(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5770164号
(P5770164)
(45)発行日　平成27年8月26日(2015.8.26)　(24)登録日　平成27年7月3日(2015.7.3)

(51)Int.Cl.　F I
C08G 65/18 (2006.01)　C08G 65/18
C08F 2/44 (2006.01)　C08F 2/44　C
C08F 265/06 (2006.01)　C08F 265/06
C08F 290/14 (2006.01)　C08F 290/14
C08F 299/02 (2006.01)　C08F 299/02

請求項の数 8　(全 20 頁)

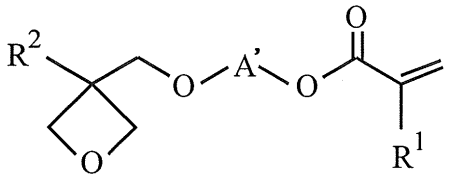
(21)出願番号　特願2012-510640 (P2012-510640)
(86)(22)出願日　平成23年4月8日(2011.4.8)
(86)国際出願番号　PCT/JP2011/058876
(87)国際公開番号　WO2011/129268
(87)国際公開日　平成23年10月20日(2011.10.20)
審査請求日　平成26年3月25日(2014.3.25)
(31)優先権主張番号　特願2010-95034(P2010-95034)
(32)優先日　平成22年4月16日(2010.4.16)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002901
株式会社ダイセル
大阪府大阪市北区梅田三丁目４番５号
(74)代理人　100101362
弁理士　後藤　幸久
(72)発明者　新木　直子
日本国兵庫県姫路市網干区新在家１２３９
株式会社ダイセル内
(72)発明者　舩木　克典
日本国兵庫県姫路市網干区新在家１２３９
株式会社ダイセル内
(72)発明者　堤　聖晴
日本国兵庫県姫路市網干区新在家１２３９
株式会社ダイセル内

最終頁に続く

(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

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１’）
【化１】

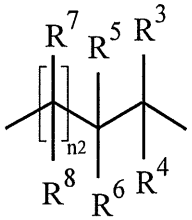


(1')

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を示し、R^2は水素原子又はアルキル基を示す。Ａ’は炭素数４～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を示す）
で表わされるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物を単独で、又はカチオン重合性を有する他の化合物と共にカチオン重合して得られるラジカル重合性樹脂であり、
前記のＡ’が下記式（ａ１）で表される直鎖状アルキレン基、又は下記式（ａ２）で表される分岐鎖状アルキレン基であって、式（ａ２）の右端がエステル結合を構成する酸素原子と結合する基であるラジカル重合性樹脂。

【化２】


(a1)


(a2)

［式（ａ１）中、ｎ１は４以上の整数を示す。式（ａ２）中、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[7]、Ｒ[8]は同一又は異なって水素原子又はアルキル基を示し、Ｒ[5]、Ｒ[6]は同一又は異なってアルキル基を示す。ｎ２は０以上の整数を示し、ｎ２が２以上の整数の場合、２個以上のＲ[7]、Ｒ[8]はそれぞれ同一であってもよく、異なっていてもよい］

【請求項２】

カチオン重合性を有する他の化合物が、１分子内にオキセタン環、エポキシ環、ビニルエーテル基、ビニルアリール基から選ばれる官能基を１個のみ有する化合物である請求項１に記載のラジカル重合性樹脂。

【請求項３】

ラジカル重合性化合物として請求項１又は２に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４】

さらに、請求項１又は２に記載のラジカル重合性樹脂以外のラジカル重合性化合物を含む請求項３に記載のラジカル重合性樹脂組成物。

【請求項５】

請求項１又は２に記載のラジカル重合性樹脂以外のラジカル重合性化合物が、１分子内に（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から選ばれる官能基を１個以上有する化合物である請求項４に記載のラジカル重合性樹脂組成物。

【請求項６】

請求項３～５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７】

フィルム状であることを特徴とする請求項６に記載の硬化物。

【請求項８】

ファイバー状であることを特徴とする請求項６に記載の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、導波路（光導波路、混載基板など）、光ファイバー、応力緩和型接着剤、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】

インターネットを介した動画配信の普及により、サーバやルータに用いるボード内の通信容量が増加し、一部の高速信号線を電気配線から光配線に置き換える検討が進んでいる。ポリマー光導波路は、石英系光導波路と比較して低コストであることなどから、光電気

混載基板用の光配線として期待されている。光配線の要求特性の１つとして、光電気混載基板のハンダリフロー工程において、基板上に作製される導波路に、ハンダリフロー時の高温により光損失の増加やクラックなどの熱劣化が発生することを防止するハンダリフロー耐熱性が挙げられる。そして、近年、溶解に２６０℃程度の高温加熱を要する鉛フリーハンダに対応するために、リフロー温度が高くなっていることから、より高いハンダリフロー耐熱性が求められている。

【０００３】

また、近年、複数の半導体素子やウェハ等を縦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素材からなる接着剤により前記半導体素子、ウェハ、貫通電極等を接着する場合、加熱または冷却により素材間に熱膨張率差が生じ、この応力により接着界面で剥離が生じる。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。そのため、被着体との熱膨張率差に起因する応力を緩和することができる柔軟な素材を接着剤に使用することが求められる。

【０００４】

すなわち、上記分野において使用するポリマーとしては、素子や基板との結合の容易さ、レイアウトの自由度、応力緩和、取り扱いやすさの観点から、加工性及び柔軟性が要求特性として挙げられる。加えて、２６０℃を超える高い耐熱性を兼ね備えることが要求される。

【０００５】

特許文献１、２には１分子内にオキセタン環と（メタ）アクリロイル基を有する３－エチル－３－（メタ）アクリロイルオキシメチルオキセタン等が開示されている。しかしながら、これらの化合物を重合して得られる硬化物は耐熱性の点では優れているが、柔軟性が乏しい点が問題であった。また、特許文献３にも１分子内にオキセタン環と（メタ）アクリロイル基を有する化合物が開示されているが、これらの化合物を重合して得られる硬化物も耐熱性及び柔軟性の点で必ずしも十分満足できるものではなかった。

【０００６】

さらに、特許文献４、５には、グリシジル（メタ）アクリレートや、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等の１分子内にエポキシ基と（メタ）アクリロイル基を有するエポキシ系化合物が開示されているが、エポキシ系化合物は硬化性が低く皮膚刺激性や毒性を有するため、加工性の点で問題があった。さらに、これらの化合物を重合して得られる硬化物は柔軟性の点でも、十分満足できるものではなかった。従って、加工性に優れ、柔軟性及び耐熱性に優れる硬化物を形成することができる樹脂が未だ見出されていないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開平１１－３１５１８１号公報
【特許文献２】特開２００１－４０２０５号公報
【特許文献３】特開２００１－８１１８２号公報
【特許文献４】特開２００５－９７５１５号公報
【特許文献５】特開２００９－２４２２４２号公報

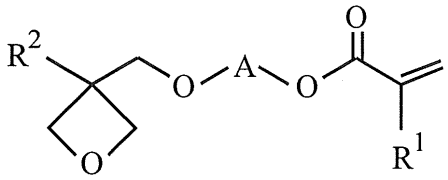
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

従って、本発明の目的は、低粘度で加工性に優れ、加熱及び／又は光照射することにより速やかに硬化し、柔軟性及び耐熱性に優れた硬化物を形成するラジカル重合性樹脂、ラジカル重合性樹脂組成物、及びその硬化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、１分子内にラジカル重合性を有する(メタ)アクリロイル基と、カチオン重合性を有するオキセタン環を有し、これら２つの官能基を特定の構造を有するアルキレン基で連結して得られるモノマーを単独で、又はオキセタン環と反応し得る官能基を有する他のモノマーと共に、カチオン重合して得られる樹脂は低粘度で作業性に優れることを見出した。また、この樹脂を更にラジカル重合させると、耐熱性及び柔軟性に優れた硬化物を形成することができることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。
【００１０】
すなわち、本発明は、下記式（１）
【化１】



(1)

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を示し、R^2は水素原子又はアルキル基を示す。Ａは炭素数４～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を示す）
で表わされるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物を単独で、又はカチオン重合性を有する他の化合物と共にカチオン重合して得られるラジカル重合性樹脂を提供する。
【００１１】
カチオン重合性を有する他の化合物としては、１分子内にオキセタン環、エポキシ環、ビニルエーテル基、ビニルアリール基から選ばれる官能基を１個のみ有する化合物が好ましい。
【００１２】
本発明は、また、ラジカル重合性化合物として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。
【００１３】
ラジカル重合性樹脂組成物には、さらに、前記ラジカル重合性樹脂以外のラジカル重合性化合物を含むことが好ましく、前記ラジカル重合性樹脂以外のラジカル重合性化合物としては、１分子内に（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から選ばれる官能基を１個以上有する化合物が好ましい。
【００１４】
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。
【００１５】
前記硬化物は、フィルム状又はファイバー状であることが好ましい。
【発明の効果】
【００１６】
本発明に係るラジカル重合性樹脂は、特定の構造を有するオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物を単独で、又はカチオン重合性を有する他の化合物と共にカチオン重合して得られる樹脂であるため、低粘度で加工性に優れる。そして、本発明に係るラジカル重合性樹脂を含むラジカル重合性樹脂組成物は、加熱及び／又は光照射により速やかに硬化物を形成することができる。そのようにして得られた硬化物は優れた柔軟性を有するため、自由に曲げて使用することができ、応力緩和作用を発揮することができる。その上、ハンダリフロー実装（特に、鉛フリーハンダ実装）に対応する耐熱性を有し、ハンダリフローによる熱劣化を防止することができる。従って、本発明に係るラジカル重合性

樹脂は、導波路（光導波路、混載基板など）、光ファイバー、応力緩和型接着剤、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において好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１７】

【図１】硬化物の耐熱性の評価方法を示す説明図（熱重量分析結果の模式図）である。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

［オキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物］

本発明のオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物は、式（１）で表される。式中、R^1は水素原子又はメチル基を示し、R^2は水素原子又はアルキル基を示す。Ａは炭素数４～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を示す。

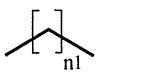
【００１９】

式（１）中、R^2におけるアルキル基としては、炭素数１～６のアルキル基（なかでも、炭素数１～３のアルキル基）が好ましく、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル基などの直鎖状アルキル基；イソプロピル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、イソペンチル、ｓ－ペンチル、ｔ－ペンチル、イソヘキシル、ｓ－ヘキシル、ｔ－ヘキシル基などの分岐鎖状アルキル基などが挙げられる。本発明においては、なかでも、メチル基又はエチル基が好ましい。

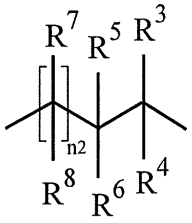
【００２０】

式（１）中、Ａは炭素数４～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を示す。本発明においては、なかでも、優れた耐熱性と柔軟性とを兼ね備える硬化物を形成することができる点で、下記式（a1）で表される直鎖状アルキレン基、又は下記式（a2)で表される分岐鎖状アルキレン基が好ましい。尚、式（a2)の右端はエステル結合を構成する酸素原子と結合する。

【化２】



(a1)



(a2)

［式（a1）中、ｎ１は４以上の整数を示す。式（a2)中、R^3、R^4、R^7、R^8は同一又は異なって水素原子又はアルキル基を示し、R^5、R^6は同一又は異なってアルキル基を示す。ｎ２は０以上の整数を示し、ｎ２が２以上の整数の場合、２個以上のR^7、R^8はそれぞれ同一であってもよく、異なっていてもよい］

【００２１】

式（a1）中のｎ１は４以上の整数を示し、好ましくは４～２０の整数であり、特に好ましくは４～１０の整数である。ｎ１が３以下の場合、重合して得られる硬化物の柔軟性が低下する傾向がある。

【００２２】

式（a2）中のR^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8におけるアルキル基としては、炭素数１～４のアルキル基（なかでも、炭素数１～３のアルキル基）が好ましく、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル基などの直鎖状アルキル基；イソプロピル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル基などの分岐鎖状アルキル基などが挙げられる。本発明におけるR^3

、R^4としては水素原子が好ましく、R^5、R^6としてはメチル基、エチル基が好ましい。

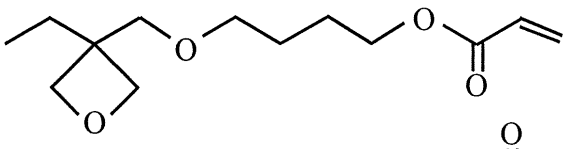
【００２３】

式（a2)中のｎ２は０以上の整数を示し、好ましくは１～２０の整数であり、特に好ましくは１～１０の整数である。

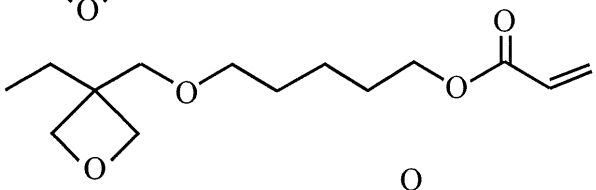
【００２４】

式（１）で表されるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物の代表的な例としては、以下の化合物を挙げることができる。

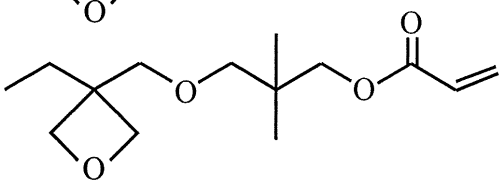
【化３】



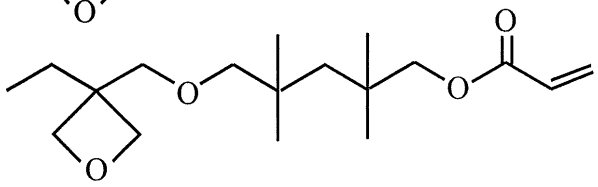
(1a)



(1b)



(1c)

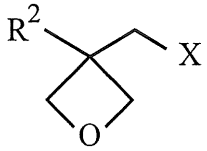


(1d)

【００２５】

式（１）で表されるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物は、例えば、下記式（２）

【化４】



(2)

（式中、R^2は前記に同じ。Ｘは脱離性基を示す）

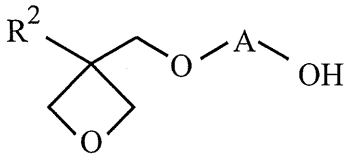
で表される化合物と、下記式（３）

ＨＯ－Ａ－ＯＨ　　（３）

（式中、Ａは前記に同じ）

で表される化合物を、塩基性物質存在下、液相一相系で反応させて下記式（４）

【化５】



(4)

（式中、R^2、Ａは前記に同じ）

で表されるオキセタン環含有アルコールを得、得られたオキセタン環含有アルコールを（メタ）アクリル化することにより合成することができる。

【００２６】

式（２）中、Ｘは脱離性基を示し、例えば、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子（なかでも、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい）；ｐ－トルエンスルホニルオキシ基、メタ

ンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基等のスルホニルオキシ基；アセチルオキシ基等のカルボニルオキシ基などの脱離性の高い基を挙げることができる。

【００２７】

前記塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化マグネシウム、水素化カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水素化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸水素塩；有機リチウム試薬（例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒ－ブチルリチウム等）、有機マグネシウム試薬（グリニャール試薬：例えば、CH_3MgBr、C_2H_5MgBr等）等の有機金属化合物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。

【００２８】

前記「液相一相系」とは、液相が二相以上あるものではなく一相のみの場合を意味し、液相が一相であれば固体を含んでいてもよい。前記溶媒としては、式（２）で表される化合物と、式（３）で表される化合物の両方を溶解することができればよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）、ＩＰＥ（イソプロピルエーテル）などのエーテル；ＤＭＳＯ（ジメチルスルホキシド）等の含硫黄系溶媒；ＤＭＦ（ジメチルホルムアミド）等の含窒素系溶媒等を挙げることができる。

【００２９】

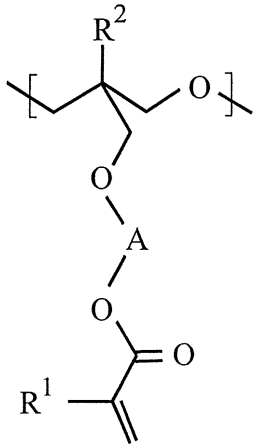
［ラジカル重合性樹脂］

本発明に係るラジカル重合性樹脂は、上記式（１）で表わされるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物を単独で、又はカチオン重合性を有する他の化合物［カチオン重合性を有し、上記式（１）で表されるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物とは異なる化合物である。以後、「他のカチオン重合性化合物」と称する場合がある］と共にカチオン重合して得られる。

【００３０】

上記式（１）で表されるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物は、１分子内にカチオン重合部位であるオキセタン環と、ラジカル重合部位である（メタ）アクリロイル基を有するため、単独でカチオン重合、又は他のカチオン重合性化合物と共にカチオン共重合することにより、下記式で表されるラジカル重合性樹脂を合成することができる。尚、カチオン共重合には、ブロック共重合、ランダム共重合等が含まれる。

【化６】



（式中、R^1、R^2、Ａは上記に同じ）

【００３１】

本発明に係るラジカル重合性樹脂としては、なかでも、より柔軟性に優れた硬化物を形成することができる点で、上記式（１）で表わされるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物と他のカチオン重合性化合物をカチオン共重合することにより得られる樹脂が好ましく、ラジカル重合性樹脂を構成する全モノマーのうち、前記式（１）で表わされるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物由来のモノマーの占める割合としては、０．１重量％以上（好ましくは１～９９重量％、特に好ましくは１０～８０重量％）が好ましい。

【００３２】

他のカチオン重合性化合物としては、例えば、オキセタン環、エポキシ環、ビニルエーテル基、ビニルアリール基等のカチオン重合性基を１分子内に１個以上有する化合物等を挙げることができる。

【００３３】

オキセタン環を１分子内に１個以上有する化合物としては、例えば、トリメチレンオキシド、３，３－ビス（ビニルオキシメチル）オキセタン、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、３－エチル－３－（２－エチルヘキシルオキシメチル）オキセタン、３－エチル－３－［（フェノキシ）メチル］オキセタン、３－エチル－３－（ヘキシロキシメチル）オキセタン、３－エチル－３－（クロロメチル）オキセタン、３，３－ビス（クロルメチル）オキセタン、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、ビス｛［１－エチル（３－オキセタニル）］メチル｝エーテル、４，４’－ビス［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシメチル］ビシクロヘキシル、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシメチル］シクロヘキサン、３－エチル－３－｛［（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシ］メチル｝オキセタン等、及びこれらの誘導体等を挙げることができる。

【００３４】

エポキシ環を１分子内に１個以上有する化合物としては、例えば、グリシジルメチルエーテル、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル－５，５－スピロ－３，４－エポキシ）シクロヘキサン－メタ－ジオキサン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシル－３’，４’－エポキシ－６’－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサン）、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、エチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ－２－エチルヘキシル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに１種または２種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；酪酸（Ｒ）－グリシジル等の脂肪酸のグリシジルエステル類等、及びこれらの誘導体等を挙げることができる。

【００３５】
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－ヒドロキシエチルビニルエーテル、３－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２－ヒドロキシイソプロピルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、３－ヒドロキシブチルビニルエーテル、２－ヒドロキシブチルビニルエーテル、３－ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、２－ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、１－メチル－３－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、１－メチル－２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、１－ヒドロキシメチルプロピルビニルエーテル、４－ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、１，６－ヘキサンジオールモノビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、１，３－シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、１，２－シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ｐ－キシレングリコールモノビニルエーテル、ｍ－キシレングリコールモノビニルエーテル、ｏ－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等を挙げることができる。

【００３６】
ビニルアリール基を１分子内に１個以上有する化合物としては、例えば、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－ビニルフェニルホウ酸、ｐ－ビニルフェニルボロン酸、Ｎ－（４－ビニルフェニル）マレインイミド、Ｎ－（ｐ－ビニルフェニル）マレイミド、Ｎ－（ｐ－ビニルフェニル）マレインイミド等、及びこれらの誘導体等を挙げることができる。

【００３７】
本発明における他のカチオン重合性化合物としては、なかでも、柔軟性及び耐熱性に優れた硬化物を形成することができる点で１分子内にオキセタン環、エポキシ環、ビニルエーテル基、ビニルアリール基から選ばれる官能基を１個のみ有する化合物が好ましく、特に、トリメチレンオキシド、３－エチル－３－（２－エチルヘキシルオキシメチル）オキセタン、３－エチル－３－［（フェノキシ）メチル］オキセタン、３－エチル－３－（ヘキシロキシメチル）オキセタン等のオキセタン環を１分子内に１個のみ有する化合物、グリシジルメチルエーテル、酪酸（Ｒ）－グリシジル等のエポキシ基を１分子内に１個のみ有する化合物等が好ましい。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。

【００３８】
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、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。

【００３９】
また、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、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；３フッ化ホウ素、臭化アルミニウム、塩化アルミニウム、５塩化アンチモン、塩化第２鉄、４塩化スズ、４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。

【００４０】

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（式（１）で表されるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物と他のカチオン重合性化合物の総重量）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。

【００４１】

また、カチオン重合反応は重合禁止剤の存在下で行ってもよい。重合禁止剤としては、例えば、４－メトキシフェノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ジメチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、２，５－ジ－tert－ブチルハイドロキノン、ｐ－tert－ブチルカテコール、モノ－ｔ－ブチルハイドロキノン、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。

【００４２】

ラジカル重合性樹脂の重量平均分子量は、例えば５００以上（例えば、５００～１００万程度）であり、好ましくは３０００～５０万である。ラジカル重合性樹脂の重量平均分子量が上記範囲を下回ると、ラジカル重合して得られる硬化物の柔軟性が低下する傾向がある。

【００４３】

［ラジカル重合性樹脂組成物］

本発明に係る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ことを特徴とする。

【００４４】

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、特に６０～９０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。

【００４５】

本発明に係るラジカル重合性樹脂組成物には、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であって、上記式（１）で表されるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物とは異なる化合物（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。

【００４６】

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。

【００４７】

（メタ）アクリロイル基を１分子内に１つ以上有する化合物としては、例えば、１－ブテン－３－オン、１－ペンテン－３－オン、１－ヘキセン－３－オン、４－フェニル－１－ブテン－３－オン、５－フェニル－１－ペンテン－３－オン等、及びこれらの誘導体等を挙げることができる。

【００４８】

（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－２－ヒドロキシプロピルフタレート、グリシジル（メタ）アクリレート、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、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、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等、及びこれらの誘導体等を挙げることができる。

【００４９】

（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、アクリル酸モルホリン－４－イル、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等を挙げることができる。

【００５０】

ビニルアリール基を１分子内に１つ以上有する化合物、ビニルエーテル基を１分子内に１つ以上有する化合物としては、上記他のカチオン重合性化合物において挙げられた例と同様の例を挙げることができる。

【００５１】

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等を挙げることができる。

【００５２】

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、より優れた耐熱性を持つ硬化物を形成することができる点で、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（メタ）アクリロイルオキシ基を２つ以上（特に２つ）有する化合物が好ましい。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。

【００５３】

本発明に係るラジカル重合性樹脂組成物としては、より優れた耐熱性を持つ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と共に他のラジカル重合性化合物を含むことが好ましい。ラジカル重合性樹脂と他のラジカル重合性化合物の配合比（前者／後者：重量比）としては、例えば９５／５～５／９５、好ましくは９５／５～２０／８０、特に好ましくは９５／５～６０／４０である。ラジカル重合性樹脂の配合割合が上記範囲を外れると、得られる硬化物の柔軟性が低下する傾向がある。

【００５４】

また、本発明に係る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、光ラジカル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。

【００５５】

熱重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、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。

【００５６】

光ラジカル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。

【００５７】

重合開始剤には、光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。

【００５８】

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。

【００５９】

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。

【００６０】

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／又は光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。光照射を行う場合、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、レーザー光等を使用することができる。また、光照射後、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。

【００６１】

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。

【００６２】

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／又は光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／又は光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。

【００６３】

こうして得られる硬化物は、柔軟性及び耐熱性に優れる。そのため、本発明に係るラジカル重合性樹脂組成物は、導波路（光導波路、混載基板など）、光ファイバー、応力緩和型接着剤、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特に有用である。

【実施例】

【００６４】

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。

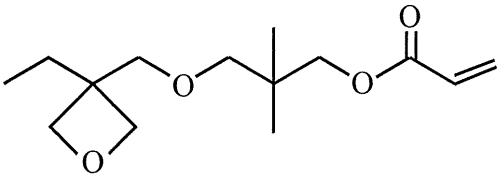
【００６５】

実施例１（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、窒素ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン ３．７８ｇ、下記式で表される３－エチル－３－（３－アクリロイルオキシ－２，２－ジメチルプロピルオキシメチル）オキセタン（ＥＯＸＴＭ－ＮＰＡＬ）８．８２ｇ(３４．６７ｍｍｏｌ)、４－メトキシフェノール ０．０３９g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 ０．０９３ｇと三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 ０．０１６ｇ(０．１１ｍｍｏｌ)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時間保持したのち、これを５倍量のメタノール（４－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時間保持することにより、無色透明の液状樹脂（１）を得た。

該液状樹脂（１）のポリスチレン換算重量平均分子量は２４８００であった。

【化７】



【００６６】

実施例２（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、窒素ライン、温度計を装着した3口フラスコに、トルエン １９．９８ｇ、ＥＯＸＴＭ－ＮＰＡＬ ８．８２ｇ(３４．６７ｍｍｏｌ)、３－エチル－３－（

２－エチルヘキシルオキシメチル）オキセタン（商品名「ＯＸＴ－２１２」、東亞合成（株）製）２３．５６ｇ（０．１０ｍｏｌ）、４－メトキシフェノール ０．０３９g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と三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 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時間保持したのち、これを５倍量のメタノール（４－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時間保持することにより、無色透明の液状樹脂（２）を得た。

該液状樹脂（２）のポリスチレン換算重量平均分子量は８２００であった。

【００６７】

実施例３（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、窒素ライン、温度計を装着した３口フラスコに、トルエン ２０．４０ｇ、ＥＯＸＴＭ－ＮＰＡＬ ８．８２ｇ(３４．６７ｍｍｏｌ)、ＯＸＴ－２１２を３９．２６ｇ（０．１７ｍｏｌ）、４－メトキシフェノール ０．０３９g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と三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 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時間保持したのち、これを５倍量のメタノール（４－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時間保持することにより、無色透明の液状樹脂（３）を得た。

該液状樹脂（３）のポリスチレン換算重量平均分子量は８３００であった。

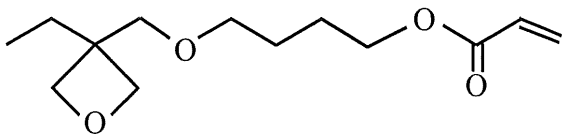
【００６８】

実施例４（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、窒素ライン、温度計を装着した３口フラスコに、トルエン ２０．４０ｇ、下記式で表される３－エチル－３－（４－アクリロイルオキシブチルオキシメチル）オキセタン（ＥＯＸＴＭ－ＢＡＬ）８．３３ｇ(３４．４４ｍｍｏｌ)、ＯＸＴ－２１２を３９．２６ｇ（０．１７ｍｏｌ）、４－メトキシフェノール ０．０３９ｇ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と三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 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時間保持したのち、これを５倍量のメタノール（４－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時間保持することにより、無色透明の液状樹脂（４）を得た。

該液状樹脂（４）のポリスチレン換算重量平均分子量は３４８００であった。

【化８】



【００６９】

比較例１（ラジカル重合性樹脂の製造）

開始剤滴下ライン、窒素ライン、温度計を装着した３口フラスコに、トルエン ３．７８ｇ、３－エチル－３－アクリロイルオキシメチルオキセタン（商品名「ＯＸＴ－１０」、大阪有機化学工業（株）製）５．８５ｇ(３４．７７ｍｍｏｌ)、４－メトキシフェノール ０．０３９g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 ０．０９３ｇと三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 ０．０１６ｇ(０．１１ｍｍｏｌ)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時間保持したのち、これを５倍量のメタノール（４－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時間保持することにより、無色透明の液状樹脂（５）を得た。

該液状樹脂（５）のポリスチレン換算重量平均分子量は１１９００であった。

【００７０】

実施例５～５０、比較例２～４

下記表１～３に示す組成及び配合割合に従って配合し、ラジカル重合性樹脂組成物を得た。尚、表中の数値は重量部を示す。

【００７１】

評価

実施例５～５０及び比較例２～４で得られたラジカル重合性樹脂組成物について、下記方法により重合して硬化物を得、得られた硬化物について柔軟性及び耐熱性を評価した。

【００７２】

［フィルム状硬化物の形成（１）］

上記実施例５～２７及び比較例２～４で得られたラジカル重合性樹脂組成物を非シリコーン系離型フィルム基材（商品名「Ｔ７８９」、ダイセルバリューコーティング（株）製）上に塗布し、続いて、約１００μｍの厚みになるようにスペーサーを入れて、もう一枚の非シリコーン系離型フィルム基材（商品名「Ｔ７８９」、ダイセルバリューコーティング（株）製）で圧着し、８５℃で１時間加熱処理を施して、厚さ約１００μｍのフィルム状硬化物を得た。

【００７３】

［フィルム状硬化物の形成（２）］

上記実施例２８～５０で得られたラジカル重合性樹脂組成物を非シリコーン系離型フィルム（「Ｔ７８９」、ダイセルバリューコーティング（株）製）基材上に約１００μｍの厚みになるよう塗布し、続いて、約１００μｍの厚みになるようにスペーサーを入れて、もう一枚の非シリコーン系離型フィルム基材（商品名「Ｔ７８９」、ダイセルバリューコーティング（株）製）で圧着し、ベルトコンベアー式紫外線照射装置（商品名「ＵＶＣ－０２５１６Ｓ１ＡＡ０２」、ウシオ電機（株）製）を用いて紫外線（照射エネルギー：約２Ｊ、波長：３２０－３９０ｎｍ）を照射することにより、厚さ約１００μｍのフィルム状硬化物を得た。

【００７４】

[ファイバー状硬化物の形成]

上記実施例２８～５０で得られたラジカル重合性樹脂組成物をシリンジに注入して定量的（３ｍＬ／秒）に押出し、押出されたラジカル重合性樹脂組成物に紫外線（照射エネルギー：１方向あたり１．５Ｗ／ｃｍ^2、波長：３６５ｎｍ）を照射することにより、直径が５０～２０００μｍであるファイバー状硬化物が得られた。

【００７５】

[柔軟性評価]

上記実施例５～５０及び比較例２～４で得られたラジカル重合性樹脂組成物を硬化して得られた、厚さ約１００μｍのフィルム状硬化物を棒に巻きつけて、クラック（ひび割れ）発生の有無を目視で観察し、下記基準で評価した。

評価基準

半径１ｍｍの棒に巻きつけてクラック（ひび割れ）が見られなかったとき：◎

半径２ｍｍの棒に巻きつけてクラック（ひび割れ）が見られなかったとき：○

半径２ｍｍの棒に巻きつけてクラック（ひび割れ）が見られたとき：×

【００７６】

[耐熱性評価]

上記実施例５～５０及び比較例２～４で得られたラジカル重合性樹脂組成物を硬化して得られた、厚さ約１００μｍのフィルム状硬化物を熱分析装置（商品名「ＴＧ－ＤＴＡ６３００」、セイコー電子工業(株)製）を用いて熱重量分析した。図１に示すように、初期の重量減少のない、或いは漸減しているところの接線と、急激に重量減少が起こっているところの変曲点の接線が交叉するところの温度を熱分解温度Ｔ（℃）とし、下記基準に従って評価した。

評価基準
熱分解温度Ｔ（℃）が２６０℃以上：○
熱分解温度Ｔ（℃）が２６０℃未満：×

【００７７】
【表１】

表1

		実施例																			
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
ラジカル重合性樹脂	液状樹脂(1)	100				90				80				70				
	液状樹脂(2)		100				90				80				70			
	液状樹脂(3)			100				90				80				70		
	液状樹脂(4)				100				90				80				70	60
	液状樹脂(5)																	
他のラジカル重合性化合物	B1					10	10	10	10	20	20	20	20	30	30	30	30	20
	B2																	20
無機微粒子																		
汎用樹脂	PS																	
	PMMA																	
重合開始剤	V601	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ベンゾフェノン																	
評価	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	柔軟性	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

【００７８】

【表２】

表2

		実施例																
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
ラジカル重合性樹脂	液状樹脂(1)							100				90				80		
	液状樹脂(2)								100				90				80	
	液状樹脂(3)									100				90				80
	液状樹脂(4)	40	20	38	36	28	20				100				90			
	液状樹脂(5)																	
他のラジカル重合性化合物	B1	30	40	29	27	21	15					10	10	10	10	20	20	20
	B2	30	40	29	27	21	15											
無機微粒子				4	10	30	50											
汎用樹脂	PS																	
	PMMA																	
重合開始剤	V601	3	3	3	3	3	3											
	ベンゾフェノン							3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
評価	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【００７９】

【表３】

表3

		実施例													比較例			
		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	2	3	4
ラジカル重合性樹脂	液状樹脂(1)		70													
	液状樹脂(2)			70												
	液状樹脂(3)				70											
	液状樹脂(4)	80				70	60	40	20	38	36	28	20			
	液状樹脂(5)															
他のラジカル重合性化合物	B1	20	30	30	30	30	20	30	40	29	27	21	15			
	B2						20	30	40	29	27	21	15			
無機微粒子										4	10	30	50			
汎用樹脂	PS														100	
	PMMA															100
重合開始剤	V601													3		
	ベンゾフェノン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
評価	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	柔軟性	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

【００８０】

尚、表中の記号等は下記化合物を示す。

Ｂ１：１，１０－ビス（アクリロイルオキシ）デカン［＝１，１０－デカンジオールジアクリレート］（和光純薬工業（株）製）

Ｂ２：アクリル酸ドデシル［＝ラウリルアクリレート］（和光純薬工業（株）製）

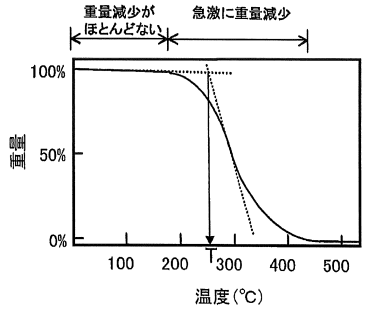
無機微粒子：表面処理シリカ（商品名「ＳＣ２５００－ＳＶＪ」、（株）アドマテックス製）

ＰＳ：ポリスチレン

ＰＭＭＡ：ポリメチルメタクリレート

Ｖ６０１：２，２'－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル（商品名「Ｖ６０１」、和光純薬工業（株）製）

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　間彦　智明
日本国兵庫県姫路市網干区新在家１２３９　株式会社ダイセル内

審査官　井津　健太郎

(56)参考文献　特開２００１－１０６７７９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／０６２０７０（WO，Ａ１）
特許第５４５７０７８（ＪＰ，Ｂ２）
特開２０１１－００１４２２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３３５８５４（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０５２２０９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０４５２２５（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２５５１８８（ＪＰ，Ａ）
MOTOI,M. et al, Oxetane derivatives and their polymers for designing functional polymers containing a soft, somewhat, Bulletin of the Chemical Society of Japan, １９８９年, Vol.62, No.5, p.1572-81

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　６５／００－６５／４８
Ｃ０８Ｆ　２／００－２／４６
Ｃ０８Ｆ　２６５／０６
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）