

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009 年 7 月 30 日 (30.07.2009)

PCT

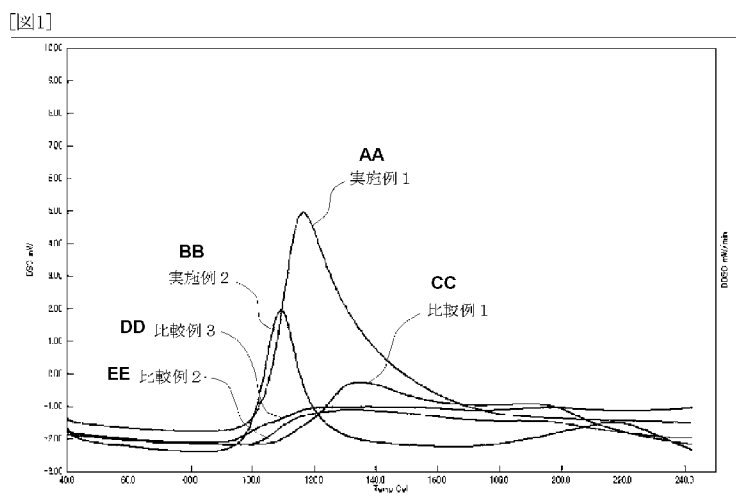
(10) 国際公開番号
WO 2009/093364 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/069085
- (22) 国際出願日: 2008 年 10 月 22 日 (22.10.2008)
- (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2008-014427 2008 年 1 月 25 日 (25.01.2008) JP
特願2008-044587 2008 年 2 月 26 日 (26.02.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニーケミカル & インフォメーションデバイス株式会社 (SONY CHEMICAL & INFORMATION DEVICE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神谷 和伸 (KAMIYA, Kazunobu) [JP/JP]; 〒3228502 栃木県鹿沼市さつき町 12-3 ソニーケミカル & インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所第 2 工場内 Tochigi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所 (TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市多摩区三田 1-26-28 ニューウェル生田ビル 201 号室 Kanagawa (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,

[続葉有]

(54) Title: THERMOSETTING EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱硬化型エポキシ樹脂組成物



AA EXAMPLE 1
BB EXAMPLE 2
CC COMPARATIVE EXAMPLE 1
DD COMPARATIVE EXAMPLE 3
EE COMPARATIVE EXAMPLE 2

(57) Abstract: Disclosed is a glycidyl ether epoxy resin composition which can be quickly cured at a low temperature by an aluminum chelate-based latent curing agent without using an alicyclic epoxy compound. This glycidyl ether epoxy resin composition contains an aluminum chelate-based curing agent, a silanol compound represented by the formula (A) below, and a glycidyl ether epoxy resin. $(Ar)_mSi(OH)_n$ (A) In the formula, m is 2 or 3, and the sum of m and n is 4; and Ar represents an aryl group such as a phenyl group which may be substituted. Examples of the silanol compound represented by the formula (A) may include triphenylsilanol and diphenylsilanol.

(57) 要約: 脂環式エポキシ化合物を使用せずに、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤で低温速硬化させることのできるグリシジルエーテル系エポキシ樹脂は、アルミニウムキレート系硬化剤と、式 (A) のシラノール化合物と、グリシジル

[続葉有]



WO 2009/093364 A1



BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

エーテル型エポキシ樹脂とを含有する。 $(Ar)_mSi(OH)_n$ (A) 式中、mは2又は3であり、但しmとnとの和は4である。Arは、置換されてもよいフェニルなどのアリール基である。式(A)のシラノール化合物としては、トリフェニルシラノール、ジフェニルシラノールなどが挙げられる。

明 細 書

熱硬化型エポキシ樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウムキレート系硬化剤と、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂とを含有する熱硬化型エポキシ樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、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を界面重合させて得た多孔性樹脂にアルミニウムキレート剤を保持したマイクロカプセル化アルミニウムキレート系潜在性硬化剤が提案されている(特許文献1)。また、このアルミニウムキレート系潜在性硬化剤に、ビニル基等の重合性基とトリアルコキシ基とを有するシランカップリング剤とエポキシ樹脂とを配合した熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、一剤型であるにも関わらず、保存安定性に優れており、カチオン重合で低温速硬化するという特性を有するとされている(同特許文献)。

[0003] 特許文献1:特開2006-70051号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に開示されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤とシランカップリング剤とエポキシ樹脂とを配合した熱硬化型エポキシ樹脂組成物の場合、加熱により重合(硬化)反応を開始させると、シランカップリング剤から生じたシランレートアニオンがエポキシ樹脂のエポキシ基の β 位炭素に付加して重合停止反応が生じるという問題があった。このため、特許文献1に開示されたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤では、 β 炭素付加反応が生じやすいグリシジルエーテル系エポキシ樹脂を重合停止反応を生じさせることなく重合させることが困難であり、そのため、製造コストが高いがシランレートアニオンによる β 位炭素へ付加反応が生じにくい脂環式エポキシ化合物を使用せざるを得ないという問題があった。

[0005] 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、脂環式エポキシ化合物を使用せずに、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤でグリシジルエ

ーテル系エポキシ樹脂を低温速硬化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

[0006] 本発明者は、従来においてシランカップリング剤として使用されていない、特定の化学構造を有する高立体障害性のシラノール化合物をアルミニウムキレート系潜在性硬化剤と併用すると、特定のシラノール化合物が予想外にも重合停止反応を抑制し、カチオン触媒形成を促進し、そのため上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] 即ち、本発明は、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤と、式(A)のシラノール化合物と、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂とを含有する熱硬化型エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0008]
$$(Ar)_m Si(OH)_n \quad (A)$$

[0009] 式中、mは2又は3であり、但しmとnとの和は4である。Arは、置換されてもよいアリール基である。

発明の効果

[0010] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤では十分に重合できないとされていたグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を含有する本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤に加えて、高立体障害性の特性のシラノール化合物を含有している。このため、重合停止反応を抑制できると共に、カチオン触媒形成を促進することができる。従って、本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物においては、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂を含有しているにも関わらず、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤で低温速硬化が可能となる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1～2及び比較例1～3の熱硬化型エポキシ樹脂組成物のDSC測定図である。

[図2]実施例1及び実施例3～6の熱硬化型エポキシ樹脂組成物のDSC測定図である。

[図3]実施例1及び実施例7の熱硬化型エポキシ樹脂組成物のDSC測定図である。

[図4]実施例1及び実施例8～10の熱硬化型エポキシ樹脂組成物のDSC測定図である。

[図5]実施例1及び実施例11の熱硬化型エポキシ樹脂組成物のDSC測定図である。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、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、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂とを含有する。こ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、アリアルシランオールである。

[0013]
$$(Ar)_m Si(OH)_n \quad (A)$$

[0014] 式中、mは2又は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アル基であるが、アリアル基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、アズレニル基、フロオレニル基、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。

[0015] これらのアリアル基は、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。

- [0016] 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ノールが挙げられる。特に好ましいものは、トリフェニルシラノールである。
- [0017] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物において、式(A)のシラノール化合物の含有量に関し、シラノール化合物とグリシジルエーテル型エポキシ樹脂との合計に対する当該シラノール化合物の含有割合は、少なすぎると硬化不足となり、多すぎると樹脂特性(可撓性等)が低下するので、好ましくは5～30質量%、より好ましくは5～20質量%である。
- [0018] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を構成するグリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、成膜成分として使用されているものである。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、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。
- [0019] 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、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の他に、脂環型エポキシ化合物等を併用することもできる。また、発熱ピークをシャープにするために、オキシetan化合物を併用することもできる。好ましいオキシetan化合物としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシetan、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキシetanil)メキシ]メチル}ベンゼン、4,4'-ビス[(3-エチル-3-オキシetanil)メキシメチル]ビフェニル、1,4-ベンゼンジカルボン酸ビス[(3-エチル-3-オキシetanil)]メチルエステル、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキシetan、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキシetan、ジ[1-エチル(3-オキシetanil)]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}オキシetan、オキシetanilシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキシetan等を挙げることができる。オキシetan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。

[0020] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を構成するアルミニウムキレート系潜在性硬化剤としては、種々の公知の手法、例えばマイクロカプセル化法にて、アルミニウムキレート系硬化剤を潜在化したものを挙げることができる。好ましいアルミニウムキレート系潜在性硬化剤としては、アルミニウムキレート剤を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ものを挙げることができる。より具体的には、アルミニウムキレート系硬化剤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が保持された構造のものを挙げることができる。以下、このアルミニウムキレート系潜在性硬化剤について説明する。

[0021] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、界面重合法を利用して製造されるため、その形状は球状であり、その粒子径は硬化性及び分散性の点から、好ましくは0.5～100 μm 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5～150nmである。

[0022] また、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、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ので、使用目的に応じて、架橋度が調整された多孔性樹脂を使用することが好ましい。ここで、多孔性樹脂の架橋度は、微少圧縮試験により計測することができる。

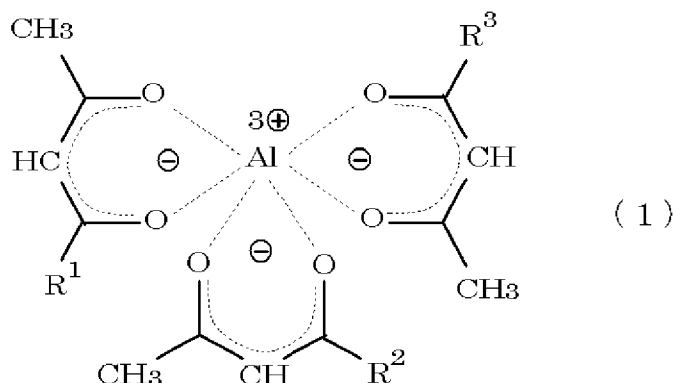
[0023] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、その界面重合時に使用する有機溶剤を実質的に含有していないこと、具体的には、1ppm以下であることが、硬化安定性の点で好ましい。

[0024] また、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤における多孔性樹脂とアルミニウムキレート剤との含有量は、アルミニウムキレート剤含有量が少なすぎると熱応答性が低下し、多すぎると潜在性が低下するので、多孔性樹脂100質量部に対しアルミニウムキレート剤を、好ましくは10～200質量部、より好ましくは10～150質量部である。

[0025] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤において、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

化合物が挙げられる。

[0026]

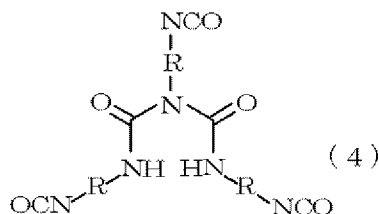
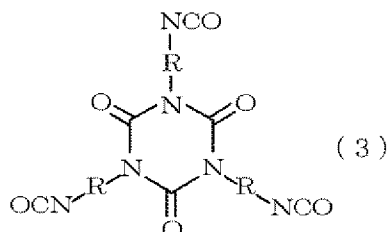
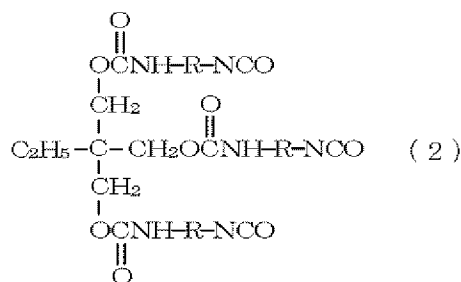


[0027] ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立的にアルキル基又はアルコキシル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。アルコキシル基としては、メキシ基、エトキシ基、オレイルオキシ基等が挙げられる。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030]



[0031] 上記(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、イソホロレ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。

[0032] このような多官能イソシアネート化合物を界面重合させて得られる多孔性樹脂は、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するものであり、多孔性ポリウレアである。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アルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、硬化のために加熱されると、明確な理由は不明であるが、保持されているアルミニウムキレート剤が、潜在性硬化剤と併存している式(A)のシラノール化合物や熱硬化型樹脂と接触できるようになり、硬化反応を進行させることができる。

[0033] なお、多官能イソシアネート化合物を界面重合させる際に、ジビニルベンゼン等のラジカル重合性モノマーとラジカル重合開始剤とを共存させて共重合させ、マイクロカプセル壁の機械的性質を改善してもよい。これにより、エポキシ樹脂の硬化時の熱応答速度を増大させることができる。

- [0034] なお、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の構造上、その表面にもアルミニウムキレート剤が存在することになると思われるが、界面重合の際に系内に存在する水により不活性化し、アルミニウムキレート剤は多孔性樹脂の内部で保持されたものだけが活性を保持していることになり、結果的に得られる硬化剤は潜在性を獲得できたものと考えられる。
- [0035] 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と多官能イソシアネート化合物とを揮発性有機溶剤に溶解させ、得られた溶液を、分散剤を含有する水相に投入し、加熱攪拌することにより界面重合させることを特徴とする製造方法により製造することができる。
- [0036] この製造方法においては、まず、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とを揮発性有機溶剤に溶解させ、界面重合における油相となる溶液を調製する。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。
- [0037] 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と多官能イソシアネート化合物との良溶媒(それぞれの溶解度が好ましくは0.1g/ml(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0.5g/ml(有機溶剤)以下)、大気圧下での沸点が100℃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。
- [0038] 揮発性有機溶剤の使用量は、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合計量100質量部に対し、少なすぎると潜在性が低下し、多すぎると熱応答性

が低下するので、好ましくは100～500質量部である。

- [0039] 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1～2.5mPa・sに設定することが好ましい。
- [0040] また、多官能イソシアネート化合物を乳化分散する際にPVAを用いた場合、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を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。
- [0041] 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。
- [0042] 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で好ましくは等倍以上、より好ましくは1.0～2.0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。
- [0043] 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とを揮発性有機溶剤に溶解させる際には、大気圧下、室温で混合攪拌するだけでもよいが、必要に応じ、加熱してもよい。

- [0044] 次に、この製造方法においては、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が揮発性有機溶剤に溶解した油相溶液を、分散剤を含有する水相に投入し、加熱攪拌することにより界面重合させる。ここで、分散剤としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン等の通常の界面重合法において使用されるものを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。
- [0045] 油相溶液の水相に対する配合量は、油相溶液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5～50質量部である。
- [0046] 界面重合における乳化条件としては、油相の大きさが好ましくは0.5～100 μm 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8000rpm以上)で、通常、大気圧下、温度30～80℃、攪拌時間2～12時間、加熱攪拌する条件を挙げることができる。
- [0047] 界面重合終了後に、重合体微粒子を濾別し、自然乾燥することにより本発明で使用するアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を得ることができる。ここで、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、界面重合条件を変化させることにより、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。
- [0048] 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、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂組成物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。
- [0049] なお、アルミニウムキレート系硬化剤が、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、又は多官能イソシアネート化合物を界面重合させると同時にジビニルベンゼンをラジカル重合させて得た多孔性樹脂にアルミニウムキレート剤を保持してなるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤である場合、低温速硬化性の向上のために、式(A)のシラノール化合物を含浸させてもよい。含浸の方法としては、

そのような多孔性樹脂に保持されたアルミニウムキレート系硬化剤からなるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を、有機溶媒(例えば、エタノール)中に分散させ、その分散液に式(A)のシラノール化合物(例えば、トリフェニルシラノール)及び必要に応じてアルミニウムキレート系硬化剤(例えば、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)のイソプロパノール溶液)を投入し、室温～50℃程度の温度で数時間～一晩攪拌を続ける方法を挙げることができる。

[0050] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、更に必要に応じて式(A)のシラノール化合物とは別に、シランカップリング剤、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。

[0051] シランカップリング剤は、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、シランカップリング剤を少量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。このようなシランカップリング剤としては、分子中に1～3の低級アルコキシ基を有するものであり、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。なお、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。

[0052] このよう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シラン等を挙げることができる。

[0053] シランカップリング剤を少量併用する場合、その含有量は、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。

[0054] 本発明の熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤、式(A)のシラノール化合物及びグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、更に必要に応じて添加剤を常法に従って均一に混合攪拌することにより製造することができる。また、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤と式(A)のシラノール化合物とを別々に混合せずに、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤に式(A)のシラノール化合物を含浸させておいたものを使用してもよい。含浸の方法としては、式(A)のシラノールのアルコール(エタノール、プロパノール等)溶液に、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤を数時間程度分散混合する方法が挙げられる。混合後は、液中から引き上げ乾燥すればよい。

[0055] 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、高立体障害性の特定のシラノールを含有しているので、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。

[0056] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0057] 参考例1(アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造)

蒸留水800質量部と、界面活性剤(ニューレックスR-T、日本油脂(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、均一に混合した。この混合液に、更に、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))100質量部と、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、三井武田ケミカル(株))70質量部と、ジビニルベンゼン(メルク(株))30質量部と、ラジカル重合開始剤(パーロイルL、日本油脂(株))0.30質量部とを、酢酸エチル100質量部に溶解した油相溶液を投入し、ホモジナイザー(10000 rpm/5分)で乳化混合後、80℃で6時間界面重合させた。

[0058] 反応終了後、重合反応液を室温まで放冷し、界面重合粒子を濾過により濾別し、自然乾燥することにより粒径2 μ m程度の球状のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を100質量部得た。

[0059] 参考例2(アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造)

蒸留水800質量部と、界面活性剤(ニューレックスR-T、日本油脂(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、均一に混合した。この混合液に、更に、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))11質量部と、メチレンジフェニルー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、三井武田ケミカル(株))11質量部とを、酢酸エチル30質量部に溶解した油相溶液を投入し、ホモジナイザー(11000rpm/10分)で乳化混合後、60℃で一晩界面重合させた。

[0060] 反応終了後、重合反応液を室温まで放冷し、界面重合粒子を濾過により濾別し、自然乾燥することにより粒径2 μ m程度の球状のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を20質量部得た。

[0061] 実施例1～2、比較例1～3

参考例1のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤10質量部、表1のシラノール化合物10質量部、及びビスフェノールA型エポキシ樹脂(EP828、ジャパンエポキシレジン(株))90質量部を、均一に混合することにより熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。なお、シラノール化合物のうち、トリフェニルシラノールは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂中に80℃で2時間加熱溶解したものを使用した。

[0062] 得られた熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、示差熱分析装置(DSC)(DSC6200、セイコーインスツル(株))を用いて熱分析した。得られた結果を表1及び図1に示す。

ここで、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の硬化特性に関し、発熱開始温度は硬化開始温度を意味しており、発熱ピーク温度は最も硬化が活性となる温度を意味しており、発熱終了温度は硬化終了温度を意味しており、そしてピーク面積は発熱量を意味している。

[0063] [表1]

	シラノール化合物	発熱開始 温度(℃)	発熱ピーク 温度(℃)	総発熱量 (J/g)
実施例 1	トリフェニルシラノール	90.4	116.3	265
実施例 2	ジフェニルシラノール	88.0	109.2	132
比較例 1	ジメトキシジフェニルシラン	100.5	135.0	162
比較例 2	トリメトキシフェニルシラン	95.1	131.5	101
比較例 3	3-グリシトキシプロピルトリメトキシシラン	89.8	137.6	74

[0064] 表1から解るように、従来用いられているようなシランカップリング剤を使用した比較例3の場合には、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂であるビスフェノールA型エポキシ樹脂が重合していないことがわかる。

[0065] また、表1及び図1から、嵩高いシラノール化合物を使用した実施例1及び2の熱硬化型エポキシ樹脂の場合、アルコシキルフェニルシランを使用した比較例1及び2に比べ、発熱開始温度と発熱ピーク温度とが低温側にシフトしており、低温速硬化性を示すことがわかる。

[0066] 実施例3～6

参考例1のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤10質量部と、表2の配分でトリフェニルシラノールとビスフェノールA型エポキシ樹脂(EP828、ジャパンエポキシレジン(株))とを合わせて100質量部(表2の配分)とを均一に混合することにより熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。なお、シラノール化合物のうち、トリフェニルシラノールは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂中に80℃で2時間加熱溶解したものを使用した。

[0067] 得られた熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、示差熱分析装置(DSC)(DSC6200、セイコーインスツル(株))を用いて熱分析した。得られた結果を表2及び図2に示す。比較のために、実施例1の結果も併記する。

[0068] [表2]

	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EP828)	トリフェニルシラノール	発熱開始温度 (°C)	発熱ピーク温度 (°C)	総発熱量 (J/g)
実施例 3	95 質量部	5 質量部	90.1	117.1	166
実施例 1	90 質量部	10 質量部	90.4	116.3	265
実施例 4	85 質量部	15 質量部	86.7	114.8	406
実施例 5	80 質量部	20 質量部	86.4	113.6	386
実施例 6	75 質量部	25 質量部	86.1	114.4	365

[0069] 表2及び図2から、トリフェニルシラノールとビスフェノールA型エポキシ樹脂と合計に対し、当該トリフェニルシラノールの含有量が少なくとも5～30質量%の範囲であれば、熱硬化性エポキシ樹脂組成物が好ましい低温速硬化性を示したことがわかる。

[0070] 実施例7

参考例1で得られたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤10質量部を、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))40質量部とトリフェニルシラノール20質量部とエタノール40質量部との混合液に投入し、40°Cで一晩攪拌を続け、濾過回収して乾燥し、トリフェニルシラノールが含浸したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を得た。

[0071] 得られたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤10質量部、トリフェニルシラノール化合物10質量部、及びビスフェノールA型エポキシ樹脂(EP828、ジャパンエポキシレジン(株))90質量部を、均一に混合することにより熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。なお、シラノール化合物のうち、トリフェニルシラノールは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂中に80°Cで2時間加熱溶解したものを使用した。

[0072] 得られた熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、示差熱分析装置(DSC)(DSC6200、セイコーインスツル(株))を用いて熱分析した。得られた結果を表3及び図3に示す。比較のために、実施例1の結果も併記する。

[0073] [表3]

	アルミニウムキレート系潜在性硬化剤	発熱開始温度(℃)	発熱ピーク温度(℃)	総発熱量(J/g)
実施例 1	参考例 1 の非含浸タイプ	90.4	116.3	265
実施例 7	含浸タイプ	75.5	110.3	273

[0074] 表3から、トリフェニルシラノールが含浸したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を使用した実施例7の場合、トリフェニルシラノールを含浸させていないアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を使用した実施例1に比べ、更に低温速硬化性が改善されていることがわかる。

[0075] 実施例8～10

参考例1のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤10質量部と、トリフェニルシラノール10質量部と、表4の配合量のビスフェノールA型エポキシ樹脂(EP828、ジャパンエポキシレジン(株))とオキセタン化合物(ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル(OXT-221、東亜合成(株)))とを均一に混合することにより熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。なお、シラノール化合物のうち、トリフェニルシラノールは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂中に80℃で2時間加熱溶解したものを使用した。

[0076] 得られた熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、示差熱分析装置(DSC)(DSC6200、セイコーインスツル(株))を用いて熱分析した。得られた結果を表4及び図4に示す。比較のために、実施例1の結果も併記する。

[0077] [表4]

	ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(EP828)	オキセタン化合物	発熱開始温度(℃)	発熱ピーク温度(℃)	総発熱量(J/g)
実施例 1	90 質量部	0 質量部	90.4	116.3	265
実施例 8	72 質量部	18 質量部	77.3	105.3	288
実施例 9	63 質量部	27 質量部	75	103.2	399
実施例 10	54 質量部	36 質量部	74.4	102.2	402

[0078] 表4及び図4から、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂にオキセタン化合物を併用すると、発熱開始温度と発熱ピーク温度を、併用前に比べ、低温側にシフトさせることができ、更に、発熱ピークがシャープになることがわかる。

[0079] 実施例11

参考例2のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤10質量部と、トリフェニルシラノール10質量部及びビスフェノールA型エポキシ樹脂(EP828、ジャパンエポキシレジン(株))90質量部とを均一に混合することにより熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。なお、シラノール化合物のうち、トリフェニルシラノールは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂中に80℃で2時間加熱溶解したものを使用した。

[0080] 得られた熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、示差熱分析装置(DSC)(DSC6200、セイコーインスツル(株))を用いて熱分析した。得られた結果を表5及び図5に示す。比較のために、実施例1の結果も併記する。

[0081] [表5]

	アルミニウムキレート系潜在性 硬化剤	発熱開始 温度(℃)	発熱ピーク 温度(℃)	総発熱量 (J/g)
実施例 1	参考例 1 ジビニルベンゼン有り	90.4	116.3	265
実施例 11	参考例 2 ジビニルベンゼンなし	92.4	132.7	279

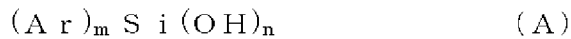
[0082] 表5から、多官能イソシアネート化合物の界面重合の際にジビニルベンゼンを共存させた場合(実施例1)、共存させない場合(実施例11)に比べて、発熱ピーク温度を低温側にシフトさせることができ、低温速硬化性の向上が可能であることが解る。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、エポキシ樹脂として安価で汎用のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を含有しているにも関わらず、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤で低温で短時間で硬化する。従って、低温短時間接続が可能な接着剤の硬化剤として有用である。

請求の範囲

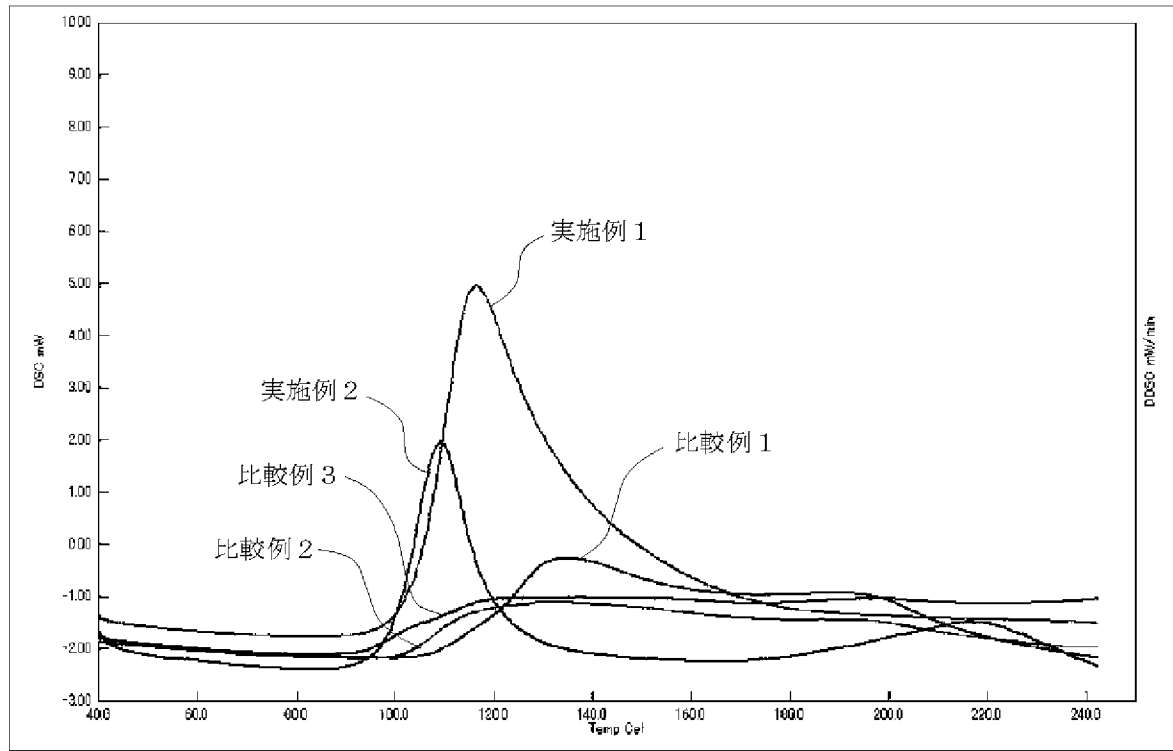
- [1] アルミニウムキレート系硬化剤と、式(A)のシラノール化合物と、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂とを含有する熱硬化型エポキシ樹脂組成物。



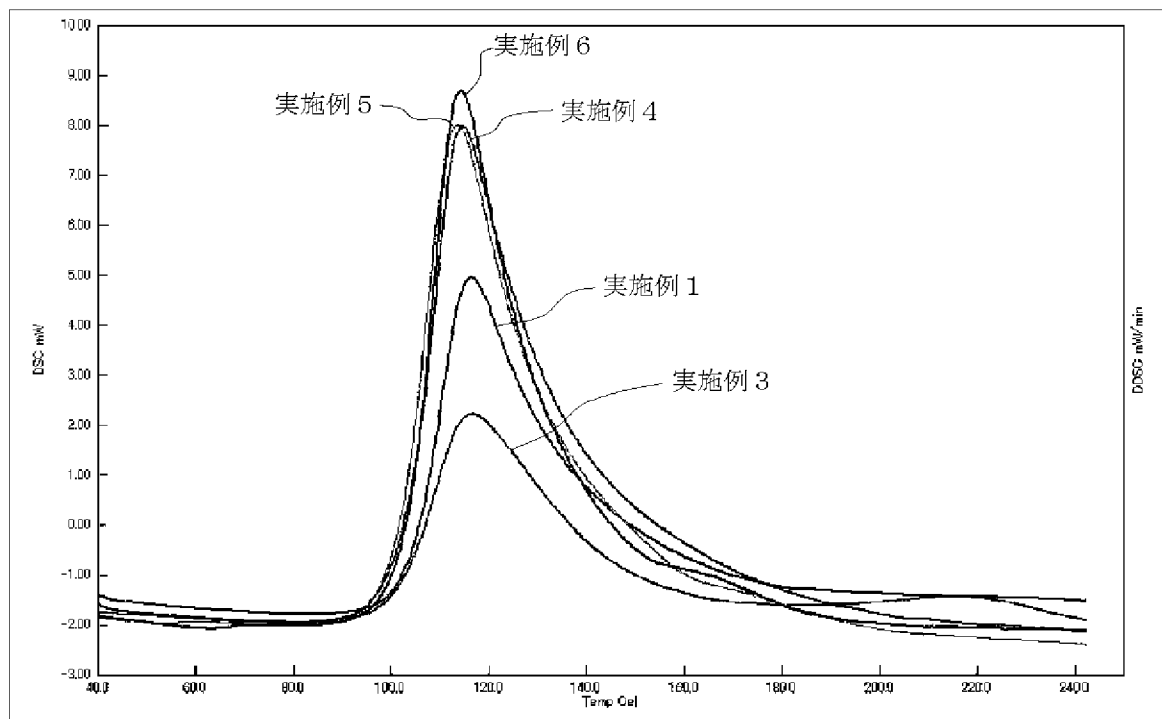
(式中、mは2又は3であり、但しmとnとの和は4である。Arは、置換されてもよいアリール基である。)

- [2] Arが、フェニルである請求項1記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。
- [3] シラノール化合物が、トリフェニルシラノール又はジフェニルシラノールである請求項1又は2記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。
- [4] シラノール化合物とグリシジルエーテル型エポキシ樹脂との合計に対する当該シラノール化合物の含有割合が5～30質量%である請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。
- [5] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である請求項1～4のいずれかに記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。
- [6] 更に、オキセタン化合物を含有する請求項1～5のいずれかに記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。
- [7] アルミニウムキレート系硬化剤が、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アルミニウムキレート剤を保持してなるアルミニウム潜在性硬化剤である請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。
- [8] アルミニウムキレート系硬化剤が、多官能イソシアネート化合物を界面重合させると同時にジビニルベンゼンをラジカル重合させて得た多孔性樹脂にアルミニウムキレート剤を保持してなるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤である請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。
- [9] 該アルミニウムキレート系潜在性硬化剤が、式(A)のシラノール化合物を含浸している請求項7又は8記載の熱硬化型エポキシ樹脂組成物。

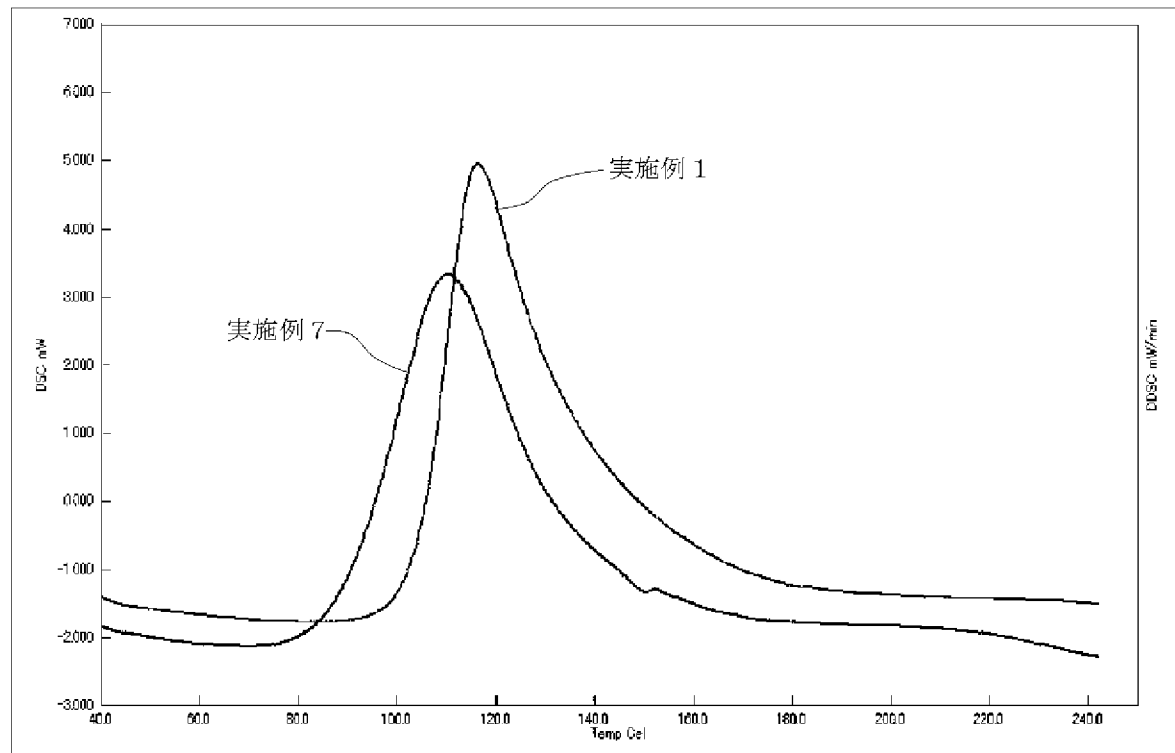
[図1]



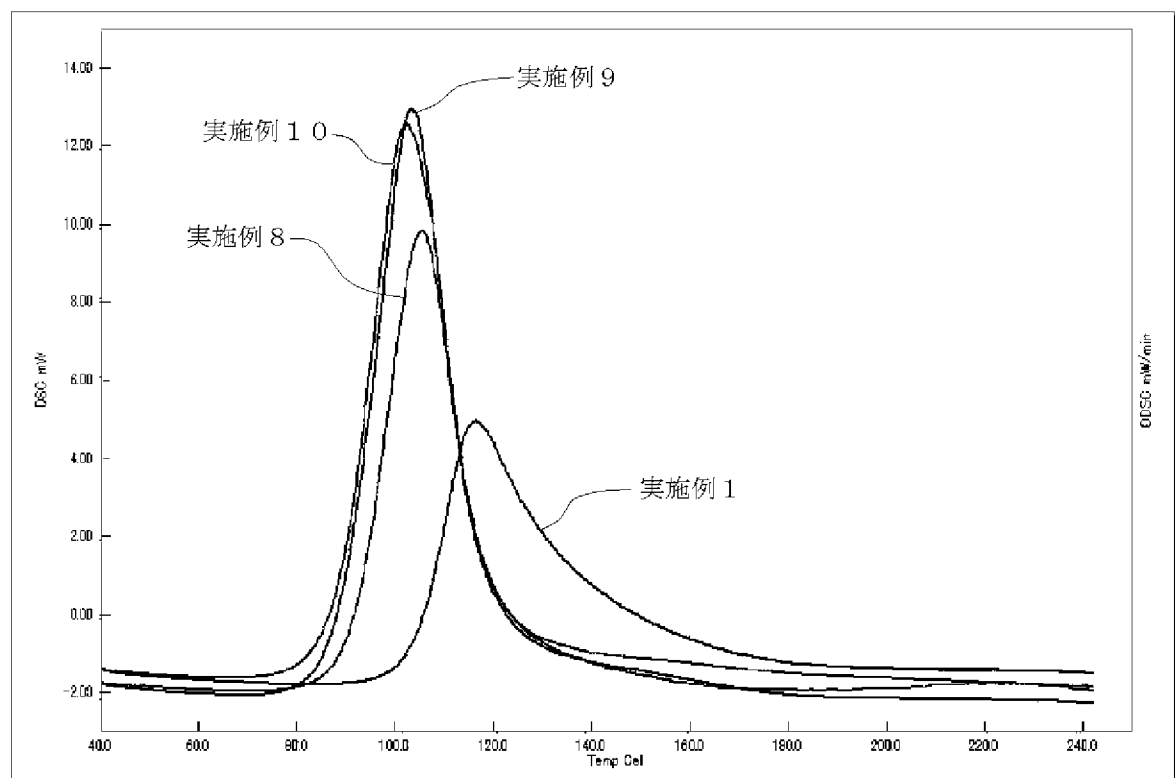
[図2]



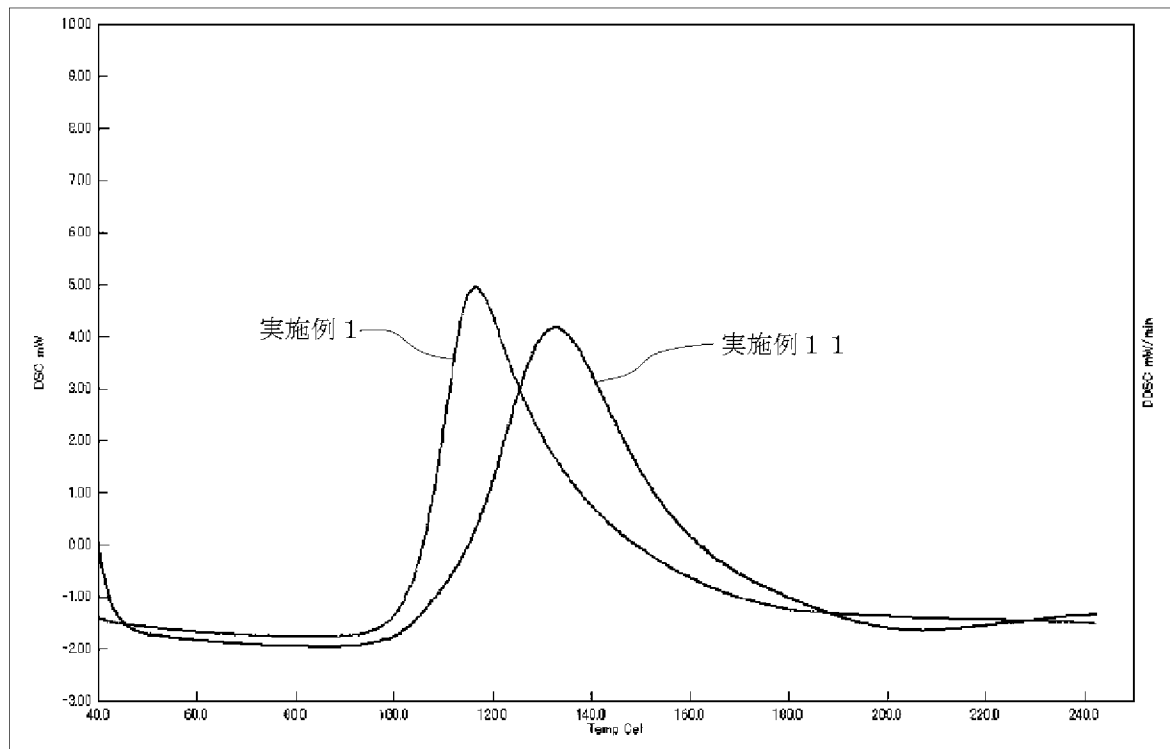
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/40 (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)

C08G59/40-59/66

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 Y	JP 8-319342 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 03 December, 1996 (03.12.96), Claims; Par. Nos. [0001] to [0003], [0009], [0011], [0020]; examples (Family: none)	1-5 7
X Y	JP 62-227923 A (Toshiba Corp.), 06 October, 1987 (06.10.87), Claims; page 1, lower left column, line 18 to lower right column, line 8; page 2, lower left column, line 19 to lower right column, line 19; page 3, upper right column, line 4 to page 4, upper left column, line 6; examples (Family: none)	1-5 7

☒ 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
20 January, 2009 (20.01.09)

Date of mailing of the international search report
03 February, 2009 (03.02.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069085

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-100349 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 April, 1997 (15.04.97), Claims; Par. Nos. [0001], [0016], [0019] to [0023], [0025]; examples (Family: none)	1-3, 5 7
Y A	JP 2006-70051 A (Sony Chemicals Corp.), 16 March, 2006 (16.03.06), Claims; Par. No. [0007]; examples & US 2007/0010636 A1 & EP 1666516 A1 & WO 2005/033173 A1 & TW 248966 B & KR 10-2006-0085617 A & CN 1856521 A	7 1-9
P, A	WO 2008/090719 A1 (Sony Chemical & Information Device Corp.), 31 July, 2008 (31.07.08), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-9
A	WO 2006/132133 A1 (Sony Chemical & Information Device Corp.), 14 December, 2006 (14.12.06), Claims; Par. No. [0001] & JP 2007-16202 A & KR 10-2008-0012939 A & CN 101189274 A	1-9
A	JP 2007-211056 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 23 August, 2007 (23.08.07), Claims; Par. No. [0001] & WO 2007/091358 A1 & CN 101115782 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/40(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（I P C））

Int.Cl. C08G59/40-59/66

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 請求の範囲の番号
X Y	JP 8-319342 A（大日本インキ化学工業株式会社）1996.12.03, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0003】、【0009】、【0011】、【0020】、実施例（ファミリーなし）	1-5 7
X Y	JP 62-227923 A（株式会社東芝）1987.10.06, 特許請求の範囲、第1頁左下欄18行～右下欄8行、第2頁左下欄19行～右下欄19行、第3頁右上欄4行～第4頁左上欄6行、実施例（ファミリーなし）	1-5 7

☒ 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

2 0 . 0 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

村上 騎見高

4 J

4 0 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 9-100349 A (信越化学工業株式会社) 1997. 04. 15, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0016】、【0019】－【0023】、【0025】、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5 7
Y A	JP 2006-70051 A (ソニーケミカル株式会社) 2006. 03. 16, 【特許請求の範囲】、【0007】、実施例 & US 2007/0010636 A1 & EP 1666516 A1 & WO 2005/033173 A1 & TW 248966 B & KR 10-2006-0085617 A & CN 1856521 A	7 1-9
PA	WO 2008/090719 A1 (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社) 2008. 07. 31, 【特許請求の範囲】、【0001】 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2006/132133 A1 (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社) 2006. 12. 14, 【特許請求の範囲】、【0001】 & JP 2007-16202 A & KR 10-2008-0012939 A & CN 101189274 A	1-9
A	JP 2007-211056 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) 2007. 08. 23, 【特許請求の範囲】、【0001】 & WO 2007/091358 A1 & CN 101115782 A	1-9