

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 7 月 31 日 (31.07.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/090792 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/70 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
C08G 65/22 (2006.01)

社 鹿沼事業所 第 2 工場内 Tochigi (JP). 増子 大輔 (MA-SUKO, Daisuke) [JP/JP]; 〒3228502 栃木県鹿沼市さつき町 1 2 - 3 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所 第 2 工場内 Tochigi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/050484

(22) 国際出願日: 2008 年 1 月 17 日 (17.01.2008)

(74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所 (TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市多摩区三田 1 - 2 6 - 2 8 ニューウェル生田ビル 2 0 1 号室 Kanagawa (JP).

(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 2007-014252 2007 年 1 月 24 日 (24.01.2007) 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, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社 (SONY CHEMICAL & INFORMATION DEVICE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 2 号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8 階 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

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

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小室 勝彦 (KOMURO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒3228502 栃木県鹿沼市さつき町 1 2 - 3 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所 第 2 工場内 Tochigi (JP). 伊東 雅彦 (ITO, Masahiko) [JP/JP]; 〒3228502 栃木県鹿沼市さつき町 1 2 - 3 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所 第 2 工場内 Tochigi (JP). 川島 紘 (KAWASHIMA, Tadasu) [JP/JP]; 〒3228502 栃木県鹿沼市さつき町 1 2 - 3 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: LATENT CURING AGENT

(54) 発明の名称: 潜在性硬化剤

(57) Abstract: Disclosed is an aluminum chelate-based latent curing agent which is capable of curing a thermosetting epoxy resin at a relatively low temperature in a short time. The aluminum chelate-based latent curing agent is obtained by reacting an aluminum chelating agent with a silsesquioxane type oxethane derivative in the presence of an alicyclic epoxy compound, and then making the resulting latent by reacting a liquid epoxy resin with an imidazole compound or reacting an aromatic vinyl compound with a radical polymerization initiator.

(57) 要約: 比較的低温で短時間の条件で熱硬化性エポキシ樹脂を硬化させることが可能なアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体を、脂環式エポキシ化合物の存在下で反応させた後、更に液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させて潜在化又は芳香族ビニル化合物とラジカル重合開始剤とを反応させて潜在化させたものである。

WO 2008/090792 A1

明 細 書

潜在性硬化剤

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化型組成物を、比較的低温でその硬化を開始させることができるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤、その製造方法、それを含有する良好な貯蔵安定性を有する熱硬化型組成物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂などの熱硬化型樹脂組成物は、接着材料、成形材料等として汎用されているが、その硬化剤の一つとして、潜在性イミダゾール系硬化剤が用いられている。この潜在性イミダゾール系硬化剤は、通常の保存状態では硬化能を示さないの、熱硬化性エポキシ樹脂組成物を良好な取り扱い性と良好な保存安定性を有する一液型硬化組成物とするために広く用いられている。このような潜在性イミダゾール硬化剤の代表的な例としては、エポキシ樹脂を硬化させる能力を有するイミダゾール化合物粒子の表面をエポキシ樹脂硬化物で被覆したマイクロカプセル型のものが知られている。

[0003] しかし、このようなマイクロカプセル型の潜在性イミダゾール硬化剤は、その被覆が機械的にも熱的にも比較的安定であるので、硬化反応を開始させるためには180℃以上に加熱加圧する必要があった。このため、近年の低温硬化型のエポキシ樹脂組成物には対応できないという問題があった。

[0004] そこで、アンチモン等の有毒な助触媒を使用せずとも、低温速硬化性を示す潜在性硬化剤として、共触媒であるシラノール(シランカップリング剤等)と共働してプロトン酸を生成して環状エーテル類(エポキシ化合物やオキセタン化合物)をカチオン開環重合させることができるアルミニウムキレート剤粒子(母粒子)の表面に、ハイブリダイゼーション法により、アルミニウムキレート剤と反応するヒドロキシル基を有するポリビニルアルコール微粒子(子粒子)を溶融付着させて母粒子表面にポリビニルアルコール被覆層を形成してなるマイクロカプセル型のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤(特許文献1)や、アルミニウムキレート剤と反応しうる官能基を持たないフッ素樹脂系

微粒子(子粒子)を静電付着させた後に、ハイブリダイゼーション法により当該フッ素樹脂系微粒子を溶融一体化して母粒子表面に被覆層を形成してなるマイクロカプセル型アルミニウムキレート系潜在性硬化剤(特許文献2)が提案されている。

[0005] なお、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の硬化工程の詳細は、特許文献1の段落0007～0010に記載されている。

特許文献1:特開2002-368047号公報

特許文献2:特開2002-363255号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1や2に記載されているように、ハイブリダイゼーション法を利用してマイクロカプセル化したアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の場合、母粒子に子粒子を衝突溶融させて、あるいは静電付着している子粒子を互いに摩擦溶融させてマイクロカプセル壁を形成しているため、表面に凹凸やムラが生じやすく、安定した硬化特性が得られないという問題があり、硬化条件をコントロールすることが困難であった。また、そのような硬化剤を配合した熱硬化性エポキシ樹脂組成物のDSC(示差熱分析)の発熱ピークに対する重合開始温度が低すぎるため、潜在性が十分とはいえないものであった。なお、このようなアルミニウムキレート系潜在性硬化剤に対しては、それを使用して熱硬化型組成物を調製する際に有機溶媒(トルエン、酢酸エチル、MEK、PGMAC等)を使用することから、良好な耐溶剤性を示すことが求められている。

[0007] 本発明の目的は、以上の従来技術の課題を解決しようとするものであり、比較的低温で短時間の条件で熱硬化型化合物をカチオン重合により硬化させることが可能であり、しかも優れた耐溶剤性を有するアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を提供すること、また、硬化条件を比較的容易にコントロール可能な、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法を提供すること、及びアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を含有する熱硬化型組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、アルミニウムキレート剤とシルセスキオキサン型オキセタン誘導体と

を、脂環式エポキシ化合物の存在下、非水溶媒中で加熱した後、更に液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させ又は芳香族ビニル化合物とラジカル重合開始剤とを反応させ、沈殿物として取得した物質が、上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、本発明は、アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキシタン誘導体を、脂環式エポキシ化合物の存在下で反応させた後、更に液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させて潜在化又は芳香族ビニル化合物とラジカル重合開始剤とを反応させて潜在化させたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を提供する。

[0010] また、本発明は、上述のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法であって、アルミニウムキレート剤とシルセスキオキサン型オキシタン誘導体とを、脂環式エポキシ化合物の存在下、非水溶媒中で加熱することにより反応させた後、更に液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させ又は芳香族ビニル化合物とラジカル重合開始剤とを反応させ、沈殿物として該アルミニウムキレート系潜在性硬化剤を取得することを特徴とする製造方法を提供する。

[0011] 更に、本発明は、上述のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤とシランカップリング剤と熱硬化型化合物とを含有することを特徴とする熱硬化型組成物、及び、その熱硬化型組成物に異方性導電粒子を分散させてなる異方性導電組成物を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキシタン誘導体を脂環式エポキシ化合物の存在下で反応させて潜在化したものである。潜在化は、次に説明するような理由により達成されるものと考えられる。即ち、シルセスキオキサン型オキシタン誘導体のオキシタン環は、オキシシラン環に比べエーテル酸素の求核性が高く、優れたカチオン重合性を有しているので、アルミニウムキレート剤の作用により開環重合する。また、重合体の一部のアルコキシシリル基は、重合系の微量の水分により加水分解を受け、シラノール基を生じる場合があり、あるいはシルセスキオキサン型オキシタン誘導体中に当初からシラノール基が存在する場合があり、それらのシラノール基がアルミニウムキレート剤と相互作用し、重合物にアルミニウムキレート剤が複合一体化する。その際、オキシタン環の開

環重合と共に脂環式エポキシ化合物のエポキシ基が開環重合し、重合物にアルミニウムキレート剤と共に一体化する。次に、追加的に液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させ又は芳香族ビニル化合物とラジカル重合開始剤とを反応させることによりそれらのポリマーが重合物の周囲にマイクロカプセル壁を形成する。よって、非水タイプのアルミニウムキレート系硬化剤が潜在化される。従って、常温で液状のアルミニウムキレート剤も潜在性硬化剤として使用可能となるばかりでなく、良好な耐溶剤性を示す。

- [0013] このような、非水タイプのアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、マイクロカプセル壁を溶解すれば、比較的低温で短時間の条件でエポキシ樹脂やオキセタン化合物等の熱硬化型化合物を硬化させることが可能である。また、このアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は非水溶媒中で製造できるので、不活性化することを避けることができ、硬化性が低下することを抑制できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体を、脂環式エポキシ化合物の存在下で反応させ、更に液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させて潜在化又は芳香族ビニル化合物とラジカル重合開始剤とを反応させて潜在化したものである。この潜在性硬化剤は、低温速硬化性を実現可能とするアルミニウムキレート剤を使用しているので、この潜在性硬化剤を配合した熱硬化型組成物に良好な低温速硬化性を付与することができる。また、アルミニウムキレート剤がポリマーで被覆されていると考えられるので、このアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を熱硬化型組成物に配合し、一液剤とした場合でも、熱硬化型組成物の貯蔵安定性を大きく向上させることができる。

- [0015] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体の重合体とアルミニウムキレート剤と脂環式エポキシ化合物が複合化したコアの周囲を、液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させて得たポリマーシエル又は芳香族ビニル化合物とラジカル重合開始剤とを反応させて得たポリマーシエルで被覆されている構造のマイクロカプセルである。このようなマイクロカプセルが凝集すると、脂環式エポキシ化合物のポリマーマトリックスに、複数のコアが点在して

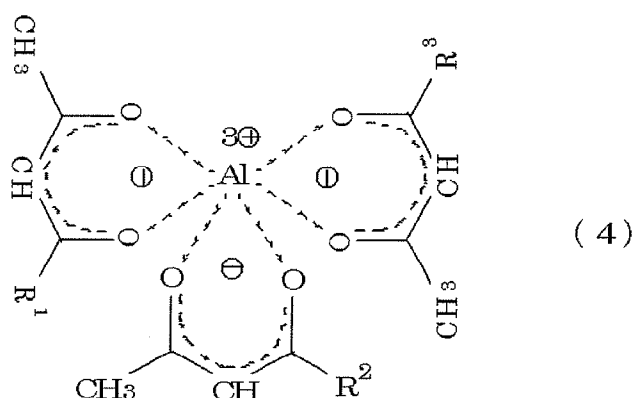
いる構造となる場合もある。ここで、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体の重合体は、アルミニウムキレート剤やシルセスキオキサン型オキセタン誘導体の仕込み量、反応温度条件などにより、ダイマー、オリゴマー、それ以上のポリマーと様々な重合度のものが得られるが、重合度10～100のオリゴマーが粒径制御の点で好ましい。

[0016] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の形状は好ましくは球状であり、その粒子径は硬化性及び分散性の点から、好ましくは1～10 μm であり、より好ましくは2～3 μm である。

[0017] また、本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤における、アルミニウムキレート剤に対するシルセスキオキサン型オキセタン誘導体の使用量は、少なすぎるとカプセル化反応が遅くなり、多すぎると硬化剤が固化するので、アルミニウムキレート剤100重量部に対し、好ましくは0.1～500重量部、より好ましくは1～500重量部、特に好ましくは10～500重量部である。また、アルミニウムキレート剤及びシルセスキオキサン型オキセタン誘導体の合計に対する脂環式エポキシ化合物の使用量は、少なすぎると粉末とならず、多すぎると硬化性が低下するので、それらの合計100重量部に対し、好ましくは0.1～1000重量部、より好ましくは0.5～500重量部、特に好ましくは1～500重量部である。

[0018] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤におけるアルミニウムキレート剤としては、式(4)に表される、3つの β -ケトエノラート陰イオンがアルミニウムに配位した錯体化合物が挙げられる。

[0019] [化1]

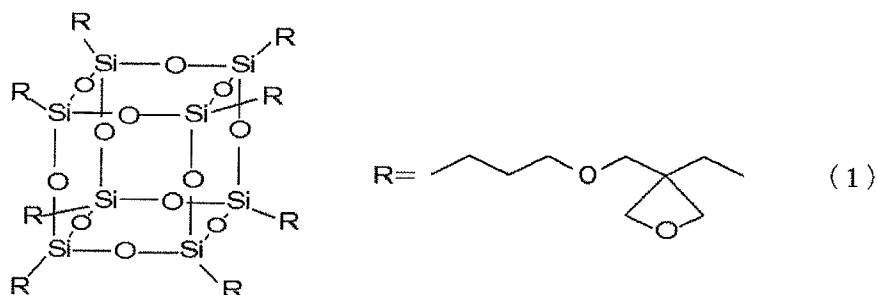


[0020] ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立的にアルキル基又はアルコキシル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。アルコキシル基としては、メキシ基、エトキシ基、オレイルオキシ基等が挙げられる。

[0021] 式(4)で表されるアルミニウムキレート剤の具体例としては、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート(ALCH、川研ファインケミカル社)、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート(ALCH-TR、川研ファインケミカル社)、アルミニウムアルキルアセトアセテート・ジイソプロピレート(アルミニウムキレートM、川研ファインケミカル社)、アルミニウムビスエチルアセトアセテート・モノアセチルアセトネート(アルミニウムキレートD、川研ファインケミカル社)、又はアルミニウムトリスアセチルアセトネート(アルミニウムキレートA(W)、川研ファインケミカル社)が挙げられる。

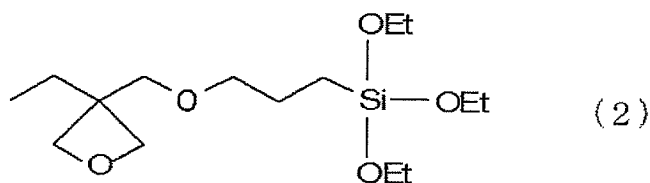
[0022] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤におけるシルセスキオキサン型オキセタン誘導体としては、シルセスキオキサン骨格がオキセタン環を有する少なくとも一つのオキセタニル基で置換された、式(1)で表される化合物(OX-SQ-H、東亜合成社)を好ましくは95%以上含有するものが挙げられる。式(1)の化合物は、通常、数平均分子量が1000～2000の淡黄色粘調液体であり、汎用有機溶媒に溶解し、エポキシ樹脂やオキセタン類にも容易に混合しうるものである。なお、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体に加えて、他のオキセタン誘導体(例えば、ビフェニル型オキセタン誘導体; OXBP、宇部興産社)を発明の効果を損なわない範囲で併用することができる。

[0023] [化2]



[0024] 式(1)のシルセスキオキサン型オキセタン誘導体は、式(2)のオキセタニルシラン化合物(OXT-610、東亜合成社:沸点125~128°C/1mmHg、粘度7~8mPa・s(25°C))のアルコキシシリル基をアルカリ又は酸/水存在下で縮合させることにより容易に製造できる。この式(2)の化合物は、後述するように、シランカップリング剤としても使用することができる。

[0025] [化3]



[0026] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤で使用する脂環式エポキシ化合物としては、一分子中に2以上のエポキシ基を有するものが好ましい。このような脂環式エポキシ化合物としては、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(CEL2021P、ダイセル化学工業社)、1, 2, 8, 7-ジエポキシリモネン等が挙げられる。中でも、反応性の点及び製品入手のし易さの点から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(CEL2021P、ダイセル化学工業社)が好ましい。

[0027] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤で使用する液状エポキシ樹脂としては、マクロカプセル壁の物性と硬化剤の耐溶剤性の向上のために、一分子中に2以上のエポキシ基を有し、少なくとも0~50°Cにおいて液状の熱硬化性のエポキシ樹

脂であることが使用上好ましい。このような液状エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えばYL980、ジャパンエポキシレジン社)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0028] 液状エポキシ樹脂の硬化剤であるイミダゾール化合物としては、2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等が挙げられる。

[0029] 液状エポキシ樹脂の使用量は、少なすぎると硬化剤の潜在性と耐溶剤性とが共に低下し、多すぎると硬化剤の反応性が低下するので、アルミニウムキレート剤1重量部に対し、好ましくは0.1~200重量部、より好ましくは0.1~100重量部である。また、イミダゾール化合物の使用量は、少なすぎると硬化反応が抑制され、多すぎるとエポキシ樹脂の重合度が低下するので、液状エポキシ樹脂1重量部に対し、好ましくは0.01~1重量部である。

[0030] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤で使用する芳香族ビニル化合物としては、マクロカプセル壁物性等硬化剤の耐溶剤性の向上のために、一官能芳香族ビニル化合物と多官能芳香族ビニル化合物とを併用することが好ましい。一官能芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン等が挙げられる。多官能芳香族ビニル化合物としては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等が挙げられる。

[0031] 芳香族ビニル化合物用のラジカル重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤を適宜使用することができ、例えば、ジラウロイルパーオキサイド等の脂肪族アシルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド等の芳香族アシルパーオキサイド等が挙げられる。

[0032] 芳香族ビニル化合物の使用量は、少なすぎるとマクロカプセル壁の物性や硬化剤の耐溶剤性が不十分となり、多すぎると芳香族ビニル化合物が未硬化となり反応系内に残留することとなるので、アルミニウムキレート剤1重量部に対し、好ましくは0.1~200重量部、より好ましくは0.1~100重量部である。そのうち、一官能芳香族ビ

ニル化合物と多官能芳香族ビニル化合物との配合割合は、適切なシェル強度を考慮すると、一官能芳香族ビニル化合物1重量部に対し、多官能芳香族ビニル化合物を好ましくは0.01～1重量部、より好ましくは0.01～0.5重量部である。また、ラジカル重合開始剤の使用量は、少なすぎると芳香族ビニル化合物が未硬化となり、多すぎると製造時の安全性に問題が生じることとなるので、芳香族ビニル化合物1重量部に対し、好ましくは0.01～2重量部、より好ましくは0.01～1重量部である。

[0033] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤とシルセスキオキサン型オキセタン誘導体とを、脂環式エポキシ化合物の存在下、非水溶媒中で加熱することにより反応させた後、更に液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させ、又はジビニルベンゼンとラジカル重合開始剤とを反応させ、沈殿物として取得することができる。

[0034] 非水溶媒としては、酢酸エチル等の低級アルキル酢酸エステル、トルエン等の芳香族溶媒等を好ましく使用することができる。加熱温度としては、溶媒の種類等により異なるが、通常50～200℃、好ましくは80～200℃である。加熱時間は、通常1～3時間、好ましくは1～2時間である。非水溶媒の使用量は、他の成分の溶解性等を考慮して適宜決定することができる。また、反応雰囲気中に酸素が存在すると、アルミニウムキレート剤が酸化され失活することが懸念されるので、反応を不活性気体雰囲気下、例えば窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

[0035] 反応液を冷却後、生成した沈殿物は、濾別し、例えばヘキサンなどの貧溶媒で洗浄し減圧乾燥することにより本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を得ることができる。この場合、反応終了後の沈殿物のうち、所定の孔径のフィルター、例えば、孔径8 μm のテフロン(登録商標)製のフィルターを通過させたものをアルミニウムキレート系潜在性硬化剤として取得することが好ましい。

[0036] なお、上述したように得られる本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、ホモジナイザー(例えば、IKA社)を用いて反応系を攪拌することにより、反応系内において一次粒子径が0.5～10 μm の微粒子として得られるが、反応系外に取り出すと0.5～100 μm の大きさの2次粒子になり易い。このように凝集した比較的大きなアルミニウムキレート系潜在性硬化剤を用いた異方性導電接着コーティング液を基板上に

塗布すると、塗布装置の塗布口にアルミニウムキレート系潜在性硬化剤が引っ掛かり、コーティング液が十分に塗布されていない線状の模様(塗布スジ)が生ずる場合がある。このような塗布スジの発生は、確実な異方性導電接続の実現の障害となる。そこで、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の凝集した比較的大きな二次粒子については、一次粒子に粉碎する操作が必要となる。なお、粉碎終了後には、前述したように所定の孔径のフィルターを通過させることが好ましい。

[0037] 粉碎する場合には、ハンマーミル、ターボミル、ロールミル、ジェットミル等を使用することができる。

[0038] 以上説明した本発明の製造方法によれば、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体や脂環式エポキシ化合物の種類や使用量、アルミニウムキレート剤の種類や使用量、反応条件等を変化させることにより、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の硬化特性をコントロールすることができる。例えば、反応温度を低くすると硬化温度を低下させることができ、反対に、反応温度を高くすると硬化温度を上昇させることができる。

[0039] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、従来のイミダゾール系潜在性硬化剤と同様の用途に使用することができ、好ましくは、シランカップリング剤と熱硬化型化合物と併用することにより、低温速硬化性の熱硬化型組成物を与えることができる。

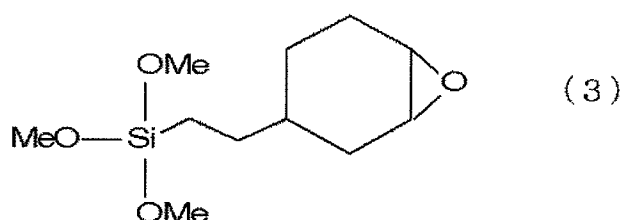
[0040] 熱硬化型組成物におけるアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の含有量は、少なすぎると十分に硬化せず、多すぎるとその組成物の硬化物の樹脂特性(例えば、可撓性)が低下するので、熱硬化型化合物100重量部に対し1～30重量部、好ましくは1～20重量部である。

[0041] シランカップリング剤は、特開2002-368047号公報の段落0010～0014等に記載されているように、アルミニウムキレート剤と共働して熱硬化性樹脂(例えば、熱硬化性エポキシ樹脂)のカチオン重合を開始させる機能を有する。また、シランカップリング剤は、不安定で触媒毒にもなり得る水酸基をキャップし、反応系を安定化する機能も有すると考えられる。このような、シランカップリング剤としては、分子中に1～3の低級アルコキシ基を有するものであり、分子中に熱硬化性樹脂の官能基に対して反応性を有する基、例えば、ビニル基、スチリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイル

オキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基等を有していてもよい。中でも脂環式エポキシ系シランカップリング剤が好ましい。なお、アミノ基やメルカプト基を有するカップリング剤は、本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤がカチオン型硬化剤であるため、アミノ基やメルカプト基が発生カチオン種を実質的に捕捉しない場合に使用することができる。また、脂環式エポキシ系シランカップリング剤とエトキシシリル基を含有するシランカップリング剤とを併用することも好ましい。この場合には、発熱開始温度と立ち上がりピークとのバランスを取ることができる。

[0042] このようなシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。脂環式エポキシ系シランカップリング剤の好ましい例として、式(3)で表される2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを挙げることができる。

[0043] [化4]



[0044] 熱硬化型組成物におけるシランカップリング剤の含有量は、少なすぎると低硬化性となり、多すぎるとその組成物の硬化物の樹脂特性(例えば、保存安定性)が低下するので、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤100重量部に対し、好ましくは1~100重量部、より好ましくは50~500重量部である。

- [0045] 熱硬化型化合物としては、熱硬化型エポキシ樹脂もしくは化合物、熱硬化型尿素樹脂、熱硬化型メラミン樹脂、熱硬化型フェノール樹脂、オキシタン化合物等を使用することができる。中でも、硬化後の接着強度が良好な点を考慮すると、熱硬化型エポキシ樹脂もしくは化合物を好ましく使用することができる。
- [0046] このような熱硬化型エポキシ樹脂もしくは化合物としては、液状でも固体状でもよく、エポキシ当量が通常100～4000程度であって、分子中に2以上のエポキシ基を有するものが好ましい。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物等を好ましく使用することができる。また、これらの化合物にはモノマーやオリゴマーが含まれる。中でも、反応性が高い点から、CEL2021P(ダイセル化学工業社製)等の脂環式エポキシ化合物を好ましく使用することができる。
- [0047] オキシタン化合物としては、液状でも固体状でもよく、分子中に2以上のオキシタニル基を有するものが好ましい。例えば、OXT-121、OXT-221、OX-SQ-H(東亜合成社製)を好ましく使用することができる。また、これらの化合物にはモノマーやオリゴマーが含まれる。中でも、反応性及びイオン性不純物濃度が低い点から、OXT-221、OX-SQ-H等を好ましく使用することができる。
- [0048] 本発明の熱硬化型組成物は、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤、シランカップリング剤、熱硬化型化合物及び必要に応じて添加される他の添加剤を、常法に従って均一に混合攪拌することにより製造することができる。
- [0049] このようにして得られた本発明の熱硬化型組成物は、アルミニウムキレート系硬化剤が潜在化しているので、一剤型であるにもかかわらず、保存安定性に優れている。また、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤がシランカップリング剤と共働して、熱硬化型化合物を低温速硬化でカチオン重合させることができる。
- [0050] なお、本発明の熱硬化型組成物に、更に、異方性導電接続用の公知のニッケル粒子等の導電性粒子や、フェノキシ樹脂等の公知の成膜樹脂などを配合することにより、異方性導電組成物として使用することができる。フィルム状に成形すれば、異方性導電フィルムとしても使用することができる。導電性粒子の種類、粒径、配合量、成膜成分の種類、配合量、フィルム厚等は、公知の異方性導電ペーストや異方性導電フ

フィルムと同じ構成とすることができる。代表的な異方性導電ペースト若しくはフィルムの配合例は、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤8～12重量部、フェノキシ樹脂50～80重量部、脂環式エポキシ化合物20～50重量部、エポキシ変性ポリオレフィン5～30重量部、シランカップリング剤1～20重量部、導電性粒子1～20重量部である。その他、必要に応じて溶剤、希釈用モノマーなどを適宜配合することができる。このような異方性導電ペーストや異方性導電フィルムは、150℃で5秒程度の低温短時間接続を可能とし、導通抵抗も低く、接着強度も良好なものとなる。

実施例

[0051] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

[0052] 実施例1

冷却管を備えたテフロン(登録商標)製の三口フラスコに、灯油を177.3g、アルミニウムキレート剤(アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート;ALCH、川研ファインケミカル社)の66%トルエン溶液を9.1g、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体(OX-SQ-H、東亜合成社)の66%トルエン溶液を9.4g、脂環式エポキシ化合物(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;CEL2021P、ダイセル化学工業社)の66%トルエン溶液を4.2g仕込み、140℃で30分間ホモジナイザー(13500rpm)で攪拌した。続いて反応混合物に、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(YL980、ジャパンエポキシレジン社)の66%のトルエン溶液6.2gと2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ、四国化成社)の66%トルエン溶液0.6gとを混合し直ちに滴下し、更に、140℃で30分間ホモジナイザー(13500rpm)で攪拌した。攪拌終了後、反応混合物を氷浴を用いて室温まで冷却し、ブフナー漏斗を用いて濾過し、得られた粉末をヘプタン100gを用いて3回洗浄し、減圧下で乾燥させることにより、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤として淡黄色粉末を67%の収率で得た。

[0053] 実施例2

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(YL980、ジャパンエポキシレジン社)の66%のトルエン溶液を6.2gから3.1gとし、2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ、四国化成社)の66%トルエン溶液を0.6gから0.3gとすること以外は、実施例

1と同様の操作を繰り返すことにより、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤として淡黄色粉末を58%の収率で得た。

[0054] 実施例3

2-エチルー4-メチルイミダゾール(2E4MZ、四国化成社)の66%トルエン溶液を0.6gから0.12gとする以外は、実施例1と同様の操作を繰り返すことにより、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤として淡黄色粉末を62%の収率で得た。

[0055] 実施例4

2-エチルー4-メチルイミダゾール(2E4MZ、四国化成社)の66%トルエン溶液を0.6gから0.25gとする以外は、実施例1と同様の操作を繰り返すことにより、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤として淡黄色粉末を52%の収率で得た。

[0056] 実施例5

冷却管を備えたテフロン(登録商標)製の三口フラスコに、灯油を177.3g、アルミニウムキレート剤(アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート;ALCH、川研ファインケミカル社)の66%トルエン溶液を9.1g、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体(OX-SQ-H、東亜合成社)の66%トルエン溶液を9.4g、脂環式エポキシ化合物(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;CEL2021P、ダイセル化学工業社)の66%トルエン溶液を4.2g仕込み、140℃で30分間ホモジナイザー(13500rpm)で攪拌した。続いて反応混合物に、66%スチレン(関東化学社)のトルエン溶液7.2gと、66%ジビニルベンゼン(メルク社)のトルエン溶液0.8gと、ラジカル重合開始剤(パーロイルL、日本油脂社)0.32g(モノマーに対し6wt%)とからなる混合液を滴下し、更に、140℃で30分間ホモジナイザー(13500rpm)で攪拌した。攪拌終了後、反応混合物を氷浴を用いて室温まで冷却し、ブフナー漏斗を用いて濾過し、得られた粉末をヘプタン100gを用いて3回洗浄し、減圧下で乾燥させることにより、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤として白色粉末を41%(8.4g)の収率で得た。

[0057] 実施例6

ラジカル重合開始剤(パーロイルL、日本油脂社)の使用量を、0.35gから0.53g(10wt%)とする以外は実施例5と同様の操作を繰り返すことにより、アルミニウムキレ

ート系潜在性硬化剤として白色粉末を38% (8.0g)の収率で得た。

[0058] 比較例1

冷却管を備えたテフロン(登録商標)製の三口フラスコに、灯油を177.3g、アルミニウムキレート剤(アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート;ALCH、川研ファインケミカル社)の66%トルエン溶液を9.1g、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体(OX-SQ-H、東亜合成社)の66%トルエン溶液を9.4g、脂環式エポキシ化合物(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;CEL2021P、ダイセル化学工業社)の66%トルエン溶液を4.2g仕込み、140℃で1時間ホモジナイザー(13500rpm)で攪拌した。攪拌終了後、反応混合物を氷浴を用いて室温まで冷却し、ブフナー漏斗を用いて濾過し、得られた粉末をヘプタン100gを用いて3回洗浄し、減圧下で乾燥させることによりアルミニウムキレート系潜在性硬化剤として淡黄色粉末を55%の収率で得た。

[0059] 比較例2

2-エチル-4-メチルイミダゾールを使用しないこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返すことにより、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤として白色粉末を57%の収率で得た。

[0060] 比較例3

ラジカル重合開始剤を使用しないこと以外は実施例5と同様の操作を繰り返したところ、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の粉末は得られなかった。

[0061] 比較例4

冷却管を備えたテフロン(登録商標)製の三口フラスコに、灯油を177.3g、アルミニウムキレート剤(アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート;ALCH、川研ファインケミカル社)の66%トルエン溶液を9.1g、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体(OX-SQ-H、東亜合成社)の66%トルエン溶液を9.4g、脂環式エポキシ化合物(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;CEL2021P、ダイセル化学工業社)の66%トルエン溶液を4.2g仕込み、140℃で30分間ホモジナイザー(13500rpm)で攪拌した。続いて反応混合物に、イソシアネート化合物(コロネートL45ET、日本ポリウレタン社)4.0gを

加え、更に、140℃で30分間ホモジナイザー(13500rpm)で撹拌した。撹拌終了後、反応混合物を氷浴を用いて室温まで冷却し、ブフナー漏斗を用いて濾過し、得られた粉末をヘプタン100gを用いて3回洗浄し、減圧下で乾燥させることにより、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤として淡黄色粉末を10.5g(62%の合成収率)で得た。得られたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤9.4gをヘプタンに分散させ、孔径8 μ mのフィルターで濾過し、濾液を乾燥することにより、4.4g(収率47%)のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の微粉末を得た。

[0062] 評価試験例1

実施例1～6及び比較例1～4で得られたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤0.2gと、基質{オキセタン誘導体(DOX、東亜合成社)もしくはビスA型液状エポキシ化合物(YL980、ジャパンエポキシレジン社)もしくは脂環式エポキシ化合物(CEL2021P、ダイセル化学工業社)}3.3gと、シランカップリング剤(KBE403:KBM303=1:1)0.8gとを撹拌機を用いて均一に混合することにより、熱硬化型組成物を調製し、示差熱分析(DSC)装置(DSC-60、島津製作所社製)を用いて熱分析を行い、発熱開始温度(℃)、発熱ピーク温度(℃)、総発熱量(J/g)を測定した。得られた結果を表1に示す。実用上、発熱開始温度は、50～110℃、発熱ピーク温度は90～160℃、総発熱量は250J/g以上の範囲が好ましい。

[0063] [表1]

潜在性硬化剤	基質	発熱開始温度 (°C)	発熱ピーク温度 (°C)	総発熱量 (J / g)
実施例 1	DOX	106.3	156.0	125.5
	YL980	80.4	118.8	29.0
	CEL2021P	73.9	94.5	128.6
実施例 2	DOX	84.9	105.5	145.9
	YL980	78.9	100.9	42.6
	CEL2021P	71.3	99.0	337.5
実施例 3	DOX	94.3	114.1, 123.6	275.0
	YL980	82.8	108.7	36.7
	CEL2021P	57.3	100.3, 131.3	522.0
実施例 4	DOX	97.7	121.7, 162.1	84.8
	YL980	97.1	122.0	28.5
	CEL2021P	52.7	95.2, 128.3	433.2
実施例 5	DOX	74.4	120.8	387.1
	YL980	85.7	116.7	35.8
	CEL2021P	55.4	90.7	497.3
実施例 6	DOX	84.3	112.0	380.5
	YL980	87.8	124.7	32.5
	CEL2021P	66.8	94.6	600.4
比較例 1	DOX	61.9	104.7	528.7
	YL980	86.1	122.6	29.5
	CEL2021P	66.4	100.2	637.6
比較例 2	DOX	76.8	106.6	412.6
	YL980	74.4	103.3	40.6
	CEL2021P	60.3	96.8, 124.7	582.0
比較例 3	DOX	—	—	—
	YL980	—	—	—
	CEL2021P	—	—	—
比較例 4	DOX	81.2	110.1, 164.9	240.2
	YL980	92.0	123.0	31.3
	CEL2021P	52.5	91.9, 135.1	350.2

[0064] 評価試験例2

実施例1～6及び比較例1～4で得られたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤0.8gと、オキセタン誘導体(DOX、東亜合成社)13.2gと、シランカップリング剤(KBE 403:KBM303=1:1)3.2gとを攪拌機を用いて均一に混合することにより、熱硬化型組成物を調製し、評価試験例1と同様に熱硬化型組成物を調製し、その4gをサンプル瓶にとり、更に表2の溶媒1gを添加し、均一になったことを確認した後、40℃のオーブンに入れ、1時間毎に流動性が硬化したか否かを確認した。硬化は流動性の

なくなった時点で硬化したと判断した。硬化に要した時間を表2に示す。

[0065] [表2]

潜在性 硬化剤	トルエン (h r)	酢酸エチル (h r)	メチルエチルケトン (h r)	P G M A C (h r)
実施例 1	50	16	50	50
実施例 2	16	16	16	16
実施例 3	22	22	22	22
実施例 4	22	11	22	22
実施例 5	>13	>13	>13	13>
実施例 6	>23	>23	>23	>23
比較例 1	<13	<13	<13	<13
比較例 2	<11	<11	<11	<11
比較例 3	—	—	—	—
比較例 4	60	60	60	60

[0066] 表1及び表2の結果から、後添加で液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させるか又は芳香族ビニル化合物とラジカル重合開始剤とを反応させた実施例1～6の場合には、良好な耐溶剤性と良好なDSC測定結果を示したことがわかる。それに対し、後添加でポリマーシェルの形成しなかった比較例1の場合、及び液状エポキシ樹脂を使用したがいミダゾール化合物と反応させなかった比較例2の場合、全般的に耐溶剤性が十分ではなかった。芳香族ビニル化合物を使用したがいラジカル重合開始剤と反応させなかった比較例3の場合には、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤自体が得られなかったため、評価できなかった。また、ポリマーシェルの脂環式エポキシ化合物により、外殻をイソシアネート化合物により形成した比較例4の場合には、DSC測定においてテーリングが大きくなった。耐溶剤性は高くなったものの、アルミニウムキレート系潜在性硬化剤自体の反応性は低下した。

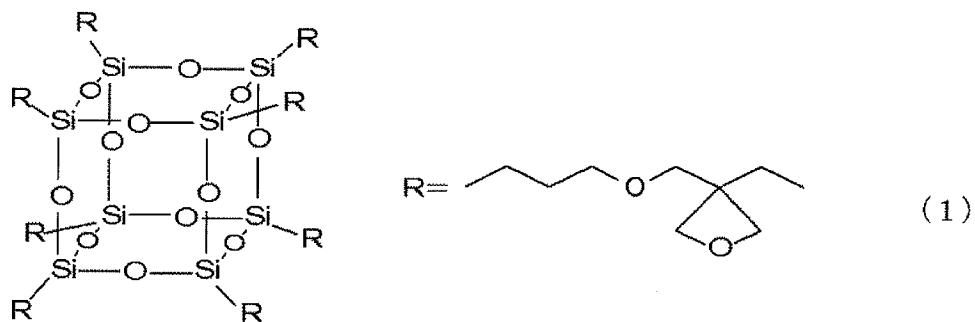
産業上の利用可能性

[0067] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、比較的低温で短時間の条件で熱硬化型組成物を硬化させることができるので、低温速硬化可能な電子材料用接着材料等として有用である。

請求の範囲

- [1] アルミニウムキレート剤に、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体を、脂環式エポキシ化合物の存在下で反応させた後、更に液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させて潜在化又は芳香族ビニル化合物とラジカル重合開始剤とを反応させて潜在化させたアルミニウムキレート系潜在性硬化剤。
- [2] アルミニウムキレート剤が、3つの β -ケトエノラート陰イオンがアルミニウムに配位した錯体化合物である請求項1記載のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤。
- [3] アルミニウムキレート剤が、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムアルキルアセトアセテート・ジイソプロピレート、アルミニウムビスエチルアセトアセテート・モノアセチルアセトネート、又はアルミニウムトリスアセチルアセトネートである請求項1又は2記載のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤。
- [4] アルミニウムキレート剤が、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレートである請求項1又は2記載のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤。
- [5] シルセスキオキサン型オキセタン誘導体が、式(1)

[化5]



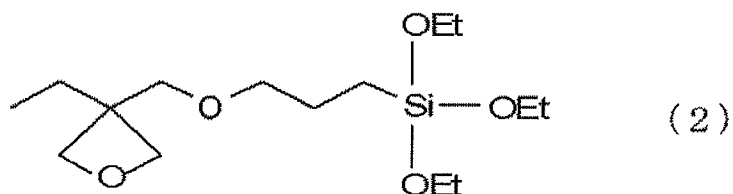
で表されるオキセタニルシルセスキオキサンを含有するものである請求項1～4のいずれかに記載のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤。

- [6] 脂環式エポキシ化合物が、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である請求項1～5のいずれかに記載のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤。

- [7] アルミニウムキレート剤100重量部に対し、シルセスキオキサン型オキセタン誘導体を0.1～500重量部と、アルミニウムキレート剤及びシルセスキオキサン型オキセタン誘導体の合計100重量部に対し、脂環式エポキシ化合物0.1～1000重量部を有する請求項1～6のいずれかに記載のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤。
- [8] 液状エポキシ樹脂を、アルミニウムキレート剤1重量部に対し、0.1～200重量部の割合で含有し、液状エポキシ樹脂1重量部に対し、イミダゾール化合物を0.01～1重量部の割合で含有する請求項1～7のいずれかに記載のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤。
- [9] 芳香族ビニル化合物を、アルミニウムキレート剤1重量部に対し、0.1～200重量部の割合で含有し、芳香族ビニル化合物1重量部に対し、ラジカル重合開始剤を0.01～1重量部の割合で含有する請求項1～8のいずれかに記載のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤。
- [10] アルミニウムキレート系潜在性硬化剤の製造方法であって、アルミニウムキレート剤とシルセスキオキサン型オキセタン誘導体とを、脂環式エポキシ化合物の存在下、非水溶媒中で加熱することにより反応させた後、更に液状エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させ又は芳香族ビニル化合物とラジカル重合開始剤とを反応させ、沈殿物として該アルミニウムキレート系潜在性硬化剤を取得することを特徴とする製造方法。
- [11] 加熱温度が80～200℃である請求項10記載の製造方法。
- [12] 反応を窒素雰囲気下で行う請求項10又は11記載の製造方法。
- [13] 請求項1～9のいずれかに記載のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤とシランカップリング剤と熱硬化型化合物とを含有することを特徴とする熱硬化型組成物。
- [14] 熱硬化型化合物が、脂環式エポキシ化合物である請求項13記載の熱硬化型組成物。
- [15] 熱硬化型化合物が、オキセタン化合物である請求項13記載の熱硬化型組成物。
- [16] シランカップリング剤が、オキセタン系シランカップリング剤及び／又は脂環式エポキシ系シランカップリング剤である請求項10～15のいずれかに記載の熱硬化型組成物。

[17] オキセタン系シランカップリング剤が、式(2)

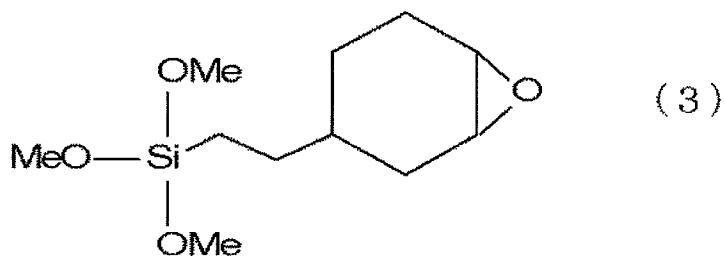
[化6]



で表されるオキセタニルシラン化合物である請求項16記載の熱硬化型組成物。

[18] 脂環式エポキシ系シランカップリング剤が、式(3)

[化7]



で表される2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである請求項16記載の熱硬化型組成物。

[19] 請求項13～18のいずれかに記載の熱硬化型組成物に、導電粒子が分散してなる異方性導電組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/050484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/70(2006.01) i, C08G65/22(2006.01) i, H01B1/22(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)

C08G59/70, C08G65/22, H01B1/22

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/132133 A1 (Sony Chemical & Information Device Corp.), 14 December, 2006 (14.12.06), Scope of Claims; Claim 10; full text & JP 2007-016202 A	1-19
A	JP 2006-131848 A (Toagosei Co., Ltd.), 25 May, 2006 (25.05.06), Claims; Par. Nos. [0122], [0144] (Family: none)	1-19
A	JP 2006-131849 A (Toagosei Co., Ltd.), 25 May, 2006 (25.05.06), Claims; Par. Nos. [0074], [0084] (Family: none)	1-19

☒ 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
11 March, 2008 (11.03.08)Date of mailing of the international search report
25 March, 2008 (25.03.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/050484

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 56-004625 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 19 January, 1981 (19.01.81), Claims; page 2, upper right column to page 3, upper left column & US 4322513 A & US 4324873 A	1-19
A	JP 2003-013036 A (Sony Chemicals Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), Scope of Claims; Claims 6, 7; Par. Nos. [0058], [0059] & US 6831117 B2	1-19
P,A	JP 2007-211056 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 23 August, 2007 (23.08.07), Scope of Claims; Claim 9; full text (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/70(2006.01)i, C08G65/22(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/70, C08G65/22, H01B1/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2006/132133 A1 (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社) 2006.12.14, 特許請求の範囲, 請求項 1 0 及び全文 & JP 2007-016202 A	1-19
A	JP 2006-131848 A (東亜合成株式会社) 2006.05.25, 特許請求の範囲, 段落番号【0 1 2 2】, 【0 1 4 4】 (ファミリーなし)	1-19

☒ 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 1 . 0 3 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 3 . 2 0 0 8

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)

松岡 弘子

4 J

3 3 4 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2006-131849 A (東亜合成株式会社) 2006. 05. 25, 特許請求の範囲, 段落番号【0074】, 【0084】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 56-004625 A (東京芝浦電気株式会社) 1981. 01. 19, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄～第3頁左上欄 & US 4322513 A & US 4324873 A	1-19
A	JP 2003-013036 A (ソニーケミカル株式会社) 2003. 01. 15, 特許請求の範囲, 請求項6, 7, 段落番号【0058】, 【0059】 & US 6831117 B2	1-19
P, A	JP 2007-211056 A (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス 株式会社) 2007. 08. 23, 特許請求の範囲, 請求項9及び全文 (ファミリーなし)	1-19