

(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
2021年6月3日(03.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/106944 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 20/10 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C08F 2/40 (2006.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/043861

(22) 国際出願日: 2020年11月25日(25.11.2020)

(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 2019-213030 2019年11月26日(26.11.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社スリーボンド(**THREEBOND CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1920398 東京都八王子市南大沢四丁目3番地3 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大村 愛(**OMURA, Ai**); 〒1920398 東京都八王子市南大沢四丁目3番地3 株式会社スリーボンド内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 八田 国際 特許 業務 法人 (**HATTA & ASSOCIATES**); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides a curable composition which can ensure a delayed curing time for operations such as bonding or tightening after heating or irradiating the curable composition with energy rays regardless of whether an adherend is transparent, and then can develop the delayed curability. The present invention is a curable composition containing components (A) to (C). Component (A): Compound having a (meth)acryloyl group in a molecule Component (B): Saccharin Component (C): At least one among a photocationic catalyst as a component (C-1) and a thermal cationic catalyst as a component (C-2).

(57) 要約: 本発明は、被着体が透明であるか否かに係わらず、エネルギー線の照射または加熱を行った後、貼り合わせや締め付けなどの作業を行う遅延硬化時間を確保することができ、その後に遅延硬化性を発現しうる、硬化性組成物を提供する。本発明は、(A)～(C)成分を含む硬化性組成物である: (A)成分: 分子内に(メタ)アクリロイル基を有する化合物 (B)成分: サッカリン (C)成分: (C-1)成分として光カチオン触媒および(C-2)成分として熱カチオン触媒の少なくとも一方。

WO 2021/106944 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線（エネルギー線）を照射すること、または、加熱することが発端となって硬化までは至らず、照射終了後または加熱終了後に特定の時間を経過してから硬化する遅延硬化性を有する硬化性組成物に関するものである。以下、エネルギー線の照射終了直後または加熱終了直後には未硬化で、エネルギー線の照射終了後または加熱終了後、特定の時間を経過してから硬化することを遅延硬化性と呼び、特定の時間を遅延硬化時間と呼ぶ。

背景技術

[0002] 従来、エポキシ化合物などがカチオン触媒の存在下で光照射により硬化性を有することが知られている。エポキシ化合物およびカチオン触媒に対してポリアルコール化合物、ポリエーテル化合物、および可塑剤を遅延剤として添加することで、エネルギー線の照射直後には硬化せず、特定の時間を経過してから硬化する遅延硬化性の組成物が得られることが知られている（特開 2018-159069 号公報、米国特許出願公開第 2020/0040131 号明細書に相当）。

発明の概要

[0003] しかしながら、特開 2018-159069 号公報に記載されるような遅延硬化性の組成物では、カチオン触媒の架橋促進度合いと遅延剤の架橋抑制度合いのバランスを取ることが難しい。

[0004] また、エポキシ化合物をはじめとするカチオン重合性化合物は、（メタ）アクリレート化合物をはじめとするラジカル重合性化合物と比較して原料の種類に限りがある。当該原料は、官能基数、主骨格、変性などにより組成物の硬化性に影響を与えるため、原料の種類に限りがあるカチオン重合性化合物を主剤とする組成物では、ことさら遅延硬化性を制御するのが難しいとい

う問題があった。

[0005] 本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、被着体が透明であるか否かにかかわらず、エネルギー線の照射または加熱を行った後、貼り合わせや締め付けなどの作業を行う遅延硬化時間を確保することができ、その後に遅延硬化性を発現しうる、硬化性組成物を提供することを目的とする。

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、硬化性組成物に関する手法を発見し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明の要旨を次に説明する。本発明の第一の実施態様は、下記の（Ａ）～（Ｃ）成分を含む硬化性組成物である：

（Ａ）成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物

（Ｂ）成分：サッカリン

（Ｃ）成分：（Ｃ－１）成分として光カチオン触媒。

[0008] 本発明の第二の実施態様は、下記の（Ａ）～（Ｃ）成分を含む硬化性組成物である：

（Ａ）成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物

（Ｂ）成分：サッカリン

（Ｃ）成分：（Ｃ－２）成分として熱カチオン触媒。

[0009] 本発明の第三の実施態様は、下記の（Ａ）～（Ｃ）成分を含む硬化性組成物である：

（Ａ）成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物

（Ｂ）成分：サッカリン

（Ｃ）成分：（Ｃ－１）成分として光カチオン触媒および（Ｃ－２）成分として熱カチオン触媒。

[0010] 本発明の第四の実施態様は、（Ｄ）成分として、ラジカル重合促進剤をさらに含む、第一から第三までの実施態様のいずれかに記載の硬化性組成物である。

[0011] 本発明の第五の実施態様は、前記（Ｄ）成分が、前記（Ｂ）成分以外のアミン化合物である、第四の実施態様に記載の硬化性組成物である。

- [0012] 本発明の第六の実施態様は、有機過酸化物を含まない、第一から第五までの実施態様のいずれかに記載の硬化性組成物である。
- [0013] 本発明の第七の実施態様は、エネルギー線の照射終了直後には未硬化であり、エネルギー線の照射終了後、特定の時間を経過してから硬化する、第一の実施態様に記載の硬化性組成物である。
- [0014] 本発明の第八の実施態様は、加熱終了直後には未硬化であり、加熱終了後、特定の時間を経過してから硬化する、第二の実施態様に記載の硬化性組成物である。
- [0015] 本発明の第九の実施態様は、エネルギー線の照射終了直後または加熱終了直後には未硬化であり、エネルギー線の照射終了後、または加熱終了後、特定の時間を経過してから硬化する、第三の実施態様に記載の硬化性組成物である。
- [0016] 本発明の第十の実施態様は、前記特定の時間が30秒～10時間である、第七から第九までの実施態様のいずれかに記載の硬化性組成物である。
- [0017] 本発明の第十一の実施態様は、第七または第九の実施態様に記載の硬化性組成物を被着体に塗布した後に、当該硬化性組成物にエネルギー線を照射することを含む、硬化方法である。
- [0018] 本発明の第十二の実施態様は、第八または第九の実施態様に記載の硬化性組成物を被着体に塗布した後に、当該硬化性組成物を加熱することを含む、硬化方法である。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]図1は遅延硬化性の発現を確認するためにテストピースを一定の強さで押す方法を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0020] 本発明は、下記の（A）～（C）成分を含む硬化性組成物である：
- （A）成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物
 - （B）成分：サッカリン
 - （C）成分：（C－1）成分として光カチオン触媒および（C－2）成分

として熱カチオン触媒の少なくとも一方。

[0021] 本発明の硬化性組成物によれば、被着体が透明であるか否かにかかわらず、エネルギー線の照射または加熱を行った後、貼り合わせや締め付けなどの作業を行う遅延硬化時間を確保することができ、その後に遅延硬化性が発現しうる。

[0022] 本発明の詳細を次に説明する。本発明で 사용할 ことができる (A) 成分は、分子内に (メタ) アクリロイル基を有する化合物である。(A) 成分は分子内に (メタ) アクリロイル基を有する化合物であれば良く、例えば、(メタ) アクリルオリゴマー、(メタ) アクリルモノマーまたは (メタ) アクリルアミドモノマーなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。(メタ) アクリロイル基とはアクリロイル基またはメタクリロイル基の総称であり、また、(メタ) アクリル酸エステル化合物を (メタ) アクリレートとも呼ぶ。

[0023] (メタ) アクリルオリゴマーとしては、エポキシ変性 (メタ) アクリルオリゴマー、ウレタン変性 (メタ) アクリルオリゴマーまたは (メタ) アクリルモノマーを重合させた主骨格を有し主骨格の末端に (メタ) アクリロイル基を有するオリゴマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体例としては、多価ポリオールに多官能性イソシアネートと (メタ) アクリロイル基と水酸基とを有する化合物とを反応させて合成したいわゆるウレタン変性 (メタ) アクリルオリゴマーが挙げられる。多価ポリオールは様々な骨格を有していても良く、エチレンオキサイド骨格、ポリエステル骨格、ポリエーテル骨格、ポリブタジエン骨格や水添ポリブタジエン骨格などを有するものを使用することができる。また、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂に (メタ) アクリル酸を付加させたエポキシ変性 (メタ) アクリルオリゴマーも挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0024] (メタ) アクリルモノマーを重合させた主骨格を有し主骨格の末端に (メタ) アクリロイル基を有するオリゴマーの主骨格の形成に用いる (メタ) ア

クリルモノマーとしては、分子内に（メタ）アクリロイル基を1つ有する1官能性モノマーが好ましく、その具体例としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸－*n*－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸－*n*－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸－*t*－ブチル、（メタ）アクリル酸－*n*－ペンチル、（メタ）アクリル酸－*n*－ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸－*n*－ヘプチル、（メタ）アクリル酸－*n*－オクチル、（メタ）アクリル酸－2－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸－2－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸－3－メトキシブチル、（メタ）アクリル酸－2－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－2－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸2－アミノエチル、 γ －（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2－トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロエチル－2－パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロメチル－2－パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸2－パーフルオロヘキサデシルエチル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明においては、前記（メタ）アクリルモノマーより選択して重合させることができるが、好ましくは炭化水素基を有する（メタ）アクリルモノマーを選択することが好ましい。

[0025] (メタ) アクリルモノマーを重合させた主骨格を有し主骨格の末端に(メタ) アクリロイル基を有するオリゴマーの重量平均分子量は、例えば1000以上であり、好ましくは5000~40000である。特に、重量平均分子量が5000以上であると硬化物が有する弾性が発現されやすくなる傾向があり、耐熱試験において硬化物に割れが発生しにくいため好ましい。一方、重量平均分子量が40000以下であると粘性が高くなりすぎないことから硬化性組成物を塗布する際に糸ひきが発生しにくいため好ましい。(メタ) アクリルモノマーを重合させた主骨格を有し主骨格の末端に(メタ) アクリロイル基を有するオリゴマーは種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されないが、モノマーの汎用性及び反応制御の容易性の点からラジカル重合法が好ましい。ラジカル重合の中でも制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。また、主骨格である(メタ) アクリルモノマーの重合体に対して、(メタ) アクリロイル基の導入法は、(1) 末端に水酸基を有するビニル系重合体と、塩素、臭素、または水酸基含有(メタ) アクリレート化合物との反応による方法、(2) 末端にハロゲン基を有するビニル系重合体とアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオン含有(メタ) アクリレート化合物との反応による方法、(3) 末端に水酸基を有するビニル系重合体にジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と水酸基含有(メタ) アクリレートとを反応させて得られる方法などが挙げられる。これらの方法は既に公知な方法であり、特開昭61-133201号公報、特開平11-80250号公報、特開2000-38404号公報、特開2001-271055号公報、特開2002-69121号公報などに記載されている。また、(メタ) アクリルモノマーを重合させた主骨格を有し主骨格の末端に(メタ) アクリロイル基を有するオリゴマーは100℃雰囲気下などの高温雰囲気や、85℃×85%RHなどの高温高湿雰囲気でも変質せずに柔軟性を失わない特性がある。

[0026] なお、エポキシ変性(メタ) アクリルオリゴマー、ウレタン変性(メタ)

アクリルオリゴマーについても、分子量が1000以上であることが好ましい。

[0027] 本発明では、(A)成分として(メタ)アクリルモノマーを使用することもできる。硬化性組成物の粘度を低く調整して作業性を向上させる目的で、(メタ)アクリルオリゴマーと(メタ)アクリルモノマーを混合することもできるし、(メタ)アクリルオリゴマーまたは(メタ)アクリルモノマーを単独で使用することもできる。本発明においては、遅延硬化性をより効果的に発現させる観点から、(A)成分100質量部中、50質量部以上が(メタ)アクリルモノマーであることが好ましく、80質量部以上が(メタ)アクリルモノマーであることがより好ましく、100質量部が(メタ)アクリルモノマーであることがさらに好ましい。(メタ)アクリルモノマーとしては、1官能性モノマーの他に、2官能性モノマー、3官能性モノマーまたは4官能性以上の多官能性モノマーなどが挙げられる。遅延硬化時間をより制御しやすくする観点から、(メタ)アクリルモノマーは、2官能性モノマー、3官能性モノマーまたは4官能性以上の多官能性モノマーを含むことが好ましい。

[0028] 特に好ましくは、(A)成分は、添加することで硬化性組成物の粘度を下げる効果があることから、分子量が1000未満の低分子量の(メタ)アクリルモノマーを含む。(A)成分として、2種類以上の分子内に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を用いる場合は、そのいずれも分子量が1000未満の低分子量の(メタ)アクリルモノマーであることがより好ましい。

[0029] なお、本発明の硬化性組成物において、(メタ)アクリルモノマーは、硬化までの時間が短いことから、アクリルモノマーを含むことが好ましい。

[0030] 1官能性モノマーの具体例としては、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(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、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)

アクリレート、アダマンタニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコール（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、ノニルフェニルポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、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レート、グリセロール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エピクロロヒドリン変性ブチル（メタ）アクリレート、エピクロロヒドリン変性フェノキシ（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0031] 好ましい1官能性モノマーとしては、分子内に水酸基を有する（メタ）アクリルモノマーおよび／または飽和脂環構造を有する（メタ）アクリルモノマーである。水酸基を有する（メタ）アクリルモノマーの具体例としては、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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシ

エチルヘキサヒドロフタル酸、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レートなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。最も好ましくは、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートおよび/または2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。飽和脂環構造を有する(メタ)アクリルモノマーの具体例としては、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アダマンタニル(メタ)アクリレートなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。最も好ましくは、イソボルニル骨格および/またはジシクロペンタニル骨格を有する(メタ)アクリルモノマーである。本発明の一実施形態によれば、(A)成分は、前記分子内に水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーと前記飽和脂環構造を有する(メタ)アクリルモノマーとの双方を含む。

[0032] 2官能性モノマーの具体例としては、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(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、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、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、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド(以下EOと略記)変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド(以下POと略記)変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、EO変性ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、ジアクリロイルイソシアヌレート、EO変性ビスフェノールAジ(

メタ) アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0033] 3官能性モノマーの具体例としては、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トリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチルシクロヘキサン(ECH)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ECH変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

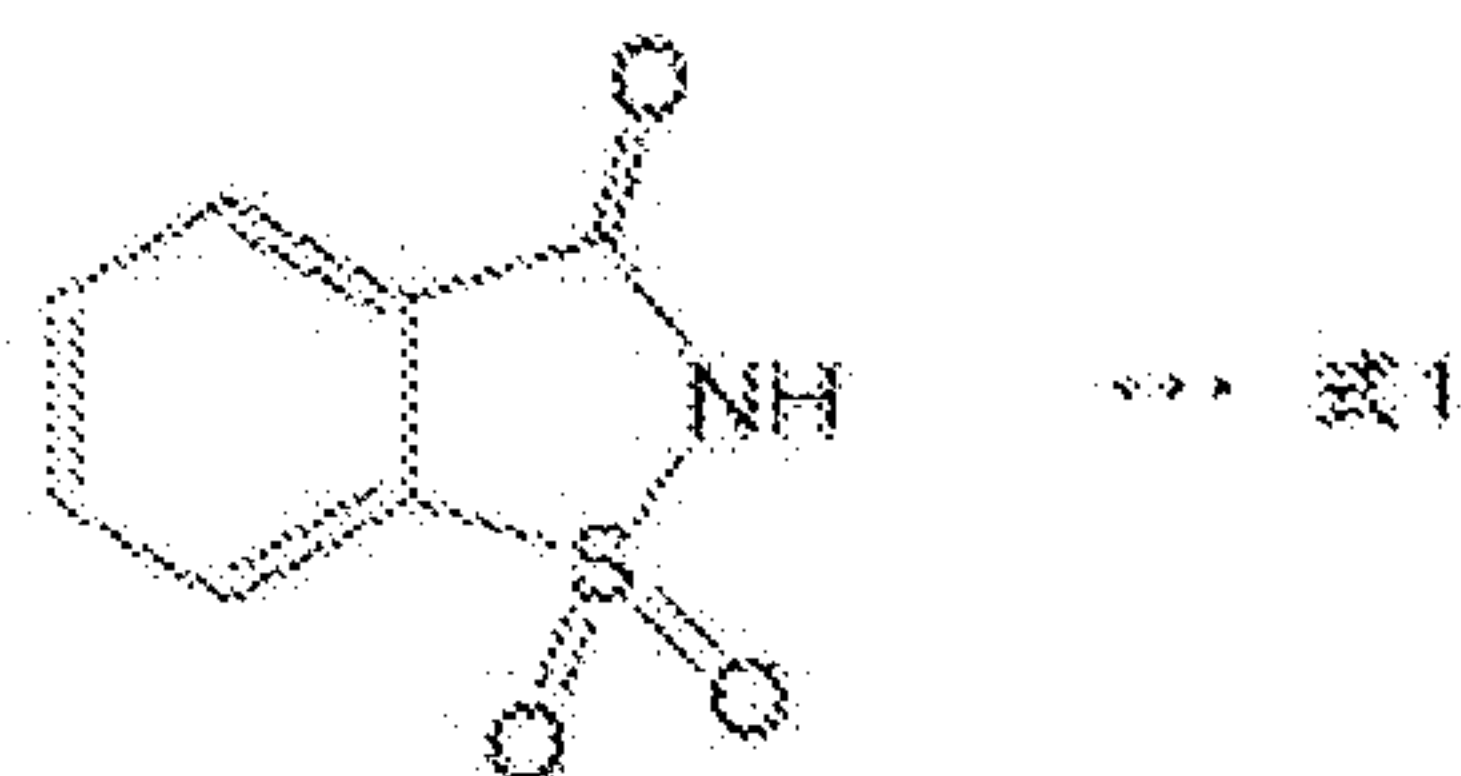
[0034] 4官能性以上の多官能性モノマーの具体例としては、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0035] 本発明で 사용할 ことができる(メタ)アクリルアミドモノマーとしては、ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、ジエチルアクリルアミドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。価格と入手のし易さを考慮するとジエチルアクリルアミドまたはジメチルアクリルアミドが好ましい。(メタ)アクリルアミドモノマーの具体例としては、KJケミカルズ株式会社製のDMAA(登録商標)、ACMO(登録商標)、DEAA(登録商標)などが知られているが、これらに限定されるものではない。

[0036] 本発明で使用する ことができる(B)成分は、サッカリンである。サッカリンは、下記式1で表される化合物である。

[0037]

[化1]



[0038] (A) 成分 100 質量部に対して (B) 成分は 0.1 ～ 5.0 質量部添加されることが好ましく、より好ましい添加量は 0.1 ～ 3.0 質量部である。(B) 成分が 0.1 質量部以上であると遅延硬化性をより効果的に発現し、(B) 成分が 5.0 質量部以下であると保存安定性を向上させると共に遅延硬化時間を容易に確保することができる。なお、(A) 成分として 2 種類以上の化合物を用いる場合は、その合計量 100 質量部に対して、(B) 成分の添加量が上記範囲であることが好ましい。

[0039] 本発明で 사용할 ことができる (C) 成分は、カチオン触媒である。エネルギー線照射により酸が発生する化合物 ((C-1) 成分：光カチオン触媒) または加熱による熱により酸が発生する化合物 ((C-2) 成分：熱カチオン触媒) であれば (C) 成分として使用することができる。また、(C) 成分は溶剤または可塑剤に溶解または分散した形態で販売されていることもあり、それらを使用しても良い。

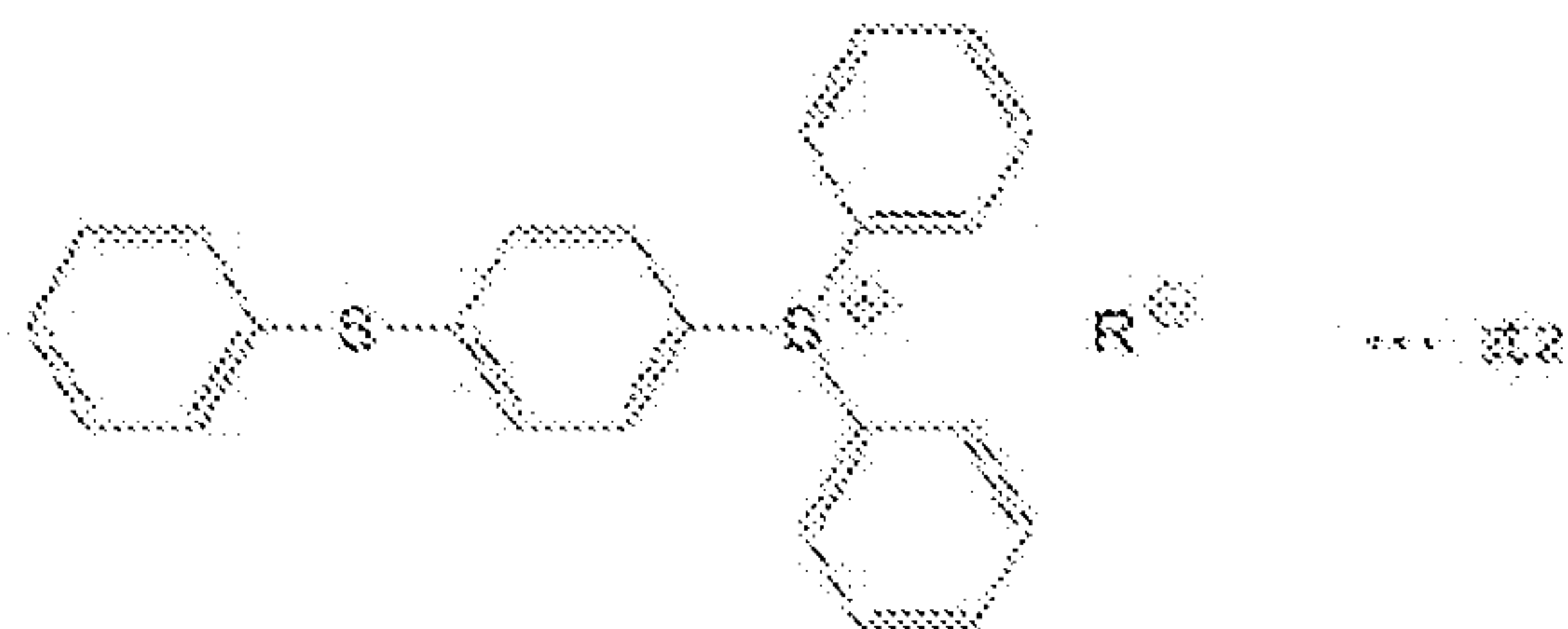
[0040] なお、(C) 成分としては、(C-1) 成分または (C-2) 成分のいずれか一方のみを用いてもよく、(C-1) 成分と (C-2) 成分とを併用してもよい。本発明の硬化性組成物が (C-1) 成分を含む場合、エネルギー線の照射により前記硬化性組成物を硬化させることができる。一方、本発明の硬化性組成物が (C-2) 成分を含む場合、加熱により前記硬化性組成物を硬化させることができる。(C-1) 成分および (C-2) 成分は、それぞれ、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] 具体的な光カチオン触媒としては、カチオン種であるヨードニウム系カチオン種やスルホニウム系カチオン種など、およびアニオン種であるリン系アニオン種、ホウ素系アニオン種、アンチモン系アニオン種、ヒ素系アニオン

種、またはスルホン酸系アニオン種などからなる塩などが挙げられ、1種または2種以上を組み合わせることができる。具体的には、アニオン種としてスクシンイミジルカンファスルホネート、スクシンイミジルフェニルスルホネート、スクシンイミジルトルイルスルホネート、スクシンイミジルトリフルオロメチルスルホネート、フタルイミジルトリフルオロスルホネート、ナフタルイミジルカンファスルホネート、ナフタルイミジルメタンスルホネート、ナフタルイミジルトリフルオロメタンスルホネート、ナフタルイミジルトルイルスルホネート、ノルボルネンイミジルトリフルオロメタンスルホネートを有するものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0042] 本発明で光カチオン触媒として使用できるスルホニウム塩の一つとして、下記式2で表される化合物が挙げられる。ここで、R⁺としてはヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサクロルアンチモネート、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン等のアニオンが挙げられる。

[0043] [化2]



[0044] 光カチオン触媒の市販品としては、サンアプロ株式会社製のCPI-100P、CPI-101P、CPI-110B、CPI-200K、CPI-210S、IK-1、IK-2など、富士フイルム和光純薬株式会社製のWPI-113、WPI-116、WPI-169、WPI-170、WPAG-336、WPAG-367、WPAG-370、WPAG-469、WPAG-638など、ADEKA株式会社製のアダカオプトマーSP-103、SP-150、SP-151、SP-170、SP-171、SP-1

72など、Polyset社製のPC-2506、PC-2508、PC-2520など、三新化学工業株式会社製のサンエイドSI-60、SI-80、SI-100、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-L145、SI-L150、SI-L160、SI-L110、SI-L147など、Bluestar Silicones HK社製 BLUESIL（登録商標）PI2074などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0045] 熱カチオン触媒としては、アミン塩を含む熱カチオン重合開始剤などを使用することができる。熱カチオン重合開始剤は、加熱によりカチオン種を発生する化合物である。例えば、4級アンモニウムカチオンを有する塩を含む熱カチオン重合開始剤等が挙げられる。特に、4級アンモニウムカチオンとボレートアニオンからなる塩、4級アンモニウムカチオンとアンチモンアニオンからなる塩、4級アンモニウムカチオンとホスフェートアニオンからなる塩が好ましく、低温硬化性に優れることから4級アンモニウムカチオンとボレートアニオンからなる塩、4級アンモニウムカチオンとアンチモンアニオンからなる塩が特に好ましい。

[0046] 前記のボレートアニオンとしては、テトラフルオロボレートアニオン、テトラキス（パーフルオロフェニル）ボレートアニオンなどが挙げられる。前記のアンチモンアニオンとしては、テトラフルオロアンチモンアニオン、テトラキス（パーフルオロフェニル）アンチモンアニオンなどが挙げられる。前記のホスフェートアニオンとしては、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、トリフルオロ〔トリス（パーフルオロエチル）〕ホスフェートアニオンなどが挙げられる。

[0047] 熱カチオン触媒の市販品としては、King Industries社製のK-PURE（登録商標）シリーズとしてCXC-1612、CXC-1821などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0048] (A)成分100質量部に対して、(C)成分は0.01～5.0質量部添加されることが好ましい。(C)成分が0.01質量部以上であると遅延

硬化性がより効果的に発現し、（C）成分が5.0質量部以下であると保存安定性を向上させるとともに遅延硬化時間を容易に確保することができる。なお、（A）成分として2種類以上の化合物を用いる場合は、その合計量100質量部に対して、（C）成分の添加量が上記範囲であることが好ましい。また、（C）成分として2種類以上の化合物を用いる場合は、その合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0049] 本発明の硬化性組成物は、（D）成分としてラジカル重合促進剤をさらに含んでもよい。ラジカル重合促進剤とは（A）成分の反応を促進させる化合物である。原因は判明していないが、本発明においてラジカル種を発生する原料が無いにもかかわらず、（A）成分がラジカル重合して組成物が硬化し、（D）成分はその重合を促進させる効果がある。本発明の硬化性組成物では、保存安定性を損なわない範囲内で硬化促進剤としての（D）成分を添加することができる。（D）成分としては、具体的には、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、ジイソプロパノール-p-トルイジン（N, N-ジ（2-ヒドロキシプロピル）-p-トルイジン）、トリエチルアミン等の3級アミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン類；チオ尿素、エチレンチオ尿素、ベンゾイルチオ尿素、アセチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素等のチオ尿素類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、（D）成分は1種類だけを用いてもよく、または2種類以上を混合して使用しても良い。ここで、（D）成分がアミン化合物である場合、（B）成分以外のものが（D）成分として選択される。

[0050] （A）成分100質量部に対して、（D）成分は0.01～5.0質量部添加されることが好ましい。（D）成分が0.01質量部以上であると遅延硬化時間を適度に短縮させることができ、（D）成分が5.0質量部以下であると遅延硬化性をより効果的に発現させることができる。なお、（A）成分として2種類以上の化合物を用いる場合は、その合計量100質量部に対

して、(D)成分の添加量が上記範囲であることが好ましい。また、(D)成分として2種類以上の化合物を用いる場合は、その合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0051] 本発明の硬化性組成物においては、有機過酸化物をさらに添加することもできるが、遅延硬化性をより効果的に発現させるためには添加しないことが好ましい。具体的には、本発明の硬化性組成物中の有機過酸化物の含有量は、(A)成分100質量部(複数種の(A)成分を用いるときは、その合計量100質量部)に対して、例えば0.1質量部未満であり、好ましくは0.01質量部以下である(下限値:0質量部)。有機過酸化物は、過酸化水素の1または2の水素原子が有機基で置換された化合物であり、例えば、ヒドロパーオキサイドである。ヒドロパーオキサイドとは下記式3のような構造を有する有機過酸化物であり、ここでR¹は鎖状脂肪族炭化水素、環状脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素又はそれらの誘導体を示す。具体的には、p-メンタンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイドなど挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0052] [化3]



[0053] 本発明の硬化性組成物は、本発明の硬化性組成物の性状や硬化物の物性が損なわれない程度に、その特性を調整するために、キレート剤、酸化防止剤、重合禁止剤および充填材をさらに配合してもよい。

[0054] 本発明の硬化性組成物に、保存安定性を向上させる目的でキレート剤をさらに添加しても良い。キレート剤を添加する手段は特に制限されず、25℃で固形のキレート剤を溶解させる(メタ)アクリルモノマーにより25℃で固形のキレート剤を溶解させた組成物、または25℃で液状のキレート剤と相溶する(メタ)アクリルモノマーにより25℃で液状のキレート剤を相溶させた組成物を添加することもできる。溶解または相溶の際には、30～6

0℃に加熱しても良い。キレート剤は、硬化性組成物中の不純物である金属イオンと配位して、金属をキレート化して不活性化し、硬化性組成物において反応性を抑制する化合物である。そのため、キレート剤を添加することにより硬化性組成物は保存安定性を維持することができる。

[0055] 25℃で固形のキレート剤の具体例としては、株式会社同人化学研究所製のEDTA・2Na、EDTA・4Naなどが、キレスト株式会社製のEDTA系（エチレンジアミン四酢酸）、NTA系（ニトリロ四酢酸）、DTPA系（ジエチレントリアミン五酢酸）、HEDTA系（ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸）、TTHA系（トリエチレンテトラミン六酢酸）、PDTA系（1, 3-プロパンジアミン四酢酸）、DPTA-OH系（1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン四酢酸）、HIDA系（ヒドロキシエチルイミノ二酢酸）、DHEG系（ジヒドロキシエチルグリシン）、GEDTA系（グリコールエーテルジアミン四酢酸）、CMGA系（ジアルボキシメチルグルタミン酸）、EDDS系（（S, S）-エチレンジアミンジコハク酸）およびEDTMP系（エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸））の化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、25℃で液状のキレート剤の具体例としては、キレスト株式会社製のMZ-8や、HEDP系（1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸）、NTMP系（ニトリロトリス（メチレンホスホン酸））およびPBTC系（2-ホスホノ-1, 2, 4-ブタントリカルボン酸）の化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのキレート剤は極性が高い（メタ）アクリルオリゴマーや（メタ）アクリルモノマーには溶解または相溶するが、（メタ）アクリルモノマーを重合させた主骨格を有し主骨格の末端に（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリルオリゴマーのような極性が低いオリゴマーには溶解または相溶しにくいもしくは全くしない。

[0056] 本発明の硬化性組成物においては、経時による粘度変化をさらに抑制するために、重合禁止剤をさらに添加することができる。具体的には、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノ

メチルエーテル、４－ｔ－ブチルカテコールなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。（Ａ）成分中の重合禁止剤の濃度としては０．０１～５．０質量％であることが好ましく、重合禁止剤の濃度が５．０質量％以下であれば硬化性が維持されうる。

[0057] また、目的に応じて酸化防止剤を添加してもよく、具体的にはフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ニトロキシド系酸化防止剤などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0058] 本発明の硬化性組成物には、無機充填剤や有機充填剤などの充填剤を適宜添加することができる。充填剤を添加することで、粘性・チクソ性だけでなく硬化性、強靱性を調整することができる。無機充填剤としては、アルミナ、シリカなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。一方、有機充填剤としては、スチレンフィラー、アクリルゴムやポリブタジエンゴムなどからなるゴムフィラー、コアシェル構造を有するゴムフィラーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に好ましい無機充填剤は、ヒュームドシリカである。ヒュームドシリカとしては、表面にシラノールが残留している親水性タイプ、前記シラノールをジメチルジクロロシランなどで処理してシリカ表面を疎水化した疎水性タイプなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。親水性タイプの具体的な商品としては、日本アエロジル株式会社製のアエロジル（登録商標）９０、１３０、１５０、２００、２５５、３００、３８０等が挙げられ、疎水性タイプの具体的な商品としては、日本アエロジル株式会社製のアエロジル（登録商標）Ｒ９７２（ジメチルジクロロシラン処理）、Ｒ９７４（ジメチルジクロロシラン処理）、Ｒ１０４（オクタメチルシクロテトラシロキサン処理）、Ｒ１０６（オクタメチルシクロテトラシロキサン処理）、Ｒ２０２（ポリジメチルシロキサン処理）、Ｒ８０５（オクチルシラン処理）、Ｒ８１２（ヘキサメチルジシラザン処理）、Ｒ８１６（ヘキサデシルシラン処理）、Ｒ７１１（メタクリルシラン処理）などが挙げられる。その他にキャボット株式会社製のヒュームドシリカであるキャボシルシリーズなどが挙げられる。

- [0059] 本発明の硬化性組成物の性状や得られる硬化物の物性が損なわれない程度にその特性を調整するために、本発明の硬化性組成物に感光剤、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、レベリング剤、可塑剤、溶剤などの添加剤をさらに配合してもよい。
- [0060] 本発明の硬化性組成物は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、(A)～(C)成分、更に必要に応じて、(D)成分や、これら以外の上記した成分の所定量を配合して、従来公知の手段により攪拌、混合することにより製造することができる。例えば、各成分を秤量して攪拌釜に投入し、攪拌機により攪拌する方法が用いられうる。真空ポンプにより真空脱泡しながら攪拌してもよい。攪拌、混合する際の温度や攪拌、混合の時間は特に制限されない。また、本発明の硬化性組成物は、遮光環境下で製造することが好ましい。
- [0061] 本発明の硬化性組成物を被着体に塗布する方法としては、公知のシール剤や接着剤の塗布方法が用いられうる。例えば、自動塗布機を用いたディスペンシング、スプレー、インクジェット、スクリーン印刷、グラビア印刷、ディッピング、スピンコートなどの方法を用いることができる。
- [0062] 被着体としては、金属、樹脂、セラミック、ガラス等、本発明の硬化性組成物が接着能力を発揮できるいかなる材料にも適用できる。樹脂としては、プラスチック、エラストマー、ゴムのいずれであってもよい。特に、本発明の硬化性組成物は優れた遅延硬化性を示すため、活性エネルギー線を照射した後に塗膜形成をすることができる。従来は、遅延硬化性が十分でなかったために被着体としては活性エネルギー線を透過する材料に制限され、予め塗膜形成をしてから活性エネルギー線を照射する必要があった。しかし、本発明の硬化性組成物は、活性エネルギー線に対して不透明なものにも適用でき、被着体には特に制限なく、より応用範囲が広がる利点がある。
- [0063] エネルギー線の照射としては、様々な方法が使用できる。エネルギー線とは、電磁波または荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するものをいい、光線または電子線等が挙げられる。例えば、波長が100～400nm程度の

紫外線、波長が400～800nm程度の可視光線が好適に用いられうる。エネルギー線の照射の光源としては、高圧水銀灯やLEDを使用することができる。高圧水銀灯を搭載したベルトコンベアー式照射器などを使用でき、例えば、積算光量で0.1～60kJ/m²を必要とする。LEDを光源とするLED照射装置の照度では、一般的に30～900mW/cm²であり、場合によっては20～300mW/cm²である。硬化性組成物に含まれる原料の種類と添加量で、光照射条件を調整することができる。ここで、硬化性組成物にエネルギー線の照射終了直後は未硬化であり、エネルギー線の照射終了後、特定の時間を経過してから硬化することを「遅延硬化性を有する」と言う。遅延硬化時間は、例えば30秒～10時間であれば良く、好ましくは30秒～3時間であり、更に好ましくは30秒～2時間である。遅延硬化時間が30秒以上であれば、遅延硬化性が発現するまでに十分な時間を確保することができる。遅延硬化性が発現するまでの時間を確保することで、貼り合わせ、締め付け、固定などの作業を行うことができる。また、遅延硬化時間が10時間以下であれば、硬化がより効率的に進行しうる。また、製造ラインにおけるラインタクトの観点から好適である。

[0064] 加熱としては、様々な方法が使用できる。具体的には熱風乾燥炉やIR炉などが挙げられ、例えば、40～100℃で10秒から24時間まで加熱することができる。硬化性組成物に含まれる原料の種類と添加量に応じて加熱条件を調整することができる。ここで、硬化性組成物の加熱終了直後には未硬化であり、加熱終了後、特定の時間を経過してから硬化することを「遅延硬化性を有する」と言う。遅延硬化時間は、例えば30秒～10時間であれば良く、好ましくは30秒～3時間であり、更に好ましくは30秒～2時間である。遅延硬化性が発現するまでの時間を確保することで、貼り合わせ、締め付け、固定などの作業を行うことができる。

[0065] 本発明の硬化性組成物の硬化方法としては、本発明の硬化性組成物を被着体に塗布した後、当該硬化性組成物にエネルギー線を照射することを含む方法が挙げられる。例えば、一の被着体に硬化性組成物を塗布した後、該硬化

性組成物にエネルギー線を照射して、これに他の被着体を接着させて硬化させる硬化方法が用いられうる。他の実施形態としては、本発明の硬化性組成物にエネルギー線を照射した後、当該硬化性組成物を一の被着体に塗布し、これに他の被着体を接着させて硬化させる硬化方法などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0066] 本発明の硬化性組成物の硬化方法としては、本発明の硬化性組成物を被着体に塗布した後、当該硬化性組成物を加熱することを含む方法が挙げられる。例えば、一の被着体に硬化性組成物を塗布した後、該硬化性組成物を加熱して、これに他の被着体を接着させて硬化させる硬化方法が用いられうる。他の実施形態としては、本発明の硬化性組成物を加熱した後、当該硬化性組成物を一の被着体に塗布し、これに他の被着体を接着させて硬化させる硬化方法などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

実施例

[0067] 次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない（以下、硬化性組成物を単に組成物とも呼ぶ。）。

[0068] [実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 4]

組成物を調製するために下記成分を準備した。

[0069] (A) 成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物

- ・ 2, 2-ビス [4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル] プロパン（E O : 2, 3 m o l）（NKエステル B P E - 8 0 N 新中村化学工業株式会社製）
- ・ イソボルニルメタクリレート（ライトエステル I B - X 共栄社化学株式会社製）
- ・ 2-ヒドロキシエチルメタクリレート（ライトエステル H O 共栄社化学株式会社製）
- ・ メトキシジエチレングリコールメタクリレート（NKエステル M - 2 0 G 新中村化学工業株式会社製）

- ・ネオペンチルグリコールジメタクリレート（NKエステル NPG 新中村化学工業株式会社製）

- ・ネオペンチルグリコールジアクリレート（NKエステル A-NPG 新中村化学工業株式会社製）

- ・トリメチロールプロパントリメタクリレート（TMP T 新中村化学工業株式会社製）

（B）成分：サッカリン

- ・サッカリン（試薬）

（C）成分：カチオン触媒

（C-1）成分：光カチオン触媒

- ・上記式2においてR⁻がヘキサフルオロホスフェートである塩（CPI-100P サンアプロ株式会社製、固形分50質量%）

（C-2）成分：熱カチオン触媒

- ・テトラキス（パーフルオロフェニル）ボレートアニオンでブロックされた4級アンモニウム塩（K-PURE CXC-1821 King Industries社製）

（D）成分：ラジカル重合促進剤

- ・1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン（試薬）

有機過酸化物

- ・クメンハイドロパーオキサイド（パークミル（登録商標）H-80 日油株式会社製）

キレート剤

- ・エチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸二ナトリウム塩二水和物（25℃で固体）（2NA（EDTA・2Na） 株式会社同人化学研究所製）

[実施例1～5、比較例1～4の組成物の調製]

（A）～（D）成分、キレート剤、有機過酸化物を秤量して攪拌釜に投入し、遮光した状態で60分攪拌して、実施例1～5、比較例1～4の組成物

を得た。詳細な調製量は下記表 1、表 2 に従い、数値は全て質量部で表記する。ここで、表 1 に記載の組成物は（C）成分として（C－1）成分：光カチオン触媒を添加しており、表 2 に記載の組成物は（C）成分として（C－2）成分：熱カチオン触媒を添加している。

[0070] [表1]

成分	原料	実施例1	実施例2	実施例5	比較例1	比較例2
(A)成分	BPE－80N	70	70	70	70	70
	IB－X	15	15	15	15	15
	HO	15	15	15	15	15
(B)成分	サッカリン	1	1	1		1
(C)成分	CPI－100P	0.5	0.25	0.5	0.5	
	CXC－1821		0.25			
(D)成分	テトラヒドロキノリン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
キレート剤	2NA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
有機過酸化物	H－80			1	1	1
合計		101.72	101.72	102.72	101.72	102.22

[0071] [表2]

成分	原料	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
(A)成分	BPE－80N	70	70	70	70
	IB－X	15	15	15	15
	HO	15	15	15	15
(B)成分	サッカリン	1	1	1	
(C)成分	CXC－1821	0.5	0.5		0.5
(D)成分	テトラヒドロキノリン		0.2		
キレート剤	2NA	0.02	0.02	0.02	0.02
合計		101.52	101.72	101.02	100.52

[0072] 実施例 1、2、比較例 1、2、および実施例 5 の組成物に対して、表 3 に従い次の作業方法に従って、遅延硬化性の発現を確認した。図 1 に示すように、長さ 75 mm×幅 25 mm×厚さ 1 mm のスライドガラスの表面に組成物を 0.02 g 滴下した。もう一枚のスライドガラスを 25 mm×25 mm の貼合面積になる様に、2 枚のスライドガラスが直角になるように重ねて固定治具 2 で固定した。このようにして得られたテストピース 1 に対して表 3 の特定の光照射条件でスポット照射機により組成物を載せたスライドガラスの表面に対して垂直方向より光照射した（または照射しなかった）。この際、光源としては、高圧水銀灯を用いた。光照射停止後、表 3 の放置温度に従って放置した。ここで、被着体の材質にガラスを使用したのは、比較例 2 の

組成物は嫌気硬化性を発現する可能性があるため金属は使用できないと考えたからである。遅延硬化時間を次の通り確認した。光照射停止直後に、光照射停止後最初の10分間に1分毎に、そして10分以降は10分毎に最長で60分まで、剪断方向のデジタルフォースゲージによる測定で硬化を確認した。すなわち、デジタルフォースゲージのヘッド3を用いてヘッドの進行方向4に30Nの力を加え、スライドガラスが固定されていることを最初に確認した時間を遅延硬化時間として記録した。その結果を下記表3にまとめた。ここで、光照射条件が「無し」とは、エネルギー線を照射していないことを示す。硬化が確認されなかった場合は、「×」と記載する。遅延硬化時間は30秒～10時間が好ましい。

[0073] [表3]

光照射条件	放置温度	実施例1	実施例2	実施例5	比較例1	比較例2
無し	25℃	×	×	×	×	×
1kJ/m ²	25℃	10分	1分	1分	×	×

[0074] 実施例3と4、比較例3と4の組成物に対して、表4に従い次の作業方法に従って、遅延硬化性の発現を確認した。図1に示すように、長さ75mm×幅25mm×厚さ1mmのスライドガラスの表面に組成物を0.02g滴下した。もう一枚のスライドガラスを25mm×25mmの貼合面積になる様に、2枚のスライドガラスが直角にして重ねて固定治具2で固定した。加熱条件にセットしたホットプレートにこのようにして得られたテストピース1を載せ、表4の特定の温度および時間で加熱した。加熱停止後、表4の放置温度に従い放置した。その後、テストピース1が25℃であることを確認した上で、一方のスライドガラスを固定した状態でもう一方のスライドガラスに剪断方向にデジタルフォースゲージを用いて力をかけることによる測定で硬化を確認した。すなわち、デジタルフォースゲージのヘッド3を用いてヘッドの進行方向4に30Nの力をかけた時にスライドガラスが固定されているか確認した。遅延硬化時間を次の通り確認した。加熱終了直後と加熱終了後1時間毎に最長6時間まで硬化を確認し、スライドガラスが固定されて

いることを最初に確認した時間を遅延硬化時間として記録した。その結果を下記表4にまとめた。硬化が確認されなかった場合は、「×」と記載する。遅延硬化時間は30秒～10時間が好ましい。

[0075] [表4]

加熱条件	放置温度	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
60℃×1分	25℃	×	1時間	×	×
80℃×5分	25℃	1時間	直後	×	×

[0076] 表1、3において、実施例1、2、5は、有機過酸化物の有無に関わらず（A）～（C）成分を必須成分として含めば光による遅延硬化性が確認された。一方、比較例1ではサッカリンを含まず、比較例2では光チオン触媒または熱チオン触媒を含んでおらず、これらでは遅延硬化性が確認されなかった。比較例2は嫌気硬化性を発現する組成物だが、被着体がガラスであることから金属イオンが発生せずに硬化しない。

[0077] また、実施例1と実施例5との比較から、有機過酸化物を含まない実施例1では、より長い遅延硬化時間が得られた。実施例1のように、有機過酸化物を用いない場合は、より容易に遅延硬化性が発現されうる。そのため、所望の遅延硬化時間がより容易に得られうる。

[0078] 表2、4において、実施例3と4は熱による遅延硬化性が確認され、さらには（D）成分の有無や雰囲気温度により、遅延硬化の時間が変化することも確認された。一方、比較例3では熱チオン触媒を含んでおらず、比較例4ではサッカリンを含んでおらず、これらでは雰囲気温度による遅延硬化性が確認できなかった。

[0079] [実施例6～9の組成物の調製]

（A）～（C）成分、キレート剤を秤量して攪拌釜に投入し、遮光した状態で60分攪拌して、実施例6～9の組成物を得た。詳細な調製量は下記表5に従い、数値は全て質量部で表記する。ここで、表5に記載の組成物は（C）成分として（C-1）成分：光チオン触媒を添加している。

[0080]

[表5]

成分	原料	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
(A)成分	M-20G	100			
	NPG		100		
	A-NPG			100	
	TMPT				100
(B)成分	サッカリン	1	1	1	1
(C)成分	CPI-100P	0.5	0.5	0.5	0.5
キレート剤	2NA	0.02	0.02	0.02	0.02
合計		101.52	101.52	101.52	101.52

[0081] 実施例6～9の組成物に対して、下記表6に従い次の作業方法に従って、遅延硬化性の発現を確認した。図1に示すように、長さ75mm×幅25mm×厚さ1mmのライドガラスの表面に組成物を0.02g滴下した。もう一枚のライドガラスを25mm×25mmの貼合面積になる様に、2枚のライドガラスが直角になるように重ねて固定治具2で固定した。このようにして得られたテストピース1に対して表6の特定の光照射条件でスポット照射機により組成物を載せたライドガラスの表面に対して垂直方向より光照射した（または照射しなかった）。この際、光源としては、高圧水銀灯を用いた。光照射停止後、表6の放置温度に従って放置した。遅延硬化時間を次の通り確認した。光照射停止直後に、光照射停止後最初の10分間に1分毎に、10分以降は10分毎に60分まで、そして60分以降は1時間ごとに最長6時間まで、剪断方向のデジタルフォースゲージによる測定で硬化を確認した。すなわち、デジタルフォースゲージのヘッド3を用いてヘッドの進行方向4に30Nの力を加え、ライドガラスが固定されていることを最初に確認した時間を遅延硬化時間として記録した。その結果を表6にまとめた。ここで、光照射条件が「無し」とは、エネルギー線を照射していないことを示す。硬化が確認されなかった場合は、「×」と記載する。遅延硬化時間は30秒～10時間が好ましく、30秒～3時間がより好ましい。

[0082] [表6]

光照射条件	放置温度	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
無し	25℃	×	×	×	×
3kJ/m ²	25℃	5時間	2時間	30分	30分

[0083] 表5、6において、実施例6～9はいずれも、(A)～(C)成分を含み、光による遅延硬化性が確認された。実施例6～9はいずれも(A)成分として(メタ)アクリルモノマーを使用しているが、2官能性モノマーまたは3官能性モノマーを使用した実施例7～9は、1官能性モノマーを使用した実施例6と比較して、遅延硬化時間が短くなる傾向にあった。

[0084] なかでも、2官能性メタクリルモノマーを用いた実施例7よりも3官能性メタクリルモノマーを用いた実施例9のほうが、遅延硬化時間が短くなった。2官能性(メタ)アクリルモノマーのなかでも、アクリルモノマーを用いた実施例8のほうが、メタクリレートモノマーを用いた実施例7よりも硬化までの時間が短く、反応性が高いものと考えられる。

[0085] また、(A)成分としてリジッドなビスフェノール骨格を有する(メタ)アクリルモノマーであるBPE-80Nを主に用いた実施例1、2では、鎖状の(メタ)アクリルモノマーを用いた実施例6～9と比較して、硬化しやすい傾向があることがわかった。

[0086] 上記の実施例1～9のように、(A)成分の主骨格の構造、(メタ)アクリロイル基の数などを制御することで、所望の遅延硬化時間を与える硬化性組成物が得られることが確認された。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明の硬化性組成物は、安定して制御可能な遅延硬化性を発現する。それにより、遅延硬化時間を確保することができ、それによって、被着体が透明または非透明であるかを問わず、貼り合わせ、締め付け、固定などの作業を行うことができ、様々な分野に応用することができる。

[0088] 本出願は、2019年11月26日に提出された日本国特許出願第2019-213030号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

符号の説明

[0089] 1：テストピース

2：固定治具

3 : デジタルフォースゲージのヘッド（デジタルフォースゲージ本体は省略）

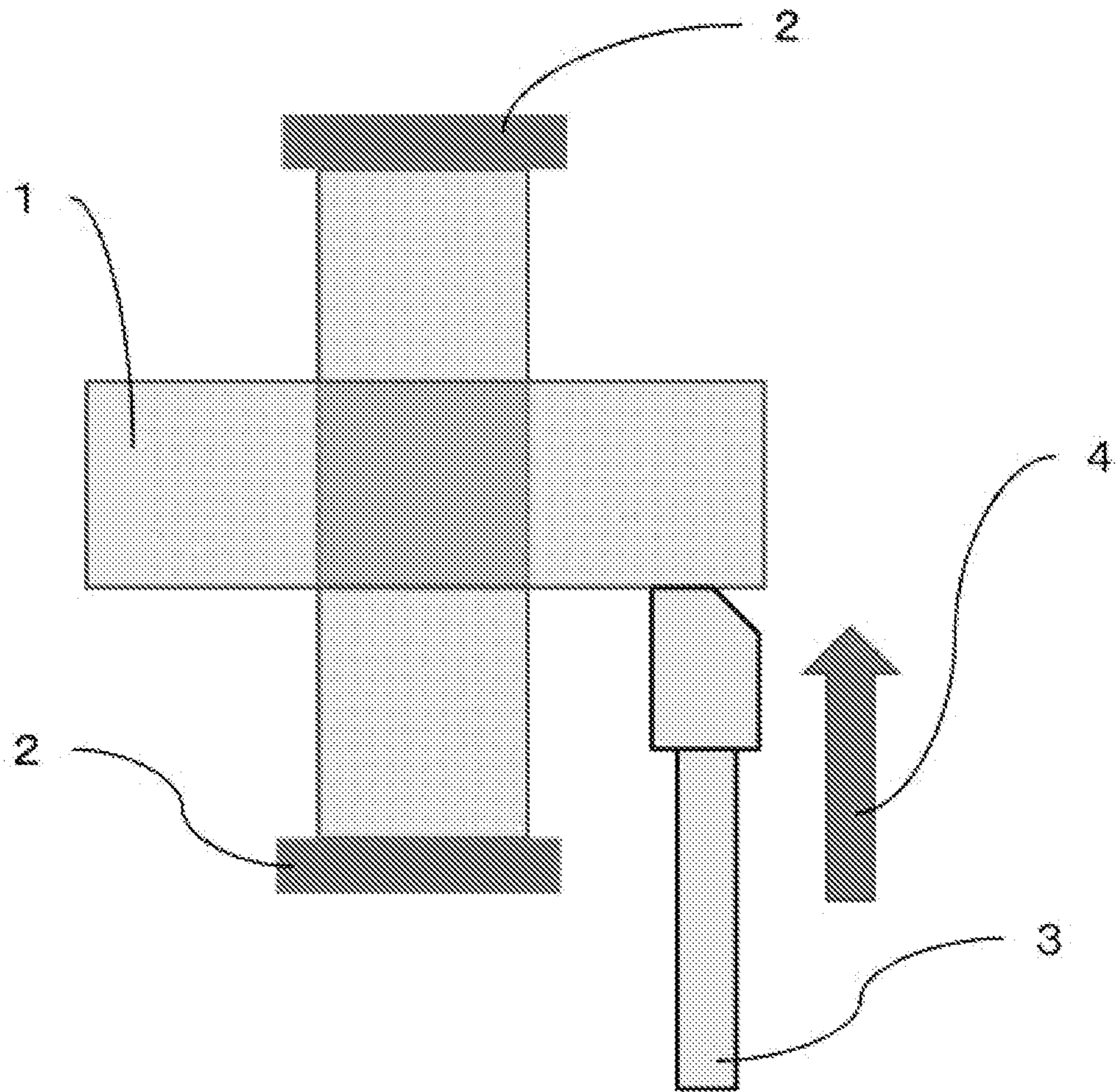
4 : ヘッドの進行方向

請求の範囲

- [請求項1] (A) ～ (C) 成分を含む硬化性組成物：
- (A) 成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物
- (B) 成分：サッカリン
- (C) 成分：(C－1) 成分として光カチオン触媒。
- [請求項2] (A) ～ (C) 成分を含む硬化性組成物：
- (A) 成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物
- (B) 成分：サッカリン
- (C) 成分：(C－2) 成分として熱カチオン触媒。
- [請求項3] (A) ～ (C) 成分を含む硬化性組成物：
- (A) 成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物
- (B) 成分：サッカリン
- (C) 成分：(C－1) 成分として光カチオン触媒および (C－2) 成分として熱カチオン触媒。
- [請求項4] (D) 成分として、ラジカル重合促進剤をさらに含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 前記 (D) 成分が、前記 (B) 成分以外のアミン化合物である、請求項 4 に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] 有機過酸化物を含まない、請求項 1 ～ 5 のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] エネルギー線の照射終了直後には未硬化であり、エネルギー線の照射終了後、特定の時間を経過してから硬化する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。
- [請求項8] 加熱終了直後には未硬化であり、加熱終了後、特定の時間を経過してから硬化する、請求項 2 に記載の硬化性組成物。
- [請求項9] エネルギー線の照射終了直後または加熱終了直後には未硬化であり、エネルギー線の照射終了後、または加熱終了後、特定の時間を経過してから硬化する、請求項 3 に記載の硬化性組成物。

- [請求項10] 前記特定の時間が30秒～10時間である、請求項7～9のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項11] 請求項7または9に記載の硬化性組成物を被着体に塗布した後に、当該硬化性組成物にエネルギー線を照射することを含む、硬化方法。
- [請求項12] 請求項8または9に記載の硬化性組成物を被着体に塗布した後に、当該硬化性組成物を加熱することを含む、硬化方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 20/10(2006.01)i; C08F 2/40(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i FI: C08F20/10; C08F2/40; C08F2/50 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) C08F20/10; C08F2/40; C08F2/50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-050014 A (THREEBOND CO., LTD.) 23 February 1999 (1999-02-23) claims, paragraphs [0001], [0018]-[0094], tables 1-4	1, 4-7, 9-11
X	JP 6-108013 A (LOCTITE IRELAND LTD.) 19 April 1994 (1994-04-19) claims, paragraphs [0012]-[0023], [0026]-[0062], all tables	1-3, 7-10
X	JP 2017-214499 A (THREEBOND CO., LTD.) 07 December 2017 (2017-12-07) claims, paragraphs [0001], [0014]-[0037], [0051]-[0064], tables 1-3	1, 4-5, 7, 9-11
A	JP 2005-240005 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 08 September 2005 (2005-09-08) entire text	1-12
☒ 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 07 January 2021 (07.01.2021)		Date of mailing of the international search report 26 January 2021 (26.01.2021)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043861

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 2004-285119 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 14 October 2004 (2004-10-14) entire text	1-12
A	WO 2013/084753 A1 (THREEBOND FINE CHEMICAL CO., LTD.) 13 June 2013 (2013-06-13) entire text	1-12
A	US 2017/0369618 A1 (ARKEMA FRANCE) 28 December 2017 (2017-12-28) entire text	1-12
A	JP 2013-076967 A (THREEBOND CO., LTD.) 25 April 2013 (2013-04-25) entire text	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043861

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/043861

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 11-050014 A	23 Feb. 1999	(Family: none)	
JP 6-108013 A	19 Apr. 1994	US 5411998 A	
		claims, column 3, line 20	
		EP 581532 A2	
JP 2017-214499 A	07 Dec. 2017	(Family: none)	
JP 2005-240005 A	08 Sep. 2005	(Family: none)	
JP 2004-285119 A	14 Oct. 2004	(Family: none)	
WO 2013/084753 A1	13 Jun. 2013	US 2014/0371398 A1	
		entire text	
		CN 103987734 A	
US 2017/0369618 A1	28 Dec. 2017	EP 3237538 A1	
		CN 107531854 A	
JP 2013-076967 A	25 Apr. 2013	CN 102993989 A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043861

<Continuation of Box No. III>

(Invention 1) Claims 1 and 3, and claims 4-12 referring to claim 1 or 3

Claims 1 and 3, and claims 4-12 referring to claim 1 set forth: an (A) component which is a compound having a (meth)acryloyl group in a molecule; a (B) component which is saccharin; and a (C) component which is a curable composition containing a photocationic catalyst as a (C-1) component, and are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 2, and claims 4-12 referring to claim 2

Documents 1 and 3 disclose: an (A) component which is a compound having a (meth)acryloyl group in a molecule; a (B) component which is saccharin; and a (C) component which is a curable composition containing a photocationic catalyst as a (C-1) component (document 1: claims and examples, and document 3: claims and examples).

Claim 2 shares, with claim 1 classified as invention 1, the common technical feature of an "(A) component which is a compound having a (meth)acryloyl group in a molecule and a (B) component which is saccharin".

However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosures of documents 1 and 3, and thus cannot be said to be a special technical feature.

Moreover, there do not exist other identical or corresponding special technical features between these inventions.

Furthermore, claim 2 is not dependent on claim 1, and is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 2, and claims 4-12 referring to claim 2 are classified as invention 2.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/043861
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） C08F 20/10(2006.01)i; C08F 2/40(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i FI: C08F20/10; C08F2/40; C08F2/50		
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（I P C）） C08F20/10; C08F2/40; C08F2/50		
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 2 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 2 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 2 1 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 11-050014 A（株式会社スリーボンド）23.02.1999（1999 - 02 - 23） 特許請求の範囲，段落[0001]，[0018]-[0094]，[表1]-[表4]	1, 4-7, 9-11
X	JP 6-108013 A（ロクタイト．（アイルランド）．リミテッド）19.04.1994（1994 - 04 - 19） 特許請求の範囲，段落[0012]-[0023]，[0026]-[0062]，全表	1-3, 7-10
X	JP 2017-214499 A（株式会社スリーボンド）07.12.2017（2017 - 12 - 07） 特許請求の範囲，段落[0001]，[0014]-[0037]，[0051]-[0064]，[表1]-[表3]	1, 4-5, 7, 9-11
A	JP 2005-240005 A（大日本インキ化学工業株式会社）08.09.2005（2005 - 09 - 08） 全文	1-12
A	JP 2004-285119 A（荒川化学工業株式会社）14.10.2004（2004 - 10 - 14） 全文	1-12
A	W0 2013/084753 A1（スリーボンドファインケミカル株式会社）13.06.2013（2013 - 06 - 13） 全文	1-12
☒ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 07.01.2021		国際調査報告の発送日 26.01.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 飛弾 浩一 4J 5815 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	US 2017/0369618 A1 (ARKEMA FRANCE) 28.12.2017 (2017 - 12 - 28) 全文	1-12
A	JP 2013-076967 A (株式会社スリーボンド) 25.04.2013 (2013 - 04 - 25) 全文	1-12

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第 1 ページの 3 の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

（発明 1）請求項 1，3 及び請求項 1，3 を引用する請求項 4－1 2
請求項 1，3 及び請求項 1 を引用する請求項 4－1 2 には、（A）成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物、（B）成分：サッカリン、（C）成分：（C－1）成分として光カチオン触媒を含む硬化性組成物が記載されており、発明 1 に区分する。

（発明 2）請求項 2 及び請求項 2 を引用する請求項 4－1 2
文献 1，3 には、（A）成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物、（B）成分：サッカリン、（C）成分：（C－1）成分として光カチオン触媒を含む硬化性組成物が記載されている（文献 1：[特許請求の範囲]，実施例、文献 3：[特許請求の範囲]，[実施例]）。

請求項 2 は、発明 1 に区分された請求項 1 と〔（A）成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物、（B）成分：サッカリン〕という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1，3 の記載内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 2 は、請求項 1 の従属請求項ではなく、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

よって、発明 2 に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	11-050014	A	23.02.1999	(ファミリーなし)	
JP	6-108013	A	19.04.1994	US 5411998 A	
				特許請求の範囲，第3欄第20行-第4欄第24行，第4欄第48行-第13欄第35行，全表	
				EP 581532 A2	
JP	2017-214499	A	07.12.2017	(ファミリーなし)	
JP	2005-240005	A	08.09.2005	(ファミリーなし)	
JP	2004-285119	A	14.10.2004	(ファミリーなし)	
WO	2013/084753	A1	13.06.2013	US 2014/0371398 A1	
				全文	
				CN 103987734 A	
US	2017/0369618	A1	28.12.2017	EP 3237538 A1	
				CN 107531854 A	
JP	2013-076967	A	25.04.2013	CN 102993989 A	