

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年3月3日(03.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/045018 A1

- (51) 国際特許分類:
B24B 37/24 (2012.01) *B01J 13/16* (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/030643
- (22) 国際出願日: 2021年8月20日(20.08.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-142834 2020年8月26日(26.08.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 清水 康智 (SHIMIZU, Yasutomo); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 川崎 剛美 (KAWASAKI, Takayoshi); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル8階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2022/045018 A1

(54) Title: POLYMERIZABLE FUNCTIONAL GROUP-CONTAINING MICROBALLOON

(54) 発明の名称: 重合性官能基含有マイクロバルーン

(57) Abstract: Each microballoon according to the present invention: has, on a surface layer of the microballoon, a polymerizable functional group that possesses reactivity with respect to an iso(thio)cyanate group; and has a particle diameter of 10-200 μm. Employing the microballoons of the present invention in a CMP polishing pad makes it possible to realize superior polishing properties and superior durability in the polishing pad.

(57) 要約: 本発明のマイクロバルーンは、イソ(チオ)シアネート基との反応性を有する重合性官能基をマイクロバルーンの表層に有し、該マイクロバルーンの粒径が10~200 μmである。本発明のマイクロバルーンをCMP用研磨パッドに用いることで、優れた研磨特性と研磨パッドの優れた耐久性を発現することが可能となる。

明 細 書

発明の名称：重合性官能基含有マイクロバルーン

技術分野

[0001] 本発明は、新規なマイクロバルーンに関する。

背景技術

[0002] マイクロバルーンは、従来から、スキンケア成分、香料成分、染料成分、鎮痛成分、消臭成分、抗酸化成分、殺菌成分、蓄熱成分などを内包したマイクロバルーン、または、マイクロバルーン内部が中空である中空マイクロバルーンとして、農薬、医薬、香料、液晶、接着剤、電子材料部品、建築材料などの多くの分野において使用されている。

[0003] 特に近年、ウエハ研磨に用いられるポリウレタン（ウレア）樹脂製CMP（Chemical Mechanical Polishing）用研磨パッドに、細孔を設ける目的で、中空マイクロバルーンが検討されている。

[0004] 従来、CMP用研磨パッドに用いられるマイクロバルーンとしては、CMP用研磨パッドの基材として用いられるポリウレタン（ウレア）樹脂への分散性向上のため、マイクロバルーンの表面に無機粒子をまぶした塩化ビニリデン樹脂等のマイクロバルーンが知られていたが、該無機粒子がウエハへのディフェクトの要因となる可能性があった。

[0005] そのため、本発明者等は、高弾性、且つ、ポリウレタン（ウレア）樹脂との相容性が良好なポリウレタン（ウレア）樹脂膜で形成されたマイクロバルーンを、CMP用研磨パッド中に用いることにより、優れた研磨特性を有するCMP用研磨パッドを提案している（特許文献1参照）。

[0006] しかし、近年の半導体配線の微細化により、さらに高性能なCMP用研磨パッドが求められており、マイクロバルーンの耐久性や樹脂物性にもさらなる改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2019/198675号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らが検討した結果、特許文献1に記載のマイクロバルーンをCMP用研磨パッドとして用いる際、該マイクロバルーンが研磨中にCMP用研磨パッドから脱落してしまうことがあり、それが被研磨物のスクラッチの要因の一つになることが判明した。

[0009] したがって、本発明の目的は、CMP用研磨パッドにマイクロバルーンを用いた際に、CMP用研磨パッドからマイクロバルーンの脱落を防ぎつつ、優れた研磨特性を発現できるマイクロバルーンの提供にある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、マイクロバルーンの表層にイソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基を有するマイクロバルーンを用いてCMP用研磨パッドを作製することで、CMP研磨中にCMP用研磨パッドからマイクロバルーンが脱落し難くなることを見出した。また、脱落したマイクロバルーンと被研磨物が接触することで発生するスクラッチを抑制することのみならず、脱落したマイクロバルーンがCMP用研磨パッドとの接触することで生じる摩耗を防ぐことが可能となることも見出した。さらに、粒径を10～200 μm とした前記マイクロバルーンを用いることにより、優れた研磨レートを発現することも可能となる。したがって、上記マイクロバルーンを用いることにより、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、イソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基をマイクロバルーンの表層に有し、且つ、マイクロバルーンの粒径が10～200 μm であるマイクロバルーンである。

[0012] また、本発明は、該マイクロバルーンを含んでなるCMP用研磨パッドも提供するものである。

[0013] 本発明は、以下の[1]～[9]に関する。

[1] イソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基をマイクロバルーンの表層に有し、該マイクロバルーンの粒径が $10\sim 200\mu\text{m}$ であるマイクロバルーン。

[2] 前記イソ（チオ）シアネート基と反応性を有する重合性官能基が、水酸基、アミノ基、及びチオール基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基である上記[1]に記載のマイクロバルーン。

[3] 表層に有するイソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基の量が、マイクロバルーンの重量あたり 0.75mmol/g 以上である上記[1]又は[2]に記載のマイクロバルーン。

[4] 前記マイクロバルーンがウレタン（ウレア）樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、及びアミド樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一つの樹脂からなる上記[1]～[3]のいずれか1項に記載のマイクロバルーン。

[5] 前記マイクロバルーンの灰分が、該マイクロバルーンを100質量部としたとき、0.5質量部以下である上記[1]～[4]のいずれか1項に記載のマイクロバルーン。

[6] 前記マイクロバルーンの嵩密度が $0.01\sim 0.5\text{g/cm}^3$ である上記[1]～[5]のいずれか1項に記載のマイクロバルーン。

[7] 上記[1]～[6]のいずれか1項に記載のマイクロバルーンを含んでなるポリウレタン（ウレア）樹脂。

[8] 上記[7]に記載のポリウレタン（ウレア）樹脂を用いたCMP用研磨パッド。

[9] 前記ポリウレタン（ウレア）樹脂のショア硬さが40A～80D、密度が $0.60\sim 0.95\text{g/cm}^3$ である上記[8]に記載のCMP用研磨パッド。

発明の効果

[0014] 本発明のマイクロバルーンは、イソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基をマイクロバルーンの表層に有し、且つ、マイクロバルーンの粒径が $10\sim 200\mu\text{m}$ であるマイクロバルーンであることが特徴であ

る。

[0015] また、前記マイクロバルーンを含んだCMP用研磨パッドにより、優れた研磨特性と研磨パッドの優れた耐久性を発現することが可能である。たとえば高い研磨レートやウエハへの生じるディフェクトを低減することが可能となる。

[0016] さらに、本発明のマイクロバルーンは、CMP用研磨パッド用途以外にも、感熱記録材料、農業、医薬、香料、液晶、接着剤、電子材料部品、建築材料などの多くの分野において利用が可能である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明のマイクロバルーンは、イソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基をマイクロバルーンの表層に有し、且つ、マイクロバルーンの粒径が10～200 μm であるマイクロバルーンである。本明細書においてイソ（チオ）シアネート基とは、イソシアネート基及びイソチオシアネート基の一方又は両方を意味する。

本発明のマイクロバルーンは、外殻を有する粒子であり、マイクロバルーン内部が中空でもよく、または有機溶媒等が内包していてもよい。外殻は樹脂により形成されており、好ましい樹脂は後述するとおりである。

また、重合性官能基をマイクロバルーンの表層に有するとは、マイクロバルーンの外殻を構成する樹脂が重合性官能基を有することを意味する。

[0018] まず、マイクロバルーンについて説明する。本発明のマイクロバルーンの表層に有する、イソ（チオ）シアネート基と反応性を有する重合性官能基は、イソ（チオ）シアネート基と反応性を有する重合性官能基であれば何ら制限なく使用することができる。その中でも好ましい重合性官能基は水酸基、アミノ基、チオール基が挙げられ、特に好ましい重合性官能基は水酸基とアミノ基が挙げられる。

[0019] 本発明において、マイクロバルーンの表層に有するイソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基の有無の確認方法は、特に限定されないが、例えば、イソ（チオ）シアネート基を有する化合物中にマイクロバル

ーンを加え、該マイクロバルーン添加前後で該イソ（チオ）シアネート基のモル数が変化するかどうかを確認する方法が挙げられる。この際、イソ（チオ）シアネート基を有する化合物として、多官能イソ（チオ）シアネート化合物を用いると、架橋し増粘することが考えられるため、単官能イソシアネート化合物を用いることが好ましい。具体例を示せば、ブチルイソシアネート中にマイクロバルーンを添加し、十分攪拌した後に、JIS K 7301に準拠した、逆滴定法によってイソ（チオ）シアネート基を定量することで求めることができる。なお、ここではブチルイソシアネートを用いる例を示したが、もちろんこれに限定されず、他のイソ（チオ）シアネート基を有する化合物を用いてもよい。

[0020] 上記した方法を詳細に説明すると、ブチルイソシアネート（または濃度既知のブチルイソシアネート溶液）と、ブチルイソシアネートが有するイソシアネート基の量よりも、明らかに過剰量のジ-*n*-ブチルアミンとを、イソシアネート基と反応性がない乾燥溶媒に加え、ブチルイソシアネートの全イソシアネート基とジ-*n*-ブチルアミンとを反応させる。次いで、消費されなかった（反応に関与しなかった）ジ-*n*-ブチルアミンを酸で滴定して、消費されたジ-*n*-ブチルアミンの量を求める。この消費されたジ-*n*-ブチルアミンと、ブチルイソシアネートが有するイソシアネート基とは、同量であることからイソシアネート当量を求めることができる。本発明のマイクロバルーンの表層に有するイソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基の有無を確認するには、イソシアネート当量が分かっているブチルイソシアネート（または濃度既知のブチルイソシアネート溶液）とマイクロバルーンを混合した後に、ブチルイソシアネートのイソシアネート当量の減少を確認すればよい。例えば、ブチルイソシアネートのイソシアネート当量が減少していれば、前記マイクロバルーンは、イソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基をマイクロバルーンの表層に有していることが分かる。

[0021] 本発明において、表層に有するイソ（チオ）シアネート基との反応性を有

する重合性官能基のマイクロバルーンの重量あたりの量は、 0.75 mmol/g 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 1 mmol/g 以上であり、もっとも好ましくは 2 mmol/g 以上である。そうすることで、マイクロバルーンをCMP用研磨パッドに用いた際に、CMP用研磨パッドからの脱落を防ぎやすくすることができる。なお、表層に有するイソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基のマイクロバルーンの重量あたりの量は、上記した通り、JIS K 7301に準拠した、逆滴定法によって測定することができる。

[0022] 本発明のマイクロバルーンの粒径は、 $10 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ であることが必要であり、 $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。この範囲にあることで、CMP用研磨パッドに配合した場合、優れた研磨特性を発現することができる。

なお、マイクロバルーンの粒径とはマイクロバルーンの平均粒子径を意味する。マイクロバルーンの平均粒子径の測定は、公知の方法を採用すればよく、具体的には、画像解析法を用いることができる。画像解析法を用いることで容易に粒子サイズを測定できる。なお、平均粒子径は一次粒子の平均粒子径である。画像解析法による平均粒子径の測定は、例えば光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡などを用いて行うことができる。

具体的には、画像解析法により、複数（少なくとも20個以上）のマイクロバルーンの個々の粒子径を測定し、その平均値として平均粒子径を求める。

また、個々のマイクロバルーンの粒子径とは、観察された粒子の形状が円形であればその直径であり、観察された粒子の形状が円形以外の形状であればその粒子の外周上の任意の2点間の直線距離が最大になったときのその距離である。

[0023] 本発明のマイクロバルーンが中空マイクロバルーンである場合の嵩密度は、特に制限されるものではないが、 $0.01 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.02 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。この範囲

にあることでCMP用研磨パッドとしての物性を担保しつつ研磨面に最適な細孔を形成することが可能となる。

[0024] 本発明のマイクロバルーンの灰分は、特に制限されるものではないが、後述する実施例に記載した方法において、該マイクロバルーン100質量部あたり、0.5質量部以下であることが好ましく、0.3質量部以下であることがさらに好ましく、0.1質量部以下であることがより好ましく、測定されないことが最も好ましい。この範囲にあることで、CMP用研磨パッドに用いた際に、ウエハのディフェクトを低減することが可能となる。

[0025] また、本発明のマイクロバルーンは、上記したマイクロバルーンの表層に有するイソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基を導入することを勘案すると、該マイクロバルーンがウレタン（ウレア）樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、及びアミド樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一つの樹脂からなるマイクロバルーンであることが好ましい。これらの樹脂は、マイクロバルーンの外壳を構成する。

[0026] なお、本発明において、「重合性官能基を導入する」とは、別途、重合性官能基を導入する場合だけでなく、用いる樹脂がそもそも有する重合性官能基を用いる場合も導入と称する。

[0027] 本発明において、該ウレタン（ウレア）樹脂とは、イソ（チオ）シアネート基を有する化合物と、水酸基、チオール基、及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも一つの基を有する化合物との反応により得られる樹脂であり、主鎖にウレタン結合を有する樹脂、ウレア結合を有する樹脂、または主鎖にウレタン結合とウレア結合の両方を有する樹脂（結合部の酸素原子が硫黄原子に置換されている場合を含む）である。

該メラミン樹脂とは、主鎖がメラミンを含む多官能アミンとホルムアルデヒドとの重縮合によって得られる樹脂であり、該尿素樹脂とは、主鎖が尿素（さらに多官能アミンも含む）とホルムアルデヒドとの重縮合によって得られる樹脂であり、該アミド樹脂とは、主鎖にアミド結合を有する樹脂である。

- [0028] 本発明において、これら樹脂を構成する重合性モノマーとしては、以下のものが挙げられるが、これに限定されない。
- [0029] 前記マイクロバルーンがウレタン（ウレア）樹脂からなる場合、重合性モノマーとして、（A1）少なくとも2個のイソ（チオ）シアネート基を有する多官能イソ（チオ）シアネート化合物（以下、（A1）多官能イソ（チオ）シアネート化合物、または（A1）成分ともいう。）と、（A2）水酸基、およびチオール基からなる群から選択される基を少なくとも1分子中に2個以上有しているポリ（チ）オール化合物（以下、（A2）ポリ（チ）オール化合物、または（A2）成分ともいう。）、（A3）少なくとも2個のアミノ基を有する多官能アミン化合物（以下、（A3）多官能アミン化合物、または（A3）成分ともいう。）、および、（A4）少なくとも水酸基とアミノ基を両方有する化合物（以下、（A4）成分ともいう。）から選ばれる少なくとも1種類の化合物を用いることで、ウレタン（ウレア）樹脂からなるマイクロバルーンを作製できる。
- [0030] 前記マイクロバルーンがメラミン樹脂からなる場合、（A5）メラミンホルムアルデヒドプレポリマー化合物を用いることでメラミン樹脂からなるマイクロバルーンを作製できる。
- [0031] 前記マイクロバルーンが尿素樹脂からなる場合、（A6）尿素ホルムアルデヒドプレポリマー化合物を用いることで尿素樹脂からなるマイクロバルーンを作製できる。
- [0032] 前記マイクロバルーンがアミド樹脂からなる場合、（A7）少なくとも2個のカルボキシル基を有する多官能カルボン酸と（A3）少なくとも2個のアミノ基を有する多官能アミン化合物を用いることで、アミド樹脂からなるマイクロバルーンを作製できる。
- [0033] 前記マイクロバルーンの表層に有するイソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基の導入方法は、特に限定されないが、マイクロバルーンがウレタン（ウレア）樹脂からなる場合、（A2）～（A4）成分の水

酸基、チオール基、アミノ基の一部を表層に残存させる、もしくは、表層にイソシアネート基を残存させた後、水との反応でアミノ基に変性させる、または、予め反応活性点を有する（A2）～（A4）成分を用い、マイクロバルーン作製後に、表層を修飾することで水酸基、チオール基、アミノ基を導入してもよい。

[0034] 前記マイクロバルーンがメラミン樹脂からなる場合、未反応部位のメラミン由来のアミノ基を利用してもよく、または、予め反応活性点を導入したメラミンを用い、マイクロバルーン形成後に、反応活性点を利用し、水酸基、アミノ基、チオール基を導入してもよい。

[0035] 前記マイクロバルーンが尿素樹脂からなる場合、未反応部位の尿素由来のアミノ基を利用してもよく、または、予め反応活性点を導入した尿素を用い、マイクロバルーン形成後に、反応活性点を利用し、水酸基、アミノ基、チオール基を導入してもよい。

[0036] 前記マイクロバルーンがアミド樹脂からなる場合、（A3）成分のアミノ基の一部を残存させてもよく、または、メラミンのアミノ基の一部を予め水酸基、アミノ基、チオール基を有する化合物で修飾しておく、または、予め反応活性点を導入した（A7）成分や、（A3）成分を用い、マイクロバルーン形成後に、該反応活性点を利用し、水酸基、アミノ基、チオール基を導入してもよい。

[0037] なお、上述した反応活性点とは、特に限定されないが、例えば、ラジカル重合性基等が挙げられる。

[0038] 以下に、重合性モノマーの具体例を述べる。

<（A1）少なくとも2個のイソ（チオ）シアネート基を有する多官能イソシアネート化合物>

本発明に用いられる（A1）多官能イソ（チオ）シアネート化合物は、イソシアネート基およびイソチオシアネート基からなる群から選択される基を少なくとも2つ有する化合物である。もちろん、イソシアネート基とイソチオシアネート基の二つの基を有している化合物も選択される。中でも、イソ

(チオ) シアネート基を分子内に、2～6個有する化合物が好ましく、2～4個有する化合物がより好ましく、2～3個有する化合物がさらに好ましい。

[0039] また、前記(A1)成分は、後述する2官能イソ(チオ)シアネート化合物と2官能のポリ(チ)オール化合物または2官能アミン化合物との反応により調製される(A12)未反応イソ(チオ)シアネート基を含有するウレタンプレポリマー(以下、(A12)ウレタンプレポリマー、または(A12)成分ともいう)であってもよい。前記(A12)ウレタンプレポリマーとしては、未反応のイソシアネート基を含むものであれば、何ら制限なく使用できる。

[0040] 前記(A1)イソ(チオ)シアネート化合物としては、大きく分類すれば、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、芳香族イソシアネート、イソチオシアネート、その他のイソシアネート、(A12)ウレタンプレポリマーに分類することができる。また、前記(A1)成分は、1種類の化合物を使用することもできるし、複数種類の化合物を使用することもできる。複数種類の化合物を使用する場合には、基準となる質量は、複数種類の化合物の合計量である。これら(A1)成分を具体的に例示すると以下が挙げられる。

[0041] (脂肪族イソシアネート)

エチレンジイソシアネート、トリメレンジイソシアネート、テトラメレンジイソシアネート、ヘキサメレンジイソシアネート、オクタメレンジイソシアネート、ノナメレンジイソシアネート、2, 2'-ジメチルペンタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメレンジイソシアネート、デカメレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメレンジイソシアネート、1, 6, 11-トリメチルウンデカメレンジイソシアネート、1, 3, 6-トリメチルヘキサメレンジイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート4-イソシアネートメチルオクタン、2, 5

, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート5-イソシアネートメチルオクタタン、ビス(イソシアネートエチル)カーボネート、ビス(イソシアネートエチル)エーテル、1, 4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- ω , ω' -ジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、2, 4, 4, -トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートモノマー(ウレタンプレポリマーを構成する2官能イソ(チオ)シアネート化合物に該当する)。

[0042] (脂環族イソシアネート)

イソホロンジイソシアネート、(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 5-ジイル)ビスメチレンジイソシアネート、(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 6-ジイル)ビスメチレンジイソシアネート、2 β , 5 α -ビス(イソシアネート)ノルボルナン、2 β , 5 β -ビス(イソシアネート)ノルボルナン、2 β , 6 α -ビス(イソシアネート)ノルボルナン、2 β , 6 β -ビス(イソシアネート)ノルボルナン、2, 6-ジ(イソシアネートメチル)フラン、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4-イソプロピリデンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートn-ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイマー酸ジイソシアネート、2, 5-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、3, 8-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロデカン、3, 9-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロデカン、4, 8-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロデカン、4, 9-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロデカン、1, 5-ジイソシアネートデカリン、2, 7-ジイソシアネートデカリン、1, 4-ジイソシアネートデカリン、2, 6-ジイソシアネートデカリン、ビシクロ

[4. 3. 0] ノナン-3, 7-ジイソシアネート、ビシクロ [4. 3. 0] ノナン-4, 8-ジイソシアネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 5-ジイソシアネートとビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 6-ジイソシアネート、ビシクロ [2, 2, 2] オクタン-2, 5-ジイソシアネート、ビシクロ [2, 2, 2] オクタン-2, 6-ジイソシアネート、トリシクロ [5. 2. 1. 0 2.6] デカン-3, 8-ジイソシアネート、トリシクロ [5. 2. 1. 0 2.6] デカン-4, 9-ジイソシアネート等の2官能イソシアネートモノマー（ウレタンプレポリマーを構成する2官能イソ（チオ）シアネート化合物に該当する）。

[0043] 2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ [2, 1, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、1, 3, 5-トリス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の多官能イソシアネートモノマー。

[0044] （芳香族イソシアネート）

キシリレンジイソシアネート（o-, m-, p-）、テトラクロロ-m-

キシリ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、4-クロル-m-キシリレンジイソシアネート、4, 5-ジクロル-m-キシリレンジイソシアネート、2, 3, 5, 6-テトラブロム-p-キシリレンジイソシアネート、4-メチル-m-キシリレンジイソシアネート、4-エチル-m-キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアネートプロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(α , α -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(α , α -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアネートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアネートメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアネートエチル)フタレート、2, 6-ジ(イソシアネートメチル)フラン、フェニレンジイソシアネート(o-, m-, p-)、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートメチルベンゼン、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ピフェニルジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ピベンジル-4, 4'-ジイソシアネート、ビス(イソシアネートフェニル)エチレン、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、フェニルイソシアネートメチルイソシアネート、フェニルイソシアネートエチルイソシアネート、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、エチ

レングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ジベンゾフランジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートモノマー（ウレタンプレポリマーを構成する2官能イソ（チオ）シアネート化合物に該当する）。

[0045] メシチリレントリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメリックMDI、ナフタリントリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 4', 6-トリイソシアネート、4-メチルジフェニルメタン-2, 3, 4', 5, 6-ペンタイソシアネート等の多官能イソシアネートモノマー。

[0046] （イソチオシアネート）

p-フェニレンジイソチオシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソチオシアネート、およびエチリジンジイソチオシアネート等の2官能イソチオシアネート（ウレタンプレポリマーを構成する2官能イソ（チオ）シアネート化合物に該当する）。

[0047] （その他のイソシアネート）

その他のイソシアネートとして、ヘキサメチレンジイソシアネートやトリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート類を主原料としたビュレット構造、ウレトジオン構造、イソシアヌレート構造（たとえば、特開2004-534870号公報には、脂肪族ポリイソシアネートのビュレット構造、ウレトジオン構造、イソシアヌレート構造の変性の方法が開示されている）を有する多官能イソシアネートやトリメチロールプロパンなどの3官能以上のポリオールとのアダクト体として多官能としたもの等が挙げられる（成書（岩田敬治編 ポリウレタン樹脂ハンドブック 日刊工業新聞社（1987

)) 等が開示されている)。

[0048] ((A12) ウレタンプレポリマー)

本発明において、前記(A12) ウレタンプレポリマーは、前記した(A1) 成分から選択された2官能イソシアネート化合物((A1) 成分として例示した中で明記した化合物)と、以下に示す(A21) 2官能ポリ(チ)オール化合物、または、(A31) 2官能アミン化合物とを反応させたものが好適である。

[0049] 前記(A21) 2官能ポリ(チ)オール化合物を例示すると以下のものが挙げられる。

[0050] ((A21) 2官能ポリ(チ)オール)

(脂肪族ジオール)

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 5-ジヒドロキシペンタン、1, 6-ジヒドロキシヘキサン、1, 7-ジヒドロキシヘプタン、1, 8-ジヒドロキシオクタン、1, 9-ジヒドロキシノナン、1, 10-ジヒドロキシデカン、1, 11-ジヒドロキシウンデカン、1, 12-ジヒドロキシドデカン、ネオペンチルグリコール、モノオレイン酸グリセリル、モノエライジン、ポリエチレングリコール、3-メチル-1, 5-ジヒドロキシペンタン、ジヒドロキシネオペンチル、2-エチル-1, 2-ジヒドロキシヘキサン、2-メチル-1, 3-ジヒドロキシプロパン、ポリエステルポリオール(ポリオールと多塩基酸との縮合反応により得られる両末端にのみ水酸基を有する化合物)、ポリエーテルポリオール(アルキレンオキシドの開環重合、または、分子中に活性水素含有基を2個以上有する化合物とアルキレンオキサイドとの反応により得られる化合物およびその変性体であり、分子の両末端にのみ水酸基を有するもの)、ポリカプロラクトンポリオール(ϵ -カプロラクトンの開環重合により得られる化合物であり、分子の両末端にのみ水酸基を有するもの)、ポリカーボネートポリオール(低分子ポリオールの1種類以上をホスゲン化して得られる化合物あるいはエチレンカーボ

ネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等を用いてエステル交換して得られる化合物であり、分子の両末端にのみ水酸基を有するもの）、ポリアクリルポリオール（（メタ）アクリレート酸エステルやビニルモノマーを重合させて得られるポリオール化合物であり、分子の両末端にのみ水酸基を有するもの）等の2官能ポリオール化合物。

[0051] （脂環族ジオール）

水添ビスフェノールA、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ〔5, 2, 1, 0 2, 6〕デカンジメタノール、ビスシクロ〔4, 3, 0〕ノナンジオール、ジシクロヘキサジオール、トリシクロ〔5, 3, 1, 1 3, 9〕ドデカンジオール、ビスシクロ〔4, 3, 0〕ノナンジメタノール、トリシクロ〔5, 3, 1, 1 3, 9〕ドデカンジエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ〔5, 3, 1, 1 3, 9〕ドデカノール、スピロ〔3, 4〕オクタンジオール、ブチルシクロヘキサジオール、1, 1'-ビスシクロヘキシリデンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、およびo-ジヒドロキシキシリレン等の2官能ポリオール化合物。

[0052] （芳香族ジオール）

ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、テトラブロムビスフェノールA、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-ナフチルメタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4-メチルペンタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) トリデカン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-エチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-n-プロピル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アリル-4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (2, 3, 5, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) シアノメタン、1-シアノ-3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘプタン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)

ル) -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ノルボルナン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) アダマンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、エチレングリコールビス(4-ヒドロキシフェニル) エーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジシクロヘキシル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) ケトン、7, 7'-ジヒドロキシ-3, 3', 4, 4'-テトラヒドロ-4, 4, 4', 4'-テトラメチル-2, 2'-スピロビ(2H-1-ベンゾピラン)、トランス-2, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル) -2-ブテン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル) -2-ブタノン、1, 6-ビス(4-ヒドロキシフェニル) -1, 6-ヘキサンジオン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、m-ジヒドロキシキシリレン、p-ジヒドロキシキシリレン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル) ベンゼン、1, 4-ビス(3-ヒドロキシプロピル) ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシブチル) ベンゼン、1, 4-ビス(5-ヒドロキシペンチル) ベンゼン、1, 4-ビス(6-ヒドロキシヘキシル) ベンゼン、2, 2-ビス〔4-(2"-ヒドロキシエチルオキシ) フェニル〕プロパン、およびヒドロキノン、レゾールシン等の2官能ポリオール化合物。

[0053] (ポリエステルジオール)

ポリオールと多塩基酸との縮合反応により得られる2官能ポリオール化合

物が挙げられる。中でも、数平均分子量が400～2000であることが好ましく、500～1500より好ましく、600～1200が最も好ましい。

[0054] (ポリエーテルジオール)

アルキレンオキシドの開環重合、または、分子中に活性水素含有基を2個以上有する化合物とアルキレンオキサイドとの反応により得られる2官能ポリオール化合物およびその変性体が挙げられる。中でも、数平均分子量が400～2000であることが好ましく、500～1500より好ましく、600～1200が最も好ましい。

[0055] (ポリカプロラクトンジオール)

ϵ -カプロラクトンの開環重合により得られる2官能ポリオール化合物が挙げられる。中でも、数平均分子量が400～2000であることが好ましく、500～1500より好ましく、600～1200が最も好ましい。

[0056] (ポリカーボネートジオール)

低分子ポリオールの1種類以上をホスゲン化して得られる2官能ポリオール化合物あるいはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等を用いてエステル交換して得られる2官能ポリオール化合物が挙げられる。中でも、数平均分子量が400～2000であることが好ましく、500～1500より好ましく、600～1200が最も好ましい。

[0057] (ジチオール)

テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,6-ヘキサジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ビス(メルカプトプロピルチオメチル)ベンゼンなどの2官能ポリチオール化合物。

[0058] (水酸基およびチオール基の両方を有する化合物)

2-メルカプトエタノール、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2-メルカプトヒドロキノン、4-メルカプトフェノール、1-ヒ

ドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルホン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)等の2官能ポリ(チ)オール化合物。

[0059] ((A31) 2官能アミン化合物)

前記(A31) 2官能アミン化合物を例示すると以下のものが挙げられる。

[0060] (脂肪族ジアミン)

エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカンメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、プトレシン等の2官能アミン化合物。

[0061] (脂環族ジアミン)

イソホロンジアミン、シクロヘキシルジアミン等の2官能アミン化合物。

[0062] (芳香族ジアミン)

4,4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)(MOCA)、2,6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンビス(2,3-ジクロロアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、3,5-ビス(メチルチオ)-2,4-トルエンジアミン、3,5-ビス(メチルチオ)-2,6-トルエンジアミン、3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミン、3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、ポリテトラメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトライソプロピルジフェニルメタン、1,2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-ジエチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、N,N'-ジ-s

e c-ブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-メチレンビス(メチル-6-アミノベンゾエート)、2, 4-ジアミノ-4-クロロ安息香酸-2-メチルプロピル、2, 4-ジアミノ-4-クロロ安息香酸-イソプロピル、2, 4-ジアミノ-4-クロロフェニル酢酸-イソプロピル、テレフタル酸-ジ(2-アミノフェニル)チオエチル、ジフェニルメタンジアミン、トリレンジアミン、ピペラジン等の2官能アミン化合物。

[0063] ((A12) ウレタンプレポリマーの製造方法)

(A12) ウレタンプレポリマーは、前記した2官能イソ(チオ)シアネート化合物と、(A21) 2官能ポリ(チ)オール化合物および/または(A31) 2官能アミン化合物を反応させることによって製造される。ただし、本発明において(A12) ウレタンプレポリマーは、未反応のイソ(チオ)シアネート基を含有していなければならない。イソ(チオ)シアネート基を含有する(A12) ウレタンプレポリマーの製造方法は、公知の方法が特に制限されず、たとえば、2官能イソ(チオ)シアネート化合物におけるイソ(チオ)シアネート基のモル数(n_5)と(A21) 2官能ポリ(チ)オール化合物および/または(A31) 2官能アミン化合物の活性水素を持つ基のモル数(n_6)とが、 $1 < (n_5) / (n_6) \leq 2.3$ となる範囲で製造する方法が挙げられる。なお、2種類以上の2官能イソ(チオ)シアネート化合物を用いる場合、該イソ(チオ)シアネート基のモル数(n_5)は、それら2官能イソ(チオ)シアネート化合物の合計のイソ(チオ)シアネート基のモル数とする。また、2種類以上の(A21) 2官能ポリ(チ)オール化合物および/または(A31) 2官能アミン化合物を用いた場合、該活性水素を持つ基のモル数(n_6)は、それら(A21) 2官能ポリ(チ)オール化合物および/または(A31) 2官能アミン化合物の合計の活性水素のモル数とする。なお、本発明においては、活性水素が第一級アミノ基であ

る場合であっても、第一級アミノ基を1モルと計算する。その理由は、第一級アミノ基において、2つ目のアミノ基（-NH）が反応するには、かなりのエネルギーを要する（第一級アミノ基であっても、2つ目の-NHは反応し難い）ため、本発明においては、第一級アミノ基を有する2官能活性水素含有化合物を使用したとしても、第一級アミノ基を1モルと計算する。

[0064] また、特に制限されるものではないが、前記（A12）ウレタンプレポリマーは、イソ（チオ）シアネート当量（（A12）ウレタンプレポリマーの分子量を1分子中のイソ（チオ）シアネート基の数で割った値）が、好ましくは300～5000、より好ましくは350～3,000、特に好ましくは400～2,000となるものである。また、本発明における（A12）ウレタンプレポリマーは、2官能イソ（チオ）シアネート化合物と（A21）2官能ポリ（チ）オール化合物および／または（A31）2官能アミン化合物とから製造される直鎖状のものが好ましく、この場合、両末端がイソ（チオ）シアネート基となり、1分子中のイソ（チオ）シアネート基の数は2となる。

[0065] なお、前記（A12）ウレタンプレポリマーのイソ（チオ）シアネート当量は、（A12）ウレタンプレポリマーが有するイソシアネート基を前述したJIS K 7301や国際公開第WO2018-092826号に記載されている方法に準拠した逆滴定法によって定量できる。

[0066] さらに、前記（A12）ウレタンプレポリマーのイソ（チオ）シアネート含有量（ (I) ；質量モル濃度（ mol/kg ））と、（A12）ウレタンプレポリマー中に存在するウレタン結合含有量（ (U) ；質量モル濃度（ mol/kg ））が、 $1 \leq (U) / (I) \leq 10$ になることが好ましい。この範囲は、（A12）ウレタンプレポリマーと2官能イソ（チオ）シアネート化合物を併用して使用する場合も同じである。

[0067] なお、イソ（チオ）シアネート含有量（ (I) ；質量モル濃度（ mol/kg ））は、イソ（チオ）シアネート当量の逆数に1,000をかけた値である。また、（A12）ウレタンプレポリマー中に存在するウレタン結合含

有量（ (U) 質量モル濃度（ mol/kg ））は、下記の手法で理論値が求められる。すなわち、（A12）ウレタンプレポリマーを構成する2官能イソ（チオ）シアネート化合物中に存在する、反応前のイソ（チオ）シアネート基の含有量を全イソ（チオ）シアネート含有量（ $(a1)$ ；質量モル濃度（ mol/kg ））とすると、ウレタン結合含有量（ (U) ；質量モル濃度（ mol/kg ））は、（A1）成分の全イソ（チオ）シアネート基の含有量（ $(a1)$ ；質量モル濃度（ mol/kg ））からイソ（チオ）シアネート含有量（ (l) ；質量モル濃度（ mol/kg ））を引いた値（ $(U) = (a1) - (l)$ ）が（A12）ウレタンプレポリマー中に存在するウレタン結合含有量（ (U) ）となる。

[0068] また、（A12）ウレタンプレポリマーの製造において、必要に応じて加熱やウレタン化触媒を添加することも可能である。ウレタン化触媒は、任意の適切なものを使用でき、具体例は、後述しているウレタン化触媒を用いればよい。

[0069] 本発明で用いられる（A1）成分で最も好ましい例を挙げると、形成されるマイクロバルーンの強度や、反応性の制御の観点から、イソホロンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、（ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5(2,6)-ジイル）ビスメチレンジイソシアネートの脂環族イソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（*o*-、*m*-、*p*-）の芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートやトリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート類を主原料としたビュレット構造、ウレトジオン構造、イソシアヌレート構造の多官能イソシアネート、3官能以上のポリオールとのアダクト体として多官能イソシアネート、または、（A12）ウレタンプレポリマーが挙げられる。

[0070] <（A2）水酸基、およびチオール基からなる群から選択される基を少なくとも1分子中に2個以上有しているポリ（チ）オール化合物>

本発明に使用される(A2)ポリ(チ)オール化合物は、水酸基、およびチオール基からなる群から選択される基を少なくとも1分子中に2個以上有している化合物であれば制限なく使用できる。もちろん、水酸基とチオール基の二つの基を有している化合物も選択される。これらは前記(A12)ウレタンプレポリマー作製に用いられる(A21)2官能ポリ(チ)オール化合物も含まれる。(A2)成分はウレタン(ウレア)樹脂からなるマイクロバルーンにおいて好適に使用される。本発明のマイクロバルーンにおいて特に好適に使用される(A2)成分は、水溶性ポリ(チ)オール化合物である。

[0071] 本発明において水溶性ポリ(チ)オール化合物は、少なくとも部分的に水中で溶解性があり、疎水性相よりも親水性相で高い親和性を有している化合物であり、一般には、室温で、水のような親水性溶媒中での溶解性が、少なくとも1g/lの溶解性を有するものを選択することができ、好ましくは、親水性溶媒中で20g/l以上の溶解性を有する水溶性化合物が挙げられる。

[0072] これら水溶性ポリ(チ)オール化合物を例示すると、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、1,6-ヘキサジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メルカプトエタノール等の2官能ポリ(チ)オール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール等の3官能ポリ(チ)オール、ペンタエリトロール、エリスリトール、ジグリセロール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン等の4官能ポリオール、アラビトール等の5官能ポリオール、ズルシトール、ソルビトール、マンニトール、ジペンタエリスリトール、または

トリグリセロール等の6官能ポリオール、ボレミトール等の7官能ポリオール、イソマルト、マルチトール、イソマルチトール、またはラクチトール等の9官能ポリオール、セルロース系化合物（たとえば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびそれらのケン化物など）、デンプン、デキストリン、環状デキストリン、キチン、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン等の水溶性高分子が挙げられる。

[0073] < (A3) 少なくとも2個のアミノ基を有する多官能アミン化合物 >

本発明に使用される (A3) 多官能アミン化合物は、アミノ基を1分子中に2個以上有しているモノマーであれば制限なく使用できる。これらは前記 (A12) ウレタンプレポリマー作製に用いられる (A31) 2官能アミン化合物も含まれる。(A3) 成分はウレタン (ウレア) 樹脂、またはアミド樹脂からなるマイクロバルーンにおいて好適に使用される。本発明のマイクロバルーンにおいて特に好適に使用される (A3) 成分は、水溶性ポリアミン化合物である。

[0074] これら水溶性ポリアミン化合物の好ましい溶解性については、前記水溶性ポリオール化合物と同様である。これら水溶性ポリアミン化合物は、分子内にアミノ基を2個以上有する多官能アミンであり、具体的には、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、ジプロピレントリアミン、ビスヘキサメチレントリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、トリス(3-アミノプロピル)アミン、3,3',3''-ニトリロトリス(プロピオンアミド)、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソホロンジアミン、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、ヒドラジン、ポリエチレンイミン類、ポリオキシアルキレンアミン類、が挙げられる。

[0075] < (A4) 少なくとも水酸基とアミノ基を両方有する化合物 >

本発明で用いられる少なくとも水酸基とアミン基を両方有する化合物としては、分子内に少なくとも水酸基とアミノ基がそれぞれ1個以上有するものであれば制限なく使用できる。(A4)成分はウレタン(ウレア)樹脂からなるマイクロバルーンにおいて好適に使用される。特に好適に使用される(A4)成分は、水溶性の分子内に水酸基とアミノ基を両方有する化合物である。

[0076] 水溶性の分子内に水酸基とアミノ基を両方有する化合物の好ましい溶解性については、前記水溶性ポリオール化合物と同様である。これら水溶性の分子内に水酸基とアミノ基を両方有する化合物は、具体的には、ヒドロキシルアミン、モノエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)プロピレンジアミン、N-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、キトサンなどを挙げるができる。

[0077] 本発明において、(A2)~(A4)成分のなかで、表層にイソ(チオ)シアネート基との反応性を有する重合性官能基を導入しやすくするためには、(A2)~(A4)成分から選択される一つの化合物中の水酸基、チオール基、アミノ基の合計が3官能以上の化合物が好ましい。3官能以上の化合物を用いれば、一部の重合性官能基が表層に残存しやすくなる。

[0078] 好ましい、3官能以上の化合物は、具体的には、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、エリスリトリール、ジグリセロール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、アラビトール、ソルビトール、マンニトール、ジペンタエリスリトリール、またはトリグリセロール、ボレミトール、イソマルト、マルチトール、イソマルチトール、ラクチトール、セルロース系化合物、デンプン、デキストリン、環状デキストリン、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、トリス(2-アミ

ノエチル) アミン、トリス (3-アミノプロピル) アミン、3, 3', 3'-ニトリロトリス (プロピオンアミド)、ポリエチレンイミン類、2-アミノ-2-ヒドロキシメチルプロパン-1, 3-ジオール、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシプロピル) プロピレンジアミン等が挙げられる。

[0079] < (A5) メラミンホルムアルデヒドプレポリマー化合物 >

(A5) メラミンホルムアルデヒドプレポリマー化合物は、メラミンとホルムアルデヒドのメラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物であり、常法に従って製造することができる。メラミンとホルムアルデヒドのメラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物としては、例えばメチロールメラミンなどが挙げられる。また、メラミンホルムアルデヒドプレポリマー化合物としては、市販されているものも適宜使用できる。たとえば、ベッカミンAPM、ベッカミンM-3、ベッカミンM-3 (60)、ベッカミンMA-S、ベッカミンJ-101、ベッカミンJ-101LF (DIC株式会社製)、ニカレジンス-176、ニカレジンス-260 (日本カーバイト株式会社製)、ミルベンレジンスM-800 (昭和高分子株式会社製) 等が挙げられる。

(A5) 成分は、メラミン樹脂からなるマイクロバルーンにおいて好適に使用される。

[0080] < (A6) 尿素ホルムアルデヒドプレポリマー化合物 >

(A6) 尿素ホルムアルデヒドプレポリマー化合物は尿素とホルムアルデヒドの尿素-ホルムアルデヒド初期縮合物であり、常法に従って製造することができる。尿素とホルムアルデヒドの尿素-ホルムアルデヒド初期縮合物としては、例えばメチロール尿素などが挙げられる。また、尿素ホルムアルデヒドプレポリマー化合物としては、市販されているものも適宜使用できる。たとえば、8HSP (昭和高分子株式会社製) 等が挙げられる。

(A6) 成分は、尿素樹脂からなるマイクロバルーンにおいて好適に使用される。

[0081] < (A 7) 少なくとも2個のカルボキシル基を有する多官能カルボン酸化合物成分 >

(A 7) 多官能カルボン酸化合物としては、ジカルボン酸化合物、ジカルボン酸ジハロゲン化物が挙げられる。

[0082] 前記ジカルボン酸化合物としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸などのアルケニレンジカルボン酸、デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

[0083] また、前記ジカルボン酸ジハロゲン化物としては、脂肪族ジカルボン酸ジハロゲン化物、脂環族ジカルボン酸ジハロゲン化物、および芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物が挙げられる。

[0084] 前記脂肪族ジカルボン酸ジハロゲン化物としては、たとえば、シュウ酸ジクロライド、マロン酸ジクロライド、コハク酸ジクロライド、フマル酸ジクロライド、グルタル酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、ムコン酸ジクロライド、セバシン酸ジクロライド、ノナン酸ジクロライド、ウンデカン酸ジクロライド、シュウ酸ジブロマイド、マロン酸ジブロマイド、コハク酸ジブロマイド、フマル酸ジブロマイド等が挙げられる。

[0085] 前記脂環族ジカルボン酸ジハロゲン化物としては、たとえば1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ジクロライド、1, 3-シクロブタンジカルボン酸ジクロライド、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸ジクロライド、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸ジクロライド、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ジブロマイド、1, 3-シクロブタンジカルボン酸ジブロマイド等が挙げられる。

[0086] 前記芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物としては、たとえば、フタル酸ジ

クロライド、イソフタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド、1, 4-ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、1, 5-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸ジクロライド、1, 4-アントラセンジカルボン酸ジクロライド、1, 4-アントラキノンジカルボン酸ジクロライド、2, 5-ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、1, 5-ビフェニレンジカルボン酸ジクロライド、4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロライド、4, 4'-メチレンニ安息香酸ジクロライド、4, 4'-イソプロピリデンニ安息香酸ジクロライド、4, 4'-ビベンジルジカルボン酸ジクロライド、4, 4'-スチルベンジカルボン酸ジクロライド、4, 4'-トランジカルボン酸ジクロライド、4, 4'-カルボニルニ安息香酸ジクロライド、4, 4'-オキシニ安息香酸ジクロライド、4, 4'-スルホニルニ安息香酸ジクロライド、4, 4'-ジチオニ安息香酸ジクロライド、p-フェニレンニ酢酸ジクロライド、3, 3'-p-フェニレンジプロピオン酸ジクロライド、フタル酸ジブロマイド、イソフタル酸ジブロマイド、テレフタル酸ジブロマイド等が挙げられる。

[0087] 本発明において(A7)成分で好ましい例を挙げると、重合速度の観点から、ジカルボン酸ジハロゲン化物が挙げられる。

[0088] <マイクロバルーンの製造方法>

本発明のマイクロバルーンの製造方法は、公知の方法が制限なく使用することができ、たとえば、界面重合、コアセルベーション法、*In-situ*重合等の水相と油相によるエマルジョンを利用した既知の手法を用いてマイクロバルーンを作製すればよい。また、必要に応じて、内部の液体を取り除くことで中空マイクロバルーンを製造することもできる。

[0089] 本発明のマイクロバルーンは、ウレタン(ウレア)樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂及びアミド樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂からなることが好ましい。これらの樹脂からなるマイクロバルーンとすることにより、優れた特性のみならず、CMP用研磨パッドにした際に優れた研磨特性を発現できる。

[0090] 本発明のマイクロバルーンは、具体的には、たとえば、以下の方法で製造できるが、以下の方法に限定されない。

[0091] <マイクロバルーンがウレタン（ウレア）樹脂、またはアミド樹脂からなる場合>

本発明のマイクロバルーンがウレタン（ウレア）樹脂、またはアミド樹脂からなる場合、界面重合により作製できる。界面重合の場合、水中油（O/W）エマルション（以下、O/Wエマルションともいう。）または、油中水（W/O）エマルション（以下、W/Oエマルションともいう。）を作製した後に、界面で重合することでマイクロバルーンを作製することができる。本発明においては、O/Wエマルション、または、W/Oエマルションのどちらも選択可能であるが、O/Wエマルションによる界面重合が効率よくイソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基をマイクロバルーンの表層に有するマイクロバルーンを作製可能であるから好ましい。下記に、O/Wエマルションでの界面重合法を例示する。なお、以下の例示は、基本ウレタン（ウレア）樹脂の例示であり、アミド樹脂については「アミド樹脂からなる場合」と注釈した。

[0092] O/Wエマルションでの重合方法を細分化すると、第1工程：（a）少なくとも（A1）成分（アミド樹脂からなる場合は（A7）成分）と有機溶媒とを含む油相（以下、（a）成分ともいう）を調製する工程、第2工程：（b）乳化剤を含む水相（以下、（b）成分ともいう）を調製する工程、第3工程：前記（a）成分と前記（b）成分とを混合・攪拌して、前記水相が連続相、前記油相が分散相としてなるO/Wエマルションを調製する工程、第4工程：前記O/Wエマルション中に、（A2）～（A4）成分（アミド樹脂からなる場合は（A3）～（A4）成分（ここにおいて、「アミド樹脂からなる場合」の（A4）成分は、少なくともアミノ基を2つ以上有する（A4）成分に限る。以下、同様である。））から選ばれる親水性の化合物を加えて、前記O/Wエマルションの界面上で重合を進行させ、樹脂膜を形成させてマイクロバルーンとし、マイクロバルーンが分散したマイクロバルーン

分散液を得る工程、第5工程：前記マイクロバルーン分散液からマイクロバルーンを分離する工程に分別される。さらに本発明では、第6工程：前記マイクロバルーンの内部から、有機溶媒溶液を取り除く工程を含んでいてもよい。

[0093] 第1工程：

第1工程は、O/Wエマルジョンにおいて分散相となる(a)少なくとも(A1)成分(アミド樹脂からなる場合は(A7)成分)と有機溶媒とを含む油相を調製する工程である。

[0094] この工程は、後述する有機溶媒中に、(A1)成分(アミド樹脂からなる場合は(A7)成分)を溶解させて油相とする工程であり、公知の方法で溶解させて均一な溶液とすればよい。

[0095] 本発明のマイクロバルーンがウレタン(ウレア)樹脂からなる場合、好ましい(A1)成分の使用量は、有機溶媒100質量部に対して0.1~50質量部、好ましくは0.5~20質量部、さらに好ましくは1~10質量部である。さらに、(A1)成分が含有しているイソシアネート基のモル数(n_1)に対し、(A2)~(A4)成分の合計の水酸基、チオール基およびアミノ基のモル数が(n_2)の場合、 $0.3 \leq (n_1) / (n_2) \leq 2.0$ の範囲であることが好ましく、 $0.3 \leq (n_1) / (n_2) \leq 1.0$ の範囲にあることがさらに好ましく、 $0.3 \leq (n_1) / (n_2) \leq 0.8$ の範囲がもとも好ましい。

[0096] 本発明のマイクロバルーンがアミド樹脂からなる場合、好ましい(A7)成分の使用量は、有機溶媒100質量部に対して0.1~50質量部、好ましくは0.5~20質量部、さらに好ましくは1~10質量部である。さらに、(A7)成分が含有しているカルボン酸基のモル数(n_3)に対し、(A3)~(A4)成分の合計のアミノ基、及び水酸基のモル数が(n_4)の場合、 $0.3 \leq (n_3) / (n_4) \leq 2.0$ の範囲であることが好ましく、 $0.3 \leq (n_3) / (n_4) \leq 1.0$ の範囲にあることがさらに好ましく、 $0.3 \leq (n_3) / (n_4) \leq 0.8$ の範囲にあることがさらに好ましい。

[0097] また、(a)成分には、界面重合の反応を促進させる目的のため、後述する触媒を添加してもよい。

[0098] 第2工程：

第2工程は、O/Wエマルションにおいて連続相となる、(b)乳化剤と水とを含む水相を調製する工程である。

[0099] この工程は、水中に、後述する乳化剤を溶解させて水相とする工程であり、公知の方法で溶解させて均一な溶液とすればよい。

[0100] 本発明において乳化剤の使用量は、水100質量部に対して0.01~20質量部、好ましくは0.1~10質量部である。この範囲であれば、O/Wエマルション中の分散相の液滴の凝集が回避され、平均粒径が揃ったマイクロバルーンが得られ易い。

[0101] また、(b)成分には、界面重合の反応を促進させる目的のため、後述する触媒を添加してもよい。

[0102] 第3工程：

第3工程は、第1工程で得られた(a)成分と第2工程で得られた(b)成分とを混合・攪拌して、(a)成分が分散相、(b)成分が連続相となるO/Wエマルションを調製する工程である。

[0103] 本発明において、(a)成分と(b)成分とを混合、攪拌してO/Wエマルションとする方法は、製造したいマイクロバルーンの粒径を勘案して、適宜公知の方法により混合・攪拌させることにより調製することができる。

[0104] その中でも、(a)成分と(b)成分とを混合させた後、攪拌として高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波式等の公知の分散機を用いて分散する方法によって、O/Wエマルション化する方法が好適に採用され、これらのなかでも高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は、好ましくは500~20,000rpm、さらに好ましくは1,000~10,000rpmである。分散時間は、好ましくは0.1~60分であり、好ましくは、0.5~30分である。分散温度は、好ましくは10~40℃である。

[0105] また、本発明において (a) 成分と (b) 成分の重量比は、(b) 成分を 100 質量部とした際に、(a) 成分が 1～100 質量部であることが好ましく、さらに好ましくは、2～90 質量部であり、もっとも好ましくは、5～50 質量部であることが好ましい。この範囲であれば、良好なエマルションが得られる。

[0106] 第 4 工程：

第 4 工程は、前記 O/W エマルション中に (A2)～(A4) 成分 (アミド樹脂からなる場合は (A3)～(A4) 成分) から選択される少なくとも 1 種類の化合物を加えて、O/W エマルションの界面上で重合させて樹脂膜を形成させ、マイクロバルーンとすることにより、該マイクロバルーンが分散したマイクロバルーン分散液を得る工程である。

[0107] また、(A2)～(A4) 成分 (アミド樹脂からなる場合は (A3)～(A4) 成分) を O/W エマルション中に加える場合は、そのまま加えてもよく、予め水に溶解させて使用してもよい。

[0108] 予め水に溶解させる場合、(A2)～(A4) 成分 (アミド樹脂からなる場合は (A3)～(A4) 成分) の合計量を 100 質量部とした際、水が 50～10,000 質量部の範囲で用いるのが好適である。

[0109] 反応温度は、O/W エマルションが壊れない温度であれば特に制限なく、好ましくは、5～70℃の範囲で反応を実施するのが好ましい。反応時間も W/O エマルションが形成できれば特に制限なく、通常は 0.5～24 時間の範囲から選択される。

[0110] 第 5 工程

第 5 工程は、前記のマイクロバルーン分散液からマイクロバルーンを分離する工程である。マイクロバルーン分散液からマイクロバルーンを分離する分離方法は、特に制限なく一般的な分離手法から選択すればよく、具体的には、濾別や遠心分離等が用いられる。

[0111] 第 6 工程

第 6 工程は、第 5 工程で得られた前記のマイクロバルーンから、内部の油

相を取り除き、中空マイクロバルーンにする工程である。マイクロバルーンから油相を取り除く方法は、特に制限なく一般的な分離手法から選択すればよく、具体的には、循風乾燥機、スプレードライヤー、流動層式乾燥機、真空乾燥機等が用いられる。乾燥する場合の温度としては、好ましくは40～250℃、さらに好ましくは50～200℃である。

[0112] <マイクロバルーンがメラミン樹脂、または尿素樹脂からなる場合>

本発明のマイクロバルーンがメラミン樹脂または尿素樹脂からなる場合も、O/Wエマルジョンを形成後、界面重合や*In-situ*重合により作製できる。下記に具体例を示すが、本発明の製造方法はこれに限定されない。

[0113] マイクロバルーンがメラミン樹脂、または尿素樹脂からなる場合のO/Wエマルジョンでの重合方法を細分化すると、第1工程：(c)有機溶媒を含む油相（以下、(c)成分ともいう）を調製する工程、第2工程：(d)乳化剤を含む水相（以下、(d)成分ともいう）を調製する工程、第3工程：前記(c)成分と前記(d)成分とを混合・攪拌して、前記水相が連続相、前記油相が分散相としてなるO/Wエマルジョンを調製する工程、第4工程：前記O/Wエマルジョン中に、(A5)成分、または(A6)成分を添加し、前記O/Wエマルジョンの界面上で重合を進行させて、樹脂相を形成させ、マイクロバルーンが分散したマイクロバルーン分散液を得る工程、第5工程：前記マイクロバルーン分散液からマイクロバルーンを分離する工程に分別される。本発明では、第6工程：前記マイクロバルーンの内部から、有機溶媒溶液を取り除く工程を含んでもよい。

[0114] 第1工程：

第1工程は、O/Wエマルジョンにおいて分散相となる、(c)有機溶媒を含む油相を調製する工程である。

[0115] この工程では、有機溶媒を調製すればよい。

第2工程：

第2工程は、O/Wエマルジョンにおいて連続相となる、(d)乳化剤と水とを含む水相であり、且つpHを調製する工程である。

[0116] この工程は、水中に、後述する乳化剤を溶解させ、pHを調製する工程が含まれる。pHの調製等は公知の方法を用いて調合すればよい。

[0117] 本発明において乳化剤の使用量は、水100質量部に対して0.01~20質量部、好ましくは0.1~10質量部である。この範囲であれば、O/Wエマルション中の分散相の液滴の凝集が回避され、平均粒径が揃ったマイクロバルーンが得られ易い。

[0118] また、好ましいpHとしては、pHを7未満、さらに好ましくは、pHは3.5~6.5、最も好ましいのはpHが4.0~5.5に調製されることが好ましい。このpH域とすることにより、後述する(A5)成分、または(A6)成分の重合を進行させることが可能となる。

第3工程：

第3工程は、第1工程で得られた(c)成分と第2工程で得られた(d)成分とを混合・攪拌して、(c)成分が分散相、(d)成分が連続相となるO/Wエマルションを調製する工程である。

[0119] 本発明において、(c)成分と(d)成分とを混合、攪拌してO/Wエマルションとする方法は、製造したいマイクロバルーンの粒径を勘案して、適宜公知の方法により混合・攪拌させることにより調製することができる。さらに、O/Wエマルションを調製する工程において、温度やpHを調製することもできる。

[0120] その中でも、(c)成分と(d)成分とを混合させた後、攪拌として高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波式等の公知の分散機を用いて分散する方法によって、O/Wエマルション化する方法が好適に採用され、これらのなかでも高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は、好ましくは500~20,000rpm、さらに好ましくは1,000~10,000rpmである。分散時間は、好ましくは0.1~60分であり、好ましくは、0.5~30分である。分散温度は、好ましくは20~90℃が好ましい。

[0121] また、本発明において(c)成分と(d)成分の重量比は、(d)成分を

100質量部とした際に、(c)成分が1~100質量部であることが好ましく、さらに好ましくは、2~90質量部であり、もっとも好ましくは、5~50質量部であることが好ましい。この範囲であれば、良好なエマルションが得られる。

[0122] 第4工程：

第4工程は、前記O/Wエマルション中に(A5)成分、または(A6)成分を加えて、O/Wエマルションの界面上で重合を進行させて、樹脂膜を形成させ、マイクロバルーンとすることにより、形成したマイクロバルーンが分散したマイクロバルーン分散液を得る工程である。

[0123] 用いる(A5)成分、または(A6)成分の使用量は、特に制限されないが、良好にマイクロバルーンを形成させるためには、第1工程で用いた有機溶媒100質量部あたり、0.5~50質量部であることが好ましく、1~20質量部であることがより好ましい。

[0124] また、(A5)成分、または(A6)成分をO/Wエマルション中に加える場合は、そのまま加えてもよく、水に溶解させて使用してもよい。

[0125] 水に溶解させる場合、(A5)成分、または(A6)成分の合計量を100質量部とした際、水が50~10,000質量部の範囲で用いるのが好適である。

[0126] 連続相である水相のpHは第2工程で調製してもよく、第4工程の、(A5)成分、または(A6)成分を加えた後に、調製してもよい。連続相である水相のpHは、少なくとも7未満であることが好ましい。好ましい反応温度は、40~90℃の範囲で反応を実施するのが好ましい。反応時間は1~48時間の範囲で実施されるのが好ましい。

第5工程、第6工程

第5工程、第6工程は前記マイクロバルーンがウレタン(ウレア)樹脂(またはポリアミド樹脂)からなる場合と同様の工程である。

[0127] 以下に本発明で用いられる各成分について説明する。

[0128] <乳化剤>

本発明において、(b)成分または(d)成分に用いられる乳化剤には、分散剤、界面活性剤、またはこれらの組み合わせが含まれる。

[0129] 分散剤としては、たとえば、ポリビニルアルコールおよびその変性物（たとえば、アニオン変性ポリビニルアルコール）、セルロース系化合物（たとえば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびそれらのケン化物など）、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸の部分中和物、アクリル酸ナトリウム-アクリル酸エステル共重合体、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、デキストリン、キチン、キトサン、澱粉誘導体、アラビアゴムおよびアルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0130] これらの分散剤は、本発明で用いる重合性組成物と反応しない、または極めて反応し難いことが好ましく、たとえばゼラチンなどの分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め反応性を失わせる処理をしておくことが好ましい。

[0131] 界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などが挙げられる。界面活性剤は2種以上の界面活性剤を併用したものであってもよい。

[0132] アニオン界面活性剤としては、カルボン酸またはその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩およびリン酸エステル塩が挙げられる。

[0133] カルボン酸またはその塩としては、炭素数8~22の飽和または不飽和脂肪酸またはその塩が挙げられ、具体的にはカプリン酸、ラウリン酸、ミリス

チン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸およびヤシ油、パーム核油、米ぬか油、牛脂などをケン化して得られる高級脂肪酸の混合物があげられる。塩としてはそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミンなどの塩があげられる。

[0134] 硫酸エステル塩としては、高級アルコール硫酸エステル塩（炭素数8～18の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩）、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩（炭素数8～18の脂肪族アルコールのエチレンオキサイド付加物の硫酸エステル塩）、硫酸化油（不飽和油脂または不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和したもの）、硫酸化脂肪酸エステル（不飽和脂肪酸の低級アルコールエステルを硫酸化して中和したもの）および、硫酸化オレフィン（炭素数12～18のオレフィンを硫酸化して中和したもの）が挙げられる。塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩が挙げられる。

[0135] 高級アルコール硫酸エステル塩の具体例としては、オクチルアルコール硫酸エステル塩、デシルアルコール硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、ステアリルアルコール硫酸エステル塩、オキシソ法で合成されたアルコール（オキシソコール900、トリデカノール：協和発酵製）の硫酸エステル塩が挙げられる。

[0136] 高級アルキルエーテル硫酸エステル塩の具体例としては、ラウリルアルコールエチレンオキサイド2モル付加物硫酸エステル塩、オクチルアルコールエチレンオキサイド3モル付加物硫酸エステル塩が挙げられる。

[0137] 硫酸化油の具体例としては、ヒマシ油、落花生油、オリーブ油、なたね油、牛脂、羊脂などの硫酸化物のナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミン塩が挙げられる。

[0138] 硫酸化脂肪酸エステルの具体例としては、オレイン酸ブチル、リシノレイン酸ブチルなどの硫酸化物のナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミン塩が挙げられる。

- [0139] カルボキシメチル化物の塩としては、炭素数 8 ~ 16 の脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩および炭素数 8 ~ 16 の脂肪族アルコールのエチレンオキサイド付加物のカルボキシメチル化物の塩が挙げられる。
- [0140] 脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩の具体例としては、オクチルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、デシルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールカルボキシメチル化ナトリウム塩などが挙げられる。
- [0141] 脂肪族アルコールのエチレンオキサイド付加物のカルボキシメチル化物の塩の具体例としては、オクチルアルコールエチレンオキサイド 3 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールエチレンオキサイド 4 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールエチレンオキサイド 5 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩などが挙げられる。
- [0142] スルホン酸塩としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジエステル型、 α -オレフィンスルホン酸塩、イゲポン T 型、その他芳香環含有化合物のスルホン酸塩が挙げられる。
- [0143] アルキルベンゼンスルホン酸塩の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩などが挙げられる。
- [0144] アルキルナフタレンスルホン酸塩の具体例としては、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩などが挙げられる。
- [0145] スルホコハク酸ジエステル型の具体例としては、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩などが挙げられる。
- [0146] 芳香環含有化合物のスルホン酸塩としては、アルキル化ジフェニルエーテルのモノまたはジスルホン酸塩、スチレン化フェノールスルホン酸塩などが挙げられる。
- [0147] リン酸エステル塩としては、高級アルコールリン酸エステル塩、および高級アルコールエチレンオキサイド付加物リン酸エステル塩が挙げられる。
- [0148] 高級アルコールリン酸エステル塩の具体例としては、ラウリルアルコール

リン酸モノエステルジナトリウム塩、ラウリルアルコールリン酸ジエステルナトリウム塩などが挙げられる。

[0149] 高級アルコールエチレンオキサイド付加物リン酸エステル塩の具体例としては、オレイルアルコールエチレンオキサイド5モル付加物リン酸モノエステルジナトリウム塩が挙げられる。

[0150] カチオン界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩型、アミン塩型などが挙げられる。

[0151] 第4級アンモニウム塩型としては、3級アミン類と4級化剤（メチルクロライド、メチルブロマイド、エチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸などのアルキル化剤、エチレンオキサイドなど）との反応で得られ、たとえば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）、セチルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド、ステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェートなどが挙げられる。

[0152] アミン塩型としては、1～3級アミン類を無機酸（塩酸、硝酸、硫酸、ヨウ化水素酸など）または有機酸（酢酸、ギ酸、蔞酸、乳酸、グルコン酸、アジピン酸、アルキル燐酸など）で中和することにより得られる。たとえば、第1級アミン塩型のものとしては、脂肪族高級アミン（ラウリルアミン、ステアリルアミン、セチルアミン、硬化牛脂アミン、ロジンアミンなどの高級アミン）の無機酸塩または有機酸塩、低級アミン類の高級脂肪酸（ステアリン酸、オレイン酸など）塩などが挙げられる。

[0153] 第2級アミン塩型のものとしては、たとえば、脂肪族アミンのエチレンオキサイド付加物などの無機酸塩または有機酸塩が挙げられる。

[0154] また、第3級アミン塩型のものとしては、たとえば、脂肪族アミン（トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチル

エチレンジアミンなど)、脂肪族アミンのエチレンオキサイド付加物、脂環式アミン(N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセンなど)、含窒素ヘテロ環芳香族アミン(4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾール、4,4'-ジピリジルなど)の無機酸塩または有機酸塩、トリエタノールアミンモノステアレート、ステアラミドエチルジエチルメチルエタノールアミンなどの3級アミン類の無機酸塩または有機酸塩などが挙げられる。

[0155] 両性界面活性剤としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤、リン酸エステル塩型両性界面活性剤などが挙げられ、カルボン酸塩型両性界面活性剤は、さらにアミノ酸型両性界面活性剤とベタイン型両性界面活性剤が挙げられる。

[0156] カルボン酸塩型両性界面活性剤は、アミノ酸型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤、イミダゾリン型両性界面活性剤などが挙げられ、これらのうち、アミノ酸型両性界面活性剤は、分子内にアミノ基とカルボキシル基を持っている両性界面活性剤で、具体的には、たとえば、アルキルアミノプロピオン酸型両性界面活性剤(ステアリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウムなど)、アルキルアミノ酢酸型両性界面活性剤(ラウリルアミノ酢酸ナトリウムなど)などが挙げられる。

[0157] ベタイン型両性界面活性剤は、分子内に第4級アンモニウム塩型のカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持っている両性界面活性剤で、たとえば、アルキルジメチルベタイン(ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインなど)、アミドベタイン(ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルベタインなど)、アルキルジヒドロキシアルキルベタイン(ラウリルジヒドロキシエチルベタインなど)などが挙げられる。

[0158] さらに、イミダゾリン型両性界面活性剤としては、たとえば、2-ウンデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどが挙げられる。

- [0159] その他の両性界面活性剤としては、たとえば、ナトリウムラウロイルグリシン、ナトリウムラウリルジアミノエチルグリシン、ラウリルジアミノエチルグリシン塩酸塩、ジオクチルジアミノエチルグリシン塩酸塩などのグリシン型両性界面活性剤、ペンタデシルスルフォタウリンなどのスルフォベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。
- [0160] 非イオン界面活性剤としては、アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤および多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。
- [0161] アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤は、高級アルコール、高級脂肪酸またはアルキルアミン等に直接アルキレンオキシドを付加させるか、グリコール類にアルキレンオキシドを付加させて得られるポリアルキレングリコール類に高級脂肪酸などを反応させるか、あるいは多価アルコールに高級脂肪酸を反応して得られたエステル化物にアルキレンオキシドを付加させるか、高級脂肪酸アミドにアルキレンオキシドを付加させることにより得られる。
- [0162] アルキレンオキシドとしては、たとえばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドおよびブチレンオキサイドが挙げられる。
- [0163] アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤の具体例としては、オキシアルキレンアルキルエーテル（たとえば、オクチルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド付加物、オレイルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック付加物など）、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル（たとえば、ステアリル酸エチレンオキサイド付加物、ラウリル酸エチレンオキサイド付加物など）、ポリオキシアルキレン多価アルコール高級脂肪酸エステル（たとえば、ポリエチレングリコールのラウリン酸ジエステル、ポリエチレングリコールのオレイン酸ジエステル、ポリエチレングリコールのステアリン酸ジエステルなど）、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル（たとえば、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物、ノニルフェノール

エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック付加物、オクチルフェノールエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ジニルフェノールエチレンオキサイド付加物、スチレン化フェノールエチレンオキサイド付加物など）、ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテル（たとえば、ラウリルアミンエチレンオキサイド付加物、ステアリルアミンエチレンオキサイド付加物など）、ポリオキシアルキレンアルキルアルコールアミド（たとえば、ヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキサイド付加物、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドのエチレンオキサイド付加物、ジヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキサイド付加物など）が挙げられる。

[0164] 多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、多価アルコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物、多価アルコールアルキルエーテル、多価アルコールアルキルエーテルアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。

[0165] 多価アルコール脂肪酸エステルの具体例としては、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノオレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジオレート、ショ糖モノステアレートなどが挙げられる。

[0166] 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、エチレングリコールモノオレートエチレンオキサイド付加物、エチレングリコールモノステアレートエチレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンモノステアレートエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物、ソルビタンモノラウレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンモノステアレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンジステアレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンジラウレートエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物などが挙げられる。

[0167] 多価アルコールアルキルエーテルの具体例としては、ペンタエリスリトール

ルモノブチルエーテル、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル、ソルビタンモノメチルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド、ラウリルグリコシドなどが挙げられる。

[0168] 多価アルコールアルキルエーテルアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、ソルビタンモノステアリルエーテルエチレンオキサイド付加物、メチルグリコシドエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物、ラウリルグリコシドエチレンオキサイド付加物、ステアリルグリコシドエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物などが挙げられる。

[0169] これらの中でも、本発明で用いられる乳化剤は、分散剤や非イオン界面活性剤から選ばれることが好ましく、さらに好ましい乳化剤の具体例を挙げると、本発明のマイクロバルーンがウレタン（ウレア）樹脂からなる場合、ポリビニルアルコール、またはアニオン変性ポリビニルアルコールが好ましく、該マイクロバルーンがアミド樹脂からなる場合、アクリル酸ナトリウムーアクリル酸エステル共重合体が好ましい。これらを選択することで、安定なエマルションとすることができる。

[0170] また、該マイクロバルーンがメラミン樹脂、尿素樹脂からなる場合、乳化剤としては、スチレンー無水マレイン酸共重合体、エチレンー無水マレイン酸共重合、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体であることが好ましい。これらに水酸化ナトリウム等のアルカリ性化合物で中和することで、高密度のアニオン性ポリマーとなり、（A5）成分や（A6）成分の重合反応が進行させることができる。

[0171] <有機溶媒>

本発明において、（a）成分または（c）成分に用いられる有機溶媒は、（A1）成分、（A7）成分、または親油性の（A）成分が溶解するものであれば特に制限されない。また、本発明において親油性とは、水への溶解度が1 g / 1 L以下のものである。前記有機溶媒としては、たとえば、炭化水素系、ハロゲン化系、ケトン系溶媒等が挙げられる。

[0172] 中でも、マイクロバルーンの内部から前記有機溶媒を除去し、中空マイク

ロバルーンとする場合には、沸点が200℃以下のものが好ましく、より好ましくは沸点が150℃以下のものである。これらを例示すると、以下のものが挙げられる。

[0173] (炭化水素系)

n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ヘキサデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素が挙げられる。

[0174] (ハロゲン化系)

クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン、モノまたはジクロルベンゼン等が挙げられる。

[0175] (ケトン系)

メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

[0176] これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、また、二種以上の混合溶媒としてもよい。

[0177] 本発明で用いられる有機溶媒は、中でも、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等がさらに好ましい。

[0178] <添加剤>

本発明において、エマルションをより安定化させる目的で、本発明の効果を損なわない範囲で、水相に添加剤を加えてもよい。このような添加剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の水溶性の塩が挙げられる。これらの添加剤は、単独で、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0179] <触媒>

(ウレタン化触媒)

本発明において、(A12)成分であるウレタンプレポリマーを合成する場合や、マイクロバルーンがウレタン(ウレア)樹脂からなる場合に用いられるウレタン化触媒は、任意の適切なものが何ら制限なく使用できる。具体

的に例示すると、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、N，N-ジメチルオクチルアミン、N，N，N'，N'-テトラメチル-1，6-ジアミノヘキサン、4，4'-トリメチレンビス（1-メチルピペリジン）、1，8-ジアザビシクロ-（5，4，0）-7-ウンデセン、ジメチルスズジクロライド、ジメチルスズビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジブチルスズジクロライド、ジブチルチンジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズマレエートポリマー、ジブチルスズジリシノレート、ジブチルスズビス（ドデシルメルカプチド）、ジブチルスズビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジオクチルスズジクロライド、ジオクチルスズマレエート、ジオクチルスズマレエートポリマー、ジオクチルスズビス（ブチルマレエート）、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジリシノレート、ジオクチルスズジオレエート、ジオクチルスズジ（6-ヒドロキシ）カプロエート、ジオクチルスズビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジドデシルスズジリシノレート、各種金属塩、たとえば、オレイン酸銅、アセチルアセトン酸銅、アセチルアセトン酸鉄、ナフテン酸鉄、乳酸鉄、クエン酸鉄、グルコン酸鉄、オクタン酸カリウム、チタン酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。

[0180] （アミド化触媒）

マイクロバルーンがアミド樹脂からなる場合に用いられるアミド化触媒は、任意の適切なものが何ら制限なく使用できる。具体的に例示すると、ホウ素やリン酸二水素ナトリウム等が挙げられる。

[0181] <前記マイクロバルーンを含んでなるポリウレタン（ウレア）樹脂>

本発明のマイクロバルーンは、特にポリウレタン（ウレア）樹脂に含有させることにより、優れた耐久性を発現させることができる。なお、本明細書においてポリウレタン（ウレア）樹脂とは、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、およびポリウレタンウレア樹脂を総称したものである。

[0182] 本発明のマイクロバルーンを含むポリウレタン（ウレア）樹脂の製造方法は、特に制限なく公知の方法を採用すればよく、たとえば、ポリウレタン（

ウレア)樹脂を形成するためのモノマーと、マイクロバルーンとを含む重合性組成物を重合する方法が挙げられる。より具体的には、イソ(チオ)シアネート基を少なくとも2つ有する化合物、イソ(チオ)シアネート基と重合可能な活性水素を持つ活性水素基(たとえば、水酸基、チオール基、アミノ基等)を少なくとも2つ有する化合物、および本発明のマイクロバルーンを均一混合・分散させて重合性組成物とした後に、該重合性組成物を硬化させる方法が挙げられる。該硬化させる方法も特に制限なく公知の方法を採用すればよく、具体的には、ワンポット法、プレポリマー法等の乾式法、および、溶媒を用いた湿式法等を用いることができる。その中でも、乾式法が好適に採用される。また、前記重合性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の配合材を加えてもよい。

[0183] 本発明のマイクロバルーンを含むポリウレタン(ウレア)樹脂において、本発明のマイクロバルーンのポリウレタン(ウレア)樹脂への配合量は、前記したイソ(チオ)シアネート基を少なくとも2つ有する化合物、および、イソ(チオ)シアネート基と重合可能な活性水素を持つ活性水素基を少なくとも2つ有する化合物の合計100質量部あたり、本発明のマイクロバルーンを0.1~30質量部とすることが好ましく、0.2~20質量部とすることがより好ましく、0.5~10質量部とすることがさらに好ましい。

[0184] また、後述する本発明のマイクロバルーンを中空マイクロバルーンとした場合の配合量は、前記したイソ(チオ)シアネート基を少なくとも2つ有する化合物、および、イソ(チオ)シアネート基と重合可能な活性水素を持つ活性水素基を少なくとも2つ有する化合物の合計100質量部あたり、0.1~10質量部とすることが好ましく、0.2~8質量部とすることがより好ましく、0.5~8質量部とすることがさらに好ましい。

[0185] これらの範囲にすることにより、後述するCMP用研磨パッド用途として用いた場合、優れた研磨特性を発現することが可能となる。

[0186] 本発明のマイクロバルーンを含むポリウレタン(ウレア)樹脂は、任意の好適な硬さを有することができる。硬さは、ショアー(Shore)法に従

って測定することができ、たとえば、JIS規格（硬さ試験）K6253に従って測定することができる。本発明において、該樹脂のショアー硬さは、後述するCMP用研磨パッド用途として用いる場合、40A～80Dであることがさらに好ましく、20D～70Dがより好ましい（「A」はショアー「A」スケールを、「D」はショアー「D」スケールでの硬さを示している）。硬さは、必要に応じて配合組成、および配合量を変えることにより、任意の硬さとすることができる。

[0187] また、本発明のマイクロバルーンは、用いる樹脂の性能を十分に保持しやすくなる。このような性能の評価基準の一つに用いる樹脂のヒステリシスロスで比較する方法が挙げられる。一般に、樹脂のヒステリシスロスが小さいと優れた弾性回復性を有することになり、後述するCMP用研磨パッドに用いる場合、被研磨物の平坦性、および高い研磨レートを発現させることができる。

[0188] 前記ヒステリシスロスは、例えば、JIS K 6251に準拠した方法で測定できる。具体的には、ダンベル状に準備した試験片を、100%伸長した後、元に戻すことで、ヒステリシスロス（ $[\text{伸長し、元に戻した際の伸びと応力の面積} / \text{伸長した際の伸びと応力の面積}] \times 100$ ）を測定できる。前記したヒステリシスロスの測定における「伸長し、元に戻した際の伸びと応力の面積」は、「伸長時の応力歪み曲線の面積－収縮時の応力歪み曲線の面積」で表され、前記した「伸長した際の伸びと応力の面積」は、「伸長時の応力歪み曲線の面積」を意味する。

[0189] 本発明においてヒステリシスロスは、後述するCMP用研磨パッドに用いる場合、マイクロバルーンを用いた樹脂のヒステリシスロスをHB%とし、マイクロバルーンを用いていない樹脂のヒステリシスロスをH%とした際に、 $HB\% \leq H\% + 8\%$ の範囲であることが好ましく、 $HB\% \leq H\% + 6\%$ の範囲にあることがさらに好ましい。すなわち、用いる樹脂のヒステリシスロスが、マイクロバルーンの有無により、大きく変化せず、本来の物性を活かすことが可能となる。なお、当然であるが上記のマイクロバルーンを用いた

樹脂とマイクロバルーンを用いていない樹脂との違いは、マイクロバルーンの有無のみである。

[0190] さらに、本発明のポリウレタン（ウレア）樹脂は、ある範囲の圧縮率であることが、後述するCMP用研磨パッドに用いる場合、被研磨物の平坦性を発現させる上で好ましい。圧縮率は、JIS L 1096に準拠した方法により測定することが可能である。本発明において、該圧縮率は、0.5%～50%であることが好ましい。上記範囲内であることで、後述するCMP用研磨パッドに用いる場合、優れた被研磨物の平坦性を発現させることが可能となる。

[0191] また、本発明のマイクロバルーンを中空マイクロバルーンとした場合、本発明のポリウレタン（ウレア）樹脂は、発泡ポリウレタン（ウレア）樹脂となり、配合量等により、密度を調整することが可能となる。本発明において、前記発泡ポリウレタン（ウレア）樹脂の密度は、後述するCMP用研磨パッドに用いる場合、0.60～0.95 g/cm³であることが好ましい。

[0192] 前記発泡ポリウレタン（ウレア）樹脂の製造方法は特に制限されず、中空マイクロバルーンを使用して、前記ポリウレタン（ウレア）樹脂の製造方法を用いるだけでなく、内部に有機溶媒が残存している状態のマイクロバルーンを使用して、前記した第6工程を、前記したポリウレタン（ウレア）樹脂の製造時におこなう方法を採用してもよい。

[0193] <CMP用研磨パッド>

本発明のCMP用研磨パッドは、本発明のマイクロバルーンを含んでなるポリウレタン（ウレア）樹脂を用いることにより、優れた耐久性、および、優れた研磨特性を発現したCMP用研磨パッドを作製することができる。

[0194] 前記CMP用研磨パッドを作製する方法としては、公知の方法が制限なく採用することができ、たとえば、本発明のマイクロバルーンを含んでなるポリウレタン（ウレア）樹脂を、切断、表面研磨をする方法が採用され、これにより、該樹脂の研磨表面に細孔を有するCMP用研磨パッドとすることができる。前記マイクロバルーンは、中空であるマイクロバルーン、あるいは

、内部に有機溶媒が残存している状態のマイクロバルーンのいずれのマイクロバルーンを用いてもよい。

[0195] 中でも、本発明のCMP用研磨は、用いるマイクロバルーンが中空マイクロバルーンであることが好ましく、このことにより、発泡ポリウレタン（ウレア）樹脂を用いたCMP用研磨パッドとなる。

[0196] また、複数の層で研磨パッドを構成する場合、本発明のCMP用研磨パッドは、どの層にも適用可能であるが、少なくとも被研磨物と接触する研磨面に本発明のCMP用研磨パッドを用いることが好ましい。

[0197] また、本発明のCMP用研磨パッドは、本発明のマイクロバルーン以外にも砥粒を含有させた固定砥粒CMP用研磨パッドとすることもできる。前記砥粒としては、たとえば、酸化セリウム、酸化珪素、アルミナ、炭化珪素、ジルコニア、酸化鉄、二酸化マンガン、酸化チタンおよびダイヤモンドから選択される材料からなる粒子、またはこれら材料からなる二種以上の粒子等が挙げられる。これら砥粒を含有させる方法は、特に限定されないが、前記したポリウレタン（ウレア）樹脂の製造方法において、前記重合性組成物に前記砥粒をさらに均一混合・分散させた後に、該重合性組成物を硬化させる方法が挙げられる。

[0198] 本発明のCMP用研磨パッドの様態は、特に制限されるものではなく、たとえば、その表面に溝構造を形成してもよい。該CMP用研磨パッドの溝構造としては、スラリーを保持・更新する形状とすることが好ましく、具体的には、X（ストライプ）溝、XY格子溝、同心円状溝、貫通孔、貫通していない穴、多角柱、円柱、螺旋状溝、偏心円状溝、放射状溝、およびこれらの溝を組み合わせたものが挙げられる。

[0199] また、上記CMP用研磨パッドの溝構造の形成方法は、特に限定されるものではない。たとえば、所定の溝構造を有した金型に前記した化合物等をしこみ、硬化させることによって形成する方法、あるいは、得られた樹脂を用いて溝構造を形成する方法、たとえば、所定サイズのバイトのような治具を用い機械切削する方法、所定の表面形状を有したプレス板で樹脂をプレス

して形成する方法、フォトリソグラフィを用いて形成する方法、印刷手法を用いて形成する方法、炭酸ガスレーザー等レーザー光による形成方法などが挙げられる。

実施例

[0200] 次に、実施例および比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。以下の実施例および比較例において、上記の各成分および評価方法等は、以下のとおりである。

[0201] [評価方法]

(1) イソ（チオ）シアネート基と反応性を有する重合性官能基量：

ブチルイソシアネート（または濃度既知のブチルイソシアネート溶液）に本発明のマイクロバルーンを加え、十分攪拌した後に、J I S K 7301に準拠した、逆滴定法によってイソ（チオ）シアネート基を定量した。すなわち、本発明のマイクロバルーンを加え十分攪拌したブチルイソシアネート溶液と、ブチルイソシアネートが有するイソシアネート基の量よりも、明らかに過剰量のジ-n-ブチルアミンとを、イソシアネート基と反応性がない乾燥溶媒に加え、ブチルイソシアネート溶液の全イソシアネート基とジ-n-ブチルアミンとを反応させる。次いで、消費されなかった（反応に関与しなかった）ジ-n-ブチルアミンを酸で滴定して、消費されたジ-n-ブチルアミンの量を求め、マイクロバルーン1gあたりのブチルイソシアネートの消費量を求めた。該消費量をマイクロバルーンの表層に有するイソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基量（mmol/g）とした。

[0202] (2) 粒径：

光学顕微鏡で観察したマイクロバルーンを画像解析により、平均粒径を算出した。

[0203] (3) 嵩密度：

嵩密度は、マイクロバルーンを、1000 μ mの篩に通した後、容量100mLのメスシリンダーに加え、1000回タップした。その後、該容器の

マイクロバルーン体積と質量から、嵩密度 $[g/cm^3]$ を求めた。

[0204] (4) 灰分：

マイクロバルーンを600℃の温度で燃焼した燃焼残さの質量と、燃焼前のマイクロバルーンの質量との割合である。具体的には、燃焼前のマイクロバルーンを100質量部とした場合の燃焼残渣の質量部数を求めた。

[0205] (5) ショアー硬さ：

JIS規格（硬さ試験）K6253に従って、高分子計器製のデュロメーターによりショアー硬さを測定した。

[0206] (6) ヒステリシスロス：

厚み2mmのダンベル8号形状に打ち抜いた硬化させた樹脂を島津製作所製AG-SXのオートグラフにて10mm/minで20mm伸長させ、その後、応力がゼロになるまで戻した際のヒステリシスロスを測定した。

[0207] (7) 耐摩耗性：

硬化させた樹脂のテーバー摩耗試験を実施し、テーバー摩耗量を測定した。測定条件は、テーバー社製の5130型の装置で測定した。荷重は1Kg、回転速度は60rpm、回転数は1000回転、摩耗輪はH-18でテーバー摩耗試験を同一サンプルで同じ箇所です2回実施し、その平均値で評価した。表には耐摩耗性の評価として、テーバー摩耗量（mg）を記載しており、テーバー摩耗量が少ないほど、耐久性に優れることを示す。

[0208] (8) 研磨レート：

下記条件にて、研磨を実施した際の研磨レートを測定した。研磨レートは2インチサファイアウエハ10枚での平均値である。

CMP用研磨パッド：表面に同心円状の溝を形成した、大きさ500mmφ、厚さ1mmのパッド

スラリー：FUJIMI コンポール 80原液

圧力：4psi

回転数：45rpm

時間：1時間

[0209] (9) 表面粗さ (R a) :

上記(8)で記載した条件で研磨した際の10枚の2インチサファイアウエハの表面をナノサーチ顕微鏡SFT-4500(株式会社島津製作所製)により表面粗さ(Ra)を測定した。表面粗さは2インチサファイアウエハ10枚の平均値である。

[0210] <各成分>

(重合性モノマー)

(A1) 成分; 少なくとも2個のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物

(A12) 成分; ウレタンプレポリマー

Pre-1: イソ(チオ)シアネート当量が905の末端イソシアネートウレタンプレポリマー

Pre-2: イソ(チオ)シアネート当量が423の末端イソシアネートウレタンプレポリマー

[0211] (Pre-1の製造方法)

窒素導入管、温度計、攪拌機を備えたフラスコに窒素雰囲気下中、2,4-トリレンジイソシアネート: 500g、ポリオキシテトラメチレングリコール(数平均分子量; 1,000): 900gとジエチレングリコール: 120gを、80℃で6時間反応させ、イソシアネート当量が905の末端イソシアネートウレタンプレポリマー(Pre-1)を得た。

(Pre-2の製造方法)

ポリオキシテトラメチレングリコール(数平均分子量; 650): 585gとジエチレングリコール65gを使用した以外は、製造例Pre-1と同様の方法を行い、イソ(チオ)シアネート当量が423の末端イソシアネートウレタンプレポリマー(Pre-2)を得た。

[0212] (A3) 成分; 多官能アミノ化合物

TEEA: トリス(2-アミノエチル)アミン

(有機溶媒)

T o l ; トルエン

(乳化剤)

P V A : 完全けん化型で平均重合度約 5 0 0 のポリビニルアルコール

[0213] <実施例 1 >

(マイクロバルーン-1)

トルエン：20質量部に、(A1)成分のPre-2：3質量部を溶解して(a)成分を調製した。次に、水：100質量部にPVA：6質量部を溶解して(b)成分を調製した。次に、調製した(a)成分と(b)成分を混合し、高速せん断式分散機を用いて1,500rpm×10分、25℃の条件で攪拌し、O/Wエマルジョンを調製した。調製したO/Wエマルジョンに、25℃で、水：4質量部にTAEA：0.4質量部を溶解した水溶液を滴下した。滴下後、60℃で4時間攪拌し、ウレタン(ウレア)樹脂からなるマイクロバルーン分散液を得た。得られたマイクロバルーン分散液を濾過によりマイクロバルーンを取り出し、温度60℃で真空乾燥24時間し、その後、分級機により篩い分け、中空であるマイクロバルーン-1を得た。

[0214] 取得したマイクロバルーン-1の表層に有するイソ(チオ)シアネート基と反応性を有する重合性官能基量は2.5mmol/gであった。また、マイクロバルーン-1の粒径は約20μmであり、嵩密度は0.18g/cm³、灰分は測定されなかった。

[0215] <実施例 3 >

(マイクロバルーン-3)

実施例1でTAEAを0.32質量部とした以外は同様に製造し、マイクロバルーン-3を得た。

取得したマイクロバルーン-3の表層に有するイソ(チオ)シアネート基と反応性を有する重合性官能基量は0.9mmol/gであった。また、マイクロバルーン-3の粒径は約15μmであり、嵩密度は0.20g/cm³、灰分は測定されなかった。

[0216] <実施例 4 >

(マイクロバルーン-4)

実施例1でTAEAを0.35質量部とした以外は同様に製造し、マイクロバルーン-4を得た。

取得したマイクロバルーン-4の表層に有するイソ(チオ)シアネート基と反応性を有する重合性官能基量は 1.7 mmol/g であった。また、マイクロバルーン-4の粒径は約 $20\text{ }\mu\text{m}$ であり、嵩密度は 0.19 g/cm^3 、灰分は測定されなかった。

[0217] <参考例1>

(マイクロバルーン-2)

マイクロバルーン-2は、市販のマイクロカプセル920-40(日本フイライト社製、表面に無機粉体をまぶしたアクリロニトリル樹脂からなる中空であるマイクロバルーン)であり、イソ(チオ)シアネート基と反応性を有する重合性官能基量は 0 mmol/g であった。粒径は $40\text{ }\mu\text{m}$ 、嵩密度は 0.03 g/cm^3 、灰分は1.87質量部であった。

[0218] <実施例2>

(マイクロバルーンを用いたCMP用研磨パッドの製造方法)

4,4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)(MOCA):12質量部を、十分に脱気し、A液を調製した。別途、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加温した上記で製造したPre-1:88質量部に、実施例1で得られたマイクロバルーン-1:3.3質量部を加え、自転公転攪拌機で攪拌して均一な溶液とした。そこに、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ に調製したA液を加え、自転公転攪拌機で攪拌して均一な重合性組成物とした。前記重合性組成物を金型へ注入し、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で15時間硬化させ、マイクロバルーンを含むポリウレタン(ウレア)樹脂を得た。

[0219] 得られたポリウレタン(ウレア)樹脂をスライスして、以下に示す厚さ 1 mm のポリウレタン(ウレア)樹脂を用いたCMP用研磨パッドを得た。

[0220] また、別途、マイクロバルーンを添加しない以外は上記と同様の操作をおこない、マイクロバルーン未添加ポリウレタン(ウレア)樹脂を作製した。このマイクロバルーン未添加ポリウレタン(ウレア)樹脂はCMP研磨には

用いず、樹脂物性のみを確認した。

[0221] 上記で得られたマイクロバルーンを含むポリウレタン（ウレア）樹脂の密度は0.87 g/cm³、ショアー硬さは50D、ヒステリシスロスは65%、耐摩耗性は58 mgであり、上記で得られたCMP用研磨パッドの研磨レートは2.0 μm/hr、被研磨物であるウエハの研磨後の表面粗さは0.22 nmであった。また、マイクロバルーン未添加ポリウレタン（ウレア）樹脂のショアー硬さは55D、ヒステリシスロスは60%、耐摩耗性は50 mgであった。

[0222] <実施例5及び6、比較例1>

表1に示した組成を用いた以外は、実施例2と同様な方法でポリウレタン（ウレア）樹脂を用いたCMP用研磨パッドを作製し、評価を行なった。結果を表1に記載する。

[0223] 表1の結果から分かるように、本発明のマイクロバルーンを用いたCMP用研磨パッドは、優れた耐久性や樹脂物性、また、研磨レートや被研磨物のウエハをより平滑に研磨する等の研磨特性を発現させることができる。

[0224] [表1]

表1

	マイクロバルーン (質量部)	ウレタン 樹脂組成 (質量部)	マイクロバルーン添加ウレタン樹脂				CMP用研磨パッド		マイクロバルーン未添加ウレタン樹脂		
			密度 g/cm ³	ショアー 硬さ	ヒステリ シスロス HB %	耐摩耗性 mg	研磨 レート μm/hr	表面粗さ (Ra) nm	ショアー 硬さ	ヒステリ シスロス H %	耐摩耗性 mg
実施例2	マイクロバルーン-1 (実施例1で製造) (3.3)	Pre-1(88) MOCA(12)	0.87	50D	65	58	2.0	0.22	55D	60	50
実施例5	マイクロバルーン-3 (実施例3で製造) (3.3)	Pre-1(88) MOCA(12)	0.90	51D	66	58	1.5	0.27	55D	60	50
実施例6	マイクロバルーン-4 (実施例4で製造) (3.3)	Pre-1(88) MOCA(12)	0.89	50D	65	59	1.9	0.24	55D	60	50
比較例1	マイクロバルーン-2 (参考例1) (0.8)	Pre-1(88) MOCA(12)	0.80	51D	70	75	1.0	0.32	55D	60	50

請求の範囲

- [請求項1] イソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基をマイクロバルーンの表層に有し、該マイクロバルーンの粒径が10～200 μm であるマイクロバルーン。
- [請求項2] 前記イソ（チオ）シアネート基と反応性を有する重合性官能基が、水酸基、アミノ基、及びチオール基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基である請求項1に記載のマイクロバルーン。
- [請求項3] 表層に有するイソ（チオ）シアネート基との反応性を有する重合性官能基の量が、マイクロバルーンの重量あたり0.75 mmol/g以上である請求項1又は2に記載のマイクロバルーン。
- [請求項4] 前記マイクロバルーンがウレタン（ウレア）樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、及びアミド樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一つの樹脂からなる請求項1～3のいずれか1項に記載のマイクロバルーン。
- [請求項5] 前記マイクロバルーンの灰分が、該マイクロバルーンを100質量部としたとき、0.5質量部以下である請求項1～4のいずれか1項に記載のマイクロバルーン。
- [請求項6] 前記マイクロバルーンの嵩密度が0.01～0.5 g/cm³である請求項1～5のいずれか1項に記載のマイクロバルーン。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のマイクロバルーンを含んでなるポリウレタン（ウレア）樹脂。
- [請求項8] 請求項7に記載のポリウレタン（ウレア）樹脂を用いたCMP用研磨パッド。
- [請求項9] 前記ポリウレタン（ウレア）樹脂のショア硬さが40A～80D、密度が0.60～0.95 g/cm³である請求項8に記載のCMP用研磨パッド。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/030643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B24B 37/24</i> (2012.01)i; <i>H01L 21/304</i> (2006.01)i; <i>B01J 13/16</i> (2006.01)i FI: B01J13/16; H01L21/304 622F; B24B37/24 C		
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) B24B37/24; H01L21/304; B01J13/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2019/198675 A1 (TOKUYAMA CORP.) 17 October 2019 (2019-10-17) claims 1, 11-14, examples 10-11, paragraph [0223], [0224], [0236], [0238]	1-2, 4, 6-9 3, 5
X A	KR 10-2018-0068682 A (FNS TECH CO., LTD.) 22 June 2018 (2018-06-22) claims 1-10, examples 1-4, paragraph [0082]-[0094]	1-3, 5-9 4
A	JP 2017-185563 A (FUJIBO HOLDINGS INC.) 12 October 2017 (2017-10-12) entire text	1-9
A	JP 2015-193059 A (FUJIBO HOLDINGS INC.) 05 November 2015 (2015-11-05) entire text	1-9
A	JP 2005-305570 A (NITTA HAAS INC.) 04 November 2005 (2005-11-04) entire text	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 October 2021		Date of mailing of the international search report 02 November 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/030643

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/225055 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 28 November 2019 (2019-11-28) entire text	1-9
P, A	WO 2021/065625 A1 (TOKUYAMA CORP.) 08 April 2021 (2021-04-08) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/030643

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/198675	A1	17 October 2019	US 2021/0155736 A1 claims 1, 11-14, examples 10-11, paragraphs [0297], [0298], tables 2, 4 EP 3778688 A1 TW 201945418 A	
KR	10-2018-0068682	A	22 June 2018	(Family: none)	
JP	2017-185563	A	12 October 2017	(Family: none)	
JP	2015-193059	A	05 November 2015	(Family: none)	
JP	2005-305570	A	04 November 2005	(Family: none)	
WO	2019/225055	A1	28 November 2019	US 2021/0054192 A1 entire text EP 3798244 A1	
WO	2021/065625	A1	08 April 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B24B 37/24(2012.01)i; H01L 21/304(2006.01)i; B01J 13/16(2006.01)i FI: B01J13/16; H01L21/304 622F; B24B37/24 C</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B24B37/24; H01L21/304; B01J13/16</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	WO 2019/198675 A1 (株式会社トクヤマ) 17.10.2019 (2019 - 10 - 17) 請求項1,11-14, 実施例10-11, 段落0223-0224, 0236, 0238	1-2, 4, 6-9 3, 5								
X A	KR 10-2018-0068682 A (FNS TECH CO., LTD.) 22.06.2018 (2018 - 06 - 22) 請求項1-10, 実施例1-4, 段落0082-0094	1-3, 5-9 4								
A	JP 2017-185563 A (富士紡ホールディングス株式会社) 12.10.2017 (2017 - 10 - 12) 全文	1-9								
A	JP 2015-193059 A (富士紡ホールディングス株式会社) 05.11.2015 (2015 - 11 - 05) 全文	1-9								
A	JP 2005-305570 A (ニッタ・ハース株式会社) 04.11.2005 (2005 - 11 - 04) 全文	1-9								
A	WO 2019/225055 A1 (昭和電工株式会社) 28.11.2019 (2019 - 11 - 28) 全文	1-9								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>									
<p>国際調査を完了した日 19.10.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日 02.11.2021</p>									
<p>名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官） 山本 悦司 4V 1200 電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/030643

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/198675 A1	17.10.2019	US 2021/0155736 A1 請求項1,11-14, 実施例10-11, 段落0297-0298, 表2,4 EP 3778688 A1 TW 201945418 A	
KR 10-2018-0068682 A	22.06.2018	(ファミリーなし)	
JP 2017-185563 A	12.10.2017	(ファミリーなし)	
JP 2015-193059 A	05.11.2015	(ファミリーなし)	
JP 2005-305570 A	04.11.2005	(ファミリーなし)	
WO 2019/225055 A1	28.11.2019	US 2021/0054192 A1 全文 EP 3798244 A1	
WO 2021/065625 A1	08.04.2021	(ファミリーなし)	