

(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2012-144693

(P2012-144693A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 71/02 (2006.01)	CO8L 71/02	4J002
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 A	4J005
CO8G 59/18 (2006.01)	CO8G 59/18	4J036
CO8G 65/336 (2006.01)	CO8G 65/336	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2011-161260 (P2011-161260)	(71) 出願人	000000941 株式会社カネカ
(22) 出願日	平成23年7月22日 (2011.7.22)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(31) 優先権主張番号	特願2010-283224 (P2010-283224)	(72) 発明者	田口 祐介 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社 カネカ大阪工場内
(32) 優先日	平成22年12月20日 (2010.12.20)	(72) 発明者	大野 重樹 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社 カネカ大阪工場内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	田中 秀典 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社 カネカ大阪工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオキシアルキレン系重合体を含有する硬化性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 活性エネルギー線の照射によって得られる硬化物が良好な表面硬化性と機械強度、柔軟性を示し、速硬化可能なポリオキシアルキレン系重合体含有硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 下記(A)、(B)、(C)成分を含有し、活性エネルギー線の照射1時間後にゲル分率50%以上を示す硬化性組成物。(A)一般式(1)： $-[Si(R^1_2 - b)(X_b)O]_n Si(R^1_3 - a)X_a(1)$ で表される反応性ケイ素基を分子内に有するポリオキシアルキレン系重合体(B)環状エーテル基を有する化合物(C)光酸発生剤

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (A)、(B)、(C) 成分を含有し、活性エネルギー線の照射 1 時間後にゲル分率 50% 以上を示す硬化性組成物。

(A) 一般式 (1) :



(式中、R¹ は炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基、または、R¹₃SiO- で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹ が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで、R¹ は炭素数 1 から 20 の 1 価の炭化水素基であり、X は水酸基または加水分解性基を示す。a は 0、1、2 または 3 を、b は 0、1 または 2 をそれぞれ示し、a + b = 2 を満足するものとする。n は 0 から 19 の整数を示す。) で表される反応性ケイ素基を分子内に有するポリオキシアルキレン系重合体

(B) 環状エーテル基を有する化合物

(C) 光酸発生剤

【請求項 2】

一般式 (1) の反応性ケイ素基が分子末端に存在する請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

一般式 (1) の X がアルコキシ基である請求項 1 から 2 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

一般式 (1) の X がメトキシ基である請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

一般式 (1) の a が 2 または 3 である請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

ポリオキシアルキレン系重合体 (A) がポリオキシプロピレンである請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

ポリオキシアルキレン系重合体 (A) の数平均分子量が 3,000 ~ 100,000 である請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

化合物 (B) の環状エーテル基がエポキシ基である請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

化合物 (B) の環状エーテル基が脂環式エポキシ基である請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

化合物 (B) の添加量が、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) 100 重量部に対し、5 重量部から 100 重量部である請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

光酸発生剤 (C) の添加量が、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) と環状エーテル基含有化合物 (B) の合計 100 重量部に対し、0.001 重量部から 20 重量部である請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

光酸発生剤 (C) がオニウム塩系光酸発生剤である請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

光酸発生剤 (C) がトリアリールスルホニウム塩である請求項 1 から 12 のいずれか 1 項

10

20

30

40

50

に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を活性エネルギー線照射することにより硬化させることによって得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線により硬化し得るポリオキシアルキレン系重合体を含有する硬化性組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

反応性ケイ素基を有する有機重合体は、湿分により反応性ケイ素基の加水分解反応を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物を与える（例えば、特許文献 1、2）。なかでも、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、伸びや機械強度に優れた硬化物を与えるため、すでに、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。

【0003】

一方、反応性ケイ素基を有する重合体は光酸発生剤との併用で、UVなどの活性エネルギー線を照射することにより発生した酸によって、シロキサン結合を形成し架橋することが知られている。この系は、活性エネルギー線の照射をきっかけとして所望のタイミングで組成物を硬化させることができるなどのメリットを有している。（例えば、特許文献 3）。

20

【0004】

しかし、反応性ケイ素基を有する化合物と光酸発生剤との併用のみでは、硬化物の表面が未硬化となる課題があった。（例えば、特許文献 4）。そのため、硬化速度の向上を目的とし、反応性ケイ素基を有する重合体と光酸発生剤に各種添加剤を配合した系が提案されているが、硬化物内部の硬化性には未だ改善の余地があった（例えば、特許文献 5）。

【0005】

また、反応性ケイ素基を有する重合体と光酸発生剤との併用のみで得られる硬化物は、より高い機械強度が望まれる場合があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開昭 5 2 - 7 3 9 9 8 号公報

【特許文献 2】特開昭 6 3 - 6 0 4 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 1 7 2 5 1 4 号公報

【特許文献 4】特許 3 9 0 4 5 1 8 号公報

【特許文献 5】W O 2 0 0 2 / 0 8 3 7 6 4 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、活性エネルギー線の照射によって得られる硬化物が良好な表面硬化性と機械強度、柔軟性を示し、速硬化可能な、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体含有硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、以下のことを見出して本発明を完成させた。

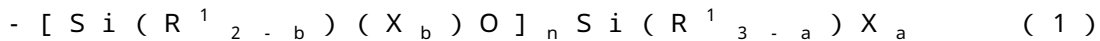
【0009】

50

すなわち本発明は、

下記(A)、(B)、(C)成分を含有し、活性エネルギー線の照射1時間後にゲル分率50%以上を示す硬化性組成物に関する。

(A)一般式(1)：



(式中、R¹は炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、または、R¹₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで、R¹は炭素数1から20の1価の炭化水素基であり、Xは水酸基または加水分解性基を示す。aは0、1、2または3を、bは0、1または2をそれぞれ示し、a + b = 2を満足するものとする。nは0から19の整数を示す。)で表される反応性ケイ素基を分子内に有するポリオキシアルキレン系重合体

(B)環状エーテル基を有する化合物

(C)光酸発生剤

一般式(1)の反応性ケイ素基が分子末端に存在することが好ましい。

【0010】

一般式(1)のXがアルコキシ基であることが好ましい。

【0011】

一般式(1)のXがメトキシ基であることが好ましい。

【0012】

一般式(1)のaが2または3であることが好ましい。

【0013】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)がポリオキシプロピレンであることが好ましい。

【0014】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)の数平均分子量が3,000~100,000であることが好ましい。

【0015】

化合物(B)の環状エーテル基がエポキシ基であることが好ましい。

【0016】

化合物(B)の環状エーテル基が脂環式エポキシ基であることが好ましい。

【0017】

化合物(B)の添加量が、ポリオキシアルキレン系重合体(A)100重量部に対し、5重量部から100重量部であることが好ましい。

【0018】

光酸発生剤(C)の添加量が、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と環状エーテル基含有化合物(B)の合計100重量部に対し、0.001重量部から20重量部であることが好ましい。

【0019】

光酸発生剤(C)がオニウム塩系光酸発生剤であることが好ましい。

【0020】

光酸発生剤(C)がトリアリールスルホニウム塩であることが好ましい。

【0021】

前記に記載の硬化性組成物を活性エネルギー線照射することにより硬化させることによって得られる硬化物に関する。

【発明の効果】

【0022】

本発明の硬化性組成物を使用することにより、活性エネルギー線の照射によって得られる硬化物が良好な表面硬化性と機械強度、柔軟性を示し、速硬化可能な、ポリオキシアルキレン系重合体含有硬化性組成物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

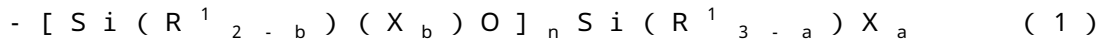
【0023】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0024】

<ポリオキシアルキレン系重合体(A)>

本発明の硬化性組成物は、一般式(1)：



(式中、 R^1 は炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、または、 $R^1_3 Si O -$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで、 R^1 は炭素数1から20の1価の炭化水素基であり、 X は水酸基または加水分解性基を示す。 a は0、1、2または3を、 b は0、1または2をそれぞれ示し、 $a + b = 2$ を満足するものとする。 n は0から19の整数を示す。)で表される反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A)を含有する。

10

【0025】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A)は紫外線などの活性エネルギー線照射によって光酸発生剤(C)から生じた酸によって硬化する。

ポリオキシアルキレン系重合体から得られる硬化物は、その重合体主鎖構造から、ビニル系重合体から得られる硬化物に比較して良好な低温特性や柔軟性を示す。

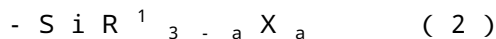
【0026】

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1から3個の範囲で結合することができ、 $(a + b)$ は2から5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。 a が2である場合、得られる硬化物が良好な伸縮性を示し、 a が3である場合、重合体(A)が高い反応性を示す傾向にあり好ましい。本硬化性組成物に適用する場合、速硬化性を示すという観点から、 a が3であることがより好ましい。

20

【0027】

特に、一般式(2)：



(式中、 R^1 、 X は前記と同じ。 a は2または3を示す。)で表される反応性ケイ素基が、導入が容易であるので好ましい。

30

【0028】

一般式(1)または(2)中の X で記載される加水分解性基としては、特に限定されず、公知の加水分解性基があげられ、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。これらのなかでは、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、アルコキシ基が、加水分解性が穏やかで取扱い易いことからより好ましい。

【0029】

アルコキシ基の具体例としては、特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-プロポキシ基、2-プロポキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基、tert-ブチルオキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などがあげられる。これらのなかでは、メトキシ基、エトキシ基が、合成が容易なことから好ましく、メトキシ基が、加水分解反応の反応性が高いことからより好ましい。

40

【0030】

一般式(1)または(2)中の R^1 は特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などの炭化水素基、または、一般式： $R^1_3 Si O -$ で記載され、 R^1 がメチル基、フェニル基などであるトリオルガノシロキシ基などがあげられる。これらのなかでは、導入の容易さから、メチル基が好ましい。

50

【0031】

ポリオキシアリケン系重合体(A)の反応性ケイ素基としては、特に限定されず、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基、ジメトキシメチルシリルオキシジメチルシリル基、ジエトキシメチルシリルオキシジメチルシリル基があげられる。これらのなかでは、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基が、導入しやすく好ましい。硬化性の良好な組成物を得るためには、トリメトキシシリル基を有する重合体(A)を使用することが好ましく、より伸縮性の高い硬化物を得るためには、ジメトキシメチルシリル基を有する重合体(A)を使用することが好ましい。本組成物においては、良好な硬化性を示すため、トリメトキシシリル基を有する重合体(A)を使用することがより好ましい。

10

【0032】

ポリオキシアリケン系重合体(A)に含有される反応性ケイ素基は、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物を得るためには、重合体1分子中に平均して少なくとも1個以上有することが好ましく、1.1~5個有することがより好ましく、硬化性、機械物性、入手性のバランスから1.3~1.9個有することがさらに好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が平均して1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。反応性ケイ素基が分子末端に存在するのが好ましい。反応性ケイ素基は、重合体分子鎖の主鎖の末端あるいは側鎖の末端にあってもよいし、また、両方にあってもよい。特に、反応性ケイ素基が分子鎖の主鎖の末端にのみあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる重合体成分の有効網目長が長くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

20

【0033】

有機重合体(A)の反応性ケイ素基の導入方法としては公知の方法があげられ、例えば、以下に記載の(ハ)~(ホ)の方法があげられる。

【0034】

(ハ)不飽和基を有する重合体に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを反応させてヒドロシリル化させる方法。

【0035】

(ニ)不飽和基を有する重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法。

30

【0036】

(ホ)分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基などの官能基を有する重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法。

【0037】

前記(ハ)~(ホ)の方法のなかでは、(ホ)法のなかでも、末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法、または、(ハ)法が比較的短い反応時間で高い転化率が得られることから好ましく、このなかでも、(ハ)法で得られた反応性ケイ素基を有する重合体は、(ホ)法で得られる重合体よりも低粘度で作業性の良い組成物となること、また、(ニ)法で得られる重合体は、メルカプトシランに基づく臭気が強いため、(ハ)法が特に好ましい。

40

【0038】

(ハ)法で使用されるヒドロシラン化合物としては特に限定はなく、例えば、トリクロロシラン、ジクロロメチルシラン、ジクロロフェニルシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシフェニルシラン、ジメトキシエチルシランなどのアルコキシシラン類；ジアセトキシメチルシラン、ジアセトキシフェニルシランなどのアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランなどのケトキシメートシラン類などがあげられる。これらのなかでは、特に

50

ハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。さらにアルコキシシラン類が得られる硬化性組成物の加水分解性が穏やかで取り扱い易いことからより好ましく、アルコキシシラン類のなかでも、ジメトキシメチルシランが入手し易く好ましい。

【0039】

(二)の合成法としては、例えば、メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を、ラジカル開始剤および/またはラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、重合体の不飽和結合部位に導入する方法などがあげられるが、特に限定されるものではない。前記メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物としては、特に限定されず、例えば、
 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、
 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
 -メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン、メルカプトメチルトリエトキシシランなどがあげられる。

10

【0040】

(八)の合成法のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては、例えば、特開平3-47825号公報に示される方法などがあげられるが、特に限定されるものではない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物としては、特に限定されず、例えば、
 -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、
 -イソシアネートプロピルジメトキシメチルシラン、
 -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、
 -イソシアネートプロピルジエトキシメチルシラン、イソシアネートメチルトリメトキシシラン、イソシアネートメチルトリエトキシシラン、イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン、イソシアネートメチルジエトキシメチルシランなどがあげられる。

20

【0041】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)は直鎖状、または分岐を有してもよく、その数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算において3,000~100,000程度、より好ましくは3,000~50,000であり、特に好ましくは5,000~30,000である。数平均分子量が3,000未満では、硬化物の伸び特性の点で不都合な傾向があり、100,000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。

【0042】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、2.00未満が好ましく、1.60以下がより好ましく、1.40以下が特に好ましい。分子量分布が大きくなると、粘度が高くなり、それゆえ作業性が悪くなる傾向がある。

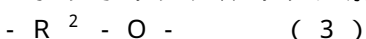
30

【0043】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖骨格としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレン-ポリオキシブチレン共重合体などを使用することができるが、ポリオキシプロピレンであることが好ましい。

【0044】

ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式(3)：

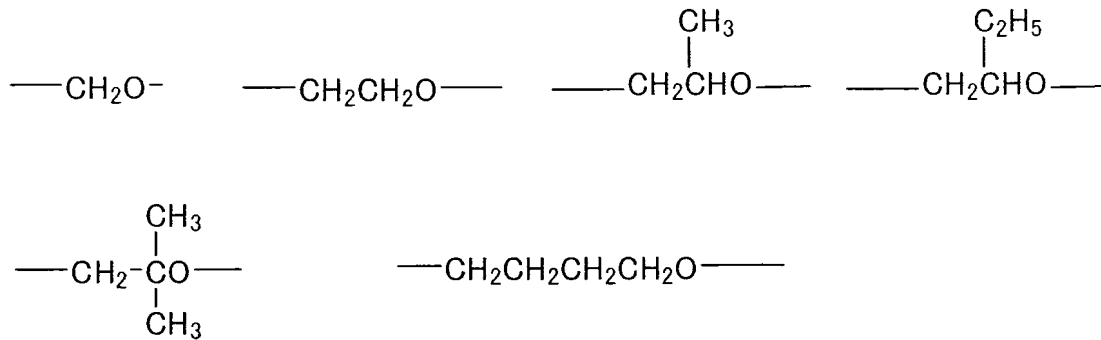


(式中、 R^2 は炭素原子数1から14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である。)で表される繰り返し単位を有する重合体であり、一般式(3)中に記載の R^2 は、炭素原子数1から14の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましく、2から4の直鎖状、もしくは、分岐状アルキレン基がより好ましい。一般式(3)に記載の繰り返し単位としては、特に限定はなく、例えば、

40

【0045】

【化 1】



10

【0046】

などがあげられる。ポリオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなっても良いし、2種類以上の繰り返し単位からなっても良い。特に、プロピレンオキシド重合体を主成分とする重合体から成るものが、非晶質であることや比較的低粘度であることから好ましい。

【0047】

ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、特に限定されず、例えば、KOHのようなアルカリ触媒による重合法、特開昭61-215623号公報に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号などの各公報に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平10-273512号公報に示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平11060722号公報に示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法などがあげられる。

20

【0048】

<環状エーテル基を有する化合物(B)>

本発明の硬化性組成物は環状エーテル基を有する化合物(B)を含有する。環状エーテル基を有する化合物を含むことで表面硬化性が向上する。また、環状エーテル基を有する化合物は硬化物の機械強度を向上させる効果がある。また、環状エーテル基を有する化合物は光酸発生剤(C)から発生した酸により硬化する。

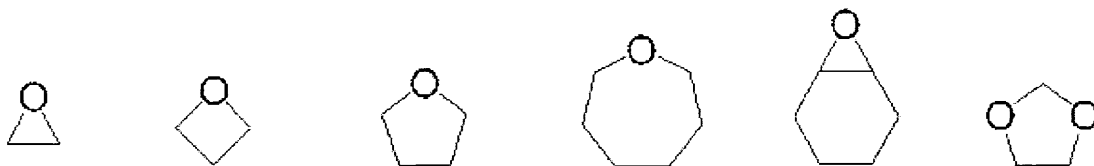
30

【0049】

環状エーテル基としては特に限定されないが、3~7員環の環状エーテルが好ましく、下記に示す環状エーテル基の環を形成する炭素原子に結合した水素原子を1個除いた基を好ましく例示できる。

【0050】

【化 2】



40

【0051】

中でも、反応性の観点からエポキシ基、オキセタニル基が好ましく、エポキシ基がより好ましく、脂環式エポキシ基がさらに好ましい。

50

【 0 0 5 2 】

環状エーテル基を有する化合物 (B) のうちエポキシ基を有するものとしては、次の (i) ~ (v i i i) のエポキシ化合物が好適に用いることができる。

【 0 0 5 3 】

(i) 芳香族グリシジルエーテル類

芳香族グリシジルエーテル類は、分子中に芳香族基とグリシジルエーテル基を有していればよく、特に限定されない。芳香族グリシジルエーテル類としては、具体的には例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂；ビスフェノール F 型エポキシ樹脂；ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；ピフェノール型又はピキシレノール型のエポキシ樹脂又はそれらの混合物；ナフタレン基含有エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂；臭素化エポキシ樹脂；トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

10

【 0 0 5 4 】

(i i) 脂肪族グリシジルエーテル類

脂肪族グリシジルエーテル類は、分子中に脂肪族基とグリシジルエーテル基を有していればよく、特に限定されない。具体的には例えば、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂；水添ビスフェノール F 型エポキシ樹脂；各種芳香族グリシジルエーテル類の水添又は半水添エポキシ樹脂；その他の脂肪族グリシジルエーテルとして、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4 - シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコー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、およびエポキシ化大豆油、ブチルグリシジルエーテルなどの 1 官能性のグリシジル基含有化合物等が挙げられる。

20

【 0 0 5 5 】

(i i i) 芳香族グリシジルエステル類

芳香族グリシジルエステル類としては、分子中に芳香族基とグリシジルエステル基を有していればよく、特に限定されない。具体的には例えば、フタル酸ジグリシジル、テレフタル酸ジグリシジル等が挙げられる。

30

【 0 0 5 6 】

(i v) 脂肪族グリシジルエステル類

脂肪族グリシジルエステル類としては、分子中に脂肪族基とグリシジルエステル基を有していればよく、特に限定されない。脂肪族グリシジルエステル類としては、具体的には例えば、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸ビス (2, 3 - エポキシプロピル) エステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、3 級カルボン酸グリシジルエステル等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

(v) 脂環式エポキシ化合物

脂環式エポキシ化合物としては、分子中に脂環式基とエポキシ基を有していればよく、特に限定されない。脂環式エポキシ化合物としては、具体的には例えば、1, 2 : 8, 9 ジエポキシリモネン、3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、 β - カプロラクトン変成 3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、3, 1 - ビス (3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、2 - (7 - オキサビシクロ [4 . 1 . 0] ヘプチル 3 -) - スピロ [1, 3 - ジオン - 5, 3' - [7] オキサビシクロ [4 . 1 . 0] ヘプタン、ジシクロペンタジエンジオキサイド等が挙げられる。

40

【 0 0 5 8 】

(v i) グリシジルアミン類

グリシジルアミン類としては、グリシジル基を有するアミン類であればよく、特に限定

50

されない。グリシジルアミン類としては、具体的には例えば、N，N - ジグリシジル - 4 - グリシジルオキシアニリン、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン、アニリンジグリシジルエーテル、N - (2 - メチルフェニル) - N - (オキシラニルメチル) オキシランメタンアミン、N - グリシジルフタルイミド等が挙げられる。

【0059】

(vii) 複素環式エポキシ化合物

複素環式エポキシ化合物としては、グリシジル基を有するアミン類であればよく、特に限定されない。複素環式エポキシ化合物としては、具体的には例えば、トリス(2,3 - エポキシプロピル)イソシアヌレート等が挙げられる。

【0060】

(viii) その他のエポキシ基含有化合物

その他のエポキシ基含有化合物としては、前記以外のエポキシ基含有化合物でエポキシ基を有していればよく、特に限定されない。その他のエポキシ基含有化合物としては、具体的には例えば、ブタジエンの単独重合体又は共重合体のエポキシ化物など不飽和基含有重合体のエポキシ化物；グリシジル(メタ)アクリレートや3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等の単独重合体又は共重合体、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのグリシジル基を有するシラン、 - (3,4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - (3,4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどの脂環式エポキシ基を有するシランといったエポキシ基含有シラン類等が挙げられる。

なおここで「(メタ)アクリレート」はアクリレートおよび/又はメタアクリレートを意味する。

【0061】

環状エーテル基を有する化合物(B)のうちオキセタニル基含有化合物としては、3 - エチル - 3 - (ヒドロキシメチル)オキセタン、3 - エチル - 3 - [(フェノキシ)メチル]オキセタン、3 - エチル - 3 - (ヘキシロキシメチル)オキセタン、3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル)オキセタン及び3 - エチル - 3 - (クロロメチル)オキセタン等の単官能オキセタン、キシリレンビスオキセタン、1,4 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、ビス{[1 - エチル(3 - オキセタニル)]メチル}エーテル等の多官能オキセタンなどが挙げられる。ただしこれらに限られない。前記のオキセタン化合物は、1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

【0062】

オキセタニル基含有化合物はエポキシ基含有化合物と混合して使用することで、硬化速度や硬化物の反応率を向上させることが可能な場合がある。

【0063】

これらの中でも、反応性の観点からエポキシ基、オキセタニル基が好ましく、エポキシ基がより好ましく、脂環式エポキシ基がさらに好ましい。

【0064】

環状エーテル基を有する化合物は、1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

【0065】

環状エーテル基の数は特に限定されないが、少なくとも分子中に1個含有する化合物であれば良く、他の官能基を含有しても良い。他の官能基としては特に限定されないが、反応性シリル基の場合は、後述するシランカップリング剤となる。環状エーテル基の数が、少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元網目をつくりやすいなどの点から好ましい。具体的には、3,4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3',4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレートなどの分子内に2つ以上の脂環式エポキシ基を有する化合物、1,2:8,9ジエポキシリモネンなどの分

10

20

30

40

50

子内に脂環式エポキシ基とグリシジル基を有する化合物、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂などの分子内に 2 つ以上のグリシジル基を有する化合物、キシリレンビスオキサタンなどの分子内に 2 つ以上のオキサニル基を有する化合物等が挙げられるが、脂環式エポキシ基に由来する反応性の観点から、3, 4 - エポキシシクロヘキサニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレートなどの分子内に 2 つ以上の脂環式エポキシ基を有する化合物が最も好ましい。

【0066】

3, 4 - エポキシシクロヘキサニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレートなどの分子内に 2 つ以上の脂環式エポキシ基を有する化合物の具体的製品名としては、セロキサイド 2021 (ダイセル化学社) などが挙げられ、1, 2 : 8, 9 ジエポキシリモネンなどの分子内に脂環式エポキシ基とグリシジル基を有する化合物としてはセロキサイド 3000 (ダイセル化学社) などが挙げられ、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂などの分子内に 2 つ以上のグリシジル基を有する化合物としてはエピコート 828 (三菱化学社) などが挙げられ、キシリレンビスオキサタンなどの分子内に 2 つ以上のオキサニル基を有する化合物としてはアロンオキサタン OXT - 121 (東亜合成社) などが挙げられる。

10

【0067】

これらの環状エーテル基を有する化合物の添加量は特に限定されないが、反応性ケイ素基を有する重合体 (A) 100 重量部に対して 5 重量部から 100 重量部が好ましく、10 重量部から 100 重量部がより好ましく、表面硬化性と得られる硬化物物性のバランスから 20 重量部から 70 重量部が更に好ましい。環状エーテル基を有する化合物の割合が 5 重量部未満になると、表面硬化性が悪化する場合があります、100 重量部を超えると、硬化物の柔軟性が不十分となる場合がある。

20

【0068】

さらに、本発明の組成物に環状エーテル基を有する化合物を添加する場合、光酸発生剤による硬化を阻害しない限りは、一般にエポキシ樹脂を硬化させる際に用いられる硬化剤を併用することもできる。ただし、これらの硬化剤を併用すると紫外線などの活性エネルギー線を照射しなくても硬化されてしまうため、好ましくない場合がある。また、硬化剤が求核的性質を有するため光酸発生剤による硬化を阻害して好ましくない場合がある。

30

【0069】

使用しうる硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されている硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N - アミノエチルピペリジン、m - キシリレンジアミン、m - フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類；無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも 2 種以上併用してもよい。

40

【0070】

硬化剤を使用する場合、その使用量は環状エーテル基を有する化合物 100 重量部に対し、1 ~ 100 重量部の範囲が好ましい。

【0071】

また、光酸発生剤による硬化を阻害しない限り、硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンが環状エーテル基を有する化合物の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると 1 液型の組成物を得ることができる。ただし、水分が組成物

50

中に含まれると紫外線などの活性エネルギー線を照射しなくても組成物が硬化されてしまうため、水分コントロールが必要となり好ましくない場合がある。また、光酸発生剤による硬化を阻害して好ましくない場合がある。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

【 0 0 7 2 】

ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3 - ジアミノブタン、2, 3 - ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4 - ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p - フェニレンジアミン、p, p' - ビフェニレンジアミンなどのジアミン；1, 2, 3 - トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2 - アミノエチル)アミン、テトラキス(アミノメチル)メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン；- アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン；などが使用される。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n - ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等の - ジカルボニル化合物；などが使用できる。

10

20

【 0 0 7 3 】

ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジルエステルなどと反応させてもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよい。その使用量は環状エーテル基含有化合物 1 0 0 重量部に対し、1 ~ 1 0 0 重量部が好ましい。

30

【 0 0 7 4 】

< 光酸発生剤 (C) >

本発明の硬化性組成物は、光酸発生剤 (C) を含有する。光酸発生剤としては特に限定されないが、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、ホスニウム塩、オキシニウム塩、キノリニウム塩などのオニウム塩系光酸発生剤、スルホン酸誘導体、ジアゾメタン類、カルボン酸エステル類、鉄アレーン錯体などが例示されるがオニウム塩系光酸発生剤であることが好ましい。なお、本発明において、光酸発生剤は光カチオン開始剤と同義である。

40

【 0 0 7 5 】

オニウム塩系光酸発生剤としては、p - フェニルベンジルメチルスルホニウム塩、p - ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩等のベンジルメチルスルホニウム塩や、トリフェニルスルホニウム塩、ジフェニル - 4 - チオフェノキシフェニルスルホニウム塩等のトリアリールスルホニウム塩や、4, 4 - ビス[ジ(- ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートなどのビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド骨格を持つジスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ヨードニウム塩、(4 - tert - ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム塩、(4 - メトキシフェニル)フェニルヨードニウム塩等のヨードニウム塩等があげられる。ただしこれらに限られない。

【 0 0 7 6 】

50

スルホン酸誘導体としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどが挙げられる。スルホン酸化合物の具体的な例としてはベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ニトロベンジル - 9 , 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミドなどを挙げることができる。ただしこれらに限られない。

【0077】

ジアゾメタン類としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p - トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4 - キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p - クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル - p - トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1,1 - ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1 - ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンゾイル)ジアゾメタン等を挙げることができる。ただしこれらに限られない。

【0078】

これらは1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

【0079】

中でも、熱安定性の点からビス - [4 - (ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド骨格を持つスルホニウム塩、ジフェニル - 4 - チオフェノキシフェニルスルホニウム塩等のトリアリールスルホニウム塩が好ましく、トリアリールスルホニウム塩がより好ましい。これらスルホニウム塩の対アニオンとしては、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、特殊リン系アニオン等が挙げられるが、反応性や安定性の観点から SbF_6^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、特殊リン系アニオンが好ましく、反応性の観点から SbF_6^- 、特殊リン系アニオンがより好ましく、反応性とアンチモンを含まない点で特殊リン系アニオンがさらに好ましい。これら光酸発生剤の具体的な製品名としてはアデカオプトマーSP - 172 (ADEKA製)、アデカオプトマーSP - 170 (ADEKA製)、アデカオプトマーSP - 152 (ADEKA製)、アデカオプトマーSP - 150 (ADEKA製)、サンエイドSI - 60L (三新化学工業製)、サンエイドSI - 80L (三新化学工業製)、サンエイドSI - 100L (三新化学工業製)、サンエイドSI - 150L (三新化学工業製)、CPI - 100P (サンアプロ製)、CPI - 101A (サンアプロ製)、CPI - 200K (サンアプロ製)、IRGACURE 250 (チバジャパン製)、などが挙げられる。

【0080】

光酸発生剤(C)の含有量は、重合体(A)100重量部に対して、0.001重量部から20重量部が好ましく、0.1~10重量部であるのがより好ましく、0.5~5重量部がさらに好ましい。0.001重量部よりも少ないと硬化性が不十分になる場合があり、20重量部より多いと硬化物の物性やコストバランスが低下する場合がある。

【0081】

本発明の硬化性組成物は光酸発生剤(C)と共に、増感剤等の添加剤を含有していてもよい。

【0082】

増感剤は、光に対する光酸発生剤の感度を増大して、光酸発生剤の活性化(反応または分解)に要する時間やエネルギーを減少させる機能や、光酸発生剤の活性化に適する波長に光の波長を変化させる機能を有するものである。

【0083】

このような増感剤としては、光酸発生剤の感度や増感剤の吸収のピーク波長に応じて適

10

20

30

40

50

宜選択され、特に限定されないが、たとえば、9, 10-ジプトキシアントラセン(CAS番号第76275-14-4番)のようなアントラセン類、キサントン類、アントラキノン類、フェナントレン類、クリセン類、ベンツピレン類、フルオラセン類、ルブレン類、ピレン類、インダンスリールン類、チオキサントン-9-オン類が挙げられ、これらを単独または混合物として用いられる。

【0084】

増感剤の具体例としては、2-イソプロピル-9H-チオキサントン-9-オン、4-イソプロピル-9H-チオキサントン-9-オン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、フェノチアジンまたはこれらの混合物が挙げられる。

【0085】

増感剤の含有量は、重合体(A)100重量部に対して、0.001重量部から20重量部が好ましく、0.1~10重量部であるのがより好ましく、0.5~5重量部がさらに好ましい。0.001重量部よりも少ないと増感効果が不十分になる場合があり、20重量部より多いと硬化物の物性が低下する場合がある。

【0086】

<配合物>

本発明の(A)、(B)、(C)を含有する組成物は、活性エネルギー線の照射1時間後に、ゲル分率50%以上を示す硬化物を与える。ここで言う「ゲル分率」とは、硬化物を溶剤で抽出したとき、抽出されずに残存する部分をゲル部分とし、このゲル部分の質量と溶剤で抽出する前の質量との比率を言う。より具体的には、硬化物をステンレス製金網(200メッシュ)に適量計量し、不溶分が流出しないように包み込み、十分量のテトラヒドロフランに2日間浸漬し、その後、80℃で2時間乾燥した。そのときのゲル部分の質量と溶剤で抽出する前の質量との比率をゲル分率とした。

【0087】

<その他の添加剤>

本発明の硬化性組成物は、各種目的に合わせてシランカップリング剤、粘着付与樹脂、シラノール縮合触媒、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体、充填剤、可塑剤、ラジカル捕捉剤、チクソ性付与剤、難燃剤、脱水剤などを含有することができる。ただし、添加剤はこれらに限られない。

【0088】

本発明の硬化性組成物は、表面硬化性の改善および/または組成物が接している物質との親和性を向上させる目的でシランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤の反応性ケイ素基以外の官能基としては、アミノ基、(変性)アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲンなどが例示される。これらの内、エポキシ基、アミノ基、置換(変性)アミノ基、イソシアネート基、イソシアヌレート等は親和性改善効果がより高い為に好ましく、エポキシ基の場合は前述の(B)に含まれることになるが、シランカップリング剤の反応性ケイ素基とポリオキシアルキレン系重合体(A)、エポキシ基と環状エーテル基を有する化合物(B)が反応し共架橋するだけでなく表面硬化性を改善させることからさらに好ましい。ただし、本発明において、アミノ基含有シランカップリング剤を使用すると、ポリオキシアルキレン系重合体(A)の硬化性が低下する場合がある。

【0089】

シランカップリング剤としては、特に制限されないが、例えば、 R^1 -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 R^2 -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 R^3 -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 R^4 -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、イソシアネートメチルトリメトキシシラン、イソシアネートメチルトリエトキシシラン、イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン、イソシアネートメチルジエトキシメチルシラン等のイソシアネート基含有シラン類；N-フェニル- R^5 -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、N-ベンジル- R^6 -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- R^7 -アミノプロピルト

10

20

30

40

50

リエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンなどの置換アミノ基含有シラン類；N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンなどのケチミン型シラン類；-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有シラン類；-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどのエポキシ基含有シラン類；-カルボキシエチルトリエトキシシラン、-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-(カルボキシメチル)アミノエチル)-2-アミノプロピルトリメトキシシランなどのカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシランなどのビニル型不飽和基含有シラン類；-クロロプロピルトリメトキシシランなどのハロゲン含有シラン類；トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートなどのイソシアヌレートシラン類；-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、-(2-(2-アミノエチル)アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シラン類などを挙げることができる。また、上記シラン類を部分的に縮合した縮合体も使用できる。シランカップリング剤は、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上を混合使用しても良い。

【0090】

シランカップリング剤の使用量としては、特に制限されないが、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と環状エーテル基を有する化合物(B)の合計100重量部に対し、0.01重量部から20重量部が好ましく、0.1重量部から10重量部がより好ましい。使用量がこの範囲を下回ると十分に効果を得られない可能性があり、この範囲を上回ると硬化物の機械物性が低下する可能性がある。ただし、エポキシシランのような環状エーテル基を有するシランカップリング剤の使用量はこの限りではなく、環状エーテル基を有する化合物(B)に記載した使用量が適用される。この場合、環状エーテル基を有する化合物の使用量の合計が環状エーテル基を有する化合物(B)に記載した使用量であればよく、エポキシシランのような環状エーテル基含有シランカップリング剤の使用量が5重量部未満であっても良い。

【0091】

本発明の硬化性組成物は、粘着力を向上させる目的で粘着付与樹脂を含有することができる。粘着付与樹脂としては、特に限定されないが、例えば、フェノール樹脂、変成フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クロマン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂などがあげられる。より具体的には、ヤスハラケミカル(株)製YSレジンPX、YSレジンPXN、YSポ

リスターU、YSポリスターT、YSポリスターS、YSポリスターS、マイティエースG、マイティエースK、YSレジンTO、YSレジンTR、YSレジンSX、クリアロンP、クリアロンM、クリアロンK；荒川化学工業（株）製アルコン、エステルガム、ペンセル、スーパーエステル、タマノル、ハイペール；ハリマ化成（株）製ハリエスター、ネオトール、ハリマック、ハリタックなどがあげられる。これらの中では、ポリオキシアルキレン系重合体（A）との相溶性の観点から、テルペン樹脂であるYSレジンPX、YSレジンPXN、YSレジンTO、YSレジンTR、クリアロンP、クリアロンM、クリアロンK、テルペンフェノール樹脂であるYSポリスターU、YSポリスターT、YSポリスターS、マイティエースG、マイティエースKが好ましく、なかでも、YSポリスターU、YSポリスターT、YSポリスターS、マイティエースG、マイティエースKなどのテルペンフェノール樹脂がより好ましい。

10

【0092】

粘着性付与樹脂の使用量としては、特に制限されないが、ポリオキシアルキレン系重合体（A）の合計100重量部に対し、5重量部から100重量部が好ましく、20重量部から80重量部がより好ましい。使用量がこの範囲を下回ると十分に効果を得られない可能性があり、この範囲を上回ると粘度が高くなり過ぎ、作業性が悪くなる懸念がある。これら粘着性付与樹脂は、二種類以上を併用してもよい。

【0093】

本発明の硬化性組成物は、シラノール縮合触媒を含有してもよい。ただし、シラノール縮合触媒は活性エネルギー線の照射なくポリオキシアルキレン系重合体を硬化させるため、好ましくない場合がある。

20

【0094】

シラノール縮合触媒としては、特に限定されないが、以下の（i）～（iii）が例示できる。

【0095】

（i）アミン化合物

アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミンなどの脂肪族第三級アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミンなどの脂肪族不飽和アミン類；アニリン、ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミンなどの芳香族アミン類；ピリジン、2-アミノピリジン、2-（ジメチルアミノ）ピリジン、4-（ジメチルアミノピリジン）、2-ヒドロキシピリジン、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピペリジン、2-ピペリジンメタノール、2-（2-ピペリジノ）エタノール、ピペリドン、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7（DBU）、6-（ジブチルアミノ）-1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7（DBA-DBU）、1,5-ジアザビシクロ（4,3,0）ノネン-5（DBN）、1,4-ジアザビシクロ（2,2,2）オクタン（DABCO）、アジリジンなどの含窒素複素環式化合物、および、その他のアミン類として、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-メチル-1,3-プロパンジアミン、N,N'-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ベンジルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-ジブチルアミノプロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミン、2-（1-ピペラジニル）エチルアミン、キシリレンジアミンなどのアミン類；グアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン類；ブチルビグアニド、1-o-トリルビグアニドや1-フェニルビグアニドなどのビグアニド類などがあげられる。

30

40

【0096】

（ii）プロトン酸およびルイス酸、アミン化合物とスルホン酸類の塩、リン化合物とスルホン酸類の塩

50

このようなシラノール縮合触媒としては、例えば、塩酸、臭酸、ヨウ酸、リン酸などの無機酸類；酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類；ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン酸、2 - ヘキサデセン酸、6 - ヘキサデセン酸、7 - ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アンゲリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10 - ウンデセン酸などのモノエン不飽和脂肪酸類；リノエライジン酸、リノール酸、10, 12 - オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、8, 11, 14 - エイコサトリエン酸、7, 10, 13 - ドコサトリエン酸、4, 8, 11, 14 - ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、8, 12, 16, 19 - ドコサテトラエン酸、4, 8, 12, 15, 18 - エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類；2 - メチル酪酸、イソ酪酸、2 - エチル酪酸、ピバル酸、2, 2 - ジメチル酪酸、2 - エチル - 2 - メチル酪酸、2, 2 - ジエチル酪酸、2 - フェニル酪酸、イソ吉草酸、2, 2 - ジメチル吉草酸、2 - エチル - 2 - メチル吉草酸、2, 2 - ジエチル吉草酸、2 - エチルヘキサノ酸、2, 2 - ジメチルヘキサノ酸、2, 2 - ジエチルヘキサノ酸、2, 2 - ジメチルオクタン酸、2 - エチル - 2, 5 - ジメチルヘキサノ酸、パーサチック酸、ネオデカン酸、ツベルクロステアリン酸などの枝分れ脂肪酸類；プロピオール酸、タリリン酸、ステアロール酸、クレベニン酸、キシメニン酸、7 - ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類；ナフテン酸、マルバリン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルプス酸、ショールム - グリン酸、ゴルリン酸、1 - メチルシクロペンタンカルボン酸、1 - メチルシクロヘキサノカルボン酸、1 - アダマンタンカルボン酸、ビスクロ[2.2.2]オクタン - 1 - カルボン酸、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 1 - カルボン酸などの脂環式カルボン酸類；アセト酢酸、エトキシ酢酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルコン酸、サビニン酸、2 - ヒドロキシテトラデカン酸、イブロール酸、2 - ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンプレットール酸、アリューリット酸、2 - ヒドロキシオクタデカン酸、12 - ヒドロキシオクタデカン酸、18 - ヒドロキシオクタデカン酸、9, 10 - ジヒドロキシオクタデカン酸、2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピオン酸リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの含酸素脂肪酸類；クロロ酢酸、2 - クロロアクリル酸、クロロ安息香酸などのモノカルボン酸のハロゲン置換体；アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、コハク酸、2, 2 - ジメチルコハク酸、2, 2 - ジエチルコハク酸、2, 2 - ジメチルグルタル酸などの鎖状ジカルボン酸；1, 2, 2 - トリメチル - 1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、オキシニ酢酸などの飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；アコニット酸、クエン酸、イソクエン酸、3 - メチルイソクエン酸、4, 4 - ジメチルアコニット酸などの鎖状トリカルボン酸；安息香酸、9 - アントラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸；アラニン、ロイシン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニン、システイン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジンなどのアミノ酸；トリフルオロメタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸などのスルホン酸類；ジメチルアミンとペンタフルオロベンゼンスルホン酸との塩、ジフェニルアミンとトリフルオロメタンスルホン酸との塩、トリフェニルホスフィンとトリフルオロメタンスルホン酸との塩などがあげ

10

20

30

40

50

られる。

【0097】

(iii) チタン化合物、錫化合物、ジルコニウム化合物

このようなシラノール縮合触媒のうちチタン化合物としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラキス(アセチルアセトナート)、チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトナート)、チタンジイソプロポキシビス(エチルアセテート)などをあげることができ、錫化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫ジオクタノエート、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ビス(メチルマレエート)、ジブチル錫ビス(エチルマレエート)、ジブチル錫ビス(ブチルマレエート)、ジブチル錫ビス(オクチルマレエート)、ジブチル錫ビス(トリデシルマレエート)、ジブチル錫ビス(ベンジルマレエート)、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ビス(エチルマレエート)、ジオクチル錫ビス(オクチルマレエート)、ジブチル錫ジメトキサイド、ジブチル錫ビス(ノニルフェノキサイド)、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジブチル錫ビス(エチルアセトアセトナート)、ジブチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物などを挙げることができ、ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトナート)などをあげることができる。

10

【0098】

シラノール縮合触媒の使用量としては、ポリオキシアルキレン系重合体(A)100重量部に対し、0.001から20重量部が好ましく、0.1から10重量部がより好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると反応速度が遅くなることがあり、また、貯蔵後に触媒活性が低下することがある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎ作業性が悪くなることがある。なお、シラノール縮合触媒は、2種類以上を併用しても良い。

20

【0099】

本発明の硬化性組成物は、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体を含有していても良い。

【0100】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体をブレンドしてなる重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に一般式(4)：

30



(式中、 R^3 は水素原子またはメチル基、 R^4 は炭素原子数1から8のアルキル基を示す。)で表される炭素原子数1から8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と、一般式(5)：



(式中、 R^3 は前記と同じ。 R^5 は炭素原子数10以上のアルキル基を示す。)で表される炭素原子数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体をブレンドして製造する方法である。

40

【0101】

一般式(4)の R^4 としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素原子数1から8、好ましくは1から4、さらに好ましくは1または2のアルキル基があげられる。なお、 R^4 のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

【0102】

一般式(5)の R^5 としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステア

50

リル基、ベヘニル基等の炭素原子数10以上、通常は10から30、好ましくは10から20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、R⁵のアルキル基はR⁴の場合と同様、単独でもよく、2種以上混合したものであってもよい。

【0103】

該(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の分子鎖は実質的に式(4)及び式(5)の単量体単位からなるが、ここで言う「実質的に」とは該共重合体中に存在する式(4)および式(5)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。式(4)および式(5)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である

また、式(4)の単量体単位と式(5)の単量体単位の存在比は、重量比で95:5~40:60が好ましく、90:10~60:40がさらに好ましい。

10

【0104】

該共重合体に含有されていても良い式(4)および式(5)以外の単量体単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位があげられる。

20

【0105】

さらに、反応性ケイ素官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

【0106】

本発明の硬化性組成物は、充填剤を含有していても良い。充填剤は、硬化性組成物の粘度やチクソ性の調整による作業性の確保、硬化物の強度の調整、耐薬品性の付与など各種物性の改善、着色や意匠性など硬化物表面の改質、重量あたりのコスト低減などに用いることができる。

30

【0107】

充填剤としては、特に限定はなく、例えば、フュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；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、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスパルーン、ガラスマイクロパルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機マイクロパルーン、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末などの充填剤；ガラス繊維およびフィラメントなどの繊維状充填剤などがあげられる。充填剤を使用する場合、その使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)100重量部に対し、1から250重量部が好ましく、10から200重量部がより好ましい。

40

【0108】

本発明の硬化性組成物には必要に応じて可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加により、組成物の粘度やスランプ性および組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できる。可塑剤としては、特に限定されず、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ビス(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など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など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などの脂肪族エステル類；トリクレジ

50

ルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；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、などの炭化水素系油；プロセスオイル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤類などがあげられる。

【0109】

また、前記可塑剤に加えて高分子可塑剤を添加して使用することも可能である。高分子可塑剤を使用すると重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持する。更に、該硬化物にアルキド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。高分子可塑剤としては、特に限定されず、例えば、ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；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などのポリアルキレングリコールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などの2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；分子量500以上、さらには1,000以上の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などのポリエーテルポリオールあるいはこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体などのポリエーテル類；ポリスチレンやポリ-メチルスチレンなどのポリスチレン類；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、ポリクロロブレンなどがあげられる。

10

20

【0110】

これらの高分子可塑剤のうちで、重合体(A)と相溶するものが好ましい。この点から、ポリエーテル類やビニル系重合体が好ましい。また、ポリエーテル類を可塑剤として使用すると、表面硬化性および深部硬化性が改善され、貯蔵後の硬化遅延も起こり難いことから好ましく、なかでもポリプロピレングリコールがより好ましい。また、相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体のなかでもアクリル系重合体および/又はメタクリル系重合体が好ましく、ポリアクリル酸アルキルエステルなどアクリル系重合体がさらに好ましい。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に示されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。

30

【0111】

高分子可塑剤の数平均分子量は、好ましくは500~15,000であるが、より好ましくは800~10,000であり、さらに好ましくは1,000~8,000、特に好ましくは1,000~5,000である。最も好ましくは1,000~3,000である。分子量が低すぎると熱などにより可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できない。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.80未満が好ましい。1.70以下がより好ましく、1.60以下がなお好ましく、1.50以下がさらに好ましく、1.40以下が特に好ましく、1.30以下が最も好ましい。

40

【0112】

数平均分子量はポリエーテル系重合体の場合は末端基分析法で、その他の重合体の場合はGPC法で測定される。また、分子量分布(Mw/Mn)はGPC法(ポリスチレン換算)で測定される。

【0113】

また、高分子可塑剤は、反応性ケイ素基を有する化合物、有しない化合物のいずれの使用も可能である。反応性ケイ素基を有する場合、反応性可塑剤として作用し、硬化物からの可塑剤の移行を防止できる。反応性ケイ素基を有する場合、1分子あたり平均して1個以下、さらには0.8個以下が好ましい。反応性ケイ素基を有する可塑剤、特に反応性ケ

50

イ素基を有するオキシアルキレン重合体を使用する場合、その数平均分子量は重合体(A)より低いことが好ましく、オキシアルキレン重合体の数平均分子量が重合体(A)より高い場合、可塑化効果が得られない可能性がある。

【0114】

可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用してもよい。なお、これら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0115】

可塑剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)100重量部に対し、5~150重量部、好ましくは10~120重量部、さらに好ましくは20~100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

10

【0116】

本発明の硬化性組成物は、ラジカル捕捉剤を含有していても良い。ここで言うラジカル捕捉剤とは、一般に、酸化防止剤、光安定剤と呼ばれるものなどを含む。

【0117】

酸化防止剤としては、特に限定されず、例えば、ヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系の酸化防止剤があげられ、これらの中でも、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。同様に、チヌビン622LD, チヌビン144, CHIMASSORB944LD, CHIMASSORB119FL(以上、いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製); MARK LA-57, MARK LA-62, MARK LA-67, MARK LA-63, MARK LA-68(以上、いずれも旭電化工業株式会社製); サノールLS-770, サノールLS-765, サノールLS-292, サノールLS-2626, サノールLS-1114, サノールLS-744(以上、いずれも三共株式会社製)に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は、特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)100重量部に対して、0.1重量部から10重量部の範囲で使用するのが良く、さらに好ましくは、0.2重量部から5重量部である。使用量がこれよりも少ない場合は、十分な効果が得られない可能性があり、使用量がこれよりも多い場合は、経済的に不利になるだけでなく、光酸発生剤(C)より発生したラジカルを酸化防止剤が補足し、硬化物の硬化不良が発生し、硬化物が良好な物性を発現しない可能性がある。

20

30

【0118】

光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物などがあげられ、これらの中でも、ヒンダードアミン系化合物が好ましい。光安定剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)100重量部に対して、0.1重量部から10重量部の範囲で使用するのが好ましく、0.2重量部から5重量部がより好ましい。使用量がこれよりも少ない場合は、十分な効果が得られない可能性があり、使用量がこれよりも多い場合は、経済的に不利になる可能性があるだけでなく、光酸発生剤(C)より発生したラジカルを光安定剤が補足し、硬化物の硬化不良が発生し、硬化物が良好な物性を発現しない可能性がある。光安定剤の具体例は特開平9-194731号公報にも示されている。

40

【0119】

本発明の硬化性組成物は、活性エネルギー線によって硬化する。

【0120】

活性エネルギー線を照射する場合、活性エネルギー線としては、紫外線、可視光線、赤外線等の光線、X線、線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さおよび価格、太陽光や一般照明下での取り扱いの容易性等から紫外線または電子線照射による硬化が好ましく、紫外線照射による硬化が

50

より好ましい。活性エネルギー線源としては、特に限定されないが、使用する光酸発生剤（C）の性質に応じて、例えば、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー、メタルハライドなどがあげられる。

【0121】

その硬化温度は、0 ~ 150 が好ましく、5 ~ 120 がより好ましい。また、照射エネルギーとしては例えば紫外線の場合10 ~ 10000 mJ/cm²が好ましく、50 ~ 3000 mJ/cm²がより好ましい。10 mJ/cm²未満では硬化性が不十分となる場合があり、10000 mJ/cm²より大きいと硬化に要する時間がかかりすぎ生産性が低くなる場合がある。

【実施例】

【0122】

以下に、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。

【0123】

（合成例1）

ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドを重合し、数平均分子量約28,500（送液システムとして東ソー製HLC-8120GPCを用い、カラムは東ソー製TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒はTHFを用いて測定したポリスチレン換算分子量）のポリプロピレンオキシド（P-1）を得た。このヒドロキシ基末端ポリプロピレンオキシド（P-1）のヒドロキシ基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。得られた未精製のアリル末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、n-ヘキサン300重量部と、水300重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水300重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約28,500の2官能ポリプロピレンオキシド（P-2）を得た。得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド（P-2）100重量部に対し、触媒として白金含量3wt%の白金ビニルシロキサン錯体イソプロパノール溶液とトリエトキシシラン1.2重量部を添加し、90で2時間反応させ、トリエトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド（P-3）を得た。1H-NMR（日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定）の結果、末端のトリエトキシシリル基は1分子あたり平均して約1.4個であった。次いで、メタノール15部と0.5wt%の塩化水素-メタノール溶液を添加し、70で2時間反応させた後、エポキシ化大豆油を添加して70で2時間中和処理を行った。その後、90で1時間減圧脱気を行い、メトキシ交換率約95%のトリメトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド（TM-1）を得た。重合体（TM-1）の23における粘度は、46 Pa·sであった。

【0124】

（合成例2）

ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量24,500の水酸基末端ポリエーテルオリゴマーを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに3-クロロ-1-プロペンを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。次に得られたオリゴマー500gに対し、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、共沸溶媒としてヘキサンを加えて90で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換した。これに対して塩化白金酸触媒（5重量%のイソプロパノール溶液）40μlを加え、攪拌しながら、DMS（ジメトキシメチルシラン）3.4gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去しジメトキシメチルシリル基末端ポリプロピレンオキシド（DM-1）を得た。得ら

10

20

30

40

50

れた重合体 (DM-1) の¹H-NMR分析より、末端への架橋性シリル基導入率は70%であることを確認した。

【0125】

以下にポリオキシアルキレン系重合体以外の使用した化合物を記す。

(環状エーテル基含有化合物)

・セロキサイド2021 (ダイセル化学製; 脂環式エポキシ基含有化合物): 3, 4-エポキシシクロヘキサニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート

・YX8000 (三菱化学製; 高純度水添エポキシ樹脂)

・エピコート828 (三菱化学製; グリシジル基含有化合物): ビスフェノールA型エポキシ樹脂

・アロンオキセタンOXT-121 (東亜合成製; オキセタニル基含有化合物): キシリレンビスオキセタン

・2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン (東京化成製; 脂環式エポキシ基含有化合物)

(光酸発生剤)

・CPI-200K (サンプロ製): トリアリールスルホニウム特殊リン塩 50%プロピレンカーボネート溶液

・CPI-100P (サンプロ製): ジフェニル-(4-フェニルチオ)フェニルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート 50%プロピレンカーボネート溶液

・オプトマーSP-170 (アデカ製)

・無水マレイン酸 (和光純薬工業製)

・IRGACURE 819 (BASF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

【0126】

以下に、評価方法を記載する。

(表面硬化性)

ミニカップ中の組成物にフュージョンUVシステム製UV照射装置 (機種: LIGHT HAMMER 6、光源: 水銀灯ランプ) にて紫外光を照射し、24時間後に硬化物表面をスパチュラで触れ、下記基準に従って評価した。

: 殆どあるいは全く液状物が付着しない

: 少量の液状物が付着する

x: 液状物が多量に付着する。または、全体が硬化していない。

(ゲル分率)

テフロン (登録商標) シート上に組成物をアプリケーションナーにて250μ厚で塗布し、紫外線を照射した。1時間後に、テフロン (登録商標) シート上の硬化物をステンレス製金網 (200メッシュ) で包み込み、十分量のテトラヒドロフランに2日間浸漬し、その後、80℃で2時間乾燥した。そのときのゲル部分の質量と溶剤で抽出する前の質量との比率をゲル分率とした。

(機械強度)

硬化性組成物をPTFE製の容器に流し込み、所定量の紫外線を照射して、厚さ2mmの硬化物を得た。24時間後に硬化物からダンベル型試験片を打ち抜き、手で引っ張ることにより、伸びと強度のバランスを下記基準に従って評価した。

: 伸びと強度の両者が良好

: どちらか一方のみが良好

x: 両者ともに不良

【0127】

(実施例1~14, 比較例1~4, 参考例1~4)

表1、2中に記載の成分をディスポカップに加え、スパチュラにてよく攪拌し、硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物から、上記の方法によって硬化物を得て、表面硬化性、ゲル分率、機械強度の評価を行った。実施例を表1に、比較例、参考例を表2に示す

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

【 表 1 】

組成(重量部)		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ポリオキシアルキレン系重合体(A)	TM-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	DM-1										100	100	100		
環状エーテル基を有する化合物(B)	セロキサイド2021P	30	50	50	100						50			45	50
	XY8000					50	100	100	150			100			
	EP828									100			100		
	OXT-121													5	
	2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン														2
光酸発生剤(C)	CPI-200K	3	3	3	3			3		3	3		3	3	3
	CPI-100P					3	3			3			3		
	SP-170														
その他	無水マレイン酸														
	IRGACURE819														
紫外線積算光量	mJ/cm ²	2000	300	2000	2000	300	300	2000	300	2000	2000	300	2000	2000	300
表面硬化性	24時間後	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ゲル分率	1時間	64	74	74	77	50	65	86	64	92	62	62	81	85	79
機械強度	24時間後	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

【 0 1 2 9 】

【 表 2 】

組成(重量部)		比較例				参考例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
ポリオキシアルキレン系重合体(A)	TM-1	100	100	100					
	DM-1				100	50	90	50	50
環状エーテル基を有する化合物(B)	セロキサイド2021P	50							
	XY8000					50	10	50	
	EP828		100		100				50
	OXT-121								
	2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン								
光酸発生剤(C)	CPI-200K								
	CPI-100P	3	3	3	3	3	3		3
	SP-170							3	
その他	無水マレイン酸					5	5	5	5
	IRGACURE819					1	1	1	1
紫外線積算光量	mJ/cm ²	2000	2000	2000	2000	1000	1000	1000	1000
表面硬化性	24時間後	○	x	△	△	○	△	○	△
ゲル分率	1時間	10	5	6	7	8	11	45	10
機械強度	24時間後	x	x	x	x	○	x	○	x

20

【 0 1 3 0 】

実施例 1 ~ 14 の硬化性組成物に UV 光を照射することで得られる硬化物は優れた表面硬化性、機械強度を示していた。さらに、実施例の硬化性組成物は活性エネルギー線照射 1 時間後には、ゲル分率が 50 % 以上であり、良好な硬化性を示すことが明らかとなった。

30

【 0 1 3 1 】

また、参考例 1、3 は表面硬化性、機械強度が良好であったが、組成物を作製する際に、固体の無水マレイン酸を相溶させることが難しく、製造効率が劣る傾向にあった。一方、本発明の組成物は、そのような製造時の困難はなく、製造効率の点においても本発明の組成物が優れていることが明らかとなった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CD01X CD02X CD05X CD06X CD07X CD10X CD12X CD13X CD14X CD19X
CH05W EL036 EL056 EQ017 EV237 EX066 GH01 GJ01 GJ02
4J005 AA04 BD08
4J036 AA01 AB01 AB02 AC01 AC02 AC18 AD07 AD08 AF06 AF08
AG04 AG07 AH09 AH10 AJ10 AJ11 AJ13 CA29 FB12 FB16
GA03 GA22 GA25 HA02 JA01 JA06 JA07