

(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
2019年8月29日(29.08.2019)



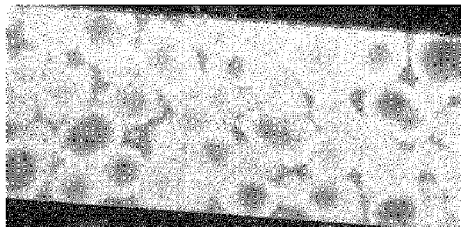
(10) 国際公開番号

WO 2019/163067 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/24 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/006565
- (22) 国際出願日: 2018年2月22日(22.02.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福田 和真 (FUKUDA, Kazumasa); 〒1006606 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 Tokyo (JP). 竹澤 由高(TAKEZAWA, Yoshitaka); 〒1006606 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 Tokyo (JP). 東内 智子(HIGASHIUCHI, Tomoko); 〒1006606 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 Tokyo (JP). 丸山 直樹(MARUYAMA, Naoki); 〒1006606 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 Tokyo (JP). 田中 慎吾(TANAKA, Shingo); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: EPOXY RESINS, EPOXY RESIN COMPOSITION, CURED EPOXY RESIN AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, COMPOSITE MATERIAL, INSULATING MEMBER, ELECTRONIC APPLIANCE, STRUCTURAL MATERIAL, AND MOVING OBJECT

(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その製造方法、複合材料、絶縁部材、電子機器、構造材料並びに移動体



(57) Abstract: (1) An epoxy resin capable of forming a cured object having a phase separation structure constituted of two or more phases, at least one of which comprises a liquid-crystal structure, and (2) an epoxy resin which, when heated from ordinary temperature to a curing temperature at a rate of 20°C/min or lower, can give a cured object comprising a phase separation structure.

(57) 要約: (1) 硬化物中に、2つ以上の相から構成され、前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造を含む相分離構造を形成可能なエポキシ樹脂、及び(2) 常温から硬化温度まで20°C/分以下の速度で昇温し、前記硬化温度で硬化させて得られる硬化物中に、相分離構造を形成可能なエポキシ樹脂。



WO 2019/163067 A1

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：

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その製造方法、複合材料、絶縁部材、電子機器、構造材料並びに移動体

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その製造方法、複合材料、絶縁部材、電子機器、構造材料並びに移動体に関する。

背景技術

[0002] 近年、航空機、自動車等の移動体の燃費向上のため、その軽量化が進められている。そこで、炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastic、CFRP）と呼ばれる材料が金属に変わる材料として注目を集めている。

[0003] CFRPは比強度（強度／密度）が高いため、軽量化と高強度化をともに実現できる材料として、金属からの代替が盛んに進められている。しかしながら、金属が延性破壊するのに対し、樹脂とセラミックスはある応力の閾値を超過すると急激に脆性破壊する性質があり、樹脂とセラミックスの複合体であるCFRPも同様に脆性破壊することが予想される。そのため、CFRPに用いられる樹脂の靱性の向上が求められている。

[0004] 樹脂を高靱性化する手段としては、可塑剤を添加する方法が一般的に知られている。しかしながら、樹脂に可塑剤を添加すると、硬化物の強度及び耐熱性が低下する可能性がある。そこで、液晶性を有するエポキシ樹脂を用いる方法（例えば、特許文献1参照）が検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-001427号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 液晶性を有するエポキシ樹脂を用いて得られる硬化物は、硬化物の内部に高次構造が形成され、これによって靱性が向上することが知られている。しかしながら、この手法による靱性の向上には限界があり、いっそうの高靱性化の要求に応えられない場合がある。

[0007] 上記状況に鑑み、本発明の課題は、靱性に優れる硬化物が得ら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その製造方法、複合材料、絶縁部材、電子機器、構造材料並びに移動体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための具体的な手段は以下の通りである。

<1>硬化物中に、2つ以上の相から構成され、前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造を含む相分離構造を形成可能なエポキシ樹脂。

<2>前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造又はネマチック構造を含む、<1>に記載のエポキシ樹脂。

<3>前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造を含み、別の相の少なくとも一つが液晶構造としてネマチック構造を含む、<1>又は<2>に記載のエポキシ樹脂。

<4>常温から硬化温度まで20℃/分以下の速度で昇温し、前記硬化温度で硬化させて得られる硬化物中に、相分離構造を形成可能なエポキシ樹脂。

<5>前記相分離構造が2つ以上の相から構成され、前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造を含む、<4>に記載のエポキシ樹脂。

<6>前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造又はネマチック構造を含む、<5>に記載のエポキシ樹脂。

<7>前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造を含み、別の相の少なくとも一つが液晶構造としてネマチック構造を含む、<5>又は<6>に記載のエポキシ樹脂。

<8>前記エポキシ樹脂が、液晶性エポキシ化合物と、前記エポキシ化合物

の多量体とを含む、＜1＞～＜7＞のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。

＜9＞前記エポキシ樹脂が、液晶性エポキシ化合物Aと、前記液晶性エポキシ化合物Aと構造が異なるエポキシ化合物Bとを含む、＜1＞～＜8＞のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。

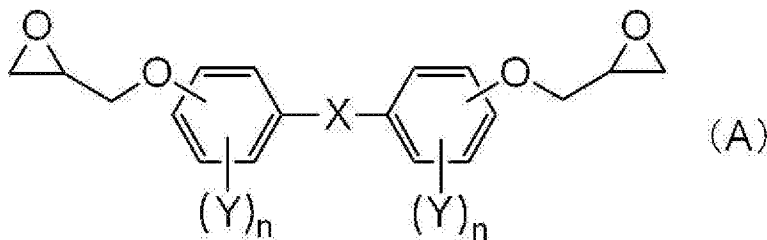
＜10＞前記エポキシ化合物Bが、前記液晶性エポキシ化合物Aが形成する液晶構造と異なる液晶構造を形成するものであるか、又は、液晶構造を形成しないエポキシ化合物である、＜9＞に記載のエポキシ樹脂。

＜11＞前記エポキシ化合物Bが、ビフェニル型エポキシ化合物又はビスフェノール型エポキシ化合物を含む、＜9＞又は＜10＞に記載のエポキシ樹脂。

＜12＞前記エポキシ樹脂が、メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含む、＜1＞～＜11＞のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。

＜13＞前記エポキシ樹脂が、下記一般式（A）で表されるエポキシ化合物を含む、＜1＞～＜12＞のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。

[0009] [化1]



[0010] [一般式（A）において、Xは下記2価の基からなる群（1）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。]

[0011]

<16>前記硬化剤がアミン硬化剤である、<15>に記載のエポキシ樹脂組成物。

<17>前記硬化剤が芳香族化合物である、<15>又は<16>に記載のエポキシ樹脂組成物。

<18>フィラーをさらに含む、<15>~<17>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

<19><15>~<18>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を常温から硬化温度まで20℃/分以下の速度で昇温する工程と、前記エポキシ樹脂を前記硬化温度で硬化させる工程と、を有する、エポキシ樹脂硬化物の製造方法。

<20>2つ以上の相から構成され、かつ前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造を含む相分離構造を有する、エポキシ樹脂硬化物。

<21>前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造又はネマチック構造を含む、<20>に記載のエポキシ樹脂硬化物。

<22>前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造を含み、別の相の少なくとも一つが液晶構造としてネマチック構造を含む、<20>又は<21>に記載のエポキシ樹脂硬化物。

<23><20>~<22>のいずれか1項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。

<24><20>~<22>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂硬化物又は<23>に記載の複合材料を含む、絶縁部材。

<25><24>に記載の絶縁部材を含む、電子機器。

<26><20>~<22>のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂硬化物又は<23>に記載の複合材料を含む、構造材料。

<27><26>に記載の構造材料を含む、移動体。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、韌性に優れた硬化物が得ら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その製造

方法、複合材料、絶縁部材、電子機器、構造材料並びに移動体が提供される。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]相分離構造を有するエポキシ樹脂硬化物の写真である。

[図2]相分離構造を有するエポキシ樹脂硬化物を曲げたときの状態を示す写真である。

[図3]エポキシ樹脂硬化物中に形成された相分離構造の偏光顕微鏡写真である。

[図4]エポキシ樹脂硬化物中にスメクチック構造が形成されていることを示すX線回折測定結果である。

発明を実施するための形態

[0017] 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。

本開示において各成分に該当する粒子は複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値

を意味する。

本開示において「層」との語には、当該層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「エポキシ化合物」は、分子中にエポキシ基を有する化合物を意味し、「エポキシ樹脂」は、エポキシ化合物を集合体として捉える概念を意味する。「液晶性エポキシ化合物」は、硬化すると液晶構造を形成するエポキシ化合物を意味する。

[0018] <エポキシ樹脂（第1実施形態）>

本実施形態のエポキシ樹脂は、硬化物中に、2つ以上の相から構成され、前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造を含む相分離構造を形成可能なエポキシ樹脂である。

[0019] 本発明者らの検討の結果、2つ以上の相から構成され、かつその少なくとも一つが液晶構造を含む相分離構造が形成されたエポキシ樹脂の硬化物は、このような相分離構造が形成されていないエポキシ樹脂の硬化物に比べて韌性に優れていることがわかった。

[0020] 硬化物中に形成される相分離構造は、2つ以上の相から構成され、かつその少なくとも一つが液晶構造を含むものであれば特に制限されない。例えば、連続相と連続相中に分散したドメイン相とからなる海島構造を形成した状態であっても、それぞれの相が連続相を形成した状態であってもよい。

[0021] 相分離構造を構成する2つ以上の相の少なくとも一つに含まれる液晶構造の種類は、特に制限されない。例えば、スメクチック構造、ネマチック構造、これらの中間的な性質を有する構造等が挙げられる。

[0022] 硬化物の高韌性化の観点からは、相分離構造に含まれる2つ以上の相の少なくとも一つがスメクチック構造又はネマチック構造を含むことが好ましく、相分離構造に含まれる2つ以上の相の少なくとも一つがスメクチック構造を含むことがより好ましく、相分離構造に含まれる2つ以上の相の少なくとも一つがスメクチック構造を含み、別の相の少なくとも一つがネマチック構

造を含むことがさらに好ましい。

[0023] エポキシ樹脂硬化物中の相分離構造及び液晶構造の状態は、例えば、偏光顕微鏡による観察により判断することができる。

エポキシ樹脂硬化物がスメクチック構造を含んでいるか否かは、X線回折測定により判断することもできる。具体的には、例えば、実施例に記載の方法でX線解析測定を行ったときに、 2θ が $1^\circ \sim 10^\circ$ の範囲に回折ピークが存在する場合には、硬化物がスメクチック構造を含んでいると判断できる。

[0024] 硬化物の高靱性化の観点からは、相分離構造がスメクチック構造を含み、スメクチック構造の割合が60%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。

[0025] 相分離構造におけるスメクチック構造の割合は、硬化物の断面を偏光顕微鏡等を用いて観察して調べることができる。この場合、偏光顕微鏡で観察した視野全体の面積に対するスメクチック構造に相当する面積の割合(%)を相分離構造におけるスメクチック構造の割合として求めることができる。

[0026] 相分離構造が連続相と連続相中に分散したドメイン相とからなる場合、硬化物の高靱性化の観点からは、連続相(海部)がネマチック構造を含み、ドメイン相(島部)がスメクチック構造を含むことが好ましい。

[0027] 硬化物の高靱性化の観点からは、相分離構造を構成する相の少なくとも一つがスメクチック構造を含み、かつその周期構造における1周期の長さ(周期長)が $2.0\text{ nm} \sim 3.0\text{ nm}$ であることが好ましい。周期構造が $2.0\text{ nm} \sim 3.0\text{ nm}$ であるスメクチック構造を含むことで、スメクチック構造の規則性が高くなり、より高い靱性を発揮することが可能となる。

[0028] スメクチック構造の周期構造における(周期長)は、例えば、実施例に記載の方法でX線回折測定を行い、得られた回折角度をブラッグの式により換算することにより得られる。

[0029] <エポキシ樹脂(第2実施形態)>

本実施形態のエポキシ樹脂は、常温(25℃)から硬化温度まで20℃/

分以下の速度で昇温し、前記硬化温度で硬化させて得られる硬化物中に、相分離構造を形成可能なエポキシ樹脂である。

[0030] 本発明者らの検討の結果、上記条件で硬化させて得られる硬化物中に相分離構造を形成可能なエポキシ樹脂を上記条件で硬化させて得られる硬化物は、硬化物中に相分離構造を形成しないエポキシ樹脂を硬化させて得られる硬化物に比べ、靱性に優れていることがわかった。

[0031] 硬化物中に形成される相分離構造は、2つ以上の相から構成され、その少なくとも一つが液晶構造を含むものであることが好ましい。相分離構造の詳細及び好ましい態様については、第1実施形態のエポキシ樹脂の硬化物中に形成される相分離構造の詳細及び好ましい態様を参照できる。

[0032] エポキシ樹脂を常温から硬化温度まで20℃/分以下の速度で昇温する際の昇温速度は、一定であっても変化してもよい。

エポキシ樹脂を常温から硬化温度まで昇温する際の昇温速度は、20℃/分以下であれば特に制限されないが、得られる硬化物の高靱性化の観点からは15℃/分以下であることが好ましい。

昇温する際の昇温速度の下限値は特に制限されないが、得られる硬化物の高靱性化の観点からは0.1℃/分以上であることが好ましく、5℃/分以上であることがより好ましい。

[0033] (エポキシ化合物)

エポキシ樹脂は、エポキシ化合物として、硬化すると液晶構造を形成するエポキシ化合物(液晶性エポキシ化合物)を含むことが好ましい。

[0034] 液晶性エポキシ化合物としては、分子中にメソゲン構造を有するエポキシ化合物が挙げられる。メソゲン構造としては、例えば、ビフェニル構造、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。メソゲン構造を有するエポキシ化合物は、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性質を有する。

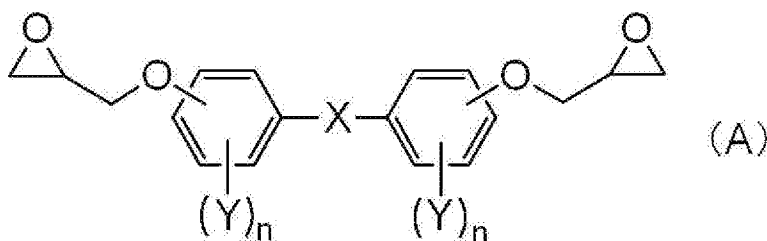
[0035] メソゲン構造を有するエポキシ化合物は、硬化剤と反応して得られる硬化物中に、メソゲン構造に由来する高次構造（周期構造ともいう）を形成する。ここでいう高次構造（周期構造）とは、硬化物中でエポキシ化合物の分子が配向配列している状態を意味する。硬化物中に形成された高次構造は、結晶構造又は液晶構造の状態となる。

[0036] 硬化物中に結晶構造又は液晶構造が形成されているか否かは、例えば、直交ニコル下での偏光顕微鏡による観察又はX線散乱（XRD）により、その存在を直接確認することができる。また、結晶構造又は液晶構造が存在している硬化物は貯蔵弾性率の温度に対する変化が小さくなるので、貯蔵弾性率の温度に対する変化を測定することにより、結晶構造又は液晶構造の存在を間接的に確認できる。

[0037] エポキシ化合物のメソゲン構造に由来する液晶構造としては、ネマチック構造、スメクチック構造等が挙げられる。ネマチック構造はエポキシ化合物の分子の長軸が一樣な方向を向いており、配向秩序のみを持つ液晶構造である。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、一定周期の層構造を有する液晶構造である。また、スメクチック構造の同一の周期構造が集合したドメインを形成する。このドメインにより、応力が分散されるため、ネマチック構造を含む硬化物よりもスメクチック構造を含む硬化物の方が、韌性に優れる傾向にある。

[0038] メソゲン構造を有するエポキシ化合物としては、下記一般式（A）で表されるエポキシ化合物が挙げられる。

[0039] [化4]

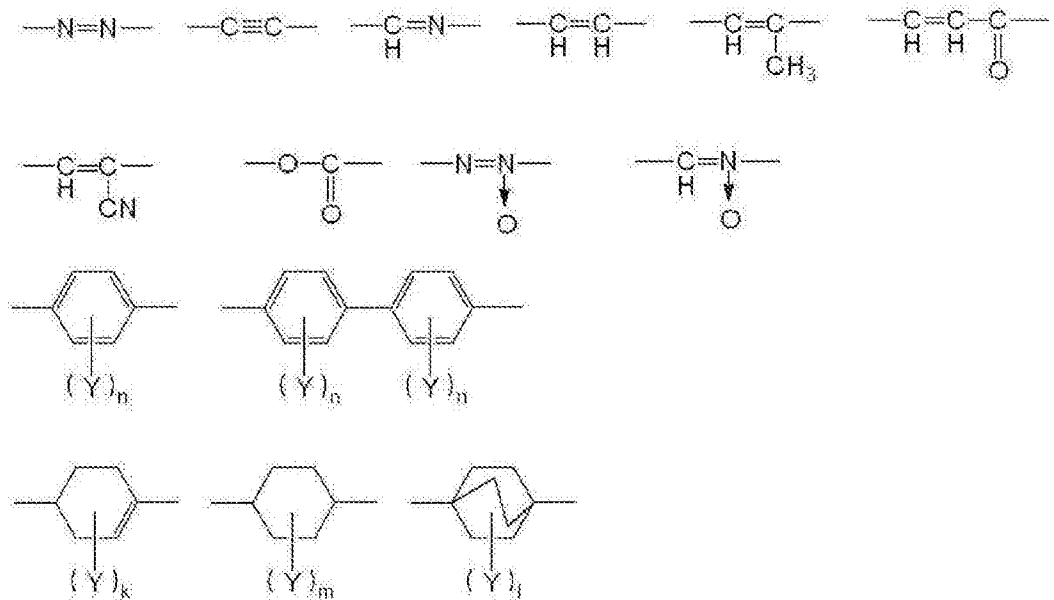


[0040] 一般式（A）において、Xは下記2価の基からなる群（I）より選択される少なくとも1種を含む連結基を示す。Yはそれぞれ独立に、炭素数1～8

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。

[0041] [化5]

2価の基からなる群(I)

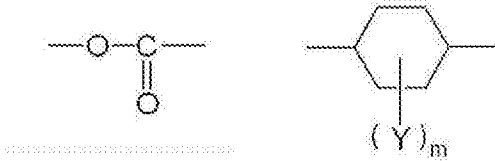


[0042] 2価の基からなる群 (I) において、Y はそれぞれ独立に、炭素数 1～8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1～8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。n は各々独立に 0～4 の整数を示し、k は 0～7 の整数を示し、m は 0～8 の整数を示し、l は 0～12 の整数を示す。

[0043] 一般式 (A) 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、炭素数 1～3 のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 1 又は 2 のアルキル基であることがさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。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。

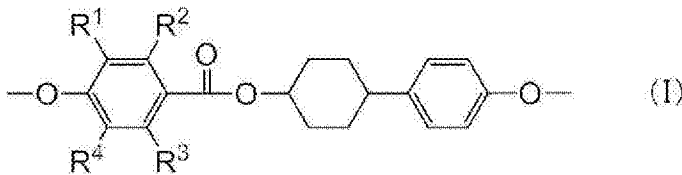
[0044] 一般式 (A) で表されるエポキシ化合物は、X が群 (I) 中の下記構造で表される 2価の基をそれぞれ含む連結基である化合物であってもよい。

[0045] [化6]



[0046] 液晶性エポキシ化合物は、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。

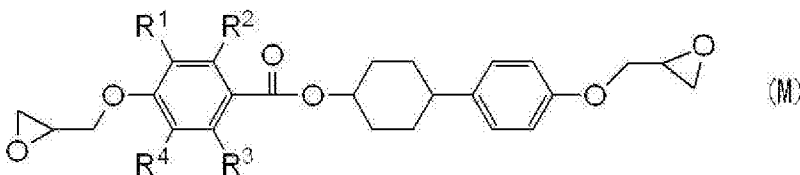
[0047] [化7]



[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] [化8]



[0051] 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。

- [0052] 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。
- [0053] エポキシ樹脂は、液晶性エポキシ化合物と、その多量体とを含むもの（プレポリマー）であってもよい。液晶性エポキシ化合物（特に、メソゲン構造を有するエポキシ化合物）は、一般的に結晶化し易く、溶媒への溶解度がその他のエポキシ化合物に比べて低い場合がある。液晶性エポキシ化合物の一部を重合させて得た多量体を含むプレポリマーとすることで、結晶化が抑制され、エポキシ樹脂組成物としたときの成形性が向上する傾向にある。
- [0054] 液晶性エポキシ化合物の多量体は、分子中に 2 つ以上の液晶性エポキシ化合物に由来する構造（好ましくは、メソゲン構造）を含むものであれば特に制限されない。液晶性エポキシ化合物の多量体として具体的には、液晶性エポキシ化合物と、液晶性エポキシ化合物のエポキシ基と反応しうる官能基を 2 つ以上有する化合物（プレポリマー化剤）とを反応させて得られる化合物が挙げられる。
- [0055] プレポリマー化剤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、1 つのベンゼン環に 2 つの水酸基が結合した構造を有するジヒドロキシベンゼン化合物、1 つのベンゼン環に 2 つのアミノ基が結合した構造を有するジアミノベンゼン化合物、ビフェニル構造を形成する 2 つのベンゼン環にそれぞれ 1 つの水酸基が結合した構造を有するジヒドロキシビフェニル化合物及びビフェニル構造を形成する 2 つのベンゼン環にそれぞれ 1 つのアミノ基が結合した構造を有するジアミノビフェニル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。

[0056] ジヒドロキシベンゼン化合物としては、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、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。

[0057] ジヒドロキシビフェニル化合物としては、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、2, 3'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、3, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、これらの誘導体等が挙げられる。

ジアミノビフェニル化合物としては、2, 2'-ジアミノビフェニル、2, 3'-ジアミノビフェニル、2, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノビフェニル、これらの誘導体等が挙げられる。

[0058] 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。

[0059] 特定芳香族化合物の中でも、ハイドロキノン、1, 4-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル(4, 4'-ビフェノール)、4, 4'-ジアミノビフェニル及びこれらの誘導体が好ましい。これらの化合物は分子中の官能基がパラ位の位置関係となるように置換されている構造であるため、液晶性エポキシ化合物と反応させて得られる多量体は直線構造となりやすい。このため、分子のスタッキング性が高く、硬化物中に高次構造を形成し易いと考えられる。

[0060] 液晶性エポキシ化合物とプレポリマー化剤を反応させる際に、反応触媒を用いてもよい。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

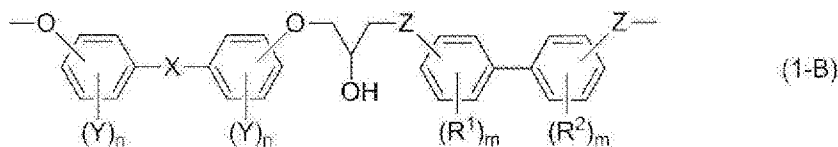
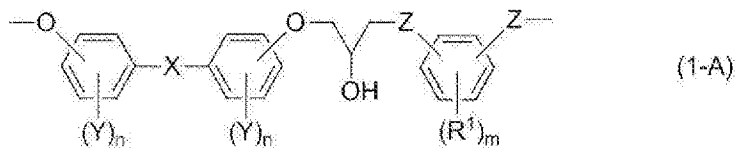
れる。反応触媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0061] 液晶性エポキシ化合物とプレポリマー化剤とを反応させる際、両者の配合比を調節することで、プレポリマー中の多量体の割合、多量体の分子量等を調節することができる。

例えば、液晶性エポキシ化合物のエポキシ基と、プレポリマー化剤の官能基の当量比（エポキシ基／官能基）が100／5～100／50となる配合比であってもよく、100／10～100／30となる配合比であってもよい。

[0062] 液晶性エポキシ化合物が一般式（A）で表されるエポキシ化合物である場合、その多量体は下記一般式（1-A）又は一般式（1-B）で表される構造を有するエポキシ化合物であってもよい。

[0063] [化9]

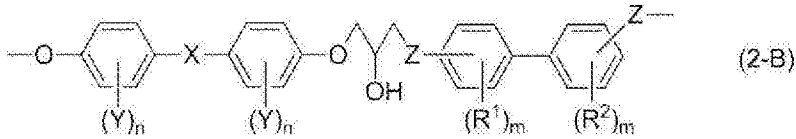
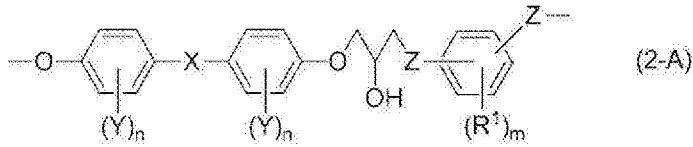


[0064] 一般式（1-A）及び一般式（1-B）において、X、Y及びnの定義及び好ましい例は、一般式（A）のX、Y及びnの定義及び好ましい例と同様である。R¹及びR²はそれぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基を表し、炭素数1～3のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。mはそれぞれ独立に、0～4の整数を表す。Zはそれぞれ独立に、-O-又は-NH-を表す。

[0065] 高次構造形成の観点からは、一般式（1-A）で表される構造を有するエポキシ化合物は、下記一般式（2-A）で表される構造を有するエポキシ化合物であることが好ましく、一般式（1-B）で表される構造を有するエポキシ化合物は、下記一般式（2-B）で表される構造を有するエポキシ化合物

物であることが好ましい。

[0066] [化10]

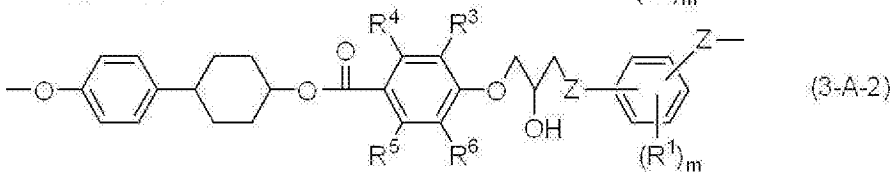
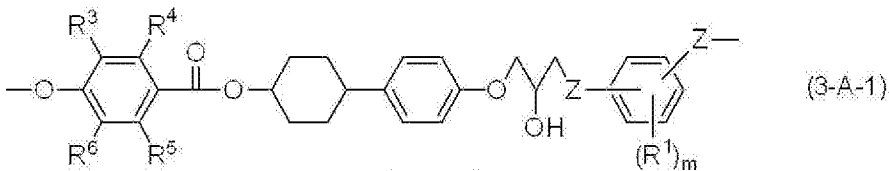


[0067] 一般式(2-A)及び一般式(2-B)において、X、Y、n、m、R¹、R²及びZの定義及び好ましい例は、一般式(1-A)及び一般式(1-B)のX、Y、n、m、R¹、R²及びZの定義及び好ましい例と同様である。

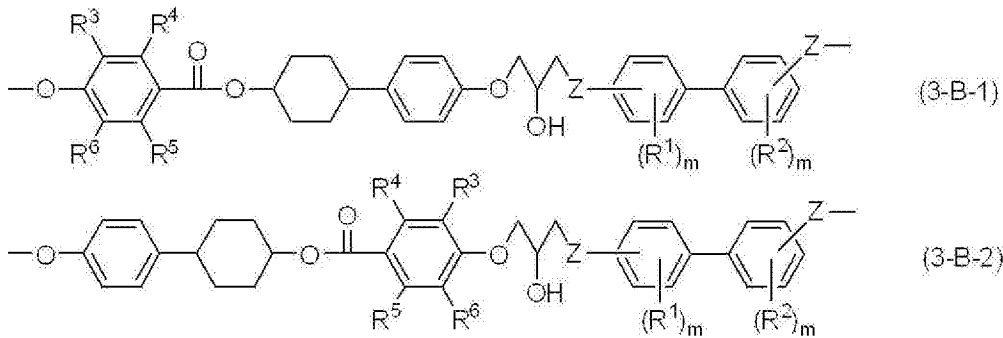
[0068] 一般式(1-A)で表され、かつ一般式(1)で表される構造を有するエポキシ化合物としては、下記一般式(3-A-1)及び一般式(3-A-2)からなる群より選択される少なくとも一つの構造を有するエポキシ化合物が挙げられる。

一般式(1-B)で表され、かつ一般式(1)で表される構造を有するエポキシ化合物としては、下記一般式(3-B-1)及び一般式(3-B-2)からなる群より選択される少なくとも一つの構造を有するエポキシ化合物が挙げられる。

[0069] [化11]



[化12]

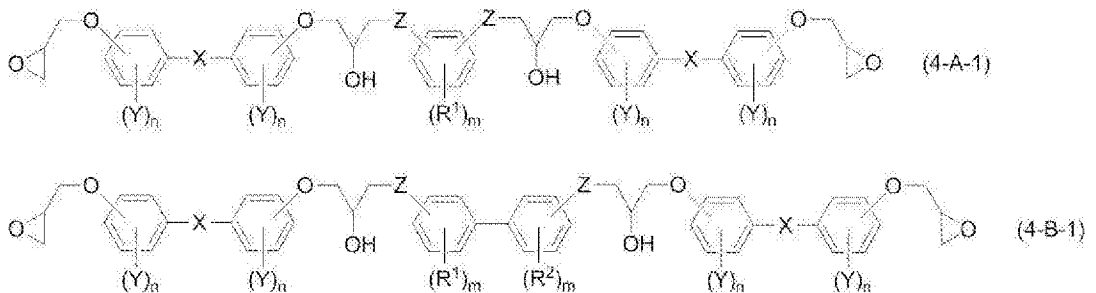


[0070] 一般式 (3-A-1)、一般式 (3-A-2)、一般式 (3-B-1) 及び一般式 (3-B-2) において、 $R^3 \sim R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。また、 R^1 、 R^2 、 m 及び Z の定義及び好ましい例は、一般式 (1-A) 及び一般式 (1-B) の R^1 、 R^2 、 m 及び Z の定義及び好ましい例と同様である。

[0071] 液晶性エポキシ化合物の多量体において、液晶性エポキシ化合物に由来する構造の数は、2 つ以上であれば特に制限されない。作業時の低粘度化の観点からは、液晶性エポキシ化合物の多量体の少なくとも一部が液晶性エポキシ化合物に由来する構造を 2 つ含むエポキシ化合物 (二量体化合物) であることが好ましい。

[0072] 液晶性エポキシ化合物の多量体が二量体化合物である場合の構造としては、下記一般式 (4-A-1) 又は下記一般式 (4-B-1) で表されるエポキシ化合物が挙げられる。

[0073] [化13]

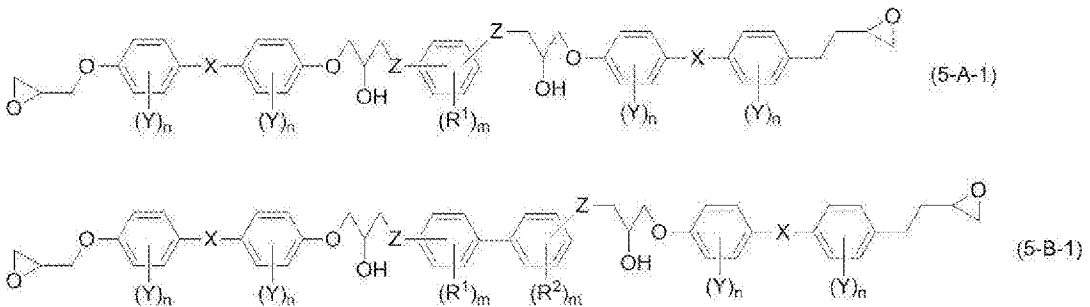


[0074] 一般式 (4-A-1) 又は一般式 (4-B-1) において、 X 、 Y 、 n 、

m、R¹、R²及びZの定義及び好ましい例は、一般式(1-A)及び一般式(1-B)のX、Y、n、m、R¹、R²及びZの定義及び好ましい例と同様である。

[0075] 硬化物中に高次構造を形成する観点からは、一般式(4-A-1)で表される構造を有するエポキシ化合物は、下記一般式(5-A-1)で表される構造を有するエポキシ化合物であることが好ましく、一般式(4-B-1)で表される構造を有するエポキシ化合物は、下記一般式(5-B-1)で表される構造を有するエポキシ化合物であることが好ましい。

[0076] [化14]



[0077] 一般式(5-A-1)及び一般式(5-B-1)において、X、Y、n、m、R¹、R²及びZの定義及び好ましい例は、一般式(4-A-1)及び一般式(4-B-1)のX、Y、n、m、R¹、R²及びZの定義及び好ましい例と同様である。

[0078] 一般式(4-A-1)で表され、かつ一般式(1)で表される構造を有するエポキシ化合物の具体例としては、下記一般式(6-A-1)～(6-A-3)で表される構造を有するエポキシ化合物が挙げられる。

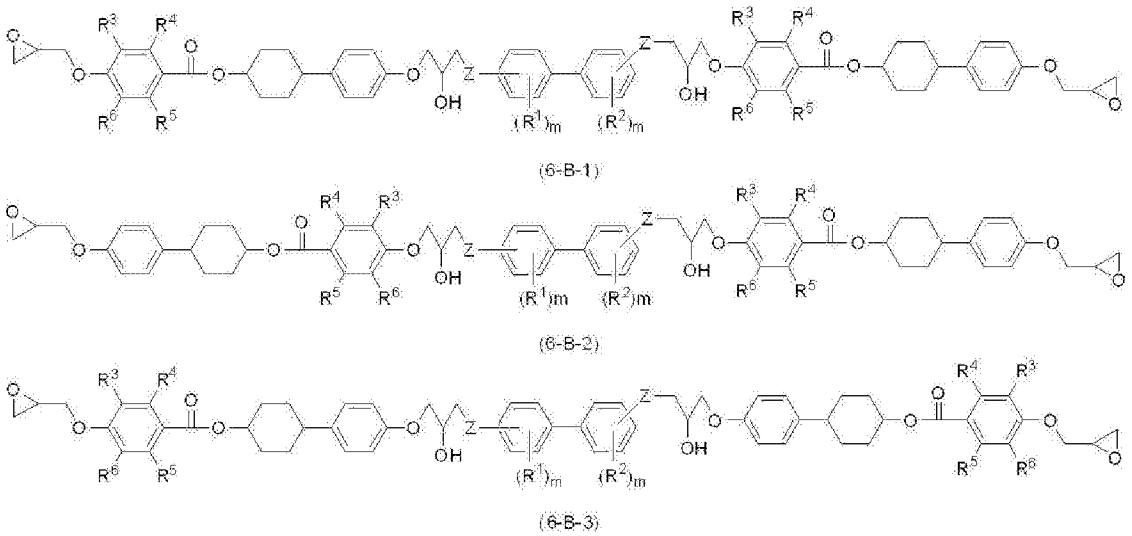
一般式(4-B-1)で表され、かつ一般式(1)で表される構造を有するエポキシ化合物の具体例としては、下記一般式(6-B-1)～(6-B-3)で表される構造を有するエポキシ化合物が挙げられる。

[0079]

[化15]



[化16]



[0080] 一般式(6-A-1)~(6-A-3)及び一般式(6-B-1)~(6-B-3)において、 $R^3 \sim R^6$ 、 R^1 、 R^2 、 m 及び Z の定義及び好ましい例は、一般式(3-A-1)、(3-A-2)、(3-B-1)又は一般式(3-B-2)の $R^3 \sim R^6$ 、 R^1 、 R^2 、 m 及び Z の定義及び好ましい例と同様である。

[0081] エポキシ樹脂は、液晶性エポキシ化合物Aと、液晶性エポキシ化合物Aと構造が異なるエポキシ化合物B(ただし、液晶性エポキシ化合物Aの多量体

を除く) とを含んでもよい。

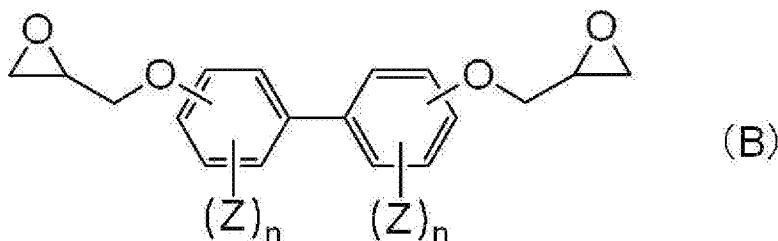
[0082] エポキシ樹脂が液晶性エポキシ化合物 A と、液晶性エポキシ化合物 A と構造が異なるエポキシ化合物 B とを含むことで、液晶性エポキシ化合物 A のみを含む場合に比べて硬化物中に相分離構造が形成されやすくなる場合がある。

[0083] エポキシ樹脂が液晶性エポキシ化合物 A と、液晶性エポキシ化合物 A と構造が異なるエポキシ化合物 B とを含む場合、エポキシ化合物 B は、液晶性エポキシ化合物であっても、液晶性でないエポキシ化合物（そのみで硬化すると液晶構造を形成しない）であってもよい。硬化物中に相分離構造を形成しやすくする観点からは、エポキシ化合物 B は、液晶性エポキシ化合物 A が形成する液晶構造と異なる液晶構造を形成するものであるか、液晶構造を形成しないエポキシ化合物であることが好ましい。

[0084] エポキシ樹脂が液晶性エポキシ化合物 A と、液晶性エポキシ化合物 A と構造が異なるエポキシ化合物 B とを含む場合、エポキシ化合物 B の種類は特に制限されない。硬化物中に相分離構造を形成する観点からは、エポキシ化合物 B はビフェニル型エポキシ化合物又はビスフェノール型エポキシ化合物を含むことが好ましい。

[0085] ビフェニル型エポキシ化合物としては、下記一般式 (B) で表されるエポキシ化合物が挙げられる。

[0086] [化17]



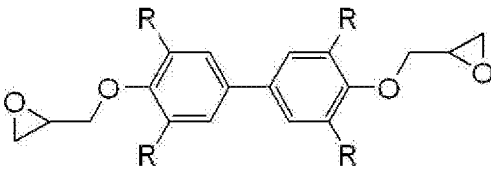
[0087] 一般式 (B) において、Z はそれぞれ独立に、炭素数 1～8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1～8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。n はそれぞれ独立に 0～4 の整数を示す。

[0088] 一般式 (B) 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。

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。

[0089] 一般式 (B) で表される化合物としては、下記構造で示されるエポキシ化合物 (R はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基である) が挙げられる。

[0090] [化18]



[0091] ビスフェノール型エポキシ化合物としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 等のフェノール化合物のグリシジルエーテルが挙げられる。

[0092] ビフェニル型エポキシ化合物又はビスフェノール型エポキシ化合物に該当しないエポキシ化合物 B としては、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール化合物のグリシジルエーテル；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等のカルボン酸化合物のグリシジルエステル；アニリン、イソシアヌル酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型 (メチルグリシジル型も含む) エポキシモノマー；分子内のオレフィン結合をエポキシ化して得られるビニルシクロヘキセンエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシ)シクロヘキシル-5, 5-スピロ(3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン等の脂環型エポキシモノマー；ビス(4-ヒドロキシ)チオエーテルのエポキシ化物；パラキシリレン変性フェノール樹脂、メタキシリレンパラキシリレン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール

ル樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂、多環芳香環変性フェノール樹脂、ナフタレン環含有フェノール樹脂等のグリシジルエーテル；スチルベン型エポキシモノマー；ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシモノマーなどが挙げられる。これらのエポキシ化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0093] エポキシ樹脂が、液晶性エポキシ化合物Aと、液晶性エポキシ化合物Aと構造が異なるエポキシ化合物Bとを含む場合、エポキシ化合物Bの割合は特に制限されない。例えば、質量基準において、液晶性エポキシ化合物Aを1とした場合に、0.3以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましく、0.1以下であることがさらに好ましい。エポキシ化合物Bの割合の下限值は特に制限されないが、液晶性エポキシ化合物Aを1とした場合に、0.01以上であってもよい。

[0094] <エポキシ樹脂組成物>

本開示のエポキシ樹脂組成物は、上述したエポキシ樹脂と、硬化剤とを含む。

[0095] (硬化剤)

硬化剤は、エポキシ樹脂と硬化反応を生じることができるものであれば、特に制限されない。具体的には、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。

[0096] 硬化物中に高次構造を形成する観点からは、硬化剤としては、アミン硬化剤又はフェノール硬化剤が好ましく、アミン硬化剤がより好ましく、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）であることがさらに好ましい。

[0097] 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。

[0098] 硬化物中にスメクチック構造を形成する観点からは、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、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く、低吸水性及び高破壊靱性の硬化物を得る観点からは、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンがより好ましい。

[0099] フェノール硬化剤としては、低分子フェノール化合物、及び低分子フェノール化合物をメチレン鎖等で連結してノボラック化したフェノールノボラック樹脂が挙げられる。低分子フェノール化合物としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等の単官能フェノール化合物、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン等の2官能フェノール化合物、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等の3官能フェノール化合物などが挙げられる。

[0100] 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官能基の当量数と、エポキシ樹脂のエポキシ基の当量数との比（官能基の当量数／エポキシ基の当量数）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。

[0101] (フィラー)

エポキシ樹脂組成物は、フィラーを含んでいてもよい。フィラーとしては

、強度及び靱性の観点から、セラミックス繊維、セラミックス粒子、ゴム粒子等を用いることができる。

[0102] フィラーの含有率は、全固形分中、10質量%以上であることが好ましく、20質量%～90質量%であることがより好ましく、30質量%～80質量%であることがさらに好ましい。

[0103] (その他の成分)

エポキシ樹脂組成物は、さらに、サイジング材、カップリング剤、分散剤、エラストマー、溶剤等を含んでいてもよい。なお、硬化物中にスメクチック構造を形成する観点からは、溶剤の含有量は小さいほど好ましい。具体的には、エポキシ樹脂組成物中の溶剤の含有率は、10質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましい。

[0104] エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の含有率は特に制限されず、用途等に応じて選択できる。

エポキシ樹脂組成物がフィラーを含む場合、成形性及び接着性の観点から、エポキシ樹脂の含有率はエポキシ樹脂組成物の全固形分中、5体積%～40体積%であることが好ましく、10体積%～35体積%であることがより好ましく、15体積%～35体積%であることがさらに好ましく、15体積%～30体積%であることが特に好ましい。

エポキシ樹脂組成物の全固形分中のエポキシ樹脂の体積基準の含有率は、次式により求めた値とする。

$$\text{エポキシ樹脂の含有率 (体積\%)} = \left\{ \frac{Bw}{Bd} \div \left(\frac{Aw}{Ad} \right) + \frac{Bw}{Bd} + \left(\frac{Cw}{Cd} \right) + \left(\frac{Dw}{Dd} \right) \right\} \times 100$$

ここで、各変数は以下の通りである。

Aw : フィラーの質量組成比 (質量%)

Bw : エポキシ樹脂の質量組成比 (質量%)

Cw : 硬化剤の質量組成比 (質量%)

Dw : その他の任意成分 (溶媒を除く) の質量組成比 (質量%)

A d : フィラーの比重

B d : エポキシ樹脂の比重

C d : 硬化剤の比重

D d : その他の任意成分（溶媒を除く）の比重

[0105] (エポキシ樹脂組成物の用途等)

本開示のエポキシ樹脂組成物は、硬化すると優れた靱性を発揮する。また、本開示のエポキシ樹脂組成物から得られる硬化物は、強度に優れるとともに軽量である。このため、炭素繊維強化プラスチック等の複合材料、及びこれを利用した各種の電気及び電子機器に含まれるパッケージ材、スポーツ用品、自動車、船舶、鉄道車両、航空機等の移動体のボディー、建材等の構造材料などに好適に用いることができる。また、絶縁性に優れているため、絶縁基材、電気・電子部品等の絶縁被膜、モールド材などの絶縁部材としても好適に用いることができる。

[0106] <エポキシ樹脂硬化物の製造方法>

本開示のエポキシ樹脂硬化物の製造方法は、上述したエポキシ樹脂組成物を常温（25℃）から硬化温度まで20℃/分以下の速度で昇温する工程と、前記エポキシ樹脂を前記硬化温度で硬化させる工程と、を有する。

[0107] 上記方法によれば、エポキシ樹脂の硬化物中に相分離構造を効率よく形成することができる。また、この方法により製造されるエポキシ樹脂硬化物は、靱性に優れている。

[0108] エポキシ樹脂を常温から硬化温度まで20℃/分以下の速度で昇温する工程における昇温速度は、一定であっても変化してもよい。

エポキシ樹脂を常温から硬化温度まで昇温する際の昇温速度は、20℃/分以下であれば特に制限されないが、得られる硬化物の高靱性化の観点からは15℃/分以下であることが好ましい。

昇温する際の昇温速度の下限値は特に制限されないが、得られる硬化物の高靱性化の観点からは0.1℃/分以上であることが好ましく、5℃/分以上であることがより好ましい。

[0109] <エポキシ樹脂硬化物>

本実施形態のエポキシ樹脂硬化物は、2つ以上の相から構成され、かつその少なくとも一つが液晶構造を含む相分離構造を有する。

[0110] 2つ以上の相から構成され、かつその少なくとも一つが液晶構造を含む相分離構造を有するエポキシ樹脂硬化物は、このような相分離構造を有しないエポキシ樹脂の硬化物に比べて韌性に優れている。

[0111] エポキシ樹脂硬化物が有する相分離構造の詳細及び好ましい態様は、上述したエポキシ樹脂を用いて得られる硬化物中に形成される相分離構造の詳細及び好ましい態様と同様である。

[0112] <複合材料>

本開示の複合材料は、上述したエポキシ樹脂硬化物と、強化材と、を含む。

[0113] 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。複合材料の強度の観点からは、強化材は炭素材料であることが好ましく、炭素繊維であることがより好ましい。複合材料に含まれる強化材は、1種でも2種以上であってもよい。

[0114] <絶縁部材、電子機器、構造材料及び移動体>

本開示の絶縁部材は、上述したエポキシ樹脂硬化物又は複合材料を含む。絶縁部材としては、絶縁基材、電気・電子部品等の絶縁被膜、モールド材などが挙げられる。

本開示の電子機器は、上述した絶縁部材を含む。電子機器としては、家電製品、通信機器等が挙げられる。

本開示の構造材料は、上述したエポキシ樹脂硬化物又は複合材料を含む。構造材料としては、移動体のボディー、建築物用資材、家電製品の筐体、そ

の他各種物品が挙げられる。

本開示の移動体は、上述した構造材料を含む。移動体としては、自動車、船舶、鉄道車両、飛行機等が挙げられる。

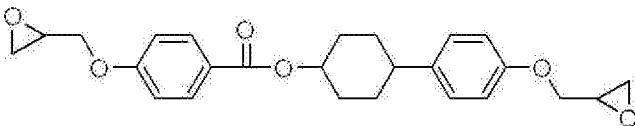
実施例

[0115] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

[0116] <実施例 1 >

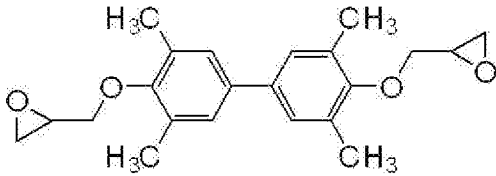
下記構造で示される液晶性エポキシ化合物（4 - {4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル = 4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) ベンゾエート）と、プレポリマー化剤として4, 4 - ビフェノールをモル比（液晶性エポキシモノマー / 4, 4 - ビフェノール）で10 / 2.5で反応させて、液晶性エポキシ化合物の一部がプレポリマー化剤と反応して多量体を形成した状態のプレポリマー（以下、「樹脂 1」ともいう）を合成した。合成には、反応触媒としてトリフェニルホスフィンと、合成溶媒としてシクロヘキサノンを使用した。

[0117] [化19]



[0118] 樹脂 1 に対し、下記構造で示されるエポキシ化合物（商品名「YX400 OH」、三菱ケミカル株式会社、以下「樹脂 2」ともいう）を添加して混合物を調製した。混合物中の樹脂 2 の量は、質量基準で樹脂 1 の量を 1 としたときに 0.05 となるようにした。この混合物に、硬化剤として 3, 3 - ジアミノジフェニルスルホンを、混合物中のエポキシ基の当量数に対する硬化剤の活性水素の当量数の比が 1 : 1 となるように加えて、液晶性エポキシ樹脂組成物を調製した。次いで、硬化剤が均一に混合するように、液晶性エポキシ樹脂組成物を一旦、180℃に加熱した後に室温（25℃）に冷却した。

[0119] [化20]



[0120] 調製したエポキシ樹脂組成物を、常温（25℃）から2℃/分の昇温速度で硬化温度（150℃）まで昇温し、この温度で2時間保持してエポキシ樹脂組成物を硬化させ、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0121] （相分離構造の状態）

得られたエポキシ樹脂硬化物を50μmの厚さまで研磨し、偏光顕微鏡にて相分離構造の有無を観察し、観察された干渉像の形態によって液晶構造の状態（スメクチック構造又はネマチック構造の有無）を判断した。観察されたドメイン相の最大径（ドメイン径）とともに結果を表1に示す。スメクチック構造の有無は、後述するX線回折測定によっても確認した。

[0122] 図1は、実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物（800μm厚、4mm幅）の写真である。図1に示すように、海部と島部とからなる相分離構造が目視で確認できた。

図2は、実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物（800μm厚、4mm幅）を指で曲げた状態を示す写真である。図2に示すように、エポキシ樹脂硬化物は高い屈曲性を有していた。

図3は、実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物の表面の偏光顕微鏡写真である。海部に相当する中央の領域にはネマチック構造が観察され、島部に相当する上下の領域にはスメクチック構造が観察された。

[0123] （周期構造の状態）

エポキシ樹脂硬化物の周期構造に由来する回折角度を、広角X線回折装置（商品名「RINT2500HL」、株式会社リガク）を使用して測定した。詳細には、X線源として、Cuを用い、X線出力を50kV、250mAとし、発散スリット（DS）を1.0°とし、散乱スリット（SS）を1.0°とし、受光スリット（RS）を0.3mmとし、走査速度を1.0°/

分として測定した。測定した回折角度に基づき、下記ブラッグの式から1周期の長さを求めた。

$$\text{ブラッグの式：} 2 d \sin \theta = n \lambda$$

ここで、 d は1周期の長さ、 θ は回折角度、 n は反射次数、 λ はX線波長(0.15406 nm)を示している。

[0124] 上述した測定において、 $2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$ の範囲に回折ピークが現れている場合はスメクチック構造が形成されていると判断し、 $2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$ の範囲に回折ピークが現れていない場合はスメクチック構造が形成されていないと判断した。

図4は、実施例1で得られたエポキシ樹脂硬化物中にスメクチック構造が形成されていることを示すXRD測定結果である。

[0125] (靱性の評価)

エポキシ樹脂硬化物の靱性の評価の指標として、破壊靱性値(MPa・m^{1/2})を測定した。具体的には、エポキシ樹脂硬化物の試験片(3.75 mm × 7.5 mm × 33 mm)を作製し、この試験片を用いてASTM D5045に基づいて3点曲げ測定を行って算出した。評価装置には、インストロン5948(インストロン社)を用いた。結果を表1に示す。

[0126] <実施例2>

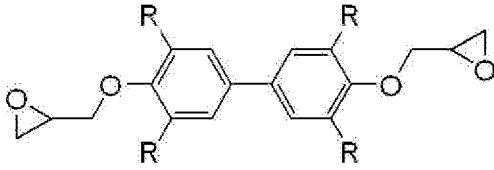
実施例1において、樹脂2の量を質量基準で樹脂1の量を1としたときに0.1となるようにしたこと以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例1と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0127] <実施例3>

実施例1において、樹脂2を同量の下記構造で示されるエポキシ化合物(商品名「YL6121H」、Rがメチルの化合物とRが水素の化合物の質量比が1:1の混合物、三菱ケミカル株式会社、以下「樹脂3」ともいう)に変更したこと以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エ

ポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0128] [化21]



[0129] <実施例 4 >

実施例 2 において、樹脂 2 を同量の樹脂 3 に変更したこと以外は実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0130] <実施例 5 >

樹脂 1 の合成において、プレポリマー化剤をヒドロキノンに変更し、かつその配合量をモル比（液晶性エポキシ化合物／ヒドロキノン）で 10 / 2.0 として反応させてプレポリマー（以下「樹脂 4」ともいう）を合成した。次いで、樹脂 1 を同量の樹脂 4 に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0131] <実施例 6 >

実施例 2 において、樹脂 1 を同量の樹脂 4 に変更したこと以外は実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0132] <実施例 7 >

実施例 2 において、樹脂 2 を同量のビスフェノール A 型エポキシ化合物（商品名「JER 828」、三菱ケミカル株式会社、以下「樹脂 5」ともいう）に変更したこと以外は実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し

、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0133] <実施例 8>

実施例 1 において、樹脂 2 の量を質量基準で樹脂 1 の量を 1 としたときに 0.15 となるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0134] <実施例 9>

実施例 2 において、硬化温度までの昇温速度を 10℃/分としたこと以外は実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0135] <実施例 10>

実施例 2 において、樹脂 4 を樹脂 1 の 50 質量%の量でさらに添加したこと以外は実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0136] <比較例 1>

実施例 1 において、エポキシ樹脂を樹脂 2 のみとしたこと以外は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0137] <比較例 2>

実施例 1 において、エポキシ樹脂を樹脂 3 のみとしたこと以外は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0138] <比較例 3>

実施例 1 において、エポキシ樹脂を樹脂 5 のみとしたこと以外は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0139] <比較例 4>

実施例 2 において、樹脂 1 を同量の樹脂 5 としたこと以外は実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0140] <比較例 5>

実施例 1 において、硬化温度までの昇温速度を 5 0℃/分としたこと以外は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして、相分離構造の有無、周期構造の状態、液晶構造の状態、及び靱性の評価を行った。

[0141] [表1]

	周期長(nm)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})	相分離構造	双方向構造	複方向構造
実施例 1	2.7	2.0	有	有	有
実施例 2	2.7	2.1	有	有	有
実施例 3	2.7	2.0	有	有	有
実施例 4	2.7	2.1	有	有	有
実施例 5	2.7	2.0	有	有	有
実施例 6	2.7	2.1	有	有	有
実施例 7	2.7	1.9	有	有	無
実施例 8	2.7	2.0	有	有	有
実施例 9	2.7	2.2	有	有	有
実施例 10	2.7	2.3	有	有	有
比較例 1	-	1.0	無	無	無
比較例 2	-	0.9	無	無	無
比較例 3	-	0.7	無	無	無
比較例 4	-	0.8	無	無	無
比較例 5	2.7	1.6	無	有	無

[0142] 表中の「-」は、硬化物中にスメクチック構造が観察されず周期長の測定

を行わなかったことを示す。

表 1 に示すように、エポキシ樹脂の硬化物中に 2 つ以上の相から構成され、かつその少なくとも一つが液晶構造を含む相分離構造が形成されている実施例では、エポキシ樹脂の硬化物中に相分離構造が形成されていない比較例に比べ、破壊靱性値が大きかった。

実施例の中でも、相分離構造がスメクチック構造とネマチック構造の両方を含む実施例 1 ～ 6、8 ～ 10 では、相分離構造がスメクチック構造のみを含む実施例 7 に比べ、破壊靱性値が大きかった。

[0143] 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。

請求の範囲

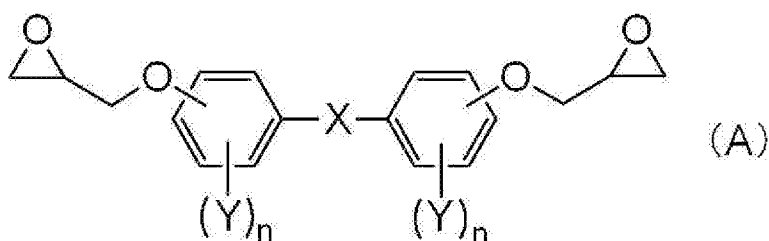
- [請求項1] 硬化物中に、2つ以上の相から構成され、前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造を含む相分離構造を形成可能なエポキシ樹脂。
- [請求項2] 前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造又はネマチック構造を含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項3] 前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造を含み、別の相の少なくとも一つが液晶構造としてネマチック構造を含む、請求項1又は請求項2に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項4] 常温から硬化温度まで20℃/分以下の速度で昇温し、前記硬化温度で硬化させて得られる硬化物中に、相分離構造を形成可能なエポキシ樹脂。
- [請求項5] 前記相分離構造が2つ以上の相から構成され、前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造を含む、請求項4に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項6] 前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造又はネマチック構造を含む、請求項5に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項7] 前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造を含み、別の相の少なくとも一つが液晶構造としてネマチック構造を含む、請求項5又は請求項6に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項8] 前記エポキシ樹脂が、液晶性エポキシ化合物と、前記エポキシ化合物の多量体とを含む、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項9] 前記エポキシ樹脂が、液晶性エポキシ化合物Aと、前記液晶性エポキシ化合物Aと構造が異なるエポキシ化合物Bとを含む、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項10] 前記エポキシ化合物Bが、前記液晶性エポキシ化合物Aが形成する液晶構造と異なる液晶構造を形成するものであるか、又は、液晶構造を形成しないエポキシ化合物である、請求項9に記載のエポキシ樹脂。

[請求項11] 前記エポキシ化合物Bが、ビフェニル型エポキシ化合物又はビスフェノール型エポキシ化合物を含む、請求項9又は請求項10に記載のエポキシ樹脂。

[請求項12] 前記エポキシ樹脂が、メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含む、請求項1～請求項11のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。

[請求項13] 前記エポキシ樹脂が、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～請求項12のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。

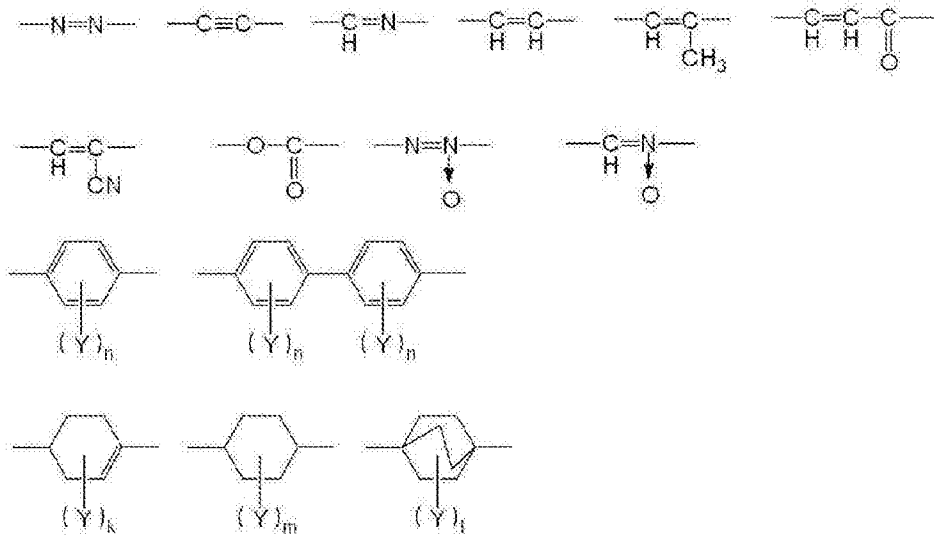
[化1]



[一般式(A)において、Xは下記2価の基からなる群(1)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。]

[化2]

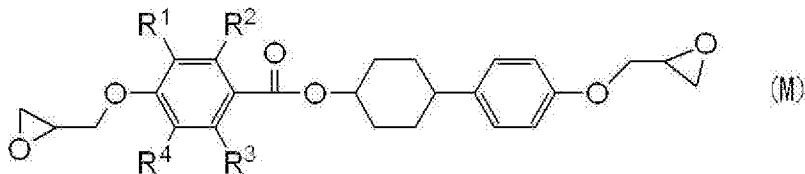
2価の基からなる群(I)



[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。]

[請求項14] 前記エポキシ樹脂が、下記一般式 (M) で表されるエポキシ化合物を含む、請求項1～請求項13のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。

[化3]



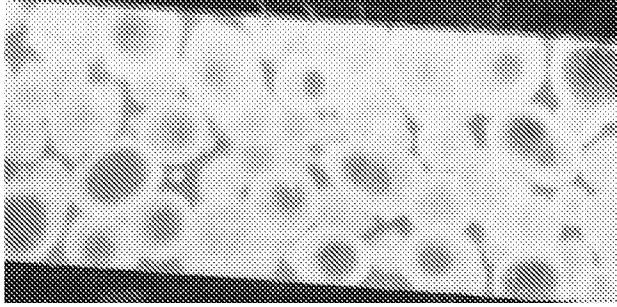
[一般式 (M) において、R¹～R⁴はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1～3のアルキル基を示す。]

[請求項15] 請求項1～請求項14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。

- [請求項16] 前記硬化剤がアミン硬化剤である、請求項15に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項17] 前記硬化剤が芳香族化合物である、請求項15又は請求項16に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項18] フィラーをさらに含む、請求項15～請求項17のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項19] 請求項15～請求項18のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を常温から硬化温度まで20℃/分以下の速度で昇温する工程と、前記エポキシ樹脂を前記硬化温度で硬化させる工程と、を有する、エポキシ樹脂硬化物の製造方法。
- [請求項20] 2つ以上の相から構成され、かつ前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造を含む相分離構造を有する、エポキシ樹脂硬化物。
- [請求項21] 前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造又はネマチック構造を含む、請求項20に記載のエポキシ樹脂硬化物。
- [請求項22] 前記2つ以上の相の少なくとも一つが液晶構造としてスメクチック構造を含み、別の相の少なくとも一つが液晶構造としてネマチック構造を含む、請求項20又は請求項21に記載のエポキシ樹脂硬化物。
- [請求項23] 請求項20～請求項22のいずれか1項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。
- [請求項24] 請求項20～請求項22のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂硬化物又は請求項23に記載の複合材料を含む、絶縁部材。
- [請求項25] 請求項24に記載の絶縁部材を含む、電子機器。
- [請求項26] 請求項20～請求項22のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂硬化物又は請求項23に記載の複合材料を含む、構造材料。
- [請求項27] 請求項26に記載の構造材料を含む、移動体。

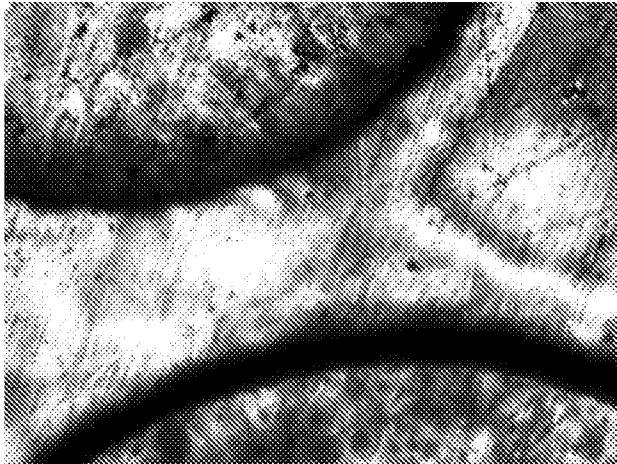
[図1]



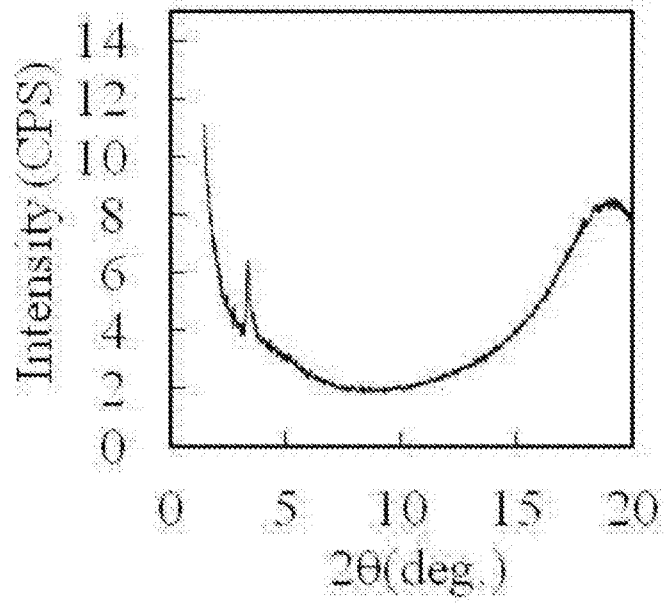
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G59/24 (2006.01) i, C08J5/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08G59/00-59/72, C08J5/04-5/24

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 1971-2018
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2017-123252 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 13 July 2017, claims 1-4, 6-7, paragraphs [0002], [0018]-[0023], [0036], [0042], [0046], [0050]-[0052], [0056], [0057], example 2 (Family: none)	1-18 19-27
X A	WO 2017/145412 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 31 August 2017, claims 1-2, 5, 10-11, paragraphs [0072], [0105]-[0108], [0113], [0121]-[0127], table 1, example 3 (Family: none)	1-15, 17-18 16, 19-27
X A	JP 2010-018679 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 28 January 2010, claims 1-2, paragraphs [0002]-[0004], [0007]-[0009], [0016], [0021], [0049]-[0051], [0054], [0060], [0080]-[0083], example 8 (Family: none)	1-2, 4-6, 9-12, 15, 17-18, 20-21, 23-25

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11.05.2018

Date of mailing of the international search report
22.05.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006565

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-018679 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 28 January 2010, claims 1-2, paragraphs [0002]- [0004], [0007]-[0009], [0016], [0021], [0049]- [0051], [0054], [0060], [0080]-[0083], example 8 (Family: none)	1-2, 4-6, 9-12, 15, 17-18, 20- 21, 23-25 3, 7-8, 13-14, 16, 19, 22, 26- 27
X A	JP 2013-194166 A (TDK CORP.) 30 September 2013, claims 1, 5-6, paragraphs [0010], [0022]-[0025], [0045], [0046], [0050], [0051], [0067], table 1, example 1 (Family: none)	1-2, 4-6, 9, 11-13, 15-21, 23-25 3, 7-8, 10, 14, 22, 26-27
A	JP 2018-002809 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 11 January 2018, entire text (Family: none)	1-27
A	JP 2016-113540 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 23 June 2016, entire text (Family: none)	1-27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G59/24(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G59/00-59/72, C08J5/04-5/24										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">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>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2018年									
日本国実用新案登録公報	1996-2018年									
日本国登録実用新案公報	1994-2018年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X A	JP 2017-123252 A (日立化成株式会社) 2017.07.13, [請求項1]~[請求項4]、[請求項6]~[請求項7]、[0002]、[0018]~[0023]、[0036]、[0042]、[0046]、[0050]~[0052]、[0056]~[0057]、実施例2 (ファミリーなし)	1-18 19-27								
X A	WO 2017/145412 A1 (日立化成株式会社) 2017.08.31, [請求項1]~[請求項2]、[請求項5]、[請求項10]~[請求項11]、[0072]、[0105]~[0108]、[0113]、[0121]~[0127]、[表1]、実施例3 (ファミリーなし)	1-15, 17-18 16, 19-27								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 11.05.2018	国際調査報告の発送日 22.05.2018									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 明子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 5813								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-018679 A (三菱電機株式会社) 2010. 01. 28, [請求項 1]~[請求項 2]、[0002]~[0004]、[0007]~[0009]、[0016]、[0021]、[0049]~[0051]、[0054]、[0060]、[0080]~[0083]、実施例 8 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 9-12, 15, 17-18, 20-21, 23-25 3, 7-8, 13-14, 16, 19, 22, 26-27
X A	JP 2013-194166 A (TDK株式会社) 2013. 09. 30, [請求項 1]、[請求項 5]~[請求項 6]、[0010]、[0022]~[0025]、[0045]~[0046]、[0050]~[0051]、[0067]、[表 1]、実施例 1 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 9, 11-13, 15-21, 23-25 3, 7-8, 10, 14, 22, 26-27
A	JP 2018-002809 A (日立化成株式会社) 2018. 01. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-27
A	JP 2016-113540 A (日立化成株式会社) 2016. 06. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-27