

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6826897号  
(P6826897)

(45) 発行日 令和3年2月10日(2021.2.10)

(24) 登録日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(51) Int.Cl. F 1  
**C O 8 F 2/50 (2006.01)**  
**C O 8 F 20/12 (2006.01)**

C O 8 F 2/50  
C O 8 F 20/12

請求項の数 6 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2017-11500 (P2017-11500)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成29年1月25日 (2017.1.25)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2018-119062 (P2018-119062A)		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(43) 公開日	平成30年8月2日 (2018.8.2)	(74) 代理人	110000556
審査請求日	令和1年11月22日 (2019.11.22)		特許業務法人 有古特許事務所
		(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	齋藤 光介

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

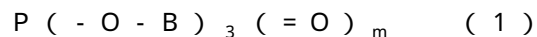
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上有する(メタ)アクリル系重合体(Ⅰ) 100重量部、

ラジカル重合開始剤(Ⅱ) 0.01~10重量部、及び

下記式(1)で表されるリン系化合物(Ⅲ) 0.01~10重量部を含有し、波長250~320nmの非水銀深紫外光を照射して硬化させる用途に用いる紫外線硬化性組成物。



(Bは、1つの炭素数1~8の炭化水素基で置換されていてもよいフェニル基を示す。mは0又は1を示す。)

10

【請求項 2】

リン系化合物(Ⅲ)が、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフェート、及びトリクレジルホスフェートからなる群より選択される少なくとも一種である請求項1に記載の紫外線硬化性組成物。

【請求項 3】

前記紫外線架橋性基が、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^a)=\text{CH}_2$ ( $\text{R}^a$ 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又は2に記載の紫外線硬化性組成物。

【請求項 4】

20

(メタ)アクリル系重合体(I)の数平均分子量が500~1,000,000である請求項1~3のいずれか一項に記載の紫外線硬化性組成物。

【請求項5】

(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1~4のいずれか一項に記載の紫外線硬化性組成物。

【請求項6】

請求項1~5のいずれか一項に記載の紫外線硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【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。

【背景技術】

【0002】

紫外線や電子線などの活性エネルギー線を照射することで硬化する材料として、活性エネルギー線硬化性材料が知られている。活性エネルギー線硬化性材料は低エネルギーでの速硬化が可能で、生産性が高く、常温硬化可能であるなどの利点を有しており、これらの利点を生かして接着剤、粘着剤、塗料、インク、コーティング材、各種電気・電子材料、光造形材などの用途に用いられている(非特許文献1)。

【0003】

特に、(メタ)アクリロイル基を有する有機重合体や低分子化合物は、活性エネルギー線によるラジカル重合により、一般的に硬化時間が短く、低温での硬化が可能であり、一液型で無溶剤化が可能であり、遮光下では貯蔵安定性にも優れることから、種々の用途に利用されている(特許文献1、2)。しかしながら、ラジカル重合は、組成物中の溶存酸素や空気中の酸素等により阻害されるために、硬化が遅くなり生産性に問題が生じる場合がある。また、酸素濃度が比較的高くなる硬化物表面に、未硬化部分やべたつきが残るといった課題がある。特に、低弾性の柔らかい硬化物を得る場合、表面硬化阻害やタックが大きな課題であった(非特許文献2)。

【0004】

従来、活性エネルギー線の照射機器として、高圧水銀ランプやハロゲンランプ、あるいはこれらと同様の活性エネルギー線を発光できる無電極ランプが利用されており、これらの光源に対する表面硬化阻害を改良する技術が報告されている(特許文献3)。しかしながら、これらの紫外線照射機の中で水銀を用いたものは環境への負荷が大きいことから、水銀を用いないものが望まれている。また、これら従来の紫外線照射機は、短波長の紫外線によりオゾンが発生するため除去装置が必要である、使用前後のウォーミングアップ・冷却が必要であるために瞬時にON/OFFの切り替えができず点灯時間が長時間になる、発光効率が低くエネルギー消費が大きいといった課題があり、これらの課題を解決するために、近年紫外線発光ダイオード(UV-LED)の開発が進んでいる。しかしながら、実用的な照射量が発光できるものは、350nm以上の長波長のタイプのものであるため、低弾性の柔らかい硬化物を得る場合、表面硬化阻害やタックが解消されないという課題がある(特許文献4、5)。このような課題は、窒素等の不活性雰囲気下で硬化を行ったり、フィルム等で覆って酸素を遮断すれば解決できるものの、省スペース・省力化を目指した作業工程の短縮、簡略化等が強く求められており、これらの方法以外の解決方法が求められている。

【0005】

一方、本発明者らは、これまでに主鎖をリビングラジカル重合により得られるアクリル重合体とし、その末端に(メタ)アクリロイル基を有する重合体について報告しているが(特許文献6~8)、本重合体は柔軟性、耐熱性、耐油性、防振性や衝撃吸収性に優れる一方、光ラジカル硬化においては酸素による硬化阻害から生じる表面粘着性(タック)があり、表面の感触が不快であるばかりでなく、のり写りが生じたり、取り扱いが困難であるといった課題がある。この課題に対し、一般に硬化物表面の酸素阻害に有効であると

10

20

30

40

50

されている市販の光ラジカル開始剤、例えば酸素阻害抑制に効果的とされる窒素、イオウ等の電気引性度の高い原子を含む光ラジカル開始剤（例えば、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）を使用した場合でも、改善効果は見られるものの、十分なものではなかった。

【0006】

一方、350 nm以上の長波長UV光のみで酸素阻害を低減する方法として、Allonasらにより、トリフェニルホスフィンを添加することが提案されている（非特許文献A：Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48, 2462-2469）。また、特許文献9にも、トリフェニルホスフィンを添加することにより、酸素阻害および黄変の課題が解消されることが報告されている。

10

【0007】

分子末端に（メタ）アクリロイル基を有する重合体を用いた場合にも、トリフェニルホスフィンを添加することにより高圧水銀ランプ相当の紫外線照射や365 nmのUV-LEDの照射をした場合に表面硬化性が大きく改善されるが、トリフェニルホスフィンを配合した配合物は貯蔵安定性が不十分であり、具体的には配合初期には透明であるものが、貯蔵している間に濁りが生じて外観に不具合を来すという課題がある。

【0008】

一方、近年250 nm～320 nm（UV-CおよびUV-B）の短波長領域を照射できる非水銀のランプが開発されてきている（特許文献10～12）が、いまだ照度は不十分であり、表面硬化性に課題がある。表面酸素阻害を改良するための方法が公知でないため、当業者らがそのようなランプを紫外線硬化樹脂に実用的に利用することは困難であった。

20

【0009】

従って、波長250～320 nmの非水銀深紫外光を照射した場合に、酸素存在下でも硬化阻害が少なく、貯蔵安定性のよい紫外線硬化性組成物が求められており、中でも低弾性の柔らかい硬化物を得る場合には、特に強く求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2005-105065号公報

30

【特許文献2】WO2008/041768号公報

【特許文献3】特開2014-201694号公報

【特許文献4】特開2015-10113号公報

【特許文献5】特開2012-194290号公報

【特許文献6】WO2007/069600号公報

【特許文献7】特開2000-72816号公報

【特許文献8】特開2000-95826号公報

【特許文献9】特表2012-530156号公報

【特許文献10】特開2015-156483号公報

【特許文献11】特開2016-139652号公報

40

【特許文献12】特開2014-86255号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】'99 UV/EB硬化材料製品市場便覧（株）シーエムシー出版

【非特許文献2】UV硬化における硬化不良・阻害要因とその対策（（株）情報技術協会（2003年発行））

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、波長250～320 nmの非水銀深紫外光を照射して硬化させることが可能

50

であり、貯蔵後の安定性にも優れる紫外線硬化性組成物（深紫外線硬化性組成物）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有する（メタ）アクリル系重合体（Ⅰ）100重量部、ラジカル重合開始剤（Ⅱ）と特定のリン系化合物（Ⅲ）とを特定の割合で含む硬化性組成物が、波長250～320nmの非水銀深紫外光を照射して効率的に硬化させることが可能であり、貯蔵後の安定性にも優れることを見出し、本発明を得るに至った。

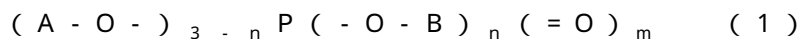
10

【0014】

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有する（メタ）アクリル系重合体（Ⅰ）100重量部、

ラジカル重合開始剤（Ⅱ）0.01～10重量部、及び

下記式（1）で表されるリン系化合物（Ⅲ）0.01～10重量部を含有し、波長250～320nmの非水銀深紫外光を照射して硬化させる用途に用いる紫外線硬化性組成物に関する。



（Aは炭素数1～18の置換又は無置換アルキル基を示す。Bは、1つの炭素数1～8の炭化水素基で置換されていてもよいフェニル基を示す。mは0又は1を示す。nは2又は3を示す。）

20

リン系化合物（Ⅲ）は、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフェート、及びトリクレジルホスフェートからなる群より選択される少なくとも一種であってもよい。

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。

（メタ）アクリル系重合体（Ⅰ）の数平均分子量は、500～1,000,000であってもよい。

（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。

30

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にも関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の紫外線硬化性組成物は、波長250～320nmの非水銀深紫外光を照射して硬化させることが可能であり、貯蔵後の安定性にも優れる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

<紫外線硬化性組成物>

本発明の紫外線硬化性組成物は、分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上有する（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、ラジカル重合開始剤（Ⅱ）と、上記式（1）で表されるリン系化合物（Ⅲ）（以下、単に「リン系化合物（Ⅲ）」と称する場合がある）を必須成分として含む組成物である。本発明の紫外線硬化性組成物は、上述の必須成分以外の成分を含んでいてもよい。

40

【0017】

〔（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一個以上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個以上有する重合体である。

【0018】

50

## (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-tert-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-tert-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(日油製ブレンマー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-グリシジールエーテル、(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

10

20

30

40

50

(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-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-5300等)、アクリル酸ダイマー(東亜合成製M-5600、ダイセルサイテック製 - CEA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

10

20

30

40

50

、(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 - デヒドロアピエチン酸 - 2 - ヒドロキシプロピル等を挙げることができる。

#### 【0019】

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)。

#### 【0020】

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、分子末端近傍に紫外線架橋性を平均して一個以上有する(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。

#### 【0021】

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、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。

#### 【0022】

(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、 $\alpha$ -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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0023】

(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一個以上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。紫外線架橋性基としては、 $-OC(=O)C(R^a)=CH_2$  ( $R^a$ は、水素原子又は炭素数1~20の有機基を示す)で表される基が好ましい。 $R^a$ としては、炭素数1~20のアルキル基などが挙げられる。中でも、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、(メタ)アクリロイル基がより好ましい。

#### 【0024】

(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、本発明の紫外線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、直鎖上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基がある場合は、紫外線架橋基が一個ある状態であり、すべての分子の両末端近傍に紫外線架橋基がある場合は、紫外線架橋基が二個ある状態である。

#### 【0025】

(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、1.5個以上が好ましく、より好ましくは1.5個以上7.0個以下、さらに好ましくは1.8個以上3.5個以下である。

#### 【0026】

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となることが好ましい。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。

#### 【0027】

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、分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上有する(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。

#### 【0028】

本発明における(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( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比( $M_w/M_n$ )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

10

20

30

40

50



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。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。

#### 【0029】

本発明における(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、500~1,000,000の範囲が好ましく、1,000~100,000がより好ましく、3,000~100,000がさらに好ましく、5,000~100,000がさらに好ましい。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。

#### 【0030】

##### [(メタ)アクリル系重合体(I)の合成法]

本発明で使用する分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上有する(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もしく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の中でも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。

#### 【0031】

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。

#### 【0032】

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、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。リビングアニオン重合法は特開2016-204610号、特開2016-375

10

20

30

40

50

75号公報などの記載を参照できる。

【0033】

(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。

【0034】

本発明の紫外線硬化性組成物における(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使用することもできる。

10

【0035】

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、分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上有する(メタ)アクリル系重合体(I)が、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。

20

【0036】

本発明の紫外線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、紫外線硬化性組成物の全量(100重量%)に対して、10~99.9重量%が好ましく、より好ましくは30~95重量%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、柔軟性に優れる紫外線硬化性樹脂となる傾向がある。

【0037】

[ラジカル重合開始剤(II)]

本発明の紫外線硬化性組成物におけるラジカル重合開始剤(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。

30

【0038】

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IRGACURE 651、BASF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IRGACURE 184、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)、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IRGACURE 2959

40

50

、BASF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)、ジベンゾイル等が挙げられる。

#### 【0039】

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-ブromo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。

#### 【0040】

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IRGACURE 127、BASF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ESURE 1001M)、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)、分子内に芳香環を3つ以上有する水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-(O-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。

#### 【0041】

光ラジカル開始剤としては、本発明の紫外線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 184、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IRGACURE 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、

10

20

30

40

50

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-モルフォリン-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がより好ましい。

#### 【0042】

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用いてもよい。

10

#### 【0043】

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。

#### 【0044】

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。

20

#### 【0045】

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。

#### 【0046】

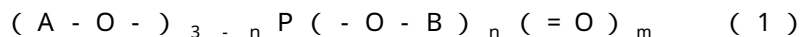
本発明の紫外線硬化性組成物においてラジカル重合開始剤(II)は触媒的に有効な量で存在し、硬化性組成物の硬化性と貯蔵安定性の点から、(メタ)アクリル系重合体(Ⅰ)100重量部に対して、0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは1~6重量部である。ラジカル重合開始剤(II)の混合物が使用される場合には、混合物の合計量として上記添加量が好ましく用いられる。

30

#### 【0047】

##### [リン系化合物(III)]

本発明の紫外線硬化性組成物におけるリン系化合物(III)は、下記式(1)で表される化合物である。



#### 【0048】

式(1)中、Aは、炭素数1~18の置換又は無置換アルキル基を示す。Bは、1つの炭素数1~8の炭化水素基で置換されていてもよいフェニル基を示す。mは0又は1を示す。nは2又は3の整数を示す。

40

#### 【0049】

リン系化合物(III)としては特に制限はないが、例えば、トリフェニルホスファイト、ビニルジフェニルホスファイト、n-オクチルジフェニルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト、イソオクチルジフェニルホスファイト、デシルジフェニルホスファイト、イソデシルホスファイト、ジフェニルトリデシルホスファイト、トリクレジルホスファイト、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、トリキシレニルホスファイト、クレジルジフェニルホスファイト、クレジルジ2,6-キシレニルホスファイト、トリス(イソプロピルフェニル)ホスファイト、ジフェニル-2-ピフェニルホスファイト、フェニ

50

ルビス(2-ビフェニル)ホスファイト、トリス(2-ビフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスフェート、ビニルジフェニルホスフェート、n-オクチルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、デシルジフェニルホスフェート、ジフェニルトリデシルホスフェート、テトラフェニルジプロピレングリコールホスフェート、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジ2,6-キシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、イソオクチルジフェニルホスフェート、イソデシルホスフェート、ジフェニル-2-ビフェニルホスフェート、フェニルビス(2-ビフェニル)ホスフェート、トリス(2-ビフェニル)ホスフェートが挙げられる。

10

#### 【0050】

これらの化合物の中でも、反応性が高く照射強度が低くても酸素阻害が低減することからnが3であるリン系化合物が好ましく、さらに入手が容易で紫外線硬化性組成物への溶解が容易である点から、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェートがより好ましく、安価で取扱いが容易である点から、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェートがより好ましい。

#### 【0051】

本発明の紫外線硬化性組成物におけるリン系化合物(III)の含有量は、(メタ)アクリル系重合体(I)100重量部に対して、0.01~10重量部であり、0.1~10重量部が好ましく、1~6重量部がより好ましく、酸素阻害への改良効果が顕著である点から2~5重量部が好ましい。0.01重量部より少ない場合には、表面硬化性の改良効果に乏しく、10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。

20

#### 【0052】

従来、高圧水銀ランプやハロゲンランプを用いた紫外線硬化において、表面硬化性を改良するためにリン系化合物が有効であることはすでに知られており、特開2011-256239号公報には、二次酸化防止剤としてリン系酸化防止剤を用いることにより高圧水銀灯やハロゲンランプ、発光ダイオードを用いて硬化させた場合に表面タックが改善することが記載されている。しかしながら、実際に用いられているUV照射装置は、250nm付近の短波長領域から400nmまでの長波長領域までの紫外線とさらに400nm以上の可視光線も照射するものであり、250nm~320nmまでの短波長領域である深紫外線のみを照射した場合に有効であるかは不明であり、さらに種々のリン系酸化防止剤の中でどのような化合物が有効であるかは示されていない。

30

#### 【0053】

特開2000-154205号公報には、物性の調整や性状の調整を目的として、可塑剤としてリン系化合物を添加してもよいことが記載されているが、硬化性に関する効果がどのようなものかの記載はなく、250nm~320nmまでの紫外光を照射した場合にどのような効果を奏するかを当業者らが容易に想到することはできない。

40

特開平8-151420号公報には、3級アミノ基を有する亜リン酸エステル化合物(ホスファイト化合物)を添加することにより、紫外線硬化時に酸素存在下でも硬化性の高い組成物を与えることが記載されている。しかしながら、実際に用いられている照射装置は高圧水銀灯のみであり、本発明の化合物を用いた場合には硬化性が悪いことが記載されていることから、250nm~320nmまでの紫外光を照射した場合に本発明のリン系化合物を用いた場合にどのような効果を奏するかを当業者らが容易に想到することはできない。

#### 【0054】

特開2016-29138号公報には、光ナノインプリント法において、干渉フィルタを用いて313nmのみの紫外光を照射することが記載されているが、この場合は硬化物

50

の表面は石英ガラスに覆われており、酸素を含む空気と接することがないため、本発明のような課題が生じないため、本発明のリン系化合物を用いた場合にどのような効果を奏するかを当業者らが容易に想到することはできない。

【 0 0 5 5 】

特開 2 0 1 4 - 6 5 8 2 1 号公報には、有機リン化合物を添加することにより重合反応効率を高め、均一な硬化物が得られることが記載されている。しかしながら、実際に用いられている照射装置は、250 nm 付近の短波長領域から 400 nm までの長波長領域までの紫外線および 400 nm 以上の可視光線も照射する UV ランプが用いられており、深部硬化性が改良される効果しか記載されていないため、250 nm ~ 320 nm までの紫外光を照射した場合に表面硬化性に関してどのような効果を奏するかを当業者らが容易に想到することはできない。

10

【 0 0 5 6 】

特開 2 0 1 6 - 2 0 4 6 1 0 号公報には、特定のリン化合物を添加することで紫外線硬化製樹脂組成物の硬化速度を向上させることが記載されているが、UV ランプが用いられており、さらにこのような測定方法ではサンプルをギャップ間に挟んで測定するために、測定に際して表面が酸素を含む空気に晒されることがなく、酸素下での硬化挙動を推定することはできない。

【 0 0 5 7 】

このように、従来知られている技術では、波長 250 ~ 320 nm の非水銀深紫外光を照射した場合に、紫外線架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体と特定のリン系化合物を組み合わせた場合に、表面硬化性に関してどのような効果を及ぼすかは知られていなかった。しかしながら、本願発明により、紫外線架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体と特定のリン系化合物を組み合わせた場合にのみ、波長 250 ~ 320 nm の非水銀深紫外光を照射した場合に、貯蔵安定性がよく表面硬化性が改良されることが見出された。

20

【 0 0 5 8 】

[ その他の成分 ]

本発明の紫外線硬化性組成物は、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。

【 0 0 5 9 】

30

( 粘着性付与樹脂 )

本発明の紫外線硬化性組成物には、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( - ピネン樹脂、 - 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( - 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)、C5 C9 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。

40

【 0 0 6 0 】

50

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。

【0061】

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。

10

【0062】

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。

【0063】

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、紫外線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。

【0064】

[反応性希釈剤]

本発明の紫外線硬化性組成物には、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。

20

【0065】

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。

【0066】

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。

30

【0067】

(メタ)アクリル系モノマーとしては、前述の分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上有する(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。

【0068】

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

【0069】

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。

40

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

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

50

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。

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、 - 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



トノヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂、シリコン樹脂等のいわゆるマクロモノマー等が挙げられる。

【0073】

本発明の紫外線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。

【0074】

[充填剤]

本発明の紫外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。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、べんがら、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レーン、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。

【0075】

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。

【0076】

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50μm以下であり、比表面積が80m<sup>2</sup>/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Nipissil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。

【0077】

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。

【0078】

本発明の紫外線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、0.1~100重量部が好ましく、より好ましくは0.5~80重量部、さらに好ましくは1~50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

で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

【0079】

[可塑剤]

本発明の紫外線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、紫外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、ジヘプチルフタレート、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；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。

【0080】

本発明の紫外線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、紫外線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、分子末端近傍に紫外線架橋性基を平均して一個以上有する(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。

【0081】

[溶剤]

本発明の紫外線硬化性組成物には、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。

【0082】

本発明の紫外線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、紫外線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。

【0083】

[チクソ性付与剤(垂れ防止剤)]

本発明の紫外線硬化性組成物には、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、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。

#### 【0084】

本発明の紫外線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、紫外線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。

10

#### 【0085】

##### 〔酸化防止剤〕

本発明の紫外線硬化性組成物は、酸化防止剤（老化防止剤）を含んでいてもよい。酸化防止剤を含むことで、硬化物の耐熱性が向上する。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。

#### 【0086】

20

本発明の紫外線硬化性組成物における酸化防止剤の含有量は、特に限定されないが、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、（メタ）アクリル系重合体（I）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。

#### 【0087】

##### 〔その他の添加剤〕

本発明の紫外線硬化性組成物には、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、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。

30

#### 【0088】

##### <紫外線硬化性組成物の製造方法>

本発明の紫外線硬化性組成物は、全ての配合成分を予め配合し、施工後に深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や、配合成分を二液に分割しておき、混合した上で深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。

#### 【0089】

40

本発明の紫外線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。

#### 【0090】

##### <硬化方法（硬化物の製造方法）>

本発明の紫外線硬化性組成物は、波長250～320nmの非水銀深紫外光を照射して硬化させる用途に用いられる組成物である。すなわち、本発明の紫外線硬化性組成物は、

50

波長250～320nmの深紫外光を照射させることにより硬化し、硬化物が製造される。本発明の紫外線硬化性組成物を硬化させる際には、上述の波長250～320nmの非水銀深紫外光の照射の前後や同時に加熱工程や他の波長の紫外線、可視光線を照射する工程を組み合わせ、硬化性の向上や物性の調整を行うことができる。

【0091】

波長250nmから320nmの光源として殺菌用途に実用的に使用されているものは、現在水銀ランプのみであるが、水銀ランプは人体に有害な水銀を使用しており、水銀を使用せずに、無害で長寿命かつ、照射強度の高い深紫外光源の開発が求められている。このような波長250nmから320nmの深紫外光の照射光源は、近年開発が進みつつあり、例えば、短波長発光型の発光ダイオードや、紫外線エキシマ蛍光ランプ、電子線励起型発光ランプ、マイクロプラズマ励起型発光ランプ、有機EL等が利用可能であり、現在も種々の発光機器が開発されている。これらの中でも、取り扱いのし易さや経済性、照度の点から、発光ダイオード(DUV-LED)が好適である。

10

【0092】

また、深紫外線の波長や照射強度、積算光量は、紫外線架橋性基の種類や量、光ラジカル開始剤の種類・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。

【0093】

深紫外線照射の方法としては、例えばベルトコンベア上で深紫外線を連続的に照射する方法や深紫外線を照射する時のみベルトコンベアを停止し、均一に深紫外線を照射する方法、あるいは照射ごとに深紫外線照射装置に紫外線硬化性組成物を投入・取り出しを行う方法(パッチ式)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。パッチ式法では、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深紫外線照射装置から深紫外線を照射する。照射する光源の配置場所・数は、得られる硬化物の形状・厚み等により任意に調整が可能である。

20

【0094】

あるいは、スポット型深紫外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。

30

【0095】

深紫外線硬化を実施する場合に、例えば紫外線硬化性組成物をPPフィルムやPETフィルム、テフロン(登録商標)フィルムなどの透明性のあるバリヤフィルムにより覆って、該フィルムを介して深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深紫外線を照射してもよい。

【0096】

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。

【0097】

<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。

40

【0098】

<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。紫外線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

50

よいし、塗布や注入といった方法で、紫外線硬化性組成物の状態で他部材と接触させた後に、深紫外線の照射により硬化させ、複合成形体を得てもよい。

【0099】

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。

【0100】

<用途>

本発明の紫外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。

10

【0101】

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。

【0102】

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、ウエットスーツ、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。

20

30

【0103】

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部用途などに有用である。

【0104】

40

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

50

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。

10

#### 【0105】

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。

#### 【0106】

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。

20

#### 【0107】

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。

30

#### 【0108】

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。

#### 【0109】

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、ヘッドホンイヤークッション、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、魚つり用等の疑似餌、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。

40

#### 【0110】

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

50

、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。

10

#### 【0111】

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ドガスケット、ドアガラス用ガスケット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スケット、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、ウイ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。

20

30

#### 【0112】

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。

40

#### 【0113】

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

50

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。

【 0 1 1 4 】

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。

【 0 1 1 5 】

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 1 6 】

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 1 7 】

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。

【 0 1 1 8 】

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 1 9 】

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 2 0 】

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。

【 0 1 2 1 】

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。

【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

50



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。

【０１２３】

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。

【０１２４】

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。

【０１２５】

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、カバーガセット、カード材料として利用可能である。

【０１２６】

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。

【０１２７】

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、封止用フィルム等利用可能である。

【０１２８】

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、ロボットの皮膚シユータ、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、計数機、自動販売機、キャッシュディスプレイ（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。

【０１２９】

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

10

20

30

40

50

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 3 0 】

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。

10

#### 【 0 1 3 1 】

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、防振バット、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。

20

#### 【 0 1 3 2 】

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、シャッター、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。

30

#### 【 0 1 3 3 】

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。

40

#### 【 0 1 3 4 】

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。

#### 【 0 1 3 5 】

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。

#### 【 0 1 3 6 】

50

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。

【0137】

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。

【0138】

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・ガスケット、発泡ガスケット、塗料、粉体塗料、発泡体、缶蓋等のシール材、フィルム、ガスケット、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。

10

【0139】

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。

【0140】

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】

【0141】

20

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。

また重合体1分子あたりに導入された官能基数は、 $^1\text{H}$ -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。

【0142】

30

（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-ジブROMO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。

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。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[P1]）を得た。

40

【0143】

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。

【0144】

（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-ブROMO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。

50

重合体[P 2]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。

【0145】

<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。

【0146】

(表面硬化性)

紫外線硬化性組成物を100 μmの厚みで塗布し、深紫外線を照射した後、硬化物表面にポリエチレンシートを密着させ、3秒後にゆっくりと剥し、ポリエチレン上に樹脂付着がまったく見られない場合を、薄く樹脂が付着している場合を、多くの樹脂が付着している場合をxと評価した。( - )はデータを取得していないことを示す。

10

【0147】

(貯蔵安定性)

紫外線硬化性組成物約10 mLを調製直後にサンプル管に詰め、室温で放置し、4週間経過後に外観を観察した。

【0148】

(紫外線光量)

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、受光センサーとしてUVA(320 - 390 nm)あるいは、UVB(280 - 320 nm)、UVC(250 - 260 nm)のいずれかの測定値を用いた。なお、260 - 280 nmについては測定範囲を外れており測定できなかった。

20

【0149】

(深紫外線照射装置)

深紫外線を照射するための紫外線照射装置としては、以下の機器を用いた。

装置A:シーシーエス社製深紫外LED照射器(265 nm、285 nm)

装置B:アイテックシステム社製 深紫外UV-LED照射器(265 nm, 285 nm、300 nm)

装置C:ウシオ電機社製UV XeFL(290 nm、320 nm)

【0150】

(実施例1)

重合体[P 1]100重量部に対し、IRGANOX 1010(BASFジャパン製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤)1重量部、IRGACURE 184(BASF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)4重量部、及びトリフェニルホスフェート2重量部を添加し、十分に混合した後、脱泡して、紫外線硬化性組成物を得た。トリフェニルホスフェートの融点は50 であり、概ね60 で混合することにより、重合体に容易に加熱溶解した。この組成物をアルミ板上に塗布し、装置Aを用いて285 nmの深紫外線(3.7 mW/cm<sup>2</sup>、111 mJ/cm<sup>2</sup>)を照射し、表面硬化性を評価した。また、得られた硬化性組成物を室温4週間貯蔵し、外観を評価した。結果を表1に示す。

30

【0151】

40

【表 1】

	重合体 [P1]															
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6				
配合	IRGANOX1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
	IRGACURE184	4	4	4	4	4	5	4	4	4	4	4				
	トリフェニルホスファイト	2	4			2										
	トリフェニルホスファイト			2	4											
	トリクレジルホスファイト															
	トリフェニルホスフィン				2											
	トリス(ノニルフェニル)ホスファイト							2	2	4						
	トリフェニルホスフィンオキシド											2				
	ライトアクリレート130A					10										
	TMP-3A									0.5						
表面硬化性	深紫外線照射装置	照度 mJ/cm <sup>2</sup>		積算光量 mW/cm <sup>2</sup>												
	装置A (265nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	装置A (285nm)	19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	装置B (265nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	装置B (285nm)	38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	装置B (300nm)	34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	装置C (290nm)	32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	装置C (320nm)	3.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	溶解性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	貯蔵安定性 (室温4週間後)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				

(実施例 2 ~ 6)

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

【0153】

(比較例 1 ~ 6)

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

【0154】

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。リン系化合物を含まない比較例 1 では、表面にのり残りが見られない の評価が一つもなく、深紫外光での硬化において表面硬化性に課題があることは明らかである。なお、比較例 1、5 の装置 A を用いた際の表面硬化性について一部データ未取得であるが、装置 B における同一波長の照射光の結果から、表面硬化性は になると推定される。

10

さらに、表面硬化性改良の効果が知られているトリフェニルホスフィンを添加した比較例 2 ~ 4 は、深紫外光に対する表面硬化性の改良の効果は見られるが、いずれも貯蔵安定性に乏しく、室温 4 週間後には濁りが見られ、外観上に課題があるものであった。

【0155】

本発明のリン系化合物と類似の構造を有するトリス(ノニルフェニル)ホスファイト(B が炭素数 9 で置換されているフェニル基を有するリン系化合物)では、表面に樹脂付着が見られない の評価が一つもなく、むしろリン液化合物を添加しない比較例 1 の方がよい結果であり、表面硬化性改善効果が見られなかった。さらに、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトは、加水分解した場合に生じるノニルフェノールが生態系における内分泌かく乱作用が知られており、環境に対する負荷の点において課題がある。

20

【0156】

トリフェニルホスフィンオキシドを用いた比較例 6 では、トリフェニルホスフィンオキシドの融点が 156 と高温であり、溶剤を用いずに重合体に溶解させる場合に非常に高温にして混合する必要がある、工業的には多大なエネルギーを要すると共に工程も長時間となることから溶解性に劣る結果であった。

【0157】

しかしながら、本発明で用いられるリン系化合物を用いた場合には、いずれも表面硬化性が改良される条件があり、特に 285 nm の LED 光を 570 mJ/cm<sup>2</sup> 照射した場合にはいずれものり残りが見られない良好な結果であった。また、室温 4 週間の所蔵後においても組成物の透明性は損なわれておらず、貯蔵安定性も良好であった。

30

【0158】

また、実施例 1 ~ 6 で得られた硬化物をアルミ板上から剥がして性状を確認したところ、ゴム弾性を示す柔軟な硬化物であった。

【0159】

(比較例 7 ~ 11)

実施例 1 と同様に、表 2 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 2 に示す。

40

【0160】

【表 2】

				比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
配合	重合体[P1]			100	100	100	100	100
	IRGANOX1010			1	1	1	1	1
	IRGACURE651			4				
	DAROCUR1173				4			
	IRGACURE184					2		
	IRGACURE819						2	
4-メチルベンゾフェノン								2
表面硬化性	深紫外線照射装置	照度	積算光量					
		mJ/cm <sup>2</sup>	mW/cm <sup>2</sup>					
	装置B(265nm)	-	-	△	△	×	×	×
	装置B(285nm)	38	380	△	×	×	△	△
	装置B(300nm)	34	340	×	×	×	×	×
	装置C(250nm)	UVB: 1.4 UVC: 1.5	UVB: 14 UVC: 15	△	△	×	×	×
	装置C(290nm)	3.2	32	△	△	×	△	×
	装置C(320nm)	3.6	36	△	△	×	×	×

## 【0161】

一般的に知られているUVラジカル開始剤のみでは、深紫外光に対しては十分な表面硬化性は得られなかった。

## 【0162】

(実施例7)

合成例1で得られた重合体[P1]30重量部、合成例2で得られた重合体[P2]70重量部に対し、反応性希釈剤としてTMP3A(大阪有機化学工業製、トリメチロールプロパントリアクリレート)1重量部、LA(共栄社化学製、ラウリルアクリレート)20重量部、IRGANOX1010(BASFジャパン製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤)1重量部、TPO(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)4重量部、及びトリフェニルホスファイト4重量部を添加し、十分に混合した後、脱泡して、紫外線硬化性組成物を得た。この組成物をアルミ板上に塗布し、装置Bを用いて265nmの深紫外線あるいは300nmの深紫外線(34mW/cm<sup>2</sup>、340mJ/cm<sup>2</sup>)を照射し、表面硬化性を評価した。表面状態は265nmで、300nmであった。また、株式会社アイテックシステム製、卓上バッチ式UVLED硬化装置MUVBA UV-LED(波長365nm)を用いて、(100mW/cm<sup>2</sup>、1000mJ/cm<sup>2</sup>)を照射し、表面硬化性を評価したところであった。

## 【0163】

表に記載の化合物は、下記の通りである。

## &lt;リン系化合物&gt;

トリフェニルホスフェート 東京化成製 融点50  
 トリフェニルホスファイト 東京化成製 融点20  
 トリクレジルホスフェート 東京化成製 室温で液体  
 トリフェニルホスフィン 和光純薬製 融点80  
 トリフェニルホスフィンオキシド ワコーケミカル製 融点156  
 トリス(ノニルフェニル)ホスファイト ワコーケミカル製 室温で液体

## 【0164】

## &lt;反応性希釈剤&gt;

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

## 【0165】

## &lt;光ラジカル開始剤&gt;

IRGACURE184:1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン BASFジャパン製

IRGACURE 651 : 2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン  
BASF ジャパン 製

DAROCUR 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



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 2 7 8 4 7 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 1 8 7 8 9 9 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 1 3 1 7 1 8 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 5 / 1 6 3 1 8 4 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 2 - 2 3 6 8 8 5 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 6 / 1 1 2 4 2 0 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 F