(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 2 月 23 日(23.02.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/030041 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 290/00 (2006.01) *C08L 63/10* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08L 67/06* (2006.01)
C08F 283/01 (2006.01) *C08L 75/14* (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 9/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073357

(22) 国際出願日: 2016 年 8 月 8 日(08.08.2016)

(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 2015-160201 2015 年 8 月 14 日(14.08.2015) JP
特願 2016-041349 2016 年 3 月 3 日(03.03.2016) JP

(71) 出願人: 大阪ガスケミカル株式会社(OSAKA GAS CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南２番３７号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 大島 純治(OSHIMA, Junji); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南２番３７号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 岡本 寛之(OKAMOTO, Hiroyuki); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原４丁目５番３６号 セントラル新大阪ビル３Ｆ いくみ特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KN, KP, KR, 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, 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)）

WO 2017/030041 A1

(54) **Title**: FUNCTION-DEVELOPING PARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 機能発現粒子およびその製造方法

(57) **Abstract**: Function-developing particles comprising porous inorganic particles, a functional ingredient enclosed in the pores of the porous inorganic particles, and a resin with which the functional ingredient has been blocked within the porous inorganic particles. The resin is a cured object obtained by curing a vinyl monomer solution of a curable resin.

(57) 要約: 機能発現粒子は、多孔質無機粒子と、多孔質無機粒子の孔内に取り込まれた機能成分と、多孔質無機粒子において機能成分を封止している樹脂とを含有する。樹脂は、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を硬化した硬化物である

明　細　書

発明の名称 ： 機能発現粒子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、機能発現粒子およびその製造方法、例えば、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、防藻剤、防かび剤、除草剤、殺虫剤、誘引剤および忌避剤、さらには、難燃剤、硬化剤などに用いられる機能発現粒子およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、多孔質微粒子に、色素、香料、農薬、医薬、酵素、生理活性物質などの機能性物質を内包あるいは吸着させた微粒子は、種々の用途に供されている。

[0003] 例えば、被担持物質を多孔質微粒子内に内包し、さらにその表面を高分子化合物または硬化性化合物で被覆することにより被担持物質を保持した多孔質微粒子が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。特許文献１では、高分子化合物または硬化性化合物として、アクリル樹脂（熱可塑性樹脂）やエポキシ樹脂（熱硬化性樹脂）を用いている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００９－１２９９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかるに、特許文献１では、アクリル樹脂やエポキシ樹脂の有機溶媒溶液を調製し、これを被担持物質が存在する多孔質微粒子の孔内に充填し、その後、有機溶媒溶液中の有機溶媒を除去することにより、多孔質微粒子を製造している。しかし、このようにして多孔質微粒子を製造すると、有機溶媒を除去するため、アクリル樹脂やエポキシ樹脂の容積は、孔の総容積に対して、小さくなる。そのため、被担持物質を多孔質微粒子に対して保持すること

が困難となり、被担持物質が多孔質粒子の孔外に漏出するという不具合がある。

[0006] 本発明の目的は、十分な量の樹脂を含有することができ、そのような樹脂によって多孔質粒子の孔内において機能成分を確実に封止することができる機能発現粒子およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、

［１］多孔質無機粒子と、前記多孔質無機粒子の孔内に取り込まれた機能成分と、前記孔内において前記機能成分を封止している樹脂とを含有し、前記樹脂は、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を硬化した硬化物であることを特徴とする、機能発現粒子、

［２］前記ビニルモノマー溶液が、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシアクリレート樹脂、および、ウレタンアクリレート樹脂からなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする、上記［１］に記載の機能発現粒子、

［３］前記ビニルモノマー溶液が、不飽和ポリエステル樹脂であることを特徴とする、上記［１］または［２］に記載の機能発現粒子、

［４］前記機能成分が、水不溶性成分であることを特徴とする、上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の機能発現粒子、

［５］前記機能成分が、水溶性成分であることを特徴とする、上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の機能発現粒子、

［６］前記機能成分および前記樹脂の総質量の、前記多孔質無機粒子の質量に対する割合が、１．６０以上であることを特徴する、上記［１］～［５］のいずれか一項に記載の機能発現粒子、

［７］前記機能成分の質量の前記樹脂の質量に対する割合が、２．２５以下であることを特徴する、上記［１］～［６］のいずれか一項に記載の機能発現粒子、

［８］前記樹脂の容積の、前記多孔質無機粒子の吸油可能容積に対する割合

が、０．３０以上であることを特徴する、上記［１］～［７］のいずれか一項に記載の機能発現粒子、

［９］前記機能成分および前記樹脂の総容積の、前記多孔質無機粒子の吸油可能容積に対する割合が、０．７５以下であることを特徴する、上記［１］～［８］のいずれか一項に記載の機能発現粒子、

［１０］　前記機能成分および前記樹脂の総容積の、前記多孔質無機粒子の吸油可能容積に対する割合が、０．５０を超過することを特徴する、上記［１］～［９］のいずれか一項に記載の機能発現粒子、

［１１］多孔質無機粒子に、機能成分を含有する液を、前記液の容積の、前記多孔質無機粒子の吸油可能容積に対する割合が０．７５以下となるように、配合して、機能成分を前記多孔質無機粒子の孔内に取り込ませる工程（１）、前記多孔質無機粒子に、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を、前記機能成分および前記ビニルモノマー溶液の総容積の、前記多孔質無機粒子の吸油可能容積に対する割合が、０．７５以下となるように、配合して、前記ビニルモノマー溶液を前記多孔質無機粒子の孔内に取り込ませる工程（２）、および、前記ビニルモノマー溶液を硬化させることにより、前記孔内において前記機能成分を封止する工程（３）を備えることを特徴とする、機能発現粒子の製造方法、

［１２］前記ビニルモノマー溶液の２３℃における粘度が、１００ｍＰａ・ｓ以下であることを特徴とする、上記［１１］に記載の機能発現粒子の製造方法、

［１３］前記硬化性樹脂のビニルモノマー溶液は、熱硬化性樹脂組成物であり、前記熱硬化性樹脂組成物は、ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８）に準拠して測定される常温ゲル化時間が、１０分以上であることを特徴とする、上記［１１］または［１２］に記載の機能発現粒子の製造方法、

［１４］前記硬化性樹脂のビニルモノマー溶液は、熱硬化性樹脂組成物であり、

前記熱硬化性樹脂組成物は、ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８）に準

拠して測定される常温ゲル化時間が、１時間以下であることを特徴とする、上記［１１］～［１３］のいずれか一項に記載の機能発現粒子の製造方法である。

発明の効果

[0008] 本発明の機能発現粒子の製造方法によれば、多孔質無機粒子に、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を配合して、ビニルモノマー溶液を、機能成分が取り込まれている多孔質無機粒子の孔内に取り込ませて、ビニルモノマー溶液を硬化している。そのため、特許文献１のように、高分子化合物による被覆の際に有機溶媒を除去する工程を要することなく、孔内におけるビニルモノマー溶液すべてが硬化して硬化物を形成するので、孔内における樹脂の容積を大きく確保することができる。従って、そのような樹脂によって多孔質無機粒子において十分な量の機能成分を確実に封止することができる。

[0009] その結果、本発明の機能発現粒子は、破壊などの物理的な条件下で、十分な量の機能成分を放出して、機能を発現することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の機能発現粒子の一実施形態は、多孔質無機粒子と、多孔質無機粒子の孔内に取り込まれた機能成分と、多孔質無機粒子において機能成分を封止している樹脂とを含有する。以下、多孔質無機粒子、機能成分、樹脂、および、機能発現粒子の製造方法、用途、作用効果について順に説明する。

[0011] １．多孔質無機粒子

多孔質無機粒子を形成する無機物としては、例えば、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、ゼオライトなどのケイ酸塩、例えば、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸マグネシウム、リン酸ジルコニウム、アパタイトなどのリン酸塩、例えば、酸化ケイ素（例えば、二酸化ケイ素（シリカ）、一酸化ケイ素など）、アルミナ、酸化マグネシウムなどの酸化物、およびこれらの２種以上の化合物の混合物などが挙げられる。好ましくは、酸化物、より好ましくは、酸化ケイ素、さらに好ましくは、シリカが挙げられる。

[0012] 多孔質無機粒子は、球形状（真球形状を含む）または不定形状を有する。また、多孔質無機粒子は、通常、一次粒子が互いに凝集した凝集体（二次粒子など）である。

[0013] 多孔質無機粒子が、シリカ（二酸化ケイ素）からなり、不定形状を有する場合には、多孔質無機粒子は、例えば、湿式法、乾式法などにより製造され、好ましくは、湿式法により製造される。湿式法では、水ガラス（ケイ酸ソーダ水溶液）を硫酸などの鉱酸で中和することにより、シリカを生成させる。この時、高温、アルカリ性のｐＨ領域で中和反応を進めることにより、シリカ一次粒子の成長が速く進行し、一次粒子をフロック状に沈降させる沈降法シリカと、中和反応を酸性のｐＨ領域で進めることにより、一次粒子の成長を抑えた状態で凝集させ、３次元網目構造により、反応液全体を一塊のゲルとするゲル法シリカとがある。ゲル法シリカは、沈降法シリカに比べて、一次粒子が小さく、細孔容積が大きいため、好ましい。

[0014] また、上記のようにして製造された多孔質無機粒子を、焼成して用意することもできる。多孔質無機粒子の焼成によって、多孔質無機粒子が酸化物（具体的には、酸化ケイ素など）である場合には、表面に存在するＯＨ基（具体的には、シラノール基など）が、除去される。機能成分が、シラノール基と反応する化合物（具体的には、シラノール基、ヒドロキシル基を含む化合物）あるいは相互作用をもつ化合物（具体的には、アミノ基など）を、酸化ケイ素に取り込ませる場合には、酸化ケイ素のシラノール基を焼成によって除去した方が、機能成分が放出されやすくなり、好ましい場合がある。

[0015] 多孔質無機粒子が、シリカ（二酸化ケイ素）からなり、真球形状を有する場合には、例えば、炭化水素などの不活性な溶媒中で分散安定化させた所望のサイズの水相滴中で、湿式法によるシリカを生成させることにより製造される。

[0016] また、多孔質無機粒子が有する孔は、多孔質無機粒子を形成する一次粒子の内部の細孔と、一次粒子間の空隙とを意味する。

[0017] 多孔質無機粒子の細孔容積（一次粒子の孔の総容積）は、例えば、１．０

ｍＬ／ｇ以上、好ましくは、１．５ｍＬ／ｇ以上、また、例えば、３．０ｍＬ／ｇ以下である。細孔容積は、窒素ガス吸着法により測定される。多孔質無機粒子の細孔容積は、多孔質無機粒子を形成する一次粒子の内部における単位質量（ｇ）当たりの細孔容積（ｍＬ）を意味する。

[0018] 多孔質無機粒子の比表面積は、例えば、１５０m^2／ｇ以上、好ましくは、３００m^2／ｇ以上、また、例えば、１０００m^2／ｇ以下である。比表面積は、簡易ＢＥＴ法により測定される。

[0019] 多孔質無機粒子の細孔容積を４倍して、比表面積で割った値は、通常、多孔質無機粒子の平均細孔径として、使用されている。

[0020] 多孔質無機粒子の吸油量は、例えば、１００ｍＬ／１００ｇ以上、好ましくは、２５０ｍＬ／１００ｇ以上、また、例えば、５００ｍＬ／１００ｇ以下である。吸油量は、ＪＩＳ　Ｋ５１０１－１３－２（２００４年）に準拠して測定される。多孔質無機粒子の吸油量は、多孔質無機粒子を形成する一次粒子の内部の細孔容積、一次粒子間の空隙容積、および、二次粒子の表面を油が濡らす最低容量の合計の、多孔質無機粒子の１００ｇ当たりの容積（ｍＬ）を示す。多孔質無機粒子の吸油量は、上記で示す測定値であるため、細孔容積、比表面積、平均細孔径とは、一義的に相関していない。

[0021] 多孔質無機粒子の最大長さの平均値（球形状を有する場合には、平均粒子径）は、例えば、０．５μｍ以上、好ましくは１μｍ以上、より好ましくは、２μｍ以上であり、また、例えば、５０μｍ以下、好ましくは、３０μｍ以下である。

[0022] ２．機能成分

機能成分は、多孔質無機粒子の孔内に取り込まれ、樹脂により封止（被覆）されている。そして、使用時における粒子の物理的な破壊などにより、機能成分が樹脂から開放されて、孔内から放出される。あるいは、機能成分は、使用時に、溶剤中などの溶脱しやすい過酷な環境下などにおいては、徐放性を発現することができる。

[0023] 機能成分として、例えば、抗生物活性化合物、難燃剤、硬化剤、色素、香

料、酵素などが挙げられ、好ましくは、抗生物活性化合物、難燃剤、硬化剤が挙げられる。

[0024] ２－１．抗生物活性化合物

抗生物活性化合物としては、例えば、常温で水不溶性の抗生物活性化合物（水不溶性成分）、常温で水溶性の抗生物活性化合物（水溶性成分）が挙げられる。

なお、水不溶性とは、室温（２０℃）において、水に実質的に溶けない性質であり、具体的には、水に全く溶けない性質、および、極微量溶ける性質（難溶性）を含む。詳しくは、水不溶性の物質の常温における水に対する溶解度が、例えば、１０ｇ／Ｌ以下、さらには、５ｇ／Ｌ以下である。

[0025] 一方、水溶性とは、室温（２５℃）において、水に実質的に溶ける性質であり、水溶性の物質の常温における水に対する溶解度が、例えば、１０ｇ／Ｌ超過、さらには、２０ｇ／Ｌ以上である。

[0026] ２－１－１．水不溶性の抗生物活性化合物

水不溶性の抗生物活性化合物は、国際公開２０１１／０３０８２４号や国際公開２０１３／１００１０２号などに開示される抗生物活性化合物、さらには、特開平０４－００９３０３号公報などに開示されるカプサイシン類などが挙げられる。

[0027] また、水不溶性の抗生物活性化合物は、殺菌、抗菌、防腐、防藻、防かび、除草、殺虫、誘引および忌避などの抗生物活性を有する、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、防藻剤、防かび剤、除草剤、殺虫剤、誘引剤および忌避剤などから選択される。

[0028] 殺菌防腐防藻防かび剤（防腐防かび剤を含む）としては、例えば、有機ヨード系化合物、トリアゾール系化合物、カルバモイルイミダゾール系化合物、ジチオール系化合物、イソチアゾリン系化合物、ニトロアルコール系化合物、パラオキシ安息香酸エステルなどが挙げられる。

[0029] 有機ヨード系化合物としては、例えば、３－ヨード－２－プロピニルブチルカルバメート（ＩＰＢＣ）、１－［［（３－ヨード－２－プロピニル）オ

キシ］メトキシ］－４－メトキシベンゼン、３－ブロモ－２，３－ジヨード－２－プロペニルエチルカーボネートなどが挙げられる。

[0030] トリアゾール系化合物としては、例えば、１－［２－（２，４－ジクロロフェニル）－４－ｎ－プロピル－１，３－ジオキソラン－２－イルメチル］－１Ｈ－１，２，４－トリアゾール（プロピコナゾール）、ビス（４－フルオロフェニル）メチル（１Ｈ－１，２，４－トリアゾール－１－イルメチルシラン（別称：フルシラゾール、１－［［ビス（４－フルオロフェニル）メチルシリル］メチル］－１Ｈ－１，２，４－トリアゾール）などが挙げられる。

[0031] カルバモイルイミダゾール系化合物としては、例えば、Ｎ－プロピル－Ｎ－［２－（２，４，６－トリクロロ－フェノキシ）エチル］イミダゾール－１－カルボキサミド（プロクロラズ）などが挙げられる。

[0032] ジチオール系化合物としては、例えば、４，５－ジクロロ－１，２－ジチオール－３－オンなどが挙げられる。

[0033] イソチアゾリン系化合物としては、例えば、２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン（ＯＩＴ）や４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチルイソチアゾリル－３－オン（ＤＣＯＩＴ）などが挙げられる。

[0034] ニトロアルコール系化合物としては、例えば、２，２－ジブロモ－２－ニトロ－１－エタノール（ＤＢＮＥ）などが挙げられる。

[0035] パラオキシ安息香酸エステルとしては、例えば、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸プロピルなどが挙げられる。

[0036] また、防蟻剤（殺蟻剤）としては、例えば、ピレスロイド系化合物、ネオニコチノイド系化合物、有機塩素系化合物、有機リン系化合物、カーバメート系化合物、オキサジアジン系化合物などが挙げられる。

[0037] ピレスロイド系化合物としては、例えば、シロバナムシヨケギクより得られるピレトリン、シネリン、ジャスモリンなどのピレスロイド系殺虫剤が挙げられ、これらから誘導されるアレスリン、ビフェントリン、アクリナトリン、アルファシペルメトリン、トラロメトリン、シフルトリン、シフェノト

リン、プラレトリン、エトフェンプロックス（２－（４－エトキシフェニル）－２－メチルプロピル＝３－フェノキシベンジル＝エーテル）、シラフルオフェン、フェンバレレートなどのピレスロイド系殺虫剤も挙げられる。

[0038] ネオニコチノイド系化合物としては、例えば、（Ｅ）－Ｎ[1]－［（６－クロロ－３－ピリジル）メチル］－Ｎ[2]－シアノ－Ｎ[1]－メチルアセトアミジン（アセタミプリド）などが挙げられる。

[0039] 有機塩素系化合物としては、例えば、ケルセンなどが挙げられる。

[0040] 有機リン系化合物としては、例えば、ホキシム、ピリダフェンチオン、フェニトロチオン、テトラクロルビンホス、ジクロフェンチオン、プロペタンホスなどが挙げられる。

[0041] カーバメート系化合物としては、例えば、フェノブカルブ、プロポクスルなどが挙げられる。

[0042] オキサジアジン系化合物としては、例えば、インドキサカルブなどが挙げられる。

[0043] さらに、除草剤としては、例えば、ピラクロニル、ペンディメタリン、インダノファンなどが挙げられる。

[0044] 殺虫剤としては、例えば、ピリプロキシフェンなどが挙げられる。

[0045] 忌避剤としては、例えば、ディート、カプサイシン類（辛味成分）などが挙げられる。好ましくは、カプサイシン類が挙げられる。

[0046] カプサイシン類としては、例えば、カプサイシン（Ｎ－［（４－ヒドロキシ－３－メトキシフェニル）メチル］－８－メチル－６－ノネンアミド）、および、カプサイシン誘導体が挙げられる。カプサイシン誘導体としては、例えば、Ｎ－バニリルノナンアミド（ノニリックアシドバニリルアミド）、デシリックアシドバニリルアミド、ノルジヒドロカプサイシン、ジヒドロカプサイシン、ホモジヒドロカプサイシン、ホモカプサイシンなどが挙げられる。カプサイシン類として、好ましくは、カプサイシン、Ｎ－バニリルノナンアミドが挙げられる。

[0047] 水不溶性の抗生物活性化合物として、好ましくは、防腐防かび剤、忌避剤

が挙げられる。

[0048] ２－１－２．水溶性の抗生物活性化合物

水溶性の抗生物活性化合物は、例えば、木材に対する防腐性などを付与する木材保存剤、例えば、忌避などの抗生物活性を有する忌避剤などから選択される。水溶性の抗生物活性化合物としては、例えば、硼酸ナトリウム、安息香酸デナトニウム（苦味成分）などが挙げられる。

[0049] 硼酸ナトリウムは、水和塩を含み、具体的には、八硼酸二ナトリウム四水和塩などを含む。

[0050] また、水溶性の抗生物活性化合物としては、例えば、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン（ＣＩ－ＭＩＴ）、２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン（Ｈ－ＭＩＴ）、２－ブロモ－２－ニトロプロパン－１，３－ジオール（ブロノポール）、２－ピリジンチオール－１－オキシドナトリウム（ＮａＰｔ）、ヘキサヒドロ－１，３，５－トリス（２－ヒドロキシエチル）－１，３，５－トリアジン、メチル１Ｈ－ベンゾイミダゾール－２－イルカルバマート塩酸塩（カルベンダジム塩酸塩）なども挙げられる。

[0051] ２－２．難燃剤

難燃剤としては、例えば、常温で水不溶性の難燃剤（水不溶性成分）、常温で水溶性の難燃剤（水溶性成分）が挙げられる。

[0052] ２－２－１．水不溶性の難燃剤

水不溶性の難燃剤としては、酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

[0053] ２－２－２．水溶性の難燃剤

水溶性の難燃剤としては、トリメチルホスフェート、リン酸グアニジン、ポリリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

[0054] ２－３．硬化剤

硬化剤は、機能発現粒子から放出されて、樹脂（後述する第２樹脂）と硬化反応（架橋反応）することができる機能成分である。硬化剤は、樹脂（第

２樹脂）を、３次元網目構造を有する架橋樹脂（硬化樹脂）にするための架橋剤（第１硬化剤）でもある。なお、硬化剤と架橋剤とは、明確に区別されない。

[0055] なお、機能成分として硬化剤は、第１硬化剤であって、後述する不飽和ポリエステル樹脂に配合される成分である第２硬化剤とは、区別される。

[0056] 硬化剤は、第１官能基を複数有する。第１官能基は、後述する樹脂（第２樹脂）が有する第２官能基と反応することができる。

[0057] 第１官能基としては、例えば、エポキシ基、Ｎ－メチロール基（Ｎは窒素原子）、Ｎ－アルコキシメチル基（Ｎは窒素原子）、イソシアネート基、窒素原子含有基、アルデヒド基、オキサゾリン基、ヒドラジド基、シラノール基、アジリジン基、アセトアセトキシ基、ダイアセトン基などが挙げられる。単独種類の第１官能基が、硬化剤に複数含有され、あるいは、複数種類の第１官能基が硬化剤に含有される。好ましくは、単独種類の第１官能基が、硬化剤に複数含有される。

[0058] 具体的には、硬化剤として、例えば、エポキシ基含有化合物、Ｎ－メチロール基含有化合物、Ｎ－アルコキシメチル基、イソシアネート基含有化合物、窒素原子含有化合物、アルデヒド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物、ヒドラジド基含有化合物、シラノール基含有化合物、アジリジン基含有化合物、アセトアセトキシ基含有化合物、ダイアセトン基含有化合物などが挙げられる。硬化剤として、好ましくは、エポキシ基含有化合物、Ｎ－メチロール基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、窒素原子含有化合物が挙げられる。硬化剤は、単独使用または併用することができる。

[0059] 硬化剤は、常温で水不溶性、および、常温で水溶性のいずれであってもよい。

[0060] ２－３－１．エポキシ基含有化合物

エポキシ基含有化合物としては、例えば、エポキシ樹脂、エポキシ基含有ビニルモノマー（共重合）オリゴマー、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル、エポキシ化ポリブタジエンなどが挙げられる。好ましくは、エポキシ樹脂が

挙げられる。

[0061] エポキシ樹脂としては、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂（ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラックおよびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂など）、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。エポキシ基含有ビニルモノマーのオリゴマーにおけるエポキシ基含有ビニルモノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。エポキシ化不飽和脂肪酸エステルのおける不飽和脂肪酸エステルとしては、例えば、亜麻仁油、大豆油、桐油などが挙げられる。エポキシ基含有化合物は、単独使用または併用することができる。

[0062] エポキシ基含有化合物におけるエポキシ基は、第２樹脂に含有されるアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、酸無水物基（後述）などと反応することができる。

[0063] ２－３－２．Ｎ－メチロール基含有化合物、Ｎ－アルコキシメチル基含有化合物

Ｎ－メチロール基含有化合物としては、例えば、メチロール化メラミン（メラミン初期縮合物）、メチロール化尿素（尿素初期縮合物）、尿素グリオキザールホルムアルデヒド反応物（グリオキザール系樹脂）、Ｎ－メチロールアクリルアミド（共重合）オリゴマーなどが挙げられる。Ｎ－アルコキシメチル基含有化合物としては、例えば、３，４，６－トリス［ビス（メトキシメチル）アミノ］－１，３，５－トリアジン、Ｎ－メトキシメチルアクリルアミド（共重合）オリゴマー、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド（共重合オリゴマーなどが挙げられる。Ｎ－メチロール基含有化合物および／またはＮ－アルコキシメチル基含有化合物は、単独使用または併用することができる。

[0064] Ｎ－メチロール基含有化合物におけるＮ－メチロール基は、＞Ｎ－CH_2（ＯＨ）で示される。Ｎ－アルコキシメチル基は＞Ｎ－CH_2－ＯＲ（Ｒはアル

キル基）で示される。Ｎ－メチロール基およびＮ－アルコキシメチル基は、第２樹脂に含有されるヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基（後述）など反応することができる。

[0065] ２－３－３．イソシアネート基含有化合物

イソシアネート基含有化合物としては、例えば、ジイソシアネートが挙げられる。ジイソシアネートとして、例えば、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、２，４－または２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）などの芳香族ジイソシアネート、例えば、１，３－または１，４－キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）などの芳香脂肪族ジイソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、１，５－ペンタメチレンジイソシアネート（ＰＤＩ）などの脂肪族ジイソシアネート、例えば、３－イソシアネートメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（ＩＰＤＩ）、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（Ｈ１２ＭＤＩ）、ノルボルナンジイソシアネート（ＮＢＤＩ）、１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（１，４－Ｈ６ＸＤＩ）などの脂環族ジイソシアネート、例えば、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）などの芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。また、ジイソシアネートとして、上記した各ジイソシアネートのアルコール付加体（具体的には、トリメチロールプロパン付加体）、ビウレット変性体、アロファネート変性体、多量体（二量体、三量体（イソシアヌレート変性体））、または、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードＭＤＩ）なども挙げられる。イソシアネート基含有化合物は、単独使用または併用することができる。

[0066] イソシアネート基含有化合物におけるイソシアネート基は、第２樹脂に含有されるヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、カルボキシル基（後述）などと反応することができる。

[0067] ２－３－４．窒素原子含有化合物

窒素原子含有化合物は、窒素原子に直接結合する水素を含む活性水素基を

有する活性水素基含有化合物である。

[0068] 窒素原子含有化合物としては、例えば、イミダゾール化合物、ポリアミン化合物が挙げられる。

[0069] イミダゾール化合物としては、例えば、イミダゾール、例えば、イミダゾール誘導体が挙げられる。好ましくは、イミダゾール誘導体が挙げられる。

[0070] イミダゾール誘導体は、イミダゾールにおける水素原子の一部が置換基で置換された化合物である。イミダゾール誘導体としては、例えば、２－メチルイミダゾール、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?２－ジ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－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール（１Ｂ２ＰＺ）などが挙げられる。

[0071] ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの鎖状脂肪族ジアミン化合物、例えば、イソフォロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタンなどの環状脂肪族ジアミン化合物、例えば、キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン（ＤＤＭ）などの芳香族ジアミン化合物などが挙げられる。

[0072] 窒素原子含有化合物は、単独使用または併用することができる。

窒素原子含有化合物における活性水素基は、第２樹脂に含有されるエポキシ基、イソシアネート基（後述）と反応することができる。

[0073] ２－３－５．アルデヒド基含有化合物

アルデヒド基含有化合物としては、例えば、グリオキザール、グリオキザール系樹脂などが挙げられる。アルデヒド基含有化合物は、単独使用または併用することができる。

[0074] アルデヒド基含有化合物におけるアルデヒド基は、第２樹脂に含有されるヒドロキシル基（後述）などと反応することができる。

[0075] ２－３－６．オキサゾリン基含有化合物

オキサゾリン基含有化合物としては、２，２’－（１，３－フェニレン）ビス－２－オキサゾリンなどが挙げられる。オキサゾリン基含有化合物は、単独使用または併用することができる。

[0076] オキサゾリン基含有化合物におけるオキサゾリン基は、カルボキシル基、チオール基（より具体的には、フェノール性チオール基（ベンゼン環の炭素原子に直接結合するチオール基））、酸無水物基（後述）と反応することができる。

[0077] ２－３－７．ヒドラジド基含有化合物

ヒドラジド基含有化合物としては、例えば、アジピン酸ジヒドラジド、１，３－ビス（ヒドラジドカルボエチル）－５－イソプロピルヒダントインなどのカルボヒドラジド類などが挙げられる。ヒドラジド基含有化合物は、単独使用または併用することができる。

[0078] ヒドラジド基含有化合物におけるヒドラジド基は、第２樹脂に含有されるカルボニル基（後述）などと反応することができる。

[0079] ２－３－８．シラノール基含有化合物

シラノール基含有化合物としては、例えば、アルコキシシラン、アルコキシシランのオリゴマーなどが挙げられる。シラノール基含有化合物は、単独使用または併用することができる。

[0080] シラノール基含有化合物におけるシラノール基は、第２樹脂に含有されるヒドロキシル基（後述）と反応（縮合反応）することができる。

[0081] ２－３－９．アジリジン基含有化合物

アジリジン基含有化合物としては、例えば、２－（１－アリジディニル）エチル（メタ）アクリレートオリゴマーなどが挙げられる。アジリジン基含有化合物は、単独使用または併用することができる。

[0082] アジリジン基含有化合物におけるアジリジン基は、第２樹脂に含有されるカルボキシル基、チオール基、フェノール性ヒドロキシル基（後述）と反応することができる。

[0083] ２－３－１０．アセトアセトキシ基含有化合物

アセトアセトキシ基含有化合物としては、例えば、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレートオリゴマーなどが挙げられる。アセトアセトキシ基含有化合物は、単独使用または併用することができる。

[0084] アセトアセトキシ基は、第２樹脂に含有されるアミノ基、ヒドラジド基（後述）などと反応することができる。

[0085] ２－３－１１．ダイアセトン基含有化合物

ダイアセトン基含有化合物としては、例えば、ダイアセトン（メタ）アクリルアミドオリゴマーなどが挙げられる。ダイアセトン基含有化合物は、単独使用または併用することができる。

[0086] ダイアセトン基含有化合物におけるダイアセトン基は、第２樹脂に含有されるカルボキシル基、アミノ基（後述）などと反応することができる。

[0087] ３．樹脂

樹脂（第１樹脂）は、ビニル重合反応性二重結合を分子内に複数含む低分子量のポリマー（以下、硬化性樹脂という。また、第１硬化性樹脂でもある。）のビニルモノマー溶液を硬化した硬化物である。

[0088] ビニルモノマー溶液は、硬化性樹脂を、常温（２５℃）で液状のビニルモノマーによって溶解した硬化性樹脂組成物（第１硬化性樹脂組成物）であって、好ましくは、硬化性樹脂と、ビニルモノマーとのみからなり、非反応性の溶媒（メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒など）を含有しない。

[0089] 硬化性樹脂組成物は、ビニル重合性である。硬化性樹脂組成物は、重合開始剤（後述）、重合促進剤（後述）などの選択により、常温硬化型の熱硬化性樹脂組成物、高温硬化型の熱硬化性樹脂組成物、あるいは、紫外線、電子線などの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物となる。

[0090] 硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。好ましくは、コストおよび多様な性能の樹脂が得られる観点から、不飽和ポリエステルが挙げられる。

[0091] 活性エネルギー線硬化性樹脂としては、ウレタン（メタ）アクリレートな

どが挙げられる。

[0092] 硬化性樹脂として、好ましくは、不飽和ポリエステルが挙げられる。

[0093] ３－１．不飽和ポリエステル

不飽和ポリエステルは、不飽和二塩基酸を含む二塩基酸成分と、二価アルコール（ジオール）成分とを重縮合（縮合重合）して得られる。

[0094] 不飽和二塩基酸としては、具体的には、マレイン酸、フマル酸、メチルフマル酸（メサコン酸）、メチルマレイン酸（シトラコン酸）、アコニット酸、イタコン酸（メサコン酸およびシトラコン酸の異性体）などのα，β－不飽和二塩基酸などが挙げられる。また、不飽和二塩基酸としては、上記したα，β－不飽和二塩基酸の無水物（具体的には、無水マレイン酸、無水シトラコン酸など）も挙げられる。これらは、単独使用、または、２種以上併用することができる。また、不飽和二塩基酸として、好ましくは、フマル酸、無水マレイン酸が挙げられ、より好ましくは、無水マレイン酸が挙げられる。

[0095] 二塩基酸成分における不飽和二塩基酸の含有割合は、モル基準で、例えば、２０％以上、好ましくは、４０％以上であり、また、例えば、８０％以下、好ましくは、６０％以下である。

[0096] 二塩基酸成分は、上記した不飽和二塩基酸以外に、飽和二塩基酸を含むこともできる。飽和二塩基酸としては、具体的には、無水フタル酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、３，６－エンドジクロロメチレンテトラクロロ無水フタル酸（ヘット酸）、３，６－エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸（無水ナジン酸）、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などが挙げられる。飽和二塩基酸として、好ましくは、無水フタル酸、アジピン酸が挙げられ、より好ましくは、無水フタル酸が挙げられる。なお、不飽和ポリエステル樹脂の粘度を低くするため、あるいは硬化物を柔軟にする観点からは、飽和二塩基酸として、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの炭素数６以上１０以下の飽和脂肪

酸ジカルボン酸などを選択するのが効果的である。

[0097] 二塩基酸成分における飽和二塩基酸の含有割合は、モル基準で、例えば、２０％以上、好ましくは、４０％以上であり、また、例えば、８０％以下、好ましくは、６０％以下である。また、飽和二塩基酸の、不飽和二塩基酸１００モル部に対する含有割合は、例えば、５０モル部以上、好ましくは、７５モル部以上であり、また、例えば、１５０モル部以下、好ましくは、１２５モル部以下である。

[0098] 二価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，４－ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどのポリエチレングルコール、例えば、ジプロピレングリコール、トリプロピレングルコールなどのポリプロピレングリコール、例えば、ネオペンチルグリコール、例えば、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン（水素化ビスフェノールＡ）、例えば、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加体などが挙げられる。二価アルコール成分として、硬化物を柔軟にする観点から、好ましくは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールが挙げられる。

[0099] 二価アルコール成分は、単独使用、または、２種以上併用することができる。二価アルコール成分として、好ましくは、プロピレングリコールおよびジエチレングリコールの併用、トリエチレングリコールおよびエチレングリコールの併用が挙げられる。

[0100] また、二塩基酸成分における不飽和二塩基酸の含有割合が４０モル％以下で、かつ、二価アルコール成分におけるポリエチレングリコールおよびポリプロピレングルコールの合計の含有割合が６０モル％以上である不飽和ポリエステルの硬化物は、軟質となる。そのため、このような組成で得られる不飽和ポリエステルを軟質不飽和ポリエステルと定義する。軟質不飽和ポリエステルは、一般的に飽和二塩基酸として、フタル酸を原料に使用する。飽和二塩基酸として無水フタル酸またはオルソフタル酸を用いると脆くて破壊さ

れやすい硬化物が得られる。一方、飽和二塩基酸としてとして、イソフタル酸および／またはテレフタル酸を用いると酸、アルカルなどに耐性のある硬化物が得られる。加圧および／または加熱により機能成分を放出させる場合には、飽和二塩基酸として無水フタル酸、オルソフタル酸が好ましく用いられる。さらに、柔軟な軟質不飽和ポリエステルは、一般的に飽和二塩基酸としてアジピン酸を原料に使用する。

[0101] 不飽和ポリエステルは、上記した二塩基酸成分と、上記した二価アルコール成分とを、例えば、二塩基酸成分に対する二価アルコール成分のモル比が１．００以上１．１０以下の割合となるように、配合し、その後、加熱によって、それらを重縮合させる。反応温度は、例えば、１８０℃以上、例えば、２２０℃以下である。反応温度は、例えば、３時間以上、例えば、２０時間以下である。

[0102] また、二塩基酸成分および二価アルコール成分の上記した重縮合において、不飽和二塩基酸の付加重合（ビニル重合）を禁止するために、二塩基酸成分および二価アルコール成分の混合物に重合禁止剤（第１の重合禁止剤）を添加する。

[0103] 重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノンなどのハイドロキノン化合物、例えば、ベンゾキノン、メチル－ｐ－ベンゾキノンなどのベンゾキノン化合物、例えば、ｔ－ブチルカテコールなどのカテコール化合物、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、４－メトキシフェノール（ハイドロキノンメチルエーテル）などのフェノール化合物、例えば、フェノチアジン、ナフテン酸銅などが挙げられる。これらは、単独使用または２種以上併用することができる。好ましくは、ハイドロキノンが挙げられる。

[0104] 重合禁止剤の添加割合は、二塩基酸成分および二価アルコール成分の混合物に対して、質量基準で、例えば、１ｐｐｍ以上、好ましくは、１０ｐｐｍ以上であり、また、例えば、１０００ｐｐｍ以上、好ましくは、１００ｐｐｍ以下である。

[0105] なお、不飽和ポリエステルは、例えば、開環重合によっても得られ、具体的には、多価アルコールを開始剤とし、必要によりジルコニウム、亜鉛などの金属石鹸を重合触媒を併用する。開環重合による不飽和ポリエステルの製造は、二塩基酸成分として、無水マレイン酸を必須成分とし、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水物が用いられ、二価アルコール成分として、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリンなどのアルキレンオキサイドをモノマーとして開環重合する。さらには、開環重合で得られた重合体を重縮合により重合度を上げて製造することもできる。

[0106] 不飽和ポリエステルの酸価は、例えば、５［ｍｇＫＯＨ／ｇ］以上、好ましくは、１０［ｍｇＫＯＨ／ｇ］以上であり、また、例えば、８０［ｍｇＫＯＨ／ｇ］以下、好ましくは、４０［ｍｇＫＯＨ／ｇ］以下である。不飽和ポリエステルの酸価は、ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８）に準拠して測定される。

[0107] ３－２．エポキシ（メタ）アクリレート

エポキシ（メタ）アクリレートは、ビニルエステルとも呼称される。エポキシ（メタ）アクリレートは、例えば、以下の方法により得られる。すなわち、ビスフェノール型エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸（つまり、アクリル酸および／またはメタクリル酸）などの不飽和カルボン酸とを、例えば、３級アミンなどの触媒存在下で反応して、エポキシ環をカルボキシル基で開環させることによって、エステル結合を生成させる方法（１）、例えば、不飽和オリゴエステルのカルボキシル基末端と、グルシジル（メタ）アクリリレートなどのエポキシ基含有アクリル酸エステルのエポキシ基とを、例えば、３級アミンなどの触媒存在下で反応して、エポキシ環をカルボキシル基で開環させ、エステル結合を導入させる方法（２）などにより、エポキシ（メタ）アクリレートは得られる。

[0108] ３－３．ウレタン（メタ）アクリレート

ウレタン（メタ）アクリレートは、イソホロンジイソシアネートなどのジ

イソシアネートと、２－ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルのヒドロキシル基とを、例えば、ジブチル錫ジラウレートなどの触媒存在下で反応させることにより得られ、ウレタン結合とエステル結合とを含むオリゴマーである。

[0109] ３－４．ビニルモノマー

ビニルモノマーとしては、ラジカル開始による付加重合（ビニル重合）を行う性質を有する、常温で液状のモノマーが選択される。さらに、ビニルモノマーは、硬化性樹脂を溶解して粘度を低下させるとともに、硬化性樹脂の不飽和二重結合とビニル共重合する架橋性モノマーとしての役割を担う。このようなビニルモノマーとしては、例えば、単官能ビニルモノマーが挙げられ、具体的には、例えば、スチレン、メチルスチレン（α－メチルスチレン、β－メチルスチレン）（ビニルトルエン）、ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、クロロスチレン（ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン）などのスチレン系モノマー、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系モノマーなどが挙げられる。好ましくは、スチレン系モノマーが挙げられる。

[0110] ビニルモノマーは、単独使用または２種以上併用することができる。

[0111] ビニルモノマーの配合割合は、硬化性樹脂１００質量部に対して、例えば、３０質量部以上、好ましくは、７０質量部以上であり、また、例えば、１５０質量部以下、好ましくは、１３０質量部以下である。また、ビニルモノマーの配合割合は、硬化性樹脂およびビニルモノマーの総量（樹脂の量）に対して、例えば、３５質量％以上、好ましくは、５０質量％以上、より好ましくは、５１質量％以上であり、また、例えば、５５質量％以下、好ましくは、５３質量％以下である。

[0112] ビニルモノマーの配合割合が上記した下限以上であれば、硬化性樹脂組成物の粘度（後述）を低減させることができ、硬化性樹脂組成物が多孔質無機

粒子の孔内に迅速に取り込まれる（吸着・担持される）ことができる。一方、ビニルモノマーの配合割合が上記した上限以下であれば、架橋密度の高い樹脂（硬化物）が得られる。

[0113] ３－５．硬化性樹脂組成物の調製

３－５－１．硬化性樹脂のビニルモノマーへの溶解

硬化性樹脂のビニルモノマー溶液は、上記した硬化性樹脂およびビニルモノマーを、上記した割合で配合することにより調製される。具体的には、硬化性樹脂の製造において、反応終了後、冷却を行い、流動性が十分ある状態の硬化性樹脂を、別途、準備したビニルモノマー中に撹拌下、注入することにより、調製される（ホット・ダイリューション）。また、硬化性樹脂の製造において、反応終了後、室温まで冷却を行い、高粘度の硬化性樹脂にビニルモノマーを注入して、溶解させる方法で調製してもよい（コールド・ダイリューション）。

[0114] なお、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液は、硬化性樹脂が不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートのそれぞれである場合には、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂のそれぞれである。

[0115] また、不飽和ポリエステル樹脂は、上記した方法で調製することもでき、また、市販品を用いることもできる。具体的には、不飽和ポリエステル樹脂として、例えば、ジャパンコンポジット社のポリホープシリーズ、ＤＩＣマテリアル社のサンドーマシリーズ、昭和電工社のリゴラックシリーズなどの中で、製品試験表に表示の物性値、およびＮＭＲなどで分析した組成分析値より、以下に述べる所定の物性値に調整可能な市販品の品番を用いることができる。同様にして、エポキシアクリレート樹脂としては、日本ユピカ社のネオポールシリーズ、ＤＩＣマテリアル社のビニルエステルシリーズなどが用いられ、ウレタンアクリレートとしては、日本ユピカ社のユピカシリーズなどが用いられる。

[0116] ３－５－２．硬化性樹脂組成物の物性の調整

得られた硬化性樹脂組成物は、本発明の用途に適合する常温ゲル化時間および粘度を示すように、調整を行う。硬化性樹脂組成物を、常温硬化型の熱硬化性樹脂組成物である不飽和ポリエステル樹脂を例に取って、説明する。

[0117] まず、多孔質無機粒子への不飽和ポリエステル樹脂の吸着速度（孔内への取り込まれる速度）が十分速い必要がある。そのためには、不飽和ポリエステル樹脂の２３℃における粘度は、例えば、１００ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは、７０ｍＰａ・ｓ以下に調整する。ビニルモノマー溶液の粘度は、ＢＭ型粘度計によって測定される。不飽和ポリエステル樹脂の粘度が、上記上限以下であれば、多孔質無機粒子孔内への不飽和ポリエステル樹脂の取り込まれる速度が低下することなく、ビニルモノマー溶液の取り込みを短時間でできき、さらには、ビニルモノマー溶液を孔内に十分に取り込んで、多孔質無機粒子の表面に残存することを抑制することができる。

[0118] 粘度の調整は、ビニルモノマーの後添加により実施する。合計のビニルモノマー量は、上記のように、不飽和ポリエステル樹脂の総量に対して、例えば、５５質量％以下、好ましくは、５３質量％以下とする。

[0119] 次いで、常温硬化における常温ゲル化時間を調整する。常温ゲル化時間は、ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８）に準拠して測定される。常温ゲル化時間は、例えば、１０分以上、好ましくは、２０分以上であり、また、例えば、２時間以下、好ましくは、１時間以下となるように調整する。

[0120] 不飽和ポリエステル樹脂の常温ゲル化時間が上記した下限以上であれば、次に説明する工程（２）において、不飽和ポリエステル樹脂が硬化する前に、多孔質無機粒子の孔内に確実に取り込ませることができる。つまり、不飽和ポリエステル樹脂の常温ゲル化時間が上記した下限に満たない場合には、不飽和ポリエステル樹脂が多孔質無機粒子の孔内に取り込まれる前に、不飽和ポリエステル樹脂の硬化が開始してしまう。そのため、不飽和ポリエステル樹脂を多孔質無機粒子の孔内に確実に取り込むことができない場合がある。

[0121] 一方、不飽和ポリエステル樹脂の常温ゲル化時間が上記した上限以下であ

れば、工程（２）において、多孔質無機粒子の孔内に取り込まれた機能成分が、ビニルモノマー溶液に含有されるビニルモノマーに溶け出し、続いて、多孔質無機粒子の表面に移動することを防止することができる。他方、特許文献１の実施例３、４、７などに記載の方法であれば、上記した上限以上の時間でエポキシ樹脂のメチルケトン溶液を加熱するので、その間に、被担持物質がメチルエチルケトンに溶け出し、シリカ微粒子の表面に移動してしまう。

[0122] そして、不飽和ポリエステル樹脂の常温ゲル化時間が上記した上限以下であれば、さらに、次に説明する工程（３）において、不飽和ポリエステル樹脂を迅速に、かつ高い架橋密度で硬化させることができる。

[0123] 常温硬化型の不飽和ポリエステル樹脂の調製は、不飽和ポリエステル樹脂に重合促進剤、必要により重合促進助剤および重合遅延剤（第２の重合禁止剤）を配合することにより実施される。重合促進剤としては、例えば、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルトなどの酸化性金属石鹸が挙げられる。重合促進助剤としては、例えば、ジメチルアニリンなどの芳香族アミン、アセチルアセトンなどのカルボニル化合物が挙げられる。重合遅延剤（第２の重合禁止剤）としては、例えば、第１の重合禁止剤で例示したものが挙げられ、好ましくは、ハイドロキノンメチルエーテル、ハイドロキノンが挙げられる。

[0124] 常温ゲル化時間の調整は次のようにして実施する。ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８）に準拠して、所定量の重合促進剤、および必要により所定量の重合促進助剤を、所定量の上記不飽和ポリエステル樹脂に配合後、所定量の重合開始剤（メチルエチルケトンパーオキサイドなど）を配合して、常温ゲル化時間を測定する。同時に、上記の配合樹脂に数点の量の異なる重合遅延剤（第２の重合禁止剤）を配合して、常温ゲル化時間を測定する。重合遅延剤（第２の重合禁止剤）としては、例えば、第１の重合禁止剤で例示したものが挙げられる。重合遅延剤（第２の重合禁止剤）の量は、有効成分量としてビニルモノマーに対して、質量基準で、例えば、５ｐｐｍ以上、１０

００ｐｐｍ以下である。重合遅延剤（第２の重合禁止剤）の量と常温ゲル化時間の関係がグラフで表され、所望の常温ゲル化時間に対応する重合遅延剤（第２の重合禁止剤）の量が得られる。しかる後に、上記不飽和ポリエステル樹脂に対して、所定量の重合促進剤、および必要により重合促進助剤、上記で得られた量の重合遅延剤（第２の重合禁止剤）を配合して、常温ゲル化時間および粘度が調整された不飽和ポリエステル樹脂を調製する。

[0125] この一実施形態では、重合促進剤は、６％ナフテン酸コバルト、あるいは、８％オクチル酸コバルトを不飽和ポリエステル樹脂に対して、０．５質量％配合し、重合促進助剤は配合しない処方を標準処方とする。また、重合開始剤には、５５％メチルエチルケトンパーオキサイドを１．０質量％配合して、常温ゲル化時間を測定する方法を標準測定法とする。

[0126] ４．機能発現粒子の製造方法

次に、機能発現粒子を製造する方法について説明する。

[0127] 機能発現粒子の製造方法は、多孔質無機粒子に、機能成分を含有する液を、液の容積（Ｖｌ）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積（Ｖｏａ）に対する割合（Ｖｌ／Ｖｏａ）が０．７５以下となるように、配合して、機能成分を多孔質無機粒子の孔内に取り込ませる工程（１）、多孔質無機粒子に、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を、機能成分およびビニルモノマー溶液の総容積（Ｖｆ＋Ｖｒ）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積（Ｖｏａ）に対する割合（（Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａ）が、０．７５以下となるように、配合して、ビニルモノマー溶液を多孔質無機粒子の孔内に取り込ませる工程（２）、および、ビニルモノマー溶液を硬化させることにより、孔内において機能成分を封止する工程（３）を備える。

[0128] 以下、各工程について順次説明する。

[0129] ４－１．工程（１）

まず、この工程（１）では、機能成分を含有する液を調製する。

[0130] 機能成分が常温で液状である場合には、かかる機能成分をそのまま液として準備する。好ましくは、機能成分の、２３℃における粘度が、１００ｍＰ

ａ・ｓ以下であれば、かかる機能成分をそのまま液として準備する。粘度の測定方法について、上記したビニルモノマー溶液の粘度の測定方法と同一である。

[0131] 一方、機能成分の、２３℃における粘度が、１００ｍＰａ・ｓ超過であれば、機能成分を次に説明する溶媒によって希釈して、２３℃における粘度が、例えば、１００ｍＰａ・ｓ以下の、好ましくは、７０ｍＰａ・ｓ以下の機能成分の溶液を調製する。

[0132] 機能成分が常温で半固体状または固体状である場合には、機能成分の溶液を調製する。好ましくは、２３℃における粘度が１００ｍＰａ・ｓ以下の、より好ましくは、７０ｍＰａ・ｓ以下の機能成分の溶液を調製する。

[0133] 具体的には、機能成分が、常温で半固体状または固体状であれば、溶媒に機能成分を溶解させて、機能成分の溶液を調製する。

[0134] 溶媒としては、例えば、有機溶媒、水が挙げられる。溶媒として、具体的には、機能成分が水不溶性の抗生物活性化合物、水不溶性の難燃剤、水不溶性の硬化剤などの水不溶性成分であれば、有機溶媒が挙げられ、機能成分が水溶性の抗生物活性化合物、水溶性の難燃剤、水溶性の硬化剤などの水溶性成分であれば、水が挙げられる。

[0135] 有機溶媒は、水不溶性成分を溶解できる溶媒から選択される。有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、例えば、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、などのエステル類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類、例えば、１，４－ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類などが挙げられる。有機溶媒は、単独使用または２種以上併用することができる。好ましくは、ケトン類、アルコール類などが挙げられる。

[0136] 溶媒および機能成分の配合割合は、溶液の２３℃における粘度が、例えば

、１００ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは、７０ｍＰａ・ｓ以下となるように、調整される。具体的には、機能成分の配合割合が、溶媒および機能成分の総量に対して、例えば、３０質量％以上、好ましくは、５０質量％以上、また、例えば、８０質量％以下となるように、溶媒および機能成分の配合割合を調整する。

[0137] 続いて、機能成分を含有する液を、多孔質無機粒子に対して配合する。具体的には、例えば、撹拌機付きの密閉容器に多孔質粒子を秤りこみ、撹拌しながら、機能成分を含有する液を滴下する。この時に、機能成分の容積（Ｖｆ）および溶媒の容積Ｖｓの総容積、つまり、機能成分を含有する液の容積（ＶＩ）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積（Ｖｏａ）に対する割合（ＶＩ／Ｖｏａ）が、０．７５以下となるように、機能成分を含有する液を配合する。この時の機能成分を含有する液の密度を１．０ｇ／ｍＬと仮定する。

[0138] なお、多孔質無機粒子の吸油可能容積Ｖｏａ（ｍＬ）は、下記式に示されるように、多孔質無機粒子の吸油量Ｖｏ（ｍＬ／１００ｇ）から換算される多孔質無機粒子１ｇ当たりの吸油量（ｍＬ／ｇ）に、多孔質無機粒子の質量Ｍ（ｇ）を乗じた容積である。

[0139] Ｖｏａ（ｍＬ）＝Ｖｏ（ｍＬ／１００ｇ）／１００×Ｍ（ｇ）

多孔質無機粒子の吸油量Ｖｏ（ｍＬ／１００ｇ）は、多孔質無機粒子を形成する一次粒子の内部の細孔容積（V_1）、隣接する一次粒子間の空隙容積（V_2）、および、二次粒子の表面を油が濡らす最低容量（V_3）の合計（$V_1+V_2+V_3$）の、多孔質無機粒子の１００ｇ当たりの容積（ｍＬ）を示す。一方、上記した合計（$V_1+V_2+V_3$）まで、機能成分を含有する液を滴下すると、機能成分のすべてを多孔質無機粒子内に担持できなくなる。その場合には、一次粒子の内部の細孔容積（V_1）、および、一次粒子間の空隙容積（V_2）の総容積（V_1+V_2）は、下記式に示すように、吸油可能容積Ｖｏａの７５％を超える。

[0140] $$0.75 < (V_1+V_2)/Voa < 1.0$$

そのため、本発明では、液の容積（ＶＩ）の、多孔質無機粒子の吸油可能

容積Ｖｏａに対する割合（Ｖｌ／Ｖｏａ）が、０．７５以下となるように、機能成分を含有する液を多孔質無機粒子に配合する。

[0141] この時、常圧で、機能成分を含有する液を多孔質無機粒子に対して配合してもよく、または、減圧にして、多孔質無機粒子の細孔内が真空状態にしておくと、機能成分を含有する液の、多孔質無機粒子に対する吸着速度を加速することができる。多孔質無機粒子の攪拌速度、撹拌様式、および機能成分を含有する液の滴下時間は、適宜調整される。

[0142] その後、液が溶媒を含有する場合（つまり、液が溶液である場合）には、溶媒を、室温および／または加熱の条件で、大気圧および／または減圧により、留去する。

[0143] これによって、多孔質無機粒子の孔内に機能成分を取り込ませる。

[0144] また、上記において、機能成分を３０質量％未満含む液しか得られない場合は、工程（１）を複数回行うことで、所望量の機能成分を多孔質粒子内に取り込むことができる。具体的には、第１回目に、機能成分を含有する液を多孔質無機粒子に対して配合し、その後、溶媒を除去し、次いで、第２回目に、機能成分を含有する液を、第１回目で配合された機能成分を取り込んだ多孔質無機粒子に対してさらに配合し、その後、溶媒を留去する。第３回目以降は、この操作を繰り返す。

[0145] この際、第２回目では、第１回目に多孔質無機粒子に取り込まれた機能成分の容積Vf_1と、第２回目に配合する液の容積Vl_2との総容積Vf_1+Vl_2の、多孔質無機粒子の吸油可能容積Ｖｏａに対する割合が、０．７５以下となるように、第２回目の液を多孔質無機粒子に配合する。第３回目以降は、上記と同様である。

[0146] つまり、第ｎ回目では、第ｎ－１回目までに多孔質無機粒子に取り込まれた機能成分の総容積$Vf_1+Vf_2\cdots+Vf_{n-1}$（$=\Sigma Vf_{n-1}$）と、第ｎ回目に配合する液の容積Vl_n（$=Vf_n+Vs$）との総容積$Vf_1+Vf_2\cdots+Vf_{n-1}+Vl_n$（$=\Sigma Vf_{n-1}+Vl$）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積Ｖｏａに対する割合が、０．７５以下となるように、第ｎ回目の液を

多孔質無機粒子に配合する。

[0147] ４－２．工程（２）

その後、孔内に機能成分を取り込んだ多孔質無機粒子に、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を配合して、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を多孔質無機粒子の孔内に取り込ませる。

[0148] 具体的には、工程（１）により得られた多孔質無機粒子を攪拌しながら、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を多孔質無機粒子に滴下する。多孔質無機粒子の攪拌速度、撹拌様式、およびビニルモノマー溶液の滴下時間は、適宜調整される。

[0149] なお、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液には、多孔質無機粒子に滴下する前に、重合開始剤を配合する。重合開始剤は、次に説明する工程（３）のラジカル重合（ビニル重合）において開始剤として作用するラジカル重合開始剤である。重合開始剤としては、熱重合開始剤、光重合開始剤などが挙げられる。具体的には、熱重合開始剤としては、例えば、アセチルアセトンパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジエチルケトンパーオキサイド、メチルプロピルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、エチルアセトアセテートパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、キュメンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルイソプロピルパーオキシカーボネート、１，１－ジブチルパーオキシ－３，３，５－トリメチルシクロヘキサノン、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、アミルパーオキシ－ｐ－２－エチルヘキサノエート、２－エチルヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエートなどのパーオキシ化合物が挙げられ、好ましくは、メチルエチルケトンパーオキサイドが挙げられる。また、光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン誘導体が挙げられる。これらは、単独使用または併用することができる。重合開始剤の配

合割合は、例えば、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液１００質量部に対して、例えば、０．１質量部以上、好ましくは、０．３質量部以上であり、また、例えば、５質量部以下、好ましくは、３質量％以下である。

[0150] 本発明で、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液が、不飽和ポリエステル樹脂である場合には、５５％メチルエチルパーオキサイドをビニルモノマー溶液に対して１％配合する処方を標準処方とする。

[0151] そして、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を多孔質無機粒子の孔内に取り込ませる。具体的には、例えば、工程（１）により得られた多孔質無機粒子が仕込まれた撹拌機付きの密閉容器を撹拌しながら、重合開始剤が配合された、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を滴下する。この時、常圧で、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を多孔質無機粒子に滴下してもよく、または、減圧にして、多孔質無機粒子の孔内が真空状態にしておくと、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液の多孔質無機粒子に対する吸着速度を加速することができる。

[0152] ４－３．工程（３）

続いて、工程（３）では、多孔質無機粒子の孔内に取り込まれた硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を、硬化させる。硬化性樹脂のビニルモノマー溶液に配合した熱重合開始剤がが常温硬化性の場合には、常温（２５℃）で２４時間以上経てば、硬化する。硬化時間を短くするには、常温（２５℃）において、例えば、５時間以上経過後、さらに、４０℃～６０℃で、５時間以上放置することにより、完全硬化させることもできる。硬化性樹脂のビニルモノマー溶液に、高温硬化性の熱重合開始剤を配合した場合には、所望の硬化温度と硬化時間で硬化させる。本発明では、好ましくは、常温硬化性の熱重合開始剤を用い、より好ましくは、重合促進剤に、６％ナフテン酸コバルト、あるいは、８％オクチル酸コバルトを配合した不飽和ポリエステル樹脂に、重合開始剤には、常温硬化性の熱重合開始剤５５％メチルエチルケトンパーオキサイドを配合する。

[0153] 一方、ベンゾイン誘導体などの光重合開始剤が配合された、硬化性樹脂の

ビニルモノマー溶液は、例えば、紫外線、電子線の照射により、硬化させることができる。特に、多孔質無機粒子がシリカからなる場合であれば、シリカの紫外線透過率が高いことから、好適に紫外線硬化することができる。

[0154] 上記した硬化は、ビニルモノマーのビニル基と、硬化性樹脂の不飽和二重結合とが、ビニル共重合（ラジカル共重合）することにより、進行する。そして、多孔質無機粒子において、硬化した樹脂によって、機能成分が封止される。

[0155] ４－４．各原料の配合割合

工程（１）では、機能成分を含有する液の容積（Ｖｌ）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積（Ｖｏａ）に対する割合（Ｖｌ／Ｖｏａ）は、例えば、０．４０以上、好ましくは、０．５０以上であり、また、好ましくは、０．７５以下である。

[0156] 工程（２）では、機能成分の容積および樹脂の総容積（Ｖｆ＋Ｖｒ）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積（Ｖｏａ）に対する割合（（Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａ）を０．７５以下とするように、つまり、下式を満足するように、配合する。この時の機能成分、および硬化性樹脂のビニルモノマー溶液の密度を１．０とｇ／ｍＬと仮定する。

[0157] （Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａ≦０．７５

ここで、

（Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａが、０．７５を超過すると、ビニルモノマー溶液が多孔質無機粒子の孔にすべて取り込まれず、余剰のビニルモノマー溶液が多孔質無機粒子の表面に付着し、そのため、多孔質無機粒子が凝集し、塊状の硬化物を生成する可能性がある。換言すれば、（Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａが、０．７５以下であれば、隣接する多孔質無機粒子同士が粘着または接着することを防止して、複数の多孔質無機粒子が優れた流動性（さらさらした感じ）を確保することができる。

[0158] また、（Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａは、例えば、０．４５以上、好ましくは、０．４５を超過し、より好ましくは、０．５０以上、さらに好ましくは、０

．５０を超過し、より好ましくは、０．６０以上である。

[0159] （Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａが、上記した下限を上回れば、機能成分および樹脂を、多孔質無機粒子に対して、十分な量で内包させることができる。

[0160] 樹脂の容積（Ｖｒ）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積（Ｖｏａ）に対する割合（Ｖｒ／Ｖｏａ）が、例えば、０．１５以上、好ましくは、０．２０以上、より好ましくは、０．３０以上であり、また、例えば、０．６０以下である。

[0161] Ｖｒ／Ｖｏａが上記した下限以上であれば、多孔質無機粒子が十分な量の樹脂を取り込むことができ、それによって、多孔質粒子の孔内において機能成分を確実に封止することができる。一方、特許文献１では、吸油量の概念が開示されていないが、有機溶媒溶液中の有機溶媒を除去するため、Ｖｒ／Ｖｏａが上記した下限未満となると推定される。

[0162] また、工程（１）で吸着される機能成分の質量の、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液の質量（つまり、樹脂の質量）に対する割合（機能成分の質量／ビニルモノマー溶液の質量、つまり、機能成分の質量／樹脂の質量）は、例えば、２．２５以下、好ましくは、２．００以下、より好ましくは、１．７０以下であり、また、例えば、０．１０以上、好ましくは、０．５０以上である。

[0163] 機能成分の質量割合が上記した上限以下であれば、機能成分が十分な量の樹脂によって、多孔質無機粒子の孔内において確実に封止される。そのため、機能成分が多孔質無機粒子の孔外に漏出することを抑制することができる。

[0164] さらに、機能成分、および、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液（樹脂）の総質量の、多孔質無機粒子の質量に対する割合（機能成分、および、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液（樹脂）の総質量／多孔質無機粒子の質量）は、例えば、１．３０以上、好ましくは、１．５０以上、より好ましくは、１．６０以上、さらに好ましくは、１．６０超過、とりわけ好ましくは、１．７０以上、さらには、１．８０以上、さらには、１．９０以上、さらには、２

．００以上であり、また、例えば、２．５０以下である。

[0165] 機能成分およびビニルモノマー溶液（樹脂）の総質量の割合が上記した下限を上回れば、目的に応じて、機能発現粒子が十分な量の機能成分および樹脂を含有することができる。

[0166] ５．機能発現粒子の用途

機能発現粒子は、各種の工業製品に適用することができ、例えば、屋内外の塗料、樹脂（熱硬化性樹脂）、ゴム、繊維、パテ、接着剤、目地剤、シーリング剤、建材、コーキング剤、木材処理剤、土壌処理剤、製紙工程における白水、顔料、印刷版用処理液、冷却用水、溶媒（具体的には、塗料溶剤など）、インキ、切削油、化粧用品、不織布用バインダー、紡糸油、皮革処理材などに、添加して混合することができる。なお、これらの工業製品に対する機能成分の含有量は、例えば、１０ｍｇ／ｋｇ～１００ｇ／ｋｇ（製品質量）である。

[0167] また、機能発現粒子は、樹脂（熱可塑性樹脂）や熱可塑性エラストマー、ゴムなどと混練して、そのまま、あるいは一旦、成形材料として、成形体を成形することができる。このような成形体は、機能成分が抗生物活性化合物である場合には、抗生物活性を有する。具体的には、成形体が害獣に齧られる時に、機能発現粒子から機能成分が放出されることにより、成形体が抗生物活性（例えば、鼠忌避性など）を発現する。あるいは、水中や溶剤中で、機能発現粒子から機能成分が徐放されることにより、成形体が抗生物活性（例えば、防腐、防かび性など）を発現する。また、機能成分が難燃剤である場合には、機能発現粒子における樹脂が燃焼する時に、機能成分が暴露され、それによって、成形体が難燃性を発現する。

[0168] さらに、機能成分が硬化剤である場合には、機能発現粒子を、第２樹脂と配合して、第２硬化性樹脂組成物を調製する。この時、機能発現粒子は、潜在性硬化剤として働き、第２硬化性樹脂組成物は、１液型硬化性樹脂組成物として調製される。

[0169] その後、第２硬化性樹脂組成物を硬化させて、硬化樹脂（架橋樹脂）を生

成する。

[0170] 第２樹脂として、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂（の主材）、生分解性樹脂などの硬質樹脂、ゴム、エラストマーなどの軟質樹脂が挙げられる。

[0171] そして、第２樹脂は、硬化剤に含有される第１官能基と硬化反応（架橋反応）する第２官能基を複数有する。

[0172] 第２官能基は、例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボニル基（カルボキシル基、酸無水物基を含む）、チオール基（フェノール性チオール基を含む）、エポキシ基、イソシアネート基、シラノール基、ヒドラジド基などが挙げられる。これらは、単独、あるいは、複数併用することができる。

[0173] 第２樹脂として、例えば、カルボキシル基変性合成ゴム（例えば、カルボキシル基変性ＳＢＲゴムなど）、カルボキシル基変性アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、レーヨン、エポキシ樹脂、ポリイソシアネートプレポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、アクリルポリオールなどが挙げられる。

[0174] 第２樹脂の性状は、特に限定されず、例えば、ラテックス、非水系分散液（ＮＡＤ）などのポリマー分散液、例えば、溶剤や水に溶解した樹脂溶液（ポリマー溶液）、例えば、粉体、コンパウンド、ペレット、ブロックなどの成形材料、例えば、樹脂繊維（ポリマー繊維）などが挙げられる。具体的には、第２樹脂として、カルボキシル基変性合成ゴムラテックス（例えば、カルボキシル基変性ＳＢＲゴムラテックスなど）、カルボキシル基変性アクリルラテックス、ポリビニルアルコール水溶液、レーヨン繊維、エポキシ樹脂液状樹脂、カルボキシル基変性コンパウンド、ポリイソシアネートプレポリマー溶液、ポリエステル粉体、ポリウレタンブロック体などが挙げられる。

[0175] 機能発現粒子は、第２樹脂１００質量部に対する硬化剤の配合割合が、例えば、０．１質量部以上、好ましくは、１質量部以上であり、また、例えば、８０質量部以下、好ましくは、５０質量部以下となるように、第２樹脂に配合される。第２樹脂１００質量部に対する硬化剤の配合割合が上記した範囲内であれば、第２硬化性樹脂組成物を確実に硬化させることができる。また、機能発現粒子は、第１官能基の第２官能基に対する当量比（第１官能基

／第２官能基）が、例えば、０．７以上、好ましくは、０．９以上であり、また、例えば、１．３以下、好ましくは、１．１以下となるように、第２樹脂に配合される。

[0176] また、機能発現粒子とともに、例えば、機能成分の反応を促進する硬化触媒を、例えば、下記のような組合せで適宜の割合で第２硬化性樹脂組成物に配合することができる。

[0177] エポキシ基含有化合物：１，４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン（トリエチレンジアミン）（ＤＡＢＣＯ）、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミンなどの３級アミン化合物

Ｎ－メチロール基含有化合物あるいはＮ－アルコキシメチル基含有化合物：各種アミン塩

イソシアネート基含有化合物：ジブチル錫ジラウレートなどカルボン酸金属塩

上記した第２硬化性樹脂組成物は、具体的には、各種水性塗料、繊維・木材などの接着剤、コーキング材、成形・注型材料、繊維処理剤などとして用いられる。

[0178] そして、第２硬化性樹脂組成物（１液型硬化性樹脂組成物）を硬化させるには、例えば、第２硬化性樹脂組成物を、加熱、必要により加圧する。つまり、加熱、または、加熱および加圧がトリガーとなって、機能発現粒子における硬化剤が放出され、これによって、硬化剤（の第１官能基）および第２樹脂（の第２官能基）が反応して、第２硬化性樹脂組成物（１液型硬化性樹脂組成物）が硬化する。

[0179] なお、第２硬化性樹脂組成物は、１液型硬化性樹脂組成物として調製しているが、例えば、機能発現粒子および第２樹脂を別々に有する２成分型硬化性樹脂組成物を用意することもでき、その場合には、機能発現粒子および第２樹脂の混合後の混合液を、上記したトリガーによって、硬化させる。

[0180] ６．作用効果

上記した機能発現粒子の製造方法によれば、多孔質無機粒子に、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を配合して、ビニルモノマー溶液を、機能成分が取り込まれている多孔質無機粒子の孔内に取り込ませて、その後、ビニルモノマー溶液を硬化している。そのため、特許文献１のように、有機溶媒を除去する工程を要することなく、孔内におけるビニルモノマー溶液すべてが硬化して硬化物を形成するので、孔内における樹脂の容積（Ｖｒ）を大きく確保することができる。従って、そのような樹脂によって多孔質無機粒子において十分な量の機能成分を確実に密封したり、徐放性にすることができる。

[0181] その結果、上記した製造方法により得られた機能発現粒子は、破壊などの物理的な条件で、十分な量の抗生物活性化合物を放出して、抗生物活性を発現することができる。あるいは、溶剤中などの環境下においては、機能成分が徐放性を発現することができる。

[0182] また、機能成分が硬化剤であり、機能発現粒子と第２樹脂とを配合して、第２硬化性樹脂組成物を調製する場合には、機能発現粒子は、十分な量の硬化剤を含有しつつ、かかる硬化剤を（例えば、常温常圧で）保管される期間は、放出しない。そのため、硬化剤を潜在性硬化剤として使用することができる。具体的には、かかる機能発現粒子と、第２樹脂とを含有する１液型硬化性樹脂組成物は、使用するまでの期間は硬化せず、加温による予熱する場合にもポットライフを長くすることができ、加熱（例えば、１００℃以上の加熱）、必要により加圧すると、急速に硬化することができる。

[0183] この時に、硬化剤の放出速度を高めたい場合には、硬化剤を封止する樹脂として、軟質不飽和ポリエステル樹脂が好適に用いられる。

[0184] また、第１官能基が、カルボキシル基、および／または、ヒドロキシル基と反応することができる基である場合、具体的には、硬化剤が、エポキシ基含有化合物、Ｎ－メチロール基含有化合物あるいはＮ－アルコキシメチル基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、窒素原子含有化合物、アルデヒド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物、ヒドラジド基含有化合物、シラノール基含有化合物、アジリジン基含有化合物、アセトアセトキシ基含有

化合物およびダイアセトン基含有化合物からなる群から選択される少なくとも１つである場合であって、樹脂が、不飽和ポリエステル樹脂であれば、硬化剤が、不飽和ポリエステル樹脂に含有されるカルボキシル基、および／または、ヒドロキシル基と反応することによって、しっかりとした樹脂膜を形成することができる。そのため、第１樹脂の配合量を比較的少なくすることができる。

[0185] しかも、特許文献１に記載の方法のように、ビニルモノマー溶液が、溶媒を含んでいないので、溶媒に起因する健康対策を講じる必要がない。

[0186] しかるに、機能成分が水不溶性成分である場合には、国際公開２０１１／０３０８２４号や国際公開２０１３／１００１０２号などに開示される製造方法のように、水中で懸濁重合やミニエマルション重合する製造方法によって、機能成分をビニル重合体粒子に分散または含有させる方法が提案されている。

[0187] そして、上記した一実施形態のように、機能成分が水不溶性成分である場合には、機能成分を、上記した提案と同様に、多孔質無機粒子の孔内に取り込むことができる。

[0188] 一方、機能成分が、水溶性成分（水溶性の抗生物活性化合物、水溶性の難燃剤）である場合には、上記した提案と同様にすれば、機能成分が水中に溶出してしまい、機能成分をビニル重合体に分散または含有させることができない。

[0189] 他方、上記した一実施形態では、機能成分が水溶性成分である場合であっても、機能成分を多孔質無機粒子の孔内に取り込ませ、次いで、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を多孔質無機粒子の孔内に取り込ませ、その後、ビニルモノマー溶液を硬化させるので、機能成分を、多孔質無機粒子に取り込み、その樹脂によって封止することができる。

[0190] また、樹脂の容積（Ｖｒ）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積（Ｖｏａ）に対する割合（Ｖｒ／Ｖｏａ）が上記した下限以上であれば、多孔質無機粒子が十分な量の樹脂を取り込むことができ、それによって、多孔質粒子の孔

内において機能成分を確実に封止することができる。一方、特許文献１では、有機溶媒溶液中の有機溶媒を除去するため、Ｖｒ／Ｖｏａが特定の下限未満となると推定される。

[0191] また、上記した一実施形態において、機能成分および樹脂の総容積（Ｖｆ＋Ｖｒ）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積（Ｖｏａ）に対する割合（（Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａ）が、上記した上限以下であれば、隣接する多孔質無機粒子同士が粘着または接着することを防止して、複数の多孔質無機粒子が優れた流動性を確保することができる。

[0192] 一方、機能成分および樹脂の総容積（Ｖｆ＋Ｖｒ）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積（Ｖｏａ）に対する割合（（Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａ）が、上記した下限を上回れば、機能成分および樹脂を、多孔質無機粒子に対して、十分な量で内包させることができる。他方、特許文献１では、被担持物質および高分子化合物または硬化性化合物が、多孔質微粒子に対して、十分な量で内包されていない。

[0193] また、工程（２）において、機能成分および樹脂の総容積（Ｖｆ＋Ｖｒ）の、多孔質無機粒子の吸油可能容積（Ｖｏａ）に対する割合（Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａが上記した下限を上回れば、機能成分および樹脂を、多孔質無機粒子に対して、十分な量で内包させることができる。

[0194] また、上記した一実施形態において、機能成分および樹脂の総質量の、多孔質無機粒子の質量に対する割合が、上記した下限以上であれば、目的に応じて、機能発現粒子が十分な量の機能成分および樹脂を含有することができる。

[0195] また、上記した一実施形態において、樹脂の質量に対する機能成分の質量に対する割合が、上記した上限以下であれば、機能成分が十分な量の樹脂によって、多孔質無機粒子の孔内において確実に封止される。そのため、機能成分が多孔質無機粒子の孔外に漏出することを抑制することができる。

[0196] また、上記した方法において、ビニルモノマー溶液の粘度が、上記した上限以下であれば、多孔質無機粒子の孔内へのビニルモノマー溶液の吸着速度

（取り込み速度）が低下することなく、ビニルモノマー溶液の取り込みを短時間でき、さらには、ビニルモノマー溶液を孔内に十分に取り込んで、多孔質無機粒子の表面に残存することを抑制することができる。

[0197] さらに、工程（１）において、機能成分を含有する液の容積ＶＩの、多孔質無機粒子の吸油可能容積Ｖｏａに対する割合（ＶＩ／Ｖｏａ）が、０．７５を超える場合は、機能成分の一部が多孔質無機粒子の表面に位置してしまい、無機多孔質粒子中に取り込まれない場合がある。

[0198] しかし、上記した方法では、工程（１）において、機能成分を含有する液の容積ＶＩの、多孔質無機粒子の吸油可能容積Ｖｏａに対する割合（ＶＩ／Ｖｏａ）が、０．７５以下であるので、機能成分を多孔質無機粒子の内部に位置させて、確実に無機多孔質粒子中に内包することができる。

[0199] 硬化性樹脂のビニルモノマー溶液は、熱硬化性樹脂組成物であり、熱硬化性樹脂組成物は、ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８）に準拠して測定される常温ゲル化時間が、上記した下限以上であれば、工程（２）において、熱硬化性樹脂組成物が硬化する前に、熱硬化性樹脂を、多孔質無機粒子の孔内に確実に取り込ませることができる。一方、上記した常温ゲル化時間が上記した上限以下であれば、工程（２）において、多孔質無機粒子の孔内に取り込まれた機能成分が、ビニルモノマー溶液に含有されるビニルモノマーに溶け出し、続いて、多孔質無機粒子の表面に移動することを防止することができる。

[0200] 他方、特許文献１の実施例３、４、７などに記載の方法であれば、上記した上限以上の時間でエポキシ樹脂のメチルケトン溶液を加熱するので、その間に、被担持物質がメチルエチルケトンに溶け出し、シリカ微粒子の表面に移動するという不具合がある。

[0201] しかし、熱硬化性樹脂組成物の常温ゲル化時間が上記した上限以下であれば、熱硬化性樹脂が短時間で熱硬化することができる。そのため、上記した不具合がなく、つまり、機能成分のビニルモノマーに対する溶出を防止することができる。

[0202] そして、熱硬化性樹脂組成物の常温ゲル化時間が上記した上限以下であれば、工程（３）において、熱硬化性樹脂組成物を迅速に、かつ高い架橋密度で硬化させることができる。

実施例

[0203] 以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0204] まず、原料等の詳細を記載する。

[0205] ＩＰＢＣ：商品名「ファンギトロール４００」、３－ヨード－２－プロピニルブチルカルバメート、防腐防かび剤、水不溶性成分、水への溶解度：０．１５ｇ／Ｌ（２０℃）、インターナショナル・スペシャリティ・プロダクツ社製

ティンボアＰＣＯ：日本ボレイト社の商品名、八硼酸二ナトリウム四水和塩、木材保存剤、水溶性成分、水への溶解度：２５０ｇ／Ｌ（２０℃）、日本ボレイト社製

安息香酸デナトニウム：苦味成分、忌避剤、水溶性成分、メタノールへの溶解度：５０ｇ／Ｌ（２０℃）、水にやや溶けやすい、和光純薬社製

合成カプサイシン：Ｎ－バニリルノナンアミド、辛味成分、忌避剤、水に不溶、和光純薬社製

エポキシ樹脂：商品名「ｊＥＲ８０６」、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１６０～１７０、粘度１５００～２５００ｍＰａ・ｓ（２５℃）、水不溶性成分、三菱化学社製

エポキシ樹脂：商品名「ｊＥＲ８２８」、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１８４～１９４、粘度１２，０００～１５，０００ｍＰａ・ｓ（２５℃）、水不溶成分、三菱化学社製

メチロール化メラミン：商品名「ベッカミンＭ－３（６０）」、不揮発分５４～６０％水溶液、ＤＩＣ社製

Ｔ－１８９０：商品名「ＶＥＳＴＡＮＡＴ　Ｔ　１８９０／１００」、ＩＰＤＩのイソシアヌレート変性体、水不溶性成分、エボニック・インダストリーズ社製

ミリオネートＭＲ－２００：商品名、クルードＭＤＩ、イソシアネート含量３０．５～３２．０質量％、水不溶性成分、東ソー社製

タケネートＤ－１７０Ｎ：商品名、ＨＤＩのイソシアヌレート変性体、水不溶性成分、三井化学社製

１Ｂ２ＰＺ：１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、イミダゾール化合物、窒素原子含有化合物、水不溶性成分、四国化成社製

ＤＤＭ：４，４’－ジアミノジフェニルメタン、芳香族ジアミン化合物、窒素原子含有化合物、水不溶性成分、東京化成工業社製

サイリシア３１０Ｐ：富士シリシア社の商品名、多孔質無機粒子、ゲルタイプシリカ粒子、細孔容積１．６０ｍＬ／ｇ、比表面積３００ｍ^2／ｇ、吸油量３３０ｍＬ／１００ｇ、平均粒子径２．７μｍ、富士シリシア社製

パーメックＮ：日油社の商品名、重合開始剤（第２硬化剤）、メチルエチルケトンパーオキサイド５５％ジメチルフタレート溶液、日油社製

カルボキシル基変性ＳＢＲラテックス：商品名「ナルスターＳＲ－１１６」、固形分濃度５０．５％、日本エイアンドエル社製

[0206] （不飽和ポリエステル樹脂の調製）

調製例１

攪拌機と、温度計と、窒素ガス吹込み管と、一連の部分凝縮器および全凝縮器とを備えた５Ｌ４頸コルベンに、無水マレイン酸４９０ｇ（５．０モル）、無水フタル酸７４１ｇ（５．０モル）、プロピレングリコール４１８ｇ（５．５モル）、ジエチレングリコール５３１ｇ（５．０モル）、ハイドロキノン（第１の重合禁止剤）０．１４ｇを仕込み、窒素ガスを０．１Ｌ／分の割合で吹き込んだ。次いで、撹拌下においてマントルヒーターおよび酸無

水物の開環発熱によって、混合物が１８０℃まで昇温すると、重縮合反応が始まり、縮合水が留出し始めた。さらに混合物は、２０分で２００℃まで昇温し、窒素ガスを０．５Ｌ／分の割合で吹込みながら、２００～２１０℃で６時間重縮合反応させることにより、酸価２３．０［ｍｇＫＯＨ／ｇ］の不飽和ポリエステル２０９０ｇを得た。

[0207] その後、不飽和ポリエステルにスチレン２２２０ｇを添加し、不飽和ポリエステルを溶解（粘度調整）して、不飽和ポリエステル樹脂を調製した。

[0208] 続いて、ハイドロキノン（第２の重合禁止剤）１０％スチレン溶液（ＨＱ１０％）を微量配合して、常温ゲル化時間を、ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８）に準拠して測定して、常温ゲル化時間を２５分に調整した。具体的には、粘度調整した不飽和ポリエステル樹脂５０ｇを、１００ｍＬポリカップに秤り取り、硬化促進剤６％ナフテン酸コバルト０．５質量％添加撹拌して、２液硬化型樹脂（硬化剤を配合すると、硬化するように調製された樹脂）とする。この樹脂を恒温水槽に静置して２５℃とし、硬化剤（第２硬化剤）パーメックＮを１．０質量％添加撹拌して、常温ゲル化時間を測定する。上記と同様にして２液硬化型樹脂を調製し、ＨＱ１０％を０．１質量％から０．５％質量％まで任意の３点を選び、添加撹拌する。それらの常温ゲル化時間を測定して、縦軸に常温ゲル化時間、横軸にＨＱ１０％添加量をとり、グラフを作成する。工程（２）の作業時間内で、ゲル化が起こらないようなＨＱ１０％配合量を決定し、吸着担持に使用する粘度調整、６％ナフテン酸コバルト０．５質量％配合済みの樹脂に、決定した配合量のＨＱ１０％を添加撹拌する。調整する常温ゲル化時間ｔ$_g$分の目安は、工程（２）の作業時間をｔ分とすると、

$$t_g = t + 20$$

であり、本実施例では工程（２）の作業時間を５分とし、常温ゲル化時間を２５分とした。

[0209] これにより、不飽和ポリエステル樹脂Ａを調製した。

[0210] 不飽和ポリエステル樹脂Ａの物性は、次の通りであった。

[0211] 硬化性樹脂の割合　４８．２質量％

粘度　５２ｍＰａ・ｓ（ＢＭ型粘度計、６０ｒｐｍ、２３℃）

常温ゲル化時間　２５分（ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８））

調製例２

不飽和ポリエステル樹脂「ポリホープＲＨＦ１０７７Ｍ」（ジャパン・コンポジット社製）５００ｇにスチレンモノマー１９５ｇを添加した。次いで、ＨＱ１０％　０．７ｇを配合して、常温ゲル化時間を２５分に調整することにより、不飽和ポリエステル樹脂Ｂを調製した。

[0212] 不飽和ポリエステル樹脂Ｂの性状は、次の通りであった。

[0213] 粘度　６８ｍＰａ・ｓ（ＢＭ型粘度計、６０ｒｐｍ、２３℃）

常温ゲル化時間　２５分（ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８））

調製例３

調製例１と同様にして、無水マレイン酸２３５ｇ（２．４モル）、無水フタル酸７１０ｇ（４．８モル）、アジピン酸１１７ｇ（０．８モル）、トリエチレングリコール９６０ｇ（６．４モル）、エチレングリコール１１２ｇ（１．８モル）、ハイドロキノン（第１の重合禁止剤）０．１ｇを仕込み、酸価２４．０［ｍｇＫＯＨ／ｇ］の不飽和ポリエステル２０６０ｇを得た。

[0214] その後、不飽和ポリエステルに、ハイドロキノン（第２の重合禁止剤）０．３ｇを溶解したスチレン２２００ｇを添加し、不飽和ポリエステルを溶解（粘度調整）して、軟質不飽和ポリエステル樹脂を調製した。

[0215] 続いて、調製例１と同様にして、ハイドロキノン（第２の重合禁止剤）１０％スチレン溶液（ＨＱ１０％）を微量配合して、常温ゲル化時間を、ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８）に準拠して測定して、常温ゲル化時間を２５分に調整した。

[0216] これにより、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃを調製した。

[0217] 軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃの物性は、次の通りであった。

[0218] 硬化性樹脂の割合　４８．２質量％

粘度　４３ｍＰａ・ｓ（ＢＭ型粘度計、６０ｒｐｍ、２３℃）

常温ゲル化時間　　２５分（ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８））

調製例４

オルソフタル酸系軟質不飽和ポリエステル樹脂「ポリホープＮ－４２３ＰＷ」（ジャパン・コンポジット社製）５００ｇにスチレンモノマー１９０ｇを添加した。次いで、ＨＱ１０％　０．７ｇを配合して、常温ゲル化時間を２５分に調整することにより、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｄを調製した。

[0219] 軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｄの性状は、次の通りであった。

[0220] 粘度　　５９ｍＰａ・ｓ（ＢＭ型粘度計、６０ｒｐｍ、２３℃）

常温ゲル化時間　　２５分（ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８））

（機能発現粒子の調製）

実施例１

５００ｍＬの平底セパラブルフラスコに、サイリシア３１０Ｐ　９ｇ（シリカ粒子、吸油可能容積Ｖｏａ：２９．７ｍＬ）を仕込み、フラスコ内径の９０％の翼径を有する傾斜撹拌羽根を３つ備えた減圧シール付き撹拌機、５０ｍＬ滴下ロートを備えたセパラブルフラスコの上部を平底セパラブルフラスコに対して接合した。

[0221] 真空ポンプ、三方コック、マノメーター、トラップ（ドライアイスおよびメタノールを用いたトラップ）を経てフラスコ上部アダプターまで耐圧チューブで接続し、フラスコを真空状態とした。三方コックにより、コルベン内を真空閉鎖系とし、６００ｒｐｍで撹拌を開始した。

[0222] 次いで、ＩＰＢＣ６０％アセトン溶液（粘度（２３℃）：５３ｍＰａ・ｓ）１５ｇ（ＩＰＢＣ９ｇ、ＩＰＢＣの容積Ｖｆ：９ｍＬ、液の総容積Ｖｌ：１５ｍＬ）を３分かけて滴下した。続いて、滴下ロートのバルブを開放し、常圧に戻した後、丸底セパラブルフラスコの下部を取り外し、常温で、５時間真空乾燥することにより、アセトンを留去した。再び、セパラブルフラスコの上部を平底セパラブルフラスコに対して接合した。

[0223] 次いで、不飽和ポリエステル樹脂Ａ　９ｇにパーメックＮ　９０ｍｇを添加し、撹拌して均一にした混合溶液（容積Ｖｒ：９ｍＬ）を調製した。続い

て、上記のＩＰＢＣを取り込んだシリカ粒子を６００ｒｐｍで撹拌しながら、常圧で、混合溶液を３分かけて、シリカ粒子に滴下した。

[0224] 続いて、不飽和ポリエステル樹脂Ａのゲル化が始まるまで約３０分撹拌を継続し、常温で１８時間静置することにより、不飽和ポリエステル樹脂Ａを完全硬化させた。これにより、ＩＰＢＣを３３％（ＩＰＢＣ／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝１／１／１（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２７ｇを得た。

[0225] 機能成分／多孔質無機粒子／樹脂［質量基準］、樹脂／多孔質無機粒子［質量基準］、機能成分／機能発現粒子［質量基準］、（機能成分＋樹脂）／多孔質無機粒子［質量基準］、機能成分／樹脂［質量基準］、ＶＩ／Ｖｏａ［容積基準］、Ｖｆ／Ｖｏａ［容積基準］、（Ｖｆ＋Ｖｒ）／Ｖｏａ［容積基準］、Ｖｒ／Ｖｏａ［容積基準］を、表１に記載する。次の実施例２以降についても同様に、上記した割合を表１～表４に記載する。

[0226] この機能発現粒子５ｇをソルベッソ（塗料溶剤）９５ｇに分散させ、室温で３０日静置後、機能発現粒子を濾別後のソルベッソ中のＩＰＢＣ濃度をＨＰＬＣで測定したところ、溶出したＩＰＢＣは、取り込んだＩＰＢＣに対して、１．２％であった。

[0227] 実施例２

実施例１において、ＩＰＢＣ６０％アセトン溶液１５ｇに代えて、ティンボアＰＣＯ　２０％水溶液（粘度（２３℃）：２３ｍＰａ・ｓ）１５ｇ（ティンボアＰＣＯの容積Ｖｆ：３ｍＬ、水の容積Ｖｓ：１２ｍＬ、水溶液の容積ＶＩ：１５ｍＬ）をシリカ粒子９ｇに取り込ませ（吸着させ）、また、８０℃で５時間真空乾燥して、水を留去した。その後、同じ操作を２回繰り返すことにより、ティンボアＰＣＯ２０％水溶液４５ｇ（ティンボアＰＣＯ９ｇ、容積Ｖｆ：９ｍＬ）をシリカ粒子９ｇに取り込ませ（吸着させ）、ティンボアＰＣＯを９ｇ担持させた（取り込ませた）。なお、上記の吸着工程はすべて、真空閉鎖系で実施した。

[0228] なお、１回目、２回目、３回目のティンポアＰＣＯ　２０％水溶液のシリ

カ粒子への取り込み（吸着）では、Ｖｌ／Ｖｏａが、それぞれ、０．５０、０．６０、０．７１であり、また、Ｖｆ／Ｖｏａが、それぞれ、０．１０、０．２０、０．３０であった。

[0229] 次いで、実施例１と同様にして、不飽和ポリエステル樹脂Ａ　６ｇにパーメックＮ　６０ｍｇを添加し、撹拌して均一にした混合液（容積Ｖｒ：６ｍＬ）を調製した。続いて、シリカ粒子を６００ｒｐｍで撹拌しながら、混合溶液を１分かけて、シリカ粒子に滴下した。

[0230] 続いて、不飽和ポリエステル樹脂Ａのゲル化が始まるまで約３０分撹拌を継続し、常温で１８時間静置することにより、不飽和ポリエステル樹脂Ｂを完全硬化させた。これにより、ティンボアＰＣＯを３７．５質量％（ティンボアＰＣＯ／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝３／３／２（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２４ｇを得た。

[0231] この機能発現粒子５ｇを脱イオン水９５ｇに分散させ、室温で３０日静置後、機能発現粒子を濾別後の脱イオン水中の八硼酸二ナトリウム四水和塩濃度を質量で測定したところ、溶出した八硼酸二ナトリウム四水和塩は内包量の５．８％であった。

[0232] 実施例３

実施例１において、ＩＰＢＣ６０％アセトン溶液１５ｇに代えて、安息香酸デナトニウム３０％エタノール溶液（粘度（２３℃）：２０ｍＰａ・ｓ以下）１５ｇ（安息香酸デナトニウム４．５ｇ、安息香酸デナトニウムの容積Ｖｆ：４．５ｍＬ、液の総容積Ｖｌ：１５ｍＬ）をシリカ粒子９ｇに取り込ませた（吸着させた）点と、不飽和ポリエステル樹脂Ａ　９ｇ、および、パーメックＮ　９０ｍｇに代えて、不飽和ポリエステル樹脂Ｂ　１０．５ｇ、および、パーメックＮ　１０５ｍｇ（総容積Ｖｒ：１０．５ｍＬ）を用いた点とを除き、同様に操作して、安息香酸デナトニウムを１８．８％（安息香酸デナトニウム／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝３／６／７）内包する（取り込んだ）機能発現粒子２４ｇを得た。

[0233] この機能発現粒子をポリエチレンに対して３％混練した。混練時の作業環

境に問題なく、防鼠性成形材料を製造できた。

[0234] 実施例４

実施例１において、ＩＰＢＣ６０％アセトン溶液１５ｇに代えて、合成カプサイシン２０％エタノール溶液（粘度（２３℃）：２０ｍＰａ・ｓ以下）１５ｇ（合成カプサイシン３ｇ、合成カプサイシンのＶｆ：３ｍＬ、液の総容積ＶＩ：１５ｍＬ）をシリカ粒子９ｇに取り込ませた（吸着させた）点と、不飽和ポリエステル樹脂Ａ　９ｇ、および、パーメックＮ　９０ｍｇに代えて、不飽和ポリエステル樹脂Ｂ　１２ｇ、および、パーメックＮ　１２０ｍｇ（総容積Ｖｒ：１２ｍＬ）を用いた点を除き、同様に操作して、合成カプサイシンを１２．５％（合成カプサイシン／シリカ粒子／硬化樹脂＝１／３／４）内包する（取り込んだ）機能発現粒子２４ｇを得た。

[0235] この機能発現粒子をポリエチレンに２％混練した。混練時の作業環境に問題なく、防鼠性成形材料を製造できた。

[0236] 実施例５

（機能発現粒子の調製）

５００ｍＬの丸底セパラブルフラスコに、サイリシア３１０Ｐ　９ｇ（シリカ粒子、吸油可能容積Ｖｏａ：２９．７ｍＬ）を仕込み、丸底の曲率に合わせた半月状の撹拌羽根を持つ撹拌機、５０ｍＬ滴下ロートを備えたセパラブルフラスコの上部を丸底セパラブルフラスコに対して接合した。

[0237] 次いで、常圧のまま６００ｒｐｍで撹拌しながら、エポキシ樹脂（ｊＥＲ８０６）の８０％酢酸エチル溶液（粘度（２３℃）：４５ｍＰａ・ｓ）１５ｇ（ｊＥＲ８０６　１２ｇ、ｊＥＲ８０６の容積Ｖｆ：１２ｍＬ、液の総容積ＶＩ：１５ｍＬ）を３分かけて滴下した。続いて、丸底セパラブルフラスコの下部を取り外し、５０℃で、５時間真空乾燥することにより、酢酸エチルを留去した。再び、セパラブルフラスコの上部を丸底セパラブルフラスコに対して接合した。

[0238] 次いで、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃ　７．５ｇにパーメックＮ　７０ｍｇを添加し、撹拌して均一にした混合溶液（容積Ｖｒ：７．５ｍＬ）を調

製した。続いて、シリカ粒子を６００ｒｐｍで撹拌しながら、混合溶液を３分かけて、シリカ粒子に滴下した。

[0239] 続いて、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃのゲル化が始まるまで約３０分撹拌を継続し、常温で１８時間静置することにより、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃを完全硬化させた。これにより、ｊＥＲ８０６を４２％（ｊＥＲ８０６／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝８／６／５（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２８．５ｇを得た。

[0240] （不織布含浸用ラテックスの調製）

先ず、カルボキシル基変性ＳＢＲラテックス（ナルスターＳＲ－１１６）を固形濃度２０％となるよう脱イオン水で希釈したラテックスを固形分１００質量部に対してｊＥＲ８０６が５質量部となるように、実施例５の機能発現粒子を添加したラテックスを準備した。次いで、硬化触媒として、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）２０％水溶液を２．５質量部をラテックスに添加して、撹拌し均一な不織布含浸用ラテックスとした。これを、室温で１週間静置した。

[0241] 別途、不織布含浸用ラテックスを、室温で２週間静置した。

[0242] 実施例６

（機能発現粒子の調製）

実施例５において、エポキシ樹脂（ｊＥＲ８０６）の８０％酢酸エチル溶液１５ｇ（ｊＥＲ８０６　１２ｇ、ｊＥＲ８０６の容積Ｖｆ：１２ｍＬ、液の総容積Ｖｌ：１５ｍＬ）を１３ｇ（ｊＥＲ８０６　１０．４ｇ、ｊＥＲ８０６の容積Ｖｆ：１０．４ｍＬ、液の総容積Ｖｌ：１３ｍＬ）に変更し、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃ　７．５ｇにパーメックＮ　７０ｍｇを添加し、撹拌して均一にした混合溶液（容積Ｖｒ：７．５ｍＬ）を軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃ　１０．４ｇにパーメックＮ　１０４ｍｇを添加し、撹拌して均一にした混合溶液（容積Ｖｒ：１０．４ｍＬ）に変更した以外は、同様の操作を実施し、ｊＥＲ８０６を３５％（ｊＥＲ８０６／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝７／６／７（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子

２９．８ｇを得た。

[0243] （不織布含浸用ラテックスの調製）

先ず、カルボキシル基変性ＳＢＲラテックス（ナルスターＳＲ－１１６）を固形濃度２０％となるよう脱イオン水で希釈したラテックスを固形分１００質量部に対してｊＥＲ８０６が５質量部となるように、実施例６の機能発現粒子を添加したラテックスを準備した。次いで、硬化触媒として、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）２０％水溶液を２．５質量部をラテックスに添加して、撹拌し均一な不織布含浸用ラテックスとした。これを、室温で１週間静置した。

[0244] 別途、不織布含浸用ラテックスを室温で２週間静置した。

[0245] （コントロール１の調製）

別途、ｊＥＲ８０６　１００質量部にアニオン性乳化剤２質量部、ノニオン性乳化剤５質量部を添加して、撹拌下徐々に脱イオン水を加えることによりｊＥＲ８０６が４４％含まれるエポキシ樹脂エマルションを調製した。上記の不織布含浸用ラテックスにおいて、機能発現粒子に代えて、このエマルションを１１質量部（ｊＥＲ８０６として５質量部）添加したものをコントロール１とした。これを、室温で１週間静置した。

[0246] 別途、コントロール１を室温で２週間静置した。

[0247] （樹脂含浸不織布の調製）

テトロン（登録商標）製目付１５０ｇ／ｍ^{2}の不織布（ウェブ）を１５ｃｍ×２０ｃｍに切り出し、同サイズの１０メッシュ金網２枚で不織布をサンドイッチ状に挟んでクリップで留め、２０ｃｍ×３０ｃｍのステンレス製バットに置いた。次いで、不織布含浸用ラテックス、および、コントロール１のそれぞれを撹拌して均一にした後、ステンレス製バットに注入し、不織布に含浸させた。その後、ウエットで含浸ラテックス量が２２０ｇ／ｍ^{2}となるように、金網で挟んだ状態のままマングルで絞り、１１０℃×１０分間予備乾燥し、１４０℃×５分で硬化させた。

[0248] （実施例５、６およびコントロール１の樹脂含浸不織布の耐ドライクリー

ニング性）

実施例５、６およびコントロール１の樹脂含浸不織布の耐ドライクリーニング性を評価した。具体的には、各不織布を３ｃｍ角に切り出し、撹拌下４０℃のパークロロエチレン中に浸漬した。

[0249] その結果、室温で１週間静置した実施例５および６のそれぞれの機能発現微粒子を添加したラテックスを含浸した樹脂含浸不織布は、いずれも型崩れを全く起こさなかった。一方、コントロール１であるエポキシ樹脂エマルションを添加したラテックスを含浸した樹脂含浸不織布は、不織布が原形をとどめず繊維がばらばらになった。

[0250] さらに、室温で２週間静置したラテックスでは、実施例６の機能発現微粒子を添加したラテックスを含浸した樹脂含浸不織布は、型崩れを全く起こさなかったが、実施例５の機能発現微粒子を添加したラテックスを含浸した樹脂含浸不織布は、少し型崩れを起していた。

[0251] 実施例７

（機能発現粒子の調製）

実施例５において、エポキシ樹脂ｊＥＲ８０６の８０％アセトン溶液１５ｇに代えて、メチロール化メラミン６０％水溶液であるベッカミンＭ－３（６０）（粘度（２３℃）：３８ｍＰａ・ｓ）１５ｇ、（メチロール化メラミン　９ｇ、メチロール化メラミンの容積Ｖｆ９ｍＬ、液の総容積ＶＩ：１５ｍＬ）をシリカ粒子９ｇに取り込ませ（吸着させ）、真空乾燥における温度を、５０℃から室温に変更、水３．７５ｇを留去した以外は、実施例５と全く同様の操作を行い、メチロール化メラミンを３２質量％（メチロール化メラミン／水／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝６／１．５／６／５（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２７．７ｇを得た。なお、メラミンの２５％相当の水を残して、硬化剤として使用時の流動性を与えている。

[0252] （不織布含浸用ラテックスの調製）

実施例５の含浸用ラテックスにおいて、カルボキシル基変性ＳＢＲラテックスの固形分１００質量部に対してメチロール化メラミンが５質量部となる

ように、実施例７の機能発現粒子を添加した。次いで、触媒として、キャタリストＡＣＸ（ＤＩＣ社製）を０．５質量部添加して、撹拌し均一な不織布含浸用ラテックスとした。これを、室温で１週間静置した。

[0253] 別途、不織布含浸用ラテックスを、室温で２週間静置した。

[0254] 実施例８

ベッカミンＭ－３（６０）を１７．３ｇ、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃを１０．４ｇ、パーメックＮを１０４ｍｇに変更した以外は同様に、実施例７と同様に操作して、機能発現粒子を得た。

[0255] この機能発現粒子は、メチロール化メラミンを３２質量％（メチロール化メラミン／水／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝７／１．７／６／７（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子３２．４ｇであった。

[0256] （不織布含浸用ラテックスの調製）

実施例５の含浸用ラテックスにおいて、カルボキシル基変性ＳＢＲラテックスの固形分１００質量部に対してメチロール化メラミンが５質量部となるように、実施例８の機能発現粒子を添加した。次いで、触媒として、キャタリストＡＣＸ（ＤＩＣ社製）を０．５質量部添加して、撹拌し均一な不織布含浸用ラテックスとした。これを、室温で１週間静置した。

[0257] 別途、不織布含浸用ラテックスを、室温で２週間静置した。

[0258] （コントロール２の調製）

実施例７の不織布含浸用ラテックスにおいて、機能発現粒子に代えて、ベッカミンＭ－３（６０）８．３質量部（メチロール化メラミンとして５質量部）添加した不織布含浸用ラテックスをコントロール２とした。これを、室温で１週間静置した。

[0259] （実施例７、８およびコントロール２の樹脂含浸不織布の調製、および、ドライクリーニング性）

実施例５と同様にして、実施例７および８の樹脂含浸不織布を作成し、耐ドライクリーニング性を評価した。その結果、室温で１週間静置した実施例７および８の機能発現微粒子を添加したラテックスを含浸した樹脂含浸不織

布は、型崩れを全く起こさなかった。しかし、コントロール２であるメチロール化メラミンの水溶液を添加したラテックスを含浸した樹脂含浸不織布は、不織布が原形をとどめず繊維がばらばらになった。

[0260] さらに、室温で２週間静置したラテックスでは、実施例８の機能発現微粒子を添加したラテックスを含浸した樹脂含浸不織布は、型崩れを全く起こさなかったが、実施例７の機能発現微粒子を添加したラテックスを含浸した樹脂含浸不織布は、少し型崩れを起していた。

[0261] 実施例９

（機能発現粒子の調製）

実施例５において、エポキシ樹脂ｊＥＲ８０６の８０％アセトン溶液１５ｇに代えて、イソシアネート基含有化合物（イソシアネート硬化剤）であるＴ－１８９０の６６％酢酸エチル溶液（粘度（２３℃）：８３ｍＰａ・ｓ）１５ｇ、（Ｔ－１８９０　９．９ｇ、Ｔ－１８９０の容積Ｖｆ９．９ｍＬ、液の総容積ＶＩ：１５ｍＬ）をシリカ粒子９ｇに取り込ませ（吸着させ）た以外は、実施例５と全く同様の操作を行い、Ｔ－１８９０を３８質量％（Ｔ－１８９０／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝６．６／６／５（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２６．４ｇを得た。

（１液型ポリウレタン樹脂組成物の調製）

第２樹脂としてのアクリルポリオール１００質量部にＴ－１８９０として５質量部となるように、実施例９の機能発現粒子を添加して、常温で均一に混合した１液型ポリウレタン樹脂組成物を調製した。

[0262] 実施例１０

実施例９において、Ｔ－１８９０の６６％酢酸エチル溶液を１５．８ｇ、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃを１０．４ｇ、パーメックＮを１０４ｍｇに変更した以外は同様に操作し、Ｔ－１８９０を３５質量％（Ｔ－１８９０／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝７／６／７（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２９．８ｇを得た。

（１液型ポリウレタン樹脂組成物の調製）

第２樹脂としてのアクリルポリオール１００質量部にＴ－１８９０として５質量部となるように、実施例１０の機能発現粒子を添加して、常温で均一に混合した１液型ポリウレタン樹脂組成物を調製した。

[0263] （コントロール３の調製）

別途、同様にしてアクリルポリオール１００質量部にＴ－１８９０　５質量部を添加して混合した樹脂液をコントロール３とした。

[0264] （実施例９、１０およびコントロール３のポットライフの測定）

実施例９、１０の１液型ポリウレタン樹脂組成物と、コントロール３の樹脂液とのそれぞれの５０℃におけるポットライフを測定した。なお、５０℃におけるポットライフは、ＪＩＳ　Ｋ６８７０：２００８の「接着剤－他成分接着剤のポットライフ（可使時間）の求め方」の「方法１　見掛け粘度変化による求め方」に準拠して、ブルックフィールド形回転粘度計（Ｂ形、スピンドル番号３、回転数３０ｒｐｍ）により測定した見掛け粘度が３Ｐａ・ｓを超えたときの時間を算出した。以下の５０℃のポットライフは、上記と同様である。

[0265] その結果は、以下の通りであった。

・実施例９を添加した樹脂組成物　８日

・実施例１０を添加した樹脂組成物　１１日

・コントロール３の樹脂液　調製直後

実施例１１

（機能発現粒子の調製）

実施例５において、エポキシ樹脂ｊＥＲ８０６の８０％アセトン溶液１５ｇに代えて、イソシアネート基含有化合物（イソシアネート硬化剤）であるミリオネートＭＲ－２００の９０％酢酸エチル溶液（粘度（２３℃）：４３ｍＰａ・ｓ）１５ｇ、（ミリオネートＭＲ－２００　１３．５ｇ、ミリオネートＭＲ－２００の容積Ｖｆ１３．５ｍＬ、液の総容積ＶＩ：１５ｍＬ）をシリカ粒子９ｇに取り込ませ（吸着させ）た以外は、実施例５と全く同様の操作を行い、ミリオネートＭＲ－２００を４５質量％（ミリオネートＭＲ－

２００／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝９／６／５（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子３０ｇを得た。

（１液型ポリウレタン樹脂組成物の調製）

第２樹脂としてのアクリルポリオール１００質量部にミリオネートＭＲ－２００として５質量部となるように、実施例１１の機能発現粒子を添加して、常温で均一に混合した１液型ポリウレタン樹脂組成物を調製した。

[0266] 実施例１２

実施例１１において、ミリオネートＭＲ－２００の９０％酢酸エチル溶液を１１．６ｇ、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃを１０．４ｇ、パーメックＮを１０４ｍｇに変更した以外は同様に操作し、ミリオネートＭＲ－２００を３５質量％（ミリオネートＭＲ－２００／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝７／６／７（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２９．８ｇを得た。

（１液型ポリウレタン樹脂組成物の調製）

第２樹脂としてのアクリルポリオール１００質量部にミリオネートＭＲ－２００として５質量部となるように、実施例１２の機能発現粒子を添加して、常温で均一に混合した１液型ポリウレタン樹脂組成物を調製した。

[0267] （コントロール４の調製）

別途、同様にしてアクリルポリオール１００質量部にミリオネートＭＲ－２００　５質量部を添加して混合した樹脂液をコントロール４とした。

[0268] （実施例１１、１２およびコントロール３のポットライフの測定）

実施例１１、１２の１液型ポリウレタン樹脂組成物と、コントロール４の樹脂液とのそれぞれの５０℃におけるポットライフを測定した。その結果は、以下の通りであった。

・実施例１１を添加した樹脂組成物　５日

実施例１２を添加した樹脂組成物　７日

・コントロール４の樹脂液　調製直後

実施例１３　（機能発現粒子の調製）

実施例５において、エポキシ樹脂ｊＥＲ８０６の８０％アセトン溶液１５ｇに代えて、イソシアネート基含有化合物（イソシアネート硬化剤）であるタケネートＤ－１７０Ｎの８０％酢酸エチル溶液（粘度（２３℃）：９１ｍＰａ・ｓ）１５ｇ、（タケネートＤ－１７０Ｎ　１２ｇ、タケネートＤ－１７０Ｎの容積Ｖｆ１２ｍＬ、液の総容積ＶＩ：１５ｍＬ）をシリカ粒子９ｇに取り込ませ（吸着させ）た以外は、実施例５と全く同様の操作を行い、タケネートＤ－１７０Ｎを４２質量％（タケネートＤ－１７０Ｎ／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝８／６／５（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２８．５ｇを得た。

[0269] （１液型ポリウレタン樹脂組成物の調製）

第２樹脂としてのアクリルポリオール１００質量部にタケネートＤ－１７０Ｎとして５質量部となるように、実施例１３の機能発現粒子を添加して、常温で均一に混合した１液型ポリウレタン樹脂組成物を調製した。

[0270] 実施例１４

実施例１３において、タケネートＤ－１７０Ｎの８０％酢酸エチル溶液１３ｇ、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃを１０．４ｇ、パーメックＮを１０４ｍｇに変更した以外は同様に操作し、タケネートＤ－１７０Ｎを３５質量％（タケネートＤ－１７０Ｎ／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝７／６／７（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２９．８ｇを得た。

[0271] （１液型ポリウレタン樹脂組成物の調製）

第２樹脂としてのアクリルポリオール１００質量部にタケネートＤ－１７０Ｎとして５質量部となるように、実施例１４の機能発現粒子を添加して、常温で均一に混合した１液型ポリウレタン樹脂組成物を調製した。

[0272] （コントロール５の調製）

別途、同様にしてアクリルポリオール１００質量部にタケネートＤ－１７０Ｎ　５質量部を添加して混合した樹脂液をコントロール５とした。

[0273] （実施例１３、１４およびコントロール５のポットライフの測定）

実施例１３、１４の１液型ポリウレタン樹脂組成物と、コントロール５の

樹脂液とのそれぞれの５０℃におけるポットライフを測定した。その結果は、以下の通りであった。

・実施例１３を添加した樹脂組成物　８日

実施例１４を添加した樹脂組成物　１１日

・コントロール５の樹脂液　調製直後

実施例１５

（機能発現粒子の調製）

実施例５において、エポキシ樹脂ｊＥＲ８０６の８０％アセトン溶液１５ｇに代えて、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール（１Ｂ２ＰＺ）の７０％アセトン溶液（粘度（２３℃）：８ｍＰａ・ｓ）１５ｇ、（１Ｂ２ＰＺ１０．５ｇ、１Ｂ２ＰＺの容積Ｖｆ１０．５ｍＬ、液の総容積ＶＩ：１５ｍＬ）をシリカ粒子９ｇに取り込ませ（吸着させ）たこと、および、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃ　６ｇにパーメックＮ　６０ｍｇを添加したものに代えて、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｄ　９ｇにパーメックＮ　９０ｍｇを添加したものを用いた以外は、実施例５と全く同様の操作を行い、１Ｂ２ＰＺを３７質量％（１Ｂ２ＰＺ／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝７／６／６（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２８．５ｇを得た。

[0274] （１液型エポキシ樹脂組成物の調製）

第２樹脂としてのエポキシ樹脂（ｊＥＲ８２８）１００質量部に機能発現粒子１３．５質量部（１Ｂ２ＰＺとして５質量部）を添加して、常温で均一に混合した１液型エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0275] （コントロール６の調製）

別途、同様にしてエポキシ樹脂（ｊＥＲ８２８）１００質量部に１Ｂ２ＰＺ　５質量部を添加して混合した樹脂液をコントロール６とした。

[0276] （実施例１５およびコントロール６のポットライフの測定）

１液型エポキシ樹脂組成物と、コントロール６の樹脂液とのそれぞれの５０℃におけるポットライフを測定した。その結果は、以下の通りであった。

・実施例１５の１液型エポキシ樹脂組成物　６週間

・コントロール６の樹脂液　　３日

実施例１６

（機能発現粒子の調製）

実施例５において、エポキシ樹脂ｊＥＲ８０６の８０％アセトン溶液１５ｇに代えて、４，４’－ジアミノジフェニルメタン（ＤＤＭ）の６０％アセトン溶液（粘度（２３℃）：７ｍＰａ・ｓ）１５ｇ、（ＤＤＭ　９ｇ、ＤＤＭの容積Ｖｆ９ｍＬ、液の総容積ＶＩ：１５ｍＬ）をシリカ粒子９ｇに取り込ませ（吸着させ）たこと、および、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｃ　６ｇにパーメックＮ　６０ｍｇを添加したものに代えて、軟質不飽和ポリエステル樹脂Ｄ　９ｇにパーメックＮ　９０ｍｇを添加したものを用いた以外は、実施例５と全く同様の操作を行い、ＤＤＭを３３質量％（ＤＤＭ／シリカ粒子／樹脂（硬化物）＝１／１／１（質量比））内包する（取り込んだ）機能発現粒子２７ｇを得た。

[0277]　（１液型エポキシ樹脂組成物の調製）

第２樹脂としてのエポキシ樹脂（ｊＥＲ８２８）１００質量部に機能発現粒子４２質量部（ＤＤＭとして１４質量部）を添加して、常温で均一に混合した１液型エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0278]　（コントロール７の調製）

別途、同様にしてエポキシ樹脂（ｊＥＲ８２８）１００質量部にＤＤＭ１４質量部を添加混合した樹脂液をコントロール７とした。

[0279]　（実施例１６およびコントロール７のポットライフの測定）

１液型エポキシ樹脂組成物と、コントロール７の樹脂液とのそれぞれの５０℃におけるポットライフを測定した。その結果は、以下の通りであった。

・１液型エポキシ樹脂組成物　　１０日

・コントロール７の樹脂液　　３時間

比較例１

熱可塑性ポリエステル樹脂による、シリカ粒子に取り込まれた機能成分を封止を実施すべく、まず、ＰＥＴ　ＮＥＳ－２０４０（熱可塑性ポリエステ

ル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ユニチカ社製）の溶剤溶液の調製を試みた。

[0280] 色材協会誌 Ｖｏｌ．４２，Ｎｏ．１１，ｐ５０１～５０５（１９６９年、東洋紡績（株）著）にテレフタル酸系線状ポリエステルの真溶媒としてメチルエチルケトン（ＭＥＫ）が挙がっており、ＭＥＫ ９６ｇ中に、ＮＥＳ－２０４０ ４ｇを添加し、６０℃で１週間撹拌を行ったが、ＰＥＴ ＮＥＳ－２０４０の溶解は認められなかった。

[0281] 比較例２

ビスフェノール型エポキシ樹脂ｊＥＲ８２８（三菱化学社製）６．０ｇ、アミン系硬化剤ＹＮ３０８０（三菱化学社製）３．０ｇをＭＥＫ１３．５ｇに溶解し、粘度１００ｍＰａ・ｓ以下で、２３℃におけるポットライフが５時間の樹脂溶液を作製した。

[0282] 実施例１において、不飽和ポリエステル樹脂Ａに代えて、上記のエポキシ樹脂組成物のＭＥＫ溶液９ｇ（固形分の容積Ｖｒ：３．６ｍＬ）を滴下し、その後、常温で５時間真空乾燥して、ＭＥＫを留去した。その後、６０℃で１０時間、熱硬化して、ＩＰＢＣ４２％（ＩＰＢＣ／シリカ粒子／エポキシ樹脂＝５／５／２）内包する（取り込んだ）機能発現粒子２１ｇを得た。

[0283] この機能発現粒子５ｇをソルベッソ（塗料溶剤）９５ｇに分散させ、室温で３０日静置後、機能発現粒子を濾別後のソルベッソ中のＩＰＢＣ濃度をＨＰＬＣで測定したところ、溶出したＩＰＢＣは、取り込んだＩＰＢＣに対して、７２％であった。

[0284] ここまで溶脱が進んだのは、樹脂層の厚みが薄くなったという理由以外に、ＭＥＫが留去されるまでの時間経過中にＩＰＢＣがＭＥＫ中に物質移動したためと考えられる。

[0285]

[表1]

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
処方	機能成分	水不溶性成分	IPBC	—	—	合成カテキン	IPBC	IPBC
		水溶性成分	—	八硼酸二ナトリウム四水和塩	安息香酸ナトリウム	—	—	—
	樹脂（第1硬化性樹脂）		不飽和ポリエステル樹脂A	不飽和ポリエステル樹脂A	不飽和ポリエステル樹脂B	不飽和ポリエステル樹脂B	熱可塑性ポリエステル樹脂	エポキシ樹脂
	非反応性溶媒		—	—	—	—		MEK
	機能成分/多孔質無機粒子/樹脂[質量基準]		1/1/1	3/3/2	3/6/7	1/3/4		5/5/2
	樹脂/多孔質無機粒子[質量基準]		1.00	0.67	1.17	1.33		0.40
	機能成分/機能発現粒子[質量基準]		0.33	0.38	0.19	0.13		0.42
	（機能成分＋樹脂）/多孔質無機粒子[質量基準]		2.00	1.67	1.67	1.67	MEKに対して不溶であったため、工程（2）を実施できず、そのため、機能発現粒子を得ることができなかった。	1.40
	機能成分/樹脂[質量基準]		1.00	1.50	0.43	0.25		2.50
	Vl/Voa[容積基準]		0.51	0.71	0.51	0.51		0.51
	Vf/Voa[容積基準]		0.30	0.30	0.15	0.10		0.30
	(Vf＋Vr)/Voa[容積基準]		0.61	0.51	0.51	0.51		0.42
	Vr/Voa[容積基準]		0.30	0.20	0.35	0.40		0.12
評価	機能成分の溶出割合		1.2%（ソルベッソン中、30日静置）	5.8%（水中、30日静置）	-	-		72%（ソルベッソン中、30日静置）
	成形材料の製造時の作業環境		-	-	良好	良好		-

Vl：機能成分を含有する液の容積
Vf：機能成分の容積
Vr：硬化性樹脂組成物の容積
Voa：多孔質無機粒子の吸油可能容積

[0286]

[表2]

表2

			実施例5	実施例6	コントロール1	実施例7	実施例8	コントロール2
処方	機能成分（硬化剤）		エポキシ樹脂				メチロール化メラミン	
			jER806				ベッカミンM-3(60)	
	樹脂（第1硬化性樹脂）		不飽和ポリエステル樹脂C					
	機能成分／多孔質無機粒子／樹脂[質量基準]		8/6/5	7/6/7		6/6/5	7/6/7	
	樹脂／多孔質無機粒子[質量基準]		0.83	1.16		0.83	1.16	
	機能成分／機能発現粒子[質量基準]		0.42	0.35		0.35	0.35	
	（機能成分＋樹脂）／多孔質無機粒子[質量基準]		2.17	2.33		1.83	2.33	
	機能成分／樹脂[質量基準]		1.60	1.00		1.20	1.00	
	Vl/Voa[容積基準]		0.51	0.44		0.51	0.58	
	Vf/Voa[容積基準]		0.40	0.35		0.30	0.35	
	Vr/Voa[容積基準]		0.25	0.35		0.25	0.35	
	(Vf＋Vr)/Voa[容積基準]		0.66	0.70		0.56	0.70	
	備考		—	—	多孔質無機粒子：なし	計算ではメラミンの25%相当の残存水を含まず	多孔質無機粒子：なし	
評価	第2樹脂		カルボキシル基変性SBRラテックス					
	樹脂含浸不織布の耐ドライクリーニング性	1液化後静置2週間	型崩れが全くなかった	型崩れが全くなかった	繊維がばらばらになった	型崩れが全くなかった	型崩れが全くなかった	繊維がばらばらになった
		1液化後静置2週間	少し型崩れ有り	型崩れが全くなかった	—	少し型崩れ有り	型崩れが全くなかった	—

Vl：機能成分を含有する液の容積　Vf：機能成分の容積
Vr：硬化性樹脂組成物の容積　Voa：多孔質無機粒子の吸油可能容積

[0287]

[表3]

表3

		実施例9	実施例10	コントロール3	実施例11	実施例12	コントロール4	実施例13	実施例14	コントロール5
処方	機能成分	IPDIのイソシアヌレート変性体 VESTANAT T1890			クルードMDI ミリオネートMR-200			HDIのイソシアヌレート変性体 タケネートD-170N		
	樹脂（第1硬化性樹脂）	不飽和ポリエステル樹脂C			不飽和ポリエステル樹脂C			不飽和ポリエステル樹脂C		
	機能成分/多孔質無機粒子/樹脂[質量基準]	6.6/6/5	7/6/7		9/6/5	7/6/7		8/6/5	7/6/7	
	樹脂/多孔質無機粒子[質量基準]	0.83	1.17		0.83	1.17		0.83	1.17	
	機能成分/機能発現粒子[質量基準]	0.38	0.35		0.45	0.35		0.42	0.35	
	（機能成分＋樹脂）/多孔質無機粒子[質量基準]	1.93	2.33		2.33	2.33		2.17	2.33	
	機能成分/樹脂[質量基準]	1.32	1.00		1.80	1.00		1.60	1.00	
	Vl/Voa[容積基準]	0.51	0.53		0.51	0.39		0.51	0.44	
	Vf/Voa[容積基準]	0.33	0.35		0.45	0.35		0.40	0.35	
	Vr/Voa[容積基準]	0.25	0.35		0.25	0.35		0.25	0.35	
	(Vf＋Vr)/Voa[容積基準]	0.58	0.70		0.70	0.70		0.66	0.70	
	備考	—	—	多孔質無機粒子:なし	—	—	多孔質無機粒子:なし	—	—	多孔質無機粒子:なし
評価	第2樹脂	アクリルポリオール								
	ポットライフ(50℃)	8日	11日	調製直後	5日	7日	調製直後	8日	11日	調製直後

Vl：機能成分を含有する液の容積　Vf：機能成分の容積
Vr：硬化性樹脂組成物の容積　Voa：多孔質無機粒子の吸油可能容積

[0288]

[表4]

表4

		実施例15	コントロール6	実施例16	コントロール7
処方	機能成分	1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール		4,4'-ジアミノジフェニルメタン	
	樹脂（第1硬化性樹脂）	軟質不飽和ポリエステル樹脂D		軟質不飽和ポリエステル樹脂D	
	機能成分/多孔質無機粒子/樹脂[質量基準]	7/6/6		1/1/1	
	樹脂/多孔質無機粒子[質量基準]	1.00		1.00	
	機能成分/機能発現粒子[質量基準]	0.37		0.33	
	（機能成分＋樹脂）/多孔質無機粒子[質量基準]	2.20		2.00	
	機能成分/樹脂[質量基準]	1.20		1.00	
	Vl/Voa[容積基準]	0.51		0.51	
	Vf/Voa[容積基準]	0.35		0.30	
	(Vf+Vr)/Voa[容積基準]	0.65		0.60	
	Vr/Voa[容積基準]	0.30		0.30	
	備考	—	多孔質無機粒子:なし	—	多孔質無機粒子:なし
評価	第2樹脂	エポキシ樹脂jER828		エポキシ樹脂jER828	
	ポットライフ(50℃)	6週間	3日	2日	3時間

Vl：機能成分を含有する液の容積 Vf：機能成分の容積
Vr：硬化性樹脂組成物の容積 Voa：多孔質無機粒子の吸油可能容積

産業上の利用可能性

[0289] 機能発現粒子は、例えば、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、防藻剤、防かび剤、除草剤、殺虫剤、誘引剤および忌避剤、さらには、難燃剤、硬化剤などに用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 多孔質無機粒子と、

前記多孔質無機粒子の孔内に取り込まれた機能成分と、

前記孔内において前記機能成分を封止している樹脂と

を含有し、

前記樹脂は、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を硬化した硬化物であることを特徴とする、機能発現粒子。

[請求項2] 前記ビニルモノマー溶液が、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシアクリレート樹脂、および、ウレタンアクリレート樹脂からなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする、請求項１に記載の機能発現粒子。

[請求項3] 前記ビニルモノマー溶液が、不飽和ポリエステル樹脂であることを特徴とする、請求項１に記載の機能発現粒子。

[請求項4] 前記機能成分が、水不溶性成分であることを特徴とする、請求項１に記載の機能発現粒子。

[請求項5] 前記機能成分が、水溶性成分であることを特徴とする、請求項１に記載の機能発現粒子。

[請求項6] 前記機能成分および前記樹脂の総質量の、前記多孔質無機粒子の質量に対する割合が、１．６０以上であることを特徴する、請求項１に記載の機能発現粒子。

[請求項7] 前記機能成分の質量の前記樹脂の質量に対する割合が、２．２５以下であることを特徴する、請求項１に記載の機能発現粒子。

[請求項8] 前記樹脂の容積の、前記多孔質無機粒子の吸油可能容積に対する割合が、０．３０以上であることを特徴する、請求項１に記載の機能発現粒子。

[請求項9] 前記機能成分および前記樹脂の総容積の、前記多孔質無機粒子の吸油可能容積に対する割合が、０．７５以下であることを特徴する、請求項１に記載の機能発現粒子。

[請求項10] 前記機能成分および前記樹脂の総容積の、前記多孔質無機粒子の吸油可能容積に対する割合が、０．５０を超過することを特徴する、請求項１に記載の機能発現粒子。

[請求項11] 多孔質無機粒子に、機能成分を含有する液を、前記液の容積の、前記多孔質無機粒子の吸油可能容積に対する割合が０．７５以下となるように、配合して、機能成分を前記多孔質無機粒子の孔内に取り込ませる工程（１）、

前記多孔質無機粒子に、硬化性樹脂のビニルモノマー溶液を、前記機能成分および前記ビニルモノマー溶液の総容積の、前記多孔質無機粒子の吸油可能容積に対する割合が、０．７５以下となるように、配合して、前記ビニルモノマー溶液を前記多孔質無機粒子の孔内に取り込ませる工程（２）、および、

前記ビニルモノマー溶液を硬化させることにより、前記孔内において前記機能成分を封止する工程（３）

を備えることを特徴とする、機能発現粒子の製造方法。

[請求項12] 前記ビニルモノマー溶液の２３℃における粘度が、１００ｍＰａ・ｓ以下であることを特徴とする、請求項１１に記載の機能発現粒子の製造方法。

[請求項13] 前記硬化性樹脂のビニルモノマー溶液は、熱硬化性樹脂組成物であり、

前記熱硬化性樹脂組成物は、ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８）に準拠して測定される常温ゲル化時間が、１０分以上であることを特徴とする、請求項１１に記載の機能発現粒子の製造方法。

[請求項14] 前記硬化性樹脂のビニルモノマー溶液は、熱硬化性樹脂組成物であり、

前記熱硬化性樹脂組成物は、ＪＩＳ　Ｋ６９０１－Ａ法（２００８）に準拠して測定される常温ゲル化時間が、１時間以下であることを特徴とする、請求項１１に記載の機能発現粒子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/073357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F290/00(2006.01)i, *C08F2/44*(2006.01)i, *C08F283/01*(2006.01)i, *C08G18/67*(2006.01)i, *C08K9/12*(2006.01)i, *C08L63/10*(2006.01)i, *C08L67/06*(2006.01)i, *C08L75/14*(2006.01)i, *C08L101/00*(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)
C08F290/00, C08F2/44, C08F283/01, C08G18/67, C08K9/12, C08L63/10, C08L67/06, C08L75/14, C08L101/00

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-265508 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 06 October 1998 (06.10.1998), claims; paragraphs [0003], [0007], [0039], [0054], [0065]; examples (Family: none)	1-14
X	JP 63-222690 A (NOF Corp.), 16 September 1988 (16.09.1988), claims; page 2, lower left column to page 3, upper left column; page 7, upper left column to lower left column; examples (Family: none)	1-14

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 September 2016 (13.09.16)	20 September 2016 (20.09.16)
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/JP2016/073357

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 59-34886 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 25 February 1984 (25.02.1984), claims; page 3, upper left column to page 5, lower left column; examples (Family: none)	1-14
X	JP 55-164276 A (Earth Chemical Co., Ltd.), 20 December 1980 (20.12.1980), claims; page 2, upper right column to page 4, upper left column; examples (Family: none)	1-14
A	WO 2010/109582 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2008-266157 A (National University Corporation Gunma University), 06 November 2008 (06.11.2008), entire text (Family: none)	1-14
A	US 5278112 A (KLATTE), 11 January 1994 (11.01.1994), entire text & WO 1995/013122 A1	1-14
A	JP 3-281577 A (Sansui Kabushiki Kaisha), 12 December 1991 (12.12.1991), entire text & WO 1991/014741 A1	1-14
A	JP 61-209003 A (Osaka Soda Co., Ltd.), 17 September 1986 (17.09.1986), entire text (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７３３５７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F290/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F283/01(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C08K9/12(2006.01)i, C08L63/10(2006.01)i, C08L67/06(2006.01)i, C08L75/14(2006.01)i, C08L101/00(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.　C08F290/00, C08F2/44, C08F283/01, C08G18/67, C08K9/12, C08L63/10, C08L67/06, C08L75/14, C08L101/00

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

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 10-265508 A（昭和電工株式会社）1998.10.06, 特許請求の範囲、【０００３】、【０００７】、【００３９】、【００５４】、【００６５】、実施例（ファミリーなし）	1-14
X	JP 63-222690 A（日本油脂株式会社）1988.09.16, 特許請求の範囲、２頁左下欄－３頁左上欄、７頁左上欄－同左下欄、実施例（ファミリーなし）	1-14

☑　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	国際調査報告の発送日
１３．０９．２０１６	２０．０９．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　３４４６
大久保　智之
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
X	JP 59-34886 A (日本原子力研究所) 1984.02.25, 特許請求の範囲、３頁左上欄－５頁左下欄、実施例（ファミリーなし）	1-14
X	JP 55-164276 A (アース製薬株式会社) 1980.12.20, 特許請求の範囲、２頁右上欄－４頁左上欄、実施例（ファミリーなし）	1-14
A	WO 2010/109582 A1 (積水化学工業株式会社) 2010.09.30, 全文（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2008-266157 A (国立大学法人群馬大学) 2008.11.06, 全文（ファミリーなし）	1-14
A	US 5278112 A (KLATTE) 1994.01.11, 全文 & WO 1995/013122 A1	1-14
A	JP 3-281577 A (三水株式会社) 1991.12.12, 全文 & WO 1991/014741 A1	1-14
A	JP 61-209003 A (大阪曹達株式会社) 1986.09.17, 全文（ファミリーなし）	1-14