

(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
2022年10月13日(13.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/215716 A1

(51) 国際特許分類:

B29C 45/00 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
B29C 45/38 (2006.01) C08L 55/00 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) C08L 71/00 (2006.01)
C08F 299/02 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08K 5/521 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/017208

(22) 国際出願日: 2022年4月6日(06.04.2022)

(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 2021-065549 2021年4月8日(08.04.2021) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小幡 寛(OBATA, Yutaka); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 保也(OKADA, Yasunari); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 克樹(ITO, Katsuki); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 一輝(WATANABE, Kazuki); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人平和国際特許事務所 (HEIWA INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1010054 東京都千代田区神田

錦町一丁目16番地1 いちご神田錦町ビル5階 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, 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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

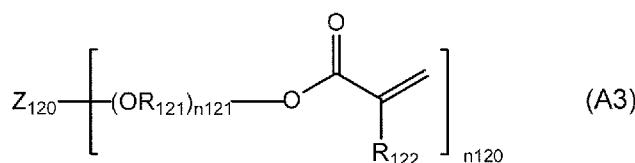
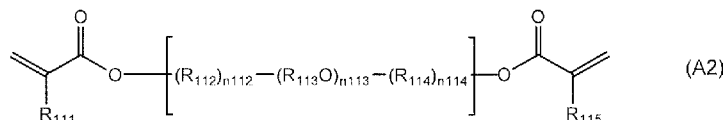
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMOSETTING COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING MOLDED ARTICLE USING SAME, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 熱硬化性組成物、それを用いた成形品の製造方法、及び硬化物



(57) Abstract: Provided is a thermosetting composition containing (A) a compound represented by formula (A2) or (A3), (B) a thermal polymerization initiator, and (E) an inorganic filler.

(57) 要約: (A) 下記式 (A 2) 又は (A 3) で表される化合物、(B) 熱重合開始剤、及び (E) 無機充填材を含む、熱硬化性組成物。



WO 2022/215716 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性組成物、それを用いた成形品の製造方法、及び硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性組成物、それを用いた成形品の製造方法、及び硬化物に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気電子部品の高密度化及び高集積化が進み、各部品に対して、信頼性の向上が要求されている。

各部品の信頼性を向上させるために、例えば、電気電子部品をハンダ付けして回路を形成したプリント基板全体に樹脂封止をしたり、コイル等の電気部品単体を樹脂で封止したりすることにより、振動や落下等の物理要因や、紫外線・水分・塩分等の化学要因等の外部環境影響を抑制することが試みられている。

それを達成する材料として、熱硬化性材料が用いられている。熱硬化性樹脂として、シリコン系、ポリエーテル系及びイソシアネート系の官能基を有するポリマー、ウレタン樹脂を用いることが提案されている（例えば、特許文献1～4参照）。

しかし、生産性が非常に悪いという欠点を有しており、大幅に生産性を向上できる材料及び生産方法が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平08-272208号公報

特許文献2：特開2008-280414号公報

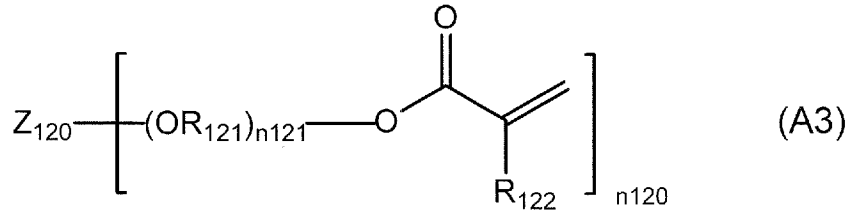
特許文献3：国際公開第2009/107301号

特許文献4：特開2003-34709号公報

発明の概要

n_{113} は、0～30の整数を表す。）

[化2]



(式(A3)中、

R_{121} は、炭素数1～6のアルキレン基である。

R_{122} は、水素原子又はメチル基である。

n_{120} は3又は4である。

n_{121} は0～15の整数を表す。

n_{120} が3である場合、 Z_{120} は、置換もしくは無置換の炭素数3～10の3価の脂肪族炭化水素基である。

n_{120} が4である場合、 Z_{120} は、置換もしくは無置換の炭素数5～10の4価の脂肪族炭化水素基である。）

2. 前記成分(A)のJIS K7117-2に基づき測定した、25℃で10s⁻¹のせん断速度での粘度が0.001Pa・s以上80Pa・s以下である、1に記載の熱硬化性組成物。

3. 前記成分(E)が、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムからなる群から選択される1以上である、1又は2に記載の熱硬化性組成物。

4. 前記成分(E)が、水酸化アルミニウムである、1～3のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

5. 前記成分(B)及び前記成分(E)以外の成分の合計100質量部を基準として、前記成分(E)の含有量が、40質量部以上250質量部以下である、1～4のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

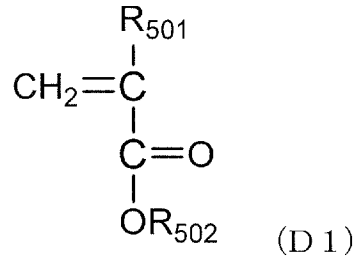
6. さらに、(F)リン酸エステル系難燃剤を含む、1～4のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

7. 前記成分(B)、前記成分(E)、及び前記成分(F)以外の成分の合

計100質量部を基準として、前記成分(F)の含有量が、1質量部以上50質量部以下である、6に記載の熱硬化性組成物。

8. さらに、(D)下記式(D1)で表される化合物を含む、1~7のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

[化3]



(式(D1)中、

R_{501} は、水素原子又はメチル基である。

R_{502} は、置換もしくは無置換の炭素数1~30の脂肪族炭化水素基である。

但し、前記式(A2)又は及び(A3)で表される化合物を除く。)

9. JIS K7117-2に基づき測定した、25℃で10s⁻¹のせん断速度での粘度が0.001Pa·s以上600Pa·s以下である、1~8のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

10. 1~9のいずれかに記載の熱硬化性組成物を、プランジャー内に供給する工程、

供給された前記熱硬化性組成物を、前記プランジャーにより、ゲージ圧が-90kPa以下(真空圧力10kPa)、酸素量が0.2×キャビティ体積/22.4mol以下、又はゲージ圧が-90kPa以下(真空圧力10kPa)かつ酸素量が0.2×キャビティ体積/22.4mol以下である金型の成形品部に充填する工程、及び

充填された熱硬化性組成物を、前記成形品部内で熱硬化する工程、を含む成形品の製造方法。

11. 前記成形品部を構成する金型部分の温度が40~150℃である10

に記載の成形品の製造方法。

12. 前記プランジャー及び前記成形品部の間に50℃以下に温度制御された流動路を有し、前記流動路を介して、前記充填を行う10又は11に記載の成形品の製造方法。

13. 前記流動路に、前記熱硬化性組成物の流動及び熱の授受を遮断するゲートシステムを有する12に記載の成形品の製造方法。

14. 前記充填を、前記ゲートシステムのゲートを開くことで行い、前記熱硬化工程において、保圧を行い、前記保圧後、前記ゲートシステムのゲートを閉じて熱硬化を完了する13に記載の成形品の製造方法。

15. 前記充填工程と前記熱硬化工程を0.2～3分間で行う10～14のいずれかに記載の成形品の製造方法。

16. 1～9のいずれかに記載の熱硬化性組成物を用いて作製した硬化物。

17. 成形品である16に記載の硬化物。

[0007] 本発明によれば、防水性、水蒸気バリア性、及び難燃性に優れた硬化物を形成でき、生産性及び成形性に優れる熱硬化性組成物、それを用いた成形品の製造方法、及び硬化物が提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の成形品の製造方法に使用できる成形機の充填装置の概略断面図である。

[図2]本発明の成形品の製造方法に使用できる金型の概略断面図である。

[図3]本発明の成形品の製造方法の一実施形態における、熱硬化性組成物の粘度と時間との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書において、「置換もしくは無置換の炭素数 $XX \sim YY$ の ZZ 基」という表現における「炭素数 $XX \sim YY$ 」は、 ZZ 基が無置換である場合の炭素数を表すものであり、置換されている場合の置換基の炭素数は含めない。ここで、「 YY 」は「 XX 」よりも大きく、「 XX 」と「 YY 」はそれぞれ1以上の整数を意味する。

[0010] 本明細書において、「置換もしくは無置換の原子数 $XX \sim YY$ の ZZ 基」という表現における「原子数 $XX \sim YY$ 」は、 ZZ 基が無置換である場合の原子数を表すものであり、置換されている場合の置換基の原子数は含めない。ここで、「 YY 」は「 XX 」よりも大きく、「 XX 」と「 YY 」はそれぞれ1以上の整数を意味する。

[0011] 本明細書において、「置換もしくは無置換の」という場合における置換基（以下、任意の置換基ともいう。）としては、例えば、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、オキシラン基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基等が挙げられる。

炭素数1～6のアルキル基（好ましくは直鎖又は分岐鎖）としては、メチル基、エチル基、プロピル基（例えば、 n -プロピル基、イソプロピル基）、ブチル基（例えば、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基）、ペンチル基（例えば、 n -ペンチル）、ヘキシル基等が挙げられる。

炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0012] 「置換もしくは無置換の」という場合における「無置換」とは前記置換基で置換されておらず、水素原子が結合していることを意味する。

[0013] 本明細書において、アクリレート及びメタクリレートを総括して、（メタ）アクリレートという。アクリル酸及びメタクリル酸を総括して、（メタ）アクリル酸という。アクリロ及びメタクリロを総括して、（メタ）アクリロという。アクリル及びメタクリルを総括して、（メタ）アクリルという。メタクリロイル基及びアクリロイル基を総括して、（メタ）アクリロイル基という。

[0014] 本明細書において、数値範囲に関して記載された上限値及び下限値は任意

に組み合わせることができる。

[0015] 本発明に係る態様の個々の実施形態のうち、互いに相反しないもの同士を2つ以上組み合わせることが可能であり、2つ以上の実施形態を組み合わせた実施形態もまた、本発明に係る態様の実施形態である。

[0016] [熱硬化性組成物]

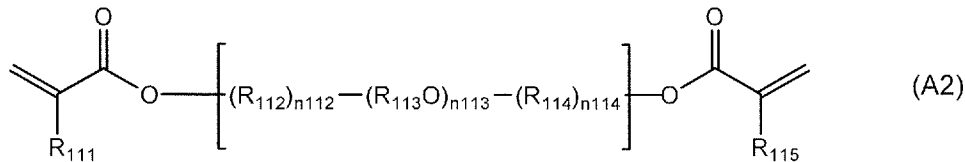
本発明の熱硬化性組成物は、下記成分(A)、成分(B)、及び成分(E)を含む。

(A) 下記式(A2)又は(A3)で表される化合物(式(A2)で表される化合物が好ましい)

(B) 熱重合開始剤

(E) 無機充填材

[0017] [化4]



[0018] (式(A2)中、

R_{111} 及び R_{115} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

R_{112} は、炭素数1~20(好ましくは3~17、より好ましくは5~15)のアルキレン基(例えば、デシレン基、ノニレン基等)である。

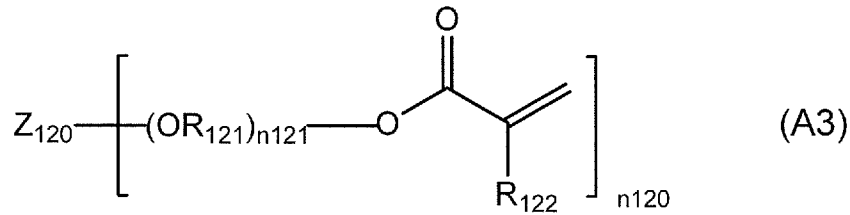
R_{113} 及び R_{114} は、それぞれ独立に、炭素数1~30(好ましくは1~10、より好ましくは1~6、さらに好ましくは1~4)のアルキレン基(例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基)である。

n_{112} 及び n_{114} は、それぞれ独立に0又は1の整数を表す。

n_{113} は、0~30(好ましくは0~20、より好ましくは0~15)の整数を表す。)

[0019]

[化5]



[0020] (式(A3)中、

R_{121} は、炭素数1～6（好ましくは1～4）のアルキレン基（例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基）である。

R_{122} は、水素原子又はメチル基である。

n_{120} は3又は4（好ましくは3）である。

n_{121} は0～30（好ましくは0～20、より好ましくは0～15）の整数を表す。

n_{120} が3である場合、 Z_{120} は、置換もしくは無置換の炭素数3～10（好ましくは3～7、より好ましくは3～6）の3価の脂肪族炭化水素基（例えば、3価のプロピレン基、3価のt-ヘキサン基、3価のネオペンタン基）である。

n_{120} が4である場合、 Z_{120} は、置換もしくは無置換の炭素数5～10（好ましくは5～7）の4価の脂肪族炭化水素基（例えば4価のネオペンタン基）である。）

[0021] これにより、生産性及び成形性（例えば硬化時間の短縮）に優れる。

また、これにより、防水性（シール性）、水蒸気バリア性、及び難燃性に優れた硬化物を形成できる。

[0022] 本発明の熱硬化性組成物は、射出成形用であることが好ましい。

[0023] 成形性としては、例えば、充填性がよいこと、成形品にバリや反りが発生しにくいこと、硬化不良が少ないこと、離型性に優れること、特殊な技術を要しなくても成形品が得られることが挙げられる。

[0024] 生産性としては、例えば、短時間で成形品が得られること、金型汚染を抑制できること、連続して成形を続けることができること、並びに、電子部品

及び電気回路への充填から硬化までの成形サイクルが短くできることが挙げられる。

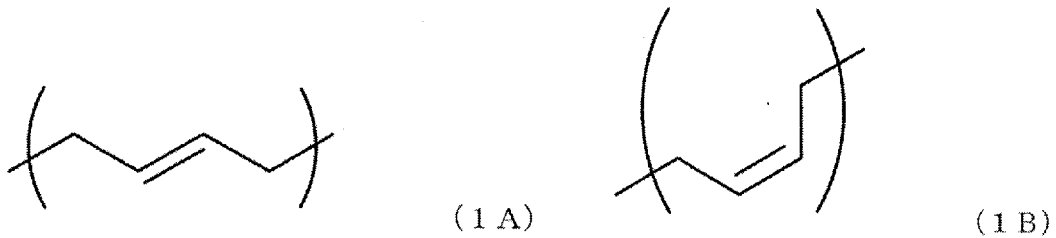
[0025] 防水性（シール性）とは、電気部品、電子部品、及び電気回路についての、水分、油分等に対するバリア性をいう。また、電気部品、電子部品、及び電気回路を金属異物から保護することをいう。

[0026] 本発明の熱硬化性組成物は、JIS K 7117-2に基づき測定した、25℃で10 s⁻¹のせん断速度での粘度が好ましくは0.001 Pa・s以上600 Pa・s以下であり、より好ましくは0.005 Pa・s以上550 Pa・s以下である。

[0027] JIS K 7117-2に基づく、上記粘度の測定（回転粘度計による定せん断速度での測定）は、粘弾性測定装置を用いて測定する。

一実施形態においては、本発明の熱硬化性組成物には、下記下記式（1A）で表される構造単位及び下記式（1B）で表される構造単位を有するポリブタジエンジ(メタ)アクリレートを含まない。

[0028] [化6]



[0029] (成分(A))

本発明の射出成形用熱硬化性組成物は、成分(A)として、前記式(A2)又は(A3)で表される化合物を含む。

成分(A)は、ガラス転移点が高い重合体を与えるため、得られる硬化物の防水性、水蒸気バリア性、及び耐熱性を向上させることができる。

[0030] 射出成形への適用性の観点から、成分(A)は、JIS K 7117-2に基づき測定した、25℃で10 s⁻¹のせん断速度での粘度が0.001 Pa・s以上80 Pa・sであることが好ましく、0.002 Pa・s以上4

0 Pa · sであることがより好ましく、0.005 Pa · s以上20 Pa · sであることがさらに好ましい。

[0031] 成分(A)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0032] (成分(B))

本発明の射出成形用熱硬化性組成物は、成分(B)熱重合開始剤を含む。熱重合開始剤とは、加熱によってラジカルやカチオンなどの活性種を発生する化合物をいう。成分(B)熱重合開始剤を含むことにより、安定した成形品を得ることができる(例えば、硬化時間を短く、硬化時間のマージンを狭くすることができる)。

成分(B)は特に限定されないが、例えば、ラジカル重合開始剤が挙げられる。

[0033] ラジカル重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、ケトンパーオキシド類、ヒドロパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類(パーオキシエステル類)、パーオキシカーボネート類等が挙げられる。

[0034] ケトンパーオキシド類の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等が挙げられる。

[0035] ヒドロパーオキシド類の具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等が挙げられる。

[0036] ジアシルパーオキシド類の具体例としては、ジイソブチリルパーオキシド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、m-トルイルベンゾイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド等が挙げられる。

- [0037] ジアルキルパーオキサイド類の具体例としては、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3等が挙げられる。
- [0038] パーオキシケタール類の具体例としては、1,1-ジ-t-ヘキシルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-t-ヘキシルペルオキシシクロヘキサン、1,1-ジ-t-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキサン、2,2-ジ(t-ブチルペルオキシ)ブタン、4,4-ビスt-ブチルペルオキシペンタン酸ブチル等が挙げられる。
- [0039] アルキルパーエステル類(パーオキシエステル類)の具体例としては、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、 α -クミルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオヘプタノエート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、ジ-t-ブチルペルオキシヘキサヒドロテレフタレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサネート、t-アミルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ジブチルペルオキシトリメチルアジペート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-2-エチルヘキサノイルペルオキシヘキサン、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、

t-ブチルペルオキシラウレート、t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-ベンゾイルペルオキシヘキサン等が挙げられる。

[0040] パーオキシカーボネート類の具体例としては、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、ジ-4-t-ブチルシクロヘキシルペルオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシカーボネート、ジ-sec-ブチルペルオキシカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルオキシジカーボネート、t-アミルペルオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、1,6-ビス(t-ブチルペルオキシカルボキシロキシ)ヘキサン等が挙げられる。

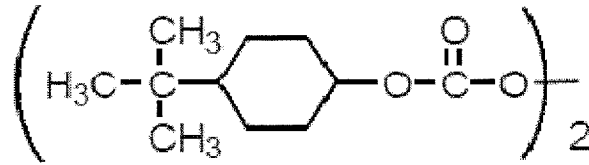
[0041] 成分(B)として、インサート物の耐熱性の観点から、1時間半減期温度が30~130℃の熱重合開始剤が好ましい。

[0042] 具体的には上記の化合物の中でジアシルパーオキサイド類、パーオキシカーボネート類、パーオキシエステル類、及びパーオキシケタール類が好ましい。

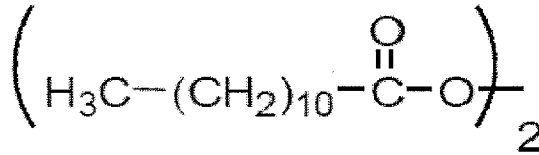
[0043] より好ましくは、成形性の観点から、下記式B1で表される化合物~下記式B4で表される化合物である。

[0044]

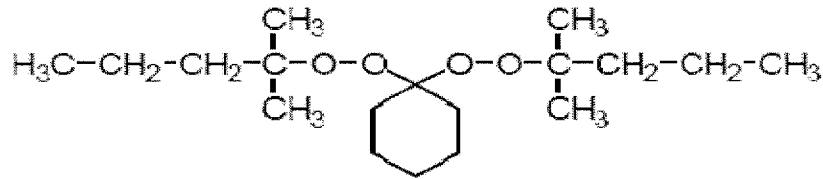
[化7]



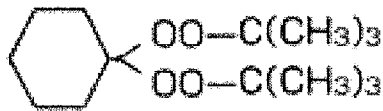
B 1



B 2



B 3



B 4

[0045] 成分 (B) は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

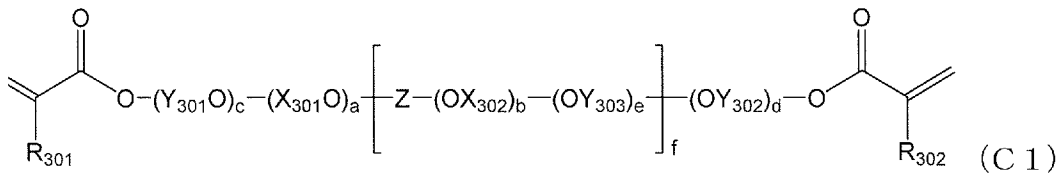
[0046] 成分 (B) 以外（後述の成分 (E)、成分 (F)、及び添加剤を含む場合は、成分 (B)、成分 (E)、成分 (F)、及び添加剤以外）の成分の合計100質量部を基準として（即ち、成分 (A) 100質量部（後述の成分 (C)）を含む場合は、成分 (A) 及び成分 (C) の合計100質量部；後述の成分 (D) を含む場合は、成分 (A) 及び成分 (D) の合計100質量部；後述の成分 (C) 及び成分 (D) を含む場合は、成分 (A)、成分 (C)、及び成分 (D) の合計100質量部）を基準として）、成分 (B) の含有量は、0.01～10質量部であることが好ましく、0.1～5質量部であることがより好ましく、0.1～3質量部であることがさらに好ましい。

上記範囲内であることで、成形時間が短縮でき、未硬化部分を低減した成形品を得ることができる。

[0047] (成分 (C))

本発明の熱硬化性組成物は、成形品の製造において、金型に充填する際に液漏れを抑制する観点から、さらに、成分 (C) として、下記式 (C1) で表される化合物、及び下記式 (C2) で表される構造単位と下記式 (C3) で表される構造単位とをそれぞれ1つ以上含む重合体からなる群から選択される1以上を含むことが好ましい。

[0048] [化8]



[0049] (式 (C1) 中、 Y_{301} 、 Y_{302} 、及び Y_{303} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基で置換された炭素数1~10のアルキレン基 (好ましくは1~4、より好ましくは3)、又は炭素数1~10 (好ましくは1~4) のアルキレン基を示す。

X_{301} 及び X_{302} は、それぞれ独立に、炭素数1~10 (好ましくは1~4、より好ましくは2又は3) のアルキレン基、又はヒドロキシ基で置換された炭素数1~10 (好ましくは1~4) のアルキレン基を示す。

Zは、 $-\text{Z}_{301}-\text{Z}_{302}-\text{Z}_{303}-$ 、又は $-\text{Z}_{304}-\text{Z}_{305}-\text{Z}_{306}-$ を示す。

R_{301} 及び R_{302} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。

Z_{301} 及び Z_{303} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~12 (好ましくは6~10) の2価の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6~12 (好ましくは6~10) の2価の脂環式炭化水素基を示す。

Z_{302} は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})$

)₂、-O-又は-C(=O)-を示す。

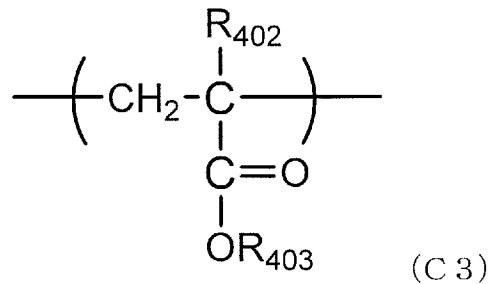
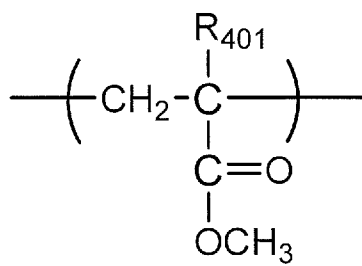
Z₃₀₄及びZ₃₀₆は、それぞれ独立に、2価の有機基を示す。

Z₃₀₅は、置換もしくは無置換の2価のフルオレン（フルオレンジル基）又は置換もしくは無置換の2価のナフタレン（ナフタレンジル基又はナフチレン基）を示す。

a及びbは、それぞれ独立に0～10（好ましくは0、1又は2）の整数を表す。c、d及びeは、それぞれ独立に0又は1を表す。fは1～10（好ましくは1～5、より好ましくは1～3）の整数を表す。

a + (b × f) + c + d + (e × f) が2以上（好ましくは2～18、より好ましくは2～12）である。）

[0050] [化9]



[0051] (式(C2)中、

R₄₀₁は、水素原子又はメチル基である。

式(C3)中、

R₄₀₂は、水素原子又はメチル基である。

R₄₀₃は、炭素数2～18（好ましくは2～12）のアルキル基、-R₄₁₁OR₄₁₂、又は-R₄₁₃SR₄₁₄である。

R₄₁₁及びR₄₁₃は、それぞれ独立に、炭素数1～30（好ましくは2～18）のアルキレン基である。

R₄₁₂及びR₄₁₄は、それぞれ独立に、炭素数1～30（好ましくは2～18）のアルキル基である。）

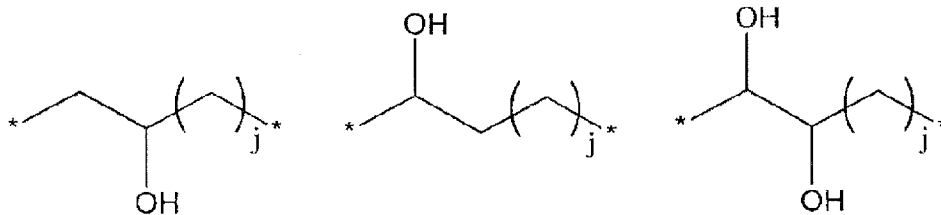
[0052] 成分(C)を含むことにより、充填性を向上することができる。また、バリを抑制し、耐熱性に優れた硬化物を得ることができる。

また、任意の効果として、連続成形性を向上することができ、常温での保管性を向上することができる。

[0053] 式 (C1) において、 Y_{301} 、 Y_{302} 、 Y_{303} 、 X_{301} 、 X_{302} 、 Z_{304} 及び Z_{306} 、並びに後述の Z_{307} の 2 価の有機基の炭素数 1~10 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基 (例えば、1, 2-プロピレン基)、テトラメチレン基、ブチレン基、2-メチルトリメチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基等が挙げられる。

[0054] Y_{301} 、 Y_{302} 、 Y_{303} 、 X_{301} 、及び X_{302} の (例えば、1 以上の、好ましくは 1 又は 2 の) ヒドロキシ基で置換された炭素数 1~10 のアルキレン基としては、例えば上述の炭素数 1~10 のアルキレン基の水素原子がヒドロキシ基に置換された 2 価の基が挙げられる。下記式で表される基が好ましい。

[0055] [化10]



[0056] (式中、*は結合部位を示す。jは、それぞれ独立に0~8 (好ましくは、0~3) の整数を示す。)

[0057] Z_{301} 及び Z_{303} の環形成炭素数 6~12 の 2 価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ビフェニルジイル基等が挙げられる。

Z_{301} 及び Z_{303} の環形成炭素数 6~12 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロウンデシレン基、シクロドデシレン基等が挙げられる。

[0058] Z_{304} 及び Z_{306} の 2 価の有機基としては、(例えば、炭素数 1~10) 2 価の脂肪族炭化水素基、(例えば、炭素数 1~12) 2 価の芳香族炭化水素

基、 $-(Z_{307}O)-$ 等が挙げられる。

Z_{307} は、炭素数1~10（好ましくは1~4）のアルキレン基である。

[0059] Z_{304} 及び Z_{306} の2価の有機基の2価の脂肪族炭化水素基としては、（好ましくは直鎖状又は分岐鎖状の）炭素数1~10のアルキレン基、炭素数2~10のアルキンジイル基、炭素数2~10のアルケニレン基等が挙げられる。

[0060] Z_{304} 及び Z_{306} の2価の有機基の2価の芳香族炭化水素基としては、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のビフェニルジイル基、置換もしくは無置換のナフチレン基等が挙げられる。

[0061] Z_{305} の2価のフルオレン（フルオレンジイル基）としては、9,9-フルオレンジイル基等が挙げられる。

Z_{305} の2価のナフタレン（ナフタレンジイル基又はナフチレン基）としては、1,5-ナフチレン基、1,6-ナフチレン基、1,7-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基等が挙げられる。

[0062] 得られる成形品の耐熱変形性の向上の観点から、 Y_{301} 、 Y_{302} 、及び Y_{303} がヒドロキシ基で置換されたプロピレン基であり、 Z_{301} 及び Z_{303} がフェニレン基であり、 Z_{302} が $-C(CH_3)_2-$ であることが好ましい。

前記式(C1)で表される化合物は、市販品としては、例えば、エポキシエステル3002M、エポキシエステル3002MK、エポキシエステル3002A、エポキシエステル3000M、エポキシエステル3000MK、エポキシエステル3000A（以上、共栄社化学株式会社製）等が挙げられる。

[0063] また、得られる成形品の耐熱変形性の向上の観点から、 Y_{301} 、 Y_{302} 、及び Y_{303} がヒドロキシ基で置換されたプロピレン基であり、 Z_{301} 及び Z_{303} がシクロヘキシレン基であり、 Z_{302} が $-C(CH_3)_2-$ であることが好ましい。

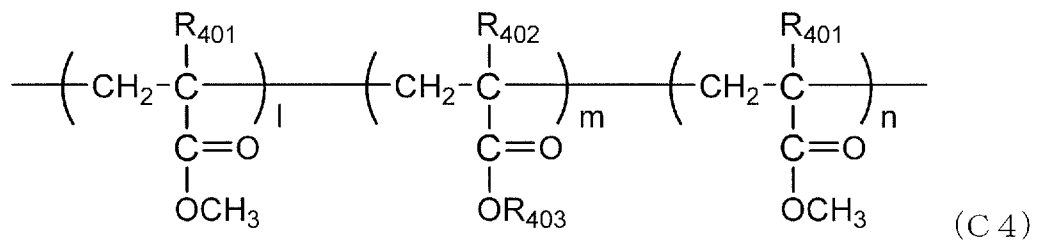
[0064] 一実施形態において、成分(C)は、前記式(C1)で表される化合物を

含む。

[0065] 一実施形態において、成分 (C) は、前記式 (C 2) で表される構造単位と前記式 (C 3) で表される構造単位とをそれぞれ 1 つ以上含む重合体を含む。

[0066] 前記式 (C 2) で表される構造単位と前記式 (C 3) で表される構造単位とをそれぞれ 1 つ以上含む重合体は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよいが、ブロック共重合体であることが好ましく、下記一般式 (C 4) で表されるトリブロック共重合体であることがより好ましい。

[0067] [化11]



[0068] $\text{R}_{401} \sim \text{R}_{403}$ は、前記式 (C 2) 又は (C 3) で定義した通りである。

l、m、及び n は、各ブロックの平均構成単位数であり、好ましくは (l + n) : m が 5 ~ 65 : 95 ~ 35 であり、より好ましくは 10 ~ 55 : 90 ~ 45 である。))

[0069] 前記式 (C 2) で表される構造単位と前記式 (C 3) で表される構造単位とをそれぞれ 1 つ以上含む重合体は、市販品としては、例えば、株式会社クラレ製クラリティ等が挙げられる。

[0070] 前記式 (C 2) で表される構造単位と前記式 (C 3) で表される構造単位とをそれぞれ 1 つ以上含む重合体は、前記式 (C 2) で表される構造単位と前記式 (C 3) で表される構造単位との合計に対する前記式 (C 3) で表される構造単位の割合が、50% ~ 98% であることが好ましく、60% ~ 95% であることがより好ましい。

前記式 (C 2) で表される構造単位と前記式 (C 3) で表される構造単位とをそれぞれ 1 つ以上含む重合体及び前記式 (C 4) で表されるトリブロッ

ク共重合体は、数平均分子量（ M_n ）が、好ましくは3,000以上、より好ましくは5,000以上、さらに好ましくは8,000以上であり、また、好ましくは150,000以下、より好ましくは130,000以下、さらに好ましくは110,000以下である。

重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは5,000以上、より好ましくは8,000以上、さらに好ましくは10,000以上であり、また、好ましくは200,000以下、より好ましくは170,000以下、さらに好ましくは150,000以下である。

分子量分布（ M_w/M_n ）は、好ましくは6以下、より好ましくは5以下、さらに好ましくは3以下である。分子量分布（ M_w/M_n ）は、特に好ましくは、1である。

[0071] 成分（C）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

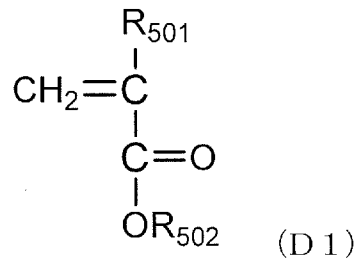
[0072] 前記成分（B）以外（後述の成分（E）、成分（F）、及び添加剤を含む場合は、成分（B）、成分（E）、成分（F）、及び添加剤以外）の成分の合計100質量%を基準として（即ち、成分（A）及び成分（C）の合計100質量%（後述の成分（D）を含む場合は、成分（A）、成分（C）、及び成分（D）の合計100質量%）を基準として）、成分（C）の含有量は、5質量%以上50質量%以下であることが好ましく、10質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。

[0073] （成分（D））

本発明の射出成形用熱硬化性組成物は、力学物性、耐熱性、防水性や水蒸気バリア性の観点から、さらに、成分（D）として、下記式（D1）で表される化合物を含むことが好ましい。

[0074]

[化12]



[0075] (式 (D 1) 中、

R_{501} は、水素原子又はメチル基である。

R_{502} は、置換もしくは無置換の炭素数1～30（好ましくは1～20、さらに好ましくは1～12）の脂肪族炭化水素基である。

但し、前記式 (A 2) 又は及び (A 3) で表される化合物を除く。）

[0076] 脂肪族炭化水素基は、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数8以上（好ましくは炭素数8～24、より好ましくは炭素数9～18）の直鎖アルキル基である。

[0077] 脂肪族炭化水素基がエステル結合したアクリレート化合物又はメタクリレート化合物において、（メタ）アクリレート基が2以上（好ましくは2つ）でもよい。

（メタ）アクリレート基の数が2つの場合、脂肪族炭化水素基は、好ましくはアルキレン基であり、より好ましくは炭素数8以上（好ましくは炭素数8～24、より好ましくは炭素数9～18）の直鎖アルキレン基である。

[0078] 炭素数8以上のアルキル基の具体例としては、デシル基、ドデシル基（ラウリル基を含む）、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基（ステアリル基を含む）、エイコシル基、トリアコンチル基及びテトラコンチル基等が挙げられる。炭素数8以上のアルキル基及びアルキレン基は、ポリブタジエンやポリイソプレン等の重合体の水素化物に由来するアルキル基及びアルキレン基であってもよい。炭素数8以上のアルキレン基の具体例としては、上記アルキル基から水素原子を取り除いた2価の残基が挙げられる。

[0079] 脂肪族炭化水素基がエステル結合したアクリレート化合物又はメタクリレート化合物の具体例としては、ラウリル（メタ）アクリレート（例えば、1-ラウリルメタクリレート）、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート、トリアコンチル（メタ）アクリレート、テトラコンチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

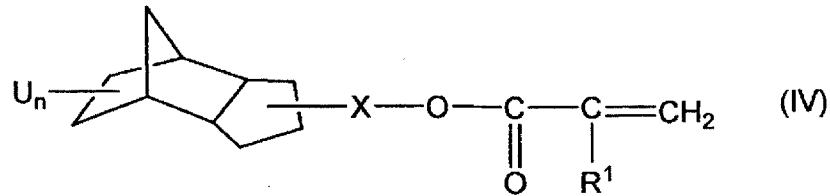
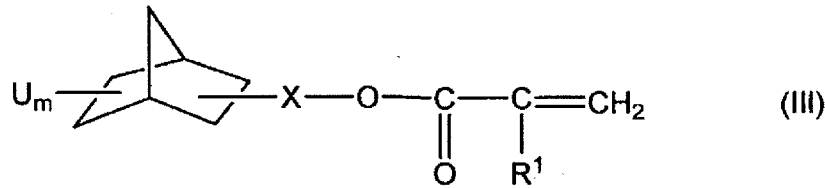
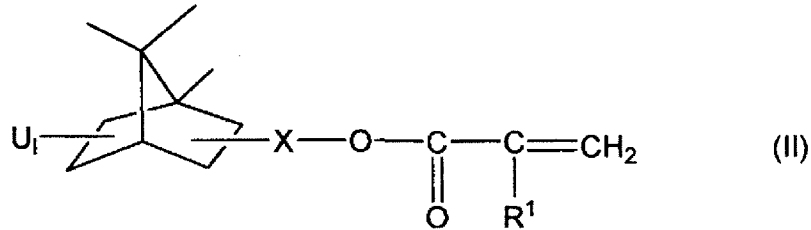
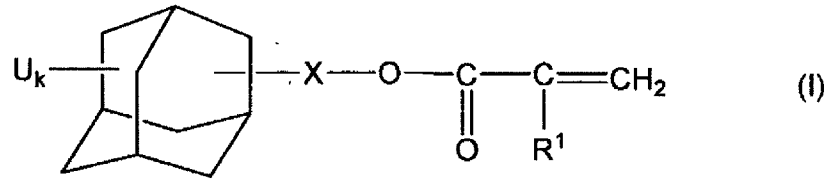
また、水素化ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート等の水素化ポリブタジエン骨格を有するアクリル化合物又はメタクリル化合物、水素化ポリイソプレンジ（メタ）アクリレート等の水素化ポリイソプレン骨格を有するアクリル化合物又はメタクリル化合物、ポリエステルアクリレート（例えば、商品名：CN2283、アルケマ社製）、及び1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0080] 置換又は無置換の、環形成炭素数6以上の脂環式炭化水素基は、耐熱性と防水性の観点から、置換もしくは無置換のアダマンチル基、置換もしくは無置換のノルボルニル基、置換もしくは無置換のイソボルニル基、及び置換もしくは無置換のジシクロペンタニル基からなる群から選択される1以上の基であることが好ましい。

[0081] 前記式（D1）の置換又は無置換の、環形成炭素数6以上の脂環式炭化水素基がエステル結合したアクリレート化合物又はメタクリレート化合物として、以下の式（I）～（IV）で表される化合物が好ましい。

[0082]

[化13]



[0083] (式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) において、 R^1 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。

X は、それぞれ独立に、単結合、炭素数 1~4 (好ましくは 1 又は 2) のアルキレン基、又は炭素数 1~4 (好ましくは 1 又は 2) のオキシアルキレン基を示す (好ましくは単結合)。

U は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1~4 (好ましくは 1 又は 2) のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、又は=O基を示す。 k は 1~15 の整数を示す。 l は 1~8 の整数を示す。 m は 1~11 の整数を示す。 n は 1~15 の整数を示す。

U が 2 以上存在する場合、2 以上の U は同一でもよく、異なってもよい。))

[0084] X の炭素数 1~4 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ブチレン基、2

ーメチルトリメチレン基等が挙げられる。

Xの炭素数1～4のオキシアルキレン基としては、例えば、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基等が挙げられる。

[0085] Uの=O基は、酸素原子の二重結合基であり、式(Ⅰ)～(ⅠV)で表される化合物の脂環式炭化水素基において、同一の炭素原子から2つの水素原子を取り除くことができる炭素原子に、2つの水素原子を取り除いて、結合することができる。

Uの炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基（例えば、n-プロピル基、イソプロピル基）、ブチル基（例えば、n-ブチル基、イソブチル基）等が挙げられる。

Uのハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0086] Xは、耐熱性と防水性の観点から、単結合が好ましい。

[0087] 置換又は無置換の、環形成炭素数6以上の脂環式炭化水素基がエステル結合したアクリレート化合物又はメタクリレート化合物として、より好ましくはアダマンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、1-ノルボルニルメタクリレート、1-イソボルニルメタクリレート、又は1-ジシクロペンタニルメタクリレートであり、さらに好ましくは1-アダマンチルメタクリレート、1-ノルボルニルメタクリレート、1-イソボルニルメタクリレートである。

[0088] 成分(D)は、密着性及び濡れ性向上の観点から、（置換又は無置換の、環形成炭素数6以上の脂環式炭化水素基がエステル結合したアクリレート化合物又はメタクリレート化合物以外の）アクリル酸、メタクリル酸、又は極性基を有する単官能のアクリレート化合物もしくはメタクリレート化合物を含んでもよい。

[0089] 極性基としては、ヒドロキシ基、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、及びアミノ基等が挙げられる。

[0090] 極性基を有する単官能の（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、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、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（例えば、商品名：4-HBA、日本化成株式会社製）、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート（例えば、商品名：CHMMA、日本化成株式会社製）、グリシジル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（例えば、商品名：4-HBAGE、日本化成株式会社製）、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート、ビス（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）ホスフェート、KAYAMER PM-2（商品名、日本化薬株式会社製）、KAYAMER PM-21（商品名、日本化薬株式会社製）、 γ -ブチルラクトン（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸（3-メチル-3-オキセタニル）、（メタ）アクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0091] 成分（D）は、基板との密着性の観点から、グリシジル基を有するアクリレート化合物又はメタクリレート化合物を含むことが好ましい。

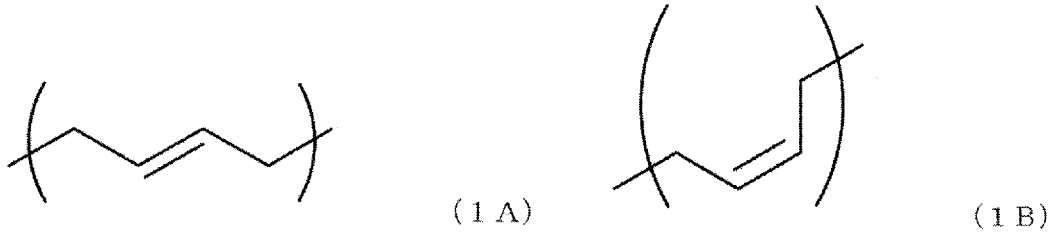
[0092] 成分（D）は、粘度調整、硬化物硬度の調整及びクラック等の抑制の観点から、上記以外の単官能のアクリレート化合物又はメタクリレート化合物を

含んでもよい。

- [0093] 成分(D)の上記以外の単官能のアクリレート化合物又はメタクリレート化合物としては、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0094] 成分(D)の上記以外の単官能のアクリレート化合物又はメタクリレート化合物は、熱硬化時の黄色等への変色を抑制する観点から、脂肪族ウレタン構造(例えば、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)を含まないことが好ましい。
- [0095] 成分(D)は、機械的強度及び硬化速度の観点から、本発明の効果を阻害しない範囲で、多官能の(好ましくは2~5の官能基を含む)アクリレート化合物又はメタクリレート化合物を含んでもよい。
- [0096] 成分(D)の多官能のアクリレート化合物又はメタクリレート化合物としては、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アルコキシ化ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、アルコキシ化脂肪族ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0097] 成分(D)の多官能のアクリレート化合物又はメタクリレート化合物は、耐熱性の観点から、脂肪族ウレタン構造(例えば、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)を含まないことが好ましい。
- [0098] 一実施形態においては、前記式(D1)で表される化合物には、下記下記

式(1A)で表される構造単位及び下記式(1B)で表される構造単位を有するポリブタジエンジ(メタ)アクリレートを含まない。

[0099] [化14]



[0100] 成分(D)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0101] 成分(D)を含有する場合、成分(D)の含有量(2種以上を組み合わせている場合は、2種以上の成分(D)の合計含有量)は、前記成分(B)以外(後述の成分(E)、成分(F)、及び添加剤を含む場合は、成分(B)、成分(E)、成分(F)、及び添加剤以外)の成分の合計100質量%を基準として(即ち、成分(A)及び成分(D)の合計100質量%(成分(C)を含む場合は、成分(A)、成分(C)、及び成分(D)の合計100質量%)を基準として)、1~80質量%であることが好ましく、10~60質量%がより好ましい。

上記範囲内である場合、成形性を維持し、防水性及び耐熱性を向上させることができる。

[0102] (成分(E))

本発明の熱硬化性組成物は、成分(E)として、無機充填材を含む。これにより、難燃性に優れた成形体を得ることができる。

[0103] 成分(E)は、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムからなる群から選択される1以上であることが好ましく、水酸化アルミニウムであることがより好ましい。

[0104] 成分(E)の平均粒径は、0.05~100 μm が好ましく、0.05~20 μm がより好ましい。

上記範囲内の場合、成形不良及び不良品の発生を抑制することができる。

成分（E）の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定する。

[0105] 成分（E）は、球状でもよく、板状でもよい。

[0106] 成分（E）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0107] 成分（E）の含有量は、成分（B）及び成分（E）以外（後述の成分（F））、及び添加剤を含む場合は、成分（B）、成分（E）、成分（F）、及び添加剤以外）の成分の合計100質量部を基準として（即ち、成分（A）100質量部（成分（C）を含む場合は、成分（A）及び成分（C）の合計100質量部；成分（D）を含む場合は、成分（A）及び成分（D）の合計100質量部；成分（C）及び成分（D）を含む場合は、成分（A）、成分（C）、及び成分（D）の合計100質量部）を基準として）、40質量部以上250質量部以下であることが好ましく、40質量部以上200質量部以下であることがより好ましい。

[0108] （成分（F））

本発明の熱硬化性組成物は、さらに、成分（F）として、リン酸エステル系難燃剤を含んでもよい。これにより、難燃性に優れた成形体を得ることができる。

リン酸エステル系難燃剤の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリ（ブトキシエチル）ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、ビスフェノールAビスジフェニルホスフェート、ヒドロキノンビスジフェニルホスフェート、レゾルシンビスジフェニルホスフェート、レゾルシノールジフェニル

ルホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

上記リン酸エステル系難燃剤の置換体、上記リン酸エステル系難燃剤の縮合物も用いることができる。

[0109] リン酸エステル系難燃剤の市販品としては、例えば、大八化学工業株式会社製の、T P P [トリフェニルホスフェート]、T X P [トリキシレニルホスフェート]、C D P [クレジルジフェニルホスフェート]、T C P [トリクレジルホスフェート]、C R - 7 3 3 S [レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)]、C R 7 4 1 [フェノールAビス(ジフェニルホスフェート)]、P X 2 0 0 [1, 3-フェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)リン酸エステル]、P X 2 0 1 [1, 4-フェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)リン酸エステル]、P X 2 0 2 [4, 4'-ビフェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)リン酸エステル]、株式会社A D E K A製のF P 2 0 1 0、味の素ファインテクノ株式会社製のレオフォス35等を挙げることができる。

[0110] 成分(F)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0111] 成分(F)を含有する場合、成分(F)の含有量は、成分(B)、成分(E)、及び成分(F)以外(後述の添加剤を含む場合は、成分(B)、成分(E)、成分(F)、及び添加剤以外)の成分の合計100質量部を基準として(即ち、成分(A)100質量部(成分(C)を含む場合は、成分(A)及び成分(C)の合計100質量部;成分(D)を含む場合は、成分(A)及び成分(D)の合計100質量部;成分(C)及び成分(D)を含む場合は、成分(A)、成分(C)、及び成分(D)の合計100質量部)を基準として)、1質量部以上50質量部以下であることが好ましく、5質量部以上30質量部以下であることがより好ましく、10質量部以上25質量部以下であることがさらに好ましい。

[0112] (添加剤)

本発明の熱硬化性組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、さらに添加剤を含んでもよい。添加剤として、酸化防止剤、耐光安定剤、リン酸エステル系難燃剤以外の難燃剤、紫外線吸収剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、レベリング剤、消泡剤等が挙げられる。これら添加剤は公知のものを使用できる。

[0113] 酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、ビタミン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。

[0114] フェノール系酸化防止剤としては、テトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、 β -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-{ β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチルベンジル)イソシアヌレート等が挙げられ、例えば、IRGANOX 1010、IRGANOX 1076、IRGANOX 1330、IRGANOX 3114、IRGANOX 3125、IRGANOX 3790 (以上、BASF社製)、CYANOX 1790 (サイアナミド社製)、SUMILIZER BHT、SUMILIZER GA-80 (以上、住友化学株式会社製)等の市販品を使用することが

できる（いずれも商品名）。

[0115] リン系酸化防止剤としては、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、2-[[2，4，8，10-テトラキス（1，1-ジメチルエチル）ジベンゾ[d，f][1，3，2]ジオキサフォスフェピン6-イル]オキシ]-N，N-ビス[2-[[2，4，8，10-テトラキス（1，1-ジメチルエチル）ジベンゾ[d，f][1，3，2]ジオキサフォスフェピン-6-イル]オキシ]-エチル]エタナミン、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられ、例えば、IRGAFOS 168、IRGAFOS 12、IRGAFOS 38（以上、BASF社製）、ADK STAB 329K、ADK STAB PEP36、ADK STAB PEP-8（以上、株式会社ADEKA製）、Sandstab P-EPQ（クラリアント社製）、Weston 618、Weston 619G、Weston 624（以上、GE社製）等の市販品を使用することができる（いずれも商品名）。

[0116] 硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ドデシルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）等が挙げられ、例えば、DSTP「ヨシトミ」、DLTP「ヨシトミ」、DLTOIB、DMTP「ヨシトミ」（以上、株式会社エーピーアイコーポレーション製）、Seenox 412S（シプロ化成株式会社製）、Cyanox 1212（サイアナミド社製）、SUMILIZER TP-D（住友化学株式会社製）等の市販品を使用することができる（いずれも商品名）。

[0117] ビタミン系酸化防止剤としては、トコフェロール、2，5，7，8-テトラメチル-2（4'，8'，12'-トリメチルトリデシル）クマロン-6-オール等が挙げられ、例えば、IRGANOX E201（BASF社製

)等の市販品を使用することができる。

ラクトン系酸化防止剤としては、特開平7-233160号公報、特開平7-247278号公報に記載されているものを使用できる。また、HP-136 (商品名、BASF社製、化合物名:5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン)等を使用することもできる。

[0118] アミン系酸化防止剤としては、IRGASTAB FS 042 (BASF社製)、GENOX EP (クロンプトン社製、化合物名:ジアルキル-N-メチルアミンオキサイド)等の市販品を挙げることができる(いずれも商品名)。

[0119] 酸化防止剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

酸化防止剤を含有する場合、酸化防止剤の含有量は、本発明の効果を阻害しない観点から、成分(B)、成分(E)、及び成分(F)以外(他の添加剤を含む場合は、成分(B)、成分(E)、成分(F)、及び添加剤以外)の成分の合計100質量部を基準として(即ち、成分(A)100質量部(成分(C)を含む場合は、成分(A)及び成分(C)の合計100質量部;成分(D)を含む場合は、成分(A)及び成分(D)の合計100質量部;成分(C)及び成分(D)を含む場合は、成分(A)、成分(C)、及び成分(D)の合計100質量部)を基準として)、好ましくは0.001~20質量部である。

[0120] 光安定剤(耐光安定剤)としては、紫外線吸収剤又はヒンダードアミン系光安定剤等、任意のものを使用できるが、好ましくはヒンダードアミン系光安定剤である。

ヒンダードアミン系光安定剤の具体例としては、ADK STAB LA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-68、LA-77、LA-82、LA-87、LA-94(以上、株式会社ADEKA製)、Tinuvin 123、144、440、662、765、7

70DF、Tinuvin XT 850 FF、Tinuvin XT 855 FF、Chimassorb 2020、119、944（以上、BASF社製）、Hostavin N30（Hoechst社製）、Cyasorb UV-3346、UV-3526（Cytec社製）、Uvahl 299（GLC社製）、Sanduvor PR-31（クラリアント社製）等を挙げることができる（いずれも商品名）。

[0121] 紫外線吸収剤の具体例としては、アデカスタブ LA-31、アデカスタブ LA-32、アデカスタブ LA-36、アデカスタブ LA-29、アデカスタブ LA-46、アデカスタブ LA-F70、アデカスタブ 1413（以上、株式会社ADEKA社製）、Tinuvin P、Tinuvin 234、Tinuvin 326、Tinuvin 328、Tinuvin 329、Tinuvin 213、Tinuvin 571、Tinuvin 765、Tinuvin 1577ED、Chimassorb 81、Tinuvin 120（以上、BASF社製）等を挙げることができる。なかでもBASF社製のTinuvinシリーズは好ましく、Tinuvin765がより好ましい。

[0122] 光安定剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

光安定剤を含有する場合、光安定剤の含有量は、本発明の効果を阻害しない観点から、成分（B）、成分（E）、及び成分（F）以外（他の添加剤を含む場合は、成分（B）、成分（E）、成分（F）、及び添加剤以外）の成分の合計100質量部を基準として（即ち、成分（A）100質量部（成分（C）を含む場合は、成分（A）及び成分（C）の合計100質量部；成分（D）を含む場合は、成分（A）及び成分（D）の合計100質量部；成分（C）及び成分（D）を含む場合は、成分（A）、成分（C）、及び成分（D）の合計100質量部）を基準として）、好ましくは0.001～20質量部である。

[0123] リン酸エステル系難燃剤以外の難燃剤としては、
リン酸エステル系難燃剤以外のリン系難燃剤；

ハロゲン系難燃剤；
窒素系化合物；
金属水酸化物；
シリコン系難燃剤；
有機アルカリ金属塩；及び
有機アルカリ土類金属塩等が挙げられる。

[0124] リン酸エステル系難燃剤以外のリン系難燃剤は、例えばハロゲンを含まないリン系難燃剤が挙げられる。

ハロゲンを含まないリン系難燃剤としては、ハロゲン非含有リン系難燃剤、ハロゲン非含有有機リン系難燃剤等が挙げられる。リン酸エステル系難燃剤以外のハロゲン非含有有機リン系難燃剤としては、リン酸アミン塩、ポリリン酸アンモニウム等が挙げられる。

ハロゲン非含有リン系難燃剤としては、赤リン等が挙げられる。

[0125] リン酸アミン塩としては、オルトリン酸アミン塩、ピロリン酸塩、縮合リン酸塩等が挙げられる。

リン酸アミン塩のリン酸としては、オルトリン酸 (H_3PO_4)、ピロリン酸、縮合リン酸等が挙げられる。

リン酸アミン塩のアミンとしては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、尿素、N, N'-ジメチル尿素、チオ尿素、イソシアヌール酸、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ヒダントイン、ヘキサヒドロピリミジン-2-オン、パラバン酸、バルピツル酸、アンメリン、メロン、メラム、グアナゾール、グアナジン、グアニジン、エチレンイミン、ピロリジン、2-ピロリドン、3-ピロリドン、ピペリジン、モルホリン、チオモルホリン、 α -ピペリドン、 β -ピペリドン、 γ -ピペリドン、ピペラジン、4-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2, 3, 5, 6-テトラメチルピペラジン、2-エチルピペラジン、2, 5-ジエチルピペラジン、メラミン、グアナミン、メチルグアナミ

ン、エチルグアナミン、ベンゾグアナミン、ベンジルグアナミン、ジシアンジアミド、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノ-6-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-チオモルホリノ-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

[0126] ここで、縮合リン酸とは、リン酸が3分子以上縮合したポリリン酸をいい、三リン酸、四リン酸、それ以上のリン酸の縮合体、これらの混合物であってもよい。また、縮合リン酸は線状構造が主であるが、分岐状構造及び環状構造を含んでもよい。

[0127] リン酸アミン塩の市販品としては、FP2050（株式会社ADEKA製）等が挙げられる。

[0128] ポリリン酸アンモニウムのポリリン酸は、上述の縮合リン酸と同様である。

[0129] ポリリン酸アンモニウムの市販品としては、AP-422（クラリアント社製）、TERRJU-S10（ブーデンハイム社製）、TERRJU-S20（ブーデンハイム社製）等が挙げられる。

[0130] ポリリン酸アンモニウムは、加水分解を受けやすいため、ポリリン酸アンモニウムを熱硬化性樹脂でマイクロカプセル化したもの、メラミンモノマー又は他の含窒素有機化合物で被覆等の処理を行ったもの、界面活性剤又はシリコン化合物で処理を行ったもの、ポリリン酸アンモニウムを製造する過程でメラミン等を添加し難溶化したもの、等の加水分解を低減したポリリン酸アンモニウムも使用できる。

上記の加水分解性を低減したポリリン酸アンモニウムの市販品としては、AP-462（クラリアント社製）、TERRJU-C30（ブーデンハイム社製）、TERRJU-C60（ブーデンハイム社製）、TERRJU-C70（ブーデンハイム社製）、TERRJU-C80（ブーデンハイム社製）等が挙げられる。

[0131] リン酸エステル系難燃剤以外の難燃剤は、難燃性向上の観点から、例えば

ハロゲン系難燃剤が挙げられる。

[0132] ハロゲン系難燃剤としては、2, 4, 6-トリス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、臭素化エポキシオリゴマー、エチレンビス(ペンタブロモフェニル)、エチレンビス(テトラブロモフタルイミド)、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化ポリカーボネート(共)重合体、ハロゲン化ポリカーボネート又はハロゲン化ポリカーボネート(共)重合体のオリゴマー、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化ポリオレフィン等が挙げられる。

[0133] また、ハロゲン系難燃剤としては、臭素系難燃剤等が挙げられる。

難燃性向上の観点から、臭素系難燃剤を含むことが好ましい。

臭素系難燃剤としては、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、トリス-ジブロモプロピルイソシアヌレート等が挙げられる。

難燃性向上の観点から、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートを含むことが好ましい。

[0134] ハロゲンフリーの用途の場合には、ハロゲン系難燃剤(例えば臭素系難燃剤)以外の難燃剤を選択することが好ましい。

[0135] 窒素系化合物としては、メラミン、アルキル基又は芳香族基置換メラミン等が挙げられる。

[0136] 金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ジルコニウム、塩基性炭酸マグネシウム($m\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (例えば $m=3\sim 5$ 、 $n=3\sim 7$))、ドロマイト、ヒドロキシルスズ酸亜鉛、酸化スズ水和物、ホウ砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)が挙げられる。

[0137] シリコーン系難燃剤としては、シリコーン油、シリコーン樹脂等が挙げられ、より具体的には、アルコキシ基、エポキシ基等の反応性基を含有する特定構造のシリコーン系化合物や、繰り返し単位中の酸素量が異なる特定分子量のシリコーン樹脂等が挙げられる(特開平6-306265号公報、特開

平6-336547号公報、特開平8-176425号公報、特開平10-139964号公報等参照)。

[0138] シリコン系難燃剤としては、官能基含有シリコン化合物、例えば、官能基を有する(ポリ)オルガノシロキサン類が好ましい。

[0139] シリコン系難燃剤は、通常、液状、又はパウダー等の形態であるが、熔融混練において分散性の良好な形態が好ましい。例えば、室温での粘度が10~500,000cst(センチストークス)程度の液状のものが挙げられる。

シリコン系難燃剤が官能基含有シリコン化合物である場合には、液状であっても、難燃性樹脂組成物に均一に分散するとともに、成形時に、又は成形体の表面に、ブリードすることを少なくすることができる。

[0140] 有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩としては、有機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩等が挙げられる。

有機酸としては、有機スルホン酸(例えば、メタンスルホン酸)、有機カルボン酸等が挙げられる。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウム等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。

有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩は、ナトリウムの塩、カリウムの塩、セシウムの塩が好ましい。有機酸は、フッ素、塩素、臭素等のハロゲンで置換されていてもよい。

[0141] 上記有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩の中では、パーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が好ましい。

[0142] パーフルオロアルカンスルホン酸としては、例えば、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸等を挙げるることができる。

特に、これらのカリウム塩が好ましく用いられる。

[0143] 有機スルホン酸としては、上記パーフルオロアルカンスルホン酸に加えて、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸；2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸；ジフェニルスルホン-3-スルホン酸；ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸；ナフタレントリスルホン酸等が挙げられる。

[0144] 芳香族ビニル系樹脂の芳香環に、スルホン酸等が置換された樹脂（例えば、熱可塑性樹脂）のアルカリ金属塩又はアルカリ土類塩も、難燃剤として用いることができる。

芳香族ビニル系樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂（アセチレン-ブタジエーン-スチレン共重合体）等のスチレン構造を有する熱可塑性樹脂が挙げられ、中でもポリスチレンが好ましく用いられる。

[0145] 有機カルボン酸としては、例えば、パーフルオロギ酸、パーフルオロメタンカルボン酸、パーフルオロエタンカルボン酸、パーフルオロプロパンカルボン酸、パーフルオロブタンカルボン酸、パーフルオロメチルブタンカルボン酸、パーフルオロヘキサンカルボン酸、パーフルオロヘプタンカルボン酸、パーフルオロオクタンカルボン酸等を挙げるることができる。

[0146] また、リン酸エステル系難燃剤以外の難燃剤として、

ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ポリホウ酸ナトリウム等のホウ酸化合物；

シリカ（二酸化ケイ素）、合成非晶質シリカ（二酸化ケイ素）、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、ケイ藻土等のケイ素化合物；

酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、ジルコニウム-アンチモン複合酸化物等の金属酸化物；及び

膨張性黒鉛等も挙げられる。

[0147] 膨張性黒鉛としては、300℃における膨度は185cc/g以上であり

、粒子径としては、クラックの発生抑制の観点から、22メッシュオンが5%以下の膨張性黒鉛が好ましい。

[0148] リン酸エステル系難燃剤以外の難燃剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0149] リン酸エステル系難燃剤以外の難燃剤を含有する場合、リン酸エステル系難燃剤以外の難燃剤の含有量は、成分(B)、成分(E)、及び成分(F)以外(他の添加剤を含む場合は、成分(B)、成分(E)、成分(F)、及び添加剤以外)の成分の合計100質量部を基準として(即ち、成分(A)100質量部(成分(C)を含む場合は、成分(A)及び成分(C)の合計100質量部;成分(D)を含む場合は、成分(A)及び成分(D)の合計100質量部;成分(C)及び成分(D)を含む場合は、成分(A)、成分(C)、及び成分(D)の合計100質量部)を基準として)、0.001~20質量部である。

これにより、難燃性を向上させることができる。

[0150] 本発明の熱硬化性組成物に延性効果を付与させる観点から、可塑剤を配合してもよい、可塑剤としては、特に限定はなく、例えば、

フタル酸エステル系として、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート(フタル酸ジイソノニル)、ジウンデシルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられ、

トリメット酸エステル系として、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリオクチルトリメリテート、トリイソノニルトリメリテート等が挙げられ、

脂肪族二塩基酸エステル系として、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジオクチルアジペート、ビス〔2-(2-ブトキシエトキシ)エチル〕アジペート、ビス〔2

－（２－ブトキシエトキシ）エチル〕アジペート、ビス（２－エチルヘキシル）アゼレート、ジブチルセバケート、ビス（２－エチルヘキシル）セバケート、ジエチルサクシネート等が挙げられ、

リン酸エステル系として、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス（２－エチルヘキシル）ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェート等が挙げられ、

リシノール酸エステル系として、メチルアセチルリシノレートブチルアセチルリシノレート、アセチル化リシノール酸トリグリセリド、アセチル化ポリリシノール酸トリグリセリド等が挙げられ、

ポリエステル系として、アジピン酸－１，３ブチレングリコール系ポリエステル、アジピン酸－１，２プロピレングリコール系ポリエステル等が挙げられ、

酢酸エステル系として、グリセリルトリアセテート等が挙げられ、

スルホンアミド系として、*n*－ブチルベンゼンスルホンアミド等が挙げられ、

ピロメリット酸エステル系として、テトラオクチルピロメリテート、テトライソノニルピロメリテート等が挙げられる。

これらの中でも、好ましくはフタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸エステル系可塑剤及び、リン酸エステル系可塑剤で挙げられ、より好ましくは、リン酸エステル系可塑剤である。

[0151] 可塑剤の含有量としては、成分（Ｂ）、成分（Ｅ）、及び成分（Ｆ）以外（他の添加剤を含む場合は、成分（Ｂ）、成分（Ｅ）、成分（Ｆ）、及び添加剤以外）の成分の合計１００質量部を基準として（即ち、成分（Ａ）１００質量部（成分（Ｃ）を含む場合は、成分（Ａ）及び成分（Ｃ）の合計１００質量部；成分（Ｄ）を含む場合は、成分（Ａ）及び成分（Ｄ）の合計１００質量部；成分（Ｃ）及び成分（Ｄ）を含む場合は、成分（Ａ）、成分（Ｃ）

）、及び成分（D）の合計100質量部）を基準として）、通常1～50質量部であり、好ましくは10～35質量部であり、より好ましくは15～30質量部である。

[0152] 可塑剤は、1種単独で用いることができ、又は2種以上を混合して用いることもできる。

[0153] 離型剤として、内部離型剤等が挙げられる。

内部離型剤として特に指定はないが、脂肪族化合物が望ましい。

[0154] 内部離型剤として使用する脂肪族化合物は、融点が -40°C ～ 180°C の範囲であることが好ましく、 -30°C ～ 180°C の範囲であることがさらに好ましい。脂肪族化合物の融点を -40°C 以上とすることにより、硬化時に気化して製品中に気泡等が発生して外観不良を起すことがなく、良好な離型性を発現する。また、脂肪族化合物の融点を 180°C 以下とすることにより、溶解性が向上して良好な外観と離型性が得られる。

[0155] 離型剤としては、例えば、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛が挙げられる。

[0156] 離型剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0157] 離型剤を含有する場合、離型剤の含有量は、成分（B）、成分（E）、及び成分（F）以外（他の添加剤を含む場合は、成分（B）、成分（E）、成分（F）、及び添加剤以外）の成分の合計100質量部を基準として（即ち、成分（A）100質量部（成分（C）を含む場合は、成分（A）及び成分（C）の合計100質量部；成分（D）を含む場合は、成分（A）及び成分（D）の合計100質量部；成分（C）及び成分（D）を含む場合は、成分（A）、成分（C）、及び成分（D）の合計100質量部）を基準として）、0.001～20質量部である。

上記範囲内であることで、金型形状の転写性及び熱に対する形状安定性を保ち、離形性を良好に発現することができる。

[0158] 本発明の熱硬化性組成物は、本質的に、成分（A）、成分（B）及び成分（E）、並びに任意に成分（C）、（D）、（F）及び添加剤からなってお

り、本発明の効果を損なわない範囲で他に不可避不純物を含んでもよい。

本発明の熱硬化性組成物の、例えば、40重量%以上、95重量%以上、又は99重量%以上又は100質量%が、

成分(A)、成分(B)及び成分(E)、

成分(A)～成分(E)、

成分(A)～成分(F)、又は

成分(A)、成分(B)及び成分(E)、並びに任意に成分(C)、(D)(F)及び添加剤からなってもよい。

[0159] [熱硬化性組成物の製造]

本発明の熱硬化性組成物は、上記の各成分を、所定の量比で混合して調製することができる。混合方法は特に限定されず、攪拌機(ミキサー)等の任意の公知手段を使用できる。また、常温、冷却下、又は加熱下にて、常圧、減圧下、又は加圧下にて混合することができる。

[0160] [成形品の製造方法]

本発明の成形品の製造方法では、上述の熱硬化性組成物を、プランジャー内に供給する工程(供給工程)、供給された前記熱硬化性組成物を、前記プランジャーにより、ゲージ圧が -90 kPa 以下(真空圧力 10 kPa)、酸素量が $0.2 \times \text{キャビティ体積} / 22.4\text{ mol}$ 以下、又はゲージ圧が -90 kPa 以下(真空圧力 10 kPa)かつ酸素量が $0.2 \times \text{キャビティ体積} / 22.4\text{ mol}$ 以下である成形品部(キャビティ)を有する金型の成形品部に充填する工程(充填工程)、及び充填された熱硬化性組成物を、前記成形品部内で熱硬化する工程(硬化工程)、を含む。

本発明の成形品の製造方法では、熱硬化した熱硬化樹脂を前記成形品部(キャビティ)から押し出す工程(離型工程)を含んでもよい。

[0161] 本発明の方法では、熱硬化性組成物中の樹脂成分のみが充填されることを防ぐ観点から、LTM(Liquid Transfer Molding)成形等のトランスファー成形、圧縮成形又はLIM成形(Liquid Injection Molding)等の射出成形が好ましい。予備重合

を行ってもよい。

[0162] 上述の熱硬化性組成物を用いることで、金型内に圧をかけて充填する場合、また、充填後保圧を加えすぎた場合、熱硬化性組成物は $1\ \mu\text{m}$ の隙間であっても充填可能である。

[0163] トランスファー成形では、トランスファー成形機（例えば、液状トランスファー成形機G-Line）を用いて、例えば、型締め力 $5\sim 20\ \text{kN}$ 、成形温度 $60\sim 190\ ^\circ\text{C}$ で成形時間 $30\sim 500$ 秒間、好ましくは成形温度 $70\sim 180\ ^\circ\text{C}$ で成形時間 $30\sim 180$ 秒間で成形することができる。

後硬化を例えば $150\sim 185\ ^\circ\text{C}$ で、 $0.5\sim 24$ 時間行ってもよい。

[0164] 液状射出成形では、例えば液状熱硬化性樹脂射出成形機LA-40Sを用いて、例えば、型締め力 $10\ \text{kN}\sim 40\ \text{kN}$ 、成形温度 $60\sim 190\ ^\circ\text{C}$ で成形時間 $30\sim 500$ 秒間、好ましくは成形温度 $70\sim 180\ ^\circ\text{C}$ で成形時間 $20\sim 180$ 秒間で成形することができる。

[0165] 上述の成形機は、プランジャー、及び成形品部を有する金型を備えることが好ましい。上述の成形機は、さらに、シャットオフノズルを備えることが好ましい。

[0166] 図1は、本発明の成形品の製造方法において、射出成形方法が実施可能な成形機の充填装置の一実施形態を示す図である。

図1の成形機は、熱硬化性組成物を金型に押し出すプランジャー機構を有する射出成形機であって、図1に示すプランジャー11を有する充填装置10と、図2(A)に示すキャビティ21とを備えた金型20を備え、図示は省略するが、金型20内のキャビティ21を脱気するための細孔に接続された脱気手段としての減圧装置と、金型20に接続された加熱手段としての加熱装置と、冷却装置とを備える。成形材料は、本発明の熱硬化性組成物である。

別の実施形態としては、前記成形機は、金型内のキャビティを不活性ガスによって置換するための細孔に接続された手段としての不活性ガス置換装置とを備えてもよい。

[0167] 充填装置 10 としては、公知のプランジャーを有する充填装置を用いることができる。通常、プランジャー 11 を有する充填装置 10 は図 1 に示すように、フィード部と逆止防止機能を備え、当該逆止防止弁 12（逆止防止弁はスクリー形状でもよい）を前後させることにより、図示しない投入口から投入された材料をフィード、攪拌及び混合するが、本実施形態においては、均一な液体である熱硬化性組成物を投入するため攪拌及び混合はしなくてもよい。

[0168] プランジャーにより、キャビティに充填する工程において、50℃以下に温度制御された流動路を介して熱硬化性組成物を金型内のキャビティに充填することが好ましい。図 2 に示す装置を用いて本発明の成形方法を実施する場合、上記流動路は、充填装置 10 における熱硬化性組成物の流動経路（不図示）及び金型 20 における導入路が対応する。

[0169] 本発明の方法では、好ましくはプランジャー内に充填された熱硬化性組成物をプランジャーにより、金型内のキャビティに充填する工程において、プランジャー及びキャビティ間の流路（流動路）部に硬化液の流動と熱の授受を遮断するゲートシステムを有する。以下、図 2 を用いて本発明の成形方法を説明する。

図 2 に示す装置を用いて本発明の方法を実施する場合、例えばニードル 223 及び開口部 222 が上記ゲートシステムに対応する。上述したようにニードル 223 が可動金型 23 側に移動し、開口部 222 を閉鎖することによって導入路 221 が加熱部 22A の手前で分断され、導入路 221 に導入された熱硬化性組成物が冷却部 22B 内に留まり、熱硬化性組成物の流動と熱の授受を遮断できる。熱硬化性組成物の流動と熱の授受を遮断できるシステムとして、バルブゲートシステムやシャットオフノズルシステム等がある。

加熱装置は、加熱部 22A 及び可動金型 23 を加熱する装置である。これらの加熱により、キャビティ内の温度（「キャビティ温度」とも言う）を所定の温度とすることができる。本発明の方法では、好ましくはキャビティ部を構成する金型 232 温度を 40℃以上 150℃以下とする。

冷却装置は、熱硬化性組成物の流動路を冷却する装置である。具体的には、充填装置 10 及び金型 20 の冷却部 22B を 10℃ 以上、50℃ 以下に冷却することが好ましい。

尚、射出成形の場合、図 1 のニードル（不図示）と図 2 のニードル 223、図 1 の流動経路（不図示）と図 2 の導入路 221 は対応している。

[0170] 図 1 に、供給工程が示される。

トランスファー成形や圧縮成形の場合、例えばシリンジ等の供給装置（不図示）を用いてプランジャー 11 に材料を適量挿入することにより計量できる。

射出成形の場合、熱硬化性組成物を図示しない投入口から図 1 に示した充填装置 10 に注入する。投入された熱硬化性組成物は、逆止防止弁 12 に押し出され、ついでプランジャー 11 にて所定量が計量される。計量が終了後もしくは射出前に、逆止防止弁 12 が前進し、プランジャー 11 が動作する際の逆止弁となる機能を有している。この間、流動路は冷却装置により冷却されているため、熱硬化性組成物は硬化することなくスムーズに流動する。

[0171] 充填工程は、例えば図 2 (B) に示される。

熱硬化性組成物をキャビティに注入する際に、キャビティ内の空気を逃がすベントを設置することあるいは、図 2 の減圧管 240 のような減圧装置に接続されキャビティ内を減圧可能にする細孔を備えることにより、キャビティ内を減圧しておくことが好ましい。理由は、熱硬化性組成物をキャビティに注入し、完全に充填する過程で、ベントはキャビティ内の空気を逃がすためであり、キャビティ内減圧は空気が無い状態にすることで完全に充填できるようにするためである。この機構が無い場合は、材料の充填時にキャビティ内のエアが抜けてくれる機構があることが好ましい（例えばベント機構）。

硬化不良を防止する観点からキャビティ内に熱硬化性組成物を注入する際のキャビティ内のゲージ圧は、 -90 kPa 以下（真空圧力 10 kPa ）、キャビティ内の酸素量が $0.2 \times \text{キャビティ体積} / 22.4\text{ mol}$ 以下、又

は -90 kPa 以下（真空圧力 10 kPa ）であり、かつキャビティ内の酸素量が $0.2 \times \text{キャビティ体積} / 22.4\text{ mol}$ 以下であることが好ましい。

キャビティ内の酸素量を $0.2 \times \text{キャビティ体積} / 22.4\text{ mol}$ 以下にする方法は、金型内のキャビティを脱気するための細孔に接続された減圧装置による脱気と、金型内のキャビティを不活性ガスで置換するための細孔に接続された不活性ガス置換装置による不活性ガスの置換による方法が好ましい。

また、キャビティ内を減圧する方法は、スプルーレスであることが好ましい。

熱硬化性組成物を成形するには、まず、可動金型23を固定金型22に近接させ、型締を行う（図2（A））。可動金型23の弾性部材238が固定金型22の弾性部材224に当接する位置で一旦可動金型23の移動を止める。

[0172] 熱硬化性組成物のキャビティへの充填は、ゲートシステムのゲートを開き（ニードル223を固定金型22側に移動させる）、金型内のキャビティ21に熱硬化性組成物を充填することにより行うことが好ましい。可動金型23及び固定金型22に設けられた加熱部22Aは常時加温しておき、キャビティ温度が例えば 50°C 以上、好ましくは 50°C 以上 150°C 以下、特に好ましくは 50°C 以上 120°C 以下となるよう設定する。

尚、射出成形機を使用する場合は、射出部からキャビティへの注入を開始する際、シャットオフノズル（場合によってはバルブゲート）のノズルを開き、射出部のプランジャーを可動させ、熱硬化成分をキャビティ内に注入する。トランスファー成形機を用いる場合は、プランジャー内からキャビティ部まですべてを硬化させるため、材料のキャビティへの流動が可能であればよく、熱の授受を遮断しなくともよい。

[0173] 硬化工程は、例えば図2（C）に示される。

キャビティ21への熱硬化性組成物の充填が完了すると、同時に熱硬化性

組成物の硬化が開始されるが、成形品の転写性を向上するためには、所定の圧力を加えて硬化させることが好ましい。即ち、プランジャー11を1.0 MPa以上30 MPa以下に加圧した状態であることが好ましい。転写性を向上するために、熱硬化性組成物に加えるこの圧を保圧と言う。

硬化工程は、好ましくは熱硬化開始後、硬化完了前に保圧（熱硬化性組成物に加える圧力を高める）を行い、保圧後、ゲートシステムのゲートを閉じて熱硬化を行う。具体的にゲートの閉じ方は、ニードル223を前進させ開口部222を閉鎖する。成形過程において、冷却装置を作動させ、熱硬化性組成物の流動路全域、即ち、成形機の充填装置10及び金型20の固定金型22に設けられた冷却部22Bを冷却する。この際、流動路全域が10℃以上、50℃以下に維持することが好ましく、特に好ましくは30℃以下に設定される。

[0174] 以下に、プランジャー11での保圧と、保圧開始のタイミングについて説明する。図3は、本実施形態における熱硬化性組成物の粘度と時間との関係を示した図である。図3において、材料をキャビティに注入してから充填が完了するまでの期間P1は、材料に熱が加えられ硬化が始まるまでの誘導期に相当する。硬化工程は、熱をかけて材料が硬化し始めてから、硬化に至るまでの間の硬化初期P2と、硬化が完了する硬化後期P3の2段階に分けられる。熱硬化性組成物の粘度は、誘導期P1においては、低粘度のままで変化がなく、硬化初期P2においては、低粘度から高粘度へと著しい粘度変化を示し、硬化後期P3では高粘度の状態ですらゆるやかに上昇する。

[0175] 硬化初期P2では、熱硬化性組成物が液体から固体に変化する粘度変化だけでなく、体積変化も生じることで、収縮する。それ故、実際の成形では熱硬化性組成物に圧を加えなければ、成形品が転写性に劣るものになってしまう。転写性を良くするためには、熱硬化性組成物に圧を加え（保圧）、金型20に熱硬化性組成物を密着させるとともにゲート部分から熱硬化性組成物を補填することが好ましい。

しかし、本実施形態の熱硬化性組成物においては、低粘度の状態ですらを加

えると、固定金型 22 と可動金型 23 の隙間から材料が漏れ出し硬化する（バリ）不良現象や、押出ピンまわりの隙間等に熱硬化性組成物が浸透することによる押出ピンの動作不良等が発生するおそれがある。一方、硬化初期 P2 で粘度が高くなった状態や、硬化後期 P3 の状態で圧を加えても、熱硬化性組成物の粘度が高いため圧縮変形することができず転写性を向上させることはできない。従って、転写性の高い成形品を得るためには、保圧開始のタイミング（保圧開始時刻 T）を硬化工程の誘導期 P1 から硬化初期 P2 に移行するタイミングに合わせることが好ましい。

[0176] ここで、キャビティ 21 内の熱硬化性組成物の粘度を検出できれば保圧開始時刻 T を決めることができる。

本実施形態における熱硬化性組成物は、硬化初期 P2 で増粘すると同時に収縮し始めるため、収縮し始める時間を検出することが好ましい。これにより、保圧開始時刻 T を適切に決めることができる。

[0177] 硬化工程において、上述した条件で保圧することにより、成形品のヒケや歪みを防止し、転写性を向上することができる。

一定時間の保圧完了後、図 2（C）に示すようにニードル 223 を前進させて開口部 222 を閉塞し、未硬化部分が発生しないよう、一定時間加熱して熱硬化性組成物を完全に硬化させる。

ここでプランジャー 11 を前進させて金型 20 のキャビティ 21 内に熱硬化性組成物を充填し、充填に要した時間 t_1 とする。充填が完了すると、プランジャー 11 は停止する。また、熱硬化性組成物の硬化が開始されると、同時に熱硬化性組成物の収縮が発生するため、充填工程完了後停止していたプランジャー 11 が再度前進を開始する。充填工程完了から、収縮によりプランジャー 11 が再度前進開始するまでに要した時間 t_2 とする。さらに加熱して熱硬化性組成物を完全に硬化させるのに要する時間を t_3 とした場合、 $t_1 + t_2 + t_3$ （充填工程と熱硬化工程に要する合計時間）は、好ましくは 0.2 分間～3 分間とする。さらに好ましくは 0.2 分間～2 分間である。0.2 分間以下の場合、硬化が不完全になる恐れがあり、3 分間以上の場合量は

産性の観点から好ましくない。

[0178] 離型工程は、例えば図2(D)に示される。

可動金型23を固定金型22から離すことで、キャビティ内の硬化物を取り出すことができる。離型性が悪い場合は、適宜、インジェクター機構を金型内に設けてよい。

[0179] 本発明の硬化物は、上述の熱硬化性組成物を用いて作製することができる。

本発明の硬化物は、成形品であることが好ましい。

[0180] 本発明の硬化物は、基板の変形に伴う、シーリング材の破損防止、クラック発生防止、及び振動の衝撃吸収の観点から、柔らかいのが好ましい。本発明の硬化物において、硬度は低いことが好ましく、JIS K7215準拠のタイプAデュロメーターの硬度で、20~80が好ましく、20~70がより好ましい。

[0181] 本発明の硬化物は、例えば電子回路装置の封止、電子回路基板の封止等として好適に利用することができる。本発明の硬化物を用いた電子回路装置、電子回路基板は、防水性、水蒸気バリア性、及び難燃性に優れる。

実施例

[0182] 以下に本発明の実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0183] 実施例1~12、実施例21~32及び比較例1~8

(熱硬化性組成物の調製)

成分(A)、成分(A')、成分(B)、成分(D)、成分(E)、及び成分(F)を、表1~3に示す配合量で配合し、各熱硬化性組成物を調製した。表1~3において、成分(A)(又は成分(A'))、及び成分(D)の配合量は、成分(A)(又は成分(A'))、及び成分(D)の配合量の合計100質量%を基準として、成分(A)(又は成分(A'))、及び成分(D)のそれぞれの配合量(質量%)を示す。

[0184] 表1~3において、成分(B)の配合量は、成分(A)(又は成分(A'))

))、及び成分(D)の配合量の合計100質量部を基準として、質量部で示す。

[0185] 表1~3において、成分(E)の配合量は、成分(A)(又は成分(A'))、及び成分(D)の配合量の合計100質量部を基準として、質量部で示す。

[0186] 表1~3において、成分(F)の配合量は、成分(A)(又は成分(A'))、及び成分(D)の配合量の合計100質量部を基準として、質量部で示す。

[0187] 具体的に、熱硬化性組成物の調製は、まず、成分(A)(又は成分(A'))、及び成分(D)をそれぞれ計量し、これらを混合し、攪拌した。次に、成分(B)、成分(E)、及び成分(F)を計量して添加し、最後に攪拌して熱硬化性組成物とした。

攪拌装置としては、自転及び公転で攪拌できる攪拌装置を用いた。回転数としては、自転1000rpmとし、公転2000rpmとした。回転時間は1分間とした。

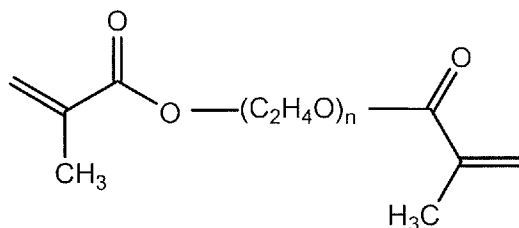
[0188] 成分(A)として以下を用いた。

A3 : A-DOD-N (1, 10-デカンジオールジアクリレート、新中村化学工業株式会社製、分子量 : 282.38、25℃での粘度 : 0.01 Pa·s)

A4 : プレンマーPDE-600 (下記式で表されるポリエチレングリコールジメタクリレート、日油化学工業株式会社製、 $n \doteq 14$ 、分子量 : 約771、25℃での粘度 : 0.067 Pa·s)

下記式のnについては、後述のBPE-80Nと同じ方法で測定した。

[0189] [化15]



[0190] 成分 (A') として以下を用いた。

A' 1 : KE-200 (信越化学工業株式会社製、シリコン材料)

A' 2 : KE-1282-A/B (信越化学工業株式会社製、シリコン材料)

A' 3 : KE-1012-A/B (信越化学工業株式会社製、シリコン材料)

A' 4 : SU-2180A/B (サンユレック株式会社製、ウレタン材料)

A' 5 : UF-705A/B (サンユレック株式会社製、ウレタン材料)

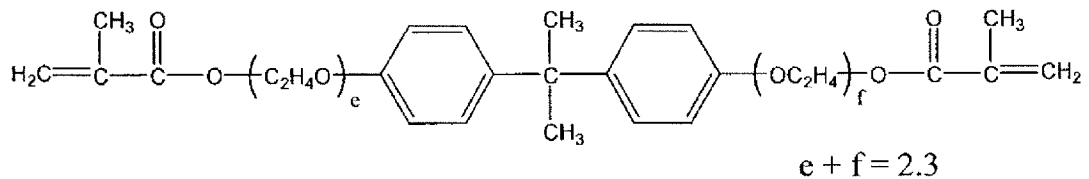
A' 6 : SU-3900A/B (サンユレック株式会社製、ウレタン材料)

A' 7 : ライトアクリレートPBD-A (共栄社化学株式会社製、ポリブタジエンアクリレート材料)

[0191] 成分 (C) として以下を用いた。

C 1 : BPE-80N (新中村化学工業株式会社製、下記式で表される化合物、 $e + f$ の平均値は 2.3)

[化16]



[0192] BPE-80Nの $e + f$ の平均値について、 $^1\text{H-NMR}$ により、以下の条件で、末端の $\text{CH}_2=$ 基の ^1H の強度、並びに $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e$ 基及び $(\text{OC}_2\text{H}_4)_f$ 基の合計の ^1H の強度を測定した。 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e$ 基及び $(\text{OC}_2\text{H}_4)_f$ 基の合計の ^1H の強度) / 4の値を、末端の $\text{CH}_2=$ 基の ^1H の強度 / 4の値で、除することで、 $e + f$ の平均値を算出した。

[0193] 測定機器 : RESONANCE (株式会社 JEOL 製)

磁場強度 : 500MHz

基準物質 : TMS (テトラメチルシラン)

溶媒 : 重クロロホルム

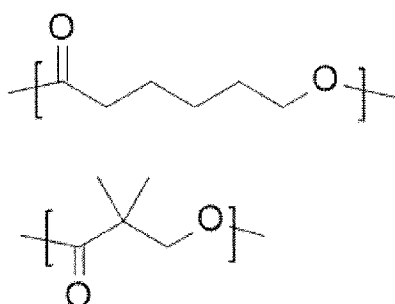
[0194] 成分 (D) として以下を用いた。

D 4 : ブレンマー GH (日油株式会社製、グリシジルメタクリレート)

D 5 : ライトエステル I B-X (共栄社化学株式会社製、1-イソボルニルメタクリレート)

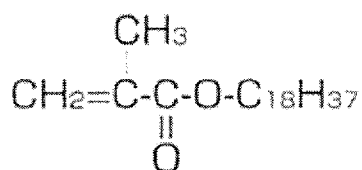
[0195] D 6 : CN 2 2 8 3 (アルケマ社製、ポリエステルジアクリレート、; 下記2つの式で表される構造単位を有する重合体)

[化17]



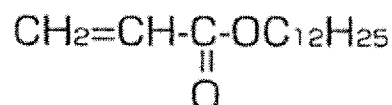
[0196] D 7 : ライトエステル S (共栄社化学株式会社製、下記式で表されるステアリルメタクリレート)

[化18]



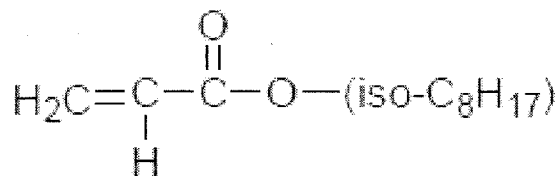
[0197] D 8 : ライトアクリレート L-A (共栄社化学株式会社製、下記式で表されるラウリルアクリレート)

[化19]



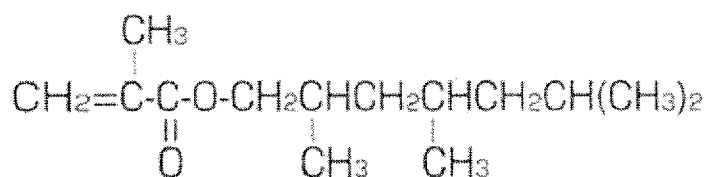
[0198] D 9 : SR 4 4 0 (アルケマ社製、下記式で表されるイソオクチルアクリレート)

[化20]



[0199] D10 : ライトエステルID (共栄社化学株式会社製、下記式で表されるイソデシルメタクリレート)

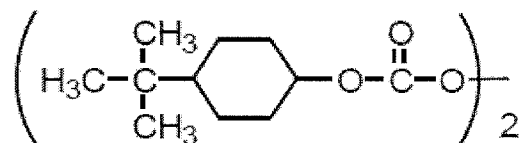
[化21]



[0200] 成分(B)として以下を用いた。

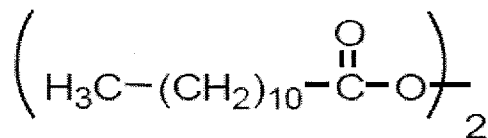
B1 : パーロイルTCP (日油株式会社製、下記式で表される化合物)

[化22]



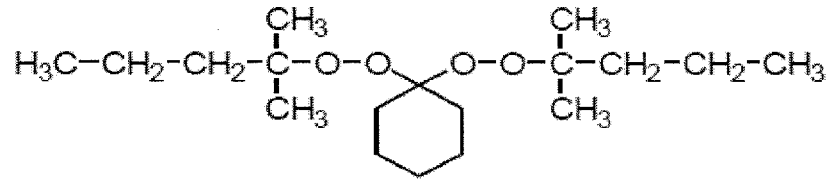
[0201] B2 : パーロイルL (日油株式会社製、下記式で表される化合物)

[化23]



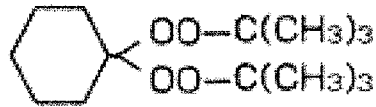
[0202] B3 : パーヘキサHC (日油株式会社製、下記式で表される化合物)

[化24]



[0203] B4 : ルペロックス331 (アルケマ吉富株式会社製、下記式で表される化合物)

[化25]



[0204] 成分(A)及びD6について、粘度は、JIS K7117-2に基づき、粘弾性測定装置Physica MCR301(アントンパール社製)を用いて、下記の条件にて、せん断速度 10 s^{-1} において測定した。

測定法：円筒型回転粘度測定法

温度： 25°C

せん断速度領域： $10\sim 100\text{ s}^{-1}$

[0205] 成分(E)として以下を用いた。

E1 : KISUMA5A (協和化学工業株式会社製、水酸化マグネシウム、平均粒径： $0.8\ \mu\text{m}$ 、形状：球形)

E2 : KISUMA5B (協和化学工業株式会社製、水酸化マグネシウム、平均粒径： $0.8\ \mu\text{m}$ 、形状：球形)

E3 : BW103 (日本軽金属株式会社製、水酸化アルミニウム、平均粒径： $10\ \mu\text{m}$ 、形状：球形)

E4 : BF103 (日本軽金属株式会社製、水酸化アルミニウム、平均粒径： $1\ \mu\text{m}$ 、形状：球形)

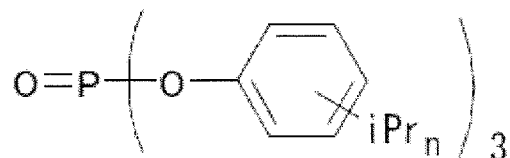
[0206] 成分(E)について、平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置によ

り測定した。

[0207] 成分（F）として以下を用いた。

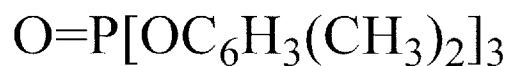
F 1 : レオフォス 35（味の素ファインテクノ株式会社製、下記式で表される化合物）

[化26]



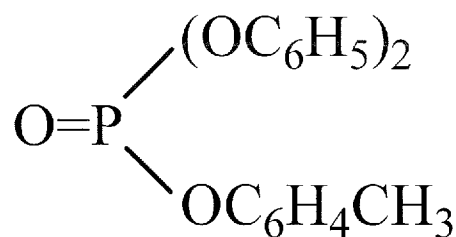
[0208] F 2 : T X P（大八化学工業株式会社製、下記式で表される化合物）

[化27]



[0209] F 3 : C D P（大八化学工業株式会社製、下記式で表される化合物）

[化28]



[0210] F 4 : T C P（大八化学工業株式会社製、下記式で表される化合物）

[化29]



[0211]（熱硬化性組成物の粘度測定）

得られた熱硬化性組成物について、J I S K 7 1 1 7 - 2 に基づき、粘性測定装置 P h y s i c a M C R 3 0 1（アントンパール社製）を用いて、下記の条件にて、せん断速度 10 s^{-1} において、粘度を測定した。

結果を表 1～3 に示す。

測定法：円筒型回転粘度測定法

温度：25℃

せん断速度領域：10 s⁻¹

[0212] (成形品 1 の製造)

上述の熱硬化性組成物を、以下の条件で、LIM成形 (Liquid Injection Molding) し、成形品 (硬化物) 1 を得た。

成形には、幅 10 mm、長さ 50 mm、厚み 1 mm のキャビティサイズを有し、流動末端部には幅 5 mm、長さ 10 mm、厚み 0.03 mm のベント部を有する金型を使用した。

[0213] LIM成形は、以下の条件で行った。

成形機：液状熱硬化性樹脂射出成形機 LA-40S (株式会社ソディック社製)

成形機のプランジャーでの計量：1.1 g

低温部の流路温度：15℃

流路及び熱遮断方法：シャットオフノズル使用

高温部の流路温度及びキャビティ温度：表 1～3 に示す温度

充填時圧力：10 MPa 以下

保圧時間：15 秒間

保圧時圧力：15 MPa

硬化時間：表 1～3 に示す時間

[0214] (流動路での液漏れの評価)

上述の成形品 1 の製造時の射出成形用熱硬化性組成物の充填において、目視にて、成形機射出ノズルと金型とが接する部分 (スプルーブッシュ) や金型パーティング面での液漏れの有無を確認した。液漏れが発生しなかった場合を「無」とした。液漏れが発生した場合を「有」とした。

結果を表 1～3 に示す。

[0215] (成形性の評価)

上述の成形品1の製造時の硬化時間について、3分未満で硬化したものを○、3分以上60分未満で硬化したものを△、60分以上120分未満で硬化したものを×、120分以上で硬化したものを××とした。

結果を表1～3に示す。

[0216] (充填性の評価)

上述の成形品1の製造時の熱硬化性組成物の充填において、目視にて、充填性を確認した。ボイドが発生せず、かつ未充填部分が発生しなかった場合を○とした。ボイド又は未充填部分が発生した場合を△とした。ボイドが発生し、かつ未充填部分が発生した場合を×とした。

結果を表1～3に示す。

[0217] (硬度の測定)

上述の成形品1について、Asker P2-A型(高分子計器株式会社製)を用いて、JIS K7215準拠して、タイプAデュロメーターの硬度(単位なし)を測定した。

結果を表1～3に示す。表中、「-」は、測定しなかったことを示す。

[0218] (成形品2の製造)

以下の金型を用いた以外、成形品1の製造と同様に、成形品を製造した。得られた成形品を成形品2とした。

金型は、縦50mm、横50mm、厚み2mmのキャビティサイズを有するものを使用した。

[0219] (水蒸気透過性の評価)

上述の成形品2について、水蒸気透過性を、JIS K7129のB法に準拠して評価した。得られた値が、 $30\text{ g/m}^2 \cdot \text{1日}$ 以下の場合を○とした。 $30\text{ g/m}^2 \cdot \text{1日}$ 超の場合を×とした。

結果を表1～3に示す。

[0220] (成形品3の製造)

以下の金型を用いた以外、成形品1の製造と同様に、成形品を製造した。得られた成形品を成形品3とした。

金型は、縦125mm、横13mm、厚み3mmのキャビティサイズを有するものを使用した。

[0221] (難燃性1の評価)

上述の成形体3について、難燃性評価試験機 (Atlas社製、HVULプラスチックUL燃焼テストチャンバー) を用いて、UL94規格に従って垂直燃焼試験 (UL94試験) を行った。具体的に、5本の試験片について、それぞれ1回目と2回目の燃焼時間、及び綿の発火の有無等に基づいて判定した。ここでは、一回目の残炎時間が10秒以下で、かつ5枚の合計残炎時間が50秒以下の場合を○とした。一回目の残炎時間が10秒超の場合、又は5枚の合計残炎時間が50秒超の場合は×とした。

結果を表1～3に示す。

[0222] (難燃性2の評価)

上述の成形体3について、難燃性評価試験機 (Atlas社製、HVULプラスチックUL燃焼テストチャンバー) を用いて、UL94規格に従って垂直燃焼試験 (UL94試験) を行った。具体的に、5本の試験片について、それぞれ1回目と2回目の燃焼時間、及び綿の発火の有無等から、UL94規格に従って難燃性のランクで判定した。V-0等級と判定された場合は○、V-1、V-2、又はNot等級と判定された場合は×とした。

結果を表1～3に示す。表中、「-」は、測定しなかったことを示す。

[0223]

[表1]

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
成分 (A)	A3	100	80	80	80	70	60	60	60	60	60	60	60
	A4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
成分 (A')	A'1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
成分 (B)	B1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B2	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	B3	1	-	-	-	1	-	1	1	1	1	1	1
	B4	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
	D4	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	D5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
	D7	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	D8	-	20	20	20	30	40	40	20	30	30	30	30
	D9	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	30
D10	-	-	-	-	-	-	-	10	-	10	10	10	
成分 (E)	E1	200	-	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E2	-	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E3	-	-	-	100	120	-	-	-	-	-	-	-
	E4	-	-	-	-	-	120	120	100	100	100	100	100
成分 (F)	F1	-	50	50	-	-	-	-	10	-	-	-	-
	F2	-	-	-	-	-	-	-	20	15	-	-	-
	F3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-
	F4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
硬化時間 (分)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
熱硬化性組成物の粘度 (Pa·s)		90	14	35	1.1	1.6	1.5	1.5	0.32	0.34	0.32	0.33	0.33
流動路での液漏れ		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
高温部の流路温度及びキャビティ温度 (°C)		120	90	120	120	120	140	130	130	130	130	130	130
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
充填性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硬度		80	65	70	55	50	40	40	35	40	30	40	40
水蒸気透過性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性1		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性2		-	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0224]

[表2]

		実施例											
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
成分 (A')	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A4	100	80	80	80	70	60	60	60	60	50	60	60
	A'1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
成分 (B)	A'6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A'7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B2	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	B3	1	-	-	-	1	-	1	1	1	1	1	1
	B4	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
	D4	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
成分 (D)	D5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
	D7	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
	D8	-	20	20	20	30	40	20	30	30	30	30	-
	D9	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	30
	D10	-	-	-	-	-	-	10	-	-	10	10	10
	E1	200	-	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
成分 (E)	E2	-	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E3	-	-	-	100	120	-	-	-	-	-	-	-
	E4	-	-	-	-	-	120	120	100	100	100	100	100
	F1	-	50	50	-	-	-	-	10	-	-	-	-
成分 (F)	F2	-	-	-	-	-	-	-	20	15	-	-	-
	F3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-
	F4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
	硬化時間 (分)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
熱硬化性組成物の粘度 (Pa·s)		120	24	55	2.3	3	2.6	2.5	0.53	0.58	0.5	0.56	0.55
流動路での液漏れ		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
高温部の流路温度及び キャビティ温度 (°C)		120	90	120	120	120	140	130	130	130	130	130	130
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
充填性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硬度		75	60	65	50	45	35	35	30	35	30	35	35
水蒸気透過性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性1		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0225]

[表3]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
成分 (A)	A3	-	-	-	-	-	-	-	100
	A4	-	-	-	-	-	-	-	-
成分 (A')	A'1	100	-	-	-	-	-	-	-
	A'2	-	100	-	-	-	-	-	-
	A'3	-	-	100	-	-	-	-	-
	A'4	-	-	-	100	-	-	-	-
	A'5	-	-	-	-	100	-	-	-
	A'6	-	-	-	-	-	100	-	-
	A'7	-	-	-	-	-	-	100	-
成分 (B)	B1	-	-	-	-	-	-	-	-
	B2	-	-	-	-	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	-	-	-
	B4	-	-	-	-	-	-	-	-
成分 (D)	D4	-	-	-	-	-	-	-	-
	D5	-	-	-	-	-	-	-	-
	D6	-	-	-	-	-	-	-	-
	D7	-	-	-	-	-	-	-	-
	D9	-	-	-	-	-	-	-	-
	D10	-	-	-	-	-	-	-	-
成分 (E)	E1	-	-	-	-	-	-	-	-
	E2	-	-	-	-	-	-	-	-
	E3	-	-	-	-	-	-	-	-
	E4	-	-	-	-	-	-	-	-
成分 (F)	F1	-	-	-	-	-	-	-	-
	F2	-	-	-	-	-	-	-	-
	F3	-	-	-	-	-	-	-	-
	F4	-	-	-	-	-	-	-	-
硬化時間 (分)		4210	120	30	60	180	120	2	120
熱硬化性組成物の粘度 (Pa·s)	10s ⁻¹	2.8	2.1	0.9	1.1	2.4	6.4	4.5	0.1
流動路での液漏れ		有	有	有	有	有	有	無	有
高温部の流路温度及びキャビティ温度 (°C)		50	90	110	80	80	80	90	160
成形性		××	××	△	×	××	××	○	××
充填性		×	○	○	○	○	○	○	×
硬度		25	10	-	50	40	70	50	30
水蒸気透過性		×	×	×	○	○	○	○	×
難燃性1		○	○	○	○	○	○	×	×
難燃性2		○	○	○	○	○	○	×	×

[0226] 実施例1～12及び実施例21～32の熱硬化性組成物では、充填性がよく短時間に硬化し、水蒸気透過性、及び難燃性1についても良好な成形品が得られた。

一方で、比較例1～8の熱硬化性組成物は、実施例と比べて、硬化に時間がかかった。

[0227] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易であ

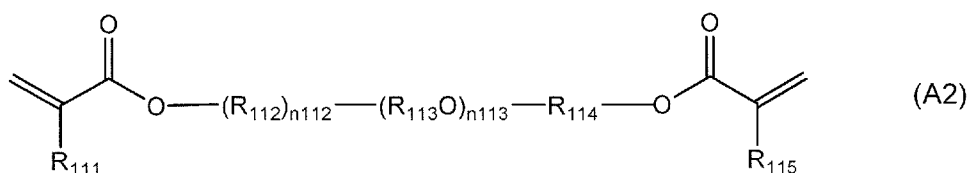
る。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献、及び本願のパリ条約による優先権の基礎となる出願の内容を全て援用する。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 下記式 (A 2) 又は (A 3) で表される化合物、
 (B) 熱重合開始剤、及び
 (E) 無機充填材
 を含む、熱硬化性組成物。

[化30]



(式 (A 2) 中、

R_{111} 及び R_{115} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

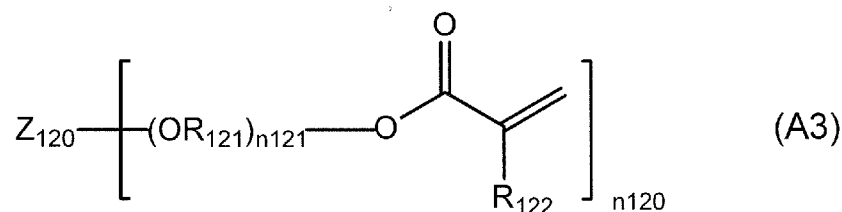
R_{112} は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基である。

R_{113} 及び R_{114} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基である。

n_{112} は、0 又は 1 の整数を表す。

n_{113} は、0 ~ 30 の整数を表す。)

[化31]



(式 (A 3) 中、

R_{121} は、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基である。

R_{122} は、水素原子又はメチル基である。

n_{120} は 3 又は 4 である。

n_{121} は 0 ~ 15 の整数を表す。

n_{120} が3である場合、 Z_{120} は、置換もしくは無置換の炭素数3～10の3価の脂肪族炭化水素基である。

n_{120} が4である場合、 Z_{120} は、置換もしくは無置換の炭素数5～10の4価の脂肪族炭化水素基である。)

[請求項2] 前記成分(A)のJIS K7117-2に基づき測定した、25℃で 10 s^{-1} のせん断速度での粘度が $0.001\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である、請求項1に記載の熱硬化性組成物。

[請求項3] 前記成分(E)が、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムからなる群から選択される1以上である、請求項1又は2に記載の熱硬化性組成物。

[請求項4] 前記成分(E)が、水酸化アルミニウムである、請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

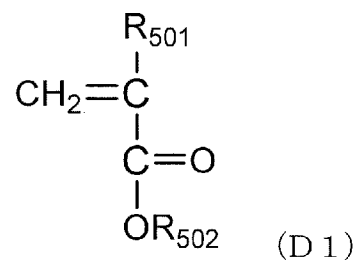
[請求項5] 前記成分(B)及び前記成分(E)以外の成分の合計100質量部を基準として、前記成分(E)の含有量が、40質量部以上250質量部以下である、請求項1～4のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

[請求項6] さらに、(F)リン酸エステル系難燃剤を含む、請求項1～4のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

[請求項7] 前記成分(B)、前記成分(E)、及び前記成分(F)以外の成分の合計100質量部を基準として、前記成分(F)の含有量が、1質量部以上50質量部以下である、請求項6に記載の熱硬化性組成物。

[請求項8] さらに、(D)下記式(D1)で表される化合物を含む、請求項1～7のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

[化32]



(式 (D 1) 中、

R_{501} は、水素原子又はメチル基である。

R_{502} は、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 の脂肪族炭化水素基である。

但し、前記式 (A 2) 又は (A 3) で表される化合物を除く。)

[請求項9]

J I S K 7 1 1 7 - 2 に基づき測定した、 25°C で 10 s^{-1} のせん断速度での粘度が $0.001\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $600\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

[請求項10]

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の熱硬化性組成物を、プランジャー内に供給する工程、

供給された前記熱硬化性組成物を、前記プランジャーにより、ゲージ圧が -90 kPa 以下 (真空圧力 10 kPa)、酸素量が $0.2 \times$ キャビティ体積 / 22.4 mol 以下、又はゲージ圧が -90 kPa 以下 (真空圧力 10 kPa) かつ酸素量が $0.2 \times$ キャビティ体積 / 22.4 mol 以下である金型の成形品部に充填する工程、及び
充填された熱硬化性組成物を、前記成形品部内で熱硬化する工程、を含む成形品の製造方法。

[請求項11]

前記成形品部を構成する金型部分の温度が $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ である請求項 10 に記載の成形品の製造方法。

[請求項12]

前記プランジャー及び前記成形品部の間に 50°C 以下に温度制御された流動路を有し、前記流動路を介して、前記充填を行う請求項 10 又は 11 に記載の成形品の製造方法。

[請求項13]

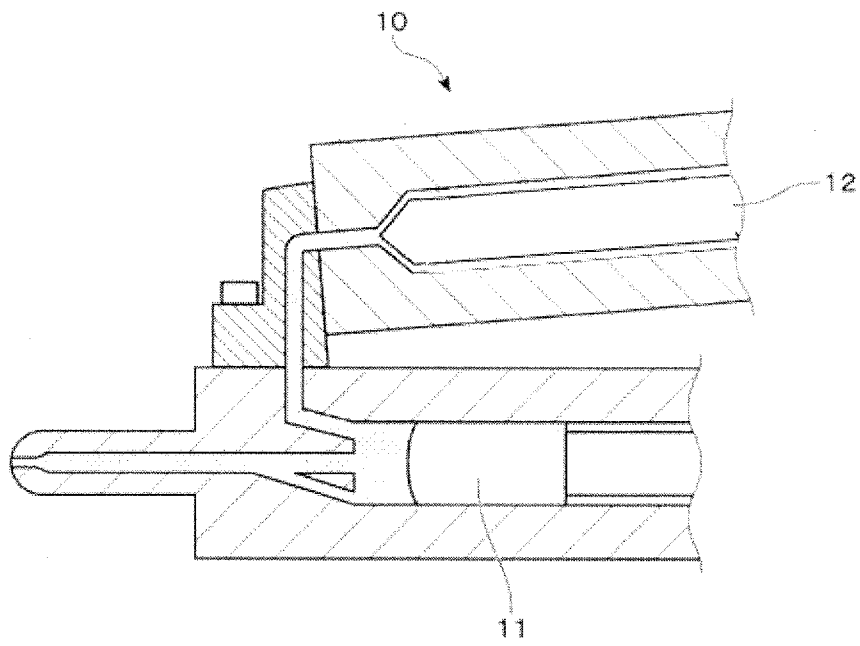
前記流動路に、前記熱硬化性組成物の流動及び熱の授受を遮断するゲートシステムを有する請求項 12 に記載の成形品の製造方法。

[請求項14]

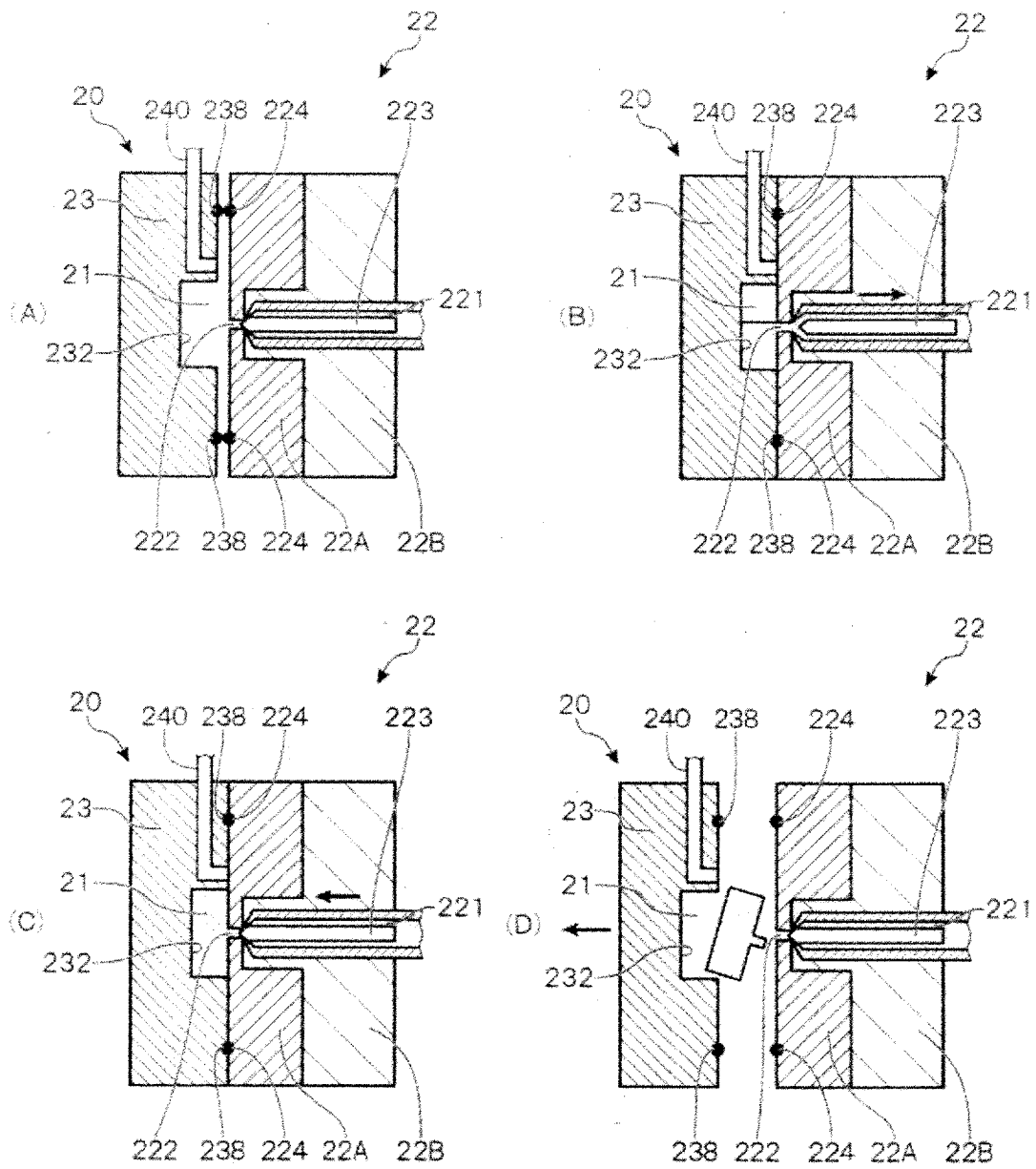
前記充填を、前記ゲートシステムのゲートを開くことで行い、前記熱硬化工程において、保圧を行い、前記保圧後、前記ゲートシステムのゲートを閉じて熱硬化を完了する請求項 13 に記載の成形品の製造方法。

- [請求項15] 前記充填工程と前記熱硬化工程を0.2～3分間で行う請求項10～14のいずれかに記載の成形品の製造方法。
- [請求項16] 請求項1～9のいずれかに記載の熱硬化性組成物を用いて作製した硬化物。
- [請求項17] 成形品である請求項16に記載の硬化物。

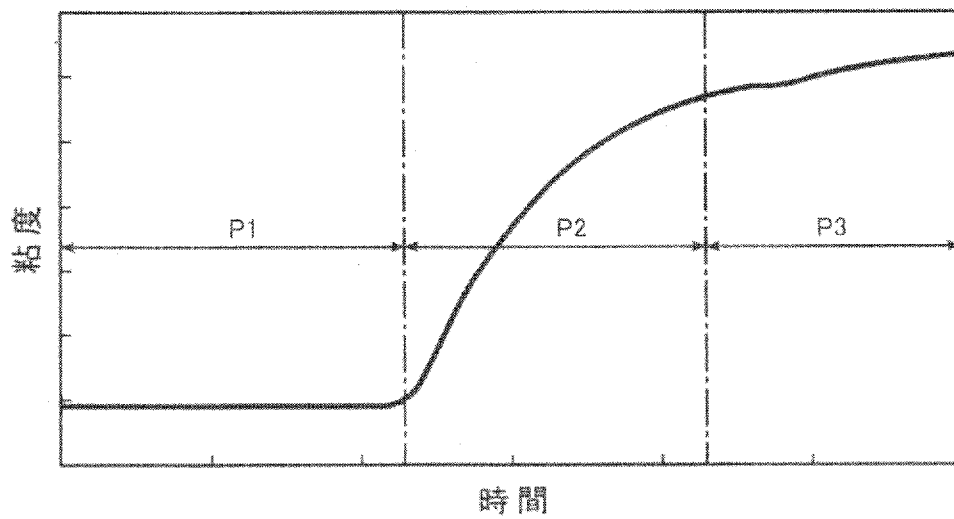
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/017208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>B29C 45/00(2006.01)i; B29C 45/38(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08F 299/02(2006.01)i; C08K 5/521(2006.01)i; C08L 33/06(2006.01)i; C08L 55/00(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/22(2006.01)i</p> <p>FI: C08L33/06; C08K3/013; C08K3/22; C08K5/521; C08L71/00 B; C08L55/00; C08F299/02; C08F290/06; B29C45/00; B29C45/38</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B29C45/00; B29C45/38; C08F290/06; C08F299/02; C08K5/521; C08L33/06; C08L55/00; C08L71/00; C08K3/013; C08K3/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p>		
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 2019-011447 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 24 January 2019 (2019-01-24) claims, paragraphs [0005], [0009]-[0011], [0032], [0037]-[0043], [0046], [0049], [0050], [0080]-[0097], examples	1-9, 16-17
Y		10-15
X	JP 10-204246 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 04 August 1998 (1998-08-04) claims, paragraphs [0019]-[0022], [0025]-[0048]	1-9, 16-17
Y		10-15
Y	JP 2012-131074 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 12 July 2012 (2012-07-12) claims, paragraphs [0029]-[0045], examples, fig. 1-3	10-15
X	WO 2018/159387 A1 (JAPAN U-PICA CO., LTD.) 07 September 2018 (2018-09-07) claims, paragraphs [0001], [0014], [0079], [0080], [0082], [0087], [0116], [0122], [0138]-[0140], [0142], [0148]-[0150], [0162], [0167], [0168], examples	1-8, 16-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
15 June 2022		28 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
<p>Japan Patent Office (ISA/JP)</p> <p>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</p> <p>Japan</p>		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/017208

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-075702 A (MITSUBISHI FUSO TRUCK & BUS CORP.) 11 March 2004 (2004-03-11) example 1, comparative examples 1, 2	1-5, 16-17
X	JP 4-059643 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 26 February 1992 (1992-02-26) examples	1-5, 8, 16-17
X	JP 2000-044758 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 15 February 2000 (2000-02-15) examples	1-5, 8-9, 16-17
X	JP 2002-003260 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 09 January 2002 (2002-01-09) examples	1-5, 8-9, 16-17
X	JP 4-089816 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 24 March 1992 (1992-03-24) examples	1-5, 8-9, 16-17
X	JP 2001-348433 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 18 December 2001 (2001-12-18) examples	1-5, 8-9, 16-17
X	JP 2000-053838 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 22 February 2000 (2000-02-22) examples	1-5, 8-9, 16-17
A	JP 2012-188507 A (KANEKA CORP.) 04 October 2012 (2012-10-04) entire text	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/017208

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-011447	A	24 January 2019	US 2020/0157257 A1 claims, paragraphs [0013], [0054]-[0066], [0108], [0115]-[0123], [0129]-[0133], [0139]-[0141], [0181]-[0217], examples CN 110785439 A	
JP	10-204246	A	04 August 1998	(Family: none)	
JP	2012-131074	A	12 July 2012	(Family: none)	
WO	2018/159387	A1	07 September 2018	US 2020/0231714 A1 claims, paragraphs [0001], [0017], [0087], [0088], [0090], [0095], [0152]-[0154], [0156], [0176], [0182], [0183], examples EP 3590973 A1 CN 110382560 A	
JP	2004-075702	A	11 March 2004	(Family: none)	
JP	4-059643	A	26 February 1992	(Family: none)	
JP	2000-044758	A	15 February 2000	(Family: none)	
JP	2002-003260	A	09 January 2002	(Family: none)	
JP	4-089816	A	24 March 1992	(Family: none)	
JP	2001-348433	A	18 December 2001	(Family: none)	
JP	2000-053838	A	22 February 2000	(Family: none)	
JP	2012-188507	A	04 October 2012	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B29C 45/00(2006.01)i; B29C 45/38(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08F 299/02(2006.01)i; C08K 5/521(2006.01)i; C08L 33/06(2006.01)i; C08L 55/00(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/22(2006.01)i FI: C08L33/06; C08K3/013; C08K3/22; C08K5/521; C08L71/00 B; C08L55/00; C08F299/02; C08F290/06; B29C45/00; B29C45/38</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B29C45/00; B29C45/38; C08F290/06; C08F299/02; C08K5/521; C08L33/06; C08L55/00; C08L71/00; C08K3/013; C08K3/22</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-011447 A（出光興産株式会社）24.01.2019（2019 - 01 - 24） 特許請求の範囲，[0005]，[0009]-[0011]，[0032]，[0037]-[0043]，[0046]， [0049]-[0050]，[0080]-[0097]，[実施例]</td> <td>1-9,16-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>10-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 10-204246 A（大日本インキ化学工業株式会社）04.08.1998（1998 - 08 - 04） 特許請求の範囲，[0019]-[0022]，[0025]-[0048]</td> <td>1-9,16-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>10-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-131074 A（出光興産株式会社）12.07.2012（2012 - 07 - 12） 特許請求の範囲，[0029]-[0045]，[実施例]，[図1]-[図3]</td> <td>10-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018/159387 A1（日本ユピカ株式会社）07.09.2018（2018 - 09 - 07） 請求の範囲，[0001]，[0014]，[0079]-[0080]，[0082]，[0087]，[0116]， [0122]，[0138]-[0140]，[0142]，[0148]-[0150]，[0162]，[0167]-[0168]，実 施例</td> <td>1-8,16-17</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2019-011447 A（出光興産株式会社）24.01.2019（2019 - 01 - 24） 特許請求の範囲，[0005]，[0009]-[0011]，[0032]，[0037]-[0043]，[0046]， [0049]-[0050]，[0080]-[0097]，[実施例]	1-9,16-17	Y		10-15	X	JP 10-204246 A（大日本インキ化学工業株式会社）04.08.1998（1998 - 08 - 04） 特許請求の範囲，[0019]-[0022]，[0025]-[0048]	1-9,16-17	Y		10-15	Y	JP 2012-131074 A（出光興産株式会社）12.07.2012（2012 - 07 - 12） 特許請求の範囲，[0029]-[0045]，[実施例]，[図1]-[図3]	10-15	X	WO 2018/159387 A1（日本ユピカ株式会社）07.09.2018（2018 - 09 - 07） 請求の範囲，[0001]，[0014]，[0079]-[0080]，[0082]，[0087]，[0116]， [0122]，[0138]-[0140]，[0142]，[0148]-[0150]，[0162]，[0167]-[0168]，実 施例	1-8,16-17
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 2019-011447 A（出光興産株式会社）24.01.2019（2019 - 01 - 24） 特許請求の範囲，[0005]，[0009]-[0011]，[0032]，[0037]-[0043]，[0046]， [0049]-[0050]，[0080]-[0097]，[実施例]	1-9,16-17																					
Y		10-15																					
X	JP 10-204246 A（大日本インキ化学工業株式会社）04.08.1998（1998 - 08 - 04） 特許請求の範囲，[0019]-[0022]，[0025]-[0048]	1-9,16-17																					
Y		10-15																					
Y	JP 2012-131074 A（出光興産株式会社）12.07.2012（2012 - 07 - 12） 特許請求の範囲，[0029]-[0045]，[実施例]，[図1]-[図3]	10-15																					
X	WO 2018/159387 A1（日本ユピカ株式会社）07.09.2018（2018 - 09 - 07） 請求の範囲，[0001]，[0014]，[0079]-[0080]，[0082]，[0087]，[0116]， [0122]，[0138]-[0140]，[0142]，[0148]-[0150]，[0162]，[0167]-[0168]，実 施例	1-8,16-17																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献										
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																						
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																						
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																						
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																						
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																							
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>15.06.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.06.2022</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>飛弾 浩一 4J 5815</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																						

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2004-075702 A (三菱ふそうトラック・バス株式会社) 11.03.2004 (2004 - 03 - 11) 実施例 1, 比較例 1 ~ 2	1-5, 16-17
X	JP 4-059643 A (株式会社日本触媒) 26.02.1992 (1992 - 02 - 26) [実施例]	1-5, 8, 16-17
X	JP 2000-044758 A (三井化学株式会社) 15.02.2000 (2000 - 02 - 15) [実施例]	1-5, 8-9, 16-17
X	JP 2002-003260 A (松下電器産業株式会社) 09.01.2002 (2002 - 01 - 09) [実施例]	1-5, 8-9, 16-17
X	JP 4-089816 A (株式会社日本触媒) 24.03.1992 (1992 - 03 - 24) [実施例]	1-5, 8-9, 16-17
X	JP 2001-348433 A (三菱レイヨン株式会社) 18.12.2001 (2001 - 12 - 18) [実施例]	1-5, 8-9, 16-17
X	JP 2000-053838 A (株式会社日本触媒) 22.02.2000 (2000 - 02 - 22) [実施例]	1-5, 8-9, 16-17
A	JP 2012-188507 A (株式会社カネカ) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04) 全文	1-17

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/JP2022/017208

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-011447 A	24.01.2019	US 2020/0157257 A1 Claims, [0013], [0054]- [0066], [0108], [0115]- [0123], [0129]-[0133], [0139]-[0141], [0181]- [0217], Examples CN 110785439 A	
JP 10-204246 A	04.08.1998	(ファミリーなし)	
JP 2012-131074 A	12.07.2012	(ファミリーなし)	
WO 2018/159387 A1	07.09.2018	US 2020/0231714 A1 Claims, [0001], [0017], [0087]-[0088], [0090], [0095], [0152]-[0154], [0156], [0176], [0182]- [0183], Example EP 3590973 A1 CN 110382560 A	
JP 2004-075702 A	11.03.2004	(ファミリーなし)	
JP 4-059643 A	26.02.1992	(ファミリーなし)	
JP 2000-044758 A	15.02.2000	(ファミリーなし)	
JP 2002-003260 A	09.01.2002	(ファミリーなし)	
JP 4-089816 A	24.03.1992	(ファミリーなし)	
JP 2001-348433 A	18.12.2001	(ファミリーなし)	
JP 2000-053838 A	22.02.2000	(ファミリーなし)	
JP 2012-188507 A	04.10.2012	(ファミリーなし)	