

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 22 日(22.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/159769 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) C08F 290/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060930
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 8 日(08.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-084590 2014 年 4 月 16 日(16.04.2014) JP
- (71) 出願人: 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 大西 敏之 (OHNISHI Toshiyuki); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 中川 麻美 (NAKAGAWA Mami); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 門脇 利治 (KADOWAKI Toshiharu); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a curable resin composition for obtaining a cured product with excellent optical transparency and excellent resistance to heat-induced yellowing and which exhibits enough tackiness such that peeling from the substrate over time does not occur. A curable resin composition characterized in comprising (A) a conjugated diene polymer polyol and (B) a compound with a (meth)acrylate group. It is preferable that the conjugated diene polymer polyol (A) has a 1,2-butadiene backbone and that the compound (B) with a (meth)acrylate group comprises a polyether polyol.

(57) 要約: 光学透明性に優れ、耐熱黄変性に優れ、基材に対して経時的な剥離を起こさないレベルの粘着性を示す硬化物を得られるための硬化型樹脂組成物を提供する。(A)共役ジエン系ポリマーポリオール、及び(B)(メタ)アクリレート基を有する化合物を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物であって、前記(A)共役ジエン系ポリマーポリオールが1, 2-ブタジエン骨格を有し、前記(B)(メタ)アクリレート基を有する化合物がポリエーテルポリオールを含有することが好ましい。



WO 2015/159769 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、無溶剤であって活性エネルギー線照射又は加熱により硬化し、その硬化物が耐熱黄変性に優れ、光学透明性に優れ、基材に対して経時的な剥離を起こさないレベルの粘着性を示すため、粘着剤、接着剤およびコーティング剤などの様々な用途に適する硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイをはじめとするいわゆるＩＴ関連製品には、その高機能化等とともに、様々な種類の材質や形状からなる部材が多数使用されている。

前記したような部材の貼り合わせや表面被覆には、従来から粘着剤やコーティング剤が使用されている。

その中で、前記ＩＴ関連製品の製造場面では、近年、最終製品の生産性向上が大きな課題とされている。

これは、従来から使用されている粘着剤が、通常、溶剤や水等の溶媒を含むものであるため、該粘着剤を基材表面等に塗布した後、該粘着剤中に含まれる溶媒を除去する工程に多くの時間を要し、最終製品の生産効率を低下させる一因となっていたためである。

前記製品の生産効率を向上可能な粘着剤としては、例えば活性エネルギー線硬化型粘着剤が知られている。

前記活性エネルギー線硬化型粘着剤は、通常、溶剤や水等の溶媒を含まないため、粘着剤層を形成する際に、それら溶媒を除去する工程を要しないという特徴がある。

前記ＩＴ製品等の製造に使用可能なレベルの粘着力を有し、かつ、従来と比較して最終製品の生産効率を向上可能な粘着剤としては、例えば２個以上のアクリレート基を有するポリマー２０～８０質量％と、可塑剤２０～８０質

量%と、アクリレート系モノマー0～30質量%と更に光重合開始剤を含むことを特徴とする粘着剤組成物が知られている。（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-201786号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、前記粘着剤組成物は長期間高温に曝されると、硬化物が黄変し透明性がそこなわれる恐れがある。

本発明の目的は、適度な密着性および透明性に優れ、耐熱黄変性が良好な硬化物を得られる硬化型樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] (A)共役ジエン系ポリマーポリオール、及び(B)(メタ)アクリレート基を有する化合物を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物を第1の要旨とする。

また、本発明は、前記(A)共役ジエン系ポリマーポリオールが、1,2-ブタジエン骨格を有することが好ましい。

さらに、本発明は、前記(B)(メタ)アクリレート基を有する化合物が、少なくとも、分子中にヒドロキシル基を有するポリマーポリオール(a)、および水酸基と反応する置換基を有する(メタ)アクリレートを反応させて得られる化合物であることが好ましい。

[0006] すなわち、本発明者らは、耐熱黄変性に優れ、光学透明性に優れ、基材に対して経時的な剥離を起こさないレベルの粘着性を示す硬化物を得るための硬化型樹脂組成物を得るために、鋭意研究を重ねた。その研究の過程で所定の(A)共役ジエン系ポリマーポリオール、及び(B)(メタ)アクリレート基を有する化合物を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物により、所期の目的が達成できることを見だし、本発明に到達した。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、耐熱黄変性に優れ、光学透明性に優れ、基材に対して経時的な剥離を起こさないレベルの粘着性を示す硬化物を得るための硬化性樹脂組成物を提供することが出来る。

発明を実施するための形態

[0008] つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

[0009] 本発明で使用する共役ジエン系ポリマーポリオールは特に限定されないが具体的には、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、水添ポリイソプレンポリオールを使用することができる。

工業品の入手しやすさを考慮するとポリブタジエンポリオールが好ましい。

[0010] 前記共役ジエン系ポリマーポリオールの数平均分子量は特に限定されないが500以上40000以下が好ましい。500未満であれば粘度が低すぎるため硬化物から流動する恐れがあり、40000を超える場合は硬化性樹脂組成物の製造が困難となる。

[0011] 本発明の（A）の共役ジエン系ポリマーポリオールの含有量は、当該硬化型樹脂組成物の100質量%に対して、1質量%以上95質量%以下が好ましく、より好ましくは2質量%以上90質量%で、更に好ましくは、3質量%以上85質量%である。

1質量%未満の場合では、硬化物への効果が少なく、95質量%超えの場合は、硬化性が著しく悪くなる。

[0012] 本発明の（B）（メタ）アクリレート基を有する化合物は、特に限定されないが、例えば、少なくとも、分子中にヒドロキシル基を有するポリマーポリオール（a）、および水酸基と反応する置換基を有する（メタ）アクリレートを反応させて得られる化合物が挙げられる。

具体的には、（B1）分子中にヒドロキシル基を有するポリマーポリオール（a）、ポリイソシアネート（b）、及び分子中に水酸基を有する（メタ）アクリレート（c）を反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレート（

以下、ウレタン（メタ）アクリレートという。）、（B2）分子中にヒドロキシル基を有するポリマーポリオール（a）、及びイソシアネート基を有する（メタ）アクリレート（d）を反応させて得られる化合物、および（B3）分子中にヒドロキシル基を有するポリマーポリオール（a）とアクリル酸などのカルボキシル基を有するアクリレート（e）との反応で得られるポリマーポリオール、等が挙げられる。

上記のほかに、本発明の（B）（メタ）アクリレート基を有する化合物としては、（B4）ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物をアニオン重合して得られる共役ジエン系プレポリマー（f）に、二塩基性不飽和酸無水物（g）を反応させた後、引き続き、得られたプレポリマー中の酸無水物残基の一部、または、全部に、分子中に水酸基を有する（メタ）アクリレート（c）を反応させることにより得られる共役ジエン系ポリマー、（B5）脂肪族アルコールを変性したアクリル酸エステル（h）等が挙げられる。

[0013] 前記ヒドロキシル基を有するポリマーポリオール（a）は特に限定されないが具体的には、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、脂肪族炭化水素系ポリオール、脂環族炭化水素系ポリオールを使用することができる。

中でも、製造が簡便であり、種々の性能に優れることからポリエーテルポリオールが特に好ましい。

[0014] 前記ポリエーテルポリオールは特に限定されないがポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールを使用することができる。

硬化物の耐熱性、柔軟性および硬化型樹脂組成物の粘度の観点から、ポリエーテルポリオールの中で特にプロピレンオキサイドあるいはブチレンオキサイドあるいはテトラフルオロエチレンの開環重合により得られるポリエーテル鎖部分を含むポリエーテルポリオールが好ましい。

[0015] 前記ヒドロキシル基を有するポリマーポリオール（a）の数平均分子量は特に限定されないが500以上20000以下が好ましい。

500未満であれば硬化物が硬くなりすぎ粘着剤としての柔軟性が失われ、20000を超える場合は合成が困難となる。

[0016] 前記ポリイソシアネート（b）は特に限定されないが具体的には、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートを挙げることができる。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメ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、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート等を挙げることができる。

脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等を挙げることができる。芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタ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（MDI）、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート等を挙げることができる。

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。また、これらの有機ポリイソシアネートの2量体、3量体やビュレット化イソシアネート等の変性体を挙げることができる。これらは、単独で又は2種以上を併用して用いることもできる。

低粘度化への観点からはヘキサメチレンジイソシアネートが好ましく、耐熱黄変性の観点からは、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネートを使用することが好ましい。

[0017] 前記分子中に水酸基を有する(メタ)アクリレート(c)は、特に限定されないが具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、カプロラクトン変性-2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル、ポリプロピレングリコールモノアクリル酸エステル、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル、2-(メタ)アクリロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、フェニルグリシジルエーテル(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、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらを単独使用または複数種併用することができる。

この中でも低粘度化への観点から、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、カプロラクトン変性-2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル、ポリプロピレングリコールモノアクリル酸エステルを使用することが好ましい。

[0018] 前記イソシアナート基を有する(メタ)アクリレート(d)は、特に限定されないが具体的には2-アクリロイルオキシエチルイソシアナート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートが挙げられる。これらは単独で使用することも複数併用することもできる。

[0019] 前記アクリル酸などのカルボキシル基を有するアクリレート(e)は、特に限定されないが具体的には2-アクリロキシエチルコハク酸、2-アクリロキシエチルフタル酸、2-アクリロキシエチルヘキサヒドロ

フタル酸、アクリル酸等が挙げられる。

これらは単独で使用することも複数併用することもできる。

[0020] 前記ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物をアニオン重合して得られる共役ジエン系プレポリマー（f）は、例えばブタジエン、イソプレン、1，3－ペンタジエン、2，3－ジメチルブタジエン、1－フェニルブタジエン、2－フェニルブタジエン、1，1－ジフェニルブタジエン、1，2－ジフェニルブタジエン、2，3－ジフェニルブタジエンなどが挙げられる。

共役ジエン系ポリマーはこれらの共役ジエン化合物の1種類単独で構成されていてもよく、2種類以上から構成されていてもよい。

共役ジエン系プレポリマーとしては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、またはイソプレンとブタジエンの混合物の共重合体などが特に好ましい。

共役ジエン系プレポリマーは、ブタジエン、イソプレンなどの上記した共役ジエン化合物を、ナトリウムナフタレン錯体、n－ブチルリチウム、s－ブチルリチウム、メチルリチウム、エチルリチウム、ペンチルリチウムなどのアルキルリチウムなどを開始剤としてアニオン重合させることにより製造することもできるし、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾビスニトリル化合物、ベンゾイルパーオキサイドなどの過酸化物を開始剤としてラジカル重合させることによっても製造することができる。

なお、これらの重合反応は、通常、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレンなどの脂肪族または芳香族炭化水素系溶媒の存在下に、重合温度－80℃～150℃、重合時間1～100時間という条件で行うことができる。

前記化合物の数平均分子量は特に限定されないが500以上80000以下が好ましい。

500未満は合成が困難であり、80000を超える場合は高粘度化し使用するのが難しくなる。

[0021] 前記二塩基性不飽和酸無水物（g）は、特に限定されないが具体的には無水フタル酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水テトラカルボン酸等

が挙げられる。これらは単独で使用することも複数併用することもできる。

[0022] 前記脂肪族アルコールを変性したアクリル酸エステル（h）としては、特に限定されないが具体的には、3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（メタ）アクリレート、2-（2-エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（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、イソデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、イソトリデシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、シクロヘキサンスピロ-2-（1,3-ジオキソラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、3-エチル-3-オキセタニルメチルアクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジ（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、ジオキサングリコールジ（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、等が挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を併用してもよい。

特に、低粘度および低臭気性の観点からラウリル（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、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0023] 前記ウレタン（メタ）アクリレート（B1）は、公知の方法で合成することが可能である。

例えば、所定量の（b）成分を過剰量の（a）成分に投入し、80℃で所定の遊離イソシアネート量になるまで反応させることでポリウレタンを得て、更に70～80℃でさらにハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤の存在下、（c）成分を一括で仕込み、70～80℃で遊離イソシアネー

トが無くなるまで加温・攪拌することで合成可能である。

この時、反応を促進させるために、ジブチルチンジラウレート等のスズ系触媒を添加することもできる。

[0024] 前記ウレタン（メタ）アクリレート（B 1）において、（a）と（b）を反応させて得られるポリウレタンの官能基数が1.0以上、4.0以下である。

官能基数が1.0未満の場合は硬化物が流動性をもち経時的に流れ出す恐れがあり、4.0を超える場合は硬化物が硬くなりすぎる。

また、前記（c）の割合は（b）-（a）に対し1.0～2.0モル比であるが、1.0～1.5モル比が好ましい。

[0025] 前記（B 2）分子中にヒドロキシル基を有するポリマーポリオール（a）、及びイソシアネート基を有する（メタ）アクリレート（d）を反応させて得られる化合物は、公知の方法で合成することが可能である。

例えば、所定量の（a）成分を投入し、（d）成分を一括で仕込み、70～80℃で遊離イソシアネートが無くなるまで加温・攪拌することで合成可能である。この時、反応を促進させるために、ジブチルチンジラウレート等のスズ系触媒を添加することもできる。

[0026] 前記（B 3）分子中にヒドロキシル基を有するポリマーポリオール（a）とアクリル酸などのカルボキシル基を有するアクリレート（e）との反応で得られるポリマーポリオールとしては、公知の方法で合成することが可能である。

例えば、所定量の（a）成分を投入し、過剰量の（e）を投入し、パラトルエンスルホン酸などの触媒を用いて脱水エステル化反応することにより得られる。

このとき、通常、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサンなどの脂肪族または芳香族炭化水素系溶媒の存在下に、脱水エステル化温度70℃～150℃、反応時間1～20時間という条件で行うことができる。

[0027] 前記（B 4）ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物をアニオン

重合して得られる共役ジエン系プレポリマー（f）に、二塩基性不飽和酸無水物（g）を反応させた後、引き続き、得られたプレポリマー中の酸無水物残基の一部、または、全部に、分子中に水酸基を有する（メタ）アクリレート（c）を反応させることにより得られる共役ジエン系ポリマーとしては、市販品のものを用いることができる。

例えば、クラレ社製 商品名：クラプレンUC-102、UC-203等を挙げることができる。

本発明の（B）（メタ）アクリレート基を有する化合物の含有量は、当該硬化型樹脂組成物の100質量%に対して、1質量%以上99質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以上98質量%以下で、更に好ましくは、20質量%以上97質量%以下である。

1質量%未満の場合では、硬化性が悪くなる恐れがあり、99質量%超の場合は、耐熱試験後に黄変する恐れがある。

[0028] 本発明の硬化性樹脂組成物は必要に応じ活性エネルギー線による重合開始剤を添加する。

ここでいう活性エネルギー線による重合開始剤は、光重合開始剤と紫外線等の活性エネルギー線による重合開始剤との双方を含むものとする。

[0029] 光重合開始剤としては、たとえば、ベンゾフェノン等の芳香族ケトン類、アントラセン、 α -クロロメチルナフタレン等の芳香族化合物、ジフェニルスルフィド、チオカーバメイト等のイオウ化合物を使用することができる。可視光以外の紫外線などの活性エネルギー線による重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノ、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-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソ

プロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノープロパン - 1 - オン、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, 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、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、ビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、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)、オキシフェニル酢酸、2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステルとオキシフェニル酢酸、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステルの混合物等を挙げることができる。

[0030] 活性エネルギー線による重合開始剤の市販品としては、例えば、BASF 社製 商品名：イルガキュア 184, 369, 651, 500, 754, 819, 907, 784, 2959, 1000, 1300, 1700, 1800, 1850、ダロキュア 1116, 1173、ルシリン TPO、UCB 社製 商品名：ユベクリル P36、フラテツリ・ランベルティ社製 商品名：エザキュアー KIP150, KIP100F, KT37, KT55, KTO46, TZT, KIP75LT、日本化薬社製 商品名：カヤキュア DETX 等を挙げることができる。

[0031] これら重合開始剤の含有量はその種類等によって異なるが、目安としては硬化型樹脂組成物 100 質量部に対して 1 ~ 8 質量部である。含有量が少なすぎると活性エネルギー線感度が不十分となり、多すぎると硬化物深部まで活性エネルギー線が十分に届かず、硬化物深部の硬化性が低下する傾向がある。

なお、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させるエネルギー線源は特に限定されないが、例としては、高圧水銀灯、電子線、 γ 線、カーボンアーク灯、キ

セノン灯、メタルハライド灯等が挙げられる。

一方、加熱によって硬化させる場合は、60～250℃の温度領域に加熱することによって硬化させることができる。

[0032] 本発明の硬化性樹脂組成物には、前記有機溶剤又はモノマー類、各種開始剤以外に、塗料、コーティング剤等に通常含まれる各種添加剤を必要に応じて添加することができる。

添加剤の例としては、光安定剤、紫外線吸収剤、触媒、消泡剤、重合促進剤、酸化防止剤、難燃剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、分散剤等が挙げられる。

[0033] 以上詳述した本発明の硬化性樹脂組成物は、粘着性、耐熱黄変性といった性能を有することから、携帯電話、電子書籍、タッチパネル等の電子端末や液晶テレビ、プラズマテレビ、有機ELテレビ等の表示装置の表示パネルと保護板との間の空間の充填剤として用いることができる。

実施例

[0034] 本発明について、実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行うことができる。

[0035] (ウレタンアクリレートの合成例)

[合成例1]

フラスコにトリレンジイソシアネート348g(2モル)、ポリエーテルポリオールとして数平均分子量 M_n が10000であるポリプロピレングリコール(旭硝子社製、品番プレミノールS4011)10000g(1モル)を仕込み、80℃にて遊離イソシアネートが0.81%までなるまで反応させポリウレタンを合成した。

得られた、ポリウレタンにヒドロキノンモノメチルエーテル5.5g、2-ヒドロキシエチルアクリレート(分子量116)232g(2モル)を仕込み、70～80℃にて遊離イソシアネート量が0.1%以下になるまで反応させ、ウレタンアクリレートB-1を得た。

[0036] [合成例 2]

フラスコにイソホロンジイソシアネート 666 g (3 モル)、ポリエーテルポリオールとして数平均分子量 M_n が 3000 であるポリブチレングリコール (第一工業製薬社製、品番 PBG-3000) 6000 g (2 モル) を仕込み、80℃にて遊離イソシアネートが 1.26% までなるまで反応させポリウレタンを合成した。

得られた、ポリウレタンにヒドロキノンモノメチルエーテル 3.5 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート (分子量 116) 232 g (2 モル) を仕込み、70~80℃にて遊離イソシアネート量が 0.1% 以下になるまで反応させ、ウレタンアクリレート B-2 を得た。

[0037] [合成例 3]

フラスコにイソホロンジイソシアネート 666 g (3 モル)、ポリエーテルポリオールとして数平均分子量 M_n が 1000 であるポリテトラメチレングリコール (三菱化学社製、品番 PTMG-1000) 2000 g (2 モル) を仕込み、80℃にて遊離イソシアネートが 3.2% までなるまで反応させポリウレタンを合成した。

得られた、ポリウレタンにヒドロキノンモノメチルエーテル 1.5 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート (分子量 116) 232 g (2 モル) を仕込み、70~80℃にて遊離イソシアネート量が 0.1% 以下になるまで反応させ、ウレタンアクリレート B-3 を得た。

[0038] [合成例 4]

フラスコにイソホロンジイソシアネート 888 g (4 モル)、ポリエーテルポリオールとして数平均分子量 M_n が 10000 であるポリプロピレングリコール (旭硝子社製、品番 プレミノール S4011) 10000 g (3 モル) を仕込み、80℃にて遊離イソシアネートが 0.27% までなるまで反応させポリウレタンを合成した。

得られた、ポリウレタンにヒドロキノンモノメチルエーテル 15.5 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート (分子量 116) 232 g (2 モル) を

仕込み、70～80℃にて遊離イソシアネート量が0.1%以下になるまで反応させ、ウレタンアクリレートB-4を得た。

[0039] [合成例5]

イソシアネート基を含有する(メタ)アクリレートとして2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート282g(2モル)、ポリエーテルポリオールとして数平均分子量Mnが3000であるポリブチレングリコール(第一工業製薬社製、品番PBG-3000)3000g(1モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル1.64g、70～80℃にて遊離イソシアネート量が0.1%以下になるまで反応させ、ウレタンアクリレートB-5を得た。

[0040] (硬化性樹脂組成物の調整)

下記表1記載の各成分と配合量に従って一括で配合し、ディスパーサーで混合攪拌し、硬化型樹脂組成物を得た。

表1に記載した化合物の記号は、以下の化合物を表す。

[0041] (B-6) (メタ)アクリレート基を有する組成物[商品名「ニューフロンティアLC9A」第一工業製薬(株)製]

(B-7) (メタ)アクリレート基を有する組成物[商品名「ISTA」大阪有機化学工業(株)製]

(A-1) 共役ジエン系ポリマーポリオール[商品名「NISSO-PBG-1000」日本曹達(株)製]

(A-2) 共役ジエン系ポリマーポリオール[商品名「Polybd R-45HT」出光興産(株)製]

(A-3) 共役ジエン系ポリマーポリオール[商品名「Krasol LBH3000」Cray Valley製]

(C-1) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン[商品名「IRGACURE184」BASF社製]

(C-2) 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「LUCIRIN TPO」BASF社製]

[0042] (硬化物の作成)

硬化型樹脂組成物を $300\ \mu\text{m}$ のスペーサーを4辺に配置した所定寸法のガラス上に滴下し、ガラス板に充填させ、その上から同寸法のガラス板を被せた。

次に、高圧水銀ランプ $80\text{W}/\text{cm}$ を用いて、積算照度 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ にて、空気雰囲気下にて照射し硬化し硬化物を得た。

[0043] (硬化性樹脂組成物及び硬化物の評価)

前記硬化性樹脂組成物の透明性、及び前記硬化物の耐熱性、耐熱試験後の黄変性を以下の評価基準に基づいて評価を行った。

[0044] [透明性]

硬化型樹脂組成物を目視にて観察し、透明なものを○、白くかすみが生じているものを×として評価した。

[耐熱性]

前記硬化物（硬化フィルム）を 110°C オープン中に 500 時間加熱し、硬化物が流れていないものを○、硬化物が流れているものを×とした。

[耐熱黄変性]

前記硬化物（硬化フィルム）を 110°C オープン中に 500 時間加熱し、加熱後の変色を日本電色工業（株）製 Spectrophotometer SD6000を用いて Y I 値を測定した。

測定した Y I が4未満のものを○、4以上のものを×とした。

[0045]

[表1]

		実施例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2			
配合	共役ジエン系 ホリマホリオール (A)	共役ジエン系ホリマホリオール(A-1)	10	10	20	5	50						100
		共役ジエン系ホリマホリオール(A-2)						70					
		共役ジエン系ホリマホリオール(A-3)							80				
	(メタ)アクリレート基を有 する化合物 (B)	グリタアクリレート (B-1)	90										
		グリタアクリレート (B-2)		70									
		グリタアクリレート (B-3)			50								
		グリタアクリレート (B-4)				55					70		
		グリタアクリレート (B-5)					50						
		(メタ)アクリレート基を有する化合物 (B-6) (メタ)アクリレート基を有する化合物 (B-7)							20				
光重合開始剤 (C)	1-ヒドロキシシクロヘキシルアミン(C-1) 2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド (C-2)	3	3	3	2		3	3	3	3	3		
					1	3							
評価	透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	
	耐熱黄変性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	

表 1 より本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物（硬化フィルム）は透明性および耐熱黄変性に優れる硬化物を得ることが出来た。

比較例 1 より共役ジエン系ポリマーポリオールを含まない硬化性樹脂組成物を使用した硬化物は、耐熱黄変性が劣ることが確認できた。

比較例 2 より（メタ）アクリレート基を有する化合物を含まない硬化性樹脂組成物を使用した硬化物は、耐熱性が劣ることが確認された。

さらに、実施例 1 ～ 7 に記載の共役ジエン系ポリマーポリオール、（メタ）アクリレート基を有する組成物においても、当該の硬化性樹脂組成物を用いると、実施例と同様の透明性および耐熱黄変性に優れる硬化物を得ることを確認している。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明の硬化性樹脂組成物は、粘着性、耐熱黄変性といった性能を有することから、携帯電話、電子書籍、タッチパネル等の電子端末や液晶テレビ、プラズマテレビ、有機 EL テレビ等の表示装置の表示パネルと保護板との間の空間の充填剤として用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] (A)共役ジエン系ポリマーポリオール、及び(B)(メタ)アクリレート基を有する化合物を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(A)共役ジエン系ポリマーポリオールが、1,2-ブタジエン骨格を有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(B)(メタ)アクリレート基を有する化合物が、少なくとも、分子中にヒドロキシル基を有するポリマーポリオール(a)、および水酸基と反応する置換基を有する(メタ)アクリレートを反応させて得られる化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F290/00(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)

C08F2/44, C08F290/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2013/187508 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 December 2013 (19.12.2013), claims; paragraph [0035]; examples & KR 10-2014-0119172 A & CN 104364282 A	1, 3 3 2
X Y A	JP 2012-144634 A (JSR Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), claims; examples & CN 102604505 A & KR 10-2012-0081928 A & TW 201235426 A	1 3 2
X Y	JP 2006-342222 A (Mitsuyoshi SATO), 21 December 2006 (21.12.2006), claims; paragraph [0036]; examples (Family: none)	1, 2 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
01 May 2015 (01.05.15)

Date of mailing of the international search report
19 May 2015 (19.05.15)

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/JP2015/060930

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-286673 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 19 October 1999 (19.10.1999), paragraph [0018] (Family: none)	2
P, X	JP 2014-203265 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 27 October 2014 (27.10.2014), claims; examples; paragraphs [0048] to [0050], [0060] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F290/00(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（I P C））

Int.Cl. C08F2/44, C08F290/00

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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）

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 Y A	WO 2013/187508 A1（昭和電工株式会社）2013.12.19, 特許請求の範囲、[0035]、実施例 & KR 10-2014-0119172 A & CN 104364282 A	1, 3 3 2
X Y A	JP 2012-144634 A（J S R株式会社）2012.08.02, 特許請求の範囲、実施例 & CN 102604505 A & KR 10-2012-0081928 A & TW 201235426 A	1 3 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

の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

01.05.2015

国際調査報告の発送日

19.05.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/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）

繁田 えい子

4 J

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X Y	JP 2006-342222 A (佐藤 三善) 2006. 12. 21, 特許請求の範囲、[0036]、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 3
A	JP 11-286673 A (三洋化成工業株式会社) 1999. 10. 19, [0018] (ファミリーなし)	2
PX	JP 2014-203265 A (昭和電工株式会社) 2014. 10. 27, 特許請求の範囲、実施例、[0048]-[0050]、[0060] (ファミリーなし)	1-3