

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/129268 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/18 (2006.01) C08F 265/06 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058876
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 8 日(08.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-095034 2010 年 4 月 16 日(16.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号毎日インテシオ Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新木直子 (ARAKI, Naoko) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 船木克典 (FUNAKI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 堤聖晴 (TSUTSUMI, Kiyoharu) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 間彦智明 (MAHIKO, Tomoaki) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫

路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP).

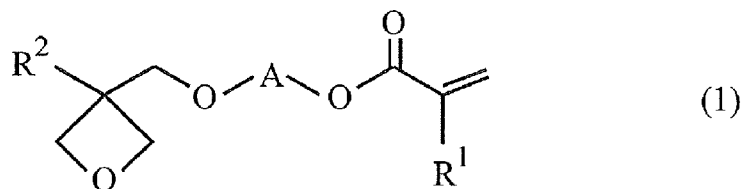
- (74) 代理人: 後藤幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

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



(57) Abstract: Provided is a radical polymerizable resin which has a low viscosity, has excellent workability, rapidly cures by exposure to heat and/or light, and forms a cured product having excellent pliability and heat resistance. A radical polymerizable resin composition is obtained by cation polymerization of an oxetane ring-containing (meth)acrylic acid ester compound represented by formula (1) (where R¹ is a hydrogen atom or a methyl group, R² is a hydrogen atom or an alkyl group, and A is a C₄₋₂₀ straight-chain or branched-chain alkylene group) alone or together with another compound having cation polymerizability.

(57) 要約: 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を提供する。本発明のラジカル重合性樹脂組成物は、下記式 (1) (式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²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。



WO 2011/129268 A1

明 細 書

発明の名称：

ラジカル重合性樹脂、ラジカル重合性樹脂組成物、及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、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

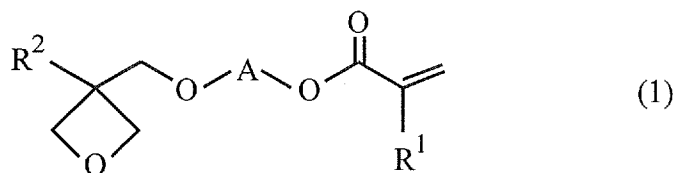
[0008] 従って、本発明の目的は、低粘度で加工性に優れ、加熱及び／又は光照射することにより速やかに硬化し、柔軟性及び耐熱性に優れた硬化物を形成するラジカル重合性樹脂、ラジカル重合性樹脂組成物、及びその硬化物を提供することにある。

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]



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²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

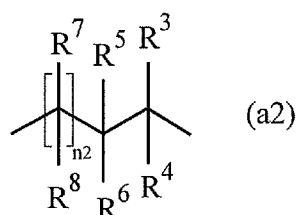
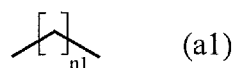
[0018] [オキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物]

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]



[式 (a1) 中、 n_1 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。 n_2 は 0 以上の整数を示し、 n_2 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、異なってもよい]

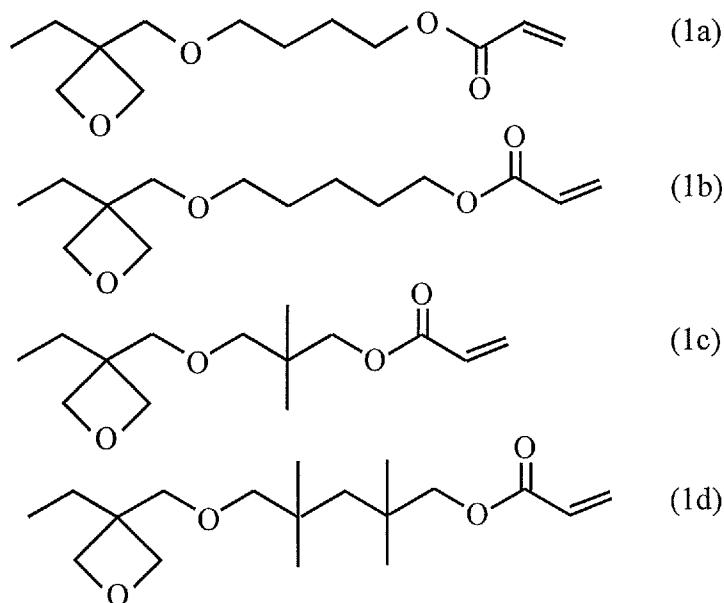
[0021] 式 (a1) 中の n_1 は 4 以上の整数を示し、好ましくは 4 ～ 20 の整数であり、特に好ましくは 4 ～ 10 の整数である。 n_1 が 3 以下の場合、重合して得られる硬化物の柔軟性が低下する傾向がある。

[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 n_2 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。

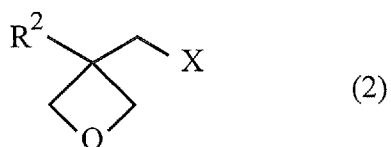
[0024] 式 (1) で表されるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物の代表的な例としては、以下の化合物を挙げることができる。

[化3]



[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]



(式中、 R^2 は前記に同じ。Xは脱離性基を示す)

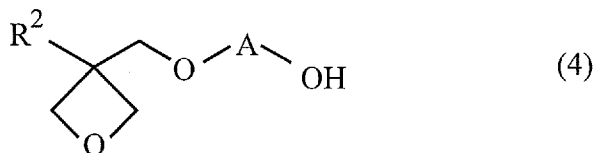
で表される化合物と、下記式(3)



(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]



(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、tert-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 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 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。

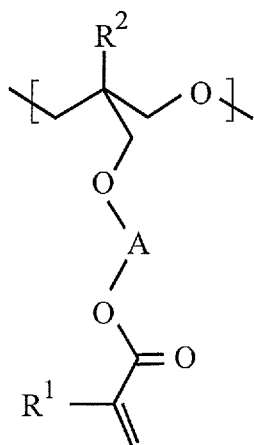
[0029] [ラジカル重合性樹脂]

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-エチルー3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチルー3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチルー3-[(フェノキシ)メチル]オキセタン、3-エチルー3-(ヘキシロキシメチル)オキセタン、3-エチルー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-エチルー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-エチルー3-オキセタニル)メトキシメチル]ビスクロヘキシル、1, 4-ビス[(3-エチルー3-オキセタニル)メトキシメチル]シクロヘキサン、3-エチルー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ー3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシルレート、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ルレート、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ルレート)、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、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-シクロヘキサジメタノールモノ

ビニルエーテル、1, 3-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、1, 2-シクロヘキサ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-エチルー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-tert-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osphate、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ3-アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート

、 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。

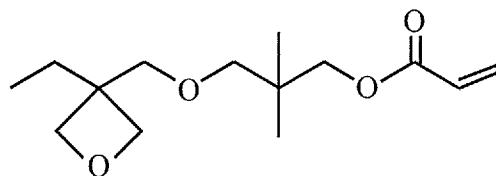
[0065] 実施例 1（ラジカル重合性樹脂の製造）

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 3.78 g、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) 8.82 g (34.67 mmol)、4-メトキシフェノール 0.039 g の混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン 0.093 g と三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.016 g (0.11 mmol) の混合液を送液ポンプで 2 時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後 4 時間保持したのち、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 19.98 g、EOXTM-NPAL 8.82 g(34.67 mmol)、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」、東亜合成(株)製) 23.56 g(0.10 mol)、4-メトキシフェノール 0.039 gの混合液(モノマー混合液)を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン 5.60 gと三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.95 g(6.60 mmol)の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後4時間保持したのち、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 20.40 g、EOXTM-NPAL 8.82 g(34.67 mmol)、OXT-212を39.26 g(0.17 mol)、4-メトキシフェノール 0.039 gの混合液(モノマー混合液)を仕込み、25℃に調温した

。次いで、トルエン 5.60 g と三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.95 g (6.60 mmol) の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後4時間保持したのち、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。

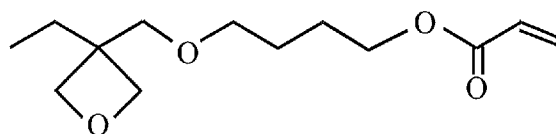
該液状樹脂 (3) のポリスチレン換算重量平均分子量は8300であった。

[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 20.40 g、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) 8.33 g (34.44 mmol)、OXT-212を39.26 g (0.17 mol)、4-メトキシフェノール 0.039 g の混合液 (モノマー混合液) を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン 5.60 g と三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.95 g (6.60 mmol) の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後4時間保持したのち、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. 78 g、3-エチルー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. 85 g（34. 77 mmol）、4-メトキシフェノール 0. 039 gの混合液（モノマー混合液）を仕込み、25℃に調温した。次いで、トルエン 0. 093 gと三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0. 016 g（0. 11 mmol）の混合液を送液ポンプで2時間かけて定量的に滴下した。滴下終了後4時間保持したのち、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100 μm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100 μm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

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 $100\mu\text{m}$ の厚みになるよう塗布し、続いて、約 $100\mu\text{m}$ 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： $320\text{--}390\text{nm}$ ）を照射することにより、厚さ約 $100\mu\text{m}$ 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（ $3\text{mL}/\text{秒}$ ）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 $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ 、波長： 365nm ）を照射することにより、直径が $50\sim2000\mu\text{m}$ 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 $100\mu\text{m}$ 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 $100\mu\text{m}$ のフィルム状硬化物を熱分析装置

(商品名「T G - D T A 6 3 0 0」、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 (°C) とし、下記基準に従って評価した。

評価基準

熱分解温度 T (°C) が 2 6 0 °C 以上 : ○

熱分解温度 T (°C) が 2 6 0 °C 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	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[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																	
	V601	3	3	3	3	3	3											
重合開始剤	ベンゾフェノン							3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評価	柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[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			
	V601																		
重合開始剤	ベンゾフェノン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×			
評価	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

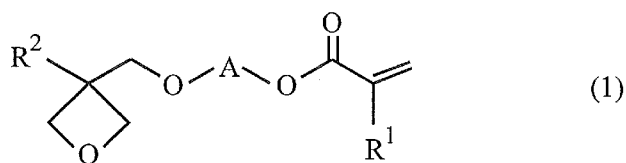
PMMA：ポリメチルメタクリレート

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）

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）

[化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。

[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。

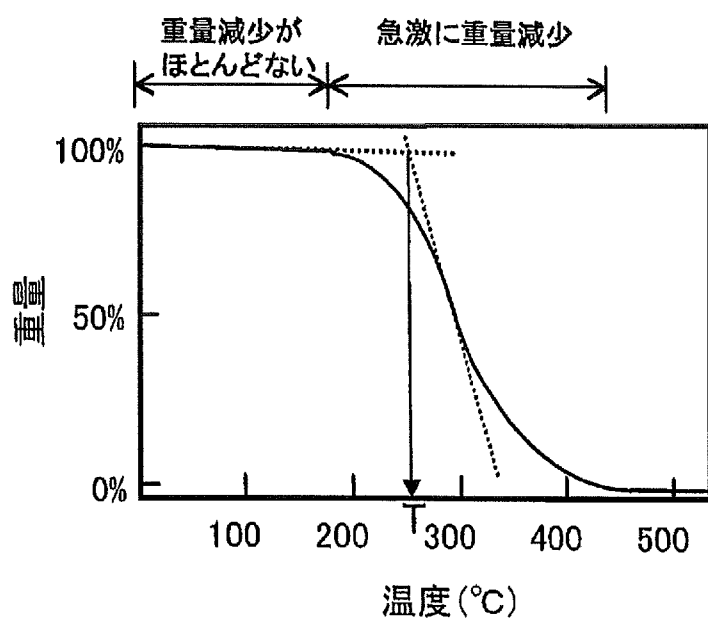
[請求項4] さらに、請求項1又は2に記載のラジカル重合性樹脂以外のラジカル重合性化合物を含む請求項3に記載のラジカル重合性樹脂組成物。

[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。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G65/18(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G65/00-65/48, C08F2/44, C08F265/06

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

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

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-106779 A (JSR Corp.), 17 April 2001 (17.04.2001), claims 1 to 6; paragraphs [0002], [0028], [0056], [0058], [0080] to [0081] (Family: none)	1-8
E, X E, A	WO 2011/062070 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 26 May 2011 (26.05.2011), claim 1; paragraph [0027] (Family: none)	6-8 1-5
P, X P, A	WO 2010/140481 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims 4 to 6 (Family: none)	6-8 1-5



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
29 June, 2011 (29.06.11)Date of mailing of the international search report
12 July, 2011 (12.07.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058876

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2011-001422 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims 1 to 11 (Family: none)	1-8
A	MOTOI, M. et al, Oxetane derivatives and their polymers for designing functional polymers containing a soft, somewhat polar polyether network as a polymer support, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1989, Vol.62, No.5, p.1572-81	1-8
A	JP 2003-335854 A (Toagosei Co., Ltd.), 28 November 2003 (28.11.2003), claims 1 to 4 (Family: none)	1-8
A	JP 2007-052209 A (JSR Corp.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims 1 to 5 & CN 1916762 A	1-8
A	JP 2003-045225 A (Ube Industries, Ltd.), 14 February 2003 (14.02.2003), claims 1 to 8 (Family: none)	1-8
A	JP 2008-255188 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), claims 1 to 8 & US 2010/0130712 A & WO 2008/123490 A1 & CN 101652394 A & KR 10-2010-0014679 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G65/18(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G65/00-65/48, C08F2/44, C08F265/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), 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
X	JP 2001-106779 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.04.17, 請求項 1-6、【0002】、【0028】、【0056】、【0058】、【0080】-【0081】 (ファミリーなし)	1-8
E, X E, A	WO 2011/062070 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2011.05.26, 請求項 1、【0027】 (ファミリーなし)	6-8 1-5
P, X P, A	WO 2010/140481 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2010.12.09, 請求項 4-6 (ファミリーなし)	6-8 1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井津 健太郎

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

4 J

4 1 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2011-001422 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011.01.06, 請求項 1 - 1 1 (ファミリーなし)	1-8
A	MOTOI, M. et al, Oxetane derivatives and their polymers for designing functional polymers containing a soft, somewhat polar polyether network as a polymer support, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1989, Vol.62, No.5, p.1572-81	1-8
A	JP 2003-335854 A (東亜合成株式会社) 2003.11.28, 請求項 1 - 4 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-052209 A (J S R 株式会社) 2007.03.01, 請求項 1 - 5 & CN 1916762 A	1-8
A	JP 2003-045225 A (宇部興産株式会社) 2003.02.14, 請求項 1 - 8 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-255188 A (出光興産株式会社) 2008.10.23, 請求項 1 - 8 & US 2010/0130712 A & WO 2008/123490 A1 & CN 101652394 A & KR 10-2010-0014679 A	1-8