

(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2010-47669

(P2010-47669A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 175/16 (2006.01)	C09J 175/16	4 J 0 4 0
C08F 290/06 (2006.01)	C08F 290/06	4 J 1 2 7
C09J 4/02 (2006.01)	C09J 4/02	
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-211853 (P2008-211853)	(71) 出願人	000005278
(22) 出願日	平成20年8月20日 (2008. 8. 20)		株式会社ブリヂストン
			東京都中央区京橋1丁目10番1号
		(74) 代理人	100147485
			弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100114292
			弁理士 来間 清志
		(74) 代理人	100134005
			弁理士 澤田 達也
		(74) 代理人	100119530
			弁理士 富田 和幸
		(72) 発明者	坂田 純二
			東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
			社ブリヂストン技術センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】金属酸化物、金属、樹脂等の種々の被着体に対する接着性に優れる上、硬化後のガラス転移温度が高く、電子部品の接着材料として好適な、光硬化性又は電子線硬化性の接着性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】2官能のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)とモノマー成分(B)とを含む光硬化性又は電子線硬化性の接着性樹脂組成物であって、前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)は、ビスフェノールA系ポリオールとポリイソシアネートとからなるウレタンプレポリマー部を含み、該ウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)が10~30であって、前記モノマー成分(B)が、(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーを含むことを特徴とする接着性樹脂組成物である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 官能のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー (A) とモノマー成分 (B) とを含む光硬化性又は電子線硬化性の接着性樹脂組成物であって、

前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー (A) は、ビスフェノール A 系ポリオールとポリイソシアネートとからなるウレタンプレポリマー部を含み、該ウレタンプレポリマー部の繰り返し数 (n) が 10 ~ 30 であって、

前記モノマー成分 (B) が、(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーを含むことを特徴とする接着性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー (A) のウレタンプレポリマー部の形成に用いるビスフェノール A 系ポリオールの数平均分子量が 300 ~ 3000 であることを特徴とする請求項 1 に記載の接着性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーがアクリロイルモルホリンであることを特徴とする請求項 1 に記載の接着性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー (A) と前記モノマー成分 (B) との総配合量中の前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー (A) の割合が 10 ~ 80 質量 % で且つ前記(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーの割合が 20 ~ 90 質量 % であることを特徴とする請求項 1 に記載の接着性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリイソシアネートが、水添ジフェニルメタンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートであることを特徴とする請求項 1 に記載の接着性樹脂組成物。

【請求項 6】

更に、光重合開始剤 (C) を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の接着性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の接着性樹脂組成物を光又は電子線照射により硬化させてなり、ガラス転移温度 (Tg) が 80 以上で、I Z O に対する剥離強度が 300 N/m 以上で、金に対する剥離強度が 300 N/m 以上で、ポリイミドに対する剥離強度が 1000 N/m 以上で、P E T に対する剥離強度が 1500 N/m 以上であることを特徴とする接着性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着性樹脂組成物、特に、金属酸化物、金属、樹脂等の種々の被着体に対する接着性に優れる上、硬化後のガラス転移温度が高く、電子部品の接着材料として好適な、光硬化性又は電子線硬化性の接着性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電子部品、機械部品等を接着するための接着剤として、熱硬化性の接着剤が知られている。しかしながら、熱硬化性の接着剤は、硬化時間が長いため、熱硬化性の接着剤を使用して部品を接着すると、生産性が低下する問題がある。一方、上記部品の接着のために、光又は電子線硬化性の接着剤が開発されており、該光又は電子線硬化性の接着剤は、光又は電子線の照射により極めて短時間で接着が完了するため、生産性を向上させることが可能である。

【0003】

例えば、特開 2004 - 115757 号 (特許文献 1) には、数平均分子量が 10000 ~ 40000 のウレタン(メタ)アクリレート 30 ~ 70 重量 % と、ホモポリマーのガラス転移温度が 60 以上であるエチレン性不飽和モノマー 30 ~ 60 重量 % とを含有する液状硬化性樹脂組成物

10

20

30

40

50

が開示されている。そして、該液状硬化性樹脂組成物は、プラスチック基板に対して優れた接着性を有する上、耐熱性及び耐水性に優れ、塩ビシートやPETフィルムのラミネートを始め、各種部品の接着に有用であることが開示されている。

【0004】

【特許文献1】特開2004-115757号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、昨今の電子部品の組み立てにおいては、被着体として、IZOやITO等の金属酸化物、金やニッケル等の金属、PETやポリイミド等の樹脂を同時に接着する必要があるため、特定の被着体に対する接着性のみならず、種々の被着体に対する接着性に優れた接着剤が求められる。これに対して、本発明者が検討したところ、プロピレンオキシド(PO)鎖からなるポリエーテルポリオールを用いて合成したウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む接着性樹脂組成物は、IZO等の金属酸化物、金等の金属、PETやポリイミド等の樹脂に対して十分な接着強度(剥離強度)を有することが分かった。

10

【0006】

一方、電子部品の組み立てに用いる接着材料は、その使用条件から、十分にガラス転移温度が高いことが要求される。この点について、本発明者が検討したところ、上記PO鎖からなるポリエーテルポリオールを用いて合成したウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む接着性樹脂組成物は、光又は電子線硬化後の接着性樹脂のガラス転移温度が低い

20

【0007】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、金属酸化物、金属、樹脂等の種々の被着体に対する接着性に優れる上、硬化後のガラス転移温度が高く、電子部品の接着材料として好適な、光硬化性又は電子線硬化性の接着性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ビスフェノールA由来のポリオールとポリイソシアネートとからなるウレタンプレポリマー部を含み、該ウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)が特定の範囲にある2官能のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)と、(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーとを含む光硬化性又は電子線硬化性の接着性樹脂組成物が、IZO等の金属酸化物、金等の金属、PETやポリイミド等の樹脂に対する接着性に優れる上、硬化後のガラス転移温度が高いことを見出し、本発明を完成させるに至った。

30

【0009】

即ち、本発明の接着性樹脂組成物は、2官能のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)とモノマー成分(B)とを含む光硬化性又は電子線硬化性の接着性樹脂組成物であって、

前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)は、ビスフェノールA系ポリオールとポリイソシアネートとからなるウレタンプレポリマー部を含み、該ウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)が10~30であって、

40

前記モノマー成分(B)が、(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーを含むことを特徴とする。

【0010】

本発明の接着性樹脂組成物の好適例においては、前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)のウレタンプレポリマー部の形成に用いるビスフェノールA系ポリオールの数平均分子量が300~3000である。

【0011】

本発明の接着性樹脂組成物の他の好適例においては、前記(メタ)アクリロイル基を有す

50

る環式モノマーがアクリロイルモルホリンである。

【0012】

本発明の接着性樹脂組成物においては、前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)と前記モノマー成分(B)との総配合量中の前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)の割合が10~80質量%で且つ前記(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーの割合が20~90質量%であることが好ましい。

【0013】

本発明の接着性樹脂組成物において、前記ポリイソシアネートとしては、水添ジフェニルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートが好ましい。

【0014】

本発明の接着性樹脂組成物は、更に、光重合開始剤(C)を含むことが好ましい。

【0015】

また、本発明の接着性樹脂は、上記の接着性樹脂組成物を光又は電子線照射により硬化させてなり、ガラス転移温度(Tg)が80以上で、IZOに対する剥離強度が300 N/m以上で、金に対する剥離強度が300 N/m以上で、ポリイミドに対する剥離強度が1000 N/m以上で、PETに対する剥離強度が1500 N/m以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、ビスフェノールA由来のポリオールとポリイソシアネートとからなるウレタンプレポリマー部を含み、該ウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)が特定の範囲にある2官能のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)と、(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーとを含み、IZO等の金属酸化物、金等の金属、PETやポリイミド等の樹脂に対する接着性に優れる上、硬化後のガラス転移温度が高く、電子部品の接着材料として好適な、光硬化性又は電子線硬化性の接着性樹脂組成物を提供することができる。

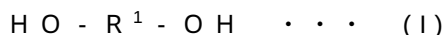
【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の接着性樹脂組成物は、2官能のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)とモノマー成分(B)とを含む光硬化性又は電子線硬化性の接着性樹脂組成物であって、前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)は、ビスフェノールA系ポリオールとポリイソシアネートとからなるウレタンプレポリマー部を含み、該ウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)が10~30であって、前記モノマー成分(B)が、(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーを含むことを特徴とする。本発明の接着性樹脂組成物は、光又は電子線の照射により硬化するため、極めて短時間で接着を完了することができる上、IZO等の金属酸化物、金等の金属、PETやポリイミド等の樹脂に対する接着性に優れ、更には、硬化後のガラス転移温度が高く、電子部品の接着材料として好適である。

【0018】

本発明の接着性樹脂組成物に用いるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)は、2官能で、(メタ)アクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$ 又は $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$)を2つ、ウレタン結合($-\text{NHCOO}-$)を複数有し、例えば、下記一般式(I)：



[式中、 R^1 はビスフェノールA残基を含む2価の基である]で表わされるビスフェノールA系ポリオールと、下記一般式(II)：



[式中、 R^2 は2価の基である]で表わされるポリイソシアネートとから、下記一般式(III)：

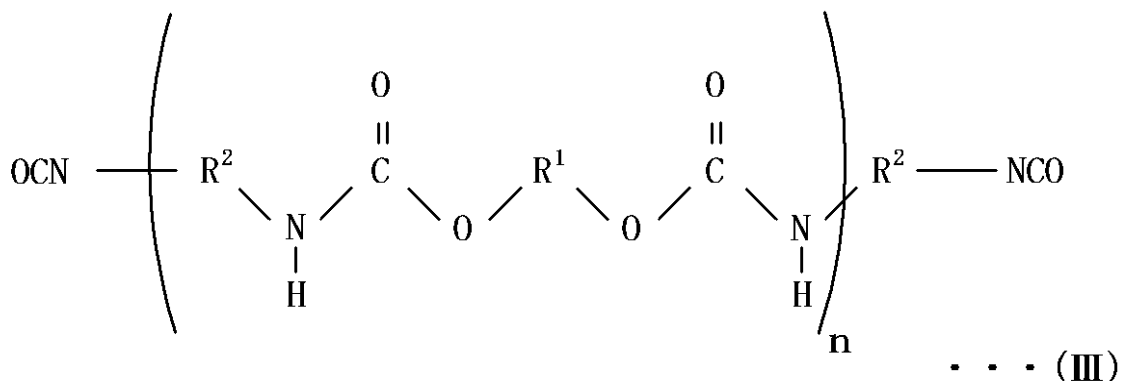
10

20

30

40

【化 1】



10

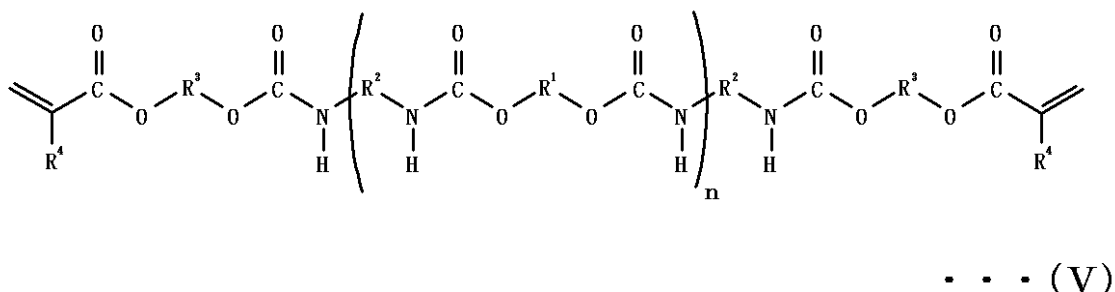
[式中、 R^1 及び R^2 は、上記と同義であり、 n はウレタンプレポリマー部の繰り返し数である] で表わされるウレタンプレポリマーを合成し、該ウレタンプレポリマーに下記一般式(IV) :



[式中、 R^3 は2価の基であり、 R^4 は水素又はメチル基である] で表わされる水酸基を有する(メタ)アクリレートを付加させることによって製造することができ、具体的には、下記一般式(V) :

20

【化 2】



30

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び n は、上記と同義である] で表わすことができる。

【0019】

ここで、本発明の接着性樹脂組成物に用いるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)は、ビスフェノールA系ポリオールとポリイソシアネートとからなるウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)が10~30であり、好ましくは10~25である。上記ウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)が10未満では、各種被着体に対する接着性が低く、一方、30を超えると、オリゴマーの合成が困難である。

【0020】

なお、上記ウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)は、平均繰り返し数であり、具体的には、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)の数平均分子量(Ma)、ビスフェノールA系ポリオールの数平均分子量(Mb)、ポリイソシアネートの分子量(Mc)、水酸基を有する(メタ)アクリレートの分子量(Md)から、次式 :

40

$$n = (\text{Ma} - 2 \times \text{Md} - \text{Mc}) / (\text{Mb} + \text{Mc})$$

に従って求めることができる。なお、本発明において、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)の数平均分子量(Ma)は、GPCを用いて、ポリスチレン換算で求めた値であり、ビスフェノールA系ポリオールの数平均分子量(Mb)は、GPCを用いて、単分散のポリプロピレングリコール(PPG)で作成した検量線から求めた値である。

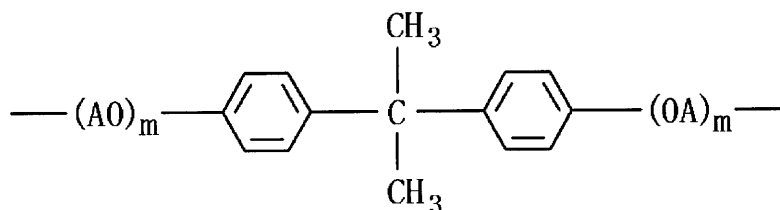
【0021】

上記ウレタンプレポリマーの合成に用いるビスフェノールA系ポリオールは、ビスフェ

50

ノール A 残基を含み、水酸基を 2 つ有する化合物である。式(I)中の R^1 は、ビスフェノール A 残基を含む 2 価の基であり、例えば、下記一般式(VI)：

【化 3】



... (VI)

10

[式中、A は、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等のアルキレン基で、m はオキシャルキレン単位 (OA) の繰り返し数である] で表わされる基等が挙げられる。

【0022】

上記ビスフェノール A 系ポリオールとしては、ビスフェノール A にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加させて得られるものが挙げられ、市販品を利用することができる。これらビスフェノール A 系ポリオールは、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】

20

上記ウレタンプレポリマーの合成に用いるビスフェノール A 系ポリオールは、数平均分子量が 300 ~ 3000 であることが好ましく、500 ~ 1000 であることが更に好ましい。使用するビスフェノール A 系ポリオールの数平均分子量が 300 未満では、プレポリマーを合成する際にゲル化が起こり易く、安定した合成が困難であり、一方、3000 を超えると、接着性が低下して好ましくない。

【0024】

上記ウレタンプレポリマーの合成に用いるポリイソシアネートは、イソシアネート基を 2 つ有する化合物である。式(II)中の R^2 は 2 価の基であり、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルキレンシクロアルキレン基、シクロアルキレンアルキレンシクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレン基、アリーレンアルキレンアリーレン基等の 2 価の炭化水素基が挙げられ、アルキレン基としては、ヘキサメチレン基等が、シクロアルキレン基としては、シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基等が、アルキレンシクロアルキレン基としては、3-メチレン-3,5,5-トリメチルシクロヘキシレン基等が、シクロアルキレンアルキレンシクロアルキレン基としては、シクロヘキシレンメチレンシクロヘキシレン基等が、アリーレン基としては、トリレン基等が、アルキレンアリーレン基としては、メチレンフェニレン基等が、アリーレンアルキレンアリーレン基としては、フェニレンメチレンフェニレン基等が挙げられる。

30

【0025】

上記ポリイソシアネートとして、具体的には、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート (クルード MDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート (水添 MDI)、水添トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 等が挙げられ、これらの中でも、水添ジフェニルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートが好ましい。これらポリイソシアネートは、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0026】

上記ウレタンプレポリマーの合成においては、ウレタン化反応用の触媒を用いることが好ましい。該ウレタン化反応用触媒としては、有機スズ化合物、無機スズ化合物、有機鉛化合物、モノアミン類、ジアミン類、トリアミン類、環状アミン類、アルコールアミン類、エーテルアミン類、有機スルホン酸、無機酸、チタン化合物、ビスマス化合物、四級ア

50

ンモニウム塩等が挙げられ、これらの中でも、有機スズ化合物が好ましい。また、好適な有機スズ化合物としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレート、オクテン酸スズ、モノブチルスズオキシド等が挙げられる。

【0027】

また、上記ウレタンプレポリマーに付加させる水酸基を有する(メタ)アクリレートは、水酸基を1つ有し、(メタ)アクリロイルオキシ基を1つ有する化合物である。式(IV)中の R^3 は2価の基であり、例えば、アルキレン基等の2価の炭化水素基が挙げられ、該アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。また、式(IV)中の R^4 は、水素又はメチル基であり、水素であることが好ましい。

10

【0028】

上記水酸基を有する(メタ)アクリレートとして、具体的には、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)アクリレート等が挙げられる。これら水酸基を有する(メタ)アクリレートは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

【0029】

また、本発明の接着性樹脂組成物は、モノマー成分(B)を含み、該モノマー成分(B)の一部又は全部が、(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーである。該(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーは、環を1つ以上有し、(メタ)アクリロイル基 $[CH_2=CHCO-$ 又は $CH_2=C(CH_3)CO-]$ を1つ以上有する化合物である。ここで、環としては、モルホリン環、トリアジン環、イソボルニル、ベンゼン環等が挙げられ、これらの中でも、モルホリン環等の複素環が好ましい。また、(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーとして、具体的には、(メタ)アクリロイルモルホリン等が挙げられ、アクリロイルモルホリンが好ましい。上記(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

20

【0030】

本発明の接着性樹脂組成物は、上記モノマー成分(B)として、上記(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマー以外のモノマーを含んでもよく、該モノマーとしては、エチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートモノマーが挙げられる。なお、モノマー成分(B)中の(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーの割合は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは80質量%以上である。

30

【0031】

本発明の接着性樹脂組成物において、前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)と前記モノマー成分(B)との総配合量中の前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)の割合は、好ましくは10~80質量%であり、より好ましくは15~75質量%である。ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)の割合が10質量%未満では、十分な接着性が得難く、一方、80質量%を超えると、粘度が高く、塗工性が低下する。

【0032】

また、前記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)と前記モノマー成分(B)との総配合量中の前記(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーの割合は、好ましくは20~90質量%であり、より好ましくは25~85質量%である。(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーの割合が20質量%未満では、粘度が高く、塗工性が低下し、一方、90質量%を超えると、十分な接着性が得られない。

40

【0033】

本発明の接着性樹脂組成物は、更に、光重合開始剤(C)を含むことが好ましく、この場合、紫外線等の光の照射によって、接着性樹脂組成物を容易に硬化させることができる。該光重合開始剤(C)は、光を照射されることによって、上述したウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)やモノマー成分(B)の重合を開始させる作用を有する。

50

【0034】

上記光重合開始剤(C)としては、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エステル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノンジエチルケタール、アルコキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン及び3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4,4-ジメトキシベンゾフェノン、4,4-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、ベンゾイル安息香酸アルキル、ビス(4-ジアルキルアミノフェニル)ケトン、ベンジル及びベンジルメチルケタール等のベンジル誘導体、ベンゾイン及びベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン誘導体、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、キサントン、チオキサントン及びチオキサントン誘導体、フルオレン、2,4,6-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)-フェニルホスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モルホリノフェニル)-ブタノン-1等が挙げられる。これら光重合開始剤(C)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

【0035】

上記光重合開始剤(C)の配合量は、上記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)と上記モノマー成分(B)との合計100質量部に対して0.1~10質量部の範囲が好ましい。光重合開始剤の配合量が0.1質量部未満では、接着性樹脂組成物の光硬化を開始させる効果が小さく、一方、10質量部を超えると、光硬化を開始させる効果が飽和する一方、接着性樹脂組成物の原料コストが高くなる。

20

【0036】

また、本発明の接着性樹脂は、上述した接着性樹脂組成物を光又は電子線照射により硬化させて得られるものであり、ガラス転移温度(Tg)が80℃以上で、IZO(インジウム-亜鉛酸化物)に対する剥離強度が300 N/m以上で、金に対する剥離強度が300 N/m以上で、ポリイミドに対する剥離強度が1000 N/m以上で、PET(ポリエチレンテレフタレート)に対する剥離強度が1500 N/m以上であることを特徴とする。ここで、光又は電子線の照射条件は特に限定されず、適宜設定することができる。本発明の接着性樹脂は、IZO等の金属酸化物、金等の金属、ポリイミド、PET等の樹脂に対する接着性に優れる上、ガラス転移温度が高いため、電子ディスプレイの構成部品等の各種電子部材の低温硬化性の接着材料として有用である。なお、ガラス転移温度(Tg)が80℃未満では、電子材料の使用環境を考えると、硬化樹脂が軟化する恐れがあり、また、IZOに対する剥離強度が300 N/m未満、金に対する剥離強度が300 N/m未満、ポリイミドに対する剥離強度が1000 N/m未満、PETに対する剥離強度が1500 N/m未満では、これら被着体に対する接着力が不十分である。

30

【実施例】

【0037】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

40

【0038】

(実施例1)

2官能で且つ数平均分子量が690のビスフェノールAにプロピレンオキシド(PO)を付加してなるポリエーテルポリオール[(株)ADEKA製BPX-55]100.0質量部と、水添ジフェニルメタンジイソシアネート(H12MDI、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート)38.14質量部と、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)0.01質量部と、アクリロイルモルホリン(新中村化学(株)製「NK エステル A-MO」)140.0質量部とを1リットルの3つ口フラスコに量り取り、攪拌混合しながら、80℃で4時間反応させて、分子鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成した。

50

【 0 0 3 9 】

次に、上記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)1.3質量部を加え、攪拌混合しながら、80℃で4時間反応させて、ウレタンアクリレートオリゴマー(A-1)を合成した。得られたウレタンアクリレートオリゴマー(A-1)の数平均分子量をGPCで測定したところ20800であった。

【 0 0 4 0 】

次に、上記ウレタンアクリレートオリゴマー(A-1)(アクリロイルモルホリンを50質量%含有)100.0質量部と、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製の光重合開始剤"イルガキュアー184D"1.0質量部とを攪拌混合した後、真空脱泡してUV硬化性の接着性樹脂組成物を調製した。

10

【 0 0 4 1 】

次に、上記接着性樹脂組成物を用いて、下記の4種類の被着体に対する剥離強度測定用サンプルを作製した。

(1) IZO処理PETフィルム

(2) 金処理フィルム

(3) ポリイミドフィルム

(4) ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム

【 0 0 4 2 】

< 剥離強度測定用サンプルの作製 >

約40×40 cmのガラス板上に約18×15 cmの被着体を置き、その上にスパーサーとして中央部を10×8 cmの寸法にくりぬいた厚さ50μmのアルミ箔を置く。剥離試験機のチャックの掴みしろが接着しないように部分的に離型PETフィルムを挟む。この上にUV硬化性接着性樹脂組成物を少量滴下した後、約18×15 cmの易接着処理PETフィルムを置く。重ね合わせたフィルムの上からローラでUV硬化性接着性樹脂組成物をフィルム面全体に延ばす。この積層フィルムを易接着処理PETフィルムが上になるようにして、約15×15×1.5 cmの台に載せ、更にフィルムの上に約15×15×0.5 cmの石英ガラスを載せる。これをコンベア式UV照射機にてUV硬化させる。なお、コンベア式UV照射機は、積算光量が3000 mJになるように、コンベアスピード、サンプル位置(距離)を調整した。硬化させたフィルムを掴みしろが端部になるように幅25 mmで裁断し、剥離強度測定用サンプルを作製した。

20

30

【 0 0 4 3 】

このようにして作製したサンプルに対して、JIS K6854に準拠して、50 mm/分の速度で剥離強度を測定したところ、(1)被着体がIZO処理PETフィルムの場合、剥離強度は770 N/mであり、(2)被着体が金処理PETフィルムの場合、剥離強度は445 N/mであり、(3)被着体がポリイミドフィルムの場合、剥離強度は1506 N/mであり、(4)被着体がPETフィルムの場合、剥離強度は1873 N/mであり、いずれの被着体に対しても、高い剥離強度を有していることが分かった。

【 0 0 4 4 】

また、上記接着性樹脂組成物を用いて、約80×80×1 mmのサンプルをコンベア式UV照射機(積算光量3000 mJ)にて作製し、この板状サンプルから約60×10×1 mmのガラス転移温度測定用サンプルを切り出し、該サンプルに対し、昇温速度3℃/分、周波数1 Hzの条件下で動的粘弾性試験を行い、tan δのピークから硬化樹脂のガラス転移温度を測定したところ、153℃であり、電子部品の接着材料として十分なガラス転移温度を有していることが分かった。

40

【 0 0 4 5 】

なお、上記UV硬化性接着性樹脂組成物に用いたウレタンアクリレートオリゴマー(A-1)のウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)を、ウレタンアクリレートオリゴマーの数平均分子量20800、ビスフェノールA系ポリオールの数平均分子量690、ポリイソシアネート(H12MDI)の分子量258.31、アクリレート鎖(2-HEA)の分子量116.11を用いて計算したところ、

50

$$(20800 - 2 \times 116.11 - 258.31) / (690 + 258.31) = 21.4$$

であった。

【0046】

(実施例2)

2官能で且つ数平均分子量が690のビスフェノールAにプロピレンオキシド(PO)を付加してなるポリエーテルポリオール[(株)ADEKA製BPX-55]100.0質量部と、イソホロンジイソシアネート(IPDI)32.82質量部と、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)0.01質量部と、アクリロイルモルホリン(新中村化学(株)製「NK エステル A-MO」)91.1質量部とを1リットルの3つ口フラスコに量り取り、攪拌混合しながら、80℃で4時間反応させて、分子鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成した。

10

【0047】

次に、上記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)2.18質量部を加え、攪拌混合しながら、80℃で4時間反応させて、ウレタンアクリレートオリゴマー(A-2)を合成した。得られたウレタンアクリレートオリゴマー(A-2)の数平均分子量をGPCで測定したところ15400であった。

【0048】

次に、上記ウレタンアクリレートオリゴマー(A-2)(アクリロイルモルホリンを40質量%含有)100.0質量部と、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製の光重合開始剤"イルガキュアー184D"1.0質量部とを攪拌混合した後、真空脱泡してUV硬化性の接着性樹脂組成物を調製した。

20

【0049】

次に、上記接着性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして剥離強度測定用サンプルを作製し、剥離強度を測定したところ、(1)被着体がIZO処理PETフィルムの場合、剥離強度は546 N/mであり、(2)被着体が金処理PETフィルムの場合、剥離強度は494 N/mであり、(3)被着体がポリイミドフィルムの場合、剥離強度は1085 N/mであり、(4)被着体がPETフィルムの場合、剥離強度は2265 N/mであり、いずれの被着体に対しても、高い剥離強度を有していることが分かった。

【0050】

また、上記接着性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてガラス転移温度測定用サンプルを作製し、ガラス転移温度を測定したところ、109℃であり、電子部品の接着材料として十分なガラス転移温度を有していることが分かった。

30

【0051】

なお、上記UV硬化性接着性樹脂組成物に用いたウレタンアクリレートオリゴマー(A-2)のウレタンプレポリマー部の繰返し数(n)を、ウレタンアクリレートオリゴマーの数平均分子量15400、ビスフェノールA系ポリオールの数平均分子量690、ポリイソシアネート(IPDI)の分子量222.28、アクリレート鎖(2-HEA)の分子量116.11を用いて計算したところ、

$$(15400 - 2 \times 116.11 - 222.28) / (690 + 222.28) = 16.4$$

であった。

40

【0052】

(実施例3)

2官能で且つ数平均分子量が1120のビスフェノールAにエチレンオキシド(EO)を付加してなるポリエーテルポリオール[三洋化成工業(株)製ニューポールBPE-180]100.0質量部と、水添ジフェニルメタンジイソシアネート(H12MDI)28.74質量部と、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)0.01質量部と、アクリロイルモルホリン(新中村化学(株)製「NK エステル A-MO」)130.0質量部とを1リットルの3つ口フラスコに量り取り、攪拌混合しながら、80℃で4時間反応させて、分子鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成した。

【0053】

50

次に、上記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)1.47質量部を加え、攪拌混合しながら、80℃で4時間反応させて、ウレタンアクリレートオリゴマー(A-3)を合成した。得られたウレタンアクリレートオリゴマー(A-3)の数平均分子量をGPCで測定したところ40100であった。

【0054】

次に、上記ウレタンアクリレートオリゴマー(A-3)(アクリロイルモルホリンを50質量%含有)100.0質量部と、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製の光重合開始剤"イルガキュアー184D"1.0質量部とを攪拌混合した後、真空脱泡してUV硬化性の接着性樹脂組成物を調製した。

【0055】

10

次に、上記接着性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして剥離強度測定用サンプルを作製し、剥離強度を測定したところ、(1)被着体がIZO処理PETフィルムの場合、剥離強度は580 N/mであり、(2)被着体が金処理PETフィルムの場合、剥離強度は483 N/mであり、(3)被着体がポリイミドフィルムの場合、剥離強度は1344 N/mであり、(4)被着体がPETフィルムの場合、剥離強度は1529 N/mであり、いずれの被着体に対しても、高い剥離強度を有していることが分かった。

【0056】

また、上記接着性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてガラス転移温度測定用サンプルを作製し、ガラス転移温度を測定したところ、139℃であり、電子部品の接着材料として十分なガラス転移温度を有していることが分かった。

20

【0057】

なお、上記UV硬化性接着性樹脂組成物に用いたウレタンアクリレートオリゴマー(A-3)のウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)を、ウレタンアクリレートオリゴマーの数平均分子量40100、ビスフェノールA系ポリオールの数平均分子量1120、ポリイソシアネート(H12MDI)の分子量258.31、アクリレート鎖(2-HEA)の分子量116.11を用いて計算したところ、

$$(40100 - 2 \times 116.11 - 258.31) / (1120 + 258.31) = 28.7$$

であった。

【0058】

(比較例1)

30

プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを重合させて得られた2官能で且つ数平均分子量が930のポリエーテルポリオール100.0質量部と、イソホロンジイソシアネート(IPDI)25.89質量部と、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)0.01質量部とを1リットルの3つ口フラスコに量り取り、攪拌混合しながら、80℃で4時間反応させて、分子鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成した。

【0059】

次に、上記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)3.1質量部を加え、攪拌混合しながら、80℃で4時間反応させて、ウレタンアクリレートオリゴマー(A-4)を合成した。得られたウレタンアクリレートオリゴマー(A-4)の数平均分子量をGPCで測定したところ17600であった。

40

【0060】

次に、上記ウレタンアクリレートオリゴマー(A-4)60.0質量部と、アクリロイルモルホリン(新中村化学(株)製「NK エステル A-MO」)40.0質量部と、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製の光重合開始剤"イルガキュアー184D"1.0質量部とを攪拌混合した後、真空脱泡してUV硬化性の接着性樹脂組成物を調製した。

【0061】

次に、上記接着性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして剥離強度測定用サンプルを作製し、剥離強度を測定したところ、(1)被着体がIZO処理PETフィルムの場合、剥離強度は985 N/mであり、(2)被着体が金処理PETフィルムの場合、剥離強度は1494 N/mであり、(3)被着体がポリイミドフィルムの場合、剥離強度は5800 N/mであり

50

、(4)被着体がPETフィルムの場合、剥離強度は1329 N/mであり、いずれの被着体に対しても、高い剥離強度を有していることが分かった。

【0062】

また、上記接着性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてガラス転移温度測定用サンプルを作製し、ガラス転移温度を測定したところ、-25 であり、ガラス転移温度が低すぎ、電子部品の接着材料として不十分であることが分かった。

【0063】

なお、上記UV硬化性接着性樹脂組成物に用いたウレタンアクリレートオリゴマー(A-4)のウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)を、ウレタンアクリレートオリゴマーの数平均分子量17600、ポリエーテルポリオールの数平均分子量930、ポリイソシアネート(IPDI)の分子量222.28、アクリレート鎖(2-HEA)の分子量116.11を用いて計算したところ、

$$(17600 - 2 \times 116.11 - 222.28) / (930 + 222.28) = 14.9$$

であった。

【0064】

(比較例2)

プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを重合させて得られた2官能で且つ数平均分子量が360のポリエーテルポリオール100.0質量部と、イソホロンジイソシアネート(IPDI)60.8質量部と、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)0.01質量部と、アクリロイルモルホリン(新中村化学(株)製「NK エステル A-MO」)108.6質量部とを1リットルの3つ口フラスコに量り取り、攪拌混合しながら、80 で4時間反応させて、分子鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成した。

【0065】

次に、上記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)2.14質量部を加え、攪拌混合しながら、80 で4時間反応させて、ウレタンアクリレートオリゴマー(A-5)を合成した。得られたウレタンアクリレートオリゴマー(A-5)の数平均分子量をGPCで測定したところ5200であった。

【0066】

次に、上記ウレタンアクリレートオリゴマー(A-5)(アクリロイルモルホリンを40質量%含有)100.0質量部と、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製の光重合開始剤「イルガキュア-184D」1.0質量部とを攪拌混合した後、真空脱泡してUV硬化性の接着性樹脂組成物を調製した。

【0067】

次に、上記接着性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして剥離強度測定用サンプルを作製し、剥離強度を測定したところ、(1)被着体がIZO処理PETフィルムの場合、剥離強度は25 N/mであり、(2)被着体が金処理PETフィルムの場合、剥離強度は43 N/mであり、(3)被着体がポリイミドフィルムの場合、剥離強度は78 N/mであり、(4)被着体がPETフィルムの場合、剥離強度は266 N/mであり、いずれの被着体に対しても、低い剥離強度を有していることが分かった。

【0068】

また、上記接着性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてガラス転移温度測定用サンプルを作製し、ガラス転移温度を測定したところ、96 であり、電子部品の接着材料として十分なガラス転移温度を有していることが分かった。

【0069】

なお、上記UV硬化性接着性樹脂組成物に用いたウレタンアクリレートオリゴマー(A-5)のウレタンプレポリマー部の繰り返し数(n)を、ウレタンアクリレートオリゴマーの数平均分子量5200、ポリエーテルポリオールの数平均分子量360、ポリイソシアネート(IPDI)の分子量222.28、アクリレート鎖(2-HEA)の分子量116.11を用いて計算したところ、

$$(5200 - 2 \times 116.11 - 222.28) / (360 + 222.28) = 8.1$$

であった。

【0070】

(比較例3)

2官能で且つ数平均分子量が690のビスフェノールAにプロピレンオキシド(PO)を付加してなるポリエーテルポリオール[(株)ADEKA製BPX-55]100.0質量部と、イソホロンジイソシアネート(IPDI)37.51質量部と、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)0.01質量部と、アクリロイルモルホリン(新中村化学(株)製「NK エステル A-MO」)145.0質量部とを1リットルの3つ口フラスコに量り取り、攪拌混合しながら、80℃で4時間反応させて、分子鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成した。

10

【0071】

次に、上記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)3.46質量部を加え、攪拌混合しながら、80℃で4時間反応させて、ウレタンアクリレートオリゴマー(A-6)を合成した。得られたウレタンアクリレートオリゴマー(A-6)の数平均分子量をGPCで測定したところ5800であった。

【0072】

次に、上記ウレタンアクリレートオリゴマー(A-6)(アクリロイルモルホリンを50質量%含有)100.0質量部と、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製の光重合開始剤「イルガキュアー184D」1.0質量部とを攪拌混合した後、真空脱泡してUV硬化性の接着性樹脂組成物を調製した。

20

【0073】

次に、上記接着性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして剥離強度測定用サンプルを作製し、剥離強度を測定したところ、(1)被着体がIZO処理PETフィルムの場合、剥離強度は127 N/mであり、(2)被着体が金処理PETフィルムの場合、剥離強度は293 N/mであり、(3)被着体がポリイミドフィルムの場合、剥離強度は794 N/mであり、(4)被着体がPETフィルムの場合、剥離強度は621 N/mであり、いずれの被着体に対しても、低い剥離強度を有していることが分かった。

【0074】

また、上記接着性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてガラス転移温度測定用サンプルを作製し、ガラス転移温度を測定したところ、112℃であり、電子部品の接着材料として十分なガラス転移温度を有していることが分かった。

30

【0075】

なお、上記UV硬化性接着性樹脂組成物に用いたウレタンアクリレートオリゴマー(A-6)のウレタンプレポリマー部の繰返し数(n)を、ウレタンアクリレートオリゴマーの数平均分子量5800、ビスフェノールA系ポリオールの数平均分子量690、ポリイソシアネート(IPDI)の分子量222.28、アクリレート鎖(2-HEA)の分子量116.11を用いて計算したところ、

$$(5800 - 2 \times 116.11 - 222.28) / (690 + 222.28) = 5.9$$

であった。

【0076】

40

【 表 1 】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
ウレタンアクリレートオリゴマーの合成	ポリオール	ビスフェノールA系ポリオール (Mn=690)	100.00	-	-	-	100.00
		ビスフェノールA系ポリオール (Mn=1120)	-	-	100.00	-	-
		ポリエーテルポリオール (Mn=930)	-	-	-	100.00	-
		ポリエーテルポリオール (Mn=360)	-	-	-	-	100.00
	IPDI	-	32.82	-	25.89	60.80	37.51
	H12MDI	38.14	-	28.74	-	-	-
	DBTDL	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	AMO (希釈剤)	140.00	91.11	130.00	-	108.63	145.00
	2-HEA *	(1.31) *	(2.18) *	(1.47) *	(3.06) *	(2.14) *	(3.46) *
	ポリオールの Mn		690	690	1120	930	360
ウレタンアクリレートオリゴマーの Mn		20800	15400	40100	17600	5200	5800
繰り返し数 (n)		21.4	16.4	28.7	14.9	8.1	5.9

* 2-HEAの添加量は、ウレタンブプレポリマー100 質量部に対する質量部数。

【表 2】

実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
100	-	-	-	-	-
-	100	-	-	-	-
-	-	100	-	-	-
-	-	-	60	-	-
-	-	-	-	100	-
-	-	-	-	-	100
-	-	-	-	-	-
-	-	-	40	-	-
1	1	1	1	1	1
770	546	580	985	25	127
445	494	483	1494	43	293
1506	1085	1344	5800	78	794
1873	2265	1529	1329	266	621
153	109	139	-25	96	112
質量部					
(A-1) (AMO 50 質量%含有)					
(A-2) (AMO 40 質量%含有)					
(A-3) (AMO 50 質量%含有)					
(A-4)					
(A-5) (AMO 40 質量%含有)					
(A-6) (AMO 50 質量%含有)					
アクリロイルモルホリン (AMO)					
イルガキュア-184D					
IZO処理PETフィルム					
金処理フィルム					
ポリイミドフィルム					
PETフィルム					
N/m					
°C					
ガラス転移温度 (Tg)					

【0078】

以上の結果から、ビスフェノール A 系ポリオールとポリイソシアネートとからなるウレ

10

20

30

40

50

タンプレポリマー部を含み、該ウレタンプレポリマー部の繰り返し数 (n) が10~30のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー (A) と、(メタ)アクリロイル基を有する環式モノマーを含む実施例の接着性樹脂組成物は、I Z O等の金属酸化物、金等の金属、ポリイミド、P E T等の樹脂に対する接着性に優れる上、硬化後のガラス転移温度が高いことが分かる。

【 0 0 7 9 】

一方、ポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとからなるウレタンプレポリマー部を含み、該ウレタンプレポリマー部の繰り返し数 (n) が10~30のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを用いた比較例 1 の接着性樹脂組成物は、I Z O等の金属酸化物、金等の金属、ポリイミド、P E T等の樹脂に対する接着性に優れるものの、硬化後のガラス転移温度が低かった。

10

【 0 0 8 0 】

また、ポリエーテルポリオール又はビスフェノール A 系ポリオールとポリイソシアネートとからなるウレタンプレポリマー部を含み、該ウレタンプレポリマー部の繰り返し数 (n) が10未満のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを用いた比較例 2 及び 3 の接着性樹脂組成物は、硬化後のガラス転移温度が高いものの、I Z O等の金属酸化物、金等の金属、ポリイミド、P E T等の樹脂に対する接着性が非常に低かった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J040 FA151 FA291 JB08 KA13 LA01 LA02 LA06 LA07 MA02 MA04
MA10 NA19 NA20
4J127 AA03 AA04 BA041 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BD441 BD471
BE24Y BE241 BF24X BF241 BF27X BF271 BF62X BF621 BG04X BG041
BG05X BG051 BG14X BG141 BG27Y BG271 BG28X BG281 CB161 CC291
FA14