

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5877507号
(P5877507)

(45) 発行日 平成28年3月8日(2016.3.8)

(24) 登録日 平成28年2月5日(2016.2.5)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F	20/10	(2006.01)	CO8F 20/10
CO8F	28/06	(2006.01)	CO8F 28/06
CO8G	59/22	(2006.01)	CO8G 59/22
CO8G	65/18	(2006.01)	CO8G 65/18

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-288272 (P2010-288272)	(73) 特許権者	592218300
(22) 出願日	平成22年12月24日 (2010.12.24)		学校法人神奈川大学
(65) 公開番号	特開2012-136576 (P2012-136576A)		神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号
(43) 公開日	平成24年7月19日 (2012.7.19)	(74) 代理人	100151183
審査請求日	平成25年5月23日 (2013.5.23)		弁理士 前田 伸哉
審判番号	不服2014-16787 (P2014-16787/J1)	(72) 発明者	西久保 忠臣
審判請求日	平成26年8月25日 (2014.8.25)		神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号 学校法人神奈川大学内
		(72) 発明者	南部 洋子
			神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号 学校法人神奈川大学内

最終頁に続く

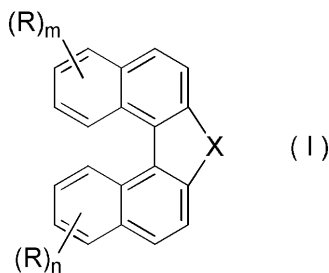
(54) 【発明の名称】耐硬化収縮性の硬化性組成物、当該硬化性組成物を硬化させた硬化物、及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)で表される2,2'-位が2価の原子で連結された1,1'-ビナフチル骨格に、重合性の置換基としてエチレン性の不飽和基が導入された重合性化合物と、当該重合性の置換基を重合反応させることのできる重合開始剤と、複数のエチレン性不飽和基を有し重合による硬化収縮を示す重合性化合物と、を含む耐硬化収縮性の硬化性組成物。

【化1】



上記一般式(I)中:

(R)_m又は(R)_nは、それぞれm個又はn個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各Rは、それぞれ独立に、有機基を表す。また、2つのRが互いに結合して

、ヘテロ原子を含んでもよい環構造を形成してもよい。この場合、当該環構造は、1つの環でも2以上の環が縮したものでよく、脂肪環でも芳香環でもよい。また、環構造を形成しないRが2つのRからなる環構造に結合してもよい。

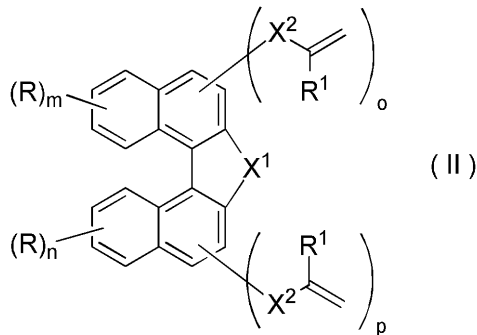
Xは、硫黄原子である。

mは0～5の整数であり、nは0～5の整数である。

【請求項2】

下記一般式(II)で表される重合性化合物と、エチレン性不飽和結合を有する化合物を重合させることのできる重合開始剤と、複数のエチレン性不飽和基を有し重合による硬化収縮を示す重合性化合物と、を含む耐硬化収縮性の硬化性組成物。

【化2】



上記一般式(II)中：

(R)_m又は(R)_nは、それぞれm個又はn個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各Rは、それぞれ独立に、有機基を表す。また、2つのRが互いに結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環構造を形成してもよい。この場合、当該環構造は、1つの環でも2以上の環が縮したものでよく、脂肪環でも芳香環でもよい。また、環構造を形成しないRが2つのRからなる環構造に結合してもよい。

X¹は、硫黄原子である。各X²は、それぞれ独立に、単結合、二価の有機基、二価の無機基又は二価の原子である。なお、各X²はそれらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、上記のように、2つのRが互いに結合して環構造を形成する場合、X²は当該環構造に結合してもよい。

各R¹は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

mは0～5の整数であり、nは0～5の整数であり、o+pが1～4の整数であることを条件として、oは0～4の整数であり、pは0～4の整数である。

【請求項3】

熱分解温度(T_d)が250以上である、請求項1又は2記載の耐硬化収縮性の硬化性組成物を硬化させた硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐硬化収縮性の硬化性組成物、及び当該硬化性組成物を硬化させた硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

接着剤、封止材、造形材等の用途として、スチレン化合物、(メタ)アクリル化合物、エポキシ化合物等の重合性化合物を含有する硬化性組成物が広く使用されている。このような硬化性組成物は、所望とする形状とした後に硬化させることにより、耐久性が高い硬化物となるばかりでなく、重合性化合物を適切に選択することにより高い電気特性等の機能を有する硬化物となるので、産業上、広く利用されている。

【0003】

10

20

30

40

50

しかしながら、これらの硬化性組成物は、硬化する際に大きな体積収縮を伴う。そのため、これらの硬化性組成物を接着剤、封止材、造型材等の用途に使用すると、寸法安定性が問題となることがある。このような硬化性組成物の硬化に伴う体積収縮は、重合性又は硬化性化合物としてビニル化合物を使用した場合に顕著である。

【0004】

このような硬化性組成物の硬化に伴う体積収縮を低減させる方法として、スピロオルトカーボネート化合物やビスクロオルトエステル化合物等といった、スピロ環を有する化合物やビスクロ環を有する化合物を重合性化合物として使用することが知られている（例えば、特許文献1の背景技術を参照）。

【0005】

また、特許文献1には、2個の芳香環及び少なくとも1個の中心環状酸素架橋環を有する化合物を重合性化合物の一部として使用することにより、硬化性組成物の体積収縮を低減させることが開示されている。また、特許文献2には、芳香環に縮合した6員ラクトン構造を有する化合物を重合性化合物の一部として使用することにより、硬化性組成物の体積収縮を低減させることが開示されている。

【0006】

上記の従来技術は、いずれも、開環重合することによって分子体積が増加する化合物を重合性化合物の一部として使用することにより、硬化性組成物に含まれる他の重合性化合物が重合する際の体積減少を補うものであり、硬化性組成物全体としてみれば硬化に伴う体積減少が抑制される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-537684号公報

【特許文献2】特開2008-530321号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記従来技術のように、開環重合することによって分子体積が増加する化合物を重合させて形成される樹脂は、アルキルカーボネート、アルキルエステルやアルキルエーテル鎖を主鎖に含むことになるので、耐熱性が劣り、高温状態で分解しやすい傾向にある。そのため、硬化物が高温にさらされる用途では、上記のような硬化性組成物を使用することができず、硬化に伴う体積収縮の抑制された硬化性組成物が存在しないのが現状である。

【0009】

本発明は、上記のような現状に鑑みてなされたものであり、高い耐熱性を有する硬化物を与える耐収縮性の硬化性組成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】

【0010】

本発明者らは、2, 2'-位が2価の置換基又は原子で連結された1, 1'-ビナフチル骨格に重合性を有する置換基が導入された重合性化合物を重合させると、得られた重合体である硬化物の体積が重合前の体積よりも増加し、かつその硬化物が高い耐熱性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。理解を容易にするために、2, 2'-位が2価の置換基又は原子で連結された1, 1'-ビナフチル骨格の一例を示すと、2, 2'-位が硫黄原子で結合された1, 1'-ビナフチル骨格となるジナフトチオフェン骨格が例示される。

【0011】

より具体的には、本発明は、以下のものを提供する。

【0012】

(1) 下記一般式(I)で表される2, 2'-位が2価の原子で連結された1, 1'-

10

20

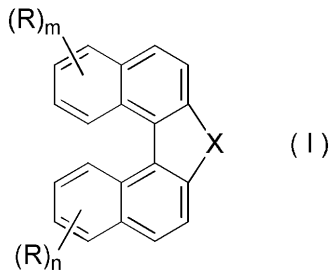
30

40

50

ピナフチル骨格に、重合性の置換基としてエチレン性の不飽和基が導入された重合性化合物と、当該重合性の置換基を重合反応させることのできる重合開始剤と、複数のエチレン性不飽和基を有し重合による硬化収縮を示す重合性化合物と、を含む耐硬化収縮性の硬化性組成物。

【化 1】



10

上記一般式 (I) 中 :

(R)_m 又は (R)_n は、それぞれ m 個又は n 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基を表す。また、2 つの R が互いに結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環構造を形成してもよい。この場合、当該環構造は、1 つの環でも 2 以上の環が縮合したのもでもよく、脂肪環でも芳香環でもよい。また、環構造を形成しない R が 2 つの R からなる環構造に結合してもよい。

20

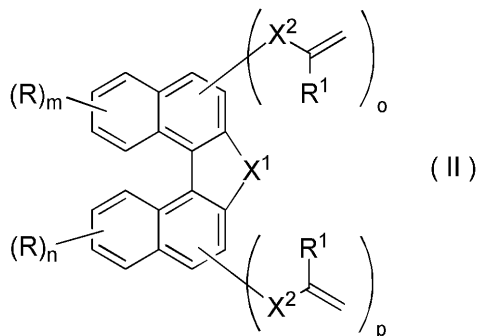
X は、硫黄原子である。

m は 0 ~ 5 の整数であり、n は 0 ~ 5 の整数である。

【 0 0 1 3 】

(2) 下記一般式 (I I) で表される重合性化合物と、エチレン性不飽和結合を有する化合物を重合させることのできる重合開始剤と、複数のエチレン性不飽和基を有し重合による硬化収縮を示す重合性化合物と、を含む耐硬化収縮性の硬化性組成物。

【化 2】



30

上記一般式 (I I) 中 :

(R)_m 又は (R)_n は、それぞれ m 個又は n 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基を表す。また、2 つの R が互いに結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環構造を形成してもよい。この場合、当該環構造は、1 つの環でも 2 以上の環が縮合したのもでもよく、脂肪環でも芳香環でもよい。また、環構造を形成しない R が 2 つの R からなる環構造に結合してもよい。

40

X¹ は、硫黄原子である。各 X² は、それぞれ独立に、単結合、二価の有機基、二価の無機基又は二価の原子である。なお、各 X² はそれらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、上記のように、2 つの R が互いに結合して環構造を形成する場合、X² は当該環構造に結合してもよい。

各 R¹ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

m は 0 ~ 5 の整数であり、n は 0 ~ 5 の整数であり、o + p が 1 ~ 4 の整数であること

50

を条件として、 o は 0 ~ 4 の整数であり、 p は 0 ~ 4 の整数である。

【0014】

(3) 熱分解温度 (T_d) が 250 以上である、(1) 項又は (2) 項記載の耐硬化収縮性の硬化性組成物を硬化させた硬化物。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、高い耐熱性を有する硬化物を与える耐収縮性の硬化性組成物が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の重合性化合物における 1, 1' - ビナフチル骨格を、1, 1' - 間の単結合を延長した軸 2 の方向から見た模式図である。

【図2】本発明の重合性化合物を重合させて得られる重合体における長さ方向の一部分について、推察される構造を示す模式図である。

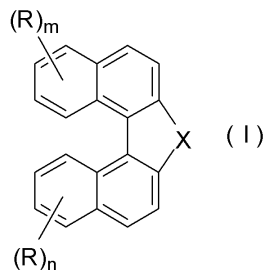
【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明は、下記一般式 (I) で表される 2, 2' - 位が 2 価の置換基又は原子で連結された 1, 1' - ビナフチル骨格に、重合性の置換基が導入された重合性化合物と、当該重合性の置換基を重合反応させることのできる重合開始剤と、を含む耐硬化収縮性の硬化性組成物 (以下、単に「硬化性組成物」とも呼ぶ。) である。

【0021】

【化4】



【0022】

上記一般式 (I) 中、 $(R)_m$ 又は $(R)_n$ は、それぞれ m 個又は n 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれかに結合してもよく、各 R は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、2つの R が互いに結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環構造を形成してもよい。この場合、当該環構造は、1つの環でも2以上の環が縮合したものでもよく、脂肪環でも芳香環でもよい。また、環構造を形成しない R が2つの R からなる環構造に結合してもよい。このような $(R)_m$ 及び $(R)_n$ の一例については、後述する本発明の第1及び第2実施形態で説明する。 X は、二価の置換基又は原子である。このような X の一例については、後述する本発明の第1及び第2実施形態における X^1 及び X^2 として説明する。

【0023】

本発明で使用する重合性化合物 (以下、「本発明の重合性化合物」とも呼ぶ。) における 1, 1' - ビナフチル骨格は、その 2, 2' - 位に 2 価の置換基又は原子が結合しているので、二つのナフタレン環の自由回転が抑制されている。これにより、本発明の重合性化合物における 1, 1' - ビナフチル骨格は独特の立体配置をとる。まずは、このような 1, 1' - ビナフチル骨格の立体配置について図1を参照しながら説明する。

【0024】

図1は、本発明の重合性化合物における 1, 1' - ビナフチル骨格を、1, 1' - 間の単結合を延長した軸 2 の方向から見た模式図である。図1に示すように、本発明の重合性

10

20

30

40

50

化合物における1, 1'-ビナフチル骨格では、二つのナフタレン環1 a及び1 bに置換基Xが結合しているために、二つのナフタレン環1 a、1 bの自由回転が抑制される。このとき、二つのナフタレン環1 a及び1 bは、互いの環による立体障害のため、両者が同一平面に存在するような構造をとることができず、軸2の方向から見て、両者が互いに角度を持った構造をとる。

【0025】

本発明の重合性化合物はこのような特異な構造を有する1, 1'-ビナフチル骨格に重合性の置換基が導入されたものであるため、この化合物を重合させると独特の構造を有する重合体になると考えられる。その重合体の推察される構造について図2を参照しながら説明する。

10

【0026】

図2は、本発明の重合性化合物を重合させて得られる重合体における長さ方向の一部分について、推察される構造を示す模式図である。本発明の重合性化合物における二つのナフタレン環1 a及び1 bは、上記のように互いに角度を持った構造を有し、しかもナフタレン環1 a及び1 bからなる1, 1'-ビナフチル骨格は、非常に大きな立体障害を有する置換基である。そのため、当該重合性化合物を重合させると、1, 1'-ビナフチル骨格に導入された重合性の置換基が重合して重合鎖4を形成し、この重合鎖4を中心として、1, 1'-ビナフチル骨格が、螺旋を描くように配列し、重合鎖4を覆うコート構造3を形成すると考えられる。

【0027】

20

コート構造3の内部には、重合鎖4とともに、空間が存在する。本発明の重合性化合物が耐硬化収縮性を示すのは、重合によって形成されたコート構造3が1, 1'-ビナフチル骨格からなる厚い壁や内部空間を有するために、重合性化合物が重合前よりも重合後において大きな分子体積を有するためと推察される。後述の実施例でも説明するが、本発明の重合性化合物は、それを単独のモノマーとして重合させた場合、重合前よりも重合後の方が大きな体積を示す。そのため、当該重合性化合物と、重合による硬化収縮を示す通常の重合性化合物とを組み合わせることで、重合の前後における体積変化をほぼゼロにすることも可能である。そのため、上記重合性化合物を含む本発明の硬化性組成物は、精密部品の接合用途等、高い寸法安定性を求められる用途に好ましく使用される。

30

【0028】

また、本発明の重合性化合物を重合させた重合体は、250 以上もの熱分解温度(T_d)を示し、非常に高い熱安定性を有する。その理由は、次のように推察される。通常、重合体は、その重合体の主鎖に含まれる原子結合が熱による原子運動の亢進に伴って連続的に切断され、熱分解する。通常の樹脂では50 ~ 300 程度の T_d を示すことが多く、例えばポリスチレンでは80 ~ 270 の T_d を示す。これに対して、本発明の重合性化合物を重合させた重合体では、重合鎖4がコート構造3と比較的強固に結合されており、重合鎖4の内部で熱による分子切断が起こったとしても、切断箇所の動きの自由度が制限されているため、切断端同士が離れていくことが抑制されると考えられる。そのため、重合鎖4では熱による分子切断と再結合とが頻繁に繰り返され、重合鎖4全体としては、熱による切断が起こらず、相当高い T_d を示すことになると考えられる。本発明の重合性組成物は、上記重合性化合物を含むので、 T_d が250 以上である硬化物を形成し、さらには、 T_d が350 以上であり、ポリアミドに匹敵するような硬化物を形成させることも可能である。なお、熱分解温度(T_d)とは、徐々に温度を高くしながら重合体を加熱し、温度変化に対する重合体の重量変化を観察する熱重量分析において、重合体の熱分解に基づく質量減少が観察され始める温度を意味する。

40

【0029】

上記のような理由から、本発明の重合性組成物が耐硬化収縮性と高い熱安定性を示すものと推察される。

【0030】

50

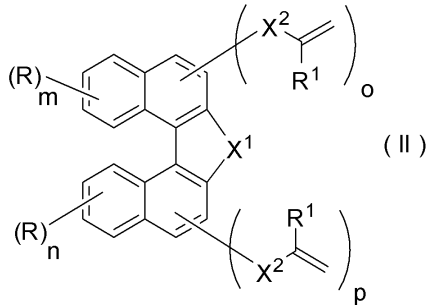
次に、本発明の具体的な実施形態である第1実施形態及び第2実施形態を示すが、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0031】

[第1実施形態]

本発明の第1実施形態は、重合性の置換基としてエチレン性の不飽和基が、1,1'-ビナフチル骨格に導入された重合性化合物を含む硬化性組成物である。具体的には、本発明の第1実施形態は、下記一般式(II)で表される重合性化合物と、エチレン性不飽和結合を有する化合物を重合させることのできる重合開始剤と、を含む耐硬化収縮性の硬化性組成物である。

【化5】



【0032】

上記一般式(II)中、(R)_m又は(R)_nは、それぞれm個又はn個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各Rは、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、2つのRが互いに結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環構造を形成してもよい。この場合、当該環構造は、1つの環でも2以上の環が縮合したのもでもよく、脂肪環でも芳香環でもよい。また、環構造を形成しないRが2つのRからなる環構造に結合してもよい。

【0033】

上記一般式(II)において、有機基は、炭素原子を含む置換基であり、この炭素原子に加えて、さらに酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

【0034】

このような有機基としては、炭素数1~20でヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基、ビニル基、スチリル基、アリル基、(メタ)アクリロイルオキシメチル基、メチル(メタ)アクリロイルオキシメチル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ホルミル基、メチルカルボニル基、メトキシカルボニル基、N-エチルアミノカルボニル基、トリフルオロメチル基、トリメチルシリル基、シアノ基、シアノエチル基、イソシアナト基、チオイソシアナト基、ベンジリデンアミノ基等が例示される。

【0035】

炭素数1~20でヘテロ原子を含んでもよいアルキル基は、直鎖状でも分枝状でもよい。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、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、2-エチルヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、等が例示される。

【0036】

また、炭素数1~20でヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基は、単環構造でも複環構造でもよい。このようなシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が例示される。

【0037】

10

20

30

40

50

また、炭素数 1 ~ 20 でヘテロ原子を含んでもよいアリール基は、単環構造でも縮環構造でもよい。このようなアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基等が例示される。

【0038】

また、炭素数 1 ~ 20 でヘテロ原子を含んでもよいアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が例示される。

【0039】

上記一般式 (I I) において、R で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が例示される。R で表される各置換基は、屈折率向上剤に必要とされる溶解性、樹脂基材との相溶性等を考慮して適宜決定すればよい。

10

【0040】

また、2 つの R が互いに結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環構造を形成してもよい。この場合、形成された環構造は、それを形成する R が属するナフタレン環と縮合することになり、脂肪環でも芳香環でもよい。また、当該環構造は、例えばノルボルネン環のように、複数の環からなる環構造を有するものであってもよい。さらに、2 つの R が互いに結合して形成された環構造に、環構造を形成しない他の R が結合してもよい。

【0041】

1, 1' - ビナフチル骨格に置換基 R を導入する方法としては、公知の方法を特に制限なく挙げることができる。例えば、1, 1' - ビナフチル骨格にアルキル基を導入する場合、1, 1' - ビナフチルの臭素化物に、アルキルボロン酸化合物をパラジウム触媒の存在下で反応させればよい。

20

【0042】

上記一般式 (I I) 中、 X^1 は、メチレン基、エチレン基、硫黄原子、酸素原子、 $>NR^2$ 、ヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基、 $(-O)_2PR^3_3$ 、又は $(-O)_2PR^4$ である。 X^1 は、1, 1' - ビナフチル骨格における二つのナフタレン環を 2, 2' - 位で互いに連結することにより、これら二つのナフタレン環の自由回転を規制する。 R^2 は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。 R^3 は、置換基を有してもよいアルキル基又はフェニル基であり、 R^4 は、置換基を有してもよいアルキル基又はフェニル基である。上記の中でも、 X^1 は硫黄原子であることが好ましく、この場合、1, 1' - ビナフチル骨格はジナフトチオフェン骨格となる。重合性化合物としてジナフトチオフェン骨格を有するジナフトチオフェン化合物を使用する場合、原料となるジナフトチオフェンは、石油残渣中に含まれるものを分離精製して入手することもできるし、有機合成によって入手することもできる。ジナフトチオフェンを有機合成によって入手する方法の一例としては、1, 1' - ビナフトールを塩基存在下でジメチルチオカルバモイルクロライドと反応させて、ジメチルチオカルバメート体とし、次いで、このジメチルチオカルバメート体をスルホラン (沸点 285) 中で加熱還流させることが挙げられる。

30

【0043】

上記一般式 (I I) 中、各 X^2 は、それぞれ独立に、単結合、二価の有機基、二価の無機基又は二価の原子である。なお、各 X^2 はそれらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、上記のように 2 つの R が互いに結合して環構造を形成する場合、 X^2 は当該環構造に結合してもよい。

40

【0044】

上記一般式 (I I) 中、各 R^1 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。また、上記一般式 (I I) 中、m は 0 ~ 5 の整数であり、n は 0 ~ 5 の整数であり、o + p が 1 ~ 4 の整数であることを条件として、o は 0 ~ 4 の整数であり、p は 0 ~ 4 の整数である。

【0045】

本実施形態の硬化性組成物は、上記重合性化合物の他に、さらにエチレン性不飽和結合を有する化合物をモノマーとして含んでもよい。このようなモノマーは、上記重合性化合物と共重合することにより、形成される硬化物を所望の特性のものとすることができる。

50

また、上記重合性化合物を単独で重合させた場合、重合後に体積膨張をする場合があるので、このような体積膨張を打ち消すための体積収縮剤として、硬化性組成物に上記モノマーを添加してもよい。このようなモノマーとしては、特に限定されないが、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等のモノマーの他、側鎖にエチレン性不飽和基を有する樹脂等が例示される。硬化性組成物へのモノマーの添加量は、重合性化合物とモノマーとの合計質量に対して、5～90質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましい。

【0046】

エチレン性不飽和結合を有する化合物を重合させることのできる重合開始剤は、添加、加熱又は光照射によって、上記重合性化合物及びモノマーを重合させる化合物である。このような化合物としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ジ第三ブチル等のラジカル重合開始剤、レドックス触媒、光照射によってラジカルを発生させる、ベンジルメチルケタール、 α -ヒドロキシアルキルフェノン、チタノセン、オキシムエステル等の光重合開始剤、アルキルマグネシウムクロライド、アルキルリチウム等のアニオン重合開始剤等、が例示される。硬化性組成物における重合開始剤の添加量は、所望とする硬化性や得られる硬化物の特性等を考慮して適宜決定すればよいが、一例として、上記重合性化合物と上記モノマーとの合計に対して、0.1～10質量%程度が挙げられる。

【0047】

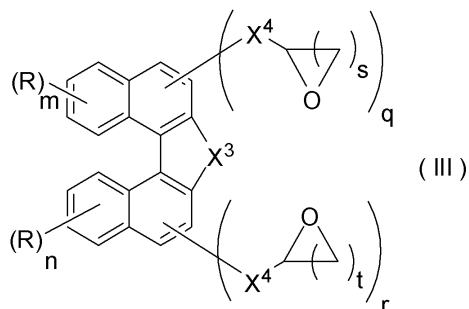
硬化性組成物は、さらに溶剤を含んでもよい。このような溶剤としては、特に限定されず、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム等の含ハロゲン化合物等が例示される。硬化性組成物における溶剤の添加量は、硬化性組成物の塗布性等を考慮して適宜決定すればよいが、一例として、硬化性組成物全体に対する固形分量(硬化性組成物から溶剤を除いた分量)が10～90質量%程度となるような添加量が挙げられる。

【0048】

[第2実施形態]

本発明の第2実施形態は、重合性の置換基としてエポキシ基又はオキシタニル基が、1,1'-ビナフチル骨格に導入された重合性化合物を含む硬化性組成物である。具体的には、本発明の第2実施形態は、下記一般式(III)で表される重合性化合物と、エポキシ基又はオキシタニル基を開環重合させる重合開始剤と、を含む耐硬化収縮性の硬化性組成物である。

【化6】



【0049】

上記一般式(III)中、(R)_m又は(R)_nは、それぞれm個又はn個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれかに結合してもよく、各Rは、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子、又は置換されてもよいシリル基を表す。また、2つのRが互いに結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環構造を形成して

もよい。この場合、当該環構造は、1つの環でも2以上の環が縮合したものでよく、脂肪環でも芳香環でもよい。また、環構造を形成しないRが2つのRからなる環構造に結合してもよい。

【0050】

上記一般式(III)において、有機基は、炭素原子を含む置換基であり、この炭素原子に加えて、さらに酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

このような有機基としては、炭素数1~20でヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基、ビニル基、スチリル基、アリル基、(メタ)アクリロイルオキシメチル基、メチル(メタ)アクリロイルオキシメチル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ホルミル基、メチルカルボニル基、メトキシカルボニル基、N-エチルアミノカルボニル基、トリフルオロメチル基、トリメチルシリル基、シアノ基、シアノエチル基、イソシアナト基、チオイソシアナト基、ベンジリデンアミノ基等が例示される。

10

【0051】

炭素数1~20でヘテロ原子を含んでもよいアルキル基は、直鎖状でも分枝状でもよい。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、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、2-エチルヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、等が例示される。

【0052】

また、炭素数1~20でヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基は、単環構造でも複環構造でもよい。このようなシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が例示される。

20

【0053】

また、炭素数1~20でヘテロ原子を含んでもよいアリール基は、単環構造でも縮環構造でもよい。このようなアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基等が例示される。

【0054】

また、炭素数1~20でヘテロ原子を含んでもよいアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が例示される。

30

【0055】

上記一般式(III)において、Rで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が例示される。Rで表される各置換基は、屈折率向上剤に必要とされる溶解性、樹脂基材との相溶性等を考慮して適宜決定すればよい。

【0056】

また、2つのRが互いに結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環構造を形成してもよい。この場合、形成された環構造は、それを形成するRが属するナフタレン環と縮合することになり、脂肪環でも芳香環でもよい。また、当該環構造は、例えばノルボルネン環のように、複数の環からなる環構造を有するものであってもよい。さらに、2つのRが互いに結合して形成された環構造に、環構造を形成しない他のRが結合してもよい。

40

【0057】

1, 1'-ビナフチル骨格に置換基Rを導入する方法としては、公知の方法を特に制限なく挙げることができる。例えば、1, 1'-ビナフチル骨格にアルキル基を導入する場合、1, 1'-ビナフチルの臭素化物に、アルキルボロン酸化合物をパラジウム触媒の存在下で反応させればよい。

【0058】

上記一般式(III)中、 X^3 は、メチレン基、エチレン基、硫黄原子、酸素原子、 $>NR^2$ 、ヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基、 $(-O)_2PR^3_3$ 、又は $(-O)_2PR^4$ である。 X^3 は、1, 1'-ビナフチル骨格における二つのナフタレン環を2, 2'-位で互いに連結することにより、これら二つのナフタレン環の自由回転を規制する。

50

R^2 は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。 R^3 は、置換基を有してもよいアルキル基又はフェニル基であり、 R^4 は、置換基を有してもよいアルキル基又はフェニル基である。上記の中でも、 X^3 は硫黄原子であることが好ましく、この場合、1, 1'-ビナフチル骨格はジナフトチオフェン骨格となる。重合性化合物としてジナフトチオフェン骨格を有するジナフトチオフェン化合物を使用する場合、原料となるジナフトチオフェンの入手方法は、第 1 実施形態にて既に述べた通りである。

【 0 0 5 9 】

上記一般式 (I I I) 中、各 X^4 は、それぞれ独立に、単結合、二価の有機基、二価の無機基又は二価の原子である。なお、各 X^4 はそれらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、上記のように 2 つの R が互いに結合して環構造を形成する場合、 X^4 は当該環構造に結合してもよい。

10

【 0 0 6 0 】

上記一般式 (I I I) 中、m は 0 ~ 5 の整数であり、n は 0 ~ 5 の整数であり、 $q + r$ が 1 ~ 4 の整数であることを条件として、q は 0 ~ 4 の整数であり、r は 0 ~ 4 の整数であり、s はそれぞれ独立に 1 又は 2 であり、t はそれぞれ独立に 1 又は 2 である。s 又は t が 1 である場合、本実施形態における重合性化合物は重合性の置換基としてエポキシ基を含み、s 又は t が 2 である場合、本実施形態における重合性化合物は重合性の置換基としてオキセタニル基を含む。エポキシ基及びオキセタニル基は、後述する重合開始剤によって開環されて重合する。

【 0 0 6 1 】

20

本実施形態の硬化性組成物は、上記重合性化合物の他に、さらにエポキシ基及び/又はオキセタニル基を有する化合物をモノマーとして含んでもよい。このようなモノマーは、上記重合性化合物と共重合することにより、形成される硬化物を所望の特性のものとすることができる。また、上記重合性化合物を単独で重合させた場合、重合後に体積膨張をする場合があるので、このような体積膨張を打ち消すための体積収縮剤として、硬化性組成物に上記モノマーを添加してもよい。このようなモノマーとしては、エポキシ基又はオキセタニル基を有するモノマー、オリゴマー又は樹脂が挙げられ、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル等の公知のものを特に制限なく挙げられる。よって、硬化性組成物の硬化性や、硬化性組成物から得られる硬化物の特性等を考慮して適宜使用すればよい。硬化性組成物へのモノマーの添加量は、重合性化合物とモノマーとの合計質量に対して、5 ~ 90 質量% が好ましく、10 ~ 80 質量% がより好ましい。

30

【 0 0 6 2 】

エポキシ基又はオキセタニル基を開環重合により重合させる重合開始剤は、重合性化合物に含まれるエポキシ基又はオキセタニル基を開環重合させるかあるいは開環付加により架橋硬化させる化合物である。このような化合物としては、スルフォニウム塩等の光酸発生剤、メタフェニレンジアミン、ナジック酸無水物、三級アミン化合物等の化合物が例示される。硬化性組成物における重合開始剤の添加量は、所望とする硬化性や得られる硬化物の特性等を考慮して適宜決定すればよいが、一例として、上記重合性化合物と上記モノマーとの合計に対して、0.1 ~ 10 質量% 程度が挙げられる。

40

【 0 0 6 3 】

硬化性組成物は、さらに溶剤を含んでもよい。このような溶剤としては、特に限定されず、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム等の含ハロゲン化合物等が例示される。硬化性組成物における溶剤の添加量は、硬化性組成物の塗布性等を考慮して適宜決定すればよいが、一例として、硬化性組成物全体に対する固形分量 (硬化性組成物から溶剤を除いた分量) が 10 ~ 90 質量% 程度となるような添加量が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

[硬化性組成物の調製方法]

50

上記各実施形態の硬化性組成物は、必要な成分を攪拌等の手段によって混合することによって調製される。調製された硬化性組成物は、必要に応じてフィルター等で濾過されてもよい。

【0065】

[硬化物]

上記各実施形態の硬化性組成物を硬化させて得られた硬化物もまた本発明の一つである。既に説明したように、本発明の硬化物は、形成される際の硬化収縮性が抑制されるので、高い寸法安定性が要求される用途に好ましく適用され、また熱安定性に優れるので、高い熱安定性が要求される用途に好ましく適用される。

【0066】

本発明の硬化物を作製する方法は、特に限定されず、上記の硬化性組成物を所望とする形状に成型して適宜硬化させればよい。硬化性組成物を成型させる場合、公知の成型方法を特に制限なく使用することができる。したがって、必要とされる硬化物の形状に合わせて、各種の成型方法を適宜選択して使用すればよい。

【0067】

このような成型方法としては、膜や立体物といった所望する形状に硬化性組成物を成型した後にこれを加熱又は光照射する方法や、塗布等の手段により基材の表面に硬化性組成物の膜を形成させた後にこれを加熱又は光照射する方法や、2以上の物品を接合する接合面に硬化性組成物の膜を形成させた後に加熱又は光照射して、当該2以上の物品を接着させる接着層として硬化物を形成させる等の方法が挙げられる。なお、硬化性組成物が溶剤を含む場合には、加熱又は光照射する前に、硬化性組成物に含まれる溶剤を除去しておくことが好ましい。

【実施例】

【0068】

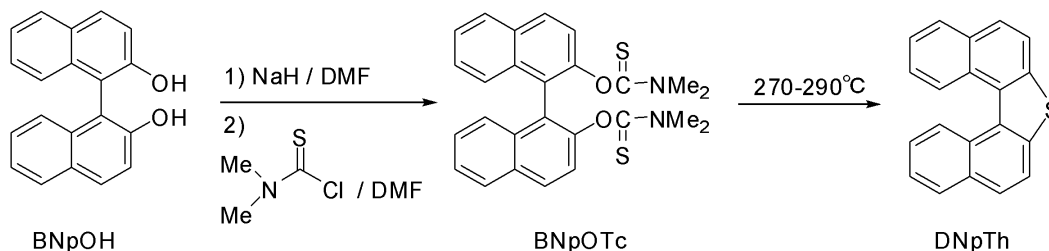
以下、本発明の硬化性組成物について、実施例を示すことにより、さらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0069】

[合成例1]

ジナフトチオ[2,1-b:1',2'-d]チオフェン(DNpTh)の合成

【化7】



【0070】

三口フラスコに1,1'-ビナフトール(BNpOH) 20.0 g (69.9 mmol)を秤取り、これにN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 150 mLを加えて溶解させて溶液とした。この溶液に、窒素雰囲気下、氷冷しながら水素化ナトリウム(純度55%、油分散) 6.70 g (153.7 mmol)を徐々に添加し、1時間攪拌した。得られた反応液にジメチルチオカルバモイルクロライド(純度95%) 20.0 g (153.7 mmol)を加え、これらを、85 で1時間加熱攪拌してから室温まで冷却した後、1質量%のKOH水溶液500 mLに注ぎ、析出する沈殿物を濾別し水でよく洗浄した。濾別された沈殿物を塩化メチレン50 mLに溶解させて溶液とし、この溶液に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いた後、溶液から塩化メチレンを留去した。留去後に残った固体を塩化メチレン/石油エーテルより再結晶させて、BNpOTc 27.4 g (59.4 mmol)を得た。得られたBNpOTcの融点(mp.)は、206.3 だった。

10

20

30

40

50

【0071】

次に、BNpOTc 6.0 g (13.1 mmol) をスルホラン 12 mL に溶解させ、得られた溶液を、窒素雰囲気下で2時間加熱還流させた後、室温まで冷却し、蒸留水に注いだ。蒸留水中に析出した固体を、濾別し、減圧乾燥してからクロロホルムに溶解させた。これにより得られた溶液を活性炭で脱色処理し、さらにクロロホルム/ヘキサンより再結晶させてDNpTh 2.63 g (9.3 mmol) を得た。得られたDNpThのmp.は、208.9 だった。

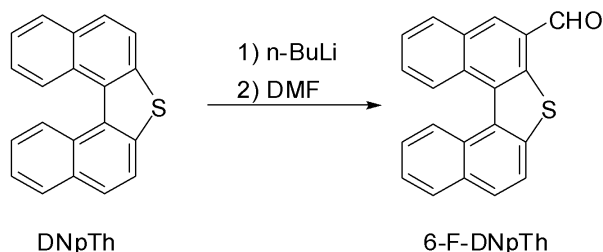
【0072】

[合成例2]

ジナフトチオフェン-6-カルボキサリド(6-F-DNpTh)の合成

10

【化8】



【0073】

20

三口フラスコにDNpTh 1.0 g (3.6 mmol) を秤取り、これに脱水エーテル 200 mL を加えて分散させた。この分散液に、アルゴン雰囲気下、0 °C にて、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.54 M) 6.8 mL (10.6 mmol) を徐々に滴下し、さらに2.5時間加熱還流させた。得られた反応液を、0 °C に冷却し、DMF 0.4 mL (10.6 mmol) を徐々に滴下した後、2時間加熱還流させた。その後、反応液に、氷冷下、蒸留水 60 mL 及び酢酸エチル 50 mL を加え、水層が中性になるまで水洗した。水洗後、有機層を分取し、この有機層に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いた後、有機層に含まれる溶媒を留去した。留去後に残った固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(クロロホルム:ヘキサン=3:1)により精製し、エタノールより再結晶して、黄色固体の6-F-DNpTh 0.62 g (2.0 mmol) を得た。

30

得られた6-F-DNpThの各物性値は、以下の通りである。

mp. 210.4

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) (ppm): 10.412 (s, 1H), 8.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.78 (m, 1H), 8.494 (s, 1H), 8.209 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.980 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.73 (m, 1H), 7.67 (m, 1H), 7.60 (m, 2H)

IR (film): 1682 cm^{-1}

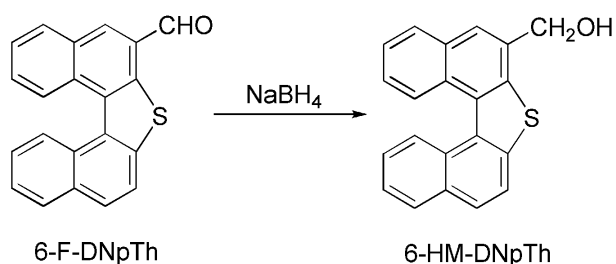
【0074】

[合成例3]

40

6-ヒドロキシメチルジナフトチオフェン(6-HM-DNpTh)の合成

【化9】



50

【0075】

三口フラスコに6-F-DNpTh 1.1g (3.2mmol)を秤取り、これに脱水エタノール10mLを加えて分散させた。この分散液に、窒素雰囲気下、水素化ホウ素ナトリウム0.5g (13.2mmol)を加え、さらに65℃で1時間加熱攪拌した。得られた反応液に、氷冷下、1N塩酸30mL及び酢酸エチル50mLを加え、水層が中性になるまで水洗した。水洗後、有機層を分取し、この有機層に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いた後、有機層に含まれる溶媒を留去した。留去後に残った固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(クロロホルム：ヘキサン=3：1)により精製して、白色固体の6-HM-DNpTh 1.0g (3.0mmol)を得た。

得られた6-HM-DNpThの各物性値は、以下の通りである。

mp. 150.9

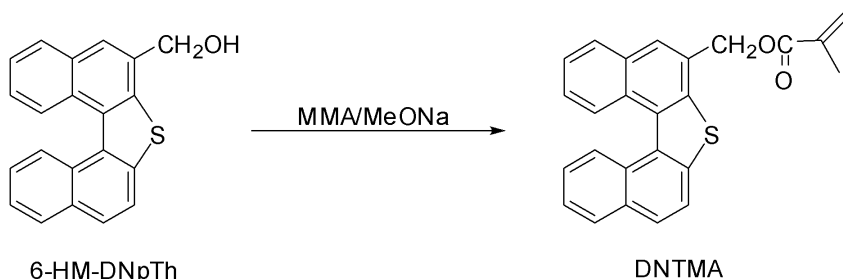
¹H NMR (600MHz, CDCl₃) (ppm) : 8.85 (m, 2H), 8.04 (m, 2H), 7.97 (m, 3H), 7.58 (m, 4H), 5.156 (s, 2H)

IR (film) : 3365 cm⁻¹

【0076】

[合成例4]

ジナフトチオフェン骨格を有するメタクリレートモノマー(DNTMA)の合成【化10】



【0077】

冷却管及びジーンスターク管を装備した三口フラスコに6-HM-DNpTh 1.3g (4.1mmol)及び4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)5mgを秤取り、これに脱水トルエン20mL及びメタクリル酸メチル4.42mL (41.3mmol)を加えて溶解させた。この溶液を80℃に加温して、窒素ガスをバブリングさせながら、ナトリウムメトキシド(70%メタノール溶液)0.1mL (1.24mmol)を滴下し、さらに80℃において4.5時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を室温に戻した後、蒸留水50mLで3回洗浄し、有機層を分取した。この有機層に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いた後、有機層に含まれる溶媒を留去した。留去後に残った固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(酢酸エチル：ヘキサン=1：4)により精製した後、ヘキサン10mLを加えて析出した白色固体を濾取して、DNTMA 1.1g (3.0mmol)を得た。

得られたDNTMAの各物性値は、以下の通りである。

mp. 84.7

¹H NMR (600MHz, CDCl₃) (ppm) : 8.85 (m, 2H), 7.99 (m, 3H), 7.58 (m, 4H), 6.25 (m, 1H), 5.63 (m, 3H), 2.02 (m, 3H)

IR (film) : 1719, 1636 cm⁻¹

【0078】

[合成例5]

6-ビニルジナフトチオフェン(6-V-DNpTh)の合成

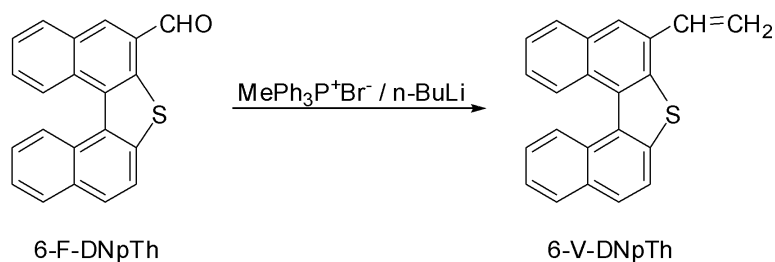
10

20

30

40

【化11】



【0079】

三口フラスコにメチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 4.57 g (12.8 mmol) を秤取り、これに脱水テトラヒドロフラン (THF) 50 mL を加えて分散させた。この分散液に、窒素雰囲気下で氷冷しながら、*n*-ブチルリチウム (1.54 M、*n*-ヘキサン溶液) 7.9 mL (12.2 mmol) を徐々に添加し、室温で1時間撹拌した。得られた反応液に、氷冷下、6-F-DNpTh 4.57 g (6.4 mmol) を THF 20 mL に溶解させた溶液を徐々に滴下し、さらに室温で3時間撹拌した。この反応液に、氷冷下、水 100 mL を加えてよく撹拌し、さらに酢酸エチル 100 mL を加えた後に、有機層を分離した。分離した有機層に飽和食塩水を加え、水層が中性になるまで繰り返し洗浄した。水洗後、有機層を分取し、この有機層に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いたあと、有機層に含まれる溶媒を留去した。留去後に残った固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (クロロホルム) で精製して、淡黄色固体の 6-V-DNpTh 3.81 g (12.3 mmol) を得た。

得られた 6-V-DNpTh の各物性値は、以下の通りである。

mp . 116 . 8

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) (ppm) : 8.83 (m, 2H), 8.04 (m, 3H), 7.989 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.943 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.57 (m, 4H), 7.191 (dd, $J = 18.0$ Hz, $J = 10.8$ Hz, 1H), 6.166 (d, $J = 18.0$ Hz, 1H), 5.630 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H)

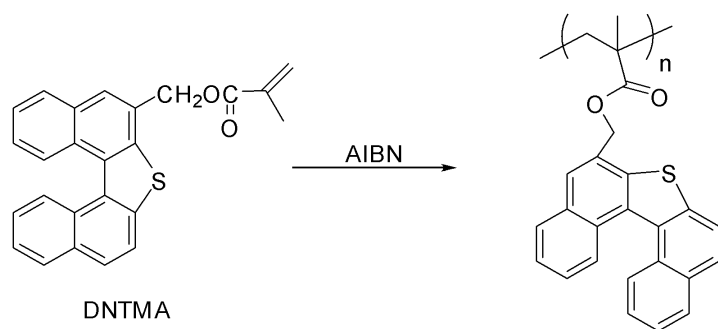
IR (film) : 1623 cm^{-1}

【0080】

[実施例1]

DNTMA のホモポリマーの合成

【化12】



【0081】

重合管に DNTMA 1.25 g (3.3 mmol) 及びアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 26.5 mg (0.16 mmol) を秤取り、これに脱水トルエン 10 mL を添加して溶解させた。この溶液を液体窒素で冷却し、凍結脱気窒素置換を3回繰り返した後、さらに凍結脱気して封管し、この溶液を 60 °C にて 20 時間撹拌して重合反応させた。得られた反応液をトルエン 3 mL で希釈し、ヘキサン - 酢酸エチル混合溶媒 (5 : 1

10

20

30

40

50

) 200 mLで再沈精製して、白色の粉体である重合体を1.19 g得た。この重合体は、1,1'-ビナフチル骨格を有する重合性化合物を重合させて得られたものであるので、本発明の硬化物に対応する。そこで、得られた重合体を実施例1の硬化物とした。

得られた重合体の各物性値は、以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) (ppm): 8.5 ~ 6.0 (br, 1 H), 5.4 ~ 4.6 (br, 2 H), 2.4 ~ 0.9 (br, 5 H)

IR (film): 3047, 1733, 1156 cm^{-1}

GPC (THF) ポリスチレン換算: 数平均分子量 14300, 質量平均分子量 50860

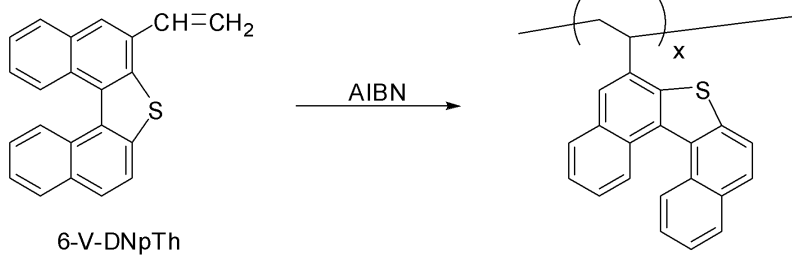
【0082】

10

[実施例2]

6-V-DNpThのホモポリマーの合成

【化13】



6-V-DNpTh

20

【0083】

重合管に6-V-DNpTh 1.00 g (3.2 mmol) 及びアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 26.5 mg (0.16 mmol) を秤取り、これに脱水トルエン 10 mL を添加して溶解させた。この溶液を液体窒素で冷却し、凍結脱気窒素置換を3回繰り返した後、さらに凍結脱気して封管し、この溶液を60 °Cにて20時間攪拌して重合反応させた。得られた反応液をトルエン 3 mL で希釈し、酢酸エチル 200 mL で再沈精製して、ほぼ白色の重合体を0.75 g (収率74.6%) 得た。この重合体は、1,1'-ビナフチル骨格を有する重合性化合物を重合させて得られたものであるので、本発明の硬化物に対応する。そこで、得られた重合体を実施例2の硬化物とした。

30

得られた重合体の各物性値は、以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) (ppm): 8.5 ~ 6.0 (br, 1 H), 5.4 ~ 4.6 (br, 2 H), 3.0 ~ 0.8 (br, 3 H)

IR (film): 3050 cm^{-1}

GPC (THF) ポリスチレン換算: 数平均分子量 14200, 質量平均分子量 28310

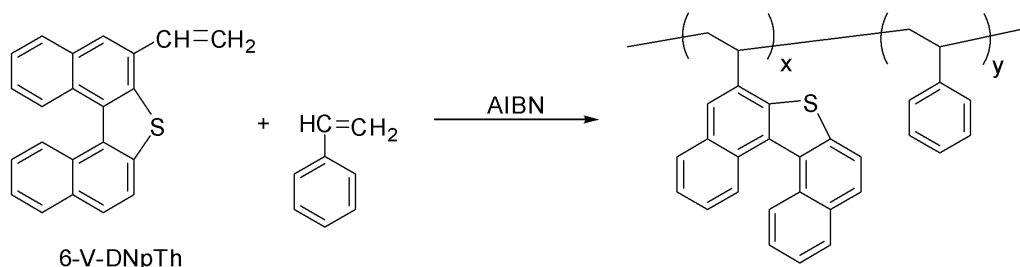
【0084】

[実施例3]

6-V-DNpThとスチレンとのコポリマーの合成

【化14】

40



6-V-DNpTh

【0085】

重合管に6-V-DNpTh 0.80 g (2.5 mmol) 及びスチレン 0.07 g

50

(0.6 mmol) を秤取り、これにアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 26.5 mg (0.16 mmol) 及び脱水トルエン 10 mL を添加して溶解させた。この溶液を液体窒素で冷却し、凍結脱気窒素置換を 3 回繰り返した後、さらに凍結脱気して封管し、この溶液を 60 °C にて 20 時間攪拌して重合反応させた。得られた反応液をトルエン 3 mL で希釈し、酢酸エチル 200 mL で再沈精製して、ほぼ白色の共重合体を 0.69 g (収率 79.3%) 得た。この共重合体は、1, 1'-ビナフチル骨格を有する重合性化合物を重合させて得られたものである。本発明の硬化物に対応する。そこで、得られた重合体を実施例 3 の硬化物とした。

得られた共重合体の各物性値は、以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) (ppm): 8.5 ~ 6.0 (br), 3.7 ~ 0.2 (br)

IR (film): 3050, 1937, 1732 cm^{-1}

GPC (THF) ポリスチレン換算: 数平均分子量 7350, 質量平均分子量 21310

【0086】

[熱安定性の評価]

実施例 1 ~ 3 の硬化物のそれぞれについて、TG/DTA アナライザー (TG/DTA 6200、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製) を用いて、昇温速度 10 °C/分で熱重量分析 (TGA) を行い、重量の減少が観察され始める温度である熱分解温度 (T_d) を測定した。また、DSC アナライザー (DSC 6300、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製) を用いて、昇温速度 10 °C/分でガラス転移温度 (T_g) を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0087】

【表 1】

	T_d (°C)	T_g (°C)
実施例 1	265.3	210.5
実施例 2	381.5	258.3
実施例 3	375.3	250.1

【0088】

表 1 に示したように、実施例 1 の硬化物の T_d は 265 °C 付近であり、実施例 2 及び 3 の硬化物の T_d は 380 °C 前後だった。このことから、実施例 1 ~ 3 の硬化物は、いずれも高い熱安定性を有することがわかる。特に、実施例 2 及び 3 の硬化物は、 T_g についても、ポリイミドに匹敵する高い値を示した。これらのことから、本発明の硬化性組成物を硬化させた硬化物は、汎用のビニルポリマーと異なり、高耐熱性材料であることがわかった。

【0089】

[硬化性組成物の作製とそれを使用した光硬化膜の硬化収縮評価]

上記 6-V-DNpTh (エチレン性不飽和結合を有するジナフトチオフェン化合物であり、本発明における「重合性化合物」に相当する。) 及び光硬化アクリレート組成物 (ビスフェノール系エポキシアクリレート/トリメチロールプロパンアクリレート/光重合開始剤ダロキュア 1173 = 75 : 25 : 1 (質量比)) を、表 2 に記載の量でそれぞれ秤取り、それらを酢酸エチル 1.2 mL に溶解させて実施例 4 ~ 6 及び比較例 1 の硬化性組成物の溶液とした。なお、ビスフェノール系エポキシアクリレートは、昭和高分子株式会社製のロキシ-77-11 を使用し、ダロキュア 1173 はチバ・スペシャリティケミカルズ株式会社の商品名である。次いで、得られた溶液のそれぞれについて、メンブランフィルター (0.50 μm) で濾過し、パストゥールピペットを用いて濾液の 1 滴をスピンコートによりシリコンウェーハ (15 mm 角) の表面に塗布し、塗布された溶液に含まれていた酢酸エチルを蒸発させて、硬化性組成物の膜 (膜厚 0.7 - 0.9 μm) を形成させた。

【 0 0 9 0 】

この硬化性組成物の膜に、高圧水銀ランプ（ $6\text{ mW} / \text{cm}^2$ ）を用いて、30分間照射し、クロロホルムに不溶の透明な硬化膜を得た。得られた硬化膜のそれぞれについて、硬化前後の膜厚をエリプソンメーター（DHA-OLX/S4、株式会社溝尻光学工業所製）により測定した。その結果を表2に示す。

【 0 0 9 1 】

【表2】

	光重合性組成物		光硬化前	光硬化後	硬化前後の
	6-V-DNpTh (mg)	光硬化アクリレ ート組成物 (mg)	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)	膜厚変化 (%)
実施例4	5.5	14.5	873	858	-1.7
実施例5	11.0	9.0	802	829	+3.4
実施例6	14.0	6.0	810	848	+4.7
比較例1	-	20.0	927	868	-9.9

10

【 0 0 9 2 】

一般的な硬化性組成物である比較例1の硬化性組成物では、光硬化後の膜厚変化が-9.9%だったのに対して、本発明の硬化性組成物である実施例1の硬化性組成物では、光硬化後の膜厚変化が-1.7%となり、硬化収縮が著しく小さくなった。また、本発明の重合性化合物（6-V-DNpTh）の添加量が55質量%を超える実施例5及び6の硬化性組成物では、硬化後の膜厚が硬化前の膜厚よりも大きくなり、その傾向は本発明の重合性化合物（6-V-DNpTh）の添加量が増加するにつれて大きくなった。このことから、本発明の重合性化合物の添加量を適宜調節することによって、硬化収縮の程度が殆どゼロとなる耐硬化収縮性の硬化性組成物を得ることが可能であると理解できる。

20

【 0 0 9 3 】

以上のように、本発明の硬化性組成物が、耐硬化収縮性を有し、かつ高い耐熱性を有する硬化物を与え、新規な高耐熱耐収縮性材料として有用であることが示された。

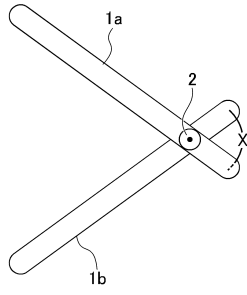
【符号の説明】

【 0 0 9 4 】

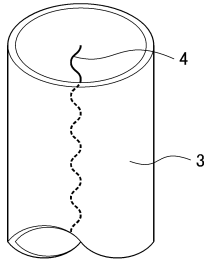
- 1 a , 1 b ナフタレン環
- 2 ピナフチル骨格の1, 1'-環の単結合を延長した軸
- 3 コート構造
- 4 重合鎖

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

合議体

審判長 平塚 政宏

審判官 大島 祥吾

審判官 田口 昌浩

(56)参考文献 南部洋子、西久保忠臣、高屈折率ジナフトチオフェンモノマーの合成と重合，高分子学会年次大会予稿集，2010年5月11日，59巻1号，p290

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)

C08F 20/00 - 20/70