

(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
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

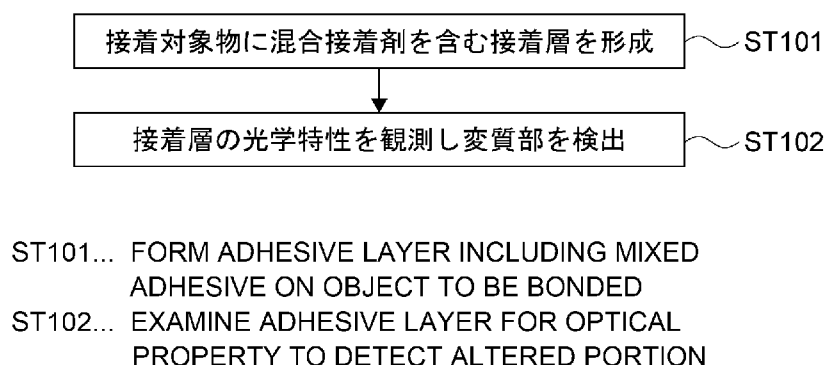
WO 2020/121766 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 11/06 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) G01N 21/78 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01) G01N 21/80 (2006.01)
C09J 201/02 (2006.01) B29C 65/48 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) B29C 65/82 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/045510
- (22) 国際出願日: 2019年11月20日(20.11.2019)
- (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 2018-230649 2018年12月10日(10.12.2018) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構(JAPAN AEROSPACE EXPLORATION AGENCY) [JP/JP]; 〒1828522 東京都調布市深大寺東町七丁目4番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森本 哲也(MORIMOTO, Tetsuya); 〒1828522 東京都調布市深大寺東町七丁目4番地1 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構内 Tokyo (JP). 加藤 久弥(KATOH, Hisaya); 〒1828522 東京都調布市深大寺東町七丁目4番地1 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構内 Tokyo (JP). 熊澤 寿(KUMAZAWA, Hisashi); 〒1828522 東京都調布市深大寺東町七丁目4番地1 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大森 純一(OMORI, Junichi); 〒1070052 東京都港区赤坂7-5-47 U & M 赤坂ビル2F 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,

(54) Title: RESIN COMPOSITION, METHOD FOR FOREKNOWING CURING FAILURE, METHOD FOR PRODUCING BONDED OBJECT, ADHESIVE KIT, AND DEVICE FOR DETECTING CURING FAILURE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、硬化不良予知方法、接合体の製造方法、接着キット、及び硬化不良検出装置

【図4】



(57) Abstract: [Problem] To provide a resin composition capable of being easily inhibited from having a curing failure, a method for foreknowing a curing failure, a method for producing a bonded object, an adhesive kit, and a device for detecting a curing failure. [Solution] The resin composition according to an aspect of the present invention comprises a synthetic resin which cures through ring-opening polymerization and a pH indicator which changes in optical property in accordance with pH.

(57) 要約: 【課題】硬化不良の発生を容易に抑制することが可能な樹脂組成物、硬化不良予知方法、接合体の製造方法、接着キット、及び硬化不良検出装置を提供すること。【解決手段】本発明の一形態に係る樹脂組成物は、開環重合により硬化する合成樹脂とpHに応じて光学特性が変化するpH指示薬とを含有する。

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、硬化不良予知方法、接合体の製造方法、接着キット、及び硬化不良検出装置

技術分野

[0001] 本技術は、部材の接着等に適用される樹脂組成物、硬化不良予知方法、接合体の製造方法、接着キット、及び硬化不良検出装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、環構造が開環し重合することで硬化反応が進む合成樹脂が知られている。例えばエポキシ系樹脂、ベンゾオキシ系樹脂、イミド系樹脂等は、開環重合により硬化するタイプの合成樹脂であり、接着剤や繊維強化複合材料（FRPs：Fiber-Reinforced Plastics）の母材等に幅広く利用されている。これらの合成樹脂では、例えば作業者の汗や呼気が付着することで環状化合物が消費されて硬化不良が生じる可能性がある。このような硬化不良は、例えば接着不良や強度低下等の原因となり得る。

[0003] 合成樹脂の硬化不良を検知する方法としては、例えば超音波等を用いた非破壊検査が知られている。また特許文献1には、応力-磁気特性を有する磁性体を接着層に配設して接着不良を検知する方法が記載されている。この方法では、例えば熱硬化性エポキシ樹脂等の接着剤を磁性体に含浸させた接着シートが用いられる。接着シートに加熱等の硬化処理が施されると、接着剤の硬化及び伸縮により磁性体の透磁率等が変化する。例えば磁気センサー等を用いて透磁率を測定することで、接着不良を検出することが可能となっている（特許文献1の明細書段落[0019][0022][0026][0030]図1、4等）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平6-155583号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 超音波等を用いた非破壊検査や特許文献 1 に記載の方法では、接着剤が硬化して対象が接着された後に、接着の良／不良が判定される。従って、不良が判定された場合には、部材の廃棄や接着のやり直し等が必要となり、時間的損失や製造コストの増大を招く恐れがある。また専用機材等の使用により、硬化不良を検知するためのコストや手間が増える可能性がある。このため、硬化不良の発生を容易に抑制することが可能な技術が求められている。

[0006] 以上のような事情に鑑み、本発明の目的は、硬化不良の発生を容易に抑制することが可能な樹脂組成物、硬化不良予知方法、接合体の製造方法、接着キット、及び硬化不良検出装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するため、本発明の一形態に係る樹脂組成物は、開環重合により硬化する合成樹脂と pH に応じて光学特性が変化する pH 指示薬とを含有する。

[0008] この樹脂組成物は、開環重合で硬化する合成樹脂と光学特性が変化する pH 指示薬とを含有する。合成樹脂には、開環重合を生じる環構造が含まれる。例えば汗や呼気等に含まれる塩分が合成樹脂に付着すると環構造が消費され、付着部位の pH が変化する。この pH の変化に応じた pH 指示薬の光学特性を検出することで、硬化不良が予測される箇所を検出することが可能となる。この結果、硬化不良の発生を容易に抑制することが可能となる。

[0009] 前記合成樹脂は、接着剤、又は繊維強化複合材料の母材であってもよい。これにより、接着剤や繊維強化複合材料における硬化不良等の発生を十分に回避することが可能となる。

[0010] 前記 pH 指示薬は、前記 pH に応じて蛍光が変化する蛍光指示薬であってもよい。

蛍光指示薬を用いることで、例えば蛍光の色や強度等が pH に応じて変化するため、蛍光観察等により樹脂組成物の変質等を容易に検出することが可

能である。

[0011] 前記 pH 指示薬は、前記 pH に応じて色が変化する呈色指示薬であってもよい。

呈色指示薬を用いることで、例えば呈色指示薬が混合された樹脂組成物自身の色が pH に応じて変化するため、樹脂組成物の変質等を容易に検出することが可能である。

[0012] 前記合成樹脂は、エポキシ系樹脂、ベンゾオキシ系樹脂、又はイミド系樹脂の少なくとも 1 つであってもよい。

エポキシ系樹脂を用いることで、例えば汎用性の高い樹脂材料等を提供することが可能となる。またベンゾオキシ系樹脂を用いることで、例えば硬化時の熱収縮等の少ない樹脂材料等を提供することが可能となる。またイミド系樹脂を用いることで、例えば耐熱性に優れた樹脂材料等を提供することが可能となる。

[0013] 本発明の一形態に係る硬化不良予知方法は、接合対象物に開環重合により硬化する合成樹脂と pH に応じて光学特性が変化する pH 指示薬とを含有する樹脂組成物からなる接合層を設ける。

前記樹脂組成物が未硬化の状態で、前記接合層の前記光学特性を観測して前記接合層の変質部を検出する

[0014] この硬化不良予知方法では、開環重合で硬化する合成樹脂と pH 指示薬が混合された樹脂組成物を用いて接合層が形成される。また樹脂組成物が未硬化の状態で、pH 指示薬の光学特性から接合層の変質部が検出される。これにより、樹脂組成物が硬化する前に、硬化不良が予測される変質部を検出することが可能となり、硬化不良の発生を容易に抑制することが可能となる。

[0015] 前記合成樹脂は、接着剤であってもよい。この場合、前記接合層は、前記接合対象物上に形成された接着層であってもよい。

これにより、接着剤の硬化不良や接着不良等の発生を事前に回避することが可能となる。

[0016] 前記合成樹脂は、繊維強化複合材料の母材であってもよい。この場合、前

記接合層は、前記繊維強化複合材料となる積層部材であってもよい。

これにより、繊維強化複合材料の硬化不良や強度の低下等の発生を事前に回避することが可能となる。

[0017] 前記pH指示薬は、前記pHに応じて蛍光が変化する蛍光指示薬であってもよい。この場合、前記光学特性を観測する工程は、前記接合層に所定の励起光を照射して前記蛍光指示薬の蛍光を観測してもよい。

例えばpHに応じた蛍光の色や強度等の変化が観測される。この観測結果を用いることで、樹脂組成物の変質等を容易に検出することが可能である。

[0018] 前記pH指示薬は、前記pHに応じて色が変わる呈色指示薬であってもよい。この場合、前記光学特性を観測する工程は、前記接合層の色を観測してもよい。

例えばpHに応じた樹脂組成物自身の色の変化が観測される。この観測結果を用いることで、樹脂組成物の変質等を容易に検出することが可能である。

[0019] 前記合成樹脂は、エポキシ系樹脂、ベンゾオキシ系樹脂、又はイミド系樹脂の少なくとも1つであってもよい。

これにより、エポキシ系樹脂、ベンゾオキシ系樹脂、及びイミド系樹脂等の硬化不良を事前に回避することが可能となる。

[0020] 本発明の一形態に係る接合体の製造方法は、接合対象物に開環重合により硬化する合成樹脂とpHに応じて光学特性が変化するpH指示薬とを含有する樹脂組成物からなる接合層を設ける。

前記樹脂組成物が未硬化の状態で、前記接合層の前記光学特性を観測して前記接合層の変質部を検出する。

前記検出された変質部の前記樹脂組成物を新しい前記樹脂組成物に取り換える。

前記接合層に被接合対象物を接合して接合体を形成する。

[0021] この接合体の製造方法では、開環重合で硬化する合成樹脂とpH指示薬が混合された樹脂組成物を用いて接合層が形成される。また樹脂組成物が未硬

化の状態、pH指示薬の光学特性から接合層の変質部が検出される。この変質部の樹脂組成物を新しい樹脂組成物に取り換えて、接合対象物と被接合対象物との接合体が形成される。これにより、硬化不良や接着不良等が十分に抑制され信頼性の高い接合体を提供することが可能となる。

[0022] 本発明の一形態に係る接着キットは、開環重合により硬化する合成樹脂を含有する主剤と、前記合成樹脂を硬化させる硬化剤とを有し、前記主剤又は前記硬化剤の少なくとも一方にpHに応じて光学特性が変化するpH指示薬が混合される。

[0023] 本発明の一形態に係る硬化不良検出装置は、観測部と、検出部とを有する。

前記観測部は、開環重合により硬化する合成樹脂とpHに応じて光学特性が変化するpH指示薬とを含有する樹脂組成物からなる接合層の前記光学特性を観測する。

前記検出部は、前記光学特性の観測結果に基づいて前記接合層の変質部を検出する。

発明の効果

[0024] 以上のように、本発明によれば、硬化不良の発生を容易に抑制することが可能となる。なお、ここに記載された効果は必ずしも限定されるものではなく、本開示中に記載されたいずれかの効果であってもよい。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]第1の実施形態に係る樹脂組成物を含む接着剤の構成例を示す模式図である。

[図2]開環重合反応の一例を説明するための模式図である。

[図3]pH指示薬の一例であるフルオレセインの化学構造を示す図である。

[図4]混合接着剤を用いた硬化不良予知方法の一例を示すフローチャートである。

[図5]混合接着剤を含む接着層の一例を示す模式図である。

[図6]変質部での化学反応の一例を説明するための図である。

[図7]変質部を検出する工程の一例を示す模式図である。

[図8]混合接着剤を用いた接合体の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図9]混合接着剤を用いた接合体の製造工程の一例を示す模式図である。

[図10]第2の実施形態に係る積層部材及び積層体の構成例を示す模式図である。

[図11]積層部材を用いた積層体の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図12]変質部を検出する工程の一例を示す模式図である。

[図13]他の実施形態に係る接着キットの一例を示す模式図である。

[図14]他の実施形態に係る硬化不良検出装置の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明に係る実施形態を、図面を参照しながら説明する。

[0027] <第1の実施形態>

図1は、第1の実施形態に係る樹脂組成物を含む接着剤の構成例を示す模式図である。樹脂組成物10は、開環重合により硬化する合成樹脂11とpHに応じて光学特性が変化するpH指示薬12とを含有する。すなわち、樹脂組成物10は、pH指示薬12が混合された合成樹脂11であり、合成樹脂11とpH指示薬12との混合物（樹脂混合物）であると言える。

[0028] 本実施形態では、合成樹脂11は、接着剤である。従って樹脂組成物10は、各種の部材を接着するための接着剤として機能する。以下では、pH指示薬12が混合された接着剤を混合接着剤20と記載する。またpH指示薬12が混合されていない接着剤（合成樹脂11）を未混合接着剤21と記載する。

[0029] 本実施形態に係る混合接着剤20は、製造業、メンテナンス、修理、オーバーホール等の接着剤を使用する様々な現場で使用可能である。また混合接着剤20は、例えば自動車、船舶、航空・宇宙、建築といった様々な分野で利用可能である。

[0030] 図1に示す例では、ペースト状の未混合接着剤21と、固体状のpH指示薬12とを混練して、混合接着剤20を生成する様子が模式的に図示されている。これに限定されず、例えば液状の未混合接着剤21が用いられてもよい。またpH指示薬12が所定の溶媒に分散された状態で混練されてもよい。

[0031] 未混合接着剤21（合成樹脂11）は、上記したように開環重合により硬化するタイプの接着剤であり、重合反応に際して開環する環構造を備えたプレポリマーを含む。未混合接着剤21は、未硬化状態の合成樹脂11であり、プレポリマーが重合することで硬化反応が進行する。本開示において、プレポリマーが部分的に重合している半硬化状態、すなわち十分に合成樹脂11が硬化していない状態は、未硬化状態に含まれる。

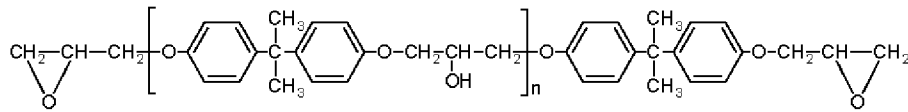
[0032] 未混合接着剤21としては、例えばエポキシ系樹脂、ベンゾオキシ系樹脂、及びイミド系樹脂等を含む接着剤（エポキシ系接着剤、ベンゾオキシ系接着剤、及びイミド系接着剤等）を用いることが可能である。各接着剤は、典型的には単体で用いられるが、混ぜて用いられる場合であっても本技術は適用可能である。

[0033] エポキシ系接着剤は、エポキシ環（エポキシド、エポキシ基とも称する）を有するプレポリマーを含む接着剤であり、接着強度、接着時間、耐熱性、粘度といった特性を容易に調整することが可能である。ベンゾオキシ系接着剤は、ベンゾオキシ環（ベンゾオキサジンとも称する）を有するプレポリマーを含む接着剤であり、例えば硬化収縮が小さく接着後の形状安定性に優れた接着剤である。イミド系接着剤は、環状イミド構造（イミド環とも称する）を有するプレポリマーを含む接着剤であり、一般に高い耐熱性能を発揮することが可能である。エポキシ系接着剤、ベンゾオキシ系接着剤、及びイミド系接着剤としては、市販品を使用することが可能である。各接着剤に含まれるプレポリマーの具体的な構成等は限定されない。

[0034] 図2は、開環重合反応の一例を説明するための模式図である。図2には、エポキシ環の開環重合反応が模式的に図示されている。以下では、図2を参

照して、エポキシ環を例に開環重合による樹脂の硬化について説明する。

[0035] [化1]



[0036] (化1) は、エポキシ系接着剤のプレポリマーの一例である。(化1) に示すプレポリマーは、直鎖型のエポキシであり、主鎖の両端にそれぞれエポキシ環を有する。この他、例えば複数の側鎖の末端にエポキシ環を有するノボラック型のエポキシが用いられてもよい。また例えば脂肪族エポキシや、脂肪族環状エポキシ等の他の構造のプレポリマーが用いられてもよい。

[0037] 図2Aの左側及び右側の図は、閉環状態のエポキシ環及び開環状態のエポキシ環を示す模式図である。エポキシ環は、2つの炭素Cと1つの酸素Oが環状に結合した3員環の構造を有する。この環構造は、適度に不安定な構造であり加熱等に応じて開環する。例えば図2Aの右側に示すように、エポキシ環は、一方の炭素Cと酸素Oとの結合が切れて開環状態となる。開環状態の酸素Oは一価の陰イオンと見做すことが可能であり、開環状態の炭素Cは一価の陽イオンと見做すことが可能である。

[0038] 図2Bの左側及び右側の図は、開環状態である2つのエポキシ環が結合する前と結合した後の状態を示す模式図である。図2Bの左側に示すように、開環状態にある2つのエポキシ環では、各エポキシ環の陰イオン化した酸素Oと陽イオン化した炭素Cとがそれぞれ結合するように反応が進行する。この結果、図2Bの右側に示すように、一方のエポキシ環を構成していた炭素Cと、他方のエポキシ環を構成していた炭素Cとが酸素Oを介して接続され、二つのプレポリマーが重合する。この開環重合反応により、例えば(化1)に示すようなプレポリマーが多数重合し、エポキシ系接着剤の硬化が進行する。

[0039] このように、環構造が開環することで陽イオン及び陰イオンが形成される。この開環した構造が互いに結合することで、プレポリマーが架橋され重合体が形成される。例えば、上記したベンゾオキシ系接着剤では、ベンゾオキ

シ環が開環し重合することで、ベンゾオキシ系樹脂の重合体が形成される。またイミド系接着剤では、環状イミド構造が開環し重合することで、イミド系樹脂の重合体（ポリイミド）が形成される。なお、これらの開環重合反応は、温度や硬化剤等の添加により適宜制御することが可能である。

[0040] pH指示薬12は、液体成分のpH（水素イオン指数）を蛍光や色等の光学特性の変化により示すことが可能な試薬である。例えば混合接着剤20（樹脂組成物10）を用いた接着の工程等において、作業者の汗、唾液、呼気等に含まれる水分（水溶液）や、大気中の水分等の液体成分が、混合接着剤20に混入することが考えられる。また後述するように、pH指示薬12の分散溶媒やその他の液状の添加剤等の液体成分が混合接着剤20に含まれる場合もある。pH指示薬12を混練しておくことで、混合接着剤20に含まれるこのような液体成分のpH値や液性（酸性・中性・アルカリ性等）の変化を視覚的に検知することが可能である。

[0041] pH指示薬12として、pHに応じて蛍光が変化する蛍光指示薬が用いられる。蛍光指示薬は、所定の波長の光を吸収して蛍光を放出する蛍光物質を含む。蛍光指示薬は、例えば蛍光の波長帯域（スペクトル）及び蛍光強度等が液体成分のpHに応じて変化する試薬であり、pH依存性蛍光剤であると言える。例えば試薬の種類に応じた波長の励起光等を照射することで、蛍光指示薬の蛍光が励起される。

[0042] 蛍光指示薬としては、市販されている各種の蛍光試薬や蛍光色素等を使用することができる。あるいは、単一の蛍光試薬・蛍光色素の誘導体や、複数の蛍光試薬・蛍光色素が適宜混合された試薬等が用いられてもよい。例えば、pH感受性が顕著であり安価な蛍光指示薬の一例として、フルオレセイン、ローダミンB、Ageladine A trifluoroacetate（AdipoGen社製）、LysoGlow 84（AdipoGen社製）等が挙げられる。

[0043] 図3は、pH指示薬12の一例であるフルオレセインの化学構造を示す図である。フルオレセイン（レスルシノールフタレインとも称する）は、例えば人体に対して安全であるとして入浴剤の着色料等にも用いられ、日本国に

においては黄色201号として指定される薬剤である。フルオレセインを用いることで、例えば扱いが容易で安全性の高い混合接着剤20等を構成することが可能である。図3の左上、中央下、及び右上には、酸性環境、中性環境、及びアルカリ性環境でのフルオレセインの化学構造が示されている。

[0044] 例えば図3の左上に示すように、酸性環境では、フルオレセインはラクトン環（酸素原子を1つ含む5員環）を形成する。この状態では、フルオレセインは、黄色の波長帯域を有する比較的弱い蛍光を発する。また中性環境では、図3の中央下に示すように、ラクトン環は開環しCOOHとなる。この状態では、フルオレセインの蛍光には、赤色の波長帯域を有する蛍光が混ざる。また水酸化ナトリウム（NaOH）等が存在するアルカリ性環境では、図3の右上に示すように、COOHからHがとれたイオン状の構造となる。この状態では、フルオレセインは、黄緑色（黄色＋緑色）の波長帯域を有する強い蛍光を発する。

[0045] フルオレセインは、例えば水、メタノール、エタノール等の溶媒に容易に溶解する。これらの溶媒（液体成分）にフルオレセインを溶解させたうえで、未混合接着剤21に混練することで、フルオレセインを略均一に分散させることが可能である。なおこれらの溶媒は、例えば混合接着剤20の硬化過程における加熱処理等により除去することが可能である。

[0046] ローダミンB（アシッドレッド、エオシン、フロキシン、ベーシックバイオレット10とも称する）は、食品の染色に使用される着色料等としても用いられ、日本国においては赤色213号として指定される薬剤である。ローダミンBを用いることで、十分に安全性の高い混合接着剤20等を構成することが可能である。

[0047] ローダミンBの蛍光の色調は、pHに対してあまり依存せず、赤色～オレンジ色の波長帯域を有する。一方で蛍光の発光強度は、pH6（弱酸性）でピークとなることが知られており、例えば蛍光強度測定と組み合わせることにより、pH指示薬として使用することが可能である。またローダミンBは、水、エタノール等に対して容易に溶解することに加え、脂質や油分に溶解

させることが可能である。これにより、例えば接着剤の種類や用途等に合わせて溶媒の種類を容易に変更可能であり、優れた汎用性を発揮することが可能である。

[0048] Ageladine A trifluoroacetate (TFA) は、pH 4 から pH 8 において青緑色の強い蛍光を発し、アルカリ性環境では微弱な蛍光を発する蛍光指示薬である。この場合、例えば蛍光強度が低下した部位を検出することで、アルカリ性環境へ遷移した部位を容易に検知することが可能である。

[0049] LysoGlow84は、pH 3 から pH 6 において約 440 nm にピークを有する波長帯域の蛍光（緑の強い緑青色）を発し、pH 8 から pH 13 において約 400 nm にピークを有する波長帯域の蛍光（青の強い緑青色）の蛍光を発する蛍光指示薬である。この場合、例えば、青色の強い部位等を検出することで、アルカリ性環境へ遷移した部位を容易に検知することが可能である。

[0050] 蛍光指示薬の種類は限定されない。蛍光試薬・蛍光色素はその種類等に係らず、分散溶媒の pH 値等に応じた何等かの pH 感受性を有すると考えられる。従って、各薬剤の pH 感受性に応じた、スペクトル（蛍光色）の変化や蛍光強度の変化を適宜検出することで、任意の蛍光試薬・蛍光色素を蛍光指示薬として用いることが可能である。

[0051] このうち、例えば上記した例のように、酸性（あるいは中性）からアルカリ性への遷移（例えば pH 6 から pH 8 以上への遷移等）を顕著に示す蛍光指示薬が好ましく用いられる。このような蛍光指示薬を用いることで、後述する混合接着剤 20 の変質を容易に検知することが可能となる。この他、例えば未混合接着剤 21 の色、蛍光特性、液性等に応じて、蛍光指示薬が適宜選択されてよい。

[0052] 蛍光指示薬と未混合接着剤 21 との重量比（蛍光指示薬の重量／未混合接着剤 21 の重量）は、好ましくは、0.1%以上5%以下となるように設定される。0.1%以上の重量比とすることで、測定に必要な蛍光強度を達成することが可能である。また5%以下の重量比とすることで、不要な蛍光指示薬の使用を回避することが可能である。より好ましくは、蛍光指示薬と未

混合接着剤 2 1 との重量比は、0. 1 %以上 2 %以下となるように混合される。この範囲で蛍光指示薬を混合することで、実用上必要な蛍光観察の精度を実現するとともに、蛍光指示薬のコストを下げる事が可能である。

[0053] なお、例えば蛍光指示薬の重量比が 0. 1 %以下であるような場合でも、例えば励起光の強度を増大することで、蛍光観察の精度を向上することが可能である。また蛍光指示薬の重量比の上限は、上記した例に限定されず、例えば接着特性等に変化の生じない範囲で適宜設定されてよい。その他、例えば使用する蛍光指示薬の蛍光強度等に応じて、蛍光指示薬と未混合接着剤 2 1 との重量比が適宜設定されてよい。

[0054] また pH 指示薬 1 2 として、pH に応じて色が変わる呈色指示薬が用いられてもよい。呈色指示薬は、薬剤自身の色が液体成分の pH に応じて変化する試薬である。例えば、呈色指示薬が混練された混合接着剤 2 0 では、呈色指示薬の色が変わることで、混合接着剤 2 0 自身の色が変わることになる。

[0055] 呈色指示薬としては、市販されている各種の試薬を使用することができる。呈色指示薬は、例えば粉末として未混合接着剤 2 1 に混練されてもよいし、あるいは水やアルコール等の所定の溶媒に分散した上で未混合接着剤 2 1 に混練されてもよい。以下に示す表 1 には、呈色指示薬の一例として、代表的な呈色指示薬の薬品名、低 pH 側の色、変色域、高 pH 側の色をこの順番で示す。

[0056]

[表1]

呈色指示薬(pH指示薬)	低pH色	変色域	高pH色
ゲンチアナバイオレット(メチルバイオレット)	黄色	0.0-2.0	青紫色
マラカイトグリーン(酸性側)	黄色	0.0-2.0	緑色
クリスタルバイオレット	黄色⇒青色⇒緑色	0.8-2.6	紫色
チモールブルー(酸性側)	赤色	1.2-2.8	黄色
メチルイエロー	赤色	2.9-4.0	黄色
ブロモフェノールブルー	黄色	3.0-4.6	紫色
コンゴーレッド	青紫色	3.0-5.0	赤色
メチルオレンジ(MO)	赤色	3.1-4.4	橙色
ブロモクレゾールグリーン	黄色	3.8-5.4	青緑色
メチルレッド(MR)	赤色	4.4-6.2	黄色
メチルレッド / ブロモクレゾールグリーン	赤色	4.5-5.2	緑色
リトマス	赤色	4.5-8.3	青色
ブロモクレゾールパープル	黄色	5.2-6.8	紫色
ブロモチモールブルー(BTB)	黄色	6.0-7.6	青色
フェノールレッド	黄色	6.8-8.4	赤色
ニュートラルレッド	赤色	6.8-8.0	黄色
ナフトールフタレイン	やや赤色	7.3-8.7	青緑色
クレゾールレッド	黄色	7.2-8.8	赤紫色
チモールブルー(塩基性側)	黄色	8.0-9.6	青色
クレゾールフタレイン	無色	8.2-9.8	紫色
フェノールフタレイン(PP)	無色	8.3-10.0	桃色
チモールフタレイン	無色	9.3-10.5	青色
アリザリンイエロー-R	黄色	10.2-12.0	赤色
マラカイトグリーン(塩基性側)	緑色	11.6-14	無色

[0057] 呈色指示薬の種類は限定されない。例えば表1に示すように、各呈色指示薬は、pHに応じて色の変化が生じる所定の変色域を有する。また各呈色指示薬の色の変化もまた様々である。例えば表1に示す例のうち、酸性（あるいは中性）からアルカリ性への遷移（例えばpH6からpH8以上への遷移等）を顕著に示す呈色指示薬が好ましく用いられる。このような呈色指示薬を用いることで、後述する混合接着剤20の変質を容易に検知することが可能となる。例えば未混合接着剤21の色や液性、あるいは溶媒の種類等を持った特性を有する呈色指示薬が適宜選択されてよい。

[0058] また呈色指示薬と未混合接着剤21とを混合する割合等は限定されない。例えば変色域での色の変化が、作業者に視覚可能となるように、呈色指示薬の最小混合量等が設定されてもよい。また例えば、未混合接着剤21の接着

特性等が劣化しない範囲で、呈色指示薬の最大混合量等が設定されてもよい。この他、所望の変色域の変化が検出可能となるように、呈色指示薬の混合量が適宜設定されてよい。

[0059] 混合接着剤 20 には、上記した未混合接着剤 21 及び pH 指示薬 12 の他に、所定の添加物が混合されてもよい。例えば接着性付与剤（付着性付与剤）、酸化防止剤、増粘剤等の添加物が混合されてもよい。あるいは強度補強や、硬化収縮防止を目的とした各種のフィラー等が添加されてもよい。また合成樹脂を硬化させるための潜在性硬化剤等が添加されてもよい。

[0060] また混合接着剤 20 は、図 1 に示すようなペースト状の形態に限定されない。例えば混合接着剤 20 は、例えばペースト状よりも粘性の低い液状であってもよい。この場合、混合接着剤 20 が噴霧可能であってもよい。あるいは、pH 指示薬 12 が混合された状態で、半硬化状態に成型された混合接着剤 20 が用いられてもよい。この場合、シート状の混合接着剤 20（フィルム状接着剤）等が成形されてもよい。この他、混合接着剤 20 の形態に係らず本技術は適用可能である。

[0061] [硬化不良予知方法]

図 4 は、混合接着剤 20 を用いた硬化不良予知方法の一例を示すフローチャートである。図 5 は、混合接着剤 20 を含む接着層の一例を示す模式図である。以下では、硬化不良個所を接着工程の前に検知する硬化不良予知方法について説明する。

[0062] まず、接着対象物 30 に混合接着剤 20 を含む接着層 31 を形成する（ステップ 101）。接着層 31 は、例えば接着対象物 30 と他の部材（被接着対象物）とを接着するための混合接着剤 20 からなる層である。混合接着剤 20 としては、pH 指示薬 12 として蛍光指示薬を含有する接着剤（蛍光性接着剤）や呈色指示薬を含有する接着剤（呈色性接着剤）等が用いられる。本実施形態では、接着対象物 30 は、接合対象物に相当する。また接着対象物 30 上に形成された接着層 31 は、接合層に相当する。

[0063] 図 5 には、接着層 31 が形成された板状の接着対象物 30 が模式的に図示

されている。例えば、ペースト状の混合接着剤 20 が、ヘラやはけ等を用いて接着対象物 30 に塗布され、接着層 31 が形成される。あるいは、液状の混合接着剤 20 が、塗布あるいは噴霧されて接着層 31 が形成されてもよい。また、シート状の混合接着剤 20（フィルム状接着剤）を接着対象物 30 の表面に配置することで接着層 31 が形成されてもよい。

[0064] このように、ステップ 101 では、接着対象物 30 に開環重合により硬化する未混合接着剤 21 と pH に応じて光学特性が変化する pH 指示薬 12 とを含有する混合接着剤 20 からなる接着層 31 が設けられる。接着層 31 を形成する方法等は限定されない。

[0065] なお接着層 31 には、混合接着剤 20 の特性が変質し開環重合反応（図 2 参照）が適正に進行しない変質部 32 が含まれる場合がある。変質部 32 では、開環重合反応が不良となり、硬化不良や接着不良等が生じる可能性が高くなる。従って変質部 32 は、硬化不良が予測される部位であると言える。

[0066] 図 6 は、変質部 32 での化学反応の一例を説明するための図である。変質部 32 は、例えば接着層 31 を形成する工程で、作業者の汗、呼気、唾液等に含まれる塩分等が接着層 31 に付着することで発生する。図 6 には、変質部 32 での化学反応の一例として、塩化ナトリウム NaCl が溶解した水溶液（汗等）と、エポキシ系接着剤との化学反応が模式的に図示されている。なお、以下の説明は、開環重合により硬化するタイプの他の接着剤（ベンゾオキシ系接着剤やイミド系接着剤等）にも適用される。

[0067] 図 6 の左側に示すように、塩化ナトリウム水溶液（ NaCl aq）には、水 H_2O が電離した水素イオン H^+ 及び水酸化イオン OH^- と、塩化ナトリウムが遊離したナトリウムイオン Na^+ 及び塩化物イオン Cl^- とが含まれる。これらのイオンの内、水素イオン H^+ は、開環したエポキシ環の陰イオン化した酸素 O と結合する。また、塩化物イオン Cl^- は、開環したエポキシ環の陽イオン化した炭素 C と結合する。

[0068] この結果、図 6 の右側に示すように、開環したエポキシ環には、水素 H 及び塩素 Cl が結合し、他のエポキシ環との重合反応は生じなくなる。すなわ

ち、塩化ナトリウム水溶液に含まれる水素イオン H^+ 及び塩化物イオン Cl^- により、エポキシ環が消費される。消費されたエポキシ環は、他のエポキシ環との重合反応を成立させることができなくなり、硬化不良・接着不良の原因となる。

[0069] また、塩化ナトリウム水溶液中のナトリウムイオン Na^+ 及び水酸化物イオン OH^- は、エポキシ環とは反応せず残留する。このため、変質部32のナトリウムイオン Na^+ 及び水酸化物イオン OH^- の濃度が上昇する。この結果、変質部32のpH値は増大し、変質部32はアルカリ性環境にシフトする。

[0070] このように、開環重合により硬化する合成樹脂11（接着剤）は、塩分やその水溶液が付着することで、環構造が消費され重合反応を適正に進行させることが難しくなる場合があり得る。このような部位が、変質部32となる。また環構造の消費に伴い、pHが変化しアルカリ性側にシフトする。従って変質部32は、他の部位と比べてpH値が異なる部位となる。

[0071] なお汗等の付着物に含まれる塩分としては、塩化ナトリウム $NaCl$ の他、塩化カリウム KCl 、塩化カルシウム $CaCl_2$ 、塩化マグネシウム $MgCl_2$ 等のミネラル塩が挙げられる。これらの成分についても図6を参照して説明した反応と同様に、環構造を消費しpH値を変化させる反応が起こり得る。

[0072] 図5に示す点線で囲まれた領域は、作業者の汗等が付着した付着領域33である。上記したように付着領域33は、変質部32となる可能性のある領域である。なお、付着領域33の混合接着剤20が実際に変質したか否かは、以下に説明する工程により判定することが可能である。

[0073] 混合接着剤20が未硬化の状態で、接着層31の光学特性を観測して接着層31の変質部32を検出する（ステップ102）。この工程は、典型的には接着層31に対して他の部材（被接着対象物）を接着する前に実行される。なお混合接着剤20が未硬化の状態とは、例えば混合接着剤20を硬化させる硬化処理等が行われていない状態、あるいは混合接着剤20の硬化時間が経過する前の状態である。

- [0074] 図7は、変質部32を検出する工程の一例を示す模式図である。図7Aでは、pH指示薬12として蛍光指示薬が混合された混合接着剤20であるpH依存性の蛍光性接着剤20aが用いられる。蛍光指示薬を用いた場合、接着層31の光学特性として蛍光の色や強度等の蛍光特性が観測される。
- [0075] 蛍光特性の観測は、典型的には励起光源34等を用いて接着層31に所定の励起光35を照射し、蛍光性接着剤20a（蛍光指示薬）の蛍光を励起することで実行される。すなわちpH指示薬12が蛍光指示薬である場合、ステップ102の光学特性を観測する工程は、接着層31に所定の励起光を照射して蛍光指示薬の蛍光を観測する工程となる。
- [0076] 励起光源34としては、例えば紫外線を照射可能な紫外線ブラックライト等が用いられる。紫外線ブラックライト等を用いることで、蛍光の観測を容易かつ低コストに実行することが可能である。この他、例えば蛍光指示薬の吸収スペクトル等に合わせた励起光35を照射可能な任意の励起光源34が用いられてよい。
- [0077] 以下では、蛍光指示薬としてフルオレセインが用いられ、また未混合接着剤21として液性がpH6（弱酸性）程度のエポキシ系接着剤が用いられた場合について説明する。この場合、図3等を参照して説明したように、接着層31の弱酸性環境である部位では、黄色の弱い蛍光が観測される。一方で、アルカリ性環境に遷移した部位では、黄緑色の強い蛍光が観測される。
- [0078] 例えば作業者は、接着層31に向けて紫外線ブラックライト等を照射し、接着層31で発生する蛍光を目視で観測する。図7Aに示す例では、付着領域33において黄緑色の強い蛍光（明るいグレーの領域）が観測される。一方で付着領域33の外側では、黄色の弱い蛍光（暗いグレーの領域）が観測される。このように、紫外線ブラックライトを用いてフルオレセインの蛍光を誘起すると、良好な接着性が期待される部分は黄色の蛍光を発する。一方で、汗等が付着してアルカリ性に遷移しており接着不良を生じる部分は黄緑色の蛍光を発する。このため、良好な接着が得られる箇所と接着不良となる箇所を容易に識別することが可能である。

[0079] これらの観測結果から、アルカリ性環境に遷移した変質部 3 2 が検出される。例えば図 7 A では、黄緑色の強い蛍光が観測される領域（付着領域 3 3）が変質部 3 2 として検出される。このように、蛍光指示薬（フルオレセイン）が混合された混合接着剤 2 0 を用いることで、接着層 3 1 の pH の変化等を視覚的に識別することが可能となる。これにより、硬化不良や接着不良となる箇所（変質部 3 2）を、接着前に容易に検出することが可能となる。

[0080] また他の蛍光指示薬が用いられる場合には、使用する蛍光指示薬の蛍光特性（色や強度等）の違いを識別することで、変質部 3 2 を検出することが可能である。例えば LsoGlow84 のように、酸性環境とアルカリ性環境とで蛍光の色が変化する蛍光指示薬では、色の違いを識別することで変質部 3 2 が検出される。あるいは、ローダミン B や Ageladine A 等のように、アルカリ性環境で蛍光強度が低下する蛍光指示薬では、蛍光が弱くなっている領域が変質部 3 2 として検出される。この他、pH の違いに応じた蛍光特性の変化を適宜検出することで、変質部 3 2 を容易に検出することが可能である。

[0081] 図 7 B では、pH 指示薬 1 2 として呈色指示薬が混合された混合接着剤 2 0 である pH 依存性の呈色性接着剤 2 0 b が用いられる。この場合、接着層 3 1 の光学特性として接着層 3 1 自身の色が観測される。すなわち pH 指示薬 1 2 が呈色指示薬である場合、ステップ 1 0 2 の光学特性を観測する工程は、接着層 3 1 の色を観測する工程となる。

[0082] 例えば液性が pH 6（弱酸性）程度の無色あるいは白色のエポキシ系接着剤と、ブロモチモールブルー（BTB 溶液）とが混合された混合接着剤 2 0 が用いられるとする。この場合、混合接着剤 2 0 自身は、弱酸性環境であるため黄色に呈色する（表 1 参照）。一方で、作業者の汗等が付着してエポキシ環が消費された場合、付着箇所はアルカリ性環境に遷移して青色に呈色する。

[0083] 図 7 B に示す例では、付着領域 3 3 が青色に呈色した領域（暗いグレーの領域）となり、付着領域 3 3 の外側の領域が黄色に呈色した領域（明るいグレーの領域）となる。この場合、青色に呈色した領域（付着領域 3 3）が変

質部 3 2 として検出される。このように、呈色指示薬を用いることで、エポキシ環が消費された変質部 3 2 を目視により容易に検出することが可能である。また紫外線ブラックライト等を用いる必要がないため、変質部 3 2 の検出コストを下げる事が可能である。

[0084] なお、エポキシ系接着剤が無色あるいは白色でない場合であっても、混合接着剤 2 0 の色は pH の違いに応じて変化することになる。この色の変化から、変質部 3 2 が検出される。また他の呈色指示薬が用いられる場合であっても、pH に応じた呈色指示薬（混合接着剤 2 0）の色の違いを識別することで、変質部 3 2 を容易に検出可能である。

[0085] このように、蛍光指示薬及び呈色指示薬等の pH 指示薬 1 2 を混合した混合接着剤 2 0 を用いることで、接着層 3 1 における変質部 3 2 を簡便かつ低コストに検出することが可能となる。また、検出された変質部 3 2 の混合接着剤 2 0 を取り除き、新しい混合接着剤 2 0 を塗布することで、硬化不良となる可能性の高い箇所を予め排除することが可能となる（図 9 C 参照）。これにより、硬化不良の発生を十分に抑制することが可能となる。

[0086] なお上記では、作業者の汗等が付着した場合について説明したが、この他にも塩分が混入する場合は考えられる。例えば作業場所が海岸に隣接している場合等には、潮風に含まれる塩分が混入する可能性がある。あるいは農用地の近くでは、肥料や農薬等に含まれる塩分が混入する可能性もある。このように、作業場所の空気から塩分等が混入することが考えられ、例えば接着層 3 1 全体が変質部 3 2 となる場合もあり得る。

[0087] このような場合であっても、混合接着剤 2 0 を用いることで、接着層 3 1 の変質を適正に検出し、硬化不良の発生を未然に防ぐことが可能である。例えば、塩分等が混入していない清浄な混合接着剤 2 0（標準試料）の光学特性と、接着層 3 1 の光学特性とを比較することで、接着層 3 1 が変質したか否かが識別される。これにより、接着層 3 1 が全体的にアルカリ側にシフトしているといった場合であっても、その変化を事前に検出することが可能となる。これにより、大規模な硬化不良や接着不良等の発生を回避することが

可能となる。

[0088] [接合体の製造方法]

図8は、混合接着剤20を用いた接合体の製造方法の一例を示すフローチャートである。図9は、混合接着剤20を用いた接合体の製造工程の一例を示す模式図である。図9A～図9Eは、図8に示すステップ201～ステップ205の各工程を示す模式図である。以下では、図8及び図9を参照して、混合接着剤20を用いた接合体37の製造方法について説明する。

[0089] まず、接着対象物30に混合接着剤20を含む接着層31を形成する（ステップ201、図9A）。すなわち、接着対象物30に開環重合により硬化する未混合接着剤21とpHに応じて光学特性が変化するpH指示薬12とを含有する混合接着剤20からなる接着層31が設けられる。図9Aには、混合接着剤20の接着層31が形成された板状の接着対象物30が模式的に図示されている。

[0090] 接着層31の形成後、混合接着剤20が未硬化の状態で、接着層31の光学特性を観測して接着層31の変質部32を検出する（ステップ202、図9B）。図9Bに示す接着層31では、斜線の領域が変質部32として検出される。

[0091] ステップ201及びステップ202の工程は、硬化不良となる可能性の高い箇所（変質部32）を検出する工程であり、図4等を参照して説明した硬化不良予知方法を実行する工程である。ステップ201及びステップ202は、例えば上記したステップ101及びステップ102と同様に実行される。

[0092] 変質部32が検出された場合、変質部32に含まれる混合接着剤20を除去する（ステップ203、図9C）。上記したように、変質部32が検出されたタイミングでは、混合接着剤20は硬化反応が完了する前の未硬化の状態である。作業者は、例えばヘラやウェス等を用いて、変質部32として検出された領域に含まれる混合接着剤20を除去することが可能である。

[0093] 例えば図9Cでは、変質部32が検出された領域よりも若干広い領域にわ

たって、接着対象物 30 の表面が見えるまで混合接着剤 20 が除去される。これにより、重合不良を生じる可能性のある混合接着剤 20 を確実に除去することが可能となる。なお接着層 31 の表面のみが変質しているような場合には、表面の混合接着剤 20 のみを除去するといったことも可能である。この他、混合接着剤 20 を除去する方法は限定されない。

[0094] 混合接着剤 20 を除去した領域に、清浄な混合接着剤 20 を補填する（ステップ 204、図 9D）。例えば変質した混合接着剤 20 が取り除かれた領域に、未使用の混合接着剤 20 が新たに塗布される。この結果、図 9D に示すように、清浄な混合接着剤 20 からなる接着層 31 を形成する事が可能となる。なお、シート状の混合接着剤 20（接着シート）等が用いられる場合には、変質部 32 が検出された部分の接着シートを適宜交換することで、清浄な混合接着剤 20 に取り換えられる。

[0095] 混合接着剤 20 を新たに補填した後に、改めて変質部 32 を検出する工程（ステップ 202 参照）が実行されてもよい。すなわち、混合接着剤 20 が補填された接着層 31 の光学特性が再度チェックされてもよい。これにより、劣化した混合接着剤 20（変質部 32）の見落とし等がなくなり、信頼性の高い接着を実現することが可能である。

[0096] このように、ステップ 203 及びステップ 204 は、検出された変質部 32 の混合接着剤 20 を新しい混合接着剤 20 に取り換える工程である。これにより、硬化不良や接着不良となる可能性の高い混合接着剤 20 を排除し、接着層 31 を清浄に保つことが可能である。

[0097] 接着層 31 に被接着対象物 36 を接合して接合体 37 を形成する（ステップ 205、図 9E）。例えば図 9E に示すように、接着層 31 に被接着対象物 36 が当接される。接着対象物 30 及び被接着対象物 36 には、例えば十分な接着力が働くように適宜圧力が加えられる。また例えば、接着層 31 を硬化させるための加熱処理等が実行される。この他、使用された混合接着剤 20（未混合接着剤 21）の特性に応じた各種の硬化処理が実行される。これにより、接着対象物 30 と被接着対象物 36 とが接着層 31 を介して接合

された接合体 37 が形成される。

[0098] このように、本実施形態に係る接合体 37 の製造方法では、硬化不良や接着不良となるであろうと予測される箇所（変質部 32）が検知される。そして変質部 32 が除かれた接着層 31 を用いて接着対象物 30 と被接着対象物 36 との接合体 37 が製造される。これにより、接着不良や強度の低下等が抑制された信頼性の高い接合体 37 を供給することが可能となる。

[0099] 以上、本実施形態に係る混合接着剤 20（樹脂組成物 10）は、開環重合で硬化する未混合接着剤 21（合成樹脂 11）と光学特性が変化する pH 指示薬 12 とを含有する。未混合接着剤 21 には、開環重合を生じる環構造が含まれる。例えば汗や呼気等に含まれる塩分が合成樹脂に付着すると環構造が消費され、付着部位の pH が変化する。この pH の変化に応じた pH 指示薬 12 の光学特性を検出することで、硬化不良が予測される箇所を検出することが可能となる。この結果、硬化不良の発生を容易に抑制することが可能となる。

[0100] 接着剤の硬化不良を検知する方法として、超音波等を用いた非破壊検査や、応力－磁気特性を有する磁性体を接着層に配設して接着不良を検知する方法（特許文献 1）等が挙げられる。これらの方法は、接着剤が硬化した後に、硬化不良や接着不良となっている箇所を検知する方法である。従って、被接着箇所を貼り合せてしまう前に不良箇所を予測することは困難である。

[0101] 本実施形態では、開環重合により硬化する未混合接着剤 21 に pH 指示薬 12 が混合された混合接着剤 20 が用いられる。混合接着剤 20（未混合接着剤 21）は、作業者の汗等に伴う重合不良箇所において pH がアルカリ側に遷移する（図 6 等参照）。このため、重合不良箇所を pH の変化として検知するための pH 指示薬 12 を添加しておくことで、被接着箇所を貼り合わせる以前に、硬化不良や接着不良となるであろうと予測される箇所（変質部 32）を検知することが可能となる。

[0102] また変質部 32 となった混合接着剤 20 を除去し、清浄な混合接着剤 20 に交換することで、硬化不良の発生自体を十分に回避することが可能である

。これにより、接着された部材の廃棄や接着のやり直し等が回避される。この結果、時間的な損失を発生させることなく、また製造コストの増大等を十分に回避することが可能である。

[0103] また図7等を参照して説明したように、混合接着剤20では、pH指示薬12の光学特性を観測することで容易に変質部32を検出することが可能である。例えば蛍光指示薬を用いた場合には、一般的なブラックライト等を用いて蛍光特性が観測される。また呈色指示薬を用いた場合には、混合接着剤の色がそのまま観測される。このように、本実施形態では、変質部32を検出するための専門機材（超音波検知や磁気特性検知等）は不要であり、変質部32の検出にかかるコストを十分に下げることが可能である。これにより、低コストかつ信頼性の高い硬化不良予知を実現することが可能である。

[0104] <第2の実施形態>

本発明に係る第2の実施形態の樹脂組成物について説明する。これ以降の説明では、上記の実施形態で説明した樹脂組成物10（混合接着剤20）における構成及び作用と同様な部分については、その説明を省略又は簡略化する。

[0105] 図10は、第2の実施形態に係る積層部材及び積層体の構成例を示す模式図である。本実施形態では、樹脂組成物50と、繊維材料とを用いて繊維強化複合材料（FRPs）となる積層部材60が構成される。またこの積層部材60を用いて繊維強化複合材料からなる積層体61が形成される。

[0106] 図10Aには、一例としてシート状の積層部材60が模式的に図示されている。また図10Bには、図10Aに示すシート状の積層部材60を積層して形成された直方体形状の積層体61が模式的に図示されている。なお、積層部材60及び積層体61の形状等は図10A及び図10Bに示す例に限定されるわけではない。

[0107] 樹脂組成物50は、合成樹脂51にpH指示薬52が混合された樹脂混合物である。合成樹脂51は、開環重合により硬化するタイプの樹脂であり、上記した繊維強化複合材料の母材である。合成樹脂51としては、例えばエ

ポキシ系樹脂、ベンゾオキシ系樹脂、及びイミド系樹脂等を含む構造材料用の樹脂が用いられる。pH指示薬52は、積層部材60を形成する前に合成樹脂51に混合される。pH指示薬52としては、例えば、第1の実施形態で説明したpH指示薬12と同様にpH依存性のある蛍光指示薬や呈色指示薬等が用いられる。

[0108] 繊維材料は、繊維強化複合材料の強化繊維として機能する。繊維材料としては、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、シリカ繊維、金属繊維、セラミック繊維等の無機繊維や、ポリアミド繊維、ポリエステル系繊維、ポリオレフィン系繊維、ノボロイド繊維（フェノール系繊維）等の有機合成繊維等が用いられる。またチップ状、クロス状、不織布状等の繊維材料が適宜用いられる。繊維材料の種類や形態等は限定されない。

[0109] 積層部材60は、積層体61を製造するための部材（プリプレグ）であり、樹脂組成物50（合成樹脂51）が未硬化の状態で用いられる。例えば、複数の積層部材60を積層して全体に硬化処理（加熱・加圧等）を施すことで、積層部材60が互いに接合された硬化物が形成される。この複数の積層部材60が積層された硬化物が積層体61となる。

[0110] すなわち、積層部材60は、積層体61を構成する構造部材であるとともに、隣接する他の積層部材60と接合するための接合部材（接合層）として機能するとも言える。本実施形態では、積層体61は、接合体に相当し、繊維強化複合材料となる積層部材60は、積層体61における接合層に相当する。また積層体61の製造に用いられる各積層部材60は、それぞれが積層体61（接合体）を構成する接合対象物となる。なお、ある積層部材60から見て、その積層部材60に接合される他の積層部材60は、被接合対象物となる。

[0111] 積層部材60を用いて形成された積層体61は、繊維強化材料からなる構造部材として、例えば自動車、船舶、航空・宇宙、建築といった様々な分野で用いられる。もちろん積層部材60（積層体61）の用途はこれらの分野に限定されるわけではない。

[0112] 積層部材 60 は、典型的には、繊維材料に樹脂組成物 50 を含浸させ、樹脂組成物 50 を半硬化状態にすることで生成される。例えば合成樹脂 51 と pH 指示薬 52 とを所定の溶媒に分散して粘性の低い樹脂組成物 50 を生成する。この粘性の低い樹脂組成物 50 を炭素繊維クロス等のシート状の繊維材料に含浸し、その後全体を加熱することで溶媒を除去する。これにより、図 10A に示すようなシート状の積層部材 60 が生成される。

[0113] また樹脂組成物 50 の硬さ等を適宜調整することで、自在に曲げ可能な積層部材 60 や、比較的硬い積層部材 60 等を適宜構成することが可能である。この他、積層部材 60 を生成する方法や、積層部材 60 の形状・サイズ・硬さ等は限定されない。

[0114] このように、積層部材 60 は、開環重合により硬化する合成樹脂 51（プレポリマー）と pH 指示薬 52 とを含有する。このため、例えば第 1 の実施形態において図 6 等を参照して説明したように、塩分等の付着により合成樹脂 51 の環構造が消費された場合には、付着領域における pH が変化し、pH 指示薬 52 の光学特性が変化する。従って、pH 指示薬 52 の光学特性を観測することで、環構造が消費された部位（変質部）を検出することが可能である。

[0115] 図 11 は、積層部材 60 を用いた積層体 61 の製造方法の一例を示すフローチャートである。以下では、図 11 を参照して、積層体 61 の製造工程について説明する。

[0116] まず、複数の積層部材 60 を生成する（ステップ 301）。例えば製造する積層体 61 の形状・サイズ等に応じて、必要な数の積層部材 60 を生成する。なお積層部材 60 を生成するタイミング等は限定されず、例えば積層体 61 を製造する直前に積層部材 60 を生成してもよいし、予め生成しておいた積層部材 60 を冷暗所等に保管しておいてもよい。

[0117] 上記したように、積層部材 60 は構造部材であると同時に接合層でもある。従って積層部材 60 が生成された時点で、積層部材 60 には、合成樹脂 51 と pH 指示薬 52 とを含有する樹脂組成物 50 からなる接合層が設けられ

る。このように、積層部材 60 を生成する工程は、接合対象物に樹脂組成物 50 を含む接合層を形成する工程であるとも言える。

[0118] 次に、合成樹脂 51 が未硬化の状態で積層部材 60 の光学特性を観測して積層部材 60 の変質部を検出する（ステップ 302）。これにより積層部材 60（接合層）に変質部が発生しているか否かがチェックされる。

[0119] 例えば積層部材 60 を取り扱う作業中に、作業者の汗、唾液、及び呼気等が積層部材 60 に付着したとする。この場合、付着領域では、積層部材 60 の母材である合成樹脂 51 の環構造が消費され、変質部が生じる可能性がある。また例えば、積層部材 60 を保管する際に、外気に含まれる塩分等が付着し、合成樹脂 51 の環構造が消費され、積層部材 60 全体が変質部となるといったことも考えられる。

[0120] このように、積層体 61 の製造工程では、例えば積層部材 60 の一部が変質部となる場合や、一つの積層部材 60 全体が変質部となる場合があり得る。本実施形態では、積層部材 60 に含まれる pH 指示薬 52 の光学特性を適宜観測することで、積層部材 60 における変質部が検出される。

[0121] 図 12 は、変質部 32 を検出する工程の一例を示す模式図である。図 12 A では、pH 指示薬 52 として蛍光指示薬が混合された樹脂組成物 50 a が用いられる。この場合、積層部材 60 に所定の励起光 35 が照射され蛍光指示薬の蛍光が励起される。励起された蛍光は作業者の目視等により観測され、蛍光の色や強度等の観測結果に基づいて変質部 32 が検出される。

[0122] 図 12 B では、pH 指示薬 52 として呈色指示薬が混合された樹脂組成物 50 b が用いられる。この場合、積層部材 60 の表面や内部の色の变化等が目視等により観測される。この積層部材 60 自身の色の变化に基づいて変質部 32 が検出される。

[0123] これらの光学特性の観測は、典型的には積層部材 60 の全体にわたって実行される。例えばシート状の積層部材 60 では、その両面の光学特性が観測される。またこの工程は、例えば積層体 61 として積層される全ての積層部材 60 について実行される。この他、光学特性を観測する方法等は限定され

ない。本実施形態において、上記したステップ301及び302の工程は、積層体の製造工程における硬化不良予知方法を実行する工程となる。

[0124] 積層部材60に変質部32が検出された場合、変質部32が検出された積層部材60を交換する（ステップ303）。例えば、変質部32が検出された積層部材60は、変質部32が検出されていない清浄な積層部材60に交換される。すなわち、検出された変質部32の樹脂組成物50は新しい樹脂組成物50に取り換えられるとも言える。これにより、硬化不良や接合不良となる可能性の高い部位を、硬化処理等を実行する前に予め排除することが可能となり、積層体61の品質を高めることが可能となる。

[0125] また、変質部32が検出された部位を適宜取り除き他の部材（積層部材60等）で補填するといったこともあり得る。これにより、例えば積層部材60のコスト等を抑制しつつ積層体61の品質を維持することが可能となる。なお、検出された変質部32のサイズが、積層体61を構成する上で実用上問題がない程度に小さい場合等には、積層部材60を交換せずにそのまま使用することもあり得る。これにより、無駄になる積層部材60を減らすことが可能である。

[0126] このように、ステップ303は、変質部32の検出結果に応じて、積層体61を適正に形成することが可能な積層部材60を準備する工程であると言える。なお、積層部材60において変質部32が検出されなかった場合等には、積層部材60の交換等は行わない。

[0127] 次に、複数の積層部材60を積層する（ステップ304）。ここでは、上記の工程で準備された積層部材60（変質部32が排除された清浄な積層部材60等）が用いられる。

[0128] 例えば平面状の台座に積層部材60が重ねられる。これにより図10Bに示すような直方体形状の積層体61を形成する事が可能となる。あるいは、積層体61の形状に合わせた成型用の型に沿って積層部材60が積層される。成型用の型の形状等は限定されず、例えば曲面等を含む3次元形状を有する成型用の型を用いることが可能である。また成型用の型は、オス型であつ

てもよいしメス型であってもよい。成型用の型を用いることで、任意の形状の積層体 6 1 を形成する事が可能である。

[0129] 積層された複数の積層部材 6 0 に対して硬化処理を施し、積層体 6 1 を形成する（ステップ 3 0 5）。典型的には、積層された積層部材 6 0 を全体的に加熱・加圧する硬化処理が施される。本実施形態では、複数の積層部材 6 0 を積層し全体に硬化処理を施す工程（ステップ 3 0 4 及び 3 0 5）は、接合層である積層部材 6 0 に他の積層部材 6 0 を接合して積層体 6 1 を形成する工程となる。

[0130] 積層部材 6 0 を加熱して温度が上昇すると、母材である合成樹脂 5 1 の粘性が低下する。粘性の低下した合成樹脂 5 1 は、各積層部材 6 0 を接合する接合層、すなわち積層部材 6 0 同士を接着する接着剤として機能する。例えば母材の粘性が低下した状態で、積層された積層部材 6 0 全体を加圧する。これにより、隣接する積層部材 6 0 間の密着性が向上し、各部材を強固に接合することが可能となる。

[0131] また温度の上昇に伴い合成樹脂 5 1 の開環重合による硬化反応が促進される。例えば、加熱・加圧した状態を所定時間維持することで、各積層部材 6 0 が密着した状態で硬化反応が進み、隣接する積層部材 6 0 が接合される。この結果、複数の積層部材 6 0 が一体的に硬化した硬化物（積層体 6 1）が形成される。

[0132] 硬化処理には、対象を挟んで加熱・加圧するホットプレス装置や、加熱室内の圧力を上げて対象を加熱可能なオートクレーブ等が適宜用いられる。なお加熱温度、加熱時間、加圧するタイミング、加圧圧力等の硬化処理用のパラメータは、限定されない。例えば、合成樹脂 5 1 の種類や積層体 6 1 のサイズ・形状等に応じて、積層体 6 1 が適正に形成可能となるように各パラメータが適宜設定されてよい。また硬化処理としては、上記したように加熱及び加圧の両方が行われてもよいし、加熱及び加圧どちらか一方が実行されてもよい。

[0133] なお、上記では積層部材 6 0 を積層する前に、積層部材 6 0 の変質部 3 2

を検出する例について説明した。これに限定されず、例えば積層部材 60 を積層する際に、同時に変質部 32 が検出されてもよい。この場合、例えば、新しい積層部材 60 を積層するたびに、その積層部材 60 の光学特性を観測して変質部 32 の有無等がチェックされる。これにより、積層時に生じる汚染等を確実に排除することが可能となる。この他、変質部 32 を検出する工程は、例えばステップ 305 の硬化処理が実行される前の任意のタイミングで実行されてよい。

[0134] このように、本実施形態では、pH 指示薬 52 を含有する合成樹脂 51（樹脂組成物 50）を母材とする積層部材 60 を用いて積層体 61 が形成される。また積層体 61 の製造工程では、硬化処理を実行する前に、積層部材 60 の変質部 32 が検出され排除される。これにより、硬化不良の発生を十分に抑制することが可能となり、高品質な積層体 61 を提供することが可能となる。

[0135] また本製造工程では、繊維強化複合材料（FRPs）の積層時に硬化不良や接着不良の原因が生じたタイミングで、その原因を検知することが可能である。これにより、例えば積層時の作業環境や、積層部材 60 の保管環境等の問題を速やかに特定することが可能である。このように、不良を生じる原因を容易に特定することが可能であるため、製造プロセスの改善を図ることが可能である。

[0136] ＜その他の実施形態＞

本発明は、以上説明した実施形態に限定されず、他の種々の実施形態を実現することができる。

[0137] 図 1 に示す例では、単体で接着剤として機能する未混合接着剤 21 に pH 指示薬 12 が混合された混合接着剤 20 について説明した。例えば 2 液性の接着剤等が用いられる場合にも、本技術は適用可能である。

[0138] 図 13 は、他の実施形態に係る接着キットの一例を示す模式図である。接着キット 70 は、開環重合により硬化する合成樹脂を含有する主剤 71 と、主剤 71 に含有される合成樹脂を硬化させる硬化剤 72 とを有する。これら

接着キットの主剤 7 1 及び硬化剤 7 2 を所定の割合で混ぜ合わせることで 2 液性の接着剤が構成される。

[0139] 2 液性の接着剤としては、2 液性エポキシ接着剤が代表的な例として挙げられる。2 液性エポキシ接着剤において、主剤 7 1 は、エポキシ樹脂を主成分とするエポキシ系接着剤である。また硬化剤 7 2 は、アミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ポリメルカプタン硬化剤等、エポキシ系接着剤を硬化させることが可能な各種の硬化剤が用いられる。主剤 7 1 及び硬化剤 7 2 の具体的な構成は限定されない。なお、2 液性エポキシ接着剤に限定されず、例えば 2 液性のイミド系接着剤やベンゾオキシ系接着剤等が用いられてもよい。

[0140] 接着キット 7 0 では、主剤 7 1 又は硬化剤 7 2 の少なくとも一方に pH に応じて光学特性が変化する pH 指示薬や混合される。pH 指示薬としては、例えば第 1 及び第 2 の実施形態で説明した、蛍光指示薬や呈色指示薬等が用いられる。

[0141] 図 1 3 に示す例では、主剤 7 1 に pH 指示薬が混合される。例えば主剤 7 1 は、硬化剤 7 2 と比べ混合される割合が多い場合がある。従って主剤 7 1 に pH 指示薬を混合しておくことで、pH 指示薬が十分に分散して混合された 2 液性の接着剤を構成することが可能となる。また例えば硬化剤 7 2 に pH 指示薬が混合されてもよい。あるいは、主剤 7 1 及び硬化剤 7 2 の両方に pH 指示薬が混合されてもよい。いずれの場合であっても、主剤 7 1 及び硬化剤 7 2 を混合した 2 液性の接着剤には、pH 指示薬が含有されることになる。

[0142] このように、pH 指示薬を含有する 2 液性の接着剤を用いることで、塩分等の混入による変質箇所（変質部）を容易に検出することが可能である。これにより、2 液性の接着剤を用いた硬化不良や接着不良等を十分に回避することが可能である。

[0143] 図 1 4 は、他の実施形態に係る硬化不良検出装置の一例を示す模式図である。硬化不良検出装置 8 0 は、例えば図 5 等を示す接着層 3 1 や、図 1 0 A

等を示す積層部材 60 等の未硬化の接合層 81 から変質部 32 を検出する装置である。硬化不良検出装置 80 は、光学センサ 82 と、検出部 83 とを有する。

[0144] 光学センサ 82 は、接合層 81 に含まれる pH 指示薬の光学特性を観測する。すなわち、光学センサ 82 は、開環重合により硬化する合成樹脂と pH に応じて光学特性が変化する pH 指示薬とを含有する樹脂組成物からなる接合層 81 の光学特性を観測する。硬化不良検出装置 80 において、光学センサ 82 は、観測部に相当する。

[0145] 光学センサ 82 は、例えば所定の位置に固定して用いられる。あるいは作業者が手で持てるように光学センサ 82 が構成されてもよい。光学センサ 82 としては、例えば接合層 81 をカラー撮影可能なデジタルカメラや、蛍光を検出するための赤外線カメラ等が用いられる。また光学センサ 82 の照明としてブラックライト等が用いられてもよい。この他、光学センサ 82 の具体的な構成は限定されない。

[0146] 検出部 83 は、例えば PC (Personal Computer) や携帯端末等のコンピュータにより構成される機能ブロックである。検出部 83 は、光学特性の観測結果に基づいて接合層 81 の変質部 32 を検出する。光学特性の観測結果とは、例えば光学センサ 82 により撮影された接合層 81 の画像である。この接合層 81 の画像について、所定の画像処理を行うことで、接合層 81 内の変質部 32 が検出される。

[0147] 例えば図 7 及び図 12 等を参照して説明したように、変質部 32 は、他の部位と比べて蛍光の色や材質そのものの色に変化した部位である。このように色に変化した部位が変質部 32 として検出される。また例えば pH 指示薬の種類等が分かっている場合には、予め記憶された色と比較することで変質部 32 が検出される。この他、変質部 32 を検出する方法等は限定されず、例えば機械学習等を用いて変質部 32 が検出されてもよい。

[0148] また検出部 83 は、変質部 32 の検出結果を出力する。例えば観察中の画像における変質部 32 の範囲等が強調され、図示しないディスプレイ等に表

示される。あるいは、変質部 32 が検出されたことを伝えるメッセージやブザー音等が提示されてもよい。これにより、作業者は観察対象である接合層 81 に変質部 32 が発生していることを容易に確認することが可能となる。

[0149] なお硬化不良検出装置 80 は、接合層 81 が未硬化の状態の他に、接合層 81 が硬化した状態でも用いることも可能である。例えば、変質部 32 の pH が硬化の前後で変化しない場合等には、pH 指示薬の光学特性を観測することで、硬化不良となった変質部 32 を検出することが可能である。従って、接着剤や積層部材等が硬化した後でも、硬化不良が発生している場所等を非破壊検査することが可能である。

[0150] 上記の実施形態では、pH 指示薬を含有する合成樹脂（樹脂組成物）が、接着剤や積層部材として用いられた。この他、合成樹脂の用途は限定されない。例えばコーキング剤やシーリング剤等の目地剤や、パテ、塗料等に用いられる合成樹脂に pH 指示薬が含有されてもよい。この他、開環重合により硬化するタイプの任意の合成樹脂に本発明は適用可能である。

[0151] 以上説明した本発明に係る特徴部分のうち、少なくとも 2 つの特徴部分を組み合わせることも可能である。すなわち各実施形態で説明した種々の特徴部分は、各実施形態の区別なく、任意に組み合わせられてもよい。また上記で記載した種々の効果は、あくまで例示であって限定されるものではなく、また他の効果が発揮されてもよい。

[0152] 本開示において、「同じ」「等しい」「直交」等は、「実質的に同じ」「実質的に等しい」「実質的に直交」等を含む概念とする。例えば「完全に同じ」「完全に等しい」「完全に直交」等を基準とした所定の範囲（例えば±10%の範囲）に含まれる状態も含まれる。

符号の説明

[0153] 10、50…樹脂組成物
11、51…合成樹脂
12、52…pH 指示薬
20…混合接着剤

- 2 1 …未混合接着剤
- 3 0 …接着対象物
- 3 1 …接着層
- 3 2 …変質部
- 3 7 …接合体
- 6 0 …積層部材
- 6 1 …積層体
- 7 0 …接着キット
- 8 0 …硬化不良検出装置

請求の範囲

- [請求項1] 開環重合により硬化する合成樹脂と pH に応じて光学特性が変化する pH 指示薬とを含有する樹脂組成物。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の樹脂組成物であって、
前記合成樹脂は、接着剤、又は繊維強化複合材料の母材である樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物であって、
前記 pH 指示薬は、前記 pH に応じて蛍光が変化する蛍光指示薬である樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物であって、
前記 pH 指示薬は、前記 pH に応じて色が変化する呈色指示薬である樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物であって、
前記合成樹脂は、エポキシ系樹脂、ベンゾオキシ系樹脂、又はイミド系樹脂の少なくとも 1 つである樹脂組成物。
- [請求項6] 接合対象物に開環重合により硬化する合成樹脂と pH に応じて光学特性が変化する pH 指示薬とを含有する樹脂組成物からなる接合層を設け、
前記樹脂組成物が未硬化の状態で、前記接合層の前記光学特性を観測して前記接合層の変質部を検出する硬化不良予知方法。
- [請求項7] 請求項 6 に記載の硬化不良予知方法であって、
前記合成樹脂は、接着剤であり、
前記接合層は、前記接合対象物上に形成された接着層である硬化不良予知方法。

- [請求項8] 請求項6に記載の硬化不良予知方法であって、
前記合成樹脂は、繊維強化複合材料の母材であり、
前記接合層は、前記繊維強化複合材料となる積層部材である
硬化不良予知方法。
- [請求項9] 請求項6から8のいずれか1項に記載の硬化不良予知方法であって、
、
前記pH指示薬は、前記pHに応じて蛍光が変化する蛍光指示薬であり、
前記光学特性を観測する工程は、前記接合層に所定の励起光を照射して前記蛍光指示薬の蛍光を観測する
硬化不良予知方法。
- [請求項10] 請求項6から8のいずれか1項に記載の硬化不良予知方法であって、
、
前記pH指示薬は、前記pHに応じて色変化する呈色指示薬であり、
前記光学特性を観測する工程は、前記接合層の色を観測する
硬化不良予知方法。
- [請求項11] 請求項6から10のいずれか1項に記載の硬化不良予知方法であって、
、
前記合成樹脂は、エポキシ系樹脂、ベンゾオキシ系樹脂、又はイミド系樹脂の少なくとも1つである
硬化不良予知方法。
- [請求項12] 接合対象物に開環重合により硬化する合成樹脂とpHに応じて光学特性が変化するpH指示薬とを含有する樹脂組成物からなる接合層を設け、
前記樹脂組成物が未硬化の状態で、前記接合層の前記光学特性を観測して前記接合層の変質部を検出し、
前記検出された変質部の前記樹脂組成物を新しい前記樹脂組成物に

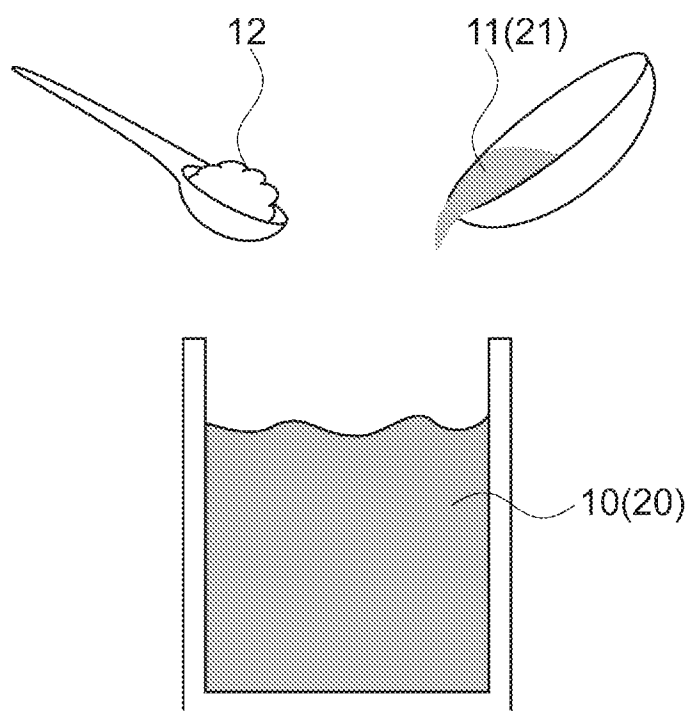
取り換え、

前記接合層に被接合対象物を接合して接合体を形成する
接合体の製造方法。

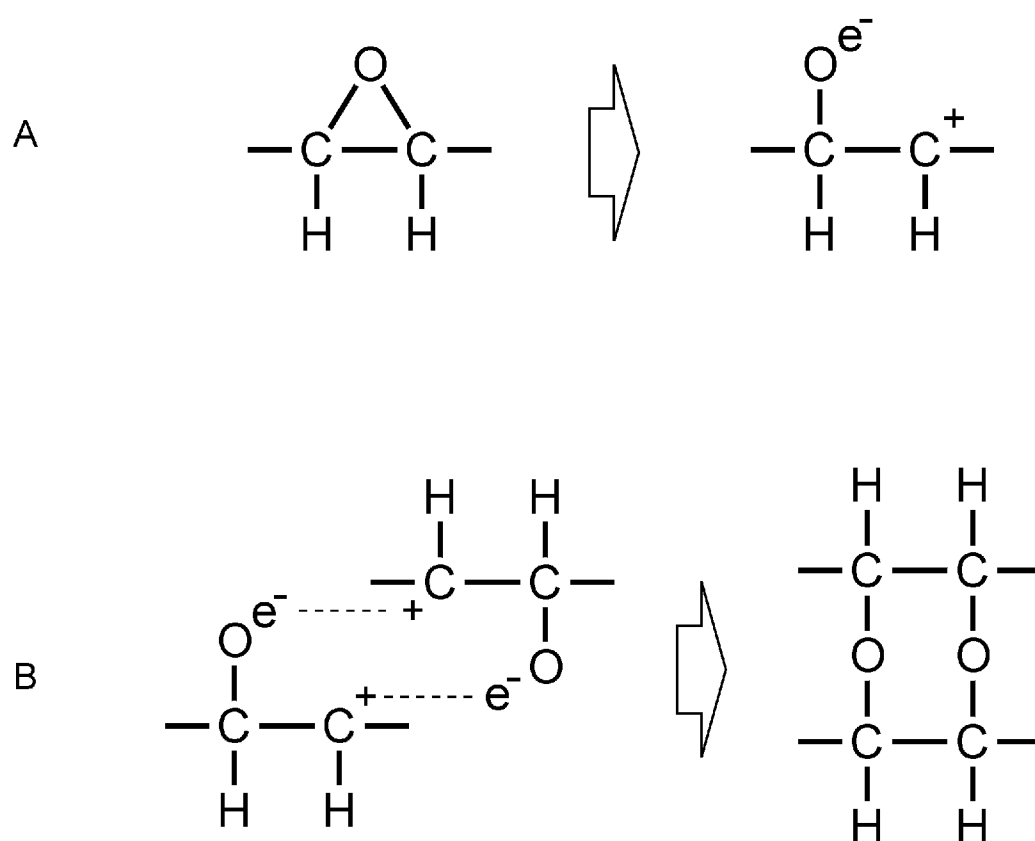
[請求項13] 開環重合により硬化する合成樹脂を含有する主剤と、前記合成樹脂を硬化させる硬化剤とを有し、前記主剤又は前記硬化剤の少なくとも一方にpHに応じて光学特性が変化するpH指示薬が混合された接着キット。

[請求項14] 開環重合により硬化する合成樹脂とpHに応じて光学特性が変化するpH指示薬とを含有する樹脂組成物からなる接合層の前記光学特性を観測する観測部と、
前記光学特性の観測結果に基づいて前記接合層の変質部を検出する検出部と
を具備する硬化不良検出装置。

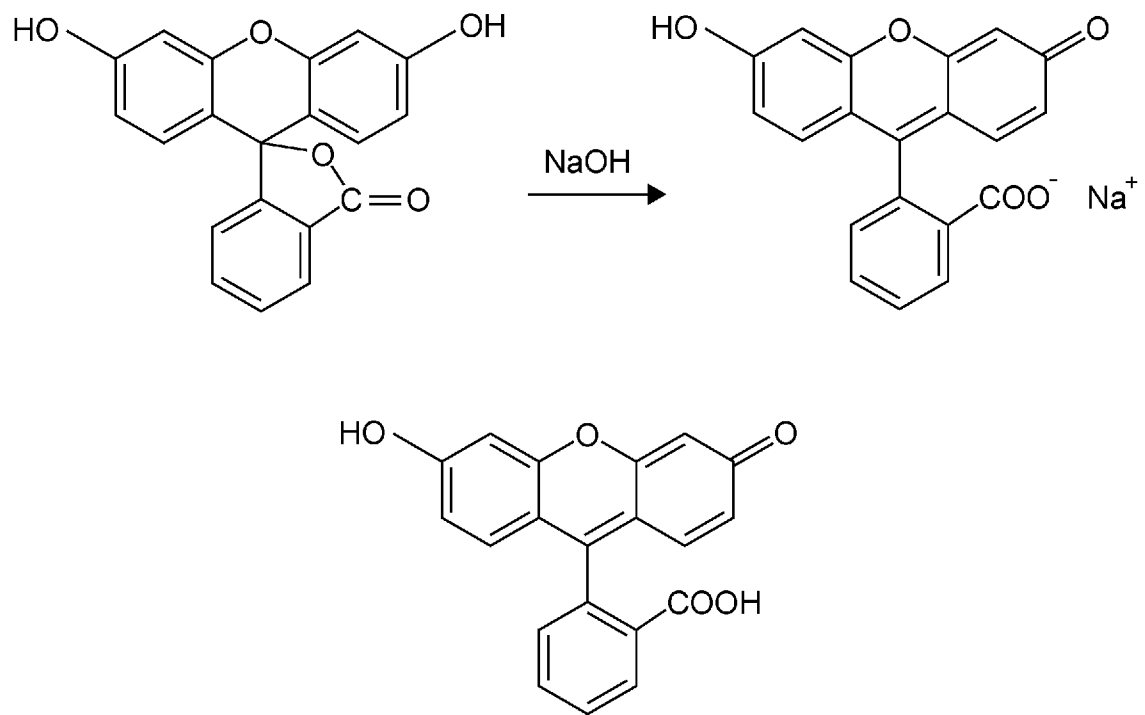
[図1]



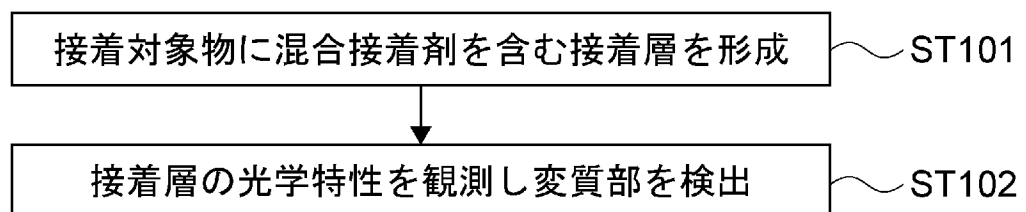
[図2]



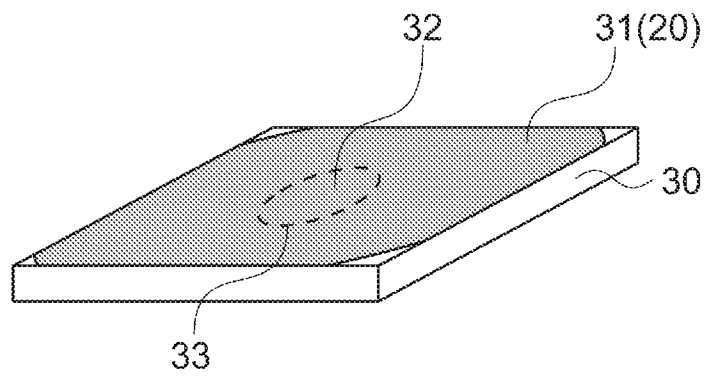
[図3]



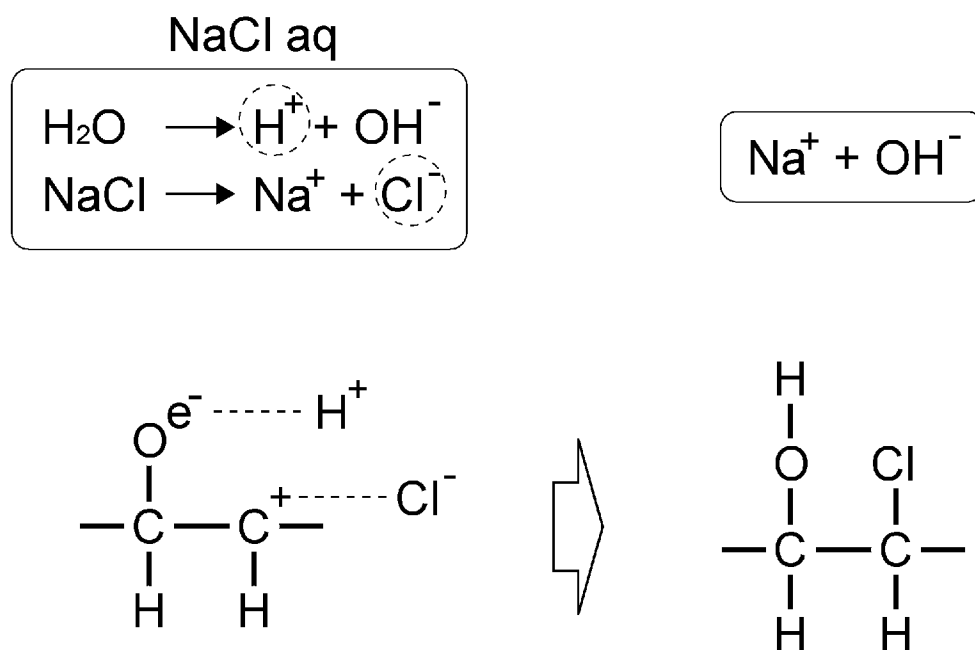
[図4]



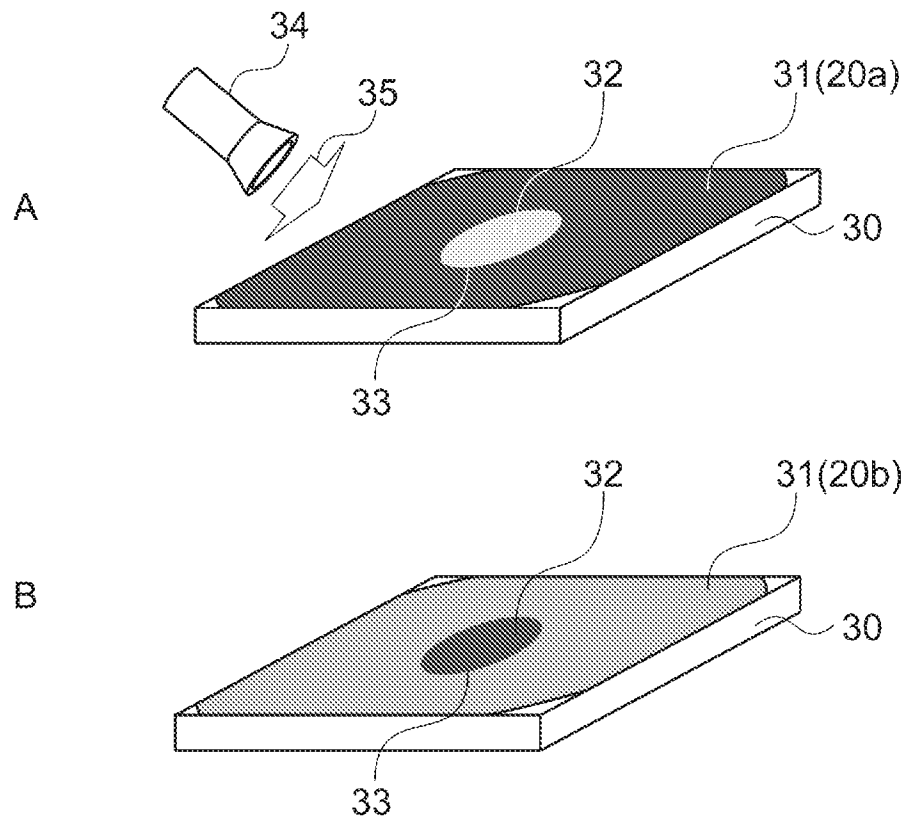
[図5]



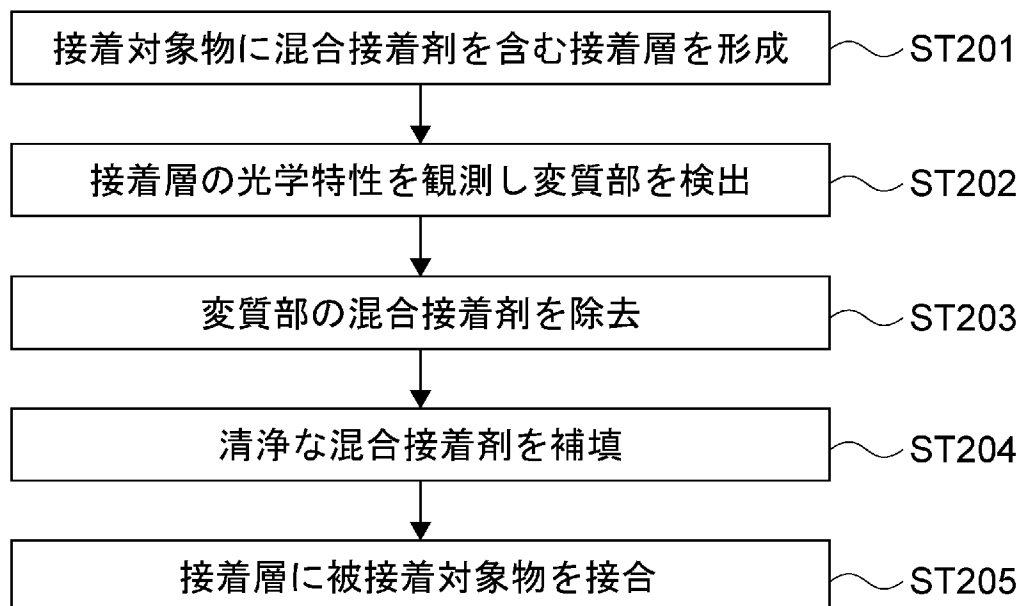
[図6]



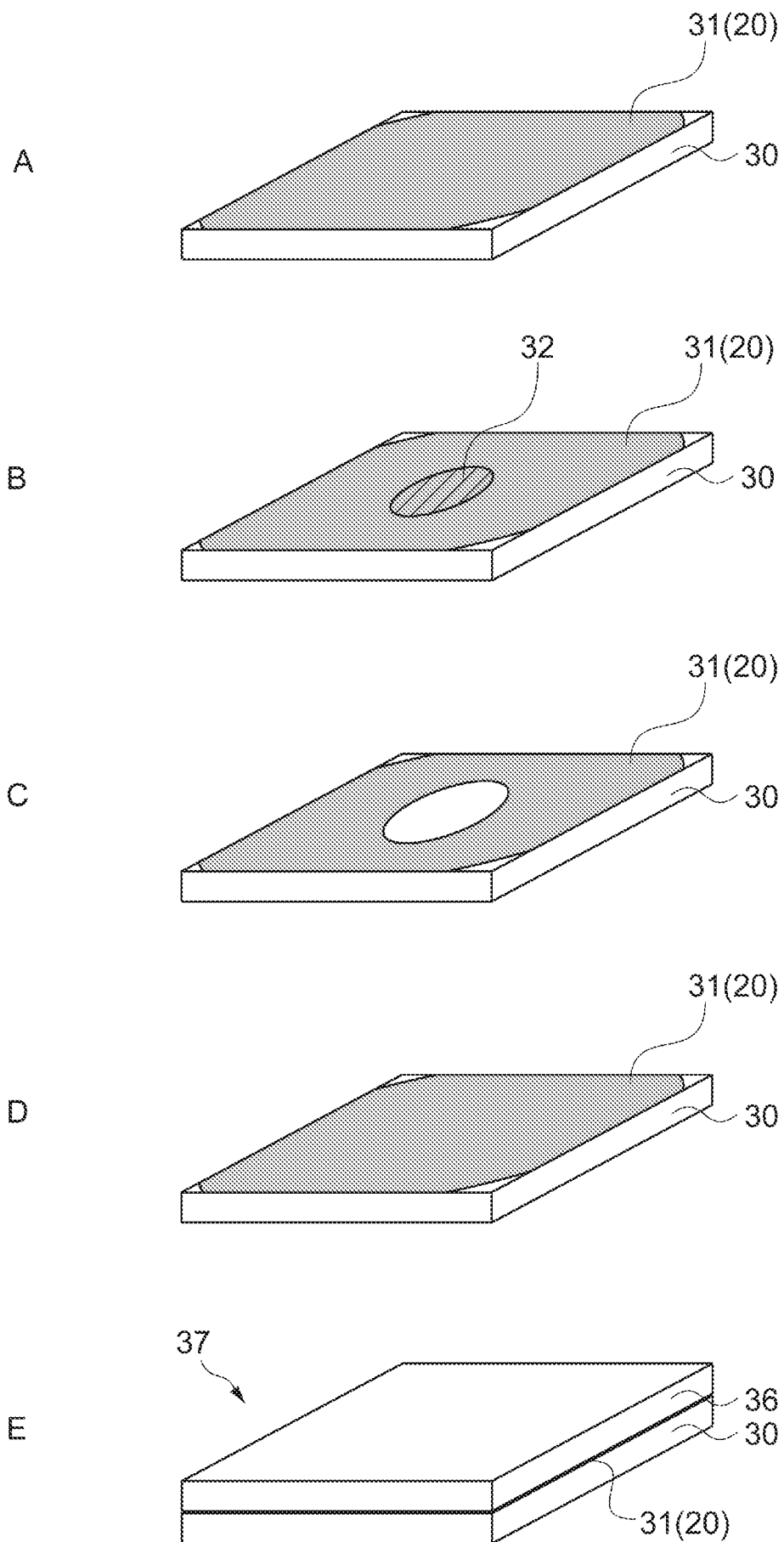
[図7]



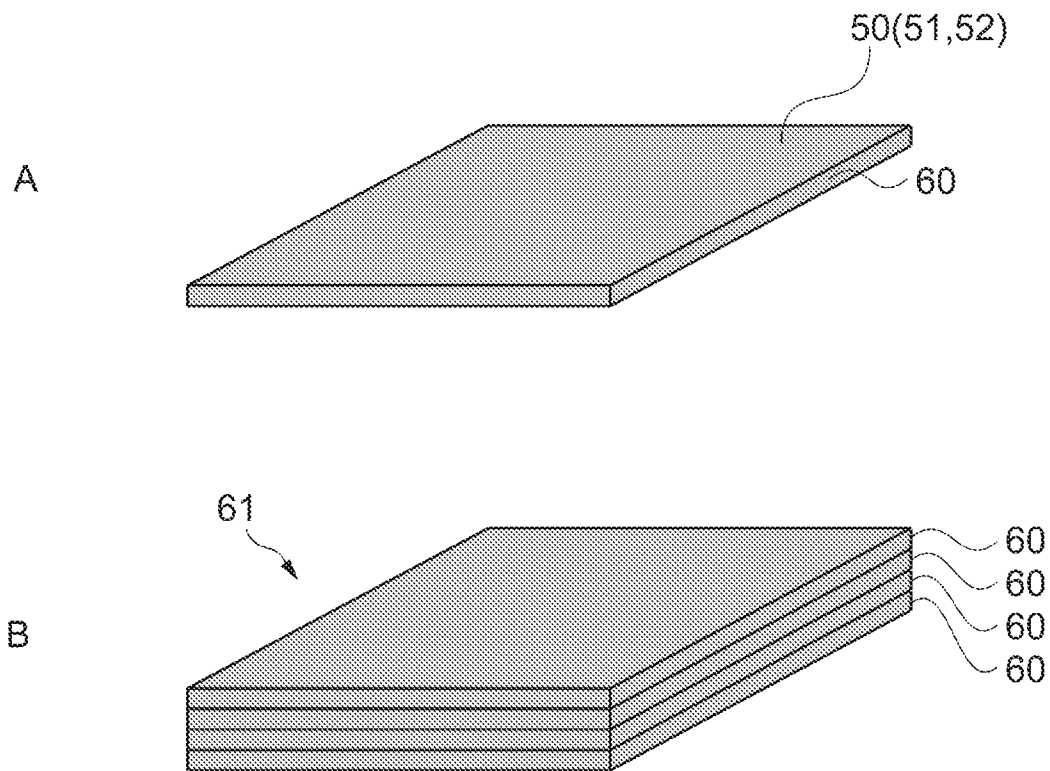
[図8]



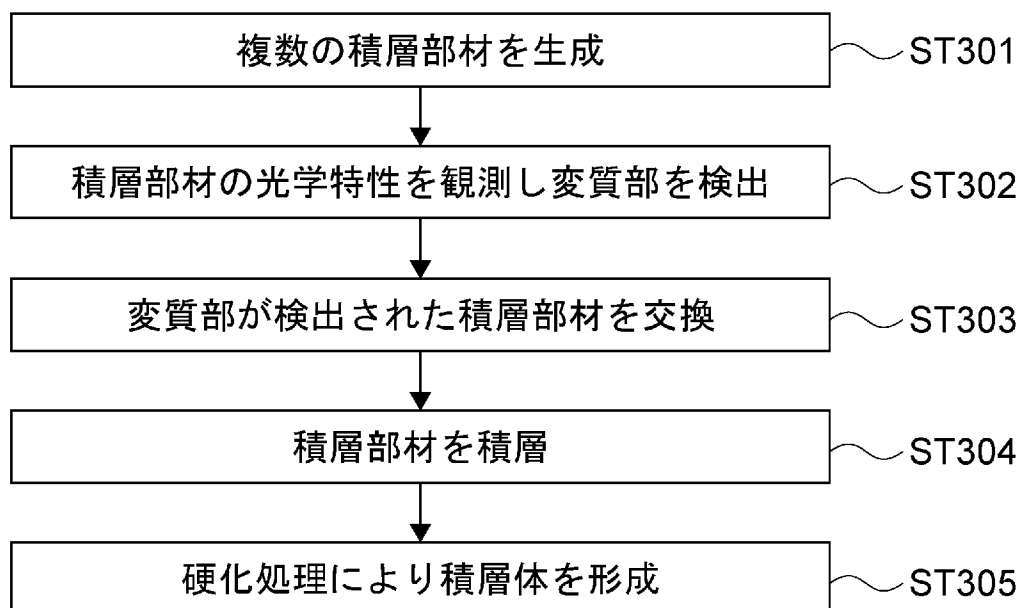
[図9]



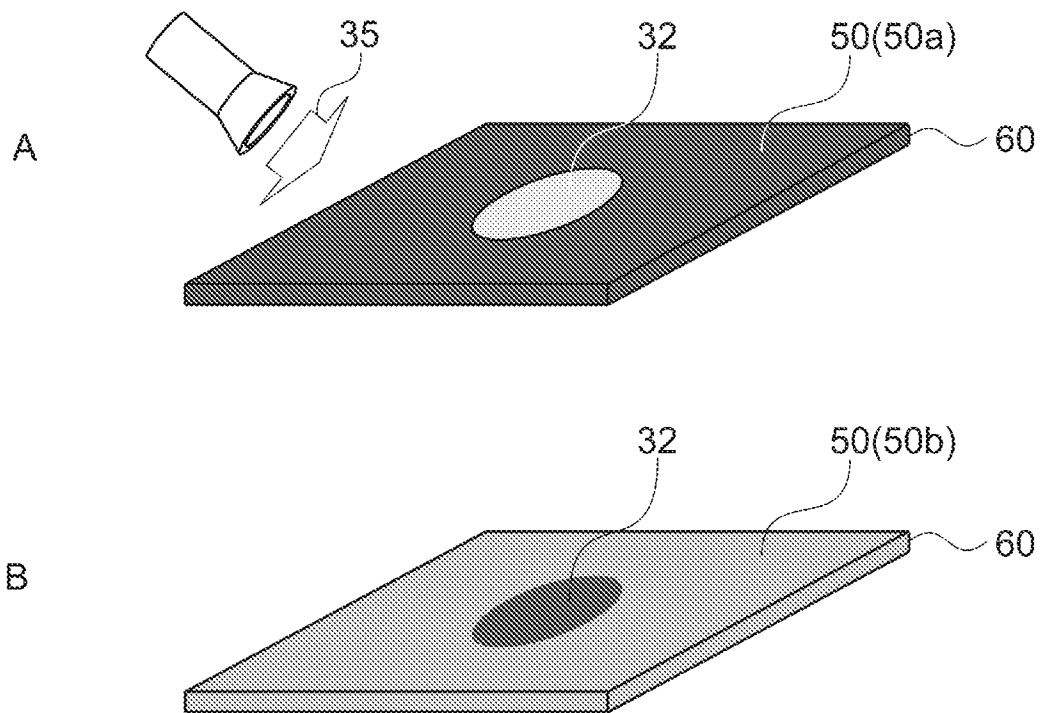
[図10]



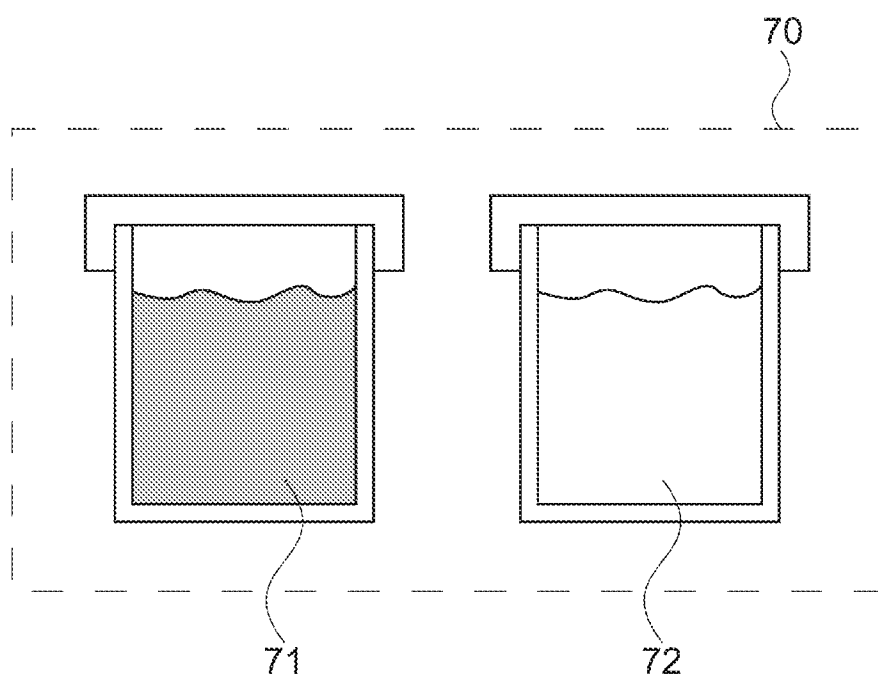
[図11]



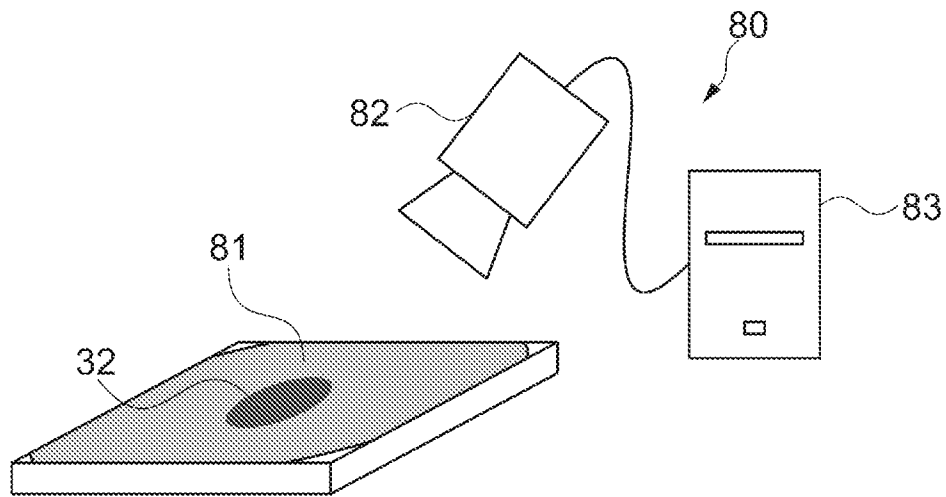
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/045510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J11/06(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i,
C09J201/02(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i,
G01N21/78(2006.01)i, G01N21/80(2006.01)i, B29C65/48(2006.01)i,
B29C65/82(2006.01)i

FI: C08L63/00C, G01N21/78C, C09J11/06, C08L79/08, C08K5/00, C08K5/42,
B29C65/48, B29C65/82, C09J201/02, G01N21/80, G01N21/78Z

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)

Int.Cl. C09J, C08K3/00-13/08, C08L63/00-63/10, C08L79/00-79/08,
G01N21/75-21/83, B29C65/00-65/82

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	JP 2002-501955 A (ALPHA METALS, INC.) 22.01.2002 (2002-01-22), claims, paragraph [0013], examples	1, 2, 4-7, 10, 11, 13 3, 8, 9, 12, 14
X A	JP 2001-518973 A (VANTICO AG) 16.10.2001 (2001-10- 16), claims, page 3, lines 4-6, examples 7-11	1, 2, 4, 5, 13 3, 6-12, 14
X A	JP 51-90880 A (FINKELSHTEYN, H.) 09.08.1976 (1976- 08-09), claims, page 3, upper right column, line 5 to lower right column, line 7	1, 2, 4, 5, 13 3, 6-12, 14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05.02.2020

Date of mailing of the international search report

18.02.2020

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/JP2019/045510

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-263140 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 24.09.2004 (2004-09-24), claims, paragraphs [0018], [0027], [0030], [0065]	1, 2, 4, 5, 13 3, 6-12, 14
X A	JP 2-24380 A (ALCAN INTERNATIONAL LIMITED) 26.01.1990 (1990-01-26), claims	1, 2, 4, 5 3, 6-14
X A	US 4717674 A (SUNG, C. S. P.) 05.01.1988 (1988-01- 05), claims	1-3, 5, 13 4, 6-12, 14
A	JP 5-196578 A (NEC CORPORATION) 06.08.1993 (1993- 08-06), claims	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/045510

JP 2002-501955 A	22.01.2002	US 6017983 A claims, column 4, lines 14-31 WO 1999/038902 A1 KR 10-2001-0040441 A
JP 2001-518973 A	16.10.2001	US 6060544 A claims, column 1, lines 6-8, examples 7-11 WO 1998/042762 A1 KR 10-1999-0087666 A
JP 51-90880 A	09.08.1976	(Family: none)
JP 2004-263140 A	24.09.2004	(Family: none)
JP 2-24380 A	26.01.1990	US 5425824 A claims KR 10-1990-0018317 A
US 4717674 A	05.01.1988	US 4885254 A claims
JP 5-196578 A	06.08.1993	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 11/06(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; C08K 5/42(2006.01)i; C09J 201/02(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G01N 21/78(2006.01)i; G01N 21/80(2006.01)i; B29C 65/48(2006.01)i; B29C 65/82(2006.01)i FI: C08L63/00 C; G01N21/78 C; C09J11/06; C08L79/08; C08K5/00; C08K5/42; B29C65/48; B29C65/82; C09J201/02; G01N21/80; G01N21/78 Z																							
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）） C09J; C08K3/00-13/08; C08L63/00-63/10; C08L79/00-79/08; G01N21/75-21/83; B29C65/00-65/82 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 <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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2002-501955 A（アルファ・メタルズ・インコーポレーテッド）22.01.2002 (2002-01-22) 特許請求の範囲、[0013]、実施例</td> <td>1, 2, 4-7, 10, 11, 13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3, 8, 9, 12, 14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2001-518973 A（バンティコ アクチエンゲゼルシャフト）16.10.2001（2001- 10-16） 特許請求の範囲、第3頁第4-6行、実施例7-11</td> <td>1, 2, 4, 5, 13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3, 6-12, 14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 51-90880 A（ヘルベルト フィンケルシュタイン）09.08.1976（1976-08-09） 特許請求の範囲、第3頁右上欄第5行-右下欄第7行</td> <td>1, 2, 4, 5, 13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3, 6-12, 14</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2002-501955 A（アルファ・メタルズ・インコーポレーテッド）22.01.2002 (2002-01-22) 特許請求の範囲、[0013]、実施例	1, 2, 4-7, 10, 11, 13	A		3, 8, 9, 12, 14	X	JP 2001-518973 A（バンティコ アクチエンゲゼルシャフト）16.10.2001（2001- 10-16） 特許請求の範囲、第3頁第4-6行、実施例7-11	1, 2, 4, 5, 13	A		3, 6-12, 14	X	JP 51-90880 A（ヘルベルト フィンケルシュタイン）09.08.1976（1976-08-09） 特許請求の範囲、第3頁右上欄第5行-右下欄第7行	1, 2, 4, 5, 13	A		3, 6-12, 14
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
X	JP 2002-501955 A（アルファ・メタルズ・インコーポレーテッド）22.01.2002 (2002-01-22) 特許請求の範囲、[0013]、実施例	1, 2, 4-7, 10, 11, 13																					
A		3, 8, 9, 12, 14																					
X	JP 2001-518973 A（バンティコ アクチエンゲゼルシャフト）16.10.2001（2001- 10-16） 特許請求の範囲、第3頁第4-6行、実施例7-11	1, 2, 4, 5, 13																					
A		3, 6-12, 14																					
X	JP 51-90880 A（ヘルベルト フィンケルシュタイン）09.08.1976（1976-08-09） 特許請求の範囲、第3頁右上欄第5行-右下欄第7行	1, 2, 4, 5, 13																					
A		3, 6-12, 14																					
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																							
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的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 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																							
国際調査を完了した日 05.02.2020		国際調査報告の発送日 18.02.2020																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 のぞみ 4J 4513 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																					

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 2004-263140 A (積水化学工業株式会社) 24.09.2004 (2004 - 09 - 24) 特許請求の範囲、[0018]、[0027]、[0030]、[0065]	1, 2, 4, 5, 13 3, 6-12, 14
X A	JP 2-24380 A (アルカン・インターナショナル・リミテッド) 26.01.1990 (1990 - 01 - 26) 特許請求の範囲	1, 2, 4, 5 3, 6-14
X A	US 4717674 A (CHONG S. P. SUNG) 05.01.1988 (1988 - 01 - 05) 特許請求の範囲	1-3, 5, 13 4, 6-12, 14
A	JP 5-196578 A (日本電気株式会社) 06.08.1993 (1993 - 08 - 06) 特許請求の範囲	1-14

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/JP2019/045510

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2002-501955	A	22.01.2002	US 6017983 A 特許請求の範囲、第4欄第 14-31行 WO 1999/038902 A1 KR 10-2001-0040441 A	
JP	2001-518973	A	16.10.2001	US 6060544 A 特許請求の範囲、第1欄第 6-8行、実施例7-11 WO 1998/042762 A1 KR 10-1999-0087666 A	
JP	51-90880	A	09.08.1976	(ファミリーなし)	
JP	2004-263140	A	24.09.2004	(ファミリーなし)	
JP	2-24380	A	26.01.1990	US 5425824 A 特許請求の範囲 KR 10-1990-0018317 A	
US	4717674	A	05.01.1988	US 4885254 A 特許請求の範囲	
JP	5-196578	A	06.08.1993	(ファミリーなし)	