

# 光硬化型接着剤の概要と 光アニオン硬化、光硬化型黒色接着剤

2019年8月30日  
第29回フォトポリマー講習会  
於：東京理科大学 神楽坂キャンパス  
株式会社スリーボンド  
研究開発部 技術マーケティング部  
技術開発課 大槻 直也

## アウトライン

- 光硬化型接着剤の概要
  - ラジカル硬化系、カチオン硬化系の長所・短所
  - 影部硬化性の付与
- 光アニオン硬化の特徴
  - シアノアクリレート系
  - エポキシ系
- 光硬化型黒色接着剤
- まとめ

# 光硬化型接着剤の使用例

ThreeBond

DCモータ  
モータマグネットの接着  
●導気性紫外硬化性樹脂/プライマー  
スリーボンド1355D/スリーボンド1390E

液晶パネルのエンドシール  
紫外線硬化性樹脂 スリーボンド3026シリーズ  
速硬化

液晶  
FPCとITO接続部の保護  
紫外線硬化性樹脂 スリーボンド3027D  
低温度  
リペア性  
FPC  
ヒートシールコネクタ部材

レンズ群の固定  
●紫外線硬化性樹脂  
スリーボンド3017シリーズ  
対物レンズ  
シリンダリカルレンズ  
コーティングレンズ  
ビームスプリッタ  
立ち上げミラー  
コレクターレンズ

フォトディテクター  
フォトディテクターの固定  
●紫外線硬化性樹脂  
スリーボンド3114  
高精度  
精密固定用樹脂

レーザーダイオードの固定  
レーザーダイオード  
●導気性紫外硬化性樹脂  
スリーボンド3065E  
導電性確保

ThreeBond Co. Ltd.

5

# 光硬化型接着剤の分類と特徴

ThreeBond

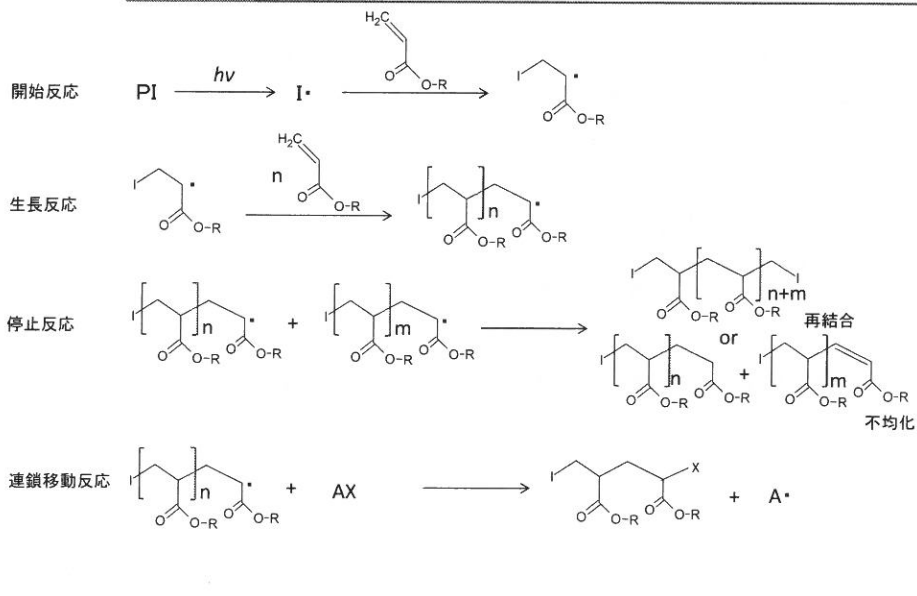
項目	光ラジカル重合系	光カチオン重合系	光アニオン重合系
主成分	アクリレート	エポキシ	エポキシ
重合開始種	光ラジカル発生剤	光酸発生剤	光塩基発生剤
硬化阻害	あり(酸素)	あり(水分)	なし
部材影響	なし	酸腐食	なし
暗反応性	なし	あり	あり
硬化収縮	大	小	小
硬化速度	速	中庸	遅

ThreeBond Co. Ltd.

6



・光ラジカル重合(補足資料)



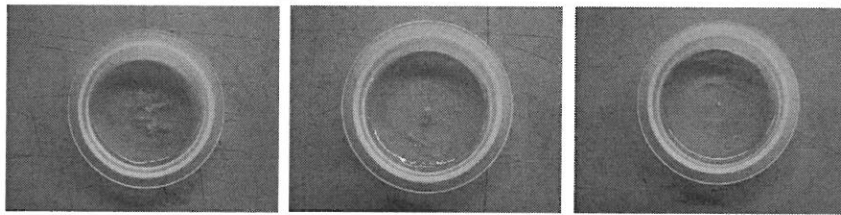
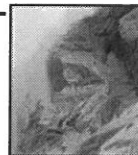
ThreeBond Co. Ltd.

9

酸素阻害とその対策例 (開始剤量)

単官能アクリルモノマー 100部  
 Irgacure1173(開始剤)  
 照射条件: 100 mW/cm<sup>2</sup> × 20 sec  
 (水銀キセノンランプ)

表面タック確認



開始剤: 1部	3部	5部
有る	付着物	無し
少	開始剤量	多

酸素阻害低減

■ 開始剤の量・種類など、種々の方法により酸素阻害の影響を低減できる

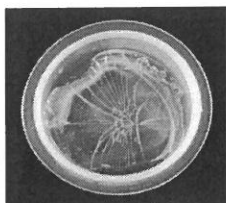
ThreeBond Co. Ltd.

10

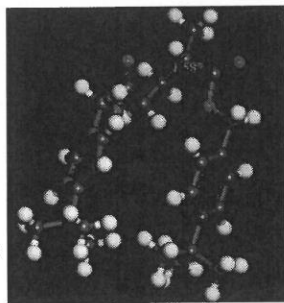
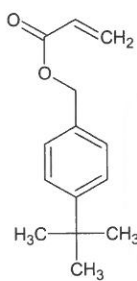
## アクリレート類のラジカル硬化の問題点

体積収縮が大きい

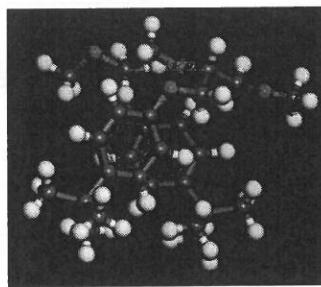
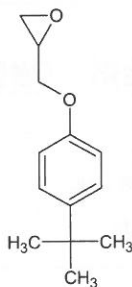
- ・接着力低下の原因
- ・クラック、反りの原因



硬化前の分子の重心間距離は約7Å



結合距離: 約1.5Å



結合距離: 約3.6Å

ThreeBond Co. Ltd.

11

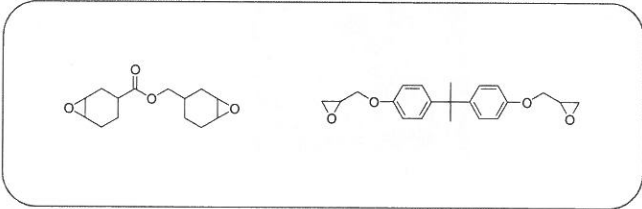
## 光硬化型接着剤の分類と特徴

項目	光ラジカル重合系	光カチオン重合系	光アニオン重合系
主成分	アクリレート	エポキシ	エポキシ
重合開始種	光ラジカル発生剤	光酸発生剤	光塩基発生剤
硬化阻害	あり(酸素)	あり(水分)	なし
部材影響	なし	酸腐食	なし
暗反応性	なし	あり	あり
硬化収縮	大	小	小
硬化速度	速	中庸	遅

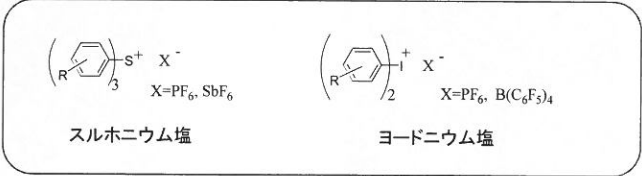
ThreeBond Co. Ltd.

12

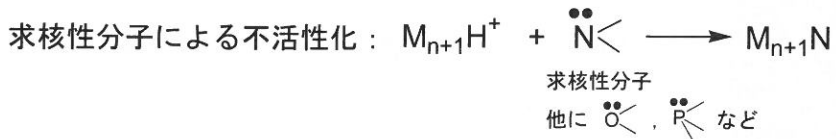
・エポキシ樹脂



・光カチオン開始剤 (樹脂に対し 1 ~ 3 w%)

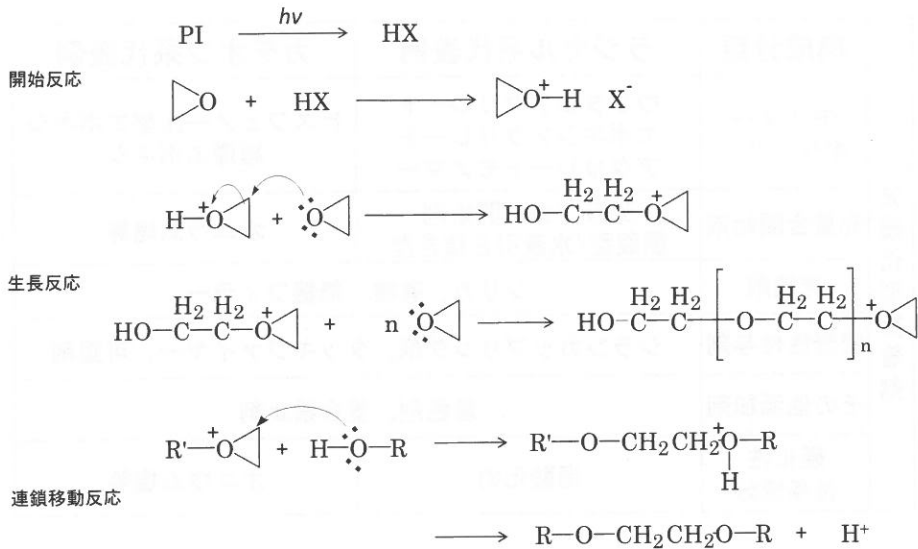


光カチオン重合機構



- 2分子停止が起こらず、光照射終了後の暗反応性がある
- 水の存在や、接着部材に求核性がある場合、重合阻害がおこる

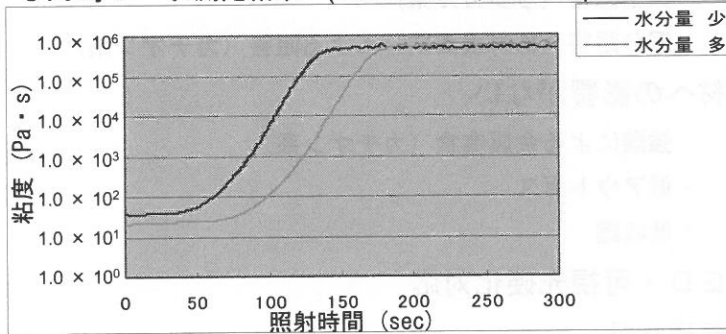
・光カチオン重合(補足資料)



エポキシ原料中の水分による硬化阻害

ビスフェノール型エポキシ樹脂+オニウム塩系光カチオン開始剤

UVレオメータ測定結果 (10 mW/cm<sup>2</sup>, 膜厚30 μm)



- 安定した硬化挙動のためには樹脂中、硬化雰囲気中の水分管理が重要
- 接着対象の塩基性(ポリアミド等)や、汚れ残留(アルカリ性界面活性剤等)に注意が必要

## 光硬化型接着剤構成成分

ThreeBond

	構成分類	ラジカル系代表例	カチオン系代表例
光硬化型接着剤	モノマー オリゴマー	ウレタンアクリレート エポキシアクリレート アクリレートモノマー	ビスフェノール型エポキシ 脂環エポキシ
	光重合開始剤	光ラジカル開始剤 開裂型/水素引き抜き型	オニウム塩等
	充填剤	シリカ、有機・無機フィラー	
	密着性付与剤	シランカップリング剤、タッキファイヤー、可塑剤	
	その他添加剤	着色剤、重合禁止剤	
	硬化性付与成分	過酸化物	オニウム塩等

ThreeBond Co. Ltd.

17

## 光硬化型接着剤への要望

ThreeBond

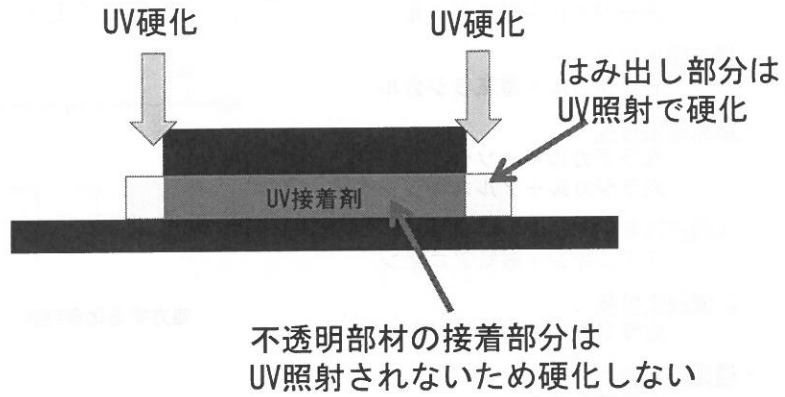
- 硬化阻害がない
  - ※硬化阻害の代表例
    - ・酸素阻害（ラジカル系）
    - ・湿分阻害、部材表面成分による阻害（カチオン系）
- 部材への影響がない
  - ・強酸による金属腐食（カチオン系）
  - ・低アウトガス
  - ・低収縮
- LED・可視光硬化対応
- 影部硬化性

ThreeBond Co. Ltd.

18

## 影部硬化性の付与

ThreeBond

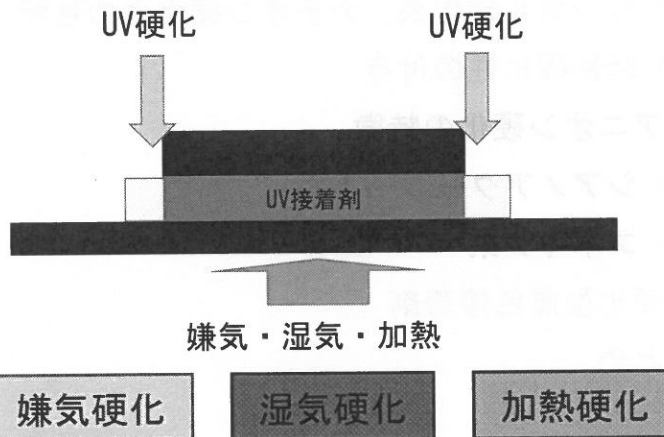


ThreeBond Co. Ltd.

19

## 影部硬化性の付与

ThreeBond



影部硬化性を付与し、光の届かない部位も硬化させる

ThreeBond Co. Ltd.

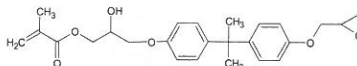
20

## 種々の影部硬化性の付与方法

ThreeBond

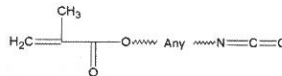
### ・加熱硬化付与

光ラジカル+熱アニオン  
光カチオン+熱カチオン  
光ラジカル+熱ラジカル



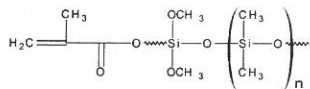
### ・嫌気硬化付与

光ラジカル+嫌気ラジカル



### ・湿気硬化付与

光ラジカル+イソシアネート  
光ラジカル+アルコキシシラン



### ・光瞬間接着剤

光アニオン+湿気アニオン

### ・二液硬化付与

光ラジカル+二液ラジカル

処方する化合物例

### ・遅延硬化型

光遅延カチオン  
光遅延アニオン

ThreeBond Co. Ltd.

21

## アウトライン

ThreeBond

- 光硬化型接着剤の概要
  - ▶ ラジカル硬化系、カチオン硬化系の長所・短所
  - ▶ 暗部硬化性の付与
- 光アニオン硬化の特徴
  - ▶ シアノアクリレート系
  - ▶ エポキシ系
- 光硬化型黒色接着剤
- まとめ

ThreeBond Co. Ltd.

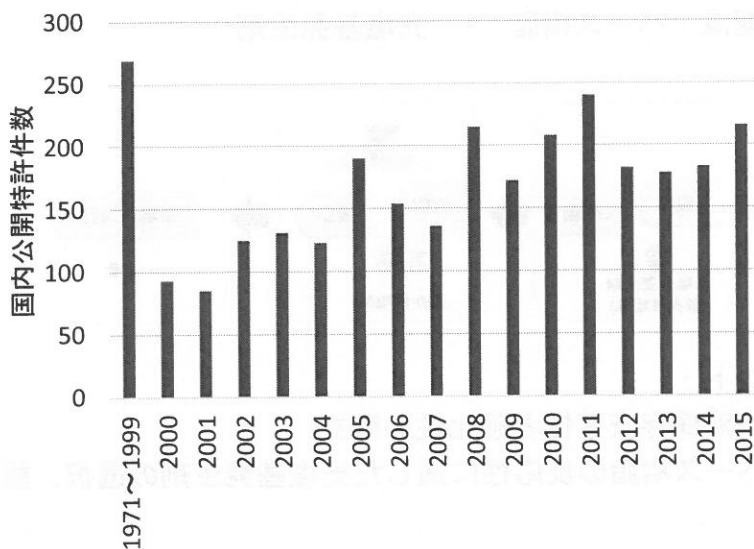
22

光アニオン重合を用いた接着剤の位置づけ

	光ラジカル系	光カチオン系	光アニオン系
主成分	アクリレート	エポキシ	エポキシ シアノアクリレート
位置づけ	スタンダード	高性能品	特殊品
特徴	速硬化 ゲル～ゴム～高硬度 まで種々の物性	高接着 高耐久	既存系にない 独自の特徴

アニオン系は発展途上  
 既存のラジカル、カチオン系で実現困難だった用途向けに開発  
 Ex. 影部の硬化、酸腐食、硬化不良のないエポキシ系

国内公開特許件数 (光塩基 or 光アニオン)



## 光硬化型接着剤の分類と特徴

ThreeBond

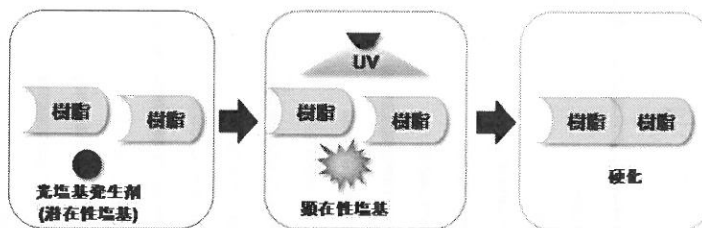
項目	光ラジカル重合系	光カチオン重合系	光アニオン重合系	
主成分	アクリレート	エポキシ	エポキシ	ソノアクリレート
重合開始種	光ラジカル発生剤	光酸発生剤	光塩基発生剤	光塩基発生剤
硬化阻害	あり(酸素)	あり(水分)	なし	なし
部材影響	なし	酸腐食	なし	なし
暗反応性	なし	あり	あり	あり
硬化収縮	大	小	小	大
硬化速度	速	中庸	遅	速
			2012年発表	1998年発売

ThreeBond Co. Ltd. 25

## 光アニオン硬化接着剤組成

ThreeBond

基本組成：ベース樹脂 + 光塩基発生剤



ポイント：

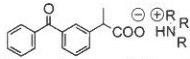
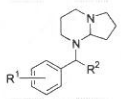

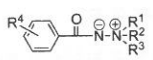
- 一液保存安定性と硬化性の両立
- ベース樹脂の反応性に適した光塩基発生剤の選択、設計

ThreeBond Co. Ltd.

26

# 光塩基発生剤の例

ThreeBond

分類	一般式	発生可能な塩基種
カーバメート	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1\text{N} \\   \\ \text{R}^2 \end{array} \text{COO-X}$	1, 2級アミン
カルボキシレート		1~3級アミン, アミジン
四級アンモニウム	$\begin{array}{c} \text{R}^2 \text{ R}^1 \\   \quad   \\ \text{R}^3 \text{N}^{\oplus} \text{R}^4 \\   \\ \text{Y}^{\ominus} \end{array}$	3級アミン, アミジン
アミジン前駆体		アミジン
メタロセン		シクロペンタジエニルアニオン
アミンイミド		3級アミン

Suyama, K.; Shirai, M. *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, 194-209 (総説) より抜粋

ThreeBond Co. Ltd.

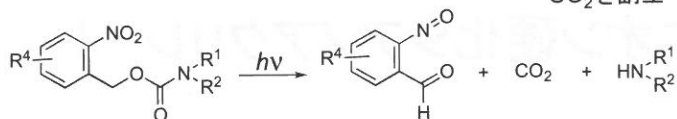
27

# 光塩基発生剤の例

ThreeBond

## カーバメート類

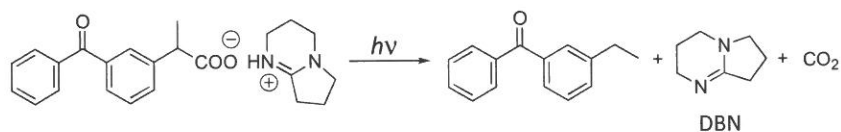
- ・ 1級 or 2級アミンを生成
- ・ CO<sub>2</sub>を副生



Cameron, J. F.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4303-4313.

## カルボキシレート類

- ・ 1~3級アミン, アミジンを生成
- ・ CO<sub>2</sub>を副生

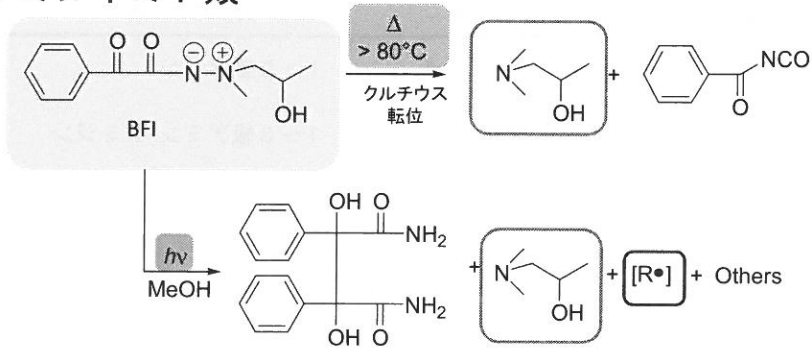


Arimitsu, K.; Endo, R. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2010, 23, 135-136.

ThreeBond Co. Ltd.

28

アミンイミド類



M. Kirino, I. Tomita, *Macromolecules*, **43**, 8821-8827 (2010)

M. Kirino, I. Tomita, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **50**, 1556-1563 (2012)

- ・UV照射により三級アミンを発生(光塩基発生剤)
- ・UV照射中は光ラジカル重合開始能力のあるラジカルを発生(光ラジカル開始剤)
- ・80°C以上の加熱により三級アミンとイソシアナートを発生(熱塩基発生剤)

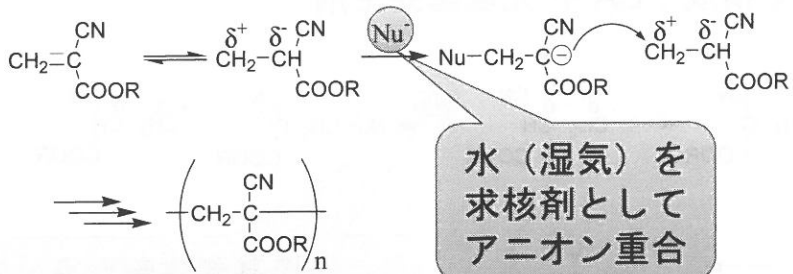
光アニオン硬化シアノアクリレート

(光瞬間接着剤)

## 一般的なシアノアクリレート(CA)接着剤

ThreeBond

基本構成：α-シアノアクリレート(CA)単独



いわゆる「瞬間接着剤」

長所：室温数秒で硬化し強力に接着

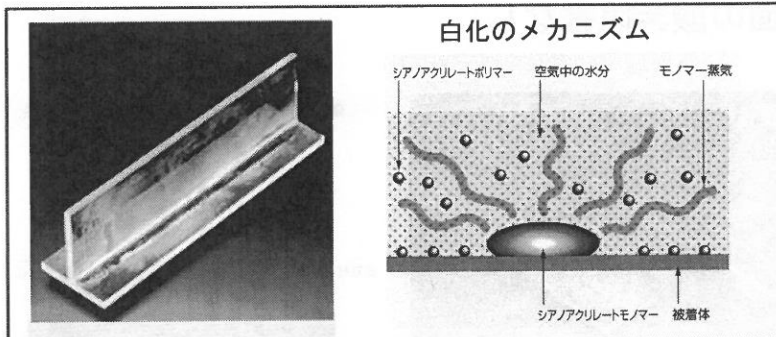
ThreeBond Co. Ltd.

31

## 一般的なCA接着剤の短所

ThreeBond

- ・ 厚膜硬化ができない
- ・ 白化現象の発生

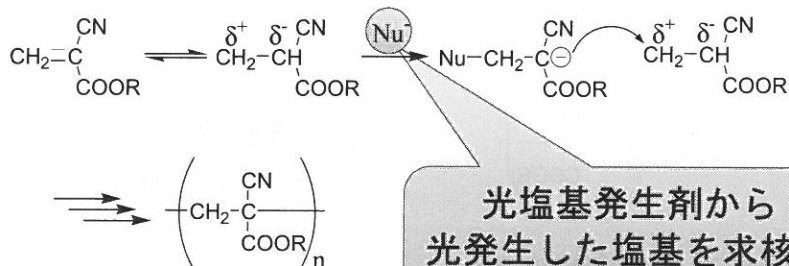


ThreeBond Co. Ltd.

32

# 光硬化シアノアクリレート(CA)

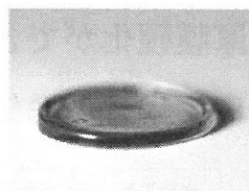
基本構成：CA + 光塩基発生剤



光塩基発生剤から  
光発生した塩基を求核剤  
としてアニオン重合

## 光硬化CA接着剤の利点

- ・ 光照射により白化せず秒速硬化
- ・ 光照射により厚膜硬化が可能
- ・ 未露光接着部分は湿気硬化する
- ・ 表面の酸素阻害なし



光硬化性瞬間接着剤硬化物

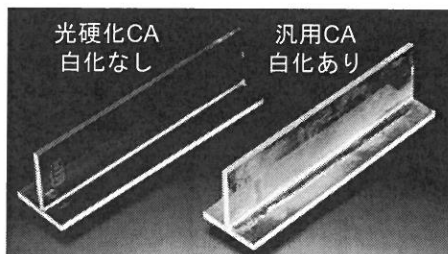
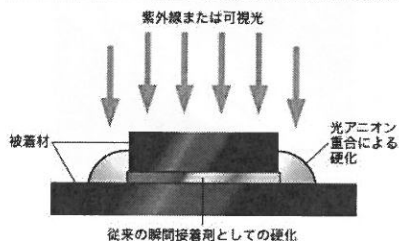


図1 光照射による硬化と瞬間接着剤としての硬化



## ThreeBond 1771E 代表性能

ThreeBond

項目	1771E	備考
外観	黄色透明	
粘度	2 mPa·s	
光硬化条件	紫外線硬化	1.0 J/cm <sup>2</sup> 4kW 高压水銀灯
	可視光硬化	0.04 J/cm <sup>2</sup> 250W ハロゲンランプ
セットタイム(湿気硬化)	NBR/NBR	2 sec
	鉄/鉄	3 sec
引張せん断 接着強さ (湿気硬化)	鉄/鉄	15.1 MPa
	アルミ/アルミ	10.6 MPa
	PET/PET	12.4 MPa 材料破壊
ガラス転移点	TMA法	124 °C 0~100°C



用途：種々の接着  
 ・光学レンズ周辺  
 ・装飾材料  
 ・小型モーター嵌合

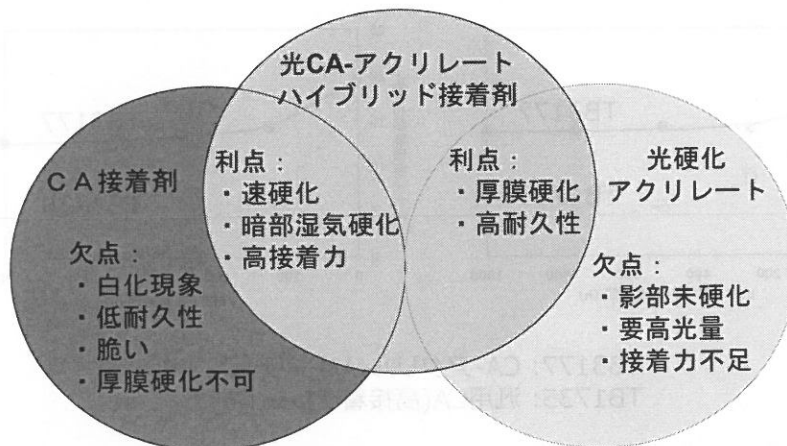
ThreeBond Co. Ltd.

35

## 光硬化CAと光硬化アクリレートのハイブリッド

ThreeBond

- ・アニオン重合とラジカル硬化のハイブリッド
- ・それぞれの欠点を改善し利点を兼ね備える
- ・湿気硬化付与UV硬化アクリレートともいえる



ThreeBond Co. Ltd.

36

## Threebond 3177の性状

ThreeBond

### 光CA-アクリレートハイブリッド接着剤(Threebond 3177)

項目		TB3177
外観		淡黄色透明
粘度		1200 mPa·s
光硬化条件 (4 kW 高圧水銀灯)		1.0 J/cm <sup>2</sup>
セットタイム (湿気硬化)	NBR/NBR	20 sec
	鉄/鉄	90 sec

ThreeBond Co. Ltd.

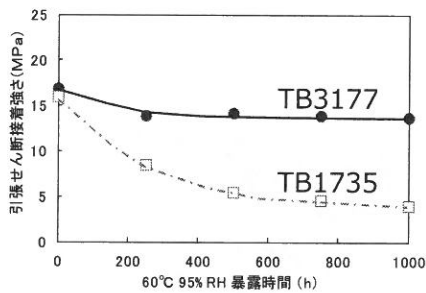
37

## ハイブリッド系の耐久性: 湿気硬化CAとの比較

ThreeBond

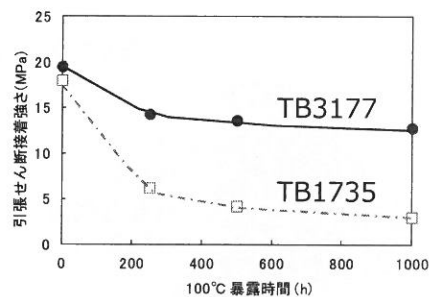
### 耐湿性(60°C, 95%)

(アルミ/アルミ 引張せん断接着強さ)



### 耐熱性(100°C)

(鉄/鉄 引張せん断接着強さ)



TB3177: CA-アクリルハイブリッド  
TB1735: 汎用CA(高接着グレード)

ThreeBond Co. Ltd.

38

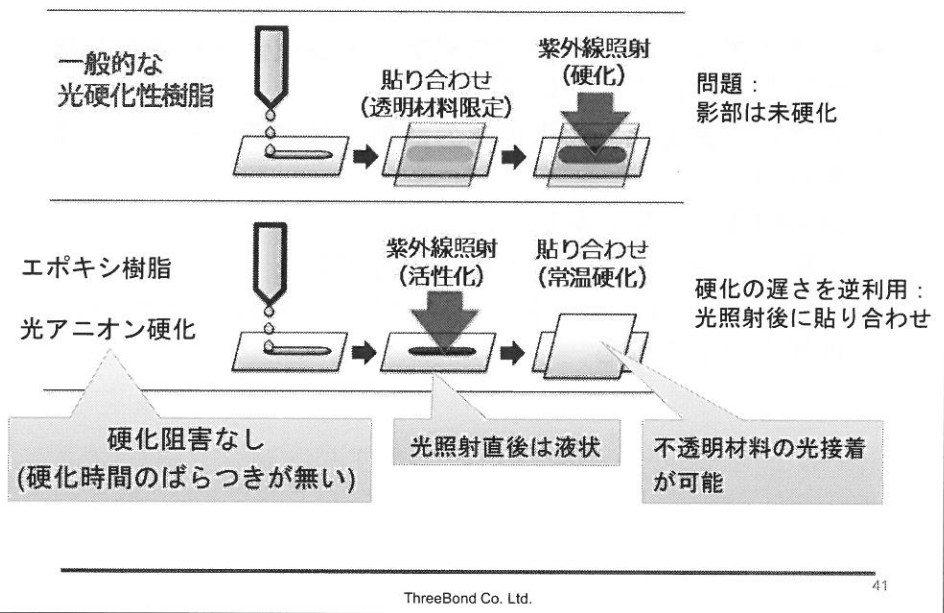
## 光硬化CA接着剤 まとめ

- シアノアクリレート(CA)の光アニオン重合を利用した接着剤が実用化されている
- 光による速硬化、白化現象の抑制、厚膜硬化という特徴を持つ
- 酸素阻害が発生しない
- 影部は迅速に湿気硬化する（接着部分）
- UV硬化アクリレートとのハイブリッド化によりさらに性能を向上できる

## 光アニオン硬化エポキシ樹脂

(光スイッチ硬化型エポキシ樹脂接着剤)

# 硬化工程から見た光硬化性樹脂の特徴比較



# 光アニオン硬化エポキシ接着剤の利点と目標設定

- 硬化阻害がない再現性の良い硬化 (非ラジカル・非カチオン系)
- 相溶系 (加熱硬化一液エポキシの弱点克服)
- エポキシ樹脂としての硬化物特性
- 一液保存安定性 (冷蔵長期保管可能)
- 光照射後室温または低温加熱で速やかに硬化
- 高圧水銀灯およびLED-UV光源に対応



エポキシ樹脂、硬化剤、光塩基発生剤の  
組み合わせの最適化により達成  
「光スイッチ硬化型エポキシ樹脂」

発行所 化学工業日報社  
 本社・〒100-8485 東京都中央区日本橋浜町3-10-8  
 ☎03-5561-7511 (FAX)

印刷工場	03-5561-7514	企画営業	03-5561-7566
印刷工場	03-5561-7517	J.C.P.R.B.	03-5561-7553
印刷工場	03-5561-7518	大塚営業	03-5561-7571
印刷工場	03-5561-7520	名古屋営業	03-5561-7523
印刷工場	03-5561-7522	シブヤク営業	03-5561-7576
印刷工場	03-5561-7523	上海営業	852-3270281

© 化学工業日報社 2012

# 化学工業日報

2012年(平成24年) 4月16日 月曜日  
 第22324号 (日刊・土・日・祝日除く)

**スリイポンド**  
 スリイポンド(東京都八王子市栗原二軒裏)

**エポキシ接着剤 アニオン重合型開発 短時間硬化ニーズに対応**

は、光アニオン重合タイプと独自の触媒の光照射による完全重合1液型エポキシ樹脂接着剤を開発した。紫外線(UV)照射による短時間の加熱で硬化し、開封後の湿度で硬化

“光スイッチ硬化型 エポキシ樹脂接着剤”

“光塩基を利用した エポキシ系接着剤 工業製品として世界初”

は、光アニオン重合タイプと独自の触媒の光照射による完全重合1液型エポキシ樹脂接着剤を開発した。紫外線(UV)照射による短時間の加熱で硬化し、開封後の湿度で硬化

光照射により、塩基触媒が活性化し、エポキシ樹脂と反応して硬化反応を開始する。短時間の加熱により、硬化反応が完了する。開封後の湿度で硬化し、開封後の湿度で硬化

硬化の調節が可能となる。高圧水銀灯やLED(紫外線光源)による照射にも対応する。

硬化剤(ポットA)と樹脂(ポットB)を1:1の割合で混合し、25℃で60分、90℃で1分、140℃で5分、樹脂(ポットC)を加えて、UV照射により硬化する。

UV照射時間は一般的に数分程度であるが、この接着剤は、UV照射により、短時間の加熱で硬化し、開封後の湿度で硬化

2012年4月16日  
 化学工業日報一面

## 光スイッチ硬化とは？

ThreeBond

各成分が均一に相溶しているが反応は進行しない＝高い貯蔵安定性

UV照射により発生した活性な塩基触媒により反応が開始する＝“スイッチON”

UV照射後は室温または短時間の加熱により硬化する

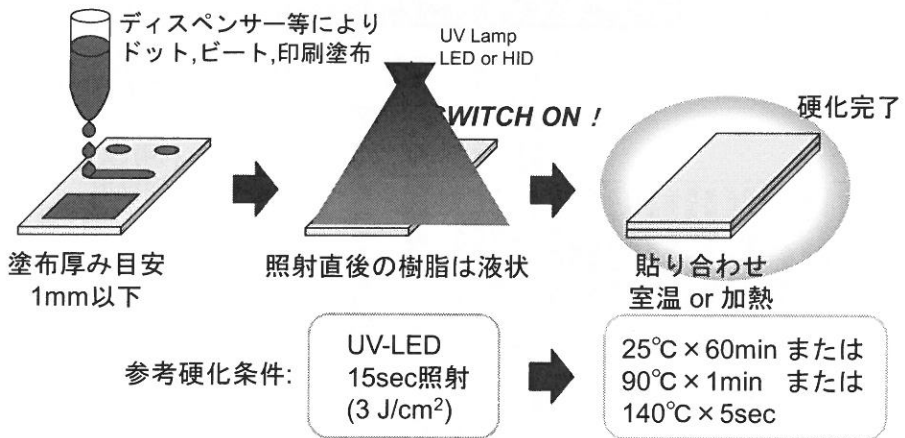
**■光照射により硬化反応開始の“スイッチをON”にする**

■コンセプトは光カチオンエポキシ系の光遅延硬化型と同じだが、アニオン系であるため、硬化挙動のばらつきが少なく再現性がよい

坂本寛樹, 桐野学, マテリアルステージ, Vol.15, No. 9, P. 41, 2015

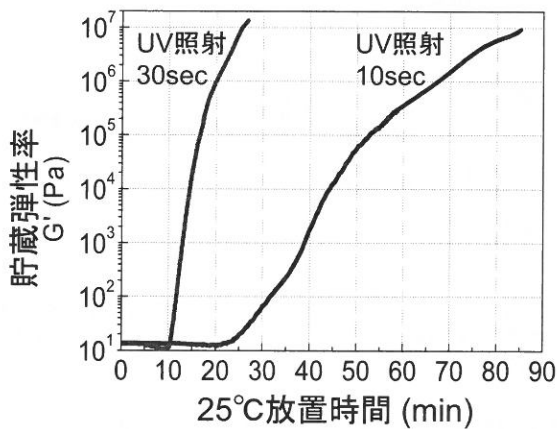
ThreeBond Co. Ltd. 44

## 光アニオン硬化エポキシ樹脂接着剤使用方法例



- 不透明部材を光硬化により接着可能
- 塗布前・塗布しながら光照射しても良い

## 光照射量と硬化時間 (25°C)



UVレオメーター測定  
温度 : 25°C  
試料厚み : 0.15mm  
光源 : UV-LED Lamp  
(365nm, 200mW/cm<sup>2</sup>)

- 積算光量により硬化時間 (可使時間) を自在に調節可能

## 主な性状

ThreeBond

	開発品A	備考
外観	UV照射前：青 UV照射後：黄 透明な完全相溶系	無色透明および 色変更可能
粘度	1.5 Pa·s	粘度変更可能
貯蔵安定性	5℃：6ヶ月以上 25℃：1ヶ月以上	要遮光保管

■良好な貯蔵安定性（冷凍保管/輸送不要）

ThreeBond Co. Ltd.

48

## 主な硬化物特性

ThreeBond

		開発品A	備考
引張せん断 接着強さ (MPa)	鋼板 (SPCC-SD)	18.0 凝集破壊	硬化条件： UV 3J/cm <sup>2</sup> 後 90℃×30分
	ガラス	6.5 材料破壊	
全光線透過率 (%) <small>(厚み: 50 μm, 400~800nm)</small>		98以上 (無色グレード)	
誘電率 (1MHz)		5.2	硬化条件： UV 6J/cm <sup>2</sup> 後 120℃×15分
誘電正接 (1MHz)		0.070	

■エポキシ樹脂由来の優れた硬化物特性と透明性

ThreeBond Co. Ltd.

49

## 光アニオン硬化型エポキシ樹脂 まとめ

ThreeBond

- 一液相溶系、貯蔵安定性に優れる（冷蔵6ヶ月以上）
- 光照射量と温度の調節により硬化時間を現場で自由に調節可能
- 室温または低い加熱温度で速硬化が可能
- 不透明材料の光硬化接着が可能
- 高圧水銀灯およびLED-UV光源が使用可能
- エポキシ樹脂由来の優れた特性
  - 高接着性 ● 高耐久性 ● 低アウトガス ● ハロゲンフリー
- 接着工程の省エネ化、迅速化、低コスト化が可能
- 大型部材の省エネ接着（加熱不要、大規模UV施設不要）

## アウトライン

ThreeBond

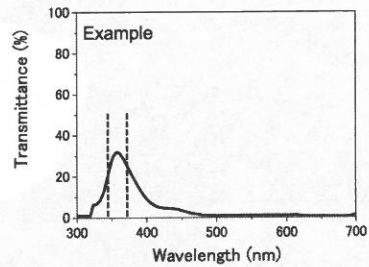
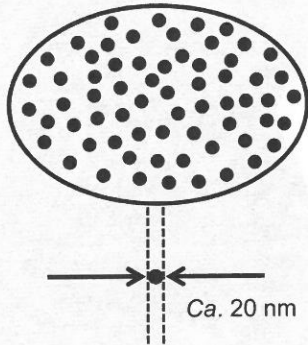
- 光硬化型接着剤の概要
  - ラジカル硬化系、カチオン硬化系の長所・短所
  - 暗部硬化性の付与
- 光アニオン硬化の特徴
  - シアノアクリレート系
  - エポキシ系
- 光硬化型黒色接着剤
- まとめ

## 光硬化型黒色接着剤とは

光を透過しにくい、着色されている状態でありながら、光硬化する接着剤

### 類似先行技術

ディスプレイのカラーフィルター、ブラックマトリクスなどに使われている



Japan Patent JP2012-214639A, JP2014-108974A

Japan Patent JP2015-146038A, JP2015-63643A

ThreeBond Co. Ltd.

52

## 光硬化型黒色接着剤の用途

- ◇ 遮光部品
- ◇ 意匠部品 など



ThreeBond Co. Ltd.

53

## ロイコ染料を用いた光硬化型黒色接着剤

ThreeBond



ThreeBond Co. Ltd.

54

## 従来 of 光硬化型黒色接着剤

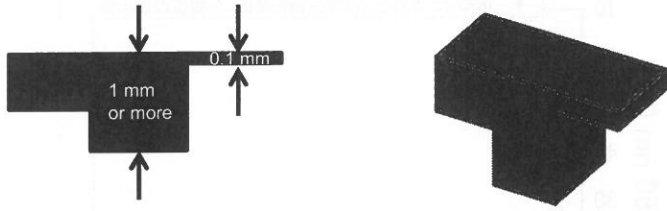
ThreeBond



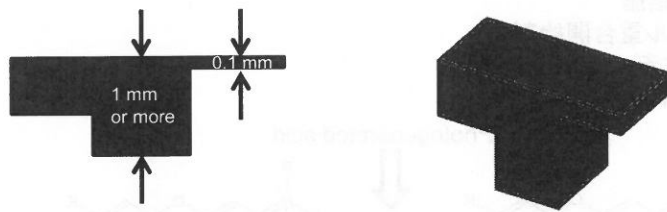
ThreeBond Co. Ltd.

55

# 膜厚と深部硬化のトレードオフ

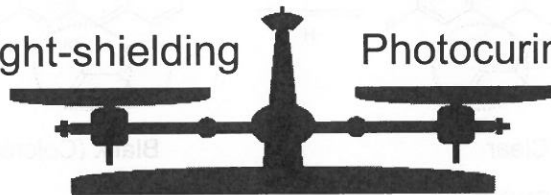


# 膜厚と深部硬化のトレードオフ

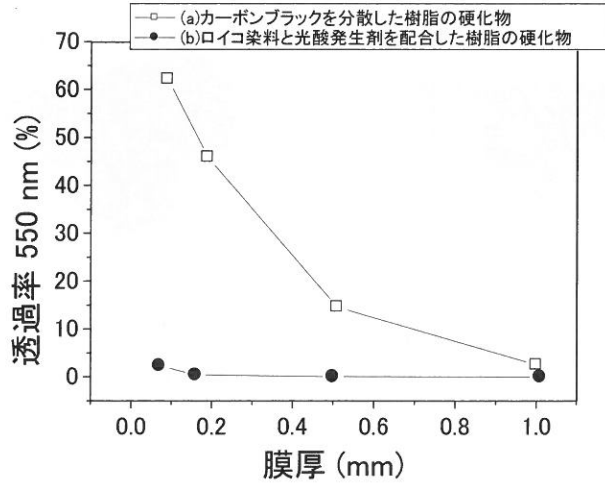


Light-shielding

Photocuring



## ロイコ染料を用いた系の膜厚と透過率



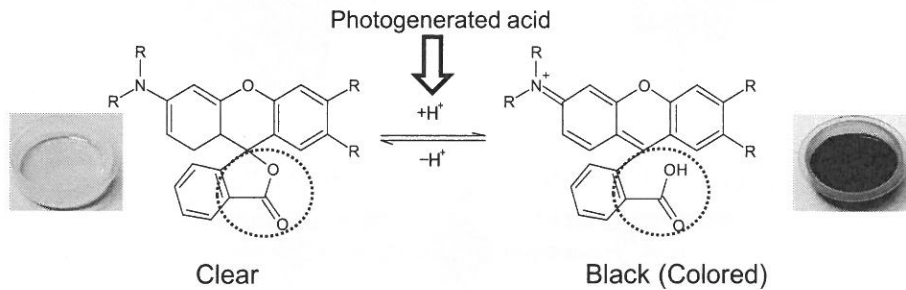
ThreeBond Co. Ltd.

58

## ロイコ染料を用いた光硬化樹脂の先行技術

### 組成

- アクリル樹脂
- 光ラジカル重合開始剤
- 光酸発生剤
- ロイコ染料



United States Patent  
 US4156682, US3839361, US4343885  
 Japan Patent JP2015-131927A, JPH11-60962

ThreeBond Co. Ltd.

59

## ロイコ染料の応用例

感熱・感圧紙

消せるボールペン

書き換え可能ICカード



United States Patent  
US3864145, US3634121

United States Patent US861679B2

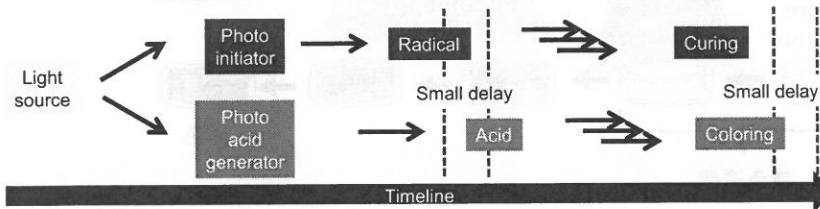
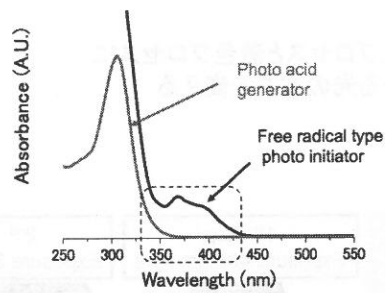
United States Patent US20040169713A1  
Japan Patent JP 2012-51354

ThreeBond Co. Ltd.

60

## 光硬化・光着色のメカニズム

- 開始剤間の光吸収の差を利用
- 光硬化速度 > 光着色速度

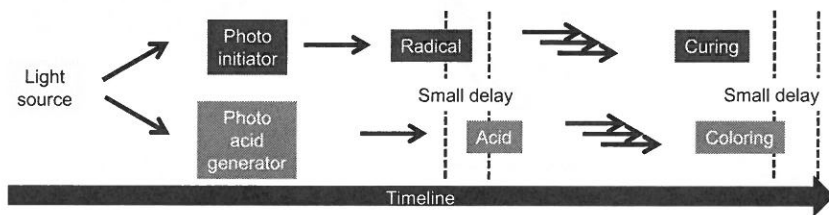
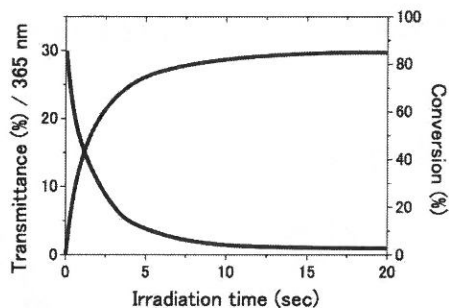


ThreeBond Co. Ltd.

61

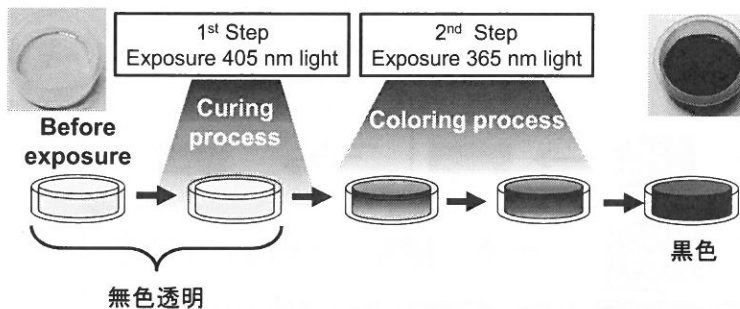
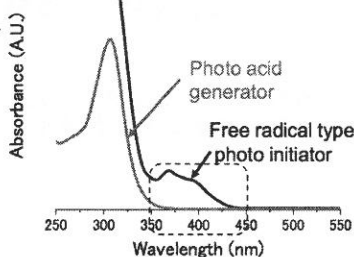
# 光硬化・光着色のメカニズム

-開始剤間の光吸収の差を利用  
-光硬化速度 > 光着色速度



# 厚膜を硬化させる手法1

硬化プロセスと着色プロセスに  
用いる光の波長を変える



## 硬化プロセスによる物性の差

ThreeBond

項目	単位	ThreeBond 3020		備考
		2 step cure* <sup>1</sup>	1 step cure* <sup>2</sup>	
外観	-	淡黄色		
粘度	mPa・s	1210		
硬化物外観	-	黒色	黒色	
深部硬化膜厚	mm	2	0.9	
硬さ	-	D65	D60	TypeD
引張せん断 接着強さ	MPa	7.4 (材料破壊)	7.5 (材料破壊)	ガラス/ ガラス
光線透過率	%	1.2	1.1	膜厚:150 μm, 波長: 550 nm

\* 1 硬化条件 : LED(405 nm) 100 mW/cm<sup>2</sup> × 30 sec + LED(365 nm) 500 mW/cm<sup>2</sup> × 30 sec

\* 2 硬化条件 : LED(365 nm) 500 mW/cm<sup>2</sup> × 30 sec

ThreeBond Co. Ltd.

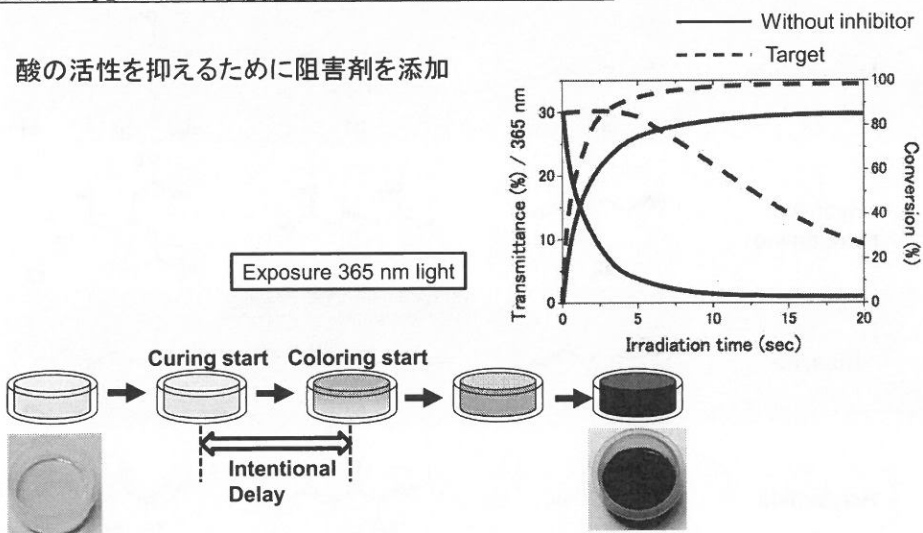
64

## 厚膜を硬化させる手法2

ThreeBond

### 365 nm光のみで、厚膜を硬化させるためのアプローチ

酸の活性を抑えるために阻害剤を添加

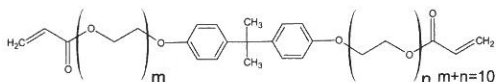


ThreeBond Co. Ltd.

65

# 実験配合

ThreeBond



Acrylic resin (A-BPE-10, Shin-Nakamura Chemical)

100 g

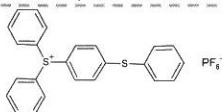


Photo acid generator (CPI-100P, San-Apro)

1.5 g

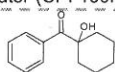
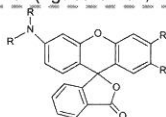


Photo initiator (Irgacure 184, BASF)

3 g



Luco dye (ODB-2, Yamamoto Chemicals)

1 g

## Inhibitor

All materials Tokyo Kasei Chemicals

1/30 of Photo acid generator  
(Molar ratio)

ThreeBond Co. Ltd.

66

# 阻害剤検討

ThreeBond

	Primary amine	Secondary amine	Tertiary amine
Monoamine	 a1	 b1	 c1
Hydroxyl monoamine	 a2	 b2	 c2
Diamine	 a3	 b3	 c3
Acrylamide	 a4	 b4	 c4

ThreeBond Co. Ltd.

## 評価方法

ThreeBond

### Conversion

FT-IR (ATR)

Thickness : 500  $\mu\text{m}$

Light source : UV-LED 365 nm

Light intensity : 100 mW /  $\text{cm}^2$

Peak area : 1635  $\text{cm}^{-1}$

### Transmittance

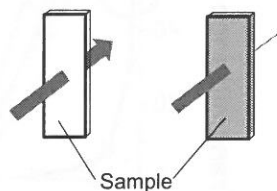
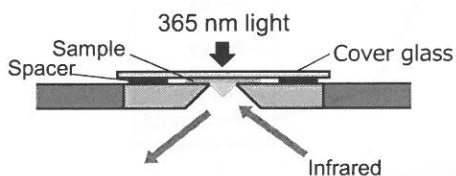
UV-vis spectroscopy

Thickness : 500  $\mu\text{m}$

Light source : UV-LED 365 nm

Light intensity : 100 mW /  $\text{cm}^2$

Probe light : 550 nm

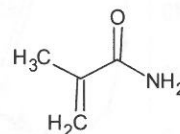
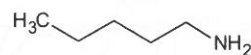
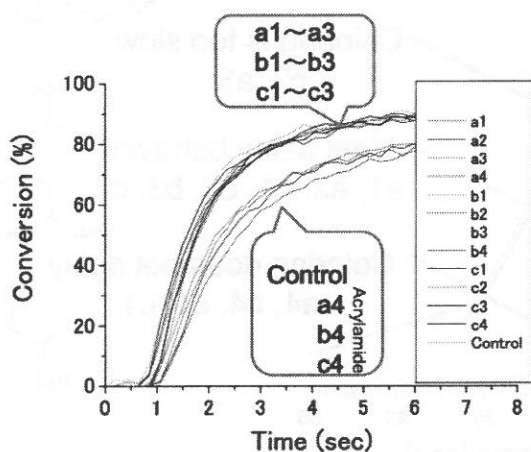


ThreeBond Co. Ltd.

68

## 反応速度比較 (FT-IR)

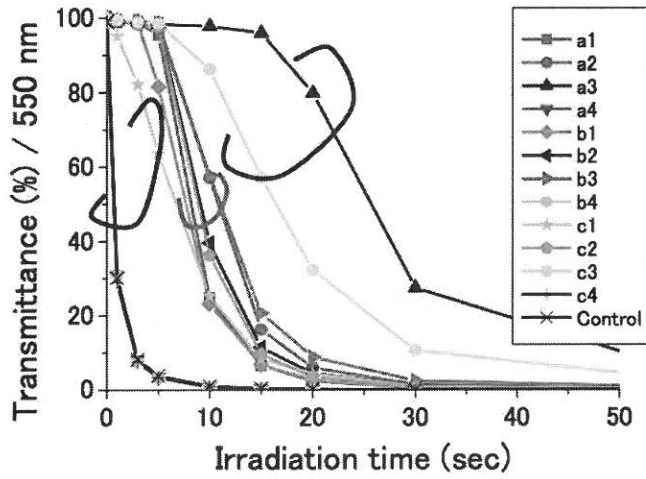
ThreeBond



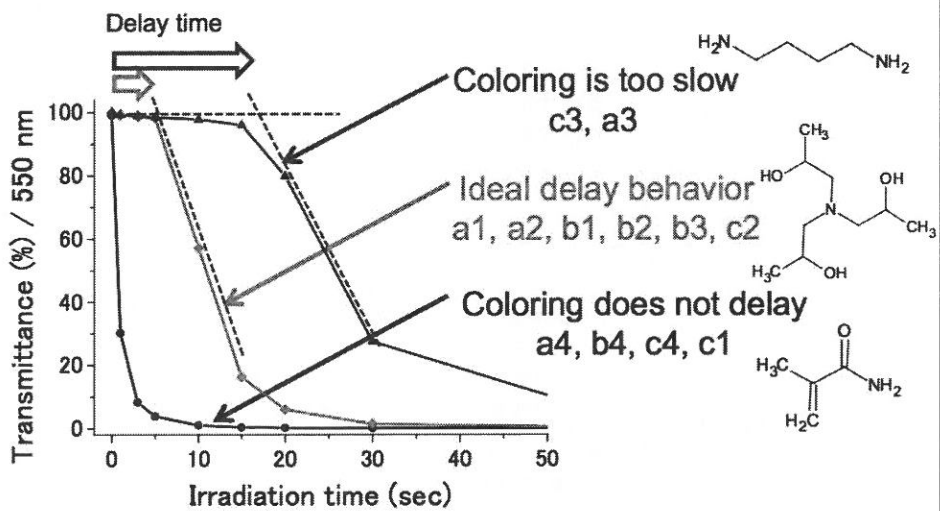
ThreeBond Co. Ltd.

69

# 阻害剤の効果確認



# 理想的な着色遅延時間



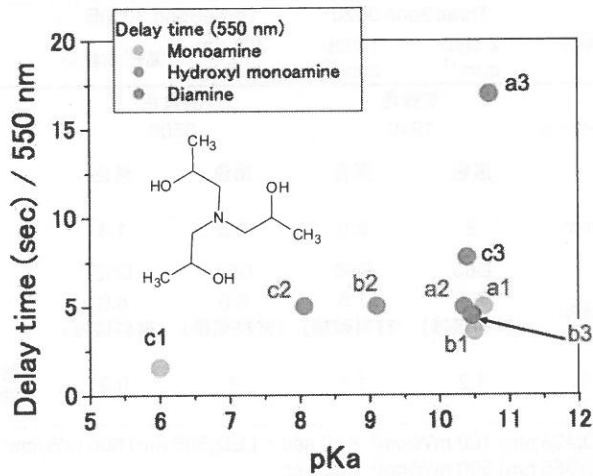
## 阻害剤の評価結果まとめ

	Primary amine	Secondary amine	Tertiary amine
Monoamine	<chem>CCCCCN</chem> <b>a1</b>	<chem>CC(C)NC(C)C</chem> <b>b1</b>	<chem>CC(C)N(C)C(C)C</chem> <b>c1</b>
Hydroxyl monoamine	<chem>CCCCNCO</chem> <b>a2</b>	<chem>CC(O)CNC(O)C</chem> <b>b2</b>	<chem>CC(O)CNC(O)C(O)C</chem> <b>c2</b>
Diamine	<chem>CCNCCN</chem> <b>a3</b>	<chem>CCNCCNC</chem> <b>b3</b>	<chem>CCN(C)CCN(C)C</chem> <b>c3</b>
Acrylamide	<chem>CC(=O)NCC=C</chem> <b>a4</b>	<chem>CC(=O)NC(C)C=C</chem> <b>b4</b>	<chem>CC(=O)N(C)C(C)C=C</chem> <b>c4</b>

Red: Ideal, Blue: too slow black: no delay

72

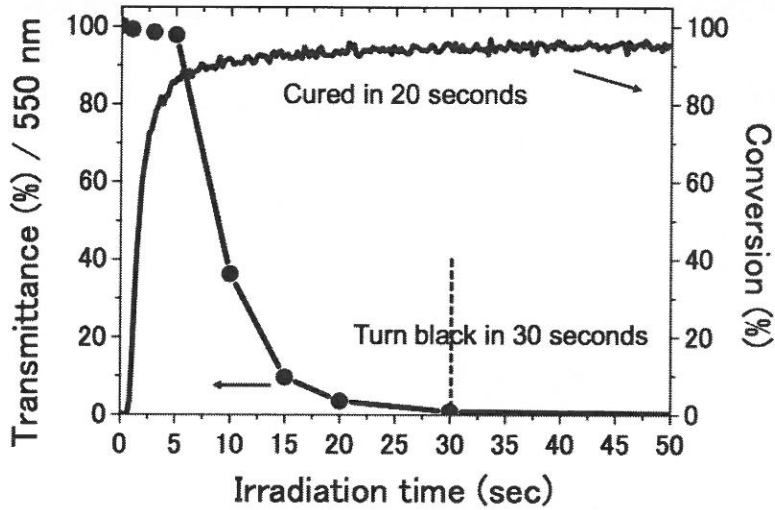
## 着色遅延時間とpKaの関係



73

## c2の着色、硬化挙動

ThreeBond



ThreeBond Co. Ltd.

74

## 製品物性

ThreeBond

項目	単位	ThreeBond 3020		ThreeBond 3020B		備考
		2 step cure* <sup>1</sup>	1 step cure* <sup>2</sup>	365 nm 単色光	高圧水銀灯	
外観	-	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	
粘度	mPa · s	1210	1210	3500	3500	
硬化物外観	-	黒色	黒色	黒色	黒色	
深部硬化膜厚	mm	2	0.9	1.5	1.3	
硬さ	-	D65	D60	D54	D53	TypeD
引張せん断 接着強さ	MPa	7.4 (材料破壊)	7.5 (材料破壊)	6.6 (材料破壊)	8.0 (材料破壊)	ガラス/ ガラス
光線透過率	%	1.2	1.1	2	0.9	膜厚:150 μm, 波長: 550 nm

\* 1 硬化条件 : LED(405 nm) 100 mW/cm<sup>2</sup> × 30 sec + LED(365 nm) 500 mW/cm<sup>2</sup> × 30 sec

\* 2 硬化条件 : LED(365 nm) 500 mW/cm<sup>2</sup> × 30 sec

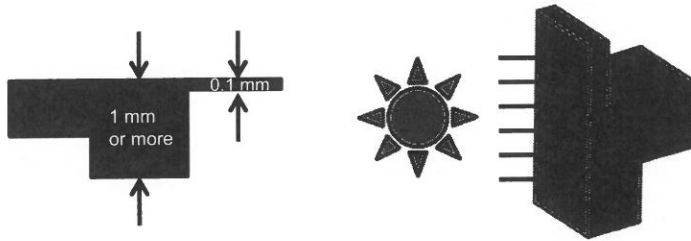
ThreeBond Co. Ltd.

75

## 光硬化型黒色接着剤 まとめ

ThreeBond

- ロイコ染料を用いた光硬化型接着剤において、1 mm 以上の深部硬化を光の透過の制限された着色系で実現した
- 以下の様な形状の硬化物において、深部硬化性と遮光性を両立した



ThreeBond Co. Ltd.

76

## まとめ

ThreeBond

- 光硬化型接着剤は、ラジカル硬化型、カチオン硬化型を中心に、目的にあった改良を加えられながら、幅広い用途に使用されている。
- 光アニオン硬化型接着剤は、一般的な光ラジカル系、光カチオン系にない長所を持つ
  - 硬化阻害がない
  - 硬化時間の調節が可能（スイッチ硬化）
- 光アニオン硬化型接着剤の実用化が進んでいる
  - 光硬化シアノアクリレート
  - 光スイッチ硬化エポキシ樹脂
- 光硬化型接着剤の着色が可能になってきている
  - ロイコ染料を用いた光硬化型接着剤

ThreeBond Co. Ltd.

77