

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-7552

(P2020-7552A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 20/56 (2006.01)	C08F 20/56	4H017
C09D 11/00 (2014.01)	C09D 11/00	4J038
C09J 133/26 (2006.01)	C09J 133/26	4J039
C09D 133/26 (2006.01)	C09D 133/26	4J040
C09D 4/02 (2006.01)	C09D 4/02	4J100
審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 41 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2019-145326 (P2019-145326)
 (22) 出願日 令和1年8月7日 (2019.8.7)
 (62) 分割の表示 特願2015-91502 (P2015-91502) の分割
 原出願日 平成27年4月28日 (2015.4.28)

(71) 出願人 314001841
 K Jケミカルズ株式会社
 東京都中央区日本橋本町3丁目3番6号
 (72) 発明者 古庄 晴香
 熊本県八代市興国町1番3号 K Jケミカルズ株式会社 八代工場内
 (72) 発明者 龍野 新太郎
 熊本県八代市興国町1番3号 K Jケミカルズ株式会社 八代工場内
 (72) 発明者 増田 英樹
 熊本県八代市興国町1番3号 K Jケミカルズ株式会社 八代工場内
 Fターム(参考) 4H017 AA04 AB01 AC08 AC14 AD06 AE05

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-置換 (メタ) アクリルアミドを用いた重合性組成物、その重合物及びそれらからなる成形品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】工業品グレードN-置換(メタ)アクリルアミドを含有しても、熱や光に暴露した場合の黄変が極めて少なく、光学や電子材料など特殊用途に好適に用いられる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、該樹脂組成物を含有する耐湿熱黄変性、耐光黄変性及び耐腐食性の各種用途に用いられる樹脂組成物の提供。

【解決手段】N-置換(メタ)アクリルアミドを1~100重量%含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用い、組成物中の塩基性成分、特にアミンの含有量、及び酸性成分の含有量を調製し、組成物の全塩基価が12.0 KOHmg/g以下、全酸価は8.0 KOHmg/g以下であり、且つ、全塩基価と全酸価の差(全塩基価-全酸価)は-1.0~5.0 KOHmg/gである範囲内に制御する。

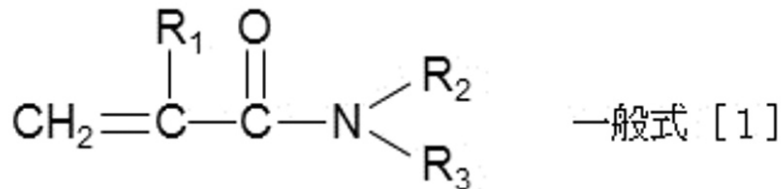
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 [1] で表される N - 置換 (メタ) アクリルアミドを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg / g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg / g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差 (全塩基価 - 全酸価) は - 1.0 ~ 5.0 KOHmg / g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【化 1】



10

(式中、R₁ は水素原子またはメチル基を示し、R₂ 及び R₃ は同一または異なって、水素原子、水酸基、アミン基、アルコキシ基、カルボニル基で置換されていてもよい炭素数 1 乃至 6 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、炭素数 3 乃至 6 の脂肪族または芳香環を示し、また、R₂ 及び R₃ は、それらを担持する窒素原子と一緒に、さらに酸素原子または窒素原子を含まれていてもよい飽和あるいは不飽和の 5 ~ 7 員環を形成してもよい。但し、R₂ 及び R₃ が同時に水素原子の場合を除く。)

20

【請求項 2】

N - 置換 (メタ) アクリルアミドを 1 ~ 90 重量% 含有することを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

N - 置換 (メタ) アクリルアミドが、(メタ) アクリロイルモルホリン、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジエチル (メタ) アクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - メチル - N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

30

【請求項 4】

光重合開始剤を 0.1 ~ 10 重量% と不飽和結合を有するモノマーを 1 ~ 70 重量% さらに含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

不飽和結合を有するモノマーは単官能モノマー及び / 又は多官能モノマーであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物であって、粘着剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg / g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg / g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は - 1.0 ~ 5.0 KOHmg / g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。

40

【請求項 7】

請求項 6 に記載の粘着剤組成物であって、粘着剤組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg / g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg / g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は - 0.2 ~ 1.0 KOHmg / g であることを特徴とする光学用活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング組成物であって、コーティング組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg / g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg / g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は - 1.0 ~ 5.0 K

50

OHmg/gであることを特徴とする活性エネルギー線硬化性コーティング組成物。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のコーティング組成物であって、コーティング組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg/g を超え且つ 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g を超えかつ 8.0 KOHmg/g 以下、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ -0.2 KOHmg/g 未満或いは 1.0 KOHmg/g を超え且つ 15.0 KOHmg/g 以下であることを特徴とする金属基材用エネルギー線硬化性コーティング組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物であって、インク組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性インク組成物。

10

【請求項 11】

請求項 10 に記載のインク組成物であって、インク組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -0.2 ~ 1.0 KOHmg/g であることを特徴とする立体造形用インク組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤組成物であって、接着剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性接着剤組成物。

20

【請求項 13】

請求項 12 に記載の接着剤組成物であって、かつ、全塩基価は 3.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g 以下、全塩基価と全酸価の差（全塩基価 - 全酸価）は -0.2 ~ 1.0 KOHmg/g であることを特徴とする電子材料用接着剤組成物。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性封止剤組成物であって、封止剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性封止剤組成物。

30

【請求項 15】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性防曇剤組成物であって、防曇剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性防曇剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱に暴露あるいは光に暴露した場合においても、着色や変色が極めて少なく、金属に接触しても、腐食を生じず、N-置換（メタ）アクリルアミドを用いた重合性樹脂組成物、該組成物を重合して得られる重合物及び、該組成物と重合物からなる成形品に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、N-置換（メタ）アクリルアミドは光学部材用粘着剤、偏光板用活性エネルギー線硬化性接着剤、光造形用樹脂組成物やインクジェット用インク、半導体や電子材料用封止材、ガラスや樹脂成形品のコーティング剤等の原料モノマーとして幅広く応用されるようになった（特許文献 1 ~ 4）。特に、アミド基の凝集力が高く、各種基材に対する密着性に優れており、金属あるいは金属酸化物に対して腐食性を有しないため、（メタ）アクリル

50

酸の代替として用いられることが多く報告されてきた（特許文献 5～7）。しかし、N-置換（メタ）アクリルアミドは光照射や加熱による黄変が生じやすいという指摘があり、また（メタ）アクリル酸などの酸性成分が含有される場合、長期に渡って金属に対する腐食発生の恐れがあった。そのため、電子材料、光学材料などの用途において、N-置換（メタ）アクリルアミドの配合量を低減するケースや（特許文献 8）、または完全に用いないケースもあった（特許文献 9、10）。

【0003】

そこで、N-置換（メタ）アクリルアミドを樹脂組成成分として使用したときに、硬化膜の経時的耐湿熱黄変性を抑制するため、本発明者らがアミン系不純物の低減（特許文献 11）や酸化防止剤や紫外線吸収剤などを添加することを提案してきた（特許文献 12、13）。これらの提案により加熱黄変が確かに改善されたが、高純度品 N-置換（メタ）アクリルアミドを取得するための精製工程追加、黄変を抑制するための添加剤配合等でコストが上昇し、また添加剤による最終製品への影響懸念が残っている。

10

【0004】

一方、N-置換（メタ）アクリルアミドが活性エネルギー線硬化性樹脂の構成成分としてよく使用されているが、紫外線、可視光など光照射による着色や変色の抑制方法について、未だに報告されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

20

【特許文献 1】特開 2008-287207 号公報

【特許文献 2】特開 2011-122013 号公報

【特許文献 3】特開 2001-310918 号公報

【特許文献 4】特開 2010-155889 号公報

【特許文献 5】特開 2011-137181 号公報

【特許文献 6】特開 2010-235646 号公報

【特許文献 7】特開 2013-256552 号公報

【特許文献 8】特開 2008-24818 号公報

【特許文献 9】特開 2005-255877 号公報

【特許文献 10】特開 2005-015524 号公報

30

【特許文献 11】特開 2012-025675 号公報

【特許文献 12】特開 2013-035893 号公報

【特許文献 13】特開 2013-057020 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、特殊な精製工程が必要せず、一般的な製造方法で生産される工業品グレードの N-置換（メタ）アクリルアミドを含有し、懸念のある添加剤の配合も必要せず、熱に暴露あるいは光に暴露した場合において、着色や変色（黄変）が極めて少なく、光学用途を含む各種機能性材料としても有用な重合性樹脂組成物を提供する。また、重合性樹脂組成物を重合してなる耐湿熱黄変性、耐光黄変性及び耐腐食性に優れた重合物、さらにこれらの重合性樹脂組成物、重合物を用いて製造される成形品を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、かかる課題を解決すべく鋭意検討を行い、N-置換（メタ）アクリルアミドを用いた重合性樹脂組成物中の塩基性成分と酸性成分の含有量に注目した結果、全塩基価が 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下であり、且つ、全塩基価と全酸価の差（全塩基価 - 全酸価）は -1.0～5.0 KOHmg/g である範囲内に制御することによって、N-置換（メタ）アクリルアミドを用いた、耐黄変性と耐腐

50

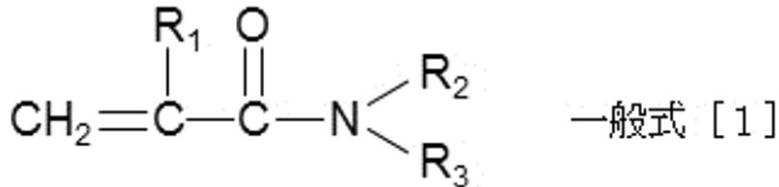
食性に優れた重合性樹脂組成物、該組成物の重合物及びそれらからなる耐黄変性と耐腐食性に優れた成形品が得られることを見出した。

【0008】

すなわち本発明は、

(1) 一般式 [1] で表される N - 置換 (メタ) アクリルアミドを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差 (全塩基価 - 全酸価) は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、

【化1】



(式中、R₁ は水素原子またはメチル基を示し、R₂ 及び R₃ は同一または異なって、水素原子、水酸基、アミン基、アルコキシ基、カルボニル基で置換されていてもよい炭素数 1 乃至 6 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、炭素数 3 乃至 6 の脂肪族または芳香環を示し、また、R₂ 及び R₃ は、それらを担持する窒素原子と一緒に、さらに酸素原子または窒素原子を含まれていてもよい飽和あるいは不飽和の 5 ~ 7 員環を形成してもよい。但し、R₂ 及び R₃ が同時に水素原子の場合を除く。)

(2) N - 置換 (メタ) アクリルアミドを 1 ~ 90 重量% 含有することを特徴とする前記 (1) に記載の樹脂組成物、

(3) N - 置換 (メタ) アクリルアミドが、(メタ) アクリロイルモルホリン、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジエチル (メタ) アクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - メチル - N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の樹脂組成物、

(4) 光重合開始剤を 0.1 ~ 10 重量% と不飽和結合を有するモノマーを 1 ~ 70 重量% さらに含有することを特徴とする前記 (1) ~ (3) の何れか一項に記載の樹脂組成物、

(5) 不飽和結合を有するモノマーは単官能モノマー及び / 又は多官能モノマーであることを特徴とする前記 (1) ~ (4) の何れか一項に記載の樹脂組成物、

(6) 前記 (1) ~ (5) の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物であって、粘着剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、

(7) 前記 (6) に記載の粘着剤組成物であって、粘着剤組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -0.2 ~ 1.0 KOHmg/g であることを特徴とする光学用活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、

(8) 前記 (1) ~ (5) の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング組成物であって、コーティング組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性コーティング組成物、

(9) 前記 (8) に記載のコーティング組成物であって、コーティング組成物の全塩基価

10

20

30

40

50

は 3.0 KOHmg/g を超え且つ 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g を超えかつ 8.0 KOHmg/g 以下、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ -0.2 KOHmg/g 未満或いは 1.0 KOHmg/g を超え且つ 15.0 KOHmg/g 以下であることを特徴とする金属基材用エネルギー線硬化性コーティング組成物、

(10) 前記(1)~(5)の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物であって、インク組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性インク組成物、

(11) 前記(10)に記載のインク組成物であって、インク組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -0.2 ~ 1.0 KOHmg/g であることを特徴とする立体造形用インク組成物、

(12) 前記(1)~(5)の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤組成物であって、接着剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性接着剤組成物、

(13) 前記(12)に記載の接着剤組成物であって、かつ、全塩基価は 3.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g 以下、全塩基価と全酸価の差(全塩基価 - 全酸価)は -0.2 ~ 1.0 KOHmg/g であることを特徴とする電子材料用接着剤組成物、

(14) 前記(1)~(5)の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性封止剤組成物であって、封止剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性封止剤組成物、

(15) 前記(1)~(5)の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性防曇剤組成物であって、防曇剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg/g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性防曇剤組成物を提供することである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の N - 置換(メタ)アクリルアミドを用いた重合性樹脂組成物は、低粘度で高硬化性を有し、また耐熱性、密着性、透明性に優れるといった点で粘着剤、接着剤、封止剤、コーティング剤、防曇剤、インクとして好適に用いることができ、さらに得られる成形品が長期にわたって黄変しにくく、金属や金属酸化物に対する腐食が生じないものである。本発明の樹脂組成物は、光学用途を含む、特殊な精製工程や懸念のある添加剤の配合を必要とせず、工業品の N - 置換(メタ)アクリルアミドを原料モノマーや構成成分として用いることができる。また、N - 置換(メタ)アクリルアミドを樹脂組成物中に多量に配合することが可能であり、耐候性、耐熱性、耐傷性と耐薬品性の向上が期待できる。

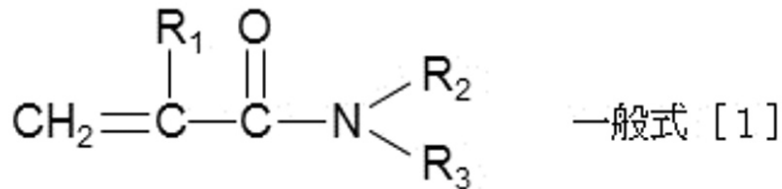
【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を詳細に記載する。

本発明の重合性樹脂組成物の構成成分である N - 置換(メタ)アクリルアミドは、一般式 [1] (式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 及び R_3 は同一または異なって、水素原子、または水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基で置換されていてもよい炭素数 1 乃至 6 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、炭素数 3 乃至 6 の脂肪族または芳香環を示し、また、 R_2 及び R_3 は、それらを担持する窒素原子と一緒にあって、さらに酸素原子または窒素原子を含まれていてもよい飽和あるいは不飽和の 5 ~ 7 員環を形成してもよい。但し、 R_2 及び R_3 が同時に水素原子の場合を除く。) で表されるものである。

【化 2】



【0011】

N - 置換 (メタ) アクリルアミドは、具体的に、例えば、N - メチル (メタ) アクリルアミド、N - エチル (メタ) アクリルアミド、N - プロピル (メタ) アクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N - ブチル (メタ) アクリルアミド、N - イソブチル (メタ) アクリルアミド、N - ヘキシル (メタ) アクリルアミド、N - アルコキシ (炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分岐構造) アルキル (炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分岐構造) (メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジエチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジ - n - プロピル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジイソプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジ - n - ブチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジイソブチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N - メチルエチル (メタ) アクリルアミド、N, N - メチルプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N - メチルブチル (メタ) アクリルアミド、N, N - エチルプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、N - (2 - ヒドロキシエチル) アクリルアミド、N - (メタ) アクリロイルモルホリン、アリル (メタ) アクリルアミド、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリルアミドなどが挙げられる。これらは 1 種類に限らず、複数の種類を組み合わせ使用してもよい。また、工業品で容易に入手できる点及び硬化性が高い点から、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N - 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、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - メチル - ヒドロキシエチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタムが好ましい。

【0012】

本発明の樹脂組成物は、全塩基価が 12.0 KOH mg / g 以下、全酸価は 8.0 KOH mg / g 以下であり、且つ、全塩基価と全酸価の差 (全塩基価 - 全酸価) は - 1.0 ~ 5.0 mg / g であることが好ましい。ここで、組成物の全塩基価は、塩基性の構成成分や、N - 置換 (メタ) アクリルアミド及びその他の中性成分中に含まれる塩基性不純物に由来する塩基価の合計である。塩基性の構成成分や不純物として、アルカリ性の化合物であれば、特に限定されないが、本発明の耐黄変の観点から、アミン類由来の塩基価の低減が最も好ましい。アミン類が窒素原子に非共有電子対を有するため、着色しやすい同時に、組成物に含まれるビニル基、N - 置換 (メタ) アクリルアミドのアミド基や (メタ) アクリレート系多官能、単官能モノマーのエステル基などに対する影響が大きいと本発明者らが推測している。

【0013】

本発明において、組成物の全酸価は、酸性の構成成分や、N - 置換 (メタ) アクリルアミド及びその他の中性成分中に含まれる酸性不純物に由来する酸価の合計である。ここで、酸性の構成成分や不純物として、酸性の化合物であれば、特に限定されないが、本発明の耐黄変と耐腐食の観点から、アクリル酸やメタクリル酸など不飽和結合を有するカルボン酸類由来の酸価が、組成物に含まれるビニル基、N - 置換 (メタ) アクリルアミドのアミド基や (メタ) アクリレート系多官能、単官能モノマーのエステル基などに対する影響が大きく、それらの低減が最も好ましいと本発明者らが考える。

【0014】

10

20

30

40

50

全塩基価、全酸価及びそれらの差が前記範囲から外れた場合、樹脂組成物を用いた成形品が熱或いは光により経時的黄変する恐れがあり、さらに金属や金属酸化物に接触すると腐食を招いてしまう可能性がある。

【0015】

本発明の樹脂組成物は、N-置換(メタ)アクリルアミドを含め、各種構成成分を所定比例に応じて均一に混合させることにより、製造することができる。組成物の全塩基価、全酸価及びそれらの差を前記範囲内に入らなかった場合は、酸性又は塩基性成分を添加して中和する方法や、組成物中に含まれる特定の酸性又は塩基性成分を除去して精製する方法など通常的手段により調整すればよい。

【0016】

本発明の樹脂組成物の全塩基価、全酸価及びそれらの差を調整する際に、酸性又は塩基性成分を添加して中和する方法として、酸性又は塩基性の気体を樹脂組成物中に吹き込む方法、酸性又は塩基性の液体或いは固体を樹脂組成物中に加える方法等が挙げられる。また、酸性成分と塩基性成分は無機系も有機系も用いることができる。固体酸または塩基において、粉末状、イオン交換樹脂等の粒子状、担体に固定されたキレート剤等も用いることができる。用いる中和剤の状態、品種と添加量によって、中和反応の生成物が組成物中に残しても構わない場合があるが、ろ過、蒸留、遠心分離等通常の方法で除去することが好ましい。さらに、重合性酸又は塩基を用いると、中和後の生成物が組成物の構成成分となるため、特に好ましい。

【0017】

本発明の樹脂組成物の全塩基価、全酸価及びそれらの差を調整する際に、組成物中に含まれる酸性又は塩基性成分を除去して精製する方法として、沸点差による蒸留やイオン交換樹脂等による吸着、分子サイズや浸透圧の差による浸透膜、逆浸透膜による分離、電気泳動による分離等の方法が挙げられる。また、バッチも連続的流通式も用いることができる。高収率で確実に除去可能の観点から、イオン交換樹脂の充填塔やカートリッジを通す方法が好ましい。

【0018】

本発明における樹脂組成物の全塩基価及び全酸価の測定は自動電位差滴定装置によって行う。詳細は実施例にて述べる。

【0019】

本発明の樹脂組成物は、従来着色や腐食が問題となっている光学部材用粘着剤、粘着剤シート、偏光板用活性エネルギー硬化性接着剤、光造形用樹脂組成物やインクジェット用インク、ガラスや樹脂成形品のコーティング剤、有機EL素子用封止剤等の改質に使用できる。このときの樹脂組成物は、全塩基価は 3.0 KOH mg/g 、全酸価は 2.0 KOH mg/g 以下、全塩基価と全酸価の差(全塩基価-全酸価)は $-0.2 \sim 1.0 \text{ KOH mg/g}$ であることがより好ましい。全塩基価、全酸価及びそれらの差がこれらの範囲内であれば、長期に渡って、成形品の黄変、赤変等の着色、腐食による性能低下が発生せず、透明性も維持できる。

【0020】

本発明の樹脂組成物は、N-置換(メタ)アクリルアミドをモノマー単位として100重量%を含有することもよいが、1~90重量%含有することが好ましい。また、樹脂組成物中のN-置換(メタ)アクリルアミド含有量は5~70重量%であることがさらに好ましい。N-置換(メタ)アクリルアミドの配合により樹脂を希釈させると共に、樹脂組成物の密着性や相溶性、硬化性等の性能を向上させることができる。含有量が1%未満の場合、N-置換(メタ)アクリルアミドの特性を十分に発揮できず、配合効果が得られない場合がある。

【0021】

本発明の樹脂組成物は、N-置換(メタ)アクリルアミドにさらに光重合開始剤と不飽和結合を有するモノマーを添加し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として好適に用いることができる。また、粘度調整目的に応じて、不飽和結合1個を有する単官能モノマー、

10

20

30

40

50

架橋率を調整する目的で多官能モノマー、さらに柔軟性改善するため単官能又は多官能オリゴマー、非重合性ポリマー等を併用することができる。これらの併用成分がN-置換(メタ)アクリルアミドに対して単独で加えてもよいし、2種類以上組み合わせることのできる。それぞれの配合量は、具体的な用途に応じて、適意に調整すれば良いが、樹脂組成物全量中では、単官能モノマーが1~70重量%、多官能モノマーが1~50重量%、オリゴマーは1~50重量%、ポリマーは0.1~10重量%であることが好ましい。

【0022】

本発明の樹脂組成物に用いられる多官能モノマーは、不飽和結合2個以上を有する多官能(メタ)アクリレートや多官能(メタ)アクリルアミドが挙げられ、また、主鎖構造からウレタン系、エポキシ系とアクリル系等が分けられる。

10

【0023】

前記の多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジテトラエチレングリコールジ(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、ポリテトラメチレングリコールジ(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、1,4-ブタンジオールジ(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、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,7-ヘプタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサジメタノールジ(メタ)アクリレート、アクリレートエステル(ジオキサングリコールジアクリレート)、アルコキシ化ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、アルコキシ化シクロヘキサジメタノールジ(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリルアミド等のモノマーとオリゴマーが挙げられる。また、市販品で入手容易の観点から、ウレタンアクリレートとしては、例えば日本合成化学社製、商品名UV-3200B、UV-3000B、UV-6640B、UV-3700B、UV-3310B、UV-7000Bや新中村化学工業社製、商品名U-4HA、U-200PA、ダイセル・サイテック社製、商品名EBECRYL245、EBECRYL1259、EBECRYL8210、EBECRYL284、EBECRYL8402、SARTOMER社製、商品名CN944、CN969、CN9002、CN9029、根上工業社製、商品名UN1255、UN-5507、共栄社製、商品名AH-600、UA-306I等を用いることができ、ウレタン(メタ)アクリルアミドとしては、KJケミカルズ社製、KJSA5100、KJSA6100等を用いられ、エポキシ樹脂としては、ダイセル・サイテック社製、商品名EBECRYL1259、EBECRYL605、EBECRYL1606やSARTOMER社製、商品名CN110、CN120、CN153等を使用できる。アクリル樹脂としては、SARTOMER社製、商品名CN2203、CN2270、東亜合成社製、商品名M-6100、M-8060等を用いることができる。さらに、樹脂組成物の粘度や取扱いの容易さ等の観点から、ウレタンアクリレートUV-6640BまたはU-200PAがより好ましい。

20

30

40

50

これらの多官能(メタ)アクリレート1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

せて用いてもよい。

【0024】

前記の多官能(メタ)アクリルアミドとしては、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジアリル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0025】

本発明の樹脂組成物に用いられる単官能モノマーは、単官能(メタ)アクリレート、単官能(メタ)アクリルアミドや不飽和ニトリルモノマー、スチレン、アミド基含有モノマー、メチロール基含有モノマー、アルコキシメチル基含有モノマー、ビニルエステル、オレフィン等分子鎖中に反応性二重結合を持つラジカル重合性化合物が挙げられる。

10

【0026】

前記単官能(メタ)アクリレートは、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、アリル(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、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

30

【0027】

前記単官能(メタ)アクリルアミドは、例えば、*N*-メチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-*n*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカプロラクタム、*N*-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、*N*-[3-(ジメチルアミノ)]プロピルアクリルアミド、*N,N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-アクリロイルモルホリン、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。これらの単官能モノマーは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0028】

本発明の樹脂組成物に用いられるオリゴマーやポリマーは、アクリル、エステル、エーテル、ウレタン、アミド等の骨格を有する直鎖状及び/又は分岐状のオリゴマー、ポリマーが挙げられ、具体的には、重量平均分子量が10,000未満の、前記の多官能(メタ)アクリレート及び/又は多官能(メタ)アクリルアミドからなるオリゴマー、及び/又は、重量平均分子量が10,000以上である硬化性樹脂が挙げられる。

50

【0029】

前記の重量平均分子量が10,000以上である硬化性樹脂としては、例えば、二官能ポリウレタン(メタ)アクリレート、多官能ポリウレタン(メタ)アクリレート、二官能ポリエステル(メタ)アクリレート、多官能ウレタン(メタ)アクリレート、二官能ポリエステル(メタ)アクリレート、多官能ポリエステル(メタ)アクリレート、二官能ポリエーテル(メタ)アクリレート、多官能ポリエーテル(メタ)アクリレート、二官能ポリアミド(メタ)アクリレート、多官能ポリアミド(メタ)アクリレート、二官能ポリ(メタ)アクリル酸エステル(メタ)アクリレート、多官能ポリ(メタ)アクリル酸エステル(メタ)アクリレート、二官能ポリ(メタ)アクリル酸エステル(メタ)アクリルアミド、多官能ポリ(メタ)アクリル酸エステル(メタ)アクリルアミド、二官能ポリ(メタ)アクリルアミド(メタ)アクリレート、多官能ポリ(メタ)アクリルアミド(メタ)アクリレート、二官能ポリスチレン(メタ)アクリレート、多官能ポリスチレン(メタ)アクリレート、二官能ポリアクリロニトリル(メタ)アクリレート、多官能ポリアクリロニトリル(メタ)アクリレート、二官能エポキシアクリレート(ビスフェノールA型)、多官能エポキシアクリレート(ビスフェノールA型)等が挙げられる。また、これらのポリマーは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0030】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、基材に塗布または成型した後、活性エネルギー線照射により硬化し、粘着シート、3次元成形方法で得られる立体造形物、ハードコーティング膜、防曇膜、及び粘着剤、接着剤、封止剤などを有する成型品を製造することができる。

20

【0031】

前記の活性エネルギー線とは、活性種を発生する化合物(光重合開始剤)を分解して活性種を発生させることのできるエネルギー線と定義される。このような活性エネルギー線としては、可視光、電子線、紫外線、赤外線、X線、線、線、線等の光エネルギー線が挙げられる。中でも、活性エネルギー線の発生装置、硬化速度及び安全性のバランスから紫外線を使用することが好ましい。又、紫外線源としては、キセノンランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、紫外線LEDランプ、マイクロ波方式エキシマランプ等を挙げられる。

30

【0032】

活性エネルギー線照射は、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気又は酸素濃度を低下させた雰囲気下で行うことが好ましいが、本発明の樹脂組成物にはN-置換(メタ)アクリルアミドを有するため、硬化性が良く、通常の空気雰囲気でも、薄膜も厚膜も、十分に硬化させることができる。活性エネルギー線の照射温度は、好ましくは10~200であり、照射時間は、好ましくは1秒~60分である。

【0033】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させる際には、必要に応じて光重合開始剤を添加しておくことができるが、電子線を用いる場合には特に必要はない。光重合開始剤はアセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の通常のものから適宜選択すればよい。市販品としてはBASF社製、商品名Darocur 1116、Darocur 1173、Irgacure 184、Irgacure 369、Irgacure 500、Irgacure 651、Irgacure 754、Irgacure 819、Irgacure 907、Irgacure 1300、Irgacure 1800、Irgacure 1870、Irgacure 2959、Darocur 4265、Darocur TPO、UCB社製、商品名ユベクリルP36等を用いることができる。これらの光重合開始剤は1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0034】

これらの光重合開始剤の使用量は特に制限されていないが、一般に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に対して、0.1~10重量%、中で1~5重量%が添加されることが好ま

50

しい。0.1重量%未満だと十分な硬化性が得られず、10重量%を越えると硬化物の強度など性能が低下してしまう可能性がある。

【0035】

本発明の樹脂組成物は、N-置換(メタ)アクリルアミドにさらに熱重合開始剤と不飽和結合を有するモノマーを添加し、重合性樹脂組成物として好適に用いることができる。ここでいう不飽和結合を有するモノマーは、前述の各種単官能、多官能のモノマー、オリゴマーのことであり、また、物性調整しやすい熱可塑性の重合体を得るため、不飽和結合1個を有する単官能モノマーが好ましく、さらに得られる重合体の凝集力を高めるために架橋点を導入できるモノマーが特に好ましい。前述の単官能モノマーが単独に加えてもよいし、2種類以上組み合わせることもできる。それらの配合量は、具体的な用途に応じて、任意に調整すれば良いが、樹脂組成物全量中では、合計で10~99重量%であることが好ましい。

10

【0036】

前記の架橋点を導入できるモノマーとしては、例えば、水酸基含有(メタ)アクリル系モノマー、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系モノマー、アミノ基含有(メタ)アクリル系モノマー、アセトアセチル基含有(メタ)アクリル系モノマー、イソシアネート基含有(メタ)アクリル系モノマー、グリシジル基含有(メタ)アクリル系モノマー、オキサゾリン基含有(メタ)アクリル系モノマーなどが挙げられる。

【0037】

前記の水酸基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド類、その他、2-アクリロイルオキシエチル2-ヒドロキシエチルフタル酸、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの1級水酸基含有(メタ)アクリル系モノマー、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどの2級水酸基含有(メタ)アクリル系モノマー、2,2-ジメチル2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの3級水酸基含有(メタ)アクリル系モノマーを挙げることができる。中でもヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類が好ましく用いられる。

20

30

【0038】

前記のカルボキシル基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸、などが挙げられ、中でも(メタ)アクリル酸が好ましく用いられる。

【0039】

前記アミノ基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジ-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート類、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのアミノアルキル(メタ)アクリルアミド類が挙げられる。

40

【0040】

前記アセトアセチル基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、2-(アセトアセトキシ)エチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0041】

50

前記イソシアネート基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートやそれらのアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0042】

前記グリシジル基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸アリルグリシジル、(メタ)アクリルアミドグリシジルなどが挙げられる。

【0043】

前記オキサゾリン基含有(メタ)アクリル系モノマーとしては、2-ビニル-2-オキサゾリン、4-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4-エチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、5-エチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジエチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,5-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,5-ジエチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4-メチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4-エチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、5-エチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4,4-ジエチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4,5-ジメチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4,5-ジエチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリンなど等が挙げられる。また、高反応性を有する2-ビニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリンが好ましく、さらに2-ビニル-2-オキサゾリンが最も好ましい。これら官能基含有(メタ)アクリル系モノマーは、1種類に限らず、複数の種類を組み合わせ使用してもよい。

10

20

【0044】

熱重合性樹脂組成物の熱重合は、ラジカル重合開始剤存在下で公知の方法によって行うことができる。例えば、乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等の方法を用いられる。溶液重合は有機溶媒中の溶液重合法を採用する場合、重合して得られる重合体を溶解する溶媒であれば特に制限は無く、例えば、重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸2-ヒドロキシエチルなどのエステル類、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で、または2種以上を混合して用いることができる。特に、成形品を形成する際に除去しやすい点から低沸点の酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトンなどの使用が好ましい。

30

【0045】

また、熱ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ化合物系触媒や、ベンゾイルパーオキシド、過酸化水素等の過酸化物系触媒、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩系触媒等を用いることができる。重合開始剤の使用量は、通常重合性単量体成分総量に対して0.001~10重量%程度である。さらに、連鎖移動剤による分子量の調整など通常ラジカル重合技術が適用される。

40

【0046】

本発明重合体の分子量は重量平均で1千~300万であり、また5千~250万であることが好ましく、さらに1万~200万であることが特に好ましい。重量平均分子量が1千~300万の範囲内であれば、溶媒で溶解した場合の溶液粘度が高過ぎなく、低過ぎないため、好適に取り扱うことができ、塗膜やシート等の加工精度が高い。このような重合体が30%になるように酢酸エチルで希釈した場合、通常、溶液粘度が10~10万Pa・

50

s / 25 であり、より好ましくは 500 ~ 1 万 mPa · s / 25 、特に好ましくは 2000 ~ 5000 mPa · s / 25 である。なお、粘度の測定は、JIS K 5600 - 2 - 3 (1999) のコーンプレート粘度計法に準じて行うことができる。

【0047】

本発明の重合体は、N - 置換 (メタ) アクリルアミドを構成成分として含有するため、十分な凝集力や粘着力、各種基材に対する密着性、耐熱性、耐久性を有するため、そのまま用いることができ、さらに架橋剤により架橋されることで、より耐熱性、耐久性に優れたものを得ることができる。また、架橋する方法としては、(1) 架橋剤を用いて架橋する方法、(2) 不飽和基含有化合物及び重合開始剤を含有させ、活性エネルギー線及び/または熱による架橋する方法などが挙げられる。これらの架橋方法は一方を用いてもよいし、両方を併用してもよい。

10

【0048】

前記(1) 架橋剤を用いて架橋する方法としては、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボキシル基化合物など、前記(メタ) アクリル系樹脂に含まれる官能基と反応し得る官能基を有する化合物を添加し、反応させる方法が挙げられる。

【0049】

このうち、イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネートなどが挙げられる。より具体的には、イソシアネート化合物としては、例えば、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの低級脂肪族ポリイソシアネート類、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート類、2, 4 - トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、トリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネート3量体付加物(日本ポリウレタン工業社製、商品名: コロネットL)、トリメチロールプロパン/ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物(日本ポリウレタン工業社製、商品名: コロネットHL)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体(日本ポリウレタン工業社製、商品名: コロネットHX)などのイソシアネート付加物などが挙げられる。これらのイソシアネート化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

20

30

【0050】

エポキシ化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシレンジアミン(三菱瓦斯化学社製、商品名: TETRAD - X)や1, 3 - ビス(N, N - ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン(三菱ガス化学社製、商品名: TETRAD - C)などが挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0051】

アジリジン化合物としては、例えば、市販品としての商品名: HDU、商品名: TAZM、商品名: TAZO(以上、相互薬工社製)などが挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

40

【0052】

カルボキシル基化合物として、L - 乳酸、D - 乳酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4 - ナフタレンジカルボキシル基、2, 6 - ナフタレンジカルボキシル基、ジフェニルジカルボキシル基、ジフェノキシエタンジカルボキシル基、ジフェニルエーテルジカルボキシル基、ジフェニルスルホンジカルボキシル基などの芳香族ジカルボキシル基、1, 3 - シクロペンタンジカルボキシル基、1, 3 - シクロヘキサンジカルボキシル基、1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシル基などの脂環式ジカルボキシル基、マロン酸、ジメチルマロン

50

酸、コハク酸、3,3-ジエチルコハク酸、グルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボキシル基、及びそれらのエステル形成性誘導体などから誘導されるジカルボキシル基を有する化合物が挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0053】

これらの架橋剤の使用量は、架橋すべき前記重合体中に含まれる官能基の量や分子量とのバランスにより、さらには、用途目的により適宜選択できるが、通常は、重合体100重量%に対して、0.1~15重量%含有されていることが好ましく、0.5~10重量%含有されていることがより好ましい。含有量が0.1重量%よりも少ない場合、架橋剤による架橋形成が不十分となり、粘着剤等の成形品の凝集力が不足して十分な耐熱性が得られない場合があり、また、糊残りの原因となる傾向がある。一方、含有量が15重量%を超える場合、架橋後樹脂組成物の凝集力が大きく、柔軟性及び弾力が低下し、被着体へのなじみ性（濡れ性）が不十分となる傾向がある。

10

【0054】

さらに、前記架橋剤とともに、架橋を促進するために酸触媒、例えば、パラトルエンスルホン酸、リン酸、塩酸、塩化アンモニウムなどの架橋促進剤を併用することも可能であり、前記架橋促進剤の添加量は架橋剤に対して10~50重量%であることが好ましい。

20

【0055】

前記(2)不飽和基含有化合物及び重合開始剤を含有させ、活性エネルギー線及び/または熱により架橋する方法としては、架橋剤として活性エネルギー線及び/または熱反応性不飽和結合を2個以上有する多官能モノマー、と重合開始剤を添加し、活性エネルギー線及び/または熱で架橋させる方法が挙げられる。

【0056】

前記活性エネルギー線及び/または熱反応性不飽和結合を2個以上有する多官能モノマーとしてはビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルベンジル基のような活性エネルギー線及び/または熱の照射で架橋処理（硬化）し得る1種または2種以上の活性エネルギー線及び/または熱反応性不飽和結合を2個以上有する多官能モノマー成分が用いられる。なお一般的には活性エネルギー線及び/または熱反応性不飽和結合が10個以下のものが好適に用いられる。多官能モノマーは2種以上を併用することも可能である。

30

【0057】

前記多官能モノマーは、2官能モノマー、3官能以上のモノマーを用いることができ、具体例としては、2官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジ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ジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(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、エチレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジアクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートジエステルなどのモノマーが挙げられる。

40

【0058】

50

前記3官能以上のモノマーとしては、例えば、ペンタエリスリトールトリ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

10

【0059】

前記多官能モノマーの使用量は、架橋すべき重合体に対して0.05~50重量%で配合するのが好ましく、柔軟性、接着性(密着性)の点から、より好ましくは、0.1~30重量%である。含有量が0.05重量%よりも少ない場合、架橋剤による架橋形成が不十分となり、粘着剤や接着剤に用いた場合の凝集力が不足、十分な耐熱性が得られない場合がある。一方、含有量が50重量%を超える場合、例えば、ポリマーの凝集力が高くなりすぎ、柔軟性及び粘着力が低下し、被着体への濡れが不十分となって、剥離の原因となる傾向がある。

20

【0060】

本発明の樹脂組成物及びそれから作製される成形品の特性を阻害しない範囲で、顔料、染料、界面活性剤、ブロッキング防止剤、レベリング剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線増感剤、防腐剤等の他の任意成分を併用してもよい。

【0061】

本発明の樹脂組成物を紙、布、不織布、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ジアセテートセルロース、トリアセテートセルロース、アクリル系ポリマー、ポリ塩化ビニル、セロハン、セルロイド、ポリカーボネート、ポリイミド等のプラスチック及び金属等の基材の表面や間に塗布、硬化させることにより、高性能のコーティング層やインク層、粘着剤層、封止剤層又は接着剤層を得ることができる。特に、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が高透明性のウレタンオリゴマーを有するため、光学用粘着剤、光学用接着剤や封止剤、光学用フィルムのコート材等光学用樹脂組成物として好適に用いることができる。又、これらの樹脂組成物を基材上に塗布する方法としては、スピンコート法、スプレーコート法、ディッピング法、グラビアロール法、ナイフコート法、リバースロール法、スクリーン印刷法、パーコーター法等通常の塗膜形成法が用いられることができる。又、基材間に塗布する方法としては、ラミネート法、ロールツーロール法等が挙げられる。

30

【実施例】

【0062】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例に記載する各構成成分の略称は以下の通りである。

40

(1) N-置換(メタ)アクリルアミド(KJケミカルズ(株)製、登録商標「Kohshylmer」)

「DEAA」: N, N-ジエチルアクリルアミド(登録商標「DEAA」)

「DMAA」: N, N-ジメチルアクリルアミド(登録商標「DMAA」)

「ACMO」: アクリロイルモルホリン(登録商標「ACMO」)

「NIPAM」: N-イソプロピルアクリルアミド(登録商標「NIPAM」)

「HEAA」: N-ヒドロキシエチルアクリルアミド(登録商標「HEAA」)

MHEAA: N-メチル-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド

HEMAA: N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド

50

「DMA PAA」：N，N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（登録商標「DMA PAA」）

（2）多官能モノマー、オリゴマー、ポリマー

PETA：ペンタエリスリトールトリアクリレート

DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

HDDA：1，6 - ヘキサンジオールジアクリレート

TPGDA：トリプロピレングリコールジアクリレート

UV6640B：ウレタンアクリレート（日本合成化学（株）製）

U200 - PA：ウレタンアクリレート（新中村化学工業（株）製）

KJSA - 6100：ウレタンアクリルアミド（KJケミカルズ（株）製）

10

EBECRYL 112：脂肪族エポキシアクリレート（ダイセルサイテック（株）製）

（3）単官能モノマー

PEA：フェノキシエチルアクリレート

BZA：ベンジルアクリレート

HEA：ヒドロキシエチルアクリレート

4HBA：4 - ヒドロキシブチルアクリレート

E EA：2 - （2 - エトキシエトキシ）エチルアクリレート

THFA：テトラヒドロフルフリルアクリレート

I BOA：イソボルニルアクリレート

CHA：シクロヘキシルアクリレート

20

M - 106：o - フェニルフェノールEO変性アクリレート（東亜合成（株）製）

LA：ラウリルアクリレート

DMAEA：N，N - ジメチルアミノエチルアクリレート

AAc：アクリル酸

BA：ブチルアクリレート

2EHA：2 - エチルヘキシルアクリレート

（4）その他

I - 184：IRGACURE 184（光重合開始剤、BASFジャパン（株）製）

D - 1173：Darocur 1173（光重合開始剤、BASFジャパン（株）製）

D - TPO：Darocur TPO（光重合開始剤、BASFジャパン（株）製）

30

KE - 359：水添ロジン（タッキーファイア）（荒川化学工業製）

【0063】

本発明の樹脂組成物の諸物性は、以下の測定方法に従って求めた。

（5）全塩基価

全塩基価は、樹脂組成物1gに含まれる全塩基性成分を中和するのに要する塩酸または過塩素酸を当量の水酸化カリウムのmg数で表し、本発明はJIS K7237 - 1995を参考に、電位差自動滴定装置により測定した。測定溶媒は樹脂組成物の溶解性に合わせて脱イオン水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフランの中から選べる1種また2種以上の混合物を用いた。以下に手順を述べる。

200mL容量のビーカーに樹脂組成物10gを精確に量り取って、測定溶媒（特級品）50mLを入れて均一に溶解させ、サンプル液とした。測定溶媒50mLを200mLのビーカーに加え、ブランク液とした。サンプル液とブランク液それぞれを自動電位差滴定装置（AT - 510N、京都電子工業（株）製）により、濃度0.01mol/Lの過塩素酸の酢酸溶液にて滴定を行った。滴定結果を式1により計算し、全塩基価（KOHmg/L）を求めた（Fは標準塩酸溶液を用いて求めた滴定液のファクターを示す。ここでF = 1.000）。なお、測定には複合ガラス電極C - 173（（株）堀場製作所製）を用いた。

40

【式1】

【0064】

$$\text{全塩基価 (KOHmg/g)} = \frac{(\text{試料滴定量(mL)} - \text{ブランク滴定量(mL)}) \times 0.01 \times F \times 56.1}{\text{試料量 (g)}}$$

(6) 全酸価

全酸価は樹脂組成物 1 g に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数で表し、本発明は J I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2 を参考に、電位差自動滴定装置により測定した。測定溶媒は樹脂組成物の溶解性と酸性成分の解離能に合わせて脱イオン水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフランの中から選べる 1 種また 2 種以上の混合物を用いた。以下に手順を述べる。

200 mL 容量のビーカーに樹脂組成物 20 g と測定溶媒（特級品）（例えば、テトラヒドロフラン / 脱イオン水 = 5 / 1、v / v）120 mL を入れて均一に溶解させ、サンプル液とした。測定溶媒 120 mL を 200 mL のビーカーに加え、ブランク液とした。サンプル液とブランク液それぞれを自動電位差滴定装置により、濃度 0.0425 mol / L の水酸化カリウム水溶液（又はエタノール溶液）にて滴定した。滴定結果を式 2 により計算し、全酸価（KOHmg / L）を求めた（F は標準塩酸溶液を用いて求めた滴定液のファクターを示す。ここで F = 1.000）。なお、測定には複合ガラス電極 C - 171（（株）堀場製作所製）を用いた。

【式 2】

【0065】

$$\text{全酸価 (KOHmg/g)} = \frac{(\text{試料滴定量(mL)} - \text{ブランク滴定量(mL)}) \times 0.0425 \times F \times 56.1}{\text{試料量 (g)}}$$

【0066】

実施例 A - 1

「DEAA」50 g と UV6640B 50 g を量り取って、室温にて均一に混合して、全塩基価と全酸価を測定した。表 1 に示すように、混合物の全塩基価は 1.0 KOHmg / g、全酸価は 1.2 KOHmg / g、全塩基価と全酸価の差が -0.2 KOHmg / g であることを確認し、特に再処理をせず、本発明の重合性樹脂組成物とした。

【0067】

実施例 A - 2 ~ A - 10

実施例 A - 1 と同様に、N - 置換（メタ）アクリルアミドと他の構成成分を表 1 に示す割合で精確に測って、混合し、全塩基価と全酸価を測定した。表 1 に示すように、これら混合物の全塩基価は 12.0 mg KOH / g 以下であり、全酸価は 8.0 mg KOH / g 以下であり、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg / g であることを確認し、特に再処理をせず、本発明の重合性樹脂組成物とした。

【0068】

実施例 A - 11

「DMAA」70 g、EBECRY 112 15 g、TPGDA 5 g、HEA 5 g と THFA 5 g を量り取って、室温にて均一に混合して、全塩基価と全酸価を測定したが、それぞれは 18.8 KOHmg / g と 3.3 KOHmg / g であった。該混合液を強酸性イオン交換樹脂（三菱化学（株）社製、商品名ダイイオン SK1B）10 g を充填したガラスカラムに通液した。通液後の混合物を再度分析し、全塩基価は 11.5 KOHmg / g、全酸価は 7.2 KOHmg / g、全塩基価と全酸価の差が 4.3 KOHmg / g であることを確認し、本発明の重合性樹脂組成物とした。

【0069】

実施例 A - 12

HEMAA 10 g、UV - 6640B 20 g、HDDA 40 g、HEA 20 g、THFA 20 g、AAc 1 g と CHA 10 g を量り取って、室温にて均一に混合して、全

塩基価と全酸価を測定したが、それぞれは1.5 KOHmg/gと25.8 KOHmg/gであった。該混合液に水酸化ナトリウム1.28gを加え、10分間ゆっくり攪拌し、さらに氷水で1時間冷やした。その後、混合液中に析出した白色固形物をろ過により除去した。得られた透明な液体状混合物を再度分析し、全塩基価は7.0 KOHmg/g、全酸価は8.0 KOHmg/g、全塩基価と全酸価の差が-1.0 KOHmg/gであることを確認し、本発明の重合性樹脂組成物とした。

【0070】

【表1】

	N-置換(メタ) アクリルアミド		多官能モノマー		単官能モノマー		全塩基価	全酸価	全塩基価 -全酸価	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部				
実施例	A-1	「DEAA」	50	UV-6640B	50		1.0	1.2	-0.2	
	A-2	「ACMO」	30	UV-6640B	45	IBOA	25	1.5	0.5	1.0
	A-3	「DMPAA」	1	KJSA-6100	35	M-106	25	3.5	1.5	2.0
				PETA	10	LA	10			
	A-4	「HEAA」	15	U200-PA	20	EEA	20	1.5	1.0	0.5
				HDDA	20	CHA	25			
	A-5	「DAAM」	10	UV-6640B	15	IBOA	45	1.0	1.8	-0.8
				DPHA	10	4HBA	20			
	A-6	「DEAA」	40					3.0	1.5	1.5
		「HEAA」	60							
	A-7	MHEAA	40	KJSA-6100	50	IBOA	10	0.4	0.5	-0.1
	A-8	「DEAA」	60	KJSA-6100	2	IBOA	5	2.0	1.2	0.8
		「ACMO」	30	DPHA	3					
	A-9	「NIPAM」	5	U200-PA	30	PEA	25	0.2	0.8	-0.6
				TPGDA	30	EEA	10			
	A-10	「DEAA」	20	UV-6640B	40	HEA	5	1.8	1.5	0.3
		「HEAA」	20			THFA	15			
A-11	「DMAA」	70	EBCRY112	15	HEA	5	11.5	7.2	4.3	
			TPGDA	5	THFA	5				
A-12	HEMAA	10	UV-6640B	20	THFA	20	7.0	8.0	-1.0	
			HDDA	40	AAc	3				
A-13	「DEAA」	20	UV-7600B	20	EEA	50	8.0	9.0	-1.0	
					AAc	1				
					LA	8				
A-14	「ACMO」	40	U200-PA	30	PEA	19	12.6	7.5	5.1	
			HDDA	10	DMAEA	1				
A-15	「HEAA」	50	UV-6640B	5			2.5	4.0	-1.5	
	「DMAA」	45								
A-16	「DMPAA」	4	U200-PA	40	IBOA	45	12.0	6.5	5.5	
			TPGDA	10	AAc	1				
A-17			UV-6640B	39.9	THFA	60	0.1	0.6	-0.5	
						AAc				0.1

実施例11:強酸性イオン交換樹脂を充填したカラムに通液したもの

実施例12:水酸化ナトリウムにより中和処理したもの

【0071】

比較例 A - 13 ~ A - 17

実施例 A - 1と同様に、N-置換(メタ)アクリルアミド等の構成成分を表1に示す割合

10

20

30

40

50

で精確に測って、混合し、全塩基価と全酸価を測定した。表 1 に示すように、これら混合物の全塩基価は 12.0 mg KOH/g を超えたり、全酸価は 8.0 mg KOH/g を超えたり、或いは、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOH mg/g}$ の範囲外であることを確認したが、特に再処理をせず、本発明の比較用重合性樹脂組成物とした。

【0072】

実施例 A - 1 ~ A - 12 と比較例 A - 13 ~ A - 17 で得られた各種の重合性樹脂組成物 100 重量部に対して、光重合開始剤として D - 1173 3 重量部を加え、均一に混合して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を調製した。そして、これらの樹脂組成物を用い、下記方法にて活性エネルギー線硬化膜の作製と特性評価を行った。

【0073】

卓上塗工機（コーター TC - 1、三井電気精機（株）社製）を用いて、実施例 A 1 ~ A 12 及び比較例 A 13 ~ 17 の混合液を膜厚 $100 \mu\text{m}$ になるようにアルミ基板（A 1、A 5052）に塗膜後、紫外線を照射（装置：アイグラフィックス製 インバーター式コンベア装置 ECS - 4011GX、メタルハライドランプ：アイグラフィックス製 M04 - L41、紫外線照度： 700 mW/cm^2 、積算光量： 3000 mJ/cm^2 ）して硬化膜とした。得られた硬化膜をアルミ基板からゆっくり剥がして、初期の透明性（透明率）と耐黄変性（黄変度 b 値）を下記方法に従って測定した。また、耐湿熱黄変性と耐光黄変性の加速試験を下記通り行い、試験後の透明性と耐黄変性を同様に評価した。さらに、金属材料としてアミル基板と銅箔を用い、下記方法により耐腐食性を評価し、結果を表 2 に示す。

【0074】

（7）透明性（透過率）

得られた初期又は耐黄変加速試験後の硬化膜を用いて、温度 23°C 、相対湿度 50% の雰囲気下で、24 時間を静止した。その後、ヘイズメーター（日本電色工業社製、NDH - 2000）により硬化膜の透過率を測定し、透明性を下記通り 4 段階分けて評価した。

：透過率は 90% 以上

：透過率は 85% 以上、かつ 90% 未満

：透過率は 50% 以上、かつ 85% 未満

×：透過率は 50% 未満

（8）耐湿熱黄変性

得られた初期の硬化膜を用いて、温度 23°C 、相対湿度 50% の雰囲気下で、24 時間を静止した。その後、硬化膜の透過スペクトルを透過色測定専用機（TZ - 6000、日本電色工業（株）製）により測定し、初期 b 値とした。硬化膜を用いて、 85°C 、相対湿度 85% に設定した恒温恒湿機に 500 時間を静止し、耐湿熱黄変性の加速試験を行った。試験後の硬化膜を同様に温度 23°C 、相対湿度 50% の雰囲気下で 24 時間を静止し、透過色測定し、湿熱後 b 値とした。また、湿熱後 b 値と初期 b 値の差は変化値 b とした（ $b = \text{湿熱後 b 値} - \text{初期 b 値}$ ）。耐湿熱黄変性は下記通り 4 段階分けて評価した。

：初期 b 値、湿熱後 b 値は共に 0.2 以下、かつ、 b は 0.1 以下である

：初期 b 値、湿熱後 b 値は何れか一つまたは共に 0.2 を超えるが、共に 0.5 以下であり、かつ、 b は 0.2 以下である

：初期 b 値、湿熱後 b 値は何れか一つまたは共に 0.5 を超えるが、共に 1.0 以下であり、かつ、 b は 0.3 以下である

×：初期 b 値、湿熱後 b 値は何れか一つまたは共に 1.0 を超え、或いは、 b は 0.3 を超える

（9）耐光黄変性

上記の耐湿熱黄変性評価と同様に、耐光黄変性の加速試験を行い、試験前後の b 値とそれらの差である b を測定、算出した。耐光黄変性の加速試験は紫外線フェードメーター（スガ試験機（株）社製、U48）を用いて、ブラックパネル温度を 63°C に設定し、 500 W/m^2 の条件で 168 時間照射を行った。耐湿熱黄変性と同様に 4 段階分けて評価した。

10

20

30

40

50

(10) 耐腐食性

前記方法で活性エネルギー線硬化膜を作製し、得られた硬化膜をアルミ基板に付着したままの試験片（Al耐腐食性評価用）、及びアルミ基板から硬化膜をゆっくり剥がして、銅箔（厚み80μm）に貼りあわせた試験片（Cu耐腐食性評価用）を用いて、温度60、相対湿度95%に設定した恒温恒湿機に168時間を静置した。その後、硬化膜をアルミ基板又は銅箔から剥がして、目視でアルミ基板と銅箔の表面を観察し、硬化膜の耐腐食性を評価し、結果を表2に示す。

：腐食なし

：僅かに腐食

：少し腐食

x：著しい腐食

【0075】

【表2】

		透明性			黄色度				耐黄変評価		耐金属腐食性		
		初期	湿熱後	照射後	初期b値	湿熱後b値	Δb	照射後b値	Δb	湿熱	光	Al	Cu
												◎	◎
実施例	A-1	◎	◎	◎	0.11	0.14	0.03	0.10	-0.01	◎	◎	◎	◎
	A-2	◎	◎	◎	0.15	0.19	0.04	0.16	0.01	◎	◎	◎	◎
	A-3	◎	○	◎	0.18	0.20	0.02	0.20	0.02	◎	◎	◎	◎
	A-4	◎	◎	○	0.16	0.20	0.04	0.15	-0.01	◎	◎	◎	◎
	A-5	◎	◎	◎	0.12	0.16	0.04	0.10	-0.02	◎	◎	◎	◎
	A-6	◎	○	○	0.14	0.20	0.06	0.15	0.01	◎	◎	◎	◎
	A-7	◎	○	◎	0.05	0.08	0.03	0.10	0.05	◎	◎	◎	◎
	A-8	◎	◎	◎	0.14	0.20	0.06	0.16	0.02	◎	◎	◎	◎
	A-9	◎	○	○	0.10	0.14	0.04	0.12	0.02	◎	◎	◎	◎
	A-10	◎	○	◎	0.08	0.10	0.02	0.09	0.01	◎	◎	◎	◎
	A-11	◎	◎	○	0.20	0.25	0.05	0.38	0.18	○	○	○	○
	A-12	◎	○	○	0.18	0.30	0.12	0.38	0.20	○	○	○	○
比較例	A-13	○	△	△	1.22	3.64	2.42	6.40	5.18	×	×	×	×
	A-14	△	×	×	2.52	8.40	5.88	12.20	9.68	×	×	×	△
	A-15	◎	△	○	0.98	0.84	-0.14	0.91	-0.07	△	△	△	△
	A-16	△	×	×	0.66	1.42	0.76	1.25	0.59	×	×	△	×
	A-17	○	△	×	0.65	1.22	0.57	2.80	2.15	×	×	×	×

【0076】

実施例B-1

「DEAA」40g、BA40g、2EHA15g、4HBA5gとAIBN0.2gを量り取って、室温にて均一に混合して、全塩基価と全酸価を測定した。表3に示すように、混合物の全塩基価は1.80KOHmg/g、全酸価は2.0KOHmg/g、全塩基価と全酸価の差が-0.2KOHmg/gであることを確認し、特に再処理をせず、本発明の熱重合性樹脂組成物とした。

温度計、攪拌機、還流冷却器及び窒素導入管を備えた反応装置内に、酢酸エチル200gと前記熱重合性樹脂組成物100gを加え、攪拌しながら窒素ガスを導入して装置内の空気を窒素に置換した後、還流温度まで昇温し、窒素を通して7時間反応させた。反応終了後、酢酸エチルを添加して、固形分30%の重合体溶液を得た。コーンプレート型粘度計（東機産業（株）社製、RE550型）を使用し、JIS K5600-2-3に準じて、25で溶液粘度を測定し、3500mPa・sであった。

10

20

30

40

50

また、前記重合体溶液から30部を取り出し、溶液中の揮発成分を完全に除去することにより重合体を取得した。その後、テトラヒドロフラン（THF）に溶解して、濃度0.5重量%の重合体溶液を調製し、一晚静置した。重合体のTHF溶液を0.45 μ mメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）測定を行い（島津製作所製Prominence GPCシステム、ShodexのKF-806Lカラム、溶離液THF）、ポリスチレン換算値により、重合体の重量平均分子量（Mw）を116万であること算出した。

【0077】

実施例B-2～B-6と比較例B-7～B-9

表3に示す重合性組成物に変更する以外は、実施例B-1と同様にして熱重合性樹脂組成物の実施例B-2～B-6、及び比較例B-7～B-9を調製し、全塩基価と全酸価を測定した。また、熱重合を同様に行い、得られた重合体溶液の固形分を30%に調製し、溶液の粘度測定を行った。さらに、実施例B-1と同様に溶液中の揮発成分を完全に除去することによりそれぞれの重合体を取得し、重量平均分子量を測定した。各種評価の結果を表3に示す。

【0078】

【表3】

		重合性組成物							重合物	
		N-置換(メ)アクリルアミド		単官能モノマー		全塩基価	全酸価	全塩基価- 全酸価	分子量 (Mw、万)	溶液粘度 (mPa·s)
		種類	重量部	種類	重量部					
実施例	B-1	「DEAA」	40	BA	40	1.8	2	-0.2	116	3500
				2EHA	15					
				4HBA	5					
	B-2	「DMAA」	60	BA	10	5.2	1.5	3.7	95	3200
				「HEAA」	20					
	B-3	「ACMO」	20	BA	70	1.0	0.8	0.2	102	3600
HEA				10						
B-4	「DMAPAA」	3	2EHA	40	9.6	4.8	4.8	122	3800	
			「DEAA」	9						4HBA
B-5	「HEAA」	3	BA	70	0.0	0.5	-0.5	80	3000	
			2EHA	27						
B-6	「NIPAM」	30	BA	15	0.3	0.3	0.0	165	4000	
			HEMAA	20						2EHA
比較例	B-7	「ACMO」	20	BA	65	1.0	9.0	-8.0	120	3750
				AAc	1					
	B-8	「DMAA」	30	BA	40	13.5	4.5	9.0	115	3600
				DMAEA	4					
	B-9				BA	35	0.0	1.0	-1.0	140
2EHA					60					
4HBA					5					

【0079】

実施例C-1、2と比較例C-11

厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに、乾燥後の厚みが25 μ mとなるよう実施例B-1、B-4と比較例B-7で得られた重合体溶液を塗布し、90で2分間乾燥させて、粘着剤層を形成した。次いで、温度23、相対湿度50%の環境に1日置き、試験用粘着シート（タイプa）を得た。

【0080】

実施例C-3、4と比較例C-12

また、実施例B-3、B-5と比較例B-8で得られた固形分30%の重合体溶液100

gを量り取って、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)の50%酢酸エチルの溶液3gを添加し、均一に混合した後、同様に乾燥後の厚みが25 μ mとなるPETフィルムに塗布し、90 $^{\circ}$ で2分間乾燥させて、粘着剤層を形成した。その後、40 $^{\circ}$ の恒温槽で3日間エージングさせ、温度23 $^{\circ}$ 、相対湿度50%の環境に1日置き、試験用粘着シート(タイプb)を得た。

【0081】

実施例C-5、6と比較例C-13

実施例B-2とB-6で得られた固形分30%の重合体溶液100g、比較例B-9で得られた固形分30%の重合体溶液70gをそれぞれ量り取って、多官能モノマーとしてDPHAの50%酢酸エチルの溶液5gと光重合開始剤I-184 1gを添加し、均一に混合した後、同様に乾燥後の厚みが25 μ mとなるPETフィルムに塗布し、90 $^{\circ}$ で2分間乾燥させて、粘着剤層を形成した。その後、紫外線を照射(装置:アイグラフィックス製インバーター式コンベア装置ECS-4011GX、メタルハライドランプ:アイグラフィックス製M04-L41、紫外線照度:700mW/cm²、積算光量:1000mJ/cm²)し、硬化させ、温度23 $^{\circ}$ 、相対湿度50%の環境に1日置き、試験用粘着シート(タイプc)を得た。

10

【0082】

実施例C-7~9

実施例A-1、A-7とA-10で得られた重合性組成物、多官能モノマーとしてDPHA、ポリマーとしてKE-359及び光重合開始剤としてI-184を表4に示す所定量で量り取って、均一に混合した後、重剥離セパレーター(シリコンコートPETフィルム)に塗工し、軽剥離セパレーター(シリコンコートPETフィルム)で気泡を噛まないように卓上型ロール式ラミネーター機(Royal Sovereign製RSL-382S)を用いて、粘着層が厚さ25 μ mになるように貼り合わせ、紫外線を照射(装置:アイグラフィックス製インバーター式コンベア装置ECS-4011GX、メタルハライドランプ:アイグラフィックス製M04-L41、紫外線照度:700mW/cm²、積算光量:1000mJ/cm²)し、光学用透明粘着シート(タイプd)を作製した。

20

【0083】

実施例C-10と比較例C-14

実施例A-4と比較例A-15で得られた重合性組成物、架橋剤としてHDI、多官能モノマーとしてDPHA及び光重合開始剤としてI-184を表4に示す所定量で量り取って、均一に混合した後、タイプcと同様に粘着シートを作製し、紫外線により硬化を行った。その後、40 $^{\circ}$ の恒温槽で3日間エージングさせ、温度23 $^{\circ}$ 、相対湿度50%の環境に1日置き、試験用粘着シート(タイプe)を得た。

30

【0084】

作製した粘着シートの特性を下記方法で評価し、結果を表4に示す。

(11) 透明性

作製した粘着シートを、温度23 $^{\circ}$ 、相対湿度50%の雰囲気下で、24時間を静止した。その後、前記と同様にヘイズメーターにより透過率を測定し、透明性を評価した。

40

(12) 粘着力

温度23 $^{\circ}$ 、相対湿度50%の条件下、被着体として厚さ100 μ mのPETフィルム又はガラスの基板に転写し、重さ2kgの圧着ローラーを用いて2往復することにより加圧貼付し、同雰囲気下で30分間放置した。その後、引っ張り試験機(装置名:テンシロンRTA-100 ORIENTEC社製)を用いて、剥離速度300mm/分にて180 $^{\circ}$ 剥離強度(N/25mm)を測定した。

○ : 30(N/25mm)以上

○ : 15(N/25mm)以上、30(N/25mm)未満

○ : 8(N/25mm)以上、15(N/25mm)未満

× : 8(N/25mm)未満

50

(13) 耐汚染性

粘着シートを前述の粘着力の測定と同様に被着体に貼り付け、80、24時間放置した後、粘着シートを剥がした後の被着体表面の汚染を目視によって観察した。

：汚染なし

：ごく僅かに汚染がある。

：僅かに汚染がある。

×：糊（粘着剤）残りがある。

(14) 耐光黄変性

粘着シートの耐光黄変性評価を前記と同様に行い、結果を表4に纏めた。

【0085】

【表4】

10

	タイプ	粘着剤組成物						粘着シート物性						
		重合性組成物 or 重合物		架橋 剤	多官能 モノマー	ポリマー	光開 始剤	透 明 性	粘着力		耐汚染性		耐光 黄変 性	
		種類	重量部	HDI	DPHA	KE-359	I-184		PET	ガラス	PET	ガラス		
				重量部										
実施例	C-1	a	B-1	30.0					◎	◎	◎	◎	◎	◎
	C-2	a	B-4	30.0					◎	◎	◎	◎	◎	○
	C-3	b	B-3	30.0	1.5				◎	◎	◎	◎	◎	◎
	C-4	b	B-5	30.0	1.5				◎	◎	◎	◎	◎	○
	C-5	c	B-2	27.5		2.5		1.0	◎	◎	◎	◎	◎	○
	C-6	c	B-6	27.5		2.5		1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	C-7	d	A-1	30.0				1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	C-8	d	A-7	25.0		5.0		1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	C-9	d	A-10	20.0		5.0	5.0	1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	C-10	e	A-4	25.0	1.0	4.0		1.0	◎	◎	◎	◎	◎	○
比較例	C-11	a	B-7	30.0					△	△	○	△	○	×
	C-12	b	B-8	30.0	1.5				△	×	△	△	△	×
	C-13	c	B-9	21.0		9.0		1.0	○	×	×	×	×	○
	C-14	e	A-15	1.0	0.5	18.5	10.0	1.0	×	△	△	△	△	△

20

30

【0086】

実施例D-1～8と比較例D-9～12

実施例Aで得られた重合性組成物、実施例Bで得られた重合物を用いて、その他成分と共に表5に示す所定量で量り取って、均一に混合し、紫外線硬化性封止剤を調製した。その後、得られた封止剤を用い、下記方法にて、紫外線硬化による封止剤樹脂硬化物の作製及び物性評価を行った。

【0087】

紫外線硬化型封止剤樹脂硬化物の作製方法

ガラス板（縦50mm×横50mm×厚さ5mm）上にシリコン製のスペーサー（縦30mm×横15mm×厚さ3mm）をセットし、スペーサーの内部に銅箔（縦5mm×横50mm×厚み80μm）を入れ、上記にて調製した紫外線硬化型封止剤を注入した。十分に脱気した後、紫外線を照射（装置：アイグラフィックス製 インバーター式コンペア装置 ECS-4011GX、メタルハイドランプ：アイグラフィックス製 M04-L41、紫外線照度：700mW/cm²、積算光量：1000mJ/cm²）し、封止剤樹脂硬化物を作製した。得られた硬化物の特性を下記方法で評価し、結果を表5に示す。

40

【0088】

(15) 透明性

50

作製した硬化物を温度 23、相対湿度 50% の雰囲気下で、24 時間を静止した。その後、前記と同様にヘイズメーターにより透過率を測定し、透明性を評価した。

(16) 耐湿熱黄変性

得られた硬化物を前記と同様に耐湿熱黄変性評価を行い、結果を表 5 に示す。

(17) 吸水率試験

得られた硬化物から 1 g を切り取って、試験片として温度 85 × 相対湿度 95% の恒温恒湿機にセットし、48 時間静置後、再び試験片の重量を測定し、吸水率を式 3 により算出した。

【式 3】

【0089】

10

$$\text{吸水率 (\%)} = \frac{(\text{吸湿後重量} - \text{吸湿前重量})}{\text{吸湿前重量}} \times 100$$

：吸水率は 1.0% 未満

：吸水率は 1.0% 以上、かつ 2.0% 未満

：吸水率は 2.0% 以上、かつ 3.0% 未満

×：吸水率は 3.0% 以上

(18) アウトガス試験

得られた硬化物から 1 g を切り取って、試験片として温度 100 に設定した恒温槽に静置し、乾燥室素気流を 24 時間流して、その後再び試験片の重量を測定し、式 4 によりアウトガスの発生率を算出した。

【式 4】

【0090】

20

$$\text{アウトガス発生率 (\%)} = \frac{(\text{恒温後の重量} - \text{恒温前の重量})}{\text{恒温前の重量}} \times 100$$

：発生率は 0.1% 未満

：発生率は 0.1% 以上、かつ 0.3% 未満

：発生率は 0.3% 以上、かつ 1.0% 未満

×：発生率は 1.0% 以上

(19) 耐ヒートサイクル性

得られた硬化物を -40 で 30 分間、次に 100 で 30 分間放置を 1 サイクルとして 100 回繰り返し、硬化物の状態を目視によって観察した。

：全く変化が見られない

○：わずかに気泡の発生が見られるが、クラックの発生が見られない。透明である。

：多少の気泡或いはクラックの発生が見られ、わずかな曇りである。

×：気泡又はクラックが全面的に発生し、半透明状態である。

30

40

(20) 耐腐食性

耐湿熱黄変性試験後、銅箔の表面を目視で観察し、前記と同様に硬化膜の耐腐食性を評価し、結果を表 5 に示す。

【0091】

【表 5】

	封止剤組成物								封止剤物性						
	重合性組成物 or 重合物			その他成分					透明性	吸水率	アウトガス試験	耐ヒートサイクル	耐湿熱黄変性	耐腐食性	
	種類	重量部	品種	重量部	品種	重量部	品種	重量部							
実施例	D-1	A-2	30.0					D-1173	0.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	D-2	A-4	28.0	HDI	2.0			D-1173	1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	D-3	A-6	10.0	DPHA	10.0	KJSA-6100	10.0	D-1173	1.0	◎	○	◎	◎	○	◎
	D-4	A-8	15.0	UV-6640B	10.0	KE-359	5.0	I-184	1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	D-5	A-9	20.0	PETA	10.0			I-184	1.0	○	◎	○	◎	○	○
	D-6	B-3	10.0	IBOA	10.0	HDDI	5.0	I-184	1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	D-7	B-5	9.0	HDI	1.0	DPHA	10.0	D-1173	1.0	◎	◎	◎	○	○	◎
						U200-PA	10.0								
D-8	B-6	3.0	M-106	5.0	KJSA-6100	10.0	I-184	1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
			DEAA	12.0											
比較例	D-9	A-14	30.0					D-1173	1.0	△	△	○	△	×	△
	D-10	A-17	30.0					D-1173	3.0	△	○	△	×	△	△
	D-11	B-7	21.0	HDI	0.5	DPHA	8.5	D-1173	1.0	×	×	△	△	×	×
	D-12	B-8	9.0	HDI	1.0	IBOA	20.0	I-184	1.0	△	△	×	△	×	△

10

20

30

40

50

【0092】

実施例 E - 1 ~ 8 と比較例 E - 9 ~ 12

実施例 A で得られた重合性組成物及び実施例 B で得られた重合物を用い、表 6 に示す組成で紫外線硬化性接着剤を調製し、下記方法にて偏光板作製及び偏光板の物性評価を行い、結果を表 6 に示す。

【0093】

紫外線照射による偏光板の作製

卓上型ロール式ラミネーター機 (Royal Sovereign 製 RSL-382S) を用いて、2枚の透明フィルムの中に偏光フィルムを挟み、透明フィルムと偏光フィルムの中に、実施例又は比較例の接着剤を、厚さ 10 μm になるように貼り合わせた。貼り合わせた透明フィルムの上面から紫外線を照射 (装置: アイグラフィックス製 インバーター式コンペア装置 ECS-4011GX、メタルハライドランプ: アイグラフィックス製 M04-L41、紫外線照度: 700 mW/cm²、積算光量: 1000 mJ/cm²) し、偏光フィルムの両側に透明フィルムを有する偏光板を作製した。なお、透明フィルムとして、アクリル系保護フィルム (カネカ社製のサンデュレン SD-014) を使用した。

【0094】

(21) 表面形状観察

得られた偏光板表面を目視によって観察し、下記基準で評価した。

- : 偏光板の表面に微小なスジも凹凸ムラも確認できない
- : 偏光板の表面に部分的に微小なスジが確認できる
- : 偏光板の表面に微小なスジや凹凸ムラが確認できる

×: 偏光板の表面に明らかなスジや凹凸ムラが確認できる

(22) 剥離強度

温度 23、相対湿度 50% の条件下、20 mm × 150 mm に裁断した偏光板 (試験片) を、引っ張り試験機 (島津製作所製 オートグラフ AGX S-X 500N) に取り付けられた試験板に両面接着テープを用いて貼り付けた。両面接着テープを貼付していない方の透

明保護フィルムと偏光フィルムの一片を、20～30mm程度あらかじめ剥がしておき、上部つかみ具にチャックし、剥離速度300mm/minにて90°剥離強度(N/20mm)を測定した。

: 3.0 (N/20mm) 以上

: 1.5 (N/20mm) 以上、3.0 (N/20mm) 未満

: 1.0 (N/20mm) 以上、1.5 (N/20mm) 未満

x : 1.0 (N/20mm) 未満

(23) 耐水性

得られた偏光板を20×80mmに切断し、60℃の温水に48時間浸漬した後、偏光子と保護フィルム、位相差フィルム、光学補償フィルムとの界面における剥離の有無を確認した。判定は下記の基準で行った。

: 偏光子と保護フィルムとの界面で剥離なし(1mm未満)

: 偏光子と保護フィルムとの界面の一部に剥離あり(1mm以上、3mm未満)

: 偏光子と保護フィルムとの界面の一部に剥離あり(3mm以上、5mm未満)

x : 偏光子と保護フィルムとの界面で剥離あり(5mm以上)

(24) 耐久性

得られた偏光板を150mm×150mmに裁断し、冷熱衝撃装置(エスペック社製TSA-101L-A)に入れ、-40～80℃のヒートショックを各30分間、100回行い、下記基準で評価した。

: クラックの発生なし

: 端部にのみ5mm以下の短いクラックの発生あり

: 端部以外の場所にクラックが短い線状に発生している。しかし、その線により偏光板が2つ以上の部分に分離してはいない

x : 端部以外の場所にクラックの発生あり、その線により、偏光板が2つ以上の部分に分離している

(25) 耐熱黄変性

得られた偏光板を30mm×30mmに裁断し、透過色相のa値及びb値を測定し(株)島津製作所製の紫外可視分光光度計UV-2450にて、波長380～780nmの平行透過色相a値及び直交透過色相b値を測定し、透過色相のab値($ab = (a^2 + b^2) / 2$)を算出した。その後、偏光板を90℃の恒温槽に48時間保持し、耐熱黄変性試験を行った。試験後のab値を同様に算出し、 Δab ($\Delta ab = \text{試験後の} ab \text{値} - \text{試験前の} ab \text{値}$)の値が黄変の指標とした。 $\Delta ab = 0$ の場合は、黄変せず、 Δab が大きくなるほど黄変が大きいことを意味する。

: $0 < \Delta ab < 2$

: $2 < \Delta ab < 6$

: $6 < \Delta ab < 10$

x : $10 < \Delta ab$

【0095】

10

20

30

【表 6】

	接着剤組成物								偏光版物性					
	重合性組成物 or 重合物			その他成分					表面 形状 観察	剥離 強度	耐水 性	耐久 性	耐熱 黄変 性	
	種類	重量部	品種	重量部	品種	重量部	品種	重量部						
実施例	E-1	A-1	10.0	DPHA	10.0	KJSA-6100	10.0	D-1173	3.0	◎	◎	◎	◎	◎
	E-2	A-2	30.0					D-1173	1.0	◎	◎	○	◎	◎
	E-3	A-5	5.0	IBOA	10.0	UV-6640B	5.0	I-184	3.0	◎	○	◎	◎	○
				PETA	10.0									
	E-4	A-6	8.0	UV-6640B	10.0	DPHA	10.0	I-184	3.0	◎	◎	○	◎	○
						HDI	2.0							
	E-5	A-8	15.0	KJSA-6100	5.0	HDDI	5.0	I-184	1.0	◎	◎	◎	◎	◎
						PETA	5.0							
E-6	A-11	20.0	HDDI	5.0	KE-359	5.0	D-1173	2.0	◎	◎	○	◎	○	
E-7	B-2	5.0	HDI	2.0	DPHA	5.0	D-1173	3.0	○	◎	○	◎	◎	
			EEA	13.0	U200-PA	5.0								
E-8	B-3	10.0	IBOA	5.0	HDDI	12.0	I-184	3.0	◎	◎	◎	◎	◎	
			HDI	3.0										
比較例	E-9	A-13	20.0	HDDI	5.0	PETA	5.0	D-1173	3.0	○	△	△	△	×
	E-10	A-15	10.0	UV-7600B	15.0	KE-359	5.0	I-184	3.0	△	○	×	△	×
	E-11	B-8	13.0	HDI	2.0	DPHA	15.0	D-1173	3.0	×	△	△	△	×
	E-12	B-9	10.0	HDDI	2.0	THFA	10.0	I-184	3.0	△	△	○	×	△
DPHA						8.0								

10

20

【0096】

実施例 F - 1 ~ 8 と比較例 F - 9 ~ 12

実施例 A で得られた重合性組成物及び実施例 B で得られた重合物を用い、表 7 に示す組成で光硬化性インク組成物を調製し、その後、下記方法にてインクジェット印刷を行い、得られた印刷物の評価を行った。なお、クリアインク組成物においては顔料と顔料分散剤を配合せず、ブラックインク組成物は顔料ピグメントブラック 7 (略称 P M B - 7) と顔料分散剤アジスパー P B 8 2 1 (略称 P B 8 2 1) を表 7 に示す所定量で配合したものである。

30

【0097】

(26) 粘度

得られたインク組成物の粘度を J I S K 5 6 0 0 - 2 - 3 に準じて、コーンプレート型粘度計 (装置名: R E 5 5 0 型粘度計 東機産業株式会社製) を使用し、測定した。インクジェット式印刷を踏まえて、20 におけるインク組成物の粘度は 2 ~ 5 0 m P a · s (評価) であり、又は 3 ~ 3 0 m P a · s (評価) であることが好ましく、更には 5 ~ 2 0 m P a · s (評価) であることが好ましい。2 m P a · s 未満 (× 評価) では吐出後の印刷にじみ、印刷ずれによる吐出追従性の低下が見られ、5 0 m P a · s を超える (× 評価) と吐出ノズルのつまりによる吐出安定性の低下がみられるため、好ましくない。

40

(27) 相溶性

上記の方法により調製したインク組成物を目視により相溶性を確認した。

：インク組成物に不溶解物なし

○：インク組成物にわずかに不溶解物がみられる

50

：インク組成物全体に不溶解物がみられる

x：インク組成物に沈殿物あり

【0098】

紫外線照射による印刷物の作製

得られたインク組成物を厚さ100 μ mのPETフィルムにパーコーター（RDS 12）にて塗布し（乾燥後膜厚10 μ m）、紫外線照射（装置：アイグラフィックス製インバーター式コンベア装置ECS-4011GX、メタハラドランプ：アイグラフィックス製M04-L41）により硬化させ、印刷物を作製した。

【0099】

（28） 硬化性

上記方法にて印刷物を作成する際、インク組成物が完全硬化（べたつかない状態）するまでの積算光量を測定し、硬化性を評価した。

：1000mJ/cm²で完全硬化

：1000～2000mJ/cm²で完全硬化

：2000～5000mJ/cm²で完全硬化

x：完全硬化までに5000mJ/cm²以上が必要

（29） 表面乾燥性

上記方法にて作製した印刷物を、室温23℃、相対湿度50%の環境に5分間静置し、印刷面に上質紙を重ね、荷重1kg/cm²の付加を1分間かけ、紙へのインクの転写程度を評価した。

：インクが乾燥し、紙への転写が全くなかった。

：インクが乾燥し、紙への転写がわずかにあった。

：インクがほぼ乾燥し、紙への転写があった。

x：インクが殆ど乾燥せず、紙への転写が多かった。

【0100】

インクジェット印刷と印刷適性評価

前記で作製したインク組成物を市販インクジェットプリンター（Luxel Jet UV 350GTW、富士フイルム（株）製）に充填し、コート紙を用いて、ベタ画像を印刷し、インクの印刷適正を以下の方法にて評価した。

【0101】

（30） 吐出安定性

得られた印刷物の印刷状態を目視により評価した。

：ノズル抜けなく、良好に印刷されている。

○：わずかにノズル抜けあり。

：広い範囲にてノズル抜けがあり。

x：不吐出がある。

（31） 鮮明度

顔料を配合したインク組成物から得られた印刷物の画像鮮明度を目視で観察した。

：インクにじみが全く見られなく、画像が鮮明であった。

：インクにじみが殆どなく、画像が良好であった。

：インクにじみが若干見られた。

x：インクにじみが著しくみられた。

（32） 耐熱黄変性

得られたクリアインク組成物を用いて、サブストレート基板（#125-E20）に膜厚10 μ mとなるようにパーコーターで塗布し、上記同様メタルハラドランプで硬化させた。得られた塗膜の色相をSpectrolino（Gretag Macbeth社製）により測定し、60℃に保持した恒温槽に1週間放置した。その後、塗膜の色相を再度測定し、加熱前後の色相値変化（ $E = \text{加熱後色相} - \text{加熱前色相}$ ）により耐黄変性を評価した。

： $0 \leq E \leq 0.2$

10

20

30

40

50

○ : 0.2 < E ≤ 0.5
 : 0.5 < E ≤ 1.0
 × : 1.0 < E
 【 0 1 0 2 】
 【 表 7 】

	インク組成物								インク組成物及びインクの物性							
	重合性組成物 or 重合物			その他成分					粘度	相溶性	硬化性	表面乾燥性	吐出安定性	鮮明度	耐熱黄変性	
	種類	重量部	品種	重量部	品種	重量部	品種	重量部								
実施例	F-1	A-2	70.0	BZA	30.0			I-184	3.0	◎	◎	◎	◎	◎		◎
	F-2	A-3	40.0	IBOA	50.0	PMB-7 PB821	6.0 4.0	D-TPO	5.0	◎	◎	◎	◎	○	◎	
	F-3	A-8	90.0	IBOA	10.0			I-184	3.0	◎	◎	◎	◎	◎		◎
	F-4	A-6	25.0	PEA DPHA	50.0 20.0	PMB-7 PB821	4.0 1.0	D-TPO	5.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	F-5	A-11	50.0	KJSA-6100	5.0	IBOA PETA	40.0 5.0	D-1173	3.0	◎	◎	◎	◎	◎		○
	F-6	A-12	10.0	BZA HDDI THFA	60.0 15.0 10.0	PMB-7 PB821	3.0 2.0	D-TPO	5.0	◎	○	○	○	○	◎	
	F-7	B-4	8.0	IBOA PETA	70.0 15.0	PMB-7 PB821	5.0 2.0	D-TPO	5.0	○	○	○	○	○	◎	
	F-8	B-5	2.0	BZA DPHA	70.0 8.0	IBOA DEAA	10.0 10.0	I-184	3.0	△	○	◎	◎	◎		◎
比較例	F-9	A-14	60.0	IBOA HDDI	20.0 10.0	PMB-7 PB821	6.0 4.0	D-TPO	5.0	○	△	△	△	×	×	
	F-10	A-16	50.0	IBOA PETA	30.0 10.0	PMB-7 PB821	5.0 5.0	D-TPO	5.0	×	△	△	△	×	△	
	F-11	A-17	90.0	HDDI	10.0		15.0	D-1173	3.0	○	△	×	×	△		×
	F-12	B-8	10.0	BZA IBOA	60.0 10.0	THFA DPHA	5.0 15.0	I-184	3.0	△	△	△	×	×		×

10
20
30

【 0 1 0 3 】

実施例 G - 1 ~ 4 と比較例 G - 5、6

実施例 F で得られたクリアインク組成物を用いて、立体造形物評価用試験片を下記通り作製し、強度、耐収縮性、耐熱性等を測定し、結果を表 8 に示す。

【 0 1 0 4 】

水平に設置したガラス板上に厚さ 75 μm の重剥離 PET フィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルム E 7 0 0 1）を密着させ、厚さ 1 mm、内部が 20 mm × 40 mm のスパーサーを設置し、スパーサーの内側に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を充填した後、更にその上に厚さ 50 μm の軽剥離 PET フィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルム E 7 0 0 2）を重ね、紫外線を照射（装置：アイグラフィックス製、インバーター式コンベア装置 ECS - 4 0 1 1 GX、メタルハライドランプ：アイグラフィックス製 M 0 4 - L 4 1、紫外線照度 300 mW / cm²、積算光量 900 mJ / cm²）し、組成物の硬化物を取得した。その後、硬化物を温度 23、相対湿度 50% の雰囲気下で、24 時間を静止し、両側の剥離 PET フィルムを取り除いて、引張特性、曲げ特性等力学的特性や熱的特性、立体造形物の収縮率、表面強度等を測定した。

40

【 0 1 0 5 】

(33) 引張試験

JIS K - 7 1 1 3 に準じ、精密万能試験機（島津製作所製、AG - X 500N）を用いて得られた硬化試験片の引張試験を行い、引張強度、引張伸度および引張弾性率を測定した。得られた各測定値を以下基準に基づき評価を行った。

50

引張強度

- : 最大点応力が 40 MPa 以上
- : 最大点応力が 30 ~ 40 MPa
- : 最大点応力が 15 ~ 30 MPa
- × : 最大点応力が 15 MPa 以下

引張伸度

- : 破断点伸度が 100 % 以上
- : 破断点伸度が 80 ~ 100 %
- : 破断点伸度が 50 % ~ 80 %
- × : 破断点伸度が 50 % 以下

10

引張弾性率

- : 1500 MPa 以上
- : 1000 ~ 1500 MPa
- : 500 ~ 1000 MPa
- × : 500 MPa 以下

(34) 曲げ試験

得られた硬化試験片を用いて、JIS K - 7171 に準拠したバー状に加工し、曲げ試験の試験片とした。JIS K - 7171 に準じ、精密万能試験機（島津製作所製の AG - X 500N）を用いて硬化試験片の曲げ試験を行い、試験片の曲げ強度と曲げ弾性率を測定した。得られた各測定値を以下基準に基づき評価を行った。

20

曲げ強度

- : 最大曲げ応力が 80 MPa 以上
- : 最大曲げ応力が 50 ~ 80 MPa
- : 最大曲げ応力が 30 ~ 50 MPa
- × : 最大曲げ応力が 30 MPa 以下

曲げ弾性率

- : 1500 MPa 以上
- : 1000 ~ 1500 MPa
- : 500 ~ 1000 MPa
- × : 500 MPa 以下

30

(35) 表面硬度

上記硬化試験片を用いて、JIS K 6253 に準拠し、表面硬度を「アスカ-D型硬度計（高分子計器社製）」のデュロメーター法より測定し、以下基準に基づき評価を行った。

- : D80 超える
- : D60 超える ~ D80
- : D40 超える ~ D60
- × : D40 以下

(36) 熱変形温度

上記硬化試験片を用いて、JIS K 7207 に準拠し、熱変形温度を測定し、以下基準に基づき評価を行った。

40

- : 50 超える
- : 40 超える ~ 50
- : 25 超える ~ 40
- × : 25 以下

(37) 耐光黄変性

得られた硬化試験片を用いて、耐光黄変性評価を前記と同様に行った。

【0106】

上記クリアインク組成物を用い、超高速光造形システム（ナブテスコ社製、SOLIFOR M500B）を使用して半導体レーザーで（スペクトラフィジックス社製、半導体励起

50

固体レーザーBL6型、波長355nm)、液面照射量100mJ/cm²の条件で、スライスピッチ0.10mm、1層当たり2分間の時間で立体造形を行い、直方体形状の立体的造形物を作製した。

【0107】

(38) 耐硬化収縮性

光硬化前のインク組成物の比重(d0)と硬化後得られた造形物の比重(d1)から下記の式より硬化収縮率を求め、耐硬化収縮性を以下基準に基づき評価した。

$$\text{硬化収縮率(\%)} = \{(d1 - d0) / d1\} \times 100$$

: 2%未満

○: 2%~5%未満

: 5%~10%未満

×: 10%以上

【0108】

【表8】

	インク組成物	立体造形物の物性									
		引張試験			曲げ試験		表面硬度	熱変形温度	耐熱黄変性	耐硬化収縮率	
		強度	伸度	弾性率	強度	弾性率					
実施例	G-1	F-1と同じ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	G-2	F-3と同じ	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
	G-3	F-5と同じ	◎	○	○	○	○	◎	◎	○	○
	G-4	F-8と同じ	○	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○
比較例	G-5	F-11と同じ	×	△	×	×	△	×	×	×	×
	G-6	F-12と同じ	△	×	×	△	×	△	△	×	×

【0109】

実施例H-1~6と比較例H-7~10

実施例Aで得られた重合性組成物及び実施例Bで得られた重合物を用い、実施例Cに記載した4タイプ(b、c、d、e)の防曇性塗料組成物を表9に示す組成で調製し、乾燥後の膜厚を1μmになるように、ガラス、アルミ、PETとPC基板に塗布した。その後、各タイプに応じて熱硬化、活性エネルギー線硬化又はそれらの組み合わせにより硬化を行い、得られた防曇膜の性能を下記方法にて評価し、結果は表10に示した。

【0110】

(39) 透明性

防曇塗料を塗装した評価用試験片の透明性、色相を目視で観察し、4段階で評価した。

: 優れている(無色透明かつ光沢感が良好である。)

: 良い(無色透明であるが、光沢感がやや劣る)

: やや悪い(僅かに白濁し、光沢感に乏しい。)

×: 悪い(ほぼ不透明で、白濁が認められる。)

(40) 耐タック性

評価用試験片の塗膜表面を直接指で触れ、べたつき具合を4段階で評価した。

: 優れている(べたつきが全くない。)

: 良い(若干のべたつきがあるが、塗膜の表面に指が貼りつかない。)

: やや悪い(べたつきがあり、塗膜の表面に指が貼りつく。)

×: 悪い(べたつきが酷く、塗膜の表面に指が貼りつく。)

(41) 密着性

JIS K5400に準拠し、カッターナイフで碁盤目を入れ、セロハンテープを貼り付

10

20

30

40

50

けた後、90度の角度でセロハンテープを剥がし、塗膜の基材からの剥離度合いを4段階で評価した。

：優れている（全く剥離しなかった。）

：良い（若干剥離したが、10%未満。）

：やや悪い（10%以上、50%未満が剥離した。）

×：悪い（50%以上が剥離した。）

（42）防曇性

防曇塗料を塗装した評価用試験片を用い、呼気防曇法により防曇性を評価した。23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内で、防曇性被膜付きガラス板に15cmの距離から呼気を1秒吹きかけ、曇り状態を目視で観察し、4段階で評価した。

：優れている（全く曇らない。）

：良い（一瞬僅かに曇りが、すぐに曇りが晴れる。）

：やや悪い（僅かに曇り。）

×：悪い（はっきりと曇りが確認される。）

（43）防汚性

油/カーボン顔料 = 1 / 1の混合液を汚染物質として評価用試験片の塗膜上にスジ状付着させ、3時間後に上から流水を1分間かけ、混合液のクリーニング性能を目視で確認を行い、4段階で評価した。

：優れている（試験片表面に汚れが全く残らず、汚れの流れた跡が認められない。）

：良い（試験片表面に汚れが残らないが、汚れの流れた跡が僅かに認められる。）

：やや悪い（試験片表面に汚れが僅かに残っている。）

×：悪い（試験片表面に汚れがかなり残っている。）

（44）耐水性

評価用試験片を40℃温水に240時間浸漬した後、常温で乾燥させ、塗膜の外観を目視で観察した。試験前の外観と比較し、4段階で評価した。

：優れている（変化がない。）

：良い（わずかに塗膜表面が荒れている。）

：やや悪い（塗膜表面が荒れているか、またはわずかに白化やシミが認められる。）

×：悪い（塗膜の一部或いは全部が溶解しているか、またははっきり白化やシミが認められる。）

（45）耐久性

評価用試験片を60℃、相対湿度90%恒温恒湿機に5分静置した後、90℃で5分間乾燥した。これを1サイクルとし、5サイクルを行った後、防曇性を上記同様呼気防曇法により評価した。

（46）耐湿熱黄変性

得られた防曇性被膜付き試験片を用いて、耐湿熱黄変性評価を前記と同様に行った。

（47）耐腐食性

耐湿熱黄変性試験後、アルミ基板の表面を目視で観察し、前記と銅箔と同様に硬化膜の耐腐食性を評価した。

【0111】

10

20

30

40

【表 9】

		防曇剤組成物										
		タイプ	重合性組成物 or重合物		その他成分							
			種類	重量部	品種	重量部	品種	重量部	品種	重量部	品種	重量部
実施例	H-1	b	B-2	90.0	HDI	10.0						
	H-2	c	B-6	5.0	EEA	60.0	TPGDA	30.0	UV-7600B	5.0	I-184	3.0
	H-3	d	A-1	20.0	THFA	60.0	HDDI	20.0			I-184	3.0
	H-4	d	A-6	40.0	IBOA	30.0	PEAT	20.0	KJSA-6100	10.0	D-1173	3.0
	H-5	d	A-8	60.0	IBOA	10.0	EEA	10.0			D-1173	3.0
			B-3	20.0								
H-6	e	A-5	35.0	HDI	5.0	DPHA	10.0	UV-6640B	10.0	I-184	3.0	
				EEA	40.0							
比較例	H-7	b	B-7	30.0	HDI	3.0	POA	55.0	UV-7600B	12.0		
	H-8	c	B-9	70.0	EEA	15.0	IBOA	10.0	HDDI	5.0	I-184	3.0
	H-9	d	A-16	50.0	IBOA	30.0	DPHA	10.0	UV-7600B	10.0	I-184	3.0
	H-10	e	A-15	10.0	HDI	5.0	THF	55.0	PETA	30.0	D-1173	3.0

【 0 1 1 2 】

【表 1 0】

		防曇性塗膜の物性											
		透明性	耐タック性	密着性				防曇性	防汚性	耐水性	耐久性	耐湿熱黄変性	耐腐食性
				ガラス	アルミ	PET	PC						
実施例	H-1	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	○	○
	H-2	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	H-3	◎	○	○	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎
	H-4	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	H-5	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	H-6	○	○	○	○	◎	○	◎	○	○	◎	○	○
比較例	H-7	△	△	○	×	△	×	△	△	×	○	×	×
	H-8	○	×	△	×	△	×	×	×	×	○	×	×
	H-9	△	△	○	×	○	△	△	△	△	△	×	△
	H-10	×	○	△	△	△	×	△	△	×	△	×	×

【 0 1 1 3 】

実施例 I - 1 ~ 8 と比較例 I - 9 ~ 1 2

実施例 A で得られた重合性組成物及び実施例 B で得られた重合物を用い、表 1 1 に示す組成で活性エネルギー線硬化性ハードコーティング組成物を調製し、その後、下記方法にて PET フィルム上で厚さ 3 μm のコート層を形成させ、紫外線 LED ランプ (UV-LED) で照射することにより硬化し、UV-LED 硬化性及び得られたハードコート の物性評価を行った。評価結果は表 1 1 に示した。

【 0 1 1 4 】

10

20

30

40

50

活性エネルギー線コーティング膜の作製方法

得られたハードコーティング組成物を用いて、厚さ100 μm のPETフィルムアンカーコート面にパーコーター(RDS 1)にて塗布し、乾燥塗膜の厚みが3 μm になるように塗膜を作製した。溶媒を含有する場合、得られた塗膜は防爆式乾燥機にて80 $^{\circ}\text{C}$ 、2分間乾燥を行った。得られた塗膜を1秒あたりに紫外線エネルギーは2.7 mJ/cm^2 であるように塗膜とランプの距離を調節したUV-LED照射器(HOYA CANDEO OPTRONICS株式会社 EXECURE-H-1VC2、スポーツ式)により硬化させ、UV-LED硬化膜を作製した。UV-LED硬化性については下記方法にて評価し、また硬化膜の密着性、鉛筆強度と耐擦傷性については下記方法にて評価し、結果を表11に示す。

【0115】

(48) 硬化性

乾燥した塗膜を用い、上記のUV-LED照射により樹脂組成物を硬化させ、完全硬化するまでの所要時間を測定し、積算光量を算出した。完全硬化とは硬化膜の表面をシリコンゴムでなぞった際に跡がつかなくなる状態とする。

(49) 密着性

得られたコーティング膜付き試験片を用いて、密着性評価を前記と同様に行った。

(50) 耐擦傷性

#0000のスチールウールを用いて、200 g/cm^2 の荷重をかけながら、得られたコーティング膜の表面を10往復摩擦し、傷の発生の有無を目視で評価した。

：膜の剥離や傷の発生がほとんど認められない。

：膜の一部にわずかな細かい傷が認められる。

：膜全面に筋状の傷が認められる。

×：膜の剥離が生じる。

(51) 鉛筆硬度

得られたコーティング膜付き試験片を用いて、JIS K 5400 8.4 手かき法(1990年版)に基づき評価した。

(52) 耐光黄変性

前記同様にハードコーティング組成物を用いて、PETフィルムの代わりにPC基板上にコーティング膜を作製した。得られたコーティング膜付きPC基板を試験片として用いて、前記同様耐光黄変性評価を実施した。

【0116】

10

20

30

【表 1 1】

	コーティング組成物								コーティングの物性					
	重合性組成物 or 重合物			その他成分					硬化性 (UV- LED)	密着 性	耐擦 傷性	鉛筆 硬度	耐光 黄変 性	
	種類	重量部	品種	重量 部	品種	重量 部	品種	重量 部						
実 施 例	I-1	A-1	80.0	UV- 7600B	20.0			I-184	3.0	◎	◎	○	2H	◎
	I-2	A-2	70.0	DPHA	30.0			I-184	3.0	◎	◎	◎	3H	◎
	I-3	A-4	50.0	IBOA	40.0	TPGDA	10.0	I-184	3.0	◎	○	○	2H	◎
	I-4	A-6	5.0	UV- 7600B	20.0	IBOA	50.0	I-184	5.0	◎	○	◎	3H	○
					DPHA	25.0								
	I-5	A-8	90.0	DPHA	10.0			D-1173	3.0	◎	◎	◎	4H	◎
	I-6	A-10	30.0	IBOA	50.0	TPGDA	10.0	D-1173	3.0	◎	◎	○	3H	◎
				UV- 7600B	10.0									
I-7	B-2	1.0	IBOA	70.0	PETA	19.0	I-184	3.0	○	◎	◎	2H	○	
			UV- 7600B	10.0										
I-8	B-4	10.0	PEA	30.0	DPHA	20.0	I-184	3.0	◎	○	◎	3H	◎	
			ACMO	40.0										
比 較 例	I-9	A-13	70.0	UV- 7600B	10.0	IBOA	20.0	I-184	3.0	△	△	△	H	×
	I-10	A-14	90.0	PETA	10.0			I-185	3.0	○	△	×	2H	△
	I-11	A-17	50.0	IBOA	40.0	PETA	10.0	D-1173	3.0	×	△	△	H	×
	I-12	B-9	10.0	IBOA	70.0	DPHA	20.0	I-184	3.0	×	△	△	B	○

10

20

30

40

【0117】

前述した各実施例と比較例の評価結果に示されるとおり、本願発明のN-置換(メタ)アクリルアミドを含有する重合性樹脂組成物が、その全塩基価を12.0 KOHmg/g以下、全酸価を8.0 KOHmg/g以下、かつ、全塩基価と全酸価の差(全塩基価-全酸価)を-1.0~5.0 KOHmg/gの範囲内に制御することによって、熱に対しても光に対しても黄変が起こらず、粘着剤、接着剤、封止剤、インク、防曇剤、ハードコーティング剤等各分野に好適に用いられることが確認できた。また、N-置換(メタ)アクリルアミドは各種有機溶剤、汎用モノマー、オリゴマーとの相溶性が良好であり、各用途に応じて最適な重合性樹脂組成物を容易に調製することができ、さらにN-置換(メタ)アクリルアミドのエネルギー線硬化性が極めて高く、薄膜も厚膜も容易に硬化することができ、得られる硬化物が低収縮性、高透明性及び優れる耐腐食性、耐熱性と強度、伸度等示し、電子材料や光学部品、半導体、太陽電池等幅広く利用することができる。

【産業上の利用可能性】

【0118】

以上説明してきたように、本発明の重合性樹脂組成物は、全塩基価、全酸価及びそれらの差を本願発明に限定される範囲内であれば、特殊な精製工程や懸念のある添加剤の配合を行うことがなく、一般的な製造方法で生産される工業品グレードN-置換(メタ)アクリルアミドを好適に用いられる。また、その重合性樹脂組成物や、それらからなる重合物を用いた実質上に黄変や着色せず、金属の腐食を発生しない樹脂組成物を提供することができる。また、黄変の懸念がなくなることで、N-置換(メタ)アクリルアミドを樹脂組成物中にも多量に配合することが可能となり、基材に対する密着性、耐候性、耐熱性、対傷性(塗膜硬度)、耐薬品性等を向上させることができる。

【手続補正書】

【提出日】令和1年8月22日(2019.8.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

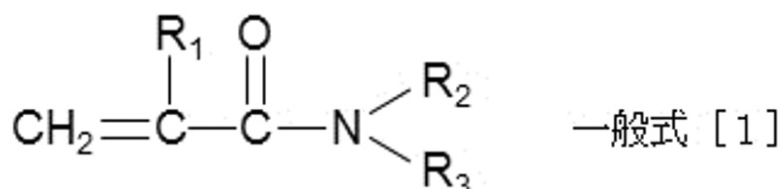
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 [1] で表される N - 置換 (メタ) アクリルアミドを 1 ~ 90 重量% 含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差 (全塩基価 - 全酸価) は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、R1 は水素原子またはメチル基を示し、R2 及び R3 は同一または異なって、水素原子、水酸基、アミン基、アルコキシ基、カルボニル基で置換されていてもよい炭素数 1 乃至 6 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、炭素数 3 乃至 6 の脂肪族または芳香環を示し、また、R2 及び R3 は、それらを担持する窒素原子と一緒にあって、さらに酸素原子または窒素原子を含まれていてもよい飽和あるいは不飽和の 5 ~ 7 員環を形成してもよい。但し、R2 及び R3 が同時に水素原子の場合を除く。)

【請求項 2】

N - 置換 (メタ) アクリルアミドが、(メタ) アクリロイルモルホリン、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジエチル (メタ) アクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - メチル - N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

光重合開始剤を $0.1 \sim 10$ 重量% と不飽和結合を有するモノマーを $1 \sim 70$ 重量% さらに含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

不飽和結合を有するモノマーは単官能モノマー及び / 又は多官能モノマーであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物であって、粘着剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の粘着剤組成物であって、粘着剤組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-0.2 \sim 1.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする光学用活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性コーテ

イング組成物であって、コーティング組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性コーティング組成物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のコーティング組成物であって、コーティング組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg/g を超え且つ 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g を超えかつ 8.0 KOHmg/g 以下、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim -0.2 \text{ KOHmg/g}$ 未満或いは 1.0 KOHmg/g を超え $\sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ 以下であることを特徴とする金属基材用エネルギー線硬化性コーティング組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物であって、インク組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性インク組成物。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のインク組成物であって、インク組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-0.2 \sim 1.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする立体造形用インク組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤組成物であって、接着剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性接着剤組成物。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の接着剤組成物であって、かつ、全塩基価は 3.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g 以下、全塩基価と全酸価の差（全塩基価 - 全酸価）は $-0.2 \sim 1.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする電子材料用接着剤組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性封止剤組成物であって、封止剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性封止剤組成物。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性防曇剤組成物であって、防曇剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性防曇剤組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

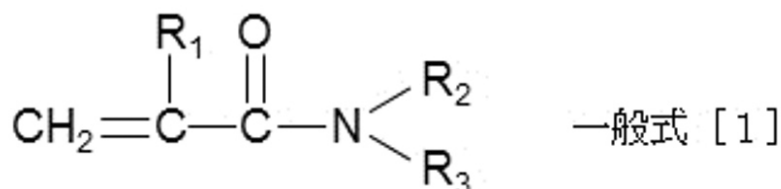
【補正の内容】

【0008】

すなわち本発明は、

(1) 一般式 [1] で表される N - 置換 (メタ) アクリルアミドを 1 ~ 90 重量% 含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差（全塩基価 - 全酸価）は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、

【化 1】



(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 及び R_3 は同一または異なって、水素原子、水酸基、アミン基、アルコキシ基、カルボニル基で置換されていてもよい炭素数 1 乃至 6 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、炭素数 3 乃至 6 の脂肪族または芳香環を示し、また、 R_2 及び R_3 は、それらを担持する窒素原子と一緒にあって、さらに酸素原子または窒素原子を含まれていてもよい飽和あるいは不飽和の 5 ~ 7 員環を形成してもよい。但し、 R_2 及び R_3 が同時に水素原子の場合を除く。)

(2) N - 置換 (メタ) アクリルアミドが、(メタ) アクリロイルモルホリン、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジエチル (メタ) アクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - メチル - N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする前記 (1) に記載の樹脂組成物、

(3) 光重合開始剤を 0.1 ~ 10 重量% と不飽和結合を有するモノマーを 1 ~ 70 重量% さらに含有することを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の樹脂組成物、

(4) 不飽和結合を有するモノマーは単官能モノマー及び / 又は多官能モノマーであることを特徴とする前記 (1) ~ (3) の何れか一項に記載の樹脂組成物、

(5) 前記 (1) ~ (4) の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物であって、粘着剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg / g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg / g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg / g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、

(6) 前記 (5) に記載の粘着剤組成物であって、粘着剤組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg / g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg / g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -0.2 ~ 1.0 KOHmg / g であることを特徴とする光学用活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、

(7) 前記 (1) ~ (4) の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング組成物であって、コーティング組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg / g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg / g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg / g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性コーティング組成物、

(8) 前記 (7) に記載のコーティング組成物であって、コーティング組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg / g を超え且つ 12.0 KOHmg / g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg / g を超えかつ 8.0 KOHmg / g 以下、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ -0.2 KOHmg / g 未満或いは 1.0 KOHmg / g を超え ~ 5.0 KOHmg / g 以下であることを特徴とする金属基材用エネルギー線硬化性コーティング組成物。

(9) 前記 (1) ~ (4) の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物であって、インク組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg / g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg / g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -1.0 ~ 5.0 KOHmg / g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性インク組成物、

(10) 前記 (9) に記載のインク組成物であって、インク組成物の全塩基価は 3.0 KOHmg / g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg / g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は -0.2 ~ 1.0 KOHmg / g であることを特徴とする立体造形用インク組成物、

(11) 前記 (1) ~ (4) の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー

線硬化性接着剤組成物であって、接着剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性接着剤組成物、

(12) 前記(11)に記載の接着剤組成物であって、かつ、全塩基価は 3.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 2.0 KOHmg/g 以下、全塩基価と全酸価の差(全塩基価 - 全酸価)は $-0.2 \sim 1.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする電子材料用接着剤組成物、

(13) 前記(1)~(4)の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性封止剤組成物であって、封止剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性封止剤組成物、

(14) 前記(1)~(4)の何れか一項に記載の樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化性防曇剤組成物であって、防曇剤組成物の全塩基価は 12.0 KOHmg/g 以下、全酸価は 8.0 KOHmg/g 以下、かつ、全塩基価と全酸価の差は $-1.0 \sim 5.0 \text{ KOHmg/g}$ であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性防曇剤組成物を提供することである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 0 9 J	4/02	(2006.01)	C 0 9 J	4/02		
C 0 9 K	3/10	(2006.01)	C 0 9 K	3/10	E	

Fターム(参考) 4J038 CG171 DB002 DG191 DG262 FA011 FA111 GA03 GA06 GA07 GA11
 JA34 JB26 KA03 KA04 KA08 KA09 KA12 MA14 NA03 NA14
 PA17 PB09 PC02 PC03 PC08 PC09
 4J039 AC00 AC01 AD12 AE04 BC17 BE01 BE16 BE19 BE22 BE24
 BE27 EA04 EA29 EA37 EA38 FA01 FA02 FA03 FA04 GA24
 4J040 DF091 EC002 EF181 EF282 FA011 FA101 FA131 GA05 GA07 GA08
 GA10 GA20 HB21 HC21 JA09 JB09 KA13 KA16 KA29 KA35
 KA38 LA01 LA08 MA02 MA05 MA09 MA10 MB02 MB03 NA17
 NA19
 4J100 AL08R AL09R AL62Q AL63Q AM17P AM19P AM21P BA02P BA02R BA03P
 BA39Q BC08R BC43R CA04 CA05 CA23 DA29 DA62 JA03 JA05