(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 7 月 27 日(27.07.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/126704 A1

(51) 国際特許分類:
*C08F 2/50* (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
*C09J 4/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002180

(22) 国際出願日: 2017 年 1 月 23 日(23.01.2017)

(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 2016-010824 2016 年 1 月 22 日(22.01.2016) JP

(71) 出願人: セメダイン株式会社(CEMEDINE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418620 東京都品川区大崎１丁目１１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 緑川　智洋(MIDORIKAWA Tomohiro); 〒1418620 東京都品川区大崎１丁目１１番２号 Tokyo (JP). 山家　宏士(YAMAGA Hiroshi); 〒1418620 東京都品川区大崎１丁目１１番２号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 今　智司(KON Satoshi); 〒1050004 東京都港区新橋６－２０－４　新橋パインビル５階 Tokyo (JP).

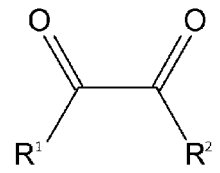
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

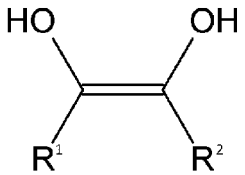
[続葉有]

(54) **Title**: PHOTOCURABLE COMPOSITION AND PRODUCT

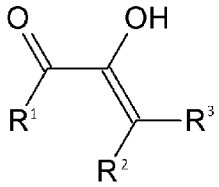
(54) 発明の名称 : 光硬化性組成物、及び製品




…(1)




…(2)




…(3)

(57) **Abstract**: Provided are: a photocurable composition which has excellent storage stability and which rapidly cures when used for bonding opaque materials, etc.; and a product. The photocurable composition comprises (A) a compound having an unsaturated double bond, (B) at least one compound selected from the group consisting of the following general formulae (1), (2), and (3), and (C) a sensitizer. In general formulae (1), (2), and (3), $R^1$ to $R^3$ are each independently a substituent comprising at least one group selected from the group consisting of a nitro, cyano, hydroxy, acetyl, carbonyl, (un)substituted allyl, (un)substituted alkyl, (un)substituted alkoxy, (un)substituted aryl, and (un)substituted aryloxy groups, a group containing a heteroring structure, and a group comprising two or more rings. At least two groups selected from the group consisting of $R^1$ to $R^3$ may have been bonded to each other to form a cyclic structure in cooperation with the carbon atom(s) to which those groups have been bonded.

(57) 要約: 貯蔵安定性に優れると共に不透明材料等の接着においてすばやく硬化する光硬化性組成物、及び製品を提供する。（Ａ）不飽和二重結合を有する化合物と、（Ｂ）下記一般式（１）、一般式（２）、及び一般式（３）からなる群から選択される少なくとも１つの化合物と、（Ｃ）増感剤とを含有する光硬化性組成物が提供される。一般式（１）、一般式（２）及び一般式（３）中、$R^1$乃至$R^3$はそれぞれ独立して、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アセチル基、カルボニル基、置換若しくは非置換のアリル基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、非置換若しくは置換アリール基、非置換若しくは置換アリールオキシ基、複素環構造含有基、及び複数の環を有する基からなる群から選択される少なくとも１つの基を含む置換基である。$R^1$乃至$R^3$からなる群から選択される少なくとも２つの基は、互いに結合して、それらが結合している炭素原子と共に環状構造を形成していてもよい。

WO 2017/126704 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則 **4.17** に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 光硬化性組成物、及び製品

## 技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性組成物、及び製品に関する。特に、本発明は、不透明材料の接着に用いることができ、貯蔵安定性に優れた光硬化性組成物、及び製品に関する。

## 背景技術

[0002] 多種多様な接着剤の中で、加熱硬化型、２液混合型等の接着剤が知られている。加熱硬化型の接着剤は加熱処理できない部品への用途が制限され、２液混合型の接着剤は混合の計量や行程が煩雑である。

[0003] 加熱処理や混合処理を要さない１液性常温硬化性樹脂としては紫外線硬化性樹脂が知られており、紫外線等の光を照射することにより瞬時に重合硬化する光硬化性樹脂が知られている。光硬化性樹脂は硬化性の早さや、１液性であるために混合行程を要さない取扱い性の良さ、貯蔵安定性の良さ等から表面の被覆やポッティング等の様々な場面で用いられている。一般的に光硬化性樹脂は、光照射により活性ラジカル等が発生し、ラジカル重合性のモノマーやオリゴマーが重合する原理を利用している。よって、光照射を停止すると、活性ラジカルの発生が停止し、重合性モノマーやオリゴマーの重合反応も停止する。また、陰影部や狭隙部等の光が到達しない部分は硬化しない。したがって、貼合わせ等の接着には被着体が透明であることを要し、紫外線等の活性エネルギーを接着組成物に直接照射することを要する。

[0004] 一方、１液性常温硬化性樹脂としては、酸素の遮断により被着体の貼合わせ等における硬化反応が進行する嫌気硬化性組成物が存在する。嫌気硬化性組成物は、（メタ）アクリル酸エステルモノマーを主成分として空気又は酸素（以下、単に空気という）と接触している間は長期間ゲル化せずに液状状態で安定に保たれ、空気が遮断若しくは排除されると急速に硬化する性質を有する。嫌気硬化性組成物は、かかる性質を利用して、ネジ、ボルト等の接

着、固定、嵌め合い部品の固着、フランジ面間の接着、シール、鋳造部品に生じる巣孔の充填等に用いられる。

[0005] 特許文献１には一般的な嫌気硬化性組成物の組成である（Ａ）重合可能な不飽和二重結合を有する化合物、（Ｂ）有機過酸化物、（Ｃ）ｏ－ベンゾイックスルフィミドが開示されており、更に（Ｄ）炭素粉末が添加された嫌気硬化性組成物が記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００３－３１３２０６号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献１に記載されている嫌気硬化性組成物は、貯蔵安定性が悪く、保存中に粘度が著しく増加したり、ゲル化が進行するという問題があった。

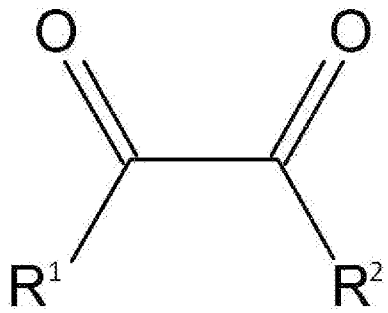
[0008] したがって、本発明の目的は、貯蔵安定性に優れると共に不透明材料等の接着においてすばやく硬化する光硬化性組成物、及び製品を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、上記目的を達成するため、（Ａ）不飽和二重結合を有する化合物と、（Ｂ）下記一般式（１）、一般式（２）、及び一般式（３）からなる群から選択される少なくとも１つの化合物と、（Ｃ）増感剤とを含有する光硬化性組成物が提供される。

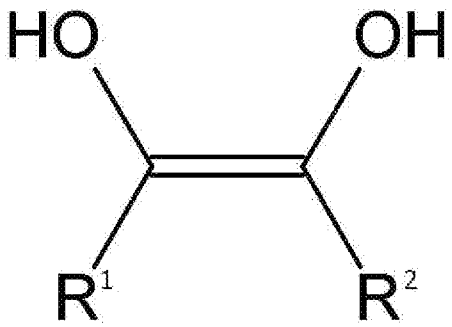
[0010]

[化1]



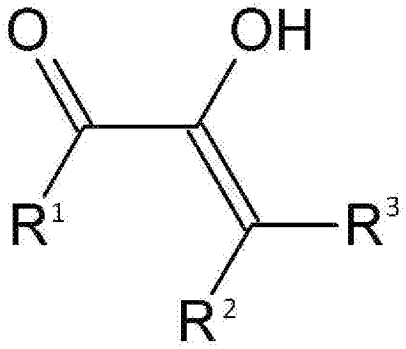
・・・(1)

[0011] [化2]



・・・(2)

[0012] [化3]



・・・(3)

[0013] 一般式（１）、一般式（２）及び一般式（３）中、Ｒ[1]乃至Ｒ[3]はそれぞれ独立して、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アセチル基、カルボニル基、置換若しくは非置換のアリル基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、非置換若しくは置換アリール基、非置換若しくは置換アリールオキシ基、複素環構造含有基、及び複数の環を有する基

からなる群から選択される少なくとも１つの基を含む置換基である。$R^1$乃至$R^3$からなる群から選択される少なくとも２つの基は、互いに結合して、それらが結合している炭素原子と共に環状構造を形成していてもよい。

[0014] また、上記光硬化性組成物において、（Ｃ）増感剤が、芳香族化合物誘導体、カルバゾール誘導体、芳香族カルボニル化合物、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、及びクマリン誘導体からなる群から選択される少なくとも１つの化合物であることが好ましい。

[0015] また、上記光硬化性組成物において、（Ｂ）の化合物が、一般式（１）で示される化合物であり、（Ｄ）金属塩、及び金属錯体からなる群から選択される少なくとも１種類の化合物を更に含有することもできる。

[0016] また、上記光硬化性組成物は、少なくとも活性エネルギーの照射直後、被着体に貼り合わせ可能な状態を保つことができる。

[0017] また、本発明は上記目的を達成するため、上記のいずれか１つに記載の光硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物を含有する製品が提供される。

## 発明の効果

[0018] 本発明に係る光硬化性組成物、及び製品によれば、貯蔵安定性に優れると共に不透明材料等の接着においてすばやく硬化する光硬化性組成物、及び製品を提供できる。

## 発明を実施するための形態

[0019] ［光硬化性組成物の概要］

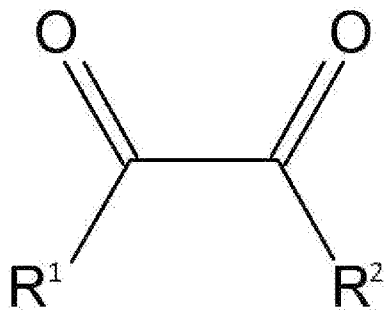
本発明に係る光硬化性組成物は、活性エネルギー線を照射した後、被着体に貼り合わせ可能な状態を保ち、嫌気状態にすると硬化が進行する光硬化性組成物である。ここで、「貼り合わせ可能な状態」とは、嫌気状態に曝されるまで、光硬化性組成物の少なくとも一部が液状若しくは粘着状を含む状態をいう。本発明に係る光硬化性組成物は、不透明材料同士の接着に用いることができ、かつ、貯蔵安定性に優れている。従来の光硬化性組成物は光を照射した瞬間に硬化するので被着体は光を透過する材料から構成されていなければならないだけでなく、被着体に塗布された従来の光硬化性組成物の全体

に光を照射しなければならない。また、従来の嫌気性接着剤組成物は、構成成分に過酸化物を含むので、高い環境温度下では安定性が低く、容器内で硬化する場合がある。本発明者は、光照射直後であって嫌気状態にする前は被着体に貼り合わせ可能な状態を保ち、かつ、貯蔵安定性に優れた光硬化性組成物について検討していたところ、特定の化合物（本発明におけるＢ成分）と増感剤（本発明におけるＣ成分）との特定の組み合わせにより、光照射後は被着体に貼り合わせ可能な状態を保つと共に貯蔵安定性に優れた光硬化性組成物が得られることを初めて見出し、本発明を創出するに至った。以下、実施の形態に沿って詳細を説明する。

[0020] ［光硬化性組成物の詳細］

本発明に係る光硬化性組成物は、（Ａ）不飽和二重結合を有する化合物と、（Ｂ）下記一般式（１）、一般式（２）、及び一般式（３）からなる群から選択される少なくとも１つの化合物と、（Ｃ）増感剤とを含有する。また、本発明に係る光硬化性組成物は、（Ｄ）金属塩、及び金属錯体からなる群から選択される少なくとも１種類の化合物を含有することもできる。

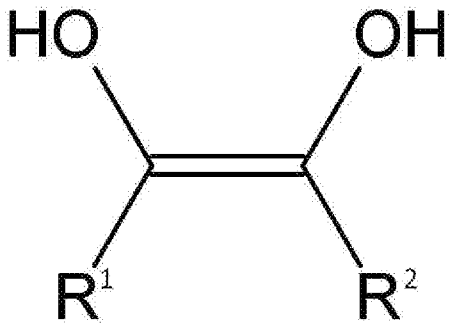
[0021] [化4]



･･･(1)

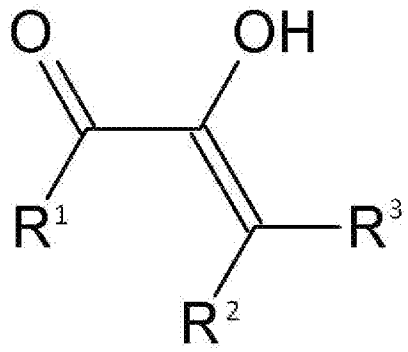
[0022]

[化5]




・・・(2)

[0023] [化6]




・・・(3)

[0024] 一般式（１）、一般式（２）及び一般式（３）中、Ｒ[1]～Ｒ[3]はそれぞれ独立して置換基を表す。置換基としては、例えば、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アセチル基、カルボニル基、置換又は非置換のアリル基、置換又は非置換のアルキル基（好ましくは炭素数が１～５のアルキル基）、置換又は非置換のアルコキシ基（好ましくは炭素数が１～５のアルコキシ基）、非置換若しくは置換アリール基、非置換若しくは置換アリールオキシ基、複素環構造含有基、複数の環を有する基やこれらの組合せ等が挙げられる。Ｒ[1]～Ｒ[3]のいずれかが互いに結合し、環状構造を形成してもよい。Ｒ[1]～Ｒ[3]からなる群から選択される少なくとも２つの基が互いに結合し、環状構造を形成する場合、複数のベンゼン環が縮合した構造、ベンゼン環と複素環や非芳香族性の環、カルボニル基等の官能基が結合した環等が縮合した構造等を形成してもよい。これらの置換基の中では、置換又は非置換の炭素数が１～５のアルキル基又はアリール基が好ましい。

[0025] [（Ａ）不飽和二重結合を有する化合物]

（Ａ）不飽和二重結合を有する化合物は、構造中に不飽和二重結合を有する化合物であれば、様々なモノマー、オリゴマー、及び／又はポリマーを用いることができる。具体的に、（Ａ）不飽和二重結合を有する化合物としては、分子中に少なくとも１つ以上のラジカル重合性の官能基（例えば、ビニル基）を含むモノマー、オリゴマー、及びポリマーが挙げられる。

[0026] 分子中に１つ以上のラジカル重合性の官能基を含むモノマーとしては、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、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、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート等のモノエステル類；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、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキルエステル類；エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、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テトラアクリレート等の多価エステル類等が挙げられる。これらのモノマーは、単独で用いることも、２種以上を併用することもできる。

[0027] 分子中に１つ以上のラジカル重合性の官能基を含むオリゴマーとしては、例えば、マレート基、フマレート基、アリル基、（メタ）アクリレート基を有する硬化性樹脂、イソシアネート改質アクリルオリゴマー、エポキシ改質アクリルオリゴマー、ポリエステルアクリルオリゴマー、ポリエーテルアクリルオリゴマー等が挙げられる。これらのオリゴマーは、単独で用いることも、２種以上を併用することもできる。また、本発明に係る光硬化性組成物の粘度の調整、若しくは特性を所定の特性に調整することを目的として、これらのオリゴマーを含有することもできる。

[0028] 分子中に１つ以上のラジカル重合性の官能基を含むポリマーとしては、不飽和ポリエステル樹脂、不飽和アクリル樹脂等の重合性不飽和重合体が挙げ

られる。これらの重合性不飽和重合体は、分子中に少なくとも１つ以上のラジカル重合性の官能基を含むモノマーと併せて用いることが好ましい。

[0029] ［（Ｂ）成分］

（Ｂ）成分としては、上記の一般式（１）、一般式（２）、及び一般式（３）からなる群から選択される少なくとも１つの化合物が挙げられる。これら（Ｂ）成分は、単独で用いても、２種以上を併用してもよい。例えば、（Ｂ）成分としては、ジフェニルエタンジオン、１，７，７－トリメチルビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３－ジオン、２，３－ブタンジオン、３－メチル２－ヒドロキシ－２－シクロペンテン－１－オン、パルミチン酸アスコルビル等が挙げられる。特に、貯蔵安定性に優れる点から一般式（１）で表される化合物を好適に用いることができ、一般式（１）で表される化合物の中でもジフェニルエタンジオンを用いることが好ましい。

[0030] ［（Ｃ）増感剤］

（Ｃ）増感剤としては、様々な一重項増感剤、及び／又は三重項増感剤を用いることができる。具体的に（Ｃ）増感剤としては、例えば、ナフタレン、アントラセン、ピレン等の芳香族化合物誘導体、カルバゾール誘導体、芳香族カルボニル化合物、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。一重項増感剤としては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、カルバゾール誘導体が好ましく、三重項増感剤としては、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン誘導体が好ましい。本発明では、チオキサントン誘導体がより好ましい。

[0031] （Ｃ）増感剤としては、例えば、２，４－ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン等を用いることができる。（Ｃ）増感剤の添加量は、（Ａ）成分１００重量部に対して、０．０１～１０重量部であり、０．１～５重量部が好ましい。光硬化性組成物に照射される光の吸収効率を確保することを目的として、（Ｃ）増感剤は０．０１重量部以上が好ましく、光硬化性組成物の全体に光を伝達させることを目的として、（Ｃ）増感剤は１０重量部以下が好ましい。

[0032] （Ｃ）増感剤としては、本発明に係る光硬化性組成に照射する光の波長に対応する吸収波長を有する化合物を用いることが好ましい。換言すれば、光硬化性組成物に照射する光の波長に応じ、（Ｃ）増感剤を選択できる。

[0033] ここで、本発明に係る光硬化性組成物においては、上記特定の（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との組み合わせを用いることが好ましい。本発明者は、様々な化合物の組み合わせを検討したところ、本発明に係る（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との組み合わせを用いた場合、硬化反応にタイムラグがあることを見出した。この機構の詳細は明らかではないが、特定の（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との組み合わせを用いた場合、（Ｂ）成分から発生するラジカルの寿命が比較的長くなること、及び／又は（Ｂ）成分からのラジカルの発生が光照射時点から所定のタイムラグがあることが推測される。これにより、本発明に係る光硬化性組成物は、光照射後、嫌気状態にするまでは被着体に貼り合わせ可能な状態を保つことができると考えられる。

[0034] ［硬化促進剤］

本発明に係る光硬化性組成は、硬化促進剤を更に含有することもできる。硬化促進剤としては様々な硬化促進剤を用いることができる。例えば、硬化促進剤としては、ｏ－ベンゾイックスルフィミド（サッカリン）を用いることができる。硬化促進剤の添加量は、（Ａ）成分１００重量部に対して０．１～１０重量部であり、０．１～５重量部が好ましい。

[0035] ［その他の添加剤］

本発明に係る光硬化性組成物には、その効果を阻害しない範囲で、（Ｄ）金属塩及び金属錯体からなる群から選択される少なくとも１種類の化合物、有機過酸化物、重合促進剤、光開始剤、増粘剤、充填剤、可塑剤、着色剤、増量剤、水分吸収剤、硬化触媒、引張特性等を改善する物性調整剤、補強剤、難燃剤、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、樹脂フィラー、及び／又はその他の添加剤を加えてもよい。

[0036] 金属塩及び金属錯体からなる群から選択される少なくとも１種類の化合物

としては、コバルト系、マンガン系、ジルコニウム系、スズ系、鉛系、亜鉛系、銅系、鉄系、カルシウム系等の公知の有機金属化合物が挙げられる。例えば、オクチル酸鉄（３＋）、アセチルアセトンバナジウム（４＋）、ナフテン酸銅（２＋）等が挙げられる。これらの金属塩は、単独でも、２種以上を併用することもできる。（Ｂ）成分として、一般式（２）や一般式（３）で表される化合物を用いる場合、銅系の有機金属化合物を用いることが好ましい。

[0037] また、金属塩及び金属錯体からなる群から選択される少なくとも１種類の化合物は（Ａ）成分１００重量部に対して、０．０００１重量部以上１重量部以下であり、０．０００１重量部以上０．１重量部以下が好ましい。なお、金属塩及び金属錯体からなる群から選択される少なくとも１種類の化合物の添加量が１重量部を超える場合、光硬化性組成物の貯蔵安定性が悪くなる場合がある。

[0038] 有機過酸化物としては、例えば、クメンハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ｐ－メンタンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、ケトンパーオキサイド類、ジアリルパーオキサイド類、パーオキシエステル類等が挙げられる。

[0039] 重合促進剤としては、アミン化合物、メルカプタン化合物、ヒドラジン誘導体等が挙げられる。アミン化合物の具体例としては、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一級アミン類；ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン等の脂肪族第二級アミン類；トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三級アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン等の脂肪族不飽和アミン類；アニリン、ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピリジン、２－アミノピリジン

、２－（ジメチルアミノ）ピリジン、４－（ジメチルアミノピリジン）、２－ヒドロキシピリジン、イミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、ピペリジン、２－ピペリジンメタノール、２－（２－ピペリジノ）エタノール、ピペリドン、１，２－ジメチル－１，４，５，６－テトラヒドロピリミジン、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデセン－７（ＤＢＵ）、６－（ジブチルアミノ）－１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデセン－７（ＤＢＡ－ＤＢＵ）、６－（２－ヒドロキシプロピル）－１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデカ－７－エン（ＯＨ－ＤＢＵ）、ＯＨ－ＤＢＵの水酸基をウレタン化等で変性した化合物、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノネン－５（ＤＢＮ）、１，４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、アジリジン等の含窒素複素環式化合物；含窒素複素環式化合物から誘導される塩、及びその他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、３－ヒドロキシプロピルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、Ｎ－メチル－１，３－プロパンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－１，３－プロパンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、２－（２－アミノエチルアミノ）エタノール、ベンジルアミン、３－メトキシプロピルアミン、３－ラウリルオキシプロピルアミン、３－ジメチルアミノプロピルアミン、３－ジエチルアミノプロピルアミン、３－ジブチルアミノプロピルアミン、３－モルホリノプロピルアミン、２－（１－ピペラジニル）エチルアミン、キシリレンジアミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどのアミン類；グアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン等のグアニジン類；ブチルビグアニド、１－ｏ－トリルビグアニドや１－フェニルビグアニド等のビグアニド類等が挙げられる。また、メルカプタン化合物としては、ｎ－ドデシルメルカプタン、エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン等の直鎖型メルカプタンが挙げられる。ヒドラジン誘導体としては、エチルカルバゼート、Ｎ－アミノルホダニン、アセチルフェニルヒドラジ

ン、ｐ－ニトロフェニルヒドラジン、ｐ－トリスルホニルヒドラジド等が挙げられる。

[0040] これらの重合促進剤の配合割合は、（Ａ）不飽和二重結合を有する化合物１００重量部に対して０～５重量部であり、好ましくは０．１～１重量部である。重合促進剤としての効果を発揮させることを目的として、（Ａ）不飽和二重結合を有する化合物１００重量部に対して重合促進剤の配合割合は０．１重量部以上が好ましく、適切な貯蔵安定性を確保することを目的として重合促進剤の配合割合は（Ａ）不飽和二重結合を有する化合物１００重量部に対して１重量部以下が好ましい。

[0041] 光開始剤としては、活性エネルギー線（特に紫外線）の照射によって遊離ラジカルを生成する光ラジカル開始剤、放射線照射によって塩基を発生する光塩基発生剤、放射線照射によって酸を発生する光酸発生剤等が挙げられる。

[0042] 光ラジカル開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル誘導体、アセトフェノン誘導体等のアリールアルキルケトン類、オキシムケトン類、アシルホスフィンオキシド類、チオ安息香酸Ｓ－フェニル類、チタノセン類、及びこれらを高分子量化した誘導体が挙げられる。光塩基発生剤は、放射線照射時に塩基を発生する化合物であれば特に制限は受けず用いることができる。光酸発生剤としては、イオン性化合物と非イオン性化合物とのいずれでも用いることができるが、イオン性化合物を用いるのが好ましく、例えば、アリールジアゾニウム塩類等の芳香族ジアゾニウム塩類、ジアリールヨウドニウム塩類等の芳香族ヨウドニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類等の芳香族スルホニウム塩類、トリアリールホスホニウム塩類等の芳香族ホスホニウム塩類よりなる群から選ばれる化合物を用いるのが好ましい。

[0043] また、本発明に係る光硬化性組成物の貯蔵安定性を更に向上させることを目的として、ベンゾキノン、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のラジカル吸収剤、エチレンジアミン４酢酸又はその２－ナトリウム塩、シユウ酸、アセチルアセトン、ｏ－アミノフエノール等の金属キレー

ト化剤等を添加することもできる。

[0044] 物性調整剤としては、常温でゴム状弾性を有する高分子化合物であるエラストマーが挙げられる。このエラストマーは、引張強度を向上させること等を目的として添加できる。エラストマーとしては、例えば、アクリロニトリル－ブタジエン－メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－メチルメタクリレート共重合体、メチルメタクリレート－ブタジエン－スチレン共重合体（ＭＢＳ）、アクリロニトリル－スチレン－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、線状ポリウレタン、スチレン－ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、及びブタジエンゴム等の各種合成ゴム、天然ゴム、スチレン－ポリブタジエン－スチレン合成ゴム等のスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエチレン－ＥＰＤＭ合成ゴム等のオレフィン系熱可塑性エラストマー、カプロラクトン型、アジペート型、及びＰＴＭＧ型等のウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリブチレンテレフタレート－ポリテトラメチレングリコールマルチブロックポリマー等のポリエステル系熱可塑性エラストマー、ナイロン－ポリオールブロック共重合体やナイロン－ポリエステルブロック共重合体等のポリアミド系熱可塑性エラストマー、１，２－ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。これらのエラストマーは、単独で用いることも、相溶性が認められる範囲で２種以上を併用することもできる。

[0045] （光硬化性組成物の製造方法）

本発明に係る光硬化性組成物を製造する方法は特に制限はなく、例えば、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ）成分を所定量配合し、また、必要に応じて他の配合物質を配合し、脱気攪拌することにより製造できる。各成分及び他の配合物質の配合順は特に制限はなく、適宜決定できる。

[0046] 本発明に係る光硬化性組成物は、必要に応じて１液型とすることもできるし、２液型とすることもできるが、特に１液型として好適に用いることができる。本発明に係る光硬化性組成物は光照射により硬化が進行する光硬化性組成物であって、常温（例えば、２３℃）で硬化可能であり、常温光硬化型

硬化性組成物として好適に用いられるが、必要に応じて、適宜、加熱により硬化を促進させてもよい。

[0047] 本発明に係る光硬化性組成物の硬化により光硬化性組成物の硬化物を得ることができる。光硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物を含有する製品としては、電子回路、電子部品、建材、自動車等の様々な分野における製品が挙げられる。

[0048] 本発明に係る光硬化性組成物に対し、光を照射する条件としては特に制限はないが、硬化時に活性エネルギー線を照射する場合、活性エネルギー線としては、紫外線、可視光線、赤外線等の光線、Ｘ線、γ線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等を利用できる。硬化速度、照射装置の入手のしやすさ及び価格、太陽光や一般照明下での取扱の容易性等から紫外線又は電子線照射による硬化が好ましく、紫外線照射による硬化がより好ましい。なお、紫外線には、ｇ線（波長４３６ｎｍ）、ｈ線（波長４０５ｎｍ）、ｉ線（波長３６５ｎｍ）等も含まれる。活性エネルギー線源としては、例えば、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー、メタルハライド等が挙げられる。

[0049] 照射エネルギーとしては、例えば紫外線の場合、１０～２０，０００ｍＪ／ｃｍ$^2$が好ましく、２０～１０，０００ｍＪ／ｃｍ$^2$がより好ましく、５０～５，０００ｍＪ／ｃｍ$^2$が更に好ましい。硬化性を十分に確保することを目的として、照射エネルギーは、１０ｍＪ／ｃｍ$^2$以上が好ましく、照射時間及びコストを抑えることを目的として、照射エネルギーは、２０，０００ｍＪ／ｃｍ$^2$以下が好ましい。

[0050] 本発明に係る光硬化性組成物の被着体への塗布方法は特に制限はないが、スクリーン印刷、ステンシル印刷、ロール印刷、ディスペンサー塗布、スピンコート等の塗布方法が好適に用いられる。

[0051] また、光硬化性組成物の被着体への塗布及び光照射の時期に制限はない。例えば、光硬化性組成物に光を照射させた後、被着体に塗布し、製品を製造できる。また、光硬化性組成物を被着体に塗布し、光を照射することにより

光硬化性組成物を硬化させて製品を製造できる。

[0052] ［製品の製造］

本発明に係る製品は、上記において説明した光硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物を含有して製造される。まず、本発明に係る光硬化性組成物を準備する（組成物準備工程）。すなわち、所定量の（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、及び／又はその他の所定の添加剤を秤量し、混合することで硬化性組成物を準備する。

[0053] 次に、準備した光硬化性組成物を被着体の予め定められた領域に塗布する（塗布工程）。なお、被着体の表面には、印刷等の手法を用いて光硬化性組成物を塗布する。そして、被着体に塗布した光硬化性組成物に光照射する（照射工程）。なお、少なくとも光照射直後は、光硬化性組成物は被着体に貼り合わせ可能な状態である。次に、光硬化性組成物が塗布された被着体を、光硬化性組成物が塗布された領域を挟むように他の被着体に貼り合わせる（貼り合わせ工程）。これにより、本発明に係る硬化物が形成される。なお、硬化物の形状は、薄膜状、又は薄膜よりも厚い平板状（シート状）等にすることができる。また、硬化工程後に、硬化して得られる硬化物を所定の雰囲気下に放置することにより、硬化をより強固に進行させてもよい。例えば、一の部材を他の部材に接着する場合に本発明に係る光硬化性組成物を用いることで、本発明に係る光硬化性組成物が硬化した硬化物を含む製品が製造される。

[0054] （実施の形態の効果）

本実施の形態に係る光硬化性組成物は、特定の（Ｂ）成分を用いて（Ｃ）成分と組み合わせ、（Ａ）成分と共に用いることにより、光照射後は被着体に貼り合わせ可能な状態を保ち、嫌気状態にすることで硬化が進行する不透明材料の接着に用いることができる組成物を実現できるだけでなく、貯蔵安定性に優れた組成物を実現できる。

[0055] 更に、本実施形態に係る光硬化性組成物は、光照射後に嫌気状態にすることで硬化が進行するので、硬化工程において光照射を続けることを要さない

。したがって、本実施形態に係る光硬化性組成物によれば、貼り合わせ作業等の作業性を大幅に改善できる。

## 実施例

[0056] 以下、本発明に係る光硬化性組成物について、実施例を用いて詳細に説明する。

[0057] （実施例１）

実施例１に係る光硬化性組成物は、各配合物質を表１に示す配合割合で混合、撹拌して調製した。なお、表１において各配合物質の配合量は「ｇ」で示している。また、配合物質の詳細は以下のとおりである。

（Ａ成分：Ａ１）イソボニルアクリレート（ＩＢＸＡ、大阪有機化学工業株式会社製）

（Ａ成分：Ａ２）４－ヒドロキシブチルアクリレート（４ＨＢＡ、大阪有機化学工業株式会社製）

（Ｂ成分：Ｂ１）ジフェニルエタンジオン（ベンジル、東京化成工業株式会社製）

（Ｂ成分：Ｂ２）１，７，７－トリメチルビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３－ジオン（カンファーキノン、和光純薬工業株式会社製）

（Ｂ成分：Ｂ３）２，３－ブタンジオン（ジアセチル、東京化成工業株式会社製）

（Ｂ成分：Ｂ４）３－メチル－２－ヒドロキシ－２－シクロペンテン－１－オン（シクロテン、東京化成工業株式会社製）

（Ｂ成分：Ｂ５）パルミチン酸アスコルビル（東京化成工業株式会社製）

（Ｂ’成分：Ｂ’１）３－ヒドロキシ－２－ブタノン（アセトイン、東京化成工業株式会社製）

（Ｂ’成分：Ｂ’２）２，３－ジヒドロキシブタン（東京化成工業株式会社製）

（Ｂ’成分：Ｂ’３）ｐ－ジメチルアミノ安息香酸エチル（東京化成工業株式会社製）

（B’成分：B’４）クメンハイドロパーオキサイド（製品名パークミルＨ－８０、日油株式会社製）

（Ｃ成分：Ｃ１）２，４－ジエチルチオキサントン（製品名カヤキュアＤＥＴＸ－Ｓ、日本化薬株式会社製）

（Ｃ成分：Ｃ２）ベンゾフェノン（東京化成工業株式会社製）

（硬化促進剤）ｏ－ベンゾイックスルフィミド（サッカリン）

[0058] [表1]

| 配合物質 | | | 実施例 | | | | | | | 比較例 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 成分 | | 化合物名 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| A成分 | A1 | IBXA | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | A2 | 4HBA | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| B成分 | B1 | ベンジル | 1.1 | 1.1 | 1.1 | — | — | — | — | 1.1 | — | — | — | — | 1.1 |
| | B2 | カンファーキノン | — | — | — | 0.8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | B3 | ジアセチル | — | — | — | — | 0.4 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | B4 | シクロテン | — | — | — | — | — | 0.6 | — | — | — | — | — | — | — |
| | B5 | パルミチン酸アスコルビル | — | — | — | — | — | — | 1 | — | — | — | — | — | — |
| B成分以外 | B'1 | アセトイン | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.5 | — | — | — | — |
| | B'2 | 2,3-ジヒドロキシブタン | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.5 | — | — | — |
| | B'3 | p-ジメチルアミノ安息香酸エチル | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.5 | — | — |
| | B'4 | クメンハイドロパーオキサイド | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1 |
| C成分 | C1 | 2,4-ジエチルチオキサントン | 0.5 | 0.5 | — | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | — | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | — |
| | C2 | ベンゾフェノン | — | — | 0.4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 硬化促進剤 | | サッカリン | 0.4 | — | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 評価 | UV照射条件 | | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | - |
| | SPCC×SPCC固着性 | | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | 貼合不可 | × | ○ |
| | 貯蔵安定性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |

[0059] （ＳＰＣＣ固着性試験）

被着体としての冷間圧延鋼板（ＳＰＣＣ）を２枚準備し、各被着体表面をアセトンにより脱脂した。脱脂した第１の被着体表面に、厚さが約１ｍｍになるように実施例１に係る光硬化性組成物を均一に塗布した。次に、第１の被着体に塗布された実施例１に係る光硬化性組成物に紫外線（ＵＶ）を照射した［照射条件１：ＵＶ－ＬＥＤランプ（波長３６５ｎｍ、照度：１０００ｍＷ／ｃｍ$^2$）、積算光量：２０００ｍＪ／ｃｍ$^2$］。ＵＶ光照射後、１分以内に、脱脂済みの第２の被着体を、ＵＶ光が照射された光硬化性組成物を挟むように第１の被着体に貼り合わせ、試験片を作製した。続いて、この試験

片を２３℃５０％ＲＨの環境下で養生し、所定の時間経過後に試験片を指で押して一方の被着体に対し、他方の被着体がずれるか否かを評価した。

[0060] 固着性試験の評価基準は以下のとおりである。

「◎」：１時間経過後に被着体がずれ動かない（硬化）。

「○」：１時間経過後は被着体がずれ動くが、２４時間経過後には被着体がずれ動かない（硬化）。

「×」：２４時間経過後であっても被着体がずれ動く（未硬化）。

また、貼合不可ではＵＶ光を照射直後に光硬化組成物が硬化してしまい、第２の被着体が貼り合せられなかった。

[0061] （貯蔵安定性試験）

実施例１に係る光硬化性組成物１０ｇをガラス瓶に密閉した。そして、当該ガラス瓶を８０℃の環境下に静置し、内容物の変化を評価した。貯蔵安定性試験の評価基準は以下のとおりである。

「○」：１２時間経過後に内容物に変化がない。

「×」：１２時間経過後に内容物の粘度の著しい増加、又はゲル化が観察される。

[0062] （実施例２～７及び比較例１～６）

表１に示すように、配合物質を変更した以外は実施例１と同様の方法で光硬化性組成物を得た後、得られた光硬化性組成物の特性を実施例１と同様に評価した。その結果を表１に示す。ただし、実施例３におけるＵＶ光の照射条件は以下のとおりである。

照射条件２：メタルハライドランプ　コールドカットフィルタ装着、照度：１４０ｍＷ／ｃｍ$^2$、積算光量：４００ｍＪ／ｃｍ$^2$

[0063] 表１を参照すると分かるように、実施例に係る光硬化性組成物はいずれも、ＵＶ照射後に金属製の被着体で挟むことですばやく硬化するという優れた固着性を示した。また、実施例に係る光硬化性組成物はいずれも、８０℃の高温下であっても少なくとも１２時間は変化がなく、貯蔵安定性が優れていることが示された。なお、嫌気性接着剤に通常用いるクメンハイドロパーオ

キサイドを含有している比較例６は、光照射が不要であるものの、貯蔵安定性が「×」で悪い結果を示した。以上より、実施例に係る光硬化性組成物は、不透明材料同士の貼り合わせができると共に貯蔵安定性に非常に優れていることが示された。

[0064]（実施例８）

実施例８に係る光硬化性組成物は、各配合物質を表２に示す配合割合で混合、撹拌して調製した。なお、表２において各配合物質の配合量は「ｇ」で示している。また、配合物質の詳細は以下のとおりである。

（Ａ成分：Ａ１）イソボニルアクリレート（ＩＢＸＡ、大阪有機化学工業株式会社製）

（Ａ成分：Ａ２）４－ヒドロキシブチルアクリレート（４ＨＢＡ、大阪有機化学工業株式会社製）

（Ａ成分：Ａ３）２－ヒドロキシエチルメタアクリレート（ＨＥＭＡ）

（Ｂ成分：Ｂ１）ジフェニルエタンジオン（ベンジル、東京化成工業株式会社製）

（Ｂ成分：Ｂ２）１，７，７－トリメチルビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３－ジオン（カンファーキノン、和光純薬工業株式会社製）

（Ｂ成分：Ｂ３）２，３－ブタンジオン（ジアセチル、東京化成工業株式会社製）

（Ｂ成分：Ｂ４）３－メチル－２－ヒドロキシ－２－シクロペンテン－１－オン（シクロテン、東京化成工業株式会社製）

（Ｂ成分：Ｂ５）パルミチン酸アスコルビル（東京化成工業株式会社製）

（Ｃ成分）２，４－ジエチルチオキサントン（製品名カヤキュアＤＥＴＸ－Ｓ、日本化薬株式会社製）

（Ｄ成分：Ｄ１）オクチル酸鉄（３＋）（製品名ニッカオクチックス鉄、日本化学産業株式会社製）

（Ｄ成分：Ｄ２）アセチルアセトンバナジウム（４＋）（製品名ナーセムバナジウム、日本化学産業株式会社製）

（Ｄ成分：Ｄ３）ナフテン酸銅（２＋）（製品名ナフテックス銅、日本化学産業株式会社製）

（Ｄ成分：Ｄ４）フェロセン（東京化成工業株式会社製）

（硬化促進剤）ｏ－ベンゾイックスルフィミド（サッカリン）

（重合促進剤）オクチルアミン（ｎ－オクチルアミン）（東京化成工業株式会社製）

（重合促進剤）ベンゾチアゾール（東京化成工業株式会社製）

[0065] [表2]

| 配合物質 | | | 実施例 | | | | | | | | | | 参考例 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 成分 | | 化合物名 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 1 |
| A成分 | A1 | IBXA | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | — |
| | A2 | 4HBA | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | — |
| | A3 | HEMA | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 100 |
| B成分 | B1 | ベンジル | 1.1 | — | — | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 1.1 | 1.1 | — | — | — |
| | B2 | カンファーキノン | — | 0.8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | B3 | ジアセチル | — | — | 0.4 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | B4 | シクロテン | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.6 | — | — |
| | B5 | パルミチン酸アスコルビル | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1 | — |
| C成分 | | 2,4--ジエチルチオキサントン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | — |
| D成分 | D1 | オクチル酸 Fe(3+) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | — | — | 0.1 | — | — | — | — |
| | D2 | アセチルアセトン V(4+) | — | — | — | — | 0.1 | — | — | — | — | — | — |
| | D3 | ナフテン酸 Cu(2+) | — | — | — | — | — | 0.1 | — | 0.1 | 0.1 | 0.1 | — |
| | D4 | フェロセン | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.1 |
| 硬化促進剤 | | サッカリン | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | — | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 2 |
| 重合促進剤 | | オクチルアミン | — | — | — | — | — | — | — | 0.3 | 0.3 | 0.3 | — |
| | | ベンゾチアゾール | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.5 |
| 評価 | | UV照射条件 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| | | PVC×PVC固着性 | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ | × |
| | | 貯蔵安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0066] （ＰＶＣ×ＰＶＣ固着性試験）

不透明材料である被着体としてのポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）板を２枚準備し、各被着体表面をイソプロピルアルコールにより脱脂した。脱脂した第１の被着体表面に、厚さが約１ｍｍになるように実施例８に係る光硬化性組成物を均一に塗布した。次に、第１の被着体に塗布された実施例８に係る光硬化性組成物に紫外線（ＵＶ）を照射した［照射条件１：ＵＶ－ＬＥＤランプ（波長３６５ｎｍ、照度：１０００ｍＷ／ｃｍ$^2$）、積算光量：２０００ｍＪ

／ｃｍ$^2$］。ＵＶ光照射後、１分以内に、脱脂済みの第２の被着体を、ＵＶ光が照射された光硬化性組成物を挟むように第１の被着体に貼り合わせ、試験片を作製した。続いて、この試験片を２３℃５０％ＲＨの環境下で養生し、所定の時間経過後に試験片を指で押して一方の被着体に対し、他方の被着体がずれるか否かを評価した。

[0067] 固着性試験の評価基準は以下のとおりである。

「◎」：１時間経過後に被着体がずれ動かない（硬化）。

「○」：１時間経過後は被着体がずれ動くが、２４時間経過後には被着体がずれ動かない（硬化）。

「×」：２４時間経過後であっても被着体がずれ動く（未硬化）。

[0068] （貯蔵安定性試験）

調製した実施例８に係る光硬化性組成物１０ｇを遮光容器に密閉した。そして、当該遮光容器を２３℃の環境下に翌日まで（具体的には、１２時間）静置し、内容物の外観を観察した。貯蔵安定性試験の評価基準は以下のとおりである。

「○」：光硬化性組成物の調製直後から変化なし。

「×」：著しい変色、又は遮光容器内でのゲル化が観察された。

[0069] （実施例８～１７、及び参考例）

表２に示すように、配合物質を変更した以外は実施例８と同様の方法で光硬化性組成物を得た後、得られた光硬化性組成物の特性を実施例８と同様に評価した。その結果を表２に示す。ただし、参考例におけるＵＶ光の照射条件は以下のとおりである。

照射条件２：メタルハライドランプ　コールドカットフィルタ装着、照度：３３０ｍＷ／ｃｍ$^2$、積算光量：１１００ｍＪ／ｃｍ$^2$、３パス照射

[0070] 表２を参照すると分かるように、実施例に係る光硬化性組成物はいずれも、ＵＶ照射後に被着体で挟むことですばやく硬化するという優れた固着性を示した。また、実施例に係る光硬化性組成物は、金属塩や金属錯体含有しているものの、調製直後から長時間変化がなく、貯蔵安定性が優れていること

が示された。なお、参考例に係る硬化性組成物は、貯蔵安定性が優れているものの固着性は「×」で悪い結果を示した。すなわち、実施例に係る光硬化性組成物は、硬化速度が速いと共に貯蔵安定性に非常に優れていることが示された。

[0071] 以上、本発明の実施の形態及び実施例を説明したが、上記に記載した実施の形態及び実施例は特許請求の範囲に係る発明を限定するものではない。また、実施の形態及び実施例の中で説明した特徴の組合せのすべてが発明の課題を解決するための手段に必須であるとは限らない点、及び本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能である点に留意すべきである。

# 請求の範囲

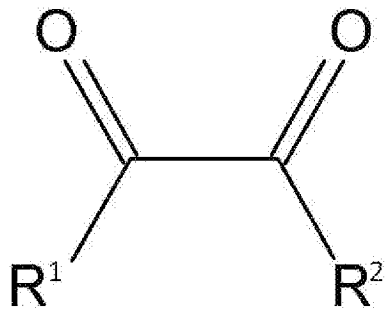
[請求項1] （Ａ）不飽和二重結合を有する化合物と、

（Ｂ）下記一般式（１）、一般式（２）、及び一般式（３）からなる群から選択される少なくとも１つの化合物と、

（Ｃ）増感剤と

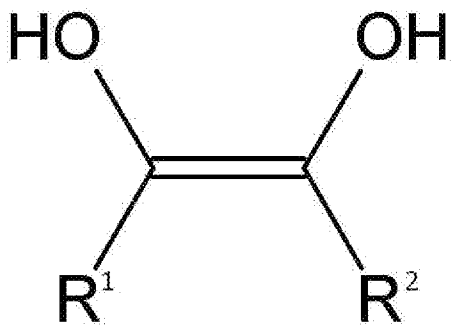
を含有する光硬化性組成物。

[化1]



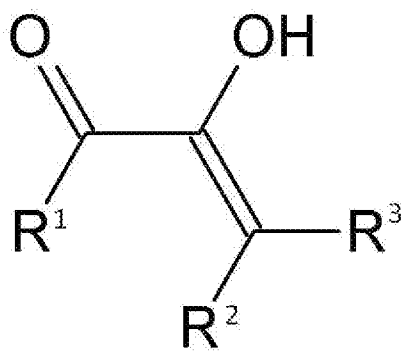

・・・(1)

[化2]




・・・(2)

[化3]



・・・(3)

（一般式（１）、一般式（２）及び一般式（３）中、Ｒ[1]乃至Ｒ[3]はそれぞれ独立して、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アセチル基、カルボニル基、置換若しくは非置換のアリル基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、非置換若しくは置換アリール基、非置換若しくは置換アリールオキシ基、複素環構造含有基、及び複数の環を有する基からなる群から選択される少なくとも１つの基を含む置換基である。Ｒ[1]乃至Ｒ[3]からなる群から選択される少なくとも２つの基は、互いに結合して、それらが結合している炭素原子と共に環状構造を形成していてもよい。）

[請求項2] 前記（Ｃ）増感剤が、芳香族化合物誘導体、カルバゾール誘導体、芳香族カルボニル化合物、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、及びクマリン誘導体からなる群から選択される少なくとも１つの化合物である請求項１に記載の光硬化性組成物。

[請求項3] 前記（Ｂ）の化合物が、前記一般式（１）で示される化合物であり、

（Ｄ）金属塩、及び金属錯体からなる群から選択される少なくとも１種類の化合物を更に含有する請求項１又は２に記載の光硬化性組成物。

[請求項4] 少なくとも活性エネルギーの照射直後、被着体に貼り合わせ可能な状態を保つ請求項１～３のいずれか１項に記載の光硬化性組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の光硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物を含有する製品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/002180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C08F2/50*(2006.01)i, *C09J4/00*(2006.01)i, *C09J11/06*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F2/00-2/60, C09J4/00-4/06, C09J11/00-11/08

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

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 5-170807 A (ICI Japan Ltd.), 09 July 1993 (09.07.1993), claim 1; paragraphs [0001], [0015], [0016], [0035]; examples (Family: none) | 1-5 |
| Y | JP 2015-174929 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 05 October 2015 (05.10.2015), claims 1 to 8; paragraphs [0001], [0010], [0021], [0093] to [0099], [0247], [0248]; examples (Family: none) | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 07 February 2017 (07.02.17) | 21 February 2017 (21.02.17) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2017/002180

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 63-243009 A (Sankin Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 October 1988 (07.10.1988), entire text (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 5-86149 A (ICI Japan Ltd.), 06 April 1993 (06.04.1993), entire text & EP 535828 A1 entire text & CA 2079124 A1 | 1-5 |
| A | JP 2015-172742 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 October 2015 (01.10.2015), entire text & US 2016/0334707 A1 entire text & WO 2015/125787 A1 & TW 201543163 A & CN 106031306 A & KR 10-2016-0122696 A | 1-5 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００２１８０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/50(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/00-2/60, C09J4/00-4/06, C09J11/00-11/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１７年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１７年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１７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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP 5-170807 A（アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社）1993.07.09, 請求項１，段落【0001】，【0015】，【0016】，【0035】，実施例（ファミリーなし） | 1-5 |
| Y | JP 2015-174929 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）2015.10.05, 請求項１～請求項８，段落【0001】，【0010】，【0021】，【0093】～【0099】，【0247】，【0248】，実施例（ファミリーなし） | 1-5 |

☑　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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０７．０２．２０１７ | ２１．０２．２０１７ |

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）　４Ｊ　４５１５
岡▲崎▼　忠
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 63-243009 A（三金工業株式会社）1988.10.07, 文献全体（ファミリーなし） | 1-5 |
| A | JP 5-86149 A（アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社）1993.04.06, 文献全体 & EP 535828 A1, 文献全体 & CA 2079124 A1 | 1-5 |
| A | JP 2015-172742 A（旭硝子株式会社）2015.10.01, 文献全体 & US 2016/0334707 A1, 文献全体 & WO 2015/125787 A1 & TW 201543163 A & CN 106031306 A & KR 10-2016-0122696 A | 1-5 |