

(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
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159387 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) H01L 21/56 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08F 292/00 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/006007
- (22) 国際出願日: 2018年2月20日(20.02.2018)
- (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 2017-040824 2017年3月3日(03.03.2017) JP
特願 2017-217528 2017年11月10日(10.11.2017) JP
- (71) 出願人: 日本ユピカ株式会社(JAPAN U-PICA COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町4-13 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小澤 雄一(OZAWA Yuichi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目3番3号 日本ユピカ株式会社内 Kanagawa (JP). 小山 智仁(OYAMA Tomohito); 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町4-13 マードレ松田ビル2F 日本ユピカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 坂野 博行 (SAKANO Hiroyuki); 〒2310013 神奈川県横浜市中区住吉町1-6 M・P・S 関内601号 Kanagawa (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, 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, 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,

(54) Title: CRYSTALLINE RADICAL-POLYMERIZABLE COMPOSITION FOR ELECTRIC/ELECTRONIC COMPONENT, MOLDED ELECTRIC/ELECTRONIC COMPONENT OBTAINED USING SAID COMPOSITION, AND PRODUCTION METHOD FOR SAID MOLDED ELECTRIC/ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物、当該組成物を使用した電気電子部品成形体、及び当該電気電子部品成形体の製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a crystalline radical-polymerizable composition which has excellent flowability and satisfactory handleability. [Solution] The crystalline radical-polymerizable composition for sealing electric/electronic components according to the present invention is characterized by comprising one or more crystalline radical-polymerizable compounds, an inorganic filler, a silane coupling agent, and a radical-polymerization initiator. A preferable embodiment of the crystalline radical-polymerizable composition for sealing electric/electronic components of the present invention is characterized in that the crystalline radical-polymerizable compounds comprise at least one compound selected from among unsaturated polyesters, epoxy (meth)acrylates, urethane (meth)acrylates, polyester (meth)acrylates, polyether (meth)acrylates, radical-polymerizable monomers, and radical-polymerizable multimers.

(57) 要約: 【課題】 本発明は、流動性に優れ、取扱い性が良好な結晶性ラジカル重合性組成物を提供することにある。【解決手段】 本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物は、結晶性ラジカル重合性化合物と、無機充填材と、シランカップリング剤と、ラジカル重合開始剤とを少なくとも含むことを特徴とする。また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物は、不飽和ポリエステル、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、ラジカル重合性単量体、ラジカル重合性多量体から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする。

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物、当該組成物を使用した電気電子部品成形体、及び当該電気電子部品成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物、前記組成物により封止されている電気電子部品封止体、電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物からなる粒状物、及び電気電子部品封止体の製造方法に関する。

[0002] また、本発明は、電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物、前記組成物により成形されてなる電気電子部品成形体、電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物からなる粒状物、及び電気電子部品成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0003] 自動車、電化製品に使用されている電気電子部品は埃、水分、衝撃等の外的要因から守るために金属、樹脂製材料で保護されている。金属による電気電子部品の封止は高い信頼性を有するが高価であるため、安価で生産性が良好な樹脂製材料による封止材に置き換わっている。また、金属による電気電子部品の封止を樹脂製封止材にすることにより、電気絶縁性を有することから封止された電気電子部品を小さくすることが可能となり、搭載される自動車、電化製品の設計自由度が向上する。また、電気電子部品は高温高湿環境下の過酷な条件で使用されることもあるため、樹脂製材料を使用する場合に、耐熱性に優れた熱硬化性樹脂が多く使用されている。

[0004] 最近では樹脂製基板や金属と密着性が良好であり、機械強度、流動性に優れた液状エポキシ樹脂が使用されている。

[0005] 自動車の電子制御化、更にはモバイル機器、情報家電の普及により半導体の使用量も大幅に増加しており、電気電子部品封止体の一つである半導体封

止の重要性も高まっている。半導体の封止に使用される半導体封止材はタブレット状のエポキシモルディングコンパウンド（EMC）が多くを占めている。EMCは高い生産性を有するトランスファー成形法で使用され、密着性や線膨張率等の物理的特性に優れていることから高い信頼性を確立しているが、冷凍保管、後硬化工程が必要であることから、使用方法の簡素化が求められている。

[0006] このようなことから、従来、封止用エポキシ樹脂組成物、電子装置、自動車及び電子装置の製造方法が知られている（例えば特許文献１）。また、半導体装置の製造方法とそれに使用される半導体封止用アクリル樹脂組成物が知られている（例えば特許文献２）。

[0007] また、自動車、電化製品に使用されている電気電子部品は電気電子部品から発する熱により電気電子機器の劣化が進む。そのため、金属による配線、及びアルミニウム等の金属ケースにより熱を効果的に分散している。金属ケースはオーバースペックな場合もあり、さらに、生産性、形状の自由度、絶縁性に対する要求もあるため、樹脂への代替が進んでいる。また、樹脂製材料を使用する場合に、熱伝導性を付与させるために大量の無機充填材を添加する必要があることから、樹脂粘度が低く、耐熱性に優れた熱硬化性樹脂が使用されている。

[0008] このようなことから、従来、熱伝導性樹脂組成物が知られている（例えば特許文献３）。また、不飽和ポリエステル樹脂組成物及び封入モータが知られている（例えば特許文献４）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献１：特開２０１４－１４８５８６号公報

特許文献２：特開２０１５－２２０４号公報

特許文献３：特許第６０４１１５７号公報

特許文献４：特許第５７２７６２８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 液状エポキシ樹脂を使用した封止成形は、圧縮成形、注型等の比較的生産性に乏しい方法により製造されている。そのため、生産性の高い製造方法が期待されている。
- [0011] 上記特許文献 1 において、封止用エポキシ樹脂組成物はトランスファー成形法で成形されている。トランスファー成形に使用するエポキシ樹脂組成物は冷凍保管した樹脂組成物を常温に戻す必要がある。エポキシ樹脂組成物を常温で保管すると流動性が大きく低下することや、成形時間中に完全硬化しないため、必要な成形品特性を得るために数時間の後硬化を行う等の課題がある。
- [0012] さらに特許文献 1 において、熱硬化性樹脂としてラジカル重合性化合物である、(メタ)アクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂の記載があるが、これらのラジカル重合性化合物の具体的な使用方法、実施例等の詳細な記述は一切ない。さらに、硬化剤はラジカル重合開始剤の記述がないため、(メタ)アクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂を使用してもラジカル重合性化合物を三次元架橋することが出来ない。そのため、特許文献 1 に記載されている硬化剤はエポキシ樹脂を三次元架橋できるものに限定されている。したがって、事実上、特許文献 1 は、エポキシ樹脂組成物の内容である。
- [0013] 上記特許文献 2 において、半導体封止用アクリル樹脂組成物は常温で液状である。常温で液状であるため、流動性は非常に良好であるが、アクリル樹脂組成物が常温で液状であることからべたつき、作業性、取扱い性が悪く、常温固形のペレット状、タブレット状に使用される汎用な成形機では取り扱うことが出来ない。また、注型による成形時には樹脂組成物内に気泡が残りやすいため、気泡の制御が難しい。また、液状の樹脂組成物は固体の樹脂組成物に比べて、無機充填材を使用する場合は充填剤が沈降しやすいため、均一な成形品が得られにくいという課題がある。
- [0014] そこで、本発明は、流動性に優れ、取扱い性が良好な結晶性ラジカル重合

性組成物を提供することにある。

[0015] また、上記特許文献3において、凹凸のある熱伝導性フィラーを使用しているため、熱伝導率が高い樹脂組成物である。一般的に熱伝導率が高い成形材料は熱伝導フィラーを大量に配合するため、流動性が低下することから成形性に劣り、用途が限定される。また、絶縁性を有し熱伝導率が高い材料は価格も高いことから、汎用性に乏しいため用途が限定される。

[0016] 上記特許文献4において、BMC（バルク・モールディング・コンパウンド）は専用の射出成形機が必要であるため、専用の成形機を準備する必要性がある。また、BMCは保存安定性に乏しいため、夏場にゲル化を起こす等の課題がある。

[0017] そこで、本発明は、熱伝導率に優れ、取扱い性が良好な結晶性ラジカル重合性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

[0018] 本発明者は、結晶性ラジカル重合性化合物を少なくとも含む組成物について種々の観点から多角的に検討を重ねた結果、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物を見出すに至った。

[0019] すなわち、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物は、結晶性ラジカル重合性化合物と、無機充填材と、シランカップリング剤と、ラジカル重合開始剤とを少なくとも含むことを特徴とする。

[0020] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物は、不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ラジカル重合性単量体、ラジカル重合性多量体から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする。

[0021] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物は、30～150℃の範囲で融点を示すことを特徴とする。

- [0022] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性組成物は、 23°C で固体であることを特徴とする。
- [0023] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性組成物の高化式フローテストによる熔融粘度は、測定温度 90°C 、ダイスの直径 0.5 mm で長さ 1.0 mm 、圧力 30 kgf/cm^2 において $7\sim1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、又は、圧力 1 kgf/cm^2 において $1\sim7\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする。
- [0024] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記無機充填材は、前記結晶性ラジカル重合性組成物全量に対して $50\sim95$ 重量%であることを特徴とする。
- [0025] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、ラジカル重合性化合物全量に対する結晶性ラジカル重合性化合物の割合は、 30 重量部以上であることを特徴とする。
- [0026] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物の重量平均分子量は、 $100\sim100000$ であることを特徴とする。
- [0027] また、本発明の電気電子部品封止体は、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物により封止されていることを特徴とする。
- [0028] また、本発明の粒状物は、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物からなることを特徴とする。
- [0029] また、本発明の電気電子部品封止体の製造方法は、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物からなる前記粒状物を射出成形法、トランスファー成形法によるインサート成形法により電気電子部品を封止する工程を有することを特徴とする。
- [0030] また、本発明者は、結晶性ラジカル重合性化合物を少なくとも含む組成物について種々の観点から多角的に検討を重ねた結果、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物を見出すに至った。

- [0031] すなわち、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物は、結晶性ラジカル重合性化合物と、無機充填材と、シランカップリング剤と、ラジカル重合開始剤とを少なくとも含むことを特徴とする。
- [0032] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物を成形した成形体の熱伝導率は、 $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であることを特徴とする。
- [0033] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物は、不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ラジカル重合性単量体、ラジカル重合性多量体から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする。
- [0034] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物は、 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で融点を示すことを特徴とする。
- [0035] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性組成物は、 23°C で固体であることを特徴とする。
- [0036] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記無機充填材は、前記結晶性ラジカル重合性組成物全量に対して $40 \sim 95$ 重量%であることを特徴とする。
- [0037] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、ラジカル重合性化合物全量に対する前記結晶性ラジカル重合性化合物の割合は、 25 重量部以上であることを特徴とする。
- [0038] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物の重量平均分子量は、 $70 \sim 100,000$ であることを特徴とする。
- [0039] また、本発明の電気電子部品成形体は、本発明の電気電子部品用結晶性ラ

ジカル重合性組成物により成形されていることを特徴とする。

[0040] また、本発明の電気電子部品成形体の好ましい実施態様において、前記成形体の熱伝導率は、 $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であることを特徴とする。

[0041] また、本発明の粒状物は、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物からなることを特徴とする。

[0042] また、本発明の電気電子部品成形体の製造方法は、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物からなる前記粒状物を、射出成形法、トランスファー成形法、圧縮成形法、又はホットメルト成形法のいずれかの方法により、電気電子部品成形体を成形する成形工程を有することを特徴とする。

発明の効果

[0043] 本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物によれば、取扱い性に優れた効果を奏する。更に、本発明の電気電子部品封止体の製造方法によれば、射出成形、トランスファー成形時の加熱溶融時に極めて粘度が低い結晶性ラジカル重合性組成物となることから電気電子部品封止体の封止に必要な流動性を確保できるという有利な効果を奏する。

[0044] また、本発明により電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物により封止されている電気電子部品封止体を提供することができる。

[0045] さらに、本発明により電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物からなる粒状物、粉末、タブレットをインサート成形法により電気電子部品を封止する工程を有する電気電子部品封止体の製造方法を提供することができる。

[0046] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物によれば、熱伝導性、取扱い性に優れた効果を奏する。更に、本発明の電気電子部品の製造方法によれば、射出成形、トランスファー成形時の加熱溶融時に粘度が低いラジカル重合性組成物となることから電気電子部品成形時に必要な流動性を確保できるという有利な効果を奏する。また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物により成形される電気電子部品成形体を提供することができる。

[0047] さらに、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物からなる粒状物、粉末、タブレットを用いて、電気電子部品成形体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0048] まず、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の一実施態様について説明すると以下の通りである。

[0049] 本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物は、結晶性ラジカル重合性化合物と、無機充填材と、シランカップリング剤と、ラジカル重合開始剤とを少なくとも含むことを特徴とする。これは、結晶性ラジカル重合性組成物の使用により、後述する実施例に示されているように、流動性に優れ、取扱いに優れる重合性組成物を実現可能であるからである。なお、本明細書中において電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物を、結晶性ラジカル重合性組成物と称することがある。

[0050] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物は、不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ラジカル重合性単量体、ラジカル重合性多量体から選ばれる１種以上を含むことを特徴とする。

[0051] 結晶性を省略しているが、具体的には、前記結晶性ラジカル重合性化合物が、結晶性不飽和ポリエステル、結晶性エポキシ（メタ）アクリレート、結晶性ウレタン（メタ）アクリレート、結晶性ポリエステル（メタ）アクリレート、結晶性ポリエーテル（メタ）アクリレート、結晶性ラジカル重合性単量体、結晶性ラジカル重合性多量体から選ばれる１種以上を含むことができる。これらの重合性化合物を使用すると機械特性、取扱い性が良好となる（以下でも、結晶性を省略する場合がある。）。

[0052] なお、本明細書において、結晶性化合物とはガラス転移点と融点を有する化合物とすることができる。これらの温度はDSC（示差走査熱量計）、TGDT

A（示差熱重量同時測定装置）等の熱分析装置により確認できる。本発明における結晶性化合物は熱分析装置により融点を確認できる化合物とすることができる。

[0053] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物は、作業性、成形性という観点から、前記結晶性ラジカル重合性化合物の融点が30～150℃であり、より好ましくは30～120℃であり、さらに好ましくは30～100℃の範囲で融点を示すことを特徴とする。融点が30℃未満の結晶性ラジカル重合性化合物、または融点が150℃より高い結晶性ラジカル重合性化合物を使用した場合に比較して、30～150℃の範囲で融点を示す結晶性ラジカル重合性化合物を使用すると、より良好な取扱い性を実現可能であるためである。結晶性ラジカル重合性化合物の融点が上記範囲よりも低い場合は、常温で液体になりやすいため、結晶性ラジカル重合性組成物が固体を維持しにくくなる虞がある。結晶性ラジカル重合性化合物の融点が上記範囲よりも高い場合は、金型の成形温度と近接するため、流動開始から硬化までの時間が短くなり、成形不良が発生する虞がある。

[0054] また、融点が30℃未満の結晶性ラジカル重合性化合物のみを使用した場合は、23℃で固体の結晶性ラジカル重合性組成物になりにくい傾向がある。一方、融点が150℃より高い結晶性ラジカル重合性化合物のみを使用した場合は、射出成形法において、シリンダー内で結晶性ラジカル重合性組成物を可塑化する際に、シリンダー温度と金型の温度が近接しているため、シリンダー内で安定性に乏しい傾向がある。

[0055] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性組成物は、結晶性ラジカル重合性化合物の取扱い性という観点から、23℃で固体であることを特徴とする。上記範囲としたのは、結晶性ラジカル重合性組成物の製造・成形・輸送環境下において組成物の形状が変化しないため、汎用の製造設備・条件で連続生産が可能となるためである。なお、固体とは外力によって容易に形及

び体積が変化しないものとすることができる。

[0056] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、流動性という観点から、前記結晶性ラジカル重合性組成物の高化式フローテストによる溶融粘度が測定温度 90℃、ダイスの直径 0.5 mm で長さ 1.0 mm、圧力 30 kgf/cm² において 7~1000 Pa·s、又は、圧力 1 kgf/cm² において 1~7 Pa·s であり、より好ましくは 1~100 Pa·s の範囲とすることができる。結晶性ラジカル重合性組成物の溶融粘度が上記範囲よりも低い場合は薄いバリが多く発生してバリが金型からはがれにくくなり、さらに、金型の隙間に組成物が入り込むため連続成形が困難となり、溶融粘度が上記範囲よりも高い場合は成形時に充填性が悪く、製品が得られなくなる虞がある。

[0057] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、製品品質という観点から、前記無機充填材が、前記結晶性ラジカル重合性組成物全量に対して 50~95 重量%であり、より好ましくは 55~93 重量%であり、さらに好ましくは 60~90 重量%とすることができる。上記範囲としたのは、無機充填材の量が上記範囲より少ない場合は収縮率が大きく成形品が変形し、前記範囲よりも多い場合は成形時の溶融粘度が高くインサート物に負荷がかかり、インサート物が損傷する虞があるためである。

[0058] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、固体を維持する観点から、ラジカル重合性化合物全量に対する結晶性ラジカル重合性化合物の割合が、30 重量部以上であり、より好ましくは、40 重量部以上、更に好ましくは、50 重量部以上とすることができる。上記範囲としたのは、結晶性ラジカル重合性化合物の割合が上記範囲よりも少ない場合は、固体になりにくくなる虞があるためである。なお、ラジカル重合性化合物には、結晶性ラジカル重合性化合物、及び非晶性ラジカル重合性化合物を含むことができ、ここでは、これらのラジカル重合性化合物の全量に対して結晶性ラジカル重合性化合物の割合の好ましい態様

の一例を規定している。

[0059] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、結晶性ラジカル重合性組成物の品質管理という観点から、前記結晶性ラジカル重合性化合物の重量平均分子量が、100～100000であり、より好ましくは100～50000であり、さらに好ましくは150～30000とすることができる。上記範囲としたのは、結晶性ラジカル重合性化合物の重量平均分子量が前記範囲よりも小さい場合は結晶性ラジカル重合性組成物が固体になりにくく、上記範囲よりも大きい場合は結晶性ラジカル重合性組成物の分子量が高精度に制御できないため、化合物特性、組成物特性が変動する虞があるためである。

[0060] また、本発明の電気電子部品封止体は、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物により封止されていることを特徴とする。

[0061] また、本発明の粒状物は、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物からなることを特徴とする。粒状物としているが、本発明は、粒状物のほか、粉末、タブレット等でもよい。すなわち、粒状物以外の場合には、本発明の粉末、タブレット等は、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物からなることができる。

[0062] また、本発明の電気電子部品封止体の製造方法は、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物からなる前記粒状物を射出成形法、トランスファー成形法によるインサート成形法により電気電子部品を封止する工程を有することを特徴とする。

[0063] 電気電子部品用封止体はインサート物を含んだ封止体である。電気電子部品用封止体はコンデンサー、集積回路等が基板に接合されており、それらを一体で覆うような成形体である。基板に接合された電気電子部品は、高粘度な成形材料を用いた射出成形やトランスファー成形等の流動圧力より電気電子部品の損傷を起こす虞がある。なお、本発明において、電気電子部品には、いわゆる電気電子部品のほか、半導体等を含むことができる。従って、これらの電気電子部品用封止体は半導体封止体にも使用することが可能である。

。要するに、本発明の組成物は、取り扱い性、流動性等が要求される封止体に広く適用することができる。

[0064] 溶融粘度が低く流動性が良好な組成物は常温でも組成物が柔らかいため、取扱い性に不具合が生じる虞がある。また、柔らかい組成物が塊状となり、射出成形法ではホッパー内で組成物の融着が発生、トランスファー成形法では事前に成形したタブレットが融着、さらには形状変化が発生してトランスファー成形機内のタブレット挿入孔に入らなくなる不具合が発生する虞がある。本発明は流動性と取扱い性を両立することで高い生産性を有する優れた効果を奏する。

[0065] <不飽和ポリエステルの製造方法>

本発明に使用される不飽和ポリエステルは、一例において、例えば、不飽和多塩基酸、飽和多塩基酸及びグリコール類を公知の脱水縮合反応によりせしめ、通常、 $2 \sim 40 \text{ mg-KOH/g}$ の酸価を有することができる。不飽和ポリエステルの製造において、不飽和多塩基酸、飽和多塩基酸の酸成分の選択や組合せ、及びグリコール類の選択や組合せ、それらの配合割合等を適宜選択することにより結晶性を有する不飽和ポリエステルとすることができる。

[0066] 不飽和多塩基酸類は、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、グルタコン酸等を挙げることができる。

[0067] 飽和多塩基酸類は、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ヘット酸、テトラブロム無水フタル酸等を挙げることができる。

[0068] グリコール類は、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール

ル、1, 8-オクタンジオール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAプロピレンオキシド化合物、シクロヘキサンジメタノール、ジブロムネオペンチルグリコール等を挙げることができる。

[0069] 本発明においては、結晶性不飽和ポリエステルの中でも、不飽和多塩基酸としてフマル酸、飽和多塩基酸としてイソフタル酸やテレフタル酸が使用され、グリコールとして主成分にエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、シクロヘキサンジメタノールを使用した不飽和ポリエステルが好適である。

[0070] <エポキシ（メタ）アクリレートの製造方法>

本発明に使用されるエポキシ（メタ）アクリレートは、それ自体公知の方法で製造することが出来る。公知の禁止剤、公知のエステル化触媒の存在下又は非存在下、不活性ガス気流中又は空気雰囲気下にてエポキシ樹脂、及び不飽和一塩基酸を適宜選択することにより結晶性を有するエポキシ（メタ）エポキシアクリレートとすることが出来る。必要に応じて反応系の溶融粘度を下げる目的で他のラジカル重合性単量体や有機溶剤を入れて反応させることが出来る。

[0071] 本発明におけるエポキシ（メタ）アクリレートは、一例として、例えば、1分子中に2個以上のグリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂にアクリル酸またはメタクリル酸を付加反応させて得られる分子末端にアクリレートまたはメタクリレートの二重結合を有するエポキシ（メタ）アクリレートとすることができる。エポキシ（メタ）アクリレートをラジカル重合性単量体及び／又はラジカル重合性多量体に溶解したエポキシ（メタ）アクリレート樹脂でもよい。上記1分子中に2個以上のグリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等、あるいはこれらの誘導体からのビスフェノール型エポキシ樹脂、

ビキシレノールおよびその誘導体からのビキシレノール型エポキシ樹脂、ビフェノールおよびその誘導体からのビフェノール型エポキシ樹脂、あるいはナフタレンおよびその誘導体からのナフタレン型エポキシ樹脂、さらにはノボラック型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂が挙げられ、これらは単独で、または2種以上を混合して使用することができる。エポキシ樹脂の分子量の目安になるエポキシ当量は174～2000 eq/gのものが好ましい。

[0072] <ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法>

また本発明におけるウレタン（メタ）アクリレートは、一例として、例えば、一分子中に2個以上の水酸基を有するポリアルコールおよび／またはポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとジイソシアネートとを反応させた分子末端のイソシアネート、および／または一分子中に1個以上のイソシアネートにアルコール性水酸基と1個以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有する化合物を反応させるか、または先ずアルコール性水酸基と1個以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有する化合物とジイソシアネートとをイソシアネート基が残るように反応させ、残ったイソシアネート基と一分子中に2個以上の水酸基を有するポリアルコールおよび／またはポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとを反応させて得られる分子末端にアクリレートまたはメタクリレートの二重結合を有するウレタンアクリレートとすることができる。ウレタン（メタ）アクリレートの製造において、イソシアネートと、ポリアルコールおよび／またはポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールの組み合わせ、及びアルコール性水酸基と1個以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有する化合物を適宜選択する事により結晶性を有するウレタン（メタ）エポキシアクリレートとすることが出来る。ウレタンアクリレート、またはウレタンメタクリレートを、スチレン、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのラジカル重合性単量体及び／又はラジカル重合性多量体に溶解したウレタン（メタ）アクリレート樹脂でもよい。これらは単独で、または2種以上の混合物で使用することができる。

[0073] 上記アルコール性水酸基と1個以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有する化合物には、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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等を用いることができる。

[0074] また、上記一分子中に2個以上の水酸基を有するポリアルコールには、例えば、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等を、上記一分子中に2個以上の水酸基を有するポリエステルポリオールには、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等のポリアルコールと、アジピン酸、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の多塩基酸との脱水縮合反応から得られる分子量1000～2000の飽和ポリエステルポリオールを、上記一分子中に2個以上の水酸基を有するポリエーテルポリオールには、エチレンオキシド或いはプロピレンオキシドの開環反応により得られる分子量300～2000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール類又は、カプロラクトンの開環反応で得られるポリカプロラクトン等を、単独或いは2種類以上を併用して使用することができる。

[0075] 上記一分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、芳

香族及び／又は脂肪族ポリイソシアネート化合物が用いられ、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、2官能イソシアネート化合物が3量化されたイソシアヌレート環を有する3官能イソシアネート、市販されているポリオールで変性されたイソシアネートプレポリマー等を挙げることができる。これらを単独或いは2種類以上を混合して用いることができる。

[0076] <ポリエステル（メタ）アクリレートの製造方法>

また本発明におけるポリエステル（メタ）アクリレートは、一例として、例えば、ポリエステルポリオールとアクリル酸あるいはメタクリル酸とのエステル化、あるいは酸末端ポリエステルとグリシジル基を有するアクリレートまたはメタクリレートとの反応により得られる分子末端にアクリレートまたはメタクリレートの二重結合を有するポリエステルアクリレート、またはポリエステルメタクリレートとすることができる。ポリエステル（メタ）アクリレートの製造において、ポリエステルポリオールとアクリル酸あるいはメタクリル酸、あるいは酸末端ポリエステルとグリシジル基を有するアクリレートまたはメタクリレートを適宜選択する事により結晶性を有するポリエステル（メタ）アクリレートとすることが出来る。ポリエステルアクリレート、またはポリエステルメタクリレートを例えばスチレン、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのラジカル重合性単量体及び／又はラジカル重合性多量体に溶解したポリエステルアクリレート樹脂、またはポリエステルメタクリレート樹脂でもよい。これらは単独で、または2種以上の混合物で使用する事ができる。

[0077] <ポリエーテル（メタ）アクリレートの製造方法>

また、本発明におけるポリエーテル（メタ）アクリレートは、一例として、例えば、ポリエーテルポリオールとアクリル酸あるいはメタクリル酸とのエステル化、あるいは酸末端ポリエーテルとグリシジル基を有するアクリレ

ートまたはメタクリレートとの反応により得られる分子末端にアクリレートまたはメタクリレートの二重結合を有するポリエーテルアクリレート、またはポリエーテルメタクリレートとすることができる。ポリエーテル（メタ）アクリレートの製造において、ポリエーテルポリオールとアクリル酸あるいはメタクリル酸、あるいは酸末端ポリエステルとグリシジル基を有するアクリレートまたはメタクリレートを適宜選択する事により結晶性を有するポリエステル（メタ）アクリレートとすることが出来る。ポリエーテルアクリレート、またはポリエーテルメタクリレートを例えばスチレン、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのラジカル重合性単量体及び／又はラジカル重合性多量体に溶解したポリエーテルアクリレート樹脂、またはポリエーテルメタクリレート樹脂でもよい。これらは単独で、または2種以上の混合物で使用する事ができる。

[0078] また、好ましい態様において、本発明における30～150℃で固体の結晶性ラジカル重合性単量体は、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート（融点約50℃）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（融点35～53℃）、メトキシポリエチレングリコー（メタ）アクリレート（融点33～40℃）、ベヘニルアクリレート（融点46℃）、テトラメチルピペリニジルメタクリレート（融点56～60℃）、トリメタリルイソシアヌレート（融点83～87℃）、ダイアセトンアクリルアミド（融点約56℃）、イタコン酸ジメチルエステル（融点36℃）、ステアリン酸ビニル（融点36℃）、N-ビニルカルバゾール（融点67℃）、N-メチロールアクリルアミド（融点71～75℃）、アクリルアミド（融点84℃）、トリレンジアリルカルバメート（融点85～110℃）、マレイミド（融点93℃）、アセナフチレン（融点95℃）等から選ばれる1種以上を含むことができる。これらの結晶性ラジカル重合性化合物を使用すると取扱い性が良好となる。

[0079] 本発明におけるラジカル重合性単量体は本目的を損なわない範囲において常温にて液体のラジカル重合性単量体を使用することが出来る。例えば、ビ

ニル基を有するスチレンモノマー、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロルスチレンなどのビニル芳香族化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、ベオバモノマー（シェル化学社製）などのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。

[0080] また、トリアリルシアヌレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジアリルテトラブロムフタレート、フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、アリル基を有するジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレートなどの2官能以上のラジカル重合性単量体を用いることができる。これらのラジカル重合性単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0081] 本発明におけるラジカル重合性多量体は、ジアリルフタレートプレポリマー、タイクプレポリマー、エポキシプレポリマー、ウレタンプレポリマー、アクリレートプレポリマーを用いることができる。これらのラジカル重合性多量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0082] 本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物において、無機充填材を配合することができる。該無機充填材は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、マイカ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素が挙げられるが、これらのうち、流動性の観点からシリカが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0083] 前記無機充填材としては、平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 50\mu\text{m}$ のものを使用することができる。上記平均粒子径を有する無機充填材を使用することにより、成形時の流動性、強度に優れた電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物とすることができる。

- [0084] 本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物において、無機充填材、強化材と密着する各種添加剤、例えば、極性基を有する（メタ）アクリレート化合物やカップリング剤を配合することが出来る。
- [0085] 極性基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、特に限定されないが、例えば、炭素、水素以外の原子を含む置換基がエステル結合する（メタ）アクリレート化合物が挙げられ、置換基としては、水酸基、エポキシ基、グリシジルエーテル基、テトラヒドロフルフリル基、イソシアネート基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、リン酸エステル基、ラクトン基、オキセタン基、テトラヒドロピラニル基、アミノ基等を挙げることができる。カップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、シラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等を用いることができ、シランカップリング剤としては、例えば、エポキシシラン系、アミノシラン系、カチオニックシラン系、ビニルシラン系、アクリルシラン系、メルカプトシラン系、およびこれらの複合系等を用いることができる。
- [0086] これらのうち、強度向上の観点からアクリルシラン系カップリング剤が好ましい。その他、本発明の目的を損なわない限り、いかなる添加剤も使用できる。
- [0087] 本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物においては、ラジカル重合開始剤として、通常不飽和ポリエステル樹脂組成物、ラジカル重合性組成物に用いられる加熱分解型の有機過酸化物や重合禁止剤を用いることができる。
- [0088] 有機過酸化物としては、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、1,1-ジ（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、1,1-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキソクトエート、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0089] これらの中でも、成形条件、貯蔵安定性という観点から、10時間半減期温度が100℃以上の有機過酸化物を用いることが好ましく、具体的にはジクミルパーオキサイドを好適に用いることができる。

[0090] 重合禁止剤としてはヒドロキノン、モノメチルエーテルヒドロキノン、トルヒドロキノン、ジ-*t*-4-メチルフェノール、モノメチルエーテルヒドロキノン、フェノチアジン、*t*-ブチルカテコール、パラベンゾキノン、ピロガロール等のキノン類、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン等のフェノール系化合物、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-カルボキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等のピペリジン-1-オキシル類を挙げることができる。これらを使用することにより成形時の充填途中における増粘を抑制し、低熔融粘度なラジカル重合性組成物にすることが出来る。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0091] 本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物においては、強化材を配合することができる。強化材を用いることにより、優れた強度特性、寸法安定性を有する電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物とすることができる。

[0092] 本発明に用いられる強化材としては通常、BMC（バルク・モールディング・コンパウンド）、SMC（シート・モールディング・コンパウンド）等の繊維強化プラスチックに使用されているガラス繊維が用いられるが、ガラス繊維に限定されずそれ以外のものも用いることができる。

[0093] ガラス繊維としては、珪酸ガラス、ホウ珪酸ガラスを原料とするEガラス（電気用無アルカリガラス）、Cガラス（化学用含アルカリガラス）、Aガ

ラス（耐酸用ガラス）、Sガラス（高強度ガラス）等のガラス繊維を挙げることができ、これらを長繊維（ロービング）、短繊維（チョップドストランド）、ミルドファイバーとしたものを用いることができる。さらに、これらのガラス繊維は表面処理を施したものを用いることもできる。

[0094] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物においては、組成物の流動性や、封止材としたときの特性を阻害しない範囲において、他の無機充填材を適宜配合することができる。

[0095] これらのものとしては、酸化物及びその水和物、無機発泡粒子、シリカバルーン等の中空粒子等を挙げることができる。

[0096] 本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物においては、離型剤を用いることができる。離型剤としては、一般に熱硬化性樹脂に用いられる脂肪酸系、脂肪酸金属塩系、鉱物系等のワックス類を用いることができ、特に、耐熱変色性に優れた脂肪酸系、脂肪酸金属塩系、及びワックス類を好適に用いることができる。

[0097] これらの離型剤としては、具体的にはステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、パラフィンワックス等を挙げることができる。これらの離型剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0098] 離型剤は、必要に応じて金型に噴霧したり、塗布するタイプの離型剤、離型剤を配合した成形材料等の外部離型剤を使用することもできる。

[0099] 本発明においては、これらの配合成分以外に、結晶性ラジカル重合性組成物の硬化条件を調整するための硬化触媒、重合禁止剤、着色剤、増粘剤、湿潤分散剤、表面調整剤、減粘剤、流動改質剤、その他有機系添加剤、無機系添加剤等を必要に応じて適宜配合することができる。

[0100] <結晶性ラジカル重合性組成物の製造方法>

本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物は、各成分を配合して、ミキサー、ブレンダー等を用いて十分均一に混合した後、加熱加圧可能な混練機、押し出し機等にて調製し、造粒して製造することができる。

[0101] また、本発明の粒状物、粉末、タブレットは、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物からなることを特徴とする。本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物よりなる粒状物は、ペレット状であっても良い。

[0102] また、本発明の電気電子部品封止体は、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物よりなる粒状物、粉末、タブレットを成形して封止することを特徴とする。電気電子部品封止体は、常法により、種々の熱硬化性組成物の成形方法により成形することができる。

[0103] また、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物は、乾式で、かつ熔融時の熱安定性が良好なため、成形方法として、射出成形法、射出圧縮成形法、トランスファー成形法、圧縮成形法等の熔融加熱成形法を好適に用いることができる。

[0104] これらの中でも射出成形機を用いた射出成形法、トランスファー成形機を用いたトランスファー成形法が特に好適であり、射出成形法により成形時間をより短く、トランスファー成形法により一度に多くの成形体を成形でき複雑な形状の電気電子部品封止体を製造することができる。

[0105] <電気電子部品封止体および電気電子部品封止体の製造方法>

本発明の電気電子部品封止体は、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物を用いてインサート成形法により電気電子部品を封止することにより製造することができる。ここで、本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物は、結晶性ラジカル重合性組成物を構成する全成分が別途あらかじめ加熱混練されたものであっても、構成成分の一部または全部が金型注入直前に混合され加熱混練されたものであってもよい。

[0106] 金型注入の際の結晶性ラジカル重合性組成物温度および圧力は特に限定されないが、射出成形機を用いた場合は、結晶性ラジカル重合性組成物温度60～130℃、金型温度130～190℃、かつ結晶性ラジカル重合性組成物圧力0.1～10MPa、トランスファー成形機では金型温度130～190℃、かつ結晶性ラジカル重合性組成物圧力0.1～10MPaとすると

電気電子部品へのダメージが少なくなり好ましい。

[0107] 次に、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の一例について説明すると以下のようなものである。

[0108] 本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物は、結晶性ラジカル重合性化合物と、無機充填材と、シランカップリング剤と、ラジカル重合開始剤とを少なくとも含むことを特徴とする。これは、結晶性ラジカル重合性組成物の使用により、後述する実施例に示されているように、熱伝導性、取扱いに優れる重合性組成物を実現可能であるからである。なお、本明細書中において電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物を、結晶性ラジカル重合性組成物と称することがある。

[0109] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物を成形した成形体の熱伝導率は $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であることを特徴とする。上記範囲としたのは、放熱性という観点から、 $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 未満であると熱伝導率が低く、電気電子部品が蓄熱して動作不良を起こす虞があるためである。従来においては、熱伝導性を上げるため、一般に凹凸のある熱伝導性フィラーを使用していたが、熱伝導率が高い成形材料は熱伝導フィラーを大量に配合するため、流動性が低下することから用途が限定され、かつ価格も高い傾向にある問題があった。しかしながら、本発明によれば、十分に高い熱伝導性を得られ、かつ、流動性もよく、取り扱い性に優れることが判明した。

[0110] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物は、不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ラジカル重合性単量体、ラジカル重合性多量体から選ばれる 1 種以上を含むことができる。

[0111] 結晶性を省略しているが、具体的には、前記結晶性ラジカル重合性化合物が、結晶性不飽和ポリエステル、結晶性エポキシ（メタ）アクリレート、結

晶性ウレタン（メタ）アクリレート、結晶性ポリエステル（メタ）アクリレート、結晶性ポリエーテル（メタ）アクリレート、結晶性ラジカル重合性単量体、結晶性ラジカル重合性多量体から選ばれる１種以上を含むことができる。これらの重合性化合物を使用すると機械特性、取扱い性が良好となる（以下でも、結晶性を省略する場合がある。）。

[0112] なお、本明細書において、前記結晶性ラジカル重合性化合物を含め、結晶性化合物とはガラス転移点と融点を有する化合物とすることができる。これらの温度はDSC（示差走査熱量計）、TGDTA（示差熱重量同時測定装置）等の熱分析装置により確認できる。本発明における結晶性化合物は熱分析装置により融点を確認できる化合物とすることができる。

[0113] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性化合物は、作業性、成形性という観点から、前記結晶性ラジカル重合性化合物の融点が30～150℃であり、より好ましくは30～120℃である範囲で融点を示すことが好ましい。融点が30℃未満の結晶性ラジカル重合性化合物、または融点が150℃より高い結晶性ラジカル重合性化合物を使用した場合に比較して、30～150℃の範囲で融点を示す結晶性ラジカル重合性化合物を使用すると、より良好な取扱い性を実現可能であるためである。結晶性ラジカル重合性化合物の融点が上記範囲よりも低い場合は、常温で液体になりやすいため、結晶性ラジカル重合性組成物が固体を維持しにくくなる虞がある。結晶性ラジカル重合性化合物の融点が上記範囲よりも高い場合は、金型の成形温度と近接するため、流動開始から硬化までの時間が短くなり、成形不良が発生する虞がある。

[0114] また、融点が30℃未満の結晶性ラジカル重合性化合物のみを使用した場合は、23℃で固体の結晶性ラジカル重合性組成物になりにくい傾向がある。一方、融点が150℃より高い結晶性ラジカル重合性化合物のみを使用した場合は、射出成形法において、シリンダー内で結晶性ラジカル重合性組成物を可塑化する際に、シリンダー温度と金型の温度が近接しているため、シ

リンダー内硬化反応が進行する虞があり、安定性に乏しい傾向がある。

[0115] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、前記結晶性ラジカル重合性組成物は、結晶性ラジカル重合性化合物の取扱い性という観点から、23℃で固体であることが好ましい。上記範囲としたのは、結晶性ラジカル重合性組成物の製造・成形・輸送環境下において組成物の形状が変化しないため、汎用の製造設備・条件で連続生産が可能となるためである。なお、固体とは外力によって容易に形及び体積が変化しないものとすることができる。

[0116] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、製品品質という観点から、前記無機充填材が、前記結晶性ラジカル重合性組成物全量に対して40～95重量%であり、より好ましくは50～93重量%であり、さらに好ましくは60～90重量%とすることができる。上記範囲としたのは、無機充填材の量が上記範囲より少ない場合は収縮率が大きく成形品が変形し、前記範囲よりも多い場合は成形時の熔融粘度が高く未充填や、成形品の一部にガス焼けが発生して炭化する虞があるためである。

[0117] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実施態様において、固体を維持する観点から、ラジカル重合性化合物全量に対する前記結晶性ラジカル重合性化合物の割合が、25重量部以上であり、より好ましくは、30重量部以上、更に好ましくは、35重量部以上とすることができる。上記範囲としたのは、結晶性ラジカル重合性化合物の割合が上記範囲よりも少ない場合は、固体になりにくくなる虞があるためである。本発明の組成物の場合には、高粘度にすることが可能になるため、ある程度自由度を増すことができる。なお、ラジカル重合性化合物には、結晶性ラジカル重合性化合物、及び非晶性ラジカル重合性化合物を含むことができ、ここでは、これらのラジカル重合性化合物の全量に対して結晶性ラジカル重合性化合物の割合の好ましい態様の一例を規定している。

[0118] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物の好ましい実

施態様において、結晶性ラジカル重合性組成物の品質管理という観点から、前記結晶性ラジカル重合性化合物の重量平均分子量が、70～100,000であり、より好ましくは100～50,000であり、さらに好ましくは150～30,000とすることができる。上記範囲としたのは、結晶性ラジカル重合性化合物の重量平均分子量が前記範囲よりも小さい場合は結晶性ラジカル重合性組成物が固体になりにくくなる虞や、上記範囲よりも大きい場合は結晶性ラジカル重合性組成物の分子量が高精度に制御できないため、化合物特性、組成物特性が変動する虞があるためである。

[0119] また、本発明の電気電子部品成形体の好ましい実施態様において、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物により成形されている。

[0120] また、本発明の電気電子部品成形体の好ましい実施態様において、前記成形体の熱伝導率は、1.0W/m・K以上である。上記範囲としたのは、放熱性という観点から、1.0W/m・K未満であると熱伝導率が低く、電気電子部品が蓄熱して動作不良を起こす虞があるためである。

[0121] また、本発明の粒状物の好ましい実施態様において、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物からなる。粒状物としているが、本発明は、粒状物のほか、粉末、タブレット、ペレット等でもよい。すなわち、粒状物以外の場合には、本発明の粉末、タブレット、ペレット等は、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物からなることができる。

[0122] また、本発明の電気電子部品成形体の製造方法の好ましい実施態様において、本発明の前記電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物からなる前記粒状物を射出成形法、トランスファー成形法、圧縮成形法、ホットメルト成形法により電気電子部品成形体の成形工程を有する。射出成形法により短時間に生産でき、トランスファー成形法により一度に大量の製品を得ることが出来る。

[0123] 本発明の電気電子部品成形体は、インサート物を含むことができる。電気電子部品成形体は、電気電子部品のケース、電気電子部品の金属、及び／またはコイルのインサート成形体とすることができる。高粘度な成形材料を用

いた射出成形やトランスファー成形等の流動圧力より電気電子部品の損傷を起こす虞がある。なお、本発明において、電気電子部品には、いわゆる電気電子部品のほか、半導体等を含むことができる。従って、これらの電気電子部品成形体は半導体封止体にも使用することが可能である。要するに、本発明の組成物は、高熱伝導性、取り扱い性等が要求される成形体に広く適用することができる。

[0124] 溶融粘度が低く流動性が良好な組成物は常温でも組成物が柔らかいため、取り扱い性に不具合が生じる虞がある。また、柔らかい組成物が塊状となり、射出成形法ではホッパー内で組成物の融着が発生、トランスファー成形法では事前に成形したタブレットが融着、さらには形状変化が発生してトランスファー成形機内のタブレット挿入孔に入らなくなる不具合が発生する虞がある。本発明は流動性と取り扱い性を両立することで高い生産性を有する優れた効果を奏する。

[0125] <不飽和ポリエステルの製造方法>

本発明に使用される不飽和ポリエステルは、一例において、例えば、不飽和多塩基酸、飽和多塩基酸及びグリコール類を公知の脱水縮合反応によりせしめ、通常、 $2 \sim 40 \text{ mg-KOH/g}$ の酸価を有することができる。不飽和ポリエステルの製造において、不飽和多塩基酸、飽和多塩基酸の酸成分の選択や組合せ、及びグリコール類の選択や組合せ、それらの配合割合等を適宜選択することにより結晶性を有する不飽和ポリエステルとすることができる。

[0126] 不飽和多塩基酸類は、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、グルタコン酸等を挙げることができる。

[0127] 飽和多塩基酸類は、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ

無水フタル酸、ヘット酸、テトラブロム無水フタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。

[0128] グリコール類は、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAプロピレンオキシド化合物、シクロヘキサンジメタノール、ジブロムネオペンチルグリコール、イソソルビド、イソマニド、トリシクロデカンジメタノール等を挙げることができる。

[0129] 本発明においては、結晶性不飽和ポリエステルの中でも、不飽和多塩基酸としてフマル酸、飽和多塩基酸としてイソフタル酸やテレフタル酸が使用され、グリコールとして主成分にエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを使用した不飽和ポリエステルが好適である。

[0130] <エポキシ（メタ）アクリレートの製造方法>

本発明に使用されるエポキシ（メタ）アクリレートは、それ自体公知の方法で製造することが出来る。公知の禁止剤、公知のエステル化触媒の存在下又は非存在下、不活性ガス気流中又は空気雰囲気下にてエポキシ樹脂、及び不飽和一塩基酸を適宜選択することにより結晶性を有するエポキシ（メタ）エポキシアクリレートとすることが出来る。必要に応じて反応系の溶融粘度を下げる目的で他のラジカル重合性単量体や有機溶剤を入れて反応させることが出来る。

[0131] 本発明におけるエポキシ（メタ）アクリレートは、一例として、例えば、1分子中に2個以上のグリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂にアクリ

ル酸またはメタクリル酸を付加反応させて得られる分子末端にアクリレートまたはメタクリレートの二重結合を有するエポキシ（メタ）アクリレートとすることができる。エポキシ（メタ）アクリレートをラジカル重合性単量体及び／又はラジカル重合性多量体に溶解したエポキシ（メタ）アクリレート樹脂でもよい。上記１分子中に２個以上のグリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ等、あるいはこれらの誘導体からのビスフェノール型エポキシ樹脂、ビキシレノールおよびその誘導体からのビキシレノール型エポキシ樹脂、ビフェノールおよびその誘導体からのビフェノール型エポキシ樹脂、あるいはナフタレンおよびその誘導体からのナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、さらには脂肪族エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂が挙げられ、これらは単独で、または２種以上を混合して使用することができる。エポキシ樹脂の分子量の目安になるエポキシ当量は１２５～４，０００eq／gのものが好ましい。

[0132] ＜ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法＞

また本発明におけるウレタン（メタ）アクリレートは、一例として、例えば、一分子中に２個以上の水酸基を有するポリアルコールおよび／またはポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとジイソシアネートとを反応させた分子末端のイソシアネート、および／または一分子中に１個以上のイソシアネートにアルコール性水酸基と１個以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有する化合物を反応させるか、または先ずアルコール性水酸基と１個以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有する化合物とジイソシアネートとをイソシアネート基が残るように反応させ、残ったイソシアネート基と一分子中に２個以上の水酸基を有するポリアルコールおよび／またはポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとを反応させて得られる分子末端にアクリレートまたはメタクリレートの二重結合を有するウレタンアクリレートとすることができる。ウレタン（メタ）アクリレートの製造において、イソシアネートと、ポリアルコ

ールおよび/またはポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールの組み合わせ、及びアルコール性水酸基と1個以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有する化合物を適宜選択する事により結晶性を有するウレタン（メタ）エポキシアクリレートとすることが出来る。ウレタンアクリレート、またはウレタンメタクリレートを、スチレン、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのラジカル重合性単量体及び／又はラジカル重合性多量体に溶解したウレタン（メタ）アクリレート樹脂でもよい。これらは単独で、または2種以上の混合物で使用する事ができる。

[0133] 上記アルコール性水酸基と1個以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有する化合物には、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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等を用いることができる。

[0134] また、上記一分子中に2個以上の水酸基を有するポリアルコールには、例えば、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等を、上記一分子中に2個以上の水酸基を有するポリエステルポリオールには、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等のポリアルコールと、アジピン酸、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テ

レフタル酸、トリメリット酸等の多塩基酸との脱水縮合反応から得られる分子量400～2,000の飽和ポリエステルポリオールを、上記一分子中に2個以上の水酸基を有するポリエーテルポリオールには、エチレンオキシド或いはプロピレンオキシドの開環反応により得られる分子量300～4,000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール類又は、カプロラク톤の開環反応で得られるポリカプロラクトン等を、単独或いは2種類以上を併用して使用することができる。

[0135] 上記一分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、芳香族及び／又は脂肪族ポリイソシアネート化合物が用いられ、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、2官能イソシアネート化合物が3量化されたイソシアヌレート環を有する3官能イソシアネート、ビウレット、アダクト、市販されているポリオールで変性されたイソシアネートプレポリマー等を挙げることができる。これらを単独或いは2種類以上を混合して用いることができる。

[0136] <ポリエステル（メタ）アクリレートの製造方法>

また本発明におけるポリエステル（メタ）アクリレートは、一例として、例えば、ポリエステルポリオールとアクリル酸あるいはメタクリル酸とのエステル化、あるいは酸末端ポリエステルとグリシジル基を有するアクリレートまたはメタクリレートとの反応により得られる分子末端にアクリレートまたはメタクリレートの二重結合を有するポリエステルアクリレート、またはポリエステルメタクリレートとすることができる。ポリエステル（メタ）アクリレートの製造において、ポリエステルポリオールとアクリル酸あるいはメタクリル酸、あるいは酸末端ポリエステルとグリシジル基を有するアクリレートまたはメタクリレートを適宜選択する事により結晶性を有するポリエステル（メタ）アクリレートとすることが出来る。ポリエステルアクリレート、またはポリエステルメタクリレートを例えばスチレン、ジエチレング

リコールジメタクリレートなどのラジカル重合性単量体及び／又はラジカル重合性多量体に溶解したポリエステルアクリレート樹脂、またはポリエステルメタクリレート樹脂でもよい。これらは単独で、または２種以上の混合物で使用する事ができる。

[0137] <ポリエーテル（メタ）アクリレートの製造方法>

また、本発明におけるポリエーテル（メタ）アクリレートは、一例として、例えば、ポリエーテルポリオールとアクリル酸あるいはメタクリル酸とのエステル化、あるいは酸末端ポリエーテルとグリシジル基を有するアクリレートまたはメタクリレートとの反応により得られる分子末端にアクリレートまたはメタクリレートの二重結合を有するポリエーテルアクリレート、またはポリエーテルメタクリレートとすることができる。ポリエーテル（メタ）アクリレートの製造において、ポリエーテルポリオールとアクリル酸あるいはメタクリル酸、あるいは酸末端ポリエステルとグリシジル基を有するアクリレートまたはメタクリレートを適宜選択する事により結晶性を有するポリエステル（メタ）アクリレートとすることが出来る。ポリエーテルアクリレート、またはポリエーテルメタクリレートを例えばスチレン、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのラジカル重合性単量体及び／又はラジカル重合性多量体に溶解したポリエーテルアクリレート樹脂、またはポリエーテルメタクリレート樹脂でもよい。これらは単独で、または２種以上の混合物で使用する事ができる。

[0138] また、好ましい態様において、本発明における３０～１５０℃で固体の結晶性ラジカル重合性単量体は、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート（融点約５０℃）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（融点３５～５３℃）、メトキシポリエチレングリコー（メタ）アクリレート（融点３３～４０℃）、ベヘニルアクリレート（融点４６℃）、テトラメチルピペリニジルメタクリレート（融点５６～６０℃）、トリメタリルイソシアヌレート（融点８３～８７℃）、ダイアセトンアクリルアミド（融点約５６℃）、イタコン酸ジメチルエステル（融点３６℃）、ステアリン酸ビニル（融

点 36℃)、N-ビニルカルバゾール(融点 67℃)、N-メチロールアクリルアミド(融点 71~75℃)、アクリルアミド(融点 84℃)、トリレンジアリルカルバメート(融点 85~110℃)、マレイミド(融点 93℃)、アセナフチレン(融点 95℃)等から選ばれる 1 種以上を含むことができる。これらの結晶性ラジカル重合性化合物を使用すると取扱い性が良好となる。

[0139] 本発明におけるラジカル重合性単量体は本目的を損なわない範囲において常温にて液体のラジカル重合性単量体を使用することが出来る。例えば、ビニル基を有するスチレンモノマー、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロルスチレンなどのビニル芳香族化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、ベオバモノマー（シェル化学社製）などのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。

[0140] また、トリアリルシアヌレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジアリルテトラブロムフタレート、フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、アリル基を有するジアリルフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、トリアリルイソシアヌレートなどの 2 官能以上のラジカル重合性単量体を用いることができる。これらのラジカル重合性単量体は単独で用いてもよく、2 種以上を併用して用いてもよい。

[0141] 本発明におけるラジカル重合性多量体は、ジアリルフタレートプレポリマー、タイクプレポリマー、エポキシプレポリマー、ウレタンプレポリマー、アクリレートプレポリマーを用いることが出来る。これらのラジカル重合性多量体は単独で用いてもよく、2 種以上を併用して用いてもよい。

[0142] 本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物において、無機充填材を配合することができる。該無機充填材は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マ

グネシウム、酸化マグネシウム、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、マイカ、タルク、窒化アルミニウム、窒化ホウ素が挙げられるが、これらのうち、熱伝導性の観点からアルミナ、酸化マグネシウムが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。本発明によれば、費用対効果を加味して使用できる無機充填材を大量に配合できる組成物を実現することが可能であるため、比較的高い熱伝導率が達成可能である。実際には、特殊で高価な無機充填材（窒化アルミニウム、窒化ホウ素）、カーボンナノチューブ、ダイヤモンド、金属粉等を使用すれば、高熱伝導になり使用可能であり、かつ良好な取り扱い性、流動性を有する利点を有するが、カーボンナノチューブ、金属粉などの高価な無機充填材は非現実的なため、アルミナ、酸化マグネシウムなどを使用することができる。

[0143] 前記無機充填材としては、平均粒子径が $150\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim80\mu\text{m}$ のものを使用することができる。上記平均粒子径を有する無機充填材を使用することにより、成形時の流動性、強度に優れた電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物とすることができる。また、上記範囲としたのは、熱伝導材は大きい無機充填材を使用した方が有利になりやすいためである。平均粒径の小さい無機充填材を大量に使用した場合、樹脂は熱伝導率が低いため熱抵抗となり、成形品の熱伝導率が低下する虞がある。その為、平均粒径の大きい無機充填材を使用した方が、熱伝導に対して有利になるが、大きすぎる無機充填材は外観（表面の凹凸）、細かい部分への充填不可となる虞があり、かかる観点から、ある程度の大きさにしぼることができる。

[0144] なお、平均粒子径の測定方法については、レーザー回折法により測定しており、JISの規格はJIS Z 8825-1である。なお、このJIS Z 8825-1はH25.12.20に廃止され、JIS Z 8825に置き換わっている。そして、JIS Z 8825-1は粒子径解析—レーザー回折法ということになる。

[0145] 本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物において、無機充填材、強化材と密着する各種添加剤、例えば、極性基を有する（メタ）アクリレート化合物やカップリング剤を配合することができる。

- [0146] 極性基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、特に限定されないが、例えば、炭素、水素以外の原子を含む置換基がエステル結合する（メタ）アクリレート化合物が挙げられ、置換基としては、水酸基、エポキシ基、グリシジルエーテル基、テトラヒドロフルフリル基、イソシアネート基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、リン酸エステル基、ラクトン基、オキセタン基、テトラヒドロピラニル基、アミノ基等を挙げることができる。カップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、シラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等を用いることができ、シランカップリング剤としては、例えば、エポキシシラン系、アミノシラン系、カチオニックシラン系、ビニルシラン系、アクリルシラン系、メルカプトシラン系、およびこれらの複合系等を用いることができる。
- [0147] これらのうち、強度向上の観点からアクリルシラン系カップリング剤が好ましい。その他、本発明の目的を損なわない限り、いかなる添加剤も使用できる。
- [0148] 本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物においては、ラジカル重合開始剤として、通常不飽和ポリエステル樹脂組成物、ラジカル重合性組成物に用いられる有機過酸化物や重合禁止剤を用いることができる。
- [0149] 有機過酸化物としては、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、1,1-ジ（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、1,1-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1,1-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。
- [0150] これらの中でも、成形条件、貯蔵安定性という観点から、10時間半減期温度が90℃以上の有機過酸化物を用いることが好ましく、具体的にはジクミルパーオキサイドを好適に用いることができる。

[0151] 重合禁止剤としてはハイドロキノン、モノメチルエーテルハイドロキノン、トルハイドロキノン、ジ-*t*-4-メチルフェノール、モノメチルエーテルハイドロキノン、フェノチアジン、*t*-ブチルカテコール、パラベンゾキノン、ピロガロール等のキノン類、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2, 2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン等のフェノール系化合物、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-カルボキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等のピペリジン-1-オキシル類を挙げることができる。これらを使用することにより成形時の充填途中における増粘を抑制し、低溶融粘度なラジカル重合性組成物にすることが出来る。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0152] 本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物においては、強化材を配合することができる。強化材を用いることにより、優れた強度特性、寸法安定性を有する電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物とすることができる。

[0153] 本発明に用いられる強化材としては通常、BMC（バルク・モールディング・コンパウンド）、SMC（シート・モールディング・コンパウンド）等の繊維強化プラスチックに使用されているガラス繊維が用いられるが、ガラス繊維に限定されずそれ以外のものも用いることができる。

[0154] ガラス繊維としては、珪酸ガラス、ホウ珪酸ガラスを原料とするEガラス（電気用無アルカリガラス）、Cガラス（化学用含アルカリガラス）、Aガラス（耐酸用ガラス）、Sガラス（高強度ガラス）等のガラス繊維を挙げることができ、これらを長繊維（ロービング）、短繊維（チョップドストランド）、ミルドファイバーとしたものを用いることができる。さらに、これら

のガラス繊維は表面処理を施したものをを用いることもできる。

[0155] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物においては、成形体としたときの特性を阻害しない範囲において、他の無機充填材を適宜配合することができる。

[0156] これらのものとしては、酸化物及びその水和物、無機発泡粒子、シリカバルーン等の中空粒子等を挙げることができる。

[0157] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物においては、成形体としたときの特性を阻害しない範囲において、熱可塑性樹脂を適宜配合することができる。

[0158] これらのものとしては、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、飽和ポリエステル、スチレンーブタジエン系ゴム、有機発泡粒子等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。

[0159] 本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物においては、離型剤を用いることができる。離型剤としては、一般に熱硬化性樹脂に用いられる脂肪酸系、脂肪酸金属塩系、鉱物系等のワックス類を用いることができ、特に、耐熱変色性に優れた脂肪酸系、脂肪酸金属塩系、及びワックス類を好適に用いることができる。

[0160] これらの離型剤としては、具体的にはステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、パラフィンワックス等を挙げることができる。これらの離型剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0161] 離型剤は、必要に応じて金型に噴霧したり、塗布するタイプの離型剤、離型剤を配合した成形材料等の外部離型剤を使用することもできる。

[0162] 本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物においては、難燃剤を用いることができる。難燃剤としてはハロゲン系、リン系、窒素系、複合型の有機系難燃剤、及び金属水酸化物、アンチモン系、赤リン系、シリコーン系、ホウ酸塩の無機系難燃剤を使用することができる。さらに、これらの難燃剤は添加型の難燃剤や、樹脂と反応して樹脂骨格中に組み込まれる反応

型の難燃剤も使用できる。これらの難燃剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0163] 本発明においては、これらの配合成分以外に、結晶性ラジカル重合性組成物の硬化条件を調整するための硬化触媒、重合禁止剤、着色剤、増粘剤、湿潤分散剤、表面調整剤、減粘剤、流動改質剤、その他有機系添加剤、無機系添加剤等を必要に応じて適宜配合することができる。

[0164] <結晶性ラジカル重合性組成物の製造方法>

本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物は、各成分を配合して、ミキサー、ブレンダー等を用いて十分均一に混合した後、加熱加圧可能な混練機、押し出し機等にて調製し、造粒して製造することができる。

[0165] また、本発明の粒状物は、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物からなることを特徴とする。

[0166] また、本発明の電気電子部品成形体は、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物よりなる粒状物を成形することを特徴とする。電気電子部品成形体は、常法により、種々の熱硬化性組成物の成形方法により成形することができる。

[0167] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物は、乾式で、かつ熔融時の熱安定性が良好なため、成形方法として、射出成形法、射出圧縮成形法、トランスファー成形法、圧縮成形法、又はホットメルト成形法等の熔融加熱成形法を好適に用いることができる。

[0168] これらの中でも射出成形機を用いた射出成形法、トランスファー成形機を用いたトランスファー成形法が特に好適であり、射出成形法により成形時間をより短く、トランスファー成形法により一度に多くの成形体を成形でき複雑な形状の電気電子部品成形体を製造することができる。

[0169] <電気電子部品成形体および電気電子部品成形体の製造方法>

本発明の電気電子部品成形体は、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物を用いて電気電子部品成形体を成形することにより製造することができる。ここで、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物

は、結晶性ラジカル重合性組成物を構成する全成分が別途あらかじめ加熱混練されたものであっても、構成成分の一部または全部が金型注入直前に混合され加熱混練されたものであってもよい。

- [0170] 金型注入の際の結晶性ラジカル重合性組成物温度および圧力は特に限定されないが、射出成形機を用いた場合は、結晶性ラジカル重合性組成物温度 60～130℃、金型温度 130～190℃、かつ結晶性ラジカル重合性組成物圧力 0.1～10MPa、トランスファー成形機では金型温度 130～190℃、かつ結晶性ラジカル重合性組成物圧力 0.1～10MPa とすると電気電子部品へのダメージが少なくなり好ましい。

実施例

- [0171] 以下、実施例により本発明の一実施態様についてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

- [0172] <電気電子部品封止用ラジカル重合性組成物の製造例>

実施例 1～11、参照例 1、及び比較例 1～2

表 2 に示す実施例 1～11、参照例 1、及び表 3 に示す比較例 1～2 の結晶性又は非晶性ラジカル重合性組成物は、下記表 2、及び 3 に記載の配合量にて配合し、加圧加熱・冷却可能な混練機を用いて均一に調製した後、調製物を押し出し機に投入してホットカットして粒状物とした。一部の粒状物、塊状のラジカル重合性組成物は粉砕機を用いて粉末とした。

- [0173] 得られたラジカル重合性組成物等は油圧成形機（（株）東邦プレス製作所製）により、金型温度 165℃、硬化時間 180 秒または試験片が取得できる時間まで行い、試験片を作製した。成形した試験片について下記記載の方法により物性評価を行い、それぞれ表 2、及び表 3 に示した。

- [0174] 配合成分としては以下のものを用いた。

（1）重合性化合物

1. 結晶性ラジカル重合性化合物 1：フタル酸系不飽和ポリエステル（テレフタル酸とフマル酸と 1，6－ヘキサジオール縮合物）
2. 結晶性ラジカル重合性化合物 2：ウレタンメタクリレート（1，6－ヘ

キサメチレンジイソシアネートの2-ヒドロキシエチルメタクリレート付加物)

3. 結晶性ラジカル重合性化合物3:ウレタンアクリレート(1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの2-ヒドロキシエチルアクリレート付加物)

4. 結晶性ラジカル重合性単量体1:エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート(新中村化学(株)製 A-9300)

5. 非晶性ラジカル重合性化合物1:フタル酸系不飽和ポリエステル(日本ユピカ(株)製 ユピカ8552H)

6. 非晶性ラジカル重合性化合物2:ビスフェノールA型エポキシメタクリレート(ビスフェノールA型エポキシ樹脂のメタクリル酸付加物)

7. ラジカル重合性単量体1:ジアリルフタレートモノマー(大阪ソーダ(株)製 ダイソーダップモノマー)

8. ラジカル重合性単量体2:ジエチレングリコールジメタクリレート(新中村化学(株)製 2G)

[0175] (2) 無機充填材

1. 無機充填材1:溶融シリカ(デンカ(株)製 平均粒子径 $2.4\mu\text{m}$)

2. 無機充填材2:炭酸カルシウム(日東粉化(株)製 平均粒子径 $2\mu\text{m}$)

[0176] (3) 添加剤

1. シランカップリング剤:メタクリル系シラン(信越化学工業(株)製 KBM-503)

2. ラジカル重合開始剤:ジクミルパーオキサイド(日油(株)製 パークミルD)

3. 離型剤:ステアリン酸亜鉛(日油(株)製 GF-200)

4. 重合禁止剤:ペラベンゾキノン(精工化学(株)製 PBQ)

5. 着色剤:カーボンブラック(三菱化学(株)製 CB40)

[0177] <重合性化合物特性>

結晶性又は非晶性ラジカル重合性化合物、及びラジカル重合性単量体の融

点、及び重量平均分子量を測定して表 1 に示した。

[0178] [表1]

		融点[°C]	重量平均分子量
結晶性ラジカル重合性化合物1	フタル酸系不飽和ポリエステル	83	11400
結晶性ラジカル重合性化合物2	ウレタンメタクリレート	77	800
結晶性ラジカル重合性化合物3	ウレタンアクリレート	75	800
結晶性ラジカル重合性単量体1	エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート	55	600
非晶性ラジカル重合性化合物1	フタル酸系不飽和ポリエステル	—	41700
非晶性ラジカル重合性化合物2	ビスフェノールA型エポキシアクリレート	—	3000
ラジカル重合性単量体1	ジアリルフタレートモノマー	—	400
ラジカル重合性単量体2	ジエチレングリコールジメタクリレート	—	400

[0179]

[表2]

	単位	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	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	参照例1
結晶性ラジカル重合性化合物1	重量%	70	70	70	70	70	50			70		50	
結晶性ラジカル重合性化合物2	重量%						70				30		
結晶性ラジカル重合性化合物3	重量%							70					
結晶性ラジカル重合性化合物1	重量%					30	50	30	100				100
非晶性ラジカル重合性化合物2	重量%											50	
ラジカル重合性単量体1	重量%	30	30	30	30					30			
ラジカル重合性単量体2	重量%										70		
無機充填材1	重量%			450	650	650	650	650	750			650	1500
無機充填材2	重量%	300	200	200									
シラカルゲルゲル	重量%	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ラジカル重合開始剤	重量%	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
溶剤	重量%	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
重合禁止剤	重量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
着色剤	重量%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
合計	重量%	414	314	764	764	764	764	764	864	94	764	764	1614
粘度		12	6	16	16	40	40	40	40	0.3	6	37	43
溶解粘度	Pa・s	8	5	41	18	40	6	6	50	0.3	6	6	2400
粘度	Pa・s	235/250以上	160	160	140	95	100	100	90/250以上	220	89	3	3
成形収縮率	%	12	17	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.6	0.0	0.2	-0.1
ガラス転移点	℃	130	115	130	120	190	205	170	250以上	105	180	150	250以上

[0180]

[表3]

		単位	比較例1	比較例2
非晶性ラジカル重合性化合物1	フタル酸系不飽和ポリエステル	重量%	70	
非晶性ラジカル重合性化合物2	ビスフェノールA型エポキシメタクリレート	重量%		100
ラジカル重合性単量体1	ジアリルフタレートモノマー	重量%	30	
無機充填材1	溶融シリカ	重量%	650	650
無機充填材2	炭酸カルシウム	重量%		
シランカップリング剤	メタクリル系シラン	重量%	3	3
ラジカル重合開始剤	ジクミルパーオキサイド	重量%	1	1
離型剤	ステアリン酸亜鉛	重量%	10	10
重合禁止剤	ペラベンゾキノ	重量%	0.1	0.1
着色剤	カーボンブラック	重量%	0.2	0.2
合計			764	764
硬さ			5	60
熔融粘度		Pa・s	500	3000
流動長		cm	40	60
成形収縮率		%	0.2	0.3
ガラス転移点		℃	200	130

[0181] <化合物特性、組成物特性、物性評価方法>

[0182] (1) 融点

表1に示すラジカル重合性化合物を示差走査熱量分析計「DSC6220」(セイコーインスツル(株)社製)にて、測定試料10mgをアルミパンに入れ、蓋を押さえて密封し、 -60°C から 200°C まで、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定した。得られた曲線の吸熱ピークを融点とした。その結果を表1に示す。 23°C で液体の化合物は測定を中止した。

[0183] (2) 重量平均分子量

表1に示すラジカル重合性化合物の重量平均分子量は重合性化合物をテトラヒドロフラン(THF)に1.0重量%にて溶解させ、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いてポリスチレン換算により測定した。測定条件を下記に示す。その結果を表1に示す。但し、前記厳格な基準をクリアせずとも、所望の用途、要求される品質等によっては、重量平均分子量が100未満、または100000より大きくても適合する場合もあるので、一つの目安として検討すればよいものである。

機器装置：昭和電工(株)製 Shodex GPC-101

カラム：昭和電工(株)製 KF-802、803、804、805

溶媒、キャリア液：THF

流量：1.0ml/分

サンプル濃度：1.0%

温度：40℃

サンプル注入量：200 μ l

検出器：示差屈折率検出器

[0184] (3) 硬さ

測定方法はJIS K 7215を参考とした。表2に示す実施例1～11、参照例1、及び表3に示す比較例1～2の結晶性又は非晶性ラジカル重合性組成物の硬さをデュロメーター（西東京精密（株）WR-105D）にて測定した。90℃に温調したラジカル重合性組成物を約100mm×100mm×10mmの平板状にして23℃の恒温槽で冷却固化した。23℃に温調した硬化前のラジカル重合性組成物を水平な硬い台の上に設置した。デュロメーターの加圧基準面を、ラジカル重合性組成物表面に平行を保ちながら、衝撃を伴うことなく、できるだけ速やかにラジカル重合性組成物表面に押し付け、加圧基準面とラジカル重合性組成物とをよく密着させた。1秒以内に速やかに指示装置の指針の最大指示値を読み取った。その結果を表2、及び3に示す。目標とする硬さは10とし、20以上を優、10以上を良、10未満を可とした。

[0185] (4) 溶融粘度

表2に示す実施例1～11、参照例1、及び表3に示す比較例1～2の結晶性又は非晶性ラジカル重合性組成物を高化式フローテスタ（（株）島津製作所製 CFT-100EX）にて溶融粘度を測定した。直径0.5mmで長さ1mmダイスを備え、90℃に加熱したシリンダー試料挿入孔にラジカル重合性組成物を入れ、240秒の予備加熱後に30kgf/cm²又は、1kgf/cm²の圧力でピストンを加圧し、ラジカル重合性組成物をダイのノズルから流出させ、直線性が良好な箇所から溶融粘度を求めた。その結果を表2、及び3に示す。目標とする溶融粘度は1～1000Pa・sとし、1～100Pa・sであった組成物を優、100～1000Pa・sを良とした。

[0186] (5) 流動長

測定方法はEIMS T-901を参考とした。表2に示す実施例1～11、参照例1、及び表3に示す比較例1～2の結晶性又は非晶性ラジカル重合性組成物を用いて、スパイラルフロー金型を備えた補助ラム式トランスファー成形機にて流動長を測定した。スパイラルフロー金型は165℃に加熱した。スパイラルフローの金型は、中心部が材料の注入口部になっており、注入口部を起点として半径1.6mmの半円状の渦巻き曲線状に溝が設けられているものを用いた。カルの厚さが1～10mmの範囲になるようにあらかじめ決めた量のラジカル重合性組成物を量り取った。プランジャーを上げ、ラジカル重合性組成物をポットに投入し、直ぐに3.2MPaの圧力を加えてトランスファー成形を開始した。プランジャーの動きが停止し、測定開始から180秒後に金型を開き成形物を取り出した。成形物先端の光沢のある部分までの長さ、または光沢のある部分の長さに、その先の密度の低い部分の長さの1/2を加えた数字を読み取った。その結果を表2、及び3に示す。目標とする流動長は50cmとし、100cm以上を優、50cm以上を良、50cm未満を可とした。但し、前記厳格な基準をクリアせずとも、所望の用途、要求される品質等によっては、50cm未満でも条件が適合する場合もあるので、一つの目安として検討すればよいものである。

[0187] (6) 成形収縮率

測定方法はJIS K 6911に準拠した。表2に示す実施例1～11、参照例1、及び表3に示す比較例1～2の結晶性又は非晶性ラジカル重合性組成物を用いて、収縮率測定用金型を用いて圧縮成形で試験片を作製した。165℃に温調した金型内にラジカル重合性組成物を置き、3分間加圧加熱した。試験片は直ちに金型から取り出し、23℃、湿度55%RHの恒温恒湿下で24時間保管した。試験片の表裏に突起した環状帯の外形をお互いに直行する測定線に沿って、表面2ヶ所、裏面2ヶ所、計4箇所の寸法を測定した。試験片に対応する金型の溝の外形を同一条件で0.01mmまで測定して成形収縮率を算出した。その結果を表2、及び表3に示す。目標とする成形

収縮率は0.5%とし、0.2%以下を優、0.2～0.5%以下を良、0.5%を超える場合を可とした。但し、前記厳格な基準をクリアせずとも、所望の用途、要求される品質等によっては、0.5%を超える場合でも条件が適合する場合もあるので、一つの目安として検討すればよいものである。

[0188] (7) ガラス転移点

測定はJIS K 7224-4に準拠した。表2に示す実施例1～11、参照例1、及び表3に示す比較例1～2の結晶性又は非晶性ラジカル重合性組成物を165℃に温調した平板用金型内に置いた。速やかに金型を閉じ加圧加熱成形した。硬化後に金型を開けて平板状の成形片を得た。平板状の成形片から短冊状に切削加工を行いガラス転移点測定用試験片を得た。動的粘弾性(TAインスツルメント社(株)製RSA-G2)は2℃/分の昇温速度で、30～250℃の範囲、周波数10Hzで測定した。Tan δピーク温度をガラス転移点とした。その結果を表2、及び3に示す。目標とするガラス転移点は125℃とし、125℃以上を良、125℃未満を可とした。但し、前記厳格な基準をクリアせずとも、所望の用途、要求される品質等によっては、125℃未満でも条件が適合する場合もあるので、一つの目安として検討すればよいものである。

[0189] <評価結果>

表2及び表3に示すように、本発明における電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物は、取扱性に優れることが判明した。また、特に、本発明における電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物の実施例1～8、11は、23℃で固体であるため取扱い性に優れ、熔融粘度が低く良好であった。本発明における電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物は、全体的に優れた結果を示すことが判明した。

[0190] 実施例9は実施例1の無機充填材配合量が異なる結晶性ラジカル重合性組成物である。組成物の硬さは3であり柔らかかった。さらに熔融粘度は0.5 Pa・sであり粘度が低い組成物であり、成形収縮率は大きい、その他の特性は良好であった。

[0191] 実施例 10 は実施例 5 の結晶性ラジカル重合性化合物から常温液体のラジカル重合性化合物に変更して、ラジカル重合性化合物の配合割合を変えた結晶性ラジカル重合性組成物である。結晶性ラジカル重合性化合物が少ないため、組成物の硬さは 0 であり柔らかく、また、ガラス転移点が低い結果であったが、その他の特性は良好であった。

[0192] 参照例 1 は実施例 8 の無機充填材の配合量を変えた結晶性ラジカル重合性組成物である。溶融開始温度は測定中に流動が停止したため、観測されなかった。また、溶融粘度が高く、流動長も短かったが、その他の特性は良好であった。

[0193] したがって、実施例 9 及び 10、参照例 1 であっても、所望の用途、要求される品質等によっては、条件が適合する場合もあるので、一つの目安として検討すればよく、良好な特性が要求される用途に適用可能であることが判明した。

[0194] また、比較例 1 及び 2 とともに、結晶性に比較して、溶融粘度が高く（比較例 1 は、実施例 4 と対比可能）、取扱性等に劣る結果となった。

[0195] 以上に述べたように、結晶性ラジカル重合性化合物を少なくとも含む電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物は、取扱い性に優れ、流動性も良好であることが判明した。

[0196] また、以下では、実施例により本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物等の一実施態様についてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0197] <電気電子部品用ラジカル重合性組成物の製造例>

実施例 12 ～ 19 及び比較例 3 ～ 5

表 4 に示す実施例 12 ～ 19 及び比較例 3 ～ 5 の結晶性又は非晶性ラジカル重合性組成物は記載の配合量にて配合し、加圧加熱・冷却可能な混練機を用いて均一に調製した後、調製物を押し出し機に投入してホットカット法にて粒状物とした。一部の粒状物、塊状のラジカル重合性組成物は粉碎機を用いて粉末とした。

[0198] 得られたラジカル重合性組成物等は油圧成形機（（株）東邦プレス製作所製）により、金型温度 165℃、硬化時間 180 秒または試験片が取得できる時間まで行い、試験片を作製した。成形した試験片(成形体)について下記記載の方法にて実施した物性評価結果を表 4、及び表 5 に示した。

[0199] 配合成分としては以下のものを用いた。

（１）ラジカル重合性化合物

１．結晶性ラジカル重合性化合物 1：フタル酸系不飽和ポリエステル（テレフタル酸とフマル酸と 1，3-プロパンジオールの縮合物）

２．結晶性ラジカル重合性化合物 2：ウレタンメタクリレート（1，6-ヘキサメチレンジイソシアネートの 2-ヒドロキシエチルメタクリレート付加物）

３．非晶性ラジカル重合性化合物 1：フタル酸系不飽和ポリエステル（日本ユピカ（株）製 ユピカ 8552H）

４．非晶性ラジカル重合性化合物 2：ビスフェノール A 型エポキシメタクリレート（ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のメタクリル酸付加物）

（２）ラジカル重合性単量体

５．ラジカル重合性単量体 1：スチレンモノマー

６．ラジカル重合性単量体 2：エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート（新中村化学（株）製 A-9300）

[0200] （３）無機充填材

１．無機充填材 1：酸化アルミニウム（デンカ（株）製 平均粒径 45 μm）

２．無機充填材 2：酸化マグネシウム（宇部マテリアルズ（株）平均粒径 55 μm）

３．無機充填材 3：溶融シリカ（デンカ（株）製 平均粒子径 24 μm）

[0201] （４）添加剤

１．シランカップリング剤：メタクリル系シラン（信越化学工業（株）製 KBM-503）

２．ラジカル重合開始剤：ジクミルパーオキサイド（日油（株）製 パーク

ミルD)

3. 離型剤：ステアリン酸亜鉛（日油（株）製 GF-200）

4. 熱可塑性樹脂：ポリスチレン（東洋ポリスチレン（株）製 G-100C）

5. 重合禁止剤：ペラベンゾキノン（精工化学（株）製 PBQ）

6. 着色剤：カーボンブラック（三菱化学（株）製 CB40）

[0202]

[表4]

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
結晶性ラジカル重合性化合物1	50	60	60					
結晶性ラジカル重合性化合物2				50	75	50	50	50
非晶性ラジカル重合性化合物1								
非晶性ラジカル重合性化合物2				50				
ラジカル重合性単量体1	50	40	40					
ラジカル重合性単量体2					25	50	50	50
無機充填材1	900				1000	700		
無機充填材2	100	250	100	700			700	600
無機充填材3								100
カップリング剤	2	2	2	2	2	2	2	2
離型剤	14	14	14	14	14	14	14	14
着色剤	8	8	8	8	8	8	8	8
熱可塑性樹脂	30							
重合開始剤	3	3	3	3	3	3	3	3
重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
融点	90	90	90	70	70	70	70	70
重量平均分子量	11400	11400	11400	3000	800	800	800	800
硬さ	15	11	10	40	48	45	43	43
熱伝導率	3.6	1.0	0.4	4.6	4.7	4.0	4.6	3.0
熔融粘度	1000	3000	600	300	200	100	200	150

[0203]

[表5]

		比較例3	比較例4	比較例5
結晶性ラジカル重合性化合物1				
結晶性ラジカル重合性化合物2				
非晶性ラジカル重合性化合物1		50	60	
非晶性ラジカル重合性化合物2				50
ラジカル重合性単量体1		50	40	50
ラジカル重合性単量体2				
無機充填材1		1000		1000
無機充填材2			100	
無機充填材3				
カップリング剤		2	2	2
離型剤		14	14	14
着色剤		8	8	8
熱可塑性樹脂		30		30
重合開始剤		3	3	3
重合禁止剤		0.1	0.1	0.1
融点	[°C]	—	—	—
重量平均分子量		41700	41700	3000
硬さ	[—]	5	7	5
熱伝導率	[W/m・K]	4.7	0.4	4.7
溶融粘度	[Pa・s]	800	1000	500

[0204] <化合物特性、組成物特性、物性評価方法>

[0205] (1) 融点

表4、及び表5に示すラジカル重合性化合物を示差走査熱量分析計「DSC 6220」（セイコーインスツル（株）製）にて、測定試料10mgをアルミパンに入れ、蓋を押さえて密封し、−60℃から200℃まで、10℃/minの昇温速度で測定した。得られた曲線の吸熱ピークを融点とした。その結果を表4、及び表5に示す。23℃で液体の化合物は測定を中止した。

[0206] (2) 重量平均分子量

表4、及び表5に示すラジカル重合性化合物の重量平均分子量はラジカル重合性化合物をテトラヒドロフラン（THF）に1.0重量%にて溶解させ、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いてポリスチレン換算により測定した。2種類のラジカル重合性化合物がある場合は、大きい方の分子量を記した。その結果を表4、及び表5に示す。但し、前記厳格な基準を

クリアせずとも、所望の用途、要求される品質等によっては、重量平均分子量が70未満、または100,000より大きくても適合する場合もあるので、一つの目安として検討すればよいものである。

機器装置：昭和電工（株）製 Shodex GPC-101

カラム：昭和電工（株）製 KF-802、803、804、805

溶媒、キャリア液：THF

流量：1.0 ml / 分

サンプル濃度：1.0 %

温度：40℃

サンプル注入量：200 μ l

検出器：示差屈折率検出器

[0207] (2) 硬さ

測定方法はJIS K 7215を参考とした。表4、及び表5に示す実施例12～19及び比較例3～5の結晶性又は非晶性ラジカル重合性組成物の硬さをデュロメーター（西東京精密（株） WR-105D）にて測定した。90℃に温調したラジカル重合性組成物を約100 mm×100 mm×10 mmの平板状にして23℃の恒温槽で冷却固化した。23℃に温調した硬化前のラジカル重合性組成物を水平な硬い台の上に設置した。デュロメーターの加圧基準面を、ラジカル重合性組成物表面に平行を保ちながら、衝撃を伴うことなく、できるだけ速やかにラジカル重合性組成物表面に押し付け、加圧基準面とラジカル重合性組成物とをよく密着させた。1秒以内に速やかに指示装置の指針の最大指示値を読み取った。その結果を表4、及び表5に示す。目標とする硬さは10とし、15以上を優、10以上を良、10未満を可とした。但し、前記厳格な基準をクリアせずとも、所望の用途、要求される品質等によっては10未満の条件が適合する場合もあるので、一つの目安として検討すればよいものである。

[0208] (3) 熱伝導率

測定方法はISO 22007-2とした。表4、及び表5に示す実施例12～

19及び比較例3～5の結晶性又は非晶性ラジカル重合性組成物の成形体を用いて熱伝導率を測定した。ラジカル重合性樹脂組成物の成形体を100mm角、厚さ3mmに切削し、ホットディスク法（京都電子工業（株）製熱伝導率測定装置TPS2500S）にて23℃で測定した。その結果を表4、及び表5に示す。目標とする熱伝導率は1.0W/m・Kとし、1.5W/m・K以上を優、1.0W/m・K以上を良、1.0W/m・K未満を可とした。但し、前記厳格な基準をクリアせずとも、所望の用途、要求される品質等によっては1.0W/m・K未満の条件が適合する場合もあるので、一つの目安として検討すればよいものである。

[0209] （4）溶融粘度

表4、及び表5に示す実施例12～19及び比較例3～5の結晶性又は非晶性ラジカル重合性組成物を高化式フローテスタ（（株）島津製作所製 CFT-100EX）にて溶融粘度を測定した。直径2.0mmで長さ10mmダイスを備え、90℃に加熱したシリンダー試料挿入孔にラジカル重合性組成物を入れ、240秒の予備加熱後に3～100kgf/cm²の圧力でピストンを加圧し、ラジカル重合性組成物をダイのノズルから流出させ、直線性が良好な個所から組成物の溶融粘度を求めた。組成物の溶融粘度は3点以上の測定を行い、組成物の溶融粘度とせん断速度の関係を調べた。組成物の溶融粘度とせん断速度の関係から内挿、または、外挿によりせん断速度が1000s⁻¹の溶融粘度を求めた。その結果を表4、及び表5に示す。目標とする粘度は10～2,000Pa・sとし、10～1,000Pa・sであった組成物を優、1,000～2,000Pa・sを良、10Pa・s未満及び／または2,000Pa・sを可とした。但し、前記厳格な基準をクリアせずとも、所望の用途、要求される品質によっては、10Pa・s未満及び／または2,000Pa・sより高くても条件が適合する場合もあるので、一つの目安として検討すればよいものである。

[0210] ＜評価結果＞

表4に示すように、本発明における電気電子部品用結晶性ラジカル重合性

組成物の実施例 12～19 は、23℃で固体であるため取扱い性に優れることが判明した。

[0211] また、比較例 3 は実施例 12 の結晶性ラジカル重合性化合物 1 を非晶性ラジカル重合性化合物 1 に置き換え、無機充填材の配合割合を変更した材料である。比較例 4 は実施例 14 の結晶性ラジカル重合性化合物 1 を非晶性ラジカル重合性化合物 1 に置き換えた材料である。さらに比較例 5 は実施例 12 の結晶性ラジカル重合性化合物 1 を非晶性ラジカル重合性化合物 2 に置き換え、無機充填材の配合割合を変更した材料である。非晶性ラジカル重合性化合物のみを使用した組成物は取り扱い性に劣る結果となった。

[0212] 以上に述べたように、結晶性ラジカル重合性化合物を少なくとも含む電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物は、熱伝導率、取扱い性に優れることが判明した。

産業上の利用可能性

[0213] 本発明の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物およびこれを用いてなる電気電子部品封止体は、ガラス転移点が高く耐熱性に優れるので、自動車、通信、コンピュータ、家電用途各種のコネクター、ハーネス、半導体封止体あるいは電子部品封止体、プリント基板を有するスイッチ、センサー等の電気電子部品、電気電子部品封止体などの耐久性を向上させることが可能である。

[0214] また、本発明の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物およびこれを用いてなる電気電子部品成形体は、熱伝導性に優れるので、自動車、通信、コンピュータ、家電用途各種のコネクター、コイル、半導体封止体あるいは電子部品封止体、プリント基板を有するスイッチ、センサー等の電気電子部品、電気電子部品成形体などの耐久性を向上させることが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 結晶性ラジカル重合性化合物と、無機充填材と、シランカップリング剤と、ラジカル重合開始剤とを少なくとも含むことを特徴とする電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項2] 前記結晶性ラジカル重合性化合物は、不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ラジカル重合性単量体、ラジカル重合性多量体から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする請求項1記載の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項3] 前記結晶性ラジカル重合性化合物は、30～150℃の範囲で融点を示すことを特徴とする請求項1又は2に記載の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項4] 前記結晶性ラジカル重合性組成物は、23℃で固体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項5] 前記結晶性ラジカル重合性組成物の高化式フローテストによる熔融粘度は、測定温度90℃、ダイスの直径0.5mmで長さ1.0mm、圧力30kgf/cm²において7～1000Pa・s、又は、圧力1kgf/cm²において1～7Pa・sであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項6] 前記無機充填材は、前記結晶性ラジカル重合性組成物全量に対して50～95重量%であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項7] ラジカル重合性化合物全量に対する結晶性ラジカル重合性化合物の割合は、30重量部以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物。

- [請求項8] 前記結晶性ラジカル重合性化合物の重量平均分子量は、100～10000であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物により封止されている電気電子部品封止体。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物からなる粒状物。
- [請求項11] 請求項10に記載の電気電子部品封止用結晶性ラジカル重合性組成物からなる前記粒状物を射出成形法、トランスファー成形法によるインサート成形法により電気電子部品を封止する工程を有する電気電子部品封止体の製造方法。
- [請求項12] 結晶性ラジカル重合性化合物と、無機充填材と、シランカップリング剤と、ラジカル重合開始剤とを少なくとも含むことを特徴とする電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項13] 前記電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物を成形した成形体の熱伝導率は、 $1.0\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることを特徴とする請求項12に記載の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項14] 前記結晶性ラジカル重合性化合物は、不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ラジカル重合性単量体、ラジカル重合性多量体から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする請求項12又は13に記載の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項15] 前記結晶性ラジカル重合性化合物は、 $30\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で融点を示すことを特徴とする請求項12～14のいずれか1項に記載の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項16] 前記結晶性ラジカル重合性組成物は、 23°C で固体であることを特徴とする請求項12～15のいずれか1項に記載の電気電子部品用結

晶性ラジカル重合性組成物。

- [請求項17] 前記無機充填材は、前記結晶性ラジカル重合性組成物全量に対して40～95重量%であることを特徴とする請求項12～16のいずれか1項に記載の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項18] ラジカル重合性化合物全量に対する前記結晶性ラジカル重合性化合物の割合は、25重量部以上であることを特徴とする請求項12～17のいずれか1項に記載の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項19] 前記結晶性ラジカル重合性化合物の重量平均分子量は、70～100,000であることを特徴とする請求項12～18のいずれか1項に記載の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物。
- [請求項20] 請求項12～19のいずれか1項に記載の前記電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物により成形されている電気電子部品成形体。
- [請求項21] 前記成形体の熱伝導率は、1.0W/m・K以上であることを特徴とする請求項20記載の電気電子部品成形体。
- [請求項22] 請求項12～19のいずれか1項に記載の電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物からなる粒状物。
- [請求項23] 請求項22記載の前記電気電子部品用結晶性ラジカル重合性組成物からなる前記粒状物を、射出成形法、トランスファー成形法、圧縮成形法、又はホットメルト成形法のいずれかの方法により、電気電子部品成形体を成形する成形工程を有する電気電子部品成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F2/44 (2006.01)i, C08F290/06 (2006.01)i, C08F292/00 (2006.01)i,
H01L21/56 (2006.01)i, H01L23/29 (2006.01)i, H01L23/31 (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)

Int.Cl. C08F2/44, C08F290/06, C08F292/00, H01L21/56, H01L23/29, H01L23/31

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-092112 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 23 May 2016, claims, paragraphs [0043]-[0057], [0099], [0159]-[0185] (Family: none)	1-23
P, X	WO 2017/119406 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 13 July 2017, claims, paragraphs [0069]-[0078] (Family: none)	1-23
A	JP 2009-096839 A (THREEBOND CO., LTD.) 07 May 2009, entire text (Family: none)	1-23
A	JP 2007-528437 A (HENKEL CORP.) 11 October 2007, entire text & US 2007/0023165 A1, entire text & WO 2005/087850 A1 & EP 1723197 A1 & KR 10-2006-0126838 A & CN 1946784 A & AT 447596 T	1-23

☐ 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

"I" 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
26 April 2018 (26.04.2018)

Date of mailing of the international search report
15 May 2018 (15.05.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08F292/00(2006.01)i, H01L21/56(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/44, C08F290/06, C08F292/00, H01L21/56, H01L23/29, H01L23/31

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-092112 A（日立化成株式会社）2016.05.23, 特許請求の範囲、[0043]～[0057]、[0099]、 [0159]～[0185]（ファミリーなし）	1-23
P, X	WO 2017/119406 A1（積水化学工業株式会社）2017.07.13, 請求の範囲、[0069]～[0078]（ファミリーなし）	1-23
A	JP 2009-096839 A（株式会社スリーボンド）2009.05.07, 全文 （ファミリーなし）	1-23

☑ 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

26.04.2018

国際調査報告の発送日

15.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

水野 明梨

4 J

5085

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2007-528437 A (ヘンケル コーポレイション) 2007. 10. 11, 全文 & US 2007/0023165 A1, Full text & WO 2005/087850 A1 & EP 1723197 A1 & KR 10-2006-0126838 A & CN 1946784 A & AT 447596 T	1-23