(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
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/204487 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 175/16 (2006.01) *C09D 4/02* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/012547

(22) 国際出願日： 2024年3月28日(28.03.2024)

(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 2023-055571 2023年3月30日(30.03.2023) JP

(71) 出願人:日東シンコー株式会社(**NITTO SHINKO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒9100381 福井県坂井市丸岡町舟寄１１０号１番地１ Fukui (JP).

(72) 発明者:藤井 弘文(**FUJII, Hirofumi**); 〒9100381 福井県坂井市丸岡町舟寄１１０号１番地１ 日東シンコー株式会社内 Fukui (JP).

(74) 代理人:弁理士法人藤本パートナーズ(**FUJIMOTO & PARTNERS**); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場１丁目１５番１４号 堺筋稲畑ビル２階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

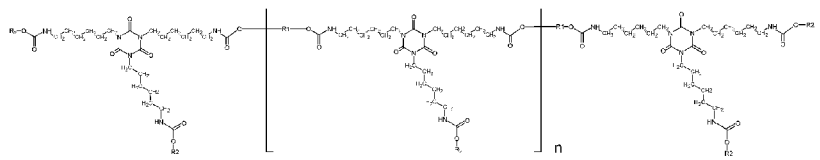
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,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

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** CURABLE COMPOSITION FOR COATING, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称： コーティング用硬化性組成物、及び、その硬化物

AA
一般式（１）



BB
R1は、分岐鎖状ポリオレフィンジオール残基、又は、脂肪族ポリカーボネートジオール残基であり、
R2は、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート残基、又は、脂肪族モノオール残基であり、
nは、１以上３以下の整数である。

AA General formula
BB R1 is branched-chain polyolefin diol residue or aliphatic polycarbonate diol residue, R2 is hydroxy group-containing (meth)acrylate residue or aliphatic monool residue, and n is an integer between 1 and 3 inclusive.

(57) **Abstract:** Provided is, for example, a curable composition for coating which contains a urethane (meth)acrylate resin, a (meth)acrylic acid alkyl ester, a photopolymerization initiator, an organic peroxide, and an amine compound.

(57) 要約：ウレタン（メタ）アクリレート樹脂と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、光重合開始剤と、有機過酸化物と、アミン化合物とを含む、コーティング用硬化性組成物などを提供する。

WO 2024/204487 A1

明　細　書

発明の名称 ： コーティング用硬化性組成物、及び、その硬化物

関連出願の相互参照

[0001]　本願は、日本国特願２０２３－０５５５７１号の優先権を主張し、該出願が引用によって本願明細書の記載に組み込まれる。

技術分野

[0002]　本発明は、コーティング用硬化性組成物、及びその硬化物に関する。

背景技術

[0003]　従来、光照射によって硬化する硬化性組成物が知られている。この種の硬化性組成物としては、嫌気状態においても硬化する硬化性組成物が知られている。

上記のごとく、光照射によっても硬化し嫌気状態でも硬化する硬化性組成物としては、例えば、活性エネルギー線を照射することで嫌気硬化性が向上する硬化性組成物であって、（メタ）アクリロイル基を有する化合物と、サッカリンと、有機過酸化物と、光酸発生剤とを含む硬化性組成物が知られている（例えば、特許文献１）。

[0004]　特許文献１に記載の硬化性組成物は、硬化後の硬化物を例えば接着剤の用途に提要するために使用される。

特許文献１に記載の硬化性組成物は、活性エネルギー線が照射されると嫌気状態での硬化性が促進される状態となり、続いて嫌気状態で硬化させると硬化が完了するまでの時間を短縮できる。換言すると、特許文献１に記載の硬化性組成物は、活性エネルギー線の照射前では保存安定性が良好であり、照射後に良好な嫌気硬化性を発揮できる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開２０２０－１７２６５１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、特許文献１に記載のごとき硬化性組成物を、例えば、接着剤以外の用途で利用することも考えられる。特許文献１に記載の硬化性組成物は、仮にコーティング用材料に適用された場合、硬化後の硬化物に良好な電気絶縁性が要求される。

[0007] しかしながら、特許文献１に記載のごとき従来の硬化性組成物は、活性エネルギー線が照射された部分では良好な電気絶縁性を有する硬化物となるが、非照射部分では硬化が不十分となるため必ずしも良好な電気絶縁性を付与できない。具体的には、活性エネルギー線の照射によって硬化した照射部分、及び、照射されなかった非照射部分の両方において、必ずしも良好な電気絶縁性が発揮されないという問題が生じる。

これに対して、硬化性組成物にイソシアネート化合物をさらに加えた硬化性組成物が提案されている。斯かる硬化性組成物は、上記のごとき非照射部分が湿気によって硬化するため湿気硬化併用型の光硬化性組成物とも称されている。しかしながら、未照射部分においては、活性エネルギー線の照射によって重合反応すべき（メタ）アクリロイル基含有化合物が、未反応のまま残ってしまい、硬化性組成物が半硬化の状態となるため、硬化物が必ずしも十分な電気絶縁性を有することができない。

[0008] 従って、上記照射後の硬化部分及び非照射部分の両方で電気絶縁性が良好な硬化物を得ることができるコーティング用硬化性組成物が要望されている。

[0009] 上記の問題点、要望点等に鑑み、本発明は、活性エネルギー線が照射された照射部分だけでなく非照射部分を嫌気状態によって硬化させることができる硬化性組成物であって、上記の照射部分及び非照射部分の両方で電気絶縁性が良好な硬化物を得ることができるコーティング用硬化性組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、コーティング用の上記の硬化性組成物の硬化物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決すべく、本発明に係るコーティング用硬化性組成物は、

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、光重合開始剤と、有機過酸化物と、アミン化合物とを含む。

[0011] 本発明に係る硬化物は、上記コーティング用硬化性組成物の硬化物であって被覆対象物に付着している。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、硬化性組成物に含まれる、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルの例を模式的に示す模式図である。

[図2A]図２Ａは、硬化性組成物をＩＣパッケージの表面に塗布した後に紫外線による硬化反応及び嫌気状態での硬化反応が進行する部位の例を模式的に示す模式図である。

[図2B]図２Ｂは、硬化性組成物をチップ部品の表面に塗布した後に紫外線による硬化反応及び嫌気状態での硬化反応が進行する部位の例を模式的に示す模式図である。

[図2C]図２Ｃは、硬化性組成物が部品裏スルーホールに入り込んだ部位において嫌気状態で硬化反応が進行する例を模式的に示す模式図である。

[図2D]図２Ｄは、硬化性組成物をＢＧＡアレイの表面に塗布した後に紫外線による硬化反応及び嫌気状態での硬化反応が進行する部位の例を模式的に示す模式図である。

[図3]図３は、絶縁抵抗評価試験の方法を模式的に示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明に係る硬化性組成物の一実施形態について説明する。本発明に係る硬化性組成物は、主に、電子回路や電気回路の構成要素をコーティング（被覆）するために使用される。その後、例えば硬化性組成物を硬化させて、上記構成要素を硬化被膜で覆うために使用される。

[0014] 本実施形態の硬化性組成物は、

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、光重合開始剤と、有機過酸化物と、アミン化合物とを含む。

[0015] 本実施形態の硬化性組成物は、活性エネルギー線の照射によって硬化するだけでなく嫌気状態でも硬化でき、しかも、硬化性組成物の硬化物は、上記照射によって硬化した硬化部分、及び、照射されなかった非照射部分が嫌気状態によって硬化した硬化部分の両方で良好な電気絶縁性を有することができる。

これにより、例えば、活性エネルギー線を照射できない実装基板上の部品の裏側部分、又は、構造上嫌気状態となるスルーホール部などの部分が、十分な電気絶縁性を有することができる。

また、活性エネルギー線が照射されず、且つ、構造上嫌気状態となる部分であっても、嫌気状態に暴露させることにより、十分な電気絶縁性を発揮できる。嫌気状態への変更は、例えば、梱包時などに脱酸素剤を使用すること、周囲環境を窒素ガスで置換すること、又は、真空処理によって周囲環境の酸素ガス濃度を下げることなどによって実施できる。

[0016] ＜ウレタン（メタ）アクリレート樹脂＞

本実施形態の硬化性組成物に含まれるウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、分子中に（メタ）アクリロイル基及びウレタン結合を有する高分子化合物であれば特に限定されない。ウレタン（メタ）アクリレート樹脂として、市販製品を採用してもよい。

なお、本明細書において「（メタ）アクリレート」という表記は、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方を包含する表記である。「（メタ）アクリル」という表記も同様である。

[0017] 本実施形態の硬化性組成物に含まれるウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、例えば、２官能以上のイソシアネート化合物とジオール化合物とヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートと脂肪族モノオールとのウレタン化反応生成物である。イソシアネート化合物は、好ましくは３官能以上のイソシアネート化合物である。

[0018] （イソシアネート化合物）

上記のウレタン化反応生成物を得るためのイソシアネート化合物は、分子中にイソシアネート基（－ＮＣＯ）を２以上有する化合物であれば、特に限定されない。上記のイソシアネート化合物は、ウレタン化反応生成物の分子中に疎水基をより多く導入できるという点で、好ましくは分子中にイソシアネート基（－ＮＣＯ）を３以上有する化合物である。

[0019] 上記のイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート化合物、脂環族ポリイソシアネート化合物、脂肪族ポリイソシアネート化合物などが挙げられる。これらイソシアネート化合物は、分子中に２又は３又は４個のイソシアネート基を有してもよい。イソシアネート化合物としては、硬化後の硬化物の耐候性がより良好になるという点で、ベンゼン環を含まず且つ不飽和結合を含まないイソシアネート化合物が好ましい。

これらイソシアネート化合物は、１種が単独で、又は、２種以上が組み合わされて使用され得る。

[0020] 他にも上記のイソシアネート化合物としては、例えば総炭素数６～１０の脂肪族ジイソシアネートの、イソシアヌレート体、アダクト体、及びビウレット体などが挙げられる。上記のイソシアネート化合物は、例えば、分子中にイソシアネート基を３つ又は４つ有する。上記のイソシアネート化合物は、分子中に、ベンゼン環構造（芳香族環構造）及び飽和シクロアルキル構造（環が炭素原子のみで構成された飽和構造）のいずれも有さないことが好ましい。

[0021] 上記のイソシアネート化合物としてのイソシアヌレート体は、例えば、上述したヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）の三量体であり、分子中にイソシアネート基を３つ有する。

[0022] 上記のイソシアネート化合物としてのアダクト体は、例えば、トリメチロールプロパンと、総炭素数６～１０の脂肪族ジイソシアネート（上述したＨＭＤＩなど）との反応物である。斯かるアダクト体は、分子中にイソシアネート基を３つ有する。

[0023] 上記のイソシアネート化合物としては、ベンゼン環を含まないことから硬化後の耐候性が良好であるという点、また、ウレタン化反応において希釈剤を共存させた場合に該希釈剤への溶解性が良好であるという点で、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）とトリメチロールプロパンとが反応したアダクト体、又は、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）のイソシアヌレート体（三量体）が好ましい。

[0024] 好ましくは、上記の３官能以上のイソシアネート化合物は、総炭素数６～１０の脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート体（３官能）であり、より好ましくは、総炭素数８の脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート体（３官能）である。

[0025]（ジオール）

上記のウレタン化反応生成物を得るためのジオール化合物は、分岐鎖状ポリオレフィンジオール、脂肪族ポリカーボネートジオール、または、脂肪族ポリエーテルジオールであってもよい。

[0026] 分岐鎖状ポリオレフィンジオールにおけるポリオレフィン部分は、例えば分岐鎖構造の側鎖が不飽和二重結合を有してもよい。分岐鎖構造の側鎖が不飽和二重結合を有することによって、上記硬化性組成物の硬化物がより良好な絶縁性を有し得る。なお、分岐鎖構造の側鎖が飽和炭化水素であることにより、上記硬化性組成物の硬化物がより良好な耐熱性を有し得る。

脂肪族ポリカーボネートジオールにおける脂肪族部分（炭素原子が連続して結合する炭化水素部分）の炭素数は、４以上１２以下であってもよい。

[0027] 分岐鎖状ポリオレフィンジオールとしては、１，２－ポリブタジエンジオール、又は、水素化１，２－ポリブタジエンジオールなどが挙げられる。

[0028] 脂肪族ポリカーボネートジオールとしては、例えば、炭素原子が連続して結合した炭化水素部分が直鎖状炭化水素である脂肪族ポリカーボネートジオールが挙げられる。

脂肪族ポリエーテルジオールとしては、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、ポリブチレングリコールがあげられる

。

[0029] 上記のウレタン化反応生成物を得るためのジオール化合物としては、市販製品を用いることができる。

[0030] （ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート）

上記のウレタン化反応生成物を得るためのヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートは、分子中に１つのヒドロキシ基及び１つの（メタ）アクリロイル基を有する。詳しくは、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートは、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル化合物であり、アルキル部分のいずれかの炭素に１つのヒドロキシ基が結合している。アルキル部分の炭素数は、１以上４以下であることが好ましい。ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートの（メタ）アクリロイル基は、活性エネルギー線が照射されると、重合反応を開始し得る。また、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートの（メタ）アクリロイル基は、有機過酸化物及びアミン化合物の存在下で嫌気環境下に置かれると、重合反応を開始し得る。

[0031] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。活性エネルギー線の照射による重合性がより良好であるという点で、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートは、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0032] ＜脂肪族モノオール＞

上記のウレタン化反応生成物を得るために使用され得る脂肪族モノオールは、分子中の総炭素数が６以上１８以下の１価アルコールである。換言すると、脂肪族モノオールは、分子中に６以上１８以下の炭素を有し且つ１つのヒドロキシ基を有する化合物である。

[0033] 脂肪族モノオールの分子中の炭化水素は、飽和炭化水素であることが好ましい。また、斯かる炭化水素は、直鎖状であることが好ましい。脂肪族モノ

オールのヒドロキシ基は、直鎖状炭化水素の末端に結合していることが好ましい。

[0034] 例えば、脂肪族モノオールとしては、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、１－ノナノール、１－デカノール、１－ウンデカノール、又は１－ドデカノールなどが挙げられる。

[0035] ・ウレタン化反応生成物

本実施形態の硬化性組成物は、様々な上記ウレタン化反応生成物を含む。換言すると、上記ウレタン化反応生成物の分子構造は、必ずしも１つに特定されない。

従って、本実施形態の硬化性組成物に含有される化合物すべてについて、分子構造を特定することは、およそ実際的ではないといえる。換言すると、本実施形態の硬化性組成物に含まれるすべての化合物について、その構造又は特性を直接特定することは、およそ非実際的であるといえる。ただし、ウレタン化反応させる前の化合物の分子構造が特定されており、ウレタン化反応による生成物が十分に予想できることから、ウレタン化反応生成物の分子構造を予想することは、十分に可能である。

[0036] 上記のウレタン化反応生成物の例は、例えば図１の一般式で表される。上記のウレタン化反応生成物は、通常、オリゴマー程度の分子量を有する。

[0037] ＜（メタ）アクリル酸アルキルエステル＞

本実施形態の硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル化合物である。上記の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、分子中に（メタ）アクリロイル基を１つ有する単官能（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、活性エネルギー線が照射されると、重合反応し得る化合物である。また、（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、有機過酸化物及びアミン化合物の存在下で嫌気環境下に置かれると、重合反応し得る化合物である。

[0038] 上記の単官能（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、分

子中に環状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、又は、分子中に鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

[0039] 分子中に環状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルにおいて、環状炭化水素構造は、飽和炭化水素であることが好ましい。また、斯かる（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、分子中に８以上１５以下の炭素原子を有することが好ましい。また、斯かる（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、ベンゼン環、並びに、極性基としてのエーテル結合（－CH_2－O－CH_2－）、－OH基、及び－COOH基のいずれも分子中に含まないことが好ましい。斯かる（メタ）アクリル酸アルキルエステルにおいて、環状炭化水素構造は、ヘテロ原子を含まず、４～８の炭素原子で構成された飽和炭化水素構造であってもよい。斯かる（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、単環式、二環式、多環式であってもよい。二環式又は多環式の環状炭化水素構造が、２以上の炭素原子を共有していてもよい。なお、二環式又は多環式の（メタ）アクリル酸アルキルエステルでは、少なくとも１つの環状炭化水素構造が飽和炭化水素構造であってもよく、例えばすべての環状炭化水素構造が飽和炭化水素構造であってもよい。斯かる（メタ）アクリル酸アルキルエステルにおいて、飽和環状炭化水素構造の炭素には、メチル基又はエチル基がさらに結合していてもよい。

[0040] 具体的には、分子中に環状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエンオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

上記の硬化性組成物が分子中に環状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含むことによって、硬化性組成物が硬化した後の硬化物は、より十分な耐湿性を有することができ、また、より十分な電気絶縁性を有することができる。

[0041] 一方、分子中に鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルにおいて、鎖状炭化水素構造は、直鎖状炭化水素構造であってもよく、分岐鎖状炭化水素構造であってもよい。鎖状炭化水素構造における炭素数は、６以上１８以下であってもよい。鎖状炭化水素構造は、飽和鎖状炭化水素構造であることが好ましい。

[0042] 上記の分子中に鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、ベンゼン環、並びに、エーテル結合（－CH_2－O－CH_2－）、－ＯＨ基、及び－ＣＯＯＨ基などの極性基のいずれも分子中に含まないことが好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルにおいて、鎖状炭化水素構造は、好ましくはＣ及びＨ以外の原子を含まず且つ６以上１８以下の炭素原子で構成された飽和鎖状炭化水素構造である。

上記の硬化性組成物が分子中に鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含むことによって、硬化性組成物が硬化した後の硬化物は、より十分な耐湿性を有することができ、また、より十分な柔軟性を有することができる。

[0043] 分子中に鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルにおいて、鎖状炭化水素構造は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。換言すると、鎖状炭化水素構造は、直鎖状炭化水素構造であってもよく、分岐鎖状炭化水素構造であってもよい。

分子中に鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、硬化性組成物が硬化した後の硬化物の柔軟性がより高まり得るという点で、飽和分岐鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましい。これにより、硬化物を担持する基材、硬化物の厚さ、又は、硬化反応条件などの影響をあまり受けずに、より均一に近い硬化物被膜を得ることができる。

[0044] 具体的には、分子中に飽和直鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘプチル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、ｎ－ノ

ニル（メタ）アクリレート、ｎ－デシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0045] 分子中に飽和分岐鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルの炭化水素構造は、飽和分岐鎖状アルキル構造であればよく、ｉｓｏ構造、ｓｅｃ構造、ｎｅｏ構造、又は、ｔｅｒｔ構造であり得る。

具体的には、分子中に飽和分岐鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、イソヘプチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0046] 上述した単官能（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、１種が単独で、又は、２種以上が組み合わされて使用され得る。

本実施形態の硬化性組成物は、上記の分子中に環状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（以下、（メタ）アクリル酸環状アルキルエステルと称する場合がある）、及び、上記の分子中に炭素数６以上の鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（以下、（メタ）アクリル酸鎖状アルキルエステルと称する場合がある）の両方を単官能（メタ）アクリル酸アルキルエステルとして含むことが好ましい。

[0047] 本実施形態の硬化性組成物において、（メタ）アクリル酸鎖状アルキルエステル（θ）に対する、（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル（η）の質量比（η／θ）は、所定の数値範囲内であってもよい。上記の質量比（η／θ）がより大きくなることによって、硬化物の電気絶縁性がより向上し得る。一方、上記の質量比（η／θ）がより小さくなることによって、硬化物の柔軟性がより向上し得る。

[0048] ＜光重合開始剤＞

本実施形態の硬化性組成物に含まれる光重合開始剤は、活性エネルギー線（紫外線等）の照射によってラジカルを発生する化合物であれば、特に制限

されない。光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤、ｏ－アシルオキシム系重合開始剤、ベンゾフェノン系重合開始剤、チオキサントン系重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤等が挙げられる。なかでもカンファーキノンを含むアシル系光重合開始剤、又は、ベンゾフェノン系重合開始剤若しくはチオキサントン系重合開始剤などの水素引き抜き型の光重合開始剤が好ましい。

光重合開始剤としては、市販品を使用することができる。

[0049] ＜有機過酸化物＞

本実施形態の硬化性組成物に含まれる有機過酸化物は、特に限定されず、一般的なものが採用される。有機過酸化物は、ラジカルを発生し得る化合物であるため、上記の硬化性組成物が嫌気状態で硬化するときの反応を促進する作用を有する。即ち、有機過酸化物は、上記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂中のヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート残基、及び、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルの各重合反応の進行を促進させ得る化合物である。

[0050] 有機過酸化物としては、１０時間半減期温度が１００℃以上である有機過酸化物が好ましい。これにより、硬化性組成物の保存安定性がより向上するという利点がある。

[0051] 例えば、有機過酸化物としては、ｐ－メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、又は、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイドなどが挙げられる。

[0052] ＜アミン化合物＞

本実施形態の硬化性組成物に含まれるアミン化合物は、特に限定されず、一般的なものが採用される。アミン化合物は、上記の硬化性組成物が嫌気状態で硬化するときの反応を促進する作用を有する。さらに、アミン化合物は、特に特定の光重合開始剤（上記の水素引き抜き型）に対して、活性エネル

ギー線の照射による上記の硬化性組成物の硬化反応を促進する作用を有する。

[0053] 上記アミン化合物としては、例えば、特定の分子構造を有する二級アミン又は三級アミンなどが挙げられる。また、上記アミン化合物としては、例えば、芳香環構造を有するアミン化合物、又は、ヘテロ環構造を有するアミン化合物などが挙げられる。上記アミン化合物は、芳香環を有する三級アミン化合物、及び、ヘテロ環構造を有する二級アミン化合物のうち少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0054] 上記のアミン化合物は、ジメチルアミノ安息香酸エステル、又は、１，２，３，４，－テトラヒドロキノリンを含むことがより好ましい。上記の硬化性組成物がこれら特定のアミン化合物を含むことにより、硬化性組成物の硬化反応の速度を適度に保つことができるため、硬化性組成物が硬化反応の進行に伴って増粘し過ぎる前に、微細構造の内部へ硬化性組成物を到達させることができる。従って、微細構造の内部であっても、良好な電気絶縁性を有する硬化物を生成できる。加えて、硬化性組成物の保存安定性がより良好になり得る。

[0055] 本実施形態の硬化性組成物において、上記のウレタン（メタ）アクリレート樹脂に対する（メタ）アクリル酸アルキルエステルの質量比は、１．０以上５．０以下であることが好ましい。これにより、硬化性組成物を上記のごとく微細構造の内部へ到達させることができ、しかも、硬化物が良好な柔軟性を有することができる。

[0056] 本実施形態の硬化性組成物において、上記のウレタン（メタ）アクリレート樹脂及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルの総量に対する、有機過酸化物の質量比は、０．００５以上０．０３０以下であることが好ましい。斯かる質量比が０．００５以上であることにより、上記の硬化性組成物をより十分に硬化させることができる。一方、斯かる質量比が０．０３０以下であることにより、硬化物の電気絶縁性をより確実に確保できる。

[0057] 本実施形態の硬化性組成物において、上記のウレタン（メタ）アクリレー

ト樹脂及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルの総量に対する、アミン化合物の質量比は、０．００５以上０．０３０以下であることが好ましい。斯かる質量比が０．００５以上であることにより、上記の硬化性組成物をより十分に硬化させることができ、また、硬化物の電気絶縁性をより高めることができる。一方、斯かる質量比が０．０３０以下であることにより、硬化物の電気絶縁性をより確実に確保できる。

[0058] ＜ウレタン化反応触媒＞

上記のウレタン化反応生成物を得るためにウレタン化反応触媒が使用され得るため、本実施形態の硬化性組成物は、ウレタン化反応触媒を含み得る。

ウレタン化反応触媒としては、例えば、ジブチルスズジラウレート又はスタナスオクトエートなどの有機スズ触媒、アセチルアセトナート錯体触媒、といった金属系触媒を使用できる。

[0059] 本実施形態の硬化性組成物は、必要に応じて、光増感剤、嫌気状態下における硬化反応に寄与する還元剤、重合禁止剤、酸化防止剤、染料（蛍光染料）、顔料などを含み得る。

還元剤としては、例えば、サッカリン、補助的に作用するオクチル酸マンガン若しくはオクチル酸コバルトなどの塗料用金属石鹸、又は、α－水素及び不飽和二重結合を有する有機化合物（例えば不飽和脂肪酸やブタジエンゴムのオリオマー等）が挙げられる。

[0060] 本実施形態の硬化性組成物において、サッカリンの含有率は、１質量％未満（０％を包含する）であることが好ましく、硬化性組成物がサッカリンを含まないことがより好ましい。サッカリンの含有率ができるだけ低いことによって、硬化物の電気絶縁性がより高まり得る。また、サッカリンはスルホン酸イミドの１種であることから、硬化物におけるサッカリンの含有率がより低い方が、以下の点で好ましい。詳しくは、サッカリンの含有率が低いことによって、例えば、高温多湿下においてサッカリンが加水分解することで強酸性化合物が発生することを抑制できる。また、高温環境下においてサッカリンが熱分解することで硫化水素や亜硫酸ガスなどの腐食性硫黄化合物が

発生することを抑制できる。

[0061] 続いて、本発明に係る硬化性組成物の製造方法の一実施形態について説明する。

[0062] 本実施形態の硬化性組成物の製造方法は、

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、光重合開始剤と、有機過酸化物と、アミン化合物とを混合する工程を備える。

[0063] 本実施形態の硬化性組成物の製造方法は、例えば、上記のウレタン（メタ）アクリレート樹脂を合成する工程を備えてもよい。なお、上記のウレタン（メタ）アクリレート樹脂として、市販されている製品を採用してもよい。

[0064] 例えば、本実施形態の硬化性組成物の製造方法は、

上記のウレタン（メタ）アクリレート樹脂を合成する合成工程と、

少なくとも、合成された上記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、光重合開始剤と、有機過酸化物と、アミン化合物とを混合する混合工程とを備える。

[0065] 上記の合成工程では、少なくとも、３官能以上のイソシアネート化合物と、ジオール化合物及びヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとをウレタン化反応させてウレタン化反応生成物を得る。さらに、脂肪族モノオールの存在下でウレタン化反応を実施してもよい。ウレタン化反応させる各化合物については、上述した通りである。

[0066] 合成工程においては、湿気（水分）による意図しない反応を防ぐため、通常、反応容器内の空気を窒素で置換したあとに、ウレタン化反応を実施する。

[0067] 合成工程では、ウレタン化反応のために適した一般的な反応条件を採用することができる。好ましくは、合成工程では、５０～９０℃の温度を０．５～３時間維持することによって、ウレタン化反応を実施する。

[0068] 合成工程において、３官能以上のイソシアネート化合物（ａ１）、ジオール化合物（ａ２）、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート（ａ３）、及び

、必要に応じて使用する脂肪族モノオール（ａ４）の各使用量（仕込み量）は、好ましくは以下の通りである。

[0069] 合成工程では、３官能以上のイソシアネート化合物（ａ１）のイソシアネート基１モルに対して、ジオール化合物（ａ２）、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート（ａ３）、及び、必要に応じて使用する脂肪族モノオール（ａ４）の各ヒドロキシ基（－ＯＨ）の合計が０．９５モル以上１．００モル以下となるように、ウレタン化反応を実施することが好ましい。

上記のモル量比でウレタン化反応を実施することによって、微量に存在する水分によってイソシアネート基のごく一部が分解したとしても、ヒドロキシ基のすべてを定量的に反応させることができ、また、余剰のイソシアネート基をほぼ消失させることができる。従って、硬化物の良好な電気絶縁性、及び、硬化性組成物の良好な保存安定性を両立できる。

[0070] 合成工程では、３官能以上のイソシアネート化合物（ａ１）の分子中におけるイソシアネート基数をｎとした場合のイソシアネート化合物（ａ１）の１モルに対して、脂肪族モノオール（ａ４）のヒドロキシ基のモル比が、（ｎ－２）×０．８以上（ｎ－２）×１．２以下であることが好ましい。これにより、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の分子中の分岐構造を少なくすることができるため、硬化物の柔軟性がより向上し得るという利点がある。

なお、３官能以上のイソシアネート化合物（ａ１）が複数種のイソシアネート化合物を含む場合、又は、脂肪族モノオール（ａ４）が複数種の脂肪族モノオールを含む場合には、上記のごときモル比の計算は、算術平均値によって行う。

[0071] 合成工程では、ジオール化合物（ａ２）のヒドロキシ基（－ＯＨ）１モルに対して、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート（ａ３）のヒドロキシ基（－ＯＨ）が０．５モル以上２．０モル以下であることが好ましい。これにより、硬化物の良好な電気絶縁性と良好な柔軟性とを両立できるという利点がある。

[0072] 合成工程では、ジオール化合物（ａ２）のヒドロキシ基（－ＯＨ）１モル

に対して、脂肪族モノオール（ａ４）のヒドロキシ基（－ＯＨ）が０．８モル以上１．２モル以下であることが好ましい。これにより、硬化物の柔軟性を向上できるという利点がある。

[0073] 合成工程では、３官能のイソシアネート化合物（ａ１）のモル数が上記ジオール化合物（ａ２）のモル数よりも多いことが好ましく、且つ、そのモル数の差に対する、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート（ａ３）のヒドロキシ基のモル数の比が、２．０以上４．０以下であることが好ましい。これにより、硬化物の良好な柔軟性と良好な電気絶縁性を両立できるという利点がある。

[0074] 合成工程は、３官能以上のイソシアネート化合物（ａ１）、ジオール化合物（ａ２）、及びヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート（ａ３）などの存在下において１段階でウレタン化反応を実施してもよい。

合成工程は、３官能以上のイソシアネート化合物（ａ１）及びジオール化合物（ａ２）の存在下においてウレタン化反応を実施した後、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート（ａ３）などをさらにウレタン化反応させる２段階で実施することが好ましい。これにより、３官能以上のイソシアネート化合物とジオール化合物とが反応してなる主鎖構造をより確実に作ることができる。

[0075] 上記の混合工程では、ウレタン化反応のあと、例えば、上述した（メタ）アクリル酸アルキルエステル、光重合開始剤、有機過酸化物、及びアミン化合物などをさらに添加する。

[0076] 混合工程では、必要に応じて、光増感剤、重合禁止剤、酸化防止剤、蛍光染料等の染料、顔料などをさらに配合してもよい。

[0077] 本実施形態の硬化性組成物は、例えば、紫外線などの活性エネルギー線の照射によって硬化され、硬化物となって使用され得る。また、本実施形態の硬化性組成物は、例えば、嫌気環境に暴露されて硬化され、硬化物となって使用され得る。

具体的には、被覆されることとなる部分に、上記の硬化性組成物を塗工し

た後、紫外線などの光を照射して組成物を硬化させ、硬化物の被覆膜を形成してもよい。さらに、光が照射されず密閉された状況に置かれた部分では、嫌気状態下における硬化反応を進めることもできる。又は、硬化性組成物を密閉された状況に置かない場合であっても、脱酸素剤、窒素置換処理、真空処理などによって酸素ガスの影響を排除することにより、硬化性組成物の硬化反応を進めることができる。

なお、本実施形態の硬化性組成物は、光による硬化反応と、嫌気環境における硬化反応の両方によって硬化されてもよく、いずれか一方の硬化反応によって硬化されてもよい。

[0078] 硬化反応を進めるために照射する活性エネルギー線としては、例えば紫外線又は赤外線などの光、放射線、電子線などが採用される、

照射する光としては、好ましくは紫外線を使用する。光源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、ＬＥＤランプなどを使用できる。照射強度としては、例えば、１００Ｗ／ｃｍ^{2}以上１０，０００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下を採用できる。

[0079] 嫌気状態における硬化反応を進めるための温度は、２０～４０℃であることが好ましく、酸素濃度は、５ｍｇ／Ｌ未満であることが好ましい。嫌気状態となる具体的な箇所は、例えば、ＩＣパッケージ若しくは実装部品とプリント基板との隙間、プリント基板のスルーホール部、チップ部品の内部電極部、光照射によって硬化した硬化物に覆われて光が十分に照射されていない箇所、又は、ＩＣパッケージのリード部の裏側などである。

[0080] 上記の硬化性組成物が塗工されて被覆される対象物は、一部に金属を含む。より詳しくは、対象物が上記の硬化性組成物で被覆される面の少なくとも一部が金属で形成されていればよい。これにより、硬化性組成物の硬化がより促進される。金属としては、特に限定されないが、例えば銅、銀、鉄、チタン、ニッケル、マンガン、コバルト、錫、又は、鉛などが挙げられる。金属は、上記のごとき種類の金属を複数種含んでいてもよい。

塗工される面に金属が存在すると、嫌気状態となったときに上記の硬化性

組成物の硬化が比較的速く進行する。なお、金属から離れた部位でも、最終的には硬化反応が進行して硬化物ができる。生じた硬化物は、液状ではないため、なんらかの圧力を受けて意図せず漏れ出すことはない。

[0081] 上記の硬化性組成物が塗工されて被覆される対象物（被覆対象物）は、主に電気回路又は電子回路の構成要素である。被覆対象物（上記構成要素）としては、例えば、基板、及び、実装部品、実装部品と基板との接続部、基板同士が接続される接続部などが挙げられる。

被覆対象物は、例えば、精密機器に使用される実装基板上または実装部品上の配線や端子、自動車や自転車や鉄道や航空機や船舶などに搭載する実装基板上の配線や端子、モバイル機器（携帯電話、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等）に使われる実装基板上の配線や端子、屋外機器（給湯器、エアコン室外機等）に利用される基板の配線や端子、洗濯機や温水洗浄便座、食器洗い乾燥器等の水周り機器に使用される実装基板上の配線や端子等が挙げられる。

[0082] 例えば図２Ａに示すように、ＩＣパッケージの表面の一部に上記の硬化性組成物が塗布された場合、活性エネルギー線（紫外線など）が照射された部分（Ｕで示す）では、照射がきっかけとなって上記の硬化性組成物の硬化反応が進んでいく。活性エネルギー線が届かなくても嫌気状態になり得る部分では、特に金属（ｍ１で示す）に近接する部位（Ｋで示す）で、嫌気条件下で上記の硬化性組成物の硬化反応が進んでいく。なお、活性エネルギー線が届かず金属から離れた部位（Ｇで示す）でも、硬化反応が進行して固化する。

また、例えば図２Ｂに示すように、セラミックス（ｓ）、保護膜（ｈ）、内部電極（ｍ２）、外部電極（ｍ３）、及びはんだ（ｍ４）などを有するチップ部品の表面の一部に上記の硬化性組成物が塗布された場合、活性エネルギー線（紫外線など）が照射された部分（Ｕで示す）では、照射がきっかけとなって上記の硬化性組成物の硬化反応が進んでいく。活性エネルギー線が届かなくても嫌気状態になり得る部分では、特に金属（ｍ２、ｍ３、ｍ４で

示す）に近接する部位（Ｋで示す）で、嫌気条件下で上記の硬化性組成物の硬化反応が進んでいく。なお、活性エネルギー線が届かず金属から離れた部位（Ｇで示す）でも、硬化反応が進行して固化する。

また、例えば図２Ｃに示すように、部品裏スルーホールなどにおいて、嫌気状態になり得る部分では、特に金属（ｍ４で示す）に近接する部位（Ｋで示す）で、嫌気条件下で上記の硬化性組成物の硬化反応が進んでいく。なお、金属から離れた部位（Ｇで示す）でも、硬化反応が進行して固化する。

また、例えば図２Ｄに示すように、ＢＧＡアレイの表面の一部に上記の硬化性組成物が塗布された場合、活性エネルギー線（紫外線など）が照射された部分（Ｕで示す）では、照射がきっかけとなって上記の硬化性組成物の硬化反応が進んでいく。活性エネルギー線が届かなくても嫌気状態になり得る部位（Ｇで示す）では、硬化反応が進行して固化する。

[0083] 本実施形態の硬化性組成物、硬化物、及び、硬化性組成物の製造方法は上記例示の通りであるが、本発明は、上記例示の硬化性組成物などに限定されるものではない。

即ち、一般的な硬化性組成物などにおいて用いられる種々の形態が、本発明の効果を損ねない範囲において、採用され得る。

[0084] 本明細書によって開示される事項は、以下のものを含む。

（１）

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、光重合開始剤と、有機過酸化物と、アミン化合物とを含む、コーティング用硬化性組成物。

（２）

前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、少なくとも、３官能以上のイソシアネート化合物とジオール化合物とヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとのウレタン化反応生成物である、上記（１）に記載のコーティング用硬化性組成物。

（３）

前記ジオール化合物が、分岐鎖状ポリオレフィンジオール及び脂肪族ポリカーボネートジオールのうち少なくとも一方を含む、上記（２）に記載のコーティング用硬化性組成物。

（４）

前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、少なくとも、前記イソシアネート化合物と前記ジオール化合物と前記ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートと脂肪族モノオールとのウレタン化反応生成物である、上記（１）乃至（３）のいずれかに記載のコーティング用硬化性組成物。

（５）

前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、分子中に環状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、及び、分子中に炭素数６以上の鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルのうち少なくとも一方を含有する、上記（１）乃至（４）のいずれかに記載のコーティング用硬化性組成物。

（６）

前記アミン化合物が、ジメチルアミノ安息香酸エステル及び１，２，３，４，－テトラヒドロキノリンのうち少なくとも一方を含む、上記（１）乃至（５）のいずれかに記載のコーティング用硬化性組成物。

（７）

上記（１）乃至（６）のいずれかに記載のコーティング用硬化性組成物の硬化物であって被覆対象物に付着した硬化物。

（８）

２５℃での貯蔵弾性率が１００ＭＰａ以下である、上記（７）に記載の硬化物。

（９）

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、光重合開始剤と、有機過酸化物と、アミン化合物とを混合する工程を備える、コーティング用硬化性組成物の製造方法。

（１０）

３官能以上のイソシアネート化合物と、少なくともジオール化合物及びヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとをウレタン化反応させて前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂を合成する工程をさらに備える、上記（９）に記載の製造方法。

（１１）

前記ジオール化合物が、分岐鎖状ポリオレフィンジオール及び脂肪族ポリカーボネートジオールのうち少なくとも一方を含む、上記（１０）に記載の製造方法。

（１２）

前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂を合成する工程では、少なくとも、前記イソシアネート化合物と前記ジオール化合物と前記ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートと脂肪族モノオールとの存在下でウレタン化反応を実施する、上記（９）乃至（１１）のいずれかに記載の製造方法。

実施例

[0085] 次に実験例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0086] 以下のようにして、（Ａ）ウレタン（メタ）アクリレート樹脂を合成し、さらに（Ｂ）（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（Ｃ）光重合開始剤、（Ｄ）有機過酸化物、（Ｅ）アミン化合物などを混合して、硬化性組成物を製造した。

[0087] ＜合成工程における原料＞

（ａ１）３官能以上のイソシアネート化合物

・ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）のイソシアヌレート誘導体

製品名「ＤＵＲＡＮＡＴＥ　ＴＰＡ－１００：イソシアネート基含有率２３％」旭化成社製

（ａ２）ジオール化合物

・脂肪族ポリカーボネートジオール

（製品名「ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ　ＰＨ－５０」ＵＢＥ社製）水酸基価：２２４［ＫＯＨｍｇ／ｇ］

・分岐鎖状ポリオレフィンジオール（ポリブタジエンジオール）

（製品名「Ｇ－１０００」日本曹達製）水酸基価：７６［ＫＯＨｍｇ／ｇ］

（ａ３）ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート

・２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ　市販品、MEHQ300ppm含有）

（ａ４）脂肪族モノオール

・１－オクタノール（Ｏｃ－ＯＨ）

・１－ドデカノール（Ｄｄ－ＯＨ）

（その他）

・ウレタン化反応触媒：ジブチルスズジラウレート

[0088] ＜合成工程において反応溶媒として用いた原料＞

（Ｂ）（メタ）アクリル酸アルキルエステル

・イソボルニルアクリレート（ＩＢＸＡ）市販品、MEHQ100ppm含有

・２－エチルヘキシルアクリレート（ＥＨＡ）市販品、MEHQ15ppm含有

[0089] ＜混合工程における原料＞

（Ｃ）光重合開始剤

・４－ベンゾイル－４’メチルジフォニルスルファイド（ＢＭＳ）

（製品名「Omnirad BMS」IGM RESINS社製）ベンゾフェノン系（水素引き抜き型）重合開始剤

・２，４－ジエチルチオキサントン（ＤＥＴＸ）

（製品名「KAYACURE DETX-S」日本化薬社製）チオキサントン系（水素引き抜き型）重合開始剤

・（±）－カンファーキノン（ＣＱＮ）

・ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィンオキサイド（ＢＴＰＯ）（製品名「Omnirad 819」IGM RESINS社製）アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤

・２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニルフォスフィンオキサイド（ＴＰＯ）

（製品名「Omnirad TPO」IGM RESINS社製）アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤

（Ｄ）有機過酸化物（以下、いずれも１０時間半減期温度が１００℃以上）

・ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド（ｔＢＰＯ）

・クメンハイドロパーオキサイド（ＣＨＰＯ）

（Ｅ）アミン化合物（重合促進剤）

・ジメチルアミノ安息香酸エチル（ＤＭＢ）

（芳香環構造を有する三級アミン）

・１，２，３，４，－テトラヒドロキノリン（ＴＨＱ）

（ヘテロ環構造を有する二級アミン）

・ドデカンジオヒドラジド（ＤＤＨ）（参考化合物）

（Ｆ）嫌気硬化用還元剤

・サッカリン（ＳＡＣ）

[0090]（合成例１）

表１に示す配合組成で、上記の（ａ１）～（ａ４）等、及び、触媒の存在下において６０℃で１時間、ウレタン化反応を行い、合成工程を実施した。なお、ウレタン化反応は、（ａ１）と（ａ２）とのウレタン化反応に引き続き、さらに（ａ３）及び（ａ４）とのウレタン化反応により、２段階で実施した。

表１においてカッコ内の数値は、各成分の分子の相対モル比をそれぞれ示す。斯かるモル比は、（ａ１）イソシアネート化合物の理論イソシアネート基量を基にして算出した。

[0091]（合成例２、３）

表１に示す配合量に変更した点以外は、実施例１と同様にして硬化性組成物を合成した。

[0092] なお、上記の合成例１～３の合成工程によって生成された生成反応物をＦ

Ｔ－ＩＲで分析したところ、２２６０ｃｍ$^{-1}$付近のイソシアネート基の吸収が消失したこと、及び、１７３０ｃｍ$^{-1}$付近のカルボニル基の吸収が増加したことから、ウレタン結合を有する化合物が合成されたことを確認できた。

[0093] [表1]

単位：質量部（カッコ内はモル部）

	合成例1(A-1)	合成例2(A-2)	合成例3(A-3)	合成例4(A-4)
(a1)ｲｿｼｱﾈｰﾄ化合物	96.7 (0.177)	129 (0.236)	129 (0.236)	44.2 (0.0810)
(a2)PH-50	60.0 (0.118)	60.0 (0.118)	60.0 (0.118)	-
(a2)G-1000	-	-	-	60.0 (0.0406)
(B)ＩＢＸＡ	226	247	234	124
ｳﾚﾀﾝ化反応触媒	0.0154	0.0198	0.0198	0.00993
(a3)-OH含有ｱｸﾘﾚｰﾄ	13.7 (0.118)	27.5 (0.236)	27.5 (0.236)	9.41 (0.0810)
(a4)ﾓﾉｵｰﾙ Oc-OH	23.1 (0.177)	30.8 (0.236)	-	10.5 (0.0810)
(a4)ﾓﾉｵｰﾙ Dd-OH	-	-	44.1 (0.236)	-
(B)ＥＨＡ	97.0	165	101	82.8
反応後の粘度［mPa・s］	4,700	540	1,200	850

[0094] 合成例１の組成は、図１におけるｎの平均値が２となるような組成である。一方、合成例２～４の各組成は、図１におけるｎの平均値が１となるような組成である。

[0095] （各試験例、各実施例、及び各比較例）

表２～表６に示す配合量で、各合成工程後の組成物に上記（Ｂ）～（Ｆ）等の原料を添加して混合し、混合工程を実施した。表２及び表３には、主に、嫌気状態での硬化に対する上記（Ｄ）～（Ｆ）の各成分の影響を調べるための配合組成が示されている。

なお、（Ａ－１）～（Ａ－４）の各ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の量は、それぞれのウレタン（メタ）アクリレート樹脂を合成するときに使用した各原料の合計量を基にした値である。

[0096]

[表2]

単位：質量部

	試験例１	試験例２	試験例３	試験例４	試験例５	試験例６
(A-1)	100	100	100	100	100	100
(A-2)	−	−	−	−	−	−
(A-3)	−	−	−	−	−	−
(A-4)	−	−	−	−	−	−
(B)IBXA	117	117	117	117	117	117
(B)EHA	50	50	50	50	50	50
(C)BMS	−	−	−	−	−	−
(C)DETX	−	−	−	−	−	−
(C)CQN	−	−	−	−	−	−
(C)BTPO	−	−	−	−	−	−
(C)TPO	−	−	−	−	−	−
(D)tBPO	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	
(D)CHPO	−	−	−	−	−	2.67
(E)DMB	−	2.67	5.34	−	−	−
(E)THQ	−	−	−	2.67	2.67	2.67
(F)SAC	−	−	−	−	2.67	−
評価結果						
評価1-1[Ω]	1.0E+09	3.7E+10	5.9E+10	6.5E+09	2.0E+11	7.1E+11
評価1-2[Ω]	1.1E+10	7.4E+11	4.6E+11	7.1E+11	1.8E+11	8.8E+11
評価1-3[Ω]	2.2E+10	9.5E+11	1.6E+12	9.6E+11	9.8E+10	1.1E+12
評価1-a	不良	良	優	良	優	良

[0097] [表3]

単位：質量部

	試験例7	試験例8	試験例9	試験例10	試験例11	試験例12	試験例13	試験例14
(A-1)	100	100	100	100	100	100	100	100
(A-2)	−	−	−	−	−	−	−	−
(A-3)	−	−	−	−	−	−	−	−
(A-4)	−	−	−	−	−	−	−	
(B)IBXA	117	117	117	117	117	117	117	117
(B)EHA	50	50	50	50	50	50	50	50
(C)BMS	−	−	−	−	−	−	−	−
(C)DETX	−	−	−	−	−	−	−	−
(C)CQN	−	−	−	−	−	−	−	−
(C)BTPO	−	−	−	−	−	−	−	−
(C)TPO	−	−	−	−	−	−	−	−
(D)tBPO	1.60	4.00	5.34	7.74	−	−	−	−
(D)CHPO	−	−	−	−	1.34	3.47	4.54	6.94
(E)DMB	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.43
(E)THQ	−	−	−	−	−	−	−	−
(F)SAC	−	−	−	−	−	−	−	−
評価結果								
評価1-1[Ω]	1.3E+11	1.4E+11	1.6E+11	4.9E+10	1.9E+11	3.6E+11	3.7E+11	1.7E+10
評価1-2[Ω]	5.8E+11	2.2E+11	2.7E+11	2.5E+11	8.8E+11	6.5E+11	6.9E+11	2.6E+11
評価1-3[Ω]	3.1E+12	6.9E+11	9.4E+11	9.4E+11	1.3E+12	8.6E+11	8.6E+11	3.8E+11
評価1-a	良	優	優	優	良	良	優	優

[0098] [表4]

単位：質量部

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６	実施例７
(A-1)	100	100	100	100	－	－	－
(A-2)	－	－	－	－	100	－	－
(A-3)	－	－	－	－	－	100	－
(A-4)	－	－	－	－	－	－	100
(B)IBXA	117	117	117	117	99.9	90.3	99.9
(B)EHA	50	50	50	50	66.7	38.7	66.7
(C)BMS	2.67	2.67	－	2.67	2.67	2.67	2.67
(C)DETX	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34
(C)CQN	－	－	－	－	－	－	－
(C)BTPO	－	－	－	－	－	－	－
(C)TPO	－	－	－	－	－	－	－
(D)tBPO	2.67	－	－	－	2.67	2.67	2.67
(D)CHPO	－	2.67	2.67	2.67	－	－	－
(E)DMB	5.34	5.34	5.34	－	5.34	5.34	5.34
(E)THQ	－	－	－	5.34	－	－	－
(F)SAC	－	－	－	5.34	－	－	－
評価結果							
評価1-3［Ω］	1.3E+12	9.8E+11	1.0E+12	1.1E+11	1.1E+12	1.0E+12	6.8E+13
評価1-a	優	優	優	優	優	優	優
評価2［Ω］	1.3E+12	－	7.4E+11	－	1.0E+12	1.1E+12	3.4E+13
評価3	＞3カ月	＞3カ月	＞3カ月	＞3カ月	＞3カ月	＞3カ月	＞3カ月
紫外線を照射した部分における硬化物の参考物性値							
ガラス転移点Ｔｇ［℃］	25	—	—	—	19	24	28
25℃の貯蔵弾性率［ＭＰａ］	32	—	—	—	11	24	67

[0099]

[表5]

単位：質量部

	実施例８	実施例９	実施例10	実施例11	実施例12
(A-1)	−	−	−	−	−
(A-2)	−	−	−	−	−
(A-3)	−	−	−	−	−
(A-4)	−	−	−	−	−
(A-5)	100	−	−	−	−
(A-6)	−	100	100	100	100
(B)IBXA	99.4	153	153	153	153
(B)EHA	42.6	−	−	−	−
(C)BMS	2.42	2.53	−	−	−
(C)DETX	1.21	1.27	−	−	−
(C)CQN	−	−	5.06	−	−
(C)BTPO	−	−	−	5.06	−
(C)TPO	−	−	−		5.06
(D)tBPO	2.42	−	−		−
(D)CHPO	−	5.06	5.06	5.06	5.06
(E)DMB	4.84	5.06	5.06	5.06	5.06
(E)THQ	−	−	−	−	−
(F)SAC	2.42	−	−	−	−
評価結果					
評価1-3［Ω］	4.4E+13	3.1E+11	1.4E+12	6.6 E+11	
評価1-a	優	優	優	優	優
評価2［Ω］	2.0E+12	4.4E+11	8.8E+11	3.5E+12	
評価3	＞3カ月	＞3カ月	＞3カ月	＞3カ月	＞3カ月

(A-5)共栄社化学社製ウレタンアクリレート：製品名「ＵＦ－８００１Ｇ（Ｎ）」
(A-6)新中村化学社製ウレタンアクリレート：製品名「ＵＡ－２９０ＴＭ」

[0100]

[表6]

単位：質量部

	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４
(A-1)	100	100	100	市販製品 暗部湿気硬化のUV硬化型コーティング材料
(A-2)	－	－	－	
(A-3)	－	－	－	
(A-4)	－	－	－	
(B)IBXA	117	117	117	
(B)EHA	50	50	50	
(C)BMS	2.67	2.67	2.67	
(C)DETX	1.34	1.34	1.34	
(C)CQN	－	－	－	
(C)BTPO	－	－	－	
(C)TPO	－	－	－	
(D)tBPO	2.67	－	2.67	
(D)CHPO	－	－	－	
(E)DMB	－	5.34	－	
(E)THQ	－	－	－	
(E)DDH	－	－	2.67※	
(F)SAC	－	－	－	
評価結果				
評価1-3［Ω］	4.4E+09	1.0E+08	6.0E+10	8.0E+07
評価1-a	不良	不良	不良	優
評価2［Ω］	－	－	－	2.5E+11
評価3	＞3カ月	＞3カ月	5日	20日

※　完全には溶解せず、未溶解物が分散している状態

[0101]　以下に示すようにして、試験例、実施例、及び比較例でそれぞれ製造した各硬化性組成物を評価した。詳しくは、製造した各硬化性組成物を硬化させた硬化物（硬化膜）の電気絶縁抵抗値を測定した。

[0102] ＜硬化処理＞

図３に示すように以下の操作を行うことによって硬化処理を実施し、その後、絶縁抵抗値を測定した。

裏面をポリイミドフィルム粘着テープ（日東電工製Ｎｏ３６０ＵＬ、テープ厚さｍ０．０６）で覆ったＪＩＳ　II型櫛型基板（銅厚さ３５μｍ　矩形状）を用意した。この櫛型基板の３辺（端子が配置された１辺を除く３辺）に沿う表面に、３ｍｍ幅にカットしたポリエステルテープ（日東電工製Ｎ－３００、テープ厚さ０．１０）二枚を重ねて貼った。斯かるテープは、組成物が流れ落ちないようにするため、及び、組成物が所定の厚さで硬化できるようにするため（スペーサ用）のものである。また、ポリイミドフィルム粘着

テープで電極部を覆ってマスキングし、その後、上記ポリエステルテープをスペーサとして、厚さが２００μｍとなるように、櫛型基板（銅厚さ３５μｍ）の片面に各硬化性組成物を塗工した。このような試料を２つ用意した。

その後、一方の試料には、５００Ｗのメタルハライドランプによって積算光量が３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の光強度となるように紫外線を照射した（光照射された硬化試料）。

もう一方の試料は、下記のような嫌気条件下で静置して、嫌気状態での硬化処理を施した。詳しくは、まず、紫外線を遮蔽できるように作製したガラスエポキシ製基板（片面の全面を上記ポリイミドフィルム粘着テープで覆ったもの）を用意した。次に、粘着テープを貼り付けなかった方のガラスエポキシ製基板の片面と、各試料の塗工部分（各硬化性組成物が塗工された面）とを対向させて、各試料の硬化性組成物を嫌気状態とした。さらに、上記の櫛型基板と上記のガラスエポキシ製基板とが厚さ方向に圧縮力を受けるように、２つのバインダークリップで両基板を挟んだ。このようにして嫌気状態を３０日間継続させ、嫌気状態での硬化処理を実施した（嫌気硬化された試料）。

[0103] ＜絶縁抵抗値＞

上記のようにして硬化処理（光照射又は嫌気硬化）を施した各試験用試料から、電極部をマスキングしていた粘着テープを取り、電極部にビニール被覆銅線を半田付けした。その後、櫛型電極にＤＣ１００Ｖの電圧を印加し、３つある櫛型配線の６０秒後における絶縁抵抗値を測定した。

なお、表２乃至表６において、評価１－１～１－３、評価１－ａ、評価２、評価３と記載している評価方法及び判定基準の詳細は、以下の通りである。

評価１－１：嫌気硬化された試料／基板内部絶縁抵抗値［Ω］（４時間後）

評価１－２：嫌気硬化された試料／基板内部絶縁抵抗値［Ω］（７日後）

評価１－３：嫌気硬化された試料／基板内部絶縁抵抗値［Ω］（１か月後

）

評価１－ａ：嫌気硬化された試料／銅配線から離れた部分の硬化性（１か月後）

（図３における最も下側の模式図における破線で囲まれた部分）

目視観察（優：固まっている、　良：一部固まっていない、　不良：液体が残っている）

評価２：光照射された硬化試料／基板表面絶縁抵抗値［Ω］

評価３：硬化性組成物（液状）の経時安定性

２５０ｍＬの遮光ポリ瓶に５０ｇの硬化性組成物を入れ、室温で放置した

固化するまでの日数を調べた

[0104] ＜ガラス転移点（Ｔｇ）＞

実施例１、５～７における紫外線照射部分につき、硬化物のガラス転移点を測定した。結果を表４に示す。なお、ガラス転移点の測定は、動的粘弾性測定装置を用いて、引張モード、振動頻度１Ｈｚ、昇温速度５℃／分、ｔａｎδの最大値の読み取り、によって実施した。

[0105] ＜貯蔵弾性率＞

実施例１、５～７における紫外線照射部分につき、硬化物の２５℃における貯蔵弾性率を測定した。結果を表４に示す。なお、貯蔵弾性率の測定は、動的粘弾性測定装置を用いて、引張モード、昇温速度５℃／分、振動頻度１Ｈｚによって実施した。

[0106] 硬化後の硬化物の各評価結果を表２～表６に示す。

評価結果から把握されるように、各実施例の硬化性組成物を硬化させた硬化物は、比較例の組成物の硬化物に比べて、光照射された部分だけでなく、嫌気状態で硬化した部分においても絶縁抵抗値が高かった。

[0107] また、表４のガラス転移点、及び、貯蔵弾性率の測定結果から把握されるように、実施例１、５～７の各硬化性組成物の硬化物は、適度な柔軟性を有していた。

従来の接着剤用途向けの硬化性組成物は、硬化後の硬化物が比較的固いため、仮に電気分野及び電子分野における電気絶縁用途に適用されて、高温と低温とが繰り返されると、膨張及び収縮の繰り返しによる応力によって、硬化物が割れるおそれがある。例えば、硬化物を含む配線が断線したり、硬化物自体に亀裂が生じたりするおそれがある。よって、従来の接着剤用途向けの硬化性組成物を単に電気絶縁用途に適用すると、絶縁信頼性の点においても製品の信頼性が損なわれてしまうと予想される。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明の硬化性組成物（硬化用組成物）は、例えば、被覆対象物における表面の少なくとも一部を硬化物で被覆するために、電子回路や電気回路などを構成する回路構成要素に塗布されて使用される。その後、光照射によって又は嫌気状況下で硬化され、被覆対象物に付着した状態で硬化物となって好適に使用される。本発明の硬化性組成物は、例えば、絶縁被膜用硬化性組成物として好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] ウレタン（メタ）アクリレート樹脂と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、光重合開始剤と、有機過酸化物と、アミン化合物とを含む、コーティング用硬化性組成物。

[請求項2] 前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、少なくとも、３官能以上のイソシアネート化合物とジオール化合物とヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとのウレタン化反応生成物である、請求項１に記載のコーティング用硬化性組成物。

[請求項3] 前記ジオール化合物が、分岐鎖状ポリオレフィンジオール及び脂肪族ポリカーボネートジオールのうち少なくとも一方を含む、請求項２に記載のコーティング用硬化性組成物。

[請求項4] 前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、少なくとも、前記イソシアネート化合物と前記ジオール化合物と前記ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートと脂肪族モノオールとのウレタン化反応生成物である、請求項２又は３に記載のコーティング用硬化性組成物。

[請求項5] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、分子中に環状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、及び、分子中に炭素数６以上の鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルのうち少なくとも一方を含有する、請求項２又は３に記載のコーティング用硬化性組成物。

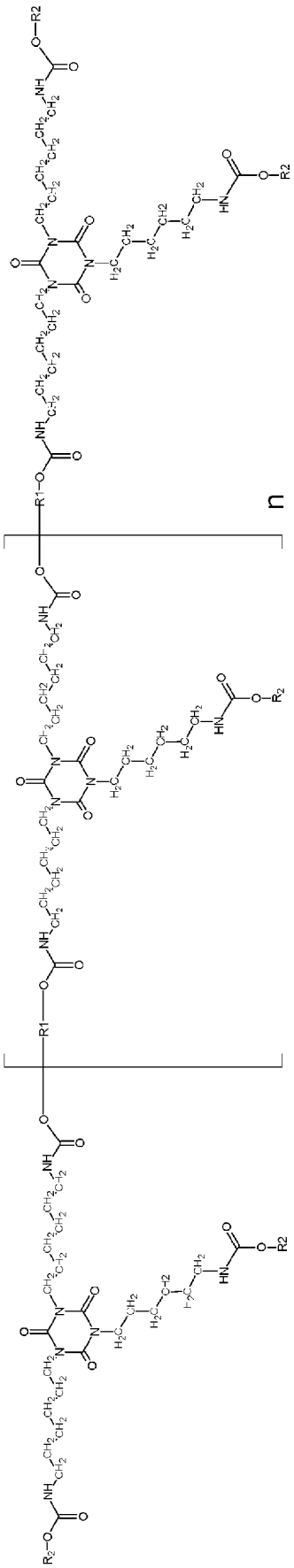
[請求項6] 前記アミン化合物が、ジメチルアミノ安息香酸エステル及び１，２，３，４，－テトラヒドロキノリンのうち少なくとも一方を含む、請求項２又は３に記載のコーティング用硬化性組成物。

[請求項7] 請求項１乃至３のいずれか１項に記載のコーティング用硬化性組成物の硬化物であって被覆対象物に付着した硬化物。

[請求項8] ２５℃での貯蔵弾性率が１００ＭＰａ以下である、請求項７に記載の硬化物。

[図1]

一般式（１）

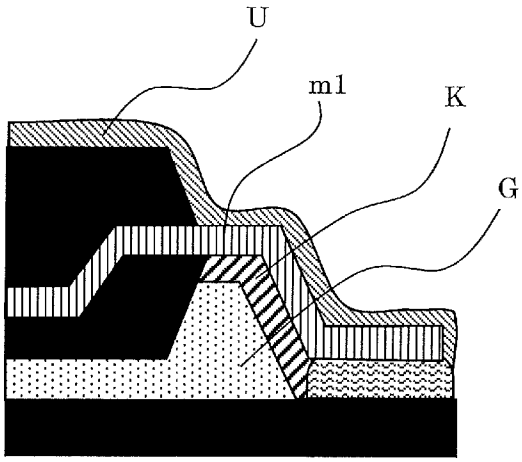


R1は、分岐鎖状ポリオレフィンジオール残基、又は、脂肪族ポリカーボネートジオール残基であり、

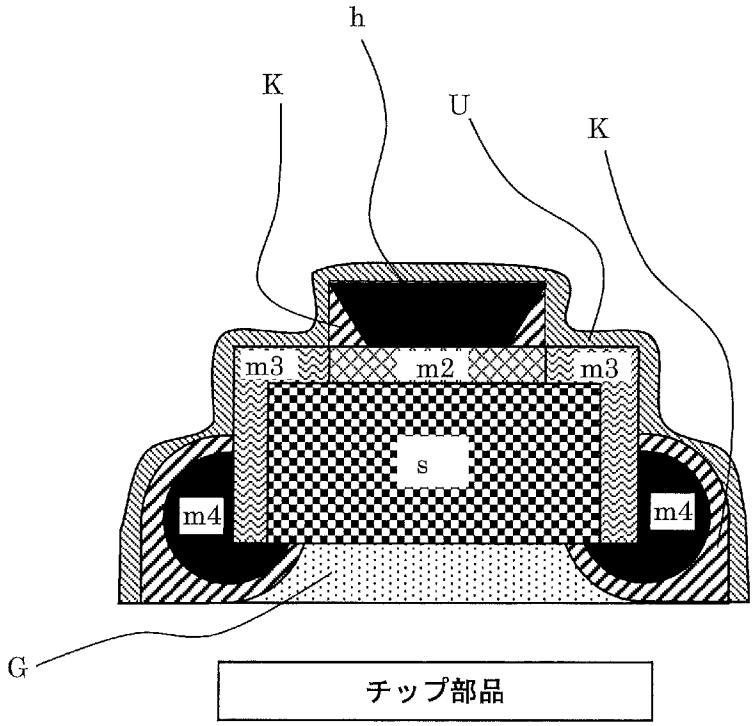
R2は、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート残基、又は、脂肪族モノオール残基であり、

nは、１以上３以下の整数である。

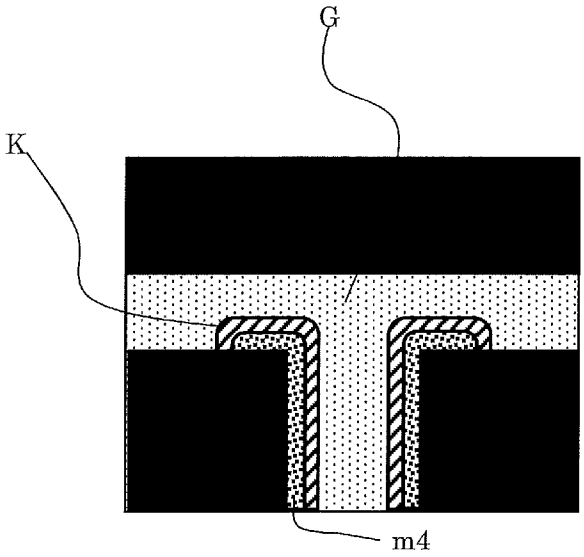
[図2A]



[図2B]

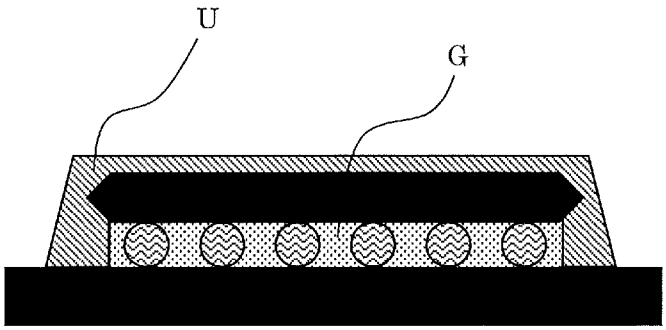


[図2C]



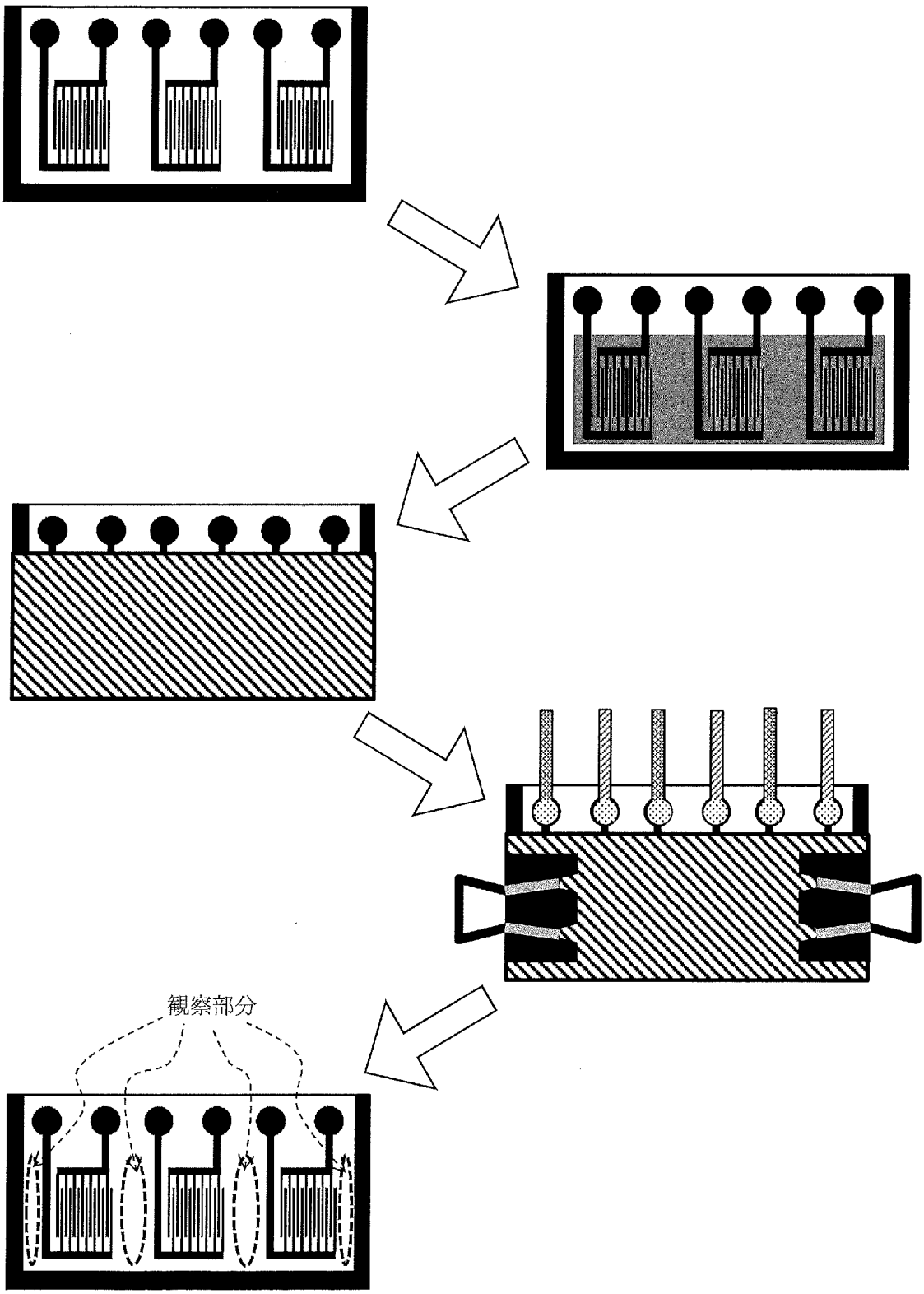
部品裏スルーホール

[図2D]



ＢＧＡアレイ

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/012547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 175/16(2006.01)i; ***C08F 290/06***(2006.01)i; ***C09D 4/02***(2006.01)i; ***C09D 7/63***(2018.01)i
FI: C09D175/16; C08F290/06; C09D4/02; C09D7/63

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)

C09D175/16; C08F290/06; C09D4/02; C09D7/63

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2011-514393 A (BASF SE) 06 May 2011 (2011-05-06) claims 1-2, 9-10, 12-15, paragraphs [0007]-[0010], [0067]-[0136], examples 1-6	1, 5, 7-8
Y		2-3, 5, 8
A		4, 6
Y	JP 2005-133050 A (HITACHI KASEI POLYMER CO., LTD.) 26 May 2005 (2005-05-26) claim 1, paragraphs [0002]-[0010], [0013]-[0020], [0037], [0047], examples 1-6	2-3, 5, 8
A	JP 2017-57251 A (SHOWA INK KOGYOSHO KK) 23 March 2017 (2017-03-23) claim 1, examples 1-16	1-8
A	JP 2003-137953 A (DAICEL UCB CO., LTD.) 14 May 2003 (2003-05-14) claim 1, example 6	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
14 May 2024	**28 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/012547

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2011-514393 A	06 May 2011	US 2011/0190412 A1 claims 1-2, 9-10, paragraphs [0007]-[0010], [0080]-[0157], examples 1-6 WO 2009/095282 A2 EP 2238178 A2 CN 101925616 A	
JP 2005-133050 A	26 May 2005	(Family: none)	
JP 2017-57251 A	23 March 2017	(Family: none)	
JP 2003-137953 A	14 May 2003	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/012547

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 175/16(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C09D 4/02(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i
FI: C09D175/16; C08F290/06; C09D4/02; C09D7/63

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））

C09D175/16; C08F290/06; C09D4/02; C09D7/63

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2011-514393 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 06.05.2011 (2011-05-06) 請求項１－２、９－１０、１２－１５、段落７－１０、６７－１３６、実施例１－６	1, 5, 7-8
Y		2-3, 5, 8
A		4, 6
Y	JP 2005-133050 A (日立化成ポリマー株式会社) 26.05.2005 (2005-05-26) 請求項１、段落２－１０、１３－２０、３７、４７、実施例１－６	2-3, 5, 8
A	JP 2017-57251 A (株式会社昭和インク工業所) 23.03.2017 (2017-03-23) 請求項１、実施例１－１６	1-8
A	JP 2003-137953 A (ダイセル・ユーシービー株式会社) 14.05.2003 (2003-05-14) 請求項１、実施例６	1-8

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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
"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	国際調査報告の発送日
14.05.2024	28.05.2024

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）

桜田　政美 4Z 3771

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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/JP2024/012547

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-514393 A	06.05.2011	US 2011/0190412 A1 claims 1-2, 9-10, paragraphs 7-10, 80-157, Examples 1-6 WO 2009/095282 A2 EP 2238178 A2 CN 101925616 A	
JP 2005-133050 A	26.05.2005	（ファミリーなし）	
JP 2017-57251 A	23.03.2017	（ファミリーなし）	
JP 2003-137953 A	14.05.2003	（ファミリーなし）	