(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 28 日(28.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/117454 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/66 (2006.01) *C08G 59/50* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051069

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 15 日(15.01.2016)

(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 2015-010092 2015 年 1 月 22 日(22.01.2015) 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２０番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 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). 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). 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 Aichi (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)）

WO 2016/117454 A1

(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 having exceptional adhesiveness to base materials even in cold climates, as well as having a flexible resulting cured film. A curable resin composition containing (A) a thioether-containing (meth)acrylate derivative having a specific structure, (B) a polyfunctional epoxy resin having a weight-average molecular weight of 200-50,000, and (C) an amine compound having a weight-average molecular weight of 90-700. The mass ratio ((A)/(B)) of component (A) and component (B) is 0.05-30, and 0.01-50 parts by mass of component (C) are compounded per 100 total parts by mass of component (A) and 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）重量平均分子量が２００～５００００である多官能エポキシ樹脂と、（Ｃ）重量平均分子量が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。

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アミン化合物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

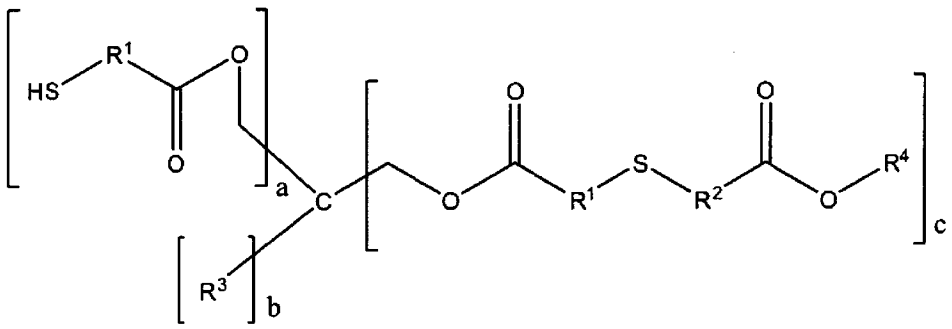
[0005] しかしながら、特許文献２のように多官能チオール化合物及び特定のチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体を、エポキシ樹脂組成物及びアミン化合物と混合した硬化性樹脂組成物は、無機基材に対する密着性に優れ、樹脂組成物の貯蔵安定性に優れるものの、寒冷地においては硬化膜が柔軟性に乏しいため屈曲時にクラックが生じやすく、更に、密着性に乏しいといった課題があることが判明した。

[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] 本発明の硬化性樹脂組成物は、（Ａ）下記式１で表されるチオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体と、（Ｂ）重量平均分子量が２００～５００００である多官能エポキシ樹脂と、（Ｃ）重量平均分子量が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ことを特徴とする。

[化1]

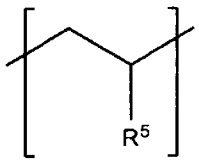


（式１）

（式中のａは１～３の整数であり、ｂは０または１であり、ｃは１～３の整数であり、ａとｂとｃの和は４である。R^1は、メチレン基、エチレン基またはイソプロピレン基である。R^2は、下記式２または下記式３で表される２価の官能基である。R^3は、メチル基またはエチル基である。R^4は、炭素数が１

～１２の炭化水素基である。）

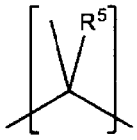
[化2]



（式２）

（R^5は水素原子またはメチル基である。）

[化3]



（式３）

（R^5は水素原子またはメチル基である。）

[0008] 本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、（Ｄ）重量平均分子量が２００～５００００である多官能（メタ）アクリレートを、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質量部含有しても良い

[0009] 本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、（Ｅ）光重合開始剤を、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質量部含有しても良い。

[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。「（メタ）アクリル酸」及び「（メタ）アクリロキシ基」等の用語も同様に総称として用いられる。また、本発明において数値範囲を示す「○○～××」とは、その下限値（「○○」）や上限値（「××」）を含む概念である。すなわち、正確には「○○以上××以下」を意味する。また、本発明において「分子量」とは、別途記載が無い限り、重量平均分子量を意味する。

発明の効果

[0011] 本発明の硬化性樹脂組成物によれば、（Ａ）特定のチオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体を密着性向上作用の有効成分としながら、（Ｂ）特

定の分子量の多官能エポキシ樹脂と、（Ｃ）特定の分子量のアミン化合物と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含有しなくても、基材に対する優れた密着性を有する。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、寒冷条件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。

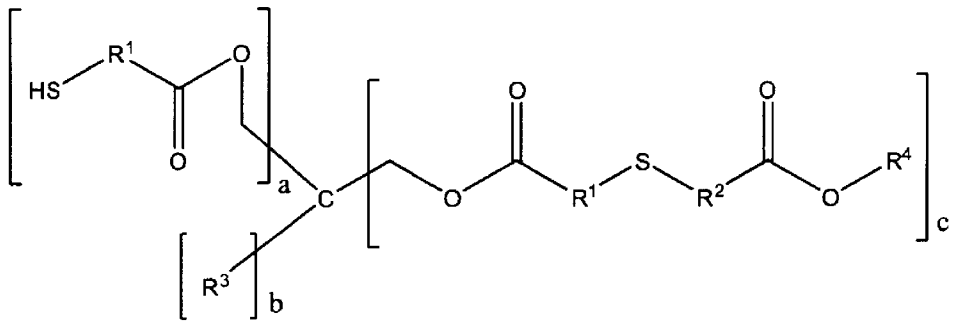
発明を実施するための形態

[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、任意に（Ｄ）成分、（Ｅ）成分もさらに含有する。

[0013] ＜チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体（（Ａ）成分）＞

本発明の（Ａ）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体は、下記式１で表される化合物である。

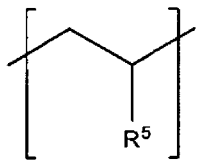
[化4]



（式１）

（式中のａは１～３の整数であり、ｂは０または１であり、ｃは１～３の整数であり、ａとｂとｃの和は４である。R^1は、メチレン基、エチレン基またはイソプロピレン基である。R^2は、下記式２または下記式３で表される２価の官能基である。R^3は、メチル基またはエチル基である。R^4は、炭素数が１～１２の炭化水素基である。）

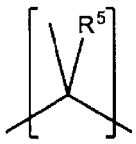
[化5]



（式２）

（R^5は水素原子またはメチル基である。）

[化6]



（式３）

（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^4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。上記式１中のR^1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。

[0015] 上記式１で表されるチオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体は、塗料等に配合された場合、例えば－１０℃といった寒冷環境下においても、密着性助剤無しで基材に対する高い密着性向上効果を発揮し、且つ、得られる塗膜に柔軟性を付与する効果に優れる。更に、上記式１で表されるチオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体は、分子量が小さいことから他の成分に対する溶解性に優れる。従って、上記式１で表されるチオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体は、多くの樹脂に対して高い相溶性を有することから、幅広い塗料に対して使用可能であり、汎用性が高い。

[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重量平均分子量は２００～５００００、好ましくは２００～４８０００、より好ましくは２００～４６０００である。重量平均分子量が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、重量平均分子量が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。

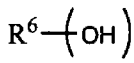
[0017] 多官能エポキシ樹脂のエポキシ当量は８０～６０００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは８５～５５００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは９０～５０００ｇ／ｍｏｌとする。エポキシ当量が８０ｇ／ｍｏｌより小さいと、単位体積あたりのエポキシ基が過剰になって、（Ａ）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体のチオール基と未反応のエポキシ基が多量に残存することで、硬化性樹脂組成物からなる硬化膜の靭性が低下し、密着性が低下するおそれがある。一方、エポキシ当量が６０００ｇ／ｍｏｌより大きいと、エポキシ基濃度が著しく低いことから（Ａ）チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体のチオール基との反応効率が低下することで、硬化性樹脂組成物からなる硬化膜の靭性が低下し、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物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、室温での反応性が低く保存安定性が高くなることから、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式４で表される化合物との反応生成物が好ましい。

[化7]



（式４）

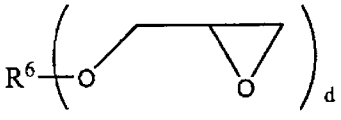
（式中のｄは２～３０の整数であり、R^6は炭素数２～２００の炭化水素基（β１）、炭素数２～３００のエーテル酸素（－Ｏ－）と炭化水素基のみからなる基（β２）、イソシアヌレート環（β３）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（β４）である。）

上記式４で表される化合物の中でも、ｄが２～２０であり、且つR^6が炭素数２～１５０の炭化水素基である化合物（β１－１）、又はｄが２～２０であり、且つR^6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る化合物（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。

[0020] エピクロロヒドリンと上記式４で表される化合物とを反応させることで、エピクロロヒドリンと上記式４で表される化合物の水酸基とが付加反応してクロロヒドリンが得られ、得られた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。

[0021] エピクロロヒドリンと上記式４で表される化合物の反応生成物は、下記式５の構造となる。

[化8]



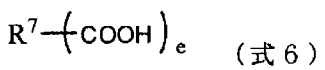
（式５）

（式中のｄは２～３０の整数であり、R^6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。）

[0022] 〔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３０００～２０００００のポリマー又はエピクロロヒドリンと、下記式６で表される化合物との反応生成物などである。

[化9]



（式６）

（式中のｅは２～８の整数であり、R^7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（β６）、イソシアヌレート環（β７）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（β８）である。）

[0023] エピクロロヒドリンと上記式６で表される化合物とを反応させることで、エピクロロヒドリンと上記式６の化合物のカルボキシル基とが付加反応してクロロヒドリンが得られ、得られた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。

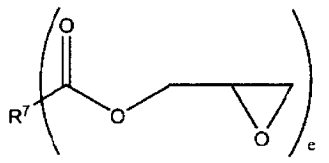
[0024] 上記式６で表される化合物の中でも、ｅが２～４であり、且つR^7が炭素数２～１０の炭化水素基である化合物（β５－１）、ｅが２～６であり、且つR^7が炭素数２～３０のエーテル酸素（－Ｏ－）と炭化水素基のみからなる基である化合物（β６－１）、又はｅが３であり、且つR^7がイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基である化合物（β８－１）が、溶解性が高いという理由で好ましく挙げられる。

[0025] （β５－１）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。（β６－１）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。（β８－１）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。

[0026] エピクロロヒドリンと上記式６で表される化合物の反応生成物は、下記式７の構造となる。

[化10]



（式７）

（式中のｅは２～８の整数であり、R^7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（β６）、イソシアヌレート環（β７）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（β８）である。）

[0027] ＜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。（Ｃ）成分であるアミン化合物としては、重量平均分子量が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を有するポリアミンが挙げられる。アミン化合物の重量平均分子量が９０未満では、アミン化合物の揮発性が高くなり、臭気やボイドの原因となるだけではなく、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。アミン化合物の重量平均分子量が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。

[0028] 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

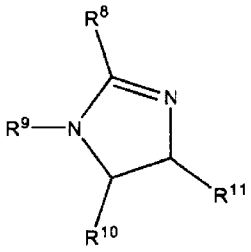
ともできる。

[0029] 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。

[0030] 〔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条件における短時間での硬化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。当該イミダゾール化合物は、下記式８で表される化合物である。

[化11]



（式８）

（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～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。）

[0031] イミダゾール化合物の具体例としては、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。

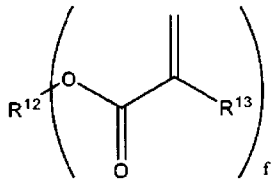
[0032] ＜多官能（メタ）アクリレート（（Ｄ）成分）＞

（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）アミン化合物を含む本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱により硬化することができる。この硬化性樹脂組成物にさらに（Ｄ）多官能（メタ）アクリレートを加えることによって、光硬化性あるいは光熱二段階硬化性を付与することができる。

[0033] 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）アクリレートを用いる利点として、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いため可使用時間を長く、すなわち保存安定性を高く設定できること、（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靭な硬化物を形成すること、（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）アクリレートとの反応が（Ｃ）アミン化合物により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。

[0034] このような多官能（メタ）アクリレートの好ましい例としては、下記式９で表される化合物が挙げられる。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。

[化12]



（式９）

（式中のｆは２～３０の整数であり、R^{12}は炭素数２～２００の炭化水素基（ε１）、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（ε２）、イソシアヌレート環（ε３）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（ε４）であり、R^{13}は水素原子またはメチル基である。）

[0035] 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）アクリレートを反応させて得られるポリマー等が挙げられる。

[0036] （Ｄ）多官能（メタ）アクリレートの重量平均分子量は２００～５０００、好ましくは２２０～４００００、より好ましくは２４０～３００００で

ある。（Ｄ）多官能（メタ）アクリレートの重量平均分子量が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、重量平均分子量が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。

[0037] 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８０～６０００ｇ／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８０ｇ／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り、（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靭性が低下し、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６０００ｇ／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靭性が低下し、密着性が低下するおそれがある。

[0038] ＜光重合開始剤（（Ｅ）成分）＞

（Ｅ）成分である光重合開始剤は、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。光重合開始剤としては、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。

[0039] 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－ケトン、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サイド、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0040] 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－（３，４－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。

[0041] 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。

[0042] ＜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任意に添加される（Ｄ）多官能（メタ）アクリレート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、且つ強靭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。

[0043] 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質量部を超えると保存安定性が低くなる恐れがある。

[0044] また、本発明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。

[0045] また、本発明の硬化性樹脂組成物に対して（Ｅ）光重合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）アクリレートとの合計質量（（Ａ）＋（Ｄ））１００質量部に対し、（Ｅ）光重合開始剤が０．０１～１０質量部、好ましくは０．０１～５質量部となるように配合する。（（Ａ）＋（Ｄ））１００質量部に対して（Ｅ）成分の配合量が０．０１質量部未満では、光硬化を促進することが難しく、１０質量部を超えると、不必要に多くなり好ましくない。

[0046] ＜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、寒冷条件下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。

[0047] 本発明の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℃程度である。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、光の照射による硬化工程と、加熱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。

[0048] 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、１０００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。

[0049] 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。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。

[0050] 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１０質量部を超えると、密着性が低下する可能性がある。

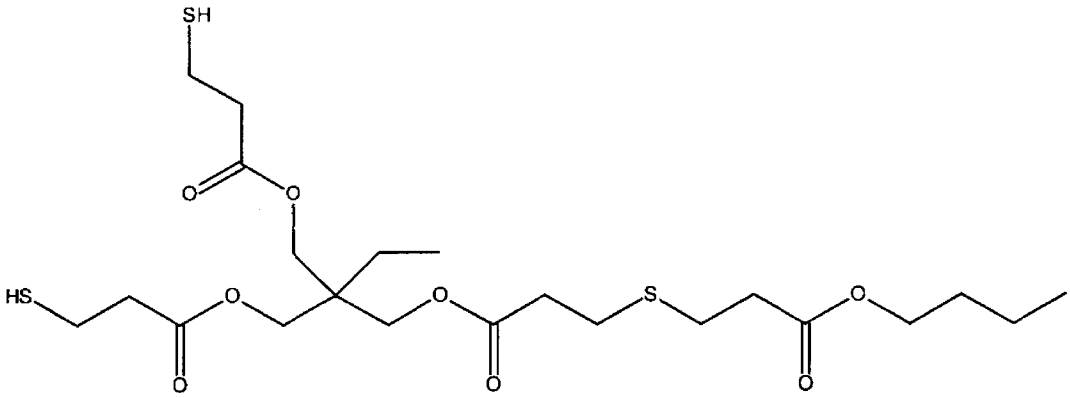
実施例

[0051] 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。

＜（Ａ）成分＞

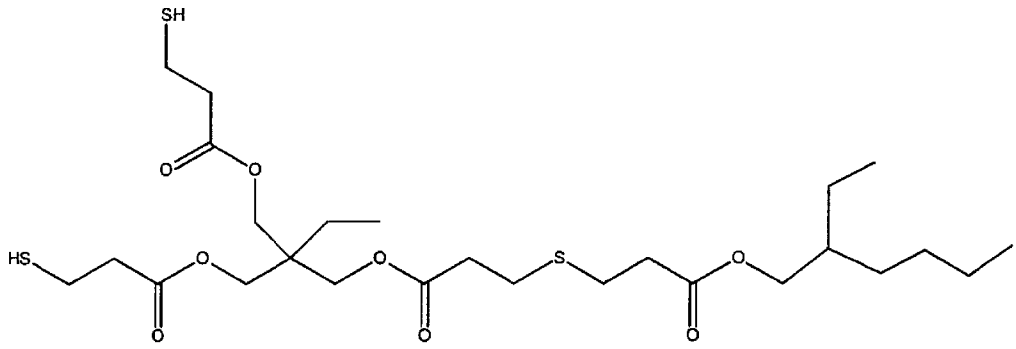
（Ａ－１：チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体）

[化13]



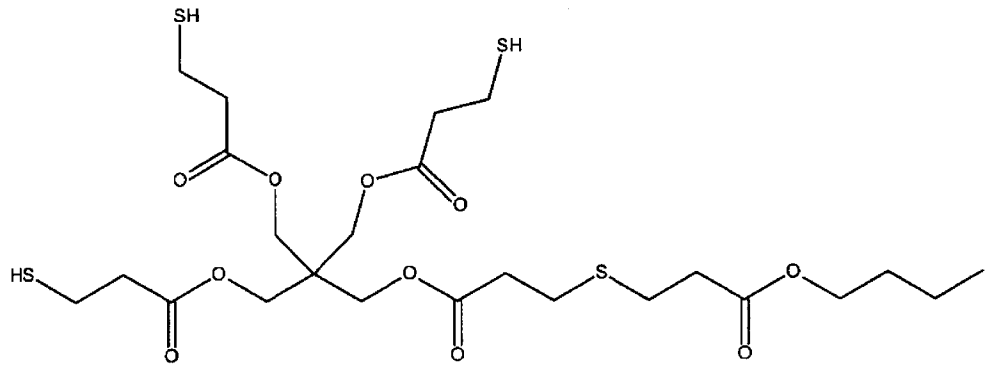
（Ａ－２：チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体）

[化14]



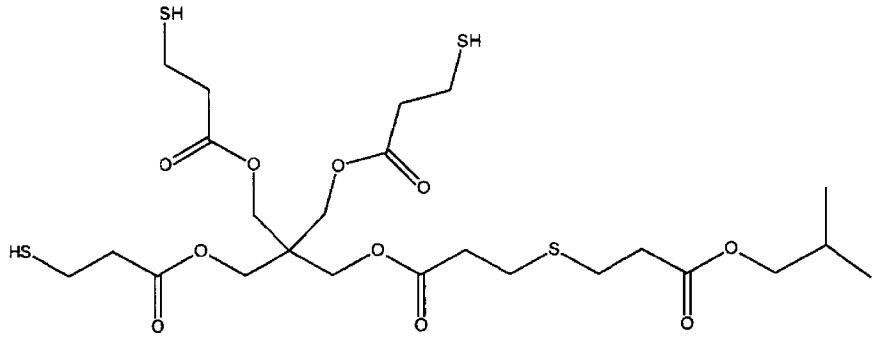
（Ａ－３：チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体）

[化15]



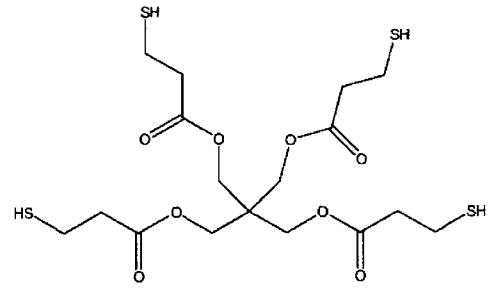
（Ａ－４：チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体）

[化16]



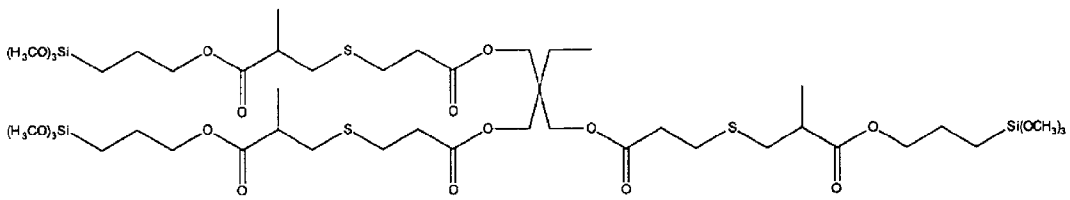
（Ａ’－１：多価チオール）

[化17]



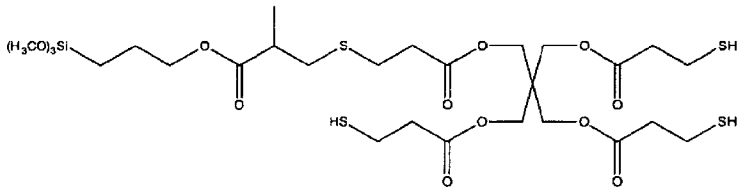
（Ａ’－２：チオエーテル含有アルコキシシラン誘導体）

[化18]



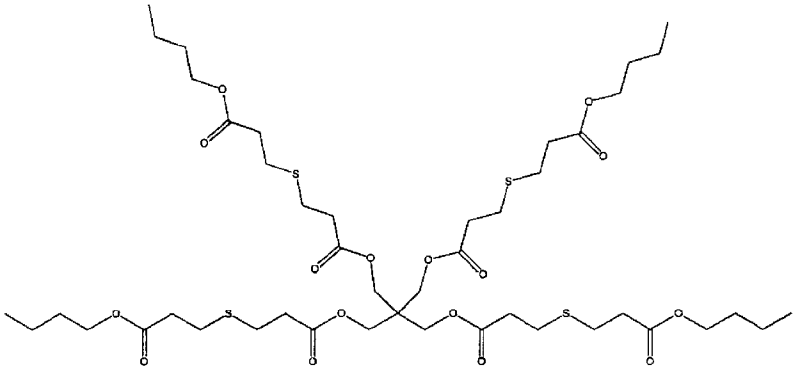
（A’－３：チオエーテル含有アルコキシシラン誘導体）

[化19]



（A’－４：チオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体）

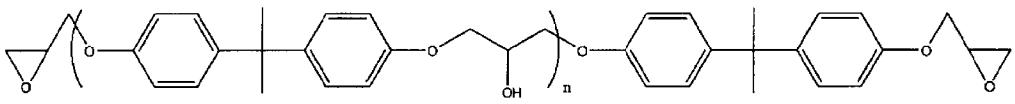
[化20]



[0052] ＜多官能エポキシ樹脂（（B）成分）＞

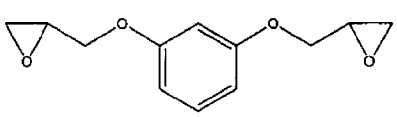
（B－１、Mw：５５００）

[化21]



（B－２、Mw：２２０）

[化22]



（B－３、Mw：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（官能基比１：１）の共重合体（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）

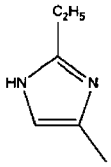
（Ｂ－４、Ｍｗ：４５０００）

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（官能基比１：１）の共重合体（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）

[0053] ＜アミン化合物（（Ｃ）成分）＞

（Ｃ－１、Ｍｗ：１１０）

[化23]

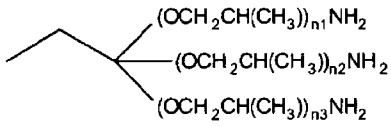


（Ｃ－２、Ｍｗ：１０２）

Ｎ，Ｎ－ジメチル－１，３－プロパンジアミン

（Ｃ－３、Ｍｗ：６８０）

[化24]

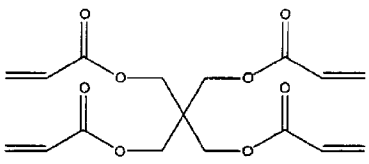


（ｎ１、ｎ２、ｎ３は１～５の整数であり、平均が３．５である混合物）

[0054] ＜多官能（メタ）アクリレート（（Ｄ）成分）＞

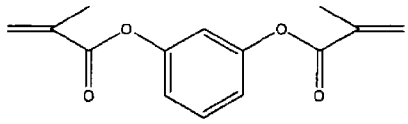
（Ｄ－１、Ｍｗ：３５２）

[化25]



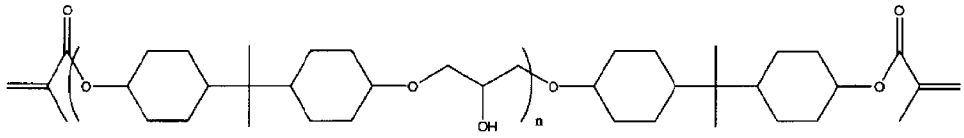
（Ｄ－２、Ｍｗ：２４６）

[化26]



（Ｄ－３、Ｍｗ：５０００）

[化27]



（ｎは平均１３）

（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Ｃ－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）

（Ｄ－５、Ｍｗ：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にＣ－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）

[0055] ＜光重合開始剤（（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

（Ｅ－２、Ｍｗ：３４８）

２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド

（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

[0056] ＜硬化性樹脂組成物＞

下記表１～表４に示す組成及び配合量で（Ａ）～（Ｅ）成分をそれぞれ混合し、スパチュラで均一になるまで撹拌し、各実施例及び比較例の硬化性樹

脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を用いて以下の密着性１（室温密着性）、密着性２（寒冷地密着性）、密着性３（光硬化性）、柔軟性及び保存安定性の評価を行った。その結果を表１～表４に示す。

[0057] [評価用試験片１の作製]

密着性１、密着性２および柔軟性の評価用試験片は、次のように得た。各硬化性樹脂組成物を、２５ｍｍ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１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。

[0058] [評価用試験片２の作製]

密着性３の評価用試験片は、次のように得た。各硬化性樹脂組成物を、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（ｉ線換算）の光を光照射量：５００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射して評価用試験片２Ａを、３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射して評価用試験片２Ｂ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。

[0059] ［密着性１（室温密着性）］

上記評価用試験片１を、２５℃で２４時間静置した後、ＪＩＳ　Ｋ６８５４－３に規定されるＴ型はく離法に準じて測定し、以下の通り評価した。

◎：引っ張り強度が５Ｎ／２５ｍｍ以上（ＰＥＴフィルムが破断）

○：引っ張り強度が５Ｎ／２５ｍｍ以上（ＰＥＴフィルムは破断せず）

×：５Ｎ／２５ｍｍ未満

[0060] ［密着性２（寒冷地密着性）］

上記評価用試験片１を、－１０℃で２４時間静置した後、ＪＩＳ　Ｋ６８５４－３に規定されるＴ型はく離法に準じて測定し、以下の通り評価した。

◎：引っ張り強度が５Ｎ／２５ｍｍ以上（ＰＥＴフィルムが破断）

○：引っ張り強度が５Ｎ／２５ｍｍ以上（ＰＥＴフィルムは破断せず）

×：５Ｎ／２５ｍｍ未満

[0061] ［密着性３（光硬化性）］

上記評価用試験片２Ａ及び２Ｂのそれぞれにおいて、評価用試験片を両手で保持した状態で一方の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）を目視にて観察して評価した。

◎：評価用試験片２Ａ及び２Ｂ共にズレ無し

○：評価用試験片２Ｂのみズレ無し

×：評価用試験片２Ａ及び２Ｂ共にズレ有り

[0062] ［柔軟性］

上記評価用試験片１を、－１０℃で２４時間静置した後、直径８ｍｍの棒に１分間巻きつけ、目視にて観察し、以下の通り評価した。

○：クラック無し

×：クラック有り

[0063] [保存安定性]

各実施例及び比較例の硬化性樹脂組成物について、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′×Ｒ２４

測定範囲：０．５１８３～１０３．７ Ｐａ・ｓ

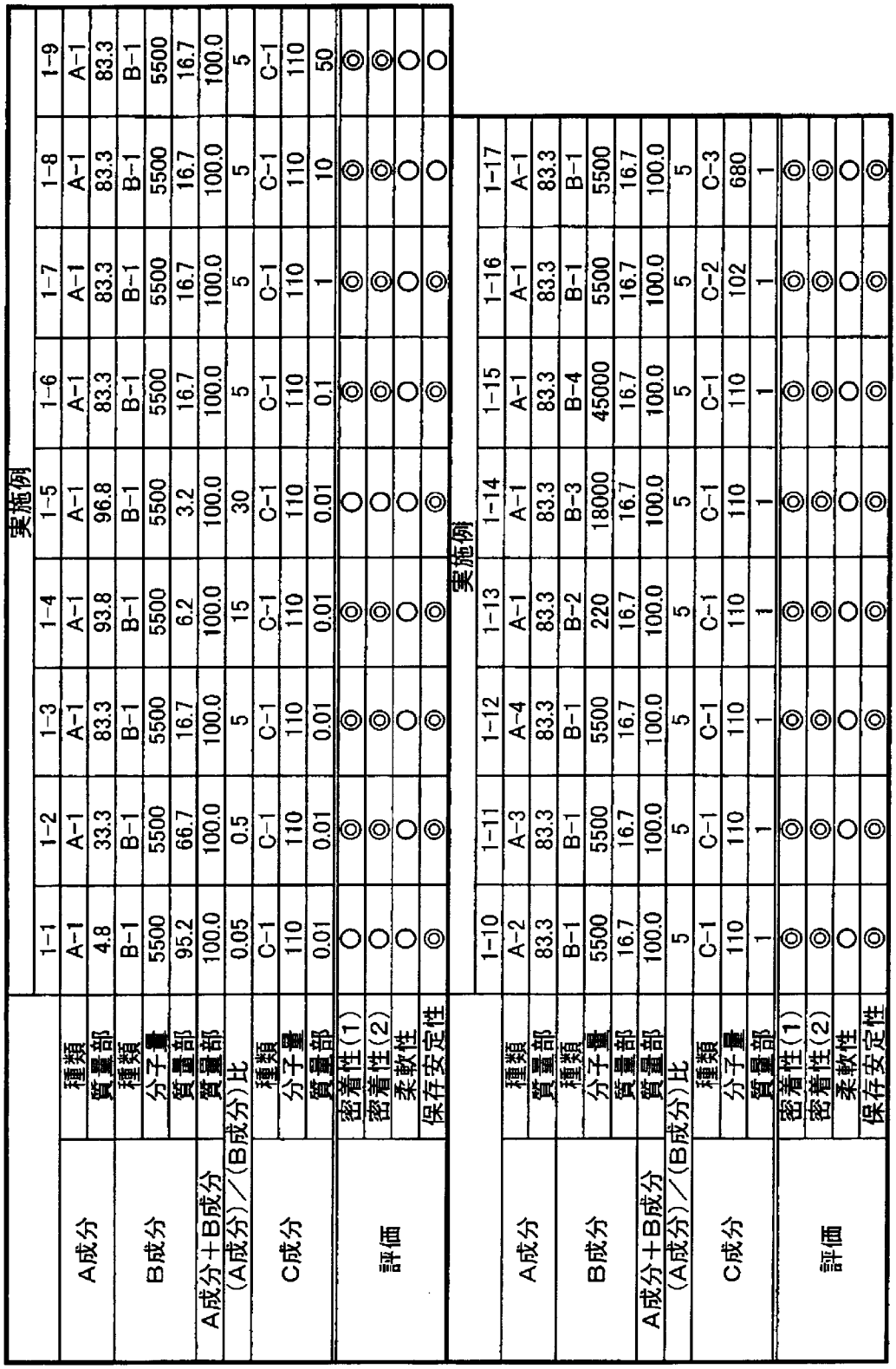
◎：増粘率１．０～１．８

○：増粘率１．８～１０

×：増粘率上記範囲外

[0064]

[表1]



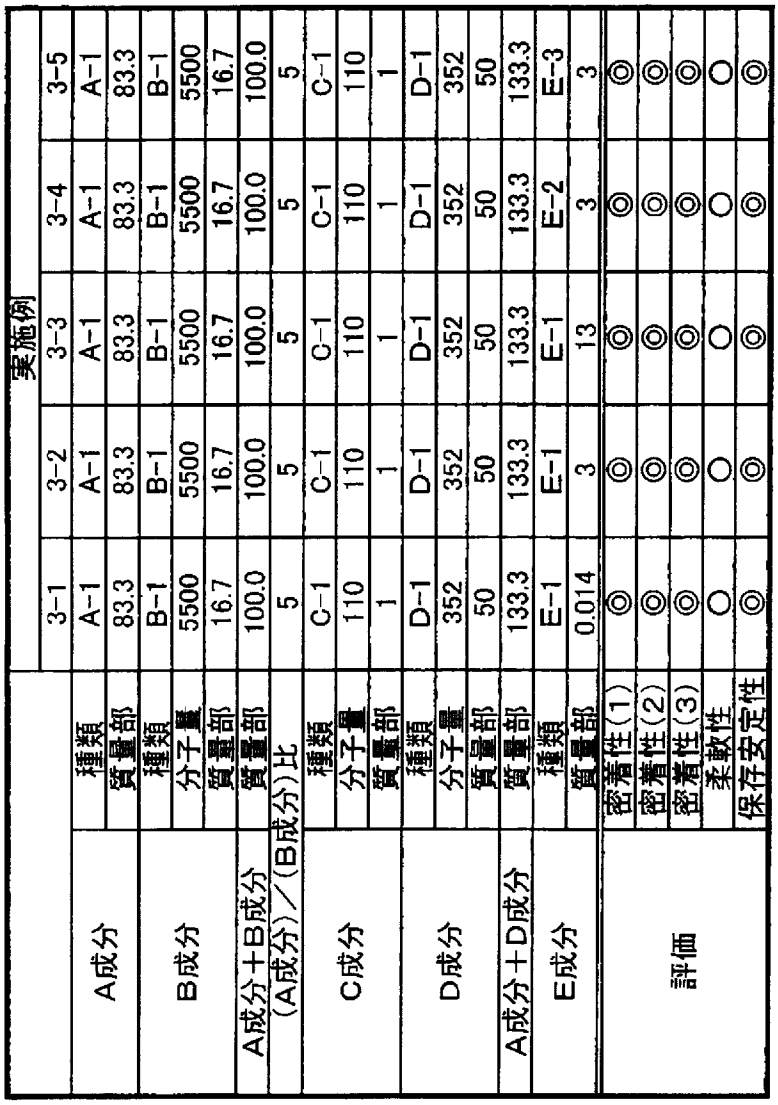
		実施例								
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
A成分	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	質量部	4.8	33.3	83.3	93.8	96.8	83.3	83.3	83.3	83.3
B成分	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	分子量	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500
	質量部	95.2	66.7	16.7	6.2	3.2	16.7	16.7	16.7	16.7
A成分＋B成分	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A成分)／(B成分)比		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
評価	密着性(1)	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	密着性(2)	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	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	
A成分	種類	A-2	A-3	A-4	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	
B成分	種類	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-1	B-1	
	分子量	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	
A成分＋B成分	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
(A成分)／(B成分)比		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-2	C-3	
	分子量	110	110	110	110	110	110	102	680	
	質量部	1	1	1	1	1	1	1	1	
評価	密着性(1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	密着性(2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[表2]

		実施例								
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
A成分	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	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	83.3
B成分	種類	B-1	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	5500
	質量部	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
A成分＋B成分	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A成分)／(B成分)比		5	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-1	C-1	C-1
	分子量	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	質量部	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
D成分	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5
	分子量	352	352	352	352	352	352	246	5000	22000	45000
	質量部	2	25	50	100	200	300	50	50	50	50
評価	密着性(1)	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
	密着性(2)	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎
	密着性(3)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[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成分＋B成分	質量部		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A成分)／(B成分)比			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
A成分＋D成分	質量部		133.3	133.3	133.3	133.3	133.3
E成分	種類		E-1	E-1	E-1	E-2	E-3
	質量部		0.014	3	13	3	3
評価	密着性(1)		◎	◎	◎	◎	◎
	密着性(2)		◎	◎	◎	◎	◎
	密着性(3)		◎	◎	◎	◎	◎
	柔軟性		○	○	○	○	○
	保存安定性		◎	◎	◎	◎	◎

[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'-1	A'-2	A'-3	A'-4
	質量部	3.8	97.6	83.3	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	B-1	B-1	B-1
	分子量	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500
	質量部	96.2	2.4	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
A成分＋B成分	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A成分)／(B成分)比		0.04	40	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
	分子量	110	110	-	110	110	110	110	110
	質量部	1	1	-	55	1	1	1	1
評価	密着性(1)	×	×	×	◎	○	○	◎	◎
	密着性(2)	×	×	×	◎	×	×	×	×
	柔軟性	×	○	○	○	×	×	×	×
	保存安定性	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎

[0065] 実施例１－１～１－１７の硬化性樹脂組成物において、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みられる。一方、（Ａ）成分として上記式１に該当しない化合物を用いた比較例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。（Ｂ）成分に対して（Ａ）成分が少なすぎる又は多すぎる比較例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、（Ｂ）成分に対して（Ａ）成分が少なすぎる比較例１－１では、柔軟性も欠ける。（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。（Ａ）成分及び（Ｂ）成分に対して（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。また、実施例２－１～２－１０にて（Ｄ）成分を添加することで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、（Ｅ）成分を添加するとより少ない光照射で硬化できることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）下記式１で表されるチオエーテル含有（メタ）アクリレート誘導体と、

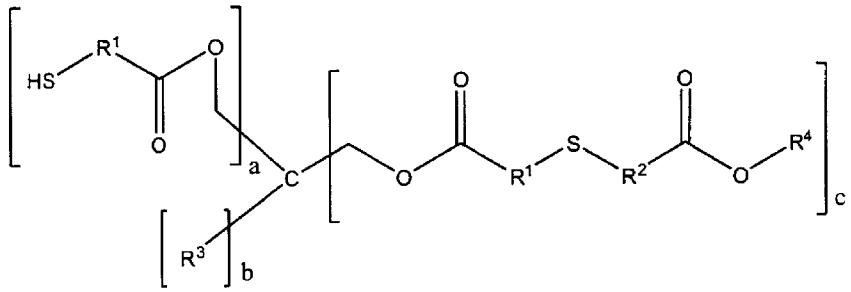
（Ｂ）重量平均分子量が２００～５００００である多官能エポキシ樹脂と、

（Ｃ）重量平均分子量が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。

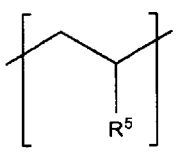
[化1]



（式１）

（式中のａは１～３の整数であり、ｂは０または１であり、ｃは１～３の整数であり、ａとｂとｃの和は４である。R^1は、メチレン基、エチレン基またはイソプロピレン基である。R^2は、下記式２または下記式３で表される２価の官能基である。R^3は、メチル基またはエチル基である。R^4は、炭素数が１～１２の炭化水素基である。）

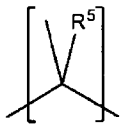
[化2]



（式２）

（R^5は水素原子またはメチル基である。）

[化3]


（式３）

（R^5は水素原子またはメチル基である。）

[請求項2] （Ｄ）重量平均分子量が２００～５００００である多官能（メタ）アクリレートを、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] （Ｅ）光重合開始剤を、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/JP2016/051069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/66(2006.01)i, *C08G59/50*(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, C08G59/50

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2015/186617 A1 (NOF Corp.), 10 December 2015 (10.12.2015), claims; paragraph [0035]; examples; particularly, examples 2-5, 2-6 & JP 2015-229642 A	1
Y	JP 2012-246463 A (NOF Corp.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims; paragraphs [0019], [0020], [0076]; examples & WO 2012/164869 A & CN 102958974 A & TW 201247768 A & KR 10-2014-0021678 A	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	Date of mailing of the international search report
03 March 2016 (03.03.16)	15 March 2016 (15.03.16)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/051069

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-246464 A (NOF Corp.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims; paragraphs [0019], [0020], [0076]; examples (Family: none)	1-3
Y	SHIN,J. et al, Effects of Chemical Modification of Thiol-Ene Networks on Enthalpy Relaxation, MACROMOLECULES, 2009, Vol.42, No.17, p.6549-6557	1-3
Y	KWISNEK,L. et al, Oxygen Transport Properties of Thiol-Ene Networks, MACROMOLECULES, 2009, Vol.42, No.18, p.7031-7041	1-3
A	WO 2015/002301 A1 (Ajinomoto Co., Inc.), 08 January 2015 (08.01.2015), claims; examples & TW 201518268 A	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５１０６９

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, C08G59/50(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, C08G59/50

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	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）

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
P,X	WO 2015/186617 A1（日油株式会社）2015.12.10, 特許請求の範囲、［００３５］、実施例、特に実施例２－５、２－６ & JP 2015-229642 A	1
Y	JP 2012-246463 A（日油株式会社）2012.12.13, 特許請求の範囲、［００１９］、［００２０］、［００７６］、実施例 & WO 2012/164869 A & CN 102958974 A & TW 201247768 A & KR 10-2014-0021678 A	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	国際調査報告の発送日
０３．０３．２０１６	１５．０３．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３３４６
大▲わき▼　弘子
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
Y	JP 2012-246464 A (日油株式会社) 2012.12.13, 特許請求の範囲、［００１９］、［００２０］、［００７６］、実施例（ファミリーなし）	1-3
Y	SHIN, J. et al, Effects of Chemical Modification of Thiol-Ene Networks on Enthalpy Relaxation, MACROMOLECULES, 2009, Vol.42, No.17, p.6549-6557	1-3
Y	KWISNEK, L. et al, Oxygen Transport Properties of Thiol-Ene Networks, MACROMOLECULES, 2009, Vol.42, No.18, p.7031-7041	1-3
A	WO 2015/002301 A1 (味の素株式会社) 2015.01.08, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201518268 A	1-3