

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/181742

発行日 平成30年3月1日(2018.3.1)

(43) 国際公開日 平成28年11月17日(2016.11.17)

(51) Int.Cl.  
**C08F 290/04** (2006.01)F I  
C O 8 F 290/04テーマコード (参考)  
4 J 1 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 58 頁)

出願番号 特願2017-517833 (P2017-517833)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2016/061780  
 (22) 国際出願日 平成28年4月12日(2016.4.12)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-99290 (P2015-99290)  
 (32) 優先日 平成27年5月14日(2015.5.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000000941  
 株式会社カネカ  
 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号  
 (74) 代理人 110000914  
 特許業務法人 安富国際特許事務所  
 (72) 発明者 小谷 準  
 日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株  
 式会社カネカ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラジカル硬化性組成物およびその硬化物

## (57) 【要約】

本発明は、硬化性に優れ、ゴム弾性、低温特性を損なうことなく、引張強さが高く圧縮永久ひずみ特性に優れる硬化物を与えることのできる、ラジカル架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体の硬化性組成物を得ることを目的とする。

本発明は、ラジカル架橋性基を平均して少なくとも0.8個有する(メタ)アクリル系重合体(I)100重量部に対し、ラジカル重合開始剤(II)0.01~10重量部、(メタ)アクリロイルモルホリン(III)30~70重量部、および、炭素数6以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー(IV)5~30重量部を含有することを特徴とするラジカル硬化性組成物に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する (メタ) アクリル系重合体 (I) 100 重量部に対し、  
ラジカル重合開始剤 (II) 0.01 ~ 10 重量部、  
(メタ) アクリロイルモルホリン (III) 30 ~ 70 重量部、および、  
炭素数 6 以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー (IV) 5 ~ 30 重量部  
を含有することを特徴とするラジカル硬化性組成物。

**【請求項 2】**

ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する (メタ) アクリル系重合体 (I) が、ラジカル架橋性の炭素 - 炭素二重結合を有する基を分子鎖末端に有する (メタ) アクリル系重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載のラジカル硬化性組成物。

**【請求項 3】**

ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する (メタ) アクリル系重合体 (I) が、(メタ) アクリロイル基を分子鎖末端に有する (メタ) アクリル系重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のラジカル硬化性組成物。

**【請求項 4】**

ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する (メタ) アクリル系重合体 (I) の分子量分布が 1.8 未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のラジカル硬化性組成物。

**【請求項 5】**

ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する (メタ) アクリル系重合体 (I) が、炭素数 1 ~ 24 の飽和炭化水素基および / または脂肪族エーテル基を有するモノマーを重合または共重合して得られることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のラジカル硬化性組成物。

**【請求項 6】**

炭素数 6 以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー (IV) が、炭素数 8 ~ 24 の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマーであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のラジカル硬化性組成物。

**【請求項 7】**

ラジカル重合開始剤 (II) が、熱ラジカル開始剤および / または光ラジカル開始剤であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のラジカル硬化性組成物。

**【請求項 8】**

さらに酸化防止剤 (V) を 0.1 ~ 10 重量部含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のラジカル硬化性組成物。

**【請求項 9】**

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のラジカル硬化性組成物より得られたことを特徴とする硬化物。

**【請求項 10】**

ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 25 以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の硬化物。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

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

**【背景技術】****【0002】**

ゴム材料は、建築、自動車、電気・電子、機械、物流、化学、医療・介護・スポーツ等様

10

20

30

40

50

々な分野において、接着剤やシール材、封止材、粘着剤、塗料、コーティング材、レジスト材、衝撃吸収材、制振材、圧力分散材、成形部品、成形材料等として利用されている。ゴム材料の中でも、柔軟性、防振性、衝撃吸収性、耐熱性、耐油性、耐透湿性、機械的強度に優れ、シリコン系化合物を含有していないなどの観点から、(メタ)アクリル系重合体を主成分としたゴム材料が最近好適に用いられている。また、ゴム材料の硬化形式としては、硬化が速く、取扱いが容易な硬化方法として、光ラジカル硬化や熱ラジカル硬化等のラジカル反応を用いたゴム材料の需要がとりわけ高まっている。

#### 【0003】

発明者らは、これらのラジカル硬化性ゴム材料に好適なものとして、これまでに末端に(メタ)アクリロイル基を有し、主鎖がリビングラジカル重合により得られる(メタ)アクリル系重合体およびそれらを用いた組成物について報告している(特許文献1、2)。これらのラジカル硬化性ゴム材料に対する機械的強度向上の要求は年々高まるばかりであるが、これまでの技術では十分な機械的強度が得られず、また、機械的強度を向上させると他の特性を損なう場合があり、用途によっては使用が制限されるといった課題がある。

10

#### 【0004】

機械的強度を改善するためにこれまで公知の技術として、ホモポリマーのTgが室温以上であるモノマーを共重合あるいは配合剤として添加したり、多官能モノマーを配合したり、充填材として補強性フィラーを添加するといった手段が知られている。しかし、ホモポリマーのTgが室温以上であるモノマーを共重合した場合には、重合体の粘度が上昇することにより取り扱いが非常に困難になるという課題がある。配合剤として添加した場合には、機械的強度や伸びが向上しても、得られる硬化物のTgが上昇し低温特性が悪化し、場合によってはゴム弾性が損なわれるという課題がある。また、2官能性架橋モノマーや3官能性架橋性モノマー、あるいはそれ以上の官能基を有する多官能性モノマーを配合した場合、機械的強度が向上しても得られる硬化物が硬くなりゴム弾性を示さなくなったり、伸びが著しく低下するといった課題がある。充填材として補強性フィラーを添加した場合、機械的強度が十分に向上する量を添加すると配合物の粘度が著しく上昇し、取り扱いが非常に困難になるという課題がある。

20

#### 【0005】

また、ゴム材料としての特性のひとつに圧縮永久ひずみがあり、これは圧縮したゴムを開放したときにどの程度元の形状に復元するかを表す指標であり、値が小さいほど復元性能が優れている。しかしながら、前述した機械特性を損なうことなく圧縮永久ひずみ特性を向上させることは従来困難であった。

30

#### 【0006】

特許文献3には(メタ)アクリロイルモルホリンを紫外線あるいは電子線硬化性樹脂用の希釈剤として用いることが記載されている。しかし、(メタ)アクリロイルモルホリンがプレポリマーに対する溶解性及び希釈性に優れ、かつ低揮発性、低臭気性、低皮膚刺激性でさらに硬化活性に優れることが開示されているのみであり、(メタ)アクリロイルモルホリンを(メタ)アクリル系重合体に添加することについては記載されておらず、添加することにより、硬化物の引張強さや伸び、圧縮永久ひずみに対して何らの効果を奏するかは記載されていない。

40

#### 【0007】

特許文献4には、長鎖アルキル基を有し、架橋性官能基を分子末端に有する(メタ)アクリル系重合体と環式構造を有するビニル系モノマーを含有する硬化性組成物が開示されている。しかしながら、(メタ)アクリロイルモルホリンについて何ら記載はなく、(メタ)アクリロイルモルホリンを添加することによって、硬化物の機械的強度や低温特性についてどのような効果を奏するかは示唆されていない。

#### 【0008】

特許文献5には、分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するビニル系重合体と環式構造を有するビニル系モノマーおよび開始剤を用いることにより、低粘度、かつ硬化物の伸びが優れる硬化性組成物が提案されている。しかしながら、一般的な環式構造を有するビニ

50

ル系モノマーを用いると、硬化物のTgが上昇し、低温でのゴム弾性を損なうばかりでなく、場合によっては室温環境下でのゴム弾性も低下するという課題があった。また、実施例で開示されているのは、イソボロニルアクリレートおよびベンジルアクリレートのみであり、これらを添加した場合に低粘度で伸びが向上することのみが開示されている。また、重合体100部に対しイソボロニルアクリレートを20～30部用いた場合にのみ機械的強度が向上しているが、限定的であり、成形体としての使用には不十分なレベルであり、硬化物の低温特性についての記載もない。

#### 【0009】

特許文献6には、分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル系重合体に対し、希釈モノマーとしてアクリロイルモルホリンを添加することが開示されている。しかしながら、硬化物の低温特性が失われるだけでなく、ゴム弾性も失われてしまうという課題がある。

10

#### 【0010】

特許文献7には、分子末端に(メタ)アクリロイル基を1個以上有するアクリル系重合体と開始剤からなる液状モールドイング用硬化性組成物について開示されており、物性を調整するために各種添加剤を用いてもよいことが記載されている。しかしながら、従来知られているモノマー種やそれらの組み合わせでは、低温特性を維持したまま引張強さを改善する組み合わせを見出すことはできていなかった。

#### 【0011】

特許文献8には、ウレタンアクリレートに(メタ)アクリルアミド系化合物を用いることで、接着性に優れ、得られる積層体の反りがなく、湿熱試験後の着色の少ない活性エネルギー線硬化型接着剤組成物が提案されている。(メタ)アクリルアミド系化合物として(メタ)アクリロイルモルホリンが好ましいことが記載されているが、得られる硬化物のTgは60～180を有するものが好ましいと記載され、実施例および比較例においてもアクリロイルモルホリンを用いた硬化物のTgは126～149である。しかしながら、ラジカル架橋性の(メタ)アクリル系重合体に関する記載はなく、Tgが室温以下であるゴム状硬化物に関して(メタ)アクリロイルモルホリンの添加がどのような効果を及ぼすかは示唆されていない。

20

#### 【0012】

特許文献9～13には、分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル系重合体に対し(メタ)アクリル系モノマーを添加する種々の硬化性組成物が開示されている。しかしながら、いずれも種々のモノマー種については列挙されているのみであり、特定のモノマーを2種以上併用することで、低温特性や圧縮永久ひずみに対していかなる効果を及ぼすかについての記載はなく、低温特性を維持したまま引張強さや圧縮永久ひずみを改善する組み合わせを見出すことはできない。

30

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0013】

【特許文献1】特開2000-72816号公報

【特許文献2】特開2000-95826号公報

40

【特許文献3】特開昭62-199608号公報

【特許文献4】特開2010-126680号公報

【特許文献5】特開2007-77182号公報

【特許文献6】国際公開第2009/148182号公報

【特許文献7】特開2006-265488号公報

【特許文献8】特開2013-112715号公報

【特許文献9】特開2005-23206号公報

【特許文献10】特開2012-122022号公報

【特許文献11】特開2015-10207号公報

【特許文献12】特開2006-299257号公報

50

【特許文献 13】特開 2006 - 278476 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は硬化性に優れ、ゴム弾性、低温特性を損なうことなく、より引張強さが高く、さらに圧縮永久ひずみ特性に優れる硬化物を与えることのできるラジカル架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体の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】

【0015】

上記事情に鑑み、本発明者がラジカル硬化性組成物について鋭意検討した結果、ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する(メタ)アクリル系重合体(I)に対し、(メタ)アクリロイルモルホリン、および、炭素数 6 以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマーを特定量添加することにより、ゴム弾性、低温特性を損なうことなく、より引張強さが高く圧縮永久ひずみ特性に優れる硬化物が得られることを見出し、本発明を得るに至った。(メタ)アクリロイルモルホリンと同じような構造を有する他の(メタ)アクリレート系モノマー、例えば環式構造を有するモノマーや、アクリルアミド系モノマーでは、上記のような効果はなく、(メタ)アクリロイルモルホリンの使用の場合でのみ効果があり、さらに特定量の添加時にのみ効果があることを見出した。また、(メタ)アクリロイルモルホリン単独では、引張強さは高くなるものの圧縮永久ひずみは悪化し、炭素数 6 以上の直鎖または分岐炭化水素基を有した単官能アクリル系モノマー以外のモノマーを併用した場合には、圧縮永久ひずみが悪いままか、他の物性が劣るが、炭素数 6 以上の直鎖または分岐炭化水素基を有した単官能アクリル系モノマーを特定量併用した場合のみ、低温特性を維持したまま引張強さが高く圧縮永久ひずみが改善することを見出した。

10

20

【0016】

すなわち、本発明は、ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する(メタ)アクリル系重合体(I) 100 重量部に対し、ラジカル重合開始剤(II) 0.01 ~ 10 重量部、(メタ)アクリロイルモルホリン(III) 30 ~ 70 重量部、および、炭素数 6 以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー(IV) 5 ~ 30 重量部を含有することを特徴とするラジカル硬化性組成物に関する。

30

【0017】

ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する(メタ)アクリル系重合体(I)が、ラジカル架橋性の炭素-炭素二重結合を有する基を分子鎖末端に有する(メタ)アクリル系重合体であることが好ましい。

【0018】

ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する(メタ)アクリル系重合体(I)が、(メタ)アクリロイル基を分子末端に有する(メタ)アクリル系重合体であることが好ましい。

【0019】

ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する(メタ)アクリル系重合体(I)の分子量分布が 1.8 未満であることが好ましい。

40

【0020】

ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0.8 個有する(メタ)アクリル系重合体(I)が、炭素数 1 ~ 24 の飽和炭化水素基および/または脂肪族エーテル基を有するモノマーを重合または共重合して得られることが好ましい。

【0021】

炭素数 6 以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー(IV)が、炭素数 8 ~ 24 の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマーであることが好ましい。

【0022】

50

ラジカル重合開始剤 ( I I ) が、熱ラジカル開始剤及び / または光ラジカル開始剤であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

さらに酸化防止剤 ( V ) を 0 . 1 ~ 1 0 重量部含有することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

また本発明は、上記に記載のラジカル硬化性組成物より得られたことを特徴とする硬化物に関する。

【 0 0 2 5 】

硬化物のガラス転移温度 ( T g ) が 2 5 以下であることが好ましい。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 2 6 】

本発明によれば、(メタ)アクリル系重合体のゴム弾性、低温特性を損なうことなく、より引張強さが高く圧縮永久ひずみ特性に優れる硬化物を得ることができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 7 】

本発明のラジカル硬化性組成物は、ラジカル架橋性基を平均して少なくとも 0 . 8 個有する(メタ)アクリル系重合体 ( I ) 1 0 0 重量部に対し、ラジカル重合開始剤 ( I I ) 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部、(メタ)アクリロイルモルホリン ( I I I ) 3 0 ~ 7 0 重量部、および、炭素数 6 以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー ( I V ) 5 ~ 3 0 重量部を含有することを特徴とする。

20

【 0 0 2 8 】

以下に、本発明のラジカル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 】

< (メタ)アクリル系重合体 ( I ) >

< (メタ)アクリル系重合体 ( I ) の主鎖 >

(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。

【 0 0 3 0 】

具体的には、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 - n - プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 - t e r t - ブチル、(メタ)アクリル酸 - n - ペンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸 - n - ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 - n - ヘプチル、(メタ)アクリル酸 - n - オクチル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸 2 - デシルテトラデカニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸 4 - t e r t - ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸 1 - エチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸 3 , 5 - ジヒドロキシ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸 2 - メトキシエチル、(メタ)アクリル

30

40

50

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 - ル、(メタ)アクリル酸メトキシ - ジプロピレングリ  
 コール、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシ  
 プロピル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロ  
 キシブチル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 1 , 4 - シ  
 クロヘキサジメタノール、(メタ)アクリル酸グリセリン、(メタ)アクリル酸ポリエ  
 チレングリコール(日油(株)製ブレナー 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(株)製ブレナー 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(株)製ブレナー 50PEP - 30  
 0、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 - グリシジルーエーテル  
 、(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(株)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 - ジオキソラン、2 - (メタ)アクリル酸  
 - 1 , 4 - ジオキサスピロ[4,5]デシ - 2 - イルメチル(大阪有機化学工業(株)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(株)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(株)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(株)製ライトエステル HPA - MPL、新中村化学工  
 業(株)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(株)  
 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(株)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(株)製ライトエステル HO - MS  
 、HOA - MS、新中村化学工業(株)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(株)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(株)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(株)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(株)製ライトエステル MC、130MA、041MA、M  
 TG、MTG - A、130A、新中村化学工業(株)製 M - 90G、AM - 90G、M -  
 230G、AM130G、日立化成(株)製ファンクリル FA - 400M、日油(株)製  
 ブレナー 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(株)製ライトアクリレート P - 200A、新中村化  
 学工業(株)製 AMP - 20GY、日油(株)製ブレナー PAE - 50、PAE - 10

10

20

30

40

50

0、AAE-50、AAE-300、東亜合成(株)製アロニックスM-101、M-102等)、(メタ)アクリル酸パ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(株)製ライトアクリレートNP-4EA、NP-8EA、日立化成(株)製ファンクリルFA-314A、FA-318A、日油(株)製ブレンマーANE-1300、東亜合成(株)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(株)製M-5300等)、アクリル酸ダイマー(東亜合成(株)製M-5600、ダイセルサイテック(株)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、(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1H,1H,5H-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、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。

#### 【0031】

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)。

#### 【0032】

本発明におけるラジカル架橋性基を平均して少なくとも0.8個有する(メタ)アクリル系重合体の主鎖は、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

10

20

30

40

50



の柔軟性や伸びなどの物性に優れる点から、アクリル酸エステル系モノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、(メタ)アクリル系重合体(I)の主鎖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。

#### 【0033】

(メタ)アクリル系重合体(I)は、炭素数1~24の飽和炭化水素基および/または脂肪族エーテル基を有するモノマーを重合または共重合して得られるものであることが好ましい。

これらのモノマーの中でも、硬化物の耐熱性に優れ、透湿性が低いという点から、炭素数1~24の飽和炭化水素基を有するアクリル酸アルキルエステルモノマーが好ましい。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等である。

#### 【0034】

また、硬化物が耐寒性、耐油性、耐熱性のバランスに優れるという点から、炭素数1~24の脂肪族エーテル基を有するアクリル酸アルキルエーテルエステルモノマーが好ましい。具体的には、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸-エトキシジエチレングリコール等である。脂肪族エーテル基の炭素数は、2~6であることがより好ましい。

#### 【0035】

本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わない。共重合させるモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -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。

#### 【0036】

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1.8以上であると、粘度が高くなり取り扱いが困難になるだけでなく、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。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、数平均分子量および重量平均分子量はポリスチレン換算で求めることができる。

#### 【0037】

(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、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、5,000~100,000がさらに好ましい。500未満の場合、硬化

10

20

30

40

50

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傾向がある。一方、1,000,000を超えると、粘度が高くなり取扱いが困難になる傾向がある。

#### 【0038】

< (メタ) アクリル系重合体 (I) の合成法 >

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

10

#### 【0039】

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

20

30

#### 【0040】

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号公報や、特開2006-291073号公報などの記載を参照できる。

#### 【0041】

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

40

#### 【0042】

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。

#### 【0043】

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

50

## 【 0 0 4 4 】

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

## 【 0 0 4 5 】

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

10

## 【 0 0 4 6 】

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

20

30

## 【 0 0 4 7 】

これらは単独で使用してもよく 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

## 【 0 0 4 8 】

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

## 【 0 0 4 9 】

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

40

## 【 0 0 5 0 】

金属化合物。具体例としては、典型金属又は遷移金属の塩や典型元素との塩、さらに一酸化炭素、オレフィン、含窒素化合物、含酸素化合物、含リン化合物、含硫黄化合物等が配位した錯体等が挙げられる。具体的には、金属とアンモニア / アミンとの化合物、三塩化チタン、チタンアルコキシド、塩化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、塩化鉄、塩化銅、臭化銅、塩化スズ、酢酸亜鉛、水酸化亜鉛、Ni (CO)<sub>4</sub>、Co<sub>2</sub>CO<sub>8</sub> 等のカルボニル錯体、[Ni (cod)<sub>2</sub>]、[RuCl<sub>2</sub> (cod)]、[PtCl<sub>2</sub> (cod)]

50

等のオレフィン錯体（ただし  $c o d$  はシクロオクタジエンを表す）、 $[RhCl(P(C_6H_5)_3)_3]$ 、 $[RuCl_2(P(C_6H_5)_3)_2]$ 、 $[PtCl_2(P(C_6H_5)_3)_2]$  等のホスフィン錯体等が挙げられる。

【0051】

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

10

【0052】

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

【0053】

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

【0054】

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

20

【0055】

窒素化合物。具体的には、ヒドラジン、ジイミド等が挙げられる。

【0056】

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

30

【0057】

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

40

【0058】

水素。

【0059】

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

50

## 【 0 0 6 0 】

これら還元剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもかまわない。

## 【 0 0 6 1 】

還元剤の添加量は遷移金属化合物（触媒）に対して0.01～100モル当量が重合速度および構造制御の点から好ましく、0.1～40モル当量がより好ましく、0.5～10モル当量がさらに好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

< 塩基性化合物 >

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

10

## 【 0 0 6 3 】

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

20

30

## 【 0 0 6 4 】

これらは、単独で用いても良いし、複数を併用しても構わない。

## 【 0 0 6 5 】

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

## 【 0 0 6 6 】

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

## 【 0 0 6 7 】

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

40

## 【 0 0 6 8 】

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

## 【 0 0 6 9 】

< ラジカル架橋性基 >

次に、（メタ）アクリル系重合体（I）のラジカル架橋性基について説明する。

## 【 0 0 7 0 】

50

ラジカル架橋性基は特に限定されず、(メタ)アクリロイル基や(メタ)アリル基、エキソメチレン基、マレイミド基などのラジカル架橋性の炭素-炭素二重結合を有する基であることが好ましい。例えば前述の原子移動ラジカル重合法で製造された(メタ)アクリル系重合体の場合、ラジカル架橋性基の反応性が高く、また架橋性基を導入し易いことから(メタ)アクリロイル基であることが好ましい。

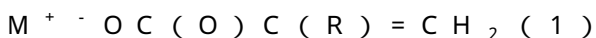
#### 【0071】

ラジカル架橋性の炭素-炭素二重結合を有する基の導入方法について説明する。ラジカル架橋性の炭素-炭素二重結合を有する基の導入は、公知の方法を利用することができる。例えば、特開2004-203932公報段落[0080]~[0091]記載の方法が挙げられる。これらの方法の中でも制御がより容易である点から、(メタ)アクリル系重合体の末端ハロゲン基を、ラジカル架橋性の炭素-炭素二重結合を有する基を有する化合物で置換する方法が好ましい。末端ハロゲン基を有する(メタ)アクリル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤として(メタ)アクリル系モノマーを重合する方法により製造することができるが、好ましくは前者である。

10

#### 【0072】

ラジカル架橋性の炭素-炭素二重結合を有する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(1)で表される化合物が使用でき、



20

上記式(1)中のRは、水素又は炭素数1~20の有機基を表す。具体例としては、-H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>(nは2~19の整数を表す)、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CH<sub>2</sub>OH、-CN、等が挙げられ、好ましくは-Hまたは-CH<sub>3</sub>である。

上記式(1)中のM<sup>+</sup>はオキシアニオンの対カチオンであり、M<sup>+</sup>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。

30

#### 【0073】

一般式(1)のオキシアニオンの使用量は、(メタ)アクリル系重合体のハロゲン基に対して、好ましくは1~5当量、更に好ましくは1.0~1.2当量である。この反応はほぼ定量的に進行することから、少なすぎるとハロゲン基に対して十分な量のラジカル架橋性の炭素-炭素二重結合を有する基が導入されず、また多すぎた場合には、経済的に好ましくない。

#### 【0074】

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

40

#### 【0075】

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。

#### 【0076】

(メタ)アクリル系重合体(I)の各分子中のラジカル架橋性基の数は、同数であっても構わないし、異なっても構わない。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、分子中のラジカル架橋性基の数は、平均して少なくとも0.8個であり、好ましくは0.9個以上4.0個以下、さらに好ましくは1.0個以上2.0個

50

以下である。

【0077】

異なる(メタ)アクリル系重合体(I)を2種類以上混合して使用する場合は、(メタ)アクリル系重合体全体の平均として、上記範囲内にあるようにラジカル架橋性基の数を調節すればよい。

【0078】

(メタ)アクリル系重合体(I)を2種類以上混合した場合のラジカル架橋性基数の平均は、特表2014-531489公報段落[0028]に定義されているAFB値(「ブレン드의平均官能性」と同様にして算出される。すなわち、ラジカル架橋性基数の平均 = ((メタ)アクリル系重合体1のラジカル架橋性基数) × (混合物中の(メタ)アクリル系重合体1のwt%) + ((メタ)アクリル系重合体2のラジカル架橋性基数) × ((メタ)アクリル系重合体2のwt%) + ... + ((メタ)アクリル系重合体Xのラジカル架橋性基数) × ((メタ)アクリル系重合体Xのwt%)として計算される。

10

【0079】

本発明の硬化物にゴム的な性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、(メタ)アクリル系重合体(I)のラジカル架橋性基(好ましくはラジカル架橋性の炭素-炭素二重結合を有する基、より好ましくは(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く、全てのラジカル架橋性基が分子鎖末端に存在することがより好ましい。

20

【0080】

硬化物により柔軟な性質が要求される場合には、ラジカル架橋性基を分子末端に有する(メタ)アクリル系重合体(I)が、重合体の両末端にラジカル架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体と重合体の片末端にラジカル架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体を共に含むことが好ましい。両末端にラジカル架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体と重合体の片末端にラジカル架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体との比率は、両末端にラジカル架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体100重量部に対して、片末端にラジカル架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体0~3000重量部であることが好ましく、40~300重量部であることがより好ましい。片末端にラジカル架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体が少ないほど硬化物は硬く圧縮永久ひずみに優れるものとなり、逆に片末端にラジカル架橋性基を有する(メタ)アクリル系重合体が多くなるほど、硬化物は柔らかく伸びに優れるものとなる。

30

【0081】

<ラジカル重合開始剤(II)>

ラジカル重合開始剤(II)としては特に制限はないが、UVや電子線などの活性エネルギー線により硬化させる場合には光ラジカル開始剤が好ましく、熱により硬化させる場合には熱ラジカル開始剤が好ましい。

【0082】

<光ラジカル開始剤>

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ジャパン社製)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシ

40

50

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 ジャパン社製)、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 ジャパン社製)、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 ジャパン社製)、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 (商品名 I R G A C U R E 3 6 9、B A S F ジャパン社製)、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 ジャパン社製)、ジベンゾイル等が挙げられる。

10

#### 【 0 0 8 3 】

これらのうち、 - ヒドロキシケトン化合物 (例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン等)、フェニルケトン誘導体 (例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、3 - メチルアセトフェノン、4 - メチルアセトフェノン、3 - ペンチルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、4 - メトキシアセトフェノン、3 - プロモアセトフェノン、4 - アリルアセトフェノン、3 - メトキシベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、4 - クロロ - 4' - ベンジルベンゾフェノン、ビス ( 4 - ジメチルアミノフェニル) ケトン等) が好ましい。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 ジャパン社製)、1 - [ 4 - ( 4 - ベンゾイキシルフェニルサルファニル) フェニル ] - 2 - メチル - 2 - ( 4 - メチルフェニルスルホニル) プロパン - 1 - オン (商品名 E S U R E 1 0 0 1 M)、メチルベンゾイルフォーマート (商品名 S P E E D C U R E M B F、L A M B S O N 社製)、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 社製)、オリゴ [ 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [ 4 - ( 1 - メチルビニル) フェニル ] プロパノン (商品名 E S A C U R E K I P 1 5 0、L A M B E R T I 社製)、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 ジャパン社製)、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 - ( 0 - 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 ジャパン社製)、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 ジャパン社製)、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 ジャパン社製)、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。

20

30

40

#### 【 0 0 8 4 】

光ラジカル開始剤としては、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 ジャパン社製)、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 ジャパン社製)、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

50



G A C U R E 1 2 7、B A S F ジャパン社製)、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 ( 商品名 I R G A C U R E 3 6 9、B A S F ジャパン社製)、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 ジャパン社製)、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 ジャパン社製)、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 ジャパン社製)、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。

【 0 0 8 5 】

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。

【 0 0 8 6 】

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。

【 0 0 8 7 】

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aryl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。

【 0 0 8 8 】

< 熱ラジカル開始剤 >

熱ラジカル開始剤としては特に限定されないが、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤、過硫酸塩開始剤、レドックス開始剤等が含まれる。

【 0 0 8 9 】

アゾ系開始剤としては特に限定されず、2, 2' - アゾビス ( 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル ) ( V A Z O 3 3 )、2, 2' - アゾビス ( 2 - アミジノプロパン ) 二塩酸塩 ( V A Z O 5 0 )、2, 2' - アゾビス ( 2, 4 - ジメチルバレロニトリル ) ( V A Z O 5 2 )、2, 2' - アゾビス ( イソブチロニトリル ) ( V A Z O 6 4 )、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル ( V A Z O 6 7 )、1, 1 - アゾビス ( 1 - シクロヘキサンカルボニトリル ) ( V A Z O 8 8 ) ( 全て D u P o n t C h e m i c a l 社から入手可能 )、2, 2' - アゾビス ( 2 - シクロプロピルプロピオニトリル )、及び 2, 2' - アゾビス ( メチルイソブチレ - ト ) ( V - 6 0 1 ) ( 和光純薬工業社より入手可能 ) 等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

過酸化物開始剤としては特に限定されず、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ ( 4 - t - ブチルシクロヘキシル ) パーオキシジカーボネート ( P e r k a d o x 1 6 S ) ( A k z o N o b e l から入手可能 )、ジ ( 2 - エチルヘキシル ) パーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシビバレート ( L u p e r s o l 1 1 ) ( E l f A t o c h e m から入手可能 )、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート ( T r i g o n o x 2 1 - C 5 0 ) ( A k z o N o b e l から入手可能 )、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

過硫酸塩開始剤としては特に限定されず、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫

10

20

30

40

50

酸アンモニウム等が挙げられる。

【0092】

レドックス（酸化還元）開始剤としては特に限定されず、上記過硫酸塩開始剤と還元剤（メタ亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等）との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

【0093】

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1,1,2,2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

10

【0094】

熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれるものが好ましい。更に好ましいものは、2,2'-アゾビス（メチルイソブチレ-ト）、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、t-ブチルパーオキシピバレート、及びジ（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

【0095】

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。

【0096】

ラジカル重合開始剤は触媒的に有効な量が使用される。硬化性と貯蔵安定性の点から、ラジカル重合開始剤の量は、（メタ）アクリル系重合体（I）100重量部に対し0.01 ~ 10重量部であり、好ましくは約0.1 ~ 5重量部である。ラジカル重合開始剤の量は、ラジカル重合開始剤の混合物が使用される場合には、混合物の合計量である。

20

【0097】

<（メタ）アクリロイルモルホリン（III）>

（メタ）アクリロイルモルホリン（III）としては、特に制限はないが、入手が容易であり、反応性が良好で、硬化物の低温特性がより優れることからN-アクリロイルモルホリンが好ましい。

【0098】

本発明に用いられる（メタ）アクリロイルモルホリン（III）の量は、引張強さが高く強靱な硬化物が得られることから、（メタ）アクリル系重合体（I）100重量部に対し30 ~ 70重量部であり、40 ~ 60重量部がより好ましい。30重量部より少ない場合には、引張強さの改善効果が低く、70重量部を超えると伸びが低下したりゴムとしての十分な柔軟性が得られなかったり、硬化性が低下して硬化物が得られない場合がある。

30

【0099】

<炭素数6以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー（IV）>

単官能アクリル系モノマーとは、分子中に1個のアクリロイル基を有する重合性モノマーのことである。炭素数6以上の直鎖または分岐の炭化水素基とは、炭素原子を6個以上含む直鎖炭化水素基または分岐炭化水素基であって、環状構造を含まない炭化水素基のことであり、炭化水素基中に酸素、窒素、リン、ケイ素、ハロゲン等の各種原子を有していてもよい。

40

【0100】

炭素数6以上の直鎖または分岐の炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー（IV）としては特に制限されず、各種のものを用いることができる。具体的には、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸イソヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸テトラデシル、アクリル酸ペンタデシル、アクリル酸ヘキサデシル、アクリル酸ヘプタデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸イソステアシル、アクリル酸オレイル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-デシルテト

50

ラデカニル等の飽和および不飽和脂肪族類の他に、アクリル酸エチルカルビトール（大阪有機化学工業（株）製ビスコート# 190）、アクリル酸2-エトキシエトキシエチル、アクリル酸-エトキシトリエチレングリコール、アクリル酸2-エチルヘキシルジエチレングリコール（共栄社化学（株）製ライトアクリレートEHDG-AT）、アクリル酸エトキシ-ジプロピレングリコール、アクリル酸ポリエチレングリコール（日油（株）製ブレンマーAE-200、AE-400、AME-400、ALE-200等）、アクリル酸ポリプロピレングリコール（日油（株）製ブレンマーAP-150、AP-400、AP-550、AP-800等）、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、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、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、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、大阪有機化学工業（株）製ビスコート# 190D、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（株）製ライトアクリレート130A、新中村化学工業（株）製NKエステルAM-90G、AM130G、AM-230G、第一製薬工業（株）製ME-4S、MPE-600）、アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール（新中村化学工業（株）製NKエステルAM-30PG）、アクリル酸2-エチルヘキシルポリエチレングリコール（東亜合成（株）製アロニックスM-120）、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、アクリル酸ラウロキシポリエチレングリコール、アクリル酸ステアロキシポリエチレングリコール、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、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（株）製アロニックスM-5300等）、-（アクリロイルオキシプロピル）トリエトキシシラン、アクリル酸2-（パーフルオロヘキシル）エチル（ユニマテック（株）製CHEMINOX FACC-6）、アクリル酸1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル、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、アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロデシルメチル、アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルメチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル、フッ素化エポキシアクリルモノマー（共栄社化学（株）製LINCE-151EPA）等を挙げることができる。

10

20

30

#### 【0101】

これらの中でも硬化性組成物のモノマー臭が軽微であり作業環境性が良好であることから炭素数8~24の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマーが好ましく、さらに、入手が容易で、硬化物の機械強度、耐熱性が優れるという点から、特に好ましい単官能アクリル系モノマーは、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸2-デシルテトラデカニル、アクリル酸ポリエチレングリコール（炭化水素基の炭素数が8~24のもの）、アクリル酸メトキシポリエチレングリコール（炭化水素基の炭素数が8~24のもの）である。

#### 【0102】

これらは、単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても構わない。

#### 【0103】

本発明に用いられる炭素数6以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー（IV）の量は、（メタ）アクリル系重合体（I）100重量部に対し5~30重量部であり、5~20重量部が好ましい。5重量部より少ない場合には、圧縮永久ひずみ特性の改善効果が低く、30重量部を超えると引張強さが低下したり、硬化性が低下して硬化物が得られない場合がある。

#### 【0104】

前述のように、種々の紫外線硬化性樹脂を含めたラジカル硬化性樹脂に希釈剤としてアクリロイルモルホリン（ACMO）を添加することは、当業者にとって公知であり、アクリロイルモルホリンの添加による効果としては、プレポリマーに対する溶解性及び希釈性に優れ、かつ低揮発性、低臭気性、低皮膚刺激性でさらに硬化活性に優れる点や、接着性に

40

50

優れ、塗膜の硬度が高い点等が知られている。

【0105】

しかしながら、効果の有無やその程度は添加されるポリマーまたはオリゴマーの主鎖構造や分子量、アクリロイルモルホリンの配合量によって異なることから、これまでに知られていないポリマーやオリゴマー、モノマーと(メタ)アクリロイルモルホリンを組み合わせた場合や、これまで知られていない配合量によってどのような効果を奏するかを予想することは困難であり、ラジカル架橋性を有する(メタ)アクリル系重合体と(メタ)アクリロイルモルホリンを組み合わせた場合に、硬化物の機械的強度、圧縮永久ひずみ特性に関してどのような効果を及ぼすかは示唆されておらず、さらに(メタ)アクリロイルモルホリンと併せて他のモノマーを併用した場合にどのような効果が及ぼすかを当業者が予測することは困難である。

10

【0106】

本発明者らは、(メタ)アクリロイルモルホリンおよび特定のアクリル系モノマーを一定量組み合わせることにより、硬化物の低温特性を維持したまま、引張強さが向上し、圧縮永久ひずみ特性も同時に改良されることを見出した。

【0107】

<酸化防止剤>

本発明のラジカル硬化性組成物には、酸化防止剤を使用することもできる。

酸化防止剤(V)としては特に制限はなく、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」(昭和51年10月25日初版発行)、シーエムシー出版発行の「高分子添加剤ハンドブック」(春名徹編著、2010年11月7日第1版発行)等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではなく、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン系酸化防止剤等の一次酸化防止剤、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等が使用できる。

20

【0108】

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

【0109】

具体的には、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ(又はジ又はトリ)(-メチルベンジル)フェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフオスフォネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4-2,

30

40

50

4 - ビス [ ( オクチルチオ ) メチル ] o - クレゾール、N , N ' - ビス [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオニル ] ヒドラジン、トリス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスファイト、2 - ( 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - [ 2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ビス ( , - ジメチルベンジル ) フェニル ] - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - ( 3 , 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - t - オクチルフェニル ) - ベンゾトリアゾール、メチル - 3 - [ 3 - t - ブチル - 5 - ( 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ヒドロキシフェニル ] プロピオネート - ポリエチレングリコール ( 分子量約 3 0 0 ) との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) - 2 - n - ブチルマロン酸ビス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) 、 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル - 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

10

#### 【 0 1 1 0 】

商品名で言えば、ノクラック 2 0 0 、ノクラック M - 1 7 、ノクラック S P 、ノクラック S P - N 、ノクラック N S - 5 、ノクラック N S - 6 、ノクラック N S - 3 0 、ノクラック 3 0 0 、ノクラック N S - 7 、ノクラック D A H ( 以上いずれも大内新興化学工業 ( 株 ) 製 ) 、 M A R K A O - 3 0 、 M A R K A O - 4 0 、 M A R K A O - 5 0 、 M A R K A O - 6 0 、 M A R K A O - 6 1 6 、 M A R K A O - 6 3 5 、 M A R K A O - 6 5 8 、 M A R K A O - 8 0 、 M A R K A O - 1 5 、 M A R K A O - 1 8 、 M A R K 3 2 8 、 M A R K A O - 3 7 ( 以上いずれも A D E K A 社製 ) 、 I R G A N O X 2 4 5 、 I R G A N O X 2 5 9 、 I R G A N O X 5 6 5 、 I R G A N O X 1 0 1 0 、 I R G A N O X 1 0 2 4 、 I R G A N O X 1 0 3 5 、 I R G A N O X 1 0 7 6 、 I R G A N O X 1 0 8 1 、 I R G A N O X 1 0 9 8 、 I R G A N O X 1 2 2 2 、 I R G A N O X 1 3 3 0 、 I R G A N O X 1 4 2 5 W L ( 以上いずれも B A S F ジャパン社製 ) 、 S u m i l i z e r G M 、 S u m i l i z e r G A - 8 0 ( 以上いずれも住友化学 ( 株 ) 製 ) 、 S O N G N O X 1 0 1 0 、 S O N G N O X 1 0 7 6 、 S O N G N O X 1 0 7 7 、 S O N G N O X 1 1 3 5 、 S O N G N O X 2 4 5 0 、 S O N G N O X 3 1 1 4 、 S O N G N O X 1 0 3 5 、 S O N G N O X 1 0 2 4 、 S O N G N O X 1 2 9 0 、 S O N G N O X 2 5 9 0 、 S O N G N O X 1 0 9 8 、 S O N G N O X 4 1 5 0 、 S O N G N O X 4 4 2 5 、 S O N G N O X 2 2 4 6 、 S O N G N O X 2 5 0 0 、 S O N G N O X 1 3 3 0 、 S O N G N O X 1 7 9 0 、 S O N G N O X 1 5 2 0 ( S O N G W O N 社製 ) 等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

20

30

#### 【 0 1 1 1 】

耐熱老化性がより向上する点から、フェノール系酸化防止剤の分子量が 6 0 0 以上であるテトラキス - [ メチレン - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] メタン ( ペンタエリスリチル - テトラキス [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] ) 、 トリス - [ ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ] イソシアヌレート、1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ベンゼン、3 , 9 - ビス { 2 - [ 3 - ( 3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) プロピオニルオキシ ] - 1 , 1 - ジメチルエチル } - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサスピロ [ 5 , 5 ] ウンデカン ( S u m i l i z e r G A - 8 0 ) がより好ましい。

40

#### 【 0 1 1 2 】

アミン系酸化防止剤については、特に限定されず、アミン - ケトン系化合物や芳香族系アミン化合物などの従来公知のものを広く使用できる。

アミン - ケトン系化合物としては、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 2 - ジヒドロキノリン

50

重合体、6 - エトキシ - 1, 2 - ジヒドロ - 2, 2, 4 - トリメチルキノリン、ジフェニルアミンとアセトンの反応物等が挙げられる。具体的に商品名を挙げると、ノクラック 224、ノクラック AW、ノクラック AW - N、ノクラック B、ノクラック B - N (以上いずれも大内新興化学工業 (株) 製)、アンテージ RD、アンテージ RD - G、アンテージ AW (以上いずれも川口化学工業 (株) 製)、ノンフレックス RD、ノンフレックス QS、ノンフレックス AW、ノンフレックス BA、ノンフレックス BA - P、ノンフレックス BAR (以上いずれも精工化学 (株) 製)、ブルカノックス HS / LG、ブルカノックス HS / 粉末 (以上いずれもバイエル社製)、K o r e s t a b T M Q (エスアンドエスジャパン社製)、アミノックス (白石カルシウム (株) 製) 等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

10

### 【0113】

芳香族系アミン化合物としては、ナフチルアミン系酸化防止剤、ジフェニルアミン系酸化防止剤、および p - フェニレンジアミン系酸化防止剤が挙げられる。具体的に例示すれば、フェニル - ナフチルアミン等のナフチルアミン系酸化防止剤；p - (p - トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、4, 4' - ビス( - ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4, 4' - ジスチリルジフェニルアミン、4, 4' - ジオクチルジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとジイソブチレンの反応物、アルキル化ジフェニルアミン、p - イソプロポキシ - ジフェニルアミン、ビス(フェニル - イソプロピリデン) - 4, 4 - ジフェニルアミン、4 - ( - フェニルエチル)ジフェニルアミン、4, 4' - ビス( - フェニルエチル)ジフェニルアミン、スチレン化ジフェニルアミン、ジ - t e r t - ブチルジフェニルアミン、ジフェニルアミン誘導体等のジフェニルアミン系酸化防止剤；N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - 2 - ナフチル - p - フェニレンジアミン、N - フェニル - N' - (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) - p - フェニレンジアミン、4 - (アニリノフェニル)メタクリルアミド、4 - (メルカプトアセトアミド)ジフェニルアミン、2 - [(メルカプトアセチル)オキシ]エチル - 3 - [[4 - (フェニルアミノ)フェニル]アミノ]ブタネート、N, N' - ビス(1 - メチルヘプチル) - p - フェニレンジアミン、N, N - ビス(1, 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、2, 4, 6 - トリス(N - 1, 4 - ジメチルペンチル - p - フェニレンジアミノ)1, 3, 5 - トリアジン、ジアリル - p - フェニレンジアミン混合物、フェニル - オクチル - p - フェニレンジアミン等の p - フェニレンジアミン系酸化防止剤等が挙げられる。具体的に商品名を挙げると、ノクラック PA、ノクラック ODA、ノクラック ODA - N、ノクラック AD - F、ノクラック CD、ノクラック TD、ノクラック White、ノクラック DP、ノクラック 810 - NA、ノクラック 6C、ノクラック G - 1、ノクラック 500 (以上いずれも大内新興化学工業 (株) 製)、アンテージ OD、アンテージ LDA、アンテージ DDA、アンテージ 3C、アンテージ 6C、アンテージ STD P - N、アンテージ BC (以上いずれも川口化学工業 (株) 製)、ノンフレックス OD - R、ノンフレックス BA、ノンフレックス BAR、ノンフレックス OD - 3、ノンフレックス DCD、ノンフレックス H、ノンフレックス F、ノンフレックス 3CH、ノンフレックス LAS - P、ステアラール LAS、ステアラール STAR、オゾノン 3C、オゾノン 6C、オゾノン 35、オゾノン 35 - PR、オゾノン 3W (以上いずれも精工化学 (株) 製)、ブルカノックス OCD / SG、ブルカノックス 4010 NA、ブルカノックス 4030、ブルカノックス 4020 / LG、ブルカノックス 3100、レノグラン IPPD (以上いずれもバイエル社製)、ナウガード PANA、アラノックス、ナウガード 445 (以上いずれもケムチュラ社製)、IRGANOX 5057、イルガゾーン 997 (BAS Fジャパン社製)、Wings t a y 29 (米国貿易社製)、スミライザー 9A、アンチゲン 3C (以上いずれも住友化学 (株) 製)、パーマナックス IPPD、サントフレックス 44、サントフレックス 6PPD (フレキシス社製) 等が例示できるがこれらに限定される

20

30

40

50

ものではない。

【0114】

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

【0115】

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

【0116】

イオウ系酸化剤については、特に限定されず、従来公知のものを広く使用できる。具体例としては、4, 4' - チオビス(3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、ジラウリル - チオジプロピオネート、ビス{2 - メチル - 4 - [3 - n - アルキル(C12またはC14)チオプロピオニルオキシ] - 5 - tert - ブチルフェニル}スルフィド、ペンタエリスリチル - テトラキス(3 - ラウリルチオジプロピオネート)、ジトリデシル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジステアリル - チオジプロピオネート、2, 2 - チオ - ジエチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 6 - ビス[(オクチルチオ)メチル]o - クレゾール、2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、ジミリスチル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジブチルメチレン - ビス - チオグルコレート等が挙げられる。商品名で言えば、ノクラック300、ノクラック400(以上いずれも大内新興化学工業(株)製)アデカスタブAO - 23、AO - 412S、AO - 503A、(以上いずれもADEKA社製)、IRGANOX PS 800FL、IRGANOX PS 802FL、IRGANOX 1035、IRGANOX 1520L、IRGANOX 565(以上いずれもBASFジャパン社製)、スミライザーTPL - R、スミライザーTPS、スミライザーTPM、スミライザーWX - R、スミライザーTP - D(以上いずれも住友化学(株)製)、シーノックスBCS(シプロ化成(株)製)、ブルカノール88(バイエル社製)、SONGNOX 4120、SONGNOX DLTDP、SONGNOX DMTDP、SONGNOX DSTDP、SONGNOX DTDTP (SONGWON社製)等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0117】

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

10

20

30

40

50

ル - 6 - t - ブチル - ジ - トリデシルホスファイト)、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)オクチルホスファイト、4, 4' - イソプロピリデン - ジフェノールアルキル(C12 ~ C15)ホスファイト、環状ネオペンタンテトライルビス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニルホスファイト)、環状ネオペンタンテトライルビス(2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニルホスファイト)、環状ネオペンタンテトライルビス(ノニルフェニルホスファイト)、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリル, ペンタエリスリトール, ジホスファイト、ビス[2, 4 - ビス(1, 1' - ジメチルエチル) - 6 - メチルフェニル]エチルエステルホスファイト等が挙げられる。商品名で言えば、アデカスタブ1178、アデカスタブ329K、アデカスタブ135A、アデカスタブC、アデカスタブTPP、アデカスタブ3010、アデカスタブ2112、アデカスタブ522A、アデカスタブ260、アデカスタブHP-10、アデカスタブ1500、アデカスタブPEP-24-G、アデカスタブPEP-36、アデカスタブPEP-4C、アデカスタブPEP-8(以上いずれもADEKA社製)、JPM-308、JPM-313、JPM-333E、JPP-100、JPP-613M、JPP-31、JP-351、JP-308E、JP-310、JP-312L、JP-333E、JP-318O、JP-318E(以上いずれも城北化学工業(株)製)、GSY-P101(堺化学工業(株)製)、IRGAFOS168、IRGAFOS12、IRGAFOS126、IRGAFOS38、IRGAFOS P-EPQ((BAS Fジャパン社製)、SONGNOX1680、SONGNOX6260、SONGNOX6280、SONGNOX DHOP、SONGNOX DPDP、SONGNOX EHDPP、SONGNOX PQ、SONGNOX TPP(SONGWON社製)、UltranoX 641(GE Specialty Chemicals社製)等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

#### 【0118】

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

#### 【0119】

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

#### 【0120】

酸化防止剤の使用量としては特に制限はないが、(メタ)アクリル系重合体(I)100重量部に対し、0.1 ~ 10重量部が好ましく、0.1 ~ 5重量部がさらに好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、耐熱老化性の改善効果が充分でないことがあり、10重量部を超えるとラジカル硬化性が低下する場合があります、また硬化性組成物より得られる硬化物の着色が著しくなることがある。

#### 【0121】

< 硬化性組成物 >

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

< 反応性希釈剤 >

本発明の硬化性組成物には、粘度低減による作業性の向上や、硬化物物性の改良等を目的として、炭素数6以上の直鎖または分岐炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー(IV)とは異なる、ラジカル重合性基を有するモノマー類を反応性希釈剤として使用する



こともできる。

【0122】

前記ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明に使用する(メタ)アクリル系重合体(I)で使用されるラジカル架橋性基と類似する(メタ)アクリロイル系基、アクリルアミド基を有するものが好ましい。

【0123】

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

10

【0124】

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

【0125】

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。

【0126】

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。

20

【0127】

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。

【0128】

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。

【0129】

2官能性以上の多官能モノマーとしては、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2-エタンジオールジ(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、テトラプロモビスフェノールAジエトキシジ(メタ)アクリレート、4,4'-ジメルカプトジフェニルサルファイドジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、2-(2-(メタ)アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、2-[5-エチル-5-[(アクリロイルオキシ)メチル]-1,3-ジオキサン-2-イル]-2,2-ジメチルエチル、1,1-(ビス(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等の2官能の(メタ)アクリレート化合物；トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメ

30

40

50

チロールプロパンポリプロボキシトリ(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。

#### 【0130】

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(株)製BAC-15、BAC-45、SPBDA-S30等)；ポリエステルアクリレート系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ(メタ)アクリルアクリレート系樹脂(重合性の反応基を有するポリ(メタ)アクリル酸エステル系樹脂)等の一般的なUV硬化性樹脂や酸素硬化性樹脂、片末端に(メタ)アクリロイル基を有するメチルメタクリレート樹脂、スチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル樹脂、ポリブチルアクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂、2-エチルヘキシルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂、シリコン樹脂等のいわゆるマクロモノマー等が挙げられる。

#### 【0131】

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、(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。

#### 【0132】

##### <充填剤>

本発明のラジカル硬化性組成物には、機械的強度や耐摩耗性を付与したり、硬化性組成物のチクソ性を調整したりするために、充填剤を添加することができる。具体的には、特開2006-291073号公報段落[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として用いられる微粉シリカ、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、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等)、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、ベンガラ、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛、シラスパルーン、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

10

20

30

40

50

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。

【0133】

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。

【0134】

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

10

【0135】

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。

【0136】

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。

20

【0137】

これらの充填剤の添加量としては特に制限はないが、（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、0.5～80重量部がより好ましく、1～50重量部が特に好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、補強性の改善効果が充分でないことがあり、100重量部を超えると該硬化性組成物の作業性が低下したりすることがある。また、充填剤は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

【0138】

30

<可塑剤>

本発明のラジカル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、ラジカル硬化性組成物の粘度や硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性を調整できたり、また硬化物の透明性を改善できたりする。

可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；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

40

50

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（株）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。

【0139】

可塑剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、ラジカル硬化性組成物の作業性が良好で、硬化物の機械特性への影響が小さいという点から、（メタ）アクリル系重合体（I）100重量部に対して、1～100重量部が好ましく、1～50重量部がさらに好ましい。

10

【0140】

< 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。

【0141】

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

【0142】

溶剤を添加する場合の添加量は特に制限はないが、硬化性組成物の作業性が良好で、硬化収縮への影響が小さいという点から、（メタ）アクリル系重合体（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。

【0143】

< 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。

【0144】

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

【0145】

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、（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。

【0146】

< その他の添加剤 >

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

40

【0147】

< ラジカル硬化性組成物の調製 >

本発明のラジカル硬化性組成物は、全ての配合成分を予め配合し、施工後にUVや電子線

50

を照射することにより硬化する一液光硬化型や、施工後に加熱することにより硬化する一液熱硬化型、あるいは配合成分を二液に分割しておき、混合することでラジカルを発生させる二液混合型として調製することができる。

#### 【0148】

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

10

#### 【0149】

##### <硬化方法>

本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる。本発明の硬化性組成物は、特に限定されないが、UVや電子線などの活性エネルギー線又は熱により硬化させることが好ましい。

#### 【0150】

##### <活性エネルギー線硬化>

活性エネルギー線照射には、通常活性エネルギー線硬化に用いられる光源を使用可能であり、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、タンゲステンランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ、ジルコニウムランプ、有機EL、LED、UV-LED等が挙げられる。これらの中でも、取り扱いのし易さや経済性の点から、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、無電極放電ランプ、UV-LEDが好適である。

20

#### 【0151】

また、活性エネルギー線の照射強度や積算光量は、ラジカル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。

#### 【0152】

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。

30

#### 【0153】

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。

40

#### 【0154】

活性エネルギー線硬化の場合は、空気中の酸素の影響により表面硬化阻害を生じやすいことが知られており、これを回避するために、例えばラジカル硬化性組成物をPPフィルムやPETフィルム、テフロン（登録商標）フィルムなどの透明性のあるバリアフィルムにより覆って表面が酸素と触れないようにして、該フィルムを介して活性エネルギー紫外線を照射してもよいし、窒素ガスや炭酸ガスのような不活性ガスにより酸素を置換したイナートゾーン中で活性エネルギー線を照射してもよい。後者の方法においては、ラジカル硬

50

化性組成物の反応率を向上させるために、照射雰囲気酸素濃度は5000ppm以下が好ましく、より好ましくは500ppm以下である。

【0155】

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。

【0156】

<熱硬化>

熱により硬化させる場合には、その温度は、使用する熱ラジカル開始剤、(メタ)アクリル系重合体(I)及び添加される化合物等の種類により異なるが、50～250の範囲内が好ましく、70～200の範囲内がより好ましい。

硬化時間は、使用する熱ラジカル開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分～10時間の範囲内である。

成形体を得るために熱硬化させる場合には、特に限定されず、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば、注型成形、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形等が挙げられる。特に自動化、連続化が可能で、生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。

【0157】

<硬化物の性状>

本発明の硬化物は、ゴム状を示すことが好ましい。ゴム状とは、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。

【0158】

具体的には、硬化物のガラス転移温度( $T_g$ )が25以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましく、寒冷地でも十分なゴム弾性を示すことから0以下であることがさらに好ましく、極寒地でも十分なゴム弾性を示すことから-10以下であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が25を超えると、室温でゴム弾性を示しにくくなる。

【0159】

ここで、ガラス転移温度( $T_g$ )は、損失正接( $\tan$ )のピークトップの値に基づく方法(DMA法)により測定される。損失正接は、損失弾性率/貯蔵弾性率の値により測定される。損失弾性率と貯蔵弾性率は、試験片に剪断モードで一定の周波数(5Hz)で力を付与し(歪み0.05%)、その力を与えた時の応力を、動的粘弾性計測装置を用いて計測することで測定される。

【0160】

<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。ラジカル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。あるいは硬化性組成物をローラやディスプレイ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たり、印刷して用いてもよい。また、得られた硬化物をフィルムやゴム、プラスチック、金属、セラミックス、紙、不織布等他の部材と貼り合わせたり、嵌め込んだり、挟み込んだり、接着剤や粘着剤を介して一体化させてもよいし、塗布や注入といった方法で、ラジカル硬化性組成物の状態で他部材と接触させた後に、活性エネルギー線の照射あるいは加熱により硬化させ、複合成形体を得てもよい。

【0161】

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。

【0162】

<用途>

本発明のラジカル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・

10

20

30

40

50

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・現場成形ガスケット・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。

【0163】

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。

【0164】

スポーツ用途としては、球技場、競技場、体育館のフェンス・床面等に設置する衝撃緩衝材、体操競技や運動用の着地マット、床運動用マット、ジムのストレッチ用マット、キッズマット、ボルダリング用マット（クラッシュパッド）、ビート板、高飛び用のクッション材、ウェットスーツ、ゴルフクラブ・バット・テニスラケットなどのグリップや心材、グラブやミットの心材、スポーツシューズの上敷き、中敷き、中底、靴底、スキーブーツ・スノーボードブーツのライナー、トゥ・シューズ、バレエシューズ、ゴルフクラブヘッド、ゴルフボールや野球用ボールその他の球技用ボール、スポーツ用プロテクター類（例えば、ラグビーやボクシング等の格闘技で使用するヘッドギア、野球やフットボールのヘルメット、野球・サッカー・格闘技等のひじあて、レガース（シンガード）等）、ラケット、ボール、ライダー用スーツ、グローブ（サッカーのキーパーグローブ、ゴルフ、スキー、ライダー用）、ライフルジャケット（例えば肩パット）等の成形体用途、シール材用途、封止剤用途、衝撃吸収用途、衝撃緩衝用途、圧力分散用途、制振用途、防振用途、吸音用途、防音用途、人体との接触部の感触改善用途などに有用である。

10

20

【0165】

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。

30

【0166】

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

40

50

、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。

【0167】

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・痩身用途として有用である。

【0168】

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。

10

【0169】

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。

【0170】

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。

20

【0171】

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。

30

【0172】

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

40

50



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、再生細胞等の移植用細胞類が挙げられ、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。

#### 【 0 1 7 3 】

更に、自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、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、リングやパッキン、ベルト等の成形部品、イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材等としても利用可能である。

10

20

30

40

50

#### 【 0 1 7 4 】

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

#### 【 0 1 7 5 】

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、リング、ベルトとして有用である。

#### 【 0 1 7 6 】

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。

#### 【 0 1 7 7 】

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 7 8 】

電気・電子用途では、例えば、LED材料、各種電池周辺材料、センサー類、半導体周辺

材料、回路基板周辺材料、液晶等のディスプレイ周辺材料、照明材料、光通信・光回路周辺材料、光記録周辺材料、磁気記録材料、等に利用可能である。

【 0 1 7 9 】

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、ダイボンダ材、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 8 0 】

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。

10

【 0 1 8 1 】

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。

20

【 0 1 8 2 】

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、ダイボンダ材、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 8 3 】

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

30

【 0 1 8 4 】

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。

40

【 0 1 8 5 】

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

【 0 1 8 6 】

光記録材料としては、ＶＤ（ビデオディスク）、ＣＤ、ＣＤ－ＲＯＭ、ＣＤ－Ｒ、ＣＤ－

50

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。

【0187】

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。

【0188】

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。

10

【0189】

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、ダイボンダ剤、ダイボンダフィルム、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。

20

【0190】

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。

30

【0191】

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、スチームオーブンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Oリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガasket、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリー等が挙げられる。

40

【0192】

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

50

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。

【0193】

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

10

【0194】

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

20

【0195】

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。

【0196】

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。

30

【0197】

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。

【0198】

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。

40

【0199】

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。

【0200】

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

50

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。

【0201】

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。

【0202】

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】

【0203】

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

10

【0204】

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。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。

【0205】

（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

20

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

【0206】

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。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分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数を $^1\text{H}$ -NMR分析により求めたところ約1.9個であった。

30

【0207】

（合成例2）アクリロイル基を有するポリ（アクリル酸n-ブチル）/（アクリル酸エチル）/（アクリル酸2-メトキシエチル）共重合体[P2]の合成例

モノマーとして、アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/アクリル酸2-メトキシエチルを73部/25部/2部用い、モノマー/開始剤比を240とする以外は、合成例1と同様にして両末端にアクリロイル基を有するポリ（アクリル酸n-ブチル）/（アクリル酸エチル）/（アクリル酸2-メトキシエチル）共重合体[P2]を得た。

40

【0208】

共重合体[P2]の数平均分子量は約35000、分子量分布は1.3であった。重合体1分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数を $^1\text{H}$ -NMR分析により求めたところ、約2.0個であった。

【0209】

（合成例3）アクリロイル基を有するポリ（アクリル酸n-ブチル）/（アクリル酸エチル）/アクリル酸2-メトキシエチル）共重合体[P3]の合成例

モノマーとして、アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/アクリル酸2-メトキシエチルを28部/40部/33部用い、モノマー/開始剤比を120とする以外は、合成例

50

1と同様にして両末端にアクリロイル基を有するポリ(アクリル酸 n - ブチル) / (アクリル酸エチル) / アクリル酸 2 - メトキシエチル) 共重合体 [ P 3 ] を得た。

【 0 2 1 0 】

共重合体 [ P 3 ] の数平均分子量は約 1 6 0 0 0、分子量分布は 1 . 1 であった。重合体 1 分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数を 1 H - N M R 分析により求めたところ、約 1 . 8 個であった。

【 0 2 1 1 】

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

開始剤として - ブロモ酪酸エチルを用い、モノマー / 開始剤比を 8 0 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 [ P 4 ] を得た。

【 0 2 1 2 】

重合体 [ P 4 ] の数平均分子量は 1 2 , 0 0 0、分子量分布は 1 . 1、重合体 1 分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数を 1 H - N M R 分析により求めたところ約 0 . 9 個であった。

【 0 2 1 3 】

( 合成例 5 ) アクリロイル基を有するポリ(アクリル酸 n - ブチル) / (アクリル酸エチル) / アクリル酸 2 - メトキシエチル) 共重合体 [ P 5 ] の合成例

開始剤として - ブロモ酪酸エチルを用い、モノマー / 開始剤比を 4 8 とする以外は、合成例 4 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) / (アクリル酸エチル) / アクリル酸 2 - メトキシエチル) 共重合体 [ P 5 ] を得た。

【 0 2 1 4 】

共重合体 [ P 5 ] の数平均分子量は 7 , 0 0 0、分子量分布は 1 . 2、重合体 1 分子あたりに導入された平均のアクリロイル基の数を 1 H - N M R 分析により求めたところ約 0 . 9 個であった。

【 0 2 1 5 】

< 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。

【 0 2 1 6 】

( 引張物性 )

J I S K 6 2 5 1 に準拠し、試験片としてシートをダンベル 3 号型に打抜いたものを用意し、これを測定に使用した。引張速度は 5 0 0 m m / 分とし、切断時引張応力 ( 引張強さと表記 )、切断時伸び ( 伸びと表記 ) を求めた。

【 0 2 1 7 】

( 圧縮永久ひずみ )

J I S K 6 2 6 2 に準じて圧縮永久ひずみ試験測定用大型試験片を使用し、所定条件下での圧縮永久ひずみ試験を行なった。

【 0 2 1 8 】

( 動的粘弾性 )

アイティー計測制御 ( 株 ) 製の動的粘弾性測定装置 D V A - 2 0 0 にて、周波数 5 H z、歪み 0 . 0 5 %、剪断モードで測定し、損失正接 ( t a n ) のピークを示す温度をガラス転移温度 ( T g ) とした。

【 0 2 1 9 】

( 紫外線硬化 )

フュージョン U V システムズ・ジャパン社 ( 現ヘレウス ( 株 ) ) 製、型式 L H 6、H バルブ、または、( 株 ) アイテックシステム製、卓上バッチ式 U V L E D 硬化装置 M U V B A U V - L E D ( 波長 3 6 5 n m ) を使用した。ピーク照度 ( 照度と表記 ) および積算光量 ( 光量と表記 ) : 紫外線光量計は E I T 社製、4 バンド U V 測定器 : U V P O W E

10

20

30

40

50

R P U C K I I を使用し、U V A ( 3 2 0 - 3 9 0 n m ) の測定値を用いた。

【 0 2 2 0 】

( 実施例 1 )

合成例 1 で得られた重合体 [ P 1 ] 1 0 0 重量部に対し、アクリロイルモルホリン ( K J ケミカルズ ( 株 ) 製 ) を 5 0 重量部と、ライトアクリレート 1 3 0 A ( 共栄社化学 ( 株 ) 製、平均炭素数 1 9 のエーテル直鎖を有するアクリルモノマー：メトキシポリエチレングリコールアクリレート ) 2 0 重量部、反応性希釈剤として T M P 3 A ( 大阪有機化学工業 ( 株 ) 製、トリメチロールプロパントリアクリレート ) 1 重量部、酸化防止剤として I R G A N O X 1 0 1 0 ( B A S F ジャパン社製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 ) 1 重量部、光ラジカル開始剤として、D A R O C U R 1 1 7 3 ( B A S F ジャパン社製、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン ) 2 重量部を混合したものに I R G A C U R E 8 1 9 ( B A S F ジャパン社製、ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル ) - フェニルホスフィンオキシド ) 1 重量部をあらかじめ混合・溶解したものを添加し、十分に混合した後、脱泡して、ラジカル硬化性組成物を得た。2 mm 厚みになるようにポリプロピレン製型枠に流し込み、空気下で U V 照射 ( 照射条件：照度 4 0 0 m W / c m 2 、光量 5 0 0 0 m J / c m 2 ) を実施することにより、ゴム状のシート硬化物を得た。得られた硬化物の引張物性・動的粘弾性を測定した。

10

【 0 2 2 1 】

同様に、圧縮永久ひずみ試験測定用金型を用いて、空気下で U V 照射 ( 照射条件：照度 4 0 0 m W / c m 2 、光量 8 5 0 0 m J / c m 2 ) を実施することにより試験片を作製し、1 5 0 7 0 時間の圧縮永久ひずみを測定した。結果を表 1 に示す。

20

【 0 2 2 2 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合体[P1]	100	100	100	100	100	100	100
ACMO	50	40	30			20	60
DEAA					50		
ライトアクリレート130A	20						1
アクリル酸2-エトキシエトキシエチル		10	20		20		
ISTA						36	
TMP3A	1					2	1
IRGANOX1010	1	1	1		1	1	5
DAROCUR1173	2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
IRGACURE819	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MPa	5.1	7.0	3.5	0.3	1.3	2.6	11.8
伸び	140	190	220	64	350	180	120
圧縮永久歪	9	5	7	未測定	5	0	59
ガラス転移温度	-22	-24	-25	-30	12	未測定	未測定
°C							

## 【0223】

(実施例2、3、比較例1～4)

表1に示す処方でラジカル硬化性組成物を作製し、実施例1と同様にして硬化物の引張物性・動的粘弾性および圧縮永久ひずみを測定した。結果を表1に示す。なお、比較例1では伸びが低く、ゴムとしての挙動を示さなかったため、圧縮永久歪を測定しなかった。

## 【0224】

表1から明らかなように、(メタ)アクリル系重合体にアクリロイルモルホリンを特定量



用い、炭素数 6 以上の直鎖炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマーを特定量用いた場合にのみ、低温特性を維持したまま引張強さ・圧縮永久ひずみ特性の両方ともが優れることが明らかである。

【 0 2 2 5 】

アクリロイルモルホリンと類似のアクリルアミド化合物である D E A A (ジエチルアクリルアミド)では、引張強さの改善効果が小さいばかりかガラス転移温度が上昇して低温特性が悪化する(比較例 2)。また、アクリロイルモルホリンの添加量に関しても、本願発明範囲内であれば顕著な引張強さの改善が見られるが、30 部未満では改善効果が不十分であり(比較例 3)、アクリロイルモルホリンを 30 ~ 70 重量部の間で用いた場合でも炭素数 6 以上の直鎖炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマーである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)の添加量が不十分な場合(比較例 4)は、圧縮永久ひずみが非常に悪い。

10

【 0 2 2 6 】

(実施例 4 ~ 14)

実施例 1 と同様にして、表 2 に示す処方ofラジカル硬化性組成物を作製し、硬化物の引張物性・動的粘弾性および圧縮永久ひずみを測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 2 2 7 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
重合体[P2]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ACMO	70	60	50	50	50	40	50	50	50	50	50
ライトアクリレート130A	10	10	10	10	20	5	5	10	30	10	10
TMP3A	1	3	1	1	2	1	1		1	1	1
IRGANOX1010											1
ノクソックCD	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
DAROCUR1173	0.2	0.2	0.2							0.2	0.2
IRGACURE819	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
4-メチルベンゾフェノン				2	2	2	2	2	2		
IRGACURE184											0.1
引張強さ	9.0	6.9	6.1	8.0	5.9	6.3	7.9	7.6	2.6	8.9	8.6
伸び	170	120	190	190	160	200	190	230	180	180	190
圧縮永久歪	4	6	0	3	1	2	3	6	2	4	3
ガラス転移温度	-16	未測定	-17	-19	未測定	未測定	未測定	-20	未測定	未測定	未測定

【 0 2 2 8 】

( 比較例 5 ~ 1 2 )

実施例 1 と同様にして、表 3 に示す処方 of ラジカル硬化性組成物を作製し、硬化物の引張

物性・動的粘弾性および圧縮永久ひずみを測定した。結果を表3に示す。

【0229】

【表3】

	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
重合体[P2]	100	100	100	100	100	100	100	100
ACMO		50	50	50	50	100	30	
DEAA								50
ライトアクリレート130A				2	50	10	1	10
TMP3A		1	2	1	1	1	1	1
IRGANOX1010	1						1	1
ノックCD		2	2	2	2	2		
DAROCUR1173	0.2	0.2					0.2	0.2
IRGACURE819	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
4-メチルベンゾフェノン			2	2	2	2		
引張強さ	0.42	8.9	10.5	8.4	0.82	11.6	6.8	1.5
伸び	160	180	160	180	180	100	220	380
圧縮永久歪	未測定	52	39	20	1	21	11	5
ガラス転移温度	-24	未測定	未測定	未測定	-21	-19	未測定	-16

【0230】

表2および表3の結果から、以下のことが明らかである。

【0231】

(III)成分であるアクリロイルモルホリンが添加されない場合(比較例5)には引張

10

20

30

40

50

強さは非常に小さく、アクリロイルモルホリンと類似のアクリルアミド化合物である D E A A (ジエチルアクリルアミド) を添加した場合 (比較例 12) には、引張強さの改善効果が小さい。しかし、( I I I ) 成分、( I V ) 成分が本願発明範囲内の添加量であれば、得られる硬化物は室温以下のガラス転移温度を維持したまま引張強さ・伸び・圧縮永久ひずみに顕著な改善効果が見られる (実施例 4 ~ 14)。炭素数 6 以上の炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマー ( I V ) が添加されない場合には圧縮永久ひずみが 52% もしくは 39% と非常に悪い (比較例 6、7)。また添加されていたとしても少なすぎる場合 (比較例 8) には圧縮永久ひずみ (20%) の改善効果は非常に限定的であり、また多すぎる場合 (比較例 9) には、引張強さが 0.82 MPa とほとんど改善されていない。また、アクリロイルモルホリン ( I I I ) が多すぎる場合 (比較例 10) は、( I V ) 成分が添加されていても圧縮永久ひずみ特性の改善効果は限定的である。

10

**【0232】**

(実施例 15 ~ 17、比較例 13 ~ 20)

実施例 1 と同様にして、表 4 に示す処方 of ラジカル硬化性組成物を作製し、硬化物の引張物性・動的粘弾性および圧縮永久ひずみを測定した。結果を表 4 に示す。

**【0233】**

【表 4】

	実施例15	実施例16	実施例17	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
重合体[P2]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ACMO	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ISTA	10										
LA		10									
IOAA			10								
IBXA				10							
ファンクリルFA-511AS					10						
ファンクリルFA-513AS						10					
ビスコートOXE-10							10				
ビスコート#310HP								10			
ビスコート#700HV									10		
アクリル酸ヒドキシプロピル										10	
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル											10
TMP3A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IRGANOX1010			1							1	1
ノクソックCD	2	2		2	2	2	2	2	2		
DAROCUR1173			0.2							0.2	0.2
IRGACURE819	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
4-メチルベンゾフェノン	2	2		2	2	2	2	2	2		
MPa	9.9	9.1	10.5	11.7	10.9	12.1	10.7	10.7	10.5	8.1	0.24
%	200	200	200	180	150	180	170	92	83	150	220
%	8	2	10	31	30	28	15	0	1	32	17
°C	-16	-18	-17	-18	-17	未測定	-18	未測定	未測定	-18	-33
ガラス転移温度											

【 0 2 3 4 】

10

20

30

40

50

実施例から明らかなように、アクリロイルモルホリンと炭素数 18 の分岐炭化水素基を有する I S T A (イソステアリルアクリレート)、炭素数 12 の直鎖状炭化水素基を有する L A (ラウリルアクリレート)、または、炭素数 8 の分岐状炭化水素基を有する I O A A (イソオクチルアクリレート)を併用した場合は、平均炭素数 19 のエーテル直鎖を有するライトアクリレート 130 A (共栄社化学(株)製、メトキシポリエチレングリコールアクリレート)を用いた場合と同様に室温以下のガラス転移温度を維持したまま、引張強さ・伸びに優れ、圧縮永久ひずみも 10 % 以下と良好な結果を示す。

#### 【0235】

一方、アクリロイルモルホリンと炭素数 10 の脂環式炭化水素基を有する I B X A (イソボルニルアクリレート)、ファンクリル F A - 511 A S (日立化成(株)製、ジシクロペンタニルアクリレート)やファンクリル F A - 513 A S (日立化成(株)製、ジシクロペンタニルアクリレート)、炭素数 6 のオキセタン環を有するビスコート O X E - 10 (大阪有機化学工業(株)製、3 - エチル - 3 - オキセタニルメチルアクリレート)を併用した場合(比較例 13 ~ 16)では、低温特性を維持したまま引張強さは改善されるが、いずれも圧縮永久ひずみは非常に悪い(各 31 %、30 %、28 %、15 %)。また、2 官能モノマーであるビスコート # 310 H P (大阪有機化学工業(株)製、トリプロピレングリコールジアクリレート)、ビスコート # 700 H V (大阪有機化学工業(株)製、ビスフェノール A - E O (3, 8) 付加物ジアクリレート)を併用した場合には、引張強さが改善され、圧縮永久ひずみも良好な結果であるが、ゴム材料として重要な物性である伸びが著しく低下する欠点がある(比較例 17、18)。また、炭素数が 6 に満たないアクリル酸ヒドロキシプロピル(炭素数 3)を併用した場合(比較例 19)には、圧縮永久ひずみが悪化し、さらに低分子量であることからモノマーの臭気を感じられ作業環境性が悪かった。また、メタクリル系モノマーであるメタクリル酸 2 - ヒドロキシエチルを併用した場合(比較例 20)には、引張強さはまったく改善されず、さらに圧縮永久ひずみも悪かった。

#### 【0236】

以上の結果から、本願発明範囲内の(I V)成分を(I I I)成分であるアクリロイルモルホリンと併用した場合にのみ、室温以下のガラス転移温度を維持したまま引張強さ・伸び・圧縮永久ひずみを改善する顕著な効果が見られる。

#### 【0237】

(実施例 18、比較例 21 ~ 26)

実施例 1 と同様にして、表 5 に示す処方でラジカル硬化性組成物を作製し、硬化物の引張物性・動的粘弾性および圧縮永久ひずみを測定した。結果を表 5 に示す。なお、比較例 21 では伸びが低く、ゴムとしての挙動を示さなかったため、圧縮永久歪を測定しなかった。

#### 【0238】

10

20

30

【表 5】

	実施例18	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25	比較例26
重合体[P3]	100	100	100	100	60	100	100
重合体[P5]					40		
ACMO	50				67		
ライトアクリレート130A	10		20	15			
LA			20	15			
INAA				15		10	
IBXA							20
ビスコート#155						10	
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル					67		
TMP3A	1						
IRGANOX1010		1	1	1	1	1	1
ノックCD	2						
DAROCUR1173		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
IRGACURE819	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
4-メチルベンゾフェノン	2						
引張強さ	6.2	0.54	0.24	0.34	5.7	0.49	2.4
伸び	120	60	90	130	40	130	220
圧縮永久歪	4	未測定	5	5	100	5	5
ガラス転移温度	-11	-16	未測定	未測定	未測定	未測定	-8

【0239】

表5の結果より、単に従来知られているモノマーの組み合わせや添加量では、低温特性を維持したまま、引張強さ・伸び・圧縮永久ひずみを改善する効果が見られない。本願（ⅠⅤ）成分のみ（比較例22、23）では引張強さを改善することはできない。また、特許文献6に記載されている比較例1における重合体およびモノマーの配合を再現した比較例24では、（ⅠⅠⅠ）成分を用いた場合でも（ⅠⅤ）成分を用いなければ伸びは非常に低く、圧縮永久ひずみは100%とまったくゴム弾性は得られないことが明白である。また、従来知られているIBXAのような補強性効果のあるモノマーについても、引張強さの改善は限定的であり、またIBXA独特の臭気があり作業環境性が悪いという課題がある。つまり、低温特性を維持したまま引張強さと圧縮永久ひずみを改善できる特定のモノマ

10

20

30

40

50

一の組み合わせを見出すことは、従来の知見では困難であった。

【 0 2 4 0 】

( 実施例 1 9 ~ 2 2 、 比較例 2 7 )

実施例 1 と同様にして、表 6 に示す処方のラジカル硬化性組成物を作製し、硬化物の引張物性・動的粘弾性および圧縮永久ひずみを測定した。結果を表 6 に示す。

【 0 2 4 1 】

【 表 6 】

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 27
重合体[P1]	30			100	30
重合体[P2]		50	100		
重合体[P4]	70	50			70
ACMO	30	50	50	40	
ライトアクリレート130A	10	10	20		
LA				20	
IBXA			10		
TMP3A	1	1	1	1	
IRGANOX1010			1	1	0.1
ノックCD	2	2			
DAROCUR1173			0.2	0.2	
IRGACURE819	0.2	0.2	0.1	0.1	0.5
4-メチルベンゾフェノン	2	2			
引張強さ	1.7	4.2	6.6	5.4	0.10
伸び	140	150	210	220	230
圧縮永久歪	4	5	5	3	未測定
ガラス転移温度	-29	未測定	-17	-22	-32

【 0 2 4 2 】

実施例 1 9 と比較例 2 7 の比較から、末端のアクリロイル基数が 1 . 2 個の場合でも、( I I I ) 成分と ( I V ) 成分を特定量用いることにより、室温以下のガラス転移温度を維持したまま引張強さを改善する効果が見られる。



## 【 0 2 4 3 】

( 実施例 2 3 ~ 2 5 )

実施例 7 で作製したラジカル硬化性組成物を、2 mm 厚みになるように S U S 製金型に流し込み、表面を P E T フィルムで覆った後、U V - L E D 照射（照射条件：表 7）を実施することにより、シート硬化物を得た。得られた硬化物の引張物性を測定した。結果を表 7 に示す。

## 【 0 2 4 4 】

【 表 7 】

		実施例23	実施例24	実施例25
照射条件	ピーク照度(mW/cm <sup>2</sup> )	300	100	10
	積算光量(mJ/cm <sup>2</sup> )	6000	6000	3000
引張強さ	MPa	8. 4	8. 1	7. 4
伸び	%	190	190	170

10

## 【 0 2 4 5 】

従来知られている U V ランプ（ヘレウス社 H パルプ：高圧水銀灯相当）と同様に、U V - L E D で硬化物を作製した場合にも、引張強さ・伸びを改善する。

## 【 0 2 4 6 】

( 実施例 2 6 )

合成例 2 で得られた重合体 [ P 2 ] 1 0 0 重量部に対し、アクリロイルモルホリンを 5 0 重量部と、ライトアクリレート 1 3 0 A（共栄社化学（株）製、平均炭素数 1 9 のエーテル直鎖を有するアクリルモノマー：メトキシポリエチレングリコールアクリレート）1 0 重量部、T M P 3 A（大阪有機化学工業（株）製、トリメチロールプロパントリアクリレート）1 重量部、酸化防止剤としてノクラック C D（大内新興化学工業（株）製、アミン系酸化防止剤）2 重量部、熱ラジカル開始剤として、パークミル D（日油（株）製、ジクミルパーオキサイド）0 . 5 重量部を十分に混合・溶解した後、脱泡して、ラジカル硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を金型内で 1 8 0 1 0 分間加熱し、厚さ 2 mm ゴム状のシート硬化物を得た。また、別の金型を用い、1 8 0 1 5 分間加熱し、圧縮永久ひずみ測定用の硬化物を得た。得られた硬化物の引張物性および、1 5 0 7 0 時間の圧縮永久ひずみを測定した。結果を表 8 に示す。

20

30

## 【 0 2 4 7 】

【表 8】

	実施例26	実施例27	実施例28	比較例28	比較例29	比較例30
重合体[P2]	100	100	100	100	100	77
重合体[P4]						33
ACMO	50	50	50	50	50	38
ライトアクリレート130A	10	10				
LA			10			
TMP3A	1	1	1		1	0.8
ノクテックCD	2	2	2	2	2	1.5
パークミルド	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.4
MPa	5.9	6.2	5.7	2.9	3.0	1.8
%	200	210	200	170	150	160
%	9	10	8	65	37	32
°C	-18	-19	-15	未測定	-18	未測定
引張強さ						
伸び						
圧縮永久歪						
ガラス転移温度						

## 【0248】

(実施例27、28、比較例28～30)

実施例26と同様にして、表8に示す処方ofラジカル硬化性組成物を作製し、硬化物の引張物性および圧縮永久ひずみを測定した。結果を表8に示す。

## 【0249】

表8から明らかなように、熱ラジカル硬化においても光ラジカル硬化と同様に、(メタ)

アクリル系重合体にアクリロイルモルホリンを特定量用い、炭素数 6 以上の直鎖炭化水素基を有する単官能アクリル系モノマーを特定量用いた場合に、低温特性を維持したまま引張強さ・圧縮永久ひずみ特性の両方ともが優れることが明らかである。

【0250】

(実施例 29)

合成例 2 で得られた重合体 [P2] 100 重量部に対し、補強性充填材としてカーボンブラック (旭カーボン (株) 製 #50) 50 重量部を混合し、三本ペイントロールで十分に分散させた後、残りの配合剤を添加し、混合・溶解させて、硬化性組成物を得た。さらに実施例 26 と同様にして加熱して硬化物を得、硬化物の引張物性および圧縮永久ひずみを測定した。結果を表 9 に示す。

【0251】

【表 9】

	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33
重合体 [P2]	100	100	100	70	50
重合体 [P4]				30	50
ACMO	50	50	40	50	50
ライトアクリレート 130A	20	10	10	20	20
TMP3A	1	1		1	1
ノックラック CD	2	2	2	2	2
パークミル D	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ユニスター M9676	1		1	1	1
CB #50	50	50	50	50	50
アエロキサイド P25		3			
引張強さ MPa	7.7	9.4	7.4	5.6	4.0
伸び %	100	110	180	120	110
圧縮永久歪 %	13	15	16	13	15

10

20

30

40

50

## 【 0 2 5 2 】

( 実施例 3 0 ~ 3 3 )

実施例 2 9 と同様にして、表 9 に示す処方 of ラジカル硬化性組成物を作製した。粉体原料はあらかじめ三本ペイントロールで重合体に分散した。硬化物の引張物性および圧縮永久ひずみを測定した。結果を表 9 に示す。

## 【 0 2 5 3 】

さらに、実施例 3 1 ~ 3 3 で得られた圧縮永久ひずみ用サンプルを 1 8 0 4 時間加熱して二次加硫を実施した。二次加硫後のサンプルを用いて 1 5 0 7 0 時間の圧縮永久ひずみを測定したところ 1 6 % ( 実施例 3 1 )、1 3 % ( 実施例 3 2 )、1 5 % ( 実施例 3 3 ) であった。すなわち、本発明で得られる硬化物は、一次加硫のみで十分な架橋が進行して圧縮永久ひずみ特性を示すため、従来のゴム材料では必要であった二次加硫を省略できるという効果も見られた。

10

## 【 0 2 5 4 】

表に記載の化合物は、下記の通りである。

&lt; モノマー類 &gt;

A C M O : アクリロイルモルホリン K J ケミカルズ ( 株 ) 製

D E A A : ジエチルアクリルアミド K J ケミカルズ ( 株 ) 製

ライトアクリレート 1 3 0 A : メトキシポリエチレングリコールアクリレート 共栄社化学 ( 株 ) 製

アクリル酸 2 - エトキシエトキシエチル : 東京化成工業 ( 株 ) 製

20

I S T A : イソステアリルアクリレート 大阪有機化学工業 ( 株 ) 製

T M P 3 A : 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 ( 株 ) 製

L A : ラウリルアクリレート 共栄社化学 ( 株 ) 製

I O A A : イソオクチルアクリレート 大阪有機化学工業 ( 株 ) 製

I B X A : イソボルニルアクリレート 大阪有機化学工業 ( 株 ) 製

ファンクリル F A - 5 1 1 A S : ジシクロペンテニルアクリレート 日立化成 ( 株 ) 製

ファンクリル F A - 5 1 3 A S : ジシクロペンタニルアクリレート 日立化成 ( 株 ) 製

ビスコート O X E - 1 0 : 3 - エチル - 3 - オキセタニルメチルアクリレート 大阪有機化学工業 ( 株 ) 製

ビスコート # 3 1 0 H P : トリプロピレングリコールジアクリレート 大阪有機化学工業 ( 株 ) 製

30

ビスコート # 7 0 0 H V : ビスフェノール A - E O ( 3 , 8 ) 付加物ジアクリレート 大阪有機化学工業 ( 株 ) 製

アクリル酸ヒドロキシプロピル : 東京化成工業 ( 株 ) 製

メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル : 東京化成工業 ( 株 ) 製

I N A A : イソノニルアクリレート 大阪有機化学工業 ( 株 ) 製

ビスコート # 1 5 5 : シクロヘキシルアクリレート 大阪有機化学工業 ( 株 ) 製

## 【 0 2 5 5 】

&lt; 酸化防止剤 &gt;

I R G A N O X 1 0 1 0 : ヒンダードフェノール系酸化防止剤 B A S F ジャパン社製

40

ノクラック C D : アミン系酸化防止剤 大内新興化学工業 ( 株 ) 製

&lt; 光ラジカル開始剤 &gt;

D A R O C U R 1 1 7 3 : 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン B A S F ジャパン社製

I R G A C U R E 8 1 9 : ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル ) - フェニルホスフィンオキシド B A S F ジャパン社製

4 - メチルベンゾフェノン : 東京化成工業 ( 株 ) 製

I R G A C U R E 1 8 4 : 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン B A S F ジャパン社製

&lt; 熱ラジカル開始剤 &gt;

50

パークミル D : ジクミルパーオキサイド 日油 (株) 製

< その他添加剤 >

ユニスター M 9 6 7 6 : ステアリン酸ステアリル 日油 (株) 製

カーボンブラック # 5 0 : 旭カーボン (株) 製

アエロキサイド P 2 5 : 酸化チタン 日本アエロジル (株) 製

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061780

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290/00-290/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-71719 A (Kaneka Corp.), 16 April 2015 (16.04.2015), claims; paragraphs [0012], [0024], [0025], [0091], [0092], [0103] to [0106], [0128], [0129]; examples 2, 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2013-142102 A (Kaneka Corp.), 22 July 2013 (22.07.2013), claims (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 June 2016 (20.06.16)Date of mailing of the international search report  
28 June 2016 (28.06.16)Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061780

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/029249 A1 (Kaneka Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims & JP 5883387 B & US 2013/0165593 A1 claims & EP 2612873 A1 & CN 103080163 A	1-10
P,A	JP 2016-766 A (Three Bond Fine Chemical Co., Ltd.), 07 January 2016 (07.01.2016), claims; paragraphs [0013], [0018], [0019], [0025], [0026], [0030]; examples & KR 10-2015-0143325 A	1-10
P,A	JP 2015-187187 A (Kaneka Corp.), 29 October 2015 (29.10.2015), claims; paragraphs [0088] to [0093] (Family: none)	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 6 1 7 8 0	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F290/04(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F290/00-290/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2015-71719 A (株式会社カネカ) 2015.04.16, 特許請求の範囲, [0012], [0024], [0025], [0091], [0092], [0103]-[0106], [0128], [0129], 実施例 2, 4 (ファミリーなし)	1-10	
A	JP 2013-142102 A (株式会社カネカ) 2013.07.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 20.06.2016		国際調査報告の発送日 28.06.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 のぞみ 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4513



国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 6 1 7 8 0
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/029249 A1 (株式会社カネカ) 2012. 03. 08, 請求の範囲 & JP 5883387 B & US 2013/0165593 A1 (特許請求の範囲) & EP 2612873 A1 & CN 103080163 A	1-10
P, A	JP 2016-766 A (スリーボンドファインケミカル株式会社) 2016. 01. 07, 特許請求の範囲, [0013], [0018], [0019], [0025], [0026], [0030], 実施例 & KR 10-2015-0143325 A	1-10
P, A	JP 2015-187187 A (株式会社カネカ) 2015. 10. 29, 特許請求の範囲, [0088]-[0093] (ファミリーなし)	1-10

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

F ターム(参考) 4J127 AA03 AA04 BA121 BA131 BB022 BB031 BB102 BB111 BB221 BB222  
BC021 BC022 BD061 BD062 BD222 BE111 BE112 BE11X BE341 BE342  
BE34Y BF122 BF12X BF272 BF27X BG122 BG12Y BG142 BG14Y BG171  
BG172 BG17X BG17Y CB152 CB161 CB342 CC012 CC122 CC291

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。