

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-131936  
(P2012-131936A)

(43) 公開日 平成24年7月12日(2012.7.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 2/46 (2006.01)</b>	CO8F 2/46	4H006
<b>CO8G 59/50 (2006.01)</b>	CO8G 59/50	4J011
<b>CO7C 243/40 (2006.01)</b>	CO7C 243/40 CSP	4J036

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2010-286396 (P2010-286396)  
(22) 出願日 平成22年12月22日 (2010.12.22)

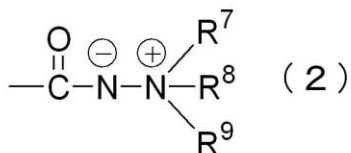
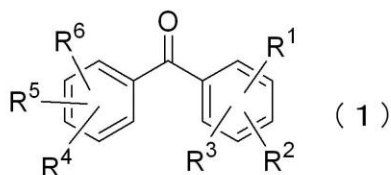
(71) 出願人 000132404  
株式会社スリーボンド  
東京都八王子市狭間町1456  
(72) 発明者 桐野 学  
東京都八王子市狭間町1456番地 株式  
会社スリーボンド内  
Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB40  
4J011 AA01 QA07 SA82 UA01  
4J036 AA01 AD08 DB02 DC36 HA01  
HA02 JA06 JA09

(54) 【発明の名称】 アミンイミド化合物、およびそれを用いた組成物およびその硬化方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】従来のアミンイミド系化合物よりも光塩基活性および光ラジカル重合開始能力に優れたアミンイミド系の光塩基およびラジカル開始剤を提供する。

【解決手段】式(2)の置換基を一つ以上有する式(1)の分子構造を分子中に1つ以上有するアミンイミド化合物が、活性光線の照射により塩基およびラジカル開始剤を発生することを見いだした。それを用いた反応系、および接着、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活性エネルギー線の照射により、より低い温度で速やかに硬化可能な組成物、その硬化方法を提供することを見いだした。

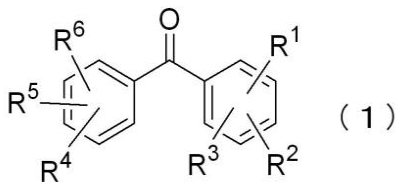


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

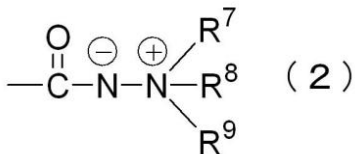
(A) 成分：下記一般式 (1) で示される構造を分子中に 1 つ以上有するアミンイミド化合物。

## 【化 1】



10

## 【化 2】



20

(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、および R<sup>6</sup> のうち少なくとも 1 つ以上が一般式 (2) で示される置換基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子または任意の置換基であり、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> はそれぞれ独立に、任意の置換基を有してよい炭素数 1 以上の任意の置換基である。但し R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> が結合して環状構造を成した場合は、ヘテロ環 (多環系も含む) を示す。

30

## 【請求項 2】

前記 (A) 成分と、(B) ラジカル重合性化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

## 【請求項 3】

前記 (B) 成分が、エチレン性不飽和基を有する化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 4】

前記 (A) 成分と、(C) 塩基性化合物により硬化する化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

## 【請求項 5】

前記 (C) 成分が、エポキシ基含有化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の硬化性組成物。

40

## 【請求項 6】

前記 (A) 成分と、(B) 成分と、(C) 成分を含有することを特徴とする硬化性組成物。

## 【請求項 7】

前記 (B) 成分 100 重量部に対して前記 (A) 成分を 0.1 ~ 50 重量部含有することを特徴とする請求項 2、3、6 のいずれか 1 項に記載の組硬化性組成物。

## 【請求項 8】

前記 (C) 成分 100 重量部に対して前記 (A) 成分を 0.1 ~ 50 重量部含有することを特徴とする請求項 4、5、6 のいずれから 1 項に記載の組硬化性組成物。

50

## 【請求項 9】

前記(A)成分と、(D)1分子中にラジカル重合性官能基と塩基性化合物により重合する官能基を有する化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物

## 【請求項 10】

前記(D)1分子中にラジカル重合性官能基と塩基性化合物により重合する官能基を有する化合物のラジカル重合生官能基がエチレン性不飽和官能基であり、塩基性化合物により重合する官能基がエポキシ基であることを特徴とする請求項9に記載の硬化性組成物

## 【請求項 11】

更に(E)チオール基含有化合物を含有することを特徴とする請求項2～11のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

10

## 【請求項 12】

更に(F)ラジカル開始剤を含有する請求項2～12のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 13】

前記(A)成分と、(G)加水分解性シリル基含有化合物と、(H)縮合触媒を含有することを特徴とする硬化性組成物

## 【請求項 14】

前記(A)成分と、(I)イソシアネート含有化合物と、(J)水酸基含有化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物

## 【請求項 15】

請求項2～12に記載の組成物を加熱、または活性エネルギー線の照射、または活性エネルギー線の照射後に加熱を行うことによって前記組成物を硬化させる方法。

20

## 【請求項 16】

前記(A)成分に活性エネルギー線を照射し、ラジカルを発生させるラジカルの発生方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、従来より少ない量の活性エネルギー線の照射によって活性ラジカル種および塩基性化合物を発生するアミンイミド化合物、およびそれを用いた活性エネルギー線の照射または/および加熱により速やかに重合硬化可能な新規な組成物およびその硬化方法に関するものである。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

活性エネルギー線硬化技術は、従来の熱硬化技術と比較して低温硬化、プロセスの短縮化、短時間硬化、微細加工等の特徴を活かし、接着剤、シール剤、コーティング剤、レジスト剤等に広く用いられている。活性エネルギー線硬化で用いられている重合に、カチオン重合がある。

## 【0003】

カチオン重合はジアリールヨードニウム塩やトリアリールスルホニウム塩等の光酸発生剤と、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ビニルエーテル樹脂等からなり、活性エネルギー線の照射の際に光酸発生剤が酸を発生してカチオン重合性樹脂を重合させる。カチオン重合の場合、速硬化性、高い接着力、低い硬化収縮等の特徴を有するが、被着体表面の水分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。

40

## 【0004】

このようなカチオン系重合の問題を解決する一つ的手段として、活性エネルギー線の照射によってラジカルを発生する光ラジカル開始剤によるラジカル重合系と、活性エネルギー線の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重合系を利用す

50

る方法がある。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、これらの化合物は活性エネルギー線の照射によって1級または2級アミン類などの塩基性化合物を発生し、エポキシ樹脂の重合に利用されている（非特許文献1）。活性エネルギー線により塩基性化合物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）。活性エネルギー線によって発生した塩基性化合物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、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

## 【0005】

しかしながら、これらの塩基発生剤は、活性エネルギー線の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重合するためには不十分である。より塩基性の大きい、3級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反応において活性エネルギー線の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。

## 【0006】

しかしながら、この特許文献4、5において実際に実施されているアミンイミド化合物は、芳香環パラ位にニトロ基またはジメチルアミノ基を有する安息香酸エステルから誘導されたアミンイミド化合物に限られている。非特許文献6には芳香環パラ位にシアノ基、メトキシ基を持つ安息香酸エステルから誘導されたアミンイミド化合物が、非特許文献7には芳香環オルト位またはメタ位にニトロ基を有するアミンイミド化合物が光塩基発生剤として記載されているが、これらのアミンイミド化合物の活性エネルギー線照射後の加熱硬化性は十分なものではなく、さらに塩基性化合物により重合が促進される反応系以外の重合を促進する能力については見出されていない。

20

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0007】

【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)

30

【非特許文献2】J. Org. Chem., 55, 5919 (1990)

【非特許文献3】Polym. Mat. Sci. Eng., 64, 55 (1991)

【非特許文献4】Macromol., 28, 365 (1995)

【非特許文献5】Pure and Appl. Chem., 64, 1239 (1992)

【非特許文献6】J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 40, 4045 (2002)

40

【非特許文献7】J. Photopolym. Sci. Tech., 15, 35, (2002)

## 【特許文献】

## 【0008】

【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

## 【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の目的は、従来のアミンイミド系化合物よりも光ラジカル重合開始能力および光塩基活性に優れた、アミンイミド系の光ラジカル開始剤および塩基発生剤、それを用いた反応系、および接着、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活性エネルギー線の照射により、より低い温度で速やかに硬化可能な組成物、その硬化方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明は、目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、特定構造を有するアミンイミド化合物が、従来既知のアミンイミド化合物よりも、活性エネルギー線により、高い効率でラジカルおよび塩基性化合物を発生することを見出し、本発明を完成するに至った。

10

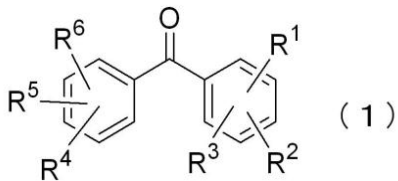
## 【0011】

本発明の要旨を次に説明する。

## 【0012】

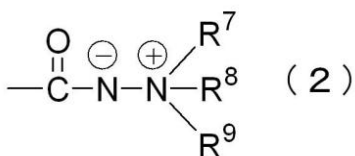
(1) (A) 成分：下記一般式(1)で示される構造を分子中に1つ以上有するアミンイミド化合物。

## 【化1】



20

## 【化2】



30

(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>のうち少なくとも1つ以上が一般式(2)で示される置換基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子または任意の置換基であり、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に、任意の置換基を有してよい炭素数1以上の任意の置換基である。但しR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>が結合して環状構造を成した場合は、ヘテロ環(多環系も含む)を示す。

40

(2) 前記(A)成分と、(B)ラジカル重合性化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

(3) 前記(B)成分が、エチレン性不飽和基を有する化合物であることを特徴とする(2)に記載の硬化性組成物。

(4) 前記(A)成分と、(C)塩基性化合物により硬化する化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

(5) 前記(C)成分が、エポキシ基含有化合物であることを特徴とする(4)に記載の硬化性組成物。

50

(6) 前記(A)成分と、(B)成分と、(C)成分を含有することを特徴とする硬化性組成物。

(7) 前記(B)成分100重量部に対して前記(A)成分を0.1~50重量部含有することを特徴とする(2)、(3)、(6)のいずれか1項に記載の組成物。

(8) 前記(C)成分100重量部に対して前記(A)成分を0.1~50重量部含有することを特徴とする(4)、(5)、(6)のいずれから1項に記載の組成物。

(9) 前記(A)成分と、(D)1分子中にラジカル重合性官能基と塩基性化合物により重合する官能基を有する化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物

(10) 前記(D)1分子中にラジカル重合性官能基と塩基性化合物により重合する官能基を有する化合物のラジカル重合性官能基がエチレン性不飽和官能基であり、塩基性化合物により重合する官能基がエポキシ基であることを特徴とする(9)に記載の硬化性組成物

10

(10) 更に(E)チオール基含有化合物を含有することを特徴とする(2)~(11)のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

(11) 更に(F)ラジカル開始剤を含有する(2)~(12)のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

(12) 前記(A)成分と、(G)加水分解性シリル基含有化合物と、(H)縮合触媒を含有することを特徴とする硬化性組成物

(13) 前記(A)成分と、(I)イソシアネート含有化合物と、(J)水酸基含有化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物

20

(14) (2)~(12)に記載の組成物を加熱、または活性エネルギー線の照射、または活性エネルギー線の照射後に加熱を行うことよって前記組成物を硬化させる方法。

(15) 前記(A)成分に活性エネルギー線を照射し、ラジカルを発生させるラジカルの発生方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明は、従来より活性エネルギー線によるラジカル重合開始能力に優れ、さらに活性エネルギー線による塩基発生能力を有する新規なアミンイミド化合物であり、活性エネルギー線の照射または活性エネルギー線の照射と加熱の併用により、速やかに硬化可能な新規な活性エネルギー線重合性組成物、その硬化方法と硬化物を提供するものであり、接着、封止(シール)、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。

30

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

以下本発明を詳細に説明する。

#### 【0015】

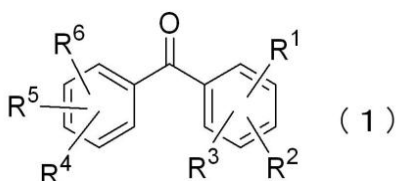
(A)成分：アミンイミド化合物

本発明の1形態は、活性エネルギー線の照射によりラジカルおよび塩基性化合物を発生する発生剤であって、下記一般式(1)で示される構造を分子中に1つ以上有するアミンイミド化合物である。

#### 【0016】

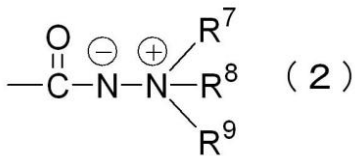
40

#### 【化1】



50

## 【化 2】



10

(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>のうち少なくとも1つ以上が一般式(2)で示される置換基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子または任意の置換基であり、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に、任意の置換基を有してよい炭素数1以上の任意の置換基である。但しR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>が結合して環状構造を成した場合は、ヘテロ環(多環系も含む)を示す。また置換基とは、次に挙げる官能基を単独または複数を任意で組み合わせた基を示す。官能基とは、ヒドロキシ、直鎖状または分枝状のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲン、エステル、カルボキシ、アルデヒド、アミノ、イミノ、イミド、ニトリル、アミド、イミド、シアノ、スルホン、ニトロ、スルフィド、チオール、イソシアネートおよびニトロなど挙げられるが、この限りではない。

20

## 【0017】

本発明における塩基性化合物とは、1級アミン、2級アミン、3級アミン等が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0018】

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およ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およ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)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およ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副反応の抑制の為、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90以下に調節することが好ましい。

30

40

## 【0019】

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、分子内にベンゾフェノン骨格にカルボニル基が直接結合した構造を分子内に1つ以上有する単官能または多官能の化合物であれば良い。例えばメチル-2-ベンゾイルベンゾエート、エチル-2-ベンゾイルベンゾエート、メチル-2-(4-メチルベンゾイル)ベンゾエート、メチル-2-(2,4-ジメチルベンゾイル)ベンゾエート、メチル-2-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ベンゾエート、メチル-3-ベンゾイルベンゾエート、メチル-4-ベンゾイルベンゾエート、2-(4-カルボキシベンゾイル)安息香酸ジメチル、3,3'-カルボニルビス安息香酸ジメチル等が挙げられるがこの限りではない。これらのうち、光活性の観点でメチル-2-ベンゾイルベンゾエート

50

が好ましい。

【0020】

多官能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く、1,1-ジメチルヒドラジン、1-ベンジル-1-フェニルヒドラジン、1-ブチル-1-フェニルヒドラジン、1-エチル-1-フェニルヒドラジン、1-メチル-1-フェニルヒドラジン、1-アミノピリリジン、1-アミノホモペリリジン等が例示できるがこの限りではない。このなかでも原料の入手のしやすさや発生する光塩基性化合物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。

10

【0021】

もう1つの原料であるエポキシ樹脂は分子中に1つ以上のエポキシ基含有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、グリシジメタクリレート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。エポキシ化合物の構造を変えることで得られるアミンイミド化合物およびそれを加熱または活性エネルギー線を照射することによって発生する塩基の溶解性、結晶性、揮発性等を調節することができる。また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化合物を得ることができる。

20

【0022】

本発明の(A)アミンイミド化合物は、活性エネルギー線の照射によってラジカルおよび/または塩基性化合物を発生するため、塩基性化合物により反応速度が変化する反応系の遅延剤として有効である。また、加熱によっても塩基性化合物を発生するため、塩基性触媒により反応速度が変化する反応系の遅延剤として有効である。

30

【0023】

(B)成分：ラジカル重合性化合物

本発明において用いる(B)ラジカル重合性化合物としては、分子内に1以上のエチレン性不飽和基を有する化合物などが挙げられ、ラジカルによって重合する化合物であれば、特に制限なく公知のものを使用することができる。エチレン性不飽和基を有する化合物としては、(メタ)アクリロイル基含有化合物、ビニル基含有化合物及びビニルエーテル基含有化合物等が挙げられ、この中でも(メタ)アクリロイル基含有化合物が好ましい。また、本発明の組成物における(A)成分と(B)成分の配合比率は(B)成分100重量部に対して、(A)成分が0.01~50重量部であることが望ましく、さらに好ましくは0.1~30重量部である。0.01重量部未満であると、硬化性が低下してしまい、50重量部を超えると硬化物もろくなり、物理特性が悪くなる恐れがある。

40

【0024】

前記(B)成分のラジカル重合性化合物の(メタ)アクリロイル基含有化合物としては、例えば、(メタ)アクリロイル基を有する単官能性、二官能性、三官能性及び多官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマー等を使用することができる。これらは単独で若しくは二種以上の混合物として用いることができる。

【0025】

単官能性モノマーとしては、例えば、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(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、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、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、

50



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、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、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、プトキシエチル(メタ)アクリレート、プ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、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、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、エピクロロヒドリン、変性ブチル(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリン変性フェノキシ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性フタル酸(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、モルホリノ(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。

10

## 【0026】

二官能性モノマーとしては、例えば、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、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、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、エピクロロヒドリン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、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、ジシクロペンタニルジアクリレート、エチレンオキサイド変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロイルイソシアヌレート等が挙げられる。

20

30

## 【0027】

三官能性モノマーとしては、例えば、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、エピクロロヒドリン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリン変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

40

## 【0028】

多官能性モノマーとしては、例えば、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これらの重合性モノマーは単独で若しくは二種以上の混合物として用いることができる。

## 【0029】

50

さらに上記の重合性モノマーには組成物の粘度の調整、あるいはその硬化物の特性を調整する目的で重合性オリゴマーを配合させることができる。この重合性オリゴマーとしては、例えば、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ変性(メタ)アクリレート、ビスフェノール(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート等が挙げられる。中でもウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ変性(メタ)アクリレート、ビスフェノール(メタ)アクリレートが好ましい。これらのオリゴマーは単独で若しくは二種以上の混合物として用いることができる。

#### 【0030】

(C)成分：塩基性化合物により硬化する化合物

本発明において用いる(C)塩基性化合物により硬化する化合物は、塩基の作用により硬化或いは重合する化合物を意味し、例えば2以上のエポキシ基含有化合物、シアノアクリレート化合物などが挙げられ、特にエポキシ基含有化合物が好ましく用いられるが、これらに限定されない。

10

#### 【0031】

成分(C)塩基性化合物により硬化する化合物として好ましく用いられるエポキシ基含有化合物とは、分子内に2以上のエポキシ基含有化合物であり、具体例としてはビスフェノールAとエピクロロヒドリンから誘導されるジグリシジルエーテル、およびその誘導体、ビスフェノールFとエピクロロヒドリンから誘導されるジグリシジルエーテル、およびその誘導体等の所謂エビ-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ロ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ロヒドリンから誘導されるグリシジルエステル、およびその誘導体、水添(水素添加)ビスフェノールAとエピクロロ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)アジペート等の脂肪族環状エポキシ、およびその誘導体、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。

20

#### 【0032】

(C)塩基性化合物により硬化する化合物として好ましく用いられるエポキシ基含有化合物の中で市販されている製品は、例えばJER828、1001、801、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000(三菱化学社製)、エピクロン830、850、830LVP、850CRP、835LV、HP4032D、703、720、726、HP820(DIC社製)、EP4100、EP4000、EP4080、EP4085、EP4088、EPU6、EPR4023、EPR1309、EP49-20(旭電化工業社製)、TEPIC(日産化学工業製)、KF-101、KF-1001、KF-105、X-22-163B、X-22-9002(信越化学工業社製)、デナコールEX411、EX314、EX201、EX212、EX252(ナガセケムテックス社製)等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、それぞれ単独で用いることも、また2種以上を混合して用いても良い。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。また、本発明の組成物における(A)成分と(C)成分の配合比率は(C)成分100重量部に対して、(A)成分が0.1~100重量部であることが望ましく、さらに好ましくは0.1~50重量部である。0.1重量部未満であると、硬化性が低下してしまい、100重量部を超えると耐熱性などの硬化物の特性が悪くなる恐れがある。

30

40

#### 【0033】

本発明において(B)ラジカル重合性化合物と(C)塩基性化合物により硬化する化合物を混合し使用することにより光硬化性、硬化物の特性を調整できるという観点より好ま

50

しく用いられる。(B)成分と(C)成分の配合比率は、(B)成分が1~99重量部に対して(C)成分が99~1重量部が好ましい。

【0034】

(D)成分：1分子中にラジカル重合性官能基と塩基性化合物により硬化する官能基を有する化合物

本発明において用いる1分子中に(D)ラジカル重合性官能基と塩基性化合物により硬化する官能基を有する化合物は、例えば(メタ)アクリロイル基とエポキシ基含有化合物が例示される。そのような化合物の具体例は例えばグリシジル(メタ)アクリレート、部分(メタ)アクリロイル化エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0035】

部分(メタ)アクリロイル化エポキシ樹脂は、エポキシ基含有化合物と(メタ)アクリル酸との反応により得られる。この合成反応は一般的に知られている方法により行うことができる。例えば、エポキシ基含有化合物に、所定の当量比の(メタ)アクリル酸を、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン等の触媒を添加して、エステル化反応を行う。原料のエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、2以上のエポキシ基含有化合物が好ましく、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、およびそれらのハロゲン化物、水素添加物などが挙げられる。好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂である。また、エポキシ基含有化合物と(メタ)アクリル酸の反応割合としては、(メタ)アクリル酸の(メタ)アクリロイル基とエポキシ樹脂のエポキシ基とのモル比( $((\text{メタ)アクリロイル基} / \text{エポキシ基}) \times 100$ ) = 30~95%の割合で反応させたものであることが好ましく、更に好ましくは40~90%の割合で反応させたものを使用することが望ましい。但し、本発明においてエポキシ基含有化合物と(メタ)アクリル酸の反応割合が95%以上の化合物は、(B)成分に分類される。

【0036】

(E)成分：チオール基含有化合物

本発明において用いる(E)チオール基含有化合物は、(B)成分、(C)成分、(D)成分と併用し配合することにより、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。チオール基含有化合物としては、分子内にチオール基を2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、トリス[(3-メルカプトプロピオニル)エチル]イソシアヌレート、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、チオール基含有化合物とエポキシ化合物との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基含有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。

【0037】

10

20

30

40

50

市販されているチオール基含有化合物の製品としては、例えば J E R メート Q X 1 1、Q X 1 2、J E R キュア Q X 3 0、Q X 4 0、Q X 6 0、Q X 9 0 0、カブキュア C P 3 - 8 0 0 (三菱化学社製)、T M M P、P E M P、D P M P、T E M P I C (堺化学工業社製)、O T G、E G T G、T M T G、P E T G、3 - M P A、T M T P、P E T P (淀化学社製)、K F - 2 0 0 1、K F - 2 0 0 4、X - 2 2 - 1 6 7 B (信越化学工業社製)、チオコール L P - 2、L P - 3、ポリチオール Q E - 3 4 0 M (東レファインケミカル社製)等が挙げられるがこの限りではない。これらの化合物は、それぞれ単独で用いることも、また 2 以上を混合して用いても良い。より好ましいチオール基含有化合物は、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あるいはイソシアヌレート環を含むチオール含有化合物がより好ましい。本発明の組成物における ( E ) 成分のチオール基含有化合物の配合量は、( A ) 成分及び ( B ) 成分の合計量 1 0 0 重量部に対し好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 0、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 0 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基含有化合物を加えると、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。

10

## 【 0 0 3 8 】

## ( F ) ラジカル開始剤

本発明において用いる ( F ) ラジカル開始剤は、添加すると組成物のラジカル硬化性および活性エネルギー線による塩基発生効率を高めることができる。ラジカル開始剤には公知の水素引き抜き型ラジカル開始剤または / および開裂型ラジカル開始剤を用いることができる。

20

## 【 0 0 3 9 】

水素引き抜き型ラジカル開始剤の例としては、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 - プロモナフタレン、2 - プロモナフタレン、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 - ジプロモアントラセン、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 - 9 H - カルバゾール、9 - プロピル - 9 H - カルバゾール、9 - ビニルカルバゾール、9 H - カルバゾール - 9 - エタノール、9 - メチル - 3 - ニトロ - 9 H - カルバゾール、9 - メチル - 3, 6 - ジニトロ - 9 H - 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 - 9 H - 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 - 9 H - 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) - 9 H - 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 - 9 H - カルバゾール、3, 6 - ジフェニル - 9 H - 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

30

40

50

] - 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, 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。

#### 【0040】

また開裂型ラジカル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開始剤であり、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ら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開始剤としては、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の限りではない。

#### 【0041】

本発明において用いる(F)ラジカル開始剤、すなわち水素引き抜き型または開裂型ラジカル開始剤はそれぞれ単独或いは複数を組み合わせて用いても良い。高分子オリゴマー/ポリマー中に開裂型ラジカル開始剤の構造を導入した高分子量タイプのもは、硬化時および硬化後のアウトガスが少ないため好ましい。また、ラジカル開始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ため、(A)アミンイミド化合物と(F)ラジカル開始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開始剤の添加量は、ラジカル開始剤の吸収波長およびモル吸光係数を参考にする必要があるが、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。少なすぎると活性エネルギー線による塩基性化合物の発生効率の向上が得られず、多すぎると塩基性化合物の作用を阻害する場合がある。

#### 【0042】

本発明の組成物は、(A)成分のアミンイミド化合物、後述する(G)成分の加水分解性シリル基含有化合物及び(H)成分の縮合触媒を含む組成物であり、光活性エネルギー照射することまたは加熱によって発生した塩基性化合物により硬化速度を調整することが可能である。

#### 【0043】

(G)成分：加水分解性シリル基含有化合物

本発明において用いる(G)加水分解性シリル基含有化合物は、例えば加水分解性シリル基含有オルガノシロキサン、加水分解性シリル基含有ポリアルキレンオキシド、加水分解性シリル基含有アクリル系重合体、加水分解性シリル基含有ポリイソブチレン系重合体などが挙げられる。加水分解性シリル基含有ポリアルキレンオキシドの市販品としては、S943S、S911S、MA440、MA447、MA903M(カネカ社製)等が挙

10

20

30

40

50

げられる。加水分解性シリル基含有アクリル系重合体の市販品としては、S A 1 0 0 S、S A 3 1 0 S、O R 1 0 0 S（カネカ社製）等が挙げられる。加水分解性シリル基含有ポリソブチレン系重合体の市販品としては、エピオン303S、エピオン505S、エピオン103S（カネカ社製）等が挙げられる。

#### 【0044】

（H）成分：縮合触媒

本発明において用いる（H）縮合触媒は、触媒作用を示すものであれば、特に限定されず例えば、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、ジブチル錫フタレート、ビス（ジブチル錫ラウリン酸）オキサイド、ジブチル錫ビスアセチルアセトネート、ジブチル錫ビス（モノエステルマレート）、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサイド等の錫化合物、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、アミン、リン酸エステル、リン酸エステルとアミンとの反応物、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物等が挙げられ、これらに限定されない。

10

#### 【0045】

また、本発明の組成物における（A）成分、（G）成分、（H）成分の配合比率は（G）成分100重量部に対して、（A）成分が0.1～50重量部であることが望ましく、さらに好ましくは0.1～30重量部である。0.1重量部未満であると、硬化性が低下してしまい、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恐れがある。

20

（G）成分100重量部に対して（H）成分が0.01～10重量部であることが望ましく、さらに好ましくは0.05～5重量部である。

#### 【0046】

本発明の組成物は、（A）成分のアミンイミド化合物、後述する（I）成分のイソシアネート基含有化合物及び（J）成分の水酸基含有化合物を含む組成物であり、光活性エネルギー照射することまたは加熱によって発生した塩基性化合物により硬化速度を調整することが可能である。

#### 【0047】

（I）成分：イソシアネート基含有化合物

本発明において用いる（I）イソシアネート基含有化合物としては、通常使用されているイソシアネート基を2個以上有する芳香族系、脂肪族系、脂環族系の各種イソシアネート基含有化合物、更には、イソシアネート基含有化合物を変性して得られる変性イソシアネートが使用可能であり、また該イソシアネートを2種以上併用するようにしてもよい。例えばジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、P-フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水添化XDI、水添化MDI等の脂環族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、リンジイソシアネート、リシントリイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類が挙げられる。また、その変性体としてはイソシアネート基含有化合物のウレタン変性体等が挙げられる。

30

40

#### 【0048】

（J）成分：水酸基含有化合物

前記（I）イソシアネート基含有化合物は、（J）水酸基含有化合物と組み合わせて用いられる。本発明において用いる（J）水酸基含有化合物は分子内に2個以上の水酸基を有するものであれば特に制限されない。このような化合物としては、例えば、比較的低分子量の多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールの変成物、その他のポリオールが挙げられる。その他のポリオールとしては、例えば、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添されたポリブタジエンポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、アク

50

リルポリオール、ひまし油等が挙げられる。

【0049】

分子内に二つ以上の水酸基含有化合物の使用量は、前記イソシアネート基含有化合物に対して、水酸基の総量/イソシアネート基の総量(当量比)で0.5/1.5~1.5/0.5の比率となるようにすることが好ましい。

【0050】

(I)イソシアネート基含有化合物と(J)水酸基含有化合物の硬化触媒として用いるアミンイミド化合物の使用量は、(I)成分と(J)成分の総量100重量部に対して0.01~50重量部とすることが好ましく、0.1~30重量部とすることがより好ましい。この量が、0.01重量部未満では、硬化促進効果が不十分となる傾向があり、50重量部を超えると、相溶性が低下する傾向がある。

10

【0051】

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、酸性基含有化合物、無機酸、有機酸等の保存性向上剤、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、ポリビニルブチラール樹脂、SBS樹脂、SEBS樹脂およびその変性体などのポリマーや熱可塑性エラストマー、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤、可塑剤、有機溶剤、非反応性希釈剤、反応性希釈剤、酸化防止剤、硬化促進剤、増感剤、光安定剤、重金属不活性剤、イオンラップ剤、乳化剤、水分散安定剤、消泡剤、離型剤、レベリング剤、ワックス、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。

20

30

【0052】

酸性基含有化合物としては、ホウ酸エステル、リン酸エステルのうち一種以上を添加することが可能である。また硫酸、酢酸、アジピン酸、酒石酸、フマル酸、バルビツール酸、ホウ酸、ピロガロール、フェノール樹脂、カルボン酸無水物等が挙げられるがこれらに限定されない。これら酸性基含有化合物は、本発明の組成物の保存状態(硬化前)での可使時間、貯蔵安定性をさらに向上させる効果がある。

【0053】

本発明の(A)アミンイミド化合物は、活性エネルギー線の照射によりラジカルおよび塩基性化合物を発生するが、この場合の活性エネルギー線としては、電子線、可視光線および特に制限されない。一例を挙げると、成分(C)としてエポキシ含有化合物を使用した場合に活性エネルギー線の照射量は0.1J/cm<sup>2</sup>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と加熱を同時に行うことにより、さらに少ない活性エネルギー線照射量、および短い時間で硬化物を得ることができる。また、本発明の(A)アミンイミド化合物は、加熱のみによっても塩基性化合物を発生し活性化するが、加熱のみによる活性化と比較して活性エネルギー線の照射を併用することでその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、本発明の組成物を硬化にさせるために極めて有用である。

40

【0054】

また本発明の組成物において、活性エネルギー線照射後直ちに硬化することも、活性エネルギー線照射直後は、硬化せず、その後短時間の室温または加熱下での放置により硬化

50

することも可能であり、後者のような性質は、DVDの接着剤に代表されるように、接着部材が活性エネルギー線を透過しない場合でも、組成物に活性エネルギー線を照射した後塗布貼り合わせすることにより接着することを可能とする。また本組成物は本発明内の組成において、活性エネルギー線の照射によりラジカル硬化成分が硬化し、その後の室温または加熱下での放置により塩基硬化成分を硬化させることもできる。このような性質は、活性エネルギー線照射による仮固定や形状保持とその後の加熱工程による接着を必要とする種々の用途に利用できる。

【0055】

本発明の組成物は、接着、封止（シール）、注型、塗装、コーティング剤等様々な用途に使用が可能であり、用途における所望の耐熱性、接着性、絶縁性などの各種特性に応じて、その組成が調整される。

10

【実施例】

【0056】

以下に実施例によって本発明を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。

【0057】

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。

20

【0058】

【表1】

実施例1	アミンイミド化合物 A	
比較例1	アミンイミド化合物 B	
比較例2	アミンイミド化合物 C	
比較例3	アミンイミド化合物 D	

30

40

50



## 【0059】

(実施例1)(アミンイミド化合物Aの合成)

溶媒としてイソプロピルアルコール(国産化学株式会社製試薬)を入れた200ml茶色ナスフラスコに、メチル-2-ベンゾイルベンゾエートを50mmol、プロピレンオキシドを50mmol、1,1-ジメチルヒドラジンを50.0mmol(いずれも東京化成工業株式会社製試薬)を投入し、密封遮光して20-3時間攪拌後、55℃で20時間攪拌した。IR測定によるアミンイミド性カルボニル吸収波長の増大よりアミンイミドの生成を確認した。溶媒を減圧除去した残渣をヘキサンで2回洗浄し、メタノールと酢酸エチルの混合溶液を用いて再結晶してアミンイミド化合物Aの結晶を得た(収率38%)。

融点168.5~169

IR(C=O): 1665 cm<sup>-1</sup>、1605 cm<sup>-1</sup>、1588 cm<sup>-1</sup>、1561 cm<sup>-1</sup>

元素分析: 計算値C, 69.92; H, 6.79; N, 8.58 実測値C, 69.93; H, 7.19; N, 8.71

(比較例1)(アミンイミド化合物Bの合成)

溶媒としてイソプロピルアルコール(国産化学株式会社製試薬)を入れた100ml茶色ナスフラスコに、1-ナフトエ酸メチルを30mmol、プロピレンオキシドを30mmol、1,1-ジメチルヒドラジンを30mmol(いずれも東京化成工業株式会社製試薬)投入したほかはアミンイミド化合物Aの合成と同様の操作を行い、アミンイミド化合物Bの結晶を得た。(収率62%)。IR測定によるアミンイミド性カルボニル吸収波長の増大よりアミンイミドの生成を確認した。

融点142.5~143.5

IR(C=O): 1557 cm<sup>-1</sup>、

元素分析: 計算値C, 70.56; H, 7.40; N, 10.29 実測値C, 70.08; H, 7.40; N, 10.29

(比較例2)(アミンイミド化合物Cの合成)

溶媒としてイソプロピルアルコール(国産化学株式会社製試薬)を入れた100ml茶色ナスフラスコに、桂皮酸メチルを70mmol、プロピレンオキシドを70mmol、1,1-ジメチルヒドラジンを70mmol(いずれも東京化成工業株式会社製試薬)投入したほかはアミンイミド化合物Aの合成と同様の操作を行い、アミンイミド化合物Cの結晶を得た。(収率64%)。IR測定によるアミンイミド性カルボニル吸収波長の増大よりアミンイミドの生成を確認した。

融点137.5~138.5

IR(C=O): 1576 cm<sup>-1</sup>

元素分析: 計算値C, 67.71; H, 8.12; N, 11.28 実測値C, 67.46; H, 8.52; N, 11.45

(比較例3)(アミンイミド化合物Dの合成)

J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 35, 689, (1997)および国際公開特許WO2002/051905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と、1,1-ジメチルヒドラジンとエポキシ化合物から、本発明に含まれないアミンイミド化合物Dを得た。融点155~155.5、IR(C=O) 1585 cm<sup>-1</sup>

## 【0060】

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。

・エピクロンEXA-850CRP: DIC株式会社製 高純度タイプビスフェノールA型エポキシ樹脂

10

20

30

40

50

- ・ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)：シグマアルドリッチジャパン株式会社製試薬(以降PEMPと略する)
- ・ベンジルアルコール：東京化成工業株式会社製
- ・アクリエステルHO：三菱レイヨン株式会社製 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
- ・SpeedcureMBF：LAMBSON社製 光ラジカル開始剤

## 【0061】

[実施例2および比較例4～9]

表2に示す通りの重量比で材料を遮光容器中25で攪拌し溶解させて実施例2および比較例4～9のアクリレート系組成物を調整した。この組成物0.02gをスライドガラス上に滴下し、十字になるようにもう一枚のスライドガラスを貼り合わせ、浜松ホトニクス社製スポット紫外線照射装置LC8(365nm照度：100mW/cm<sup>2</sup>)を用いて活性エネルギー線を6J/cm<sup>2</sup>照射した(光照射1回目)。照射後、ガラスが手で動かせないほど硬化して接着した場合、硬化したと判断した。未硬化の場合、もう一度同様に紫外線を照射した(光照射2回目)。同様に樹脂の硬化/未硬化を測定し、表2に示した。

10

実施例2の組成物は1回光照射しただけで硬化した。一方本発明によらないアミンイミドを使用した比較例4～6および市販の光ラジカル開始剤であるベンゾフェノンを添加した比較例8及び開始剤を添加しない比較例9は2回照射しても硬化しなかった。市販の光ラジカル開始剤であるSpeedcureMBFを使用した比較例7は、光照射1回では硬化せず、2回で硬化した。このことから、本発明のアミンイミド化合物が、本発明によらない他の既に示されたアミンイミドに較べ特異的に優れた能力を示すことがわかり、また既に市販されている光ラジカル開始剤を超える優れた性能を有していることがわかる。

20

## 【0062】

【表2】

	実施例2	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
アクリエステルHO	100	100	100	100	100	100	100
アミンイミド化合物A	1						
アミンイミド化合物B		0.84					
アミンイミド化合物C			0.76				
アミンイミド化合物D				0.82			
SpeedcureMBF					0.5		
ベンゾフェノン						0.56	
光照射による硬化性	1回照射	硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化
	2回照射	硬化	未硬化	未硬化	未硬化	硬化	未硬化

30

## 【0063】

[実施例3および比較例10～13]

表3に示す通りの重量比で材料を遮光容器中40で10分間攪拌し均一に溶解させて、実施例2～3および比較例10～13のエポキシ/チオール樹脂系組成物を調製した。各組成物をセイコーインスツルメント社製DSC(示差走査熱量計)(DSC110)にて昇温時間10/minでDSC測定を行い、反応に伴う発熱ピークの極大値の温度(紫外線照射なしのDSCピーク温度)を表3に併せて示した。また、各組成物50mgを内径10mm、高さ30mmの無色透明ガラスサンプル瓶に分取密閉し、底面より浜松ホトニクス社製スポット紫外線照射装置LC8(365nm照度：100mW/cm<sup>2</sup>)を用いて活性エネルギー線を積算光量3J/cm<sup>2</sup>照射した。この活性エネルギー線照射後の組成物について同様にDSC測定を行い、紫外線照射ありの場合のDSCピーク温度を表3に示した。

40

## 【0064】

【表 3】

	実施例3	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	
EXA-850CRP	100	100	75	100	100	
PEMP	71	71	71	71	71	
アミンイミド化合物A	4.7					
アミンイミド化合物B		4.0				
アミンイミド化合物C			3.6			
アミンイミド化合物D				3.9		
ベンジルアルコール	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	
DSC ピーク温度(°C)	紫外線照射前	159	154	150	165	270
	紫外線照射後	99	143	144	140	270

10

## 【0065】

実施例3と比較例13の紫外線照射なしの時の結果より、本発明のアミンイミドが、熱により塩基性化合物を発生する塩基発生剤であり、熱によっても重合を促進できることがわかる。また、光照射を行うと硬化ピーク温度が低くなり、本発明のアミンイミド化合物が光照射により塩基性化合物を発生する塩基発生剤であり、光照射によって格段に重合を促進できることがわかる。また本発明のアミンイミド化合物は、比較例10～12に示した本発明によらない、過去に示された他のアミンイミド化合物に較べて光照射後の硬化ピーク温度が格段に低く、本発明のアミンイミドが特異的に光に対する活性が高く、効率よく塩基性化合物を発生することがわかる。

20

## 【0066】

## [接着力の測定]

実施例3の組成物を用いて鉄の引張剪断接着強さの測定を行った。

幅25mm、長さ100mm、厚み1.6mmの鉄試験片を重ね合わせ幅10mmになるように、指定条件で活性エネルギー線を照射した組成物を塗布して貼り合わせ、指定条件にて硬化させた後、室温(25)で2時間放冷した後、引張り試験器(インストロン)にて引張り速度50mm/minにて引張り試験を行い、引張剪断接着強さを測定した。

30

活性エネルギー線の照射方法としては、実施例2の組成物50mgを内径10mm、高さ30mmの無色透明ガラスサンプル瓶に分取密閉し、底面より浜松ホトニクス社製スポット紫外線照射装置LC8(365nm照度:100mW/cm<sup>2</sup>)を用いて活性エネルギー線を積算光量6J/cm<sup>2</sup>照射した。活性エネルギー線を照射せず、150に設定した恒温炉にて30分間放置した後遮光室内(25)で2時間放冷した後の引張剪断接着強さは24.3MPaであった。活性エネルギー線を6J/cm<sup>2</sup>照射した後、80に設定した恒温炉にて20分間放置して硬化させた後遮光室内(25)で2時間放冷した後の引張剪断接着強さは17.6MPaであった。活性エネルギー線を6J/cm<sup>2</sup>照射した後、遮光室内(25)に5時間放置して硬化させた場合の引張剪断接着強さは13.0MPaであった。以上の結果より、加熱硬化のみの場合、活性エネルギー線と加熱硬化を併用した場合、活性エネルギー線のみによる硬化の場合のいずれの場合も、本発明の組成物が速やかに硬化して強靱な接着力を示すことがわかり、また、加熱のみ、あるいは活性エネルギー線をあらかじめ照射しておくことにより、活性エネルギー線を透過しない鉄のような部材の接着も可能であることがわかる。

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0067】

以上述べてきた本発明は活性エネルギー線によるラジカル発生能力を有し、さらに従来より活性エネルギー線による塩基発生能力に優れた新規なアミンイミド化合物であり、活性エネルギー線の照射または活性エネルギー線の照射と加熱の併用、または加熱のみにより、速やかに硬化可能な新規な活性エネルギー線重合性組成物、その硬化方法と硬化物を

50

提供するものであり、接着、封止（シール）、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。

【手続補正書】

【提出日】平成23年1月7日(2011.1.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

【表3】

		実施例3	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
EXA-850CRP		100	100	75	100	100
PEMP		71	71	71	71	71
アミンイミド化合物A		4.7				
アミンイミド化合物B			4.0			
アミンイミド化合物C				3.6		
アミンイミド化合物D					3.9	
ベンジルアルコール		15.7	15.7	15.7	15.7	15.7
DSC ピーク温度(°C)	紫外線照射前	159	154	150	165	270
	紫外線照射後	99	143	144	140	270

フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】なし