

(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
2015 年 10 月 15 日(15.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/155952 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/07 (2006.01) *C08G 18/00* (2006.01)
B01J 13/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/001767
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015)
- (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 2014-078309 2014 年 4 月 7 日(07.04.2014) JP
特願 2014-078319 2014 年 4 月 7 日(07.04.2014) JP
- (71) 出願人: 三洋化成工業株式会社(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 藤田 政義 (FUJITA, Masayoshi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 岩田俊哉 (IWATA, Toshiya); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 榎原 崇記 (SAKAKIBARA, Takanori); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 廣瀬 敦 (HIROSE, Atsushi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 林 博史 (HAYASHI, Hiroshi); 〒6048175 京都府京都市中京区室町御池下ル円福寺町 3 4 2-1 VOICE 21 ビル 402 号室林特許事務所 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CORE/SHELL CURING AGENT PARTICLES AND THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: コア／シェル型硬化剤粒子および熱硬化性樹脂組成物

(57) Abstract: Provided are core/shell curing agent particles that yield a thermosetting resin composition having excellent long-term storage stability and low-temperature curability. The present invention provides: core/shell curing agent particles containing a thermoplastic resin that has a weight-average molecular weight of 5,000-200,000, in which the core contains an isocyanate-group-containing compound and the shell has a glass transition temperature of 50-150°C; a thermosetting resin composition containing, as main components, the core/shell curing agent particles and a compound that has at least two functional groups capable of reacting with isocyanate groups; and a method for producing the core/shell curing agent particles.

(57) 要約: 長期間の貯蔵安定性と低温硬化性が良好な熱硬化性樹脂組成物を与えるコア／シェル型硬化剤粒子を提供する。本発明は、コアがイソシアネート基含有化合物を含有し、シェルが 50～150℃のガラス転移温度を有し、かつ 5,000～200,000 の重量平均分子量を有する熱可塑性樹脂を含有するコア／シェル型硬化剤粒子; 該コア／シェル型硬化剤粒子、およびイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも 2 個有する化合物である主剤を含有してなる熱硬化性樹脂組成物; 該コア／シェル型硬化剤粒子の製造方法である。

WO 2015/155952 A1

明 細 書

発明の名称：

コア／シェル型硬化剤粒子および熱硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、コアがイソシアネート基含有化合物を含有し、シェルが熱可塑性樹脂を含有するコア／シェル型硬化剤粒子に関する。さらに詳しくは、熱硬化性樹脂組成物に使用した際に、長期間の貯蔵安定性が良好で、かつ低温硬化が可能なコア／シェル型硬化剤粒子に関する。

背景技術

[0002] 従来、イソシアネート基を含有する化合物は、イソシアネート基と反応する官能基を含有する化合物と混合した場合、室温でも反応が進行して貯蔵安定性が悪い問題があった。

そこで、貯蔵安定性などを向上させるために、あらかじめイソシアネート基を熱により再生可能な物質で保護したブロック化イソシアネート基含有化合物が広く使用されている。ブロック剤としては、フェノール系、カプロラクタム系、オキシム系、活性メチレン化合物系等が知られているが、ブロック化イソシアネート基の解離温度は、ブロック剤やイソシアネートの種類等によって変わるが、一般的には120～250℃程度である。（例えば、汎用のブロック剤であるメチルエチルケトオキシムの実用上の解離温度は130～150℃である。）しかしながら、製造コストの削減等の要望により解離温度を下げたブロック化イソシアネートとして、ブロック剤として、ピラゾール系化合物やトリアゾール系化合物を用いたブロック化イソシアネートや環状アミジン誘導体を用いたブロック化イソシアネート（例えば、特許文献1、2参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平7－304842号公報

特許文献2：特開昭54－44670号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記特許文献1および2の技術では、低温硬化性が不十分であり、かつ長期間の保管でブロック化剤が徐々に解離することから、長期の貯蔵安定性が十分ではなかった。

本発明の目的は、長期間の貯蔵安定性と低温硬化性が良好な熱硬化性樹脂組成物を与えるコア／シェル型硬化剤粒子を提供することにある。

なお、本発明において、貯蔵安定性に優れるとは、40℃で静置したとき、一液熱硬化性樹脂組成物の場合、粘度変化が小さいことを、粉体熱硬化性樹脂組成物の場合、ブロッキング性に優れることを、それぞれ意味する。

また、低温硬化性に優れるとは100℃、20分の条件で焼き付けた後の硬化物の物性（引張強度、密着性、接着性等）が優れることを意味し、それぞれは後述の方法により評価することができる。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、コアがイソシアネート基含有化合物（A）を含有し、シェルが50～150℃のガラス転移温度を有し、かつ5,000～200,000の重量平均分子量を有する熱可塑性樹脂（B）を含有するコア／シェル型硬化剤粒子（D）；該（D）、およびイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤（E）を含有してなる熱硬化性樹脂組成物（X）；該（D）の製造方法である。

発明の効果

[0006] 本発明のコア／シェル型硬化剤粒子（D）は以下の効果を奏する。

（1）コアであるイソシアネート基含有化合物（A）の被覆率が高く、熱硬化性樹脂組成物に優れた貯蔵安定性を付与する。

（2）熱硬化性樹脂組成物に、優れた硬化性とくに低温硬化性を付与する。

(3) 該熱硬化性樹脂組成物を反応、硬化させてなる硬化物（塗膜）は、基材との密着性に優れ、さらに耐水性に優れる。

(4) 該熱硬化性樹脂組成物を反応、硬化させてなる硬化物は、基材との接着性（接着強度）に優れる。

発明を実施するための形態

[0007] [イソシアネート基含有化合物 (A)]

本発明におけるイソシアネート基含有化合物 (A) は、ポリイソシアネート (A1)、イソシアネート基末端プレポリマー (A2) およびこれらの混合物などが挙げられる。

[0008] ポリイソシアネート (A1) としては、炭素数 (NCO基中の炭素を除く、以下同様) 6～20の芳香族ポリイソシアネート (a1)、炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート (a2)、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート (a3)、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート (a4) およびこれらのポリイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など）(a5) およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0009] 芳香族ポリイソシアネート (a1) は、例えば、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート (TDI)、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 等。

脂肪族ポリイソシアネート (a2) は、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 等。

脂環式ポリイソシアネート (a3) は、例えば、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート（水添MDI）、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）等。

芳香脂肪族ポリイソシアネート (a4) は、例えば、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート (XDI)、 α , α , α' , α' -テトラ

メチルキシリレンジイソシアネート（TMXD I）等。

[0010] ポリイソシアネートの変性物（a 5）は、例えば、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物が挙げられる。

具体的には、変性MD I（ウレタン変性MD I、カルボジイミド変性MD I、トリヒドロカルビルホスフェート変性MD Iなど）、変性HD I（ビューレット変性HD I、イソシアヌレート変性HD Iなど）、変性IPDI（イソシアヌレート変性IPDIなど）、ウレタン変性TDIなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物〔たとえば変性IPDIとウレタン変性TDI（イソシアネート含有プレポリマー）との併用〕が含まれる。

これらのうちで水性分散体を作成する観点から、好ましいものは（a 2）、（a 3）、および（a 5）であり、とくに好ましいものはHD I、水添MDI、IPDIおよびその変性体である。

[0011] イソシアネート基末端プレポリマー（A 2）は、前記ポリイソシアネート（A 1）と水、ポリオール（b）、ポリアミン（c）、ポリチオール（d）等との重付加物などが挙げられる。

[0012] （b）としては、水酸基当量〔M_n（数平均分子量）もしくは分子量と水酸基価から算出される、水酸基1個当たりの分子量〕150以上（好ましくは155～5,000、さらに好ましくは160～3,000）の高分子ポリオール、水酸基当量150未満の低分子ポリオールおよびこれらの2種以上の併用が含まれる。

[0013] 上記高分子ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール（b 1）およびポリエステルポリオール（b 2）等が挙げられる。

[0014] （b 1）は、脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリオキシエチレン〔ポリエチレングリコール等〕、ポリオキシプロピレン〔ポリプロピレングリコール等〕、ポリオキシエチレン／プロピレン（付加形式はプロ

ックおよび／またはランダムのいずれでもよい) およびポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。芳香環含有ポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノール型PE、例えばビスフェノールAのエチレンオキサイド(以下EOと略記) 2～20モル付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド(以下POと略記) 2～20モル付加物、およびレゾルシンのEOおよび／またはPO 2～20モル付加物等が挙げられる。

[0015] (b1) は、触媒(アルカリ金属水酸化物、ルイス酸等)の存在下で、脂肪族または芳香環含有の低分子量活性水素原子含有化合物にEOおよび／またはPOを開環付加反応させることで得られる。

[0016] ポリエステルポリオール(b2)としては、縮合型ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ヒマシ油ポリオール等が挙げられる。

[0017] 縮合型ポリエステルポリオールは、低分子量[炭素数(以下、Cと略記することがある) 2以上かつ M_n 300以下]の多価アルコールと、C 2～20の多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とのポリエステルポリオールである。

該多価アルコールとしては、2価～8価またはそれ以上の、脂肪族多価アルコール、フェノールのアルキレンオキサイド(以下AOと略記) 低モル(2～10モル)付加物等が挙げられる。

[0018] 前記多価カルボン酸としては、ジカルボン酸[脂肪族(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フマル酸、マレイン酸等)、脂環式(ダイマー酸等)、芳香族(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等)]、3価またはそれ以上のポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸等)；前記エステル形成性誘導体としては、これらの無水物(無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等)、これらの酸ハロゲン化物(アジピン酸ジクロライド等)、これらの低分子量アルキル(C 1～3)エステル(コハク酸ジメチル、フタル酸ジメチル等)、およびこれらの併用が挙げられる。

[0019] 縮合型ポリエステルポリオールは、例えばポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンイソフタレートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレンプロピレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペートジオール、ポリジエチレンアジペートジオール、ポリ（ポリテトラメチレンエーテル）アジペートジオール、ポリ（3-メチルペンチレンアジペート）ジオール、ポリエチレンアゼレートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンアゼレートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリネオペンチルテレフタレートジオールが挙げられる。

[0020] (b2)のうち、ポリラクトンポリオールは、前記低分子量の多価アルコールへのラクトンの重付加物であり、ラクトンとしては、C4～12のラクトンが使用でき、例えばγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等が挙げられる。

ポリラクトンポリオールは、ポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール等が挙げられる。

[0021] (b2)のうち、ポリカーボネートポリオールは、前記低分子量の多価アルコールへのアルキレンカーボネートの重付加物であり、アルキレンカーボネートとしてはC2～8のアルキレンカーボネートが使用でき、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびこれらの併用等が挙げられる。

ポリカーボネートポリオールは、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール等が挙げられる。

[0022] (b2)のうち、ヒマシ油ポリオールには、ヒマシ油、およびポリオールまたはAOで変性されたヒマシ油が含まれる。

変性ヒマシ油はヒマシ油とポリオールとのエステル交換および／またはAO付加により製造できる。

ヒマシ油ポリオールとしては、ヒマシ油、トリメチロールプロパン（以下TMPと略記）変性ヒマシ油、ペンタエリスリトール変性ヒマシ油、ヒマシ油のEO（4～30モル）付加物等が挙げられる。

[0023] ポリオールのうち、水酸基当量150未満の低分子ポリオール（b3）としては、脂肪族多価（2価～4価またはそれ以上）アルコール、脂環含有多価（2価）アルコール、芳香環含有多価（2～4価）アルコールが挙げられる。

脂肪族の2価アルコールとしては、エチレングリコール（EG）、プロピレングリコール（PG）、1,4-ブタンジオール（1,4-BD）、ネオペンチルグリコール（NPG）、1,6-ヘキサングリコール（1,6-HD）、3価アルコールとしては、グリセリン（以下GRと略記）、TMP等；脂環含有2価アルコールとしては、1,4-シクロヘキサングリコール、シクロヘキサンジメタノール等；芳香環含有多価（2～4価）アルコールとしては、キシリレングリコール、ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼン、ビスフェノールAのEOおよび／またはPO低（1～10）モル付加物等が挙げられる。

[0024] (A2)は、(A1)と上記ポリオールとを、通常は、当量比（NCO／OH）＝1.1／1～50／1、生成するプレポリマーの粘度および接着強度の観点から好ましくは1.5／1～30／1、さらに好ましくは2／1～10／1で反応させることにより得られる。(A2)の遊離イソシアネート基含有量（NCO含量）は通常1～30重量%、好ましくは2～25重量%である。

[0025] (A2)は、プレポリマーを作成する際に伸長剤としてポリアミン（c）、ポリチオール（d）などを使用してもよい。

[0026] ポリアミン（c）としては、下記の（c1）～（c4）、およびこれらの2種またはそれ以上の混合物が挙げられる。

[0027] （c1）脂肪族ポリ（2～7価）アミン

C2以上かつMn500以下のもの、例えばC2～10のアルキレンジア

ミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン等）、ポリアルキレン（C 2～10）ポリ（3価～6価またはそれ以上）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等〕、並びに、それらのアルキル（C 1～4）またはヒドロキシアルキル（C 2～4）置換体、例えばジアルキル（C 1～3）アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン；

[0028] (c 2) 脂環含有ポリ（2～3価）アミン

C 4～15のもの、例えば1, 3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン；

[0029] (c 3) 複素環含有ポリ（2～3価）アミン

C 4～15のもの、例えばピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ジアミノエチルピペラジン；

[0030] (c 4) 芳香環含有ポリアミン

C 8～15のもの、例えばキシリレンジアミン、テトラクロール-p-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン。

[0031] ポリチオール（d）としては、エチレンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

[0032] (A 2) は、(A 1) と上記ポリオール、ポリアミン、ポリチオールとを、通常は、当量比（NCO/OH）= 1. 1 / 1～50 / 1、生成するプレポリマーの粘度およびと接着強度の観点から好ましくは1. 5 / 1～30 / 1、さらに好ましくは2 / 1～10 / 1で反応させることにより得られる。

(A 2) の遊離イソシアネート基含有量（NCO含量）は通常1～30重量%、好ましくは2～25重量%である。

[0033] 上記（A）のうち、後述のコア／シェル型硬化剤粒子（D）を作製する観点から、好ましいのは（a 2）、（a 3）、（a 5）、および（A 2）であり、さらに好ましいものはHDI、水添MDI、IPDIおよびそれらのイソシアヌレート変性物、とくに好ましいのはイソシアヌレート変性HDI、イソシアヌレート変性IPDIである。

[0034] [熱可塑性樹脂 (B)]

本発明における熱可塑性樹脂 (B) としては、重量平均分子量 (M_w と略記することがある) が 5,000~200,000、好ましくは 8,000~150,000、とくに好ましくは 10,000~100,000 であり、後述の製法でシェルを形成しうる樹脂であれば特に組成は限定されない。

該 M_w が 5,000 未満では、後述の熱硬化性樹脂組成物 (X) の貯蔵安定性が悪くなり、該 M_w が 200,000 超では、(X) の低温硬化性が悪くなる。なお、 M_w は後述の GPC 法で測定できる。

また、(B) のガラス転移温度 (T_g と略記することがある) は、50~150℃、好ましくは 60~140℃、さらに好ましくは 70~130℃である。

該 T_g が 50℃ 未満では、後述の (X) の貯蔵安定性が悪くなり、該 T_g が 150℃ 超では、(X) の低温硬化性が悪くなる。なお、本発明においてガラス転移温度は DSC (走査型示差熱分析) 法 (JIS K7121、「プラスチックの転移温度測定方法」の「9.3 ガラス転移温度の求め方」) に準拠して測定される。

また、(B) の軟化点は、(X) の貯蔵安定性および低温硬化性の観点から、好ましくは 60~160℃、さらに好ましくは 70~150℃、特に好ましくは 80~140℃である。なお、本発明において軟化点は環球法 (JIS K7234、「エポキシ樹脂の軟化点試験法」の「4.1 環球法」) に準拠して測定される。

[0035] (B) としては、例えば、ビニル樹脂 (B1)、ポリエステル樹脂 (B2)、ポリウレタン樹脂 (B3)、ポリウレア樹脂 (B4)、ポリカーボネート樹脂 (B5)、およびこれらの混合物が挙げられる。

[0036] (B1) ビニル樹脂

ビニル樹脂は、ビニルモノマーを単独重合または共重合したポリマーである。ビニルモノマーとしては、下記 (e1)~(e10) が挙げられる。

[0037] (e1) ビニル炭化水素：

(e 1 - 1) 脂肪族ビニル炭化水素：アルケン、例えばエチレン、プロピレン、前記以外の α -オレフィン等；アルカジエン、例えばブタジエン、イソプレン。

(e 1 - 2) 脂環式ビニル炭化水素：モノーもしくはジ-シクロアルケンおよびアルカジエン、例えばシクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン等；テルペン、例えばピネン、リモネン等。

(e 1 - 3) 芳香族ビニル炭化水素：スチレンおよびそのハイドロカルビル(アルキル、シクロアルキル、アラルキルおよび／またはアルケニル)置換体、例えば α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン等；およびビニルナフタレン。

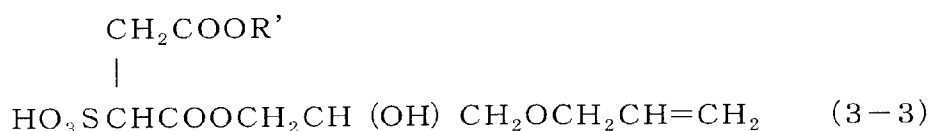
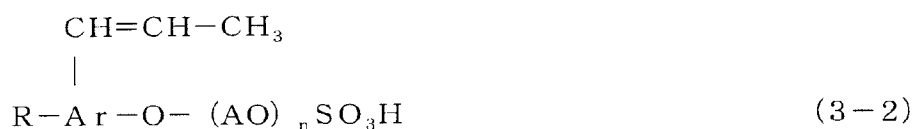
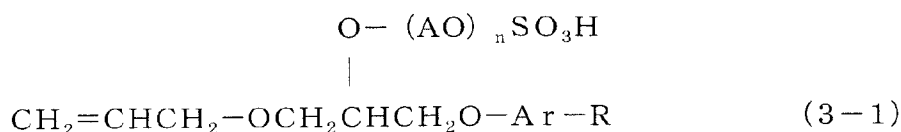
[0038] (e 2) カルボキシル基含有ビニルモノマー及びその塩：

炭素数3～30の不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸ならびにその無水物およびそのモノアルキル(炭素数1～24)エステル、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸モノアルキルエステル、(無水)マレイン酸、イタコン酸、桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニルモノマー。

[0039] (e 3) スルホン基含有ビニルモノマー、ビニル硫酸モノエステル化物及びこれらの塩：

炭素数2～14のアルケンスルホン酸、例えばビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸；およびその炭素数2～24のアルキル誘導体、例えば α -メチルスチレンスルホン酸等；スルホ(ヒドロキシ)アルキルー(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミド、例えば、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリ($n=2\sim30$)オキシアルキレン(エチレン、プロピレン、ブチレン：単独、ランダム、ブロックでもよい)モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル[ポリ($n=5\sim15$)オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等]、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル、および下記一般式(3-1)～(3-3)で示される硫酸エステルもしくはスルホン酸基含有モノマー；並びにそれらの塩等。

[0040] [化1]



[0041] (式中、Rは炭素数1～15のアルキル基、Aは炭素数2～4のアルキレン基を示し、nが複数の場合同一でも異なってもよく、異なる場合はランダムでもブロックでもよい。Arはベンゼン環を示し、nは1～50の整数を示し、R'はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基を示す。)

[0042] (e4) リン酸基含有ビニルモノマー及びその塩：

(メタ) アクリロイルオキシアルキル (C1～C24) リン酸モノエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリロイルホスフェート、(メタ) アクリロイルオキシアルキル (炭素数1～24) ホスホン酸、例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸等。

[0043] なお、上記(e2)～(e4)の塩としては、例えばアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アンモニウム塩、アミン塩もしくは4級アンモニウム塩が挙げられる。

[0044] (e5) ヒドロキシ基含有ビニルモノマー：

ヒドロキシスチレン、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等。

[0045] (e6) 含窒素ビニルモノマー：

(e 6) としては、例えば (e 6-1) ~ (e 6-5) が挙げられる。

[0046] (e 6-1) アミノ基含有ビニルモノマー：アミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-アミノエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アリルアミン、4-ビニルピリジン、これらの塩等；

(e 6-2) アミド基含有ビニルモノマー：（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド等；

(e 6-3) ニトリル基含有ビニルモノマー：（メタ）アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアクリレート等；

(e 6-4) 4級アンモニウムカチオン基含有ビニルモノマー：ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等の3級アミン基含有ビニルモノマーの4級化物（メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの）；

(e 6-5) ニトロ基含有ビニルモノマー：ニトロスチレン等。

[0047] (e 7) エポキシ基含有ビニルモノマー：

グルシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキサイド等。

[0048] (e 8) ハロゲン元素含有ビニルモノマー：

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロルスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロプレン等。

[0049] (e 9) ビニルエステル、ビニル（チオ）エーテル、ビニルケトン、ビニルスルホン：

(e 9-1) ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルブチレート、炭素数1~50のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート〔メチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等〕等；

(e 9-2) ビニル（チオ）エーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニ

ルエチルエーテル等

(e 9-3) ビニルケトン、例えばビニルメチルケトン、ビニルフェニルケトン；

ビニルスルホン、例えばジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド等。

[0050] (e 10) その他のビニルモノマー：

イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、m-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート等。

[0051] ビニルモノマーの共重合体としては、上記(e 1)～(e 10)の任意のモノマー同士を、単独またはそれ以上の個数で、任意の割合で(共)重合したポリマーが挙げられるが、例えばスチレン重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(無水)マレイン酸(塩)共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸(塩)共重合体等である。

[0052] (B 2) ポリエステル樹脂

ポリエステル樹脂としては、ポリオールと、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとの重縮合物などが挙げられる。ポリオールとしては、前記(b)が、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとしては、前記ジカルボン酸および3価以上のポリカルボン酸およびこれらの酸無水物または低級アルキルエステルが挙げられる。

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、好ましくは2/1～1/1、さらに好ましくは1.5/1～1/1、とくに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

[0053] (B 3) ポリウレタン樹脂

ポリウレタン樹脂としては、前記ポリイソシアネート(A 1)および/ま

たはイソシアネート基末端プレポリマー（A 2）と水、前記ポリオール（b）、ポリアミン（c）、ポリチオール（d）等との重付加物などが挙げられる。

ポリイソシアネートとポリオール、ポリアミン、ポリチオールの比率は、水酸基 $[OH]$ 、アミノ基 $[NH_2]$ または $[NH]$ 、チオール基 $[SH]$ とイソシアネート基 $[NCO]$ の当量比 $\{ [OH] + [NH_2]$ または $[NH] + [SH] \} / [NCO]$ として、好ましくは $2/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは $1.5/1 \sim 1/1$ 、とくに好ましくは $1.3/1 \sim 1.02/1$ である。

[0054] （B 4）ポリウレア樹脂

ポリウレア樹脂としては、ポリイソシアネート（A 1）および／またはイソシアネート基末端プレポリマー（A 2）と水、ポリアミン（c）との重付加物などが挙げられる。

[0055] これらの熱可塑性樹脂（B）うち、好ましいのは、後述のコア／シェル型硬化剤粒子（D）が得られやすいという観点からビニル樹脂（B 1）、ポリエステル樹脂（B 2）、ポリウレタン（B 3）樹脂、およびそれらの併用、さらに好ましいのは（B 1）、とくに好ましいのはスチレン重合体、スチレンー（無水）マレイン酸（塩）共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸（塩）共重合体、（メタ）アクリル酸エステル重合体、（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体である。

[0056] [界面活性剤（C）]

本発明のコア／シェル型硬化剤粒子は、さらに界面活性剤（C）を含有することが好ましい。

本発明における界面活性剤（C）は特に限定されることなく、下記の（C 1）、（C 2）、およびこれらの2種またはそれ以上の混合物が挙げられる。

[0057] （C 1）ノニオン性界面活性剤

例えば、アルキレンオキサイ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が挙げられる。

[0058] アルキレンオキサイ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（例えば、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等）；ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル（例えば、ステアリン酸エチレンオキサイド付加物、ラウリン酸エチレンオキサイド付加物、ひまし油エチレンオキサイド付加物、硬化ひまし油エチレンオキサイド付加物等）；

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（例えば、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ステアリン酸ジエステル等）；

ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル（例えば、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、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、クミルフェノールエチレンオキサイド付加物、スチレン化クミルフェノールエチレンオキサイド付加物等）；ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテルおよび（例えば、ラウリルアミンエチレンオキサイド付加物、ステアリンアミンエチレンオキサイド付加物等）；ポリオキシアルキレンアルキルアルカノールアミド（例えば、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等）が挙げられる。

[0059] 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。

[0060] 多価アルコール脂肪酸エステルは、例えば、ペンタエリスリトールモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ショ糖モノステアレート等。

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は、例えば、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等。

多価アルコールアルキルエーテルは、例えば、ペンタエリスリトールモノブチルエーテル、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、メチルグリコシド等。

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は、例えば、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、等。

[0061] (C 2) アニオン性界面活性剤

例えば、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。

[0062] 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、具体的にはラウリン酸，ステアリン酸，オレイン酸，およびヤシ油，パーム核油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，アンモニウム，アルカノールアミンなどの塩が挙げられる。

[0063] 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 1 ～ 10 モル付加物の硫酸エステル塩）、硫酸化油（天然の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）及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。

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，ステアリルアルコール硫酸エステル塩，チーグラ―触媒を用いて合成されたアルコール（例えば、ALFOL 1214：CONDEA 社製）の硫酸エステル塩，オキソ法で合成されたアルコール（たとえばドバ

ノール 23, 25, 45 : 三菱油化製, トリデカノール : 協和発酵製) 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 ; 硫酸化油の具体例としては、ヒマシ油, 牛脂などの硫酸化物のナトリウム, アンモニウム, アルカノールアミン塩硫酸化脂肪酸エステル具体例としては、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, アンモニウム, アルカノールアミン塩 ; 硫酸化オレフィンの具体例としては、ティーポール (シェル社製) が挙げられる。

[0064] 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 1 ~ 10 モル付加物のカルボキシメチル化物の塩が挙げられる。

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, ラウリルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩 ; 脂肪族アルコールのエチレンオキサイド 1 ~ 10 モル付加物のカルボキシメチル化物の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 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。

[0065] 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。

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 ; 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 ; 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。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。

[0066] 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及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。

[0067] 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；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。

[0068] 上記（C）のうち、後述のコア／シェル型硬化剤粒子（D）の被覆率、後述の熱硬化性樹脂組成物（X）の貯蔵安定性の観点から好ましいのは（C1）、さらに好ましいのはポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルである。

また、上記（C）の数平均分子量（ M_n ）は、（A）の乳化性および（X）の硬化物の物性の観点から、好ましくは M_n 300～20,000、さらに好ましくは M_n 500～15,000、とくに好ましくは1,000～10,000である。

[0069] [有機溶剤（g）]

本発明に用いる有機溶剤（g）は、イソシアネート基含有化合物（A）のコア／シェル型硬化剤粒子（D）を作製する際に、シェル成分である熱可塑性樹脂（B）を溶解する目的で使用される。また、必要により（A）を溶解する目的でも使用される。

[0070] 有機溶剤（g）は、水と相溶しない有機溶剤であれば使用することができる。ここで水と相溶しない有機溶剤とは、水／オクタノール分配係数（ $\log P_{ow}$ ）の値が0～4.0であるものであり、好ましくは0.1～3.5、とくに好ましくは0.2～2.0である。

該オクタノール／水分配係数（ $\log P_{ow}$ ）は、JIS Z 7260-107（2000）に記載のフラスコ振とう法により求めることができる。該係数は、対象とする物質が、オクタノール相と水相の接した系中で平衡状

態にある場合を対象として、各相の濃度の常用対数で示され、該対象物質の疎水性の指標となるものである。該係数が大であるほど疎水性が大であることを示す。

[0071] 有機溶剤（g）の沸点は、コア／シェル型硬化剤粒子（D）を作製する際のハンドリング性および脱溶剤のしやすさの観点から、好ましくは20～100℃、さらに好ましくは25～90℃、とくに好ましくは30～80℃である。

[0072] 有機溶剤（g）の具体例としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶剤；n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素溶剤；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどのハロゲン溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエステルまたはエステルエーテル溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-ブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン溶剤；n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール溶剤、ならびにこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。

[0073] 使用する有機溶剤（g）は熱可塑性樹脂（B）の組成により異なるが、例えば、（B）としてビニル樹脂、ポリエステル樹脂またはポリウレタン樹脂を使用する場合、（g）としては酢酸エチル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム等が好ましい。

[0074] 熱可塑性樹脂（B）に対する有機溶剤（g）の配合量は、溶液中の（B）の濃度として好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは3～25重量%、とくに好ましくは5～20重量%である。

[0075] [コア／シェル型硬化剤粒子（D）]

本発明のコア／シェル型硬化剤粒子（D）は、コアが前記イソシアネート基含有化合物（A）を含有し、シェルが50～150℃のガラス転移温度を有し、かつ5,000～200,000の重量平均分子量を有する熱可塑性樹脂（B）を含有してなる。

また、本発明におけるコア／シェル型硬化剤粒子（D）は、好ましくはコアとシェルとからなり、好ましくは球状である。

すなわち、（D）は、後述のTEM観察では好ましくは「◎」であり、その場合、内側の円がコアであり、その外側がシェルである。

[0076] 該（D）の具体的な製造方法としては、例えば以下の〔1〕～〔3〕の方法が挙げられる。なお、本発明において水性分散体とは、後述の水性媒体中に粒子が分散したものを意味し、エマルションも含まれるものとする。

〔1〕熱可塑性樹脂（B）の有機溶剤（g）溶液に、イソシアネート基含有化合物（A）および界面活性剤（C）を含有する（A）の水性分散体（A0）を、攪拌下徐々に加えて、転相乳化する。次に、加熱しながら減圧することで、有機溶剤（g）を留去して、コア／シェル型硬化剤粒子（D）の水性分散体（D0）を得る。なお、必要に応じて、さらに水を留去して（D）を得ることができる。

〔2〕イソシアネート基含有化合物（A）、熱可塑性樹脂（B）および有機溶剤（g）を相溶化させた後、水性媒体を加えて攪拌混合して転相乳化する。ここにおいて、界面活性剤（C）は、有機溶剤（g）に加えても、水性媒体に加えても、（g）と水性媒体の両方に加えてもよい。好ましいのは（C）を水性媒体に加える方法である。

次に、必要に応じ加熱しながら減圧することで、有機溶剤（g）を留去して、コア／シェル型硬化剤粒子（D）の水性分散体（D0）を得る。なお、必要に応じて、さらに水を留去して（D）を得ることができる。

〔3〕イソシアネート基含有化合物（A）、熱可塑性樹脂（B）および有機溶剤（g）を相溶化させた油相溶液を作製する。別納容器に水性媒体を必要量入れ、その容器に作製した油相溶液を一度に加えた後、攪拌混合して分散

液とする。ここにおいて、界面活性剤（C）は、有機溶剤（g）に加えても、水性媒体に加えても、（g）と水性媒体の両方に加えてもよい。好ましいのは（C）を水性媒体に加える方法である。

次に、必要に応じ加熱しながら減圧することで、有機溶剤（g）を留去して、コア／シェル型硬化剤粒子（D）の水性分散体（D0）を得る。なお、必要に応じて、さらに水を留去して（D）を得ることができる。

なお、[1]～[3]のいずれの方法においても、本発明の効果を阻害しない範囲で有機溶剤（g）は残存してもよいが、貯蔵安定性の観点から有機溶剤（g）は留去することが好ましい。

上記[1]～[3]のうち、工業上および貯蔵安定性の観点から好ましいのは[1]、[2]の方法、さらに好ましいのは[1]の方法である。

[0077] 本発明における水性媒体としては、水および（g）以外の親水性有機溶剤[C1～3の低級アルコール（メタノール、エタノールおよびイソプロパノール等）、C3のケトン（アセトン）、C2～6のグリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールおよびトリエチレングリコール等）およびそのモノアルキル（C1～2）エーテル、並びにジメチルホルムアミド等]等が挙げられる。

これらは1種単独使用しても、2種以上を併用してもよい。水性媒体のうち、安全性および貯蔵安定性の観点から好ましいのは、水、および水と親水性有機溶剤との混合物であり、さらに好ましいのは、水、および水と親水性溶媒との混合物（水が50重量%以上、好ましくは水が90重量%以上）、とくに好ましいのは水である。

[0078] 本発明におけるコア／シェル型硬化剤粒子（D）中の、（A）の重量に基づく（B）の含有量は、後述のコアの被覆率および熱硬化性樹脂組成物（X）の硬化物の物性の観点から、好ましくは5～100%、さらに好ましくは10～80%、とくに好ましくは15～60%である。

[0079] また、（A）の重量に基づく（C）の含有量は、後述の熱硬化性樹脂組成物（X）の貯蔵安定性および（X）の硬化物の物性の観点から、好ましくは

2～50%、さらに好ましくは5～45%、とくに好ましくは8～30%である。なお、(g)と水性媒体との合計重量は、工業上および(X)の貯蔵安定性の観点から、(A)と(B)との合計重量に基づいて、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下、とくに好ましくは1重量%以下である。

[0080] 本発明におけるコア／シェル型硬化剤粒子(D)の、コアの被覆率(%)は、以下[1]、[2]の2通りの方法で評価する。後述の実施例におけるコアの被覆率は該方法に従った。

該コアの被覆率は、後述の熱硬化性樹脂組成物(X)の貯蔵安定性および(X)の硬化物の物性の観点から、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上、とくに好ましくは98%以上である。

[1] イソシアネート基含有率測定によるコアの被覆率(%)

作製したコア／シェル型硬化剤粒子において、コアがシェルに被覆されている割合は、下記の2通りの方法で測定したイソシアネート基含有率の値から計算式(1)に基づいて計算する。

コアの被覆率(%) =

([測定法2から得られたイソシアネート基含有率] - [測定法1から得られたイソシアネート基含有率]) × 100

／ [測定法2から得られたイソシアネート基含有率] 計算式(1)

(1-1) イソシアネート基含有率の測定 [測定法1]

作製したコア／シェル型硬化剤粒子のイソシアネート基含有率を、測定溶剤をトルエンから水に変更したこと以外はJIS K1603-1に記載の方法に基づいて測定した。

(1-2) イソシアネート基含有率の測定 [測定法2]

作製したコア／シェル型硬化剤粒子のイソシアネート基含有率を、測定溶剤をトルエンからN, N'-ジメチルホルムアミドに変更したこと以外はJ

IS K1603-1に記載の方法で測定した。

[0081] [2] TEM観察によるコアの被覆率 (%)

作製したコア／シェル型硬化剤粒子において、コアがシェルに被覆されている割合は、以下に示す方法で試料を調整し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行う。ランダムに計100個のコア／シェル型硬化剤粒子を観察し、コアが露出している粒子とコアが全く露出していない粒子に分けて、コアが全く露出していない粒子数の割合 (%) を算出する。

(1) コア／シェル型硬化剤粒子をアクリル樹脂に埋包し、四酸化ルテニウムにて染色する。

(2) 次に、染色後のサンプルをウルトラミクロトームで-80℃に冷却した状態で、厚さが80nmとなるように切り出し、コア／シェル型硬化剤粒子の断面について、TEM観察を行う。使用するTEMは例えば、「サーマルFE-SEM JSM7000F」JEOL製や「コールドFE-TEM」日立製が挙げられる。

[0082] また、本発明のコア／シェル型硬化剤粒子 (D) の水性分散体 (D0) の製造方法において、より好ましく (D0) を得られやすい条件としては、下記の [1] ～ [3] が挙げられる。

[1] 好ましい (A)、(B)、(C)、(g)、水性媒体、とりわけ、好ましい (C)、(g)、水性媒体を使用する。

[2] 好ましい量の (A)、(B)、(C)、(g)、水性媒体を使用する。

[3] (C)、(g)、水性媒体それぞれの量を増やす、とりわけ (C) の量を増やすことで、より得られやすい傾向がある。

[0083] [コア／シェル型硬化剤粒子 (D) の水性分散体 (D0)]

本発明のコア／シェル型硬化剤粒子 (D) の水性分散体 (D0) は、前記コア／シェル型硬化剤粒子 (D) が、水性媒体中に分散したものである。なお、本発明において水性分散体とは、粒子が前記水性媒体中に分散されたものを指し、エマルションも含まれるものとする。

本発明におけるコア／シェル型硬化剤粒子（D）の水性分散体（D0）の重量に基づく（D）の含有量は、（D0）の取り扱いおよび後述の熱硬化性樹脂組成物（X）の貯蔵安定性の観点から、好ましくは5～70%、さらに好ましくは10～60%、とくに好ましくは15～50%である。

[0084] また、コア／シェル型硬化剤粒子（D）の水性分散体（D0）中の、（D0）の重量に基づく（g）の含有量は15重量%以下、後述の熱硬化性樹脂組成物（X）の貯蔵安定性の観点から、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下、とくに好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下である。

[0085] 本発明におけるMnおよびMwは、次の条件でのGPC法により測定される。

装置 : 「Alliance」日本ウォーターズ（株）製

カラム : Guardcolumn Super H-L

TSKgel Super H4000

TSKgel Super H3000

TSKgel Super H2000

（上記カラムを直列に接続する。）

溶媒 : テトラヒドロフラン（THF）

基準物質 : ポリスチレン

試料溶液 : 0.25重量%のテトラヒドロフラン（THF）溶液

カラム温度 : 40℃

[0086] [イソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤（E）]

本発明におけるイソシアネート基と反応し得る官能基としては、例えば、水酸基、アミノ基、チオール基等が挙げられる。そして、本発明におけるイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤（E）としては、上記官能基のうち、少なくとも1種の官能基を2個以上有する化合物であればとくに限定されない。

(E) 中の該官能基数は、接着強度および(X)の貯蔵安定性の観点から、好ましくは2～15個、さらに好ましくは3～8個である。

[0087] イソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤(E)としては、例えば、下記の(E1)～(E4)、およびこれらの2種またはそれ以上の混合物が挙げられる。

[0088] (E1) 水酸基含有化合物

例えば、前述の高分子ポリオール(b1)、(b2)、低分子ポリオール(b3)等が挙げられる。

[0089] (E2) アミノ基含有化合物

例えば、前述のポリアミン(c)、ポリアミドアミン、ポリエーテルポリアミン、ウレタン変性ポリアミンが挙げられる。

[0090] ポリアミドアミンとしては、 $M_n 200 \sim 20,000$ であり、アミン価が $1 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ 、酸価が $0 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ のものが挙げられる。

なお、アミン価とは、樹脂1g中の塩基成分とモル当量となる水酸化カリウムのミリグラム数で表されるものである。一方、酸価とは、樹脂1g中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数で定義されるものである。いずれも、JIS K2501に記載の方法で測定される。

[0091] ポリアミドアミンとしては、例えば過剰(カルボキシル基1当量当たり1.1～2当量)の前述(c)と前述のカルボン酸との縮合反応により得られる。ポリアミドアミンを構成するカルボン酸としては、前述のカルボン酸およびその2種またはそれ以上の混合物が挙げられる。

[0092] ポリエーテルポリアミンとしては、 $M_n 500 \sim 20,000$ のもの、例えばポリエーテルポリオール(ポリテトラメチレングリコール等)のシアノエチル化物の水添化物が挙げられる。

[0093] ウレタン変性ポリアミンとしては、 $M_n 500 \sim 20,000$ のもの、例えば前述のポリイソシアネート(A)と前述の(c)(アルキレンジアミン

、ポリアルキレンポリアミン等)の反応物が挙げられる。

[0094] (E3) チオール基含有化合物

例えば、前述のポリチオール(d)、公知のポリメルカプトタン硬化剤(例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)[商品名「アデカハードナーEH317」、アデカ(株)製]、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、[商品名「カレンズMTPEI」、昭和電工(株)製]、1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、[商品名「カレンズMTBDI」、昭和電工(株)製]、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、[商品名「カレンズMTNRI」、昭和電工(株)製]、ポリエーテルポリチオール、[商品名「JERキュアQX11」、三菱化学(株)製])等が挙げられる。

[0095] 上記(E)のうち、低温硬化性および熱硬化性樹脂組成物(X)の貯蔵安定性の観点から好ましいのは、(E1)水酸基含有化合物、(E2)アミノ基含有化合物である。

[0096] [熱硬化性樹脂組成物(X)]

本発明の熱硬化性樹脂組成物(X)は、前記コア/シェル型硬化剤粒子(D)、およびイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤(E)を含有してなる。

熱硬化性樹脂組成物(X)には、水性一液熱硬化性樹脂組成物(X1)、非水性一液熱硬化性樹脂組成物(X2)および粉体熱硬化性樹脂組成物(X3)が含まれる。

[0097] 前記(X1)は、水性媒体中に、コア/シェル型硬化剤粒子(D)が分散したものであり、25℃で液状である。

該(X1)では、イソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤(E)は、水性媒体中に分散していても、溶解していてもどちらでもよい。該(X1)は、有機溶剤(g)を実質的に含まない

(組成物中、5重量%以下、好ましくは2重量%以下)ものである。

また、(X1)の重量に基づく、該(D)と該(E)との合計重量は、分散安定性およびハンドリング性の観点から、好ましくは20~80重量%、さらに好ましくは30~70重量%である。

[0098] 前記(X2)は、イソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤(E)またはイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤(E)の溶液(E00)中に、コア/シェル型硬化剤粒子(D)が分散したものであり、25℃で液状である。

該(X2)は、水性媒体を実質的に含まない(組成物中、5重量%以下、好ましくは2重量%以下)ものであり、本発明の効果を阻害しない範囲で必要により、前記有機溶剤(g)を含有していてもよい。この場合、有機溶剤(g)の含有量は、組成物中、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

また、(X2)の重量に基づく、該(D)と該(E)との合計重量は、(X2)の貯蔵安定性およびハンドリング性の観点から、好ましくは80重量%以上、(X2)の貯蔵安定性およびハンドリング性の観点から、さらに好ましくは、88~99.5重量%である。

[0099] 前記(X3)は、コア/シェル型硬化剤粒子(D)とイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤(E)とを含有してなり、25℃で粉体である。

該(X3)には以下の(X31)、(X32)およびこれらの混合物が含まれる。

(X31) : コア/シェル型硬化剤粒子(D)と粉体のイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤(E)との混合物。

(X32) : 該(D)とイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤(E)とを含有してなる組成物の粉体。

上記（X3）のうち、工業上の観点から、好ましいのは（X31）である。

なお、（X3）は、水性媒体および有機溶剤（g）を実質的に含まない（組成物中、水性媒体と有機溶剤（g）の合計が、5重量%以下、好ましくは2重量%以下）ものである。

また、（X3）の重量に基づく、該（D）と該（E）の合計重量は、好ましくは95重量%以上、さらに好ましくは98重量%以上である。

[0100] 該（X）の具体的な製造方法としては、例えば、前述の方法で作製したコア／シェル型硬化剤粒子（D）および／または該（D）の水性分散体（D0）と、イソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤（E）、該（E）の水性分散体（E0）および／または該（E）の溶液（E00）とを混合した後、必要に応じて水性媒体、溶剤を留去する方法が挙げられる。

該（D）および水性分散体（D0）のうち、（X）の貯蔵安定性および（X）の製造のしやすさの観点から好ましいのは、（X1）では（D0）、（X2）では（D）、（X3）では（D）である。

また、該（E）、水性分散体（E0）および溶液（E00）のうち、（X）の貯蔵安定性および（X）の製造のしやすさの観点から好ましいのは、（X1）では（E）、（E0）、（X2）では（E）、（E00）、（X3）では（E）である。

なお、前記（X3）の場合、コア／シェル型硬化剤粒子（D）と、粉体のイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤（E）を均一混合して、粉体熱硬化性樹脂組成物としてもよい。

[0101] 前記（E）の水性分散体（E0）、該（E）の溶液（E00）の製造方法としては、例えば[1]～[3]の方法が挙げられる。

[1] イソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤（E）に必要により有機溶剤（g）を加えて、さらに界面活性剤（C）を加えたものを、攪拌しながら、水性媒体を滴下等により徐々に加え

転相乳化する。

次に、必要に応じて加熱しながら減圧することで、有機溶剤を留去してイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤(E)の水性分散体(E0)を得る方法。

[2] 必要により有機溶剤を加えた(E)に、界面活性剤(C)の水性媒体溶液または水性媒体を加えて、通常の分散機により分散させ、必要に応じて有機溶剤を留去して、(E)の水性分散体(E0)を得る方法。

[3] 攪拌下、(E)に水性媒体および／または有機溶剤を加えて、溶解させ、(E)の溶液(E00)を得る方法。

これらの溶液(E00)のうち、工業上および(X)の貯蔵安定性の観点から好ましいのは、水性媒体を用いるものである。

[0102] なお、[1]～[3]のいずれの方法においても、本発明の効果を阻害しない範囲で有機溶剤は残存してもよいが、貯蔵安定性の観点から有機溶剤は留去することが好ましい。

上記[1]～[3]のうち、工業上および(X)の貯蔵安定性の観点から好ましいのは[1]、[3]の方法である。

[0103] 本発明の熱硬化性樹脂組成物(X)を構成する、(D)と(E)との当量比[(D)/(E)]は、(X)の硬化物の物性および(X)の貯蔵安定性の観点から好ましくは30/70～90/10、さらに好ましくは40/60～70/30である。

なお、当量比[(D)/(E)]は、(D)のイソシアネート当量と、(E)の水酸基当量(単位:g/eq。以下において数値のみを示す。)、アミノ基当量およびチオール当量(単位:g/eq。以下において数値のみを示す。)から算出できる。

[0104] (X1)および(X2)の25℃における粘度(mPa・s)は、タレ防止性およびハンドリング性の観点から、好ましくは100～100,000、さらに好ましくは500～5,000である。

また、(X)中の(D)の粒子のメジアン粒子径(単位:μm。以下にお

いて数値のみを示す。)は、(X)の粘度および貯蔵安定性の観点から、好ましくは0.01~50、さらに好ましくは0.1~20である。なお、実施例における該メジアン粒子径は、光散乱理論を応用したレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置〔商品名「LA-700」、(株)堀場製作所製〕を用いて測定した値である(単位： μm)。

なお、前記(D)の水性分散体(D0)および前記(E)の水性分散体(E0)のメジアン粒子径についても同様に測定した値である。

さらに、(X3)のメジアン粒子径は、塗装効率および塗膜外観の観点から好ましくは1~150 μm 、さらに好ましくは10~130 μm 、とくに好ましくは20~120 μm である。

なお、後述の実施例における該メジアン粒子径は、レーザー回折散乱法を利用した粒度分布測定器〔商品名「マイクロトラックMT3000II 粒度分析計」、日機装(株)製〕を用いて測定した値である(単位： μm)。

[0105] [添加剤(F)]

本発明の熱硬化性樹脂組成物(X)には、本発明の効果を阻害しない範囲で必要により、充填剤、防腐剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、着色剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、粘弾性調整剤および動的表面張力調整剤からなる群から選ばれる1種または2種以上の添加剤(F)を含有させることができる。

なお、該(F)は、上記(X)の製造工程の任意の段階で添加することができる。

添加剤(F)全体の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物(X)の全重量に基づいて、通常30%以下、好ましくは0.1~20%、さらに好ましくは0.2~10%である。

[0106] 充填剤(F1)としては、炭酸ナトリウム、シリカ等が挙げられる。

(F1)の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物(X)の全重量に基づいて、通常10%以下、好ましくは0.1~3%である。

[0107] 防腐剤(F2)としては、メチルパラベン、エチルパラベン等が挙げられ

る。

(F 2) の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物 (X) の全重量に基づいて、通常 10% 以下、好ましくは 0.1 ~ 3% である。

[0108] 耐熱安定剤 (F 3) としては、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェート、ジオクタデシル-3, 3'-チオジプロピオナート等が挙げられる。

(F 3) の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物 (X) の全重量に基づいて、通常 10% 以下、好ましくは 0.1 ~ 3% である。

[0109] 耐候安定剤 (F 4) としては、紫外線吸収剤、例えばサリチル酸化合物 (フェニルサリシレート等)、ベンゾフェノン (2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン等)、ベンゾトリアゾール化合物 [2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール等]、シアノアクリレート化合物 (2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート等) ; 光安定剤、例えばヒンダードアミン [オクチル化ジフェニルアミン、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール) プロピオネート等] が挙げられる。

(F 4) の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物 (X) の全重量に基づいて、通常 10% 以下、好ましくは 0.5 ~ 3% である。

[0110] 着色剤 (F 5) には顔料および染料が含まれる。顔料のうち、無機顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック等 ; 有機顔料としてはアゾ顔料 (アゾレーキ系、モノアゾ系等)、多環式顔料 (ベンズイミダゾロン系、フタロシアニン系等) が挙げられる。

染料としては、ニグロシン系、アニリン系等が挙げられる。

(F 5) の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物 (X) の全重量に基づいて、通常 30% 以下、好ましくは 1 ~ 10% である。

[0111] 増粘剤 (F 6) としては、モンモリロナイト、コロイド状アルミナ等が挙げられる。

(F 6) の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物 (X) の全重量

に基づいて、通常10%以下、好ましくは0.1~5%である。

- [0112] レベリング剤（F7）としては、Mnが好ましくは100~1,000の、ポリオレフィン樹脂〔ポリエチレン、ポリプロピレン等〕、オレフィンー（メタ）アクリル酸共重合体〔エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体等〕、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

（F7）の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物（X）の全重量に基づいて、通常6%以下、好ましくは0.5~3%である。

- [0113] 消泡剤（F8）としては、ミネラルオイル消泡剤、シリコンオイル消泡剤等が挙げられる。

（F8）の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物（X）の全重量に基づいて、通常6%以下、好ましくは0.5~3%である。

- [0114] 粘弾性調整剤（F9）としては、高分子型（Mn10,000~500,000のもの、例えばポリカルボン酸、ポリスルホン酸、ポリエーテル変性カルボン酸、ポリエーテル）、会合型（Mn10,000~500,000のもの、例えばウレタン変性ポリエーテル）が挙げられる。

（F9）の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物（X）の全重量に基づいて、通常10%以下、好ましくは0.1~5%である。

- [0115] 動的表面張力調整剤（F10）としては、アセチレングリコール、フッ素含有化合物シリコン含有化合物等が挙げられる。なお、動的表面張力調整剤とは、表面張力を低下させる機能を有するものである。

（F10）の含有量は、添加剤添加後の熱硬化性樹脂組成物（X）の全重量に基づいて、通常20%以下、好ましくは0.1~10%である。

- [0116] [接着剤、塗料、成形品]

本発明の熱硬化性樹脂組成物（X）は、貯蔵安定性に優れ、さらに（X）を反応させてなる硬化物は、強度に優れるため、接着剤用途、塗料用途、成形品用途に有用である。

- [0117] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（X）を接着剤として用いる場合には、被接着物に前記（X）を塗布する。なお、接着剤として用いる場合には、接着強

度および塗布効率の観点から、水性一液熱硬化性樹脂組成物（X1）および非水性一液熱硬化性樹脂組成物（X2）が好ましい。

接着性および工業上の観点から膜厚（硬化後の膜厚）は好ましくは20 μ m～3 mm、さらに好ましくは50 μ m～1 mmである。塗布方法としては、例えばコーティング塗装（例えばブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアコーター等）、浸漬塗装、刷毛塗り、スプレー塗装、静電粉体塗装、流動浸漬塗装等によって塗布することができる。

- [0118] 塗布された被接着物は、硬化性および工業上の観点から好ましくは80～180℃、さらに好ましくは100～160℃の硬化温度条件で、また、同様の観点から好ましくは5～60分、さらに好ましくは8～30分、とくに好ましくは10～20分の硬化時間で硬化、接着させることができる。

被接着物を硬化させてなる被接着物品は、基材との密着性、硬化物の強度に優れるため、（X）は接着剤として適している。

- [0119] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（X）を塗料として用いる場合には、被塗装物に前記（X）を塗装する。なお、塗料として用いる場合には、塗膜外観および塗装効率の観点から、水性一液熱硬化性樹脂組成物（X1）および粉体熱硬化性樹脂組成物（X3）が好ましい。

塗装方法としては、被塗装物に対して、前記（X1）または（X2）を使用する場合は、ウェット膜厚（塗布直後の膜厚）が、塗装効果および工業上の観点から好ましくは10～200 μ m、さらに好ましくは20～100 μ mとなるようにスプレー塗布等する方法が挙げられる。前記（X3）を使用する場合は、膜厚（硬化後の膜厚）が10～150 μ m、さらに好ましくは15～100 μ m、とくに好ましくは20～50 μ mとなるように静電粉体塗装等する方法が挙げられる。

- [0120] 塗装された被接着物は、塗膜硬化性および工業上の観点から好ましくは80～180℃、さらに好ましくは100～160℃の硬化温度条件で、また、同様の観点から好ましくは5～60分、さらに好ましくは8～30分、とくに好ましくは10～20分の硬化時間で塗膜を形成させることができる。

硬化後塗膜の膜厚は、塗装効果および工業上の観点から好ましいのは10～150 μm 、さらに好ましくは15～100 μm 、とくに好ましくは20～50 μm である。

被塗装物を硬化させてなる被塗装物品は、基材との密着性、塗膜の対水性に優れるため、(X)は塗料として適している。

[0121] 本発明の熱硬化性樹脂組成物(X)を成形品として製造する方法は、射出成形、圧縮成形、カレンダ成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、発泡成形、フィルム成形(キャスト法、テンター法、インフレーション法等)等が挙げられ、目的に応じて任意の方法で成形できる。

[0122] 本発明の熱硬化性樹脂組成物(X)を反応、硬化させてなる硬化物は樹脂強度に優れるため、熱硬化性樹脂組成物(X)は種々の用途、接着剤、塗料、成形品に適している。

実施例

[0123] 以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中の部は重量部、モル%以外の%は重量%を表す。

[0124] 実施例および比較例に使用した原料の組成、記号等は次のとおりである。

(1) イソシアネート基含有化合物(A)

(A-1) : イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体

[商品名「VESTANAT T1890」、デグサジャパン(株)製、
Mn730、イソシアネート基含有率17.3%]

(A-2) : ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット変性体

[商品名「デュラネート24A-220」、旭化成ケミカルズ(株)製、
Mn540、イソシアネート基含有率23.5%]

(A-3) : ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート

[商品名「デスモジュールW」、住化バイエルウレタン(株)製、
Mn262、イソシアネート基含有率32%]

[0125] (2) 熱可塑性樹脂(B)

(B-1) : ポリスチレン [商品名「ディックスチレン CR-2500

」、

大日本インキ（株）製、 $T_g 90^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w 145,000$]

(B-2) : スチレンー無水マレイン酸共重合体

[商品名「XIRAN SZ15170」、POLYSCOPE社製、 $T_g 130^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w 150,000$]

(B-3) : メタクリル酸メチルースチレンーアクリル酸ブチル共重合体

[商品名「アクリペット IRL-409」、

三菱レイヨン（株）製、 $T_g 115^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w 80,000$]

[0126] (3) ビニルモノマー (e)

(e-1) : スチレン

(e-2) : 無水マレイン酸

(e-3) : メタクリル酸

(e-4) : メタクリル酸メチル

(e-5) : アクリル酸ブチル

[0127] (4) 界面活性剤 (C)

(C-1) : スチレン化フェノールEO17モル付加物

[商品名「サンスパール ST-36」、三洋化成工業（株）製]

(C-2) : ビスフェノールAEO18モル付加物

[商品名「ニューポール BPE-180」、三洋化成工業（株）製]

(C-5) : ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム塩 (

C-5) の51%水溶液

[商品名「エレミノールMON-7」、三洋化成工業（株）製]

[0128] (5) 有機溶剤 (g)

(g-1) : 酢酸エチル ($\log P_{ow}$: 0.73)

(g-2) : メチルエチルケトン (以下、MEKと表記) ($\log P_{ow}$: 0.29)

(g-3) : トルエン ($\log P_{ow}$: 2.73)

[0129] (6) イソシアネート基と反応する官能基を有する化合物である主剤 (E)

(E-1) : グリセリンのプロピレンオキサイド (PO) 16 モル付加物

[商品名「ニューポール GP-1000」、三洋化成工業 (株) 製、

水酸基当量 335 g / eq]

(E-2) : ダイマー酸系ポリアミドポリアミン

[商品名「ポリマイド L-45-3」、三洋化成工業 (株) 製、

アミノ基当量 180 g / eq]

(E-3) : ポリメルカプタン硬化剤

[商品名「アデカハードナー EH317」、アデカ (株) 製、

チオール基当量 145 g / eq]

(E-8) : 水酸基含有ポリエステル樹脂

[商品名「ファインディック M-8021」、DIC (株) 製、

水酸基当量 1,870 g / eq]

[0130] [イソシアネート基含有化合物 (A) の製造]

製造例 1

反応容器にポリカプロラクトンジオール [商品名「プラクセル 205」、ダイセル化学 (株) 製、Mn 530] 384 部とエチレングリコール 4 部、(A-3) 312 部と酢酸エチル 300 部を仕込み、攪拌下、80℃まで昇温し、同温度で 7 時間反応させ、イソシアネート基含有化合物 (A-4) (イソシアネート基含有率 4.5%、Mw 1,900、70%溶液) を得た。

[0131] [熱可塑性樹脂 (B) の製造]

製造例 2

反応容器に (g-1) 700 部を仕込み、溶剤が還流するまで昇温した。別の容器に (e-1) 300 部と (e-2) 32 部と (g-1) 140 部とを相溶化させたモノマー溶液、およびドデシルメルカプタン 5 部と 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) [和光純薬工業 (株) 製] 5 部と (g-1) 80 部を相溶化させた開始剤溶液 1 をそれぞれ作製する。反応容器にモノマー溶液および開始剤溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、還流条件下で 3 時間反応させた。その後 2,2'-アゾビス (2,4-

ージメチルバレロニトリル) 5部と (g-1) 25部とを相溶化させた開始剤溶液2を滴下し、滴下終了後、還流条件下で3時間反応させた。その後脱溶剤することで、熱可塑性樹脂 (B-4) (T_g 130℃、 M_w 60,000) を得た。

[0132] 製造例3

製造例2において、(e-1) 300部と (e-2) 32部とドデシルメルカプタン5部を、(e-3) 35部と (e-4) 365部とドデシルメルカプタン3部に代えたこと以外は製造例2と同様にして、熱可塑性樹脂 (B-5) (T_g 140℃、 M_w 80,000) を得た。

[0133] 製造例4

製造例2において、(e-1) 300部と (e-2) 32部とドデシルメルカプタン5部を、(e-3) 75部と (e-4) 325部とドデシルメルカプタン20部に代えたこと以外は製造例2と同様にして、熱可塑性樹脂 (B-6) (T_g 149℃、 M_w 8,000) を得た。

[0134] 製造例5

製造例2において、(e-1) 300部と (e-2) 32部を、(e-1) 247部と (e-3) 50部と (e-5) 103部に代え、さらにドデシルメルカプタンを添加しなかったこと以外は製造例2と同様にして、熱可塑性樹脂 (B-7) (T_g 52℃、 M_w 180,000) を得た。

[0135] 製造例6

製造例2において、(e-1) 300部と (e-2) 32部とドデシルメルカプタン5部を、(e-1) 253部と (e-3) 59部と (e-5) 88部とドデシルメルカプタン2部に代えたこと以外は製造例2と同様にして、熱可塑性樹脂 (B-8) (T_g 60℃、 M_w 100,000) を得た。

[0136] 製造例7

製造例2において、(e-1) 300部と (e-2) 32部を、(e-3) 80部と (e-4) 240部と (e-5) 80部に代えたこと以外は製造例2と同様にして、熱可塑性樹脂 (B-9) (T_g 71℃、 M_w 70,000) を得た。

0) を得た。

[0137] 製造例 8

製造例 2 において、(e-1) 300 部と (e-2) 32 部とドデシルメルカプタン 5 部と 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5 部を、(e-1) 395 部と (e-3) 5 部とドデシルメルカプタン 8 部とジ-tert-ブチルパーオキサイド [日本油脂 (株) 製] 1 部に代えたこと以外は製造例 2 と同様にして、熱可塑性樹脂 (B-10) (T_g 95°C、 M_w 30,000) を得た。

[0138] 比較製造例 1

製造例 2 において、(e-1) 300 部と (e-2) 32 部と 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5 部を、(e-3) 230 部と (e-4) 170 部と 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 3 部に代え、ドデシルメルカプタンを添加しなかったこと以外は製造例 2 と同様にして、熱可塑性樹脂 (比 B-1) (T_g 167°C、 M_w 250,000) を得た。

[0139] 比較製造例 2

製造例 2 において、(e-1) 300 部と (e-2) 32 部とドデシルメルカプタン 5 部を、(e-1) 240 部と (e-3) 10 部と (e-5) 150 部とドデシルメルカプタン 25 部に代えたこと以外は製造例 2 と同様にして、熱可塑性樹脂 (比 B-2) (T_g 24°C、 M_w 2,000) を得た。

[0140] [界面活性剤 (C) の製造]

製造例 9

反応容器に 4- α -クミルフェノール 25.5 部およびルイス酸触媒「Gallion Earth」 [水澤化学工業 (株) 製] 2.3 部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換し 90°C に昇温した。同温度にてスチレン 89.5 部を 3 時間かけて滴下し、さらに同温度にて 5 時間反応 (フリーデルクラフツ反応) させた。生成物を 30°C に冷却後、触媒をろ別して、4- α -クミルフェノールのスチレン 5 モル付加物 100 部を得た。

次に、攪拌機、加熱冷却装置及び滴下ポンペを備えた耐圧反応容器に、得られた4- α -クミルフェノールのスチレン5モル付加物100部及び過塩素酸アルミニウム九水和物1部を投入し、窒素置換後密閉し、90℃に昇温し、1時間減圧下で脱水を行った。95℃に昇温し、EO152部を圧力が0.2MPa以下になるように調整しながら10時間かけて滴下した後、95℃で5時間熟成した。次いで70℃に冷却後、「キョーワード600」〔協和化学工業（株）製〕15部を投入し、70℃で1時間攪拌して処理した後、吸着処理剤をろ過して界面活性剤（C-3）を得た。

[0141] 製造例10

反応容器に製造例9にて作製した（C-3）16.6部、PEG（ポリエチレングリコール、Mn8,650）71.4部、リン酸0.024部を仕込み、110℃に昇温し、攪拌し釜内を均一とした。同温度にて減圧して水分が0.04%になるまで脱水した後、HDI2.1部を仕込み、130℃で5時間反応させた。その後、100℃となったところで水210部を10分で投入することで界面活性剤（C-4）の30%水溶液（CO-4）を得た。

[0142] [コア／シェル型硬化剤粒子（D）の製造]

実施例1

容器に（A-1）39部、（C-1）5部、および（g-1）39部を仕込み、30℃で30分間攪拌した。その後、同温度で水24部を2時間かけて滴下して転相乳化させたものを50℃、減圧下（30kPa以下、以下同じ）で2時間脱溶剤して、（A-1）の水性分散体（AO-1）を得た。

別の容器に（g-1）112部を仕込み、（B-1）6部を加えて、30℃で2時間攪拌した。同温度で、作製した（A-1）の水性分散体（AO-1）68部を2時間かけて滴下して転相乳化させたものを50℃、減圧下（30kPa以下、以下同じ）で2時間脱溶剤した。その後、固形分濃度を調整する目的で水を26部添加し、30℃で30分間攪拌して、コア／シェル型硬化剤粒子（D-1）の水性分散体（DO-1）100部を得た。この操

作を合計4回行い、(D-1)の水性分散体(DO-1)400部を得た。

次に、得られた水性分散体(DO-1)の半量を、50℃、減圧下で脱水して、コア／シェル型硬化剤粒子(D-1)100部を得た。

[0143] 実施例2～9、11～18、比較例1～2

実施例1において、表1に従って、(A)、(B)、(C)、(g)、水を用いたこと以外は実施例1と同様にして、コア／シェル型硬化剤粒子の水性分散体(DO)、コア／シェル型硬化剤粒子(D)を得た。

[0144] 実施例10

容器に(A-1)36部、(B-3)7部、(g-1)647部を仕込み、30℃で2時間攪拌した。そこに(C-1)7部と水50部とを相溶化させた界面活性剤水溶液を、30℃、攪拌下、2時間かけて滴下して転相乳化した。その後、減圧下で2時間脱溶剤して、コア／シェル型硬化剤粒子(D-10)の水性分散体(DO-10)100部を得た。この操作を合計4回行い、(D-10)の水性分散体(DO-10)400部を得た。

次に、得られた水性分散体(DO-10)の半量を、50℃、減圧下で脱水して、コア／シェル型硬化剤粒子(D-10)100部を得た。

[0145] 実施例19

実施例10において、表1に従って、(A)、(B)、(C)、(g)、水を用いたこと以外は実施例10と同様にして、コア／シェル型硬化剤粒子の水性分散体(DO-19)、コア／シェル型硬化剤粒子(D-19)を得た。

[0146] 実施例20

ビーカーに(A-1)39部、(B-1)6部、(g-1)151部を仕込み、精密乳化分散機(製品名「CLEAR MIX CLM-0.8S」、エム・テクニック(株)製)を使用し、30℃にて20,000rpmで5分間攪拌した。そこに(C-1)5部と水50部とを相溶化させた界面活性剤水溶液を一度に添加し、同温度、同回転数で10分間攪拌して分散液とした。その後、別の容器に全量に移し、減圧下で2時間脱溶剤して、コア／シ

エル型硬化剤粒子（D-20）の水性分散体（D0-20）100部を得た。

この操作を合計4回行い、（D-20）の水性分散体（D0-20）400部を得た。

次に、得られた水性分散体（D0-20）の半量を、50℃、減圧下で脱水して、コア／シェル型硬化剤粒子（D-20）100部を得た。

[0147] 実施例1～20、比較例1～2の結果を表1に示す。

[0148] [イソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤の水性分散体（E0）、溶液（E00）の製造]

製造例11

反応容器に、ポリテトラメチレングリコール〔商品名「PTMG2000」、三菱化学（株）製、Mn2,000、水酸基当量1,000〕400部に（g-3）25部を加えて、イソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤（E-4）の溶液（E00-4）を得た。

[0149] 製造例12

容器にグリセリンのプロピレンオキサイド（PO）16モル付加物〔商品名「ニューポール GP-1000」、三洋化成工業（株）製、水酸基当量335〕50部に（C-1）12部を仕込み、30℃で30分間攪拌した。その後、同温度で水60部を2時間かけて滴下して転相乳化して、（E-5）の水性分散体（E0-5）を得た。

[0150] 製造例13

反応容器にダイマー酸〔商品名「EMPOL 1061」、BASFジャパン（株）製〕124部、キシリレンジアミン60部を仕込み、流量1L/minで窒素ガスを通気しながら120℃まで昇温した。同温度で3時間反応させた後、さらに180℃まで昇温し10時間反応させた。その後、内容物の酸価が0mg KOH/gなった後、88部を取り出し、室温まで冷却した。それをジューサーミキサーで粉砕して106μmのふるいにかけて、ふる

いを通したものを集めてアミノ基含有化合物である主剤（E-6）（Mn 800、活性水素当量200）を得た。

反応容器に残存している88部を70℃まで冷却後に（C-1）25部を仕込み、50℃で30分間攪拌した。その後、同温度で水155部を2時間かけて滴下して転相乳化して、（E-6）の水性分散体（E0-6）を得た。

[0151] 製造例14

容器にジエチレントリアミン（E-7）50部を仕込み、30℃で水50部を添加して、（E-7）の水溶液（E00-7）を得た。

[0152] <一液熱硬化性樹脂組成物（X）>

[水性一液熱硬化性樹脂組成物]

実施例21～36、比較例3～4

攪拌が可能な反応容器に、表2に従って配合、混合（温度25℃、攪拌時間30分間）し、水性一液熱硬化性樹脂組成物（X-1）～（X-16）、（比X-1）～（比X-2）を得た。各水性熱硬化性樹脂組成物について下記の試験方法（1）、（4）に従って性能評価を行った。結果を表2に示す。

[0153] [非水性一液熱硬化性樹脂組成物]

実施例37～46、48、50、比較例5～6

表3に従って配合、混合（温度25℃、攪拌時間30分間）し、非水性一液熱硬化性樹脂組成物（X-17）～（X-26）、（X-28）、（X-30）～（X-32）、（比X-3）～（比X-4）を得た。

[0154] 実施例47、49

表3に従って配合、混合（温度25℃、攪拌時間30分間）した後、50℃、減圧下で、5時間脱水し、非水性一液熱硬化性樹脂組成物（X-27）、（X-29）を得た。

[0155] 各非水性一液熱硬化性樹脂組成物について下記の試験方法（2）～（4）に従って性能評価を行った。結果を表3に示す。

[0156] [粉体熱硬化性樹脂組成物]

実施例 53～56、58～61、比較例 7～8

表 4 に従って配合、混合（温度 25℃、攪拌時間 30 分間）し、粉体熱硬化性樹脂組成物（X-33）～（X-36）、（X-38）～（X-41）、（比 X-5）～（比 X-6）を得た。

[0157] 実施例 57

攪拌が可能な反応容器に、（D0-14）146 部、（E-8）27 部を仕込み、混合（温度 25℃、攪拌時間 30 分間）した後、50℃、減圧下で 5 時間脱水し、粉末熱硬化性樹脂組成物（X-37）を得た。

得られた粉体熱硬化性樹脂組成物（X-37）について下記の試験方法で性能評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0158] 各粉体熱硬化性樹脂組成物について下記の試験方法（1）～（4）に従って性能評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0159] <試験方法>

（1）塗膜評価（低温硬化性、硬化物の物性）

（1-1）塗膜の密着性

試験鋼板 [JIS G3141 に規定する 0.5mm×80mm×150mm の冷間圧延鋼板（SPCC-SD）] の表面をメタノールで脱脂後、焼付け後の塗膜の厚さが 30～40μm となるように熱硬化性樹脂組成物を塗工し、低温焼付け（100℃、20 分）で試験片を作製し、JIS K5600-5-6 のクロスカット法に準拠して、100マス中の剥離したマスの数で密着性を評価した。

（1-2）塗膜の耐水性

上記（1-1）の方法で試験片を作成し、JIS K5600-6-2 の浸せき手順に準拠して、耐水性を目視による外観にて評価した。

<評価基準>

◎：膨れなし

○：膨れごくわずか

△：膨れ少しあり

×：膨れ多くあり

[0160] (2) 引張せん断接着強さ（単位：MPa）（低温硬化性、接着強度の評価）

試験鋼板 [JIS G3141に規定する0.5mm×80mm×150mmの冷間圧延鋼板（SPCC-SD）]の表面をメタノールで脱脂後、焼付け後の塗膜の厚さが0.1mmとなるように樹脂組成物を塗布し、低温焼き付け（100℃、20分）で試験片を作製し、JIS K6850の引張せん断接着強さの測定方法により被着材が試験鋼板 [JIS G3141に規定する0.5mm×80mm×150mmの冷間圧延鋼板（SPCC-SD）] 同士の場合の接着強さを評価した。

[0161] (3) 硬化物の表面硬度（低温硬化性、成形品の硬度の評価）

縦と横の寸法が5cmの金型に、焼付け後の厚さが5mmとなるように樹脂組成物を注入し、低温焼き付け（100℃、20分）で試験片を作製し、JIS K7215のデュロメータD硬さの測定方法により成形品の表面硬度を評価した。

[0162] (4) 熱硬化性樹脂組成物（X）の貯蔵安定性

JIS K6833-1の貯蔵安定性の操作に準拠して貯蔵安定性を評価した。すなわち、容量300mlの密閉できるガラス容器に150ml充填し、40℃で30日間静置した。

水性一液熱硬化性樹脂組成物については、40℃で30日静置後のものを、以下の（4-1）、（4-2）、前記（1）に従って評価した。

非水性一液熱硬化性樹脂組成物については、40℃で30日静置後のものを、以下の（4-2）、（4-3）に従って評価した。

粉体熱硬化性樹脂組成物については、40℃で30日静置後のものを、以下の（4-3）、（4-4）、前記（1）に従って評価した。

[0163] (4-1) メジアン粒子径

試験前後のメジアン粒子径を測定し、試験前後のメジアン粒子径増加程度を下記の評価基準で評価した。

<評価基準>

- ◎：メジアン粒子径の増加が5%未満
- ：メジアン粒子径の増加が5%以上10%未満
- △：メジアン粒子径増加が10%以上20%未満
- ×：メジアン粒子径増加が20%以上

[0164] (4-2) 粘度

BL型粘度計〔型番「DVL-B11」、東機産業（株）製、回転数12rpm、3号スピンドル〕により、JIS K7117-1に準じて25℃での粘度を測定した。試験前後の粘度の増加程度を下記の評価基準で評価した。

<評価基準>

- ◎：粘度の増加が5%未満
- ：粘度の増加が5%以上10%未満
- △：粘度の増加が10%以上20%未満
- ×：粘度の増加が20%以上

[0165] (4-3) 引張せん断接着強さ

上記(2)のJIS K6850の引張せん断接着強さの測定方法により被着材が試験網板同士の場合の接着強さを測定し、試験前後の引張せん断接着強さの減少の程度を下記の評価基準で評価した。

<評価基準>

- ◎：引張せん断接着強さの減少が10%未満
- ：引張せん断接着強さの減少が10%以上20%未満
- △：引張せん断接着強さの減少が20%以上50%未満
- ×：引張せん断接着強さの減少が50%以上

[0166] (4-4) ブロッキング性

粉体熱硬化性樹脂組成物を40℃で30日間静置後、粉体熱硬化性樹脂組

成物の状態を観察し、ブロッキングの程度を評価した。

<評価基準>

- ◎：粉体熱硬化性樹脂組成物の状態に全く変化なし
- ：わずかに熱硬化性樹脂組成物の塊があるが、手で元の粉体に戻る
- △：熱硬化性樹脂組成物の塊があり、手で元の粉体に戻らない
- ×：熱硬化性樹脂組成物の大きな塊があり、手で元の粉体に戻らない

[0167]

[表1]

	実施例																			比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
コア/シェル型強化剤粒子 (D)	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10	D-11	D-12	D-13	D-14	D-15	D-16	D-17	D-18	D-19	D-20	HD-1
(D)の水溶性分散体 (DO)	DO-1	DO-2	DO-3	DO-4	DO-5	DO-6	DO-7	DO-8	DO-9	DO-10	DO-11	DO-12	DO-13	DO-14	DO-15	DO-16	DO-17	DO-18	DO-19	DO-20	HD-2
(A)の水溶性分散体 (AO)	AO-1	AO-2	AO-3	AO-4	AO-5	AO-6	AO-7	AO-8	AO-9	AO-10	AO-11	AO-12	AO-13	AO-14	AO-15	AO-16	AO-17	AO-18	AO-19	AO-20	AO-1
イソシアネート基含有化合物 (A)	39	40	32	59	32	27	24	38	25	38	29	28	27	36	25	28	29	34	39	39	40
界面活性剤 (C)	5	3				6	4		10	7							6		5	5	3
(C-1)								3			7	7	4	5	4	3		2			
(C-2)											17	17	17	20	7	10		10			
(C-3)			8	4																	
(C-4)					30																
溶剤 (E)	39	40	32	23	32	27	24	38	25	29	28	27	36	25	28	29	34	-	-	-	39
水	24	23	22	24	3	18	15	22	19	-	10	10	8	11	11	11	19	14	-	-	24
(AO)合計	63	66	62	87	65	51	43	63	54	-	63	62	56	72	47	52	54	60	-	-	68
(B-1)	6										6	6							6	6	
(B-2)	7																				
(B-3)			10		8	16	22	9	15	7											
(B-4)				5							3	4									
(B-5)													13								
(B-6)														4							
(B-7)															20						
(B-8)																17					
(B-9)																	15				
(B-10)																		12			
(比B-1)																					6
(比B-2)																					7
(g-1)	112	112		25		66	303	62		647	137	188	211		180	221		184	151	151	112
(g-2)			129		102												279				
(g-3)									42					68							
水	26	27	28	28	27	32	35	28	31	50	28	28	30	25	34	32	31	29	50	50	26
(DO)の固形分濃度 (%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	27
重量比[(B)/(A)]	15	18	31	8	25	59	92	24	60	19	31	36	48	11	80	60	52	35	15	15	50
重量比[(C)/(A)]	13	8	25	7	28	22	17	8	40	19	41	43	33	31	20	20	21	14	13	13	18
メジアン粒子径 (μm)	0.2	0.4	0.1	0.6	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.3	0.2	0.4	0.2
(D)のコイソシアネート基含有率 (wt%)	100	100	100	99	100	100	100	95	100	100	99	100	98	97	99	99	99	100	99	98	100
TEM観察	100	100	100	99	100	100	100	96	100	100	99	100	98	98	100	100	100	100	99	99	98

[0168]

[表2]

		実施例																比較例	
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	3	4
水性一液熱硬化性樹脂組成物		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13	X-14	X-15	X-16	比X-1	比X-2
配合組成（部）	(DO-1)	48																	
	(DO-2)		70																
	(DO-3)			90															
	(DO-4)				90														
	(DO-5)					68													
	(D-6)						42												
	(DO-7)							68											
	(DO-8)								76										
	(DO-9)									78									
	(DO-10)										95								
	(DO-11)											62							
	(DO-12)												54						
	(D-17)														54				
	(DO-18)															47			
	(DO-19)																48		
	(DO-20)																	48	
(比DO-1)																			
(比DO-2)																			
主剤(E)	(EO-5)	52											46					48	
	(EO-6)		30		10	32	58	32	24	22	5	38				52	52	52	
	(EO-7)			10															
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
当量比[(D)/(E)]		55/45	70/30	40/60	78/22	65/35	50/50	61/39	78/22	70/30	93/7	50/50	60/40	40/60	50/50	55/45	55/45	55/45	55/45
(X)のメジアン粒子径(μm)		0.2	0.4	0.1	0.6	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2
評価結果	低温硬化性	0/100	2/100	0/100	0/100	3/100	0/100	0/100	0/100	7/100	10/100	0/100	2/100	0/100	0/100	1/100	5/100	95/100	3/100
	耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	メジアン粒子径	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	粘度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
貯蔵安定性	密着性	0/100	2/100	0/100	1/100	5/100	0/100	0/100	1/100	9/100	13/100	1/100	3/100	2/100	0/100	2/100	7/100	98/100	96/100
	耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[表3]

		実施例																比較例	
		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	5	6
非水性一液熱硬化性樹脂組成物	X-17	X-18	X-19	X-20	X-21	X-22	X-23	X-24	X-25	X-26	X-27	X-28	X-29	X-30	X-31	X-32	比X-3	比X-4	
	48																		
	(D-1)																		
	(D-2)	72																	
	(D-3)		66																
	(D-4)			63															
	(D-5)				74														
	(D-6)																		
	(D-7)						71												
	(D-8)							70											
	(D-9)								78										
	(D-10)									80									
	(D-11)										95								
	(D-12)											130							
(D-13)												67							
(D-14)													146						
(D-15)														66					
(D-16)															48				
(D-17)																48			
(D-18)																	48		
(D-19)																		48	
(D-20)																			
(比D-1)																			
(比D-2)																			
(E-1)	52																	48	
(E-2)		28			26	29	30	22	20	5	35	33	27	34		52	52	52	
(E-3)			34																
(E-4)				37															
脱水および/または脱溶剤量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
当量比[(D)/(E)]	50/50	60/40	50/50	70/30	60/40	50/50	50/50	70/30	60/40	90/10	50/50	50/50	60/40	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	
低温度硬化性	21	25	29	26	30	23	20	26	24	28	27	21	24	31	20	19	1	11	
表面硬度	30	70	82	39	76	35	69	56	67	54	80	64	68	78	29	28	2	20	
引張せん断密着強さ	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	
貯蔵安定性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	
粘度	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	

[0170]

[表4]

実施例											比較例	
	53	54	55	56	57	58	59	60	61	7	8	
配合組成(部)	粉体熱硬化性樹脂組成物											
	(D-1)	14										
	(D-2)		20									
	(D-3)			38								
	(D-13)				19							
	(DO-14)				101							
	(D-15)					64						
	(D-18)						16					
	(D-19)							14				
	(D-20)								14			
主剤(E)	(比D-1)									14		
	(比D-2)										14	
	(E-6)			63			36					
	(E-8)	86	80		81	49		84	86	86	86	
	脱水および/または脱溶剤量	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	
合計												
当量比[(D)/ (E)]												
評価結果	引張せん断接着強さ(MPa)	50/50	60/40	30/70	50/50	85/15	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	
	表面硬度	24	21	28	22	19	23	23	23	22	9	
	密着性	75	73	73	74	68	71	75	74	72	35	
	耐水性	0/100	2/100	3/100	2/100	8/100	3/100	1/100	0/100	3/100	98/100	
	フロッキング性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
貯蔵安定性	引張せん断密着強さ(MPa)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	耐水性	1/100	4/100	4/100	2/100	10/100	2/100	2/100	1/100	5/100	100/100	

[0171] 表1～4の結果から、本発明のコア／シェル型硬化剤粒子は、コアの被覆率が高く、比較のものと比べて、熱硬化性樹脂組成物に、優れた貯蔵安定性と優れた硬化性、とくに低温硬化性を付与することがわかる。

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、貯蔵安定性と低温硬化性に優れ

、硬化物の物性に優れることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0172] 本発明のコア／シェル型硬化剤粒子は、コアの被覆率が高く、熱硬化性樹脂組成物に、優れた貯蔵安定性と優れた硬化性、とくに低温硬化性を付与する。

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、貯蔵安定性および低温硬化性に優れ、その樹脂組成物を硬化させてなる硬化物は接着強度、硬度に優れることから、特に自動車、鉄道車両及び船舶等の構造材料の塗料用途、接着剤用途、成形品、あるいは建築物や家電製品等の接着用途や成型品等に塗料、接着剤、成形品等として幅広く好適に用いることができ、極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] コアがイソシアネート基含有化合物（A）を含有し、シェルが50～150℃のガラス転移温度を有し、かつ5,000～200,000の重量平均分子量を有する熱可塑性樹脂（B）を含有するコア／シェル型硬化剤粒子（D）。
- [請求項2] （B）の含有量が（A）の重量に基づいて5～100%である請求項1記載のコア／シェル型硬化剤粒子。
- [請求項3] さらに界面活性剤（C）を含有してなる請求項1または2記載のコア／シェル型硬化剤粒子。
- [請求項4] 水性媒体中に、請求項1～3のいずれか記載のコア／シェル型硬化剤粒子（D）を分散してなる水性分散体（D0）。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか記載のコア／シェル型硬化剤粒子（D）、およびイソシアネート基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する化合物である主剤（E）を含有してなる熱硬化性樹脂組成物（X）。
- [請求項6] 水性一液熱硬化性樹脂組成物（X1）、非水性一液熱硬化性樹脂組成物（X2）および粉体熱硬化性樹脂組成物（X3）からなる群から選ばれる1種である請求項5記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] （D）と（E）の当量比〔（D）／（E）〕が、30／70～90／10である請求項5または6記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 塗料用、接着剤用および成形品用からなる群から選ばれる1種である請求項5～7のいずれか記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項5～8のいずれか記載の熱硬化性樹脂組成物（X）を反応、硬化させてなる硬化物。
- [請求項10] 50～150℃のガラス転移温度を有し、かつ5,000～200,000の重量平均分子量を有する熱可塑性樹脂（B）の有機溶剤（g）溶液と、界面活性剤（C）を含有するイソシアネート基含有化合物（A）の水性分散体（A0）とを転相乳化する、コアが該（A）を含有しシェルが該（B）を含有するコア／シェル型硬化剤粒子（D）

の製造方法。

[請求項11] イソシアネート基含有化合物（A）、50～150℃のガラス転移点を有し、かつ5,000～200,000の重量平均分子量を有する熱可塑性樹脂（B）および有機溶剤（g）を含有する溶液と、水性媒体とを転相乳化する製造方法であって、該転相乳化において界面活性剤（C）が該溶液および／または水性媒体に含有してなる、コアが該（A）を含有しシェルが該（B）を含有するコア／シェル型硬化剤粒子（D）の製造方法。

[請求項12] 有機溶剤（g）の水／オクタノール分配係数（log Pow）が0～4.0である請求項10または11記載のコア／シェル型硬化剤粒子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/001767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/07(2006.01)i, B01J13/02(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/07, B01J13/02, C08G18/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y A	JP 2006-61802 A (Chukyo Yushi Kabushiki Kaisha), 09 March 2006 (09.03.2006), claims 1 to 11; paragraphs [0014], [0019], [0024], [0029] to [0044] (Family: none)	1-9 10-12
Y	JP 9-75707 A (Kyokuto International Corp.), 25 March 1997 (25.03.1997), claims 1 to 3; paragraphs [0006], [0012] (Family: none)	1-9
A	JP 52-156775 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 December 1977 (27.12.1977), claims; pages 2 to 4, examples (Family: none)	1-12

☐ 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
16 April 2015 (16.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/07(2006.01)i, B01J13/02(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/07, B01J13/02, C08G18/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2006-61802 A（中京油脂株式会社）2006.03.09, [請求項 1]-[請求項 11], 段落[0014], [0019], [0024], [0029]-[0044] （ファミリーなし）	1-9 10-12
Y	JP 9-75707 A（株式会社キョクトーインターナショナル） 1997.03.25, [請求項 1]-[請求項 3], 段落[0006], [0012] （ファミリーなし）	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 勇

4 J

4 7 7 0

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 52-156775 A (日産化学工業株式会社) 1977. 12. 27, 特許請求の範囲, 第 2-4 頁実施例 (ファミリーなし)	1-12