

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 7 月 31 日 (31.07.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/090690 A1(51) 国際特許分類:
C08G 85/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/074228

(22) 国際出願日: 2007 年 12 月 17 日 (17.12.2007)

(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 2007-014089 2007 年 1 月 24 日 (24.01.2007) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー
ケミカル & インフォメーションデバイス株式
会社 (SONY CHEMICAL & INFORMATION DEVICE
CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大
崎一丁目 1 番 2 号 ゲートシティ大崎イースタ
ワー 8 階 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小室 勝彦 (KO-
MURO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒3228502 栃木県鹿沼市
さつき町 1 2 - 3 ソニーケミカル & インフォメー
ションデバイス株式会社 鹿沼事業所第 2 工場内
Tochigi (JP). 川島 紘 (KAWASHIMA, Tadasu) [JP/JP];
〒3228502 栃木県鹿沼市さつき町 1 2 - 3 ソニー
ケミカル & インフォメーションデバイス株式会社
鹿沼事業所第 2 工場内 Tochigi (JP). 伊東 雅彦 (ITO,
Masahiko) [JP/JP]; 〒3228502 栃木県鹿沼市さつき町
1 2 - 3 ソニーケミカル & インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所第 2 工場内 Tochigi (JP).
増子 大輔 (MASUKO, Daisuke) [JP/JP]; 〒3228502 栃
木県鹿沼市さつき町 1 2 - 3 ソニーケミカル & イン
フォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所第
2 工場内 Tochigi (JP).(74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所
(TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市
多摩区三田 1 - 2 6 - 2 8 ニューウェル生田ビル
2 0 1 号室 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, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, 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), 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, MT, 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

(54) Title: LATENT CURING AGENT

(54) 発明の名称: 潜在性硬化剤

(57) Abstract: Disclosed is a thermocurable composition which comprises an aluminum-chelate latent curing agent that can cationically polymerize and cure a thermocurable compound at a relatively low temperature and within a short period, which ensures satisfactory levels of latency and storage stability, and which shows a sharp exothermic peak in DSC. Specifically disclosed is a thermocurable composition comprising: an aluminum-chelate latent curing agent which is produced by reacting an aluminum-chelating agent with a silsesquioxane-type oxetane derivative in the presence of a water-insoluble or slightly water-soluble cellulose ether to bring the aluminum-chelating agent into a latent state; a trialkoxysilyl-containing coupling agent; and a thermocurable compound, wherein each alkoxy group in the trialkoxysilyl-containing coupling agent has 2 or more carbon atoms.

(57) 要約: 比較的低温で短時間の条件で熱硬化型化合物をカチオン重合硬化させることが可能なアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を含有しながらも、十分な潜在性と貯蔵安定性を確保でき、しかもシャープな DSC の発熱ピークを示す熱硬化型組成物を提供する。アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体を、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下で反応させて潜在化させたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤と、トリアルコキシシリル基含有カップリング剤と、熱硬化型化合物とを含有する熱硬化型組成物における当該トリアルコキシシリル基含有カップリング剤として、各アルコキシ基の炭素数が 2 以上であるものを使用する。

WO 2008/090690 A1

明 細 書

潜在性硬化剤

技術分野

- [0001] 本発明は、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤を含有する熱硬化型組成物であって、組成物中のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の潜在性と貯蔵安定性に優れ、しかもシャープなDSC発熱ピークを示す熱硬化型組成物に関する。

背景技術

- [0002] エポキシ樹脂などの熱硬化型樹脂組成物は、各接着材料、成形材料等として汎用されているが、その硬化剤の一つとして、潜在性イミダゾール系硬化剤が用いられている。この潜在性イミダゾール系硬化剤は、通常の保存状態では硬化能を示さないもので、熱硬化性エポキシ樹脂組成物を良好な取り扱い性と良好な保存安定性を有する一液型硬化組成物とするために広く用いられている。このような潜在性イミダゾール硬化剤の代表的な例としては、エポキシ樹脂を硬化させる能力を有するイミダゾール化合物粒子の表面をエポキシ樹脂硬化物で被覆したマイクロカプセル型のものが知られている。
- [0003] しかし、このようなマイクロカプセル型の潜在性イミダゾール系硬化剤は、その被覆が機械的にも熱的にも比較的安定しているので、硬化反応を開始させるためには180℃以上に加熱加圧する必要があった。このため、近年の低温硬化型のエポキシ樹脂組成物には対応できないという問題があった。
- [0004] そこで、アンチモン等の有毒な助触媒を使用せずとも、低温速硬化性を示す潜在性硬化剤として、共触媒であるシラノール(シランカップリング剤等)と共働してプロトン酸を生成して環状エーテル類(エポキシ化合物やオキセタン化合物)をカチオン開環重合させることのできるアルミニウムキレート剤粒子(母粒子)の表面に、ハイブリダイゼーション法により、アルミニウムキレート剤と反応するヒドロキシル基を有するポリビニルアルコール微粒子(子粒子)を溶融付着させて母粒子表面にポリビニルアルコール被覆層を形成してなるマイクロカプセル型のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤(特許文献1)や、アルミニウムキレート剤と反応しうる官能基を持たないフッ素樹脂系

微粒子(子粒子)を静電付着させた後に、ハイブリダイゼーション法により当該フッ素樹脂系微粒子を溶融一体化して母粒子表面に被覆層を形成してなるマイクロカプセル型アルミニウムキレート系潜在性硬化剤(特許文献2)が提案されている。

[0005] なお、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の硬化工程の詳細は、前述の特許文献1の段落0007～0010に記載されている。

特許文献1:特開2002-368047号公報

特許文献2:特開2002-363255号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1や2に記載されているように、ハイブリダイゼーション法を利用してマイクロカプセル化したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の場合、母粒子に子粒子を衝突溶融させて、あるいは静電付着している子粒子を互いに摩擦溶融させてマイクロカプセル壁を形成しているため、表面に凹凸やムラが生じやすく、安定した硬化特性が得られないという問題があり、硬化条件をコントロールすることが困難であった。また、そのような硬化剤を配合した熱硬化性エポキシ樹脂組成物のDSC(示差熱分析)の発熱ピークに対する重合開始温度が低すぎるため、潜在性が十分とは言い難いものであった。また、よりシャープな発熱ピークを示すことも求められていた。

[0007] 本発明の目的は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、比較的低温で短時間の条件で熱硬化型化合物をカチオン重合硬化させることが可能なアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を含有しながらも、十分な潜在性と貯蔵安定性を確保でき、しかもシャープなDSCの発熱ピークを示す熱硬化型組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、アルミニウムキレート剤とシルセスキオキサン型オキセタン誘導体とを、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下、非水溶媒中で加熱することにより反応させ、沈殿物としてアルミニウムキレート系潜在性硬化剤と、熱硬化型化合物とからなる熱硬化型組成物に、アルコキシ基の炭素数が2以上のトリアルコキシ

シリル基含有カップリング剤を配合することにより、上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、本発明は、アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキシetan誘導体を、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下で反応させて潜在化させたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤と、トリアルコキシシリル基含有カップリング剤と、熱硬化型化合物とを含有する熱硬化型組成物であって、該トリアルコキシシリル基含有カップリング剤の各アルコキシ基の炭素数が2以上であることを特徴とする熱硬化型組成物を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明の熱硬化型組成物は、アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキシetan誘導体を非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下で反応させて潜在化したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を含有する。このアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、従来のイミダゾール系潜在性硬化剤と同様の用途に使用することができ、従って、シランカップリング剤と熱硬化型化合物と併用することにより、低温速硬化性の熱硬化型組成物を与えることができる。ところで、シルセスキオキサン型オキシetan誘導体のオキシetan環は、オキシラン環に比べエーテル酸素の求核性が高く、優れたカチオン重合性を有しているので、アルミニウムキレート剤の作用により開環重合する。また、重合体の一部のアルコキシシリル基は、重合系の微量の水分により加水分解を受け、シラノール基を生じる場合があり、あるいはシルセスキオキサン型オキシetan誘導体中に当初からシラノール基が存在する場合があり、それらのシラノール基がアルミニウムキレート剤と相互作用し、重合物にアルミニウムキレート剤が複合同体化する。次に、重合反応を停止させ、重合物溶液の温度を低下させると、エチルセルロースが溶液中に溶けきれなくなり、重合物の周囲にマイクロカプセル壁を形成する。よって、非水タイプのアルミニウムキレート系硬化剤が潜在化される。従って、常温で液状のアルミニウムキレート剤も潜在性硬化剤として使用可能となる。

[0011] このような、非水タイプのアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、マイクロカプセル壁を溶解すれば、比較的低温で短時間の条件でエポキシ樹脂やオキシetan化合物

等の熱硬化型化合物を硬化させることが可能である。また、このアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は非水溶媒中で製造できるので、不活性化することを避けることができ、硬化性能の低下を抑制することができる。

- [0012] 更に、本発明の熱硬化型組成物は、各アルコキシ基の炭素数が2以上であるトリアルコキシシリル基含有カップリング剤を含有する。そのようなカップリング剤を含有する熱硬化型組成物は、DSC発熱ピークが鋭敏なものとなる。また、発熱開始温度が70℃以上となる。なお、炭素数が1のアルコキシ基(メトキシ基)を有するトリアルコキシシリル基含有カップリング剤を含有する熱硬化型組成物は、発熱開始温度が50～60℃程度に留まり、潜在性や貯蔵安定性が十分とはいえない場合が多いが、そのような炭素数が1のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基含有カップリング剤に、各アルコキシ基の炭素数が2以上であるトリアルコキシシリル基含有カップリング剤を併用すると、熱硬化型組成物の発熱開始温度を高温側にシフトさせることができ、多くの場合、発熱ピーク温度も高温側にシフトさせることができる。

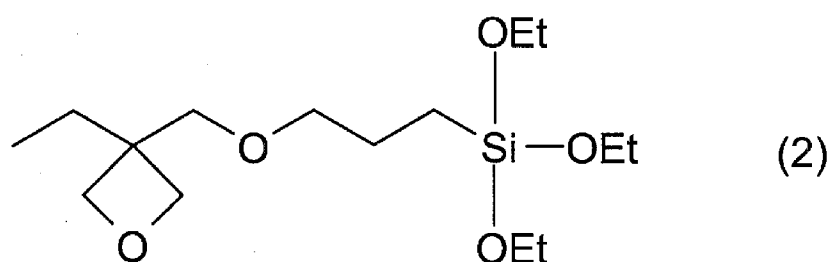
発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明は、アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体を、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下で反応させて潜在化させたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤と、トリアルコキシシリル基含有カップリング剤と、熱硬化型化合物とを含有する熱硬化型組成物である。
- [0014] トリアルコキシシリル基含有カップリング剤は、特開2002-368047号公報の段落0010～0014等に記載されているように、アルミニウムキレート剤と共働して熱硬化性樹脂(例えば、熱硬化性エポキシ樹脂)のカチオン重合を開始させる機能を有する。また、トリアルコキシシリル基含有カップリング剤は、硬化反応後の非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルに残存する不安定で触媒毒にもなり得る水酸基をキャップし、反応系を安定化する機能も有すると考えられる。このようなトリアルコキシシリル基含有カップリング剤の各アルコキシ基は、炭素数が2以上のものであり、好ましいトリアルコキシシリル基としては、トリエトキシシリル基が挙げられる。その他に、トリアルコキシシリル基含有カップリング剤は、分子中に熱硬化性樹脂の官能基に対して反応性を有する基、例えば、ビニル基、スチリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイル

オキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、オキシエタニル基等を有していてもよい。なかでも、エポキシ基及びオキシエタニル基が好ましい。従って、好ましいトリアルコキシシリル基含有カップリング剤としては、分子内にエポキシ基を有するエポキシ系トリアルコキシシリル基含有カップリング剤やオキシエタニル基を有するオキシエタン系トリアルコキシシリル基含有カップリング剤が挙げられる。

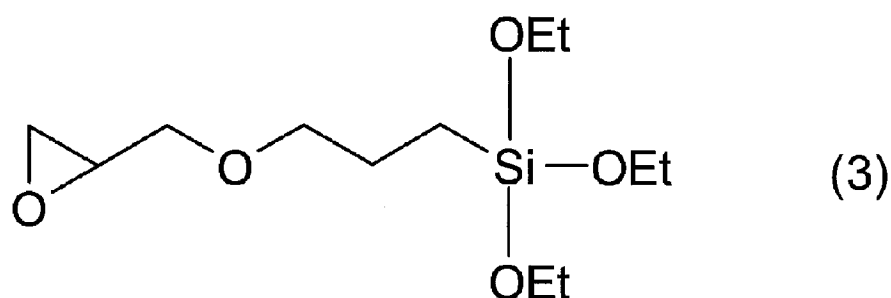
[0015] 特に好ましいオキシエタン系トリアルコキシシリル基含有カップリング剤は、式(2)で表される化合物である。

[0016] [化1]



[0017] また、特に好ましいエポキシ系トリアルコキシシリル基含有カップリング剤は、式(3)で表される化合物である。

[0018] [化2]



[0019] 本発明の熱硬化型組成物におけるトリアルコキシシリル基含有カップリング剤の含有量は、少なすぎると低硬化性となり、多すぎるとその組成物の硬化物の樹脂特性(例えば、貯蔵安定性)が低下するので、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤100重量部に対し好ましくは1~1000重量部、より好ましくは50~500重量部である。

[0020] 本発明の熱硬化型組成物は、各アルコキシ基の炭素数が2以上であるトリアルコキシシリル基含有カップリング剤を含有するが、必要に応じて他のシラン系カップリング

剤を併用してもよい。そのようなシラン系カップリング剤としては、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロ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トリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピ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、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0021] 本発明の熱硬化型組成物を構成する一つの成分であるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体を、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下で反応させて潜在化したものである。この潜在性硬化剤は、低温速硬化性を実現可能なアルミニウムキレート剤を使用しているので、この潜在性硬化剤を配合した熱硬化型樹脂組成物に良好な低温速硬化性を付与することができる。また、アルミニウムキレート剤がエチルセルロースで被覆されているので、この潜在性硬化剤を熱硬化型組成物に配合し、一液剤とした場合でも、熱硬化型組成物の貯蔵安定性を大きく向上させることができる。

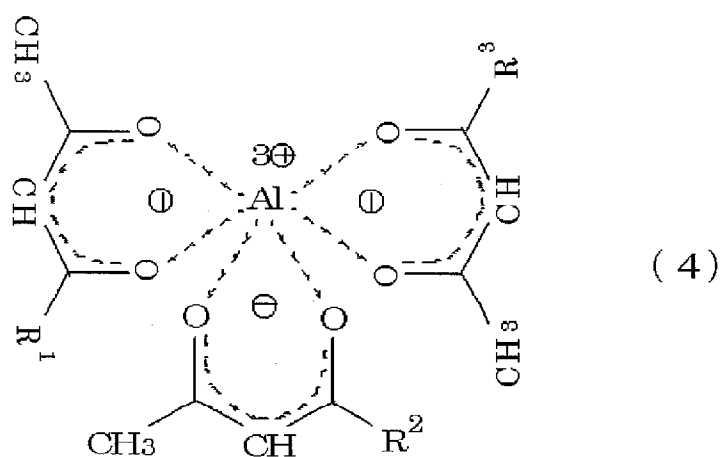
[0022] このアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体の重合体とアルミニウムキレート剤とが複合化したコアの周囲をエチルセルロースのシェルで被覆されている構造のマイクロカプセルとなっている。このようなマイクロカプセルが凝集すると、エチルセルロースマトリックスに、複数のコアが点在している構造となっている場合もある。ここで、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体の重合体は、アルミニウムキレート剤やシルセスキオキサン型オキセタン誘導体の仕込み量、反応温度条件などにより、ダイマー、オリゴマー、それ以上のポリマーと様々な重合度のものが得られるが、重合度10~100のオリゴマーが粒径制御の点で好ましい。

[0023] 本発明で使用するアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の形状は球状が好ましく、その粒子径は硬化性及び分散性の点から、好ましくは1~10 μm であり、より好ましくは2~3 μm である。

[0024] また、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤における、アルミニウムキレート剤に対するシルセスキオキサン型オキセタン誘導体の使用量は、少なすぎるとカプセル化反応が遅くなり、多すぎると硬化剤が固化するので、アルミニウムキレート剤100重量部に対し、好ましくは0.1～500重量部、より好ましくは1～500重量部、特に好ましくは10～500重量部である。また、アルミニウムキレート剤及びシルセスキオキサン型オキセタン誘導体の合計に対する非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの使用量は、少なすぎると粉末とならず、多すぎると硬化性が低下するので、それらの合計100重量部に対し、好ましくは0.1～1000重量部、より好ましくは0.5～500重量部、特に好ましくは1～500重量部である。

[0025] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤におけるアルミニウムキレート剤としては、式(4)に表される、3つの β -ケトエノラート陰イオンがアルミニウムに配位した錯体化合物が挙げられる。

[0026] [化3]



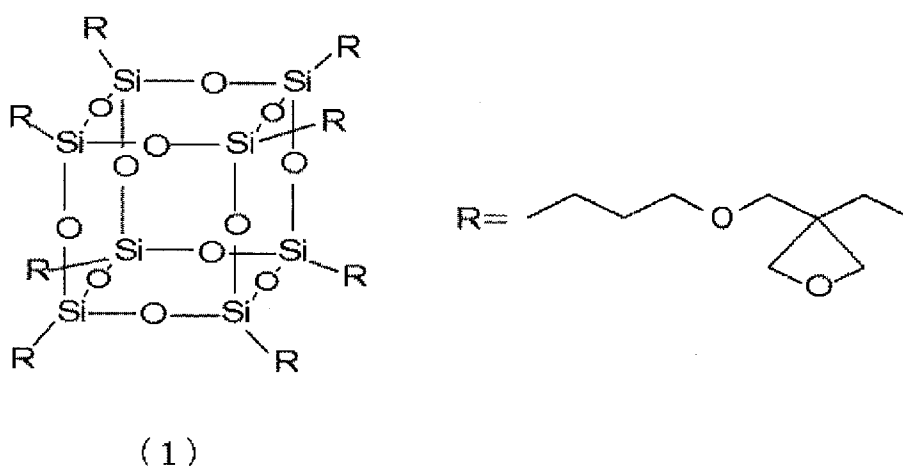
[0027] ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立的にアルキル基又はアルコキシ基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メキシ基、エトキシ基、オレイルオキシ基等が挙げられる。

[0028] 式(4)で表されるアルミニウムキレート剤の具体例としては、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート(ALCH、川研ファインケミカル社)、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート(ALCH-TR、川研ファインケミカル社)、アルミニウムアルキルアセトアセテート・ジイソプロピレート(アルミニウムキレートM、川研ファインケミカル

社)、アルミニウムビスエチルアセトアセテート・モノアセチルアセトネート(アルミニウムキレートD、川研ファインケミカル社)、又はアルミニウムトリスアセチルアセトネート(アルミニウムキレートA(W)、川研ファインケミカル社)が挙げられる。

[0029] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤におけるシルセスキオキサン型オキシセタン誘導体としては、シルセスキオキサン骨格がオキシセタン環を有する少なくとも一つのオキシセタニル基で置換された、式(1)で表される化合物(OX-SQ-H、東亜合成社)を好ましくは95%以上含有するものが挙げられる。式(1)の化合物は、通常、数平均分子量が1000~2000の淡黄色粘調液体であり、汎用有機溶媒に溶解し、エポキシ樹脂やオキシセタン類にも容易に混合しうるものである。なお、シルセスキオキサン型オキシセタン誘導体に加えて、他のオキシセタン誘導体(例えば、ビフェニル型オキシセタン誘導体; OXBP、宇部興産社)を発明の効果を損なわない範囲で併用することができる。

[0030] [化4]



[0031] 式(1)のシルセスキオキサン型オキセタン誘導体は、前述の式(2)のオキセタニルシラン化合物(OXT-610、東亜合成社：沸点125～128℃／1mmHg、粘度7～8 mPa・s(25℃))のアルコキシシリル基をアルカリ又は酸／水存在下で縮合させることにより容易に製造できる。この式(2)の化合物は、前述したように、オキセタン系トリアルコキシシリル基含有カップリング剤として使用することができる。

[0032] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤で使用する非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルとしては、浄水に対する80℃における溶解度が1.0以下のものが好まし

い。溶解度が1.0を超えると有機溶剤に溶解しにくくなるため好ましくない。このような非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルとしては、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等が挙げられ、中でも入手が容易である点からエチルセルロースが好ましい。

[0033] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤とシルセスキオキサン型オキセタン誘導体とを、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下、非水溶媒中で加熱することにより反応させ、反応系を例えば室温まで冷却することにより沈殿物として取得することができる。

[0034] 非水溶媒としては、酢酸エチル等の低級アルキル酢酸エステルや、トルエン等の芳香族溶媒を好ましく使用することができる。加熱温度としては、溶媒の種類等により異なるが、通常50～200℃、好ましくは80～200℃である。加熱時間は、通常1～3時間、好ましくは1～2時間である。非水溶媒の使用量は、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの溶解度等に応じて適宜決定することができる。

[0035] 反応液を冷却後、生成した沈殿物は、濾別し、例えばヘキサンなどの貧溶媒で洗浄し減圧乾燥することにより本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を得ることができる。

[0036] なお、上述したように得られるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、ホモジナイザー(例えば、IKA社)を用いて反応系を攪拌することにより、反応系内において一次粒子径が0.5～10 μm の微粒子として得られるが、反応系外に取り出すと0.5～100 μm の大きさの二次粒子になり易い。このような凝集した比較的大きな潜在性硬化剤を用いた異方性導電接着コーティング液を基板上に塗布すると、塗布装置の塗布口に潜在性硬化剤が引っかかり、コーティング液が十分に塗布されていない線状の模様(塗布スジ)が生ずる場合がある。このような塗布スジの発生は、確実な異方性導電接続の実現の障害となる。そこで、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の凝集した比較的大きな二次粒子については、一次粒子に粉砕する操作が必要となる。

[0037] 粉砕する場合、ハンマーミル、ターボミル、ロールミル、ジェットミルなどを使用することができる。なお、ハンマーミル、ターボミルあるいはロールミルを使用した場合には、潜在性硬化剤の一次粒子そのものが破壊されるおそれがあり、また、ジェットミルを使

用した場合(特開2001-137690号公報参照)には、装置が大掛かりになるため、粉砕コストが増大するという問題がある。

[0038] このため、本発明者らは、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤に対し、反応系から取り出しても凝集し難い性質を付与することを意図して研究を重ねた。その結果、アルミニウムキレート剤とシルセスキオキサン型オキシタン誘導体とを、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下、非水溶媒中で加熱して反応させた後、更にイソシアネート化合物を反応させることにより得られるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、反応系から取り出しても凝集を非常に起こしにくく、凝集したとしても極めて緩慢な条件(例えば、沈降という条件)で一次粒子に粉砕できることを見出した。特に、イソシアネート化合物を反応させた後、更に、エポキシ化合物又はオキシタン化合物を反応させると、凝集がいつそう抑制されることがわかった。

[0039] また、本発明者らは、アルミニウムキレート剤とシルセスキオキサン型オキシタン誘導体とを、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下、非水溶媒中で加熱して反応させる際に、イソシアネート化合物と共にエポキシ化合物又はオキシタン化合物と反応させて得られるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤も、反応系から取り出しても凝集を非常に起こしにくく、凝集したとしても極めて緩慢な条件(例えば、沈降という条件)で一次粒子に粉砕できることを見出した。

[0040] 従って、本発明で使用するアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の好ましい態様は、(a)該潜在化の後に、更にイソシアネート化合物を反応させてなるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤; (b) イソシアネート化合物を反応させた後、更に、エポキシ化合物又はオキシタン化合物を反応させてなるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤; 及び(c) イソシアネート化合物と共に、エポキシ化合物又はオキシタン化合物を反応させて得られるものである。

[0041] なお、イソシアネート化合物のイソシアネート基がアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の微粒子の表面の水酸基と反応すると考えられるため、イソシアネート化合物を反応させることは、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の表面処理をイソシアネート化合物で行っていることに相当すると考えられる。また、エポキシ化合物やオキシタン化合物は、イソシアネート化合物のイソシアネート基とは実質的に反応しないと考えら

れるため、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤によりカチオン重合し、粒子表面に固定されているものと考えられる。

[0042] ここで、イソシアネート化合物は、一分子中に2以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物であり、その具体例としては、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート等を挙げることができる。これらは、トルエン等の有機溶媒で希釈して使用することができる。

[0043] イソシアネート化合物の使用量としては、少なすぎるとイソシアネート化合物を反応させた効果が期待できず、多すぎると硬化剤の反応性を低下させるので、アルミニウムキレート剤100重量部に対し、好ましくは0.1~200重量部、より好ましくは0.1~100重量部である。

[0044] エポキシ化合物は、一分子中に2以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物であり、その具体例としては、エピコート828(ジャパンエポキシレジン社製)等のビスA型エポキシ化合物、エピコート806(ジャパンエポキシレジン社製)等のビスF型エポキシ化合物、HP-4032(大日本インキ社製)等のナフタレン型エポキシ化合物、CEL2021P(ダイセル化学工業社製)等の脂環式エポキシ化合物などを挙げることができる。中でも、反応性が高いという観点から、脂環式エポキシ化合物を好ましく使用することができる。

[0045] エポキシ化合物の使用量としては、少なすぎるとエポキシ化合物を反応させた効果が期待できず、多すぎると硬化剤の反応性を低下させるので、アルミニウムキレート剤100重量部に対し、好ましくは0.1~300重量部、より好ましくは0.1~200重量部である。

[0046] オキセタン化合物は、一分子中に2以上のオキセタニル基を有する多官能オキセタン化合物であり、その具体例としては、OXT-121(東亜合成社製)等のキシリレン型オキセタン、OX-SQ-H(東亜合成社製)等のシルセスキオキササン型オキセタン、OXT-221(東亜合成社製)等のエーテル型オキセタン、エタナコールOXB(宇部興産社製)等のビフェニル型オキセタン、PNOX-723(東亜合成社製)等のフェノールノボラック型オキセタン、OX-SC(東亜合成社製)等のシリケート型オキセタン

などを挙げることができる。中でも、硬化物の耐熱性が高いという観点から、キシリレン型オキシタン、ビフェニル型オキシタン、フェノールノボラック型オキシタンを好ましく使用することができる。

[0047] オキシタン化合物の使用量としては、少なすぎるとオキシタン化合物を反応させた効果が期待できず、多すぎると硬化剤の反応性を低下させるので、アルミニウムキレート剤100重量部に対し、好ましくは0.1～300重量部、より好ましくは0.1～200重量部である。

[0048] 以上のイソシアネート化合物、エポキシ化合物、またはオキシタン化合物を反応させる際、アルミニウムキレート剤とシルセスキオキサン型オキシタン誘導体とを、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下、非水溶媒中で加熱して反応させていた温度で反応させることができる。

[0049] 以上説明したように、シルセスキオキサン型オキシタン誘導体や非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの種類や使用量、アルミニウムキレート剤の種類や使用量、反応条件等を変化させることにより、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の硬化特性をコントロールすることができる。例えば、反応温度を低くすると硬化温度を低下させることができ、反対に、反応温度を高くすると硬化温度を上昇させることができる。

[0050] 熱硬化型組成物におけるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の含有量は、少なすぎると十分に硬化せず、多すぎるとその組成物の硬化物の樹脂特性(例えば、可撓性)が低下するので、熱硬化型化合物100重量部に対し好ましくは1～30重量部、より好ましくは1～20重量部である。

[0051] 本発明の熱硬化型組成物を構成する必須成分の一つである熱硬化型化合物としては、熱硬化型エポキシ樹脂もしくは化合物、熱硬化型尿素樹脂、熱硬化型メラミン樹脂、熱硬化型フェノール樹脂、オキシタン化合物等を使用することができる。中でも、硬化後の接着強度が良好な点を考慮すると、熱硬化型エポキシ樹脂もしくは化合物とオキシタン化合物とを好ましく使用することができる。

[0052] このような熱硬化型エポキシ樹脂もしくは化合物としては、液状でも固体状でもよく、エポキシ当量が通常100～4000程度であって、分子中に2以上のエポキシ基を有するものが好ましい。例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、フェノールノボラッ

ク型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、エステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物等を好ましく使用することができる。また、これらの化合物にはモノマーやオリゴマーが含まれる。中でも、反応性が高い点から、CEL2021 P(ダイセル化学工業社製)等の脂環式エポキシ化合物を好ましく使用することができる。

[0053] オキセタン化合物としては、液状でも固体状でもよく、分子中に2以上のオキセタニル基を有するものが好ましい。例えば、OXT-121、OXT-221、OX-SQ-H(東亜合成社製)を好ましく使用することができる。また、これらの化合物にはモノマーやオリゴマーが含まれる。中でも、反応性及びイオン性不純物濃度が低い点から、OXT-221、OX-SQ-H等を好ましく使用することができる。

[0054] 本発明の熱硬化型組成物は、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤、トリアルコキシシリル基含有カップリング剤、熱硬化型化合物及び必要に応じて添加される他の添加剤とを、常法に従って均一に混合攪拌することにより製造することができる。

[0055] このようにして得られた本発明の熱硬化型組成物は、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤が潜在化しているので、一剤型であるにもかかわらず、保存安定性に優れている。また、潜在性硬化剤がトリアルコキシシリル基含有カップリング剤と共働して、熱硬化型化合物を低温速硬化でカチオン重合させることができる。なお、本発明の熱硬化型組成物に、更に、異方性導電接続用の公知のニッケル粒子等の導電性粒子や、フェノキシ樹脂等の公知の成膜樹脂などを配合することにより、異方性導電組成物として使用することができる。フィルム状に成形すれば、異方導電性フィルムとしても使用することができる。導電性粒子の種類、粒径、配合量、成膜成分の種類、配合量、フィルム厚等は、公知の異方性導電ペーストや異方性導電フィルムと同じ構成とすることができる。代表的な異方性導電ペースト若しくはフィルムの配合例は、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤8～12重量部、フェノキシ樹脂50～80重量部、脂環式エポキシ化合物20～50重量部、エポキシ変性ポリオレフィン5～30重量部、シランカップリング剤1～20重量部、導電性粒子1～20重量部である。その他、必要に応じて溶剤、希釈用モノマーなどを適宜配合することができる。このような異方性導電ペーストや異方性導電フィルムは、150℃で5秒程度の低温短時間接続を可能とし、

導通抵抗も低く、接着強度も良好なものとなる。

実施例

[0056] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

[0057] 参考例1(アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の調製)

冷却管を備えたテフロン(登録商標)製の三口フラスコに、灯油を159.7g、エチルセルロースの10%酢酸エチル溶液を10g、アルミニウムキレート剤(アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート;ALCH、川研ファインケミカル社)の66%トルエン溶液を9.1g、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体(OX-SQ-H、東亜合成社)の66%トルエン溶液を21.2g仕込み、マントルヒーターで加熱し、反応液の温度が120℃に到達した時点で加熱を停止させ、氷浴バスを用いて室温まで冷却した。その結果、沈殿物が生じた。次に、反応液を濾過して沈殿物を捕集し、その沈殿物をヘプタンで3回洗浄し、減圧乾燥し、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤として白色固体10.0g(収率50%)を得た。

[0058] 実施例1～5及び比較例1～2

オキセタン誘導体(DOX(ビス{[1-エチル(3-オキセタニル)]メチル}エーテル)、東亜合成社)3.3g、参考例1の潜在性硬化剤0.2g、及び表1のシランカップリング剤0.8gを、攪拌機を用いて均一に混合することにより、熱硬化型組成物を得た。

[0059] 得られた熱硬化型組成物について、示差熱分析(DSC)装置(DSC-60、島津製作所社製)を用いて熱分析を行い、発熱開始温度(℃)、発熱ピーク温度(℃)、総発熱量(J/g)を測定した。得られた結果を表1に示す。

[0060] [表1]

	シランカップリング剤	発熱開始 温度(℃)	発熱ピーク 温度(℃)	総発熱量 (J/g)
実施例 1	TESOX* ¹	87.8	123.8	327.7
実施例 2	KBE403* ²	92.4	145.9	271.5
比較例 1	A-187* ³	67.6	117	410.1
実施例 3	A-187 : TESOX = 50:50	71.7	111.4	466.4
実施例 4	A-187 : KBE403 = 50:50	72.3	124.4	395
比較例 2	KBM303* ⁴	55.5	91	225.54
実施例 5	KBM303 : TESOX = 50:50	65.8	97.5	440.9

* 1 : 3-エチル-[(トリエトキシシリルプロポキシ)メチル]オキセタン

* 2 : 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

* 3 : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

* 4 : 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

[0061] 表1の実施例1～5及び比較例1～2の結果からわかるように、エチルセルロースでカプセル化すると、アルミニウムキレート系硬化剤に潜在性を付与でき、しかもトリエトキシシリル基を有するシランカップリング剤を添加すると、発熱開始温度を高温側にシフトさせることができるので、アルミニウムキレート系硬化剤の潜在性とそれを含有する熱硬化型組成物の貯蔵安定性を改善できた。また、熱硬化型組成物の発熱ピークはシャープにすることができた。

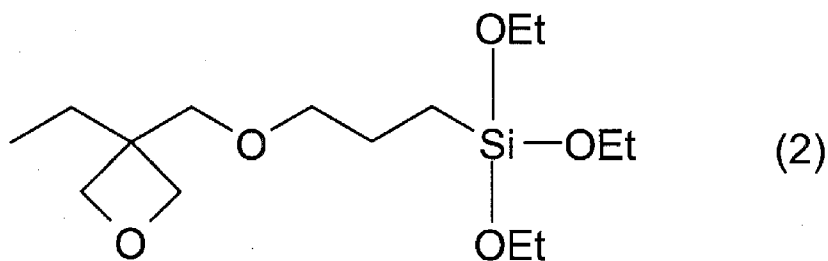
産業上の利用可能性

[0062] 本発明の熱硬化型組成物は、比較的低温で短時間の条件でカチオン重合硬化させることが可能なアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を含有しながらも、十分な潜在性と貯蔵安定性を確保でき、しかもシャープなDSCの発熱ピークを示す。従って、低温硬化可能な電子材料用接着材料等として有用である。

請求の範囲

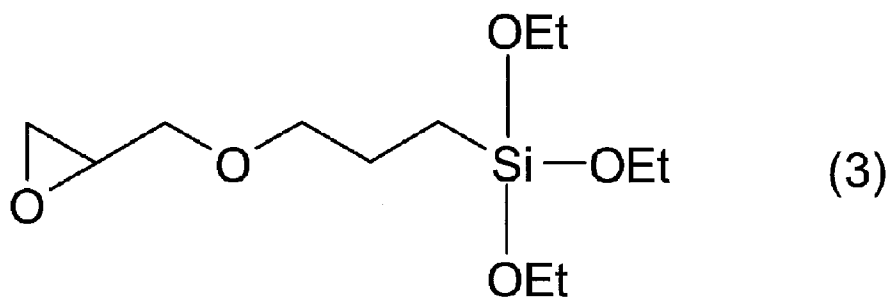
- [1] アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体を、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルの存在下で反応させて潜在化させたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤と、トリアルコキシシリル基含有カップリング剤と、熱硬化型化合物とを含有する熱硬化型組成物であって、該トリアルコキシシリル基含有カップリング剤の各アルコキシ基の炭素数が2以上であることを特徴とする熱硬化型組成物。
- [2] 該トリアルコキシシリル基含有カップリング剤のトリアルコキシシリル基がトリエトキシシリル基である請求項1記載の熱硬化型組成物。
- [3] 該トリアルコキシシリル基含有カップリング剤が、エポキシ系トリアルコキシシリル基含有カップリング剤及び／又はオキセタン系トリアルコキシシリル基含有カップリング剤である請求項1又は2記載の熱硬化型組成物。
- [4] 該オキセタン系トリアルコキシシリル基含有カップリング剤が、式(2)

[化5]



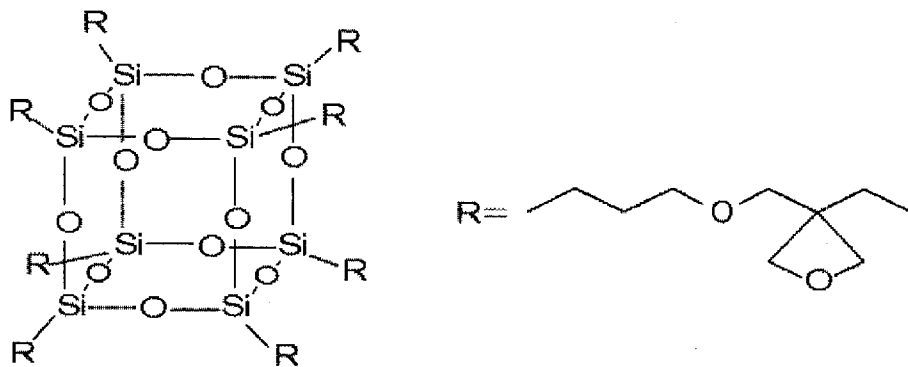
で表される化合物であり、該エポキシ系トリアルコキシシリル基含有カップリング剤が、式(3)

[化6]



で表される化合物である請求項3記載の熱硬化型組成物。

- [5] 熱硬化型組成物におけるトリアルコキシシリル基含有カップリング剤の含有量が、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤100重量部に対し、1～1000重量部である請求項1～4のいずれかに記載の熱硬化型組成物。
- [6] 熱硬化型組成物におけるトリアルコキシシリル基含有カップリング剤の含有量が、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤100重量部に対し、50～500重量部である請求項1～4のいずれかに記載の熱硬化型組成物。
- [7] 熱硬化型化合物が、熱硬化型エポキシ樹脂、熱硬化型尿素樹脂、熱硬化型メラミン樹脂又は熱硬化型フェノール樹脂である請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化型組成物。
- [8] 熱硬化型化合物が、脂環式エポキシ化合物又はオキセタン化合物である請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化型組成物。
- [9] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤が、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルからなる被覆層を有する請求項1～8のいずれかに記載の熱硬化型組成物。
- [10] アルミニウムキレート剤が、3つの β -ケトエノラート陰イオンがアルミニウムに配位した錯体化合物である請求項1～9のいずれかに記載の熱硬化型組成物。
- [11] アルミニウムキレート剤が、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムアルキルアセトアセテート・ジイソプロピレート、アルミニウムビスエチルアセトアセテート・モノアセチルアセトネート、又はアルミニウムトリスアセチルアセトネートである請求項10記載の熱硬化型組成物。
- [12] アルミニウムキレート剤が、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレートである請求項11記載の熱硬化型組成物。
- [13] シルセスキオキサン型オキセタン誘導体が、式(1)
- [化7]



(1)

で表されるオキセタニルシルセスキオキサンを含有するものである請求項1～12のいずれかに記載の熱硬化型組成物。

- [14] 非水溶性又は難水溶性セルロースエーテルが、エチルセルロースである請求項1～13のいずれかに記載の熱硬化型組成物。
- [15] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤が、アルミニウムキレート剤100重量部に対し、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体を0.1～500重量部と、アルミニウムキレート剤及びシルセスキオキサン型オキセタン誘導体の合計100重量部に対し、非水溶性又は難水溶性セルロースエーテル0.1～1000重量部とから構成されている請求項1～14のいずれかに記載の熱硬化型組成物。
- [16] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤が、潜在化の後に、更にイソシアネート化合物を反応させたものである請求項1～15のいずれかに記載の熱硬化型組成物。
- [17] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤が、イソシアネート化合物を反応させた後、更に、エポキシ化合物又はオキセタン化合物を反応させたものである請求項16記載の熱硬化型組成物。
- [18] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤が、イソシアネート化合物と共に、エポキシ化合物又はオキセタン化合物を反応させたものである請求項17記載の熱硬化型組成物。
- [19] イソシアネート化合物が、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、又はナフタレン-1,4-ジイソシアネートである請求項16～18のいずれかに記載の熱硬化型

組成物。

- [20] エポキシ化合物が、ビスA型エポキシ化合物、ビスF型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物又は脂環式エポキシ化合物である請求項17～19のいずれかに記載の熱硬化型組成物。
- [21] オキシタン化合物が、キシリレン型オキシタン、シルセスキオキサン型オキシタン、エーテル型オキシタン、ビフェニル型オキシタン、フェノールノボラック型オキシタン又はシリケート型オキシタンである請求項17～19のいずれかに記載の熱硬化型組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/074228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G85/00 (2006.01) i

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)

C08G85/00

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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 2006/132133 A1 (Sony Chemical & Information Device Corp.), 14 December, 2006 (14.12.06), Par. Nos. [0001], [0007], [0050]; examples; comparative examples; Claims & JP 2007-016202 A	1-21

☐ 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
26 February, 2008 (26.02.08)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2008 (04.03.08)

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（I P C））

Int.Cl. C08G85/00(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08G85/00

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 2006/132133 A1（ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社）2006.12.14、段落【0001】、【0007】、【0050】、実施例、比較例、特許請求の範囲 & J P 2007-016202 A	1～21

☐ 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

26.02.2008

国際調査報告の発送日

04.03.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

船岡 嘉彦

4 J

6958

電話番号 03-3581-1101 内線 3457