

(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
2016 年 10 月 13 日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/163222 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/68 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058776
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 18 日(18.03.2016)
- (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 2015-077980 2015 年 4 月 6 日(06.04.2015) JP
- (71) 出願人: 日清紡ケミカル株式会社(NISSHINBO CHEMICAL INC.) [JP/JP]; 〒1038650 東京都中央区日本橋人形町二丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 郁夫(TAKAHASHI, Ikuo); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡ケミカル株式会社内 Chiba (JP). 伊藤 貴彦(ITO, Takahiko); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡ケミカル株式会社内 Chiba (JP). 中島 真一(NAKASHIMA, Shinichi); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡ケミカル株式会社内 Chiba (JP). 佐々木雄大(SASAKI, Takahiro); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡ケミカル株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 番 2 号
- 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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: EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is an epoxy resin composition that has excellent handling properties and improved storage stability without reducing the characteristics of a cured resin product as a result of using a curing accelerator having higher latency properties. The epoxy resin composition contains an epoxy resin, a curing agent, and a curing accelerator. The curing accelerator is the reaction product of a carbodiimide compound and an imidazole compound, and 0.1-5 parts by mass of the curing accelerator are mixed in with respect to 100 parts by mass of the epoxy resin.

(57) 要約: より高い潜在性を有する硬化促進剤を用いることにより、樹脂硬化物の特性を低下させることなく、貯蔵安定性を向上させ、かつ、取り扱い性にも優れたエポキシ樹脂組成物を提供する。エポキシ樹脂と、硬化剤と、硬化促進剤とを含み、前記硬化促進剤が、カルボジイミド化合物とイミダゾール系化合物との反応生成物であり、前記エポキシ樹脂 100 質量部に対して 0.1~5 質量部配合されている、エポキシ樹脂組成物。



WO 2016/163222 A1

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体封止剤や電子基板積層材料等に好適に用いられるエポキシ樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、機械的強度や耐熱性、耐薬品性、接着性、電気絶縁性等に優れ、また、硬化収縮が少ない等の特性を有している。そのため、半導体封止材、電子基板用積層材料、絶縁紛体塗料、接着剤、及び炭素繊維複合材料等の様々な用途に利用されている。

[0003] このような用途に利用されるエポキシ樹脂は、硬化させる際に硬化剤が用いられ、さらに、硬化反応をスムーズに進行させ、加工時間の短縮を図るために、硬化促進剤も併用される場合がある。硬化促進剤は、エポキシ樹脂の加工速度の向上のみならず、樹脂の硬さや強度等の諸物性を向上させる役割も果たす。硬化促進剤としては、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、ジアザビシクロウンデセン等の三級アミン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン等が一般的である。

[0004] これらの硬化促進剤は、加熱により硬化促進作用が発揮される。しかしながら、例えば、室温で液状のエポキシ樹脂を用いる場合、硬化剤及び硬化促進剤が添加されたエポキシ樹脂は、室温～50℃程度での運搬・貯蔵温度でも硬化反応が徐々に進行し、樹脂組成物は、1日も経たないうちに初期粘度の10倍以上にも増粘することがあった。また、固体状のエポキシ樹脂に硬化剤及び硬化促進剤を溶融混合した場合、室温～50℃程度での運搬・貯蔵時にそのまま硬化し、成形加工が困難となることもあった。

このように、硬化促進剤を含むエポキシ樹脂組成物は、取り扱い性が悪く、また、貯蔵安定性にも劣るものであった。

[0005] これに対しては、貯蔵安定性を改善した硬化促進剤として、上記のイミダ

ゾール系化合物等をコアとしてマイクロカプセル化したものや（例えば、特許文献1，2参照）、上記の三級アミンを塩として難溶化したもの、また、2-フェニル-4，5-ジヒドロキシメチルイミダゾールや2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等の高融点化させるための置換基を導入したイミダゾール系化合物（例えば、特許文献3参照）等が使用されている。これらは、反応性が抑制され、所定条件下で硬化促進作用を発揮する、いわゆる高潜在性タイプの硬化促進剤である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-52051号公報

特許文献2：特開2011-208098号公報

特許文献3：特開平5-239187号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記のような高潜在性タイプの硬化促進剤であっても、エポキシ樹脂組成物の取り扱い性は十分に改善されたとは言えず、貯蔵安定性はなお不十分であった。

したがって、硬化促進剤は、反応性に優れていることのみならず、特に、室温で液状のエポキシ樹脂においては、室温～50℃でも1日以上粘性が変わらずに貯蔵可能であり、また、100～120℃程度でも3時間以上流動性を保持することができ、取り扱い性に優れていることが求められている。

[0008] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、より高い潜在性を有する硬化促進剤を用いることにより、樹脂硬化物の特性を低下させることなく、貯蔵安定性を向上させ、かつ、取り扱い性にも優れたエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、カルボジイミド基によりイミダゾール系化合物のアミノ基をブ

ロックした硬化促進剤を用いることにより、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性の向上を図るものである。

[0010] すなわち、本発明は、以下の〔１〕～〔４〕を提供する。

〔１〕エポキシ樹脂と、硬化剤と、硬化促進剤とを含み、前記硬化促進剤が、カルボジイミド化合物とイミダゾール系化合物との反応生成物であり、前記エポキシ樹脂１００質量部に対して０．１～５質量部配合されている、エポキシ樹脂組成物。

〔２〕前記カルボジイミド化合物が芳香族カルボジイミドである、上記〔１〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔３〕前記イミダゾール系化合物が、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、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール及び２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾールのうちから選ばれる少なくとも１種である、上記〔１〕又は〔２〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔４〕前記硬化剤が、フェノール樹脂、酸無水物系化合物、及びアミン系化合物からなる群のうちの少なくとも１種の化合物を含む、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、より高い潜在性を有する硬化促進剤を用いることにより、樹脂硬化物の特性を低下させることなく、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性を向上させることができる。

また、本発明のエポキシ樹脂組成物によれば、加工使用に際し、取り扱い性も向上する。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、硬化促進剤とを含むものである。そして、前記硬化促進剤は、カルボジイミド化合物と

イミダゾール系化合物との反応生成物である。

本発明の硬化促進剤は、イミダゾール系化合物のイミダゾール環内二級アミノ基をカルボジイミド化合物でブロックして、イミダゾール系化合物によるエポキシ樹脂の硬化促進作用を抑制することにより、貯蔵安定性の向上を図るものである。そして、硬化反応の際には、加熱することによって、ブロック剤であるカルボジイミド化合物が解離し、イミダゾール系化合物の硬化促進作用が発現する。

したがって、本発明のエポキシ樹脂組成物は、一液性エポキシ樹脂であり、加工使用前は貯蔵安定性に優れており、加工使用時の加熱によって硬化反応の促進が図られるものである。

[0013] [エポキシ樹脂]

本発明におけるエポキシ樹脂は、特に限定されるものではなく、公知のエポキシ樹脂を用いることができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、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、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、及び液状ゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。これらを1種単独でも、2種以上併用してもよい。これらのエポキシ樹脂は、用途目的に応じて適宜選択されるが、好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、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、及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が用いられる。

[0014] [硬化剤]

硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として公知のものを用いることができ、特に限定されるものではない。例えば、フェノール樹脂、酸無水物系化合物、アミン系化合物等が挙げられる。これらのうち、貯蔵安定性の向上の観点から、フェノール樹脂が好適に用いられる。フェノール樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール

型フェノール樹脂等が挙げられる。これらを1種単独でも、2種以上併用してもよい。

また、ポリカルボジイミドを含む硬化剤、具体的には、ピラゾール等の芳香族ヘテロ環式化合物（イミダゾールを除く）により変性したポリカルボジイミド等も、貯蔵安定性の向上の観点から、好適に用いることができる。

硬化剤の配合量は、貯蔵安定性の向上、及び十分な硬化反応を行う観点から、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対する硬化反応性官能基が0.5～2当量であることが好ましく、より好ましくは0.8～1.3当量である。

前記硬化剤がフェノール樹脂である場合は、その配合量は、通常、エポキシ樹脂100質量部に対して30～100質量部であることが好ましく、より好ましくは40～70質量部である。

[0015] [硬化促進剤]

本発明において用いられる硬化促進剤は、カルボジイミド化合物とイミダゾール系化合物との反応生成物である。

(カルボジイミド化合物)

カルボジイミド化合物は、カルボジイミド基 ($-N=C=N-$) を含む化合物である。カルボジイミド化合物は、例えば、ジイソシアネートの縮合物として得ることができる。

前記ジイソシアネートには、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、及び複素環ジイソシアネートがある。具体的には、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2

， 5－ビス（イソシアナトメチル）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、及び 2, 6－ビス（イソシアナトメチル）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン等が挙げられる。これらの化合物は、1種単独でも、2種以上併用してもよい。これらの中でも、耐熱性や入手容易性、貯蔵安定性の向上の観点から、ジフェニルメタンジイソシアネート及びトリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが好ましい。

すなわち、カルボジイミド化合物は、前記芳香族ジイソシアネートを含む原料から合成された芳香族カルボジイミドが好ましい。

また、カルボジイミド化合物は、取り扱い容易性や入手容易性、溶解性等の観点から、ポリカルボジイミドが好ましい。前記ポリカルボジイミドは、前記芳香族ジイソシアネートを含む原料から合成された芳香族ポリカルボジイミドが好ましい。さらに、前記ポリカルボジイミドは、前記芳香族ポリカルボジイミドと、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリブタジエンジオール等との共重合体であってもよい。

[0016] （カルボジイミド化合物の製造）

カルボジイミド化合物は、前記ジイソシアネートを原料とした種々の方法で製造することができる。例えば、ジイソシアネートの脱二酸化炭素を伴う縮合反応により、イソシアネート末端ポリカルボジイミドを製造する方法（米国特許第2941956号明細書や、特公昭47-33279号公報、J. Org. Chem, 28、2069-2075(1963), Chemical Review 1981, Vol.81, No.4, p .619-621等）等を用いることができる。

[0017] 上記のジイソシアネートの縮合反応は、カルボジイミド化触媒の存在下に行うことが好ましい。カルボジイミド化触媒としては、例えば、1－フェニル－2－ホスホレン－1－オキシド、3－メチル－1－フェニル－2－ホスホレン－1－オキシド、1－エチル－2－ホスホレン－1－オキシド、3－メチル－2－ホスホレン－1－オキシド及びこれらの3－ホスホレン異性体等のホスホレンオキシド等が挙げられる。これらの中でも、反応性の観点

から、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドが好ましい。カルボジイミド化触媒の使用量は、カルボジイミド化に用いられるジイソシアネート100質量部に対して、通常、0.1~1.0質量部である。

[0018] ジイソシアネートの縮合反応は、無溶媒でも、溶媒中でも行うことができる。溶媒としては、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、及びジオキソラン等の脂環式エーテル；ベンゼン、トルエン、キシレン、及びエチルベンゼン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、パークレン、トリクロロエタン、及びジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；酢酸エチル、及び酢酸ブチル等のエステル系溶媒；並びに、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン系溶媒が挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノンが好ましい。

溶媒中で反応を行う場合、ジイソシアネートの濃度は、反応時間及び収率の観点から、5~55質量%であることが好ましく、より好ましくは5~40質量%である。

[0019] ジイソシアネートの縮合反応の反応温度は、特に限定されないが、40~200℃であることが好ましく、より好ましくは50~130℃である。溶媒中で反応を行う場合は、40℃~溶媒の沸点の範囲内の温度であることが好ましい。また、反応時間は、1~30時間であることが好ましく、より好ましくは5~25時間である。

[0020] ジイソシアネートは、イソシアネート末端をイソシアネート基と反応性を有する単官能の化合物と反応させることにより封止し、重合度を調整することができる。このような化合物としては、シクロヘキシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、及びイソプロピルフェニルイソシアネート等のモノイソシアネート；メタノール、イソプロピルアルコール、フェノール、及びポリエチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール；ブチルアミン、ジエチルアミン、及びシクロヘキシルアミン等

のアミン；プロピオン酸、及び安息香酸等のカルボン酸等が挙げられる。

カルボジイミド化合物がポリカルボジイミドである場合、重合度は2～12であることが好ましく、より好ましくは2～9である。

[0021] (イミダゾール系化合物)

イミダゾール系化合物としては、二級アミノ基を有するイミダゾール環を含むものを用いることができる。具体的には、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、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、及び2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシイミダゾール等が挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上併用してもよい。これらの中でも、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールが好適に用いられ、貯蔵安定性の向上の観点から、2-フェニルイミダゾールがより好ましい。

[0022] (硬化促進剤の製造)

本発明の硬化促進剤は、イミダゾール系化合物のイミダゾール環内二級アミノ基をカルボジイミド化合物と反応させてブロックすることにより得られる生成物である。

この反応は、イミダゾール系化合物のイミダゾール環内二級アミノ基に対して1理論当量のカルボジイミド基が反応するように、カルボジイミド化合物を添加することが好ましい。実際上は、反応性を考慮して、カルボジイミド化合物の方が、イミダゾール系化合物よりも反応する官能基の当量が多くなるように添加することが好ましい。カルボジイミド化合物は、エポキシ樹脂の硬化剤としても作用し得るが、エポキシ樹脂に対する添加量が少ない場合には、短時間で硬化させるおそれはなく、貯蔵安定性に対する影響はない。

したがって、イミダゾール系化合物に対するカルボジイミド化合物の添加量は、イミダゾール環内二級アミノ基に対して、カルボジイミド基が1～2

当量となるようにすることが好ましく、より好ましくは1～1.2当量である。

前記硬化促進剤は、所定量のカルボジイミド化合物とイミダゾール化合物とを溶液状態で10～80℃で接触混合することにより容易に合成することができる。この合成反応は、無溶媒でも、溶媒中でも行うことができる。溶媒としては、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、及びジオキソラン等の脂環式エーテル；ベンゼン、トルエン、キシレン、及びエチルベンゼン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、パークレン、トリクロロエタン、及びジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；酢酸エチル、及び酢酸ブチル等のエステル系溶媒；並びに、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン系溶媒が挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、テトラヒドロフラン、トルエン、シクロヘキサノンが好ましい。

[0023] 前記硬化促進剤の配合量は、エポキシ樹脂100質量部に対して0.1～5質量部であり、好ましくは1～5質量部である。

前記配合量が0.1質量部未満では、十分な硬化促進作用を得ることができない。また、前記配合量が5質量部を超える場合、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性の向上を図ることが困難となる。

[0024] [エポキシ樹脂組成物]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上述したようなエポキシ樹脂と、硬化剤と、所定量の硬化促進剤とが配合されたものである。前記エポキシ樹脂組成物は、さらに、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、顔料、充填剤、レベリング剤、界面活性剤、分散剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を適宜含有することができる。

[0025] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、フィルム状やブロック状等の種々の形態に硬化・成形することができ、様々な用途の材料や部材の加工品を得ることができる。具体的には、半導体封止材、電子基板用積層材料、絶縁紛体塗料

、接着剤、及び炭素繊維複合材料等の各種用途に利用することができる。

エポキシ樹脂組成物の硬化・成形は、公知の方法により行うことができ、硬化時に加熱することにより、樹脂硬化物を速やかに得ることができる。加熱温度は、硬化促進剤の作用効果、エポキシ樹脂の耐熱性、硬化剤の反応性等の観点から、120～200℃であることが好ましく、より好ましくは、150～180℃である。

実施例

[0026] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0027] [カルボジイミド化合物の合成]

(c b 1 の合成)

還流管及び攪拌機付き反応容器に、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MDIと表記する。）75 g (0.3 mol) と、フェニルイソシアネート14.3 g (0.12 mol) と、溶媒としてテトラヒドロフラン133 g と、カルボジイミド化触媒として3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレンー1-オキシド0.75 g (0.00039 mol) とを仕込み、70℃で3時間反応させた。

赤外吸収（IR）スペクトル測定により、波長2200～2300 cm⁻¹のイソシアネート基の吸収の消失を確認するとともに、波長2150 cm⁻¹付近のカルボジイミド基による吸収ピークを確認し、カルボジイミド化合物c b 1（重合度＝6）溶液を得た。

[0028] (c b 2 の合成)

還流管及び攪拌機付き反応容器に、トリレンジイソシアネート（2, 4-トリレンジイソシアネート：2, 6-トリレンジイソシアネート＝80：20の混合物；以下、TDIと表記する。）52.2 g (0.3 mol) と、フェニルイソシアネート14.3 g (0.12 mol) と、溶媒としてテトラヒドロフラン99.8 g と、カルボジイミド化触媒として3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレンー1-オキシド0.75 g (0.00039 m

o 1) とを仕込み、70℃で4時間反応させた。

赤外吸収 (IR) スペクトル測定により、波長 2200~2300 cm⁻¹ のイソシアネート基の吸収の消失を確認するとともに、波長 2150 cm⁻¹ 付近のカルボジイミド基による吸収ピークを確認し、カルボジイミド化合物 cb2 (重合度=6) 溶液を得た。

[0029] [硬化促進剤の合成]

以下の合成に用いたイミダゾール系化合物は、いずれも四国化成株式会社製である。2PHZ-PW及び2PMHZ-PWは、いわゆる高潜在性タイプである。

[0030] (硬化促進剤 2PZ-cb1 の合成)

2-フェニルイミダゾール (2PZ) に、上記で合成したカルボジイミド化合物 cb1 を溶液のまま、2PZ のイミダゾール環内二級アミノ基 1 当量に対してカルボジイミド基が 1 当量となるように添加混合し、40℃で24時間反応させた。

赤外吸収 (IR) スペクトル測定により、波長 2150 cm⁻¹ 付近のカルボジイミド基による吸収ピークがほぼ消滅したことを確認するとともに、波長 1660 cm⁻¹ 付近のグアジニノ基 (H₂N-(C=NH)-NH-) 類似の吸収ピークを確認し、カルボジイミド化合物 cb1 と 2PZ との反応生成物である硬化促進剤 2PZ-cb1 を得た。

[0031] (硬化促進剤 [2MZ-H]-cb1 の合成)

2-フェニルイミダゾール (2PZ) の代わりに2-メチルイミダゾール (2MZ-H) を用いた以外は、上記の 2PZ-cb1 の合成と同様にして、カルボジイミド化合物 cb1 と 2MZ-H との反応生成物である硬化促進剤 [2MZ-H]-cb1 を得た。

[0032] (硬化促進剤 C11Z-cb1 の合成)

2-フェニルイミダゾール (2PZ) の代わりに2-ウンデシルイミダゾール (C11Z) を用いた以外は、上記の 2PZ-cb1 の合成と同様にして、カルボジイミド化合物 cb1 と C11Z との反応生成物である硬化促進

剤 C 1 1 Z - c b 1 を得た。

[0033] (硬化促進剤 C 1 7 Z - c b 1 の合成)

2-フェニルイミダゾール (2 P Z) の代わりに 2-ヘプタデシルイミダゾール (C 1 7 Z) を用いた以外は、上記の 2 P Z - c b 1 の合成と同様に、カルボジイミド化合物 c b 1 と C 1 7 Z との反応生成物である硬化促進剤 C 1 7 Z - c b 1 を得た。

[0034] (硬化促進剤 2 E 4 M Z - c b 1 の合成)

2-フェニルイミダゾール (2 P Z) の代わりに 2-エチル-4-メチルイミダゾール (2 E 4 M Z) を用いた以外は、上記の 2 P Z - c b 1 の合成と同様に、カルボジイミド化合物 c b 1 と 2 E 4 M Z との反応生成物である硬化促進剤 2 E 4 M Z - c b 1 を得た。

[0035] (硬化促進剤 2 P 4 M Z - c b 1 の合成)

2-フェニルイミダゾール (2 P Z) の代わりに 2-フェニル-4-メチルイミダゾール (2 P 4 M Z) を用いた以外は、上記の 2 P Z - c b 1 の合成と同様に、カルボジイミド化合物 c b 1 と 2 P 4 M Z との反応生成物である硬化促進剤 2 P 4 M Z - c b 1 を得た。

[0036] (硬化促進剤 [2 P H Z - P W] - c b 1 の合成)

2-フェニルイミダゾール (2 P Z) の代わりに 2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール (2 P H Z - P W) を用いた以外は、上記の 2 P Z - c b 1 の合成と同様に、カルボジイミド化合物 c b 1 と 2 P H Z - P W との反応生成物である硬化促進剤 [2 P H Z - P W] - c b 1 を得た。

[0037] (硬化促進剤 [2 P 4 M H Z - P W] - c b 1 の合成)

2-フェニルイミダゾール (2 P Z) の代わりに 2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール (2 P 4 M H Z - P W) を用いた以外は、上記の 2 P Z - c b 1 の合成と同様に、カルボジイミド化合物 c b 1 と 2 P 4 M H Z - P W との反応生成物である硬化促進剤 [2 P 4 M H Z - P W] - c b 1 を得た。

[0038] (硬化促進剤 2 P Z - c b 2 の合成)

カルボジイミド化合物 c b 1 の代わりにポリカルボジイミド c b 2 を用いた以外は、上記の 2 P Z - c b 1 の合成と同様にして、カルボジイミド化合物 c b 2 と 2 P Z との反応生成物である硬化促進剤 2 P Z - c b 2 を得た。

[0039] (硬化促進剤 2 P Z - M D I の合成)

還流管及び攪拌機付き反応容器に、2 P Z に、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を、2 P Z のイミダゾール環内二級アミノ基 1 当量に対してイソシアネート基が 1 当量となるように添加混合し、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、30℃で24時間反応させて、M D I と 2 P Z との反応生成物である硬化促進剤 2 P Z - M D I を得た。

[0040] (硬化促進剤 2 M Z - M D I の合成)

還流管及び攪拌機付き反応容器に、2 M Z に、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を、2 M Z のイミダゾール環内二級アミノ基 1 当量に対してイソシアネート基が 1 当量となるように添加混合し、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、30℃で24時間反応させて、M D I と 2 M Z との反応生成物である硬化促進剤 2 M Z - M D I を得た。

[0041] [エポキシ樹脂組成物の調製 (1)]

(実施例 1)

アルミシャーレに、エポキシ樹脂 (j E R 8 2 8 ; 三菱化学株式会社製) 100 質量部と、硬化剤としてフェノール樹脂 (B R G 5 5 6 ; 昭和電工株式会社製) 54.2 質量部を入れ、130℃のホットプレート上で、フッ素樹脂製棒で1分間混合攪拌した。これに、上記で合成した硬化促進剤 2 P Z - c b 1 をイミダゾール系化合物成分の含有量が 1 質量部となるように添加して、50℃のホットプレート上で、フッ素樹脂製棒で5分間混合攪拌し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0042] (実施例 2 ~ 9)

表 1 に示す各硬化促進剤を用い、それ以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0043] (比較例 1 ～ 8)

上記硬化促進剤の合成で使用したイミダゾール系化合物のみを用い、それ以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0044] (比較例 9)

硬化促進剤を、マイクロカプセル型の高潜在性タイプ硬化促進剤ノバキュア H X 3 7 2 1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社製) に変え、それ以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0045] (比較例 1 0)

硬化促進剤を、ジアザビスクロウンデセン (D B U) 塩型の高潜在性タイプ硬化促進剤 U - C A T S A 8 1 0 (サンアプロ株式会社製) に変え、それ以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0046] (比較例 1 1)

硬化促進剤を、D B U 塩型の高潜在性タイプ硬化促進剤 U - C A T S A 5 0 6 (サンアプロ株式会社製) に変え、それ以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0047] [評価試験]

各実施例及び比較例で得られたエポキシ樹脂組成物について、下記に示すような試験方法により、貯蔵安定性、取り扱い性、及び樹脂硬化物の特性変化の評価を行った。

(貯蔵安定性)

エポキシ樹脂組成物を入れたアルミシャーレを 5 0 ° C 乾燥機内に静置し、1 2 時間おきに乾燥機から取り出して、樹脂組成物のタック性が失われる (親指を樹脂組成物表面に押し付けて引き剥がす際に抵抗を感じなくなる) までの時間を計測した。

(取り扱い性)

エポキシ樹脂組成物を入れたアルミシャーレを 1 0 0 ° C 乾燥機内に静置し、3 0 分おきに乾燥機から取り出して、アルミシャーレを 4 5 ° に傾けたときに樹脂組成物の流動性が失われるまでの時間を計測した。

(樹脂硬化物の特性変化)

調製直後、50℃で3日間貯蔵、及び100℃で5時間貯蔵した各エポキシ樹脂組成物を、170℃の乾燥機内で1時間静置し、樹脂硬化物を得た。得られた樹脂硬化物のガラス転移温度を、動的粘弾性測定装置を用いて測定した。

[0048] 上記実施例及び比較例の評価結果を表1にまとめて示す。

[0049] [表1]

表1

		硬化促進剤	含有量 (質量部)	貯蔵安定性	取り扱い性	ガラス転移温度 (°C)		
				50℃ (日)	100℃ (時間)	調製 直後	50℃ 3日間	100℃ 5時間
実施例	1	2PZ-cb1	1	>7	>5	170	170	168
	2	[2MZ-H]-cb1	1	>7	>5	168	168	167
	3	C11Z-cb1	1	>7	>5	167	168	167
	4	C17Z-cb1	1	>7	>5	165	167	167
	5	2E4MZ-cb1	1	>7	>5	169	168	167
	6	2P4MZ-cb1	1	>7	>5	165	167	166
	7	[2PHZ-PW]-cb1	1	>7	>5	165	167	165
	8	[2P4MHZ-PW]-cb1	1	>7	>5	170	168	167
	9	2PZ-cb2	1	>7	>5	170	167	168
比較例	1	2PZ	1	1	1	170	163	160
	2	2MZ-H	1	1	0.5	165	165	166
	3	C11Z	1	1	0.5	167	166	167
	4	C17Z	1	1	0.5	166	166	167
	5	2E4MZ	1	1	0.5	168	168	167
	6	2P4MZ	1	1	0.5	165	168	166
	7	2P4MHZ-PW	1	2.5	1	160	161	159
	8	2PHZ-PW	1	2.5	1.5	160	159	158
	9	/ハキュアHX3721	1	5	1	162	163	160
	10	U-CAT SA810	1	1.5	1	155	150	150
	11	U-CAT SA506	1	5	>5	—	—	—

[0050] 表1に示した評価結果から分かるように、エポキシ樹脂の硬化促進剤をカルボジイミド化合物とイミダゾール系化合物の反応生成物とした実施例1～9は、いずれも、50℃で7日以上タック性が失われず、貯蔵安定性が維持されることが認められた。また、100℃でも5時間以上流動性を保持されることが認められた。また、50℃で3日間貯蔵後、及び100℃で5時間経過後に硬化させても、樹脂硬化物の特性（ガラス転移温度）の低下は見られなかった。

これに対し、硬化促進剤としてイミダゾール系化合物のみを用いた比較例 1～6 は、いずれも、50℃での貯蔵安定性が1日以下、100℃での取り扱い性が1時間以下しか保持されず、また、高潜在性タイプ硬化促進剤であるイミダゾール系化合物を用いた比較例 7～10 でも、貯蔵安定性及び取り扱い性は、実施例には及ばなかった。

なお、高潜在性タイプ硬化促進剤 U-CAT SA506 を用いた比較例 11 は、貯蔵安定性、取り扱い性ともに評価は良好であるものの、170℃1時間では硬化しなかった。

[0051] [エポキシ樹脂組成物の調製 (2)]

(比較例 12)

硬化促進剤を 2PZ-MDI に変え、それ以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0052] (比較例 13)

硬化促進剤を 2MZ-MDI に変え、それ以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0053] (比較例 14)

エポキシ樹脂 (JER 828 ; 三菱化学株式会社製) 100 質量部と、硬化剤としてフェノール樹脂 (BRG 556 ; 昭和電工株式会社製) 54.2 質量部に、硬化促進剤 2PZ 1 質量部、カルボジイミド化合物 1.4 質量部を添加して、室温 (25℃) で混合攪拌し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0054] (比較例 15)

エポキシ樹脂 (JER 828 ; 三菱化学株式会社製) 100 質量部と、硬化剤としてフェノール樹脂 (BRG 556 ; 昭和電工株式会社製) 54.2 質量部に、硬化促進剤 2MZ 1 質量部、カルボジイミド化合物 1.4 質量部を添加して、室温 (25℃) で混合攪拌し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0055] 比較例 12～15 について、上記と同様の評価試験を行った。これらの結

果を表 2 にまとめて示す。

[0056] [表2]

表2

		硬化促進剤	含有量 (質量部)	貯蔵安定性	取り扱い性	ガラス転移温度 (°C)		
				50°C (日)	100°C (時間)	調製 直後	50°C 3日間	100°C 5時間
比較 例	12	2PZ-MDI	1	2.5	1.5	158	158	157
	13	2MZ-MDI	1	2.5	1	160	160	157
	14	2PZ、cb1 混合物	1	1	1	170	168	170
	15	2MZ、cb1 混合物	1	1	0.5	166	167	168

[0057] 表 2 に示した評価結果から分かるように、硬化促進剤をイミダゾール系化合物とイソシアネート化合物の反応物とした比較例 12, 13、イミダゾール系化合物とカルボジイミド化合物を反応させることなく添加した比較例 14, 15 は、いずれも、貯蔵安定性及び取り扱い性に劣るものであった。

[0058] [エポキシ樹脂組成物の調製 (3)]

(実施例 10～18、比較例 16～21)

表 3 に示す硬化促進剤を用い、それぞれイミダゾール系化合物成分の含有量が表 1 に示す量となるように変更し、それ以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0059] 実施例 10～18、比較例 16～21 について、上記と同様の評価試験を行った。これらの結果を表 3 にまとめて示す。

[0060]

[表3]

表3

		硬化促進剤	含有量 (質量部)	貯蔵安定性	取り扱い性	ガラス転移温度 (°C)		
				50°C (日)	100°C (時間)	調製 直後	50°C 3日間	100°C 5時間
実施例	10	2PZ-cb1	0.5	>7	>5	170	170	169
	11	[2MZ-H]-cb1	0.5	>7	>5	168	169	167
	12	[2PHZ-PW]-cb1	0.5	>7	>5	165	166	166
	13	2PZ-cb1	0.1	>7	>5	160	160	160
	14	[2MZ-H]-cb1	0.1	>7	>5	158	159	160
	15	[2PHZ-PW]-cb1	0.1	>7	>5	143	142	142
	16	2PZ-cb1	5	>7	>5	170	169	168
	17	[2MZ-H]-cb1	5	>7	>5	168	168	167
	18	[2PHZ-PW]-cb1	5	>7	>5	168	168	169
比較例	16	2PZ-cb1	0.01	>7	>5	—	—	—
	17	[2MZ-H]-cb1	0.01	>7	>5	—	—	—
	18	[2PHZ-PW]-cb1	0.01	>7	>5	—	—	—
	19	2PZ-cb1	7	2.5	1	170	168	169
	20	[2MZ-H]-cb1	7	2.5	1	168	165	167
	21	[2PHZ-PW]-cb1	7	2.5	2	168	168	168

[0061] 表3に示した評価結果から分かるように、硬化促進剤の添加量が、エポキシ樹脂100質量部に対して、イミダゾール系化合物成分の含有量が0.1、0.5又は5質量部である実施例10～18は、いずれも、貯蔵安定性、取り扱い性ともに良好であり、樹脂硬化物の特性（ガラス転移温度）の低下も見られなかった。

これに対して、イミダゾール系化合物成分の含有量が0.01質量部である比較例16～18は、いずれも、貯蔵安定性、取り扱い性ともに良好であるものの、170°C1時間では硬化しなかった。また、イミダゾール系化合物成分の含有量が7質量部である比較例19～21は、いずれも、貯蔵安定性及び取り扱い性に劣るものであった。

[0062] なお、上記実施例で用いられた硬化促進剤の作用の潜在性を確認するため、エポキシ樹脂組成物に硬化促進剤のみを添加した場合についての貯蔵安定性の評価を行った。以下に、参考例及び参考比較例として示す。

[0063] [エポキシ樹脂組成物の調製(4)]

(参考例1)

プラスチック製容器に、エポキシ樹脂（JER 828；三菱化学株式会社製）100質量部と、上記で合成した硬化促進剤2PZ-cb1をイミダゾール系化合物成分の含有量が1質量部となるように添加し、遊星式攪拌脱泡装置（マゼルスターKK-400W；倉敷紡績株式会社製）で10分間混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0064]（参考例2～9）

表4に示す各硬化促進剤を用い、それ以外は参考例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0065]（参考比較例1～8）

上記硬化促進剤の合成で使用したイミダゾール系化合物のみを用い、それ以外は参考例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0066]（参考比較例9）

硬化促進剤を、マイクロカプセル型の高潜在性タイプ硬化促進剤ノバキュアHX3721（旭化成イーマテリアルズ株式会社製）に変え、それ以外は参考例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0067]（参考比較例10）

硬化促進剤を、ジアザビシクロウンデセン（DBU）塩型の高潜在性タイプ硬化促進剤UCAT SA810（サンアプロ株式会社製）に変え、それ以外は参考例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0068] [評価試験]

各参考例及び参考比較例で得られたエポキシ樹脂組成物について、下記に示すような試験方法により、貯蔵安定性の評価を行った。

（貯蔵安定性）

各エポキシ樹脂組成物のガラス転移温度の変化により、貯蔵安定性を評価した。温度変化が小さいほど、貯蔵安定性に優れていると言える。

エポキシ樹脂組成物を40℃に設定した恒温装置に21日間保存した。3，7，14及び21日後にエポキシ樹脂組成物をサンプリングし、ガラス転移温度を測定した。測定装置は、示差走査型熱量計（DSC）（セイコーイ

ンスツルメンツ株式会社製)を使用した。アルミパンの中に試料を約20mg秤量し、−50℃から150℃まで、昇温速度10℃/分で昇温し、DSC曲線を得た。得られたDSC曲線において、ベースラインの延長線と、ガラス転移に伴う吸熱曲線の接線との交点から、ガラス転移温度を求めた。

なお、参考比較例において、ガラス転移温度の変化が大きい場合は、途中で測定を中止した。

[0069] 上記参考例及び参考比較例の評価結果を表4にまとめて示す。

[0070] [表4]

表4

		硬化促進剤	含有量 (質量部)	ガラス転移温度(℃)				
				0日	3日	7日	14日	21日
参考例	1	2PZ-cb1	1	-20.1	-20.8	-20.4	-20.4	-20.1
	2	[2MZ-H]-cb1	1	-20.9	-20.4	-20.9	-20.9	-20.9
	3	C11Z-cb1	1	-20.4	-20.4	-20.4	-20.4	-20.1
	4	C17Z-cb1	1	-20.5	-20.5	-20	-20.7	-20.4
	5	2E4MZ-cb1	1	-20.4	-20.4	-20.6	-20.6	-20.2
	6	2P4MZ-cb1	1	-20	-20.3	-20.1	-20	-20.4
	7	[2PHZ-PW]-cb1	1	-20.1	-20.4	-20	-20.4	-20.9
	8	[2P4MHZ-PW]-cb1	1	-20.1	-20.9	-20.1	-20.1	-20.1
	9	2PZ-cb2	1	-20.5	-20.4	-20.4	-20.9	-20.4
参考比較例	1	2PZ	1	-20.5	10	—	—	—
	2	2MZ-H	1	-20.1	47.5	—	—	—
	3	C11Z	1	-19.9	15.3	—	—	—
	4	C17Z	1	-20.5	20.4	—	—	—
	5	2E4MZ	1	-20.8	34.6	40.2	55.6	—
	6	2P4MZ	1	-20.4	10	—	—	—
	7	2P4MHZ-PW	1	-20.8	-20.5	-10.4	0	5
	8	2PHZ-PW	1	-20.2	-20.4	-15	-4.4	-2.8
	9	/ハキュアHX3721	1	-20.9	-20.2	-11	-6.1	4.2
	10	U-CAT SA810	1	-20.3	12	—	—	—

[0071] 表4に示した評価結果から分かるように、エポキシ樹脂組成物に、硬化促進剤としてカルボジイミド化合物とイミダゾール系化合物の反応生成物を添加した参考例1～9は、いずれも、40℃で21日間、ガラス転移温度の変化が見られず、貯蔵安定性が維持されることが認められた。

これに対し、硬化促進剤としてイミダゾール系化合物のみを添加した参考比較例1～8、並びに高潜在性タイプ硬化促進剤を添加した参考比較例9及

び10は、いずれも21日以内にガラス転移温度の上昇が見られ、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性は、実施例には及ばなかった。

なお、参考比較例1～10で用いた硬化促進剤は、エポキシ樹脂に徐々に溶解して、活性部位がエポキシ基と接触することにより、エポキシ樹脂の硬化が進行し、ガラス転移温度が上昇したものと考えられる。

以上から、参考例1～9で用いた硬化促進剤は、より高い潜在性を有する硬化促進剤であると言える。

請求の範囲

- [請求項1] エポキシ樹脂と、硬化剤と、硬化促進剤とを含み、
前記硬化促進剤が、カルボジイミド化合物とイミダゾール系化合物との反応生成物であり、前記エポキシ樹脂100質量部に対して0.1～5質量部配合されている、エポキシ樹脂組成物。
- [請求項2] 前記カルボジイミド化合物が芳香族カルボジイミド化合物である、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 前記イミダゾール系化合物が、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、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール及び2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールのうちから選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 前記硬化剤が、フェノール樹脂、酸無水物系化合物、及びアミン系化合物からなる群のうちの少なくとも1種の化合物を含む、請求項1～3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/68(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)

C08G59/68

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/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	Sihui Long, Venkatraj Muthusamy, Peter G. Willis, Sean Parkin, Arthur Cammers, Inversion symmetry and local vs. dispersive interactions in the nucleation of hydrogen bonded cyclic n-mer and tape of imidazolecarboxamidines, Beilstein Journal of Organic Chemistry 2008, 4, No. 23., 2008.07.07, page1-10	1-4
A	JP 2008-081727 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claim 1 (Family: none)	1-4

☐ 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
28 April 2016 (28.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

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 (IPC))

Int.Cl. C08G59/68 (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. C08G59/68

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus/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 請求項の番号
A	Sihui Long, Venkataraj Muthusamy, Peter G. Willis, Sean Parkin, Arthur Cammers, Inversion symmetry and local vs. dispersive interactions in the nucleation of hydrogen bonded cyclic n-mer and tape of imidazolecarboxamidines, Beilstein Journal of Organic Chemistry 2008, 4, No. 23., 2008.07.07, page1-10	1-4
A	JP 2008-081727 A (松下電工株式会社) 2008.04.10 請求項 1 (ファミリーなし)	1-4

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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

28.04.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

中村 英司

4 J

4772

電話番号 03-3581-1101 内線 3457