

明 細 書

発明の名称：光硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、着色されていても表面硬化性に優れ、かつ、引張強度に優れた硬化物が得られる光硬化性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、部材の加熱を必要とせず、空気中の湿気により硬化可能な硬化性樹脂組成物が知られており、接着剤、シール剤、コーティング剤等に多用されている。しかしながら、上記硬化性樹脂組成物のような空気中の湿気による硬化は、保存時や作業時に意図しない反応が進んでしまい、接着剤、シール剤、コーティング剤等に利用した場合、生産性に難があるという問題があった。特開2008-274119号公報では、平均して少なくとも1個の架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体、および光照射により酸または塩基を発生する化合物を含有する硬化性組成物が開示され、この硬化性組成物は、紫外線などの活性エネルギー線の照射により硬化するため保存性に優れ、作業時間を確保できる旨開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] しかし部品配線の隠蔽などの目的から樹脂に着色を施すと、活性エネルギー線の照射による硬化促進が阻害され、硬化性に影響が出る問題があった。それに対して熱酸発生剤を添加することで加熱による硬化が可能になるものが知られているが、熱をかけられない部材には使えないという問題があった。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明者は、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、着色されていても光硬化のみで表面硬化性に優れ、かつ、引張強度に優れた硬化物が得られる光硬化性樹脂組成物に関する手法を発見し、本発明を完成するに至った。

[0005] 本発明の要旨を次に説明する。

[1] 下記の(A)～(D)成分を含む、光硬化性樹脂組成物。

(A) 成分：1分子中にアルコキシシリル基を2以上有する有機重合体

(B) 成分：1分子中にイソシアヌル環およびアルコキシシリル基を有する化合物

(C) 成分：顔料

(D) 成分：光酸発生剤

[2] 前記(A)成分がポリエーテル骨格および1分子中にアルコキシシリル基を2以上有する有機重合体を含む、[1]に記載の光硬化性樹脂組成物。

[3] 前記(A)成分がポリエーテル骨格および1分子中にアルコキシシリル基を2以上有する有機重合体ならびにビニル系重合体骨格および1分子中にアルコキシシリル基を2以上有する有機重合体を含有する、[1]または[2]に記載の光硬化性樹脂組成物。

[4] 前記(C)成分がカーボンブラックである、[1]～[3]のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

[5] 前記(D)成分がオニウム塩化合物である、[1]～[4]のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

[6] 前記(D)成分がスルホニウム塩化合物である、[1]～[5]のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

[7] 前記(B)成分がトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートである、[1]～[6]のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

[8] 前記[1]～[7]のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物。

[9] 全光線透過率が0.1%以下であり、引張強度が0.4MPa以上である、[8]に記載の硬化物。

発明の効果

[0006] 本発明は、着色されていても表面硬化性に優れ、かつ、引張強度に優れた硬化物を得られる光硬化性樹脂組成物を提供する。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明の詳細を次に説明する。なお、本明細書において、「X～Y」は、その前後に記載される数値（XおよびY）を下限値および上限値として含む意味で使用し、「X以上Y以下」を意味する。また、本明細書において、（メタ）アクリルとの語は、アクリルとメタクリルの両方を意味する。

[0008] 本発明に用いられる（A）成分は、1分子中にアルコキシシリル基を2以上有する有機重合体である。アルコキシシリル基は、有機重合体の末端又は側鎖に結合してよいが、光硬化性樹脂組成物の硬化性に優れるという観点から好ましくは末端に結合しているものがあげられる。（A）成分は、取扱いの観点より25℃において液状であることが好ましい。（A）成分の粘度（25℃）は、特に限定されないが、好ましくは0.1～1000Pa・sであり、更に好ましくは0.3～500Pa・sであり、特に好ましくは、0.5～200Pa・sがあげられる。（A）成分の粘度が0.1Pa・s以上であると、深部硬化性に優れ、（A）成分の粘度が1000Pa・s以下であると低粘度な組成物であることから作業性に優れる。

[0009] 前記アルコキシシリル基とは、珪素原子に1～3個のアルコキシ基が結合したものであり、該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。表面硬化性に優れるという観点から、珪素原子にアルコキシ基が3個結合しているものが好ましく、アルコキシ基はメトキシ基が好ましい。即ちトリメトキシシリル基が最も好ましい。

[0010] 前記（A）成分の主鎖構造は特に限定されないが、例えば、ポリエーテル骨格、ポリエステル骨格、ポリカーボネート骨格、ポリアルキレン骨格、ポリウレタン骨格、ポリアミド骨格、ポリウレア骨格、ポリイミド骨格、ビニル系重合体骨格等が挙げられる。これらの中でも、硬化性や引張強度に優れるという点から、ポリエーテル骨格またはビニル系重合体骨格が好ましい。

これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよいが、ポリエーテル骨格を有する有機重合体と、ビニル系重合体骨格を有する有機重合体を併用するのがより好ましく、ポリエーテル骨格を有する有機重合体と、アクリル系重合体骨格を有する有機重合体を併用するのが最も好ましい。

[0011] 1分子中にアルコキシシリル基を2以上有する有機重合体の市販品として、ポリエーテル骨格としては、サイリル（登録商標）シリーズSAT200、SAT350、SAT400、SAX720、SAX750、SAX510、SAX530、SAX575（株式会社カネカ製）等が、ビニル系重合体骨格としては、エピオン（登録商標）シリーズEP100S、EP103S、EP303S、EP505S（株式会社カネカ製）等や、XMAPシリーズSA100S、SA110S、SA120S、OR100S、OR110S（株式会社カネカ製）等が、ポリエーテル骨格およびビニル系重合体骨格の混合物としてはMA410、MA451、MA480（株式会社カネカ製）等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。

[0012] 本発明に用いられる（B）成分は、1分子中にイソシアヌル環およびアルコキシシリル基を有する化合物である。理由は明確ではないが、（B）成分を添加することで表面硬化性や引張強度に優れた光硬化性樹脂組成物を得ることができる。（B）成分としては特に限定されないが例えば、トリス（3-トリメトキシシリルメチル）イソシアヌレート、トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、トリス（3-トリエトキシシリルメチル）イソシアヌレート、トリス（3-トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1-（3-（トリメトキシシリル）プロピル）3,5-ジ-2-プロペニル-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオンなどが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよいが、表面硬化性や引張強度に優れる点からトリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレートや1-（3-（トリメトキシシリル）プロピル）3,5-ジ-2-プロペニル-1,3,5-ト

リアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオンが好ましく、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレートが最も好ましい。

[0013] (B) 成分の市販品としては、KBM-9659、X-12-1290 (信越化学工業株式会社製) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0014] 前記 (B) 成分の含有量は特に制限されないが、(A) 成分 100 質量部に対して、1~50 質量部が好ましく、3~30 質量部がさらに好ましく、5~20 質量部がさらに好ましく、7~15 質量部が最も好ましい。1 質量部以上であることで表面硬化性と引張強度に優れ、50 質量部以下であることで保存安定性に優れた光硬化性樹脂組成物を得ることができる。

[0015] 本発明に用いられる (C) 成分は、顔料である。顔料の中でも隠蔽性が優れるという観点から黒色顔料が好ましい。黒色顔料としては、例えば、カーボンプラック、黒酸化チタン、銅クロムブラック、シアニンブラック、アニリンブラックなどがあげられるが、中でも、隠蔽性と本発明の (A) 成分に対する分散性という観点からカーボンプラックが好ましい。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。また上記 (C) 成分は分散性の観点から事前に反応性樹脂や可塑剤に分散させたものを用いることが好ましい。

[0016] (C) 成分を分散できる反応性樹脂としては、前記 (A) 成分や、1 分子中にアルコキシシリル基を1有する有機重合体 (後述するシランカップリング剤を含む) が挙げられる。

[0017] (C) 成分を分散できる可塑剤としては、特に限定されるものではないが、光硬化性樹脂組成物の保存性に影響を与えないという観点から、アルキルスルホン酸フェニルエステルやポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。

[0018] 前記 (C) 成分の含有量は特に制限されないが、(A) 成分 100 質量部に対して、0.1~50 質量部が好ましく、0.3~30 質量部がさらに好ましく、0.5~20 質量部が最も好ましい。0.1 質量部以上であること

で樹脂に隠蔽性を付与することができ、50質量部以下であることで硬化性への影響を及ぼすことがない。

- [0019] 本発明に用いられる(D)成分は、光酸発生剤である。光酸発生剤とは、活性エネルギー線の照射により、(A)成分を架橋させることができる酸性物質を放出することができる化合物である。光酸発生剤としては例えば、オニウム塩化合物、スルホン酸エステル化合物が挙げられるが、好ましくは硬化性に優れるという観点からオニウム塩化合物であり、特に好ましくはスルホニウム塩である。これらは単独で用いられてもよく、または2種以上併用されてもよい。また上記(D)成分は相溶性の観点から事前に有機溶剤などの溶媒に溶解させていてもよい。
- [0020] 本発明で使用するオニウム塩化合物としては、特に限定されないが、例えばヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサクロルアンチモネート、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン等のアニオンを有するヨードニウム塩又はスルホニウム塩が挙げられる。具体的には、ジフェニル(4-フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート(V)、ジフェニル[4-(フェニルスルファニル)フェニル]スルホニウム=トリフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)- λ^5 -ホスファヌイド、[4-(1-メチルエチル)フェニル](4-メチルフェニル)ヨードニウム、トリフルオロトリス(1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエチル)ホスフェートなどが挙げられ、反応性の観点からジフェニル[4-(フェニルスルファニル)フェニル]スルホニウム=トリフルオロトリス(ペンタフルオロエチル)- λ^5 -ホスファヌイドが好ましい。
- [0021] オニウム塩化合物の市販品としては、CPI-100P、CPI-101P、CPI-200K、CPI-210S、IK-1(サンアプロ株式会社製)、WPI-113、WPI-116、WPI-169、WPI-170

, WPAG-336、WPAG-367、WPAG-370、WPAG-469、WPAG-638（富士フィルム和光純薬株式会社製）、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-171、SP-172（株式会社ADEKA製）、イルガキュア（登録商標）250（BASF社製）、CD-1010、CD-1011、CD-1012（サトマー社製）、サンエイド（登録商標）SI-60、SI-80、SI-100、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SIL145、SI-L150、SI-L160、SI-L110、SI-L147（三新化学工業株式会社製）等を挙げることができる。

[0022] 本発明で利用できるスルホン酸エステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸-1, 8-ナフタルイミド、ノナフルオロブタンスルホン酸-1, 8-ナフタルイミド、パーフルオロオクタンスルホン酸-1, 8-ナフタルイミド、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸-1, 8-ナフタルイミド、ノナフルオロブタンスルホン酸1, 3, 6-トリオキソ-3, 6-ジヒドロ-1H-11-チア-アザシクロペンタアントラセン-2-イルエステル、ノナフルオロブタンスルホン酸8-イソプロピル-1, 3, 6-トリオキソ-3, 6-ジヒドロ-1H-11-チア-2-アザシクロペンタアントラセン-2-イル エステル、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸クロリド、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド、1, 2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリド、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸ナトリウム、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸ナトリウム、1, 2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸ナトリウム、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸カリウム、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸カリウム、1, 2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸カリウム、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸メチル、1, 2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸メチル等を挙げることができる。

- [0023] スルホン酸エステル化合物の市販品としては例えばS I N-11（株式会社三宝化学研究所製）、N T-1 T F（サンアプロ株式会社製）等が挙げられる。
- [0024] 前記（D）成分の含有量は特に制限されないが、（A）成分100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.5～10質量部がさらに好ましく、0.8～5質量部が最も好ましい。0.1質量部以上であることで樹脂の硬化性を維持することができ、20質量部以下であることで保存性への影響を及ぼすことがない。
- [0025] さらに本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の特性を損なわない範囲において、種々の添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、充填材、光ラジカル重合開始剤、増感剤、溶剤、可塑剤、硬化触媒、熱酸発生剤、シランカップリング剤（（B）成分を除く）、保存安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、滑剤、発泡剤等があげられる。
- [0026] 前記充填剤としては、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、ガラスバルーンがあげられ、なかでも補強性に優れることからヒュームドシリカが好ましい。またその表面が、オルガノシランやオルガノシラザン等の有機ケイ素化合物で予め疎水処理されたシリカを用いてもよい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。充填剤を添加する場合の配合量は、本発明の（A）成分100質量部に対して0.1～300質量部であり、更に好ましくは0.3～100質量部であり、特に好ましくは、0.5～50質量部である。
- [0027] 前記ヒュームドシリカの市販品としては、特に限定されないが、無処理のヒュームドシリカとしては例えば、AEROSIL（登録商標）90、AEROSIL 130、AEROSIL 150、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380、AEROSILOX50、AEROSIL EG50、AEROSIL TT600（日本アエロ

ジル株式会社製)などが挙げられ、疎水処理されたヒュームドシリカとしては例えばAEROSIL R972、AEROSIL R974、AEROSIL R976、AEROSIL R104、AEROSIL R106、AEROSIL R202、AEROSIL R805、AEROSIL R812、AEROSIL R812S、AEROSIL R816、AEROSIL R7200、AEROSIL R8200、AEROSIL R9200、AEROSIL RY50、AEROSIL NY50、AEROSIL RY300、AEROSIL RY200、AEROSIL RY200S (日本アエロジル株式会社)などが挙げられる。

[0028] 前記ヒュームドシリカの平均粒径は1 nm以上30 μ m以下のシリカが好ましく用いられる。ヒュームドシリカについては、一次粒子の平均粒径1 nm以上50 nm以下のヒュームドシリカを用いると、補強効果が特に高いのでより好ましい。

[0029] 前記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、本発明の(D)成分と併用することにより硬化性を向上させることができる。具体例としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン、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等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル

ーN, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類; 2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ)-3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリド等のチオキサントン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイドなどのアシルホスフィンオキシサイド化合物等が挙げられる。これらのうち、アセトフェノン類、アシルホスフィンオキシサイド化合物が好ましい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。ラジカル重合開始剤を添加する場合の配合量は、本発明の(A)成分100質量部に対して0.1~20質量部であることが好ましい。

[0030] 前記の増感剤としては、例えば、アントラセン化合物、ピレン化合物、アントラキノン化合物、チオキサントン化合物、フルオレノン化合物、色素などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。増感剤を添加する場合の配合量は、本発明の(A)成分100質量部に対して0.1~50質量部であり、好ましくは0.3~20質量部であり、更に好ましくは、0.5~10質量部である。

[0031] 前記溶剤としては、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、脂環式炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、アルデヒド系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、カーボネート系溶剤、石油系溶剤などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。溶剤を添加する場合の配合量は、本発明の(D)成分100質量部に対して25~200質量部であり、好ましくは50~150質量部であり、更に好ましくは、75~125質量部である。

[0032] 前記可塑剤としては、例えば、プロセスオイル、ポリ α オレフィン等の液状炭化水素化合物、リン酸エステル化合物、スルホン酸エステル化合物、フ

タル酸エステル化合物、ポリエーテル化合物等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また前記（C）成分をこれらにあらかじめ分散させていてもよい。

[0033] 前記硬化触媒としては、（A）成分を架橋させる触媒であれば特に限定されない。具体的には、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジステアレート、ジブチル錫ラウレートオキサイド、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジオレイルマレート、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサイド、ジオクチル錫ジラウレート等の錫化合物；金属錯体としてはテトラ－*n*－ブトキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート等のチタネート系化合物；オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、亜鉛系化合物、鉄系化合物、ビスマス等のカルボン酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体が挙げられる。またジブチルアミン－2－エチルヘキソエート等のアミン塩や、モノメチル麟酸、ジ－*n*－ブチル麟酸などの有機麟酸化合物や他の酸性触媒及び塩基性触媒等も使用することができる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよいが、保存時に徐々に反応して粘度が上がっていく懸念から、含まないことが好ましい。

[0034] 前記熱酸発生剤は熱をかけることにより硬化を促進するものであるが、熱をかけられない部材に使用する場合には硬化が促進されず、不純物となってしまうため、含まない方が好ましい。

[0035] 前記保存安定剤としては、光硬化性樹脂組成物の水分を吸収したり、水分と反応するものであれば特に限定されない（ただし（B）成分を除く）。例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の4官能アルコキシシラン及びそれらの加水分解物、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン及びこれらの加水分解物、メチルシリケート、エチルシリケート、プロピルシリケート、ブチルシリケートに代表されるシリケート化合物類およびそのオリゴマー類などが挙げられる。これらは単独で用いられても

よく、2種以上が併用されてもよい。

[0036] 前記シランカップリング剤としては、例えば、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のグリシジル基含有シランカップリング剤、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリル基含有シランカップリング剤、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤、その他 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、スチリルシラン、ウレイドシラン、スルフィドシラン、イソシアネートシラン等が挙げられる（ただし（B）成分を除く）。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なお、シランカップリング剤を添加する場合の配合量は、本発明の（A）成分100質量部に対して0.1～20質量部であることが好ましい。

[0037] 本発明の光硬化性樹脂組成物を硬化させる活性エネルギーとは、例えば紫外線、可視光線、レーザー光が挙げられ、その積算光量は1～100 kJ/m²であり、好ましくは5～70 kJ/m²の範囲であり、最も好ましくは10～50 kJ/m²の範囲である。また、活性エネルギー線の照射源としては、例えば高圧水銀灯、LED、無電極ランプ、キセノン灯、メタルハライド灯、太陽光等が挙げられる。

[0038] 本発明は活性エネルギー線の照射後、室温で30分～14日で養生することが好ましい。活性エネルギー線を照射した組成物はその後湿気により硬化が進むため、30分以上養生することで強靱な硬化物を得ることができる。養生時間としてさらに好ましくは1日～10日であり、最も好ましくは5～

8日である。

[0039] 本発明の光硬化性樹脂組成物を硬化処理して得られる樹脂硬化物は、樹脂強度に優れた特性を有し、接着、封止、注型、塗装、コーティング剤、光学部品の成形等様々な用途に使用が可能である。具体的な用途としては、自動車・輸送機分野では、自動車用のスイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク等の接着、封止、注型、成形、コーティング剤等に使用が可能である。また、フラットパネルディスプレイでは、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス、発光ダイオード表示装置、フィールドエミッションディスプレイの接着、封止、注型、成形、コーティング剤等に使用が可能である。記録分野では、ビデオディスク、CD、DVD、MD、ピックアップレンズ、ハードディスク周辺（スピンドルモータ用部材、磁気ヘッドアクチュエータ用部材など）、ブルーレイディスク等の接着、封止、注型、成形、コーティング剤等に使用が可能である。電子材料分野では、電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体素子等の封止材料、ダイボンド剤、導電性接着剤、異方性導電性接着剤、ビルドアップ基板を含む多層基板の層間接着剤、ソルダーレジスト等を挙げることができる。電池分野では、リチウム電池、マンガン電池、アルカリ電池、ニッケル系電池、燃料電池、シリコン系太陽電池、色素増感型太陽電池、有機太陽電池等の接着、封止、注型、成形、コーティング剤等に使用が可能である。光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺、光コネクタ周辺の光ファイバー材料、光受動部品、光回路部品、光電子集積回路周辺の等の接着、封止、注型、成形、コーティング剤等に使用が可能である。光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部、撮影レンズ、プロジェクションテレビの投射レンズ等の接着、封止、注型、成形、コーティング等に使用が可能である。また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、液晶やタッチパネル等の画像表示装置において、ガラス等の保護部と画像表示部との間に隙間が設けられているが、この隙間を埋める用途で用いてもよい。ま

た、本発明の光硬化性樹脂組成物を硬化処理して得られる樹脂硬化物は着色剤による隠蔽性に優れることから、電子部品や配線のポッティングにも使用することができる。

実施例

[0040] 次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また、特に指定がない限り、試験は25℃、55%RHの環境下で実施した。

[0041] [実施例1～3および比較例1～4]

光硬化性樹脂組成物を調製するために下記成分を準備した。以下、光硬化性樹脂組成物を単に組成物とも呼ぶ。

(A) 成分：1分子中にアルコキシシリル基を2以上有する有機重合体

・SAX530（ポリエーテル骨格を有する両末端トリメトキシシリル基含有有機重合体 粘度：7Pa・s 株式会社カネカ製）

・MA451（ポリエーテル骨格を有するトリメトキシシリル基含有有機重合体およびアクリル系重合体骨格を有するトリメトキシシリル基含有有機重合体の混合物 粘度：90Pa・s 株式会社カネカ製）

(B) 成分：1分子中にイソシアヌル環およびアルコキシシリル基を有する化合物

・KBM-9659（トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート 信越化学工業株式会社製）

(B)' 成分：(B) 以外の化合物

・アロニックスM313（イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート 東亜合成株式会社製）

・KBM-9007（3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン 信越化学工業株式会社製）

(C) 成分：顔料

・MVブラックT-01（顔料：カーボンブラック（25質量%） 可塑剤：アルキルスルホン酸フェニルエステル（75質量%） 御国色素株式会社

製)

・Z Aブラック3026 (顔料:カーボンブラック (25質量%) 可塑剤:ポリオキシアルキレンアルキルエーテル (75質量%) 御国色素株式会社製)

(C)' 成分:その他着色剤

・e l i x a B l a c k 8 5 0 (芳香族黒色染料 オリエント化学工業株式会社)

(D) 成分:光酸発生剤

・C P I - 2 0 0 K (光酸発生剤:ジフェニル [4 - (フェニルスルファニル) フェニル] スルホニウム=トリフルオロトリス (ペンタフルオロエチル) - λ^5 -ホスファヌイド (50質量%) 溶媒:プロピレンカーボネート (50質量%) サンアプロ株式会社製)。

[0042] 実施例1～3及び比較例1～4に係る組成物の製造方法は次の通りである。遮光下で常温にて(A)成分、(B)成分(または(B)')成分、(C)成分(または(C)')成分、(D)成分を秤量して、プラネタリーミキサーにより30分撹拌した。プラネタリーミキサーを用いてさらに30分真空脱泡しながら撹拌し、光硬化性樹脂組成物を得た。得られた光硬化性樹脂組成物は、いずれも25℃で液状であった。詳細な調製量は表1に従い、数値は全て質量部で表記する。

[0043] <表面硬化性試験>

厚さ1.6mm×幅25mm×長さ100mmのSUS304の板上に組成物を厚み1mmとなるように全面に塗布し、ベルトコンベアー型UV-LED照射装置で積算光量30kJ/m²を照射した。その後23℃、50%RH環境下で1週間養生し硬化させた。養生後に硬化物の表面をアルコール洗浄した指先で指触し、タックの有無を確認して、下記の評価基準にて評価した。機械加工の際の周辺への汚染性を考慮すると、本発明においてはできる限りタックが無いことが好ましいため、△または○であることが好ましく、○であることが最も好ましい。また試験結果の「-」は組成物が分離してお

り、均一なテストピースの作製ができなかったことを意味する。

[評価基準]

○：硬化物表面に指紋が付かない。

△：硬化物表面に指紋が付く。

×：樹脂が指に付着する。

[0044] <全光線透過率測定>

厚さ0.7mm×幅50mm×長さ50mmの無アルカリガラス板上に組成物を厚み30μmとなるように全面に塗布し、ベルトコンベアー型UV-LED照射装置で積算光量30kJ/m²を照射した。その後23℃、50%RH環境下で1週間養生し硬化させた。養生後に日本電色工業株式会社製の分光ヘーズメーターSH7000を使用し、全光線透過率の測定を行った。780nmから380nmの範囲の波長における光透過率測定を行い、試験数はn=3として平均値を算出し、下記の評価基準にて評価した。詳細は、JIS K 7361-1:1997に従う。隠蔽性の観点から、評価は○であることが好ましい。また試験結果の「-」は組成物が硬化せず、テストピースの作製ができなかったことを意味する。

[評価基準]

○：全光線透過率0.1%以下

×：全光線透過率0.1%を超える

<引張強度試験>

組成物の厚さ0.5mm×幅200mm×長さ200mmとなるように設定した治具へ組成物を流し込み、ベルトコンベアー型UV-LED照射装置で積算光量30kJ/m²を照射した後23℃、50%RH環境下で1週間養生し硬化させた。得られた硬化物を厚さ0.5mm×幅10mm×長さ60mmの短冊状に切り出してテストピースを作製した。作製したテストピースの長軸とチャックの中心が一直線になる様に、試験片の両端をチャックに固定し、万能引張試験機を用いて引張速度50mm/minで試験片を引張り、最大荷重を測定した。当該最大荷重時の強度を「引張強度(MPa)」と

する。結果を表 1 に示す。詳細は J I S K 6 2 5 1 (2 0 1 0) に従う。なお、本発明において、振動や衝撃等による樹脂のクラック発生に対して優れるという観点から硬化物の引張強度は 0. 4 M P a 以上であることが好ましく、0. 6 M P a 以上であることがより好ましい。本試験の上限値は特に制限されないが 3. 0 M P a 以下が好ましく、1. 0 M P a 以下がさらに好ましい。また試験結果の「－」は組成物が硬化せずテストピースの作製ができなかったり、隠蔽性に劣り測定を行わなかったことを意味する。

[0045] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A) 成分	SAX536	72	72	72	72	72	72	72
	MA451	28	28	28	28	28	28	28
(B) 成分	KBM-965H	10	5	10				
(B) 成分	アロニックスM313				10			
	KBM-9007					10		
(C) 成分	MAV/ブラック741	20	20		20	20	20	
	ZAブラック3026			20				
(D) 成分	eluxaBlack950							5
(D) 成分	CPI-266K	3	3	3	3	3	3	3
合計		133	128	135	133	133	123	108
表面硬化性		○	○	○	△	×	△	○
全光線透過率		○	○	○	○	○	○	×
引張強度 (MPa)		0.5	0.4	0.5	0.3	—	0.3	—

[0046] 実施例 1 ～ 3 は (A) ～ (D) 成分を含む組成物であるが、表面硬化性と引張強度に優れることが確認された。一方で比較例 1 は (B) 成分の代わりに、イソシアヌル環を含むがアルコキシシリル基を含まない化合物を使用した組成物であるが、表面硬化性に劣り、硬化物にタックが確認された。また引張強度においても実施例 1 と比較して劣っており、クラック等が発生しやすい硬化物であることが確認された。比較例 2 は (B) 成分をイソシアネート基とアルコキシシリル基を含む化合物に変更した組成物であるが、硬化性に劣り、硬化物を作製できなかった。比較例 3 は (B) 成分を含まない組成物であるが、表面硬化性に劣り、硬化物にタックが確認された。また引張強度においても劣っており、クラック等が発生しやすい硬化物であることが確認された。比較例 4 は (C) 成分の代わりに染料を使用した組成物であるが、全光線透過率が高く十分な隠蔽性を得られなかった。

[0047] 本出願は、2 0 2 2 年 1 2 月 1 4 日に出願された日本特許出願番号 2 0 2

2-199425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。

産業上の利用可能性

[0048] 近年、電気・電子部品は部材としてプラスチックを使用することが多い。プラスチックは金属等と比較すると耐熱性に劣るため、なるべく熱をかけないことが望まれている。本発明は硬化時に熱がかからない光硬化性樹脂組成物であって、さらに着色されていても表面硬化性と強度に優れている。これらの特性から、本発明は様々な電気・電子部品などの組み立てやポッティングに使用することができ、広い用途に展開される可能性がある。

請求の範囲

- [請求項1] 下記の（Ａ）～（Ｄ）成分を含む、光硬化性樹脂組成物；
- （Ａ）成分：１分子中にアルコキシシリル基を２以上有する有機重合体
- （Ｂ）成分：１分子中にイソシアヌル環およびアルコキシシリル基を有する化合物
- （Ｃ）成分：顔料
- （Ｄ）成分：光酸発生剤。
- [請求項2] 前記（Ａ）成分がポリエーテル骨格および１分子中にアルコキシシリル基を２以上有する有機重合体を含む、請求項１に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記（Ａ）成分がポリエーテル骨格および１分子中にアルコキシシリル基を２以上有する有機重合体ならびにビニル系重合体骨格および１分子中にアルコキシシリル基を２以上有機重合体を含む、請求項１に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記（Ｃ）成分がカーボンブラックである、請求項１に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記（Ｄ）成分がオニウム塩化合物である、請求項１に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記（Ｄ）成分がスルホニウム塩化合物である、請求項１に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記（Ｂ）成分がトリス（３－トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレートである、請求項１に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項１に記載の光硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物。
- [請求項9] 全光線透過率が０．１％以下であり、引張強度が０．４ＭＰa以上である、請求項８に記載の硬化物。