

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年8月2日 (02.08.2007)

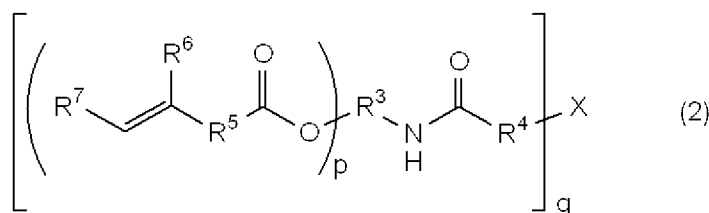
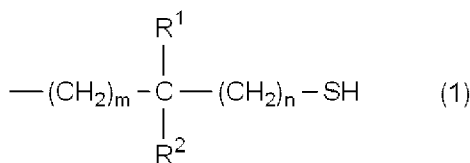
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/086461 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 75/04 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
- (74) 代理人: 大家 邦久, 外(OHIE, Kunihisa et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目14番6号セルバ人形町6階 大家特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051168
- (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2007年1月25日 (25.01.2007)
- (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2006-017788 2006年1月26日 (26.01.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮田 英雄 (MIYATA, Hideo) [JP/JP]; 〒2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP). 浦川 克朗 (URAKAWA, Katsuro) [JP/JP]; 〒2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP). 池田 晴彦 (IKEDA, Haruhiko) [JP/JP]; 〒2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP). 服部 陽太郎 (HATTORI, Yotaro) [JP/JP]; 〒2100867 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION CONTAINING THIOL COMPOUND

(54) 発明の名称: チオール化合物を含有する硬化性組成物

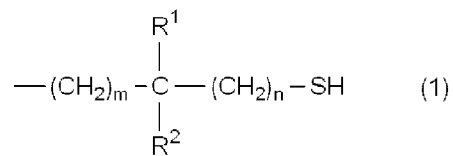


(57) Abstract: Disclosed is a curable composition containing a thiol compound containing two or more groups represented by the general formula (1) below and an ethylenically unsaturated double bond-containing urethane compound represented by the general formula (2) below. This curable composition is high in adhesion to a base and transparency. (1) [In the formula, the symbols are as defined in the description.] (2) [In the formula, the symbols are as defined in the description.]

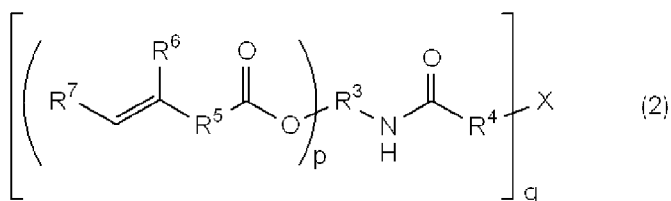


(57) 要約:

本発明は、一般式(1)



(式中の記号は明細書中に記載の通り)で示される基を2個以上含有するチオール化合物と、
一般式(2)



(式中の記号は明細書中に記載の通り)で示されるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物を含む、基材への密着性および透明性が高い硬化性組成物に関する。

明 細 書

チオール化合物を含有する硬化性組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、コーティング材料、UVおよび熱硬化性塗料、成形材料、接着剤、インキ、光学材料、光造形材料、印刷版材料、レジスト材料などに使用される硬化性組成物に関するものであり、これらの中でも特に光学材料として適している硬化性組成物に関するものである。より詳細には、特定のチオール化合物とエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物を成分として含有し、光で硬化することを特徴とする、安定性に優れた硬化性組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、紫外線等の活性光線の照射によって硬化する組成物は、コーティング材料、UVおよび熱硬化性塗料、成形材料、接着剤、インキ、レジスト、光学材料、光造形材料、印刷版材料、歯科材料、ポリマー電池材料、あるいはポリマーの原料などの広範な分野で使用されている。例えば、光学材料の用途としては、光学レンズ、フィルム等のコート材料、光ファイバーのクラッド用材料や、あるいは光ファイバー、光学レンズ等の光学接着剤などとして使用されている。

このような硬化性組成物は、上記の光学材料や電子材料の各用途分野における高機能化の要求に従って、反応性、硬化特性、硬化物の透過率や屈折率などの光学特性、基材に対する密着性、耐熱性などの各性能の要求レベルも上がってきている。

- [0003] このような光硬化性組成物の一つとして、チオール化合物を成分として含有する硬化性組成物が知られている。

この種の硬化性組成物は1液型あるいは2液型の光硬化タイプであり、光照射により、ポリエチレン性不飽和二重結合を含有する化合物とチオール化合物とがラジカル重合して数秒から数分の短時間で硬化する。しかし、このような従来のポリエン・ポリチオール系の光硬化性組成物は、加工性、硬化性に優れている反面、安定性が悪く、使用前に液体状態で保持しておく増粘し、ゲル化を起こしやすい。また、そのよ

うな保持状態の組成物から作成した光硬化物は耐熱性が低いという問題点があった。

- [0004] 特開2003-226718号公報(特許文献1)は、特定のポリチオールと1種以上のエン化合物、および光ラジカル重合開始剤を含有する光硬化性組成物に関する発明であり、硬化性組成物に硫黄原子を含有させることにより、高い屈折率と硬度を有する硬化物が得られることを特徴としている。
- [0005] 特開2003-277505号公報(特許文献2)はポリエーおよびポリチオールに、さらに臭素置換された芳香環を有する化合物を含有させた光硬化性樹脂組成物に関する発明であり、これにより高屈折率が得られている。
- [0006] このように上記の特開2003-226718号公報や特開2003-277505号公報では、硫黄原子を含有させることにより高屈折な硬化性組成物を得ているが、安定性と反応性、硬化収縮率、密着性に課題を残している。
- [0007] また、特開2001-26608号公報(特許文献3)には、ポリエーおよび光重合開始剤を含有し、かつ金属イオンが50ppm以下である光硬化性樹脂組成物が開示されており、金属イオンを減らすことで、光硬化性樹脂組成物の貯蔵安定性を得ることを特徴としている。
- [0008] 特開2004-149755号公報(特許文献4;WO03/72614パンフレット)には、特定の置換基を有するメルカプト基含有チオール化合物と光重合開始剤を含む光重合開始剤組成物が開示されており、高感度で貯蔵安定性に優れた感光性組成物を得ることを特徴としている。
- [0009] しかしながら、特開2001-26608号公報および特開2004-149755号公報に記載の発明においては安定性や屈折率は向上するものの、コート材料や接着剤、あるいはその他の電子材料用途などに必要な密着性、硬化収縮率、耐熱性、光学特性について課題が残っている。
- [0010] またその他にも、特開2004-264435号公報(特許文献5)には、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、光重合開始剤、顔料、および特定のチオール化合物を含有するカラーフィルタ用感光性組成物、特開2005-195977号公報(特許文献6)には、エピスルフィド樹脂と熱硬化剤とを含有する液晶表示素子用硬化性樹脂組

成物、特開2005-308813号公報(特許文献7)には、硬化性樹脂と熱硬化剤を含有する液晶表示素子用硬化性樹脂組成物が開示されている。

[0011] 特許文献1:特開2003-226718号公報

特許文献2:特開2003-277505号公報

特許文献3:特開2001-26608号公報

特許文献4:特開2004-149755号公報

特許文献5:特開2004-264435号公報

特許文献6:特開2005-195977号公報

特許文献7:特開2005-308813号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 従って、本発明は前記課題を解決し、基材への密着性が高く、反応性かつ透明性が高い硬化性組成物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

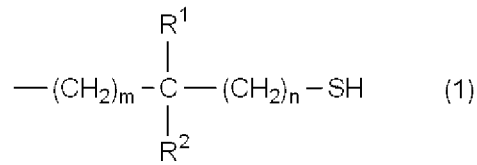
[0013] 上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討した結果、特定の多官能チオール化合物と特定のエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物とを組合わせたことで、密着性・反応性・透明性が優れた硬化物を得ることができ、さらにウレタン当量を好適範囲に限定することで、耐熱性・硬度も向上することを見出し、上記課題を解決するに至った。また、特定の多官能チオール化合物として特に2級以上のメルカプト基を2個以上もつチオール化合物を用いた場合には、安定性の向上も図ることが可能となる。

[0014] 本発明の硬化性組成物は、さらに具体的には、メルカプト基に対して α 位および/または β 位の炭素原子に置換基を有する2個以上のメルカプト基を含有する立体障害をもつチオール化合物およびエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物を含み、かつ光を照射することで硬化することを特徴とする硬化性組成物である。

[0015] 本発明は、以下の事項からなる。

1. 一般式(1)

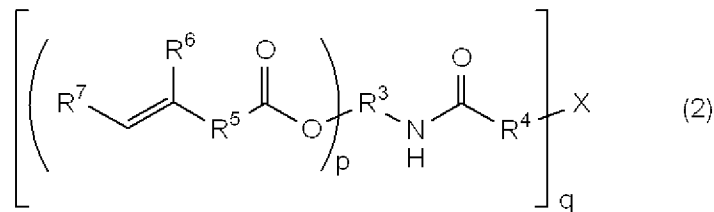
[化1]



(式中、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子、炭素数1~10のアルキル基または芳香環を表わし、 m は0または1~2の整数を表わし、 n は0または1を表わす。)

で示される基を2個以上含有するチオール化合物と、一般式(2)

[化2]



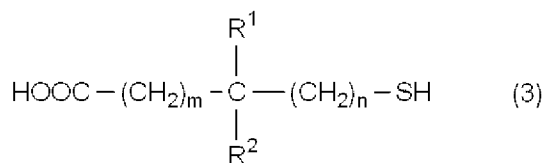
(式中、 R^3 は炭素数1~10の直鎖または分岐しているアルキレン基、または芳香環であり、 R^4 は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^5 は単結合または炭素数1~5の直鎖または分岐状のアルキレン基を表わし、 R^6 は水素原子またはメチル基を表わし、 R^7 は水素原子、炭素数1~6の直鎖または分岐状のアルキル基およびアリール基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基を表わし、 X は脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、 p は1~3の整数を表わし、 q は1~4の整数を表わす。)

で示されるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物を含むことを特徴とする硬化性組成物。

2. 一般式(2)で示されるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物のウレタン当量が、10~40%である前記1に記載の硬化性組成物。

3. チオール化合物が、一般式(3)

[化3]



(式中の記号は前記1の記載と同じ意味を表わす。)

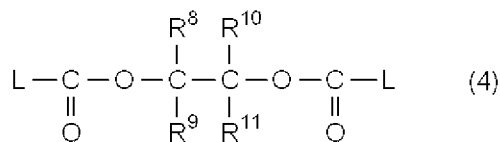
で示されるメルカプト基含有カルボン酸と多官能アルコールとのエステル化合物である前記1に記載の硬化性組成物。

4. 前記1に記載のチオール化合物の R^1 および R^2 が、少なくとも一方は炭素数1～10のアルキル基を表わし、残りの基は水素原子を表わす前記1または2に記載の硬化性組成物。

5. 多官能アルコールが、分岐していてもよい炭素数2～10のアルキレン基を持つアルキレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ノルボルネンジメタノール、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパン、水素化ビスフェノールA、4, 4'-(9-フルオレニリデン)ビス(2-フェノキシエタノール)、およびトリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートから選ばれる化合物である前記3に記載の硬化性組成物。

6. チオール化合物が、一般式(4)

[化4]

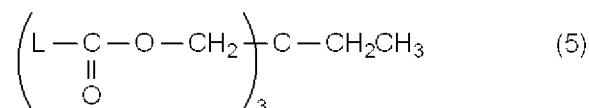


(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は各々独立して水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表わし、Lは前記1に記載の一般式(1)で示される基を表わす。)

で示される化合物である前記3に記載の硬化性組成物。

7. チオール化合物が、一般式(5)

[化5]

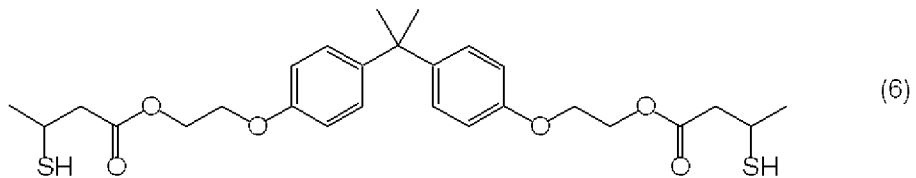


(式中、Lは前記1に記載の一般式(1)で示される基を表わす。)

で示される化合物である前記3に記載の硬化性組成物。

8. チオール化合物が、式(6)

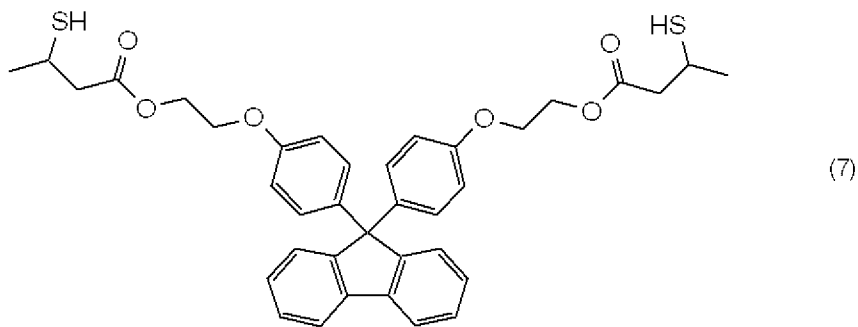
[化6]



で示される化合物である前記3に記載の硬化性組成物。

9. チオール化合物が、式(7)

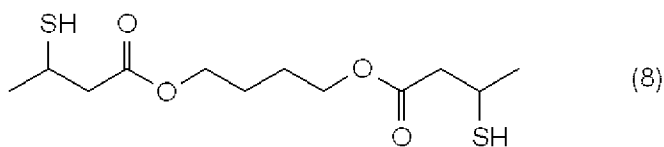
[化7]



で示される化合物である前記3に記載の硬化性組成物。

10. チオール化合物が、式(8)

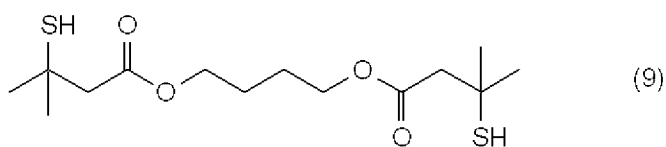
[化8]



で示される化合物である前記3に記載の硬化性組成物。

11. チオール化合物が、式(9)

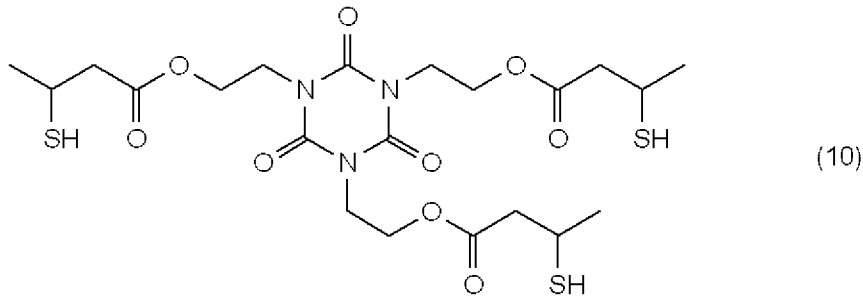
[化9]



で示される化合物である前記3に記載の硬化性組成物。

12. チオール化合物が、式(10)

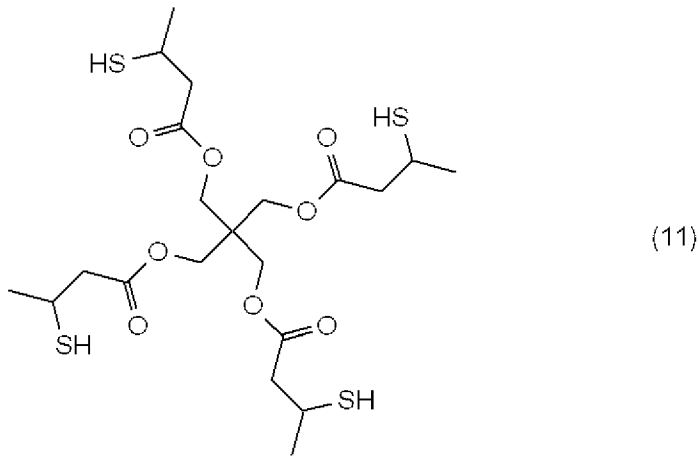
[化10]



で示される化合物である前記3に記載の硬化性組成物。

13. チオール化合物が、式(11)

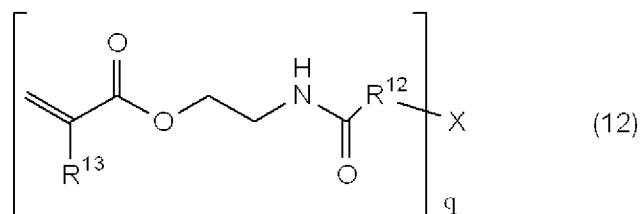
[化11]



で示される化合物である前記3に記載の硬化性組成物。

14. エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物が、一般式(12)

[化12]

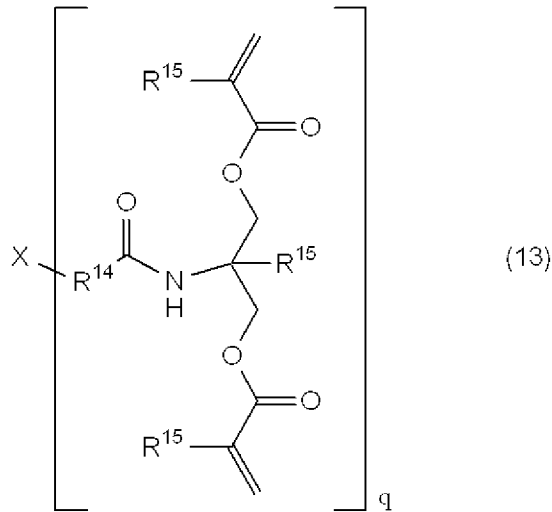


(式中、 R^{12} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{13} は水素原子あるいはメチル基を表わし、Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、qは1~4の整数を表わす。)

で示される化合物である前記1または2に記載の硬化性組成物。

15. エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物が、一般式(13)

[化13]

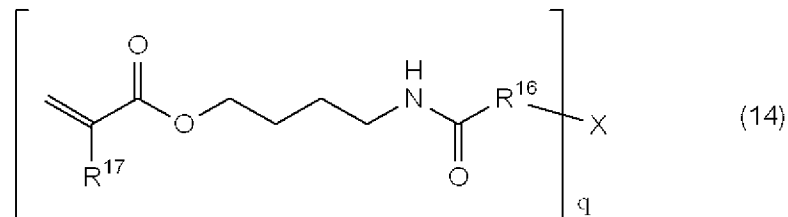


(式中、 R^{14} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{15} は水素原子あるいはメチル基を表わし、Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、qは1~4の整数を表わす。)

で示される化合物である前記1または2に記載の硬化性組成物。

16. エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物が、一般式(14)

[化14]

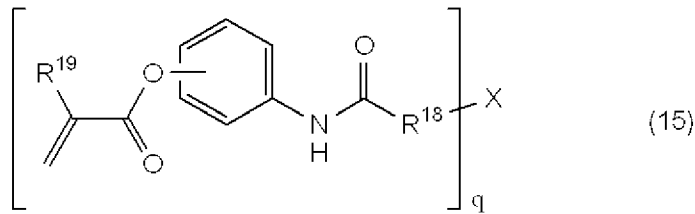


(式中、 R^{16} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{17} は水素原子あるいはメチル基を表わし、Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、qは1~4の整数を表わす。)

で示される化合物である前記1または2に記載の硬化性組成物。

17. エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物が、一般式(15)

[化15]



(式中、 R^{18} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{19} は水素原子あるいはメチル基を表わし、 X は脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、 q は1~4の整数を表わす。)

で示される化合物である前記1または2に記載の硬化性組成物。

18. チオール化合物とエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物に、さらに光重合開始剤を含む前記1~17のいずれかに記載の硬化性組成物。

19. 前記1~18のいずれかに記載の硬化性組成物によって得られる硬化物。

[0016] このように、本発明は特定の多官能チオール化合物と特定のエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物を用いることにより、基材への良好な密着強度、あるいは良好な透明性などが得られることを特徴とする。

[0017] これは、光による硬化時にラジカル連鎖反応が起こると同時に、本発明で用いるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物に含まれるエチレン性不飽和二重結合と熱付加反応も同時に起こることに起因していると推測される。すなわち、従来技術で使用されているチオール化合物の場合はラジカル成長反応における末端ラジカルのメルカプト基からの水素引き抜き反応が速いが、本発明で使用しているチオール化合物の場合では立体障害のために水素原子引き抜きが遅くなり、その分競争反応であるメルカプト基のエチレン性不飽和二重結合への付加反応が促進されるためと推測される。さらに、温度を上げればその傾向が強くなることは容易に推測される。

[0018] さらに、本発明で用いるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物は、ウレタン結合を含まないエチレン性不飽和二重結合含有化合物に比べて、特に反応性が向上する。これはウレタン結合の水素原子が引き抜かれ、反応に関与するためと推測される。

発明の効果

[0019] 本発明の硬化性組成物は、成形材料、レジスト(ソルダーレジスト、エッチングレジス

ト、カラーフィルタレジスト、スペーサなど)、シーリング(防水シーリングなど)、塗料(UVおよび熱硬化塗料、防汚塗料、フッ素系塗料、水性塗料など)、粘・接着剤(接着剤、ダイシングテープなど)、印刷版材料(CTP版、オフセット版など)、印刷校正(カラープルーフなど)、レンズ(コンタクトレンズ、マイクロレンズ、光導波路など)、歯科材料、コーティング材料(光ファイバーコーティング、ディスクコートなど)、電池材料(固体電解質など)などの用途に使用することができる。

特に、得られる硬化反応性、硬化収縮の緩和、基材への密着性、透明性などの特徴から光学材料、コーティング材料、レジスト、UV硬化塗料などに適している。しかし、それらに限定されるものでない。

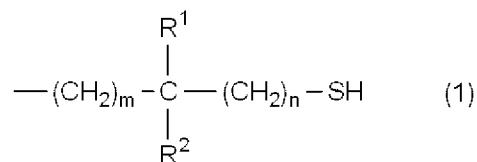
発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明における実施形態について詳細に説明する。

[0021] [チオール化合物]

本発明で使用されるチオール化合物は、一般式(1)

[化16]



で示される基を2個以上含有する特定のチオール化合物である。

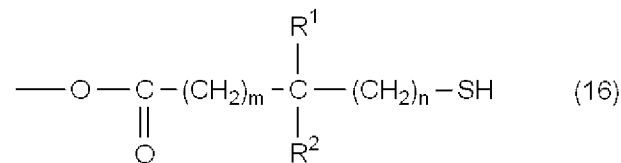
[0022] 上記一般式(1)中、R¹およびR²は各々独立して、水素原子、炭素数1~10のアルキル基または芳香環を表わす。すなわち、R¹およびR²がともに水素原子であってもよい。なお、R¹およびR²がともにアルキル基の場合は、両者は同じであっても異なってもよい。特に、R¹およびR²の少なくとも一方が炭素数1~10のアルキル基を表わし、残りの基が水素原子を表わす場合が好ましい。R¹およびR²が表わす炭素数1~10のアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられ、中でもメチル基またはエチル基が好ましい。R¹およびR²が表わす芳香環としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。mは0または1~2の整数で

あり、好ましくは0または1である。nは0または1であり、好ましくは0である。

[0023] このように、本発明で使用されるチオール化合物は、メルカプト基を2個以上有している多官能チオール化合物である。多官能化合物を用いることにより、ラジカル重合反応に際して、単官能化合物を用いた場合と比較してより高い架橋密度を得ることができることは公知である。

[0024] このような多官能チオール化合物としては、上記一般式(1)で示されるメルカプト基を含有する基が、(a)炭化水素構造、(b)下記一般式(16)

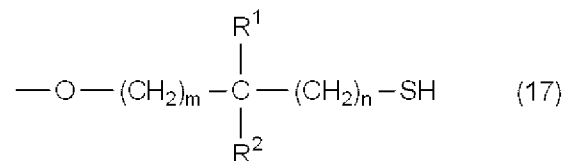
[化17]



(式中、R¹およびR²は各々独立して水素原子または炭素数1~10のアルキル基を表わし、mは0または1~2の整数であり、nは0または1である。)

で示されるようなエステル構造、あるいは(c)一般式(17)

[化18]



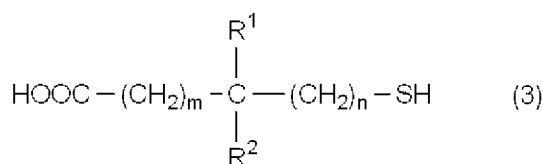
(式中、R¹およびR²は各々独立して水素原子または炭素数1~10のアルキル基を表わし、mは0または1~2の整数であり、nは0または1である。)

で示されるようなエーテル構造を含む化合物が挙げられ、中でも(b)または(c)の基を含む化合物が好ましい。また、保存性の観点からは、2級または3級チオール化合物を用いることが望ましい。

[0025] (a)炭化水素構造を含むのチオール化合物としては、2, 5-ヘキサンジチオール、2, 9-デカンジチオール、1, 4-ビス(1-メルカプトエチル)ベンゼン等が挙げられる。

[0026] (b)エステル構造を含むチオール化合物としては、一般式(3)

[化19]



(式中の記号は前記の記載と同じ意味を表わす。)

で示されるメルカプト基含有カルボン酸とアルコール類をエステル化することにより合成できる化合物が含まれる。この際、エステル化反応後の化合物を多官能チオール化合物とするために、アルコール類として多官能アルコールを用いる。

[0027] 一般式(3)のメルカプト基含有カルボン酸の具体例としては、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト酪酸、2-メルカプトイソ酪酸、3-メルカプトイソ酪酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト-3-フェニルプロピオン酸、3-メルカプト-3-メチル酪酸等が挙げられる。

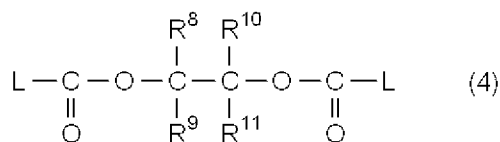
[0028] 多官能アルコールの具体的な例としては、アルキレングリコール(ただし、炭素数2~10のアルキレン基が好ましく、その炭素鎖は枝分かれしていてもよい。例としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、テトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。)、ジエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ノルボルネンジメタノール、ノルボルナンジメタノール、ポリカーボネートジオール、両末端ヒドロキシポリシリコーン、芳香環を含有したポリオール、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパン、水素化ビスフェノールA、4,4'-(9-フルオレニリデン)ビス(2-フェノキシエタノール)等が挙げられる。

[0029] 中でも、好ましい多官能アルコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール等のアルキレン主鎖の炭素数2のアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ポリカーボネートジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、1,5-ペンタンジオールなどが挙げられ、芳香環を含有したポリオールとしては、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]

プロパン、4, 4'-(9-フルオレニリデン)ジフェノール、4, 4'-(9-フルオレニリデン)ビス(2-フェノキシエタノール)等が挙げられる。

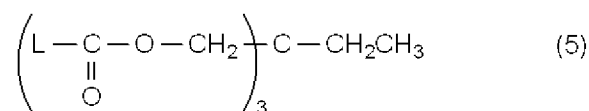
[0030] これらの多官能アルコールをエステル化した多官能チオール化合物の具体例としては、一般式(4)

[化20]



(式中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は各々独立して水素原子または炭素数1~10のアルキル基を表わし、Lは前記一般式(1)で示される基を表わす。)、および一般式(5)

[化21]



(式中、Lは前記と同じ意味を表わす。)

で示される多官能チオール化合物が好ましい。

[0031] 一般式(4)において、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は各々独立して水素原子または炭素数1~10のアルキル基を表わす。アルキル基としては、炭素数1~3の直鎖または分岐状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基等が挙げられ、中でもメチル基またはエチル基が好ましい。さらに、 R^8 が水素原子、メチル基またはエチル基であり、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ が全て水素原子である場合が最も好ましい。Lは、前記一般式(1)で示されるメルカプト基を含有する基を表わす。

[0032] 一般式(4)は、多官能アルコールとしてアルキレン主鎖の炭素数2のジオールを用いており、メルカプト基を含有する基を2個有する化合物である。一般式(5)は、多官能アルコールとしてトリメチロールプロパンを用いており、メルカプト基を含有する基を3個有する化合物である。

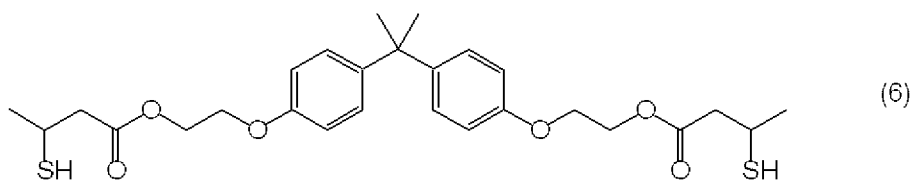
[0033] これらの具体例としては、フタル酸ジ(1-メルカプトエチルエステル)、フタル酸ジ(2-メルカプトプロピルエステル)、フタル酸ジ(3-メルカプトブチルエステル)、フタル酸ジ(3-メルカプトイソブチルエステル)等が挙げられる。

[0034] 中でも好ましくは、エチレングリコールビス(3-メルカプトブチレート)、プロピレングリコールビス(3-メルカプトブチレート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトブチレート)、ブタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)、オクタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)、エチレングリコールビス(2-メルカプトプロピオネート)、プロピレングリコールビス(2-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトプロピオネート)、ブタンジオールビス(2-メルカプトプロピオネート)、オクタンジオールビス(2-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトイソブチレート)、プロピレングリコールビス(3-メルカプトイソブチレート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトイソブチレート)、ブタンジオールビス(3-メルカプトイソブチレート)、オクタンジオールビス(3-メルカプトイソブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトイソブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトイソブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトイソブチレート)、エチレングリコールビス(2-メルカプトイソブチレート)、プロピレングリコールビス(2-メルカプトイソブチレート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトイソブチレート)、ブタンジオールビス(2-メルカプトイソブチレート)、オクタンジオールビス(2-メルカプトイソブチレート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトイソブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトイソブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトイソブチレート)、エチレングリコールビス(4-メルカプトバレレート)、プロピレングリコールビス(4-メルカプトイソバレレート)、ジエチレングリコールビス(4-メルカプトバレレート)、ブタンジオールビス(4-メルカプトバレレート)、オクタンジオールビス(4-メルカプトバレレート)、トリメチロールプロパントリス(4-メルカプトバレレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(4-メルカプトバレレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(4-メルカプトバレレート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトバレレート)、プロピレングリコールビス(3-

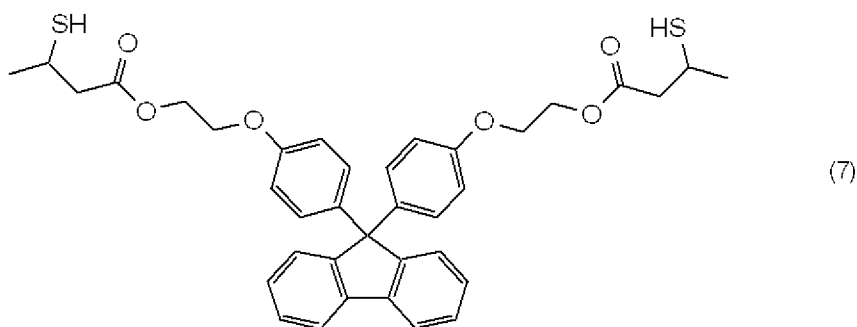
メルカプトバレレート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトバレレート)、ブタンジオールビス(3-メルカプトバレレート)、オクタンジオールビス(3-メルカプトバレレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトバレレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトバレレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトバレレート)、水素化ビスフェノールAビス(3-メルカプトブチレート)、ビスフェノールAジヒドロキシエチルエーテル-3-メルカプトブチレート、4, 4'-(9-フルオレニリデン)ビス(2-フェノキシエチル(3-メルカプトブチレート))、エチレングリコールビス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、プロピレングリコールビス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、ブタンジオールビス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、オクタンジオールビス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、トリス-2-(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)エチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプト-3-フェニルプロピオネート)等が例示される。

[0035] 中でも特に好ましい多官能チオール化合物の具体例としては、例えば下記式(6)~(11)、(18)~(21)で示される多官能チオール化合物を挙げることができる。

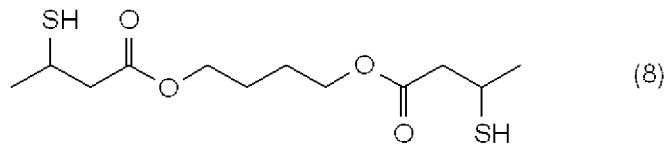
[0036] [化22]



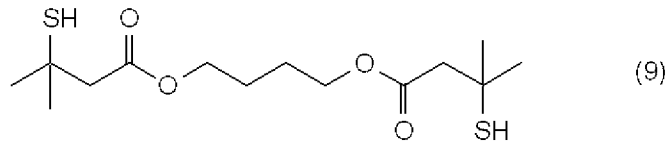
[0037] [化23]



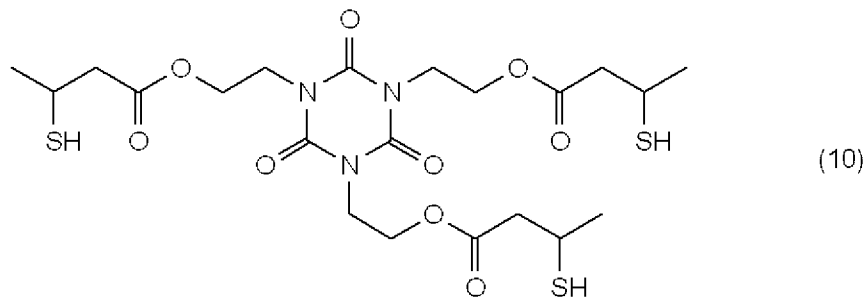
[0038] [化24]



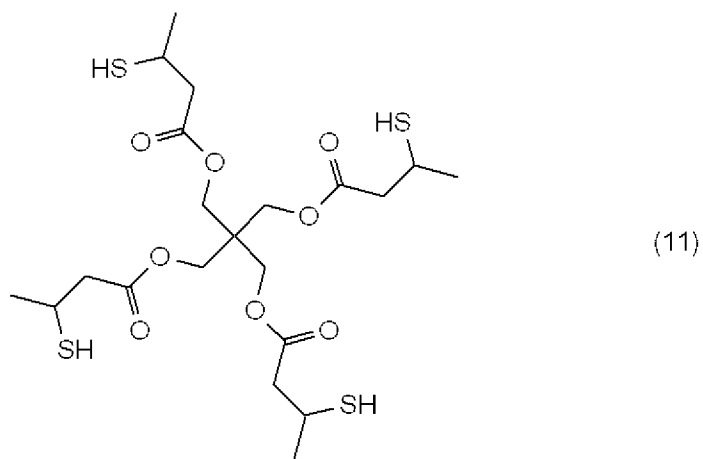
[0039] [化25]



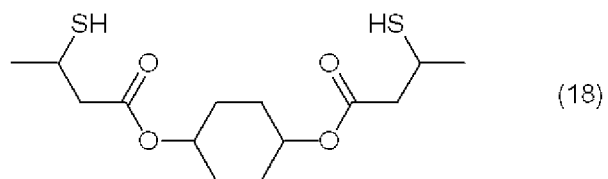
[0040] [化26]



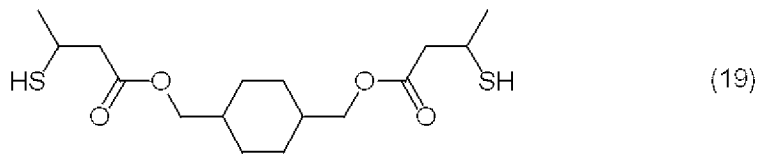
[0041] [化27]



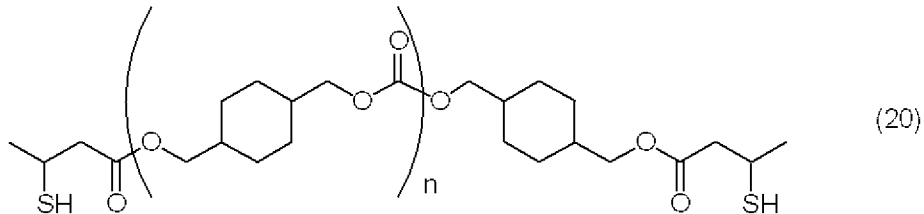
[0042] [化28]



[0043] [化29]

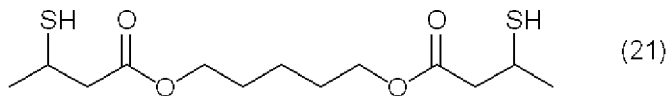


[0044] [化30]



(式中、nは1～10の整数である)

[0045] [化31]



[0046] (c) エーテル構造を含むチオール化合物としては、前記一般式(17)で示されるようなエーテル誘導体構造をもつチオール化合物が挙げられる。具体的には、例えば、2-メルカプトエチルエーテル基、2-メルカプトプロピルエーテル基、3-メルカプトプロピルエーテル基、2-メルカプトブチルエーテル基、3-メルカプトブチルエーテル基、4-メルカプトブチルエーテル基、5-メルカプトペンチルエーテル基、5-メルカプトヘキシルエーテル基などのような構造をもつ化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0047] 本発明で用いるチオール化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、好ましくは200～2000である。

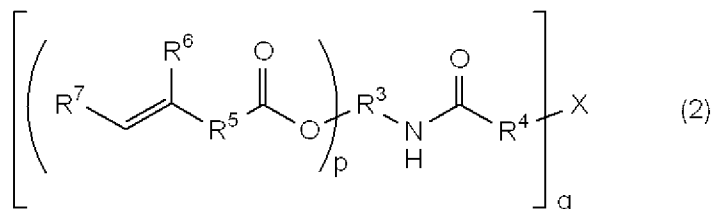
[0048] 本発明で用いるチオール化合物の製造方法は、特に限定されるものではないが、メルカプト基含有カルボン酸とアルコール類とのエステルについては、上述した通り、一般式(3)で示されるメルカプト基含有カルボン酸とアルコール類とを常法に従って反応させてエステルを生成させることにより、得ることができる。エステル反応の条件については特に制限はなく、従来公知の反応条件の中から適宜選択することができる。

[0049] [エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物]

本発明に使用されるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物は、ラジカル重合(または架橋)反応および付加反応により硬化可能な化合物である。これらは1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0050] 本発明で用いるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物は、一般式(2)

[化32]



で示される特定のエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物である。

[0051] 上記一般式(2)中、R³は炭素数1~10の直鎖または分岐しているアルキレン基、または芳香環を表わす。R³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ネオペンチル基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等の芳香環が挙げられ、中でもエチレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、またはフェニレン基が好ましい。

R⁴は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、R⁴としては酸素原子または硫黄原子が好ましい。

R⁵は単結合または炭素数1~5の直鎖または分岐状のアルキレン基を表わす。R⁵としては、単結合、メチレン基、エチレン基等が挙げられ、中でも単結合が好ましい。

R⁶は水素原子またはメチル基を表わし、

R⁷は水素原子、炭素数1~6の直鎖または分岐状のアルキル基およびアリアル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基を表わす。R⁷としては、水素原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリアル基が挙げられ、中でも水素原子、フェニル基が好ましい。

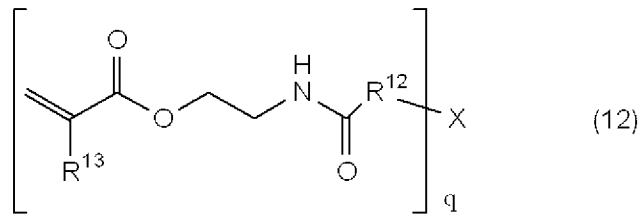
Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わす。Xとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ノルボルネンジメタ

ノール、ノルボルナンジメタノール、ポリカーボネートジオール、両末端ヒドロキシポリシリコーン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどのようなポリオールまたは2-ヒドロキシ(メタ)アクリレートのようなアルコール化合物の残基が挙げられ、中でも1, 6-ヘキサンジオール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパンまたは2-ヒドロキシ(メタ)アクリレートの残基が好ましい。

pは1~3の整数を表わし、qは1~4の整数を表わす。

[0052] 一般式(2)で示されるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物としては、一般式(12)

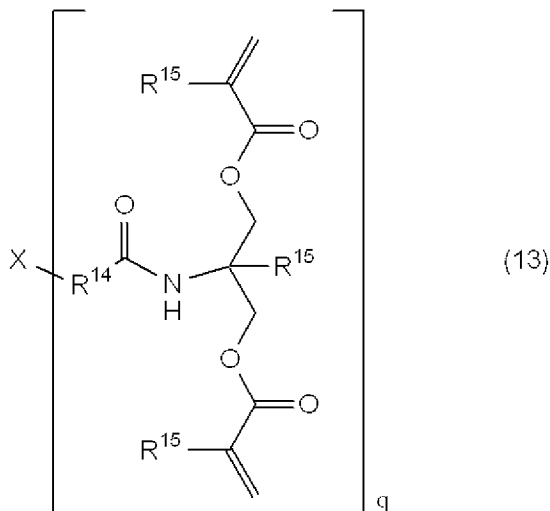
[化33]



(式中、 R^{12} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{13} は水素原子あるいはメチル基を表わし、Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、qは1~4の整数を表わす。)

で示される化合物、一般式(13)

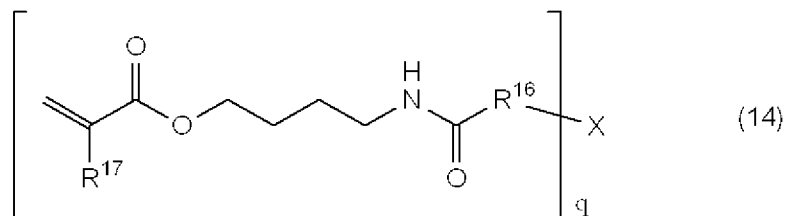
[化34]



(式中、 R^{14} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{15} は水素原子あるいはメチル基を表わし、Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、qは1~4の整数を表わす。)

で示される化合物、一般式(14)

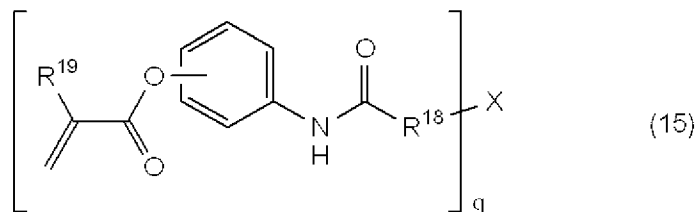
[化35]



(式中、 R^{16} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{17} は水素原子あるいはメチル基を表わし、Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、qは1~4の整数を表わす。)

で示される化合物、一般式(15)

[化36]



(式中、 R^{18} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{19} は水素原子あるいはメチル基を表わし、Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、qは1~4の整数を表わす。)

で示される化合物等が挙げられる。

[0053] なお、本発明に含まれるウレタン結合とは、一般式(2)中の R^4 、一般式(12)中の R^{12} 、一般式(13)中の R^{14} 、一般式(14)中の R^{16} 、および一般式(15)中の R^{18} が硫黄原子の場合のチオウレタン結合、イミノ基の場合の尿素結合も含む。

[0054] 一般式(2)で示されるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2,2-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)メチルイソシアネー

ト、4-(メタ)アクリロイルオキシフェニルイソシアネート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルイソシアネート、3-(メタ)アクリロイルオキシフェニルイソシアネートなどがアルコールのような活性水素に付加した化合物であり、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ノルボルネンジメタノール、ノルボルナンジメタノール、ポリカーボネートジオール、両末端ヒドロキシポリシリコーン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパンなどのようなポリオールまたは2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのようなアルコール化合物に、上記のようなイソシアネート化合物を付加させた化合物が挙げられる。また、これらは一種または二種以上の組み合わせでも使用できる。

- [0055] 本発明で用いるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物のウレタン当量は10~40%であり、12~35%が好ましい。ウレタン当量が10%未満であると反応性の低下を招き、十分な硬化が得られない場合があり、40%を超えると過剰のウレタン結合によってハンドリング性の低下や増粘による反応性の低下が起こる場合がある。ウレタン当量が前記好適範囲であるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物を使用した硬化性組成物は、密着性・反応性のほか耐熱性・硬度も向上する。なお、本発明におけるウレタン当量とは、以下の式

[数1]

$$\left[\frac{(\text{ウレタン結合}(-\text{OCONH}-)\text{の分子量})}{(\text{ウレタン(メタ)アクリレートの分子量})} \right] \times 100 \quad (\%)$$

※ウレタン結合(-OCONH-)の分子量は、59.02

により得られる値である。

- [0056] 上記のチオール化合物とエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物の配合割合は、チオール化合物のメルカプト基とエチレン性不飽和二重結合が、モル比で1:99~50:50の範囲であることが好ましく、特にモル比で5:95~20:80の範囲であることが好ましい。

- [0057] [重合開始剤]

本発明の硬化性組成物は重合開始剤を添加してもよく、例えば、光あるいは熱重合開始剤が使用できる。本発明においては光重合開始剤が好ましい。

光重合開始剤は、紫外線あるいは可視光線、あるいは電子線などの活性エネルギー線を照射することで活性化し、樹脂成分がこれに反応することで連鎖的に重合反応および付加反応を起こし硬化物を得ることができる。

[0058] このような光重合開始剤の具体例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2'-ジメキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイルプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、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、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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-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-メチルプロパン-1-オン等の一種単独または二種以上の組み合わせを挙げることができる。これらのうち、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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いることが特に好ましい。

[0059] また、熱によっても重合反応を起こし硬化物を得ることができる。すなわち、熱重合開始剤を添加することで硬化性組成物とすることができるが、場合によっては、熱重合開始剤が存在しなくとも付加反応を起こさせることができる。

[0060] このような熱重合開始剤としては、アゾビスジフェニルメタン、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのようなアゾ系化合物、あるいは、ジアシルパーオキシド類、ケトンパーオキシド類、ハイドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシエステル類などの有機過酸化物、過硫酸塩などが使用でき、これらは一種単独または二種以上の組み合わせで使用できる。

[0061] 有機過酸化物の具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチル

ヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが挙げられる。

[0062] 重合開始剤の使用量については特に制限されるものではないが、前記エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物100質量部に対して、0.1~20質量部の範囲内とすることが好ましく、0.5~10質量部の範囲内とすることがより好ましい。これは、重合開始剤の使用量が0.1質量部未満の場合は重合速度が遅くなる、あるいは酸素等による重合阻害を受けやすくなる場合があるためである。一方、重合開始剤の使用量が20質量部を超えると逆に重合反応における停止反応が大きくなり、得られる密着強度や透明性に影響を及ぼす。

[0063] また、本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤や酸性リン酸エステル等の密着性向上剤、酸化防止剤、硬化促進剤、染料、充填剤、顔料、チキソトロピー付与剤、可塑剤、界面活性剤、滑剤、帯電防止剤などの添加剤を加えることもできる。

[0064] [硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、以下のように配合、調整できる。

本発明で用いるチオール化合物とエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物、および必要に応じて重合開始剤を室温または加熱条件下で、ミキサー、ボールミルあるいは3本ロールなどの混合機により混合するか、あるいは、溶剤などを希釈剤とし

て添加し溶解し、配合、調整することができる。

- [0065] 例えば、チオール化合物やエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物の例としては、上述したものでよく、溶剤の例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類；トルエンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。
- [0066] 上記の硬化性組成物の硬化方法としては特に制限されないが、例えば、基材上に上記の硬化性組成物を塗布し、塗膜を形成した後、放射線を照射するか、あるいは加熱するか、さらには組み合わせて使用することで、硬化させることができる。
- [0067] 塗膜の厚さに関しては、評価用としては1~200 μ mの範囲内の値とするのが好ましいが、用途により適宜設定することができる。
- [0068] 塗布方法としては、例えば、ダイコーター、スピコーター、スプレーコーター、カーテンコーター、ロールコーターなどによる塗布、スクリーン印刷などによる塗布、ディッピングなどによる塗布方法が挙げられる。
- [0069] 使用される放射線としては、特に限定はされないが、電子線、あるいは紫外から赤外線範囲の光源が好ましい。例えば、紫外線であれば超高压水銀あるいはメタルハライド光源、可視光線であればメタルハライドあるいはハロゲン光源、また、赤外線であればハロゲン光源などが使用できるが、この他にもレーザー、LEDなどの光源も使用できる。赤外線を使用すれば熱的な硬化もできる。放射線の照射量についても、光源の種類、塗膜の膜厚などに応じて適宜設定することができる。

実施例

- [0070] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載により何らの限定を受けるものではない。
- [0071] 実施例1~24、比較例1~6:

[1] 硬化性組成物の調製および評価サンプルの作成

表1に記載されたチオール化合物(TH-1~TH-13)、表2に記載されたエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物(モノマー化合物)(M-1~M-12)およ

び重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバスペシヤルティケミカルズ社製, Irgacure184)をそれぞれ表3に記載の配合量とし、ジクロロメタン(純正化学社製) 20gに室温で攪拌混合し、均一に溶解させて硬化性組成物溶液を得た。

さらに、これらの硬化性組成物溶液をガラス基板(大きさ50mm×50mm)上に、乾燥膜厚が約200 μ mとなるように塗布し、50°Cで30分間溶剤を真空乾燥させ、実施例1~24および比較例1~6の評価サンプルを得た。

比較例に使用した表2中のエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物「M-11」および「M-12」は、以下の(メタ)アクリル基含有重合体である。

M-11:ブチルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルアクリレートをもl比4:1の配合比で重合した共重合体を「P-1」(ポリスチレン換算数平均分子量(Mn) = 14000、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw) = 25000)とし、この「P-1」にペンダントされたヒドロキシル基を、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを用いてウレタン化したメタクリル基含有共重合体。すなわち表2中(A-1)および(A-2)の繰り返し単位を有する共重合体であり、繰り返し単位の構成比は4:1である。

M-12:前記「P-1」にペンダントされたヒドロキシル基を、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを用いてウレタン化したアクリル基含有共重合体。すなわち表2中(A-1)および(A-3)の繰り返し単位を有する共重合体であり、繰り返し単位の構成比は4:1である。

前記分子量Mn、Mwは、GPC測定によりGPC導出分子量を求めた。測定は以下の方法で行なった。

測定機器:島津製作所社製, C-R7A plus クロマトパック、

プレカラム:昭和電工社製, SHODEX GPC KF-G、

カラム:昭和電工社製, SHODEX GPC KF-8025×1、

昭和電工社製, SHODEX GPC KF-802×1、

昭和電工社製, SHODEX GPC K-801×1、

カラム温度:40°C、

展開溶媒:THF、

流速: 1mL/min。

[0072] [表1]

表 1

TH-1	
TH-2	
TH-3	
TH-4	
TH-5	
TH-6	
TH-7	
TH-8	
TH-9	
TH-10	
TH-11	
TH-12	
TH-13	

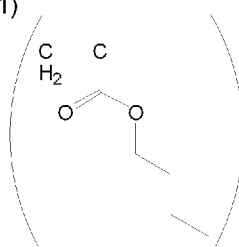
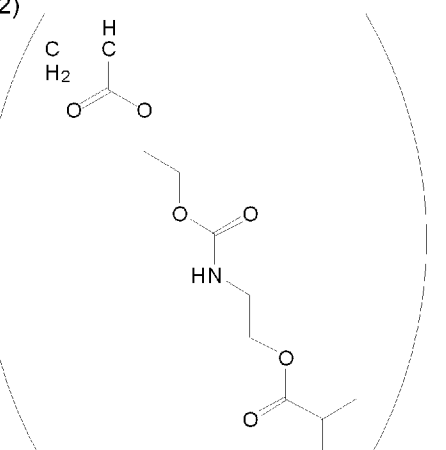
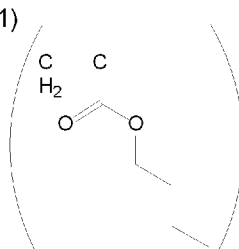
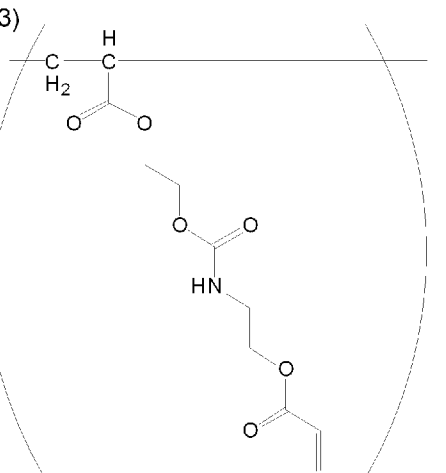
[0073] [表2]

表 2

M-1	
M-2	
M-3	
M-4	
M-5	
M-6	
M-7	
M-8	
M-9	
M-10	

[0074] [表3]

表2 (つづき)

M-11	<p>(A-1)</p>  <p>(A-1) : (A-2) = 4 : 1</p>	<p>(A-2)</p> 
M-12	<p>(A-1)</p>  <p>(A-1) : (A-3) = 4 : 1</p>	<p>(A-3)</p> 

[0075] [2]硬化性組成物の評価

(1)反応性の測定

前記[1]で作成した評価サンプルのエチレン性不飽和二重結合基の吸収ピークを赤外分光計(日本分光社製, FT/IR7000)で測定したところ、 810cm^{-1} であった。このサンプルを、超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置(ウシオ電機社製, マルチライトML-251A/B)で反応が定常状態となる露光量($500\text{mj}/\text{cm}^2$)で露光した。その時のエチレン性不飽和二重結合基の吸収ピークの変化量

[数2]

$$[\text{露光後の吸収ピーク強度} / \text{露光前の吸収ピーク強度}] \times 100 (\%)$$

からエチレン性不飽和二重結合基の反応率を測定した。その結果を表3に示す。

[0076] (2) 密着強度の測定

前記[1]で作成した評価サンプルを、超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置にて、 $3\text{J}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。その硬化した各サンプルの硬化膜表面をサンドペーパーで磨き、さらにアドヒージョンテスター(Elcometer Instrument.Std社製, elcometer)で密着強度を測定した。その結果を表3に示す。

[0077] (3) 透過率の測定

前記[1]で作成した評価サンプルを超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置で、露光量 $3\text{J}/\text{cm}^2$ にて露光した。硬化した各サンプルについて、分光光度計(日本分光製, 3100)を用いて、500nmにおける透過率を測定した。その結果を表3に示す。

[0078] (4) 鉛筆硬度の測定

前記[1]で作成した評価サンプルを超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置で、 $3\text{J}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、得られた硬化物を以下の条件で測定した。その結果を表3に示す。

測定器:鉛筆硬度計(上島製作所社製)、

負荷:1kg、

鉛筆:三菱鉛筆社製, 鉛筆硬度測定用鉛筆、

判定:傷の有無は目視で判定し、ほとんど傷が付かない結果が出た中で最も硬い鉛筆の硬度を鉛筆硬度とした。

[0079] (5) ガラス転移点(Tg)の測定

前記[1]で作成した評価サンプルを超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置で、 $3\text{J}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、得られた硬化物をDSCにて測定した。その結果を表3に示す。測定条件は以下の通り。

測定器:リガク社製, Thermo plus DSC8230、

昇温開始温度:25℃、

昇温速度:毎分10℃。

[0080] [表4]

表3

	配合量							測定値				
	チオール化合物 (g)	モノマー (g)	重合開始剤 (g)		モノマーの ウレタン 当量 (%)	二重 結合 反応率 (%)	密着 強度 (N/mm ²)	透過率 (%)	鉛筆 硬度	Tg (°C)		
実施例 1	TH-1	0.60	M-3	10	I184	0.2	23.0	85	1.7	98.7	3H	>400
2	TH-1	0.26	M-4	10	I184	0.2	19.8	78	2.7	98.7	H	>400
3	TH-1	0.26	M-5	10	I184	0.2	14.9	82	2.5	98.7	3H	>400
4	TH-1	0.39	M-6	10	I184	0.2	17.3	69	1.7	98.6	-	-
5	TH-1	0.21	M-7	10	I184	0.2	16.4	60	3.5	98.4	-	-
6	TH-1	0.42	M-8	10	I184	0.2	29.6	71	1.6	98.9	-	-
7	TH-2	0.54	M-1	10	I184	0.3	19.8	77	0.8	99.2	-	-
8	TH-2	0.43	M-2	10	I184	0.4	29.5	90	1.3	99.3	-	-
9	TH-11	0.25	M-4	10	I184	0.2	19.8	83	1.5	98.3	-	-
10	TH-12	0.39	M-4	10	I184	0.2	19.8	80	2.1	98.4	-	-
11	TH-13	0.27	M-4	10	I184	0.2	19.8	82	2.3	98.9	-	-
12	TH-2	0.28	M-4	10	I184	0.2	19.8	82	2.6	98.8	-	-
13	TH-3	0.27	M-4	10	I184	0.2	19.8	89	2.0	99.2	-	-
14	TH-4	0.48	M-4	10	I184	0.2	19.8	80	2.2	98.8	-	-
15	TH-5	0.59	M-4	10	I184	0.2	19.8	73	2.2	98.6	-	-
16	TH-6	0.27	M-4	10	I184	0.2	19.8	72	1.7	98.7	-	-
17	TH-7	0.27	M-4	10	I184	0.2	19.8	97	2.5	99.3	-	-
18	TH-8	0.35	M-4	10	I184	0.2	19.8	86	2.3	99.0	-	-
19	TH-9	0.33	M-4	10	I184	0.2	19.8	81	1.7	99.0	-	-
20	TH-10	0.25	M-4	10	I184	0.2	19.8	88	2.0	99.0	-	-
21	TH-1	0.14	M-4	10	I184	0.2	19.8	72	1.6	98.8	-	-
22	TH-1	0.55	M-4	10	I184	0.2	19.8	88	2.7	99.1	-	-
23	TH-1	0.27	M-4	10	I184	0.1	19.8	75	1.9	99.0	-	-
24	TH-1	0.27	M-4	10	I184	0.5	19.8	81	2.0	98.4	-	-
比較例 1	TH-1	0.20	M-9	10	I184	0.2	-	66	1.2	98.0	-	-
2	TH-1	0.20	M-10	10	I184	0.2	-	56	1.0	98.1	-	-
3	-		M-4	10	I184	0.2	19.8	68	1.8	96.9	-	-
4	-		M-5	10	I184	0.2	14.9	70	1.8	97.1	-	-
5	TH-1	0.20	M-11	10	I184	0.2	7.0	40	-	-	HB	300
6	TH-1	0.20	M-12	10	I184	0.2	7.1	45	-	-	HB	290

二重結合反応率:二重結合の赤外吸収ピーク強度の変化(露光後/露光前)×100

密着強度:ガラス基板での密着強度

透過率:500nmでの透過率

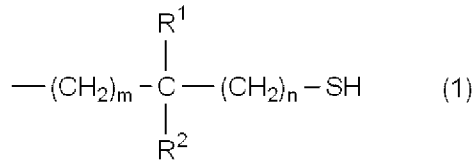
[0081] 表3には、エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物(モノマー化合物)とチオール化合物を反応させた硬化物のエチレン性不飽和二重結合の反応率、密着強度、透過率、鉛筆硬度、およびガラス転移点(Tg)の測定値を示している。

- [0082] 表3に示す測定結果によると、実施例1～8と比較例1、2、5、6を比べた場合に本発明の組成物が良好な二重結合反応性を与えることがわかる。これはチオール基の連鎖移動による水素引き抜きによってラジカルが発生することと、本発明のエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物のウレタン結合中の活性プロトンが重合に寄与しているためであると推定される。また、実施例9～20と比較例の3、4を比較すれば、本発明のチオール化合物が二重結合反応性の向上に寄与していることは明らかである。
- [0083] 一方、密着強度では、実施例2、3と比較例の3、4を比較することにより本発明のチオール化合物の添加が密着強度の向上に寄与していることは明らかである。このことは、チオール基がラジカル重合反応を起こすと同時に付加反応も起こしていることに起因すると思われる。
- [0084] また透過率に関しても、実施例2、3と比較例の3、4を比較することにより本発明のチオール化合物の添加が透過率向上に寄与していることがわかる。これはラジカル重合だけでなく付加反応も進行しているため、重合度が伸びず硬化物がよりアモルファス的に生成するため結晶領域が減少していることが原因と考えられる。
- [0085] また比較例5および6に示すように、ウレタン当量が十分でないものを用いると、二重結合反応率が劣り、さらに実施例1～3との比較より鉛筆硬度、ガラス転移点Tg(耐熱性)にも劣ることが明らかである。
- [0086] 従って、本発明のエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物とチオール化合物を含む硬化性組成物は、二重結合反応性、密着強度、透過率に優れ、またウレタン当量の値を最適化することによって鉛筆硬度や耐熱性能にも優れた硬化物を与えるものである。

請求の範囲

[1] 一般式(1)

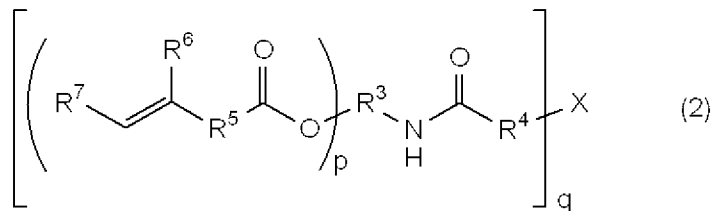
[化1]



(式中、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子、炭素数1~10のアルキル基または芳香環を表わし、 m は0または1~2の整数を表わし、 n は0または1を表わす。)

で示される基を2個以上含有するチオール化合物と、一般式(2)

[化2]



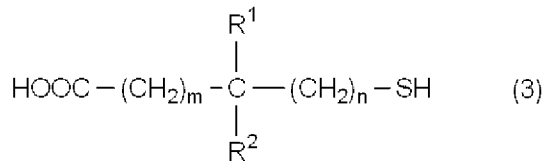
(式中、 R^3 は炭素数1~10の直鎖または分岐しているアルキレン基、または芳香環であり、 R^4 は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^5 は単結合または炭素数1~5の直鎖または分岐状のアルキレン基を表わし、 R^6 は水素原子またはメチル基を表わし、 R^7 は水素原子、炭素数1~6の直鎖または分岐状のアルキル基およびアリール基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基を表わし、 X は脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、 p は1~3の整数を表わし、 q は1~4の整数を表わす。)

で示されるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物を含むことを特徴とする硬化性組成物。

[2] 一般式(2)で示されるエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物のウレタン含量が、10~40%である請求項1に記載の硬化性組成物。

[3] チオール化合物が、一般式(3)

[化3]

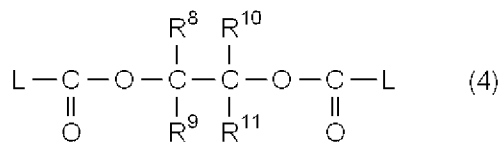


(式中の記号は請求項1の記載と同じ意味を表わす。)

で示されるメルカプト基含有カルボン酸と多官能アルコールとのエステル化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。

- [4] 請求項1に記載のチオール化合物の R^1 および R^2 が、少なくとも一方は炭素数1~10のアルキル基を表わし、残りの基は水素原子を表わす請求項1または2に記載の硬化性組成物。
- [5] 多官能アルコールが、分岐していてもよい炭素数2~10のアルキレン基を持つアルキレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ノルボルネンジメタノール、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパン、水素化ビスフェノールA、4, 4'-(9-フルオレニリデン)ビス(2-フェノキシエタノール)、およびトリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートから選ばれる化合物である請求項3に記載の硬化性組成物。
- [6] チオール化合物が、一般式(4)

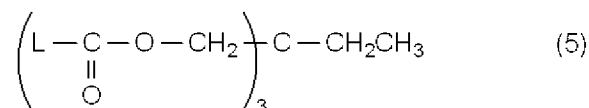
[化4]



(式中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は各々独立して水素原子または炭素数1~10のアルキル基を表わし、Lは請求項1に記載の一般式(1)で示される基を表わす。)で示される化合物である請求項3に記載の硬化性組成物。

- [7] チオール化合物が、一般式(5)

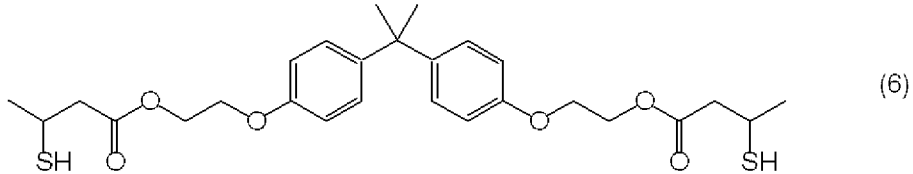
[化5]



(式中、Lは請求項1に記載の一般式(1)で示される基を表わす。)で示される化合物である請求項3に記載の硬化性組成物。

[8] チオール化合物が、式(6)

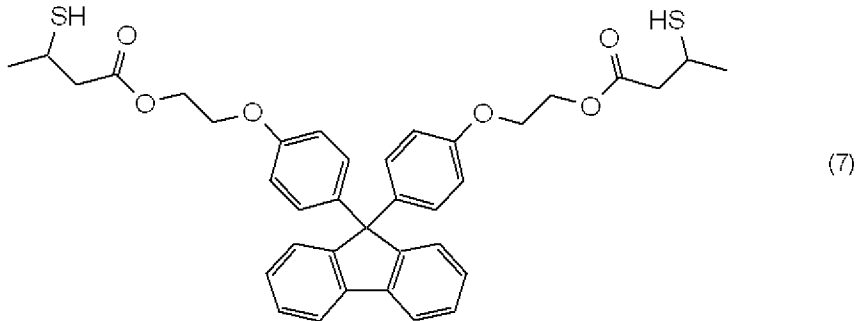
[化6]



で示される化合物である請求項3に記載の硬化性組成物。

[9] チオール化合物が、式(7)

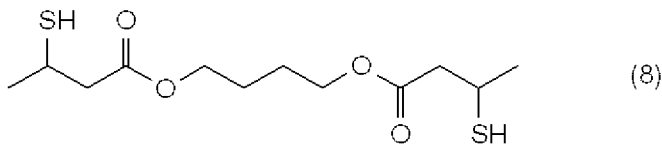
[化7]



で示される化合物である請求項3に記載の硬化性組成物。

[10] チオール化合物が、式(8)

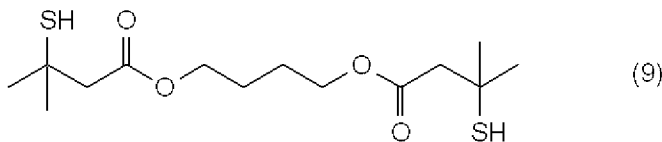
[化8]



で示される化合物である請求項3に記載の硬化性組成物。

[11] チオール化合物が、式(9)

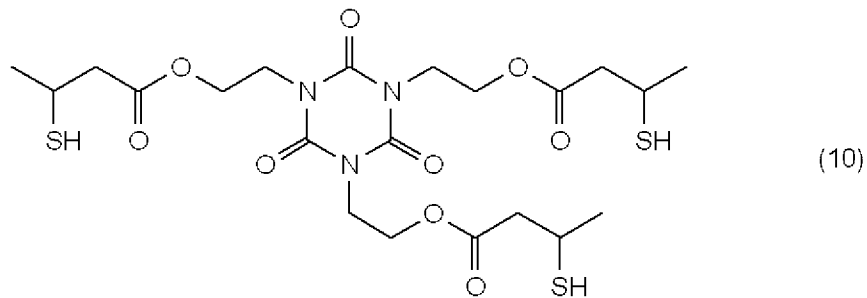
[化9]



で示される化合物である請求項3に記載の硬化性組成物。

[12] チオール化合物が、式(10)

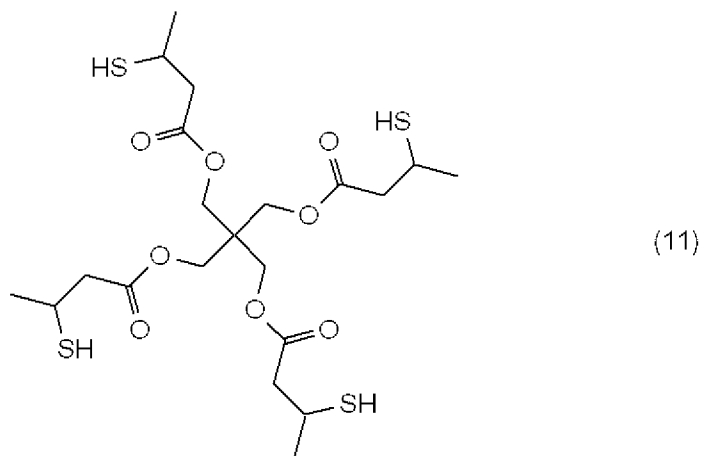
[化10]



で示される化合物である請求項3に記載の硬化性組成物。

[13] チオール化合物が、式(11)

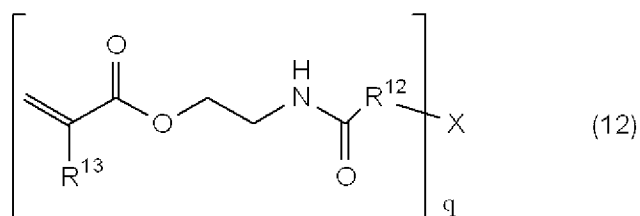
[化11]



で示される化合物である請求項3に記載の硬化性組成物。

[14] エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物が、一般式(12)

[化12]

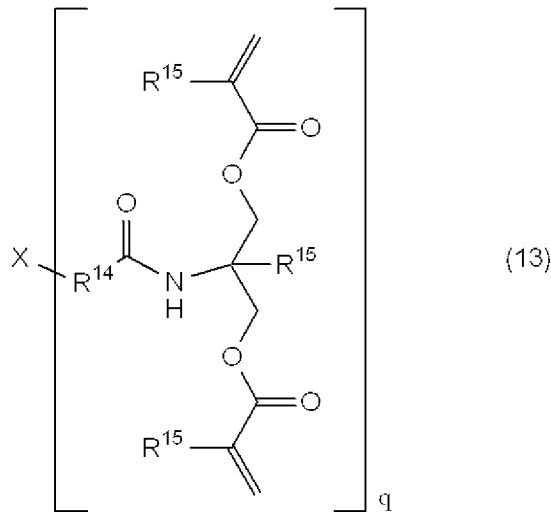


(式中、 R^{12} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{13} は水素原子あるいはメチル基を表わし、Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、qは1~4の整数を表わす。)

で示される化合物である請求項1または2に記載の硬化性組成物。

[15] エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物が、一般式(13)

[化13]

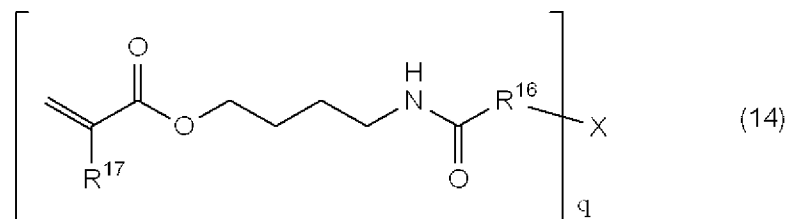


(式中、 R^{14} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{15} は水素原子あるいはメチル基を表わし、Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、qは1~4の整数を表わす。)

で示される化合物である請求項1または2に記載の硬化性組成物。

[16] エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物が、一般式(14)

[化14]

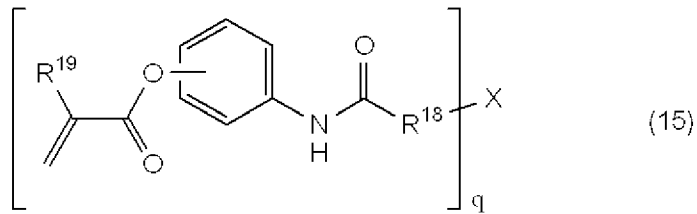


(式中、 R^{16} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{17} は水素原子あるいはメチル基を表わし、Xは脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、qは1~4の整数を表わす。)

で示される化合物である請求項1または2に記載の硬化性組成物。

[17] エチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物が、一般式(15)

[化15]



(式中、 R^{18} は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、 R^{19} は水素原子あるいはメチル基を表わし、 X は脂肪族基、芳香族基、および複素環基から選ばれる一種の基を表わし、 q は1~4の整数を表わす。)

で示される化合物である請求項1または2に記載の硬化性組成物。

- [18] チオール化合物とエチレン性不飽和二重結合含有ウレタン化合物に、さらに光重合開始剤を含む請求項1~17のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [19] 請求項1~18のいずれかに記載の硬化性組成物によって得られる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G75/04(2006.01) i, G02B1/04(2006.01) i, G03F7/004(2006.01) i, G03F7/027 (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)

C08G75/04, G02B1/04, G03F7/004, G03F7/027

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

CA (STN), 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	WO 2003/072614 A2 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 04 September, 2003 (04.09.03), Claims & AU 2003224454 A1 & JP 2004-149755 A & EP 1478668 A2 & KR 2004101237 A & US 2005/153231 A1 & CN 1656127 A	1-19
A	JP 2000-206301 A (Hoya Corp.), 28 July, 2000 (28.07.00), Claims; Par. Nos. [0026] to [0039] (Family: none)	1-19

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
23 April, 2007 (23.04.07)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2007 (01.05.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051168

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 11-021352 A (Toray Industries, Inc.), 26 January, 1999 (26.01.99), Claims; Par. Nos. [0036] to [0037], [0060] to [0084] (Family: none)	1-19
A	JP 10-332901 A (Seed Co., Ltd.), 18 December, 1998 (18.12.98), Claims; Par. Nos. [0020] to [0032] (Family: none)	1-19
A	JP 5-093070 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 16 April, 1993 (16.04.93), Claims; Par. Nos. [0038] to [0039] (Family: none)	1-19
A	JP 4-266927 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 22 September, 1992 (22.09.92), Claims; Par. Nos. [0009] to [0011], [0030] to [0039] (Family: none)	1-19

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G75/04(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i</p>												
<p>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. C08G75/04, G02B1/04, G03F7/004, G03F7/027</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2007年											
日本国実用新案登録公報	1996-2007年											
日本国登録実用新案公報	1994-2007年											
<p>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) CA(STN), REGISTRY(STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2003/072614 A2 (昭和電工株式会社)2003.09.04, 特許請求の範囲 & AU 2003224454 A1 & JP 2004-149755 A & EP 1478668 A2 & KR 2004101237 A & US 2005/153231 A1 & CN 1656127 A</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-206301 A (ホーヤ株式会社)2000.07.28, 特許請求の範囲, 段落[0026]-[0039] (ファミリーなし)</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	WO 2003/072614 A2 (昭和電工株式会社)2003.09.04, 特許請求の範囲 & AU 2003224454 A1 & JP 2004-149755 A & EP 1478668 A2 & KR 2004101237 A & US 2005/153231 A1 & CN 1656127 A	1-19	A	JP 2000-206301 A (ホーヤ株式会社)2000.07.28, 特許請求の範囲, 段落[0026]-[0039] (ファミリーなし)	1-19
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号										
A	WO 2003/072614 A2 (昭和電工株式会社)2003.09.04, 特許請求の範囲 & AU 2003224454 A1 & JP 2004-149755 A & EP 1478668 A2 & KR 2004101237 A & US 2005/153231 A1 & CN 1656127 A	1-19										
A	JP 2000-206301 A (ホーヤ株式会社)2000.07.28, 特許請求の範囲, 段落[0026]-[0039] (ファミリーなし)	1-19										
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日 23.04.2007</p>		<p>国際調査報告の発送日 01.05.2007</p>										
<p>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</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>										
		4 J	8 9 3 0									

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-021352 A (東レ株式会社)1999. 01. 26, 特許請求の範囲, 段落 [0036] - [0037], [0060] - [0084] (ファミリーなし)	1-19
A	JP 10-332901 A (株式会社シード)1998. 12. 18, 特許請求の範囲, 段 落[0020] - [0032] (ファミリーなし)	1-19
A	JP 5-093070 A (昭和高分子株式会社)1993. 04. 16, 特許請求の範囲, 段落[0038] - [0039] (ファミリーなし)	1-19
A	JP 4-266927 A (三井東圧化学株式会社)1992. 09. 22, 特許請求の範囲, 段落[0009] - [0011], [0030] - [0039] (ファミリーなし)	1-19