(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
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/124390 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) *C08G 63/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051974

(22) 国際出願日: 2012 年 1 月 30 日(30.01.2012)

(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 2011-059690 2011 年 3 月 17 日(17.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 **(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)** [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武山 敏明 **(TAKEYAMA, Toshiaki)** [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目１０番１号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 末村 尚彦 **(SUEMURA, Naohiko)** [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖１１番１ 日産化学工業株式会社 無機材料研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 萼 経夫, 外 **(HANABUSA, Tsuneo** et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台３丁目２番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/124390 A1

(54) **Title**: PROCESS FOR PREPARING SILICA-CONTAINING, EPOXY-CURING AGENT

(54) 発明の名称 : シリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法

(57) **Abstract**: [Problem] To provide an epoxy-curing agent that contains colloidal silica particles, which is suitable as a curing agent for a resin composition for sealing optical semiconductor elements and which is a low-viscosity liquid, exhibits excellent transparency, and can impart flexibility and high bending strength to a cured body of an epoxy resin without impairing the other physical properties of the cured body. [Solution] A process for preparing a silica-containing, epoxy-curing agent, characterized by mixing together colloidal silica particles having a mean primary particle diameter of 5 to 40nm, a dicarboxylic anhydride which is liquid at 30°C, and a polyol which is liquid at 30°C, and thereafter heating the resulting mixture at 50 to 130°C.

(57) 要約: 【課題】光半導体素子の封止用樹脂組成物の硬化剤に好適であり、低粘度の液体で透明性に優れ、エポキシ樹脂硬化体の他の物性を損なうことなく、可撓性と高い曲げ強度を付与することができる、コロイダルシリカ粒子を含むエポキシ硬化剤を提供する。 【解決手段】平均一次粒子径５～４０ｎｍのコロイダルシリカ粒子と３０℃で液状のジカルボン酸無水物と３０℃で液状のポリオールとを混合した後、該混合物を５０～１３０℃に加熱することを特徴とするシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法による。

明　細　書

発明の名称 ： シリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コロイダルシリカ粒子、ジカルボン酸無水物及びポリオールを含む組成物を所定の温度で加熱することを特徴とする、優れた硬化体性を有するエポキシ樹脂硬化体を作成できるシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（ＬＥＤ）等の光半導体素子を封止する際に用いられる封止用樹脂組成物としては、その硬化体が透明性を有することが要求されており、一般にビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等のエポキシ樹脂と酸無水物を硬化剤に用いて得られるエポキシ樹脂硬化用組成物が汎用されている。

[0003] しかし、上記エポキシ樹脂硬化用組成物を封止樹脂として用いると、エポキシ樹脂硬化用組成物の硬化による収縮、又はエポキシ樹脂硬化体と光半導体素子との線膨張率の差に起因する歪みによって内部応力が発生して、光半導体素子が劣化する。そこで内部応力を低減させる方法としてエポキシ樹脂硬化用組成物にシリカ粉末等の線膨張率の小さい、平均粒子径３～６０μｍの無機粉末を添加することが提案されている。そして無機粉末とエポキシ樹脂との屈折率を近似させることにより、得られる硬化体の光透過性の低下を防ぐ方法が提案されている（特許文献１参照）。

[0004] また、無色透明のエポキシ樹脂硬化体を得る方法として、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化触媒及び平均一次粒径が１００ｎｍ以下の無機酸化物粒子を含むエポキシ樹脂硬化用組成物が提案されている（特許文献２参照）。

[0005] 一方、エポキシ樹脂硬化体の絶縁性を改良するための２液型エポキシ樹脂硬化用組成物の一方の液剤として、特定のエポキシ硬化剤に平均粒子径２μｍ以下の球状シリカを含む無機充填剤と硬化触媒とを配合した液剤を用いる

ことが提案されており、該液剤の粘度は２５℃で２５０００～３３０００ｍＰａ・ｓであることが開示されている（特許文献３参照）。

[0006] エポキシ樹脂に分子量５００未満のポリアルキレンオキシド・セグメントを加えて可撓性および耐衝撃性を付与することが開示されている（特許文献４参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平１１－７４４２４号公報

特許文献2：特開２００５－２２５９６４号公報

特許文献3：特開平１１－７１５０３号公報

特許文献4：特表２０００－５１４４８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] エポキシ樹脂を酸無水物で硬化した硬化体に可撓性を付与する方法としては、エポキシ樹脂硬化用組成物に可撓成分を添加する方法が知られているが、少量の添加では充分な効果が発現しない。また、硬化体に可撓性を付与できる充分な量の可撓成分を添加すると、ガラス転移点の低下、線膨張係数の上昇が起こるため、エポキシ樹脂硬化体への可撓性の付与とこれらの硬化物性の悪化はトレードオフの関係になっている。

本発明の目的は、高い可撓性を有すると同時に高い曲げ強度を有し、ガラス転移点の低下及び線膨張率の上昇がほとんど起こらず、高い透明性を有するところのエポキシ樹脂硬化体の製造に好適に利用できる硬化剤を製造するための、エポキシ樹脂硬化剤の製造方法、及び、該硬化剤を用いて該性能を有するエポキシ樹脂硬化体を製造するための、エポキシ樹脂硬化体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意検討した結果、平均一次粒子径が５～４０ｎｍのコロイ

ダルシリカ粒子と３０℃で液状のジカルボン酸無水物と３０℃で液状のポリオールとを混合した後、前記混合物を５０～１３０℃に加熱することにより、エポキシ樹脂硬化体の可撓性と曲げ強度の向上を同時に達成できるシリカ含有エポキシ硬化剤が得られることを見出した。

[0010] 即ち本発明は第１観点として、平均一次粒子径５～４０ｎｍのコロイダルシリカ粒子と３０℃で液状のジカルボン酸無水物と３０℃で液状のポリオールとを混合すること、及び、該混合物を５０～１３０℃に加熱し、これによりシリカ含有エポキシ硬化剤を得ることを含む、シリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法、

第３観点として、前記完全飽和ジカルボン酸無水物は、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、水素化ナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物及び水素化トリメリット酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも１種である第２観点に記載のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法、

第４観点として、前記シリカ含有エポキシ硬化剤中のコロイダルシリカ粒子の濃度は、シリカ含有エポキシ硬化剤の全質量を基準にして５～７０質量％である第１観点～第３観点のいずれか一つに記載のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法、

第５観点として、前記シリカ含有エポキシ硬化剤中の３０℃で液状のポリオールの濃度は、シリカ含有エポキシ硬化剤の全質量を基準にして１～５０質量％である第１観点に記載のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法、

第６観点として、前記３０℃で液状のポリオールは、３～８個のヒドロキシ基を有し、且つ平均分子量が２０００以下の化合物である第１観点に記載のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法、

第７観点として、第１観点～第６観点のいずれか一つに記載の方法により製造されるエポキシ硬化剤とエポキシ樹脂とを混合すること、及び該混合物を加熱して硬化させることを含むエポキシ樹脂硬化体の製造方法、である。

発明の効果

[0011] 本発明により得られるシリカ含有エポキシ硬化剤は、エポキシ樹脂硬化用組成物の成分として用いることにより、得られるエポキシ樹脂硬化体に高い可撓性を付与すると同時に高い曲げ強度を与え、ガラス転移点の低下及び線膨張率の上昇がほとんど起こらないのである。また、本発明により得られるシリカ含有エポキシ硬化剤を用いたエポキシ樹脂硬化体は高い透明性を有しており、ＬＥＤ等の光半導体素子の封止に極めて有用である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法について詳述する。

[0013] 本発明のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法は、平均一次粒子径が５～４０ｎｍであるコロイダルシリカ粒子と３０℃で液状のジカルボン酸無水物と３０℃で液状のポリオールとを混合し、該混合物を５０～１３０℃に加熱することを特徴とする。

[0014] 本発明では先ず、平均一次粒子径５～４０ｎｍのコロイダルシリカ粒子と３０℃で液状のジカルボン酸無水物と３０℃で液状のポリオールとを混合する。

[0015] 前記平均一次粒子径５～４０ｎｍのコロイダルシリカ粒子は、非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルとして、又は一般に入手できる３０℃で液状のジカルボン酸無水物を分散媒とした分散体として用いられる。

[0016] 本発明に用いられるコロイダルシリカ粒子は、窒素吸着法による比表面積から換算される平均一次粒子径が５～４０ｎｍである。前記平均一次粒子径は、窒素吸着法により求めた比表面積Ｓ（m^2／ｇ）を用いて、平均一次粒子径（ｎｍ）＝２７２０／Ｓの式で計算される。

[0017] コロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径が５ｎｍ未満では本発明のシリカ含有エポキシ硬化剤中のシリカ濃度を高くすることができないため好ましくない。また、前記平均一次粒子径が４０ｎｍを超えると、エポキシ樹脂硬化体の透明性が低下するため好ましくない。

[0018] 更に本発明に用いられるコロイダルシリカ粒子の粒子径分布は、より透明性の高いエポキシ樹脂硬化体を得るためには、より狭いものが好ましい。粒

子径分布はコロイダルシリカ粒子の透過型電子顕微鏡観察により確認することができる。

[0019] またコロイダルシリカ粒子の形状は通常、球状又はほぼ球状であるが、歪形状で細長い粒子形状のコロイダルシリカ粒子も透明性が高く、本発明に使用することができる。歪形状で細長い粒子形状のコロイダルシリカ粒子は、例えば特開平１－３１７１１５号公報に記載されたものである。

[0020] また本発明に用いられるコロイダルシリカ粒子は、屈折率が１．４３以上を有するものが、より透明性の高いエポキシ樹脂硬化体が得られる点で好ましい。

[0021] 本発明に用いられるコロイダルシリカ粒子は、公知の方法で得られたものを使用することができ、例えばケイ酸ナトリウムを原料としたシリカゾル（商品名：スノーテックス（登録商標）、メタノールシリカゾル、ＩＰＡ－ＳＴ（いずれも日産化学工業（株）製）、珪素アルコキシドを原料としたシリカゾル（商品名：ＰＬ－１（扶桑化学工業（株））等を用いることができる。

[0022] 前記非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルにおける非アルコール性有機溶媒としては、エーテル類、エステル類、ケトン類及び炭化水素類を挙げることができる。

[0023] エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサンが挙げられる。

[0024] エステル類としては、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート及びエチレングリコールモノブチルエーテルアセタートが挙げられる。

[0025] ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、２－ペンタノン、３－ペンタノン、メチルイソブチルケトン、２－ヘプタノン及びシクロヘキサノンが挙げられる。

[0026] 炭化水素類としては、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、ジクロロメタン及びトリクロロエチレン

が挙げられる。

[0027] その他の有機溶媒としては、アセトニトリル、アセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド及びＮ－メチルピロリドンが挙げられる。

[0028] 前記非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、市販品を使用することができる。例えば、ＭＥＫ－ＳＴ（メチルエチルケトン分散シリカゾル）、ＭＥＫ－ＳＴ－ＭＳ（メチルエチルケトン分散シリカゾル）、ＭＥＫ－ＳＴ－ＵＰ（メチルエチルケトン分散シリカゾル）ＭＩＢＫ－ＳＴ（メチルイソブチルケトン分散シリカゾル）、ＥＡＣ－ＳＴ（酢酸エチル分散シリカゾル）、ＴＯＬ－ＳＴ（トルエン分散シリカゾル）、ＤＭＡＣ－ＳＴ（ジメチルアセトアミド分散シリカゾル）、ＰＭＡ－ＳＴ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散シリカゾル）（いずれも日産化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0029] 前記非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、一般に入手できる水性シリカゾル又はアルコール性有機溶媒分散シリカゾルを原料として調製することができる。

[0030] 前記原料として用いられる水性シリカゾルとしては、市販品を使用することができ、例えば、スノーテックス（登録商標）ＯＸＳ、スノーテックス（登録商標）ＯＳ、スノーテックス（登録商標）Ｏ、スノーテックス（登録商標）Ｏ－４０、スノーテックス（登録商標）ＯＵＰ（いずれも日産化学工業（株）製）等が挙げられる。また、用いられるアルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、市販品を使用することができ、例えばＭＡ－ＳＴ－Ｓ（メタノール分散シリカゾル）、ＭＴ－ＳＴ（メタノール分散シリカゾル）、ＭＡ－ＳＴ－ＵＰ（メタノール分散シリカゾル）、ＭＡ－ＳＴ－ＭＳ（メタノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ－ＵＰ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＩＰＡ－ＳＴ－ＭＳ（イソプロパノール分散シリカゾル）、ＮＰＣ－ＳＴ－３０（ｎ－プロピルセロソルブ分散シリカゾル）、ＰＧＭ－ＳＴ（１－メトキシ－２－プロパ

ノール分散シリカゾル）（いずれも日産化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0031] 前記水性シリカゾル又はアルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、コロイダルシリカ粒子表面のシラノール基と反応して共有結合を形成することができる有機ケイ素化合物により表面処理されることが好ましい。

[0032] 有機ケイ素化合物としては、シラザン化合物、シロキサン化合物又はアルコキシシラン並びにその部分加水分解物若しくは前記加水分解物の２～５量体のオリゴマーが挙げられる。

[0033] シラザン化合物としては、例えばヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザンが挙げられる。

[0034] シロキサン化合物としては、例えばヘキサメチルジシロキサン、１，３－ジブチルテトラメチルジシロキサン、１，３－ジフェニルテトラメチルジシロキサン、１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン及び３－グリシドキシプロピルペンタメチルジシロキサンが挙げられる。

[0035] アルコキシシランとしては、例えばトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、クロロプロピルジメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ｎ－ブチルトリメトキシシラン、ｎ－ヘキシルトリメトキシシラン、ｎ－オクチルトリエトキシシラン、ｎ－オクチルメチルジエトキシシラン、ｎ－オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ｎ－オクタデシルトリエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（βメ

トキシエトキシ）シラン、γーメタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γーアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γー（メタアクリルオキシプロピル）メチルジメトキシシラン、γーメタアクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γーメタアクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、βー（３，４ーエポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γー（アミノプロピル）メチルジメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γー（アミノプロピル）トリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γー（アミノプロピル）トリエトキシシラン、γーアミノプロピルトリメトキシシラン、γーアミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎーフェニルーγーアミノプロピルトリメトキシシラン、γーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、３ーイソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカトリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ｎーデシルトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ビス（トリエトキシシリル）エタン及びヘキサエトキシジシロキサンが挙げられる。

[0036] 前記有機ケイ素化合物は、単独で又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0037] 前記有機ケイ素化合物によるコロイダルシリカ粒子の表面処理は、コロイダルシリカ粒子の表面積１m^2当り０．１～２０μｍｏｌの有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。前記有機ケイ素化合物の使用量が前記コロイダルシリカ粒子の表面積１m^2当り０．１μｍｏｌ未満であると十分な表面処理の効果が得られない。また、前記使用量が前記コロイダルシリカ粒子の表面積１m^2当り２０μｍｏｌを超えると、コロイダルシリカ粒子に結合していない有機ケイ素化合物が多く残存するため、エポキシ樹脂硬化体の物性に悪影響を与える場合があり好ましくない。

[0038] 前記表面処理は、処理温度が高いほど速く進行するため、加熱により処理

時間を短縮することができる。処理温度としては室温以上が好ましく、水又は前記非アルコール性有機溶媒の沸点に近い温度が特に好ましい。前記沸点に近い温度で加熱した場合、３～１０時間程度で十分な表面処理を行うことができる。

[0039] また、本発明に用いられるコロイダルシリカ粒子が酸性シリカゾルを原料とする場合、エポキシ樹脂硬化用組成物の熱硬化後、得られるエポキシ樹脂硬化体の着色が起こり、該エポキシ樹脂硬化体の透明性が低下する場合がある。この場合は、ジカルボン酸無水物と酸性シリカゾルとを混合する前に、前記酸性シリカゾルに塩基性物質を添加して中和することが好ましい。塩基性物質の添加は、酸性の水性シリカゾル又はアルコール性有機溶媒分散シリカゾル若しくは非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルのいずれかの段階で行われ、シリカゾルのｐＨが４～８になるように調整することが好ましい。

[0040] 用いられる塩基性物質としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ベリリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、有機アミン等が挙げられる。有機アミンとしては、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等の第４級アンモニウム、イミダゾール、イミダゾール誘導体、１，８－ジアザービシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザービシクロ［４．３．０］－５－ノネン、１，４－ジアザービシクロ［２．２．２］オクタン等の環状アミン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシランを用いることができる。

[0041] 前記水性シリカゾル又はアルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、一般的な蒸留法、限外濾過法等の溶媒置換法により、前記非アルコール性有機溶媒に溶媒置換される。

[0042] 前記非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、３０℃で液状のジカルボ

ン酸無水物及び／又は３０℃で液状のポリオールと混合した後、一般的な蒸留法により非アルコール性有機溶媒を留去する。非アルコール性有機溶媒の留去は、ロータリーエバポレーター等の装置を用いて行うことが好ましく、また、減圧下で行うことが好ましい。

[0043] 前記非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、アルコール又は水を含まないことが好ましい。非アルコール性有機溶媒分散ゾル中に水又はアルコールが存在すると、ジカルボン酸無水物と混合した際に、水又はアルコールによってジカルボン酸無水物の開環反応が起こり、得られるエポキシ硬化剤のエポキシに対する反応性が損なわれるためである。

[0044] 前記非アルコール性有機溶媒分散ゾル中の好ましい水分量は、０．５質量％以下であり、より好ましくは０．２質量％以下であり、最も好ましくは０．１質量％以下である。また、前記非アルコール性有機溶媒分散ゾル中の好ましいアルコール量は１．０質量％以下であり、より好ましくは０．５質量％以下であり、最も好ましくは０．２％以下である。

[0045] 前記非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、蒸留や溶媒置換等の方法を行うことによって、水又はアルコールを前記の好ましい範囲にすることができる。

[0046] このようにして調製した平均一次粒子径５～４０ｎｍのコロイダルシリカ粒子が分散された３０℃で液状のジカルボン酸無水物に３０℃で液状のポリオールを混合することができる。

[0047] 本発明において、平均一次粒子径５～４０ｎｍのコロイダルシリカ粒子が分散された３０℃で液状のジカルボン酸無水物が入手できる場合は、これに３０℃で液状のポリオールを混合すればよい。

[0048] 本発明に用いられる３０℃で液状のジカルボン酸無水物としては、飽和又は不飽和のジカルボン酸無水物が用いられる。

[0049] ３０℃で液状のジカルボン酸無水物の具体例としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、水素化ナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物、水素化トリメリット酸無水物、メチルテトラ

ヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、又はこれらの混合物を挙げることができる。

[0050] 本発明に用いられる３０℃で液状のジカルボン酸無水物としては、完全飽和ジカルボン酸無水物が好ましく、具体例としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、水素化ナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物及び水素化トリメリット酸無水物、又はこれらの混合物が挙げられる。

[0051] 本発明に用いられる３０℃で液状のポリオールは、エポキシ樹脂硬化体に可撓性を付与する成分である。

[0052] 前記ポリオールの粘度が高いと得られるシリカ含有エポキシ硬化剤の粘度が高くなるため、前記ポリオールの粘度は低い方がよく、３０℃で５０００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、２０００ｍＰａ・ｓ以下が更に好ましい。

[0053] 前記ポリオールは、同一分子内に１級又は２級のヒドロキシ基を３～８個有する、数平均分子量が２０００以下の化合物である。具体的には、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのエチレンオキシド１－２０個付加物、ペンタエリスリトールのプロピレンオキシド１－２０個付加物、ペンタエリスリトールのブチレンオキシド１－２０個付加物、ペンタエリスリトールのテトラヒドロフラン１－２０個付加物、ペンタエリスリトールのカプロラクトン１－２０個付加物、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールのエチレンオキシド１－２０個付加物、ジトリメチロールエタン、ジペンタエリスリトールのプロピレンオキシド１－２０個付加物、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールのブチレンオキシド１－２０個付加物、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールのテトラヒドロフラン１－２０個付加物、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン１－２０個付加物等が挙げられる。

[0054] 前記付加物におけるエチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン又はカプロラクトンの付加数は、前記付加物の数平均分子量が２００以下であれば特に限定されず、２種類以上を組み合わせることもできる。

[0055] 本発明に用いられる３０℃で液状のポリオールは、好ましくはグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのエチレンオキシド１－１０個付加物、ペンタエリスリトールのプロピレンオキシド１－１０個付加物、ペンタエリスリトールのブチレンオキシド１－１０個付加物、ペンタエリスリトールのテトラヒドロフラン１－１０個付加物、ペンタエリスリトールのカプロラクトン１－１０個付加物である。

[0056] より具体的には、トリメチロールプロパンエトキシレート（トリメチロールプロパンエチレンオキシド付加物、数平均分子量は１７０～８００）、トリメチロールプロパンプロポキシレート（トリメチロールプロパンプロピレンオキシド付加物、数平均分子量は１９０～９００）、ペンタエリスリトールエトキシレート（ペンタエリスリトールエチレンオキシド付加物、数平均分子量は１８０～８００）、ペンタエリスリトールプロパンプロポキシレート（ペンタエリスリトールプロピレンオキシド付加物、数平均分子量は１９０～９００）、ポリカプロラクトントリオール（トリメチロールプロパンカプロラクトン付加物、数平均分子量は２００～９００）、グリセロールプロポキシレート（グリセロールプロピレンオキシド付加物、数平均分子量は１５０～８００）である。

[0057] 前記ポリオールの数平均分子量は、樹脂への柔軟性付与の観点から、好ましくは１５０～１０００、より好ましくは２００～６００である。

[0058] 市販のポリオールとしては、プラクセル３０３（ダイセル化学工業（株）製、数平均分子量：３００）、プラクセル３０５（ダイセル化学工業（株）製、数平均分子量：５５０）、プラクセル３０８（ダイセル化学工業（株）、数平均分子量：８５０）、クラレポリオールＦ５１０（（株）クラレ製、数平均分子量：５００）等が挙げられる。

[0059] 本発明において、平均一次粒子径が５～４０ｎｍであるコロイダルシリカ粒子と３０℃で液状のジカルボン酸無水物と３０℃で液状のポリオールとを混合した後、該混合物を５０～１３０℃に加熱する。前記加熱温度は６０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましく、また１００℃以下が好ましい。前記加熱温度が５０℃未満では、最終的に得られるエポキシ樹脂硬化体の可撓性と曲げ強度が十分に向上しない。また、前記加熱温度が１３０℃を超えるとジカルボン酸無水物が蒸発が起こるため、所望の組成のエポキシ硬化剤を得ることができない。

[0060] また、該混合物の加熱時間は５分以上が好ましく、３０分以上が更に好ましい。また、加熱時間に特に上限はないが、生産効率を考慮すれば１０時間以下又は５時間以下若しくは３時間以下である。

[0061] 本発明により得られるシリカ含有エポキシ硬化剤のシリカ濃度は、前記硬化剤の全質量を基準にして５～７０質量％であり、好ましくは５～５０質量％である。

[0062] 本発明により得られるシリカ含有エポキシ硬化剤の３０℃における粘度は１～２００００ｍＰａ・ｓであり、好ましくは１～５００００ｍＰａ・ｓであり、更に好ましくは１～２５０００ｍＰａ・ｓである。粘度が高いときは、本発明に用いられるジカルボン酸無水物で希釈して、好ましい粘度に調整することができる。

[0063] また、本発明により得られるシリカ含有エポキシ硬化剤は透明性が高く、シリカ濃度１０質量％に調整したときの波長５００ｎｍにおける行路長１０ｍｍの光線透過率が６０％以上であり、好ましくは８０％以上であり、更に好ましくは９０％以上である。また、室温で１ヶ月保管後も変色、粘度上昇、シリカ成分の沈降、凝集等がなく、安定である。

[0064] また、本発明により得られるシリカ含有エポキシ硬化剤中の３０℃で液状のポリオールの濃度は、シリカ含有エポキシ硬化剤の全質量を基準にして１～５０質量％であり、好ましくは５～４０質量％である。

[0065] 本発明により得られるシリカ含有エポキシ硬化剤は、粘度調整等を目的と

して少量の有機溶媒を含有していてもよく、含まれる有機溶媒の含有量は、前記エポキシ硬化剤に含有されるシリカ１００質量部に対し有機溶媒が０～５０質量部の範囲である。

[0066] 前記含有される有機溶媒は、ジカルボン酸無水物と反応性が低いものが好ましく、エーテル類、エステル類、ケトン類及び炭化水素類を挙げることができる。

[0067] エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサンが挙げられる。

[0068] エステル類としては、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート及びエチレングリコールモノブチルエーテルアセタートが挙げられる。

[0069] ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、２－ペンタノン、３－ペンタノン、メチルイソブチルケトン、２－ヘプタノン及びシクロヘキサノンが挙げられる。

[0070] 炭化水素類としては、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、ジクロロメタン及びトリクロロエチレンが挙げられる。

[0071] その他の有機溶媒としては、アセトニトリル、アセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド及びＮ－メチルピロリドンが挙げられる。

[0072] 次に本発明のエポキシ樹脂硬化体の製造方法について詳述する。

[0073] 本発明で得られるシリカ含有エポキシ硬化剤と各種エポキシ樹脂とを均一に混合してポキシ樹脂硬化用組成物を調製し、適宜、硬化触媒を添加した後、加熱重合して硬化させることにより、高い可撓性と曲げ強度を有するエポキシ樹脂硬化体を製造することができる。

[0074] 前記エポキシ硬化剤とエポキシ樹脂とを混合する際、混合の方法は特に限定されないが、エポキシ硬化剤とエポキシ樹脂とが均一に混合されるようにミキサー又は混練機を使用すること好ましく、例えば自転公転式撹拌機によ

る十分な攪拌下に行うことが好ましい。

[0075] エポキシ樹脂硬化用組成物の粘度が高く、均一な混合が速やかに進行しない場合は、硬化反応が進まない程度に加熱を行うことで粘度が低減化し、操作性が向上する。

[0076] また前記エポキシ硬化剤中に有機溶媒が含まれる場合、得られるエポキシ樹脂硬化用組成物に前記有機溶媒が含まれるが、この硬化用組成物を減圧又は加熱処理することによって有機溶媒を除去することが好ましい。

[0077] 得られたエポキシ樹脂硬化用組成物には、適宜、硬化触媒が併用されても良い。硬化触媒としては、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、等のイミダゾール類、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン等のアミン類、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機リン化合物、若しくはトリフェニルエチルホスフォニウムブロマイド等に代表されるハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスフォニウム、テトラブチルホスホニウムＯ，Ｏ’-ジエチルジチオホスフェート等の第４級ホスフォニウム塩が挙げられる。

[0078] 前記加熱重合の温度は１００～２００℃であり、２～８時間で行われる。前記加熱にはオーブン等の装置を用いることができる。

[0079] 用いられるエポキシ樹脂は特に限定されるものではなく、具体例としては、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，２－エポキシ－４－（エポキシエチル）シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、２，６－ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、１，１，３－トリス［ｐ－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル］プロパン、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、４，４’－メチレンビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン）、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル－

１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビスフェノールＡージグリシジルエーテル、ビスフェノールＳージグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルレゾルシノールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールＡージグリシジルエーテル、ビスフェノールヘキサフルオロアセトンジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールＡージグリシジルエーテル、トリス－（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレート、１－｛２，３－ジ（プロピオニルオキシ）｝－３，５－ビス（２，３－エポキシプロピル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６・（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、１，３－ビス｛２，３－ジ（プロピオニルオキシ）｝－５－（２，３－エポキシプロピル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６・（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、トリス－（４，５－エポキシペンテニル）イソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジグリセロールポリジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、１，４－ビス（２，３－エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル）シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ｐ－ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテル、ｏ－フタル酸ジグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、１，２，７，８－ジエポキシオクタン、１，６－ジメチロールパーフルオロヘキサンジグリシジルエーテル、４，４’－ビス（２，３－エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル）ジフェニルエーテル、２，２－ビス（４－グリシジルオキシフェニル）プロパン、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシシクロヘキシルオキシラン、２－（３，４－エポ

キシシクロヘキシル）－３’，４’－エポキシ－１，３－ジオキサン－５－スピロシクロヘキサン、１，２－エチレンジオキシ－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメタン）、４’，５’－エポキシ－２’－メチルシクロヘキシルメチル－４，５－エポキシ－２－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、ビス－（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、及びビス（２，３－エポキシシクロペンチル）エーテル又はこれらの混合物を挙げることができる。

[0080] また、エポキシ樹脂としてシリカ粒子が分散したエポキシ樹脂を使用することにより、得られるエポキシ樹脂硬化体中にシリカ粒子を高充填で導入することが可能である。例えば、市販のエポキシ樹脂であるＣＥ２０２１Ｐ（ダイセル化学工業（株）製）を用いてシリカを２０質量％含有するエポキシ樹脂を調製し、このシリカ含有エポキシ樹脂とシリカを５０質量％含有する本発明のエポキシ硬化剤とを用いて硬化体を作成することにより、エポキシ樹脂硬化体中に約２０質量％のシリカ粒子を導入することができる。

[0081] 本発明により得られるエポキシ樹脂硬化体は、用いられるエポキシ硬化剤にコロイダルシリカ粒子が含まれ、且つ極めて高い透明性であることから、該硬化体の透明性も高くすることができ、また線膨張率の上昇及びガラス転移点低下が抑制されており、そして高い可撓性と曲げ強度を有するものである。

実施例

[0082] シリカゾル及びエポキシ硬化剤の物性測定方法を以下に示す。

〔平均一次粒子径（窒素吸着法粒子径）〕

シリカゾルの乾燥粉末の比表面積をユアサアイオニクス社製窒素吸着法比表面積測定装置モノソーブＭＳ－１６を用いて測定した。粒子径の換算式は、平均一次粒子径（ｎｍ）＝２７２０／比表面積Ｓ（m^2／ｇ）を用いた。

〔水分〕

カールフィッシャー滴定法にて求めた。

〔動的光散乱法粒子径〕

シリカゾルを分散溶媒で希釈し、溶媒のパラメーターを用いてコルターＮ５（米国コルター社製）で測定した。

〔SiO_2濃度〕

坩堝中８００℃焼成残分によって算出した。

〔有機溶媒含有量〕

ガスクロマトグラフィーにて求めた。

[0083] ガスクロマトグラフィー条件：

カラム：３ｍｍ×１ｍガラスカラム

充填剤：ポーラパックＱ

カラム温度：１３０～２３０℃（昇温８℃／ｍｉｎ）

キャリアー：N_2　４０ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：ＦＩＤ

注入量：１μＬ

内部標準：メチルエチルケトンを採用した。

〔粘度〕

エポキシ硬化剤の３０℃における粘度を東機産業（株）製のＢ型回転粘度計を用いて測定した。

〔光線透過率〕

エポキシ硬化剤のシリカ濃度を１０質量％に調整したときの波長５００ｎｍにおける行路長１０ｍｍの光線透過率を（株）島津製作所製分光光度計ＵＶ－３１５０を用いて測定した。ブランクには純水を使用した。液温は２３℃とした。

[0084] 製造例１（シリカ含有ジカルボン酸無水物）

酸性水性シリカゾル（窒素吸着法粒子径２２ｎｍ、動的光散乱法粒子径３０ｎｍ、SiO_2濃度２０質量％、水８０質量％、ｐＨ２．５）を準備した。この酸性水性シリカゾル２５００ｇをロータリーエバポレーターを用いて、分散媒の水をメタノールに置換した。得られたメタノール分散シリカゾルは

２０００ｇであり、SiO_2濃度２５質量%、水分１．５質量%、ゾルを等質量の水で希釈したｐＨ３．２であった。次いで、このメタノール分散シリカゾル２０００ｇを内容積３リットルの茄子型フラスコ付ロータリーエバポレーターに仕込み、分散媒のメタノールの一部をアセトニトリルに置換し、アセトニトリル・メタノール混合溶媒ゾル（SiO_2濃度２６質量%、アセトニトリル濃度４９質量%、メタノール濃度２４質量%、水分１質量%）１９２３ｇを得た。次いで大気圧下で攪拌しながら、得られたアセトニトリル・メタノール混合溶媒ゾルにフェニルトリメトキシシラン２２．６ｇを添加し、６５℃で５時間加熱した。このゾルに５．０質量％１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカー７－エンのメタノール溶液を２０．０ｇ添加し、攪拌した。その後、分散媒をすべてアセトニトリルに置換して、アセトニトリル分散シリカゾル（SiO_2濃度２８質量%、アセトニトリル濃度７２質量%、メタノール濃度０．１質量%以下、水分０．０２質量%、ゾルを等質量の水で希釈したｐＨ８．０）１８００ｇを得た。このアセトニトリル分散シリカゾル８９０ｇに市販のジカルボン酸無水物［リカシッド（登録商標）ＭＨ－７００（４－メチルヘキサヒドロ無水フタル酸／ヘキサヒドロ無水フタル酸の７０／３０質量比の混合物）、新日本理化（株）製］を３７４ｇ添加し、エバポレーターにて３４０～５０ｍｂａｒ、浴温７０℃で有機溶媒を蒸発留去して、無色透明のシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）（SiO_2濃度３９．３質量%、４－メチルヘキサヒドロ無水フタル酸／ヘキサヒドロ無水フタル酸の７０／３０質量比の混合物として５９．９質量%、アセトニトリル濃度０．８質量%、メタノール濃度０．１質量%未満、３０℃におけるＢ型粘度３１０ｍＰａ・ｓ、光線透過率９７%）６２５ｇを得た。

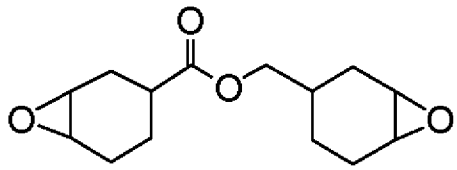
（エポキシ樹脂）

・エポキシ樹脂（１）：

市販のエポキシ樹脂を準備した（商品名：ＣＥ－２０２１Ｐ、ダイセル化学工業（株）製）。

[0085]

[化1]



（１）

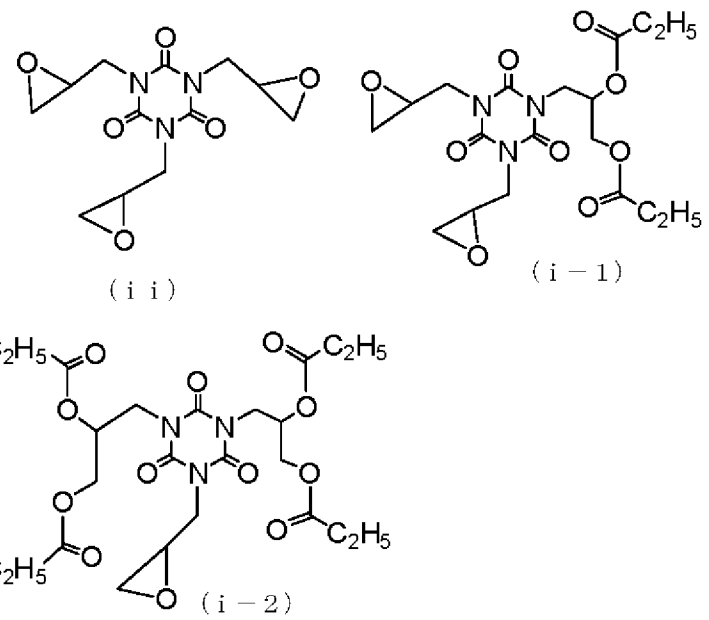
[0086] ・エポキシ樹脂（２）：

α型トリス－（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレート（商品名：テピック（登録商標）Ｓ、エポキシ価９．９５ｅｑ／ｋｇ、日産化学工業（株）製）５９４．６ｇとアセトニトリル８０ｇを冷却管、温度計、攪拌装置のついた反応フラスコに仕込み、リフラックス温度まで加熱して完全に溶解した。次に反応触媒としてトリフェニルホスホニウムブロマイド０．２８ｇを溶解させた無水プロピオン酸溶液１０８ｇを上記反応系に６０分間かけて滴下した。滴下終了後、リフラックス温度で２時間反応させた。反応液を濃縮してエポキシ価が７．５ｅｑ／ｋｇ以下（理論値は７．４４ｅｑ／ｋｇ）になったことを確認してからトルエンを留去して液状の変性エポキシ樹脂［エポキシ樹脂（２）］を７０２ｇ得た。得られたエポキシ樹脂（２）の組成は以下であった。

トリス－（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを化合物（ｉｉ）、トリス－（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレートの１個のエポキシ基に１個の無水プロピオン酸が付加したもの（１付加体）を化合物（ｉ－１）、トリス－（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレートの２個のエポキシ基に２個の無水プロピオン酸が付加したもの（２付加体）を化合物（ｉ－２）として、エポキシ樹脂（２）における（ｉｉ）：（ｉ－１）：（ｉ－２）のモル比は６０％：３２％：８％であった。このエポキシ樹脂（２）の粘度は６０℃で２８００ｍＰａ・ｓであった。

[0087]

［化2］



［0088］（硬化触媒）

・テトラブチルホスホニウムＯ，Ｏ’-ジエチルジチオホスフェート［ヒシコーリン（登録商標）ＰＸ－４ＥＴ：日本化学工業（株）製］を準備した。

〔実施例１〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］０．６７ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）６．０ｇとを混合した後、該混合物を６０℃で１時間加熱し、シリカ含有エポキシ硬化剤１を調製した。シリカ含有エポキシ硬化剤１を室温まで冷却後、エポキシ樹脂（１）２４．４ｇ及びジカルボン酸無水物［リカシッド（登録商標）ＭＨ－７００、新日本理化（株）製］２６．８ｇを加え、約２０Ｔｏｒｒの減圧下で３０分間攪拌して脱泡した。脱泡後、硬化触媒としてテトラブチルホスホニウムジエチルホスホロジチオエート［ヒシコーリン（登録商標）ＰＸ－４ＥＴ：日本化学工業(株)製］０．２４ｇを加え、更に約２０Ｔｏｒｒの減圧下で３分間攪拌混合して脱泡して、硬化用組成物１を調製した。あらかじめ離型剤［ＳＲ－２４１０（商品名）、東レ・ダウコーニング（株）製］で１５０℃１時間処理したガラス板２枚で３ｍｍ厚のコの字型シリコーンラバーを挟みこんで、型枠を作製した。該型枠に前

記硬化用組成物１を流し込んで、１００℃で２時間、更に１５０℃で５時間加熱し、エポキシ樹脂硬化体１を作製した。

〔実施例２〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］０．６７ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）６．０ｇとを混合した後、８０℃で１時間加熱した以外は実施例１と同様に行って、シリカ含有エポキシ硬化剤２を調製し、更にエポキシ樹脂硬化体２を作製した。

〔実施例３〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］０．６７ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）６．０ｇとを混合した後、１００℃で１時間加熱した以外は実施例１と同様に行って、シリカ含有エポキシ硬化剤３を調製し、更にエポキシ樹脂硬化体３を作製した。

〔実施例４〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］１．２８ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）１１．５ｇとを混合した後、該混合物を６０℃で１時間加熱し、シリカ含有エポキシ硬化剤４を調製した。シリカ含有エポキシ硬化剤４を室温まで冷却後、エポキシ樹脂（１）２２．１ｇ及びジカルボン酸無水物［リカシッド（登録商標）ＭＨ－７００、新日本理化（株）製］２１．５ｇを加え、約２０Ｔｏｒｒの減圧下で３０分間攪拌して脱泡した。脱泡後、硬化触媒としてテトラブチルホスホニウムジエチルホスホロジチオエート［ヒシコーリン（登録商標）ＰＸ－４ＥＴ：日本化学工業(株)製］０．２２ｇを加え、更に約２０Ｔｏｒｒの減圧下で３分間攪拌混合して脱泡して、硬化用組成物４を調製した。あらかじめ離型剤［ＳＲ－２４１０（商品名）、東レ・ダウコーニング（株）製］で１５０℃１時間処理したガラス板２枚で３ｍｍ厚のコの字型シリコーンラバーを挟みこんで、型枠を作製した。該型枠に

前記硬化用組成物４を流し込んで、１００℃で２時間、更に１５０℃で５時間加熱し、エポキシ樹脂硬化体４を作製した。

〔実施例５〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］１．２８ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）１１．６ｇとを混合した後、８０℃で１時間加熱した以外は実施例４と同様に行って、シリカ含有エポキシ硬化剤５を調製し、更にエポキシ樹脂硬化体５を作製した。

〔実施例６〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］１．２８ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）１１．６ｇとを混合した後、１００℃で１時間加熱した以外は実施例４と同様に行って、シリカ含有エポキシ硬化剤６を調製し、更にエポキシ樹脂硬化体６を作製した。

〔実施例７〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］１．２８ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）１１．５ｇとを混合した後、該混合物を１００℃で２時間加熱した以外は実施例４と同様に行って、シリカ含有エポキシ硬化剤７を調製し、更にエポキシ樹脂硬化体７を作製した。

〔実施例８〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０５（ダイセル化学工業（株）製）］０．６７ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）６．１ｇとを混合した後、該混合物を１００℃で１時間加熱した以外は実施例１と同様に行って、シリカ含有エポキシ硬化剤８を調製し、更にエポキシ樹脂硬化体８を作製した。

〔実施例９〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化

学工業（株）製］０．６７ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）６．０ｇとを混合した後、該混合物を１００℃で１時間加熱し、シリカ含有エポキシ硬化剤９を調製した。シリカ含有エポキシ硬化剤９を室温まで冷却後、エポキシ樹脂（２）２５．０ｇ及びジカルボン酸無水物［リカシッド（登録商標）ＭＨ－７００、新日本理化（株）製］２６．４ｇを加え、約２０Ｔｏｒｒの減圧下で３０分間攪拌して脱泡した。脱泡後、硬化触媒としてテトラブチルホスホニウムジエチルホスホロジチオエート［ヒシコーリン（登録商標）ＰＸ－４ＥＴ：日本化学工業(株)製］０．２４ｇを加え、更に約２０Ｔｏｒｒの減圧下で３分間攪拌混合して脱泡して、硬化用組成物９を調製した。あらかじめ離型剤［ＳＲ－２４１０（商品名）、東レ・ダウコーニング（株）製］で１５０℃１時間処理したガラス板２枚で３ｍｍ厚のコの字型シリコーンラバーを挟みこんで、型枠を作製した。該型枠に前記硬化用組成物９を流し込んで、１００℃で２時間、更に１５０℃で５時間加熱し、エポキシ樹脂硬化体９を作製した。

〔実施例１０〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］１．３３ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）１２．０ｇとを混合した後、該混合物を１００℃で１時間加熱し、シリカ含有エポキシ硬化剤１０を調製した。シリカ含有エポキシ硬化剤１０を室温まで冷却後、エポキシ樹脂（２）２３．８ｇ及びジカルボン酸無水物［リカシッド（登録商標）ＭＨ－７００、新日本理化（株）製］２１．４ｇを加え、約２０Ｔｏｒｒの減圧下で３０分間攪拌して脱泡した。脱泡後、硬化触媒としてテトラブチルホスホニウムジエチルホスホロジチオエート［ヒシコーリン（登録商標）ＰＸ－４ＥＴ：日本化学工業(株)製］０．２４ｇを加え、更に約２０Ｔｏｒｒの減圧下で３分間攪拌混合して脱泡して、硬化用組成物１０を調製した。あらかじめ離型剤［ＳＲ－２４１０（商品名）、東レ・ダウコーニング（株）製］で１５０℃１時間処理したガラス板２枚で３ｍｍ厚のコの字型シリコーンラバーを挟みこんで、型枠を作製した。

該型枠に前記硬化用組成物１０を流し込んで、１００℃で２時間、更に１５０℃で５時間加熱し、エポキシ樹脂硬化体１０を作製した。

〔実施例１１〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］１．３３ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）１２．０ｇとを混合した後、該混合物を１２０℃で１時間加熱した以外は実施例１０と同様に行って、シリカ含有エポキシ硬化剤１１を調製し、更にエポキシ樹脂硬化体１１を作製した。

〔実施例１２〕

３０℃で液状のポリオールとして、ペンタエリスリトールエトキシレートのエチレンオキシド平均３個付加物（Ａｌｄｒｉｃｈ社試薬）０．６６gと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）６．０ｇとを混合した後、該混合物を１００℃で１時間加熱し、シリカ含有エポキシ硬化剤１２を調製した。シリカ含有エポキシ硬化剤１２を室温まで冷却後、エポキシ樹脂（１）２４．２ｇ及びジカルボン酸無水物［リカシッド（登録商標）ＭＨ－７００、新日本理化（株）製］２７．４ｇを加え、約２０Ｔｏｒｒの減圧下で３０分間攪拌して脱泡した。脱泡後、硬化触媒としてテトラブチルホスホニウムジエチルホスホロジチオエート［ヒシコーリン（登録商標）ＰＸ－４ＥＴ：日本化学工業(株)製］０．２４ｇを加え、更に約２０Ｔｏｒｒの減圧下で３分間攪拌混合して脱泡して、硬化用組成物１３を調製した。あらかじめ離型剤［ＳＲ－２４１０（商品名）、東レ・ダウコーニング（株）製］で１５０℃１時間処理したガラス板２枚で３ｍｍ厚のコの字型シリコーンラバーを挟みこんで、型枠を作製した。該型枠に前記硬化用組成物１２を流し込んで、１００℃で２時間、更に１５０℃で５時間加熱し、エポキシ樹脂硬化体１２を作製した。

〔実施例１３〕

３０℃で液状のポリオールとして、ペンタエリスリトールエトキシレートのエチレンオキシド平均３個付加物（Ａｌｄｒｉｃｈ社試薬）１．２８gと製

造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）１１．６ｇとを混合した後、該混合物を１００℃で１時間加熱した以外は実施例１２と同様に行って、シリカ含有エポキシ硬化剤１３を調製し、更にエポキシ樹脂硬化体１３を作製した。

〔比較例１〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］０．６７ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）６．０ｇとを混合した後、該混合物を２０℃で１時間保持してシリカ含有エポキシ硬化剤Ｒ１を調製した以外は実施例１と同様に行って、エポキシ樹脂硬化体Ｒ１を作製した。

〔比較例２〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］１．２８ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）１１．５ｇとを混合した後、該混合物を２０℃で１時間保持してシリカ含有エポキシ硬化剤Ｒ２を調製した以外は実施例４と同様に行って、エポキシ樹脂硬化体Ｒ２を作製した。

〔比較例３〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０５（ダイセル化学工業（株）製）］０．６７ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）６．１ｇとを混合した後、該混合物を２０℃で１時間保持してシリカ含有エポキシ硬化剤Ｒ３を調製した以外は実施例８と同様に行って、エポキシ樹脂硬化体Ｒ３を作製した。

〔比較例４〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］０．６７ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）６．０ｇとを混合した後、該混合物を２０℃で１時間保持してシリカ含有エポキシ硬化剤Ｒ４を調製した以外は実施例９と同様に行って、エポキシ樹脂硬化体Ｒ４を作製した。

〔比較例５〕

３０℃で液状のポリオール［プラクセル（登録商標）３０３（ダイセル化学工業（株）製）］１．３３ｇと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）１２．０ｇとを混合した後、該混合物を２０℃で１時間保持してシリカ含有エポキシ硬化剤Ｒ５を調製した以外は実施例１０と同様に行って、エポキシ樹脂硬化体Ｒ５を作製した。

〔比較例６〕

３０℃で液状のポリオールとして、ペンタエリスリトールエトキシレートのエチレンオキシド平均３個付加物（Ａｌｄｒｉｃｈ社試薬）０．６６gと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）６．０ｇとを混合した後、該混合物を２０℃で１時間保持してシリカ含有エポキシ硬化剤Ｒ６を調製した以外は実施例１２と同様に行って、エポキシ樹脂硬化体Ｒ６を作製した。

〔比較例７〕

３０℃で液状のポリオールとして、ペンタエリスリトールエトキシレート平均３個付加物（Ａｌｄｒｉｃｈ社試薬）１．２８gと製造例１で調製したシリカ含有ジカルボン酸無水物（Ｉ）１１．６ｇとを混合した後、該混合物を２０℃で１時間保持してシリカ含有エポキシ硬化剤Ｒ７を調製した以外は実施例１３と同様に行って、エポキシ樹脂硬化体Ｒ７を作製した。

前記実施例１～１３及び比較例１～７で得られたエポキシ樹脂硬化体１～１３、Ｒ１～Ｒ７について、曲げ強度（３点曲げ試験）、ガラス転移点、透過率、線膨張率を測定した。

［0089］（曲げ特性の測定）

万能試験機によりＪＩＳ　Ｋ－６９１１に基づき測定した。

試験片の高さ及び幅を測定し、試験片を支え、その中央に加圧くさびで荷重を加え、試験片が折れたときの荷重を測定し、曲げ強度（σ）を算出した。曲げ強度σ：（ＭＰａ）｛ｋｇｆ／ｍｍ^2｝、Ｐ：試験片が折れたときの荷重（Ｎ）｛ｋｇｆ｝、Ｌ：支点間距離（ｍｍ）、Ｗ：試験片の幅（ｍｍ）、

ｈ：試験片の高さ（ｍｍ）とした。

$$\sigma = (3PL) / (2Wh^2)$$

[0090]（透過率の測定）

分光光度計（型式ＵＶ－３６００、（株）島津製作所製）を用いて厚さ３ｍｍのエポキシ樹脂硬化体について波長４００ｎｍの透過率を測定した。

（線膨張率の測定）

線膨張率の測定は、ＪＩＳ　Ｋ－６９１１に基づいて行った。試験片の厚みを正確に測定してＴＭＡ（Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ａｎａｌｙｓｉｓ）で荷重０．０５Ｎ、昇温速度１℃／分で測定した。線膨張係数α_1は３０～８０℃の長さの変化量（ΔＬ１）／試験片の初期の長さ（Ｌ）×５０＝α_1で求めた。

（ガラス転移点の測定）

線膨張率の測定で用いた装置（ＴＭＡ）によりガラス転移点（Ｔｇ）を測定した。

[0091]

［表1］

表1

番号	ポリオール	エポキシ樹脂	ポリオール含有量（%）	シリカ含有量（%）	加熱温度（℃）	加熱時間（Hr）	撓み（mm）	曲げ強度（kgf/mm²）	透過率（%）	Tg（℃）	線膨張率（ppm/℃）
実施例1	プラクセル303	(1)	10	4	60	1	9.1	136.8	86.6	189.6	69.3
実施例2			10	4	80	1	8.7	134.8	86.1	190.4	71.7
実施例3			10	4	100	1	8.4	135.0	86.0	190.9	73.5
実施例4			10	8	60	1	10.5	147.7	84.0	190.1	72.5
実施例5			10	8	80	1	10.3	151.4	84.2	188.9	69.0
実施例6			10	8	100	1	10.6	156.9	84.1	192.0	70.6
実施例7			10	8	100	2	10.3	150.6	83.8	190.3	71.6
比較例1			10	4	20	1	7.5	127.6	86.3	191.0	70.9
比較例2			10	8	20	1	8.8	140.0	84.5	190.5	72.2
実施例8	プラクセル305		10	4	100	1	8.3	136.4	85.7	191.4	73.9
比較例3			10	4	20	1	7.2	110.4	86.2	191.4	74.4
実施例9	プラクセル303	(2)	10	4	100	1	10.2	157.6	84.6	178.3	74.4
実施例10			10	8	100	1	11.6	165.7	81.7	177.0	73.6
実施例11			10	8	120	1	13.5	172.9	81.0	177.4	74.1
比較例4			10	4	20	1	9.3	133.6	84.7	177.9	79.5
比較例5			10	8	20	1	10.2	139.3	80.3	176.2	75.7
実施例12	ペンタエリスリトールエトキシレートのエトキシド平均3個付加物	(1)	10	4	100	1	9.1	145.8	84.7	190.9	70.3
実施例13			10	8	100	1	11.0	163.3	82.2	189.3	69.8
比較例6			10	4	20	1	7.6	120.0	84.7	189.3	73.3
比較例7			10	8	20	1	10.2	155.8	83.9	188.6	69.8

［0092］　エポキシ樹脂硬化体性の物性値を対応する実施例と比較例とで比較すると

、各実施例では比較例に比べて、撓みと曲げ強度の明らかな向上が認められた。更に本発明のシリカ含有エポキシ硬化剤の透明性が高いことにより、エポキシ樹脂硬化体性の光線透過率は高い値を示した。

[0093] 本発明により得られるシリカ含有エポキシ硬化剤を用いることにより、エポキシ樹脂硬化体の他の物性を損なうことなく、可撓性と曲げ強度の向上を同時に達成することができる。ＬＥＤ（発光素子）等の封止材に用いた場合には、機械的強度が高く、発光素子の輝度を低下させることがない優れた特性を発揮する。

請求の範囲

[請求項1] 平均一次粒子径５～４０ｎｍのコロイダルシリカ粒子と３０℃で液状のジカルボン酸無水物と３０℃で液状のポリオールとを混合すること、及び、該混合物を５０～１３０℃に加熱し、これによりシリカ含有エポキシ硬化剤を得ることを含む、シリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法。

[請求項2] 前記３０℃で液状のジカルボン酸無水物は、完全飽和ジカルボン酸無水物である請求項１に記載のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法。

[請求項3] 前記完全飽和ジカルボン酸無水物は、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、水素化ナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物及び水素化トリメリット酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項２に記載のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法。

[請求項4] 前記シリカ含有エポキシ硬化剤中のコロイダルシリカ粒子の濃度は、シリカ含有エポキシ硬化剤の全質量を基準にして５～７０質量％である請求項１～３のいずれか一項に記載のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法。

[請求項5] 前記シリカ含有エポキシ硬化剤中の３０℃で液状のポリオールの濃度は、シリカ含有エポキシ硬化剤の全質量を基準にして１～５０質量％である請求項１に記載のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法。

[請求項6] 前記３０℃で液状のポリオールは、３～８個のヒドロキシ基を有し、且つ平均分子量が２０００以下の化合物である請求項１に記載のシリカ含有エポキシ硬化剤の製造方法。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載の方法により製造されるエポキシ硬化剤とエポキシ樹脂とを混合すること、及び該混合物を加熱して硬化させることを含むエポキシ樹脂硬化体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/051974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/40(2006.01)i, *C08G63/16*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/40, C08G63/16

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	WO 2009/101974 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 20 August 2009 (20.08.2009), claims 1, 11, 12; paragraphs [0031], [0090] & US 2010/0311871 A1 & EP 2251304 A1 & CN 102066252 A	1-7
A	JP 63-062363 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 18 March 1988 (18.03.1988), claim 1 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 April, 2012 (16.04.12)	24 April, 2012 (24.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/051974

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-073899 A (Toa Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 June 1979 (13.06.1979), claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 53-128664 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 November 1978 (09.11.1978), claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 53-088097 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 03 August 1978 (03.08.1978), claims; page 2, lower left column, lines 2 to 5; page 2, lower right column, line 10 to page 3, lower left column, line 2 (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５１９７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/40(2006.01)i, C08G63/16(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/40, C08G63/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
A	WO 2009/101974 A1（日産化学工業株式会社）2009.08.20 請求項1、11、12、【0031】、【0090】 & US 2010/0311871 A1 & EP 2251304 A1 & CN 102066252 A	1-7
A	JP 63-062363 A（日東電気工業株式会社）1988.03.18 特許請求の範囲1 (ファミリーなし)	1-7

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １６．０４．２０１２	国際調査報告の発送日 ２４．０４．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４７７２ 中村　英司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 54-073899 A（東亜合成化学工業株式会社）1979.06.13 特許請求の範囲１ （ファミリーなし）	1-7
A	JP 53-128664 A（松下電器産業株式会社）1978.11.09 特許請求の範囲１ （ファミリーなし）	1-7
A	JP 53-088097 A（日東電気工業株式会社）1978.08.03 特許請求の範囲、第２頁左下欄第2-5行、第２頁右下欄第10行-第３頁左下欄第２行 （ファミリーなし）	1-7