

(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2009-120683

(P2009-120683A)

(43) 公開日 平成21年6月4日(2009. 6. 4)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C08G 59/54 (2006.01)		C08G 59/54	4J036
C09J 5/00 (2006.01)		C09J 5/00	4J040
C09J 4/02 (2006.01)		C09J 4/02	
C09J 163/02 (2006.01)		C09J 163/02	
C09J 11/06 (2006.01)		C09J 11/06	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-294941 (P2007-294941)
 (22) 出願日 平成19年11月13日 (2007. 11. 13)

(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1 4 5 6番地
 (72) 発明者 野上 容利
 東京都八王子市狭間町1 4 5 6番地株式会社スリーボンド内
 (72) 発明者 桐野 学
 東京都八王子市狭間町1 4 5 6番地株式会社スリーボンド内
 Fターム(参考) 4J036 AA01 AD08 AF06 DC36 EA04
 FB12 GA26 HA02 JA06
 4J040 EC071 EC221 FA261 HC13 JB07
 JB08 KA13 KA16 NA17 PA30
 PA32

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物および硬化方法

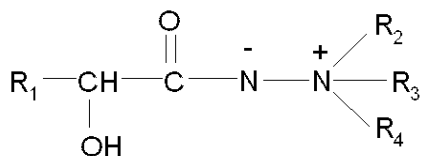
(57) 【要約】

【課題】新規なアミンイミド系光塩基発生剤を含む光硬化性樹脂組成物により保存性が良好であり、低温でも接着硬化が可能であり、硬化物の着色が少なく、しかも硬化に必要なエネルギーの量を低減できる硬化性組成物を提供する。

【解決手段】(A) グリシジル(メタ)アクリレート化合物(a 1)および、分子内に少なくとも2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂(a 2)との混合物100重量部、(B)下記一般式(I)で示される構造を分子中に1つ以上有する、活性エネルギー線照射により塩基を発生するアミンイミド化合物1乃至30重量部を必須成分として含む硬化性樹脂組成物および該硬化性樹脂組成物の硬化方法。

【化1】

一般式(I)



【選択図】なし

【特許請求の範囲】

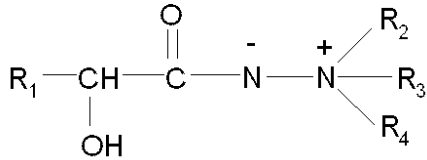
【請求項 1】

次の成分 (A) ~ (B) を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

(A) グリシジル(メタ)アクリレート化合物 (a 1) および、分子内に少なくとも 2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (a 2) との混合物 100 重量部、(B) 下記一般式 (I) 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 1 乃至 30 重量部、

【化 1】

一般式(I)



10

(R 1 は、H または官能基を有していても良いアルキル基またはノおよびアリール基を示す。R 2、R 3 および R 4 は、それぞれ独立に、官能基を有していても良いアルキル基またはノおよびアリール基を示す。)

【請求項 2】

前記 (B) アミンイミド化合物が活性エネルギー線照射により塩基を発生し、これが前記硬化性樹脂組成物における硬化剤として利用される請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 3】

前記硬化性樹脂組成物が、さらに (C) 光ラジカル発生剤 0.01 ~ 10 重量部を含む請求項 1 乃至 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (a 1) グリシジル(メタ)アクリレート化合物がフェノールノボラック型構造を有する請求項 1 乃至 3 に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

前記 (a 2) 分子内に少なくとも 2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂がフェノールノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1 乃至 4 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 (a 1) グリシジル(メタ)アクリレート化合物と (a 2) 分子内に少なくとも 2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂の混合比が 75 : 25 乃至 25 : 75 である、請求項 1 乃至 5 に記載の硬化性樹脂組成物

30

【請求項 7】

前記請求項 1 乃至 6 に記載の硬化性樹脂組成物が常温では流動性を有さない固体形状であり、50 乃至 100 において液化流動状態となる硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記請求項 7 に記載の硬化性樹脂組成物を液化流動状態となる温度まで加熱した後、活性エネルギー線を照射することにより該硬化性樹脂組成物を硬化させることを特徴とする硬化方法。

40

【請求項 9】

前記請求項 1 乃至 7 に記載の硬化性樹脂組成物を被着体上に適用した後活性エネルギー線を照射し、該活性エネルギー線を照射した硬化性樹脂組成物の上に別の被着体を重畳し、新たにエネルギーを加えることなく接着硬化させる接着硬化方法。

【請求項 10】

前記請求項 9 に記載の別の被着体が遮光性部材である接着硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線の照射によって塩基を発生するアミンイミド化合物を用いる

50

ことにより、従来より少ないエネルギーで硬化させることができ、低温でも確実に接着硬化が可能であり、かつ保存安定性に優れた硬化性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

光硬化技術は、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。光硬化で主に用いられている硬化システムとしては、ラジカル硬化とカチオン硬化に大別される。ラジカル硬化の場合、光ラジカル発生剤と(メタ)アクリレート樹脂が主成分であり、光照射後直ちに硬化することが特徴であるが、一般に接着力が低い、硬化収縮が大きい、耐熱性が悪い等の問題がある。カチオン硬化はジアリールエーテル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カチオン重合性を有するエポキシ樹脂、オキサタン樹脂、ビニルエーテル樹脂等からなり、光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硬化させる。カチオン硬化の場合、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。

10

【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第1級または第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(例えば非特許文献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(例えば非特許文献2、特許文献1~3など)。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第1級および第2級アミンを発生する(例えば非特許文献3~5)。

20

【0004】

しかしながら、これら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第1級または第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。

30

【0005】

より塩基性の大きい、第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、特許文献4、5などに芳香族系アミンイミド化合物が報告されており、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についても特許文献5に報告がある。

【0006】

しかしながら、これらの芳香族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第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第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特許文献6に報告されている。

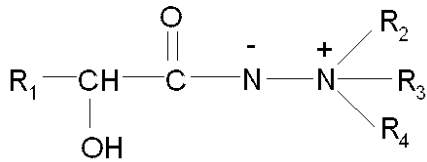
40

【0007】

ところで、下記一般式(I)構造を有するアミンイミド化合物は光活性を有し、これらの加熱分解温度が低くなることが知られている。

【化 1】

一般式(1)



ここで、R 1 は、H または官能基を有していても良いアルキル基または / およびアリール基を示す。R 2、R 3 および R 4 は、それぞれ独立に、官能基を有していても良いアルキル基または / およびアリール基を示す。

10

【0008】

本発明人らは本件出願に先立って出願した発明（特願 2006-175008 号）において、光塩基発生剤として上記の構造を有するアミンイミド化合物と、硬化性樹脂としてエポキシ / チオール系樹脂を含む硬化性樹脂組成物を用いることにより、硬化性を低下させずに活性エネルギー線の照射量を低減することができるところを見つけた。他方でエポキシ / チオール系樹脂を用いると、硬化性樹脂組成物の保存安定性が悪くなるという欠点を有していた。このため、樹脂の保存安定性を維持しながらも活性エネルギー線の照射量を低減できる樹脂組成物の開発が求められている。

【0009】

【特許文献 1】：欧州特許第 599571 号公報

20

【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

【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)

30

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

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

【非特許文献 5】：Macromol., 28, 365 (1995)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、新規なアミンイミド系光塩基発生剤を含む光硬化性樹脂組成物により保存性が良好であり、低温でも接着硬化が可能であり、硬化物の着色が少なく、しかも硬化に必要なエネルギーの量を低減できる硬化性組成物を提供することにある。

40

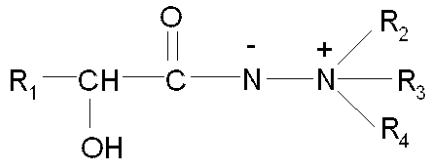
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、(A) グリシジル(メタ)アクリレート化合物(a1)および、分子内に少なくとも 2 個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂(a2)との混合物 100 重量部、(B) 下記一般式(I)で示される構造を分子中に 1 つ以上有する、活性エネルギー線照射により塩基を発生するアミンイミド化合物 1 乃至 30 重量部を必須成分として含む硬化性樹脂組成物および該硬化性樹脂組成物の硬化方法に関する。

【化 1】

一般式(1)



ここで、R 1 は、H または官能基を有していても良いアルキル基またはノおよびアリアル基を示す。R 2、R 3 および R 4 は、それぞれ独立に、官能基を有していても良いアルキル基またはノおよびアリアル基を示す。

10

【0012】

本発明で使用される成分(A)のグリシジル(メタ)アクリレート化合物(a1)は、硬化性樹脂組成物の硬化物物性を保ったまま活性エネルギー線反応性を向上させる目的で用いられる。ここで、グリシジル(メタ)アクリレート化合物とは、1分子中にグリシジル基と(メタ)アクリロイル基を有する化合物のことである。ここで(メタ)アクリロイル基とは、慣用されるようにアクリロイル基またはメタクリロイル基のいずれかを指す。

【0013】

本発明で用いることのできるグリシジル(メタ)アクリレート化合物には特に限定はないが、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、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など分子中に2個以上グリシジル基を持つ化合物のグリシジル基の少なくとも1つを(メタ)アクリロイル化したものが好ましく用いられる。これらの中でも、フェノールノボラック型構造を持つグリシジルアクリレートが反応性および硬化物の耐候性の点から特に好ましい。市販されているフェノールノボラック型構造を持つグリシジル(メタ)アクリレート化合物としては、例えば商品名：SPS-600(昭和高分子社製)、EB3603(ダイセル・サイテック社製)などが挙げられる。

20

【0014】

本発明で使用される成分(A)の分子内に少なくとも2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂(a2)は、硬化性樹脂組成物に接着性を与え、さらに活性エネルギー線照射による硬化性を調整する目的で用いられる。

30

【0015】

本発明で用いることのできる(a2)成分としては、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レステル、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ンカルボキシレート、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樹脂などが挙げられるが、特に(a1)成分との相溶性および接着性の点からフェノールノボラック型エポキシ樹脂であることが好ましい。市販されているフェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば商品名：JER152、JER154(共にJER社製)などが挙げられるがこれらに限られるものではない。なお、これらの(a2)成分は単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

40

【0016】

成分(a1)と成分(a2)の重量割合は、75:25~25:75であるが、さらに好

50

ましくは60:40~40:60である。成分(A)中の成分(a1)の重量割合が25%未満であると硬化物の接着強度に劣り、75%を越えると遅延硬化性を持たせることができず、また常温で固体形状を保つことが困難となる。

【0017】

本発明で使用される成分(B)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し、塩基性触媒により反応速度が変化する本発明の硬化性樹脂組成物にとって光活性触媒および遅延剤として利用することができる。

【0018】

本発明で使用される成分(B)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出来る。

10

【0019】

本発明に用いられる(B)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。

20

【0020】

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-カブロン酸エチル、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

30

40

【0021】

成分(A)100重量部に対する成分(B)の添加量は、1乃至30重量部であることが好ましく、さらには5乃至15重量部であることがより好ましい。1重量部未満であると硬化性樹脂組成物の活性エネルギー線硬化性が不足し、30重量部をこえると硬化物の耐

50

熱性や強度などの硬化物特性が悪くなる。

【0022】

本発明ではさらに、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物への着色を抑え、活性エネルギー線に対する活性を高める目的で成分(C)光ラジカル発生剤をさらに用いることができる。(C)光ラジカル発生剤としては、通常知られた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。

【0023】

水素引き抜き型ラジカル発生剤としては、例えば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-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、2,4-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などが挙げられる。

【0024】

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

10

20

30

40

50

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。

10

【0025】

本発明で使用される成分(C)光ラジカル発生剤、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出来る他、複数を組み合わせて用いても良いが、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も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。なお、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ものは、硬化時及び硬化後のアウトガスが少ないためさらに好ましい。

【0026】

ところで、(C)光ラジカル発生剤の種類によっては、組み合わせる(B)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、(B)アミンイミド化合物と(C)光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。また、(B)成分に対する(C)成分の重量割合が大きくなりすぎると光硬化性が低下するが、硬化物に対する着色性は低下する。本発明の硬化性樹脂組成物においては、樹脂100重量部に対する成分(C)の配合量は0.01乃至10重量部であることが望ましく、さらには1乃至5重量部であることが好ましい。0.01重量部未満では十分な光活性向上効果が得られず、10重量部より多いと塩基性触媒作用を阻害する。

20

【0027】

本発明の硬化性樹脂組成物は、常温で流動性を有さない固形状態の硬化性樹脂組成物としても使用することができる。固形状にすることにより、流動ペースト状の硬化性樹脂組成物では使用が困難であった用途、例えば硬化性樹脂組成物のはみだしが問題となる部位、気泡の混入が問題となる部位、塗布膜厚の調整が困難な部位等に対する適用が著しく改善される。なお常温で固形状とするには、本発明の硬化性樹脂組成物の反応に影響を及ぼさない添加成分、例えば形状保持成分として常温で非流動性の反応性ビスフェノール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、ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、あるいはこれらの混合物などを原料成分として添加し、硬化性樹脂組成物を常温に於いて固形状となるように成型する、などの方法により実現できる。

30

【0028】

上記の方法により常温で固形状に形成した硬化性樹脂組成物は、50乃至100、好ましくは70乃至90に加熱することで軟化または溶融し液化流動状態とすることができる。ここで液化流動状態とは、該シート組成物の熱挙動をレオメータにて測定した際、 G' (貯蔵弾性率)と G'' (損失弾性率)の比で表すことができ、典型的には G''/G' が1以上の値となった状態のことである。液化流動状態となった硬化性樹脂組成物は活性エネルギー線を照射することにより、硬化性樹脂組成物中の(B)アミンイミド化合物を活性化させ光硬化することが可能となる。

40

【0029】

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

50

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、ポリメタクリレート樹脂類、ポリアクリレート樹脂類、ポリビニルブチラール樹脂、SBS樹脂およびそのエポキシ樹脂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。

【0030】

本発明の(B)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、ガンマ線、電子線、紫外線、可視光線などのことである。またその照射量は(B)アミンイミド化合物を活性化するのに必要な量である。一例を挙げると、成分(A)として(a1)フェノールノボラック型グリシジルアクリレートと(a2)フェノールノボラック型エポキシ樹脂の混合物を使用し、成分(B)に1,1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル)アミンラクトイミドを用いた場合の紫外線の照射量は、 3 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(B)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させることができるが、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、本発明の硬化性樹脂組成物を重合硬化させるには極めて有用である。

【0031】

本発明の硬化性樹脂組成物の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いるだけでなく、所定量の活性エネルギー線を照射した本発明の硬化性樹脂組成物は常温で放置するだけで、その後加熱などの処置を行わなくても重合反応が進行し硬化物を得ることができる。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。また本硬化性樹脂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、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硬化が可能である。

【発明の効果】

【0032】

本発明は従来知られた光塩基による硬化性組成物に較べ硬化に必要なエネルギーの量を低減でき、保存性が良好であり、低温でも硬化が可能であり、加えて硬化物の着色が少ない硬化性樹脂組成物として使用することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

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、本発明は実施例により制限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。

【0034】

(照射装置) 活性エネルギー線照射装置としては、ウシオ電機株式会社製紫外線硬化装置UVL-4001-Nを用い、波長365nmの紫外線を所定のエネルギー量照射した。

【0035】

(強度評価方法) 接着強度は、被着試験体として $25 \times 100 \times 1.6 \text{ mm}$ のSPCC-SD鋼板を用い、JIS K 6850に準じて引張せん断接着強さを 10 mm/min の条件で測定し、評価を行った。

10

20

30

40

50

【0036】

(保存性評価方法) 保存安定性は、各硬化性樹脂組成物を10mlの遮光瓶に密閉し5の冷蔵庫内に保管し、硬化性樹脂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て評価を行った。なお後述のシート形状の硬化性樹脂組成物については、80に加熱溶解した後評価を行った。

【0037】

(硬化物外観の評価) 硬化物の外観評価は目視にて判断し、硬化物の外観について3段階で評価を行った。全く着色の認められないものは、ごくわずかに着色の認められるものは、明らかに着色しているものはと判定した。

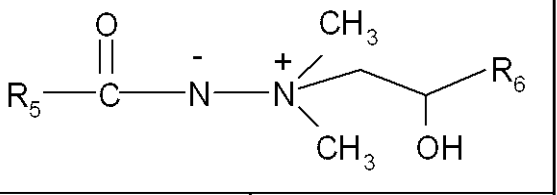
【0038】

(アミンイミド化合物の合成) J. Polym. Sci. Part A, 38, 18, 3428 (2000) および特開2000-229927号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, B、本発明に含まれないアミンイミド化合物C)を得た。なお、アミンイミド化合物Aは通常室温で液状であるが、硬化性樹脂組成物調製時に於いて結晶化している場合は55にて融解させてから混合攪拌した。

10

【0039】

【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	CH ₃ CH ₂ -	-CH ₃

20

【実施例】

【0040】

(試験方法) 表2, 3に示す材料を遮光容器中室温でプラネタリーミキサーにて混合攪拌し硬化性樹脂組成物を調製した。比較例1~13、および実施例1~13においては、得られた各硬化性樹脂組成物を被着試験体に塗布し活性エネルギー線を所定量照射した。ここで、強度評価を行う試験体は別の試験体と重ね合わせて常温にて50時間静置し、硬化性樹脂組成物を接着硬化させ接着強度試験体とした。同時に、活性エネルギー線を照射して他方の被着試験体と重ね合わせた直後の試験体を100 x 60分加熱し、接着硬化させた接着強度試験体を作成した。実施例15~20においては、硬化性樹脂組成物を常温固形のシート形状に成型したものを、このシートを被着試験体上に設置した後80に加熱して液化流動状態にし、これにさらに活性エネルギー線を所定量照射し、上記と同様に試験体を作成した。

30

40

【0041】

【表2】

原料		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
(a1)成分	SPS-600						100				50	50	50	50
	SPS-700							100						
	BP-4EA								50					
	M-1230									50				
(a2)成分	jER807	100												
	jER152		100	100	100	100				50	50		50	50
	YED122										50			
(B)成分	アミンイミド化合物A	15	10	5	10	5	10	10	10	10	10	-	35	
	アミンイミド化合物C													10
(C)成分	イルガキュア184	0.4	0.1		0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ルシリンTPO													
	ベンゾフェノン			0.4										
引張せん断接着強さ	3J/cm ² 照射後r.t.×50h	硬化せず	硬化せず	硬化せず	6.3	6.0	0.1以下	0.1以下	0.1以下	硬化せず	0.1以下	硬化せず	5.0	硬化せず
	9J/cm ² 照射後r.t.×50h	2.5	3.0	2.7	硬化*	硬化*	硬化*	硬化*	硬化*	1.6	硬化せず	0.1以下	1.8	硬化*
	3J/cm ² 照射後100°C×60min	3.7	3.5	4.2	9.2	8.6	5.1	4.2	1.8	4.2	3.0	8.3	11.0	12.6
	9J/cm ² 照射後100°C×60min	6.1	3.6	5.9	硬化*	硬化*	硬化*	硬化*	3.3	8.3	5.0	11.4	硬化*	12.9
保存安定性(25°C)	30日以上	30日以上	30日以上	10日未満	10日未満	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上
硬化物の着色	○	◎	○	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎

引張せん断接着強さの単位:MPa

10

【0042】

【表3】

原料		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
(a1)成分	SPS-600	50	50			30	70	20	80	50	50	50	50	50	50
	SPS-700			50	50										
	jER807	50	50												
	jER152		50												
(B)成分	アミンイミド化合物A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	2.5	5	25	10	
	アミンイミド化合物B														10
(C)成分	イルガキュア184	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1			0.1		
	ルシリンTPO													0.1	0.1
	ベンゾフェノン											0.4			
引張せん断接着強さ	3J/cm ² 照射後r.t.×50h	8.6	10.3	6.4	7.1	6.8	8.2	2.1	硬化*	6.0	3.7	6.1	11.0	10.0	9.3
	9J/cm ² 照射後r.t.×50h	硬化*	硬化*	2.7	硬化*	3.6	硬化*	硬化*	硬化*	8.3	5.9	6.7	硬化*	硬化*	硬化*
	3J/cm ² 照射後100°C×60min	12.6	14.6	11.7	12.7	9.0	9.4	3.9	硬化*	6.4	5.5	7.2	11.9	11.5	12.0
	9J/cm ² 照射後100°C×60min	硬化*	硬化*	6.3	硬化*	5.0	硬化*	硬化*	硬化*	10.3	8.8	7.5	硬化*	硬化*	硬化*
保存安定性(25°C)	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上
硬化物の着色	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	○	○

引張せん断接着強さの単位:MPa

20

【0043】

【表4】

原料		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
(a1)成分	SPS-600	50	50	50	50		
	SPS-700					50	50
(a2)成分	jER807			50	50		50
	jER152	50	50			50	
(B)成分	アミンイミド化合物A	10	10	10	10	10	10
	アミンイミド化合物B						
(C)成分	イルガキュア184	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
引張せん断接着強さ	1256B40	100	100	100	100	100	100
	TBP-23-1		50		50	50	50
	3J/cm ² 照射後r.t.×50h	12.6	13.1	12.0	13.4	11.7	12.2
引張せん断接着強さ	9J/cm ² 照射後r.t.×50h	硬化*	硬化*	硬化*	硬化*	硬化*	硬化*
	3J/cm ² 照射後100°C×60min	13.6	15.6	10.8	13.7	14.7	12.0
	9J/cm ² 照射後100°C×60min	硬化*	硬化*	硬化*	硬化*	硬化*	硬化*
保存安定性(25°C)	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上
硬化物の着色	○	○	○	○	○	○	○

引張せん断接着強さの単位:MPa

30

40

【0044】

50

*表中、硬化とあるものは一方の被着試験体に硬化性樹脂組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射した後速やかに硬化したため、他方の試験体と貼り合わせ硬化ができなかったものを示す。

【0045】

なお、表1中で用いた原料成分の種類は以下の通りである。

(a1)成分

- ・SPS-600：フェノールノボラック型グリシジルアクリレート（昭和高分子社製）
- ・SPS-700：ビスフェノール型グリシジルアクリレート（昭和高分子社製）

*比較例

- ・BP-4EU：ビスフェノール型エポキシ樹脂のエチレンオキサイド付加物ジアクリレート（共栄社製） 10
- ・M-1230：C12, 13混合高級アルコールグリシジルエーテル（共栄社製）

(a2)成分

- ・jER807：ビスフェノール型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製）
- ・jER152：フェノールノボラック型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製）

*比較例/YED-122：アルキルフェノールモノグリシジルエーテル（ジャパンエポキシレジン社製）

(B)成分

- ・アミンイミド化合物A～C：表1に記載の化合物

(C)成分

- ・開裂型光ラジカル発生剤1：1 ベンゾイルシクロヘキサノール（商品名イルガキュア184 チバスベシャリティーケミカル社製）
- ・開裂型光ラジカル発生剤2：ジフェニル（2, 4, 6 トリメトキシベンゾイル）ホスフィンオキシド（商品名ルシリンTPO BASFジャパン社製）
- ・水素引き抜き型光ラジカル発生剤：ベンゾフェノン

その他の成分

- ・QX-30：ポリチオール化合物（ジャパンエポキシレジン社製）
- ・1256B40：フェノキシ樹脂（分子量約50,000、常温固体形状、ジャパンエポキシレジン社製）
- ・TBP-23-1：ウレタンアクリレートオリゴマー（分子量約50,000、常温固体形状、根上工業社製） 30

【0046】

実施例1～19および比較例1～16の結果より、(A)成分として硬化性樹脂にグリシジルアクリレート化合物のみを用いたものでは、低エネルギーの活性エネルギー線照射では表面のみが硬化してしまい十分な接着強度が出せず、また遅延硬化性もほとんど有さない。他方、(A)成分として硬化性樹脂に(a2)成分のエポキシ樹脂のみを用いた場合においても、低エネルギーの活性エネルギー線照射では十分な接着強度が出せず、さらに遅延硬化性にも劣るものであった。同様に、(a1)成分にグリシジルアクリレートを用いなかった場合や(a2)成分に分子内に少なくとも2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂を用いなかった場合も同様に低エネルギーの活性エネルギー線硬化性あるいは遅延硬化性に問題がある。これに対して本発明の硬化性樹脂組成物は、常温で流動ペースト状、あるいは固体形状のものいずれも低エネルギーでの硬化でも実用上十分な接着強度を出すことが可能で、また活性エネルギー線照射後に加える熱量を調整することで遅延硬化させることも可能となっている。加えて保存安定性も良好であり、着色の少ない硬化物を得ることが可能となっている。

【産業上の利用可能性】

【0047】

本発明の硬化性樹脂組成物を用いることにより、低エネルギーにて硬化させることが可能で、また保存性や硬化物の耐着色性、遅延硬化性が良好であるため、一般的な接着、封止、注型、成型、塗装、コーティングのみならず遮光性基材に対する貼り合わせ、接着剤の

10

20

30

40

50

着色が問題となる用途、例えば光ディスクの貼り合わせなどにおいて好適に用いることが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C 0 9 J 163/10

(2006.01)

F I

C 0 9 J 163/10

テーマコード(参考)