

(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1月4日(04.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/005154 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 75/045 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/024232

(22) 国際出願日: 2023年6月29日(29.06.2023)

(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 2022-105667 2022年6月30日(30.06.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社 レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 坂本 圭市 (SAKAMOTO Keiichi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 宮本 祐樹 (MIYAMOTO Yuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 和田 真幸 (WADA Masayuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 渡部 昌仁 (WATANABE Masahito); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION, LIGHT-MELTABLE COMPOSITION, AND COMPOUND

(54) 発明の名称: 組成物、光融解性組成物及び化合物

(57) Abstract: The present disclosure relates to a composition containing a disulfide compound having two or more disulfide bonds, an aryl compound having two or more aryl groups, and an intramolecular cleavage-type photo-radical generator.

(57) 要約: 本開示は、ジスルフィド結合を2つ以上有するジスルフィド化合物と、アリル基を2つ以上有するアリル化合物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含有する、組成物に関する。



WO 2024/005154 A1

明 細 書

発明の名称：組成物、光融解性組成物及び化合物

技術分野

[0001] 本開示は、組成物、光融解性組成物及び化合物に関する。

背景技術

[0002] 光照射によって硬化する光硬化性樹脂組成物は、様々な用途への利用が検討されている。これまでも種々の光硬化性樹脂組成物が提案されている。例えば、特許文献1には、光重合性官能基を有する化合物（A）、及び、オイルゲル化剤（B）を含有する光硬化性樹脂組成物であって、25℃においてずり速度 1.0 s^{-1} における粘度が $30\sim 1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である、光硬化性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-30898号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 光硬化性組成物は、全成分を混合した状態での貯蔵安定性の点で改善の余地があった。一定期間の安定性を得るためには、低温で保管するか、使用直前に混合して使用する等の運用方法を想定する必要があった。

[0005] 本開示は、優れた光硬化性を有し、且つ貯蔵安定性が良好な一液系混合物として取り扱い可能な組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、いくつかの側面において、以下の[1]～[10]に関する。

[1]

ジスルフィド結合を2つ以上有するジスルフィド化合物と、アリル基を2つ以上有するアリル化合物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含有する、組成物。

[2]

前記分子内開裂型光ラジカル発生剤が、第1の波長における吸光係数が 1.0×10^2 以上である第1の分子内開裂型光ラジカル発生剤と、第1の波長における吸光係数が 1.0×10^2 未満である第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含む、[1]に記載の組成物。

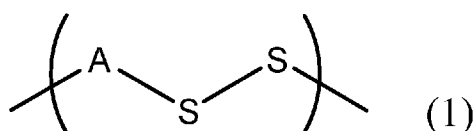
[3]

前記第1の分子内開裂型光ラジカル発生剤が、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、及び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からなる群より選択される少なくとも1種であり、前記第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤が、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、アニソイン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、及び2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オンからなる群より選択される少なくとも1種である、[2]に記載の組成物。

[4]

前記ジスルフィド化合物が、下記式(1)で表される構造単位を有する、[1]～[3]のいずれかに記載の組成物。

[化1]



[式(1)中、Aはポリエーテル基を示す。]

[5]

接着剤に用いられる、[1]～[4]のいずれかに記載の組成物。

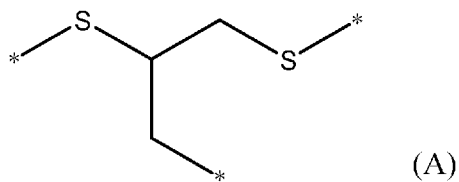
[6]

ジスルフィド結合を2つ以上有するジスルフィド化合物と、アリル基を2つ以上有するアリル化合物との光反応生成物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含有する、光融解性組成物。

[7]

ジスルフィド結合と、下記式 (A) で表される構造とを有する、化合物。

[化2]

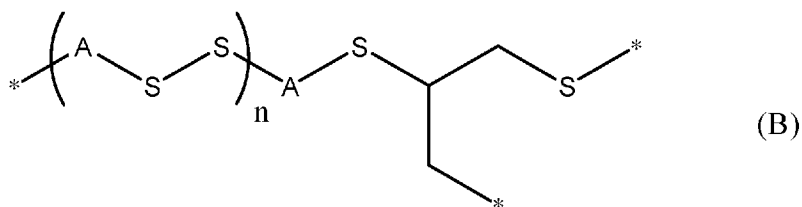


[式 (A) 中、*は結合手を示す。]

[8]

下記式 (B) で表される構造を有する、[7] に記載の化合物。

[化3]

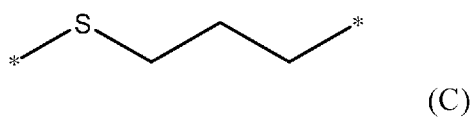


[式 (B) 中、nは1以上の整数を示し、Aはポリエーテル基を示し、*は結合手を示し、複数存在するAは互いに同一でも異なってもよい。]

[9]

下記式 (C) で表される構造を更に有する、[7] 又は [8] に記載の化合物。

[化4]



[式 (C) 中、*は結合手を示す。]

[1 0]

[7] ~ [9] のいずれかに記載の化合物と、分子内開裂型光ラジカル発生

生剤と、を含有する、光融解性組成物。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、優れた光硬化性を有し、且つ貯蔵安定性が良好な一液系混合物として取り扱い可能な組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示のいくつかの実施形態について詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0009] 本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。また、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0010] また、本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。また、例示材料は特に断らない限り単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0011] また、本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「A又はB」とは、AとBとのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。

[0012] 〔組成物〕

一実施形態の組成物は、ジスルフィド結合を2つ以上有するジスルフィド化合物と、アリル基を2つ以上有するアリル化合物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含有する。当該組成物は、光照射によって硬化する性質を有しているため、光硬化性組成物ということもできる。

[0013] 組成物が光硬化するメカニズムは明らかではないが、例えば以下のように

推察される。但し、メカニズムはこれに限定されない。ジスルフィド化合物、アリル化合物及び分子内開裂型光ラジカル発生剤を含む組成物に、光照射することによって、ジスルフィド結合に対して、アリル基の炭素炭素二重結合が挿入反応を起こして、ジスルフィド化合物とアリル化合物とが結合を形成し、高分子量化することによって、光硬化すると考えられる。アリル基の炭素炭素二重結合の挿入反応とあわせて、ジスルフィド化合物中のチオール基と、アリル化合物中のアリル基とのエンチオール反応によっても高分子量化が進行すると考えられる。

[0014] 一実施形態の組成物の硬化物は、光融解性を示す光反応生成物を含む。そのため、組成物の硬化物は、分子内開裂型光ラジカル発生剤の存在下で光照射することによって、光融解させることができる。組成物の硬化物が光融解するメカニズムは明らかではないが、例えば以下のようなメカニズムが考えられる。但し、これらのメカニズムに限定されない。組成物中でジスルフィド化合物とアリル化合物とを光反応させることによって、ジスルフィド結合を有する化合物を含む、硬化物を形成することができる。組成物の硬化物に対して、光照射することによって硬化物中のジスルフィド結合が分解（開裂）し、チイルラジカルが発生する。このとき、硬化物中に、分子内開裂型光ラジカル発生剤が存在すると、チイルラジカルと分子内開裂型光ラジカル発生剤とが反応し、チイルラジカルが光ラジカル発生剤によってキャップされる。これによって、ジスルフィド結合を有する化合物が低分子量化して、硬化物が光融解する機構が考えられる。他のメカニズムとして、分子内開裂型光ラジカル発生剤に起因する光誘起ラジカルがジスルフィド結合と直接反応し、光誘起ラジカルーチオエーテル結合の形成とチイルラジカルの生成とが起こり、チイルラジカルと別の光誘起ラジカルとが反応し、ジスルフィド結合を有する化合物自体が低分子量化して光硬化物が軟化する機構も考えられる。ジスルフィド結合が開裂する反応は不可逆反応であるといえる。

[0015] <ジスルフィド化合物>

ジスルフィド化合物は、ジスルフィド結合を2つ以上有する化合物である

。ジスルフィド化合物 1 分子あたりのジスルフィド結合の数は、例えば、1 ～ 1000、又は 4 ～ 50 であってよい。

[0016] ジスルフィド化合物の分子量は、200 ～ 10000000、200 ～ 3000000、500 ～ 1000000、又は 1000 ～ 10000 であってよい。

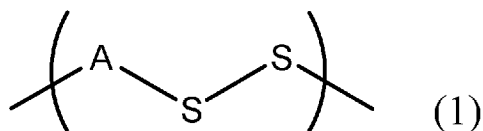
[0017] ジスルフィド化合物の数平均分子量は、200 ～ 10000000、200 ～ 3000000、500 ～ 1000000、又は 1000 ～ 10000 であってよい。なお、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法（GPC）で標準ポリスチレンによる検量線を用いたポリスチレン換算値である。

[0018] ジスルフィド化合物は、1 個又は複数個（例えば 2 個以上）のチオール基（-SH）を有してよい。ジスルフィド化合物は、チオール基を 2 個有する化合物であってよい。

[0019] ジスルフィド化合物は、直鎖状の分子鎖と末端基とを有し、当該分子鎖中にジスルフィド結合を有する化合物（例えば、ポリマー又はオリゴマー）であってよい。

[0020] ジスルフィド化合物は、例えば、下記式（1）で表される構造単位を有する化合物であってよい。この場合、より優れた光融解性を有する組成物の硬化物を形成することができる。

[化5]



式（1）中、A は、2 価の有機基を示す。

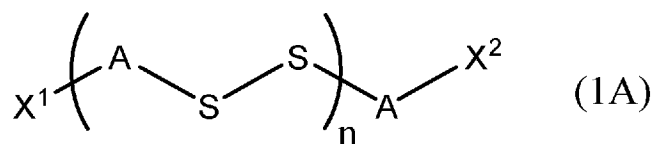
[0021] 式（1）で表される構造単位を有するジスルフィド化合物は、例えば、ジスルフィド結合を有し、かつ、第 1 の基を 2 個有する第 1 の前駆体化合物と、第 1 の基と反応し得る第 2 の基を有する第 2 の前駆体化合物との反応生成物であってよい。第 1 の基は、例えば、カルボキシ基であってよい。第 1 の前駆体化合物としては、例えば、ジチオジプロピオン酸が挙げられる。第 2

の基は、例えば、ヒドロキシ基、又はエポキシ基であってよい。第2の前駆体化合物は、第2の基を2個以上有する化合物であってよく、第2の基を2個有する化合物であってもよい。第2の前駆体化合物としては、ジオールオリゴマー、ジオールポリマー等のジオール化合物、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル等の末端にエポキシ基を有する化合物、シリコーンなどが挙げられる。ジオール化合物としては、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等のポリアルキレングリコールが挙げられる。

[0022] Aは、ポリエーテル基であってよい。Aで表されるポリエーテル基は、例えば、ポリオキシアルキレン基であってよい。Aで表されるポリエーテル基は、例えば、 $-A^1-O-A^2-O-A^3-$ で表される基であってよい。A¹～A³は、それぞれ独立に、アルキレン基であってよく、炭素数1～2のアルキレン基（例えば、メチレン基、又はエチレン基）であってよい。Aで表されるポリエーテル基としては、例えば、 $-CH_2CH_2-O-CH_2-O-CH_2CH_2-$ 等が挙げられる。

[0023] ジスルフィド化合物は、例えば、下記式（1A）で表される化合物であってよい。

[化6]



式（1A）中、nは1以上の整数を示し、Aは上記と同意義を示し、X¹及びX²は末端基を示す。複数存在するAは互いに同一であっても異なってもよい。X¹及びX²で表される末端基は、例えば、チオール基、ヒドロキシ基、環状エーテル、カルボキシル基、及び不飽和二重結合が挙げられる。X¹及びX²は、互いに同一であっても異なってもよい。nは、1以上の整数であり、例えば、2以上500以下、又は10以上100以下の整数であってもよい。

[0024] ジスルフィド化合物としては、例えば、上述した第1の前駆体化合物と、第2の前駆体化合物との反応生成物のような合成により得られる化合物を用いてもよく、チオコールLPシリーズ（ジスルフィド結合を有するジチオール、東レ・ファインケミカル株式会社製）等の市販品を用いてもよい。ジスルフィド化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] ジスルフィド化合物の含有量は、組成物の全質量を基準として、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、75質量%以上、又は80質量%以上であってよく、95質量%以下、90質量%以下又は87質量%以下であってよい。

[0026] <アリル化合物>

アリル化合物は、アリル基（ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ）を2つ以上有する化合物である。アリル化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] アリル化合物1分子あたりのアリル基の数は、例えば、2～8であってよく、2～4であってよく、2～3であることが好ましい。アリル化合物は、光硬化時の貯蔵弾性率が更に高くなることから、アリル基を2つ有するジアリル化合物と、アリル基を3つ有するトリアリル化合物とを含んでいてよい。

[0028] アリル化合物の分子量は、例えば、100以上であってよく、150以上であってよく、1000以下であってよく、300以下であってよい。

[0029] アリル化合物は、例えば、2個のアリル基と、アリル基同士を連結する連結基とからなるジアリル化合物を含んでいてよい。すなわち、アリル化合物は、式（2）： $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Z}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ で表されるジアリル化合物を含んでいてよい。式（2）中、Zは連結基を示す。Zで表される連結基は、例えば、置換又は無置換の2価の炭化水素基であってよい。連結基における炭化水素基の炭素数は、例えば、1以上、又は3以上であってよく、10以下又は20以下であってよい。連結基は、例えば、アリー

レン基、エステル結合、アルケニレン基、ポリオキシアルキレン基（ポリオキシエチレン基等）、アルキレン基、シクロアルキレン基又はこれらの基の組み合わせを含んでいてよい。

[0030] ジアリル化合物は、式（2 a）： $H_2C=CH-CH_2-Z^1-Z^3-Z^2-CH_2-CH=CH_2$ で表される化合物であってよい。Z¹、Z²及びZ³はそれぞれ連結基を示す。Z¹及びZ²はそれぞれ独立して、単結合又はエステル結合であってよい。Z³は置換又は無置換の2価の炭化水素基であってよく、例えば、フェニレン基（ $-C_6H_4-$ ）、又はアルケニレン基（ $-CH=CH-$ ）であってよい。

[0031] ジアリル化合物としては、例えば、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、フマル酸ジアリル及びマレイン酸ジアリルが挙げられる。

[0032] アリル化合物は、例えば、3個のアリル基と、当該3個のアリル基を連結する連結基とからなるトリアリル化合物を含んでいてよい。トリアリル化合物としては、例えば、イソシアヌールトリアリルが挙げられる。

[0033] アリル化合物の含有量は、組成物の全質量を基準として、1.0質量%以上、1.5質量%以上、2.0質量%以上、2.5質量%以上、3.0質量%以上、3.5質量%以上、4.0質量%以上、4.5質量%以上、5.0質量%以上、又は5.5質量%以上であってよく、20.0質量%以下、15.0質量%以下、10.0質量%以下、8.0質量%以下、6.0質量%以下、又は5.0質量%以下であってよい。

[0034] ジスルフィド化合物のモル数（A）に対するアリル化合物のモル数（B）の比（B/A）は、0.5以上、又は1以上であってよく、3以下、又は4以下であってよい。

[0035] ジスルフィド化合物がチオール基を含む場合、ジスルフィド化合物中のチオール基の総モル数（C）に対する、アリル化合物中のアリル基の総モル数（D）の比（D/C）が、0.5以上、又は0.9以上であってよく、1.5以下、又は1.1以下であってよい。

[0036] <分子内開裂型光ラジカル発生剤>

分子内開裂型光ラジカル発生剤は、光の照射によってその物自体が光開裂して2つのラジカルを生成する化合物である。分子内開裂型光ラジカル発生剤としては、分子内開裂型光ラジカル重合開始剤として用いられている化合物を使用することができる。

- [0037] 分子内開裂型光ラジカル発生剤としては、例えば、ベンジルケタール系光ラジカル発生剤、 α -アミノアルキルフェノン系光ラジカル発生剤、 α -ヒドロキシアアルキルフェノン系光ラジカル発生剤、 α -ヒドロキシアセトフェノン系光ラジカル発生剤、アシルホスフィンオキシド系光ラジカル発生剤が挙げられる。分子内開裂型光ラジカル発生剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0038] ベンジルケタール系光ラジカル発生剤としては、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (Omni rad 651) 等が挙げられる。
- [0039] α -アミノアルキルフェノン系光ラジカル発生剤としては、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 (Omni rad 369)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン (Omni rad 907)、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モリフォリ-4-イルフェニル)-ブタン-1-オン (Omni rad 379EG) 等が挙げられる。
- [0040] α -ヒドロキシアアルキルフェノン系光ラジカル発生剤としては、1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニル-ケトン (Omni rad 184) 等が挙げられる。
- [0041] α -ヒドロキシアセトフェノン系光ラジカル発生剤としては、2-ヒドロキシー-1-{4-[4-(2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン (Omni rad 127)、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (Omni rad 1173)、アニソイン等が挙げられる。

- [0042] アシルホスフィンオキシド系光ラジカル発生剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド (Omni rad TPO H)、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シド (Omni rad 819) 等が挙げられる。
- [0043] 分子内開裂型光ラジカル発生剤は、第1の波長における吸光係数は、 1.0×10^2 以上である、第1の分子内開裂型光ラジカル発生剤と、第1の波長における吸光係数は、 1.0×10^2 未満である、第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤とを含有してよい。本明細書における吸光係数は、メタノール又はアセトニトリル中で測定される値 (単位: $\text{mL} / \text{g} \cdot \text{cm}$) である。
- [0044] 組成物が、第1及び第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤を含有する場合には、第1の波長の光を含む第1の光を照射して得られる硬化物に、第1の波長とは異なる波長 (第2の波長) の光を含む第2の光を照射することによって、硬化物を融解させることができる。第2の光は、第1の波長より短波長側にある第2の波長の光を含んでいてよい。
- [0045] 第1の波長は、例えば、447 nm又は405 nmであってよい。第1の波長が447 nmである場合、第2の波長は、405 nm又は365 nmであってよい。第1の波長が405 nmである場合、第2の波長は、365 nmであってよい。
- [0046] 波長447 nmにおける吸光係数が 1.0×10^2 以上である、分子内開裂型光ラジカル発生剤としては、例えば、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シド (Omni rad 819) が挙げられる。
- [0047] 波長447 nmにおける吸光係数が 1.0×10^2 未満であり、波長405 nmにおける吸光係数が 1.0×10^2 以上である、分子内開裂型光ラジカル発生剤としては、例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 (Omni rad 369)、及び2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド (Omni rad TPO H) が挙げられる。

[0048] 波長447nmにおける吸光係数及び波長405nmにおける吸光係数が 1.0×10^2 未満である、分子内開裂型光ラジカル発生剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (Omni rad 184)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (Omni rad 1173)、アニソイン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (Omni rad 651)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン (Omni rad 907)、及び2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン (Omni rad 127) が挙げられる。

[0049] 一実施形態の組成物は、波長447nmにおける吸光係数が 1.0×10^2 以上である、第1の分子内開裂型光ラジカル発生剤と、波長447nmにおける吸光係数が 1.0×10^2 未満である、第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤とを含んでよい。例えば、第1の分子内開裂型光ラジカル発生剤が、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であり、かつ、第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤が、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノ-1,2,4,6-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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アニソイン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、又は2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチルプロパン-1-オンであってよい。

[0050] 他の実施形態の組成物は、波長405nmにおける吸光係数が 1.0×10^2 以上である、第1の分子内開裂型光ラジカル発生剤と、波長405nmにおける吸光係数が 1.0×10^2 未満である、第2の分子内開裂型光ラジカル

発生剤とを含んでいてよい。

[0051] 例えば、第1の分子内開裂型光ラジカル発生剤が、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1であり、かつ、第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤が、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、アニソイン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、又は、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オンであってよい。第1の分子内開裂型光ラジカル発生剤が、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であり、かつ、第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤が、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、アニソイン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、又は、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オンであってよい。

[0052] 第1及び第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤の好適な組み合わせとしては、例えば、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 (Omni rad TPO H) と2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン (Omni rad 1173) との組み合わせ、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 (Omni rad TPO H) と1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (Omni rad 184) 又はアニソインとの組み合わせ、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 (Omni rad 369) と2-ヒドロキシ-2-メチル

ー１ーフェニルプロパンー１ーオン（Omni rad 1173）との組み合わせ、ビス（２，４，６ートリメチルベンゾイル）ーフェニルフォスフィンオキサイド（Omni rad 819）と２，４，６ートリメチルベンゾイルージフェニルフォスフィンオキサイド（Omni rad TPO H）との組み合わせが挙げられる。

[0053] 分子内開裂型光ラジカル発生剤の総含有量は、組成物の全質量を基準として、５質量％以上、７質量％以上、又は９質量％以上であってよく、３０質量％以下、２０質量％以下、１５質量％以下、又は１２質量％以下であってよい。

[0054] 第１の分子内開裂型光ラジカル発生剤の含有量は、組成物の全質量を基準として、０．８質量％以上、１．０質量％以上、１．５質量％以上、又は２．０質量％以上であってよく、５．０質量％以下、４．０質量％以下、３．０質量％以下、２．０質量％以下、又は１．８質量％以下であってよい。

[0055] 第１の分子内開裂型光ラジカル発生剤のモル数（Ｃ１）に対する、ジスルフィド化合物のモル数（Ａ）の比（ $A/C1$ ）は、例えば、２以上、３以上、４以上、又は５以上であってよく、１２以下、１０以下、８以下、６以下、又は４以下であってよい。

[0056] 第１の分子内開裂型光ラジカル発生剤のモル数（Ｃ１）に対する、アリル化合物のモル数（Ｂ）の比（ $B/C1$ ）は、例えば、１以上、２以上、３以上、４以上、又は５以上であってよく、１２以下、１０以下、８以下、６以下、又は５以下であってよい。

[0057] 第２の分子内開裂型光ラジカル発生剤の含有量は、組成物の全質量を基準として、３質量％以上、４質量％以上、５質量％以上、６質量％以上、又は７質量％以上であってよく、３０質量％以下、２０質量％以下、１５質量％以下、１０質量％以下、又は８質量％以下であってよい。

[0058] 第２の分子内開裂型光ラジカル発生剤のモル数（Ｃ２）に対する、ジスルフィド化合物のモル数（Ａ）の比（ $A/C2$ ）は、例えば、０．２０以上、０．２５以上、０．３０以上、０．３５以上、又は０．４５以上であってよ

く、1.0以下、0.80以下、0.70以下、又は0.60以下であってよい。

[0059] 第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤のモル数(C2)に対する、アリル化合物のモル数(B)の比(B/C2)は、例えば、0.20以上、0.25以上、0.30以上、0.35以上、0.40以上、又は0.45以上であってよく、1.0以下、0.80以下、0.70以下、又は0.60以下であってよい。

[0060] 組成物は、ジスルフィド化合物、アリル化合物及び分子内開裂型光ラジカル発生剤以外の成分(その他の成分)を更に含んでいてよい。その他の成分としては、例えば、可塑剤、タッキファイヤなどの粘着性付与剤、酸化防止剤、ロイコ染料、増感剤、カップリング剤等の密着性向上剤、重合禁止剤、光安定剤、消泡剤、フィラー、連鎖移動剤、チキソトロピー付与剤、難燃剤、離型剤、界面活性剤、滑剤、帯電防止剤などの添加剤が挙げられる。これらの添加剤は、公知のものを使用することができる。その他の成分の含有量の総量は、組成物全量を基準として、50質量%以下、20質量%以下、又は5質量%以下であってよい。

[0061] <組成物の製造方法>

組成物は、例えば、ジスルフィド化合物、アリル化合物及び分子内開裂型光ラジカル発生剤、並びに必要に応じて添加される成分を混合又は混練する工程を備える方法によって製造することができる。混合及び混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル、ビーズミル等の分散機を適宜、組み合わせて行うことができる。

[0062] <用途>

一実施形態の組成物は、接着剤、仮固定材、フォトレジスト、3Dプリンター用樹脂、成形材用樹脂等の用途に用いることができる。

[0063] [硬化物]

一実施形態の組成物の硬化物は、ジスルフィド化合物及びアリル化合物の光反応生成物を含む。硬化物は、分子内開裂型光ラジカル発生剤を含んでい

てもよい。ジスルフィド化合物及びアリル化合物の光反応生成物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤とを含む硬化物は、光照射により融解する性質を有しているため、光融解性組成物ということもできる。

[0064] 硬化物は、種々の形状を有してよい。硬化物の形状は、例えば、膜状（フィルム状）、ブロック状が挙げられる。例えば、膜状（フィルム状）に形成された硬化物は、樹脂フィルムとして用いることができる。ブロック状に形成された硬化物は、樹脂ブロックとして用いることができる。膜状（フィルム状）又はブロック状の硬化物を形成する方法は、特に制限されず、公知の方法を適用することができる。

[0065] 硬化物の25℃の貯蔵弾性率は、10000Pa以上、30000Pa以上、50000Pa以上、70000Pa以上、110000Pa以上、130000Pa以上、又は150000Pa以上であってよい。硬化物の25℃の貯蔵弾性率は、特に制限されないが、例えば、10MPa以下であってもよい。25℃の貯蔵弾性率の測定方法は、実施例に記載のとおりである。

[0066] <硬化物の製造方法>

一実施形態の組成物の硬化物は、組成物に光照射して、ジスルフィド化合物とアリル化合物とを反応させる工程を含む方法によって製造することができる。

[0067] 硬化物を形成する際の光（硬化用の光）は、例えば、紫外光又は可視光であってよい。硬化用の光の波長は、例えば、使用する分子内開裂型光ラジカル発生剤の種類等に応じて、適宜選択してよい。硬化用の光の波長は、例えば、150～830nmであってよい。硬化用の光は、例えば、波長447nm、波長405nm又は波長365nmの光を含んでいてよい。

[0068] 光照射は、例えば、光照射装置を用いて、照射量100mJ/cm²以上の条件で行うことができる。照射量は、例えば、硬化用の光の波長等に応じて、適宜設定することができる。照射量は、例えば、1000mJ/cm²以上、2000mJ/cm²以上、2500mJ/cm²以上、5000mJ/cm²以上、

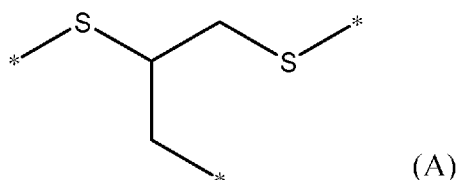
m^2 以上、 $10000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上、又は $15000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上であってよく、 $50000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下、 $35000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下、 $25000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下、 $10000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下、 $5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下、又は $3500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下であってよい。

[0069] 照射量とは、照度と照射時間（秒）との積を意味する。また、紫外光又は可視光照射用の光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、LEDランプ等が挙げられる。光照射は、組成物に対して直接行ってもよく、ガラス等を介して行ってもよい。

[0070] [本件化合物]

一実施形態の化合物（以下「本件化合物」ともいう。）は、ジスルフィド結合と、下記式（A）で表される構造とを有する。

[化7]



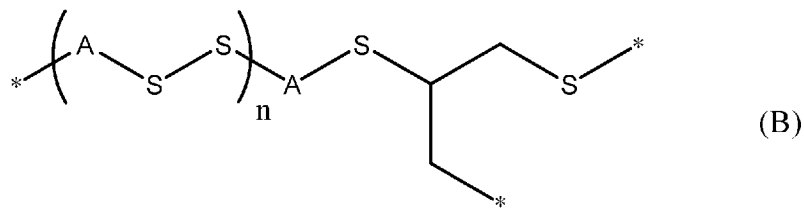
[0071] 本件化合物は、ジスルフィド化合物と、アリル化合物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤とを含む組成物に対して、光を照射して、ジスルフィド化合物と、アリル化合物とを反応させることを含む方法によって製造することができる。ジスルフィド化合物、アリル化合物及び分子内開裂型光ラジカル発生剤は上述したものであってよい。光照射条件は、上述の条件を用いることができる。

[0072] 本件化合物が製造されたことは、NMR、IR、GC-MS等により確認される。

[0073] 上記式（A）で表される構造は、これに限定されないが、ジスルフィド化合物とアリル化合物との反応により、ジスルフィド結合に対して、アリル基中の炭素－炭素二重結合が挿入反応を起こすことで、形成されると推察される。

[0074] 本件化合物は、下記式（B）で表される構造を有してよい。

[化8]

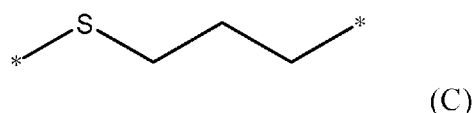


式（B）中、 n は1以上の整数を示し、 A はポリエーテル基を示し、 $*$ は結合手を示し、複数存在する A は互いに同一でも異なってもよい。 A 及び n は、上述した A 及び n と同意義であってよい。

[0075] 本件化合物は、上述した式（2）において Z で表される連結基を有していてもよい。当該連結基は、式（B）中の酸素原子と結合していてもよい。

[0076] 本件化合物は、下記式（C）で表される構造を更に有していてもよい。

[化9]



[0077] 上記式（C）で表される構造を更に有する本件化合物は、例えば、本件化合物の製造方法において、チオール基を2個有するジスルフィド化合物を用いることによって、得ることができる。上記式（C）で表される構造は、チオール基と、アリル化合物中のアリル基とのエンチオール反応によって形成されると推察される。

[0078] 〔光融解性組成物〕

一実施形態の光融解性組成物は、スルフィド化合物及びアリル化合物の光反応生成物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤とを含有する。他の実施形態の光融解性組成物は、本件化合物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤とを含有する。

[0079] 光融解性組成物は、例えば、スルフィド化合物、アリル化合物、第1及び第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤を含む組成物に対して、第1の波長の光を含む第1の光を照射して、スルフィド化合物及びアリル化合物を反応させることにより、スルフィド化合物及びアリル化合物の光反応生成物と、第

2の分子内開裂型光ラジカル発生剤とを含む硬化物（光融解性組成物）を形成することを含む方法によって製造することができる。

[0080] 〔光融解物の製造方法〕

一実施形態の光融解物の製造方法は、上述した光反応生成物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含む光融解性組成物に光を照射して、光融解物を形成する工程を含む。他の実施形態の光融解物の製造方法は、本件化合物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含む光融解性組成物に光を照射して、光融解物を形成する工程を含む。

[0081] 融解物を形成する際の光（融解用の光）は、例えば、紫外光又は可視光であってよい。融解用の光の波長は、例えば、使用する分子内開裂型光ラジカル発生剤の種類等に応じて、適宜選択してよい。融解用の光の波長は、例えば、150～830nmであってよい。融解用の光は、例えば、波長405nm又は波長365nmの光を含んでいてよい。

[0082] 光照射は、例えば、光照射装置を用いて、照射量3000mJ/cm²超の条件で行うことができる。照射量は、例えば、硬化用の光の波長等に応じて、適宜設定することができる。照射量は、例えば、15000mJ/cm²以上、20000mJ/cm²以上、又は25000mJ/cm²以上であってよく、100000mJ/cm²以下、50000mJ/cm²以下、又は35000mJ/cm²以下であってよい。

[0083] 〔接着体〕

本実施形態の接着体は、第1の被着体と、第2の被着体と、第1の被着体及び第2の被着体を互いに接着する接着剤層とを備える。接着剤層は、上記に記載の光融解性組成物を含有する。

[0084] 第1の被着体及び第2の被着体としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）樹脂、PC（ポリカーボネート）樹脂、PET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂、PPS（ポリフェニレンサルファイド）樹脂、アクリル樹脂等のプラスチック；鉄鋼、ステンレス鋼、金属（アルミニウム、銅、ニッケル、クロ

ム等) 単体又はこれら金属の合金、ガラス、シリコンウエハ等の無機材料；木材；ゴムなどが挙げられる。また、第1の被着体及び第2の被着体としては、上記プラスチックと上記無機材料とが複合化された材料も挙げられる。

[0085] 接着体は、例えば、本実施形態の組成物を第1の被着体及び第2の被着体と接触させた状態で、組成物に第1の光を照射して、第1の被着体及び第2の被着体を互いに接着する接着剤層を形成する工程を含む方法によって製造することができる。第1の光は、例えば、分子内開裂型光ラジカル発生剤の種類等に応じて適宜設定することができる。第1の光の照射条件は、上述した条件であってよい。

[0086] [被着体の分離方法]

一実施形態の被着体の分離方法は、接着体の接着剤層に対して、第2の光を照射して、第1の被着体と第2の被着体とを分離する工程を備える。接着剤層は、光融解性組成物を含有することから、光を照射することによって、光融解性組成物を融解させて容易に被着体同士を分離することができる。第2の光は、例えば、分子内開裂型光ラジカル発生剤の種類等に応じて適宜設定することができる。第2の光の照射条件は、上述した条件であってよい。

実施例

[0087] 以下、実施例を挙げて本開示についてさらに具体的に説明する。ただし、本開示はこれら実施例に限定されるものではない。

[0088] (A) 成分として、次に示すジスルフィド結合を2つ以上有する化合物を準備した。

チオコールLP-55 (ポリスルフィド、東レファインケミカル社製、数平均分子量(M_n): 3677.8)

[0089] (B) 成分として、次に示す炭素-炭素二重結合を有する化合物を準備した。

DAIP (イソフタル酸ジアリル、東京化成工業株式会社製、分子量246.26)

TAIC (イソシアヌールトリアリル、株式会社新菱製、分子量249)

D E G D V E (ジエチレングリコールジビニルエーテル、日本カーバイド工業株式会社製、分子量：158.2)

T E G D V E (トリエチレングリコールジビニルエーテル、日本カーバイド工業株式会社製、分子量：202.28)

[0090] (C) 成分として、次に示す光ラジカル発生剤を準備した。

(分子内開裂型光ラジカル発生剤)

O m n i r a d - T P O H (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、I G M R e s i n s B. V. 社製、分子量：348)

O m n i r a d - 1 1 7 3 (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン、I G M R e s i n s B. V. 社製、分子量：164.2)

[0091] 組成物の調製

表1に記載の成分および量(単位：質量部)を100mLフラスコに加え、メカニカルスターラーで100℃下1時間攪拌して各成分を溶解、混合することにより、実施例1～2及び比較例1～2の組成物を得た。

[0092] 光硬化・融解性の評価

粘弾性測定装置(T A I n s t r u m e n t s 社製、商品名：D H R - 2)を用いて、光透過性の底面から評価サンプルに対して紫外光照射することで光照射時間に対する25℃における貯蔵弾性率変化を測定した。光照射は、LEDランプ(パナソニックデバイスS U N X 株式会社製、商品名：A i c u r e U J 3 0 / A N U J 6 1 8 6 および A N U J 6 1 8 9)を用い、第1波長として露光量20000mJ/cm²、その後第2波長として露光量30000mJ/cm²で露光した。表1に、第1波長及び第2波長照射後の貯蔵弾性率の測定結果を示す。更に、光硬化前各組成物を40℃雰囲気下で1週間保管してから同様の測定を行った。その結果も表1に示す。第1波長は、405nmである。第2波長は、365nmである。

[0093]

[表1]

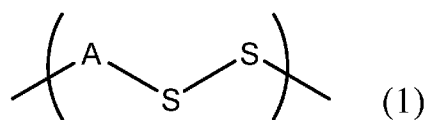
				実施例		比較例	
		材料名	分子量	1	2	1	2
組成	(A)	LP-55	3674	85.08	85.2	87.32	86.42
	(B)	DAIP	246	5.70	2.86		
		TAIC	249		1.91		
		DEGDVE	158			3.76	
		TEGDVE	202				4.75
	(C)	TPO	348	1.61	2.42	1.12	1.11
		1173	164	7.61	7.62	7.81	7.72
貯蔵 弾性率 (Pa)	初期	第1波長照射後		89904	167796	172115	263632
		第2波長照射後		1009	3966	27367	24757
	40℃ 1週間	第1波長照射後		94084	180155	2612	3126
		第2波長照射後		1101	4542	2044	1106

[0094] 表1に示すとおり、ビニルエーテル化合物を用いた比較例1～2の第1波長照射後の貯蔵弾性率は、40℃1週間保管後に初期値と比べて大きく減衰した。一方、アリル化合物を用いた実施例1～2は40℃1週間保管後も、第1波長照射後の貯蔵弾性率を保持していた。

請求の範囲

- [請求項1] ジスルフィド結合を2つ以上有するジスルフィド化合物と、
 アリル基を2つ以上有するアリル化合物と、
 分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含有する、組成物。
- [請求項2] 前記分子内開裂型光ラジカル発生剤が、
 第1の波長における吸光係数が 1.0×10^2 以上である第1の分子内開裂型光ラジカル発生剤と、
 第1の波長における吸光係数が 1.0×10^2 未満である第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含む、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記第1の分子内開裂型光ラジカル発生剤が、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、及び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からなる群より選択される少なくとも1種であり、
 前記第2の分子内開裂型光ラジカル発生剤が、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、アニソイン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、及び2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記ジスルフィド化合物が、下記式(1)で表される構造単位を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

[化1]



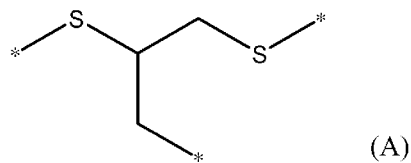
[式(1)中、Aはポリエーテル基を示す。]

[請求項5] 接着剤に用いられる、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項6] ジスルフィド結合を2つ以上有するジスルフィド化合物と、アリル基を2つ以上有するアリル化合物との光反応生成物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含有する、光融解性組成物。

[請求項7] ジスルフィド結合と、下記式(A)で表される構造とを有する、化合物。

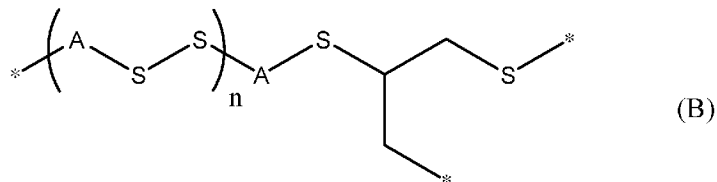
[化2]



[式(A)中、*は結合手を示す。]

[請求項8] 下記式(B)で表される構造を有する、請求項7に記載の化合物。

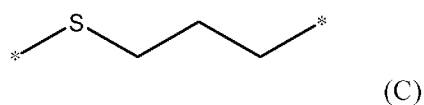
[化3]



[式(B)中、nは1以上の整数を示し、Aはポリエーテル基を示し、*は結合手を示し、複数存在するAは互いに同一でも異なってもよい。]

[請求項9] 下記式(C)で表される構造を更に有する、請求項7又は8に記載の化合物。

[化4]



[式(C)中、*は結合手を示す。]

[請求項10] 請求項7又は8に記載の化合物と、分子内開裂型光ラジカル発生剤と、を含有する、光融解性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/024232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 75/045**(2016.01)i

FI: C08G75/045

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)

C08G75/045

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); 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	WO 2022/080405 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 21 April 2022 (2022-04-21) table 1, example 1, etc.	1-10
X	WO 2018/022457 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 01 February 2018 (2018-02-01) fig. 3, etc.	7, 9
A	JP 2022-64484 A (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 26 April 2022 (2022-04-26)	1-10
A	JP 10-17852 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 20 January 1998 (1998-01-20)	1-10
P, X	WO 2022/210045 A1 (NITTO DENKO CORP) 06 October 2022 (2022-10-06) table 1, examples 1-2, etc.	1-4, 6-10
P, X	WO 2022/153397 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 21 July 2022 (2022-07-21) table 1, comparative example 1, etc.	1, 4-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 August 2023

Date of mailing of the international search report

29 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/024232

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/080405	A1	21 April 2022	EP 4141079 A1 table 1, example 1, etc. CN 115698135 A	
WO	2018/022457	A1	01 February 2018	(Family: none)	
JP	2022-64484	A	26 April 2022	(Family: none)	
JP	10-17852	A	20 January 1998	(Family: none)	
WO	2022/210045	A1	06 October 2022	(Family: none)	
WO	2022/153397	A1	21 July 2022	TW 202237671 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 75/045(2016.01)i FI: C08G75/045		
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）） C08G75/045		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); 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	WO 2022/080405 A1 (昭和電工マテリアルズ株式会社) 21.04.2022 (2022-04-21) 表1、実施例1等	1-10
X	WO 2018/022457 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 01.02.2018 (2018-02-01) Fig. 3等	7, 9
A	JP 2022-64484 A (昭和電工マテリアルズ株式会社) 26.04.2022 (2022-04-26)	1-10
A	JP 10-17852 A (横浜ゴム株式会社) 20.01.1998 (1998-01-20)	1-10
P, X	WO 2022/210045 A1 (日東電工株式会社) 06.10.2022 (2022-10-06) 表1、実施例1-2等	1-4, 6-10
P, X	WO 2022/153397 A1 (昭和電工マテリアルズ株式会社) 21.07.2022 (2022-07-21) 表1、比較例1等	1, 4-10
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 15.08.2023		国際調査報告の発送日 29.08.2023
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） 中落 臣諭 4J 1202 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2023/024232

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/080405	A1	21.04.2022	EP	4141079	A1	
				表 1、実施例 1 等			
				CN	115698135	A	
WO	2018/022457	A1	01.02.2018	(ファミリーなし)			
JP	2022-64484	A	26.04.2022	(ファミリーなし)			
JP	10-17852	A	20.01.1998	(ファミリーなし)			
WO	2022/210045	A1	06.10.2022	(ファミリーなし)			
WO	2022/153397	A1	21.07.2022	TW	202237671	A	