

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189307 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 77/388 (2006.01) C08F 290/00 (2006.01)
B29C 64/314 (2017.01) C08F 299/08 (2006.01)
B33Y 70/00 (2020.01) C08G 77/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/009440

(22) 国際出願日: 2020年3月5日(05.03.2020)

(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 2019-050681 2019年3月19日(19.03.2019) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松本 展明 (MATSUMOTO Nobuaki); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 小材 利之 (OZAI Toshiyuki); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 北川 太一 (KITAGAWA Taichi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究

所内 Gunma (JP). 大竹 滉平 (OTAKE Kohei); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 萩原 守 (HAGIWARA Mamoru); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

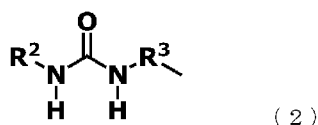
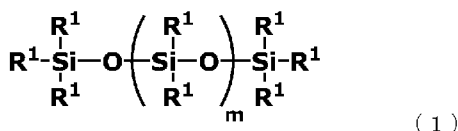
(74) 代理人: 特許業務法人牛木国際特許事務所 (USHIKI & ASSOCIATES); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目14番1号 郵政福祉琴平ビル3階 Tokyo (JP).

(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, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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,

(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE, ULTRAVIOLET-CURABLE SILICONE COMPOSITION, AND CURED OBJECT

(54) 発明の名称: オルガノポリシロキサン、紫外線硬化性シリコン組成物及び硬化物



(57) Abstract: Provided are an ultraviolet-curable organopolysiloxane which has such excellent usefulness that it suffers no surface curing inhibition even when cured in the air, a composition containing the ultraviolet-curable organopolysiloxane, and a cured object obtained from the composition. The ultraviolet-curable organopolysiloxane is an organopolysiloxane represented by formula (1). (In formula (1), the R¹ moieties are each independently a monovalent hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms or a group represented by formula (2), provided that the molecule contains at least one group represented by formula (2). m is a number satisfying 1 ≤ m ≤ 10,000.) (In formula (2), R² is a group including at least one acryloyl, methacryloyl, acryloyloxyalkyl, or methacryloyloxyalkyl group. R³ is a divalent hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms.)

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：大気中で硬化させても表面硬化阻害を引き起こすことのない利便性に優れた紫外線硬化性オルガノポリシロキサン、それを含む組成物及びその硬化物の提供。下記式（１）で示されるオルガノポリシロキサン。（式（１）中、 R^1 は、夫々独立に炭素原子数１～１０の一価炭化水素基又は下記式（２）で示される基であるが、下記式（２）で示される基を１分子中に少なくとも１個有する。 m は $1 \leq m \leq 10$ 、０００を満たす数である。）（式（２）中、 R^2 は、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基を少なくとも１つ有する基である。 R^3 は炭素原子数１～２０の二価炭化水素基である。）

明 細 書

発明の名称：

オルガノポリシロキサン、紫外線硬化性シリコーン組成物及び硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、オルガノポリシロキサン、それを含む紫外線硬化性シリコーン組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] シリコーン組成物の硬化にはヒドロシリル化反応を用いた架橋反応や過酸化物を開始剤として用いた加熱硬化反応や大気中の水分を用いた縮合架橋反応が古くから用いられている。近年省エネルギー化や工程短縮化が益々要求される中で、室温にて短時間で硬化可能な紫外線硬化反応が注目されている。紫外線硬化反応のなかでも、特に紫外線硬化性ラジカル重合反応の反応系は1液化も可能であり、光を照射せずに保存すれば保存安定性にも優れている（特許文献1及び2）。しかしながら、既存の紫外線硬化性シリコーン組成物では大気中で硬化させようとする酸素によって硬化阻害が生じてしまい硬化物の表面層が硬化しないという課題があった。既存の紫外線硬化性シリコーン組成物を透明部材に挟み込んで紫外線照射すれば硬化阻害は生じないが、該組成物が食み出た部分は酸素硬化阻害を受けてしまうので食み出た部分を拭き取ったり、洗浄等が必要となっていた。従ってこの課題を解決する紫外線硬化性シリコーン組成物が切に望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-171734号公報

特許文献2：国際公開第WO2018/003381号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] よって、本発明は、大気中で硬化させても表面硬化阻害を引き起こすこと

のない利便性に優れた紫外線硬化性オルガノポリシロキサン、それを含む組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

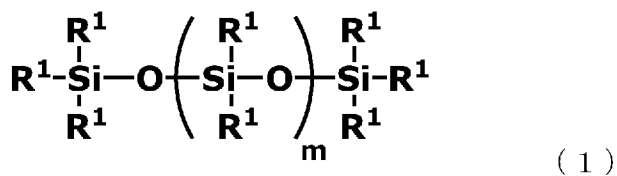
[0005] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の紫外線硬化性オルガノポリシロキサン成分を用いることで、大気中においても表面硬化性に優れる紫外線硬化性シリコーン組成物を提供できることを見出し、本発明を完成した。

[0006] 本発明は、下記の紫外線硬化性オルガノポリシロキサン、それを含むシリコーン組成物及びその硬化物を提供する。

[1]

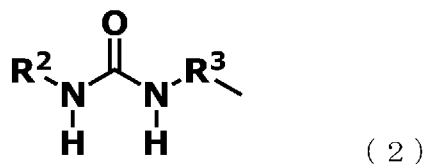
下記式(1)で示されるオルガノポリシロキサン。

[化1]



(式(1)中、R¹は、夫々独立に炭素原子数1～10の一価脂肪族炭化水素基又は下記式(2)で示される基であるが、下記式(2)で示される基を1分子中に少なくとも1個有する。mは1≦m≦10、000を満たす数である。)

[化2]

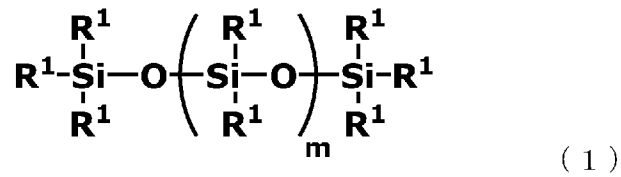


(式(2)中、R²は、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基を少なくとも1つ有する基である。R³は炭素原子数1～20の二価炭化水素基である。)

[2]

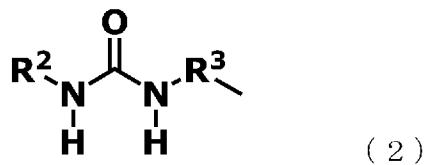
(A) 下記式(1)で示されるオルガノポリシロキサン：100質量部、

[化3]



(式(1)中、 R^1 は、夫々独立に炭素原子数1～10の一価脂肪族炭化水素基又は下記式(2)で示される基であるが、下記式(2)で示される基を1分子中に少なくとも1個有する。 m は $1 \leq m \leq 10$ 、000を満たす数である。)

[化4]



(式(2)中、 R^2 は、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基を少なくとも1つ有する基である。 R^3 は炭素原子数1～20の二価炭化水素基である。)

及び

(B) 光重合開始剤：0.1～20質量部

を含有することを特徴とする紫外線硬化性シリコーン組成物。

[3]

更に、(C) シロキサン構造を含まない単官能(メタ)アクリレート化合物及び(D) シロキサン構造を含まない多官能(メタ)アクリレート化合物の何れか一方又は両方を、(A) 成分100質量部に対し、(C) 成分と(D) 成分との合計で1～500質量部含有することを特徴とする、[2]に記載の紫外線硬化性シリコーン組成物。

[4]

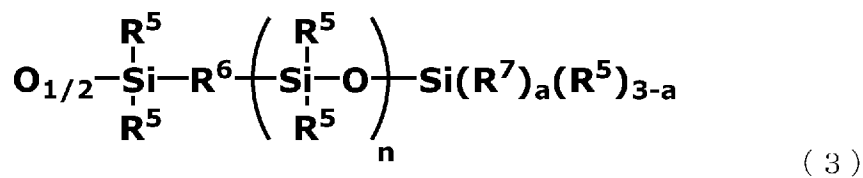
更に、(E) (a) $\text{R}^4_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位(式中、 R^4 は、夫々独立に炭素原子数1～10の一価炭化水素基を表す。)と(b) $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなり、(a)単位：(b)単位のモル比が0.4～1.2：1の範囲にあるオルガノポ

リシロキサンレジン、（Ａ）成分１００質量部に対し、１～１，０００質量部含有することを特徴とする、〔２〕または〔３〕に記載の紫外線硬化性シリコーン組成物。

〔５〕

更に、（Ｆ）（ｃ）下記式（３）

〔化５〕



（式中、 R^5 は、夫々独立に炭素原子数１～２０の一価炭化水素基を表し、 R^6 は、酸素原子または炭素原子数１～２０のアルキレン基を表し、 R^7 は、夫々独立に、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキルオキシ基、またはメタクリロイルオキシアルキルオキシ基を表し、 n は、 $0 \leq n \leq 10$ を満たす数を表し、 a は、 $1 \leq a \leq 3$ を満たす数を表す。）で示される単位と、（ｄ） $\text{R}^4_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位（式中、 R^4 は、夫々独立に炭素原子数１～１０の一価炭化水素基を表す。）と（ｅ） $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなり、（ｃ）単位と（ｄ）単位との合計：（ｅ）単位のモル比が０．４～１．２：１の範囲にある架橋性オルガノポリシロキサンレジン、（Ａ）成分１００質量部に対し、１～１，０００質量部含有することを特徴とする、〔２〕～〔４〕のいずれか１項に記載の紫外線硬化性シリコーン組成物。

〔６〕

〔２〕～〔５〕のいずれか１項に記載の紫外線硬化性シリコーン組成物を含む３Ｄプリンタ用組成物。

〔７〕

〔２〕～〔５〕のいずれか１項に記載の紫外線硬化性シリコーン組成物の硬化物。

発明の効果

[0007] 本発明のオルガノポリシロキサンおよびそれを含む紫外線硬化性シリコーン組成物は、酸素が存在する大気中においても表面硬化阻害を受けない。従って、本紫外線硬化性シリコーン組成物は酸素存在下でも問題なく紫外線照射により硬化させることができるため組成物の生産性および作業性に優れ、特に３Ｄプリンタ用材料、接着剤、粘着剤、マイクロトランスファープリントング材料として有用である。

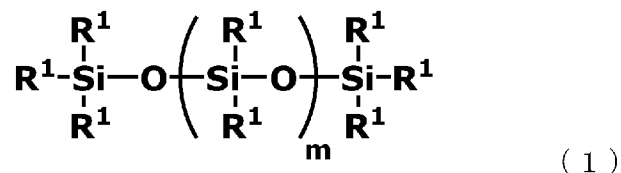
発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明をより詳細に説明する。

[0009] オルガノポリシロキサン

本発明のオルガノポリシロキサンは、下記式（１）で示されるオルガノポリシロキサンである。

[化6]



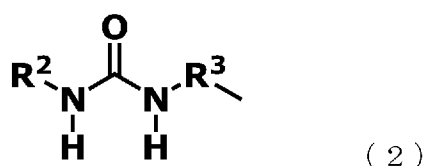
[0010] 上記式（１）における R^1 は、夫々独立に炭素原子数１～１０の一価炭化水素基又は下記式（２）で示される基である。該一価炭化水素基としては、直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよく、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-オクチル、２-エチルヘキシル、*n*-デシル基等のアルキル基；ビニル、アリル（２-プロペニル）、１-プロペニル、イソプロペニル、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル、トリル、キシリル、ナフチル基等のアリール基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル基等のアラルキル基などが挙げられる。

これらの一価炭化水素基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部は、置換基で置換されていてもよく、その具体例としては、クロロメチル、ブromoエチル、トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換炭化水素基；シアノエチル基等のシアノ置換炭化水素基が挙げられる。

これらの一価炭化水素基の中でも、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基及びアリール基が好ましく、メチル基、エチル基、及びフェニル基がより好ましい。

[0011] また、上記式 (1) 中の R^1 のうち少なくとも 1 つは、下記式 (2) で示される基である。

[化7]



上記式 (2) における R^2 は、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を少なくとも 1 個有する基であり、該基の中でも、水素原子の少なくとも 1 つが、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の一価炭化水素基が好ましく、水素原子の少なくとも 1 つが、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基で置換された炭素原子数 1 ～ 4 の直鎖又は分岐のアルキル基がより好ましい。

[0012] 上記式 (2) における R^3 は炭素原子数 1 ～ 20 の二価炭化水素基であり、直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、イソブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン基等のアルキレン基が挙げられる。これらの中でも、 R^3 としては、メチレン、エチレン、及びトリメチレン基が好ましく、トリメチレン基がより好ましい。

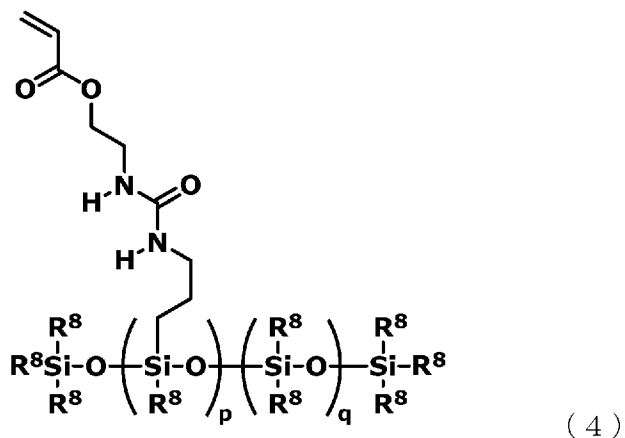
[0013] m は、 $1 \leq m \leq 10$ 、000 を満たす数であり、好ましくは $50 \leq m \leq 500$ 、000 である。 m が 10,000 を超えると、粘度が高くなり過ぎる事により作業性に劣る場合がある。

m の値は、例えば ^{29}Si - NMR 測定などにより平均値として算出できるほ

か、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析におけるポリスチレン換算の数平均分子量から求めることができる。

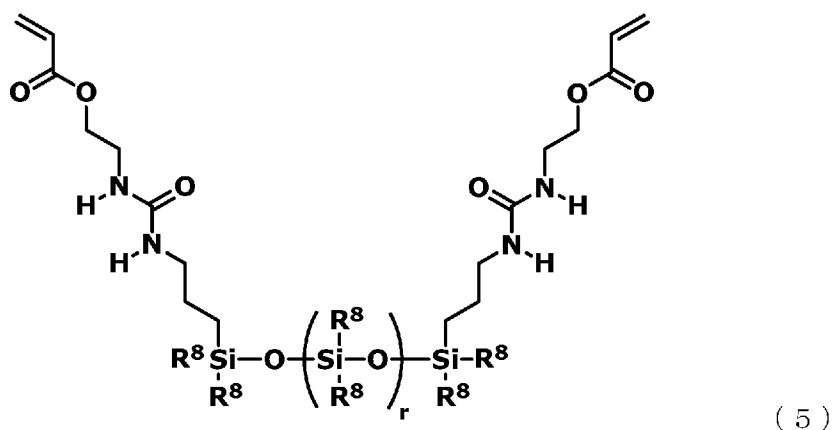
[0014] このようなオルガノポリシロキサン例としては、例えば下記式（４）～（９）の化合物を挙げることができる。

[化８]



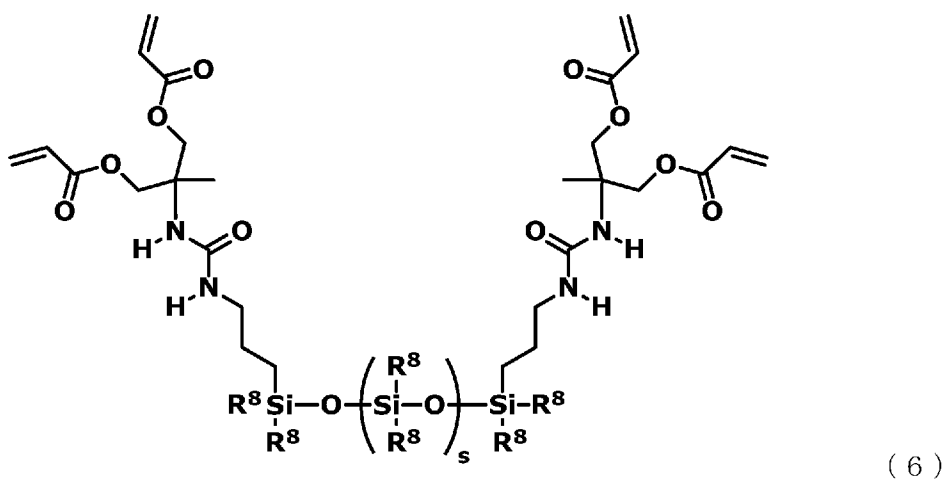
（式（４）中、 R^8 は夫々独立にメチル基、エチル基、又はフェニル基であり、２つの括弧内のシロキサン単位は、任意の配列順でよく、ブロックでもよいし、ランダムでもよい。 p 、 q は、 $p \geq 1$ 、 $q \geq 0$ 、 $1 \leq p + q \leq 10$ 、 000 を満たす数である。）

[化９]



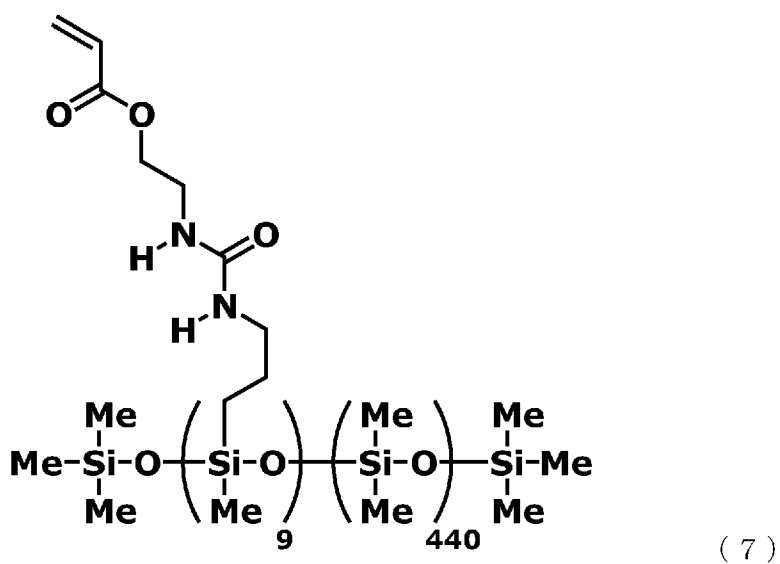
（式（５）中、 R^8 は上記と同じ意味を表し、 r は $1 \leq r \leq 10$ 、 000 を満たす数である。）

[化10]



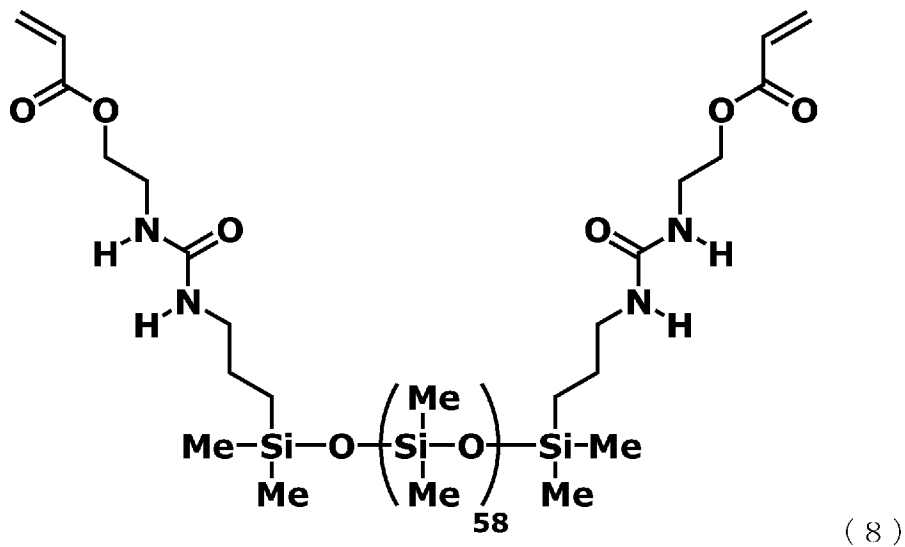
(式(6)中、 R^8 は上記と同じ意味を表し、 s は $1 \leq s \leq 10$ 、000を満たす数である。)

[化11]

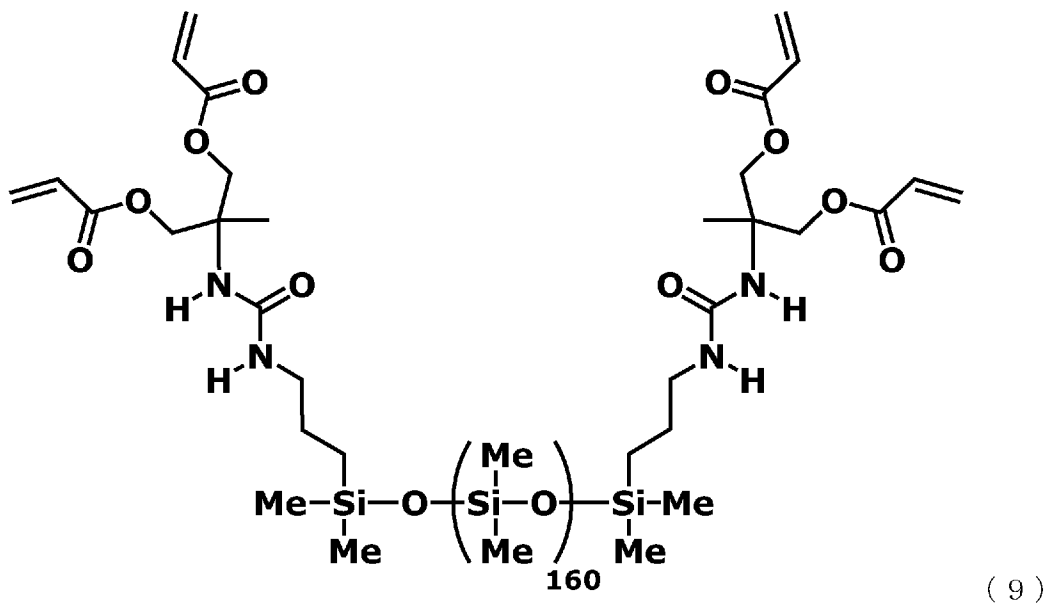


(式(7)中、2つの括弧内のシロキサン単位は、任意の配列順でよく、ブロックでもよいし、ランダムでもよい。)

[化12]



[化13]



[0015] これらのオルガノポリシロキサンは、例えば、側鎖型アミノ変性ジメチルシリコーンオイル（信越化学工業株式会社製KF-864）、及び両末端アミノ変性ジメチルシリコーンオイル（信越化学工業株式会社製KF-8008）等のアミノ基を有するポリシロキサンと、2-（アクリロイルオキシ）エチルイソシアナート（昭和電工株式会社製カレンズAOI）、及び1,1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート（昭和電工株式会社製カレンズBEI）等の化合物とを反応させることにより得られる。

[0016] 紫外線硬化性シリコーン組成物

(A) オルガノポリシロキサン

本発明の紫外線硬化性シリコーン組成物の(A)成分は、上記式(1)で示されるオルガノポリシロキサンと同様である。

本発明の組成物中、(A)成分は、5～99.9質量%含有することが好ましく、20～99質量%含有することがより好ましく、30～99質量%含有することがさらに好ましい。

(A)成分のオルガノポリシロキサンの25℃における粘度は、組成物の作業性や硬化物の力学特性をより向上させることを考慮すると、0.01～100,000Pa・sが好ましく、0.1～50,000Pa・sがより好ましい。なお、粘度は回転粘度計(例えば、BL型、BH型、BS型、コーンプレート型、レオメーター等)により測定できる。

[0017] (B) 光重合開始剤

光重合開始剤(B)としては、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(BASF製Irgacure 651)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-エタン-1-オン(BASF製Irgacure 184)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(BASF製Irgacure 1173)、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン(BASF製Irgacure 127)、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル(BASF製Irgacure MBF)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(BASF製Irgacure 907)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン(BASF製Irgacure 369)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド(BASF製Irgacure 819)、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサ

イド（BASF製 Irgacure TPO）及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0018] 上記（B）成分のうち、（A）成分との相溶性の観点から好ましいのは、2，2－ジエトキシアセトフェノン、2－ヒドロキシ－2－メチル－1－フェニルプロパン－1－オン（BASF製 Irgacure 1173）、ビス（2，4，6－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキシド（BASF製 Irgacure 819）、2，4，6－トリメチルベンゾイル－ジフェニルホスフィンオキシド（BASF製 Irgacure TPO）である。

[0019] 光重合開始剤の添加量は（A）100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲で配合される。0.1質量部未満であると硬化性が不足し、20質量部を超える量で添加した場合は深部硬化性が悪化する。

[0020] 本発明の紫外線硬化性シリコン組成物は、上記必須成分以外に、必要により更に成分（C）及び成分（D）として、シロキサン構造を含まない単官能（メタ）アクリレート化合物及び多官能（メタ）アクリレート化合物の何れか一方又は両方を含んでもよい。

[0021] （C）シロキサン構造を含まない単官能（メタ）アクリレート化合物

シロキサン構造を含まない単官能（メタ）アクリレート化合物（C）としては、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2－エチルヘキシルジグリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート及びこれらの混合物等が挙げられ、特にイソボルニルアクリレートが好ましい。

[0022] （D）シロキサン構造を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物

シロキサン構造を含まない多官能（メタ）アクリレート化合物（D）としては、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコ

ールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びこれらの混合物等が挙げられ、特にジメチロールトリシクロデカンジアクリレートが好ましい。

[0023] (C)成分及び／又は(D)成分の(メタ)アクリレート化合物を用いる場合の添加量は、得られる硬化物のゴム物性の観点から、(A)成分100質量部に対して、(C)成分及び(D)成分の合計で1～500質量部の範囲が好ましく、より好ましくは10～100質量部の範囲である。また、高粘度の(A)成分と組み合わせる場合、(C)成分及び／又は(D)成分の添加量を増やすことにより組成物全体の粘度を下げるができる。

[0024] また、本発明の紫外線硬化性シリコーン組成物は、必要により更に成分(E)及び成分(F)として、何れか一方又は両方のオルガノポリシロキサンレジンを含んでもよい。

[0025] (E)オルガノポリシロキサンレジン

(E)成分は、(a) $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位(式中、 R^4 は、互いに独立して炭素原子数1～10の一価炭化水素基である)と(b) $SiO_{4/2}$ 単位からなり、(a)単位と(b)単位のマール比が0.4～1.2:1の範囲にあるオルガノポリシロキサンレジンである。

R^4 における炭素原子数1～10の一価炭化水素基の具体例としては、上述した R^1 で例示した基のうち、炭素原子数1～10のものが挙げられるが、中でもメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル基等の炭素原子数1～6のアルキル基；フェニル、トリル基等の炭素原子数6～10のアリール基；ベンジル基等の炭素原子数7～10のアラルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素原子数2～6のアルケニル基などが好ましい。

なお、上記 R^4 の一価炭化水素基も炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が、上述した置換基で置換されていてもよい。

組成物の粘着力および力学的特性をより適切な範囲とすることを考慮する

と、(E)成分では、(a) $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位(M単位)と(b) $SiO_{4/2}$ 単位(Q単位)のモル比がM単位:Q単位=0.4~1.2:1であることが好ましく、M単位:Q単位=0.6~1.2:1であることがより好ましい。

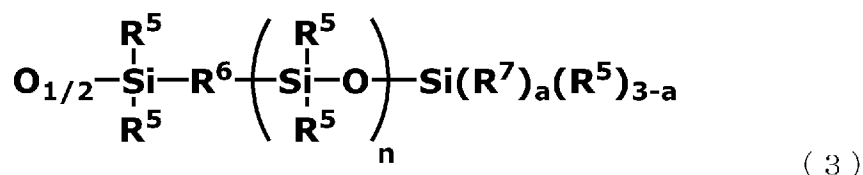
(E)成分のオルガノポリシロキサンレジンを用いる場合の添加量は、上記(A)成分100質量部に対して1~1,000質量部の範囲が好ましく、10~800質量部の範囲がより好ましく、20~500質量部の範囲が更に好ましい。

(E)成分の数平均分子量は、特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定によるポリスチレン標準で換算した数平均分子量が500~10,000であることが好ましく、特に好ましくは1,000~8,000、更に好ましくは1,000~7,000である。

[0026] (F) 架橋性オルガノポリシロキサンレジン

(F)成分は、(c)下記式(3)で示される単位(以下、 M^A 単位という)、(d) $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位(M単位)及び(e) $SiO_{4/2}$ 単位(Q単位)からなる(メタ)アクリロイルオキシ含有基を有するオルガノポリシロキサンレジンである。なお、 R^4 は上記と同じ意味を表す。

[化14]



上記式(3)における R^5 は、夫々独立に炭素原子数1~20の一価炭化水素基であり、直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-デシル基等のアルキル基；ビニル、アリル(2-プロペニル)、1-プロペニル、イソプロペニル、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル、トリル、キシリル、ナフチル基等のアリール基；ベンジル、フ

エニルエチル、フェニルプロピル基等のアラルキル基などが挙げられる。

[0027] また、これら一価炭化水素基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部は、置換基で置換されていてもよく、その具体例としては、クロロメチル、ブromoエチル、トリフルオロプロピル、シアノエチル基等のハロゲン置換炭化水素基；シアノ置換炭化水素基などが挙げられる。

[0028] これらの中でも、 R^5 としては、炭素原子数1～5のアルキル基、及びアール基が好ましく、メチル基、エチル基、フェニル基がより好ましい。

[0029] 上記式(3)における R^6 は、酸素原子または炭素原子数1～20のアルキレン基であり、直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、イソブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デシレン基等が挙げられる。

[0030] これらの中でも、 R^6 としては、酸素原子、メチレン、エチレン、またはトリメチレン基が好ましく、酸素原子またはエチレン基がより好ましい。

[0031] 上記式(3)における R^7 は、夫々独立に、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキルオキシ基、またはメタクリロイルオキシアルキルオキシ基であり、これらの基におけるアルキル(アルキレン)基の炭素数としては、特に限定されるものではないが、1～10が好ましく、1～5がより好ましい。これらアルキル基の具体例としては、上述した R^1 で例示した基のうち、炭素原子数1～10のものが挙げられる。

[0032] 上記式(3)における n は、 $0 \leq n \leq 10$ を満たす数であるが、0または1が好ましく、 a は、 $1 \leq a \leq 3$ を満たす数であるが、1または2が好ましい。

[0033] 組成物の粘度および硬化物の力学的特性を考慮すると、(F)成分は、(c)上記式(3)で示される単位(M^A 単位)、(d) $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位(M単位)及び(e) $SiO_{4/2}$ 単位(Q単位)のモル比が、(M^A 単位+M単位):Q単位=0.4～1.2:1であることが好ましく、(M^A 単位+M単位):

Q単位＝0.6～1.2であることがより好ましい。

また、M^A単位とM単位のマール比により、硬化物のゴム物性を調節できる。硬化物の強度を考慮すると、M^A単位：M単位＝0.01～1：1が好ましく、M^A単位：M単位＝0.05～0.5：1がより好ましい。

[0034] (F)成分の架橋性オルガノポリシロキサンレジンを用いる場合の添加量は、(A)100質量部に対して、1～1,000質量部の範囲が好ましく、10～800質量部の範囲がより好ましく、20～500質量部の範囲が更に好ましい。

(F)成分の数平均分子量は、特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定によるポリスチレン標準で換算した数平均分子量が1,000～10,000であることが好ましく、特に好ましくは2,000～8,000、更に好ましくは2,500～7,000である。

[0035] その他の成分

なお、本発明の組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、色材（顔料または染料）、シランカップリング剤、接着助剤、重合禁止剤、酸化防止剤、耐光性安定剤である紫外線吸収剤、光安定化剤等の添加剤を配合することができる。

また、本発明の組成物はその他の樹脂組成物と適宜混合して使用することもできる。

[0036] 製造方法

本発明の紫外線硬化性シリコーン組成物は、上記(A)及び(B)成分、並びに必要に応じて(C)～(F)成分およびその他の成分を、任意の順序で混合し、攪拌等して得ることができる。攪拌等の操作に用いる装置は特に限定されないが、擂潰機、3本ロール、ボールミル、プラネタリーミキサー等を用いることができる。また、これら装置を適宜組み合わせてもよい。

[0037] 本発明の紫外線硬化性シリコーン組成物の粘度は、塗布時の形状保持性と作業性の観点から、回転粘度計を用いて25℃で測定した粘度が5,000

$\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $3,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましく、 $1,500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下がより一層好ましい。

[0038] 本発明の紫外線硬化性シリコン組成物の硬化物は、紫外線を照射することにより速やかに得ることができる。

この場合、本発明の組成物に照射する紫外線の光源としては、例えば、UVLEDランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアークランプ、キセノンランプ等が挙げられる。

紫外線の照射量（積算光量）は、例えば、本発明の組成物を 2.0 mm 程度の厚みに成形したシートに対して、好ましくは $1 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$ であり、より好ましくは $10 \sim 8,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。すなわち、照度 100 mW/cm^2 の紫外線を用いた場合、 $0.01 \sim 100$ 秒程度紫外線を照射すればよい。

[0039] また、本発明の紫外線硬化性シリコン組成物からなる硬化物が優れたゴム物性を示す為には硬化後の硬度は 20 以上（Type A）が好ましく、 30 以上（Type A）であることがより好ましい。なお、これらの値は、JIS K 6249：2003に準じて測定したときの値である。

硬化後の硬度は、（C）成分及び（D）成分の添加量を増減することによって調整できる。

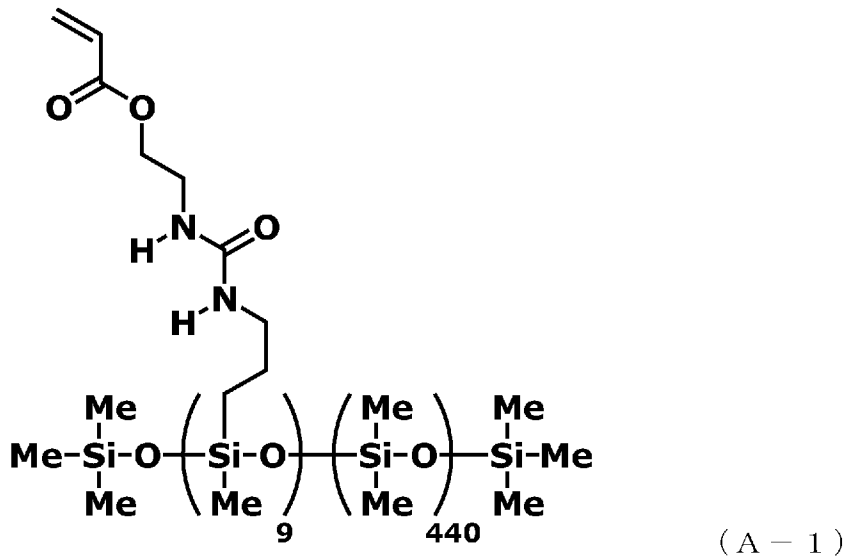
実施例

[0040] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0041] [実施例1]

側鎖型アミノ変性ジメチルシリコンオイル（信越化学工業株式会社製KF-864） $1,000 \text{ g}$ と2-（アクリロイルオキシ）エチルイソシアナート（昭和電工株式会社製カレンズAOI） 41.3 g をフラスコに計量し、 25°C で24時間攪拌し、下記平均構造式で表される、粘度 $46.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のオルガノポリシロキサン（A-1）を得た。

[化15]

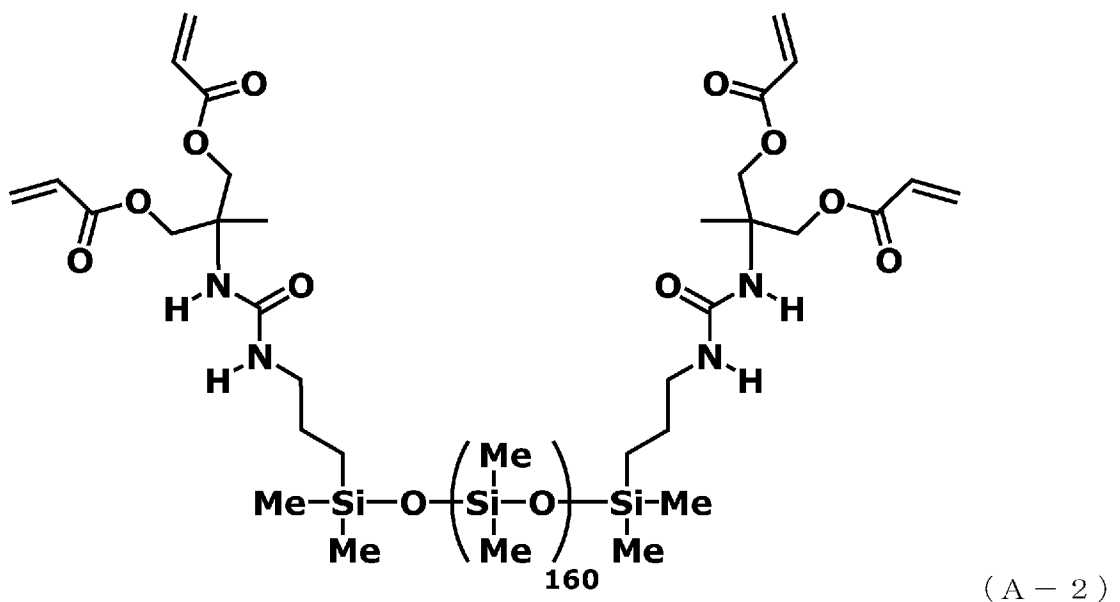


(式 (A - 1) 中、2つの括弧内のシロキサン単位の配列はブロック又はランダムである。)

[0042] [実施例 2]

両末端アミノ変性ジメチルシリコンオイル（信越化学工業株式会社製KF-8008）1,000gと1,1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート（昭和電工株式会社製カレンズBEI）49.4gをフラスコに計量し、25℃で24時間攪拌し、下記平均構造式で表される、粘度13.0Pa・sのオルガノポリシロキサン（A-2）を得た。

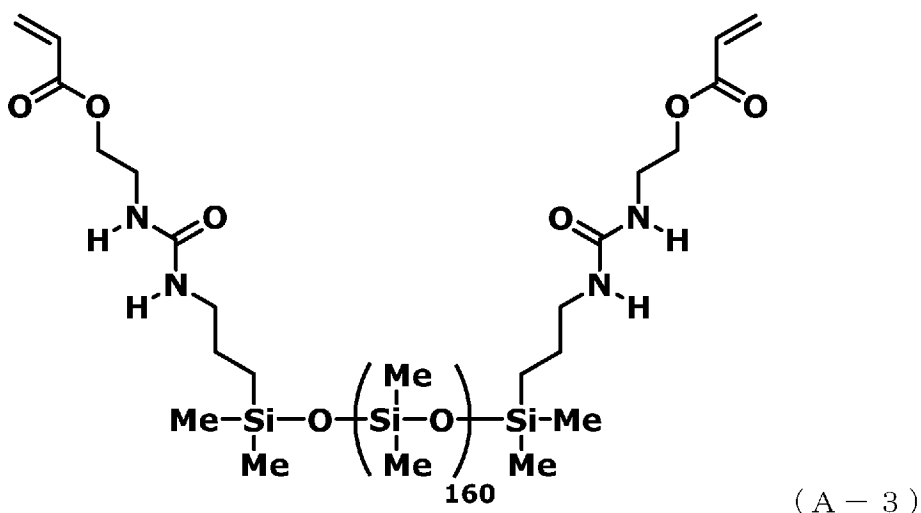
[化16]



[0043] [実施例 3]

両末端アミノ変性ジメチルシリコンオイル（信越化学工業株式会社製KF-8008）1,000gと2-（アクリロイルオキシ）エチルイソシアナート（昭和電工株式会社製カレンズAOI）29.1gをフラスコに計量し、25℃で24時間攪拌し、下記平均構造式で表される、粘度7.8Pa・sのオルガノポリシロキサン（A-3）を得た。

[化17]



[0044] [実施例 4～10および比較例 1、2]

表1に示す組成で調製したシリコン組成物について評価を行った。なお、下記の例で、粘度は回転粘度計を用いて25℃で測定した値である。

[0045] 硬化物の硬度はJIS K 6249:2003に準じて測定した。表面硬化性は指触で観察し、未硬化層がないものを「完全硬化」とし、未硬化層があるものを「不完全硬化」として評価した。

[0046] 上記(A)～(F)成分を表1の組成(質量部)で混合し、減圧下にて100℃でトルエンを留去し、表1に記載の各シリコン組成物を調製した。

[0047] 調製した各シリコン組成物を、アイグラフィック(株)製アイUV電子制御装置(型式UBX0601-01)を用い、大気中、室温(25℃)で、波長365nmの紫外光での照射量が4,000mJ/cm²となるように紫外線を照射し、硬化させた。

[0048] なお、実施例4～10及び比較例1、2で使用了各成分の化合物は以下

のとおりである。

[0049] (A) 成分

(A-1) 実施例1で得られたオルガノポリシロキサン

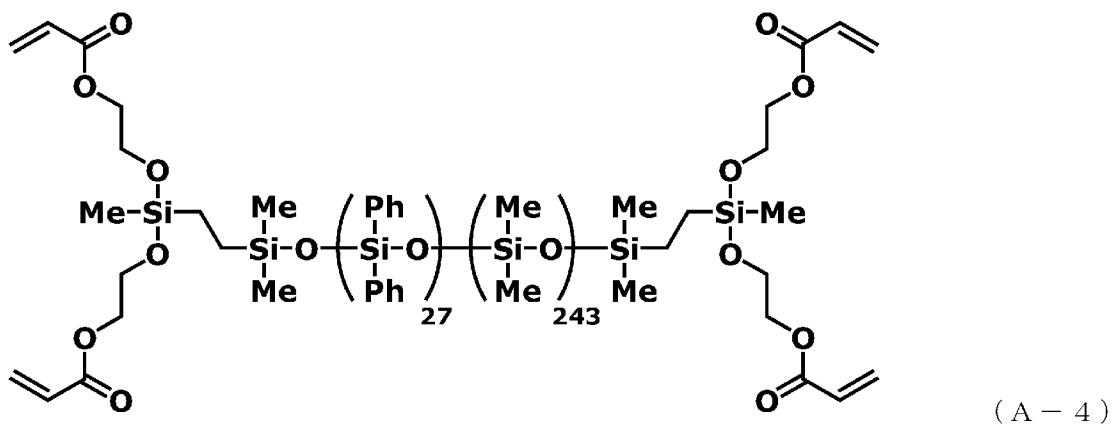
(A-2) 実施例2で得られたオルガノポリシロキサン

(A-3) 実施例3で得られたオルガノポリシロキサン

(A-4) (比較例用) 下記平均構造式で表されるオルガノポリシロキサン

(粘度 3.4 Pa・s)

[化18]

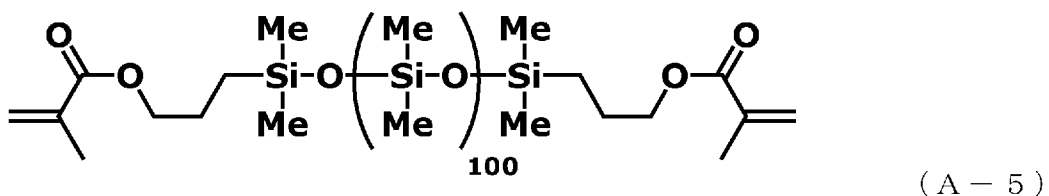


(式 (A-4) 中、2つの括弧内のシロキサン単位の配列はブロック又はランダムである。)

(A-5) (比較例用) 下記平均構造式で表されるオルガノポリシロキサン

(粘度 0.2 Pa・s)

[化19]



[0050] (B) 成分

(B-1) 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (BASF製 Irgacure 1173)

(B-2) 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド (BASF製 Irgacure TPO)

[0051] (C) 成分

(C-1) イソボルニルアクリレート (共栄社化学 (株) 製ライトアクリレート I B-X A)

[0052] (D) 成分

(D-1) ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート (共栄社化学 (株) 製ライトアクリレート D C P-A)

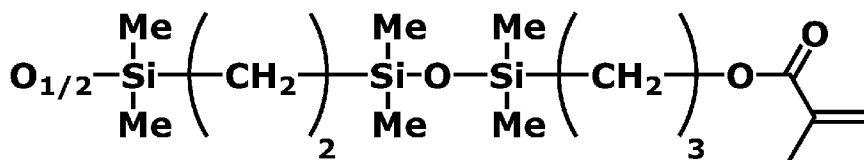
[0053] (E) 成分

(E-1) $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位および $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を含有し、 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2} \text{ 単位}) / (\text{SiO}_{4/2} \text{ 単位})$ のモル比が 0.85 であるオルガノポリシロキサンレジン (数平均分子量 3,500) の 60 質量%トルエン溶液

[0054] (F) 成分

(F-1) 下記式で表されるメタクリロイルオキシ基含有単位、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位および $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を含有し、メタクリロイルオキシ基含有単位 / $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2} \text{ 単位}) / (\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2} \text{ 単位}) / (\text{SiO}_{4/2} \text{ 単位})$ のモル比が 0.07 / 0.10 / 0.67 / 1.00 であるオルガノポリシロキサンレジン (数平均分子量 5,700) の 50 質量%キシレン溶液

[化20]



(F-1)

[0055]

[表1]

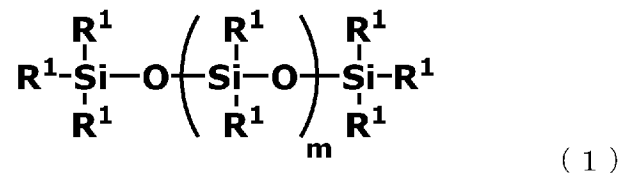
		実施例							比較例	
		4	5	6	7	8	9	10	1	2
組成 (質量部)	A-1	100	0	0	0	0	0	29	0	0
	A-2	0	100	100	100	100	100	0	0	0
	A-3	0	0	0	0	0	0	71	0	0
	A-4	0	0	0	0	0	0	0	100	0
	A-5	0	0	0	0	0	0	0	0	100
	B-1	1	1	1	1	1	1	1.4	1	2
	B-2	1	1	1	1	1	1	1.4	1	0
	C-1	0	0	25	13	0	0	43	25	0
	D-1	0	0	0	12	0	0	0	0	0
	E-1	0	0	0	0	170	0	0	0	0
	F-1	0	0	0	0	0	200	0	0	0
組成物の物性	粘度 (Pa・s)	28	6	0.8	1.2	120	14	0.5	1.3	0.1
硬化物の物性	硬度 (TypeA)	48	47	56	70	31	64	58	18	1
	表面硬化性	完全 硬化	完全 硬化	完全 硬化	完全 硬化	完全 硬化	完全 硬化	完全 硬化	不完全 硬化	不完全 硬化

[0056] 本発明の紫外線硬化性シリコーン組成物（実施例4～10）は、大気中で硬化させた場合においても良好な表面硬化性を有し、3Dプリンタ等の造形用途向けのシリコーン材料として有用である。一方、比較例1および2では、表面硬化性が不十分であった。

請求の範囲

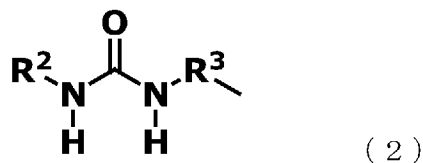
[請求項1] 下記式（１）で示されるオルガノポリシロキサン。

[化1]



（式（１）中、 R^1 は、夫々独立に炭素原子数１～１０の一価炭化水素基又は下記式（２）で示される基であるが、下記式（２）で示される基を１分子中に少なくとも１個有する。 m は $1 \leq m \leq 10$ ，０００を満たす数である。）

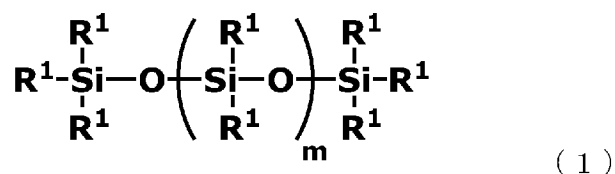
[化2]



（式（２）中、 R^2 は、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基を少なくとも１つ有する基である。 R^3 は炭素原子数１～２０の二価炭化水素基である。）

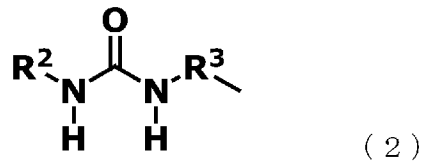
[請求項2] （Ａ）下記式（１）で示されるオルガノポリシロキサン：１００質量部、

[化3]



（式（１）中、 R^1 は、夫々独立に炭素原子数１～１０の一価脂肪族炭化水素基又は下記式（２）で示される基であるが、下記式（２）で示される基を１分子中に少なくとも１個有する。 m は $1 \leq m \leq 10$ ，０００を満たす数である。）

[化4]



(式(2)中、 R^2 は、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基を少なくとも1つ有する基である。 R^3 は炭素原子数1～20の二価炭化水素基である。)

及び

(B) 光重合開始剤：0.1～20質量部

を含有することを特徴とする紫外線硬化性シリコン組成物。

[請求項3]

更に、(C) シロキサン構造を含まない単官能(メタ)アクリレート化合物及び(D) シロキサン構造を含まない多官能(メタ)アクリレート化合物の何れか一方又は両方を、(A) 成分100質量部に対し、(C) 成分と(D) 成分との合計で1～500質量部含有することを特徴とする、請求項2に記載の紫外線硬化性シリコン組成物。

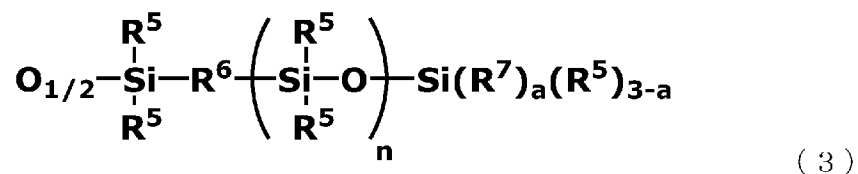
[請求項4]

更に、(E) (a) $\text{R}^4_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位(式中、 R^4 は、夫々独立に炭素原子数1～10の一価炭化水素基を表す。)と(b) $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなり、(a)単位:(b)単位のモル比が0.4～1.2:1の範囲にあるオルガノポリシロキサンレジンを、(A) 成分100質量部に対し、1～1,000質量部含有することを特徴とする、請求項2または3に記載の紫外線硬化性シリコン組成物。

[請求項5]

更に、(F) (c) 下記式(3)

[化5]



(式中、 R^5 は、夫々独立に炭素原子数1～20の一価炭化水素基を

表し、 R^6 は、酸素原子または炭素原子数1～20のアルキレン基を表し、 R^7 は、夫々独立に、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキルオキシ基、またはメタクリロイルオキシアルキルオキシ基を表し、 n は、 $0 \leq n \leq 10$ を満たす数を表し、 a は、 $1 \leq a \leq 3$ を満たす数を表す。)で示される単位と、(d) $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位(式中、 R^4 は、夫々独立に炭素原子数1～10の一価炭化水素基を表す。)と(e) $SiO_{4/2}$ 単位とからなり、(c)単位と(d)単位との合計:(e)単位のモル比が0.4～1.2:1の範囲にある架橋性オルガノポリシロキサンレジン、(A)成分100質量部に対し、1～1,000質量部含有することを特徴とする、請求項2～4のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコン組成物。

[請求項6] 請求項2～5のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコン組成物を含む3Dプリンタ用組成物。

[請求項7] 請求項2～5のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコン組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G77/388(2006.01)i, B29C64/314(2017.01)i, B33Y70/00(2020.01)i, C08F290/00(2006.01)i, C08F299/08(2006.01)i, C08G77/26(2006.01)i
FI: C08G77/388, C08G77/26, C08F290/00, C08F299/08, B29C64/314, B33Y70/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G77/00-77/62, C07F7/02-7/21, C08F2/00-299/08, C08L1/00-101/16, B29C64/00-64/40, B33Y10/00-99/00

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 Y	JP 8-507563 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 13.08.1996 (1996-08-13), claims, examples, (e.g., page 39, composition of "MAUS"), etc.	1-5, 7 6
X Y	JP 2017-206626 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 24.11.2017 (2017-11-24), claims, paragraph [0077], examples (e.g., [chemical formula 8], "acrylate 6"), etc.	1-5, 7 6
X Y	JP 2017-202023 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 16.11.2017 (2017-11-16), claims, paragraph [0105], examples (e.g., [chemical formula 1], "acrylate 6"), etc.	1-5, 7 6
X Y	JP 2008-31307 A (THREE BOND CO., LTD.) 14.02.2008 (2008-02-14), claims (particularly, claim 2, in case of a=2), paragraph [0020], etc.	1-5, 7 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
18.05.2020

Date of mailing of the international search report
26.05.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009440

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-302664 A (THREE BOND CO., LTD.) 18.10.2002 (2002-10-18), claims (in case of n=1, a=2), paragraph [0023], etc.	1-5, 7 6
X	CN 108752936 A (GUANGZHOU BAIYUN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 06.11.2018 (2018-11-06), claims, examples, etc.	1
Y	JP 2009-288703 A (FUJIFILM CORPORATION) 10.12.2009 (2009-12-10), claims, [chemical formula 4], [chemical formula 5], paragraphs [0089], [0181], etc.	6
Y	MATEI, A. et al., Two photon polymerization of ormosils, AIP Conference Proceedings, 2010, vol. 1278, pp. 843-851, ISSN: 0094-243X, entire text, (particularly, "fig. 1.", "(a)", etc.)	6
Y	BURUIANA, E. C. et al., Influence of UV irradiation and two photon processing on the cinnamate monomers polymerization and formation of hybrid composites with nanosized ZnO, European Polymer Journal, 2012, vol. 48, no. 12, pp. 1976-1987, ISSN: 0014-3057, entire text, (particularly, "scheme 1.", "UH-MA", etc.)	6
P, X	WO 2019/194107 A1 (JNC CORPORATION) 10.10.2019 (2019-10-10), claims, paragraph [0098], examples, etc.	1-5, 7
P, X	WO 2019/194108 A1 (JNC CORPORATION) 10.10.2019 (2019-10-10), claims, paragraph [0087], examples, etc.	1-5, 7
P, X	WO 2019/064117 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 04.04.2019 (2019-04-04), claims, specification, page 9, "reaction scheme D", etc.	1-5, 7
P, X	WO 2019/064116 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 04.04.2019 (2019-04-04), claims, specification, pages 8, 9, "reaction scheme D", etc.	1-5, 7
A	JP 2013-112750 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10.06.2013 (2013-06-10)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/009440

JP 8-507563 A	13.08.1996	WO 1994/020583 A1 claims, examples (e.g., specification, page 30, lines 1-11), etc.
JP 2017-206626 A	24.11.2017	US 2017/0335076 A1 claims, paragraph [0110], examples (e.g., specification, page 14, formula in the top paragraph), etc.
JP 2017-202023 A	16.11.2017	US 2017/0323698 A1 claims, paragraph [0113], examples (e.g., specification, page 10, formula in the bottom paragraph), etc.
JP 2008-31307 A	14.02.2008	WO 2008/013301 A1
JP 2002-302664 A	18.10.2002	(Family: none)
CN 108752936 A	06.11.2018	(Family: none)
JP 2009-288703 A	10.12.2009	KR 10-2009-0124938 A
WO 2019/194107 A1	10.10.2019	WO 2019/194108 A1
WO 2019/194108 A1	10.10.2019	WO 2019/194107 A1
WO 2019/064117 A1	04.04.2019	(Family: none)
WO 2019/064116 A1	04.04.2019	(Family: none)
JP 2013-112750 A	10.06.2013	US 2013/0137792 A1 EP 2607436 A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 77/388(2006.01)i; B29C 64/314(2017.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i; C08F 290/00(2006.01)i; C08F 299/08(2006.01)i; C08G 77/26(2006.01)i FI: C08G77/388; C08G77/26; C08F290/00; C08F299/08; B29C64/314; B33Y70/00														
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）） C08G77/00-77/62; C07F7/02-7/21; C08F2/00-299/08; C08L1/00-101/16; B29C64/00-64/40; B33Y10/00-99/00 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 <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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 8-507563 A (ミネソタ マイニング アンド マニファクチャリング カンパニー) 13.08.1996 (1996 - 08 - 13) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば第39頁の「MAUS」合成)等	1-5, 7												
Y		6												
X	JP 2017-206626 A (信越化学工業株式会社) 24.11.2017 (2017 - 11 - 24) 特許請求の範囲, [0077], 実施例欄(例えば[化8]の「アクリレート6」)等	1-5, 7												
Y		6												
X	JP 2017-202023 A (信越化学工業株式会社) 16.11.2017 (2017 - 11 - 16) 特許請求の範囲, [0105], 実施例欄(例えば[化1]の「アクリレート6」)等	1-5, 7												
Y		6												
X	JP 2008-31307 A (株式会社スリーボンド) 14.02.2008 (2008 - 02 - 14) 特許請求の範囲(特に請求項2においてa=2のとき), [0020]等	1-5, 7												
Y		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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</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>			* 参考文献のカテゴリー	“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	
* 参考文献のカテゴリー	“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														
国際調査を完了した日 18.05.2020	国際調査報告の発送日 26.05.2020													
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） 前田 孝泰 4J 9456 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2002-302664 A (株式会社スリーボンド) 18.10.2002 (2002 - 10 - 18) 特許請求の範囲(n=1、a=2のとき), [0023]等	1-5, 7
Y		6
X	CN 108752936 A (GUANGZHOU BAIYUN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 06.11.2018 (2018 - 11 - 06) 特許請求の範囲, 実施例欄等	1
Y	JP 2009-288703 A (富士フイルム株式会社) 10.12.2009 (2009 - 12 - 10) 特許請求の範囲, [化4], [化5], [0089], [0181]等	6
Y	MATEI A. et al., Two Photon Polymerization of Ormosils, AIP Conference Proceedings, 2010, Vol.1278, p.843-851, ISSN: 0094-243X 全頁(特に「FIGURE 1.」の「(a)」等)	6
Y	BURUIANA E. C. et al., Influence of UV irradiation and two photon processing on the cinnamate monomers polymerization and formation of hybrid composites with nanosized ZnO, European Polymer Journal, 2012, Vol.48, No.12, p.1976-1987, ISSN: 0014-3057 全頁(特に「Scheme 1.」の「UH-MA」等)	6
P, X	WO 2019/194107 A1 (JNC株式会社) 10.10.2019 (2019 - 10 - 10) 特許請求の範囲, [0098], 実施例欄等	1-5, 7
P, X	WO 2019/194108 A1 (JNC株式会社) 10.10.2019 (2019 - 10 - 10) 特許請求の範囲, [0087], 実施例欄等	1-5, 7
P, X	WO 2019/064117 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 04.04.2019 (2019 - 04 - 04) 特許請求の範囲, 明細書第9頁の「Reaction Scheme D」等	1-5, 7
P, X	WO 2019/064116 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 04.04.2019 (2019 - 04 - 04) 特許請求の範囲, 明細書第8～9頁の「Reaction Scheme D」等	1-5, 7
A	JP 2013-112750 A (信越化学工業株式会社) 10.06.2013 (2013 - 06 - 10)	1-7

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/JP2020/009440

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	8-507563	A	13.08.1996	WO 1994/020583 A1 特許請求の範囲, 実施例欄 (例えば明細書第30頁第1～ 11行)等	
JP	2017-206626	A	24.11.2017	US 2017/0335076 A1 特許請求の範囲, [0110], 実 施例欄(例えば明細書第14頁 最上段の式)等	
JP	2017-202023	A	16.11.2017	US 2017/0323698 A1 特許請求の範囲, [0113], 実 施例欄(例えば明細書第10頁 最下段の式)等	
JP	2008-31307	A	14.02.2008	WO 2008/013301 A1	
JP	2002-302664	A	18.10.2002	(ファミリーなし)	
CN	108752936	A	06.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2009-288703	A	10.12.2009	KR 10-2009-0124938 A	
WO	2019/194107	A1	10.10.2019	WO 2019/194108 A1	
WO	2019/194108	A1	10.10.2019	WO 2019/194107 A1	
WO	2019/064117	A1	04.04.2019	(ファミリーなし)	
WO	2019/064116	A1	04.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	2013-112750	A	10.06.2013	US 2013/0137792 A1 EP 2607436 A1	