

明 細 書

発明の名称：光硬化性組成物、シール剤および硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイソブチレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物を含む光硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] ハードディスクドライブの分野では、ディスクの高速回転などに起因して空気の乱れ（風乱）が生じ、ディスクや磁気ヘッドに振動が発生するという不具合が生じることが知られている。そして、かような不具合を抑制するため、例えば、特開2008-090886号公報（米国特許出願公開第2008/0088969号明細書に対応）のように筐体内にヘリウムを封入する技術が汎用されている。しかしながら、ポリマーによる封止ではヘリウムが漏れ出すという問題があった。かような問題に対し、特開2014-148650号公報（米国特許出願公開第2015/0368388号明細書に対応）では、水分のバリア性が良好なシール剤に関する技術が提案されている。しかしながら、このようなシール剤はヘリウムに対するバリア性が低いことに加え、被着体に対する接着力が低いことが問題になっている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 上記のように、従来の技術によれば、光硬化性を有するシール剤において、水分およびヘリウムの両方に対する良好なバリア性を得ながら、被着体に対する良好な接着力を維持することは困難であった。

[0004] そこで本発明は、水分およびヘリウムの両方に対するバリア性に優れると共に、被着体に対する良好な接着力を維持することができる光硬化性組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記光硬化性組成物を用いたシール剤および上記光硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者は、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、以下で詳説する光硬化性組成物が、水分およびヘリウムの両方に対するバリア性に優れると共に、被着体に対する良好な接着力を維持することができることを発見し、本発明を完成するに至った。
- [0006] 本発明の要旨を以下に説明する。本発明の第一の実施態様は、下記（Ａ）～（Ｄ）成分を含み、下記（Ａ）成分１００質量部に対して、下記（Ｂ）成分を１～５０質量部、下記（Ｃ）成分を５０～３００質量部含む、光硬化性組成物である：
- （Ａ）成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有するポリイソブチレン
 - （Ｂ）成分：ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマー（（Ａ）成分を除く）
 - （Ｃ）成分：（メタ）アクリレートモノマー（（Ａ）成分および（Ｂ）成分を除く）
 - （Ｄ）成分：光開始剤。
- [0007] 本発明の第二の実施態様は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して、前記（Ｂ）成分を１０～３０質量部含む、第一の実施態様に記載の光硬化性組成物である。
- [0008] 本発明の第三の実施態様は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して、前記（Ｃ）成分を１００～２００質量部含む、第一または第二の実施態様に記載の光硬化性組成物である。
- [0009] 本発明の第四の実施態様は、前記（Ａ）成分が、分子内に芳香族炭化水素基を有するポリイソブチレンを含む、第一から第三までの実施態様のいずれかに記載の光硬化性組成物である。
- [0010] 本発明の第五の実施態様は、前記（Ｃ）成分が、後記の式（Ｃ－１）の構造を有する（メタ）アクリレートモノマーを含む、第一から第四までの実施態様のいずれかに記載の光硬化性組成物である。
- [0011] 本発明の第六の実施態様は、（Ｅ）成分としての充填剤をさらに含み、（

A) 成分 100 質量部に対して、前記 (E) 成分を 0.1 ~ 50 質量部含む、第一から第五までの実施態様のいずれかに記載の光硬化性組成物である。

[0012] 本発明の第七の実施態様は、前記 (B) 成分は、ゴム骨格を含まないウレタン変性 (メタ) アクリレートオリゴマーである、第一から第六までの実施態様のいずれかに記載の光硬化性組成物である。

[0013] 本発明の第八の実施態様は、第一から第七までの実施態様のいずれかに記載の光硬化性組成物を含む、シール剤である。

[0014] 本発明の第九の実施態様は、ハードディスクドライブに使用される、第八の実施態様に記載のシール剤である。

[0015] 本発明の第十の実施態様は、第一から第七までの実施態様のいずれかに記載の光硬化性組成物を照射により硬化させてなる、硬化物である。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 図 1 は、接着力の測定方法の概略を示した図である。図 1 中、1 はピートを；2 は被着体を；3 は接触子 (デジタルフォースゲージは省略) を；4 は接触子の進行方向を、それぞれ示す。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本開示は、以下の実施の形態のみに限定されない。

[0018] 本明細書において、範囲を示す「X ~ Y」は下限値 (X) および上限値 (Y) を含む範囲を意味し、濃度、% は特に断りのない限りそれぞれ質量濃度、質量 % を表すものとし、比は特に断りのない限り質量比とする。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温 (20 ~ 25 °C) / 相対湿度 40 ~ 50 % RH の条件で行ったが、この条件に限られるものではない。また、「A および / または B」は、A、B の各々および一つ以上のすべての組み合わせを含み、具体的には、A および B の少なくとも一方を意味し、A、B ならびに A と B との組み合わせを意味する。

[0019] [光硬化性組成物]

本発明の一形態に係る光硬化性組成物 (以下、「光硬化性組成物」または

単に「組成物」とも称する)は、下記(A)～(D)成分を含み、下記(A)成分100質量部に対して、下記(B)成分を1～50質量部、(C)成分を50～300質量部含む、光硬化性組成物である：

(A)成分：分子内に(メタ)アクリロイル基を有するポリイソブチレン

(B)成分：ウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマー((A)成分を除く)

(C)成分：(メタ)アクリレートモノマー((A)成分とおよび(B)成分を除く)

(D)成分：光開始剤。

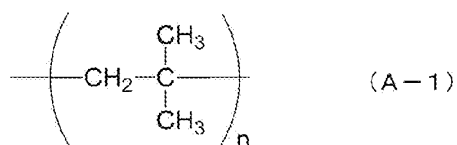
[0020] 本発明の一形態に係る光硬化性組成物は、水分およびヘリウムの両方に対するバリア性に優れると共に、被着体に対する良好な接着力を維持することができる。具体的には、本発明の一形態に係る光硬化性組成物は、水分バリア性の目安としての水蒸気透過係数が低く、ヘリウムバリア性の目安としてのヘリウム透過係数が低いだけでなく、さらには、被着体に対する良好な接着力を有する。

[0021] <(A)成分>

本発明に係る組成物に含まれる(A)成分は、分子内に1以上の(メタ)アクリロイル基を有するポリイソブチレンである。ポリイソブチレンは、以下の式(A-1)で表される繰り返し単位を含むポリイソブチレン骨格を有する重合体を指す。なお、本明細書において、「以下の式(A-1)で表される繰り返し単位を含むポリイソブチレン骨格」を、単に「ポリイソブチレン骨格」とも称する。また、本明細書において、「(メタ)アクリロイル」との語は、アクリロイルおよびメタクリロイルの双方を包含する。よって、例えば、「(メタ)アクリロイル基」との語は、アクリロイル基($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$)およびメタクリロイル基($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-$)の双方を包含する。また、同様に、「(メタ)アクリル」との語は、アクリルおよびメタクリルの双方を包含する。

[0022]

[化1]



- [0023] また、本明細書において、「重合体」とは、理論に制限されず、例えば、主鎖など、分子内にモノマーの繰り返し単位を伴う構造を有し、かつ、2以上の繰り返し単位を有する化合物を指す。
- [0024] (A)成分としてのポリイソブチレンは、1以上の(メタ)アクリロイル基を有し、かつ、ポリイソブチレン骨格を有する重合体であれば特に限定されるものではない。また、本発明に使用することができる(A)成分について、1以上の(メタ)アクリロイル基およびポリイソブチレン骨格に加え、ウレタン結合を有する化合物は、(A)成分に含まれるものとし、(B)成分には含まれないものとする。
- [0025] 好ましい形態において、(A)成分としてのポリイソブチレンは、当該ポリイソブチレン骨格をブロックとして含む。また、好ましい形態としては、上記式(A-1)において、nは、2以上である。本発明に係る組成物は、(A)成分に含まれるポリイソブチレン骨格に起因して、水分の透過性が低いと推測される。ここで、水分およびヘリウムに対するバリア性および接着性をより向上させるという観点から、上記式(A-1)において、nは、2～300であると好ましく、10～150であるとより好ましく、20～100であると特に好ましい。
- [0026] (A)成分としてのポリイソブチレンは、式(A-1)で表される繰り返し単位以外の他の構成単位を含んでいてもよい。(A)成分としてのポリイソブチレンが上記他の構成単位を含む場合、他の構成単位が重合されてなるブロックと共にジブロック体やトリブロック体を形成していても良い。すなわち、ポリイソブチレンは、式(A-1)で表される繰り返し単位からなるブロックに加え、他の構成単位(重合性単量体)が重合されてなるブロックをさらに含んでいる形態(ジブロック体)であってもよい。また、ポリイソ

ブチレンは、式（A-1）で表される繰り返し単位からなるブロックに加え、他の構成単位（重合性単量体）が重合されてなるブロックを2つ含む形態（トリブロック体）であってもよい。なかでも、ポリイソブチレンは、他の重合性単量体由来するブロックを含まず、式（A-1）で表される繰り返し単位からなるブロックのみを含むモノブロック体であると好ましい。

[0027] ここで、剛直な骨格を導入することで、硬化物をより得られやすくする（硬化性を向上させる）という観点から、（A）成分は、芳香族炭化水素基を有するポリイソブチレンを含んでいると好ましい。芳香族炭化水素基を有するポリイソブチレンを用いることにより、組成物を硬化させる際、ポリイソブチレン骨格の柔軟性に起因する硬化性の低下を抑制することができる。

[0028] 上記芳香族炭化水素基は、（A）成分としてのポリイソブチレンにおいて、主鎖、側鎖のいずれに含まれていてもよい。組成物の硬化性を向上させるという観点から、芳香族炭化水素基は、ポリイソブチレン骨格と、（メタ）アクリロイル基の間に含まれていると好ましい。

[0029] 芳香族炭化水素基に含まれる芳香族炭化水素環は、特に限定されないが、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アントラセン環、アズレン環、フルオレン環、ヘプタレン環、アセナフタレン環、フェナレン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環等が挙げられる。入手容易性を考慮すると、ベンゼン環またはナフタレン環であると好ましく、ベンゼン環であると特に好ましい。すなわち、芳香族炭化水素基は、上記芳香族炭化水素環由来する基であると好ましい。

[0030] さらに組成物の硬化性を向上させるという観点から、ポリイソブチレンは、二価の芳香族炭化水素基を含んでいることが好ましい。ここで、二価の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の芳香族炭化水素基が好ましく、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフタレニレン基、アントリレン基、フルオレニレン基、フェナントリレン基、またはピレニレン基であると

好ましく、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフタレニレン基、アントリレン基、またはフルオレニレン基であるとより好ましく、フェニレン基であると特に好ましい。

[0031] また、上記芳香族炭化水素基は置換されていてもよい。このとき、置換基としては特に制限されないが、炭素数1～20の一価の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基等が挙げられる。炭素数1～20の一価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ネオヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられる。また、炭素数1～20のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、ネオヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基等が挙げられる。

[0032] (A) 成分としてのポリイソブチレンは、化合物に2つ以上の(メタ)アクリロイル基を含んでいると好ましく、硬化性の観点から、ポリイソブチレンに含まれる(メタ)アクリロイル基の数は、1～12個であることが好ましく、より好ましくは2～8個、さらに好ましくは2～4個、特に好ましくは2個であることが好ましい。また、(メタ)アクリロイル基は、分子の側鎖、および／または、末端のいずれに存在していてもかまわないが、ゴム弾性の点から、分子の末端に存在することが好ましい。さらに、硬化性の観点から、(A)成分としてのポリイソブチレンは、1分子内に1以上のアクリロイル基を有すると好ましく、1～12個のアクリロイル基を有するとより好ましく、2～8個のアクリロイル基を有するとさらに好ましく、2～

4個のアクリロイル基を有するとさらに好ましく、2個のアクリロイル基を有すると特に好ましい。

- [0033] (A)成分としてのポリイソブチレンの分子量は、特に制限されないが、主として接着性に優れるという観点から、数平均分子量が、200～500,000であることが好ましく、より好ましくは500～400,000であり、さらに好ましくは1,000～100,000であり、特に好ましくは3,000～50,000である。なお、本明細書において、数平均分子量および重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography、GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により算出された値を採用する。
- [0034] (A)成分は、単独で用いてもよく、2種以上が併用されてもよい。2種以上が併用される場合、(A)成分の含有量は、合計量を指す。
- [0035] (A)成分としてのポリイソブチレンは、市販品または合成品のいずれを使用してもよい。(A)成分の製造方法は限定されず、特開2013-35901号公報、特開2013-216782号公報、再公表2013-047314号公報(米国特許出願公開第2014/243444号明細書に対応)、WO2017/099043号公報(米国特許出願公開第2018/362676号明細書に対応)などの製造方法により製造することができる。
- [0036] (A)成分の市販品の具体例としては、株式会社カネカ製のEPION(登録商標)シリーズEP400Vなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。
- [0037] また、本発明の一形態に係る光硬化性組成物は、ヘリウムなどの不活性ガスの透過性を低下させるために、(A)成分以外にポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソプレンゴム、水素添加ポリイソプレンなどのゴム骨格を有する化合物を実質的に含まないことが好ましい。なお、本明細書中、「実質的に含まない」とは、組成物が、対象となる物質をコンタミネーションにより含む態様を包含するが、組成物全量に対して、対象となる物質

が、0.1質量%以下（下限：0質量%）の割合で存在してもよいことを意味する。また、本明細書中、「ゴム骨格」とは、ポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソプレンゴム、水素添加ポリイソプレンまたはこれらのスチレン共重合体などのゴム分子に含まれる構造をいう。

[0038] <（B）成分>

本発明に係る組成物に含まれる（B）成分は、ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーである。ただし、（A）成分を除く。本発明に係る組成物は、（A）成分100質量部に対して、（B）成分を1～50質量部含む。（A）成分100質量部に対する（B）成分の含有量が1質量部未満であると、組成物を用いて被着体に接着した際、界面におけるシール性が問題となり、接着性の観点から好ましくない。すなわち、接着力が維持できない。一方、（A）成分100質量部に対する（B）成分の含有量が50質量部を超えると、ヘリウムの透過性が高くなる。また、（A）成分との分離が問題となる。

[0039] （B）成分としてのウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーは、1以上のウレタン結合（ —NH—C(=O)—O— ）を有する（メタ）アクリレートオリゴマー（（メタ）アクリロイル基含有オリゴマー）である。（メタ）アクリレートオリゴマーとは、1以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーである。なお、本明細書中、「オリゴマー」とは、重量平均分子量が、1,000を超えるものをいう。（B）成分の重量平均分子量は、好ましくは、1,000を超えて200,000以下であり、より好ましくは5,000～100,000であり、特に好ましくは10,000～50,000である。かような範囲であれば、接着性をさらに高くすることができる。

[0040] （B）成分としてのウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーは、接着性を向上させるという観点から、1分子内に2～10個の（メタ）アクリロイル基を有することが好ましく、2～8個の（メタ）アクリロイル基を有することがより好ましく、2～4個の（メタ）アクリロイル基を有すること

がさらにより好ましく、2個の（メタ）アクリロイル基を有すること（2官能（メタ）アクリレートオリゴマー）がより好ましい。また、同様の観点から、（B）成分は、1分子内に1以上のアクリロイル基を有するアクリレートオリゴマーであると好ましい。さらに同様の観点から、（B）成分としてのウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーは、1分子内に2～10個のアクリロイル基を有することが好ましく、2～8個のアクリロイル基を有することがより好ましく、2～4個のアクリロイル基を有することがさらにより好ましく、2個のアクリロイル基を有すること（2官能アクリレートオリゴマー）が特に好ましい。

[0041] ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーの主骨格としては、例えば、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合などが挙げられる。これらの主骨格を有するウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーは、例えば、主骨格となるポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールまたはポリカーボネートポリオールと、ポリイソシアネートとの反応によりウレタン結合を形成し、さらに未反応のイソシアネート基に対し、アクリル酸または水酸基および（メタ）アクリロイル基を有する化合物を付加させる合成法などにより得られることが知られているが、合成法は、これらに限定されるものではない。接着性向上の観点から、ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーの主骨格は、ポリエステル、ポリエーテルまたはポリカーボネートであることが好ましく、ポリエーテルであることが特に好ましい。すなわち、本発明に係る組成物は、接着性向上の観点から、（B）成分として、ポリエーテル骨格を有するウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーを含んでいると好ましく、さらに、ポリエーテル骨格を有するウレタン変性アクリレートオリゴマーを含んでいるとより好ましい。

[0042] さらに好ましい形態として、ヘリウムのバリア性を向上させる観点から、（B）成分としてのウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーは、ゴム骨格を含まないウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましい。

[0043] （B）成分としてのウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーは、市

販品または合成品のいずれを使用してもよい。(B)成分の市販品の具体例としては、共栄社化学株式会社製のAH-600、AT-600、UA-306H、UF-8001Gなど；ポリエーテル骨格を有するウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーとして根上工業株式会社製のUN-6200、UN-6202、UN-6300、UN-6301や、三菱ケミカル株式会社製の紫光（登録商標）シリーズ UV-2000B、UV-3300B、UV-3700Bなど；ポリエステル骨格を有するウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーとして根上工業株式会社製のUN-7600、UN-7700など；ポリカーボネート骨格を有するウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーとして根上工業株式会社製のUN-9000PEP、UN-9200Aなど；が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0044] 本発明に係る組成物は、(A)成分100質量部に対して、(B)成分を1～50質量部含む。さらに好ましい形態として、本発明に係る組成物は、(A)成分100質量部に対して、(B)成分を10～30質量部含む。さらにより好ましい形態として、本発明に係る組成物は、(A)成分100質量部に対して、(B)成分を15～25質量部含む。本発明に係る組成物において、(B)成分が(A)成分100質量部に対して1質量部以上、10質量部以上、さらには15質量部以上含まれることにより、良好な接着力を維持することができる。また、本発明に係る組成物において、(B)成分が(A)成分100質量部に対して50質量部以下、30質量部以下、さらには25質量部以下含まれることにより、(A)成分との分離を効果的に抑制することができる。

[0045] (B)成分は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。なお、(B)成分が複数含まれる場合は、その合計量が上記範囲内である。

[0046] <(C)成分>

本発明に係る組成物に含まれる(C)成分は、(メタ)アクリレートモノマーである。ただし、(A)成分および(B)成分を除く。本発明に係る組

成物は、(A)成分100質量部に対して、(C)成分を50～300質量部含む。(A)成分100質量部に対する(C)成分の含有量が50質量部未満であると、光硬化性組成物として粘度が高くなってしまい、作業性の観点から好ましくない。一方、(A)成分100質量部に対する(C)成分の含有量が300質量部を超えると、(A)成分との分離が問題となる。

[0047] (C)成分としての(メタ)アクリレートモノマーは、1以上の(メタ)アクリロイル基を有するエステルモノマーである。(C)成分の分子量は特に制限されないが、(A)成分および(B)成分を希釈することを考慮すると、(C)成分の分子量は、1000以下であると好ましく、さらに好ましくは500以下であり、特に好ましくは400以下である。また、(A)成分との相溶性に優れるという観点から、(C)成分の分子量は、80以上であると好ましく、さらに好ましくは100以上であり、特に好ましくは150以上である。(B)成分の分子量は、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)法等、公知の方法で測定できる。また、NMR等の方法により(B)成分の構造を特定し、当該構造に基づき計算を行うことにより分子量を特定することができる。

[0048] (C)成分としての(メタ)アクリレートモノマーは、(メタ)アクリロイル基を1～3個する(すなわち、1～3官能の(メタ)アクリレートモノマーである)と好ましい。さらに、(A)成分との相溶性に優れるという観点から、(C)成分は、1官能(単官能)(メタ)アクリレートモノマーを含んでいると好ましく、単官能アクリレートモノマーを含んでいるとより好ましい。

[0049] (C)成分としての1官能(メタ)アクリレートモノマーの具体例としては、ラウリル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリ

レート、ブトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性コハク酸（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の鎖状構造を有する（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の脂環式構造を有する（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェニルポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノールEO変性（メタ）アクリレート（ $n \cong 1$ ）、エチレンオキサイド変性フタル酸（メタ）アクリレート等の芳香環構造を有する（メタ）アクリレート；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、モルホリノエチル（メタ）アクリレート等の複素環構造を有する（メタ）アクリレート；エチレンオキサイド変性リン酸（メタ）アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0050] (C) 成分としての2官能（メタ）アクリレートモノマーの具体例としては、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレート、エチ

レングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等の鎖状構造を有する（メタ）アクリレート；ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート等の脂環式構造を有する（メタ）アクリレート；ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールSジ（メタ）アクリレート等の芳香環構造を有する（メタ）アクリレート；ジメタクリロイルイソシアヌレート等の複素環構造を有する（メタ）アクリレート；等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0051] （C）成分としての3官能（メタ）アクリレートモノマーの具体例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の鎖状構造を有する（メタ）アクリレート；トリス（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート等の複素環構造を有する（メタ）アクリレート；等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0052] 得られる組成物の粘度を小さくし、好適な粘度範囲に制御しやすいという観点から、本発明に係る組成物は、（C）成分として、鎖状構造を有する1

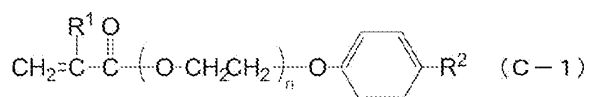
～3官能（メタ）アクリレートモノマー、脂環式構造を有する1～3官能（メタ）アクリレートモノマー、芳香環構造を有する1～3官能（メタ）アクリレートモノマーおよび複素環構造を有する1～3官能（メタ）アクリレートモノマーからなる群から選択される少なくとも一種を含むと好ましい。同様の観点から、組成物は、（C）成分として、鎖状構造を有する1官能（メタ）アクリレートモノマー、脂環式構造を有する1官能（メタ）アクリレートモノマー、芳香環構造を有する1官能（メタ）アクリレートモノマーおよび複素環構造を有する1官能（メタ）アクリレートモノマーからなる群から選択される少なくとも一種を含むとより好ましい。さらに同様の観点から、（C）成分として、鎖状構造を有する1官能アクリレートモノマー、脂環式構造を有する1官能アクリレートモノマー、芳香環構造を有する1官能アクリレートモノマーおよび複素環構造を有する1官能アクリレートモノマーからなる群から選択される少なくとも一種を含むとより好ましい。

[0053] なお、本明細書中、「鎖状構造を有する（メタ）アクリレートモノマー」とは、環状構造を有さない（メタ）アクリレートモノマーをいう。「鎖状構造」とは、直鎖構造および分岐鎖状構造を含む。また、「脂環式構造を有する（メタ）アクリレートモノマー」とは、環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレートモノマーをいう。脂環式構造の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、等の単環式シクロアルキル基；シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環式シクロアルケニル基；ヒドロナフチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の多環式シクロアルキル基；ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基等の多環式シクロアルケニル基；等が挙げられるが、これらに制限されない。

[0054] さらに好ましい（C）成分としては、イソノニルアクリレート、2-エチ

ルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレートなどの鎖状の炭化水素基（構造）を有する1官能アクリレートモノマー；イソボルニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレートなどの脂環式構造を有する1官能アクリレートモノマー；下記式（C-1）によって表される、ノニルフェノールEO変性アクリレート（ $n \div 1$ ）、パラクミルフェノールEO変性アクリレート（ $n \div 1, 2$ ）などの芳香環構造を有する1官能（メタ）アクリレートモノマー；テトラヒドロフルフリルアクリレートなどの複素環構造を有する1官能アクリレートモノマー；が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0055] [化2]



[0056] （上記式（C-1）において、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数が1～20の炭化水素基、 n は0～10の整数である。）

上記式（C-1）において、 R^1 は水素であると好ましい。また、 R^2 は、炭素数が5～10の炭化水素基であると好ましい。 R^2 としての炭化水素基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基（ラウリル基）、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基（ステアリル基）等の飽和炭化水素基；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等の不飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基等の芳香族炭化水素基が挙げられる。また、これらの置換基は、異なる1以上の任意の置換基によってさらに置換されていてもよい。ただし、上記任意の置換基は同種の置換基を置換することはない。例えば、芳香族炭化水素基を置換する任意の置換基には芳香族炭化水素基は含まれない。

なかでも、 R^2 は、炭素数が5～10の飽和炭化水素基が好ましい。

- [0057] 好ましい実施形態として、本発明に係る組成物は、(C)成分として、イソノニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート；イソボルニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート；上記式(C-1)によって表される、ノニルフェノールEO変性アクリレート($n \cong 1$)、パラクミルフェノールEO変性アクリレート($n \cong 1, 2$)；テトラヒドロフルフリルアクリレートからなる群から選択される少なくとも一種を含む。より好ましい実施形態として、本発明に係る組成物は、(C)成分として、イソノニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート；イソボルニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート；上記式(C-1)によって表される、ノニルフェノールEO変性アクリレート($n \cong 1$)、パラクミルフェノールEO変性アクリレート($n \cong 1, 2$)からなる群から選択される少なくとも一種と；テトラヒドロフルフリルアクリレートと、を含む。かような形態とすることにより、水分およびヘリウムの方に対し、良好なバリア性を発現することができる。特に好ましい実施形態として、本発明に係る組成物は、(C)成分として、上記式(C-1)によって表される、ノニルフェノールEO変性アクリレート($n \cong 1$)と、テトラヒドロフルフリルアクリレートと、を含む。かような形態とすることにより、ヘリウムに対するバリア性が特に向上する。
- [0058] また、硬化物から排出されるアウトガスが低減されるという観点から、(C)成分は、上記式(C-1)によって表される(メタ)アクリレートモノマーを含むと好ましい。同様の観点から、(C)成分は、上記式(C-1)によって表されるアクリレートモノマー(R^1 が水素)を含むとより好ましい。上記式(C-1)によって表される(メタ)アクリレートモノマーにおける R^1 および n のさらに好ましい形態は、上記の通りである。
- [0059] (C)成分としての(メタ)アクリレートモノマーは、市販品または合成品のいずれを使用してもよい。(C)成分の市販品の具体的な商品名としては、大阪有機化学工業株式会社製のINA A、IBXA；アルケマ株式会社

製のSR440；三菱ケミカル株式会社製のアクリル酸－2－エチルヘキシル；東亜合成株式会社製のアロニックス（登録商標）M－111、M－110、2－エチルヘキシルアクリレート；昭和電工マテリアルズ株式会社製のファンクリル（登録商標）FA－513ASなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0060] 本発明に係る組成物は、（A）成分100質量部に対して（C）成分を50～300質量部含む。さらに好ましい形態として、本発明に係る組成物は、（A）成分100質量部に対して、（C）成分を100～200質量部含む。さらにより好ましい形態として、本発明に係る組成物は、（A）成分100質量部に対して、（C）成分を130～180質量部含む。本発明に係る組成物において、（C）成分が（A）成分100質量部に対して50質量部以上、100質量部以上、さらには130質量部以上含まれることにより、光硬化性組成物として粘度を低くすることができる。また、本発明に係る組成物において、（C）成分が（A）成分100質量部に対して300質量部以下、200質量部以下、さらには180質量部以下含まれることにより、（A）成分との分離を効果的に抑制することができる。

[0061] （C）成分は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。なお、（C）成分が複数含まれる場合は、その合計量が上記範囲内である。

[0062] <（D）成分>

本発明に係る組成物に含まれる（D）成分は、光開始剤（光重合開始剤）である。光開始剤は、光を照射することで当該光開始剤が分解してラジカル種を発生させる化合物（光ラジカル重合開始剤）であり、（A）～（C）成分をラジカル重合するために用いられる。

[0063] （D）成分としての光開始剤は、例えば、ジメトキシアセトフェノン、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジエトキシアセトフェノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アントラキノン、トリフェニルアミン、2，

2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、カルバゾール、2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-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-ベンジル-2-ジメルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、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、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、3-ブromoアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-アリルアセトフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロ-4-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3, 9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサトーンなど；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンオリゴマー、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンのポリマー(n=2~10)などのオリゴマー／ポリマー型光開始剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0064] なかでも、硬化物から発生するアウトガスを低減させるという観点から、

(D)成分は、オリゴマー／ポリマー型光開始剤を含むと好ましい。

[0065] (D)成分としての光開始剤は、市販品または合成品のいずれを使用してもよい。(D)成分の市販品の具体例としては、IGM Resins B.V.社製のESACURE(登録商標) KIP-150に代表される α -ヒドロキシプロピオフェノンが側鎖に結合したオリゴマータイプの重合開始剤(オリゴマー／ポリマー型光開始剤)などが挙げられるが、これらに限定

されない。

[0066] 本発明に係る組成物は、(A)成分100質量部に対して、(D)成分を0.1～10質量部含むことが好ましい。さらに好ましい形態として、本発明に係る組成物は、(A)成分100質量部に対して、(D)成分を1.0～5.0質量部含む。さらにより好ましい形態として、本発明に係る組成物は、(A)成分100質量部に対して、3.0質量部を超えて5.0質量部未満の(D)成分を含む。本発明に係る組成物において、(D)成分が(A)成分100質量部に対して0.1質量部以上、1.0質量部以上、さらには3.0質量部を超えて含まれることにより、最適な取扱性を発現する。また、本発明に係る組成物において、(D)成分が(A)成分100質量部に対して10質量部以下、5.0質量部、さらには5.0質量部未満含まれることにより、良好な硬化性を維持することができる。

[0067] (D)成分は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。なお、(D)成分が複数含まれる場合は、その合計量が上記範囲内であると好ましい。

[0068] <(E)成分>

本発明に係る組成物は、上記(A)～(D)成分に加えて、(E)成分としての充填剤をさらに含むと好ましい。(E)成分としての充填剤は、本技術分野において公知のものを用いることができるが、なかでも、充填剤は、表面にシラノール基が残留したアモルファスシリカであると好ましい。すなわち、(E)成分としての充填剤は、表面にシラノール基を有するアモルファスシリカであると好ましい。さらに、アモルファスシリカは、平均一次粒子径が1～100nmであり、BET法による比表面積が10～300m²/gである親水性シリカ粉(粒子)であると好ましい。さらに、アモルファスシリカは、平均一次粒子径が5～30nmであり、BET法による比表面積が150～250m²/gである親水性シリカ粉(粒子)であるとより好ましい。なお、本明細書において、平均一次粒子径は、測定対象の走査型電子顕微鏡画像から、画像解析ソフトウェア等を使用して測定される値を採用する

。具体的には、統計学上信頼性のある所定個数（例えば一視野当たり100個×10面以上の合計1000個以上）の粒子を観察し、解析ソフトを使用して粒子画像を抽出し粒子径を算出する。

[0069] 製造後のアモルファスシリカは、その表面にシラノール基が残留しているが、様々な表面処理によりシラノール基に側鎖を付加させた化合物が存在する。しかしながら、本発明では、(E)成分として表面にシラノール基が残留したアモルファスシリカ（すなわち、表面非修飾のアモルファスシリカ）が適している。かような形態によれば、表面処理剤が残留してアウトガスになることが抑制される。また、上記形態によれば、(E)成分は、(A)～(C)成分と組み合わせることにより、さらに低い粘度と高い構造粘性比との両立および安定化に寄与することができる。特に、(A)成分は極性が低いか、または非極性である一方で、表面非修飾のアモルファスシリカは極性を有する。したがって、表面非修飾のアモルファスシリカを充填剤として用いることにより、(A)成分と充填剤とが互いに馴染みにくく、得られる組成物に好適なチクソ性を付与することができるという点でも好ましい。

[0070] (E)成分としての充填剤は、市販品または合成品のいずれを使用してもよい。(E)成分の市販品の具体例としては、日本アエロジル株式会社製のAEROSIL（登録商標）シリーズ OX50、50、90G、130、150、200、300、380などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0071] 本発明に係る組成物は、(E)成分を含む場合、(A)成分100質量部に対して、(E)成分を0.1～50質量部含むことが好ましい。さらに好ましい形態として、本発明に係る組成物は、(A)成分100質量部に対して、(E)成分を1～30質量部含む。さらにより好ましい形態として、本発明に係る組成物は、(A)成分100質量部に対して、(E)成分を5～25質量部含む。最も好ましい形態として、本発明に係る組成物は、(A)成分100質量部に対して、15質量部以上25質量部未満の(E)成分を含む。本発明に係る組成物において、(E)成分が(A)成分100質量部

に対して0.1質量部以上、1質量部以上、5質量部以上、さらには15質量部以上含まれることにより、高い構造粘性比を維持することができる。また、本発明に係る組成物において、(E)成分が(A)成分100質量部に対して50質量部以下、30質量部以下、25質量部以下、さらには25質量部未満含まれることにより、取扱性が良好となり、好ましい。

[0072] (E)成分は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。なお、(E)成分が複数含まれる場合は、その合計量が上記範囲内であると好ましい。

[0073] <有機過酸化物>

本発明に係る光硬化性組成物は、本発明の特性を損なわない範囲において、上記(A)～(D)成分に加えて、有機過酸化物をさらに含んでもよい。光照射時、光が当たらない陰部は未硬化部として残留することがある。しかしながら、組成物が有機過酸化物を含むことにより、上記未硬化部を加熱により硬化させやすくなるため、好ましい。有機過酸化物の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類；t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；ジt-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(

t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類;アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類;ジイソプロピ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n-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、ジミリスチ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、ジメトキシイソプロピ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)パーオキシジカルボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類;t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジt-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイックアシッド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、クミルパーオキシネオヘキサノエート等のパーオキシエステル類;およびアセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート等が挙げられるが、これらに限定される

ものではない。

[0074] 有機過酸化物の含有量は特に制限されず、本発明の特性を損なわない範囲において、当業者であれば適宜設定することができる。また、有機過酸化物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0075] <可塑剤>

本発明に係る光硬化性組成物は、本発明の特性を損なわない範囲において、上記（A）～（D）成分に加えて、非反応性の可塑剤を含んでいてもよい。ここで、「非反応性」とは、本発明の（A）成分、（B）成分および（C）成分と反応してポリマー化しないことをいう。

[0076] 非反応性の可塑剤の具体例としては、ポリカルボン酸エステル系可塑剤として、芳香族ポリカルボン酸エステル、フタル酸エステル系可塑剤としてジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジヘプチルフタレート（DHP）、ジイソノニルフタレート（DINP）、ジイソデシルフタレート（DIDP）、ブチルベンジルフタレート（BBP）など；トリメリット酸エステル系可塑剤としてトリメリット酸トリオクチル（TOTM）、トリメリット酸トリイソデシル（TITM）など；ピロメリット酸エステル系可塑剤としてピロメリット酸テトラオクチルなど；脂肪族ポリカルボン酸エステル系可塑剤としてアジピン酸ジ2-エチルヘキシル（DOA）、アジピン酸イソデシル（DIDA）、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル（DOS）、セバシン酸ジブチル（DBS）、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル（DOM）、フマル酸ジブチル（DBF）、アゼライン酸ジ2-エチルヘキシル（DOZ）、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ2-エチルヘキシル、クエン酸トリオクチル、グリセロールトリアセテートなど；リン酸エステル系可塑剤として、トリメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、アルキルアリールホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ（クロロエチル）ホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリス（ β -クロロプロピ

ル)ホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、クレジルフェニルホスフェートなど;等が挙げられるがこれらに限定されない。また、これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0077] 非反応性の可塑剤としてエラストマーも使用することができる。かような可塑剤としては、25℃で固体または液体のエラストマーであると好ましいが、取扱性を考慮すると、25℃で液体であるエラストマーであると好ましい。非反応性のエラストマーの具体例としては、ポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソプレン、水素添加ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、これらの単量体の共重合体、これらのジブロック重合体およびこれらのトリブロック重合体などゴム系のエラストマーが挙げられる。ブロック重合体としては、ポリスチレンーポリイソブチレンジブロック共重合体やポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体などが挙げられるがこれらに限定されない。当該成分は(A)～(C)成分と相溶性を有することが好ましい。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、本発明に係る組成物において、ヘリウムなどの不活性ガスの透過性をさらに低下させるためには、可塑剤として上記ゴム系エラストマーの可塑剤を用いるよりも、ポリカルボン酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸エステル系可塑剤、脂肪族ポリカルボン酸エステル系可塑剤およびリン酸エステル系可塑剤からなる群から選択される少なくとも一種を用いると好ましい。

[0078] 可塑剤の含有量は特に制限されず、本発明の特性を損なわない範囲において、当業者であれば適宜設定することができる。

[0079] <任意成分>

本発明に係る光硬化性組成物は、本発明の特性を損なわない範囲において、上記(A)～(D)成分以外の成分をさらに含んでもよい。当該成分としては、例えば、顔料、染料などの着色剤;金属粉、炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機充填剤(ただし、上記(E

）成分を含まない）；ポリスチレンフィラー、ポリウレタンフィラー、ポリ（メタ）アクリルフィラー、ゴムフィラーなどの有機充填剤（ただし、上記（A）成分および（B）成分を含まない）；可塑剤；難燃剤；酸化防止剤；重合禁止剤；消泡剤；カップリング剤；レベリング剤；レオロジーコントロール剤；などが挙げられる。これらの他の成分の添加により、樹脂強度・接着強さ・作業性・保存性等に優れた組成物およびその硬化物が得られる。上記成分の含有量は特に制限されず、本発明の特性を損なわない範囲において、当業者であれば適宜設定することができる。

[0080] また、本発明に係る光硬化性組成物は、本発明の特性を損なわない範囲において、上記（A）～（D）成分以外に、他のモノマーを含んでいてもよい。当該モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸；（メタ）アクリルアミド、N－メチル（メタ）アクリルアミド、N－エチル（メタ）アクリルアミド、N－プロピル（メタ）アクリルアミド、N－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N－n－ブチル（メタ）アクリルアミド、N－tert－ブチル（メタ）アクリルアミド、N－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N－メチロール（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、4－（メタ）アクリロイルモルホリン、N，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド、N－メチル－N－エチル（メタ）アクリルアミド、N－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド化合物；などが挙げられる。

[0081] <組成比>

本発明に係る組成物において、上記各成分の含有量は、水分およびヘリウムの両方に対するバリア性を向上させると共に、被着体に対する良好な接着力を維持するという観点から、以下の範囲であると好ましい。すなわち、本発明に係る組成物は、（A）成分100質量部に対し、（B）成分を10～30質量部含むと好ましく、15～25質量部含むとより好ましく；（C）成分を100～200質量部含むと好ましく、130～180質量部含むとより好ましく；（D）成分を1.0～5.0質量部含むと好ましく、3.0

質量部を超えて5.0質量部未満含むとより好ましい（ただし、（A）～（D）の各成分において、それぞれ2種以上を含む場合はその合計量が上記範囲である）。

[0082] さらに、組成物が（E）成分を含む場合、（E）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して、0.1～50質量部であると好ましく、1～30質量部であるとより好ましく、5～25質量部であるとさらに好ましく、15質量部以上25質量部未満であると特に好ましい（ただし、（E）成分において、2種以上を含む場合はその合計量が上記範囲である）。

[0083] <粘度>

本発明に係る組成物の粘度（測定温度25℃、剪断速度20 s⁻¹）は、特に制限されないが、作業性などの観点から、好ましくは3～40 Pa・sであり、より好ましくは3～35 Pa・sであり、さらに好ましくは5～30 Pa・sである。また、剪断速度が20 s⁻¹の時の粘度を粘度1、剪断速度が2 s⁻¹の時の粘度を粘度2としたとき、粘度2／粘度1の値（構造粘性比）も特に制限されないが、好ましくは3.0～6.0であり、より好ましくは3.5以上5.5未満であり、さらに好ましくは4.0～5.4である。なお、特に断りがない限り、本明細書中、粘度の値は、コーンプレート型粘度計を用い、25℃での粘度を測定した値である。

[0084] <製造方法>

本発明に係る組成物の製造方法は、特に制限されず、従来公知の方法により製造することができる。例えば、所定量の（A）成分～（D）成分を秤量し、攪拌機等の混合手段を使用して混合することにより製造することができる。混合時の温度および混合時間は特に制限されないが、好ましくは10～70℃で、0.1～5時間混合すると好ましい。また、混合時、真空脱泡しながら行うと好ましい。

[0085] [硬化物]

本発明の他の一形態は、上記の光硬化性組成物を光照射により硬化させる硬化物に関する。本発明の一形態に係る硬化物は、上記光硬化性組成物

に対し、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより硬化させてなることが好ましい。より具体的には、本発明の一形態に係る硬化物は、上記光硬化性組成物を被着体へ塗布し、その後、塗布された組成物に対して活性エネルギー線を照射することにより得られることが好ましい。

[0086] <塗布方法>

本発明に係る光硬化性組成物を被着体へ塗布する方法としては、特に制限されない。例えば、自動塗布機を用いたディスペンシング、スプレー、インクジェット、スクリーン印刷、グラビア印刷、ディッピング、スピンコートなどの方法を用いることができる。

[0087] <硬化方法>

本発明に係る光硬化性組成物は、活性エネルギー線（例えば、紫外線、可視光等の光）を照射することにより硬化させることができる。この際用いられる光源は特に限定されず、公知の光源を用いることができ、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ブラックライトランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、LED等が挙げられる。

[0088] 本発明に係る組成物を活性エネルギー線照射（光照射）で硬化させる装置としては、上記光源（紫外線、可視光等の活性エネルギー線を光源とする高圧水銀灯やLEDなど）を有する照射装置を用いることができる。当該装置の具体例としては、ベルトコンベアー型照射器やスポット照射器などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、積算光量の下限は特に制限されないが、 20 kJ/m^2 以上であることが好ましく、より好ましくは 30 kJ/m^2 以上である。また、積算光量の上限も特に制限されないが、 80 kJ/m^2 以下であることが好ましく、より好ましくは 70 kJ/m^2 以下である。

[0089] [用途]

本発明に係る光硬化性組成物は、上述のように、水分およびヘリウムの両方に対するバリア性に優れると共に、被着体に対する良好な接着力を維持することができる。ゆえに、本発明に係る光硬化性組成物は、ハードディスク

ドライブのカバーシールの用途に好適に使用できる。すなわち、本発明のさらに他の形態として、上記光硬化性組成物を含む、シール剤が提供される。そして、当該シール剤の好ましい形態は、ハードディスクドライブに使用される。

- [0090] 本発明に係る組成物を含むシール剤は、上記の優れた特性を発現することができる。ハードディスクドライブのシール剤は、形状や寸法を厳密に管理することにより、筐体内部のヘリウムなどの不活性気体が外部環境へ漏れることを防止し、さらに、外部環境からの水分の侵入を防ぐことができる。形状や寸法においてバラツキをなくすことにより、当該部分からの漏れや侵入を効果的に防止できる。

実施例

- [0091] 次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されない。なお、以下、光硬化性組成物を単に組成物とも称することがある。

- [0092] [実施例 1～5、比較例 1～11]

組成物を調製するために下記成分を準備した；

(A) 成分：分子内に（メタ）アクリロイル基を有するポリイソブチレン

・芳香族炭化水素基および分子鎖の両末端にそれぞれアクリロイル基を有するポリイソブチレン（株式会社カネカ製 EPION（登録商標） EP400V；表 1 中、「EP400V」と記載する）

(A') 成分：ポリブテンエラストマー（（メタ）アクリロイル基を含まない）

・数平均分子量 930 のポリブテン（デーリム社製 PB950；表 1 中、「PB950」と記載する）

・数平均分子量 400 のポリブテン（デーリム社製 PB400；表 1 中、「PB400」と記載する）

(B) 成分：ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマー（（A）成分を

除く))

・主骨格がポリエーテルのUV硬化型ウレタンアクリレート（三菱ケミカル株式会社製

紫光（登録商標）UV-3700B；表1中、「UV-3700B」と記載する；重量平均分子量：38000；アクリロイル基の数：2）

・水素化ポリブタジエンの両末端にウレタン結合を介して（メタ）アクリロイル基を有した水素化ポリブタジエンアクリレート樹脂（日本曹達株式会社製 TEA1-1000；表1中、「TEA1-1000」と記載する）

（C）成分：（メタ）アクリレートモノマー（（A）成分と（B）成分を除く）

・イソボルニルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製 IBXA；表1中、「IBXA」と記載する）

・テトラヒドロフルフリルアクリレート（共栄社化学株式会社製 THF-A；表1中、「THF-A」と記載する）

・イソノニルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製 INAA；表1中、「INAA」と記載する）

・ノニルフェノールEO変性アクリレート（ $n \cong 1$ ）（東亜合成株式会社製 アロニックス（登録商標） M-111；表1中、「M-111」と記載する）

・パラクミルフェノールEO変性アクリレート（ $n \cong 1, 2$ ）（東亜合成株式会社製 アロニックス（登録商標） M-110；表1中、「M-110」と記載する）

（D）成分：光開始剤

・2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンのオリゴマー（IGM Resins B.V.社製 ESACURE（登録商標） KIP-150；表1中、「KIP-150」と記載する）

（E）成分：充填剤

・平均一次粒子径：12 nm、比表面積（BET法）：200 m²/gの親水性シリカ（日本アエロジル株式会社製 AEROSIL（登録商標）200；表1中、「200」と記載する）。

[0093] 前記（A）～（E）成分を秤量し、攪拌機に投入した。その後、真空脱泡しながら攪拌機を用いて室温にて1時間攪拌した。組成物中の各成分の含有量は表1に従い、数値は全て質量部を示す。

[0094] [表1]

成分	原料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
(A)成分	EP400V	100	100	100	100	100		100	100
(A')成分	PB950								
	PB400								
(B)成分	UV-3700B	19	19	19	19	19	100		
	TEA1-1000								
(C)成分	IBXA								
	THF-A	25	16	8	8	25	13		
	INAA	62	70	78	62	62	113	48	33
	M-111	68	68	68	85	88		18	33
	M-110						338		
(D)成分	KIP-150	4	4	4	4	4	8	3	3
(E)成分	200	18	18	18	18	22	31	10	10
合計		296	296	298	296	300	603	178	178
(A)成分の合計		100	100	100	100	100	0	100	100
(B)成分の合計		19	19	19	19	19	100	0	0
(C)成分の合計		155	155	155	155	155	463	66	66
(E)成分の合計		18	18	18	18	22	31	10	10

成分	原料	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
(A)成分	EP400V	100	100	100	100	100			
(A')成分	PB950						100	100	
	PB400								100
(B)成分	UV-3700B				82	888	355	355	355
	TEA1-1000	238	238	129	118				
(C)成分	IBXA	238	238	129	118				
	THF-A				35	113	45	45	45
	INAA	276	417	171	153	1000	400	400	400
	M-111	141		647	629	3000		1200	1200
	M-110						1200		
(D)成分	KIP-150	21	21	18	18	75	30	30	30
(E)成分	200	88	88	94			110		
合計		1102	1102	1288	1253	5176	2240	2130	2130
(A)成分の合計		100	100	100	100	100	0	0	0
(B)成分の合計		238	238	129	200	888	355	355	355
(C)成分の合計		655	655	947	935	4113	1645	1645	1645
(E)成分の合計		88	88	94	0	0	110	0	0

[0095] 実施例1～5および比較例1～11の組成物について外観確認（硬化前、硬化後）、粘度・構造粘性比測定、接着力測定、水蒸気透過係数測定およびヘリウム透過係数測定を実施し、その結果を表2にまとめた。

[0096] [外観確認（硬化前、硬化後）]

試験管に組成物を10g採取して、遮光した状態で25℃雰囲気下、3日

間放置した。目視により下記の評価基準に従って評価し、その結果を「外観（硬化前）」として表2に記載した。「透明」または「白濁」であることが好ましい。「分離」と評価された組成物については、その他の評価行わずに、表2中、「－」と表記した。その後、分離が確認されなかった組成物は、ベルトコンベアー型の紫外線照射機を用いて積算光量 60 kJ/m^2 の条件で硬化させ、目視により下記の評価基準に従い評価し、その結果を「外観（硬化後）」として表2に記載した。

[0097] <外観（硬化前・硬化後）の評価基準>

◎：透明

○：白濁

×：分離。

[0098] [粘度・構造粘性比測定]

レオメーターを用いて、以下の条件で粘度および構造粘性比を測定した。サーモフィッシャーサイエンティフィック社製のHAAKE MARS IIIを用いた。剪断速度が 20 s^{-1} のときの粘度を粘度1、剪断速度が 2 s^{-1} のときの粘度を粘度2とする。粘度1の数値を「粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)」として表2に記載した。粘度2／粘度1の数値を「構造粘性比」として表2に記載した。ビート塗布において最適な圧力で吐出するために、粘度は $3 \sim 35 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましい。また、構造粘性比は、 $3.0 \sim 6.0$ であることが好ましい。構造粘性比が 3.0 以上であると塗布時の流動性が抑制され、構造粘性比が 6.0 以下であると塗布後に角が発生しない。

[0099] <測定条件>

測定時の雰囲気温度： 25°C

コーン： $C35/2$ （角度 2° ）。

[0100] [接着力測定]

被着体としてSUS304製の板に、ディスペンサーを用いて組成物を幅 $3.0 \pm 0.15 \text{ mm}$ 、高さ $2.0 \pm 0.2 \text{ mm}$ のビード状に塗布した。ベルトコンベアー型照射器により高圧水銀灯を用いて、積算光量 60 kJ/m^2

の条件で組成物に光を照射し、熱風乾燥炉により $150^{\circ}\text{C} \times 3$ 時間のベーキング条件で加熱し、試験片を得た。ベーキング後、試験片を一晩室温環境下にて静置した。図1のように接触子を装着した日本電産株式会社製のデジタルフォースゲージを 50 mm/分 の速度で移動させてビートを真横から押し、その時の最大荷重を「強度 (N)」とした。接着力は 10.0 N 以上が好ましく、さらに好ましくは 15.0 N 以上である。また、接着力測定後にビートが被着体から剥離する状態を下記の評価基準に従い、目視で評価し、「剥離状態」として表2に記載した。界面に於けるリークを考慮すると、◎または○であることが好ましい。

[0101] <剥離状態の評価基準>

◎：全面凝集破壊

○：全面凝集破壊だが部分的に界面破壊

×：全面界面破壊。

[0102] [水蒸気透過係数測定]

長さ $50\text{ mm} \times$ 幅 $50\text{ mm} \times$ 厚さ 0.6 mm の枠に組成物を充填して、ベルトコンベア型の紫外線照射機を用いて、積算光量 30 kJ/m^2 の条件で組成物に光を照射して硬化させた。硬化物を、熱風乾燥炉により $150^{\circ}\text{C} \times 3$ 時間のベーキング条件で加熱した。ベーキング後、Moccon製の水蒸気透過率測定装置 PERMATRAN-W (登録商標) 3/34 Gにより、 $65^{\circ}\text{C} 90\% \text{RH}$ 条件下での「水蒸気透過度 ($\text{g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$)」を測定した。水蒸気透過度 (WVTR) では硬化物の膜厚が計算に使用されていないため、同一厚みでの水分バリア性を評価できない。そのため、WVTRに、測定時の硬化物の「膜厚 (μm)」を掛けた値を「水蒸気透過係数 ($\text{g/m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \mu\text{m}$)」として、水分の透過性の指標として扱う。水分の透過性を低くするという観点から、水蒸気透過係数としては $50\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0103] [ヘリウム透過係数測定]

JIS K 7126-1:2006に基づき、気体透過度を差圧式で測

定した。長さ50mm×幅50mm×厚さ0.6mmの枠に組成物を充填して、ベルトコンベアー型の紫外線照射機を用いて、積算光量30kJ/m²の条件で組成物に光を照射して硬化させた。GTRテック株式会社製のGTR-21A-Bによりヘリウムの透過性を評価した。「硬化物の膜厚(μm)」から換算して求める「ヘリウム透過係数(×10⁻⁹)(cc・cm/cm²・sec・cmHg)」を測定した。ヘリウムの透過性を低くするという観点から、ヘリウム透過係数は8.0×10⁻⁹cc・cm/cm²・sec・cmHg(cm³・cm/cm²・sec・cmHg)以下が好ましい。

[0104] [表2]

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
外観	硬化前	○	○	○	○	○	◎	○	○
	硬化後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
粘度		13	14	10	19	30	10	57	57
粘着粘性比		4.1	4.2	5.3	4.5	5.2	6.8	5.5	5.5
接着力	強度	19.2	18.3	18.2	20.4	18.5	19.5	8.1	8.8
	剥離状態	○	○	◎	◎	○	◎	×	×
水分	水蒸気透過係数	42	41	41	40	40	110	25	20
	WVTR	73	70	68	67	66	180	46	32
	測定時間厚	577	580	600	598	630	309	640	630
ヘリウム	ヘリウム透過係数	8.7	7.4	7.5	7.0	6.8	4.7	7.2	9.5
	測定時間厚	562	604	616	592	629	935	640	690

項目		比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
外観	硬化前	○	○	◎	×	×	×	×	×
	硬化後	◎	◎	◎	---	---	---	---	---
粘度		16	17	16	---	---	---	---	---
粘着粘性比		8.1	9.3	6.6	---	---	---	---	---
接着力	強度	16.9	16.2	17.1	---	---	---	---	---
	剥離状態	◎	◎	○	---	---	---	---	---
水分	水蒸気透過係数	50	41	65	---	---	---	---	---
	WVTR	82	65	107	---	---	---	---	---
	測定時間厚	506	635	610	---	---	---	---	---
ヘリウム	ヘリウム透過係数	9.0	11.0	8.1	---	---	---	---	---
	測定時間厚	527	713	619	---	---	---	---	---

[0105] 実施例1～5の組成物は(A)成分の合計100質量部に対して、(B)成分を合計で1～50質量部、(C)成分を合計で50～300質量部含む。これらの組成物は硬化物の水蒸気透過係数が50g/m²・24h・μm以下であると共に、ヘリウム透過係数が8.0×10⁻⁹cc・cm/cm²・sec・cmHg(cm³・cm/cm²・sec・cmHg)以下であることから、水分およびヘリウムの透過性を低く維持している。さらに、強度が高

く、被着体との界面にて剥離が生じることが無く、シール性を維持できる。一方、（A）成分を含まない比較例1は、ヘリウムの透過性が低いものの水分の透過性が高い。（B）成分を含まない比較例2、3は、水分およびヘリウムの透過性が低いものの強度が低く、被着体との界面にて剥離が生じシール性を維持できない虞がある。比較例4～6は水分の透過性が低いものの、ヘリウムの透過性が高い。比較例7～11は、（A）成分100質量部に対する（C）成分が多く含まれている。原因は明確ではないが、比較例7および8においては、（B）成分としてのゴム骨格を含まないウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーが、多く含まれていることで、組成物が分離した可能性があり、比較例9～11においては、（A）成分に相当する成分が（メタ）アクリロイル基を含まないポリブテンエラストマーであるため、組成物が分離した可能性がある。組成物の分離が発生すると、ビート塗布の直前に再攪拌をしなければならず、再攪拌が不十分な場合にはビートにおいて、硬化時にムラが生じるため、ブリードアウトやシール特性の不安定化を招く。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明に係る光硬化性組成物は、その優れた粘度および構造粘性比の安定性により、シール剤として用いた際の作業性が良好であって、効率的に形成することができる。また、本発明に係る光硬化性組成物は、シール剤として用いた際に水分バリア性およびヘリウムバリア性が高い。したがって、ハードディスクドライブの筐体をシールするカバーシールをはじめ、その他の電気・電子部品のシール剤として有用である。

[0107] 本出願は、2020年4月16日に出願された日本特許出願番号2020-073243号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

符号の説明

[0108] 1：ビート
2：被着体

3 : 接触子 (デジタルフォースゲージは省略)

4 : 接触子の進行方向。