

(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
2012 年 7 月 26 日(26.07.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/098951 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050270
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 10 日(10.01.2012)
- (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 2011-009178 2011 年 1 月 19 日(19.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ダイセル(Daicel Corporation) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 尾道 浩(ONOMICHI Hiroshi) [JP/JP]; 〒6610964 兵庫県尼崎市神崎町 1 2 番 1 号 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 充生, 外(KUWATA Mitsuo et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 6 丁目 3 番 1 7 号みなと梅田ビル 6 階 鎌田充生特許事務所 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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: ELECTRON-BEAM-CURABLE COMPOSITION, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 電子線硬化性組成物及びその硬化物

(57) Abstract: An electron-beam-curable composition is prepared by combining: a polyfunctional vinyl compound having at least three functional groups, a monofunctional and/or a bifunctional vinyl compound having an aliphatic and/or an aromatic skeleton; and an electrically conductive filler. The monofunctional and/or bifunctional vinyl compound can be a (meth)acrylate having a bridged ring and/or a bisphenol skeleton. The polyfunctional vinyl compound can be a (meth)acrylate having three to six functional groups. The electrically conductive filler can be an electrically conductive carbon black. The electron-beam-curable composition is irradiated with an electron beam to produce a cured product. The cured product is highly electrically conductive and solvent resistant, and is suitable for applications where the cured product is used in contact with a solvent.

(57) 要約: 3 官能以上の多官能ビニル系化合物と、脂環族及び／又は芳香族骨格を有する単官能及び／又は 2 官能ビニル系化合物と、導電性フィラーとを組み合わせ、電子線硬化性組成物を調製する。前記単官能及び／又は 2 官能ビニル系化合物は、橋架け環式及び／又はビスフェノール骨格を有する(メタ)アクリレートであってもよい。前記多官能ビニル系化合物は、3～6 官能(メタ)アクリレートであってもよい。前記導電性フィラーは、導電性カーボンブラックであってもよい。本発明の電子線硬化性組成物は、電子線を照射して硬化物を製造するために用いられ、硬化物の導電性及び耐溶剤性が高く、溶媒と接触して使用される用途に適している。

WO 2012/098951 A1

明 細 書

発明の名称：電子線硬化性組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、導電性、熱伝導性、耐溶剤性を要求される用途に利用される電子線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 半導体ウエハの保存容器、ガソリントank、電子・電気機器や半導体製造工場における床材や壁材などの材料には、帯電防止などの点から要求される導電性や熱伝導性に加えて、使用時に有機溶媒と接触するため、耐溶剤性も要求される。従来から、これらの用途に利用される材料としては、導電性フィラーとバインダー樹脂との組み合わせが広く利用されているが、耐溶剤性を向上させる点から、バインダー樹脂として硬化樹脂が使用されている。

[0003] 特開昭60-60166号公報（特許文献1）には、分子内に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリルオリゴマーの1種以上を主成分とする塗料バインダー、及び酸化スズを主成分とする粒径0.2 μm 以下の導電性粉末を含有する導電性塗料組成物が開示されている。この文献には、（メタ）アクリルオリゴマーがウレタン結合を有することにより塗膜の硬度及び耐擦過傷性を向上できると記載されている。さらに、前記組成物を光硬化もしくは放射線硬化により架橋することにより塗膜の耐擦過傷性及び硬度を向上できると記載され、具体的には、イソシアネート化合物及び光増感剤を含む組成物を紫外線照射して硬化物を形成している。

[0004] しかし、この組成物では、ウレタン結合を有するため、耐溶剤性が充分でなく、溶媒（特に極性の有機溶媒）を用いると、塗膜が膨潤してフィラー間に歪みが発生し、導電性が低下する。また、紫外線硬化であるため、紫外線吸収能を有するフィラー（カーボンブラックなど）では硬化が十分に進行せず、導電性フィラーの使用が制限される。また、酸化スズを用いるため、紫外線の吸収は抑制されているが、光の散乱を抑制するために、粒径を制御す

る必要がある。さらに、この組成物は、光増感剤などの重合触媒や開始剤が必要となる。

[0005] 特開昭63-33470号公報（特許文献2）には、ポリフェニレンオキシド並びに架橋性ポリマー及び／又は架橋性モノマーを含み、導電性フィラーが分散されている導電性樹脂組成物が開示されている。この文献では、放射線架橋についても記載されているが、具体的には、イソシアネート化合物及び開始剤を含む組成物を加熱硬化している。

[0006] しかし、この組成物でも、熱可塑性を含み、かつウレタン結合を有するため、耐溶剤性が低い。さらに、この組成物も、硬化において開始剤が必要である。

[0007] 一方、開始剤を用いることなく、硬化可能な組成物として、電子線硬化性組成物も提案されており、例えば、特開2000-86728号公報（特許文献3）には、3～12個の（メタ）アクリロイル基を有し、かつ分子量が500未満の（メタ）アクリレート化合物に、1級又は2級アミンを付加させたアミン変性（メタ）アクリレート化合物（A）と、エチレンオキシドなどの水素を引き抜き易い骨格を有する重合性不飽和化合物（B）を含む電子線硬化性組成物が開示されている。この文献では、アミン変性させた（メタ）アクリレート化合物を用いて、電子線硬化における酸素阻害を防止している。

[0008] しかし、この文献には、フィラーに関しては、硬化物性、粘度調節、コストダウンのために添加する任意の添加剤の一例として記載されているにすぎない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭60-60166号公報（特許請求の範囲、実施例）

特許文献2：特開昭63-33470号公報（特許請求の範囲、実施例）

特許文献3：特開2000-86728号公報（特許請求の範囲、段落[0020] [0021] [0041]、実施例）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 従って、本発明の目的は、硬化物の導電性及び耐溶剤性が高い電子線硬化性組成物並びにこの組成物を用いた硬化物の製造方法及び硬化物を提供することにある。
- [0011] 本発明の他の目的は、硬化物を極性の有機溶媒と長期間に亘り接触しても、膨潤などが抑制され、高い導電性を保持できる電子線硬化性組成物並びにこの組成物を用いた硬化物の製造方法及び硬化物を提供することにある。
- [0012] 本発明のさらに他の目的は、導電性フィラーの種類を限定することなく、硬化物の耐溶剤性、導電性及び硬度を向上できる電子線硬化性組成物並びにこの組成物を用いた硬化物の製造方法及び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

- [0013] 本発明者は、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、3官能以上の多官能ビニル系化合物と、脂環族及び／又は芳香族骨格を有する単官能及び／又は2官能ビニル系化合物と、導電性フィラーとを組み合わせることで電子線で硬化させると、硬化物の導電性及び耐溶剤性を向上できることを見出し、本発明を完成した。
- [0014] すなわち、本発明の電子線硬化性組成物は、3官能以上の多官能ビニル系化合物と、脂環族及び／又は芳香族骨格を有する単官能及び／又は2官能ビニル系化合物と、導電性フィラーとを含む。前記単官能及び／又は2官能ビニル系化合物は、多環式脂環族及び／又はビスフェノール骨格を有する2官能（メタ）アクリレート（特に、2環～4環C₈₋₁₂橋架け環式脂環族骨格などの橋架け環式脂環族骨格を有する2官能（メタ）アクリレート）であってもよい。前記多官能ビニル系化合物は、3～6官能（メタ）アクリレートであってもよい。前記導電性フィラーは、導電性カーボンブラックであってもよい。前記導電性フィラーの割合は、前記多官能ビニル系化合物と前記単官能及び／又は2官能ビニル系化合物との総量100重量部に対して5～50重量部程度であってもよい。前記単官能及び／又は2官能ビニル系化合物の

割合は、前記多官能ビニル系化合物 100 重量部に対して 10～100 重量部程度であってもよい。前記多官能ビニル系化合物は、アミンで変性されていない多官能ビニル系化合物であってもよい。本発明の電子線硬化性組成物は、重合開始剤を実質的に含有しない組成物（特に、重合開始剤を含有しない組成物）であってもよい。また、本発明の電子線硬化性組成物は、イソシアネート基及び／又はウレタン結合を有する化合物を実質的に含有しない組成物（特に、イソシアネート基及び／又はウレタン結合を有する化合物を含有しない組成物）であってもよい。さらに、本発明の電子線硬化性組成物は、ポリフェニレンオキシド系樹脂を実質的に含有しない組成物（特に、ポリフェニレンオキシド系樹脂などの熱可塑性樹脂を含有しない組成物）であってもよい。本発明の電子線硬化性組成物は、溶媒と接触して使用される硬化物を形成するための用途に適している。

[0015] 本発明には、前記電子線硬化性組成物に電子線を照射して硬化物を製造する方法も含まれる。さらに、本発明には、この方法で得られた硬化物も含まれる。本発明の硬化物は、ウレタン結合を実質的に含有していない硬化物であってもよい。

[0016] なお、本明細書では、アクリロイル基及びメタクリロイル基を（メタ）アクリロイル基と総称し、アクリレート及びメタクリレートを（メタ）アクリレートと総称する。

発明の効果

[0017] 本発明では、3 官能以上の多官能ビニル系化合物と、脂環族及び／又は芳香族骨格を有する単官能及び／又は 2 官能ビニル系化合物と、導電性フィラーとを組み合わせ、電子線で硬化させることにより、硬化物の導電性及び耐溶剤性を向上できる。また、硬化物を極性の有機溶媒と長期間に亘り接触しても、膨潤などが抑制され、高い導電性を保持できる。さらに、導電性フィラーの種類を限定することなく、硬化物の耐溶剤性、導電性及び硬度を向上できる。

発明を実施するための形態

[0018] [電子線硬化性組成物]

本発明の電子線硬化性組成物は、3官能以上の多官能ビニル系化合物と、脂環族及び／又は芳香族骨格を有する単官能及び／又は2官能ビニル系化合物と、導電性フィラーとを含む。

[0019] (多官能ビニル系化合物)

多官能ビニル系化合物としては、分子内に3以上（例えば、3～8程度）の重合性基（例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基など）を有していればよく、具体的には、3以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートが汎用される。

[0020] 多官能（メタ）アクリレートとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物、例えば、グリセリントリ（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、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート；ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。さらに、これらの多官能（メタ）アクリレートにおいて、多価アルコールは、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシドやプロピレンオキシドなどの C_{2-4} アルキレンオキシド）の付加体であってもよい。アルキレンオキシドの平均付加モル数は、例えば、0～30モル（特に1～10モル）程度の範囲から選択できる。これらの多官能（メタ）アクリレートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0021] これらの多官能ビニル系化合物のうち、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどの3～6官能（メタ）アクリレートが好ましく、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートなどの3～4官能（メタ）アクリレートが汎用される。さらに、多官能ビニル系化合物は、アミンで変性されていない多官能ビニル化合物（マイケル付加

などによりアミン類が付加していない多官能ビニル化合物)が好ましい。

[0022] (単官能及び／又は2官能ビニル系化合物)

単官能及び／又は2官能ビニル系化合物としては、分子内に1又は2つの重合性基を有するとともに、脂環族及び／又は芳香族骨格を有していればよく、具体的には、1又は2つの(メタ)アクリロイル基を有する単官能又は2官能(メタ)アクリレート、スチレンやジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物などが汎用される。

[0023] 脂環族及び／又は芳香族骨格を有する単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレート；ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどの橋架け環式(メタ)アクリレート；フェニル(メタ)アクリレート、ノニルフェニル(メタ)アクリレートなどのアリール(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレートなどのアラルキル(メタ)アクリレート；フェノキシエチル(メタ)アクリレートなどのアリールオキシアルキル(メタ)アクリレート；フェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのアリールオキシ(ポリ)アルコキシアルキル(メタ)アクリレート；フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのアリールオキシヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの単官能(メタ)アクリレートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0024] 脂環族及び／又は芳香族骨格を有する2官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、アダマンタンジ(メタ)アクリレートなどの2～4環 C_{6-20} (特に C_{6-12})橋架け環式ジ(メタ)アクリレート；2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイル

オキシエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ) アクリロイルオキシプロポキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ) アクリロキシジエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ) アクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパンなどのビスフェノール類(ビスフェノールA、Sなど)-C₂₋₄アルキレンオキシド付加体[アルキレンオキシドの平均付加モル数0~30モル(特に1~10モル)程度]のジ(メタ)アクリレート;オリゴマー[ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、ノボラック型エポキシ(メタ)アクリレートなどの芳香族エポキシ(メタ)アクリレートなど]、脂環族及び/又は芳香族骨格を有するポリウレタン(メタ)アリレートやポリエステル(メタ)アリレートなどが挙げられる。これらの2官能(メタ)アクリレートは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0025] これらの単官能及び2官能ビニル系化合物のうち、硬化物の耐溶剤性及び強度が高い点から、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、アダマンタンジ(メタ)アクリレートなどの多環式脂環族骨格を有するジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレートなどのビスフェノール骨格を有するジ(メタ)アクリレートが好ましく、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートなどの橋架け環式脂環族骨格(特に、2環~4環C₈₋₁₂橋架け環式脂環族骨格)を有するジ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

[0026] 脂環族及び/又は芳香族骨格を有する単官能及び/又は2官能ビニル系化合物の割合は、前記多官能ビニル系化合物100重量部に対して1~200重量部程度の範囲から選択でき、例えば、5~150重量部、好ましくは10~100重量部(例えば、10~80重量部)、さらに好ましくは15~50重量部(特に20~30重量部)程度である。

[0027] (導電性フィラー)

導電性フィラーとしては、例えば、炭素材(例えば、人造黒鉛、膨張黒鉛

、天然黒鉛、コークス、導電性カーボンブラックなど）、金属単体又は合金（例えば、鉄、銅、マグネシウム、アルミニウム、金、白金、亜鉛、マンガン、ステンレスなど）、セラミックス類（例えば、フェライト、トルマリン、珪藻土など）などが挙げられる。これらの導電性フィラーは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0028] 導電性フィラーの形状は、例えば、粒子状（粉末状）、板状（又は鱗片状）、繊維状、不定形状などが挙げられる。これらの形状のうち、略球状や多角体状などの粒子状が汎用される。

[0029] 導電性フィラーの平均粒径は、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 程度の範囲から適宜選択できるが、硬化物の機械的特性や導電性などの点から、例えば、 $10 \sim 500\text{ nm}$ 、好ましくは $20 \sim 300\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 100\text{ nm}$ （特に $40 \sim 80\text{ nm}$ ）程度である。

[0030] 本発明では、このような平均粒径を有し、かつ導電性に優れる粒子状導電性フィラーとして、導電性カーボンブラックを好ましく使用できる。

[0031] 導電性カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ガスブラック、アセチレンブラック、アークブラック、ケッチェンブラックなどが例示できる。これらの導電性カーボンブラックのうち、導電性などの点から、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどが好ましい。さらに、導電性カーボンブラックは、これらの導電性カーボンブラックを組合せた導電性複合カーボンブラックでもよい。

[0032] 導電性カーボンブラックのDBP（ジブチルフタレート）吸油量（A法）は、用途に応じて、 $10 \sim 1000\text{ cm}^3/100\text{ g}$ （例えば、 $30 \sim 500\text{ cm}^3/100\text{ g}$ ）程度の範囲から選択でき、窒素吸着BET比表面積は $5 \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ （例えば、 $10 \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ ）程度の範囲から選択できる。

[0033] 導電性フィラーの割合は、前記多官能ビニル系化合物と前記単官能及び／又は2官能ビニル系化合物との総量100重量部に対して1～100重量部

程度の範囲から選択でき、例えば、3～80重量部、好ましくは5～50重量部、さらに好ましくは10～40重量部（特に15～35重量部）程度である。

[0034] （他の添加剤）

本発明の電子線硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、他のビニル系化合物を含んでいてもよい。他のビニル系化合物には、単官能ビニル系化合物、2官能ビニル系化合物などが含まれる。

[0035] 他の単官能ビニル系化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸；メチル（メタ）アクリレートやエチル（メタ）アクリレートなどの C_{1-24} アルキル（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートやヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシ C_{2-10} アルキル（メタ）アクリレート又は C_{2-10} アルカンジオールモノ（メタ）アクリレート；トリフルオロエチル（メタ）アクリレートなどのフルオロ C_{1-10} アルキル（メタ）アクリレート；メトキシエチル（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；グリセリンモノ（メタ）アクリレートなどのアルカンポリオールモノ（メタ）アクリレート；2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどのアミノ基を有する（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；ビニルピロリドンなどが挙げられる。

[0036] 他の2官能ビニル系化合物としては、例えば、アリル（メタ）アクリレート；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのアルカンジオールジ（メタ）アクリレート；グリセリンジ（メタ）アクリレートなどのアルカンポリオールジ（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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；脂肪酸変性ペンタエリスリトールなどの酸変性アルカンポリオールのジ（メタ）ア

クリレート；ポリエステル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0037] 他のビニル系化合物の割合は、前記多官能ビニル系化合物と脂環族及び／又は芳香族骨格を有する単官能及び／又は２官能ビニル系化合物との総量１００重量部に対して１００重量部以下であってもよく、例えば、５０重量部以下、好ましくは３０重量部以下、さらに好ましくは１０重量部以下（例えば、０．１～１０重量部程度）であってもよい。

[0038] 本発明の電子線硬化性組成物は有機溶媒を含んでいてもよい。有機溶媒としては、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサンなど）、脂環式炭化水素類（シクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、ハロゲン化炭素類（ジクロロメタン、ジクロロエタンなど）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチルなど）、水、アルコール類（エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、セロソルブアセテート類、アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）などが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの有機溶媒のうち、メチルエチルケトンなどのケトン類、トルエンなどの芳香族炭化水素などが汎用される。なお、塗布性などの特性を改良する目的を兼ねて、スチレンなどの単官能ビニル系化合物や、（メタ）アクリル酸などの前記他のビニル系化合物を反応性希釈剤として使用してもよい。

[0039] 溶媒の割合は、前記多官能ビニル系化合物と脂環族及び／又は芳香族骨格を有する単官能及び／又は２官能ビニル系化合物との総量１００重量部に対して１０～１０００重量部程度の範囲から選択でき、例えば、５０～５００重量部、好ましくは８０～３００重量部、さらに好ましくは１００～２００重量部（特に１２０～１８０重量部）程度である。

[0040] 本発明の電子線硬化性組成物は、さらに慣用の添加剤、例えば、安定化剤

(酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定化剤など)、結晶核剤、難燃剤、難燃助剤、充填剤、可塑剤、耐衝撃改良剤、補強剤、分散剤、帯電防止剤、発泡剤、抗菌剤などを含んでいてもよい。これらの添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0041] 但し、本発明の電子線硬化性組成物は、電子線で硬化されるため、重合開始剤(例えば、光重合開始剤、光増感剤、熱重合開始剤など)を実質的に含有していない。また、イソシアネート基及び／又はウレタン結合を有する化合物(ウレタン(メタ)アクリレート、ポリイソシアネート類など)を実質的に含有していない。そのため、硬化物は、耐溶剤に優れている。さらに、本発明の電子線硬化性組成物は、耐溶剤性の点から、樹脂成分として、熱可塑性樹脂(特に、ポリフェニレンオキシド系樹脂)を実質的に含有しないのが好ましい。

[0042] [電子線硬化物及びその製造方法]

本発明の電子線硬化物は、前記電子線硬化性組成物に電子線(E B)を照射して得られる。詳しくは、基材の上に液状の電子線硬化性組成物を塗布する塗布工程、塗布された前記硬化性組成物に電子線を照射して硬化する硬化工程を経て製造される。

[0043] 硬化性組成物の塗布方法としては、慣用の方法、例えば、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、リバースコーター、バーコーター、コンマコーター、ディップ・スクイズコーター、ダイコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、シルクスクリーンコーター法、ディップ法、スプレー法、スピナー法などが挙げられる。これらの方法のうち、バーコーター法やグラビアコーター法などが汎用される。なお、必要であれば、塗布液は複数回に亘り塗布してもよい。

[0044] 硬化性組成物が有機溶媒を含有する場合など、塗布後は、必要に応じて乾燥を行ってもよい。乾燥は、例えば、30～150℃、好ましくは40～100℃、さらに好ましくは50～70℃程度の温度で行ってもよい。

[0045] 硬化工程において、硬化性組成物に電子線を照射する方法は、電子線照射

装置などの露光源によって電子線を照射する方法などが利用できる。照射量(線量)は、塗膜の厚みにより異なるが、例えば、1~200kGy(グレイ)、好ましくは10~180kGy、さらに好ましくは30~150kGy(特に50~120kGy)程度である。加速電圧は、例えば、10~1000kV、好ましくは50~500kV、さらに好ましくは100~300kV程度である。

[0046] なお、電子線の照射は、必要であれば、不活性ガス(例えば、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなど)雰囲気中に行ってもよい。

[0047] 本発明の電子線硬化物は、導電性に優れ、体積抵抗率が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下(例えば、 $0.01 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度)であってもよく、例えば、 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下(例えば、 $0.1 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度)、好ましくは $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下(例えば、 $1 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度)、さらに好ましくは $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下(特に $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下)であってもよい。

[0048] 本発明の電子線硬化物は、耐溶剤性の点から、ウレタン結合を実質的に含有していないのが好ましい。

[0049] 本発明の電子線硬化物は、基材シートとの積層体であってもよく、例えば、基材シート的一方の面に本発明の電子線硬化物で形成された層が形成された積層体、基材フィルムの両面に本発明の電子線硬化物で形成された層が形成された積層体などであってもよい。前記基材シートは、ガラス、セラミック、金属、プラスチックなどで形成されていてもよいが、硬化物との密着性などの点から、プラスチックが好ましい。プラスチックとしては、例えば、オレフィン系樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン、非晶質ポリオレフィンなど)、スチレン系樹脂(ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン共重合体など)、ポリエステル系樹脂(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリアルキレンアリレート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、液晶性ポリエステルなど)、ポリアミド系樹脂(ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12など)、塩化ビニル系樹脂(ポリ塩化ビニルなど)、ポリカーボネート系樹脂(ビスフェ

ノール A 型ポリカーボネートなど)、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロースエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フッ素樹脂などが挙げられる。これらのうち、耐熱性などに優れる点から、ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂などが好ましい。さらに、プラスチックは、前記導電性フィラーを含有していてもよい。

[0050] 積層体において、本発明の電子線硬化物で形成された層（硬化物層）の厚みは、用途に応じて選択できるが、例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度である。基材シートの厚みは、例えば、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度である。両者の比率は、例えば、基材シート／硬化物層 = $10 / 1 \sim 1 / 1$ 、好ましくは $8 / 1 \sim 1 / 1$ 、さらに好ましくは $5 / 1 \sim 1 / 1$ 程度である。

実施例

[0051] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例及び参考例で用いた配合成分、実施例及び参考例で得られた硬化物の耐溶剤性及び導電性の評価は、以下の方法で測定した。

[0052] [耐溶剤性：溶媒浸漬試験]

シャーレに溶媒 10 ml を入れ、硬化塗膜が積層されたガラス板をメチルエチルケトン (MEK) 又は N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中に浸漬し、 25°C で 24 時間静置後、下記式により溶媒浸漬前後の重量変化率を求めた。なお、この試験において、重量変化量 (%) が 1.5 % 以下であれば耐溶剤性に優れることを示す。

[0053] 重量変化率 (%) = $\{ [(\text{溶媒浸漬後の塗膜重量}) - (\text{溶媒浸漬前の塗膜重量})] / (\text{溶媒浸漬前の塗膜重量}) \} \times 100$

[耐溶剤性：外観]

ガラス板又は樹脂シート（ポリアクリルアミド、コロナ放電処理ポリプロピレン）上に作製した硬化塗膜について、耐溶剤性試験終了時の塗膜の状態変化を目視で確認した。

[0054] ○：特に変化が認められない

△：ひび割れが認められた

×：剥離、あるいは膨潤が認められた。

[0055] [耐溶剤性結果：総合評価]

耐溶剤性結果の評価項目は、[耐溶剤性：溶媒浸漬試験]と[耐溶剤性：外観]の双方を満足する塗膜を○、一方の試験で問題が生じた塗膜を△、双方の試験で問題が生じた塗膜を×として評価した。

[0056] [導電性]

J I S K 7 1 9 4 に従い、溶媒浸漬試験後の塗膜について、抵抗率測定装置（三菱化学（株）製「L o r e s t a - G P」）を用いて表面抵抗率を測定し、体積抵抗率を求めた。

[0057] [配合成分]

3官能アクリレート：ペンタエリスリトールトリアクリレート、ダイセル・サイテック（株）製「P E T I A」

脂環族2官能アクリレート：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ダイセル・サイテック（株）製「I R R 2 1 4 - K」

芳香族2官能アクリレート1：ビスフェノールA型エポキシアクリレート、ダイセル・サイテック（株）製「E B E C R Y L 3 7 0 0」

芳香族2官能アクリレート2：変性ビスフェノールAジアクリレート、ダイセル・サイテック（株）製「E B E C R Y L 1 5 0」

2官能ウレタンアクリレート：脂肪族ウレタンアクリレート、ダイセル・サイテック（株）製「E B E C R Y L 2 3 0」

光重合開始剤：ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、B A S F ジャパン（株）製「I r g a c u r e 1 8 4」

カーボンブラック：導電性カーボンブラック、平均粒径50nm、表面積

33 m²/g、東海カーボン（株）製「#4300」。

[0058] [参考例1～5]

まず、本発明の電子線硬化性組成物の硬化特性を、電子線照射による硬化物について評価した。すなわち、150 mlの蓋付容器に、表1に示すように、アクリレートを秤量し、メチルエチルケトン（MEK）及びトルエン（TOL）の混合溶媒〔MEK/TOL=50/50（重量比）〕に溶解した。この溶液にカーボンブラックを添加し、自公転式混合脱泡機（（株）シンキー製「ARE-250」）で分散組成物を作製した。得られた組成物を、40 mm×50 mmのガラス板上にバーコーターにより約50 μmの厚みに塗工し、60℃で乾燥した。乾燥後の組成物に、窒素雰囲気中で、加速電圧150 kV、線量100 kGyの電子線を照射し、硬化塗膜を作製した。硬化塗膜の評価結果を表1に示す。

[0059] [実施例1～8及び比較例1～3]

参考例1～5のアクリレートについて、表2～3に示すように、アクリレートを組み合わせて、参考例1～5と同様にして硬化塗膜を作製した。得られた硬化塗膜の評価結果を表2～3に示す。

[0060] [表1]

表1

		参 考 例				
		1	2	3	4	5
組 成 入 重 量 部 V	3官能アクリレート	56	—	—	—	—
	脂環族2官能アクリレート	—	56	—	—	—
	芳香族2官能アクリレート1	—	—	56	—	—
	芳香族2官能アクリレート2	—	—	—	56	—
	2官能ウレタンアクリレート	—	—	—	—	56
	溶媒（MEK）	30	30	30	30	30
	カーボンブラック	14	14	14	14	14
耐溶剤性：溶媒浸漬試験（％）		— 0.3	— 2.4	3.0	3.9	— 13.2
耐溶剤性：外観（基材：ガラス板）		△	△	○	△	×
耐溶剤性結果		△	△	△	×	×

[0061]

[表2]

表2

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
組 成 ハ 重 量 部 V	3官能アクリレート	45	34	22	45	34	22	45	34
	脂環族2官能アクリレート	11	22	34	—	—	—	—	—
	芳香族2官能アクリレート1	—	—	—	11	22	34	—	—
	芳香族2官能アクリレート2	—	—	—	—	—	—	11	22
	2官能ウレタンアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—
	溶媒 (MEK/TOL)	30	30	30	30	30	30	30	30
	カーボンブラック	14	14	14	14	14	14	14	14
耐溶剤性：溶媒浸漬試験 (%)		- 0.3	- 0.4	- 0.4	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0
耐溶剤性：外観 (基材：ガラス板)		○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性結果		○	○	○	○	○	○	○	○

[0062] [表3]

表3

		比 較 例		
		1	2	3
組 成 ハ 重 量 部 V	3官能アクリレート	45	34	22
	脂環族2官能アクリレート	—	—	—
	芳香族2官能アクリレート1	—	—	—
	芳香族2官能アクリレート2	—	—	—
	2官能ウレタンアクリレート	11	22	34
	溶媒 (MEK/TOL)	30	30	30
	カーボンブラック	14	14	14
耐溶剤性：溶媒浸漬試験 (%)		- 0.2	- 4.4	- 4.7
耐溶剤性：外観 (基材：ガラス板)		×	×	×
耐溶剤性結果		△	×	×

[0063] 表1の参考例の結果から明らかな通り、脂環族2官能アクリレートを用いた場合には耐溶剤性結果が良好である。また、表2の実施例1～3の結果から明らかな通り、脂環族2官能アクリレートと3官能アクリレートを用いた場合には3官能アクリレートの量的割合に関わらず耐溶剤性結果が良好である。実施例4～6と実施例7～8との対比から芳香族2官能アクリレートを用いた場合には脂環族2官能アクリレートを用いた場合に比べ、溶媒浸漬試験の結果が若干低下する。

[0064] [実施例9～16]

上記の実施例、比較例のうち、耐溶剤性に優れていた3官能アクリレートと脂環族又は芳香族2官能アクリレートとの組み合わせについて次の実験を

行った。すなわち、150mlの蓋付容器に、表4に示すように、アクリレートを秤量し、メチルエチルケトン（MEK）及びトルエン（TOL）の混合溶媒〔MEK／TOL＝50／50（重量比）〕に溶解した。この溶液にカーボンブラックを添加し、自公転式混合脱泡機（（株）シンキー製「ARE-250」）で分散組成物を作製した。得られた組成物を、40mm×50mmのガラス板上にバーコーターにより約50μmの厚みに塗工し、60℃で乾燥した。乾燥後の組成物に、窒素雰囲気中で、加速電圧150kV、線量100kGyの電子線を照射し、硬化塗膜を作製した。硬化塗膜の評価結果を表4に示す。

[0065] [表4]

表4

		実施例							
		9	10	11	12	13	14	15	16
組成 入 重 量 部 V	3官能アクリレート	27	29	31	32	31	32	31	32
	脂環族2官能アクリレート	7	7	7	8	—	—	—	—
	芳香族2官能アクリレート1	—	—	—	—	7	8	—	—
	芳香族2官能アクリレート2	—	—	—	—	—	—	7	8
	溶媒（MEK／TOL）	55	55	55	55	55	55	55	55
	カーボンブラック	11	9	7	5	7	5	7	5
耐溶剤性（MEK）溶媒浸漬試験（％）		0.5	0.4	0.2	0.2	0.3	0.3	0.7	0.4
耐溶剤性（NMP）溶媒浸漬試験（％）		0.7	0.3	0.4	0.3	0.4	0.6	0.5	0.2
体積抵抗率（Ω・cm）		3	3	8	8	7	19	8	30
外観（基材：ポリカリアミドシート）		○	○	○	○	○	○	○	○
外観（基材：コト処理ポリプロピレン）		○	○	○	○	○	○	○	○

[0066] 表4の結果から明らかなように、実施例の電子線硬化物は、耐溶剤性及び導電性が高い。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の電子線硬化性組成物は、導電性及び耐溶剤を要求される各種の分野に利用され、溶媒と接触する用途、例えば、半導体ウエハーの保存容器、ガソリントank、電子・電気機器や半導体製造工場における床材や壁材、各種の電池用部材などの材料として利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 3官能以上の多官能ビニル系化合物と、脂環族及び／又は芳香族骨格を有する単官能及び／又は2官能ビニル系化合物と、導電性フィラーを含む電子線硬化性組成物。
- [請求項2] 単官能及び／又は2官能ビニル系化合物が、多環式脂環族及び／又はビスフェノール骨格を有する2官能（メタ）アクリレートである請求項1記載の電子線硬化性組成物。
- [請求項3] 単官能及び／又は2官能ビニル系化合物が、橋架け環式脂環族骨格を有する2官能（メタ）アクリレートである請求項1又は2記載の電子線硬化性組成物。
- [請求項4] 多官能ビニル系化合物が、3～6官能（メタ）アクリレートである請求項1～3のいずれかに記載の電子線硬化性組成物。
- [請求項5] 導電性フィラーが、導電性カーボンブラックである請求項1～4のいずれかに記載の電子線硬化性組成物。
- [請求項6] 導電性フィラーの割合が、多官能ビニル系化合物と単官能及び／又は2官能ビニル系化合物との総量100重量部に対して5～50重量部である請求項1～5のいずれかに記載の電子線硬化性組成物。
- [請求項7] 単官能及び／又は2官能ビニル系化合物の割合が、多官能ビニル系化合物100重量部に対して10～100重量部である請求項1～6のいずれかに記載の電子線硬化性組成物。
- [請求項8] 多官能ビニル系化合物が、アミンで変性されていない請求項1～7のいずれかに記載の電子線硬化性組成物。
- [請求項9] 重合開始剤を実質的に含有しない請求項1～8のいずれかに記載の電子線硬化性組成物。
- [請求項10] イソシアネート基及び／又はウレタン結合を有する化合物を実質的に含有しない請求項1～9のいずれかに記載の電子線硬化性組成物。
- [請求項11] ポリフェニレンオキシド系樹脂を実質的に含有しない請求項1～10のいずれかに記載の電子線硬化性組成物。

- [請求項12] 溶媒と接触して使用される硬化物を形成するための請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の電子線硬化性組成物。
- [請求項13] 請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の電子線硬化性組成物に電子線を照射して硬化物を製造する方法。
- [請求項14] 請求項 1 3 記載の方法で得られた硬化物。
- [請求項15] ウレタン結合を実質的に含有していない請求項 1 4 記載の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L33/06(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)

C08F2/00-2/60, C08L1/00-101/14

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X A	JP 63-228525 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 September 1988 (22.09.1988), claims 1, 2; example 4 (Family: none)	1, 4-15 2, 3
A	JP 6-157945 A (Ajinomoto Co., Inc.), 07 June 1994 (07.06.1994), claims 1 to 3; paragraph [0015] (Family: none)	1-15
A	JP 5-320283 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 03 December 1993 (03.12.1993), claims 1 to 3; paragraph [0021] (Family: none)	1-15

☒ 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
24 April, 2012 (24.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050270

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-155238 A (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 01 December 1981 (01.12.1981), claims 1 to 3; page 3, upper right column to page 4, lower column, table 2 (Family: none)	1-15
A	JP 50-69189 A (Toray Industries, Inc.), 09 June 1975 (09.06.1975), claims; page 3, lower right column (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L33/06(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. C08F2/00-2/60, C08L 1/00-101/14

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X A	JP 63-228525 A（東洋インキ製造株式会社） 1988.09.22, 特許請求の範囲 1, 2, 実施例 4（ファミリーなし）	1, 4-15 2, 3
A	JP 6-157945 A（味の素株式会社） 1994.06.07, 請求項 1 - 3, 【0 0 1 5】（ファミリーなし）	1-15
A	JP 5-320283 A（日本化薬株式会社） 1993.12.03, 請求項 1 - 3, 【0 0 2 1】（ファミリーなし）	1-15

☒ 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 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

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）

久保田 英樹

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

4 J

3 7 7 6

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
A	JP 56-155238 A (ブリヂストンタイヤ株式会社) 1981.12.01, 特許請求の範囲 1 - 3, 第 3 頁右上欄 - 第 4 頁下欄第 2 表 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 50-69189 A (東レ株式会社) 1975.06.09, 特許請求の範囲, 第 3 頁右下欄 (ファミリーなし)	1-15