

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年11月16日(16.11.2023)

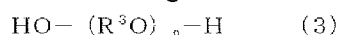
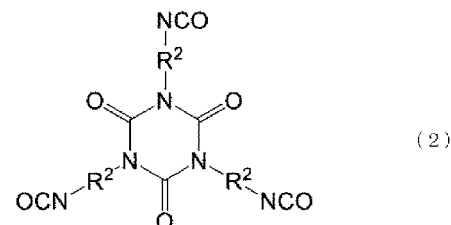
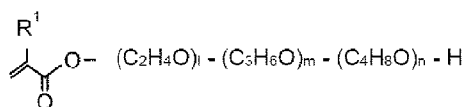


(10) 国際公開番号  
**WO 2023/219039 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08G 18/67* (2006.01) *C08F 299/06* (2006.01)  
*C08F 20/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/017108
- (22) 国際出願日: 2023年5月2日(02.05.2023)
- (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 2022-077261 2022年5月9日(09.05.2022) JP
- (71) 出願人: 日油株式会社 (NOF CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宗形 裕基 (MUNEKATA, Yuki);  
〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町1丁目5  
6番地 日油株式会社内 Hyogo (JP). 田  
上 安宣 (TAGAMI, Yasunobu); 〒6600095 兵庫  
県尼崎市大浜町1丁目5番地 日油株  
式会社内 Hyogo (JP). 田中 将啓 (TANAKA,  
Masahiro); 〒6600095 兵庫県尼崎市大浜町1  
丁目5番地 日油株式会社内 Hyogo (JP).  
長澤 敦 (NAGASAWA, Atsushi); 〒6600095 兵  
庫県尼崎市大浜町1丁目5番地 日  
油株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 光宜, 外 (KAMADA, Mitsunori et al.); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目1番1号 明治安田生命大阪御堂筋ビル 高島国際特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: URETHANE (METH)ACRYLATE AND PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: ウレタン(メタ)アクリレートおよびそれを含有する光硬化性樹脂組成物



(57) Abstract: The present invention provides: a urethane (meth)acrylate which is obtained by reacting 75-90% by mass of a polyoxyalkylene derivative (A) represented by formula (1), 10-25% by mass of a polyisocyanate compound (B) represented by formula (2), and 0-5% by mass of a dihydroxy compound (C) represented by formula (3); and a photocurable resin composition which contains this urethane (meth)acrylate. (The definitions of the symbols in the formulae are as described in the description.)

(57) 要約: 本発明は、下記式(1)で表されるポリオキシアルキレン誘導体(A)75~90質量%、下記式(2)で表されるポリイソシアネート化合物(B)10~25質量%、および下記式(3)で表されるジヒドロキシン化合物(C)0~5質量%を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート、並びに前記ウレタン(メタ)アクリレートを含む光硬化性樹脂組成物を提供する(下記式中の記号の定義は明細書に記載した通りである)。

WO 2023/219039 A1

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

ウレタン（メタ）アクリレートおよびそれを含有する光硬化性樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン（メタ）アクリレートおよびそれを含有する光硬化性樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 光硬化性樹脂は、ハードコートなどの被覆材、3次元造形物の製造、フォトレジストなど、様々な用途に広く用いられている。その中でもウレタン（メタ）アクリレートは代表的な光硬化性樹脂の1つであり、光硬化性樹脂組成物の用途の拡大、光硬化性樹脂組成物に対する要求物性の高度化や多様化などに伴って、ウレタン（メタ）アクリレートおよびそれを含有する光硬化性樹脂組成物には、力学的強度、柔軟性などの様々な特性に優れた膜または層を形成できることが求められている。

[0003] 例えば、プリント配線板の製造におけるエッチングや、金属の精密加工分野におけるめっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物からなる層（以下「感光層」という）と、支持フィルムと、必要に応じて保護フィルムとから構成される、感光性エレメントが用いられている。

[0004] プリント配線板のパターン形成は現像工程により行われる。ネガ型フォトレジストを用いる現像では、上記の感光層にマスクを用いた活性エネルギー線の照射を行い、露光部と未露光部の溶解性の差を発現させ、未露光部を溶剤で溶解させることで所定形状のパターン形成が行われる。近年では、電子製品の小型化、集積回路の微細化、表示装置の高精細化に伴い、微細なパターン形成が必要となったことから、このパターン形成時の現像液による未溶解部分の残膜率に優れることが要求される。

[0005] 感光性エレメントはロール状の形態として使用されることがあるが、ロール状に巻き付ける際に感光層を屈曲させるため、感光層には柔軟性が要求さ

れる。さらに感光層を屈曲させることで一部が白化したりすることがあり、これが製品の品質不良に繋がるため、白化を起こさない性能も要求される。また、多層配線基板のように基板上に設けられたスルーホールが感光層で覆われる場合、光硬化性樹脂組成物には、現像液または水洗のスプレー圧によって、破れない感光層を形成できることが要求される。しかし、一般的には、力学的強度を向上させると柔軟性が悪化するが、上記の要求を全て満たすには、相反する柔軟性および力学的強度に優れた感光層を形成することが必要となる。

[0006] また、支持フィルム上への感光層の形成は、一般に溶液状の光硬化性樹脂組成物を支持フィルムに塗布することで行われるが、この時に組成物の粘度が高すぎると、組成物を均一に塗布できず、逆に粘度が低すぎると、組成物から形成される膜が薄くなり、強度などの所望の特性が得られない。そのため光硬化性樹脂組成物には、レオロジーを制御するためにチキソトロピー性も要求される。

[0007] これらの要求に対して、従来、種々の光硬化性樹脂組成物が検討されている。例えば、特許文献1では、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が1.6以下のバインダーポリマーと、特定の光重合性化合物とを組み合わせることにより、解像度や屈曲性に優れたパターンを形成できる感光性樹脂組成物が開示されている。しかし、特許文献1に記載の感光性樹脂組成物は、残膜率やチキソトロピー性については不十分である。特許文献2では、チキソトロピー性を有する感光性レジスト液が開示されているが、柔軟性については検討されていない。特許文献3では、特定のアクリル樹脂組成物により、折り曲げた際に白化しないフィルムを形成することが開示されているが、残膜率やチキソトロピー性については検討されていない。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2013-109323号公報

特許文献2：特開2005-152736号公報

特許文献3：特開2020-147653号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

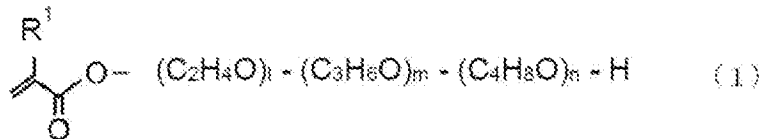
[0009] 本発明の課題は、現像後の残膜率、柔軟性および力学的強度に優れ、並びにロールした際に白化しない膜を形成することができ、且つチキソトロピー性に優れた光硬化性樹脂組成物を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記課題を解決すべく検討した結果、特定のウレタン（メタ）アクリレートを用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。この知見に基づく本発明は、以下の通りである。

[0011] [1] 式（1）：

[0012] [化1]

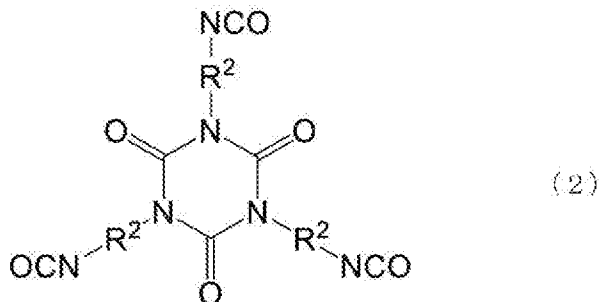


[0013] （式中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基であり、l、mおよびnは、それぞれ平均重合度を表し、lは、1～20の数であり、mは、0～15の数であり、並びにnは、1～10の数である。）

で表されるポリオキシアルキレン誘導体（A）75～90質量%、

式（2）：

[0014] [化2]

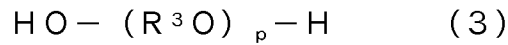


[0015] （式中、3個のR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に炭素数1～10のアルキレン基である

。)

で表されるポリイソシアネート化合物 (B) 10~25 質量%、および

式 (3) :



(式中、 $\text{R}^3$ は、炭素数2~4のアルキレン基であり、およびpは、平均重合度を表し、1以上5未満の数である。)

で表されるジヒドロキシ化合物 (C) 0~5 質量%

を反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート。

[0016] なお、前記 [1] の反応における前記成分の量は、いずれも、前記ポリオキシアルキレン誘導体 (A)、前記ポリイソシアネート化合物 (B) および前記ジヒドロキシ化合物 (C) の合計 (以下「反応物の合計」と記載することがある) に対する値である。

[0017] [2] 前記 [1] に記載のウレタン (メタ) アクリレート 35~60 質量%、

酸価が50~300 mg KOH/gである (メタ) アクリル酸系ポリマー 35~60 質量%、および

光重合開始剤0.1~5 質量%、

を含有する光硬化性樹脂組成物。

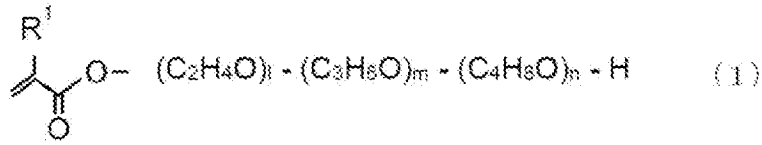
[0018] 以下では、前記 [2] の光硬化性樹脂組成物を、「光硬化性樹脂組成物 (1)」と記載することがある。また、光硬化性樹脂組成物 (1) 中の前記成分の含有量は、いずれも、前記ウレタン (メタ) アクリレート、前記 (メタ) アクリル酸系ポリマーおよび前記光重合開始剤の合計 (以下、「成分の合計 (1)」と記載することがある) に対する値である。

[0019] [3] 前記 [1] に記載のウレタン (メタ) アクリレート 30~50 質量%、

式 (1) :

[0020]

[化3]



[0021] (式中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基であり、l、mおよびnは、それぞれ平均重合度を表し、lは、1～20の数であり、mは、0～15の数であり、並びにnは、1～10の数である。)

で表されるポリオキシアルキレン誘導体(A) 0.01～10質量%、

酸価が50～300mg KOH/gである(メタ)アクリル酸系ポリマー40～60質量%、および

光重合開始剤0.1～5質量%

を含有する光硬化性樹脂組成物。

[0022] 以下では、前記[3]の光硬化性樹脂組成物を、「光硬化性樹脂組成物(11)」と記載することがある。また、光硬化性樹脂組成物(11)中の前記成分の含有量は、いずれも、前記ウレタン(メタ)アクリレート、前記ポリオキシアルキレン誘導体(A)、前記(メタ)アクリル酸系ポリマーおよび前記光重合開始剤の合計(以下、「成分の合計(11)」と記載することがある)に対する値である。

### 発明の効果

[0023] 本発明のウレタン(メタ)アクリレートを用いれば、現像後の残膜率、柔軟性および力学的強度に優れ、並びにロールした際に白化しない膜を形成することができ、且つチキソトロピー性に優れた光硬化性樹脂組成物を得ることができる。

### 発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の形態に限定されるものではない。

[0025] 本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。ここで、(メタ)アクリレートは、1種のみを使

用してもよく、2種以上を併用してもよい。そのため、2種以上の（メタ）アクリレートが存在し得る場合、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートおよび／またはメタアクリレートを意味する。「（メタ）アクリル酸」等の用語も、「（メタ）アクリレート」と同様の意味である。

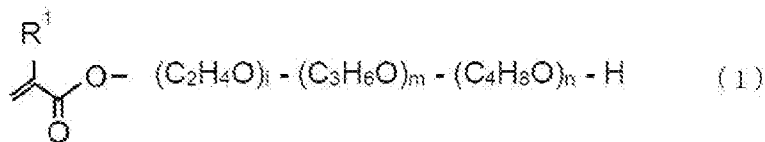
[0026] 本明細書において、「ポリエチレングリコール鎖」は、ポリオキシエチレン鎖を意味し、「ポリプロピレングリコール鎖」は、ポリオキシプロピレン鎖を意味し、「ポリブチレングリコール鎖」は、ポリオキシブチレン鎖を意味し、「ポリテトラメチレングリコール鎖」は、ポリオキシテトラメチレン鎖を意味する。

[0027] 本明細書において、「プロピレン基」は、プロパンジイル基を意味し、「ブチレン基」は、ブタンジイル基を意味する。そのため、プロピレン基およびブチレン基は、いずれも、直鎖状でもよく、分枝鎖状でもよい。

[0028] [ポリオキシアルキレン誘導体 (A)]

本発明で用いるポリオキシアルキレン誘導体 (A) は、式 (1) :

[0029] [化4]



[0030] (式中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基であり、l、mおよびnは、それぞれ平均重合度を表し、lは、1～20の数であり、mは、0～15の数であり、並びにnは、1～10の数である。)

で表される化合物である。ポリオキシアルキレン誘導体 (A) は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] ウレタン（メタ）アクリレートの柔軟性を向上させる観点から、R<sup>1</sup>は、好ましくはメチル基である。

[0032] 式 (1) において、l、mおよびnは、それぞれ、オキシエチレン基 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)、オキシプロピレン基 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)、オキシブチレン基 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) の平均重合度である。そのため、l、mおよびnは、いずれも小数であって

もよい。また、 $(C_3H_6O)$ は、任意の構成単位であり、 $m$ は0であってもよい。

[0033]  $l$ は、1~20、好ましくは4~17、より好ましくは6~15、さらに好ましくは8~12である。 $m$ は、0~15、好ましくは0~10、より好ましくは0~5、さらに好ましくは0~2、特に好ましくは0である。 $n$ は、1~10、好ましくは2~9、より好ましくは3~8、さらに好ましくは4~6である。 $l$ 、 $m$ および $n$ が前記範囲であるポリオキシアルキレン誘導体(A)を使用することによって、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の柔軟性を維持しながら、その残膜率を向上させることができる。

[0034] また、ブチレン基は、直鎖状または分岐鎖状のいずれでもよいが、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の柔軟性および残膜率の観点から、直鎖状のブチレン基が好ましい。即ち、式(1)中の $(C_4H_8O)$ は、好ましくはオキシテトラメチレン基である。

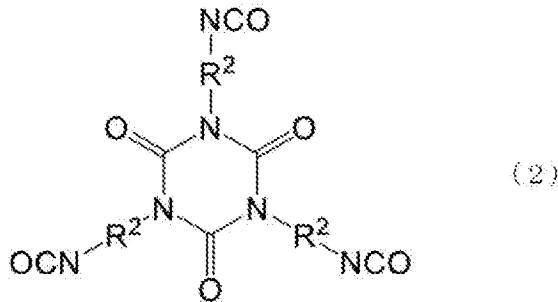
[0035] なお、 $-(C_2H_4O)_l-(C_3H_6O)_m-(C_4H_8O)_n-$ 中の、 $C_2H_4O$ 、 $C_3H_6O$ および $C_4H_8O$ は、ランダムに存在していてもよく、ブロックを形成していてもよく、また、これらの配列順序は特に限定されず、式(1)における記載の配列と異なってもよい。

[0036] ポリオキシアルキレン誘導体(A)としては、市販のものを使用してもよいし、合成したものを使用してもよい。柔軟性、残膜率および力学的強度に優れた膜を形成するために、ポリオキシアルキレン誘導体(A)としては、 $R^1$ がメチル基であり、 $m$ が0であり、且つ $C_4H_8O$ がオキシテトラメチレン基であるポリエチレングリコール-テトラメチレングリコールモノメタクリレートが好ましい。なお、ポリエチレングリコール-テトラメチレングリコールモノメタクリレート中の $C_2H_4O$ および $C_4H_8O$ は、上述したように、ランダムに存在していてもよく、ブロックを形成していてもよく、また、これらの配列順序は特に限定されない。

[0037] [ポリイソシアネート化合物(B)]

本発明で用いるポリイソシアネート化合物(B)は、式(2)：

[0038] [化5]



[0039] (式中、3個の $R^2$ は、それぞれ独立に炭素数1～10のアルキレン基である。)

で表される化合物である。ポリイソシアネート化合物(B)は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

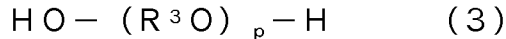
[0040] 式(2)中の3個の $R^2$ は、それぞれ同じものでもよく、異なるものでもよいが、入手容易性の観点から、3個の $R^2$ は、同じものであることが好ましい。  $R^2$ のアルキレン基は、直鎖状または分枝鎖状のいずれでもよいが、好ましくは直鎖状である。

[0041]  $R^2$ の炭素数は、好ましくは3～9、より好ましくは4～8、さらに好ましくは5～7である。 $R^2$ の炭素数が前記範囲であるポリイソシアネート化合物(B)を使用することで、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の柔軟性を維持しながら、その力学的強度および残膜率を向上させることができる。

[0042] ポリイソシアネート化合物(B)は、市販のものを使用してもよいし、合成したものを使用してもよい。ポリイソシアネート化合物(B)としては、例えば、ジイソシアネートのイソシアヌレート(即ち、ジイソシアネートの3量体)(例えば、旭化成ケミカルズ社製デュラネートTPA-100、デュラネートTKA-100)等が挙げられる。光硬化性樹脂組成物から形成される膜の残膜率の観点から、ポリイソシアネート化合物(B)としては、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート(即ち、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体)が特に好ましい。

[0043] [ジヒドロキシ化合物(C)]

本発明で用いるジヒドロキシ化合物（C）は、式（3）：



（式中、 $\text{R}^3$ は、炭素数2～4のアルキレン基であり、および $p$ は、平均重合度を表し、1以上5未満の数である。）

で表される化合物である。ジヒドロキシ化合物（C）は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい、なお、ジヒドロキシ化合物（C）は任意成分であり、ジヒドロキシ化合物（C）を使用せずに、本発明のウレタン（メタ）アクリレートを製造することができる。

[0044]  $\text{R}^3$ のアルキレン基は、直鎖状または分枝鎖状のいずれでもよい。 $\text{R}^3$ の炭素数は、好ましくは2～4、より好ましくは2～3、さらに好ましくは2である。 $\text{R}^3$ の炭素数が前記範囲であるジヒドロキシ化合物（C）を使用することによって、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の残膜率を向上させることができる。

[0045]  $p$ は、平均重合度であるため、小数であってもよい。 $p$ は、好ましくは1～4、より好ましくは1～3、さらに好ましくは2である。 $p$ が前記範囲であるジヒドロキシ化合物（C）を使用することによって、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の残膜率を向上させることができる。

[0046] ジヒドロキシ化合物（C）としては、膜の残膜率の観点から、ジエチレングリコールが特に好ましい。

[0047] [ウレタン（メタ）アクリレート]

本発明のウレタン（メタ）アクリレートは、ポリオキシアルキレン誘導体（A）75～90質量%、ポリイソシアネート化合物（B）10～25質量%、およびジヒドロキシ化合物（C）0～5質量%のウレタン化反応によって得られる。

[0048] 前記ウレタン化反応におけるポリオキシアルキレン誘導体（A）の量は、反応物の合計に対して、好ましくは78～89質量%、より好ましくは79～88質量%、さらに好ましくは81～86質量%、特に好ましくは83～85質量%である。

前記ウレタン化反応におけるポリイソシアネート化合物（B）の量は、反応物の合計に対して、好ましくは11～22質量%、より好ましくは12～21質量%、さらに好ましくは14～19質量%、特に好ましくは15～17質量%である。

前記ウレタン化反応におけるジヒドロキシ化合物（C）の量は、反応物の合計に対して、好ましくは0～4質量%、より好ましくは0～3質量%、さらに好ましくは0.01～2質量%、特に好ましくは0.1～1質量%である。

前記範囲の量で各成分を反応させることによって、生産性が良好であり、且つ原料の残存やゲル化を起こすことなく本発明のウレタン（メタ）アクリレートを製造することができ、さらに、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の柔軟性を維持しながら、その力学的強度や残膜率を向上させることができる。

[0049] 前記ウレタン化反応は、好ましくは触媒および重合禁止剤の存在下で行われる。ウレタン化触媒としては、例えば、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、塩化第一錫、塩化第二錫、テトラ-*n*-ブチル錫、トリ-*n*-ブチル錫アセテート、*n*-ブチル錫トリクロライド、トリメチル錫ヒドロオキシド、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫アセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジエチルヘキソエート、ジブチル錫サルファイト、オクテン酸錫等が挙げられる。触媒は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。触媒を使用する場合、その量は、反応物の合計に対して、好ましくは10～1,000ppm（質量基準）である。

[0050] 重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノ-*tert*-ブチルヒドロキノン、カテコール、*p-tert*-ブチルカテコール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*m*-クレゾール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、ピロガロール、 $\beta$ -ナフトール等のフェノール類、ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-*p*-ベンゾキノン、*p*-トルキノン、*p*-キシロキノン等のキノン類；ニトロベン

ゼン、*m*-ジニトロベンゼン、2-メチル-2-ニトロソプロパン、 $\alpha$ -フェニル-*tert*-ブチルニロン、5,5-ジメチル-1-ピロリン-1-オキシド等のニトロ化合物またはニトロソ化合物；クロラニル-アミン、ジフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジン、フェノール- $\alpha$ -ナフチルアミン、ピリジン、フェノチアジン等のアミン類；ジチオベンゾイルスルフィド、ジベンジルテトラスルフィド等のスルフィド類等が挙げられる。重合禁止剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0051] 重合禁止剤を使用する場合、その量は、反応物の合計に対して、好ましくは10~10,000 ppm（質量基準）、より好ましくは100~1,000 ppmである。重合禁止剤の量が10 ppm未満であると、十分な重合禁止効果が得られないことがあり、10,000 ppmを超えると、得られるウレタン（メタ）アクリレートの諸物性に悪影響を及ぼす恐れがある。

[0052] 前記ウレタン化反応における反応温度は20~90℃が好ましく、反応時間は1~30時間が好ましい。反応温度が20℃より低い場合または反応時間が1時間より短い場合には、目的とするウレタン（メタ）アクリレートの収率が低下しやすくなる。一方、反応温度が90℃を越える場合または反応時間が30時間より長くなると、ウレタン（メタ）アクリレートの着色や副反応が起きやすくなる傾向を示す。

[0053] 前記ウレタン化反応において、有機溶剤を使用しても良い。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤等が挙げられる。

[0054] 前記ウレタン化反応の終点は、イソシアネート基を示す2270  $\text{cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトルの消失や、JIS K 7301に記載の方法でイソシアネート基の含有量を求めることで確認することができる。後者の方法では、イソシアネート基の含有量を算出し、ウレタン（メタ）アクリレートの0.5質量%以下、好ましくは0.1質量%以下になった時を終了とする。

## [0055] [光硬化性樹脂組成物]

本発明は、  
本発明のウレタン（メタ）アクリレート、  
酸価が50～300 mg KOH/gである（メタ）アクリル酸系ポリマー、  
および  
光重合開始剤、  
を含有する光硬化性樹脂組成物（I）を提供する。

## [0056] 本発明は、また

本発明のウレタン（メタ）アクリレート、  
前記式（1）で表されるポリオキシアルキレン誘導体（A）、  
酸価が50～300 mg KOH/gである（メタ）アクリル酸系ポリマー、  
および  
光重合開始剤、  
を含有する光硬化性樹脂組成物（II）を提供する。

[0057] 以下、光硬化性樹脂組成物（I）および（II）中の各成分について順に説明する。各成分は、いずれも1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、以下では「光硬化性樹脂組成物（I）および（II）」を、まとめて「本発明の光硬化性樹脂組成物」と記載することがある。

[0058] 本発明のウレタン（メタ）アクリレートの説明は、上述の通りである。光硬化性樹脂組成物（I）中の本発明のウレタン（メタ）アクリレートの含有量は、成分の合計（I）に対して、35～60質量%、好ましくは43～57質量%、より好ましくは47～53質量%である。

光硬化性樹脂組成物（II）中の本発明のウレタン（メタ）アクリレートの含有量は、成分の合計（II）に対して、30～50質量%、好ましくは40～50質量%、より好ましくは44～50質量%である。

本発明のウレタン（メタ）アクリレートの含有量を前記範囲に調節することによって、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の柔軟性を維持しながら、その力学的強度および残膜率を向上させることができる。

- [0059] 光硬化性樹脂組成物（11）中のポリオキシアルキレン誘導体（A）の説明は、[ポリオキシアルキレン誘導体（A）]で説明したものと同一である。光硬化性樹脂組成物（11）中のポリオキシアルキレン誘導体（A）の含有量は、前記組成物のチキソトロピー性、および得られる膜の力学的強度を損なうことなく、膜に柔軟性を付与する観点から、成分の合計（11）に対して0.01～10質量%、好ましくは0.1～8質量%、より好ましくは1～6質量%である。この含有量が、0.01質量%より少ないと膜の柔軟性の向上は認められず、10質量%より多いと膜の力学的強度が低下する。
- [0060] 本発明の光硬化性樹脂組成物は、酸価が50～300mg KOH/gである（メタ）アクリル酸系ポリマーを含有する。このような（メタ）アクリル酸系ポリマーを使用することによって、アルカリ溶液を用いる現像時の現像性が向上する。本明細書において、「（メタ）アクリル酸系ポリマー」は、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位を有するポリマーを意味する。前記（メタ）アクリル酸系ポリマーの酸価は、現像性の観点から、好ましくは80～180mg KOH/g、好ましくは100～150mg KOH/gである。
- [0061] 前記（メタ）アクリル酸系ポリマーは、好ましくは（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸アルキルとの共重合体である。なお、本明細書中の「アルキル」には、シクロアルキルも包含される。（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸アルキルは、いずれも、1種のみを使用してもよく、2種以上を使用してもよい。（メタ）アクリル酸アルキルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。前記（メタ）アクリル酸系ポリマーは、より好ましくは（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルおよび（メタ）アクリル酸メチルの共重合体であり、さらに好ましくはメタクリ

ル酸、メタクリル酸シクロヘキシルおよびメタクリル酸メチルの共重合体である。

[0062] 前記（メタ）アクリル酸系ポリマーの重量平均分子量は、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の力学的強度と柔軟性の観点から、好ましくは10,000～100,000、より好ましくは15,000～80,000、さらに好ましくは20,000～60,000である。前記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定される値である。

[0063] 光硬化性樹脂組成物（I）中の前記（メタ）アクリル酸系ポリマーの含有量は、成分の合計（I）に対して、35～60質量%、好ましくは39～56.5質量%、より好ましくは44～52質量%である。

光硬化性樹脂組成物（II）中の前記（メタ）アクリル酸系ポリマーの含有量は、成分の合計（II）に対して、40～60質量%、好ましくは43～57質量%、より好ましくは46～54質量%である。

前記（メタ）アクリル酸系ポリマーの含有量を前記範囲に調節することによって、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の柔軟性を維持しながら、その力学的強度および残膜率を向上させることができる。

[0064] 本発明の光硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を含有する。光重合開始剤としては、例えば、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、*o*-ベンゾイルメチルベンゾエート、アセトフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、エチルアントラキノン、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（例えば、BASF社製のイルガキュア184）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（例えば、BASF社製のダロキュア1173）、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（例えば、BASF社製のイルガキュア651）、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1（例えば、BASF社製のイルガキュア907）、

2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド、メチルベンジルホルメート等が挙げられる。

[0065] 光硬化性樹脂組成物(1)中の光重合開始剤の含有量は、成分の合計(1)に対して、0.1~5質量%、好ましくは0.5~4質量%、より好ましくは1~3質量%である。

光硬化性樹脂組成物(11)中の光重合開始剤の含有量は、成分の合計(11)に対して、0.1~5質量%、好ましくは0.5~4質量%、より好ましくは1~3質量%である。

光重合開始剤の含有量を前記範囲に調節することによって、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の柔軟性を維持しながら、その力学的強度を向上させることができる。

[0066] 本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない限り、溶剤や他の成分を添加することができる。

[0067] 溶剤としては、公知のいかなる溶剤も用いることができ、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。溶剤は、1種のみをのみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] 溶剤を使用する場合、光硬化性樹脂組成物(1)中のその含有量は、光硬化性樹脂組成物(1)全体に対して、好ましくは35~60質量%、より好ましくは40~60質量%、さらに好ましくは45~55質量%である。

溶剤を使用する場合、光硬化性樹脂組成物(11)中のその含有量は、光硬化性樹脂組成物(11)全体に対して、好ましくは35~65質量%、よ

り好ましくは40～60質量%、さらに好ましくは45～55質量%である。

溶剤の含有量を前記範囲に調節することによって、光硬化性樹脂組成物から形成される膜の柔軟性を維持しながら、その力学的強度や残膜率を向上させることができる。

[0069] 他の成分としては、例えば、耐熱向上剤、レベリング剤、現像助剤、無機微粒子、カップリング剤、フィラー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルフェノール等の熱硬化性樹脂、硬化剤、可塑剤、重合禁止剤、酸化防止剤、消泡剤、粘度調整剤、顔料等が挙げられる。他の成分は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0070] 本発明の光硬化性樹脂組成物を基材へ塗工する方法は、公知の方法で行うことができ、そのような方法としては、例えば、ディッピングコート、スプレーコート、フローコート、シャワーコート、ロールコート、スピンコート、刷毛塗り等が挙げられる。

[0071] 本発明の光硬化性樹脂組成物に、紫外線、可視光線、放射線、電子線などの活性エネルギー線を照射することにより、硬化膜を形成させることができる。光硬化のためには、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が使用することができる。光を照射する雰囲気は、空気でもよいし、窒素、アルゴンなどの不活性ガスでもよい。

## 実施例

[0072] 以下、実施例および比較例を挙げて、前記実施形態を更に具体的に説明する。

[0073] (ウレタン(メタ)アクリレートの合成)  
(合成例1)

攪拌機、温度計およびコンデンサーを備えた1000ml容量のフラスコに、ポリオキシアルキレン誘導体(A)としてポリエチレングリコールテトラメチレングリコールモノメタクリレート(日油社製、商品名:ブレンマー55PET-800、式(1)中のR<sup>1</sup>:メチル基、l:約10、m:0、

n : 約5、 $C_2H_4O$ および $C_4H_8O$ はランダムに存在) 300 g、ウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05 g、および重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.05 gを仕込んだ。ポリオキシアルキレン誘導体(A) : ポリイソシアネート化合物(B)の質量比が84 : 16となるように、ポリイソシアネート化合物(B) (旭化成ケミカルズ社製ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート、商品名 : デュラネートTPA-100、イソシアネート基含有量 : 23.1質量%) 57.1 gを前記フラスコに仕込み、70°Cで5時間保持して反応を行った。そしてJIS K 7301に準拠した方法で、イソシアネート基の含有量が0.1質量%以下となるまで反応を行い、次いで重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1 gを前記フラスコに仕込み、目的とするウレタン(メタ)アクリレートを得た。

[0074] (合成例2)

ポリエチレングリコール-テトラメチレングリコールモノメタクリレート300 gの代わりに、ポリオキシアルキレン誘導体(A)としてポリエチレングリコール-テトラメチレングリコールモノメタクリレート(日油社製、商品名 : ブレンマー55PET-800) 299 g、およびジヒドロキシ化合物(C)としてジエチレングリコール1 gを用いたこと以外は合成例1と同様の操作を行って、目的とするウレタン(メタ)アクリレートを得た。

[0075] (比較合成例1)

ポリエチレングリコール-テトラメチレングリコールモノメタクリレート300 gの代わりに、ポリオキシエチレン誘導体としてポリエチレングリコールモノメタクリレート(日油社製、商品名 : ブレンマーAE-200) 300 gを用いたこと以外は合成例1と同様の操作を行って、目的とするウレタン(メタ)アクリレートを得た。

[0076] (光硬化性樹脂組成物の調製)

(実施例1)

溶剤としてメチルエチルケトン200 g、合成例1のウレタン(メタ)ア

クリレート100g、光重合開始剤（BASF製「イルガキュア907」）3g、および（メタ）アクリル酸系ポリマーとしてポリマー1（メタクリル酸、メタクリル酸シクロヘキシルおよびメタクリル酸メチルの共重合体、ポリマー1を形成するモノマー成分（即ち、メタクリル酸、メタクリル酸シクロヘキシルおよびメタクリル酸メチルの合計）に対する、メタクリルの量：20質量%、メタクリル酸シクロヘキシルの量：50質量%、メタクリル酸メチルの量：30質量%、ポリマー1の酸価：130mgKOH/g、ポリマー1の重量平均分子量：30,000）100gを混合し、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0077]（実施例2）

合成例1のウレタン（メタ）アクリレート100gの代わりに、合成例2のウレタン（メタ）アクリレート100gを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、光硬化性樹脂組成物を得た。

[0078]（実施例3）

合成例1のウレタン（メタ）アクリレート100gの代わりに、合成例1のウレタン（メタ）アクリレート99gおよびポリオキシアルキレン誘導体（A）としてポリエチレングリコール-テトラメチレングリコールモノメタクリレート（日油社製、商品名：ブレンマー55PET-800）1gを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、光硬化性樹脂組成物を得た。

[0079]（実施例4）

合成例1のウレタン（メタ）アクリレート100gの代わりに、合成例1のウレタン（メタ）アクリレート95gおよびポリオキシアルキレン誘導体（A）としてポリエチレングリコール-テトラメチレングリコールモノメタクリレート（日油社製、商品名：ブレンマー55PET-800）5gを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、光硬化性樹脂組成物を得た。

[0080]（実施例5）

合成例1のウレタン（メタ）アクリレート100gの替わりに、合成例2のウレタン（メタ）アクリレート97.5gおよびポリオキシアルキレン誘導体（A）としてポリエチレングリコール-テトラメチレングリコールモノメタクリレート（日油社製、商品名：ブレンマー55PET-800）2.5gを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、光硬化性樹脂組成物を得た。

[0081]（比較例1）

合成例1のウレタン（メタ）アクリレート100gの替わりに、合成例1で得られたウレタン（メタ）アクリレート50gおよびポリオキシアルキレン誘導体（A）としてポリエチレングリコール-テトラメチレングリコールモノメタクリレート（日油社製、商品名：ブレンマー55PET-800）50gを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、光硬化性樹脂組成物を得た。

[0082]（比較例2）

合成例1のウレタン（メタ）アクリレート100gの替わりに、比較合成例1のウレタン（メタ）アクリレート100gを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、光硬化性樹脂組成物を得た。

[0083]（比較例3）

合成例1のウレタン（メタ）アクリレート100gの替わりに、トリメチロールプロパントリアクリレート100gを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、光硬化性樹脂組成物を得た。

[0084]（評価）（チキソトロピー性の評価）

レオメーターにて、温度25℃および $1\text{ s}^{-1}$ または温度25℃および $10\text{ s}^{-1}$ で光硬化性樹脂組成物の粘度を測定し、下記式：

$T\text{I}$ 値＝温度25℃およびせん断速度 $1\text{ s}^{-1}$ での光硬化性樹脂組成物の粘度／温度25℃およびせん断速度 $10\text{ s}^{-1}$ での光硬化性樹脂組成物の粘度

から $T\text{I}$ 値を算出し、以下の基準でチキソトロピー性を評価した。結果を表1および2に示す。

- ◎：T I 値が1.5以上
- ：T I 値が1.1以上1.5未満
- ×：T I 値が1.0以上1.1未満

[0085] (白化の評価)

光硬化性樹脂組成物をポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (東洋紡社製「A4100」、膜厚50 $\mu$ m) に塗布し、120 $^{\circ}$ Cのホットプレートで5分乾燥させ、光硬化性樹脂組成物のフィルムを得た。得られたフィルムを、円筒形マンドレル屈曲試験器 (BEVS社製) により、 $\phi$ 8mmの筒に巻き付ける操作を10回繰り返した。この試験後に、目視でフィルムの外観を確認し、以下の基準で白化を評価した。結果を表1および2に示す。

- ◎：試験後でフィルムの外観に変化がない。
- ：試験後にフィルムがやや白化する。
- ×：試験後にフィルムが白化する。

[0086] (残膜率の評価)

光硬化性樹脂組成物をガラス基板に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで乾燥させ、得られた塗膜の膜厚 (初期膜厚) を測定した。次いで、得られた塗膜に紫外線を照射し、硬化膜を調製した。得られた硬化膜を、0.4質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に60秒間浸漬し、水洗し、乾燥した後、硬化膜の膜厚 (浸漬後膜厚) を測定した。膜厚は、いずれも触針法で3点測定し、それらの平均値を、初期膜厚または浸漬後膜厚の値として用いて、下記式：

$$\text{残膜率 (\%)} = \text{浸漬後膜厚 (\mu m)} / \text{初期膜厚 (\mu m)} \times 100$$

から残膜率を算出し、以下の基準で評価した。結果を表1および2に示す。

- ◎：残膜率が85%以上
- ：残膜率が80%以上85%未満
- ×：残膜率が80%未満

[0087] (膜強度の評価)

光硬化性樹脂組成物をガラス基板に塗布し、120℃のホットプレートで乾燥させて、塗膜を調製した。次いで、得られた塗膜に紫外線を照射し、硬化膜を調製した。硬化膜をガラス基板から剥離し、幅10mm×長さ50mmの試験片を切り出し、オートグラフ（島津製作所社製：EZ-SX）にて、10mm/minの引張速度で引張試験を実施して引張強度を測定し、以下の基準で膜強度を評価した。結果を表1および2に示す。

◎：引張強度が5.0N/mm<sup>2</sup>以上

○：引張強度が3.0N/mm<sup>2</sup>以上5.0N/mm<sup>2</sup>未満

×：引張強度が3.0N/mm<sup>2</sup>未満

[0088]（柔軟性の評価）

上述の膜強度の評価と同様にして、試験片の調製および引張試験を実施して、下記式：破断伸び（%）=100×（L-L<sub>0</sub>）/L<sub>0</sub>。

（式中、L<sub>0</sub>は、標点距離であり、およびLは、破断時の標点距離である。）から破断伸びを算出し、以下の基準で、柔軟性を評価した。結果を表1および2に示す。

◎：破断伸びが10%以上

○：破断伸びが5%以上10%未満

×：破断伸びが5%未満

[0089]

[表1]

		実施例				
		1	2	3	4	5
組成 (g)	合成例1の ウレタン(メタ)アクリレート	100	0	99	95	0
	合成例2の ウレタン(メタ)アクリレート	0	100	0	0	97.5
	比較合成例1の ウレタン(メタ)アクリレート	0	0	0	0	0
	TMPTA	0	0	0	0	0
	ポリアキラルキレン 誘導体 (A) (フレンマー 55PET-800)	0	0	1	5	2.5
	光重合開始剤 (イソカキア-907)	3	3	3	3	3
	ポリマー1	100	100	100	100	100
	溶剤 (メチルエチルケトン)	200	200	200	200	200
評価	TI値	◎ (1.7)	◎ (1.7)	◎ (1.6)	◎ (1.5)	◎ (1.6)
	白化	○	○	◎	◎	◎
	残膜率 (%)	○ (84)	◎ (90)	○ (84)	○ (83)	◎ (88)
	引張強度 (N/mm)	◎ (5.2)	◎ (5.4)	◎ (5.2)	○ (4.8)	◎ (5.1)
	破断伸び (%)	○ (8)	○ (8)	○ (9)	◎ (13)	◎ (12)

TMPTA: トリメチロールフロントリアクリレート

ポリマー1: メタクリル酸、メタクリル酸シクロヘキシルおよびメタクリル酸メチルの共重合体

[0090]

[表2]

		比較例		
		1	2	3
組成 (g)	合成例1の ウレタン(メタ)アクリレート	60	0	0
	合成例2の ウレタン(メタ)アクリレート	0	0	0
	比較合成例1の ウレタン(メタ)アクリレート	0	100	0
	TMPTA	0	0	100
	ポリオキシアルキレン 誘導体 (A) (プレマ- 55PET-800)	40	0	0
	光重合開始剤 (イルガキュア-907)	3	3	3
	ポリマー1	100	100	100
溶剤 (メチルエチルケトン)	200	200	200	
評価	TI値	○ (1.2)	◎ (1.6)	× (1.0)
	白化	◎	×	×
	残膜率 (%)	× (78)	○ (82)	◎ (91)
	引張強度 (N/mm)	× (2.9)	○ (4.5)	◎ (5.1)
	破断伸び (%)	○ (6)	×	×

TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート

ポリマー1: メタクリル酸、メタクリル酸シクロヘキシルおよびメタクリル酸メルの共重合体

[0091] 表1および表2に示した評価結果から、実施例1～5の光硬化性樹脂組成物はチキソトロピー性に優れており、また、それらから得られた硬化膜は、優れた残膜率、引張強度、破断伸び、および屈曲した際に白化しない性能を持つことが分かる。

[0092] 比較例1は、ポリオキシアルキレン誘導体(A)の使用量が多いために、引張強度が不十分である。比較例2は、本発明のウレタン(メタ)アクリレートの代わりに、本発明の要件を満たさない比較合成例1のウレタン(メタ)アクリレートを用いているために、破断伸びが不十分である。比較例3は、本発明のウレタン(メタ)アクリレートの代わりに、トリメチロールプロ

パントリアクリレートを用いているため、破断伸びが不十分である。

### 産業上の利用可能性

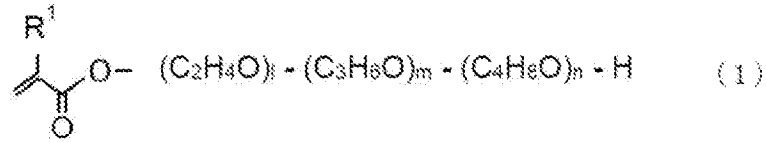
[0093] 本発明のウレタン（メタ）アクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物は、被覆材、フォトレジスト等として、および3次元造形物の製造のために有用である。

[0094] 本願は、日本で出願された特願2022-077261号を基礎としており、その内容は本明細書に全て包含される。

## 請求の範囲

[請求項1] 式(1) :

[化1]

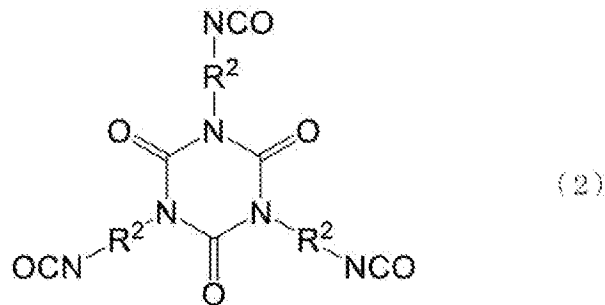


(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基であり、l、mおよびnは、それぞれ平均重合度を表し、lは、1~20の数であり、mは、0~15の数であり、並びにnは、1~10の数である。)

で表されるポリオキシアルキレン誘導体(A) 75~90質量%、

式(2) :

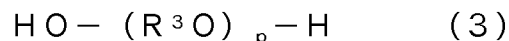
[化2]



(式中、3個のR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に炭素数1~10のアルキレン基である。)

で表されるポリイソシアネート化合物(B) 10~25質量%、および

式(3) :



(式中、R<sup>3</sup>は、炭素数2~4のアルキレン基であり、およびpは、平均重合度を表し、1以上5未満の数である。)

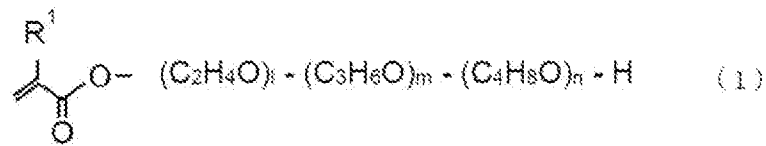
で表されるジヒドロキシ化合物(C) 0~5質量%

を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート。

[請求項2] 請求項1に記載のウレタン（メタ）アクリレート35～60質量%、  
、  
酸価が50～300mg KOH/gである（メタ）アクリル酸系ポリマー35～60質量%、および  
光重合開始剤0.1～5質量%、  
を含有する光硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 請求項1に記載のウレタン（メタ）アクリレート30～50質量%  
、  
式（1）：

[化3]



（式中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基であり、l、mおよびnは、それぞれ平均重合度を表し、lは、1～20の数であり、mは、0～15の数であり、並びにnは、1～10の数である。）

で表されるポリオキシアルキレン誘導体（A）0.01～10質量%  
、  
酸価が50～300mg KOH/gである（メタ）アクリル酸系ポリマー40～60質量%、および  
光重合開始剤0.1～5質量%  
を含有する光硬化性樹脂組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/017108

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 18/67</i> (2006.01)i; <i>C08F 20/06</i> (2006.01)i; <i>C08F 299/06</i> (2006.01)i FI: C08G18/67 010; C08F20/06; C08F299/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G18/00-18/87; C08G71/00-71/04; C08F6/00-246/00; C08F299/00-299/08; C08F301/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-111744 A (NOF CORPORATON) 19 June 2014 (2014-06-19) claims	1-3
A	JP 2016-169351 A (NOF CORPORATON) 23 September 2016 (2016-09-23) claims	1-3
A	JP 2015-071682 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16 April 2015 (2015-04-16) claims	1-3
A	WO 2021/157320 A1 (NOF CORPORATON) 12 August 2021 (2021-08-12) claims	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>04 July 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>11 July 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/017108</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-111744 A	19 June 2014	CN 103804629 A	
		KR 10-2014-0059742 A	
		TW 201418307 A	
JP 2016-169351 A	23 September 2016	(Family: none)	
JP 2015-071682 A	16 April 2015	(Family: none)	
WO 2021/157320 A1	12 August 2021	CN 114945606 A	
		KR 10-2022-0140494 A	
		TW 202136199 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 18/67(2006.01)i; C08F 20/06(2006.01)i; C08F 299/06(2006.01)i FI: C08G18/67 010; C08F20/06; C08F299/06		
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）） C08G18/00-18/87; C08G71/00-71/04; C08F6/00-246/00; C08F299/00-299/08; C08F301/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 2014-111744 A (日油株式会社) 19.06.2014 (2014-06-19) 特許請求の範囲	1-3
A	JP 2016-169351 A (日油株式会社) 23.09.2016 (2016-09-23) 特許請求の範囲	1-3
A	JP 2015-071682 A (三洋化成工業株式会社) 16.04.2015 (2015-04-16) 特許請求の範囲	1-3
A	WO 2021/157320 A1 (日油株式会社) 12.08.2021 (2021-08-12) 請求の範囲	1-3
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	04.07.2023	国際調査報告の発送日 11.07.2023
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）  常見 優 4J 3340  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/JP2023/017108

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-111744	A	19.06.2014	CN	103804629	A	
				KR	10-2014-0059742	A	
				TW	201418307	A	
JP	2016-169351	A	23.09.2016	(ファミリーなし)			
JP	2015-071682	A	16.04.2015	(ファミリーなし)			
WO	2021/157320	A1	12.08.2021	CN	114945606	A	
				KR	10-2022-0140494	A	
				TW	202136199	A	