

(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5月16日(16.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/101271 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/06 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) H01L 23/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/039617

(22) 国際出願日: 2023年11月2日(02.11.2023)

(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 2022-179373 2022年11月9日(09.11.2022) JP

(71) 出願人: 日油株式会社 (NOF CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1506012 東京都渋谷区恵比寿四
丁目20番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 詫摩 佳奈子 (TAKUMA, Kanako);
〒4702373 愛知県知多郡武豊町字嶋田
17番地1 日油株式会社内 Aichi (JP).
林 昌樹 (HAYASHI, Masaki); 〒4702373 愛知
県知多郡武豊町字嶋田17番地1 日
油株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ユニアス国際特許事
務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE);
〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目1
3-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).

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

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

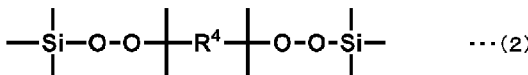
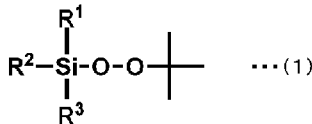
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS,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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMOSETTING COMPOSITION, RESIN FILM, PREPREG, METAL-CLAD LAMINATE, AND
PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 熱硬化性組成物、樹脂フィルム、プリプレグ、金属張積層板、及びプリント配線板



(57) Abstract: Provided is a thermosetting composition comprising an alkylsilyl peroxide and a radically-polymerizable compound, wherein the alkylsilyl peroxide is at least one selected from the group consisting of compounds represented by general formula (1) and compounds represented by general formula (2). The thermosetting composition has excellent dielectric properties and makes it possible to obtain a cured product having excellent heat resistance.

(57) 要約: アルキルシリルペルオキシド、及びラジカル重合性化合物を含有する熱硬化性組成物であって、前記アルキルシリルペルオキシドは、下記一般式(1)で表される化合物、及び一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上である熱硬化性組成物。当該熱硬化性組成物は、誘電特性に優れ、かつ耐熱性に優れた硬化物が得られる。

WO 2024/101271 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性組成物、樹脂フィルム、プリプレグ、金属張積層板、及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性組成物、樹脂フィルム、プリプレグ、金属張積層板、及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、情報ネットワーク技術の著しい進歩や情報ネットワークを活用したサービスの拡大に伴い、情報量の大容量化及び処理速度の高速化が可能な電子機器が求められるようになってきた。情報量の大容量化及び処理速度の高速化は5 Gの普及等によりさらに加速しており、電子機器に用いられるプリント配線板等の電子回路基板材料において、低誘電率及び低誘電正接が必要な性能として要求されるようになってきた。

[0003] 熱硬化性組成物の樹脂として優れた誘電特性（低い誘電率及び低い誘電正接）を有するポリフェニレンエーテルは、上述した要求に応えられる電子回路基板材料として好適であり、注目されている。ポリフェニレンエーテルの硬化剤として、高温分解であり水素引抜能力の高い $t-Bu$ 基を有するジアルキルペルオキシドが汎用的に使用されている（特許文献1、2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2008/033612号

特許文献2：特開2019-172725号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ジー2-（ t -ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン等の $t-Bu$ 基

を有する有機過酸化物は水素引抜能力が高いため、高架橋密度を求める分野で一般的に使用される。しかしこれらの有機過酸化物は、有機過酸化物の中では高温であるものの190℃以上の高温下における硬化工程において分解が速すぎるため、硬化反応を十分に行うことができずに、硬化物の耐熱性を十分に確保することができないため改善が求められている。

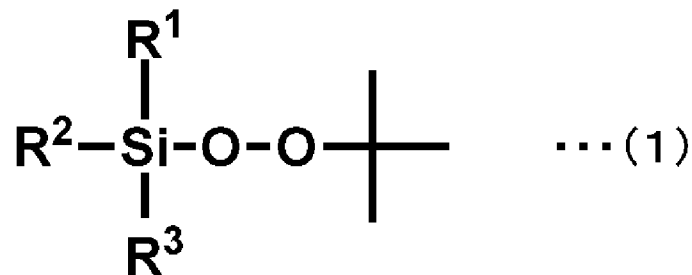
[0006] したがって、本発明が解決しようとする課題は、誘電特性に優れ、かつ耐熱性に優れる硬化物が得られる熱硬化性組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明は、アルキルシリルペルオキシド、及びラジカル重合性化合物を含有する熱硬化性組成物であって、

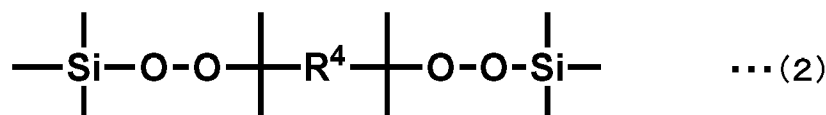
前記アルキルシリルペルオキシドは、一般式(1)：

[化1]



(式(1)中、R¹、R²は独立して炭素数が1から6のアルキル基またはフェニル基であり、R³は炭素数が4から6のアルキル基またはフェニル基である。)で表される化合物、及び一般式(2)：

[化2]



(式(2)中、R⁴がエチレン基またはアセチレン基)で表されるアルキルシリルペルオキシドである熱硬化性組成物に関する。

[0008] また、本発明は、前記熱硬化性組成物から形成される樹脂フィルムに関する。

[0009] また、本発明は、前記熱硬化性組成物を、繊維質基材に含浸又は塗布されたプリプレグに関する。

[0010] また、本発明は、前記樹脂フィルム又は前記プリプレグと、金属箔とが積層された金属張積層板に関する。

[0011] また、本発明は、前記金属張積層板から、前記金属箔の一部が除去されているプリント配線板に関する。

発明の効果

[0012] 本発明の熱硬化性組成物は、 $t-Bu$ 基及び特定の置換基が結合したシリル基を有するアルキルシリルペルオキシドを含むため、ジアルキルペルオキシドと比較して、分解温度が高く、水素引抜能力が高いことにより、高温下における熱硬化性組成物の硬化工程を効率よく実施できるため、得られる硬化物の耐熱性を向上することができる。また、特定の置換基が結合したアルキルシリルペルオキシドの分解により生じる炭素ラジカルのような低極性の分解生成物が、熱硬化性組成物の硬化の際、ラジカル重合性化合物から形成される樹脂の末端に導入できるため、硬化物の誘電特性を向上できる。

発明を実施するための形態

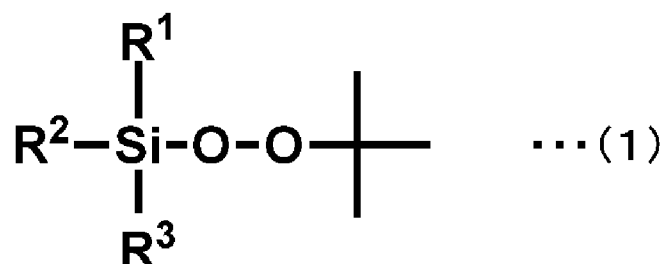
[0013] <熱硬化性組成物>

本発明の熱硬化性組成物は、 $t-Bu$ 基及び特定の置換基が結合したシリル基を有するアルキルシリルペルオキシド、及びラジカル重合性化合物を含有する。

[0014] <アルキルシリルペルオキシド>

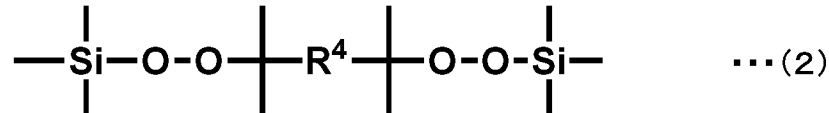
本発明のアルキルシリルペルオキシドは、一般式（１）：

[化3]



(式(1)中、 R^1 、 R^2 は独立して炭素数が1から6のアルキル基またはフェニル基であり、 R^3 は炭素数が4から6のアルキル基またはフェニル基である。)で表される化合物、及び一般式(2)：

[化4]



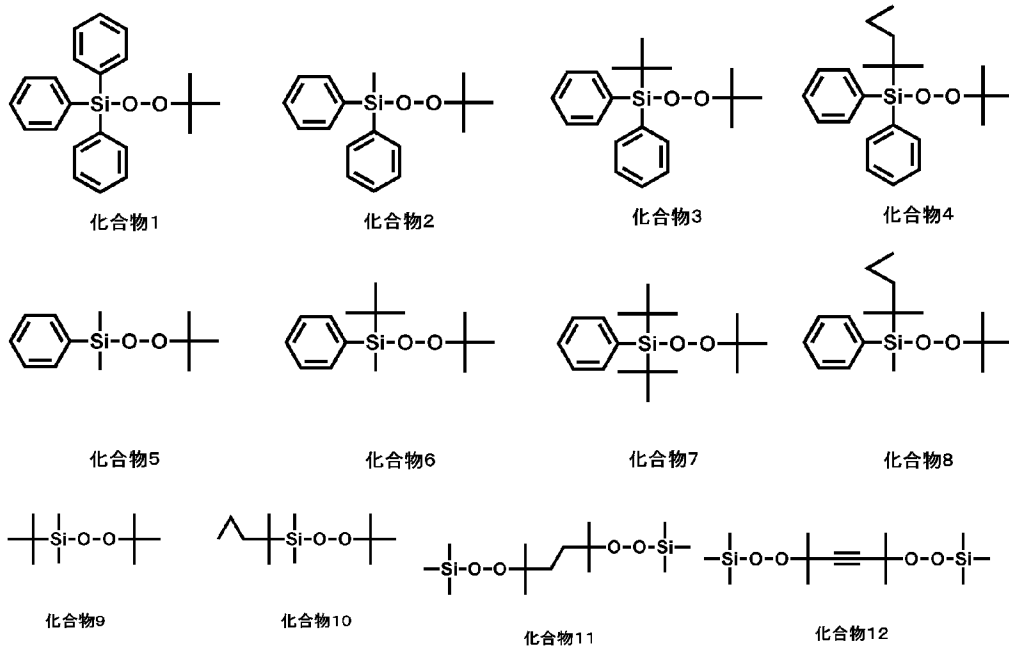
(式(2)中、 R^4 がエチレン基またはアセチレン基)で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上である。

[0015] 前記式(1)中、 R^1 及び R^2 は、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*t*-アミル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、テキシル基、フェニル基等が挙げられる。

[0016] 前記式(1)中、 R^3 は、例えば、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*t*-アミル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、テキシル基、フェニル基等が挙げられる。

[0017] 以下に本発明のアルキルシリルペルオキシドの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化5]



[0018] 前記ジアルキルペルオキシドとしては、好ましくは化合物1から化合物12が挙げられ、より好ましくは原料の入手性やアルキルシリルペルオキシドの合成の容易さから化合物1、化合物2、化合物5、化合物6、化合物9、化合物10、化合物11、化合物12が挙げられる。

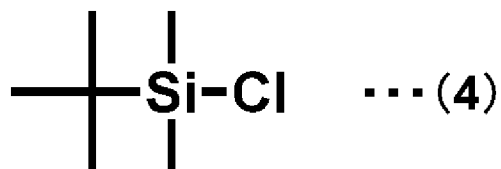
[0019] 前記一般式(1)で表されるアルキルシリルペルオキシドの製造方法は、何ら限定されるものではないが、例えば、一般式(3)：

[化6]



で表されるヒドロペルオキシド化合物と、一般式(4)：

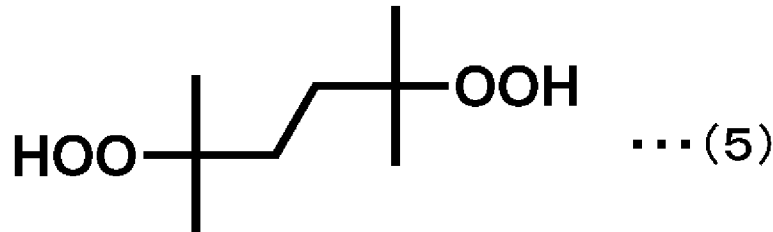
[化7]



で表されるシリルクロライド化合物を反応させる工程（以下、工程(X)とも称す）を含む製造方法が挙げられる。

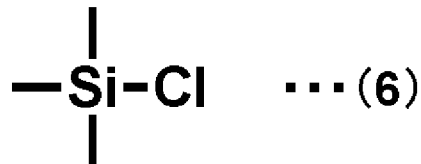
[0020] 前記一般式（2）で表されるアルキルシリルペルオキシドの製造方法は、何ら限定されるものではないが、例えば、一般式（5）：

[化8]



で表されるヒドロペルオキシド化合物と、一般式（6）：

[化9]



で表されるシリルクロライド化合物を反応させる工程（以下、工程(Y)とも称す）を含む製造方法が挙げられる。

[0021] 前記工程(X)または前記工程(Y)において、前記一般式(3)または一般式(5)で表されるヒドロペルオキシド化合物、前記一般式(4)または一般式(6)で表されるシリルクロライド化合物は、市販品を使用することができる。

[0022] 前記工程(X)において、前記一般式(3)で表されるヒドロペルオキシド化合物は、前記一般式(4)で表されるシリルクロライド化合物1.0モルに対して、目的物の収率性を高める観点から、0.8モルから5.0モル用いることが好ましく、1.0モルから3.0モル用いることが更に好ましい。また前記工程(Y)において、前記一般式(5)で表されるヒドロペルオキシド化合物は、前記一般式(6)で表されるシリルクロライド化合物1.0モルに対して、目的物の収率性を高める観点から、0.4モルから10.0モル用いることが好ましく、0.5モルから6.0モル用いることが更に好ましい。

- [0023] 前記工程(X)または前記工程(Y)において、塩基触媒を用いることが好ましい。前記塩基触媒は特に制限されないが、例えば、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。前記塩基触媒は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。
- [0024] 前記工程(X)または前記工程(Y)において、前記塩基触媒の使用量は特に制限されないが、前記一般式(4)で表されるシリクロライド化合物1.0モルに対して、目的物の収率性を高める観点から、0.1モルから5.0モル用いることが好ましく、1.0モルから3.0モル用いることが更に好ましい。
- [0025] 前記工程(X)または前記工程(Y)において、有機溶媒を用いることが好ましい。前記有機溶媒は特に制限されないが、反応系内で不活性な有機溶媒であることが好ましい。前記有機溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、トルエンなどの非極性化合物；アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の極性化合物などが挙げられる。前記有機溶媒は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。
- [0026] 前記工程(X)または前記工程(Y)において、前記有機溶媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記一般式(4)または前記一般式(6)で表されるクロライド化合物1質量部に対して、0.1～100質量部程度である。
- [0027] 前記工程(X)または前記工程(Y)の反応温度は、目的物の収率性を高める観点から、 -10°C 以上であることが好ましく、 0°C 以上であることがより好ましく、そして、安全性の観点から 60°C 以下であることが好ましく、 50°C 以下であることがより好ましい。
- [0028] 前記工程(X)または前記工程(Y)の反応時間は、原料や反応温度などによって異なるので一概には決定できないが、通常、目的物の収率性を高める観点から、0.1時間以上であることが好ましく、0.5時間以上であることがより好ましく、そして、5時間以下であることが好ましい。
- [0029] 前記工程(X)または前記工程(Y)は、常圧の空気雰囲気下で行うことがで

きるが、窒素雰囲気下や窒素気流下で行うこともできる。

[0030] 前記工程(X)または前記工程(Y)の後に、余剰の原料や副生物を除去するために、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、塩化水素、硫酸、塩化ナトリウム等の電解質水溶液や、イオン交換水を用いて洗浄し、アルキルシリルペルオキシドを精製することができる。

[0031] 得られたアルキルシリルペルオキシドの同定は、ガスクロマトグラフィー(GC)、液体クロマトグラフィー(LC)、核磁気共鳴分光法(NMR)、赤外分光法(IR)、質量分析法(MS)などを用いて行うことができる。

[0032] <ラジカル重合性化合物>

ラジカル重合性化合物は、熱ラジカル重合反応により重合可能であれば、特に制限はなく、例えば、ビニル基、アリル基、メタクリル基、スチリル基、メタ(アクリル)基、マレイミド基等のエチレン性不飽和基を有する化合物が挙げられ、上記のアルキルシリルペルオキシドを用いて硬化物の誘電特性や耐熱性を向上できる観点では、例えば、ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

[0033] 前記ポリフェニレンエーテルは、分子末端にラジカル重合性二重結合を有するポリフェニレンエーテルであれば特に限定されない。前記ラジカル重合性二重結合を有するポリフェニレンエーテルは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0034] 前記ポリフェニレンエーテルの構造単位の実例としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、誘電特性及び耐熱性に優れる観点から、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)であることが好ましい。更に、前記ポリフェニレンエーテルの構造単位の実例としては、

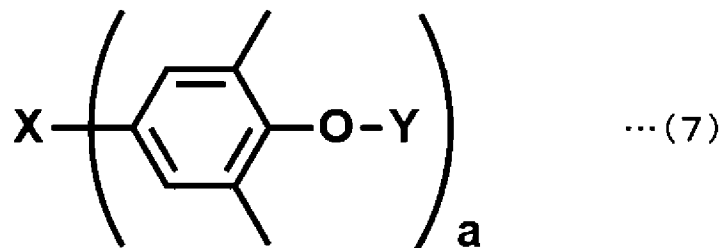
例えば、2, 6-ジメチルフェノールと、他のフェノール類（例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2-メチル-6-ブチルフェノール、2-アリルフェノール等）との共重合体；2, 6-ジメチルフェノールと、ビスフェノール類又はビスフェノール類とをカップリングさせて得られるポリフェニレンエーテル共重合体；及び、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）等を、ビスフェノール類やトリスフェノール類のようなフェノール化合物と、トルエン溶剤中、有機過酸化物の存在下で加熱し、再分配反応させて得られる、直鎖構造もしくは分岐構造を有するポリフェニレンエーテルが挙げられる。前記フェニレンエーテル単位中のフェニレン基は、置換基を有してもよく、また、前記ポリフェニレンエーテルは、本発明の作用効果を阻害しない範囲において、フェニレンエーテル単位以外のその他の構成単位を含んでもよい。

- [0035] 前記分子末端のラジカル重合性二重結合としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、スチリル基、ビニルベンジル基、ビニル基、アリル基、1, 3-ブタジエニル基等が挙げられる。これらの中でも、熱硬化時の反応性が高く、硬化物の誘電率や誘電正接が優れる観点から、（メタ）アクリロイル基、ビニルベンジル基であることが好ましい。
- [0036] 前記分子末端にラジカル重合性二重結合を有するポリフェニレンエーテル中の1分子中のラジカル重合性二重結合の数は、平均1.5～6個であることが好ましく、平均1.6から4個であることがより好ましく、平均1.7から3個であることがさらに好ましい。
- [0037] 前記分子末端にラジカル重合性二重結合を有するポリフェニレンエーテル中の1分子中のエチレン性不飽和二重結合の数は、例えば、ポリフェニレンエーテルに残存する水酸基数を測定して、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物で変性する前のポリフェニレンエーテルの水酸基数からの減少分を算出することにより測定することができる。そして、ポリフェニレンエーテルに残存する水酸基数の測定方法は、高分子論文集，vol. 51, No. 7, 480頁（1994）に記載の方法に準拠し、ポリフェニレンエーテル

の塩化メチレン溶液に、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドを添加し、その混合溶液は波長 318 nm における吸光度を測定することにより求めることができる。

[0038] また、前記分子末端にラジカル重合性二重結合を有するポリフェニレンエーテルは、下記一般式（7）の構造を有することが好ましい。

[化10]



（式（7）中、Xはa価の任意の連結基であり、Yは分子末端のラジカル重合性二重結合であり、aは1から6である。）

[0039] 前記式（7）中、Xの具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチルビフェニル、ヒドロキノン、レゾルシン等の2価のフェノール類、トリスー（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1,2,2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック、ナフトールノボラック等に代表される3価以上のフェノール類が挙げられる。

[0040] 前記分子末端にラジカル重合性二重結合を有するポリフェニレンエーテルは、誘電特性と繊維質基材への含浸性の観点から、数平均分子量が800以上5000以下であることが好ましく、900以上4500以下であることがより好ましく、1000以上3000以下であることがさらに好ましい。

[0041] 数平均分子量は、一般的な分子量測定方法で測定したものであればよく、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定したポリ

スチレン換算値等が挙げられる。具体的には、試料濃度 0.2 w/vol % (溶剤：クロロホルム) の測定試料を調製後、測定装置には HLC-8220GPC (東ソー株式会社製) を用い、カラム：ShodexGPC KF-405L HQ×3 (昭和電工株式会社製)、溶離液：クロロホルム、注入量：20 μL、流量：0.3 mL/min、カラム温度：40℃、検出器：RI、の条件下にて測定することができる。

[0042] 前記分子末端にラジカル重合性二重結合を有するポリフェニレンエーテルの合成方法は、ラジカル重合性二重結合で変性された変性ポリフェニレンエーテルを合成できれば、特に限定されない。具体的には、変性前のポリフェニレンエーテルに、エチレン性不飽和二重結合と塩素原子を有する化合物を反応させる方法等が挙げられる。エチレン性不飽和二重結合と塩素原子を有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリロイルクロリドやビニルベンジクロリド等が挙げられる。また、前記分子末端にラジカル重合性二重結合を有するポリフェニレンエーテルは市販品を使用してもよく、例えば、製品名「OPE-2St」(三菱瓦斯化学株式会社製)、「Noryl SA9000」(SABICイノベーティブプラスチック社製)等が挙げられる。

[0043] 前記ジアルキルペルオキシドは、前記ラジカル重合性化合物に対して任意の量で使用すればよく、通常、前記ラジカル重合性化合物 100 質量部に対して 0.05 質量部から 10 質量部であることが好ましく、0.1 質量部から 5 質量部であることがより好ましく、0.5 質量部から 3 質量部が最も好ましい。

[0044] <その他の成分>

本発明の熱硬化性組成物は、更にその他の成分を適宜組み合わせる含有させることができる。その他の成分としては、多官能モノマー、溶剤、有機過酸化物、アゾ化合物、ビスマレイミド、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエゴム、スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体、スチ

レンエチレンブチレンスチレンブロック共重合体、エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体、エチレンヘキセンスチレンジビニルベンゼン共重合体、フッ素ゴム、シリコンゴム等のエラストマー、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、中空シリカ、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、クレー、タルク及びガラス短繊維等の無機充填剤、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、難燃剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、金属不活性化剤、界面活性剤、滑剤、増粘剤、消泡剤、帯電防止剤、顔料、染料等が挙げられる。

[0045] 前記多官能モノマーは、熱硬化性組成物の粘度の調整や硬化物の耐熱性を向上等の観点から、配合することができる。前記多官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサングリオールジ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル等のビニルベンゼン誘導体、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)等のアルケニルイソシアヌレート誘導体、トリアリルシアヌレート(TAC)等のアルケニルシアヌレート誘導体が挙げられ、これらの中でも、耐熱性が優れるためトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートであることが好ましい。前記多官能モノマーは単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0046] 前記多官能性モノマーは、前記ラジカル重合性化合物100質量部に対して、好ましくは5質量部から50質量部であり、より好ましくは7質量部から40質量部であり、さらに好ましくは10質量部から30質量部である。

[0047] 前記溶剤は、熱硬化性組成物の粘度やガラスクロスへの含浸性、硬化膜の平滑性の改良等の観点から、配合することができる。前記溶剤は、上記の成

分を、溶解又は分散することができるものであり、乾燥時に揮発する溶剤であれば、特に制限されるものではない。

[0048] 前記溶剤としては、溶解性の観点から、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤であることが好ましい。これらの溶剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。前記溶剤の使用量は、熱硬化性組成物の溶剤への可溶性と揮発工程の容易さの面から、熱硬化性組成物の固形分100質量部に対して、10質量部から1000質量部であることが好ましく、20質量部から500質量部であることがより好ましい。

[0049] <熱硬化性組成物の調製方法>

前記熱硬化性組成物を調製する場合には、収納容器内に前記アルキルシリルペルオキシド、及びラジカル重合性化合物、必要に応じてその他の成分を投入し、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、ロールミル等を用いて、常法に従って溶解または分散させればよい。この際に必要に応じて加熱してもよい。加熱によりラジカル重合性化合物等を溶剤に溶解させる場合には、溶解後に50℃以下に冷却した後にアルキルシリルペルオキシドを配合することで、不要なゲル化を抑制することができる。また、必要に応じて、メッシュまたはメンブレンフィルター等通してろ過してもよい。

[0050] <樹脂フィルム>

本発明の樹脂フィルムは、前記熱硬化性組成物から形成される。前記樹脂フィルムは、硬化前の熱硬化性組成物を含むが、熱硬化性組成物の一部が硬化していてもよい。前記樹脂フィルムは、例えば、前記熱硬化性組成物と前記溶剤との混合物である樹脂ワニス単独で乾燥させること、又は、前記樹脂ワニスを支持フィルム等の支持体の上に塗布した後乾燥させることで得ることができる。溶剤の乾燥除去は熱風乾燥機等で、例えば、20℃から180℃で行われる。乾燥温度は20℃から150℃であることが好ましく、5

0℃から130℃であることがより好ましい。

[0051] 前記樹脂フィルムの支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリイミド、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体、銅箔、アルミ箔等の金属箔、離型紙等が挙げられる。前記熱硬化性組成物を金属箔に塗布した後、熱風乾燥機等で溶剤を乾燥除去して得たものを樹脂付金属箔ともいう。なお、前記支持体はマッド処理、コロナ処理、離形処理等の化学的、又は物理的な処理を施してあってもよい。

[0052] 前記樹脂フィルムは、多層プリント配線板等の積層体の層間絶縁シート、接着フィルム等として好適である。

[0053] <プリプレグ>

本発明のプリプレグは、繊維質基材と、前記熱硬化性組成物との複合体である。前記プリプレグは、硬化前の熱硬化性組成物を含むが、熱硬化性組成物の一部が硬化していてもよい。前記プリプレグは、繊維質基材と、この繊維質基材に含浸又は塗布された熱硬化性組成物との複合体であることが好ましい。熱硬化性組成物が繊維質基材表面に塗布され層を形成している場合であっても、プリプレグを硬化させるためのプレス成型によって、熱硬化性組成物の硬化物が基材中に含浸された構造を得ることができる。前記プリプレグは、例えば、ガラスクロス等の基材に、本発明の熱硬化性組成物と溶剤との混合物である樹脂ワニスに含浸又は塗布した後、溶剤を乾燥除去することにより得ることができる。また、含浸又は塗布を複数回繰り返すことも可能である。更に、濃度や組成の異なる複数の熱硬化性組成物を用いて含浸又は塗布を繰り返すことにより、採取的に希望する含浸量に調整することもできる。溶剤の乾燥除去は熱風乾燥機等で、例えば、20℃から180℃で行われる。乾燥温度は20℃から150℃であることが好ましく、50℃から130℃であることがより好ましい。

[0054] 前記繊維質基材としては、例えば、ガラスクロス、アラミドクロス、ポリ

エステルクロス、ガラス不織布、アラミド不織布、パルプ紙、及びリントー紙等が挙げられる。これらの中で、プリント配線板の機械強度が優れるため、ガラスクロスが好ましく、偏平処理加工されたガラスクロスが更に好ましい。これらの繊維質基材は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。なお、繊維質基材の厚さとしては、例えば1から300 μm のものを使用することができる。

[0055] 前記プリプレグの固形分中、前記熱硬化性組成物の固形分の割合は、30～80質量%であることが好ましく、40～70質量%であることがより好ましい。上記の割合が30質量%よりも少ない場合、プリプレグを電子基板用等に用いた場合に絶縁信頼性が劣る傾向にある。また、上記の割合が80質量%よりも多い場合、電子基板用等に用いた場合に曲げ弾性率等の機械特性が劣る傾向にある。

[0056] <金属張積層板>

本発明の金属張積層板は、前記樹脂フィルム又は前記プリプレグと、金属箔とが積層された積層体である。前記積層体は、1枚又は複数枚の前記樹脂フィルム及び／又はプリプレグを、金属箔等の基板と重ねた後、プレス成型により前記熱硬化性組成物を硬化させ、絶縁層を形成することにより製造することができる。金属箔の代わりに前記樹脂付金属箔を用いることも可能である。加熱成形は、例えば、温度180℃から240℃、加熱時間30分から300分、面圧20kgf/cm²から40kgf/cm²で行うことができる。

[0057] 前記金属箔は特に限定はないが、例えば、アルミや銅箔等が挙げられ、中でも銅箔は電気抵抗が低いため好ましい。金属箔の厚さとしては、例えば1から50 μm のものを使用することができる。

[0058] 前記金属箔と組み合わせる樹脂フィルム及びプリプレグは1枚でも複数枚でもよく、用途に応じて片面又は両面に金属箔を重ねて積層板に加工する。金属張積層板は、特にプリント配線板として好適である。

[0059] <プリント配線板>

本発明のプリント配線板は、前記金属張積層板の表面の金属箔をエッチング加工等により部分的に除去し、配線を形成することにより、樹脂フィルム、またはプリプレグの表面に回路を形成させることにより得られる。前記プリント配線板は、前記熱硬化性組成物を含むことにより、誘電率や誘電正接等の誘電特性、成形性、耐熱性に優れる。

[0060] 上記のほか、前記熱硬化性組成物は、成形、積層、接着剤、銅張積層板等の複合材料等の用途に用いられる。特に、イソシアネート体あるいはエポキシ体を単独もしくは組み合わせ用いた場合、樹脂を半硬化させたプリプレグ、このプリプレグを硬化させた積層板の利用例が代表的に挙げられる。また、エポキシ体を用いた場合、半導体封止材への利用例が代表的に挙げられる。

実施例

[0061] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0062] <アルキルシリルペルオキシドの合成>

<製造例 1、化合物 1 の合成>

500 mL 丸底フラスコに、トリフェニルシリルクロライド（純度 99%、56.03 g、0.19 mol）、トルエン（146.62 g）、*t*-ブチルハイドロパーオキシドのトルエン溶液（純度 50.0%、37.59 g、0.21 mol）を添加・攪拌させた。上記溶液を 30℃まで加温し、ピリジン（純度 99%、18.03 g、0.23 mol）を滴下した。滴下終了後 2 時間攪拌し、得られた溶液を 1%塩酸で洗浄したのちに水で洗浄した。その後、硫酸ナトリウムと硫酸マグネシウムを用いて脱水し、上記一般式（1） R^1 及び R^2 及び R^3 がフェニル基で表されるトリフェニル（*t*-ブチルペルオキシ）シランのトルエン溶液（190.2 g、純度 22.2%、収率 63.7 質量%）を得た。

[0063] なお、上記のアルキルシリルペルオキシドの構造は、AVANCEN NMR スペクトルメーター（BRUCKER 社製）を用いた¹H-NMR 測定、

^{13}C -NMR測定及びTOFMS(日本電子株式会社製)にて同定した。また純度はGC(島津製作所製GC-2014シリーズ)において単純面積法から算出した。得られた化合物1のEI-MSおよび ^1H -NMRによる分析結果を表1に示す。

[0064] <製造例2、化合物2の合成>

製造例1のトリフェニルシリルクロライドをメチルジフェニルシリルクロライドに変更した以外同様である。メチルジフェニル(*t*-ブチルペルオキシ)シランのトルエン溶液(163.3g、純度21.5%、収率64.5質量%)を得た。得られた化合物2のEI-MSおよび ^1H -NMRによる分析結果を表1に示す。

[0065] <製造例3、化合物5の合成>

製造例1のトリフェニルシリルクロライドをジメチルフェニルシリルクロライドに変更した以外同様である。ジメチルフェニル(*t*-ブチルペルオキシ)シランのトルエン溶液(149.4g、純度19.8%、収率69.4質量%)を得た。得られた化合物5のEI-MSおよび ^1H -NMRによる分析結果を表1に示す。

[0066] <製造例4、化合物9の合成>

製造例1のトリフェニルシリルクロライドを*t*-ブチルジメチルシリルクロライドに変更した以外同様である。*t*-ブチルジメチル(*t*-ブチルペルオキシ)シランのトルエン溶液(120.0g、純度57.3%、収率67.3質量%)を得た。得られた化合物5のEI-MSおよび ^1H -NMRによる分析結果を表1に示す。

[0067] <製造例5、化合物11の合成>

500mL丸底フラスコに、ジメチルアミノピリジン(純度99%、68.42g、0.56mol)、テトラヒドロフラン(15.41g)、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロパーオキサイドのテトラヒドロフラン溶液(純度19.0%、139.41g、0.15mol)を添加・攪拌させた。上記溶液を15℃まで冷却し、トリメチルシリルクロライド(純度

99%、30.42 g、0.28 mol) のテトラヒドロフラン (30.0 g) 溶液を滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、得られた溶液を亜硫酸ナトリウム水溶液で還元洗浄したのちに水で洗浄した。その後、硫酸ナトリウムと硫酸マグネシウムを用いて脱水し、上記一般式 (2) R^5 及び R^6 及び R^7 がメチル基、 R^8 がエチレン基で表される 2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-3, 4, 9, 10-テトラオキサー-2, 11-ジシラドデカンのトルエン溶液を得た。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離し 2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-3, 4, 9, 10-テトラオキサー-2, 11-ジシラドデカン (45.4 g、純度 99.9%、収率 50.2 質量%) を得た。得られた化合物 11 の E I-M S および 1H -NMR による分析結果を表 1 に示す。

[0068] <参考例 4>

製造例 1 のトリフェニルシリルクロライドをトリメチルシリルクロライドに変更した以外同様である。トリメチル (t-ブチルペルオキシ) シランのトルエン溶液 (132.2 g、純度 53.0%、収率 43.2 質量%) を得た。得られた化合物の E I-M S および 1H -NMR による分析結果を表 1 に示す。

[0069] <分解開始温度の評価>

DSC (示差走査熱量分析計) として、株式会社日立ハイテクサイエンス社製の「DSC-7000X」を使用した。測定は、約 8 mg の合成サンプルを SUS セルに入れ、窒素雰囲気下で、昇温速度毎分 10℃として 50℃から 300℃まで昇温した。なお、分解開始温度は、DSC の元のベースラインと変曲点での接線の交点とした。製造例 1～5 で合成したジアルキルペルオキシドの分解開始温度 (℃) の測定結果を表 1 に示す。また、製造例 1～5 の比較対象の参考例として、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジ-(2-t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-(ジ-t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、トリメチル (t-ブチルペルオキシ) シランの結果を示す。

[0070] [表1]

製造例	化合物	EI-MS m/z	¹ H-NMR(400MHz, CDCl ₃) δ(ppm)	分解開始 温度(℃)
製造例1	化合物1	349	1.14 (s, 9H)、7.35-7.39 (m, 6H)、7.43-7.46 (m, 3H)、7.63-7.67 (m, 6H)	180
製造例2	化合物2	286	0.32 (s, 3H)、1.35 (s, 9H)、6.62-6.65 (m, 6H)、7.49-7.51 (m, 3H)、7.53-7.56 (m, 6H)	183
製造例3	化合物5	224	0.23 (s, 6H)、1.27 (s, 9H)、7.24-7.26 (m, 6H)、7.48-7.52 (m, 3H)、7.59-7.63 (m, 6H)	187
製造例4	化合物9	204	0.14 (s, 6H)、0.93 (s, 9H)、1.21 (s, 9H)	204
製造例5	化合物11	323	0.11 (s, 18H)、1.34 (s, 12H)、1.61 (m, 4H)	199
参考例1	ジ-tert-ブチルペルオキシド	146	—	151
参考例2	ジ-(2-tert-ブチルペルオキシシロプロピル)ベンゼン	338	—	155
参考例3	2,5-ジメチル-2,5-(ジ-tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン	290	—	154
参考例4	トリメチル-(tert-ブチルペルオキシ)シラン	162	0.18 (s, 9H)、1.22 (s, 9H)	215

[0071] <実施例1～8、比較例1～6>

<硬化物の製造および誘電特性の評価>

表2および3に示す各成分(質量部)をトルエンで希釈して濃度が50質量%になるように配合した組成物の溶媒溶解物6gをアルミ皿に入れ、真空乾燥機(EYELA VACUUM OVEN VOS-3LSD)を用いて400Pa、60℃にて2時間乾燥後、さらに80℃にて2時間溶剤乾燥を行った。得られた粉体をハンドプレス(東洋精機社製)を用いて130℃で成形、200℃で硬化し、硬化物(フィルム、16cmの円形、厚み60μm)を得た。得られた硬化物の1GHzでの誘電率及び誘電正接を、IPC-TM-650-2.5.5.9に準拠の方法で測定し、以下の基準で評価した。

◎：誘電率(Dk)が2.90未満であり、誘電正接(Df)が0.0040未満である。

○：誘電率(Dk)が2.90以上3.00以下であり、誘電正接(Df)が0.0040以上0.0050以下である。

×：誘電率(Dk)及び誘電正接(Df)が上記の◎又は○以外である。

[0072] <耐熱性の評価>

上記硬化物のガラス転移温度を、DSC(示差走査熱量分析計)として、株式会社日立ハイテクサイエンス社製の「DSC-7000X」を使用し測定した。測定は、約2mgの合成サンプルをAlセルに入れ、窒素雰囲気下

で、昇温速度毎分10℃として50℃から350℃まで昇温した。なお、低温側及び高温側のベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点の温度とする。

以下の基準で評価し、結果を表2に示した。

◎：ガラス転移温度（℃）が180以上である。

○：ガラス転移温度（℃）が175以上である。

×：ガラス転移温度（℃）が175未満である。

[0073] [表2]

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
熱硬化性組成物 〔質量部〕 （純分）	ラジカル重合性化合物	ポリフェニレンエーテル	OPE-2St 2200	100	100			100	100	100	100
			OPE-2St 1200			100					
			SA9000				90				
	一般式（1）又は2で表されるアルキルシリルペルオキシド	化合物 1	4.5 (1.0)	22.7 (5.0)	4.5 (1.0)	4.5 (1.0)					
		化合物 2					4.7 (1.0)				
		化合物 5						5.1 (1.0)			
		化合物 9							1.7 (1.0)		
		化合物11								1.0 (1.0)	
多官能性モノマー		TAIC				10					
物性	誘電特性	誘電率（Dk）	2.88	2.94	2.89	2.52	2.91	2.90	2.85	2.87	
		誘電正接（Df）	0.00395	0.00411	0.00401	0.00395	0.00471	0.00475	0.00484	0.00473	
		評価	◎	○	○	◎	○	○	○	○	
	耐熱性	ガラス転移温度（℃）	180	184	175	183	175	176	176	177	
		評価	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	

[0074] [表3]

				比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
熱硬化性組成物 〔質量部〕 (純分)	ラジカル重合性化合物	ポリフェニレンエーテル	OPE-2St 2200	100			100	100	100
			OPE-2St 1200		100				
			SA9000			90			
	ジー t-ブチルペルオキシド			1.0 (1.0)	1.0 (1.0)	1.0 (1.0)			
	ジー (2-t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン						1.0 (1.0)		
	2, 5-ジメチル-2, 5-(ジー t-ブチルペルオキシ) ヘキサン							1.0 (1.0)	
	トリメチル (t-ブチルペルオキシ) シラン								1.9 (1.0)
	多官能性モノマー		TAIC			10			
物性	誘電特性		誘電率 (Dk)	3.08	3.15	2.49	2.77	3.10	2.50
			誘電正接 (Df)	0.00388	0.00394	0.00389	0.00542	0.00525	0.00374
			評価	×	×	○	×	×	◎
	耐熱性		ガラス転移温度 (℃)	163	166	169	171	172	158
評価			×	×	×	×	×	×	

[0075] 表2および3中、OPE-2St 2200は、分子末端に平均2個のエチレン性不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル（数平均分子量が2200）、三菱ガス化学株式会社製）；

OPE-2St 1200は、分子末端に平均2個のエチレン性不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル（数平均分子量が1200）、三菱ガス化学株式会社製）；

SA9000は、分子末端に平均2個のエチレン性不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル（数平均分子量が2756）、SABICイノベータープラスチック社製）；

化合物1は、製造例1のトリフェニル（*t*-ブチルペルオキシ）シラン（純度22.2%）；

化合物2は、製造例2のメチルジフェニル（*t*-ブチルペルオキシ）シラン（純度21.5%）；

化合物5は、製造例3のジメチルフェニル（*t*-ブチルペルオキシ）シラン（純度19.8%）；

化合物9は、製造例4の*t*-ブチルジメチル（*t*-ブチルペルオキシ）シラン（純度57.3%）；

化合物11は、製造例5の2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-3, 4, 9, 10-テトラオキサ-2, 11-ジシラドデカン（純度99.9%）；

ジ-*t*-ブチルペルオキシドは、日油株式会社製（純度98%）；

ジ-（2-*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンは、日油株式会社製（純度99%）；

2, 5-ジメチル-2, 5-（ジ-*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサンは、日油株式会社製（純度94%）；

トリメチル（*t*-ブチルペルオキシ）シランは、参考例4（純度53.0%）；

TAIC（Triallyl Isocyanurate）は、東京化成工業株式会社製（純度96.0%）；を示す。

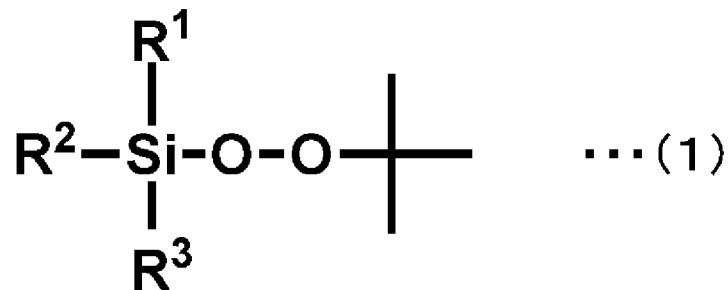
[0076] 実施例1～8は比較例1～6と比較して、優れた物性を示す硬化物を得ることができた。

請求の範囲

[請求項1] アルキルシリルペルオキシド、及びラジカル重合性化合物を含有する熱硬化性組成物であって、

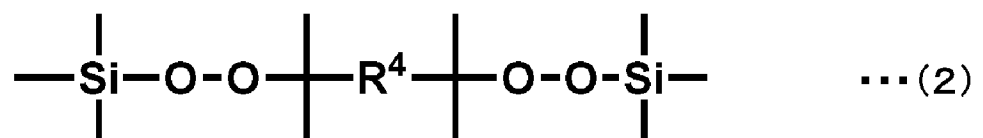
前記アルキルシリルペルオキシドは、一般式（１）：

[化1]



（式（１）中、 R^1 、 R^2 は独立して炭素数が１から６のアルキル基またはフェニル基であり、 R^3 は炭素数が４から６のアルキル基またはフェニル基である。）で表される化合物、及び一般式（２）：

[化2]



（式（２）中、 R^4 がエチレン基またはアセチレン基）で表される化合物からなる群より選ばれる１種以上であることを特徴とする熱硬化性組成物。

[請求項2] 前記ラジカル重合性化合物が、ポリフェニレンエーテルであることを特徴とする請求項１に記載の熱硬化性組成物。

[請求項3] 請求項２に記載の熱硬化性組成物から形成されることを特徴とする樹脂フィルム。

[請求項4] 請求項２に記載の熱硬化性組成物を、繊維質基材に含浸又は塗布されたことを特徴とするプリプレグ。

[請求項5] 請求項３に記載の樹脂フィルム又は請求項４に記載のプリプレグと

、金属箔とが積層されたことを特徴とする金属張積層板。

[請求項6] 請求項5に記載の金属張積層板から、前記金属箔の一部が除去されていることを特徴とするプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08F 290/06**(2006.01)i; **B32B 15/08**(2006.01)i; **C08J 5/24**(2006.01)i; **H01L 23/14**(2006.01)i

FI: C08F290/06; B32B15/08 U; C08J5/24 CEZ; H01L23/14 Z

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)

C08F290/06; B32B15/08; C08J5/24; H01L23/14

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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-71631 A (TOSHIBA KK) 23 April 1985 (1985-04-23) claims, p. 2, upper left column, lines 8-12, examples	1, 4-6
A		2-3
X	JP 61-195113 A (TOSHIBA KK) 29 August 1986 (1986-08-29) claims, examples	1, 3
A		2, 4-6
X	JP 61-51066 A (TOSHIBA KK) 13 March 1986 (1986-03-13) claims, examples	1, 3
A		2, 4-6

☐ 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

22 December 2023

Date of mailing of the international search report

09 January 2024

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/JP2023/039617

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	60-71631	A	23 April 1985	US 4831063 A claims, column 1, lines 8-13, examples EP 135887 A2	
JP	61-195113	A	29 August 1986	EP 193643 A2 claims, examples	
JP	61-51066	A	13 March 1986	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/06(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; H01L 23/14(2006.01)i FI: C08F290/06; B32B15/08 U; C08J5/24 CEZ; H01L23/14 Z		
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）） C08F290/06; B32B15/08; C08J5/24; H01L23/14		
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） 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 A	JP 60-71631 A（株式会社東芝）23.04.1985（1985-04-23） 特許請求の範囲、第2ページ左上欄第8-12行、実施例	1,4-6 2-3
X A	JP 61-195113 A（株式会社東芝）29.08.1986（1986-08-29） 特許請求の範囲、実施例	1,3 2,4-6
X A	JP 61-51066 A（株式会社東芝）13.03.1986（1986-03-13） 特許請求の範囲、実施例	1,3 2,4-6
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 22.12.2023		国際調査報告の発送日 09.01.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 谷合 正光 4J 7879 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/JP2023/039617

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	60-71631	A	23.04.1985	US 4831063 A 特許請求の範囲、第 1 欄第 8 - 1 3 行、実施例	
				EP 135887 A2	
JP	61-195113	A	29.08.1986	EP 193643 A2 特許請求の範囲、実施例	
JP	61-51066	A	13.03.1986	(ファミリーなし)	