

(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
2023年7月27日(27.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/140382 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/00 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001941

(22) 国際出願日: 2023年1月23日(23.01.2023)

(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 2022-008672 2022年1月24日(24.01.2022) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 梅田 康成 (**UMEDA, Yasunari**);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8
号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 中村
公俊 (**NAKAMURA, Kimitoshi**); 〒9592691 新
潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号 株式会
社クラレ内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所
(**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪府
大阪府中央区道修町 1 - 7 - 1 北浜
コニシビル Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** CURABLE RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, MOLDING MATERIAL, CURED ARTICLE

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、接着剤、成形材料、硬化物

(57) **Abstract:** The objective of the present invention is to provide: a curable resin composition that has high dispersibility of acrylic rubber particles in a curable resin and can provide a cured article with excellent appearance; an adhesive; a molding material; and a cured article. Provided is a curable resin composition comprising a curable resin (A) and acrylic rubber particles (B), wherein the acrylic rubber particles (B) each has: a multilayer structure of two or more layers including an inner layer containing a crosslinked rubber polymer having an acrylate ester unit; and an outermost layer containing a rigid polymer, and wherein the outermost layer of the acrylic rubber particles (B) has a thickness of 3.5 nm or more. Also provided are an adhesive and a curing agent each comprising the curable resin composition, and a cured article of the curable resin composition.

(57) 要約: 硬化性樹脂中へのアクリル系ゴム粒子の分散性に優れ、外観品位に優れた硬化物が得られる硬化性樹脂組成物、接着剤、成形材料及び硬化物を提供することを課題とする。硬化性樹脂(A)と、アクリル系ゴム粒子(B)とを含む硬化性樹脂組成物であって、アクリル系ゴム粒子(B)が、アクリル酸エステル単位を含む架橋ゴム重合体を含む内層と、硬質重合体を含む最外層とを含む2層構造以上の多層構造であって、アクリル系ゴム粒子(B)の最外層の厚みが3.5 nm以上である、硬化性樹脂組成物、それを含む接着剤及び硬化剤、並びにその硬化物を提供する。

WO 2023/140382 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性樹脂組成物、接着剤、成形材料、硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、接着剤、成形材料及び硬化物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂等の硬化性樹脂の硬化物は、耐熱性、機械的強度、寸法精度等に優れることから、土木・建築用材料、電気電子材料、繊維強化複合材料、接着剤等に広く使用されている。一方で、硬化性樹脂の硬化物は破壊靱性が小さく脆性的な性質を示すため、耐衝撃性及び／又は接着強度に劣るという課題がある。

[0003] 硬化性樹脂の硬化物の靱性を強化する方法の一つとして、ゴム成分等を配合する方法が知られている。特許文献1では、シェル部のガラス転移温度が25℃未満であり、かつ、シェル部がエポキシ基をもつ単量体を含む、コアシェルポリマー含有エポキシ樹脂組成物が開示されている。特許文献2では、ゴム含有重合体と、エポキシ樹脂とを含み、前記ゴム含有重合体が、少なくとも1種以上のゴム質重合体と、少なくとも1種以上のビニル単量体部を含有し、前記ビニル単量体部が、多官能（メタ）アクリレートに基づく単位と、エポキシ基含有（メタ）アクリレート及び芳香族ビニル単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体に基づく単位と、アルキル（メタ）アクリレートに基づく単位とを有する、エポキシ樹脂組成物が開示されている。

[0004] しかし、特許文献1のコアシェルポリマーは、最外層のガラス転移温度が低いため、コアシェルポリマー含有エポキシ樹脂組成物の製造工程において、コアシェルポリマーの粒子同士の衝突により容易に凝集し、エポキシ樹脂への分散性が低下しやすい問題があった。

[0005] 特許文献2のゴム含有重合体は、メチルエチルケトン（MEK）等の有機

溶媒を用いてゴム含有重合体とエポキシ樹脂とを予混合する、あるいは、高速せん断攪拌、三本ロール等の混練機で入念に混合する等の工程を経なければ、エポキシ樹脂中にゴム含有重合体を良分散させることができないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2015／53289号

特許文献2：国際公開第2020／213642号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、硬化性樹脂中へのアクリル系ゴム粒子の分散性に優れ、外観品位に優れた硬化物が得られる硬化性樹脂組成物、接着剤、成形材料及び硬化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、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、以下の形態を包含する本発明を完成するに至った。

[項1]

硬化性樹脂（A）と、アクリル系ゴム粒子（B）とを含む硬化性樹脂組成物であって、アクリル系ゴム粒子（B）が、アクリル酸エステル単位を含む架橋ゴム重合体を含む内層と、硬質重合体を含む最外層とを含む2層構造以上の多層構造であって、

アクリル系ゴム粒子（B）の最外層の厚みが3.5nm以上である、硬化性樹脂組成物。

[項2]

硬化性樹脂（A）が、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、からなる群から選ばれる少なくとも1種である、項1に記載の硬化性樹脂組成物。

[項 3]

アクリル系ゴム粒子（B）の最外層が、カルボキシル基含有単量体単位（ x ）及びエポキシ基含有単量体単位（ y ）からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、項 1 又は 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

[項 4]

カルボキシル基含有単量体単位（ x ）が、アクリル酸、メタクリル酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、項 1～3 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[項 5]

エポキシ基含有単量体単位（ y ）が、（メタ）アクリル酸グリシジルである、項 1～4 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[項 6]

アクリル系ゴム粒子（B）の最外層のガラス転移温度が、50℃以上である、項 1～5 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[項 7]

アクリル系ゴム粒子（B）の最外層の一部が、内接する架橋ゴム重合体と共有結合している、項 1～6 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[項 8]

項 1～7 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を含む、接着剤。

[項 9]

項 1～7 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を含む、成形材料。

[項 10]

項 1～7 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、硬化性樹脂中へのアクリル系ゴム粒子の分散性に優れ、外観品位に優れた硬化物が得られる硬化性樹脂組成物、接着剤、成形材料及び硬化物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書において、単数形（a, an, the等）は、本明細書で別途明示がある場合又は文脈上明らかに矛盾する場合を除き、単数と複数を含むものとする。

[0011] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂（A）とアクリル系ゴム粒子（B）とを含有する。

[0012] （硬化性樹脂（A））

硬化性樹脂（A）は、分子内にエポキシ基あるいは重合性不飽和結合等の硬化性官能基を少なくとも2個有する化合物であれば特に限定されず、公知慣用のもの、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等を用いることができる。

[0013] エポキシ樹脂としては、分子内にエポキシ基を少なくとも2個有する化合物であれば特に限定されず、従来公知のものを使用することができる。

[0014] エポキシ樹脂としては、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、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。また、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、キレート変性エポキシ樹脂等の変性エポキシ樹脂が挙げられる。

[0015] エポキシ樹脂として、前記のエポキシ樹脂と他の重合体との共重合体、前記のエポキシ樹脂の一部がエポキシ基を有する反応性希釈剤で置換されたものを挙げることもできる。

[0016] エポキシ樹脂と他の重合体との共重合体としては、例えば、ポリエーテル変性エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂が挙げられる。

[0017] 反応性希釈剤としては、例えば、ポリエチレン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等のポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル；ネオペンチルグリコールジグリシジル

エーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル等のグリコールジグリシジルエーテル；アジピン酸ジグリシジルエステル、マレイン酸ジグリシジルエステル等の脂肪族多塩基酸のジグリシジルエステル；トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル等の二価以上の多価脂肪族アルコールのグリシジルエーテル；レゾルシングリシジルエーテル、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のモノグリシジル化合物；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等のモノ脂環式エポキシ化合物、が挙げられる。

[0018] これらのエポキシ樹脂は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0019] 前記のエポキシ樹脂の中でも、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、脂環式エポキシ樹脂は、硬化物の耐熱性に優れ、比較的安価であるため好ましい。

[0020] 本発明で用いられるエポキシ樹脂のエポキシ当量は、特に制限されないが、80～2000の範囲のものが挙げられる。このようなエポキシ樹脂は公知の方法で得られるが、例えば、多価アルコールあるいは多価フェノール等に、過剰量のエピハロヒドリンを塩基存在下で反応させる方法が挙げられる。

[0021] 本発明に用いる分子内に重合性不飽和結合を少なくとも2個有する化合物としては特に制限はなく、例えばラジカル重合性炭素-炭素二重結合を有する硬化性樹脂が挙げられる。具体的には、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、アクリル化(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、経済性の点から、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。

[0022] 不飽和ポリエステル樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば

、多価アルコールと不飽和多価カルボン酸あるいはその無水物との縮合反応から得られるものが挙げられる。

[0023] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の二価アルコールが挙げられる。これらの多価アルコールは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] 不飽和多価カルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸等の二価のカルボン酸が挙げられる。これらの不飽和多価カルボン酸は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] 不飽和ポリエステル樹脂は、上記多価アルコールと不飽和多価カルボン酸あるいはその無水物等とを、例えばチタン酸テトラブチル等の有機チタン酸塩、ジブチル酸化スズ等の有機錫化合物等のエステル化触媒存在下、縮合反応させて得ることが出来る。

[0026] エポキシ（メタ）アクリレートは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のようなポリエポキシドと、（メタ）アクリル酸のような不飽和一塩基酸と、任意選択で多塩基酸とを、触媒存在下で付加反応させて得られる付加反応物であり、任意選択で該付加反応物にビニルモノマーを混合した混合物も含めて、一般にビニルエステル樹脂と呼ばれる。

[0027] エポキシ（メタ）アクリレートとしては、特に限定されるものではなく、例えば、分子内にエポキシ基を少なくとも2個有する多官能エポキシ化合物と、不飽和モノカルボン酸と、任意選択で多価カルボン酸とをエステル化触媒の存在下でエステル化反応させることによって得ることが出来る。

[0028] 多官能エポキシ化合物の具体例としては、前記エポキシ樹脂として例示したものが挙げられる。

[0029] 不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。また、これらの不飽和モノカルボン酸の一部を桂皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、及び不飽和二塩基酸のハーフエステルと置き換えて使用することもできる。

- [0030] 多価カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、1, 6-シクロヘキサンジカルボン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等が挙げられる。
- [0031] エステル化触媒としては、従来公知の化合物を使用することが出来るが、具体的には、例えば、トリエチルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジメチルアニリン等の3級アミン化合物；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、ピリジニウムクロライド等の4級アンモニウム塩；トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフォニウムクロライド、テトラフェニルホスフォニウムブロマイド、テトラフェニルホスフォニウムアイオダイド等のホスフォニウム化合物；p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸化合物；オクテン酸亜鉛等の有機金属塩等が挙げられる。
- [0032] 上記の反応を行う際の反応方法及び反応条件等は特に限定されるものではない。また、エステル化反応においては、重合によるゲル化を防止するために、重合禁止剤及び／又は分子状酸素を反応系に添加することがより好ましい。
- [0033] ウレタン（メタ）アクリレートとしては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物と、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物とのウレタン化反応により得られるもの、ポリオール化合物と、（メタ）アクリロイル基含有イソシアネート化合物とのウレタン化反応により得られるもの、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物と、ポリイソシアネート化合物とのウレタン化反応により得られるもの等が挙げられる。
- [0034] ポリイソシアネート化合物としては、具体的には、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート及びその水素化物、2, 4-トリレンジイソシアネートの異性体及びその水素化物、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチ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の3量体、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、水素化キシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート；あるいは、ミリオネートMR、コロネートL（日本ポリウレタン工業株式会社製）、バーノックD-750、クリスボンNX（大日本インキ化学工業株式会社製）、デスモジュールL（住友バイエル株式会社製）、タケネートD102（武田薬品工業株式会社製）等が挙げられる。

[0035] ポリオール化合物としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ビスフェノールAとプロピレンオキサイド又はエチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの付加物等が挙げられる。上記ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、好ましくは300～5,000の範囲内、特に好ましくは500～3,000の範囲内のものである。具体的にはポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシメチレングリコール等が挙げられる。ポリエステルポリオールの数平均分子量は、1,000～3,000の範囲が好ましい。

[0036] 水酸基含有（メタ）アクリレート化合物は、分子内に少なくとも1つの水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物である。該水酸基含有（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0037] （メタ）アクリロイル基含有イソシアネート化合物は、分子内に少なくとも1つの（メタ）アクリロイル基とイソシアネート基とを共有するタイプの化合物である。例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシメチルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート；あるいは、

水酸基含有（メタ）アクリレート化合物とポリイソシアネートとをモル比で 1 : 1 でウレタン化反応させてなる化合物等が挙げられる。

[0038] 上記ウレタン化反応における反応方法は特に限定されるものではなく、また、反応温度、反応時間等の反応条件は反応が完結するように適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、ポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物と、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物とをウレタン化反応させる場合には、まず、ポリイソシアネート化合物が有するイソシアネート基と、ポリオール化合物が有する水酸基との比（イソシアネート基／水酸基）が 3.0 ~ 2.0 の範囲内となるようにして両者をウレタン化反応させて、イソシアネート基を末端に有するプレポリマーを生成し、次いで、水酸基含有（メタ）アクリレートの有する水酸基と該プレポリマーの有するイソシアネート基とがほぼ当量となるようにしてウレタン化反応させればよい。

[0039] 上記反応に際しては、ウレタン化反応を促進させるために、ウレタン化触媒を用いることが好ましい。上記ウレタン化触媒としては、例えば、トリエチルアミン等の 3 級アミン化合物又はジ-*n*-ブチルスズジラウレート等の金属塩が挙げられるが、一般的なウレタン化触媒はいずれも用いることができる。また、上記反応に際しては、重合によるゲル化を防止するために重合禁止剤及び／又は分子状酸素を添加することが好ましい。

[0040] （アクリル系ゴム粒子（B））

アクリル系ゴム粒子（B）は、乳化重合法で得られるアクリル系架橋ゴム重合体を含有する粒子であり、好ましくは、硬質重合体（P）を含む最外層と、該最外層に接しかつ覆われた架橋ゴム重合体（Q）を含む 2 層以上の多層構造ゴム粒子である。多層構造ゴム粒子は、例えば、芯が架橋ゴム重合体（Q）－外殻（最外層）が熱可塑性重合体（P）の 2 層構成（Q－P）、芯が架橋重合体（R）－内殻が架橋ゴム重合体（Q）－外殻（最外層）が熱可塑性重合体（P）の 3 層構成（R－Q－P）、芯が架橋ゴム重合体（Q）－第一内殻が架橋重合体（R）－第二内殻が架橋ゴム重合体（Q）－外殻（最

外層)が熱可塑性重合体(P)の4層構成(Q-R-Q-P)の粒子等を挙げることができる。

- [0041] アクリル系ゴム粒子における最外層以外の層(以下、最外層以外の層を「内層」と記載することがある、例えば、上記のQ、R+Q、Q+R+Qが各々内層に該当する)と最外層との質量比は、内層/最外層が好ましくは50/50~95/5、より好ましくは60/40~90/10である。内層において、架橋ゴム重合体(Q)を含有してなる層が占める割合は、好ましくは20~70質量%、より好ましくは30~50質量%である。
- [0042] アクリル系ゴム粒子の平均粒子径は、好ましくは0.05~0.5 μm 、より好ましくは0.06~0.4 μm であり、さらに好ましくは0.08~0.35 μm であり、よりさらに好ましくは0.1~0.3 μm である。このような範囲内の平均粒子径、特に0.1~0.3 μm の平均粒子径を有するアクリル系ゴム粒子を用いると、少量の配合で、靱性を発現することができ、このため成形品の剛性、表面硬度を損なうことがない。なお、本明細書における平均粒子径は、光散乱法によって測定される体積基準の粒径分布における平均値(体積平均粒子径)、又は電子顕微鏡写真から測定される粒径の平均値である。
- [0043] アクリル系ゴム粒子の最外層を構成する硬質重合体(P)は、ガラス転移温度が30℃以上の重合体であり、50℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましく、70℃以上であることがさらに好ましい。硬質重合体(P)のガラス転移温度の上限は特に限定されないが、例えば、150℃以下、好ましくは130℃以下のものが挙げられる。
- [0044] 硬質重合体(P)の組成は、特に限定されないが、炭素数1~8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(以下、「メタクリル酸C₁~₈アルキルエステル」と記載することがある)単位と、カルボキシル基含有単量体単位(x)及びエポキシ基含有単量体単位(y)からなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体単位とを含むことが好ましい。ここで、メタクリル酸アルキルエステル単位とは、メタクリル酸アルキルエステルの重合によ

って導入される構造単位を示し、カルボキシル基含有単量体単位とは、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の重合によって導入される構造単位を示し、エポキシ基含有単量体単位とは、エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体の重合によって導入される構造単位を示す。

[0045] 前記炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチルが好ましい。

[0046] 前記カルボキシル基含有単量体単位 (x) としては、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

[0047] 前記エポキシ基含有単量体単位 (y) としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、(メタ)アクリル酸 3, 4-エポキシシクロヘキシル等のエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体が挙げられ、(メタ)アクリル酸グリシジルが好ましい。

[0048] 硬質重合体 (P) が炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル単位を含む場合、その含有量は、硬質重合体 (P) の質量に対して、好ましくは 80 ～ 99.9 質量%、より好ましくは 90 ～ 99.5 質量%である。

[0049] 硬質重合体 (P) がカルボキシル基含有単量体単位 (x) を含む場合、その含有量は、硬質重合体 (P) の質量に対して、好ましくは 0.1 ～ 20 質量%、より好ましくは 0.5 ～ 10 質量%である。

[0050] 硬質重合体 (P) がエポキシ基含有単量体単位 (y) を含む場合、その含有量は、硬質重合体 (P) の質量に対して、好ましくは 0.1 ～ 20 質量%、より好ましくは 0.5 ～ 10 質量%である。

[0051] 硬質重合体 (P) は、その他の単官能単量体単位を含んでいてもよく、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル；スチレン等の芳香族ビニル単量体を挙げることが出来る。ここで、単官能単量体単位とは、単官能単量体の重合によって導入される構造単位を示す。

[0052] 最外層は、1 種の硬質重合体 (P) からなる単層であってもよいし、2 種

類以上の硬質重合体（P）からなる複層であってもよい。

[0053] アクリル系ゴム粒子の内層を構成する架橋ゴム重合体（Q）は、アクリル酸エステル単量体単位を含む。アクリル酸エステル単量体単位とは、アクリル酸エステルの重合によって導入される構造単位を示す。前記アクリル酸エステル単量体単位としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸エステル単位が挙げられ、硬化物の靱性の観点から、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましく、アクリル酸n-ブチルがより好ましい。

[0054] 架橋ゴム重合体（Q）は、アクリル酸エステル以外の単官能単量体単位、及び多官能単量体単位を含んでもよい。ここで、単官能単量体単位とは、単官能単量体の重合によって導入される構造単位を示し、多官能単量体単位とは、多官能単量体の重合によって導入される構造単位を示す。

[0055] 架橋ゴム重合体（Q）における、アクリル酸エステル単量体単位の含有量は、架橋ゴム重合体（Q）の質量に対して、好ましくは10～100質量%、より好ましくは15～95質量%である。

[0056] 架橋ゴム重合体（Q）における、アクリル酸エステル以外の単官能単量体単位の含有量は、架橋ゴム重合体（Q）の質量に対して、好ましくは0～90質量%、より好ましくは5～85質量%である。

[0057] 架橋ゴム重合体（Q）における多官能単量体単位は、架橋ゴム重合体（Q）の質量に対して、好ましくは0.01～3質量%、より好ましくは0.1～2質量%である。

[0058] 本発明の1つの好ましい実施形態において、内層は、架橋ゴム重合体（Q）からなる中間層と、架橋重合体（R）からなり且つ前記中間層に接して覆われた芯（中心層）とを有する（内層＝R＋Q）。

[0059] 前記架橋重合体（R）の組成は、本発明の効果を損なわない範囲で特に限定はされないが、メタクリル酸メチル単位、メタクリル酸メチル以外の単官能単量体単位、及び多官能単量体単位からなることが好ましい。ここで、メ

タクリル酸メチル単位とは、メタクリル酸メチルの重合によって導入される構造単位を示す。

[0060] 架橋重合体（R）を構成するメタクリル酸メチル単位の量は、架橋重合体（R）の質量に対して、好ましくは40～98.5質量%、より好ましくは80～95質量%である。

[0061] 架橋重合体（R）を構成するメタクリル酸メチル以外の単官能単量体単位の量は、架橋重合体（R）の質量に対して、1～59.5質量%、好ましくは5～20質量%である。

[0062] メタクリル酸メチル以外の単官能単量体としては、好ましくはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル、スチレン等の芳香族ビニル化合物を挙げることができる。

[0063] 架橋重合体（R）を構成する多官能単量体単位の量は、架橋重合体（R）の質量に対して、好ましくは0.05～0.4質量%、より好ましくは0.1～0.3質量%である。

[0064] 架橋重合体（R）の量は、多層構造ゴム粒子の量に対して、好ましくは5～40質量%、より好ましくは7～35質量%、さらに好ましくは10～30質量%である。

[0065] 硬質重合体（P）、架橋ゴム重合体（Q）、及び架橋重合体（R）に用いられるアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ブチルメチル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等の、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルを挙げることができる。これらアクリル酸エステルは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのうちでも、アクリル酸メチル及び／又はアクリル酸n-ブチルが好ましい。

[0066] 架橋ゴム重合体（Q）、及び架橋重合体（R）に用いられる多官能単量体

単位としては、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート等を挙げることができる。

[0067] 架橋重合体（R）におけるメタクリル酸メチル以外の単官能単量体単位、及び架橋ゴム重合体（Q）におけるアクリル酸エステル以外の単官能単量体単位は、メタクリル酸エステルもしくはアクリル酸エステルと共重合し得るビニル系単量体であればいずれでもよく、例えば、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル系単量体、エチレン、プロピレン等のオレフィン系単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸系単量体、酢酸ビニル、*N*-プロピルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-*o*-クロロフェニルマレイミド等のマレイミド系単量体を挙げることができ、これらの化合物は単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0068] アクリル系ゴム粒子（B）の最外層の厚みは、3.5 nm以上であり、好ましくは5 nm～40 nmであり、より好ましくは6 nm～35 nmであり、さらに好ましくは7.5～30 nmである。アクリル系ゴム粒子（B）の最外層の厚みを前記の範囲とすることにより、硬化性樹脂組成物中のアクリル系ゴム粒子（B）の分散性が良好となる。

[0069] アクリル系ゴム粒子（B）の内層を構成する架橋ゴム重合体（Q）のガラス転移温度は、10℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましく、-10℃以下であることがさらに好ましい。架橋ゴム重合体（Q）のガラス転移温度を前記の範囲とすることにより、硬化物の靱性が良好となる。

- [0070] アクリル系ゴム粒子（B）の最外層のガラス転移温度は、50℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましく、70℃以上であることがさらに好ましい。アクリル系ゴム粒子（B）の最外層のガラス転移温度を前記の範囲とすることにより、アクリル系ゴム粒子（B）相互の融着が抑えられ、硬化性樹脂（A）中での攪拌時に後述するアクリル系ゴム粒子（B）凝固物が個別粒子に分かれ易く、硬化性樹脂組成物中でのアクリル系ゴム粒子の分散性が良好となる。
- [0071] アクリル系ゴム粒子（B）の最外層を構成する硬質重合体（P）の重量平均分子量は、25000～100000が好ましく、30000～95000がより好ましく、35000～90000がさらに好ましい。重量平均分子量がこの範囲であると、硬化性樹脂組成物の硬化物の靱性が良好となる。
- [0072] アクリル系ゴム粒子（B）の最外層の一部が、内接する架橋ゴム重合体と共有結合していることが好ましい。このような構造は、最外層に内接する架橋ゴム重合体を構成する単量体単位に、多官能単量体単位が含まれることにより、形成することができる。最外層に内接する架橋ゴム重合体における多官能単量体単位の含有量は、好ましくは0.01～3質量%、より好ましくは0.1～2質量%である。
- [0073] アクリル系ゴム粒子（B）の製造方法は、特に限定されないが、具体的には、（メタ）アクリル酸エステル単量体を含む単量体混合物の乳化重合を行って多層構造アクリル系重合体を含有するラテックスを取得し；多層構造アクリル系重合体を含有するラテックスを凝固させてアクリル系ゴム粒子（B）を含むスラリーを取得し；該スラリーを洗浄及び脱水し；脱水されたスラリーを乾燥させる工程を含む方法が挙げられる。
- [0074] 熱可塑性重合体（P）から構成される最外層、該最外層に接し且つ覆われた架橋ゴム重合体（Q）から構成される内殻、任意選択でさらに架橋重合体（R）から構成される芯を含むアクリル系ゴム粒子のラテックスは、各々単量体混合物、重合開始剤、乳化剤等を用いて多段階で重合することで、常法に従い製造することができる。

[0075] 各重合において使用される重合開始剤は、特に制限されない。重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性の無機系開始剤；無機系開始剤に亜硫酸塩又はチオ硫酸塩等を併用してなるレッドックス開始剤；有機過酸化物に第一鉄塩又はナトリウムスルホキシレート等を併用してなるレッドックス開始剤等を挙げることができる。重合開始剤は重合開始時に一括して反応系に添加してもよいし、反応速度等を勘案して重合開始時と重合途中とに分割して反応系に添加してもよい。重合開始剤の使用量は、例えば、アクリル系ゴム粒子に含まれる粒状体の平均粒子径が前述の範囲になるように適宜設定できる。

[0076] 各重合において使用される乳化剤は、特に制限されない。乳化剤としては、例えば、長鎖アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸アルキルエステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等のアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のノニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム等のアルキルエーテルカルボン酸塩等のノニオン・アニオン系乳化剤を挙げることができる。乳化剤の使用量は、例えば、アクリル系ゴム粒子に含まれる粒状体の平均粒子径が前述の範囲になるように適宜設定できる。

[0077] 連鎖移動剤は、分子量の調節のために、各重合において使用することができる。各重合に使用される連鎖移動剤は、特に限定されない。連鎖移動剤としては、例えば、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン化合物；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド化合物；テトラチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド化合物；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。連鎖移動剤の使用量は、各

重合において重合体を所定の分子量に調節できる範囲で適宜設定できる。最外層の重合において使用される連鎖移動剤の量は、最外層の重合に使用される重合開始剤の量等によって変わるが、最外層の重合において使用される単量体の合計量 100 質量部に対して、好ましくは 0.05～2 質量部、より好ましくは 0.08～1 質量部である。

[0078] 前述した製造方法において、上記乳化ラテックスからのアクリル系ゴム粒子（B）の回収は、該乳化ラテックスを凝固させることによって行われる。ラテックスの凝固は、公知の方法で行うことができる。凝固法としては、凍結凝固法、塩析凝固法、酸析凝固法等を挙げることができる。これらのうち、高品質な凝固物を連続的に生産することのできる塩析凝固法が好ましい。

[0079] 本発明に用いることができる凝固剤としては、該乳化重合ラテックスを凝析・凝固し得る性質を有する無機酸若しくはその塩、又は有機酸若しくはその塩の水溶液であればよい。

[0080] 前記凝固工程において使用する乳化ラテックスは、アクリル系多層構造重合体を含むラテックス単独であってもよく、アクリル系多層構造重合体を含むラテックスを 2 種以上混合したものであってもよく、アクリル系多層構造重合体を含むラテックスと少なくとも 1 つの単層アクリル系重合体ラテックスを混合したものであってもよい。

[0081] スラリーの洗浄及び脱水は、例えば、フィルタープレス、ベルトプレス、ギナ型遠心分離機、スクリュードカンタ型遠心分離機等で行うことができる。生産性、洗浄効率の観点からスクリュードカンタ式遠心分離機を用いることが好ましい。スラリーの洗浄及び脱水は、少なくとも 2 回行うことが好ましい。洗浄及び脱水の回数が多いほど水溶性成分の残存量が下がる。しかし、生産性の観点から、洗浄及び脱水の回数は、3 回以下が好ましい。

[0082] 凝固物の脱水後の含水率は、好ましくは 5～50 質量%、より好ましくは 5～45 質量%、さらに好ましくは 5～40 質量%である。その後の乾燥を十分に行うことができ、当該乾燥後に好適な含水率の凝固物を得ることができる点から、凝固物の脱水後の含水率を上記範囲することが好ましい。

[0083] 脱水時に排出される排水の濁度は、好ましくは1000以下、より好ましくは700以下、さらに好ましくは400以下である。高い固液分離性が得られ、それにより、製品収率が向上し、排出ポンプのストレーナー詰り等のトラブルも抑制できる点から、脱水時に排出される排水の濁度を上記範囲とすることが好ましい。

[0084] 凝固物の乾燥は、含水率が、好ましくは0.2質量%未満、より好ましくは0.1質量%未満になるように行う。前記の含水率の範囲とすることで、硬化性樹脂組成物中でのアクリル系ゴム粒子(B)の分散性が良好となる。

[0085] 硬化性樹脂組成物中のアクリル系ゴム粒子(B)の含有量は、硬化性樹脂組成物の総量に対し、3～50質量%であることが好ましく、4～40質量%であることがより好ましく、5～30質量%であることがさらに好ましい。本発明の硬化性樹脂組成物は、アクリル系ゴム粒子(B)の含有量が3質量%以上であることで、硬化物の靱性が改良されたものとなり、50質量%以下であることで、硬化性樹脂組成物の硬化物の硬さが損なわれることなく、良好に分散して表明平滑性にも優れたものとなる。

[0086] (硬化促進剤)

本発明の硬化性樹脂組成物は、任意選択で、硬化促進剤を含んでもよい。硬化促進剤としては、公知のものを使用することができる。例えば、硬化性樹脂(A)としてエポキシ樹脂を使用する場合には、エポキシ樹脂の熱硬化触媒として、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア(DCMU)等のウレア化合物；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化合物；イミダゾール化合物とエポキシ樹脂のアダクト化合物；トリフェニルホスフィン等の有機リン化合物；テトラフェニルホスフィンテトラフェニルボレート等のボレート化合物；ジアザビスクロウンデセン(DBU)等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0087] 本発明の硬化性樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、硬化促進剤の含有量は、硬化性樹脂100質量部に対し、1質量部以上20質量部以下が好まし

く、2質量部以上10質量部以下がより好ましい。硬化促進剤の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、硬化速度がより優れる。硬化促進剤の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、靱性がより優れる。

[0088] (その他の成分)

本発明の硬化性樹脂組成物に含まれてよい、その他の成分としては、例えば、酸化防止剤；シリコンオイル、天然ワックス、合成ワックス等の離型剤；ガラスビーズ、結晶質シリカ、熔融シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ等の粉体；ガラス繊維、炭素繊維等の繊維；三酸化アンチモン等の難燃剤；ハイドロタルサイト、希土類酸化物等のハロゲントラップ剤；カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤；シランカップリング剤；消泡剤；レオロジー調整剤；難燃剤；顔料；染料が挙げられる。

[0089] 硬化性樹脂組成物は、樹脂の酸化劣化を抑制し、より優れた耐熱着色性が得られる観点から、酸化防止剤を含むことが好ましい。

[0090] 酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤を使用できるが、酸化防止性能の観点から、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤及びホスファイト系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、フェノール系酸化防止剤及びチオエーテル系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0091] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン、1, 1, 3-トリス(2-メチルー4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、3-(3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリル、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[3-(3-tert-ブチルー4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸][エチレンビス(オキシエチレン)]が挙げられる。これらのうち、3-(3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリル、ペンタエリスリトール-テトラキス

[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。

[0092] チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ビス[2-メチル-4-(3-ラウリルチオプロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル]スルフィド、オクタデシルジスルフィド、メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-6-メチルベンズイミダゾール、1,1'-チオビス(2-ナフトール)(ビス[3-(ドデシルチオ)プロピオン酸]2,2-ビス[[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ]メチル]-1,3-プロパンジール)が挙げられる。これらのうち、(ビス[3-(ドデシルチオ)プロピオン酸]2,2-ビス[[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ]メチル]-1,3-プロパンジール)が好ましい。

[0093] ホスファイト系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト

が挙げられる。これらのうち、トリスノニルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましく、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトがより好ましい。

[0094] 硬化性樹脂組成物が酸化防止剤を含む場合、酸化防止剤の含有量は、硬化性樹脂組成物100質量部に対し、0.0001質量部以上10質量部以下が好ましい。その下限量は0.001質量部以上がより好ましく、0.01質量部以上がさらに好ましい。その上限量は6質量部以下がより好ましく、3質量部以下がさらに好ましい。酸化防止剤の含有量が上記下限値以上であれば、耐熱着色性がより優れる傾向がある。一方、酸化防止剤の含有量が上記上限値以下であれば、表面外観が良好な硬化物を得ることができる。

[0095] （硬化性樹脂組成物の製造方法）

本発明の硬化性樹脂組成物の製造方法に特に制限はなく、公知の方法を使用できる。

[0096] 例えば、硬化性樹脂と、アクリル系ゴム粒子と、任意選択で硬化促進剤及びその他の成分を同時に混合してもよく、一部の成分（例えば硬化性樹脂及びアクリル系ゴム粒子）を予め混合し、その混合物と残りの成分とを混合してもよい。混合方法は特に限定されず、メカニカルスターラー、プラネタリーミキサー、自転・公転ミキサー、三本ロール等のミキシングロール、ニーダー等の公知の混合機を用いることができる。

[0097] ゴム含有重合体のラテックスとエポキシ樹脂とを混合した後、水相を除去することでエポキシ樹脂組成物としてもよい。ゴム含有重合体のラテックスとエポキシ樹脂と有機溶媒とを混合し、水相及び有機相を除去することでエポキシ樹脂組成物としてもよい。

[0098] （硬化物）

本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物は、硬化性樹脂組成物に対して硬化剤

を加え、硬化することにより得ることが出来る。

[0099] 硬化剤は、硬化性樹脂組成物を硬化させるものであり、硬化性及び硬化物特性を調整するために用いられる。硬化剤としては、硬化性樹脂の硬化剤として公知のものが使用できる。エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、酸無水物、アミン化合物、フェノール化合物、潜在性硬化剤、カチオン重合開始剤が挙げられる。

[0100] 酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、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、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、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、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物が挙げられる。これらの中では、耐候性、耐光性、耐熱性等が求められる用途では、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が好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0101] アミン化合物としては、例えば、2，5（2，6）-ビス（アミノメチル）ビシクロ[2，2，1]ヘプタン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、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、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（アミノメチル）ノルボルナン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、ジエチルトルエンジアミン、3，3'-ジアミノジフェニルスルホン（3，3'-DDS）、4，4'-ジアミノジフェニルスルホン（4，4'-DDS）のようなジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエー

テル (DADPE)、ビスアニリン、ジメチルアニリン、トリエチレンジアミン、ジメチルベンジルアミン、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ニリン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (MOCA)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 4-ジアミノフェノール、2, 5-ジアミノフェノール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、2, 3-トリレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 5-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、3, 4-トリレンジアミン、メチルチオトルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、ジシアンジアミドが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0102] フェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、これらビスフェノール化合物のジアリル化物の誘導体が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0103] 潜在性硬化剤は、常温では固体であり、エポキシ樹脂組成物の加熱硬化時に液化して硬化剤として作用する化合物である。

[0104] 潜在性硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジヒドラジド、ヘキサデカンジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4, 4'-ビスベンゼンジヒドラジド、1, 4-ナフトエ酸ジヒドラジド、アミキュアVD

H（商品名、味の素（株）製、登録商標）、アミキュアUDH（商品名、味の素（株）製、登録商標）、クエン酸トリヒドラジド等の有機酸ヒドラジドが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0105] カチオン重合開始剤としては、 BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 、 SbF_6 を対アニオンとするジアルリヨードニウム塩、トリアルリルスルホニウム塩及び脂肪族スルホニウム塩等が挙げられ、SP70、SP172、CP66（（株）ADEKA製）、CI2855、CI2823（日本曹達（株）製）、S1-100L、S1-150L（三新化学工業（株）製）等の市販品を使用することができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0106] 不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等の分子内に重合性不飽和結合を少なくとも2個有する化合物を硬化性樹脂（A）として用いる場合の硬化剤としては、ラジカル開始剤を使用することができる。

[0107] ラジカル開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、過酸化ラウロイル、ジー-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトン過酸化物、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシオクタノエート等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。より効果的に硬化性樹脂（A）を硬化させる観点から、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、メチルエチルケトン過酸化物よりなる群から選択される1種以上が好ましく、より好ましくはクメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトン過酸化物である。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0108] ラジカル開始剤は、任意選択で、硬化助剤及び／又は助触媒と共に使用される。

- [0109] 硬化助剤は、ラジカル開始剤の分解反応（ラジカル生成反応）の触媒として作用する添加剤であり、ナフテン酸又はオクテン酸の金属塩（コバルト塩、錫塩、鉛塩等）が挙げられ、靱性及び外観を良好にする観点から、ナフテン酸コバルトが好ましい。硬化促進剤を添加する場合には、急激に硬化反応が起らないようにするため、硬化反応直前に硬化性樹脂（A）100質量部に対して、0.1～1質量部を添加することが好ましい。
- [0110] 助触媒は、ラジカル開始剤が低温でも分解するようにして、ラジカル発生を低温で起こさせるための添加剤であり、N，N－ジメチルアニリン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン系化合物が挙げられるが、効率的な反応が可能ことからN，N－ジメチルアニリンが好ましい。助触媒を添加する場合には、（A）成分100質量部に対して0.01～0.5質量部、又は、ラジカル開始剤100質量部に対して1～15質量部の範囲で添加することが好ましい。
- [0111] 硬化剤の含有量は、硬化剤の種類に応じて適宜選定し得る。例えば硬化剤がジシアンジアミドである場合、エポキシ樹脂の100質量部に対し、3質量部以上20質量部以下が好ましく、3質量部以上12質量部以下がより好ましい。硬化剤の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、硬化後の接着強度がより優れる。硬化剤の含有量が前記範囲の上限值以下であれば、硬化性樹脂組成物のポットライフがより優れる。
- [0112] 硬化性樹脂組成物への硬化剤、硬化助剤、助触媒の添加方法は特に制限されるものではなく、公知の方法を使用できる。
- [0113] 例えば、硬化性樹脂組成物を構成する、硬化性樹脂（A）と、アクリル系ゴム粒子（B）と、硬化剤と、任意選択で硬化促進剤及びその他の成分を同時に混合してもよく、硬化性樹脂組成物を予め製造した後、硬化剤と、任意選択で硬化助剤、助触媒等を混合してもよい。混合方法は特に限定されず、前記したような公知の混合機を用いることができる。
- [0114] 本発明の硬化性樹脂組成物の硬化方法としては、特に制限はなく、従来から採用されている硬化性樹脂組成物の硬化方法を用いることができ、典型的

には熱硬化法が用いられる。

[0115] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂中にアクリル系ゴム粒子が良好に分散し、表面平滑性に優れた硬化物が得られることから、接着剤、成形材料等として有用である。

[0116] 接着剤としては、例えば、自動車等の車両の構造用、土木・建築用、電子材料用、一般事務用、医療用、工業用等の接着剤が挙げられる。電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ACF）、異方性導電性ペースト（ACP）等の実装用接着剤等が挙げられる。

[0117] 成形材料としては、例えば、シート、フィルム、繊維強化複合材料（FRP）等が挙げられる。成形材料の用途としては、航空機用、自動車用、スポーツ用品用、風車用等が挙げられる。

[0118] ただし、本発明の硬化性樹脂組成物の用途は上記に限定されるものではなく、他の用途に用いることもできる。例えばエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が使用される各種の用途に用いることができる。そのような用途の例としては、塗料、コーティング剤、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止剤等が挙げられる。封止剤としては、コンデンサー、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSI等のポッティング、ディッピング、トランスファーモールド封止、IC、LSI類のCOB、COF、TAB等のポッティング封止、フリップチップ等のアンダーフィル、QFP、BGA、CSP等のICパッケージ類実装時の封止（補強用アンダーフィルを含む）等が挙げられる。

実施例

[0119] 次に実施例を示して本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は実施例によって制限されるものではない。

[0120] 物性等の測定は以下の方法によって実施した。

[0121] （ガラス転移温度）

アクリル系ゴム粒子（B）の各層の単量体組成から、各々の単独重合体の T_g 値を用いて、下記 Fox 式に従い算出した。

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots + w_n/T_{gn}$$

MMA : 105℃

BA : -54℃

MA : 9℃

MAA : 228℃

GMA : 74℃

[0122]（体積平均粒子径）

アクリル系ゴム粒子（B）を含むエマルションを用いて、堀場製作所製レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置 LA-950V2 にて、光散乱法により体積平均粒子径（メジアン径）を求めた。

[0123]（最外層の厚み）

最外層の厚みは、上述の方法で求めたアクリル系ゴム粒子（B）の粒子径、及びアクリル系ゴム粒子（B）を構成する単量体単位の合計値から最外層（d）を構成する単量体単位の合計値を引いた値のアクリル系ゴム粒子（B）を構成する単量体単位の合計値に占める割合を内層比率として用いて、以下の式より算出した。

[0124] [数1]

$$\text{最外層の厚み} = \left(\frac{\text{粒子径}}{2} \right) - \left(\frac{\text{粒子径}}{2} \times \text{内層比率}^{1/3} \right)$$

[0125]（アクリル系ゴム粒子の分散状態）

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物中のアクリル系ゴム粒子（B）の分散状態を JIS K 5600-2-5 に従いグランドゲージにて評価し、ゲージの溝に沿って 3 mm 幅の帯に 5 個以上の粒子が表れた点の目盛りを読み取り、以下の基準で判定した。

A : 読み取り値が 1 μm 以下

C : 読み取り値が 1 μm より大

[0126] (硬化物の表面平滑性)

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物の硬化物の表面を光学顕微鏡で観察し、以下の基準で判定した。

A : 凹凸なく平滑

B : わずかに凹凸がみられる

C : 表面の大部分に凹凸あり

[0127] <各種材料例>

本発明にかかる硬化性樹脂 (A) について、下記に示す材料を用いた。

硬化性樹脂 (A-1) : ダイセル (株) 製 セロキサイド 2021P

硬化性樹脂 (A-2) : 三菱ケミカル (株) 製 JER828

硬化性樹脂 (A-3) : 日本ユピカ (株) 製 ネオポール 8250L

また、略号はそれぞれ下記の物質を示す。

MMA : メタクリル酸メチル

MA : アクリル酸メチル

ALMA : アリルメタクリレート

BA : ブチルアクリレート

St : スチレン

MAA : メタクリル酸

GMA : メタクリル酸グリシジル

nOM : n-オクチルメルカプタン

[0128] [製造例 1]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入部、単量体導入管及び還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水 147.7 質量部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 0.024 質量部、炭酸ナトリウム 0.15 質量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を 80℃ に設定した。そこに、過硫酸カリウム 3% 水溶液 0.67 質量部を投入し、5 分間攪拌した後、下記表 1 中第 1 層に記載の組成の単量体混合物 10.02 質量部を 25 分かけて連続的に滴下供給し、滴下終了後

、重合転化率が98%以上になるようにさらに20分間重合反応を行った。

[0129] 次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム3%水溶液1.67質量部を投入して5分間攪拌した後、下記表1中第2層に記載の組成の単量体混合物51.6質量部を90分かけて連続的に滴下供給し、滴下終了後、重合転化率が98%以上になるようにさらに90分間重合反応を行った。

[0130] 次いで、同反応器内に、下記表1中第3層に記載の組成の単量体混合物40.32質量部を60分かけて連続的に滴下供給し、滴下終了後、重合転化率が98%以上になるようにさらに30分間重合反応を行い、体積平均粒子径が0.26 μm であるアクリル系ゴム粒子（B-1）を含むラテックスを得た。

[0131] 続いて、アクリル系ゴム粒子（B-1）を含むラテックス300質量部に対して、イオン交換水500質量部、硫酸マグネシウム七水和物2.4質量部を添加し、攪拌しながら液温を86℃に昇温した。液温86℃を保ったまま、1.1時間攪拌を継続し、凝集スラリーを得た。更に、このスラリーを105℃に昇温し、液温を105℃に保持したまま1.6時間攪拌を継続し、造粒スラリーを得た。得られた造粒スラリーを、有孔式バスケット型遠心脱水機を用いて洗浄及び脱水を行い、乾燥することでアクリル系ゴム粒子（B-1）の凝固粉体を得た。

[0132] [表1]

表1

			製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
			B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
単量体混合物 [質量部]	第1層	MMA	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
		MA	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		ALMA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	第2層	BA	41.1	41.1	41.1	41.1	65.76	41.1
		St	8.9	8.9	8.9	8.9	14.24	8.9
		ALMA	1.6	1.6	2	2	2.56	1.6
	第3層	MMA	38.8	38.8	40	38.8	9.7	6.8
		BA	0	0	0	0	0	32
		MA	0	0	0	0	0	0
		MAA	1.2	1.2	0	0	0.3	1.2
		GMA	0	0	0	1.2	0	0
		nOM	0.3204	0.3204	0.196	0.3204	0.0801	0.3204
第3層の中間点ガラス転移温度		℃	125	125	120	118	125	-26
体積平均粒子径		μm	0.26	0.10	0.29	0.25	0.10	0.26
最外層の厚み		nm	20	8	23	20	2	20

[0133] [製造例 2]

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの添加量を 1.88 質量部とした以外は製造例 1 と同様にして、アクリル系ゴム粒子 (B-2) のラテックス及び凝固粉体を得た。ラテックス中のアクリル系ゴム粒子 (B-2) の体積平均粒子径は $0.10\ \mu\text{m}$ であった。

[0134] [製造例 3]

単量体混合物の組成を表 1 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様にして、アクリル系ゴム粒子 (B-3) のラテックスを得た。また、硫酸マグネシウム七水和物の添加量を 6 質量部、凝集時の液温を 40°C 、造粒時の液温を 90°C とした以外は、製造例 1 と同様にして、アクリル系ゴム粒子 (B-3) の凝固粉体を得た。ラテックス中のアクリル系ゴム粒子 (B-3) の体積平均粒子径は $0.29\ \mu\text{m}$ であった。

[0135] [製造例 4]

単量体混合物の組成を表 1 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様にして、アクリル系ゴム粒子 (B-4) のラテックス及び凝固粉体を得た。ラテックス中のアクリル系ゴム粒子 (B-4) の体積平均粒子径は $0.25\ \mu\text{m}$ であった。

[0136] [製造例 5]

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの添加量を 1.88 質量部とし、単量体混合物の組成を表 1 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様にして、アクリル系ゴム粒子 (B-5) のラテックス及び凝固粉体を得た。ラテックス中のアクリル系ゴム粒子 (B-5) の体積平均粒子径は $0.10\ \mu\text{m}$ であった。

[0137] [製造例 6]

単量体混合物の組成を表 1 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様にして、アクリル系ゴム粒子 (B-6) のラテックス及び凝固体を得た。ラテックス中のアクリル系ゴム粒子 (B-6) の体積平均粒子径は $0.26\ \mu\text{m}$ であった。

[0138] <実施例 1>

半月型攪拌翼を装着したメカニカルスターラーを備えたガラス製セパラブルフラスコに、硬化性樹脂（A-1）95質量部、アクリル系ゴム粒子（B-1）の凝固粉体5質量部を添加し、60℃加温下、攪拌回転数600rpmで3時間攪拌し、硬化性樹脂組成物（C-1）を得た。硬化性樹脂組成物（C-1）中のアクリル系ゴム粒子（B-1）の分散状態はA評価であった。

得られた硬化性樹脂組成物（C-1）100質量部に、硬化剤としてS1-150L（三新化学工業製）1質量部を添加して攪拌した後、PTFE製シャーレに注型し、箱型乾燥機にて160℃で1時間、次いで180℃で1時間加熱し、硬化性樹脂組成物（C-1）の硬化物を得た。得られた硬化物の表面平滑性はA評価であった。

[0139] <実施例 2、5～7、比較例 1～2>

硬化性樹脂組成物の組成を表2、3に示す通り変更した以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物（C-2、5～9）、及びその硬化物を得た。評価結果を表2、3に示す。

[0140] <実施例 3>

硬化性樹脂組成物の組成を表2に示す通り変更した以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物（C-3）を得た。

得られた硬化性樹脂組成物（C-3）100質量部に、パーメックN（日油（株）製）1質量部、6%ナフテン酸コバルト（富士フイルム和光純薬（株）製）0.5質量部を添加して攪拌した後、PTFE製シャーレに注型し、23℃で16時間静置し、その後箱型乾燥機にて60℃で2時間、次いで80℃で2時間、次いで120℃で2時間加熱し、硬化性樹脂組成物（C-3）の硬化物を得た。評価結果を表2に示す。

[0141] <実施例 4>

硬化性樹脂組成物の組成を表2に示す通り変更した以外は実施例3と同様にして、硬化性樹脂組成物（C-4）及びその硬化物を得た。評価結果を表

2 に示す。

[0142] [表2]

表2

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
			C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
硬化性樹脂組成物 [質量部]	硬化性樹脂(A)	A-1	95				95	95	95
		A-2		95					
		A-3			95	90			
	アクリル系ゴム粒子(B)	B-1	5	5	5	10			
		B-2					5		
		B-3						5	
		B-4							5
評価	アクリル系ゴム粒子の 分散状態	-	A	A	A	A	A	A	A
	硬化物の表面平滑性	-	A	B	A	A	B	B	A

[表3]

表3

			比較例1	比較例2
			C-8	C-9
硬化性樹脂組成物 [質量部]	硬化性樹脂(A)	A-1	95	95
	アクリル系ゴム粒子(B)	B-5	5	
		B-6		5
評価	アクリル系ゴム粒子の 分散状態	-	C	C
	硬化物の表面平滑性	-	C	C

[0143] 表2が示すように、実施例1～7で得られた硬化性樹脂組成物はアクリル系ゴム粒子の分散性に優れ、表面平滑性に優れた硬化物を得ることが出来る。一方、表3が示すように、比較例1～2で得られた硬化性樹脂組成物は、アクリル系ゴム粒子の分散性が低く、アクリル系ゴム粒子の凝固物が残って硬化物の表面平滑性が低いという課題があり、実施例1～7に比べて劣るものであった。

請求の範囲

- [請求項1] 硬化性樹脂（A）と、アクリル系ゴム粒子（B）とを含む硬化性樹脂組成物であって、アクリル系ゴム粒子（B）が、アクリル酸エステル単位を含む架橋ゴム重合体を含む内層と、硬質重合体を含む最外層とを含む2層構造以上の多層構造であって、
アクリル系ゴム粒子（B）の最外層の厚みが3.5 nm以上である、硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 硬化性樹脂（A）が、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] アクリル系ゴム粒子（B）の最外層が、カルボキシル基含有単量体単位（x）及びエポキシ基含有単量体単位（y）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] カルボキシル基含有単量体単位（x）が、アクリル酸、メタクリル酸からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] エポキシ基含有単量体単位（y）が、（メタ）アクリル酸グリシジルである、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] アクリル系ゴム粒子（B）の最外層のガラス転移温度が、50℃以上である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] アクリル系ゴム粒子（B）の最外層の一部が、内接する架橋ゴム重合体と共有結合している、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1に記載の硬化性樹脂組成物を含む、接着剤。
- [請求項9] 請求項1に記載の硬化性樹脂組成物を含む、成形材料。
- [請求項10] 請求項1に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08L 101/00**(2006.01)i; **C08F 265/06**(2006.01)i; **C08L 63/00**(2006.01)i

FI: C08L101/00; C08F265/06; C08L63/00 A

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)

C08L101/00; C08F265/06; C08L63/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X A	JP 2012-207215 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 25 October 2012 (2012-10-25) claims, production example 1, fig. 1	1, 2, 7, 9, 10 3-6, 8
X A	JP 10-139973 A (KURARAY CO., LTD.) 26 May 1998 (1998-05-26) claims, paragraphs [0026], [0034], examples 1, 7, table 1	1-5, 7, 9-10 6, 8
A	JP 2013-151654 A (NIPPON A&L INC.) 08 August 2013 (2013-08-08) entire text, all drawings	1-10
A	WO 2014/162369 A1 (KANEKA CORP.) 09 October 2014 (2014-10-09) entire text	1-10

☐ 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

13 March 2023

Date of mailing of the international search report

28 March 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/001941

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-207215	A	25 October 2012	(Family: none)	
JP	10-139973	A	26 May 1998	(Family: none)	
JP	2013-151654	A	08 August 2013	(Family: none)	
WO	2014/162369	A1	09 October 2014	US 2016/0053104	A1
				entire text	
				EP 2982711	A1
				CN 105102534	A
				KR 10-2015-0139906	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/00(2006.01)i; C08F 265/06(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i FI: C08L101/00; C08F265/06; C08L63/00 A										
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）） C08L101/00; C08F265/06; C08L63/00										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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								
X A	JP 2012-207215 A（積水化成品工業株式会社）25.10.2012（2012 - 10 - 25） 特許請求の範囲、製造例 1、図 1	1, 2, 7, 9, 10 3-6, 8								
X A	JP 10-139973 A（株式会社クラレ）26.05.1998（1998 - 05 - 26） 特許請求の範囲、[0026]、[0034]、実施例 1、7、表 1	1-5, 7, 9-10 6, 8								
A	JP 2013-151654 A（日本エイアンドエル株式会社）08.08.2013（2013 - 08 - 08） 全文、全図	1-10								
A	WO 2014/162369 A1（株式会社カネカ）09.10.2014（2014 - 10 - 09） 全文	1-10								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 13. 03. 2023	国際調査報告の発送日 28. 03. 2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	権限のある職員（特許庁審査官） 宮内 弘剛 4J 1972 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/001941

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-207215	A	25.10.2012	(ファミリーなし)	
JP	10-139973	A	26.05.1998	(ファミリーなし)	
JP	2013-151654	A	08.08.2013	(ファミリーなし)	
WO	2014/162369	A1	09.10.2014	US 2016/0053104	A1
				全文	
				EP 2982711	A1
				CN 105102534	A
				KR 10-2015-0139906	A