(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
2023年1月5日(05.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/276702 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 297/00 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/024142

(22) 国際出願日： 2022年6月16日(16.06.2022)

(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 2021-107829 2021年6月29日(29.06.2021) JP

(71) 出願人: 大塚化学株式会社 (**OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通３丁目２番２７号 Osaka (JP).

(72) 発明者: ▲高▼橋 洋平 (**TAKAHASHI Yohei**); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野４６３ 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).

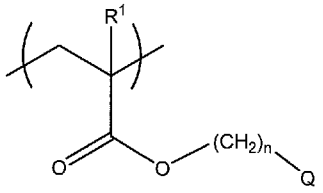
(74) 代理人: 二口治 (**FUTAKUCHI Osamu**); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島３丁目８番１５号新大阪松島ビル８Ｆ Osaka (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) **Title:** EPOXY RESIN MODIFIER, EPOXY RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME, ADHESIVE COMPOSED OF EPOXY RESIN COMPOSITION, AND RESIN CURED PRODUCT OBTAINED BY CURING EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： エポキシ樹脂改質剤、これを含有するエポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂組成物からなる接着剤、およびエポキシ樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物



(1)

(57) **Abstract:** [Problem] To provide: an epoxy resin modifier that is capable of imparting exceptional fracture toughness and peel adhesive strength while maintaining high transparency when blended with an epoxy resin and made into a cured product; an epoxy resin composition containing the epoxy resin modifier; an adhesive and an underfill material composed of the epoxy resin composition; and a cured product obtained by curing the epoxy resin composition. [Solution] This epoxy resin modifier is characterized by containing an A-B-A triblock copolymer having an A block that has a structural unit (a-1) represented by general formula (1) and a structural unit (a-2) derived from a (meth)acrylate having a chain alkyl group, and a B block that has a structural unit (b) derived from a (meth)acrylate having a chain alkyl group or a cyclic alkyl group, the structural unit (a-1) content ranging from 85 mass% to less than 100 mass% per 100 mass% of each A block, and the structural unit (a-2) content ranging from more than 0 mass% to 15 mass% per 100 mass% of each A block. (In general formula (1), R^1 is a hydrogen atom or a methyl group. $0 \leq n \leq 10$, and Q is a four-membered to six-membered cyclic ether group or cyclic thioether group.)

WO 2023/276702 A1

［続葉有］

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：【課題】エポキシ樹脂に配合し硬化物としたときに高い透明性を維持しながら、優れた破壊靭性と剥離接着力を与えることができるエポキシ樹脂改質剤、これを含有するエポキシ樹脂組成物、並びに、このエポキシ樹脂組成物からなる接着剤、アンダーフィル材およびこのエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供する。【解決手段】本発明のエポキシ樹脂改質剤は、一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）および鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）を有するＡブロックと、鎖状アルキル基または環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ｂ）を有するＢブロックとを有するＡ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体を含有し、構造単位（ａ－１）の含有率がそれぞれのＡブロック１００質量％中において８５質量％以上、１００質量％未満であり、構造単位（ａ－２）の含有率が、それぞれのＡブロック１００質量％中において０質量％超、１５質量％以下であることを特徴とする。〔一般式（１）において、R^1は、水素原子又はメチル基である。０≦ｎ≦１０、Ｑは４員環～６員環の環状エーテル基または環状チオエーテル基である。〕

明　細　書

発明の名称 ：

エポキシ樹脂改質剤、これを含有するエポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂組成物からなる接着剤、およびエポキシ樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂改質剤、これを含有するエポキシ樹脂組成物、並びに、エポキシ樹脂組成物からなる接着剤、アンダーフィル材、およびエポキシ樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、エポキシ基を有するエポキシ樹脂（主剤）とアミン類、酸無水物等（硬化剤）とを混合して加熱硬化処理を行うことで得られる熱硬化性樹脂の総称である。エポキシ樹脂は、高弾性率であることに加えて、引張強度、耐溶剤性、電気的特性にも優れているため、自動車用構造接着剤、建築土木用塗料、半導体などの電子材料の封止材（ポッティング材、アンダーフィル材）、航空機用複合材料、スポーツ用品用複合材料等に用いられている。例えば、半導体回路をヒートサイクル試験に供すると、回路基板と半導体チップとの線膨張係数の差に起因して半田バンプ等に過剰な機械的応力が加わり、半田バンプ等にクラックが発生し、半導体回路の接続信頼性が損なわれることがあった。この問題を解決するために、回路基板と半導体チップとの空隙にエポキシ樹脂からなるアンダーフィル材が充填されている。

[0003] しかし、エポキシ樹脂は高弾性率のために、樹脂中の微小なひびが進展しやすいという特徴も併せ持つ。そのため破壊靭性や剥離接着力が弱く、その向上が求められている。

そこで、エポキシ樹脂の靭性や剥離接着力を向上する試みが数多くなされている。

[0004] 例えば、特許文献１には、エポキシ樹脂に、４員環～６員環の環状エーテ

ル基または環状チオエーテル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位を有するＡブロックと、鎖状アルキル基または環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位を有するＢブロックとを有するブロック共重合体を配合することで、靭性が向上することが開示されている。

[0005] 特許文献２には、エポキシ樹脂に、コアの主成分がポリブタジエンまたはポリブチルアクリレート、シェルの主成分がアクリレートまたはメタクリレート系重合体からなるコア／シェル粒子を配合することで、靭性（耐衝撃性）が向上することが開示されている。

[0006] 特許文献３には、エポキシ樹脂に、（メタ）アクリル系重合体からなる重合体ブロック（ａ）および重合体ブロック（ａ）とは異なるアクリル系重合体からなる重合体ブロック（ｂ）からなるブロック共重合体を配合することで、靭性および剛性が向上することが開示されている。

[0007] 特許文献４には、エポキシ樹脂に、メタクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を主体とする重合体ブロックＡを１個以上およびアクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を主体とする重合体ブロックＢを１個以上有するブロック共重合体を配合することで、破壊靭性および剥離接着強さが向上することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２０１８－３５２６６号公報

特許文献2：特開平９－２５３９３号公報

特許文献3：再表２０１４－１４２０２４号公報

特許文献4：再表２００９－１０１９６１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 近年、自動車用構造接着剤、半導体などの電子材料、航空材料などの高性

能化が進んでいる。そのため、これらに用いられるエポキシ樹脂にもより高度な性能が求められるが、前記手法で十分な靭性や剥離接着力の改善を行う場合、前記改質剤（ブロック共重合体またはコア／シェル粒子）のエポキシ樹脂中への含有割合を大きくする必要がある。しかし、前記改質剤の割合を大きくしたエポキシ樹脂は、引張強度や耐溶剤性といったエポキシ樹脂が本来持つ特徴が弱くなってしまい、そのような特徴を必要とする材料への適用ができなくなる。また、樹脂の透明性も失われてしまうため、透明性が求められる材料への適用は不可能である。

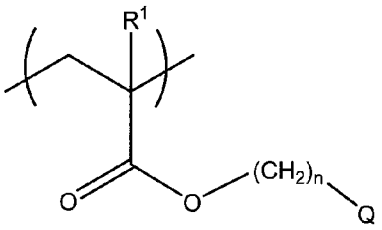
[0010] 本発明は、エポキシ樹脂に配合し硬化物としたときに高い透明性を維持しながら、優れた破壊靭性と剥離接着力を与えることができるエポキシ樹脂改質剤、これを含有するエポキシ樹脂組成物、並びに、このエポキシ樹脂組成物からなる接着剤、このエポキシ樹脂からなるアンダーフィル材、およびこのエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 前記課題を解決することができた本発明のエポキシ樹脂改質剤は、ブロック共重合体を含有するものであって、前記ブロック共重合体が、下記一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）および鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）を有するＡブロックと、鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレート、および、環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートよりなる群から選択される少なくとも１種のビニルモノマーに由来する構造単位（ｂ）を有するＢブロックとを有するＡ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体であり、各Ａブロックにおける前記一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）の含有率が、Ａブロック１００質量％中において８５質量％以上、１００質量％未満であり、前記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）の含有率が、Ａブロック１００質量％中において０質量％超、１５質量％以下であることを特徴とする。

[0012]

[化1]



(1)

〔一般式（１）において、Ｒ１は、水素原子又はメチル基である。０≦ｎ≦１０、Ｑは４員環～６員環の環状エーテル基または環状チオエーテル基である。〕

[0013] 本発明のエポキシ樹脂改質剤に含まれるブロック共重合体は、エポキシ樹脂との相溶性が高い部位であるＡブロックと、エポキシ樹脂との相溶性が低い部位であるＢブロックとを有するＡ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体である。

[0014] 前記高相溶性のＡブロックは、エポキシ樹脂との親和性が高い構造単位（ａ－１）と、前記構造単位（ａ－１）に比べてエポキシ樹脂との親和性が低い構造単位（ａ－２）とを含有している。エポキシ樹脂との親和性が高い構造単位（ａ－１）の含有率を各Ａブロック１００質量％中において８５質量％以上、１００質量％未満とし、エポキシ樹脂との親和性が低い構造単位（ａ－２）の含有率を各Ａブロック１００質量％中において０質量％超、１５質量％以下とすることで、Ａブロックのエポキシ樹脂への親和性が高過ぎもなく低すぎもない適切なものとなると考えられる。

[0015] Ｂブロックは、構造単位（ａ－１）を実質的に含有しないため、Ａブロックに比べてエポキシ樹脂との親和性が低く、エポキシ樹脂への相溶性が低いものであると考えられる。

[0016] 本発明のエポキシ樹脂改質剤をエポキシ樹脂に配合すると、低相溶性のＢブロックがエポキシ樹脂と相溶せずに分散している状態、即ち海島構造が形成される。エポキシ樹脂の亀裂伸展時にはこの島部分がキャビテーションを起こし、発生した空洞を用いて周囲の樹脂が応力緩和を行うことで、亀裂伸展のエネルギーを分散させることができると考えられる。亀裂伸展のエネル

ギーを分散させられる程度は、島部分のサイズや形態の影響を受ける。

[0017] 本発明のエポキシ樹脂改質剤をエポキシ樹脂に配合すると、Ｂブロックからなる島部分がエポキシ樹脂において最も亀裂伸展のエネルギーを効率的に分散できるより均一なナノサイズの紐状の分散状態となるため、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物は、高い透明性を維持しながら、破壊靭性と剥離接着力が向上する。

[0018] 本発明には、エポキシ樹脂、硬化剤、および、前記エポキシ樹脂改質剤を含有するエポキシ樹脂組成物が含まれる。また、本発明には、前記エポキシ樹脂組成物からなる接着剤、前記エポキシ樹脂組成物からなるアンダーフィル材、および前記エポキシ樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物が含まれる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、エポキシ樹脂に配合し硬化物としたときに高い透明性を維持しながら、優れた破壊靭性と剥離接着力を与えることができるエポキシ樹脂改質剤を提供することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は透明性が高く、破壊靭性と剥離接着力に優れる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．２の硬化物の相分離状態を示す図面代用写真である。

[図2]エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１０の硬化物の相分離状態を示す図面代用写真である。

[図3]エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．６の硬化物の相分離状態を示す図面代用写真である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を、好ましい実施形態に基づいて説明するが、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0022] 本発明のエポキシ樹脂改質剤は、ブロック共重合体を含有するものである。

[0023] ＜ブロック共重合体＞

本発明のエポキシ樹脂改質剤が含有するブロック共重合体は、後述する一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）および鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）を有するＡブロックと、鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレート、および、環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートよりなる群から選択される少なくとも１種のビニルモノマーに由来する構造単位（ｂ）を有するＢブロックとを有するＡ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体である。そして、各Ａブロックにおける前記一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）の含有率は、Ａブロック１００質量％中において８５質量％以上、１００質量％未満であり、前記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）の含有率は、Ａブロック１００質量％中において０質量％超、１５質量％以下である。

[0024] 前記共重合体は、（メタ）アクリレート系共重合体が好ましい。（メタ）アクリレート系共重合体とは、（メタ）アクリレートに由来する構造単位を主成分（５０質量％以上）とする共重合体であればよく、（メタ）アクリレート以外のビニルモノマーに由来する構造単位を含有することができる。前記共重合体中の（メタ）アクリレートに由来する構造単位の含有率は、共重合体全体１００質量％中において、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましい。

[0025] 本発明において、「Ａブロック」は、「Ａセグメント」と言い換えることができ、「Ｂブロック」は、「Ｂセグメント」と言い換えることができる。本発明において、「ビニルモノマー」とは、分子中にラジカル重合可能な炭素－炭素二重結合を有するモノマーのことをいう。「ビニルモノマーに由来する構造単位」とは、ビニルモノマーのラジカル重合可能な炭素－炭素二重結合が、重合して炭素－炭素単結合になった構造単位をいう。「（メタ）アクリル」は、「アクリルおよびメタクリルの少なくとも一方」をいい、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレートおよびメタクリレートの少なくと

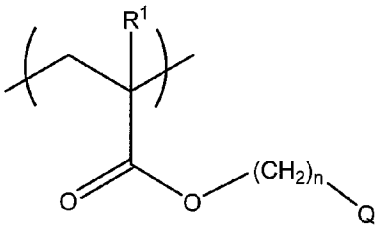
も一方」をいう。また、鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートは、非環式アルキル基を有する（メタ）アクリレートである。本発明において、「鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレート」は、「（メタ）アクリル酸鎖状アルキルエステル」または「（メタ）アクリル酸鎖状アルキル」と言い換えることができ、「環状アルキル基を有する（メタ）アクリレート」は、「（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル」または「（メタ）アクリル酸環状アルキル」と言い換えることができる。

[0026] 前記ブロック共重合体の各種構成成分等について以下説明する。

[0027] （Ａブロック）

Ａブロックは、下記一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）および鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）を有するポリマーブロックである。

[0028] [化2]



(1)

〔式（１）において、Ｒ１は、水素原子又はメチル基である。０≦ｎ≦１０、Ｑは４員環～６員環の環状エーテル基または環状チオエーテル基である。〕

式（１）のｎは、０～１０の整数であることが好ましく、０～５の整数であることがより好ましく、０～３の整数であることがさらに好ましい。

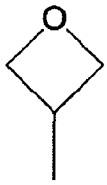
[0029] Ｑで表される４員環～６員環の環状エーテル基または環状チオエーテル基は、４員環～６員環の炭化水素の環を構成する炭素原子の少なくとも１つが酸素原子または硫黄原子に置換された構造を持つ基である。該基は、このような４員環～６員環の炭化水素の環を構成する炭素原子の少なくとも１つが酸素原子または硫黄原子に置換された構造である限り、環を構成する炭素原子が、さらに別の原子で置換されていてもよい。他の原子の具体例としては

、窒素原子を挙げることができる。また、４員環～６員環の炭化水素の環を構成する炭素原子の２つ以上が、炭素原子以外の原子で置換されていてもよい。さらに、４員環～６員環を構成する結合は、飽和結合でも不飽和結合でも良い。また、Ｑで表される４員環～６員環の環状エーテル基または環状チオエーテル基は、環を構成する原子に直接結合した水素原子が置換基に置換されていてもよい。該置換基は、例えば、炭化水素基が挙げられる。なお、Ｑで表される基は、環状エーテル構造または環状チオエーテル構造を有しエポキシ樹脂に対する相溶性が高いと考えられることから、容易に開環する環状酸無水物基は好ましくない。

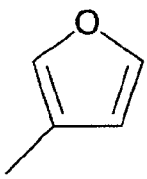
[0030] Ｑで表される４員環～６員環の環状エーテル基の具体例としては、例えば、４員環～６員環の環を構成する炭素原子が、少なくとも一つの酸素原子で置換されている環状エーテル基としては、オキセタニル基（４）、フラニル基（フリル基、５）、テトラヒドロフルフリル基（６）、ピラニル基（７ａ，７ｂ）、ジヒドロピラニル基（８ａ，８ｂ）、テトラヒドロピラニル基（９）、ジオキソラニル基（１０）、ジオキサニル基（１１）；４員環～６員環の環を構成する炭素原子が、酸素原子と窒素原子で置換されている環状エーテル基として、オキサゾール基（１２）、オキサジニル基（１３ａ～１３ｈ）、モルホリノ基（１４）；４員環～６員環の環を構成する炭素原子が、硫黄原子で置換されている環状チオエーテル基として、チエタニル基（１５）、チエニル基（１６）；４員環～６員環の環を構成する炭素原子が、硫黄原子と窒素原子で置換されている環状チオエーテル基として、チアゾリル基（１７）；４員環～６員環の環を構成する炭素原子が、酸素原子と硫黄原子で置換されている環状エーテル基（あるいは環状チオエーテル基）として、オキサチオラニル基（１８）などを挙げることができる。前記官能基の化学式を以下に示した。官能基名の括弧内の番号が、化学式の番号に対応している。

[0031]

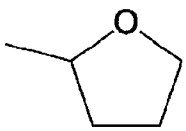
[化3]



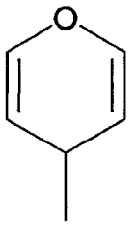
4



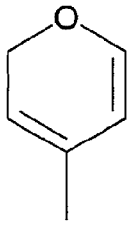
5



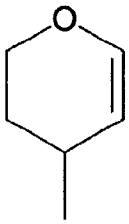
6



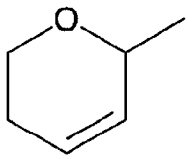
7a



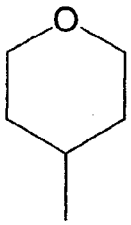
7b



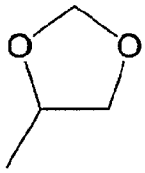
8a



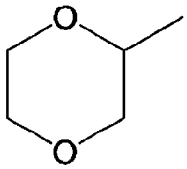
8b



9



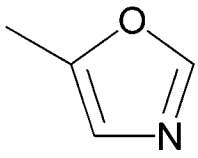
10



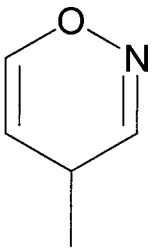
11

[0032]

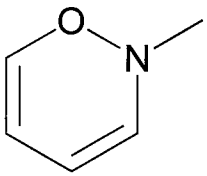
[化4]



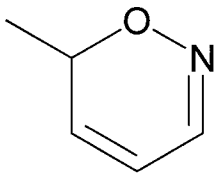
12



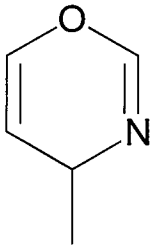
13a



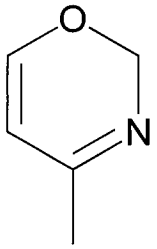
13b



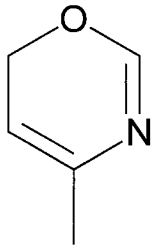
13c



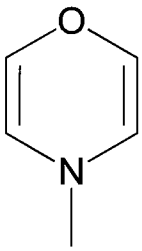
13d



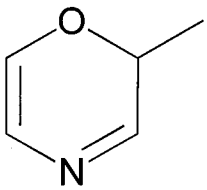
13d



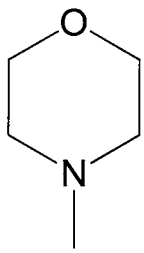
13f



13g



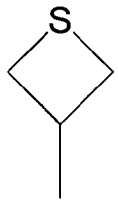
13h



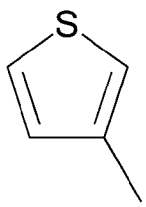
14

[0033]

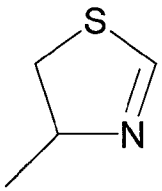
[化5]



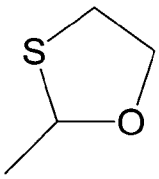
15



16



17



18

[0034] 化学式中、（メタ）アクリル酸骨格が、Ｑの環構造に結合する位置を代表例で示しているが、これに限定されない。すなわち、（メタ）アクリル酸骨格は、Ｑの環構造を構成する任意の原子に結合することができる。

[0035] Ｑは、不飽和結合を有さないものが好ましく、例えば、オキセタニル基（４）、テトラヒドロフルフリル基（６）、チエタニル基（１５）、テドラヒドロピラニル基（９）、ジオキソラニル基（１０）、ジオキサニル基（１１）、オキサチオラニル基（１８）、モルホリノ基（１４）などが好ましい。

[0036] 一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）を形成するビニルモノマーの具体例としては、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、モルホリノ（メタ）アクリレート、モルホリノエチル（メタ）アクリレート、（３－エチルオキセタン－３－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、２－[（２－テトラヒドロピラニル）オキシ]エチル（メタ）アクリレート、１，３

－ジオキサン－（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0037] Ａブロックは、一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）を１種のみ有してもよいし、あるいは、一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）を２種以上有してもよい。

[0038] 一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）は、エポキシ樹脂に対して親和性の高い環状エーテル基または環状チオエーテル基を有し、Ａブロックのエポキシ樹脂への相溶性を高める。

[0039] 各Ａブロックにおける一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）の含有率は、それぞれのＡブロック１００質量％中において、８５質量％以上であり、８７質量％以上が好ましく、８８質量％以上がより好ましく、８９質量％以上がさらに好ましく、１００質量％未満であり、９９質量％以下が好ましく、９８質量％以下がより好ましく、９７質量％以下がさらに好ましい。構造単位（ａ－１）の含有率を前記範囲とすることで、Ａブロックのエポキシ樹脂への相溶性が良好となり、Ｂブロックがナノスケールでエポキシ樹脂に分散することができるため、得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物が高い透明性を示す。

[0040] 各Ａブロックにおける前記構造単位（ａ－１）の含有率は、ブロック共重合体の一方の末端にあるＡブロックと他方の末端にあるＡブロックのそれぞれにおける含有率である。

[0041] Ａブロックは、前述の一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）に加えて、さらに鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）を有する。前記構造単位（ａ－２）は、前記構造単位（ａ－１）に比べてエポキシ樹脂との親和性が低い。

[0042] 構造単位（ａ－２）を構成する鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートが有する鎖状アルキル基としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基を挙げることができる。前記直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等が挙げ

られる。前記分岐鎖状アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、ｓｅｃ－ヘキシル基、ｔｅｒｔ－ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数１～１０の鎖状アルキル基が好ましく、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基および／または炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基がさらに好ましい。このような鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートを使用することで、Ａブロックのエポキシ樹脂への相溶性が良好でありながら、Ａブロックのエポキシ樹脂との親和性が適当な範囲となりやすいからである。

[0043] Ａブロックは、構造単位（ａ－２）を１種のみ有してもよいし、あるいは、構造単位（ａ－２）を２種以上有してもよい。

[0044] 各Ａブロックにおける構造単位（ａ－２）の含有率は、それぞれのＡブロック１００質量％中において、０質量％超であり、１質量％以上が好ましく、２質量％以上がより好ましく、３質量％以上がさらに好ましく、１５質量％以下であり、１３質量％以下が好ましく、１２質量％以下がより好ましく、１１質量％以下がさらに好ましい。構造単位（ａ－２）の含有率を前記範囲とすることで、Ａブロックのエポキシ樹脂との親和性が適切であり、Ｂブロックがナノサイズの紐状の分散状態でエポキシ樹脂に分散することができるため、得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物は破壊靭性と剥離接着力に優れる。

[0045] なお、各Ａブロックにおける前記構造単位（ａ－２）の含有率は、ブロック共重合体の一方の末端にあるＡブロックと他方の末端にあるＡブロックのそれぞれにおける含有率である。

[0046] Ａブロックは、前述の構造単位（ａ－１）および（ａ－２）のみから構成されてもよいし、Ａブロックのエポキシ樹脂に対する適切な親和性を保持できる範囲において、他の構造単位（ａ－３）が含まれていてもよい。

[0047] Ａブロックに含まれ得る他の構造単位（ａ－３）は、一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）を形成するビニルモノマー、構造単位（ａ－２）を形成する鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレート、および、後述のＢブロックを形成するビニルモノマーと共重合し得るビニルモノマーにより形成されるものであれば特に制限はない。Ａブロックの他の構造単位（ａ－３）を形成し得るビニルモノマーの具体例としては、芳香族ビニルモノマー、ヒドロキシ基を有するビニルモノマー、カルボキシ基を有するビニルモノマー、スルホン酸基を有するビニルモノマー、リン酸基を有するビニルモノマー、３級アミンを含有するビニルモノマー、４級アンモニウム塩基を含有するビニルモノマー、ヘテロ環を含有するビニルモノマー、ビニルアミド、エポキシ基を含有するビニルモノマー、カルボン酸ビニル、α－オレフィン、ジエン類、（メタ）アクリルモノマー等が挙げられる。

[0048] 芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、α－メチルスチレン、４－メチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メトキシスチレン、２－ヒドロキシメチルスチレン、１－ビニルナフタレン等が挙げられる。

[0049] ヒドロキシ基を有するビニルモノマーとしては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0050] カルボキシ基を有するビニルモノマーとしては、前記ヒドロキシ基を有するビニルモノマーに無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸等の酸無水物を反応させたモノマー、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、（メタ）アクリル酸等が挙げられる。

[0051] スルホン酸基を有するビニルモノマーとしては、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ジスルホン酸エチル（メタ）アクリレート、メチルプロピルスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スルホン酸エチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0052] リン酸基を有するビニルモノマーとしては、メタクリロイロキシエチルリン酸エステル等が挙げられる。

[0053] ３級アミンを含有するビニルモノマーとしては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、２－（ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0054] ４級アンモニウム塩基を含有するビニルモノマーとしては、Ｎ－２－ヒドロキシ－３－アクリロイルオキシプロピル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－メタクリロイルアミノエチル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

[0055] ヘテロ環を含有するビニルモノマーとしては、２－ビニルチオフェン、Ｎ－メチル－２－ビニルピロール、１－ビニル－２－ピロリドン、２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン等が挙げられる。

[0056] ビニルアミドとしては、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニル－ε－カプロラクタム等が挙げられる。

[0057] エポキシ基を含有するビニルモノマーとしては、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0058] カルボン酸ビニルとしては、酢酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられる。α－オレフィンとしては、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン等が挙げられる。ジエン類としては、ブタジエン、イソプレン、４－メチル－１，４－ヘキサジエン、７－メチル－１，６－オクタジエン等が挙げられる。

[0059] （メタ）アクリルモノマーとしては、環状アルキル基を有する（メタ）アクリレート、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート、アルコキシ基を有する（メタ）アクリレート、スルホン酸基を有する（メタ）アクリレート、３級アミンを含有する（メタ）アクリレート、エポキシ基を含有する（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール構造単位を有する（メタ）アクリレート、芳香環基を有する（メタ）アクリレート、および、（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0060] 環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、シクロヘキシル

（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0061] ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（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、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0062] アルコキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0063] スルホン酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、ジスルホン酸エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0064] ３級アミン含有（メタ）アクリレートとしては、２－（ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0065] エポキシ基を含有する（メタ）アクリレートとしては、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0066] ポリエチレングリコール構造単位を有する（メタ）アクリレートとしては、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メ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、メトキシテトラ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）アクリレート等が挙げられる。

[0067] 芳香環基を有する（メタ）アクリレートとしては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0068] （メタ）アクリルアミドとしては、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0069] 構造単位（ａ－３）を形成し得るビニルモノマーは単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0070] Ａブロックが構造単位（ａ－３）を有する場合、各Ａブロックにおける構造単位（ａ－３）の含有率は、それぞれのＡブロック１００質量％中において、１０質量％以下が好ましく、８質量％以下がより好ましく、６質量％以下がさらに好ましく、５質量％以下が特に好ましい。なお、構造単位（ａ－３）の含有率の下限は、０質量％である。

[0071] なお、各Ａブロックにおける前記構造単位（ａ－３）の含有率は、ブロック共重合体の一方の末端にあるＡブロックと他方の末端にあるＡブロックのそれぞれにおける含有率である。

[0072] また、Ａブロックは、Ｂブロックが有する構造単位（ｂ）を実質的に含有しないことが好ましい。即ち、Ａブロックにおいて、Ｂブロックが有する構造単位（ｂ）の含有率は、それぞれのＡブロック１００質量％中において、１０質量％以下が好ましく、８質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましく、２質量％以下が特に好ましい。なお、前記含有率の下限は、０質量％である。

[0073] Ａブロックにおいて２種以上の構造単位が含有される場合は、Ａブロックに含有される各種構造単位は、Ａブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合等の何れの態様で含有されていてもよく、均一性の観点からランダム共重合の態様で含有されていることが好ましい。例えば、Ａブロックが、（ａ－１）構造単位からなるブロックと（ａ－２）構造単位からなるブロックとの共重合体により形成されていてもよい。

[0074] （Ｂブロック）

Ｂブロックは、鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレート、および、環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートよりなる群から選択される少

なくとも１種のビニルモノマーに由来する構造単位（ｂ）を有するポリマーブロックである。Ｂブロックは、前記ビニルモノマーに由来する構造単位（ａ－１）を実質的に含有しないことから、Ａブロックに比べてエポキシ樹脂に対する相溶性が低いと考えられる。

[0075] 鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、ドデシル（メタ）アクリレート（ラウリル（メタ）アクリレート）、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート（ステアリル（メタ）アクリレート）、ノナデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、炭素数１１～２０の鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましい。また、鎖状アルキル基は、直鎖アルキル基または分岐鎖状アルキル基のいずれであってもよいが、直鎖アルキル基であることが好ましい。

[0076] 環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、エチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ペンチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、炭素数６～１５の環状アルキル基（特に単環アルキル基）を有する（メタ）アクリレートが好ましい。

[0077] 前記ビニルモノマーは単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0078] 構造単位（ｂ）を形成するビニルモノマーとして、特に、鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートを使用することが好ましく、炭素数１１～２０の鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートを使用することがより好ましく、炭素数１１～２０の直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートを使用することがさらに好ましく、炭素数１１～１５の直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートを使用することが特に好ましい。構造単位（ｂ）

を形成するビニルモノマーとして、炭素数が１１～２０の鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートを使用することで、Ｂブロックが柔軟になり、亀裂伸展時のエネルギー分散効果がより向上し、破壊靭性と剥離接着力がより向上したエポキシ樹脂組成物の硬化物が得られるからである。

[0079] 構造単位（ｂ）の含有率は、Ｂブロック全体１００質量％中において、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましく、９５質量％以上がさらに好ましく、９８質量％以上特に好ましい。なお、前記構造単位（ｂ）の含有率の上限は、１００質量％である。構造単位（ｂ）の含有率を前記範囲とすることで、破壊靭性と剥離接着力がより向上したエポキシ樹脂組成物の硬化物が得られる。

[0080] Ｂブロックは、構造単位（ｂ）のみから構成されてもよいし、Ｂブロックのエポキシ樹脂に対する低相溶性を保持できる範囲において、他の構造単位が含まれていてもよい。また、Ｂブロックは、Ａブロックが有する構造単位（ａ－１）および（ａ－２）を実質的に含有しないことが好ましい。即ち、Ｂブロックにおいて、Ａブロックが有する構造単位（ａ－１）および（ａ－２）のそれぞれの含有率は、Ｂブロック１００質量％中において、１０質量％以下が好ましく、８質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましく、２質量％以下が特に好ましい。なお、前記含有率の下限は、０質量％である。

[0081] Ｂブロックの他の構造単位を形成し得るビニルモノマーの具体例としては、芳香族ビニルモノマー、ヒドロキシ基を有するビニルモノマー、カルボキシ基を有するビニルモノマー、スルホン酸基を有するビニルモノマー、リン酸基を有するビニルモノマー、３級アミンを含有するビニルモノマー、４級アンモニウム塩基を含有するビニルモノマー、ヘテロ環を含有するビニルモノマー、ビニルアミド、エポキシ基を含有するビニルモノマー、カルボン酸ビニル、α－オレフィン、ジエン類、（メタ）アクリルモノマー等が挙げられる。

[0082] （メタ）アクリルモノマーとしては、ヒドロキシ基を有する（メタ）アク

リレート、アルコキシ基を有する（メタ）アクリレート、スルホン酸基を有する（メタ）アクリレート、３級アミンを含有する（メタ）アクリレート、エポキシ基を含有する（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール構造単位を有する（メタ）アクリレート、芳香環基を有する（メタ）アクリレート、および、（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0083] 前記ビニルモノマーの具体例としては、Ａブロックの他の構造単位（ａ－３）を形成し得るビニルモノマーの具体例として例示したものと同一のものを挙げることができる。

[0084] Ｂブロックで使用される前記ビニルモノマーは、それぞれ１種又は２種以上を使用することができる。

[0085] Ｂブロックの他の構造単位の含有率は、Ｂブロック全体１００質量％中において、２０質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。なお、Ｂブロックの他の構造単位の含有率の下限は、０質量％である。

[0086] Ｂブロックにおいて２種以上の構造単位が含有される場合は、Ｂブロックに含有される各種構造単位は、Ｂブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合等の何れの態様で含有されていてもよく、均一性の観点からランダム共重合の態様で含有されていることが好ましい。

[0087] （ブロック共重合体）

本発明のエポキシ樹脂改質剤が含有するブロック共重合体は、Ａ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体（Ａは「Ａブロック」を表し、Ｂは「Ｂブロック」を表す）である。Ａ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体とすることで、Ｂブロックがより均一な紐状でエポキシ樹脂に分散することができるため、高い剥離接着力および破壊靭性を達成することができる。

[0088] Ａブロックにおいて、一方の末端にあるＡブロックの各構成単位の種類や含有量は、他方の末端にあるＡブロックの各構成単位の種類や含有量とそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

[0089] Ａ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体において、一方の末端にあるＡブロッ

クと他方の末端にあるＡブロックにおいて構造単位（ａ－１）の含有率が異なる場合、構造単位（ａ－１）の含有率が高いブロックをＡ１ブロックとし、構造単位（ａ－１）の含有率が低いブロックをＡ２ブロックとする。

[0090] Ａ１ブロックとＡ２ブロックとの質量比（Ａ１ブロック／Ａ２ブロック）は、特に限定されないが、０．８以上が好ましく、０．８５以上がより好ましく、１．２以下が好ましく、１．１５以下がより好ましく、１．１以下がさらに好ましい。Ａ１ブロックとＡ２ブロックとの質量比（Ａ１ブロック／Ａ２ブロック）を上記範囲内に調整することで、Ｂブロックからなる島部分が、エポキシ樹脂においてより均一なナノサイズで分散できるため、透明性を維持しながら、剥離接着力および破壊靭性がより向上したエポキシ樹脂組成物の硬化物を得ることができる。

[0091] Ａブロックの含有率（即ち、Ａ１ブロックとＡ２ブロックとの合計含有率）は、ブロック共重合体全体１００質量％中において、３０質量％以上が好ましく、３５質量％以上がより好ましく、４０質量％以上がさらに好ましく、４５質量％以上が特に好ましく、７０質量％以下が好ましく、６５質量％以下がより好ましく、６０質量％以下がさらに好ましく、５５質量％以下が特に好ましい。Ａブロックの含有率を上記範囲内に調整することで、目的の機能を有するブロック共重合体を調整することができる。

[0092] Ｂブロックの含有率は、ブロック共重合体全体１００質量％中において、３０質量％以上が好ましく、３５質量％以上がより好ましく、４０質量％以上がさらに好ましく、４５質量％以上が特に好ましく、７０質量％以下が好ましく、６５質量％以下がより好ましく、６０質量％以下がさらに好ましく、５５質量％以下が特に好ましい。Ｂブロックの含有率を上記範囲内に調整することで、目的の機能を有するブロック共重合体を調整することができる。

[0093] 前記ブロック共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１０，０００以上が好ましく、２０，０００以上がより好ましく、３０，０００以上がさらに好ましく、３５，０００以上が特に好ましく、２００，０００未満が好ましく

、１００，０００未満がより好ましく、８０，０００未満がさらに好ましく、５０，０００未満が特に好ましい。重量平均分子量が下限値以下だと剥離接着力および破壊靭性付与性が足りず、また上限値以上だとエポキシ樹脂に対して溶解性が低下するため、重量平均分子量が上記範囲内にあれば、透明性を維持しながら、剥離接着力および破壊靭性がより向上したエポキシ樹脂組成物の硬化物を得ることができる。

[0094] 前記ブロック共重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、２．０以下であることが好ましく、１．６以下であることがより好ましく、１．５以下であることがさらに好ましい。なお、本発明において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）とは、（ブロック共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ））／（ブロック共重合体の数平均分子量（Ｍｎ））によって求められるものである。Ｍｗ／Ｍｎが小さいほど分子量分布の幅が狭い、分子量のそろった共重合体となり、その値が１．０のとき最も分子量分布の幅が狭い。前記ブロック共重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｖ）が、２．０を超えると、分子量の小さいものや、分子量の大きいものが含まれることになる。分子量が小さいと剥離接着力および破壊靭性付与性が足りず、分子量が大きいとエポキシ樹脂に対して溶解性が低下するため、透明性が維持されず、機械的強度が低下するおそれがあるからである。

[0095] なお、本発明において、前記重量平均分子量および数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下「ＧＰＣ」という）法により測定される。

[0096]（ブロック共重合体の製造方法）

前記ブロック共重合体の製造方法としては、ビニルモノマーの重合反応によって、第１Ａブロック（例えば、Ａ１ブロック）を先に製造し、第１ＡブロックにＢブロックのモノマーを重合し、さらにＢブロックに第２Ａブロック（例えば、Ａ２ブロック）のモノマーを重合してもよく；又は第１Ａブロック（例えば、Ａ１ブロック）と第２Ａブロック（例えば、Ａ２ブロック）とＢブロックとを別々に製造した後、第１ＡブロックとＢブロックと第２Ａブロックとをカップリングさせてもよい。

[0097] 例えば、ラジカル重合法でブロックを構成するビニルモノマーを順次重合反応させることにより得られる。具体的には、第１Ａブロック（例えば、Ａ１ブロック）を構成するビニルモノマーを重合して第１Ａブロックを合成する工程と、合成した第１ＡブロックにＢブロックを構成するビニルモノマーを重合してＢブロックを合成する工程と、合成したＢブロックに第２Ａブロック（例えば、Ａ２ブロック）を構成するビニルモノマーを重合して第２Ａブロックを合成する工程とを備えた製造方法が挙げられる。

[0098] 重合法は特に限定されないが、リビングラジカル重合が好ましい。すなわち、前記ブロック共重合体としては、リビングラジカル重合により重合されたものが好ましい。従来のラジカル重合法は、開始反応、成長反応だけでなく、停止反応、連鎖移動反応により成長末端の失活が起こり、様々な分子量、不均一な組成のポリマーの混合物となり易い傾向がある。前記リビングラジカル重合法は、従来のラジカル重合法の簡便性と汎用性を保ちながら、停止反応や、連鎖移動が起こりにくく、成長末端が失活することなく成長するため、分子量分布の精密制御、均一な組成のポリマーの製造が容易である点で好ましい。

[0099] リビングラジカル重合法には、重合成長末端を安定化させる手法の違いにより、ニトロキサイドラジカルを生じうる化合物を用いる方法（ニトロキサイド法（ＮＭＰ法））；銅やルテニウムなどの金属錯体を用いて、ハロゲン化化合物を重合開始化合物として、その重合開始化合物からリビング的に重合させる方法（ＡＴＲＰ法）；ジチオカルボン酸エステルやザンテート化合物を用いる方法（ＲＡＦＴ法）；有機テルル化合物を用いる方法（ＴＥＲＰ法）；有機ヨウ素化合物を用いる方法（ＩＴＰ法）；ヨウ素化合物を重合開始化合物とし、リン化合物、窒素化合物、酸素化合物、又は炭化水素などの有機化合物を触媒として用いる方法（可逆的移動触媒重合（ＲＴＣＰ法）、可逆的触媒媒介重合（ＲＣＭＰ法））等がある。これらの方法の中でも、使用できるモノマーの多様性、高分子領域での分子量制御、均一な組成、あるいは着色の観点から、ＴＥＲＰ法を用いることが好ましい。

[0100] リビングラジカル重合法、特にＴＥＲＰ法は、ポリマー鎖が均一にモノマーと反応しながら重合し、全てのポリマーの組成は均一に近づき、擬似架橋を形成する確率が上がるため好ましい。

[0101] ＴＥＲＰ法とは、有機テルル化合物を重合開始剤として用い、ラジカル重合性化合物（ビニルモノマー）を重合させる方法であり、例えば、国際公開第２００４／１４８４８号、国際公開第２００４／１４９６２号、国際公開第２００４／０７２１２６号、および、国際公開第２００４／０９６８７０号に記載された方法である。

[0102] ＴＥＲＰ法の具体的な重合法としては、下記（ａ）～（ｄ）が挙げられる。

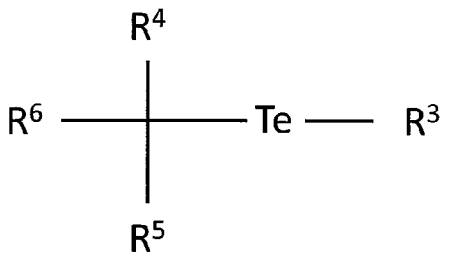
（ａ）ビニルモノマーを、一般式（２）で表される有機テルル化合物を用いて重合する方法。

（ｂ）ビニルモノマーを、一般式（２）で表される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤との混合物を用いて重合する方法。

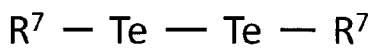
（ｃ）ビニルモノマーを、一般式（２）で表される有機テルル化合物と一般式（３）で表される有機ジテルル化合物との混合物を用いて重合する方法。

（ｄ）ビニルモノマーを、一般式（２）で表される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤と一般式（３）で表される有機ジテルル化合物との混合物を用いて重合する方法。

[0103] [化6]



(2)



(3)

[0104] 〔一般式（２）において、Ｒ[3]は、炭素数１～８のアルキル基、アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。Ｒ[4]およびＲ[5]は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～８のアルキル基を示す。Ｒ[6]は、炭素数１～８のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アルコキシ基、アシル基、アミド基、オキシカルボニル基、シアノ基、アリル基又はプロパルギル基を示す。〕

〔一般式（３）において、Ｒ[7]は、炭素数１～８のアルキル基、アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。〕

[0105] Ｒ[3]で表される基は、炭素数１～８のアルキル基、アリール基又は芳香族ヘテロ環基であり、具体的には次の通りである。炭素数１～８のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖又は分岐鎖アルキル基や、シクロヘキシル基等の環状アルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖アルキル基であり、さらに好ましくはメチル基又はエチル基である。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。芳香族ヘテロ環基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。

[0106] Ｒ[4]およびＲ[5]で表される基は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数１～８のアルキル基であり、各基は、具体的には次の通りである。炭素数１～８のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖又は分岐鎖アルキル基や、シクロヘキシル基等の環状アルキル基等を挙げることができる。好ましくは炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖アルキル基であり、さらに好ましくはメチル基又はエチル基である。

[0107] Ｒ[6]で表される基は、炭素数１～８のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アルコキシ基、アシル基、アミド基、オキシカル

ボニル基、シアノ基、アリル基又はプロパルギル基であり、具体的には次の通りである。

[0108] 炭素数１～８のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖又は分岐鎖アルキル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基等を挙げることができる。好ましくは炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖アルキル基であり、さらに好ましくはメチル基又はエチル基である。

[0109] アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。好ましくはフェニル基である。

[0110] 置換アリール基としては、置換基を有しているフェニル基、置換基を有しているナフチル基等を挙げることができる。置換基を有しているアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、－ＣＯＲ^{61}で示されるカルボニル含有基（Ｒ^{61}は炭素数１～８のアルキル基、アリール基、炭素数１～８のアルコキシ基又はアリーロキシ基）、スルホニル基、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。また、これらの置換基は、１個又は２個置換しているのがよい。

[0111] 芳香族ヘテロ環基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。

[0112] アルコキシ基としては、炭素数１～８のアルキル基が酸素原子に結合した基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｔ－ブトキシ基、ペンチロキシ基、ヘキシロキシ基、ヘプチロキシ基、オクチロキシ基等を挙げることができる。

[0113] アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。

[0114] アミド基としては、－ＣＯＮＲ^{621}Ｒ^{622}（Ｒ^{621}、Ｒ^{622}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～８のアルキル基又はアリール基）を挙げることが

きる。

[0115] オキシカルボニル基としては、－ＣＯＯＲ^{63}（Ｒ^{63}は水素原子、炭素数１～８のアルキル基又はアリール基）で表される基が好ましく、例えばカルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、ｓｅｃ－ブトキシカルボニル基、ｔｅｒ－ブトキシカルボニル基、ｎ－ペントキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等を挙げることができる。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が挙げられる。

[0116] アリル基としては、－ＣＲ^{641}Ｒ^{642}－ＣＲ^{643}＝ＣＲ^{644}Ｒ^{645}（Ｒ^{641}、Ｒ^{642}は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数１～８のアルキル基、Ｒ^{643}、Ｒ^{644}、Ｒ^{645}は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～８のアルキル基又はアリール基であり、それぞれの置換基が環状構造で繋がっていてもよい）を挙げることができる。

[0117] プロパルギル基としては、－ＣＲ^{651}Ｒ^{652}－Ｃ≡ＣＲ^{653}（Ｒ^{651}、Ｒ^{652}は、水素原子又は炭素数１～８のアルキル基、Ｒ^{653}は、水素原子、炭素数１～８のアルキル基、アリール基又はシリル基）を挙げることができる。

[0118] 一般式（２）で表される有機テルル化合物は、具体的には（メチルテラニルメチル）ベンゼン、（メチルテラニルメチル）ナフタレン、エチル＝２－メチル－２－メチルテラニル－プロピオネート、エチル＝２－メチル－２－ｎ－ブチルテラニル－プロピオネート、（２－トリメチルシロキシエチル）＝２－メチル－２－メチルテラニル－プロピネート、（２－ヒドロキシエチル）＝２－メチル－２－メチルテラニル－プロピネート又は（３－トリメチルシリルプロパルギル）＝２－メチル－２－メチルテラニル－プロピネート等、国際公開第２００４／１４８４８号、国際公開第２００４／１４９６２号、国際公開第２００４／０７２１２６号、および国際公開第２００４／０９６８７０号に記載された有機テルル化合物の全てを例示することができる。

[0119] 一般式（３）において、Ｒ^{7}で表される基は、炭素数１～８のアルキル基、

アリール基または芳香族ヘテロ環基であり、具体的には次の通りである。

炭素数１～８のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖または分岐鎖アルキル基や、シクロヘキシル基等の環状アルキル基等を挙げることができる。好ましくは炭素数１～４の直鎖または分岐鎖アルキル基であり、さらに好ましくはメチル基またはエチル基である。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。芳香族ヘテロ環基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。

[0120] 一般式（３）で表される有機ジテルル化合物は、具体的には、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ－ｎ－プロピルジテルリド、ジイソプロピルジテルリド、ジシクロプロピルジテルリド、ジ－ｎ－ブチルジテルリド、ジ－ｓ－ブチルジテルリド、ジ－ｔ－ブチルジテルリド、ジシクロブチルジテルリド、ジフェニルジテルリド、ビス－（ｐ－メトキシフェニル）ジテルリド、ビス－（ｐ－アミノフェニル）ジテルリド、ビス－（ｐ－ニトロフェニル）ジテルリド、ビス－（ｐ－シアノフェニル）ジテルリド、ビス－（ｐ－スルホニルフェニル）ジテルリド、ジナフチルジテルリド又はジピリジルジテルリド等を例示することができる。

[0121] アゾ系重合開始剤は、通常のラジカル重合で使用するアゾ系重合開始剤であれば特に制限なく使用することができる。例えば２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）（ＡＩＢＮ）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）（ＡＭＢＮ）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（ＡＤＶＮ）、１，１’－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボニトリル）（ＡＣＨＮ）、ジメチル－２，２’－アゾビスイソブチレート（ＭＡＩＢ）、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリアン酸）（ＡＣＶＡ）、１，１’－アゾビス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチルアミド）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）（Ｖ－７０）、２，２’－アゾビス（

２－メチルアミジノプロパン）二塩酸塩、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］、２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド］、２，２’－アゾビス（２，４，４－トリメチルペンタン）、２－シアノ－２－プロピルアゾホルムアミド、２，２’－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミド）、又は２，２’－アゾビス（Ｎ－シクロヘキシル－２－メチルプロピオンアミド）等を例示することができる。

[0122] 前記（ａ）、（ｂ）、（ｃ）および（ｄ）の重合法において、ビニルモノマーの使用量は、目的とする共重合体の物性により適宜調節すればよいが、通常、一般式（２）の有機テルル化合物１ｍｏｌに対しビニルモノマーを５ｍｏｌ～１００００ｍｏｌとすることが好ましい。

[0123] 前記重合法（ｂ）において、一般式（２）の有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤とを併用する場合、アゾ系重合開始剤の使用量としては、通常、一般式（２）の有機テルル化合物１ｍｏｌに対してアゾ系重合開始剤を０．０１ｍｏｌ～１０ｍｏｌとすることが好ましい。

[0124] 前記重合法（ｃ）において、一般式（２）の有機テルル化合物と一般式（３）の有機ジテルル化合物とを併用する場合、一般式（３）の有機ジテルル化合物の使用量としては、通常、一般式（２）の有機テルル化合物１ｍｏｌに対して一般式（３）の有機ジテルル化合物を０．０１ｍｏｌ～１００ｍｏｌとすることが好ましい。

[0125] 前記重合法（ｄ）において、一般式（２）の有機テルル化合物と一般式（３）の有機ジテルル化合物とアゾ系重合開始剤とを併用する場合、アゾ系重合開始剤の使用量としては、通常、一般式（２）の有機テルル化合物と一般式（３）の有機ジテルル化合物の合計１ｍｏｌに対してアゾ系重合開始剤を０．０１ｍｏｌ～１００ｍｏｌとするのがよい。

[0126] 重合反応は、無溶媒でも行うことができるが、ラジカル重合で一般に使用される非プロトン性溶媒又はプロトン性溶媒を使用し、前記混合物を撹拌して行なってもよい。使用できる非プロトン性溶媒は、例えば、ベンゼン、ト

ルエン、アニソール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、アセトン、アセトニトリル、２－ブタノン（メチルエチルケトン）、ジオキサン、ヘキサフルオロイソプロパオール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又はトリフルオロメチルベンゼン等を例示することができる。また、プロトン性溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、１－メトキシ－２－プロパノール又はジアセトンアルコール等を例示することができる。

[0127] 溶媒の使用量としては、適宜調節すればよく、例えば、ビニルモノマー１ｇに対して、通常０．０１ｍｌ～５０ｍｌの範囲であり、好ましくは０．０５ｍｌ～１０ｍｌの範囲であり、より好ましくは０．１ｍｌ～１ｍｌの範囲である。

[0128] 反応温度、反応時間は、得られる共重合体の分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、０℃～１５０℃で、１分～１００時間撹拌する。ＴＥＲＰ法は、低い重合温度および短い重合時間であっても高い収率と精密な分子量分布を得ることができる。

[0129] 重合反応の終了後、得られた反応混合物から、通常の分離精製手段により、目的とする共重合体を分離することができる。

[0130] 重合反応により得られる共重合体の成長末端は、テルル化合物由来の－ＴｅＲ^{3}（式中、Ｒ^{3}は前記と同じである）の形態であり、重合反応終了後の空気中の操作により失活していくが、テルル原子が残存する場合がある。テルル原子が末端に残存した共重合体は着色したり、熱安定性が劣ったりするため、テルル原子を除去することが好ましい。

[0131] テルル原子を除去する方法としては、トリブチルスタンナンまたはチオール化合物等を用いるラジカル還元方法；活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、活性白土、モレキュラーシーブスおよび高分子吸着剤等で吸着する方法；

イオン交換樹脂等で金属を吸着する方法；過酸化水素水または過酸化ベンゾイル等の過酸化物を添加したり、空気または酸素を系中に吹き込むことで共重合体末端のテルル原子を酸化分解させ、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留テルル化合物を除去する液－液抽出法や固－液抽出法；特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限界ろ過等の溶液状態での精製方法；を用いることができ、また、これらの方法を組み合わせて用いることもできる。

[0132] ＜エポキシ樹脂改質剤＞

本発明のエポキシ樹脂改質剤は、前記Ａ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体を含有するものであり、エポキシ樹脂に配合して使用される。

[0133] 本発明のエポキシ樹脂改質剤は、前記Ａ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体のみを含有してもよく、さらにその他の成分を含有してもよい。本発明のエポキシ樹脂改質剤に含まれ得るその他の成分としては、有機溶媒、安定剤、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、酸化防止剤、帯電防止剤等の各種公知の添加剤が挙げられる。前記有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、キシレン、トルエン、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0134] ＜エポキシ樹脂組成物＞

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、および、上述の本発明のエポキシ樹脂改質剤を含有する。

[0135] 本発明で用いるエポキシ樹脂としては、従来から知られているエポキシ樹脂のいずれも使用できる。その具体例としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂およびこれらのハロゲン、アミノ基又はアルキル置換体、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ナフタ

レン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等の芳香族環・脂肪族環含有型エポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂、ジアリールスルホン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、レゾルシノールジグリシジルエーテル、トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール、ｍ－アミノフェノールトリグリシジルエーテル、テトラグリシジルメチレンジアニリン、（トリヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、テトラフェニルエタンテトラグリシジルエーテル等の分子中にエポキシ基を２個以上含有するエポキシ樹脂（ポリエポキシ化合物）を挙げることができる。前記エポキシ樹脂は、１種又は２種以上を用いることができる。

[0136] 前記エポキシ樹脂は、取扱い性、組成物の調整の点から、室温（２５℃）でも液状のものが好ましく、室温で液状のエポキシ樹脂は、通常、重量平均分子量が３００～１０００、エポキシ当量が１５０ｇ／ｅｑ～６００ｇ／ｅｑであり、好ましくは１５０ｇ／ｅｑ～２００ｇ／ｅｑである。また、前記エポキシ樹脂の中でも、ビスフェノール型エポキシ樹脂が、硬化性樹脂組成物の取り扱い性、工程性、樹脂硬化物の耐熱性、破壊靭性、剥離接着強さ等の点から好ましく用いられる。ビスフェノール型エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールＡとエピクロロヒドリンの反応により得られるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦとエピクロロヒドリンの反応により得られるビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳとエピクロロヒドリンの反応により得られるビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤとエピクロロヒドリンの反応により得られるビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、および、これらのハロゲンあるいはアルキル置換体等を挙げることができる。これらの中でも、硬化性樹脂組成物の取り扱い性および工程性並びに樹脂硬化物の耐熱性がより優れたものとなる点から、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂がより好ましく用いられ、中でもビスフェノールＡ型ジグリシジルエーテルがさらに好ましく用いられる。

[0137] 本発明で用いる硬化剤の種類は特に制限されず、従来から使用されているエポキシ樹脂用の硬化剤のいずれも使用できる。前記硬化剤としては、例え

ば、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤、フェノール系硬化剤等が挙げられる。これらの中でも、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤が好ましく、酸無水物系硬化剤がより好ましい。酸無水物系硬化剤は、カルボン酸無水物基を１分子に１個以上有する硬化剤であり、エポキシ樹脂等のエポキシ基とカルボン酸無水物基の重縮合反応によりエポキシ樹脂組成物が硬化する。酸無水物系硬化剤としては、例えば、環状脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、脂肪族酸無水物等が挙げられ、具体的には、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、４－メチルフタル酸無水物、４－メチルシクロヘキサンジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。アミン系硬化剤は、アミン基を１分子に１個以上有する硬化剤であり、エポキシ樹脂等のエポキシ基とアミン基の重縮合反応によりエポキシ樹脂組成物が硬化する。アミン系硬化剤としては、例えば、環状脂肪族アミン、芳香族アミン、脂肪族アミン等が挙げられ、具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタキシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、メタンフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。前記フェノール系硬化剤としては、フェノールノボラック樹脂等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0138] 前記硬化剤の含有量は特に限定されないが、エポキシ樹脂１００質量部に対して、好ましくは５質量部以上、より好ましくは２５質量部以上、さらに好ましくは５０質量部以上、特に好ましくは７０質量部以上であり、好ましくは２５０質量部以下、より好ましくは２００質量部以下、さらに好ましくは１５０質量部以下である。また、前記硬化剤は、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基に対して０．５当量～２．５当量であることが好ましく、０．５当量～１．５当量であることがより好ましい。硬化剤の含有量が前記範囲内であれば、エポキシ樹脂組成物の硬化物の機械的特性が向上するからである。

[0139] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、さらに硬化促進剤を含有することが好ま

しい。硬化促進剤の具体例としては、例えば、ベンジルジメチルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ピリジン、トリエタノールアミン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジメチルピペラジン、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデク－７－エン（ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エン（ＤＢＮ）、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の第三級アミン化合物；２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－ｎ－ヘプチルイミダゾール、２－ｎ－ウンデシルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－メチルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－ｎ－ウンデシルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジ（ヒドロキシメチル）イミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－フェニル－４，５－ジ（（２’－シアノエトキシ）メチル）イミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－ｎ－ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、１－（２－シアノエチル）－２－フェニルイミダゾリウムトリメリテート、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾリウムトリメリテート、２，４－ジアミノ－６－（２’－メチルイミダゾリル－（１’））エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－（２’－ｎ－ウンデシルイミダゾリル）エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－（２’－エチル－４’－メチルイミダゾリル－（１’））エチル－ｓ－トリアジン、２－メチルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、２－フェニルイミダゾールのイソシアヌル酸付加物、２，４－ジアミノ－６－（２’－メチルイミダゾリル－（１’））エチル－ｓ－トリアジンのイソシアヌル酸付加物等のイミダゾー

ル化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物や、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のホスホニウム塩；オクチル酸スズ等の金属化合物、マイクロカプセル型硬化促進剤等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0140] 前記硬化促進剤の含有量は特に限定されないが、エポキシ樹脂１００質量部に対して、０．１質量部～５質量部であることが好ましく、０．２質量部～２質量部であることがより好ましく、０．５質量部～１．５質量部であることがさらに好ましい。硬化促進剤の含有量が前記範囲内であれば、エポキシ樹脂組成物の硬化物の機械的特性が向上するからである。

[0141] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、本発明のエポキシ樹脂改質剤の含有量は、Ａ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体の換算量で、エポキシ樹脂および硬化剤の合計量１００質量部に対して、１質量部以上が好ましく、３質量部以上がより好ましく、５質量部以上がさらに好ましく、２５質量部以下が好ましく、２０質量部以下がより好ましく、１５質量部以下がさらに好ましく、１０質量部以下が特に好ましい。エポキシ樹脂改質剤の含有量が１質量部以上であれば、破壊靭性および剥離接着力に優れたエポキシ樹脂組成物の硬化物が得られる。また、エポキシ樹脂改質剤の含有量が２５質量部以下であれば、高い透明性を維持しながら、エポキシ樹脂改質剤の多量添加に伴うエポキシ樹脂の機能低下（引張強度や耐溶剤性など）を抑えることができる。

[0142] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、および、本発明のエポキシ樹脂改質剤に加えて、本発明の効果を損なわない範囲内で、必要に応じて、その他の添加剤を含有してもよい。例えば、ｎ－ブタノールグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、２ -エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、テトラヒドロフルフリルグリシジルエーテル、フルフリルグリシジルエーテル、トリメトキシシリルグリシジルエーテル、その他高級アルコール系グリシジルエーテル、メタアク

リル酸グリシジルエステル等や、多官能基型の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、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、ダイマー酸・ジグリシジルエステル等の反応性希釈剤；ケッチェンブラック等のカーボンブラック、シリカ、微粒炭酸カルシウム、セピオライト等のチキソ剤（揺変性付与剤）；炭酸カルシウム、タルク、マグネシア、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、ジルコン、グラファイト、硫酸バリウム、クレー、マイカ、カオリン、ウォラストナイト、雲母、長石、閃長石（シエナイト）、緑泥石（クロライト）、ベントナイト、モンモリロナイト、バライト、クリストバライト、ドロマイト、石英、珪藻土、ケイ酸アルミニウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、鉱物繊維、織物繊維、ガラス繊維、アラミドパルプ、ホウ素繊維、炭素繊維、リン酸塩、結晶シリカ、非晶シリカ、溶融シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉砕（微粉末） シリカ等のシリカ、ろう石、ケイ砂、セルロース、セメント、ポリエチレン等の樹脂粉末、酸化カルシウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、二酸化チタン、中空セラミックビーズ、中空ガラスビーズ等の中空無機ビーズ、ポリエステル樹脂等による中空有機ビーズ、ガラスビーズ、金属粉末、瀝青物質等の充填剤；反応遅延剤；老化防止剤；酸化防止剤；可塑剤；接着性付与剤；難燃剤；帯電防止剤；紫外線吸収剤；界面活性剤；分散剤；消泡剤；レオロジー調整剤；重合防止剤；顔料；染料；カップリング剤；イオン補足剤；離型剤；エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂；熱可塑性樹脂等が挙げられる。

[0143] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、反応性希釈剤を含有することが好ましい。反応性希釈剤としては、１，６－ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルが好ましい。エポキシ樹脂組成物中の反応性希釈剤の含有率は、０．１質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましく、１０質量％以下が好ましく、７質量％以下がより好ましい。反応性希

釈剤の含有率が前記範囲内であれば、優れた破壊靭性を維持しながら、エポキシ樹脂組成物の粘度を下げることができる。

[0144] 本発明のエポキシ樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、エポキシ樹脂、硬化剤、本発明のエポキシ樹脂改質剤、および必要に応じて硬化促進剤やその他添加剤を均一に混合できる製造方法のいずれもが採用できる。例えば、（１）エポキシ樹脂を反応器に導入し、エポキシ樹脂が固体の場合は適当な温度で加熱して液体にし、そこにエポキシ樹脂改質剤を加えて溶解させ、そこに硬化剤や硬化促進剤を加えて液体状で均一に混合し、さらに必要に応じて脱泡処理してエポキシ樹脂組成物を製造する方法、（２）ミキサー等を用いて、エポキシ樹脂、硬化剤や硬化促進剤、およびエポキシ樹脂改質剤を均一に混合した後、熱ロール、二軸押出機、ニーダー等を使用して溶融混練してエポキシ樹脂組成物を製造する方法、（３）エポキシ樹脂、硬化剤や硬化促進剤、およびエポキシ樹脂改質剤を、例えばメチルエチルケトン、アセトン、トルエン等の溶剤に溶解してワニス状のエポキシ樹脂組成物を製造する方法等を採用して本発明のエポキシ樹脂組成物を製造することができる。

[0145] ＜接着剤＞

本発明のエポキシ樹脂組成物は、優れた剥離接着力を与えることができることから、接着剤として有用である。本発明の接着剤の用途としては、例えば、自動車等の車両の構造用、土木・建築用、電子材料用、一般事務用、医療用、工業用等が挙げられる。

[0146] ＜アンダーフィル材＞

半導体装置などの電子装置の製造では、基板と半導体チップ、半導体チップと半導体チップなどの構成要素同士を半田バンプ等により接続する半導体チップ実装がなされている。この半導体チップ実装において、構成要素同士間の空隙を充填する封止材（アンダーフィル材）が使用されている。本発明のエポキシ樹脂組成物は、優れた剥離接着力や破壊靭性を与えることができることから、このようなアンダーフィル材としても有用である。本発明のアンダーフィル材の用途としては、半導体チップ実装用等が挙げられる。より

具体的に、半田バンプ等で接続された半導体チップと基板の間の空隙や半導体チップ同士間の空隙を充填する用途に好適に用いることができる。

[0147] 本発明のアンダーフィル材は、室温（２５℃）で液状であることが好ましい。本発明のアンダーフィル材の室温（２５℃）での粘度は、５００ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましく、１５００ｍＰａ・ｓ以上であることがより好ましく、２５００ｍＰａ・ｓ以上であることがさらに好ましく、６０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、４５００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましく、３０００ｍＰａ・ｓ以下であることがさらに好ましい。アンダーフィル材の粘度が前記範囲内であれば、樹脂が基板と半導体チップ間に速やかにかつ隙間なく侵入しやすくなると共に、侵入から硬化までの間に樹脂が拡散することを防ぐことができるからである。なお、前記粘度は、後記する方法により測定する。

[0148] ＜樹脂硬化物＞

本発明の樹脂硬化物は、前述した本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化してなるものである。

[0149] 前記エポキシ樹脂組成物を用いて樹脂硬化物を製造するにあたっては、従来から採用されているエポキシ樹脂組成物の硬化方法のいずれもが採用できる。例えば、加熱硬化法、エネルギー線硬化法（電子線硬化法、紫外線硬化法等）、湿気硬化法のいずれもが採用でき、そのうちでもブロック共重合体の分散の観点から加熱硬化法が好ましい。

[0150] 本発明のエポキシ樹脂組成物が室温（２５℃）で固体状である場合は、例えば、粉砕、打錠後に、トランスファー成形、コンプレッション成形、インジェクション成形等の従来の成形方法で硬化成形して樹脂硬化物（硬化した成形品）を製造することができる。

[0151] また、本発明のエポキシ樹脂組成物が室温（２５℃）で液状やワニス状を呈する場合は、例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物を、型に注いだり（成形）、容器に注いだり（ポッティング等）、基材上に塗布したり（積層）、繊維（フィラメント）などに含浸させたり（フィラメントワイディング等）

する等の適当な方法で施した後、加熱硬化させることによって、それぞれの用途等に応じた樹脂硬化物を得ることができる。

[0152] 本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させる際の硬化温度および硬化時間は、エポキシ樹脂や硬化剤の種類等に応じて異なり得るが、例えば、硬化温度２０℃～２５０℃、硬化時間１～２４時間の条件等が採用される。

[0153] 本発明の樹脂硬化物の光透過度は、本発明のエポキシ樹脂改質剤を配合しないエポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過度を１００％としたとき、３０％以上であることが好ましく、３５％以上であることがより好ましく、４０％以上であることがさらに好ましい。光透過度を３０％以上とすることで、透明性に優れる樹脂硬化物となるからである。

[0154] 本発明の樹脂硬化物の剥離接着力（Ｎ／２５ｍｍ）は、３．５以上であることが好ましく、５．０以上であることがより好ましく、１０．０以上であることがさらに好ましい。剥離接着力（Ｎ／２５ｍｍ）を３．５以上とすることで、剥離接着性に優れる樹脂硬化物となるからである。

[0155] 本発明の樹脂硬化物の破壊靭性（ＭＰａ・$m^{1/2}$）は、０．７以上であることが好ましく、０．８以上であることがより好ましく、０．９以上であることがさらに好ましい。破壊靭性（ＭＰａ・$m^{1/2}$）を０．７以上することで、破壊靭性に優れる樹脂硬化物となるからである。

[0156] 本発明の樹脂硬化物の剥離接着力に対する線膨張係数（線膨張係数α１／剥離接着力）は、０．６以上であることが好ましく、０．８以上であることがより好ましく、１以上であることがさらに好ましく、１５以下であることが好ましく、１０以下であることがより好ましく、５以下であることがさらに好ましい。剥離接着力に対する線膨張係数が前記範囲内であれば、耐温度サイクル性が向上するからである。

[0157] なお、本発明の樹脂硬化物の光透過度、剥離接着力、破壊靭性、線膨張係数α１などは、後記する方法により測定する。

[0158] 本発明の樹脂硬化物は、従来のエポキシ樹脂の硬化物が利用される多種多様な用途に利用することができる。また、透明性が高いことから、透明性が

求められる用途にも利用できる。さらに、剥離接着力が高いと共に、剥離接着力に対する線膨張係数が小さいため、自動車用構造接着などの接着剤用途や半導体チップ実装などのアンダーフィル材用途に使用することが可能で、優れた破壊靭性値をもつため、衝撃が加わり易い航空材料やスポーツ用途への適用もできる。

実施例

[0159] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

[0160] なお、略語の意味は下記のとおりである。

ＢＴＥＥ：エチル＝２－メチル－２－ｎ－ブチルテラニル－プロピオネート

ＤＢＤＴ：ジブチルジテルリド

ＡＩＢＮ：２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）

ＴＨＦＭＡ：テトラヒドロフルフリルメタクレート

ＩＢＭＡ：イソブチルメタクリレート

ＭＭＡ：メチルメタクリレート

ＬＭＡ：ドデシルメタクリレート

[0161] [評価方法]

（重合率）

核磁気共鳴（ＮＭＲ）測定装置（ブルカー・バイオスピン社製、型式：ＡＶＡＮＣＥ５００（周波数５００ＭＨｚ））を用いて、^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定（溶媒：重水素化クロロホルム（$CDCl_3$）、内部標準：テトラメチルシラン（ＴＭＳ））した。得られたＮＭＲスペクトルについて、モノマー由来のビニル基と、ポリマー由来のエステル側鎖のピークの積分比を求め、モノマーの重合率を算出した。

[0162] （重量平均分子量（Ｍｗ）および分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ））

高速液体クロマトグラフ（東ソー社製、型式：ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により求めた。カラムは

ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅ　ＨＺ－Ｈ（Φ４．６ｍｍ×１５０ｍｍ）（東ソー社製）を２本、移動相にテトラヒドロフラン、検出器に示差屈折率検出器を使用した。測定条件は、カラム温度を４０℃、試料濃度を５ｍｇ／ｍＬ、試料注入量を１０μＬ、流速を０．３５ｍＬ／ｍｉｎとした。標準物質としてポリスチレン（分子量２，８９０，０００、１，０９０，０００、７０６，０００、４２７，０００、１９０，０００、９６，４００、３７，９００、１０，２００、２，６３０、４４０）を使用して検量線（校正曲線）を作成し、重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）を測定した。これらの測定値から分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を算出した。

[0163]（エポキシ樹脂組成物の粘度）

エポキシ樹脂組成物（硬化前）の粘度は、室温（２５℃）で、Ｅ型粘度計（商品名：ＴＶＥ－２２Ｌ、東機産業社製）を用いて測定した。コーンローターは測定粘度に合わせたもの（１５００ｍＰａ・ｓ未満は1°３４‘ｘ２４、１５００ｍＰａ・ｓ以上は3°ｘＲ１４）を使用し、ローター回転速度は５ｒｐｍ、測定レンジは５とした。

[0164]（エポキシ樹脂組成物の硬化物の透明性）

エポキシ樹脂組成物を１２０℃で９０分間加熱硬化することで得られた硬化物について、６ｍｍ当たりの６００ｎｍ光透過度を、分光光度計Ｕ－３９００（日立ハイテクサイエンス社製）を用いて測定した。測定は１０回実施し、１０回の平均値を光透過度の値とした。表３および表５における各エポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過度は、ブロック共重合体を配合しなかったエポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１３の硬化物の光透過度を１００％として指数化された値である。表４におけるエポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１４～１５の硬化物の光透過度は、ブロック共重合体を配合しなかったエポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１６の硬化物の光透過度を１００％として指数化された値である。表４におけるエポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１７～１８の硬化物の光透過度は、ブロック共重合体を配合しなかったエポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１９の硬化物の光透過度を１００％として指数化された値である。指数化された値が大きいほ

ど、エポキシ樹脂組成物の硬化物が透明性に優れていることを示す。光透過度が２％未満である場合は「白濁」とした。

[0165]（エポキシ樹脂組成物の硬化物の剥離接着力：Ｎ／２５ｍｍ）

剥離接着力試験は、ＪＩＳ　Ｋ６８５４－３に基づいて行った。具体的には、２枚のアルミ板（Ａ１０５０Ｐ、０．５ｍｍｘ２５ｍｍｘ２００ｍｍ）を１５０ｍｍのところで９０°に曲げて、１５０ｍｍの部分にエポキシ樹脂組成物を塗布して、Ｔ字状になるように貼り合わせた。接着層には、０．２ｍｍのスペーサーを挟んだ。塗布後、１２０℃で９０分間加熱し、エポキシ樹脂組成物を硬化させた。常温に戻した後、島津製作所社製力学試験機オートグラフＡＧＳ－Ｊを用いて、１００ｍｍ／分のヘッドスピードでＴ型剥離試験を行った。測定は５回実施し、５回の平均値を剥離接着力の値とした。

[0166]（エポキシ樹脂組成物の硬化物の破壊靭性）

エポキシ樹脂組成物を寸法６ｘ１２ｘ２５ｍｍの型に流し込み、１２０℃で９０分間加熱硬化させた。得られた硬化物について、ＡＳＴＭ　Ｄ５０４５－９３に準じて島津製作所社製力学試験機オートグラフＡＧＳ－Ｊを用いて破壊靭性試験を行った。測定は１０回実施し、１０回の平均値を破壊靭性の値とした。破壊靭性Ｋ１ｃは、亀裂進行抵抗を意味するものであり、値が大きくなるほど破壊靭性が高いことを意味する。

[0167]（エポキシ樹脂組成物の硬化物の引張強度）

エポキシ樹脂組成物を引張３号型ダンベル試験片のサイズの型に流し込み、１２０℃で９０分間加熱硬化させた。得られた硬化物について、ＪＩＳ　Ｋ　６２５１に準じて島津製作所社製力学試験機オートグラフＡＧＳ－Ｊを用いて引張試験を行った。ダンベル試験片の破断時応力を引張強度とした。測定は１０回実施し、１０回の平均値を引張強度の値とした。

[0168]（エポキシ樹脂組成物の硬化物の線膨張係数）

エポキシ樹脂組成物を１２０℃で９０分間加熱硬化することで得られた硬化物について、熱機械分析装置（日立ハイテクサイエンス社製）を用い、３０℃から３００℃まで、１０℃／分の速度で昇温させ、得られたチャートの

５０℃～８０℃における接線の傾きを線膨張係数α_1（ｐｐｍ／℃）とした。また、線膨張係数α_1と前記剥離接着力試験にて測定した剥離接着力から、下記式により、剥離接着力に対する線膨張係数を算出した。

剥離接着力に対する線膨張係数＝線膨張係数α_1（ｐｐｍ／℃）／剥離接着力（Ｎ／２５ｍｍ）

[0169]（エポキシ樹脂組成物の硬化物中の低相溶性成分の分散状態観察）

ミクロトーム（ＵＬＴＲＯＴＯＭＥ（商標登録）Ｖ、ＬＫＢ　ＢＲＯＭＭＡ製）を用いてエポキシ樹脂組成物（Ｎｏ．２、１０、６）の硬化物を６０ｎｍ厚に切削した。酸化ルテニウム（ＶＩＩＩ）（０．５％水溶液）を用いて切削切片中の低相溶性成分をＲｕ染色した後、電界放出型透過電子顕微鏡（ＪＥＭ－２１００Ｆ、日本電子株式会社製）または電界放出型走査電子顕微鏡（Ｓ－４８００、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用いて低相溶性成分の分散状態を観察し、電界放出型透過電子顕微鏡像（ＦＥ－ＴＥＭ像）または電界放出型走査電子顕微鏡像（ＦＥ－ＳＥＭ像）を取得した。

[0170]　＜ブロック共重合体の合成＞

（ブロック共重合体Ｎｏ．１）

窒素置換した撹拌機付き３００ｍＬ反応器中に、予め窒素置換したＴＨＦＭＡ　２４．３８ｇ、ＩＢＭＡ　０．６３ｇ、ＢＴＥＥ　０．７４ｇ、ＤＢＤＴ　０．４１ｇ、ＡＩＢＮ　０．０８２５ｇ、トルエン　２５．０３ｇを仕込み、６０℃で１８．２５時間反応させＡ１ブロックを重合した（第一段目の重合反応）。重合率は、９７．７％であった。

[0171]　上記第一段目の重合反応で得られた反応液に、予め窒素置換したＬＭＡ　５０．００ｇ、ＡＩＢＮ　０．０８２６ｇ、トルエン　５０．０１ｇを加え、６０℃で２９．２５時間反応させＢブロックを重合した（第二段目の重合反応）。重合率は９７．４％であった。

[0172]　上記第二段目の重合反応で得られた反応液に、予め窒素置換したＴＨＦＭＡ　２４．３８ｇ、ＩＢＭＡ　０．６３ｇ、ＡＩＢＮ　０．０８２３ｇ、トルエン　２５．１２ｇを加え、６０℃で４０．００時間反応させＡ２ブロッ

クを重合した（第三段目の重合反応）。重合率は、９９．６％であった。反応終了後、反応液をＴＨＦ（テトラヒドロフラン）で希釈し、撹拌下のメタノール中に注いだ。析出したポリマーを加圧濾過、乾燥し、Ａ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体Ｎｏ．１を得た。ブロック共重合体Ｎｏ．１のＭｗは４６９００、Ｍｗ／Ｍｎは１．２７であった。

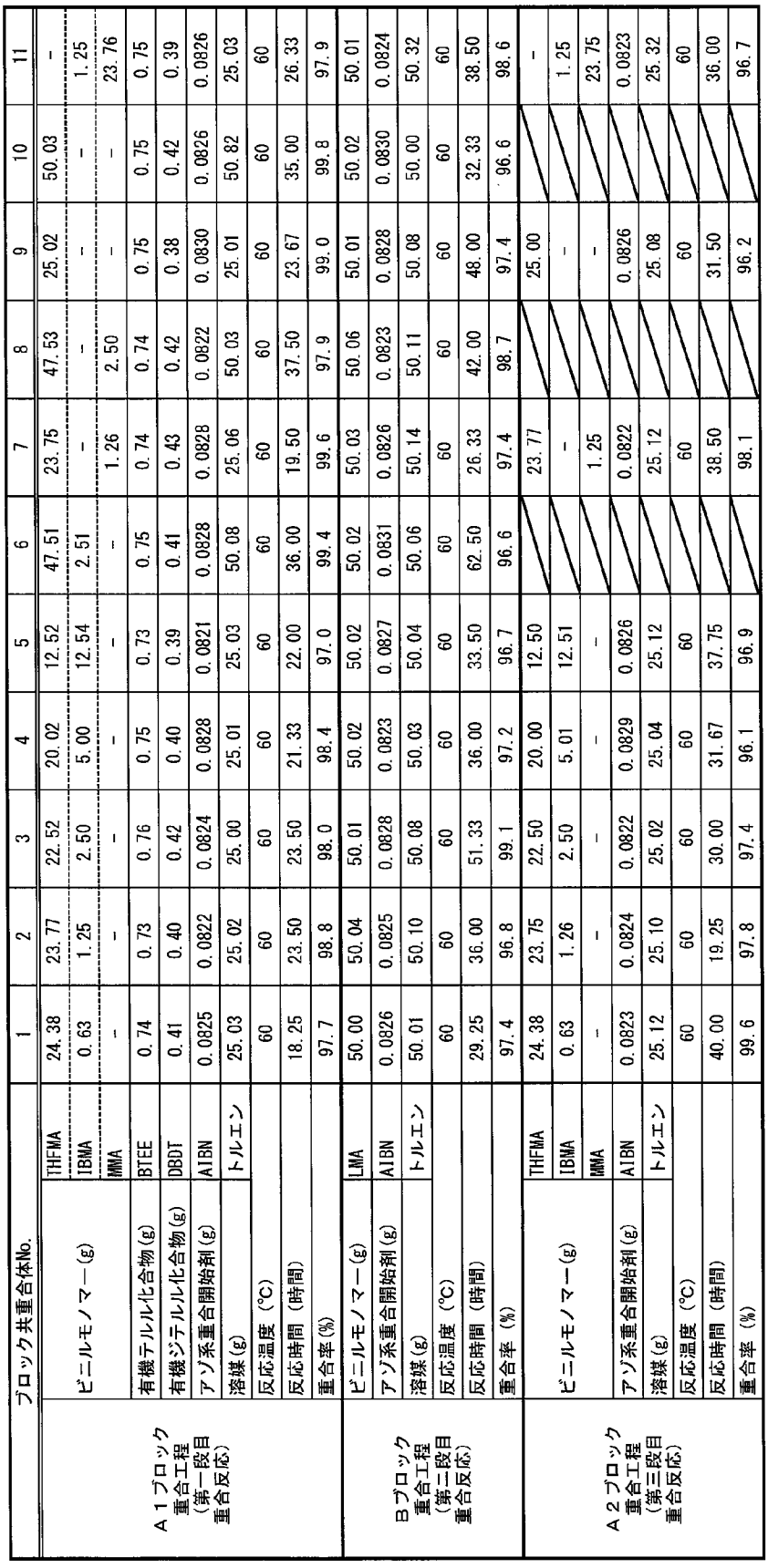
[0173] （ブロック共重合体Ｎｏ．２～１１）

表１に示した原料使用量と反応条件で重合反応を行った以外、ブロック共重合体Ｎｏ．１と同様にして、ブロック共重合体Ｎｏ．２～１１を製造した。ブロック共重合体Ｎｏ．６、８、１０は、第三段目の重合反応を行われず得られたＡ－Ｂ型ジブロック共重合体であった。

[0174] 表１に、使用した原料モノマー、有機テルル化合物、有機ジテルル化合物、アゾ系重合開始剤、溶媒、反応条件、重合率を示した。表２に、ブロック共重合体の組成、Ｍｗ、Ｍｗ／Ｍｎを示した。なお、ブロック共重合体中の各構造単位の含有率は、重合反応に用いたモノマーの仕込み比率および重合率から算出した。

[0175]

[表1]



ブロック共重合体No.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A1ブロック重合工程（第一段目重合反応）	ビニルモノマー(g)	THFMA	24.38	23.77	22.52	20.02	12.52	47.51	23.75	47.53	25.02	50.03	-
		IBMA	0.63	1.25	2.50	5.00	12.54	2.51	-	-	-	-	1.25
		MMA	-	-	-	-	-	-	1.26	2.50	-	-	23.76
	有機テルル化合物(g)	BTEE	0.74	0.73	0.76	0.75	0.73	0.75	0.74	0.74	0.75	0.75	0.75
	有機ジテルル化合物(g)	DBDT	0.41	0.40	0.42	0.40	0.39	0.41	0.43	0.42	0.38	0.42	0.39
	アゾ系重合開始剤(g)	A1BN	0.0825	0.0822	0.0824	0.0828	0.0821	0.0828	0.0828	0.0822	0.0830	0.0826	0.0826
	溶媒(g)	トルエン	25.03	25.02	25.00	25.01	25.03	50.08	25.06	50.03	25.01	50.82	25.03
	反応温度（℃）		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	反応時間（時間）		18.25	23.50	23.50	21.33	22.00	36.00	19.50	37.50	23.67	35.00	26.33
	重合率(%)		97.7	98.8	98.0	98.4	97.0	99.4	99.6	97.9	99.0	99.8	97.9
Bブロック重合工程（第二段目重合反応）	ビニルモノマー(g)	LMA	50.00	50.04	50.01	50.02	50.02	50.02	50.03	50.06	50.01	50.02	50.01
	アゾ系重合開始剤(g)	A1BN	0.0826	0.0825	0.0828	0.0823	0.0827	0.0831	0.0826	0.0823	0.0828	0.0830	0.0824
	溶媒(g)	トルエン	50.01	50.10	50.08	50.03	50.04	50.06	50.14	50.11	50.08	50.00	50.32
	反応温度（℃）		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	反応時間（時間）		29.25	36.00	51.33	36.00	33.50	62.50	26.33	42.00	48.00	32.33	38.50
	重合率（%）		97.4	96.8	99.1	97.2	96.7	96.6	97.4	98.7	97.4	96.6	98.6
A2ブロック重合工程（第三段目重合反応）	ビニルモノマー(g)	THFMA	24.38	23.75	22.50	20.00	12.50		23.77		25.00		-
		IBMA	0.63	1.26	2.50	5.01	12.51		-		-		1.25
		MMA	-	-	-	-	-		1.25		-		23.75
	アゾ系重合開始剤(g)	A1BN	0.0823	0.0824	0.0822	0.0829	0.0826		0.0822		0.0826		0.0823
	溶媒(g)	トルエン	25.12	25.10	25.02	25.04	25.12		25.12		25.08		25.32
	反応温度（℃）		60	60	60	60	60		60		60		60
	反応時間（時間）		40.00	19.25	30.00	31.67	37.75		38.50		31.50		36.00
	重合率（%）		99.6	97.8	97.4	96.1	96.9		98.1		96.2		96.7

[0176] [表2]

ブロック共重合体No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A1ブロック	THFMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	97.5	95.0	90.0	80.0	50.0	95.0	95.0	95.0	100.0	100.0	-
	IBMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	2.5	5.0	10.0	20.0	50.0	5.0	-	-	-	-	5.0
	MMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	-	-	-	-	-	-	5.0	5.0	-	-	95.0
	構成単位（a－1）の含有率（質量%）	97.5	95.0	90.0	80.0	50.0	95.0	95.0	95.0	100.0	100.0	-
	構成単位（a－2）の含有率（質量%）	2.5	5.0	10.0	20.0	50.0	5.0	5.0	5.0	-	-	100.0
A2ブロック	THFMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	92.7	89.2	88.4	75.7	46.9	-	90.3	-	95.1	-	-
	IBMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	2.4	4.7	9.8	19.0	46.9	-	-	-	-	-	4.9
	MMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	-	-	-	-	-	-	4.7	-	-	-	92.4
	LMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	4.9	6.0	1.8	5.3	6.2	-	4.9	-	4.9	-	2.7
	構成単位（a－1）の含有率（質量%）	92.7	89.2	88.4	75.7	46.9	-	90.3	-	95.1	-	-
	構成単位（a－2）の含有率（質量%）	7.3	10.7	11.6	24.3	53.1	-	9.6	-	4.9	-	100.0
Aブロック全体	A1ブロック／A2ブロック（質量比）	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	-	1.0	-	1.0	-	1.0
	構成単位（a－1）の平均含有率（質量%）	95.0	91.9	89.2	77.9	48.4	95.0	92.7	95.0	97.6	100.0	-
	構成単位（a－2）の平均含有率（質量%）	5.0	8.1	10.8	22.1	51.6	5.0	7.3	5.0	2.4	-	100.0
Bブロック	LMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	98.9	99.4	99.0	99.2	98.5	99.4	99.8	98.0	99.5	99.8	99.0
	THFMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	1.1	0.6	0.9	0.6	0.8	0.6	0.2	2.0	0.5	0.2	-
	IBMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	0.0	0.0	0.1	0.2	0.8	0.0	-	-	-	-	0.1
	MMAに由来する構造単位の含有率（質量%）	-	-	-	-	-	-	0.0	0.1	-	-	1.0
	構成単位（b）の含有率（質量%）	98.9	99.4	99.1	99.4	99.3	99.4	99.8	98.1	99.5	99.8	100.0
ブロック共重合体全体	Aブロックの含有率（質量%）	50.7	51.0	49.6	50.5	50.5	50.5	50.9	49.3	50.6	50.8	50.0
	Bブロックの含有率（質量%）	49.3	49.0	50.4	49.5	49.5	49.5	49.1	50.7	49.4	49.2	50.0
	重合体形態	T	T	T	T	T	D	T	D	T	D	T
	重量平均分子量（Mw）	46900	45197	43168	45445	47045	51848	40421	39562	42206	42507	41065
	分子量分布（Mw/Mn）	1.27	1.30	1.42	1.26	1.30	1.35	1.33	1.39	1.19	1.39	1.37

*）重合形態：T（トリブロック）、D（ジブロック）

[0177] ＜エポキシ樹脂組成物の製造＞

（エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１～３、５～１２）

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（商品名：ｊＥＲ（商標登録）８２８、エポキシ当量１９４ｇ／ｅｑ、重量平均分子量３７０、三菱ケミカル株式会社製）４９．７７質量%、硬化剤としての４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物４５．２８質量%（エポキシ樹脂に対して２．０当量）、硬化促進剤としての２－エチル－４－メチルイミダゾール０．４７質量%、および表３に記載の質量%のエポキシ樹脂改質剤としての前記で得られたブロック共重合体を混合し、混合物を撹拌脱泡機（ＡＲ－２５０、株式会社シンキー製）にて２２分間撹拌および脱泡を行い、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１～１２を得た。

[0178] （エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．４）

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（商品名：ｊＥＲ（商標登録）８２８、エポキシ当量１９４ｇ／ｅｑ、重量平均分子量３７０、三菱ケミカル株式会社製）４７．５７質量%、硬化剤としての４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物４３．２８質量%（エポキシ樹脂に対して２．０当量）、硬化促進剤としての２－エチル－４－メチルイミダゾール０．４５質量%、および表３に記載の質量%のエポキシ樹脂改質剤としての前記で得られたブロック共重合体を混合し、混合物を撹拌脱泡機（ＡＲ－２５０、株式会社シンキー製）にて２２分間撹拌および脱泡を行い、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．４を得た。

[0179] （エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１３）

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（商品名：ｊＥＲ（商標登録）８２８、エポキシ当量１９４ｇ／ｅｑ、重量平均分子量３７０、三菱ケミカル株式会社製）５２．２３質量%、硬化剤としての４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物４７．２７質量%（エポキシ樹脂に対して２．１当量）、および硬化促進剤としての２－エチル－４－メチルイミダゾール０．４９質量%を混合し、混合物を撹拌脱泡機（ＡＲ－２５０、株式会社シンキ

一製）にて２２分間撹拌および脱泡を行い、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１３を得た。

[0180] （エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１４～１５）

ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（商品名：ｊＥＲ（商標登録）８０７、エポキシ当量１６８ｇ／ｅｑ、重量平均分子量３３６、三菱ケミカル株式会社製）４７．４８質量%、硬化剤として４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物４７．５７質量%（エポキシ樹脂に対して２．０当量）、硬化促進剤として２－エチル－４－メチルイミダゾール０．４８質量%、およびエポキシ樹脂改質剤として前記で得られたブロック共重合体Ｎｏ．２またはＮｏ．４を表４に記載の質量%混合し、混合物を撹拌脱泡機（ＡＲ－２５０、株式会社シンキー製）にて２２分間撹拌および脱泡を行い、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１４～１５を得た。

[0181] （エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１６）

ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（商品名：ｊＥＲ（商標登録）８０７、エポキシ当量１６８ｇ／ｅｑ、重量平均分子量３３６、三菱ケミカル株式会社製）４９．７０質量%、硬化剤として４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物４９．８０質量%（エポキシ樹脂に対して２．０当量）、および硬化促進剤として２－エチル－４－メチルイミダゾール０．５０質量%を混合し、混合物を撹拌脱泡機（ＡＲ－２５０、株式会社シンキー製）にて２２分間撹拌および脱泡を行い、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１６を得た。

[0182] （エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１７～１８）

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（商品名：ｊＥＲ（商標登録）８２８、エポキシ当量１９４ｇ／ｅｑ、重量平均分子量３７０、三菱ケミカル株式会社製）７５．６５質量%、硬化剤としてジアミノジフェニルメタン１９．８７質量%（エポキシ樹脂に対して１．０当量）、およびエポキシ樹脂改質剤として前記で得られたブロック共重合体Ｎｏ．２またはＮｏ．５を表４に記載の質量%混合し、混合物を撹拌脱泡機（ＡＲ－２５０、株式会社シンキー

製）にて２２分間撹拌および脱泡を行い、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１７～１８を得た。

[0183] （エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１９）

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（商品名：ｊＥＲ（商標登録）８２８、エポキシ当量１９４ｇ／ｅｑ、重量平均分子量３７０、三菱ケミカル株式会社製）７９．２質量%、および硬化剤としてジアミノジフェニルメタン２０．８質量%（エポキシ樹脂に対して１．０当量）を混合し、混合物を撹拌脱泡機（ＡＲ－２５０、株式会社シンキー製）にて２２分間撹拌および脱泡を行い、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１９を得た。

[0184] （エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．２０）

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（商品名：ｊＥＲ（商標登録）８２８、エポキシ当量１９４ｇ／ｅｑ、重量平均分子量３７０、三菱ケミカル株式会社製）４７．５１質量%、硬化剤としての４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物４３．２２質量%（エポキシ樹脂に対して２．０当量）、硬化促進剤としての２－エチル－４－メチルイミダゾール０．４５質量%、表５に記載の質量%のエポキシ樹脂改質剤としての前記で得られたブロック共重合体および反応性希釈剤を混合し、混合物を撹拌脱泡機（ＡＲ－２５０、株式会社シンキー製）にて２２分間撹拌および脱泡を行い、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．２０を得た。

[0185] （エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．２１）

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（商品名：ｊＥＲ（商標登録）８２８、エポキシ当量１９４ｇ／ｅｑ、重量平均分子量３７０、三菱ケミカル株式会社製）４８．３６質量%、硬化剤としての４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物４４．００質量%（エポキシ樹脂に対して２．０当量）、硬化促進剤としての２－エチル－４－メチルイミダゾール０．４６質量%、表５に記載の質量%のエポキシ樹脂改質剤としての前記で得られたブロック共重合体および反応性希釈剤を混合し、混合物を撹拌脱泡機（ＡＲ－２５０、株式会社シンキー製）にて２２分間撹拌および脱泡を行い、エポキ

シ樹脂組成物Ｎｏ．２１を得た。

[0186] 前記エポキシ樹脂組成物の粘度、および前記エポキシ樹脂組成物を硬化して得られた硬化物についての評価結果を表３～５に示す。また、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．２の硬化物の引張強度は３６．０２ＭＰａ、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．８の硬化物の引張強度３６．７８ＭＰａ、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１３の硬化物の引張強度３６．９９ＭＰａであった。

[0187]

[表3]

エポキシ樹脂組成物No.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
エポキシ樹脂			BisA	BisA	BisA	BisA	BisA	BisA	BisA	BisA	BisA	BisA	BisA	BisA	BisA
硬化剤			酸無水物	酸無水物	酸無水物	酸無水物	酸無水物	酸無水物	酸無水物	酸無水物	酸無水物	酸無水物	酸無水物	酸無水物	酸無水物
ブロック共重合体	ブロック共重合体No.		1	2	3	2	4	5	6	7	8	9	10	11	-
	A1ブロック	構成単位（a－1）の含有率（質量%）	97.5	95.0	90.0	95.0	80.0	50.0	95.0	95.0	95.0	100.0	100.0	-	-
		構成単位（a－2）の含有率（質量%）	2.5	5.0	10.0	5.0	20.0	50.0	5.0	5.0	5.0	-	-	100.0	-
	A2ブロック	構成単位（a－1）の含有率（質量%）	92.7	89.2	88.4	89.2	75.7	46.9	-	90.3	-	95.1	-	-	-
		構成単位（a－2）の含有率（質量%）	7.3	10.7	11.6	10.7	24.3	53.1	-	9.6	-	4.9	-	100.0	-
	Bブロック	構成単位（b）の含有率（質量%）	98.9	99.4	99.1	99.4	99.4	99.3	99.4	99.8	98.1	99.5	98.8	100.0	-
	重合体形態		T	T	T	T	T	T	D	T	D	T	D	T	-
	エポキシ樹脂組成物における質量%		4.48	4.48	4.48	8.69	4.48	4.48	4.48	4.48	4.48	4.48	4.48	4.48	0
エポキシ樹脂組成物（硬化前）	粘度（mPa・s）		2896	2732	2889	5696	2497	2619	3110	2753	3276	2263	2622	2753	1063
エポキシ樹脂組成物の硬化物	光透過度（%）		43.17	35.59	58.64	35.48	0.48	0.38	67.43	65.98	49.95	48.33	51.00	0.51	100
	透明性判断		透明	透明	透明	透明	白濁	白濁	透明	透明	透明	透明	透明	白濁	透明
	剥離接着力（N/25mm）		13.98	20.02	7.05	20.24	5.81	4.02	5.95	12.69	6.74	4.75	6.00	5.41	2.77
	破壊靭性K1c（$MPa \cdot m^{1/2}$）		0.95	1.00	0.89	1.17	0.70	0.60	0.75	0.90	0.77	0.93	0.78	0.62	0.60
	剥離接着力に対する線膨張係数		4.67	3.05	7.45	3.27	10.46	12.00	11.63	4.14	9.91	13.22	10.32	11.60	19.36

*）エポキシ樹脂：BisA（ビスフェノールA型）、BisF（ビスフェノールF型）

重合形態：T（トリブロック）、D（ジブロック）

[0188] [表4]

エポキシ樹脂組成物No.			14	15	16	17	18	19
エポキシ樹脂			BisF	BisF	BisF	BisA	BisA	BisA
硬化剤			酸無水物	酸無水物	酸無水物	アミン	アミン	アミン
ブロック共重合体	ブロック共重合体No.		2	4	-	2	5	-
	A1ブロック	構成単位（a－1）の含有率（質量%）	95.0	80.0	-	95.0	50.0	-
		構成単位（a－2）の含有率（質量%）	5.0	20.0	-	5.0	50.0	-
	A2ブロック	構成単位（a－1）の含有率（質量%）	89.2	75.7	-	89.2	46.9	-
		構成単位（a－2）の含有率（質量%）	10.7	24.3	-	10.7	53.1	-
	Bブロック	構成単位（b）の含有率（質量%）	99.4	99.4	-	99.4	99.3	-
	重合体形態		T	T	-	T	T	-
	エポキシ樹脂組成物における質量%		4.48	4.48	0	4.48	4.48	0
エポキシ樹脂組成物（硬化前）	粘度（mPa・s）		948	950	499	測定せず	測定せず	測定せず
エポキシ樹脂組成物の硬化物	光透過度（%）		36.64	1.07	100	67.76	0.29	100
	透明性判断		透明	白濁	透明	透明	白濁	透明
	剥離接着力（N/25mm）		11.20	4.59	3.16	3.82	2.98	3.28
	破壊靭性K1c（$MPa \cdot m^{1/2}$）		0.94	0.81	0.50	0.83	0.81	0.74

*)エポキシ樹脂：BisA（ビスフェノールA型）、BisF（ビスフェノールF型）

重合形態：T（トリブロック）、D（ジブロック）

[0189]

[表5]

エポキシ樹脂組成物No.			20	21
エポキシ樹脂			BisA	BisA
硬化剤			酸無水物	酸無水物
ブロック共重合体	ブロック共重合体No.		2	2
	A1ブロック	構成単位（a－1）の含有率（質量%）	95.0	95.0
		構成単位（a－2）の含有率（質量%）	5.0	5.0
	A2ブロック	構成単位（a－1）の含有率（質量%）	89.2	89.2
		構成単位（a－2）の含有率（質量%）	10.7	10.7
	Bブロック	構成単位（b）の含有率（質量%）	99.4	99.4
	重合体形態		T	T
	エポキシ樹脂組成物における質量%		4.28	4.35
反応性希釈剤	1，6－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（エポキシ樹脂組成物における質量%）		4.54	-
	ブチルグリシジルエーテル（エポキシ樹脂組成物における質量%）		-	2.83
エポキシ樹脂組成物（硬化前）	粘度（mPa・s）		1997	1935
エポキシ樹脂組成物の硬化物	光透過度（%）		60.30	49.65
	透明性判断		透明	透明
	剥離接着力（N/25mm）		9.20	7.79
	破壊靭性K1c（MPa・$m^{1/2}$）		1.04	0.96
	剥離接着力に対する線膨張係数		5.28	6.50

*)エポキシ樹脂：BisA（ビスフェノールA型）、BisF（ビスフェノールF型）

重合形態：T（トリブロック）、D（ジブロック）

[0190] 表３～５の結果より、本発明のエポキシ樹脂改質剤をエポキシ樹脂および硬化剤１００質量部に対して１０質量部未満と少量で配合しても、得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物は、高い透明性を示しながら、破壊靭性と剥離接着力に優れていることが分かる。また、少ない配合量で破壊靭性と剥離接着力を大きく高めることができるため、エポキシ樹脂改質剤の多量添加に伴うエポキシ樹脂の引張強度などの機能低下を抑えることができる。

[0191] また、エポキシ樹脂組成物（Ｎｏ．２、１０、６）の硬化物中の低相溶性成分の分散状態を電子顕微鏡にて観察した結果は、図１～３に示す。

[0192] 図１は、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．２の硬化物の電界放出型透過電子顕微鏡像（ＦＥ－ＴＥＭ像）（黒い部分が低相溶性成分である。）を示す。図１

に示されるように、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．２の硬化物は、低相溶性成分が幅（直径）１０ｎｍ程度、長さ１００ｎｍ～５００ｎｍ程度の紐状に分散している。幅が１０ｎｍ程度と小さいことから、硬化物に亀裂伸展時にキャビテーションが起こりやすく、且つ体積が大きいことから、大きな領域で応力緩和が可能であると考えられる。

[0193] 図２は、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１０の硬化物のＦＥ－ＴＥＭ像（黒い部分が低相溶性成分である。）を示す。図２に示されるように、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．１０の硬化物は、低相溶性成分の一部が紐状になっているが、大部分が直径１０ｎｍ程度の球状に分散している。そのため、応力緩和可能な領域が小さいと考えられる。

[0194] 図３は、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．６の硬化物の電解放出型走査電子顕微鏡像（ＦＥ－ＳＥＭ像）（白い部分が低相溶性成分である。）を示す。図３に示されるように、エポキシ樹脂組成物Ｎｏ．６の硬化物は、低相溶性成分がエポキシ樹脂マトリックスを取り込みながらマクロなサイズで分散している。そのため、硬化物に亀裂伸展時のキャビテーションが起こりにくいと考えられる。

産業上の利用可能性

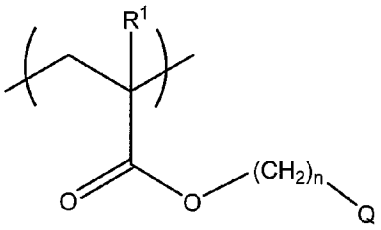
[0195] 本発明のエポキシ樹脂改質剤は、エポキシ樹脂に配合して使用される。本発明のエポキシ樹脂改質剤をエポキシ樹脂に配合することにより、エポキシ樹脂の高い透明性を維持しながら、エポキシ樹脂の破壊靭性と剥離接着力を高めることができる。本発明のエポキシ樹脂改質剤を含有するエポキシ樹脂組成物は、従来のエポキシ樹脂が利用される多種多様な用途に利用することができる。また、透明性が高いことから、透明性が求められる用途にも利用できる。さらに、剥離接着力が高いため、自動車用構造接着などの接着剤用途や半導体チップ実装などのアンダーフィル材用途に使用することが可能で、優れた破壊靭性値をもつため、衝撃が加わり易い航空材料やスポーツ用途への適用もできる。

[0196] 本発明の好ましい態様１は、ブロック共重合体を含有するエポキシ樹脂改

質剤であって、前記ブロック共重合体が、下記一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）および鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）を有するＡブロックと、鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレート、および、環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートよりなる群から選択される少なくとも１種のビニルモノマーに由来する構造単位（ｂ）を有するＢブロックとを有するＡ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体であり、

各Ａブロックにおける前記一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）の含有率が、Ａブロック１００質量％中において８５質量％以上、１００質量％未満であり、前記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）の含有率が、Ａブロック１００質量％中において０質量％超、１５質量％以下であることを特徴とする。

[化1]



(1)

〔一般式（１）において、Ｒ１は、水素原子又はメチル基である。０≦ｎ≦１０、Ｑは４員環～６員環の環状エーテル基または環状チオエーテル基である。〕

[0197] 本発明の好ましい態様２は、前記Ａブロックの構造単位（ａ－２）が、分岐鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位である前記態様１に記載のエポキシ樹脂改質剤である。

[0198] 本発明の好ましい態様３は、前記Ａブロックの構造単位（ａ－１）が、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、モルホリノ（メタ）アクリレート、モルホリノエチル（メタ）アクリレート、（３－エチルオキセタン－３－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、環状トリメチ

ロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、２－〔（２－テトラヒドロピラニル）オキシ〕エチル（メタ）アクリレート、１，３－ジオキサン－（メタ）アクリレートよりなる群から選択される少なくとも１種に由来する構造単位である前記態様１または２に記載のエポキシ樹脂改質剤である。

[0199] 本発明の好ましい態様４は、前記ブロック共重合体を構成する２つのＡブロックのうち、構造単位（ａ－１）の含有率が高いＡブロックをＡ１ブロックとし、構造単位（ａ－１）の含有率が低いＡブロックをＡ２ブロックとしたときに、Ａ２ブロックに対するＡ１ブロックの質量比（Ａ１ブロック／Ａ２ブロック）が、０．８～１．２である前記態様１～３のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂改質剤である。

[0200] 本発明の好ましい態様５は、前記Ａブロックの含有率が、前記ブロック共重合体全体１００質量％中において３０質量％～７０質量％である前記態様１～４のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂改質剤である。

[0201] 本発明の好ましい態様６は、前記Ｂブロックの構造単位（ｂ）が、炭素数１１～２０の鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位である態様１～５のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂改質剤である。

[0202] 本発明の好ましい態様７は、前記Ｂブロックの構造単位（ｂ）の含有率が、Ｂブロック１００質量％中において８０質量％以上、１００質量％以下である態様１～６のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂改質剤である。

[0203] 本発明の好ましい態様８は、前記Ｂブロックの含有率が、前記ブロック共重合体全体１００質量％中において３０質量％～７０質量％である前記態様１～７のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂改質剤である。

[0204] 本発明の好ましい態様９は、前記ブロック共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）が、１０，０００以上、２００，０００未満である前記態様１～８のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂改質剤である。

[0205] 本発明の好ましい態様１０は、前記ブロック共重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が、２．０以下である前記１～９のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂改質剤である。

[0206] 本発明の好ましい態様１１は、前記ブロック共重合体が、リビングラジカル重合により重合されたものである前記態様１～１０のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂改質剤である。

[0207] 本発明の好ましい態様１２は、エポキシ樹脂、硬化剤、および、前記態様１～１１のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂改質剤を含有するエポキシ樹脂組成物である。

[0208] 本発明の好ましい態様１３は、前記エポキシ樹脂改質剤の含有量が、前記Ａ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体の換算量で、エポキシ樹脂および硬化剤の合計量１００質量部に対して、１質量部～２５質量部である前記態様１２に記載のエポキシ樹脂組成物である。

[0209] 本発明の好ましい態様１４は、前記態様１２または１３に記載のエポキシ樹脂組成物からなる接着剤である。

[0210] 本発明の好ましい態様１５は、前記態様１２または１３に記載のエポキシ樹脂組成物からなるアンダーフィル材である。

[0211] 本発明の好ましい態様１６は、前記態様１２または１３に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物である。

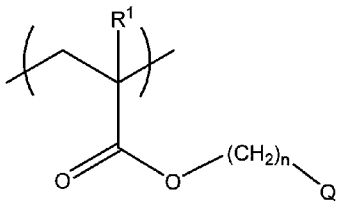
請求の範囲

[請求項1] ブロック共重合体を含有するエポキシ樹脂改質剤であって、

前記ブロック共重合体が、下記一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）および鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）を有するＡブロックと、鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレート、および、環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートよりなる群から選択される少なくとも１種のビニルモノマーに由来する構造単位（ｂ）を有するＢブロックとを有するＡ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体であり、

各Ａブロックにおける前記一般式（１）で表される構造単位（ａ－１）の含有率が、Ａブロック１００質量％中において８５質量％以上、１００質量％未満であり、前記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位（ａ－２）の含有率が、Ａブロック１００質量％中において０質量％超、１５質量％以下であることを特徴とするエポキシ樹脂改質剤。

[化1]



（1）

〔一般式（１）において、Ｒ[1]は、水素原子又はメチル基である。０≦ｎ≦１０、Ｑは４員環～６員環の環状エーテル基または環状チオエーテル基である。〕

[請求項2] 前記Ａブロックの構造単位（ａ－２）が、分岐鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位である請求項１に記載のエポキシ樹脂改質剤。

[請求項3] 前記Ａブロックの構造単位（ａ－１）が、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、モルホリノ（メタ）アクリレート、モルホリ

ノエチル（メタ）アクリレート、（３－エチルオキセタン－３－イル）メチル（メタ）アクリレート、（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、２－〔（２－テトラヒドロピラニル）オキシ〕エチル（メタ）アクリレート、１，３－ジオキサン－（メタ）アクリレートよりなる群から選択される少なくとも１種に由来する構造単位である請求項１に記載のエポキシ樹脂改質剤。

[請求項4] 前記ブロック共重合体を構成する２つのＡブロックのうち、構造単位（ａ－１）の含有率が高いＡブロックをＡ１ブロックとし、構造単位（ａ－１）の含有率が低いＡブロックをＡ２ブロックとしたときに、Ａ２ブロックに対するＡ１ブロックの質量比（Ａ１ブロック／Ａ２ブロック）が、０．８～１．２である請求項１に記載のエポキシ樹脂改質剤。

[請求項5] 前記Ａブロックの含有率が、前記ブロック共重合体全体１００質量％中において３０質量％～７０質量％である請求項１に記載のエポキシ樹脂改質剤。

[請求項6] 前記Ｂブロックの構造単位（ｂ）が、炭素数１１～２０の鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位である請求項１に記載のエポキシ樹脂改質剤。

[請求項7] 前記Ｂブロックの構造単位（ｂ）の含有率が、Ｂブロック１００質量％中において８０質量％以上、１００質量％以下である請求項１に記載のエポキシ樹脂改質剤。

[請求項8] 前記Ｂブロックの含有率が、前記ブロック共重合体全体１００質量％中において３０質量％～７０質量％である請求項１に記載のエポキシ樹脂改質剤。

[請求項9] 前記ブロック共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）が、１０，０００以上、２００，０００未満である請求項１に記載のエポキシ樹脂改質

剤。

[請求項10] 前記ブロック共重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が、２．０以下である請求項１に記載のエポキシ樹脂改質剤。

[請求項11] 前記ブロック共重合体が、リビングラジカル重合により重合されたものである請求項１に記載のエポキシ樹脂改質剤。

[請求項12] エポキシ樹脂、硬化剤、および、請求項１～１１のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂改質剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

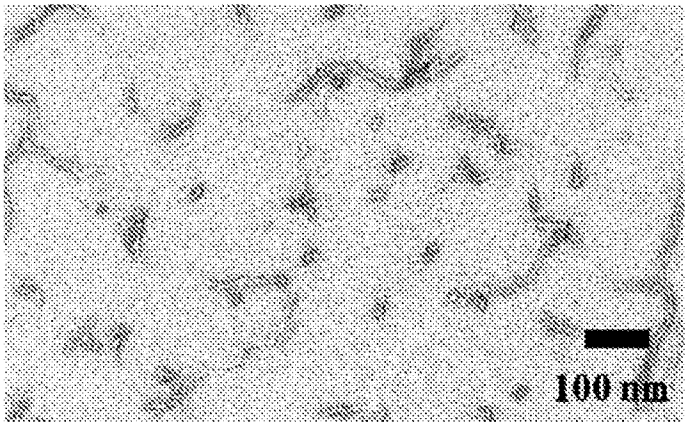
[請求項13] 前記エポキシ樹脂改質剤の含有量が、前記Ａ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体の換算量で、エポキシ樹脂および硬化剤の合計量１００質量部に対して、１質量部～２５質量部である請求項１２に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項14] 請求項１２に記載のエポキシ樹脂組成物からなる接着剤。

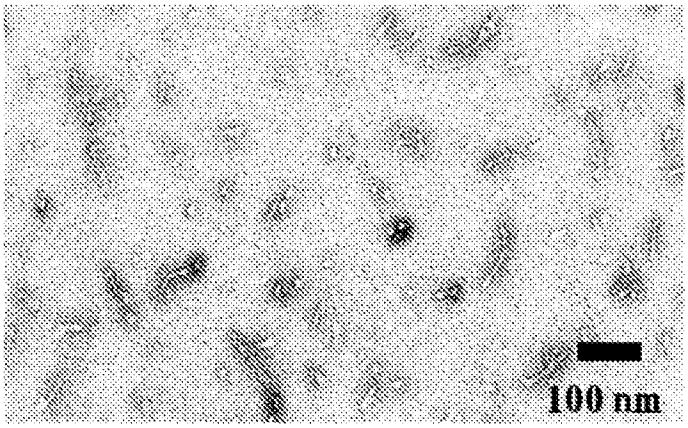
[請求項15] 請求項１２に記載のエポキシ樹脂組成物からなるアンダーフィル材。

[請求項16] 請求項１２に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物。

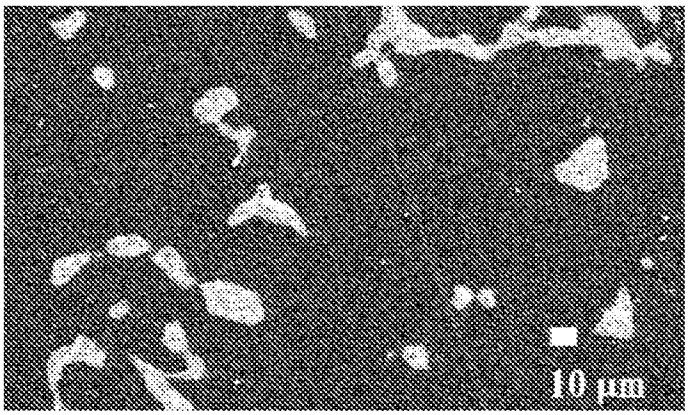
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/024142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 297/00(2006.01)i; ***C08L 53/00***(2006.01)i; ***C08L 63/00***(2006.01)i
FI: C08F297/00; C08L53/00; C08L63/00 Z

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)

C08F297/00; C08L53/00; C08L63/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	JP 2018-35266 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 08 March 2018 (2018-03-08)	1-16
A	WO 2009/101961 A1 (KURARAY CO., LTD.) 20 August 2009 (2009-08-20)	1-16
A	JP 2020-189946 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 26 November 2020 (2020-11-26)	1-16
A	JP 2018-104558 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05)	1-16
A	JP 2018-87910 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 07 June 2018 (2018-06-07)	1-16

☐ 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	Date of mailing of the international search report
17 August 2022	**30 August 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/024142

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-35266 A	08 March 2018	(Family: none)	
WO 2009/101961 A1	20 August 2009	US 2011/0003947 A1	
		EP 2253666 A1	
		CA 2715384 A1	
		CN 101952365 A	
		KR 10-2010-0131442 A	
JP 2020-189946 A	26 November 2020	(Family: none)	
JP 2018-104558 A	05 July 2018	(Family: none)	
JP 2018-87910 A	07 June 2018	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/024142

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 297/00(2006.01)i; C08L 53/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i
FI: C08F297/00; C08L53/00; C08L63/00 Z

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（ＩＰＣ））

C08F297/00; C08L53/00; C08L63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
A	JP 2018-35266 A (大塚化学株式会社) 08.03.2018 (2018-03-08)	1-16
A	WO 2009/101961 A1 (株式会社クラレ) 20.08.2009 (2009-08-20)	1-16
A	JP 2020-189946 A (大塚化学株式会社) 26.11.2020 (2020-11-26)	1-16
A	JP 2018-104558 A (大塚化学株式会社) 05.07.2018 (2018-07-05)	1-16
A	JP 2018-87910 A (大塚化学株式会社) 07.06.2018 (2018-06-07)	1-16

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
17.08.2022	30.08.2022

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

岡谷　祐哉 4J 4672

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/024142

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-35266 A	08.03.2018	（ファミリーなし）	
WO 2009/101961 A1	20.08.2009	US 2011/0003947 A1	
		EP 2253666 A1	
		CA 2715384 A1	
		CN 101952365 A	
		KR 10-2010-0131442 A	
JP 2020-189946 A	26.11.2020	（ファミリーなし）	
JP 2018-104558 A	05.07.2018	（ファミリーなし）	
JP 2018-87910 A	07.06.2018	（ファミリーなし）	