

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6386341号
(P6386341)

(45) 発行日 平成30年9月5日 (2018.9.5)

(24) 登録日 平成30年8月17日 (2018.8.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 299/00 (2006.01)

C O 8 F 299/00

C O 8 F 290/02 (2006.01)

C O 8 F 290/02

C O 8 L 55/00 (2006.01)

C O 8 L 55/00

C O 8 K 5/10 (2006.01)

C O 8 K 5/10

請求項の数 13 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2014-220427 (P2014-220427)
 (22) 出願日 平成26年10月29日 (2014.10.29)
 (65) 公開番号 特開2016-88944 (P2016-88944A)
 (43) 公開日 平成28年5月23日 (2016.5.23)
 審査請求日 平成29年8月24日 (2017.8.24)

(73) 特許権者 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 小谷 準
 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会
 社カネカ内
 審査官 楠 祐一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物およびその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記 (A) ~ (C) 成分を含有する活性エネルギー線硬化性組成物、

(A) 一般式 (1) :

- O C (O) C (R ¹) = C H ₂ (1)

(式中、R¹ は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の有機基を示す) で表わされる (メタ) アクリロイル基を 1 分子あたり少なくとも 1 . 6 個有する活性エネルギー線硬化樹脂 100 重量部、

(B) 飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤 100 ~ 400 重量部

(C) 活性エネルギー線重合開始剤 0 . 1 ~ 0 . 5 重量部。

【請求項2】

活性エネルギー線硬化樹脂 (A) が、(メタ)アクリロイル基を少なくとも 0 . 8 個分子鎖末端に有することを特徴とする請求項1に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項3】

活性エネルギー線硬化樹脂 (A) が、ウレタン (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート、エステル (メタ) アクリレート、シリコン (メタ) アクリレート、アクリル (メタ) アクリレートから選択されるいずれか一つ以上の活性エネルギー線硬化樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項4】

活性エネルギー線硬化樹脂（Ａ）が、分子量１，０００以上であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項５】

活性エネルギー線硬化樹脂（Ａ）が、リビングラジカル重合法で合成された（メタ）アクリル系重合体であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項６】

エステル系可塑剤が、多価飽和脂肪族アルコールおよび／または多価飽和脂肪族カルボン酸を原料とするエステル系化合物であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

10

【請求項７】

活性エネルギー線重合開始剤がアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤であることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項８】

活性エネルギー線重合開始剤がビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイドであることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項９】

ピーク波長が３５０ｎｍ以上の活性エネルギー線を照射することにより硬化させることを特徴とする請求項１～８記載のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

20

【請求項１０】

ピーク照度が１００ｍＷ／ｃｍ^２以下の活性エネルギー線を照射することにより硬化させることを特徴とする請求項１～９記載のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項１１】

積算光量が１０００ｍＪ／ｃｍ^２以下の活性エネルギー線を照射することにより硬化させることを特徴とする請求項１～１０のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項１２】

得られる硬化物の硬度が、ＤｕｒｏＡで２５以下であることを特徴とする請求項１～１１のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

30

【請求項１３】

請求項１～１２のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物より得られた硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、活性エネルギー線硬化性組成物およびその硬化物に関する。

【背景技術】

【０００２】

ゴム材料は、建築、自動車、電気・電子、機械、物流、化学、医療・介護・スポーツ・生活雑貨等様々な分野において、接着剤やシール材、封止材、粘着剤、塗料、コーティング材、レジスト材、衝撃吸収材、制振材、圧力分散材、成形部品、成形材料等として利用されている。

40

【０００３】

ゴム材料の硬化・成型方法としては、一般的に加熱硬化型が知られているが、硬化に際して多大なエネルギーを要したり、硬化させる作業環境が劣悪であるといった課題がある。また、一般的な加熱硬化型のゴムの成型方法であるプレス加工ではバリや端材が生じるといった経済的な損失も生じている。

【０００４】

発明者らは、これらの成型用ゴム材料に好適なものとして、これまでに末端に（メタ）アクリロイル基を有し、主鎖がリビングラジカル重合により得られる（メタ）アクリル系

50

重合体およびそれらを用いた光硬化性および熱硬化性ゴム組成物について報告している（特許文献 1、2）。

【0005】

これらの硬化性組成物の中でも、光硬化性ゴム組成物は省エネルギー性に優れ、また成形時間が短く、取扱いが簡便であり、成形に用いる型が安価に入手できるといった長所から、近年使用が拡大している。しかしながら、これまでの技術では深部硬化性あるいは厚膜硬化性が十分に得られない場合があり、3 mm以上の厚みがある硬化物が得られなかったり、また十分な厚みを持つ硬化物を得るためには光の照射量を増大させる必要があり、装置が大掛かりになったり、照射時間が長くなるといった課題があり、より低照度、短時間で深部硬化性を向上させる要求が高まるばかりである。

10

【0006】

一方、活性エネルギー線硬化樹脂（UV硬化樹脂）は従来よく知られており種々の技術が報告されているが、従来のUV硬化樹脂は、コーティング材や封止剤、接着剤、インキ等に使用されることが多く、また一部成形材料として用いられる場合もあるが、硬化物のガラス転移温度が室温以上であり、いわゆるゴム材料としての使用は困難なものばかりである。

【0007】

これらの従来から知られているUV硬化性樹脂についても、深部硬化性や厚膜硬化性の改善が試みられているが、その場合の深部硬化性や厚膜硬化性の程度は数百 μm あるいは場合によっては数十 μm の改善を指す場合が多く、mm単位の深部硬化性改善を要求されるゴム材料とは技術分野が異なるものであった。

20

【0008】

また、ゴム材料よりさらに柔軟な材料としてゲル材料と呼ばれるものがあり、このような非常に柔軟なゲル材料においては、その性能を発揮するために硬化物が厚みのあるものが望まれることが多いことから、深部硬化性に優れるものが望まれている。本報では、ゴム材料とは、物体がJIS K 6253あるいはISO 7619で規定されているタイプAデュロメータによる硬度が0～80で測定されるもののことであり、ゲル材料とは、液体に近い性状を示すが、成形後の形状を維持できる材料として定義され、タイプAデュロメータによる硬度測定が不能（0以下）な柔らかいもののことである。

【0009】

30

一方、特許文献3には、特定の官能基を有するオルガノポリシロキサンと充填剤からなる紫外線硬化型オルガノポリシロキサン組成物が深部硬化性に優れるゲル状物を与えることが報告されているが、 $100\text{ mW/cm}^2 \sim 700\text{ mW/cm}^2$ という強いUV光が照射されておりエネルギー的に有利ではなく、さらなる低照度での深部硬化性の達成が求められている。

【0010】

また、特許文献4には、（メタ）アクリロイル基を1分子あたり少なくとも1個有し、リビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体を用いた活性エネルギー線硬化性組成物が、深部硬化性に優れることが記載されている。この文献においても好ましい照度として $50 \sim 1500\text{ mW/cm}^2$ の範囲が記載されているが、実際の実施例では 800 mW/cm^2 と強い紫外線を照射して20 mmの厚みの硬化物を得ているが、低照度での深部硬化性に関しては不十分なレベルであり、より一層の改善が求められている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2000-72816号公報

【特許文献2】特開2000-95826号公報

【特許文献3】特開2004-155832号公報

【特許文献4】WO2012/073827号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

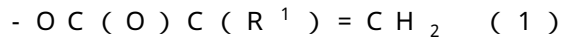
【0012】

本発明は低照射強度でも深部硬化性に優れ、ゴム弾性に優れる柔軟な硬化物を与えることのできる活性エネルギー線硬化性組成物を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記事情に鑑み、本発明者が活性エネルギー線硬化性組成物について鋭意検討した結果、
一般式(1)：



10

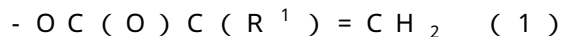
(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～20の有機基を示す)で表わされる(メタ)アクリロイル基を1分子あたり少なくとも1.6個有する活性エネルギー線硬化樹脂に対し、飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤および活性エネルギー線重合開始剤を特定量添加することにより、低照射強度においても、深部硬化性、ゴム弾性に優れる柔軟な硬化物を与える硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を得るに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、下記(A)～(C)成分を含有する活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

(A)一般式(1)：

20



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～20の有機基を示す)で表わされる(メタ)アクリロイル基を1分子あたり少なくとも1.6個有する活性エネルギー線硬化樹脂100重量部、

(B)飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤100～400重量部

(C)活性エネルギー線重合開始剤0.1～0.5重量部。

【0015】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線硬化樹脂(A)が、(メタ)アクリロイル基を少なくとも0.8個分子鎖末端に有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

30

【0016】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線硬化樹脂(A)が、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、エステル(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート、アクリル(メタ)アクリレートから選択されるいずれか一つ以上の活性エネルギー線硬化樹脂であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0017】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線硬化樹脂(A)が、分子量1,000以上であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

40

【0018】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線硬化樹脂(A)が、リビングラジカル重合法で合成された(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0019】

好ましい実施態様としては、エステル系可塑剤が、多価飽和脂肪族アルコールおよび/または多価飽和脂肪族カルボン酸を原料とするエステル系化合物であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0020】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線重合開始剤がアシルホスフィンオキシド

50

系光重合開始剤であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0021】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線重合開始剤がビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドであることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0022】

好ましい実施態様は、ピーク波長が350nm以上の活性エネルギー線を照射することにより硬化させることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0023】

好ましい実施態様は、ピーク照度が100mW/cm²以下の活性エネルギー線を照射することにより硬化させることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

10

【0024】

好ましい実施態様は、積算光量が1000mJ/cm²以下の活性エネルギー線を照射することにより硬化させることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0025】

好ましい実施態様は、得られる硬化物の硬度が、Duro Aで25以下であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0026】

また、本発明は、上記のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物より得られた硬化物に関する。

20

【発明の効果】

【0027】

本発明により、低照射強度においても、深部硬化性、ゴム弾性に優れる柔軟な硬化物を与える硬化性組成物を得ることができた。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明は、下記(A)~(C)成分を含有する活性エネルギー線硬化性組成物である。

(A)一般式(1)：



(式中、R¹は水素原子又は炭素数1~20の有機基を示す)で表わされる(メタ)アクリロイル基を1分子あたり少なくとも1.6個有する活性エネルギー線硬化樹脂100重量部、

30

(B)飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤100~400重量部

(C)活性エネルギー線重合開始剤0.1~0.5重量部。

【0029】

以下に、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に含まれる成分について説明する。

<活性エネルギー線硬化樹脂(A)>

本発明の活性エネルギー線硬化樹脂としては、紫外線や可視光線、電子線のような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のできる樹脂が挙げられるが、これらの中でも、より照射に要するエネルギーが低いことから紫外線照射または可視光線照射によって硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂が好ましい。このような活性エネルギー線硬化性樹脂としては、例えば、公知のウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、エステル(メタ)アクリレート、アクリル(メタ)アクリレート、エーテル(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート、不飽和ポリエステル、マレイミド基を有する樹脂等が挙げられる。

40

【0030】

ここで用いられる各種活性エネルギー線硬化性樹脂は、例えば特開2014-19807号公報段落[0061]~[0070]に記載されている樹脂や、特開2014-98763号公報段落[0043]~[0058]に記載されている樹脂のように、各種イソシアネー

50

ト化合物と水酸基あるいはアミノ基を有する化合物との反応や、エポキシ基含有化合物とカルボン酸またはその酸無水物との反応や水酸基あるいはアミノ基を有する化合物との反応や、カルボン酸またはその酸無水物と水酸基あるいはアミノ基を有する化合物との反応により種々の主鎖骨格が合成され、これらの樹脂の末端あるいは側鎖に活性エネルギー線硬化性の官能基を反応させることにより、製造される。

【 0 0 3 1 】

これらの活性エネルギー線硬化性樹脂の市販品としては、以下に示すものが例示できる。

【 0 0 3 2 】

ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、第一工業製薬社製の R 1 2 0 4、R 1 2 1 1、R 1 2 1 3、R 1 2 1 4、R 1 2 1 7、R 1 2 1 8、R 1 2 2 0、R 1 2 3 5、R 1 3 0 1、R 1 3 0 2、R 1 3 0 3、R 1 3 0 4、R 1 3 0 6、R 1 3 0 8、R 1 9 0 1、R 1 1 5 0 等や、ダイセル・オルネクス社製の E B E C R Y L 2 0 4、E B E C R Y L 2 0 5、E B E C R Y L 2 1 0、E B E C R Y L 2 1 5、E B E C R Y L 2 2 0、E B E C R Y L 6 2 0 2、E B E C R Y L 2 3 0、E B E C R Y L 2 7 0、E B E C R Y L 4 8 5 8、E B E C R Y L 8 4 0 2、E B E C R Y L 8 8 0 4、E B E C R Y L 8 8 0 3、E B E C R Y L 8 8 0 7、E B E C R Y L 9 2 6 0、E B E C R Y L 9 2 7 0、E B E C R Y L 1 2 9 0、E B E C R Y L 5 1 2 9、E B E C R Y L 4 8 4 2、E B E C R Y L 4 8 2 7、E B E C R Y L 6 7 0 0、E B E C R Y L 2 2 0、E B E C R Y L 2 2 2 0、E B E C R Y L 8 2 1 0、E B E C R Y L 4 4 5 0、E B E C R Y L 8 3 0 1、E B E C R Y L 8 3 1 1、E B E C R Y L 8 7 0 1、K R M 7 7 3 5、K R M 8 2 9 6、K R M 8 4 5 2 等や、新中村化学工業社製の N K オリゴマー U - 2 H A、U - 2 P H A、U - 3 H A、U - 2 P P A、U - 4 H A、U - 6 H、U - 6 L P A、U - 6 H A、U - 1 0 P A、U - 1 0 H、U - 1 0 H A、U - 1 5 H A、U - 1 0 8、U - 1 0 8 A、U - 1 2 2 A、U - 1 2 2 P、U 2 0 0 A X、U - 2 0 0 P A、U - 3 2 4 A、U - 3 4 0 A、U - 3 4 0 P、U - 1 0 8 4 A、U - 2 0 6 1 B A、U A - W 2、U A - W 2 A U A - 1 2 2 P、U A - 1 6 0 T M、U A - 2 2 3 5 P E、U A - 3 4 0 P、U A - 4 1 0 0、U A - 4 0 0 0、U A - 4 2 0 0、U A - 4 4 0 0、U A - 5 2 0 1 P、U A - 7 0 0 0、U A - 3 1 F、U A - 7 1 0 0、U A - 7 2 0 0、U A - 3 3 H、U A - 5 3 H、U A - 3 2 P、U A - 1 1 0 0 H 等、大阪有機化学工業社製ビスコタック U V - 4 1 0 8 F、U V - 4 1 1 7 F、P M - 6 5 4 等、巴工業社製(サートマー社製)の C N 9 2 9、C N 9 6 1、C N 9 6 1 E 7 5、C N 9 6 2、C N 9 6 3、C N 9 6 4、C N 9 6 5、C N 9 6 6、C N 9 6 8、C N 9 8 0、C N 9 8 1、C N 9 8 2、C N 9 8 3、C N 9 9 6、C N 9 0 0 1、C N 9 0 0 2、C N 9 7 8 8、C N 9 8 9 3、C N 9 7 0、C N 9 7 0 A 6 0、C N 9 7 1、C N 9 7 2、C N 9 7 3、C N 9 7 5、C N 9 7 8、C N 9 7 8 2、C N 9 7 8 3、東亜合成社製のアロニックス M - 1 1 0 0、M - 1 2 0 0、M - 1 2 1 0、M - 1 3 1 0、M - 1 6 0 0、M - 1 9 6 0 等、根上工業社製のアートレジン U N - 9 0 0 0 H、アートレジン U N - 9 0 0 0 A、アートレジン U N - 7 1 0 0、アートレジン U N - 1 2 5 5、アートレジン U N - 3 3 0、アートレジン U N - 3 3 2 0 H B、アートレジン U N - 1 2 0 0 T P K、アートレジン S H - 5 0 0 B、共栄社化学社製の A I - 6 0 0、A H - 6 0 0、A T - 6 0 0、U A - 1 0 1 I、U A - 1 0 1 T、U A - 3 0 6 H、U A - 3 0 6 I、U A - 3 0 6 T、U A - 5 1 0 H、U F - 8 0 0 1 G、D A U A - 1 6 7、B P Z A - 6 6、ケーエスエム社製の K U A - 4 I、K U A - 6 I、K U A - 9 N、K U A - 9 N T F、K U A - 1 0 H、K U A - 1 5 N、K U A - C 2 I、K U A - P C 2 I、K U A - P E A 2 I、K U A - P E B 2 I、K U A - P E C 2 I、荒川化学工業社製のビームセット 5 0 2 H、5 0 4 H、5 0 5 A - 6、5 5 0 B、5 7 5、5 7 7、A Q 1 7、東洋ケミカルズ社製 M i r a m e r P U 2 4 0、P U 3 4 0、P U 6 1 0、S C 2 1 5 2、M U 9 5 0 0、H R 3 0 0 0、H R 3 2 0 0、H R 3 7 0 0、S I U 1 0 0、S I U 2 4 0 0 が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

また、エポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えば、ダイセル・オルネクス社製の E B E C R Y L 6 0 0、E B E C R Y L 8 6 0、E B E C R Y L 2 9 5 8、E B E C R Y L 1 5 6 1、E B E C R Y L 3 2 0 0、E B E C R Y L 3 2 0 1、E B E C R Y L 3 4 1 1、E B E C R Y L 3 4 1 2、E B E C R Y L 3 6 0 0、E B E C R Y L 3 6 0 5、E B E C R Y L 3 7 0 0、E B E C R Y L 3 7 0 1、E B E C R Y L 3 7 0 2、E B E C R Y L 3 7 0 3、E B E C R Y L 3 7 0 8、E B E C R Y L 3 8 0 0、E B E C R Y L 6 0 4 0、R D X 6 3 1 8 2、R D X 6 0 4 0 等、新中村化学工業社製の N K オリゴマー E A - 1 0 1 0 N、E A - 1 0 1 0 L C、E A - 1 0 1 0 N T、E A - 1 0 2 0、E A - 1 0 2 0 L C 3、E A - 5 3 2 3、E A - 5 5 2 0、E A - 6 3 2 0、E A - 6 3 4 0、E A - 7 1 2 0、E A - 7 1 4 0、E A - 7 4 2 0、E A - C H D、E M A - 1 0 2 0、巴工業社製（サートマー社製）の C N 1 0 4、C N 1 1 1、C N 1 1 5、C N 1 1 6、C N 1 1 8、C N 1 2 0、C N 1 2 4、C N U V E 1 5 1、C N 1 5 1、共栄社化学社製のエポキシエステル M - 6 0 0 A、エポキシエステル 4 0 E M、エポキシエステル 7 0 P A、エポキシエステル 2 0 0 P A、エポキシエステル 8 0 M F A、エポキシエステル 3 0 0 2 M、エポキシエステル 3 0 0 2 A、エポキシエステル 1 6 0 0 A、エポキシエステル 3 0 0 0 M、エポキシエステル 3 0 0 0 A、エポキシエステル 2 0 0 E A、エポキシエステル 4 0 0 E A、ケーエスエム社製の B A E A - 1 0 0、B A E M - 1 0 0、B A E M - 5 0、B A E A - 5 0、H P E A - 1 0 0、O N E A - 1 0 0、P N E M - 5 0、P N E A - 1 0 0、T E A - 1 0 0、荒川化学工業社製のビームセット 3 7 1、1 2 0 0、東洋ケミカルズ社製 M i r a m e r P E 2 1 0、P E 2 3 0、E A 2 2 8 0、ナガセケムテックス社製のデナコールアクリレート D A - 1 4 1、デナコールアクリレート D A - 3 1 4、デナコールアクリレート D A - 9 1 1、等が挙げられる。

10

20

【 0 0 3 4 】

ポリエステル（メタ）アクリレートとしては、例えば、ダイセル・オルネクス社製の E B E C R Y L 7 7 0、E B E C R Y L 4 3 6、E B E C R Y L 4 3 8、E B E C R Y L 4 4 6、E B E C R Y L 4 5 0、E B E C R Y L 5 0 5、E B E C R Y L 5 2 4、E B E C R Y L 5 2 5、E B E C R Y L 6 7 0、E B E C R Y L 6 7 5、E B E C R Y L 8 0 0、E B E C R Y L 8 1 0、E B E C R Y L 8 1 1、E B E C R Y L 8 1 2、E B E C R Y L 8 1 3、E B E C R Y L 8 3 0、E B E C R Y L 8 4 6、E B E C R Y L 8 5 1、E B E C R Y L 8 5 2、E B E C R Y L 8 5 3、E B E C R Y L 8 7 0、E B E C R Y L 1 6 5 7、E B E C R Y L 1 8 1 0、E B E C R Y L 1 8 3 0、E B E C R Y L 1 8 7 0、E B E C R Y L 8 8 4、E B E C R Y L 8 8 5、E B E C R Y L 2 8 7 0、I R R 4 6 7、I R R 3 0 2、I R R 2 6 7、I R R 4 8 3、巴工業社製（サートマー社製）の C N 2 2 0 3、C N 2 2 7 0、C N 2 2 7 1、C N 2 2 7 3、C N 2 2 7 4、東亜合成社製のアロニックス M - 6 1 0 0、M - 6 2 0 0、M - 6 2 5 0、M - 6 5 0 0、M - 7 1 0 0、M - 7 3 0 0 K、M - 8 0 3 0、M - 8 0 6 0、M - 8 1 0 0、M - 8 5 3 0、M - 8 5 6 0、M - 9 0 5 0、東洋ケミカルズ社製 M i r a m e r P S 4 2 0 等が挙げられる。

30

【 0 0 3 5 】

アクリル（メタ）アクリレートとしては、ダイセル・オルネクス社製の E B E C R Y L 3 0 3、E B E C R Y L 7 6 7、I R R 7 4 2、大成ファインケミカル社製のアクリット 8 K X シリーズ、カネカ社製の K A N E K A X M A P R C シリーズ（R C 1 0 0 C、R C 2 0 0 C）等が挙げられる。

40

【 0 0 3 6 】

その他にダイセル・オルネクス社製 E B E C R Y L 8 0、E B E C R Y L 8 1、E B E C R Y L 8 3、E B E C R Y L 8 4、ナガセケムテックス社製のデナコールアクリレート D M - 8 1 1、D M - 8 3 2、D M - 8 5 1 等のポリエーテルアクリレートや、大阪有機化学工業社製 B A C - 4 5、S P B D A - S 3 0 等のポリブタジエンアクリレートやその水添品、大成ファインケミカル社製アクリット 8 S S - 7 2 3 や（メタ）アクリロイル基を有するシリコン樹脂であるシリコンアクリレート等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

50

これらの活性エネルギー線硬化樹脂は、分子中に一般式(1)：



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～20の有機基を示す)で表わされる(メタ)アクリロイル基を1分子あたり少なくとも1.6個有することが必要である。

一般式(1)で表される(メタ)アクリロイル基の R^1 としては、反応性が高い点から水素原子又は炭素数1の有機基が好ましく、原料の入手が容易であるという点から水素原子又はメチル基が好ましく、反応性がより高く扱いが簡便であることから水素原子であることがもっとも好ましい。これらの R^1 基は単独で使用してもよく2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0038】

10

一般式(1)で表される(メタ)アクリロイル基の数は、少なくとも1.6個有することが好ましく、得られる硬化物の柔軟性に優れることから1.6～4個であることがさらに好ましく、硬化速度の調整が容易であり硬化中の発熱が少ない点から1.6～2.5個であることがさらに好ましく、硬化性樹脂の入手が容易である点から1.6～2個であることがより好ましい。(メタ)アクリロイル基の数が1分子あたり1.6個未満の場合は、硬化速度が遅く十分な強度を有する硬化物が得られない。

【0039】

複数の活性エネルギー線硬化樹脂を用いる場合は、活性エネルギー線硬化樹脂全体の平均として、上記範囲内にあるように官能基数があればよい。

【0040】

20

(メタ)アクリロイル基は少なくとも0.8個分子鎖末端に有することが好ましい。特に好ましくは、分子内のすべての(メタ)アクリロイル基が分子鎖末端にあることが好ましい。分子鎖末端に(メタ)アクリロイル基を有することにより架橋点間分子量が大きくなり、得られる硬化物が柔軟性に優れたものとなる。

【0041】

これらの活性エネルギー線硬化樹脂の中でも、得られる硬化物が柔軟性に優れる点からウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、エステル(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレート、アクリル(メタ)アクリレートから選択されるいずれか一つ以上が好ましく、得られる硬化物の耐熱性、耐久性に優れる点からアクリル(メタ)アクリレートがさらに好ましい。

30

【0042】

活性エネルギー線硬化樹脂の分子量は、特に限定されないが、得られる硬化物が柔軟性と伸びのバランスに優れる点から分子量1,000以上が好ましく、硬化組成物の取り扱いが容易で得られる硬化物の柔軟性に優れる点から、分子量1,000～100,000が好ましく、硬化性に優れる点から1,000～20,000がさらに好ましい。本発明における活性エネルギー線硬化樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した数平均分子量(M_n)で表される。本発明でのGPC測定は、主として移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにて行い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0043】

40

また、アクリル(メタ)アクリレートの中でも、得られる硬化物が柔軟性や伸びに優れる点からリビングラジカル重合法で合成された(メタ)アクリル系重合体であることが好ましい。特に、得られる硬化物が耐久性に優れる点から、リビングラジカル重合法で合成され、分子鎖末端に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体(I)がより好ましい。以下、リビングラジカル重合法で合成され、分子鎖末端に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体(I)について詳述する。

【0044】

<(メタ)アクリル系重合体(I)>

<(メタ)アクリル系重合体(I)の主鎖>

本発明の(メタ)アクリル系重合体(I)の主鎖を構成する(メタ)アクリル系モノマ

50

ーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。

【 0 0 4 5 】

具体的には、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 - n - プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 - t e r t - ブチル、(メタ)アクリル酸 - n - ペンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸 - n - ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 - n - ヘプチル、(メタ)アクリル酸 - n - オクチル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸 2 - デシルテトラデカニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸 4 - t e r t - ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸 1 - エチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸 3 , 5 - ジヒドロキシ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸 2 - メトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - エトキシエチル、(メタ)アクリル酸 - 3 - メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - メトキシブチル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸メチルフェノキシエチル、(メタ)アクリル酸 m - フェノキシベンジル、(メタ)アクリル酸エチルカルビトール、(メタ)アクリル酸 - メトキシトリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸 - エトキシジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシルジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシ - ジプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール、(メタ)アクリル酸グリセリン、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール(日油製ブレンマー P E - 9 0 、 P E - 2 0 0 、 P E - 3 5 0 、 P E - 3 5 0 G 、 A E - 9 0 、 A E - 2 0 0 、 A E - 4 0 0 等)、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール(日油製ブレンマー P P - 5 0 0 、 P P - 8 0 0 、 P P - 1 0 0 0 、 A P - 1 5 0 、 A P - 4 0 0 、 A P - 5 5 0 等)(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール(日油製ブレンマー 5 0 P E P - 3 0 0 、 7 0 P E P - 3 5 0 B 等)、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール - ポリテトラメチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール - ポリテトラメチレングリコール)、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール - ポリブチレングリコール、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル - グリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸 2 - アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル四級化物(共栄社化学製ライトエステル D Q - 1 0 0 、 D Q - 7 5 等)、4 - (メタ)アクリル酸 - 2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキサラン、2 - (メタ)アクリル酸 - 1 , 4 - ジオキサスピロ [4 , 5] デシ - 2 - イルメチル(大阪有機化学工業製、C H D O L - 1 0)、(メタ)

10

20

30

40

50

アクリル酸 3 - エチル - 3 - オキセタニル (大阪有機化学工業製、O X E - 1 0)、(メ
 タ)アクリル酸 - ブチロラクトン、(メタ)アクリル酸 2 - フェニルチオエチル、(メ
 タ)アクリル酸 2 - ヒドロキシ - 3 - (2 - プロペニルオキシ)プロピル、無水フタル酸
 - (メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル付加物 (大阪有機化学工業製ビスコート #
 2 1 0 0)、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸 (共栄社化学製ライトエス
 テル H P A - M P L、新中村化学製 C B - 1 等)、1 , 2 - シクロヘキシルジカルボン酸
 - モノ [1 - メチル - 2 - [(1 - オキソ - 2 - プロペニル)オキシ] エチル] エステル
 (大阪有機化学工業製ビスコート # 2 1 5 0)、(メタ)アクリロイルオキシ - エチル
 ヘキサヒドロフタレート (共栄社化学製ライトエステル H O - H H、H O A - H H 等)、
 (メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネート (共栄社化学製ライトエステル H O -
 M S、H O A - M S、新中村化学製 S A、A - S A 等)、2 - (メタ)アクリロイルオ
 キシエチル - 2 - ヒドロキシプロピルフタル酸 (共栄社化学製ライトエステル H O - M P
 P 等)、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル - ヒドロキシエチルフタル酸 (共栄社化
 学製 H O A - M P E 等)、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル - リン酸エステル (共
 栄社化学製ライトエステル P - 1 M、P - 2 M 等)、(メタ)アクリル酸エトキシ化 - o
 - フェニルフェノール、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール (共栄社化
 学製ライトエステル M C、1 3 0 M A、0 4 1 M A、M T G、M T G - A、1 3 0 A、新
 中村化学製 M - 9 0 G、A M - 9 0 G、M - 2 3 0 G、A M 1 3 0 G、日立化成製ファン
 クリル F A - 4 0 0 M、日油製ブレンマー P M E - 1 0 0、P M E - 2 0 0、P M E - 4
 0 0、P M E - 5 5 0、P M E - 1 0 0 0、P M E - 4 0 0 0、A M E - 4 0 0 等)、(メ
 タ)アクリル酸フェノキシポリエチレングリコール (共栄社化学製ライトアクリレート
 P - 2 0 0 A、新中村化学製 A M P - 2 0 G Y、日油製ブレンマー P A E - 5 0、P A E
 - 1 0 0、A A E - 5 0、A A E - 3 0 0、東亜合成製アロニックス M - 1 0 1、M - 1
 0 2 等)、(メタ)アクリル酸パラキシルフェノキシエチル、(メタ)アクリル酸ノニル
 フェノキシポリエチレングリコール (共栄社化学製ライトアクリレート N P - 4 E A、N
 P - 8 E A、日立化成製ファンクリル F A - 3 1 4 A、F A - 3 1 8 A、日油製ブレンマ
 - A N E - 1 3 0 0、東亜合成製 M - 1 1 1、M 1 1 3、M - 1 1 7 等)、(メタ)アク
 リル酸オクトキシポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリ
 ル酸ラウロキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ステアロキシポリエチレン
 グリコール、(メタ)アクリル酸フェノキシ - ポリエチレングリコール - ポリプロピレン
 グリコール、(メタ)アクリル酸ノニルフェノキシ - ポリエチレングリコール - ポリプロ
 ピレングリコール、(メタ)アクリル酸 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)
 アクリル酸 2 - (2 - ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸アリロキシポリ
 エチレングリコール - ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ウンデシレノキシ
 、(メタ)アクリル酸ウンデシレノキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸
 - カルボキシ - ポリカプロラクトン (東亜合成製 M - 5 3 0 0 等)、アクリル酸ダイマー
 (東亜合成製 M - 5 6 0 0、ダイセルサイテック製 - C E A 等)、(メタ)アクリル酸
 N - エチルマレイミド、(メタ)アクリル酸ペンタメチルピペリジニル、(メタ)アクリ
 ル酸テトラメチルピペリジニル、 - [(メタ)アクリロイルオキシプロピル]トリメトキシ
 シラン、 - [(メタ)アクリロイルオキシプロピル]トリエトキシシラン、 - [(メ
 タ)アクリロイルオキシプロピル]メチルジメトキシシラン、(メタ)アクリル酸 2 - イ
 ソシアネートエチル、(メタ)アクリル酸 2 - (0 - [1 ' - メチルプロピリデンアミノ
] カルボキシアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸 2 - [(3 , 5 - ジメチルピラゾリル
) カルボニルアミノ] エチル、(メタ)アクリル酸亜鉛、(メタ)アクリル酸カリウム、
 (メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸マグネシウム、(メタ)アクリル酸
 カルシウム、(メタ)アクリル酸バリウム、(メタ)アクリル酸ストロンチウム、(メタ
)アクリル酸ニッケル、(メタ)アクリル酸銅、(メタ)アクリル酸アルミニウム、(メ
 タ)アクリル酸リチウム、(メタ)アクリル酸ネオジウム、(メタ)アクリル酸トリフル
 オロメチルメチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸
 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ

10

20

30

40

50

プロピル、(メタ)アクリル酸 1 H, 1 H, 5 H - オクタフルオロペンチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチルパーフルオロブチルメチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロエチル - 2 - パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸 2, 2 - ジ - パーフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチルパーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロメチル - 2 - パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロデシルメチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロヘキサデシルメチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロヘキサデシルエチル、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。

【0046】

これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。ここで、(メタ)アクリルとは、アクリル及び/又はメタクリルを表す(以下同じ)。

【0047】

本発明における(メタ)アクリル系重合体(I)の主鎖は、モノマーの入手性や取り扱いやすさ、重合の容易性、硬化物の低温での柔軟性や伸びなどの物性に優れる点から、アクリル酸エステル系モノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、(メタ)アクリル系重合体(I)を構成するモノマー単位のうち、50モル%以上がアクリル酸エステル系モノマーであることを意味し、好ましくは70モル%以上である。

【0048】

得られる硬化物の耐熱性に優れ、柔軟性に優れる硬化物が得られるという点から、好ましいアクリル酸エステルモノマーとしては、飽和炭化水素基を有するアクリル酸アルキルエステルモノマーが挙げられ、さらに、本願成分であるエステル系可塑剤との相溶性が良好であるという点から、さらに好ましいアクリル酸エステルモノマーとしては、炭素数4~24の飽和炭化水素基を有するアクリル酸アルキルエステルモノマーが挙げられ、硬化性組成物が取り扱いやすく、得られる硬化物の柔軟性がより優れるという点から、アクリル酸 - n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソステアリルがさらに好ましい。

【0049】

本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わない。共重合させるモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共

10

20

30

40

50

役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等を挙げることができる。

【0050】

＜（メタ）アクリル系重合体（I）の合成法＞

本発明で使用する（メタ）アクリル系重合体（I）は、得られる（メタ）アクリル系重合体の分子量、分子量分布の制御が容易であるリビングラジカル重合が好ましく、原料の入手性、重合体末端への官能基導入の容易さから原子移動ラジカル重合が特に好ましい。

【0051】

リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、コバルトポルフィリン錯体（J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943）やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの（Macromolecules, 1994, 27, 7228）、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP）（J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614）、シングルエレクトロントランスファー重合（Single Electron Transfer: SET）などがあげられる。原子移動ラジカル重合およびシングルエレクトロントランスファー重合は、一般に有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、銅を中心金属とする銅錯体を触媒として重合される。（例えば、Percec, Vら、J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14156, JPSCHEM 2007, 45, 1607を参照）。さらに、これらの系に還元剤を併用するAGET（Macromolecules, 2005, 38, 4139）及びARGET（Macromolecules, 2006, 39, 39）、熱あるいは光分解性ラジカル発生剤を併用するICAR（PNAS, 2006, 103, 15309）も本発明の範疇に含まれるものであり、本発明においても還元剤、および熱あるいは光分解性ラジカル発生剤を併用してもよい。

【0052】

上記、リビングラジカル重合法、原子移動ラジカル重合は公知の重合法ではあるが、これら各重合法については、たとえば、特開2005-232419公報や、特開2006-291073公報などの記載を参照できる。

【0053】

本発明における（メタ）アクリル系重合体（I）の好ましい合成法の一つである、原子移動ラジカル重合について以下に簡単に説明する。

【0054】

原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられることが好ましい。

【0055】

（メタ）アクリロイル基を1分子内に2つ以上有する（メタ）アクリル系重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。

【0056】

原子移動ラジカル重合において用いられる（メタ）アクリル系モノマーとしては特に制約はなく、例示した（メタ）アクリル系モノマーをすべて好適に用いることができる。

【0057】

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期

10

20

30

40

50

律表第7族、8族、9族、10族、又は11族元素を中心金属とする金属錯体でありより好ましくは0価の銅、1価の銅、2価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルを中心金属とする遷移金属錯体、特に好ましくは銅の錯体が挙げられる。銅の錯体を形成するために使用される1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。2価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第二銅、臭化第二銅、ヨウ化第二銅、シアン化第二銅、酸化第二銅、過塩素酸第二銅、硫化第二銅等である。

【0058】

銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるためにポリアミン等が配位子として添加される。ポリアミン化合物を例示するならば、2,2-ビピリジン、1,10-フェナントリン若しくはその誘導体、トリブチルアミンなどのアルキルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレントトラアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミンエチレンジアミン、N,N'-ヘキサメチルエチレンジアミン、4,4'-ジ-(5-ノニル)-2,2'-ビピリジン、N-(n-プロピル)ピリジルメタンイミン、N-(n-オクチル)ピリジルメタンイミン、ジエチレントリアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-プロピル-N,N-ジ(2-ピリジルメチル)アミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン、N,N-ビス(2-ジメチルアミノエチル)-N,N'-ジメチルエチレンジアミン、2,5,9,12-テトラメチル-2,5,9,12-テトラアザテトラデカン、2,6,9,13-テトラメチル-2,6,9,13-テトラアザテトラデカン、4,11-ジメチル-1,4,8,11-テトラアザピシクロヘキサデカン、N',N''-ジメチル-N',N''-ビス((ピリジン-2-イル)メチル)エタン-1,2-ジアミン、トリス[(2-ピリジル)メチル]アミン、2,5,8,12-テトラメチル-2,5,8,12-テトラアザテトラデカン、トリエチレントトラミン、N,N,N',N'',N''',N''''-ヘキサメチルトリエチレントトラミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン、ポリエチレンイミンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】

これらは単独で使用してもよく2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0060】

本リビングラジカル重合としてAGETまたはARGETを用いる場合には、還元剤を使用してもよい。以下に還元剤を例示するが、これらの還元剤に限定されるものではない。

【0061】

金属。具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属類；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属類；アルミニウム；亜鉛等の典型金属；銅、ニッケル、ルテニウム、鉄等の遷移金属等が挙げられる。またこれらの金属は水銀との合金(アマルガム)の状態であってもよい。

【0062】

金属化合物。典型金属又は遷移金属の塩や典型元素との塩、さらに一酸化炭素、オレフィン、含窒素化合物、含酸素化合物、含リン化合物、含硫黄化合物等が配位した錯体等が挙げられる。具体的には、金属とアンモニア/アミンとの化合物、三塩化チタン、チタンアルコキシド、塩化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、塩化鉄、塩化銅、臭化銅、塩化スズ、酢酸亜鉛、水酸化亜鉛、 $Ni(CO)_4$ 、 Co_2CO_8 等のカルボニル錯体、 $[Ni(cod)_2]$ 、 $[RuCl_2(cod)]$ 、 $[PtCl_2(cod)]$ 等のオレフィン錯体(ただしcodはシクロオクタジエンを表す)、 $[RhCl(P(C_6H_5)_3)_3]$ 、 $[RuCl_2(P(C_6H_5)_3)_2]$ 、 $[PtCl_2(P(C_6H_5)_3)_2]$ 等のホスフィン錯体等が挙げられる。

【0063】

金属水素化物。具体例としては、水素化ナトリウム；水素化ゲルマニウム；水素化タングステン；水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化アルミニウムリチウム、水素アルミニウムナトリウム、水素化トリエトキシアルミニウムナトリウム、水素化ビス（２－メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム等のアルミニウム水素化物；水素化トリフェニルスズ、水素化トリ－ｎ－ブチルスズ、水素化ジフェニルスズ、水素化ジ－ｎ－ブチルスズ、水素化トリエチルスズ、水素化トリメチルスズ等の有機スズ水素化物等が挙げられる。

【００６４】

有機スズ化合物。具体例としては、オクチル酸スズ、２－エチルヘキシル酸スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズメルカプチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレート等が挙げられる。

10

【００６５】

ケイ素水素化物。具体例としては、トリクロロシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、ジフェニルシラン、フェニルシラン、ポリメチルヒドロシロキサン等が挙げられる。

【００６６】

ホウ素水素化物。具体的には、ボラン、ジボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化トリメトキシホウ酸ナトリウム、硫化水素化ホウ素ナトリウム、シアン化水素化ホウ素ナトリウム、シアン化水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素リチウム、水素化トリエチルホウ素リチウム、水素化トリ－ｓ－ブチルホウ素リチウム、水素化トリ－ｔ－ブチルホウ素リチウム、水素化ホウ素カルシウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素亜鉛、水素化ホウ素テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム等が挙げられる。

20

【００６７】

窒素化合物。具体的には、ヒドラジン、ジイミド等が挙げられる。

【００６８】

リン又はリン化合物。具体的には、リン、ホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ヘキサメチルホスフォラストリアミド、ヘキサエチルホスフォラストリアミド等が挙げられる。

【００６９】

30

硫黄又は硫黄化合物。具体的には、硫黄、ロンガリット類、ハイドロサルファイト類、二酸化チオ尿素等が挙げられる。ロンガリットとは、スルホキシル酸塩のホルムアルデヒド誘導体であり、 $MSO_2 \cdot CH_2O$ （ M は Na 又は Zn を示す）で表される。具体的には、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート、亜鉛ホルムアルデヒドスルホキシレート等が挙げられる。ハイドロサルファイトとは、次亜硫酸ナトリウム及び次亜硫酸ナトリウムのホルムアルデヒド誘導体の総称である。

【００７０】

水素。

【００７１】

還元作用を示す有機化合物。具体的には、アルコール、アルデヒド、フェノール類及び有機酸化合物等が挙げられる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等が挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ギ酸等が挙げられる。フェノール類としては、フェノール、ハイドロキノン、ジブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール等が挙げられる。有機酸化合物としては、クエン酸、アスコルビン酸、及びこれらの塩、エステル等が挙げられる。

40

【００７２】

これら還元剤は単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもかまわない。

【００７３】

還元剤の添加量は遷移金属化合物に対して０．０１～１００モル当量が重合速度および

50

構造制御の点から好ましく、0.1～40モル当量がより好ましく、0.5～10モル当量がさらに好ましい。

【0074】

<塩基性化合物>

本リビングラジカル重合としてAGETまたはARGETを用いる場合には、塩基性化合物を使用してもよい。以下に塩基性化合物を例示するが、これらの還元剤に限定されるものではなく、ブレンステッドの塩基の定義に当てはまる、プロトンを受け入れる性質を持つ化合物、あるいはルイスの塩基の定義に当てはまる、非共有電子対を持っていてそれを授与することができ配位結合をつくる性質を有する化合物であれば良い。

【0075】

例示するならばアンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、アニリン等のアミン誘導体。エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチルトリエチレントトラミン、ヘキサメチレントトラミンなどのポリアミン誘導体。ピリジン、ピピリジン、ピペリジン、ピロール、イミダゾール等の含窒素複素環化合物。ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、ナトリウムペントキシド、ナトリウムヘキソキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムプロポキシド、カリウムブトキシド、カリウムペントキシド、カリウムヘキソキシド、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、ペンチルリチウム、ヘキシルリチウム等の有機金属化合物。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化アンモニウム等の水酸化物。炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素アルミニウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の弱酸塩などが挙げられる。

【0076】

これらは、単独で用いても良いし、複数を併用しても構わない。

【0077】

また、塩基性化合物は、直接反応系に添加してもよいし、反応系中で発生させてもよい。

【0078】

塩基性化合物の添加量は遷移金属化合物に対して0.01～400モル当量が重合速度および構造制御の点から好ましく、0.1～150モル当量がより好ましく、0.5～40モル当量がさらに好ましい。

【0079】

重合反応は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、特開2005-232419号公報段落[0067]記載の溶剤が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0080】

重合温度は、限定はされないが、0～200の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150の範囲である。

【0081】

<(メタ)アクリロイル基の導入方法>

次に、(メタ)アクリロイル基の導入方法について説明する。(メタ)アクリロイル基の導入は、公知の方法を利用することができる。例えば、特開2004-203932公報段落[0080]～[0091]記載の方法が挙げられる。これらの方法の中でも制御がより容易である点から、(メタ)アクリル系重合体の末端ハロゲン基を、(メタ)アクリロイル基を有する化合物で置換することにより製造されたものであることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

末端ハロゲン基を有する（メタ）アクリル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒として（メタ）アクリル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤として（メタ）アクリル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

【 0 0 8 3 】

（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては特に限定されないが、下記一般式（ 2 ）で表される化合物が使用でき、



上記式（ 1 ）中の R の具体例としては、例えば、 $- H$ 、 $- C H _ { 3}$ 、 $- C H _ { 2 } C H _ { 3}$ 、 $- (C H _ { 2 }) _ { n } C H _ { 3}$ （ n は 2 ～ 19 の整数を表す）、 $- C _ { 6 } H _ { 5}$ 、 $- C H _ { 2 } O H$ 、 $- C N$ 、等が挙げられ、好ましくは $- H$ 、 $- C H _ { 3}$ である。

10

【 0 0 8 4 】

上記式（ 2 ）中の M^{+} はオキシアニオンの対カチオンであり、 M^{+} の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および 4 級アンモニウムイオンが挙げられる。4 級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、反応性および入手のし易さから、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

20

【 0 0 8 5 】

一般式（ 2 ）のオキシアニオンの使用量は、ハロゲン基に対して、好ましくは 1 ～ 5 当量、更に好ましくは 1 . 0 ～ 1 . 2 当量である。この反応はほぼ定量的に進行することから、少なすぎるとハロゲン基に対して十分な量の（メタ）アクリロイル基が導入されず、また多すぎた場合には、経済的に好ましくない。

【 0 0 8 6 】

この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル等が用いられる。

30

【 0 0 8 7 】

反応を行う温度は限定されないが、一般に 0 ～ 1 5 0 で、重合性の末端基を保持するために好ましくは室温 ～ 1 0 0 で行う。

【 0 0 8 8 】

< 飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤（ B ） >

本発明に用いられる飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤としては、アルコール化合物と脂肪酸化合物の縮合反応によるエステル基を含有する室温で液状の化合物であれば特に制限はないが、アルコール化合物および脂肪酸化合物とも分子中に炭素 - 炭素二重結合や三重結合、ヘテロ原子との共役結合を含有しない飽和脂肪族からなるものである。分子内のこれらの多重結合は、活性エネルギー線によるラジカル反応を阻害したり、特に芳香族化合物のように共役した多重結合は活性エネルギー線を吸収して、活性エネルギー線硬化樹脂の硬化を阻害するといったことから好ましくない。得られる硬化物の柔軟性が向上し、また硬化物から揮散したり染み出したりすることが少ないという点から、さらに好ましくは、エステル系可塑剤が、多価飽和脂肪族アルコールおよび/または多価飽和脂肪族カルボン酸を原料とするエステル系化合物からなるものである。

40

【 0 0 8 9 】

ここで、炭素 - 炭素二重結合を有するエステル系可塑剤と、後述する反応性希釈剤として用いられる（メタ）アクリル酸エステルモノマーとはまったく異なる技術分野の化合物であることは言うまでもない。

50

【0090】

特開2012-11843号公報には、ラジカル重合性基を有する（メタ）アクリル酸エステル重合体と可塑剤を含む光学用紫外線硬化型樹脂組成物が開示されており、可塑剤の含有量としては全体の中の5～70質量%が好ましいことが記載されているが、その効果は硬化収縮率や可塑剤のしみ出しに関して開示されているのみであり、深部硬化性については何ら記載されていない。また使用される可塑剤種については種々のものが記載されており、実施例に挙げられているシートについても1mm～4mmまでしか開示されておらず、特に5mm以上の厚膜を形成させるためにどのような可塑剤が好適であるかは当業者らが容易に想到することはできない。

【0091】

特開平5-193279号公報には、活性エネルギー線硬化樹脂と特定の可塑剤からなるシートについて開示されているが、可塑剤量は活性エネルギー線硬化樹脂100重量部に対して5～40重量部と少量である。画像受容シートに関する技術であることから、開示されている塗膜の厚みも1～20g/m²と非常に薄膜であり、mm単位での硬化性について何ら示唆はなく、厚膜を硬化させる際にどのような可塑剤をどの程度用いることが好適であるかを当業者らが容易に想到することはできない。

【0092】

特開2012-188507号公報には、（メタ）アクリロイル基を有するポリオキシアルキレン系重合体と開始剤および熱伝導性充填材からなる光硬化性あるいは熱硬化性組成物が開示されており、可塑剤として種々のものが5～800重量部添加してもよいことが記載されているが、どのような可塑剤種をどの程度の量において用いることが、低照度下での深部硬化性に有効であるかは何ら示唆されていない。さらにこの様な組成物は光を遮蔽する熱伝導性充填材を用いることから、組成物が不透明となり深部硬化性は著しく劣ることが知られている。熱硬化型であれば厚膜の硬化物を得ることは可能であるが、光硬化型であればせいぜい数百μm程度しか硬化膜が得られず、数mm単位の厚膜硬化物を得ることはできない。

【0093】

特開平4-183737号公報には紫外線硬化樹脂と光重合開始剤およびワックスから成る可塑剤からなる歯科用光重合硬化ワックスが開示されており、粉末ワックスを5～200重量部用いることが記載されている。しかしながら、本発明に用いられる可塑剤は室温で液状のものであり、ワックス（一般的に常温で固体、加熱すると液体となる有機物と定義される）とは本質的に性状が異なる。また、深部硬化性に関しても記載がなく、厚膜を硬化させる際にどのような可塑剤をどの程度用いることが好適であるかを当業者らが容易に想到することはできない。

【0094】

WO2012/081708号公報には、活性エネルギー線硬化性樹脂、可塑剤、光重合開始剤、特定のチオール化合物からなる光硬化性組成物が開示されており、遮光部の硬化に優れることが記載されている。しかしながら、可塑剤の使用量は10～75重量部が好ましく、厚みは0.02～3mm程度の厚みへの適用が記載されているが、深部硬化性に関しては更なる改良の要望がある。光重合開始剤の適量は、活性エネルギー線硬化性樹脂および可塑剤に対して0.5～10質量部が好ましいと記載されており、この範囲外でさらに厚膜を硬化させる際にどのような可塑剤種・量を用い、光重合開始剤種・量を用いることが好適であるかを当業者らが容易に想到することはできない。

【0095】

特開2013-112733号公報には、加水分解性基を有する化合物と炭素-炭素二重結合を有する紫外線硬化樹脂、光重合開始剤、アジピン酸エーテル系可塑剤からなる光/湿分デュアルキュア硬化性組成物が開示されており、このような可塑剤を1～50重量部用いることで、耐久性のよい硬化物となることが記載されている。しかしながら、実施例で例示されている塗膜は100μmのみであり、mm単位での厚膜硬化に関する記載はなく、この可塑剤を含めてアジピン酸と飽和脂肪族アルコールからなるエステル系可塑剤

10

20

30

40

50

についても深部硬化に関してどのような影響を及ぼすかは不明であり、深部硬化性を改善するためにどのような可塑剤種・量を用いることが好適であるかを当業者らが容易に想到することはできない。

【 0 0 9 6 】

本発明に用いられる飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤を具体的に例示すれば、1価の飽和脂肪酸と多価飽和脂肪族アルコールの縮合反応によるエステル系化合物として、ブタン酸、イソブタン酸、ヘキサン酸、2-エチルブタン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、デシル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ベヘニル酸、2-デシルテトラデカニル酸などの1価飽和脂肪酸と、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール(3,3-ジメチロールペンタン)、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール(3,3-ジメチロールヘプタン)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル1,3-ペンタンジオール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、2-メチル1,8-オクタンジオール、1,9-ノンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-オクタデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、アスコルビン酸などの多価飽和脂肪族アルコールとの縮合反応により得られる化合物が挙げられる。具体的な化合物を例示すると、トリエチレングリコール(ジ-2-エチルヘキサノエート)、トリエチレングリコール(ジイソブタノエート)、トリエチレングリコール(ジヘキサノエート)、トリエチレングリコール(ジ-2-エチルブタノエート)、トリエチレングリコール(ジラウレート)、エチレングリコール(ジ-2-エチルヘキサノエート)、ジエチレングリコール(ジ-2-エチルヘキサノエート)、テトラエチレングリコール(ジ-2-エチルヘキサノエート)、テトラエチレングリコール(ジヘプタノエート)、ポリエチレングリコール(ジ-2-エチルヘキサノエート)、トリエチレングリコール(モノ-2-エチルヘキサノエート)、グリセリン(トリ-2-エチルヘキサノエート)などが挙げられる。

1価の飽和脂肪族アルコールと多価飽和脂肪酸との縮合反応によるエステル系化合物として、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、クエン酸、ヘキサヒドロフタル酸などの多価飽和脂肪酸と、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、2-エチルブタノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ノナール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、2-デシルテトラデカニルアルコールなどの炭素数1~24の1価飽和脂肪族アルコールとの縮合反応により得られる化合物が挙げられる。具体的な化合物を例示すると、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルブチル、アジピン酸ジヘプチル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジ2-エチルヘキシル、アジピン酸ジノニル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジイソステアリル、アジピン酸ジ-2-デシルテトラデカニル、アジピン酸モノ(2-エチルヘキシル)、コハク酸イソデシルグルタル酸ジデシル、グルタル酸ジイソデシル、アゼライン酸ジエチル、アゼライン酸ジブチル、アゼライン酸ジイソブチル、アゼライン酸ジ2-エチルヘキシル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジイソブチル、セバシン酸ジヘキシル、セバシン酸ジ-2-エチルブチル、セバシン酸ジヘプチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル、セバシン酸ジノニル、セバシン酸ジイソノニル、セバシン酸ジイソデシル、ドデカン二酸ジ2-エチルヘキシル、ドデカン二酸ジイソクチル、ヘキサヒドロフタル酸ジメチル、ヘキサヒドロフタル酸ジブチル、ヘキサヒ

ドロフタル酸ジイソブチル、ヘキサヒドロフタル酸ジヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルブチル、ヘキサヒドロフタル酸ジヘプチル、ヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、ヘキサヒドロフタル酸ジ2-エチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸ジノニル、ヘキサヒドロフタル酸ジイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、などが挙げられるが、これに限定されない。

【0097】

さらに多価飽和脂肪族アルコールと多価飽和脂肪酸との縮合反応によるポリエステル系化合物が挙げられ、上述の多価飽和脂肪族アルコールと多価飽和脂肪酸、さらに場合によっては末端に水酸基やカルボン酸を残さないために、1価の飽和脂肪族アルコールや1価の飽和脂肪酸との反応物が挙げられる。これらの多価飽和脂肪族アルコールや多価飽和脂肪酸は、1種または2種以上の混合物として使用される。

10

【0098】

多価飽和脂肪族アルコールと多価飽和脂肪酸との縮合反応によるポリエステル系化合物の数平均分子量は500～5,000が好ましく、組成物の取扱いが容易で得られる硬化物が柔軟性に富むことから、800～3,000がより好ましい。

【0099】

また、これらのエステル系可塑剤は、常温での粘度が5～3,000mPa・sであることが好ましく、組成物の取扱いが容易で流動性に優れることから5～1,000mPa・sであることがさらに好ましい。

【0100】

20

これらのエステル系可塑剤の中では、深部硬化性に優れることから、2価の飽和脂肪酸を用いたエステル系化合物が好ましく、入手が容易で取扱い易い点から、アジピン酸エステル、アジピン酸ポリエステル、セバシン酸エステル、セバシン酸ポリエステル、ヘキサヒドロフタル酸エステル等がより好ましい。具体的にはアジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸系ポリエステル、セバシン酸ジオクチル、ヘキサヒドロフタル酸イソノニル等が挙げられる。

【0101】

飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤の添加量は活性エネルギー線硬化樹脂(A)100重量部に対して100～400重量部である。好ましくは100～250重量部である。エステル系可塑剤が100重量部未満の場合は、深部硬化性の効果が十分に得られず、400重量部より多い場合には、エステル系可塑剤が徐々に染み出すといった課題が生じる。

30

【0102】

<活性エネルギー線重合開始剤> 活性エネルギー線重合開始剤としては特に制限はないが、UVや可視光、電子線などの活性エネルギー線により活性化され、活性エネルギー線硬化樹脂(A)を硬化させるために必要なラジカルを発生させる化合物であればよい。近年では、硬化に要するエネルギーがより少なくて済み、作業環境を良好に保てるという点から、UVや可視光、電子線などの活性エネルギー線によりラジカルが発生する光ラジカル開始剤を用いて硬化させる場合が好まれやすい。

40

特開2010-126542号公報には、特定の光重合開始剤を組み合わせることで、UV-LED光で10mm以上の深部硬化性を達成することが報告されているが、ここで用いられているUV光は3000mW/cm²と非常に強いUV光が照射されておりエネルギー的に有利ではなく、さらなる低照度での深部硬化性の達成が求められている。さらに得られる硬化物も硬く、およそゴム弾性を示さないものであり、より低照度で深部まで硬化し、柔軟な硬化物を与えるためには、どのような開始剤種・量が好ましいかを当業者らが容易に想到することはできない。

【0103】

特開平9-235486号公報には、ラジカル重合性ビニル化合物に、モノイミダゾール化合物およびベンゾチアゾールおよび/または三級アミン、さらにキサンテン系染料を

50

添加することで可視光下、低照度で深部硬化性に優れる光硬化性樹脂が与えられることが報告されている。しかしながら、ここに記載されている光硬化性樹脂から得られる硬化物は架橋密度が高く硬いものしか得られず、柔軟なゴム材料としての利用は困難である。また、使用される化合物は臭気や安全性の点で課題があり、柔軟な硬化物を与えるためには、どのような開始剤種・量が好ましいかを当業者らが容易に想到することはできない。

【0104】

WO2006/075712号公報には、(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体と特定量のアシルホスフィンオキシド光重合開始剤からなる活性エネルギー線硬化型硬化性組成物が開示されており、深部硬化性が改善されることおよび種々の可塑剤を5~800重量部添加してもよいことが記載されている。しかしながら、ここで実際に用いられているメタルハライドランプ(80W/cm、照射距離15cm)では、UVA領域(320~390nm)の測定で280mW/cm²に相当し、100mW/cm²以下の弱い活性エネルギー線の照射で5mm以上の深部硬化性を改善するためには、どのような可塑剤をどの程度添加すればよいかは、当業者らが容易に想到することはできない。また、好ましい照射線量も6000mJ/cm²以上(実施例では8400mJ/cm²)と記載されており、よりエネルギー的に有利な低線量での深部硬化性の改善が求められている。

【0105】

活性エネルギー線重合開始剤としては特に制限はないが、活性エネルギー線重合開始剤として、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、3-プロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール、3,9-ジクロロキサントール、3-クロロ-8-ノニルキサントール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントール、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名IRGACURE651、BAS Fジャパン製)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(商品名IRGACURE184、BAS Fジャパン製)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(商品名DAROCUR1173、BAS Fジャパン製)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(商品名IRGACURE2959、BAS Fジャパン製)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(商品名IRGACURE907、BAS Fジャパン製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(商品名IRGACURE369、BAS Fジャパン製)、2-(4-メチルベンジル)-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン(商品名IRGACURE379、BAS Fジャパン製)、ジベンゾイル、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン(商品名IRGACURE127、BAS Fジャパン製)、1-[4-(4-ベンゾイキシルフェニルサルファニル)フェニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン-1-オン(商品名ESURE1001M)、メチルベンゾイルフォ-メート(商品名SPEEDCURE MBF LAMBSON製)、O-エトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン(商品名SPEEDCURE PDO LAMBSON製)、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン(商品名ESURE KIP150 LAMBERTI製)、1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)]1,2-オクタジオン(商品名

10

20

30

40

50

IRGACURE OXE 01、BASFジャパン製)、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(0-アセチルオキシム)エタノン(商品名IRGACURE OXE 02、BASFジャパン製)、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4-フェニルベンゾフェノン、4,4',4''-(ヘキサメチルトリアミノ)トリフェニルメタン、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド(商品名DAROCUR TPO、BASFジャパン製)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(商品名IRGACURE 819、BASFジャパン製)、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4'-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-フェニル-エトキシ-フォスフィンオキサイド(商品名DAROCUR TPO-L、LAMBSON製)、商品名SPEEDCURE XKm(LAMBSON製)等のアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤が挙げられる。これらのうち、長波長領域に吸収のある2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(商品名IRGACURE 907、BASFジャパン製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(商品名IRGACURE 369、BASFジャパン製)、2-(4-メチルベンジル)-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノ-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン(商品名IRGACURE 379、BASFジャパン製)、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド(商品名DAROCUR TPO、BASFジャパン製)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(商品名IRGACURE 819、BASFジャパン製)、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4'-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-フェニル-エトキシ-フォスフィンオキサイド(商品名DAROCUR TPO-L、LAMBSON製)、商品名SPEEDCURE XKm(LAMBSON製)1-[4-(フェニルチオ)-,2-(0-ベンゾイルオキシム)]1,2-オクタンジオン(商品名IRGACURE OXE 01、BASFジャパン製)、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(0-アセチルオキシム)エタノン(商品名IRGACURE OXE 02、BASFジャパン製)が好ましく、取扱い易く入手が容易なアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド(商品名DAROCUR TPO、BASFジャパン製)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(商品名IRGACURE 819、BASFジャパン製)、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4'-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-フェニル-エトキシ-フォスフィンオキサイド(商品名DAROCUR TPO-L、LAMBSON製)、商品名SPEEDCURE XKm(LAMBSON製)が好ましく、反応性がよく深部硬化性に優れるビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(商品名IRGACURE 819、BASFジャパン製)がもっとも好ましい。

これらの活性エネルギー線重合開始剤は、単独、又は2種以上混合して用いても、他の化合物と組み合わせ用いてもよい。

【0106】

他の化合物との組み合わせとしては、具体的には、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート等のアミンとの組み合わせ、さらにこれにジフェニルヨードニウムクロリド等のヨードニウム塩を組み合わせたもの、メチレンブルー等の色素及びアミンと組み合わせたもの等が挙げられる。

【0107】

なお、前記活性エネルギー線重合開始剤を使用する場合、必要により、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、パラターシャリーブチルテコール、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジステアリルヒドロキシルアミン等N,N-ジアルキルヒドロキシルアミン等の重合禁止剤類を添加することもできる。

【0108】

活性エネルギー線重合開始剤の添加量は、活性エネルギー線硬化樹脂(A)100重量部に対して0.1~0.5重量部用いる。0.1重量部より少ない場合および0.5部より多い場合には深部硬化性が十分に得られない場合がある。すなわち0.1部より少ない場合は、硬化性組成物が硬化するために必要なラジカルが十分に発生しないために硬化に時間を要する。一方0.5部より多い場合には、硬化性組成物の上部に存在する活性エネルギー線重合開始剤が余分に活性エネルギー線を吸収することにより、深部まで十分な活性エネルギー線が到達できず結果として深部の硬化性に劣ることとなる。 <硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物においては、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

<反応性希釈剤> 本発明の硬化性組成物には、粘度低減による作業性の向上や、硬化物物性の改良等を目的として、ラジカル重合性の基を有するモノマー類を併用することもできる。

【0109】

前記ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明に使用する活性エネルギー線硬化樹脂(A)が有する(メタ)アクリロイル基、およびアクリルアミド基を有するものが好ましい。

【0110】

前記モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル系モノマー、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、ビニルエステル系モノマー、N-ビニルピロリドン、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマー、ハロゲン化ビニル・ハロゲン化ビニリデン系モノマー、多官能モノマー等が挙げられる。

【0111】

(メタ)アクリル系モノマーとしては、前述の(メタ)アクリル系重合体(I)に用いられる(メタ)アクリル系モノマーが挙げられる。

【0112】

スチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。

【0113】

ビニルエステル系モノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等が挙げられる。

【0114】

共役ジエン系モノマーとしては、ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。ビニルケトン系モノマーとしては、メチルビニルケトン等が挙げられる。

【0115】

ハロゲン化ビニル・ハロゲン化ビニリデン系モノマーとしては、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン等が挙げられる。

【0116】

2官能性以上の多官能モノマーとしては、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジ(メタ)アクリレート、1,2-エチレンジ(メタ)アクリレート等の飽和炭化水素ジオールのジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリ

コールポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール-ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジエトキシジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO-EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、テトラブromoビスフェノールAジエトキシジ(メタ)アクリレート、4, 4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、2-(2-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1, 3-ジオキサン、2-[5-エチル-5-[(アクリロイルオキシ)メチル]-1, 3-ジオキサン-2-イル]-2, 2-ジメチルエチル、1, 1-(ビス(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等の2官能の(メタ)アクリレート化合物、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート等の3官能(メタ)アクリレート化合物、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

【0117】

また、前述したリビングラジカル重合や一般的なラジカル重合法で合成される(メタ)アクリル系重合体の片末端のみに(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー等が挙げられる

反応性希釈剤としては、活性エネルギー線硬化樹脂との相溶性に優れることから、飽和脂肪族アルキル基を有するモノマーあるいは飽和脂肪族エーテル基を有するモノマーが好ましく、さらに深部硬化性に優れることから、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸ジシクロペンタニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸エトキシポリエチレングリコール、アクリル酸メトキシポリエチレングリコールが好ましく、臭気が少なく取扱いが容易であることから、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸メトキシポリエチレングリコールがさらに好ましい。

【0118】

反応性希釈剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、硬化性組成物の作業性が良好で、硬化収縮率への影響が小さい点から、活性エネルギー線硬化樹脂(A)100重量部に対して、300重量部以下が好ましく、150重量部以下がさらに好ましく、使用に必要な強度を維持したまま柔軟な硬化物が得られる点から100重量部以下がさらに好ましい。

【0119】

<充填剤>

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、機械的強度や耐摩耗性を付与したり、硬化性組成物のチクソ性を調整したりするために、充填剤を添加することができる。具体的には、特開2006-291073公報段落[0134]~[0151]記載の各種充填

10

20

30

40

50

剤や微小中空粒子が挙げられる。充填剤としては、ヒュームドシリカ、湿式法シリカ等の補強性シリカである微粉シリカ、カーボンブラック、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、白土、シリカ（結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等）、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、ベンガラ、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛、シラスバルーン、ポリアクリル樹脂・ポリアクリロニトリル・塩化ビニリデン樹脂・フェノール樹脂・ポリスチレン樹脂等のビーズ類やその中空微粒子、ガラスバルーン・シラスバルーン、フライアッシュバルーン等の無機系中空微粒子、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填材等が挙げられる。

10

【0120】

これらの中でも、補強性に優れる点から、ヒュームドシリカや湿式法シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウムが好ましい。

【0121】

補強性シリカとして用いられる、ヒュームドシリカ、湿式法シリカの中でも粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下であり、比表面積が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが補強性の効果から好ましい。また、表面処理シリカ、例えば、オルガノシラン、オルガノシラザン、ジオルガノシクロポリシロキサン等で表面処理されたものよりは、表面無処理シリカの方が、混練のしやすさ、組成物の流動性が良好であり経済性にも優れるといった点からさらに好ましい。補強性シリカのより具体的な例としては、特に限定されないが、ヒュームドシリカの1つである日本アエロジル社のアエロジルや、湿式法シリカの1つである日本シリカ工業社のNipasil等が挙げられる。

20

【0122】

なお、上記比表面積値は、BET法（不活性気体の低温低湿物理吸着）による測定値をいう。

【0123】

カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等いずれのカーボンブラックでも好ましく用いられ、補強性が良好で経済性にも優れる点からファーンズブラックがさらに好ましい。

30

【0124】

これらの充填剤の添加量としては特に制限はないが、活性エネルギー線硬化樹脂（A）100重量部に対して、0.1～500重量部、好ましくは0.5～200重量部、特に1～50重量部用いることが好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、補強性の改善効果が充分でないことがあり、500重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下したりすることがある。また、充填剤は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

【0125】

<可塑剤>

本発明の活性エネルギー線硬化樹脂（A）には硬化性を損ねない範囲で、飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤以外の可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加により、活性エネルギー線硬化性組成物の粘度や得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性を調整できたり、また硬化物の透明性を改善できたりする。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールの芳香族エステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ピロメリット酸エステル類；ポリスチレン、ポリ-メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエ

40

50

ン・アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基等に変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；東亜合成製A R U F O Nシリーズのようなアクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られる（メタ）アクリル系重合体類等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。

【0126】

可塑剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、ラジカル硬化性組成物の作業性が良好で、得られる硬化物の機械特性への影響が小さいという点から、活性エネルギー線硬化樹脂（A）100重量部に対して、1～100重量部が好ましく、1～50重量部がさらに好ましい。

【0127】

< 溶剤 >

本発明で用いられる硬化性組成物には、必要に応じて溶剤を配合することができる。

【0128】

配合できる溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤；アセトン、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剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤；ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素系溶剤が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。

【0129】

溶剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、硬化性組成物の作業性が良好で、硬化収縮への影響が小さいという点から、活性エネルギー線硬化樹脂（A）100重量部に対して、50重量部以下が好ましく、30重量部以下がさらに好ましく、作業環境への影響が小さいという点から10重量部以下がさらに好ましい。

【0130】

< チクソ性付与剤（垂れ防止剤） >

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。

【0131】

チクソ性防止剤としては特に限定されないが、たとえば、水添ヒマシ油誘導体類、長鎖アルキル基を有する金属石鹸類、長鎖アルキル基を有するエステル化合物、シリカ等の無機充填剤、アミドワックス等が挙げられる。これらチクソ性付与剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0132】

チクソ性付与剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、硬化性組成物の作業性が良好であるという点から、活性エネルギー線硬化樹脂（A）100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましく、0.1～5重量部がさらに好ましい。

【0133】

< 酸化防止剤 >

本発明の硬化性組成物には酸化防止剤（老化防止剤）を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐熱性を高めることができる。酸化防止剤としては、一般的なヒンダードフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、エタノールアミン系酸化防止剤等の一次酸化防止剤、およびイオウ系酸化剤やリン系酸化剤等の二次酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤としては、特開2007-308692公報段落[0232]～[0235]やW005/116134公報段落[0089]～[0093]に記載されているものを用いることができる。

10

20

30

40

50

【0134】

酸化防止剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、耐熱性への効果が十分に発揮され、かつ経済的にも不利にならないという点から、活性エネルギー線硬化樹脂(A)100重量部に対して、0.1～5重量部が好ましく、0.1～3重量部がさらに好ましい。

【0135】

<その他の添加剤>

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、相溶化剤、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、消泡剤、発泡剤、防蟻剤、防かび剤、紫外線吸収剤、光安定剤などがあげられる。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

【0136】

<活性エネルギー線硬化性組成物の調製>

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、全ての配合成分を予め配合し、施工後にUVや可視光、電子線を照射することにより硬化する一液型硬化性組成物として調製することができる。

【0137】

本発明の硬化性組成物の調製法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ハンドミキサーやスティックミキサーで混合したり、プラネタリーミキサーやディスパー、ロール、ニーダーなどを用いて常温又は加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用されうる。特に充填剤を混合する場合には、プラネタリーミキサーやディスパー、ロール、ニーダーなどを用いることが好ましい。

【0138】

<硬化方法>

本発明の硬化性組成物は、特に限定されないが、UVや可視光、電子線などの活性エネルギー線により硬化させることが好ましい。

【0139】

<活性エネルギー線硬化>

本発明の活性エネルギー線照射は、通常の活性エネルギー線硬化に用いられる光源であれば使用可能であり、例えば、太陽光線、低圧水銀ランプ(殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト)、冷陰極蛍光管(CCFL)、蛍光灯、白熱電球、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、ガリウムランプ、タングステンランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ、ジルコニウムランプ、フィールドエミッションランプ、紫外線エキシマ蛍光ランプ、有機EL、LED、UV-LED等が挙げられる。これらの中でも、取り扱いのし易さや経済性の点から、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、無電極放電ランプ、冷陰極蛍光管(CCFL)、UV-LED、LEDが好適であり、さらに低照度の照射が容易でランプの点灯・消灯が瞬時に可能なUV-LEDもしくはLEDがもっとも好適である。UV-LEDもしくはLEDの照射波長としては、ピーク波長が350nm以上のものが経済的に有利に入手できる点から好ましく、390nm以上のものが安全で、さらに深部硬化性に優れることからより好ましく、400nm以上ものがより安価に入手が可能であることからさらに好ましい。これらの光源は、単独で用いてもよいし、2種類以上のものを併用しても構わない。

【0140】

また、活性エネルギー線の波長や照射強度や積算光量は、活性エネルギー線硬化樹脂(A)の種類や、エステル系可塑剤の種類・量、活性エネルギー線開始剤の種類・量、所望

10

20

30

40

50

の硬化物の厚みや大きさなどの形状により適宜調整されて照射される。照射エネルギーが少ない方が照射に際して経済的に優れていることから、ピーク照度が $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、より経済的に優れていることから $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、光源の入手がより安価に可能であることから $40 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましく、 $10 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下であることがもっとも好ましい。

【0141】

さらに、積算光量（照射線量）は $5,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下であることが照射に際して経済的に好ましく、さらに $3,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $1,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。

【0142】

ピーク照度および積算光量は、任意のランプ種およびピーク波長に合わせて測定すればよく、一般的には市販の光量計を用いてUVA（320 - 390 nm）あるいはUVV（395 - 455 nm）で測定した値を用いればよい。

【0143】

活性エネルギー線照射の方法としては、例えばベルトコンベア上で活性エネルギー線を連続的に照射する方法や活性エネルギー線を照射する時のみベルトコンベアを停止し、均一に活性エネルギー線を照射する方法、あるいは照射ごとに活性エネルギー線照射装置に硬化性組成物を投入・取り出しを行う方法（バッチ式）等が挙げられる。ベルトコンベア方式は連続的に硬化する場合に向いている。バッチ式法では、ベルトコンベア等の大がかりな装置が必要なく、また、対象物に対し活性エネルギー線を均一に照射させやすいという利点がある。ベルトコンベア式の場合、例えば、硬化性組成物をベルトコンベアに載せ、コンベアの上方または横方、あるいは下方に固定された活性エネルギー線照射装置から活性エネルギー線を照射する。 $40 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下の低照度で活性エネルギー線照射を行う場合、人体への影響が軽微であるため、活性エネルギー線を遮るための装置や筐体が不要な場合がある。

【0144】

あるいは、スポット型活性エネルギー線照射装置を用いて、塗布ロボットあるいは照射ロボット、またはステージの動きに合わせて、硬化性組成物の塗布・硬化を行うこともできる。

【0145】

活性エネルギー線硬化の場合は、空気中の酸素の影響により表面硬化阻害を生じやすいことが知られており、これを回避するために、例えば硬化性組成物をPPフィルムやPETフィルム、テフロン（登録商標）フィルム、ウレタンフィルム、塩ビフィルム、アクリルフィルム、ナイロンフィルムなどの透明性のあるバリヤフィルムにより覆って表面が酸素と触れないようにして、該フィルムを介して活性エネルギー線を照射してもよいし、該フィルムでできた袋や容器中に硬化性組成物を封入し密閉下で活性エネルギー線を照射してもよい。あるいは窒素ガスや炭酸ガスのような不活性ガスにより酸素を置換したイナートゾーン中で活性エネルギー線を照射してもよい。イナートゾーン中で照射する場合においては、硬化性組成物の反応率を向上させるために、照射雰囲気中の酸素濃度は 5000 ppm 以下が好ましく、より好ましくは 500 ppm 以下である。

【0146】

しかしながら、本発明の硬化方法が上記の方法に限定されないことは明白である。

【0147】

< 硬化物の性状 >

本発明の硬化物は、ゴム弾性やゲル状を示すことが好ましい。ゴム弾性とは、得られた硬化物を触ったときに、柔らかく、伸びに優れ、伸ばしたり曲げたりしても元の形状に容易に戻る性状を示すものである。ゲル状材料とは、液体に近い性状を示すが、成形後の形状を維持できる材料として定義され、本報では硬化物がJIS K 6253あるいはISO 7619で規定されているタイプAデュロメータによる硬度測定が不能（0以下）なほど柔らかいもののことである。

【0148】

具体的には、硬化物のガラス転移温度（ T_g ）が25以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が25以上であると、室温でゴム弾性を示しにくくなる。

【0149】

ここで、ガラス転移温度（ T_g ）は、損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークトップの値に基づく方法（DMA法）により測定される。損失正接は、損失弾性率/貯蔵弾性率の値により測定される。損失弾性率と貯蔵弾性率は、試験片に剪断モードで一定の周波数（例えば5Hz）で力を付与し、その力を与えた時の応力を、動的粘弾性計測装置を用いて計測することで測定される。

10

【0150】

硬化物の硬度は、柔軟性や衝撃吸収性に優れることからDuro A（タイプAデュロメーターの測定値）が25以下であることが好ましく、心地よい感触を与えることから25以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、形状への追従性やより衝撃吸収性に優れることから0以下（測定限界以下）であることが特に好ましい。

【0151】

< 硬化物の使用方法について >

本発明の硬化物は、必要に応じて、単体で用いてもよいし、他の部材と複合して用いてもよい。活性エネルギー線硬化性組成物を何らかの型、容器に流し込んで固めてから取り出してもよいし、所望の型や容器、袋に封入して硬化し、そのまま用いてもよい。あるいは、ローラやディスペンサ等でドット状、ビード状、面状または任意の形状に塗布して用いてもよい。また、フィルムやシートに挟み込んだり、それらを貼り合わせてから硬化させてもよい。また、得られた硬化物をフィルムやゴム、プラスチック、金属、セラミックス、紙、不織布等他の部材と貼り合わせたり、嵌め込んだり、挟み込んだり、接着剤や粘着剤を介して一体化させてもよいし、塗布や注入といった方法で、活性エネルギー線硬化性組成物の状態で他部材と接触させた後に、活性エネルギー線の照射により硬化させ、複合成形体を得てもよい。

20

【0152】

しかしながら、本発明の硬化物が上記の使用法に限定されないことは明白である。

【0153】

< 用途 >

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物および硬化物の用途としては、限定はされないが、スポーツ用品、玩具・遊具、文房具、医薬・医療・介護用品、履物、寝具・寝装品、家具、衣料、各種雑貨、輸送用品、OA機器、家電製品、オーディオ機器、携帯機器、産業用機械・機器、精密機器、電気・電子機器、電気・電子部品、建材用品のシール材・コーティング材・接着剤・粘着剤・成形体・封止材・成形部品・塗料・インク・発泡体・レジスト材・現場成形ガasket・衝撃吸収材・衝撃緩衝材・圧力分散材・制振材・防振材・吸音材・防音材・断熱材・感触改善部材等の様々な用途に利用可能である。

30

【0154】

また、各種用途に用いる場合に、ショックアブソーバー、インシュレーター、ブッシュ、各種マウント、ローラ、フィルム、シート、テープ、シール、チップ、成形部材としての利用も可能である。

40

【0155】

スポーツ用途としては、球技場、競技場、体育館のフェンス・床面等に設置する衝撃緩衝材、体操競技や運動用の着地マット、床運動用マット、ジムのストレッチ用マット、キッズマット、ボルダリング用マット（クラッシュパッド）、ビート板、高飛び用のクッション材、ウェットスーツ、ゴルフクラブ・バット・テニスラケットなどのグリップや心材、グラブやミットの心材、スポーツシューズの上敷き、中敷き、中底、靴底、スキーブーツ・スノーボードブーツのライナー、トゥ・シューズ、バレエシューズ、ゴルフクラブヘッド、ゴルフボールや野球用ボールその他の球技用ボール、スポーツ用プロテクター類（

50

例えば、ラグビーやボクシング等の格闘技で使用するヘッドギア、野球やフットボールのヘルメット、野球・サッカー・格闘技等のひじあて、レガース（シンガード）等）、ラケット、ボール、ライダー用スーツ、グローブ（サッカーのキーパーグローブ、ゴルフ、スキー、ライダー用）、ライフルジャケット（例えば肩パット）等の成形体用途、シール材用途、封止剤用途、衝撃吸収用途、衝撃緩衝用途、圧力分散用途、制振用途、防振用途、吸音用途、防音用途、人体との接触部の感触改善用途などに有用である。

【 0 1 5 6 】

玩具・遊具用途としては、シール、ハンドエクササイザー、ヒーリンググッズ、キーホルダー、ぬいぐるみ、動くぬいぐるみ、マネキンボディー、ボール、マッサージボール等のクッション材や詰め物、ゲームのコントローラーやマット、携帯電話やスマートフォン等のデコレート用品やその他装飾品用の作製材料、動物模型、怪獣や人形、フィギュア等の成形体用途、シール材用途、封止剤用途、衝撃吸収用途、衝撃緩衝用途、圧力分散用途、制振用途、防振用途、吸音用途、防音用途、人体との接触部の感触改善用途などに有用である。

10

【 0 1 5 7 】

医療・介護用途としては、人工皮膚、人工骨、人工軟骨、人工臓器、人工角膜、人工水晶体、人工硝子体、人工筋肉、人工血管、人工関節、人体模型、水着や豊胸用の胸パットや挿入用材料、その他生体適合材料としての利用や、薬液染み出しパッド、止血パッド、気液分離フィルター（留置針フィルター）、貼布剤、医療用液体吸収用具、マスク、圧迫パッド、手術用ディスク製品、医療用チューブ・キャップ・バッグ・ガasket・、ホース、医療用のベッド・治療台・椅子、心電図測定用電極材、低周波治療器用電極パッド、センサーパッド、床ずれ予防マットレス、体位変換クッション、車椅子用クッション、車椅子の座面、シャワー椅子等の介護用品、入浴介護用枕、テーピング、ギブス用ライナー、ソフトコンタクトレンズ用材料、義手・義足そのものや義足や義手の人体への接続用緩衝材（ライナー等）、又は義足や義手の関節部分構成材、入れ歯台、その他歯科用品、衝撃吸収パッド、ヒッププロテクター、肘・膝用プロテクター、術後の身体形状補助材、湿布材、創傷被覆材、細胞培養シート、治療実習用の成体モデル等にも利用できるものである。その他、人体に接触させ使用される物品として、例えば、魚の目もしくはたこの痛み緩衝材、サポーター、パンプスなどのずれ防止材、またはひじもしくはかかとなどの乾燥防止パッド、外反母趾や巻き爪等による痛みを緩和するためのフットケア用衝撃吸収用途などに有用である。その他に、経皮吸収製剤や貼付用の粘着剤、医薬・医療用シール材、医療用粘着剤、医療用ゴム栓、印象材、歯科充填材、シリンジガasket、および減圧血管用ゴム栓、人工透析装置用のリング又は平形ガasket、医薬品・医療器具の包装材料、キャップ、キャップライナー、真空採血管のキャップ、カテーテルのシール材や接着剤、体内埋め込み型医療機器や添付形センサー類のシール材や接着剤等に利用可能である。

20

30

【 0 1 5 8 】

履物用途としては、紳士靴、婦人靴、子供用靴、高齢者用靴、スポーツシューズ、安全靴等に使用が可能であり、それぞれの靴の表皮材、裏打ち、中敷（インナーソール）、靴底（アウトソール、ミッドソール、ヒール）、靴擦れ防止パッド、各種靴パッド、インナーブーツ、スリッパ、スリッパ芯、サンダル、サンダル中敷等の成形体用途、衝撃緩衝用途、衝撃吸収用途、履き心地改善用途、美容・瘦身用途として有用である。

40

【 0 1 5 9 】

寝具・寝装品用途としては、枕、掛け布団、敷布団、ベッド、理容用・美容用ベッド、マットレス、ベッドマット、ベッドパッド、クッション、ベビーベッド、ベビー用首まくら等の床ずれ防止用途や体圧分散用途や寝心地改善用途、衝撃吸収用途、成形体用途等が挙げられる。

【 0 1 6 0 】

家具用途としては、椅子、座イス、座布団、ソファ、ソファークッション・シートクッション、腰当クッション等の各種クッション、カーペット・マット類、コタツ敷・掛け

50

布団、便座マットの体圧分散用途や座り心地改善用途、衝撃吸収用途、感触改善用途等が挙げられる。机、タンス、衣装ケース、本棚、階段、ドア、扉、ふすま、障子、引き戸の取手や持手、手すり、戸当たり部等の感触改善部用途、衝撃吸収用途、防音用途、成形体用途等が挙げられる。

【0161】

衣料用途としては、肩・ブラジャー等のパッド材や、防寒材、ヘルメット、防弾チョッキ、等に衝撃吸収用途や断熱用途、成形体用途等が挙げられる。

【0162】

各種雑貨用途としては、バスピロー等の風呂用品、マッサージ用パフ、マウスパッド、パソコン用アームレストやリストレスト、滑り止めクッション、文具(ペングリップ、浸透印材)、デスク用小まくら、耳栓、綿棒、ホットバック用シート、コールドバック用シート、湿布、めがねパッド、水中眼鏡用パッド、顔面プロテクター、腕時計パッド、ヘッドホンイヤーマット、イヤホン、保温カップ、飲料缶、氷枕カバー、折りたたみまくら、筆記具、靴(例えばランドセルの肩掛け部、手提げ部等)、日用雑貨・大工用品のグリップ、カーペット用部材、人工芝用部材等の敷物用部材、肘当て、膝当て、手袋、魚釣り用等の疑似餌、鞍による馬の背中の鞍ずれ防止材等の成形体用途、シール材用途、衝撃吸収用途、緩衝用途、防振用途、制振用途、吸音用途、消音用途、人体との接触部の感触改善部用途として利用が可能である。

【0163】

輸送用途としては、自動車・オートバイ・自転車・電動自転車・三輪車・ベビーカー・建築機械・鉄道車両・船舶・航空機等の座席、チャイルドシート、ヘッドレスト、アームレスト、フットレスト、ヘッドライナー、サドル、ライダークッション、ヘルメット、カスタムカー用のベッドマット、キャンピングカー用クッション、天井材、ドアトリム、フロアクッションインストルメントパネル、ダッシュボード、ドアパネル、インナーパネル、シフトノブ、ハンドル、グリップ、ピラー、コンソールボックス、エアバックカバー、パーキングブレーキカバー、クォータートリム、内張り、センターピラーガーニッシュ、サンバイザー等の内装材、車載型道路ナビゲーションシステムの記録再生装置や各種センサー類、制御機器等の車載電子機器、ハーネス・ダストカバー・ホース・エンジン・バッテリー・オイルパン・フロントカバー・ロッカーカバー等のエンジン周り、タイヤ、バンパー、フロア、アンダーフロア、ドア、ルーフ、パネル、ホイルハウス、トランスミッション、ウェザーストリップ、各種補機カバー、ウインドーパッキン、ルーフモール、ドア下モール、シートバック、トランクルーム、荷台等の車体周りの成形体用途、シール材用途、制振用途、防振用途、衝撃吸収用途、吸音用途、防音用途、緩衝用途、人体との接触部の感触改善用途等が挙げられる。また、キャリアバッグ・台車・コンテナ・フレキシブルコンテナ・パレット等人荷運搬用具の防振用途、制振用途、衝撃吸収用途、振動吸収用途も挙げられる。運搬するものとしては、例えば、美術品、精密機器、果物、鮮魚、卵、陶器・磁器類が挙げられ、これらの直接梱包用、間接梱包用あるいは梱包したものを搬送する用途に使用できる。また、輸送用、運搬用、搬送用にショックアブソーバー、インシュレーター、ブッシュ、各種マウント、フィルムシート、テープ、シール、チップ、成形部材としての利用も可能である。防振ゴムとして、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。

【0164】

更に、自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガasket、ドアガラス用ガasketに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンカバーやオイルパン用のガasket、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。タイヤ部品としては、ビード部位、サイドウォール部位、ショルダー部位、トレッド部位のほか、インナーライナー用の樹脂や空気圧センサ

10

20

30

40

50

ー・パンクセンサーのシール材として利用可能である。また、各種電子部品・制御部品のシール材、封止材、ガスケット、コーティング材、モールド部材、接着剤、粘着剤として利用可能である。また、銅製・アルミ製ワイヤーハーネスの被覆材やコネクタ部のシール材としても利用可能である。その他、ランプ、バッテリー、ウィンドウォッシャー液ユニットやエアコンディショナーユニット、クーラントユニット、ブレーキオイルユニット、電装部品、各種内外装品、オイルフィルター等のシール材、接着剤、粘着剤、ガスケット、Ｏリングやパッキン、ベルト等の成形部品、イグナイタＨＩＣもしくは自動車用ハイブリッドＩＣのポッティング材等としても利用可能である。

【 0 1 6 5 】

各種機器用途としては、ＯＡ機器（ディスプレイ・パソコン・電話機・コピー機・プリンタ・複写機・ゲーム機・テレビ・ＤＶＤレコーダーやブルーレイレコーダー、ＨＤＤレコーダー等の各種レコーダー類・ＤＶＤプレイヤーやブルーレイプレイヤー等の各種プレイヤー類・プロジェクタ・デジタルカメラ・ホームビデオ・アンテナ・スピーカー・電子辞書・ＩＣレコーダー・ＦＡＸ・コピー機・電話機・ステッピングモーター・磁気ディスク・ハードディスク等）の成形体用途、シール材用途、封止剤用途、防振用途、制振用途、衝撃吸収用途、衝撃緩衝用途、吸音用途、防音用途、人体との接触部の感触改善部用途や接着剤、粘着剤、パッキン、Ｏリング、ベルトとして有用である。

10

【 0 1 6 6 】

家電製品（冷蔵庫・洗濯機・洗濯乾燥機・布団乾燥機・掃除機・空気清浄機・浄水器・電動歯ブラシ・照明器具・エアコン・エアコン室外機・除湿機・加湿器・ファンヒーター・扇風機・換気扇・ドライヤー・マッサージャー・送風機・ミシン・食器洗浄機・食器乾燥機・ドアホン・炊飯器・電子レンジ・オーブンレンジ・ＩＨクッキングヒーター・ホットプレート・各種充電器・アイロン）の防振用途、制振用途、衝撃吸収用途、衝撃緩衝用途、吸音用途、防音用途、取手や持手、扉・ドア・手すり等人体との接触部の感触改善部用途やシール材、接着剤、粘着剤、パッキン、Ｏリング、ベルトとして有用である。

20

【 0 1 6 7 】

オーディオ機器（スピーカー・ターンテーブル・光ピックアップ装置や光記録再生装置・磁気ピックアップ装置や磁気記録再生装置・インシュレーター・スパーサー等）の防振用途、制振用途、衝撃吸収用途、衝撃緩衝用途として有用である。

30

【 0 1 6 8 】

ノート型パソコン、携帯型ハードディスク、携帯電話、スマートフォン、携帯型音楽情報機器、携帯ゲーム機等の携帯機器の防振用途、制振用途、衝撃緩衝用途、人体との接触部の感触改善用途として有用である。

【 0 1 6 9 】

電気・電子用途では、例えば、ＬＥＤ材料、各種電池周辺材料、センサー類、半導体周辺材料、回路基板周辺材料、液晶等のディスプレイ周辺材料、照明材料、光通信・光回路周辺材料、光記録周辺材料、磁気記録材料、等に利用可能である。

【 0 1 7 0 】

ＬＥＤ材料としては、ＬＥＤ素子のモールド材、封止材、封止フィルム、ダイボンド材、コーティング材、シール材、接着剤、粘着剤、レンズ用材料としての使用や、ＬＥＤ電球、ＬＥＤ表示灯、ＬＥＤ表示板、ＬＥＤ表示機等のシール材、接着剤、粘着剤、コーティング材等に利用可能である。

40

【 0 1 7 1 】

電池周辺材料としては、リチウムイオン電池、ナトリウム・硫黄電池、ナトリウム溶融塩電池、有機ラジカル電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池、空気電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、燃料電池、太陽電池、色素増感型太陽電池等のシール材、裏面封止材、各素子のモールド材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、コーティング材、ポッティング材、充填材、セパレーター、触媒固定用皮膜、保護フィルム、電極の結着剤、冷媒油用シール材、ホース材等に利用可能である。

50

【 0 1 7 2 】

センサー類としては、力・荷重・衝撃・圧力・回転・振動・接触・流量・日射・光・におい・時間・温度・湿度・風速・距離・位置・慣性・傾斜・速度・加速度・角速度・硬度・歪・音・磁気・電流・電圧・電力・電子・放射線・赤外線・X線・紫外線・液量・重量・ガス量・イオン量・金属量・色彩等各種センサーの封止材、封止フィルム、振動吸収材、振動抑制材、レンズ用材料、接着剤、粘着剤、コーティング剤、フィルム等として利用可能である。

【 0 1 7 3 】

回路基板周辺材料としては、IC、LSI、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ、コンデンサ、抵抗体、コイル等の各種素子が搭載されたリジッドまたはフレキシブル配線基板やMEMS（マイクロエレクトロメカニカルシステム）のシール材、コーティング材、コンフォーマルコーティング材、ポッティング材、上記各素子のモールド材、アンダーフィル材、ダイボンド材、ダイボンディングフィルム、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルムとして利用可能である。

10

【 0 1 7 4 】

ディスプレイ周辺材料としては、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、LED表示装置、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、電子ペーパー、フレキシブルディスプレイ、3Dホログラム、有機薄膜トランジスタディスプレイ、ヘッドマウントディスプレイ等の各素子のモールド材、各種フィルター、保護フィルム、反射防止フィルム、視野角補正フィルム、偏光子保護フィルム、光学補正フィルムなどのフィルム類、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、基板や部材のコーティング材、ポッティング材、充填材、視認性改良材、レンズ用材料、導光板、プリズムシート、偏光板、位相差板、液晶ダム材として利用可能である。

20

【 0 1 7 5 】

照明材料としては、照明用LED、照明用有機EL、照明用無機ELのシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品として利用可能である。

【 0 1 7 6 】

光通信・光回路周辺材料としては、有機フォトリフラクティブ素子、光ファイバー、光スイッチ、レンズ、光導波路、発光素子、フォトダイオード、光増幅素子、光電子集積回路、光コネクタ、光カプラ、光演算素子、光電変換装置、レーザー素子等の各素子のモールド材、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、コーティング材、ポッティング材、充填材、保護膜、レンズ用材料、導光板、プリズムシート、偏光板、フェルルとして利用可能である。

30

【 0 1 7 7 】

光記録材料としては、VD（ビデオディスク）、CD、CD-ROM、CD-R、CD-RW、DVD、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、BD、BD-ROM、BD-R、BD-RE、MO、MD、PD（相変化ディスク）、ホログラム、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ等の保護フィルム、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、コーティング材、防振材、制振材として利用可能である。

【 0 1 7 8 】

磁気記録材料としては、ハードディスク、磁気テープ、クレジットカード等の磁気カードの防振材、制振材、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、コーティング材、カバーガasket、カード材料として利用可能である。

40

【 0 1 7 9 】

情報電気機器として、携帯電話、メディアプレーヤー、タブレット端末、スマートフォン、携帯ゲーム機、コンピュータ、プリンタ、スキャナ、プロジェクタ、インクジェットタンク等のシール材、封止材、接着剤、粘着剤、パッキン、Oリング、ベルト、防振材、制振材防音材などに利用可能である。

【 0 1 8 0 】

その他に、タッチパネルの防汚膜、潤滑膜、ICチップのモールド材、ペルチェ素子の

50

モールド材、電解コンデンサの封口体、ケーブルジョイントポッティング材、I G B T (車両推進制御装置) のポッティング材、半導体ウェハ加工用ダイシングテープ、ダイボンド剤、ダイボンドフィルム、アンダーフィル、異方導電性接着剤、異方導電性フィルム、導電性接着剤、導電性ペースト、熱伝導性接着剤、熱伝導性ペースト、仮止め用フィルム、固定用フィルム、封止用フィルム等に利用可能である。

【 0 1 8 1 】

その他の産業機械、電気・電子機器やその部品として、M E M S と呼ばれる微小電気機械素子や各種センサー類、制御機器や電池、電池周辺部材、L E D 材料、半導体周辺材料、回路基板周辺材料、液晶等のディスプレイ周辺材料、照明材料、光通信・光回路周辺材料、光記録周辺材料、磁気記録材料、電子顕微鏡やその他理工学機器、各種測定装置、自動販売機、T V カメラ、レジスタ、キャビネット、ロボットの皮膚シュータ、エレベータ、エスカレータ、動く歩道、コンベア、リフト、トラクタ、ブルドーザ、発電機、コンプレッサ、コンテナ、ホッパ、選果機用コンベアー、現金自動取引装置 (A T M)、両替機、計数機、自動販売機、キャッシュディスプレイ (C D)、リチウム電池等二次電池、I C トレーヤや搬送コンベア等の半導体製造装置、制振鋼板、削岩機、切削機、チェーンソー、ハンドミキサー、草刈り機等の激しいモーター振動のある機械等の防振用途、制振用途、衝撃緩衝用途、衝撃吸収用途、人体との接触部の感触改善用途として有用である。

10

【 0 1 8 2 】

家電分野では、パッキン、Oリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイアフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオープンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Oリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガasket、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリー等が挙げられる。

20

【 0 1 8 3 】

建材用途として防音パネル、防音ガラス、一般ガラス、天井材、内壁材、外壁材、床材、配管用材、水道部材、フェンス等の建材、空気膜構造屋根材、構造用ガスケット (ジッパーガスケット)、免震ゴム、防振ゴム、シート、防水シート、不定形ガスケット、定形ガスケット、防水材、シール材、パッキング、グロメット、包装輸送資材、住宅用制振シート、制振ダンパー材、橋梁用制振材、防音材、セッティングブロック、摺動材、合わせガラスおよび複層ガラスのガラスシール材、網入りガラスや合わせガラス端面 (切断部) の防錆・防水用封止材、シャッタ、カーテンレール、カーテンウォール、免振アイソレーター、地盤改良材等の防振用途、制振用途、衝撃緩衝用途、衝撃吸収用途、可聴域しきい値近傍の低周波音及び高周波音に対応する等の防音用制振用途として有用である。

30

【 0 1 8 4 】

海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

40

【 0 1 8 5 】

また防振・制振・防音・免震材料が特に求められる用途として、ステッピングモーター、磁気ディスク、ハードディスク、自動販売機、スピーカフレーム、B S アンテナ、V T R カバー用制振材等の電気・電子機器用途 ; ルーフ、フロア、シャッタ、カーテンレール

50

、床、配管ダクト、デッキプレート、カーテンウォール、階段、ドア、免振アイソレーター、構造材用制振材等の建築用途；粘弾性ダンパー、耐震マット等の建築用途；エンジンルーム、計測ルーム用制振材等の船舶用途；エンジン（オイルパン、フロントカバー、ロッカーカバー）、車体（ダッシュ、フロア、ドア、ルーフ、パネル、ホイールハウス）、トランスミッション、パーキングブレーキカバー、シートバック用制振材等の自動車用途；TVカメラ、複写機、電算機、プリンタ、レジスタ、キャビネット用制振材等のカメラ・事務機器用途；シュータ、エレベータ、エスカレータ、コンベア、トラクタ、ブルドーザ、発電機、コンプレッサ、コンテナ、ホッパ、防音ボックス、草刈り機のモータカバー用制振材等の産業機械関係用途；鉄道車両ルーフ、側板、ドア、アンダーフロア、各種補修カバー、橋梁用制振材等の鉄道用途；半導体用途の精密除振装置用制振材；可聴域しきい値近傍の低周波音及び高周波音に対応する等の防音用制振材として利用可能である。

10

【0186】

その他に、本発明の硬化物は、成形体として、パッキン、Ｏリング、ベルト、チューブ、ホース、弁、シート等に利用可能である。

【0187】

配線コネクタ用反応性ホットメルト剤、反応性ホットメルト接着剤、OCA（光学用透明接着剤）、弾性接着剤、コンタクト接着剤、嫌気性接着剤、タイル用接着剤、紫外線硬化性接着剤、電子線硬化性接着剤、タッチパネルやタッチセンサー用接着剤等の各種接着剤として利用可能である。

【0188】

20

ブチル系粘着剤の改質や、マスキングテープ、パイプ防食テープ、建築止水テープ、電気用自己融着テープ、再剥離用粘着剤、電線用融着テープ等の各種粘着剤として利用可能である。

【0189】

電線・ケーブル・光ファイバー類の被覆材またはその補修材、結線部の絶縁シール材、ガス管、水道管等の管内ライニング材、無機フィラー、有機フィラーのコーティング材、エポキシ型内成形用離型材等の各種コーティング用途に利用可能である。

【0190】

熱伝導シート、放熱シート、電磁波吸収シート、導電性シート、防水シート、自動車用保護シート、パネル用衝撃吸収シート等の各種シートとして利用可能である。

30

【0191】

衝撃吸収ゲル、ベッド、靴等の衝撃吸収材、合わせガラスの中間層膜、弾性塗料、水性エマルジョン等の塗料、プリプレグ、OA機器用や搬送用の各種ローラ、キャップライナー、撥インク剤、インキ、各種冷媒用シール材、工業用缶・食品用缶のシール材・ガasket、発泡ガasket、塗料、粉体塗料、発泡体、缶蓋等のシール材、フィルム、ガasket、マリンデッキコーキング、注型材料、各種成形材料、人工大理石として利用可能である。

【0192】

ドライフィルムレジスト用途、電着レジスト用途等のレジスト用途にも利用可能である。

40

【0193】

しかしながら、本発明の硬化物が上記の用途に限定されないことは明白である。

【実施例】**【0194】**

以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804、K-802.5；昭和電工社製）を、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

50

【 0 1 9 5 】

また重合体 1 分子あたりに導入された官能基数は、 ^1H -NMR による濃度分析、及び GPC により求まる数平均分子量を基に算出した。ただし NMR は Bruker 社製 ASX-400 を使用し、溶媒として重クロロホルムを用いて 23℃ にて測定した。

【 0 1 9 6 】

(合成例 1) アクリロイル基を有するポリ(アクリル酸 n - ブチル)重合体 [P 1] の合成例

公知の方法(例えば、特開 2012 - 211216 号公報記載)に従い、臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル - 2, 5 - ジブプロモアジペートを開始剤、アクリル酸 n - ブチルをモノマーとし、(アクリル酸 n - ブチル) / (ジエチル - 2, 5 - ジブプロモアジペート) 比を 80 にして重合し、末端臭素基ポリアクリル酸 n - ブチルを得た。

10

【 0 1 9 7 】

この重合体を N, N - ジメチルアセトアミドに溶解させ、アクリル酸カリウムを加え、窒素雰囲気下、70℃ で加熱攪拌した。この混合液中の N, N - ジメチルアセトアミドを減圧留去したのち、残渣に酢酸ブチルを加えて、不溶分を濾過により除去した。濾液の酢酸ブチルを減圧留去して、両末端にアクリロイル基を有するポリ(アクリル酸 n - ブチル)重合体 [P 1] を得た。

【 0 1 9 8 】

重合体 [P 1] の数平均分子量は 12,000、分子量分布は 1.2、重合体 1 分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数を ^1H -NMR 分析により求めたところ約 1.9 個であった。

20

【 0 1 9 9 】

さらにこの重合体 [P 1] を用いて WO2012 / 073827 号公報(段落 0189)に記載の方法を用いて過酸化水素水処理を行い、色差 $E^*3.7$ の重合体 [P 2] を得た。

【 0 2 0 0 】

(合成例 2) アクリロイル基を有するポリ(アクリル酸 n - ブチル) / (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) 共重合体 [P 3] の合成例

モノマーとして、アクリル酸 n - ブチル / アクリル酸 2 - エチルヘキシルを 50 部 / 50 部用い、モノマー / 開始剤比を 400 とする以外は、合成例 1 と同様にして両末端にアクリロイル基を有するポリ(アクリル酸 n - ブチル) / (アクリル酸 2 - エチルヘキシル) 共重合体 [P 3] を得た。

30

【 0 2 0 1 】

共重合体 [P 3] の数平均分子量は約 60,000、分子量分布は 1.4 であった。重合体 1 分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数を ^1H -NMR 分析により求めたところ、約 1.8 個であった。

【 0 2 0 2 】

(合成例 3) アクリロイル基を有するポリ(アクリル酸 n - ブチル) / (アクリル酸エチル) / アクリル酸メトキシエチル) 共重合体 [P 4] の合成例

40

モノマーとして、アクリル酸 n - ブチル / アクリル酸エチル / アクリル酸メトキシエチルを 28 部 / 40 部 / 32 部用い、モノマー / 開始剤比を 160 とする以外は、合成例 1 と同様にして両末端にアクリロイル基を有するポリ(アクリル酸 n - ブチル) / (アクリル酸エチル) / アクリル酸メトキシエチル) 共重合体 [P 4] を得た。

【 0 2 0 3 】

共重合体 [P 4] の数平均分子量は約 21,000、分子量分布は 1.1 であった。重合体 1 分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数を ^1H -NMR 分析により求めたところ、約 1.8 個であった。

【 0 2 0 4 】

(合成例 4) アクリロイル基を有するポリ(アクリル酸 n - ブチル)重合体 [P 5] の

50

合成例

開始剤として、 γ -ブromo酪酸エチルを用い、モノマー/開始剤比を80とする以外は、合成例1と同様にして片末端にアクリロイル基を有するポリ(アクリル酸n-ブチル)重合体[P5]を得た。

【0205】

重合体[P5]の数平均分子量は12,000、分子量分布は1.1、重合体1分子当たり導入された平均のアクリロイル基の数を ^1H -NMR分析により求めたところ約0.9個であった。

<活性エネルギー線照射>

活性エネルギー線照射装置として以下の装置を用い、以下の方法でピーク照度および積算光量を測定した。

【0206】

装置A：ヘレウス株式会社製、ベルトコンベア式UV照射装置 型式LH6、Hバルブ

装置B：株式会社アイテックシステム製、卓上パッチ式UV LED硬化装置MUVB A UV-LED(波長365nm)

装置C：ジャパンネイルスクール製LEDライト ジェルネイルデジタルプロSML E D5 (波長405nm)

ピーク照度および積算光量：紫外線光量計はEIT製、4バンドUV測定器：UV POWER PUCK IIを使用し、装置Aおよび装置Bの場合は、UVA(320-390nm)の測定値を、装置Cの場合はUVV(395-445nm)の測定値を用いた。

【0207】

<物性評価方法>

実施例及び比較例で作製された硬化性組成物および硬化物の各物性評価は、以下の方法、条件に従って実施した。

【0208】

(深部硬化性)

深さ12mmの市販の製菓用シリコン製型に硬化性組成物を流し込み、上部より活性エネルギー線を照射した。硬化部分を取り出し、付着している未硬化部を紙製ウエスで除去した後、硬化膜厚を測定した。未硬化の場合をxx、3mm未満の場合をx、3mm以上5mm未満硬化したものを、5mm以上10mm未満硬化したものを、10mm以上硬化したものをとした。

【0209】

(硬度)

JIS K 6253に準拠し、硬化したサンプルをタイプAデュロメータまたはタイプEデュロメータを用いて測定した。

【0210】

(実施例1)

合成例1で得られた重合体[P1]100重量部、可塑剤としてジオクチルアジペート(大八化学製、DOA、以下DOAと記載)100重量部、活性エネルギー線重合開始剤としてIRGACURE 819(BASF・ジャパン製、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド)0.2重量部とを十分に混合した後、脱泡して、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。透明な液状物であった。装置Cを用いて405nmの活性エネルギー線を1分間照射した。ピーク照度は $9\text{mW}/\text{cm}^2$ 、積算光量は $540\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。得られた硬化物の深部硬化性は3.9mm(判定)であった。結果を表1に示す。

【0211】

【表 1】

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
活性エネルギー線硬化樹脂	重合体[P1]	100	100	100	100	100	60	60	60	60	60	40	20
	重合体[P3]						40	40	40	40	40	60	80
本発明のエステル系可塑剤	DOA	100	100	100	200	400	200	150	100	200	240	100	100
	ISTA			100	100	100	150	150	100	100	100	150	100
反応性希釈剤					0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酸化防止剤	IRGANOX1010					0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.3
活性エネルギー線重合開始剤	IRGACURE819	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.3
活性エネルギー線照射装置		C	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
ピーク照度	mW/cm ²	9	100	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
積算光量	mJ/cm ²	540	5000	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540
深部硬化性		△	◎	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
硬度	DuroA	—	7	<0	<0	—	<0	<0	<0	<0	<0	<0	—
	DuroE	—	26	10	9	—	4	4	5	9	2	4	—

(実施例 2 ～ 4 8)

表 1 ～ 表 5 に示す配合表 (重量部) に従って各成分を混合し、活性エネルギー線照射装置および照射条件で活性エネルギー線を照射する以外は、実施例 1 と同様にして深部硬化性および得られた硬化物の硬度を測定した。結果を表 1 ～ 表 5 に示す。

【 0 2 1 3 】

【表 2】

		実施例									
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	
活性エネルギー線硬化樹脂	重合体[P1]	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
	重合体[P3]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
本発明のエステル系可塑剤	DOA	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
	ISTA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
反応性希釈剤											
酸化防止剤	IRGANOX1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
活性エネルギー線重合開始剤	IRGACURE819	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
活性エネルギー線照射装置		C	C	B	B	B	B	B	B	A	
ピーク照度	mW/cm ²	9	9	10	10	40	100	300	300	400	
積算光量	mJ/cm ²	540	540	500	2000	400	400	600	15000	5000	
深部硬化性		Δ	○	○	◎	Δ	Δ	○	◎	◎	
硬度	DuroA	—	<0	<0	<0	—	—	<0	<0	<0	
	DuroE	—	5	7	3	—	—	5	<0	<0	

【表 3】

		実施例									
		22	23	24	25	26	27	28	29		
活性エネルギー線硬化樹脂	重合体[P1]	70	70	70	100	60	70	70	70		
	重合体[P3]	30	30	30		40	30	30	30		
本発明のエステル系可塑剤	DOA				100						
	DINA	200									
	DIDA		200								
	W-2310			200	100						
	W-280					200					
	W-320						200				
	W-4010							200			
	DINCH								200		
	ISTA	100	100	100	100	100	100	100	100		
	IRGANOX1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
反応性希釈剤	IRGACURE819	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2		
酸化防止剤		C	C	C	C	C	C	C	C		
活性エネルギー線重合開始剤		9	9	9	9	9	9	9	9		
活性エネルギー線照射装置	mW/cm ²	540	540	540	540	540	540	540	540		
ピーク照度	mJ/cm ²	O	Δ	O	Δ	O	O	O	O		
積算光量		<0	—	—	—	<0	—	—	<0		
深部硬化性	DuroA	5	—	—	—	4	—	—	—		
硬度	DuroE										

【表 4】

		実施例													
		30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	
活性エネルギー線硬化樹脂	重合体[P1]	100													
	重合体[P3]								50						
	EBECRYL210		100												
	EBECRYL230			100											
	EBECRYL810				100		100	100	50	50	100	100	100	100	
	EBECRYL8402					100									
	DOA	200	200	200	200	200	100	100	200	200	200	400	400	400	
反応性希釈剤	ISTA	100	100	100	100	100	50	100	100	100		100	100	100	
	重合体[P5]														
酸化防止剤	IRGANOX1010	0.1							0.1	0.1					
	AO-50														
活性エネルギー線重合開始剤 活性エネルギー線照射装置 ビーク照度 積算光量 深部硬化性 硬度	IRGACURE819	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	
		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	A	
		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	100	400	
		540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	400	1700	
		○	○	◎	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	

【表 5】

		実施例						
		43	44	45	46	47	48	
活性エネルギー線硬化樹脂	重合体[P1]	100	100	70	70	60	40	
	重合体[P3]			30	30	40	60	
本発明のエステル系可塑剤	DOA	200	200	200	200	200	100	
	ISTA	50	100	75	50	100		
反応性希釈剤	ライトアクリレート130A	50						
	ビスコート#295		3					
	重合体[P5]			25	50			
	LA					40	100	
酸化防止剤	IRGANOX1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
活性エネルギー線重合開始剤	IRGACURE819	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	
活性エネルギー線照射装置		C	C	C	C	C	C	
ピーク照度	mW/cm ²	9	9	9	9	9	9	
積算光量	mJ/cm ²	540	540	540	540	540	540	
深部硬化性		O	O	O	O	O	O	
硬度	DuroA	<0	<0	—	—	<0	<0	
	DuroE	15	10	—	—	<0	8	

【0217】

(比較例1～16)

表6に示す配合表(重量部)に従って各成分を混合し、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。表に示される活性エネルギー線照射装置を用いて活性エネルギー線を照射し、実施例1と同様にして深部硬化性を測定し、得られた硬化物の硬度を測定した。結果を表6に示す。

【0218】

10

20

30

40

50

【表 6】

		比較例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
活性エネルギー線硬化樹脂	重合体[P1]			100	70	70											
	重合体[P3]	100	100		30	30		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	EBECRYL230						100										
本発明のエステル系可塑剤	DOA		50	500	150	150	200										
	W-280							50									
	DIDP								200								
本発明以外のエステル系可塑剤	DOP									100	100						
	トリメタックスT10											100					
	W-705												100				
アクリル系可塑剤	UP-1000												100				
	PPG2000													200	100		
	反応性希釈剤			100	100	100	100							100		100	100
酸化防止剤	IRGANOX1010															100	
	LA																0.1
	MARK AO-50		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1					0.1			
活性エネルギー線重合開始剤	IRGACURE819	0.3	0.3	0.2	0.05	1	2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	
	IRGACURE184																
	活性エネルギー線照射装置	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	0.3
ピーク強度	mW/cm ²	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	積算光量	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540
	深部硬化性	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

実施例 1 ~ 4 8 から明らかなように、適切な可塑剤種と添加量 (1 0 0 ~ 4 0 0 重量部) で、適切な活性エネルギー線重合開始剤量であれば、 10 mW/cm^2 の低照度の活性エネルギー線照射においても 3 mm 以上の良好な深部硬化性を示すことが明らかである。さらに得られる硬化物もゴム材あるいはゲル材として十分な柔軟性を示すことも明らかである。一方、比較例 1 ~ 1 6 との比較から、本発明の飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤を含まない場合 (比較例 1) や少量である場合 (比較例 2 および 7、50 重量部) や多すぎる場合 (比較例 3、500 重量部) では十分な硬化性を示さないか、硬化物が得られても十分な深部硬化性を示さない。

【 0 2 2 0 】

本発明以外の、例えばフタル酸系可塑剤 (比較例 8、9) やトリメリット酸系可塑剤 (比較例 10、11)、ピロメリット酸系可塑剤 (比較例 12) のような芳香族エステル系可塑剤では十分な硬化性を示さないか、硬化物が得られても十分な深部硬化性を示さないことが明らかである。また、芳香族環を有さないアクリル系可塑剤 (比較例 13)、ポリエーテル系可塑剤 (比較例 14) においても同様に十分な硬化性を示さないか、硬化物が得られても十分な深部硬化性を示さず、本発明の飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤のみに特異的な効果であることは明白である。

【 0 2 2 1 】

また、活性エネルギー線重合開始剤の添加量に関しても、少量である場合 (比較例 4、0.05 重量部) や多すぎる場合 (比較例 5 または 6、1 ~ 2 重量部) では十分な硬化性を示さないか、硬化物が得られても十分な深部硬化性を示さない。これらのことから、活性エネルギー線重合開始剤の添加量はある特定の量の場合においてのみ低照度での深部硬化性に効果があることが明らかである。

【 0 2 2 2 】

(実施例 49、50、比較例 17、18)

表 7 に示す配合表 (重量部) に従って各成分を混合し、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。表に示される活性エネルギー線照射装置を用いて活性エネルギー線を照射し、実施例 1 と同様にして深部硬化性を測定し、得られた硬化物の硬度を測定した。結果を表 7 に示す。

【 0 2 2 3 】

比較例 17、18 の硬化性組成物は、WO 2012 / 073827 号公報の実施例 1 に相当し、従来知られているような単に活性エネルギー線硬化樹脂の色差 E^* を低減する方法だけでは低照射強度での活性エネルギー線照射では十分な深部硬化性は得られず、 10 mW/cm^2 以下の低照度下では硬化物すら得られない。

【 0 2 2 4 】

しかしながら、同様の重合体を用いても、本発明の飽和脂肪族アルコールおよび飽和脂肪酸からなるエステル系可塑剤 (DOA) および活性エネルギー線重合開始剤を適性量用いることで、低照射強度でも深部硬化性が改善する (実施例 49、50)。

【 0 2 2 5 】

(比較例 19 ~ 21)

表 7 に示す配合表 (重量部) に従って各成分を混合し、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。表に示される活性エネルギー線照射装置を用いて活性エネルギー線を照射し、実施例 1 と同様にして深部硬化性を測定し、得られた硬化物の硬度を測定した。結果を表 7 に示す。

【 0 2 2 6 】

【表 7】

		比較例					実施例		
		17	18	19	20	21	49	50	
活性エネルギー線硬化樹脂	重合体[P2]	100	100				100	50	
	重合体[P4]			100				100	
	BAC-45				100				
	DOA					100	200	200	
本発明のエステル系可塑剤	ISTA						100	100	
	LA				100	100			
	スミライザーGA-80	1	1				1	1	
酸化防止剤	アデカスタブ1178	1	1				1	1	
	IRGANOX1010			0.5					
	IRGACURE819	0.1	0.1	1			0.2	0.2	
	DAROCUR1173	0.2	0.2						
活性エネルギー線重合開始剤	IRGACURE651				6	6			
	DAROCUR TPO				2	2			
		C	B	C	C	C	C	B	
	ピーク照度	9	100	9	9	9	9	100	
深部硬化性	積算光量	540	400	540	540	540	540	400	
		x x	x	x	x	x	△	△	

【0227】

比較例 19 は、WO 2006/075712 号公報の実施例 1 に相当するが、従来知られているこのような深部硬化性に優れる硬化性組成物といわれるものであっても、低照射強度での活性エネルギー線照射では深部硬化性はまったく不十分であった。物性の調整や性状の調節のために種々の可塑剤が添加され得ることが記載されているが、可塑剤が深部硬化性に与える影響に関する記載はなく、このような硬化性組成物においてどのような可

10

20

30

40

50

塑剤種・量を選択することで、低照度での深部硬化性が改善されるかを当業者が容易に想到することはできない。

【 0 2 2 8 】

比較例 20 は、特開 2010 - 126542 号公報の実施例 1 に相当するが、従来知られているこのような深部硬化性に優れる硬化性組成物といわれるものであっても、低照射強度での活性エネルギー線照射では深部硬化性はまったく不十分であった。同様の硬化性組成物で単に可塑剤種・量を本発明の範囲に合わせても、活性エネルギー線重合開始剤の量が過剰であることから、深部硬化性の改善はみられなかった（比較例 21）。

【 0 2 2 9 】

このように、低照度可での深部硬化性を達成し、柔軟なゴム材、ゲル材を得るためには、可塑剤の種類と量を適性を選択し、さらに活性エネルギー線重合開始剤の量についても適正な量を選択する必要があることが明白である。

各表に記載の化合物は、下記の通りである。

【 0 2 3 0 】

< 活性エネルギー線硬化樹脂 (A) >

E B E C R Y L 2 1 0 : 芳香族ウレタンアクリレート、ダイセル・オルネクス社製

E B E C R Y L 2 3 0 : 脂肪族ウレタンアクリレート、ダイセル・オルネクス社製

E B E C R Y L 8 1 0 : ポリエステルアクリレート、ダイセル・オルネクス社製

E B E C R Y L 8 4 0 2 : 脂肪族ウレタンアクリレート、ダイセル・オルネクス社製

B A C - 4 5 : ポリブタジエンアクリレート、大阪有機化学工業社製

各樹脂の特徴を表 8 にまとめた。

【 0 2 3 1 】

10

20

【表 8】

	1分子中の(メタ)アクリロイル基	分子量
重合体[P1]	分子末端にアクリロイル基を有する、リビングラジカル重合により合成されたアクリル系重合体	12,000
重合体[P2]		12,000
重合体[P3]		60,000
EBECRYL210	芳香族ウレタンアクリレート	1,500
EBECRYL230	脂肪族ウレタンアクリレート	5,000
EBECRYL810	ポリエステルアクリレート	1,000
EBECRYL8402	脂肪族ウレタンアクリレート	1,000
BAC-45	ポリブタジエンジエチレンアクリレート	10,000

10

20

30

【0232】

< 本発明のエステル系可塑剤 >

DOA：アジピン酸ジオクチル 大八化学工業社製

DINA：アジピン酸ジイソノニル 大八化学工業社製

DIDA：アジピン酸ジイソデシル 大八化学工業社製

W-2310：アジピン酸系ポリエステル DIC社製

W-280：セバシン酸ジオクチル DIC社製

W-320：アジピン酸系ポリエステル DIC社製

W-4010：アジピン酸系ポリエステル DIC社製

DINCH：1, 2-シクロヘキシルカルボン酸ジイソノニル BASFジャパン社製。

【0233】

40

50

< 本発明以外の可塑剤 >

D I D P : フタル酸ジイソデシル 大八化学工業社製
 D O P : フタル酸ジオクチル ジェイプラス社製
 トリメックス T 1 0 : トリメリット酸トリイソデシル 花王社製
 W - 7 0 5 : トリメリット酸系可塑剤 D I C 社製
 W - 7 0 1 0 : ピロメリット酸系可塑剤 D I C 社製
 U P - 1 0 0 0 : アクリル系可塑剤 東亜合成社製
 P P G 2 0 0 0 : P P G 系可塑剤 三洋化成社製。

【 0 2 3 4 】

< 反応性希釈剤 >

I S T A : イソステアリルアクリレート 大阪有機化学工業社製
 ライトアクリレート 1 3 0 A : メトキシ - ポリエチレングリコールアクリレート 共栄社化学社製
 ビスコート # 2 9 5 : トリメチロールプロパントリアクリレート 大阪有機化学工業社製
 L A : ラウリルアクリレート 共栄社化学社製。

【 0 2 3 5 】

< 酸化防止剤 >

I R G A N O X 1 0 1 0 : テトラキス - [メチレン - 3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン B A S F ジャパン製
 A O - 5 0 : 3 , 5 - ジ - t ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオン酸オクタデシル
 エステル A D E K A 社製
 スミライザー G A - 8 0 : 3 , 9 - ビス [2 - [3 - (3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - プロピオニロキシ] - 1 , 1 - ジメチルエチル] - 2 ,
 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカン 住友化学社製
 アデカスタブ 1 1 7 8 : トリス (ノニルフェニル) ホスファイト A D E K A 社製。

【 0 2 3 6 】

< 活性エネルギー線重合開始剤 >

I R G A C U R E 8 1 9 : ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィン
 オキシド B A S F ・ ジャパン社製
 I R G A C U R E 1 8 4 : 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン B A S F
 ジャパン社製
 D A R O C U R 1 1 7 3 : 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン
 B A S F ジャパン社製
 I R G A C U R E 6 5 1 : 2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン
 B A S F ・ ジャパン社製
 D A R O C U R T P O : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィン
 オキシサイド B A S F ジャパン社製。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2013-124357(JP,A)
特開2013-249452(JP,A)
特開2013-112733(JP,A)
国際公開第2012/073827(WO,A1)
特開2012-145751(JP,A)
特開平01-309001(JP,A)
特開2013-216782(JP,A)
特開2014-198792(JP,A)
特開2010-126542(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 299/00
C08F 290/02
C08K 5/10
C08L 55/00
CAplus/REGISTRY(STN)