

(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 12 月 6 日(06.12.2012)

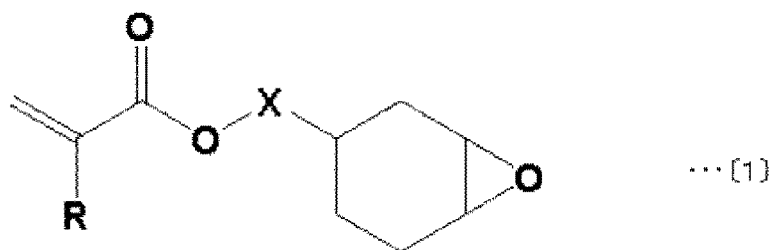


(10) 国際公開番号
WO 2012/165259 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/14 (2006.01) *C09J 4/02* (2006.01)
C08G 59/18 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063192
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 23 日(23.05.2012)
- (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 2011-121315 2011 年 5 月 31 日(31.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 慶次 (GOTO, Yoshitsugu) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 深尾 健司 (FUKAO, Kenji) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 星野 貴子 (HOSHINO, Takako) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 渡辺 淳 (WATANABE, Jun) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1030027 東京都中央区日本橋 3 丁目 1 3 番 1 1 号 油脂工業会館 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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), ユーロパ (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, 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: ENERGY-BEAM-CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: エネルギー線硬化性樹脂組成物



(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide an energy beam-curable resin composition that can achieve rapid curing. This energy beam-curable resin composition contains: (A) a compound represented by formula (1) having a (meth)acryloyl group and an alicyclic epoxy group in each molecule, the (A) compound content being greater than 65 mass parts and 100 mass parts or less per 100 weight parts in total of a polymer component comprising component (A), a component (D), and a component (E); (B) a photocationic polymerization initiator; and (C) a photoradical polymerization initiator. In the formula, R represents a hydrogen atom or a methyl group, and X represents a C₁₋₆ alkylene chain or a C₁₋₆ oxyalkylene chain.

(57) 要約: 本発明は、速硬化性を満足できるエネルギー線硬化性樹脂組成物の提供を目的とし、(A) 下記式〔1〕で表される分子内に(メタ)アクリロイル基と、脂環式エポキシ基を有する化合物を、(A)成分、(D)成分及び(E)成分からなる重合成分の総量100質量部中、65質量部を超え100質量部以下、(B)光カチオン重合開始剤、(C)光ラジカル重合開始剤を含有するエネルギー線硬化型樹脂組成物である: 式中のRは水素又はメチル基を表し、Xは炭素数1~6のアルキレン鎖又は炭素数1~6のオキシアルキレン鎖を表す。

明 細 書

発明の名称：エネルギー線硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本願発明は、エネルギー線硬化性樹脂組成物とそれを用いた接着剤及び硬化体に関する。

背景技術

[0002] 近年、部品の組み立てや、半導体素子のパッケージ等の実装には、紫外線等のエネルギー線により短時間で硬化可能なエネルギー線硬化型接着剤が適用されている。部品としては、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、タッチパネル、プロジェクター、スマートフォン、携帯電話、デジタルカメラ、デジタルムービー、LED、太陽電池等のエレクトロニクス製品が挙げられる。半導体素子としては、CCD、CMOS、フラッシュメモリー、DRAM等が挙げられる。

[0003] これらの分野で用いられるエネルギー線硬化型接着剤は、各種材料への高い接着性、及び熱、湿度、ヒートサイクル等に耐えうる高い信頼性が求められている。更に、これらの分野で用いられるエネルギー線硬化型接着剤は、洗浄工程やエッチング工程等で、接着剤がアルコール、酸、アルカリ等の薬品に曝されるため、これらの各種薬品に対する耐性、いわゆる耐薬品性を有する接着剤が求められている。

[0004] デジタルカメラ、双眼鏡及び顕微鏡等に用いられるレンズ、プリズム、フィルター等の光学素子を接着する場合、エネルギー線硬化型接着剤は、400nm～800nmの可視光域での高い透明性が求められる。

[0005] エネルギー線硬化型接着剤としては、アクリル系、エポキシ系、エン・チオール系等の接着剤が上市されている。アクリル系やエン・チオール系の接着剤は速硬化性、接着性に優れるが、耐薬品性が劣るという課題がある。エポキシ系の接着剤は耐薬品性、接着性に優れるが、速硬化性が劣るという課題がある。

[0006] 上述のようなアクリル系の課題とエポキシ系の課題を両立する手段として、アクリル化合物とエポキシ化合物とを有する樹脂組成物（特許文献１～３）や、アクリル基とエポキシ基を同一分子内に有する化合物及び樹脂組成物（特許文献４～８）が開示されている。しかしながら、これらの公知の樹脂組成物は上述の接着剤に要求される速硬化性、接着性、耐薬品性を満足するものではなかった。本発明の場合、特許文献７とは、（Ａ）成分の量が異なる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献１：特開平１１－３５８４６号公報
特許文献２：特開２００６－２３３００９号公報
特許文献３：特開２００８－２６０８７９号公報
特許文献４：特開２００３－５５３６２号公報
特許文献５：特開２００８－８８１６７号公報
特許文献６：特許第４０９５３８０号公報
特許文献７：特開２００８－２６０８７９号公報
特許文献８：特開２０１０－２４８５００号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、速やかな硬化性を有するエネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。

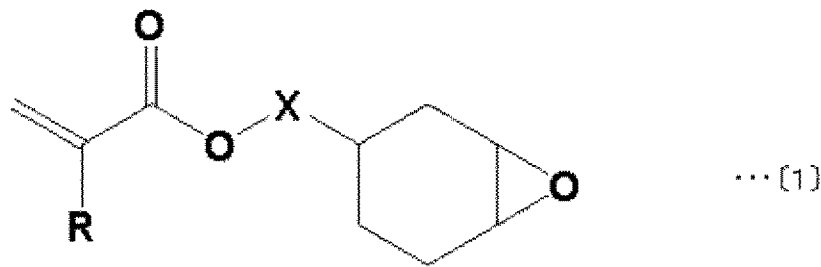
課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の（１）～（７）の態様を包含する。

（１）（Ａ）下記式〔１〕で表される分子内に（メタ）アクリロイル基と、脂環式エポキシ基を有する化合物

[0010]

[化1]



[0011] (式中のRは水素又はメチル基を表し、Xは炭素数1～6のアルキレン鎖又は炭素数1～6のオキソアルキレン鎖を表す。)を、(A)成分、(D)成分及び(E)成分からなる重合成分の総量100質量部中、65質量部を超え100質量部以下

(B) 光カチオン重合開始剤

(C) 光ラジカル重合開始剤

を含有するエネルギー線硬化型樹脂組成物。

(2) (D) 分子内に2つ以上のエポキシ基を有するオリゴマーを含有する(1)に記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物。

(3) (D) 分子内に2つ以上のエポキシ基を有するオリゴマーの分子量が、350～100,000である(2)に記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物。

(4) (E) (A) および(B) 以外のカチオン重合性単量体を含有する(1)に記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物。

(5) (1)～(4)のいずれかに記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物からなる接着剤。

(6) (1)～(4)のいずれかに記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物が硬化してなる硬化体。

(7) (1)～(4)のいずれかに記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物を用いる接合体。

発明の効果

[0012] 上記構成からなるエネルギー線硬化性樹脂組成物は、例えば、速硬化性を満足することができる。

発明を実施するための形態

[0013] <用語の説明>

本明細書において、エネルギー線硬化性樹脂組成物とは、エネルギー線を照射することによって硬化させることができる樹脂組成物を意味する。ここで、エネルギー線とは、紫外線、可視光線等に代表されるエネルギー線を意味する。

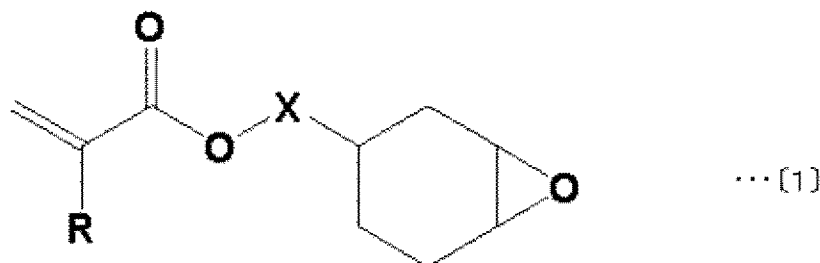
[0014] 本明細書において、分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

[0015] 本明細書において、特記しない限り、質量部とは、重合成分の総量100質量部中の質量部を意味する。ここで、重合成分とは、（A）成分、必要に応じて使用する（D）成分、必要に応じて使用する（E）成分をいう。

[0016] 本実施形態に係るエネルギー線硬化性樹脂組成物の成分について説明する。

[0017] 本実施形態に係るエネルギー線硬化性樹脂組成物は、（A）成分として下記式〔1〕で表される分子内に（メタ）アクリロイル基と、脂環式エポキシ基を有する化合物を必須成分とする。

[0018] [化2]

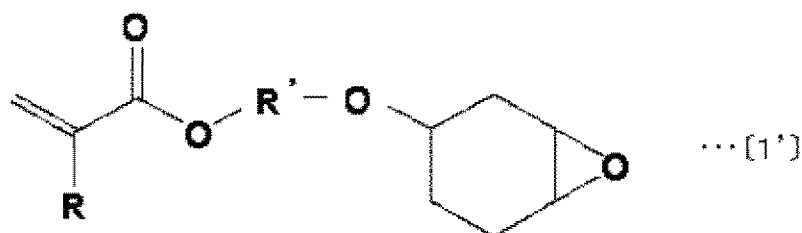


[0019] （式中のRは水素又はメチル基を表し、Xは炭素数1～6のアルキル鎖又は炭素数1～6のオキシアルキレン鎖を表す。）

オキシアルキレン鎖としては、 $-R'-O-$ が挙げられる。ここで、 R' は炭素数1～6のアルキレンをいう。オキシアルキレン鎖が $-R'-O-$ で

ある場合、式〔１〕は下記式〔１'〕で表される。

[0020] [化3]



[0021] 本発明に用いられる（Ａ）成分としては、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルブチル（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートが、耐薬品性に優れている点で、好ましい。

[0022] （Ａ）成分は、（Ａ）成分、（Ｄ）成分及び（Ｅ）成分からなる重合成分の総量１００質量部中、６５質量部を超え１００質量部以下の割合で含有させることが好ましい。この範囲にあれば硬化性が悪くなることもないし、接着性や耐薬品性も低下しない。特に硬化性と接着性、耐薬品性の点で、７０質量部以上９５質量部以下がより好ましい。

[0023] 本実施形態に係るエネルギー線硬化性樹脂組成物は、（Ｂ）成分として光カチオン重合開始剤を必須成分とする。（Ｂ）成分の光カチオン重合開始剤は、エネルギー線を照射することによりカチオン種が発生する化合物であれば、特に制限されない。

[0024] 本発明に用いられる（Ｂ）成分の光カチオン重合開始剤としては、アリールスルホニウム塩誘導体（例えば、ダウケミカル社製のサイラキュアＵＶＩー６９９０、サイラキュアＵＶＩー６９７４、旭電化工業社製のアデカオプト

マーSP-150、アデカオプトマーSP-152、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-172、サンアプロ社製のCPI-100P、CPI-101A、CPI-200K、CPI-210S、ダブルボンド社製チバキュアー1190、チバジャパン社製のCGI*TPS C1、GSID26-1等)、アリールヨードニウム塩誘導体(例えば、チバスペシャリティーケミカルズ社製のイルガキュアー250、チバジャパン社製のCGI*BB1 C1、ローディア・ジャパン社製のRP-2074)、アレソニオン錯体誘導体、ジアゾニウム塩誘導体、トリアジン系開始剤及びその他のハロゲン化物等の酸発生剤が挙げられる。光カチオン重合開始剤は、1種又は2種以上を選択して任意の割合で使用してもよい。光カチオン重合開始剤のカチオン種としては、オニウムカチオンが好ましい。オニウムカチオンとしては、アリールスルホニウム塩誘導体、アリールヨードニウム塩誘導体等が挙げられる。光カチオン重合開始剤のアニオン種としては、ホウ素化合物、リン化合物、アンチモン化合物、ヒ素化合物、アルキルスルホン酸化合物等のハロゲン化物等が挙げられる。これらの中では、アリールスルホニウム塩誘導体が、硬化性に優れている点で、好ましい。

[0025] (B)成分の光カチオン重合開始剤は、(A)成分、(D)成分及び(E)成分からなる重合成分の総量100質量部に対して、0.1~10質量部の割合で含有させることが好ましい。この範囲にあれば硬化性が悪くなることもないし、接着性や耐薬品性も低下しない。特に硬化性と接着性、耐薬品性の点で、(B)成分の光カチオン重合開始剤の使用量は、0.3~5質量部がより好ましく、0.5~3質量部が最も好ましい。

[0026] 本実施形態に係るエネルギー線硬化性樹脂組成物は、(C)成分として光ラジカル重合開始剤を必須成分とする。(C)成分の光ラジカル重合開始剤は、エネルギー線を照射することによりラジカルが発生する化合物であれば、特に制限されない。

[0027] 本発明に用いられる(C)成分の光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、2,2-ジエ

トキシアセトフェノン、ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、カンファークノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、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)-1-ブタノン-1、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等が挙げられる。これらの中では、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン等の α -ヒドロキシアセトフェノン類からなる1種以上が、硬化性に優れる点で、好ましい。これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0028] (C) 成分の光ラジカル重合開始剤は、(A) 成分、(D) 成分及び(E) 成分からなる重合成分の総量100質量部に対して、0.1~10質量部の割合で含有させることが好ましい。この範囲にあれば硬化性が悪くなることもないし、接着性や耐薬品性も低下しない。特に硬化性と接着性、耐薬品性の点で、(C) 成分の光ラジカル重合開始剤の使用量は、0.5~5質量部

がより好ましく、1～3質量部が最も好ましい。

[0029] 本発明の樹脂組成物には、各種光増感剤を併用してもよい。光増感剤とは、エネルギー線を吸収して、光カチオン重合開始剤や光ラジカル重合開始剤からカチオンやラジカルを効率よく発生させる化合物をいう。

[0030] 本発明に用いられる光増感剤としては、特に限定されないが、ベンゾフェノン誘導体、フェノチアジン誘導体、フェニルケトン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ナフタセン誘導体、クリセン誘導体、ペリレン誘導体、ペンタセン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントゲン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントゲン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、トリアリルメタン誘導体、フタロシアニン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、有機ルテニウム錯体等が挙げられる。

[0031] 光増感剤は、重合成分の総量100質量部に対して、0.1～5質量部の割合で含有させることが好ましく、この範囲にあれば接着性や耐薬品性も低下しない。特に硬化性と接着性、耐薬品性の点で、光増感剤の使用量は、0.3～3質量部がより好ましく、0.5～2質量部が最も好ましい。

[0032] 本実施形態に係るエネルギー線硬化性樹脂組成物は、(D)成分として分子内に1つ以上のエポキシ基を有するオリゴマーを含有することが好ましい。

[0033] 本発明に用いられる(D)成分の分子内に1つ以上のエポキシ基を有するオリゴマーとしては、芳香族系、脂肪族系、脂環系のオリゴマーが挙げられる。芳香族系としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、これらの変性物等が挙げられる。脂肪族系としては、エポキシ化変性ポリブタジエン、エポキシ化変性ポリイ

ソブレン等のエポキシ化変性ポリオレフィン、ポリエチレングリコール付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。脂環系としては、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物や、上述の芳香族系エポキシ樹脂の水素添加物が挙げられる。これらの中では、エポキシ化変性ポリブタジエン、エポキシ化変性ポリイソブレン、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物からなる1種以上が、耐薬品性に優れる点で、好ましく、エポキシ化変性ポリブタジエンがより好ましい。

[0034] ポリブタジエンのミクロ構造については特に制限はなく、1, 4-*c i s*体ユニット割合の少ない*l o w - c i s*ポリブタジエン骨格、1, 4-*c i s*体ユニット割合の多い*h i g h - c i s*ポリブタジエン骨格、1, 2-ポリブタジエン骨格を示す1, 2-*c i s*体等いずれでも構わない。これらの1種以上を混合しても良い。

[0035] (D)成分の分子内に1つ以上のエポキシ基を有するオリゴマーの分子量は、350~100,000が好ましく、500~50,000がより好ましく、2,000~20,000が最も好ましい。分子量が350以上であれば耐薬品性が低下することなく、100,000以下であれば硬化性が低下することもない。

[0036] 尚、ここで言う分子量とは、数平均分子量をいい、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算の数平均分子量をいう。

[0037] (D)成分の分子内に1つ以上のエポキシ基を有するオリゴマーは、速硬化性、接着性、耐薬品性のバランスを考慮した場合、(A)成分、(D)成分及び(E)成分からなる重合成分の総量100質量部中、5~35質量部が好ましく、10~30質量部がより好ましい。

[0038] 本実施形態に係るエネルギー線硬化性樹脂組成物は、目的の物性を損なわな

い範囲で、(E)成分として(A)および(B)成分以外のカチオン重合性単量体を含有することができる。

[0039] 本発明に用いられる(E)成分である(A)および(B)成分以外のカチオン重合性単量体としては、環状エーテル単量体、環状チオエーテル単量体、カチオン重合性ビニル単量体等が挙げられる。環状エーテル単量体としては、エポキシ、オキセタン等の単量体が挙げられる。チオエーテル単量体としては、イソブチレンスルフィド等が挙げられる。

[0040] カチオン重合性ビニル単量体としては、ビニルエーテル、ビニルアミン、スチレン等が挙げられる。これらの単量体若しくは誘導体は、単独又は2種類以上を選択して使用してもよい。

[0041] 環状エーテル単量体としては、特に限定されないが、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-(エポキシエチル)-3, 4-エポキシシクロヘキサン、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル、4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸=(3-エチルオキセタン-3-イル)メチル、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、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、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン等が挙げられる。オキセタンとは、分子内に1つ以上のオキセタニル基を有する単量体をいう。

[0042] ビニルエーテル単量体としては、特に限定されないが、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビ

ニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒドロキシノニルモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、 α -プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0043] ビニルアミン単量体としては、特に限定されないが、*N*-ビニルジメチルアミン、*N*-ビニルエチルブチルアミン、*N*-ビニルジフェニルアミン、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニルアセトアミド化合物等が挙げられる。

[0044] (E) 成分である (A) および (B) 成分以外のカチオン重合性単量体の中では、環状エーテル単量体が好ましく、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチルー3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、ジ(1-エチルー3-オキセタニル)メチルエーテルからなる1種以上が好ましい。

[0045] (E) 成分である (A) および (B) 成分以外のカチオン重合性単量体は、速硬化性、接着性、耐薬品性のバランスを考慮した場合、(A) 成分、(D) 成分及び (E) 成分からなる重合成分の総量100質量部中、5~35質量部が好ましく、10~30質量部がより好ましい。

[0046] 本発明では、酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤とキノン系酸化防止剤からなる群のうちの1種又は2種以上を含有することができる。

[0047] 本発明では、ホスフィンオキサイド誘導体を使用しても良い。

[0048] 本発明では、フィラー（無機充填剤）を更に含有していてもよい。

[0049] 本実施形態の目的を損なわない範囲で、アクリルゴム、ウレタンゴム等の各種エラストマー、メタクリル酸メチルーブタジエンスチレン系グラフト共

重合体やアクリロニトリルブタジエンスチレン系グラフト共重合体等のグラフト共重合体、溶剤、増量材、補強材、可塑剤、増粘剤、染料、顔料、難燃剤及び界面活性剤等の添加剤が含有しても良い。

[0050] 本発明では、シランカップリング剤を任意の割合で、1種又は2種以上を含有することができる。

[0051] 上記構成からなるエネルギー線硬化性樹脂組成物は、エネルギー線の照射により硬化させ、硬化体としてもよい。

[0052] 上記構成からなるエネルギー線硬化性樹脂組成物は接着剤として用いてもよい。この接着剤は、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、タッチパネル、プロジェクター、スマートフォン、携帯電話、デジタルカメラ、デジタルムービー、LED、太陽電池、リチウムイオン電池等のエレクトロニクス製品の部品の組み立てや、CCD、CMOS、フラッシュメモリー、DRAM等の半導体素子のパッケージ等の実装に好適に用いることができる。更には工芸ガラスの台座、皿の固定用途、2個以上のレンズやプリズム、カメラ、双眼鏡及び顕微鏡等に用いられる光学素子の接着においても好適な接着剤となる。

[0053] 本実施形態に係るエネルギー線硬化性樹脂組成物の製造方法については、上記の材料を十分に混合できれば特に制限はない。材料の混合方法としては、特に限定されないが、プロペラの回転に伴う攪拌力を利用する攪拌法、自転公転による遊星式攪拌機等の通常の分散機を利用する方法等が挙げられる。これらの混合方法は、低コストで、安定した混合を行えるので好ましい。

[0054] 上記の混合を行った後、下記の光源を用いたエネルギー線の照射により、エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化を行ってもよい。

[0055] 本実施形態において、エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化、接着に用いられる光源としては、特に限定されないが、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ（インジウム等を含有する）、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、キセノンエキシマランプ、キセノンフラッシュランプ、ライトエミッティングダ

イオード（以下、LEDという）等が挙げられる。これらの光源は、それぞれの光重合開始剤の反応波長に対応したエネルギー線の照射を効率よく行える点で、好ましい。

[0056] 上記光源は、各々放射波長、エネルギー分布が異なる。そのため、上記光源は光重合開始剤の反応波長等により適宜選択される。又、自然光（太陽光）も反応開始光源になり得る。

[0057] 上記光源は、直接照射、反射鏡等による集光照射、ファイバー等による集光照射を行ってもよい。低波長カットフィルター、熱線カットフィルター、コールドミラー等も用いることもできる。

[0058] 上記構成からなるエネルギー線硬化性樹脂組成物は、硬化性、接着性、耐薬品性に優れたエネルギー線硬化性樹脂組成物とそれを用いた接着剤を提供できる。

実施例

[0059] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0060] 実施例では、以下の化合物を使用した。

（A）成分として下記を用いた。

（A-1）3，4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（ダイセル化学工業社「サイクロマーM-100」）

（A-2）3，4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（ダイセル化学工業社「サイクロマーA-200」）

[0061] （B）成分の光カチオン重合開始剤として下記を用いた。

（B-1）芳香族スルホニウムSbF₆塩（アデカ社製「アデカオプトマーSP-170」）

（B-2）芳香族スルホニウムPF₆塩（アデカ社製「アデカオプトマーSP-150」）

[0062] （C）成分の光ラジカル重合開始剤として下記を用いた。

（C-1）2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オ

ン（チバジャパン社製「ダロキュア 1 1 7 3」）

（C-2）1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバジャパン社製「イルガキュア-1 8 4」）

（C-3）2-ヒドロキシ-1- {4- [4- (2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル] フェニル} -2-メチルプロパン-1-オン（チバジャパン社製「イルガキュア-1 2 7」）

[0063] （D）成分のエポキシ基を有するオリゴマーとして下記を用いた。

（D-1）ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（アデカ社製「アデカオプトマー KRM-2 4 1 0」 分子量：4 0 0）

（D-2）ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（アデカ社製「アデカオプトマー KRM-2 4 9 0」 分子量：3 8 0）

（D-3）水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（三菱化学社製「YX-8 0 0 0」 分子量：4 1 0）

（D-4）2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの 1, 2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物（ダイセル化学工業社製「EHPE-3 1 5 0」 分子量：2, 4 0 0）

（D-5）エポキシ化ポリブタジエン（1）（アデカ社製「BF-1 0 0 0」 分子量：4, 3 0 0 ミクロ構造：1, 2-ポリブタジエン）

（D-6）エポキシ化ポリブタジエン（2）（日本曹達社製「JP-2 0 0」 分子量：6, 4 0 0 ミクロ構造：1, 2-ポリブタジエン）

（D-7）エポキシ化ポリブタジエン（3）（ダイセル化学工業社製「BP-3 6 0 0」 分子量：1 9, 3 0 0 ミクロ構造：1, 2-体／1, 4-*c i s* 体／1, 4-*t r a n s* 体=4 0 m o l %／4 0 m o l %／2 0 m o l %の共重合体）

（D-8）エポキシ化ポリブタジエンとスチレンの共重合体（ダイセル化学工業社製「エポフレンドシリーズ」 分子量：2 0, 0 0 0 を超える）

[0064] （E）成分である（A）および（B）成分以外のカチオン重合性単量体として下記を使用した。

(E-1) 3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート (ダイセル化学社製「セロキサイド2021P」)

(E-2) ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル (東亜合成社「OXT221」)

(E-3) 4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリシジルエーテル (日本化成社「ヒッタイトG」)

[0065] (実施例1～16、比較例1～6)

表1～表4に示す種類の原材料を、表1～表4に示す組成割合(単位は質量部)で混合し、樹脂組成物を調製し、後述の評価を実施した。各種評価結果を表1～表4に示す。特記しない限り、23℃、湿度50%の環境下で実施した。

[0066]

[表1]

表1

記号	化学名	原材料名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(A-1)	3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート		100	100	100	70	70	70
(B-1)	芳香族スルホニウムSbF ₆ 塩		1	1		1	1	1
(B-2)	芳香族スルホニウムPF ₆ 塩				1			
(C-1)	2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン		2			2	2	2
(C-2)	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン			2				
(C-3)	2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン				2			
(D-1)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂					30		
(D-2)	ビスフェノールF型エポキシ樹脂						30	
(D-3)	水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂							30
(D-4)	2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物							
(D-5)	エポキシ化ポリブタジエン(1)							
(D-6)	エポキシ化ポリブタジエン(2)							
(D-7)	エポキシ化ポリブタジエン(3)							
(D-8)	エポキシ化ポリブタジエン-スチレン共重合体							
(E-1)	3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート							
(E-2)	ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル							
(E-3)	4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリジルエーテル							
	合計		103.00	103.00	103.00	103.00	103.00	103.00
光硬化性評価	UV照射開始後、貯蔵剛性率G'が 1.00×10^4 になる時間(秒)		10	25	30	15	15	15
固着時間(秒)	(照射強度150mW/cm ²)		5	12	15	6	6	7
引張剪断接着強さ(MPa)	照射強度150mW/cm ² (365nm)		10.6	11.3	9.9	17.3	18.1	15.2
分光透過率	405nm		98	98	98	90	90	95
(%)	550nm		100	100	100	98	98	99
耐薬品性評価	質量変化率(%) 溶剤:アセトン		0.02	0.13	0.71	1.93	1.89	1.94

[0067] [表2]

表2

記号	化学名	原材料名	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
(A-1)	3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート		70	70	70	70	70	95
(B-1)	芳香族スルホニウムSbF ₆ 塩		1	1	1	1	1	1
(B-2)	芳香族スルホニウムPF ₆ 塩							
(C-1)	2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン		2	2	2	2	2	2
(C-2)	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル							
(C-3)	2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル-2-メチル-プロパン-1-オン							
(D-1)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂							
(D-2)	ビスフェノールF型エポキシ樹脂							
(D-3)	水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂							
(D-4)	2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物		30					
(D-5)	エポキシ化ポリブタジエン(1)			30				
(D-6)	エポキシ化ポリブタジエン(2)				30			
(D-7)	エポキシ化ポリブタジエン(3)					30		
(D-8)	エポキシ化ポリブタジエン-スチレン共重合体						30	5
(E-1)	3, 4-エポキシシクロヘキセルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート							
(E-2)	ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル							
(E-3)	4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリシジルエーテル							
合計			103.00	103.00	103.00	103.00	103.00	103.00
光硬化性評価	UV照射開始後、貯蔵剛性率G'が 1.00×10^4 になる時間(秒)		15	15	15	15	150	30
固着時間(秒)	(照射強度: 150mW/cm ²)		7	6	6	6	76	15
引張剪断接着強さ(MPa)	照射強度: 150mW/cm ² (365nm)		16.2	17.4	15.3	14.6	13.5	12.0
分光透過率	405nm		98	99	99	99	90	97
(%)	550nm		100	100	100	100	98	100
耐薬品性評価	質量変化率(%) 溶剤: アセトン		0.03	0.07	0.08	0.10	1.87	0.51

[0068] [表3]

表3

原材料名		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
記号	化学名				
(A-1)	3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート	90	70	70	
(A-2)	3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート				100
(B-1)	芳香族スルホニウムSbF ₆ 塩	1	1	1	1
(B-2)	芳香族スルホニウムPF ₆ 塩				
(C-1)	2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン	2	2	2	2
(C-2)	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン				
(C-3)	2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン				
(D-1)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂				
(D-2)	ビスフェノールF型エポキシ樹脂				
(D-3)	水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂				
(D-4)	2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物				
(D-5)	エポキシ化ポリブタジエン(1)				
(D-6)	エポキシ化ポリブタジエン(2)				
(D-7)	エポキシ化ポリブタジエン(3)				
(D-8)	エポキシ化ポリブタジエン-スチレン共重合体	10			
(E-1)	3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート		30		
(E-2)	ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル			30	
(E-3)	4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリシジルエーテル				
合計		103.00	103.00	103.00	103.00
光硬化性評価	UV照射開始後、貯蔵剛性率G'が 1.00×10^4 になる時間(秒)	75	10	10	9
固着時間(秒)	照射強度: 150mW/cm ² (365nm)	70	5	3	4
引張剪断接着強さ(MPa)	照射強度: 150mW/cm ² (365nm)	12.4	11.7	11.5	11.2
分光透過率(%)	405nm	95	98	98	98
	550nm	99	100	100	100
耐薬品性評価	質量変化率(%) 溶剤: アセトン	0.96	0.01	0.07	0.49

[0069]

[表4]

表4

記号	化学名	原材料名	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A-1)	3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート			70	100			65
(B-1)	芳香族スルホニウムSbF ₆ 塩		1	1		1	1	1
(B-2)	芳香族スルホニウムPF ₆ 塩							
(C-1)	2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン		2		2	2	2	2
(C-2)	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン							
(C-3)	2-ヒドロキシ-1-[4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル)フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン							
(D-1)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂							
(D-2)	ビスフェノールF型エポキシ樹脂							
(D-3)	水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂							
(D-4)	2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物							
(D-5)	エポキシ化ポリブタジエン(1)							
(D-6)	エポキシ化ポリブタジエン(2)	100						
(D-7)	エポキシ化ポリブタジエン(3)							
(D-8)	エポキシ化ポリブタジエン-スチレン共重合体							35
(E-1)	3,4-エポキシシクロヘキセルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート			30		100		
(E-2)	ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル							
(E-3)	4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリシジルエーテル						100	
合計			103.00	101.00	102.00	103.00	103.00	103.00
光硬化性評価	UV照射開始後、貯蔵剛性率G'が 1.00×10^4 になる時間(秒)		>200	>200	>200	>200	>200	>200
固着時間(秒)	(照射強度150mW/cm ²)							
引張剪断接着強さ(MPa)	照射強度150mW/cm ² (365nm)		120以上	120以上	120以上	120以上	120以上	120以上
分光透過率(%)	405nm		11.1	0.1以下	12.3	22	8.9	15.2
	550nm		96	98	98	97	94	86
耐薬品性評価	質量変化率(%) 溶剤:アセトン		98	100	100	100	99	96
			4.47	20以上	2.69	0.40	13.20	2.11

[0070] [光硬化性評価]

レオメーター（アートンパール社製「MCR-301」）ではUV照射下の剛性率を測定することができる。測定は、調製した樹脂組成物を直径8mmの円形のプレートで両面から挟み、該樹脂組成物にUV（365nmの照度：150mW/cm²）を照射しながら25℃（±0.5℃）、周波数10Hzで行った。UV照射開始後200秒までに、貯蔵剛性率G'が1.00×10⁴以上に増加したものを「合格（Good）」とし、硬化性が良好と判断した。

[0071] [固着時間の評価]

ガラス試験片（商品名「耐熱パイレックス（登録商標）ガラス」、25mm×25mm×2.0mm）上に、直径8mm、厚さ80μmになるように樹脂組成物を塗布した後、2枚目のガラス試験片を張り合わせ、UV照射器（365nmの照度：150mW/cm²、ウシオ電機社製「SP-7（水銀キセノンランプ搭載UV硬化装置）」）によりUV光を照射し、2枚のガラス試験片が動かなくなる時間を測定し、固着時間とした。尚、測定時間は最大で120秒までとした。

[0072] [引張剪断接着強さの評価]

引張剪断接着強さ：JIS K 6850に従い測定した。具体的には被着材とした耐熱ガラス（商品名「耐熱パイレックス（登録商標）ガラス」、25mm×25mm×2.0mm）を用いて、接着部位を直径8mmの円形として、作製した該樹脂組成物にて、2枚の耐熱ガラスを張り合わせ、UV照射器を使用し、積算光量3,000mJ/cm²（365nmの照度：150mW/cm²、ウシオ電機社製「SP-7（水銀キセノンランプ搭載UV硬化装置）」）の条件にて硬化させ、試験片を作製した。作製した試験片は、23℃、湿度50%の環境で、引張試験機を使用して、引張剪断接着強さを測定した。

[0073] [分光透過率の評価]

ガラス試験片（商品名「耐熱パイレックス（登録商標）ガラス」、25mm

× 25 mm × 2.0 mm) 上に、直径 20 mm、厚さ 80 μm になるように樹脂組成物を塗布した後、2 枚目のガラス試験片を張り合わせ、UV 照射器 (365 nm の照度: 150 mW/cm²、ウシオ電機社製「SP-7 (水銀キセノンランプ搭載 UV 硬化装置)」) により UV 光を照射し、試験片を作成した。作成した試験片の波長 405 nm と 500 nm の分光透過率を紫外可視分光スペクトルメーター (島津製作所社製「UV-2550」) を用いて測定した。尚、リファレンスには純水を用いた。

[0074] [耐薬品性の評価]

UV 照射器を使用し、4,000 mJ/cm² (365 nm の照度: 150 mW/cm²、フュージョン社製「ベルトコンベア式無電極放電ランプ (ダブル: メタルハライドランプ)」) の条件にて 25 mm × 25 mm × 2.0 mm の形状の硬化物を作製し、作製した硬化物をアセトン中に 23℃ の環境下で 4 時間浸漬し、浸漬前後での質量の変化率 (%) を測定した。質量の変化率が低いもの程、耐薬品性に優れるものとして評価した。

[0075] 表 1～4 に示した結果から以下のことが判る。本発明は、速やかな硬化性を有する。更に、本発明は、高接着性、耐薬品性も有する。(A) 成分が 65 質量部以下だと、本発明の効果が得られない (実施例 11 と比較例 6 の対比)。(D) 成分を使用した場合、接着強さ等が向上する (実施例 12 と実施例 1～3 の対比)。(D) 成分を使用した場合、(E) 成分を使用した場合よりも、接着強さ性等が向上する (実施例 4～11 と実施例 14～15 の対比)。

さらに本発明は 405 nm で 90% 以上、550 nm で 98% 以上の透過率を示すことから可視光域で優れた透明性を有することが判る。

産業上の利用可能性

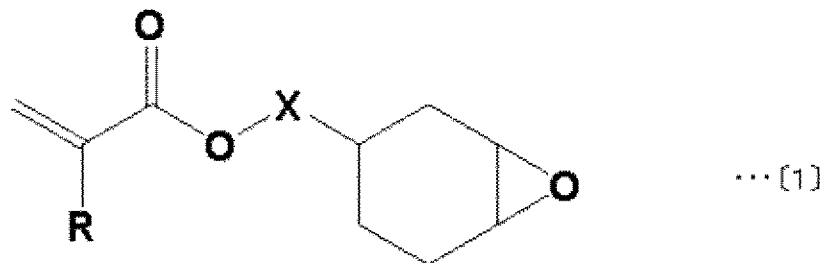
[0076] 以上のように、本発明によれば、速やかな硬化性を有し、そして、高接着性、耐薬品性を有するエネルギー線硬化性樹脂組成物とそれを用いた接着剤を提供できるため、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、タッチパネル、プロジェクター、スマートフォン、携帯電話、デジタルカメラ、

デジタルムービー、LED、太陽電池、リチウムイオン電池等のエレクトロニクス製品の部品の組み立てや、CCD、CMOS、フラッシュメモリー、DRAM等の半導体素子のパッケージ等の実装に好適に用いることができる。更には工芸ガラスの台座、皿の固定用途、2個以上のレンズやプリズム、カメラ、双眼鏡及び顕微鏡等に用いられる光学素子の接着においても好適な接着剤となる。

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記式〔1〕で表される分子内に(メタ)アクリロイル基と、脂環式エポキシ基を有する化合物

[化1]



(式中のRは水素又はメチル基を表し、Xは炭素数1～6のアルキレン鎖又は炭素数1～6のオキシアリレン鎖を表す。)を、(A)成分、(D)成分及び(E)成分からなる重合成分の総量100質量部中、65質量部を超え100質量部以下

(B) 光カチオン重合開始剤

(C) 光ラジカル重合開始剤

を含有するエネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項2] (D) 分子内に2つ以上のエポキシ基を有するオリゴマーを含有する請求項1に記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物。

[請求項3] (D) 分子内に2つ以上のエポキシ基を有するオリゴマーの分子量が、350～100,000である請求項2に記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物。

[請求項4] (E) (A) および(B) 以外のカチオン重合性単量体を含有する請求項1に記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物からなる接着剤。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物が硬化してなる硬化体。

[請求項7] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のエネルギー線硬化性樹脂組成物を用いる接合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G65/14(2006.01)i, C08G59/18(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G65/00-67/04, C08G59/00-59/72, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10

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 2010-053233 A (San Nopco Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; paragraph [0066]; examples (Family: none)	1-4, 6-7 5
A	JP 2008-260879 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2002-332344 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 22 November 2002 (22.11.2002), claims; examples (Family: none)	1-7

☒ 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
14 June, 2012 (14.06.12)Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063192

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 2008-169327 A (Toray Fine Chemicals Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2008-174648 A (Toray Fine Chemicals Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2006-233009 A (Fujicopian Co., Ltd.), 07 September 2006 (07.09.2006), claims; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G65/14(2006.01)i, C08G59/18(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G65/00-67/04, C08G59/00-59/72, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10

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 2010-053233 A (サンノプロ株式会社) 2010.03.11, 特許請求の範囲、【0066】、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-7 5
A	JP 2008-260879 A (大倉工業株式会社) 2008.10.30, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-332344 A (関西ペイント株式会社) 2002.11.22, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

1 4 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 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)

松本 淳

4 J

4 6 7 5

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

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 2008-169327 A (東レ・ファインケミカル株式会社) 2008.07.24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-174648 A (東レ・ファインケミカル株式会社) 2008.07.31, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-233009 A (フジコピアン株式会社) 2006.09.07, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7