

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 27 日(27.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/132504 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/04 (2006.01) C08F 299/02 (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057634
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011)
- (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 2010-096945 2010 年 4 月 20 日(20.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号毎日インテシオ Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 間彦智明 (MAHIKO, Tomoaki) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 船木克典 (FUNAKI, Yoshi-

nori) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 堤聖晴 (TSUTSUMI, Kiyoharu) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 新木直子 (ARAKI, Naoko) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 後藤幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).

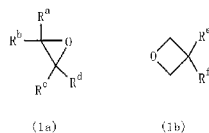
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

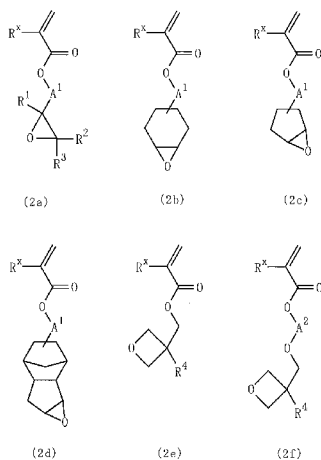
(54) Title: RADICAL-POLYMERIZABLE RESIN, RADICAL-POLYMERIZABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED MATERIAL THEREOF

(54) 発明の名称: ラジカル重合性樹脂、ラジカル重合性樹脂組成物及びその硬化物

【化 1】



【化 2】



(57) Abstract: Disclosed is a radical-polymerizable resin that has excellent flexibility of the cured material thereof, can, when being used as an adhesive, ease stress caused by a difference in coefficients of thermal expansion arising between adhesive and adherend during heating and cooling, and can prevent detachment at the adhesive interface and breakage and the like of the adherend. The radical-polymerizable resin is a resin obtained from the radical polymerization of the compounds represented by the belowmentioned formulae 1a to 1b, and the compounds represented by the belowmentioned formulae 2a to 2f, and is characterized by being liquid at 0°C and by the weight-average molecular weight being at least 500. Each symbol within the formulae is as defined in the description.

(57) 要約: 硬化物の柔軟性に優れ、接着剤として用いる際、加熱又は冷却時に接着剤と被接着体間で生じる熱膨張率差に起因する応力を緩和でき、接着界面での剥離や被接着体の破損等を防止できるラジカル重合性樹脂を提供する。本発明のラジカル重合性樹脂は、下記式 (1a) ~ (1b) で表される化合物と、下記式 (2a) ~ (2f) で表わされる化合物とをカチオン重合して得られる樹脂であって、0°Cにおいて液体であり、且つ重量平均分子量が500以上であることを特徴とする。式中の各記号は、明細書に記載の通りである。



(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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ラジカル重合性樹脂、ラジカル重合性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、応力緩和型接着剤、導波路（光導波路、混載基板など）、光ファイバー、封止剤、アンダーフィル、インクジェット用インク、カラーフィルター、ナノインプリント、フレキシブル基板などの分野、特に応力緩和型接着剤として有用なラジカル重合性樹脂、ラジカル重合性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 接着剤と被接着体の材料間で熱膨張率が互いに異なる場合には、加熱または冷却により材料間に熱膨張差が生じ、その結果生じる応力により接着界面で剥離が生じるという問題が発生する場合がある。例えば、近年、複数の半導体素子やウェハ等を基板面に対して垂直方向に積み上げる技術が検討されている。この技術は、半導体素子やウェハ等を貼り合わせたものに貫通孔を設け、貫通電極を作成して垂直方向に電極同士を接合することで垂直方向に集積度を向上させるものである。しかし、半導体素子、ウェハ、貫通電極等に使用する素材と熱膨張率が異なる材料を接着剤に使用する場合、加熱または冷却により材料に熱膨張差が生じ、その結果生じる応力により接着界面で剥離が生じる場合がある。さらに、半導体素子、ウェハ、貫通電極等は肉薄で脆く、このため加熱または冷却によって外力が加わると破損しやすい。

[0003] 従来、このような熱膨張率の違いに起因する接着界面の剥離を抑制するため、接着剤として、被接着体の材料と熱膨張率差が小さいものを選んで使用していた。しかし、この方法では、被接着体の材質ごとに接着剤を変える必要があり、多種類の接着剤が必要となる。

[0004] これに対し、接着剤に十分な柔軟性を持たせることで、加熱または冷却時に接着剤と被接着体間に生じる熱膨張差に起因する応力を緩和することがで

できれば、被着体の材料毎に接着剤を変える必要がない。特許文献1には、分子中に脂環式エポキシ基及び／又はオキセタン基を有する不飽和単量体を含む単量体成分を重合してなる重合性樹脂とラジカル重合性単量体とを含む重合性樹脂組成物が開示されている。しかし、この重合性樹脂組成物の硬化物は柔軟性が十分ではなく、材料間の熱膨張率差に起因する応力を十分に緩和することができない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-81182号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、硬化物の柔軟性に優れ、接着剤として用いる際、加熱又は冷却時に接着剤と被接着体間で生じる熱膨張率差に起因する応力を緩和でき、接着界面での剥離や被接着体の破損等を防止できるラジカル重合性樹脂及びラジカル重合性樹脂組成物、並びにその硬化物を提供することにある。

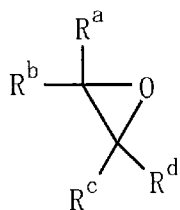
本発明の他の目的は、柔軟性、耐熱性、及び接着性に優れた硬化物を得ることができるラジカル重合性樹脂及びラジカル重合性樹脂組成物、並びにその硬化物を提供することにある。

課題を解決するための手段

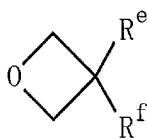
[0007] 本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物と、特定構造のエポキシ基又はオキセタニル基を有する（メタ）アクリル酸エステルとをカチオン重合して得られる樹脂であって、0℃で液状であり、且つ重量平均分子量が500以上であるラジカル重合性樹脂を硬化させると、硬化後も柔軟性に優れ、接着剤として使用する際、加熱又は冷却時に接着剤と被接着体間で生じる熱膨張率差に起因する応力を緩和でき、接着界面での剥離や被接着体の破損等を顕著に防止できることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、下記式 (1a) ~ (1b)

[化1]



(1a)

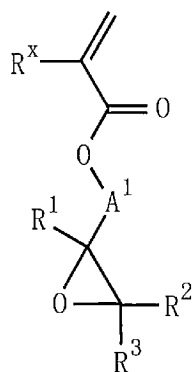


(1b)

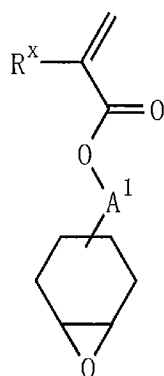
(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20の酸素原子を含んでもよい炭化水素基を示す。但し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d のうち少なくとも1つ、及び R^e 、 R^f のうち少なくとも1つは、炭素数4~20の酸素原子を含んでもよい炭化水素基である。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d のうち少なくとも2つが互いに結合して、隣接する1又は2個の炭素原子とともに環を形成していてもよい。また、 R^e 、 R^f は互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい)

で表される化合物から選択された少なくとも1種の化合物と、下記式 (2a) ~ (2f)

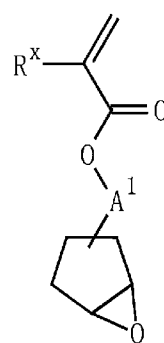
[化2]



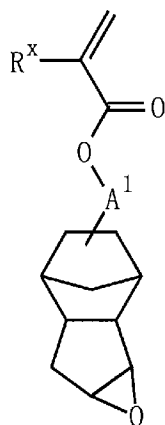
(2a)



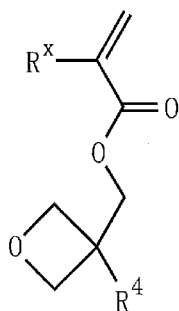
(2b)



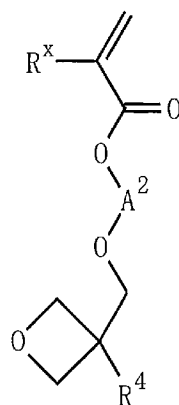
(2c)



(2d)



(2e)



(2f)

(式中、 R^x は水素原子又はメチル基を示し、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を示す。 A^1 は、単結合、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のアルキレンオキシアルキレン基又は炭素数1～5のアルキレンオキシ基（アルキレンオキシ基の酸素原子は式中の環に結合している）を示し、 A^2 は炭素数1～3のアルキレン基を示す）

で表わされる化合物から選択された少なくとも1種の化合物とをカチオン重合して得られる樹脂であって、 0°C において液体であり、且つ重量平均分子量が500以上であるラジカル重合性樹脂を提供する。

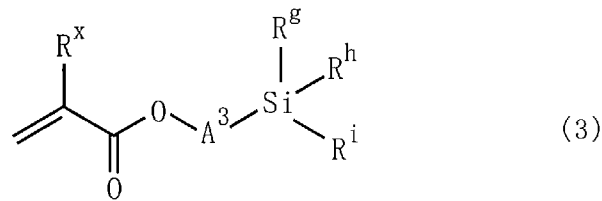
[0009] 本発明は、また、前記ラジカル重合性樹脂を含むラジカル重合性樹脂組成

物を提供する。

[0010] 上記ラジカル重合性樹脂組成物は、さらに、熱又はエネルギー線ラジカル重合開始剤を含んでいてもよい。熱ラジカル重合開始剤としては有機過酸化物が好ましい。

[0011] 上記ラジカル重合性樹脂組成物は、さらに、下記式（3）

[化3]



（式中、 R^x は水素原子又はメチル基を示し、 A^3 は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 R^g 、 R^h 、 R^i は、同一又は異なって、炭素数1～3のアルコキシ基又は炭素数1～3のアルキル基を示す。但し、 R^g 、 R^h 、 R^i のうち少なくとも1つは炭素数1～3のアルコキシ基である）

で表されるシランカップリング剤を含んでいてもよい。シランカップリング剤を添加することにより、接着剤として用いたときの無機系材料への接着強度を大幅に向上させることができる。

[0012] 上記ラジカル重合性樹脂組成物は、さらに、ラジカル重合性官能基数が2～6のラジカル重合性モノマーを含んでいてもよい。このような多官能のラジカル重合性モノマーを添加することにより、接着剤として用いたときの接着強度をさらに向上させることができる。

[0013] 本発明は、さらに、前記ラジカル重合性樹脂組成物をラジカル重合して得られる硬化物を提供する。

[0014] この硬化物はフィルム状であってもよく、ファイバー状であってもよい。

発明の効果

[0015] 本発明のラジカル重合性樹脂は、特定構造のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物と、特定構造のエポキシ基又はオキセタニル基を有する（

メタ) アクリル酸エステルとをカチオン重合して得られる樹脂であって、0℃で液状であり、且つ重量平均分子量が500以上であるため、これをラジカル重合に付すと、架橋点間距離が適度の長さに制御された硬化物が得られる。このため、硬化後も柔軟性に優れ、例えば接着剤として使用する際、加熱又は冷却時に接着剤と被接着体間で生じる熱膨張率差に起因する応力を緩和でき、接着界面での剥離や被接着体の破損等を顕著に防止できる。また、ラジカル重合により硬化させるため、重合開始剤として酸発生剤を使用する必要が無く、残存する酸による電子部品の回路や基板の腐食等の問題を回避できる。また、本発明のラジカル重合性樹脂を含むラジカル重合性樹脂組成物の硬化物は、耐熱性、柔軟性、接着性に優れる。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のラジカル重合性樹脂は、前記式(1a)～(1b)で表される化合物から選択された少なくとも1種のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物(A)と、前記式(2a)～(2f)で表わされる化合物から選択された少なくとも1種のエポキシ基又はオキセタニル基を有する(メタ)アクリル酸エステル(B)とをカチオン重合して得られる樹脂であって、0℃において液体であり、且つ重量平均分子量が500以上である。

[0017] [エポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物(A)]

エポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物(A)は式(1a)～(1b)で表される。式(1a)～(1b)中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の酸素原子を含んでいてもよい炭化水素基を示す。但し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d のうち少なくとも1つ、及び R^e 、 R^f のうち少なくとも1つは、炭素数4～20の酸素原子を含んでいてもよい炭化水素基である。炭素原子1～20の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル基等の脂肪族炭化水素基(アルキル基等)；シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル

、シクロドデシル基等の脂環式炭化水素基；フェニル、ナフチル基等の芳香族炭化水素基；これらが2以上結合した基などが挙げられる。これらの炭化水素基の炭素原子間に酸素原子（-O-）を有していてもよい。

[0018] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d の少なくとも2つが互いに結合して、隣接する1又は2個の炭素原子とともに環を形成していてもよい。また、 R^e 、 R^f は互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい。このような環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、デカリン環、ノルボルナン環（＝ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン環）、7-オキサビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン環、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン環、トリシクロ[6. 2. 1. 0^{2,7}]ウンデカン環などの炭素数4～20の単環又は多環の炭素環（酸素原子を含んでいてもよい）が挙げられる。

[0019] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e としては、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が好ましい。 R^d 、 R^f としては、炭素数4～20の酸素原子を含んでいてもよい炭化水素基であるのが好ましい。

[0020] 式(1a)で表されるエポキシ基を有する化合物のうち好ましい化合物としては、 R^a 、 R^b 、 R^c がすべて水素原子であり、 R^d が炭素数4～20の酸素原子を含んでいてもよい炭化水素基である化合物、 R^a 、 R^d が水素原子又はメチル基であり、 R^b 、 R^c が隣接する2個の炭素原子とともに炭素数4～20の環を形成している化合物が挙げられる。

[0021] 式(1a)で表されるエポキシ基を有する化合物の代表的な例として、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、2, 3-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘプタン、2, 3-エポキシデカン、シクロヘキセンオキシドなどが挙げられる。

[0022] 式(1b)で表されるオキセタニル基を有する化合物のうち好ましい化合物

としては、 R^e が水素原子又は炭素数1～4のアルキル基（例えば、エチル基）であり、 R^f が炭素数4～20の酸素原子を含んでいてもよい炭化水素基（例えば、 C_{3-19} 炭化水素基置換オキシメチル基など）である化合物が挙げられる。

[0023] 式(1b)で表されるオキセタニル基を有する化合物の代表的な例として、3-エチルー3-(プロポキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-(ブトキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-(ヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-[(フェノキシ)メチル]オキセタン、3-エチルー3-(ベンジルオキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-(シクロヘキシルオキシメチル)オキセタンなどが挙げられる。

[0024] [エポキシ基又はオキセタニル基を有する(メタ)アクリル酸エステル(B)]

エポキシ基又はオキセタニル基を有する(メタ)アクリル酸エステル(B)は式(2a)～(2f)で表わされる。式(2a)～(2f)中、 R^x は水素原子又はメチル基を示し、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を示す。 A^1 は、単結合、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のアルキレンオキシアルキレン基又は炭素数1～5のアルキレンオキシ基（アルキレンオキシ基の酸素原子は式中の環に結合している）を示し、 A^2 は炭素数1～3のアルキレン基を示す。

[0025] $R^1 \sim R^4$ における炭素数1～5の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル基などの脂肪族炭化水素基（アルキル基等）；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。 $R^1 \sim R^4$ としては、それぞれ、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基が好ましい。

[0026] A^1 における炭素数1～5のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状の C_{1-5} アルキレン基が挙げられる。炭素数1～5のアル

キレンオキシアルキレン基としては、エチレンオキシメチレン、エチレンオキシエチレン、エチレンオキシプロピレン、プロピレンオキシメチレン、プロピレンオキシエチレン基などが挙げられる。炭素数 1～5 のアルキレンオキシ基（アルキレンオキシ基の酸素原子は式中の環に結合している）としては、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、トリメチレンオキシ、テトラメチレンオキシ、ペンタメチレンオキシ基などが挙げられる。

[0027] A^2 における炭素数 1～3 のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基などが挙げられる。

[0028] 式 (2a) で表されるエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとして、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。式 (2b) で表されるエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとして、例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。式 (2c) で表されるエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとして、例えば、2, 3-エポキシシクロペンチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。式 (2d) で表されるエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとして、例えば、3, 4-エポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル（又は、9-イル）（メタ）アクリレート、5- [3, 4-エポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル（又は、9-イル）オキシ] ペンチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0029] 式 (2e) で表されるオキセタニル基を有する（メタ）アクリル酸エステルとして、例えば、3-エチルー3-オキセタニルメチル（メタ）アクリレート [= 3-エチルー3-（メタ）アクリロイルオキシメチルオキセタン] などが挙げられる。式 (2f) で表されるオキセタニル基を有する（メタ）アクリル酸エステルとして、例えば、3-エチルー3- [2-（メタ）アクリロイルオキシエチルオキシメチル] オキセタンなどが挙げられる。

[0030] 本発明のラジカル重合性樹脂は、前記式 (1a) ～ (1b) で表されるエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物 (A) と、前記式 (2a) ～ (2f) で表されるエポキシ基又はオキセタニル基を有する（メタ）アクリル酸エス

テル（Ｂ）とをカチオン重合することにより得られる。

[0031] エポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物（Ａ）（総量）とエポキシ基又はオキセタニル基を有する（メタ）アクリル酸エステル（Ｂ）（総量）との割合は、例えば、前者／後者（重量比）＝１／９９～９９／１、好ましくは２０／８０～９７／３、さらに好ましくは４０／６０～９５／５、特に好ましくは５０／５０～９５／５である。この割合が小さすぎると、ラジカル重合して得られる硬化物の柔軟性が不十分になりやすく、大きすぎると、ラジカル重合により硬化物が得られにくくなる。

[0032] カチオン重合反応は溶媒の存在下で行われる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。

[0033] カチオン重合反応には重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤としては、カチオン重合を起こし得るものであれば特に限定されることがなく、公知慣用のカチオン重合開始剤、酸発生剤等を使用することができる。重合開始剤としては、例えば、過塩素酸、硫酸、リン酸、パラトルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のプロトン酸；三フッ化ホウ素、臭化アルミニウム、塩化アルミニウム、五塩化アンチモン、塩化第二鉄、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化水銀、塩化亜鉛等のルイス酸等を使用することができる。また、その他、ヨウ素、トリフェニルクロロメタン等を使用することもできる。これらは、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0034] カチオン重合反応における重合開始剤の使用量としては、例えば、カチオン重合性化合物〔エポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物（Ａ）とエポキシ基又はオキセタニル基を有する（メタ）アクリル酸エステル（Ｂ）の総重量〕に対して、例えば０．０１～５０重量％程度、好ましくは０．１～２０重量％程度である。

[0035] カチオン重合反応はラジカル重合禁止剤の存在下で行ってもよい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、４－メトキシフェノール、ハイドロキノ

、メチルヒドロキノン、ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、p-tert-ブチルカテコール、モノ-tert-ブチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、2, 5-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、 α -ナフトール、ニトロフェノール等のキノン・フェノール系禁止剤、チオエーテル系禁止剤、亜リン酸エステル系禁止剤等を挙げることができる。

[0036] 上記反応により、エポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物（A）のエポキシ基又はオキセタニル基部位と、エポキシ基又はオキセタニル基を有する（メタ）アクリル酸エステル（B）のエポキシ基又はオキセタニル基部位において、開環を伴う重合反応が進行し、主鎖にエチレンオキシ単位及び／又はトリメチレンオキシ単位を有し、且つ末端に（メタ）アクリロイルオキシ基を有するラジカル重合性樹脂が生成する。

[0037] 本発明のラジカル重合性樹脂は0℃において液体である。すなわち、0℃において流動性を有する液状物である。0℃において固体である樹脂は、ラジカル重合して得られる硬化物の柔軟性が十分でないため好ましくない。本発明のラジカル重合性樹脂の重量平均分子量は、500以上（例えば、500～50万程度）であり、好ましくは550～20万、さらに好ましくは600～10万である。ラジカル重合性樹脂の重量平均分子量が500未満の場合は、ラジカル重合により硬化しない。

[0038] [ラジカル重合性樹脂組成物]

本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物として上記ラジカル重合性樹脂を含む。

[0039] ラジカル重合性樹脂組成物中に占める上記ラジカル重合性樹脂の割合としては、例えば5重量%以上であり、実質的にラジカル重合性樹脂組成物が上記ラジカル重合性樹脂のみで構成されていてもよい。本発明においては、なかでも、より柔軟性に優れる硬化物を形成することができる点で、ラジカル重合性樹脂組成物中に占める上記ラジカル重合性樹脂の割合が10重量%以

上が好ましく、30重量%以上（例えば、30～99.9重量%）がより好ましく、特に60重量%以上（例えば、60～95重量%）が好ましい。ラジカル重合性樹脂組成物中に占める上記ラジカル重合性樹脂の割合が5重量%を下回ると、ラジカル重合により硬化して得られる硬化物の柔軟性が低下する傾向がある。

[0040] 本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物として前記ラジカル重合性樹脂のみを有していてもよいが、上記ラジカル重合性樹脂の他に、ラジカル重合性を有する化合物を含んでいてもよい。例えば、上記ラジカル重合性樹脂及び上記式（2a）～（2f）で表される化合物とは異なるラジカル重合性化合物（以後、「他のラジカル重合性化合物」と称する場合がある）を含有していてもよい。

[0041] ラジカル重合性樹脂組成物中のラジカル重合性化合物の総量に対する前記ラジカル重合性樹脂の割合は、例えば20重量%以上、好ましくは40重量%以上、より好ましくは60重量%以上（例えば、60～95重量%）である。

[0042] 他のラジカル重合性化合物としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基、ビニルアリール基、ビニルエーテル基、ビニルオキシカルボニル基等のラジカル重合性基を1分子内に1つ以上有する化合物等を挙げることができる。

[0043] （メタ）アクリロイルオキシ基を1分子内に1つ以上有する化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、n-ラウリル（メタ）アクリレート、n-ステアリル（メタ）アクリレート、n-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（

メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、イソボニル (メタ) アクリレート、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、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、メタクリル酸、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、2-メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイロキシエチルー2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-メタクリロイロキシエチルアシッドフォスフェート、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、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピル (メタ) アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ (メタ) アクリレート、トリフロロエチル (メタ) アクリレート、パーフロロオクチルエチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、イソミリスチル (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1, 1-ビス (アクリロイルオキシ) エチルイソシアネート、2- (2-メタクリロイルオキシエチルオキシ) エチルイソシアネート等、及びこれらの誘導体を挙げることができる。

- [0044] また、上記 (メタ) アクリロイルオキシ基を1分子内に1つ以上有する化合物には、前記式 (3) で表されるシランカップリング剤も含まれる。式 (3) 中、 R^x は水素原子又はメチル基を示し、 A^3 は炭素数1~20の炭化水素基を示し、 R^g 、 R^h 、 R^i は、同一又は異なって、炭素数1~3のアルコキシ基又は炭素数1~3のアルキル基を示す。但し、 R^g 、 R^h 、 R^i のうち少なくとも1つは炭素数1~3のアルコキシ基である。

[0045] A³における炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、テトラデカメチレン、ヘキサデカメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基；シクロペンチレン、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基；フェニレン基等のアリレン（arylene）基；これらが 2 以上結合した 2 価の炭化水素基などが挙げられる。R^g、R^h、Rⁱにおける炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ基が挙げられる。炭素数 1 ~ 3 のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基が挙げられる。

[0046] 式（3）で表されるシランカップリング剤の代表的な例として、例えば、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシランなどが挙げられる。

[0047] （メタ）アクリロイルアミノ基を 1 分子内に 1 つ以上有する化合物としては、例えば、（メタ）アクリロイルモルホリン、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジエチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド等、及びこれらの誘導体を挙げることができる。

[0048] ビニルアリール基を 1 分子内に 1 つ以上有する化合物としては、例えば、スチレン、ジビニルベンゼン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、ヒドロキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、酢酸 4-ビニルフェニル、（4-ビニルフェニル）ジヒドロキシボラン、（4-ビニルフェニル）ボラン酸、（4-ビニルフェニル）ボロン酸、4-エテニルフェニルボロン酸、4-ビニルフェニルボラン酸、4-ビニルフェニルボロン酸、p

ービニルフェニルホウ酸、pービニルフェニルボロン酸、Nー（4ービニルフェニル）マレインイミド、Nー（pービニルフェニル）マレイミド、Nー（pービニルフェニル）マレインイミド等、及びこれらの誘導体を挙げることができる。

[0049] ビニルエーテル基を1分子内に1個以上有する化合物としては、例えば、2ーヒドロキシエチルビニルエーテル、3ーヒドロキシプロピルビニルエーテル、2ーヒドロキシプロピルビニルエーテル、2ーヒドロキシイソプロピルビニルエーテル、4ーヒドロキシブチルビニルエーテル、3ーヒドロキシブチルビニルエーテル、2ーヒドロキシブチルビニルエーテル、3ーヒドロキシイソブチルビニルエーテル、2ーヒドロキシイソブチルビニルエーテル、1ーメチルー3ーヒドロキシプロピルビニルエーテル、1ーメチルー2ーヒドロキシプロピルビニルエーテル、1ーヒドロキシメチルプロピルビニルエーテル、4ーヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、1, 6ーヘキサンジオールモノビニルエーテル、1, 4ーシクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1, 3ーシクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、1, 2ーシクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、pーキシレングリコールモノビニルエーテル、mーキシレングリコールモノビニルエーテル、oーキシレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、ペンタエチレングリコールモノビニルエーテル、オリゴエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、テトラプロピレングリコールモノビニルエーテル、ペンタプロピレングリコールモノビニルエーテル、オリゴプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル等、及びこれらの誘導体を挙げることができる。

[0050] ビニルオキシカルボニル基を1分子内に1つ以上有する化合物としては、例えば、ギ酸イソプロペニル、酢酸イソプロペニル、プロピオン酸イソプロ

ペニル、酪酸イソプロペニル、イソ酪酸イソプロペニル、カプロン酸イソプロペニル、吉草酸イソプロペニル、イソ吉草酸イソプロペニル、乳酸イソプロペニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等、及びこれらの誘導体を挙げることができる。

[0051] 本発明における他のラジカル重合性化合物としては、なかでも、硬化物がより高い接着強度を示す点で、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、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート等のラジカル重合性官能基数を2以上（例えば、2～6）有するラジカル重合性モノマー（特に、多官能アクリル系モノマー）が好ましい。これらは、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0052] ラジカル重合性官能基数を2以上（例えば、2～6）有するラジカル重合性モノマーの配合量は、ラジカル重合性樹脂組成物中のラジカル重合性化合物の総量に対して、例えば、1～50重量%、好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは8～30重量%である。

[0053] また、本発明における他のラジカル重合性化合物として、前記式（3）で表されるシランカップリング剤も好ましい。該シランカップリング剤を添加することにより、硬化物の無機系材料への接着強度をさらに向上させることができる。

[0054] 式（3）で表されるシランカップリング剤の配合量は、ラジカル重合性樹脂組成物中のラジカル重合性化合物の総量に対して、例えば、0.01～1

0重量%、好ましくは0.1～5重量%、さらに好ましくは0.3～3重量%である。

[0055] 本発明のラジカル重合性樹脂組成物には重合開始剤を添加してもよく、添加しなくともよい。重合開始剤としては、公知慣用の熱重合開始剤、エネルギー線重合開始剤などのラジカル重合を起こし得るものを特に限定されることなく使用することができる。

[0056] 熱重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物（アゾ系ラジカル重合開始剤）などが挙げられる。有機過酸化物としては、ケトンパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類（過酸化ベンゾイルなど）、ハイドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーカーボネート類などが例示される。アゾ化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチルなどが挙げられる。

[0057] これらの中でも、有機過酸化物、特に、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類などのパーオキシド系ラジカル重合開始剤が好ましい。パーオキシド系ラジカル重合開始剤を用いると、ラジカル重合性樹脂組成物を硬化させる際に気泡が発生しないため、被接着体をきれいに且つ強固に接着できる。なお、アゾ系ラジカル重合開始剤を用いると、ラジカル重合性樹脂組成物の硬化時に気泡が発生する場合がある。

[0058] エネルギー線重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノンベンジル、ベンジルジメチルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジメトキシアセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ジフェニルジサルファイト等を挙げることができる。これらは単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

[0059] 重合開始剤には、吸収エネルギーの重合開始遊離基への転換を強めるための相乗剤を添加してもよい。相乗剤としては、例えば、トリエチルアミン、

ジエチルアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸、ジメチルアミノ安息香酸メチル等のアミン；チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、アセチルアセトン等のケトン等を挙げることができる。

[0060] ラジカル重合性樹脂組成物に重合開始剤を添加する場合、その添加量としては、ラジカル重合性樹脂組成物中のラジカル重合性化合物（ラジカル重合性樹脂と他のラジカル重合性化合物の総重量）に対して0.01～50重量%程度、好ましくは0.1～20重量%程度である。

[0061] さらに、本発明に係るラジカル重合性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲内で、必要に応じて他の添加物を添加してもよい。他の添加物としては、例えば、硬化膨張性モノマー、光増感剤（アントラセン系増感剤等）、樹脂、密着性向上剤、補強剤、軟化剤、可塑剤、粘度調整剤、溶剤、無機又は有機粒子（ナノスケール粒子等）、フルオロシラン等の公知慣用の各種添加剤を挙げることができる。

[0062] 本発明に係るラジカル重合性樹脂組成物は、加熱処理及び／又はエネルギー線照射を行うことによりラジカル重合反応を促進し、硬化物を形成することができる。加熱処理を行う場合、その温度としては、反応に供する成分や触媒の種類などに応じて適宜調整することができ、例えば20～200℃、好ましくは50～150℃、さらに好ましくは70～120℃程度である。エネルギー線照射を行う場合、その光源としては、例えば、水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、メタルハライドランプ、太陽光、電子線、レーザー光、放射線、X線等を使用することができる。また、エネルギー線照射後、例えば50～180℃程度の温度で加熱処理を施して硬化を進行させてもよい。

[0063] ラジカル重合反応は常圧下で行ってもよく、減圧下又は加圧下で行ってもよい。反応の雰囲気は反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの何れであってもよい。

[0064] 本発明に係るラジカル重合性樹脂組成物をラジカル重合することによって

得られる硬化物の形状としては特に制限されることがなく、例えばフィルム状、ファイバー状等を挙げることができる。フィルム状硬化物は、例えば、アプリケーター等を使用して上記ラジカル重合性樹脂組成物を均一の厚みとなるように基材等の上に塗布し、加熱処理及び／又はエネルギー線照射を行うことによりラジカル重合反応を促進して製造することができる。ファイバー状硬化物は、例えば、シリンジ等を使用して上記ラジカル重合性樹脂組成物を定量的に押出し、押出されたラジカル重合性樹脂組成物に加熱処理及び／又はエネルギー線照射を行うことによりラジカル重合反応を促進して製造することができる。

- [0065] こうして得られる硬化物は、接着性及び柔軟性に優れる。そのため、本発明に係るラジカル重合性樹脂組成物は応力緩和型接着剤として特に有用である。また、柔軟性、耐熱性に優れるため、導波路（光導波路、混載基板など）、光ファイバー、封止剤、アンダーフィル、インクジェット用インク、カラーフィルター、ナノインプリント、フレキシブル基板などの分野、特にフレキシブル光導波路、柔軟接着剤、アンダーフィルなどの分野で有用である。

実施例

- [0066] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。
- [0067] 実施例 1（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、 N_2 ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン 9.28 g、グリシジルアクリレート（GA）4.41 g（34.4 mmol）、1,2-エポキシヘキサン 17.2 g（172 mmol）、p-メトキシフェノール 0.0385 gの混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン 5.60 gと三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート（ BF_3OEt_2 ）0.95 g（6.60 mmol）の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール（p-メトキシフェノール 0.

1%含有)で沈殿精製を行い、真空乾燥機中(40℃、フルバキューム)で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂(C1)を得た。

得られた樹脂(C1)のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した分子量は、 M_n (数平均分子量)が600、 M_w (重量平均分子量)が900であった。この樹脂は0℃においても液状のままであった。

[0068] 実施例2(ラジカル重合性樹脂の製造)

開始剤滴下ライン、 N_2 ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン10.3g、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(商品名「サイクロマーM-100」、ダイセル化学工業社製)6.76g(34.4mmol)、1,2-エポキシヘキサン17.2g(172mmol)、 p -メトキシフェノール0.0385gの混合液(モノマー混合液)を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン5.60gと BF_3OEt_2 0.95g(6.60mmol)の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール(p -メトキシフェノール0.1%含有)で沈殿精製を行い、真空乾燥機中(40℃、フルバキューム)で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂(C2)を得た。

得られた樹脂(C2)のGPCにより測定した分子量は、 M_n が500、 M_w が800であった。この樹脂は0℃においても液状のままであった。

[0069] 実施例3(ラジカル重合性樹脂の製造)

開始剤滴下ライン、 N_2 ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン9.90g、3-エチルー3-オキセタニルメチルアクリレート(商品名「OXE-10」、大阪有機工業社製)5.86g(34.4mmol)、1,2-エポキシヘキサン17.2g(172mmol)、 p -メトキシフェノール0.0385gの混合液(モノマー混合液)を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン5.60gと BF_3OEt_2 0.95g(6.60mmol)の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終

了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール（p-メトキシフェノール0.1%含有）で沈殿精製を行い、真空乾燥機中（40℃、フルバキューム）で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂（C3）を得た。

得られた樹脂（C3）のGPCにより測定した分子量は、Mnが5000、Mwが8500であった。この樹脂は0℃においても液状のままであった。

[0070] 実施例4（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、N₂ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン10.5g、公知の方法で合成した3-エチル-3-（2-アクリロイルオキシエチルオキシメチル）オキセタン（「OXT-C2」）7.37g（34.4mmol）、1,2-エポキシヘキサン17.2g（172mmol）、p-メトキシフェノール0.0385gの混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン5.60gとBF₃OEt₂ 0.95g（6.60mmol）の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール（p-メトキシフェノール0.1%含有）で沈殿精製を行い、真空乾燥機中（40℃、フルバキューム）で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂（C4）を得た。

得られた樹脂（C4）のGPCにより測定した分子量は、Mnが5600、Mwが9200であった。この樹脂は0℃においても液状のままであった。

[0071] 実施例5（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、N₂ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン18.7g、GA 4.41g（34.4mmol）、3-エチル-3-（2-エチルヘキシロキシメチル）オキセタン（商品名「OXT-212」、東亜合成社製）39.3g（172mmol）、p-メトキシフェノール0.0385gの混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次

いで、トルエン 5.60 g と BF_3OEt_2 0.95 g (6.60 mmol) の混合液を送液ポンプで 2 時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4 時間保持して樹脂組成物を得た。これを 5 倍量のメタノール (p-メトキシフェノール 0.1% 含有) で沈殿精製を行い、真空乾燥機中 (40°C、フルバキューム) で 20 時間保持することで、無色透明の液状樹脂 (C5) を得た。

得られた樹脂 (C5) の GPC により測定した分子量は、 M_n が 4400、 M_w が 8500 であった。この樹脂は 0°C においても液状のままであった。

[0072] 実施例 6 (ラジカル重合性樹脂の製造)

開始剤滴下ライン、 N_2 ライン、温度計を装着した 3 口フラスコに、トルエン 19.7 g、「サイクロマー M-100」6.76 g (34.4 mmol)、「OXT-212」39.3 g (172 mmol)、p-メトキシフェノール 0.0385 g の混合液 (モノマー混合液) を仕込み、25°C に調温した。次いで、トルエン 5.60 g と BF_3OEt_2 0.95 g (6.60 mmol) の混合液を送液ポンプで 2 時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4 時間保持して樹脂組成物を得た。これを 5 倍量のメタノール (p-メトキシフェノール 0.1% 含有) で沈殿精製を行い、真空乾燥機中 (40°C、フルバキューム) で 20 時間保持することで、無色透明の液状樹脂 (C6) を得た。

得られた樹脂 (C6) の GPC により測定した分子量は、 M_n が 3800、 M_w が 8300 であった。この樹脂は 0°C においても液状のままであった。

[0073] 実施例 7 (ラジカル重合性樹脂の製造)

開始剤滴下ライン、 N_2 ライン、温度計を装着した 3 口フラスコに、トルエン 19.3 g、「OXE-10」5.86 g (34.4 mmol)、「OXT-212」39.3 g (172 mmol)、p-メトキシフェノール 0.0385 g の混合液 (モノマー混合液) を仕込み、25°C に調温した。次

いで、トルエン5.60 gと BF_3OEt_2 0.95 g (6.60 mmol)の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール(p-メトキシフェノール0.1%含有)で沈殿精製を行い、真空乾燥機中(40°C、フルバキューム)で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂(C7)を得た。

得られた樹脂(C7)のGPCにより測定した分子量は、 M_n が4500、 M_w が7000であった。この樹脂は0°Cにおいても液状のままであった。

[0074] 実施例8 (ラジカル重合性樹脂の製造)

開始剤滴下ライン、 N_2 ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン19.3 g、3-エチルー3-オキセタニルメチルメタクリレート(商品名「OXE-30」、大阪有機工業社製)6.34 g (34.4 mmol)、「OXT-212」39.2 g (172 mmol)、p-メトキシフェノール0.0385 g、の混合液(モノマー混合液)を仕込み、25°Cに調温した。次いで、トルエン5.60 gと BF_3OEt_2 0.95 g (6.60 mmol)の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール(p-メトキシフェノール0.1%含有)で沈殿精製を行い、真空乾燥機中(40°C、フルバキューム)で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂(C8)を得た。

得られた樹脂(C8)のGPCにより測定した分子量は、 M_n が3600、 M_w が5100であった。又、この樹脂は0°Cにおいても液状のままであった。

[0075] 実施例9 (ラジカル重合性樹脂の製造)

開始剤滴下ライン、 N_2 ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン20.0 g、「OXT-C2」7.37 g (34.4 mmol)、「OXT-212」39.3 g (172 mmol)、p-メトキシフェノール0.

0.385 gの混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン5.60 gとBF₃OEt₂ 0.95 g（6.60 mmol）の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール（p-メトキシフェノール0.1%含有）で沈殿精製を行い、真空乾燥機中（40℃、フルバキューム）で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂（C9）を得た。

得られた樹脂（C9）のGPCにより測定した分子量は、M_nが23300、M_wが40900であった。この樹脂は0℃においても液状のままであった。

[0076] 比較例1（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、N₂ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン1.89 g、GA 4.41 g（34.4 mmol）、p-メトキシフェノール0.0385 gの混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン5.60 gとBF₃OEt₂ 0.95 g（6.60 mmol）の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール（p-メトキシフェノール0.1%含有）で沈殿精製を行い、真空乾燥機中（40℃、フルバキューム）で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂（C10）を得た。

得られた樹脂（C10）のGPCにより測定した分子量は、M_nが450、M_wが700であった。

[0077] 比較例2（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、N₂ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン2.90 g、「サイクロマーM-100」6.76 g（34.4 mmol）、p-メトキシフェノール0.0385 gの混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン5.60 gとBF₃OEt₂ 0.95 g（6.60 mmol）の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量

のメタノール（*p*-メトキシフェノール0.1%含有）で沈殿精製を行い、真空乾燥機中（40℃、フルバキューム）で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂（C11）を得た。

得られた樹脂（C11）のGPCにより測定した分子量は、 M_n が550、 M_w が850であった。

[0078] 比較例3（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、 N_2 ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン2.51 g、「OXE-10」5.86 g（34.4 mmol）、*p*-メトキシフェノール0.0385 gの混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン5.60 gと BF_3OEt_2 0.95 g（6.60 mmol）の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール（*p*-メトキシフェノール0.1%含有）で沈殿精製を行い、真空乾燥機中（40℃、フルバキューム）で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂（C12）を得た。

得られた樹脂（C12）のGPCにより測定した分子量は、 M_n が4000、 M_w が7500であった。

[0079] 比較例4（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、 N_2 ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン2.72 g、「OXE-30」6.34 g（34.4 mmol）、*p*-メトキシフェノール0.0385 gの混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン5.60 gと BF_3OEt_2 0.95 g（6.60 mmol）の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール（*p*-メトキシフェノール0.1%含有）で沈殿精製を行い、真空乾燥機中（40℃、フルバキューム）で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂（C13）を得た。

得られた樹脂（C13）のGPCにより測定した分子量は、 M_n が360

0、 M_w が4000であった。

[0080] 比較例5（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、 N_2 ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン3.16g、「OXT-C2」7.37g（34.4mmol）、p-メトキシフェノール0.0385gの混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン5.60gと BF_3OEt_2 0.95g（6.60mmol）の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後、4時間保持して樹脂組成物を得た。これを5倍量のメタノール（p-メトキシフェノール0.1%含有）で沈殿精製を行い、真空乾燥機中（40℃、フルバキューム）で20時間保持することで、無色透明の液状樹脂（C14）を得た。

得られた樹脂（C14）のGPCにより測定した分子量は、 M_n が19000、 M_w が39000であった。

[0081] 実施例10～45、比較例6～15（熱ラジカル重合性樹脂組成物の調製）

下記表1～3に示す組成及び配合割合に従って、各成分を混合溶解し、熱ラジカル重合性樹脂組成物を調製した。尚、表中の数値は重量部を示す。表中のC1～C14は実施例1～9、比較例1～5で得られたラジカル重合性樹脂を示す。表中の「デカンジアクリレート」は1,10-デカンジオールジアクリレート（2官能アクリレート；和光純薬工業社製）を意味する。シランカップリング剤は3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（＝3-トリメトキシシリルプロピルアクリレート）である。「BPO」は過酸化ベンゾイル（ラジカル重合開始剤）を示す。

[0082] 実施例46（光ラジカル重合性樹脂組成物の調製）

実施例7で得られたラジカル重合性樹脂（C7）16gと、1,10-デカンジオールジアクリレート（2官能アクリレート；和光純薬工業社製）2g、ベンゾフェノン（光ラジカル重合開始剤）0.2gを混合溶解して、光ラジカル重合性樹脂組成物を調製した。

[0083] 実施例 47 (フィルム状硬化物の製造)

実施例 10～45 で得られた熱ラジカル重合性樹脂組成物を、テフロン（登録商標）製の型枠（20 mm×50 mm×1 mm）に流し込み、真空乾燥機内で乾燥後（40℃、10 分間、フルバキューム）、N₂雰囲気下で加熱硬化（140℃、10 分間）した結果、フィルム状硬化物が得られた。

[0084] 実施例 48 (フィルム状硬化物の製造)

実施例 46 で得られた光ラジカル重合性樹脂組成物を、テフロン（登録商標）製の型枠（20 mm×50 mm×1 mm）に流し込み、真空乾燥機内で乾燥後（40℃、10 分間、フルバキューム）、ベルトコンベアー式紫外線照射装置（ウシオ電機製、UVC-02516SAA02）を用いて紫外線を照射した結果、フィルム状硬化物が得られた。その際の照射エネルギーは約 2 J（波長：320～390 nm）であった。紫外線照射後の硬化物は、大気中 100℃で 1 時間加熱処理した。

[0085] 実施例 49 (ファイバー状硬化物の製造)

実施例 46 で得られた光ラジカル重合性樹脂組成物 20 g をシリンジで押し出し、押し出された液に紫外線（波長：365 nm）を照射した結果、直径が 50～2000 μm であるファイバー状硬化物が得られた。

[0086] [評価試験]

(1) Siウエハの接着プロセス

実施例 10～45、比較例 6～15 で得られた熱ラジカル重合性樹脂組成物を、それぞれ、基材（Siウエハ、テンパックスガラス、アルミ板または PET フィルム）にスピンコーターにより約 1～5 μm の厚みになるよう塗布した。その後、真空乾燥機内で塗膜乾燥後（40℃、10 分間、フルバキューム）、貼り合せ（140℃、10 分間）を行った。得られた試料（接着サンプル）について、以下の評価を行った。結果を表 1～3 に示す。表中の材質 1～5 は下記のものを示す。

材質 1：Siウエハどうしを貼り合わせたもの

材質 2：テンパックスガラスどうしを貼り合わせたもの

材質 3 : S i ウエハとテンパックスガラスを貼り合わせたもの

材質 4 : アルミ板とテンパックスガラスを貼り合わせたもの

材質 5 : P E T フィルムどうしを貼り合わせたもの

[0087] (2) 接着状況評価

S i ウエハとテンパックスガラスを貼り合わせた接着サンプル (材質 3) を顕微鏡により観測し、気泡やはがれの有無を調査し、下記基準で評価した。

評価基準 : 気泡やはがれが見られなかったときを「○」、見られたときを「×」とした。

[0088] (3) 接着強度

S i ウエハどうしを貼り合わせた接着サンプル (材質 1) について剥離試験を行い、接着しているが手で剥がれるものは△、手で剥がれないが 4 点曲げ試験において $7 \text{ J} / \text{m}^2$ 以下の耐性のものは○、4 点曲げ試験において $7 \text{ J} / \text{m}^2$ 以上の曲げ応力に耐えるものは◎とした。

[0089] (4) ヒートショック試験

各接着サンプルを 150°C で 30 分間加熱後、直ちに液体窒素に浸漬する試験を 5 回繰り返し、はがれやクラック (ひび割れ)、試験前からの変化発生の有無を目視と顕微鏡により調査し、下記基準で評価した。

評価基準 : はがれやクラック (ひび割れ) が見られなかったときを「○」、見られたときを「×」とした。なお、材質 1 については、剥がれクラックがない状態を「○」とした。また、材質 5 については、P E T フィルムの耐熱性上、加熱を 140°C までとした。

[0090]

[表1]

[illegible]

[0092] [表3]

表3

	比較例									
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
C10	100					80				
C11		100					80			
C12			100					80		
C13				100					80	
C14					100					80
デカンジ [®] アクリレート						20	20	20	20	20
ジタンカップリング [®] 剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
BPO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
接着状況評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接着強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
材質1	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
材質2	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
材質3	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
材質4	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
材質5	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

ラジカル
重合性樹脂組成物

ヒートショック
試験

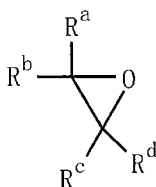
産業上の利用可能性

[0093] 本発明のラジカル重合性樹脂は、上述のような効果を奏するため、特に応力緩和型接着剤等の様々な用途に好適である。

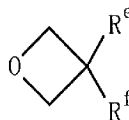
請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1a) ~ (1b)

[化1]



(1a)

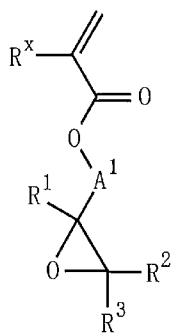


(1b)

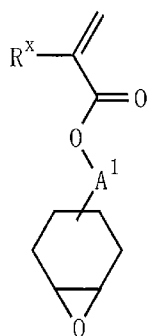
(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20の酸素原子を含んでもよい炭化水素基を示す。但し、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d のうち少なくとも1つ、及び R^e 、 R^f のうち少なくとも1つは、炭素数4~20の酸素原子を含んでもよい炭化水素基である。 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d のうち少なくとも2つが互いに結合して、隣接する1又は2個の炭素原子とともに環を形成していてもよい。また、 R^e 、 R^f は互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい)

で表される化合物から選択された少なくとも1種の化合物と、下記式 (2a) ~ (2f)

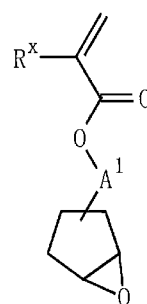
[化2]



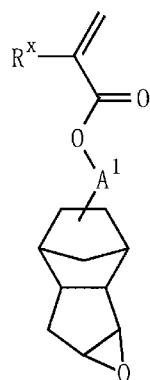
(2a)



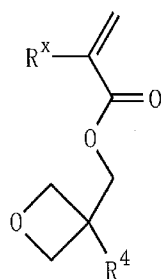
(2b)



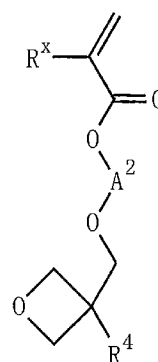
(2c)



(2d)



(2e)



(2f)

(式中、 R^x は水素原子又はメチル基を示し、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を示す。 A^1 は、単結合、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のアルキレンオキシアルキレン基又は炭素数1～5のアルキレンオキシ基（アルキレンオキシ基の酸素原子は式中の環に結合している）を示し、 A^2 は炭素数1～3のアルキレン基を示す）

で表わされる化合物から選択された少なくとも1種の化合物とをカチオン重合して得られる樹脂であって、 0°C において液体であり、且つ重量平均分子量が500以上であるラジカル重合性樹脂。

[請求項2]

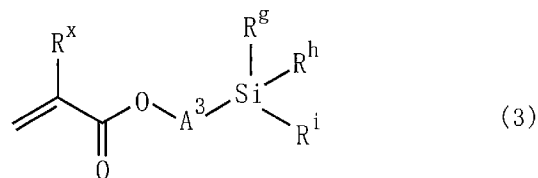
請求項1記載のラジカル重合性樹脂を含むラジカル重合性樹脂組成物。

[請求項3] さらに、熱又はエネルギー線ラジカル重合開始剤を含む請求項2記載のラジカル重合性樹脂組成物。

[請求項4] 熱ラジカル重合開始剤が有機過酸化物である請求項3記載のラジカル重合性樹脂組成物。

[請求項5] さらに、下記式(3)

[化3]



(式中、 R^x は水素原子又はメチル基を示し、 A^3 は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 R^g 、 R^h 、 R^i は、同一又は異なって、炭素数1～3のアルコキシ基又は炭素数1～3のアルキル基を示す。但し、 R^g 、 R^h 、 R^i のうち少なくとも1つは炭素数1～3のアルコキシ基である)

で表されるシランカップリング剤を含む請求項2～4の何れかの項に記載のラジカル重合性樹脂組成物。

[請求項6] さらに、ラジカル重合性官能基数が2～6のラジカル重合性モノマーを含む請求項2～5の何れかの項に記載のラジカル重合性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項2～6の何れかの項に記載のラジカル重合性樹脂組成物をラジカル重合して得られる硬化物。

[請求項8] 硬化物がフィルム状またはファイバー状である請求項7に記載の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G65/04(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08F299/02(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)

C08G65/00-67/04, C08F283/01, C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 A	JP 2005-305371 A (Daiso Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims; paragraphs [0020], [0029], [0030], [0034], [0039] (Family: none)	1-4, 6-8 5
X A	JP 2009-235136 A (Fujifilm Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; paragraphs [0014] to [0021], [0026] to [0044], [0046], [0048], [0049], [0051], [0161] to [0165], [0168], [0169], [0213] to [0230] (Family: none)	1-4, 6, 7 5, 8

☒ 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
15 June, 2011 (15.06.11)Date of mailing of the international search report
28 June, 2011 (28.06.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057634

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-52278 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 23 February 2006 (23.02.2006), claims; paragraphs [0015], [0019] (Family: none)	1-8
A	JP 2008-1901 A (Bayer Material Science L.L.C.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims; paragraphs [0018], [0019], [0033] to [0035], [0039] & US 2007/0299242 A1 & EP 1873186 A1 & KR 10-2007-0121553 A & CN 101092477 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G65/04(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08F299/02(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. C08G65/00-67/04, C08F283/01, C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 請求項の番号
X A	JP 2005-305371 A (ダイソー株式会社) 2005. 11. 04, 特許請求の範囲、【0020】、【0029】、【0030】、【0034】、【0039】 (ファミリーなし)	1-4, 6-8 5
X A	JP 2009-235136 A (富士フイルム株式会社) 2009. 10. 15, 特許請求の範囲、【0014】～【0021】、【0026】～【0044】、【0046】、【0048】、【0049】、【0051】、【0161】～【0165】、【0168】、【0169】、【0213】～【0230】 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7 5, 8

☒ 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

1 5 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

柴田 昌弘

4 J

4 8 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2006-52278 A (東邦化学工業株式会社) 2006.02.23, 特許請求の範囲、【0015】、【0019】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-1901 A (バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー) 2008.01.10, 特許請求の範囲、【0018】、【0019】、【0033】～【0035】、【0039】 & US 2007/0299242 A1 & EP 1873186 A1 & KR 10-2007-0121553 A & CN 101092477 A	1-8