

(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6日(06.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/127800 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/40 (2006.01) C08K 5/15 (2006.01)  
H01L 23/29 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)  
H01L 23/31 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)  
C08K 5/101 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047933

(22) 国際出願日: 2022年12月26日(26.12.2022)

(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 2021-213746 2021年12月28日(28.12.2021) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(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))

(72) 発明者: 岡本 凌輔 (OKAMOTO, Ryosuke); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 上村 直弥 (KAMIMURA, Naoya); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 鬼塚 賢三 (ONIZUKA, Kenzo); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 T M I 総合法律事務所 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, 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,

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, SEALING MATERIAL, AND ADHESIVE

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物、硬化物、封止材及び接着剤

(57) Abstract: An epoxy resin composition containing an epoxy resin (A) and a curing agent (B) having heteroatoms, the molecular weight  $\alpha$  of the curing agent (B) having the heteroatoms being  $200 \leq \alpha \leq 1200$ , and the value of  $\alpha/\beta$ , which is the ratio of the molecular weight  $\alpha$  to the number  $\beta$  of the heteroatoms in the structure of the curing agent (B) having the heteroatoms, being  $30 \leq \alpha/\beta \leq 95$ .

(57) 要約: (A) エポキシ樹脂と、(B) ヘテロ原子を有する硬化剤と、を含有し、前記(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の分子量 $\alpha$ が $200 \leq \alpha \leq 1200$ であり、前記分子量 $\alpha$ と前記(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の構造中のヘテロ原子数 $\beta$ との比 $\alpha/\beta$ の値が $30 \leq \alpha/\beta \leq 95$ である、エポキシ樹脂組成物。



WO 2023/127800 A1

## 明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂組成物、硬化物、封止材及び接着剤  
技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物、硬化物、封止材及び接着剤に関する。

### 背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、その硬化物が、機械的特性、電気的特性、熱的特性、耐薬品性、接着性等の点で優れた性能を有することから、塗料、電気電子用絶縁材料、接着剤等の幅広い用途に利用されている。

[0003] 下記特許文献1には、半導体パッケージに使用する樹脂が開示されている。現在一般的に使用されているエポキシ樹脂組成物は、使用時にエポキシ樹脂と硬化剤とを混合する、いわゆる二液性エポキシ樹脂組成物である。

[0004] 二液性エポキシ樹脂組成物は、室温で硬化し得る反面、エポキシ樹脂と硬化剤とを別々に保管し、必要に応じて両者を計量、混合した後、使用する必要があるため、保管や取り扱いが煩雑である。その上、可使用時間が限られているため、予め大量に混合しておくことができず、配合頻度が多くなり、効率の低下を免れない、という問題点を有している。

[0005] こうした二液性エポキシ樹脂組成物の問題を解決する目的で、これまでいくつかの一液性エポキシ樹脂組成物が提案されてきている。例えば、潜在性硬化剤をエポキシ樹脂に配合したエポキシ樹脂組成物が挙げられる。特許文献2には、液状芳香族アミン類を用いたエポキシ樹脂組成物が開示されている。

[0006] また、昨今の電子デバイス機器に対する要求は小型化、高機能化、軽量化、高機能化、多機能化、と多岐にわたっており、例えば、半導体のチップの実装技術においても電極パッドとパッドピッチのファインピッチ化による一層の微細化、小型化、高密度化が求められている。さらに、チップと基板との隙間にバンプ接続部とチップの回路面を保護する接着剤としてアンダーフィルがあるが、ファインピッチ化に伴い、より狭いギャップに浸透し、かつ

良好な接着性を示すアンダーフィルが求められている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特許第6282515号公報

特許文献2：特開2019-172738号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 以上のように、一液性エポキシ樹脂組成物を構成する潜在性硬化剤にはエポキシ樹脂と混合した後の良好な硬化性と保存安定性との両立が求められており、さらには電子部材の狭ギャップ部位、炭素繊維やガラス繊維等の密集繊維間への良好な浸透性と接着性も求められている。

[0009] 特許文献1には硬化剤として芳香族アミン化合物を用いた樹脂組成物が開示されているが、使用されている硬化剤は固形であり、狭ギャップへの浸透性が困難と考えられる、という問題点を有している。

[0010] 特許文献2には硬化剤として液状芳香族アミン化合物を用いたエポキシ樹脂組成物が開示されているが、硬化剤の保存安定性及び接着性向上のためには添加剤を加える必要があり、保管や取り扱い性が煩雑である、という問題点を有している。

[0011] そこで本発明においては、上述の事情を考慮し、良好な接着性を有するエポキシ樹脂組成物、及び前記エポキシ樹脂組成物の硬化物、封止材、及び接着剤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

[0012] 本発明者らは、上述の課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の硬化剤を含み、硬化剤の分子量及び構造中のヘテロ原子数を特定の範囲内としたエポキシ樹脂組成物が上述の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0013] [1]

(A) エポキシ樹脂と、

(B) ヘテロ原子を有する硬化剤と、

を、含有し、

前記 (B) ヘテロ原子を有する硬化剤の分子量  $\alpha$  が  $200 \leq \alpha \leq 1200$  であり、

前記分子量  $\alpha$  と前記 (B) ヘテロ原子を有する硬化剤の構造中のヘテロ原子数  $\beta$  との比  $\alpha / \beta$  が  $30 \leq \alpha / \beta \leq 95$  である、

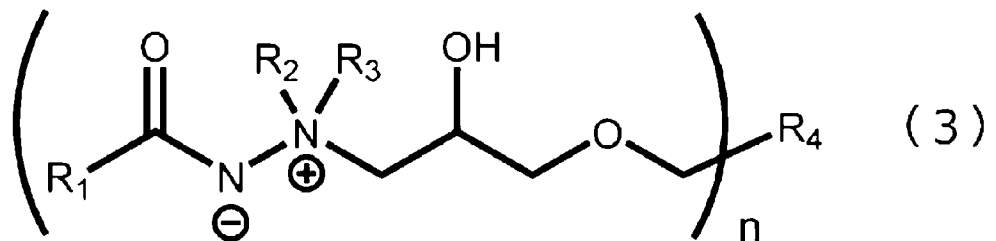
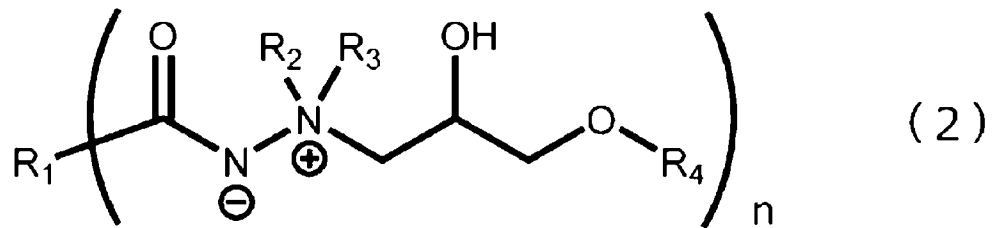
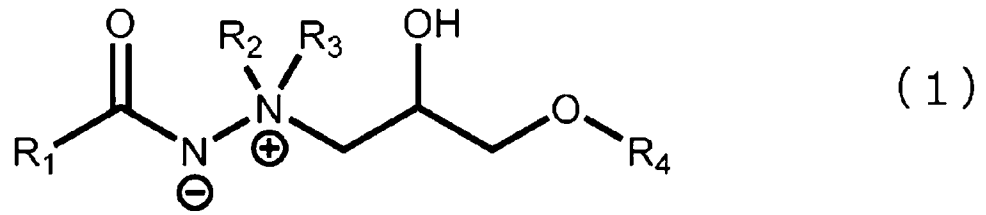
エポキシ樹脂組成物。

[2]

前記 (B) ヘテロ原子を有する硬化剤が、下記式 (1)、式 (2) 又は式 (3) で表されるアミンイミド化合物を含む、前記 [1] に記載のエポキシ樹脂組成物。

[0014]

[化1]



[0015] (式(1)～(3)中、 $R_1$ は、各々独立して、水素原子、或いは、水酸基、カルボニル基、エステル結合、若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数1～15の、1価又は $n$ 価の有機基を表し； $R_2$ 及び $R_3$ は、各々独立して、未置換又は置換基を有する、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、 $R_2$ 及び $R_3$ が連結した炭素数7以下のヘテロ環を表し； $R_4$ は、各々独立して、水素原子、或いは、酸素原子を含んでもよい、炭素数1～30の、1価又は $n$ 価の有機基を表し； $n$ は1～3の整数を表す。)

[0016] [3]

前記式（２）又は前記式（３）における前記  $n$  が、２又は３である、前記〔２〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔４〕

さらに、（Ｃ）無機充填剤を含む、前記〔１〕乃至〔３〕のいずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔５〕

前記（Ｃ）無機充填剤の含有量が、前記エポキシ樹脂組成物全体に対し、５質量％を超え９８質量％以下である、前記〔４〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

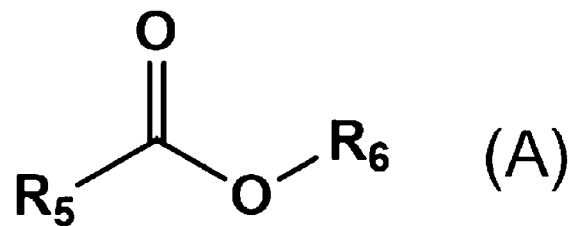
〔６〕

さらに、（Ｄ）安定化剤を含む、前記〔１〕乃至〔５〕のいずれかーに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔７〕

前記（Ｄ）安定化剤が下記式（Ａ）又は（Ｂ）で表される化合物を含む、前記〔６〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

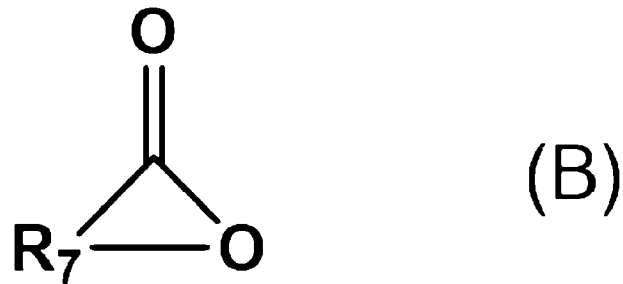
[0017] [化2]



[0018] （式（Ａ）中、 $\text{R}_5$ 及び $\text{R}_6$ は、各々独立して、水素原子、或いは、水酸基、カルボニル基、エステル結合、若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数１～１５の、１価又は $n$ 価の有機基を表し、 $n$ は２～３の整数を表す。）

[0019]

[化3]



[0020] (式 (B) 中、R<sub>7</sub>は、水酸基、カルボニル基、エステル結合、若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数 1 ~ 15 の、1 価又は n 価の有機基を表し、n は 2 ~ 3 の整数を表す。)

[0021] [8]

前記 (D) 安定化剤の含有量が、前記 (A) エポキシ樹脂 100 質量部に対して、

1 質量部以上 30 質量部以下である、前記 [6] 又は [7] に記載のエポキシ樹脂組成物。

[9]

前記 [1] 乃至 [8] のいずれか一に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

[10]

前記 [9] に記載の硬化物を含む封止材。

[11]

半導体用封止材である前記 [10] に記載の封止材。

[12]

前記 [1] 乃至 [8] のいずれか一に記載のエポキシ樹脂組成物を含む接着剤。

**発明の効果**

[0022] 本発明によれば、良好な接着性を有するエポキシ樹脂組成物、及び、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物、封止材、及び接着剤を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と称する。）について詳細に説明する。なお、本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではなく、本発明は、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0024] [エポキシ樹脂組成物]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、

(A) エポキシ樹脂と、

(B) ヘテロ原子を有する硬化剤（以下、(B) 硬化剤、と記載する場合がある。）と、を、含有し、前記 (B) ヘテロ原子を有する硬化剤の分子量  $\alpha$ （以下、単に“分子量  $\alpha$ ”と称することがある）が  $200 \leq \alpha \leq 1200$  であり、前記分子量  $\alpha$  と、前記 (B) ヘテロ原子を有する硬化剤の構造中のヘテロ原子数  $\beta$ （以下、単に“ヘテロ原子数  $\beta$ ”と称することがある）との比  $\alpha/\beta$  が  $30 \leq \alpha/\beta \leq 95$  である。

[0025] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上述の構成を備えることにより、接着性に優れる。この要因は以下のように考えられるが、要因はこれらに限定されない。

すなわち、(B) ヘテロ原子を有する硬化剤の分子量  $\alpha$  が 200 以上であることにより、硬化時の架橋長が長くなり強靱な構造が得られるため、硬化物の凝集破壊を抑制でき、接着性が向上すると考えられる。一方で、(B) ヘテロ原子を有する硬化剤の分子量  $\alpha$  が 1200 以下であることにより、前記 (B) 硬化剤が分散性に優れたものとなり、(A) エポキシ樹脂に十分に分散し、十分な硬化性を発揮できるため、その結果、十分な接着力が得られると考えられる。

また、前記分子量  $\alpha$  と、前記 (B) 硬化剤の構造中のヘテロ原子数  $\beta$  から

なる比 $\alpha/\beta$ の値が95以下であることにより、前記(B)ヘテロ原子を有する硬化剤中の極性官能基数が多くなり、本実施形態のエポキシ樹脂組成物と被着体とが分子間結合によって強固に接着すると考えられる。一方で、前記分子量 $\alpha$ と、前記(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の構造中のヘテロ原子数 $\beta$ との比 $\alpha/\beta$ が30以上であると、前記(B)硬化剤と(A)エポキシ樹脂との相溶性が高くなり、エポキシ樹脂組成物を十分に硬化させることができるため、その結果十分な接着力を得ることができると考えられる。

[0026] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、前記(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の分子量 $\alpha$ の下限値は200以上であり、220以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましい。前記(B)ヘテロ原子を含む硬化剤の分子量 $\alpha$ の上限値は、1200以下であり、1100以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましく、900であることがさら好ましい。

なお、(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の分子量 $\alpha$ は、質量分析装置(ESI-MS)で測定できる。

[0027] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、前記分子量 $\alpha$ と、前記(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の構造中のヘテロ原子数 $\beta$ との比 $\alpha/\beta$ の値の下限値は、30以上であり、35以上であることが好ましく、40以上であることがより好ましい。前記比 $\alpha/\beta$ の値の上限値は、95以下であり、90以下であることが好ましく、80以下であることがより好ましい。

前記(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の構造中のヘテロ原子数 $\beta$ は、質量分析装置(ESI-MS)測定できる。

(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の構造中のヘテロ原子数 $\beta$ は特に限定されるものではないが、(A)エポキシ樹脂との相溶性の観点で、5以上25以下が好ましく、5以上20以下がより好ましく、5以上15以下がさらに好ましい。

(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の調製工程において、化学反応で分子構造を変換することにより、前記分子量 $\alpha$ 、及び前記比 $\alpha/\beta$ の値を上述した

数値範囲に制御できる。

[0028] ( (A) エポキシ樹脂)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂を含有する。

(A) エポキシ樹脂としては、以下に限定されないが、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M型エポキシ樹脂、ビスフェノールP型エポキシ樹脂、テトラブROMOビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、テトラブROMOビフェニル型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ベンゾフェノン型エポキシ樹脂、フェニルベンゾエート型エポキシ樹脂、ジフェニルスルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルスルホキシド型エポキシ樹脂、ジフェニルスルホン型エポキシ樹脂、ジフェニルジスルフィド型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、メチルヒドロキノン型エポキシ樹脂、ジブチルヒドロキノン型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、カテコール型エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジルアニリン型エポキシ樹脂、エチレンオキサイド付加型ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレンオキサイド付加型ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エチレンオキサイド付加型ビスフェノールF型エポキシ樹脂、プロピレンオキサイド付加型ビスフェノールF型エポキシ樹脂等の2官能型エポキシ樹脂類；トリスフェノール型エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジルアミノベンゼン型エポキシ樹脂、o-(N, N-ジグリシジルアミノ)トルエン型エポキシ樹脂、トリアジン型エポキシ樹脂、エチレンオキサイド付加型トリスフェノール型エポキシ樹脂、プロピレンオキサイド付加型トリスフェノール型エポキシ樹脂等の3官能型エポキシ樹脂類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジアミノベンゼン型エポキシ樹脂等の4官能型エポキシ樹脂類；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、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポ

キシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ブROM化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の多官能型エポキシ樹脂類；及び脂環式エポキシ樹脂類が挙げられる。

これらは1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

さらに、これらをイソシアネート等で変性したエポキシ樹脂等も併用することができる。

上述のエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を単独、又は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂との組み合わせ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂とナフタレン型エポキシ樹脂との組み合わせ等を好適に用いることができる。

[0029] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、(A) エポキシ樹脂の含有量は特に限定はないが、エポキシ樹脂組成物の液状成分に対し、好ましくは60質量%以上95質量%以下であり、より好ましくは65質量%以上90質量%以下であり、さらに好ましくは70質量%以上85質量%以下である。

(A) エポキシ樹脂の含有量を上述の範囲とすることにより、高い接着性が得られる傾向にある。

[0030] ((B) ヘテロ原子を含む硬化剤)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、(B) ヘテロ原子を有する硬化剤を含む。

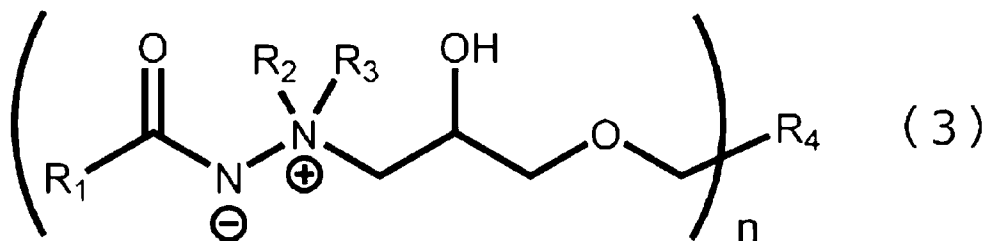
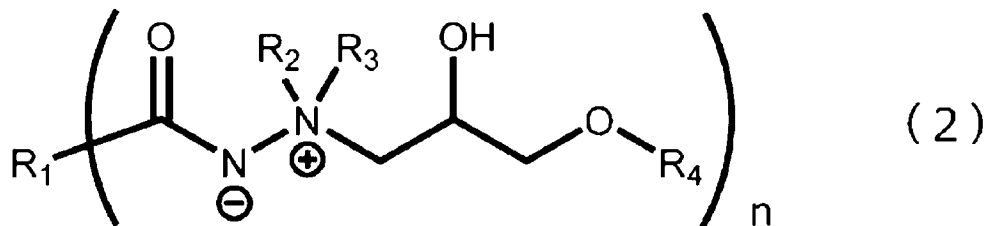
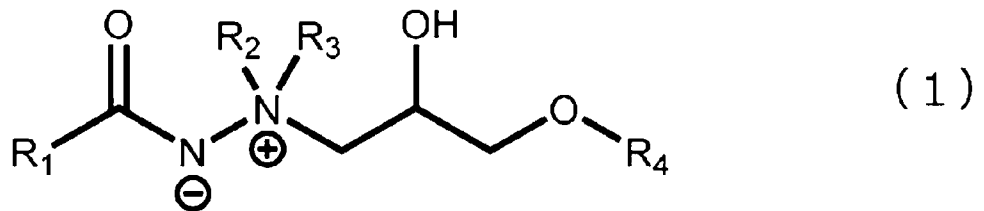
(B) ヘテロ原子を有する硬化剤は、上述した分子量 $\alpha$ 、及び、比 $\alpha/\beta$ の条件を満たす硬化剤である。

(B) ヘテロ原子を有する硬化剤は、ヘテロ原子を有するものであれば特に限定されるものではないが、主鎖にヘテロ原子を有する硬化剤であることが好ましい。また、前記主鎖にヘテロ原子を有する硬化剤は、特に限定はないが、潜在性硬化剤として機能する観点から、窒素原子、酸素原子、を主鎖に有する硬化剤が好ましく、N-N結合を主鎖に有する硬化剤であることがより好ましい。(B) ヘテロ原子を有する硬化剤としては、潜在性硬化剤と

して機能する観点から、例えば、以下のアミンイミド化合物を好適に用いることができる。

[0031] (B) ヘテロ原子を有する硬化剤は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物が、浸透性に優れ、優れた硬化性と保存安定性を有する観点から、下記式(1)、(2)又は(3)で表されるアミンイミド化合物(以下、「本実施形態におけるアミンイミド化合物」と称することがある。)を含有することが好ましい。

[0032] [化4]



[0033] 式(1)～(3)中、 $\text{R}_1$ は、各々独立して、水素原子、或いは、水酸基、カルボニル基、エステル結合、若しくはエーテル結合を有していてもよい、

炭素数 1～15 の、1 価又は  $n$  価の有機基を表し； $R_2$  及び  $R_3$  は、各々独立して、未置換又は置換基を有する、炭素数 1～12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は  $R_2$  及び  $R_3$  が連結した炭素数 7 以下のヘテロ環を表し； $R_4$  は、各々独立して、水素原子、又は、酸素原子を含んでもよい、炭素数 1～30 の、1 価又は  $n$  価の有機基を表し； $n$  は 1～3 の整数を表す。

[0034] 本実施形態におけるアミンイミド化合物は、常温において液状の化合物であることが好ましい。本実施形態においては、“常温において液状”であることを表す指標としては、25℃における粘度を用いることができる。加えて、本実施形態のエポキシ樹脂組成物への溶解性や分散性、基材等への浸透性がより向上するとの観点から、本実施形態におけるアミンイミド化合物の 25℃における粘度は、1300 Pa·s 以下であることが好ましく、より好ましくは 900 Pa·s 以下であり、さらに好ましくは 800 Pa·s 以下であり、さらにより好ましくは 700 Pa·s 以下である。なお、25℃における粘度の下限値は特に制限されないが、0.01 Pa·s 以上であることが好ましい。本実施形態におけるアミンイミド化合物の粘度は、例えば、式 (1)～式 (3) 中の  $R_1$ ～ $R_4$  の官能基を調整することによって制御することができる。なお、本実施形態におけるアミンイミド化合物の 25℃での粘度 (Pa·s) は、例えば、アミンイミド化合物 (約 0.3 mL) を測定カップに滴下し、試料温度が 25℃になってから 15 分間後に E 型粘度計 (東機産業株式会社製 「TVE-35H」) で測定することができる。

[0035] 前記式 (2) 及び (3) 中、 $n$  は、 $n$  は 1～3 の整数を表す。本実施形態のエポキシ樹脂組成物の接着性の観点で、前記式 (2) 及び式 (3) における  $n$  は、2 又は 3 が好ましい。

[0036] 前記式 (1)、(2) 及び (3) 中、 $R_1$  は、各々独立して、水素原子、或いは、“水酸基、カルボニル基、若しくはエステル結合を有していてもよい、炭素数 1～15 の、1 価又は  $n$  価の有機基”を表す。このような有機基としては、特に限定されないが、例えば、“炭化水素基”、“炭化水素基中の炭素原子に結合した水素原子が、水酸基又はカルボニル基により置換された

基”、又は、“炭化水素基を構成する炭素原子の一部がエステル結合やエーテル結合に置き換えられた基”が挙げられる。

[0037] 前記炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基；ビニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、オクチニル基、デシニル基、ドデシニル基、ヘキサデシニル基、オクタデシニル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基；及び、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基等のアルキル基とフェニル基との組み合わせからなるアラルキル基が挙げられる。

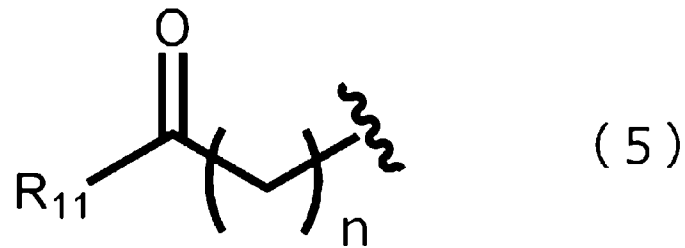
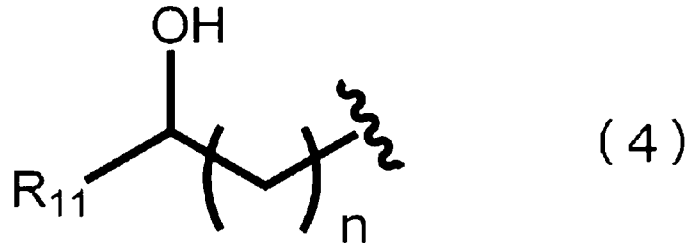
[0038] また、前記式（１）～（３）中の $R_1$ で表される有機基は、無置換であっても、置換基を有してもよい。置換基としては、以下に限定されないが、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボニル基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルデヒド基が挙げられる。

[0039] 前記式（１）～（３）中の $R_1$ が表す有機基の炭素数は、１～１５であり、好ましくは１～１２であり、より好ましくは１～７である。 $R_1$ が表す有機基の炭素数が上述の範囲内であることにより、前記式（１）～（３）のアミンイミド化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。また、 $R_1$ が表す有機基の炭素数が上述の範囲内であることにより、前記式（１）～（３）を調製するための原料の入手容易性がより向上する。

[0040] 上述の中でも、式（１）又は（３）における $R_1$ が表す有機基は、下記式（４）又は（５）で表される基であることが好ましい。式（１）又は（３）が $R_1$ として下記式（４）又は（５）で表される基を有することにより、アミンイミド化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。

[0041]

[化5]



[0042] 前記式(4)、(5)中、 $\text{R}_{11}$ は、各々独立して、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、アリール基、又は炭素数7~9のアラルキル基を表し、 $n$ は、各々独立して、0~6の整数を示す。

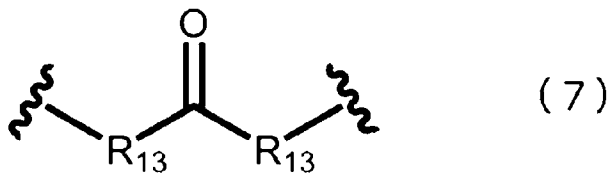
[0043] 上述の中でも、前記式(5)において $n$ が0又は1である基が好ましい。これにより、前記式(1)又は(3)で表されるアミンイミド化合物は、 $\text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-$ 構造中に、ジケトン構造を有するものとなる。このようなジケトン構造は、アミンイミド化合物の硬化性能をより向上させる傾向にある。

[0044] なお、前記式(4)又は(5)における $\text{R}_{11}$ の炭素数と $n$ とは、前記式(4)又は(5)で表される基の炭素数の最大値が15を超えないように調整される。また、 $\text{R}_{11}$ における、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、アリール基、又は炭素数7~9のアラルキル基の例としては、上述の $\text{R}_1$ で表される有機基にて示されたものと同様ものが挙げられる。

[0045] また、前記式(2)における $\text{R}_1$ が表す有機基は、下記式(6)又は(7)で表される基であることが好ましい。前記式(2)が $\text{R}_1$ として下記式(6)

又は（７）で表される基を有することにより、常温において液状のアミンイミド化合物が得られやすく、またアミンイミド化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。

[0046] [化6]



[0047] 前記式（６）、（７）中、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は、各々独立して、単結合、炭素数１～５のアルキル基、アリール基、又は炭素数７～９のアラルキル基を表す。

[0048] 上述の中でも、前記式（７）において $R_{13}$ は単結合又はメチル基が好ましい。これにより、前記式（２）で表されるアミンイミド化合物は、 $R_1-C(=O)-$ 構造中に、ジケトン構造を有するものとなる。このようなジケトン構造は、アミンイミド化合物の硬化性能をより向上させる傾向にある。なお、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ における、炭素数１～５のアルキル基、アリール基、又は炭素数７～９のアラルキル基の例としては、上述の $R_1$ で表される有機基にて示されたものと同様ものが挙げられる。

[0049] 前記式（１）、（２）及び（３）中、 $R_2$ 及び $R_3$ は、各々独立して、未置換又は置換基を有する、炭素数１～１２のアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は $R_2$ 及び $R_3$ が連結した炭素数７以下のヘテロ環を表す。

[0050]  $R_2$ 又は $R_3$ で表される炭素数１～１２のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$

ーペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、2-ヘキシル基、2-オクチル基、2-デシル基、2-ドデシル基等の分岐状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の環状アルキル基が挙げられる。

また、上述のアルキル基は、直鎖状アルキル基又は分岐状アルキル基と環状アルキル基とを組み合わせたものであってもよい。さらに、上述のアルキル基は、不飽和結合基を含んでいてもよい。

[0051]  $R_2$ 又は $R_3$ で表されるアルキル基の炭素数は、各々独立して、1~12であり、好ましくは2~10であり、より好ましくは5~10である。取り扱い性の観点から、 $R_2$ 又は $R_3$ で表されるアルキル基の炭素数を2以上とすることが好ましい。また、 $R_2$ 又は $R_3$ で表されるアルキル基の炭素数を5以上とすることにより、常温において液状のアミンイミド化合物が得られやすく、またアミンイミド化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。

[0052] また、 $R_2$ 又は $R_3$ で表されるアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

さらに、 $R_2$ 又は $R_3$ で表されるアラルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチルフェニル基、エチルフェニル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基が挙げられる。このなかでも、 $R_2$ 及び $R_3$ は、少なくとも一方がアラルキル基であることが好ましく、メチルフェニル基（ベンジル基）がより好ましい。これにより、アミンイミド化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。

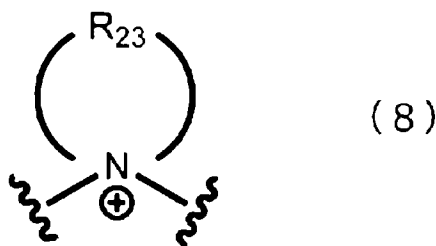
なお、 $R_2$ 又は $R_3$ で表されるアリール基及びアラルキル基の炭素数は、特に限定されないが、6以上20以下であることが好ましい。

[0053]  $R_2$ 又は $R_3$ で表されるアルキル基、アリール基、又はアラルキル基の置換基としては、以下に限定されないが、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボニル基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基、ニト

口基、ヒドロキシ基、アシル基、アルデヒド基が挙げられる。

[0054]  $R_2$  及び  $R_3$  は、連結して炭素数 7 以下のヘテロ環を構成してもよい。このようなヘテロ環としては、以下に限定されないが、例えば、下記式 (8) で表される、 $R_{23}$  と式 (1)、(2) 又は (3) 中の  $N^+$  により形成されるヘテロ環が挙げられる。なお、 $R_{23}$  は、 $R_2$  及び  $R_3$  が連結した基を示す。

[0055] [化7]



[0056] 式 (8) 中、 $R_{23}$  は、 $N^+$  とともに、ヘテロ環構造を形成する基を表す。

[0057]  $R_{23}$  と  $N^+$  とが形成するヘテロ環としては、以下に限定されないが、例えば、アゼチジン環等の 4 員環；ピロリジン環、ピロール環、モルホリン環、チアジン環等の 5 員環；ピペリジン環等の 6 員環；ヘキサメチレンイミン環、アゼピン環等の 7 員環等が挙げられる。

[0058] このなかでも、ヘテロ環としては、ピロール環、モルホリン環、チアジン環、ピペリジン環、ヘキサメチレンイミン環、アゼピン環が好ましく、6 員環及び 7 員環がより好ましい。このような基を有することにより、常温において液状のアミンイミド化合物が得られやすく、またアミンイミド化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。

[0059] また、連結して炭素数 7 以下のヘテロ環が有する置換基としては、以下に限定されないが、例えば、アルキル基、アリール基、又は上述した  $R_2$  及び  $R_3$  における置換基が挙げられる。さらに、ヘテロ環が置換基としてアルキル基を有する場合、 $N^+$  に隣接する炭素原子に結合したメチル基等を例示すること

ができる。

[0060] 前記式(1)、(2)及び(3)中、 $R_4$ は、各々独立して、水素原子、或いは、“酸素原子を含んでもよい、炭素数1~30の、1価又はn価の有機基”を表す。このような有機基としては、以下に限定されないが、例えば、“炭化水素基”、“炭化水素基中の炭素原子に結合した水素原子が、水酸基、カルボニル基、又はケイ素原子を含む基により置換された基”、又は、“炭化水素基を構成する炭素原子の一部がエステル結合やエーテル結合、ケイ素原子に置き換えられた基”が挙げられる。

[0061]  $R_4$ で表される炭化水素基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基；ビニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、オクチニル基、デシニル基、ドデシニル基、ヘキサデシニル基、オクタデシニル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基；又は、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基等のアルキル基とフェニル基の組み合わせからなるアラルキル基が挙げられる。

[0062] また、 $R_4$ で表される炭化水素基には、ビスフェノールA型骨格、ビスフェノールAP型骨格、ビスフェノールB型骨格、ビスフェノールC型骨格、ビスフェノールE型骨格、ビスフェノールF型骨格などのビスフェノール骨格が含まれる。ビスフェノール骨格を含む有機基としては、以下に限定されないが、例えば、各ビスフェノール骨格の水酸基にポリオキシアルキレン基が付加した基が挙げられる。

[0063] これらのなかでも、前記式(1)又は(2)における $R_4$ で表される有機基は、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基がより好ましく、分岐状アルキル基及び分岐状アルケニル基がさらに好ましい。なお、これら好ましい基は置換基を有してもよい。このような基を有することにより、アミンイミド化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。また、アミンイミド化合物を用いて得られる硬化物のガラス転移

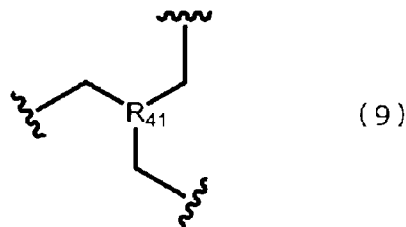
温度（T<sub>g</sub>）がより向上する傾向にある。

[0064] R<sub>4</sub>が表す有機基の炭素数は、1～30であり、好ましくは1～20であり、より好ましくは1～15であり、さらに好ましくは1～8である。R<sub>4</sub>が表す有機基の炭素数が上述の範囲内であることにより、アミンイミド化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。また、アミンイミド化合物を用いて得られる硬化物のT<sub>g</sub>がより向上し、さらに、R<sub>4</sub>が表す有機基の炭素数が上述の範囲内であることにより、アミンイミド化合物を調製するための原料の入手容易性がより向上する。

[0065] 上述の中でも、前記式（1）又は（2）におけるR<sub>4</sub>は、直鎖状若しくは分岐状の炭素数3～12のアルキル基、又は、直鎖状若しくは分岐状の炭素数3～6のアルケニル基が好ましい。このような基を有することにより、アミンイミド化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。

[0066] また、前記式（3）におけるR<sub>4</sub>は、下記式（9）又は（10）で表される基であることが好ましい。前記式（3）におけるR<sub>4</sub>として下記式（9）又は（10）で表される基を有することにより、アミンイミド化合物の硬化性能がより向上する傾向にある。

[0067] [化8]



[0068] 式（9）、（10）中、R<sub>41</sub>及びR<sub>42</sub>は、各々独立して、炭素数1以上5以下のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、nは、各々独立

して、0～10の整数を示す。

[0069] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤として、前記式(1)、(2)又は(3)で表されるアミンイミド化合物を複数含んでもよい。複数のアミンイミド化合物を含むことにより、硬化温度制御や粘度制御が可能になり、特性の向上効果が得られる。なお、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、前記式(1)～(3)で表されるアミンイミド化合物のうち、同じ式で表される化合物であって、異なる構造のアミンイミド化合物を複数含んでもよい。

[0070] (B)ヘテロ原子を有する硬化剤として、アミンイミド化合物を複数含むアミンイミド組成物を用いる場合、アミンイミド組成物は複数のアミンイミド化合物を混合することにより得てもよく、後述するアミンイミド化合物の製造方法において、複数のアミンイミド化合物を同時に製造することによって得てもよい。

[0071] <アミンイミド化合物及びアミンイミド組成物の製造方法>

本実施形態のエポキシ樹脂組成物に用いる(B)ヘテロ原子を有する硬化剤としてのアミンイミド化合物の製造方法は、上述の式(1)～(3)のいずれかの構造を有するアミンイミド化合物が得られる方法であれば特に制限されない。アミンイミド組成物の製造方法は、後述する方法により得た複数のアミンイミド化合物を混合する方法、複数種のアミン化合物を同時に製造し、混合体を得る方法がある。

[0072] アミンイミド化合物の製造方法としては、一例として、エステル化合物(B-A)、ヒドラジン化合物(B-B)、及びグリシジルエーテル化合物(B-C)、を反応させる反応工程を有する方法が挙げられる。以下、アミンイミド化合物の製造方法について説明する。また、以下において、各化合物(B-A)～(B-C)を、「(B-A)成分等」と称することがある。

[0073] エステル化合物(B-A)としては、以下に限定されないが、例えば、モノカルボン酸エステル化合物やジカルボン酸エステル化合物や環状エステル類が挙げられる。

モノカルボン酸エステル化合物としては、以下に限定されないが、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、マンデル酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、吉草酸メチル、イソ吉草メチル、ピバル酸メチル、ヘプタン酸メチル、オクタン酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、イソクロトン酸メチル、ベンゾイルギ酸メチル、2-メトキシベンゾイルメチル、3-メトキシベンゾイルメチル、4-メトキシベンゾイルメチル、2-エトキシベンゾイルメチル、4-tert-ブトキシベンゾイルメチル等が挙げられる。また、これらに替えて、エチルエステル類、プロピルエステル類等を用いてもよい。

ジカルボン酸エステル化合物としては、以下に限定されないが、例えば、しゅう酸ジメチル、マロン酸ジメチル、こはく酸ジメチル、酒石酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、アゼライン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、1,3-アセトンジカルボン酸ジメチル、及び1,3-アセトンジカルボン酸ジエチル等が挙げられる。また、これらに替えて、環状エステル類等を用いてもよい。

環状エステル類としては、以下に限定されないが、例えば、 $\alpha$ アセトラクトン、 $\beta$ プロピオンラクトン、 $\gamma$ ブチロラクトン、 $\delta$ バレロラクトン、 $\gamma$ バレロラクトン、 $\epsilon$ カプロラクトン等が挙げられる。また、これらに替えて、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類等を用いてもよい。

[0074] これらの中でも、(B)硬化剤としてのアミンイミド化合物の硬化性と液状化との観点から、エステル化合物(B-A)は、乳酸エチル、マンデル酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、吉草酸メチル、イソ吉草メチル、ピバル酸メチルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、イソクロトン酸メチル、ベンゾイルギ酸メチル、しゅう酸ジメチル、マロン酸ジメチル、こは

く酸ジメチル、酒石酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、アゼライン酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、フタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、1, 3-アセトンジカルボン酸ジメチル、及び1, 3-アセトンジカルボン酸ジエチル、 $\gamma$ ブチロラクトン、 $\delta$ バレロラクトン、 $\gamma$ バレロラクトンが好ましい。

[0075] さらにこれらの中でも、入手容易性の観点から、エステル化合物（B-A）としては、乳酸エチル、プロピオン酸エチル、マンデル酸メチル、ベンゾイルギ酸メチル、しゅう酸ジメチル、マロン酸ジメチル、こはく酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、 $\gamma$ ブチロラクトン、 $\gamma$ バレロラクトン、 $\delta$ バレロラクトン及び1, 3-アセトンジカルボン酸ジエチルがより好ましい。

エステル化合物（B-A）は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0076] ヒドラジン化合物（B-B）としては、以下に限定されないが、例えば、ジメチルヒドラジン、ジエチルヒドラジン、メチルエチルヒドラジン、メチルプロピルヒドラジン、メチルブチルヒドラジン、メチルペンチルヒドラジン、メチルヘキシルヒドラジン、エチルプロピルヒドラジン、エチルブチルヒドラジン、エチルペンチルヒドラジン、エチルヘキシルヒドラジン、ジプロピルヒドラジン、ジブチルヒドラジン、ジペンチルヒドラジン、ジヘキシルヒドラジン、メチルフェニルヒドラジン、エチルフェニルヒドラジン、メチルトリルヒドラジン、エチルトリルヒドラジン、ジフェニルヒドラジン、ベンジルフェニルヒドラジン、ジベンジルヒドラジン、ジニトロフェニルヒドラジン、1-アミノピペリジン、N-アミノホモピペリジン、1-アミノ-2, 6-ジメチルピペリジン、1-アミノピロリジン、1-アミノ-2-メチルピロリジン、1-アミノ-2-フェニルピロリジン、及び1-アミノモルホリン等が挙げられる。

[0077] これらの中でも、硬化性と液状化との観点から、ヒドラジン化合物（B-

B) としては、ジメチルヒドラジン、ジベンジルヒドラジン、1-アミノピペリジン、1-アミノピロリジン、及び1-アミノモルホリンが好ましい。さらにこれらの中でも、入手容易性と安全性から、ジベンジルヒドラジン、及び1-アミノピペリジンがより好ましい。

ヒドラジン化合物 (B-B) は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0078] グリシジルエーテル化合物 (B-C) としては、以下に限定されないが、例えば、単官能のモノグリシジルエーテル化合物や2官能以上のポリグリシジルエーテル化合物を用いることができる。

モノグリシジルエーテル化合物としては、以下に限定されないが、例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル高級アルコールグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、オルソフェニルフェノールグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、ビフェニルグリシジルエーテル、4-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、t-ブチルジメチルシリルグリシジルエーテル、3-[ジエトキシ(メチル)シリル]プロピルグリシジルエーテル等が挙げられる。

ポリグリシジルエーテル化合物としては、以下に限定されないが、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピ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、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールグリシジルエーテル、ヘキサジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、

ジグリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族系ポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールS型ジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド付加型ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、プロピレンオキサイド付加型ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、及びこれらの縮合物の水素化物等の脂環族系ポリグリシジルエーテル化合物、レゾルシノールジグリシジルエーテル等の芳香族系ポリグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

[0079] これらの中でも、(B)硬化剤としてのアミンイミド化合物の硬化性と液状化との観点から、グリシジルエーテル化合物(B-C)としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、t-ブチルジメチルシリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールグリシジルエーテル、ヘキサジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型ジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド付加型ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、プロピレンオキサイド付加型ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルが好ましい。

[0080] さらにこれらの中でも、入手容易性と硬化物のT<sub>g</sub>との観点から、グリシジルエーテル化合物(B-C)としては、n-ブチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、エチレンオキサイド付加型ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ブタンジオールグリシジルエーテル、ヘキサジオールグリシジルエーテル

、及びプロピレンオキサイド付加型ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルがより好ましい。

グリシジルエーテル化合物（B-C）は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0081] アミンイミド化合物を調製する反応系に対するエステル化合物（B-A）、ヒドラジン化合物（B-B）、及びグリシジルエーテル化合物（B-C）の添加量は、官能基のモル比を基準に設定することができる。エステル化合物（B-A）のエステル基は、ヒドラジン化合物（B-B）の1級アミン1モルに対し、好ましくは0.8モル～3.0モルであり、より好ましくは0.9モル～2.8モルであり、さらに好ましくは0.95モル～2.5モルである。また、グリシジルエーテル化合物（B-C）のグリシジル基は、ヒドラジン化合物（B-B）の1級アミン1モルに対し、好ましくは0.8モル～2.0モルであり、より好ましくは0.9モル～1.5モルであり、さらに好ましくは0.95モル～1.4モルである。

[0082] グリシジルエーテル化合物（B-C）のグリシジル基の、ヒドラジン化合物（B-B）の1級アミン1モルに対する添加量を制御することで、前記式（1）及び式（3）で表されるアミンイミド化合物を含むアミンイミド組成物を同時に製造することができる。具体的にはグリシジルエーテル化合物（B-C）のグリシジル基は、ヒドラジン化合物（B-B）の1級アミン1モルに対し、好ましくは0.1モル～3.0モルであり、より好ましくは0.3モル～2.0モルであり、さらに好ましくは0.5モル～1.0モルである。

[0083] 上述のアミンイミド化合物、アミンイミド組成物の製造方法では、反応を均一に進行させる観点から、溶媒を用いてもよい。

[0084] 溶媒は、前記（B-A）～（B-C）成分と反応しないものであれば、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。

- [0085] 前記 (B-A) ~ (B-C) 成分の反応温度は、好ましくは 10 以上 100 °C 以下であり、より好ましくは 40 以上 90 °C 以下である。反応温度が 100 °C 以上であることにより、反応の進行が早くなり、得られるアミンイミド化合物の純度がより向上する傾向にある。また、反応温度が 90 °C 以下であることにより、グリシジルエーテル化合物 (B-C) 同士の高分子化反応を効率よく抑制できるため、アミンイミド化合物の純度がより向上する傾向にある傾向にある。
- [0086] 前記 (B-A) ~ (B-C) 成分の反応時間としては、好ましくは、1 時間以上 168 時間以下であり、より好ましくは 1 時間以上 96 時間以上であり、さらに好ましくは 1 時間以上 48 時間以下である。
- [0087] 反応終了後、得られた反応物は、洗浄、抽出、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の公知の精製方法により、精製することができる。例えば、有機溶剤に溶解させた反応液を水により洗浄した後に、有機層を常圧又は減圧下で加熱することによって、未反応の原料や有機溶剤を反応液から除去し、アミンイミド化合物を回収することができる。また、カラムクロマトグラフィーで精製し、アミンイミド化合物を回収することもできる。
- [0088] 上述の洗浄に用いる溶媒は、原料の残留物が溶解できれば特に限定はされないが、収率、純度、除去容易性の観点から、1-ヘキサン、1-ペンタン、シクロヘキサンが好ましい。
- [0089] 上述の抽出に用いる有機溶剤は、目的のアミンイミド化合物が溶解できれば特に限定されないが、収率、純度、除去容易性の観点から、酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トルエン、ジエチルエーテル、メチルイソブチルケトンが好ましく、酢酸エチル、クロロホルム、トルエン、メチルイソブチルケトンを用いることがより好ましい。
- [0090] カラムクロマトグラフィーに用いる充填剤は、アルミナ、シリカゲル等の公知のものを用いることができ、また、展開溶媒は、酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、アセトン、メチルイソブチルケトン、アセトニトリル、メタノール、エ

タノール、イソプロパノール等の公知のものを単独又は混合して用いることができる。

[0091] <アミンイミド化合物以外のヘテロ原子を有する硬化剤 (B)>

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、(B)ヘテロ原子を有する硬化剤として、当該硬化剤の分子量及び構造中のヘテロ原子数が特定の範囲内であれば、上述のアミンイミド化合物以外のヘテロ原子を有する硬化剤を用いてもよい。このようなヘテロ原子を有する硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、イミダゾール類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、ポリアミド樹脂等のアミン系硬化剤；アミド系硬化剤；酸無水物等の酸無水物系硬化剤；フェノール類、多価フェノール化合物類及びこれらの変性物等のフェノール系硬化剤、 $\text{BF}_3$ -アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられる。

これらの硬化剤は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0092] <(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の含有量>

本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の総含有量は、(A)エポキシ樹脂の総量100質量部に対して、好ましくは1質量部～50質量部であり、より好ましくは1質量部～40質量部であり、さらに好ましくは1質量部～30質量部である。

(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の総含有量を上述の範囲とすることにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化反応が十分に促進するとともに、一層良好な硬化物性が得られる傾向にある。

また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、上述したアミンイミド化合物を硬化剤として用いる場合、前記アミンイミド化合物の総含有量は、上述と同様に、(A)エポキシ樹脂の総量100質量部に対して、好ましくは1質量部～50質量部であり、より好ましくは1質量部～40質量部であり、さらに好ましくは1質量部～30質量部である。本実施形態におけるアミンイミド化合物の総含有量を上述の範囲とすることにより、エポキシ樹脂組成物の硬化反応が十分に促進するとともに、一層良好な硬化物性が得られ

る傾向にある。

さらに、本実施形態におけるアミンイミド化合物をアミンイミド化合物以外のヘテロ原子を有する硬化剤（B）の硬化促進剤として用いる場合は、本実施形態におけるアミンイミド化合物の総含有量は、（A）エポキシ樹脂の総量100質量部に対して、好ましくは0.1質量部～30質量部であり、より好ましくは0.5質量部～20質量部であり、さらに好ましくは1質量部～15質量部である。本実施形態におけるアミンイミド化合物の含有量を上述の範囲とすることにより、本実施形態におけるアミンイミド化合物以外のヘテロ原子を有する硬化剤（B）の硬化触媒として機能し、硬化反応が十分に促進するとともに、一層良好な硬化物性が得られる傾向にある。

[0093] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物においては、（B）ヘテロ原子を有する硬化剤と、前記（B）硬化剤以外の他の硬化剤とを併用することができる。この際、（B）ヘテロ原子を有する硬化剤は、他の硬化剤の硬化促進剤として機能していてもよい。（B）ヘテロ原子を有する硬化剤と他の硬化剤とを併用する場合には、（B）ヘテロ原子を有する硬化剤の総含有量は、（A）エポキシ樹脂の総量100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは0.5質量部以上20質量部以下であり、さらに好ましくは1質量部以上15質量部以下である。他の硬化剤と併用する場合に、（B）ヘテロ原子を有する硬化剤の含有量を上述の範囲とすることにより、他の硬化剤の硬化触媒として機能し、硬化反応が十分に促進するとともに、一層良好な硬化物性が得られる傾向にある。

[0094] （B）ヘテロ原子を有する硬化剤に併用可能な、前記（B）硬化剤以外の他の硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、上述の分子量 $\alpha$ 及び比 $\alpha/\beta$ を満たさない、イミダゾール類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、ポリアミド樹脂等のアミン系硬化剤；アミド系硬化剤；酸無水物等の酸無水物系硬化剤；フェノール類、多価フェノール化合物類及びこれらの変性物等のフェノール系硬化剤、 $\text{BF}_3$ -アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられる。

これらの他の硬化剤は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0095] また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂組成物中の(B)ヘテロ原子を有する硬化剤の総含有量は、反応性と安定性の両立の観点から、好ましくは0.4質量%~50質量%である。反応性の観点からより好ましくは2.0質量%以上、さらに好ましくは8.1質量%以上、さらにより好ましくは9.0質量%以上である。また、保存安定性の観点からより好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは25質量%以下、さらにより好ましくは22質量%以下である。

[0096] ((C)無機充填剤)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて無機充填剤を含有してもよい。無機充填剤を用いることで、得られる硬化物の低熱線膨張性を高めることができる。無機充填剤としては、特に限定されないが、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルク、窒化ケイ素、窒化アルミ等が挙げられる。

[0097] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、(C)無機充填剤の含有量は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物全体に対し、好ましくは5質量%を超え98質量%以下であり、より好ましくは10質量%以上95質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以上90質量%以下であり、さらにより好ましくは10質量%以上87質量%以下である。(C)無機充填剤の含有量を上述の範囲とすることにより、低熱線膨張性の硬化物が得られる傾向にある。

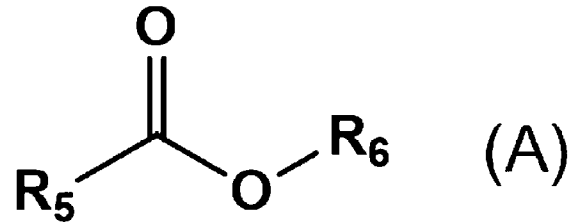
[0098] ((D)安定化剤)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて(D)安定化剤を含んでもよい。(D)安定化剤としては、以下に限定されないが、例えば、モノカルボン酸エステル化合物、ジカルボン酸エステル化合物や環状ラクトン化合物が挙げられる。

[0099] 前記安定化剤としては、例えば、下記式(A)又は(B)で表される化合

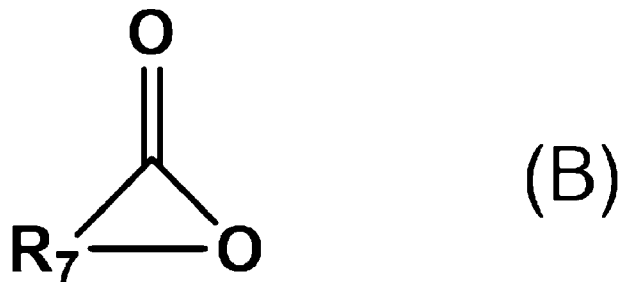
物を用いることができる。

[0100] [化9]



[0101] 式 (A) 中、 $\text{R}_5$  及び  $\text{R}_6$  は、各々独立して、水素原子、或いは、水酸基、カルボニル基、エステル結合、若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数 1～15 の、1 価又は  $n$  価の有機基を表し、 $n$  は 2～3 の整数を表す。

[0102] [化10]



[0103] 式 (B) 中、 $\text{R}_7$  は、水酸基、カルボニル基、エステル結合、若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数 1～15 の、1 価又は  $n$  価の有機基を表し、 $n$  は 2～3 の整数を表す。

[0104] 前記式 (A) において、 $\text{R}_5$  及び  $\text{R}_6$  は、各々独立して、水素原子、或いは、“水酸基、カルボニル基、若しくはエステル結合を有していてもよい、炭素数 1～15 の、1 価又は  $n$  価の有機基”を表す。

さらに、前記式 (B) において、 $\text{R}_7$  は、“水酸基、カルボニル基、エステル結合、若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数 1～15 の、1

価又は  $n$  価の有機基”を表す。

これら有機基としては、以下に限定されないが、例えば、上述の式(1)における  $R_1$  と同様の、“炭化水素基”、“炭化水素基中の炭素原子に結合した水素原子が、水酸基又はカルボニル基により置換された基”、又は、“炭化水素基を構成する炭素原子の一部がエステル結合やエーテル結合に置き換えられた基”が挙げられる。

[0105] 前記(D)安定化剤としての、前記モノカルボン酸エステル化合物としては、以下に限定されないが、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、マンデル酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、吉草酸メチル、イソ吉草メチル、ピバル酸メチル、ヘプタン酸メチル、オクタン酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、イソクロトン酸メチル、ベンゾイルギ酸メチル、2-メトキシベンゾイルメチル、3-メトキシベンゾイルメチル、4-メトキシベンゾイルメチル、2-エトキシベンゾイルメチル、4-*t*-ブトキシベンゾイルメチル等が挙げられる。また、これらに替えて、エチルエステル類、プロピルエステル類等を用いてもよい。

[0106] 前記(D)安定化剤としての、前記ジカルボン酸エステル化合物としては、以下に限定されないが、例えば、しゅう酸ジメチル、マロン酸ジメチル、こはく酸ジメチル、酒石酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、アゼライン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、1,3-アセトンジカルボン酸ジメチル、及び1,3-アセトンジカルボン酸ジエチル等が挙げられる。

[0107] 前記(D)安定化剤としての、前記環状エステル化合物としては、以下に限定されないが、例えば、 $\alpha$ アセトラクトン、 $\beta$ プロピオンラクトン、 $\gamma$ ブチロラクトン、 $\delta$ バレロラクトン、 $\gamma$ バレロラクトン、 $\epsilon$ カプロラクトン等が挙げられる。また、これらに替えて、ジエチルエステル類、ジプロピルエ

ステル類等を用いてもよい。

[0108] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上述の安定化剤以外の他の安定化剤を用いてもよい。他の安定化剤としては、以下に限定されないが、例えば、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム等を含むルイス酸化合物やカルボン酸、フェノール類、有機酸等の酸性化合物が挙げられる。

[0109] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、(D)安定化剤の含有量は、(A)エポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上20質量部以下であり、さらに好ましくは1質量部以上10質量部以下である。(D)安定化剤の含有量を上述の範囲とすることにより、保存安定性に優れたエポキシ樹脂組成物が得られる傾向にある。

[0110] (他の配合剤)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、硬化促進剤、難燃剤、シランカップリング剤、離型剤、顔料等の他の配合剤を更に含有してもよい。これらは、本実施形態の効果が得られる範囲であれば、適宜好適なものを選択することができる。難燃剤としては、以下に限定されないが、例えば、ハロゲン化物、リン原子含有化合物、窒素原子含有化合物、無機系難燃化合物等が挙げられる。

[0111] [エポキシ樹脂組成物の調製、及び、硬化物]

本実施形態の硬化物は、上述の本実施形態のエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物である。

本実施形態の硬化物は、上述のエポキシ樹脂組成物を、例えば、従来公知の方法等により熱硬化させることで得られる。例えば、以下の方法により本実施形態の硬化物を得ることができる。

まず、上述の(A)エポキシ樹脂と、(B)ヘテロ原子を有する硬化剤と、さらに必要に応じて(C)無機充填剤、(D)安定化剤、硬化促進剤、及び/又は配合剤等を、押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合してエポキシ樹脂組成物を得る。その後、エポキシ樹脂組成物を

、注型や、トランスファー成形機、コンプレッション成形機、射出成形機等を用いて成形し、80～200℃程度で2～10時間程度の条件で更に加熱することにより、本実施形態の硬化物を得ることができる。

[0112] また、例えば、以下の方法により本実施形態の硬化物を得ることができる。

まず、上述のエポキシ樹脂組成物を、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解させ、溶液を得る。得られた溶液を、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙等の基材に含浸させ加熱乾燥してプリプレグを得る。次に、得られたプリプレグを熱プレス成形することにより、硬化物を得ることもできる。

[0113] [用途]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物及びそれから得られる硬化物は、エポキシ樹脂が材料として用いられている種々の用途に使用できる。特に、封止材（本実施形態の硬化物から形成される封止材）、半導体用封止材、接着剤（本実施形態のエポキシ樹脂組成物を含む接着剤）、プリント基板材、塗料、複合材料等の用途として特に有用である。それらの中でも、アンダーフィルやモールドイング等の半導体用封止材、異方性導電フィルム（ACF）等の導電性接着剤、ソルダーレジストやカバーレイフィルム等のプリント配線基板、ガラス繊維やカーボン繊維等に含浸させてなるプリプレグ等の複合材料に好適に用いられる。

[0114] (電子部材)

上述の本実施形態の硬化物を用いて電子部材とすることができる。前記電子部材としては、以下に限定されないが、例えば、アンダーフィルやモールドイング等の半導体用封止材、ACF等の導電性接着剤、ソルダーレジストやカバーレイフィルム等のプリント配線基板、ガラス繊維やカーボン繊維などに含浸させてなるプリプレグ等の複合材料が挙げられる。

## 実施例

[0115] 次に、本発明を、合成例、実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り質量基準である。

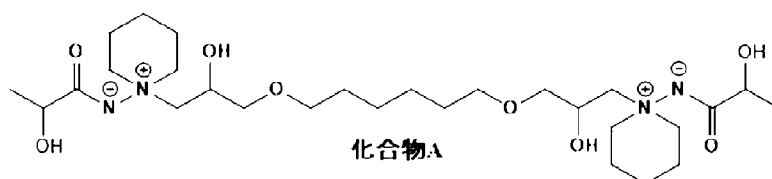
[0116] [(B) ヘテロ原子を有する硬化剤の合成]

(B) ヘテロ原子を有する硬化剤としてのアミンイミド化合物を合成した。そして、このアミンイミド化合物の分子量(分子量 $\alpha$ )、及び前記アミンイミド化合物のヘテロ原子数 $\beta$ をESI-MSで測定して、目的のアミンイミド化合物が合成できていることを確認した。

[0117] [合成例1]

乳酸エチル7.08g(0.060モル)、1-アミノピペリジン6.00g(0.060モル)、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル7.19g(0.030モル)を混合させた。この溶液を80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を60℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物A(下記化合物A):15.85g(収率92.2%)を得た。ESI-MSの測定値が575.36(H<sup>+</sup>)であったため、分子量 $\alpha$ に対応する表中の記載を採用した。

[0118] [化11]

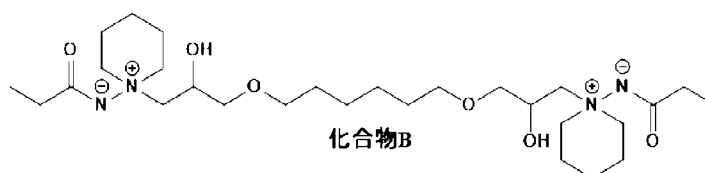


[0119] [合成例2]

プロピオン酸エチル6.12g(0.060モル)、1-アミノピペリジ

ン6.00g (0.060モル)、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル7.19g (0.030モル)を混合させた。この溶液を80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を60℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物B (下記化合物B) : 14.03g (収率86.4%)を得た。ESI-MSの測定値が543.42 (H<sup>+</sup>)であったため、分子量 $\alpha$ に対応する表中の記載を採用した。

[0120] [化12]

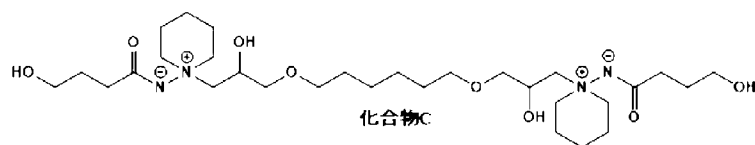


[0121] [合成例3]

$\gamma$ ブチロラクトン5.16g (0.060モル)、1-アミノピペリジン6.00g (0.060モル)、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル7.19g (0.030モル)を混合させた。この溶液を80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を60℃で減圧濃縮することにより、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物C (下記化合物C) : 15.57g (収率86.2%)を得た。ESI-MSの測定値が603.43 (H<sup>+</sup>)であったため、分子量 $\alpha$ に対応する表中の記載を採用した。

[0122]

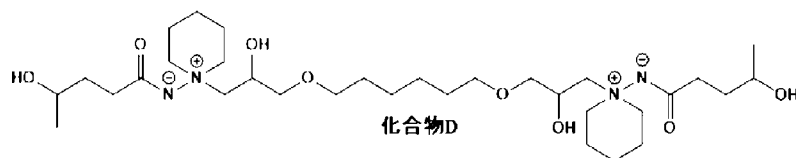
[化13]



[0123] [合成例4]

$\gamma$ バレロラクトン6.00g (0.060モル)、1-アミノピペリジン6.00g (0.060モル)、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル7.19g (0.030モル)を混合させた。この溶液を80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を60℃で減圧濃縮することにより、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物D (下記化合物D) : 16.08g (収率85.1%)を得た。ESI-MSの測定値が631.46 ( $H^+$ )であったため、分子量 $\alpha$ に対応する表中の記載を採用した。

[0124] [化14]

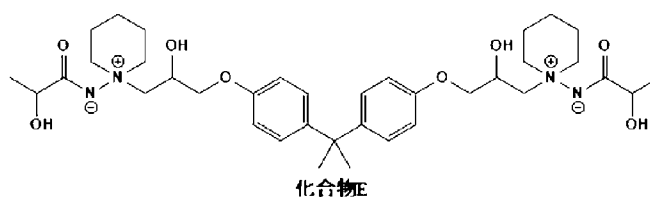


[0125] [合成例5]

乳酸エチル7.08g (0.060モル)、1-アミノピペリジン6.00g (0.060モル)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EXA850CRP、DIC株式会社) 10.36g (0.030モル)を混合させた。この溶液を80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を60

℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の化合物E（下記化合物E）：18.64g（収率90.6%）を得た。ESI-MSの測定値が685.44（H<sup>+</sup>）であったため、分子量αに対応する表中の記載を採用した。

[0126] [化15]

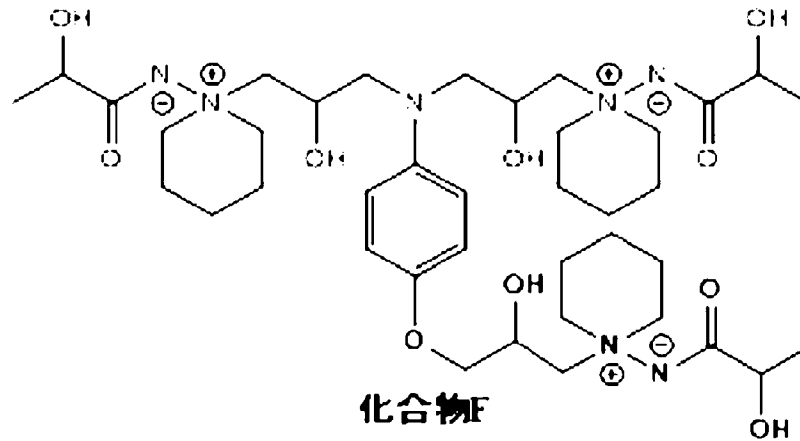


[0127] [合成例6]

乳酸エチル7.08g（0.060モル）、1-アミノピペリジン6.00g（0.060モル）、3官能グリシジルアミン化合物（JER630、三菱ケミカル株式会社）5.81g（0.020モル）を混合させた。この溶液を80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を60℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の化合物F（下記化合物F）：14.18g（収率89.1%）を得た。ESI-MSの測定値が794.45（H<sup>+</sup>）であったため、分子量αに対応する表中の記載を採用した。

[0128]

[化16]



[0129] [合成例 7]

ベンゾイルギ酸メチル 9.83 g (0.060 mol)、1-アミノピペリジン 6.00 g (0.060 mol)、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル 11.16 g (0.060 mol) を混合させた。この溶液を 80℃ で 4 時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を 60℃ で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を 60℃ で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物 G (下記化合物 G) : 23.82 g (収率 94.9%) を得た。

ESI-MS の測定値が 419.31 ( $H^+$ ) であったため、分子量  $\alpha$  に対応する表中の記載を採用した。

[0130] [化17]

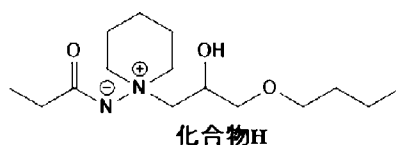


[0131] [合成例 8]

プロピオン酸エチル 6.12 g (0.060 mol)、1-アミノピペリジン

ン6.00g (0.060モル)、*n*-ブチルグリシジルエーテル7.80g (0.060モル)を混合させた。この溶液を80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を60℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物H (下記化合物H) : 14.94g (収率94.9%)を得た。ESI-MSの測定値が287.27 (H<sup>+</sup>)であったため、分子量 $\alpha$ に対応する表中の記載を採用した。

[0132] [化18]

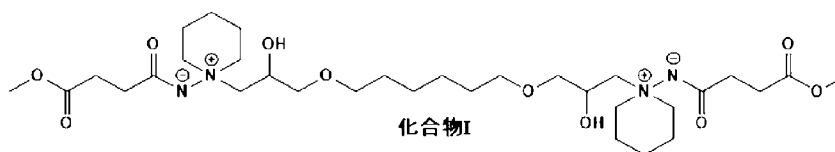


[0133] [合成例9]

コハク酸ジメチル8.75g (0.060モル)、1-アミノピペリジン6.00g (0.060モル)、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル7.19g (0.030モル)を混合させた。この溶液を80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を60℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物I (下記化合物I) : 17.62g (収率89.3%)を得た。ESI-MSの測定値が659.36 (H<sup>+</sup>)であったため、分子量 $\alpha$ に対応する表中の記載を採用した。

[0134]

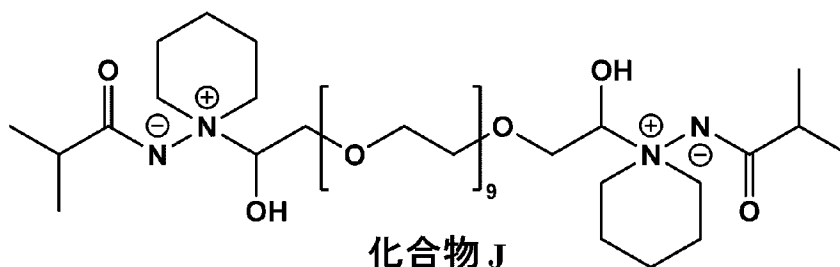
[化19]



[0135] [合成例10]

イソ酪酸エチル 6.96 g (0.060モル)、1-アミノピペリジン 6.00 g (0.060モル)、ポリ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル (n9) 31.57 g (0.030モル) を混合させた。この溶液を 80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を 60℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を 60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物 J (下記化合物 J) : 22.49 g (収率 89.5%) を得た。ESI-MS の測定値が 839.57 (H<sup>+</sup>) であったため、分子量  $\alpha$  に対応する表中の記載を採用した。

[0136] [化20]

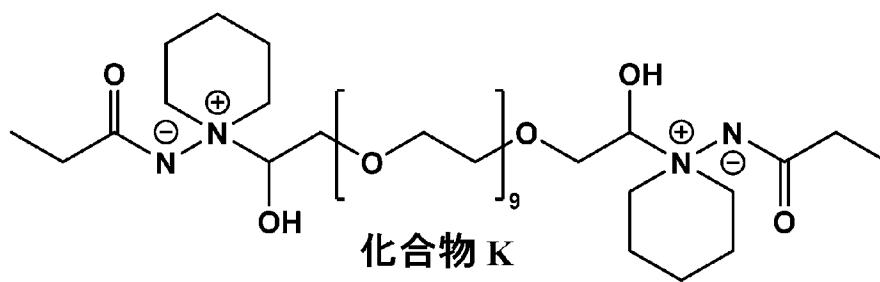


[0137] [合成例11]

プロピオン酸エチル 6.12 g (0.060モル)、1-アミノピペリジン 6.00 g (0.060モル)、ポリ(エチレングリコール)ジグリシジ

ルエーテル (n9) 31.57 g (0.030 mol) を混合させた。この溶液を 80℃ で 4 時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を 60℃ で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を 60℃ で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物 K (下記化合物 K) : 24.29 g (収率 85.4%) を得た。ESI-MS の測定値が 811.51 (H<sup>+</sup>) であったため、分子量  $\alpha$  に対応する表中の記載を採用した。

[0138] [化21]



[0139] [合成例 12]

プロピオン酸エチル 6.12 g (0.060 mol)、1-アミノピペリジン 6.00 g (0.060 mol)、ポリ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル (n4) 18.33 g (0.030 mol) を混合させた。この溶液を 80℃ で 4 時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を 60℃ で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を 60℃ で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物 L (下記化合物 L) : 14.82 g (収率 83.7%) を得た。ESI-MS の測定値が 591.38 (H<sup>+</sup>) であったため、分子量  $\alpha$  に対応する表中の記載を採用した。

[0140]

[化22]



[0141] [合成例 1 3]

イソ酪酸エチル 6.96 g (0.060 モル)、1-アミノピペリジン 6.00 g (0.060 モル)、Bis F 型エポキシ樹脂 18.69 g (0.030 モル) を混合させた。この溶液を 80℃ で 4 時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を 60℃ で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を 60℃ で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物 M (下記化合物 M) : 17.00 g (収率 86.9%) を得た。ESI-MS の測定値が 653.43 (H<sup>+</sup>) であったため、分子量  $\alpha$  に対応する表中の記載を採用した。

[0142] [化23]

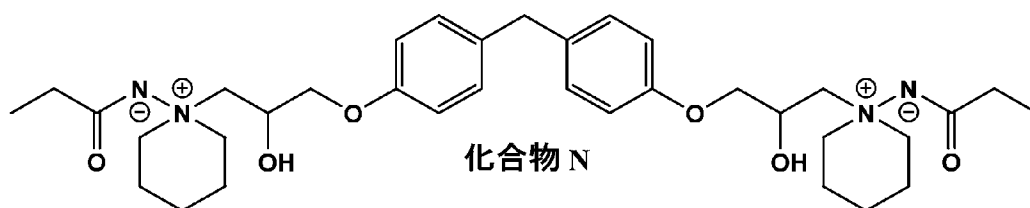


[0143] [合成例 1 4]

プロピオン酸エチル 6.12 g (0.060 モル)、1-アミノピペリジン 6.00 g (0.060 モル)、Bis F 型エポキシ樹脂 18.69 g (

0.030モル)を混合させた。この溶液を80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を60℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物N(下記化合物N):15.35g(収率82.0%)を得た。ESI-MSの測定値が625.40(H<sup>+</sup>)であったため、分子量 $\alpha$ に対応する表中の記載を採用した。

[0144] [化24]

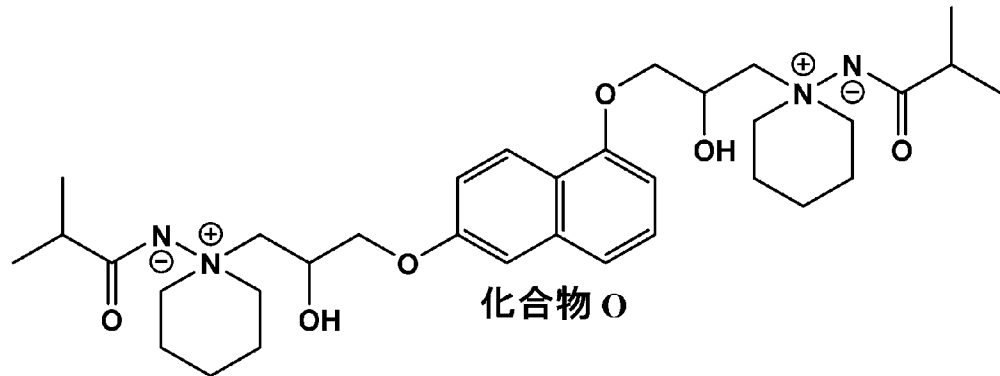


[0145] [合成例15]

イソ酪酸エチル6.96g(0.060モル)、1-アミノピペリジン6.00g(0.060モル)、ナフタレン型エポキシ樹脂16.29g(0.030モル)を混合させた。この溶液を80℃で4時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を60℃で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を60℃で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物O(下記化合物O):15.90g(収率86.6%)を得た。ESI-MSの測定値が613.43(H<sup>+</sup>)であったため、分子量 $\alpha$ に対応する表中の記載を採用した。

[0146]

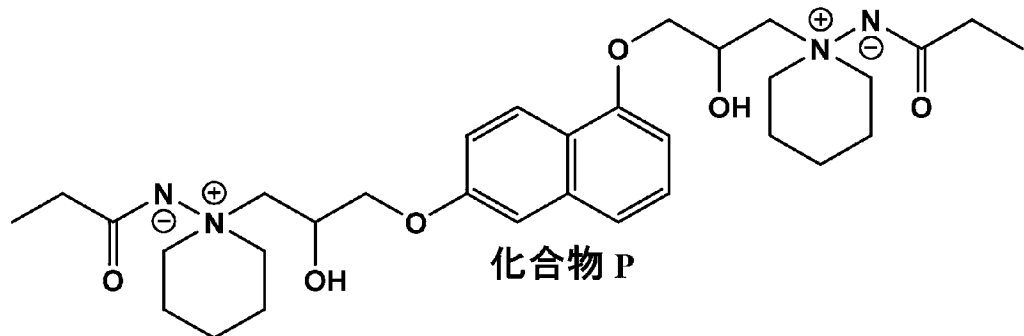
[化25]



[0147] [合成例 16]

プロピオン酸エチル 6.12 g (0.060 モル)、1-アミノピペリジン 6.00 g (0.060 モル)、ナフタレン型エポキシ樹脂 16.29 g (0.030 モル) を混合させた。この溶液を 80℃ で 4 時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を 60℃ で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を 60℃ で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物 P (下記化合物 P) : 15.38 g (収率 87.8%) を得た。ESI-MS の測定値が 585.38 (H<sup>+</sup>) であったため、分子量  $\alpha$  に対応する表中の記載を採用した。

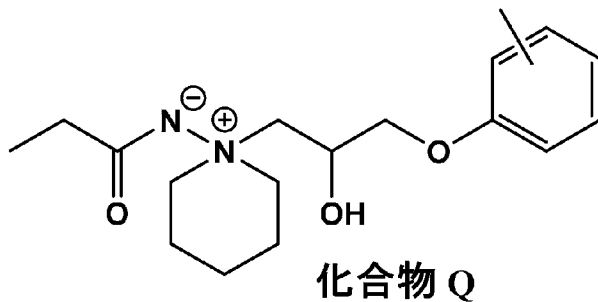
[0148] [化26]



## [0149] [合成例 17]

プロピオン酸エチル 6.12 g (0.060 モル)、1-アミノピペリジン 6.00 g (0.060 モル)、クレジルグリシジルエーテル 9.82 g (0.030 モル) を混合させた。この溶液を 80°C で 4 時間攪拌しながら反応させた。得られた反応液を 60°C で減圧濃縮することにより、副生したアルコール、未反応の原料を留去することで、液状の生成物を得た。この生成物を、ヘキサンで洗浄を繰り返すことで、未反応の原料残渣を除去した。この有機層を 60°C で再度減圧濃縮することにより薄黄色の液状化合物 Q (下記化合物 Q) : 8.13 g (収率 84.8%) を得た。ESI-MS の測定値が 321.42 (H<sup>+</sup>) であったため、分子量  $\alpha$  に対応する表中の記載を採用した。

## [0150] [化27]



[0151] 次に、各合成例の化合物を含むエポキシ樹脂組成物を後述する実施例に従って調製した。そして、得られたエポキシ樹脂組成物について、後述する諸特性をそれぞれ測定した。

## [0152] [(1) せん断接着強度]

後述する実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物を使用して、JISK 6850 に準拠して試験片を作製した。また、被着体として、JISC 3141 に準拠した幅 25 mm × 長さ 100 mm × 厚み 1.6 mm の被着体 (冷間圧延銅板) を用いた。内温が 150°C で安定した ESPEC 株式会社製の小

型高温チャンバー「ST-110B2」の中に、未硬化の試験片に入れて、2時間加熱を行い、せん断接着強度測定試験片を得た。2時間後、構造体（せん断接着強度測定試験片）を小型高温チャンバーから取出し、室温環境下に放置し、室温になるまで冷やした。室温冷却後に、島津製作所社製「AGX-5kNX」を使用して、ロードセル5kN、5mm/minの速さで、試験片の接着面が破断して試験片が分離する最大荷重を測定し、分離した最大荷重を接着面積で割り返した値をせん断接着強度とした。得られたせん断接着強度から、以下の基準に基づき“接着性”を評価した。

[0153] [基準]

◎：せん断接着強度Aが、 $16.0\text{MPa} < A$ であった。

○：せん断接着強度Aが、 $13.5\text{MPa} < A \leq 16.0\text{MPa}$ であった。

△：せん断接着強度Aが、 $10.0\text{MPa} < A \leq 13.5\text{MPa}$ であった。

×：せん断接着強度Aが、 $A \leq 10\text{MPa}$ であった。

[0154] [(2) 貯蔵安定性]

後述する実施例及び比較例にて得られたエポキシ樹脂組成物を25℃で72時間保存し、保存前後の粘度を、BM型粘度計（25℃）を用いて測定した。

保存前のエポキシ樹脂組成物の粘度に対する保存後のエポキシ樹脂組成物の粘度の割合（粘度上昇倍率）（=保存後の粘度/保存前の粘度）を算出し、以下の基準に基づき“貯蔵安定性（室温での保存安定性）”を評価した。

[0155] ◎：粘度上昇倍率が1.75倍未満であった。

○：粘度上昇倍率が1.75倍以上3倍未満であった。

×：粘度上昇倍率が3倍以上であった。

[0156] [(3) 熱線膨張性]

後述する実施例及び比較例にて得られたエポキシ樹脂組成物を、内温が150℃で安定したESPEC株式会社製の小型高温チャンバー「ST-11

OB2」の中に入れ、2時間加熱を行い、TMA（熱機械分析）測定用の硬化物を得た。2時間後、構造体を小型高温チャンバーから取出し、室温環境下に放置し、室温になるまで冷やした。室温冷却後に、ティー・エイ・インスツルメント社製「Q400」を使用して、昇温速度5℃/分でTMA測定を実施した。30℃と45℃との2点を結んだ傾きを試験片長で割った値を“熱膨張係数”とした。以下の基準に基づき熱線膨張性を評価した。

[0157] ◎：熱膨張係数が50ppm/℃未満であった。

○：熱膨張係数が50ppm/℃以上70ppm/℃未満であった。

△：熱膨張係数が70ppm/℃以上100ppm/℃未満であった。

×：熱膨張係数が100ppm/℃以上であった。もしくは測定不可。

[0158] [実施例1]

エポキシ樹脂（DIC株式会社製「EXA-830CRP」）10gと化合物A 3.0gとをプラスチック製の攪拌容器に入れ、これを自転・公転ミキサー（株式会社シンキー製「ARE-310」）で攪拌混合することによりエポキシ樹脂組成物を調製し、上述のせん断接着性の評価方法（1）により“接着性”を評価し、上述の貯蔵安定性の評価方法（2）により“室温での保存安定性”を評価し、上述の熱線膨張性の評価方法（3）により“熱線膨張性”を評価した。

[0159] [実施例2]

化合物Aを化合物Bに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0160] [実施例3]

化合物Aを化合物Cに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0161] [実施例4]

化合物Aを化合物Dに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0162] [実施例5]

化合物Aを化合物Eに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。保存安定性は配合品の粘度化が高く測定できなかったため、下記表中、“－”と標記した。

[0163] [実施例6]

化合物Aを化合物Fに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。保存安定性は配合品の粘度化が高く測定できなかったため、下記表中、“－”と標記した。

[0164] [実施例7]

化合物Aを化合物Gに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0165] [実施例8]

化合物Aを化合物Hに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0166] [実施例9]

化合物Aを化合物Iに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0167] [実施例10]

エポキシ樹脂（DIC株式会社製「EXA-830CRP」）10gとシリカフィラー（アドマテック社製「SO-E2」）0.7gを三本ロール（AIMEX社製BR-150HCV）で混練したのち、化合物A 3.0gと一緒にプラスチック製の攪拌容器に入れ、これを自転・公転ミキサー（株式会社シンキー製「ARE-310」）で攪拌混合することによりエポキシ樹脂組成物を調製し、上述のせん断接着強度の評価方法（1）により“接着性”を評価し、上述の貯蔵安定性の評価方法（2）により“室温での保存安定性”を評価し、上述の熱線膨張性の評価方法（3）により“熱線膨張性”を評価した。

## [0168] [実施例 1 1]

シリカフィラーの添加量を 1.4 g にした以外は、実施例 10 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0169] [実施例 1 2]

シリカフィラーの添加量を 13.0 g にした以外は、実施例 10 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0170] [実施例 1 3]

安定化剤としてプロピオン酸エチル 0.7 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0171] [実施例 1 4]

安定化剤としてプロピオン酸エチル 1.4 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0172] [実施例 1 5]

安定化剤として $\gamma$ ブチロラクトン 0.7 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0173] [実施例 1 6]

安定化剤として $\gamma$ ブチロラクトン 1.4 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0174] [実施例 1 7]

安定化剤として乳酸エチル 1.4 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0175] [実施例 18]

安定化剤としてコハク酸ジメチル 1.4 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0176] [実施例 19]

化合物 A の添加量を 1.0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0177] [実施例 20]

使用するエポキシ樹脂をエポキシ樹脂 A (DIC 株式会社製 「EXA-830CRP」) 5.0 g とエポキシ樹脂 B (三菱ケミカル株式会社製 「jER630」) 5.0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0178] [実施例 21]

使用するエポキシ樹脂をエポキシ樹脂 A (DIC 株式会社製 「EXA-830CRP」) 5.0 g とエポキシ樹脂 C (DIC 株式会社製 「HP4032D」) 5.0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0179] [実施例 22]

使用するエポキシ樹脂をエポキシ樹脂 A (DIC 株式会社製 「EXA-830CRP」) 4.0 g とエポキシ樹脂 B (三菱ケミカル株式会社製 「jER630」) 4.0 g とエポキシ樹脂 D (三菱ケミカル株式会社製 「jER1032H60」) 1.0 g とエポキシ樹脂 F (昭和電工カレンズ社製 「CDMDG」) 1.0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0180] [実施例 23]

使用するエポキシ樹脂をエポキシ樹脂 A (DIC 株式会社製 「EXA-

830CRP」) 4.0gとエポキシ樹脂B(三菱ケミカル株式会社製「jER630」) 4.0gとエポキシ樹脂D(三菱ケミカル株式会社製「jER1032H60」) 1.0gとエポキシ樹脂G(三菱ケミカル株式会社製「YX8000」) 1.0gに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0181] [実施例24]

使用するエポキシ樹脂をエポキシ樹脂A(DIC株式会社製「EXA-830CRP」) 4.0gとエポキシ樹脂B(三菱ケミカル株式会社製「jER630」) 4.0gとエポキシ樹脂D(三菱ケミカル株式会社製「jER1032H60」) 1.0gとエポキシ樹脂H(三菱ケミカル株式会社製「YED216D」) 1.0gに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0182] [実施例25]

使用するエポキシ樹脂をエポキシ樹脂A(DIC株式会社製「EXA-830CRP」) 4.0gとエポキシ樹脂B(三菱ケミカル株式会社製「jER630」) 4.0gとエポキシ樹脂E(三菱ケミカル株式会社製「YX4000H」) 1.0gとエポキシ樹脂I(昭和電工カレンズ社製「PETG」) 1.0gに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0183] [実施例26]

使用するエポキシ樹脂をエポキシ樹脂A(DIC株式会社製「EXA-830CRP」) 4.0gとエポキシ樹脂B(三菱ケミカル株式会社製「jER630」) 4.0gとエポキシ樹脂E(三菱ケミカル株式会社製「YX4000H」) 1.0gとエポキシ樹脂J(ナガセケムテックス社製「EX-321L」) 1.0gに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価し

た。

[0184] [実施例 27]

化合物 A を化合物 J に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0185] [実施例 28]

化合物 A を化合物 K に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0186] [実施例 29]

化合物 A を化合物 K に変更し、シリカフィラーをアドマテック社製「SE2200-SEJ」に変更し、シリカフィラーの添加量を 19.5 g にした以外は、実施例 10 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0187] [実施例 30]

シリカフィラーをアドマテック社製「SE205-SEJ」に変更した以外は、実施例 24 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0188] [実施例 31]

シリカフィラーをアドマテック社製「SE203-SEJ」に変更した以外は、実施例 24 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0189] [実施例 32]

シリカフィラーをアドマテック社製「SE1050-SET」に変更した以外は、実施例 24 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0190] [実施例 33]

シリカフィラーの添加量を 30.0 g にした以外は、実施例 24 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0191] [実施例34]

シリカフィラーの添加量を39.0gにした以外は、実施例24と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0192] [実施例35]

使用するシリカフィラーをアドマテックス社製「SE2200-SEJ」31.0g、Denka社製「FB-5D」46.0gにした以外は、実施例24と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0193] [実施例36]

使用するシリカフィラーをアドマテックス社製「SE2200-SEJ」36.0g、Denka社製「FB-5D」57.0gにし、安定化剤としてγブチロラクトン1.4gを添加した以外は、実施例24と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0194] [実施例37]

使用するエポキシ樹脂をエポキシ樹脂A（DIC株式会社製「EXA-830CRP」）6.0gとエポキシ樹脂H（三菱ケミカル株式会社製「YED216D」）4.0gに変更し、使用するシリカフィラーをアドマテックス社製「SE2200-SEJ」49.0g、Denka社製「FB-5D」81.0gにし、安定化剤としてγブチロラクトン1.4gを添加した以外は、実施例24と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

## [0195] [実施例38]

使用するエポキシ樹脂をエポキシ樹脂A（DIC株式会社製「EXA-830CRP」）0.6gとエポキシ樹脂H（三菱ケミカル株式会社製「YED216D」）0.4gに変更し、使用するシリカフィラーを平均粒径100μmのNdFeB系合金の磁性粉27.4gにし、安定化剤としてγ

ブチロラクトン0.14gを添加した以外は、実施例24と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0196] [実施例39]

使用するエポキシ樹脂をエポキシ樹脂A（DIC株式会社製「EXA-830CRP」）0.6gとエポキシ樹脂H（三菱ケミカル株式会社製「YED216D」）0.4gに変更し、使用するシリカフィラーを平均粒径100 $\mu$ mのNdFeB系合金の磁性粉70.6gにし、安定化剤として $\gamma$ ブチロラクトン0.14gを添加した以外は、実施例24と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0197] [実施例40]

化合物Aを化合物Lに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0198] [実施例41]

化合物Aを化合物Mに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0199] [実施例42]

化合物Aを化合物Nに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0200] [実施例43]

化合物Aを化合物Oに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0201] [実施例44]

化合物Aを化合物Pに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0202] [実施例45]

化合物Aを化合物Qに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組

成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0203] [実施例 4 6]

化合物 A を、化合物 A 2. 25 g と化合物 E 0. 75 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0204] [実施例 4 7]

化合物 A を、化合物 B 2. 0 g と化合物 E 1. 0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0205] [実施例 4 8]

化合物 A を、化合物 B 1. 0 g、化合物 F 1. 0 g 及び化合物 N 1. 0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0206] [実施例 4 9]

化合物 A を、化合物 J 2. 25 g と化合物 M 0. 75 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0207] [実施例 5 0]

化合物 A を、化合物 J 2. 0 g と化合物 Q 1. 0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0208] [実施例 5 1]

化合物 A を、化合物 K 2. 25 g と化合物 N 0. 75 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0209] [実施例 5 2]

化合物 A を、化合物 L 2. 5 g と化合物 N 0. 5 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性

、熱線膨張性を評価した。

[0210] [実施例 5 3]

化合物 A を、化合物 L 2.0 g と化合物 Q 1.0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0211] [実施例 5 4]

化合物 A を、化合物 K 2.25 g と化合物 P 0.75 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0212] [実施例 5 5]

化合物 A を、化合物 K 2.25 g と化合物 Q 0.75 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0213] [実施例 5 6]

化合物 A を、化合物 A 0.975 g、化合物 E 0.325 g 及び硬化剤 A (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン) 2.6 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0214] [実施例 5 7]

化合物 A を、化合物 A 0.975 g、化合物 E 0.325 g 及び硬化剤 A (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン) 2.6 g、シリカフィラーの添加量を 13.0 g にした以外は、実施例 10 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0215] [実施例 5 8]

化合物 A を、化合物 J 0.975 g、化合物 M 0.325 g 及び硬化剤 A (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン) 2.6 g、シリカフィラーの添加量を 13.0 g にした以外は、実施例 10 と同様にエ

ポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0216] [実施例 59]

化合物 A を、化合物 K 0.975 g、化合物 N 0.325 g 及び硬化剤 A (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン) 2.6 g、シリカフィラーの添加量を 13.0 g にした以外は、実施例 10 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0217] [実施例 60]

化合物 A を、化合物 A 0.693 g、化合物 E 0.231 g 及び硬化剤 B (ジアミノジフェニルメタン骨格を有する液状芳香族アミン) 1.8 g、シリカフィラーの添加量を 13.0 g にした以外は、実施例 10 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0218] [実施例 61]

化合物 A を、化合物 J 0.693 g、化合物 M 0.231 g 及び硬化剤 B (ジアミノジフェニルメタン骨格を有する液状芳香族アミン) 1.8 g、シリカフィラーの添加量を 13.0 g にした以外は、実施例 10 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0219] [実施例 62]

化合物 A を、化合物 K 0.693 g、化合物 N 0.231 g 及び硬化剤 B (ジアミノジフェニルメタン骨格を有する液状芳香族アミン) 1.8 g、シリカフィラーの添加量を 13.0 g にした以外は、実施例 10 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0220] [比較例 1]

化合物 A を硬化剤 A (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニ

ルメタン) 3.6 gに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0221] [比較例2]

化合物Aを硬化剤B(ジアミノジフェニルメタン骨格を有する液状芳香族アミン) 2.8 gに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0222] [比較例3]

化合物Aを硬化剤C(昭和電工マテリアルズ株式会社製「HN5500」) 9.3 gに変更し、さらに硬化促進剤として2E4MZ(2-エチル-4-メチルイミダゾール) 0.05 gを添加した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

硬化剤Cは酸無水物であり、分子量 $\alpha$ が168である。

[0223] [比較例4]

化合物Aを硬化剤D(ジシアンジアミド(DICY)) 0.8 gに変更した以外は、実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、接着性、室温での保存安定性、熱線膨張性を評価した。

[0224] 各実施例及び比較例の組成、及び、評価結果を、下記表に示す。

[0225]

[表1]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)	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	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
EXA830CRP	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
JER630												
HP4032D												
JER1032H60												
YX4000H												
CDMDG												
YX8000												
YED216D												
PETG												
EX-321L												
化合物A	3									3	3	3
化合物B		3										
化合物C			3									
化合物D				3								
化合物E					3							
化合物F						3						
化合物G							3					
化合物H								3				
化合物I									3			
硬化剤A												
硬化剤B												
硬化剤C												
硬化剤D												
2E4M2												
SO-E2										0.7	1.4	1.3
プロピオン酸エチル												
γブチロラクトン												
乳酸エチル												
コハク酸ジメチル												
硬化剤の分子量 α	574	542	603	631	687	797	419	286	659	574	574	574
硬化剤の α/β の値	48	54	50	53	57	47	70	57	47	48	48	48
剪断接着強度 (Cu) (接着性)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○
25°C×72h後安定性 (室温での保存安定性)	○	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	◎
TMA	△	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	◎
CTE <Tg (ppm/°C) (熱線膨張性)												

[0226]

[表2]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
エポキシ樹脂	EXA830CRP	10	10	10	10	10	10	10
	jER630							
	HP4032D							
	jER1032H60							
	YX4000H							
	CDMDG							
	YX8000							
	YED216D							
	PETG							
EX-321L								
硬化剤	化合物A	3	3	3	3	3	3	1
	化合物B							
	化合物C							
	化合物D							
	化合物E							
	化合物F							
	化合物G							
	化合物H							
	化合物I							
	硬化剤A							
	硬化剤B							
	硬化剤C							
	硬化剤D							
硬化促進剤	2E4MZ							
無機充填剤	SO-E2							
安定化剤	プロピオン酸エチル	0.7	1.4					
	$\gamma$ ブチロラクトン			0.7	1.4			
	乳酸エチル					1.4		
	コハク酸ジメチル						1.4	
硬化剤の分子量 $\alpha$		574	574	574	574	574	574	574
硬化剤の $\alpha/\beta$ の値		48	48	48	48	48	48	48
剪断接着強度 (Cu) (接着性)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
25°C×72h後安定性 (室温での保存安定性)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (熱線膨張性)	△	△	△	△	△	△	△

[0227]

[表3]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)		実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26
エポキシ樹脂	EXA830CRP	5	5	4	4	4	4	4
	jER630	5		4	4	4	4	4
	HP4032D		5					
	jER1032H60			1	1	1		
	YX4000H						1	1
	CDMDG			1				
	YX8000				1			
	YED216D					1		
	PETG						1	
EX-321L							1	
硬化剤	化合物A	3	3	3	3	3	3	3
	化合物B							
	化合物C							
	化合物D							
	化合物E							
	化合物F							
	化合物G							
	化合物H							
	化合物I							
	硬化剤A							
	硬化剤B							
	硬化剤C							
	硬化剤D							
硬化促進剤	2E4MZ							
無機充填剤	SO-E2							
安定化剤	プロピオン酸エチル							
	γブチロラクトン							
	乳酸エチル							
	コハク酸ジメチル							
硬化剤の分子量α		574	574	574	574	574	574	574
硬化剤のα/βの値		48	48	48	48	48	48	48
剪断接着強度 (Cu) (接着性)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
25°C×72h後安定性 (室温での保存安定性)		○	○	○	○	○	○	○
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (熱線膨張性)	△	△	△	△	△	△	△

[0228]

[表4]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)		実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
エポキシ樹脂	EXA830CRP	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	YED216									
硬化剤	化合物A									
	化合物B									
	化合物C									
	化合物D									
	化合物E									
	化合物F									
	化合物G									
	化合物H									
	化合物I									
	化合物J	3								
	化合物K		3	3	3	3	3	3	3	3
	化合物L									
	化合物M									
	化合物N									
	化合物O									
	化合物P									
	化合物Q									
	硬化剤A									
	硬化剤B									
硬化剤C										
硬化剤D										
硬化促進剤	2E4MZ									
無機充填剤	SO-E2									
	SE2200-SEJ			19.5				30	39	31
	SE205-SEJ				19.5					
	SE203-SEJ					19.5				
	SE1050-SET						19.5			
	FB-5D									46
安定化剤	NdFeB粉									
	プロピオン酸エチル									
	γブチロラクトン									
	乳酸エチル									
	コハク酸ジメチル									
硬化剤の分子量 α		839	811	811	811	811	811	811	811	811
硬化剤の α/β の値		47	45	45	45	45	45	45	45	45
剪断接着強度 (Cu) (接着性)		◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
25°C×72h後安定性		○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (熱線膨張性)	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0229]

[表5]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)		実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44
エポキシ樹脂	EXA830CRP	10	6	0.6	0.6	10	10	10	10	10
	YED216		4	0.4	0.4					
硬化剤	化合物A									
	化合物B									
	化合物C									
	化合物D									
	化合物E									
	化合物F									
	化合物G									
	化合物H									
	化合物I									
	化合物J									
	化合物K	3	3	0.3	0.3					
	化合物L					3				
	化合物M						3			
	化合物N							3		
	化合物O								3	
	化合物P									3
化合物Q										
硬化剤A										
硬化剤B										
硬化剤C										
硬化剤D										
硬化促進剤	2E4MZ									
無機充填剤	SO-E2									
	SE2200-SEJ	36	49							
	SE205-SEJ									
	SE203-SEJ									
	SE1050-SET									
	FB-5D	57	81							
NdFeB粉			27.4	70.6						
安定化剤	プロピオン酸エチル									
	γブチロラクトン	1.4	1.4	0.14	0.14					
	乳酸エチル									
	コハク酸ジメチル									
硬化剤の分子量α		811	811	811	811	591	653	625	613	585
硬化剤のα/βの値		45	45	45	45	45	65	63	61	59
剪断接着強度 (Cu) (接着性)		○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
25°C×72h後安定性		◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (熱線膨張性)	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△

[0230]

[表6]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)		実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53
エポキシ樹脂	EXA830CRP	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	YED216									
硬化剤	化合物A		2.25							
	化合物B			2	1					
	化合物C									
	化合物D									
	化合物E		0.75	1						
	化合物F				1					
	化合物G									
	化合物H									
	化合物I									
	化合物J					2.25	2			
	化合物K							2.25		
	化合物L								2.5	2
	化合物M					0.75				
	化合物N				1			0.75	0.5	
	化合物O									
	化合物P									
	化合物Q	3						1		1
硬化促進剤	硬化剤A									
	硬化剤B									
	硬化剤C									
	硬化剤D									
無機充填剤	2E4MZ									
	SO-E2									
	SE2200-SEJ									
	SE205-SEJ									
	SE203-SEJ									
	SE1050-SET									
	FB-5D									
安定化剤	NdFeB粉									
	プロピオン酸エチル									
	γブチロラクトン									
	乳酸エチル									
	コハク酸ジメチル									
硬化剤の分子量 α		320	574/687	542/687	542/797/625	839/653	839/320	811/625	591/625	591/320
硬化剤の α/β の値		64	48/57	54/57	54/47/63	47/65	47/64	45/63	45/63	45/64
剪断接着強度 (Cu) (接着性)		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
25°C×72h後安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (熱線膨張性)	△	△	△	△	△	△	△	△	△

[0231]

[表7]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)		実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62
エポキシ樹脂	EXA830CRP	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	YED216									
硬化剤	化合物A			0.975	0.975			0.693		
	化合物B									
	化合物C									
	化合物D									
	化合物E			0.325	0.325			0.231		
	化合物F									
	化合物G									
	化合物H									
	化合物I									
	化合物J					0.975			0.693	
	化合物K	2.25	2.25				0.975			0.693
	化合物L									
	化合物M					0.325			0.231	
	化合物N						0.325			0.231
	化合物O									
	化合物P	0.75								
	化合物Q		0.75							
	硬化剤A			2.6	2.6	2.6	2.6			
硬化剤B							1.8	1.8	1.8	
硬化剤C										
硬化剤D										
硬化促進剤	2E4MZ									
無機充填剤	SO-E2				13	13	13	13	13	13
	SE2200-SEJ									
	SE205-SEJ									
	SE203-SEJ									
	SE1050-SET									
	FB-5D									
安定化剤	NdFeB粉									
	プロピオン酸エチル									
	γブチロラクトン									
	乳酸エチル									
	コハク酸ジメチル									
硬化剤の分子量α		811/585	811/320	574/687	574/687	839/653	811/625	574/687	839/653	811/625
硬化剤のα/βの値		45/59	45/64	48/57	48/57	47/65	45/63	48/57	47/65	45/63
剪断接着強度 (Cu) (接着性)		◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
25°C×72h後安定性		○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (熱線膨張性)	△	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0232]

[表8]

エポキシ樹脂組成物の組成 (質量部)		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
エポキシ樹脂	EXA830CRP	10	10	10	10
	YED216				
硬化剤	化合物A				
	化合物B				
	化合物C				
	化合物D				
	化合物E				
	化合物F				
	化合物G				
	化合物H				
	化合物I				
	化合物J				
	化合物K				
	化合物L				
	化合物M				
	化合物N				
	化合物O				
	化合物P				
	化合物Q				
	硬化剤A	3.6			
	硬化剤B		2.8		
	硬化剤C			9.3	
硬化剤D				0.8	
硬化促進剤	2E4MZ			0.05	
無機充填剤	SO-E2				
	SE2200-SEJ				
	SE205-SEJ				
	SE203-SEJ				
	SE1050-SET				
	FB-5D				
	NdFeB粉				
安定化剤	プロピオン酸エチル				
	$\gamma$ ブチロラクトン				
	乳酸エチル				
	コハク酸ジメチル				
硬化剤の分子量 $\alpha$		226	178	168	84
硬化剤の $\alpha/\beta$ の値		113	89	56	21
剪断接着強度 (Cu) (接着性)		△	△	×	×
25°C×72h後安定性		×	×	◎	○
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (熱線膨張性)	△	○	△	×

[0233] 各表の結果から、特定の分子量（分子量 $\alpha$ ）、分子構造（比 $\alpha/\beta$ ）を有する硬化剤を用いたエポキシ樹脂組成物は接着性に優れることが確認された。

さらに、各表の結果から、特定の分子量、分子構造を有し、且つ、本実施形態におけるアミンイミド化合物を硬化剤として用いたエポキシ樹脂組成物は良好な保存安定性を発現することが確認された。

一方で、分子量又は分子構造が請求の範囲外の化合物を硬化剤として用いた場合は保存安定性又は接着性が劣ることが確認された。具体的には、比較例1及び2に用いた液状芳香族アミンや比較例3に用いた酸無水物は、それぞれ接着性に劣り、さらに比較例1及び2においては保存安定性にも劣ることが確認された。

また、比較例4の結果から、硬化剤の比 $\alpha/\beta$ が30未満の場合には、接着性及び熱線膨張性に劣ることが分かった。

実施例10、11の結果から、無機充填剤を添加することにより優れた熱線膨張性を発現することが確認された。

また、実施例12～17の結果から、特定の構造を有する安定化剤を添加することで保存安定性がさらに向上することが確認された。

[0234] 本出願は、2021年12月28日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2021-213746）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

[0235] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、封止材、接着剤、プリント基板材、塗料、複合材料、アンダーフィルやモールドイング等の半導体用封止材、ACF等の導電性接着剤、ソルダーレジストやカバーレイフィルム等のプリント配線基板、ガラス繊維やカーボン繊維などに含浸させてなるプリプレグ等の複合材料等として、産業上の利用可能性を有している。

## 請求の範囲

[請求項1]

(A) エポキシ樹脂と、

(B) ヘテロ原子を有する硬化剤と、

を、含有し、

前記 (B) ヘテロ原子を有する硬化剤の分子量  $\alpha$  が  $200 \leq \alpha \leq 1200$  であり、

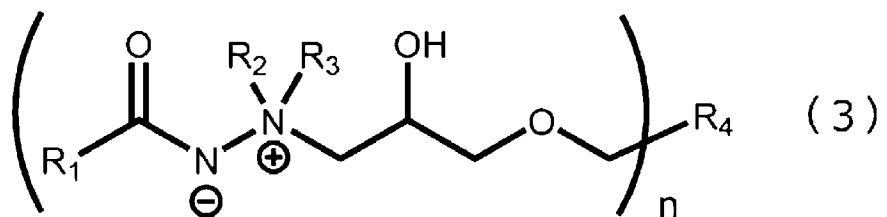
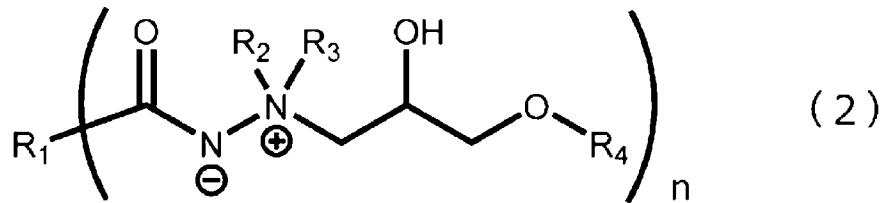
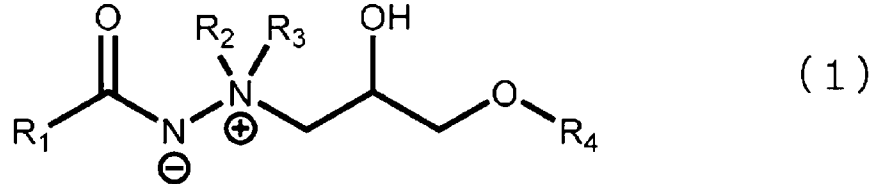
前記分子量  $\alpha$  と前記 (B) ヘテロ原子を有する硬化剤の構造中のヘテロ原子数  $\beta$  との比  $\alpha / \beta$  が  $30 \leq \alpha / \beta \leq 95$  である、

エポキシ樹脂組成物。

[請求項2]

前記 (B) ヘテロ原子を有する硬化剤が、下記式 (1)、式 (2) 又は式 (3) で表されるアミンイミド化合物を含む、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化1]



(式(1)～(3)中、 $R_1$ は、各々独立して、水素原子、或いは、水酸基、カルボニル基、エステル結合、若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数1～15の、1価又は $n$ 価の有機基を表し； $R_2$ 及び $R_3$ は、各々独立して、未置換又は置換基を有する、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、 $R_2$ 及び $R_3$ が連結した炭素数7以下のヘテロ環を表し； $R_4$ は、各々独立して、水素原子、或いは、酸素原子を含んでもよい、炭素数1～30の、1価又は $n$ 価の有機基を表し； $n$ は1～3の整数を表す。)

[請求項3] 前記式(2)又は前記式(3)における前記 $n$ が、2又は3である、請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物。

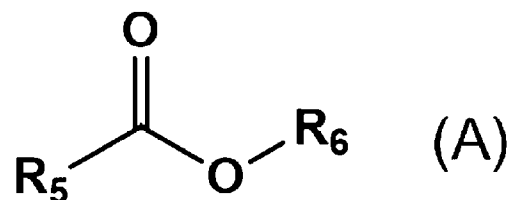
[請求項4] さらに、(C)無機充填剤を含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 前記(C)無機充填剤の含有量が、前記エポキシ樹脂組成物全体に対し、5質量%を超え98質量%以下である、請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] さらに、(D)安定化剤を含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項7] 前記(D)安定化剤が下記式(A)又は(B)で表される化合物を含む、請求項6に記載のエポキシ樹脂組成物。

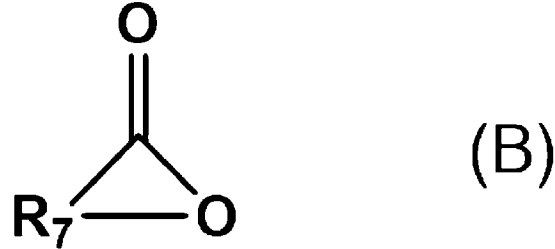
[化2]



(式(A)中、 $R_5$ 及び $R_6$ は、各々独立して、水素原子、或いは、水酸基、カルボニル基、エステル結合、若しくはエーテル結合を有し

ていてもよい、炭素数 1 ～ 15 の、1 価又は n 価の有機基を表し、n は 2 ～ 3 の整数を表す。)

[化3]



(式 (B) 中、R<sub>7</sub>は、水酸基、カルボニル基、エステル結合、若しくはエーテル結合を有していてもよい、炭素数 1 ～ 15 の、1 価又は n 価の有機基を表し、n は 2 ～ 3 の整数を表す。)

[請求項8] 前記 (D) 安定化剤の含有量が、前記 (A) エポキシ樹脂 100 質量部に対して、1 質量部以上 30 質量部以下である、請求項 6 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項9] 請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

[請求項10] 請求項 9 に記載の硬化物を含む封止材。

[請求項11] 半導体用封止材である請求項 10 に記載の封止材。

[請求項12] 請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む接着剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047933

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08G 59/40</i>(2006.01)i; <i>H01L 23/29</i>(2006.01)i; <i>H01L 23/31</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/101</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/15</i>(2006.01)i; <i>C09J 163/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 63/00</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/013</i>(2018.01)i  FI: C08G59/40; C08L63/00 C; C08K3/013; C08K5/101; C08K5/15; C09J163/00; H01L23/30 R</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/40; H01L23/29; H01L23/31; C08K5/101; C08K5/15; C09J163/00; C08L63/00; C08K3/013		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/147161 A1 (THREE BOND CO., LTD.) 23 December 2010 (2010-12-23) claims 1, 4, paragraphs [0045], [0074], tables 1, 3	1-12
X	JP 2009-120683 A (THREE BOND CO., LTD.) 04 June 2009 (2009-06-04) claim 1, paragraphs [0029], [0047], tables 1-4	1-12
X	JP 2008-1857 A (THREE BOND CO., LTD.) 10 January 2008 (2008-01-10) claim 1, paragraphs [0022], [0052], tables 1-5	1-12
X	JP 2003-96061 A (OTSUKA CHEM CO LTD) 03 April 2003 (2003-04-03) claims 1-3, examples 1-3, 5, test example 1, tables 1, 2	1-12
X	JP 2003-26772 A (HITACHI CHEM CO LTD) 29 January 2003 (2003-01-29) claim 1, paragraphs [0006]-[0007], [0032], example 1, 2	1-12
X	JP 2000-229927 A (THREE BOND CO., LTD.) 22 August 2000 (2000-08-22) claim 2, paragraphs [0006]-[0010], examples 5,12, tables 1, 4	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* 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  “&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>07 March 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>20 March 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047933

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 64-40515 A (HITACHI CHEM CO LTD) 10 February 1989 (1989-02-10) claim 1, example 3	1-12
X	JP 2003-55638 A (THREE BOND CO., LTD.) 26 February 2003 (2003-02-26) claim 1, paragraphs [0012]-[0017], [0023]-[0024], table 1	1-12
X	WO 2002/051905 A1 (HITACHI CHEM CO LTD) 04 July 2002 (2002-07-04) claims 1, 2, p. 20, line 29 to p. 30, line 3, examples 1-6	1-12
X	JP 2-145677 A (UNITIKA LTD) 05 June 1990 (1990-06-05) claim 1, p. 3, lower left column, lines 6-9, examples 1-4, comparative examples 1, 3-5, table 1	1-12
X	熊谷 八百三, 卜部 啓, 剣持 潔, ガラス短繊維-エポキシ系複合材料の回転成形と充てん材の配向, 高分子論文集, 2001, vol. 58, no. 1, pp. 50-55, <a href="https://doi.org/10.1295/koron.58.50">https://doi.org/10.1295/koron.58.50</a> in particular, 1 Introduction, 2 Experiment, (KUMAGAI, Yaomi. URABE, Kei. KEMMOCHI, Kiyoshi. Anisotropic Measurement of Short Glass Fiber-Epoxy Composites Obtained by Rotational Molding Apparatus. KOBUNSHI RONBUNSHU.)	1-12
X	NIINO Hideki et al. Aminimide as hardener/curing promotor for one part epoxy resin composition. Journal of Applied Polymer Science. 1982, vol. 27, issue 7, pp. 2361-2368, <a href="https://doi.org/10.1002/app.1982.070270705">https://doi.org/10.1002/app.1982.070270705</a> in particular, Experimental section, Results and discussion	1-12
A	JP 2021-38314 A (ASAHI KASEI CORP) 11 March 2021 (2021-03-11) claims, paragraphs [0076], [0082]	6-8
P, X	WO 2022/014646 A1 (ASAHI KASEI CORP) 20 January 2022 (2022-01-20) claims, paragraphs [0114]-[0115], examples	1-5, 9-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/047933**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2010/147161	A1	23 December 2010	US 2012/0095124 A1 claims 1, 4, paragraphs [0058], [0087], tables 1, 3	
				EP 2444391 A1	
				KR 10-2012-0032484 A	
				CN 102803205 A	
JP	2009-120683	A	04 June 2009	(Family: none)	
JP	2008-1857	A	10 January 2008	WO 2008/001637 A1	
				KR 10-2009-0023642 A	
				CN 101479310 A	
JP	2003-96061	A	03 April 2003	(Family: none)	
JP	2003-26772	A	29 January 2003	(Family: none)	
JP	2000-229927	A	22 August 2000	(Family: none)	
JP	64-40515	A	10 February 1989	(Family: none)	
JP	2003-55638	A	26 February 2003	(Family: none)	
WO	2002/051905	A1	04 July 2002	JP 2006-328427 A	
				CN 1531562 A	
				KR 10-0566792 B1	
JP	2-145677	A	05 June 1990	(Family: none)	
JP	2021-38314	A	11 March 2021	(Family: none)	
WO	2022/014646	A1	20 January 2022	TW 202206416 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/40(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; C08K 5/101(2006.01)i; C08K 5/15(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i FI: C08G59/40; C08L63/00 C; C08K3/013; C08K5/101; C08K5/15; C09J163/00; H01L23/30 R		
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）） C08G59/40; H01L23/29; H01L23/31; C08K5/101; C08K5/15; C09J163/00; C08L63/00; C08K3/013 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 1971-2023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	WO 2010/147161 A1 (株式会社スリーポンド) 23.12.2010 (2010-12-23) 請求項1, 4, [0045], [0074], 表1, 3	1-12
X	JP 2009-120683 A (株式会社スリーポンド) 04.06.2009 (2009-06-04) 請求項1, [0029], [0047], 表1-4	1-12
X	JP 2008-1857 A (株式会社スリーポンド) 10.01.2008 (2008-01-10) 請求項1, [0022], [0052], 表1-5	1-12
X	JP 2003-96061 A (大塚化学株式会社) 03.04.2003 (2003-04-03) 請求項1-3, 実施例1-3, 5, 試験例1, 表1, 2	1-12
X	JP 2003-26772 A (日立化成工業株式会社) 29.01.2003 (2003-01-29) 請求項1, [0006]-[0007], [0032], 実施例1, 2	1-12
X	JP 2000-229927 A (株式会社スリーポンド) 22.08.2000 (2000-08-22) 請求項2, [0006]-[0010], 実施例5, 12, 表1, 4	1-12
X	JP 64-40515 A (日立化成工業株式会社) 10.02.1989 (1989-02-10) 請求項1, 実施例3	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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	国際調査報告の発送日	
07.03.2023	20.03.2023	
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）  今井 督 4J 5812  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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	JP 2003-55638 A (株式会社スリーボンド) 26.02.2003 (2003 - 02 - 26) 請求項1, [0012]-[0017], [0023]-[0024], 表1	1-12
X	WO 2002/051905 A1 (日立化成工業株式会社) 04.07.2002 (2002 - 07 - 04) 請求項1, 2, 第20頁29行-第30頁3行, 実施例1-6	1-12
X	JP 2-145677 A (ユニチカ株式会社) 05.06.1990 (1990 - 06 - 05) 請求項1, 第3頁左下欄6-9行, 実施例1-4, 比較例1, 3-5, 第1表	1-12
X	熊谷 八百三, 卜部 啓, 剣持 潔, ガラス短繊維-エポキシ系複合材料の回転成形と充てん材の配向, 高分子論文集, 2001, 58巻, 1号, pages 50-55, <a href="https://doi.org/10.1295/koron.58.50">https://doi.org/10.1295/koron.58.50</a> 特に、1 緒言, 2 実験	1-12
X	NIINO Hideki et al., Aminimide as hardener/curing promotor for one part epoxy resin composition, Journal of Applied Polymer Science, 1982, Volume27, Issue7, Pages 2361-2368, <a href="https://doi.org/10.1002/app.1982.070270705">https://doi.org/10.1002/app.1982.070270705</a> 特に、EXPERIMENTAL SECTION, RESULTS AND DISCUSSION	1-12
A	JP 2021-38314 A (旭化成株式会社) 11.03.2021 (2021 - 03 - 11) 特許請求の範囲, [0076], [00082]	6-8
P, X	WO 2022/014646 A1 (旭化成株式会社) 20.01.2022 (2022 - 01 - 20) 請求の範囲, [0114]-[0115], [実施例]	1-5, 9-12

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/JP2022/047933

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2010/147161	A1	23.12.2010	US 2012/0095124 A1 請求項1, 4, [0058], [0087], 表1, 3	
				EP 2444391 A1	
				KR 10-2012-0032484 A	
				CN 102803205 A	
JP	2009-120683	A	04.06.2009	(ファミリーなし)	
JP	2008-1857	A	10.01.2008	WO 2008/001637 A1	
				KR 10-2009-0023642 A	
				CN 101479310 A	
JP	2003-96061	A	03.04.2003	(ファミリーなし)	
JP	2003-26772	A	29.01.2003	(ファミリーなし)	
JP	2000-229927	A	22.08.2000	(ファミリーなし)	
JP	64-40515	A	10.02.1989	(ファミリーなし)	
JP	2003-55638	A	26.02.2003	(ファミリーなし)	
WO	2002/051905	A1	04.07.2002	JP 2006-328427 A	
				CN 1531562 A	
				KR 10-0566792 B1	
JP	2-145677	A	05.06.1990	(ファミリーなし)	
JP	2021-38314	A	11.03.2021	(ファミリーなし)	
WO	2022/014646	A1	20.01.2022	TW 202206416 A	