

(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6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104244 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/70 (2006.01) C08G 18/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/080275
- (22) 国際出願日: 2016年10月12日(12.10.2016)
- (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 2015-245994 2015年12月17日(17.12.2015) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社(DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 神谷 和伸(KAMIYA, Kazunobu); 〒1410032 東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門5丁目13番7号 虎ノ門A&K-I Pビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALUMINUM-CHELATE-BASED LATENT CURING AGENT, AND HEAT-CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法及び熱硬化型エポキシ樹脂組成物

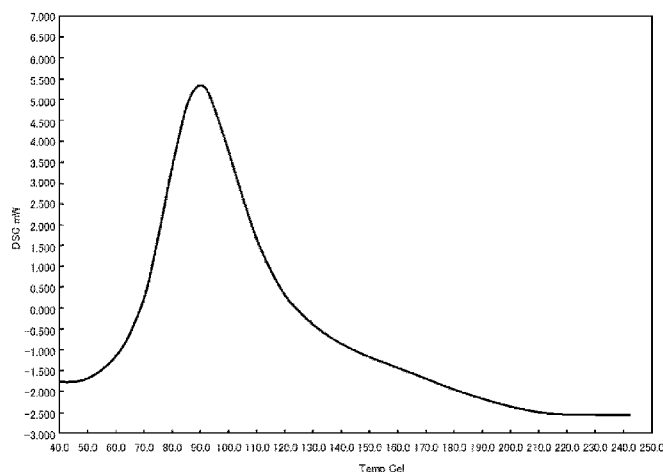


FIG.1

(57) Abstract: Provided is an aluminum-chelate-based latent curing agent which comprises porous resin particles obtained by subjecting a polyfunctional isocyanate compound to interfacial polymerization and an aluminum chelating agent held on the particles and which, when incorporated into an alicyclic epoxy resin showing extremely high cationic polymerizability, can give a one-pack type heat-curable epoxy resin composition that retains the intact low-temperature rapid curability and shows both satisfactory storage stability at room temperature and solvent resistance. In the aluminum-chelate-based latent curing agent for curing heat-curable epoxy resins, the aluminum chelating agent is held on the porous resin obtained by subjecting a polyfunctional isocyanate compound to interfacial polymerization, and has been treated, for inhibition of the surface activity, with an epoxyalkoxysilane coupling agent.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/104244 A1

多官能イソシアネート化合物を界面重合させて得た多孔性樹脂粒子にアルミニウムキレート剤を保持させたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を、非常に高いカチオン重合性を示す脂環式エポキシ樹脂に配合して一液型の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した場合に、その樹脂組成物の低温速硬化性を損なうことなく、室温下で良好な保存安定性及び耐溶剤性を示すことを可能とするアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を提供する。熱硬化性エポキシ樹脂を硬化させるためのアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤が、多官能イソシアネート化合物を界面重合して得た多孔性樹脂に保持されており、エポキシアルコキシシランカップリング剤で表面活性抑制処理されている。

明 細 書

発明の名称：

アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法及び熱硬化型エポキシ樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性エポキシ樹脂、熱硬化型尿素樹脂、熱硬化型メラミン樹脂、熱硬化型フェノール樹脂等を硬化させるためのアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法に関する。本出願は、日本国において2015年12月17日に出願された日本特許出願番号特願2015-245994を基礎として優先権を主張するものであり、この出願を参照することにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂に対する低温速硬化活性を示す硬化剤として、多官能イソシアネート化合物由来の多孔性樹脂粒子にアルミニウムキレート剤を保持させた微粒子状のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤が実用化されている。このようなアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、多官能イソシアネート化合物と、エポキシ樹脂を硬化させることのできる性質（エポキシ硬化能）を有するアルミニウムキレート剤とを水難溶性有機溶剤に溶解もしくは分散させた油相を、分散剤を含有する水相に投入して界面重合させることにより製造されている。

[0003] 最近では、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤を含有する熱硬化型エポキシ樹脂組成物の硬化速度を向上させるために、いったん取得したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を、アルミニウムキレート剤を有機溶剤に溶解したアルミニウムキレート剤溶液に浸漬し、その溶液をアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を構成する多孔性樹脂の中に含浸させ、それによりアルミニウムキレート系潜在性硬化剤にアルミニウムキレート剤を追加的に充填することが提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-156570号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載されているように、エポキシ硬化能を有するアルミニウムキレート剤を追加的に充填したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の場合、硬化剤中のアルミニウムキレート剤の含有割合が増加するものの、アルミニウムキレート剤溶液中のアルミニウムキレート剤の濃度以上には、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤中のアルミニウムキレート剤の含有割合を増加させることができず、熱硬化型エポキシ樹脂組成物の硬化速度を更に向上させたいという産業界の要請に十分に応えられないという問題がある。

[0006] しかも、アルミニウムキレート剤が追加的に充填されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の場合、表面に存在するアルミニウムキレート剤をシクロヘキサン等の有機溶剤で洗浄除去したとしても、表面近傍には、活性なアルミニウムキレート剤が比較的高濃度で存在していることになる。このため、そのようなアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を、エポキシ樹脂（特に非常に高いカチオン重合性を示す脂環式エポキシ樹脂）に配合した一液型の熱硬化型エポキシ樹脂組成物については、室温下での保存安定性が十分とは言えないという問題があった。

[0007] 本発明の目的は、以上の従来技術の課題を解決しようとするものであり、多官能イソシアネート化合物を界面重合させて得た多孔性樹脂粒子にアルミニウムキレート剤を保持させたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を、アルミニウムキレート剤溶液に浸漬することによりアルミニウムキレート剤をアルミニウムキレート系潜在性硬化剤に追加的に充填する際に調製したアルミニウムキレート剤溶液のアルミニウムキレート剤濃度以上にアルミニウ

ムキレート剤の含有割合を高めたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を製造できるようにすることである。それと同時に、そのようにアルミニウムキレート剤が追加的に充填されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を脂環式エポキシ樹脂に添加して調製した一液型の熱硬化型エポキシ樹脂組成物が室温下で良好な保存安定性を示すことを可能とし、更にはエポキシ樹脂及び溶剤の存在下でも同様に良好な保存安定性を示すことを可能とするアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を製造できるようにすることである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤をアルミニウムキレート剤溶液に浸漬することにより、当該アルミニウムキレート系潜在性硬化剤にアルミニウムキレート剤を追加的に充填する際に、その浸漬をアルミニウムキレート剤溶液の溶剤を除去しながら行くと、アルミニウムキレート剤溶液のアルミニウムキレート剤濃度が高まるので、結果的にアルミニウムキレート剤をアルミニウムキレート系潜在性硬化剤により高充填できることを見出した。また、本発明者は、そのようにアルミニウムキレート剤が高充填されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の表面を、エポキシアルコキシシランカップリング剤で活性抑制処理することにより、表面に存在するアルミニウムキレート剤をほぼ完全に失活させ潜在化させることができ、しかも、エポキシアルコキシシランカップリング剤で表面活性抑制処理したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を非常に高いカチオン重合性を示す脂環式エポキシ樹脂に配合して得た一液型の熱硬化型エポキシ樹脂組成物が、低温速硬化性が損なわれることなく、室温下で良好な保存安定性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 即ち、本発明は、アルミニウムキレート剤及びシラン系化合物が、多官能イソシアネート化合物を界面重合させて得た多孔性樹脂に保持されているアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法であって、以下の工程（A）～（C）を有することを特徴とする製造方法である。

[0010] （工程A：粒子状硬化剤調製工程）

アルミニウムキレート剤、シラン系化合物及び多官能イソシアネート化合物を揮発性有機溶剤に溶解または分散させて得た油相を、分散剤を含有する水相に投入しながら加熱攪拌することにより、多官能イソシアネート化合物を界面重合させ、それにより得られる多孔性樹脂にアルミニウムキレート剤及びシラン系化合物を保持させることにより粒子状硬化剤を調製する工程。

[0011] (工程B：アルミニウムキレート剤追加充填工程)

工程Aで得られた粒子状硬化剤を、アルミニウムキレート剤を揮発性有機溶剤に溶解させたアルミニウムキレート剤溶液に分散混合し、得られた分散混合物を攪拌しながら揮発性有機溶剤を除去することにより、粒子状硬化剤にアルミニウムキレート剤を追加充填する工程。

[0012] (工程C：表面活性抑制処理工程)

アルミニウムキレート剤が追加充填された粒子状硬化剤を、有機溶剤にエポキシアルコキシシランカップリング剤が溶解した溶液中に浸漬することにより、エポキシアルコキシシランカップリング剤で表面活性抑制処理し、それにより潜在化されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を取得する工程。

[0013] また、本発明は、上述の製造方法で製造されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤と、エポキシ樹脂と、シラン系化合物とを含有する熱硬化型エポキシ樹脂組成物を提供する。

発明の効果

[0014] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法においては、エポキシ硬化能を有するアルミニウムキレート剤をシラン系化合物と共に、多官能イソシアネート化合物を界面重合させて得た多孔性樹脂に保持させた後、更にその多孔性樹脂に追加的にアルミニウムキレート剤を充填している。このため、得られるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、エポキシ樹脂を迅速に硬化させることができ、低温領域でシャープな熱応答性を示すことができる。しかも、粒子状のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の表面をエポキシアルコキシシランカップリング剤で活性抑制処理しており、表面に

残存していたアルミニウムキレート剤が活性抑制されている。このため、本発明の製造方法で製造したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は優れた耐溶剤性を示し、それを非常に高いカチオン重合性を示す脂環式エポキシ樹脂に配合して得た一液型の熱硬化型エポキシ樹脂組成物に対しても、室温下で良好な保存安定性を実現させることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、実施例1の工程Aで調製した粒子状硬化剤を使用した熱硬化型エポキシ樹脂組成物のDSCチャートである。

[図2]図2は、実施例1の工程Aで調製した粒子状硬化剤のTG-DTAチャートである。

[図3]図3は、実施例1の工程Bで調製した粒子状硬化剤を使用した熱硬化型エポキシ樹脂組成物のDSCチャートである。

[図4]図4は、実施例1の工程Bで調製した粒子状硬化剤のTG-DTAチャートである。

[図5]図5は、実施例1の工程Cで表面活性抑制処理したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の粒度分布チャートである。

[図6A]図6Aは、実施例1の工程Cで表面活性抑制処理したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の電子顕微鏡写真（1000倍）である。

[図6B]図6Bは、実施例1の工程Cで表面活性抑制処理したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の電子顕微鏡写真（10000倍）である。

[図7]図7は、実施例1の工程Cで表面活性抑制処理したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を使用した熱硬化型エポキシ樹脂組成物のDSCチャートである。

[図8]図8は、実施例1の工程Cで表面活性抑制処理したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を使用した熱硬化型エポキシ樹脂組成物の液ライフチャートである。

発明を実施するための形態

[0016] <<アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法>>

アルミニウムキレート剤が、多官能イソシアネート化合物を界面重合させて得た多孔性樹脂に保持されている本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法は、以下の工程（A）～（C）を有する。以下、工程毎に詳細に説明する。

[0017] <工程 A：粒子状硬化剤調製工程>

まず、アルミニウムキレート剤、シラン系化合物及び多官能イソシアネート化合物を揮発性有機溶剤に溶解または分散させて得た油相を、分散剤を含有する水相に投入し、加熱（通常、混合物が 30～90℃になるように加熱）しながら攪拌することにより、多官能イソシアネート化合物を界面重合させ、それにより得られる多孔性樹脂にアルミニウムキレート剤及びシラン系化合物を保持させることにより粒子状硬化剤を調製する。この粒子状硬化剤は、必要に応じて濾別し洗浄し乾燥した後、公知の解砕装置で一次粒子に解砕することができる。

[0018] このような粒子状硬化剤を構成する多官能イソシアネート化合物由来の多孔性樹脂は、界面重合の間にイソシアネート基の一部が加水分解を受けてアミノ基となり、そのアミノ基とイソシアネート基とが反応して尿素結合を生成してポリマー化して得られたものであり、多孔性ポリウレアとみなすことができる。このような多孔性樹脂とその孔に保持されたアルミニウムキレート剤とからなる粒子状硬化剤は、加熱されると、明確な理由は不明であるが、多孔性樹脂に保持されているアルミニウムキレート剤が、多孔性樹脂の外部に存在するシランカップリング剤やシラノール化合物等のシラン系化合物と接触し、エポキシ樹脂のカチオン重合を開始させることができる。

[0019] （界面重合における油相の調製）

この製造方法においては、まず、アルミニウムキレート剤、シラン系化合物及び多官能イソシアネート化合物を揮発性有機溶剤に溶解または分散させ、界面重合における油相を調製する。

[0020] アルミニウムキレート剤と多官能イソシアネート化合物の配合割合は、アルミニウムキレート剤の配合量が少なすぎると、硬化させるべきエポキシ樹

脂の硬化性が低下し、多すぎるとアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の潜在性が低下するので、多孔性樹脂を構成する多官能イソシアネート化合物 100 質量部に対し、アルミニウムキレート剤を、好ましくは 10～500 質量部、より好ましくは 10～300 質量部である。

[0021] なお、この油相には、低温硬化性を向上させるために、ラジカル重合性化合物とラジカル重合開始剤とを配合してもよい。

[0022] 油相に配合するシラン系化合物の配合は、アルミニウムキレート剤 100 質量部に対し、好ましくは 1～500 質量部、より好ましくは 1～300 質量部で配合する。この範囲であれば、粒子形状を保持できるという効果が得られる。

[0023] また、油相にラジカル重合性化合物とラジカル重合開始剤とを配合する場合、多官能イソシアネート化合物 100 質量部に対し、ラジカル重合性化合物を好ましくは 1～80 質量部、より好ましくは 10～60 質量部で配合する。この範囲であれば、粒子状硬化剤に良好な低温活性を付与することができる。この場合、ラジカル重合開始剤を、重合開始のために、ラジカル重合性化合物 100 質量部に対し、好ましくは 0.1～10 質量部、より好ましくは 0.5～5 質量部で配合する。

[0024] アルミニウムキレート剤、シラン系化合物及び多官能イソシアネート化合物、必要に応じて配合されるラジカル重合性化合物およびラジカル重合開始剤を揮発性有機溶剤に溶解または分散させる際には、大気圧下、室温で混合撹拌するだけでもよいが、必要に応じ加熱してもよい。

[0025] ここで、揮発性有機溶剤を使用する理由は以下の通りである。即ち、通常の界面重合法で使用するような沸点が 300℃を超える高沸点溶剤を用いた場合、界面重合の間に有機溶剤が揮発しないために、イソシアネートー水との接触確率が増大せず、それらの間での界面重合の進行度合いが不十分となるからである。そのため、界面重合させても良好な保形性の重合物が得られ難く、また、得られた場合でも重合物に高沸点溶剤が取り込まれたままとなり、熱硬化型樹脂組成物に配合した場合に、高沸点溶剤が熱硬化型樹脂組成

物の硬化物の物性に悪影響を与えるからである。このため、この製造方法においては、油相を調製する際に使用する有機溶剤として、揮発性のものを使用することが好ましい。

[0026] このような揮発性有機溶剤としては、アルミニウムキレート剤、シラン系化合物及び多官能イソシアネート化合物、必要に応じて配合されるラジカル重合性化合物およびラジカル重合開始剤のそれぞれの良溶媒（それぞれの溶解度が好ましくは 0.1 g/m l （有機溶剤）以上）であって、水に対しては実質的に溶解せず（水の溶解度が 0.5 g/m l （有機溶剤）以下）、大気圧下での沸点が 100°C 以下のものが好ましい。このような揮発性有機溶剤の具体例としては、アルコール類、酢酸エステル類、ケトン類等が挙げられる。中でも、高極性、低沸点、貧水溶性の点で酢酸エチルが好ましい。

[0027] 揮発性有機溶剤の使用量は、アルミニウムキレート剤、シラン系化合物及び多官能イソシアネート化合物、必要に応じて配合されるラジカル重合性化合物およびラジカル重合開始剤の合計量 100 質量部に対し、少なすぎると粒子サイズ及び硬化特性が多分散化し、多すぎると硬化特性が低下するので、好ましくは $10\sim500$ 質量部である。

[0028] なお、揮発性有機溶剤の使用量範囲内において、揮発性有機溶剤の使用量を比較的多く使用すること等により、油相となる溶液の粘度を下げるができるが、粘度を下げると攪拌効率が向上するため、反応系における油相滴をより微細化かつ均一化することが可能になり、結果的に得られる潜在性硬化剤粒子径をサブミクロン～数ミクロン程度の大きさに制御しつつ、粒度分布を単分散とすることが可能となる。油相となる溶液の粘度は $1\sim500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ に設定することが好ましい。

[0029] （界面重合における水相の調製）

水相は、分散剤を水に溶解したものである。分散剤としては、界面重合に用いられている公知の分散剤を使用することができる。例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン等、中でもポリビニルアルコール（PVA）を好ましく使用することができる。分散剤

の使用量は、通常、水相の0.1～10.0質量%である。また、水として、脱塩及び蒸留処理した水を好ましく使用することができる。

[0030] なお、分散剤としてPVAを用いた場合、多官能イソシアネート化合物等を水相に乳化分散する際にPVAの水酸基と多官能イソシアネート化合物が反応してしまうため、副生成物が異物として潜在性硬化剤粒子の周囲に付着してしまったり、および粒子形状そのものが異形化してしまったりする。この現象を防ぐためには、多官能イソシアネート化合物と水との反応性を促進すること、あるいは多官能イソシアネート化合物とPVAとの反応性を抑制することが挙げられる。

[0031] 多官能イソシアネート化合物と水との反応性を促進するためには、アルミニウムキレート剤の配合量を多官能イソシアネート化合物の重量基準で好ましくは1/2以下、より好ましくは1/3以下とする。これにより、多官能イソシアネート化合物と水とが接触する確率が高くなり、PVAが油相滴表面に接触する前に多官能イソシアネート化合物と水とが反応し易くなる。

[0032] また、多官能イソシアネート化合物とPVAとの反応性を抑制するためには、油相中のアルミニウムキレート剤の配合量を増大させることが挙げられる。具体的には、アルミニウムキレート剤の配合量を多官能イソシアネート化合物の重量基準で好ましくは等倍以上、より好ましくは1.0～5.0倍とする。これにより、油相滴表面におけるイソシアネート濃度が低下する。さらに多官能イソシアネート化合物は水酸基よりも加水分解により形成されるアミンとの反応（界面重合）速度が大きいため、多官能イソシアネート化合物とPVAとの反応確率を低下させることができる。

[0033] （界面重合の実施）

次に、この製造方法においては、油相を水相に投入し、加熱攪拌することにより界面重合を行う。油相にラジカル重合性化合物およびラジカル重合開始剤が配合されている場合には、同時にラジカル重合も行う。これにより、多官能イソシアネート化合物由来の多孔性樹脂が生成し、それにアルミニウムキレート剤及びシラン系化合物が保持され、粒子状硬化剤が得られる。

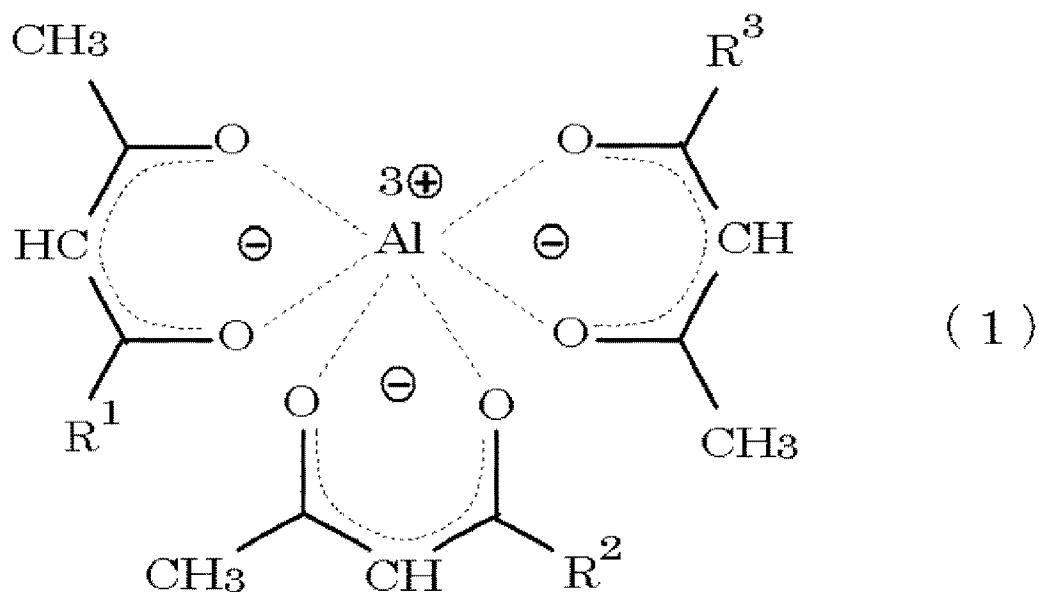
- [0034] この保持の態様としては、アルミニウムキレート剤及びシラン系化合物のコアの周囲を多孔性樹脂のシェルで被覆した単純な構造のマイクロカプセルではなく、多孔性樹脂マトリックス中に存在する微細な多数の孔にアルミニウムキレート剤及びシラン系化合物が取り込まれて保持された構造を有する。
- [0035] 界面重合により得られた粒子状硬化剤の形状は球状であり、その粒子径（アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の粒子径とみなすことができる）は硬化性及び分散性の点から、好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、また、孔の大きさは硬化性及び潜在性の点から、好ましくは $1 \sim 150 \text{nm}$ である。
- [0036] また、粒子状硬化剤は、使用する多孔性樹脂の架橋度が小さすぎるとその潜在性が低下し、大きすぎるとその熱応答性が低下する傾向がある。従って、粒子状硬化剤の使用目的に応じて、その架橋度を重合温度やアルミキレート剤及びシラン系化合物の乳化油相配合量により調整することが好ましい。ここで、多孔性樹脂の架橋度は、微小圧縮試験により計測することができる。
- [0037] なお、界面重合の際の油相の水相に対する配合量は、油相が少なすぎると多分散化し、多すぎると微細化により凝集が生ずるので、水相 100 質量部に対し、好ましくは $5 \sim 70$ 質量部である。
- [0038] 界面重合における処理条件としては、油相の大きさが好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ となるような攪拌条件（攪拌装置ホモジナイザー；攪拌速度 6000rpm 以上）で、通常、大気圧下、温度 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ で、攪拌時間 $2 \sim 12$ 時間、加熱攪拌する条件を挙げることができる。
- [0039] 界面重合（必要に応じて行われるラジカル重合）終了後に、重合体微粒子を濾別し、自然乾燥もしくは真空乾燥することにより粒子状硬化剤を得ることができる。
- [0040] なお、多官能イソシアネート化合物の種類や使用量、アルミニウムキレート剤の種類や使用量、界面重合条件、あるいはシラン系化合物やラジカル重合性化合物及びラジカル重合開始剤の種類や使用量、ラジカル重合条件を変

化させることにより、製造の目的物であるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の硬化特性をコントロールすることができる。例えば、重合温度を低くすると硬化温度を低下させることができ、反対に、重合温度を高くすると硬化温度を上昇させることができる。

[0041] (アルミニウムキレート剤)

油相に配合するアルミニウムキレート剤としては、式(1)に表される、3つのβ-ケトエノラート陰イオンがアルミニウムに配位した錯体化合物が挙げられる。

[0042] [化1]



[0043] ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立的にアルキル基又はアルコキシ基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、オレイルオキシ基等が挙げられる。

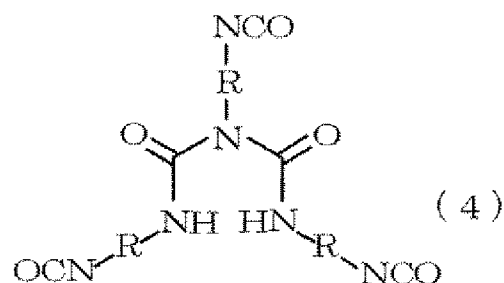
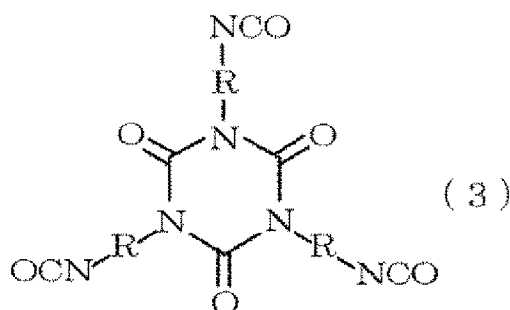
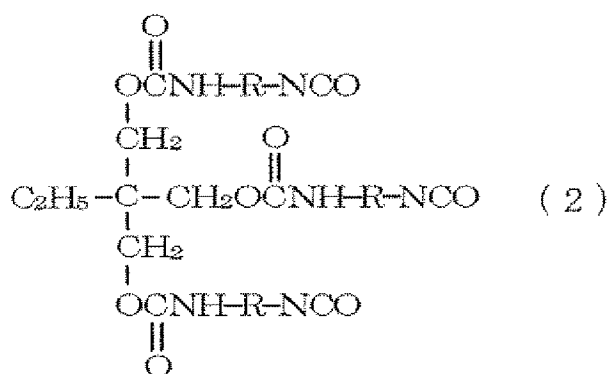
[0044] 式(1)で表されるアルミニウムキレート剤の具体例としては、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスオレイルアセト

アセテート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

[0045] (多官能イソシアネート化合物)

油相に配合する多官能イソシアネート化合物は、好ましくは一分子中に 2 個以上のイソシアネート基、好ましくは 3 個のイソシアネート基を有する化合物である。このような 3 官能イソシアネート化合物の更に好ましい例としては、トリメチロールプロパン 1 モルにジイソシアネート化合物 3 モルを反応させた式 (2) の TMP アダクト体、ジイソシアネート化合物 3 モルを自己縮合させた式 (3) のイソシアヌレート体、ジイソシアネート化合物 3 モルのうちの 2 モルから得られるジイソシアネートウレアに残りの 1 モルのジイソシアネートが縮合した式 (4) のビュレット体が挙げられる。

[0046] [化2]



[0047] 上記式 (2) ~ (4) において、置換基 R は、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除いた部分である。このようなジイソシアネート化合物の具体例としては、トルエン 2, 4-ジイソシアネート、トルエン 2, 6-

ジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ-*m*-キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等が挙げられる。

[0048] (シラン系化合物)

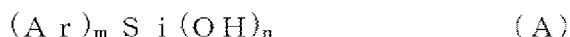
油相に配合することができるシラン系化合物は、特開2002-212537号公報の段落0007~0010に記載されているように、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤に保持されているアルミニウムキレート剤と共働して熱硬化性樹脂（例えば、熱硬化性エポキシ樹脂）のカチオン重合を開始させる機能を有する。従って、このような、シラン系化合物を併用することにより、エポキシ樹脂の硬化を促進するという効果が得られる。このようなシラン系化合物としては、高立体障害性のシラノール化合物や、分子中に1~3の低級アルコキシ基を有するシランカップリング剤等を挙げることができる。なお、シランカップリング剤の分子中に熱硬化性樹脂の官能基に対して反応性を有する基、例えば、ビニル基、スチリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基等を有していてもよいが、アミノ基やメルカプト基を有するカップリング剤は、本発明の潜在性硬化剤がカチオン型硬化剤であるため、アミノ基やメルカプト基が発生カチオン種を実質的に捕捉しない場合に使用することができる。

[0049] 油相にシラン系化合物として高立体障害性のシラノール化合物を含有させる場合、高立体障害性のシラノール化合物の配合量が少なすぎると硬化不足となり、多すぎると潜在性が低下するので、アルミニウムキレート剤100質量部に対し、シラノール化合物を好ましくは1~500質量部、より好ましくは1~300質量部である。

[0050] 油相に配合できる高立体障害性のシラノール化合物は、トリアルコキシ基を有している従来のシランカップリング剤とは異なり、以下の式(A)の化学構造を有するアリールシランオールである。

[0051]

[化3]



[0052] 式中、 m は2又は3、好ましくは3であり、但し m と n との和は4である。従って、式(A)のシラノール化合物は、モノまたはジオール体となる。

“Ar”は、置換されてもよいアリール基であるが、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基（例えば、1または2-ナフチル基）、アントラセニル基（例えば、1、2または9-アントラセニル基、ベンズ[a]-9-アントラセニル基）、フェナリル基（例えば、3または9-フェナリル基）、ピレニル基（例えば、1-ピレニル基）、アズレニル基、フルオレニル基、ビフェニル基（例えば、2、3または4-ビフェニル基）、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジル基等を挙げることができる。中でも、入手容易性、入手コストの観点からフェニル基が好ましい。 m 個のArは、いずれも同一でもよく異なってもよいが、入手容易性の点から同一であることが好ましい。

[0053] これらのアリール基は、1～3個の置換基を有することができ、例えば、クロロ、ブromo等のハロゲン；トリフルオロメチル；ニトロ；スルホ；カルボキシル；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル；ホルミル等の電子吸引基；メチル、エチル、プロピルなどのアルキル；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ；ヒドロキシ；アミノ；モノメチルアミノ等のモノアルキルアミノ；ジメチルアミノ等のジアルキルアミノ等の電子供与基などが挙げられる。なお、置換基として電子吸引基を使用することによりシラノールの水酸基の酸度を上げることができ、逆に、電子供与基を使用することにより酸度を下げることができるので、硬化活性のコントロールが可能となる。ここで、 m 個のAr毎に、置換基が異なってもよいが、 m 個のArについて入手容易性の点から置換基は同一であることが好ましい。また、一部のArだけに置換基があり、他のArに置換基が無くてもよい。置換基を有するフェニル基の具体例としては、2、3または4-メチルフェニル基；2，6-ジメチル、3，5-ジメチル、2，4-ジメチル、2

、 3-ジメチル、 2, 5-ジメチルまたは 3, 4-ジメチルフェニル基； 2, 4, 6-トリメチルフェニル基； 2 または 4-エチルフェニル基等が挙げられる。

[0054] 式 (A) のシラノール化合物の中でも、好ましいものとして、トリフェニルシラノール又はジフェニルシランジオールが挙げられる。特に好ましいものは、トリフェニルシラノールである。

[0055] 他方、シラン系化合物として分子中に 1～3 の低級アルコキシ基を有するシランカップリング剤を使用した場合、油相におけるシランカップリング剤の配合量は、少なすぎると添加効果が望めず、多すぎるとシランカップリング剤から発生するシラノレートアニオンによる重合停止反応の影響が生じてくるので、アルミニウムキレート剤 100 質量部に対し好ましくは 1～50 質量部、より好ましくは 1～30 質量部である。

[0056] 油相に配合可能なシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -スチリルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0057] (ラジカル重合性化合物)

また、油相に配合することができるラジカル重合性化合物は、多官能イソシアネート化合物の界面重合の際に、同時にラジカル重合し、マイクロカプセル壁となる多孔性樹脂の機械的性質を改善する。これにより、エポキシ樹脂

脂の硬化時の熱応答性、特に低温領域でシャープな熱応答性を実現することができる。この理由は明確ではないが、界面重合とラジカル重合とが同時に生じ、多孔性樹脂中に相分離構造が形成され、その結果、イソシアネート化合物の単独重合系よりもポリウレアーウレタン部位の架橋密度が小さくなるからであると考えられる。

[0058] このようなラジカル重合性化合物は、好ましくは分子内に1個以上の炭素-炭素不飽和結合を有するものであり、いわゆる単官能ラジカル重合性化合物、多官能ラジカル重合性化合物を包含するが、本発明においては、ラジカル重合性化合物が、多官能ラジカル重合性化合物を含有することが好ましい。これは、多官能ラジカル重合性化合物を使用することにより、低温領域でシャープな熱応答性を実現することがより容易になるからである。この意味からも、ラジカル重合性化合物は、多官能ラジカル重合性化合物を好ましくは少なくとも20質量%以上、より好ましくは少なくとも50質量%以上含有する。

[0059] 単官能ラジカル重合性化合物としては、スチレン、メチルスチレン等の単官能ビニル系化合物、ブチルアクリレートなどの単官能（メタ）アクリレート系化合物等が挙げられる。多官能ラジカル重合性化合物としては、ジビニルベンゼン等の多官能ビニル系化合物、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多官能（メタ）アクリレート系化合物を例示することができる。中でも、潜在性及び熱応答性の点から、多官能ビニル系化合物、特にジビニルベンゼンを好ましく使用することができる。

[0060] なお、多官能ラジカル重合性化合物は、多官能ビニル系化合物と多官能（メタ）アクリレート系化合物とから構成されていてもよい。このように併用することにより、熱応答性を変化させたり、反応性官能基を導入できたりといった効果が得られる。

[0061] （ラジカル重合開始剤）

油相に配合することができるラジカル重合開始剤としては、多官能イソシ

アネート化合物の界面重合条件下で、ラジカル重合を開始させることができるものであり、例えば、過酸化物系開始剤、アゾ系開始剤等を使用することができる。

[0062] <工程 B：アルミニウム硬化剤追加充填工程>

次に、工程 A で得られた粒子状硬化剤を、アルミニウムキレート剤を揮発性有機溶剤に溶解させたアルミニウムキレート剤溶液に分散混合し、得られた分散混合物を攪拌しながら揮発性有機溶剤を除去することにより、粒子状硬化剤にアルミニウムキレート剤を追加充填する。揮発性溶剤を除去することにより、アルミニウムキレート剤溶液中のアルミニウムキレート剤の濃度が上昇し、結果的に、粒子状硬化剤の多孔性樹脂の孔中に保持されるアルミニウムキレート剤の量が増加する。なお、アルミニウムキレート剤が追加充填された粒子状硬化剤は、必要に応じて濾別し洗浄し乾燥した後、公知の解砕装置で一次粒子に解砕することができる。

[0063] 工程 B で使用するアルミニウムキレート剤としては、工程 A で使用したものと異なるアルミニウムキレート剤を使用することもできるが、使用量の管理の観点から同じものを使用することが好ましい。また、アルミニウムキレート剤を溶解する揮発性有機溶剤としては、工程 A の油相で使用した揮発性有機溶剤を使用することができる。

[0064] アルミニウムキレート剤溶液におけるアルミニウムキレート剤濃度は、好ましくは 10～80 質量%、より好ましくは 10～50 質量%である。この範囲であれば、粒子状硬化剤内へのアルミニウムキレート剤溶液の高浸透性を実現することができる。

[0065] アルミニウムキレート剤溶液 100 重量部に対する粒子状硬化剤の配合量は、好ましくは 10～80 質量部、より好ましくは 10～50 質量部である。この範囲であれば、粒子状硬化剤の良好な分散安定性を実現することができる。

[0066] 粒子状硬化剤のアルミニウムキレート剤溶液への分散混合操作並びに分散混合物の攪拌操作の手法は、公知の手法を利用することができる。

[0067] 分散混合物からの揮発性有機溶剤の除去は、分散混合物中のアルミニウムキレート剤の濃度を高める操作であり、アルミニウムキレート剤を分解しない限り、任意の手法で除去する操作を採用することができる。例えば、分散混合物の温度を、使用している揮発性有機溶剤の沸点以上の温度に加熱したり、分散混合物の攪拌系内を減圧したり、分散混合物の表面をエアブローしたりすること等が上げられる。

[0068] 揮発性有機溶剤の除去に関し、その除去の程度は、投入した揮発性有機溶剤の好ましくは50～95%が除去される程度である。この範囲であればアルミニウムキレート剤を粒子状硬化剤の孔中に高充填することが可能となる。また、除去速度は、好ましくは10～60重量%/時である。この範囲であれば、アルミニウムキレート剤は粒子状硬化剤の孔中に効果的に補足されることとなる。

[0069] <工程C：表面活性抑制処理工程>

次に、アルミニウムキレート剤が追加充填された粒子状硬化剤を、有機溶剤にエポキシアルコキシシランカップリング剤が溶解した溶液中に浸漬することにより、エポキシアルコキシシランカップリング剤で表面活性抑制処理し、それにより潜在化されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を取得する。浸漬の際に攪拌してもよい。具体的には、アルミニウムキレート剤が追加充填された粒子状硬化剤を、有機溶剤、好ましくは非極性溶剤、特にシクロヘキサンにエポキシアルコキシシランカップリング剤を好ましくは5～80%（質量）で溶解させた溶液に、25～80℃で1～20時間浸漬することにより表面活性抑制処理を行い潜在化させる。これにより、表面に活性抑制処理が施されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤が得られる。得られたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、必要に応じて濾別し洗浄し乾燥した後、公知の解砕装置で一次粒子に解砕することができる。

[0070] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、工程A～Cで使用した有機溶剤を実質的に含有していないこと、具体的には、1ppm以下であることが、硬化安定性の点で好ましい。

[0071] (表面活性抑制処理用のエポキシアルコキシシランカップリング剤)

本発明において、表面活性抑制処理に使用するエポキシアルコキシシランカップリング剤は、粒子状硬化剤の表面の活性なアルミニウムキレート剤に、分子内のエポキシ基を反応させて生成したエポキシ重合鎖で表面を被覆して活性を低下させることができる。このエポキシタイプのシランカップリング剤の具体例としては、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(KBM-303、信越化学工業(株))等の脂環式エポキシシランカップリング剤、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-403、信越化学工業(株))等のグリシジルオキシシランカップリング剤を挙げることができる。中でも、室温～40℃の比較的低温で重合被膜を形成可能である点から脂環式エポキシシランカップリング剤が好ましい。

[0072] 以上説明したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤には、更に必要に応じて、シリカ、マイカなどの充填剤、顔料、帯電防止剤などを含有させることができる。

[0073] <<熱硬化型エポキシ樹脂組成物>>

本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、エポキシ樹脂およびシラン系化合物に添加することにより、低温速硬化性の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を提供することができる。このような熱硬化型エポキシ樹脂組成物も本発明の一部である。

[0074] なお、本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物におけるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の含有量は、少なすぎると十分に硬化せず、多すぎるとその組成物の硬化物の樹脂特性(例えば、可撓性)が低下するので、エポキシ樹脂100質量部に対し1～70質量部、好ましくは1～50質量部である。

[0075] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を構成するエポキシ樹脂は、成膜成分として使用されているものである。そのようなエポキシ樹脂としては、3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカル

ボキシレート等の脂環式エポキシ樹脂のみならず、従来、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤とシラノール化合物との混合系においては使用できなかったグリシジルエーテル型エポキシ樹脂も使用することができる。このようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、液状でも固体状でもよく、エポキシ当量が通常100～4000程度であって、分子中に2以上のエポキシ基を有するものが好ましい。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エステル型エポキシ樹脂等を挙げることができる。中でも、樹脂特性の点からビスフェノールA型エポキシ樹脂を好ましく使用できる。また、これらのエポキシ樹脂にはモノマーやオリゴマーも含まれる。

[0076] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、樹脂成分として、このようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の他に、発熱ピークをシャープにするために、オキセタン化合物を併用することもできる。好ましいオキセタン化合物としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1,4-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ〕メチル〕ベンゼン、4,4'-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル〕ビフェニル、1,4-ベンゼンジカルボン酸ビス〔(3-エチル-3-オキセタニル)〕メチルエステル、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、ジ〔1-エチル(3-オキセタニル)〕メチルエーテル、3-エチル-3-〔〔3-(トリエトキシシリル)プロポキシ〕メチル〕オキセタン、オキセタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキセタン等を挙げることができる。オキセタン化合物を使用する場合、その使用量は、エポキシ樹脂100質量部に対し、好ましくは10～100質量部、より好ましくは20～70質量部である。

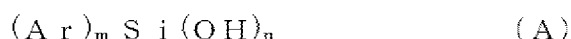
[0077] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物に配合するシラン系化合物は、特開2002-212537号公報の段落0007～0010に記載されている

ように、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤に保持されていたアルミニウムキレート剤と共働して熱硬化性樹脂（例えば、熱硬化性エポキシ樹脂）のカチオン重合を開始させる機能を有する。従って、このような、シラン系化合物を併用することにより、エポキシ樹脂の硬化を促進するという効果が得られる。このようなシラン系化合物としては、高立体障害性のシラノール化合物や、分子中に1～3の低級アルコキシ基を有するシランカップリング剤等を挙げることができる。なお、シランカップリング剤の分子中に熱硬化性樹脂の官能基に対して反応性を有する基、例えば、ビニル基、スチリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基等を有していてもよいが、アミノ基やメルカプト基を有するカップリング剤は、本発明の潜在性硬化剤がカチオン型硬化剤であるため、アミノ基やメルカプト基が発生カチオン種を実質的に捕捉しない場合に使用することができる。

[0078] シラン系化合物として高立体障害性のシラノール化合物を使用した場合、本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤における高立体障害性のシラノール化合物の配合量は、少なすぎると硬化不足となり、多すぎると硬化後の樹脂特性が低下するので、熱硬化性エポキシ樹脂100質量部に対し、シラノール化合物を好ましくは1～50質量部、より好ましくは1～30質量部である。

[0079] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物で使用する高立体障害性のシラノール化合物は、トリアルコキシ基を有している従来シランカップリング剤とは異なり、以下の式（A）の化学構造を有するアリーールシランオールである。

[0080] [化4]



[0081] 式中、mは2又は3、好ましくは3であり、但しmとnとの和は4である。従って、式（A）のシラノール化合物は、モノまたはジオール体となる。

“Ar”は、置換されてもよいアリーール基であるが、アリーール基としては、フェニル基、ナフチル基（例えば、1または2-ナフチル基）、アントラセ

ニル基（例えば、1、2または9-アントラセニル基、ベンズ[a]-9-アントラセニル基）、フェナリル基（例えば、3または9-フェナリル基）、ピレニル基（例えば、1-ピレニル基）、アズレニル基、フルオレニル基、ビフェニル基（例えば、2、3または4-ビフェニル基）、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジル基等を挙げることができる。中でも、入手容易性、入手コストの観点からフェニル基が好ましい。m個のA_rは、いずれも同一でもよく異なってもよいが、入手容易性の点から同一であることが好ましい。

[0082] これらのアリール基は、1～3個の置換基を有することができ、例えば、クロロ、ブロモ等のハロゲン；トリフルオロメチル；ニトロ；スルホ；カルボキシル；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル；ホルミル等の電子吸引基；メチル、エチル、プロピルなどのアルキル；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ；ヒドロキシ；アミノ；モノメチルアミノ等のモノアルキルアミノ；ジメチルアミノ等のジアルキルアミノ等の電子供与基などが挙げられる。なお、置換基として電子吸引基を使用することによりシラノールの水酸基の酸度を上げることができ、逆に、電子供与基を使用することにより酸度を下げることができるので、硬化活性のコントロールが可能となる。ここで、m個のA_r毎に、置換基が異なってもよいが、m個のA_rについて入手容易性の点から置換基は同一であることが好ましい。また、一部のA_rだけに置換基があり、他のA_rに置換基が無くてもよい。置換基を有するフェニル基の具体例としては、2、3または4-メチルフェニル基；2，6-ジメチル、3，5-ジメチル、2，4-ジメチル、2，3-ジメチル、2，5-ジメチルまたは3，4-ジメチルフェニル基；2，4，6-トリメチルフェニル基；2または4-エチルフェニル基等が挙げられる。

[0083] 式(A)のシラノール化合物の中でも、好ましいものとして、トリフェニルシラノール又はジフェニルシランジオールが挙げられる。特に好ましいものは、トリフェニルシラノールである。

[0084] 他方、シラン系化合物として分子中に1～3の低級アルコキシ基を有するシランカップリング剤を使用した場合、本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤におけるシランカップリング剤の配合量は、少なすぎると添加効果が望めず、多すぎるとシランカップリング剤から発生するシラノレートアニオンによる重合停止反応の影響が生じてくるので、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤100質量部に対し1～300質量部、好ましくは1～100質量部である。

[0085] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物において使用できるシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-スチリルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0086] このようにして得られた本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、硬化剤としてアルミニウムキレート剤が追加充填され、表面をエポキシアルコキシシランカップリング剤で活性抑制処理して潜在性を改善したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を使用しているので、一剤型であるにも関わらず、保存安定性及び耐溶剤性に優れている。また、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤で十分に硬化させることができなかったグリシジルエーテル系エポキシ樹脂を含有しているにも関わらず、高立体障害性のシラノール化合物が、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤中にカチオン重合触媒促進能を損なわずに含有されているので、熱硬化型エポキシ樹脂組成物を低温速硬化でカチ

オン重合させることができる。

[0087] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、既に説明したように、本発明の製造方法で製造されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤と、エポキシ樹脂と、シラン系化合物とを含有する。ここで、好ましいシラン系化合物はトリフェニルシラノールであり、また、好ましいエポキシ樹脂は脂環式エポキシ樹脂である。

[0088] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂、好ましくは3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートを使用した場合でも、室温48時間放置後の粘度上昇を初期比2倍以下にすることができる。また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶剤存在下で室温4時間放置しても、粘度上昇率を初期比20%以下にすることができる。

実施例

[0089] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0090] 実施例1

<工程A：粒子状硬化剤調製工程>

(水相の調製)

蒸留水800質量部と、界面活性剤（ニューレックスR、日油（株））0.05質量部と、分散剤としてポリビニルアルコール（PVA-205、（株）クラレ）4質量部とを、温度計を備えた3リットルの界面重合容器に入れ、均一に混合し水相を調製した。

[0091] (油相の調製)

次に、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）の24%イソプロパノール溶液（アルミキレートD、川研ファインケミカル（株））80質量部と、多官能イソシアネート化合物としてメチレンジフェニル-4,4'-ジイソシアネート（3モル）のトリメチロールプロパン（1モル）付加物（D-109、三井化学（株））80質量部と、トリフェニルシラノール（東京化成工業（株））80質量部とを、酢酸エチル1

20質量部に溶解した油相を調製した。

[0092] (界面重合)

調製した油相を、先に調製した水相に投入し、ホモジナイザー（10000rpm/5分：T-50、IKAジャパン（株））で乳化混合後、70℃で6時間、200rpmで攪拌しながら界面重合を行った。反応終了後、重合反応液を室温まで放冷し、生成した界面重合樹脂粒子を濾過により濾別し、蒸留水で濾過洗浄し、室温下で自然乾燥することにより表面活性抑制処理が施されていない塊状の硬化剤を得た。この塊状の硬化剤を、解砕装置（A-ジェットミル、（株）セイシン企業）を用いて一次粒子に解砕することにより粒子状硬化剤を得た。

[0093] 粒子状硬化剤4質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EP828、三菱化学（株））80質量部およびトリフェニルシラノール（東京化成工業（株））8質量部を均一に混合することによりDSC測定用の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を得た。

[0094] (粒子状硬化剤の示差走査熱量測定（DSC）及び熱重量減少測定（TG-DTA）)

この熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、示差熱分析装置（DSC6200、（株）日立ハイテクサイエンス）を用いて、評価量5mg、昇温速度10℃/minという条件で示差走査熱量測定（DSC）を行った。また、熱重量減少測定（TG-DTA）の場合は、熱分析装置（TG/DTA6200、（株）日立ハイテクサイエンス）を使用し、粒子状硬化剤を直接用いて、DSCと同様に評価量5mg、昇温速度10℃/minという条件で測定を行った。得られたDSCチャートを図1に、TG-DTAチャートを図2に示す。

[0095] 図1から分かるように、発熱開始が測定開始と同時であり、発熱ピーク温度が89.9℃であり、総発熱量が-407J/gであった。また、図2からわかるように、260℃までの重量減少率は、-17.7%であった。これらの結果から、触媒（アルミニウムキレート剤とトリフェニルシラノール）配合量を、モノマーの倍量とした場合には、粒子状硬化剤の潜在性は確認

できなかった。また、総重量の約 18% 程度の重量減少が観察された。このことから、粒子状硬化剤に保持されている触媒（アルミニウムキレート剤とトリフェニルシラノール）量が約 18% であることがわかる。

[0096] <工程 B：アルミニウムキレート剤追加充填工程>

工程 A で得られた粒子状硬化剤 15 質量部を、アルミニウムキレート剤（アルミキレート D、川研ファインケミカル（株））12.5 質量部と別のアルミニウムキレート剤（ALCH-TR、川研ファインケミカル（株））25 質量部とを酢酸エチル 62.5 質量部に溶解させたアルミニウムキレート系溶液に投入し、80℃で9時間、酢酸エチルを揮散させながら200rpmの攪拌速度で攪拌した。攪拌終了後、濾過処理し、シクロヘキサンで洗浄することにより塊状の硬化剤を得た。この塊状の硬化剤を、30℃で4時間真空乾燥した後、解砕装置（A-O ジェットミル、（株）セイシン企業）を用いて一次粒子に解砕することによりアルミニウムキレート剤が追加充填された粒子状硬化剤 11 質量部を得た。なお、濾液中の酢酸エチル量は、当初の 90% が除去された量であった。

[0097] なお、本工程において、粒子状硬化剤の取得量が 11 質量部と投入量の 15 質量部より減少していた理由は、硬化剤中のトリフェニルシラノールが酢酸エチルに溶出してしまったためと考えられる。この結果、硬化剤中のトリフェニルシラノールが溶出してしまった部位（即ち、アルミニウムキレート剤を保持可能な部位）が増加し、そこへアルミニウムキレート剤が追加充填されるものと考えられる。

[0098] また、アルミニウムキレート剤が追加充填された粒子状硬化剤を用いること以外、工程 A と同様の処方で DSC 測定用の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を得た。

[0099] （粒子状硬化剤の示差走査熱量測定（DSC）及び熱重量減少測定（TGA-DTA））

この熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、工程 A と同様の条件で示差走査熱量測定（DSC）を行った。また、粒子状硬化剤を直接用いて、工程 A と同様

の条件で熱重量減少測定（T G－D T A）を行った。得られたD S Cチャートを図3に、T G－D T Aチャートを図4に示す。

[0100] 図3から分かるように、発熱開始温度が77.5℃であり、発熱ピーク温度が96.7℃であり、総発熱量が-442 J/gであった。これは硬化剤の潜在性が向上していることを示している。これは、硬化剤中のトリフェニルシラノールが酢酸エチル中に溶出したためであると考えられる。また、図4からわかるように、260℃までの重量減少率は、-33.1%であった。したがって、粒子状硬化剤に保持されている触媒（アルミニウムキレート剤とトリフェニルシラノール）量が33.1%であり、工程Bを経ることにより充填量が約18%から約33%に上昇していることがわかる。

[0101] <工程C：表面活性抑制処理工程>

工程Bで得た、アルミニウムキレート剤が追加充填された粒子状硬化剤30質量部を、シクロヘキサン60質量部にエポキシアルコキシシランカップリング剤（K B M－303、信越化学工業（株））240質量部が溶解した溶液中に投入し、30℃で8時間、200 r p mで攪拌した。この攪拌中に、粒子状硬化剤は、その表面でエポキシアルコキシシランカップリング剤由来の被膜が形成され、表面活性抑制処理される。攪拌終了後、濾過処理し、シクロヘキサンで洗浄することにより塊状の硬化剤を得た。この塊状の硬化剤を、30℃で4時間真空乾燥した後、解砕装置（A－Oジェットミル、（株）セイシン企業）を用いて一次粒子に解砕することによりアルミニウムキレート剤が追加充填され且つ表面活性抑制処理されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を得た。

[0102] <アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の評価>

実施例1で得られたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤について、以下に説明するように「粒度分布測定」、「電子顕微鏡観察」、「ゲルタイム評価」、「D S C測定」、「液ライフ評価」、「耐溶剤性評価」、を行った。

[0103] 「粒度分布測定」

実施例1のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の粒度分布を、レーザー

式粒度分布測定装置（MT3300EXII、日機装（株））を用いて測定した。図5に粒度分布チャートを示す。平均粒子径は $5.5\mu\text{m}$ であり、CV値は37.9%であった。また、硬化剤の凝集ピークは観察されなかった。

[0104] 「電子顕微鏡観察」

走査型電子顕微鏡（JSM-6510A、日本電子（株））を用いて、実施例1のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の電子顕微鏡写真を取得した。図6Aに1000倍のSEM写真を示す。図6Bに10000倍のSEM写真を示す。これらの写真から、表面活性抑制処理後も、異物や凝集物がない良好な粒子状態が保持されていることがわかる。

[0105] 「DSC測定」

アルミニウムキレート系潜在性硬化剤4質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EP828、三菱化学（株））80質量部およびトリフェニルシランール（東京化成工業（株））8質量部を均一に混合することによりDSC測定用の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を得た。

[0106] この熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、示差熱分析装置（DSC6200、（株）日立ハイテクサイエンス）を用いて、評価量5mgで昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ という条件で熱分析（DSC）した。得られたDSCチャートを図7に示す。

[0107] 図7から分かるように、発熱開始温度が表面活性抑制処理前には 77.5°C であったのが 82.5°C となり、発熱ピーク温度が表面活性抑制処理前には 96.7°C であったのが 99.5°C であり、総発熱量が表面活性抑制処理前には $-442\text{J}/\text{g}$ であったのが $-411\text{J}/\text{g}$ であった。これらの結果から、表面活性抑制処理により、発熱開始温度と発熱ピーク温度とを高温側にシフトしていることがわかる。

[0108] 「ゲルタイム評価」

脂環式エポキシ化合物（CEL2021P（3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、（株）ダ

イセル) 100質量部、トリフェニルシラノール(東京化成工業(株)) 5質量部、表面活性抑制処理された実施例1のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤2質量部とを均一に混合することによりゲルタイム評価用組成物を調製した。この組成物1gを、80℃又は100℃に加温したシャマルホットプレート(HHP-412、アズワン(株))のプレート表面に載せ、ゲル化するまでの時間(ゲルタイム)を測定した。その結果、80℃でのゲルタイムは30秒であり、100℃でのゲルタイムは8秒であった。この結果から、本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、良好な低温速硬化性を示すことがわかる。

[0109] 「液ライフ評価」

ゲルタイム評価と同じ配合のゲルタイム評価用組成物を調製し、液ライフ評価用組成物として使用した。液ライフ評価条件は、組成物を室温下に放置(エージング)し、所定の時間経過後に振動式粘度計(SV-10、(株)エー・アンド・デイ)を用いて20℃の粘度を測定した。得られた結果を表1と図8(液ライフチャート)を示す。これらの結果から、高反応性の脂環式エポキシ化合物を含んでいる液ライフ評価用組成物は、48時間保管しても増粘せず、低温速硬化性を示すにも拘わらず良好な潜在性を示すことがわかる。

[0110] [表1]

初期	1hr後	3hr後	6hr後	24hr後	48hr後	48hr後/ 初期
466.89cP	469.21cP	467.18cP	465.43cP	466.57cP	466.62cP	1.0

[0111] 「耐溶剤性評価」

アルミニウムキレート系潜在性硬化剤6質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(EP828、三菱化学(株))60質量部、トリフェニルシラノール(東京化成工業(株))6質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PMA)20質量部又は40質量部を均一に混合することにより耐溶剤性評価用の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を得た。

[0112] この熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、室温下に放置（エージング）し、所定の時間経過後に振動式粘度計（SV-10、（株）エー・アンド・デイ）を用いて20℃の粘度を測定した。得られた結果を表2に示す。この結果から、液粘度が所定の数値以上であれば、良好な耐溶剤性を示すことがわかる。例えば、初期の液粘度を約266cPとした場合には、室温4時間放置という条件では増粘は確認できなかった。

[0113] [表2]

PMA(重量部)	初期	2hr後	4hr後	4hr後/初期
20	265.88cP	265.80cP	265.097cP	1.00
40	53.06cP	59.16cP	61.59cP	1.16

産業上の利用可能性

[0114] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤が追加充填されており、しかも表面活性抑制処理されているので、優れた低温速硬化性、一液保存安定性、耐溶剤性を示す。特に、耐溶剤性を必要とするエポキシ応用系への適用が可能となる。また、カチオン系硬化触媒として低温速硬化性に優れているにも拘わらず、脂環式エポキシ化合物共存下、一液で液ライフにも優れている。硬化剤内部にアルミニウムキレート剤を多量に保持することができるので、硬化させるべき樹脂組成物への添加量を低減することが可能となる。よって、熱硬化型エポキシ樹脂組成物用の硬化剤として有用である。

請求の範囲

[請求項1] アルミニウムキレート剤及びシラン系化合物が、多官能イソシアネート化合物を界面重合させて得た多孔性樹脂に保持されているアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法であって、以下の工程（A）～（C）

（工程A：粒子状硬化剤調製工程）

アルミニウムキレート剤、シラン系化合物及び多官能イソシアネート化合物を揮発性有機溶剤に溶解または分散させて得た油相を、分散剤を含有する水相に投入しながら加熱攪拌することにより、多官能イソシアネート化合物を界面重合させ、それにより得られる多孔性樹脂にアルミニウムキレート剤及びシラン系化合物を保持させることにより粒子状硬化剤を調製する工程；

（工程B：アルミニウムキレート剤追加充填工程）

工程Aで得られた粒子状硬化剤を、アルミニウムキレート剤を揮発性有機溶剤に溶解させたアルミニウムキレート剤溶液に分散混合し、得られた分散混合物を攪拌しながら揮発性有機溶剤を除去することにより、粒子状硬化剤にアルミニウムキレート剤を追加充填する工程；及び

（工程C：表面活性抑制処理工程）

アルミニウムキレート剤が追加充填された粒子状硬化剤を、有機溶剤にエポキシアルコキシシランカップリング剤が溶解した溶液中に浸漬することにより、エポキシアルコキシシランカップリング剤で表面活性抑制処理し、それにより潜在化されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を取得する工程

を有することを特徴とする製造方法。

[請求項2] シラン系化合物が、トリフェニルシラノールである請求項1記載の製造方法。

[請求項3] 工程Bにおける揮発性有機溶剤の除去が、分散混合物を揮発性有機

溶剤の沸点以上に加熱することにより行われる請求項 1 記載の製造方法。

[請求項4] エポキシアルコキシシランカップリング剤が、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン又は3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランである請求項 3 記載の製造方法。

[請求項5] 工程 A における油相に、ラジカル重合性化合物とラジカル重合開始剤とが配合されている請求項 1～4 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項6] 工程 A における油相中のアルミニウムキレート剤の含有量が、多官能イソシアネート化合物 100 質量部に対し、10～500 質量部である請求項 1～4 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] 請求項 1～6 のいずれかに記載の製造方法で製造されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤と、エポキシ樹脂と、シラン系化合物とを含有する熱硬化型エポキシ樹脂組成物。

[請求項8] シラン系化合物が、トリフェニルシラノールである請求項 7 記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。

[請求項9] エポキシ樹脂が脂環式エポキシ樹脂であり、室温 48 時間放置後の粘度上昇が初期比 2 倍以下である請求項 7 記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。

[請求項10] 脂環式エポキシ樹脂が 3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートである請求項 9 記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。

[請求項11] 溶剤存在下で室温 4 時間放置後の粘度上昇率が初期比 20% 以下である請求項 7～10 のいずれかに記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。

[請求項12] 溶剤配合後の液粘度が 200 cP 以上である請求項 11 記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。

[請求項13] 溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである請求項 12 記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。

[図1]

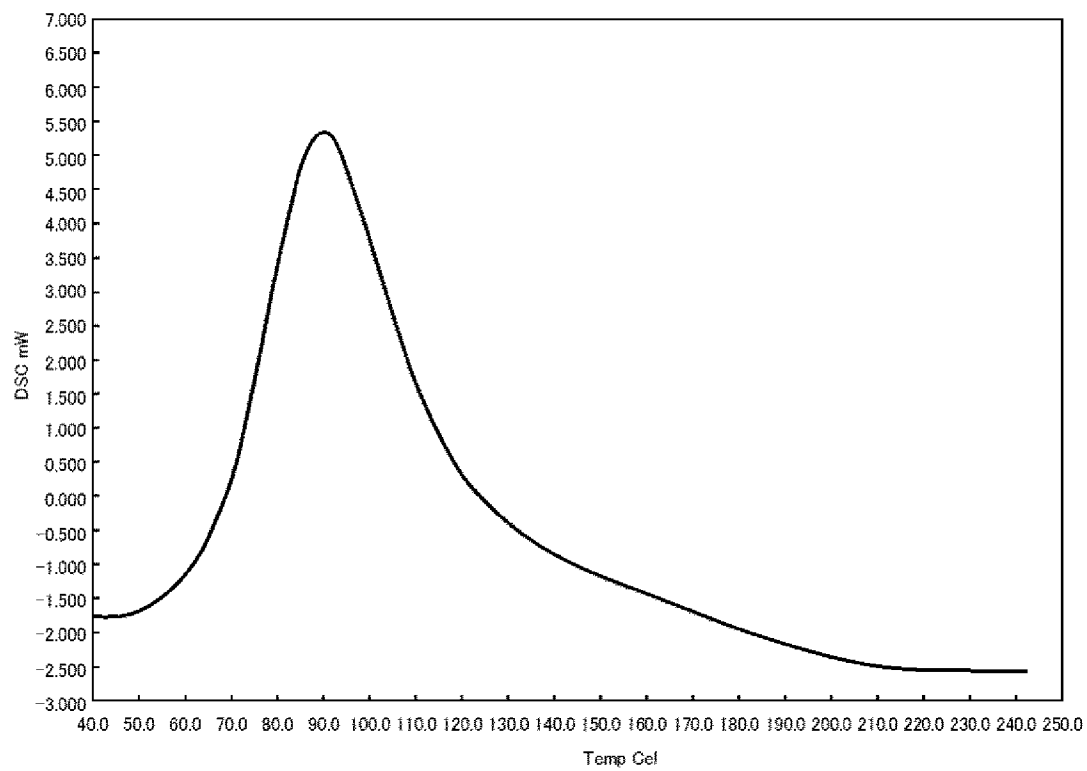


FIG.1

[図2]

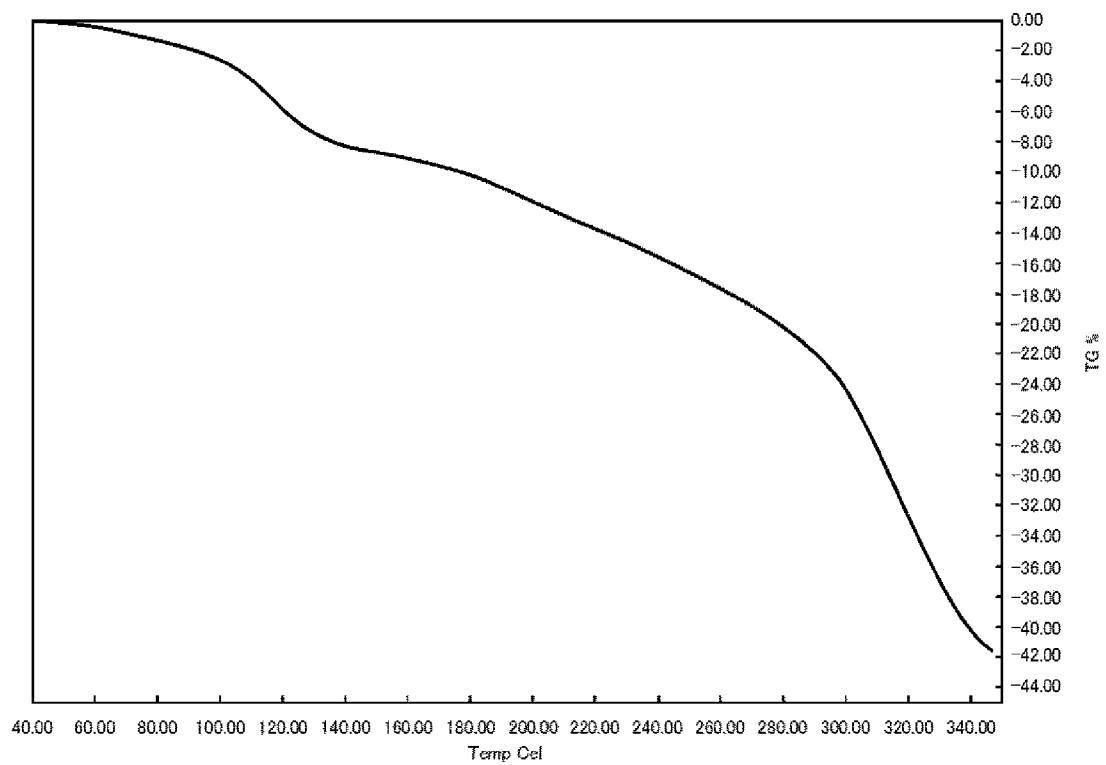


FIG.2

[図3]

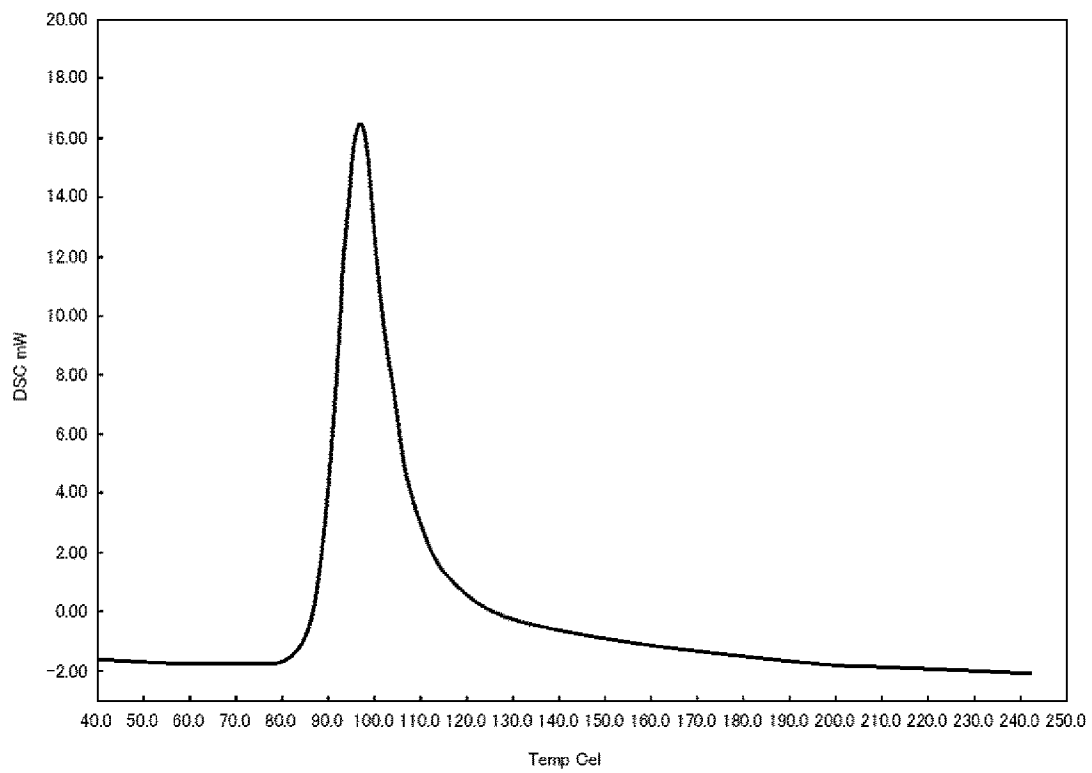


FIG.3

[図4]

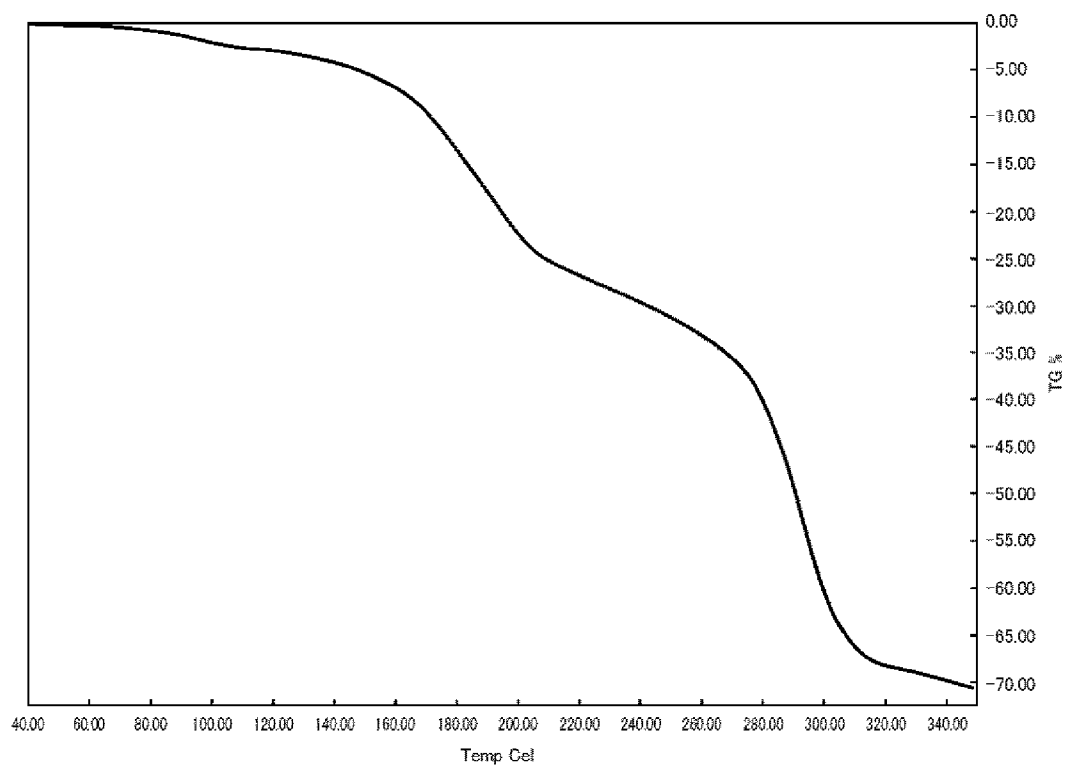


FIG.4

[図5]

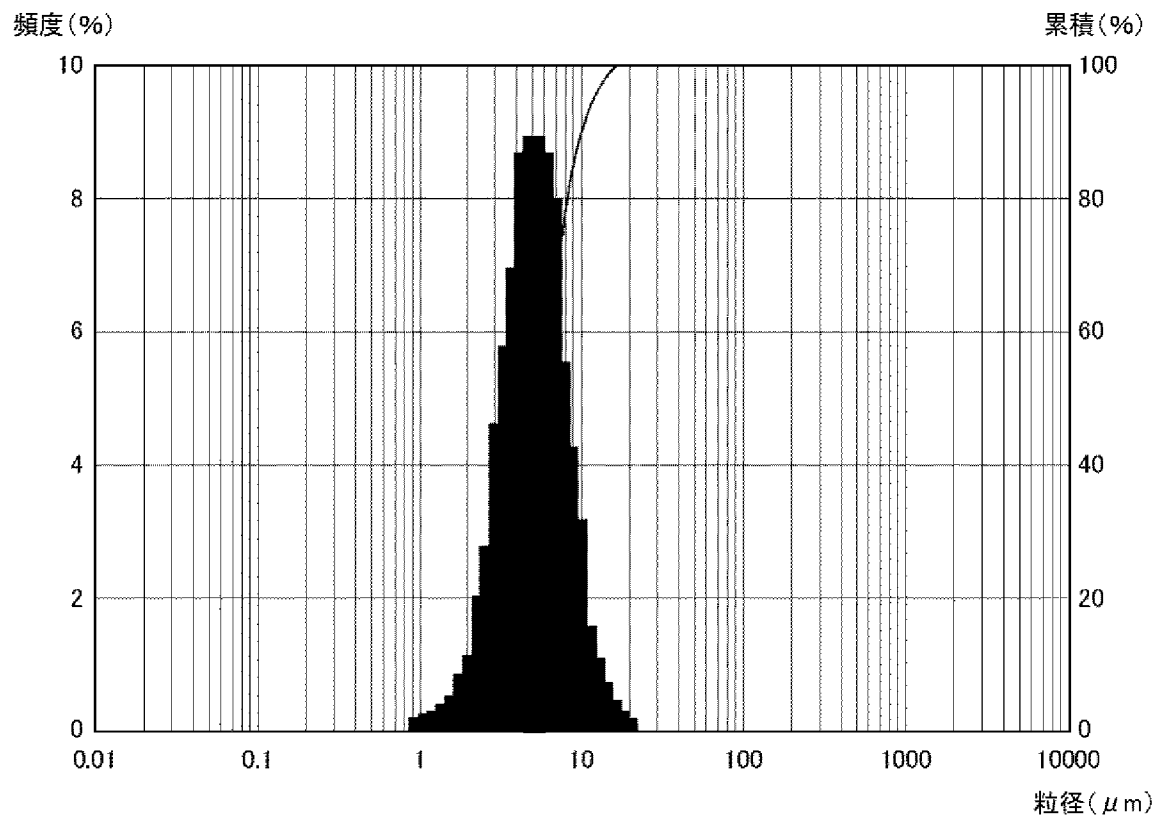


FIG.5

[図6A]

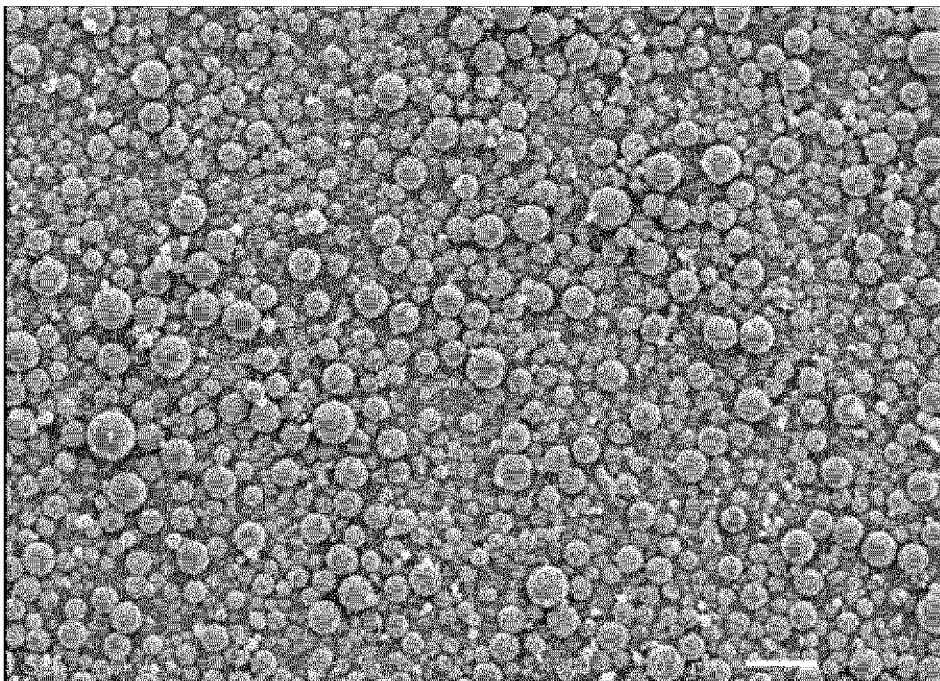


FIG.6A

[図6B]

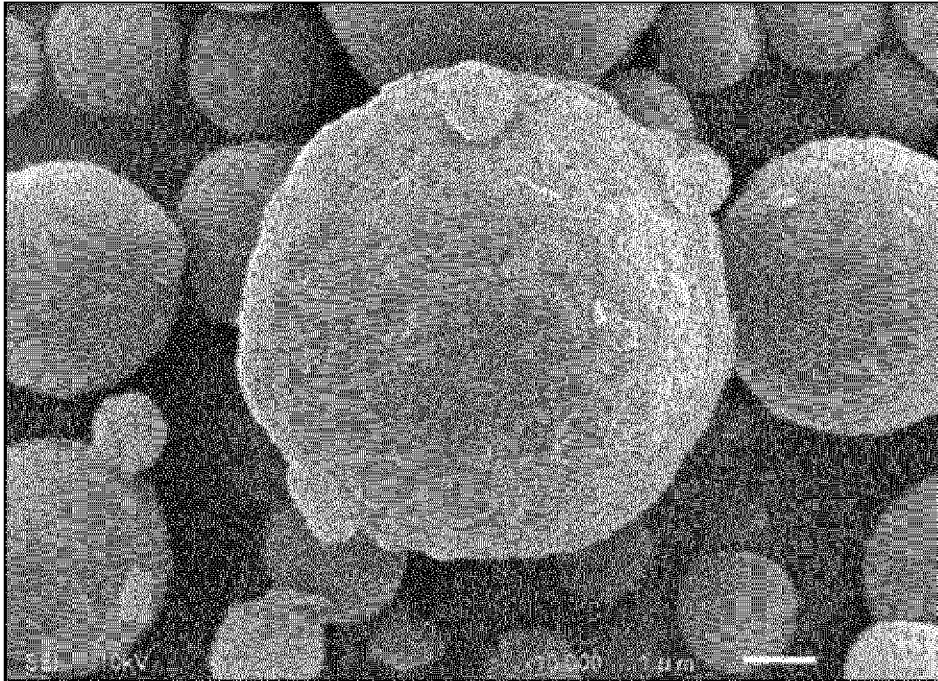


FIG.6B

[図7]

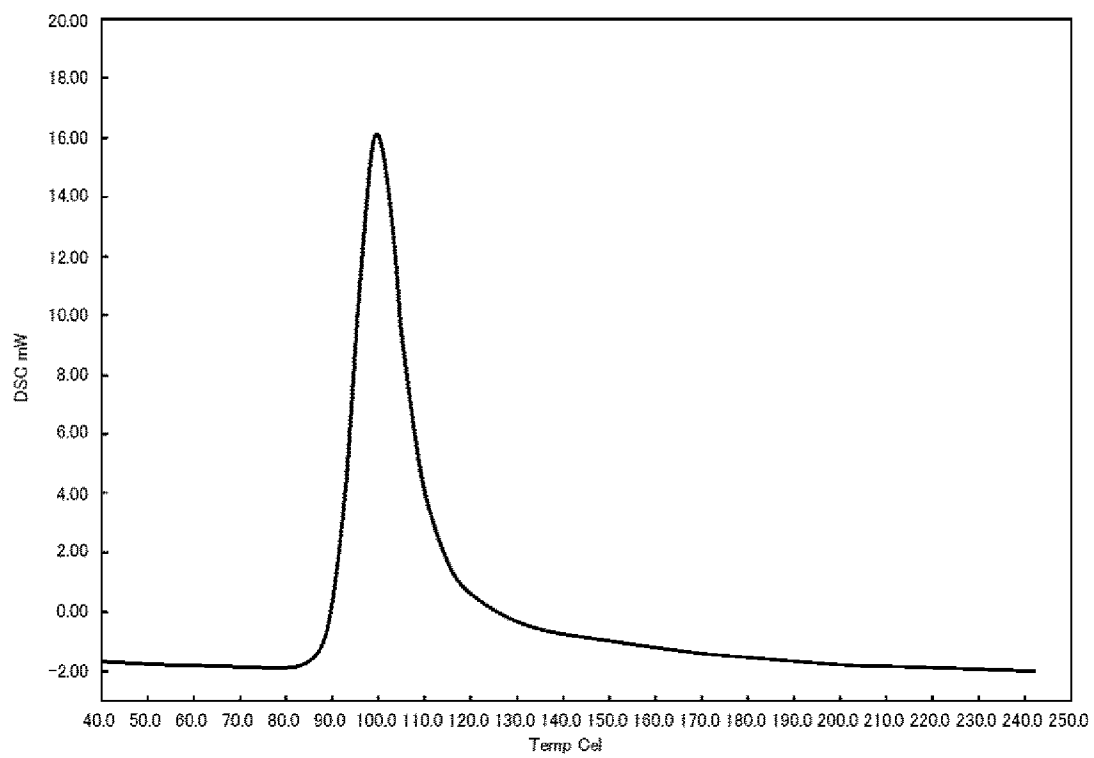


FIG.7

[図8]

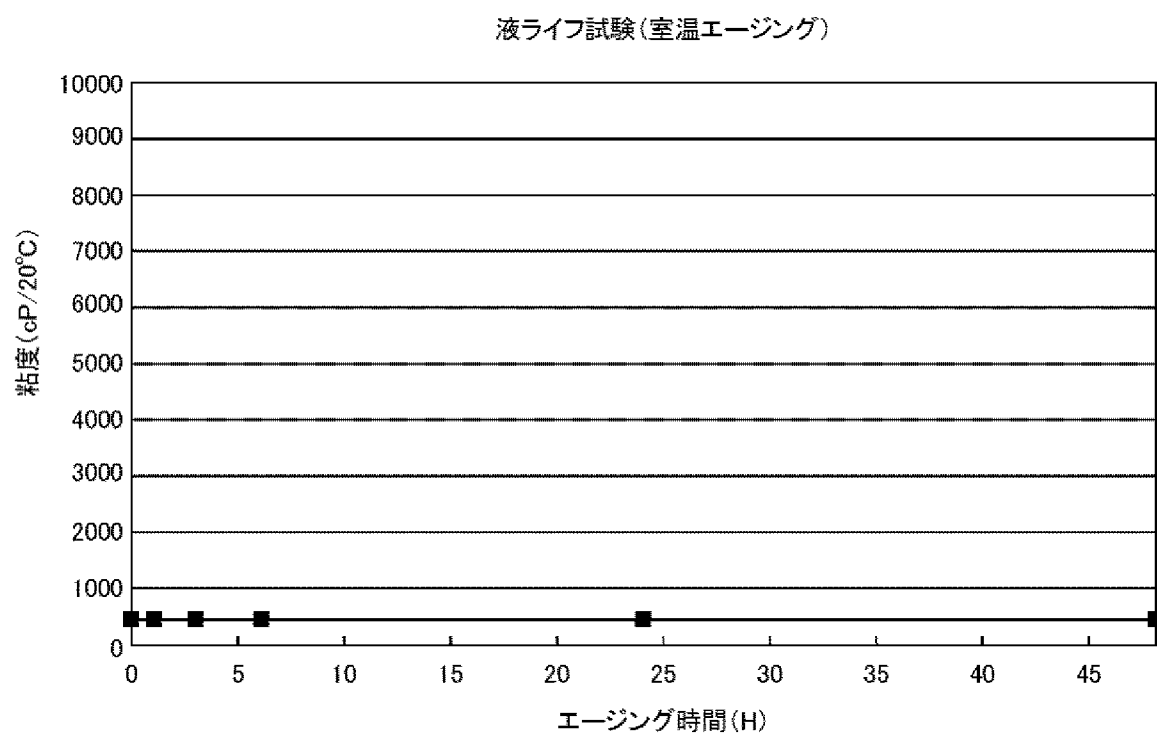


FIG.8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/70(2006.01)i, C08G18/00(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)

C08G59/00-59/72, C08G18/00

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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-197206 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims; paragraphs [0018], [0032], [0048] to [0051], [0054]; example 7 & US 2010/0249338 A1 claims; paragraphs [0019], [0031], [0047] to [0050], [0053]; example 7 & WO 2009/093364 A1 & CN 101925628 A & TW 200936633 A	7-13 1-6
A	JP 2009-221465 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims & JP 2014-15631 A	1-13

☒ 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
05 December 2016 (05.12.16)

Date of mailing of the international search report
13 December 2016 (13.12.16)

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/JP2016/080275

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-168449 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims & US 2010/0331435 A1 claims & WO 2010/084804 A1 & KR 10-2011-0020775 A & CN 102292373 A	1-13
A	JP 2011-137117 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 14 July 2011 (14.07.2011), claims (Family: none)	1-13
P,A	WO 2016/024471 A1 (Dexerials Corp.), 18 February 2016 (18.02.2016), claims & JP 2016-37590 A & TW 201609763 A	1-13
P,A	WO 2016/039193 A1 (Dexerials Corp.), 17 March 2016 (17.03.2016), claims & JP 2016-56274 A & TW 201623363 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/70(2006.01)i, C08G18/00(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. C08G59/00-59/72, C08G18/00

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2009-197206 A (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社) 2009.09.03, [特許請求の範囲]、[0018]、[0032]、[0048] - [0051]、[0054]、[実施例 7] & US 2010/0249338 A1, [特許請求の範囲]、[0019]、[0031]、[0047]-[0050]、[0053]、[実施例 7] & WO 2009/093364 A1 & CN 101925628 A & TW 200936633 A	7-13 1-6
A	JP 2009-221465 A (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社) 2009.10.01, [特許請求の範囲] & JP 2014-15631 A	1-13

☑ 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

05.12.2016

国際調査報告の発送日

13.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

6191

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
A	JP 2010-168449 A (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社) 2010.08.05, [特許請求の範囲] & US 2010/0331435 A1, [特許請求の範囲] & WO 2010/084804 A1 & KR 10-2011-0020775 A & CN 102292373 A	1 - 1 3
A	JP 2011-137117 A (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社) 2011.07.14, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1 - 1 3
P, A	WO 2016/024471 A1 (デクセリアルズ株式会社) 2016.02.18, [特許請求の範囲] & JP 2016-37590 A & TW 201609763 A	1 - 1 3
P, A	WO 2016/039193 A1 (デクセリアルズ株式会社) 2016.03.17, [特許請求の範囲] & JP 2016-56274 A & TW 201623363 A	1 - 1 3