

(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
2017年10月26日(26.10.2017)



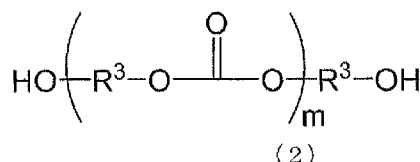
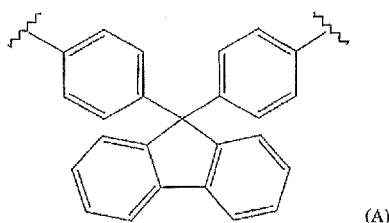
(10) 国際公開番号

WO 2017/183497 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/02 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08G 18/83 (2006.01) C09D 175/06 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) C09D 201/06 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/014630
- (22) 国際出願日: 2017年4月10日(10.04.2017)
- (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 2016-086309 2016年4月22日(22.04.2016) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 快 (SUZUKI, Kai); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 大賀 一彦 (OOGA, Kazuhiko); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6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, 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,

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, CURED FILM USING SAID COMPOSITION AND OVERCOAT FILM

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、該組成物を用いる硬化膜およびオーバーコート膜



(57) Abstract: [Problem] To provide a thermosetting resin composition which forms a protection film for flexible wiring boards, said protection film having excellent bending resistance and being sufficiently suppressed in warping, while maintaining high electrical insulation reliability under high temperature and high humidity conditions. [Solution] A curable composition according to the present invention contains: (component A) a compound which has at least one structural unit represented by formula (A) and at least one of an imide bond and an amide bond; (component B) a curing agent; and (component C) an organic solvent. The (component A) contains a compound which is obtained by a reaction that uses, as essential components, (starting material a) a trivalent and/or tetravalent polycarboxylic acid derivative having an acid anhydride group, (starting material b) a polyol represented by formula (2), and (starting material c) a polyisocyanate.

(57) 要約: [課題] フレキシブル配線板の保護膜を形成したときに、高温・高湿下で、高い電気絶縁信頼性を維持しながら、反りが十分に抑制されるとともに、耐屈曲性にも優れる熱硬化性樹脂組成物を提供すること。[解決手段] 本発明の硬化性組成物は、(成分A) 式(A)で表される構造単位を少なくとも1つ有し、かつイミド結合およびアミド結合の少なくとも1方の結合を有する化合物、(成分B) 硬化剤、および(成分C) 有機溶媒を含有する。(成分A)が、(原料a) 酸無水物基を有する3価および/または4価のポリカルボン酸誘導体、(原料b) 式(2)で表されるポリオール、および(原料c) ポリイソシアネートを必須成分に用いて反応させて得られる化合物を含有する。

NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、該組成物を用いる硬化膜およびオーバーコート膜

技術分野

[0001] 本発明は、電気絶縁性保護膜に使用される新規硬化性組成物、該組成物を用いたフレキシブル配線板の保護膜の形成方法及びフレキシブル配線板および電子部品、および該フレキシブル配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子部品の分野においては、小型化、薄型化、高速化への対応のために、電子部品に用いられる樹脂組成物（例えば、封止剤、ソルダーレジスト等）がより優れた耐熱性、電気特性及び耐湿性を有することが求められている。そのために、樹脂組成物を構成する樹脂として、エポキシ樹脂に代わり、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂が使用されるようになってきた。しかし、これらの樹脂は、樹脂構造が剛直であり硬化膜が柔軟性に欠ける。そのため、薄膜基材に用いた場合、硬化後の基材が大きく反りやすく、また屈曲性に劣るなどの問題がある。

[0003] 上述の樹脂について、反り性及び柔軟性を改善するために、樹脂を変性して可撓化及び低弾性率化することがこれまでも検討されており、種々の変性ポリアミドイミド樹脂が提案されている（例えば、特許文献 1、2 および 3 を参照）。

[0004] 一方、特許文献 4 には、低反り性、可撓性、はんだ耐熱性及び耐錫メッキ性の改善を図った熱硬化性樹脂組成物が開示されている。特許文献 4 の熱硬化性樹脂組成物は、高温・高湿下での高い電気特性を維持する電気絶縁特性においては、卓越して性能を有するものであった。

[0005] しかし、近年、配線の微細化に伴い、フレキシブル配線板を接続したディスプレイパネルを筐体にセットすることを他の場所で実施する際に、輸送中に、配線折れが生じる問題が発生しており、配線を折れに対する保護機能（

以下、「耐屈曲性能」と記すこともある。)を有する保護膜が望まれていた。

[0006] また、特許文献5には、低反り性、可撓性、耐屈曲性能を有する、低反り性、可撓性および高温・高湿下での電気絶縁特性を有する、脂環式ジオールに由来する構成単位を含むポリアミドイミド変性ポリウレタン樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物が開示されている。

[0007] しかし、この熱硬化性樹脂組成物でも、市場で望まれている耐屈曲性能を完全に満たすものではなく、更なる、高い耐屈曲性能を有する電気絶縁性保護膜が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭62-106960号公報

特許文献2：特開平8-12763号公報

特許文献3：特開平7-196798号公報

特許文献4：特開2006-117922号公報

特許文献5：特開2015-147940号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、フレキシブル配線板の保護膜を形成する樹脂に関して、反り性及び柔軟性の改善された従来の樹脂組成物は、高温・高湿下では水分子が浸入し易く、高い電気特性を維持することが困難であった。高い電気特性を付与するためには、樹脂構造に剛直成分を導入し、高いガラス転移温度を持たせることが有効と考えられるが、この手法によれば、硬化後の基材が大きく反りやすく、また屈曲性に劣るなどの問題が発生してしまう。

[0010] 特許文献4に記載の熱硬化性樹脂組成物は、低反り性、可撓性、はんだ耐熱性及び耐錫メッキ性の点ではある程度改善が認められるものの、配線折れに対する保護機能を付与することが困難であった。また、特許文献5に記載

の熱硬化性樹脂組成物は、耐屈曲性能はある程度有するものの未だ十分なものとは言えなかった。

[0011] そこで、本発明は、フレキシブル配線板の保護膜を形成したときに、高温・高湿下で、高い電気絶縁信頼性を維持しながら、反りが十分に抑制されるときとともに、耐屈曲性にも優れる熱硬化性樹脂組成物を提供することを主な目的とする。

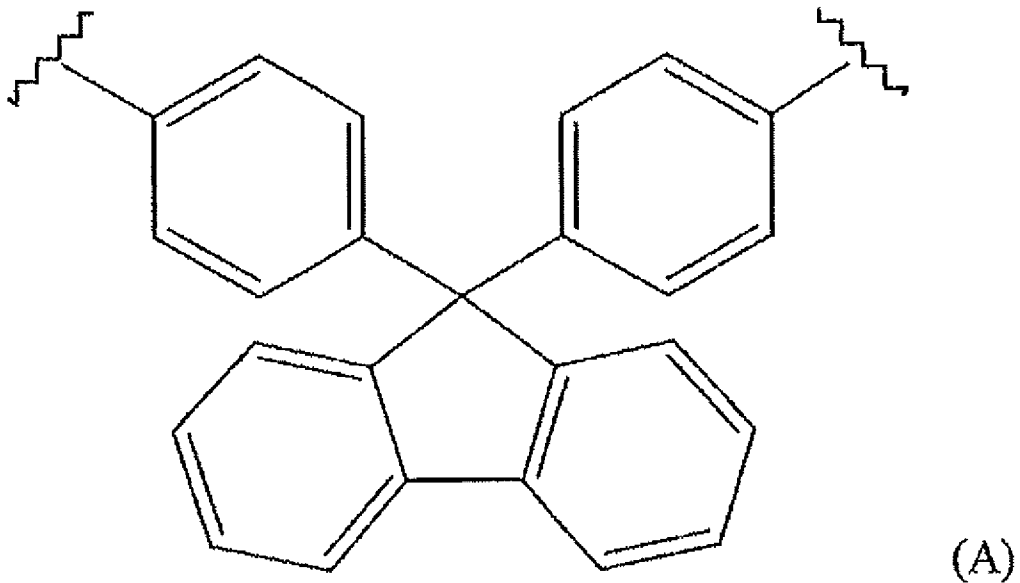
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決すべく研究を重ねた結果、特定の構造を有するとともに、イミド結合およびアミド結合の少なくとも1方の結合を有する化合物を必須成分とする硬化性組成物をフレキシブル配線板上に印刷すると、印刷された硬化性組成物が硬化する際のフレキシブル配線板の反りが小さいこと、この硬化性組成物の硬化物を含む保護膜が、可撓性及び長期電気絶縁特性に優れていること、さらに該保護膜によって被覆されているフレキシブル配線板が揺り動かされた際に、大きな配線折れの抑制効果を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] [1] (成分A) 下記式(A)で表される構造単位を少なくとも1つ有し、かつイミド結合およびアミド結合の少なくとも1方の結合を有し、かつ硬化剤と反応する官能基を有する化合物、
(成分B) 硬化剤、および
(成分C) 有機溶媒
を含有することを特徴とする硬化性組成物。

[0014]

[化1]



波線は、該構造の末端で、他の構造との結合部位を示す。

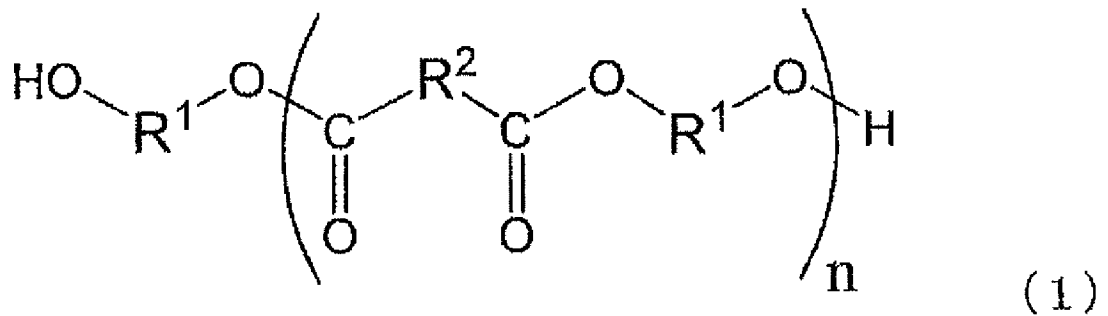
[0015] [2] 前記硬化剤と反応する官能基が、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、イソシアナト基、アミド基、アミノ基の少なくとも1種であることを特徴とする[1]に記載の硬化性組成物。

[3] (成分A) が、芳香環濃度が1.0～6.0 mmol/gである[1]または[2]に記載の硬化性組成物。

[4] (成分A) が、(原料a) 酸無水物基を有する3価及び／又は4価のポリカルボン酸誘導体、(原料b) 下記一般式(1)、一般式(2)の少なくとも1方で表されるポリオール、(原料c) ポリイソシアネート、および(原料d) 下記式(A2) 及び／又は(A3) を原料に用いて反応させて得られる化合物を含有することを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載の硬化性組成物。

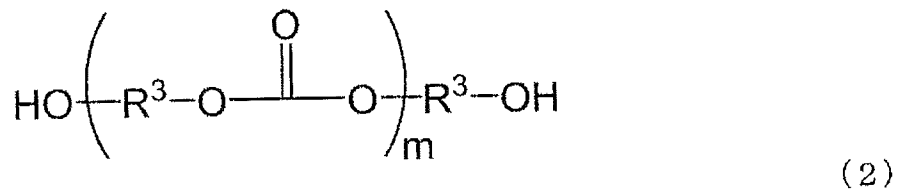
[0016]

[化2]



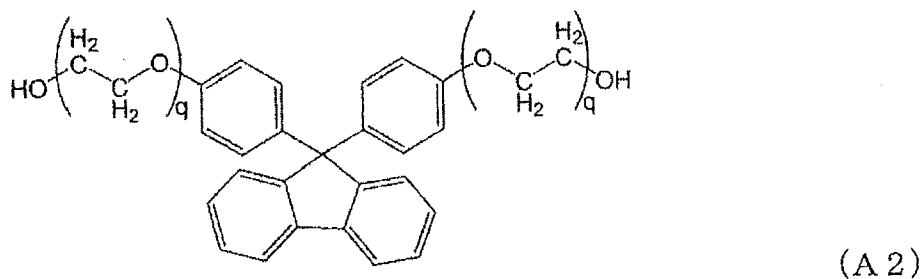
(式(1)中、 $(n+1)$ 個の R^1 はそれぞれ独立に炭素数3～36のジオールから誘導される有機残基を表し、 n 個の R^2 は、それぞれ独立に芳香族系有機残基、芳香族系有機残基にさらに置換基を有する有機残基、炭素数3～36のジカルボン酸から誘導される有機残基から選ばれる少なくとも1つを表し、 n は、独立に1～60の整数を表す。)

[0017] [化3]



(式(2)中、 $(m+1)$ 個の R^3 はそれぞれ独立に炭素数3～36のジオールから誘導される有機残基を表す。 m は、独立に1～60の整数を表す。)

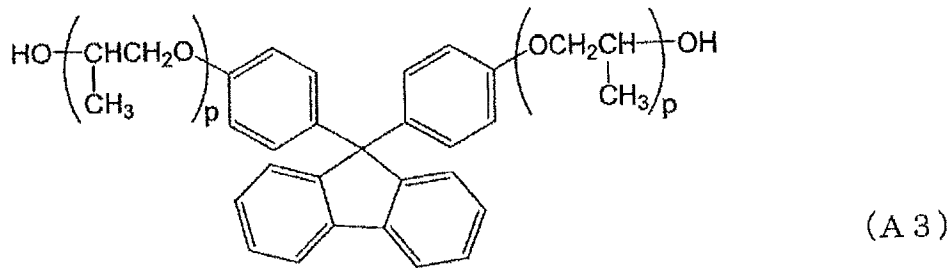
[0018] [化4]



(式(A2)中、 q はそれぞれ独立に1～10の整数を表す。)

[0019]

[化5]



(式 (A 3) 中、p はそれぞれ独立に 1 ～ 10 の整数を表す。)

[0020] なお、[4] で規定される硬化性組成物中の (成分 A) は、(原料 a)、(原料 b)、(原料 c)、および (原料 d) を原料にしており、(原料 a)、(原料 b)、(原料 c)、および原料 (d) に該当する多くの化合物どうしで反応が可能である。また、それぞれのモノマーの配合比や反応条件を変えれば得られる重合物も変化する。そのため得られる成分 A の構造は極めて多岐にわたり、特定の構造で規定することが困難であることは当業者の技術常識といえる。そして構造が特定できなければ特性も規定することはできない。

即ち、[4] で規定される重合組成物は、その構造または特性をもって特定することが不可能であり、プロセス (製法) によって初めて特定することが可能となり、「出願時において当該物をその構造または特性により直接特定することが不可能またはおよそ非実際的である事情が存在する」と考える。

[4'] (成分 A) が、(原料 a) 酸無水物基を有する 3 価及び／又は 4 価のポリカルボン酸誘導体、(原料 b) 下記一般式 (1)、一般式 (2) の少なくとも 1 方で表されるポリオール、(原料 c) ポリイソシアネート、および (原料 d) 下記式 (A 2) 及び／又は (A 3) を原料からなる反応生成物を含有することを特徴とする [1] に記載の硬化性組成物。

[0021] [5] (成分 A) が、前記式 (A) で示される構造単位を有し、かつイミド結合およびアミド結合の少なくとも 1 方の結合を有し、さらにウレタン結合を有する化合物であることを特徴とする [1] ～ [4] のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔6〕（成分A）の酸価が10～50mg KOH/gであることを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔7〕（成分B）が、1分子あたり2個以上のエポキシ基を有する化合物を含むことを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔8〕（成分C）が、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、及び芳香族炭化水素系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒であることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔9〕さらに、（成分D）無機微粒子および有機微粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種の微粒子を含むことを特徴とする〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔10〕成分（A）と成分（B）の合計量を100質量部としたとき、成分（B）を1～55質量部含むことを特徴とする〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔11〕成分（A）、成分（B）、成分（C）、および成分（D）の合計量（成分（D）を含まない場合は、成分（A）、成分（B）、および成分（C）の合計量）を100質量部としたとき、成分（C）を25～75質量部含むことを特徴とする〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔0022〕〔12〕前記〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化物を含む硬化膜。

〔13〕前記〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の硬化性組成物をフレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部又は全部に塗布し硬化することによって得られるフレキシブル配線板用オーバーコート膜。

〔14〕フレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部又は全部が、前記〔13〕に記載のオーバーコート膜によって被覆されてなることを特徴とするフレキシブル配線板。

〔15〕配線が、錫メッキ銅配線であることを特徴とする〔14〕に記載の

フレキシブル配線板。

[16] 下記（工程1）および（工程3）と必要に応じて（工程2）とを含むことを特徴とする、オーバーコート膜によって被覆されたフレキシブル配線板の製造方法；

（工程1）

前記[1]～[11]のいずれか1に記載の硬化性組成物を、フレキシブル配線板の配線パターン部の少なくとも一部に印刷することで該パターン上に印刷膜を形成する工程

（工程2）

工程1で得られた印刷膜を40～100℃の雰囲気下におくことで印刷膜中の溶媒の一部または全量を蒸発させる工程

（工程3）

工程1で得られた印刷膜または工程2で得られた印刷膜を、100～170℃で加熱することによって、硬化させ、オーバーコート膜を形成する工程。

[17] 前記[12]に記載の硬化膜を有する電子部品。

なお、本明細書に記載の「 $(n+1)$ 個の R^1 は、それぞれ独立に」という表現は、 $(n+1)$ 個の R^1 は、すべて同じ構造であっても、一部が同じ構造であり、他の一部が異なる構造であっても、すべてが異なる構造であっても、いっこうに構わないことを意味する。また、本明細書に記載の「 n 個の R^2 は、それぞれ独立に」および「 $(m+1)$ 個の R^3 は、それぞれ独立に」という表現も同様に、 n 個の R^2 および $(m+1)$ 個の R^3 、すべて同じ構造であっても、一部が同じ構造であり、他の一部が異なる構造であっても、すべてが異なる構造であっても、いっこうに構わないことを意味する。

発明の効果

[0023] 本発明の硬化性組成物を硬化することにより、低反り性、可撓性、長期絶縁信頼性に優れた硬化膜が得られ、かかる硬化膜を保護膜として被覆することでフレキシブル配線板が揺り動かされた際に配線折れの抑制効果を大きく

できる。

[0024] また、本発明は、前記硬化性組成物の硬化物からなる保護膜、および該保護膜によって被覆されているフレキシブル配線板であって、高い絶縁信頼性を維持しながら、反りが十分に抑制されるとともに、屈曲性にも優れるフレキシブル配線板を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

硬化性組成物

本発明は、

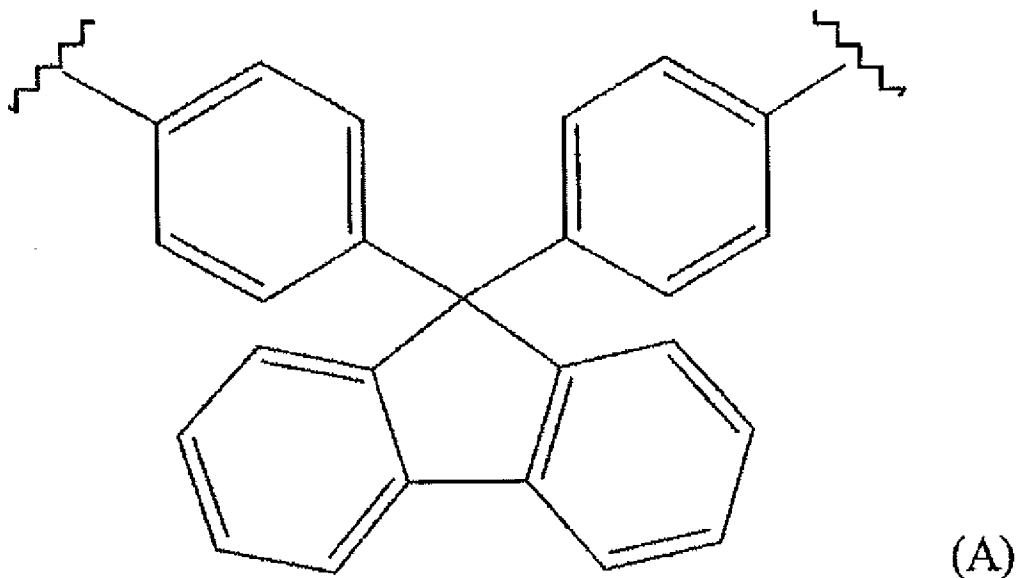
(成分A) 下記式(A)で表される構造単位を少なくとも1つ有し、かつイミド結合およびアミド結合の少なくとも1方の結合を有し、かつ硬化剤と反応する官能基を有する化合物、

(成分B) 硬化剤、および

(成分C) 有機溶媒

を含有することを特徴とする硬化性組成物である。

[0026] [化6]



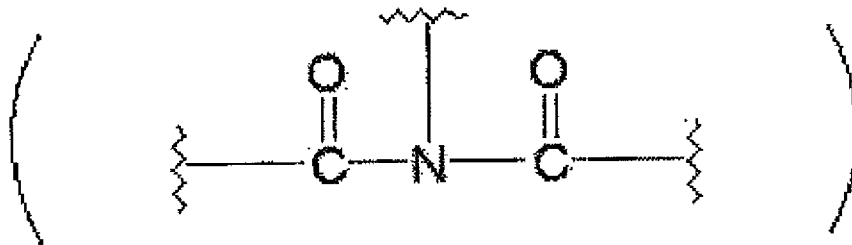
波線(以後の式でも同様)は、該構造の末端で、他の構造との結合部位を示

す。

[0027] (成分A)

本発明の硬化性組成物の必須成分である(成分A)は、式(A)で表される構造単位を有し、かつイミド結合

[0028] [化7]



およびアミド結合($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)の少なくとも1方の結合を有する化合物である。

[0029] (成分A)は、さらにウレタン結合($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)を有していてもよい。さらに(成分A)は、硬化剤と反応する官能基を有している。硬化剤と反応する好ましい官能基としては、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、イソシアナト基、アミド基、アミノ基の少なくとも1種の官能基が挙げられる。イソシアナト基を有する場合には、イソシアナト基はブロック化剤で保護されていることが好ましい。またその他の基においてもブロック化剤で保護されていてもよく、ブロック体が外れて反応するものは官能基とみなすものとする。

[0030] イミド結合およびアミド結合の少なくとも1方の結合を有し、しかも式(A)で表される構造単位を必須成分とすると、硬化性組成物が硬化する際の硬化物の収縮が少なくなり、また硬化膜自体が、可撓性が高く、耐屈曲性に優れるという効果をもたらす。

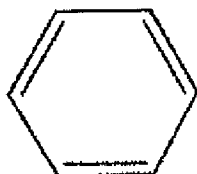
[0031] 本発明の硬化性組成物の必須成分である(成分A)の芳香環濃度は、1.0~6.0 mmol/gであることが好ましく、最も好ましくは、1.5~5.0 mmol/gである。6.0 mmol/g以下であると、反りと耐屈曲性を両立することができる。また、1.0 mmol/g以上の場合、十分な耐屈曲性を得ることができる。芳香環濃度とは、当該化合物1 g当たり

の芳香環の数（mmol）をいう。なお、芳香環濃度は仕込み比から算出できるが、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRおよびIRにより構造を決めた後、 ^1H -NMRの芳香環由来のプロトン数とユニット由来のプロトン数を比較（ ^1H -NMRの積分曲線により比較）することによっても解析できる。

[0032] なお、本明細書の芳香環の数であるが、以下のように、式（51）のようなベンゼン環は、芳香環の数を1とカウントする。式（52）のようなビフェニル構造および式（53）の9H-フルオレン構造は、ベンゼン環2つなので、芳香環の数を2とカウントする。式（54）のようなナフタレン構造は芳香環の数を2とカウントする。同様にアントラセン構造（式（55））やフェナントレン構造（式（56））は芳香環の数を3とカウントする。トリフェニレン構造（式（77））やビナフチル構造（式（58））は芳香環の数を4とカウントすることとする。

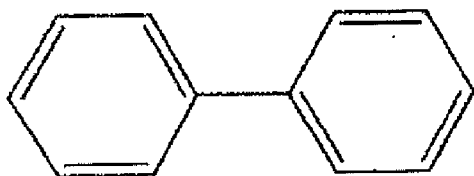
[0033] なお、式（51'）～式（58'）の○の数は、それぞれ、式（51）～式（58）の芳香環の数を表している。

[0034] [化8]



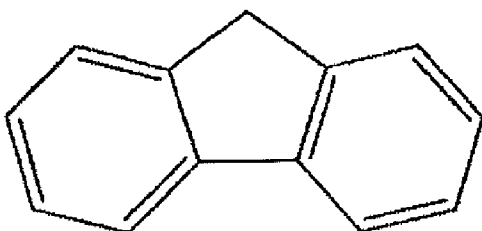
(51)

[0035] [化9]



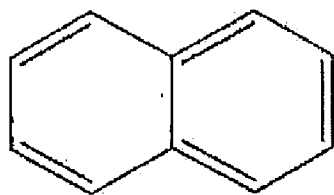
(52)

[0036] [化10]



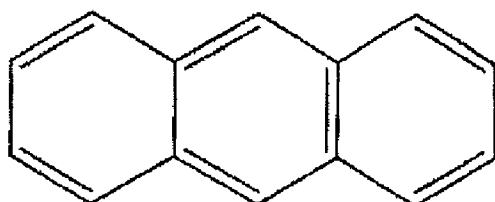
(53)

[0037] [化11]



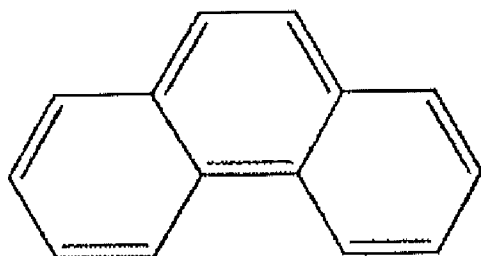
(54)

[0038] [化12]



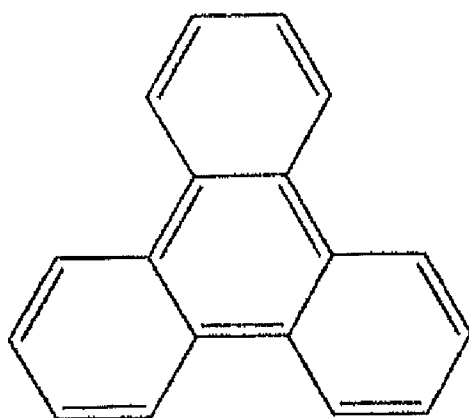
(55)

[0039] [化13]



(56)

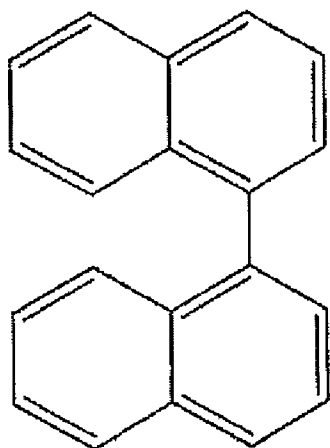
[0040] [化14]



(57)

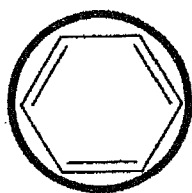
[0041]

[化15]



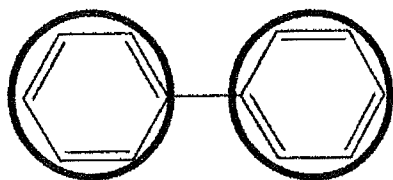
(5 8)

[0042] [化16]



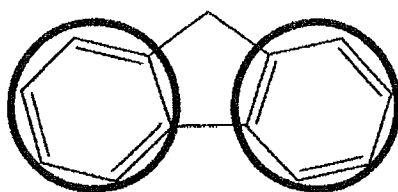
(5 1')

[0043] [化17]



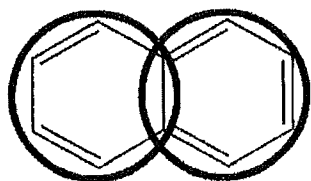
(5 2')

[0044] [化18]



(5 3')

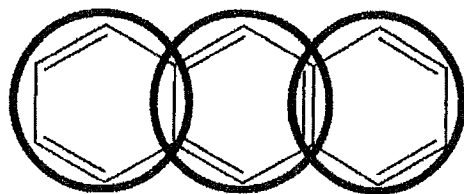
[0045] [化19]



(5 4')

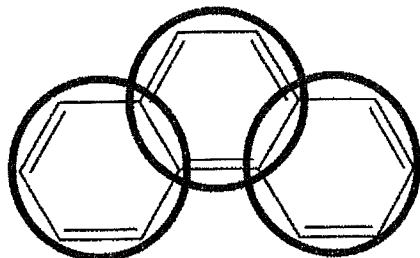
[0046]

[化20]



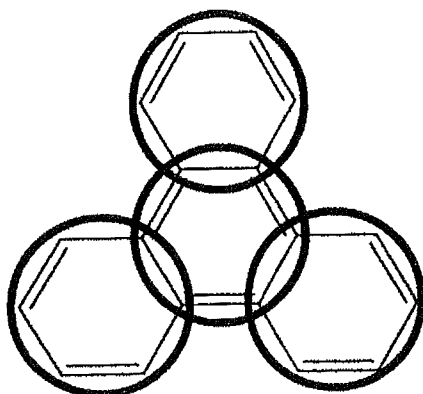
(5 5')

[0047] [化21]



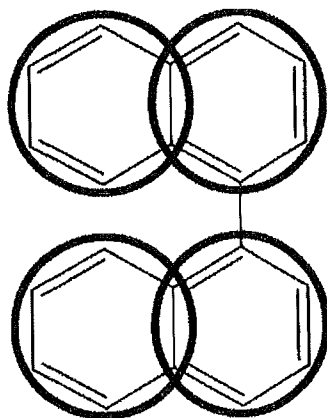
(5 6')

[0048] [化22]



(5 7')

[0049] [化23]



(5 8')

[0050] (成分A)は、(原料a)酸無水物基を有する3価及び／又は4価のポリカルボン酸誘導体、(原料b)一般式(1)、一般式(2)の少なくとも1

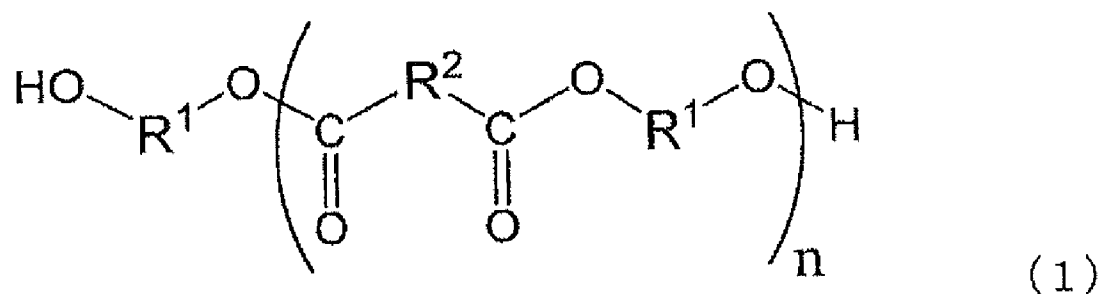
方で表されるポリオール、（原料 c）ポリイソシアネート、（原料 d）式（A 2）及び／又は（A 3）を原料とする反応生成物を含むものが挙げられる。

[0051] 次に、かかる（成分 A）の合成方法について説明する。（成分 A）は、例えば、以下のような方法 1～3 で合成することができる。

（方法 1）

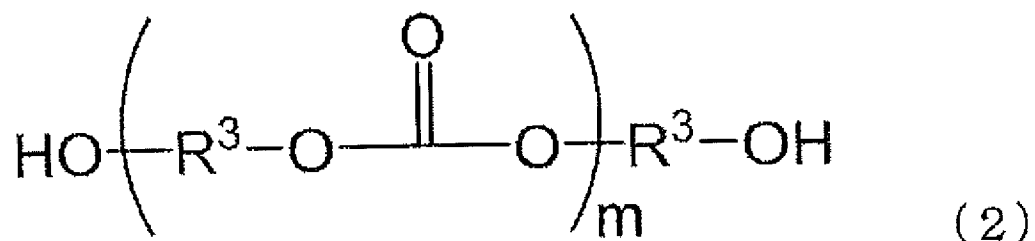
（原料 b）下記一般式（1）、一般式（2）の少なくとも 1 方で表されるポリオール

[0052] [化24]



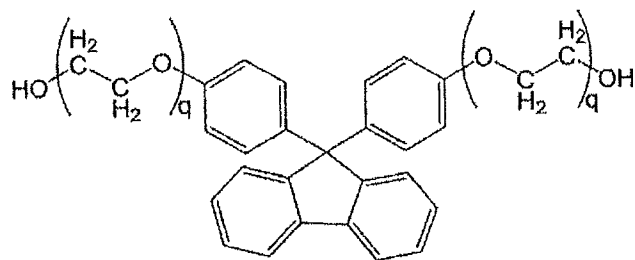
（式（1）中、（n + 1）個の R¹ はそれぞれ独立に炭素数 3～36 のジオールから誘導される有機残基を表し、n 個の R² は、それぞれ独立に芳香族系有機残基、芳香族系有機残基にさらに置換基を有する有機残基、炭素数 3～36 のジカルボン酸から誘導される有機残基から選ばれる少なくとも 1 つを表し、n は、独立に 1～60 の整数を表す。）

[0053] [化25]



（式（2）中、m + 1 個の R³ はそれぞれ独立に炭素数 3～36 のジオールから誘導される有機残基を表す。m は、独立に 1～60 の整数を表す。）及び、（原料 d）式（A 2）及び／又は式（A 3）のジオール化合物を、

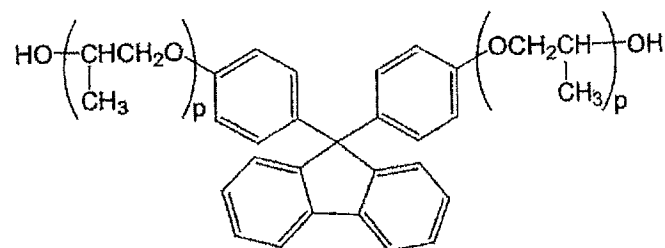
[0054] [化26]



(A 2)

(式 (A 2) 中、 q はそれぞれ独立に 1～10 の整数を表す。好ましい q としては、1～4 の整数であり、特に好ましくは、1～2 の整数であり、 q の平均値は、1～4 が好ましく、さらに、好ましくは 1 または 2 である。)

[0055] [化27]



(A 3)

(式 (A 3) 中、 p はそれぞれ独立に 1～10 の整数を表す。好ましい p としては、1～4 の整数であり、特に好ましくは、1～2 の整数であり、 p の平均値は、1～4 が好ましく、さらに、好ましくは 1 または 2 である。)

[0056] (原料 c) ポリイソシアネートと反応させて、ウレタン結合を有しかつ末端にイソシアナト基を有するポリイソシアネート化合物を得、得たウレタン結合を有しかつ末端にイソシアナト基を有する化合物を含むポリイソシアネート化合物を (原料 a) 酸無水物基を有する 3 価および／または 4 価のポリカルボン酸誘導体を反応させる。

[0057] (方法 2)

(原料 c) ポリイソシアネートと (原料 a) 酸無水物基を有する 3 価および／または 4 価のポリカルボン酸誘導体とを反応させて、イミド結合およびアミド結合の少なくとも 1 方の結合を有し、末端にイソシアナト基を有するポリイソシアネートを得、これに、(原料 b) 前記一般式 (1)、一般式 (2) の少なくとも 1 方で表されるポリオール及び、(原料 d) 前記式 (A 2)

及び／又は（A 3）で表されるジオール化合物とを反応させる。

[0058] （方法 3）

（原料 c）ポリイソシアネートと（原料 a）酸無水物基を有する 3 価および／または 4 価のポリカルボン酸誘導体とを反応させて、イミド結合およびアミド結合の少なくとも 1 方の結合を有しかつ末端に酸無水物基および／またはカルボキシル基を有する化合物を得、これに、（原料 b）前記一般式（1）、一般式（2）の少なくとも 1 方で表されるポリオール及び（原料 d）前記式（A 2）及び／又は（A 3）で表されるジオールを反応させる。

[0059] （方法 1）

方法 1 の合成法では、まず、（原料 b）前記一般式（1）、一般式（2）の少なくとも 1 方で表されるポリオール及び、（原料 d）前記式（A 2）及び／又は式（A 3）のジオール化合物を、（原料 c）ポリイソシアネートと反応させて、ウレタン結合を有しかつ末端にイソシアナト基を有するポリイソシアネート化合物（以下「（A¹-1）化合物」と記す。）を合成する。

[0060] 原料（b）を構成するポリオールは式（1）または一般式（2）に示される。

式（1）中、（n + 1）個の R¹は、それぞれ独立に 3 ～ 36 個の炭素を有するジオールから誘導される有機残基である。いいかえると、上記ジオールから誘導される有機残基とは、ジオールからヒドロキシ基が 2 個とれた 2 価の基である。

[0061] 3 ～ 36 個の炭素を有するジオールとしては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、水添ダイマー（C 36）ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の鎖状のジオール、

1, 2-シクロペンタンジメタノール、1, 3-シクロペンタンジメタノール及びビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0]デカン等の5員環ジオール、並びに、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、及び2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等の6員環ジオール等の脂環構造を有するジオール等を挙げることができる。R¹はこれらのジオールから末端水酸基が外れた構造である。

[0062] R¹の好ましいものとしては、炭素数は3～18でかつ鎖状構造の2価の炭化水素基であり、さらに、好ましいものとしては、炭素数4～9でかつ鎖状構造の2価の炭化水素基であり、特に好ましいものとしては、炭素数4～6でかつ鎖状構造の2価の炭化水素基である。即ち、R¹の有機残基を誘導することの可能な、好ましいジオールとしては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールを挙げることができ、さらに好ましいジオールとしては、例えば、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオールを挙げることができ、特に好ましいジオールとしては、例えば、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールを挙げることができ、最も好ましいジオールとしては、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタ

ンジオールである。

[0063] また、式(1)中、 n 個の R^2 は、それぞれ独立に2価の芳香族基、または置換基を有する2価の芳香族基、炭素数3～36のジカルボン酸から誘導される有機残基から選ばれる少なくとも1つである。

[0064] R^2 を構成する2価の芳香族基としては、フェニレン基または置換基を有するフェニレン基が好ましい。フェニレン基としては、例えば、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基を挙げることができる。置換基を有するフェニレン基の置換基としては、炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、具体的には、3-メチル-1,2-フェニレン基、4-メチル-1,2-フェニレン基、4-メチル-1,3-フェニレン基、2-メチル-1,4-フェニレン基、3-エチル-1,2-フェニレン基、4-エチル-1,2-フェニレン基、4-エチル-1,3-フェニレン基、2-エチル-1,4-フェニレン基などの置換基としてアルキル基を有するフェニレン基や、3-ブromo-1,2-フェニレン基、4-ブromo-1,2-フェニレン基、4-ブromo-1,3-フェニレン基、2-ブromo-1,4-フェニレン基、3-クロロ-1,2-フェニレン基、4-クロロ-1,2-フェニレン基、4-クロロ-1,3-フェニレン基、2-クロロ-1,4-フェニレン基等のハロゲン有するフェニレン基を挙げることができる。 R^2 を構成する炭素数3～36のジカルボン酸の残基としては、具体的にはマロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸、ダイマー酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、リンゴ酸、酒石酸などの残基を挙げることができる。ジカルボン酸残基の R^2 はこれらのジカルボン酸から末端カルボキシ基が外れた構造である、実質的に R^1 と同じ2価炭化水素基が例示される。

[0065] これらの中で、 R^2 として好ましいものとしては、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基および置換基としてアルキル基を有するフェニレン基であり、さらに、好ましくは、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基であり、特に好ましくは

、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基である。

[0066] また、最も好ましい R^1 と R^2 との組み合わせは、 R^1 が1, 2-フェニレン基の場合には、 R^2 が1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールから誘導される有機残基であり、 R^1 が1, 3-フェニレン基の場合には、 R^2 が3-メチル-1, 5-ペンタンジオールから誘導される有機残基である。

[0067] n は、1～60の整数を表す。好ましい n としては、1～45の整数であり、特に好ましくは、1～30の整数である。 n の平均値は、3～11が好ましく、さらに、好ましくは5～10である。

[0068] 3～36個の炭素を有するジオールとしては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、水添ダイマー(C36)ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の鎖状のジオール、

1, 2-シクロペンタンジメタノール、1, 3-シクロペンタンジメタノール及びビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0]デカン等の5員環ジオール、並びに、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、及び2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン等の6員環ジオール等の脂環構造を有するジオール等を挙げることができる。

[0069] R^3 の好ましいものとしては、炭素数は3～18でかつ鎖状構造の2価の炭化水素基であり、さらに、好ましいものとしては、炭素数4～9でかつ鎖状構造の2価の炭化水素基であり、特に好ましいものとしては、炭素数4～6

でかつ鎖状構造の2価の炭化水素基である。即ち、 R^3 の有機残基を誘導することの可能な、好ましいジオールとしては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールを挙げることができ、さらに好ましいジオールとしては、例えば、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオールを挙げることができ、特に好ましいジオールとしては、例えば、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールを挙げることができ、最も好ましいジオールとしては、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールである。

[0070] m は、1～60の整数を表す。好ましい m としては、1～45の整数であり、特に好ましくは、1～30の整数であり、 m の平均値は、3～11が好ましく、さらに、好ましくは5～10である。

[0071] 一般式(1)、一般式(2)のジオールの数平均分子量は500～5000であることが好ましく、750～4000であることがより好ましく、1000～3000であることが特に好ましい。

[0072] (原料d)として使用される式(A2)及び／又は(A3)で表される化合物は前記の通りである。

(原料c)として、(原料b)および(原料d)と反応させるポリイソシアネートが使用される。(原料c)ポリイソシアネートとしては、イソシアナト基を2つ以上有する化合物であれば、特に制限はない。ポリイソシアネー

トの具体例としては、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートのビウレット体等の環状脂肪族ポリイソシアネート；

ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 2'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 2'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 3'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、5, 2'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、5, 3'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、6, 2'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、6, 3'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 2'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 2'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 3'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、5, 2'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、5, 3'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、6, 2'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、6, 3'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 2'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 2'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、5, 2'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、5, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、6, 2'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、6, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、

ルメタン-2, 4'-ジイ

ソシアネート、6, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-[2, 2ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン]ジイソシアネート等の芳香環を有するポリイソシアネート；

ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体、リシントリイソシアネート、リシンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートおよび2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート鎖状脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体等の複素環を有するポリイソシアネート等を挙げることができ、これらを単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

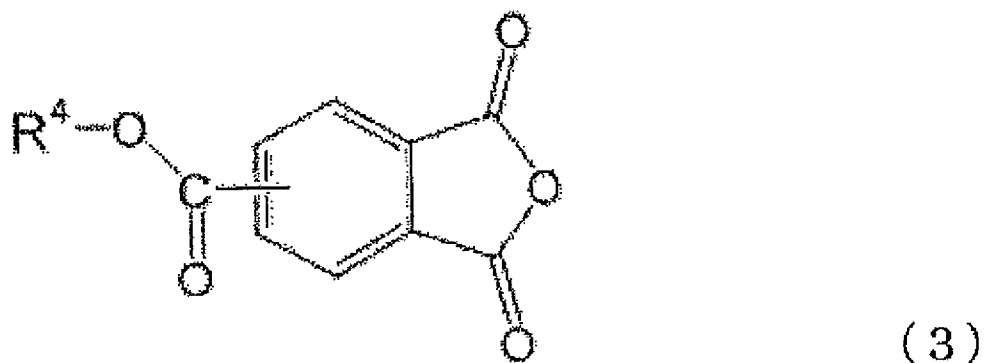
[0073] 合成されたウレタン結合を有しかつ末端にイソシアナト基を有する化合物と、この後反応をさせる（原料a）酸無水物基を有する3価および／または4価のポリカルボン酸誘導体との反応性を考慮すると、これらの中で、好ましいものとしては、芳香環を有するポリイソシアネートであり、さらに好ましくは、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香環を有するポリイソシアネートであり、最も好ましくは、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートである。

- [0074] また、ポリイソシアネートは、経日変化を避けるためにイソシアナト基がブロック剤で安定化されていてもよい。ブロック剤としては、ヒドロキシアクリレート、メタノール、ブタノンオキシムを代表とするアルコール、フェノール、オキシムが挙げられるが、特に制限はない。
- [0075] (原料d)のジオール化合物と、(原料b)のポリオールとの混合比率は、最終的に導入される式Aの構造単位の量によって適宜選択されるが、最終的な成分A中に、芳香環濃度が前記のように、 $1.0 \sim 6.0 \text{ mmol/g}$ となるような量で混合される。
- [0076] (原料b)および原料(d)の合計に対する、(原料c)のポリイソシアネートとの配合割合は、生成する(A¹-1)化合物の数平均分子量どのくらいにするかに応じて、適宜調整される。ただし、生成する(A¹-1)化合物の末端をイソシアナト基にするので、(原料b)および原料(d)の水酸基数 < (原料c)のイソシアナト基数である必要がある。
- [0077] 末端にイソシアナト基を有する(A¹-1)化合物を合成する場合、イソシアナト基数と水酸基数との比率(イソシアナト基数/水酸基数)が、 $1.0 \sim 1$ 以上になるように調整することが好ましく、 2.0 以下に調整することが好ましい。
- [0078] 末端にイソシアナト基を有する(A¹-1)化合物の数平均分子量は、 $500 \sim 30000$ であることが好ましく、 $1000 \sim 25000$ であることがより好ましく、 $1500 \sim 20000$ であることが特に好ましい。
- [0079] 次に(方法1)では、末端にイソシアナト基を有する(A¹-1)化合物と、(原料a)酸無水物基を有する3価および/または4価のポリカルボン酸誘導体を反応させて、ウレタン結合と、アミド結合および/またはイミド結合とを有する化合物を生成させる。なお、(原料a)が酸無水物基を有する3価のポリカルボン酸誘導体の場合は、1組の酸無水物と1つカルボキシル基を有することとなる。また(原料a)が酸無水物基を有する4価のポリカルボン酸誘導体の場合は、2組の酸無水物を有するか、1組の酸無水物基と2つカルボキシル基を有することとなる。上記カルボキシル基はアルコール

とエステル結合を形成して誘導体となってもよい。ここでポリカルボン酸誘導体とは、酸無水物基を有するポリカルボン酸、あるいはそのカルボン酸エステルなどの誘導体を意味するものとする。

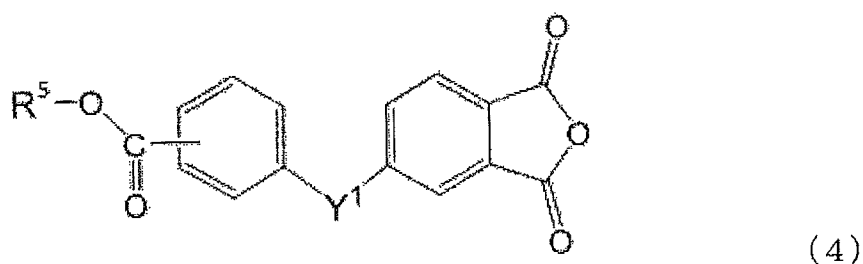
[0080] (原料 a) を構成する酸無水物基を有する 3 価のポリカルボン酸誘導体としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式 (3) 又は (4) で表される化合物を挙げることができる。

[0081] [化28]



(式 (3) 中、 R^4 は、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又はフェニル基を表す。)

[0082] [化29]



(式 (4) 中、 R^5 は、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又はフェニル基を表し、 Y^1 は、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-O-$ を表す。)

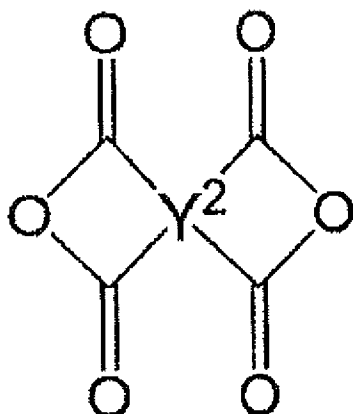
[0083] 上記の R^4 、 R^5 としては、水素原子が好ましく、 Y^1 としては、 $-CO-$ 、または $-O-$ が好ましい。

酸無水物基を有する 3 価のポリカルボン酸誘導体としては、コスト面等から、無水トリメリット酸が特に好ましい。

酸無水物基を有する 4 価のポリカルボン酸誘導体についても特に限定され

ないが、例えば、下記一般式（５）で表されるテトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらは、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。

[0084] [化30]



(5)

（式（５）中、 Y^2 は、４価の有機基を示す。）

[0085] 式（５）で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、例えば、ピロメリット酸二無水物、３，３′，４，４′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，３，２′，３′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，３，３′，４′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′－ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２′，３，３′－ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４′－オキシジフタル酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－ナフタレンテトラカルボン酸

二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリルベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン、ビスシクロ-(2, 2, 2)-オクト(7)-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジ

オン、エチレングリコールビス（トリメリット酸無水物）（「エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート」または「TMEG」とも称する）などが挙げられる。

[0086] 好ましくは、テトラカルボン酸二無水物は、エチレングリコールビス（トリメリット酸無水物）（TMEG）、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、ピロメリット酸二無水物（PMDA）、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）である。

[0087] これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独で使用してもよく、または2種以上を混合して使用してもよい。

末端にイソシアナト基を有する（A'-1）化合物と、（原料a）との混合比率は、最終的に生成する化合物が、ウレタン結合と、アミド結合および／またはイミド結合を有する範囲であれば特に制限されない。

[0088] 方法1においては、（A'-1）化合物とともに、（A'-1）化合物以外のポリイソシアネート（以下、（A'-2）化合物と記す。）とともに、前記（原料a）と反応させて、ウレタン結合と、アミド結合および／またはイミド結合とを有する化合物を得てもよい。（A'-2）化合物としては、（A'-1）化合物以外のポリイソシアネートであれば、特に限定されず、例えば、前記（原料c）等を挙げることができる。これらは、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。原料aの酸無水物基とカルボキシル基を合わせた総数と、A'-1中のイソシアナト基及びA'-2中のイソシアナト基数を合わせたイソシアナト基の総数の比は、特に制限はないが、0.9:1.0～1.1:1.0の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、0.95:1.0～1.05:1.0の範囲である。

[0089] 本実施形態においては、上記ポリイソシアネートと共にアミン化合物を併用することもできる。アミン化合物としては、上記ポリイソシアネート化におけるイソシアナト基をアミノ基に転換した化合物が挙げられる。イソシアナト基のアミノ基への転換は、公知の方法により行うことができる。

[0090] (A¹-2) 化合物の総量の50～100質量%が芳香族ポリイソシアネートであることが好ましい。この芳香族ポリイソシアネートは、溶解性、機械特性及びコスト面等のバランスを考慮すれば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであることが特に好ましい。

[0091] (方法2)

(方法2)の合成法では、まず、(原料c)ポリイソシアネートと(原料a)酸無水物基を有する3価および／または4価のポリカルボン酸誘導体酸とを反応させて、イミド結合およびアミド結合の少なくとも1方の結合を有するポリイソシアネート(以下、「(A²-1)」化合物と記す。)を合成する。これに、(原料b)前記一般式(1)、一般式(2)の少なくとも1方で表されるポリオール及び(原料d)前記式(A2)及び／又は(A3)で表されるジオール化合物を、反応させる。

[0092] (原料c)のポリイソシアネートと(原料a)酸無水物基を有する3価および／または4価のポリカルボン酸誘導体酸との配合割合は、生成する(A²-1)化合物の数平均分子量をどのくらいにするかに応じて、適宜調整される。ただし、生成する(A²-1)化合物の末端をイソシアナト基にするので、(原料a)の酸無水物基の数とカルボキシル基の数を合わせた総数<(原料c)のイソシアナト基数である必要がある。ここでカルボキシル基の数には、式(3)で表される化合物における-COOR³および式(4)で表される化合物における-COOR⁴のように、R³およびR⁴が水素原子であるカルボキシル基の数も含む。

[0093] 末端にイソシアナト基を有する(A²-1)化合物を合成する場合、イソシアナト基数と酸無水物基の数とカルボキシル基の数を合わせた総数との比率(イソシアナト基数／酸無水物基の数とカルボキシル基の数を合わせた総数)が、1.01以上になるように調整することが好ましく、2.0以下に調整することが好ましい。

[0094] 末端にイソシアナト基を有する(A²-1)化合物の数平均分子量は、500～15000であることが好ましく、800～10000であることがよ

り好ましく、1000～5000であることが特に好ましい。

[0095] 次に、末端にイソシアナト基を有する (A^2-1) 化合物と、(原料b) および(原料d) とを反応させて、ウレタン結合と、アミド結合および／またはイミド結合とを有する化合物を生成させる。(A^2-1) 化合物と、(原料b) および(原料d) との配合比率は、最終的な化合物の酸価や目的分子量に応じて選択される。

[0096] また、末端にイソシアナト基を有する (A^2-1) 化合物と、(原料b) および(原料d) を反応させる際に、2, 2-ジメチロールプロピオン酸や2, 2-ジメチロールブタン酸のようなカルボキシル基を有するポリオールと一緒に用いることもできる。 A^2-1 中のイソシアナト基の総数と、原料b中の水酸基数、及び2, 2-ジメチロールプロピオン酸や2, 2-ジメチロールブタン酸のようなカルボキシル基を有するポリオール中の水酸基数を合わせた水酸基の総数の比は、特に制限はないが、 A^2-1 中にアミド基を有する場合には、0.9 : 1.0～1.1 : 1.0の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、0.95 : 1.0～1.05 : 1.0の範囲である。また、 A^2-1 中にアミド基を有さずかつ2, 2-ジメチロールプロピオン酸や2, 2-ジメチロールブタン酸のようなカルボキシル基を有するポリオールも使用しない場合には、0.9 : 1.0～0.95 : 1.0の範囲、あるいは1.0 : 0.95～1.0 : 0.9の範囲であることが好ましい。

[0097] なお、(方法2)の合成法で使用される(原料b)および(d)は、前記(方法1)で説明した(原料b)および(d)と同じものを使用することができる。さらに、ポリオールを更に追加して末端イソシアナト基と追加したポリオールとの反応でウレタン結合が生成させてもよい。

[0098] (方法3)

(方法3)の合成法では、まず、(原料c)ポリイソシアネートと(原料a)酸無水物基を有する3価および／または4価のポリカルボン酸誘導体酸とを反応させて、イミド結合およびアミド結合の少なくとも1方の結合を有しかつ末端に酸無水物基および／またはカルボキシル基を有する化合物(以

下、「(A³-1)化合物」と記す。)を合成する。

[0099] (原料c)と(原料a)の配合割合は、生成する(A³-1)化合物の数平均分子量をどのくらいにするかに応じて、適宜調整される。ただし、生成する(A³-1)化合物の末端を酸無水物基および／またはカルボキシル基にするので、(原料a)の酸無水物基の数とカルボキシル基の数を合わせた総数>(原料c)のイソシアナト基数である必要がある。

[0100] 末端に酸無水物基および／またはカルボキシル基を有する(A³-1)化合物を合成する場合、酸無水物基の数とカルボキシル基の数を合わせた総数とイソシアナト基数との比率(酸無水物基の数と／カルボキシル基の数を合わせた総数／イソシアナト基数)が、1.01以上になるように調整することが好ましく、2.0以下に調整することが好ましい。

[0101] 末端に酸無水物基および／またはカルボキシル基を有する(A³-1)化合物の数平均分子量は、500～15000であることが好ましく、800～10000であることがより好ましく、1000～5000であることが特に好ましい。

[0102] 次に、末端に酸無水物基および／またはカルボキシル基を有する(A³-1)化合物と、(原料b)及び(原料d)を反応させて、ウレタン結合と、アミド結合および／またはイミド結合とを有する化合物を生成させる。A³-1中の酸無水物基の総数と、原料b中の水酸基数の比は、特に制限はないが、0.9:1.0～1.1:1.0の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、0.95:1.0～1.05:1.0の範囲である。なお、(方法3)の合成法で使用する(原料a)～(原料d)は、(方法1)の合成法で使用する(原料a)～(原料d)と同じものを使用することができる。

[0103] 耐薬品性及び電気特性を向上、酸価等の官能基のコントロールの観点からは、最初の反応で、末端にイソシアナト基を有する化合物を得る方法(即ち、(方法1)と(方法2))が好ましい。

[0104] これら(方法1)～(方法3)の各原料の反応は、有機溶媒、好ましくは非含窒素系極性溶媒の存在下に、これらを加熱させることにより行うことが

できる。

上記非含窒素系極性溶媒は、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びトリエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン及びスルホラン等の含硫黄系溶媒； γ -ブチロラクトン及び酢酸セロソルブ等のエステル系溶媒；シクロヘキサノン及びメチルエチルケトン等のケトン系溶媒；並びに、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒から選ばれる。これらは1種類を単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。

[0105] 上記溶媒の中でも、生成する樹脂が溶解可能な溶媒を選択して使用するのが好ましい。また、合成後、そのまま熱硬化性組成物の溶媒として好適なものを使用することが好ましい。上記溶媒の中でも、効率良く均一系で反応を行うためには、 γ -ブチロラクトンや、 γ -ブチロラクトンを含む混合溶媒であることが好ましい。

[0106] (成分A)を合成するために、溶媒の使用量は、それぞれ(A'-1)、(B'-1)、(C'-1)化合物を合成する原材料の総量100質量部に対して、80～500質量部であることが好ましい。この使用量が、原材料の総量100質量部に対して、80～500質量部であると、合成時の粘度も高くなりすぎず、攪拌不能により合成が困難になることもなくかつ反応速度も極端に低下することもなく好ましい。

[0107] 反応温度は、70～210℃であることが好ましく、75～190℃であることがより好ましく、80～180℃であることが特に好ましい。この温度が70℃未満では反応時間が長くなり過ぎる傾向があり、210℃を超えると反応中ゲル化が起こり易くなる傾向がある。反応時間は、反応容器の容量、採用される反応条件により適宜選択することができる。

[0108] 必要に応じて、三級アミン類、アルカリ金属、アルカリ土類金属、スズ、亜鉛、チタニウム、コバルト等の金属又は半金属化合物等の触媒存在下に反

応を行ってもよい。触媒として1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン(DBU)、4-ジメチルアミノピリジン、などが使用されるが、必ずしも触媒は使用しなくともよい。

[0109] なお、原料(c)ポリイソシアネートは、生成物(A)および(B)と(原料a)、生成物(C)および(D)と、(原料b)ポリオール及び(原料d)とを反応させる際に、分子量調整や酸価調整など目的に応じて、再度加えてもよい。

[0110] なお、本明細書において、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値を意味する。数平均分子量、質量平均分子量及び分散度は、以下のように定義される。

(a) 数平均分子量(M_n)

$$M_n = \sum (N_i M_i) / \sum N_i = \sum X_i M_i$$

(X_i = 分子量 M_i の分子のモル分率 = $N_i / \sum N_i$)

(b) 質量平均分子量(M_w)

$$M_w = \sum (N_i M_i^2) / \sum N_i M_i = \sum W_i M_i$$

(W_i = 分子量 M_i の分子の質量分率 = $N_i M_i / \sum N_i M_i$)

(c) 分子量分布(分散度)

$$\text{分散度} = M_w / M_n$$

[0111] また、本明細書においては、特に断りのない限り、GPCの測定条件は以下のとおりである。

装置名：日本分光株式会社製HPLCユニット HSS-2000

カラム：Shodex (登録商標) カラムLF-804×3本(直列)

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/min

検出器：日本分光株式会社製RI-2031Plus

温度：40.0℃

試料量：サンプルループ 100μリットル

試料濃度：0.1質量%前後に調整。

[0112] (成分A)の酸価は、好ましくは10～50mg KOH/gである。さらに、好ましくは、10～35mg KOH/gであり、特に好ましくは、15～30mg KOH/gである。(成分A)の酸価が10～50mg KOH/gであると、反りが大きくなりすぎることもなく、硬化も十分であるために、耐候性や屈曲性等の低下を抑制でき、好ましい。酸価の調整は、反応によって生じるカルボキシル基の量で調整することが可能である。

[0113] なお、(成分A)の酸価は、以下の方法により測定することができる。まず、(成分A)を含む溶液約1gを精秤する。その後、これに対して、イソプロピルアルコール/トルエン=1/2(質量比)の混合溶媒を30g添加し、均一に溶解する。得られた溶液に指示薬であるフェノールフタレインを適量添加し、0.1NのKOH溶液(アルコール性)を用いて滴定を行う。そして、滴定結果より以下の式(α)：

$$A = 10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I) \dots \dots \text{式}(\alpha)$$

により酸価を算出する。式(α)中、Aは酸価(mg KOH/g)を示し、 V_f は0.1NのKOH溶液の滴定量(mL)を示し、 W_p は(成分A)を含む溶液の質量(g)を示し、Iは(成分A)を含む溶液の不揮発分の割合(質量%)を示す。

[0114] このようにして得られる成分Aの数平均分子量は、5000～65000であることが好ましく、6000～40000であることがより好ましく、7000～25000であることが特に好ましい。数平均分子量が5000～65000であると、耐候性、又は耐薬品性の低下が抑制でき、非含窒素系極性溶媒に溶解性も維持できるので、好ましい。

[0115] 次に、本発明の硬化性組成物の必須成分である(成分B)について説明する。

本実施形態に係る硬化性組成物は、前記(成分A)を硬化させることので

きる硬化剤を更に含有する。硬化剤としては、成分（A）の官能基と反応しうる官能基を1分子中に2個以上有する化合物である。成分（A）が、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、イソシアナト基、アミド基、アミノ基のいずれかを有するとき、成分（B）の硬化剤はそれらの官能基と反応するエポキシ基、イソシアナト基、水酸基、カルボキシル基を複数個有することが好ましい。

[0116] 硬化剤として使用されるエポキシ基含有化合物としては、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する1種以上の化合物が挙げられ、さらに1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が含むものが好ましい。なお、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が含む場合、それ単独で使用してもよく、分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物とともに、分子中に1個のエポキシ基を有する化合物が含まれていてもよい。

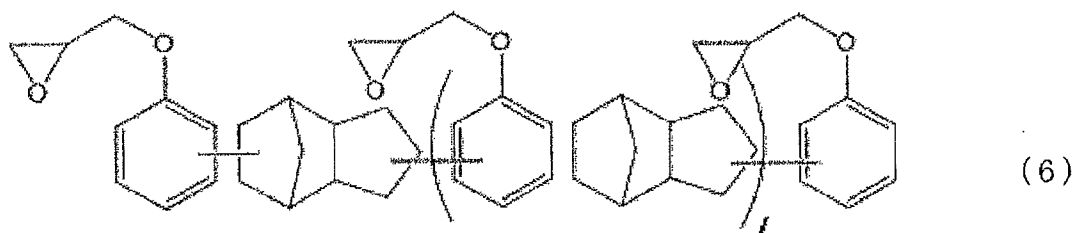
[0117] 硬化剤として使用されるエポキシ基含有化合物の具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、フェノール類および／または α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合または共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換または非置換のビスフェノール、スチルベン系フェノール類等のジグリシジルエーテル（ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、ビスフェニル型エポキシ化合物、スチルベン型エポキシ化合物）、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類のグリシジルエーテル、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等のカルボン酸類のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、アニリン、ビス（4-アミノフェニル）メタン、イソ

シアヌル酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型またはメチルグリシジル型のエポキシ樹脂、p-アミノフェノール等のアミノフェノール類の窒素原子に結合した活性水素およびフェノール性水酸基の活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型またはメチルグリシジル型のエポキシ樹脂、分子内のオレフィン結合をエポキシ化して得られるビニルシクロヘキセンジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシ)シクロヘキシル-5,5-スピロ(3,4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン等の脂環型エポキシ樹脂、パラキシリレンおよび/またはメタキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、多環芳香環変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン環含有フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、ジフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、硫黄原子含有エポキシ樹脂、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカンジメタノールのジグリシジルエーテル、1,3-ビス(1-アダマンチル)-4,6-ビス(グリシジロイル)ベンゼン、1-[2', 4'-ビス(グリシジロイル)フェニル]アダマンタン、1,3-ビス(4'-グリシジロイルフェニル)アダマンタンおよび1,3-ビス[2', 4'-ビス(グリシジロイル)フェニル]アダマンタン等のアダマンタン構造を有するエポキシ樹脂を挙げることができる。

[0118] 前記1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有しかつ芳香環構造および/または脂環構造を有する化合物が好ましい。

後述の本発明の硬化膜の長期電気絶縁性能を重視する場合には、1分子中に2個以上のエポキシ基を有しかつ芳香環構造および／または脂環構造を有する化合物の中で、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル（即ち、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカン構造および芳香環構造を有しかつ2個以上のエポキシ基を有する化合物）、1, 3-ビス（1-アダマンチル）-4, 6-ビス（グリシジロイル）ベンゼン、1-[2', 4'-ビス（グリシジロイル）フェニル]アダマンタン、1, 3-ビス（4'-グリシジロイルフェニル）アダマンタンおよび1, 3-ビス[2', 4'-ビス（グリシジロイル）フェニル]アダマンタン等のアダマンタン構造を有するエポキシ樹脂（即ち、トリシクロ[3, 3, 1, 1^{3,7}]デカン構造および芳香環構造を有しかつ2個以上のエポキシ基を有する化合物）等のトリシクロデカン構造および芳香環構造を有しかつ2個以上のエポキシ基を有する化合物が吸水率の低い硬化物を提供できるので好ましく、特に好ましくは、下記式（6）に記載の化合物である。

[0119] [化31]

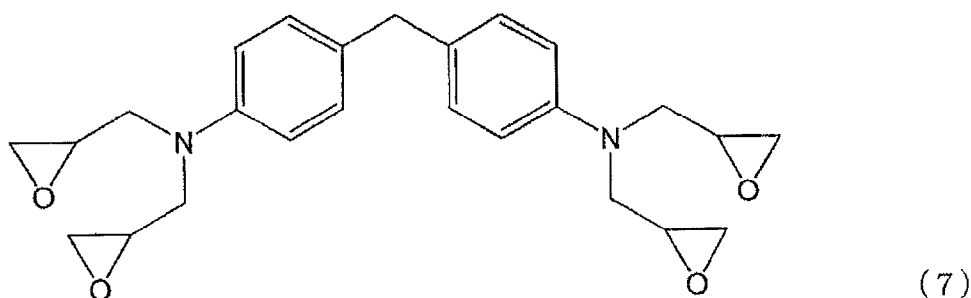


（式（6）中の l は正の整数を表す。）

[0120] 一方、本発明の前述の（成分A）との反応性を重視する場合には、1分子中に2個以上のエポキシ基を有しかつ芳香環構造および／または脂環構造を有する化合物の中で、アニリン、ビス（4-アミノフェニル）メタンの窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型またはメチルグリシジル型のエポキシ樹脂、p-アミノフェノール等のアミノフェノール類の窒素原子に結合した活性水素およびフェノール性水酸基の活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型またはメチルグリシジル型のエポキシ樹脂等のアミノ基および芳香環構造を有しかつ2個以上の

エポキシ基を有する化合物が好ましく、特に好ましくは、下記式（７）に記載の化合物である。

[0121] [化32]



[0122] また、硬化剤として使用されるイソシアネートを複数有する化合物、即ちポリイソシアネート化合物としては、例えば、ジイソシアネート化合物、トリイソシアネート、その他４官能以上のイソシアネートが挙げられる。（成分Ａ）と硬化剤とを混合した際の経日変化のことを考慮すると、イソシアナト基がブロック剤で安定化されたブロックポリイソシアネート化合物を使用することが好ましい。これらは、１種単独でまたは２種以上を組み合わせで使用することができる。

[0123] ブロック剤としては、アルコール、フェノール、オキシム等が挙げられるが、特に制限はない。このブロックイソシアネートとしては、例えば、旭化成ケミカルズ社製の商品名「DURANATE 17B-60PX、TPA-B80E、MF-B60X、MF-K60X、E402-B80T」、昭和電工社製の商品名「カレンズMOI-BM、MOI-BP」、住化バイエルウレタン社製の商品名「BL-3175、BL-4165、デスモカップ11、デスモカップー12」などが挙げられる。ブロックイソシアネートは、（成分Ａ）の熱硬化温度に合わせて選ぶことが好ましく、低温硬化の際は、BL-3175が特に好ましい。

[0124] 硬化剤として使用される水酸基含有化合物としては、１分子中に水酸基を有する１種以上の化合物でありかつその中の少なくとも１種が１分子中に２個以上の水酸基を有する化合物が含まれれば特に制限はない。

[0125] 硬化剤として使用される水酸基含有化合物には多価アルコール等が挙げら

れ、具体例としては、エチレングリコール、グリセリン、ブタンジオール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0126] 硬化剤として使用されるカルボキシル基含有化合物としては、1分子中にカルボキシル基を有する1種以上の化合物でありかつその中の少なくとも1種が1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物が含まれれば特に制限はない。

[0127] 硬化剤として使用されるカルボキシル基含有化合物には多価カルボン酸等が挙げられ、具体例としては、フタル酸、コハク酸、トリメリット酸、アジピン酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

[0128] 硬化剤としては、エポキシ基含有化合物、ポリイソシアネート化合物、水酸基含有化合物、及びカルボキシル基含有化合物を単独又は併用することが可能であり、(成分A)の反応性基に合わせて選ぶことができる。例えば、(成分A)がヒドロキシ基を有している場合、ブロックイソシアネートを用いることが好ましく、(成分A)がカルボキシル基又はアミノ基を有している場合、エポキシ含有化合物を用いることが好ましい。硬化剤は、(成分A)の反応性基と反応するものであれば、エポキシ基含有化合物、ポリイソシアネート化合物、水酸基含有化合物、及びカルボキシル基含有化合物に限定されない。

[0129] 本発明の硬化性組成物における(成分B)の量は、硬化性組成物中の(成分A)と(成分B)の総量に対して、1～55質量%、好ましくは2～45質量%であり、さらに好ましくは2.5～30質量%である。本発明の硬化性組成物における(成分B)の量は、硬化性組成物中の(成分A)と(成分B)の総質量に対して1～55質量%であると、後述の本発明の硬化膜の耐溶剤性の観点から好ましく、また硬化膜によって被覆されていることを特徴とするフレキシブル配線板の低反り性と好適な電気絶縁信頼性と配線折れの抑制効果とのバランスをとることができる。

[0130] また、本発明の硬化性組成物における(成分A)の量は、硬化性組成物中の(成分A)と(成分B)の総量に対して、45～99質量%、好ましくは

55～98質量%であり、さらに好ましくは、70～97.5質量%である。本発明の硬化性組成物における（成分A）の量は、硬化性組成物中の（成分A）と（成分B）の総量に対して、45～99質量%であると、後述の本発明の硬化膜の耐溶剤性の観点から好ましく、また、硬化膜によって被覆されていることを特徴とするフレキシブル配線板の低反り性と配線折れの抑制硬化とのバランスを取ることができる。

[0131] 次に本発明の硬化性組成物の必須成分である（成分C）について説明する。

成分Cとして用いられる有機溶媒としては、（成分A）、および（成分B）を溶解できる溶剤であれば、特に制限はないが、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶媒、デカヒドロナフタリン等の炭化水素系溶媒、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒を挙げることができ、これらの溶媒を単独で用いても、2種類以上を併用しても良い。

[0132] これらの中で、スクリーン印刷性および有機溶媒の揮発性のバランスを考慮すると、 γ -ブチロラクトン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましく、さらに好ましくは、 γ -ブチロラクトン、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテルであり、最も好ましくは、 γ -ブチロラクトンの単独溶媒、 γ -ブチロラクトンとジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの2種混合溶媒、 γ -ブチロラクトンとジエチレングリコールジエチルエーテルの2種混合溶媒、および γ -ブチロラクトン、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびジエチレングリコールジエチルエーテルの3種混合溶媒である。これらの好ましい溶剤の組み合わせは、スクリーン印刷インクの溶剤として優れているために好適である。

[0133] また、これらの好ましい有機溶媒の一部として、前述の（成分A）を製造する際の合成用の溶剤を、そのまま本発明の硬化性組成物の有機溶媒の一部として使用することが可能でありかつプロセス的に好ましい。

[0134] 本発明の硬化性組成物における（成分C）の含有量は、本発明の硬化性組成物の成分である（成分A）、（成分B）、（成分C）、および後述の（成分D）の総量（ただし、本発明の硬化性組成物に（成分D）が含まれない場合には、（成分A）、（成分B）および（成分C）の総量）に対して、好ましくは25～75質量部であり、より好ましくは35～65質量部である。

（成分C）の含有量が、本発明の硬化性組成物の成分である（成分A）、（成分B）、（成分C）、および後述の充填材の総量（ただし、本発明の硬化性組成物に充填材が含まれない場合には、（成分A）、（成分B）および（成分C）の総量）に対して、25～75質量部の範囲であると、硬化性組成物の粘度がスクリーン印刷法での印刷に良好でありかつスクリーン印刷後の硬化性組成物のにじみによる広がりがそれほど大きくなるので、その結果として、硬化性組成物を塗布したい部位（即ち、印刷版の形状）より、実際の硬化性組成物の印刷面積が大きくなりすぎない。

[0135] また、上記硬化性組成物において、（成分C）は、（成分A）100質量部に対して0.5～20質量部の量で含まれていることが好ましい。

また、本発明の硬化性組成物は、（成分D）として無機微粒子および有機微粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種の微粒子を含むことが好ましい。

[0136] 無機微粒子としては、例えば、シリカ（ SiO_2 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、チタニア（ TiO_2 ）、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、窒化珪素（ Si_3N_4 ）、チタン酸バリウム（ $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ ）、炭酸バリウム（ BaCO_3 ）、チタン酸鉛（ $\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$ ）、チタン酸ジルコン酸鉛（ PZT ）、チタン酸ジルコン酸、ランタン鉛（ PLZT ）、酸化ガリウム（ Ga_2O_3 ）、スピネル（ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）、ムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）、コーディエライト（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）、タルク（ $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、チタン酸アルミニウム（ $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ）、イットリア含有ジルコニア（ $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ）、珪酸バリウム（ $\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$ ）、窒化ホウ素（ BN ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）、硫酸カルシウム（ CaSO_4 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、チタン酸マグネシウム（ $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ ）、硫酸バリウム（ BaSO_4 ）、有機ベントナイト、カーボン（ C ）、ハイドロタルサイトなどが挙げられ、これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0137] 有機微粒子としては、アミド結合、イミド結合、エステル結合またはエーテル結合を有する耐熱性樹脂の微粒子が好ましい。これらの樹脂としては、耐熱性および機械特性の観点から、好ましくはポリイミド樹脂若しくはその前駆体、ポリアミドイミド樹脂若しくはその前駆体、またはポリアミド樹脂が挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせても使用することができる。

[0138] これらの中で、好ましいこととしては、（成分D）が、シリカ微粒子およびハイドロタルサイト微粒子から選ばれる少なくとも一方を含むことが好ましい。

本発明の硬化性組成物に使用されるシリカ微粒子は、粉末状で物理的に被覆或いは有機化合物で化学的に表面処理されたな微粒子も含むものと定義する。

[0139] 本発明の硬化性組成物に使用されるシリカ粒子は、本発明の硬化性組成物中で分散してペーストを形成するものであれば、特に制限はないが、例えば、日本アエロジル社より提供されているアエロジル等を挙げることができる。

これらのアエロジルに代表されるシリカ微粒子は、スクリーン印刷時の印刷性を付与するために使用されることもあり、その場合にはチクソ性の付与を目的として使用される。

[0140] また、ハイドロタルサイトは、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等に代表される天然に産出する粘土鉱物の一種であり、層状の無機化合物である。また、ハイドロタルサイトは、合成物であってもよく、このようなハイドロタルサイトは、 Mg/Al 系層状化合物であり、層間にある炭酸基とのイオン交換により塩化物イオン (Cl^-) および／または硫酸イオン (SO_4^{4-}) の陰イオンが固定化できる。この機能を使用して、銅や錫のマイグレーションの原因となる塩化物イオン (Cl^-) や硫酸イオン (SO_4^{4-}) を捕捉し、絶縁信頼性を向上する目的で、有用に用いることができる。

[0141] ハイドロタルサイトの市販品としては、例えば、堺化学株式会社のSTAB IACE HT-1、STAB IACE HT-7、STAB IACE HT-Pや、協和化学工業株式会社のDHT-4 A、DHT-4 A 2、DHT-4 C等が挙げられる。

これらの無機微粒子および／または有機微粒子の平均粒子径は、好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

[0142] また、(成分D)の配合量は、(成分A)、(成分B)、(成分C)および(成分D)の総量に対して、 $0.1 \sim 60$ 質量%、好ましくは $0.3 \sim 55$ 質量%であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 40$ 質量%である。(成分D)の配合量が、(成分A)、(成分B)、(成分C)および(成分D)の総量

に対して、0.1～60質量%の範囲にあると、硬化性組成物の粘度がスクリーン印刷法での印刷に良好でありかつスクリーン印刷後の硬化性組成物のにじみによる広がりがそれほど大きくなりないので、その結果として、硬化性組成物を塗布したい部位（即ち、印刷版の形状）より、実際の硬化性組成物の印刷面積が大きくなりすぎない。

[0143] また、上記硬化性組成物において、（成分D）は、（成分A）100質量部に対して1～30質量部の量で含まれていることが好ましい。

本発明の硬化性組成物において、（成分D）を分散させる方法としては、通常、塗料分野で行われているロール練り、ミキサー混合等が適用され、十分な分散が行われる方法であればよい。

さらに、本発明の硬化性組成物は、印刷の際の泡の発生を消す或いは抑制する目的で、消泡剤を含むことができ、かつ含むことが好ましい。

[0144] 本発明の硬化性組成物に使用される消泡剤の具体例としては、例えば、BYK-077（ビュッケミー・ジャパン株式会社製）、SNデフォーマー470（サンノプロ株式会社製）、TSA750S（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、シリコーンオイルSH-203（東レ・ダウコーニング株式会社製）等のシリコーン系消泡剤、ダッポーSN-348（サンノプロ株式会社製）、ダッポーSN-354（サンノプロ株式会社製）、ダッポーSN-368（サンノプロ株式会社製）、ディスパロン230HF（楠本化成株式会社製）等のアクリル重合体系消泡剤、サーフィノールDF-110D（日信化学工業株式会社製）、サーフィノールDF-37（日信化学工業株式会社製）等のアセチレンジオール系消泡剤、FA-630等のフッ素含有シリコーン系消泡剤等を挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0145] 消泡剤の含有量は、（成分A）、（成分B）、（成分C）および（成分D）の総量（ただし、本発明の硬化性組成物に（成分D）が含まれない場合には、（成分A）、（成分B）および（成分C）の総量）100質量部に対して、0.01～5質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.05

～4質量部であり、特に好ましくは、0.1～3質量部である。

[0146] また、上記硬化性組成物においては、消泡剤は、(成分A)100質量部に対して0.2～10質量部の量で含まれていることが好ましい。

さらに、本発明の硬化性組成物は、硬化促進剤を含むことができ、かつ含むことが好ましい。硬化促進剤としては、エポキシ基とカルボキシル基の反応を促進する化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジン、2,4-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のトリアジン系化合物、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、1-(シアノエチルアミノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]尿素、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、N,N'-ビス(2-メチル

ー１ーイミダゾリルエチル）尿素、N，N′ービス（２ーメチルー１ーイミダゾリルエチル）アジポアミド、２ーフェニルー４ーメチルー５ーヒドロキシメチルイミダゾール、２ーフェニルー４，５ージヒドロキシメチルイミダゾール、２ーメチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、２ーフェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、２，４ージアミノー６ー〔２′ーメチルイミダゾリルー（１′）〕ーエチルーｓートリアジン・イソシアヌル酸付加物、２ーメチルー４ーフォルミルイミダゾール、２ーエチルー４ーメチルー５ーフォルミルイミダゾール、２ーフェニルー４ーメチルフホルミルイミダゾール、１ーベンジルー２ーフェニルイミダゾール、１，２ージメチルイミダゾール、１ー（２ーヒドロキシエチル）イミダゾール、ビニルイミダゾール、１ーメチルイミダゾール、１ーアリルイミダゾール、２ーエチルイミダゾール、２ーブチルイミダゾール、２ーブチルー５ーヒドロキシメチルイミダゾール、２，３ージヒドロー１Hーピロロ〔１，２ーa〕ベンズイミダゾール、１ーベンジルー２ーフェニルイミダゾール臭化水素塩、１ードデシルー２ーメチルー３ーベンジルイミダゾリウムクロライド等のイミダゾール化合物、１，５ージアザビシクロ（４，３，０）ノネンー５およびその塩、１，８ージアザビシクロ（５，４，０）ウンデセンー７およびその塩等のジアザビシクロアルケンなどのシクロアミジン化合物およびシクロアミジン化合物の誘導体、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン系化合物、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（pートリル）ホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（アルキル・アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジア

リールホスフィン等のホスフィン系化合物、ジシアンジアジド等を挙げることができる。

[0147] これらの硬化促進剤を単独で使用しても、或いは2種類以上を併用しても良い。

これらの硬化促進剤の中で、硬化促進作用および電気絶縁性能を両立させることを考慮すると、好ましいものとしては、メラミン、イミダゾール化合物、シクロアミジン化合物、シクロアミジン化合物の誘導体、ホスフィン系化合物およびアミン系化合物であり、さらに好ましくは、メラミン、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5およびその塩、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7およびその塩である。

[0148] これらの硬化促進剤の配合量は、硬化促進効果が達成できれば特に制限はない。しかし、本発明の硬化性組成物の硬化性および本発明の硬化性組成物を硬化して得られるオーバーコート膜の電気絶縁特性や耐水性の観点からは、本発明の硬化性組成物中の本発明の必須成分である(成分A)と(成分B)との総量100質量部に対し、0.05～5質量部の範囲で配合することが好ましく、より好ましくは0.1～3質量部である。配合量が、(成分A)と(成分B)との総量100質量部に対し、0.05～5質量部の範囲であると、短時間で硬化させることが可能でかつ本発明の硬化性組成物を硬化して得られるオーバーコート膜の電気絶縁特性や耐水性が良好になる。

[0149] また、樹脂の酸価劣化および加熱時の変色を押さえることが必要な場合には、本発明の硬化性組成物に、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等の酸化防止剤を添加することができる。

[0150] さらに、本発明の硬化性組成物には、塗工時の作業性及び被膜形成前後の膜特性を向上させるため、レベリング剤や、染料又は顔料等の着色剤類、難燃剤、滑剤を添加することもできる。

[0151] 本発明の硬化性組成物の製造方法は、(成分A)、(成分B)および(成分C)と必要に応じてその他の成分とが有機溶媒に溶解または分散できる方

法であれば特に制限されない。たとえば、本発明の硬化性組成物は、少なくとも（成分A）を含む主剤と、少なくとも（成分B）を含む硬化剤とを製造し、次いで主剤と硬化剤とを配合して製造してもよい。

[0152] また、本発明の硬化性組成物は、スクリーン印刷性を良好にし、かつ硬化性組成物を印刷した後に、該組成物が流動してしまい、一定の膜厚にならなかったりすることを防ぐために、チクソトロピー指数が、25℃で1.1以上であることが望ましく、さらに好ましくは1.1～3.0の範囲であり、特に好ましくは、1.1～2.5の範囲である。チクソトロピー指数が、25℃で1.1以上にするためには、前記無機微粒子や有機微粒子を用いてチクソトロピー指数を調整する方法、高分子添加剤を用いてチクソトロピー指数を調整する方法等があるが、無機微粒子や有機微粒子を用いてチクソトロピー指数を調整する方法の方が好ましい。

[0153] なお、本明細書に記載の「チクソトロピー指数」とは、コーン／プレート型粘度計（Brookfield社製、型式：DV-II+Pro、スピンドルの型番：CPE-52）を用いて測定した、25℃における回転数1rpmのときの粘度と25℃における回転数10rpmのときの粘度の比であると定義する。

[0154] また、樹脂の酸価劣化および加熱時の変色を押さえることが必要な場合には、本発明の硬化性組成物に、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等の酸化防止剤を添加することができる。

[0155] さらに、本発明の硬化性組成物には、塗工時の作業性及び被膜形成前後の膜特性を向上させるため、レベリング剤や、染料又は顔料等の着色剤類、難燃剤、滑剤を添加することもできる。

[0156] 硬化性組成物は、回転型粘度計により測定される25℃における粘度が、20Pa・s～80Pa・sであることが好ましく、30Pa・s～50Pa・sであることがより好ましい。係る粘度が、20Pa・s未満であると、印刷後の組成物の流れ出しが大きくなるとともに膜厚が薄膜化する傾向が

あり、80Pa・sを超えると、該組成物の基材への転写性が低下するとともに印刷膜中のボイド及びピンホールが増加する傾向がある。

[0157] 次に、本発明の硬化膜、本発明のオーバーコート膜、フレキシブル配線板およびフレキシブル配線板の製造方法について説明する。

本発明の硬化膜は、本発明の硬化性組成物を硬化することで得ることができる硬化物を含む。また本発明の電子部品は上記硬化膜を有する。

[0158] また、本発明のオーバーコート膜は、本発明の硬化性組成物の硬化物を含むフレキシブル配線板用オーバーコート膜であり、より詳しくは、本発明の硬化性組成物を含む硬化物をフレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部または全部に設けたフレキシブル配線板用オーバーコート膜である。

[0159] また、本発明のフレキシブル配線板は、フレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部または全部が前記オーバーコート膜によって被覆されたフレキシブル配線板である。

[0160] なお、このオーバーコート膜によって被覆される配線は、配線の酸化防止および経済的な面を考慮すると、錫メッキ銅配線であることが好ましい。

さらに、本発明のフレキシブル配線板の製造方法は、下記の工程1'および工程2'を含む、オーバーコート膜によって被覆されたフレキシブル配線板の製造方法である。

[0161] (工程1') 本発明の硬化性組成物を、フレキシブル配線板の配線パターン部の少なくとも一部に印刷することで該パターン上に印刷膜を形成する工程

(工程2') 工程1'で得られた印刷膜、工程1'で得られた印刷膜を40～100℃の雰囲気下におくことで印刷膜中の溶媒の一部を蒸発させた一部の溶媒が除去された印刷膜、または工程1'で得られた印刷膜を40～100℃の雰囲気下におくことで印刷膜中の溶媒の全量を蒸発させた全量の溶媒が除去された印刷膜を、100～170℃で加熱することによって硬化させ、オーバーコート膜を形成する工程。

[0162] 本発明の硬化性組成物は、例えば、配線の絶縁保護用オーバーコート膜用のインキとして使用することができ、本発明の硬化物は、絶縁保護用オーバーコート膜として用いることができる。特に、例えば、チップオンフィルム（COF）のようなフレキシブル配線板の配線の全部或いは一部を被覆することにより、配線の絶縁保護用オーバーコート膜として用いることができる。

[0163] 以下に、本発明のフレキシブル配線板の製造方法で行われる具体的な工程を記す。例えば、以下の工程１および工程３と、必要に応じて工程２とを経て、フレキシブル配線板のオーバーコート膜を形成することができる。

（工程１）

本発明の硬化性組成物を、フレキシブル配線板の配線パターン部の少なくとも一部に印刷することで該パターン上に印刷膜を形成する工程

（工程２）

工程１で得られた印刷膜を４０～１００℃の雰囲気下におくことで印刷膜中の溶媒の一部または全量を蒸発させる工程

（工程３）

工程１で得られた印刷膜または工程２で得られた印刷膜を、１００～１７０℃で加熱することによって、硬化させ、オーバーコート膜を形成する工程。

[0164] 工程２で実施される、工程１で得られた印刷膜を４０～１００℃の雰囲気下におくことで印刷膜中の溶媒を蒸発させる際の温度は、溶媒の蒸発速度および次操作（１００～１７０℃で加熱することによって、硬化させる操作）への速やかな移行を考慮すると、通常４０～１００℃であり、好ましくは、６０～１００℃であり、さらに好ましくは、７０～９０℃である。工程２で実施される、工程１で得られた印刷膜を４０～１００℃の雰囲気下におくことで印刷膜中の溶媒を蒸発させる時間は、特に制限はないが、好ましくは、１０～１２０分、さらに好ましくは、２０～１００分である。

[0165] なお、この工程１で得られた印刷膜を４０～１００℃の雰囲気下におくこ

とで印刷膜中の溶媒を蒸発させる操作は、必要に応じて行われる操作であり、工程 1 の操作の後、すぐに工程 3 に移行して 100～170℃で加熱することによって、硬化させ、オーバーコート膜を形成する操作を行い、硬化反応と溶媒の除去とを一緒に行ってもよい。ここで行われる熱硬化の条件は、メッキ層の拡散を防ぎ、かつ保護膜として好適な低反り性、柔軟性を得る観点から、熱硬化温度は、105～160℃が好ましく、より好ましくは110～150℃である。加熱することによって、硬化させ、オーバーコート膜を形成する際の熱硬化の時間は、特に制限はないが、好ましくは、10～150分、さらに好ましくは、15～120分である。

[0166] 上記のような方法により、フレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部または全部が前記オーバーコート膜によって被覆されたフレキシブル配線板を得ることができる。

[0167] また、本発明の硬化性組成物は、必要に応じて前述の任意成分が配合され、均一に混合され、被膜形成材料として、半導体素子や各種電子部品用オーバーコートインキ、ソルダーレジストインキ、層間絶縁膜に有用である他、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

実施例

[0168] 以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

＜酸価の測定＞

本発明に使用する（成分 A）を含む溶液を以下の方法によって酸価を測定し、式（α）を用いて、（成分 A）の酸価を求めた。ただし、前記溶液に用いた溶媒には、酸価が「0」のものを用いる。

[0169] まず、（成分 A）を含む溶液約 1 g を精秤する。その後、これに対して、イソプロピルアルコール／トルエン＝1／2（質量比）の混合溶媒を 30 g 添加し、均一に溶解する。得られた溶液に指示薬であるフェノールフタレインを適量添加し、0.1 N の KOH 溶液（アルコール性）を用いて滴定を行

う。そして、滴定結果より以下の式 (α) :

$$A = 10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I) \cdots \cdots \text{式} (\alpha)$$

により酸価を算出する。式 (α) 中、Aは酸価 (mg KOH/g) を示し、 V_f は0.1 NのKOH溶液の滴定量 (mL) を示し、 W_p は(成分A)を含む溶液の質量 (g) を示し、Iは(成分A)を含む溶液の成分(A)の割合(質量%)を示す。

[0170] <水酸基価の測定>

JIS K0070に準拠して水酸基価を測定した。

<数平均分子量の測定>

数平均分子量はGPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量であり、GPCの測定条件は以下のとおりである。

装置名：日本分光株式会社製HPLCユニット HSS-2000

カラム：Shodex (登録商標) カラムLF-804×3本(直列)

)

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/min

検出器：日本分光株式会社製RI-2031Plus

温度：40.0℃

試料量：サンプルループ 100 μ リットル

試料濃度：0.1質量%前後に調整。

[0171] <チクソトロピー指数の測定>

硬化性組成物のチクソトロピー指数を以下の方法により測定した。

硬化性組成物約0.8 gを使用して、コーン／プレート型粘度計 (Brookfield社製 型式; DV-II+Pro スピンドルの型番; CPE-52) を用いて、温度25.0℃、回転数10 rpmの条件で測定開始から7分経過後の粘度を測定した。その後、温度25.0℃、回転数1 rpmの条件で測定開始から7分経過後の粘度を測定した。

なお、チクソトロピー指数は以下の計算により求めた。

チクソトロピー指数の求め方：

チクソトロピー指数 = [1 rpmの粘度] ÷ [10 rpmの粘度]

[0172] <ポリエステルポリオール合成>

(参考合成例1) <ポリエステルジオール (α)>

攪拌装置、温度計および蒸留装置付きコンデンサーを備えた反応容器に、無水フタル酸1684.6 g (11.56 mol)、1,6-ヘキサジオール1484.5 g (12.55 mol)を添加して、オイルバスを用いて反応容器の内温を140℃に昇温して、4時間攪拌を継続した。その後、攪拌を継続しながら、モノ-*n*-ブチル錫オキサイド2.96 gを添加して、徐々に反応容器の内温を昇温して、真空ポンプを接続して、少しずつ反応容器内の圧力を減圧していき、水を反応容器外に減圧蒸留により除去していった。最終的には、内温を220℃まで昇温し、圧力を133.32 Paまで減圧した。15時間経過して水が完全に留去しなくなったのを確認して反応を終了した。得られたポリエステルポリオール(以下、ポリエステルジオール(α)と記す。)は、前述の式(1)の構造を持ち、 $n=1\sim 20$ であった。その水酸基価を測定したところ、水酸基価は35.4 mg-KOH/gであった。

[0173] <(成分A)の合成>

(合成例1) <A-1溶液>

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を装備した四つ口フラスコに、テトラカルボン酸二無水物として、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)270.7質量部と、溶剤として γ -ブチロラクトン964.4質量部を加え、120℃にて攪拌、溶解した。そこへ、ジイソシアネート化合物として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)142.6質量部を添加・攪拌し、ここに触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)0.1質量部を添加し、窒素気流下、120℃で3時間反応させた。その後、室温まで冷

却することで固形分濃度 30 質量%の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを得た。

[0174] 次いで、得られた固形分濃度 30 質量%の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを 100℃まで加熱、攪拌し、ポリエステルジオール (α) 950.8 質量部と、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(大阪ガスケミカル製、商品名:BPEF) 82.7 質量部、 γ -ブチロラクトン 1200.5 質量部を添加・攪拌した。ここに触媒として 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP) 2.4 質量部を添加し、100℃で 8 時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度 40 質量%のイミド結合と水酸基を有する化合物(以下、「化合物(A-1)」と記す。)の溶液を得た。化合物(A-1)の数平均分子量は 15000、分散度は 4.0、固形分の酸価は 25 mg KOH/g、仕込み比から算出した芳香環濃度は、5.0 mmol/g であった。

[0175] (合成例 2) <A-2 溶液>

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を装備した四つ口フラスコに、テトラカルボン酸二無水物として、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA) 270.7 質量部と、溶剤として γ -ブチロラクトン 964.4 質量部を加え、120℃にて攪拌、溶解した。そこへ、ジイソシアネート化合物として 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) 142.6 質量部を添加・攪拌し、ここに触媒として 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU) 0.1 質量部を添加し、窒素気流下、120℃で 3 時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度 30 質量%の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを得た。

[0176] 次いで、得られた固形分濃度 30 質量%の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを 100℃まで加熱、攪拌し、3-メチル-1,5-ペンタンジオール:イソフタル酸のポリエステルポリオール(クラレ社製 商品名:クラレポリオール P-3030 (※)) 950.8 質量部と、9,9-ビス[4

ー（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］フルオレン（大阪ガスケミカル製、商品名：BPEF）８２．７質量部、 γ －ブチロラクトン１２００．５質量部を添加・攪拌した。ここに触媒として４－ジメチルアミノピリジン（DMA P）２．４質量部を添加し、１００℃で８時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度４０質量％のイミド結合と水酸基を有する化合物（以下、「化合物（Ａ－２）」と記す。）の溶液を得た。化合物（Ａ－２）の数平均分子量は１５０００、分散度は４．０、固形分の酸価は２５ｍｇＫＯＨ／ｇ、芳香環濃度は、５．０ｍｍｏｌ／ｇであった。

（※ 前述の式（１）の構造をもつポリエステルポリオールで、 n の平均は１２．０～１２．１）

[0177] （合成例３） ＜Ａ－３溶液＞

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を装備した四つ口フラスコに、テトラカルボン酸二無水物として、３，３′，４，４′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（ＢＴＤＡ）２７０．７質量部と、溶剤として γ －ブチロラクトン８６３．２質量部を加え、１２０℃にて攪拌、溶解した。そこへ、ジイソシアネート化合物として２，４－トリレンジイソシアネートと２，６－トリレンジイソシアネートとの質量比８０：２０の混合物であるコスモネートＴ－８０（三井化学ポリウレタン株式会社製）（ＴＤＩ）９９．３質量部を添加・攪拌し、ここに触媒として１，８－ジアザビスクロ〔５．４．０〕－７－ウンデセン（ＤＢＵ）０．１質量部を添加し、窒素気流下、１２０℃で３時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度３０質量％の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを得た。

[0178] 次いで、得られた固形分濃度３０質量％の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを１００℃まで加熱、攪拌し、ポリエステルジオール（ α ）９５０．８質量部と、９，９－ビス〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］フルオレン（大阪ガスケミカル製、商品名：BPEF）８２．７質量部、 γ －ブチロラクトン１２３９．４質量部を添加・攪拌した。ここに触媒として４－ジメチルアミノピリジン（DMA P）２．４質量部を添加し、１００℃で８

時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度40質量%のイミド結合と水酸基を有する化合物（以下、「化合物（A-3）」と記す。）の溶液を得た。化合物（A-3）の数平均分子量は15000、分散度は4.0、固形分の酸価は26mg KOH/g、芳香環濃度は、4.8mmol/gであった。

[0179] （合成例4） ＜A-4溶液＞

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を装備した四つ口フラスコに、テトラカルボン酸二無水物として、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）270.7質量部と、溶剤としてγ-ブチロラクトン863.2質量部を加え、120℃にて攪拌、溶解した。そこへ、ジイソシアネート化合物として2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの質量比80:20の混合物であるコスモネートT-80（三井化学ポリウレタン株式会社製）（TDI）99.3質量部を添加・攪拌し、ここに触媒として1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン（DBU）0.1質量部を添加し、窒素気流下、120℃で3時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度30質量%の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを得た。

[0180] 次いで、得られた固形分濃度30質量%の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを100℃まで加熱、攪拌し、3-メチル-1,5-ペンタンジオール：イソフタル酸のポリエステルポリオール（クラレ社製 商品名：クラレポリオールP-3030）950.8質量部と、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン（大阪ガスケミカル製、商品名：BPEF）82.7質量部、γ-ブチロラクトン1239.4質量部を添加・攪拌した。ここに触媒として4-ジメチルアミノピリジン（DMA P）2.4質量部を添加し、100℃で8時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度40質量%のイミド結合と水酸基を有する化合物（以下、「化合物（A-4）」と記す。）の溶液を得た。化合物（A-4）の数平均分子量は15000、分散度は4.0、固形分の酸価は26mg KOH

／g、芳香環濃度は、4.8 mmol／gであった。

[0181] (合成例5) <A-5溶液>

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器にポリエステルジオール(α)を567.4 g (0.1 mol)と9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(大阪ガスケミカル製、商品名:BPEF)34.65 g (0.08 mol)を入れ、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであるMILLIONATE MT(日本ポリウレタン工業株式会社製)53.65 g (0.214 mol)、及び、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの質量比80:20の混合物であるコスモネートT-80(三井化学ポリウレタン株式会社製)24.89 g (0.143 mol)と、γ-ブチロラクトン1021 gとを仕込み、150℃ですべての原料を溶解させ、ここに触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)0.1質量部を添加し、4時間反応させて、ウレタン結合を有するポリイソシアネートを生成させた。

[0182] 次いで、反応液の温度を60℃まで下げ、無水トリメリット酸63.71 g (0.332 mol)を加え完全に溶解させた後、MILLIONATE MTを23.00 g (0.092 mol)及びコスモネートT-80を10.67 g (0.061 mol)と、γ-ブチロラクトン146.07 gとを加え、120℃に昇温してすべての原料を溶解させ、1時間反応させた。

[0183] その後、反応液の温度を180℃まで上げ、180℃で2時間反応させた。続いて、反応液の温度を120℃まで下げ、2-ブタノンオキシム(和光純薬株式会社製)5.61 gを加え、反応を終了させ、室温まで冷却することで固形分濃度40質量%のアミド結合及びイミド結合とカルボキシル基を有する化合物(以下、「化合物(A-5)」と記す。))の溶液を得た。

得られた化合物(A-5)の数平均分子量は10500、分散度は3.1、固形分の酸価は24 mg KOH／gであった、芳香環濃度は、4.7 mmol／gであった。

[0184] (合成例6) <A-6溶液>

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に3-メチル-1,5-ペンタンジオール：イソフタル酸のポリエステルポリオール（クラレ社製 商品名：クラレポリオールP-3030）567.4g（0.1mol）と9,9-ビス[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル]フルオレン（大阪ガスケミカル製、商品名：BPEF）34.65g（0.08mol）を入れ、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであるMILLIONATE MT（日本ポリウレタン工業株式会社製）53.65g（0.214mol）、及び、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの質量比80：20の混合物であるコスモネートT-80（三井化学ポリウレタン株式会社製）24.89g（0.143mol）と、 γ -ブチロラクトン1021gとを仕込み、150℃ですべての原料を溶解させ、ここに触媒として1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン（DBU）0.1質量部を添加し、4時間反応させて、ウレタン結合を有するポリイソシアネートを生成させた。

[0185] 次いで、反応液の温度を60℃まで下げ、無水トリメリット酸63.71g（0.332mol）を加え完全に溶解させた後、MILLIONATE MTを23.00g（0.092mol）及びコスモネートT-80を10.67g（0.061mol）と、 γ -ブチロラクトン146.07gとを加え、120℃に昇温してすべての原料を溶解させ、1時間反応させた。

[0186] その後、反応液の温度を180℃まで上げ、180℃で2時間反応させた。続いて、反応液の温度を120℃まで下げ、2-ブタノンオキシム（和光純薬株式会社製）5.61gを加え、反応を終了させ、室温まで冷却することで固形分濃度40質量%のアミド結合及びイミド結合とカルボキシル基を有する化合物（以下、「化合物（A-6）」と記す。）の溶液を得た。

得られた化合物（A-6）の数平均分子量は10500、分散度は3.1、固形分の酸価は24mg KOH/g、芳香環濃度は、4.7mmol/gであった。

[0187] (合成例7) <A-7溶液>

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリエステルジオール (α) 369.85 g (0.117 mol) と9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン (大阪ガスケミカル製、商品名: BPEF) 25.58 g (0.058 mol)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートであるデスモジュールW (住化バイエルウレタン株式会社製) 91.70 g (0.350 mol) と、溶媒である γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 730.6 g とを仕込み、150℃ですべての原料を溶解させ、ここに触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU) 0.1質量部を添加し、4時間反応させて、ウレタン結合を有するポリイソシアネートを生成させた。

[0188] 次に、反応液の温度を80℃まで下げ、デスモジュールWを45.85 g (0.175 mol) と、無水トリメリット酸 (三菱ガス化学株式会社製) 33.60 g (0.175 mol) と、 γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 119.18 g とを加え、150℃に昇温してすべての原料を溶解させ、3時間反応させた。

[0189] 反応液の温度を80℃まで下げ、ジオールであるネオペンチルグリコール (関東化学株式会社製) 16.40 g (0.158 mol) を加え、120℃に昇温して全ての原料を溶解させ、4時間反応させた。その後反応液の温度を80℃まで下げ、トリオールであるグリセリン (関東化学株式会社製) 9.67 g (0.105 mol) と、 γ -ブチロラクトン (三菱化学株式会社製) 39.10 g とを加え、110℃に昇温して反応を進行させた。IR測定により反応液中のイソシアナト基の存在を確認しながら反応を行い、系中のイソシアナト基が確認されなくなった時点を反応を終了させ、室温まで冷却することで固形分濃度40質量%の水酸基、アミド結合およびイミド結合と水酸基を有する化合物 (以下、「化合物 (A-7) と記す。」) の溶液を得た。得られた化合物 (A-7) の数平均分子量は10000、分散度は4.3、固形分の酸価は15 mg KOH/g、水酸基価は10 mg KOH

／g、芳香環濃度は、3.3 mmol／gであった。

[0190] (合成例8) <A-8溶液>

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を装備した四つ口フラスコに、テトラカルボン酸二無水物として、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)270.7質量部と、溶剤としてγ-ブチロラクトン964.4質量部を加え、120℃にて攪拌、溶解した。そこへ、ジイソシアネート化合物として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)142.6質量部を添加・攪拌し、ここに触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)0.1質量部を添加し、窒素気流下、120℃で3時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度30質量%の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを得た。

[0191] 次いで、得られた固形分濃度30質量%の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを100℃まで加熱、攪拌し、3-メチル-1,5-ペンタンジオール：1,6-ヘキサジオールに由来する構成単位を含んでいるポリカーボネートポリオール(クラレ社製 商品名：クラレポリオールC-3090 (※))950.8質量部と、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(大阪ガスケミカル製、商品名：BPEF)82.7質量部、γ-ブチロラクトン1200.5質量部を添加・攪拌した。ここに触媒として4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)2.4質量部を添加し、100℃で8時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度40質量%のイミド結合と水酸基を有する化合物(以下、「化合物(A-8)」と記す。))の溶液を得た。化合物(A-8)の数平均分子量は15000、分散度は4.0、固形分の酸価は25 mg KOH／g、芳香環濃度は、1.8 mmol／gであった。

(※ 前述の式(1)の構造をもつポリエステルポリオールで、nの平均は12.0～12.1)

[0192] (合成例9) <A-9溶液>

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に3-メチル-1,5-ペンタジオール：1,6-ヘキサジオールのポリカーボネートポリオール（クラレ社製 商品名：クラレポリオールC-3090）567.4 g（0.1 mol）と9,9-ビス[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル]フルオレン（大阪ガスケミカル製、商品名：BPEF）34.65 g（0.08 mol）を入れ、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであるMILLIONATE MT（日本ポリウレタン工業株式会社製）53.65 g（0.214 mol）、及び、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの質量比80：20の混合物であるコスモネートT-80（三井化学ポリウレタン株式会社製）24.89 g（0.143 mol）と、 γ -ブチロラクトン1021 gとを仕込み、150℃ですべての原料を溶解させ、ここに触媒として1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン（DBU）0.1質量部を添加し、4時間反応させて、ウレタン結合を有するポリイソシアネートを生成させた。

[0193] 次いで、反応液の温度を60℃まで下げ、無水トリメリット酸63.71 g（0.332 mol）を加え完全に溶解させた後、MILLIONATE MTを23.00 g（0.092 mol）及びコスモネートT-80を10.67 g（0.061 mol）と、 γ -ブチロラクトン146.07 gとを加え、120℃に昇温してすべての原料を溶解させ、1時間反応させた。

[0194] その後、反応液の温度を180℃まで上げ、180℃で2時間反応させた。続いて、反応液の温度を120℃まで下げ、2-ブタノンオキシム（和光純薬株式会社製）5.61 gを加え、反応を終了させ、室温まで冷却することで固形分濃度40質量%のアミド結合及びイミド結合とカルボキシル基を有する化合物（以下、「化合物（A-9）」と記す。）の溶液を得た。

得られた化合物（A-9）の数平均分子量は10500、分散度は3.1、固形分の酸価は24 mg KOH/g、芳香環濃度は、1.8 mmol/gであった。

[0195] （比較合成例1） <CA-1溶液>

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を装備した四つ口フラスコに、テトラカルボン酸二無水物として、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸無水物（製品名：リカシッドBT-100、新日本理化製）166.4質量部と、溶剤としてγ-ブチロラクトン398.4質量部を加え、120℃にて攪拌、溶解した。そこへ、ジイソシアネート化合物として2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートとの質量比80 : 20の混合物であるコスモネートT-80（三井化学ポリウレタン株式会社製）99.18質量部を添加・攪拌し、ここに触媒として1, 8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン（DBU）0.1質量部を添加し、窒素気流下、120℃で3時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度40質量%の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを得た。

[0196] 次いで、得られた固形分濃度40質量%の末端酸無水物基含有イミドプレポリマーを100℃まで加熱、攪拌し、ポリオール化合物として、ポリカーボネートジオール化合物（商品名：デュラノール T5650E：旭化成ケミカルズ（株）製、 $M_n = 500$ ）100.0質量部、およびアジピン酸／ネオペンチルグリコール／1, 6-ヘキサンジオールのポリエステルジオール（商品名：OD-X-688 DIC（株）製、数平均分子量約2, 000）460.0質量部と、γ-ブチロラクトン147.5質量部を添加・攪拌した。ここに触媒として4-ジメチルアミノピリジン（DMAP）2.4質量部を添加し、100℃で8時間反応させた。その後、室温まで冷却することで固形分濃度40質量%のイミド結合とカルボキシル基および水酸基を有する化合物（以下、「化合物（CA-1）」と記す。）の溶液を得た。化合物（CA-1）の数平均分子量は10500、分散度は4.0、固形分の酸価は44 mg KOH / g、芳香環濃度は、0.7 mmol / gであった。

[0197] （比較合成例2） <CA-2溶液>

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール：1, 6-ヘキサンジオールのポリカーボネートポリオール（クラレ社製 商品名：クラレポリオールC-3090）567.4

g (0.179 mol) を入れ、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートであるデスモジュールW (住化バイエルウレタン株式会社製) 56.07 g (0.214 mol)、及び、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (商品名: タケネート600、三井化学ポリウレタン株式会社製) 27.77 g (0.143 mol) と、 γ -ブチロラクトン 976.9 g とを仕込み、150℃ですべての原料を溶解させ、ここに触媒として1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン (DBU) 0.1質量部を添加し、4時間反応させて、ウレタン結合を有するポリイソシアネートを生成させた。

[0198] 次いで、反応液の温度を60℃まで下げ、無水トリメリット酸63.71 g (0.332 mol) を加え完全に溶解させた後、MILLIONATE MTを23.00 g (0.092 mol) 及びコスモネートT-80を10.67 g (0.061 mol) と、 γ -ブチロラクトン154.2 g とを加え、120℃に昇温してすべての原料を溶解させ、1時間反応させた。

[0199] その後、反応液の温度を180℃まで上げ、180℃で2時間反応させた。続いて、反応液の温度を120℃まで下げ、2-ブタノンオキシム (和光純薬株式会社製) 3.13 g を加え、反応を終了させ、室温まで冷却することで固形分濃度40質量%のアミド結合及びイミド結合とカルボキシル基を有する化合物 (以下、「化合物 (CA-2) と記す。」) の溶液を得た。

得られた化合物 (CA-2) の数平均分子量は12200、分散度は3.1、固形分の酸価は14 mg KOH/g、芳香環濃度は、0.6 mmol/g であった。

[0200] (比較合成例3) <CA-3溶液>

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、1, 4-シクロヘキサンジメタノールに由来する構成単位と1, 6-ヘキササンジオールに由来する構成単位とを3:1のモル比で含んでいるポリカーボネートジオール (UM-CARB90 (3/1)、宇部興産株式会社製、平均分子量: 約900) 156.98 g (0.175 mol) と、4, 4'-ジシクロヘキシル

メタンジイソシアネートであるデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）91.70g（0.350mol）と、溶媒である γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）165.80gとを仕込み、150℃ですべての原料を溶解させ、ここに触媒として1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン（DBU）0.1質量部を添加し、4時間反応させて、ウレタン結合を有するポリイソシアネートを生成させた。

[0201] 次いで、反応液の温度を80℃まで下げ、デスモジュールWを45.85g（0.175mol）と、無水トリメリット酸（三菱ガス化学株式会社製）33.60g（0.175mol）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）162.33gとを加え、150℃に昇温してすべての原料を溶解させ、3時間反応させた。

[0202] 反応液の温度を80℃まで下げ、ジオールであるネオペンチルグリコール（関東化学株式会社製）16.40g（0.158mol）を加え、120℃に昇温して全ての原料を溶解させ、4時間反応させた。その後反応液の温度を80℃まで下げ、トリオールであるグリセリン（関東化学株式会社製）9.67g（0.105mol）と、 γ -ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）26.07gとを加え、110℃に昇温して反応を進行させた。IR測定により反応液中のイソシアナト基の存在を確認しながら反応を行い、系中のイソシアナト基が確認されなくなった時点で反応を終了させ、 γ -ブチロラクトン177.1gを加えて、固形分濃度40質量%の水酸基、アミド結合およびイミド結合と水酸基を有する化合物（以下、「化合物（CA-3）」と記す。）の溶液を得た。得られた化合物（CA-3）の数平均分子量は8000、分散度は4.4、固形分の酸価は27mg KOH/g、水酸基価は16mg KOH/g、芳香環濃度は、0.5mmol/gであった。

[0203] <主剤配合物の製造>

（主剤配合物1）

化合物（A-1）を160.0質量部、シリカ粉（日本アエロジル株式会社製、商品名：アエロジルR-974）6.3質量部、硬化促進剤としてメ

ラミン（日産化学工業株式会社製）0.72質量部およびジエチレングリコールジエチルエーテル8.4質量部を混合し、三本ロールミル（株式会社井上製作所製，型式：S-4 3/4×11）を用いて、化合物（A-1）へのシリカ粉、硬化促進剤の混合を行った。その後、消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製，商品名：TSA750S）2.0質量部を添加して、スパチュラを用いて混合した。この配合物を主剤配合物C1とした。

[0204]（主剤配合物2～9および比較主剤配合物1～3）

主剤配合物1と同様の方法によって、表1に示す配合組成に従って配合した。それぞれ主剤配合物2～9、比較主剤配合物比1～比3とした。

尚、表中の数値は「質量部」を表す。

[0205]

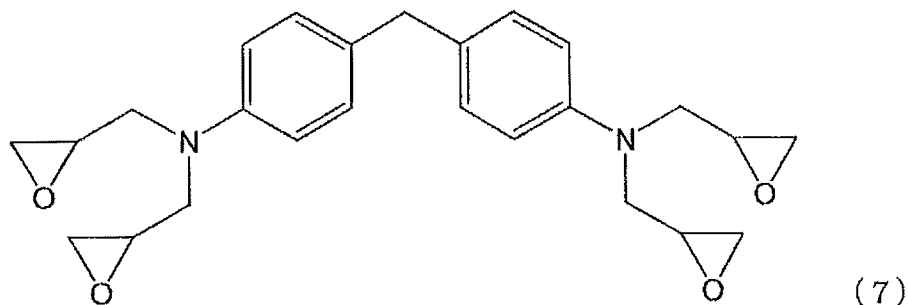
[0206] <硬化剤溶液の製造>

(硬化剤溶液の配合例 1) <B-1 溶液>

攪拌機、温度計およびコンデンサーを備えた容器に、下記式 (7) の構造を有するエポキシ樹脂 (三菱化学社製、グレード名: J E R 6 0 4, エポキシ当量 120 g / e q v) 16.85 質量部、ジエチレングリコールジエチルエーテル 18.25 質量部を添加し、攪拌を開始した。

[0207] 攪拌を継続しながら、オイルバスを用いて、容器内の温度を 40°C に昇温した。内温を 40°C に昇温後、 30 分間攪拌を継続した。その後、J E R 6 0 4 が完全に溶解したのを確認して、室温まで冷却し、濃度 48 質量%の J E R 6 0 4 含有溶液を取得した。この溶液を硬化剤溶液 B-1 する。

[0208] [化33]



[0209] (硬化剤溶液の配合例 2) <B-2 溶液>

攪拌機、温度計およびコンデンサーを備えた容器に、N, N-ジグリシジル-4-(グリシジルオキシ)アニリンを主成分とするエポキシ樹脂 (三菱化学株式会社製、グレード名: J E R 6 3 0, エポキシ当量 98 g / e q v) 16.85 質量部、ジエチレングリコールジエチルエーテル 18.25 質量部を添加し、攪拌を開始した。

[0210] 攪拌を継続しながら、オイルバスを用いて、容器内の温度を 40°C に昇温した。内温を 40°C に昇温後、 30 分間攪拌を継続した。その後、J E R 6 3 0 が完全に溶解したのを確認して、室温まで冷却し、濃度 48 質量%の J E R 6 3 0 含有溶液を取得した。この溶液を硬化剤溶液 B-2 とする。

[0211] <主剤配合物と硬化剤を含む溶液の混合>

(硬化性組成物の実施例 1)

主剤配合物C 1を88.71質量部と硬化剤溶液B-1を3.51質量部とをプラスチック容器に入れた。さらに、後述する他の配合例、比較配合例の硬化性組成物と粘度を合わせるために、溶媒としてジエチレングリコールジエチルエーテル3.0質量部およびジエチレングリコールエチルエーテルアセテート1.5質量部を添加した。混合は、スパーテルを用い、室温で5分間攪拌することで行い、硬化性組成物（以下、「硬化性組成物F 1」と記す。）を得た。

[0212]（硬化性組成物の実施例2～10および比較例1～3）

硬化性組成物の実施例1と同様の方法によって、表1に示す配合組成に従って配合した。実施例2～9で調製した配合物を、それぞれ主剤配合物F 2～F 10、硬化性組成物の比較例1～3で調製した配合物を、それぞれ比較主剤配合物G 1～G 3とした。ここで、硬化性組成物F 8、G 3においては、さらに（成分B）に相当するBaxenden社製ブロックイソシアネート「7950」も配合した。尚、表中の数値は「質量部」を表す。

[0213] なお、硬化性組成物F 1～F 10、硬化性組成物G 1～G 3の配合組成を表2に記す。また、前記硬化性組成物F 1～F 10、硬化性組成物G 1～G 3の成分ごとの質量部をまとめたものを表3に記す。また、表2、3におけるエポキシ基数／カルボキシル基数は、酸価から計算して求めた。

[0214]

[表3]

[illegible]

*1) Baxenden 社 プロックインジアンート NCO 当量: 557 固形分 55wt%, 溶剤: ブロレングニール・テルエーテル・アセチレート

[0216] (実施例 1 ~ 10 および比較例 1 ~ 3)

硬化性組成物 F 1 ～ F 1 0、硬化性組成物 G 1 ～ G 3 を用いて、以下に説明する方法により、可撓性、断線抑制性、反り性の評価および長期電気絶縁信頼性の評価を行った。その結果を表 4 に記す。

[0217] <可撓性の評価>

フレキシブル銅張り積層板（住友金属鉱山株式会社製，グレード名：エスパーフレックス，銅厚：8 μ m、ポリイミド厚：38 μ m）の銅上に、幅 75 mm、長さ 110 mm の大きさ、硬化後の塗膜の厚み 15 μ m になるように硬化性組成物 F 1 を、スクリーン印刷により塗布し、10 分間室温で保持し、120℃の熱風循環式乾燥機に60分間入れることにより硬化させた。作製した試験片の裏打ちの保護PETフィルムを剥離し、幅10mmの短冊状にカッターナイフで切り出した後、塗膜面が外側になる様に約180度折り曲げ、圧縮機を用いて0.5±0.2 MPaで3秒間圧縮した。屈曲部を曲げた状態で30倍の顕微鏡で観察し、クラックの発生の有無を確認した。結果を表4に記す。

また、硬化性組成物 F 2 ～ F 1 0、硬化性組成物 G 1 ～ G 3 を用いて、同様の評価を行った。それらの結果もあわせて表 4 に記す。

[0218] <配線板の配線の断線抑制性の評価（MIT試験）>

フレキシブル銅張り積層板（住友金属鉱山株式会社製，グレード名：エスパーフレックスUS，銅厚：8 μ m、ポリイミド厚：38 μ m）をエッチングして製造した、JPCA-E T 0 1 に記載の微細くし形パターン形状の基板（銅配線幅／銅配線間幅＝15 μ m／15 μ m）に錫メッキ処理を施したフレキシブル配線板に、硬化性組成物 F 1 を、スクリーン印刷法により、塗膜のポリイミド面からの厚みが10 μ mの厚さ（乾燥後）になるように塗布した。得られた塗膜形成配線板を、80℃の熱風循環式乾燥機に30分間入れ、その後、120℃の熱風循環式乾燥機に120分間入れることにより前記塗膜を硬化させた。

この試験片を用いて、JIS C-5016に記載のやり方で下記の試験条件で実施した。

[0219] (試験条件)

試験機：テスター産業株式会社製 M I T テスター B E 2 0 2

折り曲げ速度：10回／分

荷重：200g

折り曲げ角度：±90°

つかみ具先端部の半径：0.5mm

上記試験条件で10回ずつ折り曲げ回数を増やしていき、目視にて配線のクラックの有無を観察し、クラックが発生したときの折り曲げ回数を記録した。結果を表4に記す。

また、硬化性組成物F2～F10、硬化性組成物G1～G3を用いて、同様の評価を行った。それらの結果についてもあわせて表4に記す。

[0220] <反り性の評価>

硬化性組成物F1を、#180メッシュポリエステル版で、基板にスクリーン印刷により塗布し、該基板を80℃の熱風循環式乾燥機に30分間入れた。その後、前記基板を120℃の熱風循環式乾燥機に60分間入れることにより、塗布した硬化性組成物F1を硬化させた。前記基板としては、25μm厚ポリイミドフィルム〔カプトン（登録商標）100EN、東レ・デュポン株式会社製〕を用いた。

[0221] 硬化した塗膜を、基盤ごと、直径50mmφにサークルカッターでカットした。円形にカットされたものは中心付近が凸状または凹状に反る形の変形を呈する。サークルカッターでカットされた、基板上に硬化膜が形成されたものを、1時間後に下に凸の状態、すなわち基板上に硬化膜が形成されたものの中心付近が水平面に接するようにして静置し、水平面からの反りの高さの最大、最小値を測定し、その平均値を求めた。符号は反りの方向を表し、下に凸の状態に静置した際、銅基板またはポリイミドフィルムに対し硬化膜が上側になる場合を「+」、硬化膜が下側になる場合を「-」とした。そして、反りが+3.0mm未満であれば合格とした。

[0222] 結果を表4に記す。

また、硬化性組成物 F 2 ～ F 1 0、硬化性組成物 G 1 ～ G 3 を用いて、同様の評価を行った。それらの結果もあわせて表 4 に記す。

[0223] <長期電気絶縁信頼性の評価>

フレキシブル銅張り積層板（住友金属鉱山株式会社製，グレード名：エスパーフレックスUS，銅厚：8 μm ，ポリイミド厚：38 μm ）をエッチングして製造した、JPCA-E T O 1 に記載の微細くし形パターン形状の基板（銅配線幅／銅配線間幅＝15 μm ／15 μm ）に錫メッキ処理を施したフレキシブル配線板に、硬化性組成物 F 1 を、スクリーン印刷法により、ポリイミド面からの厚みが15 μm の厚さ（乾燥後）になるように塗布した。前記フレキシブル配線板を80℃の熱風循環式乾燥機に30分間入れ、その後、120℃の熱風循環式乾燥機に120分間入れることにより、塗布した硬化性組成物 F 1 を硬化させた。

[0224] この試験片を用いて、バイアス電圧60Vを印加し、温度120℃、湿度85%RHの条件での温湿度定常試験を、MIGRATION TESTER MODEL MIG-8600（IMV社製）を用いて行った。前記温湿度定常試験のスタート初期およびスタートしてから100時間後、250時間後、400時間後の前記微細くし型パターン形状の基板の抵抗値を表4に記す。

[0225] また、硬化性組成物 F 2 ～ F 1 0、硬化性組成物 G 1 ～ G 3 を用いて、同様の評価を行った。それらの結果についてもあわせて表4に記す。

[0226]

[表4]

表4		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3
使用した硬化性組成物	可溶性の評価		硬化物F1 組成物F1	硬化物F2 組成物F2	硬化物F3 組成物F3	硬化物F4 組成物F4	硬化物F5 組成物F5	硬化物F6 組成物F6	硬化物F7 組成物F7	硬化物F8 組成物F8	硬化物F9 組成物F9	硬化物F10 組成物F10	硬化物G1 組成物G1	硬化物G2 組成物G2	硬化物G3 組成物G3
		硬化物の配厚 μm	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
			クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し	クラックの発生無し
配線板の配線の断線抑制性の評価結果 (MIT試験)			230	220	220	210	210	200	200	200	180	130	160	150	150
反り性の評価			合格 (+2.4mm)	合格 (+2.7mm)	合格 (+2.2mm)	合格 (+2.5mm)	合格 (+2.8mm)	合格 (+2.2mm)	合格 (+2.4mm)	合格 (+2.4mm)	合格 (+2.8mm)	合格 (+2.8mm)	合格 (+2.7mm)	合格 (+2.5mm)	合格 (+2.5mm)
長期絶縁性の評価	スタート初期		5×10 ⁸	4×10 ⁸	3×10 ⁸	4×10 ⁸	3×10 ⁸	4×10 ⁸	3×10 ⁸	3×10 ⁸	5×10 ⁸	5×10 ⁸	4×10 ⁸	4×10 ⁸	4×10 ⁸
	スタートしてから100時間後		4×10 ⁸	3×10 ⁸	2×10 ⁸	3×10 ⁸	2×10 ⁸	3×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸	4×10 ⁸	4×10 ⁸	3×10 ⁸	3×10 ⁸	3×10 ⁸
	スタートしてから250時間後		3×10 ⁸	2×10 ⁸	1×10 ⁸	2×10 ⁸	1×10 ⁸	2×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸
	スタートしてから400時間後		2×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ⁸

表 4 の結果より、本発明の硬化性組成物は、可撓性、断線抑制性および長期電気絶縁信頼性に優れており、該硬化物はフレキシブル配線板用の絶縁保護膜として有用である。

産業上の利用可能性

[0227] 本発明の硬化性組成物は、フレキシブル配線板の絶縁保護に好適に利用することができる。

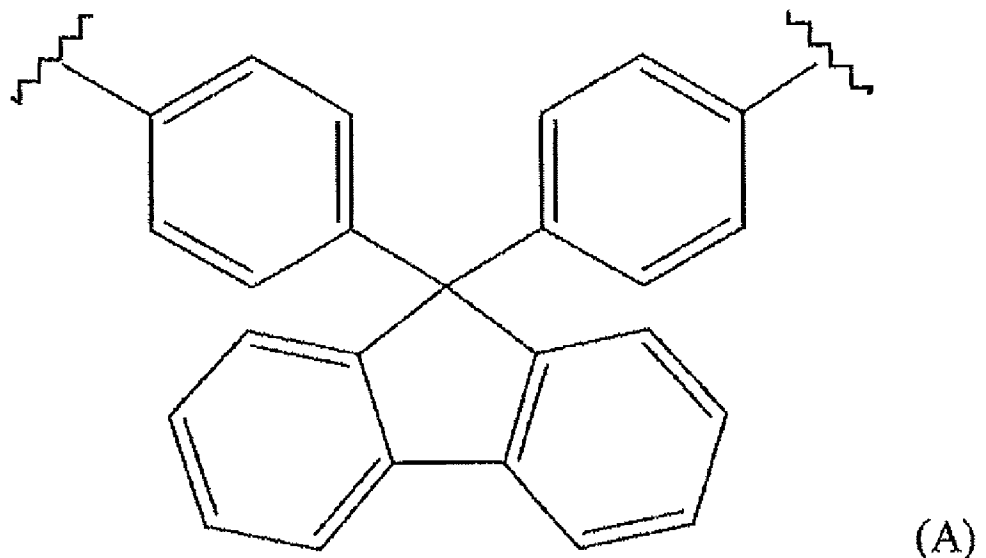
請求の範囲

[請求項1] (成分A) 下記式 (A) で表される構造単位を少なくとも1つ有し、かつイミド結合およびアミド結合の少なくとも1方の結合を有し、かつ硬化剤と反応する官能基を有する化合物、

(成分B) 硬化剤、および

(成分C) 有機溶媒を含有することを特徴とする硬化性組成物。

[化1]



(波線は、該構造の末端で、他の構造との結合部位を示す。)

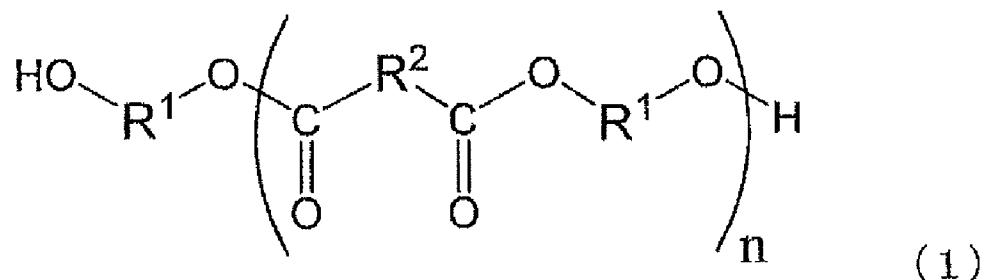
[請求項2] 前記硬化剤と反応する官能基が、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、イソシアナト基、アミド基、アミノ基の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項3] (成分A) が、芳香環濃度が1.0～6.0 mmol/gである請求項1または2に記載の硬化性組成物。

[請求項4] (成分A) が、(原料a) 酸無水物基を有する3価及び／又は4価のポリカルボン酸誘導体、(原料b) 下記一般式(1)、一般式(2)の少なくとも1方で表されるポリオール、(原料c) ポリイソシアネート、および(原料d) 下記式(A2) 及び／又は(A3) を原料に用いて反応させて得られる化合物を含有することを特徴とする請求

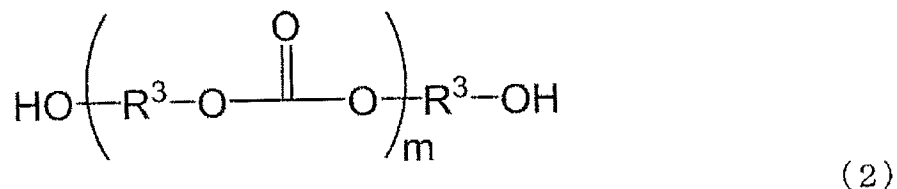
項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

[化2]



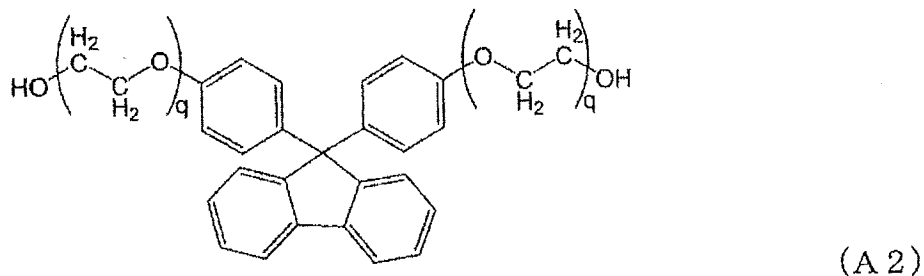
(式 (1) 中、 $(n+1)$ 個の R^1 はそれぞれ独立に炭素数 3 ～ 36 のジオールから誘導される有機残基を表し、 n 個の R^2 は、それぞれ独立に芳香族系有機残基、芳香族系有機残基にさらに置換基を有する有機残基、炭素数 3 ～ 36 のジカルボン酸から誘導される有機残基から選ばれる少なくとも 1 つを表し、 n は、独立に 1 ～ 60 の整数を表す。)

[化3]



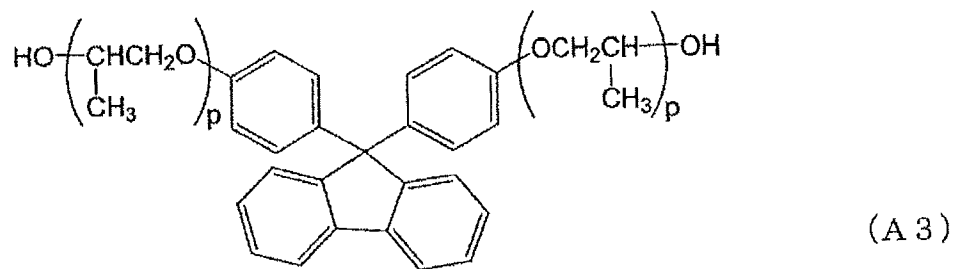
(式 (2) 中、 $(m+1)$ 個の R^3 はそれぞれ独立に炭素数 3 ～ 36 のジオールから誘導される有機残基を表す。 m は、独立に 1 ～ 60 の整数を表す。)

[化4]



(式 (A 2) 中、 q はそれぞれ独立に 1 ～ 10 の整数を表す。)

[化5]



(式 (A 3) 中、 p はそれぞれ独立に 1 ～ 10 の整数を表す。)

- [請求項5] (成分 A) が、前記式 (A) で示される構造単位を有し、かつイミド結合およびアミド結合の少なくとも 1 方の結合を有し、さらにウレタン結合を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] (成分 A) の酸価が 10 ～ 50 mg KOH / g であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] (成分 B) が、1 分子あたり 2 個以上のエポキシ基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。
- [請求項8] (成分 C) が、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、及び芳香族炭化水素系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。
- [請求項9] さらに、(成分 D) 無機微粒子および有機微粒子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の微粒子を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。
- [請求項10] 成分 (A) と成分 (B) の合計量を 100 質量部としたとき、成分 (B) を 1 ～ 55 質量部含むことを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。
- [請求項11] 成分 (A)、成分 (B)、成分 (C)、および成分 (D) の合計量 (成分 (D) を含まない場合は、成分 (A)、成分 (B)、および成分 (C) の合計量) が 100 質量部以上 500 質量部以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

分（C）の合計量）を100質量部としたとき、成分（C）を25～75質量部含むことを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性組成物の硬化物を含む硬化膜。

[請求項13] 請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性組成物をフレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部又は全部に塗布し硬化することによって得られるフレキシブル配線板用オーバーコート膜。

[請求項14] フレキシブル基板上に配線が形成されてなるフレキシブル配線板の、配線が形成されている表面の一部又は全部が、請求項13に記載のオーバーコート膜によって被覆されていることを特徴とするフレキシブル配線板。

[請求項15] 配線が、錫メッキ銅配線であることを特徴とする請求項14に記載のフレキシブル配線板。

[請求項16] 下記（工程1）および（工程3）と必要に応じて（工程2）とを含むことを特徴とする、オーバーコート膜によって被覆されたフレキシブル配線板の製造方法；

（工程1）

請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性組成物を、フレキシブル配線板の配線パターン部の少なくとも一部に印刷することで該パターン上に印刷膜を形成する工程

（工程2）

工程1で得られた印刷膜を40～100℃の雰囲気下におくことで印刷膜中の溶媒の一部または全量を蒸発させる工程

（工程3）

工程1で得られた印刷膜または工程2で得られた印刷膜を、100～170℃で加熱することによって、硬化させ、オーバーコート膜を

形成する工程。

[請求項17] 請求項 1 2 に記載の硬化膜を有する電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/014630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/02(2006.01)i, C08G18/83(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/06(2006.01)i, C09D201/06(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/02, C08G18/83, C08G59/40, C08G73/10, C09D7/12, C09D175/06, C09D201/06, H05K3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2001-131242 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 15 May 2001 (15.05.2001), claims; paragraphs [0001], [0009] to [0015], [0048] to [0055]; examples (Family: none)	1-17
X	JP 2014-189746 A (DIC Corp.), 06 October 2014 (06.10.2014), claims; paragraphs [0064] to [0067]; examples & KR 10-2014-0118788 A & TW 201443152 A	1-3, 5-12
P, X	JP 2017-036429 A (Toyobo Co., Ltd.), 16 February 2017 (16.02.2017), claims; examples (Family: none)	1-3, 5-12

☐ 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
26 April 2017 (26.04.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/02(2006.01)i, C08G18/83(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i,
C09D7/12(2006.01)i, C09D175/06(2006.01)i, C09D201/06(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/02, C08G18/83, C08G59/40, C08G73/10, C09D7/12, C09D175/06, C09D201/06, H05K3/28

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAlus/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	JP 2001-131242 A (日本化薬株式会社) 2001.05.15, 特許請求の範囲、[0001]、[0009]-[0015]、[0048]-[0055]、実施例 (ファミリーなし)	1-17
X	JP 2014-189746 A (D I C株式会社) 2014.10.06, 特許請求の範囲、[0064]-[0067]、実施例 & KR 10-2014-0118788 A & TW 201443152 A	1-3, 5-12

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安田 周史

4 J

3445

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2017-036429 A (東洋紡株式会社) 2017. 02. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-12