



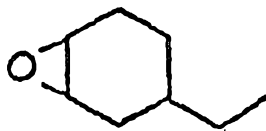
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

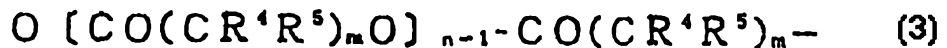
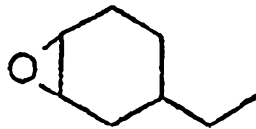
<p>(51) 国際特許分類6 C07D 303/16, C08F 2/44, 2/46, 26/02, 290/06, C08G 59/24, C09D 139/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/27079</p> <p>(43) 国際公開日 1998年6月25日(25.06.98)</p>														
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04660</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月17日(17.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平8/353734</td> <td>1996年12月18日(18.12.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/281388</td> <td>1997年9月29日(29.09.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/281389</td> <td>1997年9月29日(29.09.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/281390</td> <td>1997年9月29日(29.09.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/281391</td> <td>1997年9月29日(29.09.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 遠藤 剛(ENDO, Takeshi)[JP/JP] 〒220 神奈川県横浜市西区宮ヶ谷54-13 Kanagawa, (JP) 三宅弘人(MIYAKE, Hiroto)[JP/JP] 〒739-06 広島県大竹市玖波6-8-2 Hiroshima, (JP)</p>	特願平8/353734	1996年12月18日(18.12.96)	JP	特願平9/281388	1997年9月29日(29.09.97)	JP	特願平9/281389	1997年9月29日(29.09.97)	JP	特願平9/281390	1997年9月29日(29.09.97)	JP	特願平9/281391	1997年9月29日(29.09.97)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (CH, DE, FR, GB).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。</p>
特願平8/353734	1996年12月18日(18.12.96)	JP														
特願平9/281388	1997年9月29日(29.09.97)	JP														
特願平9/281389	1997年9月29日(29.09.97)	JP														
特願平9/281390	1997年9月29日(29.09.97)	JP														
特願平9/281391	1997年9月29日(29.09.97)	JP														

(54)Title: **NOVEL COMPOUNDS, POLYMERS OF THEM, PROCESSES FOR THE PREPARATION OF BOTH, AND COMPOSITIONS CONTAINING THE COMPOUNDS**

(54)発明の名称 新規化合物、その重合体及びそれらの製造方法並びに新規化合物を含む組成物



(2)



(57) Abstract

Novel compounds having reactive functional groups, represented by general formula (1); a process for the preparation of them; and uses of them. These compounds are usable as (i) actinic radiation curable resin compositions each comprising a product of reaction of the compound with an unsaturated resin having acid groups and a diluent, (ii) actinic radiation polymerizable unsaturated resin compositions each prepared by reacting the compound with colloidal silica in the presence of a metal chelate or the like, (iii) low-temperature curable compositions each comprising a copolymer prepared from the compound and a specific polysiloxane macromer and a hexacoordinate organo-aluminum chelate compound or the like, and (iv) thermosetting water-base coating compositions each containing an epoxy resin prepared by polymerizing the compound. In formula (1): $\text{R}^2 - \text{O} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}^1$, R^2 is a group of formula (2) or (3).

(57) 要約

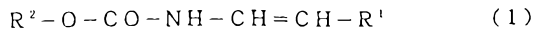
第1の発明は、下記式(1)で表わされる反応性官能基を含む新規化合物およびその製造方法並びに用途を提供するものである。

第2の発明は、上記化合物と酸基含有不飽和樹脂との反応物に、希釈剤を配合してなる活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物を提供するものである。当該組成物は、活性エネルギー線により硬化し、アルカリ現像可能な活性エネルギー線硬化型レジスト樹脂組成物となる。

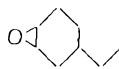
第3の発明は、式(1)で表わされる脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(E)とコロイダルシリカ(F)とを金属キレート及び/又は金属アルコキシド(G)の存在下で反応させて得られる活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物を提供するものである。当該組成物を脱溶剤すると粉末状活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物が得られる。

第4の発明は、式(1)で表される化合物と特定のポリシロキサン系マクロモノマーとの共重合体と6配位の有機アルミニウムキレート化合物等からなる組成物を提供するものであり、当該組成物は低温硬化性である。

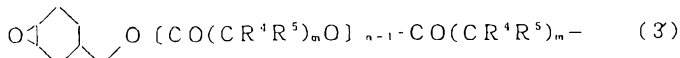
第5の発明は、式(1)で表される化合物を重合したエポキシ樹脂と水酸基とカルボキシル基とを有する樹脂、更に第4級アンモニウム化合物とを配合した組成物であって、熱硬化型水性塗料組成物となる。



(式中、R¹は水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表し、R²は、式(2)または式(3)を表す。)



(2)



(式中、R⁴およびR⁵は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、mは4~8の整数、nは1~10の整数を表す。)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AC	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GN	ギニア			TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TA	タウガン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CH	スイス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CN	中国	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	KR	韓国	RU	ロシア		
CY	キプロス	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CZ	チェコ	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア		
EE	エストニア	LR	リベリア	SK	スロヴァキア		
ES	スペイン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		

明 細 書

新規化合物、その重合体及びそれらの製造方法並びに新規化合物を含む組成物

第1の発明の技術の分野

第1の発明は、反応性官能基を含む新規化合物およびその用途に関し、より詳細には、熱や光で容易に単重合または共重合し、印刷用途、エレクトロニクス用レジスト及び塗料、接着剤等に用いられる新規化合物に関する。

第1の発明の背景技術

各種刷版、エレクトロニクス用途の発展に伴い、感光性フィルム等の解像度の向上が求められている。これら市場ニーズに牽引され高分子工業の著しい進歩が見られ、多種多様な化合物や高分子材料が開発され、広範囲にわたって用いられている。特に近年、工業製品の高機能化・高性能化に伴い、より優れた化合物及び高分子材料の開発が求められている。

例えば、プリント配線板用レジストの分野ではプリント配線板にレジストを形成させる方法として、感光性フィルムを所定のパターンに露光・現像し、目的のレジストパターンを形成させる写真法が開発されている。また、価格の点あるいは感光性フィルムにない特性を有することから液状レジストが採用されている。

更に、レジスト形成の際の現像液としては、従来より溶剤現像型と炭酸ナトリウム水溶液を使用する希アルカリ水溶液現像型とがあり、オゾン層破壊、作業環境への影響等から、そのほとんどが希アルカリ水溶液現像型の使用に開発が移行している。

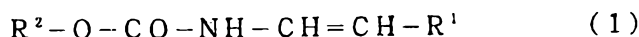
このような市場のニーズを受け、分子内に2つ以上の反応性基を有する化合物または側鎖に複数個の反応性基を有する反応性オリゴマーもしくはポリマーが、熱硬化性または光硬化性樹脂として開発されている。また、それ以外の機能性樹

脂として広範囲な工業用途に、様々な分野から検討および開発が行われ、更に新たな素材の開発が期待されている。特に、熱または紫外線もしくはイオン放射線等の光で容易に単重合または他の不飽和基含有化合物と共重合し得る多官能モノマーの開発、印刷用途、エレクトロニクス用レジスト及び塗料、接着剤等に用いられる硬化性樹脂を構成するモノマーまたはその重合体の開発、特に、配合により現像時間が短く、感度、密着性、半田耐熱性に優れ、且つ耐加水分解性に優れたレジストを構成するモノマーおよびその重合体の開発が熱望されている。

第1の発明の開示

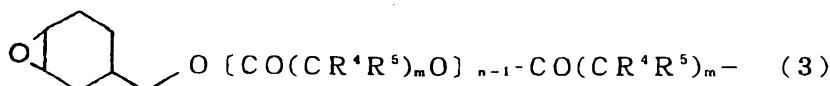
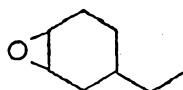
本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する化合物またはその重合体が、光硬化または熱硬化性を有し、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、式(1)で表わされる化合物を提供するものである。また、反応性官能基を含む基が脂環式エポキシを含む基であることを特徴とする前記化合物を提供するものである。また、反応性官能基を含む基で置換された脂肪族炭化水素基が式(2)または式(3)で表される基であることを特徴とする前記化合物を提供するものである。更に、前記化合物の重合体を提供するものである。加えて、式(4-1)または式(4-2)で表される水酸基含有化合物に式(5)で表される化合物を反応させる式(1)で表される化合物の製造方法を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

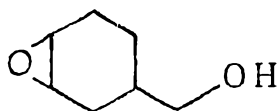


(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表す。 R^2 は、反応性官能基を含む基で置換された脂肪族炭化水素基を表す。)

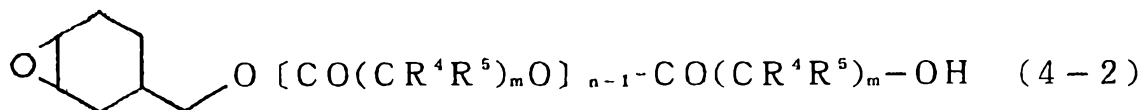
(2)



(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4~8の整数、 n は1~10の整数を表す。)



(4-1)



(4-2)

(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4～8の整数、 n は0～10の整数を表す。)



(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表す。)

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得た3,4-エポキシシクロヘキシルメチルオキシカルボニルビニルアミン(化合物A)のIRチャートであり、第2図は、実施例4で得た前記化合物Aの重合体(重合体A)のIRチャートである。

第1の発明を実施するための最良の形態

本発明の式(1)で表される化合物において、 R^1 は、水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

芳香族炭化水素基である場合には、フェニル基、ベンジル基であることが好ましい。また、飽和脂肪族炭化水素基である場合は、炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。更に、不飽和脂肪族炭化水素である場合は、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基であることが特に好ましい。 R^1 は、これらの中で、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基であることが特に好ましい。

R^2 は、反応性官能基を含む基で置換された脂肪族炭化水素基を示し、特に好ましくは、上記式(2)、式(3)で表される基である。なお、式(3)において

は、 R^4 および R^5 は各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4～8の整数であることが好ましく、 n は1～10の整数であることが好ましい。

式(1)で表される化合物は、例えば、式(4-1)または式(4-2)で表されるような水酸基含有化合物に、式(5)で表される化合物を反応させることにより製造することができる。ここに、式(4-1)で表される水酸基含有化合物は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコールである。また、式(4-2)で表される水酸基含有化合物は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコールにラクトンを1～10の範囲で重合することにより得られるラクトン重合体である。式(4-2)で表される水酸基含有化合物は、具体的にはアルコールである化合物(4-1)等の活性水素を開始剤とし、 ϵ -カプロラクトンを常法により開環重合させて製造することができる。ラクトンは、 ϵ -カプロラクトン以外に、バレロラクトン等を単重合体させ、または ϵ -カプロラクトンとバレロラクトン等を共重合体させてもよい。

一方、式(5)で表される化合物は、例えば、アジ化金属であるアジ化ナトリウムで代表されるアルカリ、アルカリ土類金属塩の水溶液に、酸クロライドである $R^1-CH=CH-COCl$ を反応させることにより得ることができる。 R^1 は、目的物である式(1)で表される化合物の R^1 と同じ基のものをを用いる。

アジ化金属と酸クロライドとの反応比は、アジ化金属1モルに対し酸クロライドを0.01～1.5モル反応させることが好ましい。反応は、アジ化金属の水溶液に酸クロライドの溶液を滴下させて行う。酸クロライドの溶媒には特に制限はないが、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類が好ましい。また、アジ化金属水溶液への滴下は、温度-78～100℃で行うことができるが、アジ化金属の安定性を考え、室温またはそれ以下の温度で行うことが好ましい。

式(1)で表される化合物は、式(5)で表される化合物1モルに対し、式(4-1)または式(4-2)で表される水酸基含有化合物を通常0.5～10.

0 モル添加し反応させて製造する。反応温度は、式（5）で表される化合物の安定性と反応温度の関係から、0～150℃であることが好ましい。反応には触媒を使用することができる。好ましい触媒としては、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン等の3級アミン、テトラエチルアンモニウムクロライド等の4級アミン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類を例示することができる。

式（1）で表わされる化合物は、分子内の炭素-炭素二重結合に基づいて単独重合させまたは他の重合性不飽和基を有する化合物と共重合させることができる。重合法としては溶液重合、乳化重合、懸濁重合、沈殿重合等があるが、溶液ラジカル重合が最も簡便である。

共重合できるモノマーは、重合性不飽和基を有するものであれば特に制限はないが、以下のモノマーが例示できる。すなわち、（メタ）アクリル酸アルキルエステル類として、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレートなどがある。また、水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル類として、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどがある。また、他の（メタ）アクリレート類として、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートなどが例示され、さらにその他のモノマーとしてスチレン類等がある。

本発明の重合体を得るために使用できる重合開始剤としては、重合性不飽和基を有する化合物の重合に通常使用されているものを用いることができる。

具体例としては、ラウロイルパーオキサイド、ジー t - ブチルパーオキサイド、ビス (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、 t - ブチルパーオキシ (2 - エチルヘキサノエート) 、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドなどの過酸化物系化合物、2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) などのアゾ系化合物が例示できる。また、過酸化物系化合物とアゾ系化合物を混合して使用することもできる。

重合反応には、重合溶媒を使用することができ、モノマーおよびポリマーを溶解するものであれば特に制限なく、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルアルコール、エチルアルコール、2 - プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが用いられる。これらの溶媒は単独で、または混合して使用してもよい。得られる重合体または共重合体の G P C による標準ポリスチレン換算の数平均分子量は、通常、5, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0、好ましくは 1 0, 0 0 0 ~ 8 0, 0 0 0 の範囲である。

本発明の化合物 (1) 並びにその単重合体および共重合体は、他の樹脂、エポキシ開環付加触媒、希釈モノマーまたはオリゴマー、光重合開始剤その他の添加剤を配合し硬化性樹脂組成物を得て、光硬化または熱硬化させてレジストとして使用することができる。

本発明の化合物 (1) またはその重合体に配合できる他の樹脂の酸価は、5 0 ~ 1 5 0 K O H m g / g の範囲であることが好ましい。酸価が 5 0 K O H m g /

g未満の場合には希アルカリ水溶液での未硬化樹脂組成物の除去が難しく、150 KOHmg/gを越えると硬化皮膜の耐湿性、電気特性が劣る場合があるからである。また、配合できる樹脂の重量平均分子量は、5,000~150,000の範囲であることが好ましい。但し、用途によってこの範囲は異なり、ソルダーレジスト、エッチングレジスト等として膜厚が30 μ m以下の用途では、良好な現像性が必要なことから重量平均分子量が10,000~40,000が好ましい。また、刷版等の印刷等を含む塗膜厚が100 μ m程度の用途においては、感度を重視するため重量平均分子量が100,000~150,000程度であることが好ましい。重量平均分子量が150,000を越えると現像性が著しく低下し、貯蔵安定性が劣る等の問題が生ずる場合もある。

本発明の化合物(1)またはその重合体に配合できるエポキシ開環付加触媒としては、ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリーn-オクチルアミン等の3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩、テトラメチル尿素等のアルキル尿素、テトラメチルグアニジン等のアルキルグアニジン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系及びこれらの塩を例示できる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。これらの触媒はエポキシ化合物である式(1)の化合物またはその(共)重合体に対して0.01~10重量%、好ましくは0.5~3.0重量%用いるのが好ましい。0.01重量%より少ない場合は触媒効果が低く、10重量%を越える量を加えると硬化性が劣る。

本発明の化合物(1)またはその重合体に配合できる希釈モノマーまたはオリゴマーとしては、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル化合物、ビニル芳香族化合物、アミド系不飽和化合物等で代表されるラジカル重合性二重結合を有する化合物を例示できる。

アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400-（メタ）アクリレート等のアルコキシ（メタ）アクリレート類、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリル酸エステル類、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の三官能（メタ）アクリル酸エステル類、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの更に多官能（メタ）アクリル酸エステル類等が例示できる。また、ビニル芳香族化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンを例示することができる。また、アミド系不飽和化合物としてはアクリルアミド、メタクリルアミド等を例示することができる。

一方、オリゴマーとしては、ポリエステルポリオールの（メタ）アクリル酸エステル類、ポリエーテルポリオールの（メタ）アクリル酸エステル類、ポリエポキシと（メタ）アクリル酸との付加物およびポリオールにポリイソシアネートを介してヒドロキシ（メタ）アクリレートを導入した樹脂等が例示できる。

配合できる希釈モノマーまたはオリゴマーは、本発明の化合物または本発明の重合体1重量部に対し、0を越え300重量部の範囲、特には10~100重量部の範囲であることが好ましい。希釈モノマーおよびオリゴマーが300重量部

を越えると現像度が低下する場合がある。

本発明の化合物(1)またはその重合体に配合できる光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジル、ベンジルジメチルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジメトキシアセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ジフェニルジサルファイト等が例示でき、これらは単独でも2種以上を混合して使用することもできる。光重合開始剤は、光吸収エネルギーの重合開始遊離基への転換を強めるための相乗剤、例えば第3級アミンを併用することができる。なお、本発明の化合物、重合物を電子線照射で硬化させる場合には光重合開始剤の添加はなくてもよい。

本発明の化合物(1)またはその重合体に配合できるその他の添加剤として、必要に応じて熱重合禁止剤、界面活性剤、光吸収剤、チキソ性付与剤、染料および顔料等を含有することができる。

本発明の化合物、重合物を硬化させて使用するには、硬化性樹脂を基材上に薄膜として被着させ硬化させる。薄膜を形成する方法としては、スプレー、ブラシ掛け、ロール塗装、カーテン塗装、電着塗装、静電塗装等が用いられる。また、液状レジスト、ドライフィルムとして使用する場合は、硬化性樹脂組成物を基板上に被着させた後、光によって硬化させる。「光」としては、高圧水銀燈、紫外線、EB、レーザー光線等を使用することができる。

また、液状レジストの1成分として使用する場合には、熱により硬化させることもできる。硬化の条件は、100～200℃で、1～90分の条件で行うことができる。硬化は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、空気雰囲気下においても硬化させることができる。

第1の発明の実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお「%」は、特に示す場合を除くほか「重量%」を示す。

(実施例1：3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルオキシカルボニルビニルアミンの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた100ml容量のセパラブルフラスコに、2.8mol/リットルのアジ化ナトリウム水溶液を20ml入れ、2.5mol/リットルのアクリル酸クロライドのアセトン溶液を20ml、0℃、10分かけて滴下し、2時間熟成を行った。ついで、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール(ダイセル化学工業(株)「ETHB」)3.84g及びトリエチルアミン5mlを添加後、70℃、12時間反応させた。得られた反応液から3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルオキシカルボニルビニルアミン(以下、化合物Aと称す。)を得た。収率は72%であった。

化合物Aの、IR及びNMR測定結果を示す。

(1) IR: 3300 (N-H), 2930 (-CH₂-, 脂環メチレン), 1710 (C=O), 1640 (ビニル基), 850 (エポキシ基) cm⁻¹。

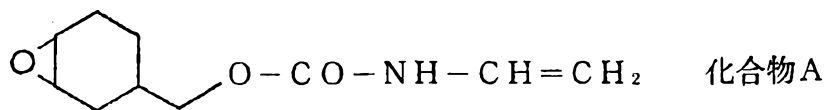
(2) ¹H-NMR (CDCl₃)

δ=0.7~2.5 (m, 7H), 3.17 (s, 2H), 3.91 (dd, 2H, J=2.6Hz, 6.4Hz), 4.26 (d, 1H, J=8.2Hz), 4.49 (d, 1H, J=15.4Hz), 6.69 (dd, 1H, J=8.2Hz, 15.4Hz), 7.1 (br. s, 1H)。

(3) ¹³C-NMR (CDCl₃)

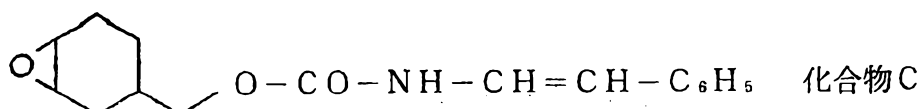
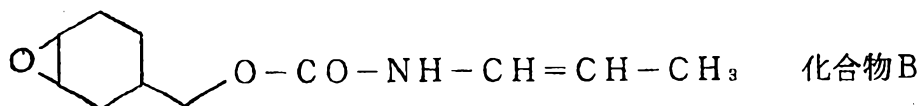
δ=20.86 (t), 22.76 (d), 23.46 (d), 24.38 (t), 26.82 (t), 27.96 (t), 29.58 (t), 32.29 (t), 50.98 (d), 51.53 (d), 52.34 (d), 69.08

(t), 93.03 (t), 130.03 (d), 153.81 (s)。



(実施例2、3)

実施例1のアクリル酸クロライドをメタクリル酸クロライドに代えた以外は実施例1と同様に操作し、化合物Bを得た(実施例2)。また、同様に、実施例1のアクリル酸クロライドをフェニルアクリル酸クロライドに代えた以外は実施例1と同様に操作し、化合物Cを得た(実施例3)。化合物B、Cは、IR及びNMR測定から以下の以下の構造を示す化合物であることを確認した。化合物Bの収率は83%であり、化合物Cの収率は74%であった。



(実施例4：化合物Aの重合体の合成)

窒素雰囲気下、ベンゼン10ml及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(日本ヒドラジン社製「AIBN」)24.6mgを仕込み、化合物Aの985mgをシールチューブに封入した。その後、70℃まで昇温を行い、24時間、重合反応を行った。反応後、ベンゼン/ヘキサン系で重合物(以下、重合体Aと称す。)を単離した。その結果、収率は72%であった。

得られた重合体AのIR測定、NMR分析及びGPCを測定し、重合体Aは化合物Aの重合物であることを確認した。

(1) IR (KBr) で3320 (N-H), 2930 (脂環メチレン), 1

700 (C=O), 810 (エポキシ基) cm^{-1} 。

(2) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 0.8 \sim 2.5$ (m, 10H), 3.23 (s, 2H), 3.86 (s, 1H), 5.5 (gr. s, 1H)。

(3) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

$\delta = 21.07$ (t), 22.91 (d), 23.62 (d), 24.54 (t), 26.87 (t), 28.17 (t), 29.74 (t), 32.45 (t), 45.78 (d), 51.03 (d), 51.58 (d), 52.39 (d), 68.70 (t), 156.19 (s)。

GPC (ポリスチレン基準) ; 数平均分子量 (M_n) = 39,790、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.67。

(実施例5および6 : 化合物BまたはCの重合体の合成)

実施例4の化合物Aを化合物Bまたは化合物Cに代えた以外は、実施例4と同様に操作し、化合物Bから重合体Bを得、化合物Cから重合体Cを得た。

なお、重合体B、CのIR、NMR及びGPC分析から、それらが各々化合物B、Cの重合体であることを確認した。

(参考例 : カルボキシル基を有する樹脂溶液の合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2Lセパラルフラスコに、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤社製「MFDG」)300g、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製「パーブチルO」)12.0gを導入し、95°Cに昇温後、メタクリル酸172g、メチルメタクリレート126g、及び2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(日本ヒドラジン工業社製「ABN-E」)9.5g、MFDG200gを共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。次に、上記幹ポリマー溶液に、エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(ダイセル化学工業社製「サイクロマーA200」)202g、トリフェニルホスフィン2g、メチルヒドロキノン1.0g加えて、

100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100KOHmg/g、二重結合当量（不飽和基1mol当りの樹脂重量）450、重量平均分子量20,000の樹脂溶液Dを得た。

（実施例7：光硬化性樹脂の評価）

実施例1で得た化合物Aおよび実施例4～6で得た重合体A、B、C並びに参考例で得た樹脂溶液Dを用いて、希釈モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）、色素としてフタロシアニングリーン、開始剤として2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1（チバ・ガイギー社製「イルガキュア907」）を表-1に示す配合割合で光硬化性樹脂組成物を調製し、ソルダーレジストとしての評価を行った。

実施例で得られたソルダーレジストをパターン形成された基盤の上にバーコーターを用いて20～30μmの厚さに塗布し、80℃の送風乾燥機で20分間乾燥させた。その後ネガフィルムを密着させ、1000mJ/cm²の光量を照射した。さらに、1%炭酸ソーダ水溶液で現像し、得られた塗膜を150℃送風オーブンで30分間硬化させることによってソルダーレジスト膜を得た。実施例のソルダーレジストについて、現像時間（min）、感度、密着性、半田耐熱性及び耐加水分解性を評価した。結果を表-1に示す。

（測定項目とその測定方法）

（1）現像時間：現像時間は、1%炭酸ソーダ水溶液での現像時間を測定し、以下の基準で評価した。なお希アルカリ水溶液に可溶とは、この現像時間が20秒未満であることを意味する。○：20秒未満、△：20～60秒で現像可、×：60秒を越えて必要、とした。

（2）感度：コダック社製ステップタブレットを使用して評価した。

（3）密着性：得られたレジスト膜について、JIS D0202に準じてセロハンテープによるピーリング試験を行った。○：100/100、△：50/100～99/100、×：0/100～49/100、とした。

(4) 半田耐熱性：260℃の半田槽に20秒間浸漬後のソルダーレジスト膜の状態を目視で評価した。○：塗膜に異常がない、△：塗膜にふくれ、剥離が僅かに認められる、×：塗膜にふくれ、剥離が認められる、とした。

(5) 耐加水分解性：40℃の温水に24時間浸漬し、塗膜状態を目視で評価・判定した。○：全く変化のないもの、△：僅かに塗膜光沢がなくなるもの、×：光沢がなくなるもの、とした。

表-1

(重量部)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
重合体A	100			
重合体B		100		
重合体C			100	
樹脂溶液D	100	100	100	100
化合物A				20
DPHA	40	40	40	20
フロンアングリーン	2	2	2	2
イルガキュア907	7	7	7	7
評価結果				
現像時間(min)	○	○	○	○
感度	7	7	7	7
密着性	○	○	○	○
半田耐熱性	○	○	○	○
耐加水分解性	○	○	○	○

本発明によれば、硬化性樹脂組成物として使用できる極めて有用な新規化合物が提供される。この新規化合物及びその重合体（多官能エポキシ樹脂）は、金属などの表面に塗布し、次いで紫外線や電子線の輻射線を照射することにより、硬化皮膜を形成することができる。本発明によれば、塗膜の密着性、半田耐熱性、耐弱アルカリ水性等に優れる硬化性樹脂組成物を与える多官能モノマーあるいはその重合物が得られる。

第2の発明の技術の分野

第2の発明は、反応性官能基を含む活性エネルギー線硬化型レジスト樹脂組成物およびその用途に関し、より詳細には、熱や光で容易に硬化し、アルカリで現像可能な活性エネルギー線硬化型レジスト樹脂組成物に関する。

第2の発明の背景技術

従来から、活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物として種々のものが開発され、これらは塗装、複合材、電子部品等の分野で広く利用されている。更に、近年それらの活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物の一つとしてビニル樹脂を主体とする樹脂組成物の開発が試みられている。また、現在ビニル樹脂を主体とする組成物として、高酸価ビニル樹脂と脂肪族エポキシ基含有ビニル化合物とを反応させて得られるものが知られている。

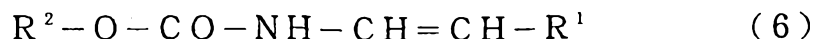
しかし、該組成物から形成された被膜は被塗物に対する密着性及び耐水性が十分でなく、いまだ実用に充分満足すべき性質を示すには至っていない。

第2の発明の開示

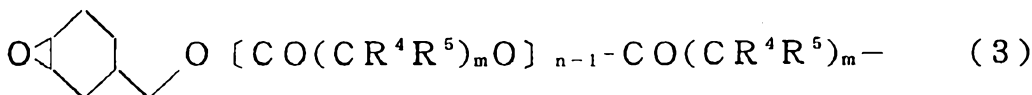
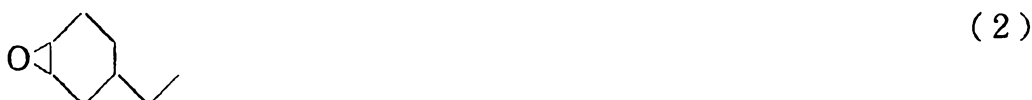
本発明者は、上記した問題点を解決するために鋭意研究を行った結果、活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物として、特定構造を有する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物と酸基含有不飽和樹脂との反応物を、有機溶剤及び重合性ビニルモノマーで希釈してなる組成物が上記問題点を解消し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、式(6)で表わされる脂環式エポキシ基含有不飽和化合物と酸基含有不飽和樹脂との反応物に、希釈剤を配合してなる活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物を提供するものである。また、酸基含有不飽和樹脂が酸基含有アクリル系樹脂であることを特徴とする前記活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物を提供するものである。更に、前記活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物からなるアルカリ現像可能な活性エネルギー線硬化型レジスト樹脂組成

物を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。



(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は、式(2)または式(3)を表わす。)



(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4~8の整数、 n は1~10の整数を表す。)

第2の発明を実施するための最良の形態

脂環式エポキシ基含有不飽和化合物

本発明で使用する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物は、上記式(6)で表される化合物であって、第1の発明の式(1)で表される化合物の内、 R^2 が前記式(2)または(3)で表される化合物と製造方法及び構造式が同じものである。本発明で使用する式(6)で表わされる化合物は、分子内の炭素-炭素二重結合に基づいて、以下に述べる酸基含有アクリル系樹脂に使用するいずれか1種もしくは2種以上の単量体と共重合させ、共重合体として使用することもできる。

酸基含有不飽和樹脂

本発明で使用する酸基含有不飽和樹脂は、1分子中に少なくとも1個の不飽和基と酸基とを有する樹脂であればよく、例えば、エチレン性不飽和酸(共)重合体、酸基含有アクリル樹脂、変性不飽和モノカルボン酸、酸基含有ポリエステル樹脂、酸基含有ビスフェノールA型樹脂、酸基含有ノボラック樹脂、ポリアミド

酸、酸基含有ポリイミドが例示できる。これらの中でもエチレン性不飽和酸（共）重合体、酸基含有アクリル系樹脂であることが好ましい。製法が簡便で、樹脂特性を簡便にコントロールできるからである。

前記エチレン性不飽和酸（共）重合体としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の（共）重合体が例示できる。

前記酸基含有アクリル系樹脂には、カルボキシ基を有するアクリル系化合物、例えばアクリル酸、メタクリル酸、カルボキシメチル、（メタ）アクリレート、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、2-カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、クロトン酸、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレートなどの酸基含有アクリル系単量体の（共）重合体、その他、（メタ）アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの付加物が例示できる。また、本発明で使用する酸基含有アクリル系樹脂としては、上記酸基含有アクリル系単量体を必須成分とし、これに以下の化合物から選ばれる1種もしくは2種以上の単量体を共重合させた共重合体も使用できる。

ここに使用できる単量体としては、①（メタ）アクリル酸のエステル類、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等、②ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン等、③アミド系不飽和化合物、例えば（メタ）アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等、④ポリオレフィン系化合物、例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレン等、⑤その他、例えば（メタ）アクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルビバレート等が例示できる。

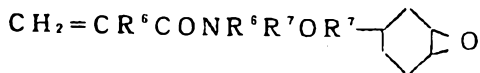
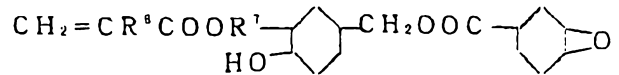
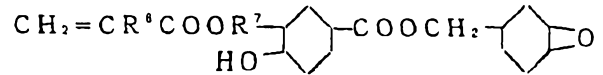
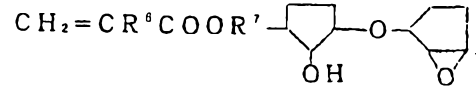
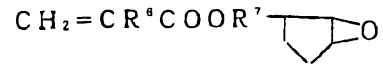
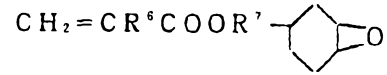
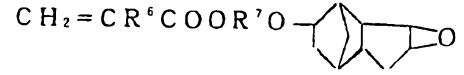
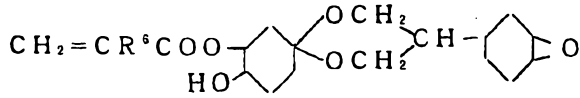
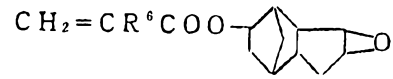
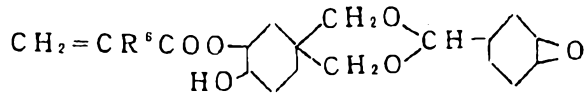
前記変性不飽和モノカルボン酸とは、不飽和基とカルボキシル基とを有し不飽和基とカルボン酸との間に鎖延長された変性不飽和モノカルボン酸であれば特に

制限はなく、例えば末端水酸基を酸無水物により酸変性されたラクトン変性等エステル結合を有する不飽和モノカルボン酸、エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸等が例示できる。

なお、本発明で使用する酸基含有不飽和樹脂は、該樹脂に含まれる酸基の全部または一部と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物に由来するエポキシ基の全部または一部とを反応させ、不飽和基を導入した反応物たる樹脂を得るものである。従って、得られた反応物に活性エネルギー線の硬化に必要な不飽和基が導入されている必要があり、該化合物の酸価は15 KOHmg/g以上、より好ましくは40~500 KOHmg/gであることが好ましい。

脂環式エポキシ基含有不飽和化合物と酸基含有不飽和樹脂との反応

式(6)で表わされる脂環式エポキシ基含有不飽和化合物と酸基含有不飽和樹脂との反応は、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物1モルに対し酸基含有不飽和樹脂をそれに含まれるカルボキシル基が1.08~5モルとなる量を反応させることが好ましい。この範囲でエポキシ基と酸基との開環付加反応が十分に進行するからである。尚、本発明では、酸基含有不飽和樹脂と反応させる脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物100重量部の内、グルシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物を0を超え90重量%の範囲、下記に示す他の不飽和基含有脂環式エポキシ化合物群のいずれかを、0を超え90重量%の範囲で併用することもできる。ここに下記化合物における R^7 としては、直鎖または分枝状のアルキレン基、即ちメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等が例示できる。また、 R^8 としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ポリメチレン、フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、p-キシリレン基等を例示することができる。



(各一般式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を示し、 R^7 は炭素数1~6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を示し、 R^8 は炭素数1~10の2価の炭化水素基を示し、 m は1~10の整数を示す。)

本発明で使用する式(6)で表わされる脂環式エポキシ基含有不飽和化合物を、酸基含有不飽和樹脂のアルコール系、エステル系、芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系等の不活性有機溶剤溶液に添加し、20～120℃を1～7時間保持すると両者を反応させることができる。ここに酸基含有不飽和脂肪樹脂が酸基含有アクリル系樹脂である場合には、20～120℃、約1～5時間の反応条件で反応させることができる。

得られた反応物は、分子量1,000当たり不飽和基数が0.2～4.0個、好ましくは0.7～3.5個の範囲で有する。0.2個より少ないと被膜の硬化性が不十分となり、被膜物に対する密着性、耐水性等が劣る場合がある。その一方、不飽和基数が4.0個より多いと酸基含有アクリル系樹脂との付加反応中、該組成物の長期間保存中に増粘、ゲル化する恐れがあるので好ましくない。また、得られた反応物は、数平均分子量が1,000～100,000、好ましくは3,000～70,000の範囲であることが好ましい。1,000より小さいと、硬化被膜の耐水性が劣り、他方、分子量が100,000より大きいと、高粘度となり取り扱いが不便となり、また塗膜性も悪くなり耐水性被塗物に対する密着性が劣る被膜となるので好ましくない。更に、得られる反応物の酸価は、300 KOHmg/g以下であることが好ましい。酸価が300 KOHmg/gより大きいと、被膜の耐水性が劣る場合があり好ましくない。

活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物

本発明で使用する上記反応物には希釈剤を配合し、用途及び要求される塗膜性能等に応じた活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物とすることができる。本発明の組成物に配合する希釈剤として、有機溶媒、重合性化合物を使用することができる。有機溶媒の種類は特に制限はなく、反応温度より高い沸点を有しかつ原料および生成物を溶解するものであればよい。例えば、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコ

ール類、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールジアセテート、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グリコールエステル類、およびこれらの混合溶液が例示できる。有機溶媒の使用量は特に制限はない。塗布方法によって適宜選択でき、各塗布方法にあった粘度を有するよう希釈することができる。ディップコーター等を用いる場合には樹脂固形分濃度が1～40重量%、ロールコーター、カーテンコーターを用いる場合には20～60重量%程度にすることが好ましい。

重合性化合物としては、第1の発明の「希釈ポリマー又はオリゴマー」として例示された化合物が同様に使用でき、更にポリオレフィン系化合物、重合性プレポリマー等が例示できる。ここに、ポリオレフィン系化合物としては、アルカリに可溶性樹脂が好ましい。例えば、PVA、酸基含有アクリル樹脂、フェノール基を有するポリオレフィン等が例示できる。また、重合性プレポリマーとしては、例えば水性化が可能な重合性不飽和基含有樹脂、例えばカルボキシル基含有ポリオールにポリイソシアネート化合物を介してヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを導入した樹脂等；重合性不飽和基含有樹脂、例えばポリエステルポリオールの(メタ)アクリル酸エステル、ポリエーテルポリオールの(メタ)アクリル酸エステル、アクリルポリオールの(メタ)アクリル酸エステル、ポリエポキシと(メタ)アクリル酸との付加物及びポリオールにポリイソシアネート化合物を介してヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを導入した樹脂等を例示することができる。その他の希釈剤として、水酸基含有モノマーとブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート等のモノイソシアネートとの付加物やアジリジン基含有モノマー及び含リンビニルモノマー等が例示できる。

重合性化合物の使用量は、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の樹脂固形分100重量部に対して100重量部未満、好ましくは50重量部以下の範囲で配合することが好ましい。樹脂塗膜の硬度、耐溶剤性、耐アルカリ性等が劣る場合が

あるからである。

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物には、光吸収エネルギーの重合開始遊離基への転換を強めるための相乗剤、例えば第1の発明で例示したエポキシ開環付加触媒を併用することができる。それらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。それらの触媒はエポキシ化合物である式(6)の化合物またはその(共)重合体に対して0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%用いるのが好ましい。0.01重量%より少ない場合は触媒効果が低く、20重量%を越える量を加えると硬化性が劣る。なお、本発明の組成物を電子線照射で硬化させる場合には光重合開始剤の添加はなくてもよい。

他の配合剤として、光重合開始剤を添加することができる。光重合開始剤としては、第1の発明で例示した光重合開始剤を同様に使用することができる。それらは1種もしくは2種以上を組合わせて用いることができる。また、光重合開始剤の配合量は、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の0.1~10重量%の範囲で配合することが好ましい。更に本発明の組成物には、必要に応じて活性エネルギー線の硬化性を阻害しない程度で顔料及び染料等を配合することができる。

用途

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、塗料、印刷インキ、フォトレジスト、ソルダーレジスト、刷版材、接着剤、粘着剤等に特に有用である。

本発明組成物を用いて被膜を形成する方法は、例えば木材、紙無機質材料、プラスチック、金属(亜鉛、鉄、銅、アルミニウム等)等に、例えばナチュラルロールコータ、リバースロールコータ、グラビアロールコータ、スクリーン印刷機、カーテンコーター、ディップコーター、エアースプレー、エアレススプレー、バーコーター、ナイフコーター、スピコーター、刷毛、浸漬塗装機等の塗装機を用いて塗装を行い、次いで電子線又は紫外線等の活性エネルギー線を照射して塗

膜を硬化させ、被膜を形成することができる。上記塗装膜厚は乾燥膜厚で2000 μm 以下、特には、0.1~1000 μm であることが好ましい。膜厚が2000 μm を越えると、被膜内部の硬化性が劣るので好ましくない。

また、活性エネルギー線を放出させる電子線の加速器としては、例えばコッククロフト型、コッククロフトワルトン型、バン・デ・グラーフ型、共被変圧器型、変圧器型、絶縁コア変圧器型、ダイナミトロン型、リニアフィラメント型、ブロードビーム型、エリアビーム型、カソード電極型、高周波型等を使用することができる。ここに、電子線の照射量は塗膜を硬化させるに必要な線量を与えれば特に制限されないが、一般には約100~2000keVで約0.5~20メガラド(Mrad)の線量を照射する。電子線を照射する雰囲気は不活性気体中で行うことが好ましい。また、活性エネルギー線を放出させる紫外線の照射量は、例えば、水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光等を挙げることができる。紫外線を照射する雰囲気は、空気中もしくは不活性気体中で照射することが好ましい。照射する雰囲気が空気の場合は、高圧水銀ランプを照射源として用いるのが特に好ましい。また、照射条件は光重合開始剤の吸収量によって異なるが3000~4500Åの波長を有する光線を用いて数分以内、通常は1秒~20分の範囲で行なう。

第2の発明の実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお「部」は、特に示す場合を除くほか「重量部」を示す。

(合成例1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル(ダイセル化学社製「MPG」)55部、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製「パーブチルO」)3.3部を導入し、95℃に昇温後、アクリル酸18部、

スチレン30部、ブチルアクリレート35部、及び2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(日本ヒドラジン工業社製「ABN-E」)3部、「MMPG」8部を共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。次にこの幹ポリマー溶液に後記化合物(A)を42部、トリフェニルホスフィン4部、メチルヒドロキノン0.2部加えて、100°Cで10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価20KOHmg/g、二重結合当量(不飽和基1mol当りの樹脂のグラム重量)590、重量平均分子量20,000の樹脂溶液を得た。

(合成例2)

合成例1の化合物(A)に代えて、後記化合物(B)を使用した以外は、合成例1と同様に操作した。これにより、酸価1KOHmg/g、二重結合当量(不飽和基1mol当りの樹脂のグラム重量)590、重量平均分子量20,000の樹脂溶液を得た。

(合成例3)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、ブチルアルコール90部、「パーブチルO」4部を導入し、95°Cに昇温後、アクリル酸23.4部、ブチルメタクリレート40部、ブチルアクリレート35部、及び「ABN-E」3.5部、メチルイソブチルケトン8部を共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。次にこの溶液に化合物(A)を64部、トリフェニルホスフィン10部、メチルヒドロキノン0.26部加えて、100°Cで10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価0KOHmg/g、二重結合当量(不飽和基1mol当りの樹脂のグラム重量)500、重量平均分子量17,000の樹脂溶液を得た。

(合成例4)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、ブチルアルコール90部、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサ

ノエート（日本油脂社製パーブチルO）4部を導入し、95℃に昇温後、アクリル酸23.4部、ブチルメタクリレート40部、ブチルアクリレート35部、及び「ABN-E」3.5部、メチルイソブチルケトン8部を共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。

次にこの溶液に化合物（A）を32部、後記化合物（C）（ダイセル化学社製「CYM M100」）を32部及び、トリフェニルホスフィン10部、メチルヒドロキノン0.26部加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価0KOHmg/g、二重結合当量（不飽和基1mol当りの樹脂のグラム重量）500、重量平均分子量17,000の樹脂溶液を得た。

（合成例5）

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、「MMPG」100部、「パーブチルO」4部を導入し、95℃に昇温後、アクリル酸45部、メチルメタクリレート20部、ブチルアクリレート35部、及び「ABN-E」3.5部、「MMPG」10部を共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。

次にこの溶液に化合物（A）を65部、トリフェニルホスフィン6.5部、メチルヒドロキノン0.27部加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100KOHmg/g、二重結合当量（不飽和基1mol当りの樹脂のグラム重量）500、重量平均分子量17,000の樹脂溶液を得た。

（合成例6）

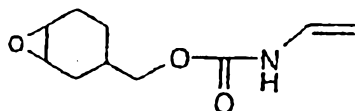
攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、「MMPG」100部、「パーブチルO」4部を導入し、95℃に昇温後、アクリル酸45部、メチルメタクリレート20部、ブチルアクリレート35部、及び「ABN-E」3.5部、「MMPG」10部を共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。

次にこの溶液に化合物(A) 33部、化合物(C) 32部を65部、トリフェニルホスフィン6.5部、メチルヒドロキノン0.27部加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100KOHmg/g、二重結合当量(不飽和基1mol当りの樹脂のグラム重量)500、重量平均分子量17,000の樹脂溶液を得た。

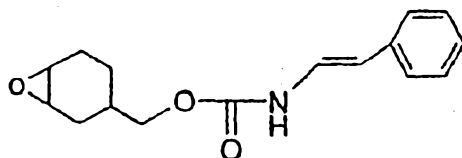
(合成例7)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、「MMPG」55部、「パーブチルO」3.3部を導入し、95℃に昇温後、アクリル酸18部、スチレン30部、ブチルアクリレート35部、及び「ABN-E」3部、「MMPG」8部を共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。次にこの溶液にグリシジルメタクリレート30部、トリフェニルホスフィン3部、メチルヒドロキノン0.2部加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価20KOHmg/g、二重結合当量(不飽和基1mol当りの樹脂のグラム重量)530、重量平均分子量18,000の樹脂溶液を得た。

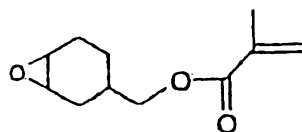
化合物A



化合物B



化合物C



(実施例1)

合成例1の溶液300重量部に、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン10重量部を加えた後、この溶液をアルミニウム板上にバーコーターで塗装し、80℃で15分間乾燥させた後、120W/cw高圧水銀灯で5秒間UV照射し硬化させた。この塗膜厚は約20 μ mであった。また、この塗膜の付着性及び耐水性を調べた。結果を表-2に示す。

(実施例2)

合成例1の溶液300重量部に下記化合物(D)ビニル単量体(東亜合成(株)製「アロニックスM5700」)100重量部、トリプロピレングリコールジアクリレート20重量部を加えて100℃に加熱した後、空気を吹き込みながら減圧し、溶液中のMMPGを除去した。さらに、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン10重量部を添加した。この組成物をアルミニウム板上にバーコーターで塗装し、120W/cw高圧水銀灯で5秒間照射し、硬化させた。この塗膜厚20 μ mであった。この塗膜の付着性および耐水性を調べた。



(実施例3)

合成例2の溶液312重量部に「アロニックスM5700」106重量部、トリプロピレングリコールジアクリレート22重量部を加えて実施例2と同様にして溶剤を除去後、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン17重量部を添加した。さらに実施例2と同じ方法で硬化させた。

(実施例4)

合成例3の溶液220重量部に α -ヒドロキシイソブチルフェノン6重量部を加えた後、この溶液をアルミニウム板上にバーコーターで塗装し、80℃で15分間乾燥させた後、120W/cw高圧水銀灯で2秒間UV照射し硬化させた。この塗膜厚は約20 μ mであった。この塗膜の付着性及び耐水性を調べた。

(実施例5)

合成例4の溶液220重量部に「アロニックスM5700」50重量部、トリプロピレングリコールジアクリレート12重量部を加えて100℃に加熱した後、空気を吹き込みながら減圧し、溶液中のn-ブタノール及びメチルイソブチルケトンを除去した。さらに、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン10重量部を添加した。この組成物をアルミニウム板上にバーコーターで塗装し、12W/cw高圧水銀灯で2秒間照射し、硬化させた。この塗膜厚は20 μ mであった。この塗膜の付着性および耐水性を調べた。

(比較例1)

合成例7の溶液260重量部に α -ヒドロキシイソブチルフェノン8重量部を加えた後、実施例1と同様の試験をした。

(比較例2)

合成例7の溶液250重量部に「アロニックスM5700」を80重量部、トリプロピレングリコールジアクリレート15重量部を加えて実施例2と同様にして溶剤を除去後、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン13重量部を添加した。さらに実施例2と同じ方法で硬化させた。

表-2

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
硬化性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
付着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	70/100	80/100
耐水性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	20/100	50/100

(実施例6)

合成例3の溶液264重量部にトリプロピレングリコールジアクリレート50重量部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート50重量部、トリメチロール

プロパントリアクリレート50重量部を加えて、100℃に加熱した後、空気を吹き込みながら減圧し、溶液中のn-ブタノール溶剤を除去した。さらにチタン白62重量部を加えて、ボールミルで分散し、白色塗料を作製した。この塗料をカーデンコーターを用いて厚さ1.5cmのセッコウボード上に塗装した後、7メガラッドの電子線を照射して塗膜を硬化させセッコウタイルを作った。塗膜厚は約100μmである。セッコウとの付着性は良好であり、壁に張り付けて3ヶ月間外観及び付着性を評価した結果、初期と変わらず良好であった。

(実施例7)

合成例5の溶液19.8重量部、フェノールノボラックエポキシ樹脂（エポキシ当量173）20重量部、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン5重量部、フタロシアニングリーン0.5重量部を3本ロールで混練した。この組成物をプリント配線板用ソルダーレジストインキとして使用した。次に該インキを銅スルーホールプリント配線板上にスクリーン印刷法で塗布し、70℃で10分間乾燥（膜厚15~20μ）した後、必要なパターンが描かれたフィルムを密着させ、3kw超高压水銀灯で1000mJ/cm²の光量を照射した。さらに、1%炭酸ソーダ溶液で未露光部を除去したのち、140℃で30分間加熱することによりソルダーレジスト膜を得た。このレジスト膜は、耐ハンダメッキ性等の耐熱性、酸及びアルカリに対する耐薬品性が優れていた。結果を表-3に示す。

表-3

	実 施 例	
	7	8
耐ハンダメッキ性	良好	良好
耐酸性	100/100	100/100
耐アルカリ性	100/100	100/100

(実施例8)

合成例6の溶液を用いて実施例7と同様の試験を行った結果、良好なレジスト膜ができることが確認できた。レジスト膜は実施例7同様、耐ハンダメッキ性等の耐熱性、酸及びアルカリに対する耐薬品性が優れていた。

(測定項目)

(1) 硬化性：硬化性はゲル分率で評価した。乾燥塗膜を基材からはがし、ソックスレー抽出器で還流温度でアセトンで6時間抽出した後、塗膜残分を測定し、90%以上あれば良好とした。

(2) 付着性：JIS D-0202の試験法に従いテストピースに1mm間隔で100個のゴバン目状のカットを入れて、次いでセロファン粘着テープでピーリングを行い、ハクリを生じていない升目の数を分子に、もとの升目の数(100ヶ)を分母として表した。

(3) 耐水性：浸水後の付着性を測定し、耐水性とした。測定は、50℃の温水中に1日塗板を浸漬した後、塗板の水分を拭きとり、室温で1時間放置した後付着性と同じ試験を行った。

(4) 耐ハンダメッキ性：JIS C6481の試験法に従いテストピースを260℃のハンダ浴に10秒フロートさせるのを1サイクルとして3サイクル行い、目視による評価を行った。

(5) 耐酸性：30℃の20%塩酸中に1時間浸した後、ゴバン目テストによる評価を行った。

(6) 耐アルカリ性：30℃で1%炭酸ソーダ水溶液に1時間浸した後、碁盤目テストによる評価を行った。

第2の発明の産業上の利用可能性

本発明の活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物は、脂環式エポキシ基不飽和化合物と酸基含有不飽和樹脂に由来する酸基との付加反応が、エポキシ基の開環重合反応に依存し容易に反応して、得られる反応物中に活性エネルギー線で硬

化可能な不飽和基を導入させたものである。該組成物から形成される被膜はアクリル系樹脂の酸基と脂環式エポキシ基との化学反応によって生じた化学結合が比較的立体障害の大きな結合であるため、加水分解促進物質、例えば水、雨水等に対して化学的に安定である。従って、本発明の活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物によれば、耐水性等の耐久性に優れた顕著な効果を奏する被膜を得ることができる。

第3の発明の技術的分野

第3の発明は、活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物及び当該樹脂組成物からなる耐薬品性、付着性、耐熱性に優れる液体または粉末状活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

第3の発明の背景技術

従来から、光硬化性組成物として無機フィラーを配合した組成物が使用されている。無機フィラーは一般に、硬度や耐熱性などの物性に優れた光硬化被膜を得るために基材に多量に配合される。

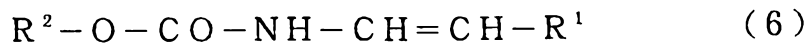
しかし、この配合された無機フィラーにより樹脂組成物の光透過性が低下し、または被膜の硬化性が悪化し、更には、被膜が脆くポーラスなものとなり、被膜の機械的性質、耐水性、付着性、耐薬品性などが劣る場合がある。また、有機溶媒を使用せずに塗布等の操作ができる粉末状の硬化性組成物であれば、近年の環境保全の観点からも簡便に使用することができる。

第3の発明の開示

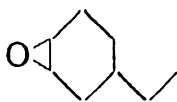
本発明者は鋭意研究を重ねた結果、特定の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物とコロイダルシリカとを金属キレート及び／又は金属アルコキシドの存在下で反応させて得た樹脂組成物が、粉末状に加工でき、かつ該樹脂組成物からなる硬化性組成物が活性エネルギー線照射による硬化性に優れ、しかもその硬化被膜が機

械的性質、耐水性、耐薬品性、付着性等に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

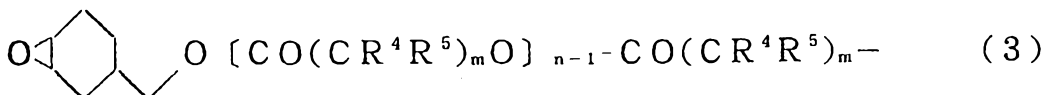
すなわち本発明は、式(6)で表わされる脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(E)とコロイダルシリカ(F)とを金属キレート及び/又は金属アルコキシド(以下、「金属化合物」という。)(G)の存在下で反応して得られる活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物を提供するものである。また、前記活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物を脱溶剤した粉末状活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物を提供するものである。更に、前記液体または粉末状活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物からなる液体または粉末状活性エネルギー線硬化性組成物を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。



(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は、式(2)または式(3)を表わす。)



(2)



(3)

(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4~8の整数、 n は1~10の整数を表す。)

第3の発明を実施するための最良の形態

脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(E)

本発明で使用する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(E)とは、1分子中に1個の脂環式エポキシ基および1個以上の活性エネルギー線重合性不飽和基を有する化合物をいい、上記式(6)で示され、第1の発明の式(1)で表される化合物の内、 R^2 が式(2)または(3)で表される化合物と製造方法及び構造式が

同じものである。

脂環式エポキシ基含有不飽和化合物（E）には、1分子中に1個の脂環式エポキシ基のみを含有することを特徴とする。1個としたのは、2個以上の脂環式エポキシ基を有すると、これを金属化合物（G）の存在下にコロイダルシリカ（F）を反応させると、系が増粘、ゲル化する場合があるからである。また、脂環式としたのは、グリシジル基などの脂肪族エポキシ基を有する化合物では、エポキシ基とコロイダルシリカ（F）成分中のシラノール基との反応性が劣り、コロイダルシリカ成分と不飽和基含有化合物成分との結合が十分行われず、外観及び性能に優れた硬化被膜を得ることができないからである。また、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物（E）が有する炭素-炭素二重結合は、活性エネルギー線重合性不飽和基であり、可視光線、紫外線、電子線などの活性エネルギー線で活性化し、重合反応を起こす。

コロイダルシリカ（F）

本発明で使用するコロイダルシリカ（F）としては、平均粒子径0.001～100 μm のシリカ粉末を有機溶媒中に分散させたものをいう。

本発明で使用するコロイダルシリカとしては、粒子表面にシラノール基を有するシリカ粉末を有機溶剤中に分散させた平均粒子径0.005～0.1 μm のものが好ましい。シラノール基があると、コロイダルシリカ中のシラノール基と脂環式エポキシ基との反応を容易に行うことができ、しかもこのものを用いて得られる硬化性組成物は、活性エネルギー線照射による硬化に優れ、被膜の機械特性、耐水性、耐薬品性、付着性等も優れるからである。平均粒子径が0.1 μm より大きいと硬化物が白濁したり、沈降安定性が低下する場合があり、その一方、平均粒子径が0.005 μm より小さいと得られた組成物の粘度が高くなって取り扱いが困難となるので好ましくない。

コロイダルシリカ（F）に使用できる有機溶媒としては、シリカを安定に分散させるものであれば、特に制限されずに使用できる。メチルアルコール、エチル

アルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*s*o*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*s*o*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール等の炭素数1~6の1価アルコール類：エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、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、ジ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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類等が例示できる。また上記した以外の有機溶剤、例えば芳香族炭化水素類、エステル類、ケトン類等のものも組み合わせて使用できる。

金属化合物 (G)

本発明で使用する金属化合物 (G) には、金属キレートと金属アルコキシドとがある。

金属キレートとしては、アルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物またはジルコニウムキレート化合物が例示でき、特開平1-129060号公報記載のものも使用できる。具体的には、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、モノアセチルアセトナト・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(*n*-プロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(イソプロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(*n*-ブチルアセトアセテート)アルミニウム、モノエチルアセトアセテート・ビス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(プロピオニルアセトナト)アルミニウム、アセチルアセトナト・ビス(プロピオニルアセトナト)アルミニウム、ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビ

ス（アセチルアセトナト）チタニウム、テトラキス（*n*-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム等が例示できる。本発明では、これらの1種または2種以上を併用してもよい。

金属アルコキシドとしては、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、リチウム等の金属類に、アルコキシ基好ましくは炭素数1～15のアルコキシ基が結合した化合物を使用することができる。これらの化合物は会合していてもよい。具体的には、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-*sec*-ブトキシド、アルミニウムトリ-*n*-ブトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラ-*n*-ブトキシド、チタニウムテトライソブトキシド、チタニウムテトラ-*t*-ブトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトライソブトキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*t*-ブトキシドなどが好適に挙げられる。本発明では、これらの1種または2種以上を併用してもよい。

活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物

本発明の活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物（以下、「不飽和樹脂組成物」という。）は、上記脂環式エポキシ基含有不飽和化合物（E）とコロイダルシリカ（F）とを金属化合物（G）の存在下で反応させて製造することができる。

脂環式エポキシ基含有不飽和化合物（E）とコロイダルシリカ（F）との配合比は、要求される被膜性能に応じて適宜変更することができる。通常両者の固形分総合計量に対し化合物（E）20～80重量%、好ましくは20～70重量%、コロイダルシリカ（F）80～20重量%、好ましくは80～30重量%の配合割合である。コロイダルシリカ（F）が20重量%より少ないと硬度、耐熱性などの被膜性能が十分でない。一方、コロイダルシリカ（F）が80重量%より多いと被膜にヒビワレが生じ、透明性が劣る場合があるので好ましくない。

また、第2の発明で使用した「他の不飽和基含有脂環式エポキシ化合物群のいずれかの化合物」を、化合物(E)に対して99/1～1/99重量部の範囲で併用することができる。

金属化合物(G)は、化合物(E)とコロイダルシリカ(F)との固形分総合計100重量部に対して、0.01～10重量部、特には0.1～5重量部の割合で配合することが好ましい。0.01重量部より少ないと硬化不良を起こしやすく、5重量部を超えると貯蔵安定性に劣り、また塗膜物性に影響を与える場合があるからである。

本発明の「不飽和樹脂組成物」は、化合物(E)とコロイダルシリカ(F)とを、金属化合物(G)の存在下で40～130℃の反応温度で1～10時間加熱することにより得られる。

粉末状活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物

本発明の粉末状活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物は、上記「不飽和樹脂組成物」を常法に従って脱溶剤し、製造することができる。また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物(以下、「硬化性組成物」という。)は、上記「不飽和樹脂組成物」に、以下に示す硬化性樹脂または硬化性単量体を配合した組成物である。なお、「硬化性組成物」においては、コロイダルシリカ(F)成分が、「硬化性組成物」中の固形分総合計量の20～80重量%、好ましくは30～80重量%の割合となるよう配合することが好ましい。

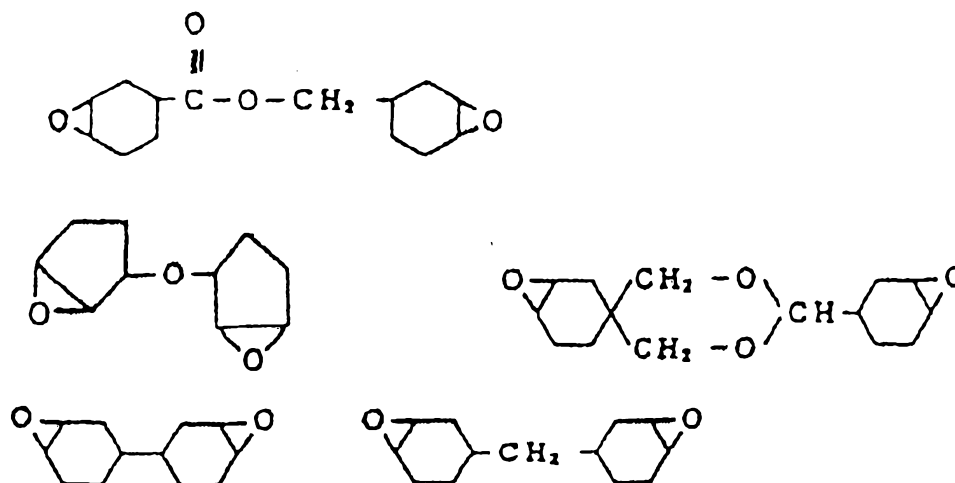
配合し得る硬化性樹脂としては、従来から公知のものを適宜選択して使用できる。具体的には、エポキシアクリル系オリゴマー、ポリエステル系オリゴマー、ウレタンアクリル系オリゴマー、アクリル系オリゴマー、オリゴエステルアクリル系オリゴマー、エーテルアクリル系オリゴマー、ブタジエン系オリゴマー、スピラン環含有アクリル系オリゴマーなどのオリゴマーが好適に使用できる。本発明では、これらが1分子中に平均1個以上の活性エネルギー線重合性不飽和基を

有し、分子量100～20,000のものであることが好ましい。

また、配合し得る硬化性単量体としては、従来から公知のものを適宜選択して使用できる。具体的には、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、スチレンなどの単官能ビニル単量体及びエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのジまたはトリエステル化物などが挙げられる。

「不飽和樹脂組成物」がシラノール基を有する場合は、配合する樹脂・単量体は、シラノール基と反応する官能基を含有する化合物を配合すると硬化性が向上する。シラノール基と反応する官能基を含有する化合物としては、①エポキシ基、②シラノール基、③珪素に直接結合した加水分解性基、④水酸基、⑤イソシアネート基等を有する化合物である。かかる化合物を配合すると、活性エネルギー線照射による硬化反応と加熱による硬化反応とが同時に起こるので塗膜性能などが向上するという効果がある。

①エポキシ基を有する化合物としては、前記化合物（E）の単独重合体および化合物（E）と（メタ）アクリル酸を除く前記単量体との共重合体、並びに脂環式エポキシ樹脂（チッソ社製品「チソノックス201」、「チソノックス206」）等の脂環式エポキシ化合物が例示でき、更に、下記化合物も例示できる。なお、脂肪族型エポキシ基含有化合物を使用することもできるが、脂環式エポキシ基含有化合物と比べ反応性が劣る場合がある。



②シラノール基又は③珪素に直接結合した加水分解性基、例えばアルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基等を有する化合物としては、シラノール基及び／又はアルコキシシラン基を有するものであって、例えば、特開昭62-197423号公報に記載のポリシロキサン系モノマー、特開昭63-108049号公報に記載のアルコキシシラン基含有ビニル単量体等の単量体または該単量体を必須成分として含有する重合体が好適に使用できる。

④水酸基を含有する化合物としては、例えばポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、アクリル系ポリオール、ポリシロキサン系ポリオール、ポリウレタン系ポリオール及びこれらの変性ポリオールなどが好適に使用できる。

⑤イソシアネート基含有化合物としては、例えば上記ポリオールにポリイソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート等をイソシアネート基を含有するように反応させたものが好適に使用できる。

本発明の「硬化性組成物」には、必要に応じて有機溶剤、例えば芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類などを含有することができる。これら有機溶剤を配合することにより、粘度、膜厚、安定性、流動性等の調整ができ、使用が容易になる。また、「不飽和樹脂組成物」を用いて水溶性の「硬化性組成物」を得ることもできる。具体的には、上記樹脂から水溶性化が

可能な樹脂を選択する。水性化が可能な樹脂としては従来から公知のものが使用でき、具体的には特公昭52-21526号公報、特開昭62-262855号公報、特開昭64-4671号公報、特開昭64-4672号公報などに記載のカチオン性及びアニオン性基を有する不飽和樹脂、具体的には、酸基含有樹脂をアミン中和した樹脂およびグリシジル基を含む化合物で4級化した樹脂、酸基をアルカリ中和した樹脂、酸基含有樹脂の一部に不飽和基とエポキシ基を有する化合物を付加させ、残った酸基をアミン中和した樹脂およびグリシジル基を含む化合物で4級化した樹脂、イソシアネート基を用いて親水基を導入した樹脂、ヒドロキシル基、ポリエーテル基などを含む樹脂等が例示できる。また、「不飽和樹脂組成物」がシラノール基を有する場合には、上記したシラノール基と反応する官能基を含有する化合物中の水溶性の化合物を選択する。具体的には、メルカプト基含有シアン化合物、アミノ基含有シラン化合物、ヒドロキシル基含有シラン化合物が例示できる。

粉末状活性エネルギー線硬化性組成物

「不飽和樹脂組成物」から粉末の「硬化性組成物」を得るには、上記樹脂から粉末化が可能な樹脂を選択して配合する。「不飽和樹脂組成物」がシラノール基を有する場合には、上記したシラノール基と反応する官能基を含有する化合物中の粉末化が可能な化合物を選択する。

本発明の「硬化性組成物」には、必要に応じて着色剤、分散剤、流動性調整剤等を添加することができる。また、液状または粉末状の「硬化性組成物」は、電子線、紫外線、可視光線などの活性エネルギー線を照射することによって硬化させることができるが、紫外線及び可視光線を照射して硬化させる場合には、該組成物中に光重合開始剤や、増感剤、色素類を配合することができる。

光重合開始剤としては、第1の発明で例示した光重合開始剤を使用することができる。それらは1種もしくは2種以上を組合わせて用いることができる。また、光重合開始剤の配合量は、「硬化性組成物」の0.01～10重量%の範囲で配

合することが好ましい。

本発明の液状または粉末状の「硬化性組成物」には、光吸収エネルギーの重合開始遊離基への転換を強めるための相乗剤、例えばエポキシ開環付加触媒を併用することができる。配合できるエポキシ開環付加触媒としては、第1の発明で例示したエポキシ開環付加触媒を使用することができる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。これらの触媒は「硬化性組成物」に対し、0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%用いることが好ましい。0.01重量%を下回ると付加自身の反応速度が遅くなり実用上好ましくないためであり、10重量%を超えると塗膜物性に影響がでるからである。なお、本発明の化合物、組成物を電子線照射で硬化させる場合には光重合開始剤の添加はなくてもよい。

本発明の液状または粉末状の「硬化性組成物」に配合し得る色素類としては、キサントンエオシン、ケトクマリン類等が例示できる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。これらの触媒は「硬化性組成物」に対し、0.01～70重量%、好ましくは0.1～50重量%用いることが好ましい。0.01重量%を下回ると付加自身の反応速度が遅くなり実用上好ましくないためであり、70重量%を超えると塗膜物性に影響がでるからである。

用途

本発明の液状または粉末状の「硬化性組成物」は、木材、紙、無機質材料、プラスチック、金属等の基材に適用することができる。特に塗料、印刷インキ、封止剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト、メッキレジスト、刷版材、接着剤などに特に有用なものである。これらの中でも、耐薬品性、付着性、耐熱性に優れた性質を有するので特に封止剤、電子部品の保護被膜、各種レジスト被膜として用いることが望ましい。本発明の液状または粉末状の「硬化性組成物」の硬化性組成物は、被膜の硬度が高く、耐薬品性等に優れるからである。なお、「硬化性組成物」の水性化物を用いれば、ネガまたはポジ型アニオン性電着塗料やネガま

たはポジ型カチオン形電着塗料としてプリント配線用銅箔積層絶縁基板などに使用することができる。

本発明の「硬化性組成物」を用いて被膜を形成する方法、塗装膜厚、活性エネルギー線を放出させる電子線の加速器、電子線の照射量、活性エネルギー線を放出させる紫外線の照射源、照射条件等は、第2の発明に記載したものと同様の条件で使用することができる。

第3の発明の実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお「部」、「%」は、特に示す場合を除くほか「重量部」、「重量%」を示す。

(合成例1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、シリカゾル（日産化学工業社製「IPA-ST」：固形分30%、平均粒子径0.01~0.02 μ m）1000部、後記化合物（A）150部、メチルメタクリレートトリス（アセチルアセトナト）0.5部、アルミニウムメトキシヒドロキノロン0.04部を混合し、攪拌しながら110 $^{\circ}$ Cで6時間反応させ、固形分39%の樹脂溶液を得た。

(合成例2)

化合物（A）150部に代えて化合物（A）100部と後記化合物（B）50部とを使用した以外は、合成例1と同様に操作して樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液は固形分39%であった。

(合成例3)

化合物（A）に代えてグリシジルメタクリレートを使用した以外は、合成例1と同様に操作して樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液は固形分39%であった。

(合成例 4)

合成例 1 で得た樹脂溶液を 40℃で減圧乾燥を行って樹脂粉末を得た。

(合成例 5)

合成例 3 で得た樹脂溶液を 40℃で減圧乾燥を行って樹脂粉末を得た。

(実施例 1)

合成例 1 で得た樹脂溶液 1150 部及び α -ヒドロキシイソブチルフェノン 15 部を混合し、このものを ABS (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体) 板の表面に乾燥膜厚 20 μ m になるようにスプレー塗装を行い、70℃で 10 分間加熱して溶剤を除去した後、5 kW の高圧水銀灯で 30 cm の距離から 30 秒間露光を行って被膜を得た。該被膜はヒビワレなどの欠陥がない連続被膜であった。また、該被膜は透明でかつ鉛筆硬度は 7 H で良好であった。

(比較例 1)

合成例 1 の樹脂溶液に代えて合成例 3 の樹脂溶液を使用した以外は、実施例 1 と同様にして被膜を得た。該被膜は連続被膜を形成せず表面を手でこすると粉末状となって手に残った。

(実施例 2)

合成例 2 の樹脂溶液 1050 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 150 部及びベンゾインエチルエーテル 20 部の混合物を、リン酸亜鉛処理鋼板の表面に乾燥膜厚 30 μ m になるようにスプレー塗装を行い、70℃で 10 分間加熱して溶剤を除去した後、5 kW の高圧水銀灯で 50 cm の距離から 20 秒間露光を行って被膜を得た。該被膜はヒビワレなどの欠陥のない連続被膜であった。また、該被膜は透明で、鉛筆硬度 8 H、ゴバン目付着性は 100 / 100 で良好であった。

(比較例 2)

合成例 2 の樹脂溶液 1050 部を合成例 3 の樹脂溶液 1150 部に代えて使用した以外は実施例 2 と同様にして被膜を得た。該被膜は細かいヒビワレを生じ連続性に劣る被膜であった。また、該被膜は不透明でゴバン目付着は 0 / 100、

鉛筆硬度の結果は、被膜を鉛筆で引っかくと被膜が剥がれ落ち測定できなかった。

(実施例 3)

合成例 4 の樹脂粉末 450 部、エポキシアクリルオリゴマー（シェル化学社製「エピコート 828（Bis-A タイプのグリシジルエーテルであってエポキシ当量が 190 の液状樹脂）」1 モルに対してアクリル酸 2 モルを反応させたもの）200 部、2-ヒドロキシ-3-ベンジルオキシプロピルアクリレート 50 部及び後記化合物（C）25 部の混合物をボールミルで 6 時間分散を行ったものを 1 辺 1 cm の軟鋼板製のマスに入れ、5 kW の高圧水銀灯で 30 cm の距離から 40 秒間露光した後、140℃で 60 分間加熱し注型物を得た。該注型物についてサーモサイクルテストを行った。その結果、サーモサイクルテスト前後において全く変化がなく良好なものであった。

(比較例 3)

合成例 4 の樹脂粉末に代えて合成例 5 の樹脂粉末に代えて使用した以外は実施例 4 と同様にして注型物を得た。該注型物については、実施例 4 と同様の用法でサーモサイクルテストを行った結果、10 サイクルで注型物にヒビワレを生じた。

(実施例 4)

エポキシ樹脂（シェル化学社製「エピコート-180S70（エポキシ当量約 210 のクレゾールノボラックエポキシ樹脂）」）1100 部をブチルセロソルブ 1045 部に溶解した樹脂溶液に、ヒドロキノン 0.1 部、アクリル酸 288 部を加えて 100℃に加熱し酸価が 5 以下になるまで反応を続けた後、70℃まで冷却を行い、更にこのものにチオジグリコール 122 部、酢酸 60 部を加え、70℃で 8 時間反応を行ってアクリロイル基及び水酸基を含有する固形分 60% 樹脂溶液を得た。次に該樹脂溶液 100 部、合成例 1 の樹脂溶液 150 部、化合物（C）15 部及びベンゾインエチルエーテル 5 部の混合物をスルーホールを有する鋼箔積層板上に乾燥膜厚 30 μm になるように塗布し、70℃で 10 分間加熱して溶剤を除去した後、ネガマスクを介して 80 W/cm の超高圧水銀灯を用いて 50 cm の距離から 300 mJ/cm² の光量で露光を行ったのち、現像液に

て一定時間処理を行い未露光部の被膜を剥がしとった後、残った被膜を140℃で30分間加熱して鋼箔積層板上にレジスト膜パターンを形成した。得られた膜の性能結果を表-4に示した。

(実施例5)

攪拌機、温度計、
還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2リットルセパラブルフラスコに、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤社製「MFDG」)300g、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製「パーブチルO」)12.0gを導入し、95℃に昇温後、メタクリル酸172g、メチルメタクリレート126g、及び2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(日本ヒドラジン工業社製「ABN-E」)9.5g、「MFDG」200gを共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。次に、上記幹ポリマー溶液に、エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(ダイセル化学工業社製「サイクロマーA200」)202g、トリフェニルホスフィン2g、メチルヒドロキノン1.0g加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100KOHmg/g、二重結合当量(不飽和基1mol当りの樹脂重量)450、重量平均分子量20,000の樹脂溶液を得た。

次に該樹脂溶液100部、合成例1の樹脂溶液150部、化合物(C)15部及びベンゾインエチルエーテル5部の混合物を用いて実施例4と同様にレジスト膜パターンを形成した。

(比較例4)

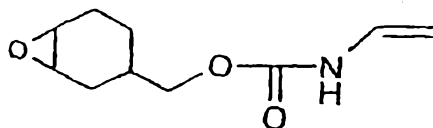
実施例4において、合成例1の樹脂溶液150部を「シリカゾルIPA-ST」130部に置き換えた以外は実施例4と同様にレジスト膜パターンを形成した。

(比較例5)

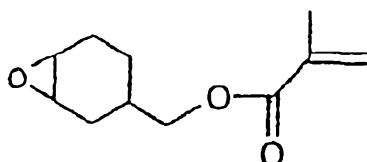
実施例4において、合成例1の樹脂溶液を合成例3の樹脂溶液代えて使用した以外は実施例4と同様にレジスト膜パターンを形成した。比較例4及び5の膜の

性能試験結果をまとめて表-4に示した。

化合物A



化合物B



化合物C

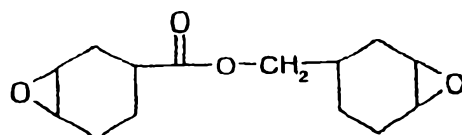


表-4

	実施例 4	実施例 5	比較例 4	比較例 5
現像性 (90秒)	◎	◎	◎	◎
現像性 (180秒)	◎	◎	◎	◎
指触乾燥性	○	◎	○	○
ゴバン目付着性	100/100	100/100	50/100	60/100
耐酸性	◎	◎	△	△
耐半田メッキ性*1	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐半田メッキ性*2	4	4	フクレ	フクレ
耐半田メッキ性*3	100/100	100/100	0/100	0/100
耐熱水浸漬テスト	100/100	100/100	0/100	1/100

*1: 耐半田メッキ性の3サイクル後の目視結果

*2: 耐半田メッキ性の6サイクル後の目視結果

*3: 耐半田メッキ性の6サイクル後のゴバン目着性の結果

(試験方法)

(1) 鉛筆硬度：J I S K 5400に従って行った。

(2) ゴバン目付着性：カッターで被膜面に1mmマスを100個作り、セロファンテープを密着させて急激に引き離した後の被膜の付着状態を観察した。結果は、残ったマス目の数/作ったマス目の数で表した。

(3) サーモサイクルテスト：注型物を150℃で5時間及び-20℃で5時間のサーモサイクルを1サイクルとして50回繰り返した。評価は目視に依った。

(4) 現像性：現像液(1.5Na₂CO₃水溶液)を25℃でスプレー圧2kg/cm²で露光後のレジスト膜上に所定時間(90秒と180秒)スプレーして行った。評価は、◎：スルホールの穴の中まで完全に現像できる、○：基板表面は完全に現像できる、△：基板表面にも現像できない箇所あるいは現像液による浸食、膨潤などにより画線の欠陥を生じる、X：ほとんど現像されない、で表した。

(5) 指触乾燥性：真空ラミネーターでフィルムを膜状に密着し露光後目視により観察した。評価基準は、以下に従った。◎：フィルムが塗膜により全く汚染されない、○：フィルムが塗膜によりわずかに汚染される。X：フィルムが塗膜により明らかに汚染される、で表した。

(6) 耐酸性：1NのH₂SO₄中に60℃で1時間浸漬後目視により観察した。◎：塗膜状態に全く変化のないもの、○：塗膜状態にわずかな膨潤、変色の認められるもの、△：塗装状態に明らかな変色が認められるもの、X：塗膜が溶解ないしハクリしたもの、で表した。

(7) 耐ハンダメッキ性(目視)：J I S C 6481に従いテストピースを260℃のハンダ浴に10秒フロートさせるのを1サイクルとし、3サイクル目、および6サイクル目に観察し、目視により評価した。

(8) 耐ハンダメッキ性(ゴバン目付着性)：J I S C 6481に従いテストピースを260℃のハンダ浴に10秒フロートさせるのを1サイクルとし、6サイクル後に、カッターで被膜面に1mmマスを100個作り、セロファンテー

プを密着させて急激に引き離した後の被膜の付着状態を観察した。結果は、残ったマス目の数／作ったマス目の数で表した。

(9) 耐熱水浸漬テスト：テストピースを80～90℃の熱水に1時間浸漬した後、カッターで被膜面に1mmマスを100個作り、セロファンテープを密着させて急激に引き離した後の被膜の付着状態を観察した。結果は、残ったマス目の数／作ったマス目の数で表した。

第3の発明の産業上の利用可能性

本発明の活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物は、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(E)中の脂環式エポキシ基とコロイダルシリカ(F)成分中のシラノール基との反応が金属化合物(G)を触媒にして容易に行える。しかもコロイダルシリカ(F)と重合性不飽和基との結合が脂環式エポキシ基を介してコロイダルシリカに結合するため、得られる「樹脂組成物」を使用して得た「硬化性組成物」からなる被膜は、耐熱性、耐薬品性に優れるほか、仕上がりがよく、透明性等に優れる。

第4の発明の技術の分野

第4の発明は、低温硬化性樹脂組成物に関し、より詳細には、ポリシロキサン構造を有するモノマーと特定構造のオキシラン基含有ビニルモノマーとのビニル共重合体、特定の金属化合物および特定の2個以上の脂環式オキシラン基を含有化合物とからなる組成物であって、硬化反応時に水分が不要で低温硬化性に優れ、貯蔵安定性に優れ、表面と内部との硬化性の差が少ないため縮みを生じることがなく、耐候性、耐水性に優れた硬化物を提供し得る低温硬化性樹脂組成物に関する。

第4の発明の背景技術

エネルギーコスト低減のためには、低温で硬化する樹脂組成物の開発が強く望

まれている。従来から低温硬化性の樹脂組成物として、ポリオール／イソシアネート系、エポキシ／ポリアミン系等の2液性の樹脂組成物が主として用いられている。しかし、この様な2液性の樹脂組成物では、使用直前に両成分を混合する必要があり操作が煩雑である。更に、イソシアネートを用いる場合には、毒性が強いという欠点もある。一方、紫外線や電子線等による活性エネルギー硬化型の1液性の重合性不飽和樹脂組成物も知られているが、照射装置が不可欠であるため、操作性がよいとはいえない。また、1液性で無毒性であって、しかも照射装置を必要としない低温硬化性組成物として、例えば特開昭60-67553号公報にメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシランを含有するビニル重合体にアルミニウムキレート化合物を配合した組成物が開示されている。

しかしながら、上記公報の組成物は、アルコキシシランが加水分解して生じるシラノール基のみが架橋官能基であるため、硬化には多量の水を必要とする。また、加水分解時に生ずる多量のアルコール等の副生物の存在により、硬化物の物性が充分とはいえない。更に、空気中の水分のみで硬化させる場合は、表面から硬化するため内部が硬化しにくく、硬化物に縮みを生じ易いこと等の問題がある。

第4の発明の開示

本発明者は、従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねたところ、特定のポリシクロキサン系マクロモノマーと特定のオキシラン基含有ビニルモノマーとを成分として含有するビニル共重合体に、特定の脂環式オキシラン基を含有する化合物および特定の有機金属化合物を配合したところ、得られた組成物中に存在するシラノール基とオキシラン基とが架橋官能基となり、100℃以下の低温においても硬化し、しかも硬化物表面と内部とで同時に硬化反応が進行するため縮みが少ないことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記成分（イ）、（ロ）、（ハ）を含有することを特徴とする低温硬化性樹脂組成物を提供するものである。

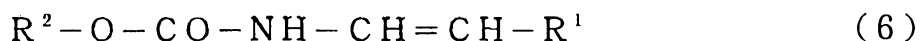
(イ) 下記式(7)で表される化合物(H) 70~99.999モル%と下記式(8)で表される化合物(J) 30~0.001モル%とを反応させて得た1分子中に水酸基またはアルコキシ基を2個以上有する数平均分子量400~50,000のポリシロキサン系マクロモノマーと、下記式(6)で表されるオキシラン基含有ビニルモノマーとの共重合体であって、数平均分子量2,000~100,000のビニル共重合体、(ロ) 6配位の有機アルミニウムキレート化合物及び/又は8配位の有機ジルコニウムキレート化合物、(ハ) 1分子中に少なくとも2個の脂環式オキシラン基を含有する数平均分子量1,000以下の化合物。以下、本発明を詳細に説明する。



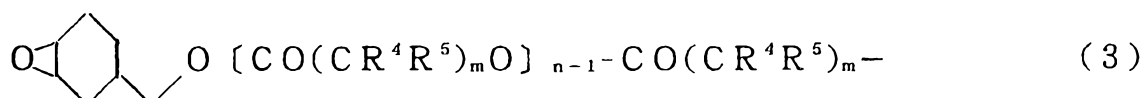
(式中、 R^{11} は炭素数1~8の脂肪族炭化水素基またはフェニル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は炭素数1~4のアルコキシ基または水酸基を示す。)



(式中、 R^{15} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基または炭素数1~8の脂肪族炭化水素基のいずれかを示し、 k は1~6の整数を示す。但し、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} の全てが炭素数1~8の脂肪族炭化水素基であることはない。)



(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は、式(2)または式(3)を表わす。)



(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4~8の整数、 n は1~10の整数を表す。)

第4の発明を実施するための最良の形態

成分(イ)

本発明の低温硬化性樹脂組成物に使用する成分(イ)は、ポリシロキサン系マクロモノマーと式(6)で表されるオキシラン基含有ビニルモノマーとをモノマー成分として含有するビニル共重合体である。成分(イ)は、数平均分子量2,000~100,000であること、特に4,000~50,000であることが好ましい。2,000未満では硬化性が劣り、他方、数平均分子量100,000より大きいと塗装作業性や成分(ハ)であるオキシラン基を含有する化合物との相溶性が低下するからである。

ポリシロキサン系マクロモノマー

成分(イ)を構成するポリシロキサン系マクロモノマーは、ポリシロキサン構造を有し、Siに脂肪族炭化水素基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基、重合性炭素-炭素二重結合部を含むアルコキシ基等が結合したものであり、ポリシロキサン構造部のSiに結合したシラノール基またはアルコキシシラン基を1分子当たり2個以上有することを特徴とする。

本発明で使用するポリシロキサン系マクロモノマーは、上記式(7)で表される化合物(H)と上記式(8)で表される化合物(J)とを反応させて製造することができる。

化合物(H)は、上記式(7)で表される。式中、R¹¹は、炭素数1~8の脂肪族炭化水素基またはフェニル基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖または分枝したものが例示できる。R¹¹としては、メチル基、フェニル基が特に好ましい。

R¹²、R¹³及びR¹⁴は、炭素数1~4のアルコキシ基または水酸基を示し、これらは全て同一でも一部または全部が異なってもよい。炭素数1~4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基

等の直鎖または分枝したものが例示できる。R¹²、R¹³及びR¹⁴としては、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、水酸基が好ましい。

具体的には、化合物(H)として、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、フェニルトリシラノール、メチルトリシラノール等が例示できる。これらのうち、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリシラノールが特に好ましい。本発明では、これらの1種または2種以上を併用して使用することができる。

化合物(J)は、上記式(8)で表される。式中、R¹⁵は、水素原子またはメチル基を示し、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸は水酸基、炭素数1~4のアルコキシル基または炭素数1~8の脂肪族炭化水素基を示し、kは1~6の整数を示す。R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸は全て同一でも一部又は全部が異なってもよいが、その全てが炭素数1~8の脂肪族炭化水素基であってはならない。化合物(H)と結合できないからである。炭素数1~8の脂肪族炭化水素基及び炭素数1~4のアルコキシル基としては、化合物(H)で例示したと同じものを使用することができる。尚、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸としては、特にメトキシ基、エトキシ基、水酸基が好ましく、nは、特に2~4の範囲が好ましい。

化合物(J)として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシブチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリシラノール等が挙げられる。これらのうち、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリシラノールが特に好ましい。本発明では、これら1種または2種以上を併用して使用することができる。

ポリシロキサン系マクロモノマーは、上記化合物(H)と(J)とを混合し、

反応させることによって得られる。両化合物の混合比率は、化合物（H）が70～99.999モル%、好ましくは90～99.9モル%、より好ましくは95～99モル%であって、化合物（J）が30～0.001モル%、好ましくは10～0.1モル%、より好ましくは5～1モル%の範囲内である。化合物（H）が70モル%より少ないと共重合体反応でゲル化し易く、一方99.999モル%を越えると共重合しないポリシロキサン量が多くなり樹脂液ににごりが生ずるので好ましくない。

化合物（H）と（J）との反応は、両化合物が有する水酸基、又はアルコキシル基が加水分解して生ずる水酸基が脱水縮合することにより行われる。この際、反応条件によっては脱水縮合のみではなく、一部脱アルコール縮合も起こる。反応は、無溶媒でも行うことができるが、化合物（H）及び（J）を溶解できる有機溶媒、または水を溶媒として行うことが好ましい。

使用し得る有機溶媒としては、ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、メチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶媒、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、イソブタノール等のアルコール系溶媒、n-ブチルエーテル、ジオキサン、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等のエーテル系溶媒等が例示できる。これらは1種または2種以上を併用することができる。尚、溶液状態で用いる場合、化合物（H）と（J）の濃度は、両者の合計量が5重量%以上であることが好ましい。

化合物（H）と（J）との反応は、温度20～180℃、特には50～120℃であることが好ましい。また、反応時間は、1～40時間であることが好ましい。反応には、必要に応じて重合禁止剤を添加することができる。重合禁止剤の使用は、化合物（J）に含まれる不飽和結合が化合物（H）との反応中に重合するのを防ぐために有効であり、例えばヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチ

ルエーテル等が使用できる。なお、ポリシロキサン系マクロモノマーの製造において、反応系の中にテトラアルコキシシランまたはジアルキルジアルコキシシランを化合物(H)と(J)との合計100モル%に対し20モル%以下で添加することができる。

使用する化合物(H)および(J)が、上記式中の R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が全て水酸基である化合物の場合には、反応中に、有機溶媒を加熱攪拌して脱水縮合反応を行うことが好ましい。一方、使用する化合物(H)および(J)のいずれかまたは双方がアルコキシ基を有する化合物である場合には、縮合に先立って加水分解させておくことが好ましい。通常は、水及び触媒の存在下で加熱攪拌し、加水分解反応及び結合反応を連続して行う。この際の水の使用量は特に限定されないが、アルコキシ基1モル当たり0.1モル以上とすることが好ましい。0.1モルより少ないと両化合物の反応が低下するおそれがある。最も好ましいのは、水を溶媒として大過剰に用いる方法である。

加水分解反応に際し、水と水溶性有機溶媒とを併用すれば、縮合により水に難溶性のアルコールが生成する場合にも反応系を均一化することができる。使用できる水溶性有機溶媒としては、前記した化合物(H)および(J)を溶解するために使用するアルコール系、エステル系、エーテル系、ケトン系等の溶媒を使用することができる。

また、加水分解反応には、触媒を使用することができる。使用できる触媒としては、酸触媒又はアルカリ触媒が使用でき、酸触媒として塩酸、硫酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が、アルカリ触媒として水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、アンモニア等が例示できる。触媒の添加量は、上記化合物(H)と(J)との合計量に対し、0.0001~5重量%、特には、0.01~0.1重量%であることが好ましい。

ポリシロキサン系マクロモノマーが有するポリシロキサン部の構造は、長鎖状、梯子状又はこれらの混合系のいずれでもよい。本発明では、これらのうち梯子状

のもの又は直鎖状と梯子状の混合系が好ましく、特に梯子状の部分が多く有するものが耐水性、耐熱性、耐候性等の点から好ましい。ポリシクロヘキサン系モノマーの構造は、化合物（H）と（J）との混合比率や、水、酸触媒等の配合量等によって任意に選択できる。本発明で使用するポリシロキサン系マクロモノマーは、数平均分子量が400～50,000、特に1,000～20,000であることが好ましい。400未満では、共重合時にゲル化し易い傾向にあり、また50,000を越えると相溶性が低下する傾向にあるからである。

また、化合物（H）と（J）との反応液中のポリシロキサン系マクロモノマーは、重合性不飽和結合を1分子当たり平均0.2～1.9個有することが好ましく、より好ましくは0.6～1.4個、特に0.9～1.2個有することが好ましい。重合性不飽和結合が少な過ぎると、ポリシロキサン系マクロモノマーとオキシラン基含有ビニルモノマーとの共重合反応生成物が白濁し易く、一方重合性不飽和結合が多過ぎると、共重合反応中にゲル化が生ずる場合があり好ましくない。ポリシロキサン系マクロモノマー中の不飽和結合数は、以下の方法により求められる。

①化合物（H）及（J）の割合を適宜変え、同一条件で反応させ、各種のポリシロキサン系マクロモノマーを得る。

②得られた各モノマーに、非官能性ビニルモノマーの使用割合を変えて反応させ、各種のビニル共重合体を合成する。

③得られたビニル共重合体の分子量分布を、ゲルパーミアエーションクロマトグラフィ（G. P. C.）で求める。

④ポリシロキサン系マクロモノマーと非官能性ビニルモノマーとの使用割合を変えた場合にも、得られる共重合体のピーク分子量（最も含有率の高い分子量）がほぼ同一で、しかも分布曲線がモノピークであり、低分子量成分（不飽和結合成分を持っていないモノマー）や高分子量成分（不飽和結合を2個以上有するモノマーの共重合体）の分布が認められない場合は、モノマーは1分子中に重合性不飽和結合を平均1個有する。

⑤その他のマクロモノマーについては、化合物(H)の使用モル数を[H]、化合物(J)の使用モル数を[J]とし、平均1個の重合性不飽和結合を有するマクロモノマーを得る場合に用いた化合物(H)のモル数を[H1]、化合物(J)のモル数を[J1]とし、 $[J]/[H]$ 、 $[J1]/[H1]$ によってマクロモノマー中の平均の重合性不飽和結合数を求める。

⑥例えば、化合物(J)/化合物(H) = 1/20 (モル比) の場合に重合性不飽和結合数1個のマクロモノマーが得られるとすれば、化合物(J)/化合物(H) = 0.9/20 の場合は、重合不飽和結合を平均0.9個有するマクロモノマーとなる。

オキシラン基含有ビニルモノマー

成分(イ)を構成するオキシラン基含有ビニルモノマーは、式(6)で表される化合物であって、第1の発明の式(1)で表される化合物の内、 R^2 が式(2)または(3)で表される化合物と製造方法及び構造式が同じものである。

また、本発明ではオキシラン基含有ビニルモノマーとして、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有モノマー、第2の発明の「他の不飽和基含有脂環式エポキシ化合物群のいずれかの化合物」を併用することができる。これらの内、入手のし易さ、コストの面からグリシジル基含有モノマーが好ましく、低温硬化性樹脂組成物の硬化性の面から、脂環式オキシラン基を含有するモノマーを使用することが好ましい。これらは、使用するオキシラン基含有ビニルモノマーの0を超え80モル%の範囲で併用することができる。

本発明の低温硬化性樹脂組成物に使用する成分(イ)は、ポリシロキサン系マクロモノマーとオキシラン基含有ビニルモノマーとをモノマー成分として用いてなるビニル共重合体である。該共重合体では、必要に応じて上記モノマー成分以外に、他の重合性ビニルモノマーをモノマー成分として用いることができる。使

用できる他の重合性ビニルモノマーとして、以下の化合物が例示できる。

(a) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル：例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～18のアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステル；アリルアクリレート、アリルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～8のアルケニルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル；アリルオキシエチルアクリレート、アリルオキシエチルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数3～18のアルケニルオキシアルキルエステル。

(b) ビニル芳香族化合物：例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン。

(c) ジエン系化合物：例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン。

(d) その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、酢酸ビニルベオバモノマー（シェル化学製品）、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート等。

ポリシロキサン系マクロモノマーとオキシラン基含有ビニルモノマーとの共重合割合は、ポリシロキサン系マクロモノマー0.01～98重量%、オキシラン

基含有ビニルモノマー 99.99~2重量%、より好ましくはポリシロキサン系マクロモノマー 0.1~80重量%、オキシラン基含有ビニルモノマー 99.9~20重量%である。ポリシロキサン系マクロモノマーが 0.01重量%より少ないと硬化性が低下し、98重量%を越えると硬化物の物性が低下し、縮みが発生し易くなる傾向にある。また、上記2種類のモノマーに加えて他の重合性ビニルモノマーをモノマー成分として用いる場合には、ポリシロキサン系マクロモノマー 0.01~80重量%、オキシラン基含有ビニルモノマー 90~1重量%、その他の重合性ビニルモノマー 0を越えて 98.99重量%以下、より好ましくはポリシロキサン系マクロモノマー 0.1~60重量%、オキシラン基含有ビニルモノマー 60~3重量%、その他の重合性ビニルモノマー 10~96.9重量%である。ポリシロキサン系マクロモノマーおよびオキシラン基含有ビニルモノマーの使用量がこの範囲であると縮みが発生せず好ましい。

上記ビニル共重合体は、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂などの合成反応と同様の方法、条件で得ることができる。例えば、各モノマー成分を有機溶剤に溶解または分散させ、ラジカル重合開始剤の存在下で 60~180℃程度の温度で攪拌しながら加熱する方法が例示できる。反応時間は、1~10時間であることが好ましい。また、有機溶剤としては、前記(H)と(J)との反応で記載したものと同一アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等が例示できる。炭化水素系溶媒を用いる場合には、溶解性の点から他の溶媒を併用することが好ましい。

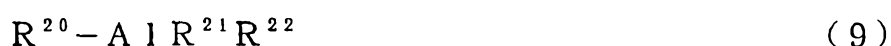
反応系には、ラジカル開始剤を使用することができ、その一例として、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物、アゾイソブチルニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等が示される。

成分(ロ)

本発明で使用する成分(ロ)は、6配位の有機アルミニウムキレート化合物及

び／又は8配位の有機ジルコニウムキレート化合物であって、以下の化合物が例示できる。

6配位の有機アルミニウムキレート化合物としては、有機アルミニウムをキレート化剤で処理することによって得た化合物であることが好ましく、有機アルミニウムとしては下記式(9)で示される化合物が好適である。



(式中、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} のうち少なくとも1つは、炭素数1～13のアルコキシ基、または炭素数3～10のアルコキシアルコキシ基を示し、かつ他の基は炭素数1～6のアルキル基、アリール基、アルケニル基または、メルカプト基もしくはアミノ基で置換された炭素数1～6のアルキル基のいずれかを示す。)

式(9)中、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} の炭素数1～13のアルコキシ基として、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、イソアミルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、*n*-ヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシが例示できる。炭素数3～10のアルコキシアルコキシ基として、メトキシメトキシ、メトキシエトキシ、エトキシブトキシ、ブトキシペントキシ基等が例示できる。また炭素数1～6のアルキル基として、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、アミル基が例示でき、アリール基としてはフェニルやトルイル基が例示でき、アルケニル基としては、ビニルやアリル基が例示できる。また、メルカプト基もしくはアミノ基で置換された炭素数1～6のアルキル基としては、 γ -メルカプトプロピル、アミノエチル、アミノプロピル、アミノブチル基が例示できる。

好ましい6配位の有機アルミニウムキレート化合物として、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウム*sec*-ブチレート、アルミニウム*tert*-ブチレート等が例示できる。

一方、上記有機アルミニウムと反応させるキレート化剤としては、低級アルカノールアミン類、例えばトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール等、アセト酢酸エステル、例えばアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等、ジケトンアルコール、例えばジアセトンアルコール等、ジケトン類、例えばアセチルアセトン等、グリコール類、例えばエチレングリコール、オクチレングリコール等、オキシカルボン酸、例えば乳酸、酒石酸等、ジカルボン酸又はそのエステル、例えばマレイン酸、マロン酸エチル等、その他サルチル酸、カテコール、ピロガロール等が例示でる。これらの中でも低級アルカノールアミン類、オキシカルボン酸、ジケトン類が好ましい。

本発明で使用する6配位の有機アルミニウムキレート化合物としては、アルミニウム原子に直接結合する水酸基及びアルコキシル基を有しない化合物が好ましい。有機アルミニウムキレート化合物が、アルミニウム原子に直接結合する水酸基やアルコキシル基を有していると、本発明の低温硬化性樹脂組成物に配合すると組成物の貯蔵安定性を劣化させ、かつ硬化後の塗膜の平滑性を低下させる場合があり好ましくない。

本発明で使用する6配位の有機アルミニウムキレート化合物としては、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、トリストリフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスエチルアセトアセタトアルミニウム、トリス（*n*-プロピルアセトアセタト）アルミニウム、トリス（*i*s*o*-プロピルアセトアセタト）アルミニウム、トリス（*n*-ブチルアセトアセタト）アルミニウム、トリスサリチルアルデヒダトアルミニウム、トリス（2-エトキシカルボニルフェノラート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（エチルアセトナト）アルミニウム、トリス（サリチルアルデヒダト）アルミニウム等が例示でき、これらは部分的に縮合したものであってもよい。

本発明で使用できる8配位の有機ジルコニウムキレート化合物としては、有機

ジルコニウムをキレート化剤で処理することによって得られるものが好ましく、有機ジルコニウムとしては、下記式(10)で表される化合物が好ましい。



(式中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} のうち少なくともいずれか2つは、炭素数1～13のアルコキシル基または炭素数3～10のアルコシアルコキシル基を示し、他の基は炭素数1～6のアルキル基、アリール基、アルケニル基、またはメルカプト基もしくはアミノ基で置換された炭素数1～6のアルキル基のいずれかを示す。)

式(10)中、炭素数1～13のアルコキシル基として、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、イソアミルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、*n*-ヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシが例示できる。炭素数3～10のアルコシアルコキシル基として、メトキシメトキシ、メトキシエトキシ、エトキシブトキシ、ブトキシペントキシ基等が例示できる。また炭素数1～6のアルキル基として、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、アミル基が例示でき、アリール基としてはフェニルやトルイル基が例示でき、アルケニル基としては、ビニルやアリル基が例示できる。また、メルカプト基もしくはアミノ基で置換された炭素数1～6のアルキル基としては、 γ -メルカプトプロピル、アミノエチル、アミノプロピル、アミノブチル基が例示できる。

好ましい有機ジルコニウムとしては、テトラメチルジルコネート、テトラエチルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-*n*-ブチルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラ-*tert*-ブチルジルコネート等が例示できる。

上記有機ジルコニウム化合物とを反応させるキレート化剤としては、先に6配位有機アルミニウム化合物の場合に用いるキレート化合物と同様のものが好まし

く用いることができる。

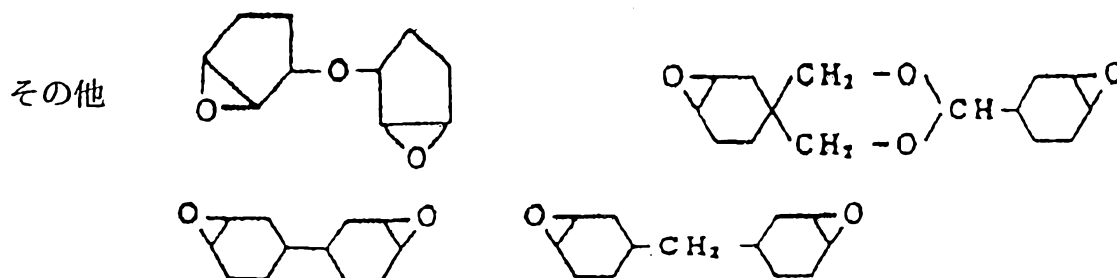
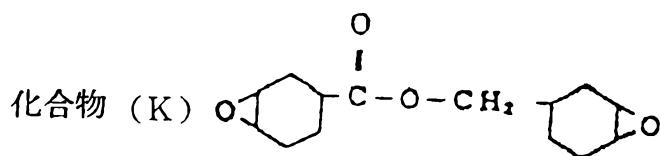
本発明で使用する有機ジルコニウムキレート化合物は、ジルコニウム原子に直接結合する水酸基及びアルコキシル基を有しない化合物が好ましい。ジルコニウム原子に直接結合する水酸基やアルコキシル基が存在する場合には、アルミニウム化合物の場合と同様に、樹脂組成物の貯蔵安定性の低下や硬化塗膜の平滑性の低下等が生じるので好ましくない。

8配位有機ジルコニウムキレート化合物としては、テトラキス（オキザリックアシド）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトン）ジルコニウム、テトラキス（*n*-プロピルアセトアセタト）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセタト）ジルコニウム、テトラキス（サリチルアルデヒダト）ジルコニウム等が例示でき、これらは部分的に縮合したものであってもよい。

成分（ハ）

本発明で使用する成分（ハ）は、1分子中に少なくとも2個の脂環式オキシラン基を有する数平均分子量1,000以下の化合物であって、以下のものが例示できる。

①化合物（K）他以下に示す化合物がある。



②3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール等とポリイソシアネート化合物との付加物がある。

使用し得るポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネートまたはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類；キシリレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネート等の環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネートまたは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類等の有機ジイソシアネートそれ自体、またはこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂または水等との付加物、または上記した各有機ジイソシアネート同士の重合体、さらにはイソシアネート・ビウレット体などが例示できる。市販品としては、大日本インキ化学工業（株）製品「バーノックD-750」、「バーノックD-800」、「バーノックDN-950」、「バーノックD-970」または「バーノックD15-455」、ドイツ国バイエル社製品「デスモジュールL」、「デスモジュールNHL」、「デスモジュールIL」または「デスモジュールN3390」、武田薬品工業（株）製品「タケネートD-102」、「タケネートD-202」、「タケネートD-110N」または「タケネートD-123N」、日本ポリウレタン工業（株）製品「コロネートL」、「コロネートHL」、「コロネートEH」または「コロネート203」または旭化成工業（株）製品「デュラネート24A-90CX」などがある。

③前記化合物（K）と多塩基酸との付加物がある。

④分子中に、例えば4-シクロヘキセン-1, 2-イレン等の不飽和基を有するエステル化物、例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、トリメチロールプロパン及び1, 4-ブタンジオール等をエステル化反応して得られる数平均分子量900のエステル化物を、過酢酸等で酸化させて得られるものがある。

また、上記脂環式オキシラン基を有する化合物は、該脂環式オキシラン基以外にも脂環式でないオキシラン基が導入されたものも使用できる。

成分（ハ）の分子量は、数平均分子量1, 000以下であることが重要である。数平均分子量1, 000を越えると本発明の低温硬化性樹脂組成物に配合する成

分（イ）であるビニル共重合体樹脂との相溶性が低下し、仕上がり性及び塗膜性能に優れた塗膜を形成することができないからである。

低温硬化性樹脂組成物

本発明の低温硬化性樹脂組成物は、成分（イ）、（ロ）及び（ハ）からなる。成分（ロ）の配合量は、成分（イ）100重量部に対して0.01～30重量部であることが好ましく、特には、0.1～15重量部であることが好ましい。成分（ロ）の使用量がこの範囲より少ないと架橋硬化性が低下する傾向にあり、またこの範囲より多いと硬化物中に残存して、硬化物の耐水性を低下させるので好ましくない。

成分（ハ）の配合量は、成分（イ）100重量部に対して0.1～1,000重量部であることが好ましく、より好ましくは5～100重量部である。0.1重量部より少ないと、硬化性促進の重要な要因である脂環式オキシラン基含量が低下し、硬化性が低下する。また成分（ハ）は、低温硬化性樹脂組成物において希釈剤としての性格も有し、低温硬化性樹脂組成物の固形分濃度の増減にも寄与し、この面からも0.1以上の配合が望ましい。なお、成分（ハ）の配合量が1,000重量部より多くなると、低温硬化性樹脂組成物中のSiORまたは／およびSiOH基の含有量が少なくなり硬化性が低下する。

他の成分

本発明樹脂組成物には、更に必要に応じて、例えばエポキシ基含有樹脂（シェル化学製「エピコート1001」）や、スチレンアリルアルコール共重合体等の水酸基含有樹脂を配合することができる。これらの樹脂の配合量は、本発明の低温硬化性樹脂組成物に10重量%以下で配合することができる。

用途

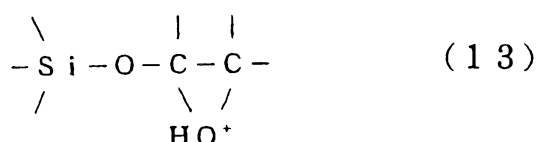
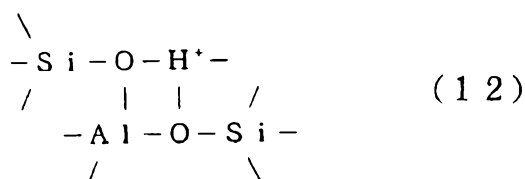
本発明の低温硬化性樹脂組成物により得られる硬化物は、耐候性、耐水性等に優れたものであり、例えば自動車やコンテナの塗装や補修、屋外用建材の塗装、プレコートメタル等の用途に好適に用いられる。尚、塗料として使用する場合には、塗装方法に限定はなく、例えばスプレー塗装、ロール塗装、ハケ塗り等の一般的な塗装方法によって塗装することができる。

本発明の低温硬化性樹脂組成物は、有機溶剤に溶解して用いることができる。使用できる有機溶剤には、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、ブタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤等が例示できる。これらの溶剤は、単独又は適宜混合して用いることができるが、アルコール系溶剤を用いる場合には、樹脂の溶解性の点から他の溶剤と併用することが好ましい。尚、低温硬化性樹脂組成物の濃度は、使用目的によって適宜選択でき、一般に10～70重量%が好ましい。

本発明の低温硬化性樹脂組成物は、100℃以下の低温で容易に架橋硬化させることができる。例えば、何ら加熱せず常温で硬化させる場合には、通常8時間～7日間程度で十分に硬化させることができ、また40～100℃程度に加熱する場合には、5分～3時間程度で十分に硬化させることができる。更に常温付近においても、数十時間で十分硬化させることができる。

本発明の低温硬化性樹脂組成物の硬化反応は、溶剤の揮発により始まり、架橋硬化剤からのキレート化剤の揮発によって連鎖的に進行するものと考えられる。架橋硬化剤による硬化反応の進行は以下に示すような機構に従うものであると推定される。即ち、例えば架橋硬化剤として有機アルミニウムキレート化合物を用いる場合には、まず一段目の反応として、キレート化剤が揮発した後アルミニウム

ム化合物がポリシロキサン系マクロモノマー構造単位中のシラノール基と反応して、式(11)結合を生じる。次いで、二段目の反応として式(11)結合へシラノール基が配位し式(12)となってシラノール基を分極させる。この分極したシラノール基がエポキシ基と反応してオキソニウム塩化して式(13)となる。次いで、エポキシ基のイオン重合及び水酸基への付加反応が生じる。



本発明の低温硬化性樹脂組成物における硬化反応は、上記した架橋硬化剤の触媒作用による架橋反応の他にシラノール基同士の縮合反応等の各種の反応が併行して起きることによって進行するものと推定され、例えば次のような各種の硬化反応が生じるものと思われる。

- (A) シラノール基同士の縮合
- (B) シラノール基とオキシラン基から生じた水酸基との縮合
- (C) シラノール基のオキシラン基への付加
- (D) 水酸基のオキシラン基への付加
- (E) オキシラン基同士のイオン重合

なお、本発明の低温硬化性樹脂組成物において、ポリシロキサン系マクロモノマー構造単位が官能基としてアルコキシル基を含有する場合、例えば、アルコキシラン基を含有する場合には、シラノール基を生じるために加水分解が必要となるが、この加水分解反応は、空気中の湿気程度の少量の水分の存在だけで充分

に進行する。

本発明の低温硬化性樹脂組成物では、使用するビニル共重合体中に、モノマー成分であるポリシロキサン系マクロモノマーに由来するシラノール基等の官能基及びオキシラン基含有ビニルモノマーに由来するオキシラン基が存在する。このため、上記(A)～(E)に示すような各種の硬化反応が併行して生じる。その結果、硬化物の表面及び内部において硬化が同時に進行し、硬化物の表面と内部とで硬化の程度が少なく、縮みが生じ難い。

第4の発明の実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお「%」は、特に示す場合を除くほか「重量%」を示す。

(実施例1)

SUS製反応器にメチルトリメトキシシラン2,720g(20mol)、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン256g(1mol)、脱イオン水1134g、60%塩酸2g、ヒドロキノン1gを入れ、この混合物を80℃、5時間反応させた。得られたポリシロキサン系マクロモノマーの数平均分子量は2,000、平均して1分子当たり1個のビニル基(重合性不飽和結合)と4個の水酸基を有していた。このマクロモノマー300gとスチレン100g、後記化合物(D)280g、*n*-ブチルメタクリレート400g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル20gの混合物をキシレン1,000g中に120℃で滴下、重合させ、透明な共重合体を得た。数平均分子量は約20,000であった。この共重合体溶液140gに、前記化合物(K)30gとアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)を添加し、ガラス板上に乾燥膜厚60 μ の膜厚に塗布し、90℃で30分間焼き付けた。硬化塗膜は平滑で透明で、縮みはみられず、アセトンによる抽出残分は92%であった。

(実施例 2)

SUS製反応器にフェニルトリシラノール7800g (50mol)、 γ -アクリロキシプロピルトリシラノール200g (1mol)、トルエン4,500gを入れ、この混合物を117°Cで3時間反応させ、脱水した。得られたポリシロキサン系マクロモノマーの数平均分子量は7,000、平均して1分子当たり1個のビニル基と5~10個の水酸基を有していた。このマクロモノマー100gと2-ヒドロキシエチルアクリレート100g、後記化合物(L)200g、2-エチルヘキシルメタクリレート600g、アゾイソブチロニトリル10gの混合物をブタノールとキシレンの等重量混合物1,000g中に120°Cで滴下、重合させ、透明な共重合体を得た。数平均分子量は約40,000であった。

この共重合体溶液160gに前記化合物(K)35gとテトラキス(アセチルアセトン)ジルコニウムの0.3gを添加したものをガラス板上に乾燥膜厚60 μ となるよう塗布し、80°Cで30分焼き付けた。硬化塗膜は平滑、透明で縮みはみられず、アセトン抽出残分は98.4%であった。

(実施例 3)

フェニルトリメトキシシラン48molと γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン2molとを実施例1と同様にして反応させた。得られたポリシロキサン系マクロモノマーの数平均分子量は約5,000で、平均して1分子当たり、1個のビニル基と5~10個のメトキシ基を有していた。このマクロモノマー500gと実施例1で用いたビニルモノマー500gとを実施例1と同様にして重合させ共重合体を得た。その数平均分子量は、約60,000であった。この共重合体溶液100gにアジピン酸1molと前記化合物(K)2molとの付加物50gとアルミニウムトリス(アセチルアセトン)1.0gを添加し、ガラス板上に乾燥塗膜60 μ になる様に塗布し100°Cで30分焼き付けた。硬化塗膜は平滑で透明で縮みはみられず、アセトンによる抽出残分は96%であった。

(実施例 4)

メチルトリメトキシシラン29.1molと γ -アクリロキシプロピルトリエト

キシラン0.9モルとを実施例1と同様にして反応させた。得られたポリシロキサン系マクロモノマーの数平均分子量は約15,000で、平均して1分子当たり、1個のビニル基とメトキシ基を5~10個有していた。このマクロモノマー400gと実施例1で用いたビニルモノマー600gとを実施例1と同様にして重合させ共重合体を得た。数平均分子量は約70000であった。この共重合体溶液180gと前記化合物(K)10gとの混合物に10gのテトラキス(エチルアセトアセタト)ジルコニウムを添加し、ガラス板に60 μ 膜厚に塗布し、80 $^{\circ}$ Cで30分間焼き付けた。硬化塗膜は透明で縮みがみられず、アセトン抽出残分は94%であった。

(実施例5)

実施例2の硬化性組成物をガラス板上に乾燥膜厚60 μ となるよう塗装し、25 $^{\circ}$ Cで48時間放置した。硬化塗膜は平滑、透明で縮みがなく、アセトン抽出残分は95%であった。

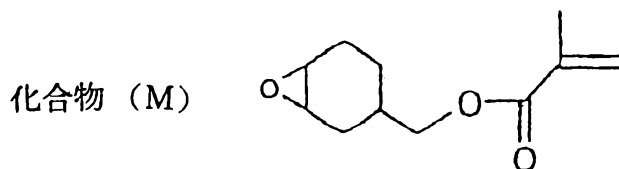
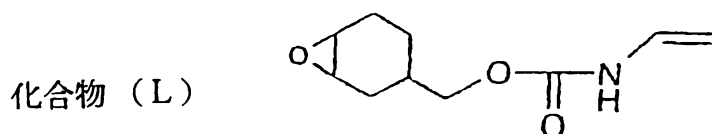
(実施例6)

SUS製反応器に実施例1のマクロモノマー300gとスチレン100g、後記化合物(L)140g、グリンジルメタクリレート100g、n-ブチルメタクリレート400g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル20gを入れ、この混合物をキシレン1,000g中に120 $^{\circ}$ Cで滴下、重合させ、透明な共重合体を得た。この数平均分子量は約20,000であった。この共重合体溶液140gに前記化合物(K)30gとアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)を添加し、ガラス板上に乾燥膜厚60 μ の膜厚に塗布し、90 $^{\circ}$ Cで30分間焼き付けた。硬化塗膜は平滑で透明で、縮みはみられず、アセトンによる抽出残分は90%であった。

(実施例7)

SUS製反応器に実施例1で得たマクロモノマー300gとスチレン100g、後記化合物(L)140g、後記化合物(M)140g、n-ブチルメタクリレート400g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル20gを入れ、この混合

物をキシレン1, 000 g中に120℃で滴下、重合させ、透明な共重合体を得た。数平均分子量は約20, 000であった。この共重合体溶液140 gに前記化合物(K) 30 gとアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)を添加し、ガラス板上に乾燥膜厚60 μの膜厚に塗布し、90℃で30分間焼き付けた。硬化塗膜は平滑で透明で、縮みはみられず、アセトンによる抽出残分は96%であった。なお、アセトンによる抽出残分で表されるゲル分率は、乾燥させた塗膜をガラス板から剥がし取り、ソックスレー抽出器で還流温度でアセトンを用いて6時間抽出した後、塗膜の残分を重量%で表した。



第4の発明の産業上の利用可能性

本発明の低温硬化性樹脂組成物は、100℃以下の低温で容易に架橋硬化でき、例えば80℃で30分間硬化させただけで、95%以上のゲル分率を有する硬化物が得られる。また、硬化反応に水分が不必要であるか、或いは空気中の湿気程度の少量の水分の存在下で硬化反応が進行する。また、溶剤揮発により硬化が始まるので、1液性組成物として用いる場合にも貯蔵安定性が良好である。硬化に際しイソシアネートの様な毒性の強い硬化剤を用いず、組成物の溶液粘度が低いので、高固形分のものが得られる。更に、シラノール基の縮合反応、エポキシ基のイオン重合反応等の各種の架橋反応が併行して生じるので、表面と内部との硬化性の差が少なく、縮みを生じることがなく、厚塗り性に優れる。加えて、硬化時の副生成物が少ないため、物性に優れた硬化物が得られ、特に、耐候性、耐水

性に優れた硬化物となる。硬化物の表層に未硬化物がほとんど存在することがなく、上塗り性、リコート性、付着性等に優れた硬化物が得られる。

第5の発明の技術の分野

第5の発明は、ビニル系樹脂等に特定のエポキシ基含有不飽和化合物の重合体と第4級アンモニウム化合物とを配合した熱硬化型水性塗料組成物に関し、特に貯蔵安定性及び塗膜の硬化性に優れる熱硬化型水性塗料組成物に関する。

第5の発明の背景技術

水性塗料は水が媒体であり有機溶媒を媒体としないため、特に作業環境の悪化及び火災の危険性等の恐れがなく各分野で広く使用されている。例えば、このような水性塗料として、水酸基含有ポリカルボン酸樹脂とアミノアルデヒド樹脂とを含む樹脂組成物をアミン化合物で中和後、分散させた塗料が知られている。

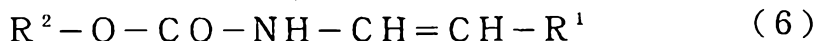
しかしながら、従来の水性塗料は180℃以上の温度で焼付けることが必要であり、得られる塗膜の硬化性、耐候性、耐酸性等の化学的、物理的性質に劣るといふ欠点がある。また、従来の塗料においてアミノアルデヒド樹脂に代えてビスフェノールエピクロロヒドリン型エポキシ樹脂を用いたものは、貯蔵中に塗料系が増粘、ゲル化し実用的な水性塗料を与えない。

第5の発明の開示

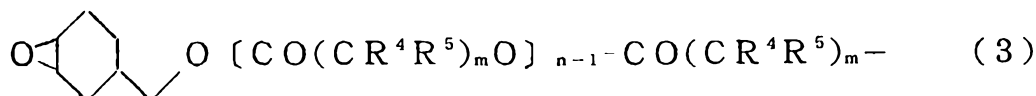
本発明者等は、水性塗料組成物の貯蔵安定性及び塗膜の硬化性のバランスの取れた性能の向上を目的として鋭意研究を重ねた結果、水酸基とカルボキシル基とを有する樹脂に、特定のエポキシ樹脂と第4級アンモニウム化合物とを配合した熱硬化性樹脂組成物を含む水性塗料組成物が、上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、水酸基とカルボキシル基とを有する樹脂（P）、下記式（6）で表わされる脂環式エポキシ基含有不飽和化合物を重合してなるエポキシ

樹脂 (Q) および第 4 級アンモニウム化合物 (R) とを含有することを特徴とする熱硬化型水性塗料組成物を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。



(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は、式 (2) または式 (3) を表わす。)



(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は 4~8 の整数、 n は 1~10 の整数を表す。)

第 5 の発明を実施するための最良の形態

樹脂 (P)

本発明の熱硬化型水性塗料組成物に使用する樹脂 (P) は、水酸基とカルボキシル基とを有する樹脂であれば特に制約はない。例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂等をベースとする従来から塗料分野で既知の任意の樹脂を使用することができる。具体的には下記の樹脂を例示することができる。

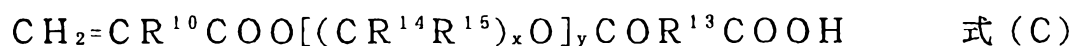
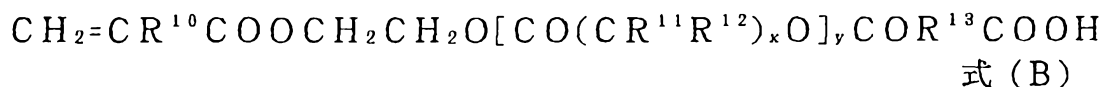
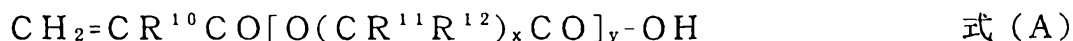
(1) ビニル系樹脂

ビニル系樹脂として、水酸基を含有するビニルモノマーとカルボキシル基を含有するビニルモノマーとの共重合体が例示できる。ビニルモノマーが水酸基とカ

ルボキシル基とを含有する場合には、その単独重合体も使用することができる。

①水酸基を含有するビニルモノマーとしては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマーが例示できる。これらのビニルモノマーは、1種または2種以上を併用することができる。②カルボキシル基を含有するビニルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート等が例示できる。その他、（メタ）アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの付加物等の変性不飽和モノカルボン酸も使用できる。ここに、変性不飽和モノカルボン酸は、不飽和基とカルボキシル基とを有し、不飽和基とカルボキシル基との間が鎖延長された変性不飽和モノカルボン酸であれば特に制限はない。例えば、下記式（A）で示される（メタ）アクリル酸をラクトン変性した化合物、下記式（B）で示される末端水酸基を酸無水物により酸変性させたラクトン変性等エステル結合を有する不飽和モノカルボン酸、下記式（C）で示されるエーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸等のカルボキシル基含有化合物が例示できる。

また、カルボキシル基を含有するビニルモノマーと共に、必要に応じてメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等の水酸基やカルボキシル基と反応する官能基を有しないラジカル重合性不飽和基含有モノマーを共重合させて得られたものが例示できる。なお、各ビニルモノマーは、1種または2種以上を併用することができる。



(各式中、 R^{10} は、水素原子またはメチル基を示し、 R^{11} および R^{12} は、各々水素原子、メチル基またはエチル基を示し、 R^{13} は、炭素数1～10の2価の脂肪族飽和もしくは不飽和炭化水素基、炭素数1～6の2価の脂環式飽和もしくは不飽和炭化水素基、*p*-キシリレンまたはフェニレン基を示し、 R^{14} および R^{15} は、各々水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を示し、 x は4～8の整数、 y は1～10の整数を示す。)

(2) ポリエステル系樹脂

ポリエステル系樹脂として、例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール等のポリオール成分と、(無水)フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸、(無水)トリメリット酸等のポリカルボン酸成分との重縮合で得られるポリエステル樹脂；該ポリエステル樹脂を脂肪酸またはエポキシ樹脂で変性したもの；アクリルグラフトした変性ポリエステル樹脂；ビスフェノール・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂を脂肪酸等で変性したエステル化物に無水マレイン酸等の酸無水物を付加して得られる変性ポリエステル樹脂；ビスフェノール・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂を触媒の存在下で重合反応させたものにポリカルボン酸等を付加したものが例示できる。

上記した樹脂(P)の中でも美粧性、耐候性等に優れた塗膜が得られることから、水酸基含有ビニルモノマーとカルボキシル基含有ビニルモノマー及び必要に

応じてその他のモノマーと重合させることにより得られるビニル系樹脂が特に好ましい。

また樹脂（P）は、数平均分子量が1,000～100,000であること、特には2,000～80,000であることが好ましく、軟化点は130℃以下、特には115℃以下であることが好ましく、酸価が1～100であること、特には10～80であることが好ましく、水酸基価が10～5,000であること、特には20～2,000であることが好ましい。数平均分子量が1,000より小さいと硬度、耐屈曲性、耐食性等の塗膜性能が低下しやすく、他方数平均分子量が100,000より大きくなると平滑性等の塗膜外観が悪くなる傾向がある。また、軟化点が130℃より高いものは塗膜の平滑性が悪くなりやすい。また、酸価が1より小さいと水性化が困難になり、他方、酸価が100より大きいと塗料の貯蔵安定性が悪くなり、水酸基価が10より小さいと塗膜の硬化性が低下し、硬度、耐屈曲性等の塗膜性能が低下する傾向がみられ、他方、水酸基価が5,000より大きくなると耐水性、耐食性等の塗膜性能が低下するので好ましくない。

樹脂（P）には上記水酸基及びカルボキシル基以外に、フェノール性水酸基やアルコキシシラン基、ヒドロキシシラン基等の官能基を必要に応じて導入しておくこともできる。これらの官能基を導入する方法は、特に限定されず既知の方法を用いることができる。例えば、フェノール性水酸基導入は、ビスフェノール変性（メタ）アクリレートを前記ビニル系樹脂のビニルモノマー成分として用いればよく、アルコキシシラン基やヒドロキシシラン基の導入は、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及びこれの加水分解物等の化合物を前記ビニル系樹脂のビニルモノマー成分として用いて共重合させればよい。

エポキシ樹脂（Q）

本発明の塗料組成物に使用されるエポキシ樹脂（Q）は、上記式（6）で示される脂環式エポキシ基含有不飽和化合物、即ち、第1の発明の式（1）で表さ

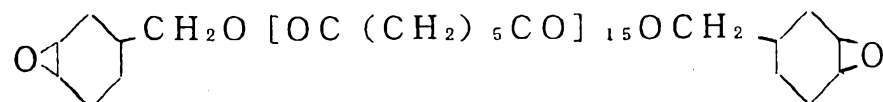
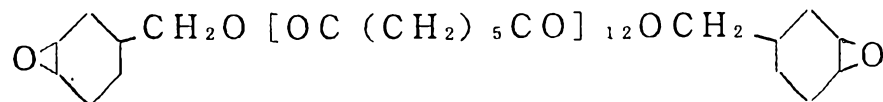
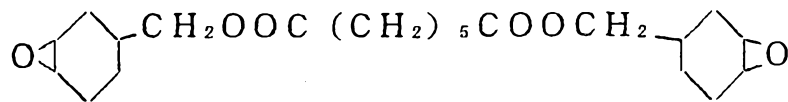
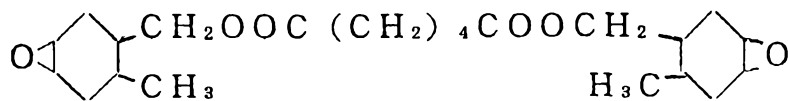
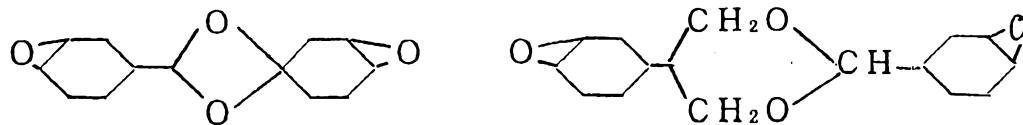
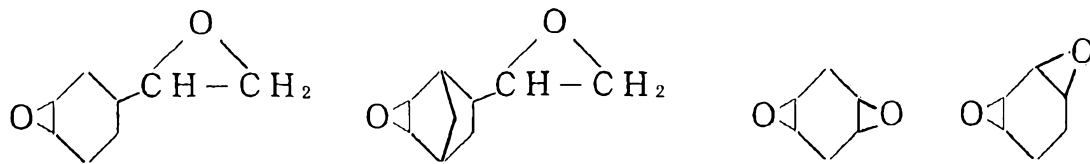
れる化合物の内、 R^2 が式(2)または(3)で表される化合物と製造方法および構造式が同一のものを重合したものである。なお、上記脂環式エポキシ基含有不飽和化合物以外に、第2の発明の「他の不飽和基含有脂環式エポキシ化合物分のいずれかの化合物」を併用して共重合することもできる。

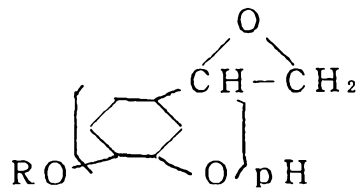
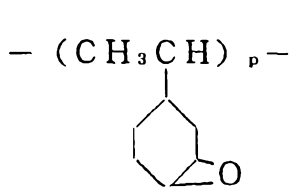
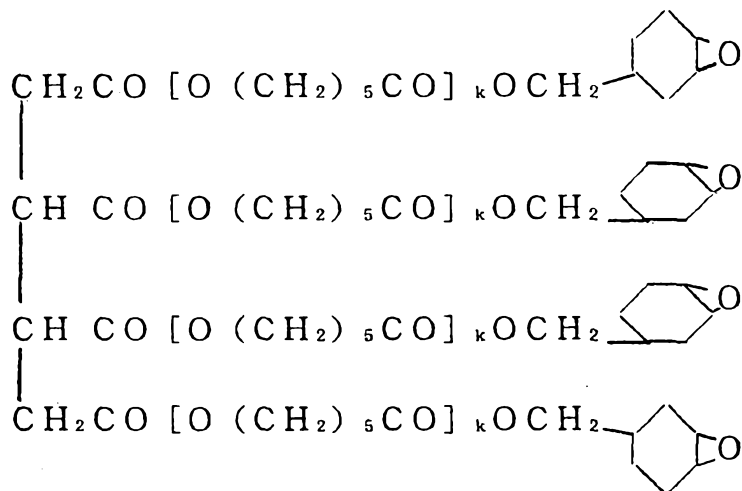
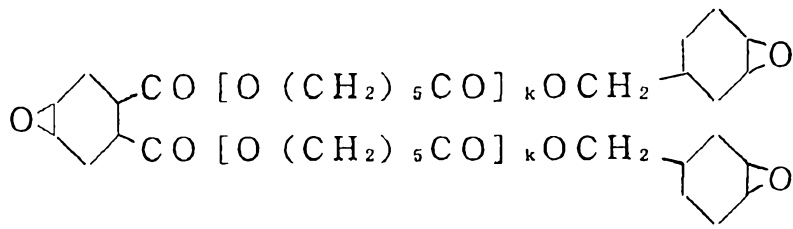
エポキシ樹脂(Q)には、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物および上記他の化合物以外に、更にメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等の水酸基とカルボキシル基との反応を生じる官能基を有しないラジカル重合性不飽和基含有モノマーを共重合させることもできる。

エポキシ樹脂(Q)は、数平均分子量が194~100,000であること、特に194~2,000、特に194~1,000であることが好ましく、エポキシ当量が50~2,000であること、特に55~1,000であることが好ましく、軟化点は130℃以下、特に115℃以下であることが好ましい。数平均分子量が100より小さいものは入手が困難であり、他方、数平均分子量が100,000より大きいものは塗面平滑性が悪くなるのであまり好ましくない。またエポキシ当量が50より小さいものは入手が困難であり、他方エポキシ当量が2,000より大きいものは塗膜の硬化性が低下する傾向がある。更に軟化点が130℃より高いものは塗膜の平滑性が悪くなりやすい。

上記エポキシ樹脂(Q)と組合わせて、脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基および脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基から選ばれる少なくとも1種以上のエポキシ基を1分子中に少なくとも2個以上有するものも使用できる。該脂環式炭化水素環は3員の小環員のものから7環員またはそれ以上のものであってもよく、また、該環は、単環でも多環でもよく、更に環が有機炭化水素環を構成していてもよい。併用できるエポキシ樹脂(Q)の具体例

として、下記に示す2官能性以上のエポキシ樹脂を例示することができる。





(式中、kは0~15、pは2~100の整数である。)

上記エポキシ樹脂（Q）と組合わせて、さらにグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂肪族内部エポキシ樹脂等のエポキシ基を有するその他のエポキシ樹脂を使用することもできる。該その他のエポキシ樹脂は、塗料の貯蔵安定性及び塗膜硬化性の観点から、両者の合計量を基準として25重量%以下の割合で使用する事が好ましい。

第4級アンモニウム化合物

本発明の塗料組成物に使用される第4級アンモニウム化合物（R）としては $(R^{20}R^{21}R^{22}R^{23}N^{(+)})X^{(-)}$ で示されるものを使用することができる。

式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ炭化水素基を表わし、これらは同一または異なってもよい。また炭化水素基は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。Xはハロゲンイオンまたは酸の陰イオン残基を示し、例えばCl、Br、F、I、 SO_4 、 HSO_4 、 NO_3 、 PO_4 、 ClO_4 、 $HCOO$ 、 CH_3COO 、OH等が例示できる。

本発明で使用する好ましい第4級アンモニウム化合物（R）として以下の化合物が例示できる。

①テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムフルオライド、テトラエチルイオダイド等のテトラアルキルアンモニウムハライドが例示できる。

②酢酸テトラメチルアンモニウム、ギ酸テトラエチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウム有機酸塩が例示できる。

③硫酸水素テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラエチルアンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、リン酸テトラエチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウム無機酸塩が例示できる。

④テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソアミルアンモニウムヒドロキシド、テトラドデシルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、モノヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、モノヒドロキシエチルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ジヒドロキシエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジヒドロキシエチルジエチルアンモニウムヒドロキシド、トリヒドロキシエチルモノメチルアンモニウムヒドロキシド、トリヒドロキシエチルモノエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエチルアンモニウムヒドロキシド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウムヒドロキシドが例示できる。

これらの中で第4級アンモニウムヒドロキシドは、樹脂（P）及びエポキシ樹脂（Q）を水中に容易に分散化させ、貯蔵安定性に優れた塗料組成物を与え、しかも耐水性、耐食性に優れた塗膜を形成できる点で特に好ましい。

熱硬化型水性塗料組成物

本発明の熱硬化型水性塗料組成物は、樹脂（P）とエポキシ樹脂（Q）との総合計量換算で、樹脂（P）40～97重量%、好ましくは50～95重量%、更に好ましくは60～90重量%、エポキシ樹脂（Q）3～60重量%、好ましくは5～50重量%、更に好ましくは10～40重量%の範囲内で配合することが好ましい。樹脂（P）が40重量%より少なく、かつエポキシ樹脂（Q）が60重量%より多くと、得られる塗料組成物の水分散性が低下する。一方、樹脂（P）が97重量%より多く、エポキシ樹脂（Q）が3重量%より少ないと、耐水性、耐食性、耐屈曲性等の塗膜性能が低下する。また、エポキシ樹脂（Q）は、該エ

ポキシ樹脂（Q）中のエポキシ基に対し、樹脂（P）中の水酸基が、当量比（水酸基／エポキシ基）で0.3以上、好ましくは0.5～5、更に好ましくは0.7～4の範囲内になるように樹脂（P）と配合することが好ましい。当量比が0.3より小さいと塗膜中に未反応の樹脂（P）成分が多くなり、耐屈曲性、耐水性、耐食性等の塗膜性能が低下する場合がある。また、樹脂（P）中のカルボキシル基によって、エポキシ樹脂（Q）が安定に水に分散化されるが、その配合割合は、水分散化及び塗料貯蔵安定性の観点からカルボキシル基／エポキシ基の当量比が0.1～1、特には0.1～0.6の範囲であることが好ましい。第4級アンモニウム化合物（R）は、樹脂（P）、エポキシ樹脂（Q）及び第4級アンモニウム化合物（R）との総合計量を基準として、0.01～10重量%、好ましくは0.1～7重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲であることが好ましい。この範囲で十分な、耐候性、耐酸性を有する樹脂が得られるからである。

本発明の熱硬化型水性塗料組成物の製造方法として、以下の方法が例示できる。まず、樹脂（P）を有機溶剤に溶解または分散した溶液に、エポキシ樹脂（Q）またはエポキシ樹脂（Q）を有機溶剤に溶解または分散した溶液を混合する。次いで、得られた混合物に第4級アンモニウム化合物（R）及び必要に応じて中和剤を配合し、水中に分散することによって製造する。上記樹脂（P）またはエポキシ樹脂（Q）を溶解または分散するために使用し得る有機溶剤は、これらの樹脂が有する官能基に対して、実質的に不活性の有機溶剤が好適であり、具体的には、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。これらの中でも特にアルコール系溶剤、エーテル系溶剤等の親水性溶剤を主たる溶剤として用いることが好ましい。また、中和剤として、例えば、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を使用することができる。尚、第4級アンモニウム化合物

(R)として第4級アンモニウムヒドロキシドを用いると、中和剤を使用せずに樹脂成分を水中に分散することができる。また、必要に応じて第4級アンモニウム化合物(R)と上記中和剤とを組合わせて使用してもよい。

本発明の塗料組成物には、他の化合物を配合することができる。配合できる樹脂として、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリウレタンポリオール、ビニルアルコール(共)重合体、スチレン-アリルアルコール共重合体等のカルボキシル基を含まないポリオール樹脂等を配合することもできる。より低温で塗膜を硬化させることを目的とする触媒として、カテコール等のフェノール化合物、ジフェニルシランジオール等のシラノール化合物、Al、Ti、V、Fe、Zn、Zr、Sn等の金属類とアセト酢酸エチル、トリフルオロアセチルアセトン、ジベンゾイルアセチルアセトン等のβ-ジケトンとのキレート化合物等からなる金属キレート化合物が例示できる。該触媒は、樹脂(P)及びエポキシ樹脂(Q)の合計100重量部に対して0.01~10重量部の範囲内で配合することが好ましい。更に、必要に応じてチタン白、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料、クレー、タルク、シリカ等の体質顔料、顔料分散剤、ハジキ防止剤、流動性調整剤等の塗料用添加剤を配合することができる。

本発明の塗料組成物を用いて塗膜形成する方法は、特に制限はない。例えば、電着塗装、スプレー塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、刷毛塗装等の手段で基材表面に塗布、乾燥することによって実施することができる。

塗装膜厚は、特に制限はないが、通常の使用では10~100μmの範囲内で十分である。塗膜の乾燥は、0~200℃の範囲が好ましく、より好ましくは50~180℃の範囲であり、120℃では30分間、180℃では10分間程度で行うことができる。塗布すべき基材もまた特に制限されないが、鉄鋼、アルミニウム、アルマイト、銅、鉄鋼の表面に亜鉛、スズ、クロム、アルミニウム等を

メッキしたメッキ鋼、或いは鉄鋼の表面をクロム酸、リン酸で化学処理或いは電解処理したもの等の広範な金属類に好ましく使用することができる。

第5の発明の実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお「部」は、特に示す場合を除くほか「重量部」を示し、「%」は、特に示す場合を除くほか「重量%」を示す。

(測定方法)

(1) 貯蔵安定性：30℃1ヶ月間放置したのち分散化物の沈降、分離状態を目視で観察し、塗料組成物に分散化剤の沈降による色変化がない場合を異常なしとした。

(2) 塗膜平滑性：塗膜の表面の凹凸状態を目視で観察し、表面光沢の有るものを良好とした。

(3) 耐ソルトスプレー：JIS Z-2371に従って試験し、塗膜のカット部からのクリープ幅片側2mm以内のものを合格とした。試験時間は1,000時間行った。

(4) 鉛筆硬度：JISK-5400に従って試験した。

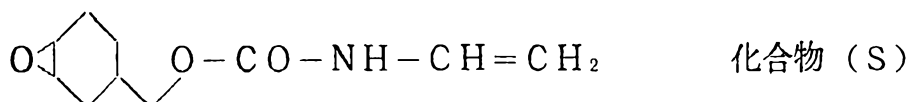
(5) 耐屈曲性：温度20℃の雰囲気です試験板を直角に1～2秒で折り曲げ、折り曲げ部の塗膜のハガレ、ワレ等の異常のないものを合格とした。

(6) ゲル分率：乾燥させた塗膜を剥がし取り300メッシュのステンレスチール製の網状容器に入れソックスレー抽出器でアセトン/メタノール=1/1溶媒を用いて還流温度で6時間抽出させた後、次式に従ってゲル分率の算出を行った。ゲル分率(%)は、抽出した後の塗膜重量/抽出前の塗膜重量で評価した。

(実施例1)

4つ口フラスコにメチルプロパノール75部を仕込み110℃に加熱した。こ

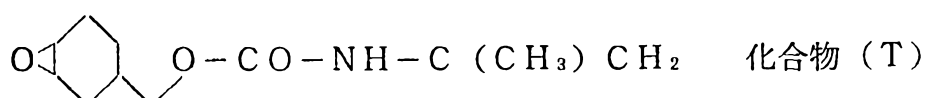
れにアクリル酸3部、ヒドロキシエチルアクリレート20部、メチルメタクリレート57部、スチレン20部の混合物と、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル1部およびメチルイソブチルケトン5部の混合物を1時間かけて滴下した。これを1.5時間熟成して、酸価23、水酸基価97、数平均分子量20000、固形分55%の樹脂溶液(P)を得た。次いで、4つ口フラスコにメチルプロパノール25部を仕込み110℃に加熱し、下記化合物(S)25部と2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル5部とメチルイソブチルケトン5部との混合物を3時間かけて滴下した。これを更に3時間熟成して、エポキシ当量200、平均分子量約3,000の固形分42%の樹脂溶液(Q)を得た。前記樹脂溶液(P)181重量部及び(Q)60重量部に、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの20%水溶液19.5部を加え攪拌しながら、脱イオン水166部を加えて固形分30%、平均粒子径0.15μmの水分散化物を得た。得られた該水分散化物の貯蔵安定性は、塗料状態および塗膜性能共に異常がなかった。また、貯蔵試験前の水分散化物をリン酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が20μmになるようにスプレー塗装し、80℃で10分間乾燥後、更に120℃で20分間乾燥を行い、塗装物を得た。この塗装物は、塗膜平滑性は良好であり、耐ソルトスプレーも合格、鉛筆硬度はH、耐屈曲性も合格であった。塗膜のゲル分率は97%であった。



(実施例2)

4つ口フラスコにメチルプロパノール64部を仕込み110℃に加熱した。こ

れにメタクリル酸4部、ヒドロキシエチルメタクリレート25部、2-エチルヘキシルメタクリレート10部、メチルメタクリレート51部、スチレン10部の混合物と2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル1部とメチルイソブチルケトン5部との混合物を1時間かけて滴下した。これを更に1.5時間熟成して、酸価26、水酸基価108、数平均分子量25,000、固形分59%の樹脂溶液(P)を得た。次いで、4つ口フラスコにメチルプロパノール25部を仕込み110℃に加熱し、上記化合物(S)10部と下記化合物(T)5部との混合物と、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル5部とメチルイソブチルケトン5部との混合物を3時間かけて滴下した。これを更に3時間熟成して、エポキシ当量200、平均分子量約3,000の固形分30%の樹脂溶液(Q)を得た。樹脂溶液(P)170重量部及び(Q)60重量部に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの10%水溶液を16.2部加えて攪拌しながら脱イオン水148部を加えて固形分30%、平均粒径0.18 μ の水分散化物を得た。得られた水分散化物の貯蔵安定性は塗料状態および塗膜性能ともに異常なかった。また、貯蔵試験前の水分散化物を実施例1と同様に塗装、乾燥を行って塗装物を得たところ、該塗装物は、塗膜平滑性が良好で、耐ソルトスプレーも合格で、鉛筆硬度は3H、耐屈曲性も合格であった。なお、塗膜のゲル分率は97%であった。



(実施例3)

実施例1で得た55%樹脂溶液(P)150部、実施例1で得た42%樹脂溶液(Q)10部、3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシメチルシクロヘキセンオキシド10部、10%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液17.

9部及びトリエチルアミン2部との混合物を攪拌しながら、脱イオン水160部を加えて固形分27%、平均粒径0.1 μ mの水分散物を得た。得られた水分散化物の貯蔵安定性は塗料状態および塗膜性能ともに異常なかった。また、貯蔵試験前の水分散化物をリン酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が20 μ mになるようにスプレー塗装し、80℃で10分間乾燥後、さらに140℃で20分間乾燥を行い塗装物を得た。この塗装物は、塗膜平滑性が良好で、耐ソルトスプレーも合格で、鉛筆硬度は2H、耐屈曲性も合格であった。なお、塗膜のゲル分率は93%であった。

(比較例1)

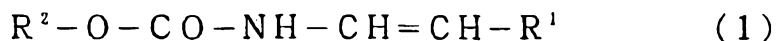
実施例1において、ヒドロキシエチルアクリレート20部及びメチルメタクリレート57部をメチルメタクリレート77部に、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの20%水溶液19.5部をトリエチルアミン3.4部に、脱イオン水166部を180部に置き換えた以外は実施例1同様の方法で固形分30%の水分散化物を得た。得られた水分散化物の貯蔵安定性は異常なかった。また、貯蔵前の水分散化物を実施例1と同様にして塗装、乾燥して塗装物を得た。この塗装物は塗膜平滑性が良好であったが、耐ソルトスプレーは不合格であり、鉛筆硬度は4B、耐屈曲性も不合格であった。なお、塗膜のゲル分率は55%であった。

第5の発明の産業上の利用可能性

本発明の熱硬化型水性塗料組成物において、樹脂(P)中の水酸基とエポキシ樹脂(Q)中のエポキシ基との官能基同士の反応は、室温程度ではほとんど進行せず、100℃程度で焼付けると該官能基同様の反応が急速に進行する。このため特に貯蔵安定性及び塗膜低温硬化性に優れる。また、本発明の熱硬化型水性塗料組成物から得られる硬化膜は、塗膜平滑性が良好で、耐ソルトスプレー、耐屈曲性に優れている。

請求の範囲

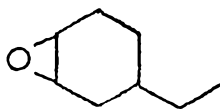
1. 式(1)で表わされる化合物。



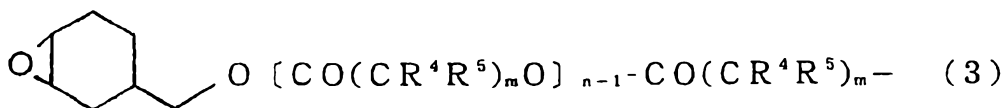
(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表す。 R^2 は、反応性官能基を含む基で置換された脂肪族炭化水素基を表す。)

2. 反応性官能基を含む基が脂環式エポキシを含む基であることを特徴とする請求項1記載の化合物。

3. 反応性官能基を含む基で置換された脂肪族炭化水素基が式(2)または式(3)で表される基であることを特徴とする請求項1記載の化合物。

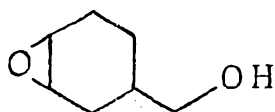


(2)

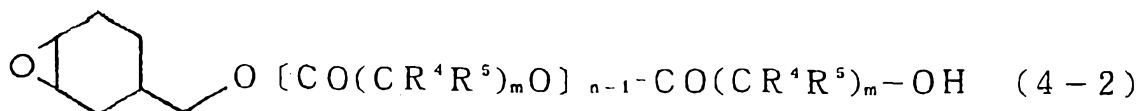


(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4~8の整数、 n は1~10の整数を表す。)

4. 請求項1~3のいずれかに記載の化合物の重合体。
5. 式(4-1)または式(4-2)で表される水酸基含有化合物に式(5)で表される化合物を反応させる請求項1記載の化合物の製造方法。



(4-1)

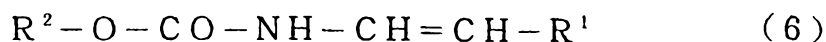


(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4~8の整数、 n は0~10の整数を表す。)

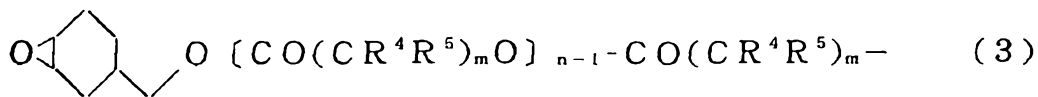


(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表す。)

6. 式(6)で表わされる脂環式エポキシ基含有不飽和化合物と酸基含有不飽和樹脂との反応物に、希釈剤を配合してなる活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物。



(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は、式(2)または式(3)を表わす。)



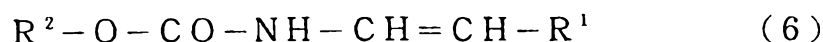
(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4~8の整数、 n は1~10の整数を表す。)

7. 酸基含有不飽和樹脂が酸基含有アクリル系樹脂であることを特徴とする請求項6記載の活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物。

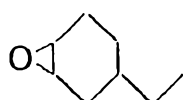
8. 請求項6または7記載の活性エネルギー線硬化型不飽和樹脂組成物か

らなるアルカリ現像可能な活性エネルギー線硬化型レジスト樹脂組成物。

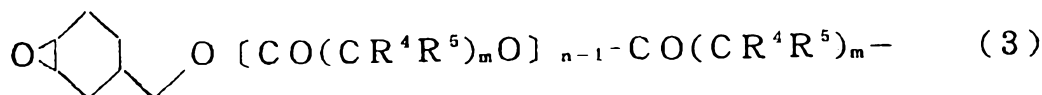
9. 式(6)で表わされる脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(E)とコロイダルシリカ(F)とを金属キレート及び/又は金属アルコキシド(G)の存在下で反応させて得られる活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物。



(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は、式(2)または式(3)を表わす。)



(2)



(3)

(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4~8の整数、 n は1~10の整数を表す。)

10. 請求項9記載の活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物を脱溶剤した粉末状活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物。

11. 請求項9記載の活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物からなる活性エネルギー線硬化性組成物。

12. 請求項10記載の粉末状活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物からなる粉末状活性エネルギー線硬化性組成物。

13. 下記成分(イ)、(ロ)、(ハ)を含有することを特徴とする低温硬化性樹脂組成物。

(イ) 式(7)で表される化合物(H) 70~99.999モル%と式(8)で表される化合物(J) 30~0.001モル%とを反応させて得た1分子中に水酸基またはアルコキシ基を2個以上有する数平均分子量400~50,000

0のポリシロキサン系マクロモノマーと、式(6)で表されるオキシラン基含有ビニルモノマーとの共重合体であって、数平均分子量2,000~100,000のビニル共重合体、

(ロ) 6配位の有機アルミニウムキレート化合物及び/又は8配位の有機ジルコニウムキレート化合物、

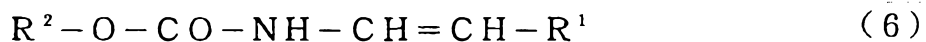
(ハ) 1分子中に少なくとも2個の脂環式オキシラン基を含有する数平均分子量1,000以下の化合物



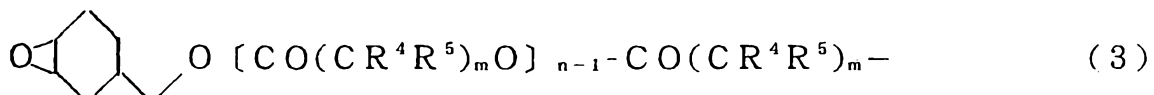
(式中、 R^{11} は炭素数1~8の脂肪族炭化水素基またはフェニル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は炭素数1~4のアルコキシル基または水酸基を示す。)



(式中、 R^{15} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は水酸基、炭素数1~4のアルコキシル基または炭素数1~8の脂肪族炭化水素基のいずれかを示し、 k は1~6の整数を示す。但し、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} の全てが炭素数1~8の脂肪族炭化水素基であることはない。)



(式中、 R^1 は水素原子、芳香族炭化水素基または飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基を表し、 R^2 は、式(2)または式(3)を表わす。)



(式中、 R^4 および R^5 は、各々水素原子、メチル基またはエチル基であり、 m は4~8の整数、 n は1~10の整数を表す。)

14. 下記(P)、(Q)、(R)成分を含有することを特徴とする熱硬化型水性塗料組成物。

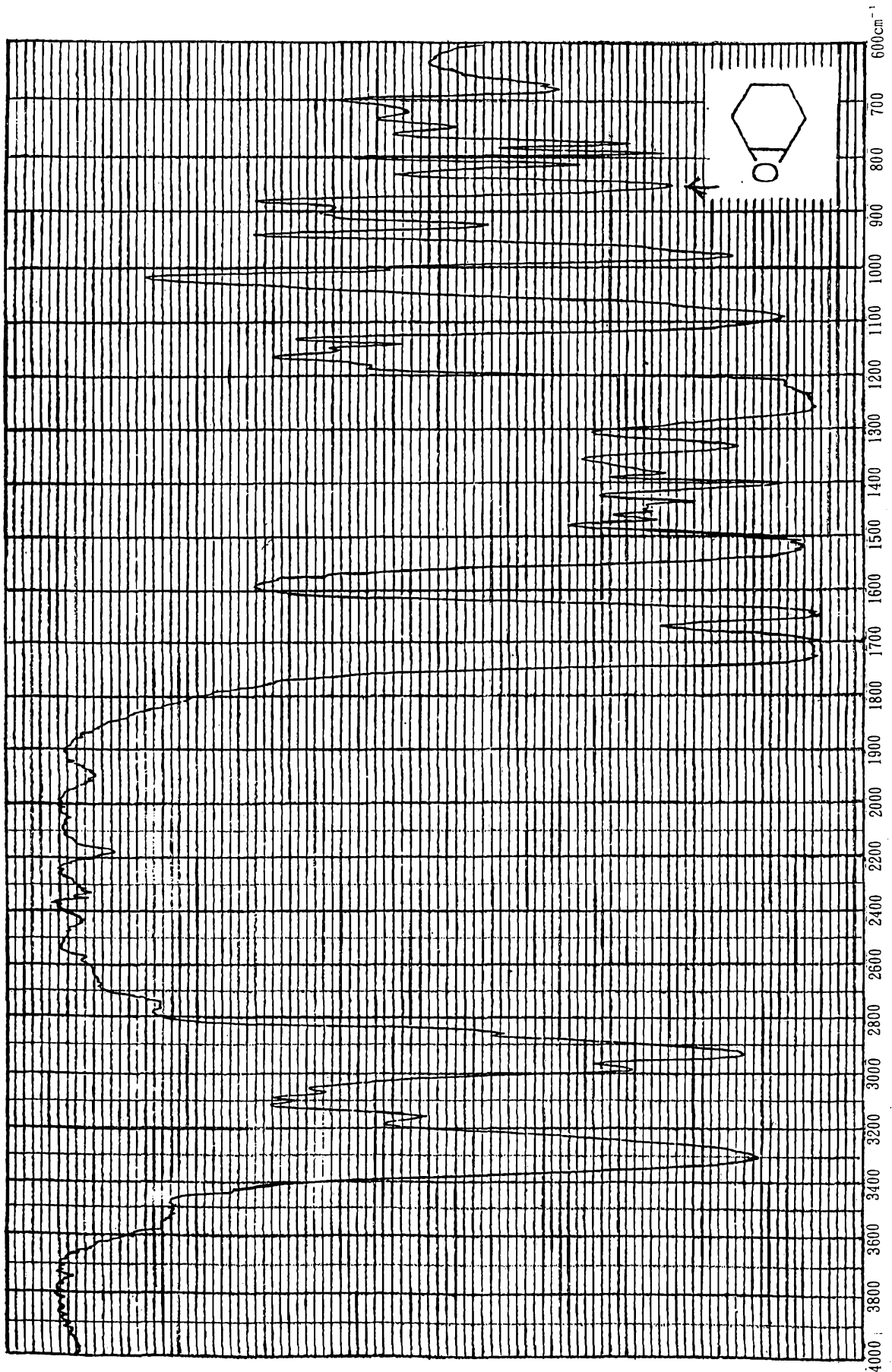
(P) 水酸基とカルボキシル基とを有する樹脂

(Q) 請求項 1 3 記載の式 (6) で表わされる脂環式エポキシ基含有不飽和化合物を重合してなるエポキシ樹脂

(R) 第 4 級アンモニウム化合物

図 1

1/2

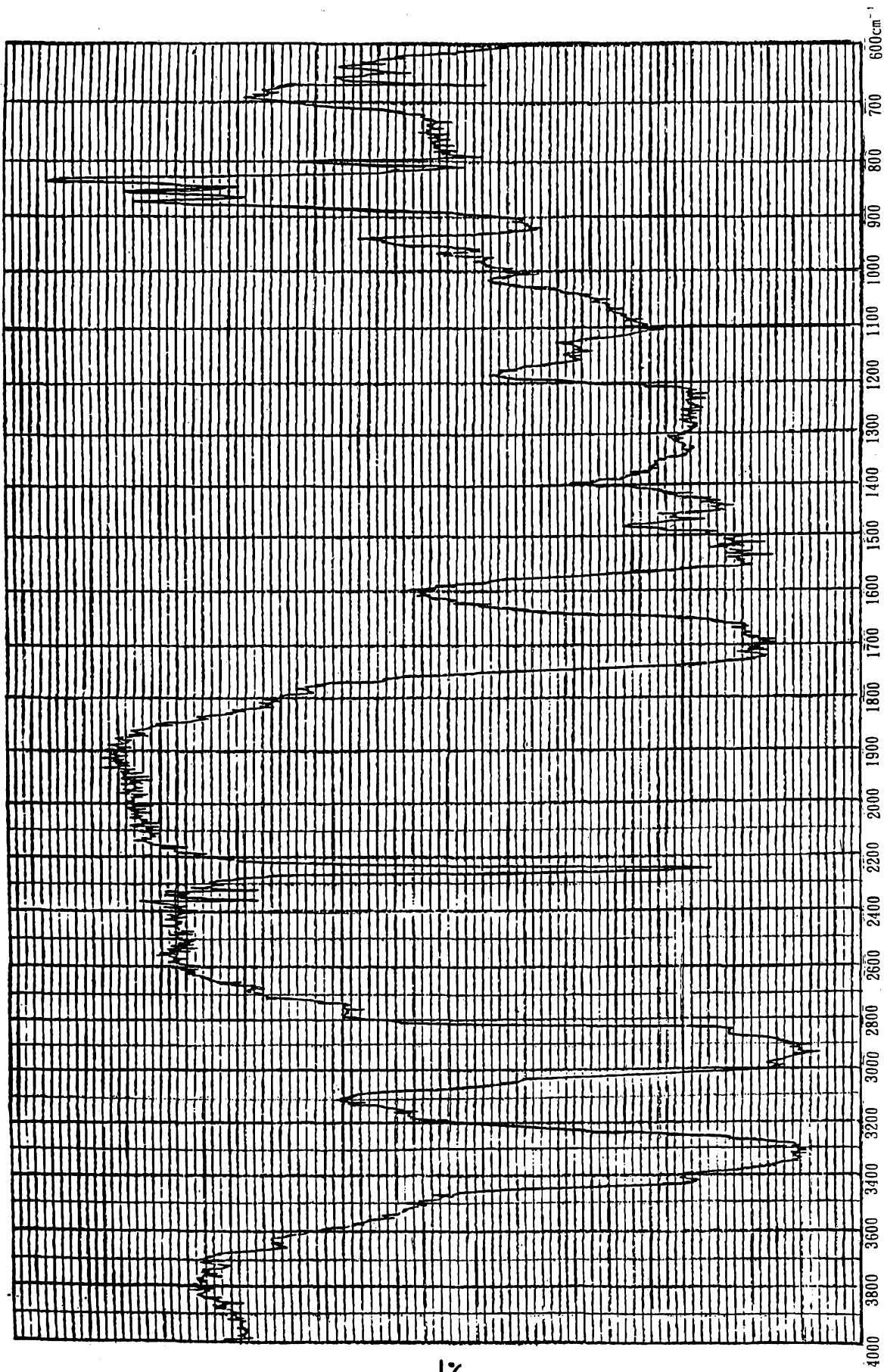


1%

差替え用紙(規則26)

2

2/2



差替え用紙 (規則26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C07D303/16, C08F2/44, 2/46, 26/02, 290/06, C08G59/24, C09D139/00 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) Int.Cl ⁶ C07D303/16, C08F2/44, 2/46-2/56, 26/00, 26/02, 290/06, C08G59/20-59/24, C09D139/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched												
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
A	JP, 6-157691, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), June 7, 1994 (07. 06. 94) (Family: none)	2-13										
A	JP, 6-107752, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), April 19, 1994 (19. 04. 94) (Family: none)	2-13										
A	JP, 4-15279, A (Kansai Paint Co., Ltd.), January 20, 1992 (20. 01. 92) & EP, 435356, A1	14										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search April 21, 1998 (21. 04. 98)	Date of mailing of the international search report April 28, 1998 (28. 04. 98)											
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer											
Facsimile No.	Telephone No.											

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04660

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 1
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
In the compounds represented by the general formula (1), R² is defined as an aliphatic hydrocarbon group substituted with a group having a reactive functional group. However, the examples of R² specifically described in the specification, claims and figures are only the alicyclic epoxy groups of
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest** The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04660

Continuation of Box No. I of continuation of first sheet (1)

the formulae (2) and (3), so that it is remarkably unclear which groups are included in addition to the above alicyclic epoxy groups. Therefore, no valid international search can be made on the basis of such documents.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ^o C07D303/16, C08F2/44, 2/46, 26/02, 290/06, C08G59/24, C09D139/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ^o C07D303/16, C08F2/44, 2/46-2/56, 26/00, 26/02, 290/06, C08G59/20-59/24, C09D139/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA (STN)、REGISTRY (STN)		
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 請求の範囲の番号
A	JP、6-157691、A (日本化薬株式会社) 7. 6月. 1994 (07. 06. 94) (ファミリーなし)	2-13
A	JP、6-107752、A (ダイセル化学工業株式会社) 19. 4月. 1994 (19. 04. 94) (ファミリーなし)	2-13
A	JP、4-15279、A (関西ペイント株式会社) 20. 1月. 1992 (20. 01. 92) &EP、435356、A1	14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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」 先行文献ではあるが、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	21. 04. 98	国際調査報告の発送日
		28.04.98
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4C 7329
日本国特許庁 (ISA/JP)	後藤 圭次 印	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3454

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 1 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ 1 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
式 (1) で表される化合物において、 R^2 は反応性官能基を含む基で置換された脂肪族炭化水素基と定義されるが、明細書、請求の範囲若しくは図面に具体的に示されるのは、式 (2)、(3) の脂環式エポキシ基のみであり、他にどのような基を含むのか著しく不明確であり、これらの書類に基づいて有効な国際調査をすることができない。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。