(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
2014 年 4 月 24 日(24.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/061648 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/24 (2006.01) *C08G 59/42* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077938

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 15 日(15.10.2013)

(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 2012-227804 2012 年 10 月 15 日(15.10.2012) JP
特願 2013-081989 2013 年 4 月 10 日(10.04.2013) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目４番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 坂根正憲(SAKANE, Masanori); 〒7390695 広島県大竹市東栄２丁目１番４号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町２番１８号南森町共同ビル２階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

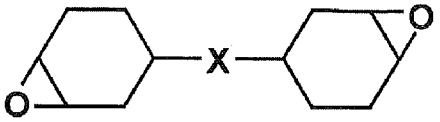
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/061648 A1

(54) **Title**: CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称 : 硬化性樹脂組成物及びその硬化物



(b1)

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a curable resin composition which enables the formation of a cured article having both high heat resistance and high toughness. The curable resin composition according to the present invention is: a curable resin composition characterized by comprising a radically polymerizable compound (A), an alicyclic epoxy compound (B), and an acid anhydride (C); or a curable resin composition characterized by comprising a radically polymerizable compound (A), an alicyclic epoxy compound (B), and a cationic curing agent (D). It is preferred that each of the curable resin compositions contains a compound represented by formula (b1) as the alicyclic epoxy compound (B). [In formula (b1), X represents a single bond or a linking group (a bivalent group containing at least one atom).]

(57) 要約: 本発明の目的は、高い耐熱性と強靭性とを兼ね備えた硬化物を形成する硬化性樹脂組成物を提供することにある。 本発明の硬化性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物（Ａ）、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）、及び酸無水物（Ｃ）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物、又は、ラジカル重合性化合物（Ａ）、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）、及びカチオン硬化剤（Ｄ）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物である。これらの硬化性樹脂組成物は、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）として、下記式（ｂ１）で表される化合物を含むことが好ましい。［式（ｂ１）中、Ｘは単結合又は連結基（１以上の原子を含む２価の基）を示す。］

明　細　書

発明の名称 ： 硬化性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、及び該硬化性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化物（樹脂硬化物）に関する。本願は、２０１２年１０月１５日に日本に出願した、特願２０１２－２２７８０４号、及び２０１３年４月１０日に日本に出願した、特願２０１３－０８１９８９号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は優れた熱的特性、機械的特性、及び電気的特性を有するため、接着剤、塗料、電気電子材料、構造材料などの各種用途に使用されている。このようなエポキシ樹脂に要求される特性は年々高まっており、近年では特に、高い耐熱性と強靭性とを兼ね備えた材料が求められている。

[0003] エポキシ樹脂の中でも脂環式エポキシ樹脂は、透明性と耐熱性に優れた材料として知られている。しかしながら、脂環式エポキシ樹脂は脆いため、強靭性が求められる用途に使用する場合には添加剤の配合等により、機械特性を改質する必要があった。このような脂環式エポキシ樹脂の改質手段としては、例えば、脂環式エポキシ樹脂に、改質剤（希釈剤）としてポリエステルポリオールのようなポリオールを配合し、硬化物の架橋密度を低下させる手段が知られている（特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００７－３０８６８３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上述のポリオールを改質剤として使用する手段によると、得られる硬化物の耐熱性が著しく低下するという問題が生じていた。従って

、高い耐熱性と強靭性とを兼ね備えた材料（硬化物）を形成できるエポキシ樹脂が求められているのが現状である。

[0006] 従って、本発明の目的は、エポキシ化合物を含有する硬化性樹脂組成物であって、高い耐熱性と強靭性とを兼ね備えた硬化物（樹脂硬化物）を形成する硬化性樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、高い耐熱性と強靭性とを兼ね備えた硬化物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ラジカル重合性化合物と、脂環式エポキシ化合物と、酸無水物又はカチオン硬化剤とを少なくとも含む硬化性樹脂組成物によると、高い耐熱性と強靭性とを兼ね備えた硬化物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、ラジカル重合性化合物（Ａ）、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）、及び酸無水物（Ｃ）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物を提供する。

[0009] また、本発明は、ラジカル重合性化合物（Ａ）、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）、及びカチオン硬化剤（Ｄ）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物を提供する。

[0010] さらに、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）として、下記式（ｂ１）

[化1]



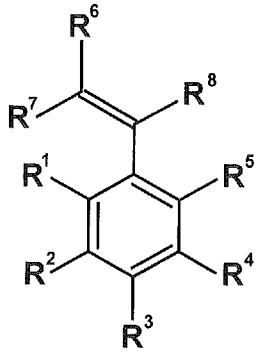
(b1)

［式（ｂ１）中、Ｘは単結合又は連結基（１以上の原子を含む２価の基）を示す。］

で表される化合物を含む前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0011] さらに、ラジカル重合性化合物（Ａ）として、下記式（ａ１）

[化2]

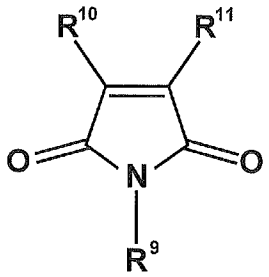


(a1)

[式（ａ１）中、R^1～R^5は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。また、R^1～R^5から選ばれる２つ以上が互いに結合して、式中に示される芳香環を構成する炭素原子とともに環を形成していてもよい。R^6～R^8は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を示す。]

で表される化合物、及び下記式（ａ２）

[化3]



(a2)

[式（ａ２）中、R^9は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。R^{10}、R^{11}は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。R^{10}、R^{11}が互いに結合して式中に示される炭素原子とともに環を形成していてもよい。]

で表される化合物を含む前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0012] さらに、ラジカル重合開始剤を含む前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0013] また、本発明は、前記の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を提供する。

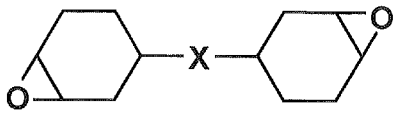
[0014] すなわち、本発明は以下に関する。

（１）ラジカル重合性化合物（Ａ）と、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）と、酸無水物（Ｃ）と、を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

（２）ラジカル重合性化合物（Ａ）と、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）と、カチオン硬化剤（Ｄ）と、を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

（３）脂環式エポキシ化合物（Ｂ）として、下記式（ｂ１）

[化4]



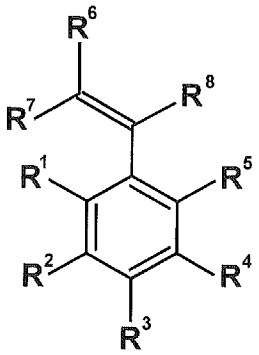
(b1)

[式（ｂ１）中、Ｘは単結合又は連結基（１以上の原子を含む２価の基）を示す。]

で表される化合物を含む（１）又は（２）に記載の硬化性樹脂組成物。

（４）ラジカル重合性化合物（Ａ）として、下記式（ａ１）

[化5]



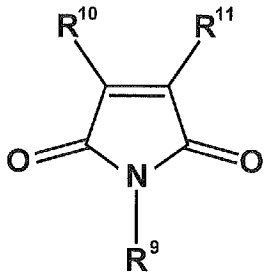
(a1)

[式（ａ１）中、R^1～R^5は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。また、R^1～R^5から選ばれる２つ以上が互いに結合し

て、式中に示される芳香環を構成する炭素原子とともに環を形成していてもよい。R^6～R^8は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を示す。］

で表される化合物、及び下記式（ａ２）

［化6］



(a2)

［式（ａ２）中、R^9は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。R^{10}、R^{11}は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。R^{10}、R^{11}が互いに結合して式中に示される炭素原子とともに環を形成していてもよい。］

で表される化合物を含む（１）～（３）のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

（５）ラジカル重合性化合物（Ａ）として、式（ａ１）中のR^1～R^5がラジカル重合性官能基を有しない基である化合物と、式（ａ１）中のR^1～R^5のうち少なくとも１つがビニル基である化合物とを含む（４）に記載の硬化性樹脂組成物。

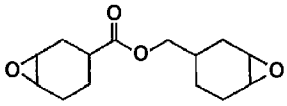
（６）前記ラジカル重合性官能基を有しない基が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基又はヒドロキシル基である、（５）に記載の硬化性樹脂組成物。

（７）分子内に２個以上のラジカル重合性官能基を有する化合物（多官能ラジカル重合性化合物）の含有量が、ラジカル重合性化合物（Ａ）の全量（１００モル％）に対して、０．１～５モル％である、（５）又は（６）に記載

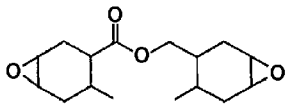
の硬化性樹脂組成物。

（８）脂環式エポキシ化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ１－１）～（ｂ１－１０）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種である（１）～（７）のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

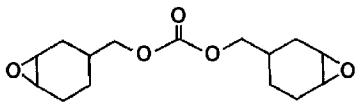
[化7]



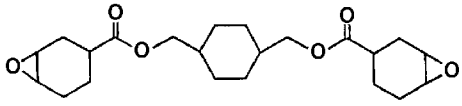
(b1－1)



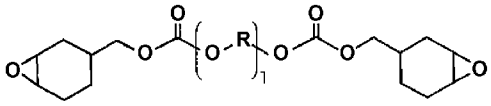
(b1－2)



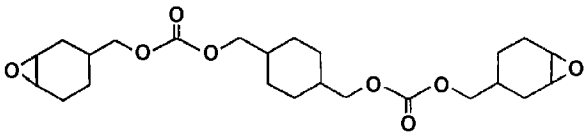
(b1－3)



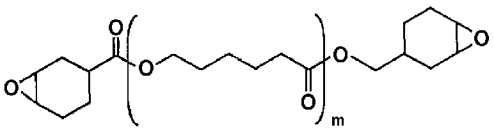
(b1－4)



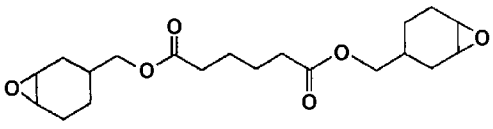
(b1－5)



(b1－6)

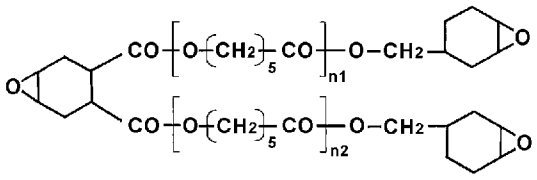


(b1－7)

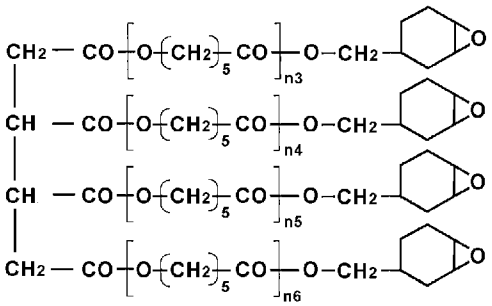


(b1－8)

[化8]



(b1－9)

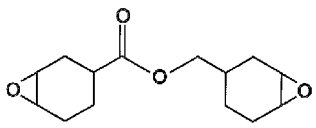


(b1－10)

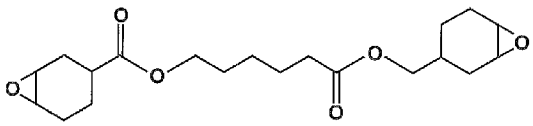
[式中、Ｉ及びｍはそれぞれ１～３０の整数を表し、Ｒは炭素数１～８のアルキレン基を表し、ｎ１～ｎ６は、それぞれ１～３０の整数を表す。]

（９）脂環式エポキシ化合物（Ｂ）として、下記式（ｂ１－１）で表される化合物及び下記式（ｂ１－７０）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含む（８）に記載の硬化性樹脂組成物。

[化9]



(b1-1)



(b1-70)

（１０）ラジカル重合性化合物（Ａ）として、スチレン及びＮ－フェニルマレイミドを含む（１）～（９）のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

（１１）ラジカル重合性化合物（Ａ）として、さらにジビニルベンゼンを含む（１０）に記載の硬化性樹脂組成物。

（１２）（４）～（１１）のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物中に含

まれるラジカル重合性化合物（Ａ）として、前記式（ａ１）で表される化合物及び前記式（ａ２）で表される化合物の両方を含む場合において、式（ａ１）で表される化合物と前記式（ａ２）で表される化合物の割合［式（ａ１）で表される化合物／式（ａ２）で表される化合物］（モル比）が、３０／７０～７０／３０である、硬化性樹脂組成物。

（１３）硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量（１００重量％）に対して、

１０～１００重量％の脂環式エポキシ化合物（Ｂ）と、

硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量１００重量部に対して、

１～４０重量部のラジカル重合性化合物（Ａ）と、

４０～２００重量部の酸無水物（Ｃ）又は０．０１～１５重量部のカチオン硬化剤（Ｄ）と、

を含む（１）～（１２）のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

（１４）さらに、ラジカル重合開始剤を含む（１）～（１３）のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

（１５）ラジカル重合開始剤の配合量が、ラジカル重合性化合物（Ａ）の全量１００重量部に対して、０．０１～１０重量部である、（１４）に記載の硬化性樹脂組成物。

（１６）（１）～（１５）のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

発明の効果

［0015］ 本発明の硬化性樹脂組成物は上記構成を有するため、硬化させることにより、高い耐熱性と強靭性とを兼ね備えた硬化物を形成する。また、本発明の硬化性樹脂組成物はポリマー等の高分子量成分を必須成分としないため、低粘度であり作業性や取り扱い性にも優れる。

発明を実施するための形態

［0016］＜硬化性樹脂組成物＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物（Ａ）（「成分（Ａ）」と称する場合がある）と、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）（「成分（Ｂ）」と称する場合がある）と、酸無水物（Ｃ）（「成分（Ｃ）」と称する場合がある）又はカチオン硬化剤（Ｄ）（「成分（Ｄ）」と称する場合がある）とを必須成分として含有する組成物である。本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、上述の成分（Ａ）～（Ｄ）以外の成分を含有していてもよい。

[0017] ［ラジカル重合性化合物（Ａ）］

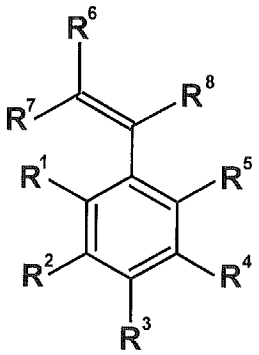
本発明の硬化性樹脂組成物におけるラジカル重合性化合物（Ａ）は、分子内（一分子中）に１個以上のラジカル重合性官能基を有する化合物である。上記ラジカル重合性官能基としては、公知乃至慣用のラジカル重合性官能基が挙げられ、特に限定されないが、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、ビニルアリール基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニルオキシカルボニル基、（メタ）アクリルアミノ基、マレエート基、マレイミド基、ナジイミド基、シンナモイル基などのエチレン性不飽和基を含む基などが挙げられる。なお、本明細書において「（メタ）アクリル」とは、アクリル及び／又はメタクリル（アクリル及びメタクリルのいずれか一方又は両方）を意味し、その他も同様である。

[0018] ラジカル重合性化合物（Ａ）が分子内に有するラジカル重合性官能基の数は１個以上であればよく、特に限定されないが、１～４個が好ましく、より好ましくは１～３個、さらに好ましくは１個又は２個である。ラジカル重合性官能基の数が４個を超えると、硬化物の靭性が不十分となる場合がある。

[0019] 中でも、ラジカル重合性化合物（Ａ）としては、硬化物の耐熱性を維持しつつその強靭性を向上させる観点で、下記式（ａ１）で表される化合物［スチレン又はその誘導体］、下記式（ａ２）で表される化合物［マレイミド又はその誘導体］が好ましい。特に、本発明の硬化性樹脂組成物は、下記式（ａ１）で表される化合物と下記式（ａ２）で表される化合物の両方を含むことが好ましく、後述のように、下記式（ａ１）で表される化合物として、式

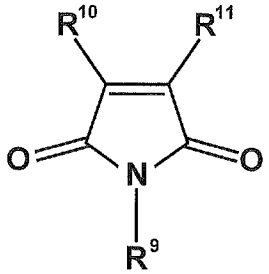
（ａ１）中のＲ[1]～Ｒ[5]がラジカル重合性官能基を有しない基である化合物と、式（ａ１）中のＲ[1]～Ｒ[5]のうちの少なくとも１つがラジカル重合性官能基である化合物（特に好ましくは式（ａ１）中のＲ[1]～Ｒ[5]のうちの少なくとも１つがビニル基である化合物）とを含むことがより好ましい。

[化10]



(a1)

[化11]



(a2)

[0020] 上記式（ａ１）中、Ｒ[1]～Ｒ[5]は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。上記１価の有機基としては、例えば、置換又は無置換の炭化水素基（１価の炭化水素基）、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基などが挙げら

れる。

[0021] 上記炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、これらが２以上結合した基などが挙げられる。上記脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、ドデシル基などのC_{1-20}アルキル基（好ましくはC_{1-10}アルキル基、さらに好ましくはC_{1-4}アルキル基）などが挙げられる。上記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、１－プロペニル基、イソプロペニル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、１－ペンテニル基、２－ペンテニル基、３－ペンテニル基、４－ペンテニル基、５－ヘキセニル基などのC_{2-20}アルケニル基（好ましくはC_{2-10}アルケニル基、さらに好ましくはC_{2-4}アルケニル基）などが挙げられる。上記アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基などのC_{2-20}アルキニル基（好ましくはC_{2-10}アルキニル基、さらに好ましくはC_{2-4}アルキニル基）などが挙げられる。

[0022] 上記脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基などのC_{3-12}のシクロアルキル基；シクロヘキセニル基などのC_{3-12}のシクロアルケニル基；ビシクロヘプタニル基、ビシクロヘプテニル基などのC_{4-15}の架橋環式炭化水素基などが挙げられる。

[0023] 上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のC_{6-14}アリール基（特に、C_{6-10}アリール基）などが挙げられる。

[0024] また、上記炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基などの脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した基；ベンジル基、フェネチル基等のC_{7-18}アラルキル基（特に、C_{7-10}アラルキル基）、シンナミル基等のC_{6-10}アリール－C_{2-6}アルケニル基、トリル基等のC_{1-4}アルキル置換アリール基、スチリル基等のC_{2-4}アルケニル置換アリール

基などの脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

[0025] 上記炭化水素基は置換基を有していてもよい。上記炭化水素基における置換基の炭素数は０～２０が好ましく、より好ましくは０～１０である。該置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等のアルコキシ基（好ましくはC_{1-6}アルコキシ基、より好ましくはC_{1-4}アルコキシ基）；アリルオキシ基等のアルケニルオキシ基（好ましくはC_{2-6}アルケニルオキシ基、より好ましくはC_{2-4}アルケニルオキシ基）；フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の、芳香環にC_{1-4}アルキル基、C_{2-4}アルケニル基、ハロゲン原子、C_{1-4}アルコキシ基等の置換基を有していてもよいアリールオキシ基（好ましくはC_{6-14}アリールオキシ基）；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基（好ましくはC_{7-18}アラルキルオキシ基）；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基（好ましくはC_{1-12}アシルオキシ基）；メルカプト基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基（好ましくはC_{1-6}アルキルチオ基、より好ましくはC_{1-4}アルキルチオ基）；アリルチオ基等のアルケニルチオ基（好ましくはC_{2-6}アルケニルチオ基、より好ましくはC_{2-4}アルケニルチオ基）；フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等の、芳香環にC_{1-4}アルキル基、C_{2-4}アルケニル基、ハロゲン原子、C_{1-4}アルコキシ基等の置換基を有していてもよいアリールチオ基（好ましくはC_{6-14}アリールチオ基）；ベンジルチオ基、フェネチルチオ基等のアラルキルチオ基（好ましくはC_{7-18}アラルキルチオ基）；カルボキシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基（好ましくはC_{1-6}アルコキシーカルボニル基）；フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基（好ましくはC_{6-14}アリールオキシーカル

ボニル基）；ベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基（好ましくはC_{7-18}アラルキルオキシーカルボニル基）；アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基（好ましくはモノ又はジーC_{1-6}アルキルアミノ基）；アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等のアシルアミノ基（好ましくはC_{1-11}アシルアミノ基）；グリシジルオキシ基等のエポキシ基含有基；エチルオキセタニルオキシ基等のオキセタニル基含有基；アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等のアシル基；オキソ基；これらの２以上が必要に応じてC_{1-6}アルキレン基を介して結合した基などが挙げられる。

[0026] 上記１価の酸素原子含有基としては、例えば、ヒドロキシル基、ヒドロパーオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、イソシアナート基、スルホ基、カルバモイル基などが挙げられる。上記１価の窒素原子含有基としては、例えば、アミノ基又は置換アミノ基（モノ又はジアルキルアミノ基、アシルアミノ基等）、シアノ基、イソシアナート基、イソチオシアナート基、カルバモイル基などが挙げられる。また、上記１価の硫黄原子含有基としては、例えば、メルカプト基（チオール基）、スルホ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、イソチオシアナート基などが挙げられる。なお、上述の１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、１価の硫黄原子含有基は、相互に重複し得る。

[0027] 上記式（ａ１）においては、当該R^1～R^5から選ばれる２つ以上が互いに結合して、式中に示される芳香環を構成する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、R^1～R^5から選ばれる２つ以上と式中に示される芳香環を構成する炭素原子とにより構成される環は、芳香環（芳香族炭化水素環、芳香族性複素環など）であってもよいし、非芳香環（例えば、脂肪族炭化水素環、非芳香族性複素環など）であってもよい。

[0028] 上記式（ａ１）中のR^6～R^8は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原

子、又はアルキル基を示す。上記R^6～R^8としてのハロゲン原子、アルキル基としては、上記R^1～R^5として例示したものと同様のものが挙げられる。なお、上記R^6～R^8におけるアルキル基は、上述の置換基（R^1～R^5における炭化水素基が有していてもよい置換基）を有していてもよい。中でも、R^6～R^8としては、水素原子が好ましく、R^6～R^8の全てが水素原子であることが特に好ましい。

[0029] 上記式（ａ１）で表される化合物としては、具体的には、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、α－クロロスチレン、α－ブロモスチレン、２－（トリフルオロメチル）スチレン、３－（トリフルオロメチル）スチレン、２－クロロスチレン、３－クロロスチレン、４－クロロスチレン、２－ブロモスチレン、３－ブロモスチレン、４－ブロモスチレン、ｐ－ジビニルベンゼン、１－クロロ－４－（２－メチル－１－プロペニル）ベンゼン、４－メチル－２－フェニル－２－ペンテン、３，４－ジメトキシスチレン、ｐ－ビニルフェノール、ｍ－ビニルフェノール、ｏ－ビニルフェノール、α－ビニルベンジル－ω－メチル－ポリエチレンオキシド、α－ビニルベンジル－ω－メチル－ポリプロピレンオキシド、α－ビニルベンジル－ω－メチル－ポリ（エチレンオキシド－プロピレンオキシド）、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、ビニルアントラセン、イソプロペニルアントラセン、ビニルフェナントレン、イソプロペニルフェナントレンなどが挙げられる。

[0030] 中でも、本発明の硬化性樹脂組成物においては、上記式（ａ１）で表される化合物として分子内に１個のラジカル重合性官能基を有する単官能ラジカル重合性化合物を少なくとも使用することが好ましく、特に、硬化物の透明性、耐熱性と強靭性のより高いレベルでの両立の観点では、上記単官能ラジカル重合性化合物と、分子内に２個以上（好ましくは２～４個、より好ましくは２個）のラジカル重合性官能基を有する多官能ラジカル重合性化合物とを併用することが好ましい。上記単官能ラジカル重合性化合物としては、具体的には、式（ａ１）で表され、R^1～R^5がラジカル重合性官能基を有しない基（例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、ヒ

ドロキシル基等）である化合物が例示され、特に硬化物の耐熱性と強靭性の両立の観点で、式（ａ１）で表され、R^1～R^5が水素原子又はアルキル基である化合物が好ましく、より好ましくはスチレンである。上記多官能ラジカル重合性化合物としては、具体的には、式（ａ１）で表され、R^1～R^5のうち少なくとも１つ（好ましくは１～３つ、より好ましくは１つ）がラジカル重合性官能基である化合物が例示され、特に硬化物の透明性、耐熱性と強靭性のより高いレベルでの両立の観点で、式（ａ１）で表され、R^1～R^5のうち少なくとも１つ（好ましくは１～３つ、より好ましくは１つ）がビニル基である化合物が好ましく、より好ましくはジビニルベンゼンである。

[0031] 上記式（ａ２）中のR^9は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。R^9としては、R^1～R^5として例示したものと同様の基が挙げられる。

[0032] 上記式（ａ２）中のR^{10}、R^{11}は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。R^{10}、R^{11}としては、R^1～R^5として例示したものと同様の基が挙げられる。

[0033] 上記式（ａ２）においては、R^{10}、R^{11}が互いに結合して式中に示される炭素原子（式中の二重結合で結合した２つの炭素原子）とともに環を形成していてもよい。なお、R^{10}、R^{11}と式中に示される炭素原子とにより構成される環は、芳香環（芳香族炭化水素環、芳香族性複素環など）であってもよいし、非芳香環（例えば、脂肪族炭化水素環、非芳香族性複素環など）であってもよい。

[0034] 上記式（ａ２）で表される化合物としては、例えば、マレイミド、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－プロピルマレイミド、Ｎ－イソプロピルマレイミド、Ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－イソブチルマレイミド、Ｎ－ｓ－ブチルマレイミド、Ｎ－ｔ－ブチルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－ナフチルマレイミド、Ｎ－ピレニルマレイミド、Ｎ－メトキ

シカルボニルマレイミド、Ｎ－ヒドロキシマレイミド、Ｎ－ヒドロキシ－２－フェニルマレイミド、Ｎ－フェニル－ヒドロキシメチル－３，４，５，６－テトラヒドロフタルイミドなどが挙げられる。

[0035] ラジカル重合性化合物（Ａ）としては、式（ａ１）で表される化合物、式（ａ２）で表される化合物以外にも、例えば、１－ブテン－３－オン、１－ペンテン－３－オン、１－ヘキセン－３－オン、４－フェニル－１－ブテン－３－オン、５－フェニル－１－ペンテン－３－オン、これらの誘導体などの（メタ）アクリロイル基を有する化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチルメタクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ｎ－ラウリル（メタ）アクリレート、ｎ－ステアリル（メタ）アクリレート、ｎ－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２－ヒドロキシプロピルフタレート、グリシジル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチル

グリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、デカンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、１，１－ビス｛（メタ）アクリロイルオキシ｝エチルイソシアネート、２－｛２－（メタ）アクリロイルオキシエチルオキシ｝エチルイソシアネート、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、これらの誘導体などの（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物；４－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヘキシル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－オクチル（メタ）アクリルアミド、これらの誘導体などの（メタ）アクリロイルアミノ基を有する化合物；２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、３－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２－ヒドロキシイソプロピルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、３－ヒドロキシブチルビニルエーテル、２－ヒドロキシブチルビニルエーテル、３－ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、２－ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、１－メチル－３－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、１－メチル－２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、１－ヒドロキシメチルプロピルビニルエーテル、４－ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、１，６

ーヘキサンジオールモノビニルエーテル、１，４ーシクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、１，３ーシクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、１，２ーシクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ｐーキシレングリコールモノビニルエーテル、ｍーキシレングリコールモノビニルエーテル、ｏーキシレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、ペンタエチレングリコールモノビニルエーテル、オリゴエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、テトラプロピレングリコールモノビニルエーテル、ペンタプロピレングリコールモノビニルエーテル、オリゴプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、これらの誘導体などのビニルエーテル基を有する化合物；ギ酸イソプロペニル、酢酸イソプロペニル、プロピオン酸イソプロペニル、酪酸イソプロペニル、イソ酪酸イソプロペニル、カプロン酸イソプロペニル、吉草酸イソプロペニル、イソ吉草酸イソプロペニル、乳酸イソプロペニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、（メタ）アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル、これらの誘導体などのビニルオキシカルボニル基を有する化合物などが挙げられる。

[0036] なお、本発明の硬化性樹脂組成物においてラジカル重合性化合物（Ａ）は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0037] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるラジカル重合性化合物（Ａ）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ

基を有する化合物の全量１００重量部に対して、１～４０重量部が好ましく、より好ましくは３～３５重量部、さらに好ましくは５～３０重量部である。ラジカル重合性化合物（Ａ）の含有量が１重量部未満であると、硬化物の靭性が不十分となる場合がある。一方、ラジカル重合性化合物（Ａ）の含有量が４０重量部を超えると、曲げ強度などの機械物性が低下する場合がある。

ここで、硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物とは、前記脂環式エポキシ化合物（Ｂ）だけでなく、硬化性樹脂組成物に含まれる化合物であって、エポキシ基を有する全ての化合物を意味する。

[0038] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるラジカル重合性化合物（Ａ）の全量（１００重量％）に対する式（ａ１）で表される化合物及び式（ａ２）で表される化合物の含有量は、特に限定されないが、７０重量％以上（例えば、７０～１００重量％）が好ましく、より好ましくは８０重量％以上、さらに好ましくは９０重量％以上である。含有量が７０重量％未満であると、硬化物の耐熱性や靭性が低下する場合がある。

[0039] 本発明の硬化性樹脂組成物がラジカル重合性化合物（Ａ）として、式（ａ１）で表される化合物と式（ａ２）で表される化合物の両方を含む場合、これら化合物の割合［式（ａ１）で表される化合物／式（ａ２）で表される化合物］（モル比）は、特に限定されないが、３０／７０～７０／３０が好ましく、より好ましくは４０／６０～６０／４０である。上記割合が上記範囲を外れると、硬化物において式（ａ１）で表される化合物のホモポリマーの含有量が増加しやすく、又は式（ａ２）で表される化合物が残存しやすいため、耐熱性等の物性に悪影響が及ぶ場合がある。

[0040] 上記式（ａ１）で表される化合物として、上記単官能ラジカル重合性化合物と上記多官能ラジカル重合性化合物とを併用する場合、上記多官能ラジカル重合性化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、ラジカル重合性化合物（Ａ）の全量（１００モル％）に対して、０．１～５モル％が好ましく、より好ましくは０．５～３モル％である。多官能ラジカル重合性化合

物の含有量を上記範囲に制御することにより、硬化物の透明性、耐熱性と強靭性とがより高いレベルで両立される傾向がある。

[0041] 上記式（ａ１）で表される化合物として、上述の式（ａ１）におけるR^1～R^5のうち少なくとも１つがラジカル重合性官能基である化合物（好ましくは式（ａ１）におけるR^1～R^5のうち少なくとも１つがビニル基である化合物、より好ましくはジビニルベンゼン）を使用する場合、式（ａ１）におけるR^1～R^5のうち少なくとも１つがラジカル重合性官能基である化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、ラジカル重合性化合物（Ａ）の全量（１００モル％）に対して、０．１～５モル％が好ましく、より好ましくは０．５～３モル％である。式（ａ１）におけるR^1～R^5のうち少なくとも１つがラジカル重合性官能基である化合物の含有量を上記範囲に制御することにより、硬化物の透明性、耐熱性と強靭性とがより高いレベルで両立される傾向がある。

[0042] ［脂環式エポキシ化合物（Ｂ）］

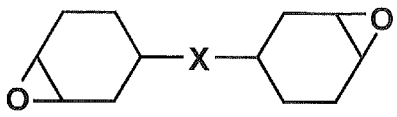
本発明の硬化性樹脂組成物における脂環式エポキシ化合物（Ｂ）は、分子内（一分子中）に１以上の脂環（脂肪族環）構造と１以上のエポキシ基とを少なくとも有する化合物である。脂環式エポキシ化合物（Ｂ）としては、具体的には、（ｉ）脂環を構成する隣接する２つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（脂環エポキシ基）を有する化合物、（ｉｉ）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物、（ｉｉｉ）水素化芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物（芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物の水素化物）などが挙げられる。

[0043] 上述の（ｉ）脂環を構成する隣接する２つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（脂環エポキシ基）を有する化合物としては、公知乃至慣用のものの中から任意に選択して使用することができる。中でも、上記脂環エポキシ基としては、シクロヘキセンオキシド基が好ましい。

[0044] 上述の（ｉ）脂環を構成する隣接する２つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基を有する化合物としては、硬化物の透明性、耐熱性の観点

で、シクロヘキセンオキシド基を有する化合物が好ましく、特に、下記式（ｂ１）で表される化合物（脂環式エポキシ化合物）が好ましい。

[化12]



(b1)

[0045] 上記式（ｂ１）中、Ｘは単結合又は連結基（１以上の原子を含む２価の基）を示す。上記連結基としては、例えば、２価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これらが複数個連結した基などが挙げられる。

[0046] 上記式（ｂ１）中のＸが単結合である脂環式エポキシ化合物（Ｂ）としては、３，４，３’，４’－ジエポキシビシクロヘキサンなどが挙げられる。

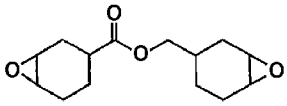
[0047] 上記２価の炭化水素基としては、炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、２価の脂環式炭化水素基などが挙げられる。炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基などが挙げられる。上記２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、１，２－シクロペンチレン基、１，３－シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基などの２価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）などが挙げられる。

[0048] 上記連結基Ｘとしては、特に、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具体的には、－ＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－Ｏ－、－ＣＯＮＨ－；これらの基が複数個連結した基；これらの基の１又は２以上と２価の炭化水素基の１又は２以上とが連結した基などが挙げられる。２価の炭化水素基としては上記で例示したものが挙げられる。

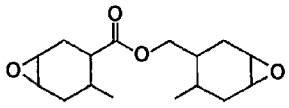
[0049] 上記式（ｂ１）で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、下記式（ｂ１－１）～（ｂ１－１０）で表される化合物などが挙げられる。

なお、下記式（ｂ１－５）、（ｂ１－７）中のｌ、ｍは、それぞれ１～３０の整数を表す。下記式（ｂ１－５）中のＲは炭素数１～８のアルキレン基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ｓ－ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。これらの中でも、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の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。下記式（ｂ１－９）、（ｂ１－１０）中のｎ１～ｎ６は、それぞれ１～３０の整数を示す。

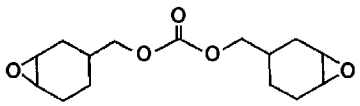
[化13]



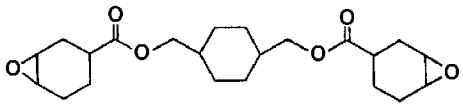
(b1−1)



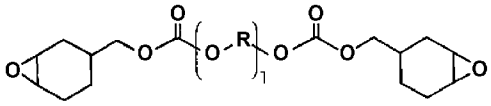
(b1−2)



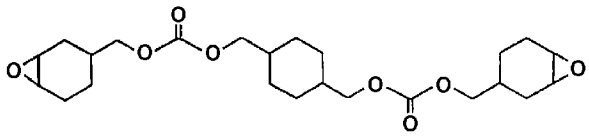
(b1−3)



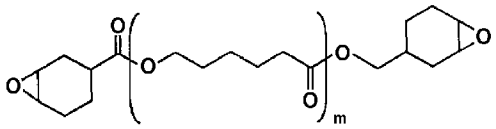
(b1−4)



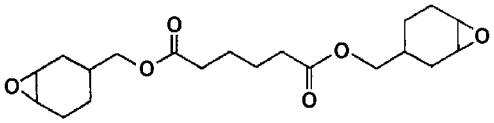
(b1−5)



(b1−6)

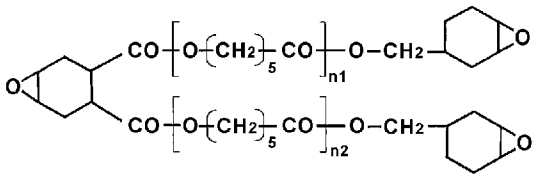


(b1−7)

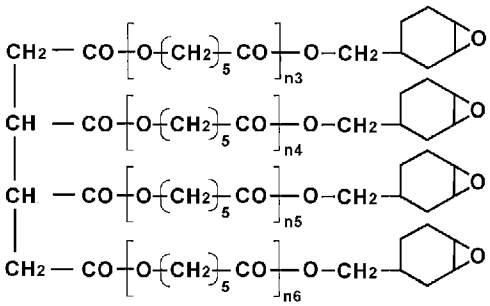


(b1−8)

[化14]



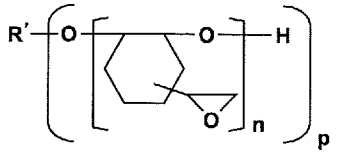
(b1－9)



(b1－10)

[0050] 上述の（ｉｉ）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物としては、例えば、下記式（ｂ２）で表される化合物などが挙げられる。

[化15]



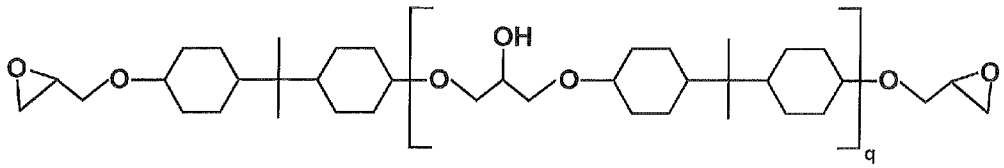
(b2)

[0051] 式（ｂ２）中、Ｒ′はｐ価のアルコールの構造式からｐ個のーＯＨを除いた基であり、ｐ、ｎはそれぞれ自然数を表す。ｐ価のアルコール［Ｒ′－（ＯＨ）$_p$］としては、例えば、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノール等の多価アルコールなど（炭素数１～１５のアルコール等）が挙げられる。ｐは１～６が好ましく、ｎは１～３０が好ましい。ｐが２以上の場合、それぞれの（　）内（外側の括弧内）の基におけるｎは同一であってもよいし、異なっていてもよい。上記化合物としては、具体的には、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物、商品名「ＥＨＰＥ３１５０」（（株

）ダイセル製）などが挙げられる。

[0052] 上記（ｉｉｉ）水素化芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物としては、例えば、２，２－ビス［４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル］プロパン、２，２－ビス［３，５－ジメチル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル］プロパン、下記式（ｂ３）で表される化合物などのビスフェノールＡ型エポキシ化合物を水素化した化合物（核水添ビスフェノールＡ型エポキシ化合物）；ビス［ｏ，ｏ－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル］メタン、ビス［ｏ，ｐ－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル］メタン、ビス［ｐ，ｐ－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル］メタン、ビス［３，５－ジメチル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル］メタンなどのビスフェノールＦ型エポキシ化合物を水素化した化合物（核水添ビスフェノールＦ型エポキシ化合物）；水添ビフェノール型エポキシ化合物；水添フェノールノボラック型エポキシ化合物；水添クレゾールノボラック型エポキシ化合物；ビスフェノールＡのクレゾールノボラック型エポキシ化合物の水添エポキシ化合物；水添ナフタレン型エポキシ化合物；トリスフェノールメタンから得られるエポキシ化合物の水添エポキシ化合物などが挙げられる。

[化16]



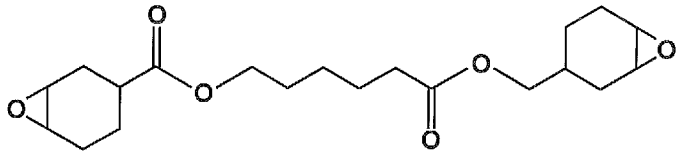
(b3)

［式（ｂ３）中、ｑは０～２の整数を示す。］

[0053] 本発明の硬化性樹脂組成物において脂環式エポキシ化合物（Ｂ）は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。また、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）としては、例えば、商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」（（株）ダイセル製）、商品名「セロキサイド２０８１」（（株）ダイセル製）などの市販品を使用することもできる。

[0054] 脂環式エポキシ化合物（Ｂ）としては、上記式（ｂ１－１）で表される化合物［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：例えば、商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」（（株）ダイセル製）］、上記式（ｂ１－７）で表され、ｍが１である化合物、すなわち、下記式（ｂ１－７０）で表される化合物［例えば、商品名「セロキサイド２０８１」（（株）ダイセル製）］が特に好ましい。

［化17］



(b1-70)

[0055] 本発明の硬化性樹脂組成物における脂環式エポキシ化合物（Ｂ）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（１００重量％）に対して、１０～９８重量％が好ましく、より好ましくは２０～９５重量％、さらに好ましくは３０～９２重量％である。脂環式エポキシ化合物（Ｂ）の含有量が１０重量％未満であると、硬化物の耐熱性や透明性が低下する場合がある。一方、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）の含有量が９８重量％を超えると、硬化物の靭性が低下する場合がある。

[0056] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量（１００重量％）に対する脂環式エポキシ化合物（Ｂ）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、１０重量％以上（例えば、１０～１００重量％）が好ましく、より好ましくは２０重量％以上、さらに好ましくは３０重量％以上である。脂環式エポキシ化合物（Ｂ）の含有量が１０重量％未満であると、硬化物の耐熱性や透明性が低下する場合がある。

[0057] ［酸無水物（Ｃ）］

本発明の硬化性樹脂組成物における酸無水物（Ｃ）は、エポキシ基を有する化合物と反応して硬化性樹脂組成物を硬化させる働きを有する化合物であ

る。酸無水物（Ｃ）としては、公知乃至慣用の酸無水物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物、メチルハイミック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸マレイン酸付加物、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、これらの誘導体（例えば、環にアルキル基等の置換基が結合したものなど）などが挙げられる。

[0058] 中でも、硬化物の透明性や耐光性の点で、酸無水物（Ｃ）としては、飽和単環炭化水素ジカルボン酸の無水物又はその誘導体が好ましい。また、硬化性樹脂組成物の取り扱い性の点では、２５℃で液状の酸無水物（例えば、水素化メチルナジック酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸など）が好ましく、特に、水素化メチルナジック酸無水物が好ましい。なお、２５℃で固体の酸無水物（例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物など）であっても、上述の２５℃で液状の酸無水物と混合して液状の組成物（硬化剤組成物）とすることにより、酸無水物（Ｃ）としての取り扱い性を向上させることが可能である。

[0059] 本発明の硬化性樹脂組成物において酸無水物（Ｃ）は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。また、酸無水物（Ｃ）としては、例えば、商品名「リカシッド　ＭＨ－７００」（新日本理化（株）製）、商品名「リカシッド　ＭＨ－７００Ｆ」（新日本理化（株）製）、商品名「ＨＮ－５５００」（日立化成工業（株）製）などの市販品を使用することもできる。

[0060] 本発明の硬化性樹脂組成物における酸無水物（Ｃ）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、エポキシ基を有する化合物の全量１００重量部に対して、４０～２００重量部が好ましく、より好ましくは５０～１４５重量部

である。より詳しくは、本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ基を有する化合物におけるエポキシ基１当量に対して、０．５～１．５当量となる割合で使用することが好ましい。酸無水物（Ｃ）の含有量が４０重量部未満であると、硬化物の強靭性や電気特性が低下する場合がある。一方、酸無水物（Ｃ）の含有量が２００重量部を超えると、硬化物中に酸無水物が残存するため、熱安定性が低下する場合がある。

[0061] ［硬化促進剤］

本発明の硬化性樹脂組成物は硬化促進剤を含んでいてもよい。上記硬化促進剤は、エポキシ基を有する化合物（特に、脂環式エポキシ化合物（Ｂ））と酸無水物（Ｃ）との反応を促進する働きを有する化合物である。上記硬化促進剤としては、公知乃至慣用の硬化促進剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７（ＤＢＵ）、及びその塩（例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、ｐ－トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩など）；１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノネン－５（ＤＢＮ）、及びその塩（例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、ｐ－トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩など）；ベンジルジメチルアミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミンなどの３級アミン；２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；リン酸エステル、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラ（ｐ－トリル）ボレートなどのホスホニウム化合物；オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛などの有機金属塩；金属キレートなどが挙げられる。

[0062] 本発明の硬化性樹脂組成物において上記硬化促進剤は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。また、上記硬化促進剤としては、例えば、商品名「Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ　５０６」、商品名「Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ　１０２」、商品名「Ｕ－ＣＡＴ　５００３」

、商品名「Ｕ－ＣＡＴ　１８Ｘ」、「１２ＸＤ」（開発品）（いずれもサンアプロ（株）製）、商品名「ＴＰＰ－Ｋ」、商品名「ＴＰＰ－ＭＫ」（いずれも北興化学工業（株）製）、商品名「ＰＸ－４ＥＴ」（日本化学工業（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0063] 上記硬化促進剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量１００重量部に対して、０．０５～５重量部が好ましく、より好ましくは０．１～３重量部、さらに好ましくは０．２～３重量部、特に好ましくは０．２５～２．５重量部である。硬化促進剤の含有量が０．０５重量部未満であると、硬化促進効果が不十分となる場合がある。一方、硬化促進剤の含有量が５重量部を超えると、ポットライフが不十分なため配合物（硬化性樹脂組成物）の取扱いが困難となったり、硬化物が着色して色相が悪化する場合がある。

[0064] ［カチオン硬化剤（Ｄ）］

本発明の硬化性樹脂組成物におけるカチオン硬化剤（Ｄ）は、例えば、酸無水物（Ｃ）（又は、酸無水物（Ｃ）及び硬化促進剤）の代わりに使用され、カチオン重合性を有する化合物（特に、脂環式エポキシ化合物（Ｂ））の硬化反応（カチオン重合反応）を進行させる働きを有する化合物である。カチオン硬化剤（Ｄ）としては、特に限定されないが、紫外線照射又は加熱処理を施すことによりカチオン種を発生して、重合を開始させるカチオン触媒（カチオン重合開始剤）を用いることができる。なお、カチオン硬化剤（Ｄ）は１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0065] カチオン硬化剤（Ｄ）としては、例えば、ルイス酸と塩基の錯体、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩、第三級スルホニウム塩、第三級セレノニウム塩、第二級ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩などが挙げられる。

[0066] ルイス酸と塩基の錯体としては、例えば、高温で解離してルイス酸を生成するものが挙げられる。上記ルイス酸としては、特に、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素等のハロゲン化ホウ素；五フッ化リン等のハロゲン化リン；五フ

ッ化アンチモン等のハロゲン化アンチモンなどが好ましい。上記塩基としては、特に、有機アミン、アルコール、エーテルなどが好ましい。ルイス酸と塩基の錯体の代表的な例として、三フッ化ホウ素・アニリン錯体、三フッ化ホウ素・ｐ－クロロアニリン錯体、三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・イソプロピルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ベンジルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ジメチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ジエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ジブチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ピペリジン錯体、三フッ化ホウ素・ジベンジルアミン錯体、三塩化ホウ素・ジメチルオクチルアミン錯体等の三フッ化ホウ素・有機アミン錯体；三フッ化ホウ素・メタノール錯体、三フッ化ホウ素・エタノール錯体、三フッ化ホウ素プロパノール錯体等の三フッ化ホウ素・アルコール錯体（三フッ化ホウ素のアルコール錯塩）；三フッ化ホウ素・フェノール錯体等の三フッ化ホウ素・フェノール類錯体；三フッ化ホウ素・ジメチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素・テトラヒドロフラン錯体等の三フッ化ホウ素・エーテル錯体（三フッ化ホウ素のエーテル錯塩）；三フッ化ホウ素・アセトニトリル錯体等の三フッ化ホウ素・ニトリル錯体等が挙げられる。

[0067] 第四級ホスホニウム塩としては、例えば、カウンターイオンとして、テトラフルオロボレートイオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオン等を有する第四級ホスホニウム塩を用いることができる。

[0068] 第四級アルソニウム塩、第三級スルホニウム塩、第三級セレノニウム塩、第二級ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩としては、例えば、それぞれ、カウンターイオンとして、テトラフルオロボレートイオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニルボレートイオン）等を有する第四級アルソニウム塩、第三級スルホニウム塩、第三級セレノニウム塩、第二級ヨードニウム塩、又はジアゾニウム塩が挙げられる。このような化合物として、例えば、商品名「ＲＨＯＤＯＲＳＩＬ　Ｐｈｏｔｏｉｎｉｔｉａｔｏｒ２０７４」（ローディア製）、商品名「サンエイドＳＩ－Ｂ３」（三新化学工業（株）製）などが挙

げられる。

[0069] 特に、紫外線照射によりカチオン種を発生するカチオン触媒としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアンチモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩などが挙げられる。上記カチオン触媒としては、例えば、商品名「ＵＶＡＣＵＲＥ１５９０」（ダイセル・サイテック（株）製）；商品名「ＣＤ－１０１０」、「ＣＤ－１０１１」、「ＣＤ－１０１２」（以上、米国サートマー製）；商品名「イルガキュア２６４」（ＢＡＳＦ社製）；商品名「ＣＩＴ－１６８２」（日本曹達（株）製）等の市販品を好ましく使用することもできる。

[0070] また、特に、加熱処理を施すことによりカチオン種を発生するカチオン触媒としては、例えば、アリールジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩、アレン－イオン錯体などが挙げられ、商品名「ＰＰ－３３」、「ＣＰ－６６」、「ＣＰ－７７」（（株）ＡＤＥＫＡ製）；商品名「ＦＣ－５０９」（スリーエム製）；商品名「ＵＶＥ１０１４」（Ｇ．Ｅ．製）；商品名「サンエイド　ＳＩ－６０Ｌ」、「サンエイド　ＳＩ－８０Ｌ」、「サンエイド　ＳＩ－１００Ｌ」、「サンエイド　ＳＩ－１１０Ｌ」、「サンエイド　ＳＩ－１５０Ｌ」（三新化学工業（株）製）；商品名「ＣＧ－２４－６１」（チバ・ジャパン製）等の市販品を好ましく使用することができる。さらに、アルミニウムやチタンなどの金属とアセト酢酸若しくはジケトン類とのキレート化合物とトリフェニルシラノール等のシラノールとの化合物、又は、アルミニウムやチタンなどの金属とアセト酢酸若しくはジケトン類とのキレート化合物とビスフェノールＳ等のフェノール類との化合物であってもよい。

[0071] 中でも、カチオン硬化剤（Ｄ）としては、硬化速度に優れる点で、アリールスルホニウムのヘキサフルオロアンチモネート塩（例えば、商品名「サンエイド　ＳＩ－１５０Ｌ」）が好ましい。

[0072] カチオン硬化剤（Ｄ）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化

性樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量１００重量部に対して、０．０１～１５重量部が好ましく、より好ましくは０．０１～１２重量部、さらに好ましくは０．０５～１０重量部、特に好ましくは０．１～１０重量部である。カチオン硬化剤（Ｄ）を上記範囲内で使用することにより、耐熱性、耐光性、透明性に優れた硬化物を得ることができる。

[0073] ［ラジカル重合開始剤］

本発明の硬化性樹脂組成物は、ラジカル重合開始剤を含んでいてもよい。なお、上記ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合性化合物（Ａ）の重合反応を開始乃至促進する機能を有する化合物である。上記ラジカル重合開始剤としては、公知乃至慣用のラジカル重合開始剤を使用することができ、特に限定されないが、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスシアノ吉草酸などのアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ｔ－ジブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの過酸化物系開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸系重合開始剤などが挙げられる。

[0074] 本発明の硬化性樹脂組成物においてラジカル重合開始剤は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。なお、上記ラジカル重合開始剤としては、市販品を使用することもできる。

[0075] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるラジカル重合開始剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、ラジカル重合性化合物（Ａ）の全量１００重量部に対して、０．０１～１０重量部が好ましく、より好ましくは０．１～５重量部、さらに好ましくは１～３重量部である。ラジカル重合開始剤の含有量が０．０１重量部未満であると、ラジカル重合性化合物（Ａ）の重合反応の進行が不十分となり、硬化物の物性に悪影響が及ぶ場合がある。一方、含有量が１０重量部を超えると、硬化物の色相が悪化する場合がある。

[0076] ［その他のエポキシ化合物］

本発明の硬化性樹脂組成物は、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）以外のエポキシ化合物（「その他のエポキシ化合物」と称する場合がある）を含んでいてもよい。上記その他のエポキシ化合物としては、例えば、芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物［例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、ビフェノール型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールＡのクレゾールノボラック型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、トリスフェノールメタンから得られるエポキシ化合物など］、脂肪族グリシジルエーテル系エポキシ化合物［例えば、脂肪族ポリグリシジルエーテルなど］、グリシジルエステル系エポキシ化合物、グリシジルアミン系エポキシ化合物、エポキシ基を有するイソシアヌレート化合物［例えば、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート化合物、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物、トリグリシジルイソシアヌレート化合物など］などが挙げられる。

［0077］ 本発明の硬化性樹脂組成物において上記その他のエポキシ化合物は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。また、上記その他のエポキシ化合物としては、市販品を使用することもできる。

［0078］ 本発明の硬化性樹脂組成物における上記その他のエポキシ化合物の含有量（配合量）は、特に限定されないが、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）１００重量部に対して、０～１５０重量部が好ましく、より好ましくは０～１００重量部である。

［0079］［添加剤］

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記以外にも、本発明の効果を損なわない範囲内で各種添加剤を含有していてもよい。上記添加剤として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの水酸基を有する化合物を使用すると、反応を緩やかに進行させることができる。その他にも、粘度や透明性を損なわない範囲内で、シリコー

ン系やフッ素系消泡剤、レベリング剤、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシランや３－メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、界面活性剤、シリカやアルミナなどの無機充填剤、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、顔料、離型剤、蛍光体などの慣用の添加剤を含んでいてもよい。

[0080] 本発明の硬化性樹脂組成物は、特に限定されないが、上述の各成分を、必要に応じて加熱した状態で攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本発明の硬化性樹脂組成物は、各成分があらかじめ混合されたものをそのまま使用する１液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に保管しておいた２以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、２液系）の組成物として使用することもできる。上記攪拌・混合の方法は、特に限定されず、例えば、ディゾルバー、ホモジナイザーなどの各種ミキサー、ニーダー、ロール、ビーズミル、自公転式撹拌装置などの公知乃至慣用の攪拌・混合手段を使用できる。また、攪拌・混合後、真空下にて脱泡してもよい。

[0081] ＜硬化物＞

本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、硬化物（「本発明の硬化物」と称する場合がある）が得られる。本発明の硬化性樹脂組成物の硬化（硬化反応）は、加熱により進行させることができる。硬化させる際の加熱温度（硬化温度）は、特に限定されないが、４０～２５０℃が好ましく、より好ましくは５０～２３０℃、さらに好ましくは５５～２１０℃である。また、硬化の際に加熱する時間（硬化時間）は、特に限定されないが、３０～１２００分が好ましく、より好ましくは６０～９００分、さらに好ましくは１２０～７８０分である。硬化温度と硬化時間が上記範囲の下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲の上限値より高い場合は、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、いずれも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、例えば、硬化温度を高くした場合は硬化時間を短く、硬化温度を低くした場合は硬化時間を長くすること等により、適宜調整

することができる。なお、硬化温度は、一定となるように制御することもできるし、段階的又は連続的に変動するように制御することもできる。また、硬化は、一段階で実施することもできるし、二段階以上の多段階に分けて実施することもできる。

[0082] 上述のように、本発明の硬化性樹脂組成物を加熱することにより、ラジカル重合性化合物（Ａ）のラジカル重合反応と、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）の酸無水物（Ｃ）との反応又はカチオン重合反応とが進行し、ラジカル重合性化合物（Ａ）の重合体と脂環式エポキシ化合物（Ｂ）の重合体との複合体である本発明の硬化物が得られる。本発明の硬化物は、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）の重合体に由来する高い耐熱性を保持しながら、ラジカル重合性化合物（Ａ）の重合体に由来する優れた強靭性を備える。これは、本発明の硬化性樹脂組成物が上述の構成を有することにより、上記カチオン重合反応及び上記ラジカル重合反応とが並行して進行し、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）の重合体中にラジカル重合性化合物（Ａ）の重合体が良好に微分散した構成の硬化物が得られるためと推測される。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、例えば、ラジカル重合性化合物（Ａ）の重合体などの高分子量成分を必須成分とする必要がないため低粘度であり、作業性に優れる。一方で、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）に対してラジカル重合性化合物（Ａ）をあらかじめ重合させた重合体の状態で配合し、これを酸無水物（Ｃ）により硬化又はカチオン硬化することによって得られた硬化物は、ラジカル重合性化合物（Ａ）の重合体の分散状態が不良であるためと推測されるが、例えば、曲げ強度が低いなど、靭性に劣る。また、上記重合体を配合した組成物は粘度が高く、作業性にも劣る。

[0083] 本発明の硬化物の破壊靭性値（Ｋ１ｃ）は、特に限定されないが、０．６０ＭＮ／$m^{3/2}$以上（例えば、０．６０～３．００ＭＮ／$m^{3/2}$）が好ましく、より好ましくは０．６２ＭＮ／$m^{3/2}$以上である。破壊靭性値が０．６０ＭＮ／$m^{3/2}$未満であると、用途によっては、硬化物の靭性が不十分となる場合がある。なお、破壊靭性値は、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

[0084] 本発明の硬化物の曲げ強度は、特に限定されないが、９０ＭＰａ以上（例えば、９０～１０００ＭＰａ）が好ましく、より好ましくは１００ＭＰａ以上である。曲げ強度が９０ＭＰａ未満であると、用途によっては、硬化物の靭性が不十分となる場合がある。なお、曲げ強度は、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

[0085] 本発明の硬化物の曲げ伸度は、特に限定されないが、３％以上（例えば、３～１００％）が好ましく、より好ましくは５％以上である。曲げ伸度が３％未満であると、例えば、繊維強化複合材料用途において、繊維の伸度より小さくなり要求特性を満たさない場合がある。なお、曲げ伸度は、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

[0086] 本発明の硬化物のガラス転移温度（Ｔｇ）は、特に限定されないが、１８０℃以上（例えば、１８０～４００℃）が好ましく、より好ましくは１９０℃以上である。ガラス転移温度が１８０℃未満であると、用途によっては、硬化物の耐熱性が不十分となる場合がある。なお、ガラス転移温度は、熱分析（ＴＧＡ、ＤＳＣなど）や動的粘弾性測定により測定することができ、具体的には、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

[0087] 本発明の硬化物の５％重量減少温度（Td_5）［窒素雰囲気中］は、特に限定されないが、２００℃以上（例えば、２００～５００℃）が好ましく、より好ましくは２２０℃以上である。５％重量減少温度が２００℃未満であると、用途によっては、硬化物の耐熱性が不十分となる場合がある。なお、５％重量減少温度は、熱重量分析（ＴＧＡ）により測定することができ、具体的には、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

[0088] 本発明の硬化物の１０％重量減少温度（Td_{10}）［窒素雰囲気中］は、特に限定されないが３００℃以上（例えば、３００～５５０℃）が好ましく、より好ましくは３２０℃以上である。１０％重量減少温度が３００℃未満であると、用途によっては、硬化物の耐熱性が不十分となる場合がある。なお、１０％重量減少温度は、熱重量分析（ＴＧＡ）により測定することができ、具体的には、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

[0089] 本発明の硬化性樹脂組成物は、接着剤；塗料；インク；電気絶縁材、積層板、半導体素子の封止材などの各種電気電子材料；レジスト、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学レンズ、光学部材、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基板、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリ、光半導体素子の封止材などの各種光学材料；シーラント、構造材などの各種構造材料などの幅広い用途に使用することができる。特に、本発明の硬化性樹脂組成物が、ラジカル重合性化合物（Ａ）、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）、及びカチオン硬化剤（Ｄ）を必須成分として含む樹脂組成物である場合には、比較的速く硬化させて硬化物を形成させることができるため、特に高い生産性が要求される繊維強化複合材料（炭素繊維強化樹脂（ＣＦＲＰ）、ガラス繊維強化樹脂（ＧＦＲＰ）、アラミド繊維強化樹脂等を含む）などの構造材料用途に好ましく使用できる。構造材料用途には、例えば、自動車部材、航空機部材、航空宇宙部材、風発部材、圧力容器、シンタクチックフォーム、掘削パイプ、油井用パイプ（チュービング、ケーシング、ライン向け等を含む）、その他パイプ等の用途が含まれる。

[0090] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、サイジング剤（特に、炭素繊維用サイジング剤）としても好ましく使用することができる。なお、サイジング剤とは、強化繊維の製造工程や、高次加工工程（織物工程、プリプレグ工程、その他の成形工程）での取り扱い性を向上させるために強化繊維に塗布（塗工）される処理剤であり、収束剤と称される場合もある。

実施例

[0091] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0092] ＜硬化物の評価方法＞

・曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ伸度

２ｍｍ×１０ｍｍ×４１．５ｍｍの硬化物をサンプルとし、オートグラフ（「ＡＧＳ－５００Ｂ」、（株）島津製作所製）を使用して、支点間２０ｍｍ、曲げ速度２ｍｍ／分の条件で、３点曲げ試験を行うことにより、硬化物

の曲げ強度、曲げ弾性率、及び曲げ伸度を測定した。

[0093] ・破壊靭性値（Ｋ１ｃ）

７ｍｍ×１４ｍｍ×８３ｍｍの硬化物をサンプルとし、オートグラフ（「ＡＧＳ－５００Ｂ」、（株）島津製作所製）を使用して、ＡＳＴＭ　Ｅ３９９に準じて、硬化物の破壊靭性値（Ｋ１ｃ）を測定した。

[0094] ・ガラス転移温度（Ｔｇ）

動的粘弾性測定（ＤＭＡ）装置（「ＤＭＳ－６１００」、ＳＩＩナノテクノロジー（株）製）を用いて、昇温速度５℃／分、周波数１Ｈｚの条件で、硬化物のガラス転移温度を測定した。

[0095] ・５％重量減少温度（Td_5）、１０％重量減少温度（Td_{10}）

熱重量分析装置（ＴＧＡ）（「ＥＸＳＴＡＲ６０００　ＴＧ／ＤＴＡ６２００」、ＳＩＩナノテクノロジー（株）製）を用いて、窒素雰囲気中、昇温速度１０℃／分の条件で、硬化物の５％重量減少温度及び１０％重量減少温度を測定した。

[0096] 実施例１

脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」、（株）ダイセル製、エポキシ当量：１３０）４１．７２重量部に、水素化メチルナジック酸無水物（Ｈ－ＮＭＡ、酸無水物当量：１７７）４８．２８重量部、及びＮ－フェニルマレイミド（ＰＭＩ）６．２４重量部を添加し、４０℃で溶融混合した後、スチレン（Ｓｔ）３．７６重量部、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７・オクチル酸塩（ＤＢＵ塩）０．４２重量部、及び過酸化ベンゾイル０．１７重量部を添加し、４０℃で２０分攪拌して硬化性樹脂組成物（硬化性組成物）を得た。その後、上記で得た硬化性樹脂組成物をシリコーン注型板に流し込み、昇温して９０℃にて２時間、次いで１２０℃にて２時間、１５０℃にて３時間、１７０℃にて３時間加熱し硬化させることによって、硬化物（硬化物サンプル）を得た。硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１に示す。

なお、表１では、実施例１～４におけるＮ－フェニルマレイミドとスチレ

ンの配合量は、重合により得られる重合体（ＰＭＳ：Ｎ－フェニルマレイミドースチレン共重合体）換算の量として示した。

[0097] 実施例２

硬化条件を、９０℃にて２時間、次いで１２０℃にて２時間、１５０℃にて３時間、１７０℃にて３時間、２００℃にて２時間加熱する条件に変更したこと以外は、実施例１と同様にして硬化性樹脂組成物及び硬化物（硬化物サンプル）を得た。硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１に示す。

[0098] 実施例３

脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」、（株）ダイセル製、エポキシ当量：１３０）９０重量部に、Ｎ－フェニルマレイミド（ＰＭＩ）６．２４重量部を添加し、６０℃で１時間溶融混合した後、スチレン（Ｓｔ）３．７６重量部、及び過酸化ベンゾイル０．１７重量部を添加した。このようにして得られた配合物を室温まで放冷した後、さらに商品名「サンエイドＳＩ－１５０Ｌ」（三新化学工業（株）製）０．５４重量部を添加、攪拌して硬化性樹脂組成物を得た。その後、上記で得た硬化性樹脂組成物をシリコーン注型板に流し込み、昇温して８０℃にて２時間、次いで１１０℃にて２時間、２００℃にて１時間加熱し硬化させることによって、硬化物（硬化物サンプル）を得た。硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１に示す。

[0099] 実施例４

脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」、（株）ダイセル製、エポキシ当量：１３０）３４．６８重量部及び可撓性脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド２０８１」、（株）ダイセル製、エポキシ当量：２００）８．６７重量部に、水素化メチルナジック酸無水物（Ｈ－ＮＭＡ、酸無水物当量：１７７）４６．６５重量部、及びＮ－フェニルマレイミド（ＰＭＩ）６．２４重量部を添加し、４０℃で溶融混合した後、スチレン（Ｓｔ）３．７６重量部、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデ

センー７・オクチル酸塩０．３５重量部、及び過酸化ベンゾイル０．１７重量部を添加し、４０℃で２０分攪拌して硬化性樹脂組成物を得た。その後、上記で得た硬化性樹脂組成物をシリコーン注型板に流し込み、昇温して９０℃にて２時間、次いで１２０℃にて２時間、１５０℃にて３時間、１７０℃にて３時間、２００℃にて２時間加熱し硬化させることによって、硬化物（硬化物サンプル）を得た。硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１に示す。

[0100] 実施例５

スチレン（Ｓｔ）３．７６重量部、及び過酸化ベンゾイル０．１７重量部を添加することに代えて、スチレン（Ｓｔ）３．７６重量部、使用するスチレン、Ｎ－フェニルマレイミド、及びジビニルベンゼンの全量（１００ｍｏｌ％）に対して１ｍｏｌ％のジビニルベンゼン、及び過酸化ベンゾイル０．１７重量部を添加したこと以外は実施例３と同様にして、硬化性樹脂組成物及び硬化物（硬化物サンプル）を得た。硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１に示す。

なお、表１では、実施例５におけるＮ－フェニルマレイミドとスチレンとジビニルベンゼンの配合量は、重合により得られる重合体（ＰＭＳ：Ｎ－フェニルマレイミドースチレンージビニルベンゼン共重合体）換算の量（約１０重量部；表１には１０重量部と記載した）として示した。

[0101] 比較例１

脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」、（株）ダイセル製、エポキシ当量：１３０）４６．３６重量部に、水素化メチルナジック酸無水物（Ｈ－ＮＭＡ、酸無水物当量：１７７）５３．６４重量部、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７・オクチル酸塩０．４６重量部を添加し、室温で１０分間攪拌して硬化性樹脂組成物を得た。その後、上記で得た硬化性樹脂組成物をシリコーン注型板に流し込み、昇温して９０℃にて２時間、次いで１２０℃にて２時間、１５０℃にて３時間、１７０℃にて３時間加熱し硬化させることによって、硬化物（硬化物サンプル）を

得た。硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１に示す。

[0102] 比較例２

硬化条件を、９０℃にて２時間、次いで１２０℃にて２時間、１５０℃にて３時間、１７０℃にて３時間、２００℃にて２時間加熱する条件に変更したこと以外は、比較例１と同様にして硬化性樹脂組成物及び硬化物（硬化物サンプル）を得た。硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１に示す。

[0103] 比較例３

スチレン２１．５７重量部に、Ｎ－フェニルマレイミド（ＰＭＩ）３５．８６重量部、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．６８重量部、及びアセトン３２３重量部を配合し、６０℃で１８時間反応（重合反応）を行った。得られた反応溶液をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に６０℃で溶解させ、室温に戻した後にメタノールで再沈殿し、ろ過、乾燥（４０℃）を行った。

このようにして得られたＮ－フェニルマレイミドースチレン交互共重合体（ＰＭＳ）５重量部に、脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」、（株）ダイセル製、エポキシ当量：１３０）４４．０４重量部を添加し、１００℃で溶融混合した後、６０℃で１時間脱気し、水素化メチルナジック酸無水物（Ｈ－ＮＭＡ、酸無水物当量：１７７）５０．９６重量部、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７・オクチル酸塩０．４４重量部を添加し、室温で３０分攪拌して硬化性樹脂組成物を得た。その後、上記で得た硬化性樹脂組成物をシリコーン注型板に流し込み、昇温して９０℃にて２時間、次いで１２０℃にて２時間、１５０℃にて３時間、１７０℃にて３時間加熱し硬化させることによって、硬化物（硬化物サンプル）を得た。硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１に示す。

[0104] 比較例４

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（商品名「ｊＥＲ８２８」（ＤＧＥＢＡ

）、三菱化学（株）製、エポキシ当量：１９０）５５．８１重量部に、水素化メチルナジック酸無水物（Ｈ－ＮＭＡ、酸無水物当量：１７７）４４．１９重量部、及び１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７・オクチル酸塩０．５６重量部を添加し、室温で１０分攪拌して硬化性樹脂組成物を得た。その後、上記で得た硬化性樹脂組成物をシリコーン注型板に流し込み、昇温して８５℃にて５時間、次いで１５０℃にて１５時間加熱し硬化させることによって、硬化物（硬化物サンプル）を得た。硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１に示す。

[0105] 比較例５

脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」、（株）ダイセル製、エポキシ当量：１３０）１００重量部に、商品名「サンエイドＳＩ－１５０」（三新化学工業（株）製）０．６重量部を添加、攪拌して硬化性樹脂組成物を得た。その後、上記で得た硬化性樹脂組成物をシリコーン注型板に流し込み、昇温して１１０℃にて２時間、次いで２００℃にて１時間加熱し硬化させることによって、硬化物（硬化物サンプル）を得た。硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１に示す。

[0106] 比較例６

脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」、（株）ダイセル製、エポキシ当量：１３０）３８．５３重量部及び可撓性脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド２０８１」、（株）ダイセル製、エポキシ当量：２００）９．６３重量部に、水素化メチルナジック酸無水物（Ｈ－ＮＭＡ、酸無水物当量：１７７）５１．８４重量部、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７（ＤＢＵ）・オクチル酸塩０．３９重量部を添加し、室温で２０分攪拌して硬化性樹脂組成物を得た。その後、上記で得た硬化性樹脂組成物をシリコーン注型板に流し込み、昇温して９０℃にて２時間、次いで１２０℃にて２時間、１５０℃にて３時間、１７０℃にて３時間、２００℃にて２時間加熱し硬化させることによって、硬化物（硬化物サンプル）を得た、硬化性樹脂組成物の組成及び硬化物物性の評価結果を表１

に示す。

[0107] [表1]

（表 1）

	硬化性樹脂組成物								硬化物物性					
	セロキサイド2021P	セロキサイド2081	jER828	H-NMA	DBU塩	SI-150L	PMS	BPO	K1c	曲げ特性		Tg	Td_5	Td_{10}
	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	($MN/m^{3/2}$)	強度(MPa)	弾性率(GPa)	伸度(%)	(℃)	(℃)	(℃)
実施例1	41.72	–	–	48.28	0.42	–	10(モノマー)*1	0.17	0.65	145	3.80	6.0	202	229	326
実施例2	41.72	–	–	48.28	0.42	–	10(モノマー)*1	0.17	0.71	138	3.55	6.0	226	248	331
実施例3	90.00	–	–	–	–	0.54	10(モノマー)*1	0.17	0.63	142	3.43	7.1	195	302	355
実施例4	34.68	8.67	–	46.65	0.35	–	10(モノマー)*1	0.17	0.75	104	3.19	6.1	211	327	343
実施例5	90.00	–	–	–	–	0.54	10(モノマー)*2	0.17	0.63	108	3.08	5.4	213	–	–
比較例1	46.36	–	–	53.64	0.46	–	–	–	0.56	140	3.22	7.1	256	315	336
比較例2	46.36	–	–	53.64	0.46	–	–	–	0.44	144	3.30	7.0	274	326	345
比較例3	44.04	–	–	50.96	0.44	–	5(ポリマー)	–	0.76	55	3.33	2.6	230	242	325
比較例4	–	–	55.81	44.19	0.56	–	–	–	0.59	144	3.05	18.2	139	–	–
比較例5	100	–	–	–	–	0.6	–	–	0.38	120	3.39	5.7	181	302	354
比較例6	38.53	9.63	–	51.84	0.39	–	–	–	0.52	163	2.94	11	231	329	341

*1) N-フェニルマレイミド、及びスチレン

*2) N-フェニルマレイミド、スチレン、及びジビニルベンゼン

[0108] 表１に示すように、実施例で得られた硬化性樹脂組成物（本発明の硬化性樹脂組成物）を硬化させて得られた硬化物は、破壊靭性値（Ｋ１ｃ）及び曲げ強度の両方が高く強靭であり、なおかつ耐熱性も高いものであった。一方、比較例で得られた硬化物は、破壊靭性値又は曲げ強度が低く、靭性に劣るものであった。また、比較例で得られた硬化物の中には、耐熱性が低いものもあった。

[0109] また、ラジカル重合性化合物として単官能のものと多官能（二官能）のものを併用した場合（実施例５）は、ラジカル重合性化合物として単官能のもののみを使用した場合（実施例３）と比較して、得られる硬化物の優れた透明性及び強靭性は維持されたままで、耐熱性がいっそう向上することが確認された。

[0110] なお、表１に示す略号の意味は次の通りである。

セロキサイド２０２１Ｐ：商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」、（株）ダイセル製

セロキサイド２０８１：商品名「セロキサイド２０８１」、（株）ダイセル製

ｊＥＲ８２８：商品名「ｊＥＲ８２８」、三菱化学（株）製

Ｈ－ＮＭＡ：水素化メチルナジック酸無水物

ＤＢＵ塩：１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７・オクチル酸塩

ＳＩ－１５０Ｌ：商品名「サンエイドＳＩ－１５０Ｌ」、三新化学工業（株）製

ＰＭＳ：Ｎ－フェニルマレイミド及びスチレン（モノマー）；Ｎ－フェニルマレイミド、スチレン、及びジビニルベンゼン（モノマー）；又は、Ｎ－フェニルマレイミド－スチレン交互共重合体（ポリマー）

ＢＰＯ：過酸化ベンゾイル

産業上の利用可能性

[0111] 本発明の硬化性樹脂組成物は、接着剤；塗料；インク；電気絶縁材、積層

板、半導体素子の封止材などの各種電気電子材料；レジスト、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学レンズ、光学部材、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基板、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリ、光半導体素子の封止材などの各種光学材料；シーラント、構造材などの各種構造材料（炭素繊維強化樹脂（ＣＦＲＰ）、ガラス繊維強化樹脂（ＧＦＲＰ）、アラミド繊維強化樹脂等の繊維強化複合材料等）などの幅広い用途に使用することができる。

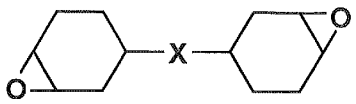
請求の範囲

[請求項1] ラジカル重合性化合物（Ａ）、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）、及び酸無水物（Ｃ）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[請求項2] ラジカル重合性化合物（Ａ）、脂環式エポキシ化合物（Ｂ）、及びカチオン硬化剤（Ｄ）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 脂環式エポキシ化合物（Ｂ）として、下記式（ｂ１）

[化1]



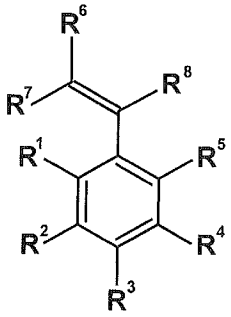
(b1)

[式（ｂ１）中、Ｘは単結合又は連結基（１以上の原子を含む２価の基）を示す。]

で表される化合物を含む請求項１又は２に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4] ラジカル重合性化合物（Ａ）として、下記式（ａ１）

[化2]

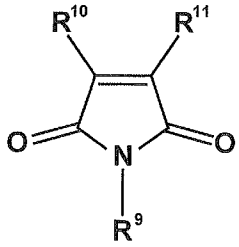


(a1)

[式（ａ１）中、R^1～R^5は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。また、R^1～R^5から選ばれる２つ以上が互いに結合して、式中に示される芳香環を構成する炭素原子とともに環を形成していてもよい。R^6～R^8は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を示す。]

で表される化合物、及び下記式（ａ２）

[化3]



(a2)

［式（ａ２）中、Ｒ[9]は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。Ｒ[10]、Ｒ[11]は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、１価の有機基、１価の酸素原子含有基、１価の窒素原子含有基、又は１価の硫黄原子含有基を示す。Ｒ[10]、Ｒ[11]が互いに結合して式中に示される炭素原子とともに環を形成していてもよい。］

で表される化合物を含む請求項１～３のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。

［請求項5］ ラジカル重合性化合物（Ａ）として、式（ａ１）中のＲ[1]～Ｒ[5]がラジカル重合性官能基を有しない基である化合物と、式（ａ１）中のＲ[1]～Ｒ[5]のうち少なくとも１つがビニル基である化合物とを含む請求項４に記載の硬化性樹脂組成物。

［請求項6］ さらに、ラジカル重合開始剤を含む請求項１～５のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。

［請求項7］ 請求項１～６のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/24(2006.01)i, *C08G59/42*(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)
C08G59/24, C08G59/42

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2-150414 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 08 June 1990 (08.06.1990), claim 1; page 6, lower right column, line 19 to page 7, upper left column, line 15 (Family: none)	1,3,6,7 4 2,5
X Y A	JP 2011-174005 A (DIC Corp.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims 1, 3; paragraphs [0009], [0010], [0032], [0086] to [0088] (Family: none)	1,3,6,7 4 2,5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
01 November, 2013 (01.11.13)	12 November, 2013 (12.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077938

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 61-148230 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 July 1986 (05.07.1986), claim 1; page 3, upper right column, line 18 to lower left column, line 2; page 4, table 2 (Family: none)	1,3,6,7 2,4,5
X A	JP 61-235425 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 October 1986 (20.10.1986), claim 1; page 3, lower left column, lines 10 to 14; page 5, table 2 (Family: none)	1,3,6,7 2,4,5
X Y A	JP 2006-265483 A (Kaneka Corp.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims 1, 23 to 27; paragraphs [0118], [0122], [0171], [0172] (Family: none)	2,3,6,7 4,5 1
Y	JP 5-306359 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 19 November 1993 (19.11.1993), claim 1; paragraphs [0005], [0013] (Family: none)	4,5
Y	JP 2008-163068 A (DH Material Inc.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims 1, 2; paragraphs [0012], [0013] & WO 2008/078692 A1	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077938

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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:
See extra 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.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The technical feature common to claims 1-7 is "a curable resin composition which contains a radically polymerizable compound and an alicyclic epoxy compound". This technical feature is, however, publicly known as set forth in documents 1-5 cited below, and therefore it cannot be considered as "a special technical feature".

Document 1: JP 2-150414 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 08 June 1990 (08.06.1990), claim 1; page 6, lower right column, line 19 to page 7, upper left column, line 15 (Family: none)

Document 2: JP 2011-174005 A (DIC Corp.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims 1, 3; paragraphs [0009], [0010], [0032], [0086] to [0088] (Family: none)

Document 3: JP 61-148230 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 July 1986 (05.07.1986), claim 1; page 3, upper right column, line 18 to lower left column, line 2; page 4, table 2 (Family: none)

Document 4: JP 61-235425 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 October 1986 (20.10.1986), claim 1; page 3, lower left column, lines 10 to 14; page 5, table 2 (Family: none)

Document 5: JP 2006-265483 A (Kaneka Corp.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims 1, 23 to 27; paragraphs [0118], [0122], [0171], [0172] (Family: none)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７７９３８

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, C08G59/42(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.　C08G59/24, C08G59/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

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 Y A	JP 2-150414 A（日本触媒化学工業株式会社）1990.06.08, 請求項1,第6頁右下欄19行-第7頁左上欄15行 (ファミリーなし)	1,3,6,7 4 2,5
X Y A	JP 2011-174005 A（ＤＩＣ株式会社）2011.09.08, 【請求項1】,【請求項3】,段落【0009】,【0010】,【0032】,【0086】-【0088】 (ファミリーなし)	1,3,6,7 4 2,5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　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	国際調査報告の発送日
０１．１１．２０１３	１２．１１．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　４７７０
小森　勇
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 61-148230 A（日立化成工業株式会社）1986.07.05, 請求項1,第3頁右上欄18行-左下欄2行,第4頁第2表 (ファミリーなし)	1,3,6,7 2,4,5
X A	JP 61-235425 A（日立化成工業株式会社）1986.10.20, 請求項1,第3頁左下欄10-14行,第5頁第2表 (ファミリーなし)	1,3,6,7 2,4,5
X Y A	JP 2006-265483 A（株式会社カネカ）2006.10.05, 【請求項1】,【請求項23】-【請求項27】,段落【0118】,【0122】, 【0171】,【0172】 (ファミリーなし)	2,3,6,7 4,5 1
Y	JP 5-306359 A（横浜ゴム株式会社）1993.11.19, 【請求項1】,段落【0005】,【0013】 (ファミリーなし)	4,5
Y	JP 2008-163068 A (ディーエイチ・マテリアル株式会社) 2008.07.17, 【請求項1】,【請求項2】,段落【0012】,【0013】 & WO 2008/078692 A1	5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７７９３８

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

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。
別紙参照。

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。

「ラジカル重合性化合物、脂環式エポキシ化合物を含有する硬化性樹脂組成物。」が、請求項1-7に共通する技術的事項であるが、当該技術的事項は以下の文献1-5に記載されているとおり公知であるから、「特別な技術的特徴」ではない。

文献１：JP 2-150414 A（日本触媒化学工業株式会社）1990.06.08,
請求項1,第6頁右下欄19行-第7頁左上欄15行
（ファミリーなし）

文献２：JP 2011-174005 A（ＤＩＣ株式会社）2011.09.08,
【請求項1】,【請求項3】,段落【0009】,【0010】,【0032】,【0086】-【0088】
（ファミリーなし）

文献３：JP 61-148230 A（日立化成工業株式会社）1986.07.05,
請求項1,第3頁右上欄18行-左下欄2行,第4頁第2表
（ファミリーなし）

文献４：JP 61-235425 A（日立化成工業株式会社）1986.10.20,
請求項1,第3頁左下欄10-14行,第5頁第2表
（ファミリーなし）

文献５：JP 2006-265483 A（株式会社カネカ）2006.10.05,
【請求項1】,【請求項23】-【請求項27】,段落【0118】,【0122】,【0171】,【0172】
（ファミリーなし）