

(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
2023年9月7日(07.09.2023)



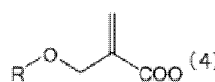
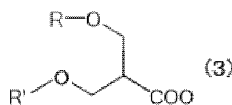
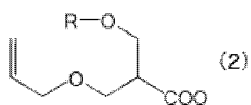
(10) 国際公開番号

WO 2023/167187 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 36/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/007318
- (22) 国際出願日: 2023年2月28日(28.02.2023)
- (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 2022-031609 2022年3月2日(02.03.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 金子 知正 (KANEKO, Tomomasa); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, 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,

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 重合性組成物



(57) Abstract: The present invention provides a polymerizable composition, which is reduced in the amount of a low-molecular-weight compound such as low-molecular-weight compound that can be easily released into an environment, is hydrophilic and water-soluble and has a harmful effect in radical polymerization, and which contains 2-allyloxymethylacrylic acid and/or a salt thereof. The present invention is a polymerizable composition comprising (A) a cyclized polymerizable carboxylic acid having a partial structure represented by formula (1) and/or a salt thereof, (B) a β -oxycarboxylic acid having a partial structure represented by any one of formulae (2) to (4) (wherein R and R' each independently represent a hydrogen atom or a saturated hydrocarbon group having 4 or less carbon atoms) and/or a salt thereof; and (C) a radically polymerizable compound that is different from the cyclized polymerizable carboxylic acid and/or the salt thereof (A) or the β -oxycarboxylic acid and/or the salt thereof (B), in which the molar ratio of a partial structure contained in the polymerizable composition in a largest molar amount in the polymerizable composition, among the partial structures respectively represented by formulae (2) to (4), is 1.5 or less relative to the molar amount, i.e., 100, of the partial structure represented by formula (1).

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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：本発明は、環境中に放出されやすい親水性、水溶性であり、且つラジカル重合において悪影響があるような低分子化合物が低減された2-アシルオキシメチルアクリル酸および/またはその塩を含む、重合性組成物を提供する。本発明は、下記式(1)で表される部分構造を有する環化重合性カルボン酸および/またはその塩(A)、下記式(2)~(4)(式中、RおよびR'は、それぞれ独立して水素原子、または炭素数が4以下の飽和炭化水素基を表す。)のいずれかで表される部分構造を有するβ-オキシカルボン酸および/またはその塩(B)、ならびに、該環化重合性カルボン酸および/またはその塩(A)および該β-オキシカルボン酸および/またはその塩(B)以外のラジカル重合性化合物(C)を含む重合性組成物であって、該式(2)~(4)のいずれかで表される部分構造のうち、該重合性組成物中にモル量として最も多く含まれる部分構造のモル割合が、該式(1)で表される部分構造のモル量100に対して、1.5以下である重合性組成物である。

明 細 書

発明の名称：重合性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、環化重合性化合物を含む重合性組成物に関する。

背景技術

[0002] ビニル化合物のラジカル重合において、通常のアリルエーテル基やアリルエステル基は退化的連鎖移動を起こしやすいことが知られており（例えば、非特許文献1）、その結果高重合度の重合体を得られない、モノマー転化率が低くなるなどの影響が出る。また、 α 置換メチルアクリル酸エステルは重合停止速度が小さいため高重合度の重合体を得られる場合があるものの、重合速度が小さい、すなわち重合活性が低いことが知られている（例えば、非特許文献2、非特許文献3）。ところが、アリルエーテル基を有する化合物であり、 α 置換メチルアクリル酸構造を有する化合物でもある2-アリルオキシメチルアクリル酸や2-アリルオキシメチルアクリル酸金属塩は、環化重合性を有することで（メタ）アクリル酸およびその金属塩と同様のラジカル重合性を有することが知られている（例えば、特許文献1、特許文献2）。

[0003] 一方、環境中に放出されやすく且つ生体へ悪影響を及ぼすリスクが高いことから、低分子の新規化学物質に対する規制は厳しくなる一方であり、安全性が知られていない低分子化合物は、製品中の含有量を厳しく制限される。そのような低分子化合物は、できるだけ含有量を少なくすることが求められる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-107208号公報

特許文献2：特開2014-181252号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：松本昭、熱硬化性樹脂、1987年、Vol. 8、No. 2、

p. 99 - 113

非特許文献2: B. Yamada and S. Kobatake, Prog. Polym. Sci., 119, 1089 (1994).

非特許文献3: 山田文一郎, 接着の技術, 14, 1 (1995).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記の通り、2-アリルオキシメチルアクリル酸や2-アリルオキシメチルアクリル酸金属塩は、2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルの塩基による加水分解を経由して合成できることが知られているが、その際に起きる副反応や副生物に関しては知られていなかった。

[0007] よって、本発明は、環境中に放出されやすい親水性、水溶性であり、且つラジカル重合において悪影響があるような低分子化合物が低減された2-アリルオキシメチルアクリル酸および／またはその塩を含む、重合性組成物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

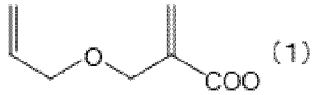
[0008] 本発明者は、上記目的を達成するために種々検討を行ったところ、2-アリルオキシメチルアクリル酸または2-アリルオキシメチルアクリル酸塩を製造する際に、特定の部分構造を有する β -オキシカルボン酸および／またはその塩が副生物として生じること、そして、そのような β -オキシカルボン酸および／またはその塩の量について、特定の部分構造の量を測定することにより定量できることを見出した。そして、当該副生物の含有量が少なく、良好なラジカル重合性を有し、各種用途に使用される重合体の原料として好適な2-アリルオキシメチルアクリル酸および／または2-アリルオキシメチルアクリル酸塩を含有する重合性組成物を見出し、本発明に想到した。

すなわち本発明は、下記[1]～[5]に記載のものである。

[1] 下記式(1)；

[0009]

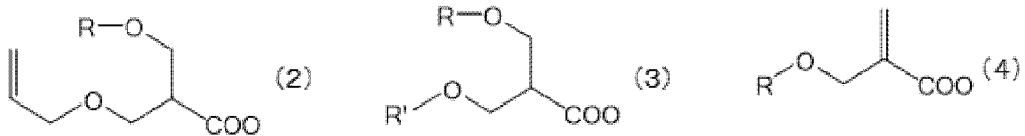
[化1]



[0010] で表される部分構造を有する環化重合性カルボン酸および／またはその塩（A）、

下記式（2）～（4）；

[0011] [化2]



[0012]（式中、RおよびR'は、それぞれ独立して水素原子、または炭素数が4以下の飽和炭化水素基を表す。）のいずれかで表される部分構造を有するβ-オキシカルボン酸および／またはその塩（B）、ならびに、

該環化重合性カルボン酸および／またはその塩（A）および該β-オキシカルボン酸および／またはその塩（B）以外のラジカル重合性化合物（C）を含む重合性組成物であって、

該式（2）～（4）のいずれかで表される部分構造のうち、該重合性組成物中にモル量として最も多く含まれる部分構造のモル割合が、該式（1）で表される部分構造のモル量100に対して、1.5以下である重合性組成物。

[2] 前記ラジカル重合性化合物（C）が、（メタ）アクリロイル基を有する化合物、前記環化重合性カルボン酸および／またはその塩（A）以外の2-（メタ）アリルオキシメチルアクリロイル基を有する化合物、N-ビニルアミド類、（メタ）アクリロニトリル、芳香族ビニル類、ビニルエーテル類、及び、ビニルエステル類からなる群から選択される1以上の化合物である、上記[1]に記載の重合性組成物。

[3] 上記式（2）～（4）中の、RおよびR'は、それぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基のいずれかである、上記[1]又は[2]に記載の重合性組成物。

[4] 上記式(2)～(4)のいずれかで表される部分構造の合計モル量が、上記式(1)で表される部分構造のモル量100に対して4以下である、上記[1]～[3]のいずれかに記載の重合性組成物。

[5] 上記[1]～[4]のいずれかに記載の重合性組成物を、ラジカル発生条件下で重合させた重合物。

発明の効果

[0013] 本発明の重合性組成物は環境中に放出されやすい親水性、水溶性の低分子化合物が低減されている。また、ラジカル重合において悪影響を及ぼす低分子化合物が低減されていることにより、良好なラジカル重合性を有するため、種々のコーティング、接着、シーリングや立体造形に用いられる硬化性組成物の成分、共重合体原料など各種用途に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

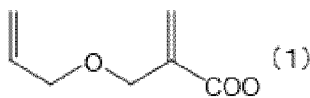
[0014] [図1]比較例3の重合性組成物をキャピラリー電気泳動システムで分析して得られたエレクトロフェログラムにおいて、部分構造(1)～(4)を有する各カルボン酸イオンのピークを示した図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に本発明の好ましい形態について具体的に説明するが、本発明は以下の記載のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。なお、以下に記載される本発明の個々の好ましい形態を2又は3以上組み合わせた形態も、本発明の好ましい形態に該当する。また、(メタ)アクリルは、アクリルまたはメタクリルを意味する。(メタ)アリルは、アリルまたはメタリルを意味する。

[0016] 本発明の重合性組成物は、下記式(1)；

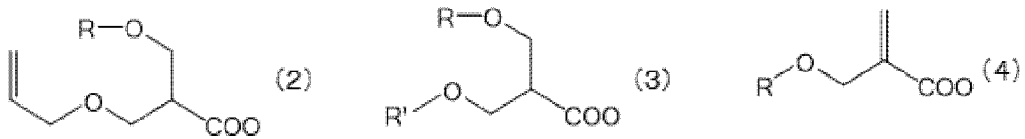
[0017] [化3]



[0018] で表される部分構造を有する環化重合性カルボン酸および／またはその塩(A)、

下記式（２）～（４）；

[0019] [化4]



[0020] (式中、RおよびR'は、それぞれ独立して水素原子、または炭素数が4以下の飽和炭化水素基を表す。)のいずれかで表される部分構造を有するβ-オキシカルボン酸および/またはその塩(B)、ならびに、該環化重合性カルボン酸および/またはその塩(A)および該β-オキシカルボン酸および/またはその塩(B)以外のラジカル重合性化合物(C)を含む重合性組成物であって、該式(2)～(4)のいずれかで表される部分構造のうち、該重合性組成物中にモル量として最も多く含まれる部分構造のモル割合が、該式(1)で表される部分構造のモル量100に対して、1.5以下であることを特徴とする。

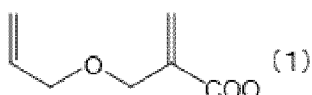
[0021] 本発明の重合性組成物は、環境中に放出されやすい親水性、水溶性であり、且つラジカル重合において悪影響があるような低分子化合物が低減されているため、生体へ悪影響を及ぼすリスクが低減され、ラジカル重合性にも優れる。

以下に、本発明について詳述する。

[0022] <環化重合性カルボン酸および/またはその塩(A)>

本開示の重合性組成物は、下記式(1)で表される部分構造(以下、部分構造(1)とも称する。)を有する環化重合性カルボン酸および/またはその塩(A)(以下、単に環化重合性カルボン酸系化合物(A)と称する場合もある。)を含む。上記部分構造とは、化合物の構造の一部であり、他の部分と結合して化合物を形成しうる構造をいう。上記結合は、イオン結合、共有結合等のいずれの結合であってもよい。

[0023] [化5]



- [0024] 環化重合性カルボン酸系化合物（A）がカルボン酸である場合、環化重合性カルボン酸系化合物（A）は2-アリルオキシメチルアクリル酸である。
- [0025] 環化重合性カルボン酸系化合物（A）がカルボン酸塩である場合、カルボン酸塩を構成する陽イオンは、無機の陽イオンでも有機の陽イオンでもよく、目的や用途に応じて適宜選択すればよい。
- [0026] 無機の陽イオンとしては金属イオンあるいは金属酸化物イオンが挙げられ、元素名あるいは金属酸化物名で具体的に示すと例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどの周期表1族元素；マグネシウム、カルシウム、バリウムなどの周期表2族元素；ランタン、酸化ジルコニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅などの遷移金属元素あるいは遷移金属の酸化物；亜鉛、アルミニウム、錫、鉛、ビスマスなどの周期表12～15族の典型金属元素；などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではなく、2種以上の金属あるいは金属酸化物のイオンの組み合わせでもよい。本開示の重合性組成物を無色のものにできる観点から、カルボン酸金属塩の金属イオン部分としては、典型金属元素、周期表3族および周期表4族に属する金属あるいは金属酸化物のイオンが好ましく、入手性、毒性の観点も加味すると、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウムがより好ましい。
- [0027] 有機の陽イオンとしては、周期表15族の非金属元素を含む陽イオンが挙げられる。周期表15族の非金属元素として、窒素、リン、ヒ素が挙げられる。好ましくは、窒素原子が陽イオン化されたイオン（アンモニウムイオン、プロトン化されたアミン、4級アンモニウムイオン）、リン原子が陽イオン化されたイオン（ホスホニウムイオン、プロトン化されたホスフィン、4級ホスホニウムイオン）が挙げられるが、生体安全性や入手性の観点から窒素原子が陽イオン化されたイオンがより好ましい。
- [0028] プロトン化されたアミンについて、プロトン化される前のアミン名で具体的に示すと例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタ

ノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（2-アミノエチル）アミン、ヘキサメチレンジアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3, 6, 9, 12-テトラオキサ-テトラデカン-1, 14ジアミン、N, N'-ビス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、3-アミノメチル-3, 5, 6-トリメチルシクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、2, 5（又は2, 6）-ビス（アミノメチル）ピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6（又は2, 7）-ビス（アミノメチル）ピシクロ [3, 2, 1] オクタン、2, 5（又は2, 6）-ビス（アミノメチル）-7-ジメチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ビス（アミノメチル）アダマンタン、m-キシリレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ビス（4-アミノフェニル）メタン、1, 4（又は2, 6又は2, 7）-ビス（アミノメチル）ナフタレン、ピペラジン、アミノエチルピペラジン、ビスアミノプロピルピペラジン、2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン、ポリエチレンイミンなど、窒素原子部分の構造として1~3級、アミンの価数として1価および2価以上の各種アミンを挙げることができるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0029] 4級アンモニウムイオンについては、具体的には例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0030] 環化重合性カルボン酸系化合物（A）がカルボン酸塩である場合、カルボン酸塩を構成する陰イオンは、上記部分構造（1）を有するカルボン酸イオン、すなわち2-アリルオキシメチルアクリル酸イオンのみであってもよいが、それ以外の陰イオンを含んでいてもよい。そのような陰イオンとしては、無機の陰イオンでも有機の陰イオンでもよいが、有機物に対する溶解性の観点から有機の陰イオンが好ましく、ラジカル重合性の観点からカルボキシル

基と共役した二重結合を有するカルボン酸イオンであることが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸イオン、2-メタリルオキシメチルアクリル酸イオン、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルに多塩基酸無水物を付加した構造を有する(メタ)アクリル酸系重合性カルボン酸イオン(2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸イオン等)などが挙げられ、目的や用途に応じて適宜選択すればよい。

[0031] 環化重合性カルボン酸系化合物(A)がカルボン酸塩である場合、上記カルボン酸塩は、1種の陽イオンと、1種の陰イオンとからなる化合物であってもよいし、1種の陽イオンと、2種以上の陰イオンとからなる化合物等であってもよい。本開示の重合性組成物に存在しうる環化重合性カルボン酸系化合物(A)のカルボン酸塩の形態としては、例えば、上記部分構造(1)と陽イオンとから形成される塩、上記部分構造(1)と他の陰イオンと陽イオンとから形成される塩等が挙げられる。

[0032] また、本発明の重合性組成物は、1種の環化重合性カルボン酸系化合物(A)を含んでもよいし、2種以上の環化重合性カルボン酸系化合物(A)を含んでもよい。

[0033] 本開示の重合性組成物に含まれる環化重合性カルボン酸系化合物(A)の部分構造(1)の含有量は、本開示の重合性組成物100質量部に対し、3質量部以上、90質量部以下であることが好ましく、5質量部以上、85質量部以下であることがより好ましく、10質量部以上、80質量部以下であることがさらに好ましい。

[0034] 本開示の重合性組成物に含まれる環化重合性カルボン酸系化合物(A)の部分構造(1)や陽イオンの含有量を分析する方法としては、ガスクロマトグラフィー；分配、吸着、イオン交換、イオン排除、サイズ排除、アフィニティーなど各種の分離モードに基づく液体クロマトグラフィー；キャピラリー電気泳動； $^1\text{H-NMR}$ 、ICP発光分光、原子吸光、蛍光X線などの分光学的手法；などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

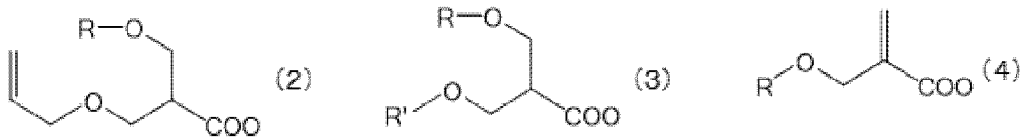
[0035] 部分構造(1)や陽イオンの含有量をイオンとして直接検出できる観点から

は、イオンクロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動が好ましく、測定を短時間で行える観点からは¹H-NMRが好ましい。中でも、本開示では、感度や装置のメンテナンス性の観点からキャピラリー電気泳動により測定する。

[0036] <β-オキシカルボン酸および/またはその塩 (B)>

本開示の重合性組成物は、下記式(2)～(4)のいずれかで表される部分構造を有するβ-オキシカルボン酸および/またはその塩(B) (以下、単にβ-オキシカルボン酸系化合物(B)と称する場合もある。)の1種または2種以上を含む。

[0037] [化6]



[0038] (式中、RおよびR'は、それぞれ独立して水素原子、または炭素数が4以下の飽和炭化水素基を表す。)

特に限定されないが、上記β-オキシカルボン酸系化合物(B)は、通常はビニル化合物のラジカル重合において非重合性あるいは低重合性の化合物である。

[0039] 上記式(2)で表される部分構造(以下、部分構造(2)とも称する。)を有する化合物は、退化的連鎖移動を起こしやすいことが知られているアリルエーテル化合物に該当する。上記式(3)で表される部分構造(以下、部分構造(3)とも称する。)を有する化合物は、ビニル基を有さず非重合性である。上記式(4)で表される部分構造(以下、部分構造(4)とも称する。)を有する化合物は、重合停止速度が小さいため高重度の重合体を得られる場合はあるものの、重合速度が小さい、すなわち重合活性が低いことが知られているα置換メチルアクリル酸エステルと構造的に同じカテゴリーの化合物である。

[0040] 後述するように、環化重合性カルボン酸系化合物(A)は2-アリルオキシ

メチルアクリル酸の低級エステルを塩基で加水分解する工程を経由して製造することが好ましく、原料として使用する2-アリルオキシメチルアクリル酸の低級エステルとしては、炭素数が4以下の飽和炭化水素のエステルが好ましく、特に2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル、2-アリルオキシメチルアクリル酸エチルが好ましい。 β -オキシカルボン酸系化合物(B)は主に加水分解工程における副反応で生成し、構造中のアルコキシド部分(R-O-、R'-O-)は水あるいは2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルのエステル部分の構成要素であるアルコールに由来すると推測している。したがって、原料として2-アリルオキシメチルアクリル酸の炭素数が4以下の飽和炭化水素のエステルを使用する場合、式(2)~(4)におけるR、R'は、水素原子、または炭素数が4以下の飽和炭化水素基であり、原料として2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル、2-アリルオキシメチルアクリル酸エチルを使用する場合は、式(2)~(4)におけるR、R'は、水素原子、またはメチル基、エチル基となる。

[0041] 本開示の重合性組成物における、 β -オキシカルボン酸系化合物(B)の含有量は、上記式(2)~(4)のいずれかで表される部分構造の含有量として表され、上記式(2)~(4)のいずれかで表される部分構造のうち、該重合性組成物中にモル量として最も多く含まれる部分構造のモル割合が、上記式(1)で表される部分構造のモル量100に対して、1.5以下となる量である。

[0042] 上記重合性組成物中に最も多く含まれる β -オキシカルボン酸系化合物(B)の部分構造の含有量は、上記式(1)で表される環化重合性カルボン酸系化合物(A)の部分構造(1)のモル量100に対して、モル量1.5以下であり、好ましくは1.2以下、より好ましくは0.9以下となる量である。また、重合性組成物中に最も多く含まれる β -オキシカルボン酸系化合物(B)の部分構造の含有量の下限に関しては、低い方が好ましく特に制限されないが、部分構造(1)のモル量100に対して、モル量0以上であっても良く、0.01以上であっても良く、0.1以上であっても良い。すなわ

ち、上記重合性組成物中に最も多く含まれる上記 β -オキシカルボン酸系化合物（B）の部分構造の含有量は、上記式（1）で表される環化重合性カルボン酸系化合物（A）の部分構造（1）のモル量100に対して、好ましくはモル量が0以上、1.5以下、より好ましくは0.01以上、1.2以下、更に好ましくは0.1以上、0.9以下である。

[0043] 上記重合性組成物中に含まれる β -オキシカルボン酸系化合物（B）の部分構造（2）～（4）の合計モル量は、上記環化重合性カルボン酸系化合物（A）の部分構造（1）のモル量100に対して、4以下であることが好ましく、より好ましくは3.5以下、さらに好ましくは3以下、最も好ましくは2.5以下である。また、重合性組成物中に含まれる β -オキシカルボン酸系化合物（B）の部分構造の合計量の下限に関しては、低い方が好ましく特に制限されないが、部分構造（1）のモル量100に対して、モル量0以上であっても良く、0.01以上であっても良く、0.1以上であっても良い。すなわち、上記重合性組成物中に含まれる上記式（2）～（4）のいずれかで表される部分構造の合計モル量は、上記式（1）で表される部分構造（1）のモル量100に対して、好ましくは0以上、4以下、より好ましくは0.01以上、3.5以下、さらに好ましくは0.1以上、3以下、最も好ましくは0.1以上、2.5以下である。

[0044] 2-アリルオキシメチルアクリル酸や2-アリルオキシメチルアクリル酸金属塩は、例えば、2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルの塩基による加水分解を経由して合成することができるが、その際に副生すると推定される β -オキシカルボン酸系化合物（B）は、ラジカル重合を阻害する傾向がある。さらに、安全性の観点から、重合性組成物中の含有量を厳しく制限されることから、 β -オキシカルボン酸系化合物（B）の含有量は少なくすることが求められる。

[0045] 本開示の重合性組成物に含まれる β -オキシカルボン酸系化合物（B）の部分構造（2）～（4）や陽イオンの含有量を分析する方法としては、ガスクロマトグラフィー；分配、吸着、イオン交換、イオン排除、サイズ排除、ア

フィニティーなど各種の分離モードに基づく液体クロマトグラフィー；キャピラリー電気泳動； $^1\text{H-NMR}$ 、ICP発光分光、原子吸光、蛍光X線などの分光学的手法；などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0046] 上記部分構造（2）～（4）や陽イオンの含有量をイオンとして直接検出できる観点からは、イオンクロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動が好ましく、測定を短時間で行える観点からは $^1\text{H-NMR}$ が好ましい。中でも、本開示では、感度や装置のメンテナンス性の観点からキャピラリー電気泳動により測定する。

[0047] <ラジカル重合性化合物（C）>

本開示の重合性組成物は、上述した環化重合性カルボン酸および／またはその塩（A）および β -オキシカルボン酸および／またはその塩（B）以外のラジカル重合性化合物（C）を含む。

ラジカル重合性化合物（C）としては、ラジカル重合性基を同一分子内に1個有する化合物である単官能ラジカル重合性単量体と、ラジカル重合性基を同一分子内に2個以上有する化合物である多官能ラジカル重合性化合物とに分類できる。

[0048] ラジカル重合性基は好ましくは炭素-炭素二重結合であり、より好ましくは炭素-炭素二重結合を活性化する官能基が隣接している炭素-炭素二重結合である。炭素-炭素二重結合を活性化する官能基としては、カルボニル基、アミド基、シアノ基、芳香環、アルコキシ基、アシルオキシ基、炭素-炭素二重結合、ハロゲンなどが好ましく挙げられ、炭素-炭素二重結合に対して1つだけ隣接していてもよく、2種以上が2個以上隣接していてもよい。以下に、炭素-炭素二重結合を活性化する官能基と対応する化合物群を例示するが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0049] 炭素-炭素二重結合を活性化する官能基を1つだけ有し、それがカルボニル基である化合物としては例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリロイル基を有する

化合物；2-ヒドロキシメチルアクリル酸、2-ヒドロキシメチルアクリル酸エステルなどの2-ヒドロキシメチルアクリロイル基を有する化合物；2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸エステルなどの2-(メタ)アリルオキシメチルアクリロイル基を有する化合物；などが挙げられる。

- [0050] 炭素-炭素二重結合を活性化する官能基を1つだけ有し、それがアミド基である化合物としては例えば、N-ビニルアミド類が挙げられる。
- [0051] 炭素-炭素二重結合を活性化する官能基を1つだけ有し、それがシアノ基である化合物としては例えば、(メタ)アクリロニトリルが挙げられる。
- [0052] 炭素-炭素二重結合を活性化する官能基を1つだけ有し、それが芳香環である化合物としては例えば、芳香族ビニル類が挙げられる。
- [0053] 炭素-炭素二重結合を活性化する官能基を1つだけ有し、それがアルコキシ基である化合物としては例えば、ビニルエーテル類が挙げられる。
- [0054] 炭素-炭素二重結合を活性化する官能基を1つだけ有し、それがアシルオキシ基である化合物としては例えば、ビニルエステル類が挙げられる。
- [0055] 炭素-炭素二重結合を活性化する官能基を1つ以上有し、その1つが炭素-炭素二重結合である化合物としては例えば、共役ジエン類が挙げられる。
- [0056] 炭素-炭素二重結合を活性化する官能基としてハロゲンを1つまたは2つ以上有する化合物としては例えば、ハロゲン化ビニル類が挙げられる。
- [0057] 炭素-炭素二重結合を活性化する官能基としてカルボニル基を2つ以上有する化合物としては例えば、不飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸エステル、不飽和多価カルボン酸の無水物、N置換マレイミド類、メチレンマロン酸エステルなどが挙げられる。
- [0058] 炭素-炭素二重結合を活性化する官能基としてシアノ基とカルボニル基を1つずつ有する化合物としては2-シアノアクリル酸エステルが挙げられる。
- [0059] ラジカル重合性化合物(C)としては目的や用途に応じて適宜選択すればよいが、重合活性および塩型の環化重合性カルボン酸系化合物(A)との相溶性、入手性の観点から、(メタ)アクリロイル基を有する化合物、環化重合

性カルボン酸系化合物（A）以外の2-（メタ）アリルオキシメチルアクリロイル基を有する化合物、N-ビニルアミド類、（メタ）アクリロニトリル、芳香族ビニル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類が好ましく、これらはラジカル重合性基を同一分子内に1個有する化合物である単官能ラジカル重合性単量体でもよく、ラジカル重合性基を同一分子内に2個以上有する化合物である多官能ラジカル重合性化合物でもよい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0060] 環化重合性カルボン酸系化合物（A）と複合させやすく、また、無溶剤の重合性組成物とできる観点からは、常温で液状であり粘度が1500 mPa・s以下であるラジカル重合性化合物（C）が好ましく、より好ましくは1000 mPa・s以下、さらに好ましくは500 mPa・s以下、最も好ましくは200 mPa・s以下である。

[0061] ラジカル重合性化合物（C）の含有量としては目的や用途に応じて適宜選択すればよいが、環化重合性カルボン酸系化合物（A）の効果を発揮させる観点から、環化重合性カルボン酸系化合物（A）100質量部に対して1～3000質量部であることが好ましく、より好ましくは2～2000質量部であり、さらに好ましくは3～1000質量部、最も好ましくは4～700質量部である。

[0062] さらに以下において、上記の化合物群を具体的な化合物名あるいは製品名で例示するが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0063] [単官能ラジカル重合性単量体]

単官能ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を同一分子内に1個有する化合物であり、ラジカル重合性基としては炭素-炭素二重結合が好ましく、より好ましくは炭素-炭素二重結合を活性化する官能基が隣接している炭素-炭素二重結合である。前記したように、具体的な化合物群としては、（メタ）アクリロイル基を有する化合物、2-（メタ）アリルオキシメチルアクリロイル基を有する化合物（環化重合性カルボン酸系化合物（A）を除く。）、N-ビニルアミド類、（メタ）アクリロニトリル、芳香族ビニル類、

ビニルエーテル類、ビニルエステル類が好ましいが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0064] (メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *sec*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *n*-アミル、(メタ) アクリル酸 *sec*-アミル、(メタ) アクリル酸 *tert*-アミル、(メタ) アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソデシル、(メタ) アクリル酸トリデシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシルメチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸フェノキシエチル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸 β -メチルグリシジル、(メタ) アクリル酸 β -エチルグリシジル、(メタ) アクリル酸 (3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチル、(メタ) アクリル酸 *N,N*-ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸 3-(トリメトキシシリル) プロピル、コハク酸モノ (2-アクリロイルオキシエチル)、コハク酸モノ (2-メタクリロイルオキシエチル) などの末端がカルボン酸化された (メタ) アクリル酸エステルなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの (メタ) アクリル酸エステルは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類

以上を併用してもよい。

[0065] (メタ) アクリルアミドとしては、例えば、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、アクリロイルモルホリンなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの (メタ) アクリルアミドは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0066] 2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸エステルとしては、例えば、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸メチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸エチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸n-プロピル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸イソプロピル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸n-ブチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸sec-ブチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸tert-ブチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸n-アミル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸sec-アミル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸tert-アミル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸ネオペンチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸n-ヘキシル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸sec-ヘキシル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸n-ヘプチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸n-オクチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸sec-オクチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸tert-オクチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸2-エチルヘキシル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸カプリル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸ノニル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸デシル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸ウンデシル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸ラウリル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸トリデシル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸ミリスチル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル酸ペンタデシル、2- (メタ) アリルオキシメチルアクリル

ル酸セチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ヘプタデシル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ステアシル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ノナデシル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸エイコシル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸セリル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸メリシル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸クロチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸1,1-ジメチル-2-プロペニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸2-メチルブテニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸3-メチル-2-ブテニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸3-メチル-3-ブテニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸2-メチル-3-ブテニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸オレイル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸リノール、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸リノレン、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸シクロペンチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸シクロペンチルメチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸シクロヘキシル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸シクロヘキシルメチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸4-メチルシクロヘキシル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸トリシクロデカニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸イソボルニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸アダマンチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ジシクロペンタニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ジシクロペンテニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸フェニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸メチルフェニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ジメチルフェニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸トリメチルフェニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸4-tert-ブチルフェニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ベンジル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ジ

フェニルメチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ジフェニルエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸トリフェニルメチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸シンナミル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ナフチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸アントラニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸メトキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸メトキシエトキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸メトキシエトシキエトキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸3-メトキシブチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸エトキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸エトキシエトキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸シクロペントキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸シクロヘキシルオキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸シクロペントキシエトキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸シクロヘキシルオキシエトキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸フェノキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸フェノキシエトキシエチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸グリシジル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸 β -メチルグリシジル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸 β -エチルグリシジル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸2-オキセタンメチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸3-メチル-3-オキセタンメチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸3-エチル-3-オキセタンメチル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸テトラヒドロフラニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸テトラヒドロフルフリル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸テトラヒドロピラニル、ジオキサゾラニル、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸ジオキサニルなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみ

に限定されるものではない。これらの2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸エステルは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0067] N-ビニルアミド類としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのN-ビニルアミド類は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0068] 芳香族ビニル類としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン、N-ビニルイミダゾール、けい皮酸、ビニル安息香酸などが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの芳香族ビニル類は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0069] ビニルエーテル類としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのビニルエーテル類は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0070] ビニルエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのビニルエステル類は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0071] 共役ジエン類としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるもので

はない。これらの共役ジエン類は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0072] 不飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸エステル、不飽和多価カルボン酸の無水物としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、これらのアルキルエステル、無水物などが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの、不飽和多価カルボン酸エステル、不飽和多価カルボン酸の無水物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0073] N置換マレイミド類としては、例えば、メチルマレイミド、エチルマレイミド、イソプロピルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、ベンジルマレイミド、ナフチルマレイミドなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのN置換マレイミド類は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0074] [多官能ラジカル重合性化合物]

多官能ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を同一分子内に2個以上有する化合物である。ラジカル重合性基としては炭素-炭素二重結合が好ましく、より好ましくは炭素-炭素二重結合を活性化する官能基が隣接している炭素-炭素二重結合である。前記したように、具体的な化合物群としては、(メタ)アクリロイル基を有する化合物、2-(メタ)アリルオキシメチルアクリロイル基を有する化合物(環化重合性カルボン酸系化合物(A)を除く。)、N-ビニルアミド類、(メタ)アクリロニトリル、芳香族ビニル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類が好ましいが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0075] 汎用の多官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、多官能(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエーテル基含有(メタ)アクリル酸エステル、アリル基含有(メタ)アクリル酸エステル、多官能(メタ)アクリロイル基含有イソシアヌレート、多官能ウレタン(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリル系化合物；多官能2-(メタ)アリルオキシメチルアクリル酸

エステル；多官能マレイミド系化合物；多官能ビニルエーテル；多官能アрил系化合物；多官能芳香族ビニルなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの多官能ラジカル重合性化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0076] 多官能（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジ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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFアルキレンオキシドジ（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、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テトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、本開示

は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの多官能（メタ）アクリル酸エステルは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0077] ビニルエーテル基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸5-ビニロキシペンチル、（メタ）アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸p-ビニロキシメチルフェニルメチル、（メタ）アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチル、（メタ）アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシエトキシ)エチルなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのビニルエーテル基含有（メタ）アクリル酸エステルは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

アリル基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アリルなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0078] 多官能（メタ）アクリロイル基含有イソシアヌレートとしては、例えば、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリ（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの多官能（メタ）アクリロイル基含有イソシアヌレートは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0079] 多官能ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリレンジイソシ

アネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの多官能イソシアネートと（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとの反応で得られる多官能ウレタン（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0080] 多官能2-（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸エステルとしては、例えば、特許第05689628号公報に記載の多官能2-（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸エステルなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの多官能2-（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸エステルは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0081] 多官能マレイミド系化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、ビスフェノールAジフェニルエーテルビスマレイミド、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、1, 6-ビスマレイミド-（2, 2, 4-トリメチル）ヘキサン、フェニルメタンマレイミドオリゴマーなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの多官能マレイミド系化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0082] 多官能ビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトール

ルペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの多官能ビニルエーテルは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0083] 多官能アリル系化合物としては、例えば、エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、ブチレングリコールジアリルエーテル、ヘキサンジオールジアリルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジアリルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラアリルエーテル、グリセリントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタアリルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテル、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリアリルエーテル、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラアリルエーテル、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテルなどの多官能アリルエーテル；トリアリルイソシアヌレートなどの多官能アリル基含有イソシアヌレート；フタル酸ジアリル、ジフェン酸ジアリルなどの多官能アリルエステル；ビスアリルナジイミド化合物などが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの多官能アリル系化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0084] 多官能芳香族ビニルとしては、例えば、ジビニルベンゼンなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

- [0085] 多官能ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基以外の骨格部分が単量体に基づく繰り返し単位を有するオリゴマーまたはポリマーであってもよい。多官能ラジカル重合性化合物の分子量が1000未満である場合にはオリゴマーに分類し、分子量が1000以上である場合にはポリマーに分類することができる。
- [0086] 多官能ラジカル重合性化合物のオリゴマーまたはポリマーの骨格としては、例えば、ポリエステル系骨格、ポリエーテル系骨格、ポリウレタン系骨格、ポリブタジエンやポリイソプレンなどの共役ジエン系ポリマー骨格、ポリ（メタ）アクリレート系骨格、フェノール樹脂骨格、アニリン樹脂骨格、ポリオレフィン系骨格、ポリアミド系骨格、シクロオレフィン系ポリマー骨格、ポリシロキサン系骨格などが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの骨格のなかでは、ポリエステル系骨格、ポリエーテル系骨格、ポリウレタン系骨格、共役ジエン系ポリマー骨格、ポリ（メタ）アクリレート系骨格、フェノール樹脂骨格およびアニリン樹脂骨格が好ましい。骨格部分とラジカル重合性基とは、共有結合で結合していればよいが、エステル結合および／またはウレタン結合を介して結合していることが好ましい。
- [0087] 多官能ラジカル重合性化合物のオリゴマーまたはポリマーとしては、例えば、（メタ）アクリロイル基が骨格部分とウレタン結合を介して結合しているウレタン（メタ）アクリレート系重合性オリゴマー、（メタ）アクリロイル基が骨格部分とウレタン結合を介して結合しているウレタン（メタ）アクリレート系ポリマー、エポキシ樹脂（エポキシ基を有するオリゴマーまたはポリマー）に（メタ）アクリル酸を付加させた構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート系重合性オリゴマー、エポキシ樹脂（エポキシ基を有するオリゴマーまたはポリマー）に（メタ）アクリル酸を付加させた構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート系ポリマー、（メタ）アクリロイル基がポリエステル系骨格とエステル結合を介して結合しているポリエステル（メタ）アクリレート系重合性オリゴマー、（メタ）アクリロイル基がポリエステル系

骨格とエステル結合を介して結合しているポリエステル（メタ）アクリレート系ポリマー、（メタ）アクリロイル基がフェノール樹脂骨格とエステル結合を介して結合しているフェニルメタン（メタ）アクリレート系重合性オリゴマー、（メタ）アクリロイル基がフェノール樹脂骨格とエステル結合を介して結合しているフェニルメタン（メタ）アクリレート系ポリマー、アニリン樹脂骨格にマレイミド基が直接結合しているフェニルメタンマレイミド系重合性オリゴマー、アニリン樹脂骨格にマレイミド基が直接結合しているフェニルメタンマレイミド系ポリマーなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0088] 多官能ラジカル重合性化合物は、商業的に容易に入手することができる。商業的に容易に入手することができる多官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、共栄社化学（株）製、商品名：ライトアクリレート3EG-A、ライトアクリレート4EG-A、ライトアクリレート9EG-A、ライトアクリレート14EG-A、ライトアクリレートNP-A、ライトアクリレート1,6-HX-A、ライトアクリレート1,9ND-A、ライトアクリレートDCP-A、ライトアクリレートBP-4EA、ライトアクリレートBP-4PA、ライトアクリレートTMP-A、ライトアクリレートTMP-3EO-A、ライトアクリレートTMP-6EO-3A、ライトアクリレートPE-3A、ライトアクリレートPE-4A、ライトアクリレートDPE-6A、ライトアクリレートBA-134、ライトアクリレートHPP-A、ライトアクリレートPTMGA-250、ライトアクリレートDTMP-4A、ライトエステルEG、ライトエステル2EG、ライトエステル3EG、ライトエステル4EG、ライトエステル9EG、ライトエステル14EG、ライトエステルNP、ライトエステル1・3BG、ライトエステル1,4-BG、ライトエステル1,6-HX、ライトエステル1,9ND、ライトエステル1・10DC、ライトエステルTMP、ライトエステルG-101P、ライトエステルG-201P、ライトエステルBP-2EM、エポキシエステル40EM、エポキシエステル70PA、エポキシエステル200PA

、エポキシエステル80MFA、エポキシエステル3002M、エポキシエステル3002A、エポキシエステル1600A、エポキシエステル3000M、エポキシエステル3000A、エポキシエステル200EA、エポキシエステル400EA、AH-600、AT-600、UA-306H、AI-600、UA-101T、UA-101I、UA-306T、UA-306Iなど；

[0089] SARTOMER社製、品番：SR212、SR213、SR230、SR238F、SR247、SR259、SR268、SR272、SR306H、SR344、SR349、CD406、SR508、CD536、CD560、CD561、CD562、CD564、CD580、CD581、CD582、SR601、SR602、SR610、CD802、SR833、SR9003、CD9038、CD9043、SR9045、SR9209A、SR101、SR150、SR205、SR206、SR209、SR210、SR214、SR239、SR248、SR252、CD262、SR297、SR348、CD401、SR480、CD540、SR541、CD542、SR603、SR644、SR740、SR9036、SR351S、SR368、SR415、SR444、SR454、SR492、SR499、CD501、SR502、SR9020、9021、SR9035、SR350、SR9009、SR9011、SR295、SR355、SR494、SR399、SR9041、SR9012、CD9051、CD9053、CN929、CN940、CN944B85、CN959、CN961、CN961E75、CN961H81、CN962、CN963、CN963A80、CN963B80、CN963E75、CN963E80、CN963J75、CN964、CN964A85、CN964E75、CN965、CN965A80、CN966、CN966A80、CN966B85、CN966H90、CN966J75、CN966R60、CN968、CN980、CN981、CN981A75、CN981B88、CN982、CN982A75、CN982B88、CN9

82E75、CN982P90、CN983、CN985B88、CN989、CN991、CN996、CN9001、CN9002、CN9004、CN9005、CN9006、CN9007、CN9008、CN9009、CN9010、CN9011、CN9014、CN9178、CN9788、CN9893、CN902J75、CN970A60、CN970E60、CN970H75、CN971、CN971A80、CN972、CN973、CN973A80、CN973H85、CN973J75、CN975、CN977C70、CN978、CN992、CN994、CN997、CN999、CN9165、CN9782、CN9783、CN1963、CN2901、CN2902、CN2920、CN2921、CN3210、CN3211、CN104、CN104A80、CN104B80、CN104D80、CN111US、CN112C60、CN113D70、CN115、CN116、CN117、CN118、CN119、CN120、CN120A75、CN120B60、CN120B80、CN120C60、CN120C80、CN120D80、CN120E50、CN120M50、CN121、CN132、CN133、CN136、CN137、CN151、CN152、CNUVE151、CNUVE150/80、CN160、CN2100、CN2101、CN2102E、CN292、CN293、CN394、CN296、CN299、CN2200、CN2203、CN2250、CN2251、CN2252、CN2253、CN2254、CN2255、CN2256、CN2257、CN2258、CN2259、CN2260、CN2261、CN2262、CN2270、CN2271E、CN2272、CN2273、CN2276、CN2278、CN2279、CN2280、CN2281、CN2282、CN2285、CN2297A、CN2298、CN2470、CN2300、CN2301、CN2302、CN2303、CN2304、CN147、CN301、CN303、CN307、CN371、CN501、CN550、CN551、CN2201、CN736、CN738、CN9101

、CN2600、CN990、CN9800など；

[0090] 大阪有機化学工業（株）製、商品名：ビスコート#195、ビスコート#230、ビスコート#260、ビスコート#310HP、ビスコート#335HP、ビスコート#700、ビスコート#540、ビスコート#295、ビスコート#300、ビスコート#400、ビスコート#360、ビスコート#802、ビスコート#1000、ビスコート#1020、ビスコート#3PA、ビスコート#3PMA、STAR-501、BAC-15、BAC-45、UV-4108F、UV-4117Fなど；

[0091] 日本合成化学工業（株）製、商品名：紫光UV-1700B、紫光UV-6300B、紫光UV-7550B、紫光UV-7600B、紫光UV-7605B、紫光UV-7610B、紫光UV-7620EA、紫光UV-7630B、紫光UV-7640B、紫光UV-7650B、紫光UV-6630B、紫光UV-7000B、紫光UV-7510B、紫光UV-7461TE、紫光UV-2000B、紫光UV-2750B、紫光UV-3000B、紫光UV-3200B、紫光UV-3210EA、紫光UV-3300B、紫光UV-3310B、紫光UV-3500BA、紫光UV-3520TL、紫光UV-3700B、紫光UV-6640Bなど；

[0092] 東亜合成（株）製、商品名：アロニックスM-208、アロニックスM-211B、アロニックスM-215、アロニックスM-220、アロニックスM-225、アロニックスM-270、アロニックスM-240、アロニックスM-309、アロニックスM-310、アロニックスM-321、アロニックスM-350、アロニックスM-360、アロニックスM-313、アロニックスM-315、アロニックスM-306、アロニックスM-305、アロニックスM-303、アロニックスM-452、アロニックスM-450、アロニックスM-408、アロニックスM-403、アロニックスM-400、アロニックスM-402、アロニックスM-404、アロニックスM-406、アロニックスM-405、アロニックスM-460、アロニックスM-510、アロニックスM-520、アロニックスM-1100

、アロニックスM-1200、アロニックスM-6100、アロニックスM-6200、アロニックスM-6250、アロニックスM-6500、アロニックスM-7100、アロニックスM-7300K、アロニックスM-8030、アロニックスM-8060、アロニックスM-8100、アロニックスM-8530、アロニックスM-8560、アロニックスM-9050など；

[0093] (株)日本触媒製、商品名：VEEA、VEEMなど；(株)クラレ製、品番：UC-203；大和化成工業(株)製、品番：BMI-1000、BMI-2000、BMI-2300、BMI-3000、BMI-4000、BMI-5100、BMI-7000、BMI-TMHなど；丸善石油化学(株)製、品番：BANI-X、BANI-Mなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの多官能ラジカル重合性化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0094] <その他の成分>

本開示の重合性組成物は、その使用目的、用途などに応じて、上述した環化重合性カルボン酸系化合物(A)、 β -オキシカルボン酸系化合物(B)、ラジカル重合性化合物(C)以外の成分を含むことができる。そのような成分としては、ラジカル重合抑制剤、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合性以外の反応性基を有する化合物、有機溶媒、熱可塑樹脂、有機あるいは無機の微粒子、フィラー、量子ドット、染料、顔料、分散剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、表面調整剤、帯電防止剤、密着性向上剤、カップリング剤、離型剤、粘度調整剤などが挙げられるが、本開示はこれらに限定されるものではない。

その他の成分のうち主なものを以下に具体的に示すが、本開示はかかる例示に限定されるものではない。

[0095] [ラジカル重合抑制剤]

貯蔵、運搬、組成物調製や処理における種々の操作などにおける望まないラ

ジカル重合を抑制する観点から、本開示の重合性組成物には、ラジカル連鎖防止性を有する1次酸化防止剤および／または過酸化物分解性を有する2次酸化防止剤を適量で用いてもよい。

[0096] 1次酸化防止剤としては、例えば、ヒドロキノン類、ベンゾキノン類、フェノール類、芳香族アミン類、フェノチアジン類、ジチオカルバミン酸金属塩類、ニトロソ化合物などが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。2次酸化防止剤としては、例えば、ホスフィン、ホスファイトなどのリン系化合物、チオエーテルやメルカプトベンズイミダゾール、チオウレアなどのイオウ系化合物などが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。1次酸化防止剤、2次酸化防止剤は、それぞれ単独で用いてもよいが、併用することがより好ましい。

[0097] 1次酸化防止剤のなかでは着色抑制の観点からフェノール類が好ましく、2次酸化防止剤のなかでは耐酸・耐加水分解性の観点からチオエーテルが好ましい。

[0098] フェノール類としては、例えば、モノエーテル化ヒドロキノン類、ヒンダードフェノール類およびその多量化物（二量化物を含む）または多量化物の誘導体、セミヒンダードフェノール類およびその多量化物（二量化物を含む）または多量化物の誘導体などが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのフェノール類は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0099] モノエーテル化ヒドロキノン類としては、例えば、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンモノn-ブチルエーテル、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、ヒドロキノンモノシクロヘキシルエーテル、4-メトキシ-1-ナフトールなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのモノエーテル化ヒドロキノン類は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0100] ヒンダードフェノール類としては、例えば、2,6-ビス(tert-ブチル)-4-メチルフェノール、オクタデシル-3-(3,5-ジtert-

ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、イソオクチル-3-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステルなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0101] ヒンダードフェノール類の多量化物または多量化物の誘導体としては、例えば、ペンタエリスリチル・テトラキス [3-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオジエチレンビス [3-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1, 6-ヘキサジオールビス [3-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、トリス-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。ヒンダードフェノール類およびその多量化物 (二量化物を含む) または多量化物の誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0102] セミヒンダードフェノール類としては、例えば、6-tert-ブチル-ο-クレゾール、6-tert-ブチル-2, 4-キシレノール、2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチル-6-[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) プロポキシ] ジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピン、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル) フェノール、2, 4-ビス (オクチルチオメチル) -ο-クレゾール、2, 4-ビス (ドデシルチオメチル) -ο-クレゾール、2-tert

ーブチルフェノール、2, 4-ジtert-ブチルフェノール、2-tert-アミルフェノール、2, 4-ジtert-アミルフェノールなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0103] セミヒンダードフェノールの多量化物または多量化物の誘導体としては、例えば、メチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[β -(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルージ(2, 6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジルスルフィド)、3, 9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジtert-ペンチルフェニルアクリレート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。セミヒンダードフェノール類およびその多量化物(二量化物を含む)または多量化物の誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0104] ホスフィンとしては、例えば、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィ

ン、トリス（2-エチルヘキシル）ホスフィン、トリフェニルホスフィンなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのホスフィンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0105] ホスファイトとしては、例えば、ジエチルヒドロゲンホスファイト、ビス（2-エチルヘキシル）ヒドロゲンホスファイト、ジラウリルヒドロゲンホスファイト、ジオレイルヒドロゲンホスファイト、ジフェニルヒドロゲンホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリス（トリデシルホスファイト）、トリオレイルホスファイト、トリステアリルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、ジフェニルメチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト、イソデシルジフェニルホスファイト、トリデシルジフェニルホスファイト、ビス（2, 4-ジtert-ブチル-6-メチルフェニル）エチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジtert-ブチルフェニル）ホスファイト、ビス（イソデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（トリデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（ステアリル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 4-ジtert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6-ジtert-ブチル-6-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジイソトリデシル）ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラホスファイト、テトラ（C12~C15アルキル）-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラ（トリデシル）-1, 1, 3-トリス（2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒド

ロキシフェニル) ブタンジホスファイト、2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチル-6-[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、2, 2-メチレンビス(4, 6-tert-ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイトなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのホスファイトは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0106] チオエーテルとしては、例えば、2, 2'-チオジグリコール酸、(エチレンジチオ)二酢酸、2, 2'-(エチレンジチオ)ジエタノール、3, 3'-チオジプロピオン酸、3, 3'-チオジプロピオン酸ジメチル、3-ラウリルチオプロピオン酸、3-ラウリルチオプロピオン酸メチル、(3-オクチルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-デシルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-ラウリルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-オレイルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-ステアリルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-ラウリルチオプロピオン酸)-4, 4'-チオジ(3-メチル-5-tert-ブチル-4-フェノール)エステル、ジオクチルチオジプロピオネート、ジデシルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジステアリル- β , β' -チオジブチレート、ジメチルスルフィド、メチルドデシルスルフィド、ジラウリルスルフィド、ジステアリルスルフィド、2, 4-ビス(オクチルチオメチル)- α -クレゾール、2, 4-ビス(ドデシルチオメチル)- α -クレゾールなどが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのチオエーテルは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0107] ラジカル重合抑制剤の量は、貯蔵、運搬、組成物調製や処理における種々の操作などにおける望まないラジカル重合を抑制しつつ、用途に応じたラジカル重合性をも確保する観点から、ラジカル重合性成分の合計100質量部に対して、好ましくは0.005~2質量部、より好ましくは0.01~1質量部、さらに好ましくは0.02~0.5質量部である。なお、本明細書において、ラジカル重合性成分とは、上述した環化重合性カルボン酸系化合物(A)とラジカル重合性化合物(C)の2成分をいう。

[0108] [ラジカル重合開始剤]

ラジカル重合開始剤は、活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する光ラジカル開始剤と、加熱によりラジカルを発生する熱ラジカル開始剤とに分類でき、用途や目的に応じて選択すればよく、光ラジカル開始剤と熱ラジカル開始剤を併用してもよい。

[0109] 光ラジカル開始剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物；アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-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、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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-オン等のアセトフェノン化合物；2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン化合物；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、[3-(3,4-ジメチル-9-オキソチオキサントン-2-イル)オキシ-2-ヒドロキシプロピル]-トリメチルアザニウムクロリド等のチオキサントン化合物；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化合物；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルア

ミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物；2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2，6-ジメトキシベンゾイル)-2，4，4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2，4，6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド；およびこれらの混合物等が挙げられる。これらは1種で単独使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0110] 熱ラジカル開始剤としては、有機過酸化物系開始剤やアゾ系開始剤が好適であり、具体的には、例えば、下記のもの等が挙げられる。

メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセテートパーオキシド、1，1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、1，1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1，1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、1，1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1，1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1，1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、1，1-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2，2-ビス(4，4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1，1，3，3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、t-ヘキシルハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、 α ， α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、2，5-ジメチル-2，5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2，5-ジメチル-2，5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、イソブチリルパーオキシド、3，5，5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、スクシン酸パ

ーオキサイド、 m -トルオイルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、 $ジ-n$ -プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、 $ジ-2$ -エトキシエチルパーオキシジカーボネート、 $ジ-2$ -エトキシヘキシルパーオキシジカーボネート、 $ジ-3$ -メトキシブチルパーオキシジカーボネート、 $ジ-s$ -ブチルパーオキシジカーボネート、 $ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)$ パーオキシジカーボネート、 α 、 α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 t -ブチルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシマレート、 t -ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシラウレート、 t -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシアセテート、 t -ブチルパーオキシ- m -トルオイルベンゾエート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(t -ブチルパーオキシ)イソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m -トルオイルパーオキシ)ヘキサン、 t -ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 t -ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、 t -ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、3, 3

’, 4, 4’-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等の有機過酸化物系開始剤。

[0111] 2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル) アゾ] ホルムアミド、1, 1’-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2’-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2’-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2’-アゾビス (2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、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 (2-メチル-N-フェニ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- (4-クロロフェニル) -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- (4-ヒドロフェニル) -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 [2-メチル-N- (フェニルメチル) プロピオンアミジン] ジヒドロクロリド、2, 2’-アゾビス [2-メチル-N- (2-プロペニル) 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-ヒドロキシエチル) -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 [2- (5-メチル-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] ジヒドロクロリド、2, 2’-アゾビス [2- (4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2’-アゾビス [2- (3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、2, 2’-アゾビス [2- (5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロリド、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 {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-[1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) エチル] 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 (2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパン)、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸)、2, 2'-アゾビス [2-(ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] 等のアゾ系開始剤。

これらは1種で単独使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0112] ラジカル重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性成分の合計100質量部に対して、好ましくは0.05~10.0質量部、より好ましくは0.1~7.0質量部、さらに好ましくは0.2~5.0質量部である。

[0113] [ラジカル重合性以外の反応性基を有する化合物]

用途に応じて、耐熱性、密着性など各種特性の改良のために、ラジカル重合性以外の反応性基を有する低分子化合物、オリゴマー、あるいは高分子化合物を使用してもよい。

そのような化合物としては、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基などのカチオン重合性基を有する化合物；エポキシ基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、アジリジン基などのカルボキシル基と反応する官能基を有する化合物；イソシアネート基を有する化合物、アミノ樹脂などの水酸基と反応する官能基を有する化合物；シランカップリング基を有する化合物；などが挙げられる。

[0114] ラジカル重合性以外の反応性基を有する化合物の含有量は、用途や目的に応じて調整すればよく、含まなくともよいが、使用する場合にはラジカル重合性成分の合計100質量部に対して、好ましくは1~300質量部、より好ましくは2~200質量部、さらに好ましくは3~100質量部である。

[0115] [有機溶媒]

粘度調整、塗膜の厚さの調整、組成物中に樹脂を溶解するなどの観点から、有機溶媒が適量で含まれていてもよい。

有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノールなどのモノアルコール；エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ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ブチルエーテル、3-メトキシブタノールなどのグリコールモノエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテートなどのグリコールモノエーテルのエステル；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチ

ル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどのアルキルエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素化合物；ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素化合物；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド；などが挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0116] 有機溶媒の含有量は、用途や目的に応じて調整すればよく、含まなくともよいが、使用する場合にはラジカル重合性成分の合計100質量部に対して、好ましくは1～1000質量部、より好ましくは2～700質量部、さらに好ましくは3～500質量部である。

[0117] また、上述した成分以外のその他の成分の含有量は、用途や目的に応じて調整すればよく、含まなくともよいが、使用する場合にはラジカル重合性成分の合計100質量部に対して、好ましくは1～300質量部、より好ましくは2～200質量部、さらに好ましくは3～100質量部である。

[0118] <本開示の重合性組成物の製造方法>

次に、本開示発明の重合性組成物の製造方法について説明する。

本開示発明の重合性組成物の製造方法は、2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを加水分解して環化重合性カルボン酸系化合物(A)を生成させる工程(以下、単に加水分解工程と称する場合がある)と、環化重合性カルボン酸系化合物(A)にラジカル重合性化合物(C)を複合させる工程(以下、単に複合工程と称する場合がある)とを含む。

[0119] 加水分解工程は、2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを強酸あるいは中～強塩基で加水分解する工程を含む工程であり、加水分解反応中の重合

を抑制する観点から、中～強塩基で加水分解する方法が好ましい。

[0120] 複合工程は、環化重合性カルボン酸系化合物（A）とラジカル重合性化合物（C）とを、組成物中で均一に混合された状態にする工程である。

[0121] 加水分解工程と複合工程は一体的に行うことも、独立して行うこともできる。加水分解工程と複合工程は、いずれを先に実施しても良い。一体的に行う方法としては、2種に大別でき、1つは2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルの一部を加水分解する方法である。この場合、加水分解を経由して生成された環化重合性カルボン酸系化合物（A）とともに、ラジカル重合性化合物（C）として少なくとも原料の2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを含むことになる。もう1つは、2-アリルオキシメチルアクリル酸エステル以外のラジカル重合性化合物（C）の存在下で、2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを加水分解する工程を含む方法である。この場合、ラジカル重合性化合物（C）として加水分解条件で構造変化しにくい化合物を選択することが好ましい。独立して行う方法とは、加水分解工程後にラジカル重合性化合物（C）を添加する方法のことである。加水分解工程と複合工程は、効率の観点からは一体的に行うことが好ましいが、ラジカル重合性化合物（C）として種々の化合物を適用できる観点からは独立して行うことが好ましい。

[0122] さらに、目的とする組成物構成とするために、加水分解工程および複合工程以外の工程（以下、その他の工程と称する場合がある）を含んでいてよい。その他の工程としては例えば、強酸を加えて2-アリルオキシメチルアクリル酸の塩を2-アリルオキシメチルアクリル酸とする工程（強酸処理）、2-アリルオキシメチルアクリル酸の塩の水溶液に別の金属種の強酸塩を添加してカチオン交換を行う工程（複分解処理）、水と2層分離する有機溶媒で環化重合性カルボン酸系化合物（A）を抽出する工程、水溶性の無機塩や副生物を水洗で除去する工程、水や有機溶媒を留去する工程、重合物を除去する工程などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。その他の工程は、加水分解工程と同時または後に行われ、複合工程の前、同時

、後のいずれでもよい。その他の工程を2種以上組み合わせてもよく、2種以上を同時に行っても独立に行ってもよく、順序は任意であり、2回以上繰り返してもよい。

[0123] 本開示の重合性組成物は β -オキシカルボン酸系化合物(B)の量が低減されていることに特徴があり、以下には β -オキシカルボン酸系化合物(B)の低減に関して影響の大きい工程や操作について詳述する。また、望ましくない重合物(副生物)の発生を抑制することに関して影響の大きい工程や操作についても詳述する。

[0124] <加水分解工程>

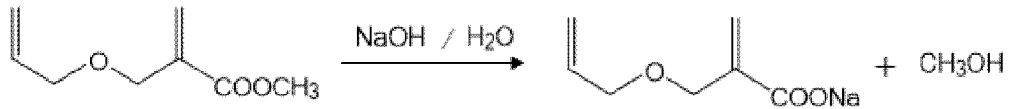
2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルは強酸あるいは中~強塩基で加水分解できるが、加水分解中の重合を抑制する観点から、水溶液にした時に9.5以上のpHを示す中程度~強度の塩基で加水分解する方法が好ましく、余分な有機成分を持ち込まないようにする観点から無機塩基が好ましい。無色とできる点を加味すると、無機塩基の金属分(2種以上であってもよい)としては、典型金属元素、周期表3族および周期表4族に属する金属のいずれかが好ましく、毒性を加味すると、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウムのいずれかがより好ましく、無機塩基の水への溶解度および入手性も考慮すると、リチウム、ナトリウム、カリウムのいずれかであることがさらに好ましい。そのような無機塩基としては具体的には例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなどが挙げられ、後処理や廃液処理の容易さを考慮すると水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが特に好ましいが、かかる例示に限定されるものではない。

[0125] 2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルとしては、入手性、および温和な条件で加水分解が起こる観点から、炭素数が少ない低級エステルが好ましく、炭素数が4以下の飽和炭化水素のエステルであることがより好ましく、

特に 2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル、2-アリルオキシメチルアクリル酸エチルが好ましい。

[0126] 2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを無機塩基で加水分解する場合、主反応はエステル部分の加水分解であり、重要な生成物は 2-アリルオキシメチルアクリル酸の無機塩とアルコールである。2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルが 2-アリルオキシメチルアクリル酸メチルであり、無機塩基が水酸化ナトリウムである場合を例にとると、主反応は 2-アリルオキシメチルアクリル酸ナトリウムとメタノールが生成する反応である（下記反応式参照）。

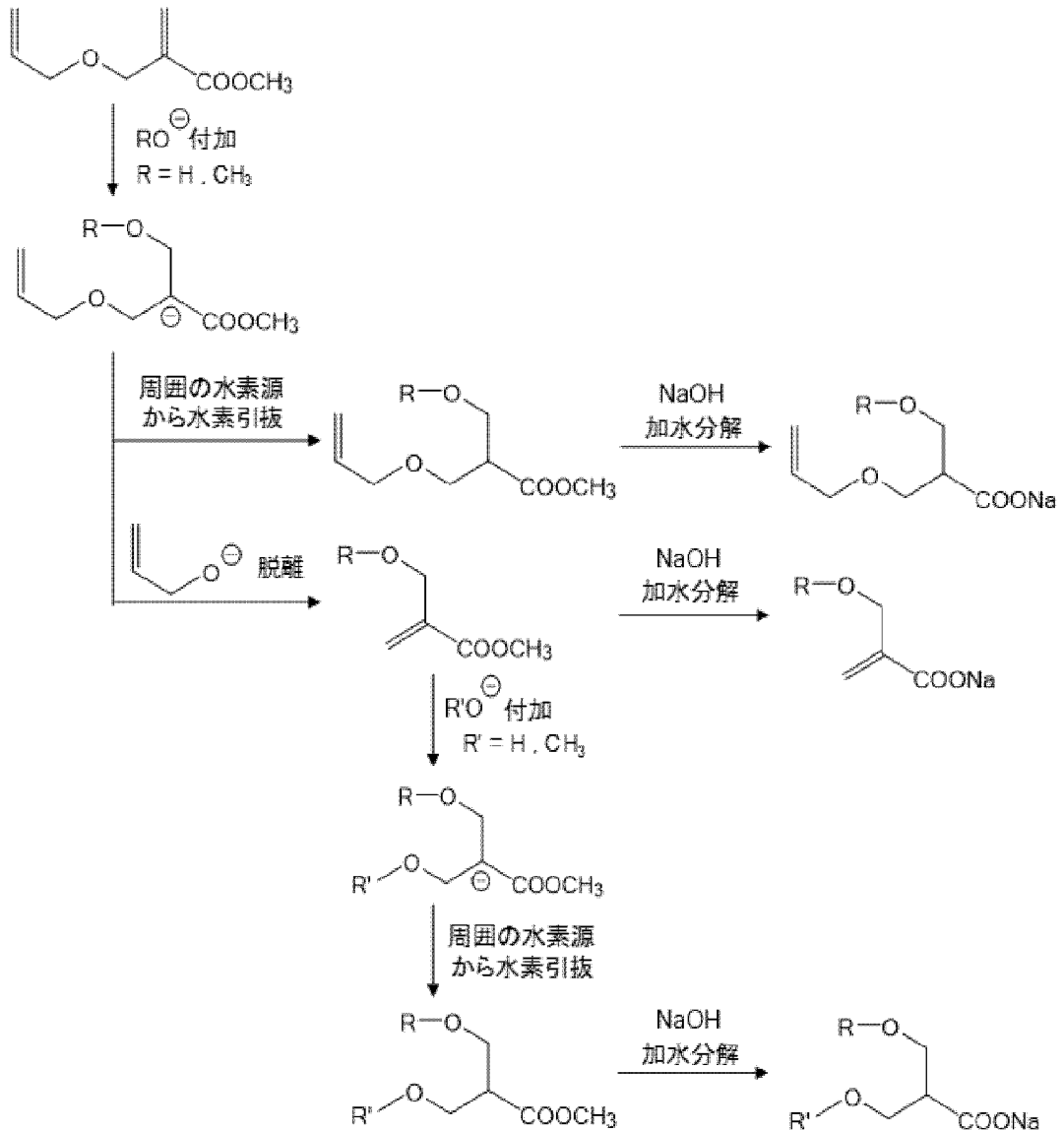
[0127] [化7]



[0128] 一方、主な副反応は、水に由来するヒドロキシドイオンあるいは主反応で生成するアルコールに由来するアルコキシドイオンの、カルボニル基と共役した二重結合に対するマイケル付加であり、さらに水素引抜や脱離、エステル部分の加水分解を経て、β-オキシカルボン酸系化合物（B）が生成する、と推測している。その主な副反応および副生物を、2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルが 2-アリルオキシメチルアクリル酸メチルであり、無機塩基が水酸化ナトリウムである場合で具体的に示すと、下記のようなになる。

[0129]

[化8]



[0130] したがって、 β -オキシカルボン酸系化合物 (B) を低減するには、マイケル付加の抑制、加水分解後の精製処理の2方法のいずれかあるいは両方を行えばよい。

[0131] マイケル付加を抑制する方法としては、低濃度の無機塩基の水溶液を用いる、反応温度を下げる、反応中にエステル部分の加水分解で生成するアルコールを反応系外に除去する(留去する等)、中程度の無機塩基を使用する、2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルの一部を加水分解する(反応を途中で止める、化学当量未満の塩基を使用する、等)が挙げられるが、かかる例示に限定されるものではない。これらマイケル付加を抑制する方法は、2

種以上組み合わせてもよく、2種以上を同時に行っても独立に行ってもよく、順序は任意であり、2回以上繰り返してもよい。

[0132] マイケル付加を抑制する方法の特に好ましい例として、方法(1)～(3)を以下に例示する。方法(1)～(3)の2つ以上を組み合わせる方法はさらに好ましい。また方法(1)～(3)と、加水分解後の精製処理として後述の水洗処理とを組み合わせることで、 β -オキシカルボン酸系化合物(B)をさらに効果的に低減できる。

[0133] (1) 低濃度の強アルカリ水溶液を使用する方法

本方法は低濃度の強アルカリ水溶液を用い、原料の2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを実質的に全量加水分解する方法である。

[0134] 強アルカリとしては周期表1族または2族の金属の水酸化物が好ましく、中でも水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく、特に好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

[0135] 加水分解において、有機溶媒は使用せず、上記強アルカリの水溶液と2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルのみを混合攪拌するのが好ましい。使用する2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルとしては、2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル、2-アリルオキシメチルアクリル酸エチルが好ましい。

[0136] 強アルカリの水溶液の濃度としては、好ましくは0.1～1.6 mmol/g、より好ましくは0.2～1.3 mmol/g、さらに好ましくは0.3～1.0 mmol/gである。

[0137] 反応温度としては好ましくは0～60℃、より好ましくは0～50℃、さらに好ましくは0～40℃、最も好ましくは0～35℃である。

[0138] 原料の2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを実質的に全量加水分解するのが好ましく、そのために使用する強アルカリ/2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルのモル比は0.98～1.10が好ましく、より好ましくは0.99～1.09、さらに好ましくは1.0～1.08である。

[0139] (2) 中程度の強度のアルカリの水溶液を使用する方法

本方法は中程度の強度のアルカリの水溶液を用い、原料の2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを実質的に全量加水分解する方法である。

中程度の強度のアルカリとしては周期表1族の炭酸塩が好ましく、中でも炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好ましい。

[0140] 加水分解において、有機溶媒は使用せず、上記中程度の強度のアルカリの水溶液と2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルのみを混合攪拌するのが好ましい。使用する2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルとしては、2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル、2-アリルオキシメチルアクリル酸エチルが好ましい。

[0141] 炭酸塩の水溶液の濃度としては、好ましくは5~30質量%、より好ましくは7~25質量%、より好ましくは9~20質量%である。

[0142] 反応温度としては好ましくは50~100℃、より好ましくは60~95℃、さらに好ましくは65~90℃である。

[0143] 原料の2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを実質的に全量加水分解するのが好ましく、そのために使用する炭酸塩/2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルのモル比は0.8~2.0が好ましく、より好ましくは0.9~1.6、さらに好ましくは0.95~1.2である。

[0144] (3) 2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを部分加水分解する方法
2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを全量加水分解せず、部分的に加水分解することでもマイケル付加を抑制できる。

[0145] 原料の2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルの消費率は10~80%にすることが好ましく、より好ましくは20~70%、さらに好ましくは30~60%である。

[0146] 加水分解において、有機溶媒は使用せず、無機アルカリの水溶液と2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルのみを混合攪拌するのが好ましい。使用する無機アルカリとしては、前述の強アルカリ、中程度のアルカリが好ましい。使用する2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルとしては、2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル、2-アリルオキシメチルアクリル酸エ

チルが好ましい。

[0147] 無機アルカリの使用量は、無機アルカリ／2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルモール比として0.1～0.8が好ましく、より好ましくは0.2～0.7、さらに好ましくは0.3～0.6である。

[0148] 無機アルカリ水溶液の濃度としては、使用するアルカリが強アルカリであっても高濃度の水溶液を使用することができ、好ましくは5～30質量%、より好ましくは7～25質量%、より好ましくは9～20質量%である。

[0149] 反応温度としては、使用するアルカリの種類に応じて設定すればよく、強アルカリの場合は0～60℃が好ましく、より好ましくは0～50℃、さらに好ましくは0～40℃、最も好ましくは0～35℃である。中程度の強度のアルカリの場合は50～100℃が好ましく、より好ましくは60～95℃、さらに好ましくは65～90℃である。

[0150] 2-アリルオキシメチルアクリル酸エステルを加水分解する場合、特に加熱や減圧下で反応する場合にラジカル重合機構で重合物が発生する場合がある。それを抑制する方法としては、前述した1次酸化防止剤および／または2次酸化防止剤を添加した状態で加水分解する方法が挙げられる。加水分解条件下でも重合抑制効果を発揮し易く、着色しにくい観点から、1次酸化防止剤のなかではフェノール類が好ましく、2次酸化防止剤のなかではチオエーテルが好ましい。

[0151] <加水分解後の精製処理>

加水分解後の精製処理は、反応系中に存在する全てのカルボン酸塩を強酸処理してカルボン酸にした後に行う、あるいは後述の複分解処理をした後に行うことが好ましい。具体的な低減操作としては、蒸留やβ-オキシカルボン酸系化合物(B)を含む水層の除去(水洗処理)が挙げられる。ラジカル重合機構による重合物の発生を抑制する観点から、水洗処理が好ましい。

[0152] <強酸処理および水洗処理>

強酸処理は、カルボン酸より強い酸強度の酸を添加することにより、カルボン酸塩をカルボン酸化する処理である。そのような酸としては、塩酸、硫酸

、硝酸、リン酸などの無機酸；メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸；が挙げられるが、かかる例示に限定されるものではない。強酸処理により生成する塩の水への溶解度や、廃水処理の容易さの観点から、塩酸、硫酸が好ましい。強酸とカルボン酸塩の当量関係は、どちらかが過剰でも当量でもよく、目的に応じて適宜選択すればよい。

[0153] 強酸処理を行うと添加した強酸に見合う量の2-アリルオキシメチルアクリル酸が発生するが、ラジカル重合抑制剤の存在下、低温で処理しても重合物が発生する場合がある。それは、強酸が開始剤あるいは触媒となり、2-アリルオキシメチルアクリル酸がカチオン重合機構で重合しているためと推測している。そのような重合物の発生を抑制する方法としては例えば、添加する強酸の濃度を下げる、時間をかけてゆっくり強酸を添加する、などの方法が挙げられる。

[0154] また2-アリルオキシメチルアクリル酸そのものは親油性が比較的高く水と混合すると2層分離するため、強酸処理を行うと2-アリルオキシメチルアクリル酸を主に含む有機層と、強酸の塩を主に含む水層の2層に分離する場合が多い。また、 β -オキシカルボン酸系化合物(B)は水と混和する性質の化合物が多いため、2-アリルオキシメチルアクリル酸を主に含む有機層と水層との2層に分離させた後、水層を除去すれば β -オキシカルボン酸系化合物(B)を低減できる。これは前述の水洗処理に該当する。

効率的に2層分離させる観点からは、水と2層分離する有機の液体を併用することが好ましく、強酸を添加する前に予め添加しておいてもよく、同時に添加してもよく、強酸を添加した後に添加してもよい。そのような有機の液体としては水と2層分離する有機溶媒あるいはラジカル重合性化合物(C)であればよく、使用量も目的に応じて適宜選択すればよい。

[0155] 水洗処理は繰り返し行ってもよい。すなわち、取り出した2-アリルオキシメチルアクリル酸を含む有機層に洗浄水を加えて攪拌した後、静置して2層分離させ、水層を破棄することにより、 β -オキシカルボン酸系化合物(B)をより多く除去できる。洗浄水は、水だけで構成されていてもよく、添加

剤が含まれていてもよい。添加剤としては、水層の比重を上げるための水溶性無機塩（硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなど）が挙げられるが、かかる例示に限定されるものではない。このような水洗処理は、2回以上行ってもよい。

[0156] <複分解処理および水洗処理>

複分解処理は、2-アリルオキシメチルアクリル酸の塩の水溶液に別の金属種の強酸塩を添加してカチオン交換を行う処理である。複分解処理前の2-アリルオキシメチルアクリル酸の塩の水溶液としてはアルカリ金属塩の水溶液が好ましく、特にナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。添加する金属種の強酸塩としては、効率的にカチオン交換する観点から、金属あるいは金属酸化物の多価イオンと無機の強酸との無機塩が好ましい。そのような無機塩を構成する金属あるいは金属酸化物としては例えば、周期表2族から15族に属する金属あるいは金属酸化物が挙げられ、無色とできる観点からは周期表2族、3族、4族、12族、13族、14族、15族に属する金属あるいは金属酸化物が好ましく、毒性や入手性を加味するとマグネシウム、カルシウム、酸化ジルコニウム、亜鉛、アルミニウムが好ましい。無機塩を構成する強酸としては例えば、塩酸、硫酸、硝酸が好ましく挙げられる。

[0157] 周期表2族から15族に属する金属あるいは金属酸化物と2-アリルオキシメチルアクリル酸の塩は親油性が比較的高く、水と2層分離する有機の液体を予め添加しておけば、周期表2族から15族に属する金属あるいは金属酸化物と2-アリルオキシメチルアクリル酸の塩を主に含む有機層と、強酸のアルカリ金属塩を主に含む水層の2層に分離する場合が多い。また、 β -オキシカルボン酸系化合物（B）は水と混和する性質の化合物が多いため、周期表2族から15族に属する金属あるいは金属酸化物と2-アリルオキシメチルアクリル酸の塩を主に含む有機層と水層との2層に分離させた後、水層を除去すれば β -オキシカルボン酸系化合物（B）を低減できる。これは前述の水洗処理に該当する。

[0158] 水と2層分離する有機の液体としては水と2層分離する有機溶媒あるいはラ

ジカル重合性化合物（C）であればよく、使用量も目的に応じて適宜選択すればよい。例えば、2-アリルオキシメチルアクリル酸ナトリウムの水溶液にスチレンを加えておき、そこに硫酸亜鉛を加えれば、環化重合性カルボン酸系化合物（A）として主に2-アリルオキシメチルアクリル酸亜鉛を含むスチレン溶液が得られる。

[0159] 水洗処理は繰り返し行ってもよい。すなわち、取り出した周期表2族から15族に属する金属あるいは金属酸化物と2-アリルオキシメチルアクリル酸の塩を含む有機層にさらに洗浄水を加えて攪拌した後、静置して2層分離させ、水層を破棄することにより、 β -オキシカルボン酸系化合物（B）をより多く低減できる。洗浄水は、水だけで構成されていてもよく、添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、水層の比重を上げるための水溶性無機塩（硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなど）が挙げられるが、かかる例示に限定されるものではない。このような水洗処理は、2回以上行ってもよい。

[0160] <水や有機溶媒の留去>

目的に応じて、環化重合性カルボン酸系化合物（A）と、水および／または有機溶媒とを含む混合物から、加熱および／または減圧することにより水や有機溶媒を留去してもよい。

その際、ラジカル重合機構で重合物が発生する場合がある。それを抑制する方法としては、前述した1次酸化防止剤および／または2次酸化防止剤を添加しておく方法が挙げられる。水系でも重合抑制効果を発揮し易く、着色しにくい観点から、1次酸化防止剤のなかではフェノール類が好ましく、2次酸化防止剤のなかではチオエーテルが好ましい。

[0161] 2-アリルオキシメチルアクリル酸を多く含んでいる混合物から水や溶媒を留去する場合、ラジカル重合抑制剤を添加していても重合物が発生する場合があるが、それはカチオン重合機構によると推測している。そのような重合物の発生を抑制する方法としては、カルボン酸塩を共存させておく方法が好ましく、2-アリルオキシメチルアクリル酸塩が特に好ましい。カルボン酸

塩の添加量としては、2-アリルオキシメチルアクリル酸に対して1質量%以上が好ましく、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上である。

[0162] <重合物の除去>

各種の工程や操作において重合物が発生する場合がある。重合物は、カルボン酸塩型構造を多く含む場合は水溶性だが、カルボン酸型構造を多く含む場合は水に対して難溶性でかつアルコール系以外の有機溶媒に対しても難溶性となる傾向があるため、重合物を、カルボン酸型構造を多く含む状態にしてから濾過や遠心分離を行うことにより、発生した重合物を除去できる。簡便な装置でできる観点から濾過が好ましく、濾過助剤や吸着剤を併用すれば作業効率を上げることができる。

[0163] 本開示はまた、上記本開示の重合性組成物をラジカル発生条件下で重合させた重合物でもある。

[0164] ラジカル発生方法としては、本開示の重合性組成物を加熱する方法、および/または本開示の重合性組成物に活性エネルギー線を照射する方法が挙げられる。加熱あるいは活性エネルギー線の照射は、1段階で行ってもよく、2段階以上に分けて行ってもよい。加熱と活性エネルギー線の照射を組合せてもよく、同時に組合せてもよく、別々でもよい。加熱あるいは活性エネルギー線の照射を行うにあたり、本開示の重合性組成物は、前述のラジカル重合開始剤を含んだ状態であることがより好ましい。

[0165] 加熱温度はラジカル重合開始剤の有無や種類、含有量、用途に応じて適宜選択すればよいが、熱ラジカル開始剤を用いる場合は、40℃以上、より好ましくは50℃以上、さらに好ましくは60℃以上である。

[0166] 上記活性エネルギー線としては、通常用いられるものを使用することができ、ガンマ線、X線、紫外線、可視光線、赤外線等の電磁波や、電子線、中性子線、陽子線等の粒子線等が挙げられる。これらの中では、エネルギーの強さ、エネルギー線の発生装置等の点から、ガンマ線、X線、紫外線、可視光線、電子線が好ましく、紫外線、可視光線、電子線がより好ましく、紫外線

が最も好ましい。光ラジカル開始剤を用いない場合は、ガンマ線、X線、電子線等のエネルギーの強い活性エネルギー線を用いるのが好ましく、光ラジカル開始剤を用いる場合には、紫外線、可視光線等の、エネルギーは比較的弱いが発生が容易で経済的な活性エネルギー線を好ましく用いることができる。

[0167] <本開示の重合性組成物の用途>

本開示の重合性組成物は、前記したように、良好なラジカル重合性を有することから、例えば、コーティング材、接着剤、封止材、粘着剤、プライマー、塗料、インク、レジスト、歯科材料、レンズ、成形材料、各種方式の立体造形（インクジェット、SLA、DLP）、光学フィルムの間層、ネガレジスト用樹脂、吸水性樹脂、量子ドットインク用組成物、EUVレジスト用組成物、電子部品用材料（プリプレグ、電材用粘着剤、電材用接着剤等）、繊維処理剤、表面処理剤用組成物などの、加熱や活性エネルギー線の照射によりラジカル重合させる各種の用途に好適に使用することができる。

実施例

[0168] 以下に実施例を掲げて本開示を更に詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

[0169] <カルボン酸イオンの測定>

○測定装置

キャピラリー電気泳動システム Agilent 7100（アジレント・テクノロジー（株））

○測定条件

バックグラウンド吸収剤によるインダイレクト吸収法で測定した。

キャピラリー：バブルセルフェーズドシリカキャピラリー（内径75 μm×全長80.5 cm）

泳動液：陰イオン分析用泳動液（pH=8.2）

印加電圧：-20 kV

○定量方法

面積比を元にした内部標準法（内部標準物質：プロピオン酸ナトリウム）で定量した。

標準試料の作成：プロピオン酸ナトリウムおよび定量対象物質（カルボン酸イオンのナトリウム塩）を重水に溶解して¹H-NMRでモル比を定量した後、さらに超純水で希釈したものを検量線作成用の標準試料とした。

測定用試料の調製：プロピオン酸ナトリウム水溶液および被験試料を秤量し、1%の炭酸水素ナトリウム水溶液および超純水で希釈したものを、測定用試料とした。

[0170] <金属イオンの測定>

○測定装置

キャピラリー電気泳動システム Agilent 7100（アジレント・テクノロジー（株））

○測定条件

バックグラウンド吸収剤によるインダイレクト吸収法で測定した。

キャピラリー：標準フューズドシリカキャピラリー（内径75 μm×全長80.5 cm）

泳動液：陽イオン分析用泳動液（pH=3.9）

印加電圧：20 kV

○定量方法

面積比を元にした内部標準法（内部標準物質：硫酸マグネシウム）で定量した。

標準試料の作成：硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウムおよび硫酸亜鉛7水和物を超純水で希釈し、検量線作成用の標準試料とした。

測定用試料の調製：硫酸マグネシウムおよび被験試料を秤量し、1.0%の硫酸および超純水で希釈したものを、測定用試料とした。

[0171] <分子量の測定>

○測定装置

ACQUITY APC (アドバンスド ポリマー クロマトグラフィー)
システム (日本ウォーターズ (株))

○測定条件

分離カラム: ACQUITY APC XTカラム、ポアサイズ450 Å×
1本、ポアサイズ125 Å×1本、ポアサイズ45 Å×1本

溶出溶媒: テトラヒドロフラン/メタノール=2/1 (重量比) 混合、リン
酸濃度1.0%

分子量標準物質: ポリメタクリル酸メチル

[0172] <重合性組成物の調製>

[実施例1]

攪拌子を入れた50mlナスフラスコに、2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル5.0g (p-メトキシフェノールを0.03%および3,3'-チオジプロピオン酸ジメチルを0.06%含む)、4%水酸化ナトリウム水溶液32.0g (使用した2-アリルオキシメチルアクリル酸メチルと当量) を入れ、室温で1時間攪拌した。酸素/窒素混合ガス (酸素濃度7%) をバブリングしながら加熱し、内温が60°Cに達してから徐々に減圧をして水および軽沸分を留去した。留去量が19.2gになった段階で解圧し、室温まで冷却した。水冷しながら硫酸1.6g (使用した水酸化ナトリウムと当量) をゆっくりと滴下した後、スチレン4.5gを加えてさらに攪拌を5分間続け、有機分をスチレンで抽出した。攪拌を止めて内容物を分液漏斗に移し、30分静置した後、水層 (下層) を廃棄、9.0gの有機層を取り出して、本開示の重合性組成物 (1) (2-アリルオキシメチルアクリル酸を含むスチレン溶液) を得た。

重合性組成物をキャピラリー電気泳動システムで分析し、部分構造 (1) および部分構造 (2) ~ (4) の量をカルボン酸イオンとして測定した。結果を表1に示す。

[0173] [比較例1]

攪拌子を入れた50mlナスフラスコに、2-アリルオキシメチルアクリル

酸メチル5.0g (p-メトキシフェノールを0.03%および3,3'-チオジプロピオン酸ジメチル0.06%を含む)、20%水酸化ナトリウム水溶液6.4g (使用した2-アリルオキシメチルアクリル酸メチルと当量)を入れ、室温で1時間攪拌した。超純水6.4gを加えてから、水冷しながら硫酸1.6g (使用した水酸化ナトリウムと当量)をゆっくりと滴下した後、スチレン4.5gを加えてさらに攪拌を5分間続け、有機分をスチレンで抽出した。攪拌を止めて内容物を分液漏斗に移し、30分静置した後、水層(下層)を廃棄、9.0gの有機層を取り出して、比較重合性組成物(1)(2-アリルオキシメチルアクリル酸を含むスチレン溶液)を得た。重合性組成物をキャピラリー電気泳動システムで分析し、部分構造(1)および部分構造(2)~(4)の量をカルボン酸イオンとして測定した。結果を表1に示す。

[0174] [比較例2]

攪拌子を入れた50mlナスフラスコに、2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル5.0g (p-メトキシフェノールを0.03%および3,3'-チオジプロピオン酸ジメチル0.06%を含む)、10%水酸化ナトリウム水溶液12.8g (使用した2-アリルオキシメチルアクリル酸メチルと当量)を入れ、室温で1時間攪拌した。水冷しながら硫酸1.6g (使用した水酸化ナトリウムと当量)をゆっくりと滴下した後、スチレン4.5gを加えてさらに攪拌を5分間続け、有機分をスチレンで抽出した。攪拌を止めて内容物を分液漏斗に移し、30分静置した後、水層(下層)を廃棄、9.0gの有機層を取り出して、比較重合性組成物(2)(2-アリルオキシメチルアクリル酸を含むスチレン溶液)を得た。

重合性組成物をキャピラリー電気泳動システムで分析し、部分構造(1)(a1)および部分構造(2)~(4)(b1~b6)の量をカルボン酸イオンとして測定した。結果を表1に示す。

[0175] [実施例2]

100mlナスフラスコに攪拌子を入れ、温度計、ガス吹込み管、およびト

の字管を介して冷却管と留出受器をナスフラスコに接続し、反応装置とした。ナスフラスコに水酸化カリウム2.9g、炭酸カリウム7.1g、超純水60.0gを入れ、攪拌して均一溶液とした。ナスフラスコに2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル20.0g（p-メトキシフェノールを0.03%および3,3'-チオジプロピオン酸ジメチル0.06%を含む）を加えてから、反応装置を真空ラインに接続し、酸素/窒素混合ガス（酸素濃度7%）をバブリングしながら60kPaまで減圧した。60kPaに達した後、加熱を開始し、以後内温が66~69℃となるように加熱を調整した。内温が66℃に達してから4時間に解圧し室温まで冷却した。15%水酸化カリウム水溶液10.8gを添加した後、再び60kPaまで減圧した。60kPaに達した後、加熱を開始し、以後内温が66~69℃となるように加熱を調整した。内温が66℃に達してから4時間後に、20kPaまで徐々に減圧し水および軽沸分を留去した。留出量の合計が30gに達してから解圧し室温まで冷却した。ジイソプロピルエーテル20.0gを添加し、水冷しながら硫酸9.0gをゆっくりと滴下した。攪拌を止めて内容物を分液漏斗に移し、30分静置した後、水層（下層）を廃棄した。5%硫酸カリウム水溶液20gを分液漏斗に加えてから振り混ぜ、30分静置した後、水層（下層）を廃棄した。さらに超純水20gを分液漏斗に加えてから振り混ぜ、30分静置した後、水層（下層）を廃棄、有機層をナスフラスコに移した。ナスフラスコを真空ラインにつないでから、攪拌しながら減圧し、ジイソプロピルエーテルを留去した。シリカゲルを濾紙上に敷き詰めたのち、留去後の残液を吸引濾過した。濾液の一部3.0gとアクリル酸メチル3.0gを混合し、本開示の重合性組成物（2）（2-アリルオキシメチルアクリル酸を含むアクリル酸メチル溶液）を得た。

重合性組成物をキャピラリー電気泳動システムで分析し、部分構造（1）および部分構造（2）～（4）の量をカルボン酸イオンとして測定した。結果を表1に示す。

[0176] [実施例3]

攪拌子を入れた50mlナスフラスコに、2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル5.0g（p-メトキシフェノールを0.03%および3,3'-チオジプロピオン酸ジメチル0.06%を含む）、4%水酸化ナトリウム水溶液32.0g（使用した2-アリルオキシメチルアクリル酸メチルと当量）を入れ、室温で1時間攪拌した。酸素/窒素混合ガス（酸素濃度7%）をバブリングしながら加熱し、内温が60℃に達してから徐々に減圧をして水および軽沸分を留去した。留去量が19.2gに達してから解圧し、室温まで冷却した。ジイソプロピルエーテル10.0gを添加し、水冷しながら硫酸1.6g（使用した水酸化ナトリウムと当量）をゆっくりと滴下した。攪拌を止めて内容物を分液漏斗に移し、30分静置した後、水層（下層）を廃棄、有機層をナスフラスコに移した。ナスフラスコを真空ラインにつないでから、攪拌しながら減圧し、ジイソプロピルエーテルを留去した。シリカゲルを濾紙上に敷き詰めたのち、留去後の残液を吸引濾過した。濾液の一部3.0gとアクリル酸メチル3.0gを混合し、本開示の重合性組成物（3）（2-アリルオキシメチルアクリル酸を含むアクリル酸メチル溶液）を得た。

重合性組成物をキャピラリー電気泳動システムで分析し、部分構造（1）および部分構造（2）～（4）の量をカルボン酸イオンとして測定した。結果を表1に示す。

[0177] [比較例3]

攪拌子を入れた50mlナスフラスコに、2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル5.0g（p-メトキシフェノールを0.03%および3,3'-チオジプロピオン酸ジメチル0.06%を含む）、20%水酸化ナトリウム水溶液6.4g（使用した2-アリルオキシメチルアクリル酸メチルと当量）を入れ、室温で1時間攪拌した。超純水6.4gおよびジイソプロピルエーテル10.0gを加えてから、水冷しながら硫酸1.6g（使用した水酸化ナトリウムと当量）をゆっくりと滴下した。攪拌を止めて内容物を分液漏斗に移し、30分静置した後、水層（下層）を廃棄、有機層をナスフラスコ

に移した。ナスフラスコを真空ラインにつないでから、攪拌しながら減圧し、ジイソプロピルエーテルを留去した。シリカゲルを濾紙上に敷き詰めたのち、留去後の残液を吸引濾過した。濾液の一部3.0gとアクリル酸メチル3.0gを混合し、比較重合性組成物(3)(2-アリルオキシメチルアクリル酸を含むアクリル酸メチル溶液)を得た。

重合性組成物をキャピラリー電気泳動システムで分析し、部分構造(1)および部分構造(2)~(4)の量をカルボン酸イオンとして測定した。結果を表1に、エレクトロフェログラムを図1に示す。

[0178] [実施例4]

攪拌子を入れた50mlナスフラスコに、2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル5.0g(p-メトキシフェノールを0.03%および3,3'-チオジプロピオン酸ジメチル0.06%を含む)、10%水酸化ナトリウム水溶液6.4g(使用した2-アリルオキシメチルアクリル酸メチルに対して0.5当量)を入れ、室温で1時間攪拌した。硫酸亜鉛7水和物2.3gを加えて30分間攪拌を続けた後、攪拌を止めて内容物を分液漏斗に移し、30分静置した。水層(下層)を廃棄、5.0gの有機層を取り出して、本開示の重合性組成物(4)(2-アリルオキシメチルアクリル酸亜鉛および2-アリルオキシメチルアクリル酸ナトリウムを含む2-アリルオキシメチルアクリル酸メチル溶液)を得た。

重合性組成物をキャピラリー電気泳動システムで分析し、部分構造(1)および部分構造(2)~(4)の量をカルボン酸イオンとして測定した。また亜鉛およびナトリウムも定量した。結果を表1に示す。

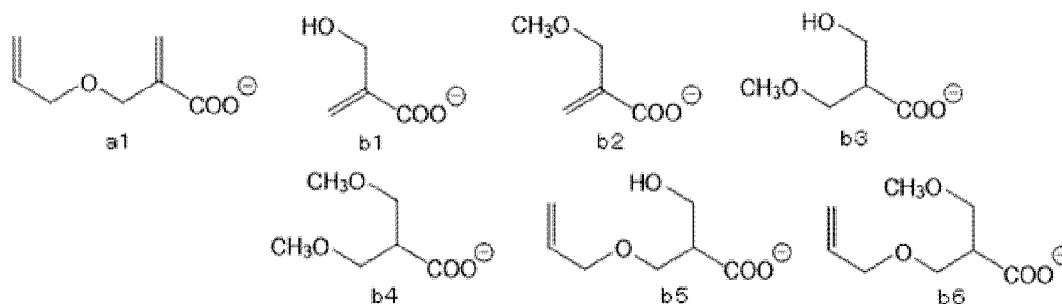
[0179]

[表1]

ーは未測定	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	実施例3	比較例3	実施例4
ラジカル重合性化合物(C) の種類	スチレン	スチレン	スチレン	アクリル酸 メチル	アクリル酸 メチル	アクリル酸 メチル	2-アリルオキ シメチルアクリ ル酸メチル
濃度 [mmol/g]	a1 3.19	2.90	3.01	3.47	3.41	3.15	2.32
モル比 キャピラリー 電気泳動の 分析結果	亜鉛	-	-	-	-	-	1.11
	ナトリウム	-	-	-	-	-	0.15
	a1	100	100	100	100	100	100
	b1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1
	b2	0.2	0.6	1.5	0.2	0.2	1.6
	b3	0	0	0.2	0	0	0.2
	b4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
b5	0.3	0.4	1.0	0.3	0.3	0.5	
b6	0.8	3.0	7.2	0.6	0.8	6.4	
b1~b6 合計	1.6	4.3	10.2	1.2	1.6	9.0	1.5

[0180]

[化9]



[0181] <重合性組成物のラジカル重合>

[実施例5]

攪拌子を入れた50ml試験管に、実施例2で得た重合性組成物(2)4.0g、エタノール6.0g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04gを入れ、攪拌しながら加熱を開始した。内温が66°C±1°Cとなるように加熱を調整しながら4時間攪拌した後、室温まで冷却した。内容物をテトラヒドロフラン30gと混合した後、攪拌しながらn-ヘキサン100gに滴下した。30分間攪拌を続けた後、デカンテーションにより沈殿物を取り出した。沈殿物を50mlナスフラスコ(重量を精秤済み)に入れてから80°Cで1時間真空乾燥し、重合物を得た。得られた重合物の重量をナスフラスコごと精秤し、仕込んだ重合性組成物の重量に対する重合物の収率を計算したところ、95.9%であった。また、APCシステムで最沈精製した重合物の重量平均分子量を測定したところ、5.0万であった。

[0182] [実施例6]

重合性組成物として、実施例3で得た重合性組成物を使用したこと以外は実施例5と同様に操作し、重合物を得た。収率は92.9%、重量平均分子量は4.6万であった。

[0183] [比較例4]

重合性組成物として、比較例3で得た重合性組成物を使用したこと以外は実施例5と同様に操作し、重合物を得た。収率は75.9%、重量平均分子量は3.2万であり、収率、分子量ともに実施例5および実施例6より低下し

ていた。

[0184] [実施例 7]

実施例 4 で得た重合性組成物 3.0 g、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.09 g、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシル)-フェニル]-2-ヒドロキシ-メチルプロパノン 0.09 g を混合攪拌し均一溶液とした。バーコーター No. 2 を用いて、得られた液をシクロオレフィンポリマーのフィルム（ゼオノア（登録商標）1410R/日本ゼオン（株）製を小型プレス機により 100 μm 厚のフィルムにしたもの）に塗布した後、ベルトコンベア式 UV 照射装置（照度 200 mW/cm²、積算光量 400 mJ/cm²）を用いて重合させた。

重合層の密着性を、JIS K 5600-5-6（クロスカット法）に準拠し評価した。すなわち、全てのマス目（10×10マス=100マス）のうち、剥がれや破損が生じずに残存したマス目の数で評価したところ、100であった。

[0185] [実施例 8]

アクリル酸メチル 3.0 g の代わりにアクリル酸イソボルニル 8.0 g を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして 2-アリルオキシメチルアクリル酸を含むアクリル酸イソボルニル溶液を得た。次に酸化亜鉛粉末 0.86 g を加え 60℃ で約 3 時間、透明になるまで攪拌した。透明になったことを確認してから、N, N'-ビス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン 1.56 g を加え約 30 分、透明になるまで攪拌することで、2-アリルオキシメチルアクリル酸の 50 モル% が亜鉛で、50 モル% が N, N'-ビス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミンで中和された 2-アリルオキシメチルアクリル酸塩のアクリル酸イソボルニル溶液を得た。室温まで放冷した後、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.4 g を加え攪拌して均一溶液とし、UV 硬化性の組成物とした。この重合性組成物をキャピラリー電気泳動システムで分析し、部分構造（1）および部分構造（2）～（4）の量をカルボン酸イオンとして測定したところ、各部分構造（a1, b1

～b 6) のモル比は実施例 3 と同じであった。

[0186] 2 mm 厚のポリプロピレン板を貼りつけたガラス板 (15 cm × 7 cm) 2 枚をポリプロピレン板が内側になるよう対向させ、コの字型に切った 0.5 mm 厚のシリコンシートをスペーサーとして間に挟み、クリップで止めたものを注型とし、注型に重合性組成物を注入した。ベルトコンベア式 UV 照射装置 (高圧水銀ランプ、照度 200 mW/cm²) のベルト速度を 1 パスあたりの積算光量が 1 J/cm² となるよう調整した後、重合性組成物を注入した注型の片面に上から UV 照射した後、上下を逆にしてもう一度 UV 照射した。板とシリコンシートを取りはずして得られた約 13 cm × 5 cm × 0.5 mm 厚の非常に硬いシートを、加熱式試料裁断機を用い加熱温度 110°C でダンベル状 3 号形に打抜いた。オープン付き引張試験機を用い、掴み具間距離: 60 mm、引張速度: 60 mm/min、オープン温度: 150°C で引っ張った。伸びが 100% (すなわち 2 倍延伸) となった段階で引っ張りを停止し、オープンをはずし、試験片を室温に戻した後、掴み具から試験片をはずした。得られた試験片は 100% 伸びた状態で固化しており透明であった。

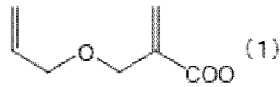
[0187] 表 1 の結果から、本発明の重合性組成物は、親水性、水溶性であり、且つラジカル重合において悪影響があるような部分構造 (2) ~ (4) を有する β-オキシカルボン酸系化合物 (B) の含有量が低減できていることが明らかとなった。

[0188] また、実施例 5 ~ 6 の結果から、本開示の重合性組成物は、部分構造 (2) ~ (4) を有する β-オキシカルボン酸系化合物 (B) を多く含む重合性組成物と比較して良好な溶液ラジカル重合性を有しており、さらに実施例 7 ~ 8 の結果から本開示の重合性組成物は良好な UV 硬化性を有することも明らかとなった。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1) ;

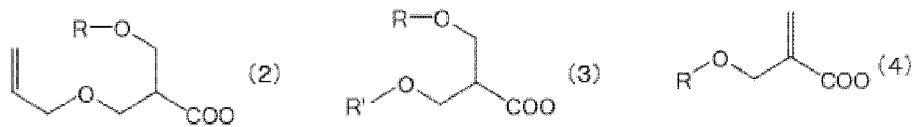
[化1]



で表される部分構造を有する環化重合性カルボン酸および／またはその塩 (A)、

下記式 (2) ~ (4) ;

[化2]



(式中、R および R' は、それぞれ独立して水素原子、または炭素数が4以下の飽和炭化水素基を表す。) のいずれかで表される部分構造を有するβ-オキシカルボン酸および／またはその塩 (B)、ならびに、

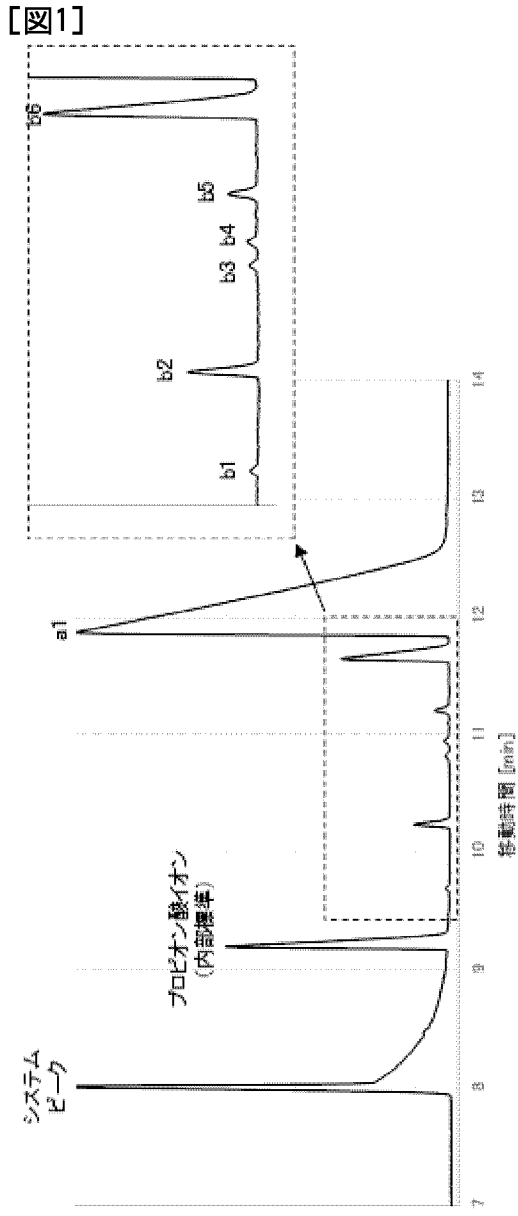
該環化重合性カルボン酸および／またはその塩 (A) および該β-オキシカルボン酸および／またはその塩 (B) 以外のラジカル重合性化合物 (C) を含む重合性組成物であって、

該式 (2) ~ (4) のいずれかで表される部分構造のうち、該重合性組成物中にモル量として最も多く含まれる部分構造のモル割合が、該式 (1) で表される部分構造のモル量100に対して、1.5以下である重合性組成物。

[請求項2]

前記ラジカル重合性化合物 (C) が、(メタ)アクリロイル基を有する化合物、前記環化重合性カルボン酸および／またはその塩 (A) 以外の2-(メタ)アリルオキシメチルアクリロイル基を有する化合物、N-ビニルアミド類、(メタ)アクリロニトリル、芳香族ビニル類、ビニルエーテル類、及び、ビニルエステル類からなる群から選択される1以上の化合物である、請求項1に記載の重合性組成物。

- [請求項3] 前記式(2)～(4)中の、RおよびR'は、それぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基のいずれかである、請求項1または2に記載の重合性組成物。
- [請求項4] 前記式(2)～(4)のいずれかで表される部分構造の合計モル量が、前記式(1)で表される部分構造のモル量100に対して4以下である、請求項1～3のいずれかに記載の重合性組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の重合性組成物を、ラジカル発生条件下で重合させた重合物。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/007318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08F 36/20(2006.01)i FI: C08F36/20		
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) C08F36/20		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 2013-216737 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 24 October 2013 (2013-10-24) claims, paragraph [0096], examples	1-5
X	JP 2013-231164 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 14 November 2013 (2013-11-14) claims, paragraph [0095], examples	1-5
X	JP 2020-50832 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) claims, paragraph [0069], examples	1-5
A	JP 2021-24795 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 22 February 2021 (2021-02-22) claims, examples	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 April 2023		Date of mailing of the international search report 18 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/007318

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-216737	A 24 October 2013	(Family: none)	
JP 2013-231164	A 14 November 2013	(Family: none)	
JP 2020-50832	A 02 April 2020	(Family: none)	
JP 2021-24795	A 22 February 2021	US 2021/0032187 A1 claims, examples EP 3771708 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 36/20(2006.01)i FI: C08F36/20		
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）） C08F36/20 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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 2013-216737 A（株式会社日本触媒）24.10.2013（2013 - 10 - 24） 特許請求の範囲、[0096]、実施例	1-5
X	JP 2013-231164 A（株式会社日本触媒）14.11.2013（2013 - 11 - 14） 特許請求の範囲、[0095]、実施例	1-5
X	JP 2020-50832 A（株式会社日本触媒）02.04.2020（2020 - 04 - 02） 特許請求の範囲、[0069]、実施例	1-5
A	JP 2021-24795 A（株式会社日本触媒）22.02.2021（2021 - 02 - 22） 特許請求の範囲、実施例	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	07. 04. 2023	国際調査報告の発送日 18. 04. 2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 牟田 博一 4J 3343 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/007318

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-216737 A	24.10.2013	(ファミリーなし)	
JP 2013-231164 A	14.11.2013	(ファミリーなし)	
JP 2020-50832 A	02.04.2020	(ファミリーなし)	
JP 2021-24795 A	22.02.2021	US 2021/0032187 A1 請求項、実施例 EP 3771708 A1	