

力、低い硬化収縮等の特徴を有するが、被着体表面の湿気や僅かな塩基性汚れによる硬化不良の発生や、強酸が系内に残存するため金属や無機材質の被着体を使用すると腐食を引き起こすという問題がある。

【0003】

このようなカチオン系硬化の問題を解決する一つ的手段として、光照射によって塩基性化合物を発生する光塩基発生剤によるアニオン硬化の研究が近年行われている。このような光塩基発生剤としては、例えば、カルバメート誘導体やオキシムエステル誘導体が一般的に知られており、これらの化合物は光照射によって1級または2級アミン類を発生し、エポキシ樹脂の重合硬化に利用されている（非特許文献1）。光により塩基触媒を発生させる技術は既に技術的によく知られており、フォトレジスト技術に多く利用されている。狭線幅レジストにおいては現像されたエッジの寸法安定性を求めるために、停止反応が少ないアニオン重合型の硬化形態が多く利用される（非特許文献2、特許文献1～3）。光発生された塩基性物質によりエポキシ樹脂を硬化させる手法において、その代表的な塩基性化合物にアミン類が挙げられるが、これらのアミン類は今日まで最も有用な光発生される塩基である。例えば、置換されたベンジルカルバメート誘導体は光照射により1級および2級アミンを発生する。（非特許文献3～5）。

10

【0004】

しかしながら、これらのほとんどの化合物は発生効率が低く、また光照射によって発生する塩基性化合物が1級または2級アミンであるため塩基性が低く、エポキシ樹脂を十分に硬化するための触媒活性を持たないという問題がある。

20

より塩基性の大きい、第三アミン類を光化学的に発生させ得る光塩基発生剤として、芳香族系アミンイミド化合物が報告されており（特許文献4、5）、エポキシ樹脂と多価チオール化合物類等との付加硬化反応において光照射後に加熱硬化開始温度が低くなる事例が報告されている。また、芳香族系アミンイミド化合物と一重項・三重項増感剤、すなわち水素引き抜き型ラジカル発生剤との組み合わせ（特許文献5）についても報告がある。

【0005】

しかしながらこれら芳香族系アミンイミド化合物は結晶性が高く、樹脂への溶解性が限られていたり、光照射後の加熱硬化温度も十分に低いものではなかった。従来よりアミンイミド化合物が加熱により分解しクルチウス転移を経て3級アミンを発生することはよく知られており、低い温度の加熱により分解し3級アミンを発生するアミンイミド化合物として、カルボニル炭素に結合する炭素に水酸基が結合している構造を持つアミンイミド化合物が知られている（特許文献6）。しかしながらこれらの加熱分解温度が低いアミンイミド化合物の光活性については知られていない。

30

【非特許文献1】：Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Ed. by G. Bradley, John Wiley and Sons Ltd. (1998, p479～p545)

【非特許文献2】Pure and Appl. Chem., 64, 1239 (1992)

【非特許文献3】J. Org. Chem., 55, 5919 (1990)

40

【非特許文献4】Polym. Mat. Sci. Eng., 64, 55 (1991)

【非特許文献5】Macromol., 28, 365 (1995)

【特許文献1】欧州特許第599571号公報

【特許文献2】欧州特許第555749号公報

【特許文献3】特開平4 330444号公報

【特許文献4】国際公開特許WO2002/051905号公報

【特許文献5】特開2003-26772号公報

【特許文献6】特開2000-229927号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0013】

上記アミンイミド構造を有する化合物の合成には、公知の方法を用いることができる。例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering、John Wiley & Sons Ltd.、(1985年)、第1巻、p740に記載されているように、対応するカルボン酸エステルとハロゲン化ヒドラジン及びナトリウムアルコキサイドとの反応やカルボン酸エステルとヒドラジン及びエポキシ化合物との反応から得ることができる。

本発明に用いられる(A)光塩基発生剤としてのアミンイミド化合物の合成方法は特に限定されるものではないが、合成の簡便性、安全性を考慮すると、カルボン酸エステルとヒドラジン及びエポキシ化合物からの合成法が好ましい。その場合の合成温度と時間に関しては特に制限を受けないが、一般的には0~100の温度で30分~7日間攪拌することによって目的のアミンイミド構造を有する化合物を得ることができる。好ましくは本発明のアミンイミド化合物は従来光塩基発生剤として知られている芳香族アミンイミド等に較べ熱分解温度が低いという特徴を有するため、副反応の抑制と生成するアミンイミドの熱分解の抑制の為、合成反応初期の温度を0~25の範囲内に、最終段階における温度を60以下に調節することが好ましい。

【0014】

この合成法の場合に用いられる本発明のアミンイミド化合物の原料としてのカルボン酸エステルは、分子内に $-CH(OH)COO-$ 構造を有する単官能または多官能のカルボン酸エステル化合物であれば良い。例えば乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヒドロキシ-n-酪酸エチル、2-ヒドロキシ-n-カプロン酸エチル、マンデル酸エチル、グリコール酸エチル、グリコール酸メチル、ロイシン酸イソプロピル、酒石酸ジメチル等が挙げられるがこの限りではない。多官能カルボン酸エステル化合物を用いると、分子内に複数のアミンイミド構造を有するアミンイミド化合物を得ることができる。ヒドラジン化合物については特に限定されるものではないが、原料の入手のしやすさや発生する光塩基性物質の塩基性の高さ等から1,1-ジメチルヒドラジンが好ましい。またもう一つの原料であるエポキシ化合物は分子中に1つ以上のエポキシ基を有する化合物であればよい。例えばプロピレンオキシド、グリシロール、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ターシャリーブチルフェノールグリシジルエーテル等の単官能エポキシ化合物の他、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから誘導されるジグリシジルエーテル等の所謂エピ-ビス型液状エポキシ樹脂、脂肪族・芳香族アルコールとエピクロルヒドリンから誘導されるポリグリシジルエーテル、多塩基酸とエピクロルヒドリンから誘導されるポリグリシジルエステル、水添ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから誘導されるポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物も用いることができる。多官能エポキシ樹脂を用いると、分子内に複数のアミンイミド構造を有するアミンイミド化合物を得ることができる。

【0015】

本発明の(A)アミンイミド化合物は、エネルギー線の照射によって塩基を発生するため、塩基性触媒により反応速度が変化する反応系の光活性触媒または遅延剤として有効である。また、本発明の一つの態様では、前記(A)アミンイミド化合物を(B)塩基性触媒により重合反応または別の形態に転換される1種以上の化合物と混合することで、重合反応性(硬化性)の組成物としている。

前記(B)塩基性触媒により重合反応または別の形態に転換される1種以上の化合物としては、既知の塩基性触媒により重合する反応系(樹脂、組成物)が利用できる。例えば、マイケル付加反応、エポキシ化合物の塩基性触媒による単独重合、エポキシ化合物および/または(メタ)アクリレート化合物および/またはエピスルフィド化合物と、チオール、アミノ、フェノール、イソシアネート、カルボキシルおよび/または酸無水物基を含む化合物との重合、ヒドロキシおよび/またはチオール基含有化合物とイソシアネート含

10

20

30

40

50

有化合物の重合、シアノアクリレート化合物の重合等があるがこの限りではない。

本発明のアミンイミド化合物を用いて活性エネルギー線（光）硬化（重合）性の組成物を得る場合、硬化性（重合性）樹脂や組成物として、エポキシ樹脂やそれを主成分とする組成物、またはエポキシ樹脂とポリチオール化合物を主成分とする組成物を用いることが好適であるが、これらに限定されない。

また、本発明の組成物における（A）アミンイミド化合物の配合量は、（B）塩基性触媒により重合反応または別の形態に転換される1種以上の化合物の種類により変化するがね、例えば成分（B）としてエポキシ樹脂を選択した場合は、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1～50重量部であることが望ましく、さらに好ましくは0.5～30重量部である。0.1重量部未満であると硬化性が不足し、50重量部を超えると耐熱性や強度などの硬化物の特性が悪くなる。

【0016】

成分（B）として好ましく用いられるエポキシ樹脂とは、分子内にエポキシ基を2つ以上有する化合物であり、具体例としてはビスフェノールAとエピクロルヒドリンから誘導されるジグリシジルエーテル、及びその誘導體、ビスフェノールFとエピクロルヒドリンから誘導されるジグリシジルエーテル、及びその誘導體等の所謂エピ・ビス型液状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、脂肪族・芳香族アルコールとエピクロルヒドリンから誘導されるグリシジルエーテル、多塩基酸とエピクロルヒドリンから誘導されるグリシジルエステル、及びその誘導體、水添（水素添加）ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから誘導されるグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジベート等の脂肪族環状エポキシ、及びその誘導體、5,5'-ジメチルヒダントイン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネート、イソブチレンから誘導される置換型エポキシ等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。市販されているエポキシ樹脂製品としては、例えばジャパンエポキシレジン株式会社製のJERコート828、1001、801、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000、大日本インキ工業株式会社製のエピクロン830、835LV、HP4032D、703、720、726、HP820、旭電化工業株式会社製のEP4100、EP4000、EP4080、EP4085、EP4088、EPU6、EPR4023、EPR1309、EP49-20、ナガセケムテックス株式会社製デナコールEX411、EX314、EX201、EX212、EX252、等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、それぞれ単独で用いることも、また二種以上を混合して用いても良い。これらのうち、エピ・ビス型エポキシ樹脂を用いると価格および硬化性、硬化物の接着性、物理強度等にバランスの良い組成物が得られる。また脂肪族、環状脂肪族エポキシ化合物を用いると硬化物の柔軟性、透明性、耐候性に優れた組成物が得られる。

【0017】

前記エポキシ樹脂と併用して使用されるポリチオール化合物とは、分子内にチオール基を2つ以上有する化合物であれば良い。具体例としては、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリストールテトラキスチオプロピオネート、エチレングリコールビスチオグリコレート、1,4-ブタンジオールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリストールテトラキスチオグリコレート、ジ(2-メルカプトエチル)エーテル、1,4-ブタンジチオール、1,3,5-トリメルカプトメチルベンゼン、4,4'-チオジベンゼンチオール、1,3,5-トリメルカプトメチル-2,4,6-トリメチルベンゼン、2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン、末端チオール基含有ポリエーテル、末端チオール基含有ポリチオエーテル、エポキシ化合物と硫化水素との反応によって得られるチオール化合物、ポリチオール化合物とエポキシ化合物との

10

20

30

40

50

反応によって得られる末端チオール基を有するチオール化合物等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。市販されているチオール化合物の製品としては、例えばジャパンエポキシレジン株式会社製のJERメートQX11、QX12、JERキュアQX30、QX40、QX60、QX900、カプキュアCP3-800、淀化学株式会社製のOTG、EGTG、TMTG、PETG、3-MPA、TMTTP、PETTP、東レファインケミカル株式会社製チオコールLP-2、LP-3、ポリチオールQE-340M等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、それぞれ単独で用いることも、また二種以上を混合して用いても良い。より好ましいチオール化合物は、貯蔵安定性の面からは塩基性不純物の極力少ないものである。また硬化物の耐熱性の面からは分子内に芳香環を含むチオール化合物がより好ましい。本発明の組成物におけるチオール化合物の配合量については特に範囲を限定するものではないが、好ましくは組成物中のエポキシ化合物のエポキシ当量に対し、チオール当量比で0.5~2.0の範囲内、より好ましくは0.8~1.3の範囲内で加えることができる。上記の範囲内でチオール化合物を加えると、より硬化速度および硬化物の強度や耐熱性のバランスに優れた組成物を得ることができる。

【0018】

本発明では、前記成分(A)及び(B)を主成分とする組成物に、さらに(C)活性エネルギー線ラジカル発生剤を添加すると、より組成物の光活性を高めることができる。活性エネルギー線ラジカル発生剤には公知の水素引き抜き型ラジカル発生剤および/または開裂型ラジカル発生剤を用いることができる。水素引き抜き型ラジカル発生剤の例としては、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1-フルオロナフタレン、1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン、1-ブロモナフタレン、2-ブロモナフタレン、1-ヨードナフタレン、2-ヨードナフタレン、1-ナフトール、2-ナフトール、1-メトキシナフタレン、2-メトキシナフタレン、1,4-ジシアノナフタレン等のナフタレン誘導体、アントラセン、1,2-ベンズアントラセン、9,10-ジクロロアントラセン、9,10-ジブロモアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9-シアノアントラセン、9,10-ジシアノアントラセン、2,6,9,10-テトラシアノアントラセン等のアントラセン誘導体、ピレン誘導体、カルバゾール、9-メチルカルバゾール、9-フェニルカルバゾール、9-プロペ-2-イニル-9H-カルバゾール、9-プロピル-9H-カルバゾール、9-ビニルカルバゾール、9H-カルバゾール-9-エタノール、9-メチル-3-ニトロ-9H-カルバゾール、9-メチル-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾール、9-オクタノイルカルバゾール、9-カルバゾールメタノール、9-カルバゾールプロピオン酸、9-カルバゾールプロピオニトリル、9-エチル-3,6-ジニトロ-9H-カルバゾール、9-エチル-3-ニトロカルバゾール、9-エチルカルバゾール、9-イソプロピルカルバゾール、9-(エトキシカルボニルメチル)カルバゾール、9-(モルホリノメチル)カルバゾール、9-アセチルカルバゾール、9-アリルカルバゾール、9-ベンジル-9H-カルバゾール、9-カルバゾール酢酸、9-(2-ニトロフェニル)カルバゾール、9-(4-メトキシフェニル)カルバゾール、9-(1-エトキシ-2-メチル-プロピル)-9H-カルバゾール、3-ニトロカルバゾール、4-ヒドロキシカルバゾール、3,6-ジニトロ-9H-カルバゾール、3,6-ジフェニル-9H-カルバゾール、2-ヒドロキシカルバゾール、3,6-ジアセチル-9-エチルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメトキシ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-ベンゾイル安息香酸メチルエステル、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、芳香族カルボニル化合物、[4-(4-メチルフェニルチオ)フェニル]-フェニルメタノン、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、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-ジメチルチオキサントン、2

10

20

30

40

50

、4 - ジエチルチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン等のチオキサントン誘導体やクマリン誘導体が挙げられる。

【0019】

また開裂型ラジカル発生剤は活性エネルギー線を照射することにより当該化合物が開裂してラジカルを発生するタイプのラジカル発生剤であり、その具体例として、ベンゾインエーテル誘導体、アセトフェノン誘導体等のアリールアルキルケトン類、オキシムケトン類、アシルホスフィンオキシド類、チオ安息香酸S - フェニル類、チタノセン類、およびそれらを高分子量化した誘導体が挙げられるがこれに限定されるものではない。市販されている開裂型ラジカル発生剤としては、1 - (4 - ドデシルベンゾイル) - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエタン、1 - (4 - イソプロピルベンゾイル) - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエタン、1 - ベンゾイル - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエタン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - ベンゾイル] - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエタン、1 - [4 - (アクリロイルオキシエトキシ) - ベンゾイル] - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエタン、ジフェニルケトン、フェニル - 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシルケトン、ベンジルジメチルケタール、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - ピリル - フェニル)チタン、(6 - イソプロピルベンゼン) - (5 - シクロペンタジエニル) - 鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート、トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメトキシ - ベンゾイル) - (2, 4, 4 - トリメチル - ペンチル) - ホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 4 - ジペントキシフェニルホスフィンオキシドまたはビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニル - ホスフィンオキシド、(4 - モルホリノベンゾイル) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノプロパン、4 - (メチルチオベンゾイル) - 1 - メチル - 1 - モルホリノエタン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0020】

本発明の組成物において、これら(C)活性エネルギー線ラジカル発生剤、すなわち水素引き抜き型または開裂型ラジカル発生剤はいずれもそれぞれ単独で用いることができる他、複数を組み合わせても良いが、ラジカル発生剤単体の安定性や、本発明における組成物の硬化性の面でより好ましいものは開裂型ラジカル発生剤の1種以上の組み合わせである。また高分子オリゴマー/ポリマー中に開裂型ラジカル発生剤の構造を導入した高分子量タイプのもは、硬化時及び硬化後のアウトガスが少ないため好ましい。

また、ラジカル発生剤の種類によっては、組み合わせる(A)アミンイミド化合物の構造により、その効果に差が現れる可能性がある。これはアミンイミド化合物とラジカル発生剤の吸収エネルギー線の波長の組み合わせに影響されると考えられるため、(A)アミンイミド化合物と(C)ラジカル発生剤の最適な組み合わせは任意に選択してもよい。本発明の組成物におけるラジカル発生剤の添加量は、ラジカル発生剤の吸収波長及びモル吸光係数を参考にする必要はあるが、一般的に(A)アミンイミド化合物1重量部に対して0.01~10重量部であり、好ましくは0.05~5重量部である。少なすぎると十分な光活性向上効果が得られず、多すぎると塩基性触媒作用を阻害する。

【0021】

本発明の組成物には、本発明の特性を損なわない範囲において分子内に1つのエポキシ基を含む化合物、および/または分子内に1つのチオール基を有する化合物を添加しても良い。これらは組成物全体の低粘度化や作業性の向上、反応性の調整等に用いられる。これらエポキシ化合物、チオール化合物を添加した場合はそれぞれのエポキシ当量、チオール当量を考慮して組成物全体のエポキシ化合物とチオール化合物の配合比を調節することが望ましい。

【0022】

さらに本発明の組成物には、本発明の特性を損なわない範囲において顔料、染料などの着色剤、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム等の無機充填剤、銀等の導電性粒子、難燃剤、ホウ酸エステルやリン酸エステル、無機酸、有機酸などの保存性向上剤、アクリルゴムやシリコンゴム等の有機充填剤、ポリイミド樹脂、ポリア

10

20

30

40

50

ミド樹脂、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂やビスフェノールF型フェノキシ樹脂、ビスフェノールA・ビスフェノールF共重合型フェノキシ樹脂等の汎用フェノキシ樹脂類、ポリメタクリレート樹脂類、ポリアクリレート樹脂類、ポリイミド樹脂類、ポリウレタン樹脂類、ポリエステル樹脂類、ポリビニルブチラル樹脂、SBS樹脂及びそのエポキシ樹脂変性体、SEBS樹脂及びその変性体などのポリマーや熱可塑性エラストマー、可塑剤、有機溶剤、酸化防止剤、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等の添加剤を適量配合しても良い。これらの添加により、より樹脂強度・接着強さ・難燃性・熱伝導性、保存安定性、作業性等に優れた組成物およびその硬化物が得られる。

【0023】

本発明の(A)アミンイミド化合物は、紫外線などの活性エネルギー線の照射により活性化して塩基を発生する光塩基発生剤であるが、ここで用いられる活性エネルギー線とは、電子線、紫外線、可視光線などである。またその照射量は(A)アミンイミド化合物を活性化するのに十分な量であればよく、特に制限されない。一例を挙げると、成分(B)としてエポキシ樹脂とポリチオール化合物の混合物を使用した場合の紫外線の照射量は、 0.1 J/cm^2 以上であればよい。また、本発明の組成物は、活性エネルギー線の照射に加えて加熱を同時に行うことにより、さらに少ないエネルギー照射量、および短い時間で硬化物を得ることができる。

なお、本発明の(A)アミンイミド化合物は、活性エネルギー線以外の例えば加熱によっても活性化するが、加熱のみによる活性化に比較して活性エネルギー線照射を併用することでその重合硬化性を大幅に向上させることができる。一般的な紫外線照射装置は紫外線と同時に熱線が放射されるため、本発明の組成物を重合硬化には極めて有用である。

【0024】

本発明の組成物を硬化処理して得られる樹脂硬化物は強靱かつ透明性があるなどの優れた特性を有しており、また所定量の活性エネルギー線を照射した本発明の組成物は、常温で放置するだけでその後特別な処置(加熱など)を行わなくても重合反応が進行して硬化物を得ることが可能である。この特性を利用して、光学部品の成形や、接着、封止、注型、塗装、コーティング材等様々な用途に使用が可能である。また本組成物は本発明内の組成において、エネルギー照射後直ちに硬化することも、エネルギー照射後直後は硬化せず、その後短時間の室温または加熱化での放置により硬化することも可能であり、後者のような性質は、また、DVDの接着剤に代表されるように、接着部材が光等のエネルギーを透過しない場合でも、組成物にエネルギーを照射した後塗布貼り合わせすることにより接着が可能である。

【発明の効果】

【0025】

本発明は、従来の芳香族アミンイミド系光塩基発生剤よりも樹脂への溶解性・低温活性に優れた光塩基発生剤として新規なアミンイミド化合物であり、光照射により、より低い温度で速やかに硬化可能な新規なエネルギー線活性(重合、硬化)性の組成物、その硬化方法と硬化物を提供するものであり、接着、封止、注型、成型、塗装、コーティング等様々な用途に使用が可能である。

また、前記新規なアミンイミド化合物を硬化触媒として、例えばエポキシ樹脂等と併用することにより、加熱硬化性に加え、エネルギー線(光)照射による硬化性を付与することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下に実施例によって本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により制約されるものではない。また、下記の表中の配合割合は特に断りのない限り重量基準である。

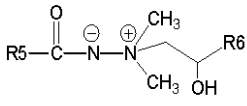
【実施例】

【0027】

実施例および比較例に使用したアミンイミド化合物は表 1 で示す構造式で表される化合物であり、それぞれ下記の方法によって合成したものをを用いた。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

アミンイミド化合物		
	R5	R6
アミンイミド化合物 A	CH ₃ -CH(OH)-	-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
アミンイミド化合物 B	CH ₃ -CH(OH)-	-CH ₂ OH
アミンイミド化合物 C	C ₄ H ₉ -CH(OH)-	-CH ₃
アミンイミド化合物 D	C ₆ H ₅ -CH(OH)-	-CH ₃
アミンイミド化合物 E	CH ₃ CH ₂ -	-CH ₃
アミンイミド化合物 F	CH ₂ =C(CH ₃)-	-CH ₃
アミンイミド化合物 G	(CH ₃) ₂ -C(OH)-	-CH ₃
アミンイミド化合物 H	(C ₆ H ₅) ₂ -C(OH)-	-CH ₃
アミンイミド化合物 I	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	-CH ₃
アミンイミド化合物 J	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	-CH ₂ OC ₆ H ₅

10

【 0 0 2 9 】

(アミンイミド化合物 A ~ I の合成)

J . P o l y m . S c i . P a r t A , 3 8 , 1 8 , 3 4 2 8 (2 0 0 0) および特開 2 0 0 0 - 2 2 9 9 2 7 公報に開示された方法に従い、対応するカルボン酸メチルエステルまたはカルボン酸エチルエステルと、ジメチルヒドラジンとエポキシ化合物からそれぞれのアミンイミド化合物 (本発明のアミンイミド化合物 A ~ D、本発明に含まれない脂肪族アミンイミド化合物 E ~ H、本発明に含まれない芳香族アミンイミド化合物 I) を得た。

20

【 0 0 3 0 】

(アミンイミド化合物 J の合成)

国際公開特許 W O 2 0 0 2 / 0 5 1 9 0 5 に開示された方法に従い芳香族系アミンイミド化合物である 1, 1 - ジメチル - 1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル) アミンパラニトロベンジイミド (本発明に含まれない芳香族アミンイミド化合物 J) を得た。

30

【 0 0 3 1 】

アミンイミド化合物の他に本発明の実施例および比較例に使用した材料は下記に示す市販の製品または試薬である。

- ・メチルアルコール：東京化成工業株式会社試薬
- ・フェニルグリシジルエーテル：和光純薬工業株式会社製試薬
- ・URIC H 3 0：伊藤製油株式会社製 ポリオール
- ・ISONATE 1 4 3 LP：ダウケミカル日本株式会社製 変性ジフェニルメタンジイソシアネート
- ・エピクロン 8 3 5 LV：大日本インキ工業株式会社製 ビスフェノール型エポキシ樹脂
- ・デナコール EX - 9 1 1：ナガセケムテックス株式会社製 脂肪族エポキシ樹脂
- ・JERキュア Q X 3 0：ジャパンエポキシレジン株式会社製 3 官能脂肪族ポリチオール
- ・JERキュア Q X 4 0：ジャパンエポキシレジン株式会社製 4 官能脂肪族ポリチオール
- ・イルガキュア 1 8 4：チバスペシャリティーケミカル株式会社製 開裂型光ラジカル発生剤
- ・イルガキュア 6 5 1：チバスペシャリティーケミカル株式会社製 開裂型光ラジカル発生剤
- ・ダロキュア 1 1 7 3：チバスペシャリティーケミカル株式会社製 開裂型光ラジカル発生剤

40

50

- ・ルシリンTPO：BASFジャパン株式会社製 開裂型光ラジカル発生剤
- ・ベンゾフェノン：東京化成工業株式会社試薬 水素引き抜き型光ラジカル発生剤

【0032】

[実施例1]

内径33mm高さ55mmの透明サンプル瓶に1.5gのアミンイミド化合物Aと55gのメチルアルコールと3.0gの精製水を加え、アミンイミド化合物Aを溶解する。窒素雰囲気下でスターラーで攪拌しながらこのサンプル瓶の側面より、浜松ホトニクス社製スポット紫外線照射装置において、365nm照度：100mW/cm²の活性エネルギー線を照射し、指定秒照射後、堀場製作所社製pHメーターD22にて、pHを測定した。活性エネルギー線照射前のpHは8.50であり、活性エネルギー線を10秒間照射後のpHは8.53、20秒間照射後のpHは8.54、30秒間照射後のpHは8.55、50秒照射後のpHは8.56と、活性エネルギー線照射により塩基性が増大し、アミンイミド化合物Aが光塩基発生剤であることが示された。

10

【0033】

[実施例2]

フェニルグリシジルエーテル：0.1mol(15.017g)とアミンイミド化合物A：0.003mol(0.739g)とダロキュア1173：0.001mol(0.164g)を室温で混合し均一な溶液を得た。この溶液を示差走査熱量計(DSC)のサンプル容器に7.5mg秤量し、浜松ホトニクス社製スポット紫外線照射装置(365nm照度：100mW/cm²)を用いて活性エネルギー線を照射し、照射前と、9J/cm²照射後の反応開始温度をDSC測定により求めた。DSC測定にはセイコーインスツルメント社製DSC(DSC110)を用い、密閉容器、窒素雰囲気下昇温速度10/min、で25~280まで昇温測定した。得られたDSCチャートから硬化発熱の立ち上がり温度(DSC Onset)を求め、これを反応開始温度とした。活性エネルギー線照射前の反応開始温度は153.7であるのに対し、活性エネルギー線照射後の反応開始温度は115.1となり、エポキシ化合物の重合において、本発明のアミンイミド化合物が、活性エネルギー線照射によってより高い触媒作用を示す、光塩基発生剤として有効であることが示された。

20

【0034】

[実施例3]

URICH30：10gにアミンイミド化合物A：0.5gとイルガキュア651：0.2gを混合し室温で攪拌して均一な溶液とした。この溶液にISONATE 143LP：4.5gを混合し室温で攪拌し均一な溶液とした後、直ちにガラス板状に100μmの厚みで塗布し、浜松ホトニクス社製スポット紫外線照射装置(365nm照度：100mW/cm²)を用いて活性エネルギー線を照射し、照射前と、6J/cm²照射後の塗膜の25での硬化性を比較した。活性エネルギー線照射前の塗膜がタックのない弾性体に硬化するまでの時間は40分であったのに対し、活性エネルギー線照射後の塗膜がタックのない弾性体に硬化するまでの時間は30分となり、ポリオールとポリイソシアネートの重合反応においても、本発明のアミンイミド化合物Aが、活性エネルギー線照射によってより高い触媒作用を示す光塩基発生剤として有効であることが示された。

30

40

【0035】

[実施例4~9および比較例1]

表2に示す通りの重量比で材料を遮光容器中室温(25)で混合攪拌し、実施例4~9および比較例1のエポキシ樹脂系組成物を調製した。なおアミンイミド化合物Aは通常室温で液状であるが、結晶化している場合は55にて溶解してから攪拌混合した。得られた各組成物を下記項目について評価試験を行いその結果を併せて各表に示した。各評価試験の方法は以下の通りである。

【0036】

- ・アミンイミド化合物の溶解性試験

表2に示す通りの重量比で材料を室温(25)で混合攪拌し、アミンイミド化合物が

50

全て溶解するかを目視で観察した

・反応開始温度および反応ピーク温度の測定

各組成物を示差走査熱量計(DSC)のサンプル容器に7.5mg秤量し、浜松ホトニクス社製スポット紫外線照射装置(365nm照度:100mW/cm²)を用いて活性エネルギー線を指定量照射した。照射前と、指定積算光量照射後の組成物の反応開始温度をDSC測定により求めた。DSC測定にはセイコーインスツルメント社製DSC(DSC110)を用い、窒素雰囲気下昇温速度10/min.で25~280まで昇温測定した。得られたDSCチャートから硬化発熱の立ち上がり温度(DSC Onset)を求め、これを反応開始温度とした。またDSCカーブの最大値の温度を反応ピーク温度とした。

10

・硬化時間の測定

各組成物0.1gをスライドガラスに滴下し、浜松ホトニクス社製スポット紫外線照射装置(365nm照度:100mW/cm²)を用いて活性エネルギー線を指定量照射した。照射前と、指定積算光量照射後の試験片を指定温度に設定した恒温炉に放置し、組成物の表面がべたつきがなく全体が硬化するまでの時間を測定した。

・保存安定性試験

組成物を10mlの遮光瓶に密閉し25℃恒温室の暗所に保管し、組成物がゲル化し流動性がなくなるまでの時間

【0037】

【表2】

20

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1
エポクロン835LV	100	100	100	100	100	100	100
アミンイミド化合物A	7	12	15	15	15	15	
アミンイミド化合物J							12
ダロキュア1173	2	2	2				2
ルシリンTPO				2			
イルガキュア184					4		
ベンゾフェノン						3.64	
アミンイミド化合物の溶解性(25℃)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	溶解せず
反応開始温度(℃)	光未照射	152.9	152.2	151.5	153.3	151.5	153.1
	9J/cm ² 照射後	149.1	146.1	144.8	149.7	143.5	149.4
反応ピーク温度(℃)	光未照射	178	175.8	174.3	174.9	174.3	174.8
	9J/cm ² 照射後	177.1	173.8	170.5	173.1	170.3	173.2
硬化時間(100℃) (分)	光未照射	160	120	90	120	90	90
	9J/cm ² 照射後	140	100	60	60	60	70
25℃保存安定性	1ヶ月以上	1ヶ月以上	1ヶ月以上	1ヶ月以上	1ヶ月以上	1ヶ月以上	1ヶ月以上

30

【0038】

実施例4~9から、エポキシ樹脂と本発明のアミンイミド化合物とラジカル発生剤からなる組成物が、光照射をすることにより、より低温短時間で硬化することがわかる。一方比較例1からは、本発明のアミンイミド化合物でない芳香族系アミンイミド化合物は樹脂への溶解性が悪く、均一な組成物が得られないことがわかる。

【0039】

[実施例10~13および比較例2~4]

表3に示す通りの重量比で材料を遮光容器中室温(25℃)で混合攪拌し、実施例10~13および比較例2~4のエポキシ/チオール樹脂系組成物を調製した。室温で溶解しないものは、40℃で攪拌し溶解させた。なおアミンイミド化合物の各重量は、各アミンイミド化合物0.005mol量に、ラジカル発生剤の各重量は、各ラジカル発生剤0.01mol量に相当する重量である。得られた各組成物を下記項目について評価試験を行いその結果を併せて各表に示した。また実施例11と比較例3の組成物のDSCチャートを図1に示した。

40

各評価試験の方法は以下の通りである。

【0040】

・アミンイミド化合物の溶解性試験

表2に示す通りの重量比で材料を遮光容器中室温(25℃)で混合攪拌し、アミンイミ

50

ド化合物が全て溶解するかを目視で観察した。室温（25℃）で溶解性の悪いものは、40℃にて攪拌しアミンイミド化合物が全て溶解するかを目視で観察した。

・反応開始温度および反応ピーク温度測定

各組成物を示差走査熱量計（DSC）のサンプル容器に7.5mg秤量し、浜松ホトニクス社製スポット紫外線照射装置（365nm照度：100mW/cm²）を用いて活性エネルギー線を指定量照射した。照射前と、指定積算光量照射後の組成物の反応開始温度をDSC測定により求めた。DSC測定にはセイコーインスツルメント社製DSC（DSC110）を用い、窒素雰囲気下昇温速度10℃/min.で25～280℃まで昇温測定した。得られたDSCチャートから硬化発熱の立ち上がり温度（DSC Onset）を求め、これを反応開始温度とした。またDSCカーブの最大値の温度を反応ピーク温度とした。

10

・保存安定性試験

組成物を10mlの遮光瓶に密閉し5℃冷蔵庫内に保管し、組成物がゲル化し流動性がなくなるまでの時間を測定した。

【0041】

【表3】

		参考例1	実施例11	実施例12	実施例13	比較例2	比較例3	比較例4
デナコール EX-911		100	100	100	100	100	100	100
エピキュア QX40		73	73	73	73	73	73	73
アミンイミド化合物A		1.232	1.232	1.232	1.232			
アミンイミド化合物J						1.797	1.797	1.797
ダロキュア1173			1.64				1.64	
イルガキュア661				2.56				
ベンゾフェノン					1.82			1.82
アミンイミド化合物の溶解性	25℃	良好	良好	良好	良好	難溶	難溶	難溶
	40℃					可溶	可溶	可溶
反応開始温度(℃)	光未照射	127.7	123.9	123.7	123.2	163.6	163.4	163.8
	6J/cm ² 照射後	124.0	109.5	110.0	110.3	127.1	127.1	126.0
反応ピーク温度(℃)	光未照射	140.5	137.4	137.4	136.6	225.7	225.1	225.5
	6J/cm ² 照射後	137.0	123.4	123.9	124.6	189.5	192.1	193.4
5℃保存安定性		7日以上	7日以上	7日以上	7日以上	7日以上	7日以上	7日以上

20

30

【0042】

実施例10から、エポキシ樹脂とポリチオールと本発明のアミンイミド化合物からなる組成物が、光照射をすることにより、より低温で反応硬化することがわかる。また実施例11～13から、さらにラジカル発生剤を添加することにより、より低温で反応硬化することがわかる。また実施例10～13から、本発明のアミンイミド化合物は、樹脂に容易に溶解することがわかる。一方比較例3、4からは、本発明のアミンイミド化合物でない芳香族系アミンイミド化合物は樹脂への溶解性が悪いという問題があり、それを用いた組成物は、光照射後も反応開始温度、反応ピーク温度とも実施例10～13に比べ高く、低温硬化性に劣るといことがわかる。

【0043】

本発明の組成物は従来からの芳香族系アミンイミド化合物を用いた組成物に比べ、低い温度から鋭い発熱ピークを示し、より低温短時間で硬化が完了することがわかる。

40

【0044】

[実施例14～17および比較例5～10]

下表4に示す通りの重量比で材料を遮光容器中室温（25℃）で混合攪拌し、実施例14～17および比較例5～10のエポキシ/チオール樹脂系組成物を調製した。室温で溶解性の悪いものは、40℃で攪拌し溶解させた。なおアミンイミド化合物の各重量は、各アミンイミド化合物0.005mol量に相当する重量である。得られた各組成物を下記項目について評価試験を行いその結果を併せて表中に示した。各評価試験の方法は実施例10～13、比較例2～4における方法と同じである。

50

【 0 0 4 5 】

【 表 4 】

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	
デナコール EX-911	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
JERキュア QX40	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	
アミンイミド化合物A	1.232										
アミンイミド化合物B		1.031									
アミンイミド化合物C			1.162								
アミンイミド化合物D				1.262							
アミンイミド化合物E					0.871						
アミンイミド化合物F						0.931					
アミンイミド化合物G							1.021				
アミンイミド化合物H								1.642			
アミンイミド化合物I									1.262		
アミンイミド化合物J										1.797	
ダロキュア1173	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
アミンイミド化合物の溶解性	25℃	良好	良好	良好	良好	良好	良好	可溶	難溶	難溶	
	40℃							良好	可溶	可溶	
反応開始温度(℃)	光未照射	137.5	136	136.7	139.3	144.8	149.4	148.2	151	167.2	163
	6J/cm ² 照射後	111.6	120.3	113.3	114.2	147.1	157.7	154.2	153.8	145.6	130
反応ピーク温度(℃)	光未照射	149	146.3	148	150.5	168.3	178.3	159.6	160	200.5	222.7
	6J/cm ² 照射後	124.9	106.5	125.8	128.1	175.9	183	163.9	162.7	201.2	189.4
5℃保存安定性	7日以上	7日以上	7日以上	7日以上	7日以上	7日以上	7日以上	7日以上	7日以上	7日以上	

10

【 0 0 4 6 】

実施例14～17から、アミンイミド化合物Aおよびそれ以外の構造の本発明のアミンイミド化合物も、樹脂に容易に溶解し、その組成物は光照射をすることにより、より低温で反応硬化することがわかる。比較例5～8からは、本発明の化学構造でない脂肪族のアミンイミド化合物は、樹脂への溶解性は良好であるが、光照射による効果が無いことがわかる。比較例9、10からは、芳香族系アミンイミド化合物は樹脂への溶解性が悪く、光照射後の硬化温度も充分低いものでないことがわかる。

20

【 0 0 4 7 】

[実施例18～23および比較例11、12]

表5に示す通りの重量比で材料を遮光容器中室温(25℃)で混合攪拌し室温で混合攪拌し、実施例18～23および比較例11、12の組成物を調製した。室温で溶解しないものは、40℃で攪拌混合した。得られた各組成物を下記項目について評価試験を行いその結果を併せて各表に示した。各評価試験の方法は以下の通りである。

【 0 0 4 8 】

・アミンイミド化合物の溶解性試験

表5に示す通りの重量比で材料を室温(25℃)で混合攪拌し、アミンイミド化合物が全て溶解するかを目視で観察した。室温で溶解しない場合、60℃にて1時間攪拌を行い、アミンイミド化合物が全て溶解するかを目視で観察した。

30

・硬化時間の測定

各組成物0.1gをスライドガラスに滴下し、ウシオ電機株式会社製紫外線硬化炉UVL-4001-N(365nm照度:200mW/cm²)を用いて活性エネルギー線を指定量照射した。照射前と、指定積算光量照射後の試験片を25℃室内および60℃に設定した恒温炉に放置し、組成物の表面がべたつきがなく全体が硬化するまでの時間を測定した。

【 0 0 4 9 】

40

【表 5】

		実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	比較例11	比較例12
エピクロン835LV		100	100	100	100	100		100	100
デナコール EX-911							100		
JERキュア QX30		80	80	80	80	110	75	80	80
アミンイミド化合物A		2	10	10	15	10	10		
アミンイミド化合物J								2	10
ダロキュア1173		1	2				2	1	2
ルシリンTPO				2	2	2			
アミンイミド化合物の溶解性	25°C	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不溶	不溶
	60°C							可溶	不溶
硬化時間(25°C) (分)	光未照射	24時間後も未硬化							
	2J/cm ² 照射後	360	90	80	45	90	180	24時間後も未硬化	24時間後も未硬化
	6J/cm ² 照射後	300	60	60	40	90	180		
	硬化物外観	無色透明 堅<強靱	無色透明 堅<強靱	淡黄色透明 堅<強靱	淡黄色透明 堅<強靱	無色透明 可とう性	無色透明 ゴム弾性		
硬化時間(60°C) (分)	光未照射	240	180	160	120	200	300以上		
硬化時間(60°C) (分)	2J/cm ² 照射後	70	20	14	12	23	30	360以上 (24時間後 には硬化)	360
	6J/cm ² 照射後	60	15	10	7	20	30		300
	硬化物外観	無色透明 堅<強靱	淡黄色透明 堅<強靱	淡黄色透明 堅<強靱	淡黄色透明 堅<強靱	無色透明 可とう性	無色透明 ゴム弾性	淡黄色透明 堅<強靱	淡黄色透明 堅<強靱

10

【0050】

20

実施例18～23から、本発明の組成物は、照射後室温でも短時間で硬化可能であることがわかる。またエネルギー照射後に加熱することでさらに硬化時間を短くすることができる。さらに各配合成分の種類と量により硬化時間、硬化物の堅さ等の調節が可能であることがわかる。比較例11、12からは、従来知られている芳香族アミンイミド化合物は樹脂への溶解性が悪く、配合量が多いと樹脂へ溶解せず均一な組成物が得られないことがわかる。また紫外線照射後の低温速硬化性も劣っていることがわかる。

【0051】

さらに実施例19について引張せん断接着強さ測定を行った。鉄試験片(SPCC-S D、25×50×1.6mm)の端部10mmに樹脂を薄く塗布し、ウシオ電機株式会社製紫外線硬化炉UVL-4001-N(365nm照度:200mW/cm²)を用いて活性エネルギー線を指定量照射した後、もう一枚の鉄試験片を貼り合わせてピンチで固定し、25℃室内に24時間放置した後の引張せん断接着強さを、万能引張試験器(インストロン)を用いて引張速度10mm/minで測定した。活性エネルギー線を3J/cm²照射後貼り合わせ、24時間放置したものの引張せん断接着強さは17.0MPa、活性エネルギー線を6J/cm²照射後貼り合わせ、24時間放置したものの引張せん断接着強さは17.2MPaであった。接着面の破壊モードはいずれも凝集破壊であった。本発明の組成物は接着部材が鉄のように光等のエネルギーを透過しない場合でも組成物にエネルギーを照射した後貼り合わせるにより低温短時間で強固に接着が可能であることがわかる。

30

【産業上の利用可能性】

40

【0052】

以上述べてきた本発明は従来の芳香族系アミンイミド光塩基発生剤よりも樹脂への溶解性と低温硬化性に優れ、かつ十分な光活性を有する新規なアミンイミド系光塩基発生剤、および、それを用いた反応系と硬化物、硬化方法を提供するものであり、活性エネルギー線照射により、より低い温度で速やかに硬化が可能であり、接着、封止、注型、成型、塗装、コーティング等様々な用途に使用が可能である。

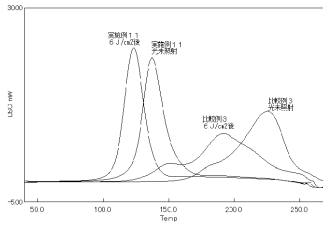
【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】実施例11と比較例3の組成物のそれぞれ照射前と6J/cm²の照射後のDSCチャートである。

50

【 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平01-197553(JP,A)
特開平08-335510(JP,A)
特開2000-229927(JP,A)
特開2003-055638(JP,A)
特開2000-309686(JP,A)
特開平06-095379(JP,A)
国際公開第02/051905(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00 - C08G 59/72
C08F 2/50
C09K 3/00
CA/REGISTRY(STN)