

(43) 国際公開日
2006年4月6日 (06.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/035709 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017625
- (22) 国際出願日: 2005年9月26日 (26.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-279388 2004年9月27日 (27.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梅山 智江 (UMEYAMA, Chie) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発

研究所内 Tokyo (JP). 川田 義浩 (KAWADA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発研究所内 Tokyo (JP). 三田地 成幸 (MITACHI, Seiko) [JP/JP]; 〒1920914 東京都八王子市片倉町1404-1 東京工科大学バイオニクス学部内 Tokyo (JP).

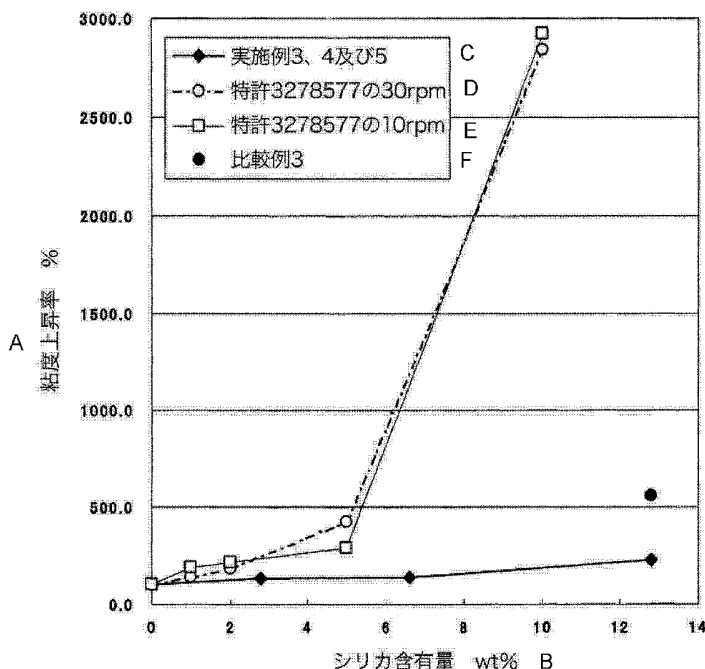
(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION AND ARTICLE

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物および物品



A VISCOSITY INCREASE RATE (%)
B SILICA CONTENT (wt%)
C EXAMPLES 3, 4 AND 5
D 30 rpm OF PATENT NO. 3278577
E 10 rpm OF PATENT NO. 3278577
F COMPARATIVE EXAMPLE 3

(57) Abstract: Disclosed is an epoxy resin composition containing an epoxy resin dispersed silica sol and a curing agent. Such an epoxy resin composition has low viscosity and good workability, and can be cured at low temperature in short time. A cured product thereof is excellent in resistance to high temperature and high humidity. Consequently, the epoxy resin composition is suitable as a thermosetting adhesive for optical, electrical or electronic precision components.

(57) 要約: エポキシ樹脂分散シリカゾル及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物は、低粘度で作業性が良好で且つ低温短時間硬化が可能であり、その硬化物が耐高温高湿性に優れており、従って、光学、電気、電子等の精密部品用加熱硬化型接着剤に適している。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

エポキシ樹脂組成物および物品

技術分野

- [0001] 本発明は、光学、電気、電子部品の接着剤用に好適なエポキシ樹脂組成物に関する。更に詳細には、特に精密部品用接着剤として低粘度で作業性が良好で且つ低温短時間で硬化でき、その硬化物が耐高温高湿性に優れた加熱硬化型接着剤用のエポキシ樹脂組成物、該エポキシ樹脂組成物の接着硬化物を含む部品、並びに該エポキシ樹脂組成物の原料成分の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来から加熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、硬化後の電気、機械、耐熱特性に優れ、さらにはガラス、金属、無機物、プラスチックなどへの接着性も良好なために、接着剤として多くの分野で採用されてきた。
- [0003] 各種部品の機能の高度化につれ前記エポキシ樹脂組成物に求められる性能も多様化し、特に光学、電気、電子などの精密部品の接着剤用途では、微少領域や複雑形状への塗布が必要なために低粘度であること、さらに硬化加熱処理による周辺部品への影響を少しでも抑えるために低温短時間で硬化が可能であることなど、作業性改善における要求が中心であった。
- [0004] 近年になり作業性改善以外にさらに信頼性重視のために、耐環境試験性に優れた接着剤、具体的には、例えば85℃、85%湿度程度の高湿環境下での使用に十分耐えうる接着剤が要求されているが、前記精密部品用の接着剤としての作業性、即ち、低粘度且つ低温短時間硬化性を保持したまま環境試験に耐える接着剤は存在しないのが現状である。
- [0005] 前記課題の一つである低温短時間化に対応できる硬化剤として、メルカプト化合物、脂肪族アミン化合物等が一般に知られている。しかし、メルカプト化合物は通常の使用条件では反応速度が速すぎて作業性に難点がある。また脂肪族アミン化合物は低温硬化で使用でき、且つある程度の作業時間も確保できるという点では優れるものの、その硬化物は耐熱性が低く市場要求に十分応えられるものではない。

- [0006] 上記硬化剤に替わるものとしてイミダゾール化合物を硬化剤として使用する例が多い。例えば、エポキシ樹脂としてビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(100重量部)、硬化剤として2メチルイミダゾール(重量4部)を使用した場合、100℃において4分でゲル化可能であり、且つ耐熱性の高い硬化物を得ることが可能である。
- [0007] しかし、前記イミダゾールを硬化剤として使用した場合、低温短時間化を実現し且つ耐熱性は高いという特徴はあるものの、本来の目的である優れた接着機能という点では近年のより厳しい耐環境試験に十分に耐えられるものではなく、高温高湿後の接着力低下が著しいものであり、従って、接着機能の改善が求められていた。
- [0008] この耐環境試験後の接着機能を改善するために、特許文献1には、接着剤中に粒径が0.01～0.1 μm のシリカ又はジルコニアフィラーを1～10wt%添加するという報告がなされており、該発明の効果で耐久性に優れた固着強度を得ることができると記述されている。
- [0009] 特許文献1:特許第3278577号公報
発明の開示
発明が解決しようとする課題
- [0010] しかし、該特許文献1では、充填剤未添加時の粘度に比べ、シリカフィラー2wt%添加時にはすでに1.8倍、さらにシリカフィラー5wt%添加時には4.2倍、さらに10wt%では28倍にも粘度が上昇する。このため、作業面から10wt%が添加量の限界としている。しかし、各種精密部品の接着剤として使用する場合、粘度が通常品から3～4倍以上になればすでに同じ組成物としての範疇は越えている。前記のように接着剤にシリカ粉末等の充填剤を単に添加して耐環境試験性を改善する手法では作業面に於いてすでに限界であり、特に、0.1ミクロン前後の非常に小さな径に接着剤を注入する光ファイバー用コネクタの組み立て作業の場合にはもはや同じ作業性の接着剤とは言い難く、大きな課題を残していた。
- [0011] 従って、本発明の目的は、低粘度で作業性が良好であり、且つ低温短時間硬化が可能であり、その硬化物の特性としては高温高湿の劣悪条件下に於いても良好な接着機能を発現することができ、光学、電気、電子等のなどにおける精密部品用加熱硬化型接着剤に適したエポキシ樹脂組成物を提供する事にある。

更に本発明の目的は、該エポキシ樹脂組成物の接着硬化物を含む部品を提供する事にある。

更に本発明の目的は、該エポキシ樹脂組成物の原料成分の製造方法を提供する事にある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、エポキシ樹脂分散シリカゾル及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物に関する。

更に本発明は、該エポキシ樹脂組成物を、接着対象物に塗布または注入後、加熱硬化して得られる接着硬化物を含む物品に関する。

更に本発明は、溶剤中に分散しているシリカゾルとエポキシ樹脂を混合した後、溶剤を除去することを含むエポキシ樹脂分散シリカゾルの製造方法に関する。

発明の効果

[0013] 本発明の加熱硬化型接着剤用に適したエポキシ樹脂組成物は、精密部品用接着剤として低粘度で作業性が良好で且つ低温短時間硬化可能で、その硬化物が耐高温高湿性に優れた接着層を有し、その結果、光学、電気、電子等の精密部品の耐環境信頼性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]各種エポキシ樹脂組成物に関して、シリカ含有量(wt%)と粘度上昇率(%)との関係について、シリカ含有量0wt%に対しての対初期値粘度増加率をに示した。図1には、表2に示した実施例3、4および5のエポキシ樹脂組成物の粘度の変化、特許第3278577号公報の表2に記載の回転温度30rpmおよび10rpmでの粘度測定結果、並びに比較例3のエポキシ樹脂組成物の粘度の変化が示されている。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明について詳細に説明する。なお、以下において「%」および「部」は特記しない限りそれぞれ「重量%」及び「重量部」を意味する。

本発明の加熱硬化型接着剤用に適したエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂分散シリカゾル及び硬化剤を含有する。

[0016] 通常、樹脂組成物に使用される充填剤といえば、後添加する粉末粒子のことであり、これら粉末粒子はその粒径が細くなればなるほど1次粒子としては存在せず、2次、3次粒子の集合体として大気中に存在することが知られている。そのようなフィラーを樹脂組成物に添加混合する場合、その粒径が細かいほど1次粒子まで凝集をほぐすのが困難である。従って、粒径の細かい、nmレベルのフィラーほど、フィラーの添加量の増加と共に急激に樹脂組成物の粘度上昇が発生する。そのため細かい、nmレベルのフィラーを使用すればするほどその添加量に制限を受けやすくなるという難点がある。

[0017] 本発明で使用するエポキシ樹脂分散シリカゾルは前記したようなフィラーを使用するのとは異なり、予め溶剤中に均一分散したシリカゾル溶液、即ち、凝集物がほとんどないため、溶液として沈殿が生じずに安定してシリカゾル成分が分散している透明溶液状態のシリカゾル溶液を原料に使用することを特徴としており、しかも、エポキシ樹脂分散シリカゾルを得る課程でシリカゾル成分を単独で乾燥させずにエポキシ樹脂のような樹脂成分中に分散させることを特徴としている。これは、明らかに通常のシリカフィラーなどの充填剤を単純に添加する上記特許文献1などの方法とは異なるものである。

本発明において、エポキシ樹脂分散シリカゾルの使用量は、全エポキシ樹脂組成物中に通常10～98重量%、好ましくは20～97重量%、さらに好ましくは30～95重量%程度である。

[0018] 前記したエポキシ樹脂分散シリカゾルを得るための具体的な製造法を述べる。溶剤中に分散している該シリカゾルとエポキシ樹脂を混合した後、溶剤を除去することによりエポキシ樹脂を分散媒体としたエポキシ樹脂分散シリカゾルを得ることができる。溶剤の除去は、例えば減圧加熱方法が採用できる。エポキシ樹脂分散シリカゾル中には、シリカゾルが0.1～50wt%、好ましくは0.5～30wt%、さらに好ましくは1.0～25wt%分散しているものがよい。

[0019] 溶剤中に分散しているシリカゾルは、有機溶剤シリカゾル溶液であることが好ましく、溶解させる分散樹脂としては、エポキシ樹脂が使用できる。分散用エポキシ樹脂は固形のものでもよいが、通常は常温(25℃)で、液状のものが好ましい。液状であれ

ば、物性に影響を与えない限り特に限定されるものではないが、液状状態のものを用いる方が本発明の樹脂組成物を製造する観点からより好ましい。なお、固形樹脂を使用する場合は、それを該シリカゾルの溶剤分散溶液に溶解させて、同様に溶剤除去すればよい。この固形樹脂分散シリカゾルは液状の形態で、具体的には加熱して樹脂を液状化して、または溶剤もしくは液状エポキシ樹脂に溶解して、使用される。

[0020] 本発明で使用する溶剤中に分散しているシリカゾルは、特に限定される物ではなく、市販されている有機溶剤分散シリカゾル溶液なら使用することができ、前記した製造法を実施することでエポキシ樹脂中にシリカゾルを分散させる事ができるシリカゾル溶液なら特に制限を受けない。

[0021] 例えば、扶桑化学工業製の商品名高純度オルガノゾルシリーズのPL-1, PL-2, PL-3, PL-5, PL-10, PL-30などのメタノール、IPA(イソプロパノール)、MEK(メチルエチルケトン)、PGM(プロピレングリコールモノメチルエーテル)溶液タイプが挙げられる。なかでも、PL2L-メチルエチルケトンシリカゾル溶液、PL2L-プロピレングリコールモノメチルエーテルシリカゾル溶液、PL2L-トルエンシリカゾル溶液、PL2L-イソプロパノールシリカゾルなどが特に好ましい。また、該シリカゾル溶液は市販の物以外でも、例えば特開2004-91220号公報に記載された製法で作成された有機溶剤シリカゾル溶液でもよい。

[0022] 他にも日産化学工業製の商品名STシリーズなども挙げられる。具体的には、メタノールシリカゾル、IPA-ST(イソプロパノール溶液)、MEK-ST(メチルエチルケトン溶液)、PMA-ST(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液)、PMG-ST(プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液)、MIBK-ST(メチルイソブチルケトン溶液)、EG-ST(エチレングリコール溶液)、NPC-ST(n-プロピルセルソルブ溶液)、DMAC-ST(ジメチルアセトアミド溶液)、XBA-ST(キシレン・n-ブタノール混合溶液)などである。

[0023] 前記した該シリカゾルは、nmサイズのシリカ粒子を1次粒子とした分散液が好ましく、さらに好ましくは500nm以下、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは50nm以下である。分散している1次粒子径が500nmを越えると、シリカゾルとしての長期での安定性に欠けた濁ったシリカゾル分散液となり、エポキシ樹脂分散シリカゾルを

製造する際に安定した分散状態の物が出来にくい。なお、シリカ粒子の1次粒子は極端に小さなもの、例えば、1nm以下のシリカ粒子を用いないようにするのが好ましい。

[0024] 次に、本発明のエポキシ樹脂分散シリカゾルで使用する、シリカゾルを分散させる分散用エポキシ樹脂について述べる。

本発明で使用する分散用エポキシ樹脂としては、接着性、耐熱性を確保するという点では2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることが好ましく、例えばポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、脂環式多官能エポキシ樹脂、脂肪族系多官能エポキシ樹脂、複素環式多官能エポキシ樹脂、グリシジルエステル系多官能エポキシ樹脂、グリシジリアミン系多官能エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化した多官能エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0025] ポリフェノール類化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂としては、例えば2-[4-(2,3-ヒドロキシフェニル)-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-ヒドロキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログリシノール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物、モノないしまたはジアリル基が結合したフェノール類(例えば、ジアリル化ビスフェノールA)のグリシジルエーテル化物などが挙げられる。

[0026] 各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂としては、

例えばフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等)、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物などが挙げられる。

[0027] 脂環式多官能エポキシ樹脂としては、例えばシクロヘキサン等の脂環式化合物の多官能エポキシ樹脂が挙げられ、ダイセル化学工業社製のセロキサイド2080、セロキサイド3000、セロキサイド2021[(3, 4-3', 4'エポキシシクロ)ヘキシルメチル、ヘキサンカルボキシレート]などがある。

脂肪族系多官能エポキシ樹脂としては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのグリシジルエーテル化物が挙げられる。

複素環式多官能エポキシ樹脂としては、イソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式多官能エポキシ樹脂が挙げられる。例えば、トリグリシジルイソシアヌル酸などが挙げられる。

[0028] グリシジリエステル系エポキシ樹脂としては、例えばヘキサヒドロフタル酸ジグリシジリエステル等のカルボン酸エステル類からなるエポキシ樹脂が挙げられる。

グリシジリアミン系多官能エポキシ樹脂としては、アニリン、トルイジン等のアミン類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂としては、ブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールS、クロル化ビスフェノールA等のハロゲン化フェノール類の水酸基をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

[0029] これら分散用エポキシ樹脂の性状として、固体、液状を問わず使用できるが、作業性の観点から液状樹脂であることが好ましい。さらに、その粘度は、25℃、E型粘度計で測定した場合に、30Pa・s以下のものがより好ましい。特に精密部品用途の場合

には作業性重視の観点から、10Pa・s以下のものが好ましく、さらには5Pa・s以下の樹脂が好ましい。前記具体例としてはビスフェノールF、レゾルシノール、ジないしモノアリル化ビスフェノールAなどのグリシジル化物、脂環式多官能エポキシ樹脂でシクロヘキサン等の脂環式化合物で市販されているダイセル化学工業社製のセロキサイド2080、セロキサイド3000、セロキサイド2021〔(3, 4-3', 4'エポキシシクロ)ヘキシルメチル、ヘキサンカルボキシレート〕などが挙げられる。

[0030] 本発明のエポキシ樹脂組成物に含有される硬化剤としては、例えば、酸無水物系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、カルボン酸系硬化剤、アミン系硬化剤、ヒドラジド系硬化剤、フェノール系硬化剤等が挙げられ、これらは、作業性、物性等に悪い影響を与えない範囲で混合して使用する事ができる。なかでも、作業性、特に低粘度の観点から液状酸無水物系、液状イミダゾール系、液状アミン系、液状フェノール系等の液状硬化剤を使用するのが好ましく、より低粘度な液状酸無水物系硬化剤が特に好ましい。

[0031] 酸無水物系硬化剤としては、例えばフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコール無水トリメリット酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物；アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸無水物；テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物等の脂環式カルボン酸無水物が挙げられる。なかでも、低粘度で作業性を優先する場合は液状酸無水物系硬化剤が好ましく、脂環式カルボン酸無水物で例えばテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物が特に好ましい。

[0032] イミダゾール系硬化剤としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6

(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチルー-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-エチル,4-メチルイミダゾール(1'))エチルー-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチルー-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類、ジシアンジアミド等のアミド類、1,8-ジアザ-ビスクロ(5.4.0)ウンデセン-7等のジアザ化合物及びそれらのフェノール類、前記多価カルボン酸類、又はホスフィン酸類との塩類、テトラブチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムブロマイド等のアンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類、2,4,6-トリスアミノメチルフェノール等のフェノール類、アミンアダクト等の各種化合物が挙げられ、混合して使用してもよい。

[0033] カルボン酸系硬化剤としては、例えばコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの炭素数2～22の脂肪族ポリカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸、ナフタレンジ(又はテトラ)カルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の脂環式ポリカルボン酸等が挙げられる。

[0034] アミン系硬化剤としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、m-キシリレンジアミン等の芳香族アミン；エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、イソフォロレンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族アミン；ジシアンジアミド、1-(o-トリル)ビ

グアニド等のグアニジン類が挙げられる。特に液状で芳香族アミンである4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタンが特に好ましい。

[0035] ヒドラジド系硬化剤としては、例えばカルボジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、ヘキサデカンジオヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4, 4'-ビスベンゼンジヒドラジド、1, 4-ナフトエ酸ジヒドラジド、2, 6-ピリジンジヒドラジド、1, 4-シクロヘキサンジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、N, N'-ヘキサメチレンビスセミカルバジド、イタコン酸ジヒドラジド等のジヒドラジド系化合物;ピロメリット酸トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド等の多官能ヒドラジド系化合物が挙げられる。

[0036] フェノール系硬化剤としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、ジメチル-4, 4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1'-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フラン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂等が挙げられ

る。なかでも、低粘度で作業性を優先する場合は液状フェノール系硬化剤が好ましく、例えば市販製品では明和化成製のMEH8000などの液状フェノール硬化剤、アリル化され低融点もしくは液状化されたフェノール化合物、例えばジアリルビスフェノールAなどが好ましい。

[0037] また、本発明で使用する硬化剤を、シリカゾル分散用の樹脂として使用することも可能である。分散用樹脂として使用する場合は、分散用エポキシ樹脂と同様に作業面に於いては、常温(25℃)で液状樹脂であることが望ましい。溶剤に分散しているシリカゾルを液状硬化剤に均一に混合した後、溶剤を除去することにより、この硬化剤分散シリカゾルが得られる。また、硬化剤が固形の場合、溶剤に分散しているシリカゾルに硬化剤を添加溶解し、その後溶剤を除去することにより、この硬化剤分散シリカゾルが得られる。

[0038] 本発明で使用する硬化剤は、エポキシ樹脂と反応して3次元架橋の硬化物を得ることが可能になり、物性を発現する。そのため、エポキシ樹脂に対する添加量をコントロールする事は重要である。特にそのエポキシ基に対する硬化剤の当量比ということ を考慮すると、通常0.4～1.4、好ましくは0.6～1.0の範囲で用いられる。それ以外の範囲での使用では十分な硬化物を得ることが難しい。しかし、イミダゾール系硬化剤を使用する場合、当量比という考えではなく全エポキシ樹脂100部に対してイミダゾール系硬化剤を2～15部、より好ましくは5～10部使用するのがよい。

[0039] 本発明の加熱硬化型接着剤用に適したエポキシ樹脂組成物は、低温短時間硬化を実現させるために、エポキシ樹脂と硬化剤の反応を促進させる硬化促進剤を使用する場合がある。具体的には、硬化促進剤としては、イミダゾール系硬化促進剤またはホスフィン類を用いるのが好ましい。しかし、硬化促進剤はこれらに限定される物ではなく、他にエポキシ樹脂と各硬化剤の反応を促進する触媒として利用できる化合物、例えば第3級アミン類、オクチル酸スズなどの金属化合物、第4級ホスホニウム塩類なども挙げられる。

[0040] 上記硬化促進剤としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチ

ルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6(2'-エチル, 4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3, 5-ジシアノエトキシメチルイミダゾール、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ- (シアノエトキシメチル) -イミダゾール、の各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類、ジシアンジアミド等のアミド類、1, 8-ジアザ-ビスクロ(5. 4. 0)ウンデセン-7等のジアザ化合物及びそれらのフェノール類、前記多価カルボン酸類、又はホスフィン酸類との塩類、テトラブチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムブロマイド等のアンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類、2, 4, 6-トリスアミノメチルフェノール等のフェノール類、アミンアダクト等の各種化合物が挙げられ、混合して使用してもよい。

- [0041] なかでも液状イミダゾール化合物が好ましく、具体的には、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ- (シアノエトキシメチル) -イミダゾール、1, 8-ジアザ-ビスクロ(5. 4. 0)ウンデセン-7等が挙げられる。

- [0042] 本発明で硬化促進剤を使用する場合、その使用量は、エポキシ樹脂100部に対して通常0.1～5部、好ましくは0.3～4部、更に好ましくは0.5～3部である。硬化促進剤の使用量が0.1部より少ない場合、エポキシ樹脂と各硬化剤との十分な架橋反応の促進効果が薄く耐熱性に悪影響を及ぼし、5部より多い場合、可使時間が短く作業性が悪くなる。
- [0043] 本発明で使用する硬化促進剤が固形である場合、硬化剤や他液状樹脂に一度溶解して液状硬化促進剤として使用することも可能である。例えば、溶解用液状樹脂としては、液状酸無水物（例えば、4メチルヘキサヒドロ無水フタル酸など）、液状フェノール化合物（例えば、明和化成製MEH8000など）、液状アミン化合物（例えばヘキサメチレンジアミンなど）、脂環式エポキシ樹脂（例えば、ダイセル化学工業社製のセロキサイド2080、セロキサイド3000、セロキサイド2021〔(3,4-3',4'エポキシシクロ)ヘキシルメチル、ヘキサシクロヘキサンカルボキシレート〕など）が挙げられる。その他にも物性等に影響を及ぼさない範囲で130℃以上の高沸点溶剤（例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルなど）も使用可能である。
- [0044] 更に、本発明の加熱硬化型接着剤用エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、カップリング剤、界面活性剤、充填剤、酸化安定剤、光安定剤、耐湿性向上剤、チキソトロピー付与剤、消泡剤、粘着付与剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤等の添加剤を配合することもできる。
- [0045] 該カップリング剤としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ(ジオクチルピロフォス

フェート)オキシアセテート、テトライソプロピルジ(ジオクチルフォスファイト)チタネート、ネオアルコキシトリ(p-N-(β -アミノエチル)アミノフェニル)チタネート等のチタン系カップリング剤、Zr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス(ドデカノイル)ベンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリス(エチレンジアミノエチル)ジルコネート、ネオアルコキシトリス(m-アミノフェニル)ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート等のジルコニウム系カップリング剤、Al-アセチルアセトネート、Al-メタクリレート、Al-プロピオネート等のアルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。

- [0046] なかでもシラン系カップリング剤が好ましく、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤がより好ましい。カップリング剤を使用すると基材との密着性が向上し、かつ耐湿信頼性の点でより優れた接着層が得られる。カップリング剤を用いる場合、その使用量はエポキシ樹脂100部に対して0.1~10部程度、好ましくは0.5~5部程度である。
- [0047] 本発明の加熱硬化型接着剤用に適したエポキシ樹脂組成物の基材への塗布性を向上させるために界面活性剤を用いることもできる。該界面活性剤としては、例えば、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が用いられ、用いる場合、その添加量はエポキシ樹脂100部に対し、通常0.001~0.5部程度、好ましくは0.08~0.3部程度である。
- [0048] 本発明のエポキシ樹脂組成物を使用する場合、本発明に必要な全成分を一度に配合した1液タイプとして使用してもよい。また、エポキシ樹脂類と硬化剤類を予め分けて製造し使用直前に液を混ぜる2液タイプとして使用してもよい。
- [0049] 本発明のエポキシ樹脂組成物は液状状態で使用するのが好ましい。しかし、本組成物として粘度が高い場合や固形の場合は溶剤等で希釈して使用してもよい。ただし、本組成物を加熱硬化処理する場合は予め希釈溶剤等を低温で予備加熱して除去するなどの工程が追加必要になる。上記溶剤としては、本組成物が可溶性な溶剤なら特に制限を受ける必要はないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶剤などが好ましい。

。

[0050] 本発明のエポキシ樹脂組成物は低粘度且つ低温短時間硬化が可能で、ガラス、金属、無機物、プラスチック等の種々の材料に対して優れた密着性を有しており、各種精密部品の接着剤として適用可能であるが、特に光学精密部品、具体的には光ファイバーコネクタの製造、ボールレンズの固定、V溝などへのファイバの固定、などにおけるガラス、金属、無機物間等の接着に使用した場合、高温高湿などの劣悪条件下でも接着力を保持することが可能であることから、加熱硬化型接着剤用として、非常に有用である。

[0051] 本発明の加熱硬化型接着剤用に適したエポキシ樹脂組成物には、それを塗布又は注入後、加熱して得られる硬化物も本発明に含まれる。即ち、従来のエポキシ樹脂を用いた加熱接着方法に準じた方法が適用可能であるが、具体的には光学部品である光ファイバー／コネクタの接着の場合、コネクタ中心に本発明のエポキシ樹脂組成物の1液混合物を注入後、光ファイバーを挿入し加熱炉にて100℃×60分程度熱処理を実施することで、該接着硬化物により強固に固定された光学部品を得る事が可能である。また、本発明の加熱硬化型接着剤用に適したエポキシ樹脂組成物をガラスクロス、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、紙、不織布などに含浸させてから使用してもよい。ただし、低温短時間硬化を示す本発明の加熱硬化型接着剤用に適したエポキシ樹脂組成物は、室温において徐々に増粘するため、適当な可使時間の設定が望ましい。

[0052] 以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明する。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、実施例中特に断りがない限り、部は重量部を示す。エポキシ当量はJIS K-7236に準じた方法で測定した。

[0053] 実施例1

エポキシ樹脂分散シリカゾルの均一混合物の調製

1L丸底フラスコに、分散用エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂150g(JER社製 商品名:エポミック807、粘度:3.28Pa・s、E型粘度計:25℃)、有機溶剤シリカゾル31.3g(扶桑化学工業社製 商品名:PL2LPGME、シリカ分25.2%、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液)を配合して約2時間攪拌混合した

。

次いで、70℃にセットしたオイルバスに混合溶液をセットしてエバポレーターにて減圧溶剤除去を開始した。約1時間掛けてオイルバスの温度を180℃、減圧度800Paまで到達させ、さらにその状況で約1時間減圧乾燥を継続した後オイルバスからフラスコを外して約100℃以下まで自然放冷し、粘調な液体であるエポキシ樹脂分散シリカゾル(以下、シリカ溶剤除去マスターバッチをMB1と記述する)を得た。

前記エポキシ樹脂分散シリカゾルをTG/DTA(昇温速度40℃/分、600℃で20分以上保持)を測定して灰分量を測定した結果、灰分値6.1%の物が得られている事が判明した。これは、配合割合から計算したシリカ成分5wt%と良く一致している。

[0054] 実施例2

エポキシ樹脂分散シリカゾルの均一混合物の調製

1L丸底フラスコに、分散用エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂100g(JER社製 商品名:エポミック807、粘度:3.28Pa・s、E型粘度計:25℃)、有機溶剤シリカゾル100g(扶桑化学工業社製 商品名:PL2LPGME、シリカ分25.2%、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液)を配合して約2時間攪拌混合した。

次いで、70℃にセットしたオイルバスに混合溶液をセットしてエバポレーターにて減圧溶剤除去を開始した。約1時間掛けてオイルバスの温度を180℃、減圧度800Paまで到達させ、さらにその状況で約1時間減圧乾燥を継続した後オイルバスからフラスコを外して約100℃以下まで自然放冷し、粘調な液体であるエポキシ樹脂分散シリカゾル(以下シリカ溶剤除去マスターバッチをMB2と記述する)を得た。

前記エポキシ樹脂分散シリカゾルをTG/DTA(昇温速度40℃/分、600℃で20分以上保持)を測定して灰分量を測定した結果、灰分値19.6%の物が得られている事が判明した。これは、配合割合から計算したシリカ成分20wt%と良く一致している。

[0055] 比較例1

エポキシ樹脂とシリカゾル溶剤除去物との混合物の調製

120℃に加熱したホットプレート上にアルミカップを設置して、そこに該有機溶剤シリカゾルとして、1次粒子が20nmである有機溶剤シリカゾル溶液20g[扶桑化学工業

社製／商品名PL2LPGME／シリカ分25. 2％／プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液]を少量ずつ滴下して20分以上溶剤を乾燥させた。溶剤乾燥後、さらに150℃加熱炉にて1時間追加乾燥し、その後放冷してシリカゾル溶剤除去物を得た。

次いで、エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂(JER社製 商品名：エポミック807、粘度：3. 28Pa・s、E型粘度計：25℃)80gに前記シリカゾル溶剤除去物20gを秤とり、3本ロールにて5分間分散させて、エポキシ樹脂とシリカゾル溶剤除去物との混合物(MB3)を得た。

[0056] 実施例3

本発明のエポキシ樹脂組成物の調製

実施例1で調製したシリカ成分5wt％のビスフェノールF型エポキシ樹脂分散シリカゾル(MB1)を使用して、表1に示された実施例3の配合比率にて全成分を配合した。次いで、5分間攪拌混合、20分真空脱法の工程を経てエポキシ樹脂組成物を調製した。

[0057] 実施例4～5

本発明のエポキシ樹脂組成物の調製

表1に示された実施例4～5の配合比率に従い、実施例3と同様な方法にてエポキシ樹脂組成物を調製した。

[0058] 比較例2

シリカ成分を含有しないエポキシ樹脂組成物の調製

ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂(エポキシ樹脂A)を用いて、表1に示した比較例2の配合比率に従い、実施例3と同様な方法にて、シリカ成分を含有しないエポキシ樹脂組成物を調製した。

[0059] 比較例3

比較例1で調製した混合物を用いたエポキシ樹脂組成物の調製

比較例1で調製したビスフェノールF型エポキシ樹脂とシリカゾル溶剤除去物との混合物(MB3)を使用して、表1に示した比較例3にある配合比率にて全成分を配合した。次いで、5分間攪拌混合、20分真空脱法の工程を経てエポキシ樹脂組成物を調

製した。

[0060] 比較例4

特許第3278577号公報に記載のエポキシ接着剤

特許第3278577号公報(特許文献1)の実施例に使用されている、エポテック社製の353NDをエポキシ接着剤として使用した。

[0061] 比較例2および3、並びに実施例3から5の各エポキシ樹脂組成物の配合成分およびその量を、表1に示した。

[0062] 表1:エポキシ樹脂組成物の配合

	<u>比較例2</u>	<u>実施例3</u>	<u>実施例4</u>	<u>実施例5</u>	<u>比較例3</u>
エポキシ樹脂A	100	-	40	-	-
MB1	-	100	-	-	-
MB2	-	-	50	100	-
MB3	-	-	-	-	100
硬化剤C	73.0	70.7	58.5	58.5	58.5
当量値	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
硬化促進剤D	1.65	1.60	1.32	1.32	1.32
添加剤1	1.75	1.72	1.50	1.72	1.72
添加剤2	0.35	0.35	0.30	0.35	0.35
シリカ含有量wt%	0	2.8	6.6	12.8	12.8

表1中、シリカ含有量wt% はエポキシ樹脂組成物中の重量%を示し、他の量は重量部を示す。当量値は、エポキシ基に対する硬化剤Cの酸無水物基の比率が1:1になる状態を当量1($1/1=1$)として、その比率を示した。

[0063] 表1の各配合成分の詳細は以下のとおりである。

エポキシ樹脂A:

ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量:約170g/eq、商品名エピコート807、E型粘度計で3.28Pa・s、JER株式会社製)

MB1:

実施例1にて得られたビスフェノールF型液状エポキシ樹脂分散シリカゾル(シリカ

ゾル成分5wt%)

MB2:

実施例2にて得られたビスフェノールF型液状エポキシ樹脂分散シリカゾル(シリカゾル成分20wt%)

MB3:

比較例1にて得られたビスフェノールF型液状エポキシ樹脂とシリカゾル溶剤除去物との混合物(シリカゾル成分20wt%)

硬化剤C:

メチルヘキサヒドロフタル酸(商品名MH-700G、新日本理化社製)

硬化促進剤D:

2E4MZ-CN(1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、四国化成社製)

添加剤1:

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商品名S-510、チッソ社製)

添加剤2:

消泡剤(商品名BYK088、ビックケミー社製)

[0064] 試験例1

エポキシ樹脂組成物の粘度の評価

1. 比較例2および3、並びに実施例3から5のエポキシ樹脂組成物

表1記載の配合成分を有する、比較例2、3、並びに実施例3、4および5の各エポキシ樹脂組成物の粘度(E型粘度計、25℃)の測定結果を表2に示した。

[0065] 表2:エポキシ樹脂組成物粘度値

	<u>シリカ含有量wt%</u>	<u>粘度値Pa・s</u>	<u>対初期値変化率%</u>
比較例2	0	0.48	100.0
実施例3	2.8	0.63	131.3
実施例4	6.6	0.67	139.6
実施例5	12.3	1.09	227.1
比較例3	12.3	2.68	558.3

[0066] 2. 特許第3278577号公報に記載のエポキシ接着剤

特許第3278577号公報(特許文献1)の表2に記載されているシリカフィラーを充填していった際の接着剤の粘度増加データを表3および4に転記した。

[0067] 表3:特許第3278577号公報の接着剤の30rpm時の粘度

<u>シリカ含有量wt%</u>	<u>粘度値Pa・s</u>	<u>対初期値変化率%</u>
0	1.85	100.0
1	2.6	140.5
2	3.4	183.8
5	7.8	421.6
10	52.6	2843.2

[0068] 表4:特許第3278577号公報の接着剤の10rpm時の粘度

<u>シリカ含有量wt%</u>	<u>粘度値Pa・s</u>	<u>対初期値変化率%</u>
0	3.9	100.0
1	7.3	187.2
2	8.5	217.9
5	11.3	289.7
10	114	2923.1

[0069] 3. シリカ含有量の粘度変化

次いで、表2、3、4の粘度データをもとに、シリカ含有量0wt%に対して初期値変化率をシリカ含有量と粘度上昇率との関係で図1に示した。

[0070] 4. 評価結果

表2、3、4と図1から確認できるように、特許第3278577号公報で示されているシリカ充填の例ではシリカフィラー5wt%含有時に於いて既に初期粘度の3～5倍近い増粘を示し、さらにシリカフィラー10wt%含有時には30倍近い増粘を示しており、接着剤としての作業性を著しく落としていることが分かる。また、有機溶剤シリカゾル単

独を乾燥させた溶剤除去物とエポキシ樹脂との混合物である比較例1の混合物を使用したシリカゾル12.8%含有時の比較例3のエポキシ樹脂組成物の場合には、初期粘度の5倍近い増粘を示した。

一方、本発明の実施例1および2で示す製造方法で調製したエポキシ樹脂分散シリカゾルを使用した場合においては、シリカゾル6.6wt%含有時(実施例4のエポキシ樹脂組成物)で1.4倍、12.8%添加時(実施例5のエポキシ樹脂組成物)で2.2倍となり、特許第3278577号公報の接着剤またはシリカゾル溶剤除去物を一度乾燥させてから添加して得た比較例1の混合物を用いた比較例3のエポキシ樹脂組成物に比べ、増粘率が非常に低いことが判明し、作業性を犠牲にする事無く、シリカ成分を充填できることを確認した。

また、前記した実施例1および2のエポキシ樹脂分散シリカゾルの製法とは異なり、比較例1に示したように、ナノレベルの1次粒子径を持つ該シリカゾル溶液を単体で溶剤乾燥させたシリカゾル溶剤除去物とエポキシ樹脂との混合物は、凝集を起こした粗目状の物しか得られない。

[0071] 試験例2

エポキシ樹脂組成物の硬化物性評価

比較例2、4、並びに実施例3～5のエポキシ樹脂組成物について、その硬化物性について評価した。

1. 方法

1-1. 粘度

測定機器としてE型粘度計を使用した。サンプルホルダーは25℃にて恒温状態を維持した。シリンジにて1.4mlのサンプルを秤取り、サンプルホルダーに注入した。センサーを回転させて、測定レンジの中央に針が来るようにサンプル毎に最適な回転数を決め、5分安定させた後の値を樹脂組成物の粘度として採用した。

1-2. TMA-T_g(ガラス転移点)

長さ30mm、φ5のテフロン(登録商標)チューブに該組成物を充填して、100℃オーブンにて、比較例2、実施例3～5のエポキシ樹脂組成物の場合には1時間、比較例4の特許第3278577号公報で用いているエポキシ接着剤353NDの場合には、

その推奨条件である30分間時間硬化させた。その硬化物を長さ15mmほどの円柱に成型してTMA—Tg用サンプルとした。TMA装置(真空理工製、TA-7000、測定温度幅:30℃～230℃、加重5g、昇温速度2℃/分)を用いてTMA—Tg(ガラス転移点)を測定した。

[0072] 1-3. ガラス/ガラスチップ接着試験による接着試験1および2

ガラス基板(5cm×5cm×1mm)の上に、エポキシ樹脂組成物を少量塗布した。その上にガラスチップ(1.5mm×1.5mm×0.7mm)を載せて力を掛けて接着させた。接着させたガラス基板をトレーに載せて100℃オーブンに投入して、比較例2、実施例3～5のエポキシ樹脂組成物の場合には1時間、比較例4の特許第3278577号公報で用いているエポキシ接着剤353NDの場合には、その推奨条件である30分間時間硬化させ後放冷させて接着サンプルとした。

[0073] 西進商事製SS-30WDボンドテスターを使用してガラスチップの横方向から外力を加えて(速度0.166mm/s)、剪断接着強度を測定した。硬化後の剪断接着強度の測定結果を接着強度試験1として示した。また高温高湿履歴(温度85℃、湿度85%で48時間処理)を接着サンプルに掛けた後に剪断接着強度を測定し、その結果を接着強度試験2として示した。

1-4. 接着強度保持率

接着強度保持率は下記式により求めた。

$$\frac{(\text{接着強度試験2の強度})}{(\text{接着強度試験1の強度})} \times 100 \\ = \text{接着強度保持率}(\%)$$

[0074] 2. 結果

各評価結果は表5に示した。

表5:エポキシ樹脂組成物の硬化物性評価

	<u>比較例2</u>	<u>実施例3</u>	<u>実施例4</u>	<u>実施例5</u>	<u>比較例4</u>
粘 度(mPa・s)	0.47	0.63	0.67	1.11	1.40
TMA—Tg	100℃	103℃	93℃	91℃	*1)
接着強度試験1	7.9kgf	6.7kgf	7.4kgf	7.4kgf	7.7kgf
接着強度試験2	5.4kgf	6.4kgf	7.3kgf	8.3kgf	5.4kgf

接着強度保持率	67.8%	96.6%	98.1%	111.9%	70.4%
シリカ含有量wt%	0.0	2.8	6.6	12.8	0.0

*1): 発砲がひどく、TMA-Tg測定用サンプルの作成が困難であった。

表5中、シリカ含有量wt% はエポキシ樹脂組成物中の重量%を示す。

[0075] 3. 評価結果

表5の結果から、エポキシ樹脂分散シリカゾルを含有する実施例3～5のエポキシ樹脂組成物は、85℃／85%湿度の厳しい耐環境試験下に於いても接着強度の低下がほとんど無いことを確認した。一方、エポキシ樹脂分散シリカゾルを含有していない比較例2及び4のエポキシ樹脂組成物は、85℃／85%の厳しい耐環境試験下に於いて、すでに初期接着強度が維持できない状態を確認し、近年要求されている耐環境信頼性を有していない事が分かる。

さらに、図1に示されるように、作業性の面で本発明の実施例3～5のエポキシ樹脂組成物は、特許第3278577号公報または比較例3に示されているように単純にシリカフィラーを充填して急激な粘度増加率を生じる例とは異なり、シリカゾル成分を含有していてもその粘度増加率を低く抑えることが可能であることも確認した。

従って、本発明によるエポキシ樹脂組成物は、従来使用されていた製品と同様な作業性範囲で使用する事が可能であり、またより低粘度が必要な部品の接着作業でも十分に使用できるような設計が可能であることを示している。

産業上の利用可能性

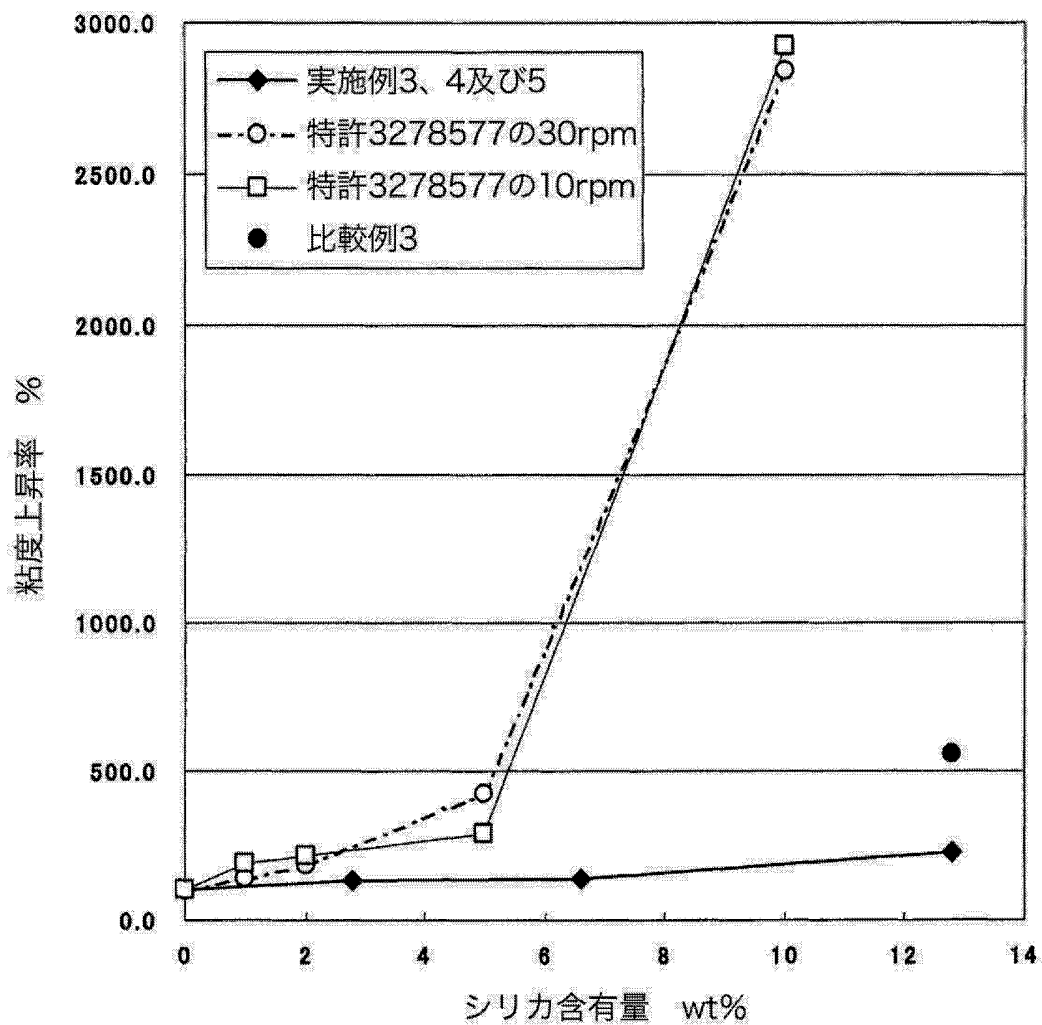
[0076] エポキシ樹脂分散シリカゾル及び硬化剤を含有する本発明のエポキシ樹脂組成物は、低粘度で作業性が良好で且つ低温短時間硬化が可能であり、その硬化物が耐高温高湿性に優れている。従って、エポキシ樹脂組成物は、光学、電気、電子等の精密部品用加熱硬化型接着剤に適している。

請求の範囲

- [1] エポキシ樹脂分散シリカゾル及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物。
- [2] エポキシ樹脂分散シリカゾルが、エポキシ樹脂中に分散したシリカゾルを0.1wt%～50wt%含有する請求項1のエポキシ樹脂組成物。
- [3] エポキシ樹脂分散シリカゾルが、液状エポキシ樹脂中にシリカゾルが分散したものである請求項1又は2のエポキシ樹脂組成物。
- [4] エポキシ樹脂分散シリカゾルが、溶剤中に分散しているシリカゾルとエポキシ樹脂を混合した後、溶剤を除去することにより得られるエポキシ樹脂分散シリカゾルである請求項1から3のいずれかのエポキシ樹脂組成物。
- [5] 硬化剤が液状硬化剤である請求項1から4のいずれかのエポキシ樹脂組成物。
- [6] 液状硬化剤が酸無水物又はイミダゾール化合物である請求項5のエポキシ樹脂組成物。
- [7] 硬化剤の量が、エポキシ樹脂分散シリカゾルにおけるエポキシ樹脂のエポキシ基に対する硬化剤の当量比が0.4から1.4の範囲となる量である請求項1から6のいずれかのエポキシ樹脂組成物。
- [8] 硬化剤がイミダゾール化合物の場合には、硬化剤の量が、エポキシ樹脂分散シリカゾルにおけるエポキシ樹脂100重量部に対して2から15重量部である請求項1から6のいずれかのエポキシ樹脂組成物。
- [9] 硬化剤が、硬化剤分散シリカゾルである請求項1から8のいずれかのエポキシ樹脂組成物。
- [10] 加熱硬化型接着剤として用いる請求項1から9のいずれかのエポキシ樹脂組成物。
- [11] 精密部品用接着剤として用いる請求項1から10のいずれかのエポキシ樹脂組成物。
- [12] 光ファイバー用コネクタ用接着剤として用いる請求項11のエポキシ樹脂組成物。
- [13] 請求項1から12のいずれかのエポキシ樹脂組成物を、接着対象物に塗布または注入後、加熱硬化して得られる接着硬化物を含む物品。
- [14] 物品が精密部品である請求項13に記載の物品。
- [15] 精密物品が光ファイバー用コネクタである請求項14の物品。

- [16] 溶剤中に分散しているシリカゾルとエポキシ樹脂を混合した後、溶剤を除去することを含むエポキシ樹脂分散シリカゾルの製造方法。
- [17] 有機溶剤中に分散しているシリカゾルを用いる請求項16の製造方法。
- [18] エポキシ樹脂が液状エポキシ樹脂である請求項16又は17の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00 (2006.01), **C08K3/36** (2006.01), **C09J11/04** (2006.01), **C09J163/00** (2006.01)

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)

C08L63/00 (2006.01), **C08K3/36** (2006.01), **C09J11/04** (2006.01), **C09J163/00** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
X	WO 2003/101164 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 04 December, 2003 (04.12.03), Full description	1-14, 16-18
X	JP 11-503773 A ("INSTITUT FUR NEUE MATERIALIEN), 30 March, 1999 (30.03.99), Full description	1-18
X	JP 2004-250521 A (Toto Ltd.), 09 September, 2004 (09.09.04), Full description (Family: none)	1-9, 16-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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
17 November, 2005 (17.11.05)

Date of mailing of the international search report
29 November, 2005 (29.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017625

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-337680 A (Hitachi, Ltd.), 24 December, 1996 (24.12.96), Full description (Family: none)	1-11, 16-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2005/017625

WO 2003101164 A1	2003.12.04	US 2003/218258 A1	2003.11.27
		AU 2003234394 A1	2003.12.12
		EP 1508261 A1	2005.02.23
		JP 2005-527113 A	2005.09.08
JP 11-503773 A	1999.03.30	DE 19512427 A1	1996.10.10
		WO 96/31572 A1	1996.10.10
		EP 819151 A1	1998.01.21
		US 5910522 A	1999.06.08
		EP 819151 B1	2003.07.02

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L63/00 (2006.01), C08K3/36 (2006.01), C09J11/04 (2006.01), C09J163/00 (2006.01)

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. C08L63/00 (2006.01), C08K3/36 (2006.01), C09J11/04 (2006.01), C09J163/00 (2006.01)

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X	WO 2003/101164 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2003. 12. 04, 全明細書	1-14, 16-18
X	JP 11-503773 A(インスティトゥート フィア ノイエ マテリア ーリエン ゲマインニュッツィゲ ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクタ ハフトウング)1999. 03. 30, 全明細書	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ 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

の日の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

17. 11. 2005

国際調査報告の発送日

29. 11. 2005

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)

三谷 祥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

4 J

9362

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
X	JP 2004-250521 A(東陶機器株式会社)2004. 09. 09, 全明細書 (ファミリーなし)	1-9, 16-18
X	JP 8-337680 A(株式会社日立製作所)1996. 12. 24, 全明細書 (ファミリーなし)	1-11, 16-18

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 1 7 6 2 5

WO 2003101164 A1	2003. 12. 04	US 2003/218258 A1	2003. 11. 27
		AU 2003234394 A1	2003. 12. 12
		EP 1508261 A1	2005. 02. 23
		JP 2005-527113 A	2005. 09. 08

JP 11-503773 A	1999. 03. 30	DE 19512427 A1	1996. 10. 10
		WO 96/31572 A1	1996. 10. 10
		EP 819151 A1	1998. 01. 21
		US 5910522 A	1999. 06. 08
		EP 819151 B1	2003. 07. 02