

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170879 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C08G 59/68* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08G 65/18* (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08G 59/22 (2006.01) *C08K 5/06* (2006.01)
C08G 59/24 (2006.01) *C08K 5/103* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013284
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 30 日(30.03.2017)
- (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 2016-070898 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長坂 一輝 (NAGASAKA Kazuteru); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 大野 泰延 (OHNO Yasunobu); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 松土 和彦 (MATSUDO Kazuhiko); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 4 番 1 号 郵政福祉琴平ビル 6 階 本多国際特許事務所 Tokyo (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING CURED PRODUCT, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物の製造方法、およびその硬化物

(57) Abstract: Provided are a curable composition having excellent viscosity and adhesion, a method for manufacturing a cured product, and the cured product thereof. The present invention contains 20-90 parts by mass of a cation polymerizable component (A), 1-10 parts by mass of a cation polymerization initiator (B), 1-30 parts by mass of a radical polymerizable component (C), and 0-10 parts by mass of a radical polymerization initiator (D) so that the (A) component and the (C) component constitute 100 parts by mass, the (A) component having as essential components an aromatic epoxy compound (A1), (A2) a glycidylate of a polyhydric alcohol having a molecular weight of at least 200 or a glycidylate of a polyhydric alcohol alkylene oxide adduct, and an oxetane compound (A3), the (A1) component constituting 35-50 parts by mass with respect to a total of 100 parts by mass of component (A) and component (C), and component (C) having as essential components a compound (C1) having an epoxy group and an ethylenically unsaturated group, or (C2) an acrylic acid ester or the like of a C2-20 alcohol.

(57) 要約: 粘性および密着性に優れる硬化性組成物、硬化物の製造方法、およびその硬化物を提供する。カチオン重合性成分 (A) 20~90質量部と、カチオン重合開始剤 (B) 1~10質量部と、ラジカル重合性成分 (C) 1~30質量部と、ラジカル重合開始剤 (D) 0~10質量部と、を (A) 成分と (C) 成分とが100質量部となるように含有し、(A) 成分が、芳香族エポキシ化合物 (A1) と、分子量200以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物 (A2) と、オキセタン化合物 (A3) と、を必須成分とし、(A1) 成分が、(A) 成分と (C) 成分の合計100質量部に対して、35~50質量部であり、(C) 成分が、エポキシ基およびエチレン性不飽和基を有する化合物 (C1)、または炭素原子数2~20であるアルコールのアクリル酸エステル等 (C2) を必須成分とする。



WO 2017/170879 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、硬化物の製造方法、およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、硬化物の製造方法、およびその硬化物に関し、詳しくは、粘性および密着性に優れる硬化性組成物、硬化物の製造方法、およびその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 硬化性組成物は、インキ、塗料、各種コーティング剤、接着剤、光学部材等の分野において用いられている。このような、硬化性組成物の改良に関して、種々の報告がなされている。

[0003] 例えば、下記特許文献1～3には、カチオン重合性成分およびラジカル重合性成分を含有するエネルギー線硬化性組成物およびその硬化物が提案されている。具体的には、特許文献1では、初期硬化性および接着性に優れた偏光板用接着剤組成物が提案されている。また、特許文献2では、透湿度の低い樹脂フィルムを保護膜とする偏光板を製造する際、塗工環境の湿度が高くても、硬化性に優れ、一定時間経過後の接着力が種々の力に対して良好で、耐久試験後も問題を引き起こすことなく、耐湿熱試験終了後の接着力も良好な低粘度の光硬化性接着剤が提案されている。さらに、特許文献3では、不飽和脂環式エポキシエステル化合物を含む高耐熱性や高屈折率化と透明性を両立できる活性エネルギー線重合性樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-105218号公報

特許文献2：特開2015-143352号公報

特許文献3：特開2015-168757号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献 1 ～ 3 で提案されている硬化性組成物であっても、硬化性および密着性については、必ずしも満足できるものではない場合があり、粘性および密着性を高度に両立させることができる、新たな硬化性組成物が望まれているのが現状である。

[0006] そこで、本発明の目的は、粘性および密着性に優れる硬化性組成物、硬化物の製造方法、およ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

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の組成を有する硬化性組成物であれば、上記課題意を解消できることを見出し、本発明を完成するに至った。

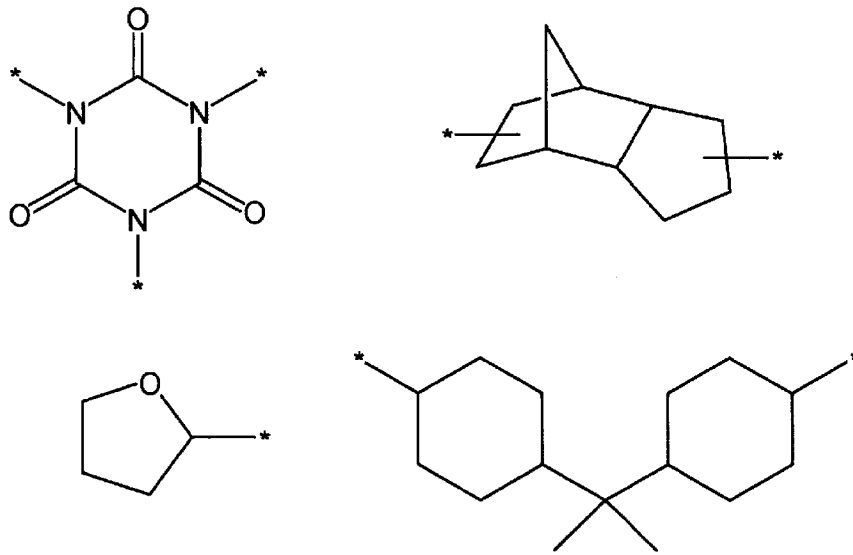
[0008] すなわち、本発明の硬化性組成物は、カチオン重合性成分（A）20～90質量部と、カチオン重合開始剤（B）1～10質量部と、ラジカル重合性成分（C）1～30質量部と、ラジカル重合開始剤（D）0～10質量部とを、前記カチオン重合性成分（A）と前記ラジカル重合性成分（C）の合計が100質量部となるように含有し、

前記カチオン重合性成分（A）が、芳香族エポキシ化合物（A1）と、分子量200以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物（A2）と、オキセタン化合物（A3）と、を必須成分とし、前記芳香族エポキシ化合物（A1）が、前記カチオン重合性成分（A）と前記ラジカル重合性成分（C）の合計100質量部に対して、35～50質量部であり、

前記ラジカル重合性成分（C）が、エポキシ基およびエチレン性不飽和基を有する化合物（C1）、または炭素原子数2～20であるアルコールのアクリル酸エステルあるいは炭素原子数2～20であるアルコールのメタクリル酸エステル（C2）を必須成分とすることを特徴とするものである。

[0009] 本発明の硬化性組成物においては、前記カチオン重合性成分（A1）は、多官能芳香族エポキシ化合物であることが好ましい。また、本発明の硬化性

組成物においては、前記オキセタン化合物（A3）は、多官能オキセタン化合物であることが好ましい。さらに、本発明の硬化性組成物においては、前記炭素原子数2～20であるアルコールのアクリル酸エステルあるいは炭素原子数2～20であるアルコールのメタクリル酸エステル（C2）は、環状構造を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであることが好ましい。さらにまた、本発明の硬化性組成物においては、前記環状構造が、下記群、



より選ばれる一種以上であることが好ましい。

[0010] 本発明の硬化物の製造方法は、本発明の硬化性組成物に、活性エネルギー線を照射すること、または、加熱することを特徴とするものである。

[0011] 本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物の硬化物であることを特徴とするものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、粘性および密着性に優れる硬化性組成物、硬化物の製造方法、およびその硬化物を提供することができる。本発明の硬化性組成物は、特に接着剤に有用である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の硬化性組成物について詳細に説明する。

本発明の硬化性組成物は、カチオン重合性成分（Ａ）２０～９０質量部と、カチオン重合開始剤（Ｂ）１～１０質量部と、ラジカル重合性成分（Ｃ）１～３０質量部と、ラジカル重合開始剤（Ｄ）０～１０質量部とを、カチオン重合性成分（Ａ）とラジカル重合性成分（Ｃ）の合計が１００質量部となるように含有する。本発明の硬化性組成物においては、カチオン重合性成分（Ａ）は、芳香族エポキシ化合物（Ａ１）と、分子量２００以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物（Ａ２）と、オキセタン化合物（Ａ３）と、を必須成分とし、かつ、芳香族エポキシ化合物（Ａ１）が、カチオン重合性成分（Ａ）とラジカル重合性成分（Ｃ）の合計１００質量部に対して、３５～５０質量部である。また、ラジカル重合性成分（Ｃ）が、エポキシ基およびエチレン性不飽和基を有する化合物（Ｃ１）、または炭素原子数２～２０であるアルコールのアクリル酸エステルあるいは炭素原子数２～２０であるアルコールのメタクリル酸エステル（Ｃ２）を必須成分とする。

[0014] 本発明の硬化性組成物に係るカチオン重合性成分（Ａ）は、エネルギー線照射または加熱により活性化したカチオン重合開始剤により、高分子化または架橋反応を起こす化合物である。エポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0015] 本発明の硬化性組成物に係るカチオン重合性成分（Ａ）は、カチオン重合性成分（Ａ）は、芳香族エポキシ化合物（Ａ１）と、分子量２００以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物（Ａ２）と、オキセタン化合物（Ａ３）と、を必須成分としているが、その他のエポキシ化合物として、脂環式エポキシ化合物およびビニルエーテル化合物等を用いることもできる。

[0016] 上記芳香族エポキシ化合物（Ａ１）とは、芳香環を含むエポキシ化合物を指し、芳香族エポキシ化合物の具体例としては、フェノール、クレゾール、ブチルフェノール等、少なくとも１個の芳香族環を有する多価フェノールまたは、そのアルキレンオキサイド付加物のモノ／ポリグリシジルエーテル化

物、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、またはこれらに更にアルキレンオキサイドを付加した化合物のグリシジルエーテル化物やエポキシノボラック樹脂；レゾルシノールやハイドロキノン、カテコール等の2個以上のフェノール性水酸基を有する芳香族化合物のモノ／ポリグリシジルエーテル化物；フェニルジメタノールやフェニルジエタノール、フェニルジブタノール等のアルコール性水酸基を2個以上有する芳香族化合物のグリシジルエーテル化物；フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の2個以上のカルボン酸を有する多塩基酸芳香族化合物のグリシジルエステル、安息香酸のグリシジルエステル、スチレンオキサイドまたはジビニルベンゼンのエポキシ化物等が挙げられる。

[0017] 上記芳香族エポキシ化合物（A1）としては、市販品のものを用いることができ、例えば、デナコールEX-146、デナコールEX-147、デナコールEX-201、デナコールEX-203、デナコールEX-711、デナコールEX-721、オンコートEX-1020、オンコートEX-1030、オンコートEX-1040、オンコートEX-1050、オンコートEX-1051、オンコートEX-1010、オンコートEX-1011、オンコート1012（ナガセケムテックス（株）社製）；オグソールPG-100、オグソールEG-200、オグソールEG-210、オグソールEG-250（大阪ガスケミカル（株）社製）；HP4032、HP4032D、HP4700（DIC（株）社製）；ESN-475V（新日鉄住金化学（株）社製）；エピコートYX8800（三菱化学（株）社製）；マーブルーフG-0105SA、マーブルーフG-0130SP（日油（株）社製）；エピクロンN-665、エピクロンHP-7200（DIC（株）社製）；EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、XD-1000、NC-3000、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、NC-7000L（日本化学（株）社製）；アデカレジンEP-4000、アデカレジンEP-4005、アデカレジンEP-4100、アデカレジンEP-4901（（株）A

DEKA社製) ; TECHMORE VG-3101L ((株) プリンテック社製) 等が挙げられる。上記芳香族エポキシ化合物 (A1) としては、多官能のものが、硬化性に優れるため好ましい。

[0018] 上記分子量200以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物 (A2) としては、多価アルコールまたは多価アルコールアルキレンオキサイド付加物をグリシジル化したものが挙げられ、グリシジル化物の分子量が200以上である。

[0019] 上記分子量200以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物 (A2) としては、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジメタノールジグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、またプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、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って得られるポリエーテルポリオールのパリグリシジルエーテル化物、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。

[0020] 多価アルコールのグリシジル化物または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物 (A1) としては、更に、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルや高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

[0021] 分子量200以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物 (A2) としては、飽和

縮合環を有するものが、硬化物の硬化性および密着性が向上するので好ましい。

[0022] 上記分子量200以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物(A2)としては、市販品のものを用いることができ、例えば、デナコールEX-121、デナコールEX-171、デナコールEX-192、デナコールEX-211、デナコールEX-212、デナコールEX-313、デナコールEX-314、デナコールEX-321、デナコールEX-411、デナコールEX-421、デナコールEX-512、デナコールEX-521、デナコールEX-611、デナコールEX-612、デナコールEX-614、デナコールEX-622、デナコールEX-810、デナコールEX-811、デナコールEX-850、デナコールEX-851、デナコールEX-821、デナコールEX-830、デナコールEX-832、デナコールEX-841、デナコールEX-861、デナコールEX-911、デナコールEX-941、デナコールEX-920、デナコールEX-931（ナガセケムテックス（株）社製）；エポライトM-1230、エポライト40E、エポライト100E、エポライト200E、エポライト400E、エポライト70P、エポライト200P、エポライト400P、エポライト1500NP、エポライト1600、エポライト80MF、エポライト100MF（共栄社化学（株）社製）、アデカグリシロールED-503、アデカグリシロールED-503G、アデカグリシロールED-506、アデカグリシロールED-523T、アデカレジンEP-4088S、アデカレジンEP-4080E（（株）ADEKA社製）等が挙げられる。

[0023] 上記オキセタン化合物(A3)としては、3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサーノナン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1,3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチ

ルー 3-オキセタニルメチル) エーテル、トリエチレングリコールビス (3-エチルー 3-オキセタニルメチル) エーテル、テトラエチレングリコールビス (3-エチルー 3-オキセタニルメチル) エーテル、1, 4-ビス (3-エチルー 3-オキセタニルメトキシ) ブタン、1, 6-ビス (3-エチルー 3-オキセタニルメトキシ) ヘキサン等の二官能脂肪族オキセタン化合物、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-(2-エチルヘキシロキシメチル) 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-(クロロメチル) オキセタン等の一官能オキセタン化合物等が挙げられる。これらは 1 種単独あるいは 2 種以上を組み合わせる用いることができ、多官能オキセタン化合物が、硬化物の硬化性および密着性が高くなるので好ましい。

[0024] 上記オキセタン化合物 (A3) としては、市販品のものを用いることができ、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (丸善石油化学 (株) 社製) ; アロンオキセタン OXT-121、OXT-221、EXO H、POX、OXA、OXT-101、OXT-211、OXT-212 (東亜合成 (株) 社製)、エタナコール OXB P、OXT P (宇部興産 (株) 社製) 等が挙げられる。

[0025] 上記脂環式エポキシ化合物とは、飽和環に結合基を介さず直接オキシラン環が結合しているものをいう。脂環式エポキシ化合物の具体例としては、少なくとも 1 個の脂環式環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル化物またはシクロヘキセンやシクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドやシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。例えば、水素添加ビスフェノール A 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レート、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-1-メチルヘキサンカルボキシレート、

6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、プロパン-2, 2-ジイル-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、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-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシ-2-エポキシエチルシクロヘキサン、 α -ピネンオキシド、リモネンジオキシド等が挙げられる。脂環式エポキシ化合物としては、水素添加ビスフェノールA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-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートまたは3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-1-メチルヘキサンカルボキシレートが、密着性向上の観点から好ましい。

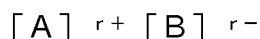
[0026] 上記脂環式エポキシ化合物としては、市販品のものを用いることができ、例えば、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2000、セロキサイド3000（（株）ダイセル社製）等が挙げられる。

[0027] 上記ビニルエーテル化合物としては、例えば、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ジビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、1

、6-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル等が挙げられる。

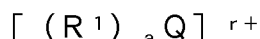
[0028] 上記カチオン重合性成分(A)において、芳香族エポキシ化合物(A1)、分子量200以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物(A2)およびオキセタン化合物(A3)、脂環式エポキシ化合物およびビニルエーテル化合物の使用割合は、カチオン重合性成分(A)とラジカル重合性成分(C)の合計100質量部に対して、芳香族エポキシ化合物(A1)30~80質量部、分子量200以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物(A2)10~30質量部、オキセタン化合物(A3)10~30質量部、脂環式エポキシ化合物0~20質量部、ビニルエーテル化合物0~20質量部であるのが、粘度、塗工性、反応性および硬化性が向上するので好ましい。

[0029] 本発明の硬化性組成物に係るカチオン重合開始剤(B)とは、エネルギー線照射または加熱によりカチオン重合を開始させる物質を放出させることが可能な化合物であればどのようなものでも差し支えないが、好ましくは、エネルギー線の照射によってルイス酸を放出するオニウム塩である複塩、またはその誘導体である。かかる化合物の代表的なものとしては、下記一般式、



で表される陽イオンと陰イオンの塩を挙げることができる。

[0030] ここで陽イオン[A]^{r+}はオニウムであることが好ましく、その構造は、例えば、下記一般式、

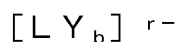


で表すことができる。

[0031] 更にここで、R¹は炭素原子数が1~60であり、炭素原子以外の原子をいくつ含んでもよい有機の基である。aは1~5なる整数である。a個のR¹は各々独立で、同一でも異なってもよい。また、少なくとも1つは、

芳香環を有する上記のような有機の基であることが好ましい。QはS, N, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, I, Br, Cl, F, N=Nからなる群から選ばれる原子あるいは原子団である。また、陽イオン $[A]^{r+}$ 中のQの原子価をqとしたとき、 $r = a - q$ なる関係が成り立つことが必要である（ただし、N=Nは原子価0として扱う）。

[0032] また、陰イオン $[B]^{r-}$ は、ハロゲン化物錯体であることが好ましく、その構造は、例えば、下記一般式、

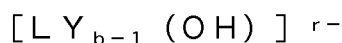


で表すことができる。

[0033] 更にここで、Lはハロゲン化物錯体の中心原子である金属または半金属（Metalloid）であり、B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ca, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co等である。Yはハロゲン原子である。bは3～7なる整数である。また、陰イオン $[B]^{r-}$ 中のLの原子価をpとしたとき、 $r = b - p$ なる関係が成り立つことが必要である。

[0034] 上記一般式の陰イオン $[LY_b]^{r-}$ の具体例としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラ（3, 5-ジフルオロ-4-メトキシフェニル）ボレート、テトラフルオロボレート（ BF_4 ）⁻、ヘキサフルオロフォスフェート（ PF_6 ）⁻、ヘキサフルオロアンチモネート（ SbF_6 ）⁻、ヘキサフルオロアルセネート（ AsF_6 ）⁻、ヘキサクロロアンチモネート（ $SbCl_6$ ）⁻等を挙げることができる。

[0035] また、陰イオン $[B]^{r-}$ は、下記一般式、



で表される構造のものも好ましく用いることができる。L, Y, bは上記と同様である。また、その他用いることのできる陰イオンとしては、過塩素酸イオン（ ClO_4 ）⁻、トリフルオロメチル亜硫酸イオン（ CF_3SO_3 ）⁻、フルオロスルホン酸イオン（ FSO_3 ）⁻、トルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン、カンファースルフォネート、ノナフロ

ロブタンスルフォネート、ヘキサデカフルオロオクタンスルフォネート、テトラアリールボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等を挙げることができる。

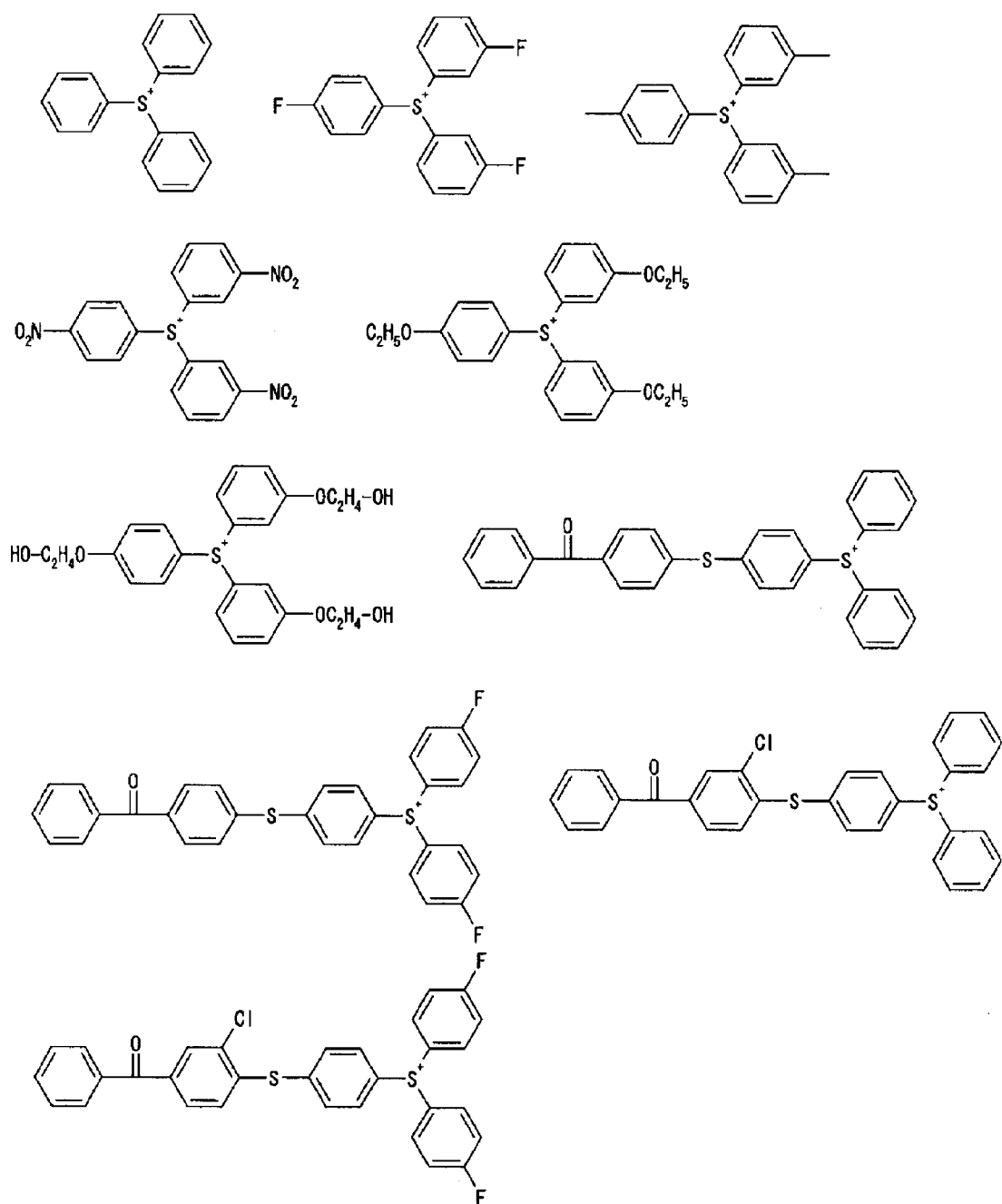
[0036] 本発明の硬化性組成物では、このようなオニウム塩の中でも、下記の（イ）～（ハ）の芳香族オニウム塩を使用することが特に有効である。これらの中から、その１種を単独で、または２種以上を混合して使用することができる。

[0037] （イ）フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、４－メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩

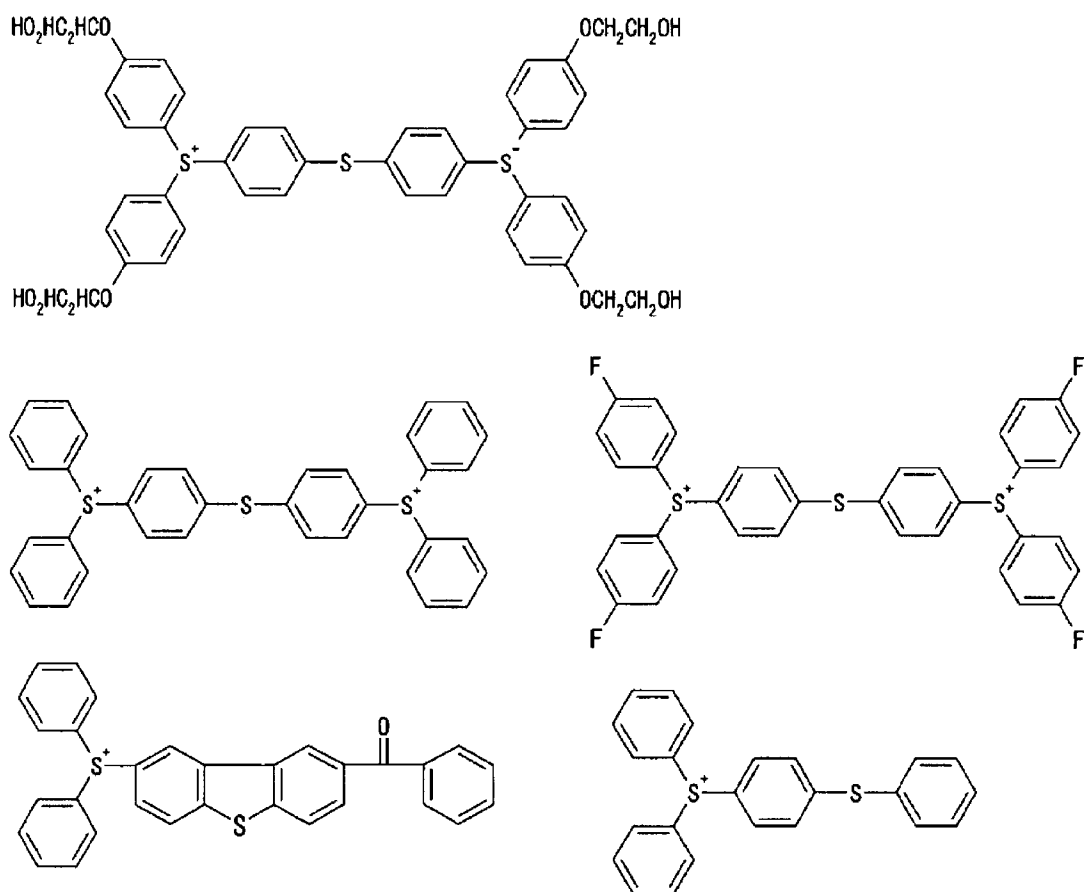
[0038] （ロ）ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ（４－メチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ（４－tert－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリルクミルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等のジアリールヨードニウム塩

[0039] （ハ）下記群Ⅰまたは群ⅠⅠで表されるスルホニウムカチオンとヘキサフルオロアンチモンイオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオン等のスルホニウム塩

[0040] <群Ⅰ>



[0041] <群 I I>

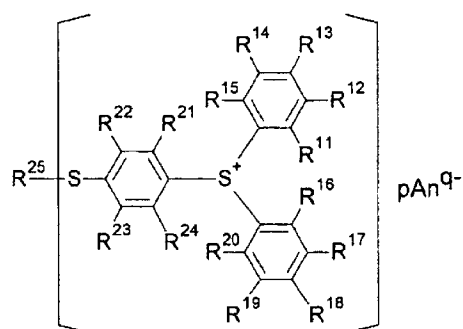


[0042] また、その他好ましいものとしては、 $(\eta^5-2, 4\text{-シクロペンタジエン-1-イル})[(1, 2, 3, 4, 5, 6-\eta)-(1\text{-メチルエチル})\text{ベンゼン}]\text{-アイアン-ヘキサフルオロホスフェート}$ 等の鉄-アレーン錯体や、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(エチルアセトナトアセタト)アルミニウム、トリス(サリチルアルデヒダト)アルミニウム等のアルミニウム錯体とトリフェニルシラノール等のシラノール類との混合物；チオフェニウム塩、チオラニウム塩、ベンジルアンモニウム、ピリジニウム塩、ヒドラジニウム塩等の塩；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキルポリアミン類；1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-3, 6-ジエチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン類；m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類；上記ポリアミン類と、フェニルグリシジルエーテル、ブチル

グリシジルエーテル、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等のグリシジルエーテル類またはカルボン酸のグリシジルエステル類等の各種エポキシ樹脂とを常法によって反応させることによって製造されるポリエポキシ付加変性物；上記有機ポリアミン類と、フタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等のカルボン酸類とを常法によって反応させることによって製造されるアミド化変性物；上記ポリアミン類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類およびフェノール、クレゾール、キシレノール、第三ブチルフェノール、レゾルシン等の核に少なくとも一個のアルデヒド化反応性場所を有するフェノール類とを常法によって反応させることによって製造されるマンニヒ化変性物；多価カルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3,8-ジメチルデカン二酸、3,7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸類；トリメリット酸、トリメシン酸、ひまし油脂肪酸の三量体等のトリカルボン酸類；ピロメリット酸等のテトラカルボン酸類等）の酸無水物；ジシアングリアミド、イミダゾール類、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、アミンイミド等を挙げることができる。

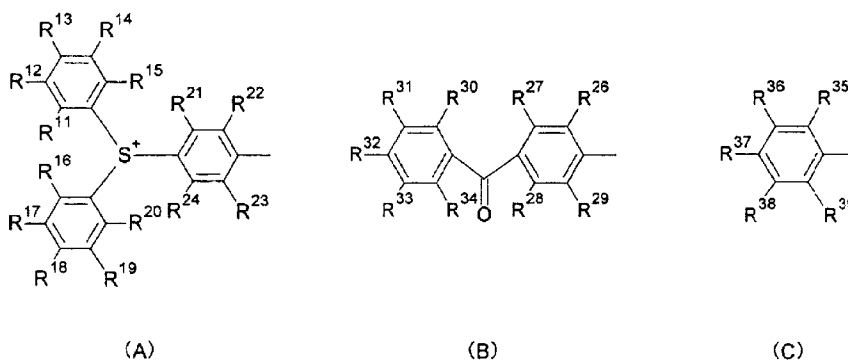
[0043] これらの中でも、実用面と光感度向上の観点から、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、鉄-アレーン錯体を用いることが好ましく、下記構造を有する芳香族スルホニウム塩を、カチオン重合開始剤（B）100質量%に対して、少なくとも0.1質量%以上含有することがさらに好ましい。

[0044]



ここで、式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基または炭素原子数2～10のエステル基を表し、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 R^{25} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基または下記化学式(A)～(C)より選択されるいずれかの置換基を表し、 An^q- は q 価の陰イオンを表し、 p は電荷を中性にする係数を表す。

[0045]



ここで、式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} および R^{39} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基または炭素原子数2～10のエステル基を表し、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～10のアルキル基を表す。

[0046] 上記一般式で表される化合物において、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、

R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸およびR³⁹で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0047] R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸およびR³⁹で表される炭素原子数1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、エチルオクチル、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、2-ブトキシエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、3-メトキシブチル、2-メチルチオエチル、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブロモメチル、ジブロモメチル、トリブロモメチル、ジフルオロエチル、トリクロロエチル、ジクロロジフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、デカフルオロペンチル、トリデカフルオロヘキシル、ペンタデカフルオロヘプチル、ヘプタデカフルオロオクチル、メトキシメチル、1, 2-エポキシエチル、メトキシエチル、メトキシエトキシメチル、メチルチオメチル、エトキシエチル、ブトキシメチル、t-ブチルチオメチル、4-ペンテニルオキシメチル、トリクロロエトキシメチル、ビス(2-クロロエトキシ)メチル、メトキシシクロヘキシル、1-(2-クロロエトキシ)エチル、1-メチルー1-メトキシエチル、エチルジチオエチル、トリメチルシリルエチル、t-ブチルジメチルシリルオキシメチル、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル、t-ブトキシカルボニルメチル、エチルオキシカルボニルメチル、エチルカルボニルメチル、t-ブトキシカルボニルメチル、アクリロイルオキシエチル、メタクリロイルオキシエチル、2-メチルー2-アダマンチルオ

キシカルボニルメチル、アセチルエチル、2-メトキシ-1-プロペニル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシブチル、4-ヒドロキシブチル、1, 2-ジヒドロキシエチル等が挙げられる。

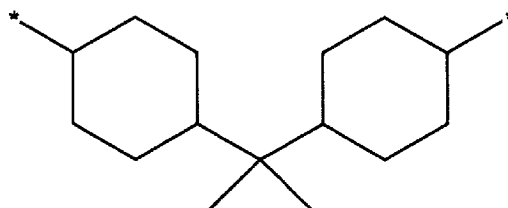
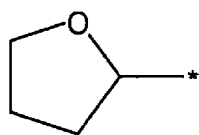
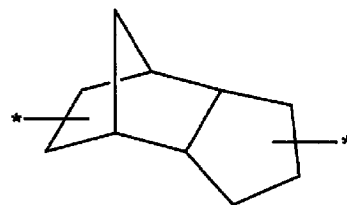
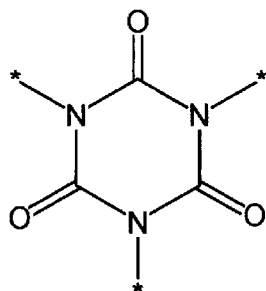
[0048] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} および R^{39} で表される炭素原子数 1～10 のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ブチルオキシ、s-ブチルオキシ、t-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、ペンチルオキシ、イソアミルオキシ、t-アミルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、シクロヘキシルメチルオキシ、テトラヒドロフラニルオキシ、テトラヒドロピラニルオキシ、2-メトキシエチルオキシ、3-メトキシプロピルオキシ、4-メトキシブチルオキシ、2-ブトキシエチルオキシ、メトキシエトキシエチルオキシ、メトキシエトキシエトキシエチルオキシ、3-メトキシブチルオキシ、2-メチルチオエチルオキシ、トリフルオロメチルオキシ等が挙げられる。

[0049] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} および R^{39} で表される炭素原子数 2～10 のエステル基としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、クロロアセチルオキシ、ジクロロアセチルオキシ、トリクロロアセチルオキシ、トリフルオロアセチルオキシ、t-ブチルカルボニルオキシ、メトキシアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。

[0050] 本発明の硬化性組成物に係るラジカル重合性成分 (C) は、エポキシ基およびエチレン性不飽和基を有する化合物 (C1) または炭素原子数 2～20 であるアルコールのアクリル酸エステルあるいは炭素原子数 2～20 であるアルコールのメタクリル酸エステル (C2) を必須成分とする。(C2) の

中でも、環状構造を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが好ましく、より好ましくは、環状構造が、下記群より選ばれる一種以上であることが好ましい。

[0051]



[0052] 上記エポキシ基およびエチレン性不飽和基を有する化合物（C 1）としては、例えば、エポキシアクリレートまたはエポキシメタクリレートを挙げることができ、具体的には、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等と、アクリル酸またはメタクリル酸とを反応させて得られるアクリレートである。これらのエポキシアクリレートまたはエポキシメタクリレートのうち、特に好ましいものは、アルコール類のグリシジルエーテルのアクリレートまたはメタクリレートである。

[0053] 上記炭素原子数 2 ～ 20 であるアルコールのアクリレートあるいは炭素原子数 2 ～ 20 であるアルコールのメタクリレート（C 2）としては、分子中に少なくとも 1 個の水酸基を持つ芳香族または脂肪族アルコール、およびそのアルキレンオキサイド付加体とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させて得られるアクリレートまたはメタクリレートが挙げられる。具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソオクチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イ

ソボニルアクリレート、ベンジルアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリメタクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス-（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス-（2-メタクリロキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。なお、これらのアクリレートまたはメタクリレートのうち、多価アルコールのポリアクリレート類または多価アルコールのポリメタクリレート類が特に好ましい。

[0054] 上記ラジカル重合性成分（C）としては、（C 1）または（C 2）以外のエネルギー線照射または加熱により活性化したラジカル重合開始剤により高

分子化または架橋反応する化合物を用いることもでき、例えばアリルウレタン化合物、不飽和ポリエステル化合物、スチレン系化合物等が挙げられる。ラジカル重合性成分（C）における、上記（C 1）成分および（C 2）成分の割合は、50質量%以上が好ましい。

[0055] 本発明の硬化性組成物に係るラジカル開始剤（D）としては特に制限はなく、公知のものを用いることができる。例えば、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物等のケトン系化合物、オキシム系化合物等を用いることができる。

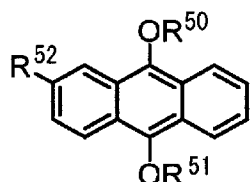
[0056] 本発明の硬化性組成物において、上記カチオン重合性成分（A）は20～90質量部、上記カチオン重合開始剤（B）が1～10質量部、好ましくは1～6質量部、上記ラジカル重合性成分（C）が1～30質量部、上記ラジカル重合開始剤（D）が0～10質量部である。上記の配合割合以外であると、硬化物の硬化性および密着性が悪くなるおそれがある。なお、カチオン重合性成分（A）と、ラジカル重合性成分（C）と、の合計は100質量部である。また、（A 1）成分は、カチオン重合性成分（A）とラジカル重合性成分（C）の合計100質量部に対して、35～50質量部である。

[0057] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、さらに、増感剤および／または増感助剤を用いることができる。増感剤は、カチオン重合開始剤（B）が示す極大吸収波長よりも長い波長に極大吸収を示し、カチオン重合開始剤（B）による重合開始反応を促進させる化合物である。また増感助剤は、増感剤の作用を一層促進させる化合物である。

[0058] 増感剤および増感助剤としては、アントラセン系化合物、ナフタレン系化合物等が挙げられる。

[0059] アントラセン系化合物としては、例えば、下記式（1）で表されるものが挙げられる。

[0060]



(1)

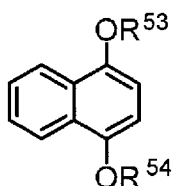
ここで、式（１）中、 R^{50} および R^{51} は、各々独立に水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基または炭素原子数２～１２のアルコキシアルキル基を表し、 R^{52} は水素原子または炭素原子数１～６のアルキル基を表す。

[0061] 上記式（１）で表されるアントラセン系化合物の具体例を挙げると、次のような化合物がある。

[0062] 例えば、９，１０－ジメトキシアントラセン、９，１０－ジエトキシアントラセン、９，１０－ジプロポキシアントラセン、９，１０－ジイソプロポキシアントラセン、９，１０－ジブトキシアントラセン、９，１０－ジペンチルオキシアントラセン、９，１０－ジヘキシルオキシアントラセン、９，１０－ビス（２－メトキシエトキシ）アントラセン、９，１０－ビス（２－エトキシエトキシ）アントラセン、９，１０－ビス（２－ブトキシエトキシ）アントラセン、９，１０－ビス（３－ブトキシプロポキシ）アントラセン、２－メチル－または２－エチル－９，１０－ジメトキシアントラセン、２－メチル－または２－エチル－９，１０－ジエトキシアントラセン、２－メチル－または２－エチル－９，１０－ジプロポキシアントラセン、２－メチル－または２－エチル－９，１０－ジイソプロポキシアントラセン、２－メチル－または２－エチル－９，１０－ジブトキシアントラセン、２－メチル－または２－エチル－９，１０－ジペンチルオキシアントラセン、２－メチル－または２－エチル－９，１０－ジヘキシルオキシアントラセン等が挙げられる。

[0063] ナフタレン系化合物としては、例えば、下記式（２）で表されるものが挙げられる。

[0064]



(2)

ここで、式（２）中、 R^{53} および R^{54} は各々独立に炭素原子数１～６のアルキル基を表す。

[0065] 上記式(2)で表されるナフタレン系化合物の具体例を挙げると、次のような化合物がある。

[0066] 例えば、4-メトキシ-1-ナフトール、4-エトキシ-1-ナフトール、4-プロポキシ-1-ナフトール、4-ブトキシ-1-ナフトール、4-ヘキシルオキシ-1-ナフトール、1,4-ジメトキシナフタレン、1-エトキシ-4-メトキシナフタレン、1,4-ジエトキシナフタレン、1,4-ジプロポキシナフタレン、1,4-ジブトキシナフタレン等が挙げられる。

[0067] 上記カチオン重合性成分(A)に対する増感剤および増感助剤の使用割合は特に限定されず、本発明の目的を阻害しない範囲内で概ね通常の使用割合で使用すればよいが、例えば、上記カチオン重合性成分(A)の100質量部に対して、増感剤および増感助剤それぞれ0.1~3質量部であるのが、硬化性向上の観点から好ましい。

[0068] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じてシランカップリング剤を用いることができる。シランカップリング剤としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等のアルキル官能性アルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン等のアルケニル官能性アルコキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性アルコキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリ

エトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ官能性アルコキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性アルコキシシラン、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド等のチタンアルコキシド類、チタンジオクチロキシビス（オクチレングリコレート）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）等のチタンキレート類、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート等のジルコニウムキレート類、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート等のジルコニウムアシレート類、メチルトリイソシアネートシラン等のイソシアネートシラン類等を用いることができる。

[0069] 上記シランカップリング剤の使用量は、特に限定されないが、通常、硬化性組成物中の固形物の全量100質量部に対して、0.01～20質量部の範囲である。

[0070] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて熱可塑性有機重合体を用いることによって、硬化物の特性を改善することもできる。熱可塑性有機重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートエチルアクリレート共重合体、メチルメタクリレートグリシジルメタクリレート共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体、グリシジル（メタ）アクリレート-ポリメチル（メタ）アクリレート共重合体、ポリビニルブチラール、セルロースエステル、ポリアクリルアミド、飽和ポリエステル等が挙げられる。

[0071] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、さらに、紫外線吸収剤や、常温では不活性であり所定の温度への加熱・光照射・酸等により保護基が脱離し、活性化されて紫外線吸収能が発現する化合物を用いることもできる。

[0072] また、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、ポリオール、無機フィラー、有機フィラー、顔料、染料等の着色剤、消泡剤、増粘剤、界面活性剤、レベリング剤、難燃剤、チクソ剤、希釈剤、可塑剤、安定剤、重合禁

止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、静電防止剤、流動調整剤、接着促進剤等の各種樹脂添加物等を添加することができる。

[0073] 本発明の硬化性組成物には、特に制限されず通常用いられる上記（A）、（B）、（C）および（D）の各成分を溶解または分散しえる溶媒を用いることができる。溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸シクロヘキシル、乳酸エチル、コハク酸ジメチル、テキサノール等のエステル系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ系溶媒；メタノール、エタノール、イソ-またはn-プロパノール、イソ-またはn-ブタノール、アミルアルコール等のアルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールモノエチルアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート（PGMEA）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エトキシエチルプロピオネート等のエーテルエステル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等のBTX系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；テレピン油、D-リモネン、ピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール#310（コスモ松山石油（株）社製）、ソルベッソ#100（エクソン化学社）等のパラフィン系溶媒；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒；プロピレンカーボネート、カルビトール系溶媒、アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、酢酸、アセトニト

リル、二硫化炭素、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は、1種または2種以上の混合溶媒として使用することができる。

[0074] 本発明の硬化性組成物は、硬化性、接着性、液保存安定性が向上するので水分量が5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがさらに好ましい。水分が多すぎると、白濁したり成分が析出したりするおそれがあるので好ましくない。

[0075] 本発明の硬化性組成物は、ロールコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段で、支持基体上に適用される。また、一旦フィルム等の支持基体上に施した後、他の支持基体上に転写することもでき、その適用方法に制限はない。

[0076] 上記支持基体の材料としては、特に制限されず通常用いられるものを使用することができ、例えば、ガラス等の無機材料；ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリイミド；ポリウレタン；エポキシ樹脂；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ－1，4－シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン－1，2－ジフェノキシエタン－4，4’－ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル等のビニル化合物；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン、ノルボルネン樹脂、シクロオレフィンポリマー（COP）等の高分子材料が挙げられる。なお、上記支持基体に、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー

放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理を行ってもよい。

[0077] 本発明の硬化性組成物をエネルギー線の照射により硬化させる方法において、エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等を挙げることができ、紫外線が経済的に最も好ましい。紫外線の光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、キセノンレーザ、メタルハライドランプ等が挙げられる。

[0078] 本発明の硬化性組成物を加熱により硬化させる方法における条件は、70～250℃で1～100分である。プレベイク（PAB；Pre applied bake）した後、加圧して、ポストベイク（PEB；Post exposure bake）してもよいし、異なる数段階の温度でベイクしてもよい。加熱条件は各成分の種類および配合割合によって異なるが、例えば、70～180℃で、オープンなら5～15分間、ホットプレートなら1～5分間である。その後、塗膜を硬化させるために180～250℃、好ましくは200～250℃で、オープンなら30～90分間、ホットプレートなら5～30分間加熱処理することによって硬化膜を得ることができる。

[0079] 本発明の硬化性組成物またはその硬化物の具体的な用途としては、接着剤、メガネ、撮像用レンズに代表される光学材料、塗料、コーティング剤、ライニング剤、インキ、レジスト、液状レジスト、印刷版、カラーテレビ、PCモニタ、携帯情報端末、デジタルカメラ、有機EL、タッチパネル等の表示素子、絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基盤、半導体装置用・LEDパッケージ用・液晶注入口用・有機EL用・光素子用・電気絶縁用・電子部品用・分離膜用等の封止剤、成形材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤、半導体用・太陽電池用等のパッシベーション膜、層間絶縁膜、保護膜、液晶表示装置のバックライトに使用されるプリズムレンズシート、プロジェクションテレビ等のスクリーンに使用されるフレネルレンズシート、レンチキュラーレンズシート等のレンズシートのレンズ部、またはこのようなシートを用いたバックライト等、マイクロレンズ等の光学レンズ、光学素子

、光コネクタ、光導波路、光学的造形用注型剤等を挙げることができる。

[0080] 表示装置としては、透明支持体に、必要に応じて下塗り層、反射防止層、偏光素子層、位相差層、複屈折率層、光散乱層、ハードコート層、潤滑層、保護層等の各層を設けたものが挙げられ、各層に本発明の硬化物からなるフィルムを用いることができる。

実施例

[0081] 以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0082] [実施例 1～9、比較例 1～5]

下記の [表 1]、[表 2] に示す配合で各成分を十分に混合して、各々実施例 1～9 の硬化性組成物および比較例 1～5 の硬化性組成物を得た。なお、実施例および比較例の配合量の単位は質量部である。

[0083] カチオン重合性成分 (A) としては下記の化合物 (A 1-1)、(A 2-1) および (A 3-1) を用いた。

化合物 (A 1-1) : ビスフェノール型ジグリシジルエーテル

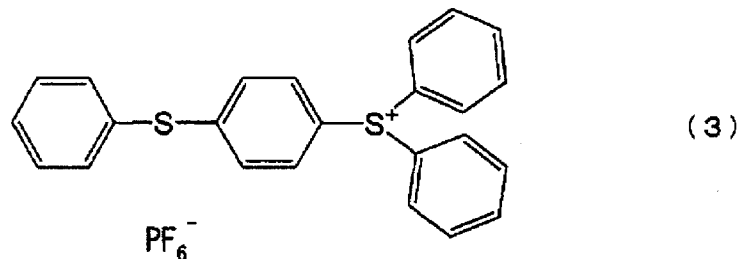
化合物 (A 2-1) : ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル

化合物 (A 3-1) : アロンオキセタン OXT-221 (東亜合成 (株) 社製)

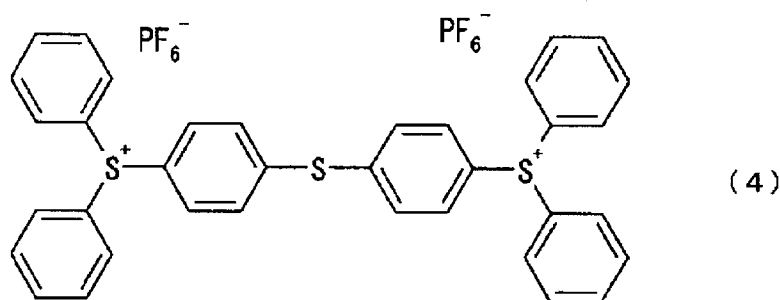
[0084] カチオン重合開始剤 (B) としては下記の化合物 (B-1) を用いた。

化合物 B-1 : 下記式 (3) で表される化合物および下記式 (4) で表される化合物の混合物のプロピレンカーボネート 50% 溶液

[0085]



[0086]



[0087] ラジカル重合性成分 (C) としては、下記の化合物を用いた。

化合物 (C 1 - 1) : エポキシエステル M - 6 0 0 A (共栄社化学 (株) 社製)

化合物 (C 1 - 2) : エポキシエステル 7 0 P A (共栄社化学 (株) 社製)

化合物 (C 1 - 3) : エポキシエステル 2 0 0 P A (共栄社化学 (株) 社製)

化合物 (C 2 - 1) : 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート

化合物 (C 2 - 2) : 4 - ヒドロキシブチルアクリレート

化合物 (C 2 - 3) : A - 9 3 0 0 S (多官能アクリレート ; 新中村化学工業 (株) 社製)

化合物 (C 2 - 4) : ビスコート # 1 5 0 (テトラヒドロフルフリルアクリレート ; 大阪有機化学工業 (株) 社製)

[0088] ラジカル重合開始剤 (D) としては、下記の化合物 (D - 1) を用いた。

化合物 (D - 1) : イルガキュア 1 8 4 (B A S F 社製)

[0089] 得られた実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 5 の各硬化性組成物について、下記の手順に従い、粘度、密着性および硬化性の評価を行った。結果を [表 1] および [表 2] に併記する。

[0090] (粘度)

得られた実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 5 の硬化性組成物のそれぞれについて、25℃における粘度を E 型粘度計で測定した。結果を [表 1] および [表 2] に併記する。

[0091] (密着性)

上記で得られた実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 5 の硬化性組成物を、一枚のコロナ処理 PMMA フィルム（住友化学株式会社：テクノロイ 1 2 5 S O O 1）にそれぞれ塗布した後、もう一枚のコロナ放電処理を施した COP（シクロオレフィンポリマー、日本ゼオン製：品番ゼオノアフィルム 1 4 - 0 6 0）フィルムとラミネーターを用いて貼り合わせ、無電極紫外光ランプを用いて $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ に相当する光を COP フィルム越しに照射して接着して試験片を得た。得られた試験片の 90 度ピール試験を行った。

[0092] （硬化性試験）

上記で得られた実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 5 の硬化性組成物を、一枚の TAC フィルム（富士フィルム：品番 FT-TD60ULP）に塗布した後、もう一枚のコロナ放電処理を施した COP（シクロオレフィンポリマー、日本ゼオン製：品番ゼオノアフィルム 1 4 - 0 6 0）フィルムとラミネーターを用いて貼り合わせ、無電極紫外光ランプを用いて $150 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ に相当する光を COP フィルム越しに照射して接着して硬化速度を評価した。照射 30 秒未満で、剥がす際に抵抗を感じる場合を○、30 秒以上でも容易にはがせる場合を×として評価した。硬化時間が短いほど、硬化性が良好なことを意味する。

[0093]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
カチオン 重合性成分(A)	A1-1	40	38.5	38.5	38.5	38.5	38.5	35
	A2-1	30	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5	23
	A3-1	20	15	15	15	15	15	15
カチオン 重合開始剤(B)	B-1	4	4	4	4	4	4	4
ラジカル 重合性成分(C)	C1-1	—	—	—	—	—	—	10
	C1-2	—	—	—	—	—	—	—
	C1-3	—	—	—	—	—	—	—
	C2-1	—	—	—	—	4	4	4
	C2-2	10	9	—	—	—	—	—
	C2-3	—	8	8	12	8	6	8
	C2-4	—	—	9	5	5	7	5
ラジカル 重合開始剤(D)	D-1	2	2	2	2	2	2	2
粘度(mPa/s)		45	55	53	85	65	55	70
密着性(N/2.5cm)		5.2	4.2	2	2	2.2	2.2	2
硬化性試験		○	○	○	○	○	○	○

[0094]

[表2]

		実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
カチオン 重合性成分(A)	A1-1	35	35	29	40	53.5	—	40
	A2-1	23	23	32	29	29.5	61	—
	A3-1	15	15	20	20	—	20	20
カチオン 重合開始剤(B)	B-1	4	4	4	4	4	4	4
ラジカル 重合性成分(C)	C1-1	—	—	—	—	—	—	—
	C1-2	10	—	—	—	—	—	—
	C1-3	—	10	—	—	—	—	—
	C2-1	4	4	—	—	—	—	29
	C2-2	—	—	9	—	9	9	—
	C2-3	8	8	—	—	—	—	—
	C2-4	5	5	—	—	—	—	—
ラジカル 重合開始剤(D)	D-1	2	2	2	—	2	2	—
粘度(mPa/s)		85	75	23	45	72	10	45
密着性(N/2.5cm)		2	2	0.8	—※	—※	0.6	—※
硬化性試験		○	○	○	×	×	×	×

※測定不能

[0095] [表1] および [表2] より、本発明の硬化性組成物は、粘性および密着性に優れることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] カチオン重合性成分（A）20～90質量部と、カチオン重合開始剤（B）1～10質量部と、ラジカル重合性成分（C）1～30質量部と、ラジカル重合開始剤（D）0～10質量部とを、前記カチオン重合性成分（A）と前記ラジカル重合性成分（C）の合計が100質量部となるように含有し、

前記カチオン重合性成分（A）が、芳香族エポキシ化合物（A1）と、分子量200以上の多価アルコールのグリシジル化物、または多価アルコールアルキレンオキサイド付加物のグリシジル化物（A2）と、オキセタン化合物（A3）と、を必須成分とし、前記芳香族エポキシ化合物（A1）が、前記カチオン重合性成分（A）と前記ラジカル重合性成分（C）の合計100質量部に対して、35～50質量部であり、

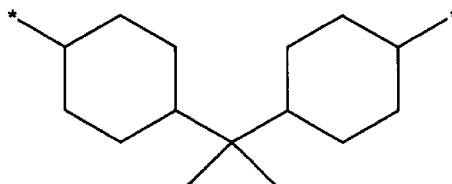
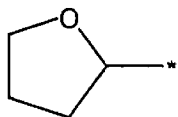
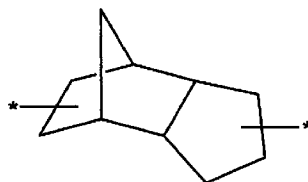
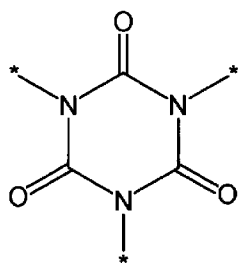
前記ラジカル重合性成分（C）が、エポキシ基およびエチレン性不飽和基を有する化合物（C1）、または炭素原子数2～20であるアルコールのアクリル酸エステルあるいは炭素原子数2～20であるアルコールのメタクリル酸エステル（C2）を必須成分とすることを特徴とする硬化性組成物。

[請求項2] 前記カチオン重合性成分（A1）が、多官能芳香族エポキシ化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

[請求項3] 前記オキセタン化合物（A3）が、多官能オキセタン化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

[請求項4] 前記炭素原子数2～20であるアルコールのアクリル酸エステルあるいは炭素原子数2～20であるアルコールのメタクリル酸エステル（C2）が、環状構造を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである請求項1記載の硬化性組成物。

[請求項5] 前記環状構造が、下記群、



より選ばれる一種以上である請求項4記載の硬化性組成物。

[請求項6] 請求項1～5のうちいずれか一項記載の硬化性組成物に、活性エネルギー線を照射することを特徴とする硬化性組成物の硬化方法。

[請求項7] 請求項1～5のうちいずれか一項記載の硬化性組成物を、加熱することを特徴とする硬化性組成物の硬化方法。

[請求項8] 請求項1～5のうちいずれか一項記載の硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08G59/22(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, C08G65/18(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/103(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)

C08L63/00, C08F2/44, C08F2/48, C08G59/22, C08G59/24, C08G59/68, C08G65/18, C08K5/00, C08K5/06, C08K5/103

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2015-143352 A (Toagosei Co., Ltd.), 06 August 2015 (06.08.2015), claims; paragraphs [0151] to [0157]; example 7 & CN 104745104 A & KR 10-2015-0075377 A	1-8
A	WO 2015/068454 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 May 2015 (14.05.2015), claims; examples 1 to 16 (Family: none)	1-8
A	JP 2015-179210 A (Fujifilm Corp.), 08 October 2015 (08.10.2015), claims; examples 1 to 13 & WO 2015/141573 A1	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 May 2017 (29.05.17)

Date of mailing of the international search report
06 June 2017 (06.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013284

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 2013-209607 A (JSR Corp.), 10 October 2013 (10.10.2013), claims; examples 1 to 24 & US 2013/0012618 A1 claims; examples & KR 10-2013-0005226 A & KR 10-2014-0021699 A	1-8
A	JP 2006-057078 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 March 2006 (02.03.2006), claims; examples 1 to 11 & US 2006/0020051 A1 claims; examples & EP 1630215 A2 & KR 10-2006-0053915 A & CN 1724587 A	1-8
A	WO 2001/022165 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 March 2001 (29.03.2001), claims; examples 1 to 24 & JP 2005-258460 A & JP 2005-292847 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08G59/22(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, C08G65/18(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/103(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 (IPC))

Int.Cl. C08L63/00, C08F2/44, C08F2/48, C08G59/22, C08G59/24, C08G59/68, C08G65/18, C08K5/00, C08K5/06, C08K5/103

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2015-143352 A (東亜合成株式会社) 2015.08.06, 【特許請求の範囲】、【0151】 - 【0157】、実施例 7 & CN 104745104 A & KR 10-2015-0075377 A	1-8
A	WO 2015/068454 A1 (積水化学工業株式会社) 2015.05.14, 請求の範囲、実施例 1-16 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2015-179210 A (富士フイルム株式会社) 2015.10.08, 【特許請求の範囲】、実施例 1-13 & WO 2015/141573 A1	1-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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

29.05.2017

国際調査報告の発送日

06.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
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)

藤代 亮

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3850

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 2013-209607 A (J S R株式会社) 2013. 10. 10, 【特許請求の範囲】，実施例 1-24 & US 2013/0012618 A1, CLAIM, EXAMPLE & KR 10-2013-0005226 A & KR 10-2014-0021699 A	1-8
A	JP 2006-057078 A (三井化学株式会社) 2006. 03. 02, 【特許請求の範囲】，実施例 1-11 & US 2006/0020051 A1, CLAIM, EXAMPLE & EP 1630215 A2 & KR 10-2006-0053915 A & CN 1724587 A	1-8
A	WO 2001/022165 A1 (日立化成工業株式会社) 2001. 03. 29, 請求の範囲，実施例 1-24 & JP 2005-258460 A & JP 2005-292847 A	1-8