

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5889246号  
(P5889246)

(45) 発行日 平成28年3月22日 (2016. 3. 22)

(24) 登録日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 290/04 (2006.01)** CO8F 290/04  
 CO8F 2/48 (2006.01) CO8F 2/48  
 CO8F 265/06 (2006.01) CO8F 265/06

請求項の数 4 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2013-133025 (P2013-133025)	(73) 特許権者	514056229
(22) 出願日	平成25年6月25日 (2013. 6. 25)		ヘンケル アイピー アンド ホールディ ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ ンクテル ハフツング
(62) 分割の表示	特願2008-518264 (P2008-518264) の分割		ドイツ連邦共和国 40589 デュッセ ルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
原出願日	平成18年6月19日 (2006. 6. 19)	(74) 代理人	100106297
(65) 公開番号	特開2013-237847 (P2013-237847A)		弁理士 伊藤 克博
(43) 公開日	平成25年11月28日 (2013. 11. 28)	(74) 代理人	100129610
審査請求日	平成25年7月4日 (2013. 7. 4)		弁理士 小野 暁子
(31) 優先権主張番号	60/692, 446	(72) 発明者	ライオンバーガー、 ジェイムズ イー。 アメリカ合衆国 06067 コネチカッ ト州 ロッキー ヒル ペクォット ドラ イブ 40
(32) 優先日	平成17年6月21日 (2005. 6. 21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性エラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリロイル末端ビニルポリマーのホモポリマーおよび  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリロイル末端ビニルポリマーのコポリマーからなる群から選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む 35 ~ 95 重量%のエラストマー、

b) 19 ~ 36 重量%の(メタ)アクリル系反応物、ならびに

c) 0.1 ~ 10.0 重量%の可視光の光開始剤

を含む組成物であって、

ただし、該  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリロイル末端ビニルポリマーは、分子当



(式中、R は水素または 1 ~ 20 個の炭素原子の有機基を表す。)

【請求項 2】

(メタ)アクリル系反応物の含有量が 20 重量%以上である、請求項 1 に記載の組成物

【請求項 3】

(メタ)アクリル系反応物の含有量が 25 重量%以上である、請求項 2 に記載の組成物

【請求項 4】

(メタ)アクリル系反応物の含有量が33重量%以上である、請求項3に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化性エラストマー組成物ならびにそうした組成物の調製方法および使用に関する。より具体的には、本発明は、部品上でのガスケットの形成などの現場硬化の用途に有用な光硬化性エラストマー組成物に関する。

【背景技術】

10

【0002】

硬化性組成物は、若干挙げると密封、接着、コーティングおよびポッティングの用途に広く用いられている。エラストマーの主鎖および硬化基の選択は通常、具体的な最終用途や使用しようとするその環境を考慮して選択される。様々な度合いで不飽和基を有するポリマー、ならびに他の官能性架橋基が用いられる。

【0003】

エラストマー密封用途品、特にガスケット用途品は、従来成型法で製造されている。そうした方法で製造されたガスケットは、次いで、密封される特定の物品または用途品に取り付けられる。これらのガスケットは通常、適切な架橋度に達するように高温で製造される。したがって、そうするために加熱する必要がある。さらに、これらのガスケットは事前に作製されるので、これらは、事前に定めた用途で、かつ事前に決められた大きさの部品だけに用いることができる。

20

【0004】

現場硬化ガスケット(Cure-in-place Gaskets「CIPG」)は、より慣行的な成型またはプレカット(precut)ガスケットの欠点のいくつかを解決する。その理由は、CIPGガスケットが部品に直接施用され、その場で硬化させるからである。この方法では、その条件に適した方法と量で組成物を分注することによって、ガスケットのサイズを制御することができる。様々な接着用の組成物や用途品にそうした種類のガスケットが用いられている。適切な密封を得るのに必要な硬化温度は比較的高温であることが多く、高温かまたは長期の硬化期間により変形が起こる場合問題となり、また、より長期の硬化時間と高いエネルギー消費に伴う製造コストの問題もある。自動車用構成部品の製造においては、例えば、組立ライン上の部品はオイルや燃料などの炭化水素流体に曝される可能性があり、そうした液体に抵抗するのに十分な程度にエラストマーを迅速に硬化させることが望ましい。CIPG製品に用いられる従来の組成物は、これらの欠点のいくつかを十分には克服できないという問題を有している。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、新規な部類の光硬化性エラストマー組成物を提供する。より具体的に、最も広い意味で、本発明の光硬化性エラストマー組成物はエラストマー成分、単官能性および/または多官能性反応物、例えば架橋剤、ならびに光硬化のための開始剤を含む。開始剤(または光開始剤)は可視光または紫外線(「UV」)の光開始剤であってよい。本発明の組成物は、例えばガスケット用途などの現場硬化用途に有用である。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一態様では、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35~約65重量%のエラストマー、約1.0~約25重量%の多官能性反応物、ならびに0.1~約10.0重量%のUV光開始剤などの光開始剤を含む組成物を提供する。

【0007】

50

本発明の他の態様では、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35~約65重量%のエラストマー、約1.0~約25重量%の多官能性反応物、ならびに0.1~約10.0重量%の可視光の光開始剤を含む組成物を提供する。

【0008】

本発明の他の態様では、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35~約65重量%のエラストマー、その約1.0~約25重量%などの単官能性反応物、ならびに0.1~約10.0重量%のUV光開始剤などの光開始剤を含む組成物を提供する。

10

【0009】

本発明のさらに他の態様では、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35~約65重量%のエラストマー、その約1.0~約25重量%などの単官能性、ならびに0.1~約10.0重量%可視光の光開始剤を含む組成物を提供する。

【0010】

本発明のさらに他の態様では、少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレート部分および少なくとも1つの単官能性(メタ)アクリレート部分を含む約35~約95重量%のエラストマー、約1.0~約25重量%の少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレート、ならびに約0.1~約10.0重量%のUV光開始剤などの光開始剤を含む組成物を提供する。

20

【0011】

本発明の他の態様では、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35~約95重量%のエラストマー、その約1.0~約25重量%などの単官能性反応物、ならびに0.1~約10.0重量%のUV光開始剤などの光開始剤を含む組成物を提供する。

【0012】

本発明の他の態様では、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマー、約1.0~約25重量%の多官能性反応物、ならびに0.1~約10重量%の可視光の光開始剤を含む組成物を提供する。

30

【0013】

本発明のさらに他の態様では、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35~約65重量%のエラストマー、その約1.0~約25重量%などの単官能性反応物、ならびに0.1~約10重量%の可視光の光開始剤を含む組成物を提供する。

40

【0014】

本発明のさらに他の態様では、少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレート部分および少なくとも1つの単官能性(メタ)アクリレート部分を含む約35~約95重量%のエラストマー、少なくとも1つの単官能性(メタ)アクリレートと混合された少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレートを含む反応物、例えば約1.0~約25重量%の混合された反応物、ならびに約0.1~約10.0重量%の光開始剤を含む組成物を提供する。

【0015】

本発明の他の態様では、少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレート部分および少なくとも1つの単官能性(メタ)アクリレート部分を含む約35~約95重量%のエラス

50

トマー、少なくとも1つの単官能性(メタ)アクリレートと混合された少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレートを含む反応物、例えば約1.0~約25重量%の混合された反応物、ならびに約0.1~約10.0重量%の可視光の光開始剤を含む組成物を提供する。

**【0016】**

本発明の他の態様では、i)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35~約65重量%のエラストマー、ii) 約1.0~約25重量%の多官能性反応物およびiii) 約0.1~約10.0重量%のUV光開始剤などの光開始剤を含む組成物の混合物を形成させるステップと、物品上にその混合物を、未硬化の密封部を形成するのに望ましい形状と厚さで被着させるステップと、硬化密封部を形成させるのに適した放射線でそのために十分な時間、未硬化の密封部に放射線を照射するステップとを含む物品に密封を施すための方法を提供する。

10

**【0017】**

本発明のさらに他の態様では、i)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35~約65重量%のエラストマー、ii) 約1.0~約25重量%の多官能性反応物およびiii) 約0.1~約10.0重量%の可視光の光開始剤を含む組成物の混合物を形成させるステップと、物品上にその混合物を、未硬化の密封部を形成するのに望ましい形状と厚さで被着させるステップと、硬化密封部を形成させるのに適した放射線でそのために十分な時間、未硬化の密封部に放射線を照射するステップとを含む物品に密封を施すための方法を提供する。

20

**【0018】**

本発明の他の態様では、i)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35~約65重量%のエラストマー、ii) 約1.0~約25重量%の多官能性反応物およびiii) 約0.1~約10.0重量%のUV光開始剤などの光開始剤を含む組成物の混合物を形成させるステップと、物品上にその混合物を、未硬化の密封部を形成するのに望ましい形状と厚さで被着させるステップと、硬化密封部を形成させるのに適した放射線でそのために十分な時間、未硬化の密封部に放射線を照射するステップとを含む物品に密封を施すための方法を提供する。

30

**【0019】**

本発明の他の態様では、i) 少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレート部分および少なくとも1つの単官能性(メタ)アクリレート部分を含む約35~約95重量%のエラストマー、ii) 単官能性(メタ)アクリレートと混合された少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレートを含む反応物、例えば約1.0~約25重量%の混合された反応物およびiii) UV光開始剤などの光開始剤を含む組成物の混合物を形成させるステップと、物品上にその混合物を、未硬化の密封部を形成するのに望ましい形状と厚さで被着させるステップと、硬化密封部を形成させるのに適した放射線でそのために十分な時間、未硬化の密封部に放射線を照射するステップとを含む物品に密封を施すための方法を提供する。

40

**【0020】**

本発明のさらに他の態様では、i)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35~約95重量%のエラストマー、ii) その約1.0~約25重量%などの非官能性反応物およびiii) 約0.1~約10.0重量%のUV光開始剤などの光開始剤を含む組成物の混合物を形成させるステップと、物品上にその混合物を、未硬化の密封部を形成するのに望ましい形状と厚さで被着させるステップと、硬化密封部を形成させるのに適した放射線でそのために十分な時間、未硬化の密封部に放射線を照射するステップとを含む物品に密封を施すための方法を提供する

50

## 【0021】

本発明の他の態様では、i)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートホモポリマーおよび  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマー、ii) 約1.0～約25重量%の多官能性反応物およびiii) 約0.1～約10重量%の可視光の光開始剤を含む組成物の混合物を形成させるステップと、物品上にその混合物を、未硬化の密封部を形成するのに望ましい形状と厚さで被着させるステップと、硬化密封部を形成させるのに適した放射線でそのために十分な時間、未硬化の密封部に放射線を照射するステップとを含む物品に密封を施すための方法を提供する。

10

## 【0022】

本発明のさらに他の態様では、i)  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートホモポリマーおよび  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル(メタ)アクリレートコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマーを含む約35～約95重量%のエラストマー、ii) その約1.0～約25重量%などの単官能性反応物およびiii) 約0.1～約10重量%の可視光の光開始剤を含む組成物の混合物を形成させるステップと、物品上にその混合物を、未硬化の密封部を形成するのに望ましい形状と厚さで被着させるステップと、硬化密封部を形成させるのに適した放射線でそのために十分な時間、未硬化の密封部に放射線を照射するステップとを含む物品に密封を施すための方法を提供する。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0023】

本発明は光硬化性エラストマー組成物を対象とする。光硬化性エラストマー組成物は、エラストマー成分、単官能性または多官能性反応物および開始剤を含む。開始剤は可視光またはUV光の開始剤であっても、あるいはその両方であってもよい。その成分は、成分の組合せや所望の組成物に応じて、異なった量で存在することができる。

## 【0024】

本発明の組成物は、例えば現場硬化用途品に有用である。これらは、例えばガasketなどの物品に密封を施すために用いることができる。より具体的には、未硬化組成物を、密封する物品または表面に直接施用し、UVまたは可視光線に曝露して組成物を硬化させ、密封を形成させる。

30

## 【0025】

本明細書で用いる「硬化する(cure)」または「硬化(curing)」という用語は、必ずというわけではないが、時間、温度、湿度、放射線、硬化用の触媒もしくは促進剤等の材料の存在や量、または同様のものなどの通常少なくとも1つの変数によって誘発される材料における状態、様相および/または構造の変化を指す。この用語は部分硬化ならびに完全硬化を包含する。本発明の目的には、この用語は、少なくとも部分的に架橋しており、より望ましい形態では実質的にまたは完全に架橋している状態を意味する。

## 【0026】

本発明の組成物中の含まれる1つの成分はエラストマーである。本発明のいくつかの実施形態では、エラストマー成分はアルキル(メタ)アクリレートポリマーであってよい。より具体的には、アルキル(メタ)アクリレートポリマーは、 $C_1 \sim C_{10}$  (メタ)アクリレートのまたは  $C_1 \sim C_{10}$  (メタ)アクリレートコポリマーであってよい。適切なアルキルアクリレートには、これらに限定されないが、エチルアクリレート、ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートが含まれる。共重合アクリレートエラストマーまたはゴムは、最大で40重量%のモノビニルモノマー、例えばスチレン、アクリロニトリル、ビニルブチルエーテル、アクリル酸および主たるアルキルアクリレートモノマーとは異なる  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルアクリレートの共重合単位を含むことができる。そうしたコポリマーは、例えばHytemp(s) (登録商標)アクリレートゴム(Nippon Zeon, KKから入手できるアクリル系ホモポリマーおよびコポリマーゴム)およびToacron (登録商標)AR601アクリレートゴム(Toa Paint, K

40

50

Kから入手できるポリエチルアクリレートポリマー)として市販されている。

【0027】

そうしたアルキルアクリレートポリマーのいくつかは、Pagliaraらの米国特許第6,506,460号に、より完全に記載されている。その開示全体を参照により本明細書に組み込む。

【0028】

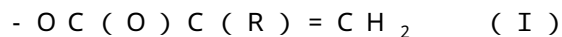
本発明の他の実施形態では、エラストマーは多官能性(メタ)アクリレートポリマーであってよい。そうしたポリマーは、ポリマーの主鎖中の多くの官能性基、ならびに官能性末端基の存在によって高度の官能性を有している。いくつかの実施形態では、そうしたエラストマーは、多官能性(メタ)アクリレート部分および少なくとも1つの単官能性(メタ)アクリレート部分を含むことができる。多官能性(メタ)アクリレート部分はポリマーの主鎖を構成することができるが、単官能性(メタ)アクリレート部分は末端基である。

10

【0029】

例えば、エラストマーは(メタ)アクリロイル末端ビニルポリマーであってよい。したがって、そうしたビニルポリマーは、分子当たり、一般式(I)で表わされる少なくとも1個の末端基を有することができる。

【0030】



【0031】

分子当たりの上記一般式(I)の基の数は特に制限されないが、望ましくは分子当たり少なくとも1つである。いくつかの実施形態では、分子当たりの式(I)の基の数は1、2~4である。

20

【0032】

一般式(I)については、Rは水素または1~20個の炭素原子の有機基を表す。望ましくは、Rは水素または1~20個の炭素原子の炭化水素基であり、したがって、特に-H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>(n=2~19の整数)、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CH<sub>2</sub>OHおよび-CNなどの種を含む。より望ましくは-Hおよび-CH<sub>3</sub>である。

【0033】

ポリマーの主鎖は多官能性であってよい。それによって、上記のアルキル(メタ)アクリレートポリマーより高度の官能性をポリマーに付与することができる。ビニルポリマーの主鎖は(メタ)アクリルポリマーを含むことが望ましく、アクリル酸エステルポリマーを含むことがより好ましい。スチレンポリマーも用いることができる。

30

【0034】

ビニルポリマーの主鎖を形成させるためのモノマーは特に限定されないが、様々なモノマーを選択して用いることができる。適切な例には、これらに限定されないが、(メタ)アクリルモノマー、例えば(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-ヘプチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(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、ステアリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸-エチレンオキシド付加体、トリフルオロメ

40

50

チルメチル(メタ)アクリレート、2-トリフルオロメチルエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロエチルエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロエチル-2-ペルフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペルフルオロメチル(メタ)アクリレート、ジペルフルオロメチルメチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロメチル-2-ペルフルオロエチルメチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロデシルエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロヘキサデシルエチル(メタ)アクリレート等；スチレン系モノマー、例えばスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸およびその塩；フッ素含有ビニルモノマー、例えばペルフルオロエチレン、ペルフルオロプロピレン、ビニリデンフルオリド等；ケイ素含有ビニルモノマー、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、ならびにフマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；マレイミドモノマー、例えばマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等；ニトリル含有ビニルモノマー、例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等；アミド含有ビニルモノマー、例えばアクリルアミド、メタアクリルアミド等；ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル、ケイ皮酸ビニル等；アルケン、例えばエチレン、プロピレン等；共役ジエン、例えばブタジエン、イソプレン等；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリルおよびアリルアルコールが含まれる。これらのモノマーはそれぞれ単独で用いることも、あるいは、その複数のモノマーを共重合させることもできる。

10

20

## 【0035】

ビニルポリマーは、1.8未満、好ましくは1.7以下、より好ましくは1.6以下、さらにより好ましくは1.5以下、特に1.4以下、最も好ましくは1.3以下の分子量分布、すなわちゲル透過クロマトグラフィーで測定された重量平均分子量と数平均分子量の比を有することができる。

## 【0036】

ビニルポリマーの数平均分子量は500~100000であってよく、より望ましくは3000~40000である。

30

## 【0037】

そうしたビニルポリマーは欧州特許公開第1059308A1号に、より完全に記載されている。

## 【0038】

エラストマー成分は、所望の成分の組合せに応じて様々な量で存在することができる。例えば、いくつかの実施形態では、エラストマーは、組成物の約35%~約65%、より具体的には約50%~約65重量%の量で存在することができる。本発明の他の実施形態では、エラストマーは、組成物の約35%~約95%、より具体的には約50%~約95重量%の量で存在することができる。

40

## 【0039】

エラストマー成分に加えて、本発明の組成物は、少なくとも1種の反応物、例えば架橋剤または反応希釈剤も含むことができる。反応物は単官能性反応物、多官能性反応物またはその組合せであってよい。

## 【0040】

いくつかの実施形態では、反応物は単官能性反応物であってよい。適切な単官能性反応物の例には、これらに限定されないが、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレートおよびイソノニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレートモノマー、イソボルニルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、環状アクリレートモノマー、スチレン系モノマーが

50

含まれる。

【0041】

本発明のいくつかの実施形態は多官能性反応物を含む。多官能性反応物は(メタ)アクリル系架橋剤であってよい。さらに、それは多官能性シアヌレートまたはトリアリルイソシアヌレートもしくはトリアリルシアヌレートなどの多官能性イソシアヌレートであってよい。多官能性(メタ)アクリル系架橋剤は、ポリヒドロキシ化合物、一般にポリヒドロキシアアルコールとアクリル酸またはメタクリル酸の反応生成物であるエステルを意味する。その架橋剤は少なくとも2個の炭素-炭素二重結合を有する。そうした組成物は、当業界では通常多官能性アクリレートまたは多官能性メタクリレートと称される。一般に、多官能性のアクリレートおよびメタクリレートは、150~1,000の分子量を有し、分子当たり少なくとも2個の重合性不飽和基を含む。

10

【0042】

代表的な多官能性アクリル系架橋剤には、これらに限定されないが、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、メトキシ-1,6-ヘキサンジオールペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリメタクリレートウレタン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートモノマーおよびオリゴマー、トリメチロールプロパンプロポキシレートトリアクリレート、ポリ-n-ブチレンオキシドグリコールジアクリレートならびにビスフェノールAアルキレンオキシド付加ジアクリレートなどのアクリレートおよびメタクリレートが含まれる。これらの化合物は容易に入手できるので、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートは望ましい架橋剤といえる。さらに、ジエチレングリコールジメタクリレートなどの二官能性アクリレートを含有する組成物と比べて、これらの架橋剤を含有する組成物の圧縮永久ひずみや架橋密度を向上させることができる。

20

【0043】

エラストマー成分について上記したように、単官能性および多官能性反応物は、所望の成分の最終的な組合せに応じて様々な量で存在することができる。その相対量を変えると、組成物の特性やその硬化形態を調整することができる。例えば、本発明のいくつかの実施形態では、反応物は組成物の約1%~約25重量%の量で存在することができる。

30

【0044】

本発明の組成物は、UV光開始剤、可視光開始剤またはUV光開始剤と可視光開始剤の組合せなどの硬化開始剤(または光開始剤)を含むこともできる。

【0045】

様々なUV開始剤を用いることができる。UV開始剤は一般に200~400nmの範囲、特に、不可視光部と可視部をわずかに超える部分と境を接するスペクトルの部分、例えば>200nm~約390nmが効果的である。

【0046】

本発明で有用である、UV照射に反応して(メタ)アクリル官能化硬化成分の硬化を開始させ誘発する開始剤には、これらに限定されないが、ベンゾフェノンおよび置換ベンゾフェノン、アセトフェノンおよび置換アセトフェノン、ベンゾインおよびそのアルキルエステル、キサントンおよび置換キサントン、ホスフィンオキシド、ジエトキシアセトフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジエトキシキサントン、クロロ-チオ-キサントン、N-メチルジエタノール-アミンベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノンならびにその混合物が含まれる。

40

【0047】

50

そうしたUV開始剤の例には、Ciba Specialty Chemicals Inc. から「IRGACURE」および「DAROCUR」という商品名で市販されている開始剤、具体的には「IRGACURE」184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)、907(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン)、369(2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン)、500(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノン)、651(2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン)、1700(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)ホスフィンオキシドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オンの組合せ)、819[ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド]、および「DAROCUR」1173(2ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパン)および4265(2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニル-ホスフィンオキシドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オンの組合せ)ならびに2,4,6トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(BASF Corp. からLUCIRIN TPOとして市販されている)が含まれる。もちろん本明細書では、これらの材料の組合せも用いることができる。もちろん、本明細書でUV光開始剤と分類するこれらの光開始剤のいくつかは、可視領域ヘテリングする吸収を有し、したがって、UV硬化開始剤と可視硬化開始剤との境界をまたぐことになるが、それでも本明細書では、これらが本発明の部分に包含されることを理解されよう。

10

20

## 【0048】

可視光に反応して硬化を開始させ、それを誘発する本発明での使用に適した開始剤には、これらに限定されないが、カンファーキノンペルオキシエステル開始剤、9-フルオレンカルボン酸ペルオキシエステル、可視光の[青色]光開始剤、dl-カンファーキノン、「IRGACURE」784DC(置換チタノセンをベースとした光開始剤)およびその組合せが含まれる。

## 【0049】

他の適切な光開始剤系には、以下の特許または出版物のそれぞれに開示されているものが含まれる。その特許または出版物のそれぞれをすべて参照により本明細書に組み込む。Tamotoらの米国特許第4,505,793号(これを参照により本明細書に組み込む)は、3-ケト-置換クマリン化合物と活性ハロゲン化合物の組合せを含む光重合開始剤を開示している。複数の化合物の例が開示されている。そうした光重合開始剤は約180nm~600nmの範囲の波長を有する光に曝露して硬化させる。Nagashimaraの米国特許第4,258,123号(これを参照により本明細書に組み込む)は、化学光を照射すると遊離基を発生する開始剤成分を含む感光性樹脂組成物を開示している。そうした成分には、その特許に、より完全に記述されているように、種々のトリアジン化合物が含まれる。

30

## 【0050】

欧州特許公開第EP369645A1号は、トリハロメチル置換-s-トリアジン、約300~1000nmの範囲の放射線を吸収できる増感化合物および電子供与体を含む三成分の光開始剤系を開示している。ケトン、クマリン染料、キサントン染料、3H-キサントン-3-オン染料、アクリジン染料、チアゾール染料、チアジン染料、オキサジン染料、アジン染料、アミノケトン染料、メタンおよびポリメチン染料、ポルフィリン、芳香族多環式炭化水素、p-置換アミノステリルケトン化合物、アミノトリアリールメタン、メロシアニン、スクアリリウム染料およびピリジニウム染料を含む増感化合物の例が開示されている。アミン、アミド、エーテル、尿素、フェロセン、スルフィン酸およびその塩、フェロシアニドの塩、アスコルビン酸およびその塩、ジチオカルバミン酸およびその塩、キサントゲン酸塩、エチレンジアミン四酢酸の塩ならびにテトラフェニルボロン酸の塩を含む供与体の例も開示されている。そうした開始剤はUV光と可視光の両方に対して敏感である。

40

50

## 【0051】

欧州特許公開第EP0563925A1号は、約250～1000nmの範囲の放射線を吸収できる増感化合物および2-アリール-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンを含む光重合開始剤を開示している。開示されている増感化合物の例には：シアニン染料、メロシアニン染料、クマリン染料、ケトクマリン染料、(チオ)キサンテン染料、アクリジン染料、チアゾール染料、チアジン染料、オキサジン染料、アジン染料、アミノケトン染料、スクアリリウム染料、ピリジニウム染料、(チア)ピリウム染料、ポルフィリン染料、トリアリールメタン染料、(ポリ)メタン染料、アミノスチリル化合物および芳香族多環式炭化水素が含まれる。これらの光重合開始剤はUV光と可視光に対して敏感である。

10

## 【0052】

Neckersらの米国特許第5,395,862号(これを参照により本明細書に組み込む)は、可視光に対して敏感であるフルオロン光開始剤を開示している。そうしたフルオロン開始剤系は、励起されたフルオロン種から電子を受容できる共開始剤も含む。オニウム塩、ニトロハロメタンおよびジアゾスルホンを含む共開始剤の例が開示されている。Neckersらの米国特許第5,451,343号(これを参照により本明細書に組み込む)は、350nmより長い波長の光を吸収する開始剤として、フルオロンおよびピロニン-Y誘導体を開示している。Palazzottoらの米国特許第5,545,676号(これを参照により本明細書に組み込む)は、UV光または可視光のもとで硬化する三成分光開始剤系を開示している。その三成分系は、アリールヨードニウム塩、増感化合物および電子供与体を含む。ヨードニウム塩の例には、ジフェニルヨードニウム塩が含まれる。三成分系で用いるための増感剤および電子供与体の例も開示されている。さらに、その増感剤は約300～1000nmの範囲の光を吸収することができる。

20

## 【0053】

上記に示した開始剤は説明のためだけのものであって、本発明で使用できる開始剤を限定しようとするものではない。

## 【0054】

開始剤は全組成物の約0.1%～約10重量%の量で用いることができる。開始剤は全組成物の0.5%～約5重量%の量で存在することがより望ましい。

## 【0055】

これらに限定されないが、安定剤、抑制剤、酸素捕捉剤、増量剤、染料、着色剤、顔料、接着促進剤、可塑剤、強化剤、補強材、蛍光物質、レオロジー制御剤、湿潤剤、酸化防止剤およびその組合せを含む任意選択の添加剤も本発明の組成物に含めることができる。

30

## 【0056】

上記したように、本発明は、上記化合物が様々な組合せと量で用いられる種々の実施形態を包含する。より具体的には、本発明のいくつかの実施形態は、エラストマーとして、組成物の約35%～約65重量%の量で存在するC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル(メタ)アクリレートホモポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマー、組成物の約1.0%～約25重量%の量で存在する多官能性反応物、および組成物の約0.1%～約10.0重量%の量で存在するUV開始剤を含むことができる。より具体的には、いくつかの実施形態では、エラストマーは組成物の約50%～約65重量%の量で存在することができる。

40

## 【0057】

いくつかの他の実施形態では、組成物は、エラストマーとして、組成物の約35%～約65重量%の量で存在するC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル(メタ)アクリレートホモポリマーおよびC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル(メタ)アクリレートコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマー、組成物の約1.0%～約25重量%の量で存在する多官能性反応物、および組成物の約0.1%～約10.0重量%の量で存在する可視光開始剤を含むことができる。より具体的には、いくつかの実施形態では、エラストマーは組成物の約50%～約65重量%の量で存在することができる。

50

## 【0058】

いくつかの実施形態は以下の組合せ、すなわち、エラストマーとして、組成物の約35%～約65重量%の量で存在する $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマー、組成物の約1.0%～約25重量%の量で存在する単官能性反応物および組成物の約0.1%～約10.0重量%の量で存在するUV開始剤を含むことができる。より具体的には、いくつかの実施形態では、エラストマーは組成物の約50%～約65重量%の量で存在することができる。

## 【0059】

いくつかの実施形態では、成分の組合せは、エラストマーとして、組成物の約35%～約65重量%の量で存在する $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマー、組成物の約1.0%～約25重量%の量で存在する単官能性反応物、ならびに約0.1%～約10.0重量%の量で存在する可視光開始剤を含むことができる。より具体的には、いくつかの実施形態では、エラストマーは組成物の約50%～約65重量%の量で存在することができる。

10

## 【0060】

いくつかの実施形態は、組成物の約35%～約95重量%の量で存在する少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレート部分および少なくとも1つの単官能性(メタ)アクリレート部分を含むエラストマー、組成物の約1.0%～約25重量%の量で存在する多官能性反応物、ならびに組成物の約0.1%～約10.0重量%の量で存在するUV開始剤を含む組成物を対象とする。より具体的には、いくつかの実施形態では、エラストマーは組成物の約50%～約95重量%の量で存在することができる。

20

## 【0061】

いくつかの実施形態は、組成物の約35%～約95重量%の量で存在する少なくとも1つの多官能性(メタ)アクリレート部分および少なくとも1つの単官能性(メタ)アクリレート部分を含むエラストマー、組成物の約1.0%～約25重量%の量で存在する単官能性反応物、ならびに組成物の約0.1%～約10.0重量%の量で存在するUV開始剤を含む組成物を対象とする。より具体的には、いくつかの実施形態では、エラストマーは組成物の約50%～約95重量%の量で存在することができる。

30

## 【0062】

本発明の他の組成物は、エラストマーとして、組成物の約35%～約95重量%の量で存在する $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマー、組成物の約1.0%～約25重量%の量で存在する単官能性反応物、ならびに組成物の約0.1%～約10.0重量%の量で存在するUV開始剤を含むことができる。より具体的には、いくつかの実施形態では、エラストマーは組成物の約50%～約95重量%の量で存在することができる。

## 【0063】

本発明のさらに他の実施形態は、エラストマーとして、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマー、組成物の約1.0%～約25重量%の量で存在する多官能性反応物、ならびに組成物の約0.1%～約10.0重量%の量で存在する可視光開始剤を含むことができる。

40

## 【0064】

いくつかの実施形態では、組成物の組合せは、エラストマーとして、組成物の約35%～約95重量%の量で存在する $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーおよび $C_1 \sim C_{10}$ アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーから選択されるアルキル(メタ)アクリレートポリマー、組成物の約1.0%～約25重量%の量で存在する単官能性反応物、ならびに組成物の約0.1%～約10.0重量%の量で存在する可視光開

50

始剤を含むことができる。より具体的には、いくつかの実施形態では、エラストマーは組成物の約50%～約95重量%の量で存在することができる。

【0065】

本発明は、物品に密封を施す方法も対象とする。より具体的には、上記成分を混合して、硬化性組成物を様々な組合せと量で形成することができる。いくつかの実施形態では、組成物を25～250、望ましくは90～170の温度に加熱することができる。次いで硬化性組成物を、密封を施す物品または表面上に所望の形状および厚さで、例えば計量供給して被着させ、未硬化の密封部を形成することができる。未硬化の密封部に、硬化密封部を形成させるのに十分な時間放射線を照射することができる。放射線にはUV光または可視光が含まれる。それによって、別個の成型ステップによらずに、密封される対象上に現場で直接密封が形成される。一般に、未硬化の密封は1～15mmの厚さ、望ましくは2～8mmの厚さで形成される。

10

【0066】

いくつかの実施形態では、自動化されたホットメルト装置を用いて、ガスケットを現場で施用することができる。例えば、いくつかの実施形態では、低粘度のエラストマー成分を含む上記硬化性組成物を、加熱したプラテンおよびピストンを備えたドラムに導入することができる。加熱されると、組成物は柔らかくなって押し出し可能となる。ピストンの働きにより、組成物は、一般に比較的低圧、通常5.0バール(すなわち0.5MPa)未満でドラムから押し出される。次いで、加熱した管を通して、ギアまたはピストンによるポンプで組成物を、正確で迅速な計量が可能な多次元産業ロボットに備えられた塗布用ガンに供給される。この仕方では、組成物を、例えば成型によって製造されたばかりの熱可塑性物品などの部品の溝に導入することができる。溝の中の未硬化エラストマーのビーズは、冷却されるにつれて固化し、未硬化の密封要素を形成することができる。その溝は、これらに限定されないが、金属を含む他の材料で作製された部品にあるものでよい。

20

【0067】

あるいは、組成物を、対象の外部に被着させて密封を形成させることができる。このホットメルト塗布法は低粘度エラストマーに望ましいものである。

【0068】

他の実施形態では、現場ガスケット化技術によって、比較的高い粘度の組成物または比較的低い耐熱性の組成物を、未硬化の密封に成型することができる。ホットメルト装置を使用する代わりにスクリー押出機を用いて、密封を施す物品にエラストマー組成物を供給することができる。未硬化エラストマーのビーズを溝に施用するためにフレキシブルアームと組み合わせて使用する押出機は、現場でのガスケット化法に特に望ましい。これは、押出機が完成部品を形成させるのには使用されない点で従来の押出技術とは異なる。そのかわり、未硬化エラストマー組成物を、組成物を計量し、密封する場所に被着させる自動アプリケーションヘッドにポンプ輸送する。スクリー押出機を用いると、ホットメルト装置を使用する方法と比べて、比較的高いエネルギーがポリマーに加えられる結果となる。押出機中でのエラストマーの分解を最小化するために、押出工程により、化合物が250を超える温度に上昇しないようにすることが望ましい。そのためには通常押出速度を低下させる必要がある。当業者は、押出に適した温度が未硬化エラストマーの粘度、未硬化エラストマーの分子量、架橋剤の程度、光開始剤の分解温度および架橋剤の揮発温度に依存することを認識し、約25～250の範囲内の値を選択されよう。

30

40

【0069】

そうした現場硬化用途は上記に参照した米国特許第6,506,460号に記載されている。

【0070】

上記したように、密封しようとする表面上に組成物が被着したら、硬化密封部を形成させるのに十分な時間照射することができる。実施形態に応じて、照射はUV光および/または可視光を含むことができる。可視光照射については、LEDをベースとした光発生デバイスを用いることができる。そうしたデバイスは、電源に連結された少なくとも1つの

50

LEDを含み、組成物に高い光出力を供給して硬化させる。LEDデバイスは国際特許出願WO2004/011848A2、および「High Power Led Electro-Optic Assembly」という名称の2004年6月15日出願の譲受人の同時係属の米国仮出願番号第60/579,824号に、より完全に記載されている。その全体を参照により本明細書に組み込む。

【0071】

UV光と可視光の両方を提供できる光源の例には、アークランプが含まれる。水銀ショートアークランプなどの従来のアークランプが用いられる。Holmesらの米国特許第6,520,663号およびのHolmesらの米国特許第6,881,964号(その内容全体を参照により本明細書に組み込む)に開示されているものなどのアークランプを含むUV硬化ランプアセンブリを用いることができる。

10

【0072】

UV光および/または可視光硬化に有用な市販のランプアセンブリの例は、「ZETA7420」(Henkel Corporation, Rocky Hill, CT. から入手できる)である。「ZETA7420」は、短波長および中波長のランプの発光を少なくするためのガラスフィルターを備えている。このセンブリは可視の青色および緑色領域で発光することができる。

【実施例】

【0073】

<実施例1>

アクリレートポリマー、単官能性反応物およびUV開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

20

【0074】

【表1】

表1

成分	重量%
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	69.25
シリル化フェームドシリカ	8.0
2-エチルヘキシルアクリレート	4.0
イソボルニルアクリレート	15.0
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)] メタン <sup>2</sup>	2.0
トリメチロールのトリス- [コポリ (オキシプロピレン) (オキシプロピレン)] エーテル <sup>3</sup>	0.25
アクリル酸	0.5
UV開始剤 <sup>4</sup>	1.0

30

<sup>1</sup> Kaneka RC220C (Kaneka Corp. から市販されている)

<sup>2</sup> IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

<sup>3</sup> Pluracol V-10 (BASF Corp. から市販されている)

<sup>4</sup> DAROCUR4265 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

40

【0075】

上記表1にまとめた成分を混合してUV硬化性CIPG組成物を調製した。次いでUV光に曝露して組成物を硬化させた。組成物の様々な特性を試験し、その結果を以下の表2にまとめる。

50

【0076】

【表2】

表2

試験	結果
押出速度	150 g/min.
ボーイングフロー <sup>*</sup> )	0.2 インチ/2 min.
デュロメーター (ショアA)	45
引張り強さ	505 psi
破断点伸び	275%
圧縮永久ひずみ(70 時間 at 150°C)	24%
圧縮永久ひずみ(1000 時間 at 150°C)	68%
最大圧縮率	50%
アルミニウムへの接着	120 psi

\*)Boeing flow

【0077】

150 で1000時間曝露した硬化組成物は、さらに以下の結果を示した。53のショアA硬さ；168の残留伸び；-39%の伸び率の変化。

【0078】

&lt;実施例2&gt;

アクリレートポリマー、単官能性反応物およびUV開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

【0079】

【表3】

表3

成分	重量%
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	82
シリル化フェームドシリカ	7
イソボルニルアクリレート	8
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート) ] メタン <sup>2</sup>	1.0
2, 2-ジエトキシアセトフェノン	2

<sup>1</sup>Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)<sup>2</sup>IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

【0080】

上記表3にまとめた成分を混合してUV硬化性CIPG組成物を調製した。次いでUV光に曝露して組成物を硬化させた。組成物の様々な特性を試験し、その結果を以下の表4にまとめる。

【0081】

10

20

30

40

## 【表4】

表4

試験	結果
押出速度	180 g/min.
ボーイングフロー	0.6 インチ/2 min.
デュロメーター (ショアA)	48
引張り強さ	420 psi
破断点伸び	163%
圧縮永久ひずみ(70 時間 at 150°C)	17%
最大圧縮率	40%
アルミニウムへの接着	65 psi

10

## 【0082】

&lt; 実施例 3 &gt;

アクリレートポリマー、単官能性反応物およびUV開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

## 【0083】

## 【表5】

20

表5

成分	重量 %
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	45
シリル化フェームドシリカ	18
エトキシエトキシエチルアクリレート	20
イソボルニルアクリレート	13
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)] メタン <sup>2</sup>	2.0
アクリル酸	1.0
UV開始剤 <sup>3</sup>	1.0

30

<sup>1</sup> Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)<sup>2</sup> IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)<sup>3</sup> DAROCUR4265 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

## 【0084】

上記表5にまとめた成分を混合してUV硬化性CIPG組成物を調製した。次いでUV光に曝露して組成物を硬化させた。組成物の様々な特性を試験し、その結果を以下の表6にまとめる。

40

## 【0085】

## 【表 6】

表 6

試験	結果
押出速度	89 g/min.
ボーイングフロー	0 インチ/2 min.
デュロメーター (ショア A)	53
引張り強さ	531 psi
破断点伸び	267%
圧縮永久ひずみ(70 時間 at 150°C)	27%
最大圧縮率	50%
アルミニウムへの接着	185 psi

10

## 【 0 0 8 6 】

&lt; 実施例 4 &gt;

アクリレートポリマー、単官能性反応物およびUV開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

## 【 0 0 8 7 】

## 【表 7】

20

表 7

成分	重量 %
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	58
シリル化フェームドシリカ	14
エトキシエトキシエチルアクリレート	7
イソボルニルアクリレート	18
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)] メタン <sup>2</sup>	1.0
アクリル酸	1.0
UV開始剤 <sup>3</sup>	1.0

30

<sup>1</sup> Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)<sup>2</sup> IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)<sup>3</sup> DAROCUR4265 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

## 【 0 0 8 8 】

上記表 7 にまとめた成分を混合してUV硬化性CIPG組成物を調製した。次いでUV光に曝露して組成物を硬化させた。組成物の様々な特性を試験し、その結果を以下の表 8 にまとめる。

40

## 【 0 0 8 9 】

## 【表 8】

表 8

試験	結果
押出速度	155 g/min.
ボーイングフロー	0.1 インチ/2 min.
デュロメーター (ショア A)	55
引張り強さ	528 psi
破断点伸び	240%
圧縮永久ひずみ(70 時間 at 150°C)	25%
最大圧縮率	50%
アルミニウムへの接着	150 psi

10

## 【 0 0 9 0 】

&lt; 実施例 5 &gt;

アクリレートポリマー、単官能性および多官能性反応物ならびに UV 開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

## 【 0 0 9 1 】

## 【表 9】

20

表 9

成分	重量%
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	65
シリル化フェームドシリカ	11.2
エトキシエトキシエチルアクリレート	15
トリメチロールプロパントリアクリレート	5
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)] メタン <sup>2</sup>	0.8
アクリル酸	1.0
2, 2-ジエトキシアセトフェノン	2.0

30

<sup>1</sup> Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)<sup>2</sup> IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicals から市販されている)

## 【 0 0 9 2 】

上記表 9 にまとめた成分を混合して UV 硬化性 C I P G 組成物を調製した。次いで UV 光に曝露して組成物を硬化させた。組成物の様々な特性を試験し、その結果を以下の表 10 にまとめる。

40

## 【 0 0 9 3 】

## 【表 10】

表 10

試験	結果
デュロメーター (ショア A)	60
引張り強さ	498 psi
破断点伸び	80%
圧縮永久ひずみ(70 時間 at 150°C)	25%
最大圧縮率	25%

10

## 【0094】

&lt; 実施例 6 &gt;

アクリレートポリマー、多官能性反応物およびUV開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

## 【0095】

## 【表 11】

表 11

成分	重量%
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	65
シリル化フェームドシリカ	11.2
エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート	20
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)] メタン <sup>2</sup>	1
アクリル酸	1.0
2, 2-ジエトキシアセトフェノン	2.0

20

<sup>1</sup> Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)

<sup>2</sup> IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

30

## 【0096】

上記表 11 にまとめた成分を混合してUV硬化性CIPG組成物を調製した。次いでUV光に曝露して組成物を硬化させた。組成物は93ショアAのデュロメーターを示した。

## 【0097】

&lt; 実施例 7 &gt;

アクリレートポリマー、単官能性および多官能性反応物ならびにUV開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

## 【0098】

40

## 【表 1 2】

表 12

成分	重量 %
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	65
シリル化フェームドシリカ	11.2
エトキシエトキシエチルアクリレート	10
エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート	10
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート) ] メタン <sup>2</sup>	0.8
アクリル酸	1.0
2, 2-ジエトキシアセトフェノン	2.0

10

<sup>1</sup>Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)

<sup>2</sup>IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

## 【0099】

上記表 1 2 にまとめた成分を混合してUV硬化性CIPG組成物を調製した。次いでUV光に曝露して組成物を硬化させた。組成物の様々な特性を試験し、その結果を以下の表 1 3 にまとめる。

20

## 【0100】

## 【表 1 3】

表 13

試験	結果
デュロメーター (ショアA)	63
引張り強さ	686 psi
破断点伸び	86%
圧縮永久ひずみ(70 時間 at 150°C)	26%
最大圧縮率	25%

30

## 【0101】

< 実施例 8 >

アクリレートポリマー、単官能性反応物およびUV開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

## 【0102】

## 【表 14】

表 14

成分	重量 %
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	65.5
シリル化フェームドシリカ	11.7
エトキシエトキシエチルアクリレート	4
イソボルニルアクリレート	15
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)] メタン <sup>2</sup>	0.8
アクリル酸	1.0
2, 2-ジエトキシアセトフェノン	2.0

<sup>1</sup>Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)

<sup>2</sup>IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

## 【0103】

上記表 14 にまとめた成分を混合してUV硬化性CIPG組成物を調製した。組成物は、単官能性反応物だけを含むこと以外は、用いた成分と量のどちらも実施例 5 ~ 7 と同様のものであった。次いでUV光に曝露して組成物を硬化させた。組成物の様々な特性を試験し、その結果を以下の表 15 にまとめる。

## 【0104】

## 【表 15】

表 15

試験	結果
デュロメーター (ショアA)	50
引張り強さ	484 psi
破断点伸び	203%
圧縮永久ひずみ(70 時間 at 150°C)	22%
最大圧縮率	45%

## 【0105】

< 実施例 9 >

アクリレートポリマー、単官能性反応物およびUV開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

## 【0106】

10

20

30

## 【表 16】

表 16

成分	重量%
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	37.5
シリル化フェームドシリカ	23
2-エチルヘキシルアクリレート	28
イソボルニルアクリレート	8
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)] メタン <sup>2</sup>	2.0
アクリル酸	0.5
UV開始剤 <sup>3</sup>	1.0

<sup>1</sup> Kaneka RC220C (Kaneka Corp. から市販されている)

<sup>2</sup> IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

<sup>3</sup> DAROCUR4265 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

10

## 【0107】

上記表 16 にまとめた成分を混合してUV硬化性CIPG組成物を調製した。次いでUV光に曝露して組成物を硬化させた。組成物の様々な特性を試験し、その結果を以下の表 17 にまとめる。

20

## 【0108】

## 【表 17】

表 17

試験	結果
デュロメーター (ショアA)	57
引張り強さ	620 psi
破断点伸び	295%
圧縮永久ひずみ(22 時間 at 177°C)	33%
最大圧縮率	50%

30

## 【0109】

< 実施例 10 >

アクリレートポリマー、単官能性反応物および可視光開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

## 【0110】

## 【表 18】

表 18

成分	重量 %
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	88.05
フルオロン染料 <sup>2</sup>	0.07
トリアジン	0.28
4-エチル-N, N-ジメチルアミノベンゾエート	2.38
N, N-ジメチルアクリルアミド	9.22

<sup>1</sup>Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)

<sup>2</sup>5, 7-ジヨード-3-ブトキシ-6-フルオロン (Spectra Group, Ltd. からH-Nu470として市販されている)

## 【0111】

上記表 18 にまとめた成分を混合して可視光硬化性 C I P G 組成物を 7.7 g のスケールで調製した。次いで青色 (可視) 光に曝露して組成物を硬化させた。低強度の可視光源での 30 秒間照射すると、硬化組成物は、1.0 mm 隔てた 2 枚のスライドガラスを固定していることが分かった。

## 【0112】

<実施例 11>

アクリレートポリマー、単官能性反応物および可視光開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして

## 【0113】

## 【表 19】

表 19

成分	重量 %
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	88.91
フルオロン染料 <sup>2</sup>	0.11
ヨードニウム塩	0.30
メチルジエタノールアミン (MDEA)	0.47
N, N-ジメチルアクリルアミド	10.21

<sup>1</sup>Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)

<sup>2</sup>5, 7-ジヨード-3-ブトキシ-6-フルオロン (Spectra Group, Ltd. からH-Nu470として市販されている)

## 【0114】

上記表 19 にまとめた成分を混合して可視光硬化性 C I P G 組成物を 5.1 g のスケールで調製した。次いで青色 (可視) 光に曝露して組成物を硬化させた。低強度の可視光源での 30 秒間照射すると、硬化組成物は、1.0 mm 隔てた 2 枚のスライドガラスを固定していることが分かった。

## 【0115】

<実施例 12>

アクリレートポリマー、単官能性反応物および可視光開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

## 【0116】

【表 20】

表 20

成分	重量 %
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	72.37
フルオロン染料 <sup>2</sup>	0.06
トリアジン	0.25
MDEA	2.08
N, N-ジメチルアクリルアミド	8.33
フェームドシリカ	16.91

<sup>1</sup> Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)<sup>2</sup> 5, 7-ジヨード-3-プトキシ-6-フルオロン (Spectra Group, Ltd. からH-Nu470として市販されている)

10

【0117】

上記表 20 にまとめた成分を一緒にし、DAC400FVZスピード混合機中で混合して可視光硬化性CIPG組成物を調製した。次いで組成物を「ZETA7420」広幅スペクトル(白色)可視光で硬化させた。硬化した組成物は以下の特性を示した。柔らかく透明な赤橙色の物理的外観の固体; 38のショアA硬さ; 58%の圧縮永久ひずみ(177 / 22時間); 78%の圧縮永久ひずみ(150 / 1週間); 284 ± 12 psi

20

【0118】

&lt;実施例 13&gt;

アクリレートポリマー、単官能性反応物および可視光開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

【0119】

【表 21】

表 21

成分	重量 %
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	69.13
フルオロン染料 <sup>2</sup>	0.07
トリアジン	0.3
MDEA	2.5
N, N-ジメチルアクリルアミド	10
フェームドシリカ	17
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)] メタン <sup>3</sup>	1

<sup>1</sup> Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)<sup>2</sup> 5, 7-ジヨード-3-プトキシ-6-フルオロン (Spectra Group, Ltd. からH-Nu470として市販されている)<sup>3</sup> IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

30

40

【0120】

上記表 21 にまとめた成分を混合して可視光硬化性CIPG組成物を調製した。次いで組成物を「ZETA7420」広幅スペクトル(白色)可視光で硬化させた。硬化した組成物は以下の特性を示した。51のショアA硬さ; 66%の圧縮永久ひずみ(177 / 22時間); 88%の圧縮永久ひずみ(150 / 1週間); 525 ± 35 psiの引張

50

り強さ；および  $202 \pm 17\%$  の伸び率。

【0121】

<実施例14>

アクリレートポリマー、単官能性反応物および可視光開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

【0122】

【表22】

表22

成分	重量%
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	46.11
フルオロン染料 <sup>2</sup>	0.07
トリアジン	0.3
MDEA	2.5
イソボルニルアクリレート	17.66
エトキシエトキシエチルアクリレート	12.75
アクリル酸	1.96
フェームドシリカ	17.66
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)] メタン <sup>3</sup>	0.98

<sup>1</sup> Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)

<sup>2</sup> 5, 7-ジヨード-3-プトキシ-6-フルオロン (Spectra Group, Ltd. からH-Nu470として市販されている)

<sup>3</sup> IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

【0123】

上記表22にまとめた成分を混合して可視光硬化性CIPG組成物を調製した。次いで青色(可視)光(470nm)に曝露して組成物の部分を硬化させた。28mW/cm<sup>2</sup>の強度で60秒間照射した後、組成物は柔らかく粘着性のある固体となった。

【0124】

組成物の第2の部分「ZETA7420」広幅スペクトル(白色)可視光で硬化させた。硬化した組成物は以下の特性を示した。38のショアA硬さ；90%の圧縮永久ひずみ(177/22時間)；296±45psiの引張り強さ；219±18%の伸び率；-35のガラス転移点。

【0125】

<実施例15>

アクリレートポリマー、単官能性反応物および可視光開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

【0126】

## 【表 23】

表 23

成分	重量 %
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	47.03
フルオロン染料 <sup>2</sup>	0.07
トリアジン	0.31
MDEA	2.55
イソボルニルアクリレート	18.06
エトキシエトキシエチルアクリレート	13
フュームドシリカ	18.01
テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)] メタン <sup>3</sup>	1

<sup>1</sup> Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)

<sup>2</sup> 5, 7-ジヨード-3-プトキシ-6-フルオロン (Spectra Group, Ltd. からH-Nu470として市販されている)

<sup>3</sup> IRGANOX1010 (Ciba Specialty Chemicalsから市販されている)

## 【0127】

上記表 23 にまとめた成分を混合して可視光硬化性 C I P G 組成物を調製した。次いで青色 (可視) 光 (470nm) に曝露して組成物の部分を硬化させた。28mW/cm<sup>2</sup> の強度で60秒間照射した後、組成物は柔らかく粘着性のある固体となった。

## 【0128】

組成物の第2の部分を「ZETA7420」広幅スペクトル (白色) 可視光で硬化させた。硬化した組成物は以下の特性を示した。29のショアA硬さ; 79%の圧縮永久ひずみ (177 / 22時間); 314 ± 12 psiの引張り強さ; 262 ± 2%の伸び率; -34 のガラス転移点。

## 【0129】

<実施例 16>

アクリレートポリマー、単官能性反応物および可視光開始剤を含む本発明の組成物を以下のようにして調製した。

## 【0130】

## 【表 24】

表 24

成分	重量 %
アクリロール基末端ポリアクリレート <sup>1</sup>	76.19
フルオロン染料 <sup>2</sup>	0.06
トリアジン	0.25
MDEA	2.08
N, N-ジメチルアクリルアミド	8.33
フュームドシリカ	16.91

<sup>1</sup> Kaneka RC200C (Kaneka Corp. から市販されている)

<sup>2</sup> 2, 4, 5, 7-テトラヨード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン (Spectra Group, Ltd. からのH-Nu535としての開発サンプル)

## 【0131】

上記表 24 にまとめた成分を混合して可視光硬化性 C I P G 組成物を調製した。次いで

緑色（可視）光（535 nm LED）に曝露して組成物の部分を硬化させた。組成物は、 $26 \text{ mW} / \text{cm}^2$  の強度での照射後約18分間で、柔らかい乾燥固体をもたらした。

## フロントページの続き

- (72)発明者 ウッズ、 ジョン ジー .  
アメリカ合衆国 06032 コネチカット州 ファーミントン ビーチウッド ロード 5
- (72)発明者 シャル、 ジョエル ディー .  
アメリカ合衆国 06514 コネチカット州 ハムデン ヒル ストリート 294

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 国際公開第2005/030866(WO, A1)  
特開2006-178053(JP, A)  
国際公開第2005/087890(WO, A1)  
国際公開第2006/112420(WO, A1)  
国際公開第2005/092981(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C08F 290/00 - 290/14
  - C08F 2/00 - 2/60
  - C08F 265/00 - 265/10
  - CAplus(STN)
  - REGISTRY(STN)