

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6988882号  
(P6988882)

(45) 発行日 令和4年1月5日(2022.1.5)

(24) 登録日 令和3年12月6日(2021.12.6)

(51) Int.Cl. F I  
C O 8 G 59/24 (2006.01) C O 8 G 59/24

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2019-505897 (P2019-505897)	(73) 特許権者	000004455
(86) (22) 出願日	平成30年3月5日(2018.3.5)		昭和電工マテリアルズ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/008424		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02018/168556	(74) 代理人	110001519
(87) 国際公開日	平成30年9月20日(2018.9.20)		特許業務法人太陽国際特許事務所
審査請求日	令和3年1月8日(2021.1.8)	(72) 発明者	福田 和真
(31) 優先権主張番号	特願2017-50145 (P2017-50145)		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
(32) 優先日	平成29年3月15日(2017.3.15)		立化成株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	竹澤 由高
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
			立化成株式会社内
		(72) 発明者	丸山 直樹
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
			立化成株式会社内

最終頁に続く

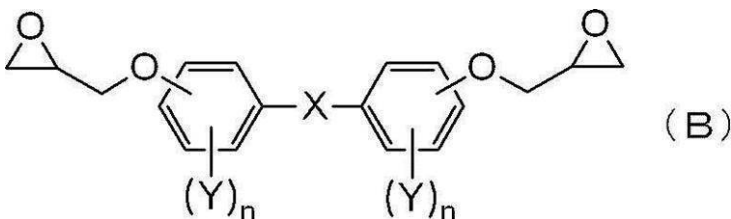
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化物及び複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含み、前記メソゲン構造を有するエポキシ化合物が分子中に1つのビフェニル構造を有する第一のエポキシ化合物と、前記第一のエポキシ化合物と異なる第二のエポキシ化合物とのみを含み、前記メソゲン構造を有するエポキシ化合物における、第一のエポキシ化合物と第二のエポキシ化合物との質量比(第一のエポキシ化合物:第二のエポキシ化合物)が10:100~50:100であり、エポキシ樹脂全体に占めるメソゲン構造を有するエポキシ化合物の割合が80質量%以上であり、第二のエポキシ化合物が下記一般式(B)で表されるエポキシ化合物を含む、エポキシ樹脂。

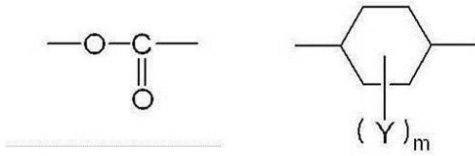
【化1】



【一般式(B)において、Xは下記構造で表される2価の基をそれぞれ含む連結基であり、Yはそれぞれ独立に、炭素数1~8の脂肪族炭化水素基、炭素数1~8の脂肪族アルコ

キシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。nはそれぞれ独立に0～4の整数を示す。]

【化2】



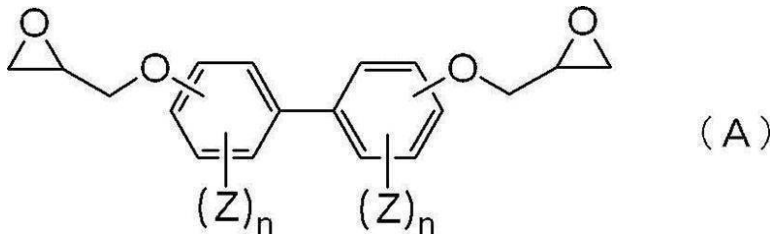
10

[上記2価の基において、Yは炭素数1～8の脂肪族炭化水素基、炭素数1～8の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。mは0～4の整数を示す。]

【請求項2】

第一のエポキシ化合物が下記一般式(A)で表されるエポキシ化合物を含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂。

【化3】



20

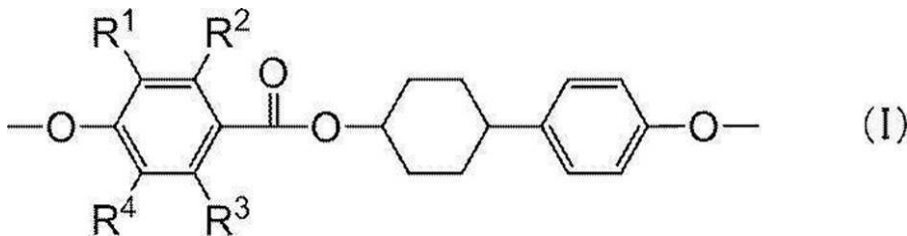
[一般式(A)において、Zはそれぞれ独立に、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基、炭素数1～8の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。nはそれぞれ独立に0～4の整数を示す。]

【請求項3】

第二のエポキシ化合物が下記一般式(I)で表される構造を1つ以上有するエポキシ化合物を含む、請求項1又は請求項2に記載のエポキシ樹脂。

30

【化4】



40

[一般式(I)において、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。]

【請求項4】

前記第一のエポキシ化合物と第二のエポキシ化合物との質量比(第一のエポキシ化合物:第二のエポキシ化合物)が10:100～25:100である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。

【請求項5】

60における粘度が200Pa・s未満である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。

【請求項6】

請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含むエポキ

50

シ樹脂組成物。

【請求項 7】

前記硬化剤が、ベンゼン環又はナフタレン環を有するアミン化合物を含む、請求項 6 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

前記アミン化合物が、前記ベンゼン環又は前記ナフタレン環に直接結合したアミノ基を有する、請求項 7 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化物及び複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、その優れた耐熱性を活かして種々の用途に用いられている。近年では、エポキシ樹脂を用いたパワーデバイスの実使用温度の高温化等を受けて、熱伝導性に優れたエポキシ樹脂の検討が進められている。

【0003】

分子内にメソゲン構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂（以下、メソゲン含有エポキシ樹脂ともいう）は、硬化物としたときに高い熱伝導率を示すエポキシ樹脂として知られている。しかしながら、メソゲン含有エポキシ樹脂は一般に他のエポキシ樹脂に比べて粘度が高く、作業時に十分な流動性が得られない場合がある。

【0004】

メソゲン含有エポキシ樹脂の流動性を向上する方法としては、溶剤を添加して粘度を下げるのが考えられる。また、流動性及び熱伝導性に優れたメソゲン含有エポキシ樹脂として、メソゲン構造を有するエポキシモノマーと 2 価フェノール化合物とを反応させて得られ、特定範囲の分子量を有するエポキシ樹脂が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2016 - 104772 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

メソゲン含有エポキシ樹脂に溶剤を添加する方法では、硬化の際に溶剤に起因するボイドが発生して製品の品質に影響を及ぼすおそれがある。また、特許文献 1 に記載されたメソゲン含有エポキシ樹脂では軟化点の低下が達成されているが、粘度が高く取り扱い性の観点から改善の余地がある。

本発明は上記状況に鑑み、取り扱い性に優れたエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂組成物、並びにこれらを用いて得られるエポキシ樹脂硬化物及び複合材料を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するための手段には、以下の実施態様が含まれる。

< 1 > メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含み、前記メソゲン構造を有するエポキシ化合物が分子中に 1 つのビフェニル構造を有する第一のエポキシ化合物と、前記第一のエポキシ化合物と異なる第二のエポキシ化合物と、を含み、前記メソゲン構造を有するエポキシ化合物における、第一のエポキシ化合物と第二のエポキシ化合物との質量比（第一のエポキシ化合物：第二のエポキシ化合物）が 10 : 100 ~ 50 : 100 である、エポキ

10

20

30

40

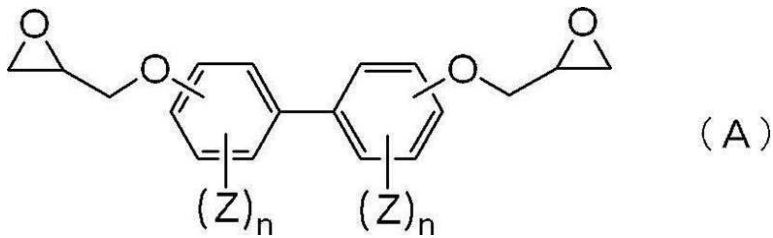
50

シ樹脂。

< 2 > 第一のエポキシ化合物が下記一般式 ( A ) で表されるエポキシ化合物を含む、 < 1 > に記載のエポキシ樹脂。

【 0 0 0 8 】

【 化 1 】



10

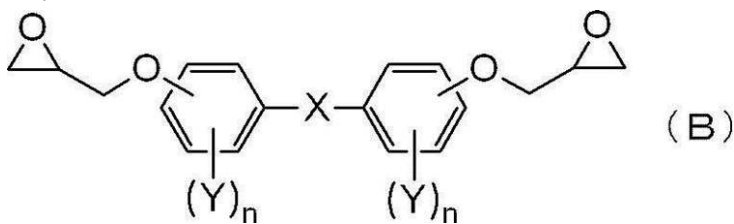
【 0 0 0 9 】

[ 一般式 ( A ) において、 Z はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。 n はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。 ]

< 3 > 第二のエポキシ化合物が下記一般式 ( B ) で表されるエポキシ化合物を含む、 < 1 > 又は < 2 > に記載のエポキシ樹脂。

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



20

【 0 0 1 1 】

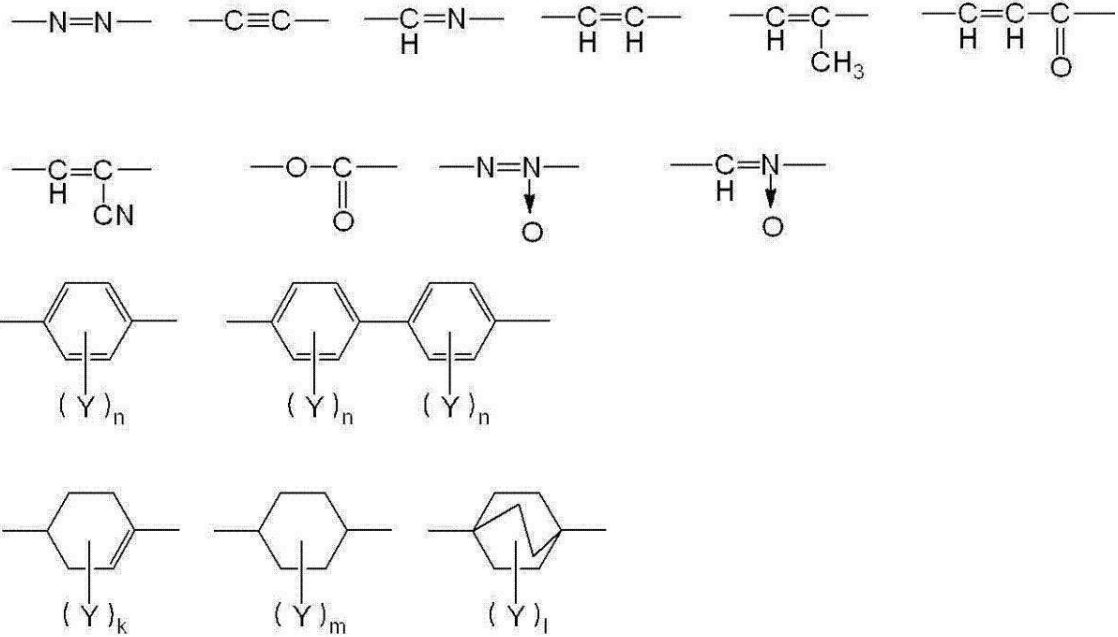
[ 一般式 ( B ) において、 X は下記 2 価の基からなる群 ( I ) より選択される少なくとも 1 種を含む連結基を示す。 Y はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。 n はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。 ]

30

【 0 0 1 2 】

## 【化3】

## 2価の基からなる群(I)



10

20

## 【0013】

[ 2 価の基からなる群 ( I ) において、 Y はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。 n は各々独立に 0 ~ 4 の整数を示し、 k は 0 ~ 7 の整数を示し、 m は 0 ~ 8 の整数を示し、 l は 0 ~ 12 の整数を示す。 ]

## 【0014】

< 4 > 第一のエポキシ化合物と第二のエポキシ化合物との質量比 ( 第一のエポキシ化合物 : 第二のエポキシ化合物 ) が 1 0 : 1 0 0 ~ 2 5 : 1 0 0 である、 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂。

30

## 【0015】

< 5 > 6 0 における粘度が 2 0 0 P a · s 未満である、 < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂。

## 【0016】

< 6 > < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含むエポキシ樹脂組成物。

## 【0017】

< 7 > 前記硬化剤が、ベンゼン環又はナフタレン環を有するアミン化合物を含む、 < 6 > に記載のエポキシ樹脂組成物。

40

## 【0018】

< 8 > 前記アミン化合物が、前記ベンゼン環又は前記ナフタレン環に直接結合したアミノ基を有する、 < 7 > に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【0019】

< 9 > 硬化物としたときの架橋密度が 7 m m o l / c m <sup>3</sup> 以下である、 < 6 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【0020】

< 1 0 > 硬化物としたときの破壊靱性値が 1 . 2 M P a · m <sup>1 / 2</sup> 以上である、 < 6 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【0021】

50

< 1 1 > < 6 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化して得られるエポキシ樹脂硬化物。

【 0 0 2 2 】

< 1 2 > < 1 1 > に記載のエポキシ樹脂硬化物と、強化材と、を含む複合材料。

【 0 0 2 3 】

< 1 3 > 前記エポキシ樹脂硬化物を含む少なくとも 1 つの硬化物含有層と、前記強化材を含む少なくとも 1 つの強化材含有層とが積層された構造を有する、< 1 2 > に記載の複合材料。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 4 】

本発明によれば、取り扱い性に優れるエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂組成物、並びにこれらを用いて得られるエポキシ樹脂硬化物及び複合材料が提供される。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 5 】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

【 0 0 2 6 】

本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、組成物に含まれる各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本開示において「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

本開示において「エポキシ化合物」とは、分子中にエポキシ基を有する化合物を意味する。「エポキシ樹脂」とは、複数のエポキシ化合物を集合体として捉える概念であって硬化していない状態のものを意味する。

【 0 0 2 7 】

< エポキシ樹脂 >

本実施形態のエポキシ樹脂は、メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含み、前記メソゲン構造を有するエポキシ化合物が、分子中に 1 つのビフェニル構造を有する第一のエポキシ化合物と、前記第一のエポキシ化合物と異なる第二のエポキシ化合物と、を含み、前記メソゲン構造を有するエポキシ化合物における、第一のエポキシ化合物と第二のエポキシ化合物との質量比（第一のエポキシ化合物：第二のエポキシ化合物）が 1 0 : 1 0 0 ~ 5 0 : 1 0 0 である。

【 0 0 2 8 】

本発明者らの検討により、メソゲン構造を有するエポキシ化合物としてビフェニル構造を有するエポキシ化合物と、前記第一のエポキシ化合物と異なるエポキシ化合物との両方

10

20

30

40

50

を含むエポキシ樹脂は、メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂であっても昇温時に粘度が低下しやすく取り扱い性に優れていることがわかった。その理由は明らかではないが、両エポキシ化合物が相似した構造であるために相溶性が高いことによるものと推測される。

**【 0 0 2 9 】**

なお、前記メソゲン構造を有するエポキシ化合物における、第一のエポキシ化合物と第二のエポキシ化合物との質量比（第一のエポキシ化合物：第二のエポキシ化合物）は 1 0 : 1 0 0 ~ 2 9 : 1 0 0 であってもよく、1 0 : 1 0 0 ~ 2 5 : 1 0 0 であってもよく、1 0 : 1 0 0 ~ 2 0 : 1 0 0 であってもよい。

**【 0 0 3 0 】**

本開示において「メソゲン構造を有するエポキシ化合物」とは、これを硬化して得られる硬化物中に高次構造が形成されるエポキシ化合物を意味する。メソゲン構造としては、例えば、ピフェニル構造、フェニルベンゾエート構造、シクロヘキシルベンゾエート構造、アゾベンゼン構造、スチルベン構造、ターフェニル構造、アントラセン構造、これらの誘導体、及びこれらのメソゲン構造の2つ以上が結合基を介して結合した構造が挙げられる。「ピフェニル構造」とは、2つのベンゼン環が単結合で結合した構造を意味する。

**【 0 0 3 1 】**

本開示において「高次構造」とは、その構成要素が配列してミクロな秩序構造を形成した高次構造体を含む構造を意味し、例えば結晶相及び液晶相が相当する。このような高次構造体の存在の有無は、偏光顕微鏡によって判断することができる。すなわち、クロスニコル状態での観察において、偏光解消による干渉縞が見られることで判別可能である。この高次構造体は、通常はエポキシ樹脂組成物の硬化物中に島状に存在してドメイン構造を形成しており、その島の一つが一つの高次構造体に対応する。この高次構造体の構成要素自体は、一般には共有結合により形成されている。

**【 0 0 3 2 】**

硬化物中に形成される高次構造としては、ネマチック構造とスメクチック構造とが挙げられる。ネマチック構造とスメクチック構造はそれぞれ液晶構造の一種である。ネマチック構造は分子長軸が一樣な方向を向いており、配向秩序のみをもつ液晶構造である。これに対し、スメクチック構造は配向秩序に加えて次元の位置の秩序を持ち、層構造を有する液晶構造である。秩序性はネマチック構造よりもスメクチック構造の方が高い。従って、硬化物の熱伝導性の観点からは、スメクチック構造の高次構造を形成することがより好ましい。

**【 0 0 3 3 】**

硬化物中にスメクチック構造が形成されているか否かは、硬化物のX線回折測定により判断できる。X線回折測定は、例えば、株式会社リガク製のX線回折装置を用いて行うことができる。本開示では、Cu K<sub>1</sub>線を用い、管電圧40kV、管電流20mA、測定範囲を2° = 1° ~ 30°としてX線回折測定を行ったとき、2° = 2° ~ 10°の範囲内に回折ピークが現れる場合は硬化物中にスメクチック構造を有していると判断する。

**【 0 0 3 4 】**

エポキシ樹脂の粘度を低減する観点からは、メソゲン構造を有するエポキシ化合物全体に占める第一のエポキシ化合物の割合は、大きい方が好ましい。硬化物の破壊じん性の観点からは、メソゲン構造を有するエポキシ化合物全体に占める第一のエポキシ化合物の割合は、小さい方が好ましい。

**【 0 0 3 5 】**

エポキシ樹脂は、メソゲン構造を有するエポキシ化合物に該当しないエポキシ化合物を含んでもよい。この場合、硬化物の熱伝導性の観点からは、エポキシ樹脂全体に占めるメソゲン構造を有するエポキシ化合物の割合が80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。

**【 0 0 3 6 】**

エポキシ樹脂の粘度は、エポキシ樹脂の用途に応じて選択できる。取り扱い性の観点からは、例えば、エポキシ樹脂の60における粘度が200 Pa・s未満であることが好ましい。エポキシ樹脂の60における粘度は、後述する実施例に記載した方法で測定される。

## 【0037】

(第一のエポキシ化合物)

第一のエポキシ化合物は、分子中に1つのビフェニル構造を有する。すなわち、分子中に2つ以上のビフェニル構造を有するものは第一のエポキシ化合物に該当しないものとする。また、第一のエポキシ化合物が有する「ビフェニル構造」には、3つ以上のベンゼン環が単結合で結合した構造(ターフェニル構造等)は含まないものとする。エポキシ樹脂に含まれる第一のエポキシ化合物は、1種でも2種以上であってもよい。

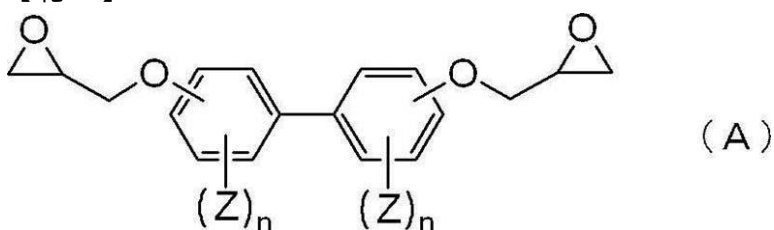
10

## 【0038】

第一のエポキシ化合物は、ビフェニル構造を形成する2つのベンゼン環のそれぞれにグリシジルエーテル基が結合しているエポキシ化合物であることが好ましく、下記一般式(A)で表されるエポキシ化合物であることがより好ましい。

## 【0039】

【化4】



20

## 【0040】

一般式(A)において、Zはそれぞれ独立に、炭素数1~8の脂肪族炭化水素基、炭素数1~8の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。nはそれぞれ独立に0~4の整数を示す。

## 【0041】

一般式(A)において、Zはそれぞれ独立に炭素数1~8の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。また、Zはそれぞれ独立にビフェニル構造の単結合の位置に対してメタ位にあることが好ましい。

30

nはそれぞれ独立に1~3であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

## 【0042】

(第二のエポキシ化合物)

第二のエポキシ化合物は、メソゲン構造を有し、かつ第一のエポキシ化合物と異なるものであれば、その構造は特に制限されない。エポキシ樹脂に含まれる第二のエポキシ化合物は、1種でも2種以上であってもよい。

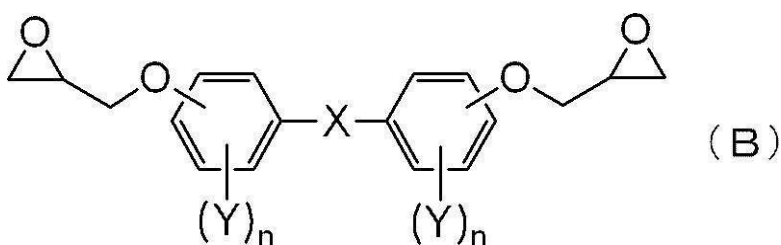
## 【0043】

第二のエポキシ化合物は、下記一般式(B)で表されるエポキシ化合物を含むことが好ましい。

40

## 【0044】

【化5】



50

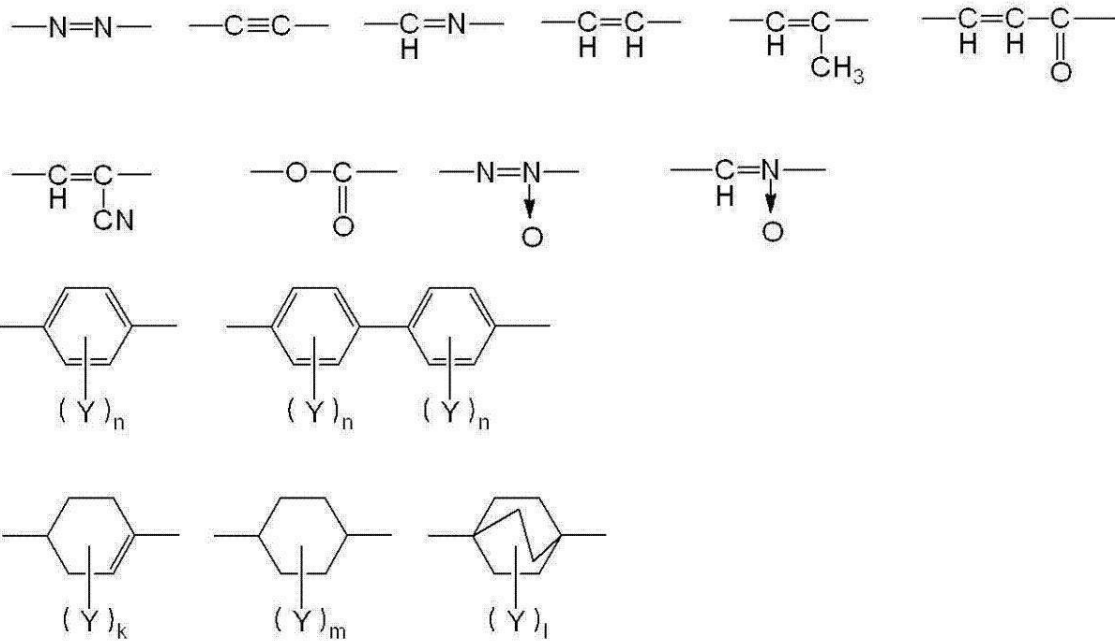
## 【 0 0 4 5 】

一般式 ( B ) において、X は下記 2 価の基からなる群 ( I ) より選択される少なくとも 1 種を含む連結基を示す。Y はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。n はそれぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を示す。

## 【 0 0 4 6 】

## 【 化 6 】

## 2 価の基からなる群 ( I )



10

20

## 【 0 0 4 7 】

2 価の基からなる群 ( I ) において、Y はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。n は各々独立に 0 ~ 4 の整数を示し、k は 0 ~ 7 の整数を示し、m は 0 ~ 8 の整数を示し、l は 0 ~ 12 の整数を示す。

30

## 【 0 0 4 8 】

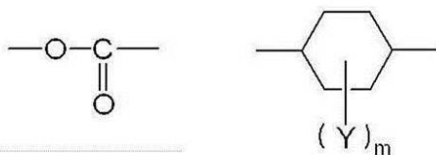
一般式 ( B ) 及び 2 価の基からなる群 ( I ) において、Y はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、メチル基であることが好ましい。n、k、m 及び l はそれぞれ独立に 0 であることが好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

第二のエポキシ化合物は、一般式 ( B ) において X が群 ( I ) 中の下記構造で表される 2 価の基をそれぞれ含む連結基である化合物であってもよい。

40

## 【 化 7 】

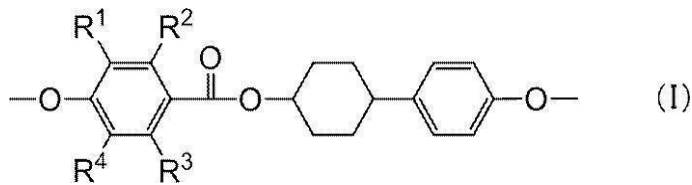


## 【 0 0 5 0 】

第二のエポキシ化合物は、下記一般式 ( I ) で表される構造を 1 つ以上有するエポキシ化合物であってもよい。

50

## 【化 8】



## 【0051】

一般式 (I) において、 $R^1 \sim R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。 $R^1 \sim R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 2 のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。また、 $R^1 \sim R^4$  のうちの 2 個 ~ 4 個が水素原子であることが好ましく、3 個又は 4 個が水素原子であることがより好ましく、4 個すべてが水素原子であることがさらに好ましい。 $R^1 \sim R^4$  のいずれかが炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である場合、 $R^1$  及び  $R^4$  の少なくとも一方が炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であることが好ましい。

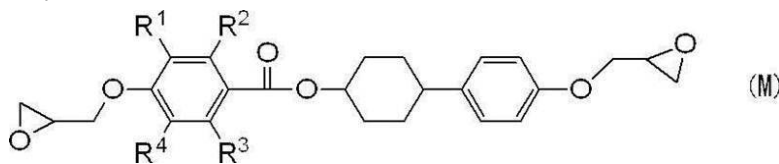
10

## 【0052】

一般式 (I) で表される構造を 1 つ有するエポキシ化合物としては、下記一般式 (M) で表されるエポキシ化合物が挙げられる。

## 【0053】

## 【化 9】



20

## 【0054】

一般式 (M) 中における  $R^1 \sim R^4$  の具体例は、一般式 (I) における  $R^1 \sim R^4$  の具体例と同様であり、その好ましい範囲も同様である。

## 【0055】

一般式 (M) で表されるエポキシ化合物としては、特開 2011-74366 号公報に記載されている化合物が挙げられる。具体的には、4 - { 4 - ( 2 , 3 - エポキシプロポキシ ) フェニル } シクロヘキシル = 4 - ( 2 , 3 - エポキシプロポキシ ) ベンゾエート及び 4 - { 4 - ( 2 , 3 - エポキシプロポキシ ) フェニル } シクロヘキシル = 4 - ( 2 , 3 - エポキシプロポキシ ) - 3 - メチルベンゾエートからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物が挙げられる。

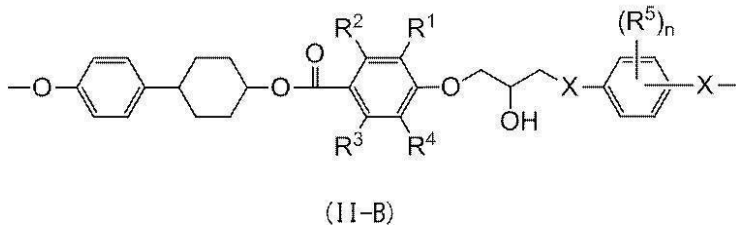
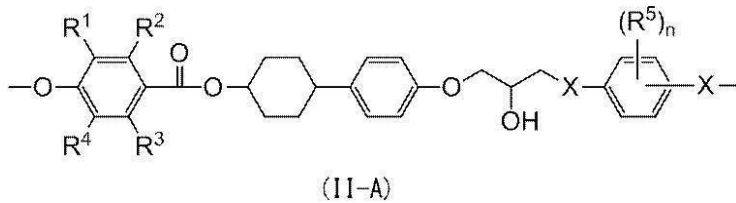
30

## 【0056】

一般式 (I) で表される構造を 2 つ以上有するエポキシ化合物としては、下記一般式 (II - A) 及び (II - B) で表される構造からなる群より選択される少なくとも 1 つを有するエポキシ化合物が挙げられる。

## 【0057】

## 【化10】



10

## 【0058】

一般式(II-A)及び(II-B)における $R^1 \sim R^4$ の具体例は、一般式(I)における $R^1 \sim R^4$ の具体例と同様であり、その好ましい範囲も同様である。 $R^5$ はそれぞれ独立に炭素数1~8のアルキル基を表し、炭素数1~3のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。 $X$ はそれぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-NH-$ を表す。

20

## 【0059】

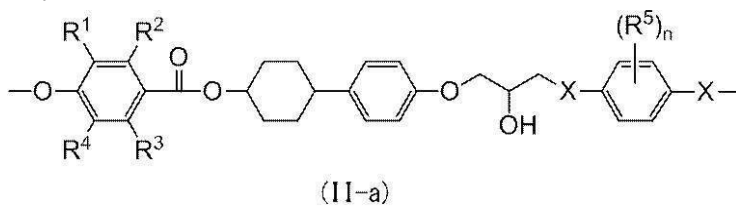
一般式(II-A)及び(II-B)において、 $n$ はそれぞれ独立に、0~4の整数を示し、0~2の整数であることが好ましく、0~1の整数であることがより好ましく、0であることがさらに好ましい。

## 【0060】

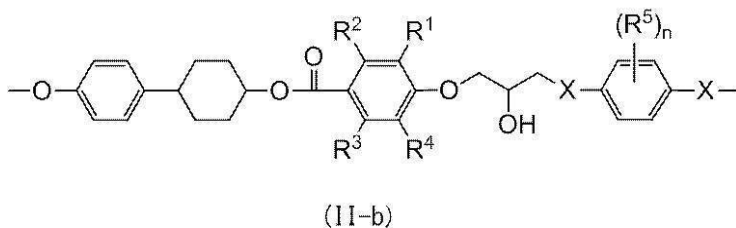
硬化物中に高次構造を形成する観点からは、一般式(II-A)及び(II-B)で表される構造の中でも下記一般式(II-a)及び(II-b)で表される構造を有するエポキシ化合物が好ましい。

## 【0061】

## 【化11】



30



40

## 【0062】

一般式(II-a)及び(II-b)における $R^1 \sim R^5$ 、 $n$ 及び $X$ の定義及び好ましい例は、一般式(II-A)及び(II-B)における $R^1 \sim R^5$ 、 $n$ 及び $X$ の定義及び好ましい例と同様である。

## 【0063】

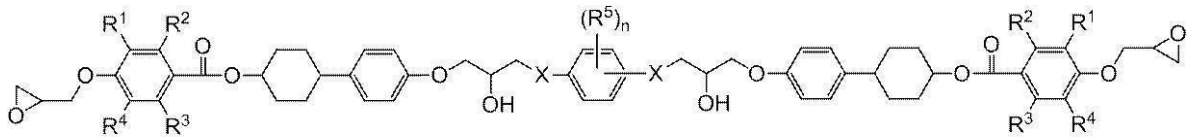
一般式(I)で表される構造を2つ有するエポキシ化合物としては、下記一般式(III-A)~(III-C)で表されるエポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも

50

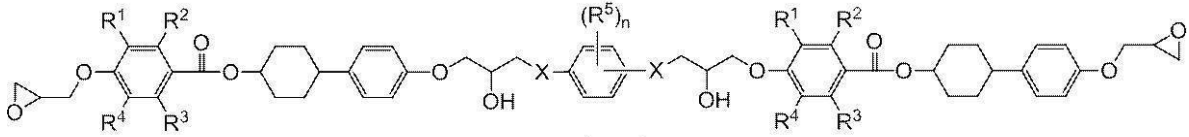
も1種が挙げられる。

【0064】

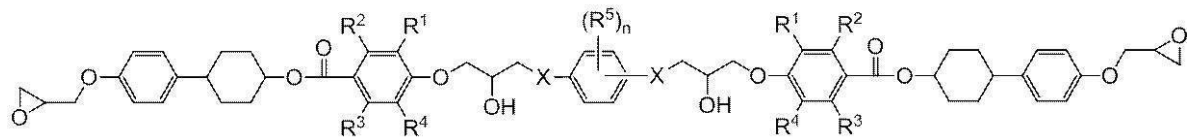
【化12】



(III-A)



(III-B)



(III-C)

【0065】

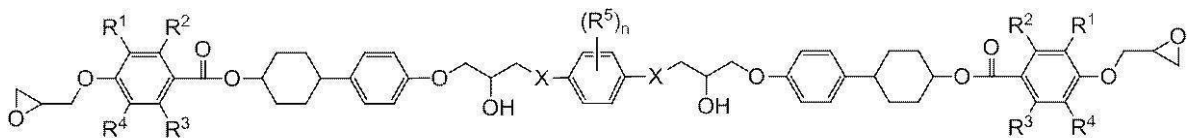
一般式(III-A)~(III-C)におけるR<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>、n及びXの定義は、一般式(II-A)及び(II-B)におけるR<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>、n及びXの定義と同様であり、その好ましい範囲も同様である。

【0066】

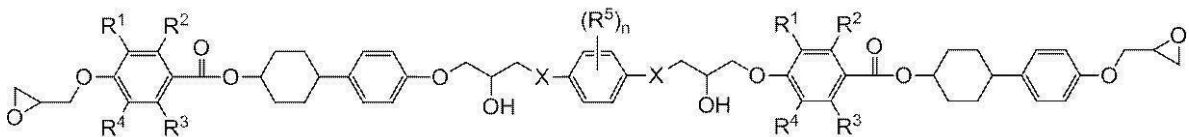
硬化物中に高次構造を形成する観点からは、一般式(III-A)~(III-C)で表されるエポキシ化合物の中でも下記一般式(III-a)~(III-c)で表されるエポキシ化合物が好ましい。

【0067】

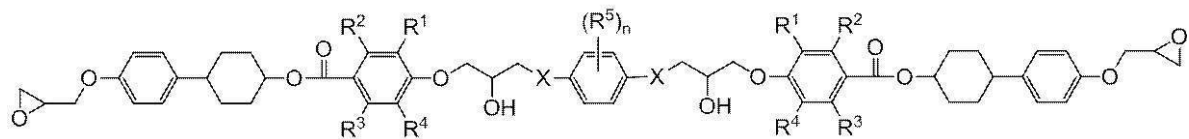
【化13】



(III-a)



(III-b)



(III-c)

【0068】

一般式(III-a)~(III-c)におけるR<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>、n及びXの定義は、一般式(III-A)~(III-C)におけるR<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>、n及びXの定義と同様であり、その好ましい範囲も同様である。

【0069】

10

20

30

40

50

第二のエポキシ化合物は、メソゲン構造を1つ有するエポキシ化合物と、メソゲン構造を2つ以上有するエポキシ化合物との組み合わせを含んでもよい。例えば、一般式(I)で表される構造を1つ有するエポキシ化合物と、一般式(I)で表される構造を2つ以上有するエポキシ化合物との組み合わせを含んでもよい。

【0070】

上記の組み合わせにおいて、メソゲン構造の数(1つ又は2つ以上)は、メソゲン構造を1つ有するエポキシ化合物と、メソゲン構造を2つ以上有するエポキシ化合物に共通して存在するメソゲン構造の数を意味し、両化合物に共通しないメソゲン構造の存在は考慮しないものとする。

【0071】

メソゲン構造を1つ有するエポキシ化合物と、メソゲン構造を2つ以上有するエポキシ化合物の組み合わせの例としては、メソゲン構造を1つ有するエポキシ化合物(以下、エポキシモノマーともいう)と、これを反応させて得られるメソゲン構造を2つ以上有するエポキシ化合物(以下、多量体ともいう)の組み合わせが挙げられる。

【0072】

エポキシモノマーを反応させて多量体を得る方法は、特に制限されない。例えば、エポキシモノマーの自己重合により合成する方法、エポキシモノマーと、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物とを反応させて合成する方法等が挙げられる。エポキシモノマーを反応させて多量体を得る場合、エポキシモノマーの一部が未反応のまま反応物中に残存するように合成条件を調節して、反応物中に未反応のエポキシモノマーと多量体の両方を存在させてもよい。

【0073】

合成される多量体の分子量、反応物における多量体とエポキシモノマーの比率等を制御する観点からは、エポキシモノマーと、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物とを反応させて多量体を合成する方法が好ましい。

【0074】

エポキシモノマーと、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物とを反応させる方法は、特に制限されない。例えば、エポキシモノマーと、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物と、必要に応じて用いる反応触媒とを、溶媒中に溶解し、加熱しながら攪拌することで行うことができる。

あるいは、例えば、エポキシモノマーと、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物と、必要に応じて用いる反応触媒とを、溶媒を用いずに混合し、加熱しながら攪拌することで行うことができる。

【0075】

溶媒を用いる場合の溶媒の種類は、エポキシモノマーと、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物とを溶解でき、かつ両化合物が反応するのに必要な温度にまで加温できる溶媒であれば、特に制限されない。具体的には、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリドン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられる。

【0076】

溶媒を用いる場合の溶媒の量は、エポキシモノマーと、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物と、必要に応じて用いる反応触媒とを反応温度において溶解できる量であれば特に制限されない。反応前の原料の種類、溶媒の種類等によって溶解性が異なるものの、例えば、仕込み固形分濃度が20質量%~60質量%となる量であれば、反応後の溶液の粘度が好ましい範囲となる傾向にある。

【0077】

エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物の種類は、特に制限されない。硬化物中にスメクチック構造を形成する観点からは、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物は、2つの水酸基が1つのベンゼン環に結合した構造を有するジヒドロキシベンゼン化

10

20

30

40

50

合物、及び2つのアミノ基が1つのベンゼン環に結合した構造を有するジアミノベンゼン化合物からなる群より選択される少なくとも1種（以下、特定芳香族化合物とも称する）であることが好ましい。

**【0078】**

ジヒドロキシベンゼン化合物としては、1,2-ジヒドロキシベンゼン（カテコール）、1,3-ジヒドロキシベンゼン（レゾルシノール）、1,4-ジヒドロキシベンゼン（ヒドロキノン）、これらの誘導体等が挙げられる。

ジアミノベンゼン化合物としては、1,2-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、これらの誘導体等が挙げられる。

特定芳香族化合物の誘導体としては、特定芳香族化合物のベンゼン環に炭素数1～8のアルキル基等の置換基が結合した化合物が挙げられる。特定芳香族化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

**【0079】**

エポキシ化合物を硬化させて得られる硬化物中におけるスメクチック構造の形成し易さの観点からは、特定芳香族化合物は1,4-ジヒドロキシベンゼン及び1,4-ジアミノベンゼンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。これらの化合物は、ベンゼン環上の2つの水酸基又はアミノ基がパラ位の位置関係となっているため、これをエポキシモノマーと反応させて得られるエポキシ化合物は、分子が直線構造となり易い。このため、分子のスタッキング性が高く、硬化物中にスメクチック構造を形成し易いと考えられる。

20

**【0080】**

反応触媒の種類は特に限定されず、反応速度、反応温度、貯蔵安定性等の観点から適切なものを選択できる。具体的には、イミダゾール化合物、有機リン化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。反応触媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

**【0081】**

硬化物の耐熱性の観点からは、反応触媒としては有機リン化合物が好ましい。

有機リン化合物の好ましい例としては、有機ホスフィン化合物、有機ホスフィン化合物に無水マレイン酸、キノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、有機ホスフィン化合物と有機ボロン化合物との錯体などが挙げられる。

30

**【0082】**

有機ホスフィン化合物として具体的には、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（p-トリル）ホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（アルキルアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン等が挙げられる。

40

**【0083】**

キノン化合物として具体的には、1,4-ベンゾキノン、2,5-トルキノン、1,4-ナフトキノン、2,3-ジメチルベンゾキノン、2,6-ジメチルベンゾキノン、2,3-ジメトキシ-5-メチル-1,4-ベンゾキノン、2,3-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン、フェニル-1,4-ベンゾキノン等が挙げられる。

**【0084】**

有機ボロン化合物として具体的には、テトラフェニルボレート、テトラ-p-トリルボレート、テトラ-n-ブチルボレート等が挙げられる。

**【0085】**

反応触媒の量は特に制限されない。反応速度及び貯蔵安定性の観点からは、エポキシモ

50

ノマーと、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物との合計質量100質量部に対し、0.1質量部～1.5質量部であることが好ましく、0.2質量部～1質量部であることがより好ましい。

【0086】

エポキシモノマーを用いて多量体を合成する場合、エポキシモノマーのすべてが反応して多量体の状態になっていても、エポキシモノマーの一部が反応せずにそのままの状態である反応物中に残存していてもよい。

【0087】

多量体の合成は、少量スケールであればフラスコ、大量スケールであれば合成釜等の反応容器を使用して行うことができる。具体的な合成方法は、例えば以下の通りである。

まず、エポキシモノマーを反応容器に投入し、必要に応じて溶媒を入れ、オイルバス又は熱媒により反応温度まで加温し、エポキシモノマーを溶解する。そこにエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物を投入し、次いで必要に応じて反応触媒を投入し、反応を開始させる。次いで、必要に応じて減圧下で溶媒を留去することで、多量体を含む反応物が得られる。

【0088】

反応温度は、エポキシモノマーのエポキシ基と、エポキシ基と反応しうる官能基との反応が進行する温度であれば特に制限されない。例えば、100～180の範囲であることが好ましく、100～150の範囲であることがより好ましい。反応温度を100以上とすることで、反応が完結するまでの時間をより短くできる傾向にある。一方、

【0089】

多量体の合成に用いるエポキシモノマーと、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物の配合比は、特に制限されない。例えば、エポキシ基の当量数(A)と、エポキシ基と反応しうる官能基の当量数(B)との比率(A/B)が100/100～100/1の範囲となる配合比としてもよい。硬化物の破壊靱性及び耐熱性の観点からは、A/Bが100/50～100/1の範囲となる配合比が好ましい。

【0090】

多量体の構造は、例えば、合成に使用したエポキシモノマーと、エポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物との反応より得られると推定される多量体の分子量と、UV及びマススペクトル検出器を備える液体クロマトグラフを用いて実施される液体クロマトグラフィにより求めた目的化合物の分子量とを照合させることで決定することができる。

【0091】

エポキシ樹脂の重量平均分子量(Mw)は特に制限されず、エポキシ樹脂の所望の特性に応じて選択できる。

【0092】

<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、上述した実施形態のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含む。

【0093】

(硬化剤)

硬化剤は、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂と硬化反応を生じることができる化合物であれば、特に制限されない。例えば、アミン硬化剤、フェノール硬化剤、酸無水物硬化剤、ポリメルカプタン硬化剤、ポリアミノアミド硬化剤、イソシアネート硬化剤、ブロックイソシアネート硬化剤等が挙げられる。硬化剤は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0094】

エポキシ樹脂組成物の硬化物中に高次構造を形成する観点からは、硬化剤は、エポキシ基と反応する官能基としてアミノ基を有するアミン硬化剤、及びエポキシ基と反応する官能基として水酸基を有するフェノール硬化剤であることが好ましく、アミン硬化剤がより

10

20

30

40

50

好ましい。硬化に要する時間の観点からは、芳香環に直接結合しているアミノ基を2つ以上有する化合物（芳香族アミン化合物）であることがさらに好ましい。芳香環としては、ベンゼン環及びナフタレン環が好ましい例として挙げられる。

【0095】

アミン硬化剤として具体的には、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメトキシビフェニル、4,4'-ジアミノフェニルベンゾエート、1,5-ジアミノナフタレン、1,3-ジアミノナフタレン、1,4-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、1,3-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、トリメチレン-ビス-4-アミノベンゾアート等が挙げられる。

10

【0096】

エポキシ樹脂組成物の硬化物中にスメクチック構造を形成する観点からは4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1,3-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、1,5-ジアミノナフタレン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン及びトリメチレン-ビス-4-アミノベンゾアートが好ましい。ガラス転移温度が高い硬化物を得る観点からは、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン及び4,4'-ジアミノベンズアニリドがより好ましい。

【0097】

エポキシ樹脂組成物における硬化剤の含有量は、特に制限されない。硬化反応の効率性の観点からは、エポキシ樹脂組成物に含まれる硬化剤の活性水素の当量数Aとエポキシ樹脂のエポキシ当量数Bとの比(A/B)が0.3~3.0となる量であることが好ましく、0.5~2.0となる量であることがより好ましい。

20

【0098】

(その他の成分)

エポキシ樹脂組成物は、必要に応じてエポキシ樹脂と硬化剤以外のその他の成分を含んでもよい。例えば、硬化触媒、フィラー等を含んでもよい。硬化触媒の具体例としては、多量体の合成に使用しうる反応触媒として例示した化合物が挙げられる。

【0099】

エポキシ樹脂組成物は、硬化物としたときの架橋密度が $7\text{ mmol/cm}^3$ 以下であることが好ましい。硬化物の架橋密度は、後述する実施例に記載した方法で測定される。

30

【0100】

エポキシ樹脂組成物は、硬化物としたときの破壊靱性値が $1.2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましい。硬化物の破壊靱性値は、後述する実施例に記載した方法で測定される。

【0101】

(用途)

エポキシ樹脂組成物の用途は特に制限されないが、エポキシ樹脂組成物の比較的急速な加温を伴う加工方法にも好適に用いることができる。例えば、繊維間の空隙にエポキシ樹脂組成物を加温しながら含浸する工程を伴うFRP(Fiber-Reinforced Plastics、繊維強化プラスチック)の製造、エポキシ樹脂組成物を加温しながらスキージ等で広げる工程を伴うシート状物の製造などにも好適に用いることができる。また、硬化物中のボイドの発生を抑制する観点から、粘度低下のための溶剤の添加を省略又は低減することが望まれる加工方法にも好適に用いることができる。

40

【0102】

<エポキシ樹脂硬化物及び複合材料>

本実施形態のエポキシ樹脂硬化物は、上記実施形態のエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる。本実施形態の複合材料は、本実施形態のエポキシ樹脂硬化物と、強化材と、を含む。

50

## 【0103】

複合材料に含まれる強化材の材質は特に制限されず、複合材料の用途等に応じて選択できる。強化材として具体的には、炭素材料、ガラス、芳香族ポリアミド系樹脂（例えば、ケブラー（登録商標））、超高分子量ポリエチレン、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、マイカ、シリコン等が挙げられる。強化材の形状は特に制限されず、繊維状、粒子状（フィラー）等が挙げられる。複合材料に含まれる強化材は、1種のみでも2種以上であってもよい。

## 【0104】

複合材料の形態は、特に制限されない。例えば、エポキシ樹脂硬化物を含む少なくとも1つの硬化物含有層と、強化材を含む少なくとも1つの強化材含有層とが積層された構造を有するものであってもよい。

10

## 【実施例】

## 【0105】

以下、上記実施形態を実施例により具体的に説明するが、上記実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0106】

## (エポキシ樹脂Aの合成)

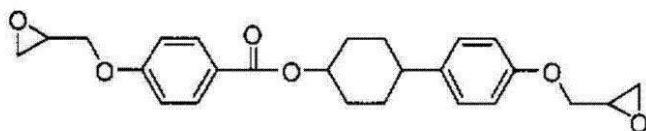
500 mLの三口フラスコに、下記構造で示されるエポキシ化合物（特許第5471975号公報参照）：50質量部を量り取り、そこに合成溶媒（シクロヘキサノン）：80質量部を添加した。三口フラスコに冷却管及び窒素導入管を設置し、合成溶媒に漬かるように攪拌羽を取り付けた。この三口フラスコを160のオイルバスに浸漬し、攪拌を開始した。数分後にエポキシ化合物が溶解し、透明な溶液になったことを確認した後に、特定芳香族化合物（ヒドロキノン）：3.1質量部をフラスコに添加し、さらに反応触媒（トリフェニルホスフィン）：0.5質量部を添加し、160のオイルバス温度で加熱を継続した。5時間加熱を継続した後に、反応溶液からシクロヘキサノン減圧留去し、残渣を室温（25）まで冷却して、エポキシ樹脂Aを得た。エポキシ樹脂Aには、エポキシ化合物と特定芳香族化合物の反応物と、未反応のエポキシ化合物と、合成溶媒の一部が含まれていた。

20

## 【0107】

## 【化14】

30



## 【0108】

## (エポキシ樹脂Bの合成)

特定芳香族化合物（ヒドロキノン）の添加量を3.1質量部から3.7質量部に変更した以外はエポキシ樹脂Aの合成と同様の条件で、エポキシ樹脂Bを合成した。エポキシ樹脂Bには、エポキシ化合物と特定芳香族化合物の反応物と、未反応のエポキシ化合物と、合成溶媒の一部が含まれていた。

40

## 【0109】

## [実施例1]

エポキシ樹脂A：73.6質量部（不揮発分）と、下記構造で示されるエポキシ化合物（商品名「YX4000H」、三菱化学株式会社製）：9.2質量部とを混合して、エポキシ樹脂混合物を得た。このエポキシ樹脂混合物に、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルスルホン（和光純薬工業株式会社製）：17.2質量部を加えてエポキシ樹脂組成物を得た。エポキシ樹脂組成物をステンレスシャーレに入れ、ホットプレートで180に加熱した。ステンレスシャーレ内のエポキシ樹脂組成物が溶融した後に、180で

50

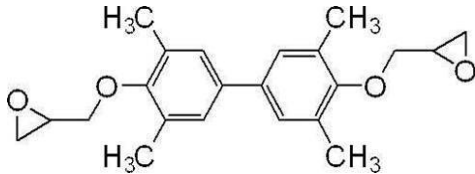
1時間加熱した。常温(25℃)に冷却した後にステンレスシャーレから試料を取り出し、オープンにて230℃で1時間加熱してエポキシ樹脂組成物の硬化物を得た。

【0110】

得られた硬化物を3.75mm×7.5mm×3.3mmの直方体に切出し、破壊靱性の評価用の試験片を作製した。さらに、硬化物を2mm×0.5mm×40mmの短冊状に切出し、ガラス転移温度の評価用の試験片を作製した。

【0111】

【化15】



10

【0112】

[実施例2]

エポキシ樹脂A：71.8質量部(不揮発分)と、エポキシ化合物(YX4000H)：10.8質量部と、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン：17.4質量部とを使用し、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物及び試験片を得た。

【0113】

[実施例3]

エポキシ樹脂A：70.2質量部(不揮発分)と、エポキシ化合物(YX4000H)：12.3質量部と、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン：17.5質量部とを使用し、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物及び試験片を得た。

20

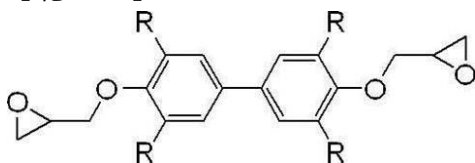
【0114】

[実施例4]

エポキシ樹脂A：68.3質量部(不揮発分)と、下記構造で示されるエポキシ化合物(商品名「YL6121H、三菱化学株式会社製、R=水素原子とメチル基の1:1混合物)13.7質量部、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン：18.1質量部とを使用し、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物及び試験片を得た。

【0115】

【化16】



30

【0116】

[実施例5]

エポキシ樹脂B：76.2質量部(不揮発分)とエポキシ化合物(YX4000H)7.6質量部と、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン：16.2質量部とを使用し、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物及び試験片を得た。

40

【0117】

[実施例6]

エポキシ樹脂A：62.9質量部(不揮発分)と、エポキシ化合物(YX4000H)：18.9質量部と、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン：18.2質量部とを使用し、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物及び試験片を得た。

【0118】

[比較例1]

エポキシ樹脂A：83.8質量部(不揮発分)と、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン：16.2質量部とを使用し、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物及び試験片を得た。

50

## 【0119】

## [比較例2]

エポキシ樹脂A：79.4質量部（不揮発分）と、エポキシ化合物（YX4000H）：4.0質量部と、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン：16.7質量部とを使用し、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂混合物、エポキシ樹脂組成物及び試験片を得た。

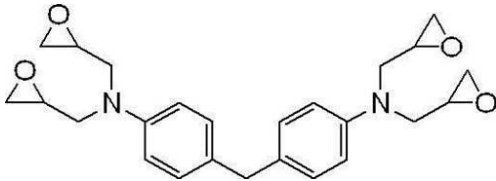
## 【0120】

## [比較例3]

エポキシ樹脂A：66.2質量部（不揮発分）と、下記構造で示されるエポキシ化合物（商品名「YH434、新日鉄住金化学株式会社製）：13.2質量部とを混合して、エポキシ樹脂混合物を得た。このエポキシ樹脂混合物に、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルスルホン：20.6質量部を加えてエポキシ樹脂組成物を得た。エポキシ樹脂組成物をステンレスシャーレに入れ、ホットプレートで180℃に加熱した。ステンレスシャーレ内のエポキシ樹脂組成物が溶融した後に、150℃で1時間加熱した。常温（25℃）に冷却した後にステンレスシャーレから試料を取り出し、オープンにて230℃で1時間加熱してエポキシ樹脂組成物の硬化物を得た。得られた硬化物から実施例1と同様の方法を用いて試験片を作製した。

## 【0121】

## 【化17】



## 【0122】

## (60における粘度)

実施例1～6及び比較例1～3において、エポキシ樹脂組成物の調製に用いたエポキシ樹脂混合物の60℃における粘度を、レオメータMCR301（アントンパール社製）で測定した。具体的には、エポキシ樹脂混合物の温度を150℃から30℃まで降下させる降温過程と、エポキシ樹脂混合物の温度を30℃から150℃まで上昇させる昇温過程をこの順に実施し、昇温過程での60℃における粘度をエポキシ樹脂混合物の60℃における粘度（Pa・s）を測定した。測定条件は、振動数：1Hz、プレート：12mm、ギャップ：0.2mm、降温過程における降温速度：2℃/min、昇温過程における昇温速度：2℃/minとした。

## 【0123】

## (高次構造の有無及び状態)

実施例1～6及び比較例1～3で作製した試験片について、X線回折装置（株式会社リガク製）を用いて分析することにより、高次構造の有無と状態（スメクチック構造であるか否か）を確認した。X線回折測定は、CuK $\alpha$ 1線を用い、管電圧：40kV、管電流：20mA、測定範囲：2 $\theta$  = 1°～30°の条件で行った。

## 【0124】

## (破壊靱性値)

実施例1～6及び比較例1～3で作製した試験片について、ASTM D5045に基づいて3点曲げ測定を行って破壊靱性値（MPa・m<sup>1/2</sup>）を算出した。評価装置としては、インストロン5948（インストロン社製）を用いた。

## 【0125】

## (ガラス転移温度)

実施例1～6及び比較例1～3で作製した試験片について、引張りモードによる動的粘弾性測定を行ってガラス転移温度（ $T_g$ ）を算出した。測定条件は、振動数：10Hz、昇温速度：5℃/min、歪み：0.1%とした。得られたtan $\delta$ チャートのピークをガラス転移温度とみなした。評価装置としては、RSA-G2（ティー・エイ・インスツル

10

20

30

40

50

メント社製)を用いた。

【0126】

(架橋密度)

実施例1～6及び比較例1～3の試験片について、引っ張りモードによる動的粘弾性測定を行って280における貯蔵弾性率を測定し、得られた測定値から下記式により架橋密度( $\text{mmol}/\text{cm}^3$ )を算出した。貯蔵弾性率の測定条件は、振動数:10Hz、昇温速度:5/min、歪み:0.1%とした。下記式において、フロント定数は1とし、気体定数は8.31とした。

【0127】

式:架橋密度=貯蔵弾性率/(3×フロント定数×気体定数×絶対温度)

10

【0128】

実施例1～6及び比較例1～3におけるエポキシ樹脂混合物の60における粘度、並びに試験片の高次構造の有無と状態、破壊靱性値、ガラス転移温度及び架橋密度を表1に示す。

【0129】

【表1】

	第一:第二:その他(質量比)	高次構造	粘度(Pa·s)	ガラス転移温度(°C)	架橋密度( $\text{mmol}/\text{cm}^3$ )	破壊靱性値( $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{2/1}$ )
実施例1	12.5:100:0	スメクチック	100	227	6.6	1.32
実施例2	15:100:0	スメクチック	110	227	6.0	1.28
実施例3	17.5:100:0	スメクチック	123	229	4.8	1.41
実施例4	20:100:0	スメクチック	62	231	6.9	1.22
実施例5	10:100:0	スメクチック	180	193	3.4	1.49
実施例6	30:100:0	無し	120	231	4.1	1.00
比較例1	0:100:0	スメクチック	7340	224	8.3	1.36
比較例2	5:100:0	スメクチック	2570	226	7.3	1.29
比較例3	0:100:20	スメクチック	1000	237	3.3	1.08

20

30

【0130】

表1に示す結果より、第一のエポキシ化合物を含む実施例のエポキシ樹脂混合物は、第一のエポキシ化合物を含まない比較例1のエポキシ樹脂混合物に比べ、60における粘度が低かった。

第一のエポキシ化合物の割合が実施例よりも小さい比較例2のエポキシ樹脂混合物は、実施例に比べ、60における粘度が高かった。

第一のエポキシ化合物とは異なるエポキシ化合物を含む比較例3のエポキシ樹脂混合物は、60における粘度が実施例よりも高く、かつ破壊靱性値が実施例よりも小さかった。

40

【0131】

日本国特許出願第2017-0927号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に援用されて取り込まれる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 優香  
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 東内 智子  
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

審査官 辰己 雅夫

- (56)参考文献 特開2013-119608(JP,A)  
国際公開第2008/123238(WO,A1)  
特開2010-047728(JP,A)  
国際公開第2015/146606(WO,A1)  
特開2015-003972(JP,A)  
国際公開第2015/141797(WO,A1)  
特開2012-197366(JP,A)  
特許第6775735(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 59/00-59/72  
CAplus/REGISTRY(STN)