

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/154224

発行日 平成23年12月1日(2011.12.1)

(43) 国際公開日 平成21年12月23日(2009.12.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 3/10 (2006.01)	C09K 3/10 D	4H017
C08F 290/14 (2006.01)	C09K 3/10 E	4J034
C08G 18/67 (2006.01)	C09K 3/10 Q	4J127
	C08F 290/14	
	C08G 18/67	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

出願番号	特願2010-517941 (P2010-517941)	(71) 出願人	504177804 ハンツマン・アドヴァンスト・マテリアルズ・(スイツランド)・ゲーエムベーハー
(21) 国際出願番号	PCT/JP2009/061017		
(22) 国際出願日	平成21年6月17日(2009.6.17)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-162174 (P2008-162174)		
(32) 優先日	平成20年6月20日(2008.6.20)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100070792 弁理士 内田 幸男
		(72) 発明者	丸田 理一郎 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番2号 ハンツマンジャパン株式会社内
		(72) 発明者	西田 晴彦 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番2号 ハンツマンジャパン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性シール剤組成物およびシール層付き部材

(57) 【要約】

(A) 数平均分子量が500~3,000のポリカーボネートジオール(a)と、2個の水酸基と2個のエチレン性不飽和基とを含有する2官能エポキシ(メタ)アクリレート(b)と、ポリイソシアネート(c)とを反応させて得られる、数平均分子量が1,000~100,000で、不飽和度が0.1~1mol/kgである不飽和基含有ウレタン樹脂、(B)(メタ)アクリル基とエステル結合をしているアルコール残基が、炭素数1~20で、かつ分子量が1,000以下である炭化水素基(酸素原子を含有していてもよい)である、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、および(C)光重合開始剤を含む光硬化性シール剤組成物。この組成物は、十分な硬化性能を示し、その硬化物は、低硬度で十分な柔軟性、伸びを持ち、さらに優れた物理的・機械的強度および優れた耐久性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 数平均分子量が 500 ~ 3,000 のポリカーボネートジオール (a) と、分子中に 2 個の水酸基と 2 個のエチレン性不飽和基とを含有する 2 官能エポキシアクリレートまたは 2 官能エポキシメタアクリレート (b) と、ポリイソシアネート (c) とを反応させて得られる数平均分子量が 1,000 ~ 100,000 で、不飽和度が 0.1 ~ 1 mol / kg である不飽和基含有ウレタン樹脂、

(B) アクリル基またはメタアクリル基とエステル結合をしているアルコール残基が、炭素数 1 ~ 20 で、かつ分子量が 1,000 以下である炭化水素基 (酸素原子を含有していてもよい) である、アクリル酸エステルモノマーまたはメタアクリル酸エステルモノマー、および

(C) 光重合開始剤

上記 (A) ~ (C) 成分を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化性シール剤組成物。

【請求項 2】

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分の合計に基づき、(A) 成分が 10 ~ 90 重量%、(B) 成分が 10 ~ 90 重量%、(C) 成分が 0.1 ~ 10 重量% である請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物。

【請求項 3】

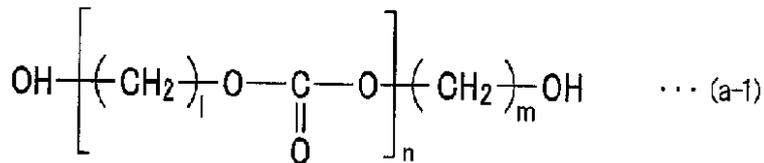
(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分の合計 100 重量部に対し、さらに (D) 充填剤を 0.1 ~ 10 重量部含む請求項 1 または 2 に記載の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物。

【請求項 4】

不飽和基含有ウレタン樹脂 (A) が、上記 (a) ~ (c) 成分の合計に基づき、(a) 成分 60 ~ 90 重量%、(b) 成分 2.5 ~ 15 重量%、(c) 成分 5 ~ 25 重量% を反応させて得られるものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物。

【請求項 5】

ポリカーボネートジオール (a) が、下記式 (a-1) で表される化合物である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物。



式 (a-1) 中の l、m、n の値は、ポリカーボネートジオール (a) の数平均分子量が 500 ~ 3,000 となるように選ばれる。

【請求項 6】

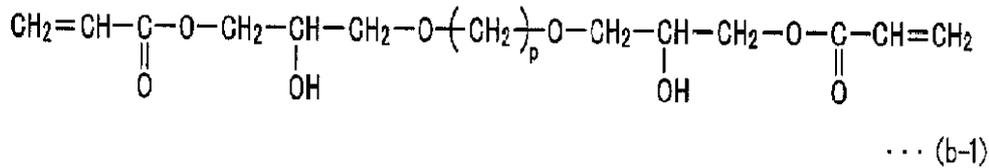
2 官能エポキシアクリレートまたは 2 官能エポキシメタアクリレート (b) が、下記式 (b-1) で表される 2 官能エポキシアクリレート化合物、または該化合物に対応する 2 官能エポキシメタアクリレート化合物である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物。

10

20

30

40



式 (b - 1) 中、 p は整数である。

【請求項 7】

ポリイソシアネート (c) が、脂肪族系ジイソシアネート化合物、脂環族系ジイソシアネート化合物、および芳香族系ジイソシアネート化合物の中から選ばれるジイソシアネート化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物

【請求項 8】

アクリル酸エステルモノマーまたはメタアクリル酸エステルモノマー (B) が、アクリル基またはメタアクリル基を一つもつ単官能のアクリル酸エステルモノマーまたはメタアクリル酸エステルモノマーである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を部材上に塗布し、活性エネルギー線を照射することによって硬化させてなるシール層付き部材。

【請求項 10】

シール層付き部材が、精密電子回路素子または精密電子部品を収納する電子部品容器のシール層付き部材である請求項 9 に記載のシール層付き部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化性シール剤組成物、およびこの活性エネルギー線硬化性シール剤組成物の硬化物からなるシール層を有する部材に関する。

本発明の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物は、精密電子回路素子や精密電子部品を収納する電子部品容器を密封するのに適しており、特に電子計算機などの記憶装置として用いられる磁気ハードディスクドライブ (HDD) 装置用ガスケットなどとして好適である。

【背景技術】

【0002】

従来より、磁気ハードディスクドライブ装置をはじめとして、精密電子回路素子、精密電子部品を収納する電子部品容器においては、その収納する電子回路や電子部品を塵埃や湿気などによる障害から保護する目的で電子部品容器を密封し、塵埃や湿気の浸入を防ぐためシール剤またはガスケットが用いられている。

近年、上記シール剤またはガスケットとしては、設備投資や加工費削減を図るため、活性エネルギー線硬化性シール剤組成物をディスペンサーなどを用いて被着体に塗布し、主として紫外線により硬化させることにより製造されるガスケットが主流となっている。この活性エネルギー線硬化性シール剤組成物には、ガスケットとして十分なシール性を得るため、低硬度で柔軟性に富むウレタンアクリレートオリゴマーを主成分とするものが用いられている (例えば、特許文献 1 参照) 。

【0003】

ウレタンアクリレートオリゴマーは、通常、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどのポリオール成分と、ジイソシアネート成分と、分子内に水酸基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマー成分が化学結合した構造を有する。

【特許文献1】国際公開W096/10594

【0004】

上記のようなウレタンアクリレートオリゴマーを、磁気ハードディスクドライブ装置をはじめとする電子部品容器の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物の主成分として用いる場合、シール剤としての重要な性能である低硬度で十分な柔軟性や伸びを向上させるために、上述の繰り返し単位からなる樹脂骨格を高分子量化する必要がある。しかしながら、ウレタンアクリレートオリゴマーの樹脂骨格を高分子量化すると、樹脂骨格の末端に結合する水酸基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマー成分のウレタンアクリレートオリゴマー中における含有量が低下、すなわち、ウレタンアクリレートオリゴマー中の不飽和度が低下してしまう。この不飽和度の低下は、ウレタンアクリレートオリゴマーを主成分とする活性エネルギー線硬化性シール剤の硬化速度の低下や硬化不良の発生など硬化性能の低下をもたらし、また、架橋密度が不十分となる。そのため、活性エネルギー線硬化後のシール剤の物理的・機械的強度の低下や耐久性の低下など活性エネルギー線硬化後のシール剤性能の低下を起こす傾向にあった。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、十分な硬化性能を与えると共に、活性エネルギー線硬化により形成されたシール剤硬化物が低硬度で十分な柔軟性、伸びを持ち、さらに優れた物理的・機械的強度および優れた耐久性を有する、活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を提供することにある。

20

本発明の他の目的は、低硬度で十分な柔軟性、伸びを持ち、さらに優れた物理的・機械的強度および優れた耐久性を有するシール層が形成された部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、数平均分子量が500~3,000のポリカーボネートジオール(a)と、分子中に2個の水酸基と2個のエチレン性不飽和基とを含有する2官能エポキシ(メタ)アクリレート(b)と、ポリイソシアネート(c)とを反応させて得られる数平均分子量が1,000~100,000で、不飽和度が0.1~1mol/kgである不飽和基含有ウレタン樹脂と、(メタ)アクリル酸エステルモノマーとを主成分とする活性エネルギー線硬化性シール剤組成物により上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0007】

すなわち、本発明は、(A)数平均分子量が500~3,000のポリカーボネートジオール(a)と、分子中に2個の水酸基と2個のエチレン性不飽和基とを含有する2官能エポキシアクリレートまたは2官能エポキシメタアクリレート(b)と、ポリイソシアネート(c)とを反応させて得られる数平均分子量が1,000~100,000で、不飽和度が0.1~1mol/kgである不飽和基含有ウレタン樹脂、

(B)アクリル基またはメタアクリル基とエステル結合をしているアルコール残基が、炭素数1~20で、かつ分子量が1,000以下である炭化水素基(酸素原子を含有していてもよい)である、アクリル酸エステルモノマーまたはメタアクリル酸エステルモノマー、および

40

(C)光重合開始剤

上記(A)~(C)成分を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を提供する。

さらに、本発明は、上記活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を部材上に塗布し、活性エネルギー線を照射し硬化させることにより得られるシール層付き部材を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物は、活性エネルギー線硬化により、十

50

分な硬化性能を示し、低硬度で十分な柔軟性、伸びを持ち、かつ優れた物理的・機械的強度および優れた耐久性を有する硬化物を生成する。したがって、このシール剤組成物は、高い信頼性が要求される精密電子回路素子や精密電子部品を収納する電子部品容器を密封するのに好適である。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の成形体を製造するとき使用される活性エネルギー線硬化性シール剤組成物の吐出成形装置の一例を示す概念図。

【図2】実施例9において作成した、シール層が形成された部材（防塵カバー）の平面図。

【図3】気密性試験装置の説明図。

【符号の説明】

【0010】

- 1 X - Y - Z 駆動ロボット制御部
- 2 硬化性組成物供給管
- 3 ディスペンサー
- 4 金属板
- 5 ガスケット
- 6 気密性試験台
- 7 供給管
- 8 水柱マンメーター

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の不飽和基含有ウレタン樹脂（A）は、数平均分子量が500～3,000のポリカーボネートジオール（a）（以下、（a）成分という場合がある。）と、分子中に2個の水酸基と2個のエチレン性不飽和基とを含有する2官能エポキシアクリレートまたは2官能エポキシメタアクリレート（b）（以下、（b）成分という場合がある。）と、ポリイソシアネート（c）（以下、（c）成分という場合がある。）とを反応させて得られる。

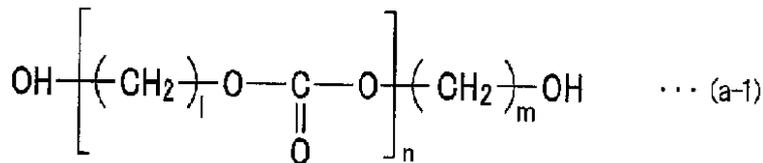
【0012】

ポリカーボネートジオール（a）とは、カーボネート結合を介してポリオールに由来する炭化水素基が連結した高分子鎖と、この高分子鎖の両末端に結合した水酸基とを有するものであって、例えば下記式（a-1）の構造のものが挙げられる。

【0013】

式（a-1）

【化1】



【0014】

式（a-1）中のl、m、nの値は、ポリカーボネートジオール（a）の数平均分子量が500～3,000となるように選ばれる。使用するポリカーボネートジオール（a）の数平均分子量がこの範囲未満であると、形成されるシール剤硬化物の硬度が高く、柔軟性、伸びも乏しくなる場合がある。逆に、この範囲を超えると、ポリカーボネートジオール（a）の結晶性が強くなり、その粘度も上昇するため、製造上取扱いが困難になる場合がある。

【 0 0 1 5 】

式 (a - 1) 中の 1、m、n の値は、原料として使用されるポリオールの種類によって決まる。ポリオールとしては、炭素数が 2 ~ 10 の直鎖および側鎖を持つジオールが挙げられる。具体的には、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, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。これらは、単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。これらのなかでは、1, 5 - ペンタンジオールおよび / または 1, 6 - ヘキサジオールが好ましい。

10

(a) 成分は、1 種の化合物を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

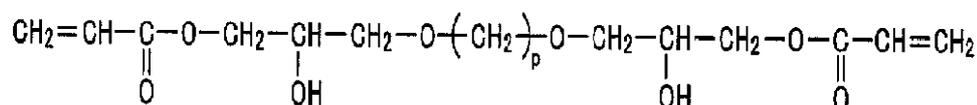
【 0 0 1 6 】

分子中に 2 個の水酸基と 2 個のエチレン性不飽和基とを含有する 2 官能エポキシ (メタ) アクリレート (b) には、例えば、下記式 (b - 1) で表される 2 官能エポキシアクリレート、およびこれらに対応する 2 官能エポキシメタアクリレートが含まれる。

【 0 0 1 7 】

式 (b - 1)

【 化 2 】



20

... (b-1)

【 0 0 1 8 】

式 (b - 1) 中、p は整数であり、好ましくは 2 ~ 6 である。

式 (b - 1) で表される 2 官能エポキシアクリレート、およびこれらに対応する 2 官能エポキシメタアクリレートの具体例としては、プロピレングリコールジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物 (以下、アクリル酸とメタクリル酸とを総称して「 (メタ) アクリル酸」といい、また、アクリレートとメタクリレートとを総称して「 (メタ) アクリレート」ということがある)、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物、エチレングリコールジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物、1, 5 - ペンタンジオールジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物、1, 7 - ヘプタンジオールジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物、1, 8 - オクタンジオールジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物、および水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物などが挙げられる。これらのなかでは、プロピレングリコールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、および 1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物が好ましい。

30

40

(b) 成分は、1 種の化合物を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 9 】

ポリイソシアネート (c) としては、特に制限はないが、例えば、脂肪族系ジイソシアネート化合物、脂環族系ジイソシアネート化合物、芳香族系ジイソシアネート化合物などのジイソシアネート化合物が好ましく使用できる。

具体的には、トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシア

50

ネート)、メチルシクロヘキサン - 2, 4 (または 2, 6) - ジイソシアネート、1, 3 - (イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、フェニルジイソシアネート、ハロゲン化フェニルジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、オクタデシレンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート重合体、ジフェニルメタンジイソシアネートの重合体、ヘキサメチレンジイソシアネートの重合体、3 - フェニル - 2 - エチレンジイソシアネート、クメン - 2, 4 - ジイソシアネート、4 - メトキシ - 1, 3 - フェニレンジイソシアネート、4 - エトキシ - 1, 3 - フェニレンジイソシアネート、2, 4' - ジイソシアネートジフェニルエーテル、5, 6 - ジメチル - 1, 3 - フェニレンジイソシアネート、2, 4' - ジイソシアネートジフェニルエーテル、ベンジジンジイソシアネート、9, 10 - アンスラセンジイソシアネート、4, 4' - ジイソシアネートベンジル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアネートジフェニルメタン、2, 6' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアネートジフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジイソシアネートジフェニル、1, 4 - アンスラセンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、2, 4, 6 - トリレントリイソシアネート、2, 4, 4' - トリイソシアネートジフェニルエーテル、1, 4 - テトラメチレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 10 - デカメチレンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキシルレンジイソシアネート、4, 4' - メチレン - ビス(シクロヘキシルイソシアネート)などを挙げるができる。

10

20

30

40

50

【0020】

(c)成分としては、ジイソシアネート類の他に、トリフェニルメタン - 4, 4', 4' - トリイソシアネート、1, 3, 5 - トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6 - トリイソシアナトトルエン、4, 4' - ジメチルジフェニルメタン - 2, 2', 5, 5' - テトライソシアネートなどの3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量となる量のポリイソシアネート化合物を反応させてなる付加物；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などのビュレットタイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物なども使用できる。これら(c)成分は、1種の化合物を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0021】

上記不飽和基含有ウレタン樹脂の製造においては、(c)成分と反応させる成分として、上述のポリカーボネートジオール(a)と、分子中に2個の水酸基と2個のエチレン性不飽和基とを含有する2官能エポキシ(メタ)アクリレート(b)とを組み合わせ用いる。その結果、(b)成分に由来する十分な硬化性能および優れた物理的・機械的強度および優れた耐久性を備えるとともに、(a)成分に由来する低硬度で優れた柔軟性、伸びを有するシール剤硬化物を形成することができる。

【0022】

ここで(c)成分と反応させる成分として、仮に(b)成分のみを使用した場合には、得られる不飽和基含有ウレタン樹脂は、(b)成分に由来する不飽和度が高いものとなるため、硬化性能は優れる傾向にある。しかしながら、形成されたシール剤硬化物は、硬度が高く、柔軟性や伸びが不十分となり、本来の目的のシール剤硬化物としての性能は良好ではない。また、(c)成分と反応させる成分として、仮に(a)成分のみを使用した場合には、不飽和基含有ウレタン樹脂は(b)成分に由来する不飽和基を含有しないため、

活性エネルギー線硬化自体が困難となる。また、(a)成分の代わりにポリカーボネートジオール以外の他のジオールを使用した場合や、(b)成分の代わりに、2個の水酸基を含有しない2官能エポキシ(メタ)アクリレートを使用した場合にも、本来の目的のシール剤硬化物としての性能が得られなかったり、硬化性能などが不十分となる。

【0023】

不飽和基含有ウレタン樹脂(A)は、数平均分子量が1,000~100,000、好ましくは10,000~50,000であり、不飽和度が0.1~1mol/kg、好ましくは0.1~0.5mol/kgである。数平均分子量が上記範囲未満であると、形成されるシール剤硬化物の硬度が高く、柔軟性、伸びも乏しくなる傾向がある。逆に、上記範囲を超えると、結晶性、粘度が非常に高くなるため製造安定性の確保が難しくなる傾向がある。また、不飽和度が上記範囲未満では、硬化性能が不十分となったり、形成される硬化膜の架橋密度が小さくなり、シール剤硬化物として十分な物理的・機械的強度や耐久性を得られなかったりする傾向がある。逆に、上記範囲を超えると十分な硬化性能は得られるが、シール剤硬化物の硬度が高くなり、柔軟性、伸びに乏しくなる傾向がある。

なお、不飽和度とは、樹脂1kgを製造するにあたって必要な(b)成分のモル数をmolとし、(b)成分1分子中に含まれるラジカル重合性不飽和結合の数を1個とした場合、 x で計算される値である。

【0024】

上記不飽和基含有ウレタン樹脂は、上述した(a)、(b)および(c)成分を反応せしめることにより製造される。

反応は、溶媒の存在下または不存在下に行うことができる。溶媒としては、有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、例えば、炭化水素系、ケトン系、エーテル系、エステル系などの中から化学的に不活性なものをを用いることができる。これらの有機溶媒は反応の終了後に減圧蒸留などで生成された不飽和基含有ウレタン樹脂から除去される。

【0025】

(B)成分である(メタ)アクリル酸エステルモノマーを溶媒として用いることもできる。(B)成分の(メタ)アクリル酸エステルモノマーの具体例としては、後に詳細に説明するが、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(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、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。ただし、(B)成分であっても、分子中に水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーは、上記(a)、(b)および(c)成分を反応せしめる過程で、(c)成分であるポリイソシアネートと反応するため、溶媒として用いることはできない。

(B)成分の(メタ)アクリル酸エステルモノマーや有機溶媒を用いず、(a)、(b)および(c)成分のみを直接反応させて不飽和基含有ウレタン樹脂(A)を製造することもできる。

反応温度は、通常20~250℃であり、50~150℃の範囲が好ましい。反応は、イソシアネート残基が無くなるまで適宜行えばよく、反応時間は通常10分間~48時間である。

【0026】

上記反応は、無触媒でも行うことができるが、所望により、イソシアネート基と水酸基との反応を助長する触媒を使用できる。このような反応触媒としては、従来から公知のものが使用できるが、特に磁気ハードディスクドライブ装置の動作不良原因となる恐れのある化合物を考慮すると、アミン系または有機亜鉛系の化合物が好ましい。アミン系化合物の具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジプロピレンジアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、(2-ヒドロキシエチル)モルホリンエーテルアミン、N-メチルピペラジン、

N, N' - ジメチルピペラジン、N - エンドエチレンピペラジンなどが挙げられる。有機亜鉛系化合物の具体例としては、2 - エチルカプロン酸亜鉛、オクテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛などが使用できる。

触媒を使用する場合、その使用量は、通常、(a) ~ (c) 成分の合計 100 重量部に対して 0.005 ~ 0.5 重量部の範囲である。

【0027】

上記不飽和基含有ウレタン樹脂の製造方法において、(a) 成分、(b) 成分、(c) 成分の反応過程において、不飽和基や(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合反応を防ぐ目的で重合禁止剤を適量添加してもよい。

【0028】

(a) 成分、(b) 成分、(c) 成分の比率は、不飽和基含有ウレタン樹脂に要求される不飽和度、数平均分子量などに応じて決定すればよいが、(a) ~ (c) 成分の合計量に基づき、(a) 成分が 60 ~ 90 重量%、(b) 成分が 2.5 ~ 15 重量%、(c) 成分が 5 ~ 25 重量%であることが好ましい。

【0029】

(B) 成分の(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル基とエステル結合をしているアルコール残基が、炭素数 1 ~ 20 で、かつ分子量が 1,000 以下である炭化水素基(酸素原子を含有していてもよい)である、ラジカル重合可能な(メタ)アクリル酸エステルモノマーが用いられる。より低硬度で十分な柔軟性、伸びを有するシール剤硬化物を得るためには、(メタ)アクリル基を一つ持つ単官能の(メタ)アクリル酸エステルモノマーを使用することが好ましい。

【0030】

単官能の(メタ)アクリル酸エステルモノマーの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n - プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、1 - エチルヘブチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、1 - ブチルアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレートなどの鎖状アルキル(メタ)アクリレート；イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(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、フェノキシ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、アルキルフェノキシ(メタ)アクリレート、アルキルフェノキシエチル(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、ジシクロペンタニル(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、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどの環状構造を持つ(メタ)アクリレート；ヒドロキシメチル(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、3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6 - ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、8 - ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシラウリル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；および、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどのオリゴまたはポリオキシアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0031】

これらの中でも、テトラヒドロフルフリル(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、ノニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(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)アクリレートなどが好ま

10

20

30

40

50

しい。

これらの(メタ)アクリル酸エステルモノマーは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0032】

(C)成分の光重合開始剤としては、光によりラジカルを発生し、そのラジカルが不飽和基含有ウレタン樹脂および(メタ)アクリル酸エステルモノマーのラジカル重合を効率的に開始するものであれば特に制限はなく、公知の光重合開始剤を使用することができる。

例えば、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、ベンゾインイソブチルエーテル、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、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-モルフォリノ(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、2,4,6-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、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシフォスフィンオキシド、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ヒドロキシベンゾフェノン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、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、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロ)-S-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、鉄-アレン錯体、チタノセン化合物などが挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0033】

上述した(A)~(C)各成分の配合比は、(A)、(B)、(C)の合計に基づき、(A)不飽和基含有ウレタン樹脂10~90重量%、(B)(メタ)アクリル酸エステルモノマー10~90重量%、(C)光重合開始剤0.1~10重量%であることが望ましい。

(A)不飽和基含有ウレタン樹脂の配合量が90重量%より多いとシール剤組成物が高粘度になり過ぎてディスペンサーなど塗工機による部材上への塗布が困難になり作業性が大きく低下しやすい。逆に、10重量%未満であるとシール剤硬化物の硬度が高くなり柔軟性や伸びに劣る。(B)(メタ)アクリル酸エステルモノマーの配合量が90重量%より多いとシール剤硬化物の硬度が高くなり柔軟性や伸びに欠けやすい。逆に、10重量%より少ないとシール剤組成物が高粘度になり過ぎてディスペンサーなど塗工機による部材上への塗布が困難になり作業性が低下しやすい。(C)光重合開始剤の配合量が10重量%より多いとシール剤組成物の保存安定性が低下したりシール剤硬化物の物性が低下したり、または磁気ハードディスクドライブ装置などの精密電子部品に悪影響を与えるアウトガスを多く発生する場合がある。逆に、0.1重量%未満であると活性エネルギー線硬化性能が低下する。

【0034】

所望により、本発明のシール剤組成物には、(D)充填剤を含有せしめることができる。(D)成分の充填剤としては、通常硬化性樹脂組成物に用いられる無機または有機充填剤が利用できる。充填剤は、微粒子状のものが好ましい。例えば、無機充填剤としては、シリカ、石英微粉末、炭酸カルシウム、マイカ、タルク、二酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、亜鉛華、ガラス繊維などが使用できる。有機充填剤としては、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、フェノール系樹脂、シリコン系樹脂、ウレタン系樹脂などの合成樹脂系微粒子が使用できる。これらの充填剤粒子の平均一次粒子径は、1nm~20μmが好ましい。これらの充填剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0035】

その他、必要に応じ本発明の効果を損ねない範囲で、重合禁止剤、熱安定剤、光安定剤

、老化防止剤、密着性付与剤、分散助剤、レベリング剤、顔料、染料、熱重合開始剤、可塑剤などを適宜添加することができる。

【0036】

本発明の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を適用することができる。例えば、前述した(A)～(C)成分または(A)～(D)成分および必要に応じ用いられる添加剤成分を、温度調節可能な混練機、例えば一軸押出機、二軸押出機、プラネタリーミキサー、二軸ミキサー、高せん断型ミキサーなどを用いて混練することにより製造することができる。反応溶媒として(B)成分を用いて(A)成分の調製を行った場合は、その反応混合物をそのまま、(A)成分と(B)成分との混成物として用いることができる。

10

【0037】

本発明の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を硬化させる活性エネルギー線には特に制限はなく、例えば紫外線、可視光線、レーザー光、(近赤外線、可視光レーザー、紫外線レーザーなど)が挙げられ、その照射量は、通常0.2～15,000mJ/cm²、好ましくは1～10,000mJ/cm²である。

【0038】

本発明の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物からなるシール層付き部材あるいはシール層付き磁気ハードディスクドライブ装置用部材は、前記エネルギー線硬化性シール剤組成物を部材上に塗布した後、活性エネルギー線照射することによって硬化させて形成される。塗布は任意の方法で行うことができる。硬化に使用される活性エネルギー線は前述の通り特に制限はなく、例えば紫外線、可視光線、レーザー光、(近赤外線、可視光レーザー、紫外線レーザーなど)が挙げられ、その照射量は、通常0.2～15,000mJ/cm²、好ましくは1～10,000mJ/cm²である。

20

【実施例】

【0039】

以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。

硬化性シール剤組成物および硬化物の評価は、下記の方法により行い、その評価結果を表1に示した。これらの評価に用いた試験片は以下のように作製した。評価項目(2)～(5)については、実施例または比較例の組成物を、石英ガラス板上に展延し、厚さ2mmのスペーサーをあてがって石英ガラスを重ねた。これに2,000mJ/cm²の照射量の紫外線を照射して硬化シートを作製し、各種評価に用いた。評価項目(6)および(7)については、縦102mm、横146mmの大きさの磁気ハードディスクドライブ装置の防塵カバー用金属板の脱脂を行い、該金属板上にガスケットを形成した。すなわち、図1に示す塗布ロボット(X-Y-Z駆動ロボット制御部1を有する)を用いて、供給管2を通じて供給される実施例または比較例の組成物をディスペンサー3により金属板上に塗布して、ガスケットを形成した。塗布物は、2,000mJ/cm²の照射量の紫外線を照射して硬化させ、図2の平面図のように形成されたガスケット5付き防塵カバーを作製し、評価に用いた。

30

【0040】

(1)硬化性：実施例または比較例の組成物を石英ガラス板上に展延し、アプリケーションにて約100μmの膜厚でコーティングし、200mJ/cm²の照射量の紫外線を照射した。硬化膜の表面を指で触る指触評価を実施し、次の3段階で評価した。

40

タックが全く認められないものを良好として「○」、明らかにタックが認められるものを不良として「×」、これらの間の感触のものを「△」として表1に示した。

(2)硬度：JIS K 6253に準じて、ショア硬度Aを測定し、シール材料として好適なショア硬度A15～45を「○」、それより高い硬度を「×」として表1に示した。

【0041】

(3)伸び率：JIS K 6251に準じて測定した。伸び率の数値が大きいほどシール時の追従性に優れている。そこでシール材料として好適な伸び率200%以上を「○」

50

」、100%以下を「×」、その間を「 」として表1に示した。

(4)引張り強度：JIS K 6251に準じて測定した。数値の大きいほどシール材料として強度に優れる。測定値を表1に示した。

(5)引裂き強度：JIS K 6252に順じて測定した。数値の大きいほどシール材料として強度に優れる。測定値を表1に示した。

【0042】

(6)気密性：25の恒温室内にある、図3に示す試験装置を用いてガスケットの気密性を定した。即ち、試験台6の上にガスケット5が下になるように金属板4を置いて固定治具(図示せず)で台に固定する。次いで、給気管7を通じて空気を金属板4の下面空間部に送り、30mmの水柱の圧力になった時点で空気を封ずる。10分後にマンメーター8を読み、30mm水柱が維持されていれば合格、僅かでも低下していれば不合格と判定した。

(7)耐久性：ガスケット面を上にして金属板を40、相対湿度90%の雰囲気中に500時間放置した後、25の恒温室内で1時間置いてから、上記(6)気密性試験と同じ方法により、気密性を評価し、同じ基準で合格「」、不合格「×」を判定した。

【0043】

[実施例1]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた1Lの4口フラスコに、(a)成分として1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールとのポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ社製PDCLT-5652、数平均分子量：2,000)341gと、(b)成分として1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物(昭和高分子社製リポキシSP-16LDA)17gと(c)成分としてイソホロンジイソシアネート43gを投入し、さらに(B)成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート377gを希釈剤として投入して、70において約48時間攪拌し反応させた。反応終了は、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が消失していることにより確認した。

【0044】

この後さらに、(C)成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア184を24g加えて30分間攪拌し完全に溶解した。

このようにして、数平均分子量30,000、不飽和度0.23mol/kgの(A)成分：不飽和基含有ウレタン樹脂50重量%と(B)成分：(メタ)アクリル酸エステルモノマー47重量%と(C)成分：光重合開始剤3重量%からなる活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を得た。

【0045】

[実施例2]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた1Lの4口フラスコに、(a)成分として1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールとのポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ社製PDCLT-5652、数平均分子量：2,000)348gと、(b)成分として1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物(昭和高分子社製リポキシSP-16LDA)11gと(c)成分としてイソホロンジイソシアネート42gを投入し、さらに(B)成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート377gを希釈剤として投入して、70において約48時間攪拌し反応させた。反応終了は、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が消失していることにより確認した。

【0046】

この後さらに、(C)成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア184を24g加えて30分間攪拌し完全に溶解した。

このようにして、数平均分子量30,000、不飽和度0.11mol/kgの(A)成分：不飽和基含有ウレタン樹脂50重量%と(B)成分：(メタ)アクリル酸エステルモノマー47重量%と(C)成分：光重合開始剤3重量%からなる活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を得た。

【0047】

10

20

30

40

50

[実施例 3]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 1 L の 4 口フラスコに、(a) 成分として 1, 6 - ヘキサンジオール のポリカーボネートジオール (日本ポリウレタン社製ニッポラン N - 9 8 0 R、数平均分子量：2, 0 0 0) 3 4 1 g と、(b) 成分として 1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物 (昭和高分子社製リボキシ S P - 1 6 L D A) 1 7 g と (c) 成分としてイソホロンジイソシアネート 4 3 g を投入し、さらに (B) 成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート 4 0 1 g を希釈剤として投入して、7 0 °C において約 4 8 時間攪拌し反応させた。反応終了は、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が消失していることにより確認した。

【 0 0 4 8 】

この後さらに、(C) 成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア 1 8 4 を 2 4 g 加えて 3 0 分間攪拌し完全に溶解した。

このようにして、数平均分子量 3 0, 0 0 0、不飽和度 0. 2 3 mol / kg の (A) 成分：不飽和基含有ウレタン樹脂 5 0 重量% と (B) 成分：(メタ) アクリル酸エステルモノマー 4 7 重量% と (C) 成分：光重合開始剤 3 重量% からなる活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を得た。

【 0 0 4 9 】

[実施例 4]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 1 L の 4 口フラスコに、(a) 成分として 1, 5 - ペンタンジオールと 1, 6 - ヘキサンジオールとのポリカーボネートジオール (旭化成ケミカルズ社製 P D C L T - 5 6 5 2、数平均分子量：2, 0 0 0) 3 4 8 g と、(b) 成分としてプロピレングリコールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物 (共栄社化学製エポキシエステル 7 0 P A) 1 1 g と (c) 成分としてイソホロンジイソシアネート 4 2 g を投入し、さらに (B) 成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート 3 7 7 g を希釈剤として投入し、7 0 °C において約 4 8 時間攪拌し反応させた。反応終了は、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が消失していることにより確認した。

【 0 0 5 0 】

この後、さらに、(C) 成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア 1 8 4 を 2 4 g 加えて 3 0 分間攪拌し完全に溶解した。

このようにして、数平均分子量 3 0, 0 0 0、不飽和度 0. 1 1 mol / kg の (A) 成分：不飽和基含有ウレタン樹脂 5 0 重量% と (B) 成分：(メタ) アクリル酸エステルモノマー 4 7 重量% と (C) 成分：光重合開始剤 3 重量% からなる活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を得た。

【 0 0 5 1 】

[実施例 5]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 1 L の 4 口フラスコに、(a) 成分として 1, 5 - ペンタンジオールと 1, 6 - ヘキサンジオールとのポリカーボネートジオール (旭化成ケミカルズ社製 P D C L T - 5 6 5 0 J、数平均分子量：8 0 0) 2 7 8 g と、(b) 成分として 1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物 (昭和高分子社製リボキシ S P - 1 6 L D A) 3 4 g と (c) 成分としてイソホロンジイソシアネート 8 8 g を投入し、さらに (B) 成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート 3 7 6 g を希釈剤として投入して、7 0 °C において約 4 8 時間攪拌し反応させた。反応終了は、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が消失していることにより確認した。

【 0 0 5 2 】

この後、さらに、(C) 成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア 1 8 4 を 2 4 g 加えて 3 0 分間攪拌し完全に溶解した。

このようにして、数平均分子量 1 7, 0 0 0、不飽和度 0. 4 7 mol / kg の (A) 成分：不飽和基含有ウレタン樹脂 5 0 重量% と (B) 成分：(メタ) アクリル酸エステルモノマー 5 0 重量% と (C) 成分：光重合開始剤 3 重量% からなる活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

[実施例 6]

(B) 成分を、テトラヒドロフルフリルアクリレートからフェノキシジエチレングリコールアクリレートに置き換える以外は、実施例 1 と全く同じ操作を行い、数平均分子量 30, 000、不飽和度 0.23 mol/kg の (A) 成分：不飽和基含有ウレタン樹脂 50 重量% と (B) 成分：(メタ) アクリル酸エステルモノマー 47 重量% と (C) 成分：光重合開始剤 3 重量% からなる活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を得た。

【 0 0 5 4 】

[実施例 7]

(B) 成分を、テトラヒドロフルフリルアクリレート 188.5 g とフェノキシジエチレングリコールアクリレート 188.5 g の混合物に置き換える以外は、実施例 1 と全く同じ操作を行い、数平均分子量 30, 000、不飽和度 0.23 mol/kg の (A) 成分：不飽和基含有ウレタン樹脂 50 重量% と (B) 成分：(メタ) アクリル酸エステルモノマー 47 重量% と (C) 成分：光重合開始剤 3 重量% からなる活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を得た。

10

【 0 0 5 5 】

[実施例 8]

内容積 2 L のプラネタリーミキサーに、実施例 1 と全く同様にして製造した活性エネルギー線硬化性シール剤組成物 600 g と (D) 成分：充填剤としてシリカ粉 (商品名アエロジル 200、日本アエロジル株式会社製) 48 g を投入し、60 において約 6 時間攪拌し、(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分の総計 100 重量部に対し、さらに (D) 充填剤を 8 重量部含む活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を得た。

20

【 0 0 5 6 】

[比較例 1]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 1 L の 4 口フラスコに、(a) 成分のポリカーボネートジオールに替えてポリプロラクトンジオール (ダイセル社製 PCL-220N、数平均分子量：2,000) 341 g と、(b) 成分として 1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物 (昭和高分子社製リポキシ SP-16LDA) 17 g と (c) 成分としてイソホロンジイソシアネート 43 g を投入し、さらに (B) 成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート 377 g を希釈剤として投入して、70 において約 48 時間攪拌し反応させた。反応終了は、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が消失していることにより確認した。

30

【 0 0 5 7 】

この後さらに、(C) 成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア 184 を 24 g 加えて 30 分間攪拌し完全に溶解した。

このようにして、数平均分子量 30, 000、不飽和度 0.23 mol/kg の不飽和基含有ウレタン樹脂 50 重量% と (B) 成分：(メタ) アクリル酸エステルモノマー 47 重量% と (C) 成分：光重合開始剤 3 重量% からなる組成物を得た。

【 0 0 5 8 】

[比較例 2]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 1 L の 4 口フラスコに、(b) 成分として 1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物 (昭和高分子社製リポキシ SP-16LDA) 280.2 g と (c) 成分としてイソホロンジイソシアネート 120 g を投入し、(a) 成分のポリカーボネートジオールは添加せずに、ここに (B) 成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート 376.2 g を希釈剤として投入し 70 において約 48 時間攪拌し反応させた。反応終了は、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が消失していることにより確認した。

40

【 0 0 5 9 】

この後さらに、(C) 成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア 184 を 24 g 加えて 30 分間攪拌し完全に溶解した。

50

このようにして、数平均分子量 4,000、不飽和度 3.8 mol/kg の不飽和基含有ウレタン樹脂 50 重量% と (B) 成分：(メタ)アクリル酸エステルモノマー 47 重量% と (C) 成分：光重合開始剤 3 重量% からなる組成物を得た。

【0060】

[比較例 3]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 1 L の 4 口フラスコに、(a) 成分として 1,5-ペンタンジオールと 1,6-ヘキサジオールとのポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ社製 PDC L T-5652、数平均分子量：2,000) 360 g と、(c) 成分としてイソホロンジイソシアネート 40 g を投入し、(b) 成分の分子中に 2 個の水酸基と 2 個のエチレン性不飽和基とを含有する 2 官能エポキシ(メタ)アクリレートは添加せずに、ここに (B) 成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート 376 g を希釈剤として投入して、70 において約 48 時間攪拌し反応させた。反応終了は、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が消失していることにより確認した。

10

【0061】

この後さらに、(C) 成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア 184 を 24 g 加えて 30 分間攪拌し完全に溶解した。

このようにして、数平均分子量 30,000、不飽和度 0 mol/kg の不飽和基を含有しないウレタン樹脂 50 重量% と (B) 成分：(メタ)アクリル酸エステルモノマー 47 重量% と (C) 成分：光重合開始剤 3 重量% からなる組成物を得た。

【0062】

20

[比較例 4]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 1 L の 4 口フラスコに、(a) 成分として 1,5-ペンタンジオールと 1,6-ヘキサジオールとのポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ社製 PDC L T-5652、数平均分子量：2,000) 325 g と、(b) 成分に替えてグリシジルメタクリレートのアクリル酸付加物(新中村化学社製 NK エステル 701A) 25 g と、(c) 成分としてイソホロンジイソシアネート 50 g を投入し、さらに (B) 成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート 376 g を希釈剤として投入して、70 において約 48 時間攪拌し反応させた。反応終了は、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が消失していることにより確認した。

【0063】

30

この後さらに、(C) 成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア 184 を 24 g 加えて 30 分間攪拌し完全に溶解した。

このようにして、数平均分子量 15,000、不飽和度 0.56 mol/kg の不飽和基含有ウレタン樹脂 50 重量% と (B) 成分：(メタ)アクリル酸エステルモノマー 47 重量% と (C) 成分：光重合開始剤 3 重量% からなる組成物を得た。

【0064】

[比較例 5]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 1 L の 4 口フラスコに、(A) 成分の代わりに、ウレタンアクリレートオリゴマー(カヤラッド U X - 3301、日本化薬社製、重量平均分子量：6,200) 400 g と (B) 成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート 376 g と (C) 成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア 184 を 24 g 加えて 60 において 1 時間攪拌し、完全に溶解し均一となるまで混合した。

40

このようにして、ウレタンアクリレートオリゴマー 50 重量% と (B) 成分：(メタ)アクリル酸エステルモノマー 47 重量% と (C) 成分：光重合開始剤 3 重量% の組成物を得た。

【0065】

[比較例 6]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 1 L の 4 口フラスコに、(A) 成分の代わりに、ウレタンアクリレートオリゴマー(カヤラッド U X - 3204、日本化薬社製、重量平均分

50

子量：9,200)400gと(B)成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート376gと(C)成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア184を24g加えて60において1時間攪拌し、完全に溶解し均一となるまで混合した。

このようにして、ウレタンアクリレートオリゴマー50重量%と(B)成分：(メタ)アクリル酸エステルモノマー47重量%と(C)成分：光重合開始剤3重量%の組成物を得た。

【0066】

[比較例7]

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた1Lの4口フラスコに、(A)成分の代わりに、ウレタンアクリレートオリゴマー(UA-344PZ-A、新中村化学工業社製、重量平均分子量：13,000)400gと(B)成分であるテトラヒドロフルフリルアクリレート376gと(C)成分の光重合開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア184を24g加えて60において1時間攪拌し、完全に溶解し均一となるまで混合した。

このようにして、ウレタンアクリレートオリゴマー50重量%と(B)成分：(メタ)アクリル酸エステルモノマー47重量%と(C)成分：光重合開始剤3重量%からなる組成物を得た。

【0067】

[実施例9]

縦102mm、横146mmの大きさの磁気ハードディスクドライブ装置の防塵カバー用金属板の脱脂を行い、図1に示す要領で塗布ロボットを用いて、金属板上に形成すべきガスケット形状に、ディスペンサーより実施例1の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物を塗布し、2,000mJ/cm²の照射量の紫外線を照射して硬化させ、図2の平面図のように形成されたガスケット付き防塵カバー(シール層付き部材)を作製した。

図2において、金属板4の周辺部に、金属板と接する部分の幅2mm、金属板面からの高さ1mmのガスケット5が形成されている。活性エネルギー線硬化性シール剤組成物は、吐出された後に紫外線により硬化され、ほぼ半円形の断面を有して金属板に接着していた。

【0068】

ガスケットは成形されるとともに所定の位置にセッティングされているので、簡便且つ効率的に製造することができる。また、表1の各種評価結果より製造されたガスケット付き防塵カバー(シール層付き部材)は、磁気ハードディスク装置をはじめとして、精密電子回路素子、精密電子部品などを収納する電子部品容器のシール層付き部材として優れた性能を与えることがわかった。

【0069】

【表1】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○
硬度	○	○	○	○	○	○	○	○
伸び率	○	○	○	○	○	○	○	○
引張り強度 (Mpa)	7.3	6.7	7.6	6.4	9.5	6.9	7.1	7.5
引裂き強度 (N/mm)	8.1	7.5	8.4	7.3	10.7	7.7	7.9	8.8
気密性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐久性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0070】

10

20

30

40

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
硬化性	×	○	*	△	○	△	×
硬度	○	×	—	○	×	○	○
伸び率	○	×	—	×	×	○	○
引張り強度 (Mpa)	2.3	—	—	—	—	3.7	2.8
引裂き強度 (N/mm)	3.6	—	—	—	—	5.5	4.9
気密性	○	×	—	×	×	○	○
耐久性	×	—	—	—	—	×	×

注： * 硬化せず

【産業上の利用可能性】

【0071】

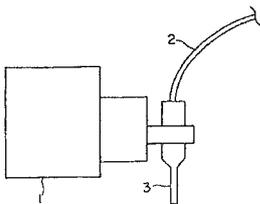
本発明の活性エネルギー線硬化性シール剤組成物は、活性エネルギー線硬化により、十分な硬化性能を示し、低硬度で十分な柔軟性、伸びを持ち、かつ優れた物理的・機械的強度および優れた耐久性を有する硬化物を生成する。

上記の特性を活かして、本発明のシール剤組成物は、高い信頼性が要求される精密電子回路素子や精密電子部品を収納する電子部品容器を密封するのに適しており、特に電子計算機などの記憶装置として用いられる磁気ハードディスクドライブ（HDD）装置用ガスケットなどとして好適である。

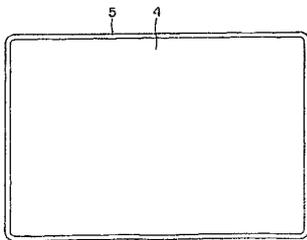
10

20

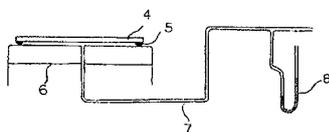
【図1】



【図2】



【図3】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/061017
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K3/10(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G18/67(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) C09K3/10, C08F290/14, C08G18/67 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 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009 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.
Y	JP 2008-127475 A (Negami Chemical Industrial Co., Ltd.), 05 June, 2008 (05.06.08), Claims; examples; Par. Nos. [0008], [0012], [0013] (Family: none)	1-10
Y	JP 2007-314779 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 06 December, 2007 (06.12.07), Claims; examples; Par. No. [0031] (Family: none)	1-10
Y	JP 2005-060465 A (Bridgestone Corp.), 10 March, 2005 (10.03.05), Par. Nos. [0002], [0015] (Family: none)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 11 August, 2009 (11.08.09)		Date of mailing of the international search report 25 August, 2009 (25.08.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/061017									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K3/10(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G18/67(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. C09K3/10, C08F290/14, C08G18/67											
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 <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>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009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	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009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									
Y	JP 2008-127475 A (根上工業株式会社) 2008.06.05 【特許請求の範囲】、【実施例】、【0008】、【0012】、【0013】 (ファミリーなし)	1-10									
Y	JP 2007-314779 A (三洋化成工業株式会社) 2007.12.06 【特許請求の範囲】、【実施例】、【0031】 (ファミリーなし)	1-10									
Y	JP 2005-060465 A (株式会社ブリヂストン) 2005.03.10 【0002】、【0015】 (ファミリーなし)	1-10									
<input 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。									
* 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 11.08.2009		国際調査報告の発送日 25.08.2009									
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) 小石 真弓	4V 9727								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3483								

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4H017 AA04 AA20 AA24 AA25 AA27 AB01 AB03 AC08 AC14 AC15
 AC19 AD01 AD02 AE04 AE05
 4J034 DA01 DB04 DF02 FA04 FB01 FC03 FD01 FE02 HA01 HA07
 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC71 HC73 LA13 LA23 LA33
 QB11 RA08
 4J127 AA03 AA04 BA041 BA051 BB041 BB081 BB131 BB221 BC031 BC151
 BD441 BD461 BE34Y BE341 BF14Z BF141 BF29Y BF291 BF62Z BF621
 BG04Z BG041 BG09Z BG091 BG12Y BG121 BG17Y BG171 BG28Z BG281
 CB151 CC031 CC121 CC181 FA15 FA41

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。