

(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
2016年7月21日(21.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/114268 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050726
- (22) 国際出願日: 2016年1月12日(12.01.2016)
- (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 2015-003900 2015年1月13日(13.01.2015) JP
- (71) 出願人: 日油株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目2
0番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田代 寛(TASHIRO Hiroshi); 〒4702373 愛
知県知多郡武豊町字嶋田17番地1 日油株式
会社内 Aichi (JP). 幸田 一洋(KODA Kazuhiro); 〒
4702373 愛知県知多郡武豊町字嶋田17番地1
日油株式会社内 Aichi (JP). 藤村 俊伸
(FUJIMURA Toshinobu); 〒4702373 愛知県知多郡
武豊町字嶋田17番地1 日油株式会社内 Ai-
chi (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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,
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 RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a material which has excellent adhesion to substrates even in a cold district and gives a cured film that is flexible. The material is a curable resin composition comprising (A) a thioether-containing (meth)acrylate derivative having a specific structure, (B) a polyfunctional epoxy resin having a molecular weight of 200-50,000, and (C) an amine compound having a molecular weight of 90-700. The mass ratio of the component (A) to the component (B), (A)/(B), is 0.05-30, and the component (C) is incorporated in an amount of 0.01-50 parts by mass per 100 parts by mass of the sum of the component (A) and the component (B).

(57) 要約: 寒冷地においても基材に対する密着性が優れ、且つ、得られた硬化膜が柔軟性を有する材料を提供する。(A) 特定構造のチオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体と、(B) 分子量が200~50000である多官能エポキシ樹脂と、(C) 分子量が90~700であるアミン化合物と、を含有する硬化性樹脂組成物である。(A)成分と(B)成分との質量比((A)/(B))は0.05~30であり、(A)成分と(B)成分との合計質量100質量部に対し、(C)成分は0.01~50質量部配合される。



WO 2016/114268 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、寒冷地においても基材に対する密着性が優れ、且つ、得られた硬化膜が柔軟性を有する硬化性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、エポキシ樹脂を主成分とする塗料等の無機基材に対する密着性を向上させるために、シランカップリング剤を添加する技術がある（例えば特許文献1）。しかしながら、シランカップリング剤の多くは沸点が低く、熱硬化樹脂に対しては多量に添加する必要があった。また、密着性向上効果も充分とは言えず、例えばチタン・ジルコニウム等の塩や、リン酸エステル、ウレタン樹脂等の密着性助剤も同時に添加することによって初めて実用レベルで求められる密着性を達成できる場合も多かった。この場合、これら密着性助剤の配合は工程数が増加するだけでなく、塗料特性を損なわないような密着性助剤種の選定や、その添加量の厳密な最適化作業も必要であるという問題点があった。

[0003] そこで、特許文献2には、多官能チオール化合物と特定のチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体を、エポキシ樹脂組成物、及び、二重結合を複数個有する多官能ポリエンと混合した硬化性樹脂組成物が提案されている。この硬化性樹脂組成物は、シランカップリング剤を使用する場合のように、その他の密着性助剤等を添加する必要が無く、無機基材に対して優れた密着性を発揮することができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7－300491号公報

特許文献2：特開2012－246464号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献2のように多官能チオール化合物及び特定のチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体を、エポキシ樹脂組成物、及び、二重結合を複数個有する多官能ポリエンと混合した硬化性樹脂組成物は、無機基材に対する密着性に優れ、樹脂組成物の貯蔵安定性に優れるものの、寒冷地においては硬化膜が柔軟性に乏しいため屈曲時にクラックが生じやすく、更に、密着性に乏しいといった課題があることが判明した。

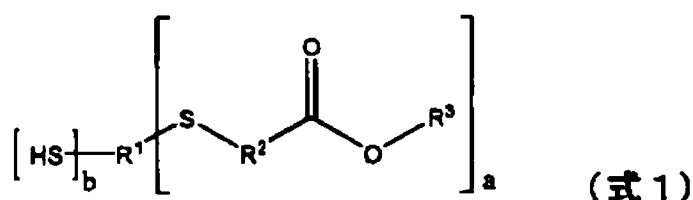
[0006] 本発明は上記実状に鑑みて成し遂げられたものであり、その目的は、寒冷地においても基材に対する密着性が優れ、且つ、得られた硬化膜が柔軟性を有する材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は次の〔1〕から〔3〕である。

〔1〕（A）下記一般式（1）であるチオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体と、（B）分子量が200～50000である多官能エポキシ樹脂と、（C）分子量が90～700であるアミン化合物と、を含有し、前記（A）成分と前記（B）成分との質量比（（A）／（B））が0.05～30であり、前記（A）成分と前記（B）成分との合計質量100質量部に対し、前記（C）成分が0.01～50質量部配合されてなる、硬化性樹脂組成物。

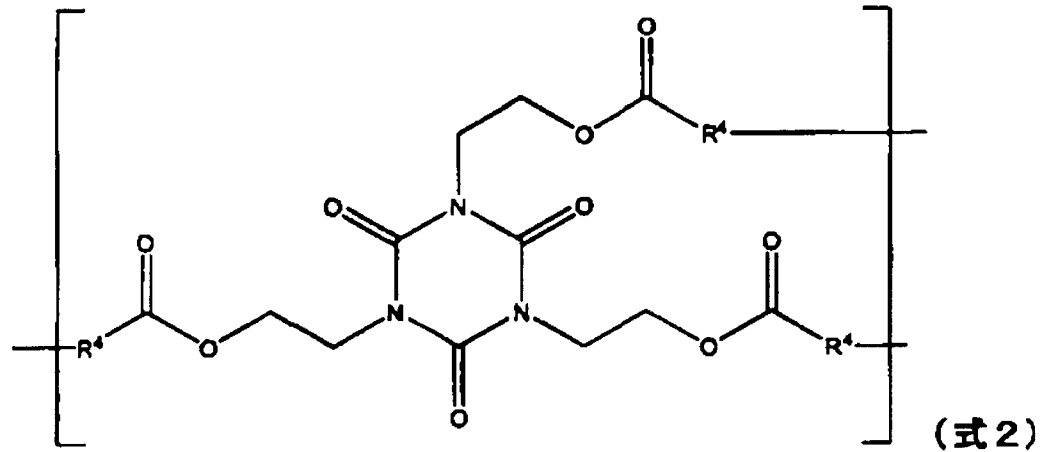
[化1]



（式中の a は 1 ～ 2 の整数であり、 b は 1 ～ 2 の整数であり、 a + b = 3 である。 R¹ は下記式 2 で表される 3 価の基であり、 R² は下記式 3 または下記式 4 で表される 2 価の基である。 R³ は炭素数が 1 ～ 12 の炭化水素基である

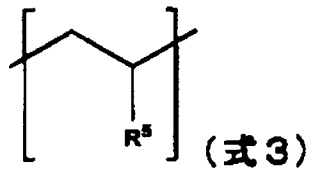
。)

[化2]



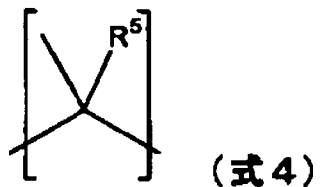
(式中の R^4 は $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、または $-CH_2CH(CH_3)-$ である。)

[化3]



(R^5 は水素原子またはメチル基である。)

[化4]



(R^5 は水素原子またはメチル基である。)

なお、本発明において、分子量とは重量平均分子量のことである。

[0008] [2] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記(A)～(C)成分に加えて、さらに下記(D)成分を含有させることもできる。(D)成分としては、分子量が200～50000である多官能(メタ)アクリレート化合物を含有さ

せることができる。当該（D）成分は、前記（A）成分と前記（B）成分との合計質量１００質量部に対し、２～３００質量部配合する。

[0009] 〔３〕本発明の硬化性樹脂組成物は、前記（A）～（D）成分に加えて、さらに下記（E）成分を含有させることもできる。（E）成分としては、光開始剤を含有させることができる。当該（E）成分は、前記（A）成分と前記（D）成分との合計質量１００質量部に対し、０．０１～１０質量部配合する。

[0010] なお、本発明において「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートの双方を含む総称を意味する。また、本発明において数値範囲を示す「〇〇～××」とは、その下限値（「〇〇」）や上限値（「××」）を含む概念である。すなわち、正確には「〇〇以上××以下」を意味する。

発明の効果

[0011] 本発明の硬化性樹脂組成物によれば、特定のチオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体（A）を密着性向上作用の有効成分としながら、特定の分子量の多官能エポキシ樹脂（B）と、特定の分子量のアミン化合物（C）がバランス良く配合されている。それにより、従来のシランカップリング剤を使用する場合のようにその他の密着性助剤等を添加することなく、基材に対する密着性に優れる。特に、従来の多官能チオール化合物を使用した硬化性樹脂組成物では不十分であった、寒冷地における基材に対する密着性にも優れ、且つ、得られた硬化膜が柔軟性を有する。

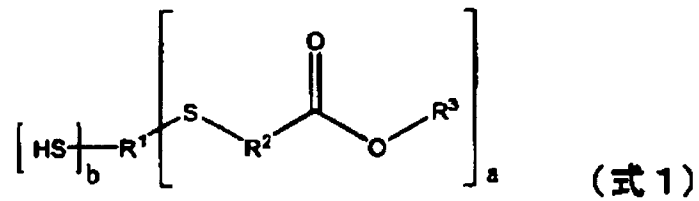
発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明について詳しく説明する。本発明の硬化性樹脂組成物は、下記（A）、（B）、及び（C）成分を必須成分とし、必要に応じて（D）成分、さらに（E）成分も含有する硬化性樹脂組成物である。

[0013] <チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体（（A）成分）>

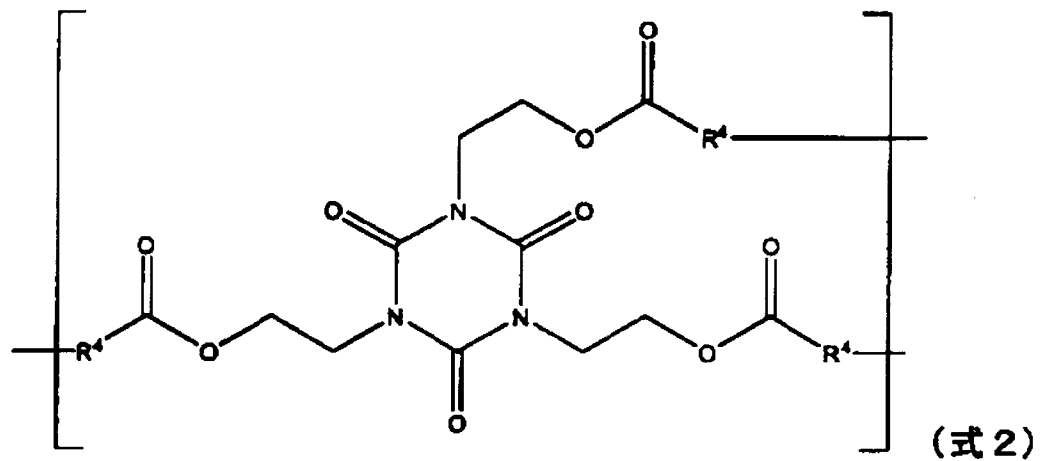
（A）成分であるチオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体とは、下記式１で表される化合物である。

[化5]



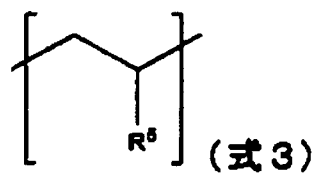
(式中の a は 1 ～ 2 の整数であり、 b は 1 ～ 2 の整数であり、 $a + b = 3$ である。 R^1 は下記式 2 で表される 3 価の基であり、 R^2 は下記式 3 または下記式 4 で表される 2 価の基である。 R^3 は炭素数が 1 ～ 12 の炭化水素基である。)

[化6]



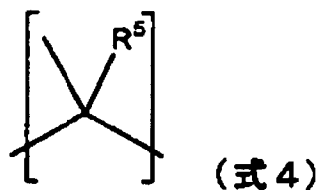
(式中の R^4 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ である。)

[化7]



(R^5 は水素原子またはメチル基である。)

[化8]



(R^5 は水素原子またはメチル基である。)

[0014] 上記式1中の R^3 である炭素数が1～12の炭化水素基としては、直鎖のアルキル基、側鎖を持つアルキル基、環状のアルキル基が挙げられる。

[0015] 上記式2中の R^4 は、メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基であり、密着性向上効果が高くなることから、エチレン基、イソプロピレン基が特に好ましい。

[0016] <多官能エポキシ樹脂（（B）成分）>

（B）成分である多官能エポキシ樹脂とは、2個以上のエポキシ基（オキシラン環）を有する有機化合物である。多官能エポキシ樹脂の分子量は200～50000、好ましくは200～48000、より好ましくは200～46000である。分子量が200より小さくても密着性に関しては問題ないが、多官能エポキシ樹脂の揮発性が高くなり、臭気が強くなる傾向がある。一方、分子量が50000より大きいと、他の成分に対する溶解性が低くなって、基材に対する密着性が低下する可能性がある。

[0017] 多官能エポキシ樹脂のエポキシ当量は80～6000 g/mol、好ましくは85～5500 g/mol、より好ましくは90～5000 g/molとする。エポキシ当量が80 g/molより小さいと、単位体積あたりのエポキシ基が過剰になって、（A）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体のチオール基と未反応のエポキシ基が多量に残存することで、硬化性樹脂組成物からなる硬化膜の靱性が低下し、密着性が低下するおそれがある。一方、エポキシ当量が6000 g/molより大きいと、エポキシ基濃度が著しく低いことから（A）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体のチオール基との反応効率が低下することで、硬化性樹脂組成物からなる硬化

膜の靱性が低下し、基材に対する密着性が低下するおそれがある。

[0018] (B) 成分である多官能エポキシ樹脂としては、例えばグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、又は二重結合含有化合物の二重結合を過酸化剤で酸化して得られる酸化型エポキシ樹脂などが挙げられる。これら中でも、室温での反応性が遅く可使用時間が長くなることから、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂やグリシジルエステル型エポキシ樹脂が好ましい。なお、多官能エポキシ樹脂は、1種のみを単独で使用することもできるし、2種以上を混合使用することもできる。

[0019] [グリシジルエーテル型エポキシ樹脂]

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンと下記一般式(5)で表される化合物との反応生成物が好ましい。

[化9]



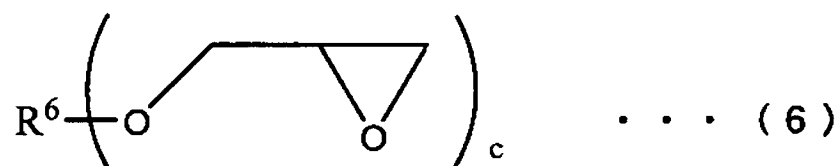
(式中のcは2～30の整数であり、R⁶は炭素数2～200の炭化水素基(β1)、炭素数2～300のエーテル酸素(—O—)と炭化水素基のみからなる基(β2)、イソシアヌレート環(β3)、イソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基(β4)である。)

[0020] 上記一般式(5)で表される化合物の中でも、cが2～20であり、且つR⁶が炭素数2～150の炭化水素基からなる基である化合物(β1-1)、又はcが2～20であり、且つR⁶が炭素数2～150の炭化水素基とエーテル酸素(—O—)のみからなる基であり化合物(β2-1)が、他の成分との溶解性が高いという理由で好ましい。(β1-1)としては、例えば炭素数2～10のアルキレンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、フェノールノボラック、ビスフェノールA等が挙げられる。(β2-1)としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はジペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0021] 上記のエピクロロヒドリンと一般式（５）で表される化合物との反応は、エピクロロヒドリンと一般式（５）で表される化合物の水酸基とが付加反応して得られるクロロヒドリンを、酸化ナトリウム等の塩基で閉環しエポキシ樹脂を得ることができる。また、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は前記の閉環反応の後得られたエポキシ樹脂のエポキシ基の一部を開環重合させたエポキシ樹脂でもよい。

[0022] エピクロロヒドリンと一般式（５）で表される化合物の反応生成物は、下記一般式（６）の構造となる。

[化10]

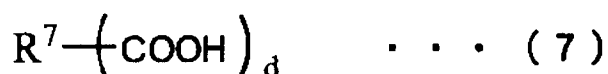


（式中のcは2～30の整数であり、R⁶は炭素数2～200の炭化水素基（β1）、炭素数2～300のエーテル酸素（—O—）と炭化水素基のみからなる基（β2）、イソシアヌレート環（β3）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（β4）である。）

[0023] 〔グリシジルエステル型エポキシ樹脂〕

グリシジルエステル型エポキシ樹脂は、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するモノマーを単独あるいは炭素数4～25のアルキル（メタ）アクリレートと共重合して得られる重量平均分子量3000～20000のポリマー又はエピクロロヒドリンと、下記一般式（7）で表される化合物との反応生成物などである。

[化11]



（式中のdは2～8の整数であり、R⁷は炭素数2～20の炭化水素基（β5）、炭素数2～30のエーテル酸素（—O—）と炭化水素基のみからなる基（

$\beta 6$ ）、イソシアヌレート環（ $\beta 7$ ）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（ $\beta 8$ ）のいずれかである。）

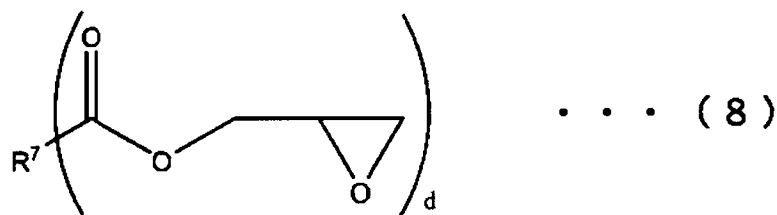
[0024] エピクロロヒドリンと一般式（7）で表される化合物との反応は、エピクロロヒドリンと一般式（7）の化合物のカルボキシル基とが付加反応して得られるクロロヒドリンを、水酸化ナトリウム等の塩基で閉環しグリシジルエステル型エポキシ樹脂を得ることができる。また、グリシジルエステル型エポキシ樹脂のエポキシ基の一部を開環重合させたエポキシ樹脂も使用することができる。

[0025] 上記一般式（7）で表される化合物の中でも、 d が2～4であり、且つ R^7 が炭素数2～10の炭化水素基からなる基であり化合物（ $\beta 5-1$ ）、 d が2～6であり、且つ R^7 が炭素数2～30のエーテル酸素（ $-O-$ ）と炭化水素基のみからなる基であり化合物（ $\beta 6-1$ ）、又は d が3であり、且つ R^7 がイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基である化合物（ $\beta 8-1$ ）が、溶解性が高いという理由で好ましく挙げられる。

[0026] （ $\beta 5-1$ ）としては、例えばヒドロフタル酸やトリメリット酸等が挙げられる。（ $\beta 6-1$ ）としては、例えばペンタエリスリトールと無水トリメリット酸との反応物が挙げられる。（ $\beta 8-1$ ）としては、例えば1, 3, 5-トリス（2-カルボキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

[0027] エピクロロヒドリンと一般式（7）で表される化合物の反応生成物は、下記一般式（8）の構造となる。

[化12]



（式中の d は2～8の整数であり、 R^7 は炭素数2～20の炭化水素基（ $\beta 5$ ）、炭素数2～30のエーテル酸素（ $-O-$ ）と炭化水素基のみからなる基（ $\beta 6$ ）、イソシアヌレート環（ $\beta 7$ ）、又はイソシアヌレート環と炭化水素

基のみからなる基（ β 8）のいずれかである。）

[0028] <アミン化合物（（C）成分）>

（C）成分であるアミン化合物は、チオール基とエポキシ基との反応を促進（触媒）するために添加される。（C）成分であるアミン化合物としては、分子量が90～700、好ましくは100～690、より好ましくは110～680の、単官能アミンや複数個のアミノ基とを有するポリアミンが挙げられる。アミン化合物の分子量が90未満では、アミンの揮発性が高くなり、臭気やボイドの原因となるだけでなく、加熱硬化時のアミン濃度が低くなるため架橋反応が進行し難くなり密着性が低下し易くなる。アミン化合物の分子量が700を超えると、耐水性が低くなり密着性が低下し易くなる。

[0029] 単官能アミンとしては、1級アミン、2級アミン、又は3級アミンが挙げられる。ポリアミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミン、複合アミンが挙げられる。複合アミンとは、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基のうち2種以上を有するアミンのことである。このような複合アミンとしては、イミダゾリン化合物、イミダゾール化合物、N置換ピペラジン化合物、N，N－ジメチル尿素誘導体等が挙げられる。なお、アミン化合物は、1種のみを単独で使用することもできるし、2種以上を混合使用することもできる。

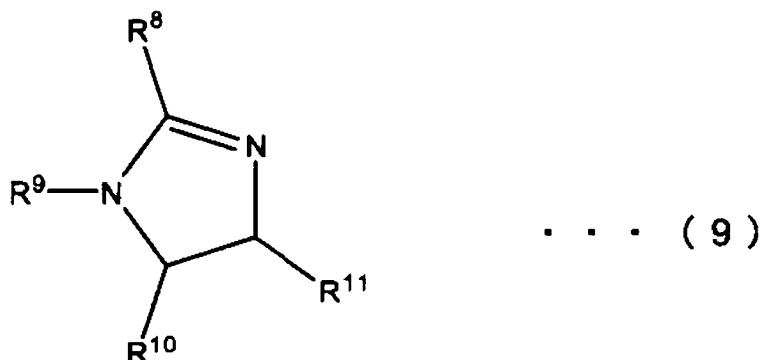
[0030] また、アミン化合物は、触媒活性を調整するために予め有機酸との塩を形成していても良い。アミン化合物と予め反応させる有機酸としては、炭素数1～20でカルボキシル基を分子中に1～5個有するステアリン酸や2－エチルヘキサン酸等の脂肪族カルボン酸、炭素数1～20でカルボキシル基を分子中に1～10個有するピロメリット酸、トリメリット酸、安息香酸等の芳香族カルボン酸、又はイソシアヌル酸が挙げられる。また、（C）成分であるアミン化合物は、触媒活性を調整するために（B）成分である多官能エポキシ樹脂とのアダクトを形成した後に配合されても良い。

[0031] [イミダゾール化合物]

アミン化合物の中でも、イミダゾール化合物が最も保存安定性と低温における硬化時間の両立に適している。また、フェノール樹脂等でコーティングしたイミダゾール化合物も用いることができる。

[0032] 当該イミダゾール化合物は、下記一般式（９）で表される化合物である。

[化13]



（ R^9 はシアノ基、炭素数1～10の炭化水素基、2,3-ジアミノトリアジンで置換された炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は水素原子であり、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は水素原子であり、 $R^8 \sim R^{11}$ が結合して環を形成している場合には炭素数2～8の炭化水素基である。）

[0033] 具体的には、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1,2-a]ベンズイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-

ウンデシルイミダゾリル－（１’）]－エチル－s－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－[２’－エチル－４’－メチルイミダゾリル－（１’）]－エチル－s－トリアジン、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾールが挙げられる。

[0034] <多官能（メタ）アクリレート化合物（（Ｄ）成分）>

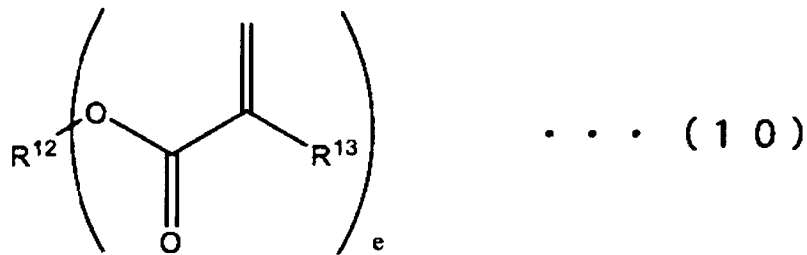
本発明の硬化性樹脂組成物は、（Ａ）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体、（Ｂ）多官能エポキシ樹脂、及び（Ｃ）アミン化合物があれば、熱により硬化する。一方、本発明の硬化性樹脂組成物に光硬化性あるいは光熱二段階硬化性を付与したい場合には、（Ｄ）成分として多官能（メタ）アクリレート化合物を添加すればよい。

[0035] 本発明において多数ある二重結合含有化合物の中でも、（Ｄ）成分として多官能（メタ）アクリレートを選択した理由は、本発明の硬化性樹脂組成物における（Ａ）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体と室温では反応しにくく可使用時間を長く設定できること、（Ａ）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体と反応した際に強靱な硬化物を形成すること、（Ｃ）アミン化合物により（Ａ）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体との反応が触媒されにくいこと、（Ｂ）多官能エポキシ樹脂と反応しないこと等が挙げられる。

[0036] このような多官能（メタ）アクリレートとしては、下記一般式（１０）で表される化合物が好ましく挙げられる。なお、（Ｄ）成分である多官能（メタ）アクリレートは、１種のみを単独で使用することもできるし、２種以上を混合使用することもできる。

[0037]

[化14]



(式中の e は2～30の整数であり、 R^{12} は炭素数2～200の炭化水素基（ $\varepsilon 1$ ）、炭素数2～300のエーテル酸素（ $-\text{O}-$ ）と炭化水素基のみからなる基（ $\varepsilon 2$ ）、イソシアヌレート環（ $\varepsilon 3$ ）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（ $\varepsilon 4$ ）であり、 R^{13} は水素原子またはメチル基である。）

[0038] また、(D) 多官能（メタ）アクリレートとしては、ポリマータイプのものも好適に用いることができる。ポリマータイプの多官能（メタ）アクリレートとしては、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物単独あるいは共重合体に、（メタ）アクリル酸のようにエポキシ基と反応する基を有する（メタ）アクリレート化合物を反応させて得られるポリマー、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物単独あるいは共重合体に、2-メチルプロペン酸2-イソシアナトエチルのように水酸基と反応する基を有する（メタ）アクリレート化合物を反応させて得られるポリマー、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物単独あるいは共重合体に、グリシジル（メタ）アクリレートのようにカルボキシル基と反応する基を有する（メタ）アクリレート化合物を反応させて得られるポリマー等が挙げられる。

[0039] (D) 多官能（メタ）アクリレート化合物の分子量は200～50000、好ましくは220～40000、より好ましくは240～30000とする。(D) 多官能（メタ）アクリレート化合物の分子量が200より小さく

ても密着性に関しては問題ないが、揮発性が高くなり臭気が強くなる傾向がある。一方、分子量が50000より大きいと、他の成分に対する溶解性が低くなる可能性がある。

[0040] また、(D) 多官能(メタ)アクリレートの(メタ)アクリレート当量は80～6000 g/mol、好ましくは80～4500、より好ましくは85～3000とする。(メタ)アクリレート当量が80 g/molより小さいと、単位体積あたりの(メタ)アクリロキシ基が過剰になって(A)チオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体のチオール基と未反応の(メタ)アクリロキシ基が多量に残存することで、硬化性樹脂組成物からなる硬化膜の靱性が低下し、密着性が低下するおそれがある。一方、(メタ)アクリレート当量が6000 g/molより大きくなると、(メタ)アクリロキシ基濃度が著しく低いことから(A)チオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体のチオール基との反応効率が低下することで、硬化性樹脂組成物からなる硬化膜の靱性が低下し、密着性が低下するおそれがある。

[0041] <光開始剤((E)成分)>

(E)成分である光開始剤は、チオール基と(メタ)アクリロキシ基との反応を促進するために添加される。光開始剤としては、光ラジカル開始剤、光カチオン開始剤、光アニオン開始剤等である。光ラジカル開始剤は、反応時間を短縮する際に用いることが好ましく、光カチオン開始剤は、硬化収縮を小さくする際に用いることが好ましく、光アニオン開始剤は、電子回路等の分野での接着性を付与する際に用いることが好ましい。

[0042] 光ラジカル開始剤としては、例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-エタン-2-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)]

フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキシド等が挙げられる。

[0043] 光カチオン開始剤としては、例えば、ビス (4 - tert - ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ビス (4 - tert - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、シクロプロピルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセナート、2 - (3, 3 - ジメトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、トリフェニルスルホニウムブロミド、トリ - p - トリルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、トリ - p - トリルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等が挙げられる。

[0044] 光アニオン開始剤としては、例えば、アセトフェノン O - ベンゾイルオキシム、ニフェジピン、2 - (9 - オキソキサンテン - 2 - イル) プロピオン酸 1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4.4.0] デカ - 5 - エン、2 - ニトロフェニルメチル 4 - メタクリロイルオキシピペリジン - 1 - カルボキシラート、1, 2 - ジイソプロピル - 3 - [ビス (ジメチルアミノ) メチレン] グアニジウム 2 - (3 - ベンゾイルフェニル) プロピオナート、1, 2 - ジシクロヘキシル - 4, 4, 5, 5 - テトラメチルビグアニジウム n - ブチルトリフェニルボラート等が挙げられる。

[0045] < 組成比 (配合バランス) >

本発明の硬化性樹脂組成物は、(A) チオエーテル含有 (メタ) アクリレート誘導体と (B) 多官能エポキシ樹脂との質量比 ((A) / (B)) が 0.05 ~ 30 となるように配合する。ここで、「(A) / (B)」とは、(A) チオエーテル含有 (メタ) アクリレート誘導体の質量を (B) 多官能エポキシ樹脂の質量で除した値である。最適な (A) / (B) の値は、硬化

性樹脂組成物に求められる特性や、(A) チオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体や(B)多官能エポキシ樹脂および場合によっては添加される(D)多官能(メタ)アクリレート化合物の構造によって異なる。硬化性樹脂組成物を硬化した後の特性は、厳密には硬化性樹脂組成物単位重量中の(チオール基数)/(エポキシ基数+(メタ)アクリロキシ基数)(以下、チオール/(エポキシ+エン)比と称す)の値に影響を受ける。例えば、チオール/(エポキシ+エン)比が0.5~1.5の範囲にあれば、密な架橋を形成し易く、且つ強靱な硬化物になり易い。一方、チオール/(エポキシ+エン)比が0.1以上0.5未満、あるいは1.5を超え2.0以下であれば、柔軟で粘着質な硬化物を得ることができる。チオール/(エポキシ+エン)比が0.1未満、あるいは2.0を超えるとゲル化し難くなり、密着性が低下する傾向がある。

[0046] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、(A)チオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体と(B)多官能エポキシ樹脂との合計質量((A)+(B))100質量部に対し、(C)アミン化合物が0.01~50質量部、好ましくは0.01~45質量部となるように配合する。((A)+(B))100質量部に対して(C)成分の配合量が0.01質量部未満では、チオール基とエポキシ基の反応が進行するのに時間を要するため硬化不良を起こし、50質量部を超えると架橋密度が低くなり密着性が低下する傾向がある。

[0047] また、この硬化性樹脂組成物に対して(D)多官能(メタ)アクリレート化合物も配合する場合は、(A)チオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体と(B)多官能エポキシ樹脂との合計質量((A)+(B))100質量部に対し、(D)多官能(メタ)アクリレート化合物が2~300質量部、好ましくは2~250質量部となるように配合する。((A)+(B))100質量部に対して(D)成分の配合量が2質量部未満では、光硬化性を付与することが難しく、300質量部を超えると、密着性が低下する傾向がある。

[0048] さらにこの硬化性樹脂組成物に対して（Ｅ）光開始剤も配合する場合は、（Ａ）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体と（Ｄ）多官能（メタ）アクリレート化合物との合計質量（（Ａ）＋（Ｄ））１００質量部に対して（Ｅ）光開始剤を０．０１～１０質量部配合する。（（Ａ）＋（Ｄ））１００質量部に対して（Ｅ）成分が０．０１質量部未満では、チオール基と（メタ）アクリロキシ基との反応促進作用が小さく、１０質量部を超えると架橋密度が低くなり密着性が低下する場合がある。

[0049] ＜硬化膜の形成＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、基材上に塗工し、硬化させることで、硬化膜を形成することができる。本発明の硬化性樹脂組成物は、（Ａ）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体のチオエーテル基に起因して基材に対して密着性を発揮する。したがって、基材としては、チオエーテル基と化学的な結合を形成する（化学的な親和力の高い）基材、例えば、遷移金属あるいはその合金や珪素化合物、リン化合物、硫黄化合物、又はホウ素化合物等の無機基材、不飽和結合（芳香環を含む）を有する有機物、水酸基やカルボキシル基を有する有機物、又はプラズマやＵＶオゾン処理された有機物等への密着性向上効果に優れる。具体的には、無機基材としては、ガラス、シリコン、各種金属などが挙げられる。有機基材として、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、トリアセテートセルロース（ＴＡＣ）系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）やポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリイミド、ＡＢＳ樹脂、ポリビニルアルコール、塩化ビニル系樹脂、ポリアセタールなどが好ましく挙げられる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、（Ａ）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体が特定の炭化水素基を有することで、硬化膜が柔軟性に優れる。そのため、寒冷条件化でも硬化膜が基材に追従しやすく、基材に対する密着性に優れる。したがって、特に、寒冷条件下で使用され得るフレキシブルな基材のコーティングに特に好適に使用することができる。

る。

[0050] 硬化性樹脂組成物は、加熱により硬化させることができる。加熱温度は、25～250℃程度とされる。また、硬化性樹脂組成物が（D）成分を含む場合には、光を照射することにより硬化させることもできる。照射する光としては、UV（紫外線）やEB（電子線）などの活性エネルギー線等が挙げられる。硬化性樹脂組成物が（D）成分を含む場合には、加熱による硬化工程と、光の照射による硬化工程との二段階の工程を経て硬化させることもできる。

[0051] 本発明の硬化性樹脂組成物は、反応系を均一にし、塗工を容易にするために有機溶媒で希釈して使用してもよい。そのような有機溶媒としては、アルコール系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤及びエーテルエステル系溶剤、ケトン系溶剤、リン酸エステル系溶剤が挙げられる。これらの有機溶媒は硬化性樹脂組成物100質量部に対して、10000質量部未満の配合量に抑えることが好ましいが、基本的に溶剤は硬化膜になる時点では揮発しているため、硬化膜の物性に大きな影響は与えない。ただし、チオール基、エポキシ基、又は（メタ）アクリロイル基と反応する官能基を有する化合物、及びアミン化合物は溶剤として用いることで本発明の効果を損なうおそれがある。

[0052] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、粘度を調整する目的でシリカ粉末等の粘度調整剤を配合しても良い。これらの粘度調整剤は、硬化性樹脂組成物100質量部に対して、300質量部未満の配合量に抑えることが好ましい。この値が、粘度調整剤の配合量が300質量部を超えると、密着性が低下する可能性がある。

[0053] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、通常の塗料や接着剤に用いられるような各種添加剤を添加しても良い。このような添加剤としては、塗工面を平滑にするための界面活性剤、可使用時間を長くするためのアルミニウム塩、光反応性を向上させるための光ラジカル発生剤、光塩基発生剤、光酸発生剤等が挙げられる。これらの添加剤は、硬化性樹脂組成物100質量部に対し

て、80質量部未満の配合量に抑えることが好ましい。これらの添加剤の配合量が80質量部を超えると、密着性が低下する可能性がある。

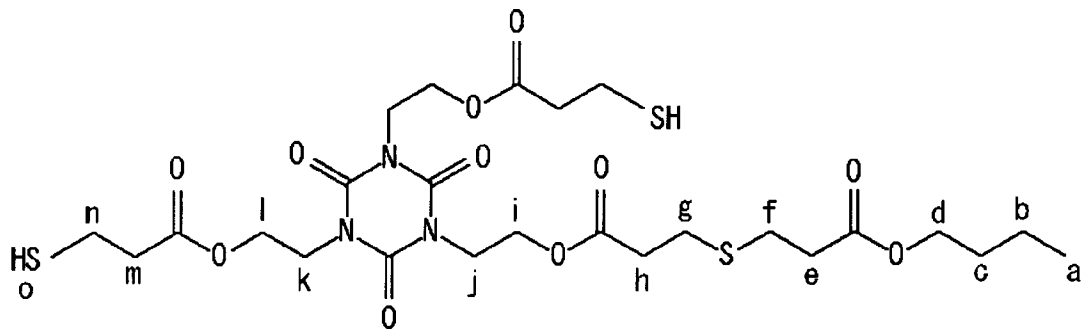
実施例

[0054] 次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限られるものではない。本実施例及び比較例で用いた試薬は、次のとおりである。なお、Mwは重量平均分子量を示す。

[0055] < (A) 成分 >

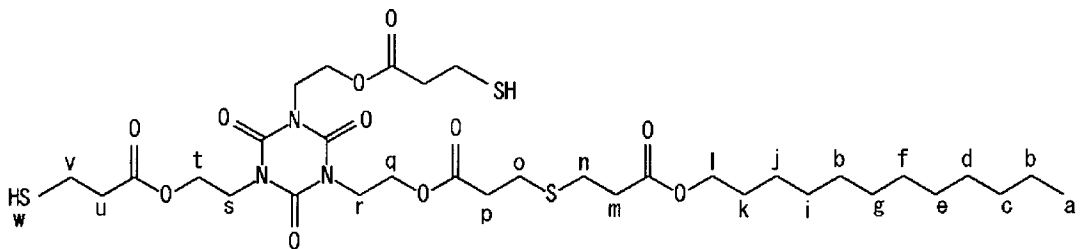
(A-1 : チオエーテル含有 (メタ) アクリレート誘導体)

[化15]



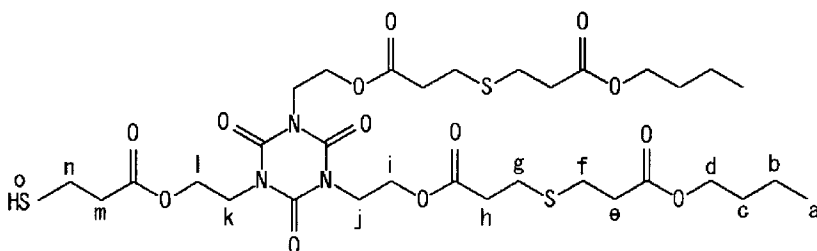
[0056] (A-2 : チオエーテル含有 (メタ) アクリレート誘導体)

[化16]



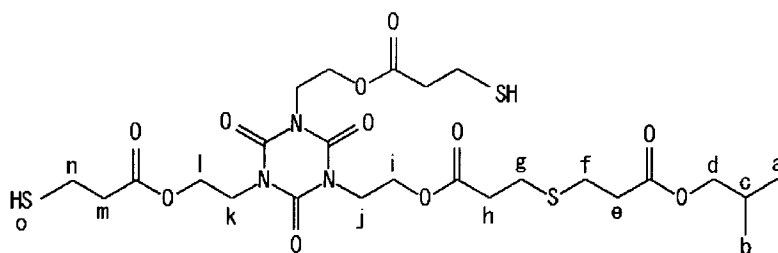
[0057] (A-3 : チオエーテル含有 (メタ) アクリレート誘導体)

[化17]



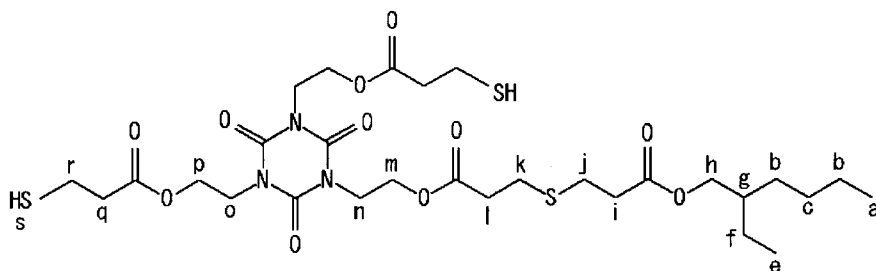
[0058] (A-4: チオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体)

[化18]



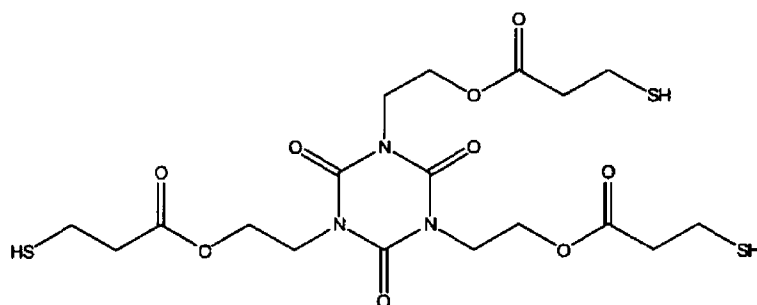
[0059] (A-5: チオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体)

[化19]



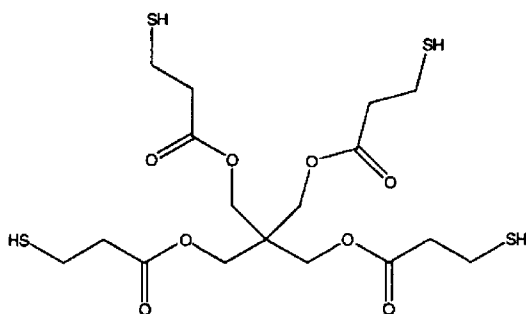
[0060] (A-6: 多価チオール化合物)

[化20]



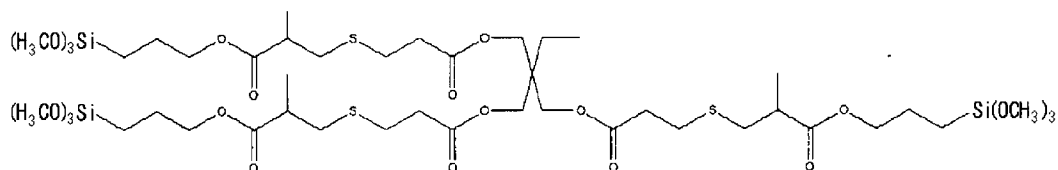
[0061] (A-7: 多価チオール化合物)

[化21]



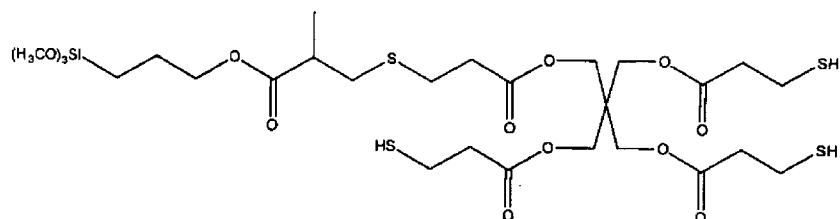
[0062] (A-8: チオエーテル含有アルコキシシラン誘導体)

[化22]



[0063] (A-9: チオエーテル含有アルコキシシラン誘導体)

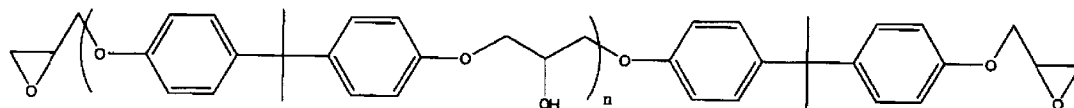
[化23]



[0064] <多官能エポキシ樹脂 ((B) 成分)>

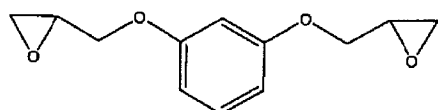
(B-1、Mw: 5500)

[化24]



[0065] (B-2、Mw: 220)

[化25]



[0066] (B-3、M_w : 18000)

グリシジルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートの共重合体 (50 wt %メチルイソブチルケトン溶液をヘキサンで再沈した白色固体)

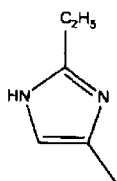
[0067] (B-4、M_w : 45000)

グリシジルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートの共重合体 (50 wt %メチルイソブチルケトン溶液をヘキサンで再沈した白色固体)

[0068] <アミン化合物 ((C) 成分)>

(C-1、M_w : 110)

[化26]

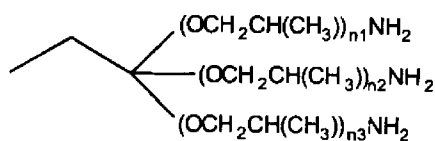


[0069] (C-2、M_w : 102)

N, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン

[0070] (C-3、M_w : 680)

[化27]

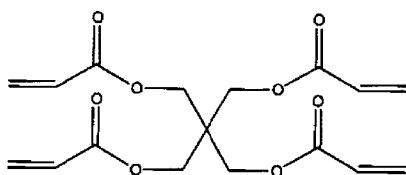


n₁、n₂、n₃は1～5の整数であり、平均が3.5混合物

[0071] <多官能(メタ)アクリレート化合物 ((D) 成分)>

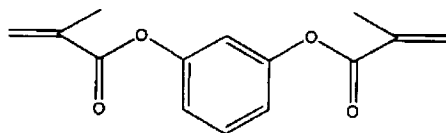
(D-1、M_w : 352)

[化28]



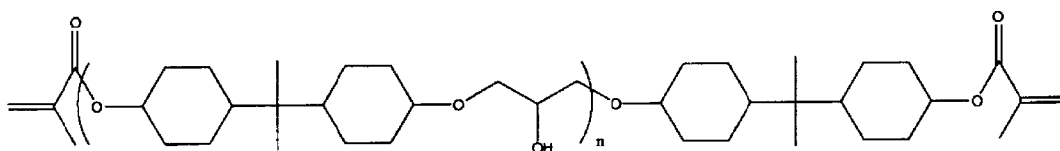
[0072] (D-2、M_w : 246)

[化29]



[0073] (D-3、Mw : 5000)

[化30]



nは平均13

[0074] (D-4、Mw : 22000)

グリシジルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートの共重合体にD-3を触媒としメタクリル酸を当モル付加したポリマー(50wt%メチルイソブチルケトン溶液をヘキサンで再沈した白色固体)。

[0075] <光開始剤((E)成分)>

(E-1、Mw : 204)

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

[0076] (E-2、Mw : 348)

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド

[0077] (E-3、Mw : 407)

2-(9-オキソキサンテン-2-イル)プロピオン酸1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン

[0078] 表1～表4に示す配合バランスで(A)～(D)成分をそれぞれ混合し、スパチュラで均一になるまで攪拌し、実施例及び比較例の硬化性樹脂組成物のサンプルを得た。得られた実施例及び比較例の各硬化性樹脂組成物のサンプルに対して以下の密着性1(室温密着性)、密着性2(寒冷地密着性)、柔軟性及び保存安定性の評価を行った。また、実施例2-1～2-9及び実施例3-1～3-5の各硬化性樹脂組成物のサンプルに対しては、更に光硬

化性の評価も行った。その結果を表 1～表 4 に示す。

[0079] [評価用試験片の作製]

密着性 1、密着性 2、柔軟性評価用試験片は、次のように得た。硬化性樹脂組成物の各サンプルを、25 mm 幅の PET フィルム上にダイコーターで 100 ミクロンの厚みに塗布し、その上に別の PET フィルムを重ねた後、150℃、1 時間の条件で硬化させ評価用試験片を得た。なお、PET フィルムとしては、東レ（株）製、ルミラー U46-100 を用いた。

[0080] [密着性 1（室温密着性）]

上記評価用試験片を、25℃24 時間静置した後、5 分以内に JIS K 6854-3 に規定される T 型はく離法で測定し、以下の通り評価した。

◎：引っ張り強度が 5 N/25 mm 以上（PET フィルムが破断）

○：引っ張り強度が 5 N/25 mm 以上（PET フィルムは破断せず）

×：5 N/25 mm 未満

[0081] [密着性 2（寒冷地密着性）]

上記評価用試験片を、-10℃24 時間静置した後、5 分以内に JIS K 6854-3 に規定される T 型はく離法で測定し、以下の通り評価した。

◎：引っ張り強度が 5 N/25 mm 以上（PET フィルムが破断）

○：引っ張り強度が 5 N/25 mm 以上（PET フィルムは破断せず）

×：5 N/25 mm 未満

[0082] [柔軟性]

上記評価用試験片を、-10℃24 時間静置した後、5 分以内に直径 8 mm の棒に 1 分間巻きつけ、以下の通り評価した。

○：クラック 0 本

×：クラック 1 本以上

[0083] [保存安定性]

各実施例及び比較例の硬化性樹脂組成物のサンプルについて、混合した直後に 25℃における粘度（混合後の粘度）を測定するとともに、40℃で 12 時間加熱した後再度粘度（加熱後の粘度）を測定し、加熱後の粘度を混合

直後の粘度で除して増粘率を算出し、以下の通り評価した。なお、粘度は、東機産業株式会社製のR型粘度計を用い、下記条件にて測定した。

使用ロータ：1° 34' × R 24

測定範囲：0.5183～103.7 Pa・s

◎：増粘率1.0～1.8

○：増粘率1.8～10

×：増粘率上記範囲以外

[0084] [光硬化性]

硬化性樹脂組成物の各サンプルを、幅25mm、長さ150mmのPETフィルム上にダイコーターで100ミクロンの厚みに塗布し、その上に別のPETフィルムを重ねた後、高圧水銀灯で500mJ/cm²（i線換算）の光を照射して評価用試験片を得た。この試験片の一方のPETフィルムを幅方向に引っ張り、他方のPETフィルムに対する相対的な変位（幅方向のズレ）を以下の通り評価した。なお、PETフィルムとしては、東レ（株）製、ルミラーU46-100を用いた。

◎：ズレ無し

○：ズレ2mm以内

×：ズレ3mm以上

[0085]

[表1]

		実施例									
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	
(A)成分	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	
	質量部	4.8	33.3	83.3	93.8	96.8	83.3	83.3	83.3	83.3	
	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	
	分子量	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500	
	質量部	95.2	66.7	16.7	6.3	3.2	16.7	16.7	16.7	16.7	
(A)+(B)	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
(A)/(B)		0.05	0.5	5	15	30	5	5	5	5	
(C)成分	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	
	分子量	110	110	110	110	110	110	110	110	110	
	質量部	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1	1	10	50	
	密着性1	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	
	密着性2	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	
評価	柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	
		実施例									
		1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	
(A)成分	種類	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	
	質量部	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	
	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-1	B-1	
	分子量	5500	5500	5500	5500	220	18000	45000	5500	5500	
	質量部	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	
(A)+(B)	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
(A)/(B)		5	5	5	5	5	5	5	5	5	
(C)成分	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	
	分子量	110	110	110	110	110	110	110	102	680	
	質量部	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	密着性1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	密着性2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
評価	柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0086]

[0087] [表3]

		実施例				
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
(A)成分	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	質量部	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3
(B)成分	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	分子量	5500	5500	5500	5500	5500
	質量部	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
(A)+(B)	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A)/(B)		5	5	5	5	5
(C)成分	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	分子量	110	110	110	110	110
	質量部	1	1	1	1	1
(D)成分	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	分子量	352	352	352	352	352
	質量部	50	50	50	50	50
(E)成分	種類	E-1	E-1	E-1	E-2	E-3
	質量部	0.01	4.00	13.33	4.00	4.00
(A)+(D)	質量部	133.3	133.3	133.3	133.3	133.3
(E)/((A)+(D))		0.01	3	10	3	3
評価	密着性1	◎	◎	◎	◎	◎
	密着性2	◎	◎	◎	◎	◎
	柔軟性	○	○	○	○	○
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎
	光硬化性	◎	◎	◎	◎	◎

[0088]

[表4]

		比較例									
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8		
(A)成分	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-6	A-7	A-8	A-9		
	質量部	3.8	97.6	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3		
	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1		
	分子量	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500		
(B)成分	質量部	96.2	2.4	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7		
	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
(A)+(B)		0.04	40	5	5	5	5	5	5		
(A)/(B)		C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1		
(C)成分	種類	110	110	110	110	110	110	110	110		
	分子量	1	1	0	55	1	1	1	1		
	質量部	x	x	x	◎	◎	◎	◎	◎		
	密着性1	x	x	x	◎	◎	◎	◎	◎		
評価	密着性2	x	x	x	◎	◎	◎	◎	◎		
	柔軟性	x	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	保存安定性	◎	◎	◎	x	◎	◎	◎	◎		

[0089] 実施例の結果より、(A)成分として上記一般式(1)であるチオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体、(B)成分として分子量が200~50000である多官能エポキシ樹脂、及び(C)成分として分子量が90~700であるアミン化合物を含む硬化性樹脂組成物について、室温及び寒冷

条件下における高い密着性、良好な柔軟性、及び優れた保存安定性が確認された。一方、(A)成分として上記一般式(1)と一部に共通の構造を有する別の材料を用いた比較例1-5~1-8では、寒冷条件下における密着性と柔軟性に欠ける。ここで、実施例1-7及び実施例1-10~1-13と、比較例1-5とを対比から、(A)成分として、上記一般式(1)においてR³が炭化水素基であるチオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体を用いることで、硬化性樹脂組成物の柔軟性が得られ、寒冷条件化での密着性に優れることが分かる。

[0090] また、実施例1-1~1-5と比較例1-1及び1-2との対比より、(A)成分と(B)成分の質量比((A)/(B))は、0.05~30とすることが明らかとなった。(A)/(B)がこの範囲を満たさない比較例1-1及び1-2では、寒冷条件下のみならず常温でも密着性が劣る。このうち、成分(B)に対して成分(A)が少なすぎる比較例1-1では、柔軟性も欠ける。

[0091] また、実施例1-6~1-9と比較例1-3及び1-4との対比より、(C)成分を、(A)成分と(B)成分との合計質量100質量部に対して0.05~30質量部配合することが明らかとなった。(C)成分が配合されていない比較例1-3では密着性に欠ける。(C)成分が過剰に配合されている比較例1-4では、保存安定性に乏しい。

[0092] また、実施例2-1~2-9にて、(D)成分を添加することで、室温及び寒冷条件下における高い密着性、良好な柔軟性、及び優れた保存安定性に加えて光硬化性を付与できることが確認された。また、実施例3-1~3-5にて、さらに(E)成分を添加しても室温及び寒冷条件下における高い密着性、良好な柔軟性、優れた保存安定性及び光硬化性を備えることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記一般式(1)であるチオエーテル含有(メタ)アクリレート誘導体と、

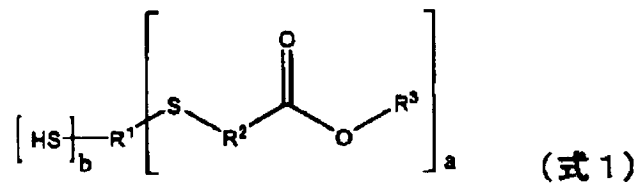
(B) 分子量が200～50000である多官能エポキシ樹脂と、

(C) 分子量が90～700であるアミン化合物と、を含有し、

前記(A)成分と前記(B)成分との質量比((A)/(B))が0.05～30であり、

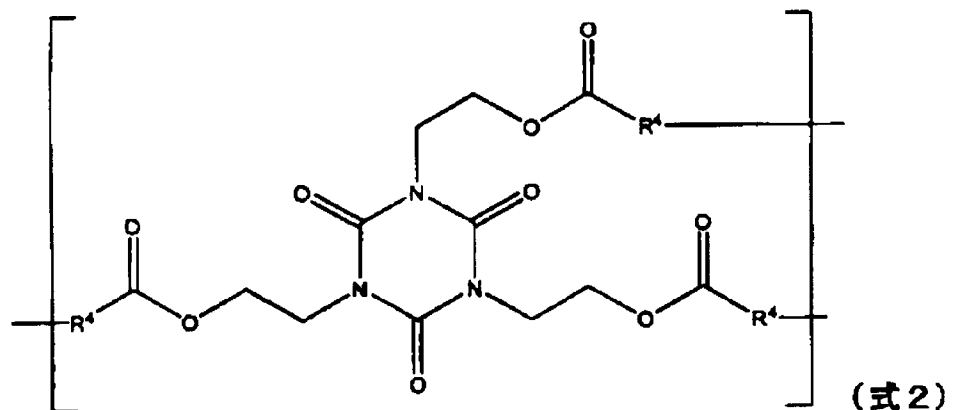
前記(A)成分と前記(B)成分との合計質量100質量部に対し、前記(C)成分が0.01～50質量部配合されてなる、硬化性樹脂組成物。

[化1]



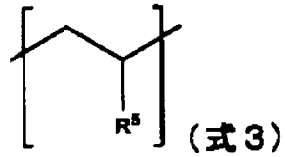
(式中のaは1～2の整数であり、bは1～2の整数であり、a+b=3である。R¹は下記式2で表される3価の基であり、R²は下記式3または下記式4で表される2価の基である。R³は炭素数が1～12の炭化水素基である。)

[化2]



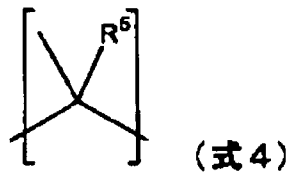
(式中の R^4 は $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、または $-CH_2CH(C H_3)-$ である。)

[化3]



(R^5 は水素原子またはメチル基である。)

[化4]



(R^5 は水素原子またはメチル基である。)

[請求項2]

さらに、(D)成分として、分子量が200～50000である多官能(メタ)アクリレート化合物を、前記(A)成分と前記(B)成分との合計質量100質量部に対し、2～300質量部配合してなる、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3]

さらに、(E)成分として、光開始剤を、前記(A)成分と前記(D)成分との合計質量100質量部に対し、0.01～10質量部配合してなる、請求項2に記載の硬化性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/66(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)

C08G59/66

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/0323647 A1 (The Board of Regents of the University of Texas System), 30 October 2014 (30.10.2014), paragraph [0038] (Family: none)	1-3
A	JP 2012-246425 A (NOF Corp.), 13 December 2012 (13.12.2012), claim 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2008-163094 A (DIC Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims 1, 3 to 5; paragraph [0052], example 3 (Family: none)	1-3

☒ 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 March 2016 (07.03.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

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/JP2016/050726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2015-168679 A (NOF Corp.), 28 September 2015 (28.09.2015), claims 1 to 3; paragraphs [0031] to [0054], examples 2-1, 2-2, 2-3, 2-5 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/66 (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. C08G59/66

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 2014/0323647 A1 (The Board of Regents of the University of Texas System) 2014. 10. 30 [0038] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2012-246425 A (日油株式会社) 2012. 12. 13 請求項 1 (ファミリーなし)	1-3

☒ 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

07. 03. 2016

国際調査報告の発送日

15. 03. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

中村 英司

4 J

4772

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 2008-163094 A (D I C株式会社) 2008.07.17 請求項 1、3-5、[0052] 実施例 3 (ファミリーなし)	1-3
P, A	JP 2015-168679 A (日油株式会社) 2015.09.28 請求項 1-3、[0031] - [0054] 実施例 2-1、2-2、2-3、2-5 (ファミリーなし)	1-3