

(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
2022年4月21日(21.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/080424 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 71/00 (2006.01) *C08L 71/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/037931
- (22) 国際出願日: 2021年10月13日(13.10.2021)
- (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:
PCT/JP2020/038766 2020年10月14日(14.10.2020) JP
- (71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

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, 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).

- (72) 発明者: 山田 愛莉(YAMADA Eri); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 宮本 祐樹(MIYAMOTO Yuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 坂本 圭市(SAKAMOTO Keiichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

- (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, IR, IS, IT, 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,

(54) **Title:** COMPOSITION, RESIN COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE

(54) 発明の名称: 組成物、樹脂組成物、及び複合体の製造方法

(57) **Abstract:** The present disclosure relates to a resin composition containing composite of phenoxy resin and a compound having a carboxy group and a disulfide bond and a photoradical generator; and to a method for producing a composite that synthesizes a composite of a phenoxy resin and a compound having a carboxy group and a disulfide bond in the presence of a condensing agent.

(57) 要約: 本開示は、カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物とフェノキシ樹脂との複合体と、光ラジカル発生剤とを含有する樹脂組成物; 並びに縮合剤の存在下、カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物と、フェノキシ樹脂との複合体を合成する、複合体の製造方法に関する。



WO 2022/080424 A1

明 細 書

発明の名称：組成物、樹脂組成物、及び複合体の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、組成物、樹脂組成物、及び複合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 光照射によって軟化する光軟化性組成物は、様々な用途に用いられている。例えば、特許文献1には、光軟化性樹脂から構成される光軟化樹脂層を有する記録部材を備える画像形成装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平11-190883号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、高弾性を有し、光照射により粘着性を発現することができる樹脂組成物を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一側面は、カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物とフェノキシ樹脂との複合体と、光ラジカル発生剤と、を含有する樹脂組成物に関する。

[0006] 本開示の他の一側面は、カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物と、フェノキシ樹脂と、縮合剤と、を含有する組成物に関する。

[0007] 本開示の他の一側面は、縮合剤の存在下、カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物と、フェノキシ樹脂とを反応する、複合体の製造方法に関する。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、高弾性を有し、光照射により粘着性を発現することがで

きる樹脂組成物を提供することができる。また、本開示によれば、光軟化性を示す複合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の実施形態について説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0010] 本明細書において、「光軟化性」とは、光照射によって、粘度が低下する、弾性率が低下する、損失正接（ $\tan \delta$ ）が上昇する、硬度が低下する等の性質を示すことをいう。本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。本明細書中、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、個別に記載した上限値及び下限値は任意に組み合わせ可能である。

[0011] 本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。また、例示材料は特に断らない限り単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート、及び、それに対応するメタアクリレートの少なくとも一方を意味する。「(メタ)アクリロイル」等の他の類似の表現においても同様である。

[0012] 本実施形態に係る樹脂組成物は、カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物とフェノキシ樹脂との複合体と、光ラジカル発生剤と、を含有する。

[0013] 本実施形態に係る複合体は、カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物（以下、「（Ａ）成分」という場合がある。）と、フェノキシ樹脂（以下、「（Ｂ）成分」という場合がある。）との反応物である。（Ａ）成分が有するカルボキシ基と（Ｂ）成分が有するヒドロキシ基とが反応してエステル結合を形成することができる。

[0014] 本実施形態に係る複合体は、（Ａ）成分に由来するジスルフィド結合と、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の反応により形成されるエステル結合と、を有していると推定される。本実施形態に係る樹脂組成物は、このような複合体を含有することで高弾性を示し、樹脂組成物に光を照射した際には、複合体中のジスルフィド結合が分解（開裂）し、チールラジカルが発生する。このとき、樹脂組成物中に、光ラジカル発生剤が存在すると、チールラジカルと光ラジカル発生剤とが反応し、チールラジカルが光ラジカル発生剤によってキャップされる。これによって、ジスルフィド結合を有する化合物が低分子量化して、樹脂組成物の粘性が低下する機構が考えられる。他のメカニズムとして、光ラジカル発生剤に起因する光誘起ラジカルがジスルフィド結合と直接反応し、光誘起ラジカルーチオエーテル結合の形成とチールラジカルの生成とが起こり、チールラジカルと別の光誘起ラジカルとが反応し、ジスルフィド結合を有する化合物自体が低分子量化して樹脂組成物の粘性が低下する機構も考えられる。樹脂組成物の粘性が低下することにより、低温での粘着性を発現すると、本発明者らは推測している。

[0015] 本実施形態に係る複合体は、（Ａ）成分であるカルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物、（Ｂ）成分であるフェノキシ樹脂、及び縮合剤（以下、「（Ｃ）成分」という場合がある。）を含有する組成物を用いて合成することができる。

[0016] （Ａ）成分：カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物

（Ａ）成分は、カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物であれば特に限定されない。該化合物が有するカルボキシ基は、樹脂組成物から形成される樹脂層の弾性率をより高める点から、２以上であってもよい。カル

ボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物としては、例えば、3, 3'-ジチオジプロピオン酸、3-カルボキシプロピルジスルフィド、及びジチオジグリコール酸が挙げられる。

[0017] 複合体を合成する際の(A)成分のモル比は、(B)成分1モルに対して、0.5~2モル、0.9~1.2モル、0.95~1.1モル、又は1.0モルであってもよい。

[0018] (B)成分：フェノキシ樹脂

フェノキシ樹脂としては、例えば、2官能のエポキシ樹脂と2官能のフェノール化合物とを重付加させることにより得られる樹脂、及び、2官能のフェノール類とエピハロヒドリンとを高分子化するまで反応させることにより得られる樹脂が挙げられる。フェノキシ樹脂は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0019] フェノキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂、ビスフェノールA／ビスフェノールF共重合型フェノキシ樹脂、ビフェニルS型フェノキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、リン含有フェノキシ樹脂、及びフルオレン型フェノキシ樹脂が挙げられる。

[0020] フェノキシ樹脂は、ヒドロキシ基を有するため、(A)成分が有するカルボキシ基と反応してエステル結合を形成することができる。フェノキシ樹脂は、末端にエポキシ基を有していてもよい。フェノキシ樹脂が、ヒドロキシ基及びエポキシ基を有する場合、複合体は、(A)成分が有するカルボキシ基と、(B)成分が有するエポキシ基との反応に由来する構造を更に有することができる。

[0021] フェノキシ樹脂のエポキシ当量は、3000~30000、8000~25000、又は10000~17000であってもよい。

[0022] フェノキシ樹脂の重量平均分子量(Mw)は、10000~150000、20000~80000、30000~70000、又は40000~60000であってもよい。Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ

ー（GPC）で測定し、標準ポリスチレンによる検量線を用いて換算した値を意味する。

[0023] フェノキシ樹脂は、市販品を使用することができる。市販のフェノキシ樹脂としては、例えば、YP-50、YP-55、YP-70、YPB-40、PXM40、YPS-007A30、FX-280S、FX-281S、FX-293及びZX-1356-2（以上、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、商品名）；1256、4250、4256、4275、YX7180、YX6954、YX8100、YX7200、YL7178、YL7290、YL7600、YL7734、YL7827及びYL7864（以上、三菱ケミカル株式会社製、商品名）が挙げられる。

[0024] （C）成分：縮合剤

縮合剤により、（A）成分と（B）成分との縮合反応を促進することができる。（C）成分としては、カルボン酸と水酸基との脱水縮合反応によりエステル結合を形成できる縮合剤を用いることができる。縮合剤としては、例えば、カルボジイミド系縮合剤、イミダゾール系縮合剤、ホスホニウム系縮合剤、ウロニウム系縮合剤、トリアジン系縮合剤、ホスホリルアジド系縮合剤、キノリン系縮合剤、及び炭酸エステル系縮合剤が挙げられる。

[0025] カルボジイミド系縮合剤としては、例えば、N，N'-ジイソプロピルカルボジイミド（DIC）、N，N'-ジ-（tert-ブチル）カルボジイミド、N，N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）、N-（tert-ブチル）-N'-エチルカルボジイミド（BEC）、N-シクロヘキシル-N'-（2-モルホリノエチル）カルボジイミド（CMC）、1-エチル-3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド（EDC）、及び1-エチル-3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩（EDC・HCl）が挙げられる。

[0026] イミダゾール系縮合剤としては、例えば、1，1'-カルボニルジイミダゾール（CDI）及び1，1'-カルボニルジ（1，2，4-トリアゾール）（CDT）が挙げられる。

[0027] ホスホニウム系縮合剤としては、例えば、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロホスファート（BOP）、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスファート（PyBOP）、（7-アザベンゾトリアゾール-1-イルオキシ）トリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスファート（PyAOP）、クロロトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスファート（PyClOP）、ブロモトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロホスファート（Brop）、3-（ジエトキシホスホリルオキシ）-1, 2, 3-ベンゾトリアジン-4（3H）-オン（DEPBT）、及び（エチルシアノ（ヒドロキシイミノ）アセタートO2）-トリー（1-ピロリジニル）ホスホニウムヘキサフルオロホスファート（PyOxim）が挙げられる。

[0028] ウロニウム系縮合剤としては、例えば、O-（ベンゾトリアゾール-1-イル）-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート（HBTU）、O-（7-アザベンゾトリアゾール-1-イル）-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート（HATU）、O-（ベンゾトリアゾール-1-イル）-N, N, N', N'-ビス（テトラメチレン）ウロニウムヘキサフルオロホスファート（HBPyU）、O-（ベンゾトリアゾール-1-イル）-N, N, N', N'-ビス（ペンタメチレン）ウロニウムヘキサフルオロホスファート（HBPIP U）、O-（6-クロロベンゾトリアゾール-1-イル）-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート（HCTU）、O-（3, 4-ジヒドロ-4-オキソ-1, 2, 3-ベンゾトリアジン-3-イル）-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート（HDBTU）、O-（2-オキソ-1（2H）ピリジル）-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート（TPTU）、O-（（エトキシカルボニル）シアノメチレンアミノ）-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート（

HOTU)、O-((エトキシカルボニル)シアノメチレンアミノ)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムテトラフルオロボラート(TOTU)、N,N,N',N'-テトラメチル-O-(N-スクシンイミジル)ウロニウムヘキサフルオロホスファート(HSTU)、N,N,N',N'-テトラメチル-O-(N-スクシンイミジル)ウロニウムテトラフルオロボラート(TSTU)、ジピロリジノ(N-スクシンイミジルオキシ)カルベニウムヘキサフルオロホスファート(HSPyU)、S-(1-オキシド-2-ピリジル)-N,N,N',N'-テトラメチルチオウロニウムテトラフルオロボラート(TOTT)、及び{[(1-シアノ-2-エトキシ-2-オキソエチリデン)アミノ]オキシ}-4-モルホリノメチレン}ジメチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート(COMU)が挙げられる。

[0029] トリアジン系縮合剤としては、例えば、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルフォリウムクロライドn-ハイドレート(DMT-MM)が挙げられる。

[0030] ホスホリルアジド系縮合剤としては、例えば、ジフェニルホスホリルアジド(DPPA)が挙げられる。キノリン系縮合剤としては、例えば、1-エトキシカルボニル-2-エトキシ-1,2-ジヒドロキノリン(EEDQ)が挙げられる。炭酸エステル系縮合剤としては、例えば、二炭酸ジ-tert-ブチル(Boc₂O)が挙げられる。

[0031] 本実施形態に係る複合体は、(C)成分である縮合剤の存在下、(A)成分であるカルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物と、(B)成分であるフェノキシ樹脂とを反応する製造方法により、合成することができる。

[0032] 上記反応の際に、反応補助剤を用いてもよい。反応補助剤としては、例えば、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBt)、及びN-ヒドロキスクシンイミド(HOSu)が挙げられる。

[0033] 複合体を合成する際には、(A)成分及び(B)成分を溶解するための溶剤を用いることが好ましい。溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、p-シメン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；メチルシクロヘキサン等の環状アルカン；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等のアミドが挙げられる。溶剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 複合体を合成する際の反応温度は、0℃～200℃であってよく、25～70℃あってもよい。反応時間は、反応温度により調整することができ、例えば、1～100時間であってよい。

[0035] 複合体を合成する際の(C)成分のモル比は、(A)成分1モルに対して、1.0～3.0モル、1.9～2.2モル、1.95～2.1モル、又は2.0モルであってよい。

[0036] (D)成分：光ラジカル発生剤

上述の複合体と、(D)成分である光ラジカル発生剤とを混合することで、本実施形態に係る樹脂組成物を調製することができる。光ラジカル発生剤としては、例えば、分子内開裂型の光ラジカル重合開始剤及び水素引き抜き型の光ラジカル重合開始剤が挙げられる。分子内開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンジルケタール系光ラジカル重合開始剤； α -ヒドロキシアセトフェノン系光ラジカル重合開始剤、ベンゾイン系光ラジカル重合開始剤、アミノアセトフェノン系光ラジカル重合開始剤、オキシムケトン系光ラジカル重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光ラジカル重合開始剤、チタノセン系光ラジカル重合開始剤、チオ安息香酸S-フェニル重合

開始剤、及びこれらの高分子量誘導体が挙げられる。水素引き抜き型の光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン系光ラジカル重合開始剤、チオキサントン系光ラジカル重合開始剤、及びアントラキノン系光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

[0037] (D) 成分の含有量は、樹脂組成物の総量を基準として、ジスルフィド結合の切断を増加させる観点から、0.1質量%以上、0.5質量%以上、又は1質量%以上であってよく、樹脂組成物の硬化物の特性低下を抑制する観点から、20質量%以下、10質量%以下、8質量%以下、又は5質量%以下であってよい。

[0038] (その他の成分)

本実施形態に係る樹脂組成物は、その他の成分として、例えば、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、カップリング剤等の密着性向上剤、重合禁止剤、光安定剤、消泡剤、フィラー、連鎖移動剤、チキソトロピー付与剤、難燃剤、離型剤、界面活性剤、滑剤、帯電防止剤等の添加剤を更に含有してもよい。その他の成分は、公知のものを使用することができる。

[0039] 本実施形態に係る樹脂組成物は、光照射によって、複合体中のジスルフィド結合(—S—S—)が切断され、ジスルフィド結合を有する化合物が低分子量化して軟化する性質を有している。このような樹脂組成物から形成される樹脂層に光を照射することで、樹脂層が軟化して粘着性を発現することができる。

[0040] 光照射における光は、光ラジカル発生剤の種類等に応じて、適宜選択してよい。光照射における光は、紫外光又は可視光であってよい。光照射における光の波長は、150～830nmであってよい。光照射は、例えば、光照射装置を用いて、照射量100mJ/cm²以上の条件で行うことができる。なお、照射量とは、照度と照射時間(秒)との積を意味する。

[0041] 光照射に用いられる光源は、特に限定されず、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、LEDランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ、キセノンランプ等が挙げられる。

[0042] 本実施形態に係る樹脂組成物は、各種被着体を低温で接着することができる。例えば、本実施形態に係る樹脂組成物を用いて形成された樹脂層に光を照射して、樹脂層を軟化させ、軟化した樹脂層に被着体を貼り合わせることができる。

実施例

[0043] 以下、本開示について実施例を挙げてより具体的に説明する。ただし、本開示はこれら実施例に限定されるものではない。

[0044] 下記に示す化合物を準備した。

(A) 成分：3, 3'-ジチオジプロピオン酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）

(B1) 成分：フルオレン型フェノキシ樹脂（Mw：44000、エポキシ当量：15000、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、商品名「FX-293」）

(B2) 成分：ビスフェノールA型及びビスフェノールF型の共重合型フェノキシ樹脂（Mw：55000、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、商品名「YP-70」）

(C) 成分：1-エトキシカルボニル-2-エトキシー-1, 2-ジヒドロキノリン（EEDQ）

(D1) 成分：2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド（IGM Resins B. V. 社製、商品名「Omni rad TPO」）

(D2) 成分：2, 2-ジメトキシー-2-フェニルアセトフェノン（IGM Resins B. V. 社製、商品名「Omni rad 651」）

その他の成分：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（株式会社ダイセル製、商品名「セロキサイド2021P」）

[0045] [実施例1]

(B1) 成分40質量部とメチルエチルケトン（MEK）60質量部とを

60℃で24時間混合し、(A)成分0.28質量部を添加し、更に2時間混合してMEK溶液を得た。MEK溶液に、(C)成分0.659質量部を添加して、(A)、(B1)及び(C)成分を含有する組成物を得た。

[0046] 上記組成物を25℃で32時間攪拌した後、(D1)成分2.05質量部を添加して60℃で攪拌し、FX-293と3,3'-ジチオジプロピオン酸との反応物である複合体と、(D1)成分であるOmira TP Oを含む樹脂組成物を作製した。

[0047] (光軟化性の評価)

樹脂組成物をシャーレに約10g量り取り真空盤の中に入れ、真空ポンプを用いて減圧し、溶剤を揮発させた。減圧は、重さを計測しながら溶剤が90%以上揮発するまで行った。溶剤を揮発させた樹脂組成物に、フォトレオメーター(フォトレオメーター:ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製、商品名「Discovery HR-2」)を用いてUV照射しながら、弾性率の変化を測定した。弾性率の測定条件を以下に示す。

UV波長: 405 nmのLED

照射: 100 mW/cm²、0.1秒=100 mJ/cm² (10秒毎に1 shot)

Gap: 100 μm

周波数: 1 Hz

[0048] 樹脂組成物のUV照射前の弾性率は380 Paであったのに対し、UVを100 mJ/cm²照射後の弾性率は204 Paであり、500 mJ/cm²照射後の弾性率は70 Paに低下した。これにより、樹脂組成物が光照射により軟化したことを確認した。

[0049] (粘着性の評価)

100質量部の樹脂組成物に対して、25質量部のセロキサイド2021 Pを添加した後、ガラス上にスキージを用いて塗布して塗膜を形成した。塗膜を60℃のオーブンで1時間乾燥して樹脂フィルム(厚さ: 約300 μm)を作製した。樹脂フィルムにPETフィルム(藤森工業株式会社製、商品

名「フィルムバイナ」)を載せ、PETフィルム上からUVを照射(5000 mJ/cm²)した。UV照射部分と、未照射部分との粘着性を指触で確認したところ、UV照射部分は粘着性が発現していた。

[0050] [実施例2]

(B2)成分49.3質量部とMEK49.3質量部とを60℃で24時間混合し、(A)成分0.439質量部を添加し、更に2時間混合してMEK溶液を得た。MEK溶液に、(C)成分1.03質量部を添加して、(A)、(B2)及び(C)成分を含有する組成物を得た。

[0051] 上記組成物を25℃で32時間攪拌した後、(D1)成分2.54質量部を添加して60℃で攪拌し、YP-70と3,3'-ジチオジプロピオン酸との反応物である複合体と、(D1)成分であるOmiraad TPOを含む樹脂組成物を作製した。

[0052] [実施例3]

(D1)成分の添加量を5.08質量部に変更した以外は実施例2と同様にして、YP-70と3,3'-ジチオジプロピオン酸との反応物である複合体と、(D1)成分であるOmiraad TPOを含む樹脂組成物を作製した。

[0053] [実施例4]

(D1)成分を(D2)成分に変更した以外は実施例2と同様にして、YP-70と3,3'-ジチオジプロピオン酸との反応物である複合体と、(D2)成分であるOmiraad 651を含む樹脂組成物を作製した。

[0054] 実施例1と同様の手順で、実施例2～4の樹脂組成物を用いて樹脂フィルムを作製し、粘着性を評価したところ、UV照射部分に粘着性が発現していた。

請求の範囲

- [請求項1] カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物とフェノキシ樹脂との複合体と、
 光ラジカル発生剤と、を含有する、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記フェノキシ樹脂が、ヒドロキシ基及びエポキシ基を有する、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記複合体が、ジスルフィド結合及びエステル結合を有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物と、
 フェノキシ樹脂と、
 縮合剤と、を含有する、組成物。
- [請求項5] 前記フェノキシ樹脂が、ヒドロキシ基及びエポキシ基を有する、請求項4に記載の組成物。
- [請求項6] 縮合剤の存在下、カルボキシ基及びジスルフィド結合を有する化合物と、フェノキシ樹脂とを反応する、複合体の製造方法。
- [請求項7] 前記フェノキシ樹脂が、ヒドロキシ基及びエポキシ基を有する、請求項6に記載の複合体の製造方法。
- [請求項8] 前記複合体が、ジスルフィド結合及びエステル結合を有する、請求項6又は7に記載の複合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/037931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 71/00*(2006.01)i; *C08L 71/10*(2006.01)i

FI: C08L71/00 Z; C08L71/10

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)

C08L71/00; C08L71/10

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-231137 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 17 November 2011 (2011-11-17)	1-8
A	JP 2011-190395 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 29 September 2011 (2011-09-29)	1-8
A	JP 48-17000 B1 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC) 25 May 1973 (1973-05-25)	1-8
A	JP 2016-17122 A (KYOCERA CHEM CORP) 01 February 2016 (2016-02-01)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 December 2021

Date of mailing of the international search report

14 December 2021

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/JP2021/037931

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-231137	A	17 November 2011	(Family: none)	
JP	2011-190395	A	29 September 2011	US 2011/0241228 A1 CN 102190864 A KR 10-2011-0104430 A	
JP	48-17000	B1	25 May 1973	(Family: none)	
JP	2016-17122	A	01 February 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 71/00(2006.01)i; C08L 71/10(2006.01)i FI: C08L71/00 Z; C08L71/10														
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）） C08L71/00; C08L71/10														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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） CAplus/REGISTRY (STN)														
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 2011-231137 A（日立化成工業株式会社）17.11.2011（2011 - 11 - 17）	1 - 8												
A	JP 2011-190395 A（日立化成工業株式会社）29.09.2011（2011 - 09 - 29）	1 - 8												
A	JP 48-17000 B1（大日本インキ化学工業株式会社）25.05.1973（1973 - 05 - 25）	1 - 8												
A	JP 2016-17122 A（京セラケミカル株式会社）01.02.2016（2016 - 02 - 01）	1 - 8												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 01.12.2021	国際調査報告の発送日 14.12.2021													
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） 西山 義之 4J 3129 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/JP2021/037931

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-231137	A	17.11.2011	(ファミリーなし)	
JP	2011-190395	A	29.09.2011	US 2011/0241228	A1
				CN 102190864	A
				KR 10-2011-0104430	A
JP	48-17000	B1	25.05.1973	(ファミリーなし)	
JP	2016-17122	A	01.02.2016	(ファミリーなし)	