

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/164869 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/66 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003332
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 22 日(22.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-121813 2011 年 5 月 31 日(31.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日油株式会社(NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目 20 番 3 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): 藤村 俊伸 (FUJIMURA, Toshinobu) [JP/JP]; 〒4702398 愛知県知多郡武豊町字西門 8 2 番地 日油株式会社内 Aichi (JP). 田上 安宣 (TAGAMI, Yasunobu) [JP/JP]; 〒4702398 愛知県知多郡武豊町字西門 8 2 番地 日油株式会社内 Aichi (JP). 幸田 一洋 (KODA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒4702398 愛知県知多郡武豊町字西門 8 2 番地 日油株式会社内 Aichi (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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a curable resin composition that adheres well to an inorganic substrate. Said curable resin composition contains the following: a multifunctional thiol compound (A) having a molecular weight of 200 to 2,000; a multifunctional epoxy resin (B) having a molecular weight of 200 to 50,000 and an epoxy equivalent of 80 to 6,000 g/mol; a thioether-containing alkoxy silane derivative (C) having a specific structure; and an amine compound (D) having a molecular weight of 90 to 700. The weight of component (A) is 0.05 to 30 times the weight of component (B). The curable resin composition contains 0.5 to 50 weight parts of component (C) and 0.01 to 50 weight parts of component (D) per 100 total weight parts of components (A) and (B).

(57) 要約: 無機基材に対する密着性に優れる硬化性樹脂組成物を提供する。該硬化性樹脂組成物は、分子量 200~2000 の多官能チオール化合物 (A)、分子量 200~50000、エポキシ当量 80~6000 g/mol の多官能エポキシ樹脂 (B)、特定構造のチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体 (C)、分子量 90~700 のアミン化合物 (D) を含む。重量比 ((A)/(B)) が 0.05~30。 (A+B) 100 重量部に対して (C) を 0.5~50 重量部、(D) を 0.01~50 重量部含む。



WO 2012/164869 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス、酸化インジウムスズ（ITO）、アルミニウム等の無機基材に対する密着性が優れる硬化性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、各種塗料をガラス等の無機基材に塗工する際に、密着性を向上させる目的でシランカップリング剤がエポキシ樹脂組成物に添加されている（例えば特許文献1）。また、従来よりエポキシ樹脂の硬化剤としてチオール化合物が用いられており、エポキシ基とチオール基との反応を活性化する触媒として、アミンのような塩基性物質が用いられてきた（例えば非特許文献1）。さらに、チオール化合物と二重結合を複数個有する多官能ポリエンとの混合物は、光で硬化する硬化性樹脂組成物になることが知られている（例えば特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平7-300491号公報

特許文献2：特開平6-306172号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：総説エポキシ樹脂、第1巻、基礎編Ⅰ、P204-205、エポキシ樹脂技術協会編

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1のような技術では、シランカップリング剤の多くは沸点が低く、熱硬化樹脂に対しては多量に添加する必要があった。また、密着性向上効果も充分とは言えず、例えばチタン・ジルコニウム等の塩や、リン酸エステル、ウレタン樹脂等の密着性助剤も同時に添加することによ

って初めて実用レベルで求められる密着性を達成できる場合も多かった。この場合、これら密着性助剤の配合は工程数が増加するだけでなく、塗料特性を損なわないような密着性助剤種の選定や、その添加量の厳密な最適化作業も必要であるという問題点があった。

[0006] 一方、非特許文献1のようなチオール化合物を硬化剤とした硬化性組成物の硬化膜は、有機物に対する密着性は優れる。しかし、ガラス、ITO、アルミニウム等の無機物への密着性は充分といえなかった。特に、チオール化合物を硬化剤とした硬化性組成物の硬化膜は耐水性が低いため、高温高湿下に暴露されると密着性が大きく低下するという問題があった。

[0007] また、特許文献2のようにチオール化合物と多官能ポリエンとを混合した光硬化性の硬化性樹脂組成物も、得られる硬化物の無機物に対する密着性は充分ではなかった。

[0008] さらに、チオール化合物を硬化剤とした硬化性組成物は、アミンを触媒として用いると室温でも硬化が進行するため、可使用時間（使用環境下での使用可能時間）が長い硬化性組成物が望まれていた。

[0009] そこで、本発明は上記実状に鑑みて成し遂げられたものであり、その目的は、ガラス、酸化インジウムスズ、アルミニウム等の無機基材に対する密着性に優れる硬化性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

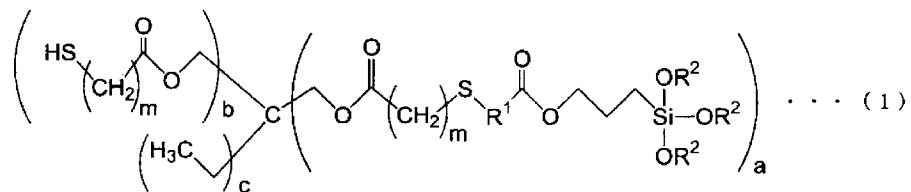
[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、従来のシランカップリング剤やチオール化合物に替えて、特定のチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体を有効成分として含有する硬化樹脂組成物であれば、無機基材に対して優れた密着性を有することを知見し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は次の（A）、（B）、（C）、及び（D）成分を含有する硬化性樹脂組成物であって、前記（A）成分が、分子量が200～2000である多官能チオール化合物であり、前記（B）成分が、分子量が200～50000であり、且つ、エポキシ当量が80～6000 g/molで

ある多官能エポキシ樹脂であり、前記（Ｃ）成分が、下記一般式（１）又は一般式（２）で表されるチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体であり、前記（Ｄ）成分が、分子量が９０～７００であるアミン化合物である。そして、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分との重量比（（Ａ）／（Ｂ））が０．０５～３０であり

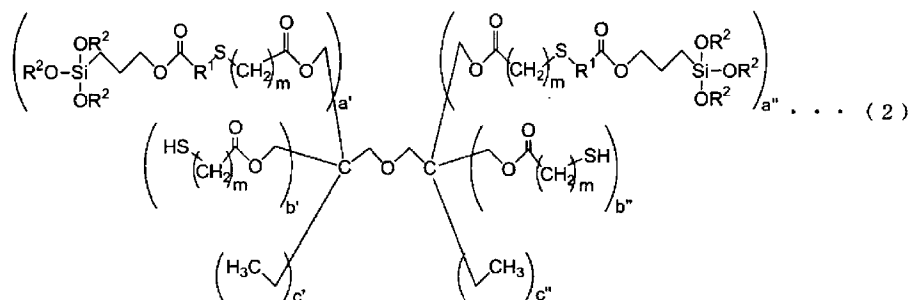
、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分との合計重量１００重量部に対し、前記（Ｃ）成分が０．５～５０重量部、前記（Ｄ）成分が０．０１～５０重量部配合されていることを特徴とする。

[化１]



（式中の a は １～４ の整数であり、 b は ０～３ の整数であり、 c は ０ または １ であり、 a + b + c = ４ である。 m は １ または ２ である。 R¹ は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、または、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ のいずれかで表される ２ 価の基であり、 R² はメチル基またはエチル基である。）

[化２]



（式中の a' は １～３ の整数であり、 b' は ０～２ の整数であり、 c' は ０

または1であり、 $a' + b' + c' = 3$ である。 a'' は0～3の整数であり、 b'' は0～2の整数であり、 c'' は0または1であり、 $a'' + b'' + c'' = 3$ である。 m は1または2である。 R^1 は $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、または、 $-CH(CH_3)-$ のいずれかで表される2価の基であり、 R^2 はメチル基またはエチル基である。)

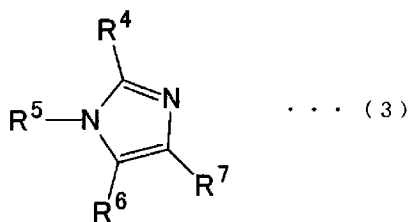
[0012] このように、密着性向上剤として特定のチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体(C)を有効成分とし、(A)～(D)成分をバランス良く配合していることで、無機基材に対して優れた密着性を発現させることができる。

[0013] なお、本発明において「当量」とは、ある化学物質の官能基の個数が1 molになるために必要な化学物質の重量であり、(分子量)/(1分子中の官能基の個数)で求めることができる。また、「分子量」とは重合体の場合には重量平均分子量を意味する。

[0014] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記(A)～(D)成分に加えて、さらに下記(E)成分を含有させることもできる。(E)成分を含んでいない前記本発明の硬化性樹脂組成物は熱硬化性であるが、これに(E)成分も加えると、硬化性樹脂組成物に光硬化性あるいは光熱二段階硬化性を付与することができ、作業環境や使用目的等に応じて硬化反応を選択することができる。具体的には、(E)成分として、分子量が200～50000であり、且つ、(メタ)アクリレート当量が80～6000 g/molである多官能(メタ)アクリレート化合物を含有させることもできる。当該(E)成分は、前記(A)成分と前記(B)成分との合計重量100重量部に対し、2～300重量部配合する。なお、本発明において「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートの双方を含む総称を意味する。

[0015] 前記アミン化合物(D)としては、下記一般式(3)で表されるイミダゾール化合物を使用することが好ましい。これによれば、硬化性樹脂組成物が35℃以下の使用・保管温度領域では硬化反応が進行しにくく可使用時間が長くなるにもかかわらず、60℃では硬化反応が進行するため、可使用時間や保存安定性と低温硬化を両立することが可能となる。

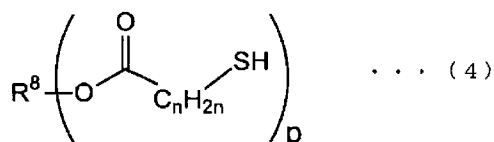
[化3]



(R^5 はシアノ基、炭素数1～10の炭化水素基、2,3-ジアミノトリアジンで置換された炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は水素原子であり、 R^4 、 R^6 、 R^7 は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は水素原子であり、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ が結合して環を形成している場合には炭素数2～8の炭化水素基である。)

[0016] また、前記多官能チオール化合物(A)としては、下記一般式(4)で表される多官能チオール化合物を使用することが好ましい。

[化4]



(式中の n は2～5の整数であり、 p は2～10の整数であり、 R^8 は炭素数2～30の炭化水素基($\alpha 1$)、炭素数2～40のエーテル酸素($-\text{O}-$)と炭化水素基のみからなる基($\alpha 2$)、イソシアヌレート環($\alpha 3$)、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基($\alpha 4$)のいずれかである。)このような多官能チオール化合物であれば、硬化性樹脂組成物の保存安定性に優れる。

[0017] また、前記多官能エポキシ樹脂(B)としては、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂又はグリシジルエステル型エポキシ樹脂を使用することが好ましい。このような多官能エポキシ樹脂であれば、室温での反応性が遅く可使用時間がより長くなる。

[0018] なお、本発明において数値範囲を示す「〇〇～××」とは、その下限値（「〇〇」）や上限値（「××」）を含む概念である。すなわち、正確には「〇〇以上××以下」を意味する。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、特定のチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体（C）を有効成分としながら、必須成分である（A）～（D）もバランス良く配合していることで、従来のシランカップリング剤を使用する場合のようにその他の密着性助剤等を添加する必要が無く、且つ密着性向上剤となる有効成分（C）の添加量を抑えながら、優れた密着性を得ることができる。また、従来のチオール化合物を使用した場合では不十分であった、ガラス、酸化インジウムスズ、アルミニウム等の無機基材に対して密着性に優れるという、従来にはなかった新規な硬化性樹脂組成物とすることができる。

[0020] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、可使用時間（使用環境下での使用可能時間）が比較的長いことから作業性も良好であり、保存安定性にも優れる。しかも、熱硬化させる際は、従来よりも低温でありながら短時間で硬化させることができる。すなわち、室温では硬化し難く、熱硬化の際は60℃程度の低温でも反応性（硬化性）が良い。また、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化膜の強靱性、耐水性、耐熱性、柔軟性、及び均一性なども向上することができる。これにより、無機基材上に硬化膜を形成した後、高温多湿条件下（例えば、120℃×100RH%×90時間程度）のような過酷な環境に曝された場合等でも、十分な密着性を維持することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明について詳しく説明する。本発明の硬化性樹脂組成物は、下記（A）、（B）、（C）、及び（D）成分を必須成分とし、必要に応じて（E）成分もさらに含有する硬化性樹脂組成物である。

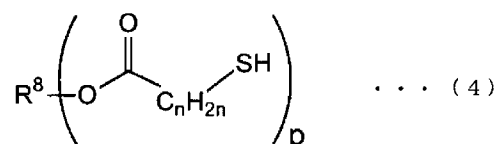
[0022] <多官能チオール化合物（（A）成分）>

本発明の硬化性樹脂組成物における多官能チオール化合物（A）とは、2個以上のチオール基（-SH基）を有する有機化合物である。多官能チオー

ル化合物の分子量は200～2000、好ましくは300～1800、より好ましくは350～1600とする。分子量が200より小さくても密着性に関しては問題ないが、多官能チオール化合物の揮発性が高く、臭気が強くなる傾向がある。一方、分子量が2000より大きいと、後述の多官能エポキシ樹脂（B）に対する溶解性が低くなって、無機基材に対する密着性が低下する可能性がある。

[0023] 多官能チオール化合物（A）としては、例えば下記一般式（4）で表される多官能チオール化合物を挙げることができる。なお、多官能チオール化合物（A）は、1種のみを単独で使用することもできるし、2種以上を混合使用することもできる。

[化5]



（式中のnは2～5の整数であり、pは2～10の整数であり、R⁸は炭素数2～30の炭化水素基（α1）、炭素数2～40のエーテル酸素（-O-）と炭化水素基のみからなる基（α2）、イソシアヌレート環（α3）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（α4）のいずれかである。）

[0024] 上記一般式（4）においてn＝1の化合物でも大きな問題なく使用可能であるが、得られる多官能チオール化合物の反応性が高いことで、これを含む硬化性樹脂組成物の保存安定性が若干悪くなる傾向がある。これに対し、n＝2～5の範囲の化合物であれば、保存安定性に優れると共に、60℃程度の低温において短時間で熱硬化させることができる。

なお、nの数が大きくなるにつれて得られる多官能チオール化合物の反応性が低くなり、これを含む硬化性樹脂組成物の熱硬化時の硬化時間が長くなる傾向がある。したがって、上記一般式（4）で表される化合物の中では、n

= 2 の化合物が最も好ましい。n = 2 であれば、多官能チオール化合物の反応性が保存安定性と熱硬化時の硬化時間短縮との両立に最も適しているからである。

[0025] 上記一般式 (4) で表される多官能チオール化合物は、下記一般式 (5) で表されるメルカプトカルボン酸と下記一般式 (6) で表される多官能アルコールとのエステル化反応により得ることができる。

[化6]



(式中の n は 1 ~ 5 の整数である。)

[化7]



(式中の p は 2 ~ 10 の整数であり、R⁸ は炭素数 2 ~ 30 の炭化水素基 (α 1)、炭素数 2 ~ 40 のエーテル酸素 (—O—) と炭化水素基のみからなる基 (α 2)、イソシアヌレート環 (α 3)、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基 (α 4) のいずれかである。)

[0026] 上記一般式 (6) で表される化合物の中でも、p が 2 ~ 4 であり、且つ R⁸ が炭素数 2 ~ 20 の炭化水素基からなる基である化合物 (α 1-1)、p が 2 ~ 6 であり、且つ R⁸ が炭素数 2 ~ 30 のエーテル酸素 (—O—) と炭化水素基のみからなる基である化合物 (α 2-1)、又は p が 3 であり、且つ R⁸ がイソシアヌレート環と炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基のみからなる基である化合物 (α 4-1) が好ましい。このような化合物であれば、多官能エポキシ樹脂 (B) との溶解性が高いからである。

[0027] (α 1-1) としては、例えば炭素数 2 ~ 20 のアルキレンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、又はトリメチロールプロパン等が挙げら

れる。(α 2 - 1) としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。(α 4 - 1) としては、例えばトリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート等が挙げられる。

[0028] <多官能エポキシ樹脂 (B) 成分>

本発明の硬化性樹脂組成物における多官能エポキシ樹脂 (B) とは、2 個以上のエポキシ基 (オキシラン環) を有する有機化合物である。多官能エポキシ樹脂の分子量は 200 ~ 50000、好ましくは 200 ~ 48000、より好ましくは 200 ~ 46000 とする。分子量が 200 より小さくても密着性に関しては問題ないが、多官能エポキシ樹脂の揮発性が高くなり、臭気が強くなる傾向がある。一方、分子量が 50000 より大きいと、他の成分に対する溶解性が低くなって、無機基材に対する密着性が低下する可能性がある。

[0029] 多官能エポキシ樹脂のエポキシ当量は 80 ~ 6000 g/mol、好ましくは 85 ~ 5500 g/mol、より好ましくは 90 ~ 5000 g/mol とする。エポキシ当量が 80 g/mol より小さいと、単位体積あたりのエポキシ基が過剰になって多官能チオール化合物 (A) のチオール基と未反応のエポキシ基が多量に残存することで、硬化性樹脂組成物からなる硬化膜の靱性が低下し、高温多湿条件下に曝された場合に密着性が低下するおそれがある。一方、エポキシ当量が 6000 g/mol より大きいと、エポキシ基濃度が著しく低いことから多官能チオール化合物 (A) のチオール基との反応効率が低下することで、硬化性樹脂組成物からなる硬化膜の靱性が低下し、高温多湿条件下に曝された場合に密着性が低下するおそれがある。

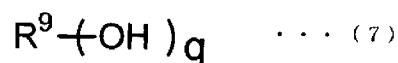
[0030] 多官能エポキシ樹脂 (B) としては、例えばグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、又は二重結合含有化合物の二重結合を過酸化剤で酸化して得られる酸化型エポキシ樹脂などが挙げられる。これら中でも、室温での反応性が遅く可使用時間が長くなることから、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂やグリ

シジルエステル型エポキシ樹脂が好ましい。特にグリシジルエーテル型エポキシ樹脂であれば、多官能チオール化合物（A）と反応する官能基を有していないため、反応条件によらず均一な硬化性樹脂組成物延いては硬化膜を得ることができる。なお、多官能エポキシ樹脂（B）は、1種のみを単独で使用することもできるし、2種以上を混合使用することもできる。

[0031] <グリシジルエーテル型エポキシ樹脂>

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンと下記一般式（7）で表される化合物との反応生成物が好ましい。

[化8]



（式中のqは2～30の整数であり、R⁹は炭素数2～200の炭化水素基（β1）、炭素数2～300のエーテル酸素（-O-）と炭化水素基のみからなる基（β2）、イソシアヌレート環（β3）、イソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（β4）である。）

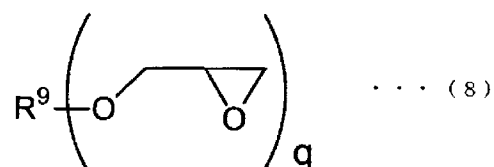
[0032] 上記一般式（7）で表される化合物の中でも、qが2～20であり、且つR⁹が炭素数2～150の炭化水素基からなる基である化合物（β1-1）、又はqが2～20であり、且つR⁹が炭素数2～150の炭化水素基とエーテル酸素（-O-）のみからなる基であり化合物（β2-1）が、他の成分との溶解性が高いという理由で好ましい。（β1-1）としては、例えば炭素数2～10のアルキレンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、フェノールノボラック、ビスフェノールA等が挙げられる。（β2-1）としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はジペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0033] 上記のエピクロロヒドリンと一般式（7）で表される化合物との反応は、エピクロロヒドリンと一般式（7）で表される化合物の水酸基とが付加反応して得られるクロロヒドリンを、酸化ナトリウム等の塩基で閉環しエポキシ

樹脂を得ることができる。また、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は前記の閉環反応の後得られたエポキシ樹脂のエポキシ基の一部を開環重合させたエポキシ樹脂でもよい。

[0034] エピクロロヒドリンと一般式（７）で表される化合物の反応生成物は、下記一般式（８）の構造となる。

[化9]

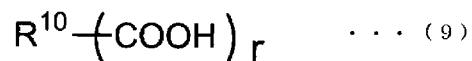


（式中の q は 2 ～ 30 の整数であり、 R^9 は炭素数 2 ～ 200 の炭化水素基（ $\beta 1$ ）、炭素数 2 ～ 300 のエーテル酸素（—O—）と炭化水素基のみからなる基（ $\beta 2$ ）、イソシアヌレート環（ $\beta 3$ ）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（ $\beta 4$ ）である。）

[0035] <グリシジルエステル型エポキシ樹脂>

グリシジルエステル型エポキシ樹脂は、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するモノマーを単独あるいは炭素数 4 ～ 25 のアルキル（メタ）アクリレートと共重合して得られる重量平均分子量 3000 ～ 20000 のポリマー又はエピクロロヒドリンと、下記一般式（９）で表される化合物との反応生成物などである。

[化10]



（式中の r は 2 ～ 8 の整数であり、 R^{10} は炭素数 2 ～ 20 の炭化水素基（ $\beta 5$ ）、炭素数 2 ～ 30 のエーテル酸素（—O—）と炭化水素基のみからなる基（ $\beta 6$ ）、イソシアヌレート環（ $\beta 7$ ）、又はイソシアヌレート環と炭化水

素基のみからなる基（ $\beta 8$ ）のいずれかである。）

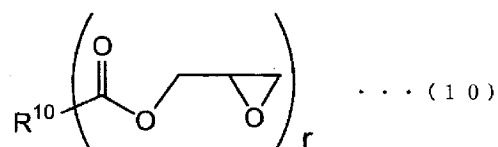
[0036] エピクロロヒドリンと一般式（9）で表される化合物との反応は、エピクロロヒドリンと一般式（9）の化合物のカルボキシル基とが付加反応して得られるクロロヒドリンを、水酸化ナトリウム等の塩基で閉環しグリシジルエステル型エポキシ樹脂を得ることができる。また、グリシジルエステル型エポキシ樹脂のエポキシ基の一部を開環重合させたエポキシ樹脂も使用することができる。

[0037] 上記一般式（9）で表される化合物の中でも、 r が2～4であり、且つ R^{10} が炭素数2～10の炭化水素基からなる基であり化合物（ $\beta 5-1$ ）、 r が2～6であり、且つ R^{10} が炭素数2～30のエーテル酸素（ $-O-$ ）と炭化水素基のみからなる基であり化合物（ $\beta 6-1$ ）、又は r が3であり、且つ R^{10} がイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基である化合物（ $\beta 8-1$ ）が、溶解性が高いという理由で好ましく挙げられる。

[0038] （ $\beta 5-1$ ）としては、例えばヒドロフタル酸やトリメリット酸等が挙げられる。（ $\beta 6-1$ ）としては、例えばペンタエリスリトールと無水トリメリット酸との反応物が挙げられる。（ $\beta 8-1$ ）としては、例えば1, 3, 5-トリス（2-カルボキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

[0039] エピクロロヒドリンと一般式（9）で表される化合物の反応生成物は、下記一般式（10）の構造となる。

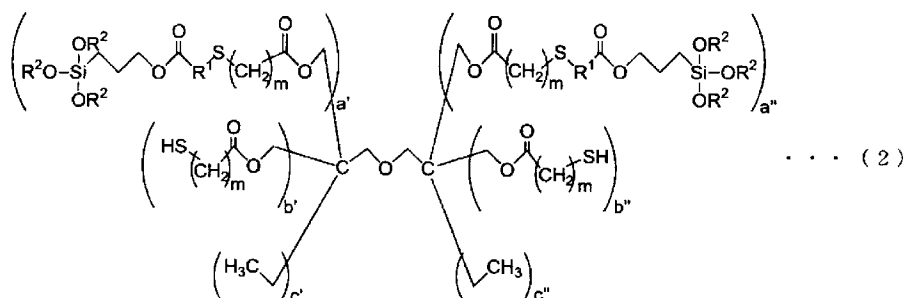
[化11]



（式中の r は2～8の整数であり、 R^{10} は炭素数2～20の炭化水素基（ $\beta 5$ ）、炭素数2～30のエーテル酸素（ $-O-$ ）と炭化水素基のみからなる基（ $\beta 6$ ）、イソシアヌレート環（ $\beta 7$ ）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（ $\beta 8$ ）のいずれかである。）

C H₃) - のいずれかで表される 2 価の基であり、R²はメチル基またはエチル基である。)

[化13]



(式中の a' は 1～3 の整数であり、b' は 0～2 の整数であり、c' は 0 または 1 であり、a' + b' + c' = 3 である。a'' は 0～3 の整数であり、b'' は 0～2 の整数であり、c'' は 0 または 1 であり、a'' + b'' + c'' = 3 である。m は 1 または 2 である。R¹は -CH₂-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH₂-CH₂-、または、-CH(CH₃)- のいずれかで表される 2 価の基であり、R²はメチル基またはエチル基である。)

[0042] 上記一般式 (1) のチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体 (C) は分子量が低くエポキシ樹脂への相溶性が高いため、硬化物の強靱性を高めたい時に好適に用いられる。また、一般式 (2) のチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体 (C) はより少量の添加で高い密着性を得たい場合に好適に用いられる。

[0043] 上記一般式 (1) において b が 0 でないチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体 (C) は、チオール基も有しているため、多官能エポキシ樹脂 (B) とも反応することが可能である。したがって、より架橋密度を向上させることができ、強靱な硬化物を得ることができるようになる。同様に、上記一般式 (2) において b' あるいは b'' が 0 でないチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体 (C) は、チオール基も有しているため、多官能エポキシ樹脂 (B) とも反応することが可能である。したがって、より架橋密度を向上

させることができ、強靱な硬化物を得ることができるようになる。

[0044] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体 (C) は、一般式 (11) で表されるアルコキシシリル基含有化合物 (X) と、一般式 (12) または一般式 (13) で表される多官能チオール化合物 (Y) とを反応させて得ることができる。

[化14]



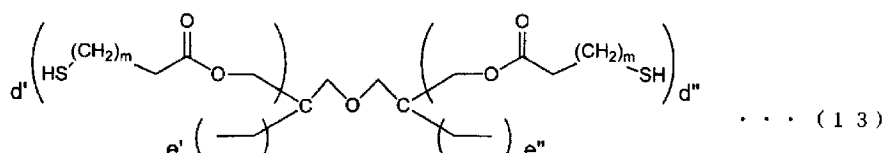
(式中の R^2 はメチル基またはエチル基であり、 R^{11} は水素原子またはメチル基である。)

[化15]



(式中の m は 1 または 2 であり、 d は 3 または 4、 e は 0 または 1、 $d + e = 4$ である。)

[化16]



(式中の m は 1 または 2 であり、 d' は 2 または 3、 e' は 0 または 1、 $d' + e' = 3$ 、 d'' は 2 または 3、 e'' は 0 または 1、 $d'' + e'' = 3$ である。)

[0045] 上記一般式(11)で表されるアルコキシシリル基含有化合物(X)としては、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを使用することができる。

[0046] 上記一般式(12)で表される多官能チオール化合物(Y)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)や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が挙げられる。上記一般式(13)で表される多官能チオール化合物としては、例えばジトリメチロールプロパンヘキサキス(3-メルカプトプロピオネートや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が挙げられる。なお、一般式(12)又は一般式(13)において $m \geq 3$ の化合物を使用した場合、得られるチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体において疎水性かつ非極性である炭化水素数が増えることにより、チオエーテル基の基材への配向性が弱まり、密着性向上効果を得にくくなる。

[0047] アルコキシシリル基含有化合物(X)と多官能チオール化合物(Y)とは、触媒またはラジカル発生剤の存在下で反応させることが好ましい。触媒やラジカル発生剤を添加すれば、より短時間で且つ高収率にて反応させることができるからである。

[0048] 触媒としてはアミン系の塩基触媒が好ましく、一級、二級あるいは三級アミン類、もしくはイミダゾール系化合物が使用できる。例えば、一級アミンとしてメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン等、二級アミンとしてジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチルエチルアミン、ジフェニルアミン等、三級アミンとしてトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリフェニルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7,2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等が挙げられる。イミ

ダゾール系化合物として、例えば、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール等のイミダゾール同族体、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-メチル-4 (5)-ニトロイミダゾール、1, 2-ジメチル-5 (4)-アミノイミダゾール等のニトロおよびアミノ誘導体、ベンゾイミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルベンゾイミダゾール等が挙げられる。

[0049] ラジカル発生剤としては、過酸化物もしくはアゾ化合物が好ましい。過酸化物として例えば、過酸化ジベンゾイル、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート、ジラウロイルペルオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキサイドなどが挙げられる。アゾ化合物としては例えば、アゾビス(イソブチロニトリル)および2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)などが挙げられる。

[0050] チオエーテル含有アルコキシシラン誘導体の製造方法としては、5℃以上の温度で反応させることができるが、短時間(例えば5時間以内)で反応させるためには、アミンなどの塩基触媒やラジカル発生剤を反応系に添加し、60～80℃で反応させることがより好ましい。

[0051] チオエーテル含有アルコキシシラン誘導体の製造方法においては、無溶剤でも反応を進行させることができるが、低温で反応させる場合など、粘度を下げたい場合には溶剤を加えて反応させることもできる。その際には、アルコキシシリル基、二重結合、チオール基と反応しない溶剤、例えばアルコール類、ケトン類、エステル類または芳香族類が好ましい。

[0052] アルコキシシリル基、二重結合、チオール基と反応しないアルコール類としては、反応温度に対し適当な沸点を有するものが好ましく、特に沸点が50～180℃のものが好ましい。その理由は、沸点が上記範囲よりも低い場合には、工業化した場合の製造が困難になるためであり、上記範囲よりも高い場合には、溶剤の除去が必要な場合に溶剤留去が困難になるためである。

[0053] アルコキシシリル基、二重結合、チオール基と反応しないケトン類としては、反応温度に対し適当な沸点を有するものが好ましく、特に沸点が50～180℃のものが好ましい。その理由は、沸点が上記範囲よりも低い場合には、工業化した場合の製造が困難になるためであり、上記範囲よりも高い場合には、溶剤の除去が必要な場合に溶剤留去が困難になるためである。例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどがある。

[0054] アルコキシシリル基、二重結合、チオール基と反応しないエステル類としては、反応温度に対し適当な沸点を有するものが好ましく、特に沸点が50～180℃のものが好ましい。その理由は、沸点が上記範囲よりも低い場合には、工業化した場合の製造が困難になるためであり、上記範囲よりも高い場合には、溶剤の除去が必要な場合に溶剤留去が困難になるためである。例えば酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸セロソルブ、酢酸アミル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸イソプロピル等がある。

[0055] <アミン化合物（（D）成分）>

本発明の硬化性樹脂組成物におけるアミン化合物は、チオール基とエポキシ基との反応を促進（触媒）するために添加される。アミン化合物（D）としては、分子量が90～700、好ましくは100～690、より好ましくは110～680の、単官能アミンや複数個のアミノ基とを有するポリアミンが挙げられる。アミン化合物（D）の分子量が90未満では、アミンの揮発性が高くなり、臭気やボイドの原因となるだけでなく、加熱硬化時のアミン濃度が低くなるため架橋反応が進行し難くなり密着性が低下し易くなる。アミン化合物（D）の分子量が700を超えると、耐水性が低くなり密着性が低下し易くなる。

[0056] 単官能アミンとしては、1級アミン、2級アミン、又は3級アミンが挙げられる。ポリアミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミン、複合アミンが挙げられる。複合アミンとは、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基のうち2種以上を有するアミンのことである。このような複合アミンとしては、イミダゾリン化合物、イミダゾール化合物、N置換ピペラジン

化合物、N，N－ジメチル尿素誘導体等が挙げられる。なお、アミン化合物（D）は、1種のみを単独で使用することもできるし、2種以上を混合使用することもできる。

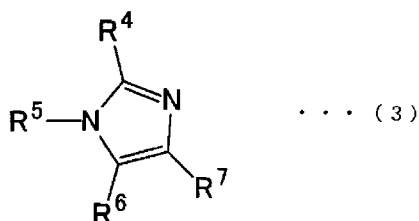
[0057] また、アミン化合物（D）は、触媒活性を調整するために予め有機酸との塩を形成していても良い。アミン化合物（D）と予め反応させる有機酸としては、炭素数1～20でカルボキシル基を分子中に1～5個有するステアリン酸や2－エチルヘキサン酸等の脂肪族カルボン酸、炭素数1～20でカルボキシル基を分子中に1～10個有するピロメリット酸、トリメリット酸、安息香酸等の芳香族カルボン酸、又はイソシアヌル酸が挙げられる。また、アミン化合物（D）は、触媒活性を調整するために多官能エポキシ樹脂（B）とのアダクトを形成した後に配合されても良い。

[0058] ＜イミダゾール化合物＞

アミン化合物（D）の中でも、イミダゾール化合物が最も保存安定性と低温における硬化時間の両立に適している。また、フェノール樹脂等でコーティングしたイミダゾール化合物も用いることができる。

[0059] 当該イミダゾール化合物は、下記一般式（3）で表される化合物である。

[化17]



（R⁵はシアノ基、炭素数1～10の炭化水素基、2,3－ジアミノトリアジンで置換された炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は水素原子であり、R⁴、R⁶、R⁷は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は水素原子であり、R⁴～R⁷が結合して環を形成している場合には炭素数2～8の炭化水素基である。）

[0060] 具体的には、2－メチルイミダゾール、2－ウンデシルイミダゾール、2

ーヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1,2-ジ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-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-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、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、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが挙げられる。

[0061] <多官能(メタ)アクリレート化合物((E)成分)>

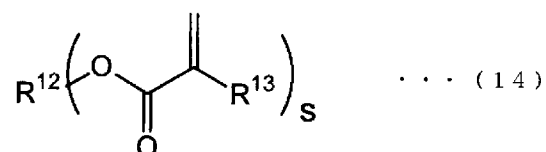
本発明の硬化性樹脂組成物は、多官能チオール化合物(A)、多官能エポキシ樹脂(B)、及びアミン化合物(D)があれば、熱により硬化する。一方、本発明の硬化性樹脂組成物に光硬化性あるいは光熱二段階硬化性を付与したい場合には、多官能(メタ)アクリレート化合物(E)を添加すればよい。

[0062] チオール基は、二重結合に熱または光の刺激で付加反応することが知られている。したがって、多官能チオール化合物(A)と多官能二重結合含有化合物との混合物は、硬化樹脂組成物となりうる。本発明においては、上記二重結合の中でも、アクリロキシ基またはメタクリロキシ基を2個以上有する化合物である、多官能(メタ)アクリレート化合物(E)が好ましい。多数ある二重結合含有化合物の中でも、多官能(メタ)アクリレートを選択した理由は、本発明の硬化性樹脂組成物における多官能チオール化合物(A)と

室温では反応しにくく可使用時間を長く設定できること、多官能チオール化合物（A）と反応した際に強靱な硬化物を形成すること、アミン化合物（D）により多官能チオール化合物（A）との反応が触媒されにくいこと、多官能エポキシ樹脂（B）と反応しないこと等が挙げられる。

[0063] このような多官能（メタ）アクリレート（E）としては、下記一般式（14）で表される化合物が好ましく挙げられる。なお、多官能（メタ）アクリレート（E）は、1種のみを単独で使用することもできるし、2種以上を混合使用することもできる。

[化18]



（式中のsは2～30の整数であり、R¹²は炭素数2～200の炭化水素基（ε1）、炭素数2～300のエーテル酸素（-O-）と炭化水素基のみからなる基（ε2）、イソシアヌレート環（ε3）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（ε4）であり、R¹³は水素原子またはメチル基である。）

[0064] また、多官能（メタ）アクリレート（E）としては、ポリマータイプのものも好適に用いることができる。ポリマータイプの多官能（メタ）アクリレート（E）としては、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物単独あるいは共重合体に、（メタ）アクリル酸のようにエポキシ基と反応する基を有する（メタ）アクリレート化合物を反応させて得られるポリマー、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物単独あるいは共重合体に、2-メチルプロペン酸2-イソシアナトエチルのように水酸基と反応する基を有する（メタ）アクリレート化合物を反応させて得られるポリマー、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート化合物単独ある

いは共重合体に、グリシジル（メタ）アクリレートのようにカルボキシル基と反応する基を有する（メタ）アクリレート化合物を反応させて得られるポリマー等が挙げられる。

[0065] 多官能（メタ）アクリレート化合物（E）の分子量は200～50000、好ましくは220～40000、より好ましくは240～30000とする。多官能（メタ）アクリレート化合物（E）の分子量が200より小さくても密着性に関しては問題ないが、揮発性が高くなり臭気が強くなる傾向がある。一方、分子量が50000より大きいと、他の成分に対する溶解性が低くなる可能性がある。

[0066] また、多官能（メタ）アクリレート（E）の（メタ）アクリレート当量は80～6000 g/mol、好ましくは80～4500、より好ましくは85～3000とする。（メタ）アクリレート当量が80 g/molより小さいと、単位体積あたりの（メタ）アクリロキシ基が過剰になって多官能チオール化合物（A）のチオール基と未反応の（メタ）アクリロキシ基が多量に残存することで、硬化性樹脂組成物からなる硬化膜の靱性が低下し、高温多湿条件下に曝された場合に密着性が低下するおそれがある。一方、（メタ）アクリレート当量が6000 g/molより大きくなると、（メタ）アクリロキシ基濃度が著しく低いことから多官能チオール化合物（A）のチオール基との反応効率が低下することで、硬化性樹脂組成物からなる硬化膜の靱性が低下し、高温多湿条件下に曝された場合に密着性が低下するおそれがある。

[0067] ＜組成比（配合バランス）＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、多官能チオール化合物（A）と多官能エポキシ樹脂（B）との重量比（（A）/（B））が0.05～30となるように配合する。ここで、「（A）/（B）」とは多官能チオール化合物（A）の重量を多官能エポキシ樹脂（B）の重量で除した値である。最適な（A）/（B）の値は、硬化性樹脂組成物に求められる特性や、多官能チオール化合物（A）や多官能エポキシ樹脂（B）および場合によっては添加される多官能（

メタ) アクリレート化合物 (E) の構造によって異なる。硬化性樹脂組成物を硬化した後の特性は、厳密には硬化性樹脂組成物単位重量中の (チオール基数) / (エポキシ基数 + (メタ) アクリロキシ基数) (以下、チオール / (エポキシ + エン) 比と称す) の値に影響を受ける。例えば、チオール / (エポキシ + エン) 比が 0.5 ~ 1.5 の範囲にあれば、密な架橋を形成し易く、且つ強靱な硬化物になり易い。一方、チオール / (エポキシ + エン) 比が 0.1 以上 0.5 未満、あるいは 1.5 を超え 2.0 以下であれば、柔軟で粘着質な硬化物を得ることができる。チオール / (エポキシ + エン) 比が 0.1 未満、あるいは 2.0 を超えるとゲル化し難くなり、密着性が低下する傾向がある。

[0068] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、多官能チオール化合物 (A) と多官能エポキシ樹脂 (B) との合計重量 (A + B) 100 重量部に対し、チオエーテル含有アルコキシシラン誘導体 (C) が 0.5 ~ 50 重量部、好ましくは 0.5 ~ 45 重量部となるように配合する。(A + B) に対して (C) 成分の配合量が 0.5 重量部未満では優れた密着性が得られず、50 重量部を超えると、硬化物の架橋密度が低くなり強靱性が低下するため密着性が低下する傾向がある。

[0069] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、多官能チオール化合物 (A) と多官能エポキシ樹脂 (B) との合計重量 (A + B) 100 重量部に対し、アミン化合物 (D) が 0.01 ~ 50 重量部、好ましくは 0.01 ~ 45 重量部となるように配合する。(A + B) に対して (D) 成分の配合量が 0.01 未満では、チオール基とエポキシ基の反応が進行するのに時間を要するため硬化不良を起こし、50 重量部を超えると架橋密度が低くなり密着性が低下する傾向がある。

[0070] また、本発明の硬化性樹脂組成物に対して多官能 (メタ) アクリレート化合物 (E) も配合する場合は、多官能チオール化合物 (A) と多官能エポキシ樹脂 (B) との合計重量 (A + B) 100 重量部に対し、多官能 (メタ) アクリレート化合物 (E) が 2 ~ 300 重量部、好ましくは 2 ~ 250 重量

部となるように配合する。(A+B)に対して(E)成分の配合量が2未満では、光硬化性を付与することが難しく、300重量部を超えると、密着性が低下する傾向がある。

[0071] <硬化性樹脂組成物>

多官能チオール化合物(A)のチオール基と多官能エポキシ樹脂(B)のエポキシ基とが反応すると、チオエーテル基や水酸基が生成する。チオエーテル含有アルコキシシラン(C)もチオエーテル基を有しており、上記のチオール基とエポキシ基とが反応して生じるチオエーテルとジスルフィド結合で架橋する。また、チオエーテル含有アルコキシシラン(C)は同時にアルコキシシリル基も有しており、上記のチオール基とエポキシ基とが反応して生じる水酸基と反応し架橋する。結果として、密な架橋体を形成することができる。本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物は、架橋体が密になるため、耐熱性、強靱性、及び耐水性等が高くなっている。さらには、チオエーテル基やジスルフィド結合で架橋された硬化物であるため柔軟性にも富むことで、高い密着性を有している。さらに、チオエーテル含有アルコキシシラン(C)は同時にトリアルコキシシリル基も有しているため、特にガラスのような無機基材と化学結合を形成することが可能であり、本発明の硬化性樹脂組成物は無機基材に対する密着性が特に高くなっている。

[0072] また、本発明の硬化性樹脂組成物において、必要に応じて添加される多官能(メタ)アクリレート化合物(E)の(メタ)アクリロイル基と多官能チオール化合物(A)のチオール基も光の刺激によって反応する。したがって、多官能チオール化合物(A)と、多官能エポキシ樹脂(B)、多官能(メタ)アクリレート化合物(E)の混合物は、光と熱との二段階で硬化する硬化樹脂となる。さらには、それぞれの構成分量を制御することにより、光硬化および熱硬化の程度を制御することが可能である。

[0073] 従来より、様々なチオール化合物が硬化剤(エポキシ樹脂や(メタ)アクリレート化合物等の主剤を硬化させるために添加される化合物)として用いられている。なお、チオール基とエポキシ基、あるいはチオール基と(メタ

）アクリロイル基いずれの反応においても、アミン等の塩基物質が反応活性化エネルギーを低下させる（触媒する）効果を持つことも一般的に知られている。

[0074] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、反応系を均一にし、塗工を容易にするために有機溶媒で希釈して使用してもよい。そのような有機溶媒としては、アルコール系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤及びエーテルエステル系溶剤、ケトン系溶剤、リン酸エステル系溶剤が挙げられる。これらの有機溶媒は硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して、10000 重量部未満の配合量に抑えることが好ましいが、基本的に溶剤は硬化膜になる時点では揮発しているため、硬化膜の物性に大きな影響は与えない。ただし、チオール基、エポキシ基、又は（メタ）アクリロイル基と反応する官能基を有する化合物、及びアミン化合物は溶剤として用いることで本発明の効果を損なうおそれがある。

[0075] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、粘度を調整する目的でシリカ粉末等の粘度調整剤を配合しても良い。これらの粘度調整剤は、硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して、300 重量部未満の配合量に抑えることが好ましい。この値が、粘度調整剤の配合量が 300 重量部を超えると、密着性が低下する可能性がある。

[0076] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、通常の塗料や接着剤に用いられるような各種添加剤を添加しても良い。このような添加剤としては、塗工面を平滑にするための界面活性剤、可使用時間を長くするためのアルミニウム塩、光反応性を向上させるための光ラジカル発生剤、光塩基発生剤、光酸発生剤等が挙げられる。これらの添加剤は、硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して、80 重量部未満の配合量に抑えることが好ましい。これらの添加剤の配合量が 80 重量部を超えると、密着性が低下する可能性がある。

実施例

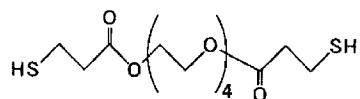
[0077] 次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限られるものではない。本実施例及び比較例で用いた試薬は

、次のとおりである。なお、M_wは重量平均分子量を示す。

[0078] <多官能チオール化合物（A成分）>

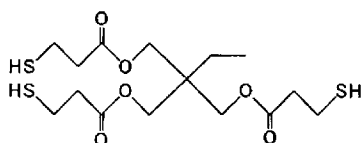
（A-1、M_w：372）

[化19]



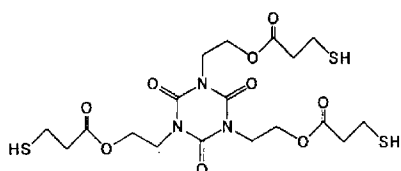
[0079] （A-2、M_w：399）

[化20]



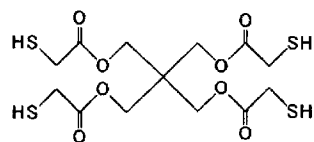
[0080] （A-3、M_w：526）

[化21]



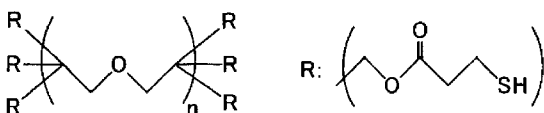
[0081] （A-4、M_w：488）

[化22]



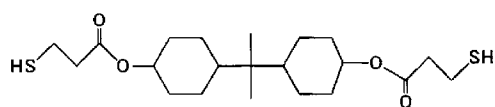
[0082] （A-5、M_w：784）

[化23]



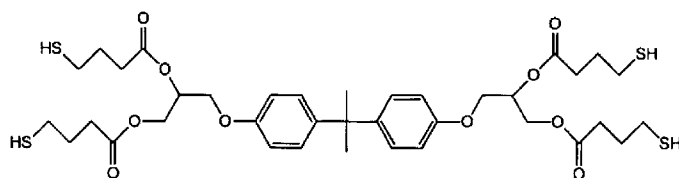
[0083] （A-6、M_w：416）

[化24]



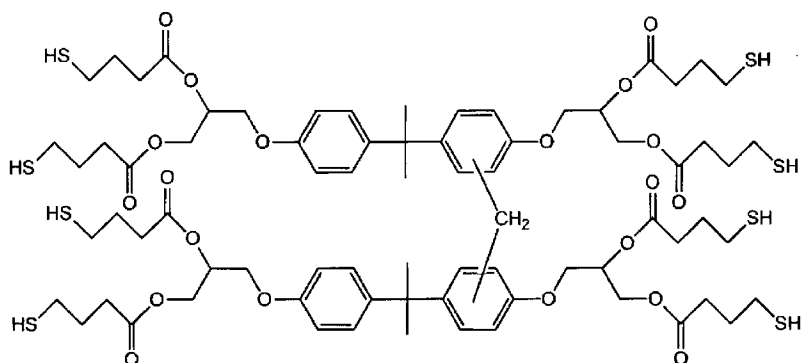
[0084] (A-7、Mw : 785)

[化25]



[0085] (A-8、Mw : 1584)

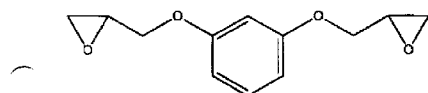
[化26]



[0086] <多官能エポキシ樹脂 (B成分)>

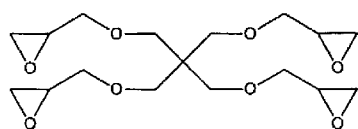
(B-1、Mw : 220、エポキシ当量 : 110)

[化27]



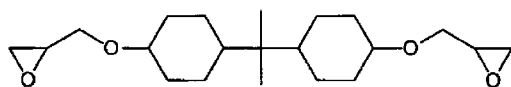
[0087] (B-2、Mw : 360、エポキシ当量 : 90)

[化28]



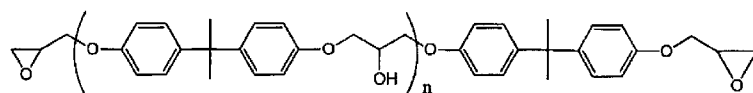
[0088] (B-3、Mw : 350、エポキシ当量 : 175)

[化29]



[0089] (B-4、Mw : 5500、エポキシ当量 : 3000)

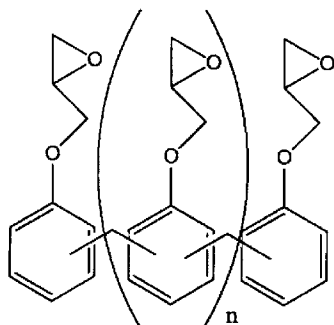
[化30]



nは平均15

[0090] (B-5、Mw : 1500、エポキシ当量 : 186)

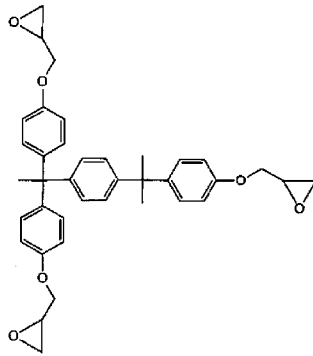
[化31]



nは平均7

[0091] (B-6、Mw : 220、エポキシ当量 : 110)

[化32]



[0092] (B-7、Mw : 18000、エポキシ当量 : 250)

グリシジルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートの共重合体 (50 wt %メチルイソブチルケトン溶液をヘキサンで再沈した白色固体)。

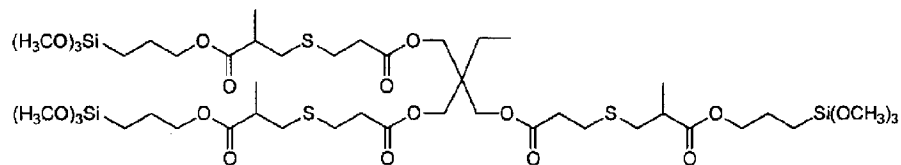
[0093] (B-8、Mw : 45000、エポキシ当量 : 250)

グリシジルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートの共重合体 (50 wt %メチルイソブチルケトン溶液をヘキサンで再沈した白色固体)。

[0094] <チオエーテル含有アルコキシシラン誘導体 (C成分)>

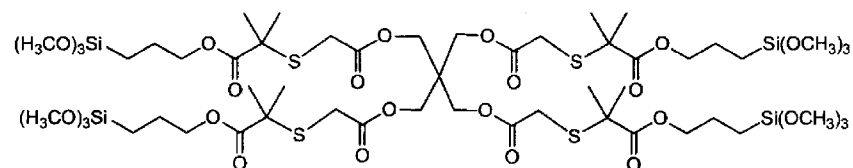
(C-1)

[化33]



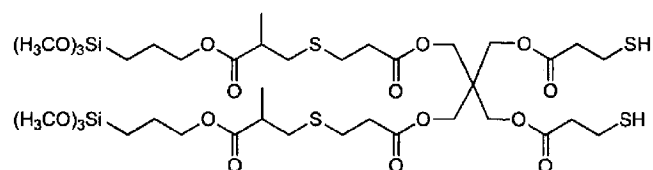
[0095] (C-2)

[化34]



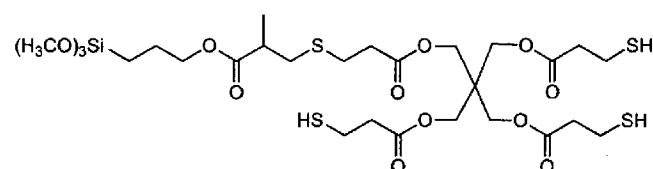
[0096] (C-3)

[化35]



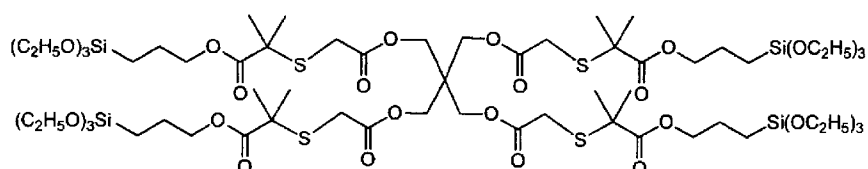
[0097] (C-4)

[化36]



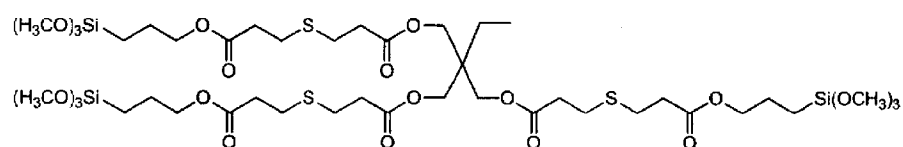
[0098] (C-5)

[化37]



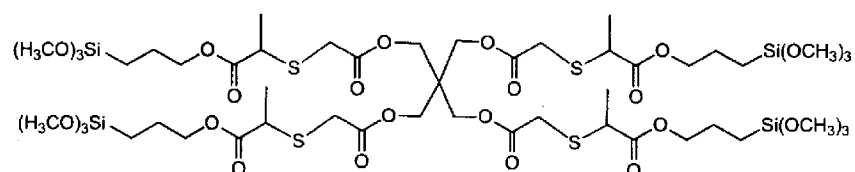
[0099] (C-6)

[化38]



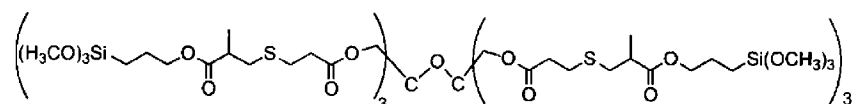
[0100] (C-7)

[化39]



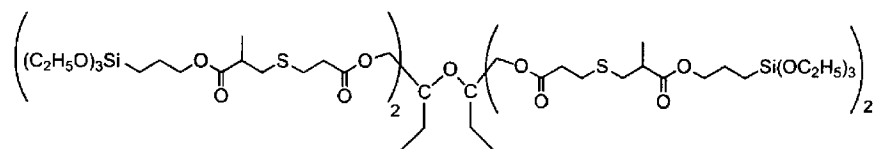
[0101] (C' - 1)

[化40]



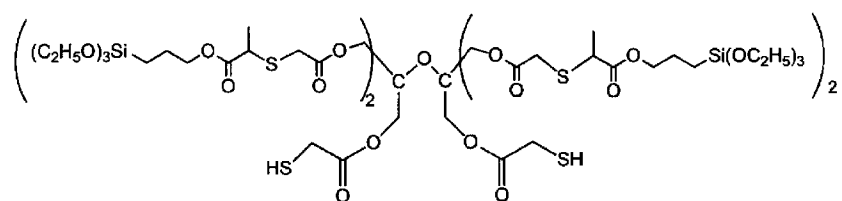
[0102] (C' - 2)

[化41]



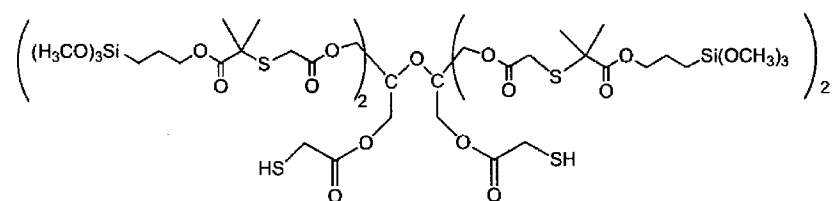
[0103] (C' - 3)

[化42]



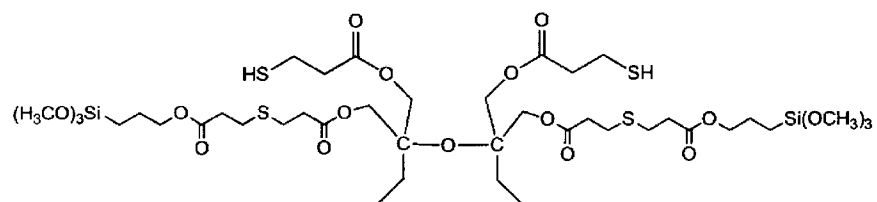
[0104] (C' - 4)

[化43]



[0105] (C' - 5)

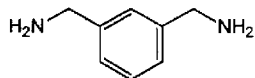
[化44]



[0106] <アミン化合物 (D成分)>

(D-1、M_w : 136)

[化45]

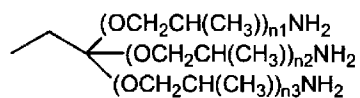


[0107] (D-2)

1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデカー7-エンとステアリン酸の1 : 1 当量反応物

[0108] (D-3、M_w : 680)

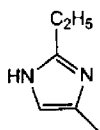
[化46]



n₁、n₂、n₃は1～5の整数であり、平均が3.5混合物

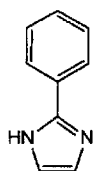
[0109] (D'-1、M_w : 110)

[化47]



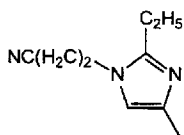
[0110] (D'-2、M_w : 144)

[化48]



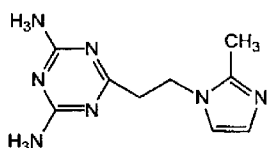
[0111] (D'-3、M_w : 163)

[化49]



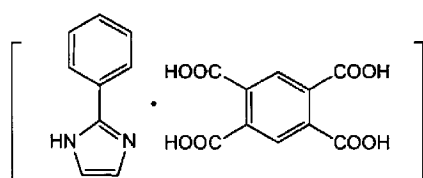
[0112] (D' -4、M_w : 219)

[化50]



[0113] (D' -5)

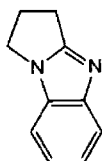
[化51]



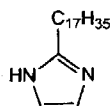
2-フェニルイミダゾールとピロメリット酸の塩

[0114] (D' -6、M_w : 158)

[化52]

[0115] (D' -7、M_w : 306)

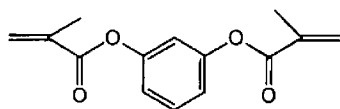
[化53]



[0116] <多官能(メタ)アクリレート化合物(E成分)>

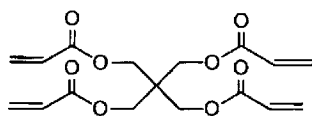
(E-1、M_w : 246、2重結合当量 : 123)

[化54]



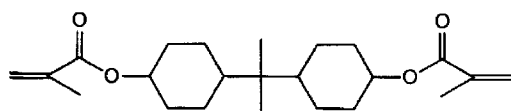
[0117] (E-2、Mw : 352、2重結合当量 : 88)

[化55]



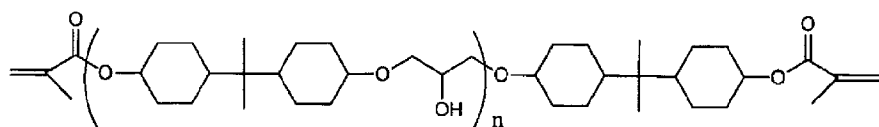
[0118] (E-3、Mw : 376、2重結合当量 : 183)

[化56]



[0119] (E-4、Mw : 5000、2重結合当量 : 3000)

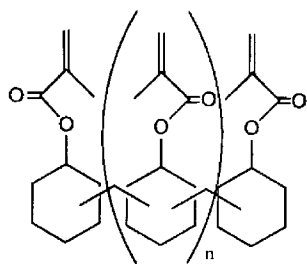
[化57]



nは平均1.3

[0120] (E-5、Mw : 1200、2重結合当量 : 180)

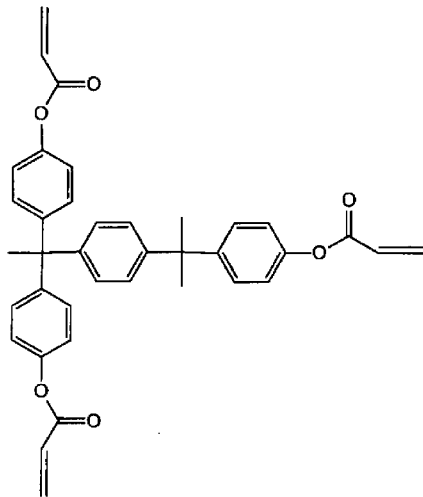
[化58]



nは平均5

[0121] (E-6、Mw : 586、2重結合当量 : 195)

[化59]



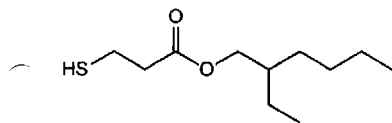
[0122] (E-7、Mw：22000、2重結合当量：320)

グリシジルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートの共重合体にD-3を触媒としメタクリル酸を当モル付加したポリマー(50wt%メチルイソブチルケトン溶液をヘキサンで再沈した白色固体)。

[0123] <その他の試薬>

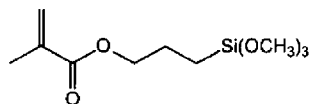
(F-1 (≡A成分))

[化60]



[0124] (F-2 (≡C成分))

[化61]



[0125] 表1・2に示す配合バランスで(A)～(E)成分をそれぞれ混合し、スパチュラで均一になるまで攪拌した。攪拌後のサンプルに対して以下の評価を行い、その結果も表1・2に示す。

[0126] <密着性評価>

無アルカリガラス（OA-10、日本電気硝子社製、厚さ0.7mm）およびアルミ板（A5052P、日本テストパネル社製、厚さ2.0mm）上に各実施例及び比較例をバーコーターで厚みが100 μ mになるように塗工し、140℃×1時間加熱し各基材上に硬化膜を得た。硬化膜を得た基材を121℃×100RH%×90時間処理した後、JIS K5600-5-6に規定される塗膜の機械的性質－付着性（クロスカット法）試験法で評価を行った。全く剥離の無いものを◎、剥離が全面積の1割以下を○、それ以外を×とした。表中の密着性1は、無アルカリガラス基材での結果、密着性2はアルミ板基材での結果である。

[0127] <光硬化性の確認>

無アルカリガラス上に各実施例及び比較例をバーコーターで厚みが100 μ mになるように塗工し、高圧水銀灯で500mJ/cm²（i線換算）の光を照射した。照射した塗膜をスパチュラで抑えた際に、スパチュラに塗工液がつかない場合を○とした。

[0128] <保存安定性の確認（貯蔵安定性）>

各実施例及び比較例の混合直後の粘度を下記の粘度計で測定した。各実施例及び比較例を30℃×12時間加熱した後再度粘度を測定した。加熱後の粘度を混合後の粘度で除した増粘率が1.0～1.8のものを◎、1.8～1.0のものを○、それ以外を×とした。

機種：東機産業（株）製（R型粘度計）

温度：25℃

[0129]

[表1]

実施例・比較例		実施例															比較例		
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14		1-1	1-2	1-3
A成分	質量	A-2	A-3	A-2	A-3	A-7	A-4	A-4	A-5	A-6	A-7	A-1	A-4	A-5	A-6	F-1	A-3	-	-
	分子量	399	528	399	528	785	372	488	784	416	785	372	488	784	416	218	526	-	-
	重量部	77.6	53.2	77.6	53.2	67.5	57.5	5.9	37.5	43.2	67.5	57.5	5.9	37.5	43.2	27.6	53.2	-	-
	揮発	B-2	B-3	B-2	B-3	B-1	B-7	B-4	B-5	B-6	B-1	B-7	B-4	B-5	B-6	B-2	B-3	B-1	B-1
B成分	質量	360	350	360	350	220	18000	5500	1500	220	220	18000	5500	1500	220	360	350	220	220
	分子量	90	175	90	175	110	250	3000	186	110	110	250	3000	186	110	90	175	110	110
	重量部	22.4	46.8	22.4	46.8	32.5	42.5	84.1	52.5	56.8	32.5	42.5	84.1	52.5	56.8	22.4	46.8	32.5	32.5
	揮発	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
C成分	A/B比	3.45	1.14	3.45	1.14	2.06	1.35	0.06	0.60	0.76	2.08	1.35	0.06	0.60	0.76	3.45	1.14	2.08	2.08
	質量部	C-1	C-2	C-1	C-2	C-3	C-6	C-7	C-1	C-2	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	F-2	C-5	C-5
	分子量	0.7	5.3	0.7	5.3	3.3	11.5	11.8	25.0	43.2	3.9	11.3	11.8	25.0	43.2	0.7	5.3	3.9	3.9
	揮発	D-1	D-2	D-1	D-2	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-1	D-2	D-1	D-1
D成分	質量	136	227	136	227	110	144	163	219	-	110	144	163	219	-	136	227	110	110
	分子量	0.01	1.06	0.01	1.06	25.97	3.45	5.88	0.03	0.72	25.97	3.45	5.88	0.03	0.72	0.01	1.06	25.97	25.97
	重量部	0.01	1.06	0.01	1.06	25.97	3.45	5.88	0.03	0.72	25.97	3.45	5.88	0.03	0.72	0.01	1.06	25.97	25.97
	揮発	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
評価	安定性1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	安定性2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
貯蔵安定性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0130]

[表2]

実施例・比較例		実施例																比較例	
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16		
A成分	種類	A-2	A-3	A-2	A-3	A-4	A-6	A-8	A-2	A-3	A-5	A-4	A-6	A-8	A-2	A-3	A-5	A-3	
	分子量	399	526	399	526	488	416	1584	399	526	784	488	416	1584	399	526	784	526	
	重量部	44.9	46.0	44.9	46.0	49.2	96.5	74.4	87.5	60.0	90.0	49.2	96.5	74.4	87.5	60.0	90.0	46.0	
	種別	B-1	B-2	B-1	B-2	B-3	B-5	B-2	B-8	B-1	B-4	B-3	B-5	B-2	B-8	B-1	B-4	B-2	
B成分	分子量	220	360	220	360	350	1500	360	4500	220	10000	350	1500	360	4500	220	10000	360	
	重量部	110	90	110	90	175	185	90	250	110	5000	175	185	90	250	110	5000	90	
	種類	C-3	C-3	C-3	C-4	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-1	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-3	
	重量部	0.81	0.85	0.81	0.85	0.97	27.50	2.90	7.00	1.50	9.00	0.97	27.50	2.90	7.00	1.50	9.00	0.85	
C成分	種類	C-3	C-4	C-3	C-4	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-1	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	-	
	重量部	12.8	11.5	12.8	11.5	16.9	3.5	7.7	25.0	40.0	20.0	18.9	3.5	7.7	25.0	40.0	20.0	-	
	種類	D-3	D-1	D-3	D-1	D-6	D-7	D-1	D-2	D-3	D-4	D-6	D-7	D-1	D-2	D-3	D-4	D-1	
	分子量	880	136	880	136	158	308	110	144	163	152	158	308	110	144	163	152	136	
D成分	重量部	8.97	0.08	8.97	0.08	1.69	1.75	7.69	25.00	40.00	6.00	1.69	1.75	7.69	25.00	40.00	6.00	0.06	
	種別	E-7	E-6	E-7	E-6	E-7	E-3	E-2	E-1	E-4	E-5	E-7	E-3	E-2	E-1	E-4	E-5	E-6	
	分子量	2200	586	2200	586	2200	376	352	246	5000	1200	2200	376	352	246	5000	1200	586	
	重量部	320	195	320	195	320	183	88	123	3000	180	320	183	88	123	3000	180	195	
E成分	分子量	6.4	50.8	6.4	50.8	3.5	245.6	141.0	100.0	20.0	74.0	3.5	245.6	141.0	100.0	20.0	74.0	50.8	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	種別	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
溶剤(MEK)	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	種別	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
評価	密着性1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	
	密着性2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	
	耐熱安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	
	光硬化性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	

[0131] 表1・2の結果から明らかなように、全ての実施例において高い密着性が確認された。また、実施例2-1～2-16にて(E)成分を添加することで光硬化性が付与できることが確認された。また、実施例1-5～1-14、2-5～2-16にて、アミンをイミダゾール化合物にすることで、保存安定性(貯蔵安定性)が向上する事も判明した。一方、各比較例のように、

本願発明における必須成分（A）～（D）のうちいずれか1つでも含んでいないか異なる材料であれば、無機基材に対して優れた密着性は得られないことが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 下記の（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、及び（Ｄ）成分を含有する硬化性樹脂組成物であって、

前記（Ａ）成分が、分子量が２００～２０００である多官能チオール化合物であり、

前記（Ｂ）成分が、分子量が２００～５００００であり、且つ、エポキシ当量が８０～６０００ｇ／ｍｏｌである多官能エポキシ樹脂であり、

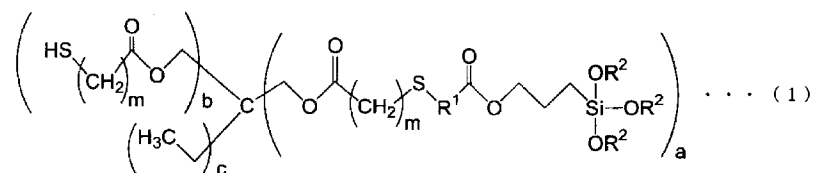
前記（Ｃ）成分が、下記一般式（１）又は一般式（２）で表されるチオエーテル含有アルコキシシラン誘導体であり、

前記（Ｄ）成分が、分子量が９０～７００であるアミン化合物であり、

前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分との重量比（（Ａ）／（Ｂ））が０．０５～３０であり、

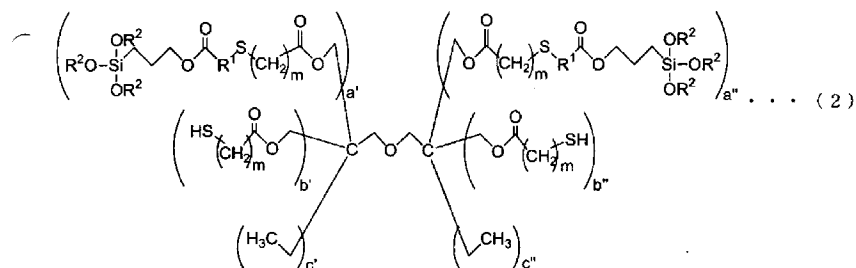
前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分との合計重量１００重量部に対し、前記（Ｃ）成分が０．５～５０重量部、前記（Ｄ）成分が０．０１～５０重量部配合されていることを特徴とする、硬化性樹脂組成物。

[化１]



（式中の a は １～４ の整数であり、 b は ０～３ の整数であり、 c は ０ または １ であり、 a + b + c = ４ である。 m は １ または ２ である。 R¹ は -CH₂-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH₂-CH₂-、または、-CH(CH₃)- のいずれかで表される ２ 価の基であり、 R² はメチル基またはエチル基である。）

[化2]



(式中の a' は 1～3 の整数であり、 b' は 0～2 の整数であり、 c' は 0 または 1 であり、 $a' + b' + c' = 3$ である。 a'' は 0～3 の整数であり、 b'' は 0～2 の整数であり、 c'' は 0 または 1 であり、 $a'' + b'' + c'' = 3$ である。 m は 1 または 2 である。 R^1 は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、または、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ のいずれかで表される 2 価の基であり、 R^2 はメチル基またはエチル基である。)

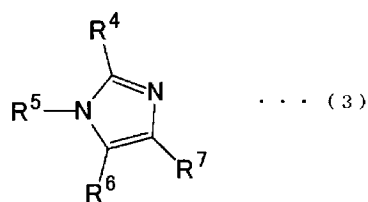
[請求項2]

さらに、(E) 成分として、分子量が 200～50000 であり、且つ、(メタ) アクリレート当量が 80～6000 g/mol である多官能(メタ) アクリレート化合物を、前記(A) 成分と前記(B) 成分との合計重量 100 重量部に対し、2～300 重量部配合していることを特徴とする、請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3]

前記アミン化合物(D) が、下記一般式(3) で表されるイミダゾール化合物である、請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

[化3]

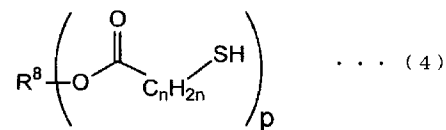


(R^5 はシアノ基、炭素数 1～10 の炭化水素基、2,3-ジアミノト

リアジンで置換された炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、又は水素原子であり、 R^4 、 R^6 、 R^7 は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、又は水素原子であり、 $R^4 \sim R^7$ が結合して環を形成している場合には炭素数 2 ～ 8 の炭化水素基である。）

[請求項4] 前記多官能チオール化合物（A）が、下記一般式（4）で表される多官能チオール化合物である、請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

[化4]



（式中の n は 2 ～ 5 の整数であり、 p は 2 ～ 10 の整数であり、 R^8 は炭素数 2 ～ 30 の炭化水素基（ $\alpha 1$ ）、炭素数 2 ～ 40 のエーテル酸素（ $-O-$ ）と炭化水素基のみからなる基（ $\alpha 2$ ）、イソシアヌレート環（ $\alpha 3$ ）、又はイソシアヌレート環と炭化水素基のみからなる基（ $\alpha 4$ ）のいずれかである。）

[請求項5] 前記多官能エポキシ樹脂（B）が、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂又はグリシジルエステル型エポキシ樹脂である、請求の範囲 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/66(2006.01) i, C08L63/00(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/66, C08L63/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/052021 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 June 2005 (09.06.2005), claims; paragraphs [0032], [0035], [0043], [0044]; examples & JP 4652235 B & US 2007/0096056 A1 & US 2010/0022745 A1 & KR 10-0736240 B1 & CN 1886437 A	1-5
A	JP 2008-274188 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims; entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
06 July, 2012 (06.07.12)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2012 (17.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003332

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 07-242798 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 September 1995 (19.09.1995), claims; paragraphs [0009], [0020] to [0028], [0035], [0037], [0042]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2009-173744 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; examples; entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2006-206642 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims; entire text (Family: none)	1-5
P,A	JP 2011-136985 A (NOF Corp.), 14 July 2011 (14.07.2011), claims; entire text (Family: none)	1-5
P,A	JP 2012-046451 A (NOF Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims; entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/66(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/66, C08L63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2005/052021 A1 (三井化学株式会社) 2005.06.09, 特許請求の範囲、【0032】、【0035】、【0043】、【0044】、 実施例 & JP 4652235 B & US 2007/0096056 A1 & US 2010/0022745 A1 & KR 10-0736240 B1 & CN 1886437 A	1-5
A	JP 2008-274188 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ ジャパン合同会社) 2008.11.13, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松岡 弘子

4 J

3 3 4 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 07-242798 A (積水化学工業株式会社) 1995. 09. 19, 特許請求の範囲、【0009】、【0020】～【0028】、 【0035】、【0037】、【0042】、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-173744 A (信越化学工業株式会社) 2009. 08. 06, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2006-206642 A (松下電工株式会社) 2006. 08. 10, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2011-136985 A (日油株式会社) 2011. 07. 14, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2012-046451 A (日油株式会社) 2012. 03. 08, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-5