	385	385	385
		放射照度	[mW/cm^2]	60.1	60.1	60.1	109.3	109.3
		照射時間	[min]	30	30	30	30	30
		積算光量	[J/cm^2]	108.2	108.2	108.2	196.7	196.7
	LED(2)	最大発光波長	[nm]	850	590	656	-	-
		放射照度	[mW/cm^2]	48.0	40.0	40.0	-	-
		照射時間	[min]	30	30	31	-	-
		積算光量	[J/cm^2]	86.4	72.0	74.4	-	-
	総積算光量		[J/cm^2]	194.6	180.2	182.6	196.7	196.7
評価	耐熱性	荷重たわみ温度	[°C]	85.3	82.1	82.8	76.3	73.2
	曲げ物性	曲げ強度	[MPa]	109	143	144	100	134
		曲げ弾性率	[MPa]	3010	3845	3833	2894	3773

（備考）※ 色素(D)の最大吸収波長の光に対する樹脂組成物の吸収係数

[0101] 本実施形態の樹脂組成物の硬化物の製造方法によれば、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）及び光重合開始剤（Ｃ）を含む樹脂組成物について、ＬＥＤでの光照射により、良好な耐熱性及び曲げ物性を有する硬化物が得られることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、エチレン性不飽和基含有単量体（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）及び色素（Ｄ）を含む樹脂組成物に、発光ダイオードから発光する光を照射して、前記樹脂組成物を硬化させ、

色素（Ｄ）は、４００～１１００ｎｍの波長域に極大吸収波長を有し、

前記発光ダイオードから発光する光が、光重合開始剤（Ｃ）の吸収波長域の光（１）と、色素（Ｄ）の吸収波長域の光（２）とを含む、樹脂組成物の硬化物の製造方法。

[請求項2] 前記樹脂組成物に照射する光が、４００～１１００ｎｍの波長域の光を含み、少なくとも２つのピーク波長を有する、請求項１に記載の樹脂組成物の硬化物の製造方法。

[請求項3] 色素（Ｄ）の最大吸収波長の光に対する前記樹脂組成物の吸収係数が、０．１～１００００ｃｍ$^{-1}$である、請求項１又は２に記載の樹脂組成物の硬化物の製造方法。

[請求項4] 光（１）を発光する発光ダイオードは、２５０～４００ｎｍの波長域にピーク波長を有する、請求項１又は２に記載の樹脂組成物の硬化物の製造方法。

[請求項5] 光（２）を発光する発光ダイオードは、４００～１１００ｎｍの波長域において、色素（Ｄ）の最大吸収波長での吸光度に対する該色素（Ｄ）の吸光度の比が０．３以上である波長域に、ピーク波長を有する、請求項１又は２に記載の樹脂組成物の硬化物の製造方法。

[請求項6] エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）が、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、（メタ）アクリル樹脂及びウレタン（メタ）アクリレート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種である、請求項１又は２に記載の樹脂組成物の硬化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/028396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 2/00(2006.01)i; ***C08F 2/44***(2006.01)i; ***C08F 290/00***(2006.01)i
FI: C08F2/00 Z; C08F290/00; C08F2/44 Z

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)

C08F2/00; C08F2/44; C08F290/00

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2023-525181 A (RAPOLLO RESINS APS) 15 June 2023 (2023-06-15) claims, paragraphs [0002]-[0010], [0029]-[0043], [0049]-[0052], examples	1-6
Y		1-6
Y	JP 2015-527926 A (ONDERZOEKSCENTRUM VOOR AANWENDING VAN STAAL N. V.) 24 September 2015 (2015-09-24) claims, paragraphs [0010], [0012], [0021]-[0022], [0026]-[0027], [0035], [0038]-[0055], examples	1-6
Y	JP 2001-335612 A (SHOWA HIGHPOLYMER) 04 December 2001 (2001-12-04) claims, paragraphs [0004], [0008]-[0029], [0032]-[0036], examples	1-6
A	JP 2016-128527 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 14 July 2016 (2016-07-14) entire text	1–6

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
30 August 2024	**10 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/028396

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2023-525181 A	15 June 2023	US 2024/0052069 A1 claims, paragraphs [0002]-[0012], [0046]-[0068], examples WO 2021/234012 A1 EP 3913012 A1	
JP 2015-527926 A	24 September 2015	US 2015/0167706 A1 claims, paragraphs [0011], [0013]-[0014], [0043]-[0044], [0048]-[0053], [0061], [0064]-[0088], examples WO 2014/006181 A1 EP 2870211 A1 KR 10-2015-0024933 A CN 104662110 A	
JP 2001-335612 A	04 December 2001	(Family: none)	
JP 2016-128527 A	14 July 2016	WO 2016/111338 A1 entire text	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/028396

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 2/00(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 290/00(2006.01)i
FI: C08F2/00 Z; C08F290/00; C08F2/44 Z

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））

C08F2/00; C08F2/44; C08F290/00

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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	JP 2023-525181 A (ラポロ レジンズ アンパルトセルスカブ) 15.06.2023 (2023-06-15) 特許請求の範囲，段落[0002]-[0010]，[0029]-[0043]，[0049]-[0052]，実施例	1-6
Y		1-6
Y	JP 2015-527926 A (オンデルゼックスケントルム フォー アーンヴェンディング ファン スタール エン フォー) 24.09.2015 (2015-09-24) 特許請求の範囲，段落[0010]，[0012]，[0021]-[0022]，[0026]-[0027]，[0035]，[0038]-[0055]，実施例	1-6
Y	JP 2001-335612 A (昭和高分子株式会社) 04.12.2001 (2001-12-04) 特許請求の範囲，段落[0004]，[0008]-[0029]，[0032]-[0036]，実施例	1-6
A	JP 2016-128527 A (日本化薬株式会社) 14.07.2016 (2016-07-14) 全文	1-6

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
30.08.2024	10.09.2024

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）

仁科　努 4J 4079

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/JP2024/028396

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2023-525181 A	15.06.2023	US 2024/0052069 A1 特許請求の範囲，段落[0002]-[0012]，[0046]-[0068]，実施例 WO 2021/234012 A1 EP 3913012 A1	
JP 2015-527926 A	24.09.2015	US 2015/0167706 A1 特許請求の範囲，段落[0011]，[0013]-[0014]，[0043]-[0044]，[0048]-[0053]，[0061]，[0064]-[0088]，実施例 WO 2014/006181 A1 EP 2870211 A1 KR 10-2015-0024933 A CN 104662110 A	
JP 2001-335612 A	04.12.2001	（ファミリーなし）	
JP 2016-128527 A	14.07.2016	WO 2016/111338 A1 全文	