

(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  
2018年4月19日(19.04.2018)

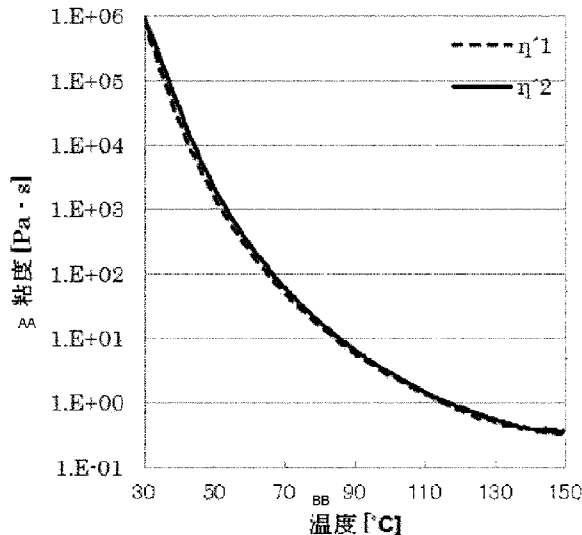


(10) 国際公開番号  
**WO 2018/070534 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C08G 59/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037267
- (22) 国際出願日: 2017年10月13日(13.10.2017)
- (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:  
PCT/JP2016/080629 2016年10月14日(14.10.2016) JP
- (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: 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). 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). 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). 吉田 優香 (YOSHIDA, Yuka); 〒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).

(54) Title: EPOXY RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION, EPOXY RESIN CURED OBJECT, AND COMPOSITE MATERIAL

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



AA Viscosity [Pa·s]  
BB Temperature [°C]

(57) Abstract: An epoxy resin including an epoxy compound having a mesogenic structure. When a temperature-reducing step in which the temperature of the epoxy resin is reduced from 150 °C to 30 °C at a speed of 2 °C/minute and a temperature-increasing step in which the temperature of the epoxy resin is increased from 30 °C to 150 °C at a speed of 2 °C/minute are executed, in order, the maximum value for  $\eta'2/\eta'1$  is no more than 20 and  $\eta'2$  at 100 °C is no more than 1,000 Pa·s, said  $\eta'1$  being dynamic shear viscosity  $\eta'1$  (Pa·s) measured in the temperature-reducing step in a temperature range of 30 – 150 °C and said  $\eta'2$  being shear viscosity  $\eta'2$  (Pa·s) measured in the temperature-increasing step at the



WO 2018/070534 A1

- (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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

---

same temperature as the measurement temperature for  $\eta^1$ .

(57) 要約: メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂であり、前記エポキシ樹脂の温度を150℃から30℃まで2℃/分の速度で下降させる降温工程と、前記エポキシ樹脂の温度を30℃から150℃まで2℃/分の速度で上昇させる昇温工程と、をこの順に実施したときに、30℃から150℃の温度範囲における、前記降温工程において測定される動的せん断粘度 $\eta^1$  (Pa·s)と、前記昇温工程において $\eta^1$ の測定温度と同じ温度で測定される動的せん断粘度 $\eta^2$  (Pa·s)とから得られる $\eta^2/\eta^1$ の最大値が20以下であり、かつ100℃における $\eta^2$ が1000 Pa·s以下である、エポキシ樹脂。

## 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複合材料

### 技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化物及び複合材料に関する。

### 背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、その優れた耐熱性を活かして種々の用途に用いられている。近年では、エポキシ樹脂を用いたパワーデバイスの実使用温度の高温化等を受けて、熱伝導性に優れるエポキシ樹脂の検討が進められている。

[0003] 分子内にメソゲン構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂（以下、メソゲン含有エポキシ樹脂ともいう）は、熱伝導性に優れるエポキシ樹脂として知られている。しかしながら、メソゲン含有エポキシ樹脂は一般に他のエポキシ樹脂に比べて粘度が高く、作業時に十分な流動性が得られない場合がある。

[0004] メソゲン含有エポキシ樹脂の流動性を向上する方法としては、溶剤を添加して粘度を下げるのが考えられる。また、流動性及び熱伝導性に優れるメソゲン含有エポキシ樹脂として、メソゲン構造を有するエポキシモノマーと2価フェノール化合物とを反応させて得られ、特定範囲の分子量を有するエポキシ樹脂が提案されている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016-104772号

特許文献2：特開2016-113540号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] メソゲン含有エポキシ樹脂に溶剤を添加する方法では、硬化の際に溶剤に

起因するボイドが発生して製品の品質に影響を及ぼすおそれがある。また、特許文献1及び特許文献2に記載されたメソゲン含有エポキシ樹脂では軟化点の低下が達成されているが、粘度が高く取り扱い性の観点から改善の余地がある。

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

### 課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題を解決するための手段には、以下の実施態様が含まれる。
- <1>メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂であり、前記エポキシ樹脂の温度を150℃から30℃まで2℃/分の速度で下降させる降温工程と、前記エポキシ樹脂の温度を30℃から150℃まで2℃/分の速度で上昇させる昇温工程と、をこの順に実施したときに、30℃から150℃の温度範囲における、前記降温工程において測定される動的せん断粘度 $\eta'1$  (Pa·s)と、前記昇温工程において $\eta'1$ の測定温度と同じ温度で測定される動的せん断粘度 $\eta'2$  (Pa·s)とから得られる $\eta'2/\eta'1$ の最大値が20以下であり、かつ100℃における $\eta'2$ が1000 Pa·s以下であるエポキシ樹脂。
- [0008] <2>硬化剤と反応させて硬化させた際にスメクチック構造を硬化物中に形成する、<1>に記載のエポキシ樹脂。
- [0009] <3><1>又は<2>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。
- [0010] <4><3>に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物である、エポキシ樹脂硬化物。
- [0011] <5><4>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。

### 発明の効果

- [0012] 本発明によれば、取り扱い性に優れるエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂組成物、並びにこれらを用いて得られるエポキシ樹脂硬化物及び複合材料が提供

される。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1で作製したエポキシ樹脂の動的せん断粘度の測定結果を示すグラフである。

[図2]比較例1で作製したエポキシ樹脂の動的せん断粘度の測定結果を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

[0015] 本明細書において「～」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。

本明細書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、本明細書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。

本明細書において組成物中の各成分の含有率又は含有量は、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、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。

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

[0016] <エポキシ樹脂>

本実施形態のエポキシ樹脂は、メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂であり、

前記エポキシ樹脂の温度を150℃から30℃まで2℃/分の速度で下降させる降温工程と、前記エポキシ樹脂の温度を30℃から150℃まで2℃/分の速度で上昇させる昇温工程と、をこの順に実施したときに、

30℃から150℃の温度範囲における、前記降温工程において測定される動的せん断粘度 $\eta'1$  (Pa·s)と、前記昇温工程において $\eta'1$ の測定温度と同じ温度で測定される動的せん断粘度 $\eta'2$  (Pa·s)とから得られる $\eta'2/\eta'1$ の最大値が20以下であり、かつ100℃における $\eta'2$ が1000 Pa·s以下である。

[0017] 本実施形態において、エポキシ樹脂の動的せん断粘度（以下、単に粘度ともいう）の測定は、JIS K 7244-10:2005の規格に従い、レオメータを用いて振動モードで行う。測定には直径12mmの平行平板プレートを用い、測定条件は周波数1Hz、ギャップ0.2mm、ひずみ2%とする。

測定は、エポキシ樹脂を150℃で3分以上放置して溶融させた後、エポキシ樹脂の温度を150℃から30℃まで2℃/分の速度で下降させる降温工程と、エポキシ樹脂の温度を30℃から150℃まで2℃/分の速度で上昇させる昇温工程と、をこの順に実施し、その間の動的せん断粘度を少なくとも1点/℃以上の間隔で測定する。レオメータとしては、例えば、アントンパール社の「MCR-301」を用いることができる。

[0018] メソゲン含有エポキシ樹脂は、一般に分子の配向性が高く結晶性が高い。結晶性の高いメソゲン含有エポキシ樹脂の温度を変化させた場合、いずれかの温度において、液晶相又は等方相と、結晶相との間で相転移が生じる。

[0019] 例えば、150℃において液晶相又は等方相を示し、30℃において結晶相を示すメソゲン含有エポキシ樹脂の温度を150℃から30℃まで2℃/分の速度で下降させたときに測定される粘度と、メソゲン含有エポキシ樹脂の温度を30℃から150℃まで2℃/分の速度で上昇させたときに測定される粘度とを比べた場合、同じ温度であっても降温中の粘度より昇温時の粘度の方が高い現象（温度ヒステリシス）を示す場合がある。この現象は、メ

ソゲン構造の強い配向性に起因する結晶相への相転移が、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度の温度変化に追従できないことによって生じる。

[0020] つまり、温度ヒステリシスを示すメソゲン含有エポキシ樹脂は、例えば $100^{\circ}\text{C}$ に保持されることで平衡状態であり、結晶相を示すものであっても、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の降温条件下では $100^{\circ}\text{C}$ で平衡に達せず液晶相又は等方相の状態に相当する粘度の値が測定され、 $30^{\circ}\text{C}$ まで冷却して結晶化した状態から昇温して $100^{\circ}\text{C}$ に達したときは結晶相の状態に相当する粘度の値が測定される。このように、同じ温度であっても降温時と昇温時とで相の状態が異なるため、降温時と昇温時における粘度の間に乖離が生じる。

[0021] 以上のように、温度ヒステリシスを示すメソゲン含有エポキシ樹脂は、同じ温度であっても降温時よりも昇温時の方が粘度が高い。 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で温度を変化させた場合に、このような挙動を示すほどに結晶化しやすいエポキシ樹脂の場合、平衡状態では結晶相を示して流動性、塗布性、成型性等の取り扱い性が不安定となるおそれがある。

さらに、温度ヒステリシスを示す樹脂をシート化した場合においても、シート化後に樹脂が結晶化するため、ロール等の巻物で保管した場合に、シートの厚みによってはクラックを生じるなど、品質管理上の問題が生じるおそれがある。

[0022] 本実施形態のエポキシ樹脂は、 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において得られる $\eta^{\wedge}2/\eta^{\wedge}1$ の最大値が20以下である。すなわち、昇温時における粘度 $\eta^{\wedge}2$ の値が降温時における粘度 $\eta^{\wedge}1$ に比較的近く、昇温時に粘度が十分に低下する。このため、比較的急速な加温を伴う加工方法にも好適に用いることができる。

さらに本実施形態のエポキシ樹脂は、 $100^{\circ}\text{C}$ における $\eta^{\wedge}2$ が $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であるため、塗布性に優れている。

[0023] エポキシ樹脂が溶融する温度は、降温工程の開始温度である $150^{\circ}\text{C}$ 以下であれば特に制限されない。エポキシ樹脂の取り扱い性の観点からは、エポキシ樹脂が溶融する温度は $130^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $100^{\circ}\text{C}$ 以

下であることがより好ましい。ただし、溶融する温度が低いほど、分子の配向性が低下する傾向がある。このため、硬化過程における分子の配向性を確保する観点からは、エポキシ樹脂の融点は $0^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上であることがより好ましい。

エポキシ樹脂の融点は、たとえば、示差走査熱量測定における加熱速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定される融解ピーク温度から求めることができる。

[0024]  $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において得られる $\eta^{\prime 2}/\eta^{\prime 1}$ の最大値は20以下であり、10以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましく、2以下であることがさらに好ましい。 $\eta^{\prime 2}/\eta^{\prime 1}$ の最大値が小さいほどメソゲン含有エポキシ樹脂の結晶性が抑えられており、樹脂の製膜、加工に際して十分な作業時間を確保することができる。

[0025]  $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において得られる $\eta^{\prime 2}/\eta^{\prime 1}$ の最小値は、特に制限されない。 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で相転移が生じるメソゲン含有エポキシ樹脂は、降温時に測定される粘度( $\eta^{\prime 1}$ )よりも昇温時に測定される粘度( $\eta^{\prime 2}$ )の方が高いため、 $\eta^{\prime 2}/\eta^{\prime 1}$ の最小値は通常は1以上の値となる。

[0026] 温度ヒステリシスを示さないメソゲン含有エポキシ樹脂の場合、 $\eta^{\prime 2}/\eta^{\prime 1}$ の最小値は、理論上は1となる。ただし、測定条件等の事情により $\eta^{\prime 2}/\eta^{\prime 1}$ の最小値が1未満となる場合もある。

[0027] 本実施形態のエポキシ樹脂は、 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で液晶相又は等方相と結晶相との相転移が生じるものであっても、 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ のいずれの温度においても液晶相又は等方相であるものであってもよい。取り扱い性の観点からは、 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ のいずれの温度においても液晶相又は等方相であるものが好ましい。

[0028] 本実施形態のエポキシ樹脂が、 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ のいずれの温度においても液晶相又は等方相である場合、温度ヒステリシスを示さないものであっても、 $\eta^{\prime 2}/\eta^{\prime 1}$ の最大値が20以下であるという条件を満たす範囲において温度ヒステリシスを示すものであってもよい。例えば、液晶相がスメク

チック相である場合は、ネマチック相よりも配向性が比較的強く、 $\eta'2/\eta'1$ の値が大きくなる傾向にある。ただし、結晶相ほど分子運動が強く拘束されていないため、 $\eta'2/\eta'1$ の値は結晶相を示すエポキシ樹脂よりも小さくなる傾向にある。

[0029] 本実施形態のエポキシ樹脂において、 $\eta'2/\eta'1$ が最大値となるときの温度は特に制限されない。

本実施形態のエポキシ樹脂において、エポキシ樹脂の温度が100℃であるときの $\eta'1$ の範囲は特に制限されない。例えば、0.1 Pa·s～500 Pa·sの範囲が好ましく、1 Pa～50 Paの範囲がより好ましい。

本実施形態のエポキシ樹脂において、エポキシ樹脂の温度が100℃であるときの $\eta'2$ は1000 Pa·s以下であり、500 Pa·s以下であることが好ましく、200 Pa·s以下であることがより好ましく、50 Pa·s以下であることがさらに好ましい。

[0030] 本実施形態のエポキシ樹脂は、硬化した状態（樹脂マトリックス）で高次構造を形成することが好ましい。ここで、高次構造とは、その構成要素が配列してミクロな秩序構造を形成した高次構造体を含む構造を意味し、例えば結晶相及び液晶相が相当する。このような高次構造体の存在の有無は、偏光顕微鏡によって判断することができる。すなわち、クロスニコル状態での観察において、偏光解消による干渉縞が見られることで判別可能である。この高次構造体は、通常はエポキシ樹脂組成物の硬化物中に島状に存在してドメイン構造を形成しており、その島の一つが一つの高次構造体に対応する。この高次構造体の構成要素自体は、一般には共有結合により形成されている。

[0031] 硬化した状態で形成される高次構造としては、ネマチック構造とスメクチック構造とが挙げられる。ネマチック構造とスメクチック構造はそれぞれ液晶構造の一種である。ネマチック構造は分子長軸が一様な方向を向いており、配向秩序のみをもつ液晶構造である。これに対し、スメクチック構造は配向秩序に加えて一次元の位置の秩序を持ち、層構造を有する液晶構造である。秩序性はネマチック構造よりもスメクチック構造の方が高い。

[0032] 硬化物の熱伝導性及び破壊じん性の観点からは、スメクチック構造の高次構造を形成することが好ましい。エポキシ樹脂組成物の硬化物中にスメクチック構造が形成されているか否かは、硬化物のX線回折測定により判断できる。X線回折測定は、例えば、株式会社リガク製のX線回折装置を用いて行うことができる。CuK $\alpha$ 1線を用い、管電圧40kV、管電流20mA、サンプリング幅0.01°、 $2\theta = 2 \sim 30^\circ$ の範囲で測定すると、スメクチック構造を有している硬化物であれば、 $2\theta = 2 \sim 10^\circ$ の範囲に回折ピークが現れる。

[0033] (エポキシ化合物)

本実施形態のエポキシ樹脂は、メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含む。エポキシ樹脂に含まれるメソゲン構造を有するエポキシ化合物は1種のみでも2種以上であってもよい。

[0034] メソゲン構造は液晶性の発現に寄与する部分構造であり、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、ナフタレン構造、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。

なお、メソゲン構造を有する化合物は、反応誘起で液晶性を示す場合もあるため、硬化物として液晶性を示すか否かが重要である。

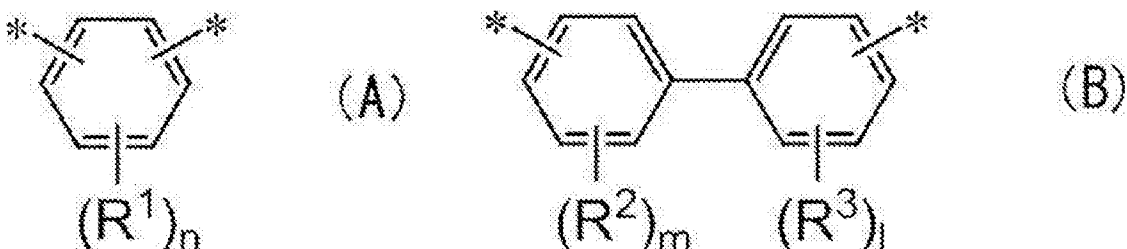
[0035] エポキシ化合物の少なくとも一部は、モノマーの状態のエポキシ化合物（以下、エポキシモノマーともいう）の2つ以上に由来する構造を含む化合物（以下、多量体ともいう）であってもよい。エポキシ化合物の少なくとも一部が多量体の状態であることで、エポキシ化合物がすべてモノマーの状態である場合に比べてエポキシ樹脂の粘度挙動が温度ヒステリシスを示しにくい傾向にある。本明細書において、2つのエポキシモノマーに由来する構造を含む多量体を特に二量体と称する場合がある。

[0036] 多量体は、エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物と反応させて得られるものであっても、エポキシモノマー同士の自己重

合により得られるものであってもよい。

[0037] エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物と反応させて得られる多量体としては、下記一般式 (A) 又は (B) で表される構造を有する化合物が挙げられる。

[0038] [化1]



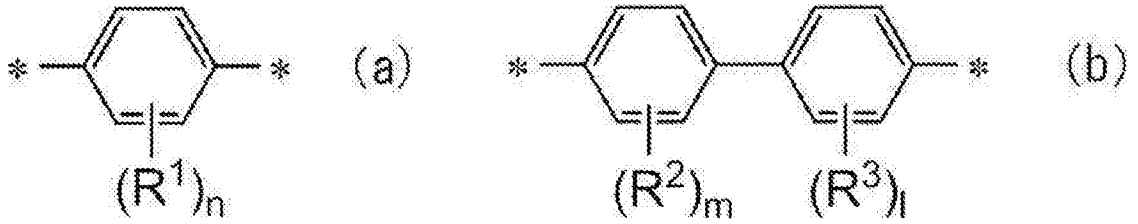
[0039] 一般式 (A) 及び (B) において、\*は隣接する原子との結合位置を表す。隣接する原子としては酸素原子及び窒素原子が挙げられる。R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~8のアルキル基を表す。n、m及びlはそれぞれ独立に0~4の整数を表す。n、m及びlはそれぞれ独立に、0~2の整数であることが好ましく、0~1の整数であることがより好ましく、0であることがさらに好ましい。

[0040] 一般式 (A) 又は (B) で表される構造の中でも、一般式 (B) で表される構造が好ましい。多量体が一般式 (B) で表される構造を有する場合は、一般式 (A) で表される構造を有する場合よりも、エポキシ樹脂の $\eta'2/\eta'1$ の最大値が小さくなりやすい傾向にある。その理由は明らかではないが、多量体の分子量増大に伴い分子の運動性が増大して配向性が低下したためと推測される。

[0041] 一般式 (A) 又は (B) で表される構造の中でも、下記一般式 (a) 又は (b) で表される構造が好ましい。このような構造を有する多量体は、分子構造が直線的になりやすい。このため、分子のスタッキング性が高く、高次構造をより形成し易いと考えられる。

[0042]

[化2]



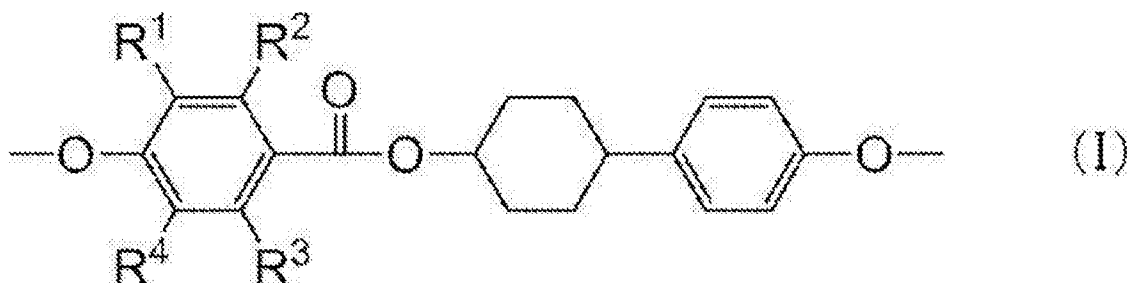
[0043] 一般式 (a) 及び (b) における\*、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $n$ 、 $m$ 及び $l$ の定義及び好ましい例は、一般式 (A) 及び (B) における\*、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $n$ 、 $m$ 及び $l$ の定義及び好ましい例と同様である。

[0044] エポキシ化合物は、下記一般式 (I) 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。

一般式 (I) で表される構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂は、他のメソゲン構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂に比べ、得られる硬化物のガラス転移温度が高く、かつ破壊じん性値が高い傾向にある。

さらに、一般式 (I) で表される構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂は、他のメソゲン構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂に比べ、優れた分子配向性を示し、かつそのような化合物としては比較的融点が低く取り扱い性に優れる傾向にある。

[0045] [化3]



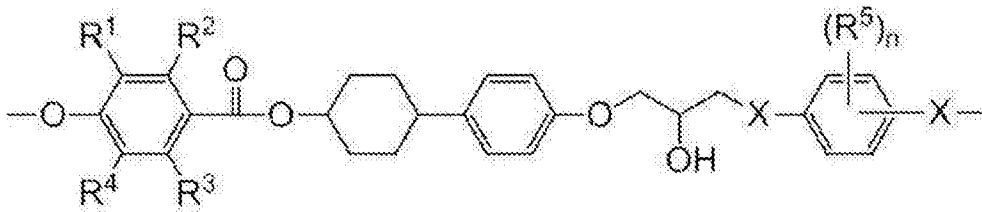
[0046] [一般式 (I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~

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。

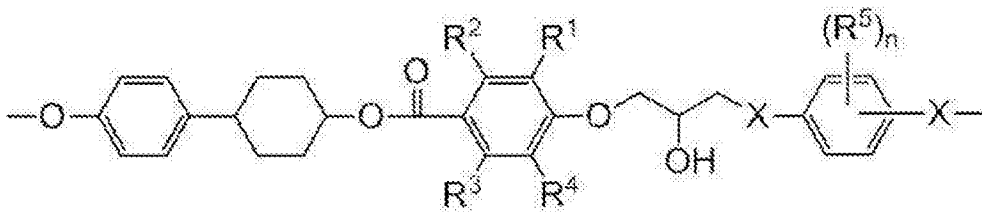
[0047] エポキシ化合物が一般式(1)で表される構造を2つ以上有する場合は、下記一般式(11-A)～(11-D)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1つを有するエポキシ化合物であってもよい。

[0048]

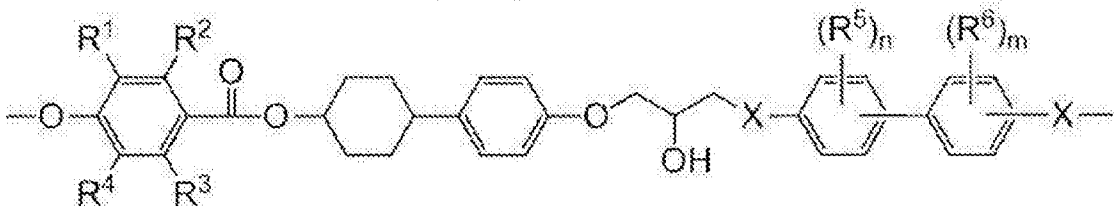
[化4]



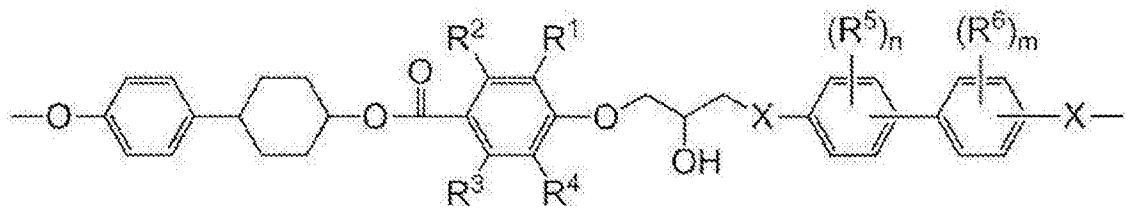
(II-A)



(II-B)



(II-C)



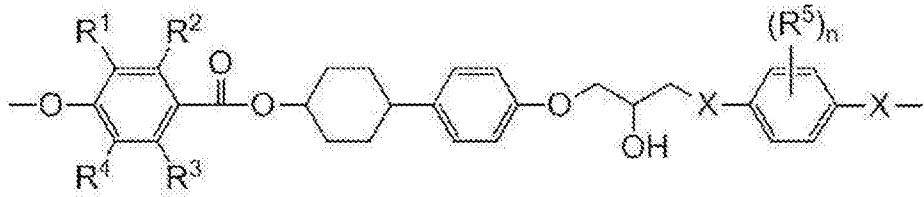
(II-D)

[0049] 一般式 (II-A) ~ (II-D) 中、 $R^1 \sim R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、 $R^5$  及び  $R^6$  はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。 $n$  及び  $m$  はそれぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を示す。 $X$  はそれぞれ独立に、 $-O-$  又は  $-NH-$  を表す。

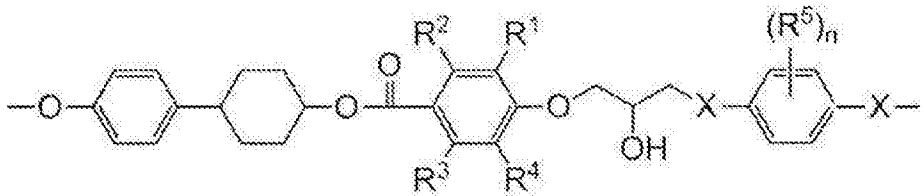
[0050] 一般式 (II-A) ~ (II-D) における  $R^1 \sim R^4$  の具体例は、一般式 (I) における  $R^1 \sim R^4$  の具体例と同様であり、その好ましい範囲も同様である。

- [0051] 一般式 (I I - A) ~ (I I - D) 中、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>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。
- [0052] 一般式 (I I - A) ~ (I I - D) 中、n及びmはそれぞれ独立に、0~4の整数を示し、0~2の整数であることが好ましく、0~1の整数であることがより好ましく、0であることがさらに好ましい。つまり、一般式 (I I - A) ~ (I I - D) においてR<sup>5</sup>又はR<sup>6</sup>を付されたベンゼン環は、2個~4個の水素原子を有することが好ましく、3個又は4個の水素原子を有することがより好ましく、4個の水素原子を有することがさらに好ましい。
- [0053] 高次構造形成の観点からは、一般式 (I I - A) ~ (I I - D) で表される構造の中でも下記一般式 (I I - a) ~ (I I - d) で表される構造を有するエポキシ化合物が好ましい。
- [0054]

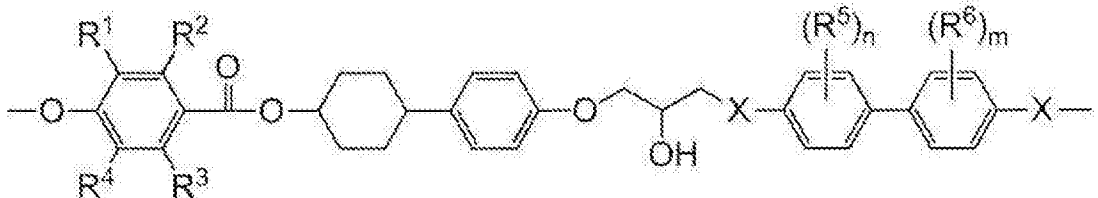
[化5]



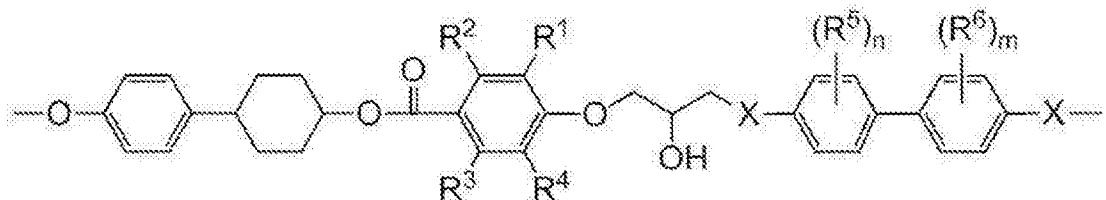
(II-a)



(II-b)



(II-c)



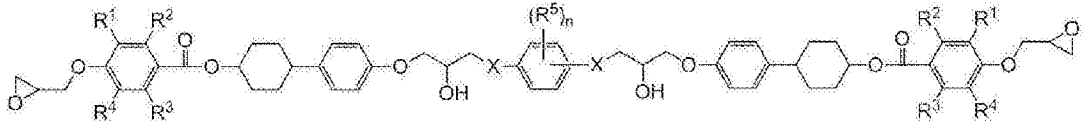
(II-d)

[0055] 一般式 (II-a) ~ (II-d) における R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>、n、m 及び X の定義及び好ましい例は一般式 (II-A) ~ (II-D) における R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>、n、m 及び X の定義及び好ましい例と同様である。

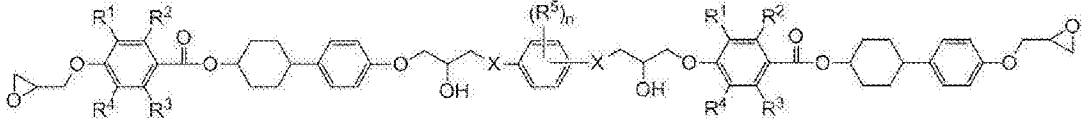
[0056] エポキシ化合物が一般式 (I) で表される構造単位を 2 つ含むエポキシ化合物 (二量体化合物) である場合の構造としては、下記一般式 (III-A) ~ (III-F) で表されるエポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種が挙げられる。

[0057]

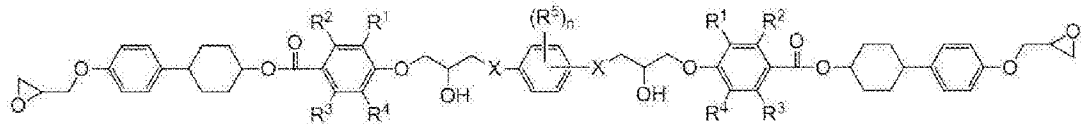
[化6]



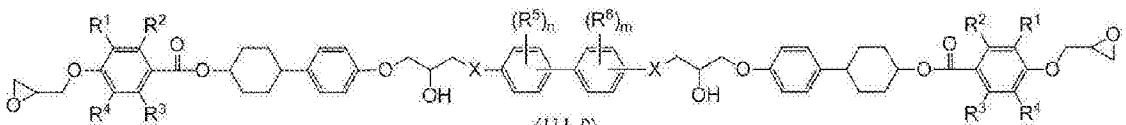
(III-A)



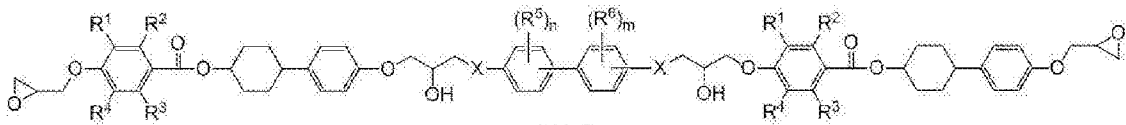
(III-B)



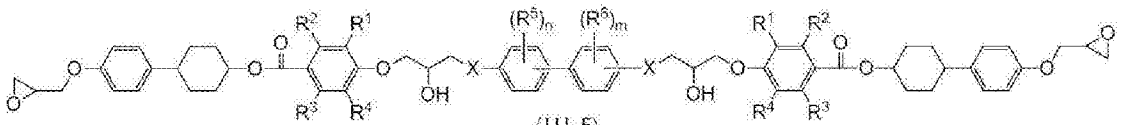
(III-C)



(III-D)



(III-E)



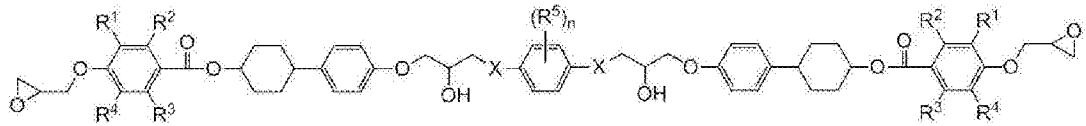
(III-F)

[0058] 一般式 (III-A) ~ (III-F) における  $R^1 \sim R^6$ 、 $n$ 、 $m$  及び  $X$  の定義は、一般式 (I-A) ~ (I-D) における  $R^1 \sim R^6$ 、 $n$ 、 $m$  及び  $X$  の定義と同様であり、その好ましい範囲も同様である。

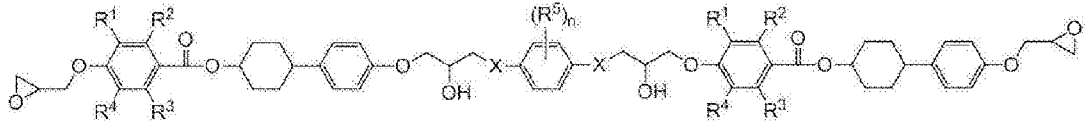
[0059] 高次構造形成の観点からは、一般式 (III-A) ~ (III-F) で表されるエポキシ化合物の中でも下記一般式 (III-a) ~ (III-f) で表されるエポキシ化合物が好ましい。

[0060]

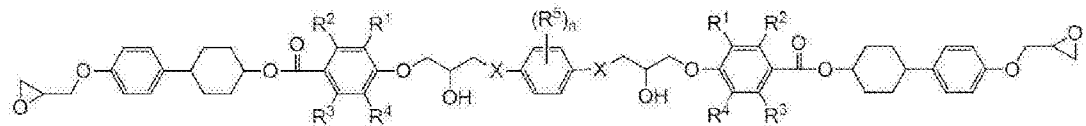
[化7]



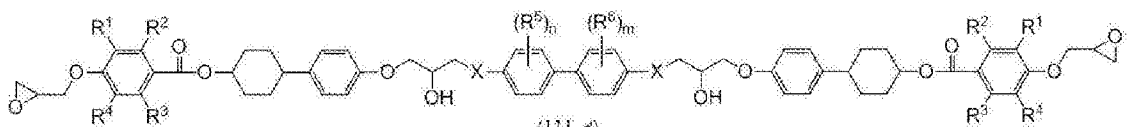
(III-a)



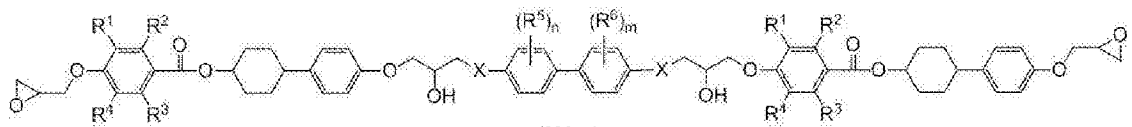
(III-b)



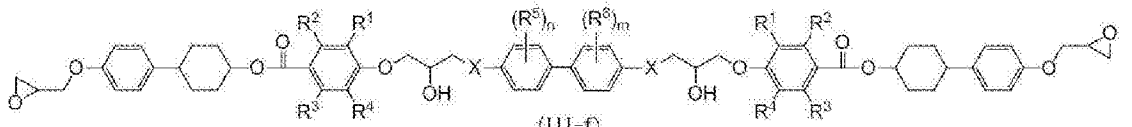
(III-c)



(III-d)



(III-e)



(III-f)

[0061] 一般式 (III-a) ~ (III-f) における  $R^1 \sim R^6$ 、 $n$ 、 $m$  及び  $X$  の定義は、一般式 (III-A) ~ (III-F) における  $R^1 \sim R^6$ 、 $n$ 、 $m$  及び  $X$  の定義と同様であり、その好ましい範囲も同様である。

[0062] (多量体の合成方法)

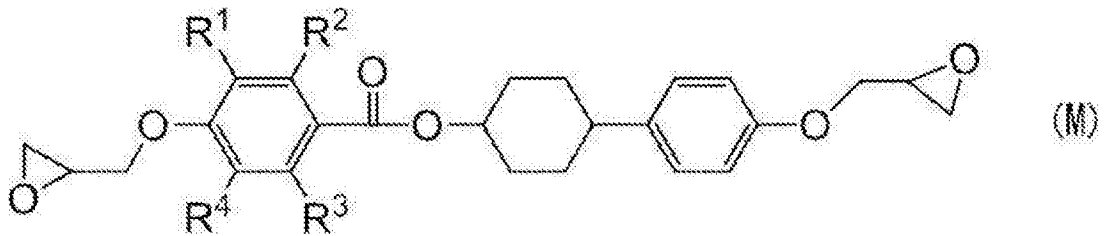
エポキシモノマーと、エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物とを反応させて多量体を合成する方法は、特に制限されない。具体的には、例えば、エポキシモノマーと、エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物と、必要に応じて用いる反応触媒とを

溶媒中に溶解し、加熱しながら攪拌することで、多量体を合成することができる。

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

[0063] エポキシモノマーとしては、下記一般式 (M) で表されるエポキシ化合物が挙げられる。一般式 (M) で表されるエポキシ化合物はメソゲン構造を有し、硬化剤と反応して硬化物中にスメクチック液晶構造を形成する。エポキシモノマーが一般式 (M) で表されるエポキシ化合物を含む場合、一般式 (M) で表されるエポキシ化合物は 1 種のみでも 2 種以上であってもよい。

[0064] [化8]



[0065] 一般式 (M) 中、 $R^1 \sim R^4$  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。

[0066] 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。

[0067] 溶媒は、エポキシモノマーと、エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物とを溶解でき、かつ両化合物が反応するのに必要な温度にまで加温できる溶媒であれば、特に制限されない。具体的には、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N－メチルピロリドン等が挙げられる。

[0068] 溶媒の量は、エポキシモノマーと、エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物と、必要に応じて用いる反応触媒とを反応温度において溶解できる量であれば特に制限されない。反応前の原料の種類、溶媒の種類等によって溶解性が異なるものの、例えば、仕込み固形分濃度が20質量％～60質量％となる量であれば、反応後の溶液の粘度が好ましい範囲となる傾向にある。

[0069] エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物は、特に制限されない。硬化物中にスメクチック構造を形成する観点からは、エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物は、2つの水酸基が1つのベンゼン環に結合した構造を有するジヒドロキシベンゼン化合物、2つのアミノ基が1つのベンゼン環に結合した構造を有するジアミノベンゼン化合物、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。

[0070] エポキシモノマーのエポキシ基と特定芳香族化合物の水酸基又はアミノ基とを反応させることで、一般式（I A）～（I D）で表される構造からなる群より選択される少なくとも1つを有する多量体を合成することができる。

[0071] ジヒドロキシベンゼン化合物としては、1, 2-ジヒドロキシベンゼン（カテコール）、1, 3-ジヒドロキシベンゼン（レゾルシノール）、1, 4-ジヒドロキシベンゼン（ヒドロキノン）、これらの誘導体等が挙げられる。

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

ジヒドロキシビフェニル化合物としては、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、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。

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。

[0072] エポキシ樹脂の硬化物中におけるスメクチック構造の形成し易さの観点からは、特定芳香族化合物としては1, 4-ジヒドロキシベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル及び4, 4'-ジアミノビフェニルが好ましい。これらの化合物は、ベンゼン環上の2つの水酸基又はアミノ基がパラ位の位置関係となっているため、これをエポキシモノマーと反応させて得られる多量体は直線構造となり易い。このため、分子のスタッキング性が高く、硬化物中にスメクチック構造を形成し易いと考えられる。

[0073] 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。

[0074] 硬化物の耐熱性の観点からは、反応触媒としては有機リン化合物が好ましい。

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

[0075] 有機ホスフィン化合物として具体的には、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（*p*-トリル）ホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（アルキルアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリーールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン等が挙げられる。

[0076] キノン化合物として具体的には、1, 4-ベンゾキノ、2, 5-トルキノ、1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチルベンゾキノ、2, 6-ジメチルベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノ、フェニル-1, 4-ベンゾキノ等が挙げられる。

[0077] 有機ボロン化合物として具体的には、テトラフェニルボレート、テトラ-*p*-トリルボレート、テトラ-*n*-ブチルボレート等が挙げられる。

[0078] 反応触媒の量は特に制限されない。反応速度及び貯蔵安定性の観点からは、エポキシモノマーと、エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物との合計質量100質量部に対し、0.1質量部～1.5質量部であることが好ましく、0.2質量部～1質量部であることがより好ましい。

[0079] エポキシモノマーを用いて多量体を合成する場合、エポキシモノマーのすべてが反応して多量体の状態になっていても、エポキシモノマーの一部が反応せずにモノマーの状態で残存していてもよい。

[0080] 多量体の合成は、少量スケールであればフラスコ、大量スケールであれば合成釜等の反応容器を使用して行うことができる。具体的な合成方法は、例えば以下の通りである。

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

[0081] 反応温度は、エポキシモノマーのエポキシ基と、エポキシ基と反応しうる官能基との反応が進行する温度であれば特に制限されず、例えば100℃～180℃の範囲であることが好ましく、100℃～150℃の範囲であることがより好ましい。反応温度を100℃以上とすることで、反応が完結するまでの時間をより短くできる傾向にある。一方、反応温度を180℃以下とすることで、ゲル化する可能性を低減できる傾向にある。

[0082] 多量体の合成に用いるエポキシモノマーと、エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物の配合比は、特に制限されない。例えば、エポキシ基の当量数(A)と、エポキシ基と反応しうる官能基の当量数(B)との比率(A/B)が100/100～100/1の範囲となる配合比としてもよい。硬化物の破壊靱性及び耐熱性の観点からは、A/Bが100/50～100/1の範囲となる配合比が好ましい。

[0083] 多量体の構造は、例えば、合成に使用したエポキシモノマーと、エポキシモノマーのエポキシ基と反応しうる官能基を有する化合物との反応より得られると推定される多量体の分子量と、UV及びマススペクトル検出器を備える液体クロマトグラフを用いて実施される液体クロマトグラフィーにより求めた目的化合物の分子量とを照合させることで決定することができる。

- [0084] 液体クロマトグラフィーは、例えば、株式会社日立製作所製の「L a C h r o m | | C 1 8」を分析用カラムとして使用し、グラジエント法を用いて、溶離液の混合比（体積基準）をアセトニトリル／テトラヒドロフラン／10mmol/l酢酸アンモニウム水溶液＝20／5／75からアセトニトリル／テトラヒドロフラン＝80／20（開始から20分）を経てアセトニトリル／テトラヒドロフラン＝50／50（開始から35分）と連続的に変化させて測定を行う。また、流速を1.0ml/minとして行う。UVスペクトル検出器では280nmの波長における吸光度を検出し、マスペクトル検出器ではイオン化電圧を2700Vとして検出する。
- [0085] 取り扱い性の観点からは、多量体の含有率は、エポキシ樹脂全体の10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。耐熱性の観点からは、エポキシ樹脂全体の80質量%以下であることが好ましく、75質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがさらに好ましい。
- [0086] エポキシ樹脂が、多量体として二量体化合物を含む場合、その含有率は特に制限されない。取り扱い性の観点からは、二量体化合物の含有率は、エポキシ樹脂全体の10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることがさらに好ましい。耐熱性の観点からは、二量体化合物の含有率は、エポキシ樹脂全体の60質量%以下であることが好ましく、55質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましい。
- [0087] エポキシ樹脂がエポキシモノマーを含む場合、その含有率は特に制限されない。耐熱性の観点からは、エポキシモノマーの含有率は、エポキシ樹脂全体の30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。取り扱い性の観点からは、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがさらに好ましい。
- [0088] エポキシ樹脂がメソゲン構造を有するエポキシ化合物（エポキシモノマー

)と、そのエポキシモノマーのメソゲン構造と同じ構造のメソゲン構造を2つ以上有するエポキシ化合物(多量体)とを含む場合、エポキシ樹脂の取り扱い性の観点からは、液体クロマトグラフィーにより得られるエポキシモノマーの割合がエポキシ樹脂全体の50%以下であることが好ましい。

[0089] 液体クロマトグラフィーにより得られるエポキシモノマーの割合がエポキシ樹脂全体の50%以下であるエポキシ樹脂は、エポキシモノマーの割合がエポキシ樹脂全体の50%を超えるエポキシ樹脂に比べて $\eta'2/\eta'1$ の最大値が小さくなりやすく、取り扱い性に優れる傾向にある。その理由は明らかではないが、エポキシモノマーの割合がエポキシ樹脂全体の50%以下である場合、分子の運動性が高く、比較的配向性が低い多量体が系中の主成分となり、エポキシ樹脂の結晶化速度が著しく低下するか、あるいは結晶相に相転移しなくなるためと推測される。

[0090] 液体クロマトグラフィーにより得られるエポキシモノマーの割合は、液体クロマトグラフにより得られるチャートにおける、全てのエポキシ化合物に由来するピークの合計面積に占めるエポキシモノマーに由来するピーク的面積の割合(%)である。具体的には、測定対象のエポキシ樹脂の280nmの波長における吸光度を検出し、検出された全てのピークの合計面積と、エポキシモノマーに相当するピーク的面積とから、下記式により算出する。

エポキシモノマーに由来するピーク的面積の割合(%) = (エポキシモノマーに由来するピーク的面積 / 全てのエポキシ化合物に由来するピークの合計面積) × 100

[0091] 液体クロマトグラフィーは、試料濃度を0.5質量%とし、移動相にテトラヒドロフランを用い、流速を1.0ml/minとして行う。測定は、例えば、株式会社日立製作所製の高速液体クロマトグラフ「L6000」と、株式会社島津製作所製のデータ解析装置「C-R4A」を用いて行うことができる。カラムとしては、例えば、東ソー株式会社製のGPCカラムである「G2000HXL」及び「G3000HXL」を用いることができる。

[0092] 取り扱い性向上の観点からは、液体クロマトグラフィーにより得られるエ

ポキシモノマーの割合は、エポキシ樹脂全体の50%以下であることが好ましく、49%以下であることがより好ましく、48%以下であることがさらに好ましい。

[0093] 固有粘度（溶融時の粘度）の観点からは、液体クロマトグラフィーにより得られるエポキシモノマーの割合は、エポキシ樹脂全体の35%以上であることが好ましく、37%以上であることがより好ましく、40%以上であることがさらに好ましい。

[0094] エポキシ樹脂は、一般式(1)で表されるエポキシモノマーと、当該エポキシモノマーの多量体と、その他のエポキシモノマーを含むものであってもよい。その他のエポキシモノマーを含むことにより、結晶化がより抑制される等の効果が期待できる。その他のエポキシモノマーとしては、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ビフェノールジグリシジルエーテルが挙げられる。

[0095] エポキシ樹脂の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)は特に制限されず、エポキシ樹脂の所望の特性に応じて選択できる。

[0096] 本実施形態において、エポキシ樹脂の数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)は液体クロマトグラフィーにより得られる値とする。

液体クロマトグラフィーは、試料濃度を0.5質量%とし、移動相にテトラヒドロフランを用い、流速を1.0ml/minとして行う。検量線はポリスチレン標準サンプルを用いて作成し、それを用いてポリスチレン換算値でMn及びMwを測定する。

測定は、例えば、株式会社日立製作所製の高速液体クロマトグラフ「L6000」と、株式会社島津製作所製のデータ解析装置「C-R4A」を用いて行うことができる。GPCカラムとしては、例えば、東ソー株式会社製の「G2000HXL」及び「G3000HXL」を用いることができる。

[0097] <エポキシ樹脂組成物>

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上述した実施形態のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含む。

## [0098] (硬化剤)

硬化剤は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂と硬化反応を生じることができる化合物であれば、特に制限されない。硬化剤の具体例としては、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種のみでも2種以上であってもよい。

[0099] エポキシ樹脂組成物の硬化物中に高次構造を形成する観点からは、硬化剤としては、アミン硬化剤又はフェノール硬化剤が好ましく、耐熱性の観点からはアミン硬化剤がより好ましく、特に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であることがさらに好ましい。

[0100] 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。

[0101] エポキシ樹脂組成物の硬化物中にスメクチック構造を形成する観点からは4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3'-ジアミノベンゼン、1, 4'-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、1, 5'-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及びトリメチレン-ビス-4-アミノベンゾアートが好ましく、高T<sub>g</sub>の硬化物を得る観点からは4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及び4, 4'-ジアミノベンズアニリドがより好ましい。

[0102] 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それら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。

[0103] エポキシ樹脂組成物における硬化剤の含有量は特に制限されない。硬化反応の効率性の観点からは、エポキシ樹脂組成物に含まれる硬化剤の活性水素の当量数（アミン当量数）と、エポキシ樹脂のエポキシ当量数との比（アミン当量数／エポキシ当量数）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。

[0104] （その他の成分）

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

[0105] （用途）

本実施形態のエポキシ樹脂組成物の用途は特に制限されないが、エポキシ樹脂組成物の比較的急速な加温を伴う加工方法にも好適に用いることができる。例えば、繊維間の空隙にエポキシ樹脂組成物を加温しながら含浸する工程を伴うFRPの製造、エポキシ樹脂組成物を加温しながらスキージ等で広げる工程を伴うシート状物の製造などにも好適に用いることができる。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、硬化物中のボイドの発生を抑制する観点から粘度低下のための溶剤の添加を省略又は低減することが望まれる加工方法にも好適に用いることができる。

[0106] <エポキシ樹脂硬化物及び複合材料>

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

化物と、強化材と、を含む。

[0107] 複合材料に含まれる強化材の材質は特に制限されず、複合材料の用途等に  
応じて選択できる。強化材として具体的には、炭素材料、ガラス、芳香族ポ  
リアミド系樹脂（例えば、ケブラー（登録商標））、超高分子量ポリエチレ  
ン、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、マイカ、シリコン等が挙げ  
られる。強化材の形状は特に制限されず、繊維状、粒子状（フィラー）等が  
挙げられる。複合材料に含まれる強化材は、1種でも2種以上であってもよ  
い。

### 実施例

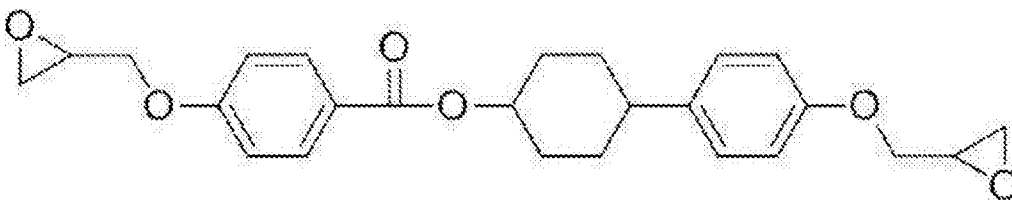
[0108] 以下、本発明の実施例を示し具体的に説明するが、本発明はこれらに限定  
されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」および「%」は質  
量基準である。

[0109] <実施例1>

500 mLの三口フラスコに、エポキシモノマーとして（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、下記構造）を50 g量り取り、そこにプ  
ロピレングリコールモノメチルエーテルを80 g添加した。三口フラスコに  
冷却管及び窒素導入管を設置し、溶媒に漬かるように攪拌羽を取り付けた。  
この三口フラスコを120℃のオイルバスに浸漬し、攪拌を開始した。エポ  
キシモノマーが溶解し、透明な溶液になったことを確認した後、4、4'-  
ジヒドロキシビフェニルを5.2 g、反応触媒としてトリフェニルホスフィ  
ンを0.5 g添加し、120℃のオイルバス温度で加熱を継続した。3時間  
加熱を継続した後に、反応溶液からプロピレングリコールモノメチルエー  
テルを減圧留去し、残渣を室温（25℃）まで冷却することにより、エポキシ  
モノマーの一部が4、4'-ジヒドロキシビフェニルと反応して多量体を形  
成した状態のエポキシ樹脂を得た。

[0110]

[化9]



[0111] 次いで、得られたエポキシ樹脂を50g、硬化剤として4,4-ジアミノジフェニルスルホン9.4gをステンレスシャーレに量り取り、ホットプレートで180℃に加熱した。ステンレスシャーレ内の樹脂が溶融した後に、180℃で1時間加熱した。常温(25℃)まで冷却した後にステンレスシャーレから樹脂を取り出し、恒温槽にて230℃で1時間加熱して硬化を完了させて、エポキシ樹脂硬化物を得た。このエポキシ樹脂硬化物を3.75mm×7.5mm×33mmの直方体に切り出し、破壊じん性評価用の試験片を作製した。さらに、硬化物を2mm×0.5mm×40mmの短冊状に切り出し、ガラス転移温度評価用の試験片を作製した。

[0112] &lt;実施例2&gt;

4,4'-ジヒドロキシビフェニル5.2gに替えて、ヒドロキノン3.1g添加した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂を得た。

次いで、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を9.8gとした以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0113] &lt;実施例3&gt;

実施例2で合成したエポキシ樹脂50gに、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノールジグリシジルエーテルを2.5g添加し、エポキシ樹脂を得た。

次いで、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を10.1gとした以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0114] &lt;実施例4&gt;

4,4'-ジヒドロキシビフェニル5.2gに替えて、カテコール3.0g添加した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂を得た。

次いで、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を10.1gとした  
 以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0115] <実施例5>

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル5.2gに替えて、ヒドロキノンを3  
 .0g添加した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂を得た。

次いで、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を9.8gとした以  
 外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0116] <実施例6>

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル5.2gに替えて、ヒドロキノンを2  
 .9g添加した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂を得た。

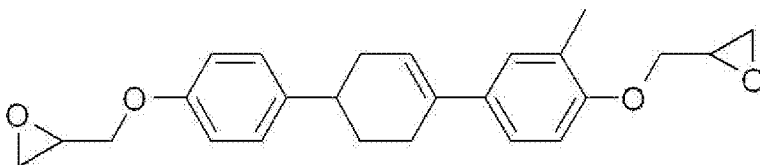
次いで、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を9.9gとした以  
 外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0117] <実施例7>

エポキシモノマーとして(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)に替えて、下記構造で表されるメソゲンエポキシモノマーを50g量  
 取り、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル5.2gに替えて、ヒドロキノ  
 ンを1.4g添加した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂を得  
 た。

次いで、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を12.1gとした  
 以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0118] [化10]



[0119] <比較例1>

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル5.2gに替えて、ヒドロキノンを1  
 .6g添加した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂を得た。

次いで、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を11.2gとした

以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0120] <比較例2>

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル5.2gに替えて、ヒドロキノン $2.8\text{g}$ 添加した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂を得た。

次いで、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を $10.1\text{g}$ とした以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0121] <比較例3>

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル5.2gに替えて、カテコールを $1.2\text{g}$ 添加した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂を得た。

次いで、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を $12.2\text{g}$ とした以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0122] <比較例4>

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル5.2gに替えて、レゾルシノールを $2.5\text{g}$ 添加した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂を得た。

次いで、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を $10.6\text{g}$ とした以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0123] <比較例5>

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル5.2gに替えて、レゾルシノールを $3.7\text{g}$ 添加した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂を得た。

次いで、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンの量を $9.0\text{g}$ とした以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を得た。

[0124] [動的せん断粘度の測定]

エポキシ樹脂の動的せん断粘度 ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) は、レオメータ (MCR-301、アントンパール社製) により振動モードで測定した。測定には直径 $12\text{mm}$ の平行平板プレートを用い、測定条件は、周波数 $1\text{Hz}$ 、ギャップ $0.2\text{mm}$ 、ひずみ $2\%$ とした。

測定は、エポキシ樹脂を $150^\circ\text{C}$ で3分以上放置して溶融させた後、エポキシ樹脂の温度を $150^\circ\text{C}$ から $30^\circ\text{C}$ まで $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で下降させる降温

工程と、エポキシ樹脂の温度を30℃から150℃まで2℃/分の速度で上昇させる昇温工程と、をこの順に実施した。降温工程及び昇温工程では、エポキシ樹脂の粘度を1点/℃の間隔で測定し、降温時の動的せん断粘度 $\eta'1$ と昇温時の動的せん断粘度 $\eta'2$ とから $\eta'2/\eta'1$ の最大値を計算した。 $\eta'2/\eta'1$ が最大値となるときの温度と、100℃における $\eta'2$ 及び $\eta'1$ の測定値とあわせて結果を表1に示す。また、実施例1と比較例1で作製したエポキシ樹脂の動的せん断粘度の測定結果のグラフを図1及び図2に示す。

[0125] [塗布性の評価]

エポキシ樹脂の塗布性と流動性を次のように評価した。150℃に加熱したホットプレート上にステンレス板を設置して充分加熱した後、ステンレス板の上にPETフィルムを置き、固定した。次いで、PETフィルムの上にエポキシ樹脂を数g程度載せて、溶融させた。次いで、ホットプレートの温度を100℃まで下げ、同温度で5分ほど放置した。その後、予め100℃に加熱したアプリケータを、ギャップ100 $\mu$ mとして掃引し、エポキシ樹脂をPETフィルム上に引き伸ばした。このときのエポキシ樹脂の塗布性を、下記の評価基準に従って評価した。結果を表1に示す。

[0126] A…エポキシ樹脂が流動性を保ち、おおむね均一な外観のまま10cm掃引できる。

B…エポキシ樹脂が一定程度流動性を保ち、10cm掃引できるが、一部かすれる。

C…エポキシ樹脂が一定程度流動性を示して掃引できるが、かすれが目立つ

D…エポキシ樹脂の粘度が高すぎてほとんど掃引できないか、全く掃引できない。

[0127] [破壊じん性値の評価]

エポキシ樹脂硬化物の破壊じん性の評価の指標として、破壊じん性値(MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>)を測定した。試験片の破壊じん性値は、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（インストロン社製）を用いた。結果を表1に示す。

[0128] [耐熱性の評価]

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性の評価の指標として、ガラス転移温度（ $T_g$ 、 $^{\circ}\text{C}$ ）を測定した。試験片のガラス転移温度は、引張りモードによる動的粘弾性測定を行って算出した。測定条件は、周波数10Hz、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、ひずみ0.1%とした。得られた温度— $\tan \delta$ 関係図において、 $\tan \delta$ が最大となる温度を、ガラス転移温度とみなした。評価装置には、RSA-G2（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いた。結果を表1に示す。

[0129] [X線回折測定]

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か否かを確認するために、X線回折測定を行った。測定条件は、CuK $\alpha$ 線を用い、管電圧40kV、管電流20mA、サンプリング幅 $0.01^{\circ}$ 、走査速度を $1^{\circ}/\text{分}$ 、測定角度を $2\theta = 2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ とした。評価装置には、株式会社リガク製のX線回折装置を用いた。結果を表1に示す。

有… $2\theta = 2^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲に回折ピークが現れ、スメクチック構造が形成されている。

無… $2\theta = 2^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲に回折ピークが現れず、スメクチック構造が形成されていない。

[0130]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
$\eta'2/\eta'1$ の最大値	1.6	4.2	1.7	19.4	7.0	12.1	1.3
$\eta'2/\eta'1$ が最大値となる温度	38°C	104°C	62°C	103°C	105°C	99°C	50°C
$\eta'1$ (Pa · s, 100°C)	2.5	138	1.6	7.5	118	3.2	364
$\eta'2$ (Pa · s, 100°C)	2.7	322	1.6	142	158	37.5	198
塗布性	A	B	A	C	B	C	B
破壊じん性 (MPa · m <sup>1/2</sup> )	1.63	1.31	1.22	1.30	1.31	1.30	1.29
ガラス転移温度(°C)	223	226	227	220	226	226	245
X線回折測定	有	有	有	有	有	有	有

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
$\eta'2/\eta'1$ の最大値	528,476	43,872	88,286	1,606	1.5
$\eta'2/\eta'1$ が最大値となる温度	88°C	95°C	103°C	115°C	105°C
$\eta'1$ (Pa · s, 100°C)	0.7	1.0	0.8	49	2,950
$\eta'2$ (Pa · s, 100°C)	212,000	41,700	50,000	78,700	4,522
塗布性	D	D	D	D	D
破壊じん性 (MPa · m <sup>1/2</sup> )	1.26	1.30	1.20	1.26	1.23
ガラス転移温度(°C)	242	229	250	224	195
X線回折測定	有	有	有	有	有

[0131] 表1に示すように、 $\eta'2/\eta'1$ の最大値が20以下である実施例1～7で作製したエポキシ樹脂は、 $\eta'2/\eta'1$ の最大値が20を超える比較例1～4で作製したエポキシ樹脂に比べて塗布性に優れていた。比較例5は、 $\eta'2/\eta'1$ の最大値が20以下であったものの $\eta'2$ が1000 Pa · sを大きく超えており塗布性に劣っていた。

また、実施例1～7で作製したエポキシ樹脂の硬化物は、いずれも高い破壊じん性値と高いガラス転移温度を示した。

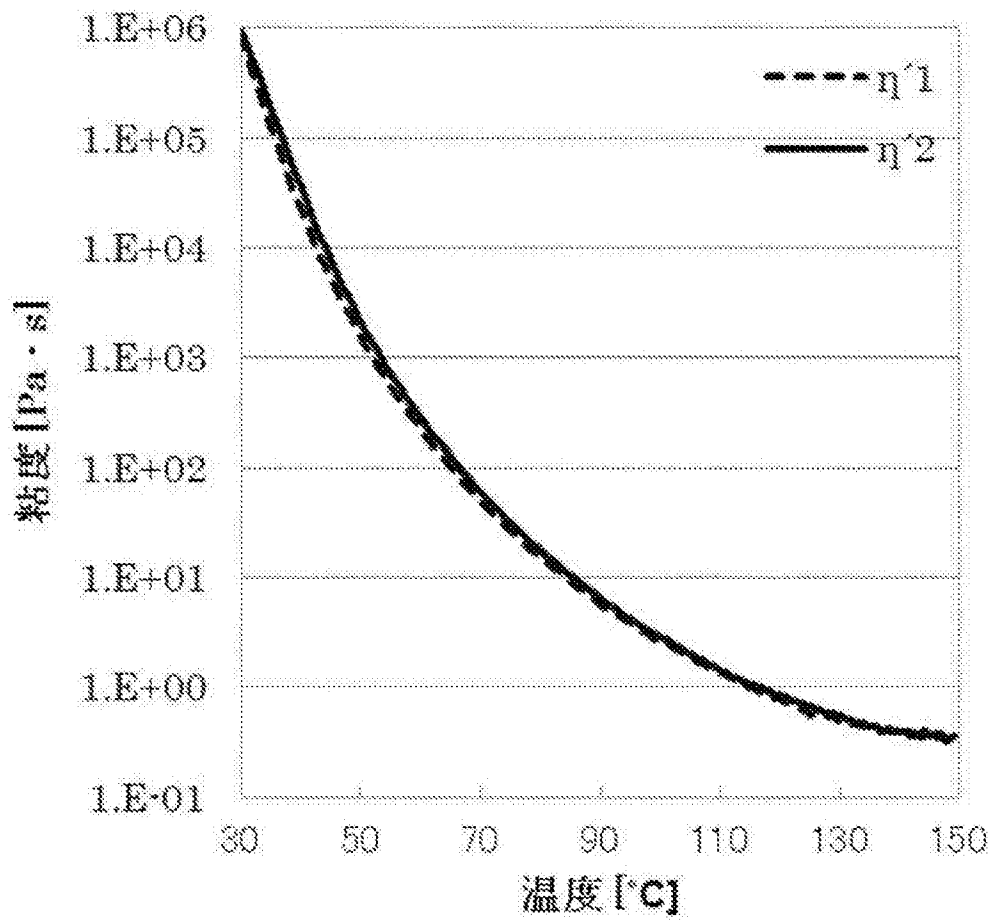
[0132] 国際出願PCT/JP2016/080629号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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

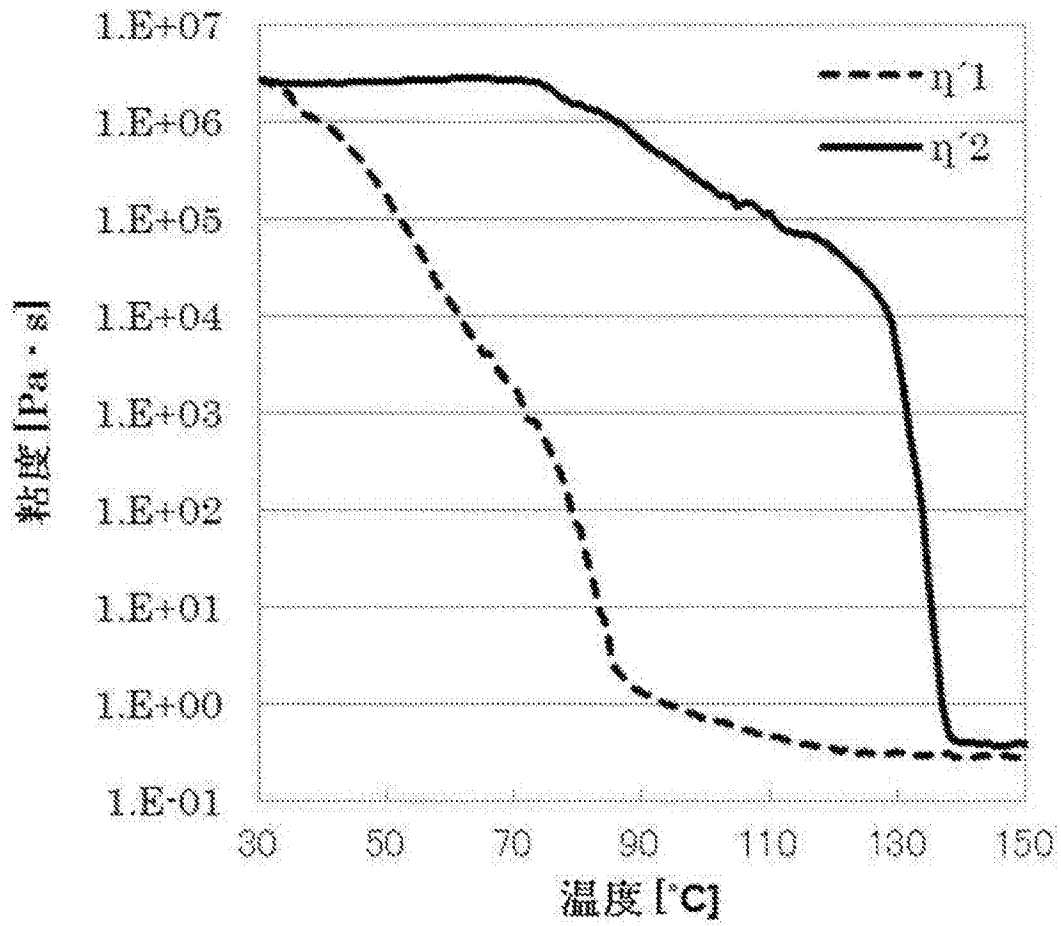
## 請求の範囲

- [請求項1]           メソゲン構造を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂であり、前記エポキシ樹脂の温度を150℃から30℃まで2℃/分の速度で下降させる降温工程と、前記エポキシ樹脂の温度を30℃から150℃まで2℃/分の速度で上昇させる昇温工程と、をこの順に実施したときに、
- 30℃から150℃の温度範囲における、前記降温工程において測定される動的せん断粘度 $\eta'1$  (Pa·s) と、前記昇温工程において $\eta'1$ の測定温度と同じ温度で測定される動的せん断粘度 $\eta'2$  (Pa·s) とから得られる $\eta'2/\eta'1$ の最大値が20以下であり、かつ100℃における $\eta'2$ が1000 Pa·s以下である、エポキシ樹脂。
- [請求項2]           硬化剤と反応させて硬化させた際にスメクチック構造を硬化物中に形成する、請求項1に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項3]           請求項1又は請求項2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4]           請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物である、エポキシ樹脂硬化物。
- [請求項5]           請求項4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。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2017/037267
--

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. C08G59/24 (2006.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>												
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08G59/24</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="0"> <tr> <td>Published examined utility model applications of Japan</td> <td>1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td>1971-2017</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td>1996-2017</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model specifications of Japan</td> <td>1994-2017</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017	Registered utility model specifications of Japan	1996-2017	Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017		
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996											
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017											
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017											
Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017											
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2016/104788 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 30 June 2016, claims, examples &amp; TW 201631021 A &amp; CN 107108856 A &amp; KR 10-2017-0103797 A</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-113540 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 23 June 2016, entire specification (Family: none)</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2016/104788 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 30 June 2016, claims, examples & TW 201631021 A & CN 107108856 A & KR 10-2017-0103797 A	1-5	A	JP 2016-113540 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 23 June 2016, entire specification (Family: none)	1-5	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	WO 2016/104788 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 30 June 2016, claims, examples & TW 201631021 A & CN 107108856 A & KR 10-2017-0103797 A	1-5										
A	JP 2016-113540 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 23 June 2016, entire specification (Family: none)	1-5										
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>												
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&amp;” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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											
“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)	“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											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
<p>Date of the actual completion of the international search 15 November 2017 (15.11.2017)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 28 November 2017 (28.11.2017)</p>										
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>										

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		
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		
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/104788 A1（日立化成株式会社）2016.06.30, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201631021 A & CN 107108856 A & KR 10-2017-0103797 A	1-5
A	JP 2016-113540 A（日立化成株式会社）2016.06.23, 明細書全体 ファミリーなし	1-5
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="float:right;">☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 15.11.2017	国際調査報告の発送日 28.11.2017	
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） 海老原 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J   9342