

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6927761号
(P6927761)

(45) 発行日 令和3年9月1日(2021.9.1)

(24) 登録日 令和3年8月10日(2021.8.10)

(51) Int.Cl.
C O 8 F 290/04 (2006.01)

F I
C O 8 F 290/04

請求項の数 7 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2017-124706 (P2017-124706)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成29年6月27日 (2017. 6. 27)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2019-6922 (P2019-6922A)		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(43) 公開日	平成31年1月17日 (2019. 1. 17)	(72) 発明者	小谷 準
審査請求日	令和2年4月21日 (2020. 4. 21)		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	内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外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】

分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して1個以上2個以下有する(メタ)アクリル系重合体(I)100重量部、

紫外線重合開始剤(II)0.01~10重量部、及び
- アリルオキシメチルアクリル酸アルキル(III)1~100重量部含有することを特徴とする紫外線硬化性組成物であって、
前記紫外線架橋性基が、紫外線架橋性の炭素-炭素二重結合を有する基である紫外線硬化性組成物。

【請求項 2】

前記紫外線架橋性基が、 $-OC(=O)C(R^a)=CH_2$ (R^a は、水素原子又は炭素数1~20の有機基を示す)で表される基である請求項1に記載の紫外線硬化性組成物。

【請求項 3】

(メタ)アクリル系重合体(I)の数平均分子量が3000~100000である請求項1又は2に記載の紫外線硬化性組成物。

【請求項 4】

(メタ)アクリル系重合体(I)のGPCで測定した M_w/M_n が1.8未満である請求項1~3のいずれか1項に記載の紫外線硬化性組成物。

【請求項 5】

さらに酸化防止剤(IV)を0.1~10重量部含有する請求項1~4のいずれか1項

に記載の紫外線硬化性組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の紫外線硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項 7】

ガラス転移温度 (T g) が 25 以下である請求項 6 に記載の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、紫外線硬化性組成物およびその硬化物に関する。より詳しくは、紫外線架橋性基を有する (メタ) アクリル系重合体を含有する紫外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。

20

【0003】

ゴム材料の中でも、柔軟性、防振性、衝撃吸収性、耐熱性、耐油性、耐透湿性、機械的強度に優れ、シリコン系化合物を含有していないなどの観点から、(メタ) アクリル系重合体を主成分としたゴム材料が最近好適に用いられている。また、ゴム材料の硬化形式としては、硬化が速く、取扱いが容易な硬化方法として、紫外線ラジカル硬化等のラジカル反応を用いたゴム材料の需要がとりわけ高まっている。

【0004】

発明者らは、これらの紫外線硬化性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) アクリル系重合体およびそれらを用いた組成物について報告している (特許文献 1、2)。

30

【0005】

これらの紫外線硬化性ゴム材料に対する機械的強度向上の要求は年々高まるばかりであるが、これまでの技術では十分な機械的強度が得られず、また、機械的強度を向上させると他の特性を損なう場合があり、用途によっては使用が制限されるといった課題がある。

【0006】

これらの課題を解決するために、発明者らはアクリロイルモルホリンを添加すること (特許文献 3) や、さらにアクリロイルモルホリンと炭素数 6 以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマーとを併用すること (特許文献 4) で機械的強度と圧縮永久歪特性を改善できることを提案している。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0007】

【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 2015 - 71719 号公報

【特許文献 4】国際公開第 2016 / 181742 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、硬化性組成物の作業性及び硬化性、硬化物の特性 (ゴム弾性、低温度特

50

性、硬度、引張強さ、伸び等)の観点では、上述の従来技術にはさらなる改善の余地があった。

【0009】

したがって、本発明の目的は、低粘度であり、硬化性に優れ、ゴム弾性及び低温度特性を損なうことなく、低硬度でありながら引張強さが強く、伸びにも優れる硬化物を与える紫外線硬化性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記事情に鑑み、本発明者が紫外線硬化性組成物について鋭意検討した結果、分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上二個以下有する(メタ)アクリル系重合体(Ⅰ)に紫外線重合開始剤(Ⅱ)と - アリルオキシメチルアクリル酸アルキル(Ⅲ)を特定量添加することにより、低粘度で、ゴム弾性及び低温特性を損なうことなく、低硬度で引張強さが高く伸びに優れる硬化物が得られることを見出し、本発明を得るに至った。 - アリルオキシメチルアクリル酸アルキル(Ⅲ)を他の重合体と併用した場合には低温特性の維持、低硬度の特性は得られず、分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上二個以下有する(メタ)アクリル系重合体(Ⅰ)を用いた場合にのみ、効果があることを見出した。

【0011】

すなわち、本発明は、分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上二個以下有する(メタ)アクリル系重合体(Ⅰ) 100重量部、

紫外線重合開始剤(Ⅱ) 0.01 ~ 10重量部、及び

- アリルオキシメチルアクリル酸アルキル(Ⅲ) 1 ~ 100重量部含有することを特徴とする紫外線硬化性組成物を提供する。

【0012】

前記紫外線架橋性基は、紫外線架橋性の炭素-炭素二重結合を有する基であってもよい。

【0013】

前記紫外線架橋性基は、 $-OC(=O)C(R^a)=CH_2$ (R^a は、水素原子又は炭素数1 ~ 20の有機基を示す)で表される基であってもよい。

【0014】

前記(メタ)アクリル系重合体(Ⅰ)の数平均分子量は、3000 ~ 100000であってもよい。

【0015】

前記(メタ)アクリル系重合体(Ⅰ)のGPCで測定した M_w/M_n は、1.8未満であってもよい。

【0016】

前記紫外線硬化性組成物は、さらに、酸化防止剤(Ⅳ)を0.1 ~ 10重量部含有しているてもよい。

【0017】

また、本発明は、前記の紫外線硬化性組成物を硬化してなる硬化物を提供する。

【0018】

前記硬化物は、そのガラス転移温度(T_g)が25 以下であってもよい。

【発明の効果】

【0019】

本発明の紫外線硬化性組成物は上記構成を有するため、低粘度であり、硬化性に優れる。また、本発明の紫外線硬化性組成物を硬化させることにより、ゴム弾性及び低温度特性を損なうことなく、低硬度でありながら引張強さが強く、伸びにも優れる硬化物が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

< 紫外線硬化性組成物 >

本発明の紫外線硬化性組成物（単に「硬化性組成物」と称する場合がある）は、分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上二個以下有する（メタ）アクリル系重合体（Ⅰ）（以下、単に「（メタ）アクリル系重合体（Ⅰ）」と称する場合がある）と、紫外線重合開始剤（ⅠⅠ）と、 - アリルオキシメチルアクリル酸アルキル（ⅠⅠⅠ）とを必須成分として含む組成物である。本発明の硬化性組成物は、上述の必須成分以外の成分を含んでいてもよい。

【 0 0 2 1 】

〔（メタ）アクリル系重合体（Ⅰ）〕

（メタ）アクリル系重合体（Ⅰ）は、分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して１個以上２個以下有する重合体である。すなわち、（メタ）アクリル系重合体（Ⅰ）は、分子末端近傍に紫外線架橋性基を有し、かつ平均して紫外線架橋性基を１個以上２個以下有する重合体である。

【 0 0 2 2 】

（主鎖）

（メタ）アクリル系重合体（Ⅰ）の主鎖を構成する（メタ）アクリル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。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 - シクロヘキサンジメタノール、（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

10

20

30

40

50

-PE-90、PE-200、PE-350、PE-350G、AE-90、AE-200、AE-400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PP-500、PP-800、PP-1000、AP-150、AP-400、AP-550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50PEP-300、70PEP-350B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-グリシジリエーテル、(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DQ-100、DQ-75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、CHDOL-10)、(メタ)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、OXE-10)、(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#2100)、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HPA-MPL、新中村化学製CB-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#2150)、(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HO-HH、HOA-HH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HO-MS、HOA-MS、新中村化学製SA、A-SA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HO-MPP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HOA-MPE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-1M、P-2M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MC、130MA、041MA、MTG、MTG-A、130A、新中村化学製M-90G、AM-90G、M-230G、AM130G、日立化成製ファンクリルFA-400M、日油製ブレンマーPME-100、PME-200、PME-400、PME-550、PME-1000、PME-4000、AME-400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-200A、新中村化学製AMP-20GY、日油製ブレンマーPAE-50、PAE-100、AAE-50、AAE-300、東亜合成製アロニックスM-101、M-102等)、(メタ)アクリル酸バラクミ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NP-4EA、NP-8EA、日立化成製ファンクリルFA-314A、FA-318A、日油製ブレンマーANE-1300、東亜合成製M-111、M113、M-117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-ピニロキシエトキシ)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

10

20

30

40

50

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、1 - アクリル酸 - 3 - デヒドロアビエチン酸 - 2 - ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

【0023】

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、アクリル及びノ又はメタクリルを表す（以下同じ）。

【0024】

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。

【0025】

得られる硬化物の耐熱性に優れ、良好なゴム弾性が得られる点から、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、具体的には、アクリル酸エチル、アクリル酸 - n - ブチル、アクリル酸 - tert - 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、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリルである。得られる硬化物の耐熱性に優れ、透湿性が低いという点から、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 ~ 22 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、具体的には、アクリル酸 - n - ブチル、アクリル酸 - tert - ブチル、アクリル酸 2 - エチル

10

20

30

40

50

ヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリルである。

【0026】

(メタ)アクリル系重合体(I)の主鎖は、上述の(メタ)アクリル系モノマーに対して、(メタ)アクリル系モノマー以外のモノマー(「他のモノマー」と称する場合がある)が共重合(例えば、ブロック共重合)されたものであってもよい。他のモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、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。これらは一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0027】

(紫外線架橋性基)

(メタ)アクリル系重合体(I)が分子末端近傍に一分子あたり1個以上2個以下有する紫外線架橋性基は、紫外線架橋性の炭素-炭素二重結合を有する官能基であることが好ましい。紫外線架橋性基としては、反応性に富み、導入が容易であることから、 $-OC(=O)C(R^a)=CH_2$ で表される基が好ましい。R^aは、水素原子又は炭素数1~20の有機基(例えば、アルキル基)を示す。中でも、(メタ)アクリロイル基がより好ましい。

【0028】

(メタ)アクリル系重合体(I)は、有する紫外線架橋性基の少なくとも1個は分子鎖の末端近傍に存在するが、有する紫外線架橋性基の全てが分子鎖の末端近傍に存在するのであることが好ましい。これにより、本発明の硬化性組成物の硬化物において、架橋点間分子量が大きくなるため、ゴムの性質により優れた硬化物を得ることができる傾向がある。ここで分子鎖の末端近傍(分子鎖末端近傍)とは、重合体主鎖一分子中において、重量比で10%以内の末端領域を示し、この領域内に紫外線架橋性基があることを示す。末端領域とは、直鎖状のポリマーであれば両末端であり、分岐ポリマーであれば各分岐鎖末端を示す。例えば、一分子中に分子鎖末端が2個ある直鎖状重合体の場合、すべての分子の片末端近傍のみに紫外線架橋性基がある場合は、紫外線架橋性基が1個ある状態であり、すべての分子の両末端近傍に紫外線架橋性基がある場合は、紫外線架橋性基が2個ある状態である。

【0029】

(メタ)アクリル系重合体(I)が有する紫外線架橋性基の平均値は、特に限定されないが、硬化性、及び硬化物の柔軟性、伸び、引張強さといった物性の観点から、1.0個以上2.0個以下が好ましく、より低硬度で高伸びの硬化物が得られることから、より好ましくは1.2個以上1.9個以下である。

【0030】

異なる種類の(メタ)アクリル系重合体(I)を複数混合して使用する場合は、(メタ)アクリル系重合体(I)全体での平均値が上記範囲であればよい。また、(メタ)アクリル系重合体(I)には、製造工程によっては分子末端近傍に紫外線架橋性基を有しない

ものが不純物として含まれる場合があるが、この場合、不純物を含むものを(メタ)アクリル系重合体(I)とみなすものとし、不純物を含むものについて紫外線架橋性基の平均値が上記範囲となることが好ましい。

【0031】

本発明の硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、(メタ)アクリル系重合体(I)の紫外線架橋性基の少なくとも1個は分子鎖の末端近傍にあることが好ましい。より好ましくは、全ての紫外線架橋性基を分子鎖末端近傍に有するものである。

【0032】

(メタ)アクリル系重合体(I)の分子量分布、即ち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.7以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、よりさらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。分子量分布が大きすぎると、粘度が高くなり取り扱いが困難になるだけでなく、得られる硬化性組成物および硬化物の機械物性や温度特性のコントロールが困難になる傾向にある。なお、分子量分布は、1.0以上であってもよいし、1.1以上であってもよい。本発明でのGPC測定は、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。

【0033】

(メタ)アクリル系重合体(I)の数平均分子量は特に制限はないが、上述のGPCで測定した場合に、500~1000000の範囲が好ましく、より好ましくは1000~100000、さらに好ましくは3000~100000、特に好ましくは5000~100000である。分子量が低くなりすぎると、硬化物の柔軟性が損なわれ、伸びが低下するなど十分なゴム弾性が得られなくなる。一方、高くなりすぎると、粘度が高くなり取り扱いが困難になる傾向がある。

【0034】

[(メタ)アクリル系重合体(I)の合成法]

本発明における(メタ)アクリル系重合体(I)は、種々の重合法により得ることができ、特に限定されないが、モノマーの汎用性、制御の容易性等の点からラジカル重合法又はアニオン重合法が好ましく、重合反応の工程が経済的である点でラジカル重合法が好ましく、官能基導入が容易な点で制御ラジカル重合がより好ましい。この制御ラジカル重合法は「連鎖移動剤法」と「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。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さらに好ましく、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。アニオン重合法としては、反応の制御が容易で官能基が導入しやすい点でリビングアニオン重合法がより好ましい。

【0035】

リビング重合は、重合末端の活性が失われることなく維持される重合法である。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)、有機ハロゲン化合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)などが挙げられる。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)、熱又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。

【0036】

上記ラジカル重合、制御ラジカル重合、連鎖移動剤法、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、例えば、特開2005-232419号公報や、特開2006-291073号公報などの記載を参照できる。リビングアニオン重合法は特開2016-204610号公報、特開2016-37575号公報などの記載を参照できる。

【0037】

(メタ)アクリル系重合体(I)を原子移動ラジカル重合により製造する場合は、例えば、特開2015-187187号公報に記載された方法に従って製造できる。また、例えば、特開2016-204610号公報、特開2016-37575号公報等に記載された方法によると、紫外線架橋性基を分子末端近傍の側鎖に有する(メタ)アクリル系重合体(I)を製造できる。

【0038】

本発明の硬化性組成物において(メタ)アクリル系重合体(I)は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

【0039】

本発明の硬化物に、より柔軟な性質が要求される場合には、(メタ)アクリル系重合体(I)として、重合体の両末端近傍に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体と、重合体の片末端近傍に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体とを共に含むことが好ましい。両末端近傍に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体と重合体の片末端近傍に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体とを混合する場合は、両末端近傍に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体100重量部に対して、片末端近傍に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体が0~3000重量部であることが好ましい。片末端近傍に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体が少ないほど硬化物は硬くなり、逆に片末端近傍に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体が多くなるほど、得られる硬化物は柔らかく伸びに優れるものとなる。

【0040】

本発明の硬化性組成物における(メタ)アクリル系重合体(I)の含有量は、特に限定されないが、硬化性組成物の全量(100重量%)に対して、10~99.9重量部が好ましく、より好ましくは30~95重量部である。(メタ)アクリル系重合体(I)の含有量を上記範囲とすることにより、硬化性に優れた硬化性組成物が得られ、また、硬化物の柔軟性がいっそう優れたものとなる傾向がある。

【0041】

[紫外線重合開始剤(II)]

本発明の硬化性組成物における紫外線重合開始剤(II)としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤が好ましい。

【0042】

光ラジカル開始剤としては特に制限はないが、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 - クロロキサントーン、3 , 9 - ジクロロキサントーン、3 - クロロ - 8 - ノニルキサントーン、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ン、2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン (商品名 I R G A C U R E 6 5 1、B A S 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 I R G A C U R E 1 8 4、B A S 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 D A R O C U R 1 1 7 3、B A S 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 I R G A C U R E 2 9 5 9、B A S 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 I R G A C U R E 9 0 7、B A S 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 I R G A C U R E 3 6 9、B A S 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 I R G A C U R E 3 7 9、B A S F ジャパン製)、ジベンゾイル等が挙げられる。

10

【 0 0 4 3 】

20

これらのうち、 - ヒドロキシケトン化合物 (例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン等)、フェニルケトン誘導体 (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、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、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、ビス (4 - ジメチルアミノフェニル) ケトン等) が好ましい。

【 0 0 4 4 】

30

さらに、硬化物表面の酸素阻害を抑制できる開始剤種として、分子内に光分解性の基を2個以上有する光ラジカル開始剤として、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 I R G A C U R E 1 2 7、B A S 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 E S U R E 1 0 0 1 M)、メチルベンゾイルフォーマート (商品名 S P E E D C U R E M B F L A M B S O N 製)、O - エトキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン (商品名 S P E E D C U R E P D O L A M B S O N 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 E S C U R E K I P 1 5 0 L A M B E R T I 製)、分子内に芳香環を3つ以上有する水素引き抜き型光ラジカル開始剤として1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム)] 1 , 2 - オクタンジオン (商品名 I R G A C U R E O X E 0 1、B A S F ジャパン製)、1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム) エタノン (商品名 I R G A C U R E O X E 0 2、B A S F 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等が挙げられる。また、深部硬化性改善を特徴とする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ド (商品名 D A R O C U R T P O、B A S F 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シド (商品名 I R G A C U R E 8 1 9、B A S F ジャ

40

50

ヤパン製)、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等のアシルフォスフィンオキサイド系光ラジカル開始剤が挙げら
れる。

【0045】

光ラジカル開始剤としては、本発明の硬化性組成物の硬化性と貯蔵安定性のバランスの
点で、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(商品名IRGACURE 1
84、BASF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DAROCUR 1173、BASFジャパン製)、ビス(4-ジメチル
アミノフェニル)ケトン、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IR
GACURE 127、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
オリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン(商品名IRGACURE 379、B
ASF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 8
19、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がより好ましい。

【0046】

これらの光ラジカル開始剤は、単独、又は2種以上混合して用いても、他の化合物と組
み合わせて用いてもよい。

【0047】

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。

【0048】

なお、前記光ラジカル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。

【0049】

また、場合によっては光ラジカル開始剤と熱ラジカル開始剤を併用してもよい。熱ラジ
カル開始剤を併用した場合には、加熱により硬化を促進・進行させることができる。

【0050】

本発明の硬化性組成物における紫外線重合開始剤(II)の含有量は、触媒的に有効な
量であればよく、特に限定されないが、硬化性組成物の硬化性と貯蔵安定性の点から、(メ
タ)アクリル系重合体(I)100重量部に対して0.01~10重量部が好ましく、
より好ましくは0.1~8重量部、さらに好ましくは0.2~5重量部である。紫外線重
合開始剤(II)の混合物が使用される場合には、混合物の合計量として上記添加量が好
ましく用いられる。

【0051】

[-アリルオキシメチルアクリル酸アルキル(III)]

本発明の硬化性組成物における -アリルオキシメチルアクリル酸アルキル(III)
としては、例えば特開2017-66240号公報[0038]~[0043]に記載さ

10

20

30

40

50

れている化合物を用いることができる。中でも、 $\text{--Ar-O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCO}_2\text{R}$ （ --Ar （ --Ar ） -- （ $\text{--Ar-O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCO}_2\text{R}$ ）とも称す）が入手性の点から特に好ましく、例えば日本触媒製環化重合性モノマー F X - A O - M A として入手可能である。

【0052】

本発明の硬化性組成物における $\text{--Ar-O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCO}_2\text{R}$ （ I I I ）の含有量は、（メタ）アクリル系重合体（ I ）100重量部に対して、1～100重量部であり、5～80重量部が好ましく、高強度化の効果が大きく得られる点から10～70重量部がより好ましい。1重量部より少ない場合には、低粘度化、引張強さの改良効果に乏しく、100重量部を超えると硬化性組成物との相溶性や硬化性が低下したり、得られる硬化物の機械特性が悪化する場合がある。

10

【0053】

$\text{--Ar-O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCO}_2\text{R}$ を紫外線硬化性樹脂に適用することは従来知られており、例えば特開2013-14718号公報には、2個以上のアクリロイル基を有するポリマーと $\text{--Ar-O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCO}_2\text{R}$ を組み合わせた光学用紫外線硬化型樹脂組成物が報告されているが、主鎖が（メタ）アクリル系重合体である場合の具体的記載はない。さらに、機械特性に関する記載がないため、どのような特性が得られるかは不明である。

【0054】

特開2014-40585号公報にも同様に、2個以上のラジカル重合性不飽和基を有するポリマーと $\text{--Ar-O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCO}_2\text{R}$ を組み合わせた光硬化性組成物が報告されているが、主鎖が（メタ）アクリル系重合体である場合の具体的記載はない。さらに、機械特性に関する記載がないため、どのような特性が得られるかは不明である。

20

【0055】

特開2013-144798号公報には、 $\text{--Ar-O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCO}_2\text{R}$ を含む活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が開示されており、多官能ラジカル重合性化合物として各種のオリゴマー、ポリマーが使用可能であることが記載されているが、（メタ）アクリル系重合体を用いた場合の具体的な記載はなく、さらに、機械特性に関する記載がないため、どのような特性が得られるかは不明である。

【0056】

特開2013-100507号公報には、 $\text{--Ar-O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCO}_2\text{R}$ を含む紫外線硬化可能な装飾フィルムまたはシート用硬化性組成物が開示されており、多官能ラジカル重合性化合物として各種のオリゴマー、ポリマーが使用可能であることが記載されているが、（メタ）アクリル系重合体を用いた場合の具体的な記載はなく、さらに、機械特性に関する記載がないため、どのような特性が得られるかは不明である。

30

【0057】

このように、従来知られている技術では、 $\text{--Ar-O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCO}_2\text{R}$ を（メタ）アクリル系重合体（ I ）と組み合わせることは開示されておらず、さらに紫外線硬化させた際に機械特性にどのような効果をもたらすかは知られていなかった。しかしながら、本発明により、（メタ）アクリル系重合体（ I ）と $\text{--Ar-O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=CHCO}_2\text{R}$ （ I I I ）を組み合わせただけの場合にのみ、硬化性組成物が低粘度で、硬化性に優れ、ゴム弾性、低温特性を損なうことなく、低硬度でありながら引張強さが高く伸びに優れる硬化物が得られることが見出された。

40

【0058】

<酸化防止剤>

本発明の硬化性組成物は酸化防止剤（ I V ）を含んでいてもよい。酸化防止剤（ I V ）としては特に限定されないが、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」（昭和51年10月25日初版発行）、シーエムシー出版発行の「高分子添加剤ハンドブック」（春名徹編著、2010年11月7日第1版発行）等に記載された種々のものが挙げられる。酸化防止剤（ I V ）としては、より詳しくは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、

50

アミン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン系酸化防止剤等の一次酸化防止剤、及びイオウ系酸化剤やリン系酸化剤等の二次酸化防止剤等が使用できる。

【 0 0 5 9 】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、耐熱老化試験後の低着色性に優れ、ゴム弾性の維持に優れている点から分子内にヒンダードフェノール構造あるいは片ヒンダードフェノール構造を有するフェノール系酸化防止剤が好ましい。

【 0 0 6 0 】

具体的には、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - エチルフェノール、モノ (又はジ又はトリ) (- メチルベンジル) フェノール、2, 2' - メチレンビス (4 - エチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス (3 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2, 5 - ジ - t e r t - ブチルハイドロキノン、2, 5 - ジ - t e r t - アミルハイドロキノン、トリエチレングリコール - ビス - [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2 - チオ - ジエチレンビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシンナマミド)、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ベンジルフォスフォネート - ジエチルエステル、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、ビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) カルシウム、トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2, 4 - 2, 4 - ビス [(オクチルチオ) メチル] o - クレゾール、N, N' - ビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスファイト、2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ビス (, - ジメチルベンジル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル) - ベンゾトリアゾール、メチル - 3 - [3 - t - ブチル - 5 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオネート - ポリエチレングリコール (分子量約 3 0 0) との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチルマロン酸ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)、2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

商品名で言えば、特に限定されないが、ノクラック 2 0 0、ノクラック M - 1 7、ノクラック S P、ノクラック S P - N、ノクラック N S - 5、ノクラック N S - 6、ノクラック N S - 3 0、ノクラック 3 0 0、ノクラック N S - 7、ノクラック D A H (以上いずれも大内新興化学工業製)、MARK A O - 3 0、MARK A O - 4 0、MARK A O - 5 0、MARK A O - 6 0、MARK A O - 6 1 6、MARK A O - 6 3 5、MARK A O - 6 5 8、MARK A O - 8 0、MARK A O - 1 5、MARK A O - 1 8

10

20

30

40

50

、MARK 328、MARK AO-37（以上いずれもADEKA製）、IRGANOX 245、IRGANOX 259、IRGANOX 565、IRGANOX 1010、IRGANOX 1024、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1081、IRGANOX 1098、IRGANOX 1222、IRGANOX 1330、IRGANOX 1425WL（以上いずれもBASFジャパン製）、Sumilizer GM、Sumilizer GA-80（以上いずれも住友化学製）、SONGNOX 1010、SONGNOX 1076、SONGNOX 1077、SONGNOX 1135、SONGNOX 2450、SONGNOX 3114、SONGNOX 1035、SONGNOX 1024、SONGNOX 1290、SONGNOX 2590、SONGNOX 1098、SONGNOX 4150、SONGNOX 4425、SONGNOX 2246、SONGNOX 2500、SONGNOX 1330、SONGNOX 1790、SONGNOX 1520（SONGWON製）等が例示される。

10

【0062】

中でも、耐熱老化性がより向上する点から、フェノール系酸化防止剤の分子量が600以上であるテトラキス- [メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス-[N-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)]イソシアヌレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]}-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]

20

【0063】

アミン系酸化防止剤については、特に限定されず、従来公知のものを広く使用できる。具体例としては、アミン-ケトン系化合物として、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体、6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン、ジフェニルアミンとアセトンの反応物等が挙げられる。具体的に商品名を挙げると、特に限定されないが、ノクラック224、ノクラックAW、ノクラックAW-N、ノクラックB、ノクラックB-N（以上いずれも大内新興化学工業製）、アンテージRD、アンテージRD-G、アンテージAW（以上いずれも川口化学製）、ノンフレックスRD、ノンフレックスQS、ノンフレックスAW、ノンフレックスBA、ノンフレックスBA-P、ノンフレックスBAR（以上いずれも精工化学製）、ブルカノックスHS/LG、ブルカノックスHS/粉末（以上いずれもバイエル製）、KorestabTMQ（エスアンドエスジャパン製）、アミノックス（白石カルシウム製）等が例示される。

30

【0064】

芳香族系アミン化合物としては、ナフチルアミン系酸化防止剤、ジフェニルアミン系酸化防止剤、およびp-フェニレンジアミン系酸化防止剤が挙げられ、これらの化合物を具体的に例示すれば、特に限定されないが、フェニル- -ナフチルアミン等のナフチルアミン系酸化防止剤；p-(p-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、4,4'-ビス(, -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4,4'-ジスチリルジフェニルアミン、4,4'-ジオクチルジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとジイソブチレンの反応物、アルキル化ジフェニルアミン、p-イソプロポキシ-ジフェニルアミン、ビス(フェニル-イソプロピリデン)-4,4'-ジフェニルアミン、4-(-フェニルエチル)ジフェニルアミン、4,4'-ビス(-フェニルエチル)ジフェニルアミン、スチレン化ジフェニルアミン、ジ-tert-ブチルジフェニルアミン、ジフェニルアミン誘導体等のジフェニルアミン系酸化防止剤；N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニルジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、4-(アニリノフェニル)メタクリルアミド、4-(メルカプトアセトアミド)ジフェニルアミン、2-[(メルカプトアセチル)オキシ]エチル-3-[4-(フェニルアミノ

40

50

）フェニル〕アミノ〕ブタネート、N，N' - ビス（1 - メチルヘプチル） - p - フェニレンジアミン、N，N - ビス（1，4 - ジメチルペンチル） - p - フェニレンジアミン、N - （1，3 - ジメチルブチル） - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、2，4，6 - トリス（N - 1，4 - ジメチルペンチル - p - フェニレンジアミノ）1，3，5 - トリアジン、ジアリル - p - フェニレンジアミン混合物、フェニル - オクチル - p - フェニレンジアミン等の p - フェニレンジアミン系酸化防止剤等が挙げられる。具体的に商品名を挙げると、特に限定されないが、ノクラックPA、ノクラックODA、ノクラックODA - N、ノクラックAD - F、ノクラックCD、ノクラックTD、ノクラックWhite、ノクラックDP、ノクラック810 - NA、ノクラック6C、ノクラックG - 1、ノクラック500（以上いずれも大内新興化学工業製）、アンテージOD、アンテージLDA、アンテージDDA、アンテージ3C、アンテージ6C、アンテージSTDP - N、アンテージBC（以上いずれも川口化学製）、ノンフレックスOD - R、ノンフレックスBA、ノンフレックスBAR、ノンフレックスOD - 3、ノンフレックスDCD、ノンフレックスH、ノンフレックスF、ノンフレックス3CH、ノンフレックスLAS - P、ステアラールAS、ステアラールSTAR、オゾノン3C、オゾノン6C、オゾノン35、オゾノン35 - PR、オゾノン3W（以上いずれも精工化学製）、ブルカノックスOCD / SG、ブルカノックス4010NA、ブルカノックス4030、ブルカノックス4020 / LG、ブルカノックス3100、レノグランIPPD（以上いずれもバイエル製）、ナウガードPANA、アラノックス、ナウガード445（以上いずれもケムチュラ製）、IRGANOX 5057、イルガゾーン997（BASFジャパン製）、Wings t a y 29（米国貿易製）、スミライザー9A、アンチゲン3C（以上いずれも住友化学製）、パーマナックスIPPD、サントフレックス44、サントフレックス6PPD（フレキシス製）等が例示される。

【0065】

中でも、耐熱性に優れる点から、4，4' - ビス（， - ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、N，N' - ジ - 2 - ナフチル - p - フェニレンジアミン、N - フェニル - N' - （3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル） - p - フェニレンジアミンがより好ましい。

【0066】

ラクトン系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン系酸化防止剤等の具体例としては、5，7 - ジ - t - ブチル - 3 - （3，4 - ジメチルフェニル） - 3H - ベンゾフラン - 2 - オン）（イルガノックスHP - 136、BASFジャパン製）、IRGASTAB FS 042およびそれを含むブレンド物（BASFジャパン製）、GENOX EP（クロンプトン製）などの市販品を挙げることができる。

【0067】

イオウ系酸化剤については、特に限定されず、従来公知のものを広く使用できる。具体例としては、4，4' - チオビス（3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール）、ジラウリル - チオジプロピオネート、ビス〔2 - メチル - 4 - [3 - n - アルキル（C12またはC14）チオプロピオニルオキシ] - 5 - tert - ブチルフェニル〕スルフィド、ペンタエリスリチル - テトラキス（3 - ラウリルチオプロピオネート）、ジトリデシル - 3，3' - チオジプロピオネート、ジステアリル - チオジプロピオネート、2，2 - チオ - ジエチレンビス〔3 - （3，5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、4，6 - ビス〔（オクチルチオ）メチル〕o - クレゾール、2，4 - ビス - （n - オクチルチオ） - 6 - （4 - ヒドロキシ - 3，5 - ジ - t - ブチルアニリノ） - 1，3，5 - トリアジン、ジミリスチル - 3，3' - チオジプロピオネート、ジブチルメチレン - ビス - チオグルコレート等が挙げられる。商品名で言えば、特に限定されないが、ノクラック300、ノクラック400（以上いずれも大内新興化学工業製）アデカスタブAO - 23、AO - 412S、AO - 503A、（以上いずれもADEKA製）、IRGANOX - PS800FL、IRGANOX - PS802FL、IRGANOX - 1035、IRGANOX - 1520L、IRGANOX - 565（以上いずれもBASFジャ

10

20

30

40

50

パン製)、スミライザー T P L - R、スミライザー T P S、スミライザー T P M、スミライザー W X - R、スミライザー T P - D (以上いずれも住友化学工業製)、シーノックス B C S (シプロ化成製)、ブルカノール 8 8 (バイエル製)、SONGNOX 4 1 2 0、SONGNOX D L T D P、SONGNOX D M T D P、SONGNOX D S T D P、SONGNOX D T D T P (SONGWON製)等が例示される。

【0068】

リン系酸化剤については、特に限定されず、従来公知のものを広く使用できるが、活性水素を含むリン酸およびリン酸エステルは組成物の貯蔵安定性、硬化物の耐熱性に影響を与えることから、リン酸およびリン酸エステルを分子内に含まない、アルキルホスファイト、アリールホスファイト、アルキルアリールホスファイト化合物などが好ましい。この
10
ようなリン系酸化防止剤の具体例としては、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ,ジノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニル,モノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニル,モノ(トリデシル)ホスファイト、ジフェニル,モノ(イソデシル)ホスファイト、ジフェニル,モノ(イソオクチル)ホスファイト、ジフェニル,モノ(ノニルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコール-ジホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトール-テトラホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシル
20
ホスファイト-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチル-ジ-トリデシルホスファイト)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)オクチルホスファイト、4,4'-イソプロピリデン-ジフェノールアルキル(C12~C15)ホスファイト、環状ネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニルホスファイト)、環状ネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニルホスファイト)、環状ネオペンタンテトライルビス(ノニルフェニルホスファイト)、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリル,ペンタエリスリトール,ジホスファイト、ビス[2,4-ビス(1,1'-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステルホス
30
ファイト等が挙げられる。

【0069】

商品名で言えば、特に限定されないが、アデカスタブ1178、アデカスタブ329K、アデカスタブ135A、アデカスタブC、アデカスタブTPP、アデカスタブ3010、アデカスタブ2112、アデカスタブ522A、アデカスタブ260、アデカスタブHP-10、アデカスタブ1500、アデカスタブPEP-24-G、アデカスタブPEP-36、アデカスタブPEP-4C、アデカスタブPEP-8(以上いずれもADEKA製)、JPM-308、JPM-313、JPM-333E、JPP-100、JPP-613M、JPP-31、JP-351、JP-308E、JP-310、JP-312L、JP-333E、JP-318O、JP-318E(以上いずれも城北化学製)、GSY-P101(堺化学製)、IRGAFOS168、IRGAFOS12、IRGAFOS126、IRGAFOS38、IRGAFOS P-EPQ((BASFジャパン製)、SONGNOX1680、SONGNOX6260、SONGNOX6280、SONGNOX DHOP、SONGNOX DPDP、SONGNOX EHDPP、SONGNOX PQ、SONGNOX TPP(SONGWON製)、Ultranox 641(GE Specialty Chemicals)等が例示される。

【0070】

リン系酸化防止剤の中でも、加水分解性に対して安定であり耐熱性が良い点で、リン原子の置換基の全てに炭素数8以上の炭化水素基を有するものが好ましい。具体的には、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ,ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリス(2-エチ
50

ルヘキシル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリステアリルホスファイトが好ましい。

【0071】

酸化防止剤(IV)は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。特に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、ヒドロキシルアミン系酸化防止剤等の一次酸化防止剤と、イオウ系酸化剤やリン系酸化剤等の二次酸化防止剤を組み合わせることで卓越した耐熱性能が発揮されることが当業者の間ではよく知られている。

【0072】

酸化防止剤(IV)の含有量は特に限定されないが、(メタ)アクリル系重合体(I) 100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましく、より好ましくは0.1~5重量部である。含有量が0.1重量部未満の場合には、耐熱老化性の改善効果が充分でないことがあり、10重量部を越えると紫外線硬化性が低下する場合があります、また硬化性組成物より得られる硬化物の着色が著しくなることがある。

【0073】

本発明の硬化性組成物は、上述の必須成分に加え、目的とする物性に応じて各種の配合剤を含んでいてもよい。

【0074】

[粘着性付与樹脂]

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて粘着性付与樹脂を使用することができる。粘着性付与樹脂としては、例えばテルペン樹脂(α-ピネン樹脂、β-ピネン樹脂、リモネン樹脂、ジペンテン樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペンスチレン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂)、合成石油樹脂(脂肪族、芳香族又は脂環式合成石油樹脂等)、クマロン-インデン樹脂、キシレン樹脂、キシレン-フェノール樹脂、フェノール樹脂、スチレン系樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂(例えば、カシューオイル変性フェノール樹脂、トール油変性フェノール樹脂等)、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、C5系石油樹脂、C9石油樹脂、C5系石油樹脂とC9系石油樹脂とを共重合して得られる石油樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、変性ロジン樹脂、その他ロジン誘導体(不均化ロジン、重合ロジン、ロジンエステル(アルコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのエステル化ロジンなど))、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、スチレン系ブロック共重合体、石油樹脂(例えば、C5炭化水素樹脂(イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエン、メチルブテン、ペンテンなどの留分を重合した脂肪族系石油樹脂)、C9炭化水素樹脂(α-メチルスチレン、o-ビニルトルエン、m-ビニルトルエン、p-ビニルトルエンなどの留分を重合した芳香族系石油樹脂)、C5C9炭化水素共重合樹脂等)、および水素添加テルペン樹脂、水添ロジンエステル樹脂などのようなこれらの化合物中の不飽和二重結合への水素添加物が挙げられる。

【0075】

スチレン系ブロック共重合体およびその水素添加物としては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体(SIBS)等が挙げられる。

【0076】

これらの中でも、入手が容易で安価な、テルペン系樹脂およびロジン系樹脂が好ましく、透明性に優れ、光ラジカル重合時に硬化性阻害しないという点から淡色あるいは超淡色の粘着性付与樹脂が好ましく、このような粘着性付与樹脂は、荒川化学工業、ヤスハラケミカル、ハリマ化成等から入手が可能である。

【0077】

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。

10

20

30

40

50

【0078】

粘着性付与樹脂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、得られる硬化物の硬化性への影響が小さいという点から、(メタ)アクリル系重合体(I)100重量部に対して、1~100重量部が好ましく、5~50重量部がさらに好ましい。

【0079】

[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、硬化物の物性改良等を目的として、反応性希釈剤を使用することができる。反応性希釈剤としては、ラジカル重合性基を有するモノマー類を使用できる。

10

【0080】

反応性希釈剤が有するラジカル重合性基としては、(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、(メタ)アクリル系重合体(I)で使用される紫外線架橋性基と類似する(メタ)アクリロイル系基、アクリルアミド基が好ましい。

【0081】

反応性希釈剤の具体例としては、(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。

20

【0082】

(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)を構成するモノマーとして用いられる(メタ)アクリル系モノマーが挙げられる。

【0083】

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。

【0084】

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。

【0085】

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。

30

【0086】

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。

【0087】

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、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)

40

50

アクリレート、テトラブロモビスフェノール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。

【0088】

オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂；ポリオール(ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 γ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端水添ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等)と有機イソシアネート(トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)から得られたウレタン樹脂を、水酸基含有(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、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等}と反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂；前記ポリオールにエステル結合を介して(メタ)アクリル基を導入した樹脂(大阪有機化学工業製BAC-15、BAC-45、SPBDA-S30等)；ポリエステルアクリレート系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ(メタ)アクリルアクリレート系樹脂(重合性の反応基を有するポリ(メタ)アクリル酸エステル系樹脂)等の一般的なUV硬化性樹脂や酸素硬化性樹脂、片末端に(メタ)アクリロイル基を有するメチルメタクリレート樹脂、スチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル樹脂、ポリブチルアクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂、2 - エチルヘキシルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂、シリコーン樹脂等のいわゆるマクロモノマー等が挙げられる。

【0089】

本発明の硬化性組成物が反応性希釈剤を含有する場合の含有量は、特に限定されないが、硬化性組成物の作業性が良好となり、硬化収縮率への影響が小さい点から、(メタ)アクリル系重合体(I)100重量部に対して、0.1~200重量部が好ましく、0.1~100重量部がさらに好ましい。

【0090】

[充填剤]

本発明の硬化性組成物には、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。充填剤としては、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、カーボンナノチューブやフラーレン、導電性カーボン、スズ、チタン酸リチウムなどの導電性フィラー、黒鉛（グラファイト）、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、アルミナ、マグネシア、ベリリア、炭酸カルシウム、アルミニウム粉、銅粉、鉄粉、炭化チタン、ダイヤモンドなどの熱伝導性フィラー、吸音性フィラー等が挙げられる。

10

【0091】

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。

【0092】

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。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。

20

【0093】

カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーネスブラック、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ネスブラックがさらに好ましい。

30

【0094】

本発明の硬化性組成物が充填剤を含む場合の含有量は、特に限定されないが、（メタ）アクリル系重合体（I）100重量部に対して、 $0.1\sim 100$ 重量部が好ましく、より好ましくは $0.5\sim 80$ 重量部、さらに好ましくは $1\sim 50$ 重量部である。含有量が 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、 100 重量部を越えると、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するでも良いし、2種以上併用しても良い。

【0095】

40

〔可塑剤〕

本発明の硬化性組成物には可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加により、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；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；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、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエス

50

テル類；トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート等の本発明で用いるリン系化合物以外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、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン；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；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ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2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；東亜合成製ARUFON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。

【0096】

本発明の硬化性組成物における可塑剤の含有量は、特に限定されないが、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、（メタ）アクリル系重合体（I）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。

【0097】

〔溶剤〕

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて溶剤を配合することができる。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。

【0098】

本発明の硬化性組成物における溶剤の含有量は、特に限定されないが、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、（メタ）アクリル系重合体（I）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。

【0099】

〔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。チクソ性防止剤としては特に限定されないが、例えば、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。

【0100】

本発明の硬化性組成物におけるチクソ性付与剤の含有量は、特に限定されないが、硬化性組成物の作業性が良好であるという点から、（メタ）アクリル系重合体（I）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。

【0101】

〔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、例えば、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

10

20

30

40

50

などが挙げられる。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、例えば、特公平 4 - 6 9 6 5 9 号、特公平 7 - 1 0 8 9 2 8 号、特開昭 6 3 - 2 5 4 1 4 9 号、特開昭 6 4 - 2 2 9 0 4 号、特開 2 0 0 1 - 7 2 8 5 4 号の各公報などに記載されている。

【 0 1 0 2 】

< 紫外線硬化性組成物の製造方法 >

本発明の硬化性組成物は、全ての配合成分を予め配合し、施工後に紫外線を照射することにより硬化する一液紫外線硬化型として調製することもできるし、配合成分を二液に分割しておき、混合した上で紫外線を照射する二液混合型として調製することもできる。

【 0 1 0 3 】

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。

【 0 1 0 4 】

< 硬化方法（硬化物の製造方法） >

本発明の硬化性組成物は、紫外線で硬化可能なものである。本発明の硬化性組成物の硬化方法は、特に限定されないが、紫外線や電子線などの活性エネルギー線により硬化させる方法が好ましい。

【 0 1 0 5 】

本発明の硬化性組成物を硬化させる際の活性エネルギー線の光源としては、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）、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、有機 E L、L E D、U V - L E D 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、U V - L E D が好適である。

【 0 1 0 6 】

また、活性エネルギー線の照射強度や積算光量は、紫外線架橋性基の種類や量、紫外線重合開始剤の種類・量、所望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。照射は連続的に実施してもよいし、パルス状に照射してもよい。

【 0 1 0 7 】

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。

【 0 1 0 8 】

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。スポット型活性エネルギー線照射装置の代わりに、ライン型の照射装置や面照射型の装置を用いてもよい。

【 0 1 0 9 】

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、例えばラジカル硬化性組成物をPPフィルムやPETフィルム、テフ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紫外線を照射してもよいし、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。後者の方法においては、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5000ppm以下が好ましく、より好ましくは500ppm以下である。

【0110】

<硬化物の性状>

本発明の硬化物は、特に限定されないが、中でもゴム弾性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。

【0111】

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く、寒冷地でも十分なゴム弾性を示すことから5以下であることがさらに好ましく、極寒地でも十分なゴム弾性を示すことから-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。

【0112】

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(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。

【0113】

<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。硬化性組成物を何らかの型に流し込んで固めてから取り出してもよいし、所望の型を用いて硬化し、その型ごと用いてもよい。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、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、硬化性組成物の状態で他部材と接触させた後に、紫外線の照射により硬化させ、複合成形体を得てもよい。

【0114】

しかしながら、本発明の硬化物が上記の使用方法に限定されないことは明白である。

【0115】

<用途>

本発明の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。

【0116】

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。

【0117】

10

20

30

40

50

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（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。

10

【 0 1 1 8 】

玩具・遊具用途としては、シール、ハンドエクササイズ、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。

20

【 0 1 1 9 】

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、手術用ディスポ製品、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。

30

40

【 0 1 2 0 】

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）、クッション材、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・痩身用途として有用である。

50

【 0 1 2 1 】

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 2 2 】

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。

10

【 0 1 2 3 】

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。

【 0 1 2 4 】

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、ホットパック用シート、コールドパック用シート、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、ヘッドホンイヤールパット、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、鞆(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。

20

【 0 1 2 5 】

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ールメントパネル、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、ホイールハウス、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。

30

40

【 0 1 2 6 】

50

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asket、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asket、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。

10

【0127】

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。

20

【0128】

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。

30

【0129】

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・スペーサー等）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。

【0130】

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。

40

【0131】

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。

【0132】

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。

50

【 0 1 3 3 】

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。

【 0 1 3 4 】

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。

10

【 0 1 3 5 】

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。

20

【 0 1 3 6 】

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。

30

【 0 1 3 7 】

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 3 8 】

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、フェルルールとして利用可能である。

40

【 0 1 3 9 】

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 4 0 】

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、カバーガス

50

ケット、カード材料として利用可能である。

【 0 1 4 1 】

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 4 2 】

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、ＩＧＢＴ（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
10
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ご利用可能である。

【 0 1 4 3 】

その他の産業機械、電気・電子機器やその部品として、ＭＥＭＳ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、ＬＥＤ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、ＴＶ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（ＡＴＭ）、両替機、
20
計数機、自動販売機、キャッシュディスペンサー（ＣＤ）、リチウム電池等二次電池、ＩＣトレイ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。

【 0 1 4 4 】

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、安全弁ダイヤフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチーム
30
オーブ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、ダイヤフラム弁、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。

【 0 1 4 5 】

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asket（ジッパーガasket）、免震ゴム、防振ゴム、シート、防水シート、不定形ガasket、定形
40
ガasket、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、シャッター、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。

【 0 1 4 6 】

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
50

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。

【0147】

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、BSアンテナ、VTR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、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、各種補機カバー、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

【0148】

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。

20

【0149】

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、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。

【0150】

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。

30

【0151】

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。

【0152】

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。

【0153】

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。

40

【0154】

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。

【0155】

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。

50

【実施例】

【0156】

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。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（株）製）を、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

【0157】

重合体1分子あたりに導入されたアクリロイル基の数（平均値）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。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。

10

【0158】

（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[P1]）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、モノマー/開始剤比（モル比）を160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。

20

【0159】

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℃で加熱撹拌した。その後、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。さらに、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[P1]）を得た。

【0160】

重合体[P1]の数平均分子量は23,000、分子量分布は1.1、1分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数は約1.9個であった。

【0161】

30

（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）（重合体[P2]）の合成例

開始剤としてn-プロモ酪酸エチルを用い、モノマー/開始剤比（モル比）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[P2]）を得た。

【0162】

重合体[P2]の数平均分子量は12,000、分子量分布は1.1、1分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数は約0.9個であった。

【0163】

（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2-エチルヘキシル）（共重合体[P3]）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2-エチルヘキシルを50重量部/50重量部用い、モノマー/開始剤比（モル比）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[P3]）を得た。

【0164】

共重合体[P3]の数平均分子量は約60000、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は、約1.8個であった。

【0165】

（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/アクリル酸エチル/

50

アクリル酸メトキシエチル) (共重合体[P 4])の合成例

モノマーとして、アクリル酸 n - ブチル / アクリル酸エチル / アクリル酸メトキシエチルを 73 重量部 / 25 重量部 / 2 重量部用い、モノマー / 開始剤比 (モル比) を 240 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。

【0166】

共重合体[P 4]の数平均分子量は約 35000、分子量分布は 1.3 であった。1 分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数は、約 2.0 個であった。

【0167】

<物性評価方法>

実施例及び比較例で実施した各種評価は、以下の方法、条件に従って実施した。

【0168】

(粘度)

JIS K 7117 - 2 円すい - 平板システムに準拠し、東機産業製 E 型粘度計を使用し、測定温度 23 で測定した。

【0169】

(引張物性)

JIS K 6251 に準拠し、試験片としてシートをダンベル 3 号型に打抜いたものを用意し、これを測定に使用した。引張速度は 500 mm / 分とし、50% 伸長時の応力 (M50 と表記、値が小さいほど柔軟であることを示す)、切断時引張応力 (引張強さと表記、値が大きいほど強度が高いことを示す)、切断時伸び (伸びと表記) を求めた。

【0170】

(硬度)

JIS K 6253 に準拠し、2 mm 厚みの試験片を 3 枚重ねてタイプ 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。

【0171】

(圧縮永久ひずみ)

JIS K 6262 に準じて圧縮永久ひずみ試験測定用大型試験片を使用し、15070 時間 25% 圧縮条件下での圧縮永久ひずみ試験を行って、測定した。

【0172】

(動的粘弾性)

アイティー計測制御株式会社製動的粘弾性測定装置 DVA - 200 にて、周波数 5 Hz、歪み 0.05%、剪断モードで測定し、損失正接 (tan δ) のピークを示す温度をガラス転移温度 (Tg) とした。

【0173】

(紫外線硬化)

フュージョン UV システムズ・ジャパン (現ヘレウス) 製、型式 LH6、H バルブを使用した。ピーク照度 (照度と表記) および積算光量 (光量と表記) は紫外線光量計として EIT 製、4 バンド UV 測定器: UV POWER PUCK II を使用し、UVA (320 - 390 nm) の測定値を用いた。

【0174】

(実施例 1)

重合体[P 1]100 重量部に対し、
- アリルオキシメチルアクリル酸アルキルとして
- アリルオキシメチルアクリル酸メチル (FX - AO - MA、日本触媒製) 20 重量部、IRGACURE 1173 (BASF 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) 0.2 重量部と 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) 0.1 重量部をあらかじめ混合・溶解したものとを添加し、十分に混合した後、脱泡して、紫外線硬化性組成物を得た。当該組成物は、透明な液状物であった。当該組成物を 2 mm 厚

10

20

30

40

50

みになるようにポリプロピレン製型枠に流し込み、空気下でUV照射を実施することにより、ゴム状のシート硬化物を得た。得られた紫外線硬化性組成物および硬化物の物性を測定した。結果を表1に示す。

【0175】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合体[P1]	100	100	100	100	100	100
FX-AO-MA	20	50				
ACMO				50		
FA-513AS					50	
IBXA						50
IRGACURE1173	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
IRGACURE819	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合体の平均紫外線架橋性基数	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
粘度	8.9	1.2	138	4.8	4.3	4.4
M50	0.3	0.5	0.2	3.7	1.4	0.8
引張強さ	0.9	4.4	0.3	10.2	5.1	2.9
伸び	136	187	77	147	189	217
ガラス転移温度	-22	-22	-30	-25	-17	28
硬度(Type A)	21	28	18	64	47	—

【0176】

(実施例2)

実施例1と同様にして、表1に示す処方 of 紫外線硬化性組成物を作製し、同様に評価を

10

20

30

40

50

実施した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 7 】

(比較例 1 ~ 4)

実施例 1 と同様にして、表 1 に示す処方の紫外線硬化性組成物を作製し、同様に評価を実施した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 8 】

表 1 の実施例および比較例との比較から以下の点が明らかである。(メタ)アクリル系重合体に - アリルオキシメチルアクリル酸アルキルを組み合わせただけの場合にのみ、低温特性をほぼ維持したまま、硬化物が低硬度・低モジュラス (M 5 0 値) で引張強さ・伸びの両方ともに優れることが明らかである。

- アリルオキシメチルアクリル酸アルキルを含まない比較例 1 では、高粘度で引張強さ・伸びが低いことは明らかである。 - アリルオキシメチルアクリル酸アルキルの代わりに従来知られている補強効果のあるモノマーを用いた比較例 2 ~ 4 は、高硬度になるか、T g が著しく上昇し低温特性に劣る結果であり、低温特性に優れ低硬度で高強度のものが得られない。

【 0 1 7 9 】

(実施例 3 ~ 5 、 比較例 5 ~ 9)

実施例 1 と同様にして、表 2 に示す処方の紫外線硬化性組成物を作製し、同様に評価を実施した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 8 0 】

10

20

【表 2】

	実施例3	実施例4	実施例5	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
重合体[P1]	30	30	30	30	30	30	30	30
重合体[P2]	70	70	70	70	70	70	70	70
FX-AO-MA	20	50	70					
ACMO					20			
IBXA						20		
FA-511AS							20	
THF-A								20
IRGANOX1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
IRGACURE819	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合体の平均紫外線架橋性基数	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
粘度	3.7	0.54	0.25	64	10.6	10.4	10.6	5.7
M50	0.06	0.11	0.16	0.02	0.42	0.02	0.13	0.02
引張強さ	0.7	1.1	1.2	0.11	2.2	0.2	0.34	0.13
伸び	263	185	188	260	261	491	112	345
ガラス転移温度	-24	-20	-22	-32	-28	-15	-18	-
硬度(Type E)	17	23	25	8	19	6	22	10

(メタ)アクリル系重合体に - アリルオキシメチルアクリル酸アルキルを組み合わせる場合には、低温特性をほぼ維持したままで、低モジュラス (M50 値) で引張強さ・伸びの両方ともが優れる硬化物が得られるが、 - アリルオキシメチルアクリル酸アルキルの代わりに他の一般的なモノマーを添加した場合には、低硬度のものは引張強さが弱く、比較的強度が高い比較例 6 では、M50 が高くなりすぎる。

【0182】

(比較例 10)

市販のウレタンアクリレートオリゴマーとして、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、末端官能基数 2、硬化物の Tg - 55、カタログ値) 100 重量部に対し、 - アリルオキシメチルアクリル酸メチル (F X - A O - M A、日本触媒製) 50 重量部、酸化防止剤として M A R K A O - 5 0 (A D E K A 製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) 1 重量部、光ラジカル開始剤として、D A R O C U R 1 1 7 3 (B A S 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) 0.2 重量部と I R G A C U R E 8 1 9 (B A S F・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) 0.1 重量部をあらかじめ混合・溶解したものを添加し、十分に混合した後、脱泡して、紫外線硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を 2 mm 厚みになるようにポリプロピレン製型枠に流し込み、空気下で UV 照射を実施することにより、ゴム状のシート硬化物を得た。得られた硬化性組成物および硬化物の物性を測定した。得られた硬化物の引張物性を測定したところ、M50 は 1.8 MPa、引張強さ 5.7 MPa、伸び 208% であった。動的粘弾性の測定の結果、Tg は 27 であり、原料のウレタンアクリレートオリゴマーに対して著しく Tg が上昇した。

【0183】

(比較例 11)

市販のウレタンアクリレートオリゴマーとして、ダイセル・オルネクス社製 E B E C R Y L 2 1 0 (芳香族ウレタンアクリレート、末端官能基数 2、硬化物の Tg - 19、カタログ値) を 100 重量部用いる以外は比較例 10 と同様にして紫外線硬化性組成物を得た。同様に紫外線硬化を実施して硬化物を得た後に物性を測定したところ、M50 は 12.0 MPa、引張強さ 14.8 MPa、伸び 65%、Tg は 34 であり、原料のウレタンアクリレートオリゴマーに対して著しく Tg が上昇した。

【0184】

(比較例 12)

- アリルオキシメチルアクリル酸メチル (F X - A O - M A、日本触媒製) を 50 重量部用いる以外は比較例 10 と同様にして紫外線硬化性組成物を得た。同様に紫外線硬化を実施して硬化物を得た後に物性を測定したところ、M50 は 12.0 MPa、引張強さ 16.0 MPa、伸び 74%、Tg は 40 であり、原料のウレタンアクリレートオリゴマーに対して著しく Tg が上昇した。

【0185】

比較例 10 ~ 12 から明らかなように、低温特性に優れるウレタンアクリレートをを用いた場合において、 - アリルオキシメチルアクリル酸メチルを添加して硬化させた場合、硬化物の低温特性は著しく損なわれ、添加量によっては室温でゴム状弾性を示さなくなる。

【0186】

(実施例 6 ~ 12)

実施例 1 と同様にして、表 3 に示す処方の紫外線硬化性組成物を作製し、同様に評価を実施した。結果を表 3 に示す。

【0187】

【 表 3 】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
重合体[P3]	100	100	50	40	40	50	50
重合体[P2]			50	60	60	50	50
FX-AO-MA	20	30	20	20	15	10	20
ACMO	30	20					
IBXA					10	20	10
SR395						15	5
TMP3A					0.3		
IRGANOX1010	1	1	0.1	0.1	1	1	1
IRGACURE819	0.6	0.6	1	0.5	0.5	0.5	0.5
重合体の平均紫外線架橋性基数	1.8	1.8	1.35	1.26	1.35	1.35	1.35
粘度	—	—	10.7	—	—	—	5.3
M50	0.23	0.20	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04
引張強さ	3.8	3.5	0.9	0.46	0.74	0.70	0.74
伸び	245	263	368	329	642	445	718
圧縮永久歪(150°C70h)	22	19	—	—	—	—	—

【 0 1 8 8 】

いずれの場合も低モジュラス（M50値）で高強度・高伸びを示すことが明らかである。

【 0 1 8 9 】

10

20

30

40

50

(実施例 13 ~ 17)

実施例 1 と同様にして、表 4 に示す処方 of 紫外線硬化性組成物を作製し、同様に評価を実施した。結果を表 4 に示す。

【0190】

【表 4】

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
重合体[P4]	100	100	100	100	100
FX-AO-MA	25	50	25	25	25
IBXA			25		
FA-513AS				25	
ISTA					25
IRGANOX1010	1	1	1	1	1
IRGACURE1173	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
IRGACURE819	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合体の平均紫外線架橋性基数	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
粘度	16.9	2.6	4.5	4.8	5.0
M50	0.26	0.34	0.22	0.40	0.10
引張強さ	1.78	4.90	2.91	5.05	0.62
伸び	224	246	437	351	437
圧縮永久歪(150°C70h)	7	9	9	6	10
ガラス転移温度	-17	-18	5	-4	-5

【0191】

(実施例 18 ~ 24)

実施例 1 と同様にして、表 5 に示す処方 of 紫外線硬化性組成物を作製し、同様に評価を実施した。結果を表 5 に示す。

【0192】

【 表 5 】

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
重合体[P4]	100	100	100	100	100	60	100
重合体[P2]						40	
FX-AO-MA	25	10	10	40	50	20	30
ACMO	25	60	10	10	20	30	30
ライトアクリレート130A		10					15
ノクックCD		2					
IRGANOX1010	1		1	1	1	1	1
IRGACURE1173	0.2						
IRGACURE819	0.1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
4-メチルベンゾフェノン		2					
重合体の平均紫外線架橋性基数	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.56	2.0
粘度	個						
M50	Pa・s	5.7	—	—	—	—	—
引張強さ	MPa	0.5	0.8	0.3	0.5	0.3	0.5
伸び	MPa	9.8	7.3	1.1	6.1	5.0	6.8
圧縮永久歪(150°C70h)	%	254	179	293	233	230	238
硬度(Type A)	%	17	10	—	—	29	—
		—	41	25	35	—	—

紫外線硬化性組成物

【 0 1 9 3 】

表4、表5より、いずれの場合も、低モジュラス（M50値）で引張強さ・伸びの両方に優れた硬化物が得られることが明らかである。

【 0 1 9 4 】

10

20

30

40

50

表に記載の化合物は、下記の通りである。

FX - AO - MA : - アリルオキシメチルアクリル酸メチル 日本触媒製

【0195】

<モノマー類>

ACMO : アクリロイルモルホリン KJケミカルズ製

IBXA : イソボルニルアクリレート 大阪有機化学工業製

ファンクリルFA - 511AS : ジシクロペンテニルアクリレート 日立化成製

ファンクリルFA - 513AS : ジシクロペンタニルアクリレート 日立化成製

THF - A : テトラヒドロフルフリルアクリレート 共栄社化学製、

SR395 : イソデシルアクリレート サートマー社製

TMP3A : トリメチロールプロパントリアクリレート 大阪有機化学工業製

ライトアクリレート130A : メトキシポリエチレングリコールアクリレート 共栄社化学製

ISTA : イソステアリルアクリレート 大阪有機化学工業製

【0196】

<酸化防止剤>

IRGANOX 1010 : ヒンダードフェノール系酸化防止剤 BASFジャパン製

ノクラックCD : アミン系酸化防止剤 大内新興製

【0197】

<光ラジカル開始剤>

IRGACURE 1173 : 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン BASFジャパン製

IRGACURE 819 : 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 BASFジャパン製

4 - メチルベンゾフェノン : 東京化成製

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2013 - 014718 (JP, A)
特開 2014 - 040585 (JP, A)
特開 2015 - 071719 (JP, A)
国際公開第 2016 / 181742 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 290 / 04