

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/083764 A1(51) 国際特許分類⁷: C08G 77/00,
79/00, C08L 87/00, 101/10, C09D 187/00, 201/10, C09J
187/00, 201/10, C08J 5/18, C09K 3/10, G02B 1/10, 3/00,
5/20, 6/13, G03F 7/075, H01B 1/12, 3/46, H01L 51/00,
H05B 33/12, 33/14, 33/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/03520

(22) 国際出願日: 2002 年 4 月 9 日 (09.04.2002)

(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 2001-110138 2001 年 4 月 9 日 (09.04.2001) JP
特願 2001-347708
2001 年 11 月 13 日 (13.11.2001) JP
特願 2001-357853
2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001) JP
特願 2002-62421 2002 年 3 月 7 日 (07.03.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2 丁目
4 番 4 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 克典 (TAKA-HASHI, Katsunori) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡

島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
福井 弘司 (FUKUI, Hiroji) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府
三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Os-
aka (JP). 川端 和裕 (KAWABATA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒
618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工
業株式会社内 Osaka (JP). 黒田 健夫 (KURODA, Takeo)
[JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1
積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 一谷 基邦 (CHI-
TANI, Motokuni) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島
本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
中谷 康弘 (NAKATANI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒618-8589
大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会
社内 Osaka (JP).(74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大
阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビ
ル Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特

[続葉有]

(54) Title: PHOTOREACTIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光反応性組成物

(57) Abstract: A photoreactive composition which comprises a hydrolyzable metal compound (A) having a hydrolyzable functional group bonded to the metal, and a compound (B) which exhibits a function to accelerate a reaction, polymerization or cross-linking of the compound (A) in the presence of oxygen when irradiated with a light. In the photoreactive composition, the hydrolyzable metal compound undergoes a reaction through the irradiation of a light.

(57) 要約:

本発明の目的は、光を照射することにより加水分解性金属化合物が反応する光反応性組成物を提供することである。

本発明は、金属原子に加水分解性の官能基が結合した加水分解性金属化合物 (A) と、光を照射することにより酸素存在下で化合物 (A) の反応、重合又は架橋を促進させる化合物 (B) とを含む光反応性組成物である。



WO 02/083764 A1



許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

光反応性組成物

技術分野

- 5 本発明は、光を照射することにより加水分解性金属化合物が反応する光反応性組成物に関する。

背景技術

- 金属酸化物薄膜の作製方法としては、従来からスパッタリング法、真空蒸着法等の物理的方法と、CVD法等の化学的な方法とが用いられていた。しかし、これらの方法は、いずれも真空装置等の高価な装置が必要であるという問題があった。

- これに対して、金属アルコキシドを原料とし、これを加水分解・縮合反応により重合又は架橋させる、いわゆるゾルーゲル法が提案されている。しかし、この方法によれば、比較的安価な装置で酸化物薄膜を作製できるものの、ゾルの焼成に高温が必要であるという問題があった。

上記課題を解決する技術として、光反応を利用して金属酸化物薄膜を作製する方法が試みられている。

- 例えば、特開平7-187669号公報には、光照射によって水又は酸を発生する物質を含有する組成物が開示されている。しかしながら、この方法は、水又は酸を利用して加水分解を行うため各成分の溶解度を検討する必要がある、水又は酸を発生する物質を分解するために低圧水銀ランプやエキシマレーザー等の高エネルギー線源を用いなければならないという問題があった。

- 特開平6-166501号公報には、アセチルアセトンやベンゾイルアセトン等のβジケトン化合物を添加剤として光反応性を付与する方法が開示されている。この方法では、金属化合物に特有な共役電子系が紫外線によって $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を起こすことにより硬化反応が起こるものと考えられている。しかしながら、このような共役系を持たない金属化合物については、紫外線に対する十分な反応性は期待できない。例えば、導電膜やバリスタ等の素材として有用な亜鉛化合物や層

間絶縁膜として有用なケイ素化合物を硬化できないという問題があった。

また、金属酸化物のなかでも、とりわけ、金属元素がSiであるアルコキシシリル基のような加水分解性シリル基を持つ化合物からなるものは、重合又は架橋後、硬くて脆い性質から柔軟性や弾力性に富んだ性質まで非常に幅広い範囲にわたって様々な硬度の硬化体を得ることができる。しかも、グリースのような非常に粘調な物質や粘着性物質も硬化体として得ることができる。このような性質から、加水分解性シリル基を持つ化合物は、コーティング材、グリース、粘着剤、接着剤、シーリング材、エラストマー、離型剤等の工業的用途に広く用いることができる。

10 しかし、従来より知られている上記加水分解性シリル基を持つ化合物を含有する組成物を、特に利便性に優れる1液型の接着剤やシーリング材として用いる場合は、空気中の湿気により重合又は架橋できるようにされているので、貯蔵時に湿気を遮断するような工夫が必要であり、常に空気中の湿度を低く保つか、又は、気密性を要する容器等で保管する必要があった。

15 したがって、この様な接着剤等は、気密性容器に封入された接着剤等を開封後短時間で使い切る現場での施工用としての利用が中心であり、長時間解放系で使用するので貯蔵安定性を必要とする場合、例えば、生産ライン等に用いられている一般的な塗布装置で利用する場合には、安定して使用することが困難であった。すなわち、一般的な塗布装置では接着剤の貯蔵や供給時に湿気を遮断するような工夫が施されておらず、一部の塗布装置では構造上湿気を遮断する工夫を施すことができないものもあるからである。

25 また、生産ライン等に用いるためには、ライン生産性を考慮して、混合が不要で速やかに接着力を発現する、加水分解性シリル基を持つ化合物と加水分解・縮合反応を促進する化合物とを共存させた1液型接着剤が好ましいが、このような組成物は貯蔵安定性に優れたものにはならないといった問題があった。

しかし、貯蔵安定性に優れた組成物になるよう加水分解・縮合反応を促進するための化合物を選択すると、使用に際し速やかな重合又は架橋反応が起こらないといった問題がある。

すなわち、加水分解性シリル基を持つ化合物と加水分解・縮合反応を促進する化合物を1液化し、かつ、貯蔵安定性に優れ、速やかに重合反応又は架橋反応が進行する組成物を得ることは困難であった。

上記課題を解決する技術として、アルコキシシリル基又はアルキルアルコキシシリル基を持つシラン化合物と芳香族オニウム塩触媒からなる貯蔵安定性に優れ、
5 速やかに重合反応又は架橋反応が進行する組成物が特開昭53-97098号公報に開示されている。この技術では、Radiation Curing in Polymer Science and Technology, vol 2, Elsevier Applied Science, London, 19
10 93に記載されているように、芳香族オニウム塩触媒に輻射線を照射し、芳香族オニウム塩触媒を活性させ芳香族オニウム塩触媒からプロトン酸を発生させ、発生したプロトン酸がアルコキシシリル基又はアルキルアルコキシシリル基の加水分解・縮合反応を促進している。また、特表平2001-515533号公報にも、酸生成物質としてのオニウム塩を含み、アルコキシシリル基を有するポリマ
15 ーの湿気硬化を促進させることができる湿気硬化性組成物が開示され、オニウム塩は感光性を示し、光を照射するとすぐに酸を遊離することが開示されている。

しかしながら、芳香族オニウム塩触媒はアルコキシシリル基又はアルキルアルコキシシリル基を持つシラン化合物に対する溶解性が乏しく、シラン化合物が重合体である場合には特に溶解性が低く組成物が不透明となるので、組成物に輻射
20 線が透過しにくく、輻射線が照射された表面部分のみが反応し架橋又は硬化するといった問題があり、そのため、加水分解可能なシランと芳香族オニウム塩触媒との組み合わせに制限を受けるといった問題があった。

また、光により活性化されるベンゾインスルフォネートとアクリロイル基を含有する加水分解可能なシランとを組み合わせ、光架橋させる技術が開示されて
25 いる(H. Inoueら, J. Photopolym. Sci., 12巻, 129-132頁, 1999)。

ベンゾインスルフォネートは、アクリロイル基を光重合させる増感剤であると共に、加水分解性シリル基の加水分解・縮合反応を光開始させることが知られて

いる。しかし、アクリロイル基の光重合又は加水分解性シリル基の加水分解・縮合反応には長時間の紫外線照射又は照射エネルギーが必要であった。

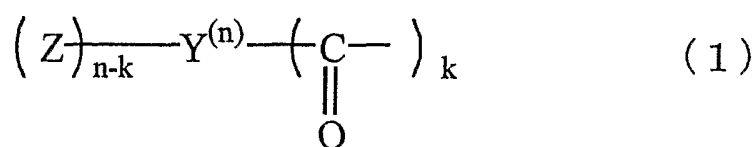
- 特開平6-273936号公報には、加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解・部分縮合させたポリシロキサンポリマーと、活性化学線によって塩基を発生する塩基発生剤からなる感光性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、紫外線照射後、通常50～150℃に加熱する必要がある、室温で速やかに高分子量化させることは困難であった。

発明の要約

- 10 本発明は、光を照射することにより加水分解性金属化合物が反応する光反応性組成物を提供することを目的とする。

本発明は、金属原子に加水分解性の官能基が結合した加水分解性金属化合物（A）と、光を照射することにより酸素存在下で化合物（A）の反応、重合又は架橋を促進させる化合物（B）とを含む光反応性組成物である。

- 15 本発明は、金属原子に加水分解性の官能基が結合した加水分解性金属化合物（A）と、下記一般式（1）で表される分子骨格を有する化合物（B）とを含有する光反応性組成物である。



20

- 式中、nは2、3、4又は5の整数を表し、kはn以下の整数を表し、Yは周期表のIVB族、VB族、又は、VIB族の原子を表し、Zは水素基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、又は、オキシ基を表し、それぞれ同一であっても異なっても
25 良い。ただしYが炭素のときはZのうち少なくとも1つは芳香環又は不飽和結合を有する基である。

上記加水分解性金属化合物（A）は、金属元素のアルコキシド、フェノキシド、ベンジルオキシド、硝酸塩、塩化物、有機酸塩又は有機金属錯体であり、又は、加水分解性金属化合物（A）が複数種の金属化合物からなる場合には、その少な

くとも1種が金属元素のアルコキシド、フェノキシド、ベンジルオキシド、硝酸塩、塩化物、有機酸塩又は有機金属錯体であることが好ましい。

また、加水分解性金属化合物(A)が、下記一般式(2)で表される分子骨格を1分子中に複数個有する化合物である光反応性組成物も、本発明の1つである。



式中、Xは加水分解性を有する官能基又は配位子を表す。

10 この場合、上記加水分解性金属化合物(A)は、例えば、下記一般式(2-1)で表される化合物(A1)が挙げられる。



15 式中、mは2、3又は、4の整数を表し、Rは炭化水素基を表し、Xは加水分解性を有する官能基を表す。

また、上記加水分解性金属化合物(A)は、例えば、下記一般式(2-2)で表される分子骨格を1分子中に少なくとも1個以上有する化合物(A2)が挙げられる。



25 式中、mは1、2又は3の整数を表し、Rは炭化水素基を表し、Xは加水分解性を有する官能基を表す。この場合、上記化合物(A2)は、更に重合性不飽和基を有していてもよい。なお、重合性不飽和基は、ラジカル重合性不飽和基であることが好ましく、ラジカル重合性不飽和基は、メタクリロイル基又はアクリロイル基であることが好ましい。

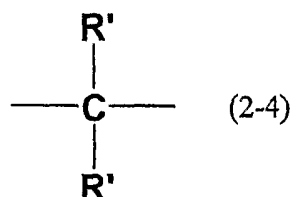
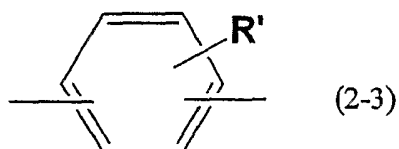
また、加水分解性金属化合物(A)は、例えば、下記一般式(2-2)表される分子骨格を1分子中に少なくとも1個以上有し、かつ、下記一般式(2-3)、下記一般式(2-4)、下記一般式(2-5)、下記一般式(2-6)、下記一般式(2-7)及び下記一般式(2-8)からなる群より選択される少なくとも

1種の分子骨格を有する化合物（A 3）が挙げられる。

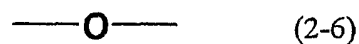
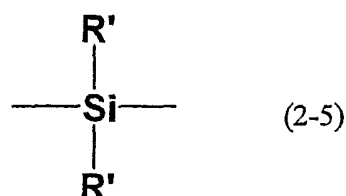


式中、mは1、2又は3の整数を表し、Rは炭化水素基を表し、Xは加水分解性

5 を有する官能基を表す。



10



15



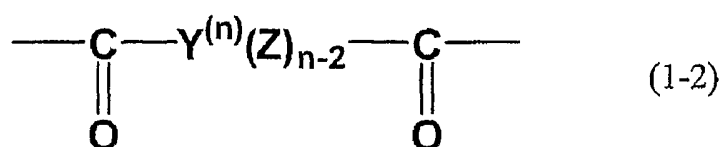
式中、R' は水素原子、脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基を表す。なお、これらの炭化水素基はアミノ基、水酸基、
20 エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン結合、ウレア基、イミド基、エステル結合等の架橋反応を阻害しない官能基又は結合を有していてもよい。

更に、上記加水分解性金属化合物（A）は、化合物（A 1）、化合物（A 2）、化合物（A 3）、及び、これら以外の加水分解性金属化合物を組み合わせてなる混合物であってもよい。

25 上記化合物（A 1）、化合物（A 2）、又は、化合物（A 3）において、Xがアルコキシ基であることが好ましい。

上記化合物（B）は、下記一般式（1-2）で表される化合物（B 1）であることが好ましく、化合物（B 1）は、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド、又は、ビスアシルホスフィンであることがより好ましい。

7



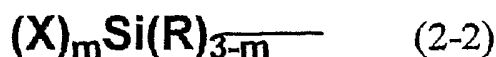
式中、nは2、3、4又は5の整数を表し、Yは周期表のI V B族、V B族又は
 5 V I B族の原子を表し、Zは水素基、炭化水素基、水酸基、メルカプト基、アミ
 ノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、又
 は、オキシ基を表す。

本発明の光反応性組成物は、更に、光ラジカル発生剤（C）を含有していても
 よい。

- 10 本発明の光反応性組成物は、更に、水素ラジカル供与剤（D）を含有していても
 よい。

本発明の光反応性組成物は、更に、化合物（A 1）、化合物（A 2）、化合物
 （A 3）の加水分解・縮合反応を促進する有機金属化合物（E）を含有していても
 よい。

- 15 本発明の光反応性組成物は、更に、重合性基を有する化合物（F）を含有して
 いてもよい。上記更に、重合性基を有する化合物（F）において、重合性基はラ
 ジカル重合性不飽和基であることが好ましく、ラジカル重合性不飽和基は、アク
 リロイル基又はメタクリロイル基であることが好ましい。また、重合性基は、カ
 チオン重合性基であることが好ましい。この場合、上記化合物（F）は、カチオン
 20 重合性基と下記一般式（2-2）で表される官能基を有することがより好まし
 い。



- 25 式中、mは1、2又は3の整数を表し、Rは炭化水素基を表し、Xは加水分解性
 を有する官能基を表す。また、上記化合物（F）は、ビニルオキシ基を含む化合
 物であることが好ましい。また、この場合、更に、光照射によりカチオン重合性
 基を有する化合物（F）を重合又は架橋させる化合物を含有していてもよい。

また、本発明の光反応性組成物が上記重合性基を有する化合物（F）を含有す
 る場合には、更に、化合物（F）の重合開始剤を含有していてもよい。

本発明の光反応性組成物は、更に、エポキシ基を有する化合物（G）を含有していてもよい。上記化合物（G）は、下記一般式（2-2）で表される官能基を有する化合物であってもよい。



式中、mは1、2又は3の整数を表し、Rは炭化水素基を表し、Xは加水分解性を有する官能基を表す。また、上記化合物（G）は、エポキシ基を1分子中に3個以上有する化合物であってもよい。

10 本発明の光反応性組成物は、更に、加水分解により1分子中にシラノール基を1個生成する化合物又は1分子中にシラノール基を1個有する化合物を含有していてもよい。

本発明の光反応性組成物は、更に、酸素を含有することが好ましい。

15 本発明の光反応性組成物を硬化させる方法であって、光が照射された前記光反応性組成物に少なくとも酸素ガスを含むガスを接触させる光反応性組成物の硬化方法もまた、本発明の1つである。

本発明の光反応性組成物に光を照射することによって得られる生成物もまた、本発明の1つである。

20 光反応性組成物を用いてなる光反応性後硬化性組成物、光反応性接着剤組成物、光反応性シーリング剤組成物、光反応性パターン形成材料組成物、光反応性コーティング剤組成物及び光を照射して得られるコーティング物、導電材料組成物及び光を照射して得られる導電材料、絶縁材料組成物及び光を照射して得られる絶縁材料、半導体材料組成物及び光を照射して得られる半導体材料、高誘電率材料組成物及び光を照射して得られる高誘電率材料、低誘電率材料組成物及び光を照射して得られる低誘電率材料、透明導電材料組成物及び光を照射して得られる透明導電材料、反射防止膜材料及び光を照射して得られる反射防止膜、PDP、EL素子用隔壁材料組成物及び光を照射して得られる隔壁、マイクロレンズ組成物及び光を照射して得られるマイクロレンズ、レジスト材料組成物及び光を照射して得られるレジスト材料、光ファイバー材料組成物及び光を照射して得られる光ファイバー材料、カラーフィルター材料組成物及び光を照射して得られるカラー

25

フィルター材料、シール材料組成物及び光を照射して得られるシール材料、ガス透過膜組成物及び光を照射して得られるガス透過膜、ガスバリア膜組成物及び光を照射して得られるガスバリア膜もまた、本発明の1つである。

5 発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

本発明の光反応性組成物は、加水分解性金属化合物（A）と、光を照射することにより酸素存在下で上記加水分解性金属化合物（A）の反応、重合又は架橋を促進させる化合物（B）とを含有する。

- 10 上記加水分解性金属化合物（A）とは、金属原子に加水分解性の官能基が結合したものである。加水分解性金属化合物（A）は1種類で用いてもよく、複数種類を併用してもよい。なお、無機材料と有機材料の混合物であってもよく、無機骨格と有機骨格とをともに有する有機無機ハイブリッド材料であってもよい。

- 15 上記金属原子としては特に限定されず、例えば、Li、Be、B、C、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Hg、Tl、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Pu等が挙げられる。

- 20 上記加水分解性の官能基としては特に限定されないが、例えば、アルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、硝酸基、塩素基、有機酸基、錯体を形成する配位子等が好適に用いられる。

- 25 上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。上記錯体を形成する配位子としては、例えばエチレンジアミン、オキシシ、ビビリジル、ブタジエン、シクロペンタジエン等の公知の配位子が挙げられる。なお、これらの配位子においては、水素原子がフッ素原子に置換されていても良い。

上記加水分解性金属化合物（A）としては、例えば、金属元素のアルコキシド、

- フェノキシド、ベンジルオキシド、硝酸塩、塩化物、有機酸塩又は有機金属錯体が挙げられる。また、上記加水分解性金属化合物（A）は、複数種の金属化合物からなるものであってもかまわないが、その場合には、その少なくとも1種の金属化合物が金属元素のアルコキシド、フェノキシド、ベンジルオキシド、硝酸塩、
- 5 塩化物、有機酸塩又は有機金属錯体であることが好ましい。

- 上記金属元素の有機酸塩としては、例えば、上記金属とカルボン酸との塩が挙げられる。上記カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブチル酸、イソブチル酸、バレリク酸、2-メチルブチル酸、トリメチル酢酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、オクチル酸、デカン酸、ラウリル酸、ミリスチリル酸、
- 10 パルミチン酸、ステアリン酸、シュウ酸、コハク酸、イタコン酸、マレイン酸、グルタル酸等が挙げられる。

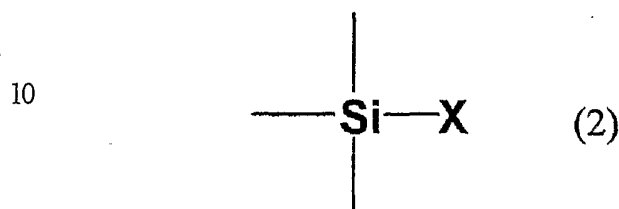
- 上記加水分解性金属化合物（A）としては、例えば、アルミニウムブトキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジブトキシドエチルアセトアセテート、アルミニウムアクリレート、アルミニウムフェノキシド、アルミニウムステアレート、アルミニウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、ジブトキシアルミノキシトリエトキシシラン、アルミニウムマグネシウムイソプロポキシド、アンチモンアセテート、アンチモンブトキシド、トリス（ジメチルアミノ）アンチモン、トリエトキシヒ素、トリス（ジメチルアミノ）ヒ素、バリウムアセテート、バリウムアクリレート、バリウムプロポキシド、バリウムアセチルアセトネート、ベリリウムアセチルアセトネート、ビスマスヘキサフルオロアセチルアセトネート、ビスマスネオデカノエート、ビスマスペントキシド、ボロンメトキシド、ボロンエトキシド、ボロンアリルオキシド、カドミウムアセテート、カドミウムアセチルアセトネート、カルシウムアセテート、カルシウムアクリレート、カルシウムエトキシド、カルシウムグルコネート、カルシウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、カルシウムアセチルアセトネート、セシウムアセテート、セシウムメトキシド、セシウムアセチルアセトネート、クロムアセテート、クロムベンゾイルアセトネート、クロムヘキサフルオロアセチルアセトネート、クロムプロポキシド、クロムアセチルアセトネート、コバルトアセテート、コバ
- 15
- 20
- 25

- ルトアセチルアセトネート、ジコバルトオクタカルボニル、銅ベンゾイルアセテート、銅ベンゾイルフルオロアセテート、銅ジメチルアミノエトキシド、銅エトキシド、銅ヘキサフルオロアセチルアセトネート、銅ヘキサフルオロアセチルアセトネートー2-ブチン、銅アセチルアセトネート、ジエチルガリウムクロライド、
- 5 ド、ガリウムアセチルアセトネート、ガリウムエトキシド、ガリウムトリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]、アリルトリクロロゲルマニウム、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]ゲルマニウム、エチルトリエトキシゲルマニウム、メチルトリクロロゲルマニウム、テトラブトキシゲルマニウム、メチルトリエトキシゲルマニウム、ハフニウムブトキシド、ハフニウムジメチルアミド、ハフニウムアセチルアセトネート、ハフノセンジクロライド、インジウムアセチルアセトネート、インジウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、インジウムメトキシエトキシド、イリジウムアセチルアセトネート、イリジウムシクロオクタジエンクロライド、イリジウムジカルボニルアセチルアセトネート、鉄アセテート、鉄エトキシド、鉄メタクリレート、鉄アセチルアセトネート、鉛アセテート、鉛
- 15 アクリレート、鉛ヘキサフルオロアセチルアセトネート、鉛アセチルアセトネート、リチウムアクリレート、リチウムエトキシド、リチウムアセチルアセトネート、マグネシウムアクリレート、マグネシウムエトキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、マンガンアセテート、マンガンアセチルアセトネート、水銀アセテート、モリブデンエトキシド、モリブデンアセチルアセトネート、ニッケルアセテート、ニッケルアセチルアセトネート、ニオブブトキシド、ニオブエトキシド、パラジウムアセテート、パラジウムアセチルアセトネート、パラジウムトリフルオロアセテート、トリエチルホスフェート、トリス(トリメトキシシリル)ホスファイト、チダントリス(ジオクチルホスフェート)イソプロポキシド、カリウムアセテート、カリウムベンゾエート、カリウムブトキシド、カリウムアセチルアセトネート、セリウムブトキシド、セリウムオキサレート、セリウムアセチルアセトネート、ユーロピウムアセチルアセトネート、ユーロピウムアセテート、ガドリニウムアセテート、ガドリニウムアセチルアセトネート、ホルミウムアセチルアセトネート、ホルミウムテトラメチルヘプタンジオネート、ランタ
- 20
- 25

- ナムメトキシエトキシド、ランタナムアセテート、ランタナムアセチルアセトネート、ルテチウムアセチルアセトネート、ネオジミウムアセテート、ネオジミウムアセチルアセトネート、ネオジミウムメトキシエトキシド、プラセオジミウムメトキシエトキシド、プラセオジミウムアセチルアセトネート、サマリウムイソプロポキシド、サマリウムアセチルアセトネート、スカンジウムアセチルアセトネート、テルビウムアセチルアセトネート、テルビウムアセテート、イテルビウムアセチルアセトネート、イテルビウムトリフルオロアセチルアセトネート、イットリウムプロポキシド、イットリウムアセチルアセトネート、イットリウムトリフルオロアセテート、ルビジウムアセチルアセトネート、銀アセチルアセトネート、銀アクリレート、ナトリウムアセテート、ナトリウムブトキシド、ナトリウムイタコネート、ナトリウムメチルアセトアセテート、ナトリウムアセチルアセトネート、タンタラムブトキシド、タンタラムナトリウムメトキシド、タンタラムテトラメトキシドアセチルアセトネート、タリウムベンゾイルアセテート、タリウムエトキシド、タリウムアセチルアセトネート、スズアセチルアセトネート、ブチルトリクロロスズ、スズアセテート、ナトリウムスズエトキシド、スズブトキシド、チタンプロポキシド、チタンジクロライドジエトキシド、チタンアセチルアセトネート、チタンジイソプロポキシドアセチルアセトネート、チタンフェノキシド、チタンメチルフェノキシド、チタンテトラキス（ジメチルアミド）、メチルチタントリプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド、チタントリイソプロポキシドトリブチルスタノキシド、チタノセンジクロライド、チタンクロライド、タングステンエトキシド、タングステンフェノキシド、バナジウムオキサイドアセチルアセトネート、バナジウムトリブトキシドオキサイド、亜鉛アセテート、亜鉛アクリレート、亜鉛メトキシエトキシド、亜鉛アセチルアセトネートジルコニウムブトキシド、ジメチルジルコノセン、ジルコニウムジクロライドビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムメタクリレート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジルコノセンジクロライド等が挙げられる。
- これらの加水分解性金属化合物（A）のなかでも、特に金属元素がSiである

ものは、重合又は架橋後、硬くて脆い性質から柔軟性や弾力性に富んだ性質まで非常に幅広い範囲にわたって様々な硬度の硬化体を得ることができる。しかも、グリースのような非常に粘調な物質や粘着性物質も硬化体として得ることができる。このような性質から、コーティング材、グリース、粘着剤、接着剤、シーリング材、エラストマー、離型剤等の工業的用途に広く用いることができる。

すなわち、上記加水分解性金属化合物（A）が、下記一般式（2）で表される分子骨格を1分子中に複数個有する化合物である場合には、特に工業的に有用である。



式（2）中、Xは加水分解性を有する官能基又は配位子（以下、加水分解性基（X）ともいう）を表す。

15 なお、上記一般式（2）で表される分子骨格を1分子中に複数個有する化合物には、加水分解性基（X）が同じ珪素原子を介して複数個結合した分子骨格も含まれる。

上記加水分解性基（X）は、珪素原子と加水分解性基（X）との結合が加水分解反応により切断されうる官能基である。上記加水分解性基（X）としては特に
20 限定されず、公知の官能基を用いることができ、例えば、アルコキシ基、オキシム基、アルケニルオキシ基、アセトキシ基；塩素、臭素等のハロゲン基等が挙げられる。なかでも、貯蔵安定性と汎用性の観点から、アルコキシ基が好適である。

上記アルコキシ基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、
25 フェノキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。ジアルコキシシリル基又はトリアルコキシシリル基の場合には、同じアルコキシ基を用いても良いし、異なるアルコキシ基を組み合わせ用いても良い。化合物（A）の加水分解性基（X）はすべて同じ種類であってもよいし、すべて種類が異なってもよい。

上記一般式（２）で表される化合物としては特に限定されないが、例えば、下記一般式（２－１）で表される珪素原子に加水分解性基（X）が２～４個結合した分子骨格を有する化合物（A１）、下記一般式（２－２）で表される分子骨格を１分子中に少なくとも１個以上有する化合物（A２）、又は、下記一般式（２－２）表される分子骨格を１分子中に少なくとも１個以上有し、かつ、下記一般式（２－３）、下記一般式（２－４）、下記一般式（２－５）、下記一般式（２－６）、下記一般式（２－７）及び下記一般式（２－８）からなる群より選択される少なくとも１種の分子骨格を有する化合物（A３）等が挙げられる。ただし下記一般式（２－２）においてmが１である場合にあっては、化合物（A２）は一般式（２－２）で表される分子骨格を１分子中に少なくとも２個以上有する。また、化合物（A１）、化合物（A２）、化合物（A３）、及び、これら以外の加水分解性金属化合物とを組み合わせた混合物であってもよい。



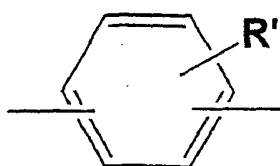
式中、mは２、３又は、４の整数を表し、Rは炭化水素基を表し、Xは加水分解性を有する官能基を表す。



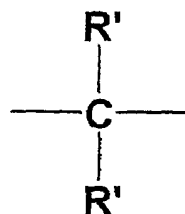
式中、mは１、２又は３の整数を表し、Rは炭化水素基を表し、Xは加水分解性を有する官能基を表す。

上記一般式（２－１）又は上記一般式（２－２）において、Rで表される炭化水素基（以下、炭化水素基Rともいう。）としては特に限定されず、例えば、脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。これらの炭化水素基の少なくとも一部をアミノ基、水酸基、エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン結合、ウレア基、イミド基、エステル結合、カーボネート結合、イソシアネート基、オキセタニル基、イミノ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基；シロキサン結合等の反応を阻害しない官能基又は結合に置換させてもよい。また、これらの官能基又は結合は炭化水素基Rに複数

種類置換させてもよい。

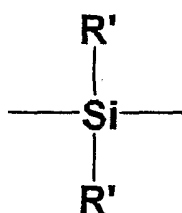


(2-3)



(2-4)

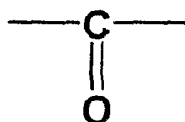
5



(2-5)



(2-6)



(2-7)

10



(2-8)

式中、R' は水素原子、脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭
 15 化水素基、アルコキシ基を表す。なお、これらの炭化水素基はアミノ基、水酸基、
 エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン結合、ウレア基、イミド基、
 エステル結合等の架橋反応を阻害しない官能基又は結合を有していてもよい。

上記化合物 (A 1) としては、例えば、ジメトキシジメチルシラン、シクロヘ
 キシルジメトキシメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシメチル
 20 オクチルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、クロロメチル (ジイソプロポ
 キシ) メチルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシジフェニル
 シラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、
 トリメトキシプロピルシラン、イソブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメ
 トキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、
 25 エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、オクチルトリエト
 キシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルト
 リエトキシシラン、(3-クロロプロピル) トリメトキシシラン、クロロメチル
 トリエトキシシラン、トリス (2-メトキシエトキシ) ビニルシラン、3-グリ

- シドキシプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシ（3-グリシドキシプロピル）メチルシラン、トリメトキシ[2-（7-オキサビシクロ[4.1.0]-ヘプト-3-イル）エチル]シラン、クロトトリメトキシシラン、クロトリエトキシシラン、クロトリス（1,3-ジメチルブトキシ）-シラン、ジクロロジエトキシシラン、3-（トリエトキシシリル）-プロピオニトリル、4-（トリエトキシシリル）-ブチロニトリル、3-（トリエトキシシリル）-プロピルイソシアネート、3-（トリエトキシシリル）-プロピルチオイソシアネート、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、
- 10 1,3,5,7-テトラエトキシ-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラプロキシシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトライソプロポキシ-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラブトキシ-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-
- 15 ペンタエトキシ-1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルシクロテトラシラザン、1,7-ジアセトキシオクタメチルテトラシロキサン、1,7-ジクロロオクタメチルテトラシロキサン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチル-1,5-ジクロロトリシロキサン、1,3-ジクロロテトライソプロピルジシロキサ
- 20 ン、1,3-ジエトキシテトラメチルジシロキサン、1,3-ジメトキシテトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジクロロジシロキサン、1,2-ビス（メチルジクロロシリル）エタン、ジアセトキシジフェニルシラン、メチルトリス（エチルメチルケトオキシム）シラン、メチルトリス（
- 25

N, N-ジエチルアミノキシ) シラン、ビス (エチルメチルケトオキシム) メチルイソプロポキシシラン、ビス (エチルメチルケトオキシム) エトキシメチルシラン、2- (3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル) トリメチルシラン、トリス (1-メチルビニロキシ) ビニルシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、
 5 エチルトリアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン、トリアセトキシビニルシラン、テトラアセトキシシラン、ジアセトキシメチルフェニルシラン、ジメトキシエチルメチルケトオキシムメチルシラン等が挙げられる。

上記化合物 (A 2) としては、例えば、プロピレングリコール、エチレングリ
 10 コール、ブチレングリコール等のアルキレングリコールをモノマーユニットとするポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン等のポリマーやこれらのポリマーの共重合体であって、一般式 (2-2) で表される分子骨格を有する重合体等が挙げられる。なお、これらのポリマーはオリゴマーであつ
 15 てもよい。

上記化合物 (A 2) に含有される一般式 (2-2) で表される分子骨格としては、例えば、ジメトキシメチルシリル基、シクロヘキシルジメトキシシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジメトキシオクチルシリル基、ジエトキシビニルシリル基、クロロメチル (ジイソプロポキシ) シリル基、ジメトキシフェニルシリル基、ジエトキシフェニルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシプロピルシリル基、イソブチルジメトキシシリル基、オクチルジメトキシシリル基、オクタデシルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、イソブチルジエトキシシリル基、オクチルジエトキシシリル基、ビニルジメトキシシリル基、ビニルジエトキシシリル基、アリルジエトキシシリル基、(3-クロロプロピル) ジメトキシシリル基、クロロメチルジエトキシシリル基、ビス (2-メトキシエトキシ) ビニルシリル基、3-グリシドキシプロピルジメトキシシリル基、ジエトキシ (3-グリシドキシプロピル) シリル基、ジメトキシ [2- (7-オキサビシクロ[4, 1, 0]-ヘプ

ト-3-イル) エチル] シリル基、クロロジメトキシシリル基、クロロジエトキシシリル基、クロロビス (1, 3-ジメチルブトキシ) -シリル基、クロロジエトキシシリル基、3- (トリエトキシシリル) -プロピオニトリル基、4- (トリエトキシシリル) -ブチロニトリル基、3- (トリエトキシシリル) -プロピルイソシアネート基、3- (トリエトキシシリル) -プロピルチオイソシアネート基、フェニルジメトキシシリル基、フェニルジエトキシシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロポキシシリル基、トリブトキシシリル基、1, 2-ビス (メチルジクロロシリル) 、ジアセトキシジフェニルシリル基、メチルトリス (エチルメチルケトオキシム) シリル基、メチルトリス (N, N-ジエチルアミノキシ) シリル基、ビス (エチルメチルケトオキシム) メチルイソプロポキシシリル基、ビス (エチルメチルケトオキシム) エトキシメチルシリル基、2- (3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル) トリメチルシリル基、トリス (1-メチルビニロキシ) ビニルシリル基、メチルトリイソプロペノキシシリル基、エチルトリアセトキシシリル基、メチルトリアセトキシシリル基、ジアセトキシジメチルシリル基、トリアセトキシビニルシリル基、テトラアセトキシシリル基、ジアセトキシメチルフェニルシリル基、ジメトキシエチルメチルケトオキシムメチルシリル基等が挙げられる。

上記化合物 (A 2) において、一般式 (2-2) で表される分子骨格は、ポリマー末端に位置していてもよいし、ポリマーの側鎖に位置していてもよい。また、ポリマー末端と側鎖の両方に位置していてもよい。また、ポリマーの構造としては、直鎖状構造、星形・櫛形・デンドリマー等の多分岐構造、グラフト構造、環状構造、ラダー構造、カテナン構造又はこれらを組み合わせた構造であってもよい。ポリマーに含まれるセグメント構造としては、単一のモノマーユニットからなる構造、複数のモノマーユニットがランダム状に並んだ構造、交互に並んだ構造、ブロック状に並んだ構造等であってもよい。

上記化合物 (A 2) は、更に、重合性不飽和基を有していてもよい。上記重合性不飽和基としては、スチリル基、(メタ) アクリル基等のアニオン重合性基；スチリル基、ビニロキシ基等のカチオン重合性基；ラジカル重合性不飽和基等が

挙げられる。なかでも、ラジカル重合性不飽和基がより好ましい。

上記ラジカル重合性不飽和基とは、ラジカル攻撃を受け生成したラジカルが、連鎖反動的に別の不飽和基に攻撃しラジカルが生成するような化学反応性を有する炭素-炭素二重結合以上の官能基を言う。かかるラジカル重合性不飽和基とし

5 ては、メタクリロイル基又はアクリロイル基であることが更に好ましい。

上記化合物(A2)は、上記一般式(2-2)で表される分子骨格及び/又はラジカル重合性基を、複数個及び/又は複数種組み合わせた化合物であってもよい。また、複数の化合物(A2)を組み合わせて用いてもよい。かかる上記一般式(2-2)で表される分子骨格と上記ラジカル重合性基を併せ持つ化合物(A

10 2)としては、例えば、N-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-

20 メタクリロイルオキシプロペニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルジメチルイソペンテニルオキシシラン、ビニルジメチル-2-((2-エトキシエトキシ)エトキシ)シラン、ビニルトリス(1-メチルビニルオキシ)シラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、フェニルビニルジエトキシシラン、ジフェニルビニルエトキシシラン、6-トリエトキシシリル-2-ノルボルネン、オクター7-エニルトリメトキシシラン、スチ

リルエチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

- 上記化合物 (A 3) としては、例えば、ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、
ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、トリス (トリメトキシシリル) ベンゼン、
トリス (トリエトキシシリル) ベンゼン、ビス (トリメトキシシリル) ビフェニル、
5 ビス (トリエトキシシリル) ビフェニル、トリス (トリメトキシシリル) ビ
フェニル、トリス (トリエトキシシリル) ビフェニル、ビス (トリメトキシシリ
ル) ナフタレン、ビス (トリエトキシシリル) ナフタレン、トリス (トリメトキ
シシリル) ナフタレン、トリス (トリエトキシシリル) ナフタレン、ビス (メチ
ルジメトキシシリル) ベンゼン、ビス (メチルジエトキシシリル) ベンゼン、ト
10 リス (メチルジメトキシシリル) ベンゼン、トリス (メチルジエトキシシリル)
ベンゼン、ビス (メチルジメトキシシリル) ビフェニル、ビス (メチルジエトキ
シシリル) ビフェニル、トリス (メチルジメトキシシリル) ビフェニル、トリス
(メチルジエトキシシリル) ビフェニル、ビス (メチルジメトキシシリル) ナフ
タレン、ビス (メチルジエトキシシリル) ナフタレン、トリス (メチルジメトキ
15 シシリル) ナフタレン、トリス (メチルジエトキシシリル) ナフタレン、トリス
(ジメチルメトキシシリル) ベンゼン、トリス (ジメチルメトキシシリル) ビフ
ェニル、トリス (ジメチルメトキシシリル) ナフタレン、ビス (トリメトキシシ
リルエチニル) ベンゼン、ビス (メチルジエトキシシリルエチニル) ベンゼン、
トリス (トリメトキシシリルエチニル) ベンゼン、トリス (メチルジメトキシシ
20 リルエチニル) ベンゼン、ビス (トリメトキシシリルプロピル) ベンゼン、ビス
(メチルジエトキシシリルプロピル) ベンゼン、トリス (トリメトキシシリルプ
ロピル) ベンゼン、トリス (メチルジメトキシシリルプロピル) ベンゼン、ビス
(トリメトキシシリル) メタン、ビス (メチルジメトキシシリル) メタン、ビス
(トリメトキシシリル) エタン、ビス (メチルジメトキシシリル) エタン、ビス
25 (トリメトキシシリル) プロパン、ビス (メチルジメトキシシリル) プロパン、
ビス (トリメトキシシリル) ブタン、ビス (メチルジメトキシシリル) ブタン、
ビス (トリメトキシシリル) ペンタン、ビス (メチルジメトキシシリル) ペンタ
ン、ビス (トリメトキシシリル) ヘキサン、ビス (メチルジメトキシシリル) ヘ

- キサン、ビス（トリメトキシシリル）ヘプタン、ビス（メチルジメトキシシリル）ヘプタン、ビス（トリメトキシシリル）オクタン、ビス（メチルジメトキシシリル）オクタン、ビス（トリメトキシシリルプロピル）アミン、ビス（メチルジメトキシシリルプロピル）アミン、ビス（トリメトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、ビス（メチルジメトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、トリス（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、ヘキサメトキシジシラン、メチルジメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、メチルジエトキシジシラン、ジメトキシテトラメチルジシロキサン、トリメトキシトリメチルジシロキサン、テトラメトキシジメチルジシロキサン、ペンタメトキシメチルジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン、ジメトキシヘキサメチルトリシロキサン、トリメトキシペンタメチルトリシロキサン、テトラメトキシテトラメチルトリシロキサン、ペンタメトキシトリメチルトリシロキサン、ヘキサメトキシジメチルトリシロキサン、ヘプタメトキシメチルトリシロキサン、オクタメトキシトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメトキシシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタエトキシシクロテトラシロキサン、オキタキス（トリメトキシシリルエチニル）-T8-シルセスキオキサン、オキタキス（メチルジメトキシシリルエチニル）-T8-シルセスキオキサン、オキタキス（ジメチルメトキシシリルエチニル）-T8-シルセスキオキサン等の低分子化合物、ポリシラン、ポリシロキサン、ポリシラザン、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等のポリマーやオリゴマー及びこれらの共重合体等が挙げられる。

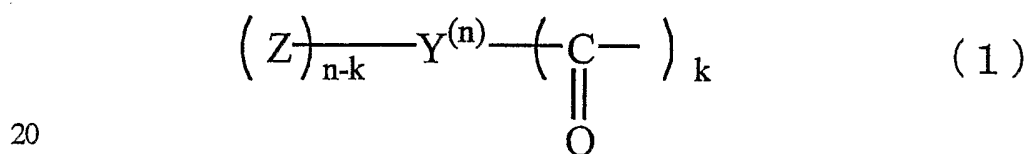
上記一般式（2）で表される化合物のうち市販されているものとしては、例えば、鐘淵化学工業社製の商品名MSポリマーとしてMSポリマーS-203、S-303、エピオン等、サイリルポリマーとしてサイリルSAT-200、MA-903、MA-447等、旭硝子社製のエクセスターESS-2410、ESS-2420、ESS-3630、チッソ社製のアセトキシ末端ポリジメチルシロキサン（PS363.5）、ジメチルアミノ末端ポリジメチルシロキサン（P

S 3 8 3)、エトキシ末端ポリジメチルシロキサン (P S 3 9 3)、ステアリロキシ末端ポリジメチルシロキサン (P S 0 5 3. 5)、トリエトキシシリル変性ポリ (1, 2-ブタジエン) (P S 0 7 8. 5)、(N-トリメトキシシリルプロピル) ポリアザミド (P S 0 7 5)、(N-トリメトキシシリルプロピル) ポリエチレンイミン (P S 0 7 6)、(N-トリメトキシシリルプロピル) -O-ポリエチレンオキサイドウレタン (P S 0 7 7) 等が挙げられる。

上記化合物 (B) は、光を照射することにより上記加水分解性金属化合物 (A) を酸素存在下で反応、重合又は架橋を促進させる性質を有するものである。

従来のカチオン系重合開始剤は、反応機構上の問題から酸素存在下では反応が
10 阻害されることがあった。しかし、本発明者らは、鋭意検討の結果、ある特定の化合物 (B) を用いることにより、加水分解性金属化合物の重合又は架橋する反応が、酸素により阻害されないばかりか、酸素によりむしろ促進されることを見出した。この化合物 (B) を用いることにより、窒素置換等の酸素を除外する工程を要することなく加水分解性金属化合物の反応、重合又は架橋を行うことができ、工業的に大きな意義がある。

上記化合物 (B) としては、例えば、下記一般式 (1) で表される分子骨格を有するものが挙げられる。



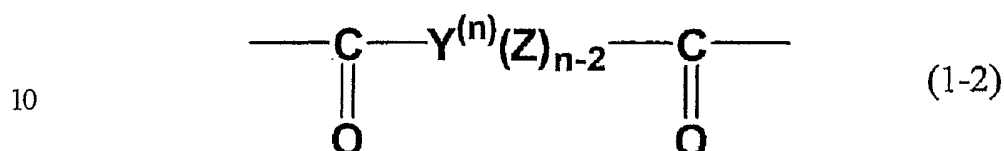
式 (1) 中、n は 2、3、4 又は 5 の整数を表し、k は n 以下の整数を表し、Y は周期表の I V B 族、V B 族、又は、V I B 族の原子を表し、Z は水素基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、又は、オキシ基を表し、それぞれ同一であっても異なっても良い。

ただし、Y が炭素のときは Z のうち少なくとも 1 つは芳香環又は不飽和結合を有する基である。Y が炭素である場合には、金属原子が S i である加水分解性金属化合物に対しては十分な反応性が期待できない場合がある。しかし、Z が芳香

環又は不飽和結合を有する基であれば芳香環又は不飽和結合上の π 電子により一般式(1)で表される分子骨格が活性化されて、金属原子がSiである加水分解性金属化合物に対しても十分な反応性を発揮することができる。

5 なお、周期表のIVB族の原子としては、C、Si、Ge、Sn、Pbが挙げられ、周期表のVB族の原子としては、N、P、As、Sb、Biが挙げられ、周期表のVIB族の原子としては、O、S、Se、Te、Poが挙げられる。

上記化合物(B)としては、なかでも、下記一般式(1-2)で表される分子骨格を有する化合物(B1)であることが好ましい。



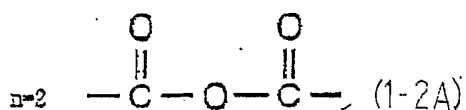
式中、nは2、3、4又は5の整数を表し、Yは周期表のIVB族、VB族又はVIB族の原子を表し、Zは水素基、炭化水素基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、又は、
15 は、オキシ基を表す。

上記一般式(1-2)で表される分子骨格は、周期表のIVB族、VB族、又は、VIB族の原子、すなわち酸素・硫黄・窒素・リン・炭素より選ばれる原子Yに対し、カルボニル基が2個結合した化合物であって、原子Yの置換基として原子Yの価数に応じ適宜、水素基、炭化水素基、水酸基、メルカプト基、アミノ
20 基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、又は、オキシ基であるZを有する。

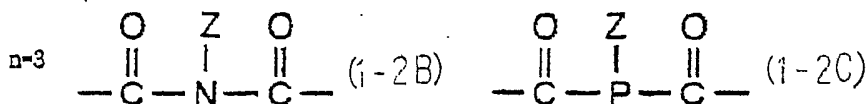
上記Zとしての炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。なお、これらの炭化水素基はアミノ基、水酸基、エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン結合、
25 ウレア基、イミド基、エステル結合等の架橋反応を阻害しない官能基又は結合を有していてもよい。

上記一般式(1-2)で表される分子骨格としては、例えば、下記一般式(1-2A)、下記一般式(1-2B)、下記一般式(1-2C)、下記一般式(1

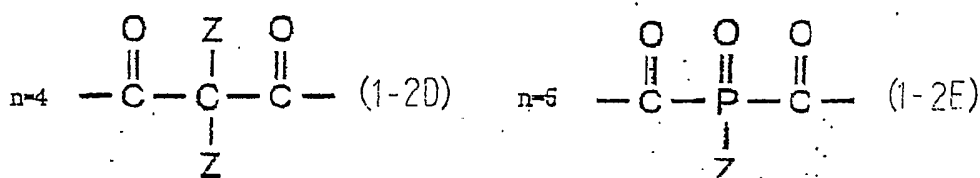
− 2 D)、下記一般式 (1 − 2 E) で表される官能基が挙げられる。



5

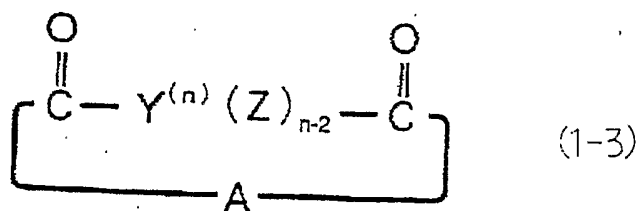


10



また、上記化合物 (B 1) としては、例えば、下記一般式 (1 − 3) で表される環状化合物や、下記一般式 (1 − 3) のような同じ環状鎖の中に複数個の同種又は異種の上記一般式 (1) で表される分子骨格を有する化合物等が挙げられる。更に、複数個の同種又は異種のこれら環状化合物を、適宜な有機基で結合した化合物や、複数個の同種又は異種のこれら環状化合物をユニットとして少なくとも 1 個以上含む双環化合物等が挙げられる。

20



式中、n は 2、3、4 又は 5 の整数を表し、Y は周期表の I V B 族、V B 族又は V I B 族の原子を表し、Z は水素基、炭化水素基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、又は、オキシ基を表し、A は有機基を表す。

25

上記化合物 (B 1) としては、Y が酸素の場合にあつては、例えば、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、ブチル酸無水物、イソブチル酸無水物、バレリック酸

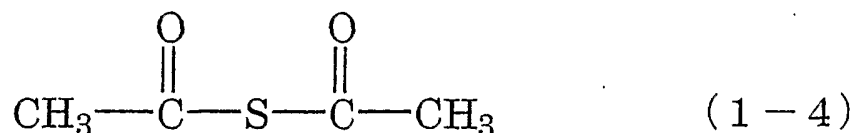
- 無水物、2-メチルブチル酸無水物、トリメチル酢酸無水物、ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、デカン酸無水物、ラウリル酸無水物、ミリスチリル酸無水物、パルミチン酸無水物、ステアリル酸無水物、ドコサン酸無水物、クロトン酸無水物、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、オレイン酸無水物、リノレイン酸
- 5 無水物、クロロ酢酸無水物、ヨード酢酸無水物、ジクロロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、クロロジフルオロ酢酸無水物、トリクロロ酢酸無水物、ペンタフルオロプロピオン酸無水物、ヘプタフルオロブチル酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、2, 2-ジメチルコハク酸無水物、イソブチルコハク酸無水物、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、ヘキサヒドロ-4-メチル
- 10 ルフタル酸無水物、イタコン酸無水物、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、2-メチルマレイン酸無水物、2, 3-ジメチルマレイン酸無水物、1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物、1-ナフチル酢酸無水物、安息香酸無水物、フェニルコハク酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、
- 15 2, 3-ジフェニルマレイン酸無水物、フタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、4, 4'-（ヘキサフルオロプロピリデン）ジフタル酸無水物、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物、1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物等；マレイン酸無水物とラジカル重
- 20 合性二重結合を持つ化合物の共重合体；マレイン酸無水物と（メタ）アクリレートの共重合体；マレイン酸無水物とスチレンの共重合体；マレイン酸無水物とビニルエーテルの共重合体等が挙げられる。

かかる化合物（B1）のうち市販されているものとしては、例えば、旭電化社製のアデカハードナーEH-700、アデカハードナーEH-703、アデカハードナーEH-705A；新日本理化社製のリカシッドTH、リカシッドHT-1、リカシッドHH、リカシッドMH-700、リカシッドMH-700H、リカシッドMH、リカシッドSH、リカレジンTMEG；日立化成社製のHN-5000、HN-2000；油化シェルエポキシ社製のエピキュア134A、エピ

25

キュア YH 3 0 6、エピキュア YH 3 0 7、エピキュア YH 3 0 8 H；住友化学社製のスキューアー MS 等が挙げられる。

上記化合物 (B 1) としては、Y が硫黄の場合にあつては、例えば、下記式 (1-4) で表されるジアセチルスルフィド、チオ酢酸無水物、チオプロピオン酸無水物、チオブチル酸無水物、チオイソブチル酸無水物、チオバレリク酸無水物、チオトリメチル酢酸無水物、チオヘキサン酸無水物、チオヘプタン酸無水物、チオデカン酸無水物、チオラウリル酸無水物、チオミリスチル酸無水物、チオパルミチン酸無水物、チオステアリル酸無水物、チオドコサン酸無水物、チオクロトン酸無水物、チオアクリル酸無水物、チオメタクリル酸無水物、チオオレイン酸無水物、チオリノレイン酸無水物、チオクロロ酢酸無水物、チオヨード酢酸無水物、チोजクロロ酢酸無水物、チオトリフルオロ酢酸無水物、チオクロロジフルオロ酢酸無水物、チオトリクロロ酢酸無水物、チオペンタフルオロプロピオン酸無水物、チオペンタフルオロブチル酸無水物、チオコハク酸無水物、チオメチルコハク酸無水物、チオイソブチルコハク酸無水物、チオイタコン酸無水物、チオマレイン酸無水物、チオグルタル酸無水物、チオフェニルコハク酸無水物、チオフェニルマレイン酸無水物、チオフタル酸無水物、チオ安息香酸無水物、チोजグリコール酸無水物、チオ乳酸無水物等が挙げられる。



20

上記化合物 (B 1) としては、Y が窒素の場合にあつては、例えば、コハク酸イミド、N-メチルコハク酸イミド、 α ， α -ジメチル- β -メチルコハク酸イミド、 α -メチル- α -プロピルコハク酸イミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-(1-ピレニル)マレイミド、3-メチル-N-フェニルマレイミド、N，N'-1，2-フェニレンジマレイミド、N，N'-1，3-フェニレン

25

ジマレイミド、N, N' - 1, 4 - フェニレンジマレイミド、N, N' - (4 - メチル - 1, 3 - フェニレン) ビスマレイミド、1, 1' - (メチレンジ - 1, 4 - フェニレン) ビスマレイミド、フタルイミド、N - メチルフタルイミド、N - エチルフタルイミド、N - プロピルフタルイミド、N - フェニルフタルイミド、
 5 N - ベンジルフタルイミド、ピロメリット酸ジイミド；N - アルキルマレイミドとラジカル重合性二重結合を持つ化合物の共重合体；N - アルキルマレイミドと（メタ）アクリレートとの共重合体；N - アルキルマレイミドとスチレンとの共重合体；N - アルキルマレイミドとビニルエーテルとの共重合体等が挙げられる。

上記化合物（B 1）としては、Y がリンの場合にあつては、例えば、ビス（2, 6 - ジメトキシベンゾイル） - 2, 4, 4 - トリメチル - ペンチルフオスフィン
 10 オキシド、ビス（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル） - フェニルフオスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシドが挙げられる。

上記化合物（B 1）としては、Y が炭素の場合にあつては、例えば、2, 4 - ペンタンジオン、3 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオン、3 - エチル - 2, 4 -
 15 ペンタンジオン、3 - クロロ - 2, 4 - ペンタンジオン、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオン、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン、1 - ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等のジケトン類；ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジメチル - メチルマロネート、テトラエチル1, 1,
 20 2, 2 - エタンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸エステル類；メチルアセチルアセトネート、エチルアセチルアセトネート、メチルプロピオニルアセテート等の α - カルボニル - 酢酸エステル類；3 - フェニル - 2, 4 - ペンタンジオン、3 - ベンジル - 2, 4 - ペンタンジオン、ジエチルベンジルマロネート、ジエチルアリルマロネート、ジエチルジアリルマロネート、ジエチルエチリデンマロネート、トリアセチルメタン、トリエチルメタントリカルボキシレート等が挙げら
 25 れる。

なかでも、上記化合物（B 1）としては、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド、又は、アシルホスフィンオキシドが、加水分解性金属化合物（A）の光に

よる重合又は架橋反応速度が速く、加水分解性金属化合物（A）が重合した重合体に対する溶解性に優れていることから好適に用いることができる。

- 上記化合物（B）の加水分解性金属化合物（A）100重量部に対する配合量は0.01～30重量部であることが好ましい。0.01重量部未満であると、
- 5 加水分解性金属化合物（A）に対する反応性を示すことは困難となることがあり、30重量部を超えると、得られる光反応性組成物の光透過性が著しく低下するため、光照射面のみが重合又は架橋し、深部の反応性が著しく低下することがある。より好ましくは0.1～20重量部である。

- 本発明の光反応性組成物は、光反応性を向上させるため、すなわち、光の照射
- 10 時間を短くし光の照射エネルギーを低くするため、又は、組成物の深部まで更に速やかに重合・架橋させるために、光ラジカル発生剤（C）を含有していてもよい。

- 上記光ラジカル発生剤（C）とは、紫外線や可視光線等の光によりラジカルに分解する化合物；水素引き抜きによりラジカルを発生させる化合物；電子移動等
- 15 のエネルギー移動によりラジカルを発生させる化合物等が挙げられる。好適には、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステル等に対して重合開始能を有する化合物が挙げられる。光ラジカル発生剤（C）としては、複数種のものを組み合わせて用いてもよい。

- 上記光ラジカル発生剤（C）としては、例えば、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、 α -ヒドロキシ- α ， α' -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシル
- 20 フォスフィンオキシド；アシルフォスフォナート；2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N，N-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-1-ブタノン；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
- 25

- キシドビスー（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルフォスフィンオキシド；ビス（ η ５－シクロペンタジエニル）－ビス（ペンタフルオロフェニル）－チタニウム、ビス（ η ５－シクロペンタジエニル）－ビス〔２，６－ジフルオロ－３－（１Ｈ－ピリ－１－イル）フェニル〕－チタニウム；アントラセン、ペリレン、コロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、アクリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセトフェノン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等が挙げられる。
- 5 なお、市販されている光ラジカル重合開始剤も光ラジカル発生剤として用いてもよい。また、ジアシルフォスフィン化合物は光照射によりラジカルに分解する光ラジカル発生剤であるとともに、分解後のラジカルを含めて上記一般式（１－２）の分子骨格を有しているので、化合物（Ｂ）と光ラジカル発生剤（Ｃ）の両方を満たす化合物であり好ましい。
- 15 上記光ラジカル発生剤（Ｃ）の化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）の合計１００重量部に対する配合量は０．００１～１０重量部であることが好ましい。０．００１重量部未満であると、光ラジカル発生剤（Ｃ）による光反応性を向上させることは困難となることがあり、１０重量部を超えると、本発明の光反応性組成物の光透過性が著しく低下するため、光が照射された表面のみが重合又は架橋し、深部
- 20 が十分に重合又は架橋されないことがある。
- なお、光ラジカル発生剤（Ｃ）がジアシルフォスフィン化合物の場合は、化合物（Ａ）１００重量部に対して０．００１～１０重量部であることが好ましい。より好ましくは０．０１～５重量部である。
- 本発明の光反応性物質は、光反応性又は光後硬化性を向上させるため、水素ラ
- 25 ジカル供与剤（Ｄ）を含有していてもよい。
- 上記水素ラジカル供与剤（Ｄ）としては水素ラジカルが引き抜かれやすい化合物であればよく、例えば、メルカプタンやアルキルベンゼンの様にフリーラジカル重合において連鎖移動性を示す化合物等を挙げるができる。上記水素ラジ

カル供与剤 (D) としては、複数種を組み合わせて用いてもよい。

- 上記水素ラジカル供与剤 (D) としては、例えば、*n*-ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、1, 6-ヘキサンジチオール等のチオール類；ジ-*n*-ブチルジスルフィド、ジ-*n*-ブチルスルフィド、
- 5 テトラヒドロチオフエン、ペンタメチレンスルフィド、1, 4-ジチアン、ジフェニルスルフィド等のスルフィド類；トルエン、キシレン、メシチレン、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン、ベンジルメチルエーテル等のアリアル位に水素を有する化合物；トリエチルアミン、ブチルアミン、アニリン、メチルアニリン、ジ (p-アミノフェニル) メタン等のアミン類；*n*-ブチルアイオダイド、
- 10 *n*-ブチルブロマイド、*n*-ブチルクロライド、2-クロロブタン、クロロホルム等のハロゲン化アルキル；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、ジフェニルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、
- 15 シクロヘキサンジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等のアルコール類酢酸、プロピオン酸、酪酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、安息香酸、フタル酸等のカルボン酸類；アセトン、メチルエチルケトン、アセチルベンゼン、ジアセチルベンゼン等のケトン類；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、*t*-ブチルベンゼン等の炭化水素を挙げることが
- 20 ができる。

上記水素ラジカル供与剤 (D) の化合物 (A) と化合物 (B) の合計 100 重量部に対する配合量として 0.1 ~ 20 重量部であることが好ましい。0.1 重量部未満であると、速やかな後硬化性が得られないことがあり、20 重量部を超えると、硬化体としたときの十分な凝集力が得られないことがある。

- 25 本発明の光反応性組成物は、更に加水分解性金属化合物 (A) の加水分解・縮合反応を促進する有機金属化合物 (E) を含有していてもよい。

本発明の光反応性組成物においては、例えば、組成物を気密性の容器に封入して保存したり開封後短時間のあいだに使い切ったりする場合や、接着剤の貯蔵や

供給時に湿気を遮断する工夫が施された塗布装置を利用する場合、偶発的又は必然的に光非照射部が発生する場合等がある。このような場合に有機金属化合物（E）を配合すれば、光照射後の加水分解性金属化合物（A）の重合又は架橋反応を促進させることができる。また、光非照射部ももれなく硬化させることができる。

上記有機金属化合物（E）としては、例えば、ゲルマニウム、錫、鉛、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタニウム、ジルコニウム等の金属元素と有機基を置換してなる有機金属化合物等が挙げられ、更に具体的には、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫フタレート、ビス（ジブチル錫ラウリン酸）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（モノエステルマレート）、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサイド等の錫化合物、テトラ-n-ブトキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート等のチタネート系化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。

上記有機金属化合物（E）の化合物（A）100重量部に対する好ましい配合量としては0.01～10重量部であることが好ましい。0.01重量部未満であると、光照射後の化合物（A）の反応促進を期待できなくなり、10重量部を超えると、光照射後の反応促進はするものの、反応生成物への影響が著しく現れるようになる。より好ましくは0.1～8重量部である。

本発明の光反応性組成物は、更に、重合性基を有する化合物（F）を含有していてもよい。上記加水分解性金属化合物（A）と上記化合物（B）の特定の組み合わせにおいては、光照射直後暫くしてから重合体や架橋体が生成する場合があります、光照射直後には所望の凝集力が不足し、光照射直後からの利用に制限が加わるといった問題がある。上記化合物（F）を加えることにより、光照射直後の凝集力をより高めることができる。

上記化合物（F）における重合性基としては、ラジカル重合性不飽和基又はカチオン重合性基が好ましい。

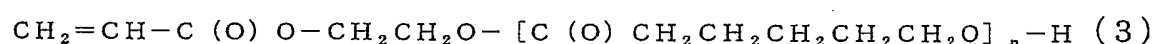
上記ラジカル重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、ビニロキシ基、ビニロキシカルボニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルカルボニル基、N-ビニルアミノ基、等を挙げることができる。なかでも、メタクリロイル基又はアクリロイル基が好適である。

5 また、複数のラジカル重合性基を複数個を組み合わせても良い。

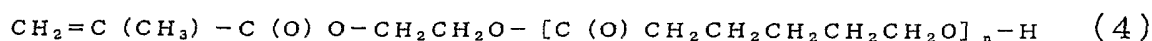
上記スチリル基を有する化合物として、例えば、スチレン、インデン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

10 上記アクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物として、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、
15 イソノニル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、
20 エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）
25 ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロ

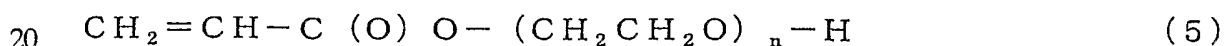
ピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-
 ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、5-ヒドロキシペンチル (メタ) アク
 リレート、6-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシ-3
 -メチルブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピ
 5 ル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、2
 - [(メタ) アクリロイルオキシ] エチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2
 - [(メタ) アクリロイルオキシ] エチル-2-ヒドロキシプロピルフタル酸；
 下記一般式 (3)、下記一般式 (4)、下記一般式 (5)、下記一般式 (6)、
 下記一般式 (7)、下記一般式 (8)、下記一般式 (9)、下記一般式 (10)、
 10 下記一般式 (11)、下記一般式 (12)、下記一般式 (13)、下記一般式 (14)、
 下記一般式 (15)、下記一般式 (16)、下記一般式 (17)、下記
 一般式 (18)、下記一般式 (19)、下記一般式 (20)、下記一般式 (21)
)、下記一般式 (22) で表される化合物等が挙げられる。



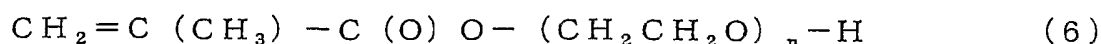
15 (n = 1 ~ 10)



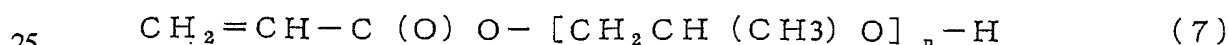
(n = 1 ~ 10)



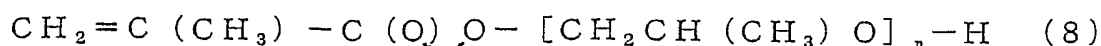
(n = 1 ~ 12)



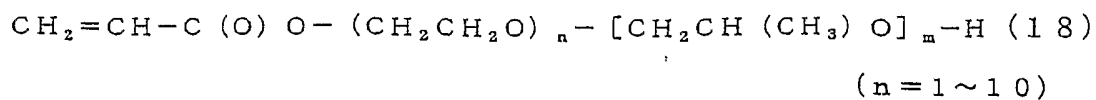
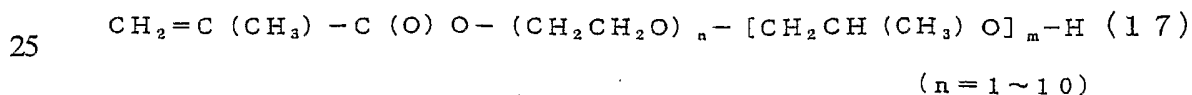
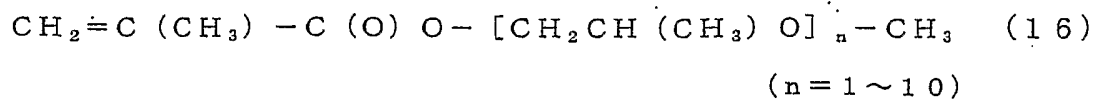
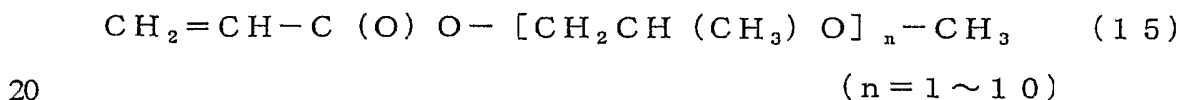
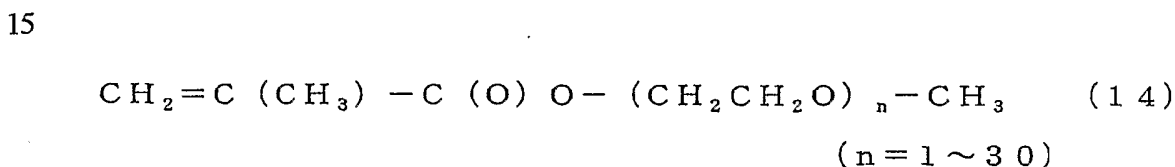
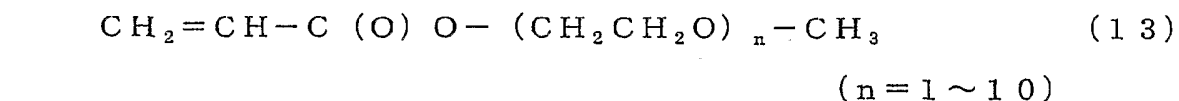
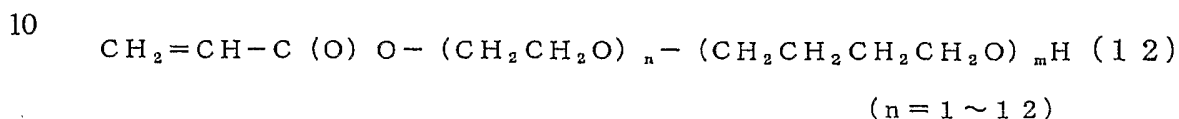
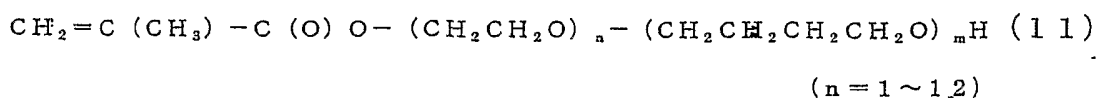
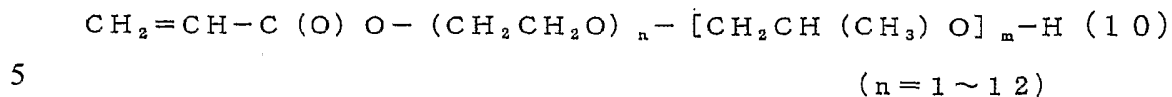
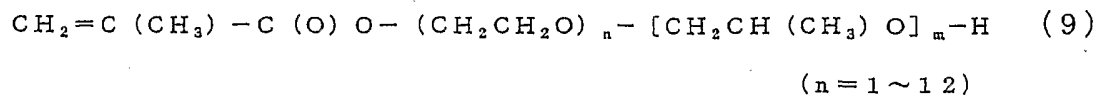
(n = 1 ~ 12)

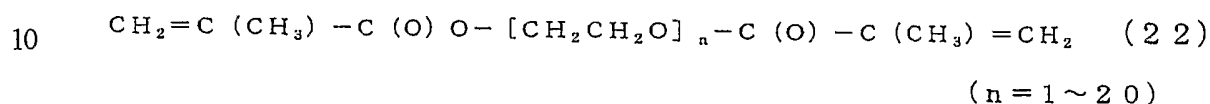
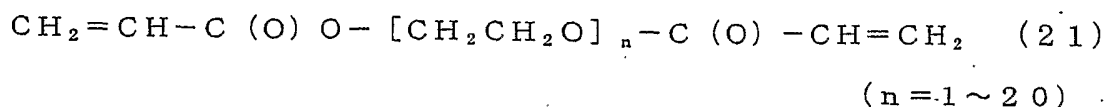
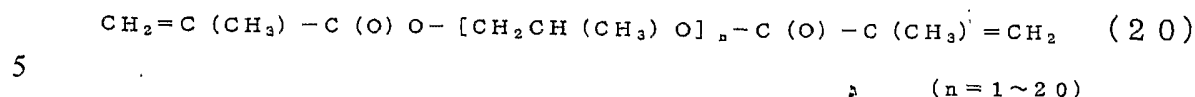
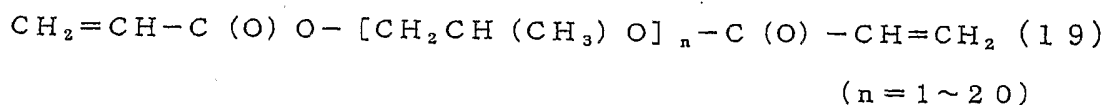


(n = 1 ~ 12)



(n = 1 ~ 12)





上記ビニルエステル基を有する化合物としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、安息香酸ビニル、珪皮酸ビニル等を挙げることができる。

- 15 上記ビニロキシ基を有する化合物としては、例えば、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-アミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコール
- 20 ブチルビニルエーテル、トリチレングリコールメチルビニルエーテル、安息香酸(4-ビニロキシ)ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1, 4-ジオールジビニルエーテル、ヘキサン-1, 6-ジオールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールジビニルエーテル、イソフタル酸ジ(4-ビニロキシ)
- 25 ブチル、グルタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、コハク酸ジ(4-ビニロキシ)ブチルトリメチロールプロパントリビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシル、

ビニルエーテル、シクロヘキサノー 1, 4-ジメタノールーモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテルー 3-アミノプロピルビニルエーテル、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチルビニルエーテル、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等を挙げることができる。

- 5 上記カチオン重合性基とは、プロトン酸又はルイス酸の様な酸の存在下で、連鎖反応的に重合あるいは架橋を起こす官能基である。かかる官能基としては、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、スチリル基、ビニロキシ基等を挙げることができる。また、1分子中に複数のカチオン重合性基を組み合わせた化合物でもよい。
- 10 上記スチリル基を持つ化合物としては、例えば、スチレン、インデン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

- 上記エポキシ基を持つ化合物としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、脂肪族環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化SBS等を挙げることができる。なお、SBSはポリ(スチレン-c o-ブタジエン-c
- 15
- 20 o-ースチレン)共重合体を示す。

上記オキセタニル基を持つ化合物としては、例えば、3-エチルー3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチルー3-フェノキシメチルオキセタン、3-エチルー3-ヘキシルオキシメチルオキセタン、1,4-ビス{3-エチルー3-オキセタニルメトキシ}メチル}ベンゼン等を挙げることができる。

- 25 上記ビニロキシ基を有する化合物として、例えば、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-アミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデ

- シルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリチレングリコールメチルビニルエーテル、安息香酸（4-ビニロキシ）ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1, 4-ジオールジビニルエーテル、ヘキサン-1, 6-ジオールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールジビニルエーテル、イソフタル酸ジ（4-ビニロキシ）ブチル、グルタル酸ジ（4-ビニロキシ）ブチル、コハク酸ジ（4-ビニロキシ）ブチルトリメチロールプロパントリビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシル、ビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル3-アミノプロピルビニルエーテル、2-（N, N-ジエチルアミノ）エチルビニルエーテル、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等を挙げることができる。
- 15 また、上記化合物（F）として上記カチオン重合性基を有する化合物を選択する場合には、上記化合物（F）は、更に上記一般式（2-2）で表される官能基を有していてもよい。すなわち、カチオン重合性基と上記一般式（2-2）で表される官能基を併せ持つ化合物であって、複数個、複数種のカチオン重合性基と上記一般式（1-2）で表される官能基とを組み合わせる化合物でもよい。
- 20 かかる化合物（F）としては、例えば、トリメトキシ〔2-（7-オキサビシクロ〔4, 1, 0〕-ヘプト-3-イル）エチル〕シラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジイソプロピルエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、3-（3-テトラエトキシシリルプロポキシ）メチル-3-エチルオキセタン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、上記化合物（F）として上記カチオン重合性基を有する化合物を選択す

る場合には、本発明の光反応性組成物は、更に、光照射によりカチオン性重合性基を有する化合物（F）を重合又は架橋させる化合物を含有することが好ましい。かかる化合物としては、例えば、鉄－アレン錯体化合物、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ピリジニウム、アルミニウム錯体／シラノール塩、ハロゲン化アルキル置換トリアジン誘導体、トリフルオロメタンスルホン酸－N－イミドエステル誘導体、ベンゼンスルホン酸－N－イミドエステル誘導体、メタンスルホン酸－N－イミドエステル誘導体、トリブロモメチルフェニルスルホン誘導体等が挙げられる。また、これらの化合物のうち市販されているものとしては、例えば、イルガキュア－261（チバガイギー社製）、
5 オプトマーSP－150（旭電化工業社製）、オプトマーSP－151（旭電化工業社製）、オプトマーSP－170（旭電化工業社製）、オプトマーSP－171（旭電化工業社製）、UVE－1014（ゼネラルエレクトロニクス社製）、CD－1012（サートマー社製）、サンエイドSI－60L（三新化学工業社製）、サンエイドSI－80L（三新化学工業社製）、サンエイドSI－100
10 L（三新化学工業社製）、CI－2064（日本曹達社製）、CI－2639（日本曹達社製）、CI－2624（日本曹達社製）、CI－2481（日本曹達社製）、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074（ロース・プーラン社製）、UVI－6990（ユニオンカーバイド社製）、BBI－103（ミドリ化学社製）、MPI－103（ミドリ化学社製）、TPS－10
15 3（ミドリ化学社製）、MDS－103（ミドリ化学社製）、DTS－103（ミドリ化学社製）、NAT－103（ミドリ化学社製）、NDS－103（ミドリ化学社製）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記光照射によりカチオン性重合性基を有する化合物（F）を重合又は架橋させる化合物の好適な配合量としては、化合物（F）100重量部に対して0.0
25 1～30重量部であることが好ましい。0.01重量部未満であると、光反応性を示すことは困難となることがあり、30重量部を超えると、得られる光反応性組成物の光透過性が著しく低下する為、光照射面のみが重合あるいは架橋し、深

部反応性が著しく低下することがある。より好ましくは0.1～20重量部である。

上記化合物(F)の加水分解性金属化合物(A)10～99重量部に対する配合量としては1～90重量部であることが好ましい。1重量部未満であると、凝集力発現が困難であることがあり、90重量部を超えると、硬化物の強度が充分に得られないことがある。

本発明の光反応性組成物は、化合物(F)を含有する場合には、本発明の光反応性組成物の使用時に偶発的又は必然的な光非照射部の発生によって未反応の化合物(F)を残さないようにするために、更に化合物(F)の重合開始剤を含有することが好ましい。上記化合物(F)の重合開始剤としては、化合物(F)がラジカル重合性不飽和基を有する場合にあっては、熱ラジカル発生剤又は嫌気性条件下で加熱するとラジカルを発生するラジカル発生剤が挙げられる。また、化合物(F)がカチオン重合性基を有する化合物の場合にあっては、熱活性によりカチオン重合性基を重合させる化合物、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩；3フッ化ホウ素トリエチルアミン錯体、3フッ化ホウ素ピリジン錯体等のルイス酸-ルイス塩基錯体が挙げられる。更に、化合物(F)がエポキシ基を有する化合物の場合にあっては、ジシアンジアミド、ケチミン等の熱又は湿気によりアミンを発生する化合物が挙げられる。

上記熱ラジカル発生剤としては、例えば、有機過酸化物、すなわちジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド、tert-ヘキシルハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、 α, α' -ビス(tert-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、ジキュミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルキュミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキシド類、ケトンパーオキシド類、パーオキシケタール類、ジアシルパーオキ

サイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類等の有機過酸化
物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-（シクロヘキサン-1-
カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル
）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物が
5 挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記嫌気性条件下で加熱するとラジカルを発生するラジカル開始剤としては、
例えば、キュメンハイドロパーオキサイド／ベンゾキノン等の有機過氧化物／キ
ノン化合物の組み合わせ（混合物）が挙げられる。

本発明の光反応性組成物は、更にエポキシ基を有する化合物（G）を含有して
10 いてもよい。上記エポキシ基を有する化合物（G）を含有することにより、本発
明の光反応性組成物は、金属面への密着性、接着性を更に向上させることができ
る。

上記化合物（G）としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェ
ノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリグリシジルアミン
15 型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、エポキシシラン化合物等が挙げられる。
なかでも特に効果の高いものとして上記一般式（2-2）で表される官能基を有
するエポキシ化合物、及び、エポキシ基を1分子中に3個以上有する化合物とが
挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記一般式（2-2）で表される官能基を有するエポキシ化合物としては、例
20 えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピ
ルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（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、 β -（3, 4エポキシシクロヘキシル）エ
チルメチルジメトキシシラン、 β -（3, 4エポキシシクロヘキシル）エチルト
25 リエトキシシラン、 β -（3, 4エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジエト
キシシラン等が挙げられる。

上記分子内に3個以上のエポキシ基を有する化合物のうち市販されているもの
としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社製の商品名エピコート152、エ

ピコート 154、エピコート 604；ダイセル化学社製のエポリド GT301、エポリド GT302、エポリド GT401、エポリド GT403 等が挙げられる。

上記化合物 (G) の本発明の光反応性組成物中の樹脂分 100 重量部に対する
5 配合量としては 0.1～30 重量部であることが好ましい。0.1 重量部未満であると、化合物 (G) の効果が十分に得られないことがあり、30 重量部を超えると、金属への密着性の効果は向上するが全体への影響が大きくなりすぎることがある。

本発明の光反応性組成物は、重合度や架橋度又は反応生成物の物性を調整する
10 目的で、更に、加水分解により 1 分子中にシラノール基を 1 個生成する化合物、又は、1 分子中にシラノール基を 1 個有する化合物を含有していてもよい。

上記加水分解により 1 分子中にシラノール基を 1 個生成する化合物としては、加水分解により 1 分子中に 1 個のケイ素と水酸基の結合を有する化合物を生成するものであればよく、例えば、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシ
15 ラン、メトキシトリエチルシラン、エトキシトリエチルシラン、プロポキシトリメチルシラン等のトリアルキルモノアルコキシシラン；トリメチルシリルアセテート等のトリアルキルシリルエステル；N，N－ビストリメチルシリルアミン、トリメチル－N，N－ジメチルアミノシラン等のトリアルキルシリルアミン；N，N’－ビス－トリメチルシリル尿素；N－トリメチルシリルイミダゾール等を挙
20 げることができる。

また、1 分子中にシラノール基を 1 個有する化合物としては、1 分子中に 1 個ケイ素と水酸基の結合を有する化合物であればよく、例えば、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリエチルシラノール、トリーn－ブチルシラノール、トリーtert－ブチルシラノール、トリーsec－ブチルシラノール等のトリアルキルシラノール；トリフェニルシ
25 ラノール、ジフェニルメチルシラノール、フェニルジメチルシラノール、ジフェニルエチルシラノール、フェニルジエチルシラノール、ベンジルジエチルシラノール、 α －ナフチルジメチルシラノール、 β －ナフチルジメチルシラノール、ポリ

シロキサンや環状シロキサン等の何れかのケイ素に水酸基を1個結合させた化合物；水酸基末端を1個有するポリシラン等が挙げられる。これら化合物は単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

- 上記加水分解により1分子中にシラノール基を1個生成する化合物又は1分子
5 中にシラノール基を1個有する化合物の配合量としては特に限定されないが、上記加水分解性金属化合物（A）と化合物（B）の合計100重量部に対して、0.001～500重量部であることが好ましい。0.001重量部未満であると、調整効果が得られないことがあり、500重量部を超えると、加水分解性金属化合物（A）に含まれるSi-X等が架橋を起こしにくくなるため、接着剤として
10 用いる場合は、十分な架橋体や重合体を得ることができないことがある。

本発明の光反応性組成物は、更に酸素を含有することが好ましい。上述のように上記化合物（B）を用いた上記加水分解性金属化合物（A）の重合又は架橋反応は酸素により促進される。

- 本発明の光反応性組成物には、必要に応じて、上記化合物（B）又は光ラジカル発生剤（C）に対する感光性増感剤、組成物の粘性特性を調整するための増粘剤・チキソトロップ剤、引っ張り特性等を改善する物性調整剤、増量剤、補強剤、可塑剤、着色剤、難燃剤等の公知の機能を有する各種添加剤を加えても良い。
上記増粘剤としては、例えば、化合物（A）との相溶性の良い高分子化合物から選ばれ、配合される化合物から適宜選択される。例えば、アクリル系高分子、メ
20 タクリル系高分子、ポリビニルアルコール誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン誘導体、ポリエステル類、ポリエーテル類、ポリイソブテン、ポリオレフィン類、ポリアルキレンオキシド類、ポリウレタン類、ポリアミド類、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、NBR、SBS、SIS、SEBS、水添NBR、水添SBS、水添SIS、水添SEBS等；これらの共重合体、官能基変成
25 体等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記チキソトロップ剤としては、組成物がチキソトロピー性を発現するような物質から適宜選ばれる。例えば、コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドン、疎

水化炭酸カルシウム、ガラスバルーン、ガラスビーズ等が挙げられる。上記チキソトロップ剤の選択については、化合物（A）に親和性の高い表面を有するものを選択することが好ましい。

上記引っ張り特等を改善する物性調整剤としては、各種シランカップリング剤
5 として、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）
10 -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、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、N，N'-ビス-〔3-（トリエトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン、N，N'-ビス-〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕ヘキサエチレンジアミン、N，N'-ビス-〔3-（トリエト
15 キシリル）プロピル〕ヘキサエチレンジアミン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記増量剤としては、本発明の光反応性組成物中に添加してチキソトロップ性を発現しないものが好適に利用でき、例えば、タルク、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水シリカ、含水シリカ、ケイ酸カルシウム、二酸化チタン、
20 カーボンブラック等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記可塑剤としては、例えば、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、グリセリンモノオレイル酸エステル等の脂肪酸-塩基酸エステル類、アジピン酸ジオクチル等の
25 脂肪酸二塩基酸エステル類、ポリプロピレングリコール類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

その他、必要に応じて、タレ防止剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、溶剤、香料、顔料、染料等を添加しても良い。

本発明の光反応性組成物に光を照射する際に利用できる光源としては、光源が発する光により本発明の光反応性組成物が光活性を示し、化合物（A）の光反応により重合体又は架橋体が生成する光源である限り特に限定されない。また、用途に応じて光源を適宜選択することができる。

- 5 このような光源の好適例としては、上記化合物（B）に起因する本発明の組成物の吸収波長を含む光を発する光源が挙げられる。また、光ラジカル発生剤（C）を含有する本発明の光反応性組成物については、化合物（B）及び光ラジカル発生剤（C）の双方に起因する本発明の組成物の吸収する波長を含む光を発する光源であることが好ましい。
- 10 このような光源として、複数の光源を組み合わせて用いる場合は、各種の光源からの光を同時に組成物に照射することが好ましい。また、それぞれの光源からの光を順番に照射しても良いし、それぞれの光源からの光を交互に照射しても良い。

- 公知の光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压
- 15 水銀灯、エキシマレーザー、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。また、フィルター等を用いて不要な波長成分を低減又は除去してもよいし、各種光源を組み合わせて用いても良い。各種光源の本発明組成物への照射手順としては、各
- 20 種光源の同時照射、又は、時間差をおいて逐次照射すると行った方法や同時照射と逐次照射を組み合わせても良い。

本発明の光反応性組成物を硬化させる場合には、酸素ガスを含むガスを接触させることが好ましい。上述のように上記化合物（B）を用いた上記加水分解性金属化合物（A）の重合又は架橋反応は、酸素の存在により促進される。

- 25 かかる本発明の光反応性組成物を硬化させる方法であって、光が照射された光反応性組成物に少なくとも酸素ガスを含むガスを接触させる光反応性組成物の硬化方法もまた、本発明の1つである。

本発明の光反応性組成物は、光後硬化性組成物、接着剤組成物、シーリング材

組成物の他に、塗料、インク、コーティング材、表面保護材、シール材、表面処理剤、ポッディング材、製版材料、レジスト材料、成形材料、光造形材料、光増粘材等に好適に用いることができる。

本発明の光反応性組成物を、例えば、光透過性に劣る被塗物への適用する場合、
5 被塗物に塗布又は充填後に光照射を行ってももはや光反応をさせることが困難な場合があるが、そのような場合であっても、本発明の光反応性組成物は光照射後も組成物の重合反応又はゲル化反応が持続的に進行する後硬化性を示すため、本発明の光反応性組成物は光後硬化性組成物としての用法がある。したがって、このような性質を利用して、光透過性に劣る被塗物への適用に際しては、本発明の
10 光反応性組成物からなる光後硬化性組成物に光を照射した後、被塗物への塗布又は充填するといった使用方法がある。

また、本発明の光反応性組成物は、接着剤組成物又はシーリング材組成物に好適に用いることができる。すなわち、接着剤組成物として用いる場合、接合部材の何れか一方が、本発明の光反応性組成物が感光性を示す光の透過性に優れる場合、
15 本発明の光反応性組成物を片方の接合部材に塗布し、さらに別の接合部材を貼り合わせる。その後、光透過性に優れる接合部材面から光照射を行い、本発明組成物の凝集力を向上させ、接着力を得て接合体を得る接着剤として使用することができる。

また、少なくとも接合すべき接合部材の両方が本発明の光反応性組成物が感光性を示す光の透過性に劣る場合や、本発明の光反応性組成物が感光性を示す光によって劣化を来す場合、本発明の光反応性組成物からなる接着剤組成物を片方の接合部材に塗布し、塗布した接合部材の組成物層の上面から光を照射し、その後他方の接合部材を貼り合わせる方法、又は、本発明の光反応性組成物からなる接着剤組成物に光を照射した後、接合部材に塗布し、貼り合わせることもできる。

25 本発明の光反応性組成物からなるシーリング材組成物を用いる場合、充填箇所に本発明の光反応性組成物からなるシーリング材組成物を充填部に充填した後、光を照射して施工しても良い。また、本発明の光反応性組成物からなるシーリング材組成物に予め光を照射した後、充填箇所に充填して施工しても良い。

本発明の光反応性組成物は、完全に硬化するまで継続して光を照射する必要がなく、いったん光が照射されると光照射後もその重合反応又は架橋反応が持続するので、光照射を終了してから時間が経過するとともに硬化が進行する後硬化性を有している。したがって、例えば、狭い箇所等の光を照射しにくい場所に用い
5 られるシーリング材や塗料等が完全に硬化するまで継続して光を照射することが困難である用途に、特に適している。更にまた、光照射により劣化しやすい材料に適用される用途にも、特に適している。

本発明の光反応性組成物は、複数の被接着体を接着するための接着剤として使用される場合には、一方が透明な被接着体であるときには、被接着体を貼り合
10 せた後、透明な被接着体を通過する光によって接着剤を硬化させることができるのでこの方法を用いることができ、また、本発明の光反応性組成物が後硬化性組成物であることを利用して、予め光を照射しておいてから被接着体同士を貼り合わせる
ことができるので、この方法を用いることもできる。

本発明の光反応性組成物は、基板に塗布し、光照射することで硬化物を得ること
15 ができる。そして、用いた加水分解性金属化合物の種類によっては、金属酸化物（セラミックス）や有機無機複合物を得ることができる。また、フォトリソ等
等を介して光をパターン化することにより、所望のパターンを形成することもでき、隔壁、マイクロレンズ、レジスト材料、カラーフィルター材料等を製造
することができる。また、目的に応じて酸素、窒素、炭素含有等の各雰囲気下で熱処
20 理をすれば金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物膜を作製することもできるし、
パターン化された膜も得ることができる。上記基板の素材としては、アルミニウム、鉄、ステンレス等の金属、ガラス、シリコン、樹脂等が挙げられる。

上記基板への塗布方法としては、ディップコーティング、スピンコーティング、
スプレーコーティング、ロールコーティング等の公知の方法が挙げられる。

25 上記熱処理温度としては、高すぎると基板自体の劣化がおきるため、基板の耐熱温度以下が望ましい。高耐熱性の基板を用いた場合でも高すぎると基板と膜の反応や膜質の悪化が起きる場合がある。

本発明の光反応性組成物を用いることにより金属酸化物膜、有機無機複合膜が

得られ、更にこれらは、金属、有機成分によって様々な用途に用いることができる。例えば、コーティング材料、導電材料、絶縁材料、半導体材料、透明導電材料、反射防止膜、隔壁、マイクロレンズ、レジスト材料、光ファイバー材料、カラーフィルター材料、シール材料、ガス透過膜、ガスバリア膜等が挙げられる。

- 5 また、本発明の光反応性組成物を用いると、酸化ケイ素膜等の無機膜を焼成することなく得ることができ、焼失してしまうような低誘電材料を含ませることで、優れた低誘電材料を得ることができる。すなわち、気泡を含ませることなく誘電率を低下させることができるので、水分により誘電率が高くなり強度が低下することがない。また、ゾルーゲル法によらずとも焼成をとまわずに製造することができるので、誘電率を高めるシラノールが生成するおそれもない。更に、金属成分を増やすことで高誘電材料を得ることができ、幅広い範囲にわたって任意の誘電率を有する材料を得ることができる。
- 10

発明を実施するための最良の形態

- 15 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例 1～8)

- 化合物 (A) として、ポリプロピレングリコールの末端に一般式 (2-2) で表される官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を有する MS ポリマー S-303 (鐘淵化学工業社製) を用い、化合物 (B) として、無水マレイン酸 (ナカライテスク社製)、N-シクロヘキシルマレイミド (日本油脂社製)、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシド (チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュアー 819) から選択された 1 種を用い、化合物 (A) 100 重量部に対して表 1 に示すような配合比で化合物 (B) を加え、均一になるまで、遮光下、適宜加熱して、攪拌・混合することにより光反応性組成物を調製した。どの組成においても白濁は観察されず透明な光反応性組成物が得られた。
- 20
- 25

得られた光反応性組成物に、高圧水銀灯（東芝ライテック社製、TOSCUR E 401）を用いて、365 nmにおけるエネルギー量1500 mJ/cm²の紫外線を照射した。すなわち、365 nmにおける照射強度が25 mW/cm²の高圧水銀灯を用いて60秒間紫外線を照射し、組成物にエネルギー量1500 mJ/cm²の紫外線を照射した。

下記の方法により、光照射後の光反応性組成物の糸引き発現時間、ゲル生成、硬化厚みを測定して、光反応性組成物の光反応性を評価した。これらの結果を表1に示した。

10 [糸引き発現時間の測定]

調製した光反応性組成物をポリエチレン板上に、厚みが350 μmとなるように塗工し、所定の紫外線を照射したのち、指で組成物に触れ糸引きの発生を確認した。紫外線照射直後から糸引きの発生した時間を糸引き開始時間として評価した。

15

[ゲル分率の測定]

調製した組成物をポリエチレン板上に、厚みが350 μmとなるように塗工し、所定の紫外線を照射した。照射後、所定の養生ののち、養生物の一部をテトラヒドロフラン中に室温で1日間浸漬し、その後5時間振とうした後にテトラヒドロフランを乾燥・除去し、残査をゲルとして定量した。また、ゲル分率として、組成物中のゲル量の割合を重量%で示した。

20

[硬化厚みの測定]

堰（高さ2 mm）で囲うように設けたポリエチレン板上に、調製した組成物を注ぎ、所定の紫外線を照射した。照射後、20℃、RH50%雰囲気下、遮光下で一週間養生し、生成した皮膜厚みを硬化厚みとして測定した。

25

（比較例1）

実施例 1～8 で用いた化合物 (A) と上記化合物 (B) との各々について実施例 1 で用いた高圧水銀灯により、照射エネルギー $1500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射した。紫外線照射後、 25°C で 1 ヶ月養生後には化合物 (A)、化合物 (B) いずれも、粘度、糸引き、ゲル生成を確認できなかった。

5

(比較例 2)

実施例 1 で用いた化合物 (A) 100 重量部に対し、市販の芳香族オニウム塩触媒 (SP-170、旭電化社製) 3 重量部を混合し、組成物を調製した。得られた組成物は白濁した外観を呈していた。

- 10 得られた組成物をポリエチレン板上に、厚みが $350 \mu\text{m}$ となるように塗工し、高圧水銀灯 (東芝ライテック社製、TOSCURE401) を用いて、 $1500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ (365 nm) の紫外線を照射した。紫外線照射後の組成物は、紫外線照射面に薄い皮ばりが見られたものの、皮ばりより下の方には、増粘や糸引きは見られなかった。紫外線照射 1 ヶ月後の状態についても、紫外線照射直後と
- 15 実質上変化が見られなかった。

(実施例 9)

化合物 (A) として、ポリプロピレングリコールの末端に加水分解性の官能基を有するシリル基を有する MS ポリマー S-203 (鐘淵化学工業社製) 100

20 重量部に対して、化合物 (B) として無水マレイン酸 (ナカライテスク社製) 5 重量部を加え、均一になるまで、遮光下、適宜加熱して、攪拌・混合することにより光反応性組成物を調製した。得られた組成物は、透明な組成物であった。得られた光反応性組成物について実施例 1～8 と同様な評価を行った。結果を表 1 に示した。

25

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
化合物 (A)	MSポリマー-S-303	100	100	100	100	100	100	100	—
	MSポリマー-S-203	—	—	—	—	—	—	—	100
化合物 (B)	無水マレイン酸	0.5	1	5	10	20	—	—	5
	N-シクロヘキシルマレイミド	—	—	—	—	—	—	—	—
	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シド	—	—	—	—	—	1	5	—
	照射エネルギー (mJ/cm ² , 365nm)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
系引き発現時間 (hr)									
ゲル分率 (wt%)	照射直後	照射直後	照射直後	照射直後	照射直後	照射直後	17	0.66	照射直後
	照射60分後	<1	<1	22.6	22.5	<1	<1	<1	<1
	照射180分後	<1	<1	7.0	25.2	<1	<1	1.3	8.8
	照射24時間後	<1	<1	16.2	53.0	<1	<1	14.1	7.3
	照射4日後	<1	3.2	51.8	77.1	<1	<1	72.4	34.4
	照射7日後	2.4	12.0	85.5	85.2	<1	75.2	83.2	57.7
硬化厚み (mm)		9.7	36.9	84.2	81.3	<1	78.8	84.5	57.5
		0.3	0.5	>2	>2	0.5	>2	>2	>2

表 1 より実施例 1 ～ 9 で得られた組成物は光照射直後又は暫くして糸引きが見られた。硬化厚みも化合物 (B) の配合量を選ぶことで、2 mm 以上の厚さまで到達した。また、本発明組成物の安定性を調べるために、実施例 1 ～ 9 の組成物を遮光下、25℃、1 ヶ月放置したが、著しい粘度上昇及びゲルの発生を確認することはできなかった。

(実施例 10 ～ 13)

化合物 (A) として、ポリプロピレングリコールの末端に一般式 (2-2) で表される官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を有する MS ポリマー S-303 (鐘淵化学工業社製) を用い、化合物 (B) として、無水マレイン酸 (ナカライテスク社製) 及びビス (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シド (チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュアー 819) から選択された少なくとも 1 種を用い、化合物 (A) 100 重量部に対して表 2 に示すような配合比で化合物 (B) を加え、均一になるまで、遮光下、適宜加熱して、攪拌・混合することにより光反応性組成物を調製した。

得られた光反応性組成物に対して、実施例 1 ～ 8 で行った 1/3 量の光照射エネルギーを照射して、実施例 1 ～ 8 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示した。

表 2

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
化合物 (A)	MSポリマーS-303	100	100	100	100
化合物 (B)	無水マレイン酸	5	5	5	5
	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シド	-	0.5	1	5
光照射エネルギー (mJ/cm ² , 365nm)		500	500	500	500
糸引き発現時間 (hr)		20分	3分	光照射直後	光照射直後
ゲル分率 (wt%)	光照射直後	<1	<1	1.2	5.3
	光照射5分後	<1	<1	3.9	34.1
	光照射30分後	<1	4.2	14.0	21.7
	光照射60分後	<1	8.1	22.5	34.1
	光照射2時間後	<1	10.3	26.6	44.9
	光照射6時間後	<1	32.7	53.5	80.1
	光照射24時間後	2.0	71.5	79.6	85.1
	光照射2日後	7.5	78.2	85.7	85.4
	光照射5日後	47.2	86.1	88.8	88.3
	光照射7日後	74.1	88.1	87.9	88.9
硬化厚み (mm)		0.5	>2	>2	>2

表 2 より、化合物 (B) を組み合わせることにより、低い光照射エネルギーでも糸引き及びゲルの生成が認められた。2 mm以上の厚膜硬化性も認められた。

5 (実施例 14、15)

化合物 (A) として、ポリプロピレングリコールの末端に一般式 (2-2) で表される官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を有するMSポリマーS-303 (鐘淵化学工業社製) 100重量部に対して、化合物 (B) として無水マレイン酸 (ナカライテスク社製) 1重量部を加え、更に光ラジカル発生剤 (C) としてイルガキュア-651又はイソプロピルチオキサントン1重量部を加え、均一になるまで、遮光下、適宜加熱して、攪拌・混合することにより光反応性組成物を調製した。

得られた光反応性組成物について実施例 1～8と同様な評価を行った。結果を表 3 に示した。

15

(比較例 3～4)

無水マレイン酸 (ナカライテスク社製) を加えない以外は実施例 14、15と同様にして組成物を作製し、同様の評価を行った。結果を表 3 に示した。

20 表 3

25

		実施例14	実施例15	比較例3	比較例4
化合物(A)	MSポリマーS-303	100	100	100	100
化合物(B)	無水マレイン酸	1	1	—	—
化合物(C)	イルガキュア-651	1	—	1	—
	イソプロピルチオキサントン	—	1	—	1
光照射エネルギー(mJ/cm ² , 365nm)		1500	1500	1500	1500
糸引き発現時間(hr)		光照射直後	光照射直後	糸引きせず	糸引きせず
ゲル分率(wt%)	光照射直後	<1	<1	<1	<1
	光照射60分後	<1	12.2	<1	<1
	光照射24時間後	<1	14.5	<1	<1
	光照射4日後	24.0	13.8	<1	<1
	光照射7日後	33.7	17.3	<1	<1
硬化厚み(mm)		1	0.7	硬化皮膜なし	硬化皮膜なし

表 3 より、更に光ラジカル発生剤 (C) をに加えることで、ゲルの生成速度又は発生時間が早くなり、また、実施例 2 比べ、硬化厚みが厚くなることがわかった。

5 (実施例 16 ~ 24)

化合物 (A) として、ポリプロピレングリコールの末端に一般式 (2-2) で表される官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を有する MS ポリマー S-303 (鐘淵化学工業社製) を用い、その 100 重量部に対して、化合物 (B) として無水マレイン酸 (ナカライテスク社製) 5 重量部、光ラジカル発生剤 (C) 10) としてイルガキュア-819 を 1 重量部、更に化合物 (F) として、アロニックス M-110、アロニックス M-1310、アロニックス M-270、シクロヘキシルアクリレート及び n-ブチルアクリレートから選択される 1 種を加え、均一になるまで、遮光下、適宜加熱して、攪拌・混合することにより光反応性組成物を調製した。

15 なお、イルガキュア-819 は化合物 (B) としての性質と同時に化合物 (C) としての性質をも併せ持つ化合物である。

得られた光反応性組成物に対して $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射し、実施例 1 ~ 8 と同様な評価を行った。更に、以下の方法により凝集力を評価した。結果を表 4 に示した。

20

[凝集力の測定]

透明アクリル板 (被着体 A、 $25 \text{ mm} \times 120 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) 上の端部に、得られた光反応性組成物を $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ となるように塗布して塗膜 A を得た。引張り剪断試験ができるように、塗膜 A に別の被着体 A を貼り合わせ、所定のエネルギー量の紫外線 (高圧水銀灯、東芝ライテック社製 TOSCURE 401) を照射して評価サンプルを得た。

得られたサンプルは速やかに、又は、 20°C 、RH 50% 雰囲気下、光を照射してから表 4 に記載の所定の時間後、JIS K 6852 に準拠して、引張

り試験（クロスヘッドスピード300mm/min）を行い、最大応力を凝集力とした。

表 4

化合物(A)	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
MSポリマーS-303	100	100	100	100	100	100	100	100	100
化合物(B)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
化合物(C)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
化合物(F)	アロニックスM-110	50	100	300	—	—	—	—	—
	アロニックスM-1310	—	—	—	50	—	—	—	—
	アロニックスM-270	—	—	—	—	50	100	—	—
	シクロヘキシルアクリレート	—	—	—	—	—	—	50	—
光照射エネルギー(mJ/cm ² , 365nm)	n-ブチルアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	50
	500	500	500	500	500	500	500	500	500
系引き発現時間(hr)	光照射直後	光照射直後	光照射直後	光照射直後	光照射直後	光照射直後	光照射直後	光照射直後	光照射直後
	5.1	24.1	43.5	68.4	27.6	26.4	54.2	<1	<1
	57.1	64.1	63.5	79.4	63.1	61.1	68.7	27.8	23.5
ゲル分率(wt%)	光照射6時間後	84.2	83.4	87.1	86.5	85.5	87.4	50.9	48.1
	光照射24時間後	>2	>2	>2	>2	>2	>2	>2	>2
硬化厚み(mm)	0.11	0.43	0.64	1.5	0.67	1.17	1.61	0.45	0.33
	(10.8)	(42.1)	(62.7)	(147.0)	(65.7)	(114.7)	(157.8)	(44.1)	(32.3)
	4.3	7.0	8.9	9.4	7.9	5.1	5.6	2.9	2.7
	(421.4)	(686.0)	(872.2)	(921.2)	(774.2)	(499.8)	(548.8)	(284.2)	(264.6)
凝集力 (kg/cm ²) (kPa)	7.6	9.8	12.2	18.4	11.3	7.1	7.2	6.8	5.1
	(744.8)	(960.4)	(1196)	(1803)	(1107)	(695.8)	(705.6)	(666.4)	(499.8)

表4より、実施例16～24で作製した光反応性組成物は、化合物(F)を配合していない実施例12に比べ高い凝集力を示すことがわかった。

5 (実施例25、26)

化合物(A)として、ポリプロピレングリコールの末端に一般式(2-2)で表される官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を有するMSポリマーS-303(鐘淵化学工業社製)を用い、その100重量部に対して、化合物(B)として無水マレイン酸(ナカライテスク社製)5重量部及びイルガキュアー819を1重量部、更に有機金属化合物(E)として1,1,3,3-テトラブチル-1,3-ジラウリルオキシカルボニルジスタノキサン(日東化成社製、U-130)1又は2重量部を加え、均一になるまで、遮光下、適宜加熱して、攪拌混合することにより光反応性組成物を調製した。

得られた光反応性組成物に対して500mJ/cm²の紫外線を照射し、実施例1～8と同様な評価を行った。結果を表5に示した。

また、実施例26で得られた光反応製組成物を用いてポリエチレン板上に350μmの厚さとなるように塗膜を形成し、その一部をアルミ板で遮光した後、500mJ/cm²(365nm)の光を照射して、その硬化性を観察した。光照射部分の組成物は、上記ゲル生成挙動を示した。一方、アルミ板で遮光した箇所は、塗工直後には糸引きは見られなかったが、24時間後にはゲル(ゲル分率62wt%)の生成が認められた。養生7日後にようやく、ゲル分率が85wt%に到達した。

(比較例5、6)

25 化合物(B)を加えなかった以外は実施例25、26と同様にして組成物を調製し、同様の評価を行った。結果を表5に示した。

表 5

5

		実施例25	実施例26	比較例5	比較例6
化合物(A)	MSポリマーS-303	100	100	100	100
化合物(B)	無水マレイン酸	5	5	—	—
	イルガキュア-819	1	1	—	—
化合物(E)	1, 1, 3, 3テトラブチル1, 3ジラウリルオキシカルボニルジスタノキサン	1	2	1	2
光照射エネルギー(mJ/cm ² 、365nm)		500	500	500	500
糸引き発現時間(hr)		光照射直後	光照射直後	—	—
ゲル分率 (wt%)	光照射直後	2.1	2.4	<1	<1
	光照射30分後	15.5	5.5	<1	<1
	光照射1時間後	40.5	18.5	<1	<1
	光照射2時間後	70.0	67.2	<1	<1
	光照射6時間後	89.3	89.0	<1	<1
	光照射24時間後	88.5	87.0	62	65
硬化厚み(mm)		>2	>2	>2	>2

10

表 5 より、実施例 2 5、2 6 で得られた光反応性組成物は、化合物 (E) を配合していない実施例 1 2 に比べ約 4 倍早いゲル生成速度を示すことがわかった。

(実施例 2 7 ~ 3 0)

表 6 に示したような配合で、光反応性組成物を作製し、これを接着剤として用いた。

以下の方法により、引張り剪断接着力及び剥離クリープ力を評価した。結果を表 6 に示した。

[引張り剪断接着力の測定]

スレート (被着体 B、2 5 mm×1 2 0 mm×1 mm) 上に、得られた光反応性組成物を 2 5 mm×2 5 mm×0. 3 mm となるように塗布して塗膜 B を得た。塗膜 B に 5 0 0 m J / c m² のエネルギー量の紫外線 (高圧水銀灯、東芝ライテック社製 T O S C U R E 4 0 1) を照射した後、引張り剪断試験ができるように別の被着体 C (溶融亜鉛メッキ鋼板 J I S G 3 3 0 2、2 5 mm×1 2 0 m

m×0.3mm)を貼り合わせ、評価サンプルを得た。

得られたサンプルは、20℃、RH50%雰囲気下、所定の時間養生後、JIS K 6852 に準拠して、引張り試験（クロスヘッドスピード50mm/min）を行い、最大応力を引張り剪断接着力とした。

5

[剥離クリープ力の測定]

スレート（被着体D、50mm×120mm×1mm）上に、得られた光反応性組成物を巾25mm×厚み0.3mmとなるように塗布して塗膜Dを得た。塗膜Dに500mJ/cm²のエネルギー量の紫外線（高圧水銀灯、東芝ライテック社製TOSCURE401）を照射した後、予め長手方向の中心で直角に折り曲げた被着体C（溶融亜鉛メッキ鋼板JIS G 3302、25mm×120mm×0.3mm）を貼り合わせ評価サンプルを得た。

得られたサンプルは、20℃、RH50%雰囲気下、所定の時間養生後、同雰囲気下にて被着体Cが下になるように被着体Dを固定し、被着体Cの貼合されていない端部に400gの荷重を吊り下げた。剥離クリープ力は、荷重が落下した時間、又は、1時間後の剥離長さで評価した。

20

25

表 6

5

10

15

		実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
化合物(A)	MSポリマーS-303	100	100	100	100
化合物(B)	無水マレイン酸	5	5	5	5
化合物(C)	イルガキュア819	1	1	1	1
化合物(F)	アロニックスM110	15	10	10	10
	アロニックスM1310	—	5	—	5
	イソミリスチルアクリレート	10	—	—	—
	KRM7735	—	—	5	—
化合物(E)	1, 1, 3, 3テトラブチル1, 3ジエウリルオキシカルボニルジスタノキサン	2	2	2	—
	ジブチルスズジアセチルアセテート	—	—	—	2
その他の添加剤	表面処理炭酸カルシウム	40	40	70	70
	シリカ	100	100	70	70
	ビニルトリメトキシシラン	3	3	3	3
	炭化水素樹脂	5	—	—	—
引張り剪断接着力 (N/cm ²)	光を照射せずに貼合した直後	<1.96	<1.96	<1.96	<1.96
	養生10秒以内	4.116	4.998	4.802	5.194
	養生5分後	23.912	30.576	28.224	31.556
	養生30分後	60.172	69.482	79.478	70.756
	養生24時間後	92.61	118.58	114.66	116.62
剥離クリープ力 (剥離長さ、mm)	光を照射せずに貼合した直後	100<	100<	100<	100<
	養生5分後	<1	<1	100<	100<
	養生10分後	<1	<1	<1	<1
	養生30分後	<1	<1	<1	<1

(実施例 3 1)

実施例 2 7 で作製した光反応性組成物を目地部に充填し、500 mJ/cm² (365 nm) の光を照射して、シーリング材として用いた。

光照射 10 分後にはタックフリー状態となり、室温で 24 時間後には、ゴム状態となっていた。

(実施例 3 2 ~ 4 0)

表 7 に示したような配合で、光反応性組成物を作製し、これを接着剤として用いた。

上述の方法により、引張り剪断接着力及び剥離クリープ力を評価し、更に、下記の方法により T 剥離接着力を測定した。結果を表 7 に示した。

[T剥離接着力の測定]

予め長手方向の中心で直角に折り曲げた被着体C溶融亜鉛メッキ鋼板（J I S
G 3 3 0 2、2 5 mm×1 2 0 mm×0. 3 mm）上に得られた光反応性
5 組成物を巾2 5 mm×厚み0. 3 mmとなるように塗布し、塗膜Cを得た。塗膜
Cに5 0 0 m J / c m²のエネルギー量の紫外線（高圧水銀灯、東芝ライテック
社製T O S C U R E 4 0 1）を照射した後、別の予め長手方向の中心で直角に折
り曲げた被着体Cを貼り合わせ評価サンプルを得た。

得られたサンプルは、2 0 °C、R H 5 0 %雰囲気下、所定の時間養生後、引っ
10 張り試験（クロスヘッドスピード5 0 0 mm / m i n）を行い、最大応力をT剥
離接着力とした。

15

20

25

表 7

	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
化合物(A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
化合物(B)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
化合物(C)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
化合物(F)	15	15	15	15	15	15	15	15	15
化合物(E)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
化合物(G)	2官能エポキシ樹脂(エポコート834)	5	—	—	—	—	—	—	—
	4官能エポキシ樹脂(エポコート604)	—	5	—	—	—	—	—	—
	4官能エポキシ樹脂(エポコートGT403)	—	—	5	—	—	2	10	—
	γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン	—	—	—	5	—	—	—	—
その他の添加剤	β -(α -エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン	—	—	—	—	5	—	—	10
	表面処理炭酸カルシウム	70	70	70	70	70	70	70	70
	シリカ	70	70	70	70	70	70	70	70
	ビニルトリエトキシシラン	3	3	3	3	3	3	3	3
T剥離接着力(N/cm ²)									
引張り剪断 接着力 (N/cm ²)	光を照射せずに貼合した直後	50.96	72.52	135.24	141.12	115.64	84.24	101.92	123.48
	養生10秒以内	<1.96	<1.96	<1.96	<1.96	<1.96	<1.96	<1.96	<1.96
	養生5分後	4.704	4.508	4.9	5.684	4.998	4.9	5.684	4.214
	養生30分後	27.93	27.44	32.438	35.672	27.048	26.754	35.476	26.852
剥離クリープ 力(剥離長 さ、mm)	養生24時間後	78.596	79.87	92.414	99.96	86.73	87.808	107.8	88.004
	光を照射せずに貼合した直後	106.82	112.7	147.98	151.9	132.3	135.24	150.92	138.18
	養生5分後	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<
	養生10分後	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<
	養生30分後	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	養生30分後	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

5

10

15

20

25

表7より実施例33～40で得られた光反応性組成物は、化合物(G)を含まない実施例32で得られた光反応性組成物に比べ、T剥離接着力が向上している。更に化合物(G)が一般式(2-2)で表される加水分解性シリル基を有する化合物を用いた実施例36、37、40、及び、化合物(G)中のエポキシ基が3個以上有する化合物を用いた実施例34、35、38、39では、T剥離接着力の更に強い向上効果が確認された。

(実施例41～46)

10 重合体(A)として、ブチルアクリレートと加水分解性の官能基を有するシリル基を有する3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製、KBM-5103)とを、表8に示したような配合比で共重合することで得られる重合体(A1、A2及びA3)を用い、一方、化合物(B)として、無水マレイン酸(ナカライテスク社製)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド(チバスペシャルティケミカル社製、イルガキュア-819)を重合体(A)100重量部に対して表9に示したような配合比で加え、重合体(A)と化合物(B)とが均一になるまで、適宜加熱して、攪拌・混合して光反応性組成物を調製した。どの組成においても白濁は観察されず透明な組成物が得られた。

20 実施例41～46で得られた光反応性組成物に、高圧水銀灯(東芝ライテック社製、TOSURE401)を用いて、エネルギー量 500 mJ/cm^2 (365 nm)の紫外線を照射した後、上述の方法により糸引き発現時間、ゲル分率、及び、硬化厚みを測定した。結果を表9に示した。

また、光反応性組成物の安定性を調べるために、光反応性組成物を遮光下、25℃、1ヶ月放置したが、著しい粘度上昇及びゲルの発生を確認することはできなかった。

(比較例7)

実施例 4 1～4 6 で作製した重合体（A 1、A 2 及び A 3）について各々、照射エネルギー 500 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。紫外線照射後、 25°C で 1 ヶ月養生後には化合物（A 1、A 2 及び A 3）には、粘度、糸引き、ゲル生成を確認できなかった。

5

（実施例 4 7～4 9）

化合物（A）を、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びシクロヘキシルアクリレートの各種アクリル酸エステルと加水分解性の官能基を有するシリル基を有する 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、KBM-5103）とを表 8 に示すような配合比で共重合することで得られる重合体（A 4、A 5 及び A 6）に代えた以外は実施例 4 1～4 6 と同様にして光反応性組成物を得、評価を行った。結果を表 9 に示した。なお、得られた光反応性組成物は、透明な組成物であった。

15 表 8

	重合体A1	重合体A2	重合体A3	重合体A4	重合体A5	重合体A6
ブチルアクリレート	99	95	90	—	—	—
エチルアクリレート	—	—	—	99	—	—
2-エチルヘキシルアクリレート	—	—	—	—	99	—
シクロヘキシルアクリレート	—	—	—	—	—	99
3-アクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1	5	10	1	1	1

表 9 より、実施例で得られた光反応性組成物は光照射直後又は暫くして糸引きが見られる。硬化厚みも化合物 (B) の配合量を選ぶことで、2 mm 以上の厚さまで到達した。

5

(実施例 50～58)

表 10 及び表 11 に示した配合比に従った組成物成分を均一になるまで、適宜加熱して、攪拌・混合することにより光反応性組成物を調製した。どの組成においても白濁は観察されず透明な組成物が得られた。

10 得られた光反応性組成物に窒素ガスのバブリングを組成物量 100 g 程度に対して 5 分間行い、系中の溶存酸素を除去した後、光反応を行った。

得られた光反応性組成物に、高圧水銀灯 (東芝ライテック社製、TOSCURE 401) を用いて、エネルギー量 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ (365 nm) の紫外線を照射し上述の方法によりゲル分率及び硬化厚みを測定し、更に、下記の方法に

15 より生成ゲルの膨潤比を測定した。結果を表 10 及び表 11 に示した。

[生成ゲルの膨潤比の測定]

ゲル分率測定時に得られるテトラヒドロフラン乾燥前のゲルについて、ゲルにテトラヒドロフランが含浸した状態で重量を量り、ゲルのテトラヒドロフラン乾燥前後での重量比を膨潤比とした。すなわち、下記の式にしたがって求めた。

20

$$(\text{膨潤比}) = (\text{テトラヒドロフラン膨潤ゲルの重量}) / (\text{乾燥ゲル重量})$$

表 1 0

		実施例50	実施例51	実施例52	実施例53
化合物 (A)	3トリメトキシシリルプロピ ルアクリレート	100	100	100	100
化合物 (B)	無水マレイン酸	5	2	5	—
化合物	ビス(2, 4, 6-トリメチル ベンゾイル)-フェニル	—	1	1	5
化合物 (C)	イルガキュア651	1	—	—	—
光照射エネルギー (mJ/cm ² 、365nm)		500	500	500	500
ゲル分率 (w t%) / 膨潤比	光照射直後	70.2/19.3	61.8/28.7	70.5/17.0	70.2/18.2
	光照射60分後	72.2/17.2	63.7/26.3	73.2/15.4	74.9/14.5
	光照射180分後	76.6/13.5	67.1/21.2	76.6/12.8	75.1/11.8
	光照射24時間後	84.6/6.4	86.1/7.5	86.1/6.4	85.7/6.7
	光照射4日後	85.2/4.1	83.7/5.3	88.8/4.3	90.4/4.0
	光照射7日後	85.7/4.0	85.4/5.0	89.6/3.9	91.1/3.5
硬化厚み (m m)		>2	>2	>2	>2

表 1 1

	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58
化合物(A)	50	80	—	50	5
化合物(B)	—	—	500	—	—
化合物	5	5	5	5	5
化合物(D)	1	1	1	1	1
3トリメトキシシリルプロピルアクリレート	50	80	—	50	5
3トリメトキシシリルプロピルメタクリレート	—	—	500	—	—
無水マレイン酸	5	5	5	5	5
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シド	1	1	1	1	1
2-エチルヘキシルアクリレート	5	20	50	—	—
アロニックスM-110	—	—	—	50	95
照射エネルギー(mJ/cm ² , 365nm)	500	500	500	500	500
照射直後	78.8/13.6	74.0/14.8	77.0/12.4	77.5/12.5	84.5/6.8
照射60分後	81.9/13.4	75.8/13.6	79.5/12.8	80.1/11.7	86.1/6.6
照射180分後	83.4/10.2	82.3/11.4	80.7/11.9	81.2/9.1	86.5/6.1
照射24時間後	83.6/7.2	85.2/6.0	82.4/8.6	80.5/5.4	82.6/4.7
照射4日後	85.1/4.2	87.6/4.1	84.5/5.3	80.6/3.7	82.9/3.1
照射7日後	84.8/3.7	88.1/3.9	85.4/4.7	80.9/3.5	83.5/2.9
硬化厚み(mm)	>2	>2	>2	>2	>2

5

10

15

20

25

表10及び表11より、実施例50～58で作製した光反応性組成物では、光照射直後から硬化皮膜が見られ、2mm以上の厚さまで到達した。また、組成物中のゲル分率は時間と共に増大し、一方、膨潤比は時間と共に低下しており、光照射後、時間と共にゲル生成と密な架橋形成が進行していることを示した。

- 5 また、安定性を調べるために、組成物を遮光下、25℃、1ヶ月放置したが、著しい粘度上昇及びゲルの発生を確認することはできなかった。

(実施例59～62)

- 10 表12に示した配合比にしたがって、組成物成分を均一になるまで、適宜加熱して、攪拌・混合して光反応性組成物を調製した。どの組成においても白濁は観察されず透明な光反応性組成物が得られた。

得られた組成物に窒素ガスのバブリングを組成物量100g程度に対して5分間行い、系中の溶存酸素を除去した後、光反応を行った。

- 15 得られた光反応性組成物に、高圧水銀灯（東芝ライテック社製、TOSCUR E401）を用いて、エネルギー量1000mJ/cm²（365nm）の紫外線を照射した後、上述の方法により糸引き発現時間、ゲル分率、及び、硬化厚みを測定した。結果を表12に示した。

表 1 2

		実施例59	実施例60	実施例61	実施例62
化合物(A)	MSポリマーS-303	50	90	50	50
化合物(B)	無水マレイン酸	5	5	5	5
	イルガキュア-819	1	1	1	1000
化合物(C)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	50	10	50	—
	水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂	—	—	—	50
化合物(F)	ユニオンカーバイド社製 UVI-6990	3	3	—	3
	旭電化社製SP-170	—	—	3	—
光照射エネルギー (mJ/cm ² , 365nm)		1000	1000	1000	1000
糸引き発現時間 (hr)		0.5	0.17	0.5	24
ゲル分率 (wt%)	光照射直後	0.3	2.8	0.4	0.3
	光照射60分後	10.3	17.6	6.5	0.5
	光照射180分後	12.8	26.2	11.5	0.6
	光照射24時間後	32.1	51.8	34.9	0.8
	光照射4日後	42.3	68.5	38.9	16.4
	光照射7日後	50.1	81.4	42.6	37.1
硬化厚み (mm)		>2	>2	>2	>2

表 1 2 より、組成により糸引き開始時間は異なるものの、ゲル分率は時間と共に増大し、2 mm以上の厚さまで到達した。また、安定性を調べるために、組成物を遮光下、25℃、1ヶ月放置したが、著しい粘度上昇及びゲルの発生を確認することはできなかった。

(実施例 63～77)

重合体 (A) としてポリイソブチレンの末端に加水分解性の官能基を有するシリル基を有する化合物エピオンEP-103S (鐘淵化学工業社製) を用い、化合物 (B)、化合物 (C) として、表 1 3 及び表 1 4 に記載の化合物を用い、表 1 3 及び表 1 4 の組成比にしたがって、組成物成分を均一になるまで、適宜加熱して、攪拌・混合して光反応性組成物を調製した。どの組成においても白濁は観察されず透明な光反応性組成物が得られた。

得られた光反応性組成物に、高圧水銀灯 (東芝ライテック社製、TOSCUR

E 4 0 1) を用いて、表 1 3 及び表 1 4 に示したエネルギー量 (3 6 5 n m) の紫外線を照射し、上述の方法により糸引き発現時間及びゲル分率を測定した。結果を表 1 3 及び表 1 4 に示した。

5 (比較例 8)

重合体 (A) としてポリイソブチレンの末端に加水分解性の官能基を有するシリル基を有する化合物 E P-1 0 3 S (鐘淵化学工業社製) 1 0 0 重量部に、湿気硬化触媒 2 重量部を加えて均一になるまで、適宜加熱して、攪拌・混合して組成物を調製した。この組成物について実施例 6 3 ~ 6 7 と同様の評価を行った。

10 結果を表 1 3 及び表 1 4 に示した。

(比較例 9)

実施例 6 3 ~ 7 7 で用いた重合体 (A) 1 0 0 重量部に対して、光酸発生剤であるスフォニウムアンチモネート塩 (旭電化社製、アデカオプトマー S P-1 7
15 0) を 2 重量部の配合して組成物を作製した。組成物は透明ではなく、白濁した組成物となった。また、この組成物に高圧水銀灯 (東芝ライテック社製、T O S C U R E 4 0 1) を用いて、エネルギー量 1 0 0 0 ~ 2 5 0 0 m J / c m² (3 6 5 n m) の紫外線を照射したが、硬化皮膜はほとんど生成しなかった。また、7 日間ほど 2 3 °C で養生しても、硬化被膜は生成しなかった。

20

25

表 1 3

		実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70
化合物 (A)	エピオンEP-103S	100	100	100	100	100	100	100	100
化合物 (B)	無水マレイン酸	10	10	10	10	10	10	10	10
	無水ブチル酸	—	—	—	—	—	—	—	—
	イルガキュア-819	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物 (C)	ベンジルメチルエーテル	—	10	10	—	—	—	—	—
	トルエン	—	—	—	10	10	—	—	—
	キシレン	—	—	—	—	—	10	10	—
湿気硬化触媒	ラウリルメルカプタン	—	—	—	—	—	—	—	10
	1, 1, 3, 3-テトラブチル	—	—	—	—	—	—	—	—
	-1,3-ジラウリルオキシカ	—	—	—	—	—	—	—	—
光照射エネルギー (mJ/cm ² , 365nm)		1000	1000	2500	1000	2500	1000	2500	1000
系引き発現時間 (hr)		4日	3日	2日	3日	2日	3日	3日	6
ゲル分率 (wt%)	光照射1日後	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	24
	光照射2日後	<1	<1	2	<1	3	<1	<1	45
	光照射5日後	<1	5	15	5	11	1	25	59
	光照射8日後	25	32	45	13	25	8	35	64
	光照射14日後	43	58	65	25	55	30	58	67

表 1 4

化合物(A)	実施例71	実施例72	実施例73	実施例74	実施例75	実施例76	実施例77	比較例8
化合物(B)	100	100	100	100	100	100	100	100
	10	—	—	—	—	—	—	—
	—	10	10	—	—	—	—	—
	—	—	—	2	2	2	2	—
化合物(C)	—	—	—	10	10	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	10	10	10	—	—	10	10	—
湿気硬化触媒	—	—	—	—	—	—	—	2
光照射エネルギー (mJ/cm ² 、365nm)	2500	1000	2500	1000	2500	1000	2500	—
糸引き発現時間 (hr)	2	1	1	1日	6	2	1	5日
ゲル分率 (wt%)	39	67	68	<1	12	49	64	<1
	52	67	69	9	38	64	65	<1
	63	68	69	26	38	66	67	<1
	66	69	69	35	45	68	67	7
	68	70	70	40	52	69	67	14

表 1 3 及び表 1 4 より実施例 6 3 ~ 7 7 で得られた光反応性組成物は光照射後、一部の組成物では数時間後にははやくも糸引きが見られる様になった。また、安定性を調べるために、組成物を遮光下、25℃、1ヶ月放置したが、著しい粘度
5 上昇及びゲルの発生を確認することはできなかった。

一方、比較例 1 の様に従来の湿気硬化触媒を用いた場合、硬化はするものの、糸引きが見られるのに 5 日近くかかり、14 日後であってもそのゲル分率は 20 % 以下と低いものであった。

10 (実施例 7 8)

化合物 (A) として、ポリプロピレングリコールの末端に一般式 (2-2) で表される官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を有する MS ポリマー S-303 (鍾淵化学工業社製) 100 重量部に対して、化合物 (B) として、無水マレイン酸 (ナカライテスク社製) 5 重量部及びビス (2, 4, 6-トリメチル
15 ベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシド (チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュアー 819) 1 重量部を加え、均一になるまで、遮光下、適宜加熱して、攪拌・混合することにより光反応性組成物を調製した。

得られた光反応性組成物をポリエチレン板上に厚みが 50 μm になるように塗工し、高圧水銀灯 (東芝ライテック社製、TOSURE 401) を用いて、
20 000 mJ/cm^2 (16.6 $\text{mW}/\text{cm}^2 \times 60$ 秒、365 nm) の紫外線を照射した。光照射直後から糸引きが見られ、この時のゲル分率は 8 % であった。ゲル分率は光照射から経時的に増加し、30 分後には 48 %、7 時間後には 83 % であった。

25 (実施例 7 9)

更にプロトン補足剤 (酸補足剤) として 2, 6-ジ-tert-ブチルピリジン (アルドリッチ社製) 1 重量部を添加した以外は実施例 7 8 と同様にして光反応性組成物を作製した。

得られた光反応性組成物をポリエチレン板上に厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗工し、高圧水銀灯（東芝ライテック社製、TOSCURE401）を用いて、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ （ $16.6\text{ mW}/\text{cm}^2 \times 60\text{ 秒}$ 、 365 nm ）の紫外線を照射した。光照射直後、ゲルの生成は見られなかったが糸引きは見られた。また、
5 ゲル分率は光照射から経時的に増加し、30分後には37%、7時間後には80%であった。

（比較例10）

化合物（A）として、ポリプロピレングリコールの末端に一般式（2-2）で
10 表される官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を有するMSポリマーS-303（鐘淵化学工業社製）100重量部に対して、市販の芳香族オニウム塩触媒（SP-170、旭電化社製）3重量部を混合し、組成物を調製した。得られた組成物は白濁した外観を呈していた。

得られた組成物をポリエチレン板上に厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗工し、高
15 圧水銀灯（東芝ライテック社製、TOSCURE401）を用いて、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ （ $16.6\text{ mW}/\text{cm}^2 \times 60\text{ 秒}$ 、 365 nm ）の紫外線を照射した。光照射直後から皮膜の生成が観測されが、ゲルの生成は見られなかった。

（比較例11）

20 更にプロトン補足剤（酸補足剤）として2,6-ジ-*tert*-ブチルピリジン（アルドリッチ社製）1重量部を添加した以外は比較例10と同様にして組成物を作製した。

得られた光反応性組成物をポリエチレン板上に厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗工し、高圧水銀灯（東芝ライテック社製、TOSCURE401）を用いて、
25 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ （ $16.6\text{ mW}/\text{cm}^2 \times 60\text{ 秒}$ 、 365 nm ）の紫外線を照射した。光照射直後には被膜の生成は見られず、光を照射する前の組成物と同じような粘調な液体であった。光照射から7時間ほどしてようやく皮膜の生成が認められたが、ゲルの生成は見られなかった。

実施例 78 と実施例 79 を比較すると、プロトン補足剤（酸補足剤）として 2, 6-ジ-tert-ブチルピリジンを少量添加しても被膜やゲルの生成に著しい差異は認められなかった。

- 5 一方、比較例 10 と比較例 11 とを比較するとプロトン補足剤（酸補足剤）として 2, 6-ジ-tert-ブチルピリジンを少量添加することにより皮膜が生成する時間に著しい影響が見られた。

（実施例 80）

- 10 化合物（A）として、ポリプロピレングリコールの末端に一般式（2-2）で表せる官能基を有するポリアルキレンオキシ重合体エクセスター ESS-3630（旭硝子社製）100 重量部に対して、化合物（B）として無水マレイン酸（ナカライテスク社製）5 重量部とイルガキュアー 819（チバスペシャリティケミカルズ社製）1 重量部とを均一になるまで、遮光下、80℃程度まで加熱して、
- 15 攪拌混合することにより、光反応性組成物を得た。

- 得られた光反応性組成物をポリエチレン板上に厚みが 350 μm になるように塗工し、高圧水銀灯（東芝ライテック社製、TOSURE 401）を用いて、厚み 5 mm の硝子板越しに 500 mJ/cm^2 （8.3 $\text{mW}/\text{cm}^2 \times 60$ 秒、365 nm）の紫外線を照射した。光照射後の経時でのゲル分率の変化を表 15
- 20 に示した。

（実施例 81）

- 実施例 80 で作製した光反応性組成物を、遮光下、80℃において、流量 1.0 $\text{mL}/\text{分}$ で窒素ガスを 10 分間バブリングすることにより、溶存酸素を除去し
- 25 た光反応性組成物を得た。

得られた光反応性組成物をポリエチレン板上に厚みが 350 μm になるように塗工し、高圧水銀灯（東芝ライテック社製、TOSURE 401）を用いて、厚み 5 mm の硝子板越しに 500 mJ/cm^2 （8.3 $\text{mW}/\text{cm}^2 \times 60$ 秒、

365 nm) の紫外線を照射した。光照射後の経時でのゲル分率の変化を表 15 に示した。

(実施例 82)

- 5 実施例 81 で作製した溶存酸素を除去した光反応性組成物をポリエチレン板上に厚みが 350 μm になるように塗工し、この塗膜上にポリエチレンシートをラミネートしたガラス板をポリエチレンシート側が塗膜と接するようにしてカバーし、高圧水銀灯 (東芝ライテック社製、TOSCURE 401) を用いて、500 mJ/cm^2 ($8.3 \text{ mW}/\text{cm}^2 \times 60 \text{ 秒}$ 、365 nm) の紫外線をカバー
- 10 した厚み 5 mm のガラス板越しに照射した。そのままの状態で養生したときの、光照射後の経時でのゲル分率の変化を表 15 に示した。

表 15

15			実施例80	実施例81	実施例82
	化合物(A)	ESS-3630	100	100	100
	化合物(B)	無水マレイン酸	5	5	5
		イルガキュア-819	1	1	1
	後処理		なし	窒素ガスバブリング	窒素ガスバブリング +カバー
光照射エネルギー(mJ/cm ² 、365nm)		500	500	500	
20	ゲル分率 (wt%)	光照射2時間後	10.4	0.23	0.25
		光照射14時間後	78.0	55.4	0.23
		光照射24時間後	81.6	62.1	12.6

- 表 15 より、実施例 80、81 で作製した光反応性組成物を比較すると酸素含有率の高い実施例 80 の光は反応性組成物の方がゲルの生成速度が速いことが判
- 25 る。また、実施例 82 では光反応性組成物中の溶存酸素を少なくして更に、光照射後の養生中も空気中の酸素の吸収を妨げるようにした。これによりゲルの生成速度が著しく低くなることが判る。このことより、光反応性組成物は光照射後、酸素存在下 (好気性条件下) で反応が促進されることが判った。

(実施例 8 3)

化合物 (A) として、ポリプロピレングリコールの末端に一般式 (2-2) で表される官能基を有するポリアルキレンオキシ重合体エクセスター ESS-3630 (旭硝子社製) 100 重量部に対して、化合物 (B) として無水マレイン酸 (ナカライテスク社製) 5 重量部とイルガキュアー 819 (チバスペシャリティケミカルズ社製) 1 重量部とを均一になるまで、遮光下、80℃程度まで加熱して、攪拌混合することにより光反応性組成物を得た。

得られた光反応性組成物が室温まで冷えたところで、更に、ビニルエーテルとしてトリメチロールプロパントリビニルエーテル (BASF 社製) 3 重量部を加え光反応性組成物を得た。

得られた光反応性組成物をポリエチレン板上に厚みが 350 μm になるように塗工し、高圧水銀灯 (東芝ライテック社製、TOSCORE 401) を用いて、厚み 5 mm の硝子板越しに 500 mJ/cm^2 (8.3 $\text{mW}/\text{cm}^2 \times 60$ 秒、365 nm) の紫外線を照射した。

光照射後の経時でのゲルの生成は、照射直後からゲルが 40% 生成し、14 時間後には 50%、24 時間後には 85% のゲル分率が得られた。

少量のビニルエーテルの添加により、実施例 80 で作製した光反応性組成物に比べ、紫外線照射直後から高い割合でゲルが生成することが判った。

20

(実施例 8 4)

化合物 (A) として、ポリプロピレングリコールの末端に一般式 (2-2) で表される官能基を有するポリアルキレンオキシ重合体エクセスター ESS-3630 (旭硝子社製) 100 重量部に対して、化合物 (B) として無水マレイン酸 (ナカライテスク社製) 5 重量部とイルガキュアー 819 (チバスペシャリティケミカルズ社製) 1 重量部を均一になるまで、遮光下、80℃程度まで加熱して、攪拌混合することにより光反応性組成物を得た。

得られた光反応性組成物が室温まで冷えたところで、更に、加水分解により 1

分子中にシラノール基を1個生成する化合物又は1分子中にシラノール基を1個有する化合物としてトリメチルメトキシシラン（信越化学社製）1重量部を加え、光反応性組成物を得た。

得られた光反応性組成物をポリエチレン板上に厚みが350 μm になるように
5 塗工し、高圧水銀灯（東芝ライテック社製、TOSCURE 401）を用いて、
厚み5 mmの硝子板越しに500 mJ/cm^2 （8.3 $\text{mW}/\text{cm}^2 \times 60$ 秒、
365 nm）の紫外線を照射したところ、光照射後48時間後には架橋した皮膜
が得られた。

得られた皮膜の伸びを評価したところ、破断点伸びが450%であった。

10

（実施例85）

トリメチルメトキシシランの添加量を5重量部とした以外は実施例84と同様
にして、光反応性組成物を作製し、更に紫外線を照射して架橋した皮膜を得た。

得られた皮膜の伸びを評価したところ、破断点伸びが550%であった

15

（比較例12）

トリメチルメトキシシランを加えなかった以外は実施例84と同様にして、光
反応性組成物を作製し、更に紫外線を照射して架橋した皮膜を得た。

得られた皮膜の伸びを評価したところ、破断点伸びが300%であった。

20

（実施例86～88）

化合物（A）としてテトラエトキシシラン（以下、TEOSともいう）又は加
水分解性官能基を有するシリコーンオリゴマー（三菱化学社製、MKCシリケー
トMS57：以下、MS57ともいう）又はビス（トリメトキシシリルエチニル
25 ）ベンゼン（以下、BSEBともいう）を、化合物（B）としてビス（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シド（チバスペシャリ
ティケミカルズ社製、イルガキュアー819：以下、Irgともいう）を、また、
溶媒としてテトラヒドロフラン（以下、THFともいう）を用い、これらを表1

6に示す配合割合で混合し、化合物（A）と化合物（B）とが均一な混合溶液となるまで遮光下で攪拌を行い組成物を得た。得られた組成物はいずれも白濁しておらず透明であった。

5 なお、テトラエトキシシランは下記式（A-3）で表される化合物であり、加水分解性官能基を有するシリコーンオリゴマーは下記式（A-4）で表される化合物であり、ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンは下記式（A-5）で表される化合物であり、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シドは下記式（B-1）で表される化合物である。

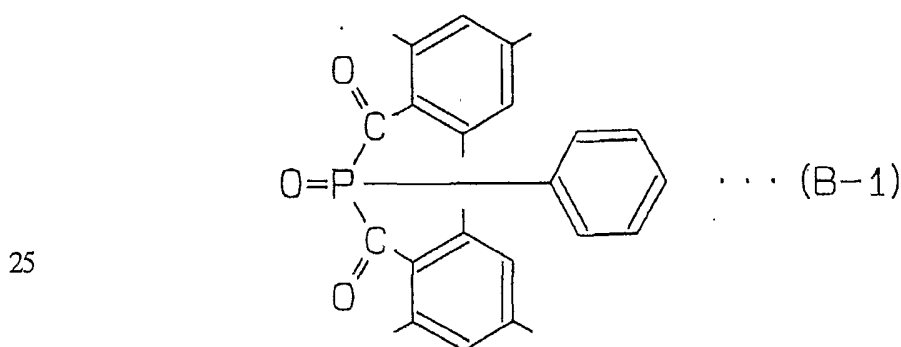
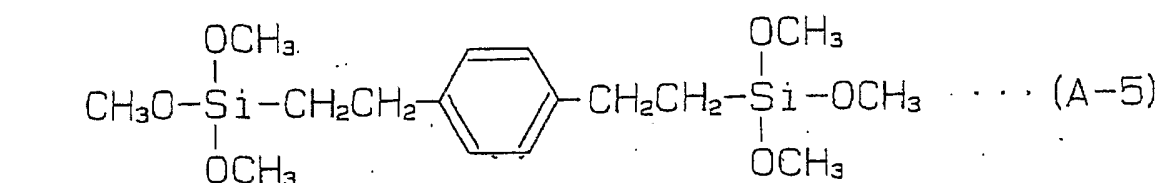
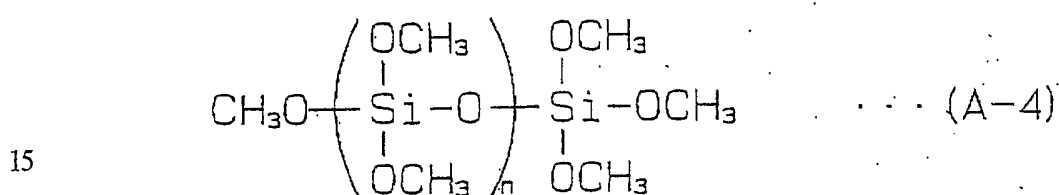
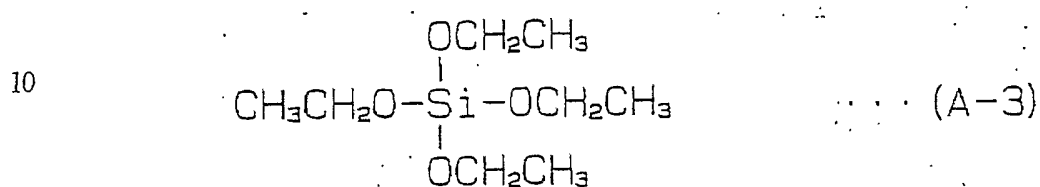


表 1 6

	化合物(A)		化合物(B)		溶媒	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実施例86	TEOS	100	Irg	5	THF	30
実施例87	MS57	100	Irg	5	THF	30
実施例88	BSEB	100	Irg	5	THF	30

実施例86～88で作製した組成物をシリコンウエハ又はガラス基板上にスピ
ンコートを用いて1000rpm、10秒の条件で塗布し、365nmにおける
照射強度が40mW/cm²の高圧水銀灯（東芝ライテック社製、TOSCUR
E401）を用いて120秒間、4800mJ/cm²の紫外線を照射した。

いずれの組成物においても紫外線を照射した後は無色透明の薄膜となった。

また、得られた薄膜はいずれも2-プロパノールやテトラヒドロフラン等の溶
剤には溶解しなかった。このことから、実施例86～88で作製した組成物が光
硬化性を有することが確認できた。

（実施例89～91）

化合物（A）としてテトラエトキシシラン（TEOS）、シリコンオリゴマ
ー（MS57）又はビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼン（BSEB）
を用い、これらの化合物（A）と2-プロパノール（以下、IPAともいう）及
び0.1Nの塩酸とを、表17に示した配合割合で混合した。

得られた混合溶液を十分に攪拌した後、混合溶液100重量部に対して、化
合物（B）として無水安息香酸（以下、BAともいう）3重量部を加え攪拌して光
反応性組成物を得た。得られた組成物はいずれも白濁しておらず透明であった。

なお、無水安息香酸は下記式（B-2）で表される化合物である。

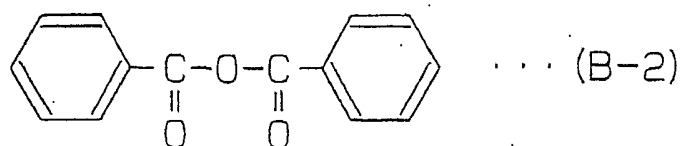


表 1 7

5

	化合物 (A)		溶媒		0. 1N塩酸 (重量部)
	種類	重量部	種類	重量部	
実施例89	TEOS	40	IPA	145	15
実施例90	MS57	40	IPA	145	15
実施例91	BSEB	37. 5	IPA	150	10. 8

実施例 8 9～9 1 で作製した光反応性組成物をシリコンウエハ又はガラス基板上にスピコートにより塗布し、高圧水銀灯から照射される紫外線の一部をマスクして光反応性組成物に紫外線を照射した。

10 その後、2-プロパノールを用いて光反応性組成物を塗布した塗布面を1～2分間洗浄したところ、紫外線が照射された部分を観察すると薄膜は残存していたが、マスクされ紫外線が照射されなかった部分は2-プロパノールに溶解して残存していなかった。

15 この結果から、実施例 8 9～9 1 で得られた光反応性組成物はパターン形成材料として利用できることがわかった。

(比較例 1 3～1 8)

20 化合物 (B) を加えなかったこと以外は実施例 8 6～9 1 と同様にして組成物を調製した。得られた組成物をシリコンウエハ又はガラス基板上にスピコートにより塗布し、高圧水銀灯を用いて紫外線を照射したが、いずれも硬化せず、また、2-プロパノール又はテトラヒドロフランに溶解した。

このことから、比較例 1 3～1 8 で作製した組成物は、光反応性を示さず、光を照射しても硬化しないことがわかった。

25 (比較例 1 9)

実施例 8 6 で得られた組成物をシリコンウエハ又はガラス基板上にスピコートにより塗布した。そして、紫外線を照射することなく2-プロパノールを用いて組成物を塗布した塗布面を1～2分間洗浄したところ、2-プロパノールに溶

解してしまい残存物は観察されなかった。

(比較例 20～25)

実施例 86～91における化合物 (B) にあたる化合物をアセチルアセトンに
5 代えたこと以外は、実施例 86～91 と同様にして組成物を得た。得られた組成物をシリコンウエハ又はガラス基板にスピコートにより塗布し、高圧水銀灯を用いて紫外線を照射したが、いずれも硬化せず、また、2-プロパノール又はテトラヒドロフランに溶解した。

このことから、比較例 20～25 で作製した組成物は、光反応性を示さず、光
10 を照射しても硬化しないことがわかった。

なお、化合物 (A) として TEOS を用いた場合は、組成物に光を照射しても塗布面から組成物が揮発してしまった。

(実施例 92～98)

15 化合物 (A)、化合物 (B) 及び溶媒として表 18 に示した配合割合で混合し遮光下で攪拌して組成物を得た。なお、表 18 に記載されている「イルガキュア 819」は、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名であり、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シドである。

得られた組成物はいずれも白濁しておらず透明な溶液であった。

20 実施例 92～98 で作製した組成物をシリコンウエハ又はガラス基板上にスピコートを用いて塗布し、紫外線を照射したところ、いずれの組成物においても紫外線を照射した後は薄膜となり、この薄膜はいずれも 2-プロパノールやテトラヒドロフラン等の溶剤には溶解しなかった。このことから、実施例 92～98 で作製した組成物が光硬化性を有することが確認できた。

25 また、実施例 95 で得られた組成物をシリコンウエハ又はガラス基板上にスピコートにより塗布した後、線幅 30 μm 、線間隔 40 μm のフォトマスクを用いて高圧水銀灯から照射される紫外線の一部をマスクして紫外線を照射し、2-プロパノールにより露光面を現像すると未照射部分が除去されパターンが形成さ

れた。

(比較例 2 6、 2 7)

表 1 8 に示した配合割合で化合物 (A)、アセチルアセトン及び溶媒を混合し
5 遮光下で攪拌を行い溶液を得た。得られた溶液をシリコンウエハ又はガラス基板
上に塗布し紫外線を照射したが組成物は硬化しなかった。

表 1 8

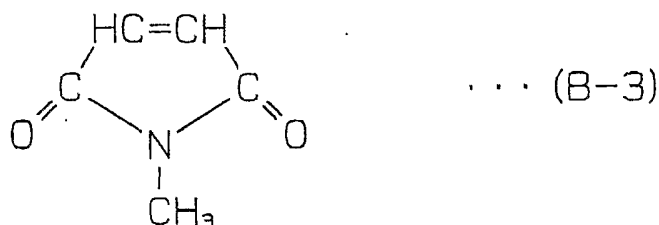
	化合物 (A)		化合物 (B)		その他		溶媒	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実施例 92	ホウ酸トリメチル	100	無水安息香酸	10	—	—	2-プロパノール	150
実施例 93	アルミニウムトリス(アセチルアセトナート)	100	イルガキョ7819	5	—	—	トルエン	250
実施例 94	チタニウムテトライソプロポキシド	100	無水安息香酸	10	—	—	2-プロパノール	400
実施例 95	シルコニウムn-ブトキシド	100	無水安息香酸	10	—	—	2-プロパノール	400
実施例 96	タリウムn-ブトキシド	100	N-フェニルマレイミド	10	—	—	テトラヒドロフラン	400
実施例 97	酢酸亜鉛	100	無水安息香酸	10	—	—	メタノール	400
実施例 98	硝酸インジウム塩化スズ(IV)	90 10	無水安息香酸	10	—	—	メタノール	100
比較例 26	ホウ酸トリメチル	100	—	—	アセチルアセトン	20	2-プロパノール	300
比較例 27	酢酸亜鉛	100	—	—	アセチルアセトン	20	2-プロパノール	300

(実施例 9 9)

化合物 (A) としてビス (トリメトキシシリルエチニル) ベンゼン 100 重量部、化合物 (B) として下記式 (B-3) で表される N-メチルマレイミド 25 重量部、及び、有機溶媒としてテトラヒドロフラン 1.25 重量部を、遮光下で、均一に攪拌混合して、組成物を作製した。得られた組成物は白濁しておらず透明であった。

得られた組成物をシリコンウエハ又はガラス基板上にスピコートを用いて 1000 rpm、10 秒の条件で塗布し、365 nm における照射強度が 40 mW / cm² の高圧水銀灯 (東芝ライテック社製、TOSURE 401) を用いて 120 秒間、4800 mJ / cm² の紫外線を照射したところ、無色透明の薄膜となった。得られた薄膜を 200℃ 1 時間の熱処理を行った後、2-プロパノールに 1~2 分間浸漬したが、溶解しなかった。このことから、この組成物が光硬化性を有することが確認できた。

更に、得られた組成物をシリコンウエハ又はガラス基板上にスピコートにより塗布し、高圧水銀灯から照射される紫外線の一部をマスクして組成物に 4800 mJ / cm² の紫外線を照射した。200℃ 1 時間の熱処理を行った後、2-プロパノールを用いて組成物を塗布した塗布面を 1~2 分間洗浄したところ、紫外線が照射された部分を観察すると薄膜は残存していたが、マスクされ紫外線が照射されなかった部分は 2-プロパノールに溶解して残存していなかった。この結果から、得られた組成物はパターン形成材料として利用できることがわかった。



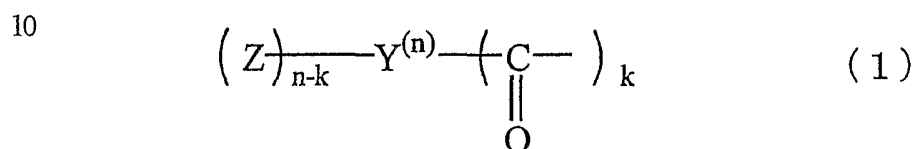
産業上の利用可能性

本発明によれば、光を照射することにより加水分解性金属化合物が反応する光反応性組成物を提供できる。

請求の範囲

1. 金属原子に加水分解性の官能基が結合した加水分解性金属化合物（A）と、
光を照射することにより酸素存在下で化合物（A）の反応、重合又は架橋を促進
5 させる化合物（B）とを含むことを特徴とする光反応性組成物。

2. 金属原子に加水分解性の官能基が結合した加水分解性金属化合物（A）と、
下記一般式（1）で表される分子骨格を有する化合物（B）とを含有することを
特徴とする光反応性組成物。

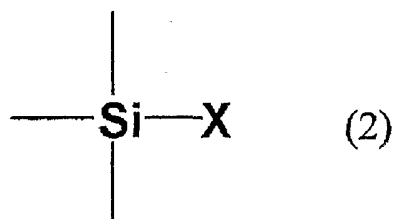


式中、nは2、3、4又は5の整数を表し、kはn以下の整数を表し、Yは周期
表のI V B族、V B族、又は、V I B族の原子を表し、Zは水素基、水酸基、メ
15 ルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボ
ニルオキシ基、又は、オキソ基を表し、それぞれ同一であっても異なっても
良い。ただしYが炭素のときはZのうち少なくとも1つは芳香環又は不飽和結合
を有する基である。

20 3. 加水分解性金属化合物（A）は、金属元素のアルコキシド、フェノキシド、
ベンジルオキシド、硝酸塩、塩化物、有機酸塩又は有機金属錯体であり、又は、
加水分解性金属化合物（A）が複数種の金属化合物からなる場合には、その少な
くとも1種が金属元素のアルコキシド、フェノキシド、ベンジルオキシド、硝酸
塩、塩化物、有機酸塩又は有機金属錯体であることを特徴とする請求の範囲第1
25 又は2項記載の光反応性組成物。

4. 加水分解性金属化合物（A）は、下記一般式（2）で表される分子骨格を1
分子中に複数個有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第1、2又は3

項記載の光反応性組成物。



式中、Xは加水分解性を有する官能基又は配位子を表す。

5 5. 加水分解性金属化合物 (A) は、下記一般式 (2-1) で表される化合物 (A 1) であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3又は4項記載の光反応性組成物。



式中、mは2、3又は、4の整数を表し、Rは炭化水素基を表し、Xは加水分解性を有する官能基を表す。

15

6. 加水分解性金属化合物 (A) は、下記一般式 (2-2) で表される分子骨格を1分子中に少なくとも1個以上有する化合物 (A 2) であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4又は5項記載の光反応性組成物。



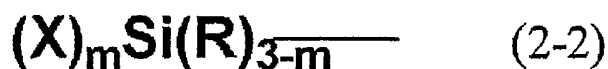
20

式中、mは1、2又は3の整数を表し、Rは炭化水素基を表し、Xは加水分解性を有する官能基を表す。

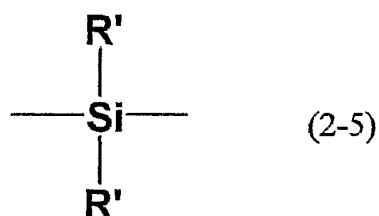
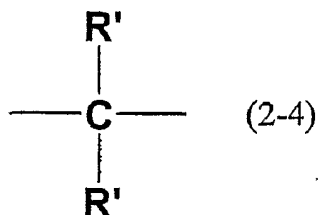
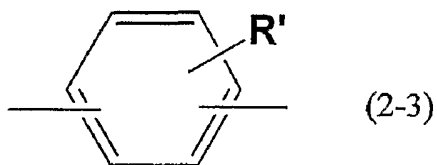
7. 加水分解性金属化合物 (A) は、下記一般式 (2-2) 表される分子骨格を1分子中に少なくとも1個以上有し、かつ、下記一般式 (2-3)、下記一般式 (2-4)、下記一般式 (2-5)、下記一般式 (2-6)、下記一般式 (2-7) 及び下記一般式 (2-8) からなる群より選択される少なくとも1種の分子骨格を有する化合物 (A 3) であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、

25

4 又は 5 項記載の光反応性組成物。



式中、 m は 1、2 又は 3 の整数を表し、 R は炭化水素基を表し、 X は加水分解性を有する官能基を表す。



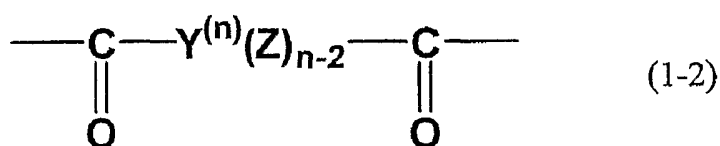
式中、 R' は水素原子、脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基を表す。なお、これらの炭化水素基はアミノ基、水酸基、エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン結合、ウレア基、イミド基、エステル結合等の架橋反応を阻害しない官能基又は結合を有していてもよい。

8. 化合物 (A 1)、化合物 (A 2)、又は、化合物 (A 3) において、 X がアルコキシ基であることを特徴とする請求の範囲第 1、2、3、4、5、6 又は 7 項記載の光反応性組成物。

9. 加水分解性金属化合物 (A) は、化合物 (A 1)、化合物 (A 2)、化合物

(A 3)、及び、これら以外の加水分解性金属化合物を組み合わせることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7又は8項記載の光反応性組成物。

- 5 10. 化合物(B)は、下記一般式(1-2)で表される分子骨格を有する化合物(B1)であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8又は9項記載の光反応性組成物。



10

式中、nは2、3、4又は5の整数を表し、Yは周期表のIVB族、VB族又はVIB族の原子を表し、Zは水素基、炭化水素基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基、又は、オキシ基を表す。

15

11. 化合物(B1)は、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド、又は、ビスアシルホスフィンであることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10項記載の光反応性組成物。

- 20 12. 更に、光ラジカル発生剤(C)を含有することを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11項記載の光反応性組成物。

13. 更に、水素ラジカル供与剤(D)を含有することを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12項記載の光反応性組成物。

25

14. 化合物(A2)は、更に重合性不飽和基を有することを特徴とする請求の範囲第6、7、8、9、10、11、12又は13項記載の光反応性組成物。

15. 重合性不飽和基は、ラジカル重合性不飽和基であることを特徴とする請求の範囲第14項記載の光反応性組成物。

5 16. ラジカル重合性不飽和基は、メタクリロイル基又はアクリロイル基であることを特徴とする請求の範囲第15項記載の光反応性組成物。

17. 更に、化合物(A1)、化合物(A2)、化合物(A3)の加水分解・縮合反応を促進する有機金属化合物(E)を含有することを特徴とする請求の範囲
10 第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15
又は16項記載の光反応性組成物。

18. 更に、重合性基を有する化合物(F)を含有することを特徴とする請求の
範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、
15 15、16又は17項記載の光反応性組成物。

19. 重合性基はラジカル重合性不飽和基であることを特徴とする請求の範囲第
18項記載の光反応性組成物。

20 20. ラジカル重合性不飽和基は、アクリロイル基又はメタクリロイル基であることを特徴とする請求の範囲第19項記載の光反応性組成物。

21. 重合性基は、カチオン重合性基であることを特徴とする請求の範囲第18
項記載の光反応性組成物。

25

22. 化合物(F)は、カチオン重合性基と下記一般式(2-2)で表される分子骨格を有することを特徴とする請求の範囲第21項記載の光反応性組成物。



式中、 m は1、2又は3の整数を表し、 R は炭化水素基を表し、 X は加水分解性を有する官能基を表す。

23. 更に、光照射によりカチオン重合性基を有する化合物（F）を重合又は架橋させる化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第21、22項記載の光反応性組成物。

24. 化合物（F）は、ビニルオキシ基を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第18項記載の光反応性組成物。

10

25. 更に、化合物（F）の重合開始剤を含有することを特徴とする請求の範囲第18、19、20、21、22、23又は24項記載の光反応性組成物。

26. 更に、エポキシ基を有する化合物（G）を含有することを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24又は25項記載の光反応性組成物。

27. 化合物（G）は、下記一般式（2-2）で表される分子骨格を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第26項記載の光反応性組成物。



式中、 m は1、2又は3の整数を表し、 R は炭化水素基を表し、 X は加水分解性を有する官能基を表す。

25

28. 化合物（G）は、エポキシ基を1分子中に3個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第26又は27項記載の光反応性組成物。

29. 更に、加水分解により1分子中にシラノール基を1個生成する化合物又は1分子中にシラノール基を1個有する化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、
5 27又は28項記載の光反応性組成物。

30. 更に、酸素を含有することを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28又は29項記載の
10 光反応性組成物。

31. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29又は30記載の項記載の光反応性組成物を硬化させる方法であって、光が照射された前記光反応性組成物に少なくとも酸素ガスを
15 含むガスを接触させることを特徴とする光反応性組成物の硬化方法。

32. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
20 25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物に光を照射することによって得られる生成物。

33. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25 25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなることを特徴とする光反応性後硬化性組成物。

34. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、

13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とする光反応性接着剤組成物。

- 5 35. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とする光反応性シーリング剤組成物。

- 10 36. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とする光反応性パターン形成材料組成物。

- 15 37. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とする光反応性コーティング剤組成物。

- 20 38. 請求の範囲第37項記載の光反応性コーティング剤組成物を光照射により
硬化させてなることを特徴とするコーティング剤。

39. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25 25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とする導電材料組成物。

40. 請求の範囲第39項記載の導電材料組成物を光照射により硬化させてなる

ことを特徴とする導電材料。

- 4 1. 請求の範囲第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
5 25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とする絶縁材料組成物。

4 2. 請求の範囲第 4 1 項記載の絶縁材料組成物を光照射により硬化させてなる
ことを特徴とする絶縁材料。

10

- 4 3. 請求の範囲第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とする半導体材料組成物。

15

4 4. 請求の範囲第 4 3 項記載の半導体材料組成物を光照射により硬化させてな
ることを特徴とする半導体材料。

- 4 5. 請求の範囲第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
20 13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とする誘電材料組成物。

4 6. 請求の範囲第 4 5 項記載の誘電材料組成物を光照射により硬化させてなる
25 ことを特徴とする誘電材料。

- 4 7. 請求の範囲第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、

25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなることを特徴とする透明導電材料組成物。

48. 請求の範囲第47項記載の透明導電材料組成物を光照射により硬化させてなることを特徴とする透明導電材料。

49. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなることを特徴とする反射防止膜材料。

50. 請求の範囲第49項記載の反射防止膜材料を光照射により硬化させてなることを特徴とする反射防止膜。

51. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなることを特徴とするPDP、EL素子用隔壁材料組成物。

52. 請求の範囲第51項記載のPDP、EL素子用隔壁材料組成物を光照射により硬化させてなることを特徴とするPDP、EL素子用隔壁。

53. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなることを特徴とするマイクロレンズ組成物。

54. 請求の範囲第53項記載のマイクロレンズ組成物を光照射により硬化させ

てなることを特徴とするマイクロレンズ。

55. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
5 25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とするレジスト材料組成物。

56. 請求の範囲第55項記載のレジスト材料組成物を光照射により硬化させて
なることを特徴とするレジスト材料。

10

57. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とする光ファイバー材料組成物。

15

58. 請求の範囲第57項記載の光ファイバー材料組成物を光照射により硬化さ
せてなることを特徴とする光ファイバー材料。

59. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
20 13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、
25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなるこ
とを特徴とするカラーフィルター材料組成物。

60. 請求の範囲第59項記載のカラーフィルター材料組成物を光照射により硬
25 化させてなることを特徴とするカラーフィルター材料。

61. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、
13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、

25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなることを特徴とするシール材料組成物。

62. 請求の範囲第61項記載のシール材料組成物を光照射により硬化させてなることを特徴とするシール材料。

63. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなることを特徴とするガス透過膜組成物。

64. 請求の範囲第63項記載のガス透過膜組成物を光照射により硬化させてなることを特徴とするガス透過膜。

65. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29又は30項記載の光反応性組成物を用いてなることを特徴とするガスバリア膜組成物。

66. 請求の範囲第65項記載のガスバリア膜組成物を光照射により硬化させてなることを特徴とするガスバリア膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G77/00, C08G79/00, C08L87/00, C08L101/10, C09D187/00,
C09D201/10, C09J187/00, C09J201/10, C08J5/18, C09K3/10,
G02B1/10, G02B3/00, G02B5/20, G02B6/13, G03F7/075, H01B1/12,

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)

Int.Cl⁷ C08G77/00-62, C08G79/00-14, C08L83/00-16, C08L85/00-04,
C08L87/00, C08L101/10, C09D183/00-16, C09D185/00-04,
C09D187/00, C09D201/10, C09J183/00-16, C09J185/00-04,

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

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

CAS ONLINE, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-1648 A (JSR Corp.), 07 January, 2000 (07.01.00), Claims 1 to 13; Par. Nos. [0002], [0008], [0024] to [0046] (Particularly, [0025], [0030], [0033]), [0053], [0056], [0058] to [0073], [0074] to [0083] (Particularly, [0080]), [0085] to [0087], [0088] to [0091], [0093], [0095], [0100], [0117] to [0130], [0208] to [0210] & EP 965618 A1 & US 6207728 B1 & JP 2000-109560 A & JP 2000-109694 A & JP 2000-109695 A	1-38, 41-46, 49-58, 61-66 39-40, 47-48, 59-60

☒ 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 document 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

28 June, 2002 (28.06.02)

Date of mailing of the international search report

16 July, 2002 (16.07.02)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-169755 A (JSR Corp.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims 1 to 2, 4; Par. Nos. [0001], [0007], [0015] to [0023] (Particularly, [0020] to [0022]), [0024] to [0031], [0036] to [0042] (Particularly, [0040]), [0043], [0052] to [0055] (Particularly, [0054], [0055]), [0056], [0063] (Family: none)	1-12, 14-16, 18-33, 36-38, 55-56, 59-60 13, 17, 34-35, 39-54, 57-58, 61-66
X A	JP 2000-171604 A (JSR Corp.), 23 June, 2000 (23.06.00), Claims; 1 to 2, 5; Par. Nos. [0001], [0010], [0014] to [0023] (Particularly, [0020] to [0022]), [0024] to [0031], [0032] to [0038] (Particularly, [0036]), [0039], [0067] to [0070] (Particularly, [0069], [0070]), [0075], [0080] (Family: none)	1-12, 14-16, 18-33, 36-38, 49-50, 55-56, 59-60 13, 17, 34-35, 39-48, 51-54, 57-58, 61-66
X A	JP 2000-298352 A (JSR Corp.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims 1, 4, 5, 7, 8 to 10; Par. Nos. [0001], [0004] to [0005], [0012], [0017] to [0018], [0019] to [0020], [0021] to [0024], [0025], [0026], [0033], [0047], [0050], [0063], [0094] (Family: none)	1-12, 14-23, 25-27, 30-33, 35-48, 55-56, 61-62 13, 24, 28-29, 34, 49-54, 57-60, 63-66
A	JP 2000-66051 A (JSR Corp.), 03 March, 2000 (03.03.00), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-66
A	JP 2000-144012 A (JSR Corp.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims 1 to 9 (Family: none)	1-66
A	JP 2000-167993 A (JSR Corp.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims 1 to 8 (Family: none)	1-66
A	JP 2000-327980 A (JSR Corp.), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims 1 to 3, 8; Par. No. [0015] (Family: none)	1-66
A	JP 2001-83342 A (JSR Corp.), 30 March, 2001 (30.03.01), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-66
A	JP 2001-83710 A (JSR Corp.), 30 March, 2001 (30.03.01), Claims 1 to 5 (Family: none)	1-66

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2001-288364 A (JSR Corp.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims 1 to 10 (Family: none)	1-66
P,A	JP 2001-300951 A (JSR Corp.), 30 October, 2001 (30.10.01), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-66
P,X	JP 2002-69387 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0013] to [0017]	1-15,17-21, 23-26,28, 30-34
P,A	(Particularly, [0017]), [0018], [0019] to [0030] (Particularly, [0025]), [0031] to [0034] (Particularly, use of compound (D) in all the working examples and comparative examples), [0041] to [0043] (Family: none)	16,22,27,29, 35-66
A	JP 2-43215 A (General Electric Co.), 13 February, 1990 (13.02.90), Claims 1 to 16 & EP 345575 A1 & US 4966922 A	1-66

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03520

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

Int.Cl⁷ H01B3/46, H01L51/00, H05B33/12, H05B33/14, H05B33/22

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

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched(International Patent Classification (IPC))

Int.Cl⁷ C09J187/00, C09J201/10, C08J5/18, C09K3/10, G02B1/10, G02B3/00, G02B5/20, G02B6/13, G03F7/075, H01B1/12, H01B3/46, H01L51/00, H05B33/12-22

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 77/00, C08G 79/00, C08L 87/00, C08L101/10, C09D187/00, C09D201/10, C09J187/00,
C09J201/10, C08J 5/18, C09K 3/10, G02B 1/10, G02B 3/00, G02B 5/20, G02B 6/13,
G03F 7/075, H01B 1/12, H01B 3/46, H01L 51/00, H05B 33/12, H05B 33/14, H05B 33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G77/00-62, C08G79/00-14, C08L83/00-16, C08L85/00-04, C08L87/00, C08L101/10, C09D183/00-16,
C09D185/00-04, C09D187/00, C09D201/10, C09J183/00-16, C09J185/00-04, C09J187/00, C09J201/10, C08J5/18,
C09K3/10, G02B1/10, G02B3/00, G02B5/20, G02B6/13, G03F7/075, H01B1/12, H01B3/46, H01L51/00, H05B33/12-22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002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)

CAS ONLINE
WPI/L

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 請求の範囲の番号
X	JP 2000-1648 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.01.07, 請求項1~13, 段落[0002], [0008], [0024]~ [0046] (特に [0025] [0030] [0033]), [0053], [0056], [0058]~[0073], [0074]~[0083] (特に [0080]), [0085]~[0087], [0088]~[0091], [0093], [0095], [0100], [0117]~[0130], [0208]~[0210] & EP 965618 A1 & US 6207728 B1 & JP 2000-109560 A & JP 2000-109694 A & JP 2000-109695 A	1-38, 41-46, 49-58, 61-66 39-40, 47-48 59-60

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.06.02

国際調査報告の発送日

19.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2000-169755 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.06.20, 請求項1~2, 4, 段落[0001], [0007], [0015]~ [0023] (特に[0020]~[0022]), [0024]~[0031], [0036]~[0042] (特に [0040]), [0043], [0052]~[0055] (特に[0054][0055]), [0056], [0063] (ファミリーなし)	1-12, 14-16, 18-33, 36-38, 55-56, 59-60 13, 17, 34-35, 39-54, 57-58, 61-66
X A	J P 2000-171604 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.06.23, 請求項1~2, 5, 段落[0001], [0010], [0014]~ [0023] (特に[0020]~[0022]), [0024]~[0031], [0032]~[0038] (特に [0036]), [0039], [0067]~[0070] (特に[0069][0070]), [0075], [0080] (ファミリーなし)	1-12, 14-16, 18-33, 36-38, 49-50, 55-56, 59-60 13, 17, 34-35, 39-48, 51-54, 57-58, 61-66
X A	J P 2000-298352 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.10.24, 請求項1, 4, 5, 7, 8~10, 段落[0001], [0004]~ [0005], [0012], [0017]~[0018], [0019]~[0020], [0021]~[0024], [0025], [0026], [0033], [0047], [0050], [0063], [0094] (ファミリーなし)	1-12, 14-23, 25-27, 30-33, 35-48, 55-56, 61-62 13, 24, 28-29, 34, 49-54, 57- 60, 63-66
A	J P 2000-66051 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.03.03, 請求項1~6 (ファミリーなし)	1-66
A	J P 2000-144012 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.05.26, 請求項1~9 (ファミリーなし)	1-66
A	J P 2000-167993 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.06.20, 請求項1~8 (ファミリーなし)	1-66
A	J P 2000-327980 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.11.28, 請求項1~3, 8, 段落[0015] (ファミリーなし)	1-66
A	J P 2001-83342 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.03.30, 請求項1~6 (ファミリーなし)	1-66
A	J P 2001-83710 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.03.30, 請求項1~5 (ファミリーなし)	1-66

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2001-288364 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.10.16, 請求項1~10 (ファミリーなし)	1-66
PA	JP 2001-300951 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.10.30, 請求項1~4 (ファミリーなし)	1-66
PX	JP 2002-69387 A (積水化学工業株式会社) 2002.03.08, 請求項1~6, 段落[0013]~[0017] (特に[0017]), [0018], [0019]~[0030] (特に[0025]), [0031]~[0034] (特に全ての実	1-15, 17-21, 23-26, 28, 30- 34
PA	施例及び比較例における化合物(D)の使用), [0041], [0043] (ファミリーなし)	16, 22, 27, 29, 35-66
A	JP 2-43215 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 1990.02.13, 請求項1~16 & EP 345575 A1 & US 4966922 A	1-66