

(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
2022年9月1日(01.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/181565 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C08F 290/04* (2006.01)
(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/007042
(22) 国際出願日: 2022年2月21日(21.02.2022)
(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 2021-027711 2021年2月24日(24.02.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松本 拓也 (**MATSUMOTO, Takuya**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 丸山 諒子 (**MARUYAMA, Ryoko**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 岩島 智幸 (**IWASHIMA, Tomoyuki**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人翔和国際特許事務所 (**SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目12番10号 H F 溜池ビルディング2階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** CURABLE COMPOSITION, BARRIER FILM-FORMING COMPOSITION, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、バリア膜形成用組成物及び硬化物

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a curable composition from which it is possible to produce a cured product that has sufficient hardness, and excellent water vapor barrier properties, whitening resistance, and light permeability. The curable composition according to the present invention contains components (A)-(C). In the total of component (A), component (B), and component (C), the contained amount of component (A) is 20-60 mass%, and the contained amount of component (B) is 5-20 mass%. The curable composition does not contain a softening agent or contains a softening agent in an amount less than 6 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the total of component (A), component (B), and component (C). (A) A petroleum resin. (B) A hydrocarbon-based polymer having an acrylic group or a methacrylic group. (C) A monomer having a saturated aliphatic ring and two or more groups selected from the group consisting of acrylic groups and methacrylic groups.

(57) 要約: 本発明の課題は、十分な硬度を有し、水蒸気バリア性、耐白化性及び光透過性が良好な硬化物を製造することができる硬化性組成物を提供することにある。本発明は、下記(A)～(C)の各成分を含有する硬化性組成物であって、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計中の(A)成分の含有量が20質量%以上60質量%以下であり、(B)成分の含有量が5質量%以上20質量%以下であり、軟化剤を含有しないか、或いは軟化剤の含有量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計100質量部に対して6質量部未満である、硬化性組成物である。(A)石油樹脂 (B)アクリル基又はメタクリル基を有する炭化水素系重合体 (C)アクリル基及びメタクリル基からなる群から選択される2個以上の基及び飽和脂環を有する単量体

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て：

- 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て（規則4.17(ii)）

添付公開書類：

- 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物、バリア膜形成用組成物及び硬化物 技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、バリア膜形成用組成物及び硬化物に関する。

背景技術

[0002] 低分子量化合物、酸素及び水蒸気等のガスとの接触によって劣化しやすい部品は、その表面を保護膜で被覆又は封止する構造を採用することによって、劣化を防止している。部品を被覆してガスバリア性を有する保護膜を形成する材料としては、ガラス、プラスチック、シリカ、窒化ケイ素、酸化ケイ素及び金属等が知られている。

[0003] 照明器具、自動車、並びにスマートフォン及びノートパソコン等のモバイル端末等の部品は軽量化が進められている。金属や、ガラス、窒化ケイ素、酸化ケイ素等の無機材料は、重量があることから部品を軽量化できないという課題があった。またガラスは、ピンホールを抑止することが困難で、外部と部品とを完全に遮断することができない等の課題があった。そのためエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物樹脂、アクリレート、メタクリレート及びシアノアクリレート等のモノマー等を含む硬化性組成物を硬化して保護膜を形成する方法が採用されている。

[0004] 例えば特許文献1では、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリブタジエン重合体、光重合開始剤、反応性希釈剤、炭化水素系軟化剤及び炭化水素系粘着付与剤を含む電子デバイス封止用樹脂組成物が提案されている。

[0005] 特許文献2では、ポリイソプレン系(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリブタジエン系(メタ)アクリレートオリゴマー及びポリウレタン系(メタ)アクリレートオリゴマーからなる群から選択されるアクリレート系オリゴマー成分、ジシクロペンテニルオキシエチル(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メタクリレート、ベンジルアクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロ

ピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート及びオクチル（メタ）アクリレートからなる群より選択されるアクリル系モノマー成分、可塑剤成分並びに光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：US 2016/362576A1

特許文献2：US 2014/290849A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 硬化性組成物を用いて得られる保護膜は、荷重をかけると白化してしまう場合があった。

[0008] 特許文献1には、炭化水素系軟化剤及び炭化水素系粘着付与剤を硬化性組成物に配合することで、得られる硬化物の水蒸気バリア性が向上することが記載されている。しかしながら、炭化水素系軟化剤を配合すると硬化物の硬度が低下してしまい、利用できる用途が限られていた。

特許文献2には、同文献に記載の光硬化性樹脂組成物を、液晶表示パネル等の画像表示部材に用いられる光透過性カバー部材として利用することが提案されている。しかし特許文献2には、硬化物の水蒸気バリア性については何ら記載がなく、また同文献に記載の発明は硬化物に十分な水蒸気バリア性を付与できるものではなかった。

[0009] また、外観重視の観点から、硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物には、光透過性が良好であることが求められている。

[0010] 従って本発明の課題は、水蒸気バリア性に優れ、十分な硬度を有し、耐白化性に優れ、光透過性が良好な硬化物を製造することができる硬化性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

[0011] 本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、石油樹脂、アクリル基又はメタクリル基を有する炭化水素系重合体、並びにアクリル基及びメタクリル基からなる群から選択される2個以上の基及び飽和脂環を有する単量体を、特定の割合で含有する硬化性組成物を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の[1]～[15]を提供するものである。

[0012] [1] 下記(A)～(C)の各成分を含有する硬化性組成物であって、
(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計中の(A)成分の含有量が20質量%以上60質量%以下であり、(B)成分の含有量が5質量%以上20質量%以下であり、

軟化剤を含有しないか、或いは軟化剤の含有量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計100質量部に対して6質量部未満である、硬化性組成物。

(A) 石油樹脂

(B) アクリル基又はメタクリル基を有する炭化水素系重合体

(C) アクリル基及びメタクリル基からなる群から選択される2個以上の基及び飽和脂環を有する単量体

[0013] [2] (A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計中の(C)成分の含有量が30質量%以上である、[1]に記載の硬化性組成物。

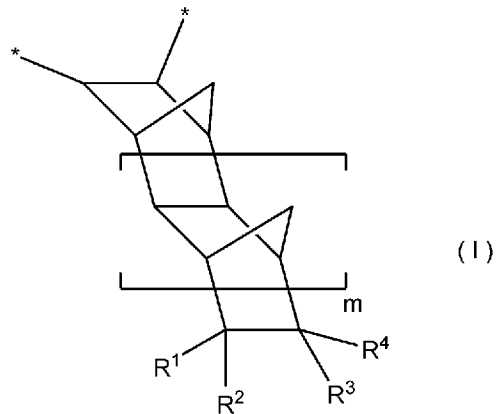
[0014] [3] (A)成分が、脂環構造を有し、且つアクリル基及びメタクリル基を有しない重合体である[1]又は[2]に記載の硬化性組成物。

[0015] [4] (A)成分が、主鎖に脂環構造を有する環状オレフィン重合体(a1)を含有する、[1]～[3]の何れか一に記載の硬化性組成物。

[0016] [5] 環状オレフィン重合体(a1)が、下記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)及び(V)からなる群から選択される繰返し単位を有する、[4]に記載の硬化性組成物。

[0017]

[化1]



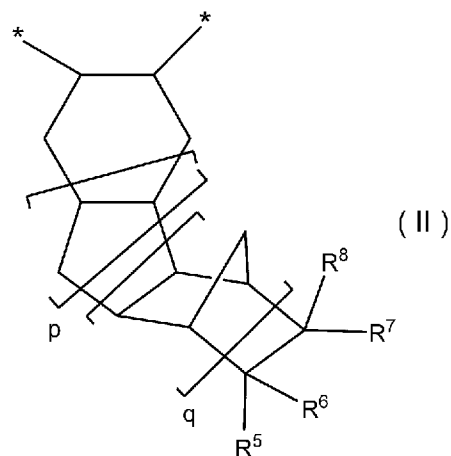
[0018] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、

R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は、互いに結合して環を形成する場合があり、

m は、0又は正の整数を表し、

*は、結合手を表す。)

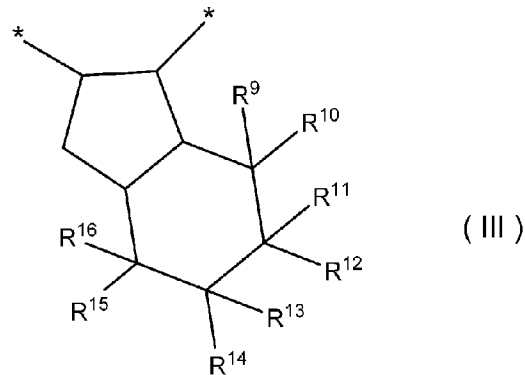
[0019] [化2]



[0020] (式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、

R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は、互いに結合して環を形成する場合があります、
 p 及び q は、各々独立して、0又は正の整数を表し、*は、結合手を表す。
 。)

[0021] [化3]

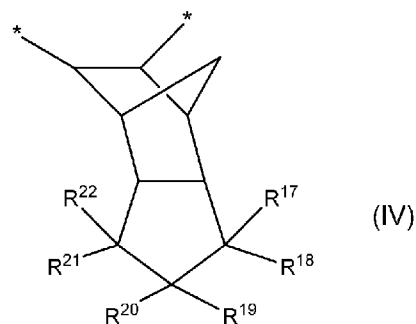


[0022] (式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有する場合があります、

R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} は、互いに結合して環を形成する場合があります、

*は、結合手を表す。)

[0023] [化4]

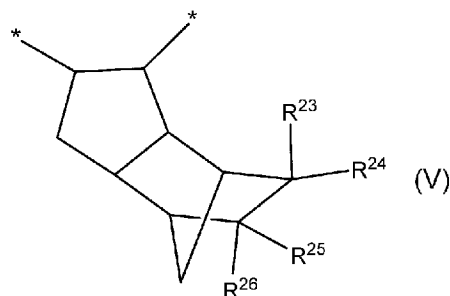


[0024] (式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、

硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、
 R^{17} と R^{18} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} は、互いに結合して環を形成する
 場合があり、

＊は、結合手を表す。）

[0025] [化5]



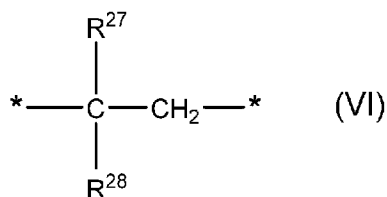
(式中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン
 原子、又は置換基を有している場合がある炭素原子数1～30の炭化水素基
 を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素
 原子、又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、

R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} は、互いに結合して環を形成する場合があり、
 ＊は、結合手を表す。）

[0026] [6] (A)成分が、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体
 を含有する、[1]～[5]の何れか一項に記載の硬化性組成物。

[0027] [7] 側鎖に脂環構造を有する繰返し単位が、下記一般式(VI)で表さ
 れる繰返し単位である、[6]に記載の硬化性組成物。

[0028] [化6]



[0029] (式中、 R^{27} は、水素原子又はメチル基を表し、

R^{28} は、無置換又は置換基を有する炭素原子数3～40のシクロアルキル
 基を表し、

＊は結合手を表す。）

- [0030] [8] (B) 成分の主鎖が、炭素原子数 2 ～ 8 のアルケンを重合した炭化水素系重合体である、[1] ～ [7] の何れか一項に記載の硬化性組成物。
- [0031] [9] (C) 成分が三環式化合物である、[1] ～ [8] の何れか一項に記載の硬化性組成物。
- [0032] [1 0] さらに、(D) 成分としてレベリング剤を含有する、[1] ～ [9] の何れか一項に記載の硬化性組成物。
- [0033] [1 1] (D) 成分のレベリング剤が、シリコン系化合物を含有する、[1 0] に記載の硬化性組成物。
- [0034] [1 2] [1] ～ [1 1] の何れか一項に記載の硬化性組成物を含有するバリア膜形成用組成物。
- [0035] [1 3] [1] ～ [1 1] の何れか一項に記載の硬化性組成物の硬化物。
- [0036] [1 4] [1 3] に記載の硬化物と、支持基体とを有し、該硬化物が支持基体上に形成されている、積層体。
- [0037] [1 5] [1] ～ [1 1] の何れか一項に記載の硬化性組成物を硬化させる工程を有する、バリア膜の形成方法。

発明の効果

- [0038] 本発明の硬化性組成物によれば、十分な硬度を有し、且つ水蒸気バリア性、耐白化性及び光透過性が良好な硬化物を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0039] 以下、本発明の硬化性組成物及び硬化物について、好ましい実施形態に基づき説明する。
- [0040] 本明細書において、重量平均分子量と数平均分子量とは、特開 2 0 2 0 - 0 5 9 7 8 3 号公報に記載の方法で、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法によって測定される標準ポリスチレン換算で算出した重量平均分子量と数平均分子量とを表す。
- [0041] 本明細書において、硬化性組成物の固形分とは、溶剤を除く硬化性組成物中の全成分の含有量を表す。

[0042] (A) 石油樹脂

本発明の硬化性組成物は、(A)成分として、石油樹脂を含有する。本発明の硬化性組成物においては、公知の石油樹脂を特に制限なく用いることができる。本発明においては石油樹脂が、脂環構造を有し、且つアクリル基及びメタクリル基を有さない重合体を含有することが、水蒸気バリア性が一層良好な硬化物が得られるため好ましい。

[0043] 脂環構造とは、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素環を意味する。脂環構造は脂肪族の分枝があってもよい。脂環構造は、単環式であってもよく、二環式であってもよく、三環式以上の多環式であってもよい。単環式の脂環構造としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロウンデカン及びシクロドデカン等の単環のシクロアルカン；並びに、シクロプロペン、シクロブテン、シクロプロペン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の単環のシクロアルケンが挙げられる。二環式の脂環構造としては、スピロペンタン、スピロデカン、ビスクロウンデカン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、ノルカナン及びノルボルナン等の二環式アルカン；並びにノルボルネン、ノルボルナジエン及びスピロペンタジエン等の二環式アルケンが挙げられる。多環式の脂環構造としては、ジシクロペンタジエン、アダマンタン、ツイスタン、キュバン、バスケットン及びハウサン等が挙げられる。

[0044] 脂環構造を有する重合体としては、例えば、下記(A-1)～(A-3)に記載の重合体が挙げられる。

(A-1) 主鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体（以下、「環状オレフィン重合体(a1)」と称する場合がある。)

(A-2) 側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体（以下、「ビニル脂環式重合体(a2)」と称する場合がある。)

(A-3) 脂環構造を有する繰返し単位を主鎖及び側鎖の両者に有する重合体、すなわち、環状オレフィン重合体(a1)において、側鎖に脂環構造を

有する繰返し単位を有する重合体（以下、「重合体（a 3）」と称する場合がある。）

[0045] 本発明において上記脂環構造を有する重合体は、主鎖又は側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を2以上含むものを表す。

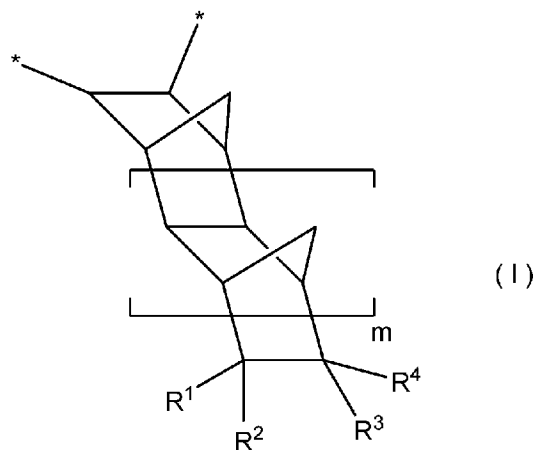
[0046] (A-1) 主鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体

上記主鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体、すなわち、環状オレフィン重合体（a 1）としては、主鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有するものであれば特に制限されず従来公知のものをを用いることができる。

ここで、主鎖に脂環構造を有する繰返し単位とは、脂環構造の一部が重合体の主鎖を構成する構造の繰返し単位を表す。

[0047] 上記環状オレフィン重合体（a 1）は、例えば、下記一般式（I）又は（I'）で表される繰返し単位を有することが、水蒸気バリア性に一層優れたものとなるので好ましい。

[0048] [化7]



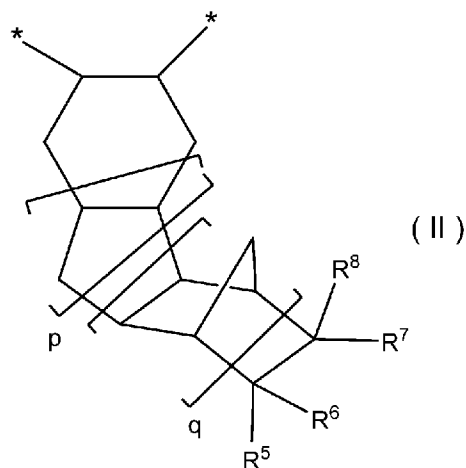
[0049] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、

R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は、互いに結合して環を形成する場合があり、

m は、0又は正の整数を表し、

*は、結合手を表す。)

[0050] [化8]



[0051] (式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、

R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は、互いに結合して環を形成する場合があり、

p 及び q は、各々独立して、0又は正の整数を表し、*は、結合手を表す。)

[0052] 上記一般式(Ⅰ)及び(Ⅱ)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

[0053] 上記一般式(Ⅰ)及び(Ⅱ)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で表される無置換又は置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基としては、例えば、無置換又は置換基を有する炭素原子数1～30のアルキル基、無置換又は置換基を有する炭素原子数6～30のアリール基、無置換又は置換基を有する炭素原子数7～30のアリールアルキル基等が挙げられる。

[0054] 上記無置換又は置換基を有する炭素原子数1～30のアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。また当該アルキル基中の水素原

子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよい。さらに当該アルキル基は、その炭素鎖中に、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有していてもよい。

上記炭素原子数 1 ～ 30 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、*tert*-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、エチルオクチル、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、2-ブトキシエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、3-メトキシブチル、2-メチルチオエチル、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブロモメチル、ジブロモメチル、トリブロモメチル、ジフルオロエチル、トリクロロエチル、ジクロロジフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、デカフルオロペンチル、トリデカフルオロヘキシル、ペンタデカフルオロヘプチル、ヘプタデカフルオロオクチル、メトキシメチル、1, 2-エポキシエチル、メトキシエチル、メトキシエトキシメチル、メチルチオメチル、エトキシエチル、ブトキシメチル、*tert*-ブチルチオメチル、4-ペンテニルオキシメチル、トリクロロエトキシメチル、ビス(2-クロロエトキシ)メチル、メトキシシクロヘキシル、1-(2-クロロエトキシ)エチル、1-メチル-1-メトキシエチル、エチルジチオエチル、トリメチルシリルエチル、*tert*-ブチルジメチルシリルオキシメチル、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル、*tert*-ブトキシカルボニルメチル、エチルオキシカルボニルメチル、エチルカルボニルメチル、*tert*-ブトキシカルボニルメチル、アクリロイルオキシエチル、メタクリロイルオキシエチル、2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチル、アセチルエチル、2-メトキシ-1-プロペニル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシブチル、4-ヒド

ロキシブチル及び1, 2-ジヒドロキシエチル等が挙げられる。本発明においては、低粘度の観点から、炭素原子数1～10のアルキル基が好ましい。

[0055] 上記無置換又は置換基を有する炭素原子数6～30のアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、フルオレニル、インデニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2, 3-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル、2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル、2, 4-ジ-tert-ペンチルフェニル、2, 5-ジ-tert-アミルフェニル、2, 5-ジ-tert-オクチルフェニル、2, 4-ジクミルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、(1, 1'-ビフェニル)-4-イル、2, 4, 5-トリメチルフェニル及びフェロセニル等が挙げられる。本発明においては、得られる硬化物の光透過性が一層良好になる観点から、炭素原子数6～25のアリール基が好ましい。

[0056] 上記無置換又は置換基を有する炭素原子数7～30のアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル、1-メチル-1-フェニルエチル、1-ナフチルメチル、9-アントラセニルメチル、9-フルオレニル、3-フェニルプロピル、メチル-2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、フェネチル、スチリル及びシンナミルが挙げられる。本発明においては、得られる硬化物の光透過性が良好になる観点から、炭素原子数7～25のアリールアルキル基が好ましい。

[0057] 上記一般式(1)及び(11)において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸で表される炭素原子数1～30の炭化水素基の置換基としては

、ビニル、アリル、アクリル、メタクリル等のエチレン性不飽和基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；アセチル、2-クロロアセチル、プロピオニル、オクタノイル、アクリロイル、メタクリロイル、フェニルカルボニル（ベンゾイル）、フタロイル、4-トリフルオロメチルベンゾイル、ピバロイル、サリチロイル、オキサロイル、ステアロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル、カルバモイル等のアシル基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；アミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ブチルアミノ、シクロペンチルアミノ、2-エチルヘキシルアミノ、ドデシルアミノ、アニリノ、クロロフェニルアミノ、トルイジノ、アニシジノ、N-メチルアニリノ、ジフェニルアミノ、ナフチルアミノ、2-ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、ホルミルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tert-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルメトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、スルファモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等の置換アミノ基；スルホンアミド基、スルホニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、水酸基、ニトロ基、メルカプト基、イミド基、カルバモイル基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、リン酸基、又はカルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、リン酸基の塩等が挙げられる。

[0058] 上記一般式(1)及び(11)において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸で表される炭素原子数1～30の炭化水素基が有する、酸素原子、窒素原子、硫黄原子又はケイ素原子を含む連結基としては、例えば、カルボニル基、イミノ基、エーテル結合、シリルエーテル結合、チオエーテル

結合、エステル結合等の2価の連結基を挙げることができる。

[0059] 上記一般式(Ⅰ)において、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 とが互いに結合して形成される環、上記一般式(ⅠⅠ)において、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 とが互いに結合して形成される環としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン及びシクロオクタン等の炭素原子数5～10のシクロアルカン(飽和脂肪族環)、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、シクロヘプテン、シクロヘプタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロノネン、シクロノナジエン、シクロノナトリエン及びシクロノナテトラエン等の炭素原子数5～10のシクロアルケン(不飽和脂肪族環)等を挙げることができ、なかでも、炭素原子数5～10のシクロアルカンであることが、本発明の硬化性組成物を用いて得られる硬化物の光透過性が良好になるので好ましい。

[0060] 上記一般式(Ⅰ)において、 m が正の整数である場合、合成容易性の観点から m は1～5であることが好ましい。

[0061] 上記一般式(ⅠⅠ)において、 p が正の整数である場合、合成容易性の観点から p は1～5であることが好ましい。

上記一般式(ⅠⅠ)において、 q が正の整数である場合、合成容易性の観点から q は1～5であることが好ましい。

[0062] 本発明の硬化性組成物において、(A)成分は、一般式(Ⅰ)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、一般式(ⅠⅠ)中の R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 が、各々独立して、水素原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～10の炭化水素基である繰返し単位を有する環状オレフィン重合体(a1)を含有することが好ましく、水素原子、又は炭素原子数1～4の炭化水素基である繰返し単位を有する環状オレフィン重合体(a1)を含有することがより好ましく、水素原子である繰返し単位を有する環状オレフィン重合体(a1)を含有することが、水蒸気バリア性に優れる硬化物が得られやすいのでさらに好ましい。

[0063] ここで、一般式 (I) 又は (I') で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a 1) とは、一般式 (I) 又は (I') で表される繰返し単位の少なくとも 1 種を有するものであればよく、必要に応じて、一般式 (I) 及び (I') 以外の繰返し単位を有するものも用いることができ、下記 (1) ~ (6) の何れかを表す。

(1) 一般式 (I) で表される繰返し単位のホモポリマー

(2) 一般式 (I') で表される繰返し単位のホモポリマー

(3) 一般式 (I) で表される繰返し単位と一般式 (I') で表される繰返し単位とのコポリマー

(4) 一般式 (I) で表される繰返し単位と、他の重合性化合物とのコポリマー

(5) 一般式 (I') で表される繰返し単位と、他の重合性化合物とのコポリマー

(6) 一般式 (I) で表される繰返し単位と一般式 (I') で表される繰返し単位と、他の重合性化合物とのコポリマー

[0064] 一般式 (I) 又は (I') で表される繰返し単位と重合することができる上記他の重合性化合物としては、例えば、後述する脂環構造を有しない重合性化合物、芳香族環を有する重合性化合物及び脂環及び芳香族環を含む重合性化合物が挙げられる。

[0065] 一般式 (I) で表される繰返し単位の実例としては、例えば、ノルボルネン等の二環の環状オレフィンから誘導される 2 価の基が挙げられる。

[0066] 一般式 (I') で表される化合物の繰返し単位としては、例えば、シクロヘキセン等の 1 環の環状オレフィン等から誘導される 2 価の基が挙げられる。

[0067] 上記一般式 (I) 又は (I') で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a 1) は、本発明の効果を損なわない範囲で、一般式 (I) 又は (I') で表される繰返し単位以外の他の繰返し単位（以下、「他の繰返し単位 1」と称する。）を有することができる。

- [0068] 上記他の繰返し単位 1 としては、例えば、脂環構造を有しない繰返し単位や、芳香族環を有する繰返し単位等が挙げられる。
- [0069] 上記脂環構造を有しない繰返し単位としては、例えば、エチレン、プロピレン及びブテン等のオレフィン類；ブタジエン及びイソプレン等の共役ジエン；エチリデンノルボルネン等の非共役ジエン；並びにアクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル及び塩化ビニル等の線状ジエン化合物等の脂環構造を有さない重合性化合物に由来する繰返し単位を挙げることができる。
- [0070] 上記芳香族環を有する繰返し単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン及び α -クロルスチレン等のビニル芳香族化合物、ベンジルアクリレート等の芳香族アクリレート、並びにベンジルメタクリレートとしては芳香族メタクリレート等の芳香族環を有する重合性化合物に由来する繰返し単位を挙げることができる。また、インデン等の脂環及び芳香族環を含む重合性化合物に由来する繰返し単位を挙げることができる。
- [0071] 本発明の環状オレフィン重合体（a 1）が、一般式（I）又は（I'）で表される繰返し単位に加え、他の繰返し単位 1 を含む場合、環状オレフィン重合体（a 1）における他の繰返し単位 1 の含有量は、50 質量%未満であることが好ましく、25 質量%以下であることがより好ましく、10 質量%以下であることが特に好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるためである。
- [0072] また、上記環状オレフィン重合体（a 1）は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記一般式（I）又は（I'）で表される繰返し単位を有さない、公知の環状オレフィン重合体を含有していてもよい。
- [0073] 本発明の硬化性組成物は、（A）成分として、一般式（I）で表される繰返し単位のみを有するもの、一般式（I'）で表される繰返し単位のみを有するもの、一般式（I）及び（I'）で表される繰返し単位を有するものから選択される少なくとも 1 つの環状オレフィン重合体（a 1）を含有するこ

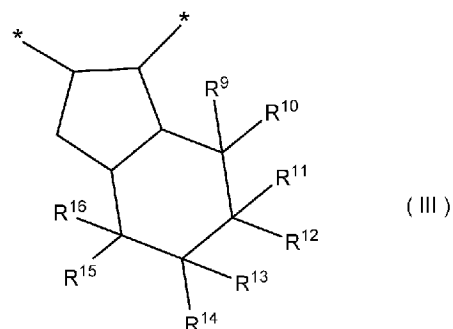
とが、水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるので好ましい。

[0074] 上記環状オレフィン重合体（a 1）が、上記一般式（I）及び（I'）で表される繰返し単位を有する場合、当該環状オレフィン重合体（a 1）における一般式（I）で表される繰返し単位と、一般式（I'）で表される繰返し単位との合計に対する一般式（I'）で表される繰返し単位の割合は、40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるためである。一般式（I'）で表される繰返し単位の含有量の上限值には特に制限はなく、100質量%未満であればよい。

[0075] 本発明の硬化性組成物は、（A）成分として一般式（I）又は（I'）で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体（a 1）を含有する場合、（A）成分中、一般式（I）又は（I'）で表される繰返し単位を含有する環状オレフィン重合体（a 1）の含有量は、10質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることが、水蒸気バリア性に優れる硬化物が得られるのでより好ましい。上限に制限はなく、100質量%とすることができる。

[0076] また、本発明の硬化性組成物は、（A）成分として下記一般式（III）で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体（a 1）を含有することが、水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるので好ましい。

[0077] [化9]



[0078] （式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原

子数 1 ～ 30 の炭化水素基を表し、該炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有する場合があり、

R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} は、互いに結合して環を形成する場合があります、

＊は、結合手を表す。）

[0079] 一般式 (I) において、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} で表されるハロゲン原子、無置換又は置換基を有する炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基、当該炭化水素基が有してもよい連結基、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} とが互いに結合して形成される環としては、一般式 (I) 中の R^1 等の説明で記載したものと同一ものが挙げられる。

[0080] 一般式 (I) において、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、水蒸気バリア性に優れる硬化物を得る観点から、水素原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基であることが好ましく、水素原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数 1 ～ 4 の炭化水素基であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

[0081] 一般式 (I) で表される繰返し単位としては、例えば、ビシクロノネン等の二環の環状オレフィン等から誘導される 2 価の基、インデン等の脂環及び芳香族環の両方を含む化合物から誘導され、芳香族環部分が水素添加された 2 価の基等が挙げられる。

[0082] 上記環状オレフィン重合体 (a1) が、一般式 (I) で表される繰返し単位を有する場合、環状オレフィン重合体 (a1) は、必要に応じ、該一般式 (I) 以外の他の繰返し単位（以下、「他の繰返し単位 2」と称する。）を有することができる。

[0083] 上記他の繰返し単位 2 としては、例えば、上述の一般式 (I) 又は (II) で表される繰返し単位、脂環構造を有しない繰返し単位、及び芳香族環を

有する繰返し単位等が挙げられる。

[0084] 脂環構造を有しない繰返し単位、及び芳香族環を有する繰返し単位は、前述したものと同一ものが挙げられる。

[0085] また、環状オレフィン重合体（a 1）は、上記一般式（I I I）で表される繰返し単位を有さない、公知の環状オレフィン重合体を有していてもよい。

[0086] 本発明の環状オレフィン重合体（a 1）が、一般式（I I I）で表される繰返し単位に加え、他の繰返し単位 2 を含む場合、環状オレフィン重合体（a 1）における他の繰返し単位 2 の含有量は、50 質量%未満であることが好ましく、25 質量%以下であることがより好ましく、10 質量%以下であることが特に好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるためである。

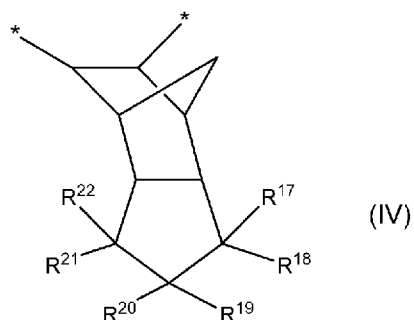
[0087] 本発明の硬化性組成物において（A）成分は、一般式（I I I）で表される繰返し単位のみを有する環状オレフィン重合体（a 1）を含有することが、水蒸気バリア性に優れるので好ましい。

[0088] 本発明の硬化性組成物は、（A）成分として一般式（I I I）で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体（a 1）を含有する場合、（A）成分中、一般式（I I I）で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体（a 1）の含有量は、10 質量%以上であることが好ましく、30 質量%以上であることが、水蒸気バリア性に優れる硬化物が得られるのでより好ましい。上限に制限はなく、100 質量%とすることができる。

[0089] また、本発明の硬化性組成物は、（A）成分として下記一般式（I V）又は（V）で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体を含有することが、水蒸気バリア性に優れる硬化物が得られるので好ましい。

[0090]

[化10]

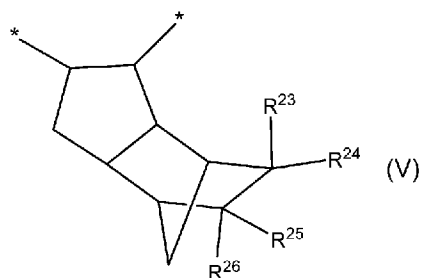


[0091] (式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、

R^{17} と R^{18} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} は、互いに結合して環を形成する場合があります、

*は、結合手を表す。)

[0092] [化11]



[0093] (式中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有している場合がある炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、

R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} は、互いに結合して環を形成する場合があります、

*は、結合手を表す。)

[0094] 一般式(IV)中の R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} 、並びに一

一般式 (V) 中の R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} で表されるハロゲン原子、無置換又は置換基を有する炭素原子数 1～30 の炭化水素基、当該炭化水素基が有してもよい連結基、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} とが互いに結合して形成される環としては、一般式 (I) 中の R^1 等の説明で記載したものと同一ものが挙げられる。

[0095] 一般式 (IV) 又は (V) で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a1) としては、下記 (7)～(12) の何れかを表す。

(7) 一般式 (IV) で表される繰返し単位のホモポリマー

(8) 一般式 (V) で表される繰返し単位のホモポリマー

(9) 一般式 (IV) で表される繰返し単位と、一般式 (V) で表される繰返し単位とのコポリマー

(10) 一般式 (IV) で表される繰返し単位と、他の重合性化合物とのコポリマー

(11) 一般式 (V) で表される繰返し単位と、他の重合性化合物とのコポリマー

(12) 一般式 (IV) で表される繰返し単位と、一般式 (V) で表される繰返し単位と、他の重合性化合物とのコポリマー

他の重合性化合物としては、上述した脂環構造を有しない重合性化合物、芳香族環を有する重合性化合物及び脂環及び芳香族環を含む重合性化合物が挙げられる。

[0096] 本発明の硬化性組成物において、(A) 成分は、一般式 (IV) で表される繰返し単位中の R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} 、並びに一般式 (V) で表される繰返し単位中の R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} が、各々独立して、水素原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数 1～10 の炭化水素基である繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a1) を含有することが好ましく、水素原子又は炭素原子数 1～4 の炭化水素基である繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a1) を含有することがより好ましく、水素原子である繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a1) を含

有することがさらに好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるためである。

[0097] 一般式 (I V) 及び (V) で表される繰返し単位としては、例えば、ジシクロペンタジエン等の三環の環状オレフィンから誘導される 2 価の基が挙げられる。

[0098] 本発明の硬化性組成物において、上記一般式 (I V) 又は (V) で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a 1) は、本発明の効果を損なわない範囲で、一般式 (I V) 及び (V) 以外の他の繰返し単位 (以下、「他の繰返し単位 3」と称する。) を有することができる。

[0099] 他の繰返し単位 3 としては、例えば、上記一般式 (I)、(I I) 又は (I I I) で表される繰返し単位、脂環構造を有しない繰返し単位、及び芳香族環を有する繰返し単位等が挙げられる。脂環構造を有しない繰返し単位、芳香族環を有する繰返し単位は、前述したものと同一ものが挙げられる。

[0100] 本発明の硬化性組成物において、環状オレフィン重合体 (a 1) が一般式 (I V) 又は (V) で表される繰返し単位を有する場合、一般式 (I V) 及び (V) で表される繰返し単位を有することが、水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるので好ましい。

[0101] 上記環状オレフィン重合体 (a 1) が、上記一般式 (I V) 及び (V) で表される繰返し単位を有する場合、当該環状オレフィン重合体 (a 1) における一般式 (I V) で表される繰返し単位と、一般式 (V) で表される繰返し単位との割合は、前者：後者の質量比で、99：1～1：99であることが好ましく、80：20～20：80であることがより好ましく、60：40～40：60であることがさらに好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるためである。

[0102] 本発明の環状オレフィン重合体 (a 1) が、一般式 (I V) 又は (V) で表される繰返し単位に加え、他の繰返し単位 3 を含む場合、環状オレフィン重合体 (a 1) における他の繰返し単位 3 の含有量は、50質量%未満であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、10質量%

以下であることが特に好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるためである。

[0103] また、上記一般式 (I V) 又は (V) で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a 1) は、上記一般式 (I V) 及び (V) で表される繰返し単位を有さない、公知の環状オレフィン重合体を有していてもよい。

[0104] 本発明の硬化性組成物は、(A) 成分として、一般式 (I V) 又は (V) で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a 1) を含有する場合、(A) 成分中、一般式 (I V) 又は (V) で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a 1) の含有量は、10質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることが、水蒸気バリア性に優れる硬化物が得られるのでより好ましい。上限値には特に制限はなく、100質量%とすることができる。

[0105] 一般式 (I V) 又は (V) で表される繰返し単位を有する環状オレフィン重合体 (a 1) としては、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、J T X G エネルギー株式会社製 T-R E Z H A 0 8 5、H A 1 0 3、H A 1 0 5、H A 1 2 5、H B 1 0 3、H B 1 2 5 等の水添ジシクロペンタジエン系樹脂（水添 D C P D、水添 D C P D / C 9）等が挙げられる。

[0106] (A-2) 側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体

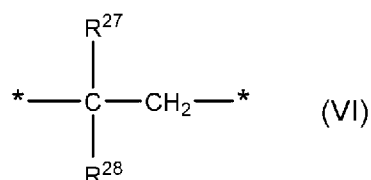
上記側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体、すなわち、ビニル脂環式重合体 (a 2) は、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有するものを表す。上記側鎖に脂環構造を有する繰返し単位とは、重合体の側鎖に脂環構造を有し、脂環構造の一部が重合体の主鎖を構成しない構造の繰返し単位を表す。例えば、ビニルシクロヘキサンのビニル基等のビニル脂環式化合物に含まれる、脂環構造外のエチレン性不飽和結合同士が重合することで得られる構造等が挙げられる。

[0107] 上記「ビニル脂環式重合体が側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する」とは、ビニル脂環式重合体が、(a) 側鎖に脂環構造を有する繰返し単位のリホポリマーであるか、(b) 側鎖に脂環構造を有する繰返し単位と他の

重合性化合物に由来する繰返し単位とを含むコポリマーであることを意味する。他の重合性化合物としては、上述した脂環構造を有しない重合性化合物、芳香族環を有する重合性化合物及び脂環及び芳香族環を含む重合性化合物が挙げられる。

[0108] 側鎖に脂環構造を有する繰返し単位としては、例えば、下記一般式（V I）で表される繰返し単位が挙げられる。

[0109] [化12]



[0110] （式中、 R^{27} は、水素原子又はメチル基を表し、

R^{28} は、無置換又は置換基を有する炭素原子数3～40のシクロアルキル基を表し、

*は結合手を表す。）

[0111] 上記一般式（V I）において、 R^{28} で表される炭素原子数3～40のシクロアルキル基は、飽和単環式であってもよく、飽和多環式であってもよい。飽和単環式のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル及びシクロデシル等が挙げられる。飽和多環式のシクロアルキル基としては、例えば、アダマンチル、デカヒドロナフチル、オクタヒドロペンタレン及びビスシクロ[1. 1. 1]ペンタニル等が挙げられる。シクロアルキル基の水素原子の1つ、又は2つ以上が後述する置換基により置換されてもよい。

[0112] 上記 R^{28} で表される炭素原子数3～40のシクロアルキル基中の水素原子を置換する置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；炭素原子数1～10のアルキル基、アセチル基、2-クロロアセチル、プロピオニル、オクタノイル、フェニルカルボニル（ベンゾイル）、フタロイル、4-トリフルオロメチルベンゾイル、ピバロイル、サリチロイ

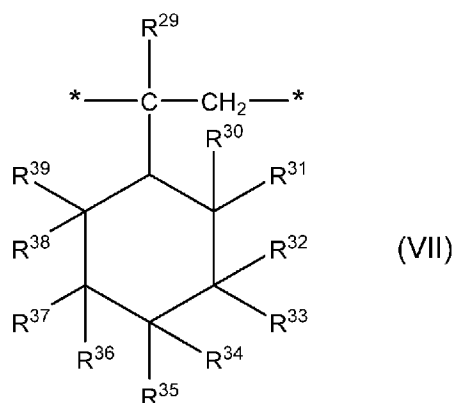
ル、オキザロイル、ステアロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル、カルバモイル等のアシル基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；アミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ブチルアミノ、シクロペンチルアミノ、2-エチルヘキシルアミノ、ドデシルアミノ、アニリノ、クロロフェニルアミノ、トルイジノ、アニシジノ、*N*-メチルーアニリノ、ジフェニルアミノ、ナフチルアミノ、2-ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、ホルミルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、カルバモイルアミノ、*N*, *N*-ジメチルアミノカルボニルアミノ、*N*, *N*-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、*tert*-ブトキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、*N*-メチルーメトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、スルファモイルアミノ、*N*, *N*-ジメチルアミノスルホニルアミノ、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等の置換アミノ基；スルホンアミド基、スルホニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基、水酸基、ニトロ基、イミド基、カルバモイル基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、リン酸基、又はカルボキシ基、スルホ基、ホスホン酸基、リン酸基の塩等が挙げられる。

[0113] なお、上記炭素原子数3～40のシクロアルキル基の水素原子が置換されている場合の炭素原子数とは、水素原子が置換された後の炭素原子数を指し、水素原子が置換される前の炭素原子数を指すのではない。

[0114] 一般式(VI)で表される繰返し単位としては、例えば、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルシクロヘキサン等のビニル脂環式化合物等から誘導される2価の基が挙げられる。また、スチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物から誘導され、芳香環部分が水素添加された2価の基が挙げられる。

[0115] 本発明において、上記 R^{28} が飽和単環式アルキル基である化合物であることが好ましく、なかでも、 R^{28} が6員環のシクロアルキル環を有する基であることが好ましく、上記側鎖に脂環構造を有する繰返し単位としては、下記一般式 (V I I) で表される繰返し単位であることが好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるためである。

[0116] [化13]



[0117] 式中、 R^{29} は、水素原子又はメチル基を表し、

R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 及び R^{39} は、各々独立して、水素原子、無置換若しくは置換基を有する炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基、水酸基、ニトロ基、イミド基、カルバモイル基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、リン酸基、カルボキシ基、ホスホン酸基又はリン酸基を表し、

R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 及び R^{39} の何れか二以上が連結して環を形成する場合があります、

* は、結合手を表す。

[0118] 一般式 (V I I) 中の R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 及び R^{39} で表されるハロゲン原子、無置換又は置換基を有する炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 及び R^{39} の何れか二以上が連結して形成される環としては、一般式 (I) 中の R^1 等の説明で記載したものと同一ものが挙げられる。

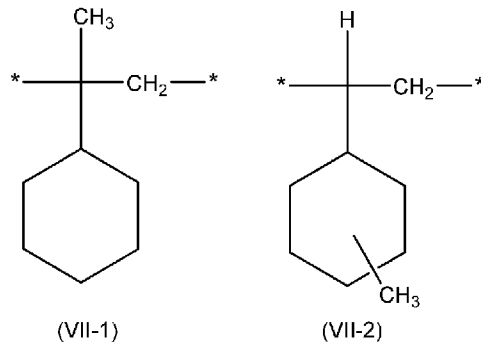
[0119] 本発明の硬化性組成物は、(A)成分として、一般式(VI1)中の R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 及び R^{39} は、各々独立して、水素原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30のアルキル基である繰返し単位を有するビニル脂環式重合体(a2)を含有することが好ましく、水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基である繰返し単位を有するビニル脂環式重合体(a2)を含有することがより好ましく、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基である繰返し単位を有するビニル脂環式重合体(a2)を含有することが、水蒸気バリア性に優れる硬化物が得られるのでさらに好ましい。

[0120] 本発明の硬化性組成物は、(A)成分として、一般式(VI1)中の R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 及び R^{39} の全てが水素原子である繰返し単位を含有するビニル脂環式重合体(a2)、又は R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 及び R^{39} のうち9個が水素原子であり、残りの1個の基が炭素原子数1～3のアルキル基である繰返し単位を有するビニル脂環式重合体(a2)を含有することが好ましく、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 及び R^{39} のうち9個が水素原子であり、残りの1個の基がメチル基である繰返し単位を含有するビニル脂環式重合体(a2)を含有することがより好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られ、且つビニル脂環式重合体(a2)の合成が容易となるためである。

[0121] 上記一般式(VI1)で表される繰返し単位としては、水蒸気バリア性に優れた硬化物が得られる観点からは、下記一般式(VI1-1)及び(VI1-2)で表されるもの等を好ましく用いることができる。

[0122]

[化14]



[0123] 本発明の硬化性組成物において、一般式（V I I）で表される繰返し単位を有するビニル脂環式重合体（a 2）は、本発明の効果を損なわない範囲で、一般式（V I I）以外の他の繰返し単位（以下、「他の繰返し単位4」と称する。）を有することができる。

[0124] 上記他の繰返し単位4としては、例えば、脂環構造を有しない繰返し単位、芳香族環を有する繰返し単位等が挙げられる。脂環構造を有しない繰返し単位、芳香族環を有する繰返し単位は前述したものと同一ものが挙げられる。

[0125] 本発明のビニル脂環式重合体（a 2）が、一般式（V I）で表される繰返し単位に加え、他の繰返し単位4を含む場合、ビニル脂環式重合体（a 2）における他の繰返し単位4の含有量は、50質量%未満であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるためである。

[0126] また、上記ビニル脂環式重合体（a 2）は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記一般式（V I I）で表される繰返し単位を有さない公知のビニル脂環式重合体を有していてもよい。

[0127] 本発明の硬化性組成物は、（A）成分として、ビニル脂環式重合体（a 2）を含有する場合、ビニル脂環式重合体（a 2）の含有量は、（A）成分中、70質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが、水蒸気バリア性に優れる硬化物が得

られるのでさらに好ましい。下限値には特に制限はないが1質量%以上であることが好ましい。

[0128] (A-3) 主鎖及び側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体

上記主鎖及び側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体、すなわち、環状オレフィン重合体において、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体（以下、「重合体(a3)」と称する場合がある。）としては、主鎖に脂環構造を有する繰返し単位と、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位との両方を含むものであればよい。

[0129] このような重合体(a3)としては、例えば、上記一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰返し単位からなる群から選択される少なくとも1つの繰返し単位と、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位とを有するものが挙げられる。

[0130] また、重合体(a3)としては、上述の一般式(I)、(II)、(III)、(IV)及び(V)で表される繰返し単位からなる群から選択される少なくとも1つの繰返し単位と、上述の側鎖に一般式(VI)で表される脂環構造を有する繰返し単位とを有するものが挙げられる。

[0131] 本発明においては上記重合体(a3)が、上記一般式(IV)又は(V)で表される繰返し単位と、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位とを有する重合体であることが、水蒸気バリア性に優れた硬化物が得られるので好ましい。該側鎖に脂環構造を有する繰返し単位としては、一般式(VI)で表される繰返し単位が好ましく、一般式(VII)で表される繰返し単位がより好ましい。水蒸気バリア性に一層優れた硬化物が得られるためである。

[0132] 本発明においては、上記重合体(a3)が、上記一般式(III)で表される繰返し単位と、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位として、上記一般式(VI)又は(VII)で表される繰返し単位の少なくとも1つとを含むことが好ましく、上記一般式(III)で表される繰返し単位と、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位として、上記一般式(VII)で表される繰返し単位とを含むことがさらに好ましく、一般式(VII-1)又は(VII-2

）で表される繰返し単位とを含むことがさらに好ましい。水蒸気バリア性及び指示基体との密着性に一層優れた硬化物が得られるからである。

[0133] 本発明の硬化性組成物は、(A)成分として、上記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される繰返し単位と、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位として、上記一般式(VⅠ)で表される繰返し単位を有する重合体(a3)を含有する場合、(A)成分中、当該重合体(a3)の含有量が、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。水蒸気バリア性及び支持基体との密着性に優れた硬化物が得られやすくなるからである。上限値には特に制限はなく、100質量%とすることができる。

[0134] 本発明の硬化性組成物は、(A)成分として、上記一般式(ⅠⅠⅠ)、(ⅠⅠⅤ)及び(V)で表される繰返し単位と、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位とを有する重合体(a3)を含有することが好ましい。水蒸気バリア性及び支持基体との密着性に一層優れた硬化物が得られやすくなるからである。同様の理由によって、該側鎖に脂環構造を有する繰返し単位としては、一般式(VⅠ)で表される繰返し単位が好ましく、一般式(VⅠⅠ)で表される繰返し単位がより好ましい。

[0135] 本発明の硬化性組成物は、(A)成分として、上記一般式(ⅠⅠⅠ)、(ⅠⅠⅤ)及び(V)で表される繰返し単位と、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位とを有する重合体(a3)を含有する場合、(A)成分中の当該重合体(a3)の含有量は、10質量%以上であることが好ましく、なかでも、20質量%以上であることがより好ましい。水蒸気バリア性及び支持基体との密着性に一層優れた硬化物が得られやすくなるからである。上限値には特に制限はなく、100質量%とすることができる。

[0136] 本発明の硬化性組成物において、重合体(a3)における主鎖に脂環構造を有する繰返し単位と、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位の合計量に対する、主鎖に脂環構造を有する繰返し単位の割合は、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られ

るためである。主鎖に脂環構造を有する繰返し単位の割合の上限値には特に制限はなく、100質量%未満であればよい。

[0137] 本発明の硬化性組成物において、上記重合体(a3)は、本発明の効果を損なわない範囲で、一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)及び(VII)以外の他の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位5」と称する。)を有することができる。

[0138] 上記他の繰返し単位5としては、脂環構造を有しない繰返し単位、芳香族環を有する繰返し単位等が挙げられる。脂環構造を有しない繰返し単位、芳香族環を有する繰返し単位は、前述したものと同一ものが挙げられる。

[0139] 本発明の重合体(a3)が、一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)及び(VII)に加え、他の繰返し単位5を含む場合、重合体(a3)における他の繰返し単位5の含有量は、50質量%未満であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。水蒸気バリア性に一層優れる硬化物が得られるためである。

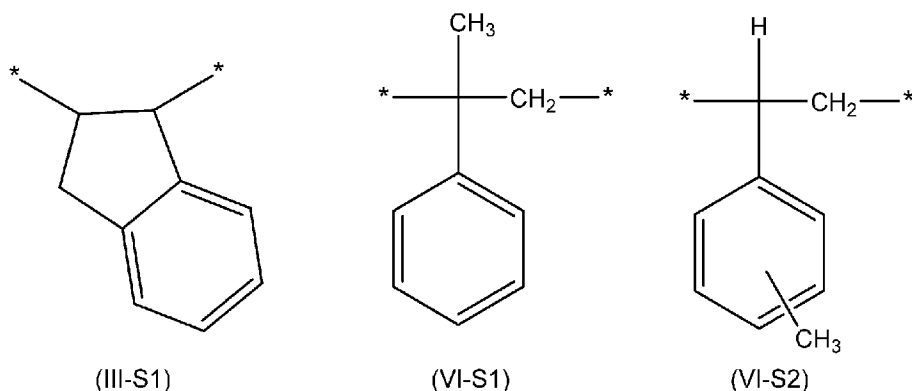
[0140] 上記重合体(a3)が、一般式(III)で表される繰返し単位と、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位として一般式(VI)、特に一般式(VII-1)及び(VII-2)等の一般式(VII)で表される繰返し単位とを含む場合、例えば、芳香族系石油樹脂の芳香環部分を水素添加した脂環族飽和炭化水素樹脂(水添石油樹脂と称する場合もある。)を好ましく用いることができる。水蒸気バリア性に一層優れた硬化物を得られるからである。

[0141] 本発明の硬化性組成物は、(A)成分として、重合体(a3)を含有する場合、ビニル重合体(a3)の含有量は、(A)成分中、10質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることが、水蒸気バリア性に優れる硬化物が得られるのでより好ましい。上限値には特に制限はなく、100質量%であってもよい。

[0142] 上記水素添加した芳香族系石油樹脂としては、例えば、下記式(III-S1)、式(VI-S1)、式(VI-S2)で表される構造を有するもの

が挙げられる。

[0143] [化15]



[0144] 本発明の硬化性組成物において、シクロヘキサン、メチルエチルケトン及びn-ヘプタン等の汎用の有機溶剤に対する溶解性に優れ、溶剤選択の自由度に優れたものとなる観点から、(A)成分が、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体であること、すなわち、上記ビニル脂環式重合体(a2)又は重合体(a3)等であることが好ましい。

[0145] (A)成分は、上述の環状オレフィン重合体(a1)、ビニル脂環式重合体(a2)及び重合体(a3)に加え、公知の石油樹脂や、水添石油樹脂を含有していてもよい。公知の石油樹脂としては、例えば、ナフサのクラッキング等の石油精製により得たC9留分をカチオン重合することにより得られるC9系石油樹脂、シクロペンタジエン及びジシクロペンタジエン等のC5留分を熱重合して得られるC5系石油樹脂、C5留分～C9留分を重合して得られるC5～C9系石油樹脂が挙げられる。水添石油樹脂は、上記各種石油樹脂において、石油樹脂中の二重結合に水素添加して得られる脂環族系の石油樹脂が挙げられる。水添石油樹脂としては、例えば、国際公開第2004/056882号に記載のように、シクロペンタジエンとビニル芳香族化合物との重合時に副生する低分子量体を処理して水素添加したものであってもよい。

[0146] (A)成分が公知の石油樹脂や水添石油樹脂を含有する場合、石油樹脂及び水添石油樹脂の含有量は、(A)成分中、90質量%未満であることが好

ましく、70質量%以下であることより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましい。水蒸気バリア性に一層優れた硬化物を得られるからである。

[0147] 本発明の硬化性組成物において、(A)成分は、一部又は完全水添の石油樹脂が、臭気がほとんどなく、透明な硬化物の形成が容易になるので好ましい。本発明の硬化性組成物において、好ましい水添石油樹脂は、シクロペンタジエン、又はジシクロペンタジエンのモノマーを原料として製造された水添石油樹脂が、本発明の効果が顕著となるので好ましい。また、好ましい水添石油樹脂は、出光興産株式会社商品名アイマープ；日本ゼオン 商品名クイントン；荒川化学工業株式会社商品名アルコンP-90、P-100、P-115、P-125、P-140、M-90、M-100、M-115、M135；ENEOS株式会社商品名T-REZ HA085、HA103、HA105、HA125、HB1-3、HB125、OP501、PR801、PR803等の市販品から入手することができる。

[0148] 本発明の硬化性組成物において、上記(A)成分の重量平均分子量は、所望の水蒸気バリア性等が得られるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、300以上100,000以下であることが好ましく、300以上3,000以下であることがより好ましく、特に、350以上1,500以下であることが水蒸気バリア性、塗工性と共に耐傷性等の耐久性に優れた硬化物の形成が容易となるので、さらに好ましい。

[0149] 本発明の硬化性組成物において、上記(A)成分の軟化点は、40℃～150℃であることが好ましく、60℃～140℃であることがより好ましく、80℃～130℃であることがさらに好ましい。硬化物の硬度が一層良好になるためである。

(A)成分の軟化点は、環球式軟化点測定法によって測定することができる。

[0150] 本発明の硬化性組成物中、(A)成分の含有量は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計中、20質量%以上60質量%以下であり、得られ

る硬化物の水蒸気バリア性が一層高めるため、25質量%以上55質量%が好ましく、30質量%以上50質量%以下がさらに好ましい。

硬化性組成物中の（A）成分の含有量は、分取GPCによって測定することができる。

[0151] （B）アクリル基又はメタクリル基を有する炭化水素系重合体

本発明の硬化性組成物は、（B）成分として、アクリル基又はメタクリル基を有する炭化水素系重合体を含有する。本発明において、アクリル基又はメタクリル基を有する炭化水素系重合体は、アクリル基又はメタクリル基を有する単位を含む炭化水素系重合体を表す。

[0152] 本発明の硬化性組成物において（B）成分は、炭化水素系重合体とアクリル基又はメタクリル基とが直接結合したものであってもよく、炭化水素系重合体とアクリル基又はメタクリル基とが連結基を介して結合したものであってもよい。当該連結基としては、炭素原子数1～4のアルキレン基、炭素原子数6～20のアリーレン基、ウレタン結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ）、ウレア結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ）、エステル結合（ $-\text{CO}-\text{O}-$ ）、アミド結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-$ ）、スルホン酸エステル結合（ $-\text{SO}_2-\text{O}-$ ）、スルホンアミド結合（ $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ ）からなる群から選択される少なくとも1種を含む基が挙げられる。炭化水素系重合体とアクリル基又はメタクリル基は、これらの連結基の組み合わせを介して連結されていてもよい。本発明の硬化性組成物においては、炭化水素系重合体の側鎖又は両端にアクリル基又はメタクリル基を有するものが好ましく、炭化水素系重合体の両端にウレタン結合を介してアクリル基又はメタクリル基と結合するものがより好ましい。本発明の効果が一層顕著となるためである。

[0153] （B）成分を構成する上記炭化水素系重合体としては、脂肪族炭化水素重合体、脂環式炭化水素重合体及び芳香族炭化水素重合体等が挙げられる。本発明の硬化性組成物においては、脂肪族炭化水素重合体が、本発明の効果が一層顕著となるので好ましい。

[0154] 上記脂肪族炭化水素重合体としては、炭素原子数2～8のアルケンを重合

して得られる重合体が挙げられる。また、アルケンを重合して得られる重合体の不飽和結合に水素添加したものであってもよい。上記アルケンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-テトラデセン及び1-オクタデセン等のモノオレフィン類；並びに1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン及び2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン等のジエン類等が挙げられる。本発明においては、本発明の効果が一層顕著となるので、アルケンの炭素原子数は2～7であることが好ましく、2～6であることがより好ましい。

[0155] 本発明の硬化性組成物において、(B)成分の重量平均分子量は、500以上200,000以下であることが好ましく、1,000以上100,000以下であることがより好ましく、1,500以上50,000以下であることさらに好ましい。本発明の効果が一層顕著となるためである。

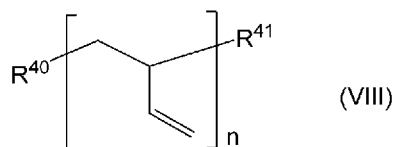
[0156] 本発明の硬化性組成物において、(B)成分の数平均分子量は、500以上200,000以下であることが好ましく、1,000以上100,000以下であることがより好ましく、1,500以上50,000以下であることがさらに好ましい。本発明の効果が一層顕著となるためである。

[0157] 本発明の硬化性組成物において、(B)成分の好ましいアクリル基又はメタクリル基を有する炭化水素系重合体としては、例えば、ポリイソブチレンアクリレート、ポリイソブチレンメタクリレート、ポリブテンアクリレート、ポリブテンメタクリレート、ポリ-4-メチルペンテンアクリレート、ポリ-4-メチルペンテンメタクリレート、ポリ-1-オクテンアクリレート、ポリ-1-オクテンメタクリレート、エチレン・ α -オレフィン共重合体(メタ)アクリレート、エチレン・ α -オレフィン共重合体メタクリレート及びこれらの水素化物等が挙げられる。

本発明の硬化性組成物において、ポリブタジエンアクリレート、ポリブタジエンメタクリレート、水添ポリブタジエンアクリレート、水添ポリブタジエンメタクリレート、ポリイソプレンアクリレート、ポリイソプレンメタク

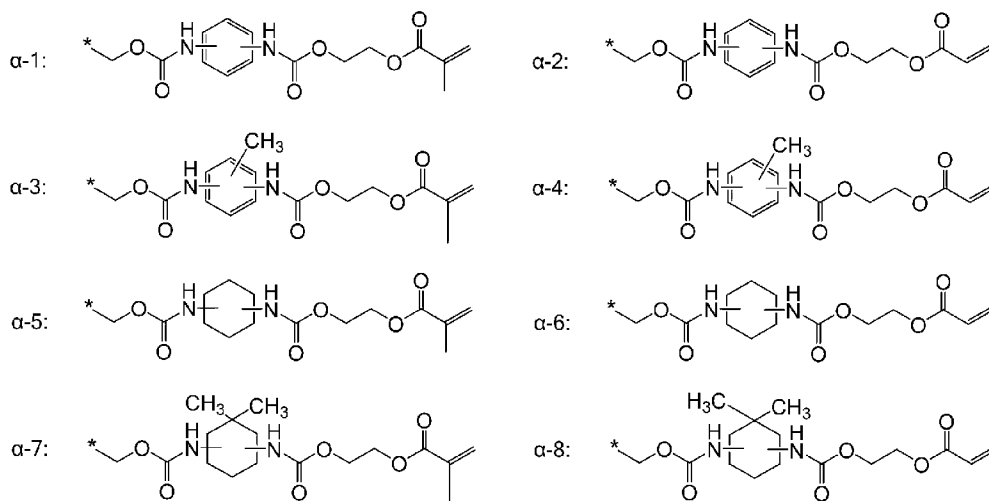
リレート、水添ポリイソプレンアクリレート及び水添ポリイソプレンメタクリレートが好ましく、下記（V I I I）で表されるアクリル基又はメタクリル基を有する炭化水素系重合体が、本発明の効果が顕著となるのでより好ましい。

[0158] [化16]



[0159] 式中、 R^{40} 及び R^{41} は、各々独立して、下記（ $\alpha-1$ ）、（ $\alpha-2$ ）、（ $\alpha-3$ ）、（ $\alpha-4$ ）、（ $\alpha-5$ ）、（ $\alpha-6$ ）、（ $\alpha-7$ ）又は（ $\alpha-8$ ）で表される基を表し、 n は、20～1000の整数を表し、*は、 R^{40} 、又は R^{41} で結合する位置を表す。

[0160] [化17]



[0161] 本発明の硬化性組成物において、（B）成分の含有量は、（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計中、5質量%以上20質量%以下であり、本発明の効果が顕著となるので、6質量%以上18質量%以下が好ましく、8質量%以上15質量%以下がより好ましい。

本発明の硬化性組成物において、（B）成分の含有量は、分取GPCによって測定することができる。

[0162] (C) アクリル基及びメタクリル基からなる群から選択される2個以上の基及び飽和脂環を有する単量体

本発明の硬化性組成物は、(C)成分として、アクリル基及びメタクリル基からなる群から選択される2個以上の基及び飽和脂環を有する単量体を含有する。単量体とは、重合体の構成単位となる低分子量化合物を表す。本発明の硬化性組成物において、(C)成分の分子量は、本発明の効果が一層顕著となるので、500以下であることが好ましく、100以上450以下であることがより好ましく、150以上350以下であることがさらに好ましい。

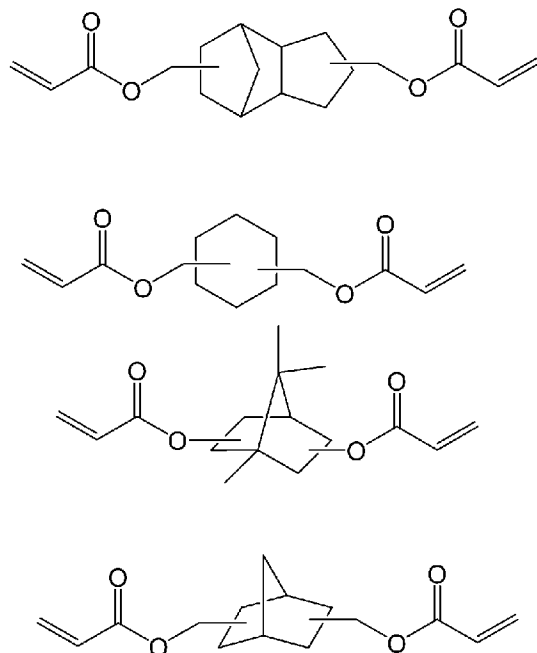
[0163] 上記飽和脂環は単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の飽和脂環としては、例えば、シクロヘキサン環及びシクロペンタン環が挙げられる。

多環式の飽和脂環としては、デカヒドロナフタレン環、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン環、ビスクロ[2, 2, 2]オクタン環、ビスクロ[3, 2, 1]オクタン環、ビスクロ[3, 3, 0]オクタン環、ビスクロ[3, 2, 2]ノナン環及びビスクロ[3, 3, 1]ノナン環等の二環式の飽和脂環、並びにトリシクロヘプタン環、トリシクロオクタン環及びトリシクロデカン環等の三環式の飽和脂環が挙げられる。

[0164] 本発明の硬化性組成物は、(C)成分のアクリル基及びメタクリル基の群から2個以上の基及び飽和脂環を有する単量体が、構造中に飽和脂環を1～5個有することが好ましく、1～4個有することが好ましく、2～3個有することが好ましく、3個有する三環式化合物であることが、本発明の効果が一層顕著となるのでさらに好ましい。三環式化合物としては、例えば構造中、トリシクロヘプタン環、トリシクロオクタン環及びトリシクロデカン環を含有する化合物等が挙げられる。

[0165] (C)成分のアクリル基及びメタクリル基からなる群から選択される2個以上の基及び飽和脂環を有する単量体として、以下に示す化合物が挙げられる。

[0166] [化18]



[0167] 本発明の硬化性組成物は、(C)成分として、三つの飽和脂環が連結した構造の三環式化合物を含有することが好ましく、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートがより好ましい。硬化性組成物の塗布性が一層良好となり、且つ水蒸気バリア性に一層優れた硬化物が得られるためである。

[0168] 本発明の硬化性組成物においては、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計中、(C)成分の含有量は、30質量%以上であることが好ましく、30質量%以上70質量%以下であることがより好ましく、35質量%以上65質量%以下であることがさらに好ましい。耐白化性に一層優れた硬化物が得られるためである。

硬化性組成物における(C)成分の含有量は、分取GPCによって測定することができる。

[0169] 本発明の硬化性組成物は、(A)成分及び(B)成分の合計量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計中、25質量%以上70質量%以下であることが好ましく、30質量%以上68質量%以下であることがより好ましく、35質量%以上65質量%以下であることがさらに好ましい。本発明の効果が一層顕著となるためである。

[0170] 本発明の硬化性組成物は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計が、硬化性組成物100質量部中、50質量部以上であることが好ましく、55質量部以上98質量部以下であることがより好ましく、60質量部以上96質量部以下であることがさらに好ましい。本発明の効果が一層顕著になるためである。

[0171] <軟化剤>

本発明の硬化性組成物は、本発明の硬化性組成物は軟化剤を含有しないか、軟化剤の含有量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計100質量部に対して6質量部未満である。本発明において軟化剤とは、硬化性組成物の硬度を下げ、粘度を上昇させる働きを有し、且つ上述の(A)成分及び(B)成分に該当しないものを表す。

硬化性組成物に軟化剤を含有させることで、硬化性組成物の接着性や、得られる硬化物の水蒸気バリア性を高めることができる。一方、軟化剤を含有する硬化性組成物の硬化物は硬化性が不十分となる。そのため本発明においては、軟化剤の含有量を6質量部未満とすることによって、硬化物の硬度を十分なものとしながら、硬化性組成物の接着性を高め、得られる硬化物の水蒸気バリア性を高めるために、軟化剤の含有量を6質量部未満に設定している。

本発明の硬化性組成物は、得られる硬化物の硬度の観点から、軟化剤を含有しないことが好ましい。

本発明の硬化性組成物が軟化剤を含有する場合、得られる硬化物の硬度の観点から、軟化剤の含有量は、硬化性組成物100質量部中、0質量部超4質量部以下であることが好ましく、0質量部超1質量部以下であることがより好ましい。

[0172] 本発明の硬化性組成物に用いることができる軟化剤としては、例えば、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル及びアロマ系オイル等のプロセスオイル、パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、エチレン、共役ジエン化合物、炭素数4以上の α -オレフィンの単独重合体又は

共重合体並びにスチレン系エラストマー等が挙げられ、スチレン系エラストマー、特に水添スチレン系熱可塑性エラストマーが、硬化性組成物の塗工性及び水蒸気バリア性をバランスよく改善することが可能であるので好ましい。

[0173] 水添スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、国際公開第2019-159953号に記載の水添スチレン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。水添スチレン系熱可塑性エラストマーの市販品としては、例えば、特開2018-024204号公報にポリスチレン系エラストマーの市販品として記載されているものが挙げられる。

[0174] (D) 成分：レベリング剤

本発明の硬化性組成物は、さらに(D)成分として、レベリング剤を含有することが好ましい。本発明においてレベリング剤とは、硬化性組成物の流動性を調整し、硬化性組成物を塗布して得られる膜をより平坦にする機能を有するものを表す。

(D)成分としては、硬化性組成物の表面張力を低下させ、表面配向性を付与できるものであれば、特に制限なく用いることができる。本発明の硬化性組成物は、(D)成分として、シリコーン系化合物を含有することが好ましい。表面張力の低下効果が大きく、塗膜のハジキやヘコミの改善が容易となるためである。

[0175] 上記シリコーン系化合物としては、例えば、シリコーン、シリコーン変性アクリル、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエーテルエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン及びポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

[0176] シリコーン系化合物を含有するレベリング剤の市販品としては、例えば、東レ・ダウコーニング株式会社製商品名；「DOWSIL SH-29 Paint Additive」等、エボニック社製品名；「TEGO Flow 425」、「TEGO Glide 100」、「TEGO Glid

e 110」、「TEGO Glide 432」、国際公開第2018/0770227号、国際公開第2018/168714号及び特開2020-041059号公報等に記載のシリコン系レベリング剤が挙げられる。

[0177] (D) 成分の含有量は、本発明の硬化性組成物100質量部中、0.01質量部以上5質量部以下であることが好ましく、0.03質量部以上4.5質量部以下であることがより好ましく、0.05質量部以上4質量部以下であることが、硬化物の物性への影響が抑制され、十分なレベリング効果を発揮できるのでさらに好ましい。

硬化性組成物における(D)成分の含有量は、GC-MSによって測定することができる。

[0178] (E) 成分：光重合開始剤

本発明の硬化性組成物は、さらに、(E)成分として、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、ビスイミダゾール系化合物、アクリジン系化合物、アシルホスフィン系化合物及びオキシムエステル化合物等が挙げられる。

[0179] 上記アセトフェノン系化合物としては、例えば、国際公開第2018/012383号及び国際公開第2018/0181846号等に記載のアセトフェノン系化合物が挙げられる。

[0180] 上記ベンジル系化合物としては、国際公開第2018/0181846号等に記載のベンジル系化合物が挙げられる。

[0181] 上記ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、国際公開第2018/0181846号等に記載のベンゾフェノン系化合物等が挙げられる。

[0182] 上記チオキサントン系化合物としては、国際公開第2018/0181846号等に記載のチオキサントン系化合物等が挙げられる。

[0183] 上記ビスイミダゾール系化合物としては、国際公開第2018/181846号、国際公開第00/52529号に記載のビスイミダゾール系化合物等が挙げられる。

[0184] 上記アクリジン系化合物としては、国際公開第2018/181846号に記載のアクリジン系化合物等が挙げられる。

[0185] 上記アシルホスフィン系化合物としては、国際公開第2018/181846号に記載のアシルホスフィン系化合物等が挙げられる。

[0186] 上記オキシムエステル化合物としては、例えば、国際公開第2018/181846号に記載のオキシムエステル化合物等が挙げられる。

[0187] 本発明の硬化性組成物において、光重合開始剤の含有量は、硬化性組成物100質量部中、0.001質量部以上20質量部以下であることが好ましく、0.01質量部以上15質量部以下であることがより好ましく、0.1質量部以上10質量部以下であることがさらに好ましい。硬化性組成物の光硬化反応の制御が容易になるためである。

[0188] (F) その他の成分

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体、溶剤、カチオン重合性化合物、カチオン重合開始剤及び熱ラジカル重合開始剤等を含有していてもよい。

[0189] <アクリル基又はメタクリル基を有する単量体>

本発明において、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分に該当しない、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体を表す。アクリル基又はメタクリル基を有する単量体としては、例えば、国際公開第2019/15953号に記載の(メタ)アクリル単量体等が挙げられる。なお、(メタ)アクリルは、アクリル及びメタクリルの総称を表す。

[0190] また、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体としては、水蒸気バリア性と共に耐擦傷性等の耐久性に優れた硬化物を形成可能とする観点から、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等の、アクリル基又はメタクリル基を有する脂肪族化合物を用いることが好ましい。

- [0191] さらに、また、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体としては、透明性に優れた硬化物を形成可能とする観点から、脂環構造を有するアクリル基又はメタクリル基を有する単量体を用いることが好ましい。アクリル基又はメタクリル基を有する単量体が有する脂環構造としては、芳香族性を有しない環構造であれば特に制限はなく、炭化水素環及び複素環の何れの環構造であってもよい。
- [0192] 上記炭化水素環としては、シクロヘキサン環、イソボルニル環、アダマンチル環、ジシクロペンテニル環、ジシクロペンタニル環、トリシクロヘプタン環、トリシクロオクタン環、トリシクロデカン環等が挙げられる。
- [0193] 炭化水素環を有するアクリル基又はメタクリル基を有する単量体としては、例えば、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、アダマンチルアクリレート、アダマンチルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、トリシクロデカンメタアクリレート及びトリシクロデカンメタクリレート等が挙げられる。
- [0194] 上記複素環としては、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ホモピペリジン環、ホモピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、カプロラクタム環、イソシアヌル環及びヒダントイン環等の飽和単環式複素環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、ジヒドロベンゾフラン環及びテトラヒドロカルバゾール環等の飽和多環式炭化水素環等が挙げられる。
- [0195] 複素環を有するアクリル基又はメタクリル基を有する単量体としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、モノアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、モノアリ

ルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノプロピルイソシアヌレート、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルモノベンジルイソシアヌレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリメタクリレート及び ϵ -カプロラクトン変性トリスー（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート等のイソシアヌル環含有化合物等が挙げられる。

[0196] 上記アクリル基又はメタクリル基を有する単量体の分子量としては、100以上1,000以下であることが好ましく、200以上800以下であることが、相溶性が良好な硬化性組成物が得られるので好ましい。

[0197] 上記アクリル基又はメタクリル基を有する単量体の官能基数としては、耐擦傷性等の耐久性に優れた硬化物を形成する観点からは、3個～8個であることが好ましく、3個～6個がより好ましく、3個であることが耐擦傷性等の耐久性、密着性の向上、水蒸気バリア性の向上等のバランスに優れた硬化物を形成可能となるのでさらに好ましい。本発明の硬化性組成物において、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体を含有する場合、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体の好ましい含有量は、硬化性組成物100質量部中、1質量部～50質量部が好ましく、3～30質量部がより好ましく、5～20質量部がさらに好ましい。本発明の効果が一層顕著となるためである。

[0198] <溶剤>

本発明の硬化性組成物は、流動性又は塗布性を調整するために、溶剤を含有することができる。溶剤としては、25℃、大気圧下で液状であり、硬化性組成物中の各成分を分散、又は溶解可能なものが挙げられる。また、溶剤は、本発明の硬化性組成物の（A）成分、（B）成分及び（C）成分と反応しないものであれば、本発明の硬化物への悪影響が少ないので好ましい。

[0199] 溶剤としては、例えば、国際公開第2019/159953号等に記載の溶剤等が挙げられる。また、これらの溶剤の1種又は2種以上を混合した混合溶剤を使用することができる。

[0200] 本発明の硬化性組成物が溶剤を含有する場合、溶剤の含有量は、硬化性組成物100質量部中、30質量部以上90質量部以下が、本発明の硬化物への影響が少ないので好ましい。

[0201] <カチオン重合性化合物>

本発明の硬化性組成物において、カチオン重合性化合物は、水蒸気バリア性の向上及び硬化物の密着性向上に寄与することができるので好ましく用いることができる。

上記カチオン重合性化合物としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物及びビニルエーテル化合物等が挙げられる。これらのカチオン重合性化合物の1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0202] 上記エポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物としては、例えば、特開2018-172494号公報に記載の化合物を用いることができる。本発明においては、上記カチオン重合性化合物が、エポキシ化合物又はオキセタン化合物を含むことが好ましく、エポキシ化合物を含むことが好ましい。水蒸気バリア性及び密着性に一層優れた硬化物が得られるためである。

[0203] また、本発明の硬化性組成物は、カチオン重合性化合物として、脂環構造を有する化合物、脂環構造を有しない化合物を含有することができる。

上記脂環構造を有する化合物が有する脂環構造としては、上述の炭化水素環及び複素環の何れかを用いることができる。

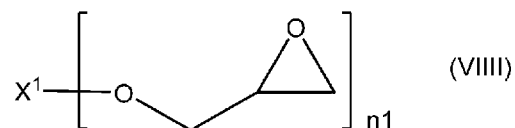
本発明においては、カチオン重合性化合物が、脂環構造を有するカチオン重合性化合物を含むことが好ましく、脂環構造を有するエポキシ化合物又は脂環構造を有するオキセタン化合物を含むことがより好ましく、脂環構造を有するエポキシ化合物を含むことがさらに好ましい。水蒸気バリア性及び密着性に一層優れた硬化物が得られるためである。

[0204] なお、カチオン重合性基として機能するエポキシ化合物中のエポキシ基、オキセタン化合物中のオキセタン基等の複素環は、上記脂環構造に該当しない。

[0205] 脂環構造を有するエポキシ化合物としては、脂環構造と環構造の一部を共有しないエポキシ基であるオキシラニル基を有する化合物、及び、脂環構造と環構造の一部を共有するエポキシ基を有するエポキシシクロアルキル基を有する化合物等が挙げられる。なお、オキシラニル基及びエポキシシクロアルキル基との両者を有する化合物は、エポキシシクロアルキル基を有する化合物に分類される。

[0206] 上記オキシラニル基を有する化合物としては、脂肪族アルコール若しくはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル化物が好ましく、下記一般式（V I I I I）で表される化合物がさらに好ましい。水蒸気バリア性及び密着性に一層優れた硬化物が得られるためである。

[0207] [化19]



[0208] 式中、 X^1 は、直鎖、分岐、又は脂環構造を有する炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、該炭化水素基の水素原子の1つ又は2つ以上は水酸基で置換されていてもよく、炭化水素基中のメチレン基の1つ又は2つ以上は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{NH}-\text{CO}-$ で置換されていてもよく、 $n1$ は1～10の整数を表す。

[0209] X^1 で表される、直鎖、分岐、又は脂環構造を有する炭素原子数1～20の炭化水素基とは、直鎖の炭素原子数1～20の炭化水素基、分岐を有する炭素原子数3～20の炭化水素基、又は脂環構造を有する炭化水素基を表す。

[0210] X^1 で表される炭素原子数1～20の直鎖の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル及びオクタデシル等の炭素原子数1～20の直鎖のアルキル基が挙げられる。

[0211] X^1 で表される炭素原子数3～20の分岐を有する炭化水素基としては、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソアミル

、*tert*-アミル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、*tert*-オクチル及びイソノニル等の炭素原子数3～20の分岐を有するアルキル基が挙げられる。

[0212] X^1 で表される脂環構造を有する炭化水素基としては、脂環構造基と、直鎖又は分岐を有するアルキル基とを組み合わせた基を挙げることができる。例えば、直鎖又は分岐を有するアルキル基中の水素原子の1つ又は2つ以上が、脂環構造基で置換された基、直鎖又は分岐を有するアルキル基中のメチレン基の1つ、又は2つ以上が、脂環構造基から水素原子を1つ除いた基で置換された基、脂環構造基の水素原子の1つ又は2つ以上が、直鎖又は分岐を有するアルキル基で置換された基等が挙げられる。

[0213] 上記脂環構造基としては、シクロヘキサン環、イソボルニル環、アダマンチル環、ジシクロペンテニル環、ジシクロペンタニル環、トリシクロヘプタン環、トリシクロオクタン環及びトリシクロデカン環等の飽和炭化水素環から水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

[0214] n_1 は、 X^1 が脂環構造を有する炭化水素基である場合には、1～4の整数であることが好ましく、2～3の整数であることがより好ましく、2であることがさらに好ましい。水蒸気バリア性及び密着性に一層優れた硬化物が得られるためである。

[0215] X^1 は、炭素原子数3～20の脂環構造を有する炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数5～20の炭化水素環を有する炭化水素基であることがより好ましく、炭素原子数8～15の炭化水素環を有する炭化水素基、又は炭素原子数6～10の複素環を有する炭化水素基であることが、水蒸気バリア性及び密着性が優れた硬化物が得られやすくなるので、さらに好ましい。

[0216] また、 X^1 で表される炭素原子数8～15の炭化水素環を有する炭化水素基としては、炭素原子数8～15の飽和多環式炭化水素環を有する炭化水素基であることが好ましく、なかでも炭素原子数8～15のイソボルニル環、トリシクロデカン環を有する炭化水素基であることが好ましい。

[0217] X^1 で表される炭素原子数6～10の複素環を有する炭化水素基としては、

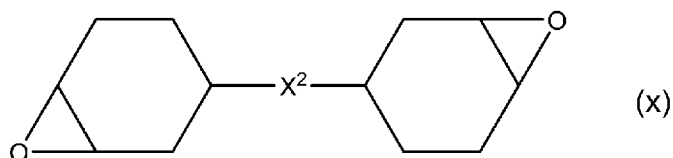
炭素原子数 6 ～ 10 のイソシアヌル環を有する炭化水素基であることが、水蒸気バリア性及び密着性が優れた硬化物が得られやすくなるので、さらに好ましい。

[0218] 上記脂肪族アルコールは、一価のアルコール及び多価アルコールが挙げられ、これらの混合物であってもよい。上記一価のアルコールとしては、例えば、*n*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、*n*-オクタノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール及びベヘニルアルコール等が挙げられる。上記多価アルコールとしては、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、1, 1, 1-トリメチロールエタン、1, 2, 3-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0219] 上記脂肪族アルコール若しくはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル化物としては、例えば、国際公開第 2019/159953 号に記載の水添ビスフェノールのジオールのジグリシジルエーテル化物、国際公開第 2019/159953 号に記載の脂環構造として炭化水素環を有する化合物、国際公開第 2019/159953 号に記載の脂環構造として複素環を有する化合物等が挙げられる。

[0220] 上記エポキシシクロアルキル基を有する化合物としては、下記一般式 (X) で表されるエポキシシクロアルキル基を有する化合物が、水蒸気バリア性及び密着性が優れた硬化物が得られやすくなるので好ましい。

[0221] [化20]



[0222] 式中、 X^2 は、単結合、又は連結基（1以上の原子を有する二価の基）を表す。

[0223] X^2 で表される連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、及び、これらが

複数個連結した基等が挙げられる。

二価の炭化水素基としては、炭素原子数 1 ～ 20 の、直鎖の又は分岐を有する炭化水素基、又は脂環構造を有する炭化水素基が挙げられる。本発明において炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖、分岐、又は脂環構造を有する炭化水素基とは、炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 20 の分岐を有する炭化水素基、又は脂環構造を有する炭化水素基とすることができる。

[0224] 炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖、分岐、又は脂環構造を有する炭化水素基としては、炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖、分岐、又は脂環構造を有するアルキル基から水素原子を 1 つ除いた基、すなわち、炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖、分岐、又は脂環構造を有するアルキレン基を用いることができる。

[0225] 上記炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖、分岐、又は脂環構造を有するアルキル基としては、上記一般式 (V) 中の X^1 で表される基と同じものが挙げられる。

[0226] 炭素-炭素二重結合の一部、又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（以下、「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある。）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素原子数 2 ～ 8 の直鎖、又は分岐を有するアルケニレン基等が挙げられる。

[0227] 一般式 (X) においては、 X^2 が連結基であることが好ましく、なかでも、 X^2 が二価の炭化水素基、エステル結合、又はこれらが連結した基であることが好ましく、 X^2 が二価の炭化水素基とエステル結合とが連結した基であることが、水蒸気バリア性及び密着性に優れた硬化物が得られやすくなるのでさらに好ましい。

[0228] また、一般式 (X) においては、 X^2 に用いられる二価の炭化水素基が、炭素原子数 1 ～ 18 の直鎖、又は分岐を有するアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖、又は分岐を有するアルキレン基であること

が、より好ましく、炭素原子数 1 ～ 5 の直鎖のアルキレン基であることが、水蒸気バリア性及び密着性が優れる硬化物が得られやすくなるので、さらに好ましい。

[0229] 上記エポキシシクロアルキル基を有する化合物としては、国際公開第 2 0 1 9 / 1 5 9 9 5 3 号に記載のエポキシシクロアルキル基を有する化合物等が挙げることができ、3' , 4' -エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4 -エポキシシクロヘキサンカルボキシレートが、水蒸気バリア性及び密着性が優れた硬化物が得られやすくなるので、より好ましい。

[0230] 上記カチオン重合性化合物の含有量としては、本発明の硬化性組成物の固形分 1 0 0 質量部中、5 質量部以上 4 0 質量部以下であることが好ましく、1 0 質量部以上 3 5 質量部以下であることがより好ましく、2 0 質量部以上 3 0 質量部以下であることがさらに好ましい。水蒸気バリア性及び密着性に一層優れた硬化物が得られるためである。

[0231] カチオン重合性化合物の含有量は、本発明の硬化性組成物 1 0 0 質量部中、0. 5 質量部以上 4 0 質量部以下であることが好ましく、1 質量部以上 3 5 質量部以下であることがより好ましく、2 質量部以上 3 0 質量部以下であることがさらに好ましい。水蒸気バリア性及び塗布性が一層良好な硬化性組成物が得られるためである。

[0232] 上記オキシラニル基を有する化合物の含有量としては、上記エポキシシクロアルキル基を有する化合物及びオキシラニル基を有する化合物の合計 1 0 0 質量部中、1 0 質量部以上 6 0 質量部以下であることが好ましく、2 0 質量部以上 5 0 質量部以下であることがより好ましく、3 0 質量部以上 4 5 質量部以下であることがさらに好ましい。水蒸気バリア性及び塗布性が一層良好な硬化性組成物が得られるためである。

[0233] 上記脂環構造を有するカチオン重合性化合物の含有量としては、本発明の硬化性組成物の固形分 1 0 0 質量部中、5 質量部以上 4 0 質量部以下であることが好ましく、1 0 質量部以上 3 5 質量部以下であることがより好ましく、2 0 質量部以上 3 0 質量部以下であることがさらに好ましい。水蒸気バリ

ア性及び塗布性が一層良好な硬化性組成物が得られるためである。

[0234] 上記脂環構造を有するカチオン重合性化合物の含有量としては、本発明の硬化性組成物 100 質量部中、0.5 質量部以上 40 質量部以下であることが好ましく、1 質量部以上 35 質量部以下であることがより好ましく、2 質量部以上 30 質量部以下であることがさらに好ましい。水蒸気バリア性及び塗布性が一層良好な硬化性組成物が得られるためである。

[0235] 上記脂環構造を有するカチオン重合性化合物の含有量としては、カチオン重合性化合物 100 質量部中、50 質量部以上であることが好ましく、70 質量部以上であることが、より好ましく、90 質量部以上であることがさらに好ましい。水蒸気バリア性及び塗布性が一層良好な硬化性組成物が得られるためである。

[0236] <カチオン重合開始剤>

本発明の硬化性組成物は、上記カチオン重合性化合物と共に、カチオン重合開始剤を含有することができる。上記カチオン重合開始剤としては、光照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出する化合物が挙げられ、例えば、オニウム塩、より詳しくは、芳香族スルホニウム塩が挙げられる。

[0237] 上記芳香族スルホニウム塩としては、サンアプロ社商品名：CPI-100P、CPI-101A、CPI-200K、CPI-210S、CPI-310B、CPI-410S、株式会社ADEKA製商品名：アデカオプターSP-150、SP-170、SP-171、SP-172等が挙げられる。

[0238] 本発明の硬化性組成物がカチオン重合開始剤を含有する場合、カチオン重合開始剤の含有量は、硬化性組成物 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 10 質量部以下であることが好ましく、0.5 質量部以上 8 質量部以下であることがより好ましく、1 質量部以上 5 質量部以下であることがさらに好ましい。硬化性組成物の重合反応の制御が容易となるためである。

[0239] 本発明の硬化性組成物は、必要に応じて熱重合開始剤を含有することができる。上記熱重合開始剤としては、熱カチオン重合開始剤及び熱ラジカル重

合開始剤が挙げられる。

[0240] <熱カチオン重合開始剤>

上記熱カチオン重合開始剤は、加熱によりカチオン種、又はルイス酸を発生する化合物であれば特に制限されず、従来既知の化合物を用いることができ、例えば、オニウム塩系開始剤を使用することができる。上記オニウム塩系開始剤としては、例えば、アリールジアルキルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、アリールジアルキルスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジアリールアルキルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、アリールジアルキルスルホニウムテトラパーフルオロフェニルホウ酸塩等のスルホニウム塩系、ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、ジアリールヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩及びジアリールヨードニウムテトラパーフルオロフェニルホウ酸塩等のヨードニウム塩系等が挙げられる。

[0241] 上記熱カチオン重合開始剤は、市販品を用いることもできる。例えば、アデカオプトンCP-77、アデカオプトンCP-66（ADEKA製）、CI-2639、CI-2624（日本曹達）、サンエイドSI-60、サンエイドSI-80及びサンエイドSI-100（三新化学工業製）等が挙げられる。

[0242] <熱ラジカル重合開始剤>

上記熱ラジカル重合開始剤としては、国際公開第2018/181846号に記載の熱ラジカル重合開始剤等が挙げられる。熱ラジカル重合開始剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0243] 本発明の硬化性組成物が、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体及び熱重合開始剤を含有する場合、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体に対する熱重合開始剤の含有量は、アクリル基又はメタクリル基を有する単量体100質量部に対して、熱重合開始剤の含有量が0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上8質量部以下であることがより好ましく、1質量部以上5質量部以下であることがさらに好まし

い。重合反応の制御が容易となるためである。

[0244] 本発明の硬化性組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、フェノール系、硫黄系、リン系の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系、ベンゾエート系の紫外線吸収剤；カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤；ハロゲン系化合物、リン酸エステル系化合物、リン酸アミド系化合物、メラミン系化合物、フッ素樹脂、又は金属酸化物、（ポリ）リン酸メラミン、（ポリ）リン酸ピペラジン等の難燃剤；炭化水素系、脂肪酸系、脂肪族アルコール系、脂肪族エステル系、脂肪族アמיד系、又は金属石けん系の滑剤；顔料、カーボンブラック等の着色剤；フュームドシリカ、微粒子シリカ、けい石、珪藻土類、クレー、カオリン、珪藻土、シリカゲル、珪酸カルシウム、セリサイト、カオリナイト、フリント、長石粉、蛭石、アタパルジャイト、タルク、マイカ、ミネソタイト、パイロフィライト、シリカ等の珪酸系無機添加剤；ガラス繊維、炭酸カルシウム等の充填剤；透明化剤、結晶化促進剤等の核剤；染料、顔料等の着色剤；酸発生剤；塩基発生剤；硬化触媒；シランカップリング剤；可撓性ポリマー等のゴム弾性付与剤；キレート化剤；増感剤；消泡剤；増粘剤；重合禁止剤；帯電防止剤；流動調整剤；接着促進剤；透湿度抑制剤等の各種添加剤を添加してもよい。

[0245] 上記の各種添加剤の含有量は、本発明の硬化性組成物 100 質量部中、合計で 50 質量部以下であることが、本発明の効果が一層顕著になるので好ましい。

[0246] 本発明の硬化性組成物は、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、3本ロール等の混合機を用いて、各成分を混合することで製造することができる。

[0247] 本発明の硬化性組成物に、紫外線等の活性エネルギー線を照射することによって、或いは当該硬化性組成物を加熱によって硬化させることで、本発明の硬化物を製造することができる。例えば、本発明の硬化性組成物を支持基体等に塗工して塗膜を形成し、該塗膜に対して、紫外線等の活性エネルギー

線を照射するか、或いは当該塗膜を加熱することによって、本発明の硬化物と支持基体とを有する積層体を製造することができる。

[0248] <支持基体>

上記支持基体の材料としては、特に制限されず通常用いられるものを使用することができ、例えば、ガラス等の無機材料；特開2020-84156号公報において、プラスチック基材として記載されている熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂；ポリ酢酸ビニル、ポリフッ化ビニル等のビニル化合物；シクロオレフィンポリマー（COP）等の高分子材料が挙げられる。

[0249] 上記支持基体に、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理を行ってもよい。

[0250] 支持基体上に塗布した硬化性組成物（塗膜）を硬化させる活性エネルギー線としては、例えば、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、エキシマーランプ、殺菌灯、エキシマーレーザー、窒素レーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、ヘリウムネオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、各種半導体レーザー、YAGレーザー、発光ダイオード、CRT光源等から得られる2000オングストロームから7000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、X線、放射線等の高エネルギー線等が挙げられる。

[0251] 活性エネルギー線への暴露時間は、活性エネルギー線の強度、硬化物膜の厚みや重合開始剤の含有量等の影響を受けるが、通常、0.1秒～10秒程度で十分である。しかし、比較的厚い塗膜については、塗膜が十分に硬化するように10秒を超えて照射時間をかけてもよい。活性エネルギー線照射後0.1秒～数分後には、本発明の硬化性組成物はラジカル重合により指触乾燥、又は溶剤不溶性の状態に硬化することができるが、ラジカル重合を促進させるため加熱やサーマルヘッド等による熱エネルギーを併用してもよい。

[0252] 本発明の硬化性組成物は、加熱して硬化させてもよい。本発明の硬化性組

成物を加熱により硬化させる条件は、特に制限はないが、50℃～250℃で、1秒～100分加熱して、プレベイク（PAB；Pre applied bake）した後、ポストベイク（PEB；Post exposure bake）して硬化させてもよいし、異なる数回の温度でベイクして硬化させてもよい。

[0253] 加熱条件は各成分の種類及び配合割合によって異なるが、通常、50℃～180℃で、オープンなら1分～15分、ホットプレートなら1分～15分で本発明の硬化性組成物をプレベイクし、その後、塗膜を硬化させるために100℃～250℃、好ましくは150℃～250℃で、オープンなら30分～90分、ホットプレートなら30分～90分加熱することで本発明の硬化物を得ることができる。

[0254] 本発明の硬化物の膜厚は、0.5 μm以上、30 μm以下であることが好ましく、0.5 μm以上、20 μm以下であることがより好ましく、1 μm以上、15 μm以下であることが、水蒸気バリア性及び可視光透過率が良好であるのでさらに好ましい。

[0255] 本発明の硬化物の具体的な用途としては、以下の用途に限定されるものではないが、偏光板用保護フィルム、光学補償フィルム、光学フィルタ、塗料、コーティング剤、ライニング剤、接着剤、印刷版、絶縁ワニス、プリント基板・車載基板・電子制御基板・LED照明用水蒸気バリア性コート、絶縁シート、積層板、プリント基板、半導体装置用・LEDパッケージ用・液晶注入口用・有機EL用・量子ドットディスプレイ用・光学素子用・電気絶縁用・電子部品用・太陽電池用・分離膜用等の封止剤、成形材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止剤、半導体用・太陽電池用等のパッシベーション膜、層間絶縁膜、保護膜、プリント基板、或いはカラーテレビ、PCモニタ、携帯情報端末、CCDイメージセンサのカラーフィルタ、プラズマ表示パネル用の電極材料、印刷インク、歯科用組成物、光造形用樹脂、液状及び乾燥膜の双方、微小機械部品、ガラス繊維ケーブルコーティング、ホログラフィ記録用材料等の用途が挙げられる。

[0256] また、本発明の硬化性組成物は、木材、プラスチック、金属、鏡、ガラス、セラミックス、無機物質、皮革、布地、紙、電子・電気部品、塗装品に対して、水蒸気バリア性を付与するバリア膜形成用組成物として、好適に用いることができる。

[0257] 本発明のバリア膜の形成方法は、本発明の硬化性組成物を硬化させる工程を有する。硬化性組成物を硬化させる方法及び条件は上述のとおりである。

[0258] 以下、実施例等を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例等限定されるものではない。

実施例

[0259] 表1及び表2記載の配合と、硬化性組成物100質量部中、下記のレベリング剤0.1質量部及び、下記の光重合開始剤5質量部となる量とを、不溶物がなくなるまで攪拌して混合し、硬化性組成物1～18及び比較硬化性組成物1～12を得た。表1及び表2の(A)成分、(B)成分及び(C)成分の欄に記載の数字は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計中、各成分の含有量(質量%)を表し、その他の成分の欄に記載の数字は、硬化性組成物100質量部に対する含有量(質量部)を表す。

[0260] (A)成分：石油樹脂

A1：T－REZ（登録商標） HA085 [ENEOS株式会社製水添ジシクロペンタジエン系石油樹脂、(A)成分；主鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体(A－1)、一般式(IV)で表される繰返し単位、及び一般式(V)で表される繰返し単位を有する。重量平均分子量約550、軟化点86.4℃]

A2：T－REZ（登録商標） HA103 [ENEOS株式会社製水添ジシクロペンタジエン系石油樹脂、(A)成分；主鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体(A－1)、一般式(IV)で表される繰返し単位、及び一般式(V)で表される繰返し単位を有する。重量平均分子量約620、軟化点103.4℃]

A3：T－REZ（登録商標） HB103 [ENEOS株式会社製水添ジ

シクロペンタジエン／C9系石油樹脂、(A)成分；主鎖及び側鎖に脂環構造を有する重合体(A-3)、一般式(III)で表される繰返し単位、一般式(IV)で表される繰返し単位、一般式(V)で表される繰返し単位、及び一般式(VI)で表される繰返し単位を有する。重量平均分子量約730、軟化点102.4℃]

A4：ペトロタック（登録商標）90〔東ソー株式会社製C5-C9系石油樹脂、(A)成分；スチレン、ビニルトルエン、インデン、ピペリレン等を主な成分として重合された、非水添石油樹脂。重量平均分子量約1,600、軟化点95℃]

[0261] (B)成分：アクリル基又はメタクリル基を有する炭化水素系重合体

B1：TE-2000（日本曹達株式会社製 末端アクリル基導入ポリブタジエンウレタン結合型、アクリル基を有し、主鎖が炭素数4のアルケンを重合した炭化水素系重合体、数平均分子量約2,500、(B)成分)

B2：クラプレン（登録商標）UC-203M（株式会社クラレ製ポリイソプレン ポリイソプレン側鎖メタクリレート、メタクリル基を有し、主鎖が炭素数5のアルケンを重合した炭化水素系重合体、重量平均分子量約35,000、(B)成分)

B3：CN-307（Sartomer社製ポリブタジエンアクリレート、アクリル基を有し、主鎖が炭素数4のアルケンを重合した炭化水素系重合体、数平均分子量約3,500、(B)成分)

b-1：UA-306H（共栄化学株式会社製ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、（メタ）アクリル基を有するが、主鎖が非炭化水素系重合体、重量平均分子量約700、非(B)成分)

b-2：アロニックス（登録商標）M1100（東亜合成株式会社製ポリオールウレタンアクリレート、主鎖が非炭化水素系重合体、重量平均分子量2,000、非(B)成分)

b-3：アートレジン（登録商標）UN-7600（根上工業株式会社製ポ

リエステルウレタンアクリレート、主鎖が非炭化水素系重合体、重量平均分子量 11,500、非 (B) 成分)

b-4 : アートレジン (登録商標) UN-9200A (根上工業株式会社製ポリカーボネートウレタンアクリレート、主鎖が非炭化水素系重合体、重量平均分子量 150,000、非 (B) 成分)

b-5 : アートレジン (登録商標) UN-6200 (根上工業株式会社製ポリエーテルウレタンアクリレート、主鎖が非炭化水素系重合体、重量平均分子量 6,500、非 (B) 成分)

b-6 : アートレジン (登録商標) UN-5500 (根上工業株式会社製ポリカーボネート骨格を有するウレタンアクリレート、主鎖が非炭化水素系重合体、重量平均分子量 55,000、非 (B) 成分)

b-7 : ニューフロンティア (登録商標) BPE-4 (第一工業製薬株式会社製ビスフェノール A ジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、単量体、分子量 512.6、非 (B) 成分)

b-8 : (商品名) ビスコート #540 (大阪有機化学工業株式会社製 Bis-A 型ウレタンアクリレート、単量体、分子量 480、非 (B) 成分)

b-9 : アクリット (登録商標) 8KX-078 (大成ファインケミカル株式会社製アクリルポリマーウレタンアクリレート、主鎖が非炭化水素系重合体、重量平均分子量 40,000、非 (B) 成分)

[0262] (C) 成分 : アクリル基及びメタクリル基の群から 2 個以上の基及び飽和脂環を有する単量体

C1 : NK エステル (商品名) A-DCP (新中村化学工業社製 : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、分子量 304.39、アクリル基を 2 個及び飽和脂環を有する単量体、(C) 成分)

c-1 : ファンクリル (登録商標) FA-513AS (日立化成株式会社製ジシクロペンタニルアクリレート、分子量 206.28、アクリル基 1 個及び飽和脂環を有する単量体、非 (C) 成分)

c-2 : ライトアクリレート (登録商標) IB-XA (共栄化学株式会社製

イソボルニルアクリレート、分子量 208.3、アクリル基 1 個及び飽和脂環を有する単量体、非 (C) 成分)

c-3: ビスコート (商品名) #155 (大阪有機化学工業株式会社製 シクロヘキシルアクリレート、分子量 154.21、アクリル基 1 個及び飽和脂環を有する単量体、非 (C) 成分)

c-4: ビスコート (商品名) #295, TMPTA (大阪有機化学工業株式会社製 トリメチロールプロパントリアクリレート、分子量 296.32、アクリル基 3 個有し、飽和脂環を有さない単量体、非 (C) 成分)

[0263] (D) 成分: レベリング剤

DOWSIL (登録商標) SH-29 Paint Additive (東レ・ダウコーニング社製レベリング剤 主成分「オクタメチルシクロテトラシロキサン」)

[0264] (E) 成分: 光重合開始剤

Omni rad (登録商標) 184 (IGM Resins B.V. 社製)

[0265] (F) 成分: 軟化剤

F1: タフテック (登録商標) H1517 (旭化成株式会社製 水添スチレン系熱可塑性エラストマー)

F2: クラプレン (登録商標) L-SBR-841 (株式会社クラレ製 スチレンブタジエンランダム共重合体)

[0266]

[表1]

	硬化性組成物	(A)成分	(B)成分	(C)成分	その他
実施例1	硬化性組成物1	A1:40	B1:15	C1:45	
実施例2	硬化性組成物2	A1:45	B1:10	C1:45	
実施例3	硬化性組成物3	A2:40	B1:15	C1:45	
実施例4	硬化性組成物4	A2:45	B1:10	C1:45	
実施例5	硬化性組成物5	A2:45	B2:10	C1:45	
実施例6	硬化性組成物6	A2:45	B3:10	C1:45	
実施例7	硬化性組成物7	A1:40	B1:15	C1:30 c-1:15	
実施例8	硬化性組成物8	A1:40	B1:15	C1:30 c-2:15	
実施例9	硬化性組成物9	A1:40	B1:15	C1:30 c-3:15	
実施例10	硬化性組成物10	A1:40	B1:15	C1:35 c-4:10	
実施例11	硬化性組成物11	A3:40	B1:15	C1:45	
実施例12	硬化性組成物12	A4:40	B1:15	C1:45	
実施例13	硬化性組成物13	A1:40	B1:20	C1:40	
実施例14	硬化性組成物14	A2:45	B1:5	C1:50	
実施例15	硬化性組成物15	A2:60	B1:5	C1:35	
実施例16	硬化性組成物16	A2:20	B1:15	C1:65	
実施例17	硬化性組成物17	A2:45	B1:10	C1:45	F1:5
実施例18	硬化性組成物18	A2:45	B1:10	C1:45	F2:5
比較例1	比較硬化性組成物1	A1:40	B1:15	c-1:45	
比較例2	比較硬化性組成物2	A1:40	B1:15	c-2:45	
比較例3	比較硬化性組成物3	A2:45	B1:15	c-3:45	
比較例4	比較硬化性組成物4	A1:40	B1:15	c-4:45	
比較例5	比較硬化性組成物5	A2:45	B1:30	C1:25	
比較例6	比較硬化性組成物6	A2:45	b-1:10	C1:45	
比較例7	比較硬化性組成物7	A2:70	B1:5	C1:25	
比較例8	比較硬化性組成物8	A2:45	B1:10	C1:45	F1:25
比較例9	比較硬化性組成物9	A2:45	B1:10	C1:45	F2:25
比較例10	比較硬化性組成物10	-	B1:20	C1:80	
比較例11	比較硬化性組成物11	A2:45	-	C1:55	
比較例12	比較硬化性組成物12	A2:50	B-1:50	-	

[0267]

[表2]

	硬化性組成物	(A)成分	(B)成分	(C)成分	その他
比較例13	比較硬化性組成物13	A2:45	b-2:10	C1:45	
比較例14	比較硬化性組成物14	A2:45	b-3:10	C1:45	
比較例15	比較硬化性組成物15	A2:45	b-4:10	C1:45	
比較例16	比較硬化性組成物16	A2:45	b-5:10	C1:45	
比較例17	比較硬化性組成物17	A2:45	b-6:10	C1:45	
比較例18	比較硬化性組成物18	A2:45	b-7:10	C1:45	
比較例19	比較硬化性組成物19	A2:45	b-8:10	C1:45	
比較例20	比較硬化性組成物20	A2:45	b-9:10	C1:45	

[0268] 実施例1～18で製造した硬化性組成物1～18、及び比較例1～12で製造した比較硬化性組成物1～12を、トルエンに溶解させ、乾燥後の塗工厚が7 μ mになるように、コロナ放電処理を施したPMMAフィルム（住友化学（株）製テクノロジー125S001）又はコロナ放電処理を施したTACフィルム（富士フィルム株式会社製商品名：FT TD60ULP）上に、バーコーターを用いて塗工し、塗膜を形成した。形成した塗膜をオーブン80℃で60秒間乾燥させた。乾燥させて塗膜を露光し、硬化物を得た。露光はメタルハライドランプを用いて行い、1,000 mJ/cm²の条件で行った。得られた硬化性組成物及び硬化物について下記の評価を行った。

[0269] <光透過性（濁度）>

コロナ放電処理を施したPMMAフィルム上に形成した硬化物のHaze値を、Haze測定機（製造業者：日本電色工業株式会社 商品名：NDH7000SP11）を用いて測定した。Haze値が1.0未満の場合を「A」と評価し、1.0以上2.0未満の場合を「B」と評価し、2.0以上の場合を「C」として評価した。Haze値が低いほど、硬化物の光透過性が良好であることを表し、Haze値が高いほど硬化物の光透過性が乏しいことを表す。結果を下記表3及び表4に示す。

[0270] <塗工性>

得られた硬化性組成物を、トルエンに溶解させ、バーコーターを用いて乾燥後の塗工厚が $7\mu\text{m}$ になるように、PMMAフィルム上に塗工する際に、塗膜の状態を目視で評価した。

塗工性が良好である場合、具体的には、塗膜にはじき、塗布ムラ及び膜厚ムラ等の異常がない場合を「A」と評価し、塗膜にはじき、塗布ムラ及び膜厚ムラ等の異常があった場合を「B」として評価した。結果を下記表3及び表4に示す。

[0271] <耐白化性>

コロナ放電処理を施したTACフィルム上に形成した硬化物に対し、厚み $75\mu\text{m}$ のPETフィルム（東レ株式会社製ルミラー#75T60）を積層し、PETフィルムの上部から 4kg の荷重をかけて1日静置した。硬化物における変化がない場合を「A」と評価し、荷重をかけた箇所の一部が白色化した場合を「B」と評価し、荷重をかけた箇所の全面が白色化した場合を「C」として評価した。結果を下記表3及び表4に示す。

[0272] <水蒸気バリア性>

コロナ放電処理を施したTACフィルム上に形成した硬化物を $3.3\text{cm} \times 3.3\text{cm}$ の大きさに切り取り、 5cm^2 穴のマスクに設置し、水蒸気透過性測定装置（イリノイ社製、model 7002）を用いて、相対湿度90%、 40°C の条件で水蒸気透過度を測定した。測定した値が小さいほど水蒸気の透過量が小さいことを表す。水蒸気の透過量が $60\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 未満の場合を「A」と評価し、 $60\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以上 $80\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 未満の場合を「B」と評価し、 $80\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以上の場合を「C」として評価した。結果を下記表3及び表4に示す。

[0273] <鉛筆硬度>

TACフィルム上に形成した硬化物の鉛筆硬度を、JIS K5600-5-4の試験方法に準じて評価した。鉛筆硬度が2B以上の場合を「A」と評価し、4B以上2B未満の場合を「B」と評価し、4B未満の場合を「C」と評価した。結果を下記表3及び表4に示す。

[0274] [表3]

	光透過性 (濁度)	塗工性	耐白化性	水蒸気バリア性	鉛筆硬度
実施例 1	A	A	A	A	A
実施例 2	A	A	A	A	A
実施例 3	A	A	A	A	A
実施例 4	A	A	A	A	A
実施例 5	A	A	A	A	B
実施例 6	A	A	A	B	A
実施例 7	A	A	B	A	B
実施例 8	A	A	B	A	B
実施例 9	A	A	B	A	B
実施例 10	B	A	B	B	A
実施例 11	A	A	B	B	A
実施例 12	A	A	B	B	A
実施例 13	B	A	B	B	B
実施例 14	A	A	A	A	A
実施例 15	B	A	B	A	B
実施例 16	A	A	B	B	B
実施例 17	B	A	B	B	B
実施例 18	B	A	B	B	B
比較例 1	A	A	C	A	C
比較例 2	A	A	C	A	C
比較例 3	A	A	C	A	C
比較例 4	C	A	B	C	A
比較例 5	C	A	C	C	C
比較例 6	C	A	A	B	A
比較例 7	C	A	B	A	C
比較例 8	C	A	C	C	C
比較例 9	C	A	C	C	C
比較例 10	A	A	A	C	A
比較例 11	A	A	A	A	C
比較例 12	C	B	C	C	C

[0275]

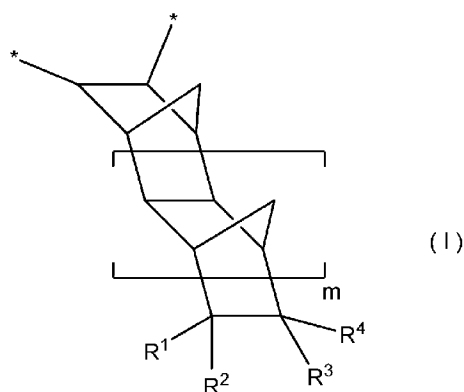
[表4]

	光透過性 (濁度)	塗工性	耐白化性	水蒸気バリア性	鉛筆硬度
比較例 1 3	C	A	A	B	A
比較例 1 4	C	A	A	B	A
比較例 1 5	C	A	A	B	A
比較例 1 6	C	A	A	B	A
比較例 1 7	C	A	A	B	A
比較例 1 8	C	A	A	B	A
比較例 1 9	C	A	A	B	A
比較例 2 0	C	A	A	B	A

[0276] 表 3 及び表 4 から明らかなとおり、本発明の硬化性組成物は塗工性が優れており、得られた硬化物は、十分な硬度を有し、耐白化性、水蒸気バリア性及び光透過性が優れていることが確認できた。

請求の範囲

- [請求項1] 下記（Ａ）～（Ｃ）の各成分を含有する硬化性組成物であって、
 （Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の合計中の（Ａ）成分の含有量が２０質量％以上６０質量％以下であり、（Ｂ）成分の含有量が５質量％以上２０質量％以下であり、
 軟化剤を含有しないか、或いは軟化剤の含有量が、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の合計１００質量部に対して６質量部未満である、硬化性組成物。
 （Ａ）石油樹脂
 （Ｂ）アクリル基又はメタクリル基を有する炭化水素系重合体
 （Ｃ）アクリル基及びメタクリル基からなる群から選択される２個以上の基及び飽和脂環を有する単量体
- [請求項2] （Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の合計中の（Ｃ）成分の含有量が３０質量％以上である、請求項１に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] （Ａ）成分が、脂環構造を有し、且つアクリル基及びメタクリル基を有さない重合体である、請求項１又は２に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] （Ａ）成分が、主鎖に脂環構造を有する環状オレフィン重合体（a 1）を含有する、請求項１～３の何れか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 環状オレフィン重合体（a 1）が、下記一般式（Ⅰ）、（ⅠⅠ）、（ⅠⅠⅠ）、（ⅠⅤ）及び（Ⅴ）からなる群から選択される繰返し単位を有する、請求項４に記載の硬化性組成物。
- [化1]



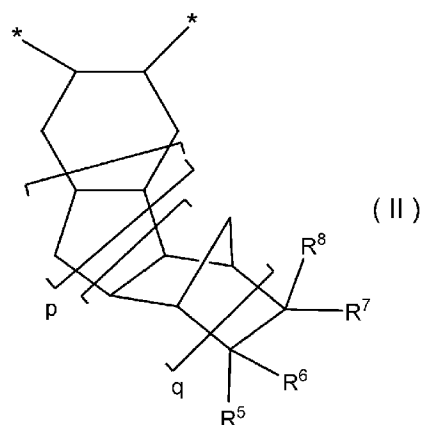
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、

R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は、互いに結合して環を形成する場合があります、

m は、0又は正の整数を表し、

*は、結合手を表す。)

[化2]



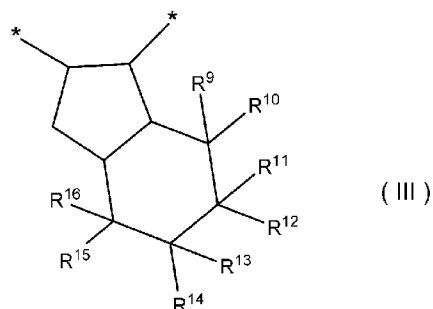
(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、

R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は、互いに結合して環を形成する場合があります、

、

p 及び q は、各々独立して、0又は正の整数を表し、*は、結合手を表す。)

[化3]

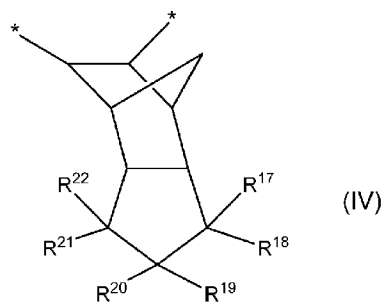


(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有する場合があります、

R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} は、互いに結合して環を形成する場合があります、

*は、結合手を表す。)

[化4]

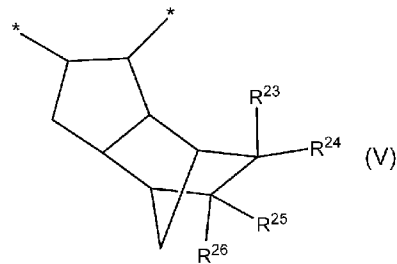


(式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は無置換若しくは置換基を有する炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があります、

R^{17} と R^{18} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} は、互いに結合して環を形成する場合があります、

*は、結合手を表す。)

[化5]



(式中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有している場合がある炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、該炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、又はケイ素原子を含む連結基を有している場合があり、

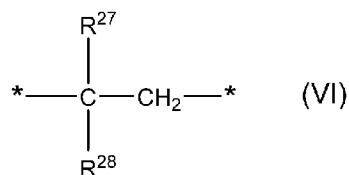
R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} は、互いに結合して環を形成する場合があり、

*は、結合手を表す。)

[請求項6] (A)成分が、側鎖に脂環構造を有する繰返し単位を有する重合体を含有する、請求項1～5の何れか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 側鎖に脂環構造を有する繰返し単位が、下記一般式(VI)で表される繰返し単位である、請求項6に記載の硬化性組成物。

[化6]



(式中、 R^{27} は、水素原子又はメチル基を表し、

R^{28} は、無置換又は置換基を有する炭素原子数3～40のシクロアルキル基を表し、

*は結合手を表す。)

[請求項8] (B)成分の主鎖が、炭素原子数2～8のアルケンを重合した炭化

水素系重合体である、請求項 1 ～ 7 の何れか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項9] (C) 成分が三環式化合物である、請求項 1 ～ 8 の何れか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項10] さらに、(D) 成分としてレベリング剤を含有する、請求項 1 ～ 9 の何れか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項11] (D) 成分のレベリング剤が、シリコン系化合物を含有する、請求項 10 に記載の硬化性組成物。

[請求項12] 請求項 1 ～ 11 の何れか一項に記載の硬化性組成物を含有するバリア膜形成用組成物。

[請求項13] 請求項 1 ～ 11 の何れか一項に記載の硬化性組成物の硬化物。

[請求項14] 請求項 13 に記載の硬化物と、支持基体とを有し、該硬化物が支持基体上に形成されている、積層体。

[請求項15] 請求項 1 ～ 11 の何れか一項に記載の硬化性組成物を硬化させる工程を有する、バリア膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 27/00**(2006.01)i; **C08F 290/04**(2006.01)i

FI: C08F290/04; B32B27/00 A

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)

B32B27/00; C08F290/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2007/080936 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 19 July 2007 (2007-07-19) claims, paragraphs [0014], [0022], [0023], [0037], [0051], examples	1-9, 12-15
Y		10, 11
Y	JP 2019-194286 A (AICA KOGYO CO., LTD.) 07 November 2019 (2019-11-07) paragraphs [0006], [0025], examples	10, 11
Y	JP 2019-167465 A (SANYO CHEM. IND., LTD.) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0002], [0082], [0084], [0099]	10, 11
A	JP 2017-105916 A (DIC CORP.) 15 June 2017 (2017-06-15) entire text	1-15
A	WO 2019/159953 A1 (ADEKA CORP.) 22 August 2019 (2019-08-22) entire text	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2022

Date of mailing of the international search report

26 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/007042

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2007/080936	A1	19 July 2007	US 2008/0289750 A1 claims, paragraphs [0024], [0040], [0041], [0061], [0081], examples EP 1972663 A1 KR 10-2008-0084931 A CN 101370879 A MY 145362 A TW 200738834 A JP 2007-186587 A JP 2008-69255 A JP 2008-95039 A	
JP	2019-194286	A	07 November 2019	(Family: none)	
JP	2019-167465	A	03 October 2019	(Family: none)	
JP	2017-105916	A	15 June 2017	(Family: none)	
WO	2019/159953	A1	22 August 2019	CN 111566173 A entire text KR 10-2020-0117978 A TW 201938713 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; C08F 290/04(2006.01)i FI: C08F290/04; B32B27/00 A														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/00; C08F290/04														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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	WO 2007/080936 A1（電気化学工業株式会社）19.07.2007（2007 - 07 - 19） 請求の範囲, [0014][0022][0023][0037][0051], 実施例	1-9, 12-15												
Y		10, 11												
Y	JP 2019-194286 A（アイカ工業株式会社）07.11.2019（2019 - 11 - 07） [0006][0025], 実施例	10, 11												
Y	JP 2019-167465 A（三洋化成工業株式会社）03.10.2019（2019 - 10 - 03） [0002][0082][0084][0099]	10, 11												
A	JP 2017-105916 A（DIC株式会社）15.06.2017（2017 - 06 - 15） 全文	1-15												
A	WO 2019/159953 A1（株式会社ADEKA）22.08.2019（2019 - 08 - 22） 全文	1-15												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 11.04.2022		国際調査報告の発送日 26.04.2022												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 久保 道弘 4J 4514 電話番号 03-3581-1101 内線 3457												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/007042

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2007/080936	A1	19.07.2007	US 2008/0289750 A1 CLAIMS, [0024][0040][0041] [0061][0081], EXAMPLES EP 1972663 A1 KR 10-2008-0084931 A CN 101370879 A MY 145362 A TW 200738834 A JP 2007-186587 A JP 2008-69255 A JP 2008-95039 A	
JP	2019-194286	A	07.11.2019	(ファミリーなし)	
JP	2019-167465	A	03.10.2019	(ファミリーなし)	
JP	2017-105916	A	15.06.2017	(ファミリーなし)	
WO	2019/159953	A1	22.08.2019	CN 111566173 A 全文 KR 10-2020-0117978 A TW 201938713 A	