(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
2023年3月2日(02.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/026817 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01)　*C08K 9/04* (2006.01)
C08J 3/16 (2006.01)　*C08L 61/06* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)　*C08L 63/00* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)　*C08L 77/00* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)　*C08L 79/08* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)　*C08L 81/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/030009

(22) 国際出願日：　2022年8月4日(04.08.2022)

(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 2021-137162　2021年8月25日(25.08.2021)　JP

(71) 出願人：ポリプラ・エボニック株式会社 (**POLYPLASTICS-EVONIK CORPORATION**) [JP/JP]；〒1630913 東京都新宿区西新宿２丁目３－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者：六田　充輝 (**MUTSUDA, Mitsuteru**)；〒1088230 東京都港区港南２丁目１８番１号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 落合 拓哉 (**OCHIAI, Takuya**)；〒1630913 東京都新宿区西新宿２丁目３－１ ポリプラ・エボニック株式会社内 Tokyo (JP). 中家 芳樹 (**NAKAIE, Yoshiki**)；〒1630913 東京都新宿区西新宿２丁目３－１ ポリプラ・エボニック株式会社内 Tokyo (JP). 藤木 大輔 (**FUJIKI, Daisuke**)；〒1630913 東京都新宿区西新宿２丁目３－１ ポリプラ・エボニック株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：弁理士法人有古特許事務所 (**ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS**)；〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通７丁目１番１号 日本生命三宮駅前ビル５階 Hyogo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/026817 A1

(54) **Title:** THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND HEAT CURED PRODUCT

(54) 発明の名称： 熱硬化性樹脂組成物、及び、熱硬化物

(57) **Abstract:** The present disclosure relates to a thermosetting resin composition including a first resin which is a thermosetting resin, and compound particles. The compound particles contain a second resin and an inorganic filler, and the amount of inorganic filler in the total of the amount of second resin and the amount of inorganic filler is 0.1 to 70 wt%.

(57) 要約：本開示は、熱硬化性樹脂たる第１の樹脂と、複合粒子とを有し、前記複合粒子が、第２の樹脂及び無機フィラーを含み、前記第２の樹脂及び前記無機フィラーの合計量における前記無機フィラーの量が、０．１～７０重量％である、硬化性樹脂組成物等である。

明　細　書

発明の名称 ： 熱硬化性樹脂組成物、及び、熱硬化物

技術分野

[0001]　本開示は、熱硬化性樹脂組成物、及び、熱硬化物に関する。

背景技術

[0002]　従来、硬化性樹脂組成物が硬化された硬化物の靭性を高めるという観点等から、硬化性樹脂と樹脂粒子とを有する硬化性樹脂組成物が用いられている（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１８／０１６１３８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　ここで、本発明者が鋭意研究したところ、熱硬化性樹脂と樹脂粒子とを有する熱硬化性樹脂組成物を用い、硬化温度を変えて熱硬化物を作製したところ、硬化温度が高いほど靭性が低くなることを見出した。

硬化温度によって熱硬化物の靭性が変わってしまうと、熱硬化物の表面と内部との間で靭性の差が生じてしまうおそれがある。特に、熱硬化物が大きい場合には、この靭性の差が大きくなってしまうおそれがある。

また、熱硬化物を順次製造する際に、硬化温度に時系列での多少のブレが生じ得るが、このブレにより、最初に得られる熱硬化物と、後で得られる熱硬化物との間で靭性の差が生じてしまうおそれがある。

よって、硬化温度が変わっても熱硬化物の靭性が変化し難い硬化性樹脂組成物と、該硬化性樹脂組成物が熱硬化された熱硬化物とが求められ得る。

[0005]　そこで、本開示は、硬化温度が変わっても熱硬化物の靭性が変化し難い硬化性樹脂組成物と、該硬化性樹脂組成物が熱硬化された熱硬化物と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

[0006] 本開示の第一は、熱硬化性樹脂たる第１の樹脂と、複合粒子とを有し、
前記複合粒子は、第２の樹脂及び無機フィラーを含み、
前記第２の樹脂及び前記無機フィラーの合計量における前記無機フィラーの量が、０．１～７０重量％である、熱硬化性樹脂組成物に関する。

好ましくは、前記無機フィラーは、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、ベントナイト、カオリン、及び、カーボンブラックよりなる群から選択される少なくとも１種を含む。

好ましくは、前記第２の樹脂は、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、及び、ポリエーテルスルホン樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種を含む。

好ましくは、前記複合粒子のメジアン径が１～１００μｍである。

好ましくは、前記複合粒子の真球度が９５％以上である。

好ましくは、下記式で求められる平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）の保持率が８５％以上である。

平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）の保持率　＝　（前記熱硬化性樹脂組成物が２００℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}））／（前記熱硬化性樹脂組成物が１７５℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}））×１００

好ましくは、前記第１の樹脂は、エポキシ樹脂、及び、フェノール樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種を含む。

好ましくは、前記第１の樹脂１００重量部に対して、前記複合粒子が１～２０重量部である。

[0007] 本開示の第二は、前記熱硬化性樹脂組成物が熱硬化された、熱硬化物に関する。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、硬化温度が変わっても熱硬化物の靭性が変化し難い硬化性樹脂組成物と、該硬化性樹脂組成物が熱硬化された熱硬化物とを提供し得

る。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例１における複合粒子の断面のＳＥＭ写真。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の一実施形態について説明する。

[0011] なお、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は、一例であって、本開示の主旨から逸脱しない範囲内で、適宜、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。本開示は、実施形態によって限定されることはなく、クレームの範囲によってのみ限定される。

また、本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。

[0012] まず、本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物について説明する。

本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂たる第１の樹脂と、複合粒子とを有する。

前記複合粒子は、第２の樹脂及び無機フィラーを含む。

前記第２の樹脂及び前記無機フィラーの合計量における前記無機フィラーの量が、０．１～７０重量％である。

[0013] （熱硬化性樹脂）

前記熱硬化性樹脂たる第１の樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂などが挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、単独で又は２種以上組み合わせてもよい。

[0014] 前記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂が好ましく、エポキシ樹脂が特に好ましい。

エポキシ樹脂としては、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、アルケンオキシド類（例えば、ビニルシクロヘキセンジオキシドなど）、トリグ

リシジルイソシアヌレートなどが挙げられる。

[0015] 前記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、芳香族骨格を有するエポキシ樹脂（ポリグリシジルエーテル）、アルカンジオールジグリシジルエーテル、ポリアルカンジオールジグリシジルエーテル、脂肪族骨格を有するエポキシ樹脂（ポリグリシジルエーテル）等が挙げられる。

[0016] 前記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール類とエピクロロヒドリンとの反応物、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加体とエピクロロヒドリンとの反応物等が挙げられる。

前記ビスフェノール類としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられる。

前記ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加体においては、ビスフェノール類のヒドロキシル基１モルに対するアルキレンオキシドの付加モル数は、例えば１モル以上（例えば１～２０モル）、好ましくは１～１５モル、さらに好ましくは１～１０モルである。

[0017] 前記フェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂などが挙げられる。

[0018] 前記芳香族骨格を有するエポキシ樹脂（ポリグリシジルエーテル）としては、例えば、ナフタレン骨格を有するグリシジルエーテル等が挙げられる。

前記ナフタレン骨格を有するグリシジルエーテルとしては、例えば、ジ（グリシジルオキシ）ナフタレン、ビス［２，７－ジ（グリシジルオキシ）ナフチル］メタン等が挙げられる。

前記ジ（グリシジルオキシ）ナフタレンとしては、例えば、１，５－ジ（グリシジルオキシ）ナフタレンなどが挙げられる。

[0019] 前記アルカンジオールジグリシジルエーテルとしては、例えば、C_{2-10}アルカンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

前記C_{2-10}アルカンジオールジグリシジルエーテルとしては、例えば、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0020] 前記ポリアルカンジオールジグリシジルエーテルとしては、例えば、ポリC_{2-4}アルカンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

前記ポリC_{2-4}アルカンジオールジグリシジルエーテルとしては、例えば、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0021] 前記脂肪族骨格を有するエポキシ樹脂（ポリグリシジルエーテル）としては、ポリオールのグリシジルポリエーテル等が挙げられる。

前記ポリオールとしては、例えば、アルカントリオール、アルカンテトラオール、アルカンペンタオール、アルカンヘキサオール等が挙げられる。前記アルカントリオールとしては、C_{3-10}アルカントリオール等が挙げられる。前記アルカンテトラオールとしては、C_{3-10}アルカンテトラオール等が挙げられる。

前記グリシジルポリエーテルとしては、ジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテル、テトラグリシジルエーテル、ペンタグリシジルエーテル、ヘキサグリシジルエーテル等が挙げられる。

前記ポリオールのグリシジルポリエーテルとしては、例えば、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0022] 前記グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール、ト

リグリシジルアミノクレゾール、ジグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジル－４－グリシジルオキシアニリン等が挙げられる。

[0023] 前記グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、例えば、ジカルボン酸のジグリシジルエステル等が挙げられる。

前記ジカルボン酸としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸の水添物等が挙げられる。

前記芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。

[0024] これらのエポキシ樹脂は、単独で又は２種以上組み合わせてもよい。

これらのエポキシ樹脂のうち、強度などの点で、芳香族骨格を有するエポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂が特に好ましい。

[0025] 前記フェノール樹脂としては、例えば、１分子中にフェノール性水酸基を、１個以上、好ましくは２個以上有する樹脂が挙げられる。

前記フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ポリオキシスチレン樹脂などが挙げられる。

[0026] 前記ノボラック型フェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類と縮合物である。前記ノボラック型フェノール樹脂は、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを酸性触媒の存在下で縮合重合させることで得られる。

前記レゾール型フェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類と縮合物である。前記レゾール型フェノール樹脂は、例えば、フェノール類とアルデヒド類とをアルカリ性触媒の存在下で縮合重合させることで得られる。

[0027] 前記フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、トリメチルフェノール、キシレノール、レゾルシノール、カテコール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノールＡ、ナフトール等が挙げられる。

前記クレゾールとしては、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾールが挙げられる。

前記トリメチルフェノールとしては、２，３，５－トリメチルフェノール等が挙げられる。

前記キシレノールとしては、２，３－キシレノール、２，４－キシレノール、２，５－キシレノール、３，４－キシレノール、３，５－キシレノール等が挙げられる。

[0028] 前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、３－メチルブチルアルデヒド、ｐ－トリルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等が挙げられる。

前記ヒドロキシベンズアルデヒドとしては、ｏ－ヒドロキシベンズアルデヒド、ｍ－ヒドロキシベンズアルデヒド、ｐ－ヒドロキシベンズアルデヒドが挙げられる。

[0029] 前記ノボラック型フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂（フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物）、クレゾールノボラック樹脂（クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物）等が挙げられる。

[0030] 前記フェノール樹脂は、１種単独で、又は２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0031] 前記フェノール樹脂の水酸基当量は、好ましくは５０～５００ｇ／ｅｑ．より好ましくは１００～３５０ｇ／ｅｑ．である。

[0032] 本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂たる第１の樹脂を、好ましくは
４０～９９重量％、より好ましくは８０～９７重量％有する。

[0033] （複合粒子）

前記複合粒子は、第２の樹脂及び無機フィラーを含む。

[0034] 前記第２の樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等が挙げられる。

[0035] 前記ポリアミド樹脂としては、脂肪族ポリアミド樹脂、脂環族ポリアミド樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などが挙げられる。

前記ポリアミド樹脂は、ホモポリアミド樹脂又はコポリアミド樹脂であってもよい。

前記ポリアミド樹脂の末端基としては、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基等が挙げられる。

[0036] 前記脂肪族ポリアミド樹脂としては、脂肪族ジアミン成分と脂肪族ジカルボン酸成分とのポリアミド、ラクタムのポリアミド、アミノカルボン酸のポリアミド、脂肪族ジアミン成分と脂肪族ジカルボン酸成分とラクタム及び／又はアミノカルボン酸とのポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0037] 前記脂肪族ジアミン成分としては、例えば、Ｃ４－１６アルキレンジアミン（例えば、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカンジアミン等）等が挙げられる。前記脂肪族ジアミン成分は、好ましくはＣ６－１４アルキレンジアミン、さらに好ましくはＣ６－１２アルキレンジアミンである。

[0038] 前記脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、Ｃ４－２０アルカンジカルボン酸（例えば、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等）等が挙げられる。前記脂肪族ジカルボン酸成分は、好ましくはＣ５－１６アルカンジカルボン酸、さらに好ましくはＣ６－１４アルカンジカルボン酸である。

[0039] 前記ラクタムとしては、例えば、炭素数４～２０のラクタム（例えば、ε－カプロラクタム、ω－ラウロラクタム等）等が挙げられる。前記ラクタムは、好ましくは炭素数４～１６のラクタムである。

[0040] 前記アミノカルボン酸としては、例えば、Ｃ４－２０アミノカルボン酸（例えば、ω－アミノウンデカン酸等）等が挙げられる。前記アミノカルボン酸は、好ましくはＣ４－１６アミノカルボン酸、さらに好ましくはＣ６－１４アミノカルボン酸である。

[0041] 前記脂肪族ポリアミドとしては、例えば、ポリアミド６、ポリアミド１１、ポリアミド１２、ポリアミド４６、ポリアミド６６、ポリアミド６１０、

ポリアミド６１１、ポリアミド６１２、ポリアミド６１３、ポリアミド１０１０、ポリアミド６６／１１、ポリアミド６６／１２、ポリアミド６／１２／６１２などが挙げられる。

[0042] 前記脂環族ポリアミドとしては、少なくとも脂環族ジアミン成分及び脂環族ジカルボン酸成分から選択された少なくとも一種を構成成分とするポリアミドなどが挙げられる。

前記脂環族ポリアミドとしては、ジアミン成分及びジカルボン酸成分として、脂環族ジアミン成分及び／又は脂環族ジカルボン酸成分と共に、前記例示の脂肪族ジアミン成分及び／又は脂肪族ジカルボン酸成分を含む脂環族ポリアミド樹脂が好ましい。このような脂環族ポリアミド樹脂は、透明性が高く、いわゆる透明ポリアミドとして知られている。

[0043] 前記脂環族ジアミン成分としては、例えば、ジアミノシクロアルカン、ビス（アミノシクロアルキル）アルカン、水添キシリレンジアミン等が挙げられる。

前記ジアミノシクロアルカンとしては、例えば、ジアミノシクロヘキサン等が挙げられる。前記ジアミノシクロアルカンは、ジアミノＣ５－１０シクロアルカンが好ましい。

前記ビス（アミノシクロアルキル）アルカンとしては、例えば、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、２，２－ビス（４’－アミノシクロヘキシル）プロパン等が挙げられる。前記ビス（アミノシクロアルキル）アルカンは、ビス（アミノＣ５－８シクロアルキル）Ｃ１－３アルカンが好ましい。

前記脂環族ジアミン成分は、例えば、アルキル基などの置換基を有していてもよい。

該アルキル基は、好ましくはＣ１－６アルキル基、より好ましくはＣ１－４アルキル基、さらに好ましくはＣ１－２アルキル基（メチル基、エチル基等）である。

[0044] 前記脂環族ジカルボン酸としては、例えば、シクロアルカンジカルボン酸

（例えば、シクロヘキサン－１，４－ジカルボン酸、シクロヘキサン－１，３－ジカルボン酸等）等が挙げられる。

[0045] 代表的な脂環族ポリアミドとしては、例えば、脂環族ジアミン成分［例えば、ビス（アミノシクロヘキシル）アルカンなど］と脂肪族ジカルボン酸成分［例えば、アルカンジカルボン酸（例えば、C_{4-20}アルカンジカルボン酸成分など）など］との縮合物などが挙げられる。

[0046] 前記芳香族ポリアミドは、構成単位として、芳香族ジアミン成分及び芳香族ジカルボン酸成分の少なくとも何れか一方を含むポリアミドを含む概念である。

前記芳香族ポリアミドとしては、構成単位のジアミン成分及び構成単位のジカルボン酸成分の両方が芳香族成分であるポリアミド（「全芳香族ポリアミド」や「アラミド」等とも呼ばれる。）等が挙げられる。

前記芳香族ポリアミドは、変性ポリアミドであってもよい。変性ポリアミドとしては、分岐鎖構造を有するポリアミド等が挙げられる。

前記芳香族ジアミン成分としては、メタキシリレンジアミン等が挙げられる。

前記芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。また、前記芳香族ジカルボン酸成分は、ダイマー酸等であってもよい。

[0047] 前記ポリイミド樹脂としては、分子構造中に少なくとも２個の不飽和Ｎ－置換マレイミド基を有するビスマレイミド化合物を含有することが好ましい。

前記ポリイミド樹脂としては、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（１，３－フェニレン）ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－［１，３－（２－メチルフェニレン）］ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－［１，３－（４－メチルフェニレン）］ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（３－メチル－４－マレイミドフェニル）メタ

ン、３，３－ジメチル－５，５－ジエチル－４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）エーテル、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、ビス（４－マレイミドフェニル）スルフィド、ビス（４－マレイミドフェニル）ケトン、ビス（４－マレイミドシクロヘキシル）メタン、１，４－ビス（４－マレイミドフェニル）シクロヘキサン、１，４－ビス（マレイミドメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（マレイミドメチル）ベンゼン、１，３－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］メタン、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］メタン、１，１－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、１，１－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、１，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、１，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、２，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］ブタン、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］ブタン、２，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、４，４－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ビフェニル、４，４－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］ケトン、２，２’－ビス（４－マレイミドフェニル）ジスルフィド、ビス（４－マレイミドフェニル）ジスルフィド、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホキシド、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フ

ェニル］スルホキシド、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］エーテル、１，４－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、ポリフェニルメタンマレイミド等が挙げられる。これらのマレイミド化合物は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0048] 前記ポリエーテルスルホン樹脂としては、構成単位として４，４’－ジクロロフェニルスルホンと、１，４－ジヒドロキシフェニルとを含むポリエーテルスルホン樹脂等が挙げられる。

[0049] これらの第２の樹脂は、単独で又は２種以上組み合わせてもよい。

前記第２の樹脂としては、補強効果が大きい点から、半結晶性ポリアミド（例えば、脂環族ポリアミド、脂肪族ポリアミド等）が好ましい。

[0050] 前記第２の樹脂の数平均分子量は、例えば８０００～２００００、好ましくは９０００～１５００００、さらに好ましくは１００００～１００００である。

なお、本実施形態において、数平均分子量は、クロロホルム溶離液を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用い、ポリスチレ

ン換算分子量分布より測定されたものをいう。当該ＧＰＣにおけるカラムとしては、前記分子量を測定するのに適切なカラムを使用すればよい。

[0051] 前記第２の樹脂の融点は、例えば１５０℃以上（例えば１５５～３５０℃）、好ましくは１６０℃以上（例えば１６５～３００℃）、さらに好ましくは１７０℃以上（例えば１７５～２７０℃）である。

[0052] 本実施形態において、融点は、例えば、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定することができる。

より具体的には、まず、融点を測定するための試料を約５ｍｇ用意するとともに、同じ形状で同じ重量の金属（例えば、アルミニウム）製の容器を２つ用意する。

次に、２つの前記容器のうち一方の容器に試料を入れ、他方の容器を空のままとする。

そして、試料を入れた容器と、リファレンスとしての空の容器とをＤＳＣにセットし、窒素ガスを流しながら１０℃／ｍｉｎの昇温速度で前記試料を昇温させた際に得られるＤＳＣ曲線から融点を求めることができる。

なお、融点は、同一試料に対して２回の示差走査熱量分析を実施して求めることができ、２回目のＤＳＣ曲線のピーク値として求められる。

[0053] 前記第２の樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、例えば３０℃以上（例えば５０～２００℃）好ましくは１００～１５０℃、さらに好ましくは１１０～１４５℃（特に１２０～１４０℃）である。

[0054] なお、本実施形態において、ガラス転移温度（Ｔｇ）は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定した中間点ガラス転移温度を意味する。

中間点ガラス転移温度は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１－１９８７「プラスチックの転移温度測定方法」に記載されている方法に基づいて求めることができる。

すなわち、まず、中間点ガラス転移温度を測定するための試料を約５ｍｇ用意するとともに、同じ形状で同じ重量の金属（例えば、アルミニウム）製の容器を２つ用意する。

次に、２つの前記容器のうち一方の容器に試料を入れ、他方の容器を空のままとする。

そして、試料を入れた容器と、リファレンスとしての空の容器とをＤＳＣにセットし、窒素ガスを流しながら１０℃／ｍｉｎの昇温速度で前記試料を昇温させた際に得られるＤＳＣ曲線から中間点ガラス転移温度を求めることができる。

[0055] 第２の樹脂の結晶化度は、好ましくは８０％以下（例えば１～７５％）、より好ましくは５０％以下（例えば１０～５０％）である。

本実施形態において、結晶化度は、広角Ｘ線回折（ＷＡＸＤ）に基づいて測定できる。

例えば、粉末Ｘ線解析ソフトウェア（リガク社製「ＰＤＸＬ　Ｖｅｒ２．３．１．０」）を用いて、広角Ｘ線回折で得られた回折曲線にフィッティング（方法：ＦＰ法、ピーク形状：対数正規分布、バックグラウンド精密化：なし）を行うことにより、結晶回折ピーク、非晶質ハローを分離し、下記式から結晶化度（％）を求めることができる。

結晶化度　＝　［結晶回折ピークの積分強度総和（ｃｐｓ・ｄｅｇ）］／［結晶回折ピーク及び非晶質ハローの積分強度総和（ｃｐｓ・ｄｅｇ）］×１００％

[0056] 前記複合粒子は、第２の樹脂を、好ましくは、５０～９９．５重量％、より好ましくは６０～９９重量％、さらにより好ましくは７０～９５重量％含有する。

[0057] 前記無機フィラーを構成する無機物としては、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、ベントナイト、カオリン、カーボンブラック、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、マイカ、タルク、石英、ガラス、珪藻土、ネフェリンサイナイト、クリストバライト、ウォラストナイト、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ドロマイト、炭化珪素、窒化硅素、窒化硼素、黒鉛等が挙げられる。

前記無機物としては、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、ベントナイト、カオリン、カーボンブラックが好ましい。

前記シリカとしては、フュームドシリカ、コロイダルシリカ等が挙げられる。

[0058] 本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、複合粒子が無機フィラーを含有することにより、硬化温度が変わっても熱硬化物の靭性が変化し難くなる。

[0059] 前記無機フィラーとしては、有機ケイ素化合物で表面処理された無機フィラーであってもよい。

すなわち、本実施形態において、「無機フィラー」は、「有機ケイ素化合物で表面処理された無機フィラー」を含む概念である。

前記有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルジクロロシラン、オクチルシラン、シリコーンオイル、ジメチルポリシロキサン、アミノシラン、アミノアルキルシラン、メタクリルシラン、アクリルシラン、ビニルシラン、フェニルシラン、メルカプトシラン、エポキシシラン、シランカップリング剤等が挙げられる。

[0060] 前記無機フィラーのメジアン径は、好ましくは０．０１～１００μｍ、より好ましくは０．１～１００μｍ、更に好ましくは１～５０μｍ、更により好ましくは８～２０μｍである。

前記無機フィラーのメジアン径は、以下のようにして求めることができる。

まず、無機フィラーを走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で撮影することにより、画像を得る。

次に、該画像における無機フィラーを無作為に３０個以上選択し、選択した各無機フィラーの面積を求める。画像における無機フィラーの個数が３０個未満である場合には、各無機フィラーの面積を全て求める。

そして、求めた各面積と同じ面積の真円の直径を、各無機フィラーの直径とする。

次に、求めた無機フィラーの直径の中央値をメジアン径とする。

また、前記無機フィラーのメジアン径は、無機フィラーの個数基準のメジアン径を意味する。

なお、前記無機フィラーについては、１次粒子が複数凝集した２次粒子となって無機フィラーに含まれており、「無機フィラーのメジアン径」は、２次粒子を含めた無機フィラーのメジアン径を意味する。

[0061] 前記第２の樹脂及び前記無機フィラーの合計量における前記無機フィラーの量が、０．１～７０重量％、好ましくは１～５０重量％、より好ましくは５～４０重量％である。

なお、無機フィラーが「有機ケイ素化合物で表面処理された無機フィラー」を含む場合には、無機フィラーの量には、有機ケイ素化合物の量も含まれる。

[0062] また、前記複合粒子は、添加剤を更に含んでもよい。

前記添加剤としては、例えば、安定剤、着色剤、分散剤、防腐剤、抗酸化剤、消泡剤などが挙げられる。

前記添加剤は、単独で又は２種以上組み合わせてもよい。

前記添加剤の含有割合の合計は、第２の樹脂１００重量部に対して、例えば１０重量部以下（例えば０．０１～１０重量部）である。

[0063] 前記複合粒子のメジアン径は、例えば２μｍ以上（例えば３～４０μｍ）の範囲から選択でき、好ましくは４μｍ以上（例えば５～４０μｍ）、より好ましくは６μｍ以上（例えば７～３５μｍ）、さらに好ましくは８μｍ以上（例えば９～３０μｍ）、特に好ましくは１０μｍ以上（例えば１１～３０μｍ）である。

前記複合粒子のメジアン径は、複合粒子を水に分散させて、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって測定した値を意味する。また、前記複合粒子のメジアン径は、複合粒子の体積基準のメジアン径を意味する。

さらに、前記複合粒子のメジアン径は、１次粒子の複合粒子のメジアン径を意味する。

[0064] 前記複合粒子の真球度は、好ましくは９５％以上１００％以下、より好ま

しくは９７％以上１００％以下、さらに好ましくは９９％以上１００％以下である。

なお、本実施形態において、粒子の真球度は、次の方法により測定できる。すなわち、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で粒子を観察し、無作為に選択した３０個の粒子の長径と短径を測定し、各粒子の短径／長径比を求める。そして、短径／長径比の算術平均値を求め、この算術平均値を粒子の真球度とする。なお、粒子の真球度が１に近いほど、粒子が真球であると判断できる。

[0065] 前記複合粒子の吸水率は、例えば、２．５重量％以下であり、好ましくは２．０重量％以下（例えば１．５重量％以下）、好ましくは２．０重量％以下（例えば１．５重量％以下）、さらに好ましくは１．０重量％以下（特に０．８重量％以下）である。

また、前記複合粒子の吸水率は、例えば、０．０１重量％以上であり、好ましくは０．０５重量％以上（例えば０．０８重量％以上）、好ましくは０．０５５重量％以上（例えば０．０６重量％以上）、さらに好ましくは０．０６５重量％以上（特に０．０７重量％以上）である。

本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、複合粒子の吸水率が０．５重量％以上であることにより、靭性が高くなるという利点を有する。

また、本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、複合粒子の吸水率が２．５重量％以下であることにより、靭性が高くなるという利点を有する。また、本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、複合粒子の吸水率が２．５重量％以下であることにより、複合粒子中にボイドが生じ難くなるという利点を有し得る。

複合粒子の吸水率は、カールフィッシャー法に準拠して測定することができる。

なお、装置としては、水分気化装置（（株）三菱化学アナリテック製「型番ＶＡ－２００」）を備えた微量水分測定装置（（株）三菱化学アナリテック製「ＣＡ－２００」）を用いることができる。

測定温度としては、２１０℃とすることができる。

[0066] 前記第１の樹脂１００重量部に対して、前記複合粒子が、好ましくは３～３０重量部、より好ましくは５～２０重量部である。

[0067]（複合粒子の製造方法）

複合粒子の製造方法としては、冷凍粉砕法、化学粉砕法、重合法、強制乳化法、レーザー法等が挙げられる。

複合粒子の製造方法としては、強制乳化法が好ましい。

[0068] 前記強制乳化法は、前記第２の樹脂と、前記無機フィラーと、前記第２の樹脂に非相溶な水性媒体とを加熱により溶融混練することにより、溶融混練物を得る工程（Ａ）と、該溶融混練物を冷却する工程（Ｂ）と、冷却された該溶融混練物から親水性溶媒又は水で前記水性媒体を除去することにより、前駆体粒子を得る工程（Ｃ）と、該前駆体粒子の吸水量を調整することにより、前記複合粒子を得る工程（Ｄ）とを有する。

[0069] 前記工程（Ａ）で用いる前記水性媒体は、第２の樹脂の種類に応じて選択する。

前記水性媒体としては、例えば、熱溶融性の糖類、水溶性高分子などが挙げられる。

前記熱溶融性の糖類としては、例えば、オリゴ糖（例えば、スクロース、マルトトリオースなど）、糖アルコール（例えば、キシリトール、エリスリトール、ソルビトール、マンニトールなど）などが挙げられる。

前記水溶性高分子としては、例えば、水溶性合成高分子（例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミドなど）、多糖類（例えば、デンプン、メチルセルロースなど）などが挙げられる。

これらの水性媒体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

前記水性媒体としては、複合粒子を適度な粒径に調整し易いという観点から、ポリエチレングリコールが好ましい。

[0070] 水性媒体の重量割合については、第２の樹脂１００重量部に対して、水性

媒体が、例えば１０～１００重量部、好ましくは２０～１００重量部、さらに好ましくは３０～１００重量部である。

水性媒体の体積割合は、水性媒体及び第２の樹脂の総体積に対して、例えば５０体積％以上（例えば５０～９０体積％）である。

[0071] 前記工程（Ａ）で溶融混練する際の温度は、第２の樹脂の融点又は軟化点以上の温度であればよく、例えば２５０℃以上（例えば２５０～３５０℃）、好ましくは２６０～３２０℃、さらに好ましくは２７０～３００℃である。

[0072] 前記工程（Ｂ）では、溶融混練物を自然冷却してもよく、溶融混練物を強制冷却してもよいが、生産性の観点から、溶融混練物を強制冷却することが好ましい。

溶融混練物の冷却速度は、例えば、１℃／分以上（例えば１～１０℃／分）が好ましい。

[0073] 前記工程（Ｃ）で用いる親水性溶媒としては、例えば、アルコール（エタノールなど）、水溶性ケトン（アセトンなど）などが挙げられる。

[0074] 前記工程（Ｄ）では、前駆体粒子の周囲の温度及び湿度を調整することにより、水性媒体を除去するとともに、前駆体粒子の吸水量を調整する。その結果、複合粒子を得ることができる。

[0075] （単官能性のエポキシ化合物）

前記熱硬化性樹脂たる第１の樹脂がエポキシ樹脂を含む場合には、本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、単官能性のエポキシ化合物を含んでもよい。

前記単官能性のエポキシ化合物としては、モノグリシジルエーテル、アルケンオキシド（例えば、オクチレンオキシド、スチレンオキシドなど）等が挙げられる。

前記モノグリシジルエーテルとしては、例えば、アルキルグリシジルエーテル（例えば、２－エチルヘキシルグリシジルエーテルなど）、アルケニルグリシジルエーテル（例えば、アリルグリシジルエーテルなど）、アリール

グリシジルエーテル（例えば、フェニルグリシジルエーテルなど）等が挙げられる。

本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物において、前記単官能性のエポキシ化合物の重量に対する前記エポキシ樹脂の重量の比は、例えば９９／１～５０／５０、好ましくは９７／３～６０／４０、さらに好ましくは９５／５～７０／３０である。

[0076]（硬化剤）

本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、硬化剤を含んでもよい。

前記硬化剤としては、前記熱硬化性樹脂の種類に応じて適宜選択できる。

熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合の硬化剤としては、例えば、アミン系硬化剤、フェノール樹脂系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤、潜在性硬化剤などが挙げられる。

[0077] 前記アミン系硬化剤としては、例えば、芳香族アミン系硬化剤、脂肪族アミン系硬化剤、イミダゾール類、イミダゾール類の塩、脂環族アミン系硬化剤などが挙げられる。

[0078] 前記芳香族アミン系硬化剤としては、例えば、ポリアミノアレーン、ポリアミノ－アルキルアレーン、ポリ（アミノアルキル）アレーン、ポリ（アミノアリール）アルカン、ポリ（アミノ－アルキルアリール）アルカン、ビス（アミノアリールアルキル）アレーン、ジ（アミノアリール）エーテル（例えば、ジアミノジフェニルエーテルなど）、ジ（アミノアリールオキシ）アレーン（例えば、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼンなど）、ジ（アミノアリール）スルホン（例えば、ジアミノジフェニルスルホンなど）等が挙げられる。

前記ポリアミノアレーンとしては、例えば、ジアミノアレーン（例えば、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン等）等が挙げられる。

前記ポリアミノ－アルキルアレーンとしては、例えば、ジアミノ－アルキルアレーン（例えば、ジエチルトルエンジアミン等）等が挙げられる。

前記ポリ（アミノアルキル）アレーンとしては、例えば、ジ（アミノアル

キル）アレーン（例えば、キシリレンジアミン等）等が挙げられる。

前記ポリ（アミノアリール）アルカンとしては、例えば、ジ（アミノアリール）アルカン（例えば、ジアミノジフェニルメタン等）等が挙げられる。

前記ポリ（アミノ－アルキルアリール）アルカンとしては、例えば、ジ（アミノ－アルキルアリール）アルカン（例えば、４，４’－メチレンビス（２－エチル－６－メチルアニリン）等）等が挙げられる。

前記ビス（アミノアリールアルキル）アレーンとしては、例えば、１，３－ビス［２－（４－アミノフェニル）－２－プロピル）］ベンゼン、１，４－ビス［２－（４－アミノフェニル）－２－プロピル）］ベンゼン等が挙げられる。

[0079] 前記脂肪族アミン系硬化剤としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン等が挙げられる。

[0080] 前記脂環族アミン系硬化剤としては、例えば、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、３，９－ビス（３－アミノプロピル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン、ノルボルナンジアミン等が挙げられる。

[0081] 前記イミダゾール類としては、例えば、アルキルイミダゾール、アリールイミダゾール等が挙げられる。

前記アルキルイミダゾールとしては、例えば、２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール等が挙げられる。

前記アリールイミダゾールとしては、例えば、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール等が挙げられる。

[0082] 前記イミダゾール類の塩としては、例えば、イミダゾール類とギ酸との塩、イミダゾール類とフェノールとの塩、イミダゾール類とフェノールノボラ

ックとの塩、イミダゾール類と炭酸との塩などが挙げられる。

[0083] 前記フェノール樹脂系硬化剤としては、例えば、ノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。

[0084] 前記酸無水物系硬化剤としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸無水物、脂環族ジカルボン酸無水物、芳香族ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

前記脂肪族ジカルボン酸無水物としては、例えば、ドデセニル無水コハク酸などが挙げられる。

前記脂環族ジカルボン酸無水物としては、例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。

前記芳香族ジカルボン酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

[0085] 前記潜在性硬化剤としては、例えば、三フッ化ホウ素－アミン錯体、ジシアンジアミド、カルボン酸ヒドラジド等が挙げられる。

[0086] 硬化剤は、単独で又は２種以上組み合わせてもよい。なお、硬化剤は、硬化促進剤として作用する場合もある。

前記硬化剤としては、アミン系硬化剤（例えば、芳香族アミン系硬化剤）が好ましい。

[0087] 前記硬化剤の含有割合は、熱硬化性樹脂の種類（エポキシ当量など）や硬化剤の種類などに応じて適宜選択できるが、例えば、熱硬化性樹脂１００重量部に対して０．１～３００重量部、好ましくは１～２５０重量部、さらに好ましくは３～２００重量部（例えば、４～１５０重量部）、特に好ましくは５～１００重量部である。

[0088] （硬化促進剤）

本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を含んでもよい。

前記硬化促進剤としては、前記熱硬化性樹脂の種類に応じて適宜選択できる。

熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合の硬化促進剤としては、例えば、ホスフィン類、アミン類、アミン類の塩などが挙げられる。

前記ホスフィン類としては、例えば、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、トリアルキルホスフィン、フェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

前記アミン類としては、例えば、第２～３級アミン類等が挙げられる。

第２～３級アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、ピペリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエチレンジアミン、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルピペラジン等が挙げられる。

硬化促進剤は、単独で又は２種以上組み合わせてもよい。

[0089] 前記硬化促進剤の含有割合は、例えば、熱硬化性樹脂１００重量部に対して０．０１～１００重量部、好ましくは０．０５～５０重量部、さらに好ましくは１～３０重量部である。

[0090]（他の成分）

本実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて、他の成分として、樹脂粒子、熱可塑性樹脂及び添加剤の少なくとも何れか一をさらに含んでいてもよい。

[0091] 前記樹脂粒子としては、例えば、ポリエステル粒子、ポリアセタール粒子、ポリスルフィド粒子、ポリスルホン粒子（ポリエーテルスルホン粒子を含む）、ポリエーテルケトン粒子、ポリオレフィン粒子などが挙げられる。

前記ポリエステル粒子としては、例えば、芳香族ポリエステル粒子（例えば、ポリエチレンテレフタレート等）等が挙げられる。

[0092] 前記熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂（例えば、ポリプロピレンなど）、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂などが挙げられ

る。

前記ポリエステル樹脂としては、例えば、芳香族ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレートなど）などが挙げられる。

[0093] 前記添加剤としては、例えば、安定剤、充填剤（非繊維状充填剤）、着色剤、分散剤、防腐剤、抗酸化剤、消泡剤などが挙げられる。

[0094] 他の成分の含有割合は、熱硬化性樹脂１００重量部に対して、例えば１０重量部以下（例えば０．０１～１０重量部）である。

[0095] 本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物においては、下記式で求められる平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）の保持率が、好ましくは８５％以上（例えば、８５～１００％）、より好ましくは９０％以上、更により好ましくは９５％以上である。

平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）の保持率　＝　（前記熱硬化性樹脂組成物が２００℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}））／（前記熱硬化性樹脂組成物が１７５℃で硬化された硬化物のK_{IC}）×１００

[0096] なお、熱硬化性樹脂組成物が１７５℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）は、ＡＳＴＭ　Ｄ５０４５に準拠して求めることができる。

具体的には、まず、熱硬化性樹脂組成物を金型（４７ｍｍ（長さ）×１２ｍｍ（幅）×４ｍｍ（厚み））に流し込む。次に、熱硬化性樹脂組成物が十分に硬化するまで熱硬化性樹脂組成物を１７５℃で加熱し、予亀裂を有する硬化物を得る。

なお、該硬化物に予亀裂を設けるべく、前記金型の内面には、前記予亀裂に対応する凸部が形成されている。

次に、予亀裂を有する硬化物を用いて、熱硬化性樹脂組成物が１７５℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）をＡＳＴＭ　Ｄ５０４５に準拠して求めることができる。

[0097] また、熱硬化性樹脂組成物が２００℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）も、ＡＳＴＭ　Ｄ５０４５に準拠して求めることができる。

具体的には、上記「熱硬化性樹脂組成物が１７５℃で硬化された硬化物の

平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）」の測定方法において、１７５℃の加熱温度を２００℃の加熱温度に変えること以外は同様にして、「熱硬化性樹脂組成物が２００℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）」を求めることができる。

[0098] 本実施形態に係る熱硬化物は、本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物が熱硬化された熱硬化物である。

本実施形態に係る熱硬化物の形状は、一次元的形状（棒状など）、二次元的形状（シート状など）、又は、三次元的形状であってもよい。

[0099] 〔開示項目〕

以下の項目のそれぞれは、好ましい実施形態の開示である。

[0100] 〔項目１〕

熱硬化性樹脂たる第１の樹脂と、複合粒子とを有し、

前記複合粒子は、第２の樹脂及び無機フィラーを含み、

前記第２の樹脂及び前記無機フィラーの合計量における前記無機フィラーの量が、０．１～７０重量％である、熱硬化性樹脂組成物。

[0101] 〔項目２〕

前記無機フィラーは、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、ベントナイト、カオリン、及び、カーボンブラックよりなる群から選択される少なくとも１種を含む、項目１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0102] 〔項目３〕

前記第２の樹脂は、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、及び、ポリエーテルスルホン樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種を含む、項目１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0103] 〔項目４〕

前記複合粒子のメジアン径が１～１００μｍである、項目１～３の何れか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0104] 〔項目５〕

前記複合粒子の真球度が９５％以上である、項目１～４の何れか１項に記

載の熱硬化性樹脂組成物。

[0105] 〔項目６〕

下記式で求められる平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）の保持率が８５％以上である、項目１～５の何れか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）の保持率　＝　（前記熱硬化性樹脂組成物が２００℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}））／（前記熱硬化性樹脂組成物が１７５℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}））×１００

[0106] 〔項目７〕

前記第１の樹脂は、エポキシ樹脂、及び、フェノール樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種を含む、項目１～６の何れか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0107] 〔項目８〕

前記第１の樹脂１００重量部に対して、前記複合粒子が１～２０重量部である、項目１～７の何れか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0108] 〔項目９〕

項目１～８の何れか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物が熱硬化された、熱硬化物。

実施例

[0109] 次に、実施例および比較例を挙げて本開示についてさらに具体的に説明する。なお、本開示はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0110] 下記材料を用意した。

[0111] （複合粒子用の樹脂）

ポリアミド１２（ＰＡ１２）：ダイセル・エボニック社製の「Ｌ１９０１」

ポリアミド１０１０（ＰＡ１０１０）：ダイセル・エボニック社製の「ＤＳ２２」

脂環族ポリアミド（脂環族ＰＡ）：ダイセル・エボニック社製の「トロ

ガミドＣＸ７３２３」

[0112]（複合粒子用の無機フィラー）

シリカフィラー（ヘキサメチルジシラザンで表面処理されたフュームドシリカ）（疎水性フュームドシリカ）：アエロジル社製の「ＲＸ５０」

シリカフィラー（ジメチルジクロロシランで表面処理されたフュームドシリカ）（疎水性フュームドシリカ）：アエロジル社製の「Ｒ９７２Ｖ」

[0113]（熱硬化性樹脂）

エポキシ樹脂：三菱化学社製の「ｊＥＲ８２８」

[0114]（硬化剤）

アミン系硬化剤：三菱化学社製の「ｊＥＲキュアW」

[0115]（実施例１）

９０重量部のポリアミド１２と、１０重量部のシリカフィラー（ＲＸ５０）と、水性溶媒たるポリエチレングリコールとを押出機で加熱により溶融混練し、押出機のダイから押し出し、溶融混練物を得た。

次に、スポットクーラーを用いて前記溶融混練物を強制的に冷却した。

そして、アスピレーターとグラスフィルターとを用いて、前記溶融混練物を濾過しつつ、グラスフィルターに留まった前駆体粒子を水で洗浄した。

次に、除湿乾燥機を用いて前駆体粒子を９０℃で２４時間乾燥させ、複合粒子を得た。実施例１における複合粒子の断面のＳＥＭ写真を図１に示す。

次に、ホットスターラーを用いて、８０℃、３００ｒｐｍの条件下で、前記エポキシ樹脂及び前記複合粒子を６時間撹拌することにより混合物を得た。

そして、該混合物を真空容器中で１時間放置することにより、該混合物を脱泡させた。

次に、脱泡した混合物に硬化剤を加えて撹拌および脱泡を行うことにより、熱硬化性樹脂組成物（複合粒子：２０重量%）を得た。

[0116]（実施例２～６、比較例１）

複合粒子の配合割合を下記表１のようにしたこと以外は、実施例１と同様

にして熱硬化性樹脂組成物（複合粒子：２０重量％）を得た。

[0117]（複合粒子のメジアン径及び真球度）

複合粒子のメジアン径及び真球度は、上述した方法で測定した。

複合粒子のメジアン径及び真球度を下記表１に示す。

[0118]（K_{IC}の保持率）

熱硬化性樹脂組成物が１７５℃で硬化された硬化物のK_{IC}、及び、熱硬化性樹脂組成物が２００℃で硬化された硬化物のK_{IC}は、上述した方法で測定した。

また、K_{IC}の保持率は、上述した方法で求めた。

熱硬化性樹脂組成物が１７５℃で硬化された硬化物のK_{IC}、熱硬化性樹脂組成物が２００℃で硬化された硬化物のK_{IC}、及び、K_{IC}の保持率を下記表１に示す。

[0119] [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	比較例1
複合粒子の配合割合（重量部）	第２の樹脂	PA12	90	70	75			99	100
		PA1010				80			
		脂環族PA					80		
	無機フィラー	シリカフィラー(RX50)	10	30		20	20		
		シリカフィラー(R972V)			25			1	
複合粒子	メジアン径(μm)		10	18	12	16	15	51	53
	真球度(%)		97	97	98	98	96	90	91
熱硬化性樹脂組成物	K_{IC}(kJ/m^2)	175℃	1.03	0.87	0.93	0.95	0.97	1.10	1.13
		200℃	0.98	0.86	0.90	0.93	0.96	0.95	0.95
	K_{IC}の保持率(%)		95	99	97	98	99	86	84

[0120] 表１に示すように、本開示の範囲内である実施例１～６では、比較例１に比べて、K_{IC}の保持率が高かった。

従って、本開示によれば、硬化温度が変わっても熱硬化物の靭性が変化し難い硬化性樹脂組成物を提供し得ることがわかる。

[0121] なお、実施例１～６において比較例１に比べてK_{IC}の保持率が高かった理由としては以下の理由が考えられる。

無機フィラーにおける無機物は、樹脂に比べて線膨張係数が小さいので、２００℃といった高温での熱硬化時においても、無機フィラーでは樹脂に比べて熱膨張が小さく、その結果、熱硬化後の冷却過程において、無機フィラ

ーでは樹脂に比べて収縮も小さくなる。

このことから、無機フィラーを含む複合粒子が含有された樹脂組成物の硬化物では、残留応力が小さくなり、その結果、硬化温度が変わっても熱硬化物の靭性が変化し難くなると考えられる。

請求の範囲

[請求項1] 熱硬化性樹脂たる第１の樹脂と、複合粒子とを有し、
前記複合粒子は、第２の樹脂及び無機フィラーを含み、
前記第２の樹脂及び前記無機フィラーの合計量における前記無機フィラーの量が、０．１～７０重量％である、熱硬化性樹脂組成物。

[請求項2] 前記無機フィラーは、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、ベントナイト、カオリン、及び、カーボンブラックよりなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記第２の樹脂は、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、及び、ポリエーテルスルホン樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記複合粒子のメジアン径が１～１００μｍである、請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記複合粒子の真球度が９５％以上である、請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

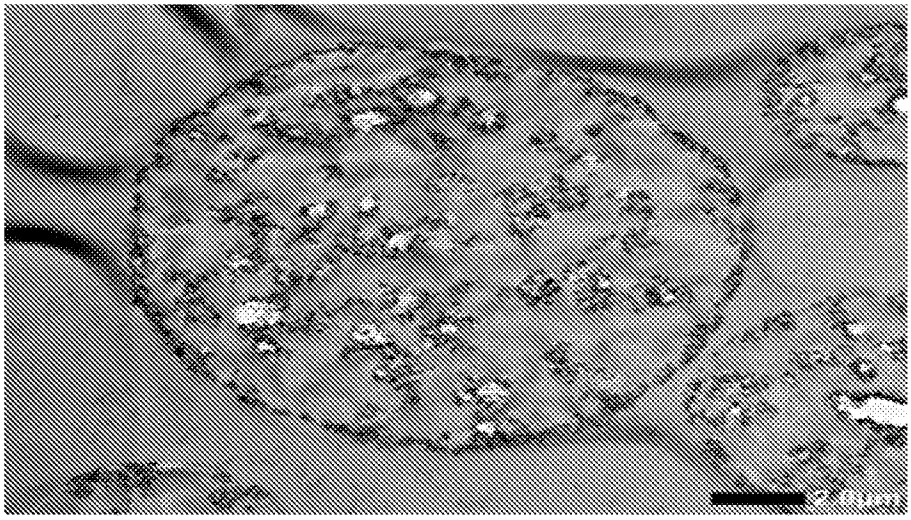
[請求項6] 下記式で求められる平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）の保持率が８５％以上である、請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。
平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}）の保持率　＝　（前記熱硬化性樹脂組成物が２００℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}））／（前記熱硬化性樹脂組成物が１７５℃で硬化された硬化物の平面ひずみ破壊靭性（K_{IC}））×１００

[請求項7] 前記第１の樹脂は、エポキシ樹脂、及び、フェノール樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 前記第１の樹脂１００重量部に対して、前記複合粒子が１～２０重量部である、請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物が熱硬化された、熱硬化物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/030009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/00(2006.01)i; ***C08J 3/16***(2006.01)i; ***C08K 3/04***(2006.01)i; ***C08K 3/22***(2006.01)i; ***C08K 3/34***(2006.01)i; ***C08K 3/36***(2006.01)i; ***C08K 9/04***(2006.01)i; ***C08L 61/06***(2006.01)i; ***C08L 63/00***(2006.01)i; ***C08L 77/00***(2006.01)i; ***C08L 79/08***(2006.01)i; ***C08L 81/06***(2006.01)i

FI: C08L101/00; C08L77/00; C08L79/08; C08L81/06; C08L63/00 Z; C08L61/06; C08K9/04; C08K3/36; C08K3/22; C08K3/34; C08K3/04; C08J3/16 CFG

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)

C08L101/00; C08J3/16; C08K3/04; C08K3/22; C08K3/34; C08K3/36; C08K9/04; C08L61/06; C08L63/00; C08L77/00; C08L79/08; C08L81/06

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	JP 1-172447 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 07 July 1989 (1989-07-07) claims, examples	1-7, 9
A		8
X	JP 1-165650 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 29 June 1989 (1989-06-29) claims, examples	1-7, 9
A		8
X	JP 11-236455 A (DAINIPPON INK & CHEM., INC.) 31 August 1999 (1999-08-31) claims, paragraph [0031], examples	1-9
X	JP 2010-270197 A (CITIZEN ELECTRONICS CO., LTD.) 02 December 2010 (2010-12-02) claims, examples	1, 3-9
A		2

☐ 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
27 September 2022	**04 October 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/030009

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	1-172447	A	07 July 1989	(Family: none)	
JP	1-165650	A	29 June 1989	(Family: none)	
JP	11-236455	A	31 August 1999	(Family: none)	
JP	2010-270197	A	02 December 2010	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/030009

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 101/00(2006.01)i; C08J 3/16(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08K 9/04(2006.01)i; C08L 61/06(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; C08L 81/06(2006.01)i
FI: C08L101/00; C08L77/00; C08L79/08; C08L81/06; C08L63/00 Z; C08L61/06; C08K9/04; C08K3/36; C08K3/22; C08K3/34; C08K3/04; C08J3/16 CFG

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））

C08L101/00; C08J3/16; C08K3/04; C08K3/22; C08K3/34; C08K3/36; C08K9/04; C08L61/06; C08L63/00; C08L77/00; C08L79/08; C08L81/06

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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	JP 1-172447 A (住友ベークライト株式会社) 07.07.1989 (1989-07-07) 特許請求の範囲，実施例	1-7,9
A		8
X	JP 1-165650 A (住友ベークライト株式会社) 29.06.1989 (1989-06-29) 特許請求の範囲，実施例	1-7,9
A		8
X	JP 11-236455 A (大日本インキ化学工業株式会社) 31.08.1999 (1999-08-31) 特許請求の範囲，[0031]，実施例	1-9
X	JP 2010-270197 A (シチズン電子株式会社) 02.12.2010 (2010-12-02) 特許請求の範囲，実施例	1,3-9
A		2

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
27.09.2022	04.10.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
櫛引　智子 4J 3235
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/030009

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 1-172447 A	07.07.1989	（ファミリーなし）	
JP 1-165650 A	29.06.1989	（ファミリーなし）	
JP 11-236455 A	31.08.1999	（ファミリーなし）	
JP 2010-270197 A	02.12.2010	（ファミリーなし）	