

(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  
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/128214 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08F 220/20* (2006.01) *C08F 212/36* (2006.01)  
*C08F 2/44* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056880
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 16 日(16.03.2012)
- (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 2011-060586 2011 年 3 月 18 日(18.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松山 元信(MATSUYAMA, Motonobu) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内 Chiba (JP). 原口将幸(HARAGUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内 Chiba (JP). 小澤雅昭(OZAWA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, 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: LIPHILIC, HIGHLY BRANCHED POLYMER, AND PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 親油性高分岐ポリマー及びそれを含む光重合性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a lipophilic, highly branched polymer, and a photopolymerizable composition containing the same, that can mix and disperse well in a matrix resin and can impart surface modifying properties such as excellent lipophilicity (fingerprint resistance) to a cured film obtained from a resin composition, without impairing the natural transparency of resin. [Solution] A lipophilic, highly branched polymer, and a photopolymerizable composition containing the same, obtained by polymerizing monomer A, which contains at least two radical polymerizable double bonds, and monomer B, which contains a C<sub>6-30</sub> alkyl group or C<sub>3-30</sub> alicyclic group and at least one radical polymerizable double bond, in the presence of a polymerization initiator C in an amount of 5 to 200 mol% in relation to monomer A.

(57) 要約: 【課題】 マトリックス樹脂に対する混合・分散性が良好であり、樹脂本来の透明性を損わずに、樹脂組成物から得られる硬化膜に優れた親油性 (耐指紋性) などの表面改質性を付与することが可能な親油性高分岐ポリマー及びそれを含む光重合性組成物の提供。【解決手段】 分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A と、分子内に炭素原子数 6 ~ 3 〇 のアルキル基若しくは炭素原子数 3 ~ 3 〇 の脂環基及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー B とを、該モノマー A のモル数に対して 5 ~ 2 〇 〇 モル% の量の重合開始剤 C の存在下で重合させることにより得られる、親油性高分岐ポリマー、及びそれを含む光重合性組成物。



WO 2012/128214 A1

## 明 細 書

発明の名称：

親油性高分岐ポリマー及びそれを含む光重合性組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は親油性高分岐ポリマーに関し、詳細には樹脂の表面改質剤として用いることができる長鎖アルキル基または脂環基を有する高分岐ポリマー及びそれを含む光重合性組成物に関する。

### 背景技術

[0002] ポリマー（高分子）材料は、近年、他分野でますます利用されている。それに伴い、それぞれの分野に応じて、マトリックスとしてポリマー性状とともに、その表面や界面の特性が重要となっている。例えば表面自由エネルギーの低いフッ素系化合物を表面改質剤として用いることにより、撥水撥油性、防汚性、非粘着性、剥離性、離型性、滑り性、耐磨耗性、反射防止特性、耐薬品性などの界面制御に関する特性の向上が期待され、種々提案されている。

[0003] フッ素系ポリマーはLCD（液晶表示装置）やPDP（プラズマディスプレイ）、タッチパネルなどの各種ディスプレイの表面の、傷付き防止のためのハードコート層を具備する各種プラスチックフィルムの最表面層に多く使用され、指紋痕や汚れ付着の防止、付着した指紋痕や汚れを簡単に除去する材料として利用され始めている。

[0004] しかしながら、従来の材料では、携帯電話のような顔の皮脂に直接接触する用途、あるいはタッチパネルのように繰り返し指の接触する用途では、依然として指紋痕や汚れが付着しやすく、かつ撥水撥油性のため、付着した汚れをはじき、かえって指紋痕や皮脂などの汚れが目立ってしまうという問題があった。また、指紋痕や皮脂汚れを除去する目的でディスプレイ表面を布やティッシュペーパーで擦った際、指紋痕や皮脂汚れが微小液滴となって光の乱反射を引き起こし表面が白く濁って見えてしまい、拭き取り後において

拭き取り前より一層汚れが目立ってしまうという問題もあった。

- [0005] 一方で、指紋や皮脂成分の汚れをなじませることで汚れを目立たなくする、親油性ポリマーを用いたコート剤についても研究が行われている。例えば、特許文献1では、脂肪族系アクリルモノマーの反応によって合成したグラフトポリマーが開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2009-249584

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

- [0007] 上記の通り、親油性材料について各種研究されているが、これら材料の、皮脂の主成分であるオレイン酸の接触角は10度程度と耐指紋性には不十分であり、さらなる親油性材料が望まれていた。

また、上記特許文献1に記載の材料で用いられる長鎖脂肪族系アクリルモノマーは結晶性が高いため、線状ポリマーでは有機溶媒に対する溶解性が低く、有機溶媒を用いて成膜するプロセスへの適用は困難であった。

すなわち、有機溶媒に対する高い溶解性を有し、マトリックスポリマー添加時には十分な透明性を保持し、また高い親油性（耐指紋性）を付与する表面改質効果を有する化合物が求められていた。

## 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、高分岐ポリマーに長鎖アルキル基や脂環基を導入して得られる親油性高分岐ポリマーを、樹脂の表面改質剤として採用することにより、有機溶媒に対する溶解性に優れるだけでなく、マトリックス樹脂に対する混合・分散性に優れ、マトリックス樹脂中で凝集を起こさず、表面改質性に優れた高い透明性を有する塗膜が得られることを見出し、本発明を完成させた。

- [0009] すなわち、本発明は、第1観点として、分子内に2個以上のラジカル重合

性二重結合を有するモノマーAと、分子内に炭素原子数6～30のアルキル基若しくは炭素原子数3～30の脂環基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBとを、該モノマーAのモル数に対して5～200モル%の量の重合開始剤Cの存在下で重合させることにより得られる、親油性高分岐ポリマーに関する。

第2観点として、前記モノマーAが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第1観点到記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

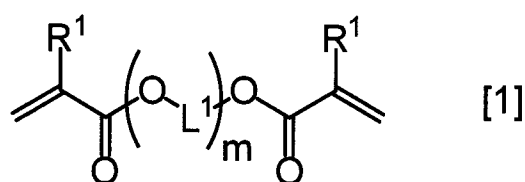
第3観点として、前記モノマーAが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、第2観点到記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

第4観点として、前記モノマーAが、炭素原子数3～30の脂環基を有する化合物である、第3観点到記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

第5観点として、前記モノマーAが、トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>〕デカンジメタノールジ（メタ）アクリレートである、第4観点到記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

第6観点として、前記モノマーAが、下記式〔1〕で表される化合物である、第3観点到記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

〔化1〕



（式〔1〕中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、L<sup>1</sup>はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数2～12のアルキレン基を表し、mは1～30の整数を表す。）

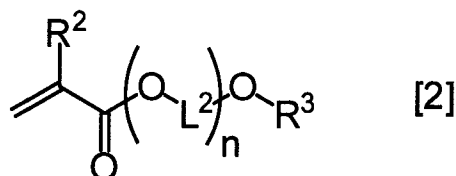
第7観点として、前記L<sup>1</sup>がエチレン基である、第6観点到記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

第8観点として、前記モノマーAのモル数に対して5～300モル%の量

の前記モノマーBを用いて得られる、第1観点に記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

第9観点として、前記モノマーBが、下記式〔2〕で表される化合物である、第8観点に記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

〔化2〕



(式〔2〕中、 $\text{R}^2$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$ は炭素原子数6～30のアルキル基又は炭素原子数3～30の脂環基を表し、 $\text{L}^2$ は炭素原子数2～6のアルキレン基を表し、 $n$ は0～30の整数を表す。)

第10観点として、前記 $n$ が0である、第9観点に記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

第11観点として、前記 $\text{L}^2$ がエチレン基である、第9観点に記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

第12観点として、前記重合開始剤Cが、アゾ系重合開始剤である、第1観点乃至第11観点のうち何れか一項に記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

第13観点として、前記重合開始剤Cが、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)である、第12観点に記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

第14観点として、前記重合開始剤Cが、ジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)である、第12観点に記載の親油性高分岐ポリマーに関する。

第15観点として、第1観点乃至第14観点のうち何れか一項に記載の親油性高分岐ポリマーを含有するワニスに関する。

第16観点として、第1観点乃至第14観点のうち何れか一項に記載の親

油性高分岐ポリマーからなる薄膜に関する。

第17観点として、(a)第1観点乃至第14観点のうち何れか一項に記載の親油性高分岐ポリマー、(b)光重合性化合物及び(c)光重合開始剤を含有する光重合性組成物に関する。

第18観点として、前記(a)親油性高分岐ポリマーの含有量が、前記(b)光重合性化合物100質量部に対して0.01～20質量部である、第17観点到に記載の光重合性組成物に関する。

第19観点として、前記(b)光重合性化合物が、多官能(メタ)アクリレート化合物である、第18観点到に記載の光重合性組成物に関する。

第20観点として、前記(b)光重合性化合物が、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートである、第19観点到に記載の光重合性組成物に関する。

第21観点として、第17観点乃至第20観点のうち何れか一項に記載の光重合性組成物を光重合させて作製される樹脂成形品に関する。

第22観点として、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内に炭素原子数6～30のアルキル基若しくは炭素原子数3～30の脂環基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBとを、該モノマーAのモル数に対して5～200モル%の量の重合開始剤Cの存在下で重合させることを特徴とする、親油性高分岐ポリマーの製造方法に関する。

## 発明の効果

[0010] 本発明の親油性高分岐ポリマーは、積極的に枝分かれ構造を導入しているため、線状高分子と比較して分子間の絡み合いが少なく、微粒子的挙動を示し、有機溶媒及び樹脂に対する分散性が高い。このため、本発明の親油性高分岐ポリマーを樹脂の表面改質剤として用いた場合、マトリックス樹脂中において、親油性高分岐ポリマーの凝集を防ぎ、さらに、表面に移動しやすいため、樹脂表面に表面改質性を付与しやすい。従って、親油性高分岐ポリマーを樹脂組成物に添加することで、樹脂本来の透明性を損なうことなく、該

樹脂組成物から得られる塗膜に優れた親油性（耐指紋性）などの表面改質性を付与することができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施例1で製造した高分岐ポリマー1の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図2]図2は、実施例2で製造した高分岐ポリマー2の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図3]図3は、実施例3で製造した高分岐ポリマー3の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図4]図4は、実施例4で製造した高分岐ポリマー4の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図5]図5は、実施例5で製造した高分岐ポリマー5の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図6]図6は、実施例6で製造した高分岐ポリマー6の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図7]図7は、実施例7で製造した高分岐ポリマー7の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図8]図8は、実施例8で製造した高分岐ポリマー8の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図9]図9は、実施例9で製造した高分岐ポリマー9の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図10]図10は、実施例10で製造した高分岐ポリマー10の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図11]図11は、実施例11で製造した高分岐ポリマー11の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図12]図12は、実施例12で製造した高分岐ポリマー12の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図13]図13は、実施例13で製造した高分岐ポリマー13の $^{13}\text{C}$  NMRス

ペクトルを示す図である。

[図14]図14は、実施例14で製造した高分岐ポリマー14の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図15]図15は、実施例15で製造した高分岐ポリマー15の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図16]図16は、実施例16で製造した高分岐ポリマー16の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図17]図17は、比較例1で製造した高分岐ポリマー17の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図18]図18は、実施例51で製造した高分岐ポリマー18の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図19]図19は、実施例52で製造した高分岐ポリマー19の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図20]図20は、実施例53で製造した高分岐ポリマー20の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図21]図21は、実施例54で製造した高分岐ポリマー21の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図22]図22は、実施例55で製造した高分岐ポリマー22の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図23]図23は、実施例56で製造した高分岐ポリマー23の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図24]図24は、実施例57で製造した高分岐ポリマー24の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図25]図25は、実施例58で製造した高分岐ポリマー25の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図26]図26は、実施例59で製造した高分岐ポリマー26の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図27]図27は、実施例60で製造した高分岐ポリマー27の $^{13}\text{C}$  NMRス

ペクトルを示す図である。

[図28]図28は、実施例61で製造した高分岐ポリマー28の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図29]図29は、実施例62で製造した高分岐ポリマー29の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図30]図30は、実施例63で製造した高分岐ポリマー30の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図31]図31は、実施例64で製造した高分岐ポリマー31の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図32]図32は、実施例65で製造した高分岐ポリマー32の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図33]図33は、実施例66で製造した高分岐ポリマー33の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図34]図34は、実施例67で製造した高分岐ポリマー34の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

[図35]図35は、実施例68で製造した高分岐ポリマー35の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す図である。

## 発明を実施するための形態

### [0012] <親油性高分岐ポリマー>

本発明の親油性高分岐ポリマーは、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内に炭素原子数6～30のアルキル基若しくは炭素原子数3～30の脂環基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBとを、該モノマーAのモル数に対して5～200モル%の量の重合開始剤Cの存在下で重合させることにより得られる。また該高分岐ポリマーは、いわゆる開始剤断片組込型高分岐ポリマーであり、その末端に重合に使用した重合開始剤Cの断片を有している。

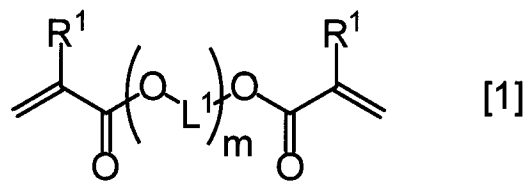
さらに、本発明の親油性高分岐ポリマーは、本発明の効果を損わない限り、前記モノマーA及び前記モノマーBに属さないその他のモノマーを、必要

に応じて共重合させてもよい。

[0013] [モノマー A]

本発明において、分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A は、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有することが好ましく、特にジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、特に下記式 [1] で表される化合物が好ましい。

[化3]



（式 [1] 中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、L<sup>1</sup>はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数 2～12 のアルキレン基を表し、m は 1～30 の整数を表す。）

[0014] 前記 L<sup>1</sup>が表すヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数 2～12 のアルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、ノナメチレン基、2-メチルオクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

その中でも、表面改質効果の観点から、エチレン基が好ましい。

[0015] また、前記モノマー A は、炭素原子数 3～30 の脂環基を有する化合物であることが好ましい。

なお、本発明では（メタ）アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば（メタ）アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

[0016] このようなモノマー A としては、例えば、以下の（A1）～（A5）に示した有機化合物が例示される。

(A 1) ビニル系炭化水素類：

(A 1-1) 脂肪族ビニル系炭化水素類；イソプレン、ブタジエン、3-メチル-1, 2-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 2-ポリブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン等

(A 1-2) 脂環式ビニル系炭化水素類；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン等

(A 1-3) 芳香族ビニル系炭化水素類；ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルフルオレン、ジビニルカルバゾール、ジビニルピリジン等

(A 2) ビニルエステル類、アリルエステル類、ビニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルケトン類：

(A 2-1) ビニルエステル類；アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、イタコン酸ジビニル、ビニル(メタ)アクリレート等

(A 2-2) アリルエステル類；マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、アリル(メタ)アクリレート等

(A 2-3) ビニルエーテル類；ジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等

(A 2-4) アリルエーテル類；ジアリルエーテル、ジアリルオキシエタン、トリアリルオキシエタン、テトラアリルオキシエタン、テトラアリルオキシプロパン、テトラアリルオキシブタン、テトラメタリルオキシエタン等

(A 2-5) ビニルケトン類；ジビニルケトン、ジアリルケトン等

(A 3) (メタ)アクリル酸エステル類：

(A 3-1) 脂肪族(メタ)アクリル酸エステル類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシー-1, 3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロパン、2-ヒ

ドロキシ-1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパン、グリセロールトリ(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、テトラメ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、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(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、ジトリメチロールプロパンテトラ(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)アクリレート等

(A3-2) 脂環基を有する(メタ)アクリル酸エステル類; 1,4-シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、(2-(1-(メタ)アクリロイルオキシ)-2-メチルプロパン-2-イル)-5-エチル-1,3-ジオキサソ-5-イル)メチル(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールジ(メタ)アクリレート等

(A3-3) 芳香族(メタ)アクリル酸エステル類;  
エトキシ化ビスフェノールA(メタ)アクリレート、ビス[4-(メタ)アクリロイルチオフェニル]スルフィド、9,9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン等

(A3-4) ポリアルキレングリコール鎖を有する(メタ)アクリル酸エステル類; ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレングリコールユニット数: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14など)、ビス[2-(メタ)アクリロイルチオエチル]スルフィド、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレングリコールユニット数: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14など)、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート(テ

トラメチレングリコールユニット数：2，3，4，5，6，7，8，9など）等

（A4）含窒素ビニル系化合物：

ジアリルアミン、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルシアヌレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ビスマレイミド等

[0017] これらのうち好ましいものは、上記（A1-3）群の芳香族ビニル系炭化水素類、（A2）群のビニルエステル類、アリルエステル類、ビニルエーテル類、アリルエーテル類及びビニルケトン類、（A3）群の（メタ）アクリル酸エステル類、並びに（A4）群の含窒素ビニル系化合物である。

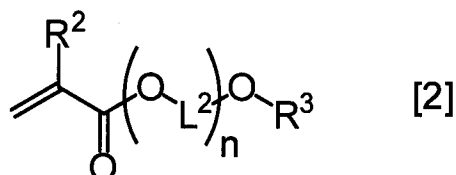
特に好ましいのは、（A1-3）群に属するジビニルベンゼン、（A2-2）群に属するフタル酸ジアリル、（A3-1）群に属するエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-1，3-ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパン、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、（A3-2）群に属する1，4-シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、1，3-アダマンタンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、（A3-4）群に属するノナエチレングリコールジ（メタ）アクリレート及び（A4）群に属するメチレンビス（メタ）アクリルアミドである。これらの中でもジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-1，3-ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパン、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4-シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ノナエチレングリコールジ（メタ）アクリレートが好ましく、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールジ（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0018] [モノマーB]

本発明において、分子内に炭素原子数6～30のアルキル基若しくは炭素

原子数 3～30 の脂環基及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー B は、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方を少なくとも 1 つ有することが好ましく、特に下記式〔2〕で表される化合物が好ましい。

〔化4〕



（式〔2〕中、 $\text{R}^2$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$ は炭素原子数 6～30 のアルキル基又は炭素原子数 3～30 の脂環基を表し、 $\text{L}^2$ は炭素原子数 2～6 のアルキレン基を表し、 $n$ は 0～30 の整数を表す。）

〔0019〕 前記  $\text{R}^3$  が表す炭素原子数 6～30 のアルキル基としては、ヘキシル基、エチルヘキシル基、3，5，5-トリメチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、イソステアリル基、アラキル基、ベヘニル基、リグノセリル基、セロトイル基、モンタニル基、メリッシル基等が挙げられる。

そのなかでも、アルキル基の炭素原子数は、表面改質効果の観点から、好ましくは 10～30 であり、より好ましくは 12～24 である。また、前記  $\text{R}^3$  が表すアルキル基は直鎖状又は分岐状であっても、樹脂本来の透明性を損わずに、本発明の親油性高分岐ポリマーを含む樹脂組成物から得られる塗膜に優れた親油性（耐指紋性）などの表面改質性を付与することができる。より優れた親油性（耐指紋性）を塗膜に付与することができるため、 $\text{R}^3$ は直鎖状アルキル基であることが好ましい。

〔0020〕 前記  $\text{R}^3$  が表す炭素原子数 3～30 の脂環基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、ノルボルネニル基、メンシル基、

アダマンチル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカニル基等が挙げられる。  
。

そのなかでも、表面改質効果の観点から、好ましくは炭素原子数3～14の脂環基であり、より好ましくは炭素原子数6～12の脂環基である。

[0021] 前記L<sup>2</sup>が表す炭素原子数2～6のアルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

その中でも、表面改質効果の観点から、エチレン基が好ましい。

[0022] nは表面改質効果の観点から、0であることが好ましい。

[0023] このようなモノマーBとしては、例えば、ヘキシル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、3, 5, 5-トリメチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、シクロプロピル（メタ）アクリレート、シクロブチル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ノルボルネン（メタ）アクリレート、メンシル（メタ）アクリレート、アダマンタン（メタ）アクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン（メタ）アクリレート、2-ヘキシルオキシエチル（メタ）アクリレート、2-ラウリルオキシエチル（メタ）アクリレート、2-ステアリルオキシエチル（メタ）アクリレート、2-シクロヘキシルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチレングリコール=モノラウリルエーテル=（

メタ) アクリレート、テトラメチレングリコール＝モノラウリルエーテル＝  
 (メタ) アクリレート、ヘキサメチレングリコール＝モノラウリルエーテル  
 ＝ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコール＝モノステアリルエーテル  
 ＝ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコール＝モノステアリルエー  
 テル＝ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコール＝モノラウリルエー  
 テル＝ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコール＝モノステアリル  
 エーテル＝ (メタ) アクリレート、ヘキサエチレングリコール＝モノステア  
 リルエーテル＝ (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらモノマーBは  
 単独で使用してもよいし、2種類以上を併用しても構わない。

[0024] 本発明において、前記モノマーAと前記モノマーBを共重合させる割合は  
 、反応性や表面改質効果の観点から、好ましくは前記モノマーAのモル数に  
 対して前記モノマーB 5～300モル%、より好ましくは10～150モル  
 %である。

[0025] [その他のモノマー]

本発明において、前記モノマーA及び前記モノマーBに属さないその他の  
 モノマーは、分子内に1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーであ  
 れば特に制限はないが、ビニル化合物又は(メタ)アクリレート化合物であ  
 ることが好ましい。

このようなモノマーとしては、例えば以下の(1)～(3)に示す化合物  
 を挙げることができる。

(1) 含フッ素モノマー；2-(トリフルオロメチル)アクリル酸、2, 2  
 , 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ  
 プロピルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル(メ  
 タ)アクリレート、1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチル  
 (メタ)アクリレート、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル(メタ)  
 アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリ  
 レート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、3-(  
 パーフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等

(2) 含ケイ素モノマー；3－（トリエトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、3－（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、3－（ジメトキシ（メチル）シリル）プロピル（メタ）アクリレート、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリス（2－メトキシエトキシ）ビニルシラン、ジメトキシ＝メチル＝ビニルシラン、4－（トリメトキシシリル）スチレン等

(3) アルキレングリコール系モノマー；2－メトキシエチル（メタ）アクリレート、ポリ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ユニット数：2，3，4，5，6，7，8，9，10，11，12，13，14，15，16，17，18，19，20，21，22，23など）、ポリプロピレングリコール＝モノメチルエーテル＝（メタ）アクリレート（プロピレングリコールユニット数：2，3，4，5，6，7，8，9，10，11，12，13，14，15，16，17，18，19，20，21，22，23など）等

[0026] [重合開始剤C]

本発明における重合開始剤Cとしては、好ましくはアゾ系重合開始剤が用いられる。アゾ系重合開始剤としては、例えば以下の(1)～(5)に示す化合物を挙げることができる。

(1) アゾニトリル化合物；2，2'－アゾビスイソブチロニトリル、2，2'－アゾビス（2－メチルブチロニトリル）、2，2'－アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）、1，1'－アゾビス（1－シクロヘキサンカルボニトリル）、2，2'－アゾビス（4－メトキシ－2，4－ジメチルバレロニトリル）、2－（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル等

(2) アゾアミド化合物；2，2'－アゾビス{2－メチル－N－[1，1－ビス（ヒドロキシメチル）－2－ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2，2'－アゾビス{2－メチル－N－[2－（1－ヒドロキシブチル）]プロピオンアミド}、2，2'－アゾビス[2－メチル－N－（2－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド]、2，2'－アゾビス[N－（2－プロ

ペニル) - 2 - メチルプロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス (N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2' - アゾビス (N - シクロヘキシル - 2 - メチルプロピオンアミド) 等

(3) 環状アゾアミジン化合物; 2, 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] ジスルフェートジヒドレート、2, 2' - アゾビス [2 - [1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル] プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン]、2, 2' - アゾビス (1 - イミノ - 1 - ピロリジノ - 2 - メチルプロパン) ジヒドロクロリド等

(4) アゾアミジン化合物; 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス [N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] テトラヒドレート等

(5) その他; 2, 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル、4, 4' - アゾビス (4 - シアノバレリン酸)、2, 2' - アゾビス (2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、1, 1' - アゾビス (1 - アセトキシー - 1 - フェニルエタン)、ジメチル 1, 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボキシレート)、4, 4' - アゾビス (4 - シアノペンタン酸) 等

[0027] 上記アゾ系重合開始剤の中でも、得られる親油性高分岐ポリマーの表面エネルギーの観点から、アルキル基や脂環基を有するものが望ましく、特に 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 及びジメチル 1, 1' - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボキシレート) が好ましい。

[0028] 前記重合開始剤 C は、前記モノマー A のモル数に対して、5 ~ 200 モル % の量で使用され、好ましくは 15 ~ 200 モル %、より好ましくは 15 ~ 170 モル %、さらに好ましくは 50 ~ 100 モル % の量で使用される。

[0029] <親油性高分岐ポリマーの製造方法>

本発明の親油性高分岐ポリマーは、前述のモノマー A とモノマー B とを、該モノマー A に対して所定量の重合開始剤 C の存在下で重合させて得られる

。該重合方法としては公知の方法、例えば、溶液重合、分散重合、沈殿重合、塊状重合等が挙げられ、中でも溶液重合又は沈殿重合が好ましい。特に分子量制御の点から、有機溶媒中での溶液重合によって反応を実施することが好ましい。

[0030] このとき用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素類；*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素類；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン化物；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類又はエステルエーテル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、ジ-*n*-ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、並びにこれら2種以上からなる混合溶媒が挙げられる。

[0031] これらのうち好ましいのは、芳香族炭化水素類、ハロゲン化物、エステル類、エステルエーテル類、エーテル類、ケトン類、アルコール類、アミド類、スルホキシド類等であり、特に好ましいものはトルエン、キシレン、オルトジクロロベンゼン、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメ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、1,4-ジオキサン、メチルセロソルブ、イソブチルメチルケトン、*N,N*-ジメチルホル

ムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等である。

[0032] 上記重合反応を有機溶媒の存在下で行う場合、重合反応物全体における有機溶媒の含量は、前記モノマーAの1質量部に対し、好ましくは1～100質量部、さらに好ましくは5～50質量部である。

重合反応は常圧、加圧密閉下又は減圧下で行われ、装置及び操作の簡便さから常圧下で行うのが好ましい。また、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

重合反応の温度は、好ましくは50～200℃、さらに好ましくは70～150℃、又は70～130℃である。より好ましくは、重合反応の温度は前述の重合開始剤Cの10時間半減期温度より20℃以上高い温度で実施され、より具体的には、前記モノマーA、前記モノマーB、前記重合開始剤C及び有機溶媒を含む溶液を、該重合開始剤Cの10時間半減期温度より20℃以上高い温度に保たれた該有機溶媒中へ滴下することにより、重合反応を行うことが好ましい。また、さらに好ましくは反応圧力下での前記有機溶媒の還流温度で重合反応を実施することが好ましい。

重合反応の終了後、得られた親油性高分岐ポリマーを任意の方法で回収し、必要に応じて洗浄等の後処理を行なう。反応溶液からポリマーを回収する方法としては、再沈殿等の方法が挙げられる。

[0033] 得られた親油性高分岐ポリマーの重量平均分子量（以下M<sub>w</sub>と略記）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で、好ましくは1,000～200,000、さらに好ましくは2,000～100,000、最も好ましくは5,000～60,000である。

[0034] <ワニス及び薄膜の製造方法>

本発明の親油性高分岐ポリマーからなる薄膜を形成する具体的な方法としては、まず、親油性高分岐ポリマーを溶媒に溶解又は分散してワニスの形態（膜形成材料）とし、該ワニスを基材上にキャストコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法（凸版、凹版、平版、スクリー

ン印刷等)等によって塗布して塗膜を得る。得られた塗膜は、必要に応じてホットプレート、オープン等で乾燥して成膜してもよい。

これらの塗布方法の中でもスピコート法が好ましい。スピコート法を用いる場合には、単時間で塗布することができるために、揮発性の高い溶液であっても利用でき、また、均一性の高い塗布を行うことができるという利点がある。

また前記基材としては、例えば、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ABS、AS、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次元成形体でもよい。

[0035] 上記ワニスの形態において使用する溶媒としては、親油性高分岐ポリマーを溶解するものであればよく、例えば、トルエン、乳酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、テトラヒドロフラン（THF）、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ヘキサフルオロプロピル=ヘキサフルオロー2-ペンチル=エーテル、アセトン、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）等が挙げられる。これら溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の溶媒を混合してもよい。

また上記溶媒に親油性高分岐ポリマーを溶解又は分散させる濃度は任意であるが、親油性高分岐ポリマーと溶媒の総質量（合計質量）に対して、親油性高分岐ポリマーの濃度は0.001～90質量%であり、好ましくは0.002～80質量%であり、より好ましくは0.005～70質量%である。

形成された親油性高分岐ポリマーからなる薄膜の厚さは特に限定されないが、通常0.01～50 $\mu$ m、好ましくは0.05～20 $\mu$ mである。

[0036] <光重合性組成物及びそれより作製される成形品>

本発明はまた、（a）前記親油性高分岐ポリマー、（b）光重合性化合物及び（c）光重合開始剤を含有する光重合性組成物に関する。

[0037] [(b) 光重合性化合物]

上記（b）光重合性化合物としては、光重合開始剤の作用によって重合する重合性の部位を分子内に1個以上、好ましくは1～10個有する化合物であれば特に制限はない。なお、本発明における重合性化合物の意味するところは、所謂高分子物質でない化合物であり、狭義の単量体化合物（モノマー）だけでなく、二量体、三量体、オリゴマーや反応性高分子をも包含するものである。

[0038] 重合性の部位としては、例えば、ラジカル重合性の部位であるエチレン性不飽和結合が挙げられる。従って、光重合性化合物としては、ラジカル重合性の部位であるエチレン性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。

これらの化合物の中でも、エチレン性不飽和結合の部位を有する（メタ）アクリル基を2個以上有する多官能（メタ）アクリレート化合物であることが好ましい。

このような重合性化合物としては、例えば、前述のモノマーAで例示した（A3）群の（メタ）アクリル酸エステル類の他、多官能ウレタンアクリレート化合物等を挙げることができる。これらの中でも、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（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、ジトリメチロールプロパンテトラ（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、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、9,9-ビス[4-(2-(メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル]フルオレン、エトキシ化ビスフェノールA（メタ）アクリレート等が好ましく、特にトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールジ（メタ）アクリレートが望ましい。

[0039] 上記光重合性組成物において、（a）親油性高分岐ポリマーと（b）光重

合性化合物の配合割合は、好ましくは（b）光重合性化合物 100 質量部に対して（a）親油性高分岐ポリマー 0.01～20 質量部であり、より好ましくは 0.1～20 質量部である。

[0040] [(c) 光重合開始剤]

上記（c）光重合開始剤としては公知のものが使用することが可能であり、例えば、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ベンジルケタール類、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン類、 $\alpha$ -アミノケトン類、アシルホスフィンオキサイド類、チオキサントン類、ヨードニウム塩、スルホニウム塩等が挙げられる。具体的には、例えば、IRGACURE（登録商標）127、同184、同369、同500、同651、同784、同907、同819、同1000、同1300、同1700、同1800、同1850、同2959、DAROCUR（登録商標）1173、同MBF [以上BASF社製]、アデカオプトマーCP-77 [ADEKA（株）製]、ESACURE（登録商標）1720 [ラムバーティ社製] 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このような光重合開始剤は複数種を組み合わせることもできる。

[0041] 上記光重合性組成物において、前記（c）光重合開始剤の添加量は、好ましくは（b）光重合性化合物 100 質量部に対して 0.1～20 質量部であり、より好ましくは 0.5～10 質量部である。上記範囲内であれば、光透過率を低下することなく、（b）光重合性化合物を重合させることができる。

[0042] [その他の添加剤]

上記光重合性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて一般的に添加される添加剤、例えば、光増感剤、重合禁止剤、重合開始剤、レベリング剤、界面活性剤、密着性付与剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、貯蔵安定剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料、染料等を適宜配合してもよい。

[0043] [光硬化成形品の製造方法]

本発明の上記光重合性組成物は、基材上にコーティングして光重合（硬化）させることにより、硬化膜や積層体などの成形品を成すことができる。前記基材としては、例えば、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ABS、AS、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次元成形体でもよい。

本発明の光重合性組成物のコーティング方法は、先に＜ワニス及び薄膜の製造方法＞で述べた各種塗布方法などを用いることができる。なお事前に孔径が $0.2\mu\text{m}$ 程度のフィルタなどを用いて光重合性組成物を濾過した後、コーティングに供することが好ましい。

コーティング後、好ましくは続いてホットプレート、オーブン等で予備乾燥した後、紫外線等の活性光線を照射して光硬化させる。活性光線としては、紫外線、電子線、X線等が挙げられる。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が使用できる。その後、ポストベークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オーブン等を用いて加熱することにより重合を完結させることができる。

なお、コーティングによる膜の厚さは特に限定されないが、乾燥、硬化後において、通常 $0.01\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 20\mu\text{m}$ である。

## 実施例

[0044] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

[0045] (1) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

装置：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

カラム：昭和電工（株）製 Shodex（登録商標） KF-804L  
、KF-805L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：RI

(2)  $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル

装置：日本電子データム（株）製 JNM-ECA700

溶媒： $\text{CDCl}_3$

基準： $\text{CDCl}_3$  (77.0 ppm)

(3) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 測定

装置：NETZSCH社製 DSC204 F1 Phoenix（登録  
商標）

測定条件：窒素雰囲気下

昇温速度：5℃/分 (25-160℃)

(4) 5%重量減少時温度 ( $T_{d5\%}$ ) 測定

装置：（株）リガク製 TG8120

測定条件：空気雰囲気下

昇温速度：10℃/分 (25-500℃)

(5) スピンコーター

装置：ミカサ（株）製 MS-A100

(6) エリプソメトリー（屈折率及び膜厚測定）

装置：J. A. Woollam社製 EC-400

(7) 接触角測定

装置：AST Products社製 VCA Optima

測定温度：20℃

(8) ヘーズメーター（全光透過率及びHAZE測定）

装置：日本電色工業（株）製 NDH5000

(9) UV照射装置

装置：アイグラフィックス（株）製 H O 2 - L 4 1

[0046] また、略記号は以下の意味を表す。

D C P : トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0 <sup>2,6</sup> ] デカンジメタノールジメタクリレート [ 新中村化学工業（株）製 D C P ]

A D C P : トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0 <sup>2,6</sup> ] デカンジメタノールジアクリレート [ 新中村化学工業（株）製 A - D C P ]

S 1 6 4 : 両末端メタクリル変性シリコンオイル [ 信越化学工業（株）製 信越シリコン X - 2 2 - 1 6 4 ]

C H A : 1 , 4 - シクロヘキサジメタノールジアクリレート [ サートマー・ジャパン（株）製 C D 4 0 6 ]

D M A : エチレングリコールジメタクリレート [ 新中村化学工業（株）製 1 G ]

P G : 2 - ヒドロキシー 1 , 3 - ジメタクリロイルオキシプロパン [ 新中村化学工業（株）製 7 0 1 ]

N P G : 2 , 2 - ジメチルプロパン - 1 , 3 - ジイルジメタクリレート [ 新中村化学工業（株）製 N P G ]

H D N : 1 , 6 - ヘキサジオールジメタクリレート [ 新中村化学工業（株）製 H D - N ]

A H D N : 1 , 6 - ヘキサジオールジアクリレート [ 新中村化学工業（株）製 A - H D - N ]

9 D M A : ノナエチレングリコールジメタクリレート [ 日油（株）製 ブレンマー P D E - 4 0 0 ]

D V B : ジビニルベンゼン [ 新日鐵化学（株）製 D V B - 9 6 0 ]

L A : ラウリルアクリレート [ 大阪有機化学工業（株）製 L A ]

S T A : ステアリルアクリレート [ 大阪有機化学工業（株）製 S T A ]

I S T A : イソステアリルアクリレート [ 大阪有機化学工業（株）製 I S T A ]

B A : ベヘニルアクリレート [ 新中村化学工業（株）製 A - B H ]

4 E O L : テトラエチレングリコール=モノラウリルエーテル=アクリレート [日油 (株) 製 ブレンマー A L E - 2 0 0 ]

T M S M A : 3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン [信越化学工業 (株) 製 信越シリコーン K B M - 5 0 3 ]

T E S M A : 3 - メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン [信越化学工業 (株) 製 信越シリコーン K B E - 5 0 3 ]

4 E O : テトラエチレングリコール=モノメチルエーテル=メタクリレート [日油 (株) 製 ブレンマー P M E - 2 0 0 ]

9 E O : ノナエチレングリコール=モノメチルエーテル=アクリレート [日油 (株) 製 ブレンマー A M E - 4 0 0 ]

C 1 F A : 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルアクリレート [大阪有機化学工業 (株) 製 ビスコート 3 F ]

A D V N : 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) [和光純薬工業 (株) 製 V - 6 5 ]

D C H C : ジメチル 1 , 1 ' - アゾビス ( 1 - シクロヘキサンカルボキシレート ) [和光純薬工業 (株) 製 V E - 0 7 3 ]

A M B N : 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - メチルブチロニトリル ) [和光純薬工業 (株) 製 V - 5 9 ]

D P H A : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート [日本化薬 (株) 製 カヤラッド D P H A ]

B S 5 7 5 : 6 官能ウレタンアクリレート [荒川化学工業 (株) 製 ビームセット 5 7 5 ]

U A 3 0 6 H : 6 官能ウレタンアクリレート [共栄社化学 (株) 製 U A - 3 0 6 H ]

U A 3 0 6 I : 6 官能ウレタンアクリレート [共栄社化学 (株) 製 U A - 3 0 6 I ]

U A 3 0 6 T : 6 官能ウレタンアクリレート [共栄社化学 (株) 製 U A - 3 0 6 T ]

UV1700：多官能ウレタンアクリレート〔日本合成化学工業（株）製  
紫光（登録商標）UV-1700B〕

UV6300：多官能ウレタンアクリレート〔日本合成化学工業（株）製  
紫光（登録商標）UV-6300B〕

UV7600：多官能ウレタンアクリレート〔日本合成化学工業（株）製  
紫光（登録商標）UV-7600B〕

UV7605：多官能ウレタンアクリレート〔日本合成化学工業（株）製  
紫光（登録商標）UV-7605B〕

Irg. 907：2-メチルー1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-  
モルフォリノプロパン-1-オン〔BASF社製 IRGACURE（登  
録商標）907〕

ZX：市販親油性表面改質剤〔（株）ティーアンドケイ東華製 ZX-05  
8-A〕

THF：テトラヒドロフラン

MI BK：4-メチルー2-ペンタノン（イソブチルメチルケトン）

AcOBu：酢酸ブチル

[0047] 〔実施例1〕DCP、LA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー1の製造

200 mLの反応フラスコに、トルエン53 gを仕込み、攪拌しながら5  
分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ110℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、モノマーAとしてDCP 6.6 g（2  
0 mmol）、モノマーBとしてLA 2.4 g（10 mmol）、開始剤C  
としてADV N 3.0 g（12 mmol）及びトルエン53 gを仕込み、攪  
拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて0℃まで冷却を  
行った。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるトルエン中に、DCP、  
LA、ADV Nが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポン  
プを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間  
攪拌した。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いて仕込んだトルエンのおよそ80% (80 g) を留去後、ヘキサン／エタノール混合液（質量比1：2）330 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー1）6.4 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は7,800、分散度： $M_w$ （重量平均分子量）／ $M_n$ （数平均分子量）は3.0であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図1に示す。

[0048] [実施例2] DCP、LA、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー2の製造

実施例1において、モノマーBとしてさらにSTA 3.2 g (10 mmol) を追加した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー2）6.6 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は13,000、分散度： $M_w$ ／ $M_n$ は2.4であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図2に示す。

[0049] [実施例3] DCP、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー3の製造

実施例1において、モノマーBとしてSTA 3.2 g (10 mmol) を使用した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー3）5.3 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は10,000、分散度： $M_w$ ／ $M_n$ は2.1であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図3に示す。

[0050] [実施例4] DCP、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー4の製造

実施例1において、モノマーBとしてSTA 6.5 g (20 mmol) を使用し、トルエンの使用量を各87 gに変更した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー4）5.1 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は8,200、分散度： $M_w/M_n$ は2.6であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図4に示す。

[0051] [実施例5] DCP、STA、TESMA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー5の製造

実施例1において、モノマーBとしてSTA 3.2 g (10 mmol)を使用し、さらにその他モノマーとしてTESMA 2.9 g (10 mmol)を追加した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物(高分岐ポリマー5) 5.1 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は11,000、分散度： $M_w/M_n$ は2.0であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図5に示す。

[0052] [実施例6] DCP、ISTA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー6の製造

実施例1において、モノマーBとしてISTA 3.2 g (10 mmol)を使用した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物(高分岐ポリマー6) 4.7 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は11,000、分散度： $M_w/M_n$ は2.0であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図6に示す。

[0053] [実施例7] DCP、ISTA、TESMA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー7の製造

実施例1において、モノマーBとしてISTA 3.2 g (10 mmol)を使用し、さらにその他モノマーとしてTESMA 2.9 g (10 mmol)を追加した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物(高分岐ポリマー7) 4.5 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は13,000、分散度： $M_w/M_n$ は2.1であった。 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図7に示す。

## [0054] [実施例 8] DCP、BA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー 8 の製造

実施例 1 において、モノマー B として BA 3.8 g (10 mmol) を使用した以外は、実施例 1 と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 8）5.0 g を得た。

得られた目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は 10,000、分散度： $M_w/M_n$  は 2.3 であった。目的物の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを図 8 に示す。

## [0055] [実施例 9] DCP、BA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー 9 の製造

実施例 1 において、モノマー B として BA 3.8 g (10 mmol) を使用し、トルエンの使用量を各 100 g に変更した以外は、実施例 1 と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 9）4.1 g を得た。

得られた目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は 6,600、分散度： $M_w/M_n$  は 2.1 であった。目的物の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを図 9 に示す。

## [0056] [実施例 10] DCP、BA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー 10 の製造

実施例 1 において、モノマー B として BA 7.6 g (20 mmol) を使用した以外は、実施例 1 と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 10）7.5 g を得た。

得られた目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は 13,000、分散度： $M_w/M_n$  は 2.0 であった。目的物の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを図 10 に示す。

## [0057] [実施例 11] DCP、STA、DCHC を用いた高分岐ポリマー 11 の製造

実施例 1 において、モノマー B として STA 3.2 g (10 mmol)、開始剤 C として DCHC 3.7 g (12 mmol) を使用し、トルエンの使用量を各 100 g に変更した以外は、実施例 1 と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 11）3.0 g を得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は5,700、分散度： $M_w/M_n$ は1.4であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図11に示す。

[0058] [実施例12] DCP、BA、DCHCを用いた高分岐ポリマー12の製造  
実施例1において、モノマーBとしてBA 3.8 g (10 mmol)、開始剤CとしてDCHC 3.7 g (12 mmol)を使用し、トルエンの使用量を各80 gに変更した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー12）7.3 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は6,500、分散度： $M_w/M_n$ は1.8であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図12に示す。

[0059] [実施例13] DCP、BA、DCHCを用いた高分岐ポリマー13の製造  
実施例1において、モノマーBとしてBA 7.6 g (20 mmol)、開始剤CとしてDCHC 3.7 g (12 mmol)を使用し、トルエンの使用量を各80 gに変更した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー13）13.0 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は7,600、分散度： $M_w/M_n$ は1.7であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図13に示す。

[0060] [実施例14] HDN、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー14の製造

実施例1において、モノマーAとしてHDN 5.1 g (20 mmol)、モノマーBとしてSTA 3.2 g (10 mmol)を使用し、トルエンの使用量を各66 gに、ヘキサン／エタノール混合液（質量比1：2）の使用量を305 gに変更した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー14）1.9 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は9,600、分散度： $M_w/M_n$ は1.8であった。目的物の $^{13}\text{C}$

NMRスペクトルを図14に示す。

[0061] [実施例15] DVB、LA、STA、ADVNを用いた高分岐ポリマー15の製造

実施例1において、モノマーAとしてDVB3.9g(30mmol)、モノマーBとしてLA3.6g(15mmol)及びSTA4.9g(15mmol)、開始剤CとしてADVN6.0g(24mmol)を使用し、トルエンの使用量を各78gに、ヘキサン／エタノール混合液(質量比1:2)の使用量を234gにそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物(高分岐ポリマー15)4.1gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは13,000、分散度:Mw/Mnは1.6であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図15に示す。

[0062] [実施例16] DVB、ISTA、AMBNを用いた高分岐ポリマー16の製造

実施例1において、モノマーAとしてDVB3.9g(30mmol)、モノマーBとしてISTA4.9g(15mmol)、開始剤CとしてAMBN3.5g(18mmol)を使用し、トルエンの使用量を各78gに、ヘキサン／エタノール混合液(質量比1:2)の使用量を234gに変更した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物(高分岐ポリマー16)5.5gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは21,000、分散度:Mw/Mnは1.8であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図16に示す。

[0063] [実施例51] DCP、4EOL、ADVNを用いた高分岐ポリマー18の製造

200mLの反応フラスコに、トルエン33gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで(およそ110℃)加熱した。

別の100mLの反応フラスコに、モノマーAとしてDCP3.3g(1

0 mmol)、モノマーBとして4 EOL 1.2 g (3 mmol)、開始剤CとしてADV N 1.5 g (6 mmol) 及びトルエン33 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行った。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるトルエン中に、DCP、4 EOL、ADV Nが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌した。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いて仕込んだトルエンのおよそ80% (53 g) を留去後、メタノール／水混合液（質量比9：1）166 gに添加してポリマーを沈殿させた。ここからデカンテーションにより上澄み液を除去し、残渣をTHF 13 gに溶解させた。この溶液を再度メタノール／水混合液（質量比9：1）166 gで再沈殿、デカンテーションし、残渣をTHF 13 gに溶解させた。この溶液を減圧留去し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー18）2.4 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは9,100、分散度：Mw/Mnは2.9であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図18に示す。

[0064] [実施例52] DCP、4 EOL、ADV Nを用いた高分岐ポリマー19の製造

実施例51において、4 EOLの使用量を2.9 g (7 mmol) に変更した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー19）2.3 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは9,800、分散度：Mw/Mnは2.1であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図19に示す。

[0065] [実施例53] DCP、STA、4 EOL、ADV Nを用いた高分岐ポリマー20の製造

実施例51において、モノマーBとしてSTA 1.6 g (5 mmol) 及

び4 E O L 1. 7 g (4 mmol) を使用し、再沈殿溶媒をエタノール／水混合液（質量比9：1）各166 gに変更した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー20）2.8 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは11,000、分散度：Mw/Mnは2.4であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図20に示す。

[0066] [実施例54] DCP、LA、TMSMA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー21の製造

実施例51において、モノマーBとしてLA1.2 g (5 mmol) を使用し、さらにその他モノマーとしてTMSMA0.5 g (2 mmol) をモノマーA、Bとともに添加し、反応溶媒をMIBK各57 gに、再沈殿溶媒をメタノール各165 gにそれぞれ変更した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー21）1.6 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは7,900、分散度：Mw/Mnは2.3であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図21に示す。

[0067] [実施例55] DCP、LA、4EO、ADV Nを用いた高分岐ポリマー22の製造

実施例51において、モノマーBとしてLA1.2 g (5 mmol) を使用し、さらにその他モノマーとして4EO1.4 g (5 mmol) をモノマーA、Bとともに添加した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー22）0.8 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは13,000、分散度：Mw/Mnは2.1であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図22に示す。

[0068] [実施例56] DCP、STA、9EO、ADV Nを用いた高分岐ポリマー

## 23の製造

実施例51において、モノマーBとしてSTA 1.6 g (5 mmol)を使用し、さらにその他モノマーとして9EO 1.4 g (3 mmol)をモノマーA、Bとともに添加し、再沈殿溶媒をエタノール／水混合液（質量比9：1）各166 gに変更した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー23）2.2 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは11,000、分散度：Mw/Mnは2.3であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図23に示す。

### [0069] [実施例57] DCP、STA、C1FA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー24の製造

実施例1において、モノマーBとしてSTA 3.2 g (10 mmol)を使用し、さらにその他モノマーとしてC1FA 0.9 g (6 mmol)をモノマーA、Bとともに添加し、トルエンの使用量を各100 gに、再沈殿溶媒をメタノール各332 gにそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー24）5.0 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは9,000、分散度：Mw/Mnは2.7であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図24に示す。

### [0070] [実施例58] DCP、S164、STA、TMSMA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー25の製造

実施例51において、モノマーAとしてDCP 2.7 g (8 mmol)及びS164 0.9 g (2 mmol)を、モノマーBとしてSTA 1.6 g (5 mmol)をそれぞれ使用し、さらにその他モノマーとしてTMSMA 0.5 g (2 mmol)をモノマーA、Bとともに添加し、反応溶媒をMIBK各57 gに、再沈殿溶媒をメタノール各177 gにそれぞれ変更した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポ

リマー 25) 0.5 g を得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は7,400、分散度： $M_w/M_n$ は2.3であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図25に示す。

[0071] [実施例59] ADCP、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー26の製造

実施例1において、モノマーAとしてADCP 3.0 g (10 mmol) を、モノマーBとしてSTA 0.3 g (1 mmol) をそれぞれ使用し、ADV Nの使用量を1.7 g (7 mmol) に、反応溶媒をMIBK各45 g に、再沈殿溶媒をメタノール各151 g にそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物(高分岐ポリマー26) 2.6 g を得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は9,500、分散度： $M_w/M_n$ は2.7であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図26に示す。

[0072] [実施例60] ADCP、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー27の製造

実施例1において、モノマーAとしてADCP 3.0 g (10 mmol) を、モノマーBとしてSTA 1.0 g (3 mmol) をそれぞれ使用し、ADV Nの使用量を1.7 g (7 mmol) に、反応溶媒をMIBK各45 g に、再沈殿溶媒をメタノール各151 g にそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物(高分岐ポリマー27) 2.3 g を得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は8,800、分散度： $M_w/M_n$ は2.5であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図27に示す。

[0073] [実施例61] CHA、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー28の製造

実施例 5 1 において、モノマー A として CHA 2.5 g (10 mmol) を、モノマー B として STA 1.6 g (5 mmol) をそれぞれ使用し、反応溶媒を MIBK 各 38 g に、再沈殿溶媒をメタノール／エタノール混合液（質量比 9 : 1）各 150 g にそれぞれ変更した以外は、実施例 5 1 と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 28）2.5 g を得た。

得られた目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は 19,000、分散度： $M_w/M_n$  は 2.6 であった。目的物の<sup>13</sup>C NMR スペクトルを図 28 に示す。

[0074] [実施例 6 2] DMA、STA、ADV N を用いた高分岐ポリマー 29 の製造

実施例 5 1 において、モノマー A として DMA 4.0 g (20 mmol) を、モノマー B として STA 3.2 g (10 mmol) をそれぞれ使用し、ADV N の使用量を 3.0 g (12 mmol) に、反応溶媒を MIBK 各 52 g に、再沈殿溶媒をメタノール各 198 g にそれぞれ変更した以外は、実施例 5 1 と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 29）2.8 g を得た。

得られた目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量  $M_w$  は 14,000、分散度： $M_w/M_n$  は 1.9 であった。目的物の<sup>13</sup>C NMR スペクトルを図 29 に示す。

[0075] [実施例 6 3] PG、STA、ADV N を用いた高分岐ポリマー 30 の製造

実施例 5 1 において、モノマー A として PG 2.3 g (10 mmol) を、モノマー B として STA 1.0 g (3 mmol) をそれぞれ使用し、反応溶媒を MIBK 各 23 g に、再沈殿溶媒をヘキサン／エタノール混合液（質量比 9 : 1）各 114 g にそれぞれ変更した以外は、実施例 5 1 と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 30）1.8 g を得た。

得られた目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分

子量 $M_w$ は8,800、分散度： $M_w/M_n$ は2.8であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図30に示す。

[0076] [実施例64] PG、4EOL、TESMA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー31の製造

実施例51において、モノマーAとしてPG 4.6 g (20 mmol) 使用し、さらにその他モノマーとしてTESMA 1.5 g (5 mmol) をモノマーA、Bとともに添加し、4EOLの使用量を4.2 g (10 mmol) に、ADV Nの使用量を3.0 g (12 mmol) に、反応溶媒をMIBK各50 gに、再沈殿溶媒をヘキサン各228 gにそれぞれ変更した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、透明固体の目的物（高分岐ポリマー31）6.4 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は7,000、分散度： $M_w/M_n$ は2.9であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図31に示す。

[0077] [実施例65] NPG、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー32の製造

実施例51において、モノマーAとしてNPG 4.8 g (20 mmol) を、モノマーBとしてSTA 3.2 g (10 mmol) をそれぞれ使用し、ADV Nの使用量を3.0 g (12 mmol) に、反応溶媒をMIBK各58 gに、再沈殿溶媒をメタノール各240 gにそれぞれ変更した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー32）1.0 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は9,300、分散度： $M_w/M_n$ は2.0であった。目的物の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを図32に示す。

[0078] [実施例66] AHDN、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー33の製造

実施例51において、モノマーAとしてAHDN 2.2 g (10 mmol)

）を、モノマーBとしてSTA 1.0 g (3 mmol) をそれぞれ使用し、ADV Nの使用量を1.2 g (5 mmol) に、反応溶媒をMIBK各38 g に、再沈殿溶媒をメタノール各125 g にそれぞれ変更した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー33）0.7 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは9,000、分散度：Mw/Mnは2.2であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図33に示す。

[0079] [実施例67] 9DMA、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー34の製造

実施例51において、モノマーAとして9DMA 5.5 g (10 mmol) を、モノマーBとしてSTA 1.6 g (5 mmol) をそれぞれ使用し、トルエンの使用量を各44 g に、再沈殿溶媒をヘキサン／エタノール混合液（質量比9：1）各275 g にそれぞれ変更した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、透明油状物の目的物（高分岐ポリマー34）4.6 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは7,600、分散度：Mw/Mnは2.5であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図34に示す。

[0080] [実施例68] DVB、STA、ADV Nを用いた高分岐ポリマー35の製造

実施例51において、モノマーAとしてDVB 2.6 g (20 mmol) を、モノマーBとしてSTA 1.9 g (6 mmol) をそれぞれ使用し、ADV Nの使用量を6.0 g (24 mmol) に、反応溶媒をMIBK各52 g に、再沈殿溶媒をメタノール各130 g にそれぞれ変更した以外は、実施例51と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー35）1.9 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分

子量 $M_w$ は10,000、分散度： $M_w/M_n$ は2.1であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図35に示す。

[0081] [比較例1] DCP、ADV Nを用いた高分岐ポリマー17の製造

実施例1において、開始剤CとしてADV N 2.5 g (10 mmol) を使用し、モノマーBを添加しなかった以外は、実施例1と同様に重合、精製を行い、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー17）4.7 gを得た。

得られた目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 $M_w$ は14,000、分散度： $M_w/M_n$ は3.4であった。目的物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図17に示す。

[0082] 実施例1～16、51～68及び比較例1で得られた高分岐ポリマー1～35の、各モノマーの種類及びモノマーAに対する仕込量[mol%]、開始剤Cの種類及びモノマーAに対する仕込量[mol%]、重量平均分子量 $M_w$ 、分散度 $M_w/M_n$ 、<sup>13</sup>C NMRスペクトルから算出したモノマーB及びその他モノマーの導入量[mol%]を表1に示す。

[0083]

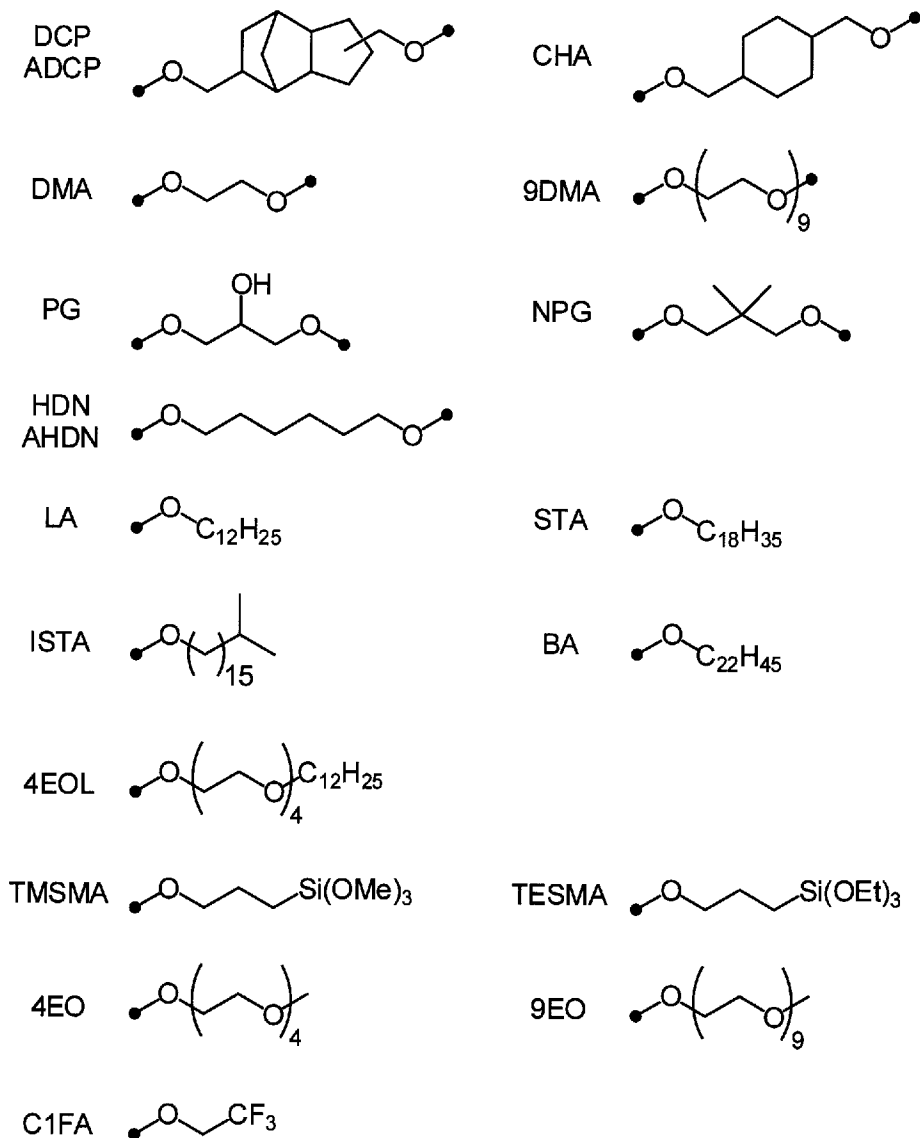
[表1]

表 1

| 高分<br>融ポリマー | モノマー A      | モノマー B |               | その他モノマー |               | 開始剤 C |               | Mw     | Mw/Mn | モノマー B<br>導入量<br>[mol%] | その他<br>モノマー<br>導入量<br>[mol%] |
|-------------|-------------|--------|---------------|---------|---------------|-------|---------------|--------|-------|-------------------------|------------------------------|
|             |             | 種類     | 仕込量<br>[mol%] | 種類      | 仕込量<br>[mol%] | 種類    | 仕込量<br>[mol%] |        |       |                         |                              |
| 1           | DCP         | LA     | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 7,800  | 3.0   | 30                      | —                            |
| 2           | DCP         | LA     | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 13,000 | 2.4   | 41                      | —                            |
| 3           | DCP         | STA    | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 10,000 | 2.1   | 24                      | —                            |
| 4           | DCP         | STA    | 100           | —       | —             | ADV   | 60            | 8,200  | 2.6   | 43                      | —                            |
| 5           | DCP         | STA    | 50            | TESMA   | 50            | ADV   | 60            | 11,000 | 2.0   | 23                      | 19                           |
| 6           | DCP         | ISTA   | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 11,000 | 2.0   | 35                      | —                            |
| 7           | DCP         | ISTA   | 50            | TESMA   | 50            | ADV   | 60            | 13,000 | 2.1   | 25                      | 18                           |
| 8           | DCP         | BA     | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 10,000 | 2.3   | 22                      | —                            |
| 9           | DCP         | BA     | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 6,600  | 2.1   | 25                      | —                            |
| 10          | DCP         | BA     | 100           | —       | —             | ADV   | 60            | 13,000 | 2.0   | 38                      | —                            |
| 11          | DCP         | STA    | 50            | —       | —             | DCHC  | 60            | 5,700  | 1.4   | 21                      | —                            |
| 12          | DCP         | BA     | 50            | —       | —             | DCHC  | 60            | 6,500  | 1.8   | 29                      | —                            |
| 13          | DCP         | BA     | 100           | —       | —             | DCHC  | 60            | 7,600  | 1.7   | 45                      | —                            |
| 18          | DCP         | 4EOL   | 30            | —       | —             | ADV   | 60            | 9,100  | 2.9   | 13                      | —                            |
| 19          | DCP         | 4EOL   | 70            | —       | —             | ADV   | 60            | 9,800  | 2.1   | 24                      | —                            |
| 20          | DCP         | STA    | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 11,000 | 2.4   | 19                      | —                            |
|             |             | 4EOL   | 40            |         |               |       |               |        |       | 5                       |                              |
| 21          | DCP         | LA     | 50            | TMSMA   | 20            | ADV   | 60            | 7,900  | 2.3   | 19                      | 6                            |
| 22          | DCP         | LA     | 50            | 4EO     | 50            | ADV   | 60            | 13,000 | 2.1   | 18                      | 12                           |
| 23          | DCP         | STA    | 50            | 9EO     | 30            | ADV   | 60            | 11,000 | 2.3   | 21                      | 11                           |
| 24          | DCP         | STA    | 50            | C1FA    | 30            | ADV   | 60            | 9,000  | 2.7   | 21                      | 11                           |
| 25          | DCP<br>S164 | STA    | 50            | TMSMA   | 20            | ADV   | 60            | 7,400  | 2.3   | 22                      | 9                            |
| 26          | ADCP        | STA    | 10            | —       | —             | ADV   | 70            | 9,500  | 2.7   | 4                       | —                            |
| 27          | ADCP        | STA    | 30            | —       | —             | ADV   | 70            | 8,800  | 2.5   | 12                      | —                            |
| 28          | CHA         | STA    | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 19,000 | 2.6   | 15                      | —                            |
| 29          | DMA         | STA    | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 14,000 | 1.9   | 25                      | —                            |
| 30          | PG          | STA    | 30            | —       | —             | ADV   | 60            | 8,800  | 2.8   | 13                      | —                            |
| 31          | PG          | 4EOL   | 50            | TESMA   | 25            | ADV   | 60            | 7,000  | 2.9   | 19                      | 6                            |
| 32          | NPG         | STA    | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 9,300  | 2.0   | 21                      | —                            |
| 14          | HDN         | STA    | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 9,600  | 1.8   | 21                      | —                            |
| 33          | AHDN        | STA    | 30            | —       | —             | ADV   | 50            | 9,000  | 2.2   | 15                      | —                            |
| 34          | 9DMA        | STA    | 50            | —       | —             | ADV   | 60            | 7,600  | 2.5   | 19                      | —                            |
| 35          | DVB         | STA    | 30            | —       | —             | ADV   | 120           | 10,000 | 2.1   | 13                      | —                            |
| 15          | DVB         | LA     | 50            | —       | —             | ADV   | 80            | 13,000 | 1.6   | 30                      | —                            |
|             |             | STA    | 50            |         |               |       |               |        |       |                         |                              |
| 16          | DVB         | ISTA   | 50            | —       | —             | AMBN  | 60            | 21,000 | 1.8   | 25                      | —                            |
| 17          | DCP         | —      | —             | —       | —             | ADV   | 50            | 14,000 | 3.4   | —                       | —                            |

[0084] ★参考（黒丸は（メタ）アクリロイル基を表す）

[化5]



[0085] [実施例 17] 高分岐ポリマー 1～16、18～35 の溶媒溶解性

実施例 1～16、51～68 で得られた高分岐ポリマー 1～16、18～35 について、表 2 に示す各溶媒に対する溶解性を評価した。評価は、濃度が 10 質量%となるように各高分岐ポリマーをそれぞれの溶媒と混合し、25℃で 1 分間攪拌後に、以下の基準に従って目視で評価した。結果を表 2 に併せて示す。

[評価基準]

○：透明な溶液となり良好に溶解

×：溶け残りがある

[0086] [比較例 2] 高分岐ポリマー 17 の溶媒溶解性

比較例 1 で得られた高分岐ポリマー 17 について、実施例 17 と同様に評価した。結果を表 2 に併せて示す。

[0087] [表 2]

表 2

|            | トルエン | アセトン | MIBK | THF | AcOBu | 水 |
|------------|------|------|------|-----|-------|---|
| 高分岐ポリマー-1  | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-2  | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-3  | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-4  | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-5  | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-6  | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-7  | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-8  | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-9  | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-10 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-11 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-12 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-13 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-14 | ○    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-15 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-16 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-18 | ○    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-19 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-20 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-21 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-22 | ○    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-23 | ○    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-24 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-25 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-26 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-27 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-28 | ○    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-29 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-30 | ×    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-31 | ○    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-32 | ○    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-33 | ○    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-34 | ○    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-35 | ○    | ○    | ○    | ○   | ○     | × |
| 高分岐ポリマー-17 | ○    | ×    | ○    | ○   | ○     | × |

[0088] [実施例 18] 高分岐ポリマー 1～16、18～35 を用いた単独薄膜の作製及び物性評価

実施例 1～16、51～68 で得られた高分岐ポリマー 1～16、18～35 について、それぞれ 5 質量%濃度のトルエン溶液を調製後フィルタろ過し、各高分岐ポリマーのワニスを作製した。このワニスをシリコンウェハー上にスピンコーティング (slope 5 秒間、1,500 rpm×30 秒間、slope 5 秒間) し、100℃で30分間加熱処理することで溶媒を除去して、成膜した。

得られた薄膜の波長 633 nm における屈折率、並びに水及びジヨードメタンの接触角の評価を行った。また接触角の結果から表面エネルギーを算出した。さらに、各高分岐ポリマー粉末のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 及び 5%重量減少温度 ( $T_{d_{5\%}}$ ) を測定した。得られた結果を表 3 に併せて示す。

[0089] [比較例 3] 高分岐ポリマー 17 を用いた単独薄膜の作製及び物性評価

比較例 1 で得られた高分岐ポリマー 17 について、実施例 18 と同様に薄膜を作製し、評価した。結果を表 3 に併せて示す。

[0090]

[表3]

表 3

|            | T <sub>g</sub><br>[°C] | T <sub>d<sub>5%</sub></sub><br>[°C] | 膜厚<br>[nm] | 屈折率<br>(633nm) | 接触角[度]           |                                | 表面<br>エネルギー<br>[mJ/m <sup>2</sup> ] |
|------------|------------------------|-------------------------------------|------------|----------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
|            |                        |                                     |            |                | H <sub>2</sub> O | CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> |                                     |
| 高分岐ポリマー-1  | 63.5                   | 283.4                               | 240        | 1.517          | 91.5             | 15.3                           | 49.6                                |
| 高分岐ポリマー-2  | 52.8                   | 301.4                               | 241        | 1.520          | 91.9             | 30.4                           | 44.3                                |
| 高分岐ポリマー-3  | 67.2                   | 296.1                               | 253        | 1.516          | 89.8             | 25.5                           | 46.1                                |
| 高分岐ポリマー-4  | 70.2                   | 295.8                               | 250        | 1.509          | 92.8             | 28.3                           | 45.4                                |
| 高分岐ポリマー-5  | 62.2                   | 302.6                               | 232        | 1.509          | 84.1             | 28.6                           | 44.9                                |
| 高分岐ポリマー-6  | 74.2                   | 287.9                               | 309        | 1.512          | 92.3             | 40.0                           | 39.7                                |
| 高分岐ポリマー-7  | 69.5                   | 295.9                               | 242        | 1.507          | 91.2             | 37.7                           | 40.8                                |
| 高分岐ポリマー-8  | 61.9                   | 294.2                               | 242        | 1.521          | 91.3             | 26.0                           | 46.1                                |
| 高分岐ポリマー-9  | 59.9                   | 298.2                               | 234        | 1.512          | 94.1             | 30.6                           | 44.5                                |
| 高分岐ポリマー-10 | 54.3                   | 299.8                               | 269        | 1.508          | 94.0             | 39.6                           | 40.0                                |
| 高分岐ポリマー-11 | 44.2                   | 295.6                               | 239        | 1.517          | 89.4             | 26.2                           | 45.8                                |
| 高分岐ポリマー-12 | 36.1                   | 296.4                               | 238        | 1.516          | 89.4             | 26.8                           | 45.6                                |
| 高分岐ポリマー-13 | 48.3                   | 294.0                               | 255        | 1.521          | 107.5            | 37.2                           | 44.2                                |
| 高分岐ポリマー-14 | 69.0                   | 266.3                               | 235        | 1.498          | 83.5             | 25.7                           | 46.0                                |
| 高分岐ポリマー-15 | 67.7                   | 333.6                               | 252        | 1.526          | 94.3             | 40.4                           | 39.7                                |
| 高分岐ポリマー-16 | 73.2                   | 359.0                               | 305        | 1.529          | 90.9             | 45.0                           | 37.0                                |
| 高分岐ポリマー-18 | 64.8                   | 286.2                               | 225        | 1.517          | 78.2             | 9.5                            | 50.4                                |
| 高分岐ポリマー-19 | 55.2                   | 296.2                               | 241        | 1.513          | 83.2             | 15.7                           | 48.9                                |
| 高分岐ポリマー-20 | 43.0                   | 295.7                               | 204        | 1.513          | 85.1             | 26.3                           | 45.7                                |
| 高分岐ポリマー-21 | 42.9                   | 301.1                               | 253        | 1.520          | 79.4             | 19.2                           | 48.3                                |
| 高分岐ポリマー-22 | 58.3                   | 291.1                               | 233        | 1.513          | 81.3             | 17.2                           | 48.6                                |
| 高分岐ポリマー-23 | 47.4                   | 299.2                               | 211        | 1.516          | 87.9             | 20.1                           | 47.8                                |
| 高分岐ポリマー-24 | 68.5                   | 302.3                               | 243        | 1.511          | 84.0             | 28.4                           | 44.9                                |
| 高分岐ポリマー-25 | 55.8                   | 292.2                               | 256        | 1.508          | 78.4             | 27.4                           | 45.9                                |
| 高分岐ポリマー-26 | 72.6                   | 336.6                               | 229        | 1.520          | 78.1             | 14.1                           | 49.6                                |
| 高分岐ポリマー-27 | 71.9                   | 336.7                               | 228        | 1.520          | 82.0             | 14.2                           | 49.3                                |
| 高分岐ポリマー-28 | 54.0                   | 320.6                               | 241        | 1.505          | 87.4             | 25.5                           | 46.0                                |
| 高分岐ポリマー-29 | 62.1                   | 282.1                               | 244        | 1.499          | 87.3             | 44.4                           | 37.5                                |
| 高分岐ポリマー-30 | 69.6                   | 253.3                               | 108        | 1.503          | 83.5             | 44.5                           | 38.0                                |
| 高分岐ポリマー-31 | 85.3                   | 262.6                               | 223        | 1.499          | 80.6             | 43.5                           | 40.9                                |
| 高分岐ポリマー-32 | 56.6                   | 273.2                               | 256        | 1.499          | 81.7             | 32.0                           | 43.7                                |
| 高分岐ポリマー-33 | 57.5                   | 313.6                               | 266        | 1.505          | 86.9             | 20.4                           | 47.7                                |
| 高分岐ポリマー-34 | なし                     | 230.4                               | 217        | 1.491          | 91.4             | 37.7                           | 40.8                                |
| 高分岐ポリマー-35 | 88.5                   | 333.9                               | 256        | 1.538          | 88.2             | 39.2                           | 40.1                                |
| 高分岐ポリマー-17 | 71.2                   | 266.8                               | 228        | 1.517          | 82.1             | 14.6                           | 49.2                                |

[0091] [実施例 1 9～3 4、6 9～8 3] 高分岐ポリマーを用いたアクリル系光硬化樹脂の表面改質

アクリル系光重合性化合物（モノマー）DPHAに、表4に記載の所定の表面改質剤、固形分（DPHA及び表面改質剤、以下同じ）100質量部に

対して1質量部の光重合開始剤Irg. 907、及び酢酸ブチルを混合し、所定の固形分中の表面改質剤濃度（固形分の合計質量に対する表面改質剤質量の割合）、所定のワニス中の固形分濃度（固形分及び酢酸ブチルの合計質量に対する固形分質量の割合）となる光重合性組成物を調製した。例えば実施例19では、DPHA 4.95 g、高分岐ポリマー1 0.05 g、Irg. 907 0.05 g及び酢酸ブチル5.00 gを混合した。

この組成物をフィルタろ過し、ガラス基板上にスピンコーティング（slope 5秒間、500 rpm×30秒間、slope 5秒間）して塗膜を得た。この塗膜を60℃で1分間加熱し予備乾燥した後、塗膜全面に強度20 mW/cm<sup>2</sup>のUV光を10分間照射し露光した。さらに100℃で10分間加熱処理することで、光硬化膜を作製した。

得られた各光硬化膜の、全光透過率、HAZE、並びに水及びオレイン酸の接触角を測定した。なお、オレイン酸の接触角は、オレイン酸を評価膜に滴下し10秒後及び1分後についてそれぞれ測定した。結果を表4に併せて示す。

[0092] [比較例4] 表面改質剤を添加しないアクリル系光硬化樹脂膜の物性

実施例19において、表面改質剤を添加しない以外は実施例19と同様に操作し、評価した。結果を表4に併せて示す。

[0093] [比較例5] 汎用親油性表面改質剤を用いたアクリル系光硬化樹脂の表面改質

実施例19において、表面改質剤として市販のZXを使用した以外は実施例19と同様に操作し、評価した。結果を表4に併せて示す。

[0094] [比較例6] モノマーBセグメントを有さない高分岐ポリマーを用いたアクリル系光硬化樹脂の表面改質

実施例19において、表面改質剤として高分岐ポリマー17を使用した以外は実施例19と同様に操作し、評価した。結果を表4に併せて示す。

[0095]

[表4]

表 4

|        | 表面改質剤     | 固形分中の<br>表面改質剤<br>濃度<br>[質量%] | ワニス中の<br>固形分濃度<br>[質量%] | 全光<br>透過率<br>[%] | HAZE | 接触角[度]           |       |      |
|--------|-----------|-------------------------------|-------------------------|------------------|------|------------------|-------|------|
|        |           |                               |                         |                  |      | H <sub>2</sub> O | オレイン酸 |      |
|        |           |                               |                         |                  |      |                  | 10 秒後 | 1 分後 |
| 実施例 19 | 高分岐ポリマー1  | 1.0                           | 50                      | 100.0            | 0.06 | 85.0             | 14.7  | 10.1 |
| 実施例 20 | 高分岐ポリマー2  | 1.0                           | 50                      | 99.9             | 0.00 | 86.8             | 10.3  | 6.3  |
| 実施例 21 | 高分岐ポリマー2  | 3.0                           | 50                      | 99.8             | 2.59 | 87.9             | 9.8   | 5.0  |
| 実施例 22 | 高分岐ポリマー3  | 1.0                           | 50                      | 100.0            | 0.08 | 85.4             | 13.3  | 9.4  |
| 実施例 23 | 高分岐ポリマー3  | 3.0                           | 50                      | 100.0            | 0.59 | 77.6             | 10.9  | 6.5  |
| 実施例 24 | 高分岐ポリマー3  | 3.0                           | 25                      | 100.0            | 0.13 | 84.5             | 9.2   | 5.1  |
| 実施例 25 | 高分岐ポリマー4  | 1.0                           | 50                      | 100.0            | 0.04 | 86.0             | 17.6  | 11.3 |
| 実施例 26 | 高分岐ポリマー5  | 1.0                           | 50                      | 99.7             | 0.11 | 83.7             | 13.8  | 7.6  |
| 実施例 27 | 高分岐ポリマー5  | 3.0                           | 50                      | 99.9             | 0.98 | 82.8             | 10.0  | 4.9  |
| 実施例 28 | 高分岐ポリマー8  | 1.0                           | 50                      | 99.9             | 0.27 | 86.8             | 10.1  | 5.8  |
| 実施例 29 | 高分岐ポリマー9  | 1.0                           | 50                      | 99.9             | 0.00 | 84.4             | 15.3  | 9.3  |
| 実施例 30 | 高分岐ポリマー11 | 1.0                           | 50                      | 100.0            | 0.01 | 85.4             | 12.9  | 6.8  |
| 実施例 31 | 高分岐ポリマー11 | 3.0                           | 50                      | 99.6             | 0.97 | 84.4             | 9.6   | 4.5  |
| 実施例 32 | 高分岐ポリマー12 | 1.0                           | 50                      | 100.0            | 0.01 | 84.6             | 13.7  | 8.8  |
| 実施例 33 | 高分岐ポリマー14 | 1.0                           | 50                      | 99.9             | 0.32 | 84.3             | 10.3  | 5.0  |
| 実施例 34 | 高分岐ポリマー15 | 1.0                           | 50                      | 99.9             | 0.18 | 83.6             | 12.4  | 10.9 |
| 実施例 69 | 高分岐ポリマー18 | 1.0                           | 40                      | 100.0            | 0.04 | 77.5             | 10.4  | 7.0  |
| 実施例 70 | 高分岐ポリマー19 | 1.0                           | 40                      | 100.0            | 0.23 | 89.5             | 12.4  | 7.6  |
| 実施例 71 | 高分岐ポリマー20 | 1.0                           | 40                      | 99.7             | 0.16 | 86.4             | 13.0  | 8.4  |
| 実施例 72 | 高分岐ポリマー21 | 1.0                           | 40                      | 99.7             | 0.21 | 84.9             | 14.2  | 12.7 |
| 実施例 73 | 高分岐ポリマー22 | 1.0                           | 40                      | 100.0            | 0.15 | 78.1             | 12.0  | 7.8  |
| 実施例 74 | 高分岐ポリマー23 | 1.0                           | 40                      | 99.7             | 0.12 | 88.5             | 11.1  | 6.8  |
| 実施例 75 | 高分岐ポリマー24 | 1.0                           | 40                      | 99.8             | 0.38 | 100.0            | 13.6  | 7.6  |
| 実施例 76 | 高分岐ポリマー25 | 1.0                           | 40                      | 99.7             | 0.29 | 89.5             | 15.7  | 11.0 |
| 実施例 77 | 高分岐ポリマー26 | 1.0                           | 40                      | 100.0            | 0.13 | 81.3             | 12.6  | 8.7  |
| 実施例 78 | 高分岐ポリマー27 | 1.0                           | 40                      | 100.0            | 0.22 | 89.9             | 12.8  | 8.6  |
| 実施例 79 | 高分岐ポリマー28 | 1.0                           | 40                      | 100.0            | 0.38 | 88.3             | 17.1  | 11.4 |
| 実施例 80 | 高分岐ポリマー32 | 1.0                           | 40                      | 100.0            | 0.36 | 96.0             | 13.8  | 9.8  |
| 実施例 81 | 高分岐ポリマー33 | 1.0                           | 40                      | 100.0            | 0.06 | 87.0             | 11.7  | 8.2  |
| 実施例 82 | 高分岐ポリマー34 | 1.0                           | 40                      | 99.7             | 0.13 | 68.1             | 14.2  | 7.1  |
| 実施例 83 | 高分岐ポリマー35 | 1.0                           | 40                      | 100.0            | 0.11 | 86.8             | 11.6  | 8.8  |
| 比較例 4  | —         | —                             | 50                      | 99.9             | 0.16 | 62.5             | 20.8  | 18.2 |
| 比較例 5  | ZX        | 1.0                           | 50                      | 100.0            | 0.06 | 86.8             | 15.5  | 12.9 |
| 比較例 6  | 高分岐ポリマー17 | 1.0                           | 50                      | 100.0            | 0.01 | 69.1             | 19.4  | 18.5 |

[0096] 表4の結果より、表面改質剤を含まないアクリル系光硬化膜では、オレイン酸の接触角は10秒後では20.8度、1分後では18.2度であった（比較例4）。これに対し、本発明の親油性高分子ポリマーを表面改質剤として添加したアクリル系光硬化膜では、オレイン酸の接触角は10秒後では9.2～17.6度、1分後では4.5～12.7度といずれも低い接触角を示した（実施例19～34、69～83）。さらに、本発明の親油性高分子

ポリマーを添加したアクリル系光硬化膜におけるオレイン酸の接触角（１０秒後、１分後）は、表面改質剤として市販のＺＸを添加したアクリル系光硬化膜におけるオレイン酸の接触角と比較しても、非常に低い値であった（比較例５）。

これらの結果から、本発明の親油性高分岐ポリマーを樹脂組成物に添加することで、樹脂本来の透明性を損なうことなく、該樹脂組成物から得られる硬化膜に親油性（耐指紋性）を付与させることが可能である。さらに、本発明の親油性高分岐ポリマーは、従来の表面改質剤に比べて硬化膜に非常に高い親油性を付与することが可能である。

[0097] [実施例３５～５０] 高分岐ポリマー３，１１を用いたウレタンアクリレート系光硬化樹脂の表面改質

表５に記載のウレタンアクリレート系光重合性化合物（モノマー）４．９５ｇ、表５に記載の表面改質剤０．０５ｇ、光重合開始剤Ｉｒｇ．９０７０．０５ｇ及びＭＩＢＫ１５．００ｇを混合し、光重合性組成物を調製した。

この組成物をフィルタろ過し、ガラス基板上にスピンコーティング（ｓｌｏｐｅ５秒間、５００ｒｐｍ×３０秒間、ｓｌｏｐｅ５秒間）して塗膜を得た。この塗膜を８０℃で１分間加熱し予備乾燥した後、塗膜全面に強度２０ｍＷ／ｃｍ<sup>２</sup>のＵＶ光を３分間照射し露光することで、光硬化膜を作製した。

得られた各光硬化膜の、全光透過率、濁度、並びに水及びオレイン酸の接触角を測定した。なお、オレイン酸の接触角は、オレイン酸を評価膜に滴下し１０秒後及び１分後についてそれぞれ測定した。結果を表５に併せて示す。

[0098] [比較例７～１４] 表面改質剤を添加しないウレタンアクリレート系光硬化樹脂膜の物性

実施例３５において、ウレタンアクリレート系光重合性化合物（モノマー）の使用量を５．００ｇに変更し、表面改質剤を添加しない以外は実施例３５と同様に操作し、評価した。結果を表５に併せて示す。

[0099] [表5]

表 5

|        | 表面改質剤      | ウレタン<br>アクリル系<br>モノマー | 全光<br>透過率<br>[%] | 濁度   | 接触角[度]           |       |      |
|--------|------------|-----------------------|------------------|------|------------------|-------|------|
|        |            |                       |                  |      | H <sub>2</sub> O | オレイン酸 |      |
|        |            |                       |                  |      |                  | 10 秒後 | 1 分後 |
| 実施例 35 | 高分岐ポリマー-3  | BS575                 | 99.9             | 0.00 | 81.4             | 11.6  | 6.9  |
| 実施例 36 | 高分岐ポリマー-11 | BS575                 | 99.9             | 0.16 | 79.9             | 9.2   | 5.6  |
| 比較例 7  | —          | BS575                 | 100.0            | 0.02 | 72.9             | 10.5  | 9.4  |
| 実施例 37 | 高分岐ポリマー-3  | UA306H                | 99.9             | 0.00 | 81.0             | 10.0  | 5.9  |
| 実施例 38 | 高分岐ポリマー-11 | UA306H                | 100.0            | 0.00 | 85.7             | 9.5   | 5.6  |
| 比較例 8  | —          | UA306H                | 100.0            | 0.22 | 62.6             | 12.5  | 12.0 |
| 実施例 39 | 高分岐ポリマー-3  | UA306I                | 100.0            | 0.05 | 89.9             | 12.5  | 8.0  |
| 実施例 40 | 高分岐ポリマー-11 | UA306I                | 100.0            | 0.00 | 81.9             | 10.2  | 5.8  |
| 比較例 9  | —          | UA306I                | 99.9             | 0.08 | 66.4             | 11.9  | 11.3 |
| 実施例 41 | 高分岐ポリマー-3  | UA306T                | 99.7             | 0.03 | 84.2             | 10.6  | 6.7  |
| 実施例 42 | 高分岐ポリマー-11 | UA306T                | 99.8             | 0.00 | 82.1             | 9.5   | 5.1  |
| 比較例 10 | —          | UA306T                | 99.7             | 0.00 | 68.6             | 19.1  | 18.7 |
| 実施例 43 | 高分岐ポリマー-3  | UV1700                | 100.0            | 0.05 | 85.5             | 10.4  | 6.2  |
| 実施例 44 | 高分岐ポリマー-11 | UV1700                | 99.8             | 0.00 | 78.2             | 9.7   | 8.9  |
| 比較例 11 | —          | UV1700                | 100.0            | 0.33 | 64.6             | 12.3  | 11.2 |
| 実施例 45 | 高分岐ポリマー-3  | UV6300                | 99.7             | 0.06 | 78.1             | 10.6  | 6.3  |
| 実施例 46 | 高分岐ポリマー-11 | UV6300                | 100.0            | 0.00 | 86.9             | 10.4  | 5.4  |
| 比較例 12 | —          | UV6300                | 100.0            | 0.24 | 67.5             | 12.9  | 11.6 |
| 実施例 47 | 高分岐ポリマー-3  | UV7600                | 99.9             | 0.00 | 81.5             | 10.5  | 6.2  |
| 実施例 48 | 高分岐ポリマー-11 | UV7600                | 100.0            | 0.19 | 80.4             | 10.2  | 7.2  |
| 比較例 13 | —          | UV7600                | 100.0            | 0.07 | 73.5             | 10.6  | 16.4 |
| 実施例 49 | 高分岐ポリマー-3  | UV7605                | 99.9             | 0.00 | 83.9             | 10.5  | 6.1  |
| 実施例 50 | 高分岐ポリマー-11 | UV7605                | 100.0            | 0.00 | 83.3             | 9.7   | 5.5  |
| 比較例 14 | —          | UV7605                | 100.0            | 0.05 | 62.7             | 11.1  | 10.6 |

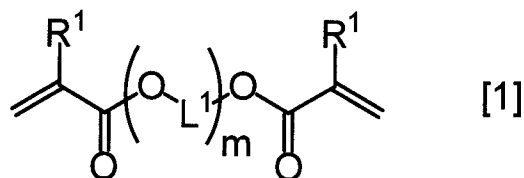
[0100] 表5の結果より、本発明の親油性高分岐ポリマーは、種々のウレタンアクリレート系光硬化膜に対しても、樹脂本来の透明性を損なわずに、親油性（

耐指紋性)を付与することが可能である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内に炭素原子数6～30のアルキル基若しくは炭素原子数3～30の脂環基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBとを、該モノマーAのモル数に対して5～200モル%の量の重合開始剤Cの存在下で重合させることにより得られる、親油性高分岐ポリマー。
- [請求項2] 前記モノマーAが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項1に記載の親油性高分岐ポリマー。
- [請求項3] 前記モノマーAが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、請求項2に記載の親油性高分岐ポリマー。
- [請求項4] 前記モノマーAが、炭素原子数3～30の脂環基を有する化合物である、請求項3に記載の親油性高分岐ポリマー。
- [請求項5] 前記モノマーAが、トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>〕デカンジメタノールジ（メタ）アクリレートである、請求項4に記載の親油性高分岐ポリマー。
- [請求項6] 前記モノマーAが、下記式〔1〕で表される化合物である、請求項3に記載の親油性高分岐ポリマー。

[化1]



（式〔1〕中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、L<sup>1</sup>はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数2～12のアルキレン基を表し、mは1～30の整数を表す。）

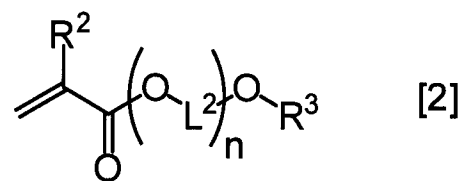
- [請求項7] 前記L<sup>1</sup>がエチレン基である、請求項6に記載の親油性高分岐ポリマー

一。

[請求項8] 前記モノマーAのモル数に対して5～300モル%の量の前記モノマーBを用いて得られる、請求項1に記載の親油性高分岐ポリマー。

[請求項9] 前記モノマーBが、下記式〔2〕で表される化合物である、請求項8に記載の親油性高分岐ポリマー。

[化2]



(式〔2〕中、 $\text{R}^2$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$ は炭素原子数6～30のアルキル基又は炭素原子数3～30の脂環基を表し、 $\text{L}^2$ は炭素原子数2～6のアルキレン基を表し、 $n$ は0～30の整数を表す。)

[請求項10] 前記 $n$ が0である、請求項9に記載の親油性高分岐ポリマー。

[請求項11] 前記 $\text{L}^2$ がエチレン基である、請求項9に記載の親油性高分岐ポリマー。

[請求項12] 前記重合開始剤Cが、アゾ系重合開始剤である、請求項1乃至請求項11のうち何れか一項に記載の親油性高分岐ポリマー。

[請求項13] 前記重合開始剤Cが、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)である、請求項12に記載の親油性高分岐ポリマー。

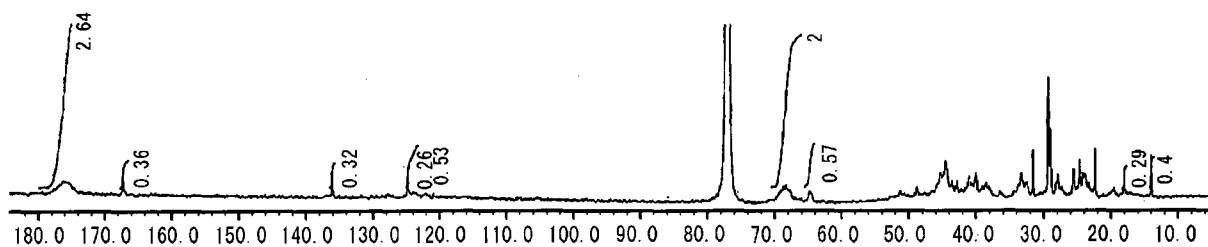
[請求項14] 前記重合開始剤Cが、ジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)である、請求項12に記載の親油性高分岐ポリマー。

[請求項15] 請求項1乃至請求項14のうち何れか一項に記載の親油性高分岐ポリマーを含有するワニス。

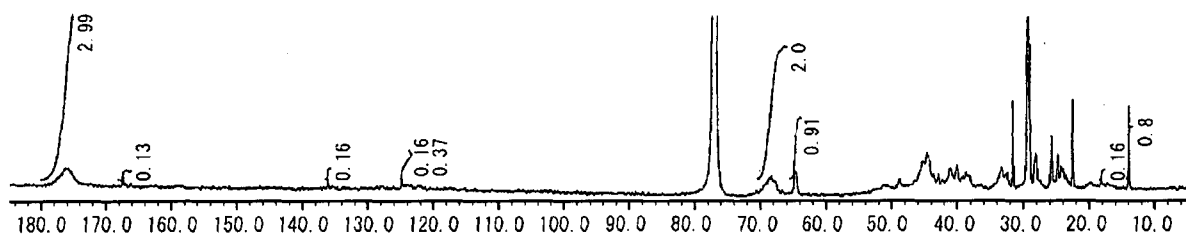
[請求項16] 請求項1乃至請求項14のうち何れか一項に記載の親油性高分岐ポリマーからなる薄膜。

- [請求項17] (a) 請求項 1 乃至請求項 1 4 のうち何れか一項に記載の親油性高分岐ポリマー、(b) 光重合性化合物及び(c) 光重合開始剤を含有する光重合性組成物。
- [請求項18] 前記(a) 親油性高分岐ポリマーの含有量が、前記(b) 光重合性化合物 100 質量部に対して 0.01～20 質量部である、請求項 1 7 に記載の光重合性組成物。
- [請求項19] 前記(b) 光重合性化合物が、多官能(メタ)アクリレート化合物である、請求項 1 8 に記載の光重合性組成物。
- [請求項20] 前記(b) 光重合性化合物が、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートである、請求項 1 9 に記載の光重合性組成物。
- [請求項21] 請求項 1 7 乃至請求項 2 0 のうち何れか一項に記載の光重合性組成物を光重合させて作製される樹脂成形品。
- [請求項22] 分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A と、分子内に炭素原子数 6～30 のアルキル基若しくは炭素原子数 3～30 の脂環基及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー B とを、該モノマー A のモル数に対して 5～200 モル%の量の重合開始剤 C の存在下で重合させることを特徴とする、親油性高分岐ポリマーの製造方法。

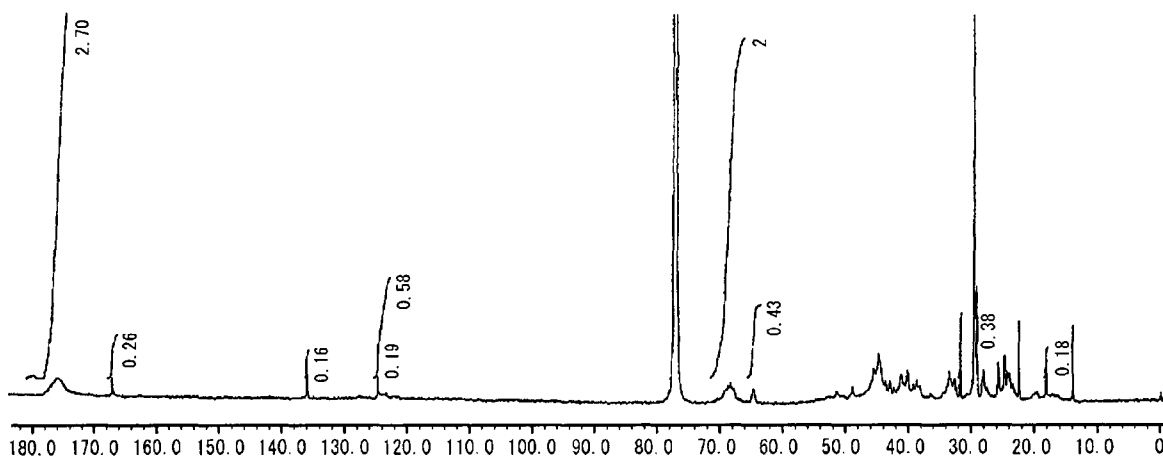
[図1]



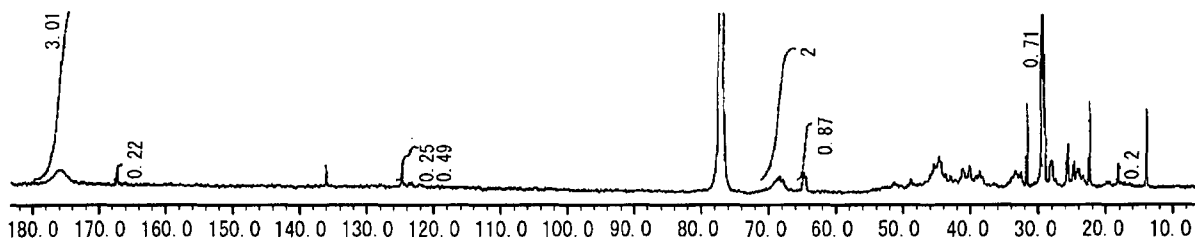
[図2]



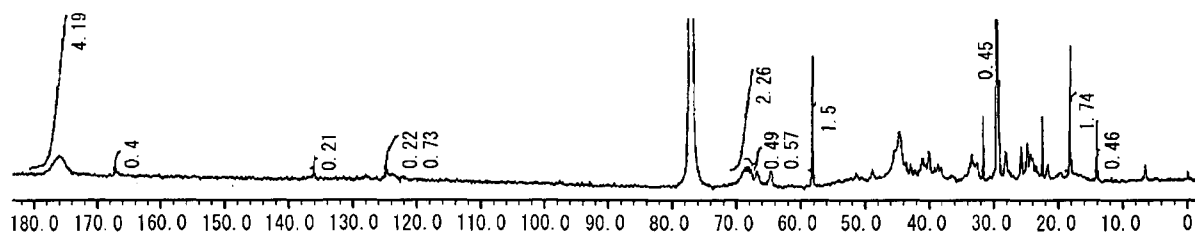
[図3]



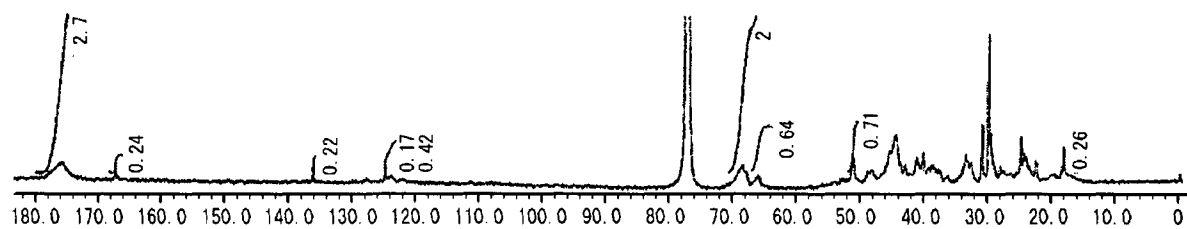
[図4]



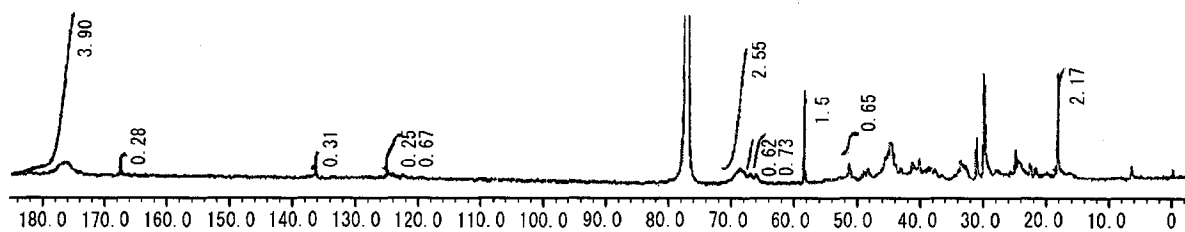
[図5]



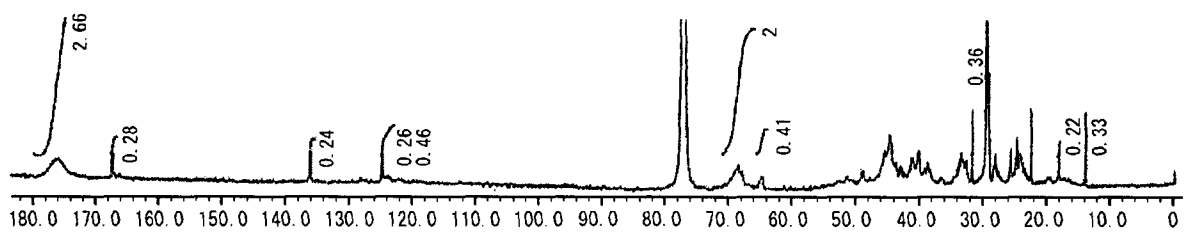
[図6]



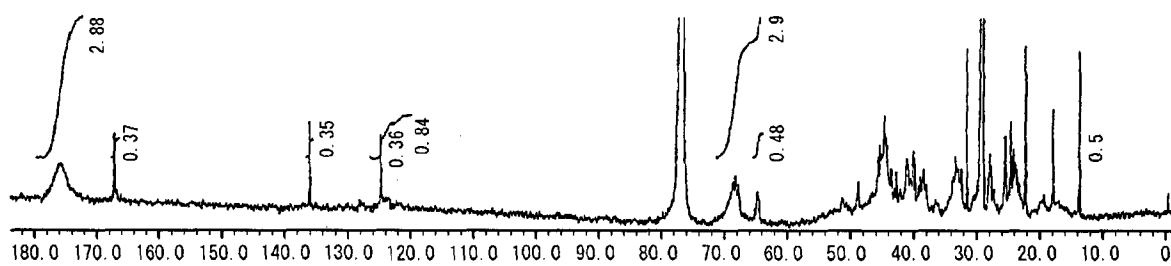
[図7]



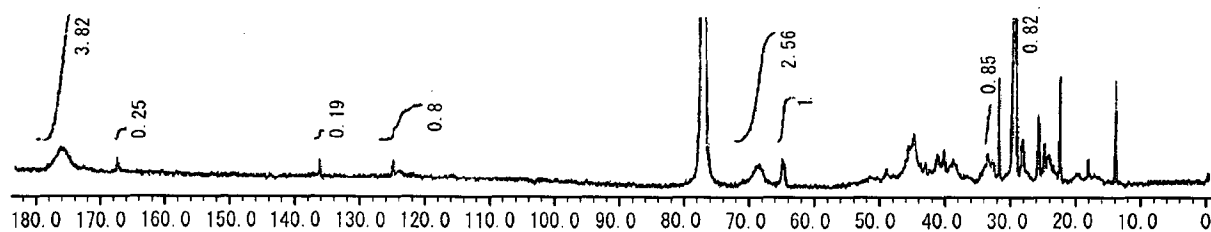
[図8]



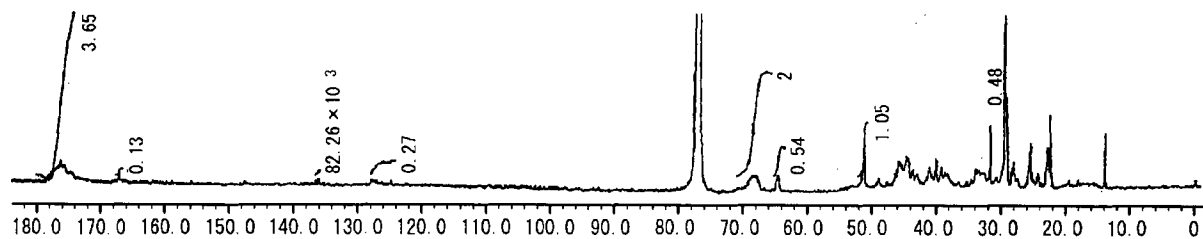
[図9]



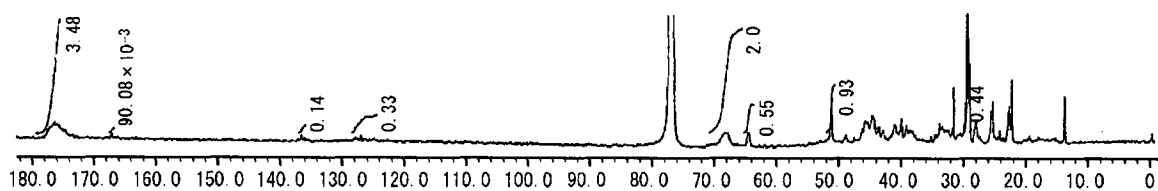
[図10]



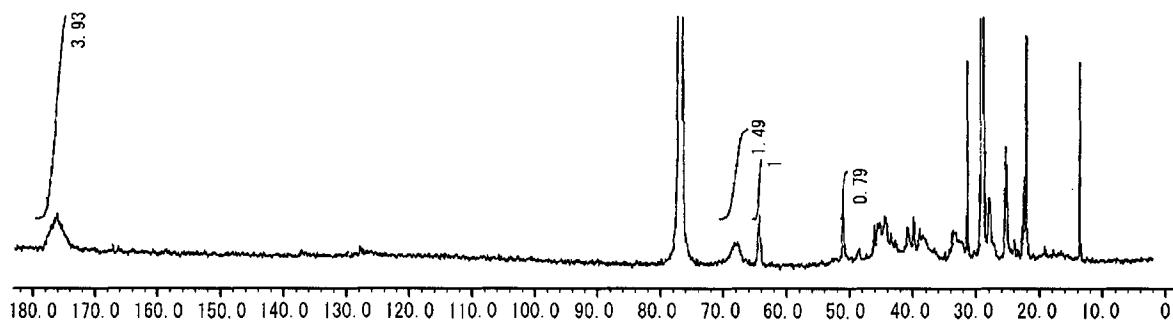
[図11]



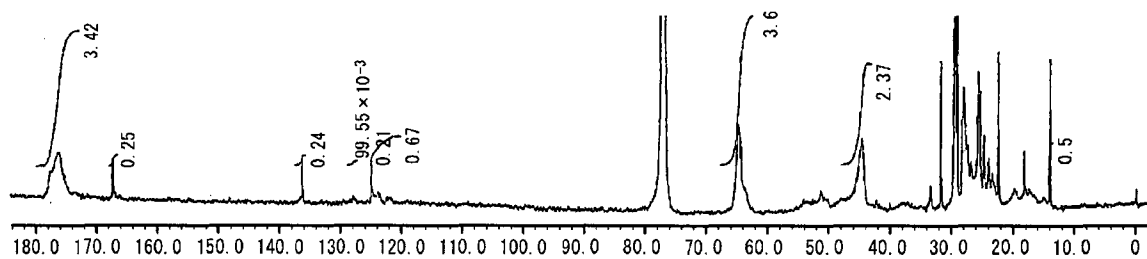
[図12]



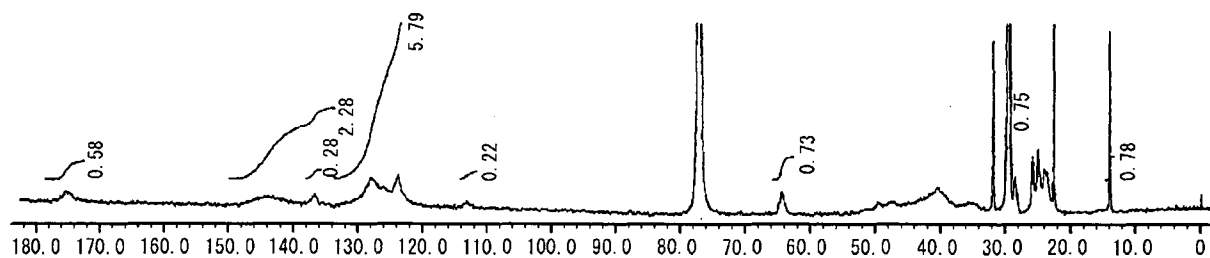
[図13]



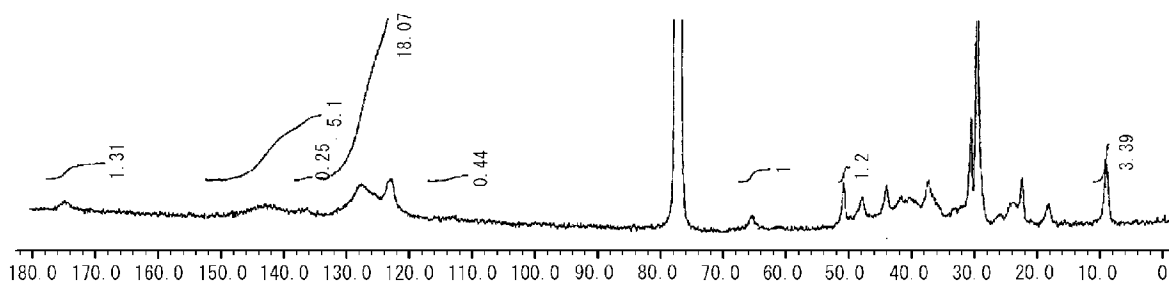
[図14]



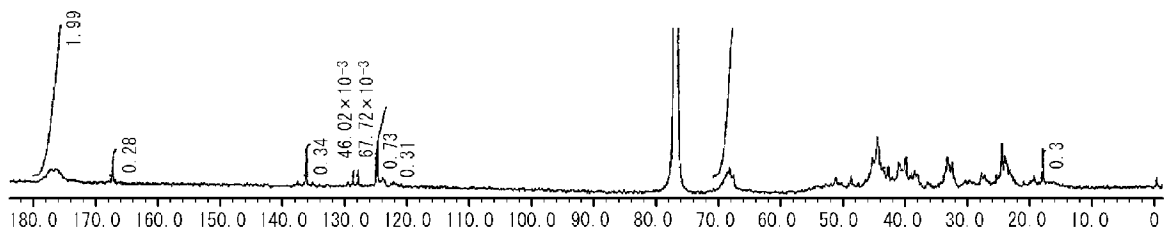
[図15]



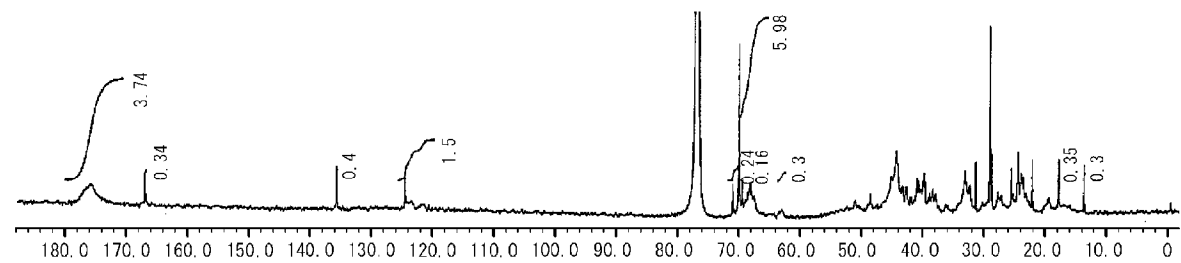
[図16]



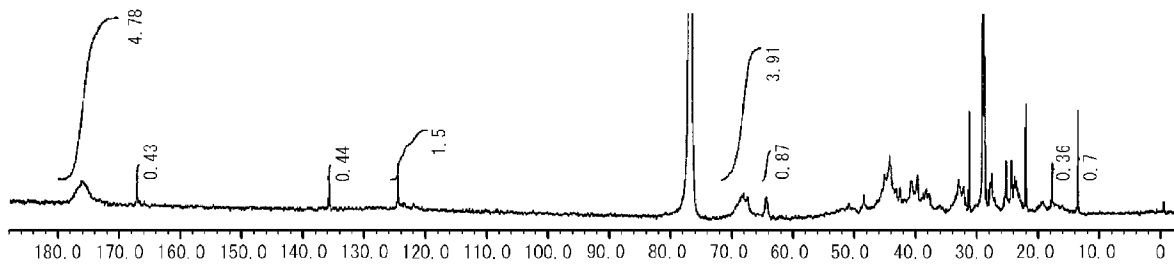
[図17]



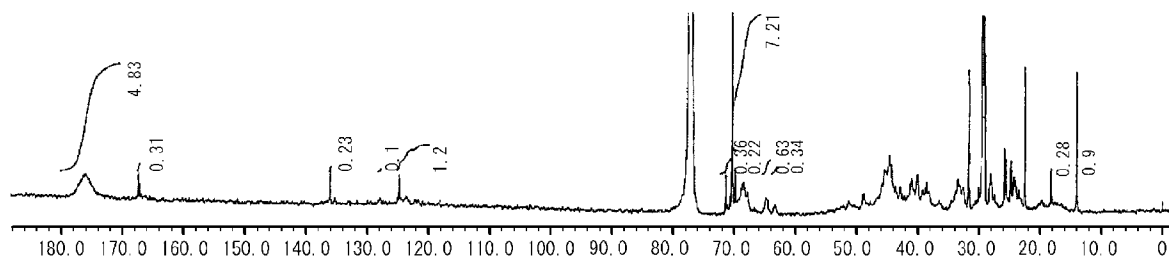
[図18]



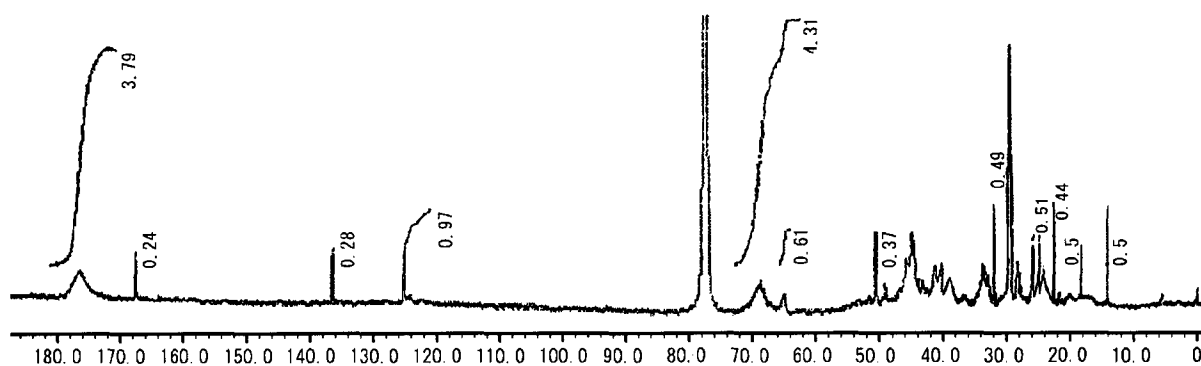
[図19]



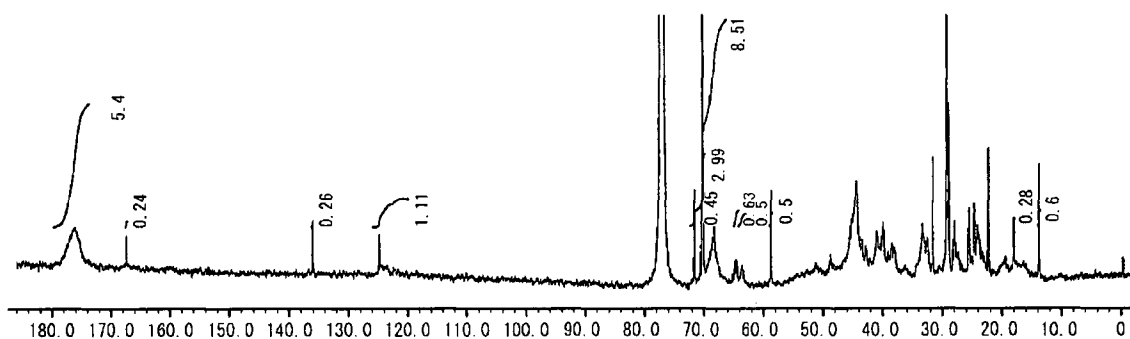
[図20]



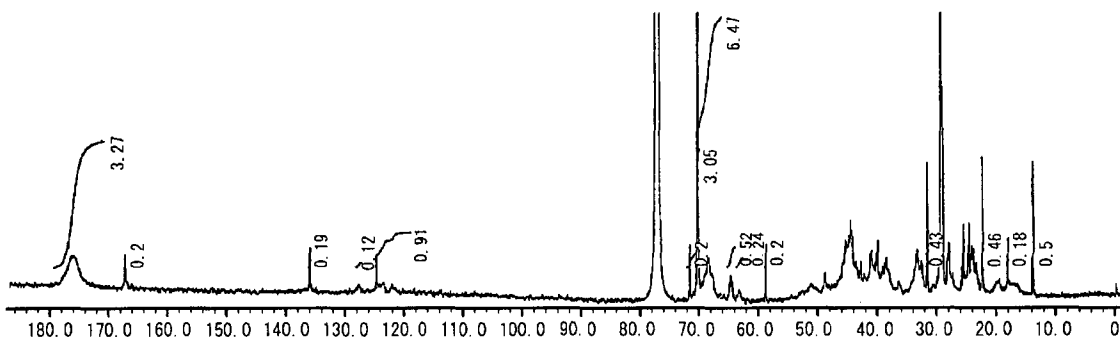
[圖21]



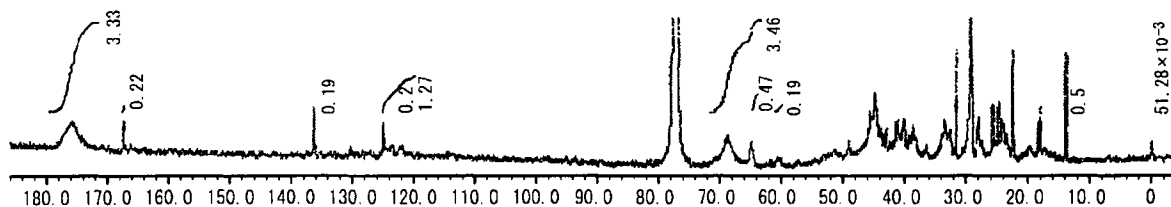
[圖22]



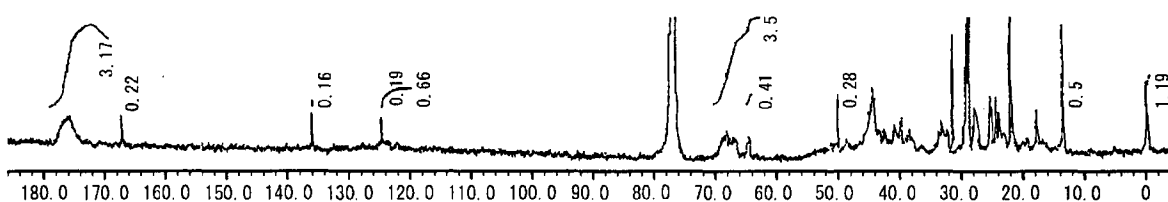
[圖23]



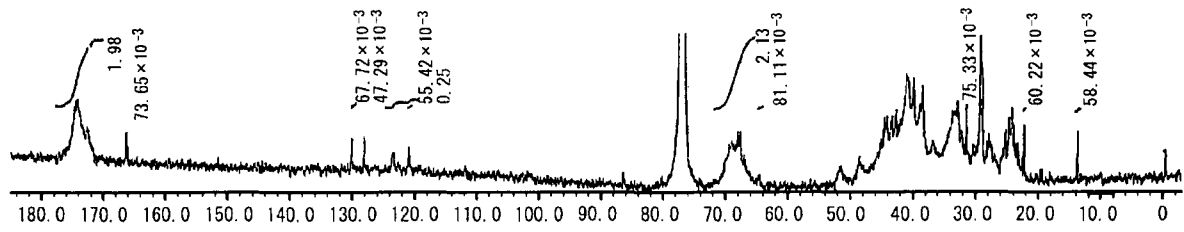
[圖24]



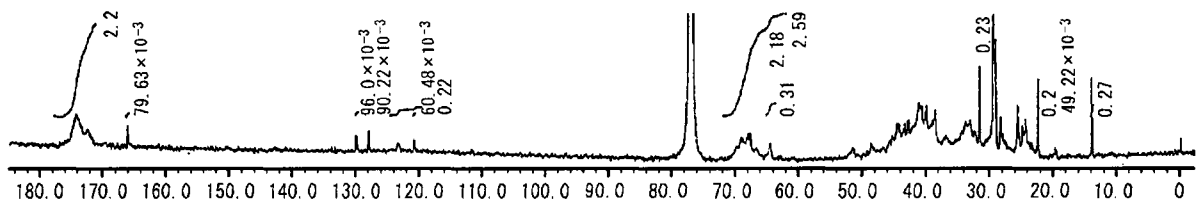
[圖25]



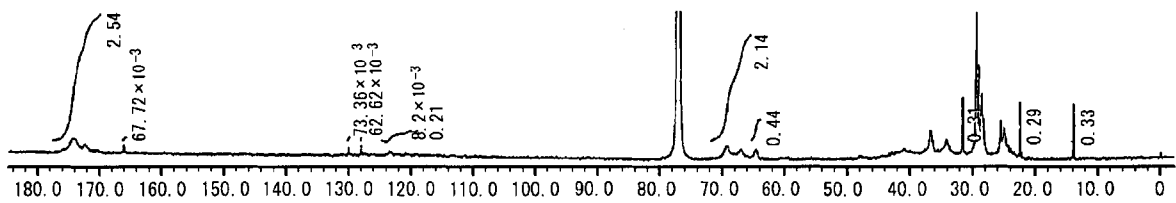
[図26]



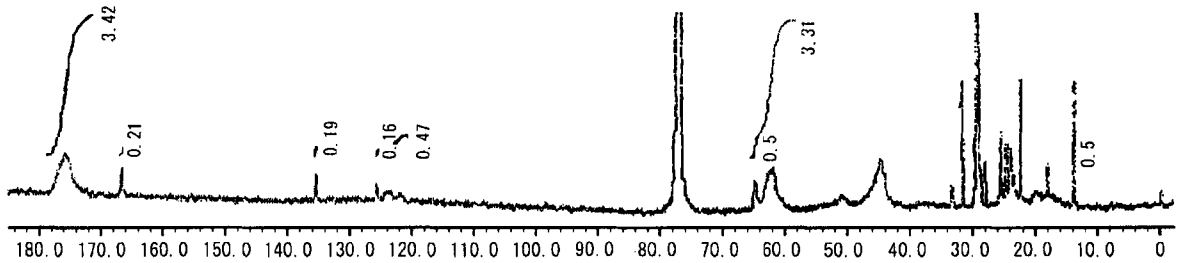
[図27]



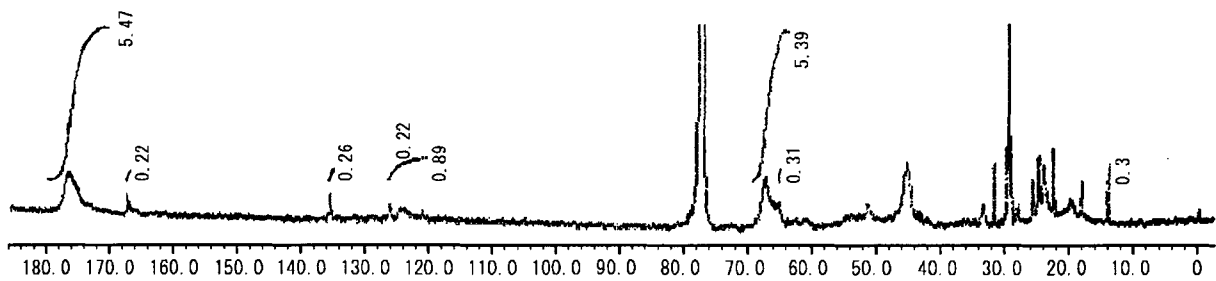
[図28]



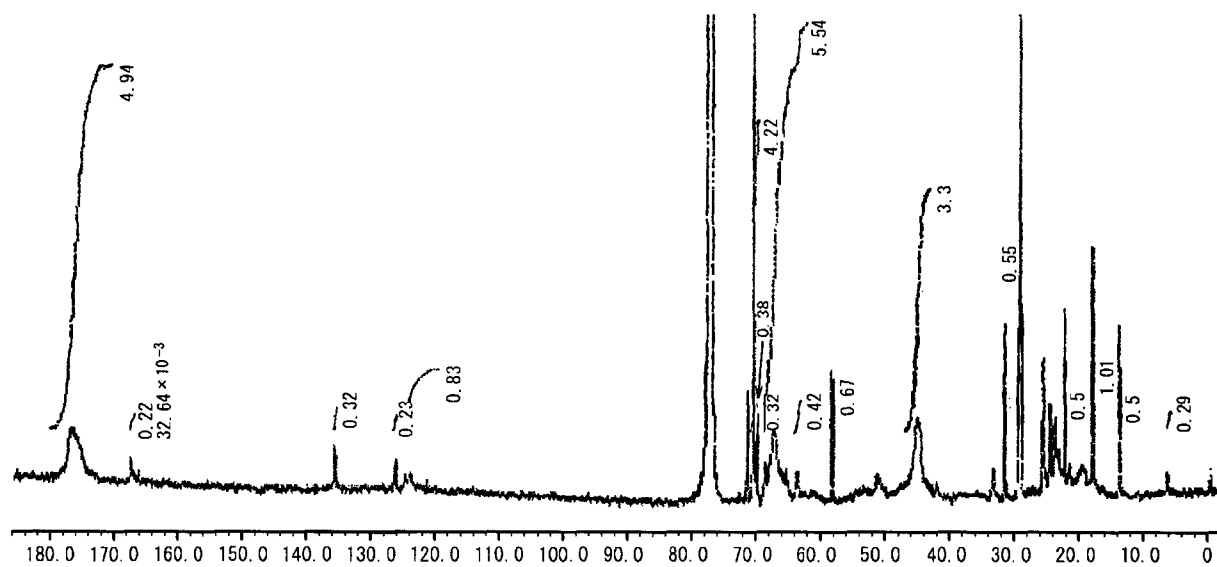
[図29]



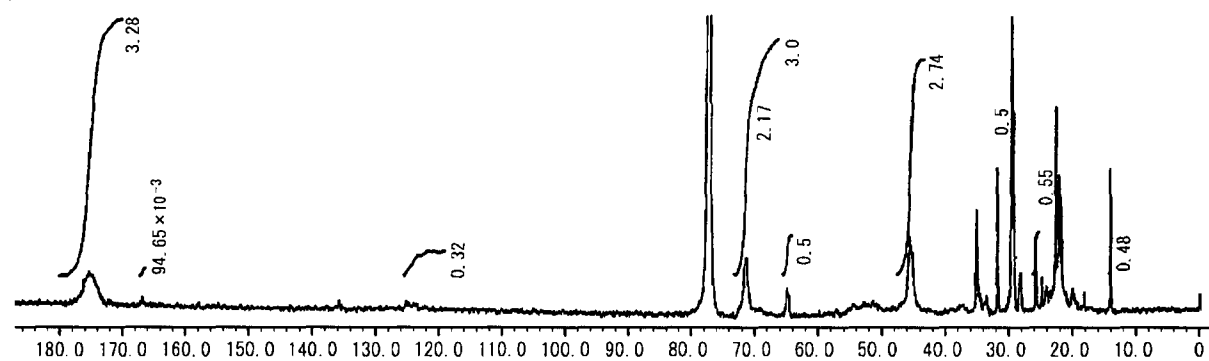
[図30]



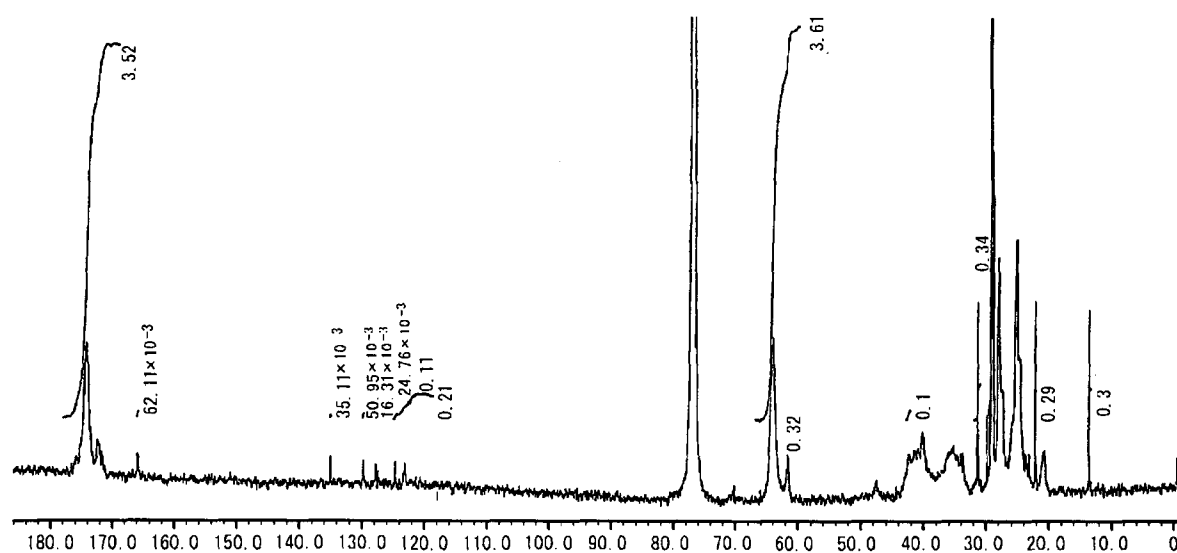
[図31]



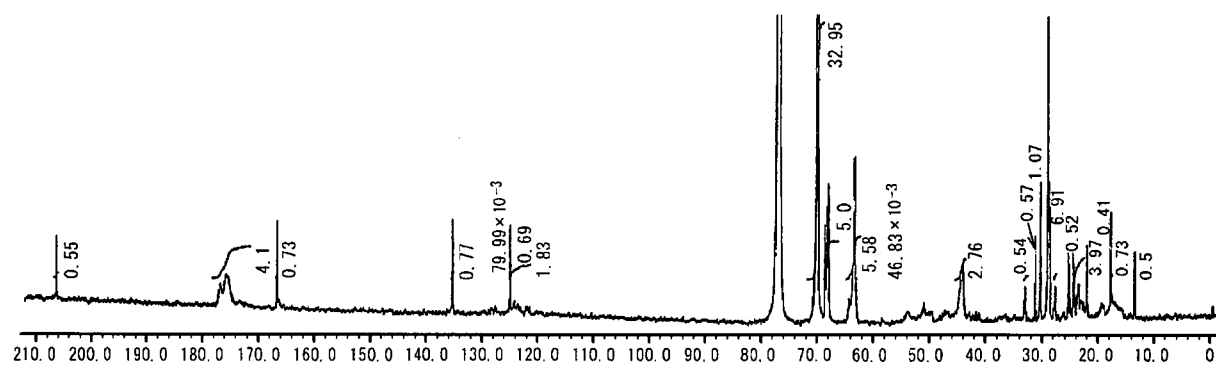
[図32]



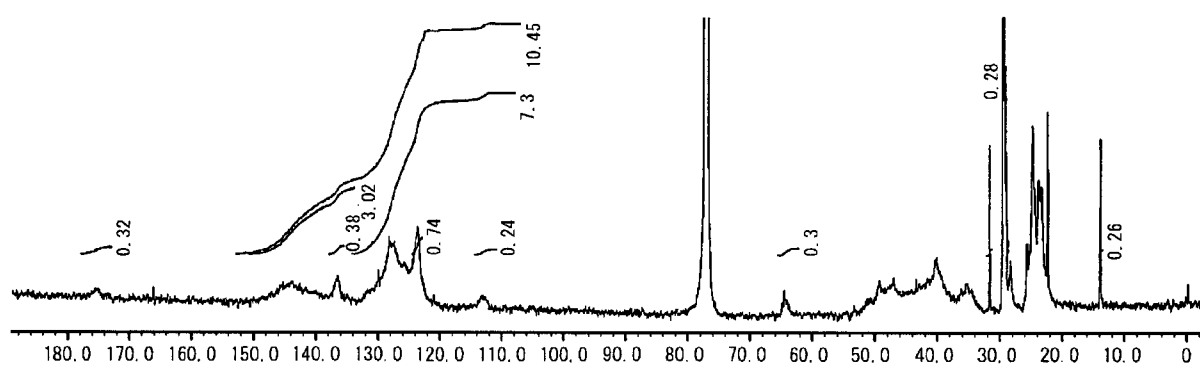
[図33]



[図34]



[図35]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056880

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/20(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F212/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F220/20, C08F2/44, C08F212/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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

JSTPlus (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2010-024330 A (The University of Tokushima),<br>04 February 2010 (04.02.2010),  | 1-13, 15, 16,<br>22   |
| Y         | claims; paragraphs [0015] to [0017], [0025];<br>examples<br>(Family: none)         | 14, 17-21             |
| X         | WO 2011/004865 A1 (Nissan Chemical Industries,<br>Ltd.),                           | 1-12, 15, 16,<br>22   |
| Y         | 13 January 2011 (13.01.2011),                                                      | 17-21                 |
| A         | claims; paragraphs [0026], [0027], [0040] to<br>[0042]<br>(Family: none)           | 13, 14                |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 April, 2012 (04.04.12)

Date of mailing of the international search report  
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/056880

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2010/137724 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.),<br>02 December 2010 (02.12.2010),<br>claims; paragraphs [0027], [0039], [0048]<br>(Family: none) | 14, 17-21             |
| Y         | JP 2008-291138 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>04 December 2008 (04.12.2008),<br>claims; paragraphs [0073], [0078]<br>(Family: none)                | 14                    |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F220/20(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F212/36(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F220/20, C08F2/44, C08F212/36

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus (JDreamII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号   |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X               | JP 2010-024330 A (国立大学法人徳島大学) 2010.02.04, 特許請求の範囲, 段落[0015]~[0017], [0025], 実施例 (ファミリーなし)   | 1-13, 15, 16, 22 |
| Y               |                                                                                             | 14, 17-21        |
| X               | WO 2011/004865 A1 (日産化学工業株式会社) 2011.01.13, 請求の範囲, 段落[0026], [0027], [0040]~[0042] (ファミリーなし) | 1-12, 15, 16, 22 |
| Y               |                                                                                             | 17-21            |
| A               |                                                                                             | 13, 14           |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                        |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | WO 2010/137724 A1 (日産化学工業株式会社) 2010. 12. 02, 請求の範囲, 段落[0027], [0039], [0048] (ファミリーなし) | 14, 17-21      |
| Y                     | JP 2008-291138 A (三菱レイヨン株式会社) 2008. 12. 04, 特許請求の範囲, 段落[0073], [0078] (ファミリーなし)        | 14             |