

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4034098号
(P4034098)

(45) 発行日 平成20年1月16日(2008.1.16)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int.C1.

F 1

C08G 75/04	(2006.01)	C08G 75/04
C08L 81/02	(2006.01)	C08L 81/02
C08K 5/03	(2006.01)	C08K 5/03
C09J 181/00	(2006.01)	C09J 181/00
C03C 27/10	(2006.01)	C03C 27/10

E

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-82582 (P2002-82582)
(22) 出願日	平成14年3月25日 (2002.3.25)
(65) 公開番号	特開2003-277505 (P2003-277505A)
(43) 公開日	平成15年10月2日 (2003.10.2)
審査請求日	平成16年11月24日 (2004.11.24)

(73) 特許権者	000003296 電気化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 日本橋三井タワー
(72) 発明者	後藤 慶次 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学 工業株式会社 渋川工場内
(72) 発明者	入内島 邦夫 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学 工業株式会社 渋川工場内
(72) 発明者	櫻井 哲也 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学 工業株式会社 渋川工場内

審査官 佐々木 秀次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリエンーポリチオール系光硬化性樹脂組成物

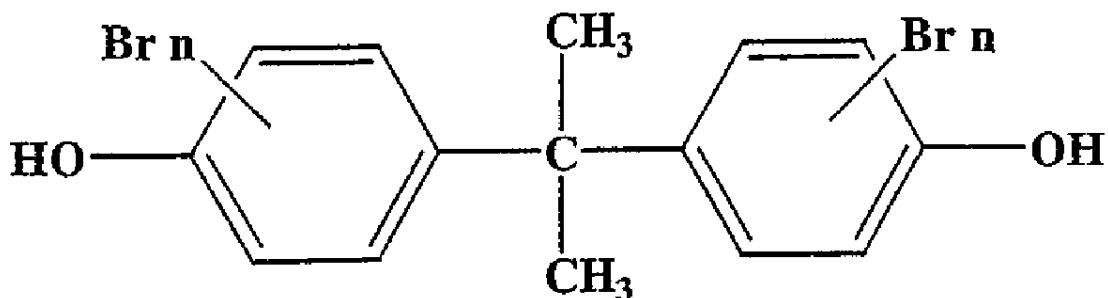
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) ポリエン、(2) ポリチオール、(3) 臭素置換された芳香環を有する化合物を含有してなり、(1) ポリエンと(2) ポリチオールの質量比が49:1~1:49であり、(3) 臭素置換された芳香族を有する化合物が、一般式〔8〕又は一般式〔9〕で表される光硬化性樹脂組成物。

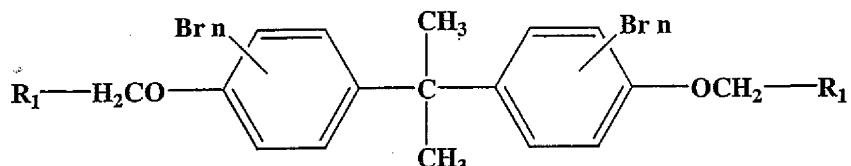
ここで、一般式〔8〕が

【化1】



一般式〔8〕

であり、
一般式〔9〕が
【化2】



一般式〔9〕

であり、これらの式中のnは1又は2の整数で、R1は、ヒドロキシル基、フェニル基、
ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、ハロゲン(弗素を除く)である。また、
上記の臭素置換された芳香環を有する化合物は、前記のポリエンとポリチオールの合計量
100質量部に対して0.1~60質量部である。

【請求項2】

硬化物の屈折率が1.556から1.573である請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1または2記載の光硬化性組成物からなる接着剤。

【請求項4】

請求項1または2記載の光硬化性組成物の硬化物。

【請求項5】

請求項1または2記載の光硬化性組成物を塗布したガラス。

【請求項6】

請求項1または2記載の光硬化性組成物で接着したガラス。

【請求項7】

紫外線を透過する請求項1または2記載の光硬化性組成物。

【請求項8】

紫外線を透過する請求項1または2記載の光硬化性組成物を塗布した紫外線を透過するガラス。

【請求項9】

紫外線を透過する請求項1または2記載の光硬化性組成物で接着した紫外線を透過するガラス。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光硬化性樹脂に関し、さらに詳しくは、ポリエンとポリチオールとを成分として含有する光硬化性樹脂に関する。ここで、「ポリ」とは二官能性以上の多官能性を示す。

【0002】

【従来の技術】

近年、紫外線等の活性光線の照射によって硬化する樹脂組成物が、接着剤、コーティング剤等として各種の分野で用いられるようになってきている。このような光硬化性樹脂組成物のひとつとして、ポリエンとポリチオールとを成分とする樹脂組成物が知られている。 10

【0003】

ポリエンとポリチオールとを成分とする光硬化性樹脂組成物はガラス用及びプラスチック用等の接着剤として、光学部品や電子部品等の各種分野で用いられているが、近年、接着剤としての更なる高機能化の要求が高まり、特に光学部品分野において、高屈折率で、屈折率を高い精度で調整可能な光硬化性樹脂および接着剤が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ポリエンとポリチオールを主成分とし、高屈折率を有し、かつ屈折率を高い精度で調整可能な光硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(1)ポリエン、(2)ポリチオール、(3)臭素置換された芳香環を有する化合物を含有してなり、(1)ポリエンと(2)ポリチオールの質量比が49:1~1:49であり、(3)臭素置換された芳香環を有する化合物が、一般式[8]又は一般式[9]で表される光硬化性樹脂組成物であり、硬化物の屈折率が1.555から1.573である光硬化性樹脂組成物であり、光硬化性組成物からなる接着剤であり、光硬化性組成物の硬化物であり、光硬化性組成物を塗布したガラスであり、光硬化性組成物で接着したガラスであり、紫外線を透過する光硬化性組成物であり、紫外線を透過する光硬化性組成物を塗布した紫外線を透過するガラスであり、紫外線を透過する光硬化性組成物で接着した紫外線を透過するガラスである。 30

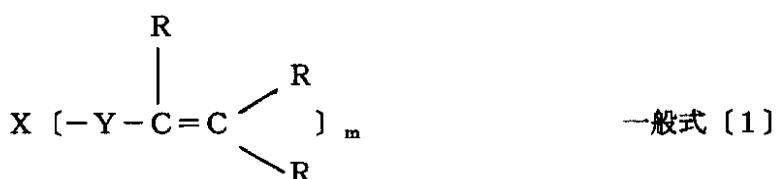
【0006】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する(1)ポリエンとは、下記の一般式[1]で表される物質である。

【0007】

【化1】

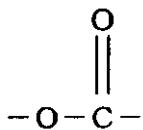


【0008】

式中mは2~6の整数であり、Rは水素原子、炭素数1~8のアルキル基、置換された炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、置換された炭素数1~3のアルコキシ基、フェニル基又は置換フェニル基であり、置換成分はいずれもニトロ基、炭素原子1~8個を有するアルキル基若しくはアルコキシ基、又はハロゲン原子であり、Yは(CH_2)_n(nは0又は1~10の整数)、(OCH_2)_p(pは1~10の整数)、-O-(CH_2)_q(qは1~10の整数)又は、(式2)であり、そしてXはYと結合可能であって、m個の官能基を有する原子団であり、それら官能基とYは、化学的に結合しているものである。 50

【0009】

【化2】



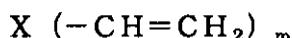
式2

【0010】

更に詳細には、末端又は末端から炭素原子9個以内に1分子当たり2個以上の炭素-炭素不飽和結合を有するアルケン類であり、これらのポリエンのなかで、好ましいポリエンは次の一般式〔2〕、〔3〕及び〔4〕で示されるものである。 10

【0011】

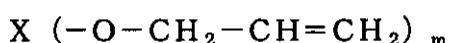
【化3】



一般式〔2〕

【0012】

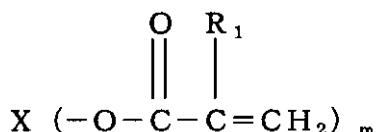
【化4】



一般式〔3〕

【0013】

【化5】



一般式〔4〕

【0014】

〔2〕～〔4〕の式中のX及びmは〔1〕の式に於けるものと同一であり、m個の官能基を有する原子団である。〔4〕の式中のR₁は水素原子又は炭素数1～2のアルキル基である。 30

【0015】

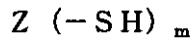
本発明に於いて使用されるポリエンの具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリロキシエタン、ポリオキシプロピレンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。 40

【0016】

第2の成分である(2)ポリチオールは、下記の一般式〔5〕、〔6〕および〔7〕で表される平均分子量が50～15000の物質である。

【0017】

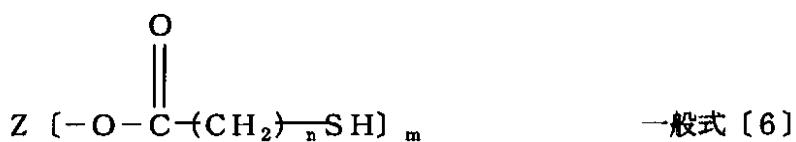
【化6】



一般式〔5〕

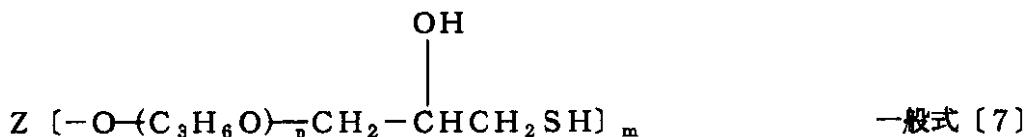
【0018】

【化7】



【0019】

【化8】



【0020】

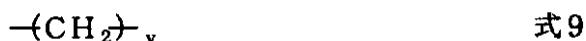
これらの式中のZはm個の官能基を有する有機残基であり、mは2～6の整数であり、n及びpは0又は1～3の整数である。

【0021】

更に、〔5〕、〔6〕及び〔7〕に於いて、Zが（式9）、（式10）、（式11）（ただしvは1～6の整数で、w、x、y、zは0又は1～6の整数である。）、（式12）又は（式13）であるポリチオールが好ましく使用される。

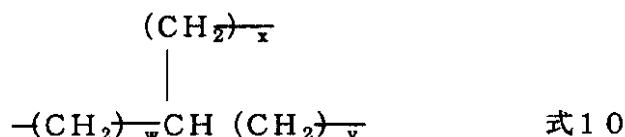
【0022】

【化9】



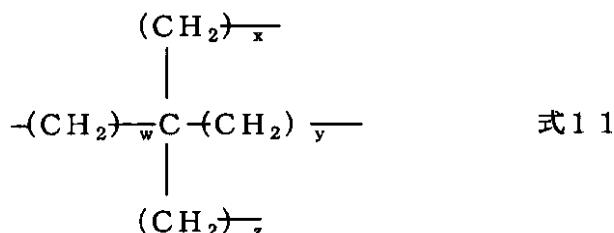
【0023】

【化10】



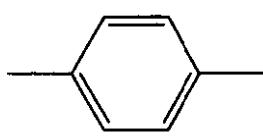
【0024】

【化11】



【0025】

【化12】



式12

【0026】

【化13】

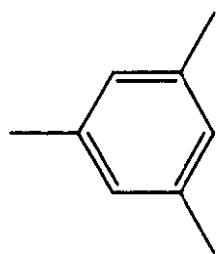
10

20

30

40

50



式13

【0027】

10

特に好ましいポリチオールとしては、ジメルカプトブタンやトリメルカプトヘキサンなどのメルカプト基置換アルキル化合物、ジメルカプトベンゼンなどのメルカプト基置換アリル化合物、チオグリコール酸やチオプロピオン酸などの多価アルコールエステル及び多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物と硫化水素の反応生成物などが挙げられる。

【0028】

本発明に於いて使用されるポリチオールの具体例としては、トリメチロールプロパン・トリス-(-チオプロピネート)、トリス-2-ヒドロキシエチル-イソシアヌレート・トリス- -メルカプトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(-チオプロピオネート)、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタンなどが挙げられる。

【0029】

20

本発明に於いて用いるポリエンとポリチオールの質量比は49:1~1:49の範囲が好ましく、特にポリエン中の二重結合とポリチオール中のチオール基が化学当量であるときが最も好ましい。ここで言う化学当量とは、(ポリエンのモル数 / ポリエン分子が有する二重結合の数)と、(ポリチオールのモル数 / ポリチオール分子が有するSH基の数)が等しいことを意味している。

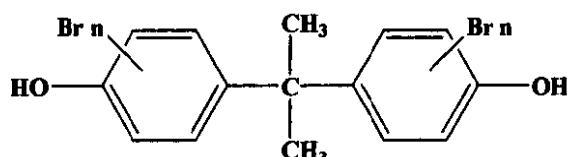
【0030】

次に、(3)臭素置換された芳香環を有する化合物として、下記の一般式〔8〕~〔11〕が知られているが、本発明においては一般式〔8〕又は一般式〔9〕で表されるものを選択する。

【0031】

30

【化14】

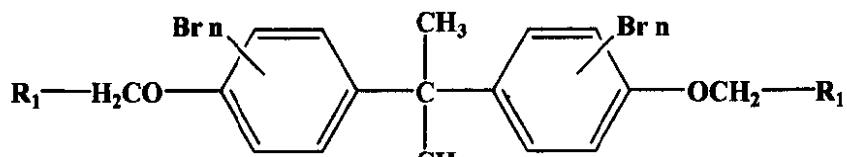


一般式〔8〕

【0032】

【化15】

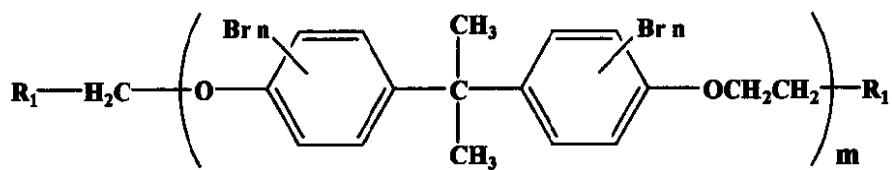
40



一般式〔9〕

【0033】

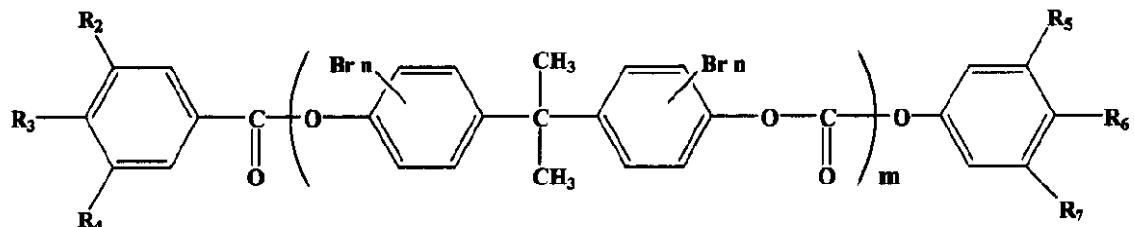
【化16】



一般式 [10]

【0034】

【化17】



10

一般式 [11]

【0035】

これらの式中のnは1又は2の整数で、R₁は、ヒドロキシル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、ハロゲン(弗素を除く)好ましくは臭素、又は、炭素数1から3のアルキル基、又は炭素数1~3のハロゲン(弗素を除く)、好ましくは臭素で置換されたアルキル基、又は炭素数1~3のヒドロキシアルキル基、又は、又は炭素数1~3のハロゲン(弗素を除く)好ましくは臭素で置換されたヒドロキシアルキル基、又はアルコキシ基などである。さらにmは1~4の整数で、R₂~R₇は、水素原子、ヒドロキシル基、フェニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、ハロゲン(弗素を除く)好ましくは臭素、又は、炭素数1から3のアルキル基、アルコキシ基、又は-C(CH₃)₃などである。

20

【0036】

また、上記の臭素置換された芳香環を有する化合物は、前記のポリエンとポリチオールの合計量100質量部に対して、3~40質量部である。あまり多くなると密着性の低下を招き、接着強度が低下するためであり、少なすぎると目的とする高屈折率樹脂が得られないからである。

30

【0037】

また、本発明の樹脂組成物を紫外線や電子線等の活性光線にて硬化させる場合は、光重合開始剤を用いることができる。光重合開始剤は、紫外線や可視光線等の活性光線により増感させて樹脂組成物の光硬化を促進するために配合するものであり、公知の各種光重合開始剤が使用可能である。具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、チオキサントン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、p-クロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルサルファイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、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等が例示できる

40

【0038】

これら光重合開始剤は、1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができ、また、予め、ポリエン又はポリチオール、あるいは、ポリエン及びポリチオールに反応させておくことも可能である。重合開始剤の配合量は、ポリエンとポリチオールの合計量100質量部に対して、0.001~20質量部、好ましくは0.1~15質量部である。

50

【0039】

また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤や酸性リン酸エステル等の密着性向上剤、酸化防止剤、硬化促進剤、染料、充填剤、顔料、チキソトロピー付与剤、可塑剤、界面活性剤、滑剤、帯電防止剤などの添加剤を加えることができる。

【0040】

本発明の組成物は、紫外線等の活性光線の照射によって硬化するものであり、硬化物は高屈折率を有し、接着強度、表面硬化性に優れ、さらに高精度の屈折率調整が可能であるため、光学部品や電子部品の接着や被覆に於いて顯著な効果を示す。

【0041】

10

【実施例】

次に本発明を更に具体的に比較例、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例で断りのない限り部は、質量部を示す。

【0042】

実施例1

ポリエンとして、トリアリルイソシアヌレートを38部、ポリチオールとして、トリメチロールプロパン-トリス-(チオプロピオネート)62部とを混合した硬化性組成物に、テトラブロモビスフェノールA(TBA)(例えば、帝人化成(株)製、ファイヤガード2000)を20部、更に光重合開始剤として、ベンゾインエチルエーテル(例えば、精工化学(株)製、セイクオールBEE)を0.5部添加し、各々溶解するまで十分に攪拌し、高屈折率樹脂作成用組成物を製造した。

20

【0043】

実施例2

ポリエンとして、トリアリルイソシアヌレートを38部、ポリチオールとして、トリメチロールプロパン-トリス-(チオプロピオネート)62部とを混合した硬化性組成物に、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン(例えば、帝人化成(株)製、ファイヤガード3600)を20部、更に光重合開始剤として、ベンゾインエチルエーテル(例えば、精工化学(株)製、セイクオールBEE)を0.5部添加し、各々溶解するまで十分に攪拌し、高屈折率樹脂作成用組成物を製造した。

【0044】

30

実施例3

ポリエンとして、ジアリルマレートを26部、ポリチオールとして、トリス-2-ヒドロキシエチル-イソシアヌレート・トリス-メルカプトプロピオネートを74部とを混合した硬化性組成物に、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン(例えば、帝人化成(株)製、ファイヤガード3600)を30部、更に光重合開始剤として、ベンゾインエチルエーテル(例えば、精工化学(株)製、セイクオールBEE)を0.5部添加し、各々溶解するまで十分に攪拌し、高屈折率樹脂作成用組成物を製造した。

【0045】

実施例4~8

40

実施例1の組成のうち、テトラブロモビスフェノールA(TBA)(例えば、帝人化成(株)製、ファイヤガード2000)を5~30部の範囲で、表2に示す様に配合し、実施例1と同様の手法にて高屈折率樹脂作成用組成物を製造した。

【0046】

比較例1

ポリエンとして、トリアリルイソシヌレネットを38部、ポリチオールとして、トリメチロールプロパン-トリス-(チオプロピオネート)62部とを混合した硬化性組成物に、光重合開始剤として、ベンゾインエチルエーテル(例えば、精工化学(株)製、セイクオールBEE)を0.5部添加し、各々溶解するまで十分に攪拌し、樹脂作成用組成物を製造した。

50

【0047】

比較例2

ポリエンとして、トリアリルイソシアヌレートを38部、ポリチオールとして、トリメチロールプロパン-トリス-(γ -チオプロピオネート)62部とを混合した硬化性組成物に、テトラブロモビスフェノールA(TBA)(例えば、帝人化成(株)製、ファイヤガード2000)を2.5部、更に光重合開始剤として、ベンゾインエチルエーテル(例えば、精工化学(株)製、セイクオールBEE)を0.5部添加し、各々溶解するまで十分に攪拌し、樹脂作成用組成物を製造した。

【0048】

比較例3

10

ポリエンとして、トリアリルイソシアヌレートを38部、ポリチオールとして、トリメチロールプロパン-トリス-(γ -チオプロピオネート)62部とを混合した硬化性組成物に、テトラブロモビスフェノールA(TBA)(例えば、帝人化成(株)製、ファイヤガード2000)を70部、更に光重合開始剤として、ベンゾインエチルエーテル(例えば、精工化学(株)製、セイクオールBEE)を0.5部添加し、各々溶解するまで十分に攪拌し、高屈折率樹脂作成用組成物を製造した。

【0049】

比較例4

ポリエンとして、トリアリルイソシアヌレートを23部、ポリチオールとして、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン77部とを混合した硬化性組成物に、2,2-ビス(4-ジグリシジルエーテルジフェニル)プロパンを100部、更に光重合開始剤として、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(例えば、チバガイギー社製、イルガキュア-651)を0.5部添加し、各々溶解するまで十分に攪拌し、樹脂作成用組成物を製造した。

20

【0050】

上記実施例及び比較例で得られた組成物につき、下記の性能評価を行い、その結果を表1及び表2に示した。

【0051】

(1) 硬化物屈折率

得られた組成物に、集光型の無電極放電ランプを用いて紫外光(365nm)を照射することで、10mm×10mm、厚さ3mmの形状の樹脂硬化物を作成し、アッペ式屈折率計により、25に於ける屈折率を測定した。

30

【0052】

(2) 引張剪断接着強さ

温度23、湿度50%の環境下でJIS K-6850に従い、1枚のガラス試験片(25mm×25mm、厚さ2mm)の片面に得られた組成物を塗布し、もう一枚の同形状であるガラス試験片をラップ長12.5mm、接着膜厚10μmになる様に貼り合わせた。これを集光型の無電極放電ランプを用いて紫外光(365nm)をガラス片越しに照射することで組成物を硬化させ、接着した。加えて、両ガラス片の裏側に常温硬化型二液アクリル系接着剤(例えば、電気化学工業(株)製、ハードロックC323-03)で鉄試験片(100mm×25mm、厚さ1.6mm)を接着後、温度23、湿度50%の環境下で約1時間養生したものを引張剪断接着強さ測定用試料とした。引張剪断接着強さ(単位:MPa)は、温度23、湿度50%の環境の下、引張速度10mm/分で測定した。

40

【0053】

(3) 光透過率

1枚の石英ガラス試験片(10mm×40mm、厚さ1mm)の片面に得られた組成物を塗布し、もう一枚の同形状である石英ガラス試験片を樹脂膜厚10μmになる様に貼り合わせた。これを集光型の無電極放電ランプを用いて紫外光(365nm)を石英ガラス越しに照射することで組成物を硬化させ、接着して光線透過率測定用試料とした。光透過率は、分光光度計(島津製作所(株)製、UV-210A)を用い、波長が400nmと550nmでの

50

透過率を測定した。また、リファレンスとして同石英ガラス試験片の間にイオン交換水を挟んだものを用いた。

【0054】

(4) 表面硬化性

1枚のガラス試験片(25mm×25mm、厚さ2mm)の片面に得られた組成物を塗布し、もう一枚の同形状であるガラス試験片を樹脂膜厚10μmになる様に貼り合わせた。これを集光型の無電極放電ランプを用いて紫外光(365nm)をガラス片越しに照射することで組成物を硬化させ、接着して表面硬化性測定用試料とした。表面硬化性を評価する方法は、接着はみ出し部を指で押してみるとおり、次に示す判定基準で評価した。

判定： タック無し、 タック有り、 ×未硬化

10

【0055】

【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	比較例 4
屈折率(n_D)	1.567	1.567	1.565	1.555	1.555	—	1.563
引張剪断接着強さ(MPa)	3.0	3.0	2.9	3.0	3.0	—	1.9
光透過率(%) 400nm	100	100	100	100	100	95	98
	100	99	100	100	100	93	97
表面硬化性	○	○	○	○	○	×	○

備考：比較例3は、硬化不良。

【0056】

【表2】

20

	比較例 1	比較例 2	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 <u>1</u>	実施例 7	実施例 8
TBA添加 質量部	0	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
屈折率 (Np)	1.555	1.555	1.558	1.561	1.564	1.567	1.570	1.573

10

20

30

【0057】

【発明の効果】

本発明のポリエン、ポリチオール及び臭素置換された芳香環を有する化合物とを有する光硬化性樹脂組成物は、紫外線等の活性光線の照射によって硬化するものであり、硬化物は高屈折率を有し、接着強度、表面硬化性に優れ、さらに高精度の屈折率調整が可能であるため、光学部品や電子部品の接着や被覆に於いて、被着体と光硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率の一一致、あるいは整合が要求される用途において顕著な効果を示す。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-182002(JP,A)
特開2001-194510(JP,A)
特開平10-330450(JP,A)
特開平03-243626(JP,A)
特開2003-238904(JP,A)
特開平07-082376(JP,A)
特開平07-003025(JP,A)
特開平09-111189(JP,A)
特開2000-102933(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 75/04
C08L 81/02
C09J 181/00
C08K 5/03