

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6166576号
(P6166576)

(45) 発行日 平成29年7月19日(2017.7.19)

(24) 登録日 平成29年6月30日(2017.6.30)

(51) Int.Cl.

C O 8 F 299/00

(2006.01)

F I

C O 8 F 299/00

請求項の数 8 (全 28 頁)

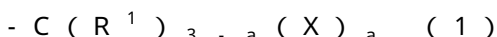
(21) 出願番号	特願2013-80521 (P2013-80521)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成25年4月8日(2013.4.8)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2014-201694 (P2014-201694A)		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(43) 公開日	平成26年10月27日(2014.10.27)	(72) 発明者	小谷 準
審査請求日	平成28年2月17日(2016.2.17)		大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会 社カネカ内
		審査官	内田 靖恵
		(56) 参考文献	特開2007-148394 (JP, A) 特開2006-133378 (JP, A) 特開2011-190459 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物およびその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体(I)、活性エネルギー線重合開始剤(II)、および下記一般式(1)で表される官能基が芳香族炭化水素環に少なくとも1個結合した非重合性の芳香族化合物(III)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。



(式中、 R^1 は、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、 R^1 が2個存在するとき(aが1のとき)、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Xは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のいずれかである。Xが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは、1、2または3を示す。)

【請求項2】

活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体(I)が、活性エネルギー線架橋性の炭素-炭素二重結合を分子末端に有するビニル系重合体であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

活性エネルギー線架橋性の炭素-炭素二重結合を分子末端に有するビニル系重合体が、重合体の両末端に活性エネルギー線架橋性の炭素-炭素二重結合を有するビニル系重合体および重合体の片末端に活性エネルギー線架橋性の炭素-炭素二重結合を有するビニル系

重合体を共に含むことを特徴とする請求項 2 に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 4】

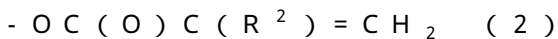
活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体 (I) が (メタ) アクリル系重合体である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 5】

活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体 (I) の分子量分布が 1.8 未満である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 6】

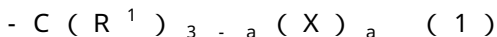
活性エネルギー線架橋性基が一般式 (2) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。



(式中、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の有機基を表わす)

【請求項 7】

活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体 (I) 10 重量部に対し、活性エネルギー線重合開始剤 (II) を 0.01 ~ 10 重量部、下記一般式 (1) で表される 官能基が芳香族炭化水素環に少なくとも 1 個結合した非重合性の芳香族化合物 (III) を 0.1 ~ 10 重量部とを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のうち何れか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。



(式中、 R^1 は、水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、 R^1 が 2 個存在するとき (a が 1 のとき)、それらは同一であってもよく、異なってもよい。X は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のいずれかである。X が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。a は、1、2 または 3 を示す。)

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物より得られた硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化性組成物およびその硬化物に関する。より詳しくは、活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体 (I)、活性エネルギー線重合開始剤 (II)、およびハロゲン化アルキル基を有する非重合性の芳香族化合物 (III) を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物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)。

【0004】

10

20

30

40

50

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）。

【0005】

このような課題は、窒素等の不活性雰囲気下で重合を行え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、不活性雰囲気にする以外の解決方法が求められている。また、低弾性の柔らかい硬化物の場合、不活性雰囲気下で重合を行ったとしても、表面のべたつきが残っており、課題となっている。

10

【0006】

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3～5）、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、一般に市販の硬化物表面の酸素阻害に有効であるとされている光ラジカル開始剤、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。

20

【0007】

酸素による重合阻害の抑制を目的として、特許文献6には架橋性官能基を有する（メタ）アクリル系重合体に、融点が30℃以上200℃以下の表面タック改質剤を添加する方法が提案されている。しかしこの方法では、最終的な表面タックは改善されるものの、活性エネルギー線で硬化させた場合、タック低減の効果が発現するためには一定の時間が必要であり、また、酸素による表面未硬化は解決されないという課題があった。

【0008】

特許文献7には、分子末端に架橋性官能基を有するビニル系重合体に、光により分解する構造を分子内に2箇所以上有する光ラジカル重合開始剤、および分子内に芳香環を3つ以上有する水素引き抜き型光ラジカル開始剤を併用する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、表面の硬化性は改善しタックは低減するが、表面での紫外線吸収が大きいと、mm単位の厚みのある硬化物を作製しようとすると、深部まで十分な紫外線が到達できず、深部硬化性が不十分であるといった課題があった。

30

【0009】

特許文献8には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とイオウ系またはリン系酸化防止剤の組合せ、およびポリエーテル構造を有する化合物を含有する活性エネルギー硬化型組成物が紫外線硬化後の表面硬化阻害が改善されることが提案されているが、このような方法では、種々の化合物を添加するために煩雑な操作が必要であり、また、ポリエーテル構造を有する化合物を添加するために耐熱性が劣ったり、透湿性が低下するといった課題があった。

40

【0010】

特許文献9には、光ラジカル重合反応性オリゴマーと光ラジカル重合開始剤からなる、光ディスクプロテクタ用樹脂組成物として、硬化体の柔らかさと低い表面タック性により、光ディスク面を傷や汚染から防護する観点から、光ラジカル開始剤として、水素引き抜き型もしくは自己開裂型の光開始剤が好ましく、水素引き抜き型の光開始剤としてはベンゾフェノン類、ジベンゾスベロン類、アントラキノン類、キサントン類、チオキサントン等が提案されている。しかしながら、この方法では、表面の硬化性は改善しタックは低減するが、表面での紫外線吸収が大きいと、少し厚みのある硬化物を作製しようとすると、深部まで十分な紫外線が到達できず、深部硬化性が不十分であるといった課題がある。

50

【 0 0 1 1 】

特許文献 1 0 には、活性エネルギー線硬化型オリゴマーに対し、波長 3 5 0 ~ 4 0 0 n m に吸収領域を有する光重合開始剤と波長 3 5 0 ~ 4 0 0 n m の紫外光に反応し得る光増感剤とを併用することにより、波長 3 5 0 ~ 4 0 0 n m の紫外光を照射して硬化物を得る方法が記載されており、具体的に、イルガキュア 3 6 9 (B A S F 社製 ; 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)、ナルキュア - C S (双幅化学社製 ; 4 , 4 ' - ジエチルアミノベンゾフェノン)、スピードキュア D E T X (ランプソン社製 ; 2 , 4 - ジエチルチオキサントン) の組み合わせが提案されているが、これらの組み合わせが μ m オーダー単位の薄膜でかつ高硬度の塗膜では有効であるが、低弾性の柔らかい硬化物でのタック低減効果は低く、mm 単位の厚みのある硬化物を作製しようとする、深部まで十分な紫外線が到達できず、深部硬化性が不十分であるといった課題があった。

10

【 0 0 1 2 】

特許文献 1 1 には、非タック性に優れる硬化物を与え、かつ可視域に不要吸収を有さず色相に優れる、発光ダイオード硬化性のインク組成物又はコーティング組成物を提供するために、D E T X (ジエチルチオキサントン) を必須成分として、他の光重合開始剤とを組み合わせる方法が提案されている。しかしながら、炭素 - ハロゲン結合を有する化合物も光重合開始剤のひとつとして例示されているが、このような化合物を添加した場合の深部硬化性に関する記載はなく、また、本法ではジエチルチオキサントンの吸収波長が長波長であることから、深部硬化性に劣るという課題があった。

20

【 0 0 1 3 】

特許文献 1 2 には、ビニル系単量体のラジカル重合反応において、ハロゲン原子が芳香族環に結合した炭素原子に結合した構造を有するハロゲン化合物の存在下に、光照射あるいは加熱により重合反応を行う方法が提案されている。しかしながら、この方法は、末端にハロゲンハロゲン原子を有するビニル系重合体を得ることを目的としており、ビニル系重合体を共存させた場合にどのような効果が奏されるかは記載されていない。また、この方法で硬化物を得ることは想定されておらず、硬化物が得られるかどうかは当業者には不明であり、まして得られる硬化物の特性がどのようなものであるかは、到底想定できるものではない。

【 0 0 1 4 】

特許文献 6、特許文献 1 3、特許文献 1 4 には、原子移動ラジカル重合における開始剤として、ベンジル位にハロゲンを有する化合物を用いることが提案されている。しかしながら、原子移動ラジカル重合は酸素による重合阻害が顕著であり、実際に酸素存在下では重合を進行させることができない。また、これらの文献では、原子移動ラジカル重合法を用いて硬化物を得ることは想定されておらず、活性エネルギー線硬化を用いて硬化物が得られるかどうかは当業者には不明であり、まして得られる硬化物の特性がどのようなものであるかは、到底想定できるものではない。

30

【 0 0 1 5 】

酸素下でも硬化阻害が少なく、得られる硬化物の表面タックが小さい上に、深部まで十分に硬化する活性エネルギー線硬化性組成物が長年求められており、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た。

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 5 - 1 0 5 0 6 5 号公報

【 特許文献 2 】 W O 2 0 0 8 / 0 4 1 7 6 8 号公報

【 特許文献 3 】 W O 2 0 0 7 / 0 6 9 6 0 0 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 0 - 7 2 8 1 6 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 0 - 9 5 8 2 6 号公報

【 特許文献 6 】 W O 2 0 0 5 / 0 0 3 2 3 0 号公報

50

【特許文献 7】特開 2 0 0 9 - 2 9 2 8 9 8 号公報
 【特許文献 8】特開 2 0 1 1 - 2 5 6 2 3 9 号公報
 【特許文献 9】特開 2 0 1 3 - 4 0 2 4 4 号公報
 【特許文献 1 0】特開 2 0 1 1 - 2 5 6 3 3 1 号公報
 【特許文献 1 1】特開 2 0 1 2 - 3 1 3 8 8 号公報
 【特許文献 1 2】W O 2 0 0 0 / 6 1 6 4 1 号公報
 【特許文献 1 3】特開平 9 - 2 7 2 7 1 5 号公報
 【特許文献 1 4】特開平 1 1 - 1 5 8 4 4 9 号公報
 【非特許文献】

【 0 0 1 7 】

10

【非特許文献 1】' 9 9 U V / E B 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】U V 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 (2 0 0 3 年発行)
 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 8 】

本発明は活性エネルギー線によって速硬化可能な硬化性組成物であり、硬化物の表面タックを減少させることが可能であり、深部硬化性にも優れる硬化性組成物およびその硬化物を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【 0 0 1 9 】

上記事情に鑑み、本発明者が活性エネルギー線硬化性組成物について鋭意検討した結果、活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体 (I)、活性エネルギー線重合開始剤 (I I)、および下記一般式 (1) で表される官能基が芳香族環に少なくとも 1 個結合した非重合性の芳香族化合物 (I I I) を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物が、前記課題を解決できる事を見出し、本発明を得るに至った。

- C (R ¹) ₃ - a (X) _a (1)

すなわち、本発明は、活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体 (I)、活性エネルギー線重合開始剤 (I I)、および下記一般式 (1) で表される官能基が芳香族環に少なくとも 1 個結合した非重合性の芳香族化合物 (I I I) を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

30

- C (R ¹) ₃ - a (X) _a (1)

(式中、R ¹ は、水素、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基、R ¹ が 2 個存在するとき (a が 1 のとき)、それらは同一であってもよく、異なってもよい。X は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のいずれかである。X が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。a は、1、2 または 3 を示す。)

【 0 0 2 0 】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体 (I) が、活性エネルギー線架橋性の炭素 - 炭素二重結合を分子末端に有するビニル系重合体である活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

40

【 0 0 2 1 】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線架橋性の炭素 - 炭素二重結合基を分子末端に有するビニル系重合体が、重合体の両末端に活性エネルギー線架橋性の炭素 - 炭素二重結合を有するビニル系重合体および重合体の片末端に活性エネルギー線架橋性の炭素 - 炭素二重結合を有するビニル系重合体を共に活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【 0 0 2 2 】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体 (I) が (メタ) アクリル系重合体である活性エネルギー線硬化性組成

50

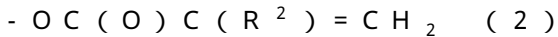
物に関する。

【 0 0 2 3 】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体 (I) の分子量分布が 1 . 8 未満である活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【 0 0 2 4 】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線架橋性基が一般式 (2) で表される活性エネルギー線硬化性組成物に関する。



(式中、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 2 0 の有機基を表わす)

10

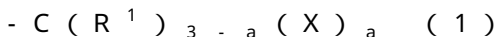
【 0 0 2 5 】

好ましい実施態様としては、活性エネルギー線架橋性基を平均して少なくとも一個有するビニル系重合体 (I) 1 0 0 重量部に対し、活性エネルギー線重合開始剤 (I I) を 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部、上記一般式 (1) で表されることを特徴とする非重合性の芳香族化合物 (I I I) を 0 . 1 ~ 1 0 重量部とを含有する活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【 0 0 2 6 】

好ましい実施態様としては、下記一般式 (1) で表される官能基が芳香族環に少なくとも 1 個結合した非重合性の芳香族化合物 (I I I) とを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物より得られる硬化物に関する。

20



(式中、 R^1 は、水素、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基、 R^1 が 2 個存在するとき (a が 1 のとき)、それらは同一であってもよく、異なってもよい。X は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のいずれかである。X が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。a は、1、2 または 3 を示す。)

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明により、活性エネルギー線によって速硬化可能な硬化性組成物であり、硬化物の表面タックを減少させることが可能であり、深部硬化性にも優れる活性エネルギー線硬化性組成物あるいは硬化物を得ることができる。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 8 】

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

【 0 0 2 9 】

< ビニル系重合体 (I) >

< ビニル系重合体 (I) の主鎖 >

本発明のビニル系重合体 (I) の主鎖を構成するビニ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。

【 0 0 3 0 】

40

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 - 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)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(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 - 3 - メトキシプロピル、(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

50

）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸 2 - アミノエチル、 - （メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（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 2 - トリフルオロメチルエチル、（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 - 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 - 2 - 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 - パーフルオロメチル - 2 - パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸 - 2 - パーフルオロヘキシルエチル、（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エチル等の（メタ）アクリル酸エステル系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 - メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；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。

【 0 0 3 1 】

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）アクリル酸とは、アクリル酸及びノ又はメタクリル酸を表す。

【 0 0 3 2 】

本発明に使用されるビニル系重合体（Ⅰ）は、硬化物の低温での柔軟性や粘度、伸びなどの物性に優れる点から、（メタ）アクリル酸、（メタ）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（メタ）アクリル系重合体であることが好ましく、（メタ）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（メタ）アクリル酸エステル系重合体であることがより好ましく、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アクリル酸エステル系重合体であることがさらに好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体を構成するモノマー単位のうち、50モル%以上が上記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。

【 0 0 3 3 】

特に好ましいアクリル酸エステル系モノマーとしては、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 2 - メトキシエチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸 2 - メトキシブチルである。

【 0 0 3 4 】

本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わない。

【 0 0 3 5 】

本発明におけるビニル系重合体（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

10

20

30

40

50

量分布が大きすぎると同一架橋点間分子量における粘度が増大し、取り扱い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。

【0036】

本発明におけるビニル系重合体(I)の数平均分子量は特に制限はないが、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、5,000~80,000がさらに好ましく、8,000~50,000がなおさら好ましい。分子量が低くなりすぎると、低粘度で取扱いが容易になるが、得られる硬化物の伸びが不十分であったり、柔軟性に劣る硬化物しか得られなくなり、一方、高くなりすぎると、取扱いが困難になったり、タック改善の効果が十分に得られない傾向がある。

10

【0037】

<ビニル系重合体(I)の合成法>

本発明で使用するビニル系重合体(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が好ましく、ラジカル重合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。得られるビニ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。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。

20

【0038】

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

【0039】

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

30

【0040】

活性エネルギー線架橋性基を1分子内に2つ以上有するビニル系重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。

【0041】

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

【0042】

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、又は11族元素を中心金属とする金属錯体でありより好ましくは0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルを中心金属とする遷移金属錯体、特に好ましくは銅の錯体が挙げられる。銅の錯体を形成するために使用される1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2,2-ビピリジル若しくはその誘導体、1,10-フェナントロリン若しくはその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレントトラアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。

40

【0043】

50

重合反応は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、特開 2 0 0 5 - 2 3 2 4 1 9 公報段落 [0 0 6 7] 記載の溶剤が挙げられる。これらは、単独でもよく、2 種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体 CO_2 を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【 0 0 4 4 】

重合温度は、限定はされないが、0 ~ 2 0 0 の範囲で行うことができ、好ましくは、室温 ~ 1 5 0 の範囲である。

【 0 0 4 5 】

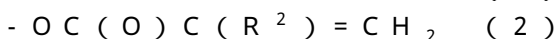
< 活性エネルギー線架橋性基 >

次に、ビニル系重合体 (I) の活性エネルギー線架橋性基について説明する。

10

【 0 0 4 6 】

活性エネルギー線架橋性基としては (メタ) アクリロイル基やエポキシ基などがあり、何れの官能基でも構わない。特に限定はされないが、例えば前述の原子移動ラジカル重合法で製造されたビニル系重合体の場合、(メタ) アクリロイル基が導入し易いことから、活性エネルギー線架橋性基が一般式 (2) で表される基であることが好ましい。



(式中、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 2 0 の有機基を表わす)

一般式 (2) において、 R^2 の具体例としては特に限定されず、たとえば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は 2 ~ 1 9 の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等が挙げられるが、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

20

【 0 0 4 7 】

(メタ) アクリロイル基の導入方法について説明する。

(メタ) アクリロイル基の導入は、公知の方法を利用することができる。例えば、特開 2 0 0 4 - 2 0 3 9 3 2 公報段落 [0 0 8 0] ~ [0 0 9 1] 記載の方法が挙げられる。これらの方法の中でも制御がより容易である点から、ビニル系重合体の末端ハロゲン基を、(メタ) アクリロイル基を有する化合物で置換することにより製造されたものであることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

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

30

【 0 0 4 9 】

(メタ) アクリロイル基を有する化合物としては特に限定されないが、下記一般式 (3) で表される化合物が使用でき、



上記式 (3) 中の R の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は 2 ~ 1 9 の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

【 0 0 5 0 】

40

上記式 (3) 中の M^+ はオキシアニオンの対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および 4 級アンモニウムイオンが挙げられる。4 級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、反応性および入手のし易さから、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

【 0 0 5 1 】

一般式 (3) のオキシアニオンの使用量は、ハロゲン基に対して、好ましくは 1 ~ 5 当量、更に好ましくは 1 . 0 ~ 1 . 2 当量である。この反応はほぼ定量的に進行することか

50

ら、少なすぎるとハロゲン基に対して十分な量の(メタ)アクリロイル基が導入されず、また多すぎた場合には、経済的に好ましくない。

【0052】

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

【0053】

反応を行う温度は限定されないが、一般に0～150 で、重合性の末端基を保持するために好ましくは室温～100 で行う。ビニル系重合体(I)の(メタ)アクリロイル基の数は、それぞれ同数であっても構わないし、異なっても構わない。特に限定されないが、硬化性、及び硬化物の柔軟性、伸び、強度といった物性の観点から、分子中に平均して1個以上有することが好ましく、より好ましくは1.1個以上4.0個以下、さらに好ましくは1.2個以上3.5個以下である。

【0054】

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、ビニル系重合体(I)の(メタ)アクリロイル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての(メタ)アクリロイル基を分子鎖末端に有するものである。

【0055】

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)アクリロイル基を分子末端に有するビニル系重合体(I)が、重合体の両末端に(メタ)アクリロイル基を有するビニル系重合体と重合体の片末端に(メタ)アクリロイル基を有するビニル系重合体を共に含むことが好ましい。両末端に(メタ)アクリロイル基を有するビニル系重合体と重合体の片末端に(メタ)アクリロイル基を有するビニル系重合体を混合する場合は、両末端に(メタ)アクリロイル基を有するビニル系重合体100重量部に対して、片末端に(メタ)アクリロイル基を有するビニル系重合体が0～900重量部であることが好ましい。片末端に(メタ)アクリロイル基を有するビニル系重合体が少ないほど硬化物は硬くなり、逆に片末端に(メタ)アクリロイル基を有するビニ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。

【0056】

< 活性エネルギー線重合開始剤(II) >

本発明の硬化性組成物に用いる活性エネルギー線重合開始剤(II)としては、特に限定はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤とが挙げられる。

【0057】

光ラジカル開始剤としては、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 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。

【 0 0 5 8 】

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 5 9 】

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メート (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 - フォスフィンオキサイド (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サイド (商品名 I R G A C U R E 8 1 9、B A S F 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。

【 0 0 6 0 】

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 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)、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 I R G A C U R E 1 2 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

10

20

30

40

50

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)、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 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サイド (商品名 I R G A C U R E 8 1 9、B A S F 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。

【0061】

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。

10

【0062】

光アニオン開始剤としては、例えば、1, 10 - ジアミノデカン、4, 4' - トリメチレンジピペラジン、カルバメート類及びその誘導体、コバルト - アミン錯体類、アミノオキシミノ類、アンモニウムボレート類等が挙げられる。これらの光アニオン開始剤は、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。

【0063】

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。

20

【0064】

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。

【0065】

ビニル系重合体 (I) の活性エネルギー線架橋性基がエポキシ基である場合、活性エネルギー線重合開始剤 (II) としては、芳香族ジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレニウム塩、アンチモン化合物等の光・紫外線硬化剤等が用いられる。

30

【0066】

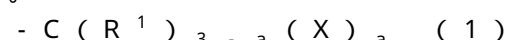
活性エネルギー線重合開始剤 (II) の添加量は特に制限はないが、硬化性と貯蔵安定性の点から、ビニル系重合体 (I) 100重量部に対して、0.01 ~ 10重量部が好ましく、硬化性と硬化物の物性が良好であることから0.1 ~ 5重量部が好ましい。

【0067】

< 芳香族化合物 (III) >

本発明の硬化性組成物に用いる芳香族化合物 (III) は、下記一般式 (1) で表される官能基が芳香族環に少なくとも1個結合した非重合性の芳香族化合物 (III) である。

40



(式中、 R^1 は、水素、炭素数1 ~ 20のアルキル基、炭素数6 ~ 20のアリール基、炭素数7 ~ 20のアラルキル基、 R^1 が2個以上存在するとき (aが1のとき)、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Xは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のいずれかである。Xが2個存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは、1、2または3を示す。)

これら芳香族化合物 (III) の中でも、 R^1 として水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が、タック改良の効果に優れている点から好ましく、経済的に入

50

手しやすいという点から水素が最も好ましい。Xとしては、得られる硬化性組成物およびその硬化物の環境への影響が小さく、経済的にも優れているという点から塩素原子が最も好ましい。

【0068】

一般式(1)で表される官能基が結合している芳香族環は、芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などが挙げられ、芳香族複素環としては、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などが挙げられる。これらの中でも、経済的な入手性やビニル系重合体(I)への相溶性、タック改良効果が良好である点から、芳香族環としてベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環である。これらの芳香族環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1~6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。他の置換基としては炭素数1~6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

【0069】

ここで、非重合性の芳香族化合物とは分子内に重合性基を持たない芳香族化合物のことであり、具体的には重合性の炭素-炭素二重結合を持たないことを示す。一般式(1)で表される官能基が芳香族環に少なくとも1個結合し、さらに重合性基を有する芳香族化合物は、得られる硬化物の表面硬化性やタック改良の効果は、非重合性のものと遜色はないが、重合性基と芳香族環を有することの影響により深部硬化性に劣るため適さない。

【0070】

一般式(1)で表される官能基が芳香族環に少なくとも1個結合した非重合性の芳香族化合物(III)として、具体的には下記の化合物が例示されるが、これらの化合物に限定されるわけではない。

【0071】

Xが塩素原子の場合の化合物として、ベンジルクロライド、2-メチルベンジルクロライド、3-メチルベンジルクロライド、4-メチルベンジルクロライド、3,5-ジメチルベンジルクロライド、2,4,6-トリメチルベンジルクロライド、エチルベンジルクロライド、2-エチルベンジルクロライド、3-エチルベンジルクロライド、4-エチルベンジルクロライド、3,5-ジエチルベンジルクロライド、2,4,6-トリエチルベンジルクロライド、2-イソプロピルベンジルクロライド、3-イソプロピルベンジルクロライド、4-イソプロピルベンジルクロライド、3,5-ジイソプロピルベンジルクロライド、2,4,6-トリエチルベンジルクロライド、2-tert-ブチルベンジルクロライド、3-tert-ブチルベンジルクロライド、4-tert-ブチルベンジルクロライド、3,5-ジ-tert-ブチルベンジルクロライド、2,4,6-トリ-tert-ブチルベンジルクロライド、2-フェニルベンジルクロライド、3-フェニルベンジルクロライド、4-フェニルベンジルクロライド、3,5-ジフェニルベンジルクロライド、2,4,6-トリフェニルベンジルクロライド、4-メトキシベンジルクロライド、4-アミノベンジルクロライド、4-ヒドロキシベンジルクロライド、4-ニトロベンジルクロライド、4-シアノベンジルクロライド、4-スルホニルベンジル

クロライド、4 - トリフルオロメチルベンジルクロライド、4 - クロロメチル安息香酸メチル、4 - クロロメチル安息香酸エチル、4 - クロロベンジルクロライド、3 , 5 - ジクロロベンジルクロライド、2 , 4 , 6 - トリクロロベンジルクロライド、4 - ブロモベンジルクロライド、3 , 5 - ジブロモベンジルクロライド、2 , 4 , 6 - トリブロモベンジルクロライド、1 - クロロ - 1 - フェニルエタン、2 - クロロ - 2 - フェニルプロパン、ジクロロメチルベンゼンおよびそのアルキル置換体、トリクロロメチルベンゼンおよびそのアルキル置換体、クロロメチルナフタレン、ビス(クロロメチル)ナフタレン、クロロメチルアセナフチレン、クロロメチルアントラセン、ビス(クロロメチル)アントラセン、
 , ' - ジクロロ - p - キシレン、
 , ' - ジクロロ - o - キシレン、
 , ' - ジクロロ - m - キシレン、トリクロロ - トリメチルベンゼン、ジクロロ - ジエチルベンゼン、トリクロロ - トリエチルベンゼン、ジクロロ - ジイソプロピルベンゼン、トリクロロ - トリイソプロピルベンゼン等を挙げることができ、同様に塩素原子の代わりに臭素原子、ヨウ素原子で置換された類似の置換体を挙げることができる。

10

【0072】

これらの中でも、入手の容易性や、化合物の安定性・安全性に優れることから、4 - メチルベンジルクロライド、2 , 4 - ジメチルベンジルクロライド、3 , 4 - ジメチルベンジルクロライド、2 , 6 - ジメチルベンジルクロライド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンジルクロライド、4 - イソプロピルベンジルクロライド、4 - t e r t - ブチルベンジルクロライド、4 - フェニルベンジルクロライド、4 - トリフルオロメチルベンジルクロライド、4 - クロロメチル安息香酸エチル、クロロメチルナフタレン、
 , ' - ジクロロ - p - キシレンが好ましく、硬化性組成物の深部硬化性や表面タックの改善効果に優れることから、4 - メチルベンジルクロライド、4 - イソプロピルベンジルクロライド、2 , 4 - ジメチルベンジルクロライド、
 , ' - ジクロロ - p - キシレンが好ましい。

20

【0073】

これらの芳香族化合物(I I I)は、単独、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0074】

芳香族化合物(I I I)の添加量は特に制限はないが、硬化性と貯蔵安定性の点から、ビニル系重合体(I) 100重量部に対して、0 . 1 ~ 10重量部が好ましく、タック改良の効果が良好で、深部硬化性への悪影響がないという点から0 . 5 ~ 5重量部が好ましい。

30

【0075】

< 硬化性組成物 >

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

【0076】

< 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、硬化物物性の改良等を目的として、ラジカル重合性の基を有するモノマー類を併用することもできる。

【0077】

前記ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等の(メタ)アクリロイル系基、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、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明に使用するビニル系重合体(I)で使用される紫外線架橋性基と類似する(メタ)アクリロイル系基を有するものが好ましい。

40

【0078】

前記モノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、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、アクリルアミド系モノマー、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。

【0079】

50

(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(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)アクリル酸イソオクチル、(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)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(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3-メトキシブチル、(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)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸2-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(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2-トリフルオロメチルエチル、(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2-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-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エチル、(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エチル等が挙げられる。

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

アクリルアミド系モノマーとしては、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0083】

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。

【0084】

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。

【0085】

多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、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アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-(2-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、テトラプロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメチルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0086】

10

20

30

40

50

反応性希釈剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、硬化性組成物の作業性が良好で、硬化収縮率への影響が小さい点から、ビニル系重合体（Ⅰ）１００重量部に対して、０．１～１００重量部が好ましく、０．１～７０重量部がさらに好ましい。

【００８７】

本発明の硬化物に、機械的強度や耐摩耗性を付与したり、粘度を調整したりするために、市販のウレタンアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、アクリルアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコンアクリレート樹脂等を併用することもできる。これらの樹脂を併用する場合の添加量は、ビニル系重合体（Ⅰ）１００重量部に対し、０．１～５００重量部が好ましく、より好ましくは１～５０重量部である。

【００８８】

< 充填剤 >

本発明の硬化性組成物には、活性エネルギー線硬化を妨げない範囲で充填剤を添加することができる。具体的には、特開２００６－２９１０７３公報段落〔０１３４〕～〔０１５１〕記載の各種充填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、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）、カーボンブラック、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、ベンガラ、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛、シラスバルーン、ポリアクリル樹脂・ポリアクリロニトリル・塩化ビニリデン樹脂・フェノール樹脂・ポリスチレン樹脂等のビーズ類やその中空微粒子、ガラスバルーン・シラスバルーン、フライアッシュバルーン等の無機系中空微粒子、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填材等が挙げられる。

【００８９】

透明性および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が好ましい。

【００９０】

充填剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、硬化性組成物の作業性が良好で、得られる硬化物の機械特性が向上するという点から、ビニル系重合体１００重量部に対して、１～５０重量部が好ましく、５～３０重量部がさらに好ましい。

【００９１】

< 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；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ピロメリット酸エステル類；ポリスチレン、ポリ－メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン－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

10

20

30

40

50

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ビニ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。

【００９２】

可塑剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、硬化性組成物の作業性が良好で、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、ビニル系重合体（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。

10

【００９３】

< 溶剤 >

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

【００９４】

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

20

【００９５】

溶剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、硬化性組成物の作業性が良好で、紫外線硬化に伴う硬化収縮への影響が小さいという点から、ビニル系重合体（Ｉ）１００重量部に対して、０．１～５０重量部が好ましく、１～３０重量部がさらに好ましい。

【００９６】

< 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。

【００９７】

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。

30

【００９８】

チクソ性付与剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、硬化性組成物の作業性が良好であるという点から、ビニル系重合体（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。

【００９９】

< 酸化防止剤 >

本発明の硬化性組成物には酸化防止剤（老化防止剤）を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐熱性を高めることができる。酸化防止剤としては、一般的なヒンダードフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、エタノールアミン系酸化防止剤等の一次酸化防止剤、およびイオウ系酸化剤やリン系酸化剤等の二次酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤としては、特開２００７－３０８６９２公報段落〔０２３２〕～〔０２３５〕やＷＯ０５／１１６１３４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。

40

【０１００】

酸化防止剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、耐熱性への効果が十分に発揮され、かつ経済的にも不利にならないという点から、ビニル系重合体（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。

50

【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、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、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、消泡剤、発泡剤、防蟻剤、防かび剤、紫外線吸収剤、光安定剤などがあげられる。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

【0102】

<硬化性組成物の調製>

本発明の硬化性組成物は、全ての配合成分を予め配合密封保存し、施工後活性エネルギー線の照射により硬化する一液型として調製することができる。

【0103】

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。

【0104】

<硬化性組成物の硬化方法について>

本発明の活性エネルギー線照射は、通常の活性エネルギー線硬化に用いられる光源であれば使用可能であり、例えば、太陽光線、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト）、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、UV-LED等が挙げられる。これらの中でも、取り扱いのし易さや経済性の点から、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、無電極放電ランプ、UV-LEDが好適である。

【0105】

また、紫外線の照射強度や積算光量は、活性エネルギー線架橋性基の種類や量、活性エネルギー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。

【0106】

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。

【0107】

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。

【0108】

活性エネルギー線硬化性樹脂は、酸素阻害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、例えば活性エネルギー線硬化性組成物をPPフィルムやPETフィルム、テフロン（登録商標）フィルムにより覆って表面が酸素と触れないよ

10

20

30

40

50

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する方法、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、活性エネルギー線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。

【0109】

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。

【0110】

< 活性エネルギー線硬化物の使用方法について >

本発明の硬化物は、必要に応じて、単体で用いてもよいし、他の部材と複合して用いてもよい。活性エネルギー線硬化性組成物を何らかの型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、挟み込んだりしてもよいし、塗布や注入といった方法で、活性エネルギー線硬化性組成物の状態で他部材と接触させた後に、活性エネルギー線を照射して硬化し、複合成形体を得てもよい。

【0111】

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

【0112】

< 用途 >

本発明の活性エネルギー線硬化型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・現場成形ガセット・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。

【0113】

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。

【0114】

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。

【0115】

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

10

20

30

40

50

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。

【0116】

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ドや挿入用材料、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

20

【0117】

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

30

【0118】

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。

【0119】

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。

40

【0120】

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。

【0121】

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 grips、浸

50

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、ヘッドホーンイヤーパーット、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。

【0122】

輸送用途としては、自動車・オートバイ・自転車・電動自転車・三輪車・ベビーカー・建築機械・鉄道車両・船舶・航空機等の座席、チャイルドシート、ヘッドレスト、アームレスト、フットレスト、ヘッドライナー、サドル、ライダークッション、ヘルメット、カスタムカー用のベッドマット、キャンピングカー用クッション、天井材、ドアトリム、フロアクッションインストルメントパネル、ダッシュボード、ドアパネル、インナーパネル、シフトノブ、ハンドル、グリップ、ピラー、コンソールボックス、エアバックカバー、パーキングブレーキカバー、クォータートリム、内張り、センターピラーガーニッシュ、サンバイザー等の内装材、車載型道路ナビゲーションシステムの記録再生装置や各種センサー類、制御機器等の車載電子機器、ハーネス・ダストカバー・ホース・エンジン・バッテリー・オイルパン・フロントカバー・ロッカーカバー等のエンジン周り、タイヤ、バンパー、フロア、アンダーフロア、ドア、ルーフ、パネル、ホイールハウス、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。

【0123】

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、オリングやパッキン、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。

【0124】

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

10

20

30

40

50

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。

【0125】

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。

10

【0126】

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

20

【0127】

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。

【0128】

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。

【0129】

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。

30

【0130】

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、ナトリウム熔融塩電池、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。

40

【0131】

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。

【0132】

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

50

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。

【0133】

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。

10

【0134】

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。

【0135】

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。

20

【0136】

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。

【0137】

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

30

【0138】

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。

【0139】

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、封止用フィルム等にご利用可能である。

40

【0140】

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

50

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、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。

【０１４１】

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、スチームオープンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Ｏリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイヤフラム弁、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。

【０１４２】

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、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。

【０１４３】

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。

【０１４４】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 1 4 5 】

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、シート等にご利用可能である。

【 0 1 4 6 】

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 4 7 】

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 4 8 】

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ご利用可能である。

【 0 1 4 9 】

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。

【 0 1 5 0 】

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。

【 0 1 5 1 】

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。

【 0 1 5 2 】

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】

【 0 1 5 3 】

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。下記実施例および比較例中、「部」および「％」は、それぞれ「重量部」および「重量％」を表す。「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804、K-802.5；昭和電工（株）製）を、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

【 0 1 5 4 】

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

【 0 1 5 5 】

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

公知の方法（例えば、特開2012-211216号公報記載）に従い、臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル-2,5-ジブROMOアジペ

10

20

30

40

50

ートを開始剤、アクリル酸 *n* - ブチルをモノマーとし、(アクリル酸 *n* - ブチル) / (ジエチル - 2, 5 - ジブプロモアジペート) 比を 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。

【0156】

この重合体を *N*, *N* - ジメチルアセトアミドに溶解させ、アクリル酸カリウムを加え、窒素雰囲気下、70 で加熱攪拌した。この混合液中の *N*, *N* - ジメチルアセトアミドを減圧留去したのち、残渣に酢酸ブチルを加えて、不溶分を濾過により除去した。濾液の酢酸ブチルを減圧留去して、両末端にアクリロイル基を有するポリ(アクリル酸 *n* - ブチル)重合体[P1]を得た。

【0157】

重合体[P1]の数平均分子量は23,000、分子量分布は1.1、重合体1分子当たり導入された平均のアクリロイル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ約1.9個であった。

【0158】

<物性評価方法>

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

【0159】

(表面硬化性)

硬化物表面に0.1mm厚みの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()、薄く樹脂が付着している()、多くの樹脂が付着している(×)とした。

【0160】

(タック)

硬化物表面に指を押し当ててゆっくり剥し、指でタックを感じない()、少しタックを感じる()、タックがある(×)とした。

【0161】

(深部硬化性)

3mmの厚みになるように硬化性組成物を満たした容器の上方から、紫外線を照射し、深さ方向への硬化性を評価し、底部まで十分硬化している()、底部にわずかに未硬化部分が残っている()、内部は柔らかく未硬化部分が多く残っている()、表面層のみしか硬化せず、内部は液状のままである(×)とした。

【0162】

(薄膜硬化性)

50μmの厚みになるように塗布した硬化性組成物に紫外線を照射し、硬化物表面に指を押し当ててゆっくり剥し、指に樹脂付着が見られずタックがない()、指に樹脂付着が見られず少しタックがある()、指に樹脂付着がありタックがある(×)とした。

【0163】

(比較例1)

合成例1で得られた重合体[P1]100部に酸化防止剤としてIRGANOX1010(BASFジャパン製)を1部、光ラジカル開始剤として、DAROCUR1173(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部、およびIRGACURE819(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)0.1部を加え、十分に溶解・混合後、脱泡して、活性エネルギー線硬化性組成物[A1]を得た。得られた活性エネルギー線硬化性組成物[A1]を、容器に厚さ3mmになるように注入し、紫外線照射装置としてフュージョン・ジャパン社製LH-6(バルブ:H-bulb)を用いてピーク照度:500mW/cm²、積算光量4000mJ/cm²となるように空気下で紫外線を照射し、厚さ3mmのゴム状硬化物を作製した。得られた硬化物の表面硬化性、タック、深部硬化性を評価した。同様に、50μm厚みになるように硬化性組成物を塗布し

10

20

30

40

50

、ピーク照度：500 mW / cm²、積算光量4000 mJ / cm²となるように空気下で紫外線を照射し、薄膜硬化性を評価した。結果を表1に示す。

【0164】

【表1】

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
硬化性組成物	ビニル系重合体	[P1]								
	酸化防止剤	IRGANOX1010								
	光ラジカル開始剤	DAROCUR1173								
		IRGACURE819								
	非重合性芳香族化合物	[C1]	2							
		[C2]		1	2					
	その他化合物	[D1]				2				
		[D2]					2			
		[D3]						2		
		[D4]							2	
		[D5]								2
結果	表面硬化性	×	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎
	表面タック	×	○	○	◎	◎	×	×	○	○
	深部硬化性	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	△	×
	薄膜硬化性	×	○	◎	◎	◎	×	×	◎	◎

【0165】

(実施例1～3)

官能基が芳香族環に結合した非重合性の芳香族化合物(III)として、表1記載の通りに添加する以外は、比較例1と同様にして硬化物を作製し、得られた硬化物の表面硬化性、タック、深部硬化性、薄膜硬化性を評価した。結果を表1に示す。

【0166】

(比較例2～6)

その他の化合物として、表1記載の通りに添加する以外は、比較例1と同様にして硬化物を作製し、得られた硬化物の表面硬化性、タック、深部硬化性、薄膜硬化性を評価した。結果を表1に示す。

【0167】

表1記載の化合物は、

[C1]: 4-メチルベンジルクロライド

[C2]: , ' - ジクロロ - p - キシレン

[D1]: 4-クロロメチルスチレン

[D2]: 2-クロロプロピオン酸エチル

[D3]: 2-ブロモ酪酸エチル

[D4]: ベンゾフェノン

[D5]: 4 , 4 ' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

である。

【0168】

表1から、本発明のハロゲン化アルキル基が芳香族環に少なくとも1個結合した非重合性の芳香族化合物を添加することにより、表面硬化阻害がなく、タックが大幅に低減され、深部硬化性、薄膜硬化性に優れることが明らかである。

【0169】

重合性の官能基を有する比較例2では、表面硬化の向上およびタックの低減の効果は見られるが、深部硬化性が著しく低下する。原子移動ラジカル重合の開始剤の一種を用いた比較例3や4では、表面硬化性およびタック改良の効果、薄膜硬化性の改善は全く見られない。

【0170】

従来、表面硬化性の改善に効果があるとされてきた、ベンゾフェノンやジエチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーズケトン)といった化合物では、表面タックの改善効果が不十分であり、さらに深部硬化性も悪化する。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 F 2 9 9 / 0 0

C 0 8 F 2 9 0 / 0 4

C 0 8 F 2 9 0 / 1 2

C 0 8 F 2 6 5 / 0 6

C 0 8 F 2 / 4 6 - 2 / 5 4