

(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
2024年3月7日(07.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/048612 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/24 (2006.01) C08G 59/66 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) C08G 59/68 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/031333

(22) 国際出願日: 2023年8月29日(29.08.2023)

(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 2022-138414 2022年8月31日(31.08.2022) JP
特願 2022-138424 2022年8月31日(31.08.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP). レジナス化成株式会社 (RESINOUS KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030012 東京都中央区日本橋堀留町一丁目2番10号 Tokyo (JP). 株式会社クレハトレーディング (KUREHA TRADING

CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030012 東京都中央区日本橋堀留町一丁目2番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 工藤 孝廣 (KUDO, Takahiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 南齋 雄一 (NANZAI, Yuichi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 佐藤 剛 (SATO, Takeshi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 新井 佳三 (ARAI, Keizo); 〒1030012 東京都中央区日本橋堀留町一丁目2番10号 レジナス化成株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 正毅 (ITO, Masaki); 〒1030012 東京都中央区日本橋堀留町一丁目2番10号 レジナス化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人鷲田国際特許事務所 (WASHIDA & ASSOCIATES); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウエスト8階 Tokyo (JP).

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物、及び硬化物の製造方法

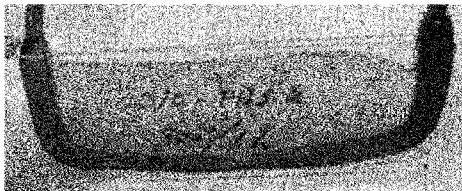


図1A

(57) Abstract: This curable composition contains (A) an alicyclic epoxy resin and (B1) an active hydrogen compound which has a pKa of 10 or less.

(57) 要約: 硬化性組成物は、脂環式エポキシ樹脂 (A) と、pKaが10以下の活性水素化合物 (B1) とを含む。



図1B

(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, MU, 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, SC, 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))

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物、硬化物、及び硬化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、硬化物、及び硬化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、種々の電気・電子部品に用いられている。中でも、脂環式エポキシ樹脂は、低粘度で、硬化物の透明性や耐候性が高いことから、例えば光半導体素子や有機エレクトロルミネッセンス素子の封止材や表面保護膜等の光学用途に用いられている。

[0003] 一方で、脂環式エポキシ樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂等の汎用のエポキシ樹脂と比べて反応性が大幅に低い。そのため、アミン類等の活性水素化合物では硬化反応が進まないか、硬化に長時間かかる。そこで、酸無水物系硬化剤を使用したり、エポキシ樹脂の構造に工夫をしたりすることで、脂環式エポキシ樹脂の硬化反応を進みやすくすることが検討されている（第1の検討）。

[0004] 例えば、特許文献1では、特定の構造を有する脂環式エポキシ樹脂、及び活性水素化合物を含む硬化性組成物が開示されている。活性水素化合物として、脂肪族アミン系硬化剤が使用されている。当該文献によれば、特定の構造を有する脂環式エポキシ樹脂を用いることで、活性水素化合物でも硬化できるとされている。

[0005] 特許文献2では、脂環式エポキシ樹脂、多官能チオール、硬化剤及び硬化促進剤を含む硬化性組成物が開示されている。多官能チオールとして脂肪族チオール、硬化剤として酸無水物、硬化促進剤としてDBUのp-トルエンスルホン酸塩が用いられている。

[0006] 特許文献3では、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、脂環式エポキシ樹脂、ポリチオール系硬化剤、硬化促進剤を含む硬化性組成物が開示されている。

[0007] また、エポキシ樹脂は、硬化剤と反応することによって硬化する熱硬化性樹脂である。熱硬化性樹脂の多くは、硬化前は、通常、液状である。そのため、熱硬化性樹脂は、被着体との密着性が高く、接着力を向上させやすいことや、液状で流動性を確保できるため、熱可塑樹脂と比較してフィラーの添加量を増やせること、フィラーの高分散化が可能になること等の利点を有する。

[0008] ところで、熱可塑性樹脂は再度溶融させることで、リサイクルが可能である。一方、熱硬化性樹脂は、一度硬化した後は溶融しないため、リサイクルが不可能である。つまり、被着体に接着させた後の熱硬化性樹脂の硬化物を剥がすことは困難である。そこで、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の硬化物に熱可塑性を付与することが検討されている（第2の検討）。

[0009] 例えば、特許文献4には、2官能の芳香族エポキシ樹脂（A）と、2官能のフェノール化合物（B）と、強化用繊維とを含む組成物が開示されている。特許文献5には、2官能の芳香族エポキシ樹脂と、2官能の硬化剤と、硬化触媒とを含む接着剤が開示されている。特許文献6には、2官能の芳香族エポキシ樹脂と、2官能のアミン系化合物、フェノール系化合物及びチオール系化合物のうち少なくとも1種とを含むエポキシ樹脂組成物が開示されている。これらの組成物は、いずれも硬化させることで、2官能の芳香族エポキシ樹脂と2官能の硬化剤とが直鎖状に重合した熱可塑性を有する樹脂が得られるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2021-55001号公報

特許文献2：特開2010-53199号公報

特許文献3：特開2007-109915号公報

特許文献4：特開2006-321897号公報

特許文献5：特開2019-194322号公報

特許文献6：特開2001-348419号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、上記第1の検討（脂環式エポキシ樹脂の硬化反応性）について、特許文献1では、特定の構造を有する脂環式エポキシ樹脂を用いる必要があった。そのような特定の構造に制限されず、種々の脂環式エポキシ樹脂を使用できることが望まれる。
- [0012] また、特許文献2の硬化性組成物は、酸無水物系硬化剤を多く含むため、硬化反応は進むものの、硬化物を得るまでに長時間を要する。また、特許文献3の硬化性組成物は、芳香族エポキシ樹脂を多く含むため、硬化反応は比較的進みやすいが、脂環式エポキシ樹脂を多く含む場合は、硬化物を得るまでに長時間を要する。
- [0013] 従って、脂環式エポキシ樹脂を多く含んでも、硬化反応を進みやすくし、硬化物を得るまでの時間を短縮できることが望まれている。
- [0014] また、上記第2の検討（エポキシ樹脂への熱可塑性の付与）については、特許文献4～6に示される組成物に含まれるエポキシ樹脂は、芳香族エポキシ樹脂であるため、当該組成物を硬化させた場合、芳香族エポキシ樹脂と硬化剤との反応だけでなく、芳香族エポキシ樹脂同士の反応も生じやすい。そのため、芳香族エポキシ樹脂の一部は架橋しやすく、得られる硬化物は、高度に直線状に重合した重合体とはなりにくく、十分な熱可塑性を有するものではなかった。
- [0015] また、2官能の化合物同士を反応させるには、樹脂と硬化剤を当量で配合する必要がある。そのため、硬化剤が固形である場合には、増粘しやすいという問題があった。特に、粘度が高い芳香族エポキシ樹脂では著しく粘度が高くなるため、熱硬化性樹脂特有の液状性が失われやすかった。さらに、粘度が高い芳香族エポキシ樹脂では、被着体やフィラーへの含浸性が低い上に、粘度の増加を抑制するためにフィラーの含有量も増量しにくいという問題もあった。また、芳香族エポキシ樹脂を用いた場合、2官能の硬化剤として1級アミン類を用いると、3次元架橋するため、直線状に重合した重合体を

得ることができなかった。

[0016] 硬化物が十分な熱可塑性を有していれば、当該硬化物を再溶融させることができるため、リサイクルや自己修復が可能となる。例えば、被着体に接着させた硬化物を、加熱により軟化又は溶融させることができれば、被着体から硬化物を剥がし取ることができ、易解体性を付与することが可能となる。

また、硬化前の組成物が液状であれば、例えば3本ロール分散等のせん断混練が可能であるため、フィラーの高分散化が可能となる。例えば、フィラーを含有する組成物をせん断混練によって分散させた後、硬化させた硬化物を溶融させることができれば、熱可塑樹脂用の押出機内では分散が困難なフィラーを、マスターバッチとして分散させた状態で添加することが可能となる。そのため、熱硬化性樹脂と同様の良好な作業性を有しつつ、熱可塑性を有する硬化物を付与できることもさらに望まれている。

[0017] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、脂環式エポキシ樹脂を多く含んでいても、良好な硬化反応性を示す硬化性組成物、硬化物及び硬化物の製造方法を提供することを目的とする。好ましくは、さらに熱硬化性樹脂と同様の良好な作業性を有しつつ、熱可塑性を有する硬化物を付与可能な硬化性組成物及び熱可塑性樹脂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

[0018] 本発明は、以下の硬化性組成物、硬化物、硬化物の製造方法、及び熱可塑性樹脂に関する。

[0019] [1] 脂環式エポキシ樹脂(A)と、 pK_a が10以下の活性水素化合物(B1)とを含む。硬化性組成物。

[2] 前記活性水素化合物(B1)は、芳香族チオール系化合物を含む、[1]に記載の硬化性組成物。

[3] 前記脂環式エポキシ樹脂(A)は、2官能の脂環式エポキシ樹脂(A')であり、前記 pK_a が10以下の活性水素化合物(B1)は、 pK_a が10以下の2官能の活性水素化合物(B1')である、[1]又は[2]に記載の硬化性組成物。

[0020] [4] 脂環式エポキシ樹脂 (A) と、 pK_a が 10 を超える活性水素化合物 (B2) と、カチオン触媒 (C1) とを含み、前記脂環式エポキシ樹脂 (A) 100 質量部に対する前記活性水素化合物 (B2) の含有比率は、40 ~ 200 (質量比) である、硬化性組成物。

[5] 前記活性水素化合物 (B2) は、脂肪族チオール系化合物を含む、[4] に記載の硬化性組成物。

[6] 2 官能の脂環式エポキシ樹脂 (A') と、 pK_a が 10 を超える 2 官能の活性水素化合物 (B2') と、カチオン触媒 (C1) とを含む、硬化性組成物。

[0021] [7] 脂環式エポキシ樹脂 (A) と、 pK_a が 10 を超える活性水素化合物 (B2) と、前記活性水素化合物 (B2) との反応又は光照射によりカチオン類を生成する触媒 (C2) とを含む、硬化性組成物。

[8] 前記活性水素化合物 (B2) は、脂肪族チオール系化合物を含む、[7] に記載の硬化性組成物。

[9] 前記触媒 (C2) は、前記活性水素化合物 (B2) との反応によりカチオン類を生成する触媒であって、ジシアンジアミドを含む、[7] 又は [8] に記載の硬化性組成物。

[10] 前記脂環式エポキシ樹脂 (A) は、2 官能の脂環式エポキシ樹脂 (A') であり、前記 pK_a が 10 を超える活性水素化合物 (B2) は、 pK_a が 10 を超える 2 官能の活性水素化合物 (B2') である、[7] ~ [9] のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0022] [11] [1] ~ [10] のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化物。

[0023] [12] 活性水素化合物 (B2) とジシアンジアミドとを加熱下で反応させて、グアニジンを含む組成物を得る工程と、前記組成物と、脂環式エポキシ樹脂 (A) とを加熱下で反応させて、前記脂環式エポキシ樹脂 (A) を含む硬化性組成物の硬化物を得る工程とを含む、硬化物の製造方法。

[0024] [13] 2 官能の脂環式エポキシ樹脂 (A') に由来する構造単位と、2 官能の活性水素化合物 (B') に由来する構造単位とを含む、熱可塑性樹脂。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、脂環式エポキシ樹脂を多く含んでいても、良好な硬化反応性を示す硬化性組成物、硬化物及び硬化物の製造方法を提供できる。好ましくは、さらに熱硬化性樹脂と同様の良好な作業性を有しつつ、熱可塑性を有する硬化物を付与可能な硬化性組成物及び熱可塑性樹脂を提供できる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図1 A及び図1 Bは、組成物2-6で得られた硬化物の加熱前後の外観を示す写真である。

[図2]図2 A及び図2 Bは、組成物2-7で得られた硬化物の加熱前後の外観を示す写真である。

[図3]図3 Aは、組成物2-6の硬化反応機構を示す図であり、図3 Bは、硬化物のTOF-MSのスペクトルを示す図である。

[図4]図4 Aは、組成物2-6の試料シート表面のSEM観察結果を示す写真であり、図4 B及び4 Cは、EDX結果を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0027] 上記の通り、脂環式エポキシ樹脂、特に脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子で構成されるエポキシ基（以下、「脂環エポキシ基」ともいう）を有する2官能の脂環式エポキシ樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂等の汎用のエポキシ樹脂と比べて硬化反応性が低い。

[0028] そのような硬化反応性が低い脂環式エポキシ樹脂の硬化反応性を高めるためには、 H^+ （カチオン類）を系内に存在させることにより、脂環式エポキシ樹脂を活性化させることが有効である。

そして、本発明者らは、

1) 硬化剤として H^+ を放出しやすい活性水素化合物（即ち、 pK_a が低い活性水素化合物）を用いるか；

2) 硬化剤として H^+ を放出しにくい活性水素化合物（即ち、 pK_a が高い活性水素化合物）と、カチオン触媒（C1）とを併用するか；又は、

3) 硬化剤として pK_a が高い活性水素化合物と、それとの反応又は光照

射によりカチオン類を生成する触媒（C 2）とを併用すること

により、脂環式エポキシ樹脂を活性化させやすくし、硬化反応性を高めることができることを見出した。特に、活性水素化合物としてチオール系化合物を用いることで、高い屈折率を有する硬化物が得られること；さらに脂肪族チオール系化合物を用いることで、高い屈折率を有しつつ、柔軟性と高い曲げ弾性率とを有する硬化物が得られることを見出した。

[0029] 即ち、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、脂環式エポキシ樹脂（A）と、それを硬化させるための成分として、

1) pKaが10以下の活性水素化合物（B 1）

2) pKaが10を超える活性水素化合物（B 2）と、カチオン触媒（C 1）の組み合わせ、又は、

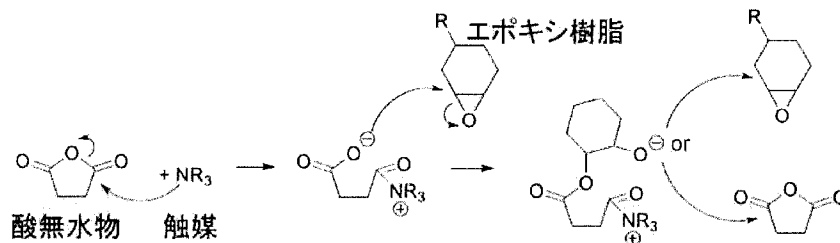
3) pKaが10を超える活性水素化合物（B 2）と、反応若しくは照射によりカチオン類を生成する触媒（C 2）との組み合わせ、を含む。

[0030] さらに、本発明者らは、上記硬化系では、2官能の脂環式エポキシ樹脂（A'）は、2官能の活性水素化合物（B'）と直線的に重合しやすいことを見出した。

[0031] 即ち、酸無水物を用いた硬化系では、脂環式エポキシ樹脂のエポキシ基は、酸無水物と反応後、開環して酸素アニオン（ $-O^-$ ）となるため、（酸無水物だけでなく）他の脂環式エポキシ樹脂とも反応して、3次元的に架橋しやすい（下記参照）。

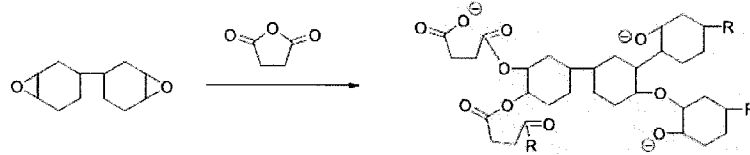
[化1]

（反応スキーム）



[化2]

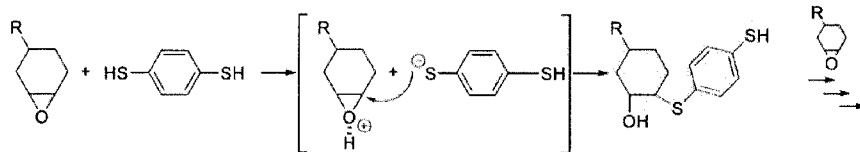
(反応例 1)



[0032] これに対し、上記 1) ~ 3) の硬化系では、脂環式エポキシ樹脂のエポキシ基は、活性水素化合物と反応後、カチオン類 (H^+) によって $-OH$ となるため、他の脂環式エポキシ樹脂とは反応せず、活性水素化合物とだけ反応する (下記参照)。つまり、酸素アニオンを経由せずに反応が進むため、脂環式エポキシ樹脂同士の反応を生じにくい。そのため、3 次元的に架橋することなく、脂環式エポキシ樹脂-活性水素化合物-脂環式エポキシ樹脂・・・の順番に直線的に結合しうる。それにより、熱可塑性を有する硬化物を得ることができる。

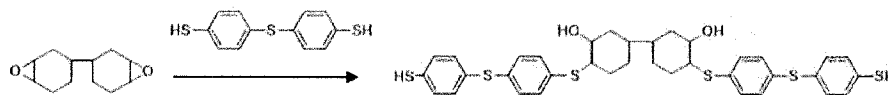
[化3]

(反応スキーム)



[化4]

(反応例 2)



[0033] それにより、上記硬化性組成物は、熱硬化性樹脂と同等の良好な作業性を有しつつ、熱可塑性を有する硬化物を付与しうる。また、そのような熱可塑性を有する硬化物は、例えば一旦ヒビが入っても、加熱によって軟化又は溶融してヒビが消滅するような自己修復性を示す。そのため、例えば被着体に接着させた硬化物を、加熱により軟化又は溶融させることにより被着体から

剥がし取り、リサイクルすること等も可能となる。

[0034] 以下、硬化性組成物の構成について詳細に説明する。

[0035] 1. 硬化性組成物

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、脂環式エポキシ樹脂（A）と、活性水素化合物（B）と、任意の硬化触媒（C）とを含む。

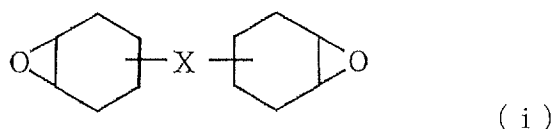
[0036] 1-1. 脂環式エポキシ樹脂（A）

脂環式エポキシ樹脂（A）は、1分子内に2以上のエポキシ基を有する化合物であり、好ましくは脂環を構成する隣接する2以上の炭素原子と酸素原子で構成されるエポキシ基（以下、「脂環エポキシ基」ともいう）を有する化合物である。このように、脂環を構成する炭素原子と酸素原子で構成されるエポキシ基は、硬化反応性が低いため、上記1）～3）の活性水素化合物（B）／硬化触媒（C）によって硬化させることが特に有効である。

[0037] 脂環式エポキシ樹脂（A）の1分子中に含まれるエポキシ基の数は、特に制限されないが、2以上であることが好ましく、2～4であることがより好ましい。即ち、脂環式エポキシ樹脂（A）は、1分子中にエポキシ基を2つ有する2官能の脂環式エポキシ樹脂（A'）であってもよいし、1分子中にエポキシ基を3以上有する3官能以上の脂環式エポキシ樹脂であってもよい。

[0038] 脂環エポキシ基を有する化合物における脂環エポキシ基には、シクロヘキセンオキシド基や、シクロペンテンオキシド基等が含まれる。脂環エポキシ基を有する化合物の例には、下記式（i）で表される化合物が含まれる。

[化5]



[0039] 上記式（i）中、Xは、単結合又は連結基を示す。連結基としては、2価の炭化水素基、炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアル

ケニレン基（以下、「エポキシ化アルケニレン基」ともいう）、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、シロキサン結合、カーボネート基、アミド基、これらが複数連結した基が挙げられる。なお、式（i）中のシクロヘキセンオキシド基には、置換基（例えばアルキル基等）が結合していてもよい。

[0040] 2価の炭化水素基としては、炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基が挙げられる。

炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基の例には、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基が含まれる。

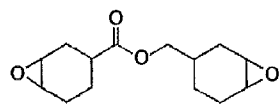
2価の脂環式炭化水素基の例には、1, 2-シクロペンチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）が含まれる。

[0041] エポキシ化アルケニレン基におけるアルケニレン基の例には、ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数2～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニレン基が含まれる。エポキシ化アルケニレン基は、好ましくは炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基であり、より好ましくは炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数2～4のアルケニレン基である。

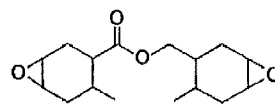
[0042] 式（i）で表される化合物の例には、（3, 4, 3', 4'-ジエポキシ）ビスシクロヘキシル、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、1, 2-エポキシ-1, 2-ビス（3, 4-エポキシシクロヘキサ-1-イル）エタン、2, 2-ビス（3, 4-エポキシシクロヘキサ-1-イル）プロパン、1, 2-ビス（3, 4-エポキシシクロヘキサ-1-イル）エタンや、下記式（i-1）～（i-9）で表される化合物が含まれ

る。下記式 (i-5)、(i-7) 中の l 、 m は、それぞれ 1~30 の整数を表す。下記式 (i-5) 中の R' は、炭素数 1~8 のアルキレン基であり、中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数 1~3 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が好ましい。

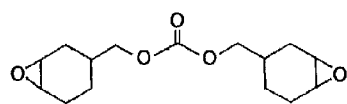
[0043] [化6]



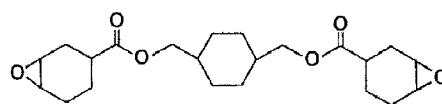
(i-1)



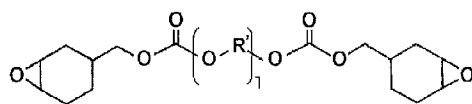
(i-2)



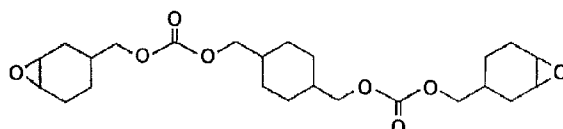
(i-3)



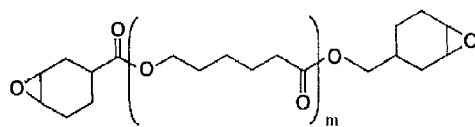
(i-4)



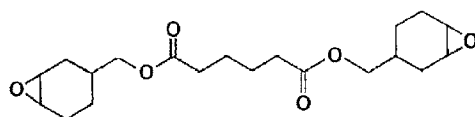
(i-5)



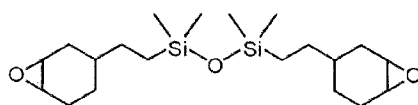
(i-6)



(i-7)



(i-8)

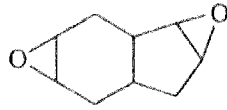


(i-9)

[0044] 脂環エポキシ基を有する化合物の例には、上記式 (i) で表される化合物

以外にも、例えば以下のような化合物も含まれる。

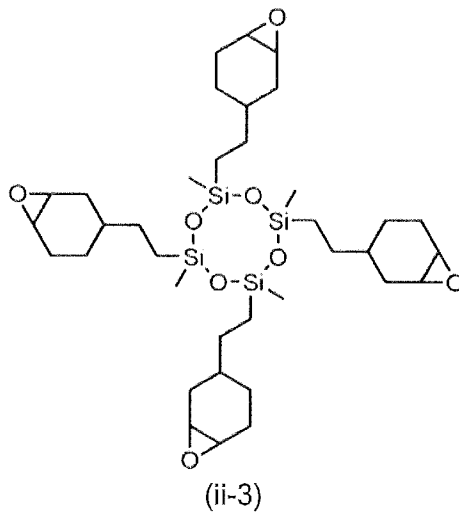
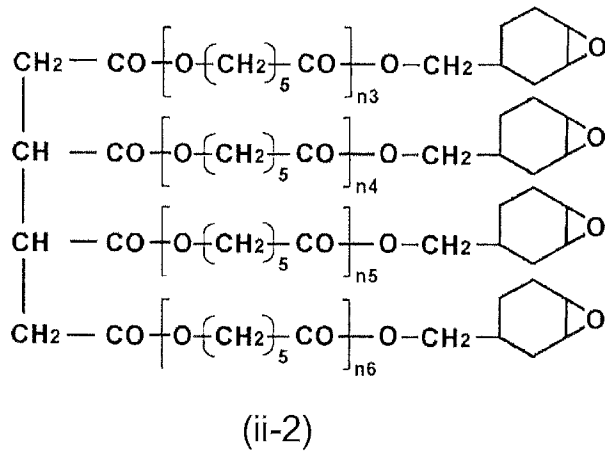
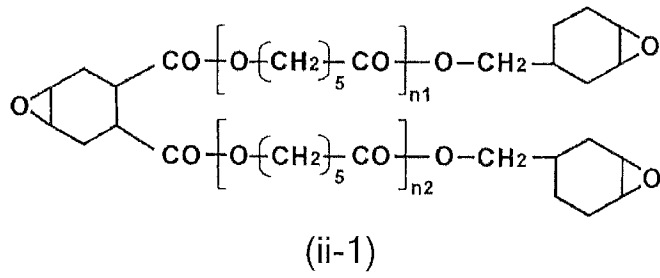
[化7]



[0045] 脂環エポキシ基を有する化合物の例には、式 (i) で表される化合物以外にも、例えば下記式 (i i - 1) ~ (i i - 3) で表される、分子中に脂環エポキシ基を3個以上有する化合物や、下記式 (i i i - 1) ~ (i i i - 3) で表される、分子中に脂環エポキシ基を1個有する化合物も含まれる。下記式 (i i - 1)、(i i - 2) 中の $n_1 \sim n_6$ は、それぞれ1~30の整数を示す。

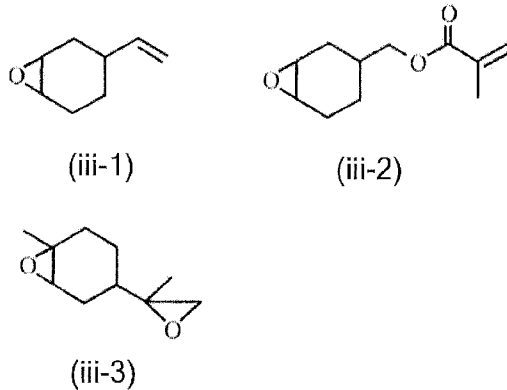
[0046]

[化8]



[0047]

[化9]



[0048] 脂環式エポキシ樹脂（A）のエポキシ当量は、特に制限されないが、例えば屈折率を向上させる目的であれば、チオール系化合物等の硫黄含有活性水素化合物の含有量を増加させるために、エポキシ当量は適度に低いことが好ましい。同様に、曲げ弾性率を向上させる目的であれば、多官能の活性水素化合物の含有量を増加させるために、エポキシ当量は適度に低いことが好ましい。これらの観点から、脂環式エポキシ樹脂（A）のエポキシ当量は、70～200 g / eqであることが好ましく、80～140 g / eqであることがより好ましい。エポキシ当量は、JIS K 7236に準じて測定することができる。

[0049] 脂環式エポキシ樹脂（A）の含有量は、用途やフィラーの有無等にもよるが、例えば硬化性組成物の不揮発成分100質量部に対して1～70質量部としうる。脂環式エポキシ樹脂（A）の含有量が上記範囲内であると、より低粘度な硬化性組成物が得られやすく、より透明性や耐候性が高い硬化物が得られやすい。なお、不揮発成分とは、室温下で揮発しない成分をいい、具体的には溶剤以外の成分を意味する。

[0050] 1-2. 活性水素化合物（B）／硬化触媒（C）

活性水素化合物（B）は、活性水素を有する官能基を含有する化合物である。活性水素を有する官能基の例には、フェノール性水酸基、チオール基、アミノ基等が挙げられる。活性水素化合物（B）の1分子に含まれる活性水素を有する官能基の数は、2以上であればよい。つまり、活性水素化合物（

B) は、1分子中に活性水素を有する官能基を2つ有する2官能の活性水素化合物(B')であってもよいし、活性水素を有する官能基を3以上有する3官能以上の活性水素化合物であってもよい。

[0051] そして、上記硬化性組成物は、上記の通り、脂環式エポキシ樹脂(A)を硬化させるための成分として、1) pKaが10以下の活性水素化合物(B1)を含むか、2) pKaが10を超える活性水素化合物(B2)と、カチオン触媒(C1)とを含むか、又は3) pKaが10を超える活性水素化合物(B2)と、反応若しくは光照射によりカチオン類を生成する触媒(C2)とを含む。

[0052] 1) について

(活性水素化合物(B1))

上記1)における活性水素化合物(B1)のpKaは、10以下であり、6~10であることが好ましい。このような低いpKaを有する活性水素化合物はH⁺を放出しやすいため、脂環式エポキシ樹脂を活性化させやすい。そのため、触媒が存在しなくても、脂環式エポキシ樹脂を硬化させる。活性水素化合物(B1)は、2官能の活性水素化合物(B1')であってもよいし、3官能以上の活性水素化合物であってもよい。

[0053] 本願明細書において、pKaは酸解離平衡定数であり、 $pKa = -\log Ka$ 、 $Ka = [H_3O^+][B^-] / [BH]$ (BH:有機酸、B⁻:有機酸の共役塩基)として定義される。なお、pKaは、硬化剤1分子中に酸性基が2以上含まれる場合、第一解離定数pKa1を意味する。

[0054] 活性水素化合物の酸解離定数(pKa)は、活性水素化合物の構造によって異なる。即ち、活性水素を有する官能基が芳香族基(芳香環)と直接結合している化合物のpKaは、脂肪族基と直接結合している化合物のpKaよりも低い。また、pKaは、チオール<アルコール<アミンの順に低い。

[0055] また、酸解離定数(pKa)は、当該活性水素化合物の周囲の溶媒種によっても異なる。本明細書では、活性水素化合物(B1)と(B2)を区別するために、水中におけるpKaを指標とする。pKaは、例えばpHメータ

一を用いて水中における水素イオン濃度を測定し、該当物質の濃度と水素イオン濃度から算出することができる。或いは、当該 pK_a は、文献等（例えば pK_a Data Compiled by R. Williams、https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/pka_data/pka-compilation-williams.pdf）で pK_a の値が公知である場合はその値を採用し、文献等で pK_a の値が公知でない場合は、活性水素化合物を示性式で記述し、活性水素を有する官能基と結合する炭素原子から炭素数 2 個分以上と一致する化合物（活性水素を有する官能基と結合する炭素原子を起点として炭素数 2 個以上の部位に相当する化合物）の pK_a の値を採用してもよい。

[0056] 非水溶性の活性水素化合物の場合は、活性水素となる官能基周囲の構造から推測することができる。例えば、4, 4'-チオビスベンゼンチオールの pK_a は、チオフェノールの pK_a の値とすることができる。

[0057] pK_a が 10 以下の活性水素化合物（B1）としては、 pK_a が 10 以下のチオール系化合物や pK_a が 10 以下のビスフェノール系化合物が挙げられる。これらの硬化剤は、ベンゼン環等の共役構造にチオール、アルコール等の活性水素官能基が直接結合した化合物等でありうる。このように共役構造と活性水素官能基が結合している硬化剤は、共役塩基状態が安定化されるため、水素イオンを放出しやすい。

[0058] pK_a が 10 以下のビスフェノール系化合物は、1 分子中にフェノール性水酸基を 2 つ有する化合物であり、その例には、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノール A）、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（ビスフェノール AD）、ビス（ヒドロキシフェニル）メタン（ビスフェノール F）、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン等のビスフェノール類が含まれる。

[0059] pK_a が 10 以下のチオール系化合物は、1 分子中にチオール基を 2 以上有し、且つ pK_a が上記範囲を満たす化合物であればよく、好ましくは芳香環を含むチオール系化合物（芳香族チオール系化合物）である。芳香族チオール系化合物の 1 分子中に含まれる芳香環の数は、少なくとも 1 つ、好まし

くは1～3つ、より好ましくは1～2つでありうる。

[0060] 芳香族チオール系化合物の例には、

1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメトキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメトキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビベンジル、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、2, 4-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、4, 5-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、9, 10-アントラセンジメタンチオール、1, 3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、1, 3-ジフェニルプロパン-2, 2-ジチオール、フェニルメタン-1, 1-ジチオール、2, 4-ジ(p-メルカプトフェニル)ペンタン等の2官能の芳香族チオール系化合物；

1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメトキシ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメトキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメトキシ)ベンゼン

ン、1, 2, 3-トリス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、

1, 2, 3, 4-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトメトキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメトキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトエトキシ)ベンゼン等の3官能以上の芳香族チオール系化合物

等が挙げられる。

[0061] 芳香族チオール系化合物は、チオール基以外に硫黄原子をさらに含んでもよい。そのような芳香族チオール系化合物の例には、

1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、4, 4'-チオビスベンゼンチオール等の2官能の芳香族チオール系化合物；

1, 2, 3-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベン

ゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール(チオシアヌル酸)等の3官能以上の芳香族チオール系化合物

が挙げられる。これらは、1種のみ使用してもよく又は2種以上を併用することもできる。

[0062] pKaが10以下のチオール系化合物のチオール当量は、特に制限されないが、例えば300g/eq以下であり、好ましくは150g/eq以下である。チオール当量がこの範囲にあると、硬化性組成物の硬化反応性や硬化物の屈折率を一層高めやすい。

[0063] pKaが10以下のチオール系化合物の1分子に含まれるチオール基の数(官能基数)は、上記の通り、2(2官能)又は3以上(3官能以上)であり、好ましくは2~10、より好ましくは2~4、より好ましくは3である。チオール基の数がこの範囲にあると、硬化性組成物の硬化反応性や硬化物の屈折率を一層高めやすい。

[0064] pKaが10以下のチオール系化合物の重量平均分子量は、特に制限されないが、100~10000であることが好ましく、100~1000がより好ましい。重量平均分子量は、GPCによりポリスチレン換算にて測定することができる。

[0065] 中でも、pKaが10以下の活性水素化合物(B1)は、pKaが10以下のチオール系化合物を含むことが好ましく、pKaが7以下のチオール系化合物を含むことがより好ましい。

[0066] pKaが10以下の活性水素化合物(B1)の含有量は、エポキシ基を含

む樹脂の総量（好ましくは脂環式エポキシ樹脂（A）の総量）100質量部に対して15～400質量部であることが好ましい。活性水素化合物（B1）の含有量が15質量部以上であると、脂環式エポキシ樹脂をより活性化させやすく、十分な硬化反応性が得られやすい。活性水素化合物（B1）の含有量が400質量部以下であると、硬化組成物の粘度上昇を抑制しやすいため、ハンドリング性が一層損なわれにくい。同様の観点から、活性水素化合物（B1）の含有量は、エポキシ基を含む樹脂の総量（好ましくは脂環式エポキシ樹脂（A）の総量）100質量部に対して30～200質量部であることがより好ましい。

[0067] 2) について

上記2) の場合、脂環式エポキシ樹脂を硬化させる成分として、 pK_a が10を超える活性水素化合物（B2）と、カチオン触媒（C1）とを含む。

[0068] （活性水素化合物（B2））

上記2) における活性水素化合物（B2）の pK_a は、10を超え、好ましくは10～14である。このような高い pK_a を有する活性水素化合物は H^+ を放出しにくいいため、単独では脂環式エポキシ樹脂を活性化させにくい。そのため、 H^+ を生成しうるカチオン触媒（C1）をさらに組み合わせることで、脂環式エポキシ樹脂を硬化させることができる。活性水素化合物（B2）は、2官能の活性水素化合物（B2'）であってもよいし、3官能以上の活性水素化合物であってもよい。

[0069] pK_a が10を超える活性水素化合物（B2）は、 pK_a が10を超えるアミン系化合物又は pK_a が10を超えるチオール系化合物を含むことが好ましい。

[0070] pK_a が10を超えるアミン系化合物は、1分子中にアミノ基を2以上有し、且つ pK_a が上記範囲、好ましくは11以上、より好ましくは15以上を満たす化合物であればよく、好ましくは芳香環を含むアミン系化合物（芳香族アミン系化合物）を含む。

芳香族アミン系化合物の例には、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィ

ド（セイカ社製、ASD）、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン（セイカ社製、セイカキュアS）が含まれる。本発明では、1級アミンでも使用することができる。これは、1級アミンが反応した後、2級アミンとなることで、 pK_a が変化することや、脂環式エポキシ樹脂が芳香族エポキシ樹脂と比べて、エポキシ基の立体障害が大きいことが要因と考える。

[0071] pK_a が10を超えるチオール系化合物は、1分子中にチオール基を2以上有し、且つ pK_a が上記範囲を満たす化合物であればよく、好ましくは芳香環を含まないチオール系化合物（脂肪族チオール系化合物）である。脂肪族チオール系化合物は、分子中にエステル結合を有する脂肪族チオール系化合物であってもよいし、分子中にエステル結合を有しない脂肪族チオール系化合物であってもよい。

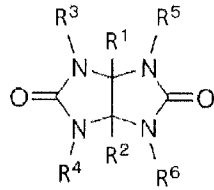
[0072] 分子中にエステル結合を有する脂肪族チオール系化合物の例には、

1, 4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン（昭和電工社製、カレンズMT（登録商標）BD1）等の2官能の脂肪族チオール系化合物；
トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）（SC有機化学社製、TMMP）、トリス-〔（3-メルカプトプロピオニルオキシ）-エチル]-イソシアヌレート（SC有機化学社製、TEMPIC）、
ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）（SC有機化学社製、PEMP）、テトラエチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）（SC有機化学社製、EGMP-4）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）（SC有機化学社製、DPMP）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（昭和電工社製、カレンズMT（登録商標）PE1）、1, 3, 5-トリス（3-メルカプトブチリルオキシエチル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン（昭和電工社製、カレンズMT（登録商標）NR1）等の3官能以上の脂肪族チオール系化合物を挙げることができる。

[0073] 分子中にエステル結合を有しない脂肪族チオール系化合物の例には、下記

式(1)又は(2)で表される化合物が含まれる。

[化10]

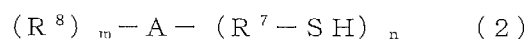


(1)

[0074] 式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基からなる群より選択される。R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、メルカプトメチル基、メルカプトエチル基及びメルカプトプロピル基からなる群より選択される。

[0075] 式(1)で表される化合物の例には、1, 3, 4, 6-テトラキス(2-メルカプトエチル)グリコールウリル(四国化成工業社製、TS-G)、(1, 3, 4, 6-テトラキス(3-メルカプトプロピル)グリコールウリル(四国化成工業社製、C3 TS-G)、1, 3, 4, 6-テトラキス(メルカプトメチル)グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(メルカプトメチル)-3a-メチルグリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(2-メルカプトエチル)-3a-メチルグリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(3-メルカプトプロピル)-3a-メチルグリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(メルカプトメチル)-3a, 6a-ジメチルグリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(2-メルカプトエチル)-3a, 6a-ジメチルグリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(3-メルカプトプロピル)-3a, 6a-ジメチルグリコールウリル等が含まれる。これらのうち、1, 3, 4, 6-テトラキス(2-メルカプトエチル)グリコールウリル及び1, 3, 4, 6-テトラキス(3-メルカプトプロピル)グリコールウリルが特に好ましい。

[0076] [化11]



[0077] 式(2)中、

Aは、 $n + m$ 個の水酸基を有する多価アルコールの残基である。

R^7 は、独立に炭素数1~10のアルキレン基である。

R^8 は、独立に水素原子又は炭素数1~10のアルキル基である。

m は、0以上の整数である。

n は、3以上の整数である。

[0078] 式(2)で表される化合物の例には、ペンタエリスリトールトリプロパンチオール(SC有機化学社製、MultihioI Y-3)、ペンタエリスリトールテトラプロパンチオール等が含まれる。これらのうち、ペンタエリスリトールトリプロパンチオールが特に好ましい。

[0079] その他、分子中にエステル結合を有しない脂肪族チオール系化合物として、分子内にスルフィド結合を2つ以上有する3官能以上のポリチオール化合物を使用することもできる。このようなチオール化合物としては、例えば、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 1, 2, 2-テトラキス(メルカプトメチルチオ)エタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-3-チアペンタン、1, 1, 6, 6-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-3, 4-ジチアヘキサン、2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタンチオール、3-メルカプトメチルチオ-1, 7-ジメルカプト-2, 6-ジチアヘ

プタン、3, 6-ビス (メルカプトメチルチオ) - 1, 9-ジメルカプト-2, 5, 8-トリチアノナン、3-メルカプトメチルチオ-1, 6-ジメルカプト-2, 5-ジチアヘキサン、1, 1, 9, 9-テトラキス (メルカプトメチルチオ) - 5 - (3, 3-ビス (メルカプトメチルチオ) - 1-チアプロピル) 3, 7-ジチアノナン、トリス (2, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) エチル) メタン、トリス (4, 4-ビス (メルカプトメチルチオ) - 2-チアブチル) メタン、テトラキス (2, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) エチル) メタン、テトラキス (4, 4-ビス (メルカプトメチルチオ) - 2-チアブチル) メタン、3, 5, 9, 11-テトラキス (メルカプトメチルチオ) - 1, 13-ジメルカプト-2, 6, 8, 12-テトラチアトリデカン、3, 5, 9, 11, 15, 17-ヘキサキス (メルカプトメチルチオ) - 1, 19-ジメルカプト-2, 6, 8, 12, 14, 18-ヘキサチアノナデカン、9 - (2, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) エチル) - 3, 5, 13, 15-テトラキス (メルカプトメチルチオ) - 1, 17-ジメルカプト-2, 6, 8, 10, 12, 16-ヘキサチアヘプタデカン、3, 4, 8, 9-テトラキス (メルカプトメチルチオ) - 1, 11-ジメルカプト-2, 5, 7, 10-テトラチアウンデカン、3, 4, 8, 9, 13, 14-ヘキサキス (メルカプトメチルチオ) - 1, 16-ジメルカプト-2, 5, 7, 10, 12, 15-ヘキサチアヘキサデカン、8 - [ビス (メルカプトメチルチオ) メチル] - 3, 4, 12, 13-テトラキス (メルカプトメチルチオ) - 1, 15-ジメルカプト-2, 5, 7, 9, 11, 14-ヘキサチアペンタデカン、4, 6-ビス [3, 5-ビス (メルカプトメチルチオ) - 7-メルカプト-2, 6-ジチアヘプチルチオ] - 1, 3-ジチアン、4 - [3, 5-ビス (メルカプトメチルチオ) - 7-メルカプト-2, 6-ジチアヘプチルチオ] - 6-メルカプトメチルチオ-1, 3-ジチアン、1, 1-ビス [4 - (6-メルカプトメチルチオ) - 1, 3-ジチアニルチオ] - 1, 3-ビス (メルカプトメチルチオ) プロパン、1 - [4 - (6-メルカプトメチルチオ) - 1, 3-ジチアニルチオ] - 3 - [2, 2-ビ

ス（メルカプトメチルチオ）エチル] - 7, 9-ビス（メルカプトメチルチオ） - 2, 4, 6, 10-テトラチアウンデカン、3- [2- (1, 3-ジチエタニル)] メチル- 7, 9-ビス（メルカプトメチルチオ） - 1, 11-ジメルカプト- 2, 4, 6, 10-テトラチアウンデカン、9- [2- (1, 3-ジチエタニル)] メチル- 3, 5, 13, 15-テトラキス（メルカプトメチルチオ） - 1, 17-ジメルカプト- 2, 6, 8, 10, 12, 16-ヘキサチアヘプタデカン、3- [2- (1, 3-ジチエタニル)] メチル- 7, 9, 13, 15-テトラキス（メルカプトメチルチオ） - 1, 17-ジメルカプト- 2, 4, 6, 10, 12, 16-ヘキサチアヘプタデカン等の環式構造を有さないポリチオール化合物；

4, 6-ビス [4- (6-メルカプトメチルチオ) - 1, 3-ジチアニルチオ] - 6- [4- (6-メルカプトメチルチオ) - 1, 3-ジチアニルチオ] - 1, 3-ジチアン、4- [3, 4, 8, 9-テトラキス（メルカプトメチルチオ） - 11-メルカプト- 2, 5, 7, 10-テトラチアウンデシル] - 5-メルカプトメチルチオ- 1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス [3, 4-ビス（メルカプトメチルチオ） - 6-メルカプト- 2, 5-ジチアヘキシルチオ] - 1, 3-ジチオラン、4- [3, 4-ビス（メルカプトメチルチオ） - 6-メルカプト- 2, 5-ジチアヘキシルチオ] - 5-メルカプトメチルチオ- 1, 3-ジチオラン、4- [3-ビス（メルカプトメチルチオ）メチル- 5, 6-ビス（メルカプトメチルチオ） - 8-メルカプト- 2, 4, 7-トリチアオクチル] - 5-メルカプトメチルチオ- 1, 3-ジチオラン、2- {ビス [3, 4-ビス（メルカプトメチルチオ） - 6-メルカプト- 2, 5-ジチアヘキシルチオ] メチル} - 1, 3-ジチエタン、2- [3, 4-ビス（メルカプトメチルチオ） - 6-メルカプト- 2, 5-ジチアヘキシルチオ] メルカプトメチルチオメチル- 1, 3-ジチエタン、2- [3, 4, 8, 9-テトラキス（メルカプトメチルチオ） - 11-メルカプト- 2, 5, 7, 10-テトラチアウンデシルチオ] メルカプトメチルチオメチル- 1, 3-ジチエタン、2- [3-ビス（メルカプトメチルチオ）メ

チル-5, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-8-メルカプト-2, 4, 7-トリチアオクチル]メルカプトメチルチオメチル-1, 3-ジチエタン、4-{1-[2-(1, 3-ジチエタニル)]-3-メルカプト-2-チアプロピルチオ}-5-[1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)-4-メルカプト-3-チアブチルチオ]-1, 3-ジチオラン等の環式構造を有するポリチオール化合物が挙げられる。

[0080] pKaが10を超えるチオール系化合物のチオール当量は、特に制限されないが、例えば90~160g/eqであり、好ましくは90~140g/eqである。チオール当量がこの範囲にあると、硬化性組成物の硬化反応性が良好である。硬化性組成物の硬化反応性を一層高めやすく、硬化物の屈折率や曲げ弾性率等も一層高めやすい。

[0081] pKaが10を超えるチオール系化合物の1分子に含まれるチオール基の数(官能基数)は、上記の通り、2(2官能)又は3(3官能)以上であり、好ましくは2~4、より好ましくは3~4、さらに好ましくは4である。チオール基の数が下限値以上であると、硬化性組成物の硬化反応性を一層高めやすく、硬化物の屈折率や曲げ弾性率等も一層高めやすい。また、チオール基の数が4以下であると、未反応のまま残存するチオール基を一層少なくでき、物性の低下を抑制しうる。

[0082] pKaが10を超えるチオール系化合物の重量平均分子量は、特に制限されないが、100~10000であることが好ましく、100~1000がより好ましい。重量平均分子量は、上記と同様の方法で測定できる。

[0083] pKaが10を超える活性水素化合物(B2)の含有量は、エポキシ基を含む樹脂の総量(好ましくは脂環式エポキシ樹脂の総量)100質量部に対して40~200質量部である。上記硬化剤(B2)の含有量が40質量部以上であると、脂環式エポキシ樹脂をより活性化させやすく、硬化反応性をより高めやすい。活性水素化合物(B2)の含有量が200質量部以下であると、硬化組成物の粘度上昇を一層抑制しうるため、ハンドリング性が一層損なわれにくい。同様の観点から、上記硬化剤(B2)の含有量は、エポキ

シ基を含む樹脂の総量（好ましくは脂環式エポキシ樹脂の総量）100質量部に対して50～150質量部であることがより好ましい。

[0084] （カチオン触媒（C1））

カチオン触媒（C1）は、 H^+ の放出を促進する化合物であり、エポキシ樹脂単体の自己重合を促進せずに、エポキシ樹脂と、活性水素化合物の反応を促進する化合物である。自己重合を促進しないとは、エポキシ樹脂と触媒のみの混合物で、熱によって発熱（硬化）しないことによって確認できる。自己重合反応では、エポキシ基1つに対して2つのエポキシ基が反応する、即ち、2つのエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂では1分子あたり4つのエポキシ基と反応するため、架橋度が高まり靱性が低下しやすい。これに対し、カチオン触媒（C1）は、そのような自己重合反応を生じることなく、エポキシ基の活性化と、活性水素化合物の活性化を促進する役割を担う。カチオン類となるカチオン触媒（C1）を直接添加することで、速やかに反応を進行できる。従って、寒冷地等の加熱ができない環境や触媒（C2）のようなカチオン類発生に必要な加熱／光照射エネルギーを抑制したい場合に、2液型の硬化性組成物の触媒として用いることもできる。

[0085] エポキシ基の活性化とは、エポキシ基の酸素に相互作用し、エポキシ基の炭素に求核攻撃が容易になることをいう。エポキシ基の酸素に相互作用可能な化合物としては、正電荷を帯びた化合物が挙げられる。反応機構としては、エポキシ基の酸素原子が正電荷を帯びた触媒に相互作用し、エポキシ基の炭素原子が少し正電荷をもつようになり、活性化水素化合物の求核攻撃が促進される。活性水素化合物の活性化とは、活性水素化合物から水素を引き抜くことである。

従って、カチオン触媒（C1）は、エポキシ樹脂の硬化時に使用される塩基であり、好ましくは水素を引き抜き後に正電荷を帯びた状態を維持し、エポキシ基の酸素と相互作用可能な立体構造を有する化合物である。

[0086] そのようなカチオン触媒（C1）は、アミン類であることが好ましい。アミン類としては、アンモニウム塩、アミジン構造を有するアミン類、及びグ

アニジン構造を有するアミン類等が挙げられる。

アンモニウム塩としては、トリエチルメチルアンモニウム 2-エチルヘキサン塩（製品名：U-CAT 18X、サンアプロ社製）等が挙げられる。

アミジン構造を有するアミン類としては、ジアザビシクロウンデセン（DBU）やジアザビシクロノネン（DBN）、当該アミン類の塩としては、DBUの2-エチルヘキサン酸塩（製品名：SA1、サンアプロ社製）等が挙げられる。

グアニジン構造を有するアミン類（ピグアニドも含む）としては、テトラメチルグアニジン、塩としては、1,2-Dicyclohexyl-4,4,5,5-tetramethylbiguanidium n-butyltriphenylborate（製品名：WPGK-300（富士フィルム和光））等が挙げられる。

これらの中でも、アミジン構造を有するアミン類若しくはその塩、グアニジン構造を有するアミン類若しくはその塩が好ましく、グアニジン構造を有するアミン類若しくはその塩がより好ましい。

[0087] カチオン触媒（C1）の含有量は、エポキシ基を含む樹脂の総量（好ましくは脂環式エポキシ樹脂の総量）100質量部に対して1～10質量部であることが好ましい。カチオン触媒（C1）の含有量が1質量部以上であると、脂環式エポキシ樹脂をより活性化させやすく、十分な硬化反応性が得られやすい。カチオン触媒（C1）の含有量が10質量部以下であると、当該触媒を添加後、硬化せずに使用できる時間（可使用時間という）をより長くすることが可能である。また、触媒が硬化物中に過剰に残存することによるガラス転移温度や弾性率等の物性低下を一層抑制できる。同様の観点から、カチオン触媒（C1）の含有量は、エポキシ基を含む樹脂の総量（好ましくは脂環式エポキシ樹脂の総量）100質量部に対して1～5質量部であることがより好ましい。

[0088] 3) について

上記3) の場合、脂環式エポキシ樹脂を硬化させる成分として、 pK_a が10を超える活性水素化合物（B2）と、反応又は光照射によりカチオン類

を生成する触媒（C 2）とを含む。

上記の通り、高い p K a を有する活性水素化合物は H⁺ を放出しにくいいため、単独では脂環式エポキシ樹脂を活性化させにくい。そのため、反応や光照射により H⁺ を生成しうる触媒（C 2）をさらに組み合わせることで、脂環式エポキシ樹脂の硬化反応性を高めることができる。また、反応や光照射のタイミングにより硬化タイミングを調整できるため、保存安定性との両立もしやすい。また、触媒（C 2）を含む硬化性組成物は、例えば 4 0 °C / 2 4 h 保管していても流動性があり、保存安定性に優れている。そのため、触媒（C 2）は、1 液型の硬化性組成物の触媒として特に適している。

[0089] （p K a が 1 0 を超える活性水素化合物（B 2））

p K a が 1 0 を超える活性水素化合物（B 2）は、上記と同様のものを使用することができ、触媒（C 2）の種類に応じて選択される。例えば、触媒（C 2）がジシアンジアミドである場合、活性水素化合物（B 2）は、ジシアンジアミドと反応して、グアニジン（反応促進物）を生成する活性水素化合物であることが好ましい。

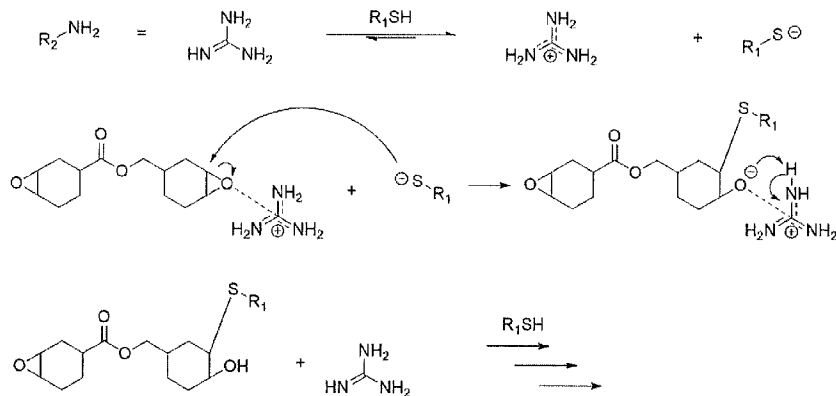
[0090] 活性水素化合物（B 2）がチオール系化合物である場合、ジシアンジアミドは、加熱により以下のように反応し、グアニジンを生成する。

[化12]



[0091] 生成したグアニジンは、チオール系化合物とさらに反応してグアニジウムイオンとなり、脂環式エポキシ樹脂の開環を促進する（下記参照）。

[化13]



[0092] ジシアンジアミドと反応してグアニジンを生成する化合物は、脂肪族チオール系化合物であることが好ましく、4官能以上の脂肪族チオール系化合物であることがより好ましく、1, 3, 4, 6-テトラキス(2-メルカプトエチル)グリコールウリル及び1, 3, 4, 6-テトラキス(3-メルカプトプロピル)グリコールウリルがさらに好ましい。

[0093] pKaが10を超える活性水素化合物(B2)の含有量は、上記2)の場合と同様とする。

[0094] (反応又は光照射によりカチオン類を生成する触媒(C2))

反応又は光照射によりカチオン類を生成する触媒(C2)は、上記活性水素化合物(B2)との反応又は光照射によりカチオン類を生成する触媒である。

[0095] 反応によりカチオン類を生成する触媒は、活性水素化合物(B2)を活性化した後、正電荷を帯びることでエポキシ基の活性化に寄与する以外はカチオン触媒(C1)と同様の機能を有する。そのような触媒の例には、ジシアンジアミド等が挙げられる。活性水素化合物(B2)との反応を制御することで、硬化開始を制御できる点で望ましい。

[0096] 光照射によりカチオン類を生成する触媒としては、光塩基発生剤が挙げられる。光塩基発生剤としては、カルボン酸塩、ボレートアニオンを含む塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0097] カルボン酸塩、ボレートアニオンを含む塩を用いる場合、脂肪族アミン系

化合物のような弱塩基から、アミジン、グアニジン、ホスファゼン塩基等の強塩基を発生させることができる。そのため、脂環式エポキシ樹脂との反応が連鎖的に進行しやすく、硬化反応性を高めやすい。

第4級アンモニウム塩を用いる場合、硬化反応性を高める観点では、イミダゾール又はアミジンを塩基反応性物質として含むものが好ましい。

[0098] これらの中でも、強塩基を生成しやすく、硬化反応性を高めやすい観点では、(8E)-8-エチルイデン-4-メトキシ-5,6,7,8テトラヒドロナフタレン-1-カルボン酸1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカー-7-エン、1,2-ジイソプロピル-3-[ビス(ジメチルアミノ)メチレン]グアニジウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロピネート、1,2-ジシクロヘキシル-4,4,5,5-テトラメチルジグアジウムn-ブチルトリフェニルボレート、(2-(9-オキソキサンテン-2-イル)プロピオン酸1,5,7-トリアザビシクロ[4,4,0]デカー-5-エン)が好ましい。

[0099] 触媒(C2)の含有量は、エポキシ基を含む樹脂の総量(好ましくは脂環式エポキシ樹脂の総量)100質量部に対して0.5~10質量部であることが好ましい。触媒(C2)の含有量が0.5質量部以上であると、脂環式エポキシ樹脂をより活性化させやすく、十分な硬化反応性が得られやすい。触媒(C2)の含有量が10質量部以下であると、触媒が硬化物中に過剰に残存することによるガラス転移温度や弾性率等の物性低下を一層抑制できる。同様の観点から、触媒(C2)の含有量は、エポキシ基を含む樹脂の総量(好ましくは脂環式エポキシ樹脂の総量)100質量部に対して1~5質量部であることがより好ましい。

[0100] また、反応によりカチオン類を生成する触媒(C2)の場合、当該触媒(C2)の含有量は、活性水素化合物(B2)100質量部に対して0.5~10質量部であることが好ましく、1~5質量部であることがより好ましい。触媒(C2)の含有量が上記範囲内であると、活性水素化合物(B2)との反応により十分な量のグアニジンを生成しやすく、硬化反応性をより高め

やすい。

[0101] 1-3. 他の成分

上記硬化性組成物は、用途に応じて他の成分をさらに含んでもよい。他の成分の例には、他のエポキシ樹脂や増感剤、酸化防止剤、界面活性剤、カップリング剤、安定化剤、フィラー、溶剤等が含まれる。

[0102] 他のエポキシ樹脂の例には、脂肪族エポキシ樹脂や芳香族エポキシ樹脂等が含まれる。硬化性組成物が他のエポキシ樹脂をさらに含む場合、例えば保存安定性や曲げ弾性率の低下を抑制する観点から、他のエポキシ樹脂の含有量は、脂環式エポキシ樹脂の含有量よりも少ないことが好ましい。

[0103] また、光照射によりカチオン類を生成する触媒（C2）を用いる場合、増感剤をさらに併用してもよい。増感剤は、硬化反応の感度を向上させる機能を有する。増感剤は、熱、光等の刺激エネルギーを他の物質に渡すことができる化合物であればよく、ナフタレン構造、アントラセン構造、又はチオキサントン構造を含む増感剤等を使用できる。触媒（C2）に対する増感剤の質量比（増感剤／触媒（C2））は、触媒（C2）の活性を高める観点では、例えば0.1～0.5としうる。

[0104] また、活性水素化合物（B）としてチオール系化合物を用いる場合、硬化促進剤として安定化剤を用いることで、ポットライフの延長が可能となる。安定化剤の例には、トリエチルボレート、トリイソプロピルボレート、トリメチルボレート、トリー n -プロピルボレート、トリー n -ブチルボレート等のボレートが含まれる。

[0105] また、硬化性組成物を塗料等に用いる場合、脂環式エポキシ樹脂（A）は低粘度であるため、溶剤を添加せずに使用できることが期待されるが、より低粘度化が必要な場合には、溶剤をさらに含んでもよい。溶剤の含有量は、硬化性組成物の不揮発成分に対して0～100%が好ましく、0～50%がより好ましく、0～20%であることがさらに好ましい。

[0106] また、硬化性組成物の硬化時間をより短縮する観点では、酸無水物系硬化剤の含有量が少ないことが好ましい。具体的には、酸無水物系硬化剤の含有

量は、硬化性組成物 100 質量部に対して 40 質量部以下、好ましくは 20 質量部以下、より好ましくは 10 質量部以下とする。

[0107] また、上記実施形態では、脂環式エポキシ樹脂 (A) と、活性水素化合物 (B) と、任意の硬化触媒 (C) とを含む硬化性組成物について示したが、これに限らず、使用時に混合する第 1 液と第 2 液とを組み合わせた 2 液型の硬化性組成物としてもよい。

[0108] 例えば、カチオン触媒 (C1) を用いる場合、脂環式エポキシ樹脂 (A) と、カチオン触媒 (C1) とを含む第 1 液と、活性水素化合物 (B2) を含む第 2 液とを組み合わせた 2 液型の硬化性組成物としてもよい。なお、脂環式エポキシ樹脂 (A) は、第 1 液と第 2 液の少なくとも一方に含まれていればよい。2 液型の硬化性組成物は、混合しやすさの観点から、第 1 液と第 2 液の粘度が近いことが好ましい。つまり、第 1 液と第 2 液の粘度調整のため、第 1 液と第 2 液の両方に脂環式エポキシ樹脂 (A) が含まれてもよい。

また、触媒 (C2) を用いる場合、脂環式エポキシ樹脂 (A) を含む第 1 液と、活性水素化合物 (B2) と触媒 (C2) とを含む第 2 液とを組み合わせた 2 液型の硬化性組成物としてもよい。2 液型の硬化性組成物は、混合しやすさの観点から、第 1 液と第 2 液の粘度が近いことが好ましい。第 1 液と第 2 液の粘度調整のため、第 1 液と第 2 液の両方に脂環式エポキシ樹脂 (A) を添加する場合、脂環式エポキシ樹脂 (A) と触媒 (C2) とを含む第 1 液と、脂環式エポキシ樹脂 (A) と活性水素化合物 (B2) を含む第 2 液とを組み合わせた 2 液型の硬化性組成物としてもよい。

[0109] なお、上記実施形態に係る硬化性組成物では、(A) 成分と (B) 成分は、いずれも任意の官能基数のものを組み合わせることができるが、良好な硬化反応性を有しつつ、さらに硬化物に熱可塑性樹脂を付与する観点では、2 官能の (A) 成分と 2 官能の (B) 成分とを組み合わせることが好ましい。

[0110] 即ち、上記硬化性組成物は、2 官能の脂環式エポキシ樹脂 (A') と、2 官能の活性水素化合物 (B') と、任意の硬化触媒 (C) とを含むことができる。そして、上記硬化性組成物は、2 官能の脂環式エポキシ樹脂 (A')

を硬化させるための成分として、

- 1) pK_a が10以下の2官能の活性水素化合物 ($B_{1'}$) を含むか、
- 2) pK_a が10を超える2官能の活性水素化合物 ($B_{2'}$) と、カチオン触媒 (C_1) とを含むか、又は
- 3) pK_a が10を超える2官能の活性水素化合物 ($B_{2'}$) と、反応若しくは光照射によりカチオン類を生成する触媒 (C_2) とを含むことができる。

[0111] 2官能の脂環式エポキシ樹脂 (A') は、上記した2官能の脂環式エポキシ樹脂 (A') である。2官能の脂環式エポキシ樹脂 (A') の例には、上記した式 (i) で表される化合物等が挙げられる。

[0112] 2官能の活性水素化合物 ($B_{1'}$) は、上記した2官能の活性水素化合物 ($B_{1'}$) である。2官能の活性水素化合物 ($B_{1'}$) の例には、上記した pK_a が10以下の2官能のビスフェノール化合物や pK_a が10以下の2官能のチオール系化合物が挙げられる。

[0113] pK_a が10以下の2官能のチオール系化合物のチオール当量は、特に制限されないが、例えば 2000 g/eq 以下であり、好ましくは $60\sim 250\text{ g/eq}$ である。チオール当量がこの範囲にあると、硬化性組成物の硬化反応性や硬化物の屈折率を一層高めやすい。

[0114] 2官能の活性水素化合物 ($B_{2'}$) は、上記した2官能の活性水素化合物 ($B_{2'}$) である。2官能の活性水素化合物 ($B_{2'}$) の例には、上記した pK_a が10を超える2官能のアミン系化合物や pK_a が10を超える2官能のチオール系化合物が挙げられる。

[0115] pK_a が10を超える2官能のチオール系化合物のチオール当量は、特に制限されないが、例えば $90\sim 180\text{ g/eq}$ であり、好ましくは $110\sim 160\text{ g/eq}$ である。チオール当量がこの範囲にあると、硬化性組成物の硬化反応性が良好である。

[0116] カチオン触媒 (C_1)、反応若しくは光照射によりカチオン類を生成する触媒 (C_2) は、上記したカチオン触媒 (C_1)、反応若しくは光照射によ

リカチオン類を生成する触媒（C 2）と同じである。

[0117] 2官能の脂環式エポキシ樹脂（A'）、2官能の活性水素化合物（B 1'）、2官能の活性水素化合物（B 2'）、カチオン触媒（C 1）、反応若しくは光照射によりカチオン類を生成する触媒（C 2）の具体例や含有量については、上記実施形態と同様とすることができる。また、2官能の脂環式エポキシ樹脂（A'）と、2官能の活性水素化合物（B 1'）又は2官能の活性水素化合物（B 2'）との含有質量比は、上記した脂環式エポキシ樹脂（A）と、活性水素化合物（B 1）又は活性水素化合物（B 2）との含有質量比と同様とすることができる。

[0118] 2. 硬化物

本発明の一実施形態に係る硬化物は、上記硬化性組成物の硬化物である。

[0119] （屈折率）

脂環式エポキシ樹脂の硬化物は良好な透明性を有するものの、芳香環を有さないため、芳香族エポキシ樹脂の硬化物よりも屈折率は低くなりやすい。これに対し、上記硬化性組成物の活性水素化合物（B）がチオール系化合物を含む場合、硬化物は硫黄元素を含むため、高い屈折率を有する。高い屈折率を有する硬化物は、例えば光学用途に適している。

[0120] 樹脂のみで構成される硬化物の波長589nm（D線波長近似）における屈折率は、1.52以上であることが好ましく、1.52～1.70であることがより好ましく、1.56～1.66であることがさらに好ましい。さらに、無機粒子を添加し、屈折率を高めてもよい。屈折率は、アッペ屈折計を用いて波長589nmの条件で測定することができる。

[0121] 硬化物の屈折率は、硬化性組成物に含まれるチオール系化合物の種類や含有量、官能基数（チオール基の数）等によって調整することができる。例えば、芳香族チオール系化合物は、脂肪族チオール系化合物よりも硬化物の屈折率を高めやすい。また、硬化組成物中のチオール系化合物の含有量が多く、官能基数が多いと、硬化物の屈折率は高くなりやすい。

[0122] （曲げ特性）

従来の酸無水物系硬化剤又はカチオン系硬化剤を含む硬化性組成物の硬化物は高い架橋密度を有するため、脆くなりやすい。これに対し、上記硬化性組成物は、硬化剤として活性水素化合物（B）としてチオール系化合物、特に脂肪族チオール系化合物を含む場合（上記2）及び3）参照）、硬化物に柔軟性を付与しうるため、靱性を高めやすい。即ち、チオール系化合物を含む硬化性組成物の硬化物は、良好な柔軟性を有しつつ、酸無水物系硬化剤を用いた場合と同等の高い曲げ弾性率を示す。この理由は明らかではないが、以下のように推測される。

[0123] 1つ目の理由としては、チオール系化合物では、その反応機構に起因して酸素アニオンを経由しないため、脂環式エポキシ樹脂同士の反応は生じない。そのため、チオール系化合物に由来する柔軟な構造が比較的均一に分子構造中に組み込まれやすい。

2つ目の理由としては、脂環式エポキシ樹脂とチオール系化合物との硬化反応性が高いため、開環により生成する水酸基も多い。そのため、生成した水酸基同士の水素結合により、初期の応力に対して高い弾性率を示す。一方、水素結合以上の応力が加わると、水素結合が切れて低い弾性率を示すため、高いひずみ率や降伏点を示すと考えられる。

[0124] 具体的には、上記硬化性組成物の硬化物は、JIS K 7171に準拠した曲げ試験の応力-ひずみ曲線において降伏点を有しうる。そして、上記曲げ試験により測定されるフィラーを含有しない硬化物の曲げ弾性率は、2900~4000 N/mm²であることが好ましく、3100~3600 N/mm²であることがより好ましく、3200~3500 N/mm²であることがさらに好ましい。また、上記曲げ試験により測定される硬化物の曲げ強さは、100~180 N/mm²であることが好ましく、110~180 N/mm²であることがより好ましく、130~170 N/mm²であることがさらに好ましい。また、上記曲げ試験により測定される硬化物のひずみ率は、4~10%であることが好ましく、5~10%であることがより好ましく、8~10%であることがさらに好ましい。

[0125] 硬化物の曲げ試験は、J I S K 7 1 7 1 に準拠して行うことができる。

即ち、厚み 3 mm の硬化物を 8 0 mm × 1 0 mm の大きさに切り取り、試験片とする。この試験片を用いて、支点間距離を 5 0 mm、試験速度 1. 5 mm / m i n として J I S K 7 1 7 1 準拠の方法で 3 点曲げ試験にて、曲げ弾性率、曲げ強さ、曲げひずみ（以降、ひずみ率とよぶ）を測定した。降伏点とは、試験中に、応力の増加を伴わずにひずみの増加が生じる最初の地点である。

[0126] 硬化物の曲げ弾性率、ひずみ率及び曲げ強さは、チオール系化合物の種類や官能基数によって調整することができる。例えば、チオール系化合物が環構造を有していたり、官能基数が多かったりすると、硬化物の曲げ弾性率等は高くなりやすい。

[0127] なお、上記 3) の活性水素化合物（B 2）と、触媒（C 2）としてジシアンジアミドとを含む硬化性組成物の硬化物は、活性水素化合物（B 2）との反応により主生成物であるグアニジンと、副生成物であるチオシアン酸とを含む。

[0128] 硬化物におけるグアニジンの含有量は、例えば 0. 0 0 5 ~ 1 質量%であり、好ましくは 0. 0 1 ~ 0. 2 質量%である。

[0129] グアニジンの含有量は、イオンクロマトグラフィーにより測定することができる。具体的には、以下の手順で測定することができる。

1) まず、硬化物をハンマーにより粉砕機に入る大きさまで、予備粉砕する（砕けない場合は、冷凍下で粉砕する）。I K A 製万能粉砕機 M 2 0 で M 2 2 のブレードをセットし、水冷状態で予備粉砕物を投入し、1 分粉砕する。粉砕した硬化物を 6 0 メッシュで篩分し、微粉体を約 2 g 得られるまで繰り返す。

2) 次いで、得られた微粉体の 5 倍量の水を添加し、P C T 圧力容器で、1 2 0 ° C / 2 0 時間加熱し、室温まで放冷後にろ紙（5 C）を用いてろ過する。得られた抽出液を試験管に秤量し、水で定容した後、超音波で 1 0 分間溶解又は抽出し、メンブレンフィルターでろ過する。

3) 得られた溶液についてイオンクロマトグラフィー測定を行う。測定条件は、以下の通りとする。

(測定条件)

装置：TOSOH IC-2010

カラム：Shodex IC YS-50(125×4.6mm I.D.)

ショートカラム：Shodex IC YS-G(10×4.6mm I.D.)

サプレッサー：ノンサプレッサー

溶離液：4 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

溶離液流量：1.0 mL/min

カラム温度：40℃

注入量：30 μl

検出器：電気伝導度 (CD)

[0130] また、上記硬化性組成物が2官能の脂環式エポキシ樹脂(A')と、2官能の活性水素化合物(B')とを含む場合、その硬化物は2官能の脂環式エポキシ樹脂(A')と、2官能の活性水素化合物(B')とが直線状に重合した構造を有することから、十分な熱可塑性を有する。即ち、当該硬化物は、2官能の脂環式エポキシ樹脂(A')に由来する構造単位と、2官能の活性水素化合物(B')に由来する構造単位とを含む熱可塑性樹脂である。

[0131] 上記熱可塑性樹脂における、2官能の脂環式エポキシ樹脂(A')に由来する構造単位と2官能の活性水素化合物(B') (2官能の活性水素化合物(B1')又は2官能の活性水素化合物(B2'))に由来する構造単位の含有質量比は、上記硬化性組成物における、2官能の脂環式エポキシ樹脂(A')と2官能の活性水素化合物(B') (2官能の活性水素化合物(B1')又は2官能の活性水素化合物(B2'))の含有質量比と同様である。

[0132] 2官能の脂環式エポキシ樹脂(A')に由来する構造単位と、2官能の活性水素化合物(B')に由来する構造単位の合計含有量は、熱可塑性樹脂を構成する全構造単位の不揮発分に対して4質量%以上であり、好ましくは60質量%以上でありうる。上記合計含有量が上記範囲内であると、より高い

熱可塑性が得られやすい。また、活性水素化合物（B'）がチオール系化合物である場合は、熱可塑性樹脂の屈折率を一層高めやすい。

[0133] 上記熱可塑性樹脂は、自己修復性を有する。

即ち、当該熱可塑性樹脂は、2官能の脂環式エポキシ樹脂（A'）と2官能の活性水素化合物（B'）とが、高度に直線状に重合していることから、十分な熱可塑性を有し、加熱により分子が動きやすい。それにより、物理的な自己修復性を示す。

また、当該熱可塑性樹脂は、脂環式エポキシ樹脂（A'）のエポキシ基が、2官能の活性水素化合物（B'）との反応により生成する水酸基を多く有するため、分子間で水素結合を形成しやすい。また、活性水素化合物（B'）が芳香環を含む場合、分子間で $\pi-\pi$ 結合を形成しやすい。これらの可逆的な結合により、化学的な自己修復性を示す。

これらの作用により、上記熱可塑性樹脂は、自己修復性を示すと考えられる。

[0134] 3. 硬化物の製造方法

上記硬化物は、上記硬化性組成物を加熱して硬化させて製造することができる。

[0135] 加熱温度は、活性水素化合物（B）の種類にもよるが、例えばチオール系化合物を用いる場合、0～250℃、好ましくは60～120℃、より好ましくは100～120℃としうる。加熱時間は、0.02～3時間、好ましくは0.1～1時間としうる。

[0136] 上記硬化性組成物が、上記3）の反応によりカチオン類を生成する触媒（C2）を含む場合、脂環式エポキシ樹脂（A）、活性水素化合物（B2）、及び上記触媒（C2）を同時に混合した後、加熱して硬化させてもよいし；活性水素化合物（B2）と上記触媒（C2）を先に反応させた後、脂環式エポキシ樹脂（A）を混合して加熱し、硬化させてもよい。

[0137] 例えば、硬化物は、活性水素化合物（B2）とジシアンジアミドとを加熱下で反応させて、グアニジンを含む組成物を得る工程と、当該組成物と脂環

式エポキシ樹脂（A）とを加熱により反応させて、硬化物を得る工程と、を経て得ることもできる。このように、脂環式エポキシ樹脂（A）と混合する前に、活性水素化合物（B2）とジシアンジアミドを予め反応させることで、より短時間で硬化反応を開始させることができ、硬化反応を一層生じやすくすることができる。

[0138] 活性水素化合物（B2）とジシアンジアミドとを反応させる際の加熱温度は、活性水素化合物（B2）とジシアンジアミドとが反応する範囲であればよく、例えば60～120℃、より好ましくは100～120℃としうる。反応時間は、例えばグアジニウムイオンが一定量以上生成しうる程度であればよく、温度によるが、例えば0.1～1時間としうる。ジシアンジアミドとチオールが反応可能な温度まで加熱した後は、冷却して、室温以下の低い温度で硬化させてもよいし、加熱した温度を維持もしくは前述の加熱温度範囲まで昇温して短時間で硬化させても良い。

[0139] また、上記硬化性組成物が、上記3)の光照射によりカチオン類を生成する触媒（C2）を含む場合、光照射条件は、光塩基発生剤から塩基が発生するような範囲であればよい。例えば、照射する光の波長は、200～500nmであることが好ましい。また、照射量は、10～10000mJ/cm²としうる。光照射によりカチオン類が発生した後は、室温以下の低い温度で硬化させてもよいし、前述の加熱温度範囲まで昇温して短時間で硬化させても良い。

[0140] 4. 硬化物の用途

上記硬化物は、脂環式エポキシ樹脂（A）を含む硬化性組成物から得られるため、良好な透明性や耐候性を有する。特に、活性水素化合物（B）としてチオール系化合物を用いることで、光照射または低温加熱で硬化が可能であることに加えて、高い屈折率を有し、適度な柔軟性や曲げ弾性率等を有する硬化物を得ることができる。従って、例えば光半導体素子や有機エレクトロルミネッセンス素子の封止材や接着剤、表面保護膜、透明表示基板等の光学用途や、自動車産業等の被着体全体を加熱することが困難な製造環境且つ

衝突のような破損に耐えられる構造用接着材用途、タッチパネルセンサー用の保護フィルムや電子機器や自動車等の表面を保護する塗料用途に好ましく使用することができる。特に、硬化物が高い弾性率を有するため、弱い外力では被着材の接着位置を維持しつつ、硬化物が降伏点を有するため、強い外力では割れずに曲がることことができる。そのため、自動車産業の構造用接着材等に適している。

実施例

[0141] 以下、実施例及び比較例を参照してさらに本発明を説明する。本発明の技術的範囲は、これらによって限定されるものではない。

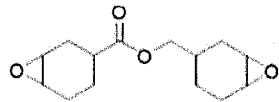
[0142] 1. 材料の準備

1-1. エポキシ樹脂

<脂環式エポキシ樹脂 (A)>

A-1 : セロキサイド 2021P (ダイセル社製、2官能、エポキシ当量 130 g / eq)

[化14]



A-2 : セロキサイド 8010 (ダイセル社製、2官能、エポキシ当量 100 g / eq)

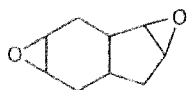
[化15]



A-3 : セロキサイド 2081 (ダイセル社製、2官能、エポキシ当量 200 g / eq)

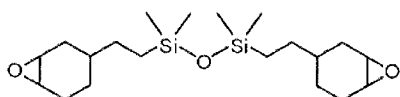
A-4 : TH1-DE (エネオス社製、2官能、エポキシ当量 80 g / eq)

[化16]



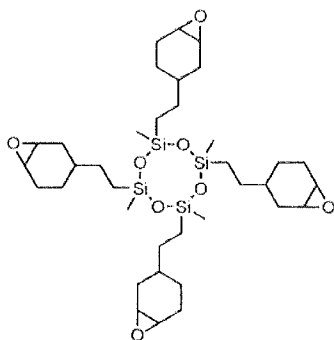
A-5 : X-40-2669 (信越化学工業社製、2官能、エポキシ当量
200 g / e q)

[化17]



[0143] A-6 : KR-470 (信越化学工業社製、4官能、エポキシ当量200
g / e q)

[化18]



[0144] <芳香族エポキシ樹脂>

835LV (DIC社製、ビスA/F型エポキシ樹脂、エポキシ当量16
5 g / e q)

JER604 (三菱ケミカル社製、4官能、エポキシ当量120 g / e q
)

JER630 (三菱ケミカル社製、3官能、エポキシ当量98 g / e q)

850S (DIC社製、2官能、エポキシ当量189 g / e q)

[0145] 1-2. 硬化剤

< pKa が 10 以下の活性水素化合物 (B1) >

B1-1 : 1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール (チオシアヌル酸) (東京化成工業社製、芳香族チオール (3官能)、チオール当量 59.1 g / eq、pKa 4~6.5)

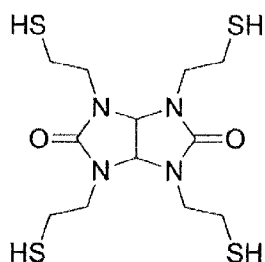
B1-2 : 4, 4'-チオビスベンゼンチオール (富士フィルム和光社製、芳香族チオール (2官能)、チオール当量 126.2 g / eq、 C_6H_5SH : pKa 6.52~8.2)

B1-3 : ビスフェノールA (三井化学社製、フェノール (2官能)、水酸基当量 114 g / eq、文献値 : pKa 9.6)

[0146] < pKa が 10 を超える活性水素化合物 (B2) >

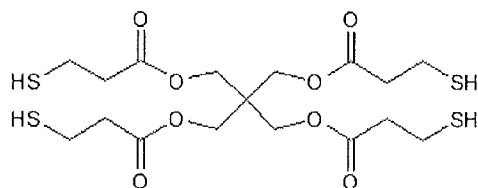
B2-1 : TS-G (四国化成社製、脂肪族チオール (4官能)、チオール当量 96 g / eq、 CH_3CH_2SH : pKa 10.5)

[化19]



B2-2 : PEMP (SC有機化学社製、脂肪族チオール (4官能)、チオール当量 127 g / eq、 CH_3CH_2SH : pKa 10.5)

[化20]



B2-3 : Multihol Y-3 (SC有機化学社製、脂肪族チオール (3官能)、チオール当量 124 g / eq、 CH_3CH_2SH : pKa 10

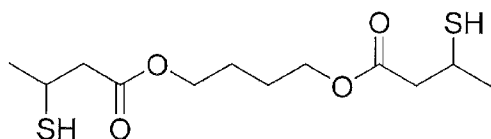
. 5)

[化21]



B 2 - 4 : カレンズMT BD 1 (昭和電工社製、脂肪族チオール (2官能)、チオール当量 147 g / e q、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$: p K a 10. 5)

[化22]



[0147] B 2 - 5 : ASD (セイカ社製、芳香族アミン (2官能)、アミン当量 54. 075 g / e q、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$: p K a 28)

[化23]



[0148] <脂肪族アミン系化合物>

イソホロンジアミン (富士フィルム和光社製、脂肪族アミン (2官能)、アミン当量 42. 575 g / e q、参考 Et_2NH : p K a 36)

[0149] <酸無水物>

リカシッドMH-700 (新日本理化社製、当量 163. 5 g / e q)

[0150] p K a は、以下の方法で特定した。

[0151] (p K a)

p K a は、文献 (https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/pka_data/pka-compilation-williams.pdf) で p K a の値が公知である化合物については、当該文献に記載された p K a の値を採用した。また、上

記文献で p K a の値が公知でない化合物については、活性水素化合物を示性式で記述し、活性水素を有する官能基から炭素数 2 個分以上と一致する化合物の p K a の値を採用した。なお、B 1 - 3 の p K a は、Hazardous Substances Data Bank (HSDB) :513- PubChem (nih.gov) に記載の値を採用した。

[0152] 1 - 3. 硬化触媒

<カチオン触媒 (C 1) >

C 1 - 1 : S A 1 (サンアプロ社製、DBU のフェノール塩、熱塩基触媒)

C 1 - 2 : S A 1 0 2 (サンアプロ社製、DBU の 2 - エチルヘキサン塩、熱塩基触媒)

C 1 - 3 : テトラメチルグアニジン (東京化成工業社製、塩基触媒)

C 1 - 4 : D B U (東京化成工業社製、ジアザビシクロウンデセン、塩基触媒)

C 1 - 5 : T P P - M K (北興化学工業社製、テトラフェニルホスホニウムテトラ-*p*-トリルボレート、リン系硬化促進剤)

C 1 - 6 : 2 E 4 M Z (四国化成社製、2 - エチル-4 - メチルイミダゾール、汎用カチオン触媒)

[0153] <反応又は光照射によりカチオンを生成する触媒 (C 2) >

C 2 - 1 : D D A 5 (ジシアンジアミド、潜在触媒)

C 2 - 2 : W P B G - 2 6 6 (富士フィルム和光社製、1, 2 - ジイソプロピル-3 - [ビス (ジメチルアミノ) メチレン] グアニジウム 2 - (3 - ベンゾイルフェニル) プロピネート、光塩基触媒)

C 2 - 3 : W P B G - 3 0 0 (富士フィルム和光社製、1, 2 - ジシクロヘキシル-4, 4, 5, 5 - テトラメチルジグアニジウム *n* - ブチルトリフェニルボレート、光塩基触媒)

C 2 - 4 : 2 - (9 - オキソキサンテン-2 - イル) プロピオン酸 1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5 - エン (光塩基触媒)

[0154] 1 - 4. 増感剤

カヤキュアD E T X - S (日本化薬社製、2, 4 - ジエチルチオキサント
ン)

[0155] 2. 硬化反応性の検討

<組成物1~47の調製>

エポキシ樹脂の質量を3gとして表1~3に示される配合比で、各材料を、攪拌練太郎(ARE-310)を用いて攪拌モードにて2000rpmの条件で30秒間均一に攪拌混合して、組成物1~47を作製した。

[0156] <評価>

得られた組成物の硬化反応性を、以下の方法で評価した。

[0157] (DSCによる発熱ピーク温度)

得られた組成物を3.0mgアルミサンプルパンに入れ、示差熱量分析(DSC)測定を行った。具体的には、島津製作所製DSC-60を用い、室温(25℃)から20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される発熱ピーク温度(熱硬化温度)を測定した。

そして、以下の基準で評価した。

◎: DSC測定における発熱ピーク温度が199℃(酸無水物の発熱ピーク温度)よりも低い

○: DSC測定における発熱ピーク温度が、199℃以上250℃未満

△: DSC測定における発熱ピークが確認されるが、発熱ピーク温度が250℃以上

×: DSC測定において発熱ピークが確認されない

○以上であれば、反応性は良好と判断した。

[0158] 組成物1~13の評価結果を表1、組成物14~29の評価結果を表2、組成物30~47の評価結果を表3に示す。

なお、硬化タイプ(形態)として、活性水素化合物(B1)を用いた硬化形態を「1」、活性水素化合物(B2)とカチオン触媒(C1)を用いた硬化形態を「2」、活性水素化合物(B2)と、反応等によりカチオン類を生成する触媒(C2)を用いた硬化形態を「3」とした。

[0159] [表1]

組成物No.		1	2	3	4	5	5	5	7	8	9	10	11	12	13
エポキシ樹脂	A-1	2官能	100		100				100	100	100	100	100		
	A-2	2官能													
	A-3	2官能													
	A-4	2官能	100				100								
	A-5	2官能													
	A-6	4官能													100
芳香族エポキシ樹脂	835LV	2官能		100										100	
	JER604	4官能													
	JER630	3官能													
(B1) 低pKa活性水素化合物	B1-1	pKa=4~6.5													
	B1-2	pKa=6.52~8.2													
	B1-3	pKa=9.6													
	B2-1	pKa=10.5			80										63
	B2-2	pKa=10.5													
硬化剤	B2-3	pKa=10.5													
	B2-4	pKa=10.5													
	B2-5	pKa=28													
脂肪族アミン		pKa=36	48	29.5	25.8										
		脂肪族水素													
(B2) 活性水素化合物の(A) 脂環式エポキシ樹脂100質量部に対する質量部	(C2) 潜在触媒														
	(C1) 触媒基触媒								1						
	(C1) 触媒基触媒													40	1
	(C1) 触媒基触媒														
	(C1) 触媒基触媒														
	(C1) 触媒基触媒														
	(C1) 触媒基触媒														
	(C1) リン系触媒促進剤														
	(C2) 光触媒触媒														
	(C2) 光触媒触媒														
	(C2) 光触媒触媒														
	(C2) 光触媒触媒														
	硬化反応性	(C1) イミダゾール触媒													
物性	DSCピーク温度(°C)			131.2		271.8								202.3	157.9
	評価			○	×	△								○	◎
対応する変換形態				芳香族エポ											芳香族エポ
	備考														比較例

[0160]

[表2]

組成物No.		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
Tボキシ樹脂	A-1	2官能	100	100									100	100	100	100	100	
	A-2	2官能									100							
	A-3	2官能			100													
	A-4	2官能				100												
	A-5	2官能					100											
	A-5	4官能						100										
	835LV	2官能																
	JER604	4官能							100									
	JER630	3官能								100								
	B1-1	pKa=4~6.5																
B1-2	pKa=6.52~8.2																	
B1-3	pKa=9.6																	
B2-1	pKa=10.5	80	80	104	52	130	52	52	86.7	106.1	127.0	127.0	80	80	80	80	80	
B2-2	pKa=10.5																	
B2-3	pKa=10.5																	
B2-4	pKa=10.5																	
B2-5	pKa=28																	
硬化剤	脂肪族アミン																	
	酸無水物																	
	(B2) 活性酸素化合物の (A) 脂環式エポキシ樹脂100質量部に対する質量部		80	80	104	52	130	52	52	-	-	127	127	80	80	80	80	80
	(C2) 溶剤触媒	C2-1	10	1	1	1	1	1	1	-	1							
	(C1) 熱硬化触媒	C1-1												3				
	(C1) 熱硬化触媒	C1-2																
	(C1) 熱硬化触媒	C1-3																
	(C1) 熱硬化触媒	C1-4																
	(C1) リン系硬化促進剤	C1-5																2
	(C2) 光硬化触媒	C2-2																
(C2) 光硬化触媒	C2-3																	
(C2) 光硬化触媒	C2-4																	
硬化触媒	増粘剤																	
	(C1) イミダゾール触媒	C1-6																
	DSCピーク温度 (°C)		150.9	177.2	179.4	184.7	186.4	191.2	193.8	193.7	190.4	111.3	214.0	102.9	134.0	92.4	88.7	192.3
		評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	対応する真融形張		3	3	3	3	3	3	3	芳香族エポ	比較例	2	3	2	2	2	2	2
		備考	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例

[0161]

[表3]

組成物No.	30	31	32	33	34	35	36	37	39	39	40	41	42	43	44	45	46	47	
																			UV照射前UV照射後UV照射前UV照射後UV照射前UV照射後UV照射前UV照射後UV照射前UV照射後UV照射前UV照射後UV照射前UV照射後UV照射前UV照射後UV照射前UV照射後
エポキシ樹脂	A-1	2管型																	
	A-2	2管型																	
	A-3	2管型																	
	A-4	2管型																	
	A-5	2管型																	
	A-6	4管型																	
	88ELV	2管型																	
	丸印04	4管型																	
	JER30	3管型																	
	R1-1	pKa=4-6.5	3管型																
即化剤	B1-2	pKa=5.52-8.2	2管型																
	B1-3	pKa=3.6	2管型																
	B2-1	pKa=10.5	4管型																
	B2-2	pKa=10.5	4管型																
	B2-3	pKa=10.5	3管型																
	B2-4	pKa=10.5	2管型																
	B2-5	pKa=28	2管型																
	陽イオン	pKa=3.6	2管型																
	陽イオン																		
	硬化剤	(B2) 活性水素化合物の(A) 脂肪族エポキシ樹脂100質量部に対する炭酸		52	113	113	113	68	-	-	-	-	-	-	-	-	83.2	-	120
(C2) 活性水素化合物																			
(C1) 無機系樹脂																			
(C1) 有機系樹脂																			
(C1) 無機系樹脂																			
(C1) 有機系樹脂																			
(C1) 無機系樹脂																			
(C1) 有機系樹脂																			
(C2) 無機系樹脂																			
(C2) 有機系樹脂																			
硬化剤	(C1) イミダゾール樹脂		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	DSCレーク温度 (°C)	129.4	106.1	177.0	135.3	144.5	127.2	139.7	172.0	194.3	181.6	133.3	136.3	117.8	115.3	110.3	122.9	-	
	平均	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	対応する実態形態	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	備考																		
	物性																		
	硬化剤																		
	比較例																		
	比較例																		

[0162] 表1～3に示す通り、pKaが10以下の活性水素化合物(B1)を含む組成物37～41及び44(実施例)、pKaが10を超える活性水素化合物

物（B2）とカチオン触媒（C1）とを併用した組成物23、25～29、33、34、36及び45（実施例）、活性水素化合物（B2）とジシアンジアミドとを含む組成物14～20及び24（実施例）、及び活性水素化合物（B2）と光塩基触媒とを含む組成物30～32及び35（実施例）は、脂環式エポキシ樹脂を用いたにも係わらず、酸無水物系硬化剤を含む組成物（比較例）と同等か、それよりも良好な硬化反応性を示すことがわかる。特に組成物24、45以外は、発熱ピーク温度が酸無水物の発熱ピーク温度よりも低く、硬化反応性が良好であることがわかる。

[0163] 中でも、脂肪族チオールや脂肪族アミン（活性水素化合物（B2））はpKaが高く、単独では硬化反応性が低いが；pKaが低い芳香族チオール（活性水素化合物（B1））は、単独でも良好な硬化反応性を示すことがわかる（組成物37～41と、組成物2、4との対比）。

[0164] また、脂肪族チオール（活性水素化合物（B2））はpKaが高く、単独では硬化反応性が低いが、カチオン触媒（C1）との併用により、良好な硬化反応性を示すことがわかる（組成物25～29と、組成物4との対比）。

[0165] また、脂肪族チオール（活性水素化合物（B2））はpKaが高く、単独では硬化反応性が低いが、ジシアンジアミド（触媒（C2））との併用により、良好な硬化反応性を示すことがわかる（組成物15と組成物4の対比）。

また、光塩基触媒（触媒（C2））との併用により、良好な硬化反応性を示すことがわかる（組成物4と組成物30～32及び35との対比）。中でも、光照射後の発熱ピーク温度のほうが、光照射前の発熱ピーク温度よりも低いことが示される。これらのことから、光照射により硬化性がさらに高まることが示される（組成物30～32及び35参照）。

[0166] 3. グアニジン量の定量

3-1. 組成物の調製

<組成物R0～R5の調製>

表4に示される配合比で、各材料を、真空攪拌機 あわとり練太郎ARV

− 3 1 0 Pで、2 0 0 0 r p m / 1 0 0 秒で均一に攪拌混合及び脱泡して、組成物を作製した。

[0167] <測定サンプルの作製>

上記作製した組成物 1 4、1 5、R 0、R 1 及び R 4 については、表 4 に示される条件で加熱して硬化させて、硬化物サンプルとした。それ以外の組成物は、そのままサンプルとした。

[0168] 3 − 2. 評価

(粉砕)

硬化物サンプルについて、万能粉砕機 M 2 0 で M 2 2 のブレードをセットし、水冷状態で、ハンマーで粉砕した硬化物を投入し、1 分粉砕、粉砕物を 6 0 メッシュステンレス網に乗せて篩分した。6 0 メッシュパス品を回収し、6 0 メッシュオン品を再び M 2 0 に投入し、パス品が 2 g になるまで繰り返した。

[0169] (抽出)

微粉体の 5 倍量の水 1 0 g を添加し、圧力容器で、1 2 0 ° C / 2 0 時間加熱し、室温まで放冷後にろ紙 (5 C) を用いてろ過した。

[0170] (イオンクロマトグラフ測定)

得られた抽出液又はサンプルを試験管に秤量し、水で定容した後、超音波で 1 0 分間溶解又は抽出し、メンブレンフィルターでろ過した。得られた溶液についてイオンクロマトグラフ測定を行った。測定条件は、以下の通りとした。(測定条件)

装置 : TOSOH IC-2010

カラム : Shodex IC YS-50 (125 × 4.6mm I.D.)

ショートカラム : Shodex IC YS-G (10 × 4.6mm I.D.)

サプレッサー : ノンサプレッサー

溶離液 : 4 mM $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

溶離液流量 : 1. 0 mL / min

カラム温度 : 4 0 ° C

注入量：30 μ l

検出器：電気伝導度 (CD)

[0171] 測定結果を、表4に示す。

[0172]

[0173] 表4に示すように、組成物R1～R3からはグアニジンは検出されなかった。また、組成物R0の硬化物や組成物R5からは、極微量のグアニジンが検出されるだけであった。

これに対し、組成物14、15、R4の硬化物からは、所定以上の量のグアニジンが検出された。これらのことから、脂肪族チオール系化合物(B2-1)とジシアンジアミド(C2-1)とが反応して、グアニジンが生成されていることがわかる。

[0174] 4. 屈折率の検討

4-1. 硬化物の調製

<硬化物1の調製>

表5に示される配合比で、各材料を、真空攪拌機 あわとり練太郎ARV-310Pで、2000rpmで100秒間均一に攪拌混合及び脱泡して、組成物を作製した。

得られた組成物を枠型に流し込み、90℃で3時間加熱した後、120℃で4時間加熱して硬化させて、厚み3mmの硬化物1を得た。

[0175] <硬化物2及び3の調製>

表5に示される配合比で、各材料を、真空攪拌機 あわとり練太郎ARV-310Pで、2000rpmで100秒間均一に攪拌混合及び脱泡して、組成物を作製した。

得られた組成物を枠型に流し込み、120℃で1時間加熱して硬化させて、厚み3mmの硬化物2及び3を得た。

[0176] <硬化物4の調製>

上記作製した組成物23を枠型に流し込み、60℃で1時間加熱して硬化させて、硬化物4を得た。

[0177] <硬化物5の調製>

上記作製した組成物24を枠型に流し込み、130℃で1時間加熱して硬化させて、厚み3mmの硬化物5を得た。

[0178] <硬化物6及び7の調製>

表5に示される配合比で、各材料を、真空攪拌機 あわとり練太郎ARV-310Pで、2000rpmで100秒間均一に攪拌混合及び脱泡して、組成物を作製した。

得られた組成物を枠型に流し込み、100℃で1時間加熱して硬化させて、厚み3mmの硬化物6及び7を得た。

[0179] 4-2. 評価

上記作製した硬化物1~7の屈折率を、以下の方法で評価した。

[0180] (屈折率)

硬化物の屈折率は、Abbe Refractometer DR-A1-Plusを用いて波長589nmの条件で測定した。中間液はモノブロモナフタレンを使用した。

[0181] 測定結果を、表5に示す。

[0182]

[表5]

硬化物No.		1	2	3	4	5	6	7
樹脂	組成物No.	47	15	16	23	24	38	39
	(A) 脂環式エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤	835LV							
	(B1) 低pKa 活性水素化合物 (芳香族チオール)						96.3	125.0
	(B2) 高pKa 活性水素化合物 (脂肪族チオール)		80	104				
	酸無水物	120			127.0	127.0		
触媒	(C2) 潜在触媒		1	1		1		
	(C1) 塩基触媒				5			
	(C1) イミダゾール触媒	1						
物性	屈折率	1.51	1.57	1.59	1.56	1.56	1.62	1.66
	対応する実施形態	2	3	3	2	3	1	1
備考		比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例

[0183] 表5に示す通り、pKaが10以下の活性水素化合物（B1）を含む組成物の硬化物6及び7（実施例）、pKaが10を超える活性水素化合物（B

2) とカチオン触媒とを併用した組成物の硬化物4 (実施例)、及び活性水素化合物とジシアンジアミドを含む組成物の硬化物2、3及び5 (実施例) は、いずれも酸無水物系硬化剤を含む組成物の硬化物1 (比較例) よりも屈折率が高いことがわかる。

[0184] 5. 曲げ特性の検討

5-1. 硬化物の調製

<硬化物1~5の調製>

上記作製した硬化物1~5を準備した。

[0185] <硬化物8~10の調製>

表6に示される配合比で、各材料を、真空攪拌機 あわとり練太郎ARV-310Pで、2000rpmで100秒間均一に攪拌混合及び脱泡して、組成物を作製した。

得られた組成物を枠型に流し込み、100℃で0.5時間加熱した後、120℃で0.5時間さらに加熱して硬化させて、厚み3mmの硬化物8~10を得た。

[0186] 5-2. 評価

上記作製した硬化物1~5及び8~10の曲げ特性を、以下の方法で評価した。

[0187] (曲げ弾性率及び曲げ強さ)

得られた硬化物を80mm×10mmの大きさに切り取り、試験片とした。この試験片を用いて、JIS K 7171準拠の方法で、曲げ弾性率、曲げ強さ、ひずみ率を求めた。

[0188] (ひずみ率及び降伏点)

上記試験片の降伏点の有無は、上記応力-歪み曲線から応力が増加せず、ひずみが増加する点の有無から判断した。

[0189] 測定結果を表6に示す。

[0190]

[表6]

硬化物No.		1	8	9	10	2	3	4	5
組成	組成物No.	47	13	21	22	15	16	23	24
	(A) 脂環式エポキシ樹脂	100				100			
	樹脂						100	100	100
			100						
				100					
					100				
						100			
硬化剤	(B2) 高pKa活性水素化合物 (脂肪族テオール)		63	86.7	106.1	80	104	127.0	127.0
	酸無水物	120							
	(C2) 潜在触媒		1	1	1	1	1		1
	(C1) 塩基触媒							5	
	(C1) イミダゾール触媒	1							
	硬化反応性		199.8	157.9	153.7	160.4	177.2	179.4	111.3
評価	DSCピーク温度 (°C)								
	弾性率 (N/mm ²)	3120	2570	2870	2740	3310	3410	3220	3220
	曲げ強度 (N/mm ²)	113	110	119	108	137	160	113	119
	ひずみ率 (%)	3.7	7.3	5.8	6.4	8.2	8.5	5.3	5.6
	降伏点	x	○	x	x	○	○	○	○
対応する実施形態		2	3	3	3	3	3	2	3
備考		比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例

[0191] 表6に示す通り、pKaが10を超える活性水素化合物とカチオン触媒とを併用した組成物の硬化物4（実施例）、及び活性水素化合物とジシアンジアミドとを含む組成物の硬化物2、3及び5（実施例）は、いずれも酸無水

物系硬化剤を含む組成物の硬化物1（比較例）よりも曲げ強さ、曲げ弾性率が高く、ひずみ率及び降伏点も高いことがわかる。

また、硬化物2～5（実施例）は、芳香族エポキシ樹脂を用いた硬化物9及び10（比較例）よりも曲げ弾性率、ひずみ率ともに高いことがわかる。

[0192] 6. 熱可塑性の検討

6-1. 組成物2-1～2-11の作製

表7に示される各成分を、同表に示される配合比で配合し、以下の混合条件1又は2で混合した。

（混合条件1）

真空攪拌機 あわとり練太郎（ARV-310P）を用いて2000rpmで100秒間均一に攪拌混合及び脱泡して、組成物を作製した。

（混合条件2）

真空攪拌機 あわとり練太郎（ARE-310）を用いて攪拌モード2000rpmで30秒間均一に攪拌混合して、組成物を作製した。

なお、組成物2-2、2-3、2-5、2-6、2-8及び2-9は、上述の組成物34、35、38、39、44及び47にそれぞれ対応する。

[0193] 6-2. 評価

得られた組成物について、以下の評価を行った。

[0194] 6-2-1. 組成物の粘度

混合条件1の条件で調製した各組成物の粘度（25℃、5rpm、30sec.の値）をコーンプレート型粘度計（TVE-35H、コーンローター：3°×R9.7、東機産業製）で測定した。

[0195] 6-2-2. 硬化物の評価

混合条件2の条件で調製した各組成物の硬化物について、熱可塑性及び自己修復性（外観、曲げ試験）を、以下の方法で評価した。組成物2-6の硬化物については、さらにTOF-MS分析を行った。

[0196] （1）熱可塑性

得られた組成物を、スライドガラス（松浪硝子工業社製、松浪スライドグ

ラス 型式 S 7 2 1 4) 2 枚の間に 1 m m 厚のシリコンゴムを挟んだ枠型に流し込み、同表に示される硬化条件で加熱し、硬化させて、厚み 1 m m の硬化物を得た。なお、組成物 2 - 3 の硬化条件 2 については、枠型に流し込み、高圧水銀灯の UV 照射機 (アイグラフィック社製、(登録商標) E C S - 4 0 1 1 G X) で照射量 9 0 0 0 m J の条件で照射した後、1 2 0 ° C で 1 時間加熱して、厚み 1 m m の硬化物を得た。

[0197] 得られた硬化物をクリップで立てた状態で 1 2 0 ° C に加温したオーブンに投入し、1 2 0 ° C で 1 時間加熱した後、立てた硬化物の状態を目視により観察して熱可塑性を評価した。そして、以下の基準で評価した。

4 : 硬化物が倒れており、熱可塑性を示す

3 : 型枠通りの形状を維持した状態で枠型から硬化物を外すことができるが、1 2 0 ° C で 1 時間加熱前の段階で、硬化物を立てた状態で一定時間おくと、硬化物が倒れる (硬化が十分ではないが、熱可塑性は示している)

2 : 増粘しているが、枠型から外すことができない (硬化していない)

1 : 立てた状態を維持しており、熱可塑性を示さない

[0198] (2) 自己修復性 - 外観

上記 (1) と同様にして得られた硬化物を、スライドガラスに挟んだまま各硬化温度から - 3 0 ° C の冷凍庫に投入して、ヒビを入れた。ヒビが入らない場合は、スライドガラスが割れない程度まで屈曲させてヒビを入れた。そして、室温状態のヒビを入れた硬化物を 1 2 0 ° C で 5 分加熱した後のヒビ割れの状態を目視により観察した。そして、以下の基準に基づいて評価した。

3 : ヒビ割れが消滅した

2 : 屈曲でもヒビが入らない

1 : 硬いままであり、ヒビ割れは消滅しなかった

[0199] (3) 自己修復性 - 曲げ試験

(評価用サンプルの作製)

セロキサイド 2 0 2 1 P (ダイセル) を 1 0 0 質量部、T S - G (四国化成) を 8 0 質量部、D D A 5 を 1 質量部の配合比で真空攪拌機 あわとり練

太郎（ARV-310P）を用いて攪拌モード2000rpm/180秒間で混錬および脱泡し、組成物Aを調製した。得られた組成物Aを型枠に流し込み、120℃で1時間加熱して、厚み1mmの硬化物を2枚得た。

一方、組成物2-6又は8の配合比で真空攪拌機 あわとり練太郎（ARV-310P）を用いて攪拌モード2000rpm/100秒間で混錬および脱泡し、組成物Bを調製した。

そして、上記調製した組成物Bを、上記作製した2枚の硬化物間に流し込み、表7に記載のそれぞれの条件で加熱した。それにより、3層構造（硬化物A（外壁用）／硬化物B（評価対象）／硬化物A（外壁用））の合計厚み3mmの硬化物を得た。

[0200] （曲げ試験）

得られた硬化物の曲げ試験を、JIS K 6911に準拠して行った。即ち、厚み3mmの硬化物を80×10mmの大きさに切り取り、試験片とした。この試験片を用いて、支点間距離を50mm、試験速度1.5mm/分としてJIS K 6911準拠の方法で3点曲げ試験にて、曲げ弾性率を測定した。曲げ弾性率は下記の計算式から算出した。

$$\text{弾性率 (N/mm}^2\text{)} = \text{傾き} \times \text{支点間距離} / \text{試験片の断面積}$$

傾きは、縦軸：試験力、横軸：変位とし、試験力10N及び20Nの2点間の全データを用いて最小二乗法より算出した。

硬化物を曲げ試験用の大きさに切り取った後、試験時の衝撃による内層構造の滑落を防ぐため、試験片の厚み側となる4つの側面にのみセロハンテープを貼り付けた。

試験は、以下の1～9の順序で実施した。加熱後は、室温下で1時間冷却後に試験した。

1. 初期加熱：120℃に加熱されたオーブンに10分間投入（試験片の大きさに切り取る際に生じたクラックを修復するため）

2. 初期測定：曲げ試験

3. 破壊時測定：曲げ試験

4. 120℃修復：120℃に加熱されたオーブンに10分間投入
5. 120℃－弾性率測定：曲げ試験
6. 100℃修復：100℃に加熱されたオーブンに10分間投入
7. 100℃測定：曲げ試験
8. 140℃修復：140℃に加熱されたオーブンに10分間投入
9. 140℃測定：曲げ試験

各温度における修復率（％）を、下記式に基づいて評価した。

$$\text{修復率（％）} = (\text{各温度での測定値} - \text{破壊時の測定値}) / (\text{初期測定値} - \text{破壊時測定値}) \times 100$$

なお、測定値は、曲げ試験で測定される曲げ弾性率を意味する。

上記修復率がプラスの場合は、自己修復性が発現されたことを示し、上記修復率がプラスとなった温度を自己修復が可能な温度とした。なお、上記修復率がマイナスの場合は、0％とし、自己修復性が発現されなかったことを示している。

[0201] (4) TOF-MS分析

組成物2-6の硬化物について、TOF-MS分析により構造解析を行った。

具体的には、硬化物を10mg秤量し、5mLのクロロホルムを加え、超音波処理を10分行った。試料溶液1μLをFDエミッターに塗布し、日本電子株式会社（JEOL）製、JMS-T100GCVを用いて、以下の条件で測定した。

サンプル：クロロホルム希釈

イオン化モード：FD+

分析m/z範囲：29.00～3000.00

[0202] 組成物2-1～2-11の評価結果を表7に示す。このうち、組成物2-6で得られた硬化物の加熱前の外観を図1A、加熱後の外観を図1Bに示し；組成物2-7で得られた硬化物の加熱前の外観を図2A、加熱後の外観を図2Bに示す。

また、組成物 2-6 の反応機構を図 3 A に示し、その硬化物の TOF-M S のスペクトルを図 3 B に示す。また、組成物 2-6 及び 2-8 の (3) 自己修復性-曲げ試験の評価結果を表 8 に示す。

なお、表 7 では、硬化タイプ (形態) として、活性水素化合物 (B 1) を用いた硬化形態を「1」、活性水素化合物 (B 2) とカチオン触媒 (C 1) を用いた硬化形態を「2」、活性水素化合物 (B 2) と、反応等によりカチオン類を生成する触媒 (C 2) を用いた硬化形態を「3」とした。

[0203]

[表7]

組成物No.		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11
エポキシ樹脂	(A) 2官能の脂肪式エポキシ樹脂	A-1 100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
		A-2					100					
		A-3			100							
		850S									100	100
		pKa=6.52-8.2				95.3	175.0					
硬化剤	(B1) 2官能の低pKa活性水素化合物	B1-2 113	113	113	68				87.7		60.3	
		B1-3										
	(B2) 2官能の高pKa活性水素化合物	B2-4 113	113	113				83.2				57.2
硬化触媒	酸無水物									20		
	(C2) 溶剤触媒	C2-1 3	3		3							1
		C2-3										
		増感剤										
		C1-2		3								
		C1-6										
		硬化タイプ(形態)	3 0.1	2 0.1	3 0.1	3 0	1 7.9	1 11	2 4.4	1 36.2	— 0.2	— 191.7
評価	硬化条件	150°C/1h	150°C/1h	12°C/1h (条件1)	150°C/1h	100°C/1h	100°C/1h	150°C/1h	150°C/1h	90°C/3h →120°C/4h	150°C/1.5h	150°C/0.5h
	(1) 熱可塑性 (120°C/1h後の変化)	4	4	—	4	4	4	4	3	1	2	1
	(2) 自己修繕生-外観 (120°C/5min後のヒビ割れ有無)	2	2	—	2	3	3	3	2	1	2	1
	備考	実測例	実測例	実測例	実測例	実測例	実測例	実測例	実測例	比較例	比較例	比較例

[0204]

[表8]

組成物 No.		2-6	2-8
(3) 自己修復性 - 曲げ試験	弾性率 [N/mm ²]	初期値 3160	2850
	修復率 [%]	破壊状態 1180	881
		120°C/10min 31%	101%
		100°C/10min 0%	19%
	140°C/10min 95%	106%	

[0205] 表7に示す通り、組成物2-9及び2-11の硬化物は、120°Cで1時間加熱しても軟化せず、熱可塑性を示さないことがわかる。また、120°Cで5分加熱後の硬化物は柔らかくならず硬いままであり、ヒビ割れは消滅しなかった。それにより、自己修復性を有さないことがわかる。

[0206] これに対し、組成物2-1~2-8の硬化物は、120°Cで1時間加熱すると軟化し、熱可塑性を示すことがわかる。また、120°Cで5分加熱後の硬化物は柔らかく、ヒビ割れが消滅していた。それにより、自己修復性を有することがわかる(表7参照)。また、組成物2-6及び8については、特に120°C、140°Cで修復率が向上し、良好な自己修復性を示すこともわかる(表8参照)。

[0207] また、上記の通り、酸無水物を用いた硬化系では、脂環式エポキシ樹脂のエポキシ基は、活性水素化合物と反応した後、開環して酸素アニオン（ $-O-$ ）となるため、（活性水素化合物だけでなく）他の脂環式エポキシ樹脂とも反応して、3次元的に架橋しやすい。これに対して本発明では、脂環式エポキシ樹脂のエポキシ基は、活性水素化合物と反応した後、カチオン類（今回は H^+ ）によって $-OH$ となるため、他の脂環式エポキシ樹脂とは反応せず、活性水素化合物とだけ反応する。従って、通常反応の構造と、本発明の構造の違いは、エポキシ基由来の酸素が $-O-$ か、 $-OH$ かであるため、 H 1個分の重さが異なる。したがって、 $-O-$ で反応した場合、エポキシ樹脂+活性水素化合物の分子量から H 1個分の重さが差し引かれるが、 $-OH$ の場合、エポキシ樹脂+活性水素化合物の分子量のまま、高分子量化することになる。

組成物2-6の配合におけるエポキシ樹脂+活性水素化合物の分子量は、図3Aに示すように444.1である。図3Bに示される実施例6のTOF-MSスペクトルでは、主要なピークとして444.1143、888.2360、1332.3430で $-OH$ を含む分子量である444.1の単位で分子量が確認できる。また、脂環式エポキシ樹脂（A）であるA-2（分子量194.1）に由来するピークと、活性水素化合物（B1）であるB1-1（分子量249.9）に由来するピークが交互に現れていることがわかる（図3参照）。つまり、脂環式エポキシ樹脂（A）-チオール系化合物（B1）-...の順で結合している繰り返し構造（分子量444.1）が検出されている。これらのことから、想定通りの反応が起こっていること、即ち、脂環式エポキシ樹脂とチオール系化合物が直線的に重合していることがわかる。

[0208] 7. 混練性の検討

(1) 試料シートの作製

PP (MA3) (ポリプロ社製ノバテックPP、一般射出成形グレード、ポリプロピレン樹脂) 14.25gと、組成物2-6の硬化物（熱可塑性樹

脂) 0.75 g とを、混練装置ラボプラストミル〔ローラーミキサー R30〕(東洋精機社製)を用いて 180℃で 10 分間溶融混した後、180℃でプレス成形して、厚み 0.31 mm の試料シートを得た。

[0209] (2) 評価方法

得られた試料シートの一部を、剃刃で短冊状に切り出した。中央に予め亀裂を入れた後、液体窒素中で割断した。これを、カーボンテープを貼り付けた試料台上に、観察面が上になるように配置し、Os で金属蒸着した。

そして、金属蒸着した試料シートの表面を、SEM 観察及び EDS 分析し、画像解析を行った。画像解析では、試料を 3 k の S マッピング像を用いて 3 つの視野について実施した。なお、表 9 の球状粒子の面積、長径、平均近傍間距離は、123 個の球状粒子について測定したときの最大値 (Max)、最小値 (Min)、中間値 (Med)、標準偏差 (S.D.) 及び平均値 (Ave) を示す。

[0210] 組成物 2-6 の試料シート表面の SEM 観察結果を図 4 A に、EDX 分析結果を図 4 B 及び 4 C に示す。また、画像解析結果を表 9 に示す。図 4 B は、炭素元素 (C) が検出される部分 (連続相) がグレーで表示されたマッピング像であり、図 4 C は、硫黄元素 (S) が検出される部分 (分散相) がグレーで表示されたマッピング像である。

[0211] [表9]

	画像解析結果		
	面積 (μm^2)	長径 (μm)	平均近傍間距離 (μm)
カウント (個)	123		
Ave.	0.67	0.83	5.75
Max.	3.6	3.08	15.13
Min.	0.04	0.11	2.24
Med.	0.48	0.75	5.44
S.D.	0.72	0.53	1.98

[0212] EDS 分析結果 (図 4 B 及び 4 C) に示すように、マトリクス樹脂である PP の連続相中に、上記組成物の硬化物 (熱可塑性樹脂) に由来する硫黄元

素（S）を含有する球状粒子（分散相）が良好に分散している様子がみられた。球状粒子の大きさは、数100nm～2μm程度であった。

また、表9に示すように、熱可塑性樹脂の球状粒子の面積、長径及び平均近傍間距離はいずれも小さく、良好に分散している様子がわかる。

これらのことから、2官能のエポキシ樹脂（A'）と2官能の活性水素化合物（B'）とを含む上記硬化性組成物を硬化させて得られる熱可塑性樹脂は、マトリクス樹脂中に良好に分散し、マスターバッチとして好適であることがわかる。

[0213] 本出願は、2022年8月31日出願の特願2022-138414及び2022年8月31日出願の特願2022-138424に基づく優先権を主張する。当該出願明細書及び図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

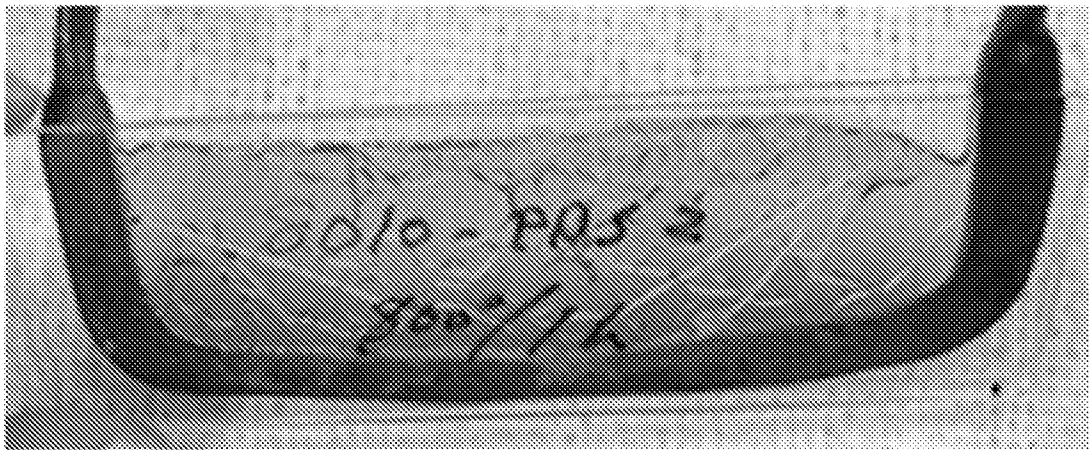
[0214] 本発明によれば、脂環式エポキシ樹脂を多く含んでいても、良好な硬化反応性を示す硬化性組成物を提供することができる。

請求の範囲

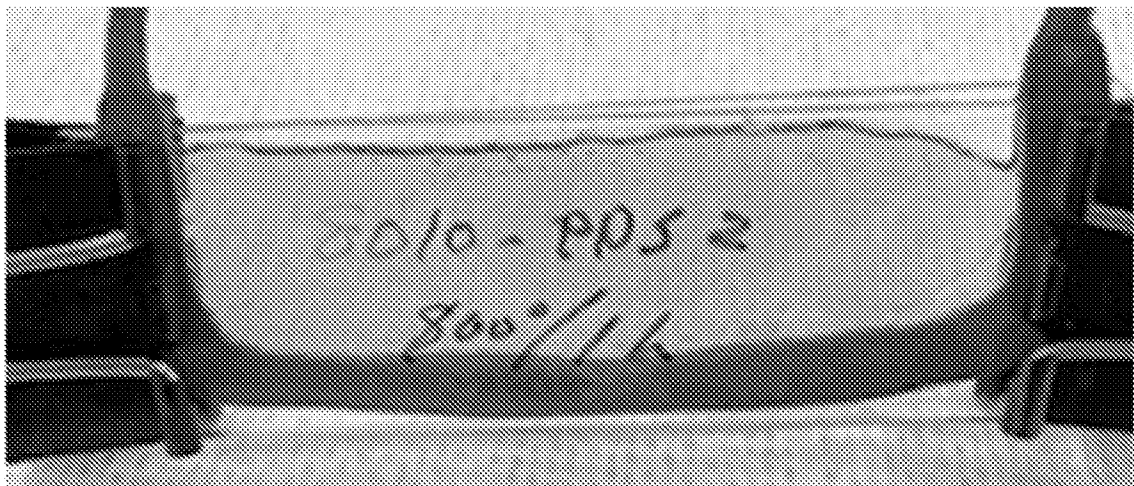
- [請求項1] 脂環式エポキシ樹脂（A）と、 pK_a が10以下の活性水素化合物（B1）とを含む、硬化性組成物。
- [請求項2] 前記活性水素化合物（B1）は、芳香族チオール系化合物を含む、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 前記脂環式エポキシ樹脂（A）は、2官能の脂環式エポキシ樹脂（A'）であり、
前記 pK_a が10以下の活性水素化合物（B1）は、 pK_a が10以下の2官能の活性水素化合物（B1'）である、
請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 脂環式エポキシ樹脂（A）と、 pK_a が10を超える活性水素化合物（B2）と、カチオン触媒（C1）とを含み、
前記脂環式エポキシ樹脂（A）100質量部に対する前記活性水素化合物（B2）の含有比率は、40～200（質量比）である、
硬化性組成物。
- [請求項5] 前記活性水素化合物（B2）は、脂肪族チオール系化合物を含む、請求項4に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] 2官能の脂環式エポキシ樹脂（A'）と、 pK_a が10を超える2官能の活性水素化合物（B2'）と、カチオン触媒（C1）とを含む、
硬化性組成物。
- [請求項7] 脂環式エポキシ樹脂（A）と、 pK_a が10を超える活性水素化合物（B2）と、前記活性水素化合物（B2）との反応又は光照射によりカチオン類を生成する触媒（C2）とを含む、
硬化性組成物。
- [請求項8] 前記活性水素化合物（B2）は、脂肪族チオール系化合物を含む、請求項7に記載の硬化性組成物。

- [請求項9] 前記触媒（C 2）は、前記活性水素化合物（B 2）との反応によりカチオン類を生成する触媒であって、
ジシアンジアミドを含む、
請求項7に記載の硬化性組成物。
- [請求項10] 前記脂環式エポキシ樹脂（A）は、2官能の脂環式エポキシ樹脂（A'）であり、
前記pKaが10を超える活性水素化合物（B 2）は、pKaが10を超える2官能の活性水素化合物（B 2'）である、
請求項7に記載の硬化性組成物。
- [請求項11] 請求項1に記載の硬化性組成物の硬化物。
- [請求項12] 請求項4に記載の硬化性組成物の硬化物。
- [請求項13] 請求項7に記載の硬化性組成物の硬化物。
- [請求項14] 活性水素化合物（B 2）とジシアンジアミドとを加熱下で反応させて、グアニジンを含む組成物を得る工程と、
前記組成物と、脂環式エポキシ樹脂（A）とを加熱下で反応させて、前記脂環式エポキシ樹脂（A）を含む硬化性組成物の硬化物を得る工程と、を含む、
硬化物の製造方法。
- [請求項15] 2官能の脂環式エポキシ樹脂（A'）に由来する構造単位と、2官能の活性水素化合物（B'）に由来する構造単位とを含む、熱可塑性樹脂。

[図1]



[図1A]



[図1B]

[図2]

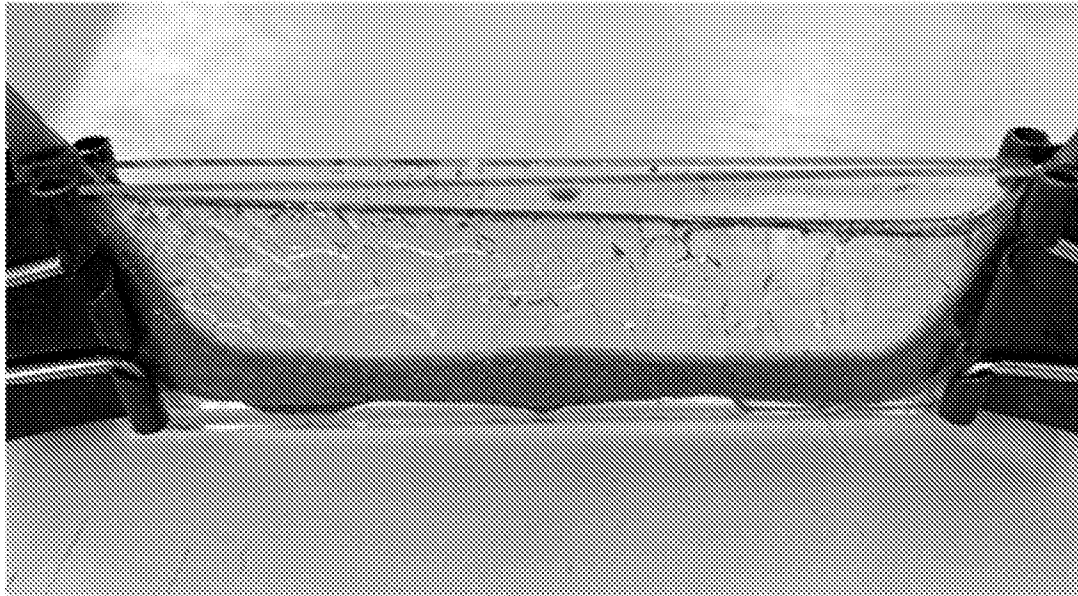


図2A

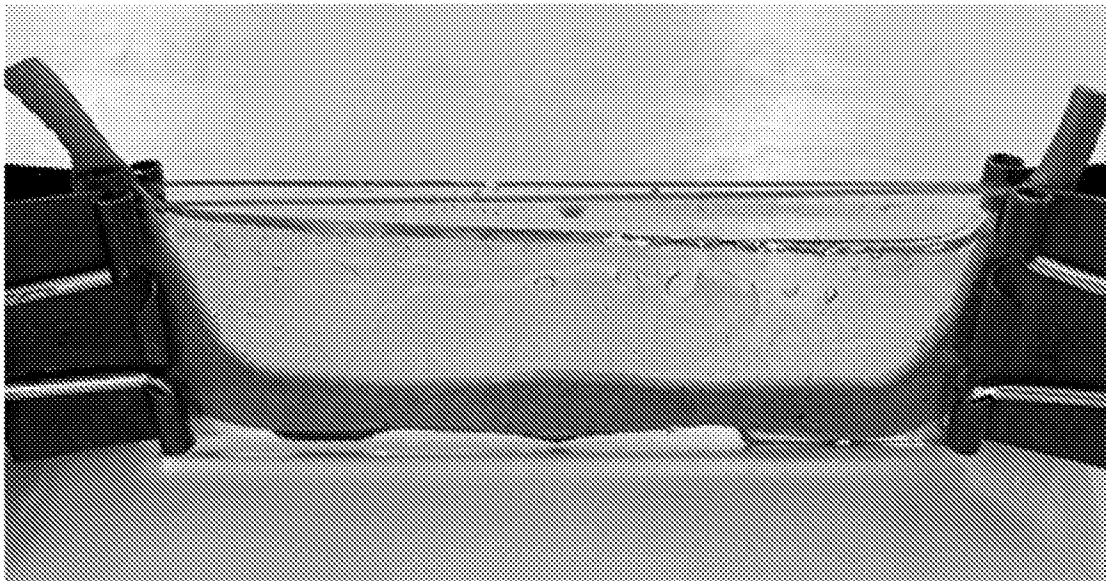
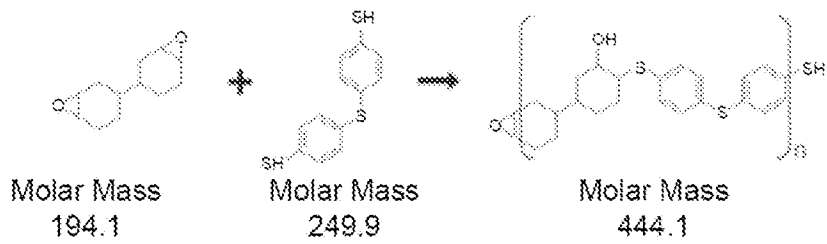
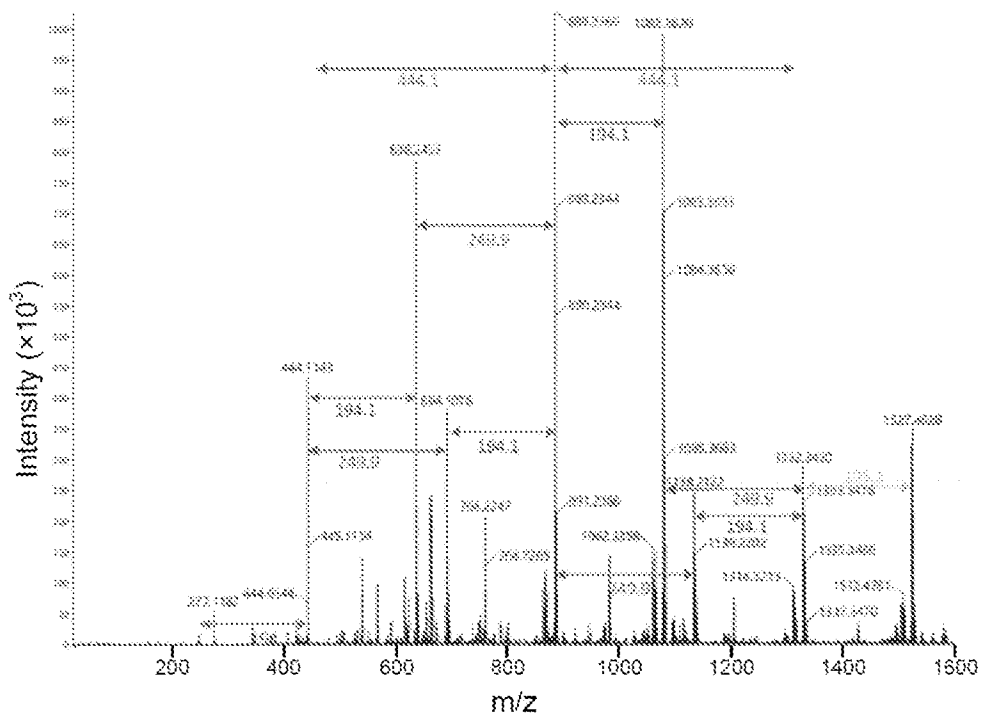


図2B

[図3]



[図3A]



[図3B]

[図4]

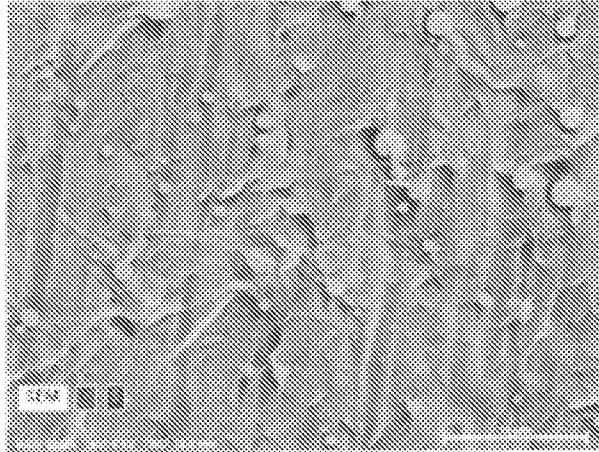


図4A

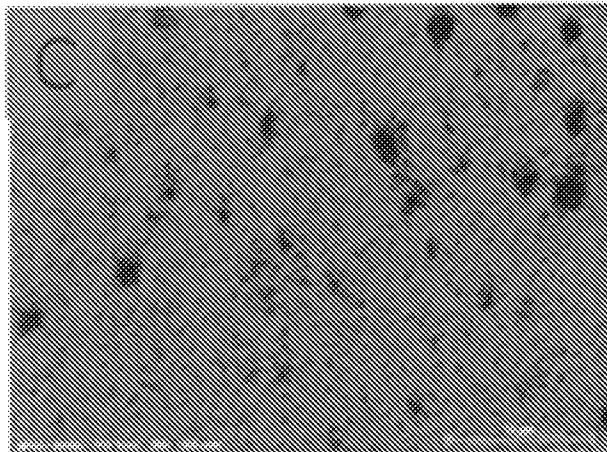


図4B

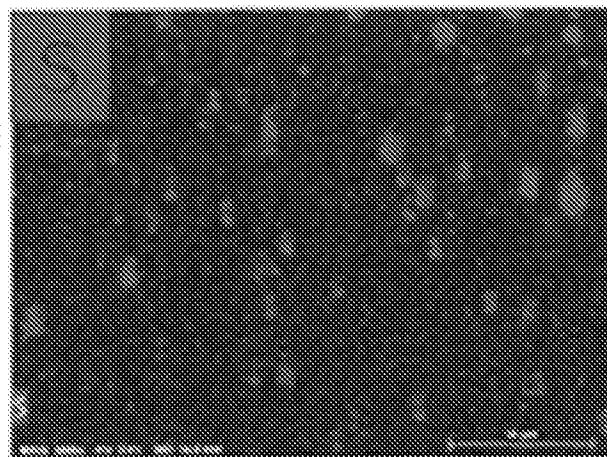


図4C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/031333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 59/24</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/40</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/50</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/66</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/68</i> (2006.01)i FI: C08G59/24; C08G59/40; C08G59/50; C08G59/66; C08G59/68		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/24; C08G59/40; C08G59/50; C08G59/66; C08G59/68		
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	JP 2010-100852 A (TESA SE) 06 May 2010 (2010-05-06) claims, examples	1-2, 11
X	JP 54-47766 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 14 April 1979 (1979-04-14) claims, examples	1-2, 11
X	JP 2001-164093 A (FUJITSU LIMITED) 19 June 2001 (2001-06-19) claims, examples	1-3, 11, 15
X	WO 2013/172407 A1 (CMET INC.) 21 November 2013 (2013-11-21) claims, examples	1-2, 11
X	JP 2020-23601 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 13 February 2020 (2020-02-13) claims, examples, comparative examples	4-6, 12, 15
X	JP 2010-53199 A (DAICEL CHEM. IND. LTD.) 11 March 2010 (2010-03-11) claims, examples	4-5, 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:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 02 November 2023		Date of mailing of the international search report 21 November 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

International application No.

PCT/JP2023/031333

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/017418 A1 (ADEKA CORPORATION) 24 January 2019 (2019-01-24) claims, examples	7-10, 13-14
X	WO 2015/111640 A1 (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 30 July 2015 (2015-07-30) claims, examples, experimental examples	7-8, 10, 13

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claims are classified into the following four inventions.

(Invention 1) Claims 1-3 and 11

The inventions in claims 1-3 lack novelty in the light of documents 1-4 and thus do not have a special technical feature.

Accordingly, the inventions in claims 1-3, for which the presence or absence of a special technical feature has been thus determined, are classified as invention 1.

Furthermore, the invention in claim 11 is substantially identical to or similarly closely related to the claims classified as invention 1, and thus is classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 4-6 and 12

The invention in claim 4 shares, with claim 1, the feature of an invention relating to a curable composition containing a cycloaliphatic epoxy resin and an active hydrogen compound, but this feature is disclosed in documents 1-4. Thus, claim 4 does not share the same or corresponding special technical feature with claim 1.

Furthermore, claim 4 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, the invention in claim 4 cannot be classified as invention 1.

The same also applies to claims 5 and 12 citing claim 4.

Accordingly, the inventions in claims 4-5 and 12 are classified as invention 2.

Furthermore, the invention in claim 6 is substantially identical to or similarly closely related to the claims classified as invention 2, and thus is classified as invention 2.

(Invention 3) Claims 7-10 and 13-14

The invention in claim 7 shares, with claim 4, the feature of an invention relating to a curable composition containing a cycloaliphatic epoxy resin and an active hydrogen compound having a pKa exceeding 10, but this feature is disclosed in documents 5-8. Thus, claim 7 does not share the same or corresponding special technical feature with claim 4.

Furthermore, claim 7 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as inventions 1-2.

Therefore, the invention in claim 7 cannot be classified as inventions 1-2.

The same also applies to claims 8-10 and 13 citing claim 7.

Accordingly, the inventions in claims 7-10 and 13 are classified as invention 3.

Furthermore, the invention in claim 14 is substantially identical to or similarly closely related to the claims classified as invention 3, and thus is classified as invention 3.

(Invention 4) Claim 15

The invention in claim 15 shares, with claim 7, the feature of an invention relating to a curable composition containing a cycloaliphatic epoxy resin and an active hydrogen compound, but this feature is disclosed in documents 1-8. Thus, claim 15 does not share the same or corresponding special technical feature with claim 7.

Furthermore, claim 15 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as inventions 1-3.

Therefore, the invention in claim 15 cannot be classified as inventions 1-3.

Accordingly, the invention in claim 15 is classified as invention 4.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
 - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
 - No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/031333

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-100852 A	06 May 2010	US 2011/0274843 A1 claims, examples EP 2186869 A1 KR 10-2010-0044725 A CN 101724173 A	
JP 54-47766 A	14 April 1979	(Family: none)	
JP 2001-164093 A	19 June 2001	(Family: none)	
WO 2013/172407 A1	21 November 2013	US 2015/0158971 A1 claims, examples EP 2851386 A1	
JP 2020-23601 A	13 February 2020	(Family: none)	
JP 2010-53199 A	11 March 2010	(Family: none)	
WO 2019/017418 A1	24 January 2019	TW 201920537 A	
WO 2015/111640 A1	30 July 2015	US 2016/0340374 A1 claims, examples, experimental examples EP 3098226 A1 CN 106414461 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/24(2006.01)i; C08G 59/40(2006.01)i; C08G 59/50(2006.01)i; C08G 59/66(2006.01)i; C08G 59/68(2006.01)i FI: C08G59/24; C08G59/40; C08G59/50; C08G59/66; C08G59/68</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G59/24; C08G59/40; C08G59/50; C08G59/66; C08G59/68</p> <p>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</p> <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> <p>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)</p>			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																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-100852 A (テーザ・ソシエタス・ヨーロッパ) 06.05.2010 (2010-05-06) 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-2, 11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 54-47766 A (昭和高分子株式会社) 14.04.1979 (1979-04-14) 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-2, 11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2001-164093 A (富士通株式会社) 19.06.2001 (2001-06-19) 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-3, 11, 15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2013/172407 A1 (シーメット株式会社) 21.11.2013 (2013-11-21) 請求の範囲、実施例</td> <td>1-2, 11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-23601 A (日立化成株式会社) 13.02.2020 (2020-02-13) 特許請求の範囲、実施例、比較例</td> <td>4-6, 12, 15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-53199 A (ダイセル化学工業株式会社) 11.03.2010 (2010-03-11) 特許請求の範囲、実施例</td> <td>4-5, 12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2019/017418 A1 (株式会社A D E K A) 24.01.2019 (2019-01-24) 請求の範囲、実施例</td> <td>7-10, 13-14</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 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</p>			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 2010-100852 A (テーザ・ソシエタス・ヨーロッパ) 06.05.2010 (2010-05-06) 特許請求の範囲、実施例	1-2, 11	X	JP 54-47766 A (昭和高分子株式会社) 14.04.1979 (1979-04-14) 特許請求の範囲、実施例	1-2, 11	X	JP 2001-164093 A (富士通株式会社) 19.06.2001 (2001-06-19) 特許請求の範囲、実施例	1-3, 11, 15	X	WO 2013/172407 A1 (シーメット株式会社) 21.11.2013 (2013-11-21) 請求の範囲、実施例	1-2, 11	X	JP 2020-23601 A (日立化成株式会社) 13.02.2020 (2020-02-13) 特許請求の範囲、実施例、比較例	4-6, 12, 15	X	JP 2010-53199 A (ダイセル化学工業株式会社) 11.03.2010 (2010-03-11) 特許請求の範囲、実施例	4-5, 12	X	WO 2019/017418 A1 (株式会社A D E K A) 24.01.2019 (2019-01-24) 請求の範囲、実施例	7-10, 13-14
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 2010-100852 A (テーザ・ソシエタス・ヨーロッパ) 06.05.2010 (2010-05-06) 特許請求の範囲、実施例	1-2, 11																								
X	JP 54-47766 A (昭和高分子株式会社) 14.04.1979 (1979-04-14) 特許請求の範囲、実施例	1-2, 11																								
X	JP 2001-164093 A (富士通株式会社) 19.06.2001 (2001-06-19) 特許請求の範囲、実施例	1-3, 11, 15																								
X	WO 2013/172407 A1 (シーメット株式会社) 21.11.2013 (2013-11-21) 請求の範囲、実施例	1-2, 11																								
X	JP 2020-23601 A (日立化成株式会社) 13.02.2020 (2020-02-13) 特許請求の範囲、実施例、比較例	4-6, 12, 15																								
X	JP 2010-53199 A (ダイセル化学工業株式会社) 11.03.2010 (2010-03-11) 特許請求の範囲、実施例	4-5, 12																								
X	WO 2019/017418 A1 (株式会社A D E K A) 24.01.2019 (2019-01-24) 請求の範囲、実施例	7-10, 13-14																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.11.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>21.11.2023</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>谷合 正光 4J 7879</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																									

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 2015/111640 A1 (和光純薬工業株式会社) 30.07.2015 (2015 - 07 - 30) 請求の範囲、実施例、実験例	7-8, 10, 13

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲は、以下の4つに区分される。

（発明1）請求項1-3、11

請求項1-3に係る発明は、文献1-4から新規性を有さず、特別な技術的特徴を有しない。

よって、これまで特別な技術的特徴の有無を判断した請求項1-3に係る発明を、発明1に区分する。

また、請求項11に係る発明は、発明1に区分された請求項に対して実質同一又はそれに準ずる関係にあるため、発明1に区分する。

（発明2）請求項4-6、12

請求項4に係る発明は、請求項1との間で、脂環式エポキシ樹脂と活性水素化合物とを含む硬化性組成物に関する発明であるという共通する技術的特徴を有するが、当該技術的特徴は、文献1-4に開示された事項であるから、請求項4は、請求項1との間で、同一又は対応する特別な技術的特徴を有していない。

さらに、請求項4は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にない。

したがって、請求項4に係る発明は、発明1に区分できない。

請求項4を引用する請求項5、12についても同様である。

よって、請求項4-5、12に係る発明を、発明2に区分する。

また、請求項6に係る発明は、発明2に区分された請求項に対して実質同一又はそれに準ずる関係にあるため、発明2に区分する。

（発明3）請求項7-10、13-14

請求項7に係る発明は、請求項4との間で、脂環式エポキシ樹脂とpKaが10を超える活性水素化合物とを含む硬化性組成物に関する発明であるという共通する技術的特徴を有するが、当該技術的特徴は、文献5-8に開示された事項であるから、請求項7は、請求項4との間で、同一又は対応する特別な技術的特徴を有していない。

さらに、請求項7は、発明1-2に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にない。

したがって、請求項7に係る発明は、発明1-2に区分できない。

請求項7を引用する請求項8-10、13についても同様である。

よって、請求項7-10、13に係る発明を、発明3に区分する。

また、請求項14に係る発明は、発明3に区分された請求項に対して実質同一又はそれに準ずる関係にあるため、発明3に区分する。

（発明4）請求項15

請求項15に係る発明は、請求項7との間で、脂環式エポキシ樹脂と活性水素化合物とを含む硬化性組成物に関連する発明であるという共通する技術的特徴を有するが、当該技術的特徴は、文献1-8に開示された事項であるから、請求項15は、請求項7との間で、同一又は対応する特別な技術的特徴を有していない。

さらに、請求項15は、発明1-3に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にない。

したがって、請求項15に係る発明は、発明1-3に区分できない。

よって、請求項15に係る発明を、発明4に区分する。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2023/031333

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2010-100852	A	06.05.2010	US	2011/0274843	A1	
					特許請求の範囲、実施例		
				EP	2186869	A1	
				KR	10-2010-0044725	A	
				CN	101724173	A	
JP	54-47766	A	14.04.1979	(ファミリーなし)			
JP	2001-164093	A	19.06.2001	(ファミリーなし)			
WO	2013/172407	A1	21.11.2013	US	2015/0158971	A1	
					特許請求の範囲、実施例		
				EP	2851386	A1	
JP	2020-23601	A	13.02.2020	(ファミリーなし)			
JP	2010-53199	A	11.03.2010	(ファミリーなし)			
WO	2019/017418	A1	24.01.2019	TW	201920537	A	
WO	2015/111640	A1	30.07.2015	US	2016/0340374	A1	
					特許請求の範囲、実施例、 実験例		
				EP	3098226	A1	
				CN	106414461	A	