

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4926709号  
(P4926709)

(45) 発行日 平成24年5月9日(2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8G 59/42</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 59/42	
<b>CO8G 59/20</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 59/20	
<b>HO1L 33/56</b>	<b>(2010.01)</b>	HO1L 33/00	4 2 4

請求項の数 5 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-529189 (P2006-529189)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成17年7月15日 (2005.7.15)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2005/013168</p> <p>(87) 国際公開番号 W02006/009115</p> <p>(87) 国際公開日 平成18年1月26日 (2006.1.26)</p> <p>審査請求日 平成20年3月13日 (2008.3.13)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2004-216383 (P2004-216383)</p> <p>(32) 優先日 平成16年7月23日 (2004.7.23)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000002901 株式会社ダイセル 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号</p> <p>(74) 代理人 100101362 弁理士 後藤 幸久</p> <p>(74) 代理人 100136397 弁理士 壬生 優子</p> <p>(72) 発明者 佐藤 篤志 日本国山口県岩国市麻里布町1-6-12 -702</p> <p>審査官 繁田 えい子</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、光素子用封止剤および硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)非ニトリル系のアゾ系化合物を重合開始剤として用いて1分子中に1個以上の脂環式エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)を重合したラジカル(共)重合体、又は、非ニトリル系のアゾ系化合物を重合開始剤として用いて1分子中に1個以上の脂環式エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)及び当該単量体(a)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体(b)とを共重合したラジカル共重合体と、(B)多塩基酸無水物、多塩基酸から選ばれた少なくとも1種と、(C)硬化促進剤を必須成分とすることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

エチレン性不飽和単量体(a)および(b)がカルボキシル基、ヒドロキシル基を有さない請求の範囲第1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

硬化促進剤(C)がアミン類とイミダゾール類を除く硬化促進剤である請求の範囲第1項または第2項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を主成分とする光素子用封止剤。

【請求項5】

請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化してなる

硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、透明性とTgが高く、良好な耐光性を有し、耐クラック性にも優れた硬化物を与える熱硬化性樹脂組成物および同樹脂組成物を主成分とする光素子用封止剤および硬化物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

光素子としては発光ダイオード、光センサー、光通信用の発光素子、受光素子等があるが、これら素子や部品を封止するための透明性を必要とする樹脂としては、光線透過率が高く、耐熱性、耐水性などの諸特性が良好なものでなければならず、特に青色や白色発光ダイオードは近紫外領域の短波長光を発光するため紫外線による経時劣化で黄変し輝度が低下するのを抑えなければならない。

【0003】

これらの要求に対して、エポキシ樹脂はビスフェノールA型エポキシ、クレゾールノボラック型エポキシ等の芳香族エポキシ、または3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、硬化剤としては透明性の良いメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環型酸無水物が一般的に使われている。

【0004】

ビスフェノールA型エポキシ、ノボラック型エポキシ等の芳香族エポキシを先述の酸無水物で熱硬化した硬化物は、Tgが高く、耐クラック性も良いが、紫外線により劣化し硬化物が黄変することで輝度が低下する問題が起こる。

【0005】

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートに代表されるような脂環式エポキシを酸無水物で熱硬化した硬化物は、透明性や耐光性に優れ、高Tgなどの諸特性が良好であるものの、硬化物が硬い為に脆く耐クラック性が低くなる。これを改善するために可とう性樹脂を配合することが一般に行なわれるが、特徴であるTgや耐光性が低下するという問題があった。

【0006】

そこで、エポキシ樹脂としてビスフェノールAジグリシジルエーテルの核水素化物を用いる提案がなされている(特開2003-026763号公報)。このエポキシ樹脂を用いた硬化物は、透明性が高く、良好な耐光性および耐クラック性を有しているが、硬化物のTgが120~130と低く、青色や白色発光ダイオードの封止剤として信頼性の高い製品を得るにはまだ不十分である。

【0007】

また、通常、ラジカル(共)重合体を製造する際には、一般的にアゾビスイソブチロニトリルに代表されるようなニトリル系のアゾ化合物が重合開始剤として用いられている。これに対して非ニトリル系のアゾ化合物を重合開始剤として用いて製造された水酸基と酸性官能基を有するラジカル(共)重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて得られた光硬化性樹脂組成物が提案されている(特開2001-106765号公報)。しかしながら、この文献には、側鎖として脂環式エポキシ基を有するラジカル(共)重合体を製造する際に非ニトリル系のアゾ化合物を重合開始剤として用いること、得られた側鎖として脂環式エポキシ基を有するラジカル(共)重合体を多塩基酸無水物や多塩基酸と配合して熱硬化性樹脂組成物とすることなどは記載されていない。

【0008】

【特許文献1】特開2003-026763号公報

【特許文献2】特開2001-106765号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

本発明によって解決しようとする課題は、硬化物の透明性とTgが高く、良好な耐光性と耐クラック性を有した熱硬化性樹脂組成物、その硬化物、および透明性とTgが高く、良好な耐光性と耐クラック性を有する封止物を与える光素子用封止剤を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0010】**

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、特定の重合開始剤を使用して重合した(共)重合体を含む熱硬化性樹脂組成物により、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

**【0011】**

すなわち、本発明の第1は、(A)非ニトリル系のアゾ系化合物を重合開始剤として用いて1分子中に1個以上の脂環式エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)を重合したラジカル(共)重合体、又は、非ニトリル系のアゾ系化合物を重合開始剤として用いて1分子中に1個以上の脂環式エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)及び当該単量体(a)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体(b)とを共重合したラジカル共重合体と、(B)多塩基酸無水物、多塩基酸から選ばれた少なくとも1種と、(C)硬化促進剤を必須成分とすることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物を提供する。

**【0012】**

20

本発明の第2は、エチレン性不飽和単量体(a)および(b)がカルボキシル基、ヒドロキシル基を有さない上記発明1に記載の熱硬化性樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、硬化促進剤(C)がアミン類とイミダゾール類を除く硬化促進剤である上記発明1または2に記載の熱硬化性樹脂組成物を提供する。本発明の第4は、上記発明1～3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を主成分とする光素子用封止剤を提供する。本発明の第5は、上記発明1～3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供する。

**【発明の効果】****【0013】**

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、透明性とTgが高く、良好な耐光性を有し、耐クラック性にも優れる硬化物を与える。

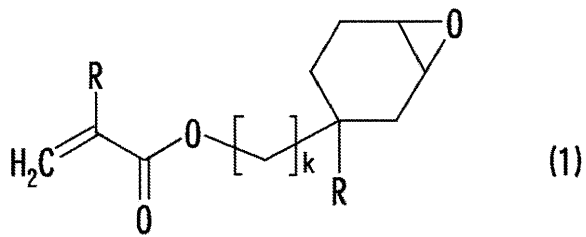
30

**【発明を実施するための最良の形態】****【0014】**

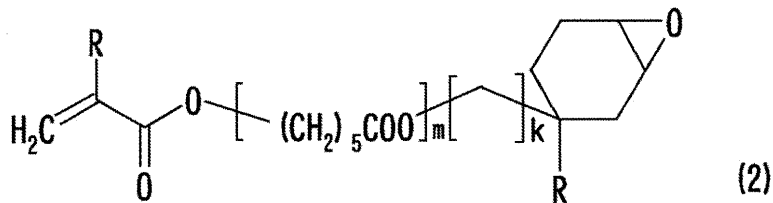
以下、本発明を詳しく説明する。

本発明に用いられる1分子に1個以上の脂環式エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)としては、カルボキシル基、ヒドロキシル基を有さないものが好ましく、例えば、下記一般式(1)、(2)で表される化合物が挙げられる。

## 【化 1】



10



[ 式中、Rは同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を示す。kは0又は1  
~ 10の整数、mは0~10の整数を示す ]

20

## 【 0 0 1 5 】

前記一般式(1)、(2)で表される化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル、ラクトン変性(メタ)アクリル酸(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルなどが挙げられ、中でも(メタ)アクリル酸(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルが好ましく、メタクリル酸(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルが特に好ましい。不飽和単量体(a)としてカルボキシル基、ヒドロキシル基を有しているものを使用するのは好ましくない。貯蔵条件によっては、ラジカル(共)重合体(A)の貯蔵安定性が低下する問題が発生する場合があるからである。また、不飽和単量体(a)としてカルボキシル基、ヒドロキシル基を有しているものを使用すると、上記発

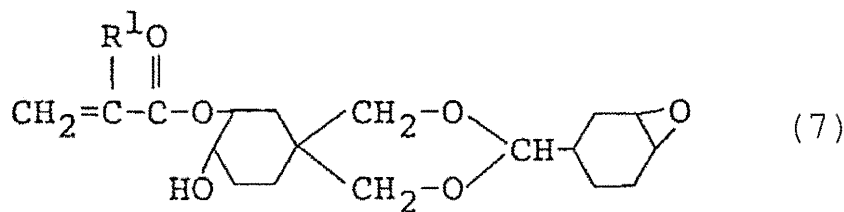
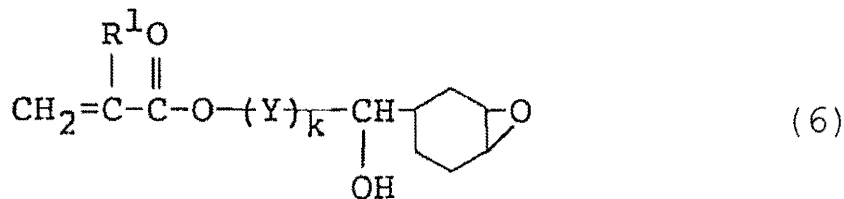
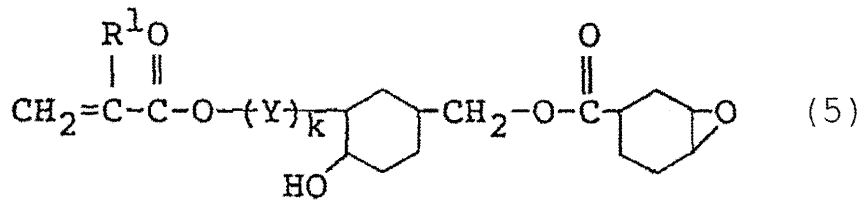
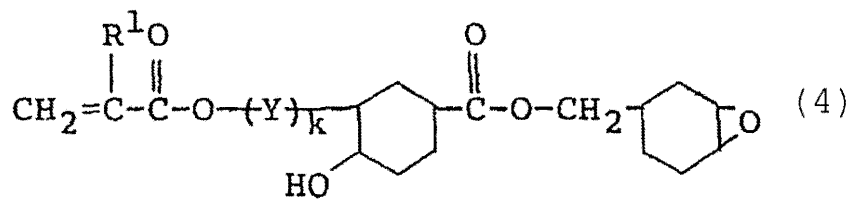
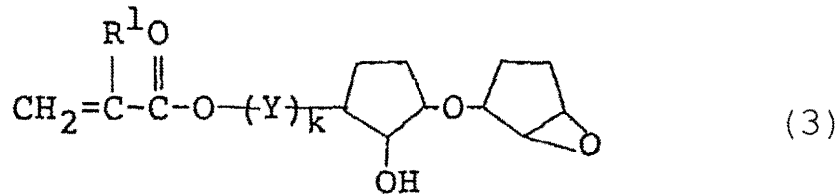
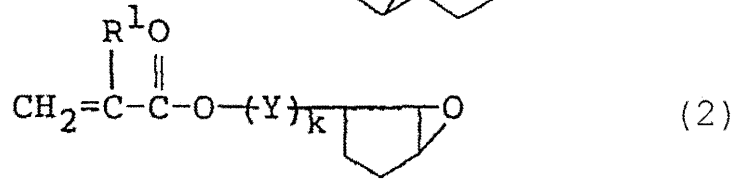
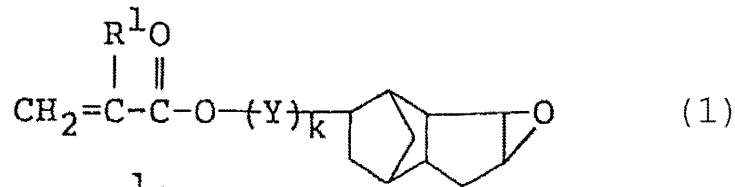
30

## 【 0 0 1 6 】

また、1個以上の脂環式エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)として下記のような特許第2873482号に記載の化合物を用いることができる。

## 【 0 0 1 7 】

【化2】



10

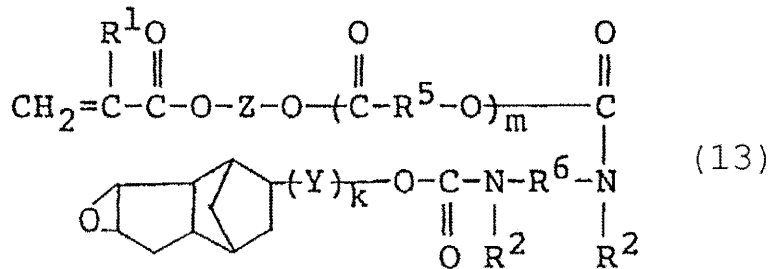
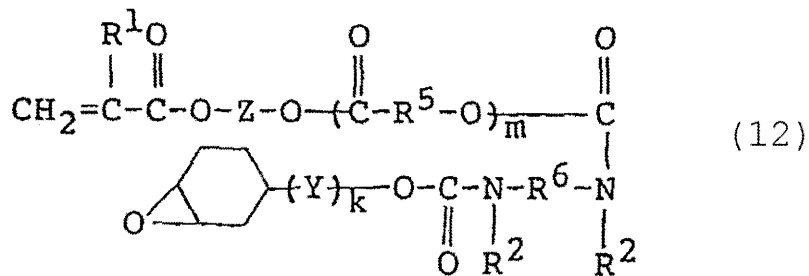
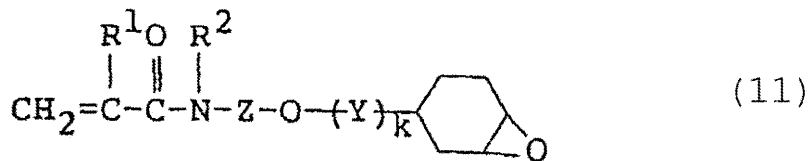
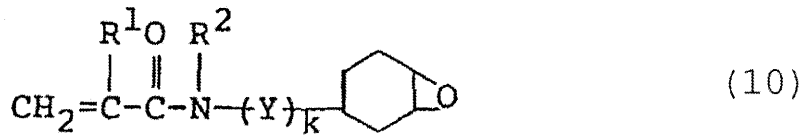
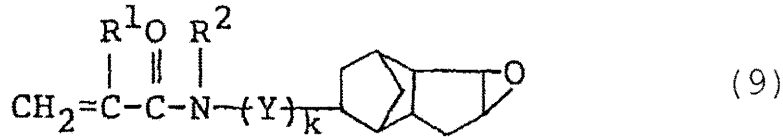
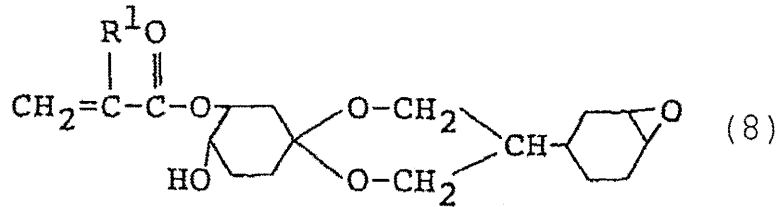
20

30

40

【0018】

## 【化3】



【上記各式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を表す。 $\text{Y}$ および $\text{Z}$ は同一または異なっていてもよく、 $-\text{[R}^3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-]\text{n}-\text{R}^4-$ で表される2価の基で $\text{R}^3$ は炭素数1~10の2価の脂肪族飽和炭化水素基、 $\text{R}^4$ は炭素数1~6の2価の脂肪族飽和炭化水素基、 $\text{n}$ は0~10の整数を表す。また、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は同一または異なっていてもよく、炭素数1~10の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表す。 $\text{k}$ は0または1で、 $\text{m}$ は0~10の整数を表す】

## 【0019】

本発明において、前記(a)及び必要に応じて使用される(b)を重合する際、単量体組成中にこれらエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)を単独でも2種以上を含んでもよい。

## 【0020】

本発明で用いる1分子に1個以上の脂環式エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体(b)としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、*n*-、*i*-、*t*-ブチルア

10

20

30

40

50

クリレート、n-、i-、t-ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアクリル酸あるいはメタクリル酸の炭素数1~24のアルキルまたはシクロアルキルエステル、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族不飽和単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のアクリルアミド、メタクリルアミド、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等の不飽和単量体を挙げるができる。この中でも、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレートが好ましい。不飽和単量体(b)としてカルボキシル基、ヒドロキシル基を有しているものを使用するのは好ましくない。貯蔵条件によっては、ラジカル(共)重合体(A)の貯蔵安定性が低下する問題が発生する場合があるからである。また、不飽和単量体(b)としてカルボキシル基、ヒドロキシル基を有しているものを使用すると、本発明の第1~3のいずれかの組成物を熱硬化させた本発明の第5の硬化物において、吸水性、吸湿性が高くなり性能低下をもたらすため好ましくない。

10

## 【0021】

本発明において、前記(a)及び必要に応じて使用される(b)を(共)重合してラジカル(共)重合体(A)を製造する際、これらエチレン性不飽和単量体(b)を2種以上併用してもよい。更に、本発明の効果を損なわない範囲でグリシジルメタクリレートのようなグリシジル基を有するエチレン性不飽和単量体を併用してもよい。

20

## 【0022】

前記(a)と(b)の(共)重合組成は、(a)30~100重量%、(b)0~70重量%が好ましく、さらには、(a)50~100重量%、(b)0~50重量%が特に好ましい。(a)が30重量%よりも少ないと硬化物のTgが大きくなって下ってしまう。

## 【0023】

前記(a)及び(b)を(共)重合させるための重合開始剤であるニトリル基を持たないアゾ系化合物としては、各種のものを使用できるが、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等が好ましい。ニトリル基を持たないアゾ系化合物の使用量は、前記(a)と(b)の合計量100重量部に対して2~15重量部、好ましくは、3~10重量部である。ニトリル基を持たないアゾ系化合物の使用量が2重量部未満では重合速度が遅く、逆に15重量部を超えると副反応が生じたり、重量平均分子量が上がらず分子量分布が広がったりするので、いずれも好ましくない。

30

## 【0024】

ラジカル(共)重合は通常条件、例えば、温度60~120、好ましくは、70~100で、好ましくは、不活性ガス雰囲気下で行われる。また、ラジカル(共)重合を安定な条件で行うため有機溶媒中に行ってもよい。使用できる有機溶媒としては、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、酢酸n-ブチル、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル溶媒等があり、PRT法や毒性の観点から、好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルである。

40

## 【0025】

有機溶媒の使用量は前記(a)及び(b)の合計量100重量部に対して40~900重量部、好ましくは、60~400重量部である。有機溶媒の使用量が40重量部未満では使用する意味がなく、900重量部を超えて使用すると、ラジカル(共)重合体の分子量が増大せず前記(a)及び(b)の残存量も増大するので、いずれも好ましくない。ラジカル(共)重合体の重量平均分子量は1,000~100,000、好ましくは、3,000~50,000である。ラジカル(共)重合体の重量平均分子量が1,000未満では、当該組成物を熱硬化させた硬化物の耐クラック性が劣り、逆に、100,000を超えると多塩

50

基酸無水物、多塩基酸から選ばれた少なくとも1種との架橋反応で未反応部分が残りに、熱硬化物はTgの低下、耐クラック性の低下を招きいずれも好ましくない。

【0026】

本発明で用いる多塩基酸無水物または多塩基酸(B)としては、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルナジック酸、水素化メチルナジック酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、及びこれらの酸無水物等がある。硬化物の透明性と耐光性を向上させるにはこれらの中でもメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。

【0027】

多塩基酸無水物または多塩基酸(B)の配合量はラジカル(共)重合体中のエポキシ基1当量に対して0.7~1.3当量、好ましくは、0.75~1.25当量、さらに好ましくは、0.8~1.2当量である。0.7当量未満では、熱硬化物のTgと耐クラック性が低下し、逆に1.3当量を超えても熱硬化物のTg低下、耐クラック性低下が起こるためにいずれも好ましくない。

【0028】

本発明で用いる硬化促進剤(C)は、アミン類とイミダゾール類を含まないものが好ましく、具体的には、トリフェニルホスフィン、トリス(ジメトキシ)ホスフィン等のホスフィン類、アルミニウムアセチルアセトン錯体等の金属キレート、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド等の四級アンモニウム塩、オクチル酸錫、オクチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等の脂肪族酸金属塩、1,8-ジアザ-ピシクロ[5.4.0]ウンデセン-7オクチル酸塩等のジアザピシクロアルケン有機酸塩類、三フッ化ホウ素、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ウ素化合物などが挙げられる。硬化物の透明性と耐光性を向上させるにはこれらの中でもトリフェニルホスフィン、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、が好ましい。硬化促進剤としてアミン類とイミダゾール類を用いた場合、硬化物において、耐光性の低下が顕著であり好ましくない。

これらの硬化促進剤(C)は単独でも2種以上を併用してもよい。

【0029】

硬化促進剤(C)の配合量は、ラジカル(共)重合体(A)100重量部に対して0.1~5重量部が好ましい。0.1重量部よりも少ないと、硬化速度が低下し十分な架橋が行なれない。また、5重量部よりも多いと硬化物の透明性、耐光性を損なうことになる。

【0030】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、必須成分の他に活性水素供給剤として、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテルのようなものを用いてもよい。活性水素供給剤の配合量は、ラジカル(共)重合体(A)100重量部に対して0.5~5重量部が好ましい。0.5重量部よりも少ないと、多塩基酸またはその無水物と硬化させる際に発泡することがあり好ましくない。また、5重量部よりも多いと耐光性の低下というような問題があり好ましくない。

【0031】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤の代表例としては、ヒンダードフェノール系では、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が挙げられ、他にもトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系安定剤が挙げられ、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を2種以上混合して使用しても、リン系安定剤を2種以上混合して使用しても、更にはヒンダードフェノール系酸化防止剤とリン系安定剤を混合して使用してもよい。

【0032】

10

20

30

40

50

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で他のエポキシ樹脂、補強剤、充填剤、着色剤、難燃剤、カップリング剤、紫外線吸収剤、可とう性付与剤、可塑剤、離型剤、帯電防止剤等を配合することができる。

【0033】

混合可能なエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、フェノールノボラック型エポキシ、クレゾールノボラック型エポキシ、水添ビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールS型エポキシ、ビスフェノールAD型エポキシ、ビフェニル型エポキシ、ナフタレン型エポキシ、フルオレン型エポキシ等の芳香族エポキシ、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロセキサン付加物、リモネンジエポキシド等の脂環式エポキシ、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル等の脂肪族アルコールのグリシジルエーテル類、ヘキサヒドロ無水フタル酸ジグリシジルエステル等の飽和多塩基酸のグリシジルエーテル類が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独でも2種以上を配合してもよい。

10

【0034】

上記各成分を混合するためには、通常使用される装置、例えば、ブレンダーのようなミキサー等によって十分混合した後、さらに熱ロール、ニーダー等を用いて溶融混練し、冷却した後、粉碎して成形材料とする。混合可能なエポキシ樹脂が液体であれば、攪拌翼付きの混合槽で加温しながら十分混合しそのまま成形材料とする。また、光素子用封止剤を使用して成形する場合、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド、注型、ポットティング、浸漬等の成形法により、硬化物を製造する。

20

【0035】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、温度50~250、好ましくは、80~230、さらに好ましくは、100~200で、硬化時間30~600分、好ましくは、45~480分、さらに好ましくは、60~360分で硬化させる。

【0036】

硬化温度と硬化時間が上記範囲下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲上限値より高い場合、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、何れも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、硬化温度が高い場合は硬化時間は短く、硬化温度が低い場合は硬化時間は長く、適宜調整することができる。通常は、一次硬化(硬化温度80~220、好ましくは100~200、さらに好ましくは120~180、硬化時間0.1~60分、好ましくは0.1~30分、さらに好ましくは0.1~20分)させた後、引き続き二次硬化(硬化温度50~250、好ましくは80~230、さらに好ましくは100~200、硬化時間30~600分、好ましくは45~480分、さらに好ましくは60~360分)を行って硬化不足が起きないようにするのが好ましい。このようにして透明性とTgが高く、良好な耐光性を有し、耐クラック性にも優れる本発明の硬化物が得られる。

30

【0037】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、光素子用封止剤としての用途に限定されるものではなく、透明性を要求される用途、例えば、液晶ディスプレイの偏向板、カラーフィルター等各種基板材料に施す保護膜、接着剤、コーティング剤等も挙げられる。

40

【実施例】

【0038】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0039】

硬化物の物性は次の方法で測定した。

透明性：内面が鏡面仕上げの金型を用いて硬化させ3mm厚みの試験片を作製し、JIS

50

K-7105に準じてUV照射前の光線透過率(400nm波長)を測定した。光線透過率の高い方が透明性が良いことを示す。

耐光性：スーパーキセノン・ウェザオメーターを使用し、300~400nmのUV光を照射エネルギー180W/m<sup>2</sup>、ブラックパネル温度63℃、湿度50%にて100時間、硬化物に照射した後の光線透過率(400nm波長)を測定した。照射前後で光線透過率の変化が少ない方が耐光性に優れていることを示す。

Tg：セイコーインスツルメンツ社製TMA(熱機械分析)により、昇温速度5℃/分で測定した。

耐クラック性：JIS K7110に準拠したアイゾット衝撃試験を行なった。

#### 【0040】

##### 製造例1

攪拌機、還流冷却管、滴下漏斗、温度計を備えたフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150gを仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を80℃になるようにコントロールしながら約3時間かけてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150gとメタクリル酸(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル[ダイセル化学工業(株)社製「サイクロマーM100」]300gおよび2,2-アゾビスイソ酪酸ジメチル24gの混合溶液を滴下した。滴下終了後、14時間熟成し反応を終了した。次に、減圧下で低沸点化合物を除去し、ラジカル重合体290gを得た。得られたラジカル重合体の重量平均分子量は21000、エポキシ当量は204であった。

#### 【0041】

##### 製造例2

製造例1において、「サイクロマーM100」300gの代わりに「サイクロマーM100」240g、n-ブチルアクリレート60gを用いた以外は製造例1と同様に行い、ラジカル重合体290gを得た。得られたラジカル重合体の重量平均分子量は23000、エポキシ当量は257であった。

#### 【0042】

##### 製造例3

製造例1において、2,2-アゾビスイソ酪酸ジメチル24gの代わりに2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)24gを用い、混合溶液の滴下終了後、11時間熟成した以外は製造例1と同様に行い、ラジカル重合体290gを得た。得られたラジカル重合体の重量平均分子量は18000、エポキシ当量は204であった。

#### 【0043】

##### 実施例1

製造例1で得られたラジカル重合体100重量部とヘキサヒドロ無水フタル酸[新日本理化(株)社製「リカシッドHH」]70重量部、硬化促進剤としてテトラブチルアンモニウムプロマイド0.5重量部、活性水素供給剤としてエチレングリコール1重量部を攪拌機、還流冷却管、温度計を備えたフラスコを用いて100℃で、60分間加熱混合し、熔融混合物を冷却後、粉碎して熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた組成物をトランスファー成形機を用いて、金型温度175℃、注入圧力75kg/cm<sup>2</sup>、硬化時間2分の条件で、厚さ3mmの試験片を成形し、180℃で2時間、後硬化して透明な硬化物を得た。

#### 【0044】

##### 実施例2

実施例1において、ラジカル共重合体として製造例2で得られたラジカル共重合体100重量部を用い、「リカシッドHH」を55重量部用いた以外は実施例1と同様に行い透明な硬化物を得た。

#### 【0045】

##### 実施例3

実施例1において、さらに酸化防止剤としてIRGANOX B225(チバ・スペシ

10

20

30

40

50

ヤルティ・ケミカルズ社製)を1重量部用いた以外は実施例1と同様に行い透明な硬化物を得た。

【0046】

比較例1

実施例1において、製造例1で得られたラジカル重合体の代わりにビスフェノールA型エポキシ[東都化成(株)社製「YD-128」]100重量部を用い、「リカシッドHH」を76重量部用いた以外は実施例1と同様に行い、60 で、60分間加熱混合し、熱硬化性樹脂組成物を得た。当該組成物を直ちに脱泡し金型に流し込み、オープン中にて120 で1時間、さらに180 で2時間加熱して透明な硬化物を得た。

【0047】

比較例2

実施例1において、製造例1で得られたラジカル重合体の代わりに3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート[ダイセル化学工業(株)社製「CEL-2021P」]100重量部を用い、「リカシッドHH」を105重量部用い、60 で、60分間加熱混合した以外は実施例1と同様に行い、熱硬化性樹脂組成物を得た。当該組成物を直ちに脱泡し金型に流し込み、オープン中にて120 で1時間、さらに180 で2時間加熱して透明な硬化物を得た。

【0048】

比較例3

実施例1において、ラジカル重合体として製造例3で得られたラジカル重合体100重量部を用いた以外は実施例1と同様に行い、透明な硬化物を得た。

【0049】

表1に硬化物の物性値をまとめて示す。

10

20

【表 1】

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
(A) 成分 (重量部)	製造例 1 で得られたラジカル重合体 100	製造例 2 で得られたラジカル重合体 100	製造例 1 で得られたラジカル重合体 100	YD-128 100	CEL-2021P 100	製造例 3 で得られたラジカル重合体 100
(B) 成分 (重量部)	リカソッド <sup>®</sup> HH 70	リカソッド <sup>®</sup> HH 55	リカソッド <sup>®</sup> HH 70	リカソッド <sup>®</sup> HH 76	リカソッド <sup>®</sup> HH 105	リカソッド <sup>®</sup> HH 70
(C) 成分 (重量部)	TBABr <sup>2)</sup> 0.5	TBABr <sup>2)</sup> 0.5	TBABr <sup>2)</sup> 0.5	TBABr <sup>2)</sup> 0.5	TBABr <sup>2)</sup> 0.5	TBABr <sup>2)</sup> 0.5
酸化防止剤 (重量部)	—	—	IRGANOX B225 1	—	—	—
EG <sup>1)</sup> (重量部)	1	1	1	1	1	1
硬化条件	180℃*2時間					
UV照射前の光線透過率 (%)	86	87	87	87	87	86
UV照射後の光線透過率 (%)	83	83	84	75	84	80
硬化物Tg (°C)	184	156	182	128	189	182
アイソット <sup>®</sup> 衝撃 (kgf/mm <sup>2</sup> )	1.5	1.8	1.5	1.3	1.2	1.5

(A) 成分：ラジカル (共) 重合体、あるいはエポキシ樹脂

(B) 成分：多塩基酸無水物

(C) 成分：硬化促進剤

1) EG：エチレングリコール

2) TBABr：テトラブチルアンモニウムブロマイド

## 【 0 0 5 0 】

以上の結果から、本発明の(A)非ニトリル系のアゾ系化合物を重合開始剤として用いて1分子中に1個以上の脂環式エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)及び必要に応じて使用される当該単量体(a)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体(b)とを(共)重合したラジカル(共)重合体と、(B)多塩基酸無水物、多塩基酸から選ばれた少なくとも1種と、(C)硬化促進剤を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物は、硬化物の透明性とTgが高く、良好な耐光性を有し、耐クラック性にも優れることが明らかである。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 5 1 】

本発明によれば、透明性とTgが高く、良好な耐光性を有し、耐クラック性にも優れた硬化物を与える熱硬化性樹脂組成物が提供される。本発明の熱硬化性樹脂組成物は光素子用封止材として特に好ましく用いられる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-035660(JP,A)  
特開2001-226450(JP,A)  
特開2003-277482(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 59