

(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  
2010年7月29日(29.07.2010)

(10) 国際公開番号  
WO 2010/084872 A1

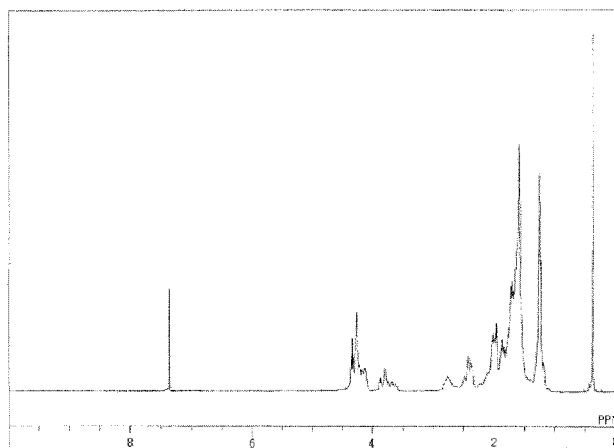
- (51) 国際特許分類:  
C08G 18/44 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)  
C08G 64/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050611
- (22) 国際出願日: 2010年1月20日(20.01.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-010238 2009年1月20日(20.01.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9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): 大賀 一彦(OOGA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 東 律子(AZUMA, Ritsuko) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 海野 篤(UMI-
- NO, Atsushi) [JP/JP]; 〒1050012 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 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, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有]

(54) Title: (POLY)CARBONATE POLYOL AND CARBOXYL GROUP-CONTAINING POLYURETHANE USING THE (POLY)CARBONATE POLYOL AS STARTING MATERIAL

(54) 発明の名称: (ポリ)カーボネートポリオールおよび該(ポリ)カーボネートポリオールを原料とするカルボキシル基含有ポリウレタン

[図1]



(57) Abstract: Provided are a carboxyl group-containing polyurethane with little warping when cured and having excellent electrical insulating characteristics and plasticity in the cured product, curable compositions that include the carboxyl group-containing polyurethane and with which cured products having satisfactory electrical insulating characteristics are obtained, cured products obtained from the compositions, flexible wiring boards coated with the cured products, and a flexible wiring board manufacturing method. The carboxyl group-containing polyurethane is a carboxyl group-containing polyurethane that uses (a) a (poly)carbonate polyol, (b) a polyisocyanate and (c) a carboxyl group-containing polyol as starting materials. The (poly)carbonate polyol is a (poly)carbonate polyol that includes an organic residue derived from a dimer diol and an organic residue derived from a polyol that has an aliphatic ring structure with 10-20 carbon atoms.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/084872 A1



GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,  
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受領した際には再公開される。(規則48.2(h))

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

本発明は、硬化の際の反り性が小さく、硬化物の電気絶縁特性および硬化物の可撓性に優れたカルボキシル基含有ポリウレタン、前記カルボキシル基含有ポリウレタンを含有する、電気絶縁特性の良好な硬化物が得られる硬化性組成物、該組成物から得られる硬化物、該硬化物によって被覆されたフレキシブル配線板、およびフレキシブル配線板の製造方法を提供することを目的とする。前記カルボキシル基含有ポリウレタンは、(ポリ)カーボネートポリオール(a)、ポリイソシアネート(b)およびカルボキシル基含有ポリオール(c)を原料とするカルボキシル基含有ポリウレタンであり、前記(ポリ)カーボネートポリオールは、ダイマージオールから誘導された有機残基および炭素数10~20の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基を含有する(ポリ)カーボネートポリオールである。

## 明 細 書

### 発明の名称：

(ポリ) カーボネートポリオールおよび該 (ポリ) カーボネートポリオー  
ルを原料とするカルボキシル基含有ポリウレタン

### 技術分野

[0001] 本発明は、(ポリ) カーボネートポリオール、該 (ポリ) カーボネートポリ  
オールを原料とするカルボキシル基含有ポリウレタン、カルボキシル基含  
有ポリウレタン溶液、カルボキシル基含有ポリウレタンの製造方法、カルボ  
キシル基含有ポリウレタンを含む硬化性組成物、該組成物から得られる硬化  
物、該硬化物によって被覆されたフレキシブル配線板、およびフレキシブル  
配線板の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、フレキシブル配線回路の表面保護膜は、カバーレイフィルムと呼ば  
れるポリイミドフィルムをパターンに合わせた金型をつくり打ち抜いたのち  
、接着剤を用いて張り付けるタイプや、可とう性を持たせた紫外線硬化型、  
または熱硬化型のオーバーコート剤をスクリーン印刷法により塗布するタイ  
プのものであり、特に後者は作業性の点で有用であった。これら硬化型のオ  
ーバーコート剤としては、主にエポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、あるいは  
これらの複合系よりなる樹脂組成物が知られている。これらは、特にブタジ  
エン骨格、シロキサン骨格、ポリカーボネートジオール骨格、長鎖脂肪族骨  
格等の導入などの変成を行った樹脂を主成分とすることが多く、これにより  
、表面保護膜が本来備える耐熱性や、耐薬品性、電気絶縁性の低下をなるべく  
押さえながら、柔軟性の向上や、硬化収縮による反りの発生の抑制を行っ  
てきた。

[0003] しかしながら、近年、電子機器の軽量小型化に伴いフレキシブル基板も軽  
薄化が進み、これに伴い、オーバーコートする樹脂組成物の柔軟性や硬化収  
縮の影響が、より顕著に現れるようになってきている。このため、硬化タイ

プのオーバーコート剤では、柔軟性や硬化収縮による反りの点で、要求性能を満足できなくなっているのが現状である。

[0004] 例えば、特開平11-61038号公報（特許文献1）には、ポリブタジエンのブロックイソシアネートとポリオールとを用いる樹脂組成物が開示されているが、その硬化物は柔軟性や収縮率の点で優れているものの、耐熱性が充分ではない。

[0005] 特開2004-137370号公報（特許文献2）には、ポリカーボネートジオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得られた両末端ジイソシアネートポリウレタンとトリメリット酸とを反応させたポリアミドイミド樹脂が開示されているが、その硬化物の電気特性の長期信頼性が充分でないという欠点があった。

[0006] また、特開2004-182792号公報（特許文献3）にはオルガノシロキサン骨格を備えたポリアミドイミド樹脂が開示されているが、その硬化物と基材との密着性が良くない上に、N-メチル-2-ピロリドンのような特殊な溶媒を使用する必要があり、特にスクリーン印刷時に乳剤を溶解させることがあるので、問題となることがあった。

[0007] また、特開2006-348278号公報（特許文献4）にはポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、水素化ポリブタジエンポリオールからなる群より選ばれるポリオールユニット有するカルボキシル基含有ポリウレタンが開示されている。例えば、COF（Chip on Film）実装方式に使用される回路パターン形成方法に目を向けると、現在、COF実装方式で広く一般的に使用されている配線はサブトラクティブ法で生産されたものである。これらのサブトラクティブ法で生産された配線用の絶縁被膜としては、特許文献4で開示されているカルボキシル基含有ポリウレタンは十分な絶縁性能を発現している。

[0008] しかしながら、セミアディティブ法の発展に伴い、フレキシブル配線板の配線間距離が更に狭く（例えば、20 $\mu$ mピッチ以下）なることが予想されている。

- [0009] この更なる狭ピッチ化に伴い、更なる電気絶縁性能の良好な樹脂の開発が求められている。
- [0010] 一方、ダイマージオールを原料に用いた（即ち、ダイマージオールから誘導された構造単位を有する）ポリカーボネートジオールは公知である（例えば、特開平10-231360号公報（特許文献5）あるいは特開平10-251398号公報（特許文献6））。
- [0011] また、炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールを原料に用いた（即ち、炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された構造単位を有する）ポリカーボネートジオールも公知である（例えば、特開2006-312729号公報（特許文献7））。
- [0012] しかし、特許文献5～特許文献7の何れの文献にも、ダイマージオールから誘導された構造単位および炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された構造単位を有するポリカーボネートジオールについては、何ら記載もない。
- [0013] 一方、ダイマージオールを原料にしたカルボキシル基含有ポリウレタンは公知である（例えば、特開2000-7909号公報（特許文献8）或いは特開2007-100037号公報（特許文献9））。
- [0014] また、ダイマージオールから誘導された構造単位を有するポリカーボネートジオールを原料にしたポリウレタンもまた公知である（例えば、特開平10-273514号公報（特許文献10）、特開平10-251369号公報（特許文献11））。
- [0015] しかし、特許文献8～11の何れの文献にも、ダイマージオールから誘導された構造単位および炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された構造単位を有するポリカーボネートジオールを原料にしたカルボキシル基含有ポリウレタンについては、何ら記載はない。

### 先行技術文献

### 特許文献

- [0016] 特許文献1：特開平11-61038号公報

特許文献2：特開2004-137370号公報

特許文献3：特開2004-182792号公報

特許文献4：特開2006-348278号公報

特許文献5：特開平10-231360号公報

特許文献6：特開平10-251398号公報

特許文献7：特開2006-312729号公報

特許文献8：特開2000-7909号公報

特許文献9：特開2007-100037号公報

特許文献10：特開平10-273514号公報

特許文献11：特開平10-251369号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明は上記従来技術の有する課題を鑑みてされたものであり、硬化の際の反り性が小さく、硬化物の電気絶縁特性および硬化物の可撓性に優れた化合物、前記化合物を含有する、電気絶縁特性の良好な硬化物が得られる硬化性組成物、該組成物から得られる硬化物、該硬化物によって被覆されたフレキシブル配線板、およびフレキシブル配線板の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0018] 本発明者らは、上記課題を解決すべく研究を重ねた結果、特定の構造を有するカーボネートを原料とするポリウレタンを含む硬化性組成物は硬化する際の、反りが小さく、この硬化性組成物を硬化することによって得られる硬化物が、可撓性および電気絶縁特性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0019] 即ち、本発明（I）は、ダイマージオールから誘導された有機残基および炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基を含有する（ポリ）カーボネートポリオールに関する。

[0020] 本発明（II）は、少なくとも以下の成分（a）、成分（b）および成分

(c) を原料とするカルボキシル基含有ポリウレタンに関する。

[0021] 成分 (a) : 本発明 (I) の (ポリ) カーボネートポリオール

成分 (b) : ポリイソシアネート

成分 (c) : カルボキシル基含有ポリオール

本発明 (III) は、本発明 (I) のカルボキシル基含有ポリウレタンと沸点が120~300℃である溶媒とを含有することを特徴とするカルボキシル基含有ポリウレタン溶液に関する。

[0022] 本発明 (IV) は、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、アニソール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、デカヒドロナフタリン、シクロヘキサノンおよびγ-ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中で、少なくとも以下の成分 (a)、成分 (b) および成分 (c) を、30℃~160℃の温度範囲で反応させることを特徴とするカルボキシル基含有ポリウレタンの製造方法に関する。

[0023] 成分 (a) : 本発明 (I) の (ポリ) カーボネートポリオール

成分 (b) : ポリイソシアネート

成分 (c) : カルボキシル基含有ポリオール

本発明 (V) は、本発明 (I I) のカルボキシル基含有ポリウレタン、沸点が 120 ~ 300 °C である溶媒および硬化剤を含む硬化性組成物に関する。

[0024] 本発明 (V I) は、本発明 (V) の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物に関する。

[0025] 本発明 (V I I) は、フレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部または全部が本発明 (V I) の硬化物によって被覆されたことを特徴とする、硬化物によって被覆されたフレキシブル配線板に関する。

[0026] 本発明 (V I I I) は、本発明 (V) の硬化性組成物をフレキシブル配線板の錫メッキ処理された配線パターン部に印刷することで該パターン上に印刷膜を形成し、該印刷膜を 80 ~ 130 °C で加熱硬化させることで保護膜を形成することを特徴とする、保護膜によって被覆されたフレキシブル配線板の製造方法に関する。

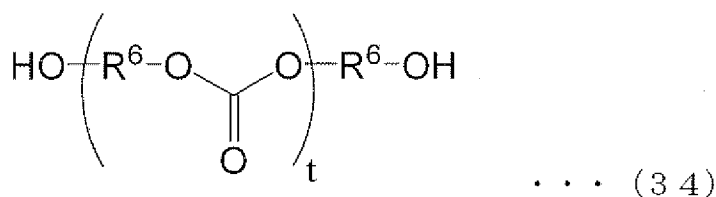
[0027] さらに言えば、本発明は、以下の [1] ~ [14] に関する。

[0028] [1] ダイマージオールから誘導された有機残基および炭素数 10 ~ 20 の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基を含有する (ポリ) カーボネートポリオール。

[0029] [2] 前記炭素数 10 ~ 20 の脂環構造を有するポリオールが、トリシクロデカンジメタノールであることを特徴とする [1] に記載の (ポリ) カーボネートポリオール。

[0030] [3] 下記式 (34) で表される (ポリ) カーボネートポリオール。

[0031] [化1]



[0032] (式 (34) 中、R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、下記 (A) 群、(B) 群または (

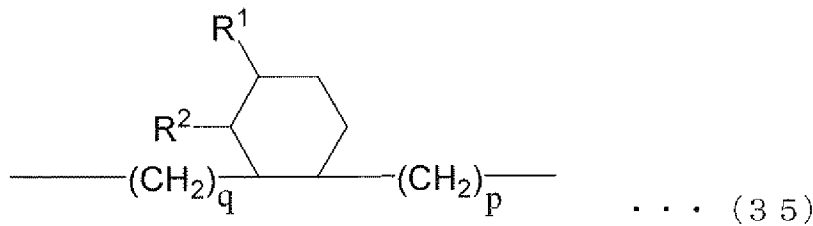
C) 群のアルキレン基を表し、 $t$  は 1 以上の整数であり、 $(t + 1)$  個の  $R^6$  の内、少なくとも 1 個の  $R^6$  は下記 (A) 群で表わされるアルキレン基であり、 $(t + 1)$  個の  $R^6$  の内、少なくとも 1 個の  $R^6$  は下記 (B) 群で表わされるアルキレン基である。)

(A) 群：下記式 (35) または (36) で表わされるアルキレン基

(B) 群：下記式 (37) または (38) で表わされるアルキレン基

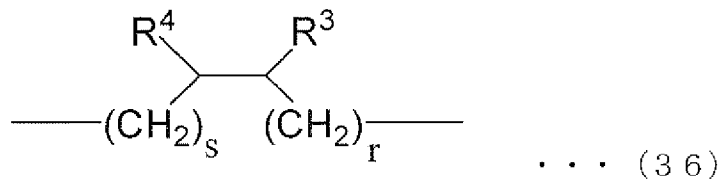
(C) 群：炭素数 9 ~ 12 の鎖状脂肪族アルキレン基

[0033] [化2]



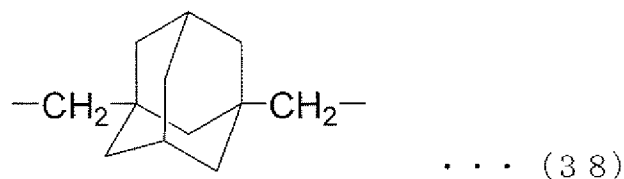
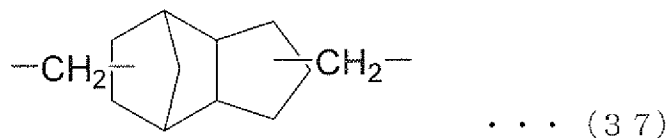
[0034] (式 (35) 中、 $R^1$  および  $R^2$  は何れもアルキル基であり、かつ  $R^1$  および  $R^2$  に含まれる各炭素数ならびに  $p$  および  $q$  の合計は 30 である。)

[0035] [化3]



[0036] (式 (36) 中、 $R^3$  および  $R^4$  は何れもアルキル基であり、かつ  $R^3$  および  $R^4$  に含まれる各炭素数ならびに  $r$  および  $s$  の合計は 34 である。)

[0037] [化4]



[0038] [4] 少なくとも以下の成分 (a)、成分 (b) および成分 (c) を原料

とするカルボキシル基含有ポリウレタン。

[0039] 成分 (a) : [1]~[3]のいずれかに記載の (ポリ) カーボネートポリオール

成分 (b) : ポリイソシアネート

成分 (c) : カルボキシル基含有ポリオール

[5] 少なくとも以下の成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) および成分 (d) を原料とするカルボキシル基含有ポリウレタン。

[0040] 成分 (a) : [1] ~ [3]のいずれかに記載の (ポリ) カーボネートポリオール

成分 (b) : ポリイソシアネート

成分 (c) : カルボキシル基含有ポリオール

成分 (d) : 成分 (a) および成分 (c) 以外のポリオール。

[0041] [6] さらに、モノヒドロキシル化合物 (成分 (e)) を原料とする [4] または [5] に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

[0042] [7] さらに、モノイソシアネート化合物 (成分 (f)) を原料とする [4] ~ [6] のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

[0043] [8] [4] ~ [7] のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタンと沸点が 120 ~ 300 °C である溶媒とを含有することを特徴とするカルボキシル基含有ポリウレタン溶液。

[0044] [9] ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、アニソール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ

テート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、デカヒドロナフタリン、シクロヘキサノンおよび $\gamma$ -ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中で、少なくとも以下の成分(a)、成分(b)および成分(c)を、30°C~160°Cの温度範囲で反応させることを特徴とするカルボキシル基含有ポリウレタンの製造方法。

[0045] 成分(a) : [1] ~ [3]のいずれかに記載の(ポリ)カーボネートポリオール

成分(b) : ポリイソシアネート

成分(c) : カルボキシル基含有ポリオール

[10] [4] ~ [7]のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン、沸点が120~300°Cである溶媒および硬化剤を含む硬化性組成物。

[0046] [11] 硬化剤が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であることを特徴とする[10]に記載の硬化性組成物。

[0047] [12] [10]または[11]に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

[0048] [13] フレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部または全部が[12]に記載の硬化物によって被覆されたことを特徴とする、硬化物によって被覆されたフレキシブル配線板。

[0049] [14] [10]または[11]に記載の硬化性組成物をフレキシブル配線板の錫メッキ処理された配線パターン部に印刷することで該パターン上に印刷膜を形成し、該印刷膜を80~130°Cで加熱硬化させることで保護膜

を形成することを特徴とする、保護膜によって被覆されたフレキシブル配線板の製造方法。

### 発明の効果

[0050] 本発明の硬化物はタックがなくハンドリング性が良好であり、可撓性および耐湿性が良好で、しかも高いレベルでの長期電気絶縁信頼性を有しかつ、低反り性を有し基材やアンダーフィル材との密着性が良好で、耐溶剤性も良好である。このため、フレキシブル配線板やポリイミドフィルムのようなフレキシブル基材に本発明の硬化性組成物を塗布し、その後硬化反応により硬化物（保護膜）を作成する際、保護膜付きのフレキシブル配線板や保護膜付きのフレキシブル基材の反りが小さく、その後ICチップ搭載工程の位置合わせを容易にする。

[0051] また、本発明の硬化物は可撓性を有するので、クラックの生じにくい電気絶縁保護膜付きのフレキシブル配線板（例えば、COF等のフレキシブルプリント配線板）を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0052] [図1] 図1は、実施例における生成物A1の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒；CDCl<sub>3</sub>）である。

[図2] 図2は、実施例における生成物A1のIRスペクトルである。

[図3] 図3は、実施例における生成物A2の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒；CDCl<sub>3</sub>）である。

[図4] 図4は、実施例における生成物A2のIRスペクトルである。

[図5] 図5は、実施例における生成物A3の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒；CDCl<sub>3</sub>）である。

[図6] 図6は、実施例における生成物A3のIRスペクトルである。

[図7] 図7は、実施例における生成物A4の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒；CDCl<sub>3</sub>）である。

[図8] 図8は、実施例における生成物A4のIRスペクトルである。

[図9] 図9は、実施例におけるカルボキシル基含有ポリウレタンBU1の<sup>1</sup>H-

NMRスペクトル（溶媒； $\text{CDCl}_3$ ）である。

[図10] 図10は、実施例におけるカルボキシル基含有ポリウレタンBU1のIRスペクトルである。

[図11] 図11は、実施例におけるカルボキシル基含有ポリウレタンBU2の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（溶媒； $\text{CDCl}_3$ ）である。

[図12] 図12は、実施例におけるカルボキシル基含有ポリウレタンBU2のIRスペクトルである。

[図13] 図13は、実施例におけるカルボキシル基含有ポリウレタンBU3の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（溶媒； $\text{CDCl}_3$ ）である。

[図14] 図14は、実施例におけるカルボキシル基含有ポリウレタンBU3のIRスペクトルである。

[図15] 図15は、実施例におけるカルボキシル基含有ポリウレタンBU4の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（溶媒； $\text{CDCl}_3$ ）である。

[図16] 図16は、実施例におけるカルボキシル基含有ポリウレタンBU4のIRスペクトルである。

### 発明を実施するための形態

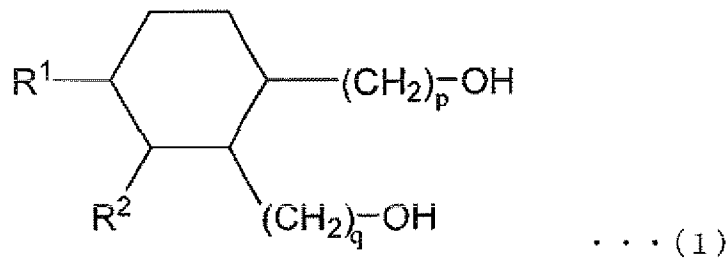
[0053] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0054] なお、本発明において「ダイマージオール」とは、ダイマー酸および／またはその低級アルコールエステルを触媒存在下で還元して、ダイマー酸のカルボン酸部分をアルコールとした炭素数36のジオールを主成分としたものである。ここでダイマー酸とは、不飽和脂肪酸の分子間重合反応によって得られる既知の二塩基酸であり、例えば炭素数が11～22の不飽和脂肪酸を粘土触媒等にて2量化して得られる。工業的に得られるダイマー酸には、炭素数36程度の2塩基酸の他、精製の度合いに応じ任意量のトリマー酸、モノマー酸も含有される。ここで主成分とは、50質量%以上存在することを意味し、炭素数36のジオール以外には、炭素数22～44で炭素数36ではないジオールが存在する場合がある。本発明におけるダイマージオールとしては、ダイマー酸由来の炭素-炭素2重結合を水素化した水添ダイマージ

オールが特に好ましい。ダイマージオールの市販品としては、例えば、PRIPOL2033等（クローダ社製）やSovermol908（コグニス社製）を挙げることができる。PRIPOL2033は、後述の式（1）および式（2）で表される化合物の混合物が主成分である。ダイマー酸の市販品としては、例えばPRIPOL1006、同1009、同1015、同1025等（クローダ社製）、EMPOL1062（コグニス社）を挙げることができる。

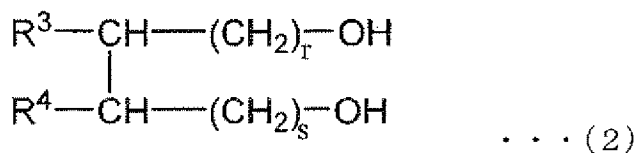
[0055] ダイマージオールの代表的な化合物の構造としては、例えば以下の式（1）、（2）が挙げられる。

[0056] [化5]



[0057] （式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は何れもアルキル基であり、かつR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>に含まれる各炭素数ならびにpおよびqの合計は30である。）

[0058] [化6]



[0059] （式中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は何れもアルキル基であり、かつR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>に含まれる各炭素数ならびにrおよびsの合計は34である。）

なお、本発明における「ダイマージオールから誘導された有機残基」とは、前記ダイマージオールの少なくとも1つのアルコール性水酸基の水素を除いた構造を意味する。

[0060] また、本発明における「炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基」とは、炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールの少なくとも1つのアルコール性水酸基の水素を除いた構造を意味す

る。

- [0061] まず、本発明（I）について説明する。
- [0062] 本発明（I）は、ダイマージオールから誘導された有機残基および炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基を含有する（ポリ）カーボネートポリオールである。
- [0063] 本発明（I）の（ポリ）カーボネートポリオールは、ダイマージオールから誘導された有機残基および炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基を含有する（ポリ）カーボネートポリオールであれば、特に制限はない。
- [0064] なお、本明細書に記載の（ポリ）カーボネートポリオール中の「（ポリ）カーボネート」という表現は、分子中にカーボネート結合を1個以上有していることを意味する。従って、本明細書に記載の「（ポリ）カーボネートポリオール」とは、分子中にカーボネート結合を1個以上有し、アルコール性水酸基を2個以上有する化合物を意味する。（ポリ）カーボネートポリオールとしては例えば、水酸基を1分子中に2個有している（ポリ）カーボネートジオール、水酸基を1分子中に3個有している（ポリ）カーボネートトリオール、水酸基を1分子中に4個有している（ポリ）カーボネートテトラオールが挙げられる。（ポリ）カーボネートポリオールは、一般に原料ポリオールを、カーボネート結合を介してポリマー化し生成する。
- [0065] 原料ポリオールとしては、ダイマージオールおよび炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールを含む多価アルコールが使用される。これらの多価アルコールを使用しカーボネート結合を生成する方法としては、例えば、これらの多価アルコールと、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネートまたはアルキレンカーボネートなどの炭酸エステルとを、触媒の存在下で、エステル交換反応させることによって合成することができる。
- [0066] また、（ポリ）カーボネートポリオールを製造すると、得られた（ポリ）カーボネートポリオール中に、原料であるポリオール成分が残存して含まれる場合があるが、本明細書では、残存する該ポリオール成分は、「（ポリ）

カーボネートポリオール」には含まれないものと定義する。

[0067] 例えば、ダイマージオール、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノールおよびジエチルカーボネートを原料に用いて、触媒の存在下、エステル交換反応によって（ポリ）カーボネートジオールを製造する際に、原料であるダイマージオールとトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノールが、生成物である（ポリ）カーボネートジオール中にそれぞれ5質量%ずつ残存していた場合には、この残存しているダイマージオールおよびトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノールは、「（ポリ）カーボネートポリオール」には含まれずに、後述の成分（d）に含まれることを意味する。

[0068] 炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールの例としては、例えば、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノール、トリシクロ [3. 3. 1. 1<sup>3,7</sup>] デカン-1, 3-ジメタノール等のトリシクロデカンジメタノール、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンジオール、トリシクロ [3. 3. 1. 1<sup>3,7</sup>] デカン-1, 3-ジオール等のトリシクロデカンジオール、デカヒドロナフタリンジオール、デカヒドロナフタリンジメタノール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）メタン、ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）を挙げることができる。

[0069] エステル交換反応を行う際には、1級の水酸基の方が2級の水酸基よりも反応性に富むので、炭素数10～20の脂環構造を有するポリオール中の複数のアルコール性水酸基の内、少なくとも1つ以上のアルコール性水酸基は1級水酸基であることが望ましい。

[0070] 従って、上記の炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールとしては、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノール、トリシクロ [3. 3. 1. 1<sup>3,7</sup>] デカン-1, 3-ジメタノール等のトリシクロデカンジメタノールおよびデカヒドロナフタリンジメタノールが好ましく、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノールおよびトリシクロ [3. 3. 1. 1<sup>3,7</sup>] デカン-1, 3-ジメタノール等のトリシクロデカンジメタノールがより好

ましく、入手の容易さを考慮すると、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノールが最も好ましい。

[0071] 本発明 (I) の (ポリ) カーボネートポリオールを製造する方法としては、前述のように、エステル交換反応触媒の存在下、ダイマージオールおよび炭素数 10~20 の脂環構造を有するポリオールを含む多価アルコールを、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネートまたはアルキレンカーボネートなどの炭酸エステルとエステル交換反応させることにより製造する方法が挙げられる。

[0072] より詳しくは、ダイマージオールおよび炭素数 10~20 の脂環構造を有するポリオールを含む多価アルコールと前記炭酸エステルとを、エステル交換反応触媒の存在下、110~280℃の温度で常圧下に、副生するアルコール類もしくはフェノール類を留去させながらエステル交換反応させ、さらに、110~280℃の温度で減圧下に、副生するアルコール類もしくはフェノール類を留去させながらエステル交換反応させることによって製造することができる。

[0073] 本発明 (I) の (ポリ) カーボネートポリオールは、前述のようにダイマージオールから誘導された有機残基および炭素数 10~20 の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基を含有するが、さらにその他のポリオールから誘導された有機残基を含有してもよい。

[0074] すなわち、本発明 (I) の (ポリ) カーボネートポリオールを製造する際に、必要に応じて、ダイマージオールと炭素数 10~20 の脂環構造を有するポリオールとを除く、その他のポリオール成分を併用してエステル交換反応を行うことができる。

[0075] 併用できるその他のポリオール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール

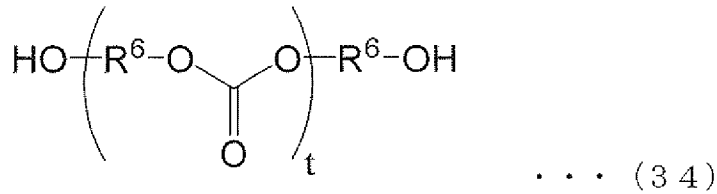
、 1, 9-ノナンジオール、 2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、 2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、 1, 10-デカンジオール、 1, 12-ドデカンジオール等のダイマージオール以外の鎖状脂肪族ポリオール、 1, 4-シクロヘキサンジメタノール、 1, 3-シクロヘキサンジメタノール、 2-メチルシクロヘキサン-1, 1-ジメタノール等の炭素数9以下の脂環構造を有するポリオール、 p-キシリレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールFエチレンオキサイド付加物、ビフェノールエチレンオキサイド付加物等の芳香環を有するポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール、ポリ(1, 6-ヘキサメチレンカーボネート)、ポリ[(1, 6-ヘキサメチレン: 3-メチル-1, 5-ペンチレン)カーボネート]、ポリ[(1, 6-ヘキサメチレン: シクロヘキサン-1, 4-ジメチレン)カーボネート]、ポリ[(1, 9-ノニレン: 2-メチル-1, 8-オクチレン)カーボネート]等のポリカーボネートジオールのような分子量の比較的高いポリオールを用いることができる。

[0076] これらの中で、後述の本発明(VI)の硬化物の電気絶縁性能を高く維持しかつ本発明(VI)の硬化物の可撓性を十分に発現させるために、好ましいものとしては、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等の炭素数9~12の鎖状脂肪族ポリオールである。

[0077] 本発明(I)の(ポリ)カーボネートポリオールとしては、具体的には下記式(34)で表される(ポリ)カーボネートポリオールであることが好ましい。

[0078]

[化7]



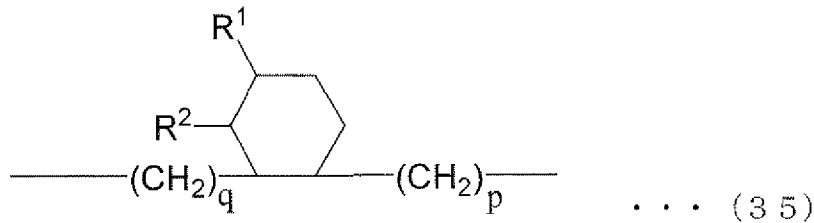
[0079] (式(34)中、R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、下記(A)群、(B)群または(C)群のアルキレン基を表し、tは1以上の整数であり、(t+1)個のR<sup>6</sup>の内、少なくとも1個のR<sup>6</sup>は下記(A)群で表わされるアルキレン基であり、(t+1)個のR<sup>6</sup>の内、少なくとも1個のR<sup>6</sup>は下記(B)群で表わされるアルキレン基である。)

(A)群：下記式(35)または(36)で表わされるアルキレン基

(B)群：下記式(37)または(38)で表わされるアルキレン基

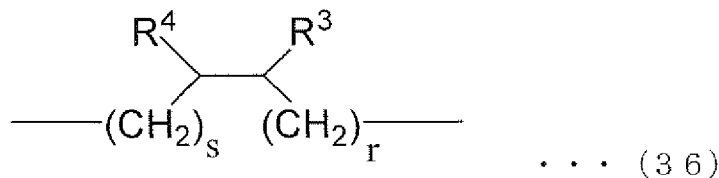
(C)群：炭素数9~12の鎖状脂肪族アルキレン基

[0080] [化8]



[0081] (式(35)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は何れもアルキル基であり、かつR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>に含まれる各炭素数ならびにpおよびqの合計は30である。)

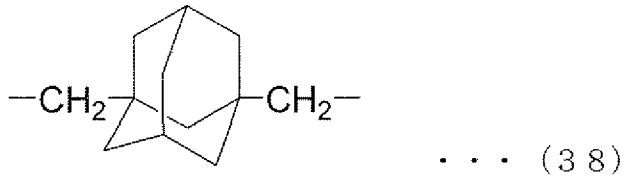
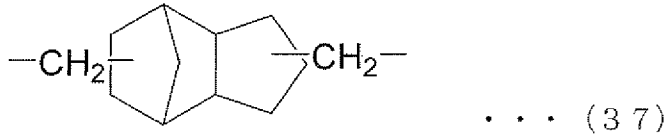
[0082] [化9]



[0083] (式(36)中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は何れもアルキル基であり、かつR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>に含まれる各炭素数ならびにrおよびsの合計は34である。)

[0084]

[化10]



[0085] 本発明（I）の（ポリ）カーボネートポリオール中に含まれる「ダイマージオールから誘導された有機残基」の割合および「炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基」の割合については、含まれていれば特に制限はない。

[0086] ただし、本発明（II）のカルボキシル基含有ポリウレタンを製造する際において、（ポリ）カーボネートポリオール中のポリオール成分から誘導される有機残基の総量と成分（d）の総量の和に対する、「ダイマージオールから誘導された有機残基」とダイマージオールとの和の割合は、10～70質量%であることが好ましく、さらに好ましくは、15～65質量%であり、最も好ましくは、20～60質量%である。

[0087] また、本発明（II）のカルボキシル基含有ポリウレタンを製造する際において、（ポリ）カーボネートポリオール中のポリオール成分から誘導される有機残基の総量と成分（d）の総量の和に対する、「炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基」と炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールの和の割合は、10～50質量%であることが好ましく、さらに好ましくは13～45質量%であり、最も好ましくは、15～40質量%である。

[0088] 本発明（I）の（ポリ）カーボネートポリオールの水酸基価は、特に制限はない。しかし、後述の本発明（II）のカルボキシル基含有ポリウレタンを製造する際において、本発明（I）の（ポリ）カーボネートポリオールと後述の成分（d）との混合物の水酸基価は、30～200であることが好ま

しく、さらに好ましくは、40～180であり、特に好ましくは、45～160である。

[0089] なお、ここで言う「本発明（I）の（ポリ）カーボネートポリオールと成分（d）との混合物の水酸基価」とは、本発明（I）の（ポリ）カーボネートポリオールと成分（d）とを、後述の本発明（II）のカルボキシル基含有ポリウレタンを製造する際に使用する割合で混合した混合物を用いて、JIS K0070の中和滴定法により求めた水酸基価の値を意味する。

[0090] また、本発明（II）のカルボキシル基含有ポリウレタンを製造する際に、成分（d）を使用しない場合には、本発明（I）の（ポリ）カーボネートポリオールを用いて、JIS K0070の中和滴定法により求めた水酸基価の値を「本発明（I）の（ポリ）カーボネートポリオールと成分（d）との混合物の水酸基価」とする。

[0091] 次に、本発明（II）について説明する。

[0092] 本発明（II）は、少なくとも以下の成分（a）、成分（b）および成分（c）を原料とするカルボキシル基含有ポリウレタンである。

[0093] 成分（a）：本発明（I）の（ポリ）カーボネートポリオール

成分（b）：ポリイソシアネート

成分（c）：カルボキシル基含有ポリオール

本発明（II）の原料の1つである成分（a）は、本発明（I）の（ポリ）カーボネートポリオールであり、前述の通りである。前記（ポリ）カーボネートポリオールは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0094] 前述のように、本発明（II）の原料である成分（a）の水酸基価は、特に制限はないが、成分（a）と後述の成分（d）との混合物の水酸基価は、30～200であることが好ましく、さらに好ましくは、40～180であり、特に好ましくは、45～160である。

[0095] なお、ここで言う「成分（a）と成分（d）との混合物の水酸基価」とは、本発明（II）のカルボキシル基含有ポリウレタンを製造する際に使用さ

れる割合で、成分（a）と成分（d）とを混合した混合物を用いて、JIS K0070の中和滴定法により求めた水酸基価の値を意味する。

[0096] また、本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンに、成分（d）が使用されない場合には、成分（a）を用いて、JIS K0070の中和滴定法により求められた水酸基価の値を「成分（a）と成分（d）との混合物の水酸基価」とする。

[0097] 本発明（I I）の原料である成分（b）は、ポリイソシアネートであり、イソシアネート基を2つ以上有する化合物であれば、特に制限はない。本発明（I I）の原料である成分（b）の具体例としては、例えば、1，4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1，4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート、1，3-キシリレンジイソシアネート、1，4-キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートのビウレット体、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、リシントリイソシアネート、リシンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2，2，4-トリメチルヘキサンメチレンジイソシアネートおよびノルボルナンジイソシアネート等を挙げることができ、これらのポリイソシアネートは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0098] 電絶縁性能を高く維持するためには、成分（b）としては、1，4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1，4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート、1，3-キシリレンジイソシアネート、1，4-キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートのビウレット体、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、リシントリイソシアネート、リシンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2，2，4-トリメチルヘキサンメチレンジイソシアネートおよびノルボルナンジイソシアネート等を挙げることができ、これらのポリイソシアネートは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。

ソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートおよびノルボルナンジイソシアネートが好ましく、さらに好ましくは、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートおよびノルボルナンジイソシアネートである。

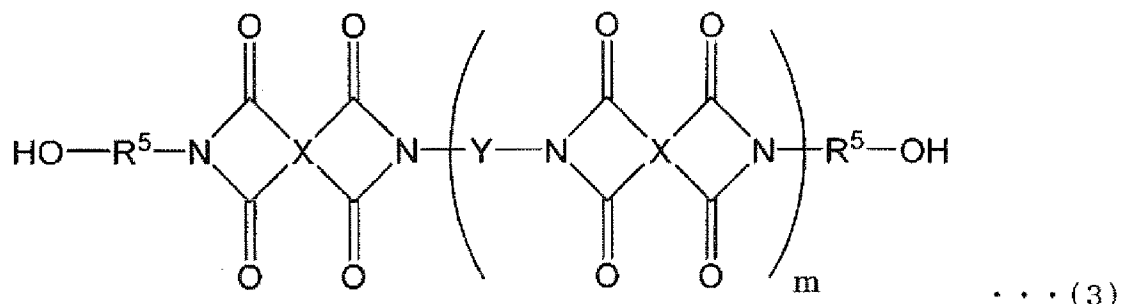
[0099] 本発明(I I)の原料である成分(c)は、カルボキシル基含有ポリオールであり、例えば、ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、N, N-ビス(ヒドロキシエチル)グリシン、N, N-ビス(ヒドロキシエチル)グリシン等を挙げることができる。これらの中でも溶媒への溶解度から、ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸が特に好ましい。これらのカルボキシル基含有ポリオールを単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いても良い。

[0100] 本発明(I I)のカルボキシル基含有ポリウレタンの原料は、前述の成分(a)、成分(b)および成分(c)の3成分だけでもよいが、カルボキシル基含有ポリウレタンの物性のバランスをとる目的で、原料として成分(a)および成分(c)以外のポリオール(成分(d)とも記す)を用いることが好ましい。すなわち、本発明(I I)のカルボキシル基含有ポリウレタンは、少なくとも成分(a)、成分(b)、成分(c)および成分(d)を原料とすることが好ましい。

[0101] 成分(d)としては、例えば、ダイマージオール、トリマートリオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等の鎖状脂肪族ポリオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-

シクロヘキサンジメタノール、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノール、トリシクロ [3. 3. 1. 1<sup>3,7</sup>] デカン-1, 3-ジメタノール、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンジオール、トリシクロ [3. 3. 1. 1<sup>3,7</sup>] デカン-1, 3-ジオール等、デカヒドロナフタリンジオール、デカヒドロナフタリンジメタノール、2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン、ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) メタン、ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) 、2-メチルシクロヘキサン-1, 1-ジメタノール等の脂環構造を有するポリオール、p-キシリレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールFエチレンオキサイド付加物、ビフェノールエチレンオキサイド付加物等の芳香環を有するポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール、ポリ (1, 6-ヘキサメチレンカーボネート) 、ポリ [ (1, 6-ヘキサメチレン : 3-メチル-1, 5-ペンチレン) カーボネート] 、ポリ [ (1, 6-ヘキサメチレン : シクロヘキサン-1, 4-ジメチレン) カーボネート] 、ポリ [ (1, 9-ノニレン : 2-メチル-1, 8-オクチレン) カーボネート] 等のポリカーボネートジオール、下記式 (3) で示される水酸基末端イミド化合物等を挙げるができる。

[0102] [化11]



[0103] (式中、2個のR<sup>5</sup>は、それぞれ独立に2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示し、(m+1)個のXは、それぞれ独立にテトラカルボン酸のカルボキシル基を除いた残基を示し、m個のYは、それぞれ独立にジアミンのアミノ

基を除いた残基を示し、mは0～20の整数を示す。)

これらの中で好ましいものとしては、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等の炭素数9以上の鎖状脂肪族ポリオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノール、2-メチルシクロヘキサン-1, 1-ジメタノール等の脂環構造を有するポリオールおよびダイマージオールである。これらのポリオールを単独で用いても、2種以上を併用しても良い。

[0104] なお、前述のように、(ポリ)カーボネートポリオール(成分(a))を製造すると、得られた(ポリ)カーボネートポリオール中に、原料であるポリオール成分(例えば、ダイマージオール、炭素数10～20の脂環構造を有するポリオール)が残存して含まれる場合があるが、本明細書では、残存する該ポリオール成分は、「(ポリ)カーボネートポリオール」には含まれずに、成分(d)に含まれるものとする。

[0105] 本発明(II)のカルボキシル基含有ポリウレタンは、前記成分(a)、成分(b)、成分(c)、必要に応じて成分(d)の3成分あるいは4成分を原料として、合成することが可能であるが、カルボキシル基含有ポリウレタンの末端にイソシアネート基が存在する場合には、末端のイソシアネート基の影響を無くす目的で、さらに、モノヒドロキシ化合物(成分(e))を反応させることができる。すなわち、本発明(II)のカルボキシル基含有ポリウレタンはさらに、モノヒドロキシ化合物(成分(e))を原料としてもよい。

[0106] また、同様の理由で、本発明(II)のカルボキシル基含有ポリウレタンの末端に水酸基が存在する場合には、末端の水酸基の影響を無くす目的で、さらに、モノイソシアネート化合物(成分(f))を反応させることができる。すなわち、本発明(II)のカルボキシル基含有ポリウレタンはさらに、モノイソシアネート化合物(成分(f))を原料としてもよい。

- [0107] 成分（e）としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルが挙げられる。また、モノヒドロキシ化合物の沸点および反応性を考慮すると、これらの中で好ましいものとしては、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノプロピルエーテルである。
- [0108] これらのモノヒドロキシ化合物は単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0109] また、成分（f）としては、シクロヘキシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネートおよびフェニルイソシアネートおよびトルイルイソシアネート等を用いることができる。耐熱性を考慮すると、シクロヘキシルイソシアネートおよびオクタデシルイソシアネートが好ましい。
- [0110] これらモノイソシアネート化合物は単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0111] 本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は、1,000~100,000であることが好ましく、さらに好ましくは、3,000~50,000であり、特に好ましくは、5,000~30,000である。
- [0112] ここで言う「カルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと記す。）で測定したポリスチレン換算の値である。分子量が1,000未満では、後述する硬化膜の伸度、可撓性、並びに強度を損なうことがあり、100,000を超

えると溶媒への溶解性が低くなる上に、溶解しても粘度が高くなりすぎるために、使用面で制約が大きくなることがある。

[0113] 本明細書においては、特に断りのない限り、GPCの測定条件は以下のとおりである。

[0114] 装置名：日本分光(株)製HPLCユニット HSS-2000

カラム：ShodexカラムLF-804を3本連結（直列）

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/min

検出器：日本分光(株)製 RI-2031 Plus

温度：40.0°C

試料量：サンプルループ 100 μリットル

試料濃度：0.1質量%前後に調製

本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンの酸価は、5～120 mg KOH/gであると好ましく、さらに好ましくは、10～50 mg KOH/gである。酸価が5 mg KOH/g未満では、後述の硬化剤等の他の硬化性樹脂との反応性が低下し耐熱性を損ねることがある。120 mg KOH/gを超えると後述する硬化膜が硬く脆くなりすぎる可能性がある。

[0115] 本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンとしては、数平均分子量が1,000～100,000であり、かつ酸価が5～120 mg KOH/gであるカルボキシル基含有ポリウレタンが好ましく、さらに好ましくは、数平均分子量が3,000～50,000であり、かつ酸価が10～50 mg KOH/gである。

[0116] なお、本明細書において、本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンの酸価は、JIS K0070の電位差滴定法で測定された酸価の値である。

[0117] 次に、本発明（I I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液について説明する。

[0118] 本発明（I I I）は、本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン

と沸点が120～300℃である溶媒とを含有することを特徴とするカルボキシル基含有ポリウレタン溶液である。

[0119] 本発明（I I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液の構成成分である本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンは前述の通りである。

[0120] また、本発明（I I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液の構成成分である溶媒は、沸点が120～300℃であり、本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンを溶解できる溶媒であれば、特に制限はないが、本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンを製造する際に使用する溶媒をそのまま置換することなく、本発明（I I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液の構成成分である溶媒として使用する場合には、イソシアネートと反応性の低いものでなければならない。

[0121] 本発明（I I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液の構成成分である溶媒は、沸点が150～250℃の溶媒である溶媒が好ましく、さらに好ましくは、沸点が170～230℃の溶媒である。

[0122] なお、本明細書においては、溶媒の沸点は、特に断りのない限り、1気圧下での沸点を意味する。

[0123] 本発明（I I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液の構成成分である溶媒としては、例えば、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリ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、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステル系溶媒、デカヒドロナフタリン等の炭化水素系溶媒、シクロヘキサノン等位のケトン系溶媒、およびプロピ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メチルエーテル、ジプロピ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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルトリエチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒を挙げることができる。

[0124] 本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンの溶解性、印刷時の染み出し抑制効果、溶媒の乾燥性（即ち、溶媒の沸点）、および本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンを製造する際に使用する溶媒をそのまま置換することなく、本発明（I I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液の構成成分である溶媒として使用する場合のことを考慮すると、これらの溶媒の中で好ましいものとしては、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、およびγ-ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒が挙げられる。

[0125] 上記溶媒の中で、特に好ましい溶媒としては、ジエチレングリコールジエ

チルエーテル、およびγ-ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒である。

[0126] 本発明（I I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液の、好ましい固形分濃度としては、10～90質量%である。さらに好ましくは、15～70質量%であり、特に好ましくは、20～60質量%である。また、固形分濃度が20～60質量%の溶液を使って本願の硬化性組成物を製造する場合は、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液の溶液粘度は、実施例に記載の測定条件において、例えば5千～百万mPa・sであることが均一分散の観点で好ましい。

[0127] 次に、本発明（I V）のカルボキシル基含有ポリウレタンの製造方法について説明する。

[0128] 本発明（I V）は、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、アニソール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、デカヒドロナフタリン、シクロヘキサノンおよびγ-ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中で、少なくとも以下の成分（a）、成分（b）および

成分 (c) を、30°C~160°Cの温度範囲で反応させることを特徴とするカルボキシル基含有ポリウレタンの製造方法である。

[0129] 成分 (a) : 本発明 (I) の (ポリ) カーボネートポリオール

成分 (b) : ポリイソシアネート

成分 (c) : カルボキシル基含有ポリオール

本発明 (IV) のカルボキシル基含有ポリウレタンの製造方法においては、さらに必要に応じて選ばれる成分 (d)、成分 (e)、成分 (f) を、前述の成分 (a)、成分 (b) および成分 (c) と共に反応させてもよい。

[0130] 成分 (d) : 成分 (a) および成分 (c) 以外のポリオール、

成分 (e) : モノヒドロキシル化合物、

成分 (f) : モノイソシアネート化合物。

[0131] 本発明 (IV) のカルボキシル基含有ポリウレタンの製造方法で使用される溶媒は、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、アニソール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、デカヒドロナフタリン、シクロヘキサノンおよびγ-ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を

含む溶媒である。

- [0132] 本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンの溶解性、印刷時の染み出し抑制効果、溶媒の乾燥性（即ち、溶媒の沸点）を考慮すると、これらの溶媒の中で好ましいものとしては、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、および $\gamma$ -ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒である。
- [0133] 上記溶媒の中で、特に好ましい溶媒としては、ジエチレングリコールジエチルエーテル、および $\gamma$ -ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒である。
- [0134] 本発明（I V）のカルボキシル基含有ポリウレタンの製造方法では、ジブチル錫ジラウレートのような公知のウレタン化触媒の存在下または非存在下で、上記の溶媒を用いて、成分（a）、成分（b）、成分（c）および必要に応じて選ばれる成分（d）、成分（e）、成分（f）を反応させることにより合成が出来るが、無触媒で反応させたほうが、最終的に硬化膜としての実使用時の物性値が向上するので好ましい。
- [0135] 原料の仕込みを行う順番については特に制約はないが、通常は成分（a）、成分（c）および必要に応じて成分（d）を先に仕込み、溶媒に溶解させた後、30～140℃、より好ましくは60～120℃で、成分（b）を滴下しながら加え、その後、50～160℃、より好ましくは60℃～150℃でこれらを反応させる。
- [0136] 原料の仕込みモル比は、目的とするカルボキシル基含有ポリウレタンの分子量および酸価に応じて調節する。カルボキシル基含有ポリウレタンの原料

として成分（e）を用いる場合には、前記方法により製造中のカルボキシル基含有ポリウレタンが目的とする数平均分子量になったら（或いは、目的とする数平均分子量に近づいたら）、製造中のカルボキシル基含有ポリウレタンの末端のイソシアネート基を封鎖し、更なる数平均分子量の上昇を抑制する目的で成分（e）を添加する。

[0137] 成分（e）を使用する場合、成分（a）、成分（c）および成分（d）の総水酸基の数よりも成分（b）のイソシアネート基の数を少なくしても、同じでも或いは多くしてもいっこうに問題ない。

[0138] また、過剰に成分（e）を使用した場合には、未反応の成分（e）が残存する結果となるが、この場合には、そのまま過剰の成分（e）を溶媒の一部として使用しても良いし、あるいは、蒸留等により除去してもかまわない。

[0139] 成分（e）をカルボキシル基含有ポリウレタンの原料として用いるのは、カルボキシル基含有ポリウレタンの分子量の増大を抑制（即ち、反応を停止）するためであり、溶液中に成分（e）を30～150℃、より好ましくは70～140℃で滴下し、その後同温度で保持して反応を完結させる。

[0140] また、カルボキシル基含有ポリウレタンの原料として成分（f）を用いるためには、成分（f）を反応に用いる前の製造中のカルボキシル基含有ポリウレタンの末端が水酸基になるように、成分（a）、成分（c）および成分（d）の総水酸基の数よりも成分（b）のイソシアネート基の数を少なくなるように用いる必要がある。成分（a）、成分（c）および成分（d）の総水酸基と、成分（b）のイソシアネート基との反応がほぼ終了した時点で、製造中のカルボキシル基含有ポリウレタンの末端に残存している水酸基と成分（f）とを反応させるために、製造中のカルボキシル基含有ポリウレタンの溶液中に成分（f）を30～150℃、より好ましくは70～140℃で滴下し、その後同温度で保持して反応を完結させる。

[0141] カルボキシル基含有ポリウレタンの製造方法における各成分の配合量は、以下の通りである。成分（c）の量は、成分（a）+成分（b）+成分（c）+成分（d）の総量に対して、1～32質量%であることが好ましく、さ

らに好ましくは、2～15質量%である。また、成分(a)＋成分(b)＋成分(c)中の水酸基の総数と成分(b)のイソシアネート基の数の比は、1：0.9～0.9：1であることが好ましく、さらに好ましくは、1：0.92～0.95：1である。さらに、成分(a)＋成分(d)の総量に対する成分(a)の量は、50質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは、60質量%以上である。

[0142] 次に、本発明(V)の硬化性組成物について説明する。

[0143] 本発明(V)は、本発明(III)のカルボキシル基含有ポリウレタン、沸点が120～300℃である溶媒および硬化剤を含む硬化性組成物である。

[0144] 本発明(V)の硬化性組成物の構成成分である本発明(III)のカルボキシル基含有ポリウレタンは前述の通りである。

[0145] また、本発明(V)の硬化性組成物の構成成分である、沸点が120～300℃である溶媒については、前述の本発明(III)のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液の構成成分である溶媒と同様である。

[0146] 本発明(V)の硬化性樹脂組成物中の溶媒の濃度は、好ましくは10～90質量%、さらに好ましくは20～70質量%である。

[0147] 本発明(V)の硬化性組成物の構成成分である硬化剤には、通常は1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が用いられる。1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物の例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、フェノール類および/または $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合または共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換または非置換のビスフェノール、スチルベン系フェノール類等のジグリシジルエーテル(ビスフェノールA型

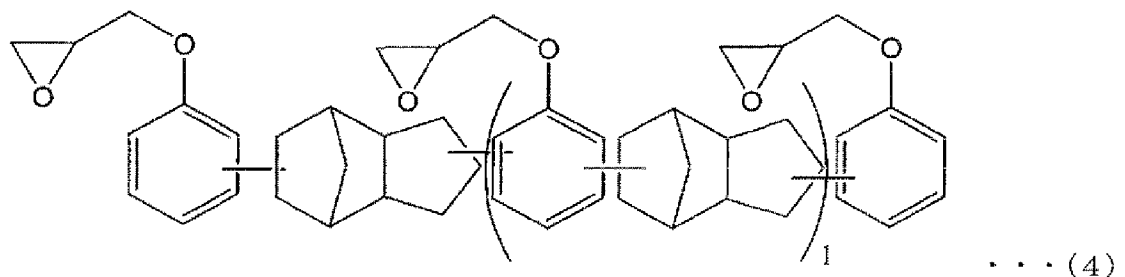
エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、スチルベン型エポキシ化合物)、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類のグリシジルエーテル、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等のカルボン酸類のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、アニリン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、イソシアヌル酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型またはメチルグリシジル型のエポキシ樹脂、p-アミノフェノール等のアミノフェノール類の窒素原子に結合した活性水素およびフェノール性水酸基の活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型またはメチルグリシジル型のエポキシ樹脂、分子内のオレフィン結合をエポキシ化して得られるビニルシクロヘキサジエポキシド、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カルボキシレート、2-(3,4-エポキシ)シクロヘキシル-5,5-スピロ(3,4-エポキシ)シクロヘキサ-*m*-ジオキサン等の脂環型エポキシ樹脂、パラキシリレンおよび/またはメタキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、多環芳香環変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン環含有フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハイドロキノ型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、ジフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、硫黄原子含有エポキシ樹脂、トリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールのジグリシジルエーテル、1,3-ビス(1-アダマンチル)-4,6-ビス(グリシジロイル)ベンゼン、1-[2',4'-ビス(グリシジロイル)フェニル]アダマンタン、1,3-ビス(4'

ーグリシジロイルフェニル) アダマンタンおよび 1, 3-ビス[2', 4'-ビス(グリシジロイル)フェニル]アダマンタン等のアダマンタン構造を有するエポキシ樹脂を挙げることができる。

[0148] 前記 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物としては、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有しかつ芳香環構造および／または脂環構造を有する化合物が好ましい。

[0149] 後述の本発明 (V I) の硬化物の長期電気絶縁性能を重視する場合には、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有しかつ芳香環構造および／または脂環構造を有する化合物の中で、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル (即ち、トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2.6</sup>] デカン構造および芳香環構造を有しかつ 2 個以上のエポキシ基を有する化合物)、1, 3-ビス(1-アダマンチル)-4, 6-ビス(グリシジロイル)ベンゼン、1-[2', 4'-ビス(グリシジロイル)フェニル]アダマンタン、1, 3-ビス(4'-グリシジロイルフェニル)アダマンタンおよび 1, 3-ビス[2', 4'-ビス(グリシジロイル)フェニル]アダマンタン等のアダマンタン構造を有するエポキシ樹脂 (即ち、トリシクロ [3, 3, 1, 1<sup>3.7</sup>] デカン構造および芳香環構造を有しかつ 2 個以上のエポキシ基を有する化合物) 等のトリシクロデカン構造および芳香環構造を有しかつ 2 個以上のエポキシ基を有する化合物が吸水率の低い硬化物を提供できるので好ましく、特に好ましくは、下記式 (4) に記載の化合物である。

[0150] [化12]

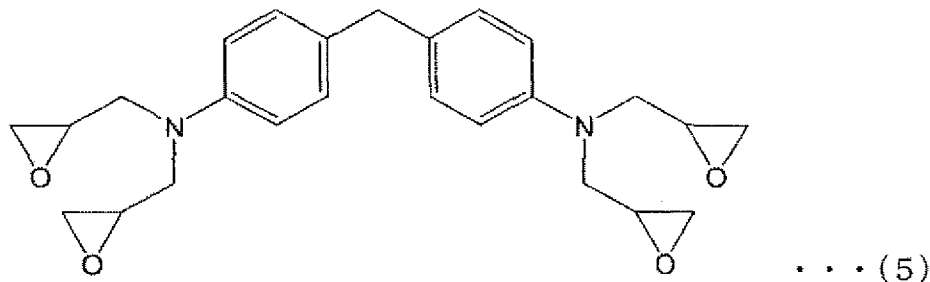


[0151] (式中の 1 は整数を表す。)

一方、本発明 (I I) のカルボキシル基含有ポリウレタンとの反応性を重

視する場合には、1分子中に2個以上のエポキシ基を有しかつ芳香環構造および／または脂環構造を有する化合物の中で、アニリン、ビス(4-アミノフェニル)メタンの窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型またはメチルグリシジル型のエポキシ樹脂、p-アミノフェノール等のアミノフェノール類の窒素原子に結合した活性水素およびフェノール性水酸基の活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型またはメチルグリシジル型のエポキシ樹脂等のアミノ基および芳香環構造を有しかつ2個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく、特に好ましくは、下記式(5)に記載の化合物である。

[0152] [化13]



[0153] 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物は1種類を単独で使用しても良く、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

[0154] 本発明(I I)のカルボキシル基含有ポリウレタン100質量部に対する硬化剤の配合量は、本発明(I I)のカルボキシル基含有ポリウレタンの酸価によって異なるために一概には言えない。

[0155] しかし、本発明(I I)のカルボキシル基含有ポリウレタン中に含まれるカルボキシル基の数と1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物中のエポキシ基の数の比は、1/3~2/1の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、1/2.5~1.5/1の範囲である。本発明(I I)のカルボキシル基含有ポリウレタン中に含まれるカルボキシル基の数と1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物中のエポキシ基の数の比が1/3より小さくなると、未反応の1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が多く残存する可能性が高くなり好ましいことではない。また、この比が2

／1よりも大きくなるとカルボキシル基含有ポリウレタン中の未反応のカルボキシル基が多く残存することになり、電気絶縁性能上好ましいこととは言えない。

- [0156] 本発明（V）の硬化性組成物中には、さらに、硬化促進剤を含むことが出来かつ好ましい。硬化促進剤としては、エポキシ基とカルボキシル基の反応を促進する化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、2，4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジン、2，4-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジン、2，4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジン、2，4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のトリアジン系化合物、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、1-(シアノエチルアミノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]尿素、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2，4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2，4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2，4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、N，N'-ビス(2-メチル-1-イミダゾ

リルエチル) 尿素、N, N' -ビス (2-メチル-1-イミダゾリルエチル) アジポアミド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチル-4-フォルミルイミダゾール、2-エチル-4-メチル-5-フォルミルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルフォルミルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシエチル) イミダゾール、ビニルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-アリルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、2-ブチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ [1, 2-a] ベンズイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール臭化水素塩、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド等のイミダゾール化合物、1, 5-ジアザビシクロ (4, 3, 0) ノネン-5およびその塩、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7およびその塩等のジアザビシクロアルケンなどのシクロアミジン化合物およびシクロアミジン化合物の誘導体、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール等のアミン系化合物、トリフェニルホスフィン、ジフェニル (p-トリル) ホスフィン、トリス (アルキルフェニル) ホスフィン、トリス (アルコキシフェニル) ホスフィン、トリス (アルキル・アルコキシフェニル) ホスフィン、トリス (ジアルキルフェニル) ホスフィン、トリス (トリアルキルフェニル) ホスフィン、トリス (テトラアルキルフェニル) ホスフィン、トリス (ジアルコキシフェニル) ホスフィン、トリス (トリアルコキシフェニル) ホスフィン、トリス (テトラアルコキシフェニル) ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリーールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン等の

ホスフィン系化合物、ジシアンジアジド等を挙げることができる。

- [0157] これらの硬化促進剤を単独で使用しても、或いは2種類以上を併用しても良い。
- [0158] これらの硬化促進剤の中で、硬化促進作用および電気絶縁性能の両立させることを考慮すると、好ましいものとしては、メラミン、イミダゾール化合物、シクロアミジン化合物、シクロアミジン化合物の誘導体、ホスフィン系化合物およびアミン系化合物であり、さらに好ましくは、メラミン、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5およびその塩、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7およびその塩である。
- [0159] これらの硬化促進剤の配合量は、硬化促進効果が達成できれば特に制限はない。しかし、本発明(V)の硬化性組成物の硬化性および本発明(V)の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物の電気絶縁特性や耐水性の観点からは、本発明(V)の硬化性組成物中のカルボキシル基含有ポリウレタンと硬化剤との総量100質量部に対し、0.05~5質量部の範囲で配合することが好ましく、より好ましくは0.1~3.0質量部である。配合量が0.05質量部未満では短時間で硬化させることが困難であり、5質量部を超えると組成物を硬化して得られる硬化物の電気絶縁特性や耐水性の悪化させてしまう場合がある。
- [0160] 本発明(V)の硬化性組成物には、流動性を調節する目的で、無機微粒子および/または有機微粒子を配合することが可能でありかつ配合することが好ましい。
- [0161] なお、本明細書においては、「無機微粒子および/または有機微粒子」とは、無機微粒子、有機微粒子のみならず、粉末状の無機化合物に有機化合物で物理的に被覆或いは有機化合物で化学的に表面処理したような有機・無機の複合物系微粒子も含まれるものと定義する。
- [0162] 本発明(V)の硬化性組成物に配合する目的で使用されることのある無機微粒子および/または有機微粒子は、本発明(II)のカルボキシル基含有ポリウレタン、本発明(III)のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液、硬

化剤または硬化剤溶液に分散してペーストを形成するものであれば、特に制限はない。

[0163] このような無機微粒子としては、例えば、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、チタニア ( $\text{TiO}_2$ )、酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ )、窒化珪素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、チタン酸バリウム ( $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ )、炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ )、チタン酸鉛 ( $\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$ )、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT)、チタン酸ジルコン酸、ランタン鉛 (PLZT)、酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、スピネル ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )、ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、コーディエライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )、タルク ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、チタン酸アルミニウム ( $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ )、イットリア含有ジルコニア ( $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ )、珪酸バリウム ( $\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$ )、窒化ホウ素 (BN)、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、硫酸カルシウム ( $\text{CaSO}_4$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、チタン酸マグネシウム ( $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ )、硫酸バリウム ( $\text{BaSO}_4$ )、有機ベントナイト、カーボン (C) などが挙げられ、これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0164] このような有機微粒子としては、アミド結合、イミド結合、エステル結合またはエーテル結合を有する耐熱性樹脂の微粒子が好ましい。これの樹脂としては、耐熱性および機械特性の観点から、好ましくはポリイミド樹脂若しくはその前駆体、ポリアミドイミド樹脂若しくはその前駆体、またはポリアミド樹脂が挙げられる。

[0165] これらの無機微粒子および/または有機微粒子の平均粒子径は、好ましくは0.01~10 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.1~5 $\mu\text{m}$ である。

[0166] また、無機微粒子および/または有機微粒子の配合量は、前記硬化性樹脂組成物に含まれるカルボキシル基含有ポリウレタン、溶媒および硬化剤の総量100質量部に対して、1~150質量部、好ましくは1~120質量部であり、さらに好ましくは1~60質量部である。

[0167] 本発明 (V) の硬化性組成物は、電気絶縁特性の良好な硬化物が得られる

硬化性組成物であるので、例えば、ソルダーレジストなどの絶縁性保護膜用の組成物として使用可能である。

[0168] 本発明（V）の硬化性組成物をソルダーレジスト用の組成物（即ち、ソルダーレジストインキ組成物）として使用する場合には、印刷の際の泡の発生を消す或いは抑制する目的で、消泡剤を使用することが可能でありかつ使用することが好ましい。

[0169] 上記の消泡剤は、文字通り、ソルダーレジストインキ組成物を印刷する際に、発生する気泡を消す或いは抑制する作用を有するものであれば、特に制限はない。

[0170] 本発明（V）の硬化性組成物に使用される消泡剤の具体例としては、例えば、BYK-077（ビツケミー・ジャパン社製）、SNデフォーマー470（サンノプロ社製）、TSA750S（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、シリコーンオイルSH-203（東レ・ダウコーニング社製）等のシリコーン系消泡剤、ダッポーSN-348（サンノプロ社製）、ダッポーSN-354（サンノプロ社製）、ダッポーSN-368（サンノプロ社製）、ディスパロン230HF（楠本化成社製）等のアクリル重合体系消泡剤、サーフィノールDF-110D（日清化学工業社製）、サーフィノールDF-37（日清化学工業社製）等のアセチレンジオール系消泡剤、FA-630等のフッ素含有シリコーン系消泡剤等を挙げることができる。

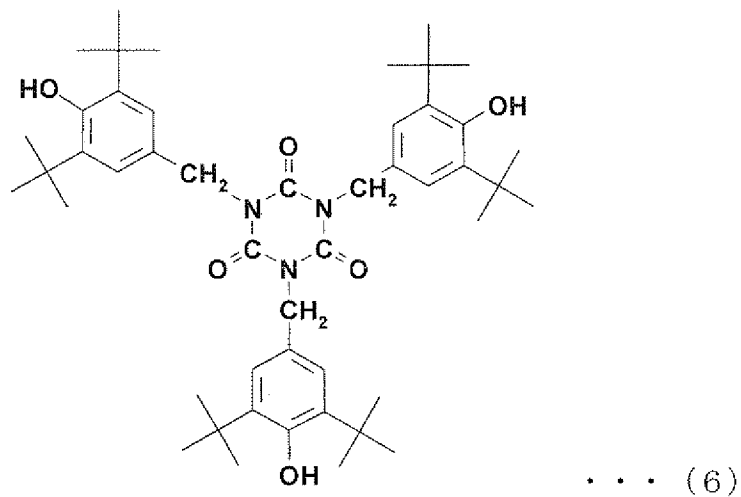
[0171] さらに、本発明（V）の硬化性組成物には、必要に応じて、レベリング剤等の界面活性剤類、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、カーボンブラック、ナフトレンブラック等の公知の着色剤を添加することができる。

[0172] また、樹脂の酸価劣化および加熱時の変色を押さえることが必要な場合には、本発明（V）の硬化性組成物に、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等の酸化防止剤を添加すること

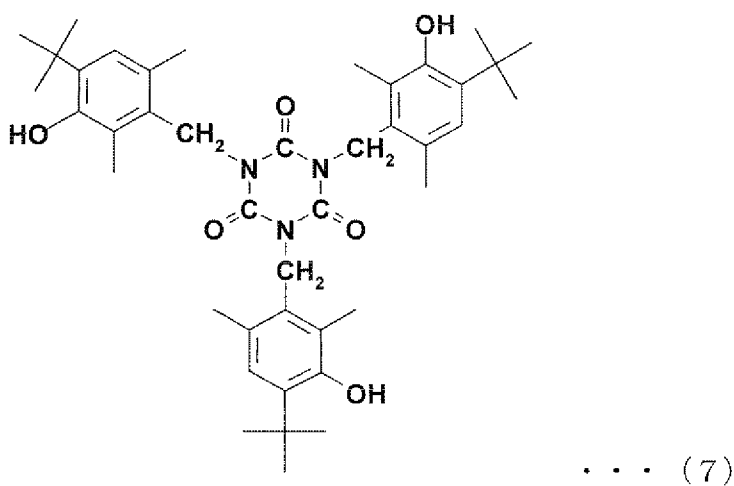
ができかつ添加することが好ましい。

[0173] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、下記式(6)～式(16)のような化合物を挙げることができる。

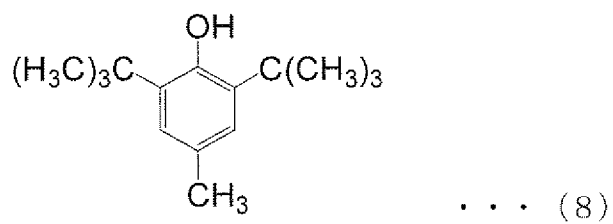
[0174] [化14]



[0175] [化15]

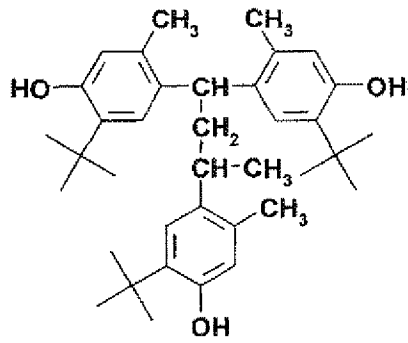


[0176] [化16]



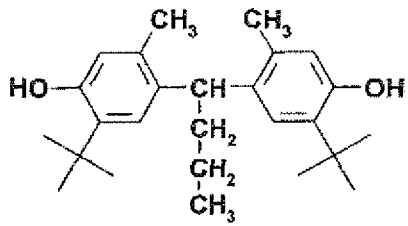
[0177]

[化17]



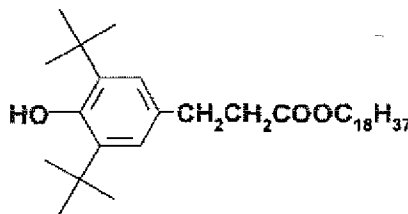
... (9)

[0178] [化18]



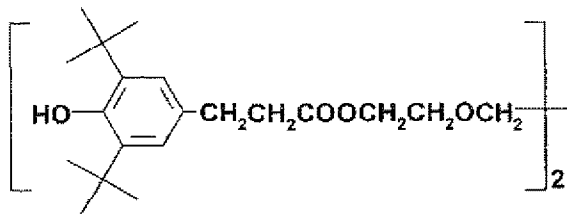
... (10)

[0179] [化19]



... (11)

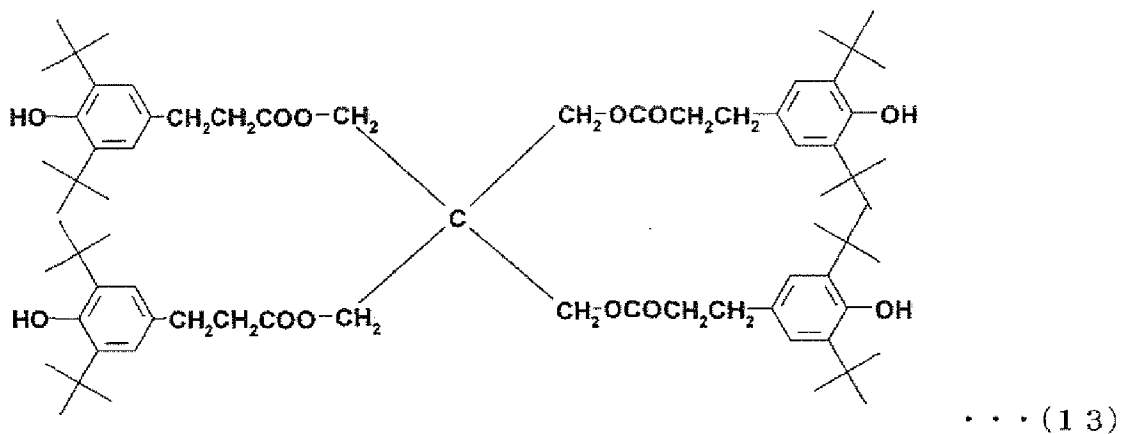
[0180] [化20]



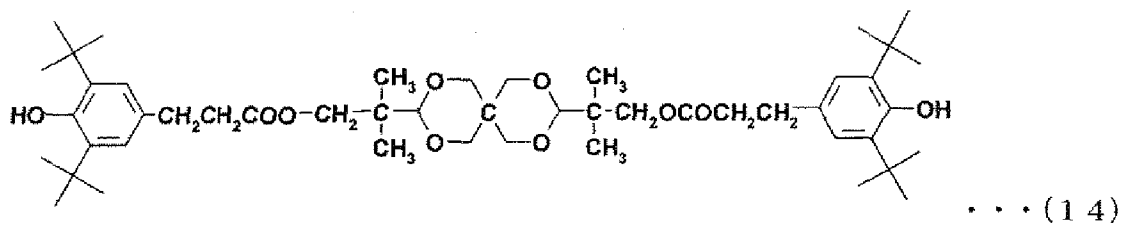
... (12)

[0181]

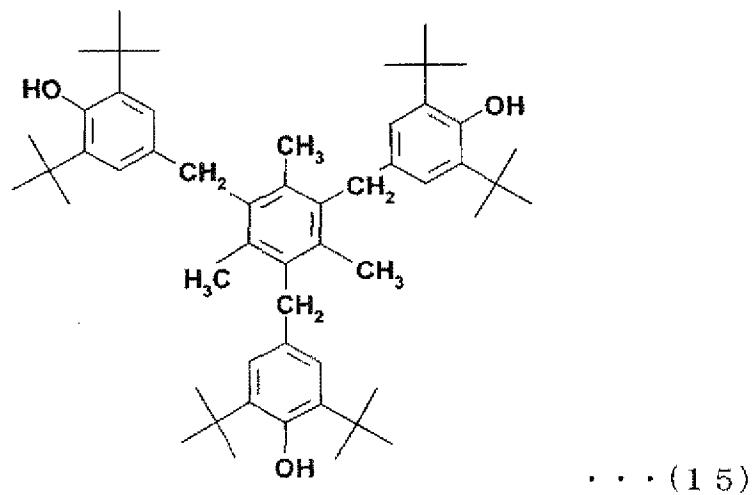
[化21]



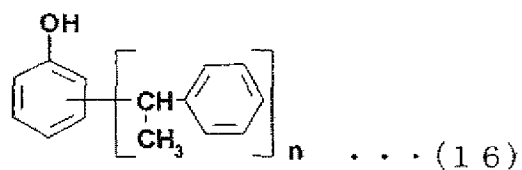
[0182] [化22]



[0183] [化23]



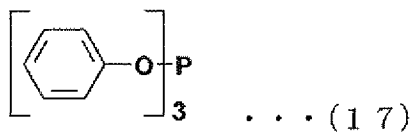
[0184] [化24]



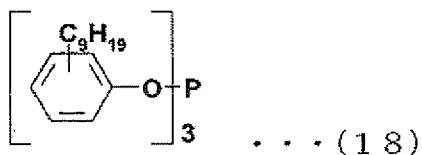
[0185] 式16において、nは1～5の整数である。

[0186] ホスファイト系酸化防止剤としては、例えば、下記式（17）～式（27）のような化合物を挙げることができる。

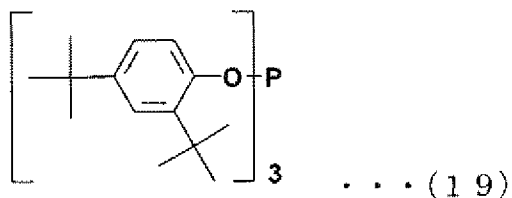
[0187] [化25]



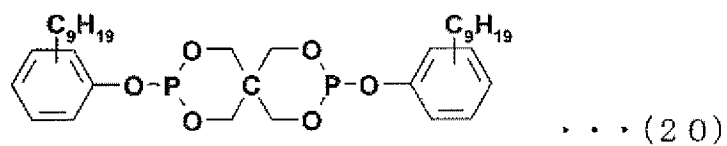
[0188] [化26]



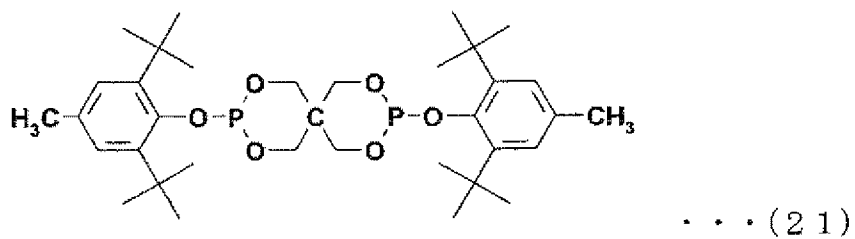
[0189] [化27]



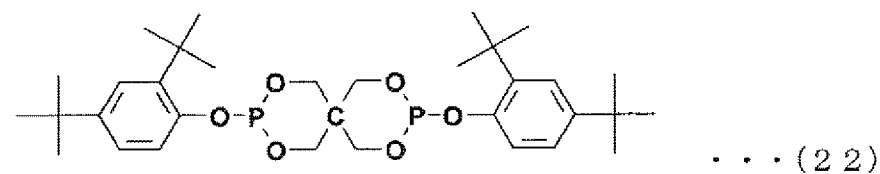
[0190] [化28]



[0191] [化29]

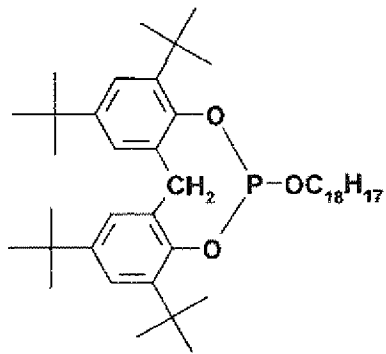


[0192] [化30]



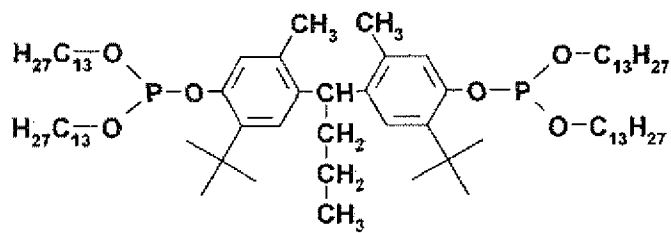
[0193]

[化31]



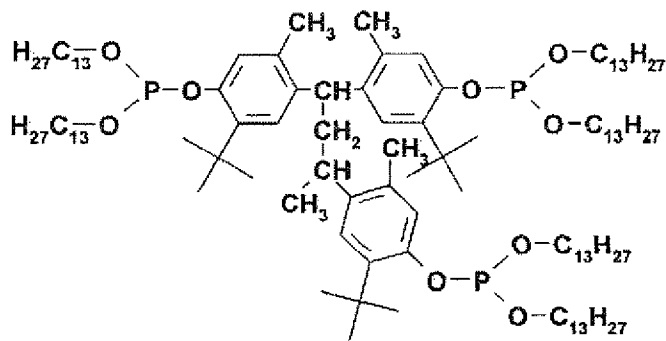
... (23)

[0194] [化32]



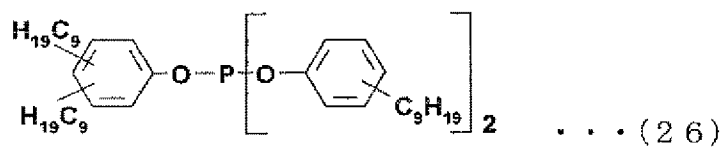
... (24)

[0195] [化33]



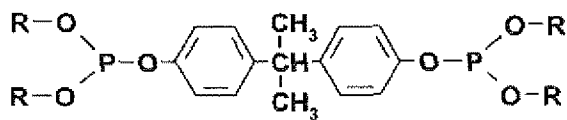
... (25)

[0196] [化34]



... (26)

[0197] [化35]

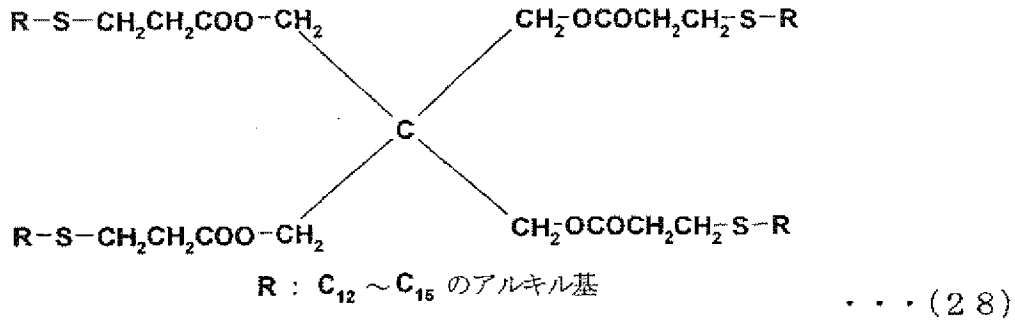


R : C<sub>12</sub> ~ C<sub>15</sub> のアルキル基

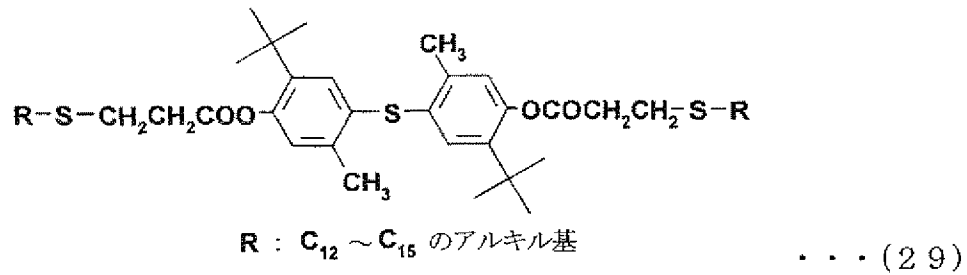
... (27)

[0198] チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、下記式（28）～式（33）のような化合物を挙げることができる。

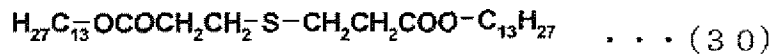
[0199] [化36]



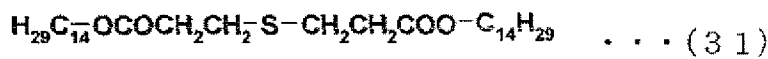
[0200] [化37]



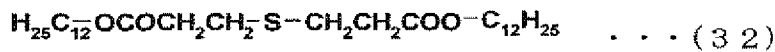
[0201] [化38]



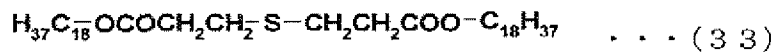
[0202] [化39]



[0203] [化40]



[0204] [化41]



[0205] また、必要に応じて、難燃剤や滑剤を添加することもできる。

[0206] 本発明（V）の硬化性組成物は、配合成分の一部或いは全部をロールミル、ビーズミル等で均一に混練、混合することによって得ることができる。配合成分の一部を混合した場合には、残りの成分を実際に使用するときに混合

することができる。

[0207] さらに、本発明（V）の硬化性組成物をソルダーレジストインキ組成物として使用する場合、本発明（V）の硬化性組成物の印刷性を良好にするために、一定範囲のチクソトロピー指数を有することが望ましい。

[0208] なお、本明細書に記載の「チクソトロピー指数」とは、コーン／プレート型粘度計（Brookfield社製 型式；DV-II+Pro スピンドルの型番；CPE-52）を用いて測定した、25℃における回転数1rpmのときの粘度と25℃における回転数10rpmのときの粘度の比であると定義する。

[0209] 本発明（V）の硬化性組成物をソルダーレジストインキ組成物として使用する場合、本発明（V）の硬化性組成物の印刷性を良好するために、該組成物の25℃でのチクソトロピー指数が、1.1～3.0の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、1.1～2.5の範囲である。本発明（V）の硬化性組成物をソルダーレジストインキ組成物として使用する場合、硬化性組成物の25℃でのチクソトロピー指数が1.1未満になると、硬化性組成物を印刷した後に、該組成物が流動してしまい、一定の膜厚にならなかったり、印刷パターンを維持できなかつたりすることがある。また、硬化性組成物の25℃でのチクソトロピー指数が3.0より大きくなると、印刷した該組成物の塗膜の消泡性が悪くなることがある。

[0210] 次に、本発明（VI）の硬化物について説明する。

[0211] 本発明（VI）は、本発明（V）の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物に関する。

[0212] 本発明（VI）の硬化物は、本発明（V）の硬化性組成物中の溶媒の一部或いは全量を除去し、その後加熱により硬化反応を進行させ、硬化物を得ることが一般的である。例えば、本発明（VI）の硬化物を塗膜として得る場合には、以下の第一工程～第三工程を経ることによって硬化物からなる塗膜を得ることができる。

[0213] 第一工程：本発明（V）の硬化性組成物を印刷して塗膜を得る工程。

- [0214] 第二工程：第一工程で得られた塗膜を20℃～100℃の雰囲気下で溶媒を蒸発させ、一部或いは全量の溶媒が除去された塗膜を得る工程。
- [0215] 第三工程：第二工程で得られた塗膜を、100℃～250℃の雰囲気下で熱硬化を行い、熱硬化された塗膜（即ち、硬化物からなる塗膜）を得る工程。
- [0216] 第一工程は、本発明（V）の硬化性組成物を印刷して塗膜を得る工程であるが、本発明（V）の硬化性組成物の印刷方法に特に制限はなく、例えば、スクリーン印刷法、ロールコーター法、スプレー法、カーテンコーター法などにより、塗布して塗膜を得ることができる。
- [0217] 第二工程は、第一工程で得られた塗膜を20℃～100℃の雰囲気下で溶媒を蒸発させ、一部或いは全量の溶媒が除去された塗膜を得る工程である。溶媒を除去する時間は、4時間以下が好ましく、より好ましくは、2時間以下である。
- [0218] また、第三工程は、第二工程で得られた塗膜を、100℃～250℃の雰囲気下で熱硬化を行い、熱硬化された塗膜（即ち、硬化物の塗膜）を得る工程である。熱硬化の時間は、20分～4時間の範囲が好ましく、さらに好ましくは、30分～2時間の範囲である。
- [0219] 最後に、本発明（V I I）のフレキシブル配線板および本発明（V I I I）の保護膜によって被覆されたフレキシブル配線板の製造方法について説明する。
- [0220] 本発明（V I I）は、フレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部または全部が本発明（V I）の硬化物によって被覆されたことを特徴とする、硬化物によって被覆されたフレキシブル配線板である。
- [0221] 本発明（V I I I）は、本発明（V）の硬化性組成物をフレキシブル配線板の錫メッキ処理された配線パターン部に印刷することで該パターン上に印刷膜を形成し、該印刷膜を80～130℃で加熱硬化させることで保護膜を形成することを特徴とする、保護膜によって被覆されたフレキシブル配線板

の製造方法である。

- [0222] 本発明（V）の硬化性組成物は、例えば、ソルダーレジストインキとして使用することができ、本発明（V I）の硬化物は、絶縁保護被膜として用いることができる。特に、例えば、チップオンフィルムのようなフレキシブル配線板の配線の全面或いは一部を被覆することにより、ソルダーレジストとして用いることができる。
- [0223] 以下に、本発明（V I I I）の製造方法の具体的な工程を記す。例えば、以下の工程A～工程Cを経て、フレキシブル配線板の保護膜を形成することができる。
- [0224] 工程A：本発明（V）の硬化性組成物を、フレキシブル配線板の予め錫メッキ処理された配線パターン部にスクリーン印刷し、塗膜を得る工程。この工程で得られる塗膜を印刷膜と呼ぶ。
- [0225] 工程B：工程Aで得られた塗膜を20～100℃の雰囲気下で溶媒を蒸発させ、一部或いは全量の溶媒が除去された塗膜を得る工程。
- [0226] 工程C：工程Bで得られた塗膜を、80～130℃の雰囲気下で熱硬化を行い、熱硬化されたフレキシブル配線板の保護膜を得る工程。
- [0227] 工程Bの溶媒を蒸発させる温度は、溶媒の蒸発速度および次工程（工程C）への速やかな移行を考慮すると、20～100℃であり、好ましくは、60～100℃であり、さらに好ましくは、70～90℃である。工程Bの溶媒を蒸発させる時間は、特に制限はないが、好ましくは、10～120分、さらに好ましくは、20～100分である。なお、前記工程Bの操作は、必要に応じて行われる操作であり、工程Aの操作の後にすぐに工程Cの操作を行い、硬化反応と溶媒の除去とを一緒に行ってもよい。
- [0228] 工程Cで行われる熱硬化の条件は、メッキ層の拡散をふせぎ、かつ保護膜として好適な反り性、柔軟性を得る観点から、80～130℃の範囲で行われる。好ましくは90～130℃であり、110～130℃である。工程Cで行われる熱硬化の時間は、特に制限はないが、好ましくは、20～150分、さらに好ましくは、30～120分である。

## 実施例

[0229] 次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0230] <酸価の測定>

本発明（I I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液中の溶媒を加熱下で、減圧留去して本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタンを得た。

[0231] このカルボキシル基含有ポリウレタンを用いて、J I S K 0 0 7 0 の電位差滴定法に準拠して酸価を測定した。

[0232] なお、電位差滴定法で用いた装置を以下に記す。

[0233] 装置名：京都電子工業社製 電位差自動滴定装置 A T - 5 1 0

電極：京都電子工業社製 複合ガラス電極 C - 1 7 3

<成分（a）と成分（d）の混合物の水酸基価の測定>

J I S K 0 0 7 0 の中和滴定法に従い、成分（a）と成分（d）の混合物の水酸基価を測定した。

[0234] <カルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量の測定>

G P C で測定したポリスチレン換算の値であり、G P C の測定条件は以下のとおりである。

[0235] 装置名：日本分光(株)製 H P L C ユニット H S S - 2 0 0 0

カラム：S h o d e x カラム L F - 8 0 4 を 3 本 連 結 （ 直 列 ）

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1. 0 m L / m i n

検出器：日本分光(株)製 R I - 2 0 3 1 P l u s

温度：4 0. 0 ° C

試料量：サンプルループ 1 0 0 μ リットル

試料濃度：0. 1 質量%に調製

<カルボキシル基含有ポリウレタン溶液の粘度の測定>

カルボキシル基含有ポリウレタン溶液の粘度を以下の方法により測定した

。

[0236] カルボキシル基含有ポリウレタン溶液約0.8 gを使用して、コーン／プレート型粘度計（Brookfield社製 型式；DV-II+Pro スピンドルの型番；CPE-52）を用いて、温度25.0℃、回転数5 rpmの条件で測定開始から7分経過後の粘度を測定した。

[0237] <チクソトロピー指数の測定>

硬化性組成物のチクソトロピー指数を以下の方法により測定した。

[0238] 硬化性組成物約0.6 gを使用して、チクソトロピー指数をコーン／プレート型粘度計（Brookfield社製 型式；DV-II+Pro スピンドルの型番；CPE-52）を用いて、温度25.0℃、回転数10 rpmの条件で測定開始から7分経過後の粘度を測定した。その後、温度25.0℃、回転数1 rpmの条件で測定開始から7分経過後の粘度を測定した。

[0239] なお、チクソトロピー指数の計算は以下の方法により求めた。

[0240] チクソトロピー指数の求め方：

チクソトロピー指数=[1 rpmの粘度]÷[10 rpmの粘度]

<ダイマージオールから誘導された有機残基および炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基を含有する（ポリ）カーボネートポリオールの合成>

[実施例1]

攪拌機、温度計および精留塔のついた1000ml四口丸底フラスコに、2,4-ジエチルー1,5-ペンタンジオールと2-エチルー2-ブチルー1,3-プロパンジオールの混合物（協和発酵ケミカル社製 商品名：PD-9）150.2 g（0.937 mol）、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノール（東京化成工業社製）128.7 g（0.656 mol）、PRIPOL 2033（ダイマージオール98.2質量%、モノオール0.6質量%、トリマートリオール1.2質量%、水酸基価；205 mg KOH/g）150.2 g、ジエチルカーボネート（和光純薬工業社製）16

6. 3 g (1. 408 mmol) およびテトラ n-ブチルチタネート (三菱ガス化学社製) 1. 717 g (5. 04 mmol) を入れ、30 分間窒素気流を保ち、その後、窒素の供給停止し、オイルバス 150°C に設定し加熱した。反応の進行とともに、生成してくる少量のジエチルカーボネートを含むエタノールを精留塔から留出させて 300 ml ナス型フラスコで取得した。エタノールの留出速度が小さくなるのを観察し、徐々にオイルバスの設定温度を上げて、最終的には 200°C まで昇温した。その後、反応の進行に伴い、徐々に 1000 ml 四口丸底フラスコ内を減圧にし、最終的には 5333 Pa まで減圧し、計 8 時間反応を行った。その後、取得した少量のジエチルカーボネートを含むエタノール中のジエチルカーボネートの質量をガスクロマトグラフ法により分析した。その後、留出した質量のジエチルカーボネートを新たに添加し、オイルバスの温度を 190°C に設定し反応を再開し、常圧で 2 時間反応を継続した。その間徐々にオイルバスの温度を 200°C まで昇温した。その後、再び、徐々に 1000 ml 四口丸底フラスコ内を減圧にし、最終的には 5333 Pa まで減圧し、反応開始から計 12 時間反応を行った。反応終了後、1000 ml 四口丸底フラスコ内に微黄色粘稠液状物 (以下、生成物 A1 と記す。) を得た。

[0241] 生成物 A1 をガスクロマトグラフ法により分析した結果、2, 4-ジエチルー 1, 5-ペンタンジオール、2-エチルー 2-ブチルー 1, 3-プロパンジオールおよびトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>] デカンジメタノールは、それぞれ生成物 A1 中に、7. 1 質量%、0. 3 質量%、4. 2 質量% 残存することが確認された。生成物 A1 を液体クロマトグラフ法により分析した結果、生成物 A1 中にダイマージオールは 5. 5 質量% 残存し、モノオールおよびトリマートリオールは検出限界以下であることが確認された。

[0242] また、生成物 A1 の水酸基価は、123 mg KOH/g であった。

[0243] 生成物 A1 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトル (溶媒; CDCl<sub>3</sub>) および IR スペクトルを、それぞれ図 1 および図 2 に示す。

[0244] [実施例 2]

攪拌機、温度計および精留塔のついた500ml四口丸底フラスコに、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>] デカンジメタノール（東京化成工業社製）117. 8 g（0. 600mol）、PRIPOL2033（ダイマージオール98. 2質量%、モノオール0. 6質量%、トリマートリオール1. 2質量%、水酸基価；205mg KOH/g）162. 6 g、ジエチルカーボネート（和光純薬工業社製）70. 878 g（0. 600mol）およびテトラ-n-ブチルチタネート（三菱ガス化学社製）1. 405 g（4. 1mmol）を入れ、30分間窒素気流を保ち、その後、窒素の供給停止し、オイルバス150℃に設定し加熱した。反応の進行とともに、生成してくる少量のジエチルカーボネートを含むエタノールを精留塔から留出させて300mlナス型フラスコで取得した。エタノールの留出速度が小さくなるのを観察し、徐々にオイルバスの設定温度を上げて、最終的には200℃まで昇温した。その後、反応の進行に伴い、徐々に500ml四口丸底フラスコ内を減圧にし、最終的には5333Paまで減圧し、計8時間反応を行った。その後、取得した少量のジエチルカーボネートを含むエタノール中のジエチルカーボネートの質量をガスクロマトグラフ法により分析した。その後、留出した質量のジエチルカーボネートを新たに添加し、オイルバスの温度を190℃に設定し反応を再開し、常圧で2時間反応を継続した。その間徐々にオイルバスの温度を200℃まで昇温した。その後、再び、徐々に500ml四口丸底フラスコ内を減圧にし、最終的には5333Paまで減圧し、反応開始から計12時間反応を行った。反応終了後、500ml四口丸底フラスコ内に微黄色粘稠液状物（以下、生成物A2と記す。）を得た。

[0245] 生成物A2をガスクロマトグラフ法により分析した結果、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>] デカンジメタノールは、生成物A2中に、16. 3質量%残存することが確認された。生成物A1を液体クロマトグラフ法により分析した結果、生成物A2中にダイマージオールは5. 9質量%残存し、モノオールおよびトリマートリオールは検出限界以下であることが確認された。

[0246] また、生成物A2の水酸基価は、123mg KOH/gであった。

[0247] 生成物A2の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒；CDCl<sub>3</sub>）およびIRスペクトルを、それぞれ図3および図4に示す。

[0248] [実施例3]

攪拌機、温度計および精留塔のついた500ml四口丸底フラスコに、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールと2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオールの混合物（協和発酵ケミカル社製 商品名：PD-9）68.6g（0.426mol）、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノール（東京化成工業社製）68.6g（0.349mol）、PRIPOL2033（ダイマージオール98.2質量%、モノオール0.6質量%、トリマートリオール1.2質量%、水酸基価；205mg KOH/g）68.6g、ジエチルカーボネート（和光純薬工業社製）81.8g（0.693mol）およびテトラ $n$ -ブチルチタネート（三菱ガス化学社製）0.823g（2.42mmol）を入れ、30分間窒素気流を保ち、その後、窒素の供給停止し、オイルバス150℃に設定し加熱した。反応の進行とともに、生成してくる少量のジエチルカーボネートを含むエタノールを精留塔から留出させて300mlナス型フラスコで取得した。エタノールの留出速度が小さくなるのを観察し、徐々にオイルバスの設定温度を上げて、最終的には200℃まで昇温した。その後、反応の進行に伴い、徐々に500ml四口丸底フラスコ内を減圧にし、最終的には5333Paまで減圧し、計8時間反応を行った。その後、取得した少量のジエチルカーボネートを含むエタノール中のジエチルカーボネートの質量をガスクロマトグラフ法により分析した。その後、留出した質量のジエチルカーボネートを新たに添加し、オイルバスの温度を190℃に設定し反応を再開し、常圧で2時間反応を継続した。その間徐々にオイルバスの温度を200℃まで昇温した。その後、再び、徐々に500ml四口丸底フラスコ内を減圧にし、最終的には5333Paまで減圧し、反応開始から計12時間反応を行った。反応終了後、500ml四口丸底フラスコ内に微黄色粘稠液状物（以下、生成物A3と記す。）を得た。

[0249] 生成物A3をガスクロマトグラフ法により分析した結果、2,4-ジエチルー1,5-ペンタンジオール、2-エチルー2-ブチルー1,3-プロパンジオールおよびトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールは、それぞれ生成物A3中に、4.2質量%、0.3質量%、4.5質量%残存することが確認された。生成物A3を液体クロマトグラフ法により分析した結果、生成物A3中にダイマージオールは5.0質量%残存し、モノオールおよびトリマートリオールは検出限界以下であることが確認された。

[0250] また、生成物A3の水酸基価は、110mg KOH/gであった。

[0251] 生成物A3の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒；CDCl<sub>3</sub>）およびIRスペクトルを、それぞれ図5および図6に示す。

[0252] [実施例4]

攪拌機、温度計および精留塔のついた1000ml四口丸底フラスコに、2-メチルー1,8-オクタンジオールと1,9-ノナンジオールの混合物（クラレ社製 商品名：ND-15）150.2g（0.937mol）、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノール（東京化成工業社製）150.2g（0.765mol）、PRIPOL2033（ダイマージオール98.2質量%、モノオール0.6質量%、トリマートリオール1.2質量%、水酸基価；205mg KOH/g）150.2g、ジエチルカーボネート（和光純薬工業社製）179.2g（1.517mol）およびテトラ-*n*-ブチルチタネート（三菱ガス化学社製）1.802g（5.30mmol）を入れ、30分間窒素気流を保ち、その後、窒素の供給停止し、オイルバス150℃に設定し加熱した。反応の進行とともに、生成してくる少量のジエチルカーボネートを含むエタノールを精留塔から留出させて300mlナス型フラスコで取得した。エタノールの留出速度が小さくなるのを観察し、徐々にオイルバスの設定温度を上げて、最終的には200℃まで昇温した。その後、反応の進行に伴い、徐々に1000ml四口丸底フラスコ内を減圧にし、最終的には5333Paまで減圧し、計8時間反応を行った。その後、取得した少量のジエチルカーボネートを含むエタノール中のジエチルカー

ボネートの質量をガスクロマトグラフ法により分析した。その後、留出した質量のジエチルカーボネートを新たに添加し、オイルバスの温度を190°Cに設定し反応を再開し、常圧で2時間反応を継続した。その間徐々にオイルバスの温度を200°Cまで昇温した。その後、再び、徐々に1000ml四口丸底フラスコ内を減圧にし、最終的には5333Paまで減圧し、反応開始から計12時間反応を行った。反応終了後、1000ml四口丸底フラスコ内に微黄色粘稠液状物（以下、生成物A5と記す。）を得た。

[0253] 生成物A5をガスクロマトグラフ法により分析した結果、2-メチルー1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールおよびトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールは、それぞれ生成物A5中に、0.2質量%、0.1質量%、10.1質量%残存することが確認された。生成物A5を液体クロマトグラフ法により分析した結果、生成物A5中にダイマージオールは5.0質量%残存し、モノオールおよびトリマートリオールは検出限界以下であることが確認された。

[0254] また、生成物A5の水酸基価は、116mg KOH/gであった。

[0255] 生成物A5の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒；CDCl<sub>3</sub>）およびIRスペクトルを、それぞれ図7および図8に示す。

[0256] <カルボキシル基含有ポリウレタンの合成>

[実施例5]

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを備えた反応容器に、実施例1で得られた生成物A1を271.4g、カルボキシル基含有ジオールとして2,2-ジメチロールブタン酸（日本化成社製）35.7g、溶媒としてγ-ブチロラクトン（三菱化学社製）330.0gとジエチレングリコールジエチルエーテル（日本乳化剤社製）220.0gを仕込み、100°Cに加熱してすべての原料を溶解した。反応液の温度を90°Cまで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてメチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）（住化バイエルウレタン社製 商品名：デスモジュール-W）139.0gを30分かけて滴下した。120°Cで6時間反応を行い、ほぼイソシ

アネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬工業社製）4.0 gを滴下し、さらに120°Cで3時間反応を行い、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液（以下、「カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B1」と記す。）を得た。

得られたカルボキシル基含有ポリウレタン溶液B1の粘度は11500 mPa・sであった。また、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B1中に含まれるカルボキシル基含有ポリウレタン（以下、「カルボキシル基含有ポリウレタンBU1」と記す。）の数平均分子量は14000であり、カルボキシル基含有ポリウレタンBU1の酸価は30.0 mg KOH/gであった。

[0257] また、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B1中の固形分濃度は45.0質量%であった。

[0258] カルボキシル基含有ポリウレタンBU1の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒：CDCl<sub>3</sub>）およびIRスペクトルを、それぞれ図9および図10に示す。

[0259] [実施例6]

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを備えた反応容器に、実施例2で得られた生成物A2を204.5 gと2,4-ジエチルー1,5-ペンタンジオールと2-エチルー2-ブチルー1,3-プロパンジオールの混合物（協和発酵ケミカル社製 商品名：PD-9）33.1 g、カルボキシル基含有ジオールとして2,2-ジメチロールブタン酸（日本化成社製）35.7 g、溶媒としてγ-ブチロラクトン（三菱化学社製）250.0 gとジエチレングリコールジエチルエーテル（日本乳化剤（株）製）250.0 gを仕込み、100°Cに加熱してすべての原料を溶解した。反応液の温度を90°Cまで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてメチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）（住化バイエルウレタン社製 商品名：デスマジュール-W）176.5 gを30分かけて滴下した。120°Cで6時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬工業社製）4.0 gを滴下し、さらに120°Cで3時間反応を行い、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液（以下、「カルボキシル基含

有ポリウレタン溶液B2」と記す。)を得た。

[0260] 得られたカルボキシル基含有ポリウレタン溶液B2の粘度は301000 mPa・sであった。また、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B2中に含まれるカルボキシル基含有ポリウレタン(以下、「カルボキシル基含有ポリウレタンBU2」と記す。)の数平均分子量は14000であり、カルボキシル基含有ポリウレタンBU2の酸価は30.0 mg KOH/gであった。

[0261] また、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B2中の固形分濃度は45.0質量%であった。

[0262] カルボキシル基含有ポリウレタンBU2の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(溶媒: CDCl<sub>3</sub>)およびIRスペクトルを、それぞれ図11および図12に示す。

[0263] [実施例7]

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを備えた反応容器に、実施例3で得られた生成物A3を277.7g、カルボキシル基含有ジオールとして2,2-ジメチロールブタン酸(日本化成社製)35.7g、溶媒としてγ-ブチロラクトン(三菱化学社製)330.0gとジエチレングリコールジエチルエーテル(日本乳化剤(株)製)220.0gを仕込み、100°Cに加熱してすべての原料を溶解した。反応液の温度を90°Cまで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)(住化バイエルウレタン社製 商品名: デスモジュール-W)132.6gを30分かけて滴下した。120°Cで6時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール(和光純薬工業社製)4.0gを滴下し、さらに120°Cで3時間反応を行い、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液(以下、「カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B3」と記す。)を得た。

[0264] 得られたカルボキシル基含有ポリウレタン溶液B3の粘度は12000 mPa・sであった。また、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B3中に含まれるカルボキシル基含有ポリウレタン(以下、「カルボキシル基含有ポリウレタンBU3」と記す。)の数平均分子量は14000であり、カルボキシ

ル基含有ポリウレタンBU3の酸価は30.0 mg KOH/gであった。

[0265] また、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B3中の固形分濃度は45.0質量%であった。

[0266] カルボキシル基含有ポリウレタンBU3の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒：CDCl<sub>3</sub>）およびIRスペクトルを、それぞれ図13および図14に示す。

[0267] [実施例8]

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを備えた反応容器に、実施例4で得られた生成物A5を274.6 g、カルボキシル基含有ジオールとして2,2-ジメチロールブタン酸（日本化成社製）35.7 g、溶媒としてγ-ブチロラクトン（三菱化学社製）330.0 gとジエチレングリコールジエチルエーテル（日本乳化剤社製）220.0 gを仕込み、100°Cに加熱してすべての原料を溶解した。反応液の温度を90°Cまで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてメチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）（住化バイエルウレタン社製 商品名；デスモジュール-W）135.7 gを30分かけて滴下した。120°Cで6時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬（株）製）4.0 gを滴下し、さらに120°Cで3時間反応を行いカルボキシル基含有ポリウレタン溶液（以下、「カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B4」と記す。）を得た。

得られたカルボキシル基含有ポリウレタン溶液B4の粘度は12000 mPa・sであった。また、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B4中に含まれるカルボキシル基含有ポリウレタン（以下、「カルボキシル基含有ポリウレタンBU4」と記す。）の数平均分子量は14000であり、カルボキシル基含有ポリウレタンBU4の酸価は30.0 mg KOH/gであった。

[0268] また、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B4中の固形分濃度は45.0質量%であった。

[0269] カルボキシル基含有ポリウレタンBU4の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒：CDCl<sub>3</sub>）およびIRスペクトルを、それぞれ図15および図16に示す。

## [0270] [比較例 1]

攪拌機、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、C-1065N（クラレ社製（ポリ）カーボネートジオールと原料ジオール（即ち、1,9-ノナンジオールおよび2-メチル-1,8-オクタジオール）の混合物、原料ジオールの仕込みモル比；1,9-ノナンジオール：2-メチル-1,8-オクタジオール=65：35、水酸基価113.2mg KOH/g、1,9-ノナンジオールの残存濃度7.5質量%、2-メチル-1,8-オクタジオールの残存濃度4.4質量%）70.7g、カルボキシル基含有ジオールとして2,2-ジメチロールブタン酸（日本化成社製）13.5g、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（ダイセル化学工業社製）128.9gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてメチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）（住化バイエルウレタン社製 商品名；デスモジュール-W）42.4gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で2時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬工業社製）1.46gを滴下し、更に105℃にて1.5時間反応を行い、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液（以下、「カルボキシル基含有ポリウレタン溶液C1」と記す。）を得た。

[0271] 得られたカルボキシル基含有ポリウレタン溶液C1中に含まれるカルボキシル基含有ポリウレタン（以下、「カルボキシル基含有ポリウレタンCU1」と記す。）の数平均分子量は6800であり、カルボキシル基含有ポリウレタンCU1の酸価は39.9mg KOH/gであった。

[0272] また、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液C1中の固形分濃度は49.5質量%であった。

## [0273] [比較例 2]

攪拌機、温度計およびコンデンサーを備えた反応容器に、C-1015N（クラレ社製（ポリ）カーボネートジオールと原料ジオール（即ち、1,9-

ーノナンジオールおよび2-メチル-1, 8-オクタジオール)の混合物、原料ジオールの仕込みモル比; 1, 9-ノナンジオール: 2-メチル-1, 8-オクタジオール=15:85、水酸基価116.4 mg KOH/g、1, 9-ノナンジオールの残存濃度2.1質量%、2-メチル-1, 8-オクタジオールの残存濃度9.3質量%) 660.6 g、G-1000 (日本曹達社製、両末端水酸化1, 2-ポリブタジエン、数平均分子量1548) 73.39 g、カルボキシル基含有ジオールとして2, 2-ジメチロールブタン酸 (日本化成社製) 138.4 g、およびジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (ダイセル化学工業社製) 1303 gを仕込み、90°Cで前記2, 2-ジメチロールブタン酸を溶解させた。

[0274] 反応液の温度を70°Cまで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてメチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート) (住化バイエルウレタン社製 商品名; デスモジュール-W) 437.3 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80°Cで1時間、次いで100°Cで1時間、次いで120°Cで2時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことをIRによって確認した後、イソブタノール (和光純薬工業社製) 5 gを滴下し、更に120°Cにて1.5時間反応を行い、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液 (以下、「カルボキシル基含有ポリウレタン溶液C2」と記す。)を得た。

[0275] 得られたカルボキシル基含有ポリウレタン溶液C2中に含まれるカルボキシル基含有ポリウレタン (以下、「カルボキシル基含有ポリウレタンCU2」と記す。)の数平均分子量は13800であり、カルボキシル基含有ポリウレタンCU2の酸価は40.2 mg KOH/gであった。

[0276] また、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液C2中の固形分濃度は50.1質量%であった。

[0277] <カルボキシル基含有ポリウレタンを含む配合物の製造>  
(実施配合例1)

カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B1 111.1 g、シリカ粉 (日

本アエロジル社製 商品名 ; アエロジルR-974) 5.0 g、硬化促進剤としてメラミン (日産化学工業社製) 0.36 g および消泡剤 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製 商品名 ; TSA750S) 0.70 g を混合し、三本ロールミル (井上製作所社製 型式 : S-4セ×11) を用いて、カルボキシル基含有ポリウレタン溶液B1へのシリカ粉、硬化促進剤および消泡剤の混合を行った。この配合物を主剤配合物D1とした。

[0278] (実施配合例2~4および比較配合例1~2)

実施配合例1の同様の方法によって、表1に示す配合組成に従って配合した。実施配合例2~4で調整した配合物を、それぞれ主剤配合物D2~D4とし、比較配合例1および比較配合例2で調整した配合物を、それぞれ、主剤配合物E1および主剤配合物E2とした。

[0279] なお、表1中に記載の実施配合例1~4および比較配合例1および比較配合例2の各成分の数字の単位は「g」である。

[0280]

[表1]

表1

	実施配合例1 (主剤配合物D1)	実施配合例2 (主剤配合物D2)	実施配合例3 (主剤配合物D3)	実施配合例4 (主剤配合物D4)	比較配合例1 (主剤配合物E1)	比較配合例2 (主剤配合物E2)
カルボキシシル基含有溶液B1 (固形分濃度45.0質量%)	111.1					
カルボキシシル基含有溶液B2 (固形分濃度45.0質量%)		111.1				
カルボキシシル基含有溶液B3 (固形分濃度45.0質量%)			111.1			
カルボキシシル基含有溶液B4 (固形分濃度45.0質量%)				111.1		
カルボキシシル基含有溶液C1 (固形分濃度49.5質量%)					101.0	
カルボキシシル基含有溶液C2 (固形分濃度50.1質量%)						99.79
シリカ粉	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
アエロジルR-974						
硬化促進剤	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
メラミン						
消泡剤	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
TSA750S						
ジエチレングリコール						
モノエチルエーテルアセテート					10.1	11.31

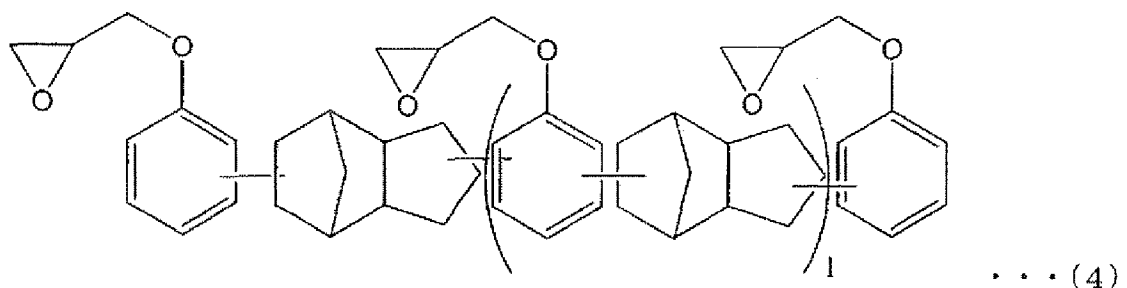
[0281] <硬化剤を含む溶液の製造>

攪拌機、温度計およびコンデンサーを備えた容器に、下記式（４）の構造を有するエポキシ樹脂（DIC社製 グレード名；HP-7200H エポキシ当量278 g/e q）300 g、 $\gamma$ -ブチロラクトン（三菱化学社製）180 g およびジエチレングリコールジエチルエーテル（東邦化学工業社製）120 g を添加し、攪拌を開始した。攪拌を継続しながら、オイルバスを用いて、容器内の温度を70°Cに昇温した。内温を70°Cに昇温後、30分間攪拌を継続した。その後、HP-7200Hが完全に溶解したのを確認して、室温まで冷却し、濃度50質量%のHP-7200H含有溶液を取得した。この溶液を硬化剤溶液F1する。

[0282] 攪拌機およびコンデンサーを備えた容器に、下記式（５）の構造を有するエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製 グレード名；jER604 エポキシ当量120 g/e q）300 g、 $\gamma$ -ブチロラクトン（三菱化学社製）180 g およびジエチレングリコールジエチルエーテル（東邦化学工業社製）120 g を添加し、攪拌を開始した。攪拌を1時間を継続した。その後、jER604が完全に溶解したのを確認して、濃度50質量%のjER604含有溶液を取得した。この溶液を硬化剤溶液F2する。

[0283] また、F1とF2を1：1（質量比）の割合で混合した溶液を硬化剤溶液F3とする。

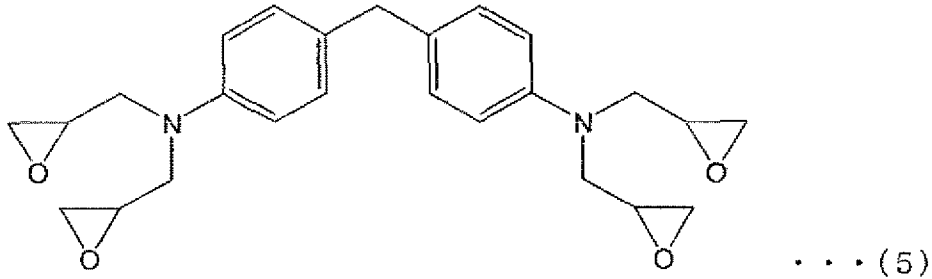
[0284] [化42]



[0285] (式中の1は整数を表す。)

[0286]

[化43]



[0287] &lt;硬化性組成物の配合&gt;

[実施例 9]

200.0 g の主剤配合物 D 1 および 25.4 g の硬化剤溶液 F 1 を混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を 1.3 に合わせるのに必要量の  $\gamma$ -ブチロラクトン：ジエチレングリコールジエチルエーテル = 3 : 2 (質量比) の混合溶媒を添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物 G 1」と記す。）を得た。

[0288] [実施例 10]

表 2 に記載の配合比で混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を 1.3 に合わせるのに必要量の  $\gamma$ -ブチロラクトン：ジエチレングリコールジエチルエーテル = 3 : 2 (質量比) の混合溶媒を添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物 G 2」と記す。）を得た。

[0289] [実施例 11]

表 2 に記載の配合比で混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を 1.3 に合わせるのに必要量の  $\gamma$ -ブチロラクトン：ジエチレングリコールジエチルエーテル = 3 : 2 (質量比) の混合溶媒を添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物 G 3」と記す。）を得た。

[0290] [実施例 12]

表 2 に記載の配合比で混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を 1.3 に合わせるのに必要量の  $\gamma$ -ブチロ

ラクトン：ジエチレングリコールジエチルエーテル＝3：2（質量比）の混合溶媒を添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物G4」と記す。）を得た。

[0291] [実施例13]

表2に記載の配合比で混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を1.3に合わせるのに必要量の $\gamma$ -ブチロラクトン：ジエチレングリコールジエチルエーテル＝3：2（質量比）の混合溶媒を添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物G5」と記す。）を得た。

[0292] [実施例14]

表2に記載の配合比で混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を1.3に合わせるのに必要量の $\gamma$ -ブチロラクトン：ジエチレングリコールジエチルエーテル＝3：2（質量比）の混合溶媒を添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物G6」と記す。）を得た。

[0293] [実施例15]

表2に記載の配合比で混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を1.3に合わせるのに必要量の $\gamma$ -ブチロラクトン：ジエチレングリコールジエチルエーテル＝3：2（質量比）の混合溶媒を添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物G7」と記す。）を得た。

[0294] [実施例16]

表2に記載の配合比で混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を1.3に合わせるのに必要量の $\gamma$ -ブチロラクトン：ジエチレングリコールジエチルエーテル＝3：2（質量比）の混合溶媒を添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物G8」と記す。）を得た。

[0295] [実施例17]

表 2 に記載の配合比で混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を 1.3 に合わせるのに必要量の  $\gamma$ -ブチロラクトン：ジエチレングリコールジエチルエーテル = 3 : 2 (質量比) の混合溶媒を添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物 G 9」と記す。）を得た。

[0296] [比較例 3]

表 2 に記載の配合比で混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を 1.3 に合わせるのに必要量のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物 H 1」と記す。）を得た。

[0297] [比較例 4]

表 2 に記載の配合比で混合し、スパチュラを用いて、十分に攪拌混合した。その後、チクソトロピー指数を 1.3 に合わせるのに必要量のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを添加して、粘度調整を行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物 H 2」と記す。）を得た。

[0298]

[表2]

表2

	硬化性組成物 G1	硬化性組成物 G2	硬化性組成物 G3	硬化性組成物 G4	硬化性組成物 G5	硬化性組成物 G6	硬化性組成物 G7	硬化性組成物 G8	硬化性組成物 G9	硬化性組成物 H1	硬化性組成物 H2
主剤配合物D1	200.0				200.0						
主剤配合物D2		200.0				200.0					
主剤配合物D3							200.0				
主剤配合物D4			200.0					200.0			
主剤配合物E1									200.0		
主剤配合物E2											200.0
硬化剤溶液F1 (固形分濃度50質量%)	25.4	25.4	25.4	25.4							
硬化剤溶液F2 (固形分濃度50質量%)					11.0	11.0	11.0	11.0		14.5	14.6
硬化剤溶液F3 (固形分濃度50質量%)									15.3		
溶媒	アブゾチロラクトン;ジエチレングリコールジエチルエーテル=3:2(質量比)の混合溶媒										

[0299] [実施例 18～26、比較例 5 および比較例 6]

表 3 に記したように、それぞれ硬化性組成物 G 1～硬化性組成物 G 9、硬化性組成物 H 1 および硬化性組成物 H 2 を用いて、後述の方法により、ポリイミドおよび錫メッキ処理を施した銅への密着性の評価、反り性の評価および長期電気絶縁信頼性の評価を行った。その結果を表 3 に記す。

[0300] ポリイミドおよび錫メッキ処理を施した銅への密着性の評価

フレキシブル銅張り積層板（住友金属鉱山社製 グレード名；エスパーフレックス 銅厚； $8\mu\text{m}$ 、ポリイミド厚； $38\mu\text{m}$ ）に錫メッキを施した基板およびポリイミドフィルム〔カプトン（登録商標）300H、東レ・デュポン社製〕に、硬化性組成物 G 1 を、スクリーン印刷法により、硬化性組成物の厚みが  $15\mu\text{m}$  の厚さ（乾燥後の厚さ）になるように塗布し、 $80^\circ\text{C}$  の熱風循環式乾燥機に 30 分間入れ、その後、 $120^\circ\text{C}$  の熱風循環式乾燥機に 120 分間入れることにより硬化させた。この硬化塗膜に、1mm 間隔で 100 個の格子状パターンを切込み、約 75mm の長さに切ったテープを格子の部分に接着し、剥離用テープ（JIS Z 1522 に規定する物）を  $60^\circ$  に近い角度で 0.5～1.0 秒の時間で引きはがした。

[0301] なお、剥離用テープは日東電工社製を用いて、下記の基準で評価した。

[0302] ○：基盤目の数が 80 個以上残る場合、

△：基盤目の数が 50 個以上 80 個未満残る場合、

×：基盤目の数が 50 個未満しか残らない場合。

[0303] 結果を表 3 に記す。

[0304] また、硬化性組成物 G 2～硬化性組成物 G 9、硬化性組成物 H 1 および硬化性組成物 H 2 を用いて、同様の評価を行った。

[0305] それらの結果もあわせて表 3 に記す。

[0306] 反り性の評価

硬化性組成物 G 1 を、基板にスクリーン印刷により塗布し、 $80^\circ\text{C}$  の熱風循環式乾燥機に 30 分間入れ、その後、 $120^\circ\text{C}$  の熱風循環式乾燥機に 60 分間入れることにより硬化させた。基板は  $38\mu\text{m}$  厚ポリイミドフィルム〔

カプトン（登録商標）150EN、東レ・デュポン社製）を用いた。

[0307] 硬化性組成物を塗布し、乾燥機を用いて硬化した塗膜について、50mmφにサークルカッターでカットした。円形にカットされたものは中心付近が凸状または凹状に反る形の変形を呈する。試験片を、温度 $23 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\% \text{RH}$ の条件で12時間以上放置した後に、下に凸の状態です静置し、平面上から最も大きく反っている箇所と、円の中心を挟んで対称となる箇所の2箇所に関して、平面上からの反りの高さを、長さ計を用いて測定し、平均した。符号は反りの方向を表し、下に凸の状態です静置した際、ポリイミドフィルムに対し硬化膜が上側になる場合を「+」、硬化膜が下側になる場合を「-」とした。

[0308] 結果を表3に記す。

[0309] また、硬化性組成物G2～硬化性組成物G9、硬化性組成物H1および硬化性組成物H2を用いて、同様の評価を行った。

[0310] それらの結果もあわせて表3に記す。

[0311] 可撓性の評価

フレキシブル銅張り積層板（住友金属鉱山社製 グレード名；エスパーフレックス 銅厚； $8\mu\text{m}$ 、ポリイミド厚； $38\mu\text{m}$ ）の銅上に、幅75mm、長さ110mmの大きさ、硬化後の塗膜の厚み $15\mu\text{m}$ になるように硬化性組成物G1を、クリーン印刷により塗布し、10分間室温で保持し、 $120^{\circ}\text{C}$ の熱風循環式乾燥機に60分間入れることにより硬化させた。作製した試験片の裏打ちのPETフィルムを剥離し、幅10mmの短冊状にカッターナイフで切り出した後、塗膜面が外側になる様に約 $180^{\circ}$ 折り曲げ、圧縮機を用いて $0.5 \pm 0.2 \text{MPa}$ で3秒間圧縮した。屈曲部を曲げた状態で30倍の顕微鏡で観察し、クラックの発生の有無を確認した。

[0312] 結果を表3に記す。

[0313] また、硬化性組成物G2～硬化性組成物G9、硬化性組成物H1および硬化性組成物H2を用いて、同様の評価を行った。

[0314] それらの結果もあわせて表3に記す。

[0315] 長期電気絶縁信頼性の評価

フレキシブル銅張り積層板（住友金属鉱山社製 グレード名；エスパーフレックス 銅厚； $8\mu\text{m}$ 、ポリイミド厚； $38\mu\text{m}$ ）をエッチングして製造した、JPCA-ET01に記載の微細くし形パターン形状の基板（銅配線幅／銅配線間幅＝ $15\mu\text{m}$ ／ $15\mu\text{m}$ ）に錫メッキ処理を施したフレキシブル配線板に、硬化性組成物G1を、スクリーン印刷法により、ポリイミド面からの厚みが $15\mu\text{m}$ の厚さ（乾燥後）になるように塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$ の熱風循環式乾燥機に30分間入れ、その後、 $120^{\circ}\text{C}$ の熱風循環式乾燥機に120分間入れることにより硬化させた。

この試験片を用いて、バイアス電圧60Vを印加し、温度 $120^{\circ}\text{C}$ 、湿度95%RHの条件での温湿度定常試験を、MIGRATION TESTER MODEL MIG-8600（IMV社製）を用いて行った。上記温湿度定常試験をスタート初期およびスタートしてから30時間後、50時間後、100時間後の抵抗値を表3に記す。

[0316] また、硬化性組成物G2～硬化性組成物G9、硬化性組成物H1および硬化性組成物H2を用いて、同様の評価を行った。

[0317] それらの結果についてもあわせて表3に記す。

[0318]

[表3]

表3

		実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	比較例5	比較例6
使用した硬化性組成物		硬化性組成物 G1	硬化性組成物 G2	硬化性組成物 G3	硬化性組成物 G4	硬化性組成物 G5	硬化性組成物 G6	硬化性組成物 G7	硬化性組成物 G8	硬化性組成物 G9	硬化性組成物 H1	硬化性組成物 H2
反り性の評価		-1.5	0.0	-1.0	-1.0	-1.5	0.0	-1.0	-1.0	-1.0	-2.0	-1.5
単位		mm										
密着性の評価		ポリイミドとの密着性 錫メッキ処理を施した銅への密着性										
可撓性の評価		クラックの有無										
長期電気絶縁信頼性の評価		Ω										
		スタート初期										
		スタートしてから30時間後										
		スタートしてから50時間後										
		1×10 <sup>9</sup>	2×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	9×10 <sup>8</sup>	1×10 <sup>9</sup>	9×10 <sup>8</sup>	9×10 <sup>8</sup>	9×10 <sup>8</sup>	8×10 <sup>7</sup>	1×10 <sup>8</sup>
		3×10 <sup>9</sup>	5×10 <sup>9</sup>	3×10 <sup>9</sup>	3×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	2×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>8</sup>	2×10 <sup>8</sup>
		3×10 <sup>9</sup>	5×10 <sup>9</sup>	3×10 <sup>9</sup>	3×10 <sup>9</sup>	2×10 <sup>9</sup>	3×10 <sup>9</sup>	2×10 <sup>9</sup>	2×10 <sup>9</sup>	2×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>8</sup>	2×10 <sup>8</sup>
		2×10 <sup>9</sup>	5×10 <sup>9</sup>	2×10 <sup>9</sup>	2×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	2×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	9×10 <sup>7</sup>	1×10 <sup>8</sup>

[0319] 表3の結果より、本発明（I）の（ポリ）カーボネートジオールを原料に

用いた本発明（I I）のカルボキシル基含有ポリウレタン、溶媒、硬化剤を含有する本発明（V）の硬化性組成物は、硬化することにより高いレベルでの長期電気絶縁特性を発現できる組成物であり、該組成物を硬化して得られる硬化物を提供できる。

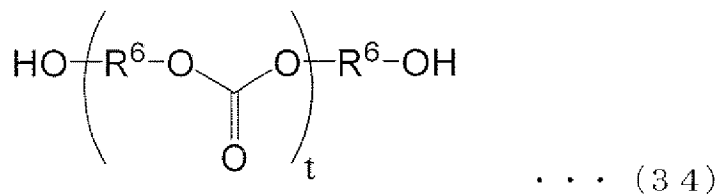
## 請求の範囲

[請求項1]         ダイマージオールから誘導された有機残基および炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールから誘導された有機残基を含有する（ポリ）カーボネートポリオール。

[請求項2]         前記炭素数10～20の脂環構造を有するポリオールが、トリシクロデカンジメタノールであることを特徴とする請求項1に記載の（ポリ）カーボネートポリオール。

[請求項3]         下記式（34）で表される（ポリ）カーボネートポリオール。

[化1]



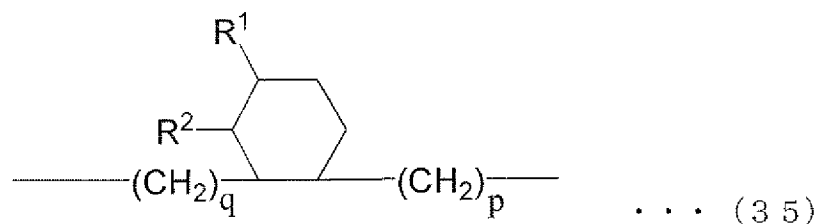
（式（34）中、R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、下記（A）群、（B）群または（C）群のアルキレン基を表し、tは1以上の整数であり、（t+1）個のR<sup>6</sup>の内、少なくとも1個のR<sup>6</sup>は下記（A）群で表わされるアルキレン基であり、（t+1）個のR<sup>6</sup>の内、少なくとも1個のR<sup>6</sup>は下記（B）群で表わされるアルキレン基である。）

（A）群：下記式（35）または（36）で表わされるアルキレン基

（B）群：下記式（37）または（38）で表わされるアルキレン基

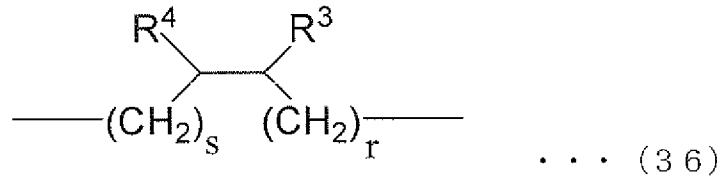
（C）群：炭素数9～12の鎖状脂肪族アルキレン基

[化2]



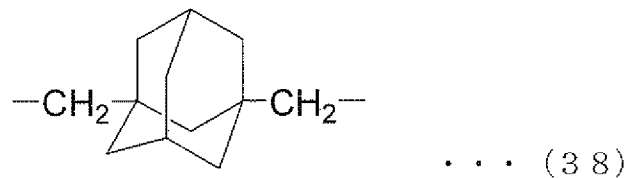
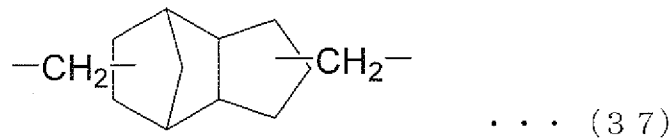
(式(35)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は何れもアルキル基であり、かつR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>に含まれる各炭素数ならびにpおよびqの合計は30である。)

[化3]



(式(36)中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は何れもアルキル基であり、かつR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>に含まれる各炭素数ならびにrおよびsの合計は34である。)

[化4]



[請求項4] 少なくとも以下の成分(a)、成分(b)および成分(c)を原料とするカルボキシル基含有ポリウレタン。

成分(a) : 請求項1~3のいずれか一項に記載の(ポリ)カーボネートポリオール

成分(b) : ポリイソシアネート

成分(c) : カルボキシル基含有ポリオール

[請求項5] 少なくとも以下の成分(a)、成分(b)、成分(c)および成分(d)を原料とするカルボキシル基含有ポリウレタン。

成分(a) : 請求項1~3のいずれか一項に記載の(ポリ)カーボネートポリオール

成分(b) : ポリイソシアネート

成分（c）：カルボキシル基含有ポリオール

成分（d）：成分（a）および成分（c）以外のポリオール。

[請求項6] さらに、モノヒドロキシル化合物（成分（e））を原料とする請求項4または5に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

[請求項7] さらに、モノイソシアネート化合物（成分（f））を原料とする請求項4～6のいずれか1項に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

[請求項8] 請求項4～7のいずれか1項に記載のカルボキシル基含有ポリウレタンと沸点が120～300℃である溶媒とを含有することを特徴とするカルボキシル基含有ポリウレタン溶液。

[請求項9] ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、アニソール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、デカヒドロナフタリン、シクロヘキサノンおよびγ-ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中で、少なくとも以下の成分（

a)、成分(b)および成分(c)を、30℃～160℃の温度範囲で反応させることを特徴とするカルボキシル基含有ポリウレタンの製造方法。

成分(a)：請求項1～3のいずれか一項に記載の(ポリ)カーボネートポリオール

成分(b)：ポリイソシアネート

成分(c)：カルボキシル基含有ポリオール

[請求項10] 請求項4～7のいずれか1項に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン、沸点が120～300℃である溶媒および硬化剤を含む硬化性組成物。

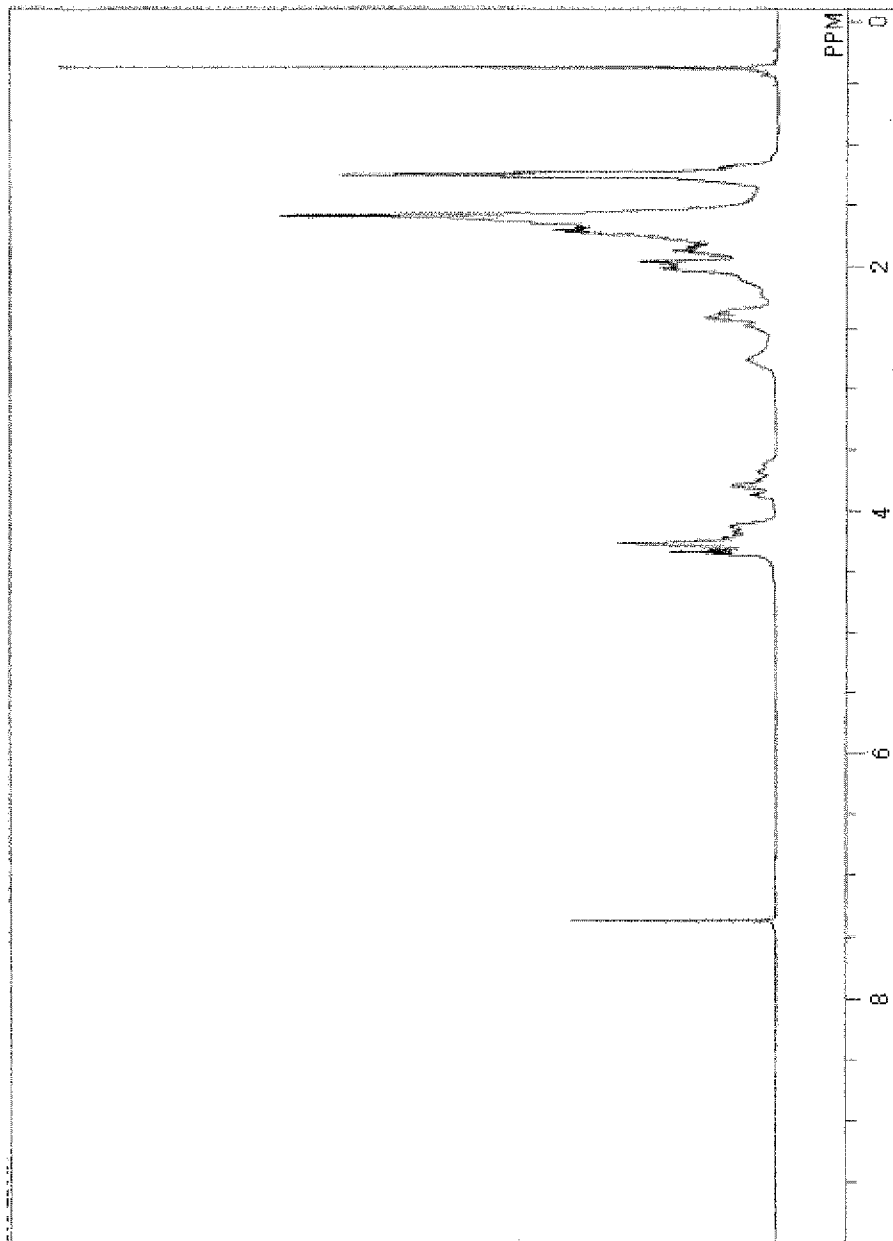
[請求項11] 硬化剤が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であることを特徴とする請求項10に記載の硬化性組成物。

[請求項12] 請求項10または11に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

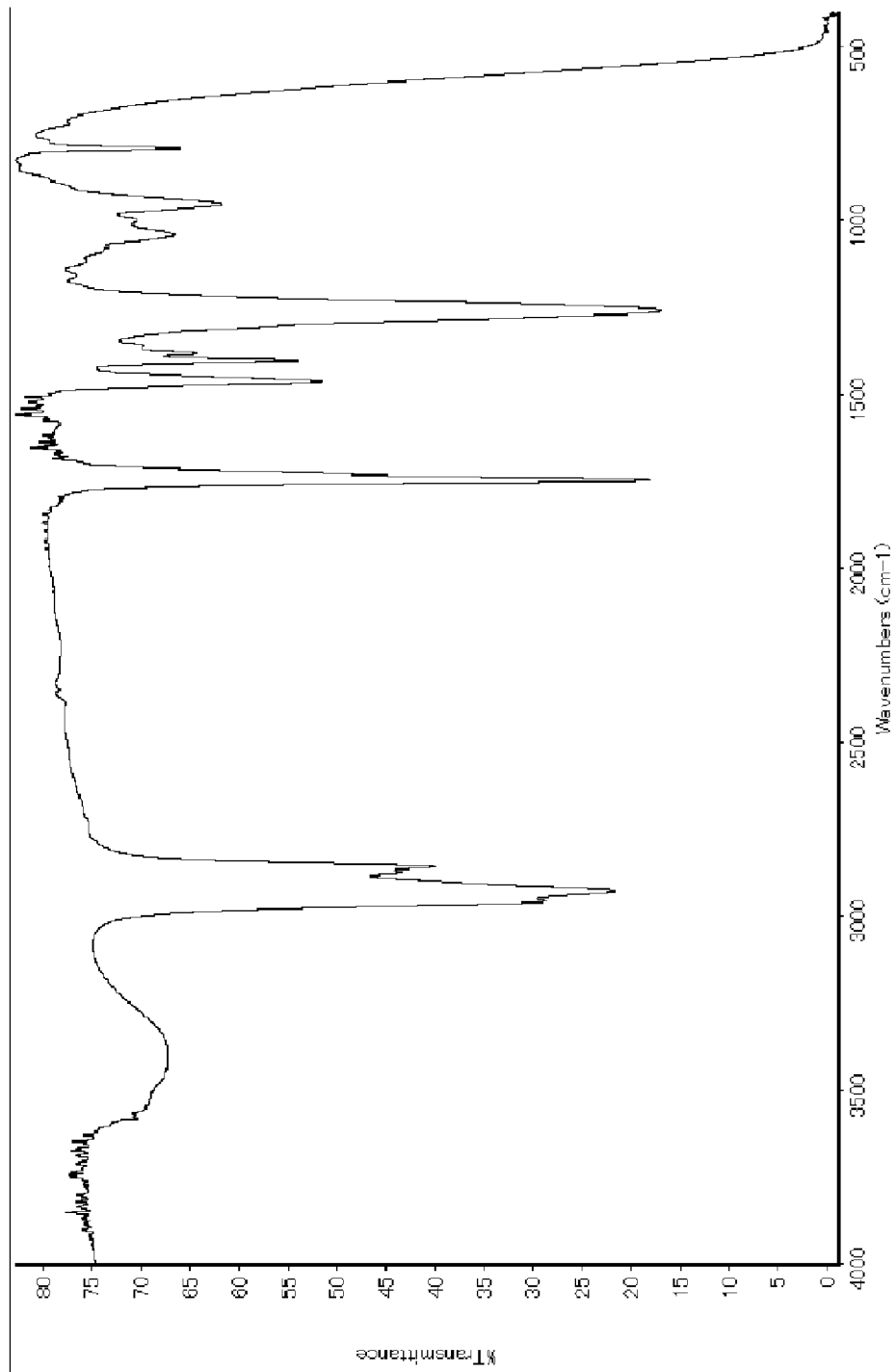
[請求項13] フレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部または全部が請求項12に記載の硬化物によって被覆されたことを特徴とする、硬化物によって被覆されたフレキシブル配線板。

[請求項14] 請求項10または11に記載の硬化性組成物をフレキシブル配線板の錫メッキ処理された配線パターン部に印刷することで該パターン上に印刷膜を形成し、該印刷膜を80～130℃で加熱硬化させることで保護膜を形成することを特徴とする、保護膜によって被覆されたフレキシブル配線板の製造方法。

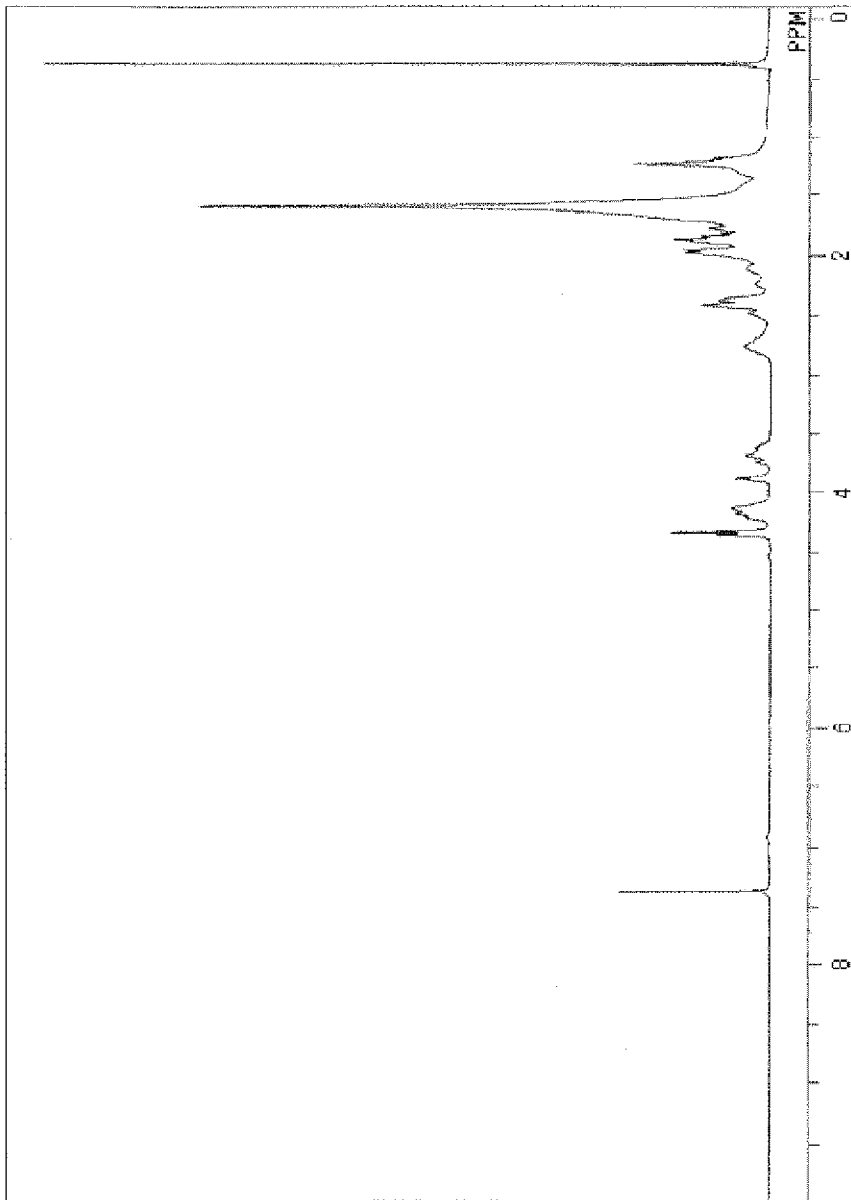
[1]



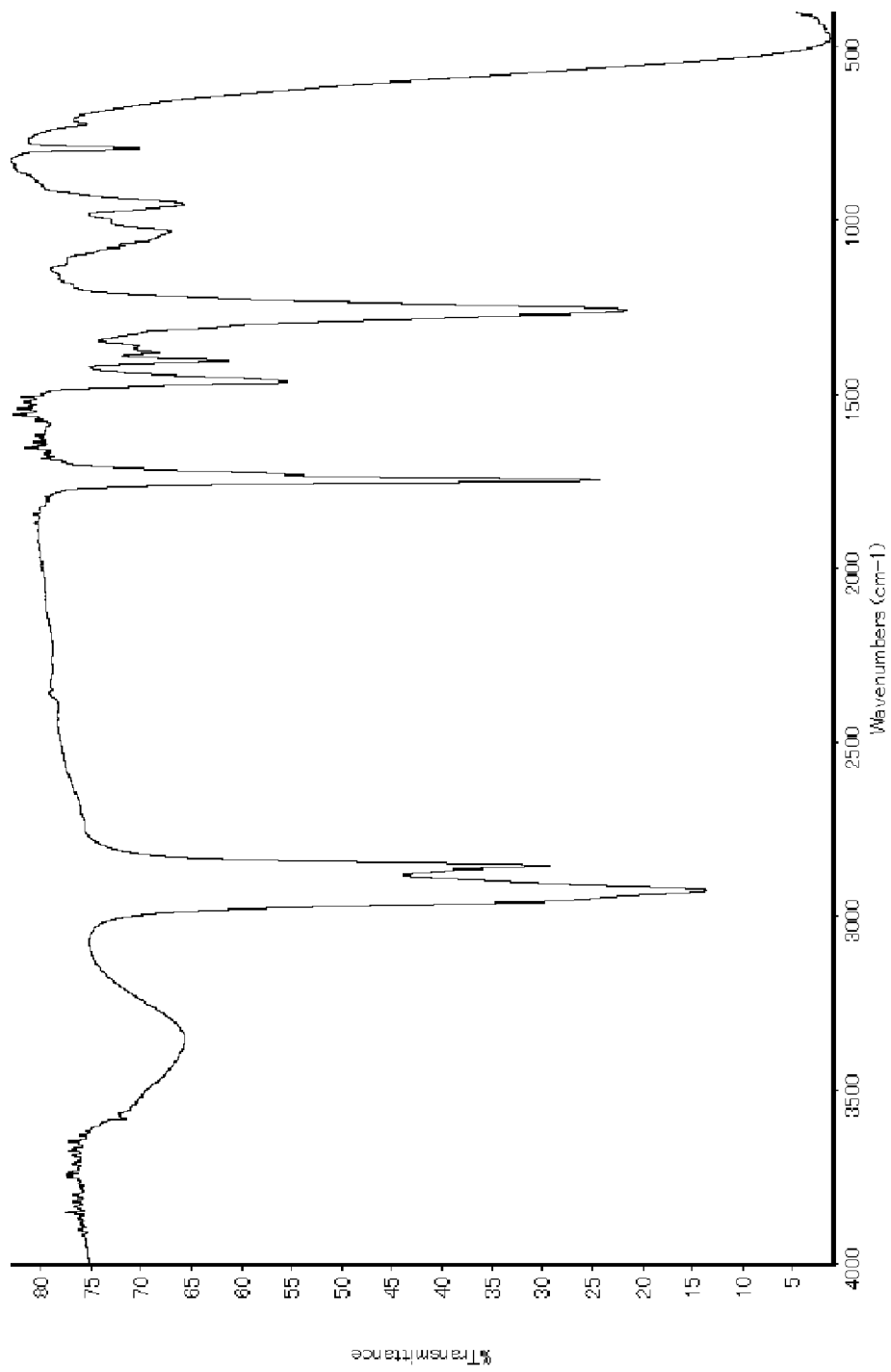
[ 2 ]



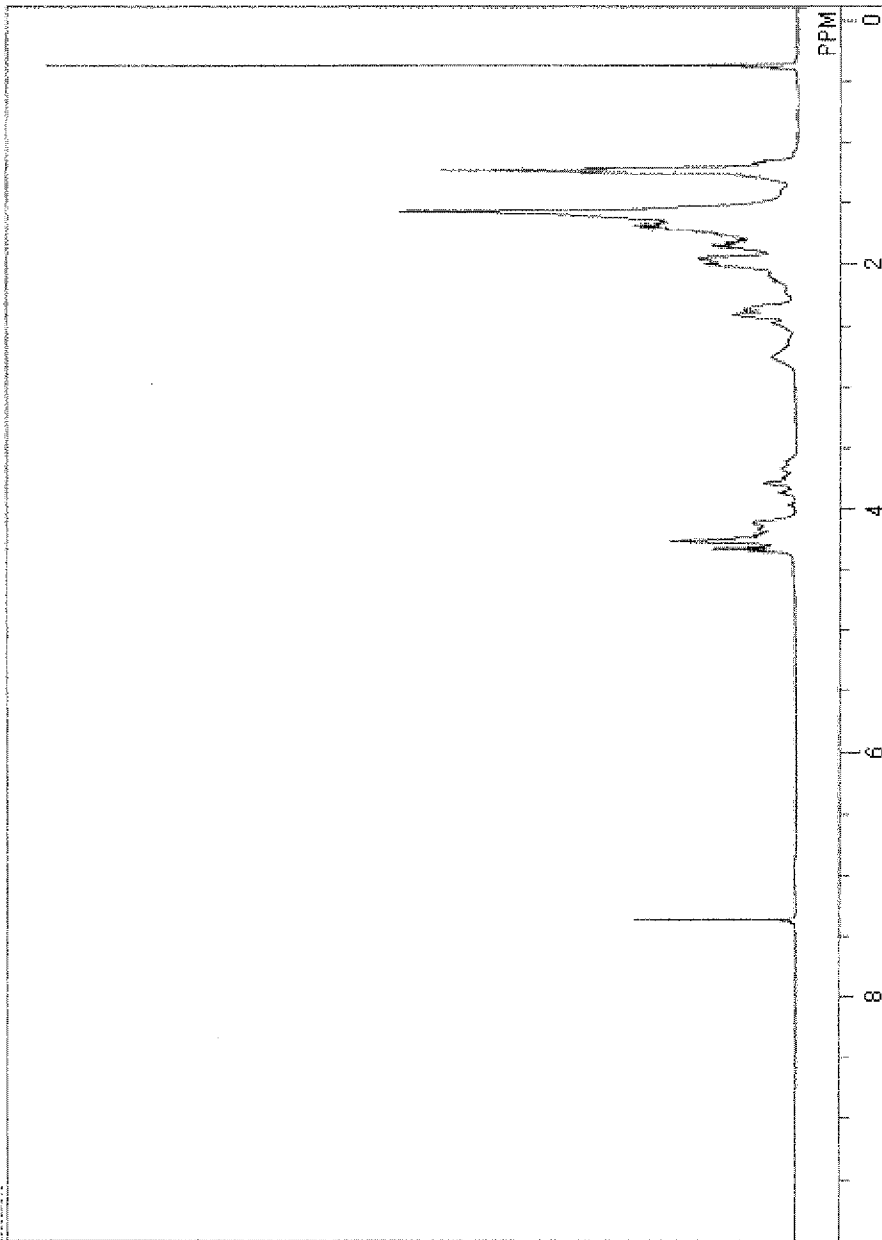
[] 3



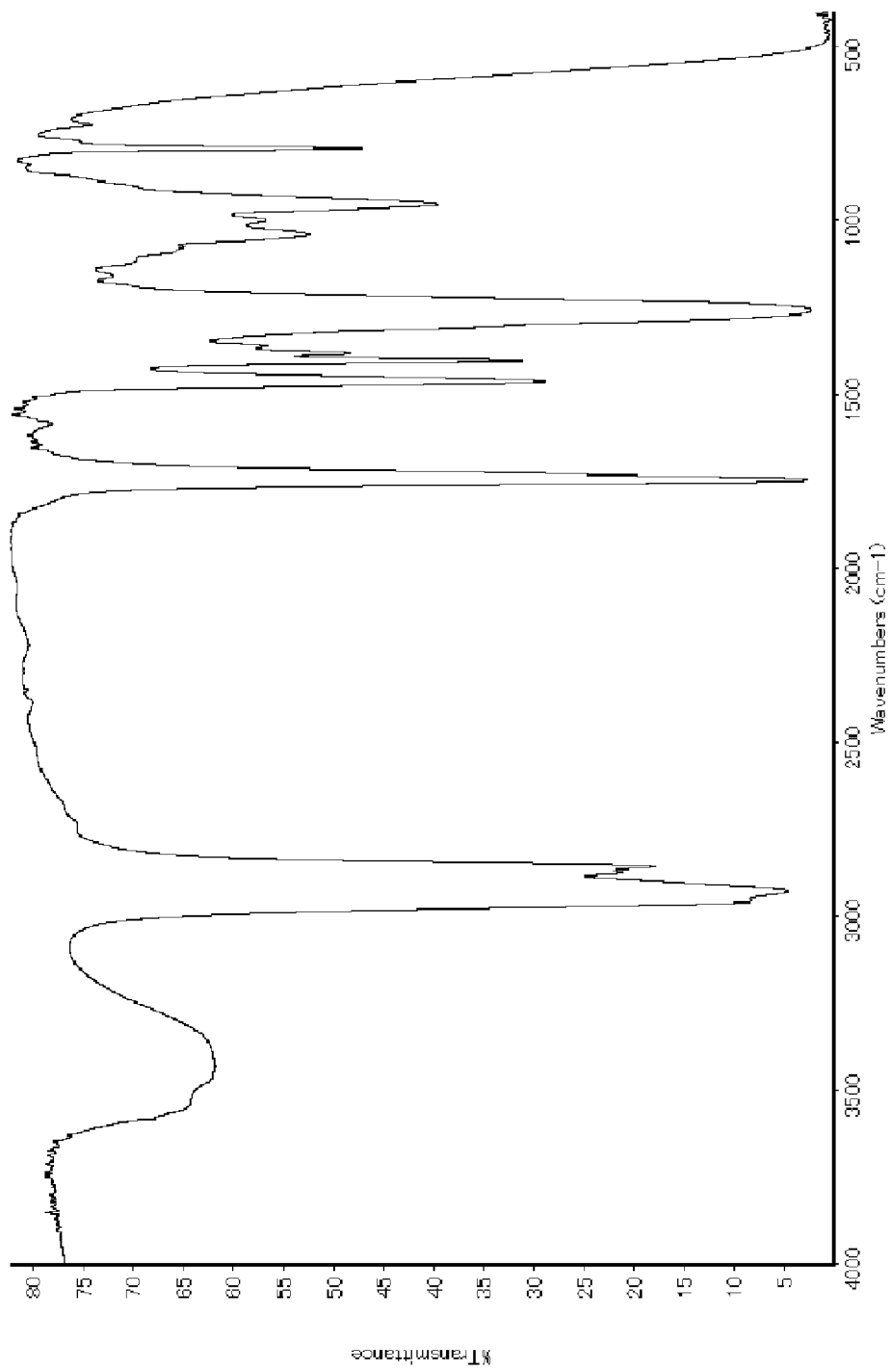
[図4]



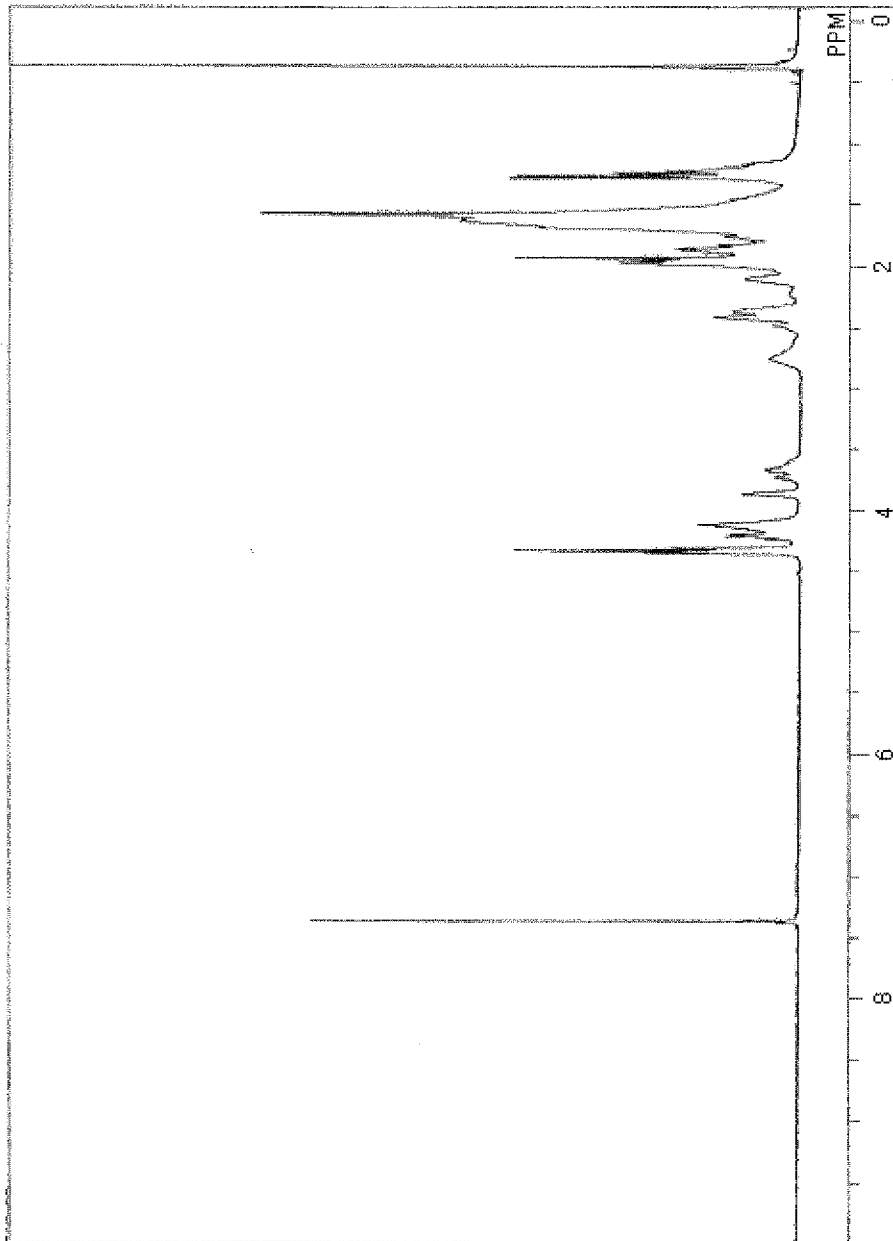
[5]



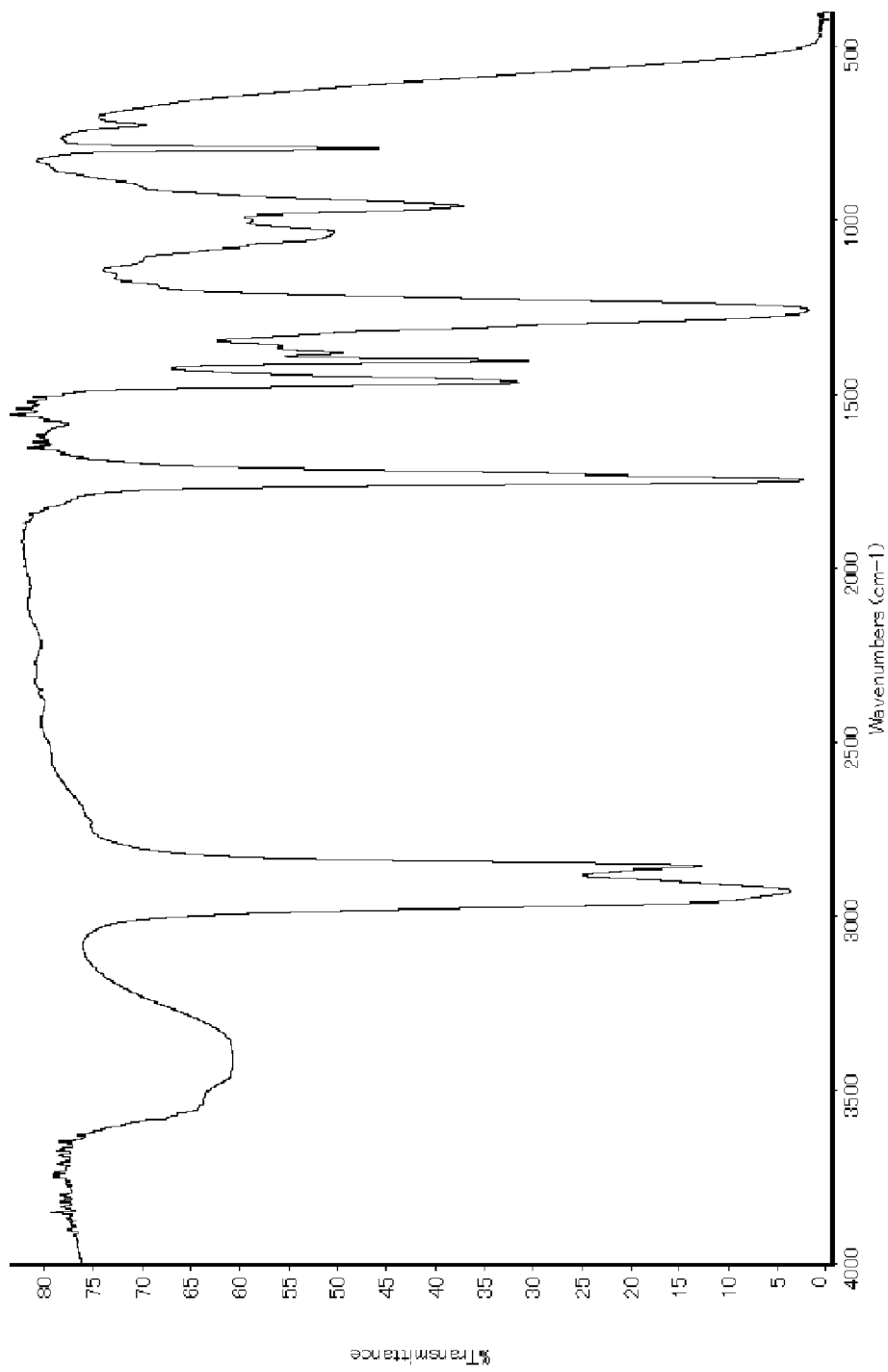
[ 6 ]



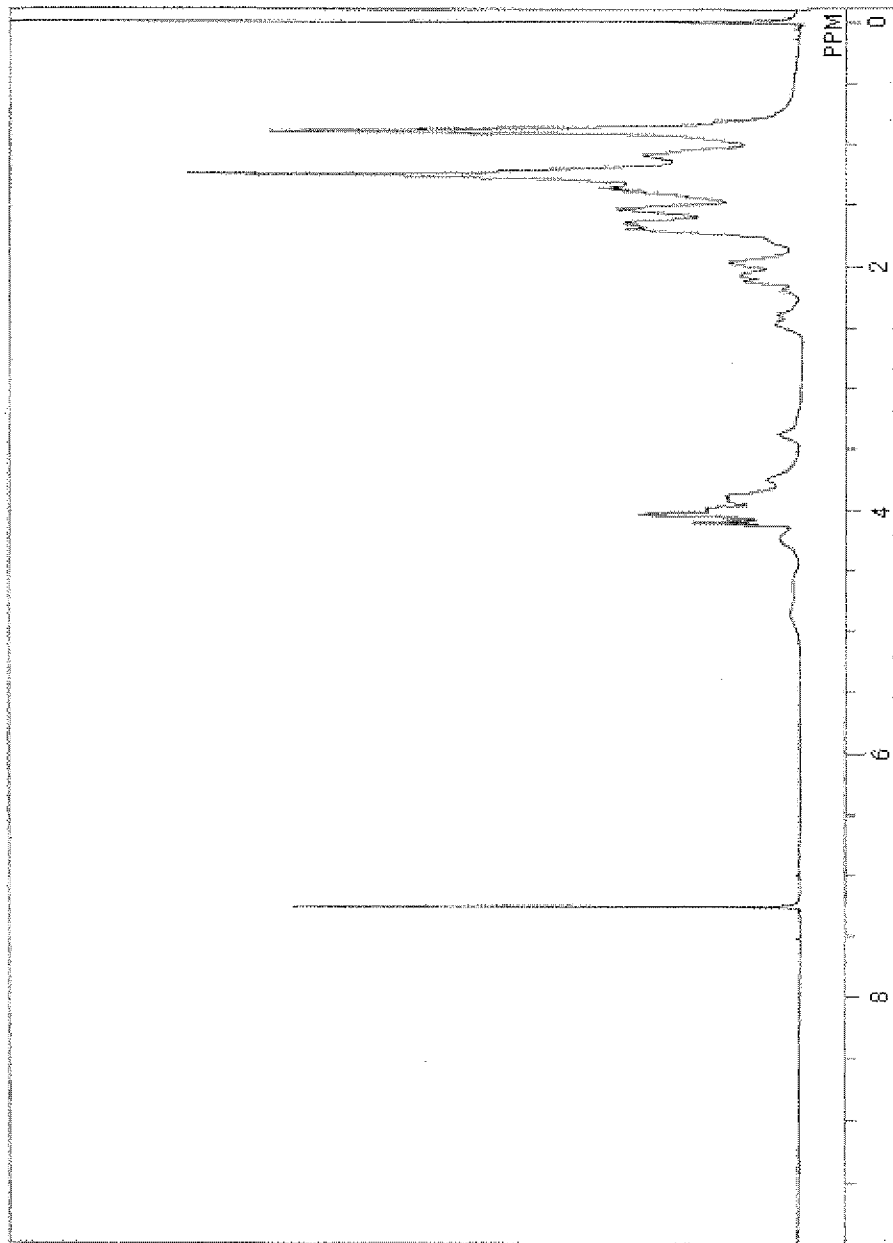
[7]



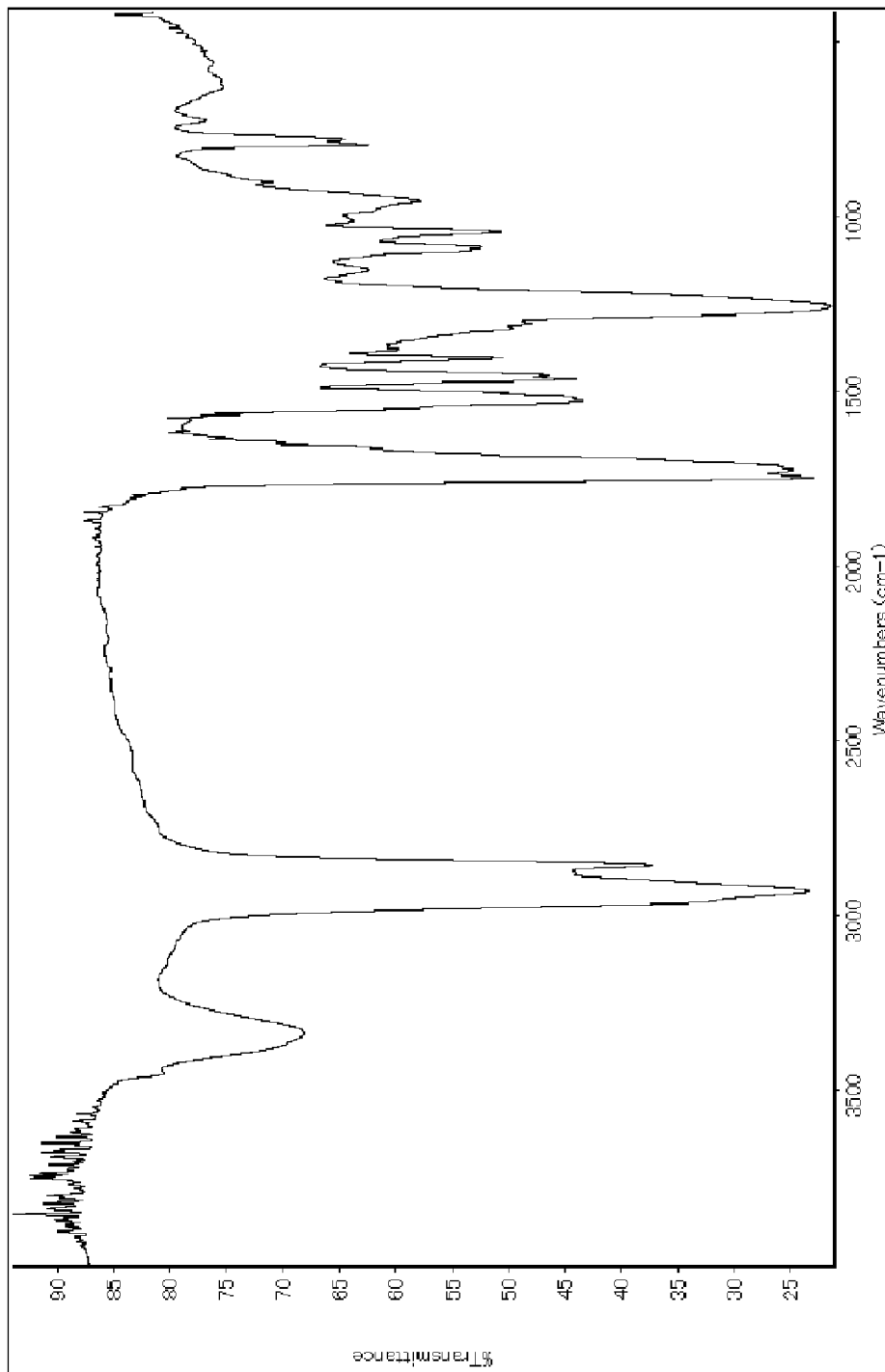
[ 8 ]



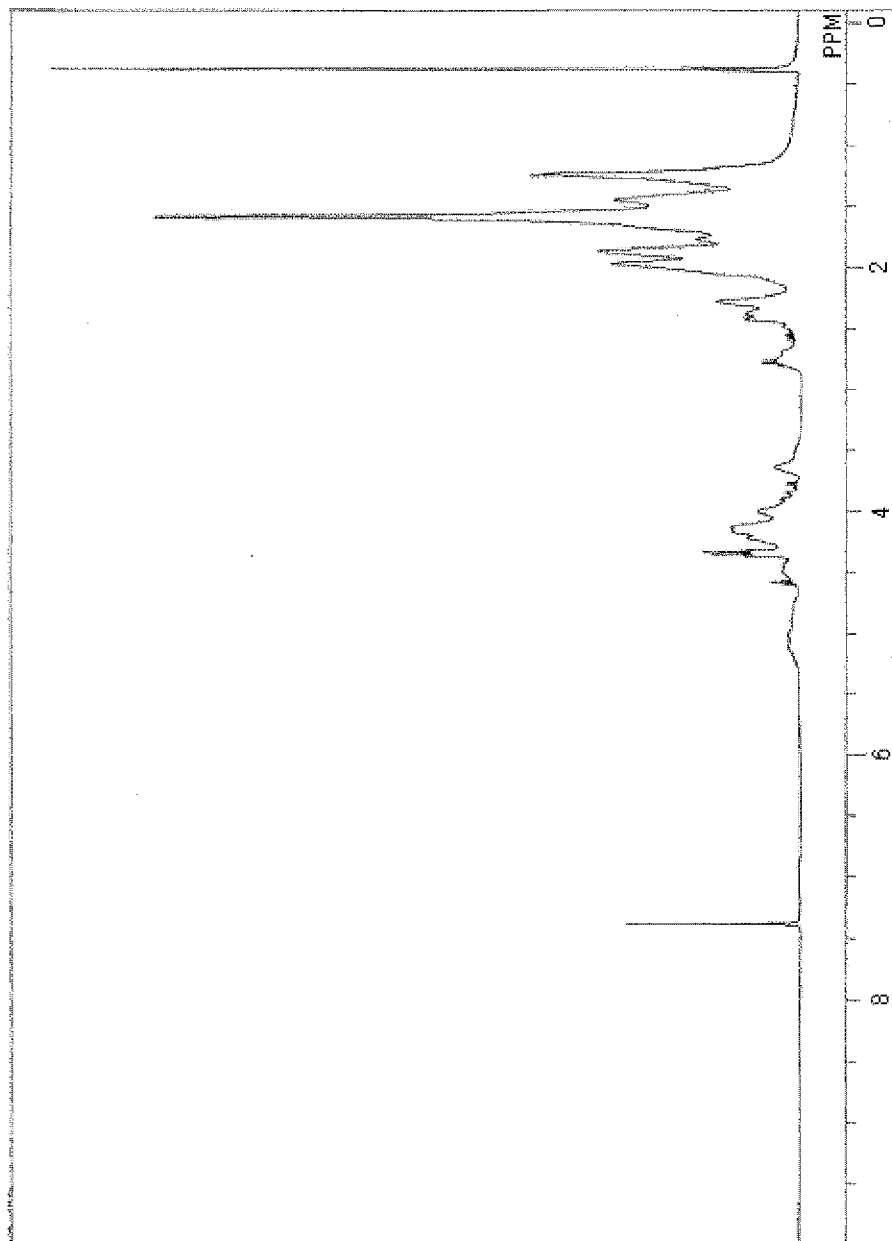
[ 9 ]



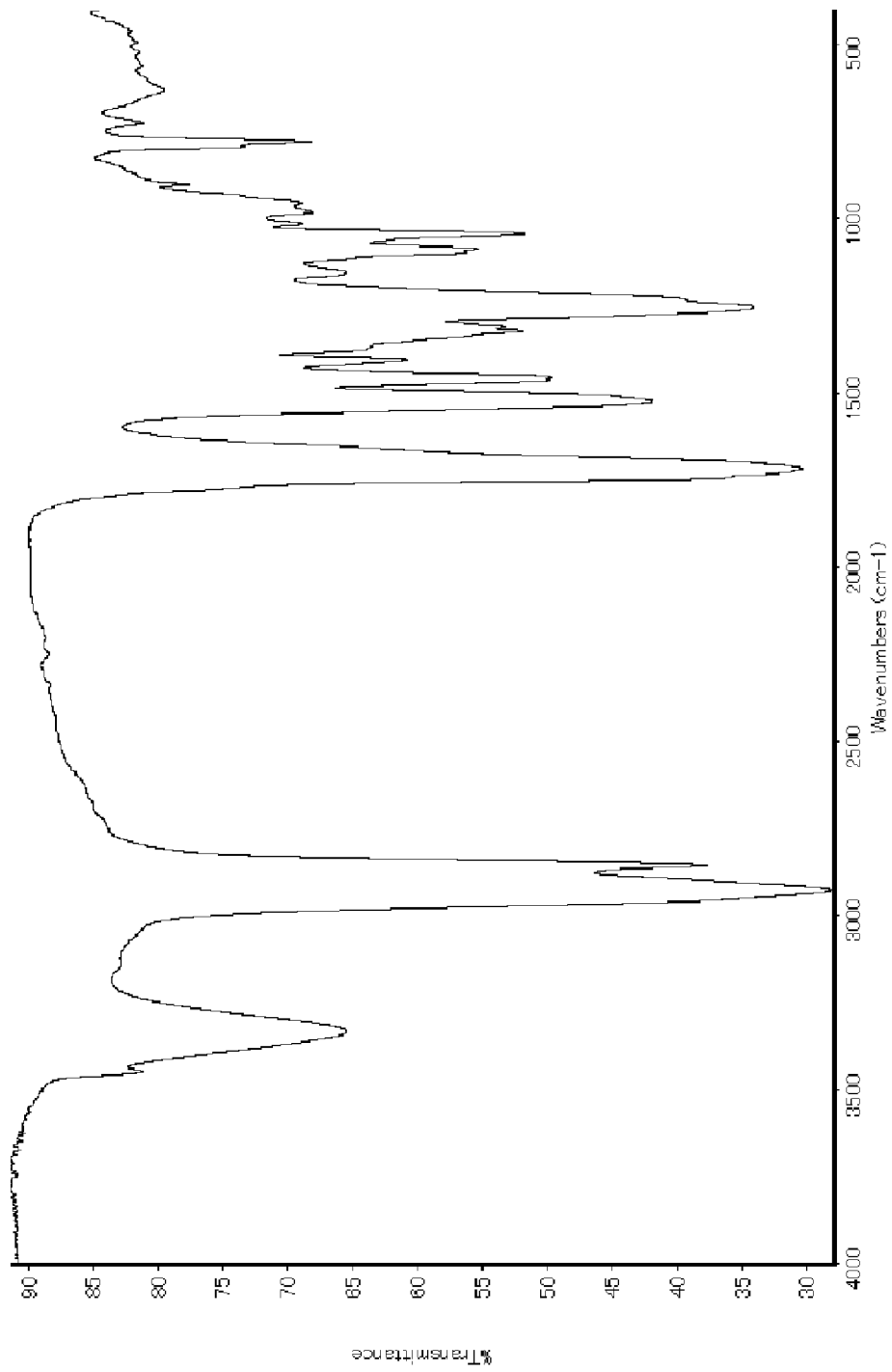
[10]



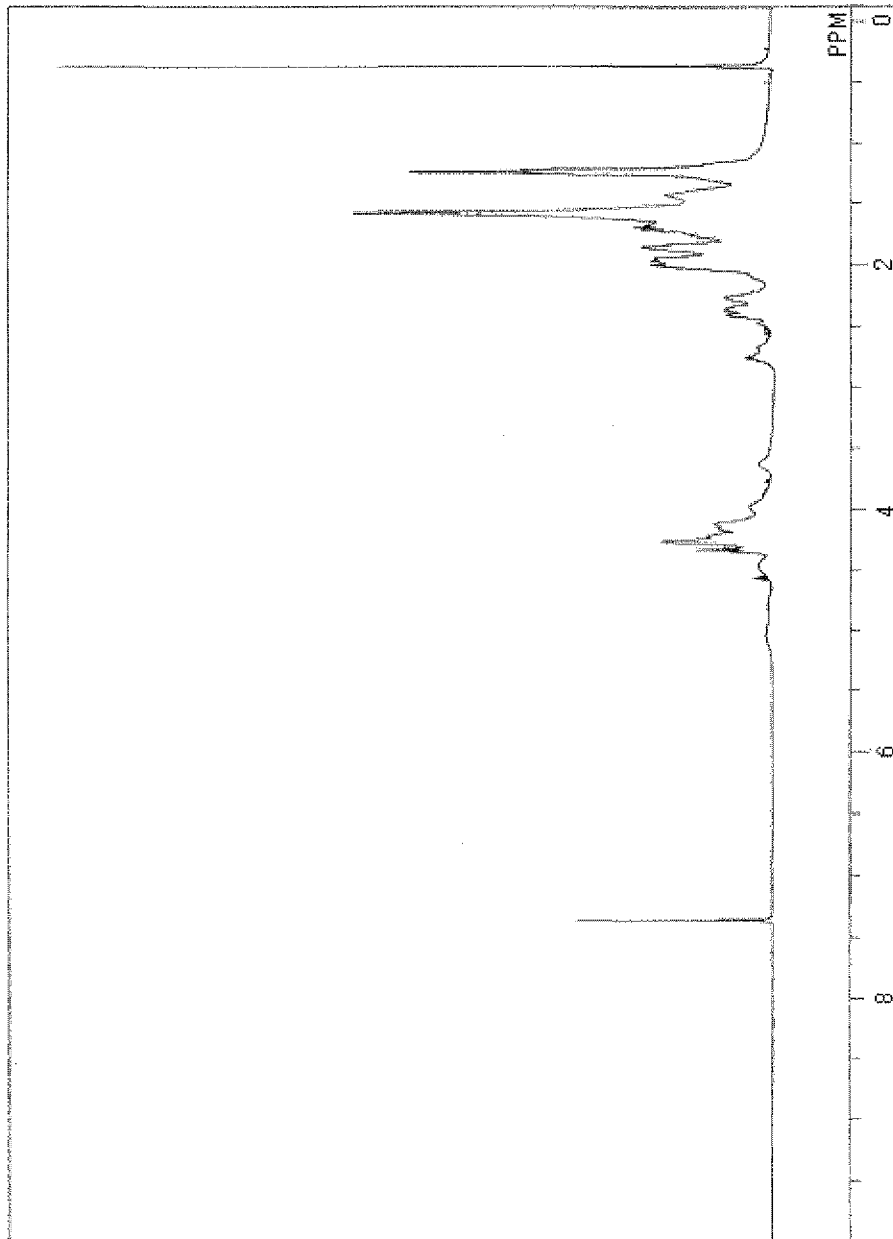
[] 11



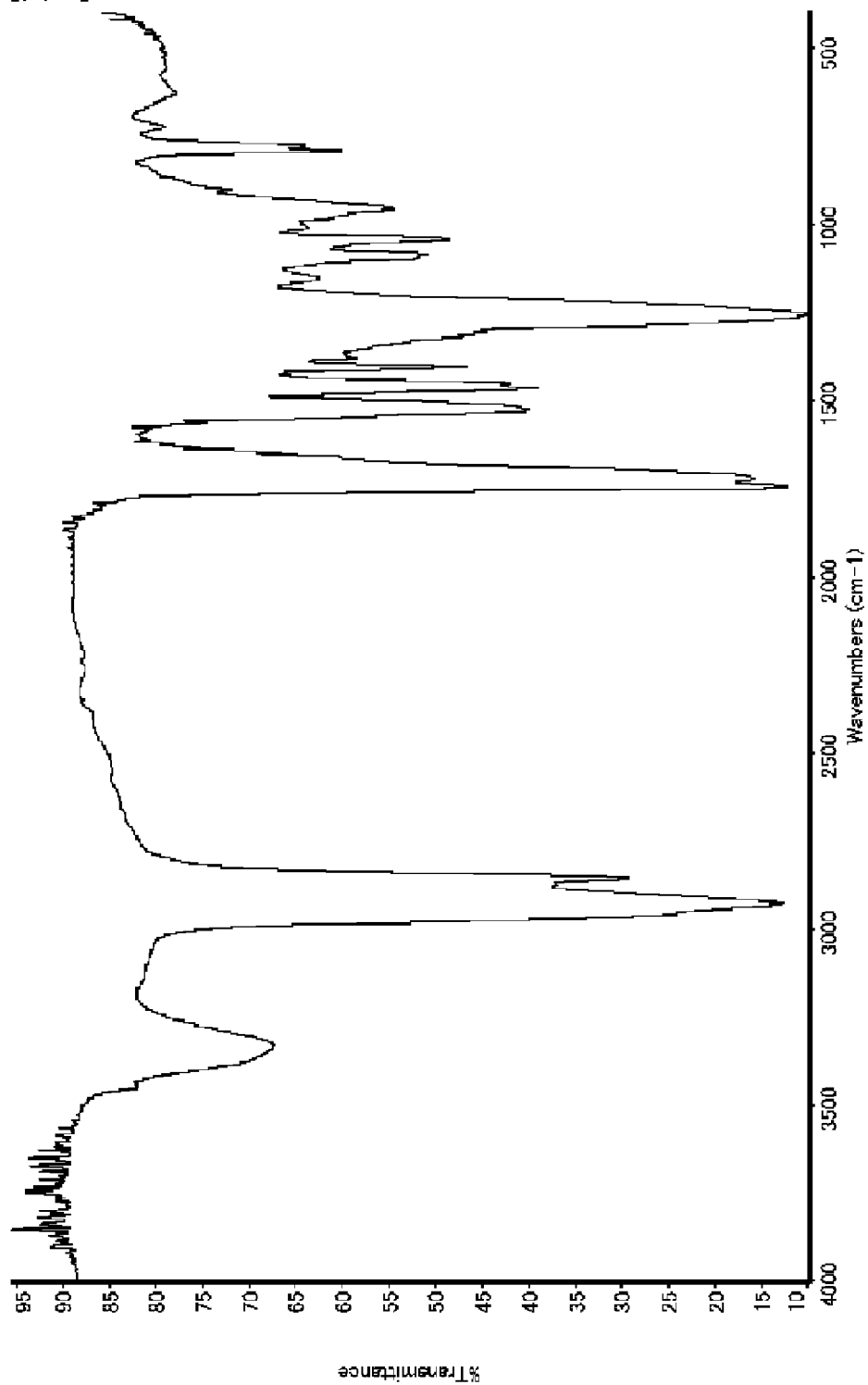
[12]



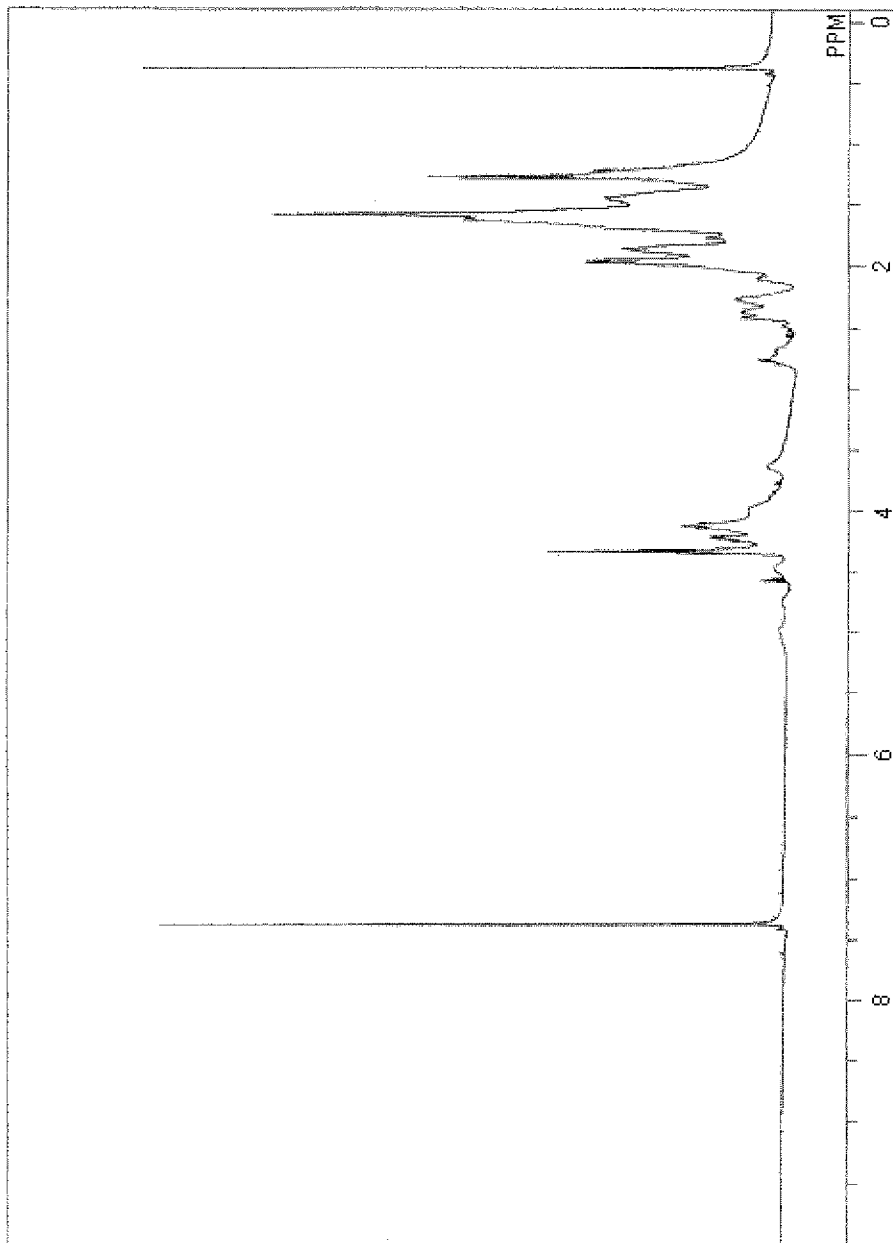
[13]



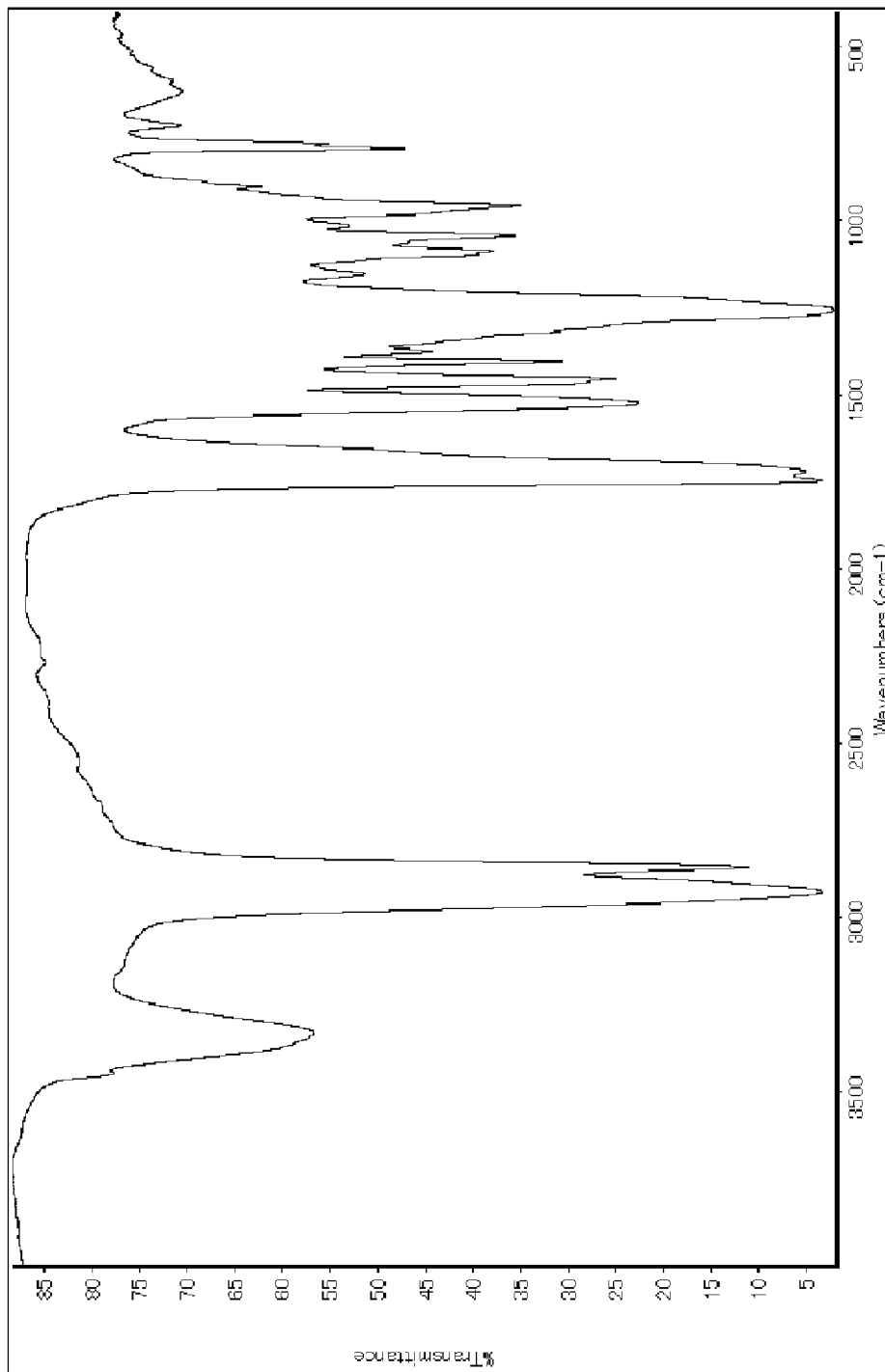
[Figure 14]



[15]



[16]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/050611

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08G18/44(2006.01)i, C08G64/02(2006.01)i, H05K3/28(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)

C08G18/00-87, C08G64/00-42, H05K3/28

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-236443 A (Lion Corp.), 31 August 1999 (31.08.1999), claims 1, 2; paragraph [0032] (Family: none)	1-14
A	JP 8-283399 A (Bayer AG.), 29 October 1996 (29.10.1996), claims 1, 2; paragraph [0008] & US 5621065 A & DE 19513164 A	1-14
A	JP 11-508636 A (Henkel KGaA), 27 July 1999 (27.07.1999), claims 1, 2, 10 & WO 1997/003104 A1	1-14

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  
20 April, 2010 (20.04.10)

Date of mailing of the international search report  
18 May, 2010 (18.05.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/050611

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/029760 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 13 March 2008 (13.03.2008), claims 1, 2, 4, (d) (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08G18/44(2006.01)i, C08G64/02(2006.01)i, H05K3/28(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. C08G18/00-87, C08G64/00-42, H05K3/28

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 1971-2010年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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)  
 CA/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 11-236443 A (ライオン株式会社) 1999.08.31, 請求項 1, 2, 【0032】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 8-283399 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1996.10.29, 請求項 1, 2, 【0008】 & US 5621065 A & DE 19513164 A	1-14

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。

<p>* 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</p>	<p>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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 20.04.2010	国際調査報告の発送日 18.05.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 久保田 英樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J   3776

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 11-508636 A (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン) 1999.07.27, 請求項1, 2, 10 & WO 1997/003104 A1	1-14
A	WO 2008/029760 A1 (昭和電工株式会社) 2008.03.13, 請求の範囲1, 2, 4の(d) (ファミリーなし)	1-14