

(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
2020年10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/203540 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/42 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
C08G 59/66 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)
H01L 23/31 (2006.01)

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/013293

(22) 国際出願日: 2020年3月25日(25.03.2020)

(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 2019-068077 2019年3月29日(29.03.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 鈴木弘世 (SUZUKI, Hirose); 〒1088230 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所 (GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性エポキシ樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a curable epoxy resin composition which can be molded into cured articles having high heat-resistance, water-resistance and flexibility. The curable epoxy resin composition comprises an alicyclic epoxy compound (A), a curing agent (B) and a curing accelerator (C), and is characterized in that the curing agent (B) is an acid anhydride having one or two or more (2-6) -S-Rx groups in the molecule.

(57) 要約: 高い耐熱性、耐水性、及び柔軟性を備える硬化物を形成可能な硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。脂環式エポキシ化合物 (A) と、硬化剤 (B) と、硬化促進剤 (C) を含む硬化性エポキシ樹脂組成物であって、硬化剤 (B) が分子中に1又は2以上 (2~6) の-S-Rx基を有する酸無水物であることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。



WO 2020/203540 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性エポキシ樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性エポキシ樹脂組成物に関する。本願は、2019年3月29日に日本に出願した特願2019-068077号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、光半導体装置の高出力化が進んでおり、光半導体装置に用いられる樹脂としては、良好な光学特性（例えば、透明性、光反射性）や耐水性、耐熱性を与える硬化物を形成可能な樹脂が求められている。

[0003] 光半導体装置においては、光半導体素子の保護等を目的として、これを被覆する封止材として上記の樹脂の硬化物が用いられることがある。このような封止材では、光半導体素子から発せられる熱等によって封止材の着色が進行することで、本来出力されるべき光が吸収されてしまい、その結果、光半導体装置から出力される光の光度が経時で低下するといった問題が生じていた。このため、より耐熱性が高い封止材が求められている。

[0004] これまでに、耐熱性が高い封止材を形成するための封止剤として、脂環式エポキシ化合物と、硬化剤としてのノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物とを含む硬化性エポキシ樹脂組成物が提案されている（特許文献1）。しかし、当該硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、柔軟性が劣り、耐衝撃性に不安があるという問題が生じていた。

[0005] また、エポキシ樹脂と、硬化剤としての酸無水物と、チオールとを含む樹脂組成物についても提案されている（特許文献2）。しかしながら、このような樹脂組成物では、十分な柔軟性を得ることができなかった。なお、上記特許文献2に係る技術は、組成物を調製した後、熱硬化により硬化物を得ており、あらかじめ硬化剤である酸無水物とチオールとを反応させているものではない。

[0006] また、硬化性エポキシ樹脂組成物は、封止剤の他にも種々の用途において使用されているが、その硬化物が柔軟性を有し、高温高湿下における耐久性を有するものは知られていないことから、これらの性能が改善されれば、多くの用途における適用が期待される。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2016-160352号公報

特許文献2：特許第5224734号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

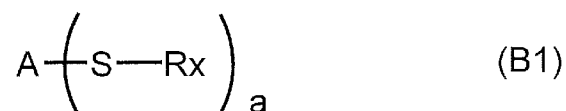
[0008] したがって、本発明の目的は、高い耐熱性、耐水性、及び柔軟性を備える硬化物を形成可能な硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、脂環式エポキシ化合物と、特定の硬化剤と、硬化促進剤を含む硬化性エポキシ樹脂組成物により、高い耐熱性、耐水性、及び柔軟性を備える硬化物を形成することが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

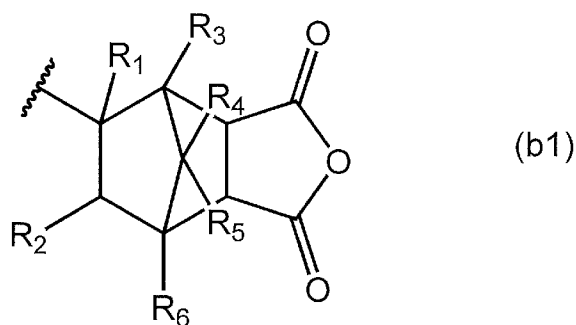
[0010] すなわち、本発明では、脂環式エポキシ化合物（A）と、硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）を含む硬化性エポキシ樹脂組成物であって、
硬化剤（B）が、下記式（B1）

[化1]



[式中、R_xは、同一又は異なって、水素原子、下記式（b1）

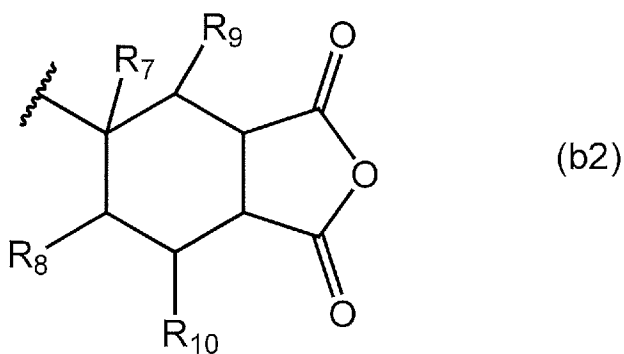
[化2]



($R_1 \sim R_6$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐状の炭素数1～4のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される構造を有する基、又は下記式 (b 2)

[化3]



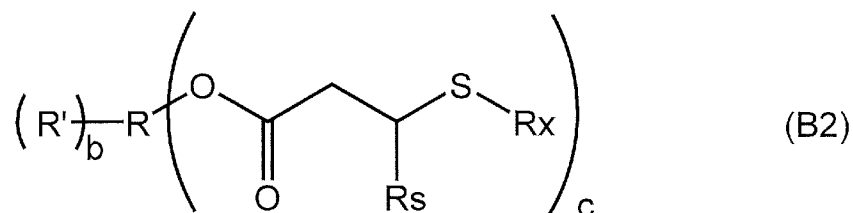
($R_7 \sim R_{10}$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐状の炭素数1～4のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される構造を有する基を示し、その1つ以上が式 (b 1) 又は (b 2)

で表される構造を有する基である。Aは、置換基を有していてもよく、主鎖中及び／又は側鎖中にヘテロ原子を含む官能基を有していてもよい、炭素数2～50の、a価の直鎖又は分岐状炭化水素基である。aは2～6の整数を示す。]

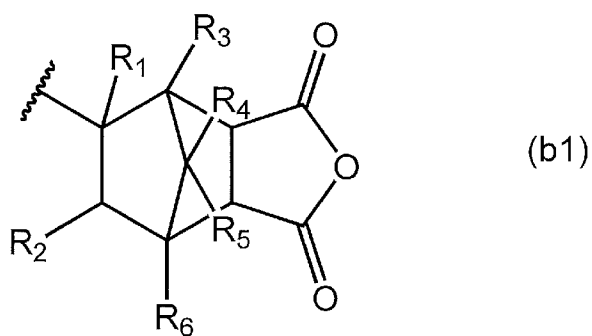
で表される酸無水物及び下記式 (B 2)

[化4]



[式中、 R_x は、同一又は異なって、水素原子、下記式 (b1)

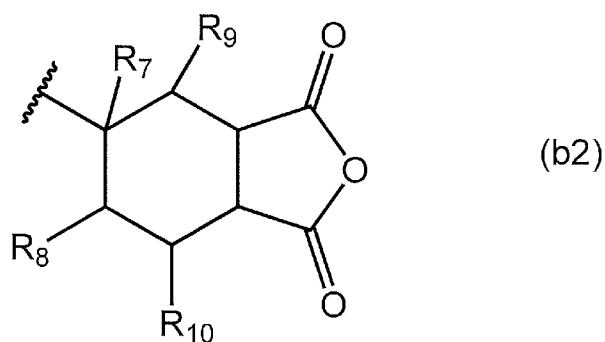
[化5]



($R_1 \sim R_6$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐状の炭素数1～4のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される構造を有する基、又は下記式 (b2)

[化6]



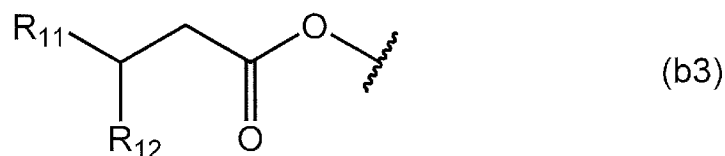
($R_7 \sim R_{10}$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐状の炭素数1～4のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される構造を有する基を示し、その1つ以上が式 (b1) 又は (b2)

で表される構造を有する基である。 R_s は、同一又は異なって、水素原子又

はメチル基である。Rは、ヘテロ原子を含む官能基を有してもよい、炭素数2～28の、直鎖状、分岐状、又は環状の構造を有する(b+c)価の基である。R'は、同一又は異なって、水素原子、炭素数が1～8のアルキル基、チオール基、又は下記式(b3)

[化7]



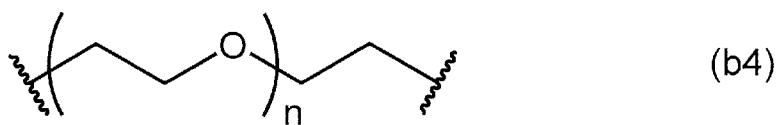
(式中、R₁₁及びR₁₂は、異なって、R₁₁はチオール基又はメチル基を示し、R₁₂は水素原子又はチオール基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される基を示す。bとcは、b+c=2～6であって、bは0を含む整数であり、cは1～6の整数を示す。]

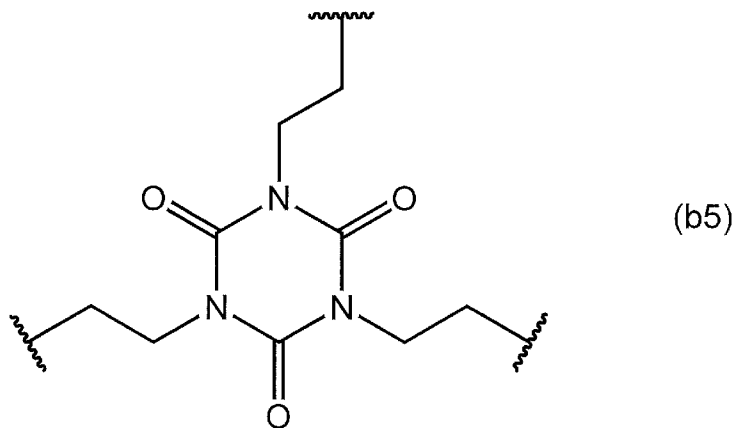
で表される酸無水物からなる群より選択される少なくとも1つであることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0011] 前記式(B2)で表される酸無水物におけるRは、下記式(b4)～(b8)

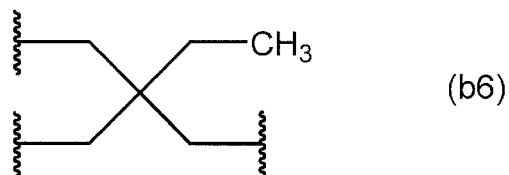
[化8]



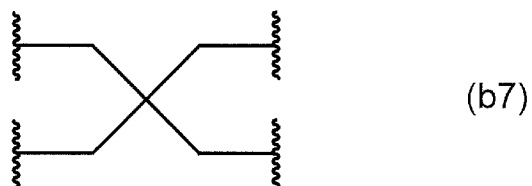
[化9]



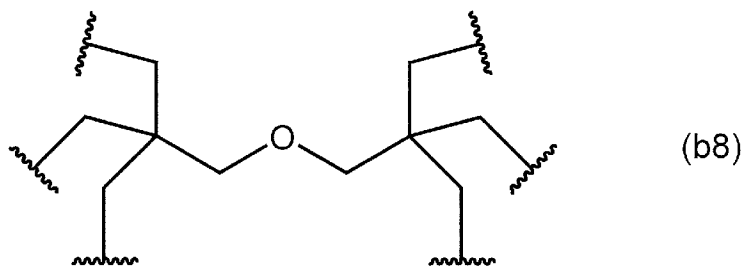
[化10]



[化11]



[化12]



(式中、 n は1～10の整数を示す。波線は結合部位を示す。)

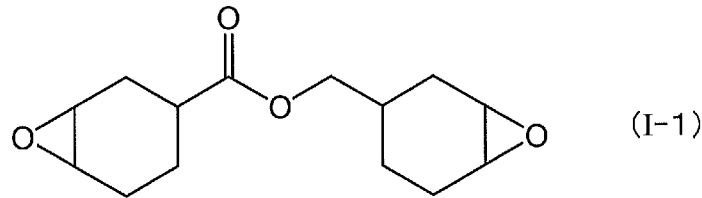
で表される基のいずれか1つであることが好ましい。

[0012] 前記脂環式エポキシ化合物 (A) の脂環エポキシ基は、シクロヘキセンオ

キシド基であることが好ましい。

[0013] 前記脂環式エポキシ化合物（A）は、下記式（I-1）

[化13]



で表される化合物であることが好ましい。

[0014] また、本発明では、前記硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物を提供する。

[0015] また、本発明では、前記硬化性エポキシ樹脂組成物を含む封止剤を提供する。

[0016] また、本発明では、前記硬化性エポキシ樹脂組成物を含む接着剤を提供する。

[0017] また、本発明では、前記硬化性エポキシ樹脂組成物を含むコーティング剤を提供する。

[0018] また、本発明では、前記硬化物を含む光学部材を提供する。

発明の効果

[0019] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は上記構成を有するため、硬化させることにより、高い耐熱性、耐水性、及び柔軟性を備える硬化物を得ることができる。したがって、該樹脂組成物は、封止剤、接着剤、コーティング剤として使用することができる。また、その硬化物は光学部材として使用することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]参考例1で得られた酸無水物（化合物A）の¹H-NMRチャートである。

[図2]実施例の評価で作製した、樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置である。図（a）は斜視図であり、図（b）は断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] <硬化性エポキシ樹脂組成物>

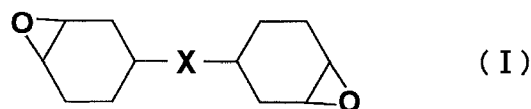
本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、脂環式エポキシ化合物（A）と、硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）を含み、硬化剤（B）が前記式（B 1）で表される酸無水物及び前記式（B 2）で表される酸無水物からなる群より選択される少なくとも1つであることを特徴とする。

[0022] [脂環式エポキシ化合物（A）]

脂環式エポキシ化合物（脂環式エポキシ樹脂）（A）は、分子内（一分子中）に脂環（脂肪族炭化水素環）構造とエポキシ基（オキシラニル基）とを少なくとも有する化合物であり、公知乃至慣用の脂環式エポキシ化合物を使用することができる。脂環式エポキシ化合物（A）としては、より具体的には、例えば、脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（脂環エポキシ基）を有する化合物（「化合物（A-1）」と称する場合がある）、脂環に直接単結合で結合しているエポキシ基を有する化合物（「化合物（A-2）」と称する場合がある）が挙げられる。

[0023] 前記の化合物（A-1）としては、分子内に脂環エポキシ基を1つ以上有する公知乃至慣用の化合物を使用することができ、特に限定されない。上記脂環エポキシ基としては、硬化物の耐熱性の観点から、シクロヘキセンオキシド基が好ましい。特に、化合物（A-1）としては、硬化物の耐熱性の観点から、分子内に2つ以上のシクロヘキセンオキシド基を有する化合物が好ましく、より好ましくは下記式（I）で表される化合物である。

[化14]



[0024] 式（I）中、Xは単結合又は連結基（1以上の原子を有する二価の基）を示す。上記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、炭素-炭素二重結

合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある）、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、及びこれらが複数個連結した基等が挙げられる。なお、式（１）におけるシクロヘキサン環（シクロヘキセンオキシド基）を構成する炭素原子の１以上には、アルキル基等の置換基が結合していてもよい。

[0025] 式（１）中のXが単結合である化合物としては、（３，４，３′，４′－ジエポキシ）ビスシクロヘキシル等が挙げられる。

[0026] 上記二価の炭化水素基としては、炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。上記二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、１，２－シクロペンチレン基、１，３－シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。

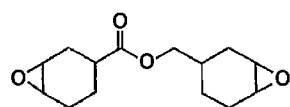
[0027] 上記炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（エポキシ化アルケニレン基）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、１－ブテニレン基、２－ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数２～８の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基等が挙げられる。特に、上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数２～４のアルケニレン基である。

[0028] 上記Xにおける連結基としては、特に、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具体的には、－CO－、－O－CO－O－、－COO－、－O－、－

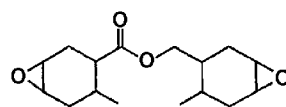
CONH-、エポキシ化アルケニレン基；これらの基が複数個連結した基；これらの基の1又は2以上と二価の炭化水素基の1又は2以上とが連結した基等が挙げられる。二価の炭化水素基としては上記で例示したものが挙げられる。

[0029] 式(1)で表される化合物の代表的な例としては、下記式(1-1)～(1-10)で表される化合物、2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサノ-1-イル)プロパン、1,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサノ-1-イル)エタン、1,2-エポキシ-1,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサノ-1-イル)エタン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル等が挙げられる。なお、下記式(1-5)、(1-7)中の l' 、 m' は、それぞれ1～30の整数を表す。下記式(1-5)中のRは炭素数1～8のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、s-ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。これらの中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。下記式(1-9)、(1-10)中の n_1 ～ n_6 は、それぞれ1～30の整数を示す。

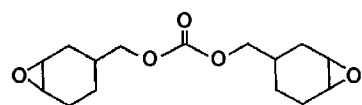
[化15]



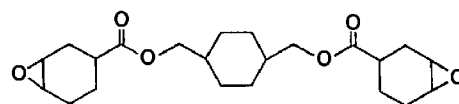
(I-1)



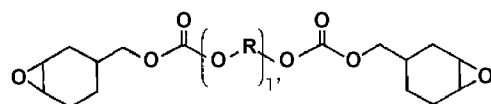
(I-2)



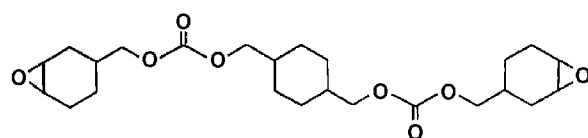
(I-3)



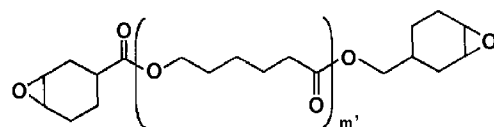
(I-4)



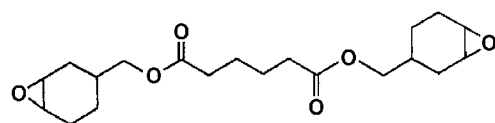
(I-5)



(I-6)

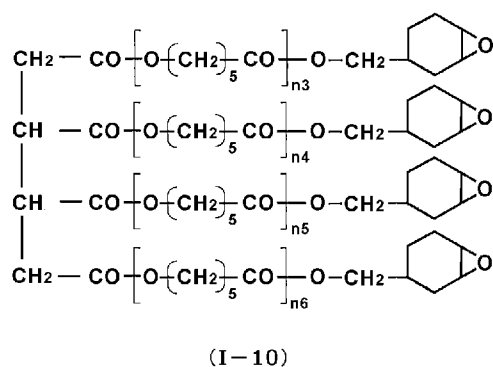
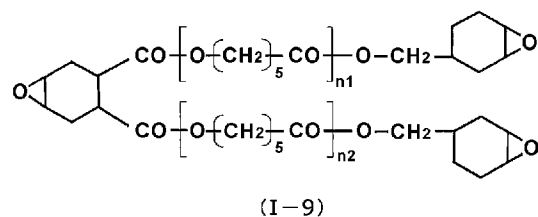


(I-7)



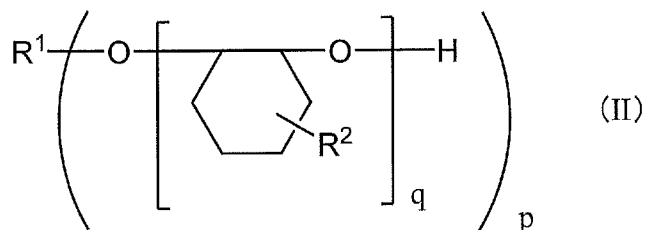
(I-8)

[化16]



[0030] 化合物（A-2）としては、例えば、下記式（II）で表される化合物（エポキシ樹脂）が挙げられる。

[化17]



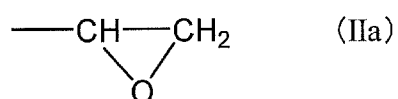
[0031] 式（II）中、 R^1 は p 価の有機基を示す。 p は、1～20の整数を示す。 p 価の有機基としては、例えば、後述の p 個のヒドロキシ基を有する有機化合物の構造式から p 個のヒドロキシ基を除いて形成された構造を有する p 価の有機基等が挙げられる。

[0032] 式（II）中、 q は、1～50の整数を示す。なお、 p が2以上の整数の場合、複数の q は同一であってもよいし、異なってもよい。式（II）における q の和（総和）は、3～100の整数である。

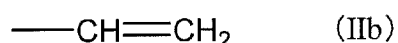
[0033] 式（II）中、 R^2 は、式中に示されるシクロヘキサン環上の置換基であり、

下記式 (II a) ~ (II c) で表される基のいずれかを示す。上記シクロヘキサン環上の R^2 の結合位置は特に限定されないが、通常、酸素原子と結合するシクロヘキサン環の2つの炭素原子の位置を1位、2位とした場合、4位又は5位の炭素原子である。また、式 (II) で表される化合物が複数のシクロヘキサン環を有する場合、それぞれのシクロヘキサン環における R^2 の結合位置は同一であってもよいし、異なってもよい。式 (II) における R^2 の少なくとも1つは、式 (II a) で表される基 (エポキシ基) である。なお、式 (II) で表される化合物が2以上の R^2 を有する場合、複数の R^2 は同一であってもよいし、異なってもよい。

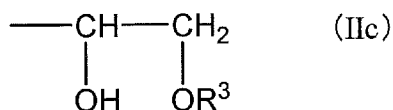
[化18]



[化19]



[化20]



[0034] 式 (II c) 中、 R^3 は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、又は置換若しくは無置換のアリールカルボニル基を示す。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。上記アルキルカルボニル基としては、例えば、メチルカルボニル基 (アセチル基)、エチルカルボニル基、*n*-プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、*n*-ブチルカルボニル基、イソブチルカルボニル基、*s*-ブチルカルボニル基、*t*-ブチルカルボニル基等の炭素数1~20の直鎖

又は分岐鎖状のアルキルカルボニル基等が挙げられる。上記アリールカルボニル基としては、例えば、フェニルカルボニル基（ベンゾイル基）、1-ナフチルカルボニル基、2-ナフチルカルボニル基等の炭素数6～20のアリールカルボニル基等が挙げられる。

[0035] 上述のアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基が有していてもよい置換基としては、例えば、炭素数0～20（より好ましくは炭素数0～10）の置換基等が挙げられる。上記置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等のアルコキシ基（好ましくはC₁₋₆アルコキシ基、より好ましくはC₁₋₄アルコキシ基）；アリルオキシ基等のアルケニルオキシ基（好ましくはC₂₋₆アルケニルオキシ基、より好ましくはC₂₋₄アルケニルオキシ基）；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基等のアシルオキシ基（好ましくはC₁₋₁₂アシルオキシ基）；メルカプト基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基（好ましくはC₁₋₆アルキルチオ基、より好ましくはC₁₋₄アルキルチオ基）；アリルチオ基等のアルケニルチオ基（好ましくはC₂₋₆アルケニルチオ基、より好ましくはC₂₋₄アルケニルチオ基）；カルボキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基（好ましくはC₁₋₆アルコキシカルボニル基）；アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基（好ましくはモノ又はジ-C₁₋₆アルキルアミノ基）；アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等のアシルアミノ基（好ましくはC₁₋₁₁アシルアミノ基）；エチルオキシセタニルオキシ基等のオキシセタニル基含有基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；オキソ基；これらの2以上が必要に応じてC₁₋₆アルキレン基を介して結合した基等が挙げられる。また、上述のアリールカルボニル基が有していてもよい置換基としては、さらに、上記置換若しくは無置換のアルキル基、上記置換若しくは無置換のアルキルカル

ポニル基も挙げられる。

[0036] 式 (II) で表される化合物における R^2 の全量 (100 モル%) に対する、式 (IIa) で表される基 (エポキシ基) の割合は、特に限定されないが、40 モル%以上 (例えば、40 ~ 100 モル%) が好ましく、より好ましくは60 モル%以上、さらに好ましくは80 モル%以上である。上記割合が40 モル%以上であると、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。なお、上記割合は、例えば、 ^1H -NMR スペクトル測定や、オキシラン酸素濃度測定等により算出することができる。

[0037] 式 (II) で表される化合物は、特に限定されないが、例えば、分子内に p 個のヒドロキシ基を有する有機化合物 [$R^1(\text{OH})_p$] を開始剤として (すなわち、当該化合物のヒドロキシ基 (活性水素) を出発点として)、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン (3-ビニル-7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプタン) を開環重合 (カチオン重合) させ、その後、酸化剤によりエポキシ化することによって製造される。

[0038] 上記分子内に p 個のヒドロキシ基を有する有機化合物 [$R^1(\text{OH})_p$] としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール; エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS等の多価アルコール; ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、アクリルポリオール樹脂、スチレン-アリルアルコール共重合樹脂、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネート

ポリオール類、ヒドロキシ基を有するポリブタジエン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系ポリマー等のヒドロキシ基を有するオリゴマー又はポリマー等が挙げられる。

[0039] 上記 1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンは、公知乃至慣用の方法により製造でき、特に限定されないが、例えば、ブタジエンの二量化反応によって得られる 4-ビニルシクロヘキセンを、過酢酸等の酸化剤を使用して部分エポキシ化することによって得られる。また、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンとしては、市販品を使用することもできる。

[0040] また、上記酸化剤としては、過酸化水素や有機過酸等の公知乃至慣用の酸化剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、有機過酸としては、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸等が挙げられる。中でも、過酢酸は工業的に安価に入手可能であり、かつ安定度も高いため、好ましい。

[0041] なお、前記の開環重合及びエポキシ化は、より具体的には、例えば、特開昭 60-161973 号公報等に記載の周知慣用の方法に従って実施することができる。

[0042] 式 (II) で表される化合物の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、特に限定されないが、300~100000 が好ましく、より好ましくは 1000~10000 である。重量平均分子量が 300 以上であると、硬化物の耐熱性が向上する傾向がある。一方、重量平均分子量が 100000 以下であると、粘度が高くなり過ぎず成型時の流動性を低く維持しやすい傾向がある。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定される。

[0043] 式 (II) で表される化合物のエポキシ基の当量 (エポキシ当量) は、特に限定されないが、50~1000 が好ましく、より好ましくは 100~500 である。エポキシ当量が 50 以上であると、硬化物が脆くなりにくい傾向がある。一方、エポキシ当量が 1000 以下であると、硬化物の機械強度が

向上する傾向がある。なお、エポキシ当量は、JIS K7236:2001に準じて測定される。

[0044] 脂環式エポキシ化合物（A）としては、硬化物の耐熱性の観点から、化合物（A-1）、化合物（A-2）が好ましい。また、化合物（A-1）としては、硬化物の耐熱性の観点から、式（I-1）で表される化合物〔3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート；例えば、商品名「セロキサイド2021P」（（株）ダイセル製）〕が特に好ましい。

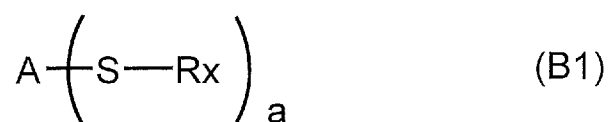
[0045] 脂環式エポキシ化合物（A）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。また、脂環式エポキシ化合物（A）は、公知乃至慣用の方法により製造することもできるし、例えば、商品名「セロキサイド2021P」、「セロキサイド2081」（以上、（株）ダイセル製）等の市販品を使用することもできる。

[0046] 脂環式エポキシ化合物（A）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物（100重量%）に対して、1～90重量%が好ましく、より好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%、特に好ましくは20～60重量%である。脂環式エポキシ化合物（A）を上記範囲内で使用することにより、硬化物の耐熱性、耐水性、柔軟性が向上する傾向がある。なお、本明細書において、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれる各成分（例えば、脂環式エポキシ化合物（A）、硬化剤（B）、硬化促進剤（C）等）の含有量は、それぞれ、合計が100重量%以下となるように、記載の範囲内から適宜選択することができる。

[0047] [硬化剤（B）]

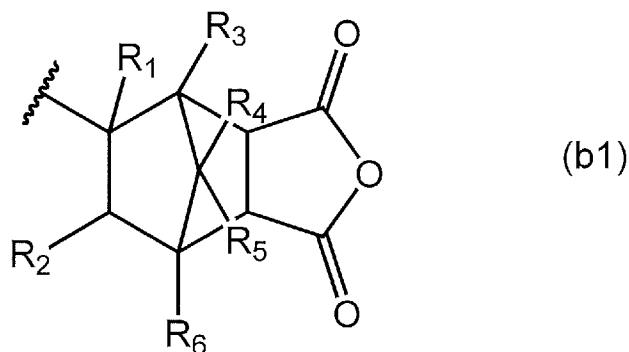
硬化剤（B）は、下記式（B1）

[化21]



[式中、 R_x は、同一又は異なって、水素原子、下記式 (b 1)

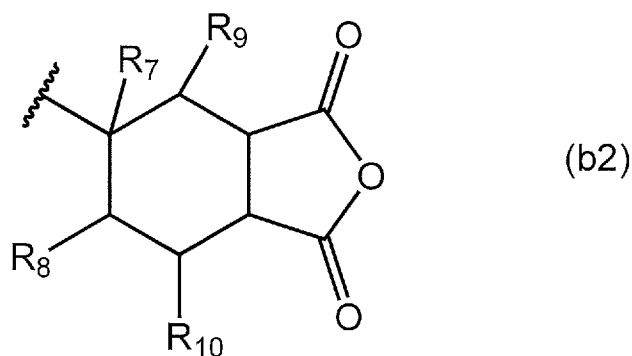
[化22]



($R_1 \sim R_6$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される構造を有する基、又は下記式 (b 2)

[化23]



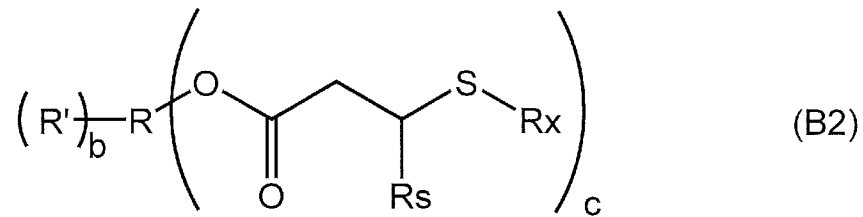
($R_7 \sim R_{10}$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される構造を有する基を示し、その 1 つ以上が式 (b 1) 又は (b 2)

で表される構造を有する基である。A は、置換基を有していてもよく、主鎖中及び／又は側鎖中にヘテロ原子を含む官能基を有していてもよい、炭素数 2 ～ 50 の、 a 価の直鎖又は分岐鎖状炭化水素基である。 a は 2 ～ 6 の整数を示す。]

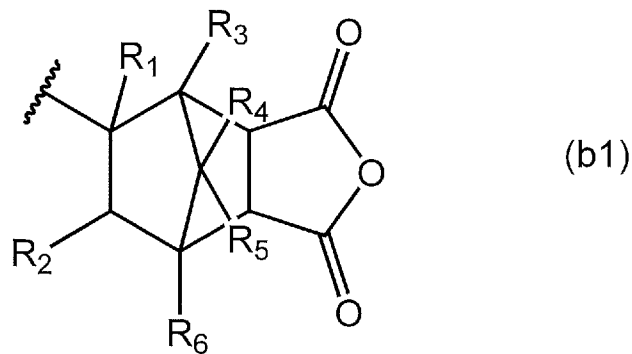
で表される酸無水物及び下記式 (B 2)

[化24]



[式中、 R_x は、同一又は異なって、水素原子、下記式 (b1)

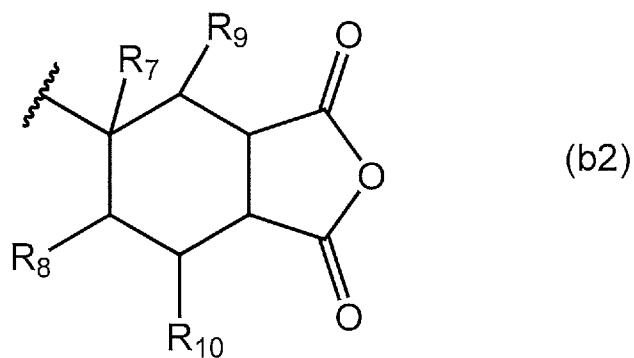
[化25]



($R_1 \sim R_6$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される構造を有する基、又は下記式 (b2)

[化26]

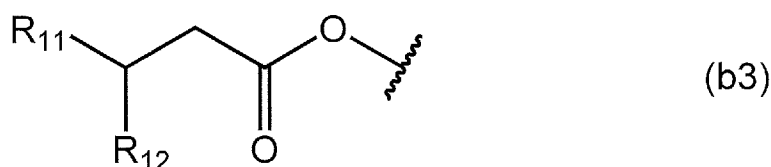


($R_7 \sim R_{10}$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される構造を有する基を示し、その1つ以上が式 (b1) 又は (b2)

で表される構造を有する基である。R_sは、同一又は異なって、水素原子又はメチル基である。Rは、ヘテロ原子を含む官能基を有してもよい、炭素数2～28の、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の構造を有する(b+c)価の基である。R'は、同一又は異なって、水素原子、炭素数が1～8のアルキル基、チオール基、又は下記式(b3)

[化27]



(式中、R₁₁及びR₁₂は、異なって、R₁₁はチオール基又はメチル基を示し、R₁₂は水素原子又はチオール基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される基を示す。bとcは、b+c=2～6であって、bは0を含む整数であり、cは1～6の整数を示す。]

で表される酸無水物からなる群より選択される少なくとも1つである。すなわち、硬化剤(B)は分子中に1又は2以上(2～6)の-S-R_x基を有する酸無水物である。

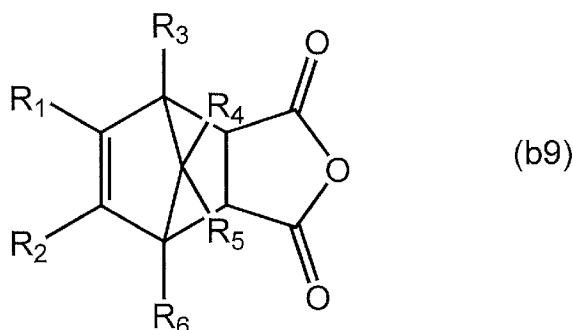
[0048] 上述の通り、エポキシ樹脂の硬化剤として、酸無水物とチオール化合物とを併用して使用することは公知である。しかし、不飽和基を有する酸無水物とチオール化合物との反応において、式(B1)で表される酸無水物又は式(B2)で表される酸無水物を得るためには、エンチオール反応によりスルフィド結合を生成するための操作(例えば、紫外線の照射やラジカル反応による付加反応)が必要であり、単に混合することのみでは得ることは不可能である。

[0049] さらに、酸無水物とチオール化合物とを併用して使用した場合と比較して、式(B1)で表される酸無水物又は式(B2)で表される酸無水物を使用した場合は、硬化剤としての性能が良好である。本発明者は、脂環式エポキシ化合物(A)に対し、硬化剤として式(B1)で表される酸無水物又は式

(B 2) で表される酸無水物を配合して得られた硬化性エポキシ樹脂組成物が、柔軟性に優れ、高温高湿下における優れた耐久性を有する硬化物を形成可能であることを見出して本発明を完成した。このような優れた効果が得られるのは、式 (B 1) で表される酸無水物及び式 (B 2) で表される酸無水物由来の構造により架橋密度を上げることができ、その結果として耐熱性が維持されることに加え、スルフィド結合を骨格内に導入することで柔軟性が付与されているためであると推測される。

[0050] 以下、式 (B 1) で表される酸無水物及び式 (B 2) で表される酸無水物の構成単位である、式 (b 9)、式 (b 10)、式 (b 11)、式 (b 12) で表される化合物について説明する。

[0051] [化28]



式中、 $R_1 \sim R_6$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。

[0052] 式 (b 9) で表される化合物は、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物又はその誘導体である。式 (b 9) で表される化合物は、硬化物の耐湿性、耐吸湿リフロー性の観点で、 $R_1 \sim R_6$ のうち 0 ～ 4 個（特に 0 ～ 2 個）がメチル基である化合物が好ましく、より好ましくはメチルノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物である。

[0053] 式 (b 9) で表される化合物のノルボルネン骨格には、エキソ体とエンド体の立体異性体が存在する。式 (b 9) で表される化合物において、エキソ体の存在比率が増加すると、室温で液状となりやすいため、取り扱いが容易

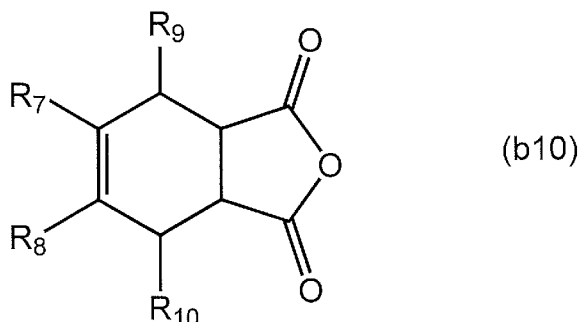
となる傾向がある。したがって、式（b 9）で表される化合物としては、そのエキソ体の存在比率が高いことが好ましい。より詳しくは、式（b 9）で表される化合物中のエキソ体の存在比率〔エキソ体／（エキソ体＋エンド体）〕は、40重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上である。エキソ体の存在比率が40重量%未満であると、式（3）で表される化合物が室温で固体となりやすく、取り扱いが困難となる傾向がある。エキソ体の存在比率を40重量%以上とする方法は、特に限定されないが、下記の具体例で述べるように、式（b 9）で表される化合物においてエキソ体への異性化を進行させておく方法等が挙げられる。

[0054] なお、本明細書における上記「メチルノルボルネン2, 3-ジカルボン酸無水物」は、ノルボルネン環上のメチル基の結合位置が異なる各異性体の総称である。メチルノルボルネン2, 3-ジカルボン酸無水物の代表的な例としては、5-メチルノルボルネン2, 3-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

[0055] ノルボルネン2, 3-ジカルボン酸無水物は、例えば、シクロペンタジエンと無水マレイン酸のディールスアルダー反応により得られる。通常、シクロペンタジエンと無水マレイン酸のディールスアルダー反応により得られるノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物は、エンド体の存在比率が95重量%以上であるため、150℃以上に加熱してエキソ体に異性化（熱異性化）させることで、エキソ体の存在比率が多いノルボルネン2, 3-ジカルボン酸無水物（例えば、エキソ体の存在比率が30重量%以上のノルボルネン2, 3-ジカルボン酸無水物）を生成させることができる。式（b 9）で表される化合物の市販品としては、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、商品名「MHAC-P」（（株）日立化成製）等を挙げることができる。

[0056]

[化29]



式中、 $R_7 \sim R_{10}$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基を示す。

[0057] 式(b10)で表される化合物は、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物又はその誘導体である。誘導体としては、各種アルキル置換物を挙げることができる。例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸(4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸等)等を挙げることができる。このような化合物の市販品としては、商品名「HN-2200」、「HN-2000」(以上、(株)日立化成製)等を挙げることができる。

[0058] なお、後述の式(b11)で表される化合物との反応性や、エポキシ樹脂硬化剤として使用した際の性能等の観点からみて、式(b9)で表される化合物は、式(b10)で表される化合物よりも好ましい。

[0059] [化30]



式中、Aは、置換基を有していてもよく、主鎖中及び／又は側鎖中にヘテロ原子を含む官能基を有していてもよい、炭素数2～50の、d価の直鎖又は分岐鎖状炭化水素基である。dは、2～6の整数を表す。

[0060] 式(b11)で表される化合物は、複数のチオール基を有する有機化合物である。Aにおいて、主鎖中及び／又は側鎖中にヘテロ原子を含む官能基を

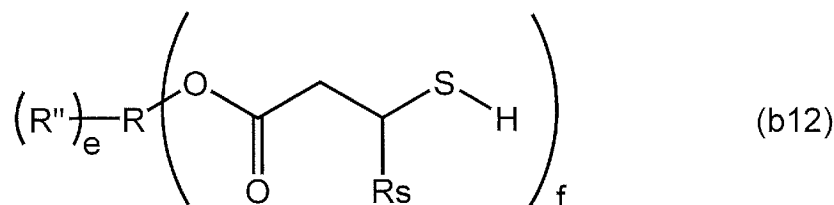
有していてもよいとは、例えば、炭化水素基を構成する2以上の炭素原子間にヘテロ原子を有すること等を意味する。

[0061] 式(b11)で表される化合物において、Aは、エンチオール反応に直接の影響を与えない炭化水素基であれば、任意のものを使用することができる。

[0062] Aで表される炭化水素としては、特に限定されず、炭素数2～50の、a価の直鎖又は分岐鎖状炭化水素基であり、主鎖中及び／又は側鎖中にヘテロ原子を含む官能基を有しているものであってもよい。炭素数は、5以上であることがより好ましく、14以上であることが最も好ましい。また、炭素数は36以下であることがより好ましく、28以下であることが最も好ましい。A中に存在していてもよい置換基としては、例えば、エーテル基、エステル基、環状炭化水素構造を有する基、ウリル基、複素環構造を有する基、スルフィド基、アミノ基、アミド基、ウレタン基、ケトン基等を挙げることができる。これらのうち、2以上の構造を有するものであってもよい。これらの官能基は、側鎖官能基として存在するものであってもよいし、主鎖の一部を形成する官能基であってもよい。

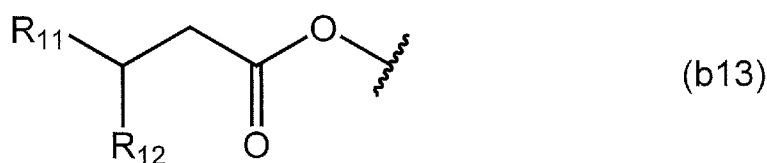
[0063] A中に存在していてもよい置換基として例示した環状炭化水素構造を有する基には、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族環を有する基であっても、シクロヘキサン環等の脂肪族環を有する基であってもよい。複素環構造を有する基としては、1,3,5-トリアジン環を有する基、1,3,4,6-グリコールウリル環を有する基等の任意の基が挙げられる。これらの置換基は、主鎖中に存在するものであっても、側鎖中に存在するものであってもよい。

[0064] [化31]



式中、 R_s は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基である。 R は、ヘテロ原子を含む官能基を有してもよい、炭素数 2 ～ 28 の、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の構造を有する ($e + f$) 価の基である。 R'' は、同一又は異なって、水素原子、炭素数が 1 ～ 8 のアルキル基、チオール基、又は下記式 (b3) で表される基を示す。 e と f は、 $e + f = 2 \sim 6$ であって、 e は 0 を含む整数であり、 f は 1 ～ 6 の整数を示す。

[0065] [化32]



式中、 R_{11} 及び R_{12} は、異なって、 R_{11} はチオール基又はメチル基を示し、 R_{12} は水素原子又はチオール基を示す。波線は結合部位を表す。

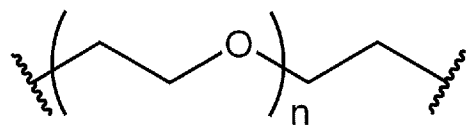
[0066] 式 (b12) で表される化合物は、式 (b11) で表される化合物と同様に、複数のチオール基を有する有機化合物である。 R において、ヘテロ原子を含む官能基を有していてもよいとは、例えば、炭化水素基を構成する 2 以上の炭素原子間にヘテロ原子を有していてもよい場合などが挙げられる。

[0067] R 中には、反応性に悪影響を与えない限りは、任意のヘテロ原子を含む官能基を有していてもよい。前記官能基としては、例えば、エーテル基、エステル基、少なくとも 1 つの炭素原子がヘテロ原子に置換された環状炭化水素構造を有する基、ウリル基、複素環構造を有する基、スルフィド基、アミノ基、アミド基、ウレタン基、ケトン基等が挙げられる。

[0068] R の、炭素数 2 ～ 28 の、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の構造を有する ($e + f$) 価の基とは、例えば、炭素数 2 ～ 28 の炭化水素基が挙げられ、より具体的には、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基が挙げられる。

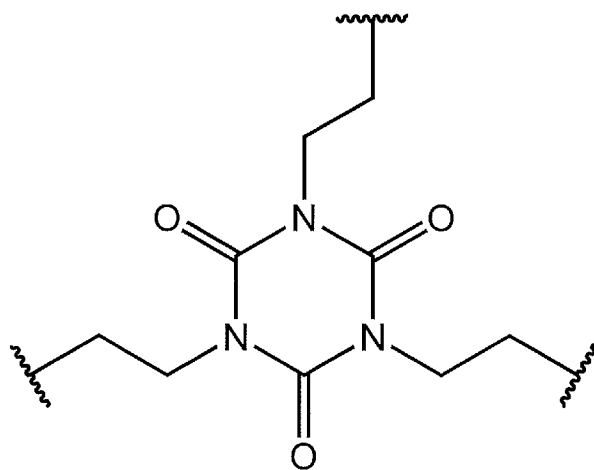
[0069] R は、下記式 (b4) ～ (b8) で表される基のいずれかであることが特に好ましい。

[0070] [化33]



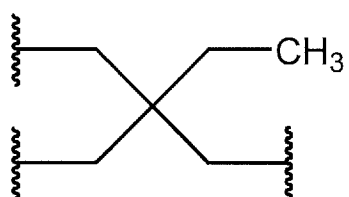
(b4)

[0071] [化34]



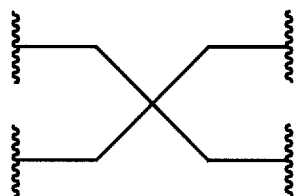
(b5)

[0072] [化35]



(b6)

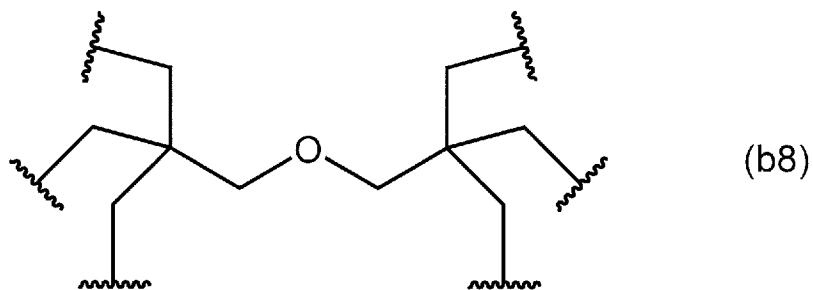
[0073] [化36]



(b7)

[0074]

[化37]



[0075] 式 (b 4) ~ (b 8) 中、 n は 1 ~ 10 の整数を示す。波線は結合部位を示す。

[0076] 式 (b 1 2) で表される化合物は、例えば、メルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル化物である。当該化合物の一部又は全部のチオール基を特定の酸無水物によりスルフィド化することで、式 (B 2) で表される酸無水物を得ることができる。

[0077] 式 (b 1 1) 及び式 (b 1 2) で表される化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート) (SC有機化学株式会社製 T M M P)、トリスー [(3-メルカプトプロピオニルオキシ) -エチル] -イソシアヌレート (SC有機化学株式会社製 T M P I C)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) (SC有機化学株式会社製 P E M P)、テトラエチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート) (SC有機化学株式会社製 E G M P - 4)、ジペンタエリスリトールヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート) (SC有機化学株式会社製 D P M P) を挙げることができる。さらに、昭和電工株式会社より販売されている、ペンタエリスリトール テトラキス (3-メルカプトブチレート)、1, 4-ビス (3-メルカプトブチリルオキシ) ブタン、1, 3, 5-トリス (3-メルカプトブチリルオキシエチル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H)-トリオン、トリメチロールプロパン トリス (3-メルカプトブチレート)、トリメチロールエタン トリス (3-メルカプトブチレート)、三井化学株式会社より販売されて

いる、ペンタエリスリトールポリ（３－メルカプトプロピオネート）、４－（メルカプトメチル）－３，６－ジチアオクタン－１，８－ジチオール、４，８－ビス（メルカプトメチル）－３，６，９－トリチアウンデカン－１，１１－ジチオール、四国化成工業株式会社より販売されている、１，３，４，６－テトラキス（２－メルカプトエチル）グリコールウリル（ＴＳ－Ｇ）等も使用することができる。さらに、エタンジチオール、プロパンジチオール、ブタンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、デカメチレンジチオール、トリレン－２，４－ジチオール、キシレンジチオール、ジグリコールジメルカプタン、トリグリコールジメルカプタン、ポリオキシプロピレングリコールジメルカプタン、トリス－〔（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル〕－イソシアヌレート、１，３，５－トリチオプロピルイソシアヌレート等の公知の化合物も使用することができる。

[0078] 式（Ｂ１）及び（Ｂ２）で表される酸無水物の各置換基は、上述した式（ｂ９）、式（ｂ１０）、式（ｂ１１）、式（ｂ１２）で表される化合物に由来した構造となる。

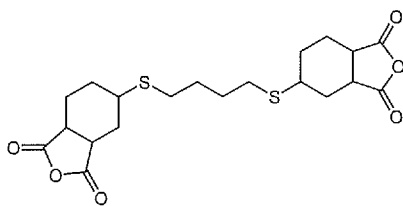
[0079] また、式（ｂ９）で表される化合物、式（ｂ１０）で表される化合物として複数種の化合物を併用すれば、式（Ｂ１）の R_x が複数種の構造を有する化合物とすることもできる。このような化合物も式（Ｂ１）で表される酸無水物に包含される。また、式（Ｂ２）で表される酸無水物にも同様のことが言える。すなわち、式（Ｂ１）及び（Ｂ２）で表される酸無水物は単一で用いてもよいが、複数種の酸無水物の混合物の状態で用いてもよい。

[0080] 式（ｂ１１）及び式（ｂ１２）で表される化合物は、複数のチオール基を有するものである。そして、反応させる不飽和基含有酸無水物とチオール基とのモル比を調整することによって、原料中のチオール基のうち、任意の割合をスルフィド基とすることができる。また、チオール基が残存していたとしても、残存したチオール基は、エポキシ基との硬化反応を生じるものであることから、本発明の効果に悪影響を与えるものではなく、むしろチオール基による低温硬化が期待できる。

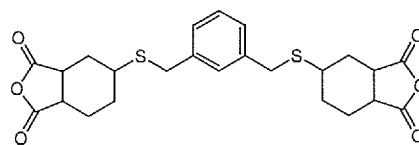
- [0081] 例えば、式 (b 1 1) で表される化合物としてチオール基を 6 個有する化合物を使用した場合、チオール化合物 1 モルに対して、不飽和基含有酸無水物を 3 モル使用して反応すると、原料中の 5 0 % のチオール基がスルフィド基に置換される。この場合、6 個のチオール基のうち 3 個がスルフィド化合物のみが得られるのではなく、組成物全体の平均として 5 0 % のチオール基がスルフィド基に置換されたものとなる。その結果、上記式の a と b の割合のみが相違する複数種の化合物の混合物となる。このような混合物も本発明の一部である。
- [0082] 上記チオール基の反応率 (式 (B 1) 及び (B 2) で表される酸無水物における (スルフィド基数) / (スルフィド基数 + チオール基数)) は特に限定されないが、例えば 1 5 ~ 1 0 0 % であることが好ましく、5 0 ~ 7 0 % であることがより好ましい。
- [0083] 当該混合物においては、一部に未反応の原料として式 (b 9)、式 (b 1 0)、式 (b 1 1)、式 (b 1 2) で表される化合物が残存している場合もあるが、このような原料が残存した組成物も、本発明に包含される。
- [0084] 式 (B 1) 及び (B 2) で表される酸無水物としては、上述した構造を有するものであれば、特に限定されるものではないが、具体的な化合物を以下に例示する。
- [0085] 式 (B 1) で表される酸無水物としては、以下が挙げられる。具体的には、下記式 [B 1 - 1] で表される酸無水物、すなわち、式 (B 1) で表される酸無水物であって、式中の R_x が、式 (b 2) ($R_7 \sim R_{10}$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基であり、A が、炭素数 4 の 2 価の直鎖状炭化水素基であり、a が 2 を示す酸無水物；下記式 [B 1 - 2] で表される酸無水物、すなわち、式 (B 1) で表される酸無水物であって、式中の R_x が、式 (b 2) ($R_7 \sim R_{10}$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基であり、A が、 $-CH_2-Ph-CH_2-$ 基であり、a が 2 を示す酸無水物；下記式 [B 1 - 3] で表される酸無水物、すなわち、式 (B 1) で表される酸無水物であって、式中の R_x が、

式 (b 1) ($R_1 \sim R_6$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基であり、Aが、炭素数4の2価の直鎖状炭化水素基であり、aが2を示す酸無水物；下記式 [B 1-4] で表される酸無水物、すなわち、式 (B 1) で表される酸無水物であって、式中の R_x が、式 (b 1) ($R_1 \sim R_6$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基であり、Aが、 $-CH_2-Ph-CH_2-$ 基であり、aが2を示す酸無水物、が挙げられる。

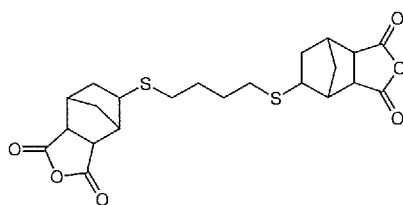
[0086] [化38]



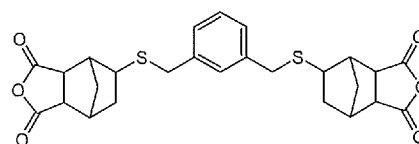
[B 1-1]



[B 1-2]



[B 1-3]



[B 1-4]

[0087] 式 [B 1-1] で表される酸無水物は、式中の一方の R_x が水素に置換された酸無水物との混合物として使用されてもよい。すなわち、式 [B 1-1] で表される酸無水物と、一方の R_x が水素に置換されたこと以外は式 [B 1-1] で表される酸無水物と同じ構造式で表される酸無水物とは、混合物として、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれていてもよい。以下、上記の混合物を「式 [B 1-1] で表される酸無水物の混合物」と称する。式 [B 1-2] ～式 [B 1-4] で表される酸無水物も同様であり、それぞれの混合物を「式 [B 1-2] ～式 [B 1-4] で表される酸無水物の混合物」と称する。

[0088] 式 (B 2) で表される酸無水物としては、以下が挙げられる。具体的には

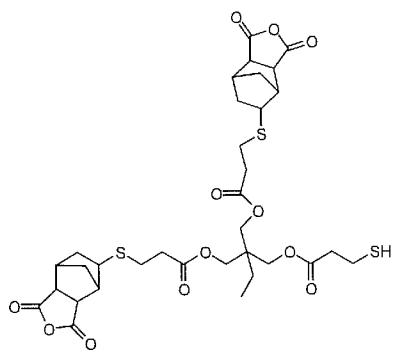
、下記式〔B 2－1〕で表される酸無水物、すなわち、式（B 2）で表される酸無水物であって、式中の R_x が、水素原子又は式（b 1）（ $R_1 \sim R_6$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。）で表される構造を有する基を示し、その2つが式（b 1）で表される構造を有する基であり、 R_s が水素原子であり、 R が（b 6）で表される基であり、 b が0であり、 c が3である酸無水物；下記式〔B 2－2〕で表される酸無水物、すなわち、式（B 2）で表される酸無水物であって、式中の R_x が、水素原子又は式（b 1）（ $R_1 \sim R_6$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。）で表される構造を有する基を示し、その2つが式（b 1）で表される構造を有する基であり、 R_s が水素原子であり、 R が（b 7）で表される基であり、 b が0であり、 c が4である酸無水物；下記式〔B 2－3〕で表される酸無水物、すなわち、式（B 2）で表される酸無水物であって、式中の R_x が、水素原子又は式（b 1）（ $R_1 \sim R_6$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。）で表される構造を有する基を示し、その3つが式（b 1）で表される構造を有する基であり、 R_s が水素原子であり、 R が（b 8）で表される基であり、 b が0であり、 c が6である酸無水物；下記式〔B 2－4〕で表される酸無水物、すなわち、式（B 2）で表される酸無水物であって、式中の R_x が、式（b 1）（ $R_1 \sim R_6$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。）で表される構造を有する基を示し、 R_s が水素原子であり、 R が（b 4）（ n は3を示す。）で表される基であり、 b が0であり、 c が2である酸無水物；下記式〔B 2－5〕で表される酸無水物、すなわち、式（B 2）で表される酸無水物であって、式中の R_x が、水素原子又は式（b 1）（ $R_1 \sim R_6$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。）で表される構造を有する基を示し、その2つが式（b 1）で表される構造を有する基であり、 R_s が水素原子であり、 R が（b 5）で表される基であり、 b が0であり、 c が3である酸無水物、が挙げられる。

[0089] また、下記式〔B 2－6〕で表される酸無水物、すなわち、式（B 2）で表される酸無水物であって、式中の R_x が、水素原子又は式（b 2）（ $R_7 \sim R_{10}$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。）で表される構造を有する基

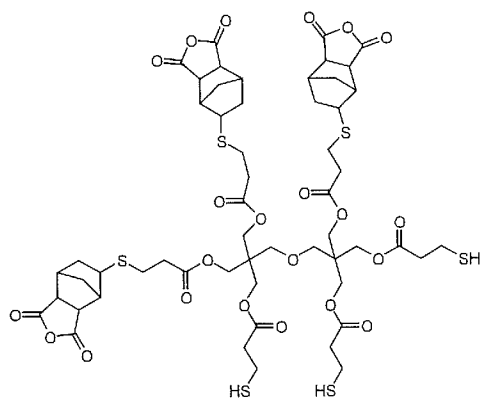
を示し、その2つが式 (b 2) で表される構造を有する基であり、R_sが水素原子であり、Rが (b 6) で表される基であり、bが0であり、cが3である酸無水物；下記式 [B 2 - 7] で表される酸無水物、すなわち、式 (B 2) で表される酸無水物であって、式中のR_xが、水素原子又は式 (b 2) (R₇~R₁₀が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基を示し、その2つが式 (b 2) で表される構造を有する基であり、R_sが水素原子であり、Rが (b 7) で表される基であり、bが0であり、cが4である酸無水物；下記式 [B 2 - 8] で表される酸無水物、すなわち、式 (B 2) で表される酸無水物であって、式中のR_xが、水素原子又は式 (b 2) (R₇~R₁₀が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基を示し、その3つが式 (b 2) で表される構造を有する基であり、R_sが水素原子であり、Rが (b 8) で表される基であり、bが0であり、cが6である酸無水物；下記式 [B 2 - 9] で表される酸無水物、すなわち、式 (B 2) で表される酸無水物であって、式中のR_xが、式 (b 2) (R₇~R₁₀が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基を示し、R_sが水素原子であり、Rが (b 4) (nは3を示す。) で表される基であり、bが0であり、cが2である酸無水物；下記式 [B 2 - 10] で表される酸無水物、すなわち、式 (B 2) で表される酸無水物であって、式中のR_xが、水素原子又は式 (b 2) (R₇~R₁₀が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基を示し、その2つが式 (b 2) で表される構造を有する基であり、R_sが水素原子であり、Rが (b 5) で表される基であり、bが0であり、cが3である酸無水物、が挙げられる。

[0090]

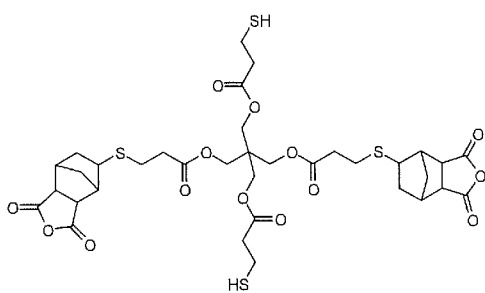
[化39]



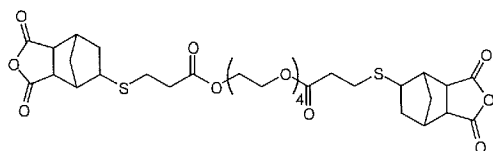
[B 2 - 1]



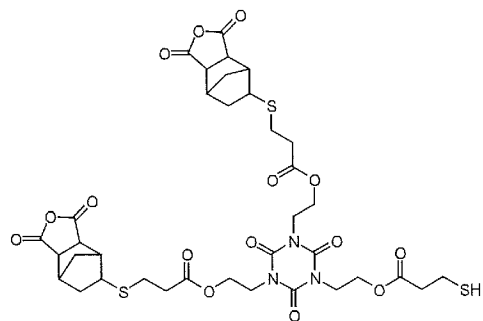
[B 2 - 3]



[B 2 - 2]



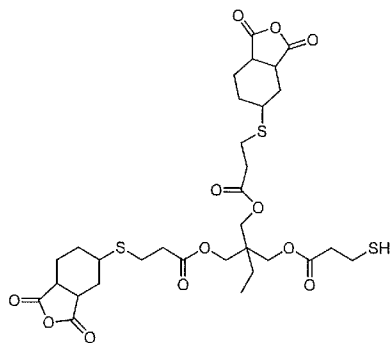
[B 2 - 4]



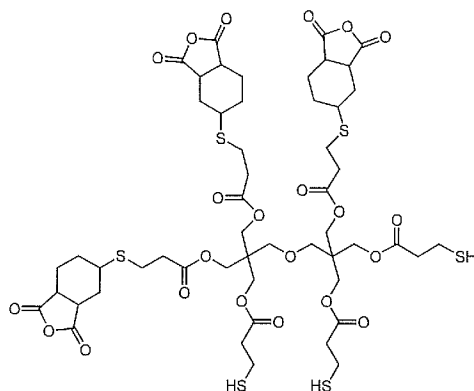
[B 2 - 5]

[0091]

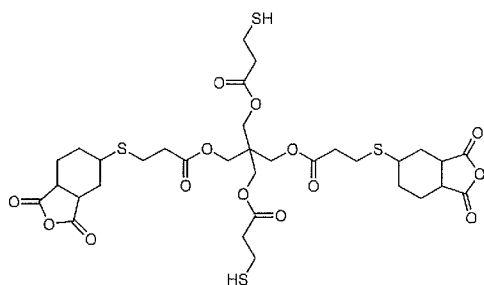
[化40]



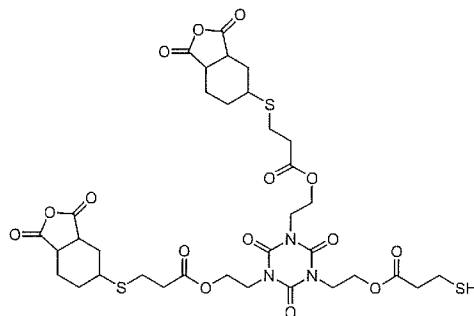
[B 2-6]



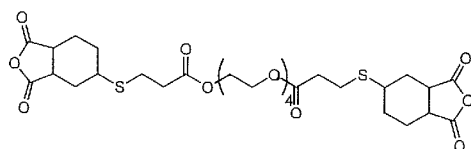
[B 2-8]



[B 2-7]



[B 2-10]



[B 2-9]

[0092] 式 [B 2-1] で表される酸無水物は、式中の全ての R_x が式 (b 1) ($R_1 \sim R_6$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基に置換された酸無水物や、式中の R_x のうち、1つの式 (b 1) で表される構造を有する基が水素原子に置換された酸無水物との混合物として使用されてもよい。すなわち、式 [B 2-1] で表される酸無水物と、 R_x の水素が式 (b 1) ($R_1 \sim R_6$ が水素原子を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基に置換されたこと以外は式 [B 2-1] で表される酸無水物と同じ構造式で表される酸無水物と、 R_x の1つの式 (b 1) で表される構造を有する基が水素に置換されたこと以外は式 [B 2-1] で表され

る酸無水物と同じ構造式で表される酸無水物とは、混合物として、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれていてもよい。以下、上記の混合物を「式〔B 2－1〕で表される酸無水物の混合物」と称する。式〔B 2－2〕～式〔B 2－10〕で表される酸無水物も同様であり、そのR_xの式（b 1）又は（b 2）で表される構造を有する基が水素原子に置換されたこと以外は同じ構造式で表される酸無水物と、R_xの水素原子が式（b 1）又は（b 2）で表される構造を有する基に置換されたこと以外は同じ構造式で表される酸無水物との混合物として、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれていてもよい。それぞれの混合物を「式〔B 2－2〕～式〔B 2－10〕で表される酸無水物の混合物」と称する。

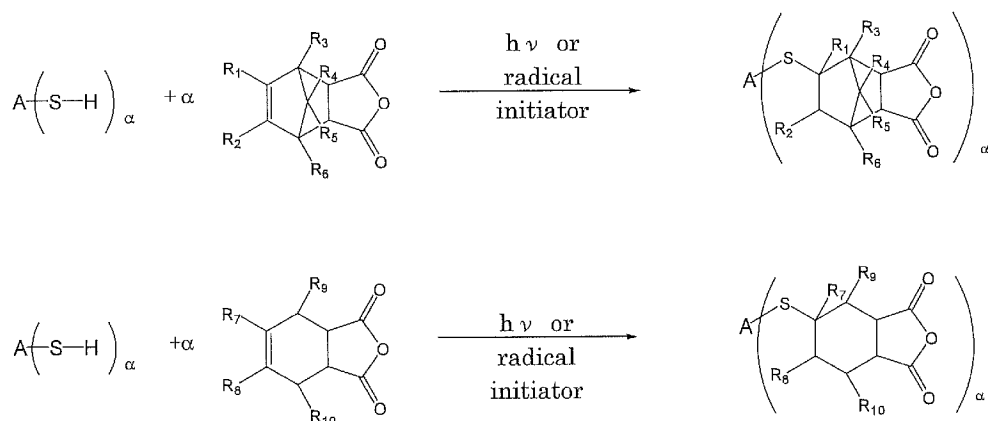
[0093] このような化合物は、3－メルカプトプロピオン酸や3－メルカプトブタン酸等のメルカプトカルボン酸とペンタエリスリトールやトリメチロールプロパン等の多価アルコールとのエステル化反応により、容易に製造できる式（b 1 2）で表される化合物を原料としているという点で特に好ましいものである。

[0094] 式（B 1）で表される酸無水物は、式（b 9）で表される化合物及び／又は式（b 1 0）で表される化合物並びに式（b 1 1）で表される化合物とを混合し、エンチオール反応によりスルフィド結合を形成する方法によって得ることができる。同様に、式（B 2）で表される酸無水物は、式（b 9）で表される化合物及び／又は式（b 1 0）で表される化合物並びに式（b 1 2）で表される化合物とを混合し、エンチオール反応によりスルフィド結合を形成する方法によって得ることができる。

[0095] エンチオール反応によりスルフィド結合を形成する方法としては特に限定されず、例えば、紫外線照射又はラジカル反応を行う方法が挙げられる。このような反応の一般式を以下に示す。ただし、式（B 1）で表される酸無水物は、以下の反応式によって合成されたものに限定されるものではない。

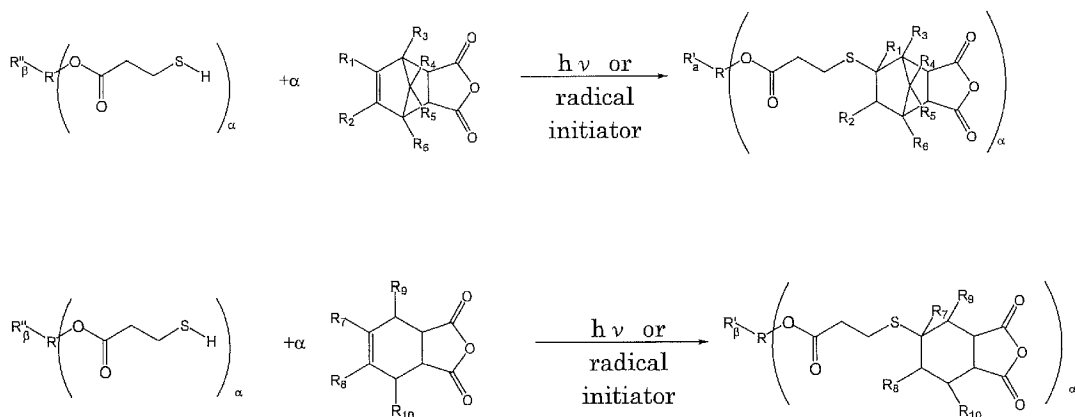
[0096]

[化41]



[0097] また、式（B2）で表される酸無水物についての反応式の一例を以下に示す。

[化42]



[0098] 上記紫外線照射又はラジカル反応は、有機溶媒中で行うことができる。有機溶媒としては、式（B1）及び／又は式（B2）で表される酸無水物、式（b9）で表される化合物及び／又は式（b10）で表される化合物並びに式（b11）及び／又は式（b12）が溶解する有機溶媒であれば特に限定されるものではないが、例えば、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

[0099] 上記紫外線照射は、脂環式エポキシ化合物（A）の存在下で行うこともできる。上述した紫外線照射による反応の場合は、系中にエポキシ基が存在し

ていても、不飽和結合とチオール基によるスルフィド基の形成反応が優先的に生じることから、脂環式エポキシ化合物（A）存在下で紫外線照射による反応を行っても、式（B 1）及び（B 2）で表される酸無水物を得ることができる。

[0100] 脂環式エポキシ化合物（A）中で反応を行う場合、液状のエポキシ化合物は溶媒としての役割を果たすことができるため、好ましい。

[0101] 硬化剤（B）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物（100重量%）に対して、1～90重量%が好ましく、より好ましくは5～80重量%、さらに好ましくは10～70重量%、特に好ましくは20～60重量%である。硬化剤（B）を上記範囲内で使用することにより、硬化物の耐熱性、耐水性、柔軟性が向上する傾向がある。

[0102] [硬化促進剤（C）]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は硬化促進剤（C）を含む。硬化促進剤（C）は、エポキシ基を有する化合物が硬化剤等と反応する際、その反応速度を促進する機能を有する化合物である。硬化促進剤（C）としては、公知乃至慣用の硬化促進剤を使用することができ、例えば、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7（DBU）又はその塩（例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩等）；1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5（DBN）又はその塩（例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩等）；ベンジルジメチルアミン、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、N，N-ジメチルシクロヘキシルアミン等の第3級アミン；2-エチル-4-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等のイミダゾール；リン酸エステル、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラ（p-トリル）ボレート等のホスホニウム化合物；オクチル酸亜鉛やオクチル酸スズ等の有機金属塩；金属キレート等が挙げられる。

- [0103] 硬化促進剤（C）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。また、硬化促進剤（C）は、公知乃至慣用の方法により製造することもできるし、例えば、商品名「U-CAT SA 506」、「U-CAT SA 102」、「U-CAT 5003」、「U-CAT 18X」、「12XD」（開発品）（以上、サンアプロ（株）製）；商品名「TPP-K」、「TPP-MK」（以上、北興化学工業（株）製）；商品名「PX-4ET」（日本化学工業（株）製）等の市販品を使用することもできる。
- [0104] 硬化促進剤（C）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量100重量部に対して、0.05～10重量部が好ましく、より好ましくは0.1～5重量部である。硬化促進剤の含有量を0.05重量部以上とすることにより、より効率的に硬化反応を進行させることができる傾向がある。一方、硬化促進剤の含有量を10重量部以下とすることにより、着色が抑制され色相に優れた硬化物が得られやすい傾向がある。
- [0105] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には、上記の成分以外にも、本発明の効果を損なわない範囲内で各種添加剤を使用することができる。このような添加剤としては、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、グリセリン等のヒドロキシ基を有する化合物を使用すると、反応を緩やかに進行させることができる。その他にも、粘度や透明性を損なわない範囲内で、消泡剤、レベリング剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランや3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、界面活性剤、難燃剤、着色剤、イオン吸着体、紫外線吸収剤、光安定剤、白色顔料以外の顔料等の慣用の添加剤を使用することができる。これら添加剤の含有量は特に限定されず、適宜選択可能である。
- [0106] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、特に限定されないが、上記の各成分を、必要に応じて加熱した状態で攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、各成分があらかじめ

め混合されたものをそのまま使用する１液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に保管しておいた２以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、２液系）の組成物として使用することもできる。上記攪拌・混合の方法は、特に限定されず、例えば、ディゾルバー、ホモジナイザー等の各種ミキサー、ニーダー、ロール、ビーズミル、自公転式攪拌装置等の公知乃至慣用の攪拌・混合手段を使用できる。また、攪拌・混合後、真空下にて脱泡してもよい。

[0107] 硬化の手段としては、加熱処理等の公知の手段を利用できる。加熱により硬化させる際の温度（硬化温度）は、特に限定されないが、４５～２００℃が好ましく、より好ましくは５０～１９０℃、さらに好ましくは５５～１８０℃である。また、硬化の際に加熱する時間（硬化時間）は、特に限定されないが、３０～６００分が好ましく、より好ましくは４５～５４０分、さらに好ましくは６０～４８０分である。硬化温度と硬化時間が上記範囲の下限值より低い場合は硬化が不十分となり、逆に上記範囲の上限値より高い場合は樹脂成分の分解が起きる場合があるので、いずれも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、例えば、硬化温度を高くした場合は硬化時間を短く、硬化温度を低くした場合は硬化時間を長くする等により、適宜調整することができる。また、硬化は、一段階で行うこともできるし、二段階以上の多段階で行うこともできる。

[0108] 更に、式（ｂ９）で表される化合物及び／又は式（ｂ１０）で表される化合物、式（ｂ１１）で表される化合物、エポキシ化合物（Ａ）、並びに硬化促進剤（Ｃ）を含有する組成物を所定の形状に成形した後、紫外線照射を行うことで、式（ｂ９）で表される化合物及び／又は式（ｂ１０）で表される化合物と式（ｂ１１）で表される化合物の反応によって硬化剤（Ｂ）を形成させ、続いて熱硬化を行うことでエポキシ樹脂組成物の硬化物を得ることもできる。

[0109] 本発明の硬化性樹脂組成物は、例えば、封止剤として好ましく用いられる。中でも、ＬＥＤ等の光学素子の封止剤として特に好ましく用いられる。本

発明の封止剤は、その硬化物の透明性が高く、耐熱性、耐水性が高いため、光量の低下や色彩の変化がなく好ましい。さらに、硬化時の収縮が小さく、生産工程での素子の破損を大幅に低減でき、生産性が向上する。

[0110] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、透明性が高く光の損失が小さいことや、硬化収縮が小さいこと、また、硬化物の耐熱性、耐水性、柔軟性が高く、長期使用時の劣化・着色がない等の観点から、接着剤としても好ましく用いられる。接着剤は、例えば、液晶パネル部品や光ファイバー等の光通信デバイスの組立及び接続、光センサー、光学レンズ等の各種光学部品の固定、光学レンズ、プリズム等の光学部品の貼り合わせ等に好ましく用いられる。

[0111] 本発明の樹脂硬化物は、液晶パネル等の光学部品の保護用等のコーティング剤としても好ましく用いられる。硬化物の透明性が高いため画質の低下がなく、また耐熱性、耐水性、柔軟性が高いため好ましい。

[0112] <硬化物>

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させることにより、耐熱性、耐水性等の諸物性に優れた硬化物（以下、「本発明の硬化物」と称することがある）を得ることができる。硬化の際の加熱温度（硬化温度）は、特に限定されないが、45～200℃が好ましく、より好ましくは50～190℃、さらに好ましくは55～180℃である。また、硬化の際に加熱する時間（硬化時間）は、特に限定されないが、30～600分が好ましく、より好ましくは45～540分、さらに好ましくは60～480分である。硬化温度と硬化時間が上記範囲の下限值より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲の上限値より高い場合は、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、いずれも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、例えば、硬化温度を高くした場合は硬化時間を短く、硬化温度を低くした場合は硬化時間を長くする等により、適宜調整することができる。

[0113] 本発明の硬化物は、高い透明性や光反射性を有し、耐熱性、耐水性にも優れる。したがって、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、光半導体封止用

途（例えば、LEDの封止材用途）や、LEDパッケージ用途（LEDパッケージの構成材、例えば、光半導体装置におけるリフレクター材、ハウジング材等）といった光学部材に使用することができる。

[0114] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物及び硬化物は、上記以外にも、電気絶縁材、積層板、インク、塗料、シーラント、レジスト、複合材料、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学レンズ、光学部材、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基板、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリ、チップ部品、ベアチップ実装、光ファイバー、光ピックアップセンサー（例えば、DVDレコーダ、Blue Rayレコーダ等における光ピックアップセンサー）、光電センサー（例えば、非接触スイッチ等における光電センサー）、カラーセンサー（例えば、カメラ、プリンタ等におけるカラーセンサー）、照度センサー（例えば、携帯端末、テレビ等における照度センサー）、近接センサー（例えば、携帯端末等における近接センサー）、複合センサー（例えば、携帯端末等における複合センサー）、イメージセンサー（例えば、カメラ等におけるイメージセンサー）、AFセンサー（例えば、カメラ等におけるAFセンサー）、MEMS実装等の各種用途にも用いることができる。

実施例

[0115] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0116] （参考例1）

反応容器に3.00gのペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）（PEMP；SC有機化学株式会社製）、7mLのテトラヒドロフラン（THF）を仕込み、室温にて攪拌した。続いて、2.03gの5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（CPDMA）を加えた後、反応温度60℃にてUVを10分間照射した。NMRにて反応が定量的に進行していることを確認した後、THFを減圧留去して残渣として目的の酸無水物（化合物A）を得た。

[0117] なお、参考例 1 の実施に際して、原料である P E M P 及び C P D M A の反応によって得られた化合物の¹H-NMR チャートを図 1 に示した。図 1 より、反応によって C P D M A のビニレンピークが消失していることが観察され、目的の酸無水物が得られていることが確認できた。

[0118]

[表1]

			実施例 1	実施例 2	比較例 1
硬化性エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂	CEL2021P	100	100	100
	エポキシ硬化剤(K 剤)	化合物 A	100	50	
		MH-700		50	100
		18X	5	5	5
		エチレングリコール	1	1	1
硬化物	Tg[°C]		143	139	136
	透明性[%T]		90	89	91
	屈折率		1.55	1.53	1.51
	硬化収縮率[%]		1.6	2.3	3.6
	総合判定		○	○	×
光学材料 (光半導体装置)	透明性[Im]		0.68	0.65	0.59
	耐熱性[%]		85	82	69
	総合判定		○	○	×
	反応性[sec]		180	240	280
コーティング剤	熱衝撃試験[クラック数]		0	0	5
	総合判定		○	○	×

[0119] (実施例 1)

表 1 に示す配合処方（単位：重量部）に従って、セロキサイド 2021P（CEL 2021P、株式会社ダイセル製）、参考例 1 にて得られた酸無水物（化合物 A）、U-CAT 18X（18X、サンアプロ（株）製）、及びエチレングリコール（和光純薬工業（株）製）を、自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎 AR-250」、（株）シンキー製）を使用して攪拌・脱泡を行った。得られた溶液を枠型に流し込み、120℃で5時間加熱し、硬化させて硬化物を得た。

[0120]（実施例 2、比較例 1）

配合組成を表 1 に示す様に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物及びその硬化物を得た。

[0121] <評価>

実施例 1、2、比較例 1 で得られた硬化物について、下記の評価を実施した。

[0122] [硬化物-T_g]

実施例及び比較例で得られた硬化物より、縦 5 mm、横 4 mm、高さ 10 mm のサイズの試験片を切り出し、熱機械測定装置（TMA）（セイコーインスツルメント（株）製）を用いて上記試験片のガラス転移温度（T_g、単位：℃）を測定した。結果を表 1 の「T_g（℃）」の欄に示す。

[0123] [硬化物-透明性]

実施例及び比較例で得られた硬化物より、縦 50 mm、横 30 mm、高さ 3 mm のサイズの試験片を切り出し、分光光度計（商品名「UV-2400」、（株）島津製作所製）を用いて上記試験片の透過率（波長：450 nm、単位：%T）を測定した。結果を表 1 の「透明性 [%T]」の欄に示す。

[0124] [硬化物-屈折率]

実施例及び比較例で得られた硬化物より、縦 50 mm、横 30 mm、高さ 0.5 mm のサイズの試験片を切り出し、プリズムカプラ（2010/M）（Metricon 製）を用いて上記試験片の屈折率（波長：589 nm）を測定した。結果を表 1 の「屈折率」の欄に示す。

[0125] [硬化物－硬化収縮率]

実施例及び比較例における樹脂組成物の比重 a を比重瓶にて測定し、硬化物の比重 b を水中置換法で測定し、次式により硬化収縮率（％）を求めた。結果を表 1 の「硬化収縮率（％）」の欄に示す。

$$\text{硬化収縮率（％）} = [1 - (b / a)] \times 100$$

[0126] [硬化物－総合判定]

硬化物のガラス転移温度が 138°C 以上、透明性が $85\%T$ 以上、屈折率が 1.52 以上、硬化収縮率が 3.0% 以下である場合は「○」、いずれか一つでもこれを満たさない場合は「×」と表 1 に記載した。

[0127] [光学材料（光半導体装置）の作製]

光半導体のリードフレーム（InGaN 素子、 $3.5\text{mm} \times 2.8\text{mm}$ ）に、実施例及び比較例における樹脂組成物を注型した後、 120°C のオーブンで 5 時間加熱することで、前記樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置を得た（図 2 参照）。得られた光半導体装置の透明性（明るさ）及び耐熱性を評価した。なお、図 2 において、100 はリフレクター、101 は金属配線、102 は光半導体素子、103 はパッケージ基板を示す。

[0128] [光学材料－透明性（明るさ）]

光半導体装置の透明性（明るさ）（ルーメン： lm ）は、光半導体装置の全光束を全光束測定機（商品名「マルチ分光放射測定システム OL771」、オプトロニックラボラトリーズ社製）を使用して測定した。結果を表 1 の「透明性（ lm ）」の欄に示す。

[0129] [光学材料－耐熱性]

光半導体装置を 120°C で 300 時間の加熱処理（エージング）に付して、光線透過率の保持率を下記式から算出し、これを耐熱性の指標とした。結果を表 1 の「耐熱性（％）」の欄に示す。

$$\text{光線透過率の保持率（％）} = (\text{加熱処理後の光半導体装置の光線透過率} / \text{加熱処理前の光半導体装置の光線透過率}) \times 100$$

[0130] [光学材料－総合判定]

光半導体装置の透明性が0.60以上、耐熱性が80%以上である場合は「○」、いずれか一つでもこれを満たさない場合は「×」と表1に記載した。

[0131] [コーティング剤－反応性]

実施例及び比較例における樹脂組成物（コーティング剤）の反応性を、ゲルタイム測定装置（商品名「No. 153 ゲルタイムテスター（マグネット式）」、（株）安田精機製作所製）を用いて測定した。なお、120℃で加熱した際の反応性（硬化性；ゲルタイム）を評価した。結果を表1の「反応性（sec）」の欄に示す。

[0132] [コーティング剤－熱衝撃試験]

実施例及び比較例における硬化物に対し、-40℃の雰囲気下に30分曝露し、続いて、100℃の雰囲気下に30分曝露することを1サイクルとした熱衝撃を、熱衝撃試験機を用いて200サイクル分与えた。その後、デジタルマイクロスコープ（商品名「VHX-900」、（株）キーエンス製）を使用して硬化物を観察し、長さが90μm以上のクラックが発生したか否かを確認した。硬化物に長さが90μm以上のクラックが発生した個数を表1の「熱衝撃試験 [クラック数]」の欄に示した。

[0133] [コーティング剤－総合判定]

樹脂組成物（コーティング剤）の反応性が250sec以下、硬化物の熱衝撃性試験におけるクラック数が5以下である場合は「○」、いずれか一つでもこれを満たさない場合は「×」と表1に記載した。

符号の説明

[0134] 100：リフレクター

101：金属配線

102：光半導体素子

103：パッケージ基板

[0135] 以上のまとめとして、本発明の構成及びそのバリエーションを以下に付記

しておく。

[1] 脂環式エポキシ化合物 (A) と、硬化剤 (B) と、硬化促進剤 (C) を含む硬化性エポキシ樹脂組成物であって、硬化剤 (B) が、式 (B 1) [式中、 R_x は、同一又は異なって、水素原子、式 (b 1) ($R_1 \sim R_6$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基、又は式 (b 2) ($R_7 \sim R_{10}$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基を示し、その 1 つ以上が式 (b 1) 又は (b 2) で表される構造を有する基である。A は、置換基を有していてもよく、主鎖中及び／又は側鎖中にヘテロ原子を含む官能基を有していてもよい、炭素数 2 ～ 50 の、 a 価の直鎖又は分岐鎖状炭化水素基である。 a は 2 ～ 6 の整数を示す。] で表される酸無水物及び式 (B 2) [式中、 R_x は、同一又は異なって、水素原子、式 (b 1) ($R_1 \sim R_6$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基、又は式 (b 2) ($R_7 \sim R_{10}$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。) で表される構造を有する基を示し、その 1 つ以上が式 (b 1) 又は (b 2) で表される構造を有する基である。 R_s は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基である。 R は、ヘテロ原子を含む官能基を有していてもよい、炭素数 2 ～ 28 の、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の構造を有する ($b + c$) 価の基である。 R' は、同一又は異なって、水素原子、炭素数が 1 ～ 8 のアルキル基、チオール基、又は式 (b 3) (式中、 R_{11} 及び R_{12} は、異なって、 R_{11} はチオール基又はメチル基を示し、 R_{12} は水素原子又はチオール基を示す。波線は結合部位を表す。) で表される基を示す。 b と c は、 $b + c = 2 \sim 6$ であって、 b は 0 を含む整数であり、 c は 1 ～ 6 の整数を示す。] で表される酸無水物からなる群より選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。

〔２〕前記式（Ｂ２）で表される酸無水物におけるＲが、式（ｂ４）～（ｂ８）（式中、 n は１～１０の整数を示す。波線は結合部位を示す。）で表される基のいずれか１つである〔１〕に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

〔３〕前記脂環式エポキシ化合物（Ａ）の脂環エポキシ基がシクロヘキセンオキシド基である〔１〕又は〔２〕に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

〔４〕前記脂環式エポキシ化合物（Ａ）が式（１）（式中、 X は単結合又は連結基を示す。前記連結基は、二価の炭化水素基、炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、又はこれらが複数個連結した基であることが好ましい。なお、式（１）におけるシクロヘキセンオキシド基を構成する炭素原子の１以上には、アルキル基が結合していてもよい。）で表される化合物である〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

〔５〕前記脂環式エポキシ化合物（Ａ）が式（１－１）で表される化合物である〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

〔６〕前記式（Ｂ１）で表される酸無水物が、上記式〔Ｂ１－１〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ１－２〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ１－３〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ１－４〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ１－５〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ１－１〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔Ｂ１－２〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔Ｂ１－３〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔Ｂ１－４〕で表される酸無水物の混合物、又は上記式〔Ｂ１－５〕で表される酸無水物の混合物である〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

〔７〕前記式（Ｂ２）で表される酸無水物が、上記式〔Ｂ２－１〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ２－２〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ２－３〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ２－４〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ２－５〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ２－６〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ２－７〕で表される酸無水物、上記式〔Ｂ２－８〕で表される酸無

水物、上記式〔B 2－9〕で表される酸無水物、上記式〔B 2－10〕で表される酸無水物、上記式〔B 2－1〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔B 2－2〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔B 2－3〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔B 2－4〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔B 2－5〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔B 2－6〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔B 2－7〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔B 2－8〕で表される酸無水物の混合物、上記式〔B 2－9〕で表される酸無水物の混合物、又は上記式〔B 2－10〕で表される酸無水物の混合物である〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

〔8〕脂環式エポキシ化合物（A）の含有量（配合量）が、硬化性エポキシ樹脂組成物（100重量％）に対して、1～90重量％、10～80重量％、20～70重量％、又は20～60重量％である〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

〔9〕硬化剤（B）の含有量（配合量）が、硬化性エポキシ樹脂組成物（100重量％）に対して、1～90重量％、5～80重量％、10～70重量％、又は20～60重量％である〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

〔10〕硬化促進剤（C）の含有量（配合量）が、硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量100重量部に対して、0.05～10重量部、又は0.1～5重量部である〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

〔11〕〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物。

〔12〕〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を含む封止剤。

〔13〕〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を含む接着剤。

〔14〕〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を含むコーティング剤。

〔15〕〔11〕に記載の硬化物を含む光学部材。

産業上の利用可能性

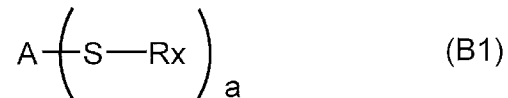
[0136] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化させることにより、高い耐熱性、耐水性、及び柔軟性を備える硬化物を得ることができる。したがって、該樹脂組成物は、封止剤、接着剤、コーティング剤として使用することができる。また、その硬化物は光学部材として使用することができる。

請求の範囲

〔請求項1〕 脂環式エポキシ化合物（A）と、硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）を含む硬化性エポキシ樹脂組成物であって、

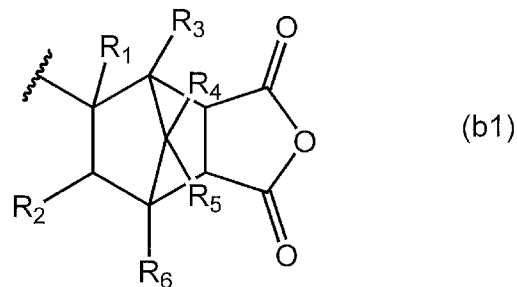
硬化剤（B）が、下記式（B1）

〔化1〕



〔式中、R_xは、同一又は異なって、水素原子、下記式（b1）

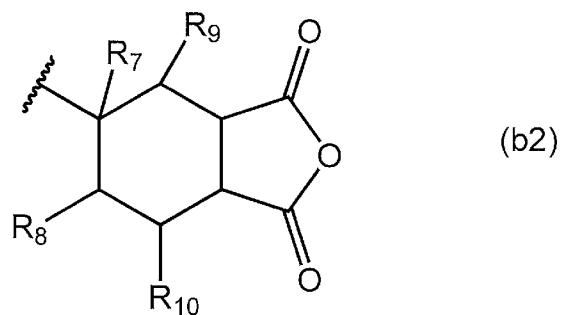
〔化2〕



（R₁～R₆は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。）

で表される構造を有する基、又は下記式（b2）

〔化3〕

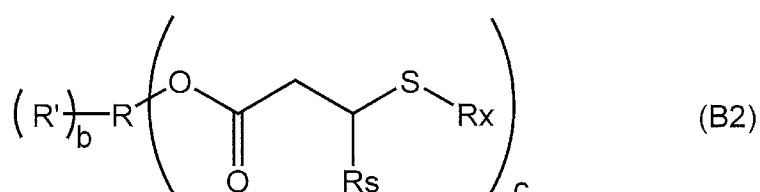


（R₇～R₁₀は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。）

で表される構造を有する基を示し、その1つ以上が式（b 1）又は（b 2）で表される構造を有する基である。Aは、置換基を有していてもよく、主鎖中及び／又は側鎖中にヘテロ原子を含む官能基を有していてもよい、炭素数2～50の、a価の直鎖又は分岐鎖状炭化水素基である。aは2～6の整数を示す。]

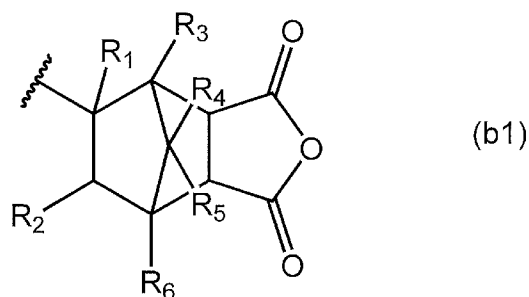
で表される酸無水物及び下記式（B 2）

[化4]



[式中、R x は、同一又は異なって、水素原子、下記式（b 1）

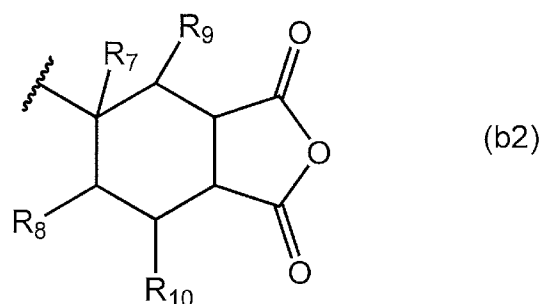
[化5]



（R₁～R₆は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。）

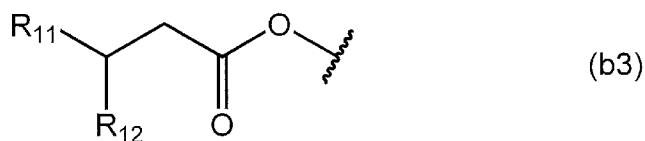
で表される構造を有する基、又は下記式（b 2）

[化6]



($R_7 \sim R_{10}$ は、同一又は異なって、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される構造を有する基を示し、その1つ以上が式(b1)又は(b2)で表される構造を有する基である。 R_s は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基である。 R は、ヘテロ原子を含む官能基を有してもよい、炭素数2～28の、直鎖、分岐鎖状、又は環状の構造を有する($b+c$)価の基である。 R' は、同一又は異なって、水素原子、炭素数が1～8のアルキル基、チオール基、又は下記式(b3) [化7]



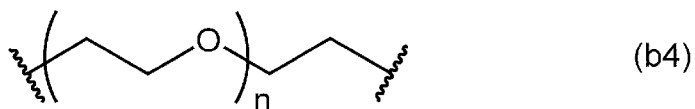
(式中、 R_{11} 及び R_{12} は、異なって、 R_{11} はチオール基又はメチル基を示し、 R_{12} は水素原子又はチオール基を示す。波線は結合部位を表す。)

で表される基を示す。 b と c は、 $b+c=2\sim6$ であって、 b は0を含む整数であり、 c は1～6の整数を示す。]

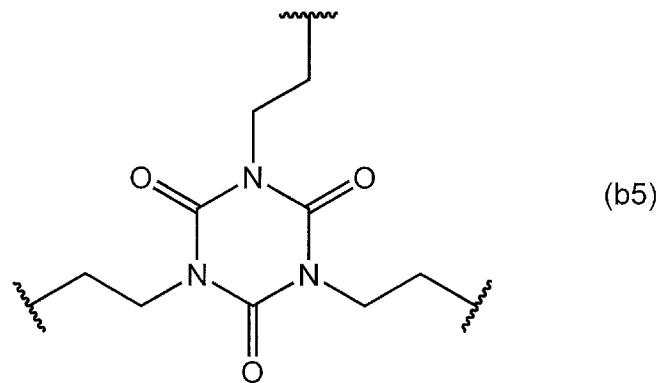
で表される酸無水物からなる群より選択される少なくとも1つであることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項2] 前記式(B2)で表される酸無水物における R が、下記式(b4)～(b8)

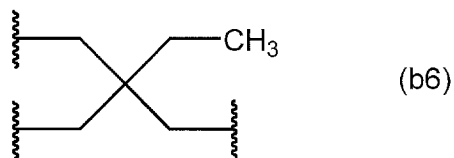
[化8]



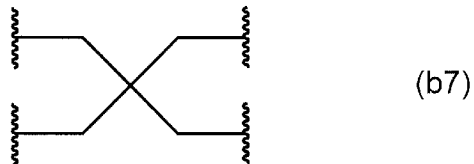
[化9]



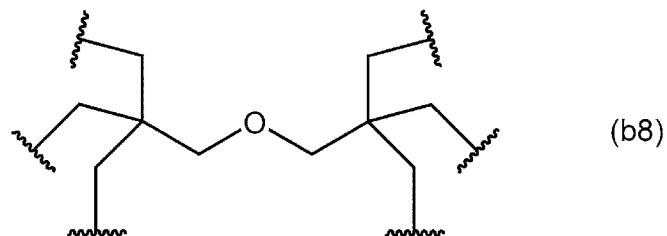
[化10]



[化11]



[化12]



(式中、 n は1～10の整数を示す。波線は結合部位を示す。)

で表される基のいずれか1つである請求項1に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

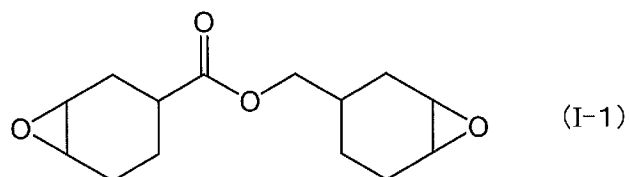
[請求項3]

前記脂環式エポキシ化合物(A)の脂環エポキシ基がシクロヘキセンオキシド基である請求項1又は2に記載の硬化性エポキシ樹脂組成

物。

[請求項4] 前記脂環式エポキシ化合物（A）が下記式（I-1）

[化13]



で表される化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を含む封止剤。

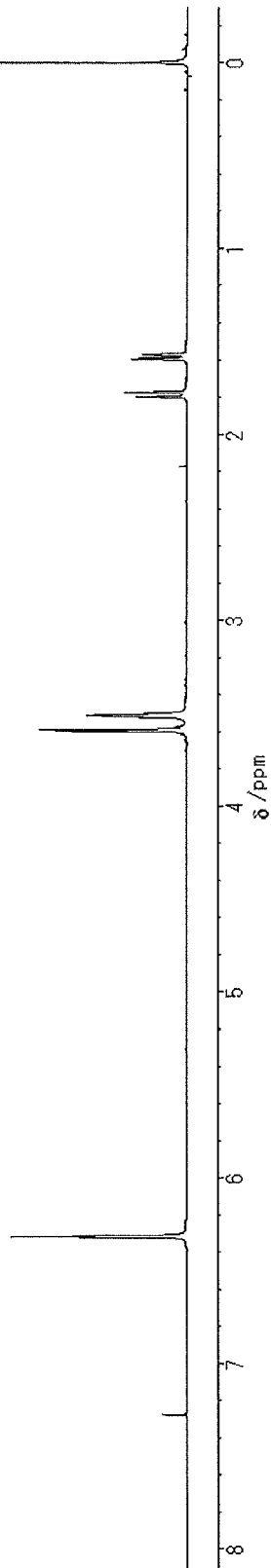
[請求項7] 請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を含む接着剤。

[請求項8] 請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を含むコーティング剤。

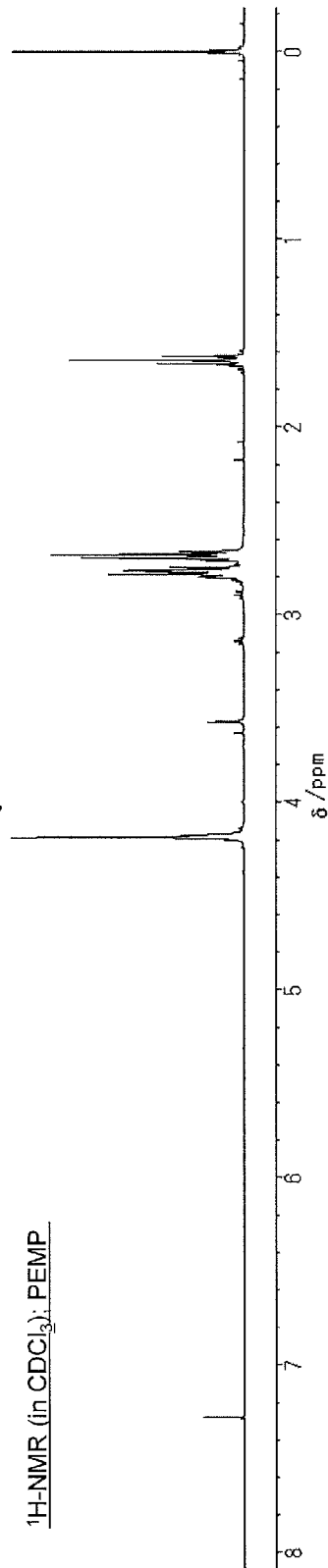
[請求項9] 請求項5に記載の硬化物を含む光学部材。

[図1]

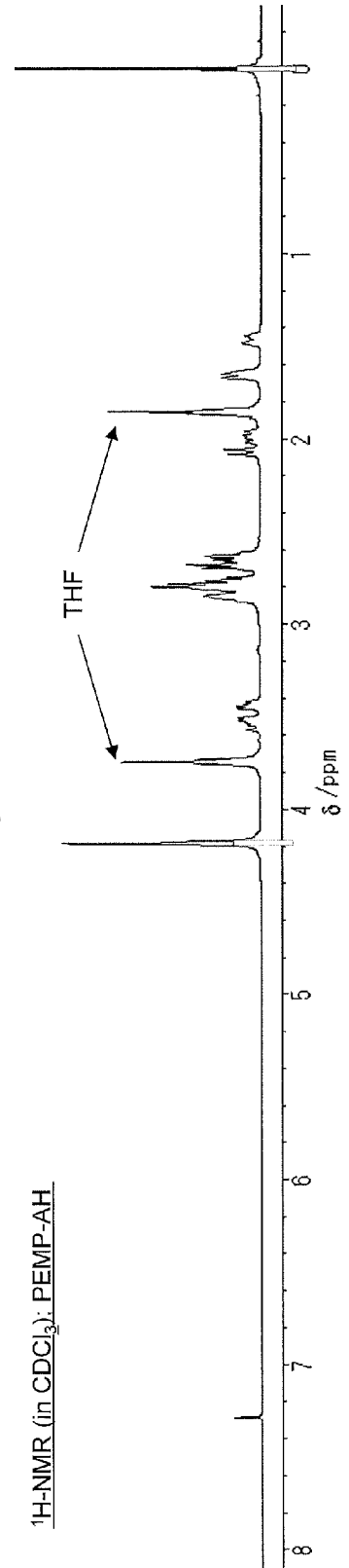
$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): CPDMA



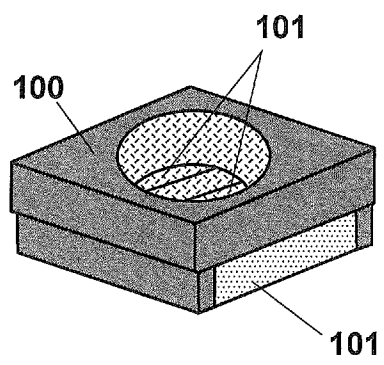
$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): PEMP



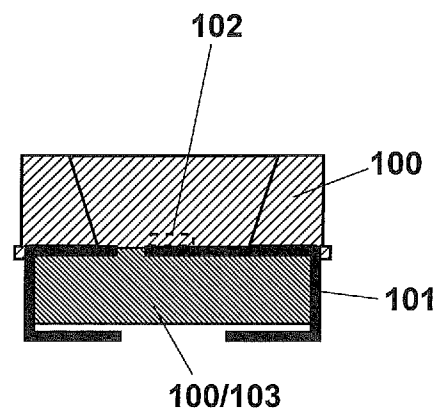
$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): PEMP-AH



[図2]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/013293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/42(2006.01)i, C08G59/66(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i
FI: C08G59/42, C08G59/66, H01L33/56, H01L23/30F, C09J163/00, C09J11/06, C09D163/00, C09K3/10L

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)

Int.Cl. C08G59/42, C08G59/66, C09J11/06, H01L23/29, H01L23/31, C09D163/00, C09J163/00, C09K3/10, H01L33/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 3340236 A (GREENLEE, S. O. et al.) 05.09.1967 (1967-09-05), claims, columns 1, 7, examples	1-3, 5-9 4-9
Y	JP 2010-053199 A (DAICEL CHEM IND LTD.) 11.03.2010 (2010-03-11), paragraph [0039]	4-9
A	JP 2017-082124 A (SHOWA DENKO KK) 18.05.2017 (2017-05-18), claims, examples	1-9
A	JP 2009-001752 A (NITTO DENKO CORPORATION) 08.01.2009 (2009-01-08), claims, examples	1-9
A	JP 2015-183145 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 22.10.2015 (2015-10-22), claims, examples	1-9



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
25.05.2020

Date of mailing of the international search report
16.06.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/013293

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 04-504873 A (AKZO N.V.) 27.08.1992 (1992-08-27), claims, examples	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/013293

US 3340236 A	05.09.1967	GB 1005241 A DE 1520114 A FR 1365528 A
JP 2010-053199 A	11.03.2010	(Family: none)
JP 2017-082124 A	18.05.2017	(Family: none)
JP 2009-001752 A	08.01.2009	(Family: none)
JP 2015-183145 A	22.10.2015	(Family: none)
JP 04-504873 A	27.08.1992	US 5310826 A claims, examples EP 470139 A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/42(2006.01)i; C08G 59/66(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i; H01L 33/56(2010.01)i FI: C08G59/42; C08G59/66; H01L33/56; H01L23/30 F; C09J163/00; C09J11/06; C09D163/00; C09K3/10 L																							
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）） C08G59/42; C08G59/66; C09J11/06; H01L23/29; H01L23/31; C09D163/00; C09J163/00; C09K3/10; H01L33/56 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 3340236 A (GREENLEE, S. O. et al.) 05.09.1967 (1967-09-05) 請求の範囲, 第1欄, 第7欄, 実施例</td> <td>1-3, 5-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-053199 A (ダイセル化学工業株式会社) 11.03.2010 (2010-03-11) 段落[0039]</td> <td>4-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-082124 A (昭和電工株式会社) 18.05.2017 (2017-05-18) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-001752 A (日東電工株式会社) 08.01.2009 (2009-01-08) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-183145 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 22.10.2015 (2015-10-22) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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	US 3340236 A (GREENLEE, S. O. et al.) 05.09.1967 (1967-09-05) 請求の範囲, 第1欄, 第7欄, 実施例	1-3, 5-9	Y		4-9	Y	JP 2010-053199 A (ダイセル化学工業株式会社) 11.03.2010 (2010-03-11) 段落[0039]	4-9	A	JP 2017-082124 A (昭和電工株式会社) 18.05.2017 (2017-05-18) 特許請求の範囲, 実施例	1-9	A	JP 2009-001752 A (日東電工株式会社) 08.01.2009 (2009-01-08) 特許請求の範囲, 実施例	1-9	A	JP 2015-183145 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 22.10.2015 (2015-10-22) 特許請求の範囲, 実施例	1-9
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	US 3340236 A (GREENLEE, S. O. et al.) 05.09.1967 (1967-09-05) 請求の範囲, 第1欄, 第7欄, 実施例	1-3, 5-9																					
Y		4-9																					
Y	JP 2010-053199 A (ダイセル化学工業株式会社) 11.03.2010 (2010-03-11) 段落[0039]	4-9																					
A	JP 2017-082124 A (昭和電工株式会社) 18.05.2017 (2017-05-18) 特許請求の範囲, 実施例	1-9																					
A	JP 2009-001752 A (日東電工株式会社) 08.01.2009 (2009-01-08) 特許請求の範囲, 実施例	1-9																					
A	JP 2015-183145 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 22.10.2015 (2015-10-22) 特許請求の範囲, 実施例	1-9																					
☒ 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。																							
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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										
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																						
"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	"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																						
"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	"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																						
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																						
"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																							
国際調査を完了した日 25.05.2020		国際調査報告の発送日 16.06.2020																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 貴浩 4J 5811 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																					

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 04-504873 A (アクゾ ナムローゼ フェンノートシャップ) 27.08.1992 (1992 - 08 - 27) 特許請求の範囲, 実施例	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/013293

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	3340236	A	05.09.1967	GB	1005241	A	
				DE	1520114	A	
				FR	1365528	A	
JP	2010-053199	A	11.03.2010	(ファミリーなし)			
JP	2017-082124	A	18.05.2017	(ファミリーなし)			
JP	2009-001752	A	08.01.2009	(ファミリーなし)			
JP	2015-183145	A	22.10.2015	(ファミリーなし)			
JP	04-504873	A	27.08.1992	US	5310826	A	
				請求の範囲, 実施例			
				EP	470139	A1	