

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 29 日 (29.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/123803 A1

- (51) 国際特許分類: **C08G 59/68**, C08K 9/04, C08L 63/00, C09J 11/04, 11/06, 163/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/010329
- (22) 国際出願日: 2005 年 6 月 6 日 (06.06.2005)
- (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2004-179423 2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社スリーボンド (THREE BOND CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1938533 東京都八王子市狭間町 1 4 5 6 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小嶋 一宏 (KOJIMA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1938533 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 石川 徹 (ISHIKAWA, Toru); 〒2290033 神奈川県相模原市鹿沼台二丁目 2 4 番 1 2 号藤ビル 2F オリオン国際特許事務所 Kanagawa (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, 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.
- (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), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 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。

(54) Title: CATIONICALLY PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND OPTOELECTRONIC COMPONENT USING SAME

(54) 発明の名称: 光カチオン重合性組成物及びそれを用いたオプトエレクトロニクス部品

(57) Abstract: [PROBLEMS] Disclosed is a cationically photopolymerizable composition exhibiting high adhesiveness and high dimensional stability under high temperature, low temperature or high humidity conditions, which composition can be preferably used for optoelectronic components. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] Specifically disclosed is a cationically photopolymerizable composition mainly containing the following components (A)-(D): (A) 100 parts by weight of a cationically polymerizable compound containing not less than 5% by weight of a hydrogenated bisphenol type epoxy resin; (B) 0.01-10 parts by weight of one or more iodonium salt having a specific structure; (C) 0.01-10 parts by weight of one or more benzoyl compounds having a specific structure; and (D) 10-90 parts by weight of a glass fiber having a fiber length of 1-500 μ m and a fiber diameter of 0.5-100 μ m.

(57) 要約: (課題) オプトエレクトロニクス部品用として好適に用い得る、特に高温、低温、高湿下において高い接着性、寸法安定性が得られる光カチオン重合性組成物を提供する。(解決手段) (A) 水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を 5 重量%以上含むカチオン重合性化合物 100 重量部と、(B) 特定構造を有するヨードニウム塩の 1 種以上 0.01~10 重量部と、(C) 特定構造を有するベンゾイル化合物の 1 種以上 0.01~10 重量部と、(D) 繊維長 1~500 μ m、繊維径 0.5~100 μ m のガラスファイバー 10~90 重量部の、上記 (A) ~ (D) を主成分とする光カチオン重合性組成物。

WO 2005/123803 A1

明 細 書

光カチオン重合性組成物及びそれを用いたオプトエレクトロニクス部品 技術分野

- [0001] 本発明は、カチオン重合性の化合物を用いた光カチオン重合性組成物、及びこれを用いて製造されたオプトエレクトロニクス部品に関するものである。

背景技術

- [0002] 光照射によりカチオン重合を開始する光カチオン重合性の組成物は、酸素の影響を受けないこと、光照射後の加熱により有効なポストキュアができること、多種多様なモノマーの重合が可能であることなどの利点があることが知られている。また、光カチオン重合についてはクリベロが総論をまとめている(J. V. Crivello: Advances in Polymer Science, Vol. 62, 1, 1984)が、光カチオン重合の重合開始剤として通常光酸発生剤が用いられる。光酸発生剤は、芳香族ヨードニウム塩、スルホニウム塩等のいわゆるオニウム塩が工業材料として主に使用されてきている。一方、上記光酸発生剤と併用することで光カチオン重合を促進する増感剤も開始剤の種類に応じて多数報告されている。例えば、アクリジンオレンジ、アクリジンイエロー、ベンゾフラビン、セトフラビンTなどの色素、ペリレン、ピレン、アントラセン、フェノチアジン、1, 2-ベンズアントラセン、コロネンなどの芳香族化合物、チオキサントン、フルオレノン、ベンゾフェノン、アントラキノンなどの芳香族カルボニル化合物などである。
- [0003] 一方、従来のオプトエレクトロニクス部品としてはCD、DVD等の光ピックアップや、複写機、レーザービームプリンター(LBP)等の光学系ハウジング(ベース)等の光学部品があり、マグネシウム、アルミ、亜鉛、及びこれらの合金等の金属ダイキャストにより製造されてきた。しかし、近年、製品のコストダウンや軽量化のニーズの高まりから、これらの樹脂化が検討され始め徐々に置き換わりつつある。この際、樹脂材料には、個々の光学部品の機能に応じて、(射出)成形時の寸法精度や寸法安定性、成形性(流動性)、機械強度、剛性、耐環境性(熱、湿度、薬品等)等の特性が求められる。樹脂化された光学部品では、これらの特性のうち、寸法安定性、特に、環境(温度、湿度等)の変化に対する光学系の光軸ズレを小さくすることが、近年、特に顕著に求

められるようになってきた。特にCD、DVD等の高記録密度化や高速処理化、又は複写機、LBP等の高速カラー化等に際して厳しく要求されるようになってきている。

[0004] また、このような光ピックアップや光学系ハウジングは、レーザーダイオード、ハーフミラー、フォトディテクター等多くの光学系部品から構成されており、その組立ての際に接着剤が用いられている。特にレーザーダイオードやフォトディテクター等の接着固定では高いレベルの精密固定性能が要求されてきている。このため、これらの部品では、高温、低温、高湿下において高い接着性、寸法安定性が要求されるようになってきた。

[0005] 上述のオプトエレクトロニクス部品用に適用可能な接着剤として種々の光硬化型接着剤が開発されている。特開2004-10674号公報では、ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物とレゾルシン型エポキシ化合物とを併用する光硬化性エポキシ樹脂が提唱されているが、光重合開始剤について言及されていない。また充填剤等の添加も検討されておらず、精密固定用接着剤としては不十分である。特開2003-138005号公報では、特定のオキセタンモノマーを配合して接着性の向上を狙っているが、本発明による精密固定と関わる場所ではない。また、特開2000-76405号公報には、強靱性を付与する目的でガラスカットファイバーを添加してもよいと記載されているが、その性状及び形状については何ら言及されていない。さらに、特表2001-520758号公報、及び特表2001-520759号公報には、ヨードニウム塩とカンファーキノンの併用について言及されているが、本発明に関わる開始剤の組み合わせについては記載がない。またヒドロキシル基含有物質については本発明に示している具体的な記載がない。

特許文献1:特開2004-10674号公報

特許文献2:特開2003-138005号公報

特許文献3:特開2000-76405号公報

特許文献4:特表2001-520758号公報

特許文献5:特表2001-520759号公報

非特許文献1:J. V. Crivello:Advances in Polymer Science, Vol. 62, 1, 19

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明では、上述した課題を解決するため、すなわち、オプトエレクトロニクス部品用として好適に用いる、特に高温、低温、高湿下において高い接着性、寸法安定性が得られる光カチオン重合性組成物を提供することを目的とする。

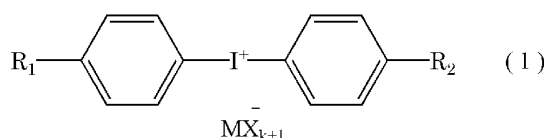
課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決する為に鋭意検討した結果、

(A) 水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を5重量%以上含むカチオン重合性化合物100重量部と、

(B) 下記一般式(1)に示す構造のヨードニウム塩の1種以上0.01~10重量部と、

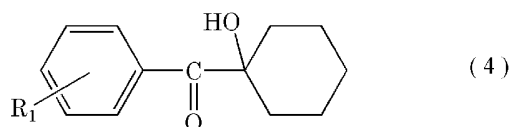
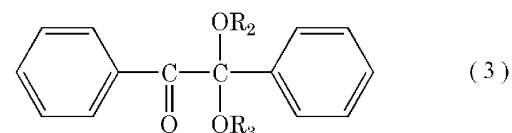
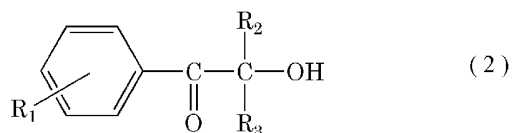
[0008] [化1]



[0009] (式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、または炭素原子数1~18のアルコキシ基を示す。Mは金属を示し、好ましくはリンである。Xはハロゲン原子であり、好ましくはフッ素原子である。kは金属の価数である。)

(C) 下記一般式(2)、(3)、(4)に示すいずれかの構造を有するベンゾイル化合物の1種以上0.01~10重量部と、

[0010] [化2]



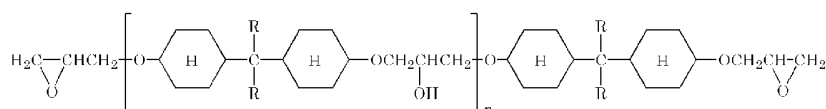
[0011] (式中、 R_1 は水素原子、メチル基、エチル基、若しくは炭原子数3以上のアルキル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシメトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、若しくは炭素原子数3以上のヒドロキシアルコキシ基、 R_2 、 R_3 はメチル基若しくはエチル基若しくは炭素原子数3以上のアルキル基を表す。)

(D) 繊維長1～500 μm 、繊維径0.5～100 μm のガラスファイバー10～90重量部の、上記(A)～(D)を主成分とする光カチオン重合性組成物により、耐久性、接着性、特に精密固定性に優れ、また硬化後の寸法安定性に対しても極めて位置ずれの少ない接着剤が得られることを見出し、更には硬化速度向上の設計が可能であることからこの発明を完成するに至った。

[0012] 本発明の光カチオン重合性化合物は、全光カチオン重合性化合物中に、下記式で示す水添(水素化)ビスフェノール型エポキシ樹脂を5重量%以上、好ましくは、20重量%、さらに好ましくは、50重量%以上含有する。本発明では、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂のみで全光カチオン重合性化合物の全体量としてもよい。なお、5重量%未満では反応が極めて遅くなり、反応が十分に進行せず、硬化物本来の性能低下をきたす。また、本発明では組成物の性状や硬化後の物性を向上もしくは制御する目的で、その他のカチオン重合性化合物を併用することができる。例えば、接着性を向上させる目的で非水添エポキシ樹脂を併用する場合には、その添加量を全光カチオン重合性化合物の5～20重量%程度とするとよい。

また、下記構造で示す以外の水添(水素化)ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いることも当然可能である。また水添化されたものは耐候性、耐変色性が向上する為、好ましい。

[0013] [化3]



[0014] (式中、 n は0又は1～10の整数、 R は同一又は異なっても良い水素若しくはメチル基を表す。)

本発明における光カチオン重合性化合物のうち、上記構造式で示すような水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を除いた化合物としては、下記に各化合物を例示するこ

とができる。また、これらの各化合物は1種または2種以上を混合して使用することができる。

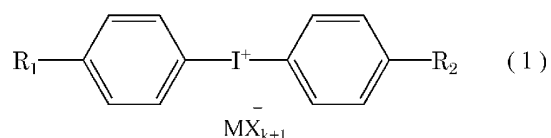
[0015] 該化合物としては、エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂、ビニル系単量体、ビニル系プレポリマー、環状エーテル(オキセタン化合物を含む)、環状エステル、環状スルフィド、環状アミン、及び有機ケイ素環状化合物などがあり、該エポキシ樹脂の具体例としては、1個あるいは複数のグリシジル基を含有した任意の単量体、二量体、プレポリマーまたはポリマーがあり、より具体的には例えばビスフェノールA型、ビスフェノールF型、脂環式等のエポキシ樹脂がある。また、エピクロルヒドリンを用いて合成されたエポキシ樹脂等の塩素系イオンを含有した樹脂を使用する場合は、蒸留精製処理をしたものを添加することが好ましく、加水分解性塩素イオン濃度が低い程望ましい。

[0016] 本発明の光カチオン重合性組成物には、硬化速度の調整や接着力をより高める為に、分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物を含有させることができる。分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物としては、フェノール性水酸基以外の酸性基の存在しないものが好ましく、例えば、アルコール性水酸基以外の官能基を有しないポリオール化合物、ポリエステルポリオール化合物、ポリカプロラクトンポリオール化合物、フェノール性水酸基を有するポリオール化合物、ポリカーボネートジオール等のポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。

[0017] アルコール性水酸基以外の官能基を有しないポリオール化合物としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメチロール、シクロヘキサンジメチロール、トリメチロールプロパン、グリセリン、水添ポリブタジエンポリオール、水添ダイマージオール等の脂肪族ポリオール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールプロパンポリエトキシトリオール、グリセリンポリプロポキシトリオール、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ビスフェノールFポリエトキシジオール、ジトリメチロールプロパン等のエーテル結合を1つもしくは2つ以上有する(ポリ)エーテルポリオールを挙げることができる。

- [0018] 該ポリエステルポリオール化合物としては、例えば、上記のアルコール性水酸基以外の官能基を有しないポリオール化合物やポリカーボネートポリオールと多塩基酸（例えばマレイン酸、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、水添ダイマー酸）又はその無水物との反応物等を挙げることができる。
- [0019] 該ポリカプロラクトンポリオール化合物としては、例えば、上記のアルコール性水酸基以外の官能基を有しないポリオール化合物やポリカーボネートポリオールと ϵ -カプロラクトンの反応物、あるいは上記のアルコール性水酸基以外の官能基を有しないポリオール化合物やポリカーボネートポリオールと前記多塩基酸又はその無水物と ϵ -カプロラクトンの反応物等を挙げることができる。又、フェノール性水酸基を有するポリオール化合物としては、例えばビスフェノールF、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等の分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物等を挙げることができる。
- [0020] これらの成分のうち、より好ましい化合物としては、接着剤組成物の経時安定性（ポットライフ）を考慮すると、例えばアルコール性水酸基以外の官能基を有しないポリオール化合物（D-1）、ポリカプロラクトンポリオール化合物等の酸性基を有しないポリオールがある。アルコール性水酸基以外の官能基を有しないポリオール化合物の中では、エーテル結合を2つ以上有するポリエーテルポリオールが好ましい。また、ポリカプロラクトンポリオール化合物の中では、アルコール性水酸基以外の官能基を有しないポリオール化合物と ϵ -カプロラクトンとの反応物が好ましい。さらに好ましい化合物としては、例えばポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール等を挙げることができる。また、該ラクトン化合物としては、例えば ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。これらポリオールは全光カチオン重合性化合物中に0.5～50重量部より好ましくは5～20重量部である。0.5重量部未満では接着性が向上されない。また50重量部を超えると反応が極めて遅くなり、反応が十分に進行せず、硬化物本来の性能低下を来す。
- [0021] 本発明で用いる光カチオン重合性開始剤(B)として、下記式(1)に示されるヨードニウム塩が好適に使用できるが、これ以外にも例えばスルホニウム系の光カチオン重合性開始剤など、他の光カチオン重合性開始剤の併用を妨げるものではない。

[0022] [化4]



[0023] (式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基または炭素原子数1～18のアルコキシ基を示す。Mは金属を示し、好ましくはリンである。Xはハロゲン原子であり、好ましくはフッ素原子である。kは金属の価数である。)

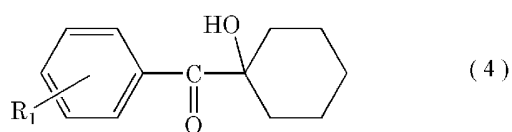
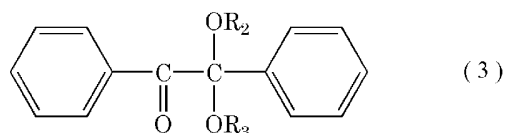
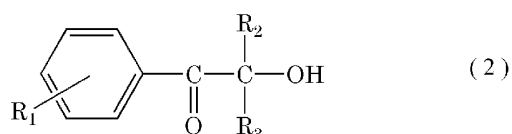
[0024] 上記ヨードニウム系の光カチオン重合開始剤の具体例を挙げると、次の化合物、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル)フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メトキシジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリルクミルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートなどがある。

[0025] 上記ヨードニウム系の光カチオン重合開始剤の好ましい配合割合は、光重合開始剤(触媒)として働き、光硬化性を与えるのに十分な添加量であればよい。その範囲は概ね光カチオン重合性化合物合計量100重量部当たり0.01～10.0重量部の添加が適当であり、より好ましくは0.1～5.0重量部である。0.01重量部未満では反応が極めて遅くなり、反応が十分に進行せず、10.0重量部を越えると樹脂本来の

物性を得ることができず、性能低下をきたすからである。また硬化前の液保存性が低下することがある。なお、このヨードニウム系光重合開始剤は、組み合わせられるカチオン重合性化合物の種類や配合比またはその用途などにより適宜設計して用いられる。

また、本発明に用いるベンゾイル化合物(C)として、下記一般式(2)、(3)、(4)で表される有機化合物を挙げることができる。

[0026] [化5]



[0027] (式中、 R_1 は水素原子、メチル基、エチル基、若しくは炭素原子数3以上のアルキル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、若しくは炭素原子数3以上のヒドロキシアルコキシ基、 R_2 、 R_3 はメチル基若しくはエチル基若しくは炭素原子数3以上のアルキル基を表す。)

[0028] 一般式(2)の化合物の具体例を挙げると、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルブタン-1-オン、2-エチル-2-ヒドロキシ-1-フェニルブタン-1-オン、1-(4-メチルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-メチルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルブタン-1-オン、1-(4-メチルフェニル)-2-エチル-2-ヒドロキシブタン-1-オン、1-(4-エチルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-エチルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルブタン-1-オン、1-(4-エチルフェニル)-2-エチル-2-ヒドロキシブタン-1-オン、1-

－(4－プロピルフェニル)－2－ヒドロキシ－2－メチルプロパン－1－オン、1－(4－プロピルフェニル)－2－ヒドロキシ－2－メチルブタン－1－オン、1－(4－プロピルフェニル)－2－エチル－2－ヒドロキシブタン－1－オン、1－(4－イソプロピルフェニル)－2－ヒドロキシ－2－メチルプロパン－1－オン、1－(4－イソプロピルフェニル)－2－ヒドロキシ－2－メチルブタン－1－オン、1－(4－イソプロピルフェニル)－2－エチル－2－ヒドロキシブタン－1－オン等がある。

[0029] 一般式(3)の化合物の具体例を挙げると、2, 2－ジメトキシ－1, 2－ジフェニルエタノン、2－エトキシ－2－メトキシ－1, 2－ジフェニルエタノン、2, 2－ジエトキシ－1, 2－ジフェニルエタノン等がある。

[0030] 一般式(4)の化合物の具体例を挙げると、1－ヒドロキシシクロヘキシル－フェニルメタノン、1－ヒドロキシシクロヘキシル－4－メチルフェニルメタノン、4－エチルフェニル－1－ヒドロキシシクロヘキシルメタノン、1－ヒドロキシシクロヘキシル－4－イソプロピルフェニルメタノン等がある。

[0031] 上記ベンゾイル化合物は、光重合開始剤(B)の働きを助ける目的で添加される。その添加量は概ね光カチオン重合性化合物の合計量100重量部当たり、0.01～10.0重量部が適当であり、より好ましくは0.1～5.0重量部である。0.01重量部未満では添加量が少なすぎて光重合開始剤(B)の活性を高めることができず、したがって反応が極めて遅くなったり、反応が十分に進行しないなどの不具合を生じ、反対に10.0重量部を越えると触媒としての有効な効果が得られないばかりか、硬化物の性能低下を来したり硬化前の液保存性が低下したりする。なお、このベンゾイル化合物もヨードニウム系光重合開始剤同様に、組み合わせられるカチオン重合性化合物の種類や配合比またはその用途などにより適宜設計して用いられる。

[0032] 本発明に使用するガラスファイバー(D)は、ミルドファイバー(パウダー状)が好ましく、光カチオン重合を阻害しないように含水分量を5%以内に抑えたものが特に好ましい。また、このガラスファイバーの繊維長及び繊維径は、繊維長1～500 μm 、繊維径0.5～100 μm であり、更に好ましくは繊維長5～100 μm 、繊維径1～20 μm である。このガラスファイバーはビニル基、エポキシ基、アミノ基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、メトキシ基、エトキシ基等を有するシラン化合物で表面処理されている

ことが好ましい。

また、このガラスファイバーは、カチオン重合性化合物100重量部中に、10～90重量部、更に好ましくは20～70重量部の割合で添加することができる。10重量部未満では線膨張係数が増大し、精密性を欠く、また90重量部を超えると接着性が低下する傾向にある。

発明の効果

[0033] 本発明により、光ピックアップや光学系ハウジング等のいわゆる光学系部品組立てにおいて位置精度、寸法精度の高い、精密接着が可能となる。特に、光ピックアップ部品等に搭載されるレーザーダイオードやフォトディテクター等の接着固定では、高いレベルの精密固定性能を実現する。また、この精密接着性は種々の耐久環境下においても、精密接着、接着耐久性等などの性能を発揮する。

以下実施例及び比較例により更に具体的にこの発明を説明するが、この発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0034] (調合)

調合容器の周囲を遮光し、光カチオン重合性化合物、光カチオン重合性開始剤、ベンゾイル系化合物、ポリオール化合物を表1及び2に示すとおりの所定量を配合し、50℃に加温しながら混合攪拌する事により均一な調合液を得た。なお、表中の配合量はすべて重量部である。続いて前記調合液に、ファイバー系、及び球状系のガラス系充填剤を添加してさらに混合攪拌した後、減圧脱泡して目的の光カチオン重合性組成物を調合した(実施例1～11、比較例1～10)。

[0035] (試験方法)

・接着性試験について

亜鉛ダイキャスト(JIS H 5301)の試験片に調合した接着剤を塗布し、ガラス試験片を貼り合わせて、ガラス側から紫外線を10秒照射(積算光量約3000mJ/cm²)し、試験片を接着硬化後、約2時間放置し、評価用試験片とした。この試験片をJIS K 6850(スリーボンド規格 3TS-301-13)に基づいてせん断接着強さを測定した。

- ・塗布性

調合した接着剤をシリンジに充填し、サイズ20Gのノズルにてディスペンスを行う。
この際の流れ性を目視で確認し、塗布性を判断した。

また、流れ性良い:○ 流れ性悪い:× で示した。

- ・光硬化性(表面)

調合した接着剤をガラス板上に塗布し、紫外線を10秒照射(積算光量約3000mJ/cm²)後、直ちに表面のタックを指触で確認した。

また、タック無く潤滑性があり:◎ タック無し:○ タック有り:× で示した。

- ・光硬化性(深部mm)

調合した接着剤を遮光されたプラスチック筒(内径φ5mm、t10mm)中に充填し、紫外線を10秒照射(積算光量約3000mJ/cm²)後、直ちに深部硬化距離を測定した。

また、評価としては、硬化深度をmm単位で測定し、小数点以下四捨五入して示した。

- ・寸法安定性試験について

光硬化物の線膨張率を測定し、 α 1(Tg前)の値をJIS K 6850に準じて測定した。
(スリーボンド規格 3TS-501-05)

上記各試験の結果を表1(実施例)及び表2(比較例)にまとめて示した。

[0036] [表1]

表 1

光硬化型接着剤	実 施 例 N o .										
成 分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
水添Bis-A (n=0)	50	20	80	50	5	49.5	30	40	45		50
水添Bis-A (n=0.5)										45	
EP-830					45						
ホリカフ・ロクトリオール						0.5	20	10	5	5	
t-BuDBI	1	0.4	1.6	1	1	1	1	1	1	1	
PI-2074											1
ダロキュア1173	1	0.4	1.6		1	1	1	1	1	1	1
イルガキュア184				1							
ガラスファイバー (30 μ m) PFE-301S	50	80	20	50	50	50	50	50	50	50	50
接着性 MPa	7	5	8	7	8	9	11	10	10	10	5
塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光硬化性 (表面)	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎
光硬化性 (深部mm)	4	3	5	4	3	4	2	4	4	4	4
寸法安定性 ppm	30	20	20	30	30	30	40	35	35	30	30

* ガラスファイバーは繊維長を表す。

[0037] [表2]

表 2

光硬化型接着剤	比 較 例 N o .									
成 分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水添Bis-A (n=0)	1	50	50	50	100	5	50	50	50	40
EP-830	50									
ホリカフ・ロクトリオール										
ホリテトラメチルエーテルグリコール										10
t-BuDBI	1		1	1	1	1	1			1
UVI-6990		1							1	
PI-2074								1		
ダロキュア1173	1	1			1		1	1		
イルガキュア184										1
ベンゾフェノン				1						
ガラスファイバー (30 μ m) PFE-301S	50	50	50	50	5	95			50	50
ガラスファイバー (1mm) CS3PE-332S							50			
ガラスビーズ (28 μ m) クリスタライトA2								50		
接着性 MPa	7	2	5	4	7	2	7	3	3	3
塗布性	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○
光硬化性 (表面)	×	×	×	×	○	×	○	○	×	×
光硬化性 (深部mm)	3	3	2	2	3	1	3	3	1	3
寸法安定性 ppm	40	70	80	90	110	70	40	90	100	90

* ガラスファイバーは繊維長を表す。

[0038] 上記表1及び2中の各記号は次を意味する。

<エポキシ樹脂>

水添Bis-A ($n=0$)とは、水素化エポキシ樹脂で前記構造式で示される繰り返し単位が0~3(主成分は $n=0$)の化合物を用いた。

水添Bis-A ($n=0.5$)とは、水素化エポキシ樹脂で前記構造式で示される繰り返し単位が0~8(主成分は $n=0$)の化合物を用いた。

「EP-830」:ビスフェノールF型エポキシ樹脂

... ジャパンエポキシレジン(株)社製

<カチオン重合性光開始剤>

「t-BuDBI」:ターシャリーブチルジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート

... ダウ・ケミカル社製

「UVI-6992」:トリアリルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート

... ダウ・ケミカル社製

「PI-2074」:トリルクミルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート

... ローディアジャパン社製

「ダロキュア1173」:2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

... チバスペシャリティーケミカルズ社製

「イルガキュア184」:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

... チバスペシャリティーケミカルズ社製

「PFE-301S」:ミルドファイバー ... 日東紡社製

「CS3PE-332S」:チョップドストランド ... 日東紡社製

「クリスタライト A2」:ガラスビーズ ... 株式会社龍森製

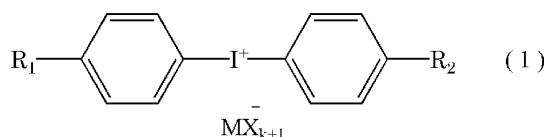
産業上の利用可能性

[0039] 本発明における光カチオン重合組成物は、オプトエレクトロニクス部品としてのCD、DVD等の光ピックアップや、複写機、レーザービームプリンター(LBP)等の光学系ハウジング(ベース)等の光学部品を成形する際やそれらの部品の接着シールに有用である。

請求の範囲

[1] (A) 水添ビスフェノール型エポキシ樹脂を5重量%以上含むカチオン重合性化合物100重量部と;

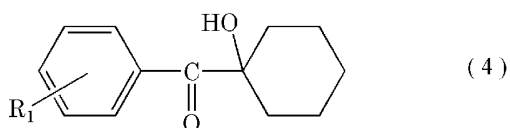
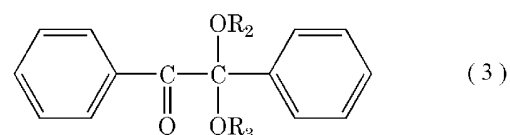
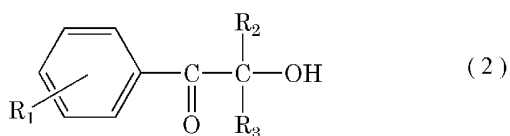
(B) 下記一般式(1)に示す構造のヨードニウム塩の1種以上0.01~10重量部と、
[化6]



(式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基または炭素原子数1~18のアルコキシ基を示す。Mは金属を示し、好ましくはリンである。Xはハロゲン原子であり、好ましくはフッ素原子である。kは金属の価数である。);

(C) 下記一般式(2)、(3)、又は(4)に示すいずれかの構造を有するベンゾイル化合物の1種以上を0.01~10重量部と、

[化7]

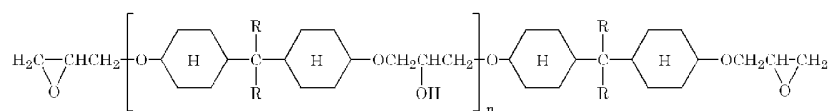


(式中、 R_1 は水素原子、メチル基、エチル基、若しくは炭素原子数3以上のアルキル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、若しくは炭素原子数3以上のヒドロキシアルコキシ基、 R_2 、及び R_3 はメチル基、若しくはエチル基、若しくは炭素原子数3以上のアルキル基を表す。);及び

(D) 繊維長1~500 μm 、繊維径0.5~100 μm のガラスファイバーを10~90重量部の、上記(A)~(D)を主成分とする光カチオン重合性組成物。

- [2] 前記水添ビスフェノール型エポキシ樹脂が、下記式で示されるものである、請求項1に記載の光カチオン重合性組成物：

[化8]



(式中、nは0又は1～10の整数、Rは、同一又は異なってもよく、水素又はメチル基を表す。)

- [3] 前記ガラスファイバー(D)が、繊維長5～100 μ m、繊維径1～20 μ mである、請求項1に記載の光カチオン重合性組成物。
- [4] 前記ガラスファイバー(D)が、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、メトキシ基、又はエトキシ基を有するシラン化合物で表面処理されている、請求項1に記載の光カチオン重合性組成物。
- [5] 前記(A)カチオン重合性化合物100重量部に対して、分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物を、さらに0.5～50重量部含有する、請求項1に記載の光カチオン重合性組成物。
- [6] 前記請求項1～5のいずれか1項に記載の光カチオン重合性組成物を用いて成形、又は接着することで製造されたオプトエレクトロニクス部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/010329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08G59/68, C08K9/04, C08L63/00, C09J11/04, 11/06, 163/00 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) Int.Cl. ⁷ C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, C09J11/04-11/06, 163/00-163/10 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.
A	JP 2002-69269 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 08 March, 2002 (08.03.02), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 11-315132 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 16 November, 1999 (16.11.99), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-26577 A (Three Bond Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Full text (Family: none)	1-6
☐ 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 29 August, 2005 (29.08.05)		Date of mailing of the international search report 13 September, 2005 (13.09.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G59/68, C08K9/04, C08L63/00, C09J11/04, 11/06, 163/00

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.⁷ C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, C09J11/04-11/06, 163/00-163/10

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
A	J P 2002-69269 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002.03.08, 全文 (ファミリー無し)	1-6
A	J P 11-315132 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1999.11.16, 全文 (ファミリー無し)	1-6
A	J P 2000-26577 A (株式会社スリーボンド) 2000.01.25, 全文 (ファミリー無し)	1-6

☐ 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

29.08.2005

国際調査報告の発送日

13.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

4 J

9843

加賀 直人

電話番号 03-3581-1101 内線 3457