

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月13日(13.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/009842 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 31/26* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025326
- (22) 国際出願日: 2021年7月5日(05.07.2021)
- (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 2020-117363 2020年7月7日(07.07.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社巴川製紙所(TOMOEGAWA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048335 東京都中央区京橋二丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森内 英輝 (MORIUCHI, Hideki); 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 佐野 隆之(SANO, Takayuki); 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 神野 友希(JINNO, Yuki); 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 温 (ITO, Atsushi); 〒1040045 東京都中央区築地4-1-1 東劇ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CATALYST PARTICLES

(54) 発明の名称: 触媒粒子

(57) Abstract: The present invention provides catalyst particles, the reaction of which is easily controlled. Catalyst particles which contain porous particles and a catalyst liquid that is held in pores of the porous particles.

(57) 要約: 反応の制御が容易である触媒粒子を提供すること。多孔質粒子と、前記多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含む、触媒粒子。



WO 2022/009842 A1

明 細 書

発明の名称：触媒粒子

技術分野

[0001] 本発明は、触媒粒子に関する。

背景技術

[0002] 近年、省資源・省エネの観点で、金型中で硬化反応と賦形を同時に行う成形方式として反応射出成型方式（RIM方式）により作製された大型成型物が普及しつつある。反応射出成型では、硬化性樹脂の反応熱により、大型成型物全体で、硬化反応が連鎖的に発生して成形される。

[0003] 成形物の形状として、面積や体積が大きい部分では絶対量として反応する樹脂や触媒が多量に存在するため、発生する熱量も大きく、連鎖反応が速やかに進むことが可能であり、良好な硬化性を示す。一方、面積や体積が小さい部分では、反応する樹脂や触媒が多量に存在できないため、十分な熱量が得られず、硬化性が低くなる。その結果、面積や体積が大きい部分と小さい部分とで硬化反応にムラができる。このような成形不良を低減させるため、硬化反応の制御が重要となる。反応を制御する方法として、潜在性触媒を用いることが考えられている。

[0004] 潜在性触媒としては、例えば、特許文献1等には、熱硬化型樹脂の硬化触媒が提案されている。即ち、本来低温での硬化に使用される低温硬化触媒を樹脂であるマイクロカプセルに内包させることで、マイクロカプセルの融解温度まで低温硬化触媒と硬化性樹脂とを隔離しておく。マイクロカプセルの融解温度に達したのち触媒を作用させ、硬化性樹脂を速やかに硬化させることができる。このように、潜在性触媒を用いることで、反応を制御することが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平06-211969号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一般に低温で使用される速反応性（速硬化性）の触媒は、硬化性樹脂に混合して用いる場合に、保存性が良くない。換言すれば、速反応性の触媒は、いわゆるポットライフが短い。その為、作業者はその都度組成物を調製しなければならないため作業性が悪い。また、余った組成物は、保存しておくことができないため廃棄しなければならない、資源の節約、環境問題の点からも好ましくなかった。一方、ポットライフが長い硬化触媒は、高温に加熱しても反応性が低く、硬化性が低くなってしまふ。このように、硬化触媒において、ポットライフと作業性や保存性等とはトレードオフの問題があった。また、保管時に空気中の水分などにより、触媒の活性が失われる場合もあった。

[0007] また、例えばジシクロペンタジエンを主原料とする成形用樹脂の成形方法としては、A液（ジシクロペンタジエン+触媒）とB液（ジシクロペンタジエン+触媒活性化剤）とを使用する方法が知られている。具体的には、A液とB液とを成形型に流し込むと、2液が混合され、A液中の触媒とB液中の触媒活性化剤とが反応し、重合触媒としての機能が発現し、重合が開始され、成形品を得ることができる。しかしながら、ジシクロペンタジエンの重合は、2液が混合されると、極めて速い速度で重合が進行する。従って、大型の成形品を得るためには、高速重合を開始したジシクロペンタジエンを速やかに成形型内の隅々まで導入するための設備が必要であった。

[0008] また、例えば付加型シリコーンを主原料とする成形用樹脂を成形する方法としては、シリコーン主剤に白金触媒を添加することで重合反応を開始させ、成形品を得る方法が知られている。しかしながら、主剤であるシリコーンは粘度が高く、かつ、白金触媒を用いた重合は速やかに進行する。そのため、大型の成形品を得るためには、高速重合を開始したシリコーンを速やかに成形型内の隅々まで導入するための設備が必要であった。

[0009] 本発明は、前記従来技術の有する問題点を解決したものであって、その目

的は、反応の制御が容易である触媒粒子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、触媒を含む特定の触媒粒子とすることで、上記課題を解決可能なことを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は下記の通りである。

[0011] 本発明（１）は、多孔質粒子と、前記多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含む、触媒粒子である。

本発明（２）は、前記発明（１）に記載の触媒粒子が樹脂で覆われている、触媒粒子である。

本発明（３）は、樹脂マイクロカプセルを外殻とする触媒粒子であって、前記樹脂マイクロカプセルは、触媒又は触媒液を内包する、触媒粒子である。

本発明（４）は、樹脂粒子（Ａ）と、樹脂粒子（Ａ）に内包される触媒と、を含む触媒粒子である。

本発明（５）は、前記発明（１）～（４）いずれかの触媒粒子の表面の一部又は全部が、無機粒子で覆われている、触媒粒子である。

本発明（６）は、前記発明（２）～（５）のいずれかの触媒粒子の表面の一部又は全部が、さらに樹脂（Ｂ）で覆われている、触媒粒子である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、反応の制御が容易である触媒粒子を提供可能である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図１は反応性評価に用いた注型加工用容器の正面図、側面図、断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 触媒粒子は、一般に、例えば常温、室内光の通常的环境条件で活性を示さず、直接的に又は間接的に、加熱、光照射といった外部刺激により活性を示す物質であるが、これには限定されない。本発明の触媒粒子は、例えば、触

媒粒子を構成する要素が経時的に変化することで、触媒としての活性を示すような場合も含む。本発明の触媒粒子は、例えば、樹脂マイクロカプセル（マイクロカプセルと略す場合がある）に内包された触媒と溶媒とからなる触媒粒子である場合において、触媒が溶解した溶媒が樹脂マイクロカプセルを浸透して外部に達する際に、溶媒に溶解している触媒と反応物とが接触することで反応が開始されるようなものも含む。

[0015] ここで、「直接的に」とは、外部刺激が直接触媒を活性化する場合を示す。また、「間接的に」とは、外部刺激により、触媒以外の構成要素（樹脂マイクロカプセルや樹脂、あるいは溶媒など）に変化が起こり、その結果触媒が活性化することを意味する。例えば、熱や光により樹脂マイクロカプセルが融解し、触媒が反応物と接触することで反応が開始されるものを意味する。

[0016] 本発明において、樹脂マイクロカプセルとは、微小な粒子または液滴を覆ったもののことで、微小なカプセルに加工したもののことである。

[0017] 本発明において、触媒粒子、多孔質粒子、樹脂マイクロカプセル、樹脂粒子、無機粒子等の平均粒径（体積平均粒径）の測定方法は、レーザー回折法を用いた装置により測定することができる。

[0018] <<第1実施形態>>

第1実施形態に係る触媒粒子は、多孔質粒子と、前記多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含む触媒粒子である。

[0019] <多孔質粒子>

多孔質粒子は、粒子表面に多数の孔を有する粒子である。

[0020] 多孔質粒子の材質は特に限定されず、無機系多孔質粒子であっても有機系多孔質粒子であってもよい。

無機系多孔質粒子としては、非晶質シリカ、無水シリカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、ゼオライト、ケ

イ藻土、カオリン、タルク、ベントナイト等が挙げられる。

有機系多孔質粒子としては、ポリエチレン樹脂粉末、アクリル樹脂粉末、スチレン-アクリル樹脂粉末、ポリアミド樹脂粉末、尿素樹脂粉末、イオン交換樹脂粉末等が挙げられる。多孔質粒子は、アエロゲル状の形態、中空状の形態等であってもよい。

これらは、単独で、又は、複数を組み合わせて用いることができる。

多孔質粒子としては、シリカ系粒子であることが好ましい。

[0021] 多孔質粒子の形状は、触媒粒子の用途に応じて適宜変更可能であり特に限定されないが、不定形、球状、多面体状、繊維状、板状、扁平状等が挙げられる。多孔質粒子を球状とすることで、後述する触媒粒子の被覆等が実施しやすくなる。

[0022] 多孔質粒子の粒子径（体積平均粒子径）は、特に限定されないが、好ましくは1 mm以下であり、より好ましくは500 μm以下であり、さらに好ましくは100 μm以下であり、最も好ましくは50 μm以下である。粒子径を小さくすることで、反応に寄与する比表面積を大きくすることができる。

[0023] 多孔質粒子の細孔容積は、触媒粒子の用途等に応じて適宜変更可能であり、特に限定されないが、好ましくは10 mL/100 g以上、より好ましくは30 mL/100 g以上、さらに好ましくは70 mL/100 g以上、最も好ましくは100 mL/100 g以上である。

このような細孔容積は、BET法（クリプトンガス）に準じて測定することができる。本発明では、マイクロメリティックス社製3 Flexを使用し、前処理装置としてマイクロメリティックス社製：Smart Vac Prepを使用する。測定は、試料1 gを分析用セルに採取し、前記前処理装置で200℃で6時間減圧脱気処理し、クリプトンガス吸着法で比表面積を分析する。

[0024] 多孔質粒子の比表面積は、触媒粒子の用途等に応じて適宜変更可能であり特に限定されない。

反応を促進する場合の多孔質粒子の比表面積は、好ましくは200 m²/g

以上、より好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。この場合の多孔質粒子の比表面積の上限は、例えば、 $2,500\text{ m}^2/\text{g}$ である。反応を促進させる上で、比表面積が前記範囲にあると、反応場となる面積が増える為、加熱反応までの時間が短くなる。

反応を遅延させる場合の多孔質粒子の比表面積は、好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。この場合の多孔質粒子の比表面積の上限は、例えば、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ である。多孔質粒子の比表面積をかかるとして、適度な外殻を形成でき、触媒含浸後の流動性や液中分散性を高めることができる。

このような比表面積は、BET法（クリプトンガス）に準じて測定することができる。

[0025] なお、多孔質粒子が有する孔は、特に限定されず、窪み（直径の10～80%の深さのものを示す。）や貫通孔も含む。多孔質粒子が有する孔は、多孔質粒子自体の径によっても異なるが、例えば、径が $2\text{ nm}\sim 1\text{ mm}$ 程度の細孔であることが好ましい。

[0026] <触媒液>

触媒液とは、触媒が、溶媒に溶解する乃至は分散媒に分散することで得られる組成物である。換言すれば、触媒と、溶媒乃至は分散媒と、を含む組成物（触媒溶液乃至は触媒分散液）を触媒液と表現する。触媒液は、触媒の溶媒と、触媒の分散媒と、を同時に含むものであってもよい。本明細書において単に触媒と表現した場合、触媒液以外の、固体状（例えば、粉末状）の触媒を示す場合がある。

[0027] 触媒は、特に限定されず、触媒粒子の用途に応じて選択することができる。例えば、触媒として、熱硬化触媒、光硬化触媒、ウレタン化触媒、開環メタセシス重合触媒などを挙げることができる。これらは、単独で、又は、複数を組み合わせて用いることができる。

[0028] 溶媒又は分散媒は、特に限定されず、触媒粒子の用途、触媒の溶媒に対す

る溶解度、触媒の分散媒に対する分散度、他の構成成分（多孔質粒子や、後述する樹脂マイクロカプセルの外壳等）の材質等に応じて、選択することができる。例えば、水、メタノール、エタノール等の親水性の高い溶媒を使用してもよい。これらは、単独で、又は、複数を組み合わせて用いることができる。

[0029] 触媒液において、触媒と、溶媒又は分散媒と、の含有比率は、特に限定されないが、例えば、触媒：溶媒又は分散媒は、1：10000～1：1000とすることができ、1：100～1：10が好ましい。触媒と、溶媒又は分散媒と、の含有比率が、かかる範囲にある場合には、硬化反応が開始された後に速やかに硬化が完了するという効果を得ることができる。

[0030] 触媒液は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、その他の成分（例えば、着色材（カーボン、顔料）、UV吸収材、難燃材、酸化防止剤等）を含んでいてもよい。

[0031] <触媒粒子の製造方法>

触媒粒子の製造方法は特に限定されない。例えば、攪拌容器に多孔質粒子および触媒液を投入し、ペイントシェーカー等で攪拌することで、多孔質粒子の細孔中に触媒溶液または触媒分散液を染み込ませることで触媒粒子を製造することができる。なお、あらかじめ調製した触媒液を攪拌容器に投入することで、多孔質粒子に含まれる触媒液を均質なものとすることができるが、触媒と、溶媒／分散媒とを、別々に攪拌容器に投入してもよい。

[0032] また、多孔質粒子の表面、乃至は、触媒粒子（触媒液を含む多孔質粒子）の表面を、熱風や溶射（プラズマ）等で溶融乃至は軟化させ、変形させてもよい。この場合、多孔質粒子の内部空間（つまり、多孔質粒子が保持可能な触媒液の量）を変えることなく多孔質粒子表面の細孔の開口径を調整し、多孔質粒子から滲出される触媒液の量を調整することもできる。別の表現によれば、触媒粒子は、細孔を有する多孔質粒子と触媒液とを含む触媒粒子であって、細孔内に触媒液が充填された状態の多孔質粒子の表面を、多孔質粒子の溶融温度乃至は軟化温度以上に加熱して得られた触媒粒子であることが好

ましい。

[0033] 構成成分が樹脂である多孔質粒子の表面を溶融乃至は軟化することで得られる、多孔質粒子の内部空間が維持されたまま当該多孔質粒子の孔の表面が覆われた（孔が塞がれた）構造は、多孔質粒子の表面が樹脂で被覆されている構造であると判断される。多孔質粒子の表面を樹脂で被覆する構造については、後述する。

[0034] <触媒粒子の用途>

触媒粒子は、触媒として利用可能なあらゆる用途にて使用することができる。例えば、樹脂成形（注型、RIM成型、フィルム成形）等に用いることができる。また、触媒粒子は、多孔質粒子を構成する各孔における、触媒液や粒子自体の比重を変更することや、触媒液と空隙との比率（触媒液の充填率）を変更することで、触媒粒子自体の比重を制御することができる。そのため、触媒を含む系において、容器の比較的下方から反応を開始させたい場合は沈降しやすい（比重の重い）粒子を使用すること、容器の比較的上方から反応を開始させたい場合は、浮きやすい（比重の軽い）粒子を使用すること、及び、その両方を併用すること等によって、容器の高さ方向における反応箇所を制御することが可能である。

[0035] <<第ⅠⅠ実施形態>>

第Ⅰ実施形態においては、細孔を有する多孔質粒子と、前記多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を必須的に含む触媒粒子（以下、第Ⅰ触媒粒子と表現する。）について説明した。

次に、第ⅠⅠ実施形態として、多孔質粒子を必須としない、種々の触媒粒子について説明する。

[0036] 触媒、溶媒、分散媒等については、第Ⅰ実施形態にて説明した通りであるので、説明を省略する場合がある。

[0037] 第ⅠⅠ実施形態に係る触媒粒子としては、触媒粒子本体部と、触媒粒子本体部の少なくとも一部を覆う被覆部と、を含む形態が示されているが、この触媒粒子本体部と、被覆部によって被覆された後の触媒粒子全体（触媒粒子

本体部と被覆部との合計) とを特に区別せず、共に「触媒粒子」と表現している。

[0038] 第 I 実施形態に係る触媒粒子は、第 I 実施形態に係る触媒粒子と同様に、より確実に反応を制御することができる触媒粒子に関する。第 I 実施形態に係る触媒粒子は、特に、高い熱潜在性を有し、熱潜在性触媒における反応温度等の意図された反応開始トリガーによって反応を開始できるように構成されたものである。即ち、第 I 実施形態に係る触媒粒子が熱潜在性触媒の場合には、硬化温度（例えば、マイクロカプセルの融解温度等）に達するまで、温度以外の因子によって反応が開始せず、温度を硬化温度に制御するのみで反応が開始される、高い信頼性を有する触媒粒子とすることができる。

[0039] 第 I 実施形態に係る触媒粒子は、以下のように表現することができる。

発明 (i) は、

樹脂マイクロカプセルを外殻とする触媒粒子であって、

前記樹脂マイクロカプセルは、触媒と、溶媒又は分散媒と、を内包することを特徴とする、触媒粒子である。

発明 (i i) は、

前記樹脂マイクロカプセルの表面の一部又は全部が、さらに無機粒子で覆われていることを特徴とする、前記発明 (i) の触媒粒子である。

発明 (i i i) は、

樹脂粒子 (A) と、前記樹脂粒子 (A) に内包される触媒と、を含む触媒粒子であって、前記触媒粒子の表面の一部又は全部が、無機粒子で覆われていることを特徴とする、触媒粒子である。

発明 (i v) は、

樹脂マイクロカプセルを有する触媒粒子であって、

前記樹脂マイクロカプセルは、触媒を内包しており、

前記樹脂マイクロカプセルの表面の一部又は全部が、無機粒子で覆われていることを特徴とする、触媒粒子である。

発明 (v) は、

前記発明 (i) ~ (iv) のいずれかの触媒粒子の表面の一部又は全部が、さらに樹脂 (B) で覆われていることを特徴とする、触媒粒子触媒粒子である。

発明 (vi) は、

樹脂粒子と、前記樹脂粒子 (A) に内包される触媒と、を含む触媒粒子であって、

前記触媒粒子の表面の一部又は全部が、樹脂 (B) で覆われていることを特徴とする、触媒粒子である。

発明 (vii) は、

樹脂マイクロカプセルを外殻とする触媒粒子であって、

前記樹脂マイクロカプセルは、触媒を内包しており、

前記樹脂マイクロカプセルの表面の一部又は全部が、樹脂 (B) で覆われていることを特徴とする、触媒粒子である。

[0040] さらに、上述した発明に係る概念を、第 I 実施形態に係る触媒粒子に適用することも可能である。

つまり、本発明は以下の形態も含む。

発明 (A) は、第 I 触媒粒子が樹脂で覆われていることを特徴とする、触媒粒子である。

発明 (B) は、第 I 触媒粒子または発明 (A) の触媒粒子の表面の一部又は全部が、無機粒子で覆われている、触媒粒子である。

発明 (C) は、第 I 触媒粒子、発明 (A) の触媒粒子または、発明 (B) の触媒粒子の表面の一部又は全部が、さらに樹脂 (B) で覆われている、触媒粒子である。

[0041] 以下、第 II 実施形態に含まれる種々の触媒粒子の態様について詳述する。

[0042] <第 1 の実施の態様>

第 1 の実施の態様の触媒粒子は、樹脂マイクロカプセルを外殻とする触媒

粒子であり、樹脂マイクロカプセルは、触媒と、溶媒又は分散媒と、を内包することを特徴とする。つまり、第1の実施の態様の触媒粒子を、樹脂マイクロカプセルと、樹脂マイクロカプセルに内包された触媒液とを有する粒子と表現することもできる。

[0043] 樹脂マイクロカプセルの材質は、触媒と、溶媒又は分散媒とを内包するように形成することが可能であり、外部刺激等により触媒が活性化される性質を有する限りにおいて、特に限定されない。

外部刺激等によって触媒が活性化される性質とは、例えば、熱潜在性を有する触媒においては、樹脂マイクロカプセルが所定の温度に達した際に、樹脂マイクロカプセルが融解して、反応物と触媒が接触することが可能となる性質である。熱潜在性以外には、光潜在性等を挙げることが可能である。また、内包された溶媒や分散媒により、内部の触媒が樹脂マイクロカプセル外に浸透して、あるいは、樹脂マイクロカプセルが膨潤して、触媒が活性化する場合等も挙げることができる。

樹脂マイクロカプセルの材質としては、例えば、付加または縮合重合で作製される天然または合成有機ポリマー（炭素原子を含む）が挙げられる。一般に、ポリマーは、1種以上の重合性単量体をフリーラジカル、イオン、配位、または縮合重合して生成されるホモポリマーまたはランダムおよびブロックコポリマーである。例として、ポリオレフィン、スチレン系ポリマー、ポリエーテル、ポリ尿素、アクリル系ポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリサッカライド、ポリペプチド、ポリヌクレオチド等、ならびにそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、スチレン系ポリマー、ポリオレフィン、およびそれらの混合物である。特に好ましくは、ポリオレフィンである。ポリマーは、バルク、溶液、懸濁、または乳化重合によって生成できる。ポリマーは炭化水素類でもよく、または、ハロゲン、水酸基、アミン、ホスフィン、ホスフィンオキシド、アルシン、硫黄、硫黄酸化物、アルコキシ、シラン、シロキシ、カルボキシなどの官能基を含んでいてもよい。ポリウレ

ア樹脂、ポリスチレン樹脂、シクロペンタジエン樹脂、ノルボルネン樹脂、ナイロンおよびその誘導体等が挙げられる。これらの材質は、単独で、又は、複数を組み合わせて用いることができる。

[0044] 樹脂マイクロカプセルの形状は、特に限定されるものではないが、略球形や略楕円体とすることができる。

[0045] 樹脂マイクロカプセルの平均粒径は、特に限定されないが、10 nm～5 mmとすることができ、1 μm～100 μmが好ましい。樹脂マイクロカプセルの平均粒径がかかる範囲にある場合には、硬化速度を制御しやすい。

[0046] 樹脂マイクロカプセルの外殻（カプセル壁）の厚さは、1 nm～100 μmとすることができ、100 nm～50 μmが好ましい。樹脂マイクロカプセルの外殻（カプセル壁）の厚さがかかる範囲にある場合には、硬化速度を制御しやすい。

[0047] 本態様の触媒粒子の平均粒径は、特に限定されないが、10 nm～5 mmとすることができ、1 μm～100 μmが好ましい。触媒粒子の平均粒径がかかる範囲にある場合には、溶媒または分散媒に触媒粒子を均一分散しやすく、硬化反応のばらつきを抑えることができる。

[0048] 第1の実施の態様の触媒粒子の製造方法（主に、マイクロカプセル化方法）は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、触媒粒子の製造方法としては、物理学的な方法、物理化学的な方法、化学的な方法を挙げることができる。特に、医薬品等の分野で研究、報告されている様々な手法を用いることができる。例えば、高分子の溶液に金属触媒を溶解し、攪拌、冷却した後、金属触媒が分散導入された高分子の貧溶媒を添加し、膨潤した高分子を硬化させてマイクロカプセルとする方法（Microcapsules and Nanoparticles in Medicine and Pharmacy; CRC Press: Boca Raton, 1992）等を用いることができる。マイクロカプセル内に溶媒又は分散媒を残留させるには、乾燥工程を省くことで達成することができる。これらの製造方法は、触媒、溶媒又は分散媒、樹脂マイクロカプセル外殻

の材質の組合せ等により、任意に選択することができる。

- [0049] 物理学的な方法としては、液体をコア物質とする公知の方法を用いることができ、例えば、Centrifugal extrusion 法や振動ノズル法を挙げることができる。
- [0050] 物理化学的な方法としては、例えば、コアセルベーション法を用いることができる。
- [0051] 化学的な方法としては、例えば、界面重合法、In-situ重合法、懸濁重合法等を用いることができる。
- [0052] 第1の実施の形態の触媒粒子の具体的な製造方法の例について説明する。
触媒を攪拌容器に所定量計量（例えば、1質量部）し、溶媒又は分散媒を所定量（例えば、99質量部）加え、ペイントシェーカーで、30分攪拌し、触媒が均一に、溶解又は分散した、所定濃度（例えば、1質量%）の触媒溶解液又は触媒分散液A-1を調製する。
- [0053] 得られた触媒溶解液又は分散液を所定量（例えば、1質量部）計量し、攪拌容器に投入する。さらにイオン交換水を9質量部加え、ペイントシェーカーで30分間攪拌し、触媒溶解液又は触媒分散液が液滴状態で水中に懸濁する触媒懸濁液B-1を調製する。
- [0054] 得られた触媒懸濁液を100質量部計量し攪拌容器に投入し、外殻形成用の硬化性樹脂（例えば、ジシクロペンタジエン）を1質量部加え、ペイントシェーカーで30分間攪拌し、常温下で60分間静置し、触媒分散液を内包する懸濁粒子を得る。外殻形成用の硬化性樹脂を除く為、前記の懸濁粒子を含む全液を分液ロートに移し複数回水洗し、水に分散された懸濁粒子C-1を得る。
- [0055] 得られた懸濁粒子の水分散液から水をスポイトで除き、十分量の置換液（例えば、イソプロピルアルコール、以降IPAと略す場合がある）を加え、手でゆるやかに攪拌する。懸濁粒子の分散液から置換液をスポイトで除き、十分量（例えば、すべての懸濁粒子が浸漬可能な量）の置換液を加えて攪拌する。この洗浄作業を3回繰り返し、懸濁粒子を脱水し、置換液に分散した

触媒粒子C-1とする。

[0056] <第2の実施の態様>

第2の実施の態様の触媒粒子は、第1の実施の態様の樹脂マイクロカプセル若しくは第1触媒粒子の表面の一部又は全部が、さらに無機粒子で覆われている態様である。別の表現によれば、第2の実施の態様の触媒粒子は、第1の実施の態様の樹脂マイクロカプセル若しくは第1触媒粒子の表面の少なくとも一部に、無機粒子が付着している態様である。なお、一部の無機粒子が、触媒粒子の内部に包埋されていてもよい。

[0057] 無機粒子は、特に限定されないが、 MgO 、 $CaCO_3$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物を挙げることができる。これらの無機粒子は、単独で、又は、複数を組み合わせて用いることができる。これら無機粒子が、触媒粒子の表面の一部又は全部を覆うことで、樹脂マイクロカプセルの粒子径を均一にする効果を得ることができる。また、後述するように、無機粒子で覆われた触媒粒子の表面の一部又は全部を、さらに樹脂で覆う態様の場合には、無機粒子の存在により、樹脂との濡れ性を調整することができる。

[0058] 無機粒子の平均粒径は、特に限定されないが、例えば、 $1\text{ nm} \sim 100\ \mu\text{ m}$ であり、 $10\text{ nm} \sim 1\ \mu\text{ m}$ が好ましく、 $20 \sim 500\text{ nm}$ がより好ましい。無機粒子の平均粒径が、かかる範囲にある場合には、樹脂マイクロカプセルの粒子径を均一化させやすく、樹脂マイクロカプセルや触媒粒子の表面を覆い易い。

[0059] 触媒粒子の表面の一部又は全部を無機粒子で覆う方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。無機粒子で覆う方法としては、例えば、湿式懸濁、乾式混合等の方法を挙げることができる。

[0060] 触媒粒子の表面の一部又は全部を無機粒子で覆う場合、無機粒子の被覆率は特に限定されないが、例えば、触媒粒子の表面積の $10\% \sim 100\%$ とすることができるが、 $30\% \sim 100\%$ が好ましく、 $50\% \sim 100\%$ がより好ましい。第1の実施の態様の触媒粒子の表面の一部又は全部を、無機粒子で覆う場合の被覆率がかかる範囲にあることで、樹脂マイクロカプセルが安定化

しやすい。無機粒子の被覆率（無機粒子の付着量）は、触媒粒子の用途や反応性等を考慮して任意の範囲に変更可能である。

[0061] 触媒粒子の平均粒径は、特に限定されないが、20 nm～5 mmとすることができ、1 μ m～100 μ mが好ましい。触媒粒子の平均粒径がかかる範囲にある場合には、樹脂マイクロカプセルが安定化しやすく、硬化速度を制御しやすい。

[0062] 第2の実施の形態の触媒粒子の具体的な製造方法の例について説明する。
前記所定濃度（例えば、1質量%）の触媒溶解液又は触媒分散液A-1を所定量（例えば、1質量部）攪拌容器に投入し、純水を所定量（例えば、9重量部）、所定の粒子径（例えば、1次粒子径が約2 μ m）の無機粒子（例えば、MgO粒子）を所定量（例えば、0.1質量部）加え、ペイントシェーカーで30分間攪拌し、触媒分散液が液滴状態で水中に懸濁された触媒懸濁液B-2を得る。なお、必要に応じて、懸濁安定剤を添加してもよい。ここで、無機粒子と懸濁安定剤は同一の物でもよい。

[0063] 触媒懸濁液B-2を所定量（例えば、100質量部）攪拌容器に投入し、外殻形成用の硬化性樹脂（例えば、ジシクロペンタジエン）を、所定量（例えば、1質量部）加え、ペイントシェーカーで30分間攪拌し、常温下で60分間静置し、触媒分散液を内包する懸濁粒子を得る。外殻形成用の硬化性樹脂を除く為、前記の懸濁粒子を含む全液を分液ロートに移し複数回水洗し、水に分散された懸濁粒子C-2を得る。

[0064] 懸濁粒子の水分散液から水をスポイトで除き、十分量の置換液（例えば、IPA）を加え、手でゆるやかに攪拌した。懸濁粒子の分散液から置換液をスポイトで除き、十分量の置換液を加えて攪拌する洗浄作業を3回繰り返し、懸濁粒子を脱水し、置換液に分散された触媒粒子C-2とする。

[0065] ここで、第1実施形態に係る触媒粒子を無機粒子で被覆する方法としては、触媒液の粘性を利用して触媒粒子表面へ無機粒子を付着させる方法、静電的に触媒粒子へ無機粒子を付着させる方法、触媒粒子と無機粒子とを混合した後に熱風や溶射（プラズマ）等で触媒粒子の表面（好ましくは触媒粒子の

表面のみ)を溶融乃至は軟化させて触媒粒子へ無機粒子を付着させる方法等を適用することができる。触媒粒子を溶融乃至は軟化させる方法は、より具体的には、触媒粒子の溶融温度乃至は軟化温度以上であり、無機粒子の溶融温度未満の温度条件である加熱によって実施することが好ましい。

[0066] <第3の実施の態様>

第3の実施の態様の触媒粒子は、第1の実施の態様の触媒粒子、第2の実施の態様の触媒粒子、若しくは、第1触媒粒子の表面の一部又は全部が、さらに樹脂(B)で覆われている態様である。別の表現によれば、第3の実施の態様の触媒粒子は、第1の実施の態様の触媒粒子、第2の実施の態様の触媒粒子、または、第1触媒粒子の表面の少なくとも一部に、樹脂(B)が付着している態様である。

[0067] 樹脂(B)としては、外部刺激等により触媒が活性化される性質を有する限りにおいて、特に限定されない。

外部刺激等によって触媒が活性化される性質とは、例えば、熱潜在性を有する触媒においては、樹脂マイクロカプセルが所定の温度に達した際に、樹脂マイクロカプセルが融解して、反応物と触媒が接触することが可能となる性質である。熱潜在性以外には、光潜在性等を挙げることが可能である。また、内包された溶媒や分散液により、内部の触媒がマイクロカプセル外に浸透して、あるいは、マイクロカプセルが膨潤して、触媒が活性化する場合等も挙げることができる。

樹脂(B)としては、例えば、付加または縮合重合で作製される天然または合成有機ポリマー(炭素原子を含む)が挙げられる。一般に、ポリマーは、1種以上の重合性単量体をフリーラジカル、イオン、配位、または縮合重合して生成されるホモポリマーまたはランダムおよびブロックコポリマーである。例として、スチレン系ポリマー、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリ尿素、アクリル系ポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリサッカライド、ポリペプチド、ポリヌクレオチド等、ならびにそれらの混合物が挙げ

られる。好ましくは、スチレン系ポリマー、ポリオレフィン、およびそれらの混合物である。特に好ましくは、ポリスチレンである。ポリマーは、バルク、溶液、懸濁、または乳化重合によって生成できる。ポリマーは炭化水素類でもよく、または、ハロゲン、水酸基、アミン、ホスフィン、ホスフィンオキシド、アルシン、硫黄、硫黄酸化物、アルコキシ、シラン、シロキシ、カルボキシなどの官能基を含んでいてもよい。ポリウレア樹脂、ポリスチレン樹脂、シクロペンタジエン樹脂、ナイロン、ワックス等が挙げられる。これらの材質は、単独で、又は、複数を組み合わせて用いることができる。

[0068] なお、第1の実施の形態の触媒粒子及び第2の実施の形態の触媒粒子のいずれの触媒を用いた場合においても、マイクロカプセルの材質と、樹脂(B)の材質とは、同じものでも、異なるものでもよい。

[0069] 本態様における樹脂(B)の被覆方法は、公知の方法を用いることができ、特に限定されない。被覆方法としては、例えば、熱溶融した樹脂又はモノマー中に触媒を配合し、冷却による固化、熱硬化反応、光硬化反応、ウレタン化反応、開環メタセシス重合反応等により、触媒表面を樹脂(B)で被覆する方法を挙げることができる。また、樹脂(B)を溶媒に溶解させた樹脂組成物(乃至は樹脂(B)を分散媒に分散させた樹脂組成物)を準備し、当該樹脂組成物を触媒表面に塗布/スプレーする(乃至は、当該樹脂組成物中に触媒を浸漬する)ことで触媒表面に樹脂組成物を付着させ、次いで樹脂組成物を乾燥させることで、触媒表面を樹脂(B)で被覆することもできる。

樹脂(B)の被覆率(樹脂(B)の付着量)は、触媒粒子の用途や反応性等を考慮して任意の範囲に変更可能である。樹脂(B)の被覆率は、例えば、触媒粒子最表層の表面積に対して50%~100%とすることが好ましい。

[0070] 触媒粒子の表面を覆う樹脂(B)は、1種のみから構成されてもよいし、2種以上の樹脂から構成されてもよい。例えば、触媒粒子の表面を覆う樹脂(B1)層、及び、樹脂(B1)層を覆う樹脂(B2)層を有するような、複数の樹脂層によって触媒粒子を覆う構造も本態様に含まれる。

[0071] ここで、第1触媒粒子に関して、構成成分が樹脂である多孔質粒子の表面を溶融乃至は軟化することで形成される、多孔質粒子の内部空間が維持されたまま当該多孔質粒子の孔の表面が覆われた（孔が塞がれた）構造は、第1触媒粒子の表面の一部又は全部が樹脂で覆われている構造と見なされる。

この場合、多孔質粒子を構成する樹脂と、多孔質粒子の表面を覆う樹脂（多孔質粒子由来の樹脂）とは同じ材質となる。

更にこの場合、触媒粒子の表面に、別の樹脂（多孔質粒子の樹脂とは異種の樹脂）を付着させてもよい。

[0072] 多孔質粒子の孔が樹脂によって覆われているか否かは、粒子の断面をTEM等で観察することにより判断することができる。

またこの場合、多孔質粒子に対する樹脂の被覆率については、多孔質材料がもともと有していた孔の個数を基準として、樹脂によって塞がれた孔の割合をもって、被覆率とすることができる。

[0073] 本態様の触媒粒子の平均粒径は、特に限定されないが、100nm～5mmとすることができ、1μm～100μmが好ましい。触媒粒子の平均粒径が、かかる範囲にある場合には、硬化速度を制御しやすい。

[0074] 第3の実施の形態の触媒粒子の具体的な製造方法の例について説明する。

触媒粒子C-1、触媒粒子C-2、または第1触媒粒子の分散液から置換液をスポイトで除き、予め融点以上に加温して液状とした樹脂（B）（例えば、融点50℃のパラフィンワックスを70℃に加温して液状とする）を十分量（例えば、すべての触媒粒子C-1又はC-2が浸漬する量）加え、懸濁粒子（前記触媒粒子）の分散液を得る。前記分散液からワックスの付着した懸濁粒子を取り出し、所定の温度（パラフィンワックスを用いる場合は70℃）の温水中に投入し、緩やかに攪拌しながら、樹脂（B）が固化する温度まで徐々に自然冷却する。このようにして、懸濁粒子（前記触媒粒子）が樹脂（B）で包埋された触媒粒子Dを得ることができる。

[0075] <第4の実施の態様>

第4の実施の態様の触媒粒子は、樹脂粒子（A）と、前記樹脂粒子（A）

に内包される触媒と、を含む触媒粒子であって、前記触媒粒子の表面の一部又は全部が、無機粒子で覆われていることを特徴とする、触媒粒子である。別の表現によれば、第4の実施の態様の触媒粒子は、樹脂粒子（A）と、前記樹脂粒子（A）に内包される触媒と、を含む触媒粒子であって、前記触媒粒子の表面に無機粒子が付着している触媒粒子である。なお、一部の無機粒子が、触媒粒子の内部に包埋されていてもよい。

[0076] 樹脂粒子（A）としては、外部刺激等により触媒が活性化される性質を有する限りにおいて、特に限定されない。

外部刺激等によって触媒が活性化される性質とは、例えば、熱潜在性を有する触媒においては、樹脂粒子（A）が所定の温度に達した際に、樹脂粒子（A）が融解して、反応物と触媒が接触することが可能となる性質である。熱潜在性以外には、光潜在性等を挙げることが可能である。また、内包された溶媒や分散液により、内部の触媒が樹脂粒子（A）外に浸透して、あるいは、樹脂粒子（A）が膨潤して、触媒が活性化する場合等も挙げることができる。

樹脂粒子（A）としては、例えば、付加または縮合重合で作製される天然または合成有機ポリマー（炭素原子を含む）が挙げられる。一般に、ポリマーは、1種以上の重合性単量体をフリーラジカル、イオン、配位、または縮合重合して生成されるホモポリマーまたはランダムおよびブロックコポリマーである。例として、スチレン系ポリマー、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリ尿素、アクリル系ポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリサッカライド、ポリペプチド、ポリヌクレオチド等、ならびにそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、スチレン系ポリマー、ポリオレフィン、およびそれらの混合物である。特に好ましくは、ポリスチレンである。ポリマーは、バルク、溶液、懸濁、または乳化重合によって生成できる。ポリマーは炭化水素類でもよく、または、ハロゲン、水酸基、アミン、ホスフィン、ホスフィンオキシド、アルシン、硫黄、硫黄酸化物、アルコキシ、シラン、シロキ

シ、カルボキシなどの官能基を含んでいてもよい。ポリウレア樹脂、ポリスチレン樹脂、シクロペンタジエン樹脂、ナイロン、ワックス等が挙げられる。これらの材質は、単独で、又は、複数を組み合わせて用いることができる。

[0077] 触媒は、第1の実施の態様において述べた触媒と同様である。

[0078] 無機粒子は、第2の実施の態様において述べた無機粒子と同様である。

[0079] 樹脂粒子(A)に触媒を内包させる方法は、公知の方法を用いることができ、特に限定されない。触媒を内包させる方法としては、例えば、機械的な分散を利用する方法や、融点差を利用する方法等を挙げることができる。

[0080] 無機粒子の被覆方法は、第2の実施の態様において述べた方法と同様である。

[0081] 本実施の態様の触媒粒子において、触媒と樹脂粒子(A)との含有比率は、特に限定されないが、例えば、触媒：樹脂粒子(A)を、1：10～10：1とすることができ、3：10～5：10が好ましい。触媒と樹脂粒子(A)との含有比率が、かかる範囲にある場合には、硬化反応が開始された後に速やかに硬化が完了する。

[0082] 本態様の触媒粒子の平均粒径は、特に限定されないが、10nm～5mmとすることができ、1μm～100μmが好ましい。触媒粒子の平均粒径が、かかる範囲にある場合には、硬化反応を制御しやすい。

[0083] 第4の実施の態様の触媒粒子の具体的な製造方法の例について、説明する。なお、樹脂粒子(A)を構成する樹脂成分を樹脂(A)と表現する場合がある。

触媒を所定量(例えば、10重量部)計量し、樹脂(A)(例えば、パラフィンワックス)を粉碎分級して得た平均粒子径が1μmの樹脂(A)を所定量(例えば、50質量部)計量し、これらを乾式で混合する。この混合物を、所定の温度(樹脂(A)が液体となる温度、例えば、パラフィンワックスを用いる場合は約70℃)に加熱して、30分加温し、触媒の周りに樹脂(A)の粒子が付着した樹脂粒子包埋触媒を得る。樹脂粒子包埋触媒を粉碎し、所定の平均粒子径(例えば、30μm)の触媒粒子Eを得る。

[0084] 得られた触媒粒子Eを所定量（例えば、1質量部）攪拌容器に投入し、所定の平均粒子径（例えば、 $0.5\mu\text{m}$ ）の無機粒子（例えば、シリカ粒子）を所定量（例えば、100質量部）加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、所定の温度（樹脂（A）が液体となる温度、例えば、パラフィンワックスの場合は約 70°C ）で30分加温し、触媒粒子Eの表面に無機粒子が付着した樹脂粒子で包埋された触媒粒子Fを得ることができる。

[0085] <第5の実施の態様>

第5の実施の態様の触媒粒子は、第4の実施の態様の触媒粒子の表面の一部又は全部が、さらに樹脂（B）で覆われている態様である。別の表現によれば、第5の実施の態様の触媒粒子は、第4の実施の態様の触媒粒子の表面に樹脂（B）が付着している態様である。

[0086] 樹脂（B）は、第3の実施の態様において述べた樹脂（B）と同様である。

[0087] 本態様の触媒粒子の平均粒径は、特に限定されないが、 $100\text{nm}\sim 5\text{mm}$ とすることができ、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。触媒粒子の平均粒径が、かかる範囲にある場合には、硬化反応を制御しやすい。

[0088] なお、第4の実施の態様の触媒粒子に含まれる樹脂（A）の材質と、本実施の態様の樹脂（B）の材質とは、同じものでも、異なるものでもよい。

[0089] 第5の実施の形態の触媒粒子の製造方法の例について、説明する。

第4の実施の形態である触媒粒子Fを気流（例えば、乾燥空気流や窒素流）で充満した容器内に入れ、樹脂（B）が液状となる温度（例えば、樹脂（B）として、融点が 90°C のパラフィンワックスを用いる場合には 100°C ）に加温して液状となった樹脂（B）を噴霧し、触媒粒子Fと樹脂（B）とを気流中で混合し、冷却する。このようにして、無機粒子樹脂粒子包埋触媒粒子Fの周りに樹脂（B）が付着した触媒粒子Gを得ることができる。

[0090] <第6の実施の態様>

本態様における触媒粒子は、樹脂マイクロカプセルを有する触媒粒子であって、前記樹脂マイクロカプセルは、触媒を内包しており、前記樹脂マイク

ロカプセルの表面の一部又は全部が、無機粒子で覆われていることを特徴とする、触媒粒子である。

[0091] 樹脂マイクロカプセルは、第1の実施の態様において述べた樹脂マイクロカプセルと同様である。

[0092] 触媒は、第1の実施の態様において述べた触媒と同様である。

[0093] 無機粒子は、第1の実施の態様において述べた無機粒子と同様である。

[0094] 樹脂マイクロカプセルの製造方法は、溶媒又は分散液を含まない以外は、第1の実施の態様において述べた触媒粒子の製造方法と同様である。

[0095] 本態様の触媒粒子の平均粒径は、特に限定されないが、10nm～5mmとすることができ、1 μ m～100 μ mが好ましい。触媒粒子の平均粒径が、かかる範囲にある場合には、硬化速度を制御しやすい。

[0096] 第6の実施の態様の触媒粒子の具体的な製造方法の例について説明する。
第2の実施の態様で得た分散媒（例えばIPA）に分散された懸濁粒子C-2を凍結乾燥し、分散媒と懸濁粒子内に含まれる溶媒を気化させることで、懸濁粒子内に固体状態の触媒が内包された触媒粒子Hを得ることができる。

[0097] <第7の実施の態様>

第7の実施の態様の触媒粒子は、第6の実施の態様の触媒粒子の表面の一部又は全部が、さらに樹脂（B）で覆われている態様である。

[0098] 本態様においては、溶剤又は分散液を含まない以外は、第3の実施の態様の触媒粒子と同様である。

[0099] 本態様の触媒粒子の平均粒径は、特に限定されないが、100nm～5mmとすることができ、1 μ m～100 μ mが好ましい。触媒粒子の平均粒径が、かかる範囲にある場合には、硬化速度を制御しやすい。

[0100] 第7の実施の態様の触媒粒子の具体的な製造方法の例について説明する。
第6の実施の態様の触媒粒子Hを気流（例えば、乾燥空気流や窒素流）で充満した容器内に入れ、樹脂（B）が液状になる温度（樹脂（B）として融点90℃のパラフィンワックスを用いる場合には100℃）に加熱して液状

とした樹脂（B）を噴霧し、触媒粒子Hと樹脂（B）とを気流中で混合し、冷却する。このようにして、触媒粒子Hの周りに樹脂（B）が付着した触媒粒子Gを得ることができる。

[0101] <第8の実施の態様>

第8の実施の態様は、樹脂粒子（A）と、前記樹脂粒子（A）に内包される触媒と、を含む触媒粒子であって、前記触媒粒子の表面の一部又は全部が、樹脂（B）で覆われていることを特徴とする、触媒粒子である。ここで、樹脂（A）と樹脂（B）は、同じものでも、異なるものでもよい。

[0102] 本態様においては、無機粒子を含まないこと以外は、第5の実施の態様と同様である。

[0103] 本態様の触媒粒子の平均粒径は、特に限定されないが、100nm～5mmとすることができ、1μm～100μmが好ましい。触媒粒子の平均粒径が、かかる範囲にある場合には、硬化速度を制御しやすい。

[0104] 第8の実施の態様の触媒粒子の具体的な製造方法について説明する。

第4の実施の態様の触媒粒子Eを気流（例えば、乾燥空気流や窒素流）で充満した容器内に入れ、樹脂（A）が液状となる温度（樹脂（A）として融点90℃のパラフィンワックスを用いる場合には100℃）に加温して液状とした樹脂（A）を噴霧し、触媒粒子Eと樹脂（A）とを気流中で混合し、冷却する。このようにして、触媒粒子Eの周りに樹脂（A）が付着した触媒粒子Hを得ることができる。

[0105] <第9の実施の態様>

樹脂マイクロカプセルを外殻とする触媒粒子であって、前記樹脂マイクロカプセルは、触媒を内包しており、前記樹脂マイクロカプセルの表面の一部又は全部が、樹脂（B）で覆われていることを特徴とする、触媒粒子である。

[0106] 本態様においては、無機粒子を含まないこと以外は、第7の実施の態様と同様である。

[0107] 本態様の触媒粒子の平均粒径は、特に限定されないが、100nm～5mm

mとすることができ、 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましい。触媒粒子の平均粒径が、かかる範囲にある場合には、硬化速度を制御しやすいという効果が得られる。

[0108] 第9の実施の態様の触媒粒子の具体的な製造方法について説明する。

第1の実施の態様で得た分散媒（例えば、IPA）に分散された触媒粒子C-1を凍結乾燥し、分散溶媒と懸濁粒子内に含まれる溶媒を気化させることで、触媒粒子内に固体状態の触媒が内包された触媒粒子Iとする。

[0109] 触媒粒子Iを気流（例えば、乾燥空気流や窒素流）で充満した容器内に入れ、樹脂（B）が液状となる温度（樹脂（B）として、例えば、融点 90°C のパラフィンワックス用いる場合は 100°C ）に加温して液状とした樹脂（B）を噴霧する。触媒粒子Iと樹脂（B）とを気流中で混合し、冷却する。このようにして、触媒粒子Iの周りに樹脂（B）が付着した触媒粒子Jを得ることができる。

[0110] 上述した第I実施形態および第II実施形態の第1～9の態様において、これらを組み合わせて得られるあらゆる触媒粒子が、本発明に含まれる。また、第II実施形態にて説明した、触媒粒子への微粒子の付着、及び／又は触媒粒子への樹脂の付着を複数回実施して多層化された触媒粒子も、本発明に含まれる。

[0111] 上述した各実施形態では、樹脂からなる層や無機粒子からなる層等を有する多層構造の触媒粒子について説明したが、触媒粒子は、樹脂と無機粒子との混合物からなる層を1層または複数層有していてもよい。その場合、樹脂と無機粒子との混合比は適宜調整可能である。また、このような触媒粒子は、触媒粒子の表面に樹脂を付着させる際に、樹脂に無機粒子を混合すること等で製造することができる。

なお、「触媒粒子の表面の一部が、無機粒子で覆われている形態」とは、（1）触媒粒子の表面の一部の領域が無機粒子で覆われており、その他の領域は触媒粒子の表面がむき出しになっているような形態、（2）触媒粒子の表面の一部を覆う無機粒子からなる領域と、触媒粒子の表面の他の部分を覆

う樹脂からなる領域と、を有するような形態、（３）触媒粒子の表面の一部又は全部の領域が、樹脂と無機粒子との混合物からなる層で覆われているような形態、等のいずれの形態であってもよい。

「触媒粒子の表面の一部が、樹脂で覆われている形態」についても同様である。

[0112] 上述した各実施形態において、触媒粒子を被覆する層を設ける場合、被覆面積、層の厚さ、積層数等を増やすことで、触媒粒子からの触媒液の滲出速度等を減少させることができる。

[0113] <<本発明の用途>>

本発明の触媒粒子は、攪拌機、モーター、ポンプ等の樹脂成型等に用いることができる。また、本発明の触媒粒子は、激しい攪拌状態が必要であり、従来のマイクロカプセル等を有する触媒粒子では潜在性を維持できないような製造工程における触媒として用いることができる。本発明の触媒粒子は、特に、金型中で硬化反応と賦形を同時に行う成形方式である反応射出成型方式（RIM方式）の成形加工において好適に使用できる。

実施例

[0114] <<<多孔質粒子を使用しない触媒粒子の作製方法>>>

<<実施例 1>>

実施例 1 の触媒粒子は、下記のように作製した。

<触媒溶液の作製方法>

触媒である Umicore M42（富士フィルム和光純薬（株））をガラスバイアル瓶に 1 質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン 99 質量部を加えて、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌し、触媒が均一に溶解された 1 質量％の触媒溶液 A を得た。

[0115] <触媒懸濁液の作製方法>

得られた触媒溶液 A をガラスバイアル瓶に 1 質量部計量し、イオン交換水を 9 質量部、無機粒子として 1 次粒子径が約 2 μm の MgO 粒子を 0.1 質量部加えて、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌し、触媒溶液が液滴状態で

水中に懸濁された触媒懸濁液Bを得た。

[0116] <懸濁粒子の作製方法>

得られた触媒懸濁液Bをガラスバイアル瓶に100質量部計量し、外殻形成用の硬化性樹脂であるジシクロペンタジエン1質量部を加え、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、常温下で60分間静置し、触媒分散液を内包する懸濁粒子を得た。外殻形成用の硬化性樹脂を除く為、前記の懸濁粒子を含む全液を分液ロートに移し複数回水洗し、水に分散された懸濁粒子を得た。

[0117] <懸濁粒子の脱水方法>

懸濁粒子の水分散液から水をスポイトで除き、十分量のイソプロピルアルコール(IPA)を加え、手でゆるやかに攪拌した。懸濁粒子のIPA分散液からIPAをスポイトで除き、十分量のIPAを加えて攪拌する洗浄作業を3回繰り返し、懸濁粒子を脱水し、平均粒子径が0.8mmの実施例1の触媒粒子を得た。得られた触媒粒子の外殻の厚みは、2.1 μ mであった。

触媒粒子の体積平均粒径は、レーザー回折法を用いたレーザー回折式粒子径分布測定装置(島津製作所製:SALD-2300)にて湿式法により測定した。

触媒粒子の外殻の厚みは、マイクロームを用いて切断し、その断面を、走査型顕微鏡を用いて測定した。測定は、10個の触媒粒子について外殻の厚みを測定したものの平均値とした。

[0118] <<実施例2及び3>>

実施例1の懸濁粒子の作製方法のジシクロペンタジエンの配合量を、実施例2は、50質量部、実施例3は75質量部とした以外は、実施例1と同様にして実施例2及び3の触媒粒子を得た。実施例2及び実施例3の触媒粒子の平均粒径は、0.8mmであった。また、実施例2の触媒粒子の外殻の厚みは、46 μ m、実施例3の触媒粒子の外殻の厚みは、78 μ mであった。

[0119] <<比較例1>>

実施例1の製造方法のうち、触媒溶液の作製方法のみを行ったものを比較例1の触媒溶液とした。

[0120] <<比較例 2>>

実施例 1 の製造方法のうち、触媒溶液の作製方法と、触媒懸濁液の作製方法を行ったのち、氷結乾燥して得られた触媒粒子を比較例 2 の触媒粒子とした。比較例 2 の触媒粒子の平均粒径は、0.9 mmであった。触媒粒子には外殻がされていないため測定していない。

[0121] <<評価>>

<反応性評価>

図 1 に、評価用の注型加工用容器を示した。この成型容器には 20 cm のスリットから 1 cm のスリットが設けられており、各実施例及び各比較例の触媒粒子を含む、硬化性樹脂液（反応液）を毎分 2 L の速度で充填した際の硬化性を評価した。硬化性の評価は以下の観点で目視にて確認した。

(1) 成型容器内（20 cm スリット→1 cm スリット）にムラなく、反応液が充填できるか。

(2) 反応液が充填された成型容器の下面から面ヒーターで加熱することで樹脂包埋された触媒粒子から触媒が硬化性樹脂に拡散し、速やかにかつムラなく反応が進行するか確認した。

判定は基準としては、下記とした。結果を表 1 に示した。

○：速やかに硬化反応が進行し、成形品の成形状態も良好である。

△：若干の成形ムラがあるものの、実用上問題ない成形品が得られた。

×：硬化反応不良が見られ、良好な成形品が得られなかった。

[0122] 表 1 の結果から本発明の触媒粒子を用いた硬化性樹脂液は、十分な潜在性を示し、均一な成形物を作製することが可能であることが理解できる。

[0123] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
粒子径	0.8mm	0.8mm	0.8mm	なし	0.9mm
外殻の厚み	2.1um	46um	78um	なし	なし
反応性	○	△	△	×	×

[0124] <<<多孔質粒子を使用した触媒粒子の作製方法>>>

以下、多孔質粒子を使用した触媒粒子の作製方法について説明する。なお、メソ孔とは径が2 nm～50 nmの孔を示し、マクロ孔とは径が50 nm以上の孔を示す。

<<実施例4>>

実施例4の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0125] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42（富士フィルム和光純薬（株））をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0126] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径35 μm、BET比表面積310 m²/g、全細孔容量1.7 ml/g、メソ孔を有するシリカ多孔質粒子を10部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子Cを得た。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含む触媒粒子である。

[0127] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例4の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0128] （発熱反応の開始時間）

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例4の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が25分であった。

[0129] <<実施例5>>

実施例5の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0130] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42（富士フィルム和光純薬（株））をガ

ラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0131] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径35 μm 、BET比表面積310 m^2/g 、全細孔容量1.7 ml/g 、メソ孔を有するシリカ多孔質粒子を10部加え、平均粒子径2 μm 、融点61 $^{\circ}\text{C}$ のワックス粉碎粒子を5部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液、ワックス粒子を含む触媒粒子Cを得た。

[0132] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例5の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液とを含み、表面の少なくとも一部が樹脂で覆われている触媒粒子である。

[0133] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例5の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0134] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例5の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が90分であった。

[0135] <<実施例6>>

実施例6の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0136] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42 (富士フイルム和光純薬(株))をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を

加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0137] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径35 μm、BET比表面積310 m²/g、全細孔容量1.7 ml/g、メソ孔を有するシリカ多孔質粒子を10部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子Cを得た。

[0138] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例6の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てた。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含む触媒粒子である。

[0139] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例6の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0140] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例6の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が60分であった。

[0141] <<実施例7>>

実施例7の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0142] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42 (富士フィルム和光純薬(株))をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0143] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径35 μm、B

E T比表面積 $310 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容量 $1.7 \text{ ml}/\text{g}$ 、メソ孔を有するシリカ多孔質粒子を10部加え、平均粒子径 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ のMgO粒子を3部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液ならびにMgO粒子を含む触媒粒子Cを得た。

[0144] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例7の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てた。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が無機粒子で覆われている（即ち、無機粒子が表面に付着している）触媒粒子である。

[0145] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例7の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0146] （発熱反応の開始時間）

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例7の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が90分であった。

[0147] <<実施例8>>

実施例8の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0148] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42（富士フィルム和光純薬（株））をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0149] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径 $35 \text{ }\mu\text{m}$ 、E T比表面積 $310 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容量 $1.7 \text{ ml}/\text{g}$ 、メソ孔を有するシリカ多孔質粒子を10部加え、平均粒子径 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ のMgO粒子を3部加

え、平均粒子径 2 μm 、融点 61 $^{\circ}\text{C}$ のワックス粉碎粒子を 5 部加え、ペイントシェーカーで 10 分攪拌し、触媒溶液、MgO 粒子ならびにワックス粒子を含む触媒粒子 C を得た。

[0150] <触媒粒子 C の外殻形成>

実施例 8 の触媒粒子 C の表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が無機粒子及び樹脂（多孔質粒子由来の樹脂）で覆われている（即ち、無機粒子及び樹脂が表面に付着している）触媒粒子である。

[0151] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に 100 部計量し、実施例 8 の触媒粒子 C を 5 部加え、ペイントシェーカーで 2 分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0152] （発熱反応の開始時間）

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例 8 の触媒粒子を用いた反応液は、加熱を伴う反応の開始時間が 120 分であった。

[0153] <<実施例 9>>

実施例 9 の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0154] <触媒溶液の作製方法>

触媒である Umicore M42（富士フィルム和光純薬（株））をガラスバイアル瓶に 1 質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン 99 質量部を加えて、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌し、触媒が均一に溶解された 1 質量%の触媒溶液 A を得た。

[0155] <触媒粒子 C の作製方法>

触媒溶液 A をガラスバイアル瓶に 10 部計量し、平均粒子径 10 μm 、BET 比表面積 90 m^2/g 、全細孔容量 1.5 ml/g 、メソ孔を有するアク

リル多孔質粒子を10部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子Cを得た。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含む触媒粒子である。

[0156] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例9の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0157] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例9の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が25分であった。

[0158] <<実施例10>>

実施例10の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0159] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42 (富士フィルム和光純薬(株))をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0160] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径10 μ m、BET比表面積90 m^2/g 、全細孔容量1.5 ml/g 、メソ孔を有するアクリル多孔質粒子を10部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子Cを得た。

[0161] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例10の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の

少なくとも一部が樹脂（多孔質粒子由来の樹脂）で覆われている触媒粒子である。

[0162] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例10の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0163] （発熱反応の開始時間）

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例10の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が75分であった。

[0164] <<<実施例11>>

実施例11の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0165] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42（富士フィルム和光純薬（株））をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0166] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径10 μ m、BET比表面積90 m^2/g 、全細孔容量1.5 ml/g 、メソ孔を有するアクリル多孔質粒子を10部加え、平均粒子径0.1 μ mのMgO粒子を3部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液ならびにMgO粒子を含む触媒粒子Cを得た。

[0167] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例11の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の

少なくとも一部が無機粒子及び樹脂（多孔質粒子由来の樹脂）で覆われている（即ち、無機粒子及び樹脂が表面に付着した）触媒粒子である。

[0168] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例11の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0169] （発熱反応の開始時間）

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例11の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が110分であった。

[0170] <<実施例12>>

実施例12の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0171] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42（富士フィルム和光純薬（株））をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0172] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径10 μm 、BET比表面積90 m^2/g 、全細孔容量1.5 ml/g 、メソ孔を有するアクリル多孔質粒子を10部加え、平均粒子径0.1 μm のMgO粒子を3部加え、平均粒子径2 μm 、融点61 $^{\circ}\text{C}$ のワックス粉碎粒子を5部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液、MgO粒子ならびにワックス粒子を含む触媒粒子Cを得た。

[0173] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例12の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔

質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が樹脂及び無機粒子で覆われている（即ち、樹脂及び無機粒子が表面に付着している）触媒粒子である。

[0174] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例12の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0175] （発熱反応の開始時間）

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例12の触媒粒子を用いた反応液は、加熱を伴う反応の開始時間が150分であった。

[0176] <<実施例13>>

実施例13の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0177] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42（富士フィルム和光純薬（株））をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0178] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径5 μm 、BET比表面積300 m^2/g 、全細孔容量0.4 ml/g 、マクロ孔を有するカーボン多孔質粒子を10部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子Cを得た。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含む触媒粒子である。

[0179] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例13の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0180] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例13の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が25分であった。

[0181] <<実施例14>>

実施例14の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0182] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42 (富士フィルム和光純薬(株))をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0183] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径5 μ m、BET比表面積300 m^2/g 、全細孔容量0.4 ml/g 、マクロ孔を有するカーボン多孔質粒子を10部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子Cを得た。

[0184] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例14の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てた。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含む触媒粒子である。

[0185] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例14の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0186] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例14の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が60分であった。

[0187] <<実施例 15>>

実施例 15 の触媒粒子は、下記のように作製した。

<触媒溶液の作製方法>

触媒である Umicore M42 (富士フィルム和光純薬 (株)) をガラスバイアル瓶に 1 質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン 99 質量部を加えて、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌し、触媒が均一に溶解された 1 質量%の触媒溶液 A を得た。

[0188] <触媒粒子 C の作製方法>

触媒溶液 A をガラスバイアル瓶に 10 部計量し、平均粒子径 5 μm 、BET 比表面積 300 m^2/g 、全細孔容量 0.4 ml/g 、マクロ孔を有するカーボン多孔質粒子を 10 部加え、平均粒子径 0.1 μm の MgO 粒子を 3 部加え、ペイントシェーカーで 10 分攪拌し、触媒溶液ならびに MgO 粒子を含む触媒粒子 C を得た。

[0189] <触媒粒子 C の外殻形成>

実施例 15 の触媒粒子 C の表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てた。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が無機粒子で覆われている (即ち、無機粒子が表面に付着している) 触媒粒子である。

[0190] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に 100 部計量し、実施例 15 の触媒粒子 C を 5 部加え、ペイントシェーカーで 2 分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0191] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例 15 の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が 90 分であった。

[0192] <<実施例 16>>

実施例 16 の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0193] <触媒溶液の作製方法>

触媒である Umicore M42 (富士フィルム和光純薬 (株)) をガラスバイアル瓶に 1 質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン 99 質量部を加えて、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌し、触媒が均一に溶解された 1 質量%の触媒溶液 A を得た。

[0194] <触媒粒子 C の作製方法>

触媒溶液 A をガラスバイアル瓶に 10 部計量し、平均粒子径 5 μm 、BET 比表面積 300 m^2/g 、全細孔容量 0.4 ml/g 、マクロ孔を有するカーボン多孔質粒子を 10 部加え、平均粒子径 0.1 μm の MgO 粒子を 3 部加え、平均粒子径 2 μm 、融点 61°C のワックス粉碎粒子を 5 部加え、ペイントシェーカーで 10 分攪拌し、触媒溶液、MgO 粒子ならびにワックス粒子を含む触媒粒子 C を得た。

[0195] <触媒粒子 C の外殻形成>

実施例 16 の触媒粒子 C の表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が樹脂及び無機粒子で覆われている (即ち、樹脂及び無機粒子が表面に付着している) 触媒粒子である。

[0196] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に 100 部計量し、実施例 16 の触媒粒子 C を 5 部加え、ペイントシェーカーで 2 分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0197] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例 16 の触媒粒子を用いた反応液は、加熱を伴う反応の開始時間が 120 分であった。

[0198] <<実施例 17>>

実施例 17 の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0199] <触媒溶液の作製方法>

触媒である Umicore M42 (富士フィルム和光純薬 (株)) をガラスバイアル瓶に 1 質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン 99 質量部を加えて、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌し、触媒が均一に溶解された 1 質量%の触媒溶液 A を得た。

[0200] <触媒粒子 C の作製方法>

触媒溶液 A をガラスバイアル瓶に 10 部計量し、平均粒子径 5 μm 、BET 比表面積 750 m^2/g 、全細孔容量 1.8 ml/g 、メソ孔を有するカーボン多孔質粒子を 10 部加え、ペイントシェーカーで 10 分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子 C を得た。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含む触媒粒子である。

[0201] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に 100 部計量し、実施例 17 の触媒粒子 C を 5 部加え、ペイントシェーカーで 2 分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0202] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例 17 の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が 9 分であった。

[0203] <<実施例 18>>

実施例 18 の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0204] <触媒溶液の作製方法>

触媒である Umicore M42 (富士フィルム和光純薬 (株)) をガラスバイアル瓶に 1 質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン 99 質量部を加えて、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌し、触媒が均一に溶解された 1 質量%の触媒溶液 A を得た。

[0205] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径5 μm、BET比表面積1,200 m²/g、全細孔容量2.2 ml/g、メソ孔を有するカーボン多孔質粒子を10部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子Cを得た。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含む触媒粒子である。

[0206] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例18の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0207] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例18の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が7分であった。

[0208] <<比較例4>>

比較例4の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0209] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42 (富士フィルム和光純薬(株))をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0210] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径1 μm、BET比表面積5 m²/g、のシリカ粒子を10部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子Cを得た。

[0211] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、触媒液Aを5部、比較例4のシリカ粒子を5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評

価用の反応液を得た。

[0212] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。比較例4の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間は30分であった。

[0213] <<比較例5>>

比較例5の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0214] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42 (富士フィルム和光純薬(株))をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0215] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径5 μ mのアクリル粒子を10部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子Cを得た。

[0216] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、触媒液Aを5部、比較例5のアクリル粒子を5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0217] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。比較例5の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間は30分であった。

[0218] 実施例4-18および比較例1、比較例4-5について、製造条件および評価結果を表2、表3にまとめた。

[0219]

[表2]

*1: BET法で算出

		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	実施例11	実施例12	
触媒粒子製法	多孔粒子	-	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	
	細孔の種類	-	メソ孔	メソ孔	メソ孔	メソ孔	メソ孔	メソ孔	メソ孔	メソ孔	
	平均粒子径	um	35	35	35	35	35	10	10	10	10
	BET比表面積*1	m ² /g	310	310	310	310	310	90	90	90	90
	全細孔容量*1	ml/g	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.5	1.5	1.5	1.5
	触媒成分	触媒溶液A	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		多孔粒子	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	外形形成	無機粒子	-	-	-	MgO	MgO	-	-	MgO	MgO
		粒子径 um	-	-	-	0.1	0.1	-	-	0.1	0.1
		配合部 部	-	-	-	3	3	-	-	3	3
		樹脂粒子B	-	フタクス	-	-	フタクス	-	-	-	フタクス
		融点 °C	-	61	-	-	61	-	-	-	61
		粒子径 um	-	2	-	-	2	-	-	-	2
配合部 部		-	5	-	-	5	-	-	-	5	
反応確認	DCP	部	無し	有り	有り	有り	無し	有り	有り	有り	
	触媒粒子C	部	100	100	100	100	100	100	100	100	
	触媒溶液	部	5	5	5	5	5	5	5	5	
	粒子	部	-	-	-	-	-	-	-	-	
発明の効果	反応促進効果	-	-	○	○	○	○	-	○	○	
	反応促進効果	-	○	-	-	-	○	-	-	-	
	発熱反応までの時間	分	25	90	60	90	120	25	75	110	150

[0220] [表3]

*1: BET法で算出

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例4	比較例5	
触媒粒子製法	多孔粒子	-	カーボン	カーボン	カーボン	カーボン	カーボン	-	シリカ	シリカ	
	細孔の種類	-	マクロ孔	マクロ孔	マクロ孔	マクロ孔	メソ孔	-	-	-	
	平均粒子径	um	5	5	5	5	5	5	1	5	
	BET比表面積*1	m ² /g	300	300	300	300	750	1,200	5	-	
	全細孔容量*1	ml/g	0.4	0.4	0.4	0.4	1.8	2.2	-	-	
	触媒成分	触媒溶液A	10	10	10	10	10	10	-	-	-
		多孔粒子	10	10	10	10	10	10	-	-	-
	外形形成	無機粒子	-	-	MgO	MgO	-	-	-	-	-
		粒子径 um	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-
		配合部 部	-	-	3	3	-	-	-	-	-
		樹脂粒子B	-	-	-	フタクス	-	-	-	-	-
		融点 °C	-	-	-	61	-	-	-	-	-
		粒子径 um	-	-	-	2	-	-	-	-	-
配合部 部		-	-	-	5	-	-	-	-	-	
表面加熱	無し	有り	有り	有り	無し	無し	無し	無し	無し		
反応確認	DCP	部	100	100	100	100	100	100	100	100	
	触媒粒子C	部	5	5	5	5	5	-	-	-	
	触媒溶液	部	-	-	-	-	-	5	5	5	
	粒子	部	-	-	-	-	-	-	5	5	
発明の効果	反応促進効果	-	-	○	○	○	-	×	×	×	
	反応促進効果	-	○	-	-	○	○	×	×	×	
	発熱反応までの時間	分	25	60	90	120	9	7	30	30	

[0221] <<実施例 19>>

実施例 19 の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0222] <触媒分散液の作製方法>

触媒である白金は、平均粒子径 5 nm のものを使用し、これをガラスバイアル瓶に 1 質量部計量し、分散媒である 1, 3, 5-トリメチルベンゼン 9 質量部を加えて、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌し、触媒が均一に分散された 1 質量% の触媒分散液 A を得た。

[0223] <触媒粒子 C の作製方法>

触媒分散液 A をガラスバイアル瓶に 10 部計量し、平均粒子径 35 um、BET 比表面積 310 m²/g、全細孔容量 1.7 ml/g、メソ孔を有する

シリカ多孔質粒子を10部加え、平均粒子径0.1 μmのMgO粒子を3部加え、平均粒子径2 μm、融点61℃のワックス粉碎粒子を5部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒分散液、MgO粒子ならびにワックス粒子を含む触媒粒子Cを得た。

[0224] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例19の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が樹脂及び無機粒子で覆われている（即ち、樹脂及び無機粒子が表面に付着している）触媒粒子である。

[0225] <反応液の作製方法>

付加型シリコン主剤（旭化成ワッカーシリコン製、ELASTISIL M4600）をポリ瓶に100部計量し、実施例19の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0226] <<比較例6>>

比較例6の触媒分散液は、下記のように作製した。

[0227] <触媒分散液の作製方法>

触媒である白金は、平均粒子径5 nmのものを使用し、これをガラスバイアル瓶に1質量部計量し、分散媒である1, 3, 5-トリメチルベンゼン9.9質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に分散された1質量%の触媒分散液Aを得た。

[0228] <反応液の作製方法>

付加型シリコン主剤（旭化成ワッカーシリコン製、ELASTISIL M4600）をポリ瓶に100部計量し、比較例6の触媒分散液Aを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0229] （反応性評価）

実施例19及び比較例6の反応性は以下の方法により確認した。実施例1

9及び比較例6の反応液を50℃に加熱し、図1に示す評価用の注型加工用容器に毎分2Lの速度で充填した。その後、130℃となるように下面から面ヒーターで加熱し、硬化性を評価した。硬化性の評価は以下の観点で目視にて確認した。

(1) 成型容器内(20cmスリット→1cmスリット)にムラなく、反応液が充填できるか。

(2) 反応液が充填された成型容器の下面から面ヒーターで加熱することで樹脂包埋された触媒粒子から触媒が硬化性樹脂に拡散し、速やかにかつムラなく反応が進行するか確認した。

判定は基準としては、下記とした。結果を表4に示した。

○：速やかに硬化反応が進行し、成形品の成形状態も良好である。

×：硬化反応にムラがあり、均質な成形品が得られなかった。

[0230] 実施例19および比較例6について、製造条件および評価結果を表4にまとめた。

[0231] [表4]

*1：BET法で算出

			実施例19	比較例6	
触媒粒子製法	多孔粒子	—	シリカ	—	
	細孔の種類	—	メソ孔	—	
	平均粒子径	um	35	—	
	BET比表面積*1	m ² /g	310	—	
	全細孔容量*1	mL/g	1.7	—	
	触媒含浸	触媒分散液A		10	—
		多孔粒子		10	—
	外殻形成	無機粒子		MgO	—
		粒子径 um		0.1	—
		配合部 部		3	—
		樹脂粒子B		ワックス	—
		融点 ℃		61	—
		粒子径 um		2	—
配合部 部			5	—	
	表面加熱		有り	—	
反応検証	シリコン主剤	部	100	100	
	触媒粒子C	部	5	—	
	触媒分散液	部	—	5	
発明の効果	型の充填性	—	○	×	
	反応ムラ	—	○	×	

[0232] <<実施例 20>>

実施例 20 の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0233] <触媒溶液の作製方法>

触媒である Umicore M42 (富士フィルム和光純薬 (株)) をガラスバイアル瓶に 1 質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン 99 質量部を加えて、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌し、触媒が均一に溶解された 1 質量%の触媒溶液 A を得た。

[0234] <樹脂粒子 A の作製方法>

触媒溶液 A をガラスバイアル瓶に 10 部計量し、融点 61°C のパラフィンワックスを熱溶融したものを 10 部計量し、70°C に加温した状態でペイントシェーカーで 1 分攪拌し、ワックスが固化するまで十分冷却した。その後、窒素雰囲気下で 50°C で 12 時間放置し、溶剤であるシクロヘキサンを十分に気化させた後に、平均粒子径が 20 μm となるように粉碎し、ワックス中に触媒を含む樹脂粒子 A を得た。

[0235] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に 100 部計量し、実施例 20 の樹脂粒子 A を 10 部加え、ペイントシェーカーで 2 分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0236] <樹脂粒子 A の外殻形成>

実施例 20 の樹脂粒子 A の表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、樹脂粒子と、樹脂粒子に内包される触媒と、を含む触媒粒子である。

[0237] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例 20 の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が 120 分であった。

[0238] 実施例 20 について、製造条件および評価結果を表 5 にまとめた。

[0239] [表5]

*1: BET法で算出

			実施例20
触媒粒子製法	樹脂粒子A	触媒溶液A	10
		樹脂	ワックス
		融点 °C	61
		配合部 部	10
		粒子径 um	20
	外殻形成	表面加熱	有り
反応検証	DCP	部	100
	樹脂粒子A	部	10
	触媒溶液	部	--
	粒子	部	--
発明の効果	反応遅延効果	--	○
	反応促進効果	--	--
	発熱反応までの時間	分	120

[0240] <<<実施例 2 1 >>

実施例 2 1 の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0241] <触媒溶液の作製方法>

触媒である Umicore M42 (富士フィルム和光純薬 (株)) をガラスバイアル瓶に 1 質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン 99 質量部を加えて、ペイントシェーカーで 10 分間攪拌し、触媒が均一に溶解された 1 質量%の触媒溶液 A を得た。

[0242] <触媒粒子 C の作製方法>

触媒溶液 A をガラスバイアル瓶に 10 部計量し、平均粒子径 10 um、BET 比表面積 90 m²/g、全細孔容量 1.5 ml/g、メソ孔を有するアクリル多孔質粒子を 10 部加え、平均粒子径 0.1 um の CaCO₃ 粒子を 3 部加え、ペイントシェーカーで 10 分攪拌し、触媒溶液ならびに CaCO₃ 粒子を含む触媒粒子 C を得た。

[0243] <触媒粒子 C の外殻形成>

実施例 2 1 の触媒粒子 C の表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の

少なくとも一部が無機粒子及び樹脂で覆われている（即ち、無機粒子及び樹脂が表面に付着している）触媒粒子である。

[0244] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例21の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0245] （発熱反応の開始時間）

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例21の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が100分であった。

[0246] <<<実施例22>>

実施例22の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0247] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42（富士フィルム和光純薬（株））をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0248] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径10 μ m、BET比表面積90 m^2/g 、全細孔容量1.5 ml/g 、メソ孔を有するアクリル多孔質粒子を10部加え、平均粒子径0.1 μ mの Al_2O_3 粒子を3部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液ならびに Al_2O_3 粒子を含む触媒粒子Cを得た。

[0249] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例22の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の

少なくとも一部が無機粒子及び樹脂で覆われている（即ち、無機粒子及び樹脂が表面に付着している）触媒粒子である。

[0250] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例22の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0251] （発熱反応の開始時間）

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例22の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が95分であった。

[0252] <<実施例23>>

実施例23の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0253] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42（富士フィルム和光純薬（株））をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0254] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径10 μ m、BET比表面積90 m^2/g 、全細孔容量1.5 ml/g 、メソ孔を有するアクリル多孔質粒子を10部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液を含む触媒粒子Cを得た。

[0255] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例23の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が樹脂（多孔質粒子由来の樹脂）で覆われている（即ち、樹

脂が表面に付着している) 触媒粒子である。

[0256] <樹脂Bの調整>

ポリビニルアルコール樹脂 (PVAとする、三菱ケミカル製、ゴーセネックス、LW-100) を1重量%になるようにメタノールに溶解し、樹脂B溶液を得た。

[0257] <外殻形成された触媒粒子Cの樹脂被覆>

実施例23の触媒粒子Cの表面に、前記樹脂B溶液をスプレーで吹き付け、更に樹脂B溶液を乾燥させることで、触媒粒子表面の一部または全面を樹脂Bで覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が第1の樹脂及び第2の樹脂で覆われている (つまり、2種以上の樹脂が表面に付着している) 触媒粒子である。

[0258] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例23の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0259] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例23の触媒粒子を用いた反応液は、発熱を伴う反応の開始時間が90分であった。

[0260] <<実施例24>>

実施例24の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0261] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42 (富士フイルム和光純薬 (株)) をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0262] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径10 μm 、BET比表面積90 m^2/g 、全細孔容量1.5 ml/g 、メソ孔を有するアクリル多孔質粒子を10部加え、平均粒子径0.1 μm のMgO粒子を3部加え、平均粒子径2 μm 、融点61 $^{\circ}\text{C}$ のワックス粉砕粒子を5部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液、MgO粒子ならびにワックス粒子を含む触媒粒子Cを得た。

[0263] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例24の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が樹脂で覆われている（即ち、樹脂が表面に付着している）触媒粒子である。

[0264] <樹脂Bの調整>

ポリビニルアルコール樹脂（PVAとする、三菱ケミカル製、ゴーセネックス、LW-100）を1重量%になるようにメタノールに溶解し、樹脂B溶液を得た。

[0265] <外殻形成された触媒粒子Cの樹脂被覆>

実施例24の触媒粒子Cの表面に、前記樹脂B溶液をスプレーで吹き付け、更に樹脂B溶液を乾燥させることで、触媒粒子表面の一部または全面を樹脂Bで覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が、第1の樹脂及び第2の樹脂で覆われている（つまり、2種以上の樹脂が表面に付着している）触媒粒子である。

[0266] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例24の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0267] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例24の触媒粒子を用いた反応液は、加熱を伴う反応の開始時間が140分であった。

[0268] <<実施例25>>

実施例25の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0269] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42 (富士フィルム和光純薬(株))をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0270] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径10 μm 、BET比表面積90 m^2/g 、全細孔容量1.5 ml/g 、メソ孔を有するアクリル多孔質粒子を10部加え、平均粒子径1.8 μm 、融点85 $^{\circ}\text{C}$ のポリ塩化ビニル(PVCとする)粉碎粒子を5部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液ならびにPVC粒子を含む触媒粒子Cを得た。

[0271] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例25の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が樹脂で覆われている(即ち、樹脂が表面に付着している)触媒粒子である。

[0272] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例25の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を得た。

[0273] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例25の触媒粒子を用いた反応液は、加熱を伴う反応の開始時間が160分であった。

[0274] <<実施例26>>

実施例26の触媒粒子は、下記のように作製した。

[0275] <触媒溶液の作製方法>

触媒であるUmicore M42 (富士フィルム和光純薬(株))をガラスバイアル瓶に1質量部計量し、溶媒であるシクロヘキサン99質量部を加えて、ペイントシェーカーで10分間攪拌し、触媒が均一に溶解された1質量%の触媒溶液Aを得た。

[0276] <触媒粒子Cの作製方法>

触媒溶液Aをガラスバイアル瓶に10部計量し、平均粒子径10 μ m、BET比表面積90 m^2/g 、全細孔容量1.5 ml/g 、メソ孔を有するアクリル多孔質粒子を10部加え、平均粒子径0.1 μ mのMgO粒子を3部加え、平均粒子径1.8 μ m、融点85 $^{\circ}\text{C}$ のポリ塩化ビニル(PVCとする)粉碎粒子を5部加え、ペイントシェーカーで10分攪拌し、触媒溶液、MgO粒子ならびにPVC粒子を含む触媒粒子Cを得た。

[0277] <触媒粒子Cの外殻形成>

実施例26の触媒粒子Cの表面に、電気加熱あるいはプラズマ加熱によって発生させた熱風を当てることで粒子表面の一部を溶融あるいは軟化変形させることで触媒粒子表面の一部または全面を覆った。この触媒粒子は、多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含み、表面の少なくとも一部が、樹脂及び無機粒子で覆われている(つまり、樹脂及び無機粒子が表面に付着している)触媒粒子である。

[0278] <反応液の作製方法>

ジシクロペンタジエンをポリ瓶に100部計量し、実施例26の触媒粒子Cを5部加え、ペイントシェーカーで2分攪拌し、反応性評価用の反応液を

得た。

[0279] (発熱反応の開始時間)

前記ポリ瓶中で作製した反応液が、発熱を伴う反応を開始するまでの時間を調べた。実施例26の触媒粒子を用いた反応液は、加熱を伴う反応の開始時間が165分であった。

[0280] 実施例21～実施例26について、製造条件および評価結果を表6にまとめた。

[0281] [表6]

*1: BET法で算出

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	
触媒粒子製法	多孔粒子	~	~	~	~	~	~	
	細孔の種類	~	メソ孔	メソ孔	メソ孔	メソ孔	メソ孔	
	平均粒子径	um	10	10	10	10	10	
	BET比表面積*1	m ² /g	90	90	90	90	90	
	全細孔容積*1	mL/g	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	触媒含浸	触媒溶液A	10	10	10	10	10	10
		多孔粒子	10	10	10	10	10	10
	外殻形成	無機粒子	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	~	MgO	~	MgO
		粒子径 um	0.1	0.1	~	0.1	~	0.1
		配合部 部	3	3	~	3	~	3
		樹脂粒子B	~	~	~	フタックス	PVC	PVC
		融点 °C	~	~	~	61	85	85
		粒子径 um	~	~	~	2	1.8	1.8
		配合部 部	~	~	~	5	5	5
表面加熱	有り	有り	有り	有り	有り	有り		
樹脂被覆	樹脂B	~	~	PVA	PVA	~	~	
反応検証	DCP	部	100	100	100	100	100	
	触媒粒子C	部	5	5	5	5	5	
	触媒溶液	部	~	~	~	~	~	
発熱の効果	粒子	部	~	~	~	~	~	
	反応遅延効果	~	○	○	○	○	○	
	反応促進効果	~	~	~	~	~	~	
発熱反応までの時間	分	100	95	90	140	160	165	

[0282] 上記各実施例において、樹脂の被覆率、及び、無機粒子の被覆率は、50%以上であった。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質粒子と、前記多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液と、を含むことを特徴とする、触媒粒子。
- [請求項2] 請求項1に記載の触媒粒子が樹脂で覆われていることを特徴とする、触媒粒子。
- [請求項3] 樹脂マイクロカプセルを外殻とする触媒粒子であって、前記樹脂マイクロカプセルは、触媒又は触媒液を内包することを特徴とする、触媒粒子。
- [請求項4] 樹脂粒子（A）と、前記樹脂粒子（A）に内包される触媒と、を含むことを特徴とする、触媒粒子。
- [請求項5] 請求項1～4いずれか一項に記載の触媒粒子の表面の一部又は全部が、無機粒子で覆われていることを特徴とする、触媒粒子。
- [請求項6] 請求項2～5のいずれか一項に記載の触媒粒子の表面の一部又は全部が、さらに樹脂（B）で覆われていることを特徴とする、触媒粒子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 35/10(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; B01J 31/26(2006.01)i FI: B01J35/10; B01J31/26 M; B01J23/42 M 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) B01J21/00-38/74; C08C2/00-2/38; C08C61/00-61/12; C08C81/00-85/00 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Scopus; JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 54-063010 A (STAMICARBON B.V.) 21 May 1979 (1979-05-21) claim (1), examples I-II	1 2
X	FUJITA, Shinichiro et al., "Supported liquid-phase catalysts containing ruthenium complexes for selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehyde: importance of interfaces between liquid film, solvent, and support for the control of product selectivity", J. Catal., 24 April 2004, vol. 225, no. 1, pp. 95-104, DOI:10.1016/j.jcat.2004.03.037 2.1. Preparation of SLPC and hydrogenation of CAL	1
X	REILLY, Carlonda R. and LEROU, Jan J., "Supported liquid phase catalysis in selective oxidation", Catal. Today, 11 June 1998, vol. 41, no. 4, pp. 433-441, DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00029-7 2.3. Supported liquid-phase catalysis for ethylene oxidation	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 August 2021 (24.08.2021)		Date of mailing of the international search report 31 August 2021 (31.08.2021)
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/JP2021/025326

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-527356 A (OMG UK TECHNOLOGY LIMITED) 08 September 2016 (2016-09-08) claim 1, paragraphs [0017], [0038]-[0074], examples	3-6
X	JP 2016-204428 A (ZEON CORP.) 08 December 2016 (2016-12-08) claim 1, paragraphs [0044]-[0063], examples	3-6
X	JP 2020-059836 A (TOSOH CORP.) 16 April 2020 (2020-04-16) claim 1, paragraph [0008], examples	3-6
A	JP 2003-238656 A (SONY CHEMICALS CORPORATION) 27 August 2003 (2003-08-27) entire text	1-6
A	JP 2013-014697 A (HARIMA CHEMICALS GROUP, INC.) 24 January 2013 (2013-01-24) entire text	1-6
A	JP 2011-012168 A (ENEX CO., LTD.) 20 January 2011 (2011-01-20) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025326

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Invention 1: catalyst particles including porous particles and a catalyst liquid held in pores that the porous particles have

Invention 2: catalyst particles having, as a shell, a resin microcapsule containing a catalyst or a catalyst liquid

Invention 3: catalyst particles including resin particles and catalysts contained in the resin particles

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/025326

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 54-063010 A	21 May 1979	US 4193942 A claim 1, examples I-II GB 1551601 A DE 2802276 A FR 2377990 A BE 862926 A NL 7700554 A NL 7712648 A AT A31778 A ES 466145 A CA 1133455 A IT 1103255 A IT 1103255 B AT 31778 A IT 7847690 A0	
JP 2016-527356 A	08 Sep. 2016	US 2016/0145464 A1 claim 1, paragraphs [0017], [0051]-[0087], examples WO 2015/011430 A1 EP 3024898 A1 AU 2013395166 A CA 2919184 A KR 10-2016-0034910 A CN 105555881 A RU 2016105678 A	
JP 2016-204428 A	08 Dec. 2016	(Family: none)	
JP 2020-059836 A	16 Apr. 2020	(Family: none)	
JP 2003-238656 A	27 Aug. 2003	US 2005/0107494 A1 the whole document US 2010/0143604 A1 WO 2003/068840 A1 CN 1633455 A CN 1840562 A TW 200303322 A	
JP 2013-014697 A	24 Jan. 2013	(Family: none)	
JP 2011-012168 A	20 Jan. 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 35/10(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; B01J 31/26(2006.01)i FI: B01J35/10; B01J31/26 M; B01J23/42 M		
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）） B01J21/00-38/74; C08G2/00-2/38; C08G61/00-61/12; C08G81/00-85/00 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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） Scopus; JSTPlus (JDreamII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamII)		
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 54-063010 A (スタミカーボン・ピー・ペー) 21.05.1979 (1979-05-21)	1
A	特許請求の範囲(1), 実施例I-II	2
X	FUJITA, Shin-ichiro et al., Supported liquid-phase catalysts containing ruthenium complexes for selective hydrogenation of α, β -unsaturated aldehyde: importance of interfaces between liquid film, solvent, and support for the control of product selectivity, J. Catal., 2004.04.24, Vol. 225, No. 1, pp. 95-104, DOI: 10.1016/j.jcat.2004.03.037 2.1. Preparation of SLPC and hydrogenation of CAL	1
X	REILLY, Carlonda R. and LEROU, Jan J., Supported liquid phase catalysis in selective oxidation, Catal. Today, 1998.06.11, Vol. 41, No. 4, pp. 433-441, DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00029-7 2.3. Supported liquid-phase catalysis for ethylene oxidation	1
X	JP 2016-527356 A (オーエムジー ユーケイ テクノロジー リミテッド) 08.09.2016 (2016-09-08) 請求項1, 段落[0017], [0038]-[0074], 実施例	3-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	24.08.2021	国際調査報告の発送日 31.08.2021
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） 若土 雅之 4G 3774 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-204428 A (日本ゼオン株式会社) 08.12.2016 (2016 - 12 - 08) 請求項1, 段落[0044]-[0063], 実施例	3-6
X	JP 2020-059836 A (東ソー株式会社) 16.04.2020 (2020 - 04 - 16) 請求項1, 段落[0008], 実施例	3-6
A	JP 2003-238656 A (ソニーケミカル株式会社) 27.08.2003 (2003 - 08 - 27) 全文	1-6
A	JP 2013-014697 A (ハリマ化成グループ株式会社) 24.01.2013 (2013 - 01 - 24) 全文	1-6
A	JP 2011-012168 A (エネックス株式会社) 20.01.2011 (2011 - 01 - 20) 全文	1-6

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

発明1: 多孔質粒子と、多孔質粒子が有する孔内に保持された触媒液とを含む触媒粒子

発明2: 触媒又は触媒液を内包する樹脂マイクロカプセルを外殻とする触媒粒子

発明3: 樹脂粒子と、樹脂粒子に内包される触媒とを含む触媒粒子

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2021/025326

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 54-063010 A	21.05.1979	US 4193942 A claim 1, EXAMPLEs I-II GB 1551601 A DE 2802276 A FR 2377990 A BE 862926 A NL 7700554 A NL 7712648 A AT A31778 A ES 466145 A CA 1133455 A IT 1103255 A IT 1103255 B AT 31778 A IT 7847690 A0	
JP 2016-527356 A	08.09.2016	US 2016/0145464 A1 claim 1, paragraphs [0017], [0051]-[0087], EXAMPLEs WO 2015/011430 A1 EP 3024898 A1 AU 2013395166 A CA 2919184 A KR 10-2016-0034910 A CN 105555881 A RU 2016105678 A	
JP 2016-204428 A	08.12.2016	(ファミリーなし)	
JP 2020-059836 A	16.04.2020	(ファミリーなし)	
JP 2003-238656 A	27.08.2003	US 2005/0107494 A1 the whole document US 2010/0143604 A1 WO 2003/068840 A1 CN 1633455 A CN 1840562 A TW 200303322 A	
JP 2013-014697 A	24.01.2013	(ファミリーなし)	
JP 2011-012168 A	20.01.2011	(ファミリーなし)	