

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、封止材料、導電性材料、熱伝導性材料、カメラモジュール用接着剤、構造用接着剤、繊維強化プラスチック用マトリックス樹脂、含浸固着材、層間絶縁フィルム、フィルム型ソルダーレジスト、封止シート、導電性フィルム、異方導電性フィルム、熱伝導性フィルム、及び、染色済硬化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、封止材料、導電性材料、熱伝導性材料、カメラモジュール用接着剤、構造用接着剤、繊維強化プラスチック用マトリックス樹脂、含浸固着材、層間絶縁フィルム、フィルム型ソルダーレジスト、封止シート、導電性フィルム、異方導電性フィルム、熱伝導性フィルム、及び、染色済硬化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂硬化剤を共に含むエポキシ樹脂組成物として、半導体パッケージやカメラモジュール等電気電子部品の絶縁材料、封止材料、接着剤、導電性材料や繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂、モーターコイルの含浸固着剤、自動車構造用接着剤等の、幅広い用途に利用されている。

[0003] 近年、半導体パッケージでは bumps 接続部とチップの回路面とを保護するアンダーフィル材や、チップ接着用のダイアタッチフィルム、層間絶縁層を形成するためのフィルム、ソルダーレジスト層形成用のフィルム等のフィルム材が用いられており、前述のアンダーフィル材や各種フィルム材として前記エポキシ樹脂組成物が用いられている。

[0004] アンダーフィル材に適用可能なエポキシ樹脂組成物として、例えばマイクロカプセル型硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。また、フィルム材に適用可能なエポキシ樹脂組成物とし

て、例えばマイクロカプセル型硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2020-31227号公報

特許文献2：特開2017-95570号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] エポキシ樹脂組成物は、前述のとおり様々な用途に用いられるが、当該組成物中の成分は、用途毎に適宜選定される。想定し得る典型的な組成系としては、例えば、アンダーフィル材用途では、反応性希釈剤として低分子エポキシ化合物を含むエポキシ樹脂組成物が挙げられる。フィルム材用途では、ワニス調製時にメチルエチルケトン（MEK）やシクロヘキサノン等の溶剤を含むエポキシ樹脂組成物が挙げられる。光と熱の両方で硬化させるデュアル硬化型接着剤用途では、低分子アクリル化合物を含むエポキシ樹脂組成物が挙げられる。エポキシ樹脂硬化剤としては、このような各種の組成系において、保存安定性と反応性を付与できるものが求められている。

[0007] また、エポキシ樹脂組成物が充填剤（フィラー）を含む場合に、当該エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物において、優れた外観、すなわち、硬化物においてフィラーが均一に分散した外観が求められている。近年は、電子材料の高機能化に伴い、従来よりも、微小な領域での優れた外観が求められている。換言すると、従来の水準では比較的小サイズと評価し得るようなフィラーや硬化剤の凝集物であっても、近年は、外観として問題視される場合がある。

[0008] 特許文献1～2に開示されているマイクロカプセル型硬化剤及びこれを含むエポキシ樹脂組成物は、上記観点から、未だ改善の余地がある。

[0009] 本発明は、低分子エポキシ化合物、溶剤又は低分子アクリル化合物と混合

したエポキシ樹脂組成物に対して優れた安定性と反応性を付与すると共に、フィラーを含むエポキシ樹脂組成物を硬化させた際に微小な領域においても優れた外観を付与できる、エポキシ樹脂硬化剤等を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、鋭意検討した結果、所定の構成を有するエポキシ樹脂硬化剤により、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

[1]

窒素含有化合物を含むコア（A）と、
前記コア（A）を被覆する層（B）と、
を有するエポキシ樹脂硬化剤であって、
前記エポキシ樹脂硬化剤を四酸化ルテニウム及び四酸化オスミウムで染色した後、透過型電子顕微鏡で観察して画像処理により輝度グラフを得た際に、前記層（B）の内部が、輝度 α を有する領域を有し、前記輝度 α が、前記層（B）の最外部の輝度 β 及び前記層（B）と前記コア（A）との境界の輝度 γ よりも高い、エポキシ樹脂硬化剤。

[2]

前記コア（A）が、分子量が50～300であるアミン化合物（a）を0.001～20質量%含む、[1]に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[3]

前記コア（A）が、イミダゾール類、脂肪族アミン系化合物、及び三級アミンを含む環状アミン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、[1]又は[2]に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[4]

前記コア（A）が、イミダゾール系アミンアダクト化合物を含む、[1]～[3]のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[5]

前記コア（A）の篩下積算分率50%の粒径 D_{50} が $0.3\mu\text{m}$ 超 $12\mu\text{m}$ 以下である、[1]～[4]のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[6]

前記コア（A）の篩下積算分率99%の粒径 D_{99} と前記 D_{50} との比率が、 D_{99}/D_{50} として、8以下である、[5]に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[7]

前記コア（A）の比表面積値 Y (m^2/g)に前記 D_{50} (μm)を乗じた値が、3.0以上9.0以下である、[5]又は[6]に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[8]

前記コア（A）の比表面積値 Y (m^2/g)に前記 D_{50} (μm)を乗じた値が、9.0超18.0以下である、[5]～[7]のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[9]

[1]～[8]のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤と、エポキシ樹脂（C）と、を含む、エポキシ樹脂組成物。

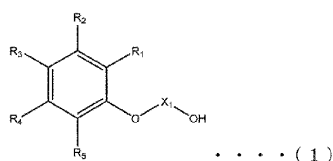
[10]

前記エポキシ樹脂硬化剤と前記エポキシ樹脂（C）の質量比が、エポキシ樹脂硬化剤：エポキシ樹脂（C）として、 $0.1:100\sim1000:1000$ である、[9]に記載のエポキシ樹脂組成物。

[11]

下記式（1）で表されるアルコール化合物（D）をさらに含む、[9]又は[10]に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化1]



(式(1)中、 X_1 は、置換基Rを有していてもよい炭素数2以上5以下のアルキレン基を表し、置換基R及び $R_1 \sim R_5$ は、各々独立して、水素原子、アルキル基、不飽和脂肪族基、芳香族基、ヘテロ原子を含む置換基、又はハロゲン原子を表し、ここで $R_1 \sim R_5$ から選ばれるいずれかが同一環を構成する縮合環化合物でもよい。)

[12]

前記アルコール化合物(D)の含有量が、前記エポキシ樹脂組成物の全量に対して、0.0001質量%以上5質量%以下である、[11]に記載のエポキシ樹脂組成物。

[13]

前記アルコール化合物(D)が、3-フェノキシ-1-プロパノール、3-フェノキシ-1,2-プロパンジオール、3-フェノキシ-1,3-プロパンジオール、3-(オルト-トルオキシ-1,2-プロパンジオール、3-(2-メトキシフェノキシ)プロパン-1,2-ジオール、ビスフェノールA(3-ヒドロキシプロピル)グリシジルエーテル、及びビスフェノールA(2,3-ジヒドロキシプロピル)グリシジルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種を含む、[11]又は[12]に記載のエポキシ樹脂組成物。

[14]

前記コア(A)が、分子量が50~300であるアミン化合物(a)を0.001~20質量%含み、

前記アミン化合物(a)が、イミダゾール類、脂肪族アミン系化合物、及び三級アミンを含む環状アミン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、[9]~[13]のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[1 5]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [1 4] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、封止材料。

[1 6]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [1 4] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、導電性材料。

[1 7]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [1 4] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、熱伝導性材料。

[1 8]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [1 4] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、絶縁性材料。

[1 9]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [1 4] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、カメラモジュール用接着剤。

[2 0]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [1 4] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、構造用接着剤。

[2 1]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [1 4] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、繊維強化プラスチック用マトリックス樹脂。

[2 2]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [1 4] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、含浸固着材。

[2 3]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～

[14] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、層間絶縁フィルム。

[24]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [14] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、フィルム型ソルダーレジスト。

[25]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [14] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、封止シート。

[26]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [14] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、導電性フィルム。

[27]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [14] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、異方導電性フィルム。

[28]

[1] ～ [8] のいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、[9] ～ [14] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む、熱伝導性フィルム。

[29]

コア（A）と前記コア（A）を被覆する層（B）とを有するエポキシ樹脂硬化剤を、四酸化ルテニウムにより電子染色する工程（S1）と、

前記工程（S1）を経た前記エポキシ樹脂硬化剤を含む組成物の硬化物を得る工程（S2）と、

前記硬化物の切片を四酸化オスミウムにより電子染色する工程（S3）と、
を含む、染色済硬化物の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、低分子エポキシ化合物、溶剤又は低分子アクリル化合物と混合したエポキシ樹脂組成物に対して優れた安定性と反応性を付与すると共に、フィラーを含むエポキシ樹脂組成物を硬化させた際に微小な領域においても優れた外観を付与できる、エポキシ樹脂硬化剤等を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1におけるエポキシ樹脂硬化剤1のTEM観察画像を画像解析して得られた画像において、染色性を確認するために所定位置に描線した編集画像である。

[図2]図1の画像中の線分に沿って各位置の輝度をプロットしたグラフである。

[図3]実施例3におけるエポキシ樹脂硬化剤3のTEM観察画像を画像解析して得られた画像において、染色性を確認するために所定位置に描線した編集画像である。

[図4]図3の画像中の線分に沿って各位置の輝度をプロットしたグラフである。

[図5]実施例4におけるエポキシ樹脂硬化剤4のTEM観察画像を画像解析して得られた画像において、染色性を確認するために所定位置に描線した編集画像である。

[図6]図5の画像中の線分に沿って各位置の輝度をプロットしたグラフである。

[図7]比較例1におけるエポキシ樹脂硬化剤R-1のTEM観察画像を画像解析して得られた画像において、染色性を確認するために所定位置に描線した編集画像である。

[図8]図7の画像中の線分に沿って各位置の輝度をプロットしたグラフである。

[図9]実施例1における微小領域の外観評価結果を示す画像である。

[図10]比較例1における微小領域の外観評価結果を示す画像である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」ともいう。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜変形して実施できる。

[0014] [エポキシ樹脂硬化剤]

本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤は、窒素含有化合物を含むコア（A）と、前記コア（A）を被覆する層（B）と、前記エポキシ樹脂硬化剤を四酸化ルテニウム及び四酸化オスミウムで染色した後、透過型電子顕微鏡（以下、「TEM」ともいう。）で観察して画像処理により輝度グラフを得た際に、前記層（B）の内部が、輝度 α を有する領域を有し、前記輝度 α が、前記層（B）の最外部の輝度 β 及び前記層（B）と前記コア（A）との境界の輝度 γ よりも高い（以下、層（B）が上記領域を有することを「所望とする染色性を有する」ともいう。）。本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤は、上記のように構成されているため、低分子エポキシ化合物、溶剤又は低分子アクリル化合物と混合してエポキシ樹脂組成物とした場合でも、優れた安定性と反応性を付与できると共に、フィラーを含むエポキシ樹脂組成物とし、それを硬化させた際、微小な領域においても優れた外観を付与できる。

本実施形態においては、エポキシ樹脂硬化剤の少なくとも一部が所望とする染色性を有していればよく、所望とする染色性を有する領域が多いほど好ましい。また、エポキシ樹脂硬化剤の全域にわたって所望とする染色性を有することが特に好ましい。

[0015] (染色方法とTEM観察)

本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤を染色方法と染色後の観察方法について、以下で説明する。まず、主剤（Queto1812、日新EM株式会社製）10.6mL、硬化剤（Methylnadicanhydride：MNA、日新EM株式会社製）9.4mLおよび反応促進剤（2, 4, 6

—T r i s (d i m e t h y l a m i n o m e t h y l) p h e n o l
、日新EM株式会社製：DMP-30) 0.34 mLを混合し、スターラー
にて15分間攪拌した後、真空脱処理により気泡を除去することで、染色用
エポキシ樹脂組成物を得る。次いで、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤を室
温大気圧下にて密封及び遮光された容器内で四酸化ルテニウムと10分間共
存させることで電子染色した後、上記の染色用エポキシ樹脂組成物と混合し
40℃で42時間硬化させて得られたエポキシ樹脂硬化剤が包埋された硬化
物を、ウルトラミクロトームを用いて80 nm切片を作製した後、前記切片
を室温大気圧下にて密封及び遮光された容器内で四酸化オスミウムと2時間
共存させ四酸化オスミウム蒸気により電子染色された観察試料を取得し、T
E Mにて前記観察試料に電子線を照射し焦点が資料に合うように調整を行い
、加速電圧120 kV、倍率30000倍で観察し、TEM観察画像を得る
。これらの操作は、より詳細には、後述する実施例に記載の方法に基づいて
実施することができる。

(画像処理による層(B)の輝度グラフ取得)

得られたTEM観察画像を画像解析ソフトウェアImageJで読み込み
、メジアンフィルター(Radius 2.0 pixels)をかけた後、
層(B)の最外部からコア(A)と層(B)の境界を含むように線分を引き
、その線分に沿って輝度をグラフ化する。これらの操作は、より詳細には、
後述する実施例に記載の方法に基づいて実施することができる。

[0016] [窒素含有化合物を含むコア(A)]

窒素含有化合物を含むコア(A)は、窒素含有化合物を含む粒子又は粒子
群(以下、これらを包括的に「コア(A)粒子」ともいう。)であり、当該
窒素含有化合物としては、特に限定されないが、例えば、低分子アミン化合
物、アミンアダクト系化合物、変性ポリアミン系化合物、脂肪族ポリアミン
系化合物、複素環式ポリアミン系化合物、脂環式ポリアミン系化合物、芳香
族アミン系化合物、ポリアミドアミン系化合物、ケチミン系化合物、ウレタ
ンアミン系化合物、アミド系化合物等が挙げられる。これらは1種又は2種

以上組み合わせて使用してもよい。

[0017] 低分子アミン化合物としては、以下に限定されないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、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、エタノールアミン、プロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ピペリジン、ピペリドン、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン等の三級アミンを有さない化合物類；2-ジメチルアミノエタノール、1-メチル-2-ジメチルアミノエタノール、1-フェノキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-ブトキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N- β -ヒドロキシエチルモルホリン等のアミノアルコール類；2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミノフェノール類；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、1-（2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル）-2-メチルイミダゾール、1-（2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル）-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-（2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル）-2-メチルイミダゾール、1-（2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル）-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；1-（2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル）-2-フェニルイミダゾリン、1-（2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル）-2-メチルイミダゾリン、2-メチルイミダゾリン、2,

4-ジメチルイミダゾリン、2-エチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、2-ベンジルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-(α -トリル)-イミダゾリン、テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1, 1, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1, 3, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1, 1, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビス-4-メチルイミダゾリン、1, 3, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビス-4-メチルイミダゾリン、1, 2-フェニレン-ビス-イミダゾリン、1, 3-フェニレン-ビス-イミダゾリン、1, 4-フェニレン-ビス-イミダゾリン、1, 4-フェニレン-ビス-4-メチルイミダゾリン等のイミダゾリン類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、N, N-ジメチル-エチルアミン、N, N-ジメチル-ブチルアミン、N, N-ジメチルデシルアミン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、2, 6, 10-トリメチル-2, 6, 10-トリアザウンデカン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO)、1-アザビシクロ[2. 2. 2]オクタン-3-オン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-ノネン-5、ヘキサメチレンテトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、ジプロピルアミノエチルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、N-メチルピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、ジエチルアミノエチルピペラジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の三級アミノアミン類；2-ジメチルアミノエタンチオール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトピリジン、4-メルカプトピリジン等のアミノメルカプタン類；N, N-ジメチルアミノ安息香酸、N, N-ジメチルグリシン、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸

等のアミノカルボン酸類；N，N－ジメチルグリシンヒドラジド、ニコチン酸ヒドラジド、イソニコチン酸ヒドラジド等のアミノヒドラジド類等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0018] アミンアダクト系化合物としては、以下に限定されないが、例えば、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、尿素化合物、イソシアネート化合物、エポキシ樹脂のいずれか1種以上と、上述した低分子アミン化合物との反応により得られる化合物が挙げられる。本実施形態において、アミンアダクト化合物は、イミダゾール系アミンアダクト化合物を含むことが好ましい。イミダゾール系アミンアダクトは、イミダゾール類と、例えば、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、尿素化合物、イソシアネート化合物、エポキシ樹脂のいずれか1種以上との反応物であってよい。イミダゾール系アミンアダクト化合物としては、層（B）の形成性の観点から、イミダゾール類とエポキシ樹脂との反応物を含むことが好ましく、機械強度の観点からは、イミダゾールとビスフェノール型エポキシ樹脂との反応物を含むことが特に好ましい。

[0019] カルボン酸化合物としては、以下に限定されないが、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。

[0020] スルホン酸化合物としては、以下に限定されないが、例えば、エタンスルホン酸、p－トルエンスルホン酸等が挙げられる。

[0021] 尿素化合物としては、以下に限定されないが、例えば、尿素、メチル尿素、ジメチル尿素、エチル尿素、t－ブチル尿素等が挙げられる。

[0022] イソシアネート化合物としては、以下に限定されないが、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネート、ポリイソシアネート等が挙げられる。

脂肪族ジイソシアネートとしては、以下に限定されないが、例えば、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

脂環式ジイソシアネートとしては、以下に限定されないが、例えば、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1, 4-イソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、1, 3-ビス(2-イソシアナトプロピル-2-イル)-シクロヘキサン等が挙げられる。

芳香族ジイソシアネートとしては、以下に限定されないが、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

脂肪族トリイソシアネートとしては、以下に限定されないが、例えば、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアネートメチルヘキサン等が挙げられる。

ポリイソシアネートとしては、以下に限定されないが、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートや前記ジイソシアネート化合物より誘導されるポリイソシアネート等が挙げられる。前記ジイソシアネート化合物より誘導されるポリイソシアネートとしては、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド型ポリイソシアネート等が挙げられる。

[0023] エポキシ樹脂としては、以下に限定されないが、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AD型エポキシ樹脂、ビスフェノールM型エポキシ樹脂、ビスフェノールP型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、テトラブロモビフェニル型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ベンゾフェノン型エポキシ樹脂、フェニルベンゾ

エート型エポキシ樹脂、ジフェニルスルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルスルホキシド型エポキシ樹脂、ジフェニルスルホン型エポキシ樹脂、ジフェニルジスルフィド型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、メチルヒドロキノン型エポキシ樹脂、ジブチルヒドロキノン型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、カテコール型エポキシ樹脂等の2官能型エポキシ樹脂類；N，N－ジグリシジルアミノベンゼン型エポキシ樹脂、トリアジン型エポキシ樹脂等の3官能型エポキシ樹脂類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジアミノベンゼン型エポキシ樹脂等の4官能型エポキシ樹脂類；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、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ブロモ化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の多官能型エポキシ樹脂類；ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラ－tert－ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、パラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等のモノエポキシ化合物、及び脂環式エポキシ樹脂類が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0024] アミド系化合物としては、以下に限定されないが、例えば、ジシアンジアミド及びその誘導体であるグアニジン系化合物、アミン系化合物に酸無水物を付加させた化合物、及びヒドラジド系化合物が挙げられる。

ヒドラジド系化合物としては、以下に限定されないが、例えば、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドテレフタル酸ジヒドラジド、p－オキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド、マレ

イン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

グアニジン系化合物としては、以下に限定されないが、例えば、ジシアンジアミド、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0025] これら窒素原子を有する化合物の中でも、熱硬化時の反応性とエポキシ樹脂組成物とした際の保管時の安定性を両立する観点から、低分子アミン化合物、アミンアダクト系化合物、アミド系化合物が好ましく、低分子アミン化合物、アミンアダクト系化合物がより好ましく、低分子アミンとアミンアダクト系化合物の両方を含むことが特に好ましい。

[0026] 低分子アミン化合物としては、分子量が50～300であるアミン化合物(a)を含むことが好ましい。すなわち、エポキシ樹脂組成物とした際に、コア(A)から層(B)を通り抜け、エポキシ樹脂と反応することによる増粘を抑制する観点から、分子量50以上が好ましく、分子量60以上がより好ましく、分子量70以上が更に好ましい。また、優れた拡散能による高反応性を発現する観点から分子量300以下が好ましく、分子量270以下がより好ましく、分子量240以下がさらに好ましい。

[0027] アミン化合物(a)としては、エポキシ樹脂との優れた反応性の観点から、イミダゾール類、脂肪族アミン系化合物、三級アミンを含む環状アミン化合物が好ましく、イミダゾール系化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールがより好ましく、脂肪族アミン系化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ピペリジンがより好ましく、三級

アミンを含む環状アミン化合物としては、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、1-アザビシクロ [2. 2. 2] オクタン-3-オン、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) -ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ (4, 3, 0) -ノネン-5 がより好ましい。

[0028] コア (A) における低分子アミン化合物の含有量は、熱硬化時の反応性とエポキシ樹脂組成物とした際の保管時の安定性を両立する観点から、コア (A) 全体の質量中 0. 001 質量%以上 20 質量%以下が好ましく、0. 003 質量%以上 18 質量%以下がより好ましく、0. 005 質量%以上 16 質量%以下がさらに好ましく、0. 008 質量%以上 14 質量%以下がよりさらに好ましく、0. 01 質量%以上 12 質量%以下が特に好ましい。上記と同様の観点から、コア (A) におけるアミン化合物 (a) の含有量は、コア (A) 全体の質量中 0. 001 質量%以上 20 質量%以下が好ましく、0. 003 質量%以上 18 質量%以下がより好ましく、0. 005 質量%以上 16 質量%以下がさらに好ましく、0. 008 質量%以上 14 質量%以下がよりさらに好ましく、0. 01 質量%以上 12 質量%以下が特に好ましい。

[0029] アミンアダクト系化合物は、機械強度の観点からエポキシ樹脂と低分子アミン化合物の反応によって得られる化合物が好ましい。エポキシ樹脂としては強靱性の観点からビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂が好ましい。低分子アミン化合物としては、得られたアミンアダクト系化合物にエポキシ樹脂との優れた反応性を付与する観点から、上述の低分子アミン化合物の中でも、イミダゾール類化合物、少なくとも 1 個の一級アミノ基及び／又は二級アミノ基を有するが三級アミノ基を有さない化合物、少なくとも 1 個の三級アミノ基と少なくとも 1 個の活性水素基とを有する化合物、がより好ましい。

[0030] コア (A) に含まれる低分子アミン化合物は、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、尿素化合物、イソシアネート化合物、エポキシ樹脂のいずれか 1 種以上と、上述した低分子アミン化合物とを反応させてアミンアダクト系化合物を得る際に未反応の低分子アミン化合物を流用してもよい。

- [0031] コア（A）は窒素含有化合物以外の成分を含むこともでき、以下に限定されないが、例えば、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤、触媒型硬化剤等が挙げられる。
- [0032] フェノール系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、ビフェニル変性フェノールアラルキル樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールーフェノール共縮合ノボラック樹脂、ナフトールークレゾール共縮合ノボラック樹脂、アリルアクリルフェノール樹脂等が挙げられる。
- [0033] 酸無水物系硬化剤としては、以下に限定されないが、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、無水マレイン酸、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、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。
- [0034] 触媒型硬化剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、カチオン系熱硬化触媒、BF₃-アミン錯体等が挙げられる。
- [0035] コア（A）は、25℃、1013hPaで固体であることが、保存安定性の観点から好ましい。これにより、その他成分と混合してエポキシ樹脂組成物を得る際に、層（B）に傷が発生したとしても、コア（A）の成分が層（B）の外へと溶出することを抑えられ、保存安定性が保たれる傾向にある。
- [0036] コア（A）の篩下積算分率50%の粒径D₅₀は、0.3μm超12μm以下であることが好ましい。コア（A）のD₅₀が0.3μmより大きいことにより、コア同士の凝集を一層防止でき、層（B）の形成が一層容易となり、エポキシ樹脂組成物とした際の保存安定性が一層向上する傾向にある。コア（A）のD₅₀が12μm以下であることにより、所望のエポキシ樹脂組成物を得る際に、希釈剤、フィラー、顔料、染料、流れ調整剤、増粘剤、強化剤

、離型剤、湿潤剤、安定剤、難燃剤、界面活性剤、有機溶剤、導電性微粒子、結晶性アルコール、その他の樹脂類等を配合した際に大粒径の凝集物の生成を防止でき、硬化物の十分な長期信頼性が得られる傾向にある。コア（A）の D_{50} は、下限値として $0.3\mu\text{m}$ より大きいことが好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。上限値としては、 $12\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $9\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

[0037] コア（A）の D_{50} とは、メジアン径で定義される平均粒径を意味する。より具体的には、粒度分布計（堀場製作所社製、「HORIBA LA-920」）を用い、レーザー回析・光散乱法で測定されるストークス径をいう。

[0038] コア（A）の D_{50} を、上述した数値範囲に制御する方法としては、以下に限定されないが、例えば、塊状のコア材料の粉碎工程において精密な制御を行う方法、塊状のコア材料の粉碎工程として粗粉碎工程と微粉碎工程を行い、さらに精密な分級装置を用いて所望の D_{50} のものを分級して得る方法、塊状のコア材料を溶媒に溶解させた溶液を噴霧乾燥させる方法等が挙げられる。

粉碎に用いる装置としては、例えば、ボールミル、アトライタ、ビーズミル、ジェットミル等を必要に応じて採用できるが、衝撃式粉碎装置を用いることが好ましい。前記衝撃式粉碎装置としては、例えば、旋回式流粉体衝突型ジェットミル、粉体衝突型カウンタージェットミル等のジェットミルが挙げられる。ジェットミルは、空気等を媒体とした高速のジェット流により、固体材料同士を衝突させて微粒子化する装置である。粉碎工程において精密な制御を行う方法としては、粉碎時の温度、湿度、単位時間当たりの粉碎量等を制御する方法が挙げられる。粉碎工程後に精密な分級装置を用いて所望の D_{50} のものを分級して得る方法としては、例えば、粉碎後、分級により所定の D_{50} の粉粒体を得るため、篩（例えば、325メッシュや250メッシュ等の標準篩）や分級機を用いて分級する方法や、粒子の比重に応じて、風力による分級を行う方法等が挙げられる。使用する分級機としては、湿式分

級機や乾式分級機が挙げられるが、一般には乾式分級機が好ましい。このような分級機としては、例えば、日鉄鉱業社製の「エルボージェット」、ホソカワミクロン社製の「ファインシャープセパレーター」、三協電業社製の「バリアブルインパクト」、セイシン企業社製の「スベディッククラシファイア」、日本ドナルドソン社製の「ドナセレック」、安川商事社製の「ワイエムマイクロカセット」、日清エンジニアリング社製の「ターボクラシファイア」、その他各種エアーセパレータ、ミクロンセパレーター、マイクロブレックス、アキュカット等の乾式分級装置等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0039] 粉碎ではなく、直接、前記コアを構成する粒子を造粒する方法としては、塊状のコア材料を溶媒に溶解させた溶液を噴霧乾燥させる方法が挙げられる。具体的には、コア材料を適当な有機溶剤に均一に溶解後、溶液状態で微小液滴として噴霧後に熱風等により乾燥する方法等が挙げられる。この場合の乾燥装置としては、通常のスプレードライ装置が挙げられる。

また、コア粒子を造粒する方法としては、コア材料を適当な有機溶剤に均一に溶解し、その後、均一溶液を強撹拌しつつ、コア（A）を構成する窒素含有化合物の貧溶媒を添加することで、コア（A）を微小粒子の状態で析出させる。次に、析出した粒子をろ過分離後、溶剤を、コア（A）の融点以下の低温で乾燥除去する方法が挙げられる。

粒子状態となったコア（A）の D_{50} を分級以外の手法で調整する方法としては、例えば、 D_{50} が異なる複数の粒子を混合することで、 D_{50} を調整する方法等が挙げられる。例えば、粉碎や分級が困難な大粒径のコア（A）の場合、それとは別の小粒径のコア（A）を添加し、混合することで、 D_{50} を上記範囲となる硬化剤とすることもできる。

このようにして得られた硬化剤は、必要に応じて、更に分級してもよい。このような粉体の混合を目的として使用する混合機としては、混合する粉体の入った容器本体を回転させる容器回転型混合機、粉体の入った容器本体は回転させず機械撹拌や気流撹拌で混合を行う容器固定型混合機、粉体の入っ

た容器を回転させ、他の外力も使用して混合を行う複合型混合機等が挙げられる。

[0040] コア（A）は、 D_{50} に対する篩下積算分率99%の粒径 D_{99} の比率（以下、単に「 D_{99}/D_{50} 」と記載する場合がある。）で表される粒度分布が、粒子同士の凝集を防止する観点から、8.0以下であることが好ましく、7.0以下がより好ましく、6.0以下がより好ましく、5.5以下が特に好ましい。

D_{99}/D_{50} が8.0以下であることにより、コア（A）の粉体粒子中の粗大粒子が少なく、凝集物の生成を抑制し、エポキシ樹脂組成物とした際にこれを硬化して得られた硬化物の物性が損なわれることを抑制する傾向にある。

D_{99}/D_{50} の値が小さいほど、コア（A）の粒度の分布がシャープであることを意味し、エポキシ樹脂組成物とした際に均質な硬化物を得やすく、良好な硬化性能が得られる傾向にある。

D_{99}/D_{50} は、1.0以上であることが好ましい。 D_{99}/D_{50} が1.0以上であることにより、コア（A）粒子の間に、多くの隙間ができることを抑制する傾向にある。 D_{99}/D_{50} は、1.2以上がより好ましく、1.5以上がより好ましく、1.7以上がより好ましく、2.0以上が特に好ましい。

篩下積算分率99%の粒径 D_{99} とは、メジアン径で定義される平均粒径を意味する。より具体的には、粒度分布計（堀場製作所社製、「HORIBA LA-920」）を用い、レーザー回析・光散乱法で測定されるストークス径をいう。

コア（A）の D_{99}/D_{50} を、上述した数値範囲に制御する方法としては、前述の D_{50} を制御する方法の条件を所望の D_{99}/D_{50} となる様に調整することが挙げられる。

[0041] 一実施形態において、コア（A）は、比表面積値 Y （ m^2/g ）に前記篩下積算分率50%の前記粒径 D_{50} （ μm ）を乗じた値が、3.0以上9.0以下であってよい。

上記値が3.0以上である場合、コア(A)粒子同士の凝集を抑制できる傾向にあり、上記値が9.0以下である場合、層(B)の形成が容易になる傾向にある。

コア(A)粒子同士の凝集を抑制する観点から、上記値は3.5以上であってよく、4.0以上であってもよい。層(B)の形成を容易にする観点から、上記値は8.6以下であってよく、8.3以下であってもよい。

コア(A)の比表面積値 Y (m^2/g)は実施例に記載の方法に基づいて測定することができる。

[0042] 一実施形態において、コア(A)は、比表面積値 Y (m^2/g)に粒径 D_{50} (μm)を乗じた値が、9.0超18.0以下であってもよい。上記値が9.0超である場合、反応性を向上する傾向にあり、上記値が18.0以下である場合、十分な安定性を有する層(B)が形成される傾向にある。かかる観点から、上記値は17.0以下としてよく、16.5以下としてもよい。

[0043] 比表面積値 Y (m^2/g)に粒径 D_{50} (μm)を乗じた値を3.0～18.0の範囲で調整する方法としては、例えば、前述の D_{50} を制御する方法の条件を調整する方法や、コア(A)の表面を改質する方法が挙げられる。表面を改質する方法としては、例えば、機械的に粒子を丸くすることや、熱風処理すること等が挙げられ、この場合は上記値が小さくなる傾向にある。一方、前述した粉碎装置や粉碎条件、分級装置や分級条件等を適宜設定することで、上記値を増加させることもできる。

[0044] [層(B)]

層(B)としては、所望とする染色性を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、合成樹脂や無機酸化物を含む層が挙げられる。これらの中でも、保管時の安定性と加熱時の破壊し易さの観点から合成樹脂を含むことが好ましい。

[0045] 層(B)に用いる合成樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ウレタン系樹脂等が挙げられる。

。これらの中でも、層（B）の安定性と加熱時の破壊性のバランスの観点から、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ウレタン系樹脂が好ましい。

[0046] 層（B）に用いるエポキシ系樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、2以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂、2以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂と2以上の活性水素を持つ化合物との反応により生成する樹脂、2以上のエポキシ基を持つ化合物と活性水素1つと炭素－炭素2重結合を持つ化合物との反応生成物等が挙げられる。これらの中でも、安定性の観点から、2以上のエポキシ基を持つ化合物と2以上の活性水素を持つ化合物との反応により生成する樹脂が好ましく、特にアミン系硬化剤と2つ以上のエポキシ基をもつエポキシ樹脂との反応生成物がより好ましい。エポキシ樹脂としては前述のエポキシ樹脂が挙げられ、アミン系硬化剤としてはコア（A）に用いられる窒素含有化合物が挙げられる。

[0047] フェノール系樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、フェノール－ホルムアルデヒド重縮合物、クレゾール－ホルムアルデヒド重縮合物、レゾルシノール－ホルムアルデヒド重縮合物、ビスフェノールA－ホルムアルデヒド重縮合物、フェノール－ホルムアルデヒド重縮合物のポリエチレンポリアミン変性物等が挙げられる。

[0048] ポリエステル系樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、エチレングリコール－テレフタル酸－ポリプロピレングリコール重縮合物、エチレングリコール－ブチレングリコール－テレフタル酸重縮合物、テレフタル酸－エチレングリコール－ポリエチレングリコール重縮合物等が挙げられる。

[0049] ポリエチレン系樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、エチレン－プロピレン－ビニルアルコール共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル－アクリル酸共重合体等が挙げられる。

[0050] ナイロン系樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、アジピン酸－ヘキサメチレンジアミン重縮合物、セバシン酸－ヘキサメチレンジアミン重縮合物、p－フェニレンジアミン－テレフタル酸重縮合物等が挙げられる。

[0051] ポリスチレン系樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、スチレン

ーブタジエン共重合物、スチレンーブタジエンーアクリロニトリル共重合物、アクリロニトリルースチレンージビニルベンゼン共重合物、スチレンープロペニルアルコール共重合物等が挙げられる。

[0052] ウレタン系樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート単量体、あるいはその縮合物、又はその重合体と、モノアルコール、多価アルコールとの重縮合物等が挙げられる。これらの中でも、モノアルコール又は多価アルコールと、モノイソシアネート又は多価イソシアネートの付加重合物であるウレタン樹脂が好ましい。

[0053] 無機酸化物としては、以下に限定されないが、例えば、酸化ホウ素、ホウ酸エステル等のホウ素化合物、二酸化珪素、酸化カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、シェルを構成する膜の安定性と加熱時の破壊しやすさの観点から、酸化ホウ素が好ましい。

[0054] また、層（B）は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物とした際の保存安定性と硬化性のバランスの観点から、イソシアネート化合物、活性水素化合物、窒素含有化合物、エポキシ樹脂、からなる群より選択される2種以上の反応生成物を含むことが好ましい。

[0055] イソシアネート化合物、窒素含有化合物、及びエポキシ樹脂としては、コア（A）について前述した化合物が使用できる。

[0056] 活性水素化合物としては、以下に限定されないが、例えば、水、少なくとも1個の1級アミノ基及び／又は2級アミノ基を有する化合物、少なくとも1個の水酸基を有する化合物等が挙げられる。これらの活性水素化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] 少なくとも1個の1級アミノ基及び／又は2級アミノ基を有する化合物と

しては、以下に限定されないが、例えば、脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン等が挙げられる。

脂肪族アミンとしては、以下に限定されないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアルキルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン；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等のポリアルキレンポリアミン；ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のポリオキシアルキレンポリアミン類等が挙げられる。

脂環式アミンとしては、以下に限定されないが、例えば、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。

芳香族アミンとしては、以下に限定されないが、例えば、アニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

[0058] 少なくとも1個の水酸基を有する化合物としては、アルコール化合物、フェノール化合物等が挙げられる。

アルコール化合物としては、以下に限定されないが、例えば、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチル等のモノアルコール類；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、水

添ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類；少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物と、少なくとも1個の水酸基、カルボキシル基、1級アミノ基、2級アミノ基、又はチオール基を有する化合物との反応により得られる、2級水酸基を1分子中に2個以上有する化合物等の多価アルコール類等が挙げられる。

これらのアルコール化合物は、1級アルコール、2級アルコール、3級アルコールのいずれでもよい。

フェノール化合物としては、以下に限定されないが、例えば、石炭酸、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、モチール、ナフトール等のモノフェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピロガロール、フロログルシン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の多価フェノール類等が挙げられる。

これら少なくとも1個の水酸基を有する化合物としては、潜在性や耐溶剤性の観点から、好ましくは多価アルコール類や多価フェノール類であり、より好ましくは多価アルコール類である。

[0059] 上述したような、層（B）に含まれる、イソシアネート化合物、活性水素化合物、窒素含有化合物、エポキシ樹脂、からなる群より選択される2種以上の反応生成物を調製する反応条件としては、特に限定されないが、通常、 -10°C ～ 150°C の温度範囲で、10分間～12時間の反応時間である。

[0060] 層（B）に含まれる反応生成物を調製するためにイソシアネート化合物と活性水素化合物とを用いる場合の配合比は、（イソシアネート化合物中のイソシアネート基）：（活性水素化合物中の活性水素）（当量比）として、好ましくは1：0.1～1：1000の範囲である。

[0061] 前記反応は、必要により所定の分散媒中で行うことができる。

分散媒としては、溶媒、可塑剤、樹脂類等が挙げられる。

溶媒としては、以下に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キ

シレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸－*n*－ブチル、プロピレングリコールモノメチルエチルエーテルアセテート等のエステル類；メタノール、イソプロパノール、*n*－ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類；水等が挙げられる。

可塑剤としては、以下に限定されないが、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ（２－エチルヘキシシル）等のフタル酸ジエステル系可塑剤；アジピン酸ジ（２－エチルヘキシシル）等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；リン酸トリクレジル等のリン酸トリエステル系可塑剤；ポリエチレングリコールエステル等のグリコールエステル系可塑剤等が挙げられる。

樹脂類としては、以下に限定されないが、例えば、シリコーン樹脂類、エポキシ樹脂類、フェノール樹脂類等が挙げられる。

これらは１種又は２種以上組み合わせて使用してもよい。

[0062] 上記の中でも、エポキシ樹脂と窒素含有化合物との反応は、通常－１０℃～１５０℃、好ましくは０℃～１００℃の温度範囲で、１時間～１６８時間、好ましくは２時間～７２時間の反応時間で行われる。また、分散媒としては、好ましくは溶媒、可塑剤である。

[0063] なお、上述の反応生成物が、層（Ｂ）中に占める質量％としては、通常１質量％以上であり、好ましくは５０質量％以上であり、１００質量％であってもよい。

[0064] 層（Ｂ）を形成する方法としては、例えば、以下の（１）～（３）のような方法が挙げられる。

（１）：分散媒である溶剤中に、コア（Ａ）粒子と、層（Ｂ）を形成する材料（層（Ｂ）形成材料）とを溶解・分散させた後、分散媒中の層（Ｂ）形成材料の溶解度を下げて、コア（Ａ）の粒子の表面に析出させる方法。

（２）：コア（Ａ）粒子を分散媒に分散させ、この分散媒に上記の層（Ｂ）形成材料を添加してコア（Ａ）粒子の上に析出させる方法。

(3) : 分散媒に層(B)形成材料を添加し、コア(A)粒子の表面を反応の場として、そこで層(B)を生成する方法。

ここで、前記(2)、(3)の方法は、反応と被覆を同時に行うことができるため好ましい。

[0065] なお、前記(1)～(3)の方法において、分散媒としては、溶媒、可塑剤、樹脂等が挙げられる。また、溶媒、可塑剤、樹脂としては前述の層(B)に含まれる、イソシアネート化合物、活性水素化合物、窒素含有化合物、エポキシ樹脂、からなる群より選択される2種以上の反応生成物を調製する反応と同様のものを使用できる。

[0066] 前記(2)、(3)の方法で層(B)を形成した後、エポキシ樹脂硬化剤を分散媒より分離する方法は、特に限定されないが、ろ過により分散媒、および未反応の層(B)を形成する原材料、を除去する方法が挙げられる。

分散媒を除去した後、エポキシ樹脂硬化剤を洗浄することが好ましい。

洗浄の方法は特に限定されないが、ろ過による分離を行った際にはその残留物に対して、これを溶解しない溶媒を用いて洗浄することができる。

ろ過や洗浄を行った後に乾燥することで、エポキシ樹脂硬化剤を粉末状の形態で得ることができる。乾燥の方法は特に限定されないが、コア(A)、層(B)の融点、又は軟化点以下の温度で乾燥することが好ましく、例えば減圧乾燥が挙げられる。粉末状にすることで、エポキシ樹脂硬化剤とエポキシ樹脂との配合作業を容易に行うことができる。また、分散媒としてエポキシ樹脂を用いると、層(B)の形成と同時に、エポキシ樹脂と一体となったエポキシ樹脂組成物を得ることができるため好適である。

[0067] 層(B)の形成反応は、 -10°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 100°C の温度範囲で、10分間～72時間、好ましくは30分間～24時間の反応時間で行われる。層(B)の形成反応が終了した後、エポキシ樹脂硬化剤を $5\sim12^{\circ}\text{C}$ 以下の環境に8時間以上静置する(静置工程を経る)ことが好ましい。静置工程を経る場合、層(B)は所望とする染色性を有する傾向にある。なお、本実施形態における静置工程では、設定温度に対する実測温度の

差が低い方が好ましく、例えば、静置工程の開始時点 t_1 から終了時点 t_2 までの最低温度 T_L と最高温度 T_H との差が 4°C 以下であることが好ましい。この場合、所望とする染色性を有する層 (B) がより得られやすくなる。

なお、前述のとおり、形成反応は分散媒を用いて実施することができ、形成反応と静置工程との間に、当該分散媒を除去する操作を行ってよい。また、静置工程における設定温度は、形成反応の温度条件よりも低くてよい。一例として、静置工程における設定温度としては、形成反応における反応温度よりも 40°C 以上低く設定してよく、 45°C 以上低く設定してもよい。さらに、形成反応と静置工程とは、同じ系内で実施されてよく、異なる系内で実施されてもよい。

[0068] 層 (B) は、後述する TEM 観察にて存在を確認できる。

層 (B) の厚みとしては、 $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ であることが好ましく、 $2\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $3\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $4\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ がよりさらに好ましい。層 (B) の厚みが 1 nm 以上であることで十分な安定性が付与される傾向にある。また、層 (B) が 1000 nm 以下であることで十分な反応性が付与される傾向にある。

ここで、層 (B) の厚みとは、層 (B) とコア (A) との境界の輝度 γ にあたる境界上の任意の点と、この点から層 (B) の最外部の輝度 β にあたる点を結んだ線分が最短となる点同士の距離とする。また、層 (B) の厚みは場所によって異なってもよく、その場合には厚みの幅が $1\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、 $2\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の範囲内であることがより好ましく、 $3\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $4\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ がより好ましい。

[0069] 〔層 (B) の染色性〕

本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤は、四酸化ルテニウム及び四酸化オスミウムで染色した後、TEM 観察して画像処理により輝度グラフを得た際に、前記層 (B) の内部が、輝度 α を有する領域を有し、前記輝度 α が、前記層

(B) の最外部の輝度 β 及び前記層 (B) と前記コア (A) との境界の輝度 γ よりも高い。層 (B) の内部が上記領域を有することは、後述する実施例に記載の方法に基づいて確認することができる。

なお、エポキシ樹脂硬化剤が後述するマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物である場合には、必要に応じて、分散媒を加えた後、遠心分離機でエポキシ樹脂と硬化剤成分を分離後、硬化剤成分を採取し乾燥させることで単体のエポキシ樹脂硬化剤を得ることもできる。

分散媒としては、例えば、溶媒、可塑剤、樹脂類等が挙げられ層 (B) の溶解性に応じて市販される分散媒から選択できる。

[0070] 本明細書では、上述の TEM 観察にて染色用エポキシ樹脂組成物の領域とコア (A) との間に両者と染色性の異なる層がある場合にこれを層 (B) とする。染色性の異同については、TEM 画像を目視して確認することができる。また、染色性が異なることは、前述の輝度グラフにおいて染色用エポキシ樹脂組成物の領域からコア (A) までの輝度が単調でないことをもって確認することができる。

[0071] 層 (B) は、単層であっても、多層であってもかまわない。

[0072] 本明細書では、層 (B) の最外部を層 (B) と染色用エポキシ樹脂組成物領域との境界近傍において最も輝度の低い箇所とし、コア (A) と層 (B) との境界をコア (A) と層 (B) との境界近傍におけるもっとも輝度の低い箇所とする。層 (B) が多層である場合は、少なくとも 1 つの層 (B) が所望とする染色性を有すればよく、全ての層 (B) が所望とする染色性を有することが好ましい。

本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤は、円形度が 0.90 以上であってよく、0.93 以上であってよく、0.95 以上であってよく、0.98 以上であってよい。円形度は真球への近さの程度を表し、真球の円形度は 1 である。また、当該エポキシ樹脂硬化剤の表面 (層 (B) の表面) は平滑であってよく、凹凸が認められてもよい。層 (B) の表面が平滑である場合は、TEM 画像解析の結果として、層 (B) と染色用エポキシ樹脂組成物領域との境

界が直線状または曲線状に見える画像が観察され得る（後述する図1，3参照）。一方、層（B）の表面に凹凸が見られる場合は、TEM画像解析の結果として、層（B）と染色用エポキシ樹脂組成物領域との境界が波状又はひだ状に見える画像が観察され得る（後述する図5参照）。

また、本実施形態においては、後述の図2に示すように層（B）中で最も輝度が高くなる箇所の輝度がコア（A）の輝度の最大値よりも高い場合も、後述の図4に示すように層（B）中で最も輝度が高くなる箇所の輝度がコア（A）の輝度の最大値より低い場合も包含され得る。いずれの態様も、輝度 β 及び輝度 γ よりも高い輝度 α が観測される限り、好ましく用いることができる。

[0073] 本発明者らが鋭意検討した結果、層（B）の形成反応が終了した後、エポキシ樹脂硬化剤を、前述した静置工程に供することによって、上述の染色方法による四酸化ルテニウムや四酸化オスミウムでの被染色性が著しく低下した領域を層（B）の内部に持つ本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤（以下、低染色性エポキシ樹脂硬化剤ともいう。）が得られることを見出した。

この低染色性エポキシ樹脂硬化剤は、四酸化ルテニウムや四酸化オスミウムにより層全体が容易に染色される被覆層を有するエポキシ樹脂硬化剤（以下、高染色性エポキシ樹脂硬化剤ともいう。）と比較して、反応性は維持したまま、低分子エポキシ樹脂化合物、溶剤、低分子アクリル樹脂への耐性が向上しており、これらを含むエポキシ樹脂組成物へ適用した際にも優れた保存安定性を付与することができる。

また、低染色性エポキシ樹脂硬化剤を用いてフィラーを含むエポキシ樹脂組成物を作製し、これを硬化した後に、微小な領域の硬化物外観を観察した結果、高染色性エポキシ樹脂硬化剤と比較してフィラーがより均一に分散している優れた外観を有する硬化物が得られる。

[0074] 本実施形態の低染色性エポキシ樹脂硬化剤が、反応性は維持したまま、低分子エポキシ化合物、溶剤、低分子アクリル化合物への耐性が向上するメカニズムについては、限定する趣旨ではないが、以下の様に推察される。

低染色性エポキシ樹脂の層（Ｂ）は架橋密度が高いことで染色時に四酸化ルテニウムや四酸化オスミウムが層内部に浸透し難い為に低染色性を発現している。即ち、高密度な状態で架橋点や分子鎖が存在することにより、低分子エポキシ化合物、溶剤、低分子アクリル化合物の層（Ｂ）内へ浸透を抑制し、これら低分子化合物によるコア（Ａ）の溶解が防がれたことで優れた保存安定性を示した。一方で、反応時の高温帯においては、強度向上の影響は非常に小さい為に反応性は維持されている。

[0075] 本実施形態の低染色性エポキシ樹脂硬化剤を用いてフィラーを含むエポキシ樹脂組成物を作製し、これを硬化した後に、微小な領域の硬化物外観を観察した際に、フィラーがより均一に分散している優れた外観を有する硬化物が得られるメカニズムについては、限定する趣旨ではないが、以下の様に推察される。

低染色性エポキシ樹脂硬化剤の層（Ｂ）は高密度な状態で架橋点や分子鎖が存在する為、表面の硬度が高い。これにより配合時にフィラーと衝突した際の接地面積が小さくなる為、硬化剤とフィラーの凝集が起こる確率が低減され、硬化後の段階までフィラーが均一に分散された状態を維持できる。

[0076] 上述のとおり、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤の染色性を評価する際、染色済硬化物が得られる。すなわち、本実施形態の染色済硬化物の製造方法は、コア（Ａ）と前記コア（Ａ）を被覆する層（Ｂ）とを有するエポキシ樹脂硬化剤を、四酸化ルテニウムにより電子染色する工程（Ｓ１）と、前記工程（Ｓ１）を経た前記エポキシ樹脂硬化剤を含む組成物の硬化物を得る工程（Ｓ２）と、前記硬化物の切片を四酸化オスミウムにより電子染色する工程（Ｓ３）と、を含む。工程（Ｓ１）におけるエポキシ樹脂硬化剤は、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤に対応する。工程（Ｓ２）及び工程（Ｓ３）は、前述した層（Ｂ）の染色性の評価方法と同様に実施することができる。染色済硬化物を、前述したＴＥＭ観察及び画像処理に供することにより、典型的には、層（Ｂ）の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有することが確認される。

[0077] [エポキシ樹脂組成物]

本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤はエポキシ樹脂 (C) を含むエポキシ樹脂組成物とすることができる。上述のエポキシ樹脂組成物をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物として使用することもできる。すなわち、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤を含むマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物も本実施形態に含まれる。

[0078] [エポキシ樹脂 (C)]

エポキシ樹脂 (C) としては、前述のエポキシ樹脂を使用することができる。エポキシ樹脂 (C) は1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0079] 本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤とエポキシ樹脂 (C) の質量比 (エポキシ樹脂硬化剤 : エポキシ樹脂) は、十分な反応性を付与し、且つエポキシ樹脂硬化剤同士の凝集抑制と硬化物へ十分な機械強度を付与する観点から、0.1 : 100 ~ 1000 : 100 が好ましく、0.5 : 100 ~ 500 : 100 がより好ましく、1 : 100 ~ 200 : 100 が特に好ましい。また、上述のエポキシ樹脂組成物をマスターバッチ型硬化剤として用いる場合には、硬化剤としての十分な反応性を付与し、且つ、硬化剤同士の凝集を抑制する観点から、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤とエポキシ樹脂 (C) の質量比 (エポキシ樹脂硬化剤 : エポキシ樹脂) は0.1 : 100 ~ 1000 : 100 が好ましく、1 : 100 ~ 500 : 100 がより好ましく、5 : 100 ~ 300 : 100 がさらに好ましく、10 : 100 ~ 200 : 100 がよりさらに好ましく、20 : 100 ~ 150 : 100 が特に好ましい。

[0080] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂 (C) として、取り扱い性と耐熱性の観点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことが好ましく、十分な機械特性を付与する観点から、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂のいずれか1つ以上を含むことがさらに好ましい。

[0081] エポキシ樹脂 (C) に含まれる全塩素量は、優れた電気特性を有すると共に硬化性と貯蔵安定性のバランスに優れたエポキシ樹脂組成物を得る観点か

ら、2500 ppm以下であることが好ましく、2000 ppm以下がより好ましく、1500 ppm以下がさらに好ましく、900 ppm以下が特に好ましい。

また、(A) エポキシ樹脂に含まれる全塩素量は、所定の技術的意義を達成する観点から、0.01 ppm以上であることが好ましく、0.05 ppm以上がより好ましく、0.1 ppm以上がさらに好ましく、0.5 ppm以上が特に好ましい。

[0082] ここで、エポキシ樹脂(C)に含まれる全塩素量とは、エポキシ樹脂(C)中に含まれる有機塩素及び無機塩素の総量を示し、エポキシ樹脂(C)に対する質量基準の値である。

エポキシ樹脂(C)の全塩素量は、以下の方法により測定される。

エポキシ樹脂(C)を、キシレンを用いて洗浄し、洗浄液であるキシレン中にエポキシ樹脂が無くなるまで洗浄と濾過を繰り返す。次に、濾液を100℃以下で減圧留去し、エポキシ樹脂を得る。得られたエポキシ樹脂の試料1~10gを、滴定量が3~7 mLになるよう精秤し、25 mLのエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解し、これに1規定KOHのプロピレングリコール溶液25 mLを加えて20分間煮沸した後、硝酸銀水溶液で滴定した滴定量より算出することができる。

[0083] ここで、全塩素の内、1,2-クロロヒドリン基に含まれる塩素は、一般に、加水分解性塩素と呼ばれる。エポキシ樹脂(C)中の加水分解性塩素量は、好ましくは100 ppm以下、より好ましくは50 ppm以下、さらに好ましくは0.01以上20 ppm以下、さらにより好ましくは0.05以上10 ppm以下である。エポキシ樹脂(C)中の加水分解性塩素量が100 ppm以下であると、本実施形態のエポキシ樹脂組成物において高い硬化性と保存安定性を両立する観点から有利であり、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化物が優れた電気特性を示す傾向にある。

[0084] ここで、エポキシ樹脂(C)中の加水分解性塩素は、以下の方法により測定される。

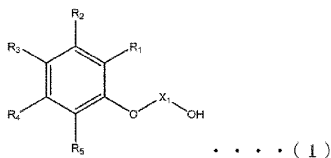
試料 3 g を 50 mL のトルエンに溶解し、これに 0.1 規定 KOH のメタノール溶液 20 mL を加えて 15 分間煮沸した後、硝酸銀水溶液で滴定した滴定量より算出することができる。

[0085] 〔式 (1) で表されるアルコール化合物 (D) 〕

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、下記式 (1) で表されるアルコール化合物 (D) (以下、「成分 (D)」ともいう。) を更に含むことができる。

成分 (D) を含むことで、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、保存安定性を維持したまま、低温硬化性が向上する傾向にある。

[0086] [化2]



[0087] 式 (1) 中、 X_1 は、置換基 R を有していてもよい炭素数 2 以上 5 以下のアルキレン基を表し、置換基 R 及び $R_1 \sim R_5$ は、各々独立して、水素原子、アルキル基、不飽和脂肪族基、芳香族基、ヘテロ原子を含む置換基、又はハロゲン原子を表し、ここで $R_1 \sim R_5$ から選ばれるいずれかが同一環を構成する縮合環化合物でもよい。ヘテロ原子を含む置換基としては、例えば、ハロゲン原子を含む置換基であってもよい。

[0088] 前記式 (1) で示されるアルコール化合物としては、以下に限定されないが、例えば、3-フェノキシ-1-プロパノール、3-フェノキシ-1, 2-プロパンジオール、3-フェノキシ-1, 3-プロパンジオール、3-(オルト-トルオキシ-1, 2-プロパンジオール、3-(2-メトキシフェノキシ)プロパン-1, 2-ジオール、ビスフェノール A (3-ヒドロキシプロピル)グリシジルエーテル、ビスフェノール A (2, 3-ジヒドロキシプロピル)グリシジルエーテルが挙げられ、ビスフェノール A (2, 3-ジヒドロキシプロピル)グリシジルエーテルが特に好ましい。これらは 1 種又は 2 種以上組み合わせて使用してもよい。

[0089] 成分（D）の添加量は、本実施形態のエポキシ樹脂組成物へ加えた場合に反応性向上の効果を十分に発揮する観点から、エポキシ樹脂組成物全体に対して0.0001質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.005質量%以上がさらに好ましく、0.01質量%以上が特に好ましい。また、過剰添加による保存安定性悪化を抑制する観点から、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2.5質量%以下がさらに好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。

[0090] 成分（D）は、その他成分との混合時に添加してもよく、混合後に系中で生成してもよく、コア（A）、層（B）、エポキシ樹脂（C）を製造する際に系中で生成させてもよい。

[0091] [その他添加剤]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、上述した成分以外に、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤以外のエポキシ樹脂硬化剤、低分子エポキシ化合物、溶剤、低分子アクリル化合物、有機フィラー、無機フィラー、顔料、染料、流れ調整剤、増粘剤、離型剤、湿潤剤、難燃剤、界面活性剤、エポキシ樹脂以外の樹脂類等を、さらに含むことができる。

[0092] 本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤以外のエポキシ樹脂硬化剤としては、前述のコア（A）の成分として挙げた窒素含有化合物、フェノール系硬化剤、酸無水系硬化剤、触媒型硬化剤、の他に、活性エステル系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤、チオール系硬化剤等が挙げられる。

[0093] 活性エステル系硬化剤とは、エポキシ樹脂の硬化剤として機能し、分子中に活性エステルを有するものである。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物が、活性エステル系硬化剤を含むことで、活性エステルとエポキシ基の反応に由来して、エポキシ樹脂組成物中に高誘電正接化の要因である水酸基を生じないため、誘電正接を低くすることができる傾向にある。

活性エステル系硬化剤としては、特に制限はないが、架橋密度を確保する観点から、1分子中に2個以上の活性エステル基を有する化合物が好ましい。

。また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の耐熱性等の観点から、カルボン酸化合物及び／又はチオカルボン酸化合物と、ヒドロキシ化合物及び／又はチオール化合物とを反応させたものから得られる活性エステル化合物がより好ましく、カルボン酸化合物と、フェノール化合物、ナフトール化合物、チオール化合物とから選択される１種又は２種以上とを反応させたものから得られる活性エステル化合物がさらに好ましい。そして、カルボン酸化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させたものから得られる１分子中に２個以上の活性エステル基を有する芳香族化合物がさらにより好ましい。そして、少なくとも２個以上のカルボン酸を１分子中に有する化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させたものから得られる芳香族化合物であり、かつ該芳香族化合物の１分子中に２個以上の活性エステル基を有する芳香族化合物がよりさらに好ましい。

また、活性エステル系硬化剤は、直鎖状又は多分岐状であってもよい。また、少なくとも２個以上のカルボン酸を１分子中に有する化合物が脂肪族鎖を含む化合物であればエポキシ樹脂との相溶性を高くすることができ、芳香族環を有する化合物であれば耐熱性を高くすることができる傾向にある。

[0094] ここで、前記カルボン酸化合物としては、例えば、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。特に、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の耐熱性の観点からコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸がより好ましい。

前記チオカルボン酸化合物としては、例えば、チオ酢酸、チオ安息香酸等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

前記フェノール化合物又はナフトール化合物としては、以下に限定されないが、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールＡ、メチル化ビスフェノールＦ、メチル化ビスフェノールＳ、フェノール

、 α -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラック等が挙げられる。これらのなかでも、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の耐熱性、エポキシ樹脂や溶剤に対する溶解性の観点から、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラックが好ましく、カテコール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラックがより好ましく、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラックがさらに好ましく、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラックがさらに好ましく、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラックがよりさらに好ましく、ジシクロペンタジエニルジフェノールが特に好ましい。

前記チオール化合物としては、例えば、ベンゼンジチオール、トリアジン

ジチオール等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0095] 活性エステル系硬化剤である活性エステル化合物としては、特開2004-277460号公報、特開2013-40270号公報に開示されている活性エステル化合物を用いてもよく、また市販の活性エステル化合物を用いることもできる。市販されている活性エステル化合物としては、例えば、DIC社製商品名：EXB9451、EXB9460、EXB9460S、HPC-8000-65T（ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物）、EXB9416-70BK（ナフタレン構造を含む活性エステル化合物）、EXB9050L-62M（リン原子含有活性エステル化合物）、三菱ケミカル社製商品名：DC808（フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物）、YLH1026（フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物）等が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0096] シアネートエステル系硬化剤とは、エポキシ樹脂の硬化剤として機能し、分子中にシアナト基を有するものである。本実施形態のエポキシ樹脂組成物がその他添加剤としてシアネートエステル系硬化剤を含むことで、エポキシ基との反応によりオキサゾリン環やオキサゾリジノン環を生成してエポキシ樹脂組成物に可撓性を付与するとともに、シアナト基の三量体化によるトリアジン骨格形成が起きるため、反りを小さくしつつ、特に耐熱性を良好とすることができる傾向にある。また、反応時に水酸基を生じにくいため、誘電正接を低く抑えることができる傾向にある。

[0097] シアネートエステル系硬化剤としては、以下に限定されないが、例えば、ノボラック型（フェノールノボラック型、アルキルフェノールノボラック型など）シアネートエステル樹脂、ジシクロペンタジエン型シアネートエステル樹脂、ビスフェノール型（ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型など）シアネートエステル樹脂、及びこれらが一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。シアネートエステル樹脂の具体例としては、例えば、ビスフェノールAジシアネート、ポリフェノールシア

ネート（オリゴ（3-メチレン-1, 5-フェニレンシアネート）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジメチルフェニルシアネート）、4, 4'-エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、2, 2-ビス（4-シアネート）フェニルプロパン、1, 1-ビス（4-シアネートフェニルメタン）、ビス（4-シアネート-3, 5-ジメチルフェニル）メタン、1, 3-ビス（4-シアネートフェニル-1-（メチルエチリデン））ベンゼン、ビス（4-シアネートフェニル）チオエーテル、ビス（4-シアネートフェニル）エーテル等の2官能シアネート樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ジシクロペンタジエン構造含有フェノール樹脂等から誘導される多官能シアネート樹脂、これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0098] チオール系硬化剤としては、1分子中に2個以上のチオール基を含有するものであればよく、以下に限定されるものではないが、例えば、3, 3'-ジチオジプロピオン酸、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）、エチレングリコールジチオグリコレート、1, 4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン、トリス〔（3-メルカプトプロピオニルオキシ）-エチル〕-イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（3-メルカプトブチルオキシエチル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）、1, 3, 4, 6-テトラキス（2-メルカプトエチル）グリコールウリル、4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 10-デカンジチオール等が挙げられる。耐衝撃性の観点から、1, 4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン、1, 3, 5-トリス（3-メルカプトブチルオキシエチル）-1

， 3， 5－トリアジン－2， 4， 6（1 H， 3 H， 5 H）－トリオン、ペンタエリスリトールテトラキス（3－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3－メルカプトブチレート）が好ましく、低温硬化性の観点から、ペンタエリスリトールテトラキス（3－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3－メルカプトブチレート）がより好ましい。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0099] 本明細書において低分子エポキシ化合物は、上述のエポキシ樹脂（C）に例示した化合物を除外し、かつ25℃における粘度が1 mPa・s以上3 Pa・s未満である化合物とする。低分子エポキシ化合物は反応性希釈剤と呼ばれる場合もある。

[0100] 低分子エポキシ化合物としては、以下に限定されないが、例えば、下記の芳香環を有さないエポキシ化合物、芳香環を有するエポキシ化合物が挙げられる。

芳香環を有さない単官能のエポキシ化合物としては、n－ブチルグリシジルエーテル、t－ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2－エチルヘキシルグリシジルエーテル等の化合物が挙げられる。

芳香環を1以上有し、1官能性エポキシ化合物として、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p－sec－ブチルフェニルグリシジルエーテル、t－ブチルフェニルグリシジルエーテル、阪本薬品工業社製商品名：SY－OPG等の化合物が挙げられる。

芳香環を有さない、2官能性エポキシ化合物としては、例えば、1，4－シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、1，3－シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、（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シルカルボキシレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレン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、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、

ジシクロペンタジエンジメタノールジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、三菱ケミカル社製商品名：YX-8000、阪本薬品工業社製商品名：SR-8EGS等の化合物が挙げられる。

芳香環を1以上有する2官能性エポキシ化合物としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、tert-ブチルヒドロキノンジグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレンビスフェノールAのジグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーオートルイジン等の化合物が挙げられる。

3官能性エポキシ化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、N,N-ビス(2,3-エポキシプロピル)-4-(2,3-エポキシプロポキシ)アニリン等が挙げられる。

[0101] 溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ等の炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエチルエーテルアセテート等のエステル類；イソプロパノール、n-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒等が挙げられる。

[0102] 低分子アクリル化合物としては、分子量が700以下であるアクリル化合物を意味し、以下に限定されないが、例えば、ポリアルキレンオキシドの両末端に（メタ）アクリロイル基を有する化合物、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン型多官能（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール型多官能（メタ）

アクリレート、ジペンタエリスリトール型多官能（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0103] 有機フィラーとは衝撃により発生する応力を緩和することが可能な、衝撃緩和剤としての機能を有するものである。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、有機フィラーを含有することで、各種接続部材との接着性をより一層向上することができる。また、フィレットクラックの発生及び進展を抑制することができる傾向にある。

有機フィラーとしては、以下に限定されないが、例えば、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ブタジエンゴム、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラル、ポリアリレート、ポリメチルメタクリレート、アクリルゴム、ポリスチレン、NBR、SBR、シリコン変性樹脂、及びこれらを成分として含む共重合体の有機微粒子が挙げられる。

接着性向上の観点から、有機微粒子としては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキル－ブタジエンスチレン共重合体、（メタ）アクリル酸アルキル－シリコン共重合体、シリコン－（メタ）アクリル共重合体、シリコンと（メタ）アクリル酸との複合体、（メタ）アクリル酸アルキル－ブタジエンスチレンとシリコンとの複合体及び（メタ）アクリル酸アルキルとシリコンとの複合体等が挙げられる。

また、前記有機微粒子としては、コアシェル型の構造を有し、コア層とシェル層とで組成が異なる有機微粒子を用いることもできる。コアシェル型の有機微粒子として、例えば、シリコン－アクリルゴムをコアとてアクリル樹脂をグラフトした粒子、及びアクリル共重合体にアクリル樹脂をグラフトとした粒子等が挙げられる。

これらの有機フィラーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0104] 無機フィラーは、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の熱膨張係数を調整することができるため、無機フィラーを含有することにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物をアンダーフィル材として使用した際の耐熱性及び耐湿性

の向上に寄与する傾向にある。

無機フィラーとしては、以下に限定されないが、例えば、タルク、焼成クレー、未焼成クレー、マイカ、ガラス等のケイ酸塩；酸化チタン、酸化アルミニウム（アルミナ）、溶融シリカ（例えば溶融球状シリカ及び溶融破碎シリカ）、合成シリカ、結晶シリカ等の酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等の炭酸塩；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；亜硫酸カルシウム等亜硫酸塩；ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩；窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素等の窒化物が挙げられる。

これらの中でも、耐熱性、耐湿性、及び強度を向上できる観点から、溶融シリカ、結晶シリカ、及び合成シリカ粉末が好ましく、また、酸化アルミニウム、及び窒化ホウ素のいずれかが好ましい。これらを用いることで、熱線膨張係数を抑制できるため、冷熱サイクル試験の改善等が見込まれる。

無機フィラーの形状は、特に限定されず、例えば、不定形、球状、及びりん片のいずれの形態であってもよい。

これらの無機フィラーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0105] 顔料としては、以下に限定されないが、例えば、カオリン、酸化アルミニウム三水和物、水酸化アルミニウム、チョーク粉、石こう、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、ペントン、シリカ、エアロゾル、リトポン、バライト、二酸化チタン等が挙げられる。

[0106] 染料としては、以下に限定されないが、例えば、茜、藍等の植物由来の染料や、黄土、赤土等の鉱物由来の染料といった天然染料、アリザリン、インディゴ等の合成染料の他、蛍光染料等が挙げられる。

[0107] 流れ調整剤としては、以下に限定されないが、例えば、シランカップリング剤等の有機シラン化合物；チタンテトライソプロポキシドやチタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）のような有機チタン化合物；ジル

コニウムテトラノルマルブトキシドやジルコニウムテトラアセチルアセトネート等の有機ジルコニウム化合物等が挙げられる。

- [0108] 増粘剤としては、以下に限定されないが、例えば、ゼラチンのような動物性増粘剤；多糖類やセルロースのような植物性増粘剤；ポリアクリル系増粘剤、変性ポリアクリル系増粘剤、ポリエーテル系増粘剤、ウレタン変性ポリエーテル系増粘剤、カルボキシメチルセルロース等の化学合成系増粘剤等が挙げられる。
- [0109] 離型剤としては、以下に限定されないが、例えば、フッ素系離型剤、シリコーン系離型剤、（メタ）アクリル酸グリシジルと炭素数16～22の直鎖アルキル（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体からなるアクリル系離型剤等が挙げられる。
- [0110] 湿潤剤としては、以下に限定されないが、例えば、アクリルポリリン酸エステル等の、酸性基を有する不飽和ポリエステルコポリマー系湿潤剤等が挙げられる。
- [0111] 難燃剤としては、以下に限定されないが、例えば、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、塩素化合物や臭素化合物等のハロゲン系難燃剤、縮合リン酸エステル等のリン系難燃剤、三酸化アンチモンや五酸化アンチモン等のアンチモン系難燃剤、シリカ等の無機酸化物等が挙げられる。
- [0112] 界面活性剤としては、以下に限定されないが、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩やアルキルポリオキシエチレン硫酸塩等のアニオン性界面活性剤、アルキルジメチルアンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤、アルキルジメチルアミノキシドやアルキルカルボキシベタイン等の両性界面活性剤、炭素数25以上の直鎖状アルコールや脂肪酸エステル等の非イオン性界面活性剤等が挙げられる。
- [0113] エポキシ樹脂以外の樹脂類としては、以下に限定されないが、例えば、シリコーン樹脂類、フェノール樹脂類、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリイミド樹脂、

並びに、カルボキシル基、ヒドロキシシル基、ビニル基及びアミノ基等の官能基を有するエラストマー類等が挙げられる。

[0114]〔エポキシ樹脂組成物の製造方法〕

本実施形態のエポキシ樹脂組成物の製造方法は、上述した本実施形態のコア（Ａ）と層（Ｂ）を有するエポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂（Ｃ）の混合物を得る工程を有する。混合物を得る工程としては、以下に限定されないが、

（１）本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤にエポキシ樹脂（Ｃ）を添加する工程

（２）エポキシ樹脂（Ｃ）に本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤を添加する工程

（３）本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤と分散媒が一体となったマスターバッチにエポキシ樹脂（Ｃ）を添加する工程等が挙げられる。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物の製造方法に含まれる混合の方法も特に制限はなく、例えば、プラネタリミキサを用いた方法や三本ロールを用いた方法等から適宜選択できる。また、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤の製造方法は前述の通りである。

[0115] また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物として扱い、エポキシ樹脂（Ｃ）やその他添加剤成分をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物に添加、混合して得られるエポキシ樹脂組成物も本実施形態に含まれる。

混合方法としては、三本ロール等のミキシングロール、ディゾルバ、プラネタリミキサ、ニーダ、押出し機等を用いて均一になるまで十分に混合することが挙げられる。

[0116] 本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、及び後述するフィルム用のエポキシ樹脂組成物調合液を、 30°C ～ 80°C の温度にて１～１６８時間の加熱処理を施すこともできる。加温方法は、特に制限はないが、

例えば、オーブン、インキュベーター、水浴、油浴、等で加温する方法が挙げられる。また、温度履歴も特に制限はなく、例えば、段階的に昇温させてもよく、一挙に昇温させてもよい。なお、エポキシ樹脂硬化剤を加温する際は、層（B）の形成反応が終了した後、エポキシ樹脂硬化剤を5～12℃以下の環境に8時間以上静置したのちに加温する。

[0117] [エポキシ樹脂組成物の具体的な態様]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、以下に限定されないが、例えば、アンダーフィル材やリレー封止材等の電気電子部品の封止材料、導電性ペースト等の導電性材料、熱伝導性材料、絶縁性材料、カメラモジュール用接着剤、構造用接着剤、繊維強化プラスチック用マトリックス樹脂、モーターコイルの含浸固着材等に好適である。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上記の他にも、以下に限定されないが、例えば、層間絶縁フィルム、フィルム型ソルダーレジスト、封止シート、導電性フィルム、異方導電性フィルム、熱伝導性フィルム等に好適である。

上記した各用途について、一の本実施形態のエポキシ樹脂組成物が、複数の用途を兼ねるものであってもよい。そのような例としては、以下に限定されないが、本実施形態のエポキシ樹脂組成物がフィラーとして銀粒子を含む場合において、当該エポキシ樹脂組成物から得られ得る導電性材料は、熱伝導性材料にもなり得る。

上記のとおり、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、封止材料、導電性材料、熱伝導性材料、絶縁性材料、カメラモジュール用接着剤、構造用接着剤、繊維強化プラスチック用マトリックス樹脂、含浸固着材、層間絶縁フィルム、フィルム型ソルダーレジスト、封止シート、導電性フィルム、異方導電性フィルム、及び／又は熱伝導性フィルムとして好ましく適用することができる。換言すると、本実施形態の封止材料、導電性材料、熱伝導性材料、絶縁性材料、カメラモジュール用接着剤、構造用接着剤、繊維強化プラスチック用マトリックス樹脂、含浸固着材、層間絶縁フィルム、フィルム型ソルダ

ーレジスト、封止シート、導電性フィルム、異方導電性フィルム、及び熱伝導性フィルムは、いずれも、本実施形態のエポキシ樹脂組成物（本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤）を含む。

[0118] 例えば、本実施形態のエポキシ樹脂組成物をアンダーフィル材に適用する場合、半導体チップと基板間へ迅速に浸透するための加熱に対する安定性、及び120℃～150℃での優れた硬化性が求められるが、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂硬化剤を含むため、これら全ての特性を兼備することができる。

導電性材料では、導電性粒子として、半田粒子、ニッケル粒子、ナノサイズの金属結晶、金属の表面を他の金属で被覆した粒子、銅と銀の傾斜粒子等の金属粒子や溶剤を含み得るが、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤は強固な層（B）を有することで金属粒子への耐性があり、さらに溶剤への耐性も有する。その為、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物は、優れた安定性を有する導電性材料を提供することができる。

熱伝導性材料では、高熱伝導性を有する銀などの金属、酸化亜鉛などの酸化金属、窒化ホウ素、窒化アルミ、アルミナなどのセラミック、シリカ等の無機フィラーと硬化剤が一体となっている。熱伝導性材料には保管時の安定性が求められるが、硬化剤が液状成分と隔離されていない場合に優れた安定性を付与することは困難であり、たとえ硬化剤成分を液状成分から隔離する被覆層があったとしてもその強度が十分でなければフィラーとの衝突時に破壊される。本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物はこれらに対して優れた特性を有しており、安定な熱伝導性材料を提供することができる。

構造用接着剤は、典型的には、自動車構造用接着剤等が挙げられ、接着剤が塗布された状態で高温多湿下に置かれることがあり、この際に熱と水分の両者に対して優れた安定性が求められる。本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物はこの両者に対して優れた安定性を有する構造用接着剤を提供することができる。

カメラモジュール用接着剤においては、例えば、レンズホルダとCMOSセンサー等のイメージセンサーが搭載された電子部品とをアクティブアライメントする際に光と熱の両方で硬化させるデュアル硬化型接着剤が使用されており、デュアル硬化型接着剤はエポキシ樹脂とアクリル樹脂の双方を含む。本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物は双方を含む場合でも十分な安定性と反応性を兼備するカメラモジュール用接着剤を提供することができる。

繊維強化プラスチック用のマトリックス樹脂やモーターコイルの含浸固着材は、含浸から硬化に至るまでのプロセスにおける性能、すなわち、微細な繊維、又はコイルの隙間への浸透性と浸透時の安定性、及び硬化性が求められるが、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物は、これら全ての特性を兼備することができるため、好適である。

[0119] 〔本実施形態のエポキシ樹脂組成物を含むフィルム〕

本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤および／又はエポキシ樹脂組成物を含む樹脂組成物層を有するフィルムも本実施形態に含まれる。

この際、エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂硬化剤又は硬化促進剤として機能することもできる。本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、耐溶剤性に優れており、フィルムに好適である。

本実施形態のフィルムは、例えば、所定の支持体と、後述するエポキシ樹脂組成物調合液から支持体上に形成された樹脂組成物層とを有し、必要により、前記樹脂組成物層の支持体と反対側の表面に保護層を有していてもよい。

[0120] 支持体としては、有機溶剤乾燥時の温度に耐えられる材料が好ましい。このような支持体としては、以下に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フ

ィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられる。

これらのフィルムとしては、必要に応じ延伸されたものも使用可能である

。

[0121] 保護層としては、樹脂組成物層の表面の平滑性を十分に保つことができる材料が好ましい。このような保護層としては、以下に限定されないが、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、易剥離処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム、オリエンティッドポリプロピレンフィルム等が好ましく使用できる。

[0122] 〔フィルム用のエポキシ樹脂組成物調合液の調製方法〕

フィルムの樹脂組成物層を形成するためのエポキシ樹脂組成物調合液の調製方法としては、例えば、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤および／又はエポキシ樹脂組成物と、その他添加剤、フィルム形成用ポリマー等を混合し、さらに有機溶媒を添加し、プラネタリミキサ等で混合する方法が挙げられる

。

フィルム形成用ポリマーとしては、エポキシ樹脂組成物調合液を塗工後に有機溶媒を乾燥させてフィルム化した際に、ひび割れやハジキや過剰なフローを抑制する効果を有し、フィルム形状を維持する効果のあるポリマー全般を使用できる。このようなフィルム形成用ポリマーとしては、以下に限定されないが、例えば、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリイミド樹脂並びに、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ビニル基及びアミノ基等の官能基を有するエラストマー類等が挙げられる。フィルム形成用ポリマーはバインダーポリマーと呼ばれることもある。

有機溶媒としては、特に制限はなく、公知のものを使用できる。以下に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ等の炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸－*n*－ブチル、プロピレングリコールモノメ

チルエチルエーテルアセテート等のエステル類；メタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド系溶媒等が挙げられる。

[0123]〔フィルムの製造方法〕

本実施形態のフィルムは、支持体及び樹脂組成物層、並びに必要により保護層を順次積層することにより、製造することができる。

支持体、樹脂組成物層、及び保護層の積層方法としては、公知の方法を採用することができる。

例えば、本実施形態のエポキシ樹脂組成物と、有機溶剤を含む調合液を調製し、先ず、支持体上にアプリケーション、バーコーター等公知の方法を用いて塗布して乾燥させ、支持体上に樹脂組成物層を形成する。乾燥方法としては特に制限はないが、例えば、オープンや熱風吹きつけ等が挙げられる。また、乾燥温度や時間についても特に制限はないが、十分に溶剤を除去しつつ、過剰な加熱による支持体の変形と乾燥時における樹脂組成物層の余剰な反応を抑制する観点から、50℃～160℃の温度範囲内、1分～30分の乾燥時間内で乾燥することが好ましく、80℃～150℃、3分～25分で乾燥することがより好ましい。なお、乾燥温度については、一定温度であってもよく、温度勾配をかけてもよい。次いで、必要により、形成された樹脂組成物層上に保護層を積層することにより、フィルムを製造することができる。

[0124]〔本実施形態のエポキシ樹脂組成物を含むフィルムの具体的な態様〕

本実施形態のエポキシ樹脂組成物を含むフィルムは、以下に限定されないが、例えば、層間絶縁フィルム、フィルム型ソルダーレジスト、封止シート、導電性フィルム、異方導電性フィルム、熱伝導性フィルム等として利用できる。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、耐溶剤性、保存安定性に優れているため、これを含むフィルム用エポキシ樹脂組成物調合液の塗工可能時間を長

くすることが可能であると共に、得られたフィルムの保管可能期間を長くすることができる。

また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、150℃以下での優れた硬化性を有することから、本実施形態のフィルムは優れた硬化性をも有する。

以上の特性は層間絶縁フィルム、フィルム型ソルダーレジスト、封止シート、導電性フィルム、異方導電性フィルム、熱伝導性フィルムに共通して要求されるものであるため、本実施形態のフィルムはこれらの態様に好適である。

実施例

[0125] 以下、本実施形態について、具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本実施形態は、以下の実施例及び比較例に限定されるものではない。

なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り質量基準である。

[0126] [窒素含有化合物を含むコア(A)の製造]

(製造例1)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂E-1(エポキシ当量186g/eq、全塩素量600ppm、加水分解性塩素量50ppm)1当量(エポキシ基換算)と、2-メチルイミダゾール1当量(活性水素換算)を、n-ブタノールとトルエンとの1:1混合溶媒中、80℃で反応させた。その後、減圧下で未反応の2-メチルイミダゾールを溶剤と共に留去し、25℃で固体の物質1を得た。

次いで、前記物質1をジェットミルで粉碎し、さらには、分級機による分級操作を実施して、比表面積値が $3.71\text{ m}^2/\text{g}$ 、篩下平均粒径 D_{50} が $2.63\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{99}/D_{50} が5.5の粒度分布を持ち、2-メチルイミダゾール(表中「2MI」と略記する。)を0.005質量%含むコア成分1を得た。

D_{50} 及び D_{99} は、粒度分布計(堀場製作所社製、「HORIBA LA-920」)を用い、レーザー回析・光散乱法で測定して得られるストークス

径に基づき、コア（A）の篩下積算分率50%の粒径を D_{50} とし、コア（A）の篩下積算分率99%の粒径を D_{99} とした（以下の製造例でも同様とした。）。

比表面積値は、株式会社マウンテック製の全自動BET比表面積測定装置HM model-1201を用いて $N_2/He=30/70$ （体積比）の混合ガスを吸着ガスとして使用して測定した（以下の製造例でも同様とした。）。

[0127]（製造例2）

前記コア成分1を用いて、アーステクニカ株式会社製のクリプトロンオーブを使用し、温度10℃、湿度30%の環境下、回転速度13500rpm、供給速度10kg/hr、風量3m³/minで、形状補正処置を行った。分級機にサイクロン式捕集機、バグフィルターを付属させ、分級操作を行って、比表面積値が2.51m²/g、 D_{50} が2.80μm、 D_{99}/D_{50} が3.8となる粒度分布を持ち、2-メチルイミダゾールを0.005質量%含むコア成分2を得た。

[0128]（製造例3）

ビスフェノールA型エポキシ樹脂E-1（エポキシ当量186g/eq、全塩素量600ppm、加水分解性塩素量50ppm）1当量（エポキシ基換算）と、2-メチルイミダゾール1.2当量（活性水素換算）を、n-ブタノールとトルエンとの1:1混合溶媒中、80℃で反応させた。その後、減圧下で過剰の2-メチルイミダゾールを溶剤と共に留去し、25℃で固体の物質2を得た。

次いで、前記物質2をターボミルで粉碎し、さらには、分級機による分級操作を実施して、比表面積値が3.61m²/g、篩下平均粒径 D_{50} が2.41μm、 D_{99}/D_{50} が5.1の粒度分布を持ち、2-メチルイミダゾールを0.2質量%含むコア成分3を得た。

[0129]（製造例4）

ビスフェノールF型エポキシ樹脂E-2（BisF樹脂 エポキシ当量1

72 g/e q、全塩素量500 ppm、加水分解性塩素量100 ppm) 1当量(エポキシ基換算)と、2-メチルイミダゾール1当量(活性水素換算)を、n-ブタノールとトルエンとの1:1混合溶媒中、80℃で反応させた。その後、減圧下で過剰の2-メチルイミダゾールと溶剤とを共に留去し、25℃で固体の物質3を得た。

得られた物質3に対し、ターボミルで粉砕を行い、比表面積値が3.91 m²/g、篩下平均粒径D₅₀が2.55 μm、D₉₉/D₅₀が4.0となる粒度分布を持ち、2-メチルイミダゾールを0.01質量%含むコア成分4を得た。

[0130] (製造例5)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂E-1(エポキシ当量186 g/e q、全塩素量600 ppm、加水分解性塩素量50 ppm) 1当量(エポキシ基換算)と、ジエチレントリアミン(表中「DETA」と略記する。) 1当量を、キシレンとイソプロピルアルコールとの1:1混合溶媒中、80℃で反応させた。その後、減圧下で過剰のジエチレントリアミンと溶剤とを共に留去し、25℃で固体の物質4を得た。

前記物質4を45 gと物質1を45 gと1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(表中、「DABCO」と略記する。)を11 gとを150℃で熔融混合し25℃で固体の物質5を得た。

次いで、前記物質5をターボミルで粉砕し、さらには、分級機による分級操作を実施して、比表面積値が2.69 m²/g、篩下平均粒径D₅₀が2.88 μm、D₉₉/D₅₀が4.7の粒度分布を持ち、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンを10質量%を含み、更にジエチレントリアミンと2-メチルイミダゾールとを併せて0.1質量%含む、コア成分5を得た。

[0131] (製造例6)

前記物質1をジェットミルで粉砕し、さらに、分級機による分級操作を実施して、比表面積値が4.32 m²/g、篩下平均粒径D₅₀が2.27 μm、D₉₉/D₅₀が3.4の粒度分布を持ち、2-メチルイミダゾールを0.00

5 質量%含むコア成分 6 を得た。

[0132] [実施例 1]

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E-1 (エポキシ当量 186 g/eq、全塩素量 600 ppm、加水分解性塩素量 50 ppm) 100 質量部と、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 E-2 (エポキシ当量 172 g/eq、全塩素量 500 ppm、加水分解性塩素量 100 ppm) 100 質量部と、コア成分 1 を 100 質量部と、コア表面被覆材 C-1 (日本ポリウレタン社製 MR-400) 10 質量部、とを分散および混合した後、55℃で 5 時間反応させた。その後、9℃に設定した条件下で 12 時間静置させ (静置工程)、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 1 を得た。尚、上記静置工程においては、温度をモニタリングし、開始時点 t_1 から終了時点 t_2 までの最低温度 T_L と最高温度 T_H との差が 4℃以下であることを確認した。すなわち、9℃に設定した条件下で 12 時間静置させた際の温度変化は $9^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ の範囲であることを確認した (以降も同様にして静置工程における温度変化について確認した。)。

[0133] (層 (B) の染色性評価)

まず、主剤 (Quetol 812、日新 EM 株式会社製) 10.6 mL、硬化剤 (Methylnadicanhydride: MNA、日新 EM 株式会社製) 9.4 mL および反応促進剤 (2, 4, 6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol、日新 EM 株式会社製: DMP-30) 0.34 mL を混合し、スターラーにて 15 分間攪拌した後、真空脱処理により気泡を除去することで、染色用エポキシ樹脂組成物を得た。

次いで、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 1 にトルエンを加えた後、遠心分離機でエポキシ樹脂と硬化剤成分を分離後、硬化剤成分を採取し乾燥させることでエポキシ樹脂硬化剤 1 を得た。

得られたエポキシ樹脂硬化剤 1 を室温大気圧下にて密封及び遮光された容器内で四酸化ルテニウムと 10 分間共存させることで電子染色した後、前述

の染色用エポキシ樹脂組成物と混合し40℃で42時間硬化させて得られたエポキシ樹脂硬化剤1が包埋された硬化物を、ウルトラミクロトームを用いて80nm切片を作製した後、前記切片を室温大気圧下にて密封及び遮光された容器内で四酸化オスミウムと2時間共存させ四酸化オスミウム蒸気により電子染色された観察試料を取得し、TEMにて前記観察試料に電子線を照射し焦点が試料に合うように調整を行い、加速電圧120kV、倍率30000倍で観察しコア(A)と層(B)の画像1を得た。

得られた画像1を画像解析ソフトウェアImageJ(ImageJ 1.53t Java 1.8.0_345 (64-bit))で読み込み、メジアンフィルター(Radius 2.0 pixels)をかけた後、層(B)の最外部からコア(A)と層(B)の境界を含むように線分を引き、画像1'を得た(図1)。この線分に沿って輝度をグラフ化したグラフ1を得た(図2)。グラフ1において、縦軸は輝度を、横軸は上記線分における層(B)最外部側の端部からの距離を、それぞれ表す(以降のグラフについても同様)。

[0134] 得られた画像1'及びグラフ1から、エポキシ樹脂硬化剤1は、層(B)の最外部から層(B)とコア(A)の境界の間の輝度グラフを得た際に、層(B)の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有することを確認した。

[0135] [実施例2]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂E-1(エポキシ当量186g/eq、全塩素量600ppm、加水分解性塩素量50ppm)100質量部と、ビスフェノールF型エポキシ樹脂E-2(エポキシ当量172g/eq、全塩素量500ppm、加水分解性塩素量100ppm)100質量部と、コア成分2を200質量部と、コア表面被覆材C-1(日本ポリウレタン社製MR-400)10質量部、とを分散および混合した後、55℃で5時間反応させた後、9℃に設定した条件下で12時間静置させ、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物2を得た。尚、9℃に設定した条件下で12時間静

置させた際の温度変化は $9^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の範囲であることを確認した。

[0136] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物2をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物1と同様にして、含有するエポキシ樹脂硬化剤2の染色性を確認した結果、層(B)の最外部から層(B)とコア(A)の境界の間の輝度グラフを得た際に、層(B)の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有することを確認した。

[0137] [実施例3]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂E-1（エポキシ当量 186 g/eq 、全塩素量 600 ppm 、加水分解性塩素量 50 ppm ） 100 質量部と、ビスフェノールF型エポキシ樹脂E-2（エポキシ当量 172 g/eq 、全塩素量 500 ppm 、加水分解性塩素量 100 ppm ） 100 質量部と、コア成分3を 100 質量部と、コア表面被覆材C-2（東ソー株式会社製コロネートT 100 ） 10 質量部、とを分散および混合した後、 55°C で5時間反応させた後、 9°C に設定した条件下で12時間静置させ、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物3を得た。尚、 9°C に設定した条件下で12時間静置させた際の温度変化は $9^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の範囲であることを確認した。

[0138] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物3をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物1と同様にして、エポキシ樹脂硬化剤3の染色性を確認した。すなわち、エポキシ樹脂硬化剤3のTEM観察画像を画像解析して得られた画像2において、染色性を確認するために所定位置に描線した画像2'を得た（図3）。この線分に沿って輝度をグラフ化したグラフ2を得た（図4）。画像2'及びグラフ2から、エポキシ樹脂硬化剤3は、層(B)の最外部から層(B)とコア(A)の境界の間の輝度グラフを得た際に、層(B)の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有することを確認した。

[0139] [実施例4]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂E-1（エポキシ当量 186 g/eq 、全塩素量 600 ppm 、加水分解性塩素量 50 ppm ） 100 質量部と、ビ

スフェノールF型エポキシ樹脂E-2（エポキシ当量172 g/e q、全塩素量500 ppm、加水分解性塩素量100 ppm）100質量部と、コア成分4を100質量部と、コア表面被覆材C-1（日本ポリウレタン社製MR-400）4質量部とコア表面被覆材C-3（旭化成株式会社製デュラネートTPA-100）3質量部、とを分散および混合した後、55℃で5時間反応させた後、9℃に設定した条件下で12時間静置させ、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物4を得た。尚、9℃に設定した条件下で12時間静置させた際の温度変化は9℃±2℃の範囲であることを確認した。

[0140] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物4をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物1と同様にして、含有するエポキシ樹脂硬化剤4の染色性を確認した。すなわち、エポキシ樹脂硬化剤4のTEM観察画像を画像解析して得られた画像Iにおいて、染色性を確認するために所定位置に描線した画像I'を得た（図5）。この線分に沿って輝度をグラフ化したグラフGを得た（図6）。画像I'及びグラフGから、エポキシ樹脂硬化剤4は、層（B）の最外部から層（B）とコア（A）の境界の間の輝度グラフを得た際に、層（B）の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有することを確認した。また、図5において、層（B）と染色用エポキシ樹脂組成物領域との境界が波状又はひだ状に見えることから、層（B）の表面は、粗な面であることが示唆された。なお、図5（エポキシ樹脂硬化剤4）と図1（エポキシ樹脂硬化剤1）及び図3（エポキシ樹脂硬化剤3）とを比較すると、図1，3において、層（B）と染色用エポキシ樹脂組成物領域との境界が直線状に見えることから、エポキシ樹脂硬化剤1，3における層（B）の表面は、後述するエポキシ樹脂硬化剤4と比較すると平滑な面であることが示唆された。

[0141] 〔実施例5〕

ビスフェノールA型エポキシ樹脂E-1（エポキシ当量186 g/e q、全塩素量600 ppm、加水分解性塩素量50 ppm）100質量部と、ビスフェノールF型エポキシ樹脂E-2（エポキシ当量172 g/e q、全塩

素量 500 ppm、加水分解性塩素量 100 ppm) 100 質量部と、コア成分 5 を 120 質量部と、コア表面被覆材 C-1 (日本ポリウレタン社製 MR-400) 10 質量部、とを分散および混合した後、55℃で5時間反応させた後、9℃に設定した条件下で12時間静置させ、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 5 を得た。尚、9℃に設定した条件下で12時間静置させた際の温度変化は9℃±2℃の範囲であることを確認した。

[0142] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 5 をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 1 と同様にして、含有するエポキシ樹脂硬化剤 5 の染色性を確認した結果、層 (B) の最外部から層 (B) とコア (A) の境界の間の輝度グラフを得た際に、層 (B) の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有することを確認した。

[0143] [実施例 6]

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E-1 (エポキシ当量 186 g/eq、全塩素量 600 ppm、加水分解性塩素量 50 ppm) 90 質量部と、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 E-2 (エポキシ当量 172 g/eq、全塩素量 500 ppm、加水分解性塩素量 100 ppm) 90 質量部と、ナフタレン型エポキシ樹脂 E-3 (エポキシ当量 142 g/eq、全塩素量 700 ppm、DIC 社製「HP4032D」) 20 質量部と、コア成分 1 を 100 質量部と、コア表面被覆材 C-1 (日本ポリウレタン社製 MR-400) 10 質量部、とを分散および混合した後、55℃で5時間反応させた後、9℃に設定した条件下で12時間静置させ、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 6 を得た。尚、9℃に設定した条件下で12時間静置させた際の温度変化は9℃±2℃の範囲であることを確認した。

[0144] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 6 をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 1 と同様にして、含有するエポキシ樹脂硬化剤 6 の染色性を確認した結果、層 (B) の最外部から層 (B) とコア (A) の境界の間の輝度グラフを得た際に、層 (B) の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有することを確認した。

[0145] 〔実施例 7〕

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E-1 (エポキシ当量 186 g/e q、全塩素量 600 ppm、加水分解性塩素量 50 ppm) 100 質量部と、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 E-2 (エポキシ当量 172 g/e q、全塩素量 500 ppm、加水分解性塩素量 100 ppm) 100 質量部と、コア成分 1 を 100 質量部と、コア表面被覆材 C-1 (日本ポリウレタン社製 MR-400) 10 質量部、とを分散および混合した後、55℃で5時間反応させた後、6℃に設定した条件下で8時間静置させ、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 7 を得た。尚、6℃に設定した条件下で8時間静置させた際の温度変化は6℃±2℃の範囲であることを確認した。

[0146] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 7 をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 1 と同様にして、含有するエポキシ樹脂硬化剤 7 の染色性を確認した結果、層 (B) の最外部から層 (B) とコア (A) の境界の間の輝度グラフを得た際に、層 (B) の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有することを確認した。

[0147] 〔実施例 8〕

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E-1 (エポキシ当量 186 g/e q、全塩素量 600 ppm、加水分解性塩素量 50 ppm) 100 質量部と、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 E-2 (エポキシ当量 172 g/e q、全塩素量 500 ppm、加水分解性塩素量 100 ppm) 100 質量部と、コア成分 1 を 100 質量部と、コア表面被覆材 C-1 (日本ポリウレタン社製 MR-400) 10 質量部、とを分散および混合した後、55℃で5時間反応させた後、12℃に設定した条件下で24時間静置させ、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 8 を得た。尚、12℃に設定した条件下で24時間静置させた際の温度変化は12℃±2℃の範囲であることを確認した。

[0148] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 8 をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 1 と同様にして、含有するエポキシ樹脂硬化剤 8 の染色性を確認した結果、層 (B) の最外部から層 (B) とコア (A) の境界の間

の輝度グラフを得た際に、層（Ｂ）の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有することを確認した。

[0149] 〔実施例 9〕

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E-1（エポキシ当量 186 g/e q、全塩素量 600 ppm、加水分解性塩素量 50 ppm）100 質量部と、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 E-2（エポキシ当量 172 g/e q、全塩素量 500 ppm、加水分解性塩素量 100 ppm）100 質量部と、コア成分 6 を 100 質量部と、コア表面被覆材 C-1（日本ポリウレタン社製 MR-400）10 質量部、とを分散および混合した後、55℃で 5 時間反応させた後、9℃に設定した条件下で 12 時間静置させ、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 9 を得た。尚、9℃に設定した条件下で 12 時間静置させた際の温度変化は 9℃±2℃の範囲であることを確認した。

[0150] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 9 をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 1 と同様にして、含有するエポキシ樹脂硬化剤 9 の染色性を確認した結果、層（Ｂ）の最外部から層（Ｂ）とコア（Ａ）の境界の間の輝度グラフを得た際に、層（Ｂ）の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有することを確認した。

[0151] 〔比較例 1〕

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E-1（エポキシ当量 186 g/e q、全塩素量 600 ppm、加水分解性塩素量 50 ppm）100 質量部と、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 E-2（エポキシ当量 172 g/e q、全塩素量 500 ppm、加水分解性塩素量 100 ppm）100 質量部と、コア成分 1 を 100 質量部と、コア表面被覆材 C-1（日本ポリウレタン社製 MR-400）10 質量部、とを分散および混合した後、55℃で 5 時間反応させた後、25℃に設定した条件下で 12 時間静置させ、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤 R-1 を得た。尚、25℃に設定した条件下で 12 時間静置させた際の温度変化は 25℃±2℃の範囲であることを確認した。

[0152] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 R-1 をマスターバッチ型エ

ポキシ樹脂硬化剤組成物 1 と同様にして、エポキシ樹脂硬化剤 R-1 の染色性を確認した。すなわち、エポキシ樹脂硬化剤 3 の TEM 観察画像を画像解析して得られた画像 3 において、染色性を確認するために所定位置に描線した画像 3' を得た (図 7)。この線分に沿って輝度をグラフ化したグラフ 3 を得た (図 8)。画像 3' 及びグラフ 3 から、エポキシ樹脂硬化剤 R-1 は、層 (B) の最外部から層 (B) とコア (A) の境界の間の輝度グラフを得た際に、層 (B) の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有さないことを確認した。

[0153] [比較例 2]

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E-1 (エポキシ当量 186 g/eq、全塩素量 600 ppm、加水分解性塩素量 50 ppm) 100 質量部と、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 E-2 (エポキシ当量 172 g/eq、全塩素量 500 ppm、加水分解性塩素量 100 ppm) 100 質量部と、コア成分 1 を 100 質量部と、コア表面被覆材 C-1 (日本ポリウレタン社製 MR-400) 10 質量部、とを分散および混合した後、55℃で 5 時間反応させた後、50℃に設定した条件下で 24 時間静置させ、比較例 2 のエポキシ樹脂硬化剤 R-2 を得た。尚、50℃に設定した条件下で 24 時間静置させた際の温度変化は 50℃±2℃の範囲であることを確認した。

[0154] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 R-2 をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 1 と同様にして、含有するエポキシ樹脂硬化剤 R-2 の染色性を確認した結果、層 (B) の最外部から層 (B) とコア (A) の境界の間の輝度グラフを得た際に、層 (B) の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有さないことを確認した。

[0155] [比較例 3]

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 E-1 (エポキシ当量 186 g/eq、全塩素量 600 ppm、加水分解性塩素量 50 ppm) 100 質量部と、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 E-2 (エポキシ当量 172 g/eq、全塩素量 500 ppm、加水分解性塩素量 100 ppm) 100 質量部と、コア

成分 1 を 100 質量部と、コア表面被覆材 C-1（日本ポリウレタン社製 MR-400）20 質量部、とを分散および混合した後、55℃で5時間反応させた後、25℃に設定した条件下で12時間静置させ、比較例3のエポキシ樹脂硬化剤 R-3 を得た。尚、25℃に設定した条件下で12時間静置させた際の温度変化は25℃±2℃の範囲であることを確認した。

[0156] マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 R-3 をマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 1 と同様にして、含有するエポキシ樹脂硬化剤 R-3 の染色性を確認した結果、層（B）の最外部から層（B）とコア（A）の境界の間の輝度グラフを得た際に、層（B）の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有さないことを確認した。

[0157] 〔特性の評価方法〕

（低分子エポキシ化合物への安定性評価）

（低分子エポキシ化合物への安定性評価用エポキシ樹脂組成物の調製方法）

実施例 1～9 及び比較例 1～3 に記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物 30 部と、JE828（三菱ケミカル社製）100 部と低分子エポキシ化合物 o-CGE（オルトクレジルグリシジルエーテル；25℃の粘度 7 mPa・s；Sigma-Aldrich 製）30 部を計量後、ノンバブリングニーダーでこれらの成分を、2 分間の攪拌及び3 分間の脱泡を行い、混合し、低分子エポキシ化合物への安定性評価用エポキシ樹脂組成物を調製した。

（低分子エポキシ化合物への安定性）

低分子エポキシ化合物への安定性評価用エポキシ樹脂組成物を調製した直後の初期粘度と、当該安定性評価用エポキシ樹脂組成物を 40℃、21 日間放置した後の保管後粘度とを、E 型粘度計を用いて室温（25℃）にて測定し、下記数式（2）にて保管後粘度倍率を算出した。

保管後粘度倍率＝保管後粘度／初期粘度・・・数式（2）

保管後粘度倍率に応じて、以下の基準により評価した。

○：1.0倍 $\leq$ 保管後粘度倍率 $<$ 1.3倍

△：1.3倍 $\leq$ 保管後粘度倍率 $<$ 2.0倍

×：2.0倍 $\leq$ 保管後粘度倍率

[0158] (低分子エポキシ化合物を含むエポキシ樹脂組成物の反応性)

低分子エポキシ化合物への安定性評価用エポキシ樹脂組成物（未硬化状態）を約10mg計量し、DSC EXSTER 7020（株式会社 日立ハイテクサイエンス製）を用いて、25℃から250℃まで20℃/minの速度で昇温し、DSC曲線を取得し、ヒートフローが最大となる点の温度をDSC発熱頂点温度とした。

発熱頂点温度に応じて、以下の基準により評価した。

◎◎：発熱頂点温度 $\leq$ 120℃

◎：120℃ $<$ 発熱頂点温度 $\leq$ 130℃

○：130℃ $<$ 発熱頂点温度 $\leq$ 140℃

△：140℃ $<$ 発熱頂点温度 $\leq$ 150℃

×：150℃ $<$ 発熱頂点温度

[0159] (MEKへの安定性評価)

(MEKへの安定性評価用エポキシ樹脂組成物の調製方法)

jER828（三菱ケミカル製）50質量部とPKHB（Gabriel Phenoxies社製）50質量部とMEK100質量部とを混合溶解した液を取得し、さらに実施例1～9及び比較例1～3に記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物15質量部を添加しMEKへの安定性評価用エポキシ樹脂組成物を得た。

(MEKへの安定性)

MEKへの安定性評価用エポキシ樹脂組成物を調製した直後の初期粘度と、当該安定性評価用エポキシ樹脂組成物を25℃、24時間放置した後の保管後粘度とを、E型粘度計を用いて室温（25℃）にて測定し、下記数式（3）にて保管後粘度倍率を算出した。

保管後粘度倍率＝保管後粘度／初期粘度・・・数式（3）

保管後粘度倍率に応じて、以下の基準により評価した。

○：1.0倍 $\leq$ 保管後粘度倍率 $<$ 2.0倍

△：2.0倍 $\leq$ 保管後粘度倍率 $<$ 3.0倍

×：3.0倍 $\leq$ 保管後粘度倍率

[0160]（低分子アクリル化合物への安定性評価）

（低分子アクリル化合物への安定性評価用エポキシ樹脂組成物の調製方法）

実施例1～9及び比較例1～3に記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物50質量部と、j E R 8 2 8（三菱ケミカル社製）100質量部とエポキシアクリレート（共栄社化学株式会社製エポキシエステル3000A）50質量部とを計量後、ノンバブリングニーダーでこれらの成分を、2分間の攪拌及び3分間の脱泡を行い、混合し、低分子アクリル化合物への安定性評価用エポキシ樹脂組成物を調製した。

（低分子アクリル化合物への安定性）

低分子アクリル化合物への安定性評価用エポキシ樹脂組成物を調製した直後の初期粘度と、当該安定性評価用エポキシ樹脂組成物を40℃、7日間放置した後の保管後粘度とを、E型粘度計を用いて室温（25℃）にて測定し、下記数式（4）にて保管後粘度倍率を算出した。

保管後粘度倍率＝保管後粘度／初期粘度・・・数式（4）

保管後粘度倍率に応じて、以下の基準により評価した。

○：1.0倍 $\leq$ 保管後粘度倍率 $<$ 1.5倍

△：1.5倍 $\leq$ 保管後粘度倍率 $<$ 2.0倍

×：2.0倍 $\leq$ 保管後粘度倍率

[0161]（低分子アクリル化合物を含むエポキシ樹脂組成物の反応性）

低分子アクリル化合物への安定性評価用エポキシ樹脂組成物（未硬化状態）を約10mg計量し、EXSTER7020（株式会社 日立ハイテクサイエンス製）を用いて、25℃から250℃まで20℃／minの速度で昇温し、DSC曲線を取得し、ヒートフローが最大となる点の温度をDSC発

熱頂点温度とした。

発熱頂点温度に応じて、以下の基準により評価した。

- ◎◎：発熱頂点温度 $\leq 120^{\circ}\text{C}$
- ◎： $120^{\circ}\text{C} < \text{発熱頂点温度} \leq 130^{\circ}\text{C}$
- ： $130^{\circ}\text{C} < \text{発熱頂点温度} \leq 140^{\circ}\text{C}$
- △： $140^{\circ}\text{C} < \text{発熱頂点温度} \leq 150^{\circ}\text{C}$
- ×： $150^{\circ}\text{C} < \text{発熱頂点温度}$

[0162] (微小領域の外観評価)

(微小領域の外観評価用エポキシ樹脂組成物の調製方法)

実施例1～9及び比較例1～3に記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物15質量部と、jER828(三菱ケミカル社製)30質量部と、低分子エポキシ化合物o-CGE(オルトクレジルグリシジルエーテル; 25°C の粘度 $7\text{ mPa}\cdot\text{s}$; Sigma-Aldrich製)5質量部と、フィラーとしてSO-E2(アドマテックス社製球状シリカ; $D_{50}=0.8\text{ }\mu\text{m}$)50質量部、とを計量後、ノンバブリングニードラーでこれらの成分を、2分間の攪拌及び3分間の脱泡を行い、混合し、微小領域の外観評価用エポキシ樹脂組成物を調製した。

(微小領域の外観評価)

微小領域の外観評価用エポキシ樹脂組成物を 180°C のオープン中に1時間保持し、硬化物を得た。得られた硬化物をダイヤモンドカッターで切断後、紙やすりで研磨し、表面を金蒸着した後に研磨面をSEMで1000倍の倍率で観察を行った。得られたSEM画像を二値化し、円相当径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上のフィラーのない領域の面積割合を算出した。

フィラーのない領域の面積割合に応じて、以下の基準により評価した。

- ：5%未満
- ×：5%以上

[0163] 実施例1～9および比較例1～3のコア(A)に含まれる分子量50～300の低分子アミンの重量%、層(B)の染色性、および評価項目ごとに調

整したエポキシ樹脂組成物の特性を表 1 に記す。

尚、層（B）の染色性については、以下の基準で評価した。

○：層（B）の最外部から層（B）とコア（A）の境界の間の輝度グラフを得た際に、層（B）の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有する

×：層（B）の最外部から層（B）とコア（A）の境界の間の輝度グラフを得た際に、層（B）の内部が、最外部の輝度及び上記境界の輝度よりも高い輝度を有する領域を有さない

[0164]

[表1]

区分	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	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3
コア (A) の区分	コア成分 1	コア成分 2	コア成分 3	コア成分 4	コア成分 5	コア成分 1	コア成分 1	コア成分 1	コア成分 6	コア成分 1	コア成分 1	コア成分 1
コア (A) のD ₅₀ /D ₉₀	2.63	2.80	2.41	2.55	2.88	2.63	2.63	2.63	2.27	2.63	2.63	2.63
コア (A) のD ₉₀ /D ₃₀	5.5	3.8	5.1	4.0	4.7	5.5	5.5	5.5	3.4	5.5	5.5	5.5
コア (A) の比表面積Y ₁ (m ² /g)	3.71	2.51	3.61	3.91	2.69	3.71	3.71	3.71	4.32	3.71	3.71	3.71
コア (A) のY×D ₅₀ の積	9.76	7.03	8.70	9.97	7.75	9.76	9.76	9.76	9.81	9.76	9.76	9.76
コア (A) 中の アミン化合物 (a) 含有量(質量%)	0.005	0.005	0.2	0.01	10.1	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
層 (B) の染色性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
低分子エポキシ化合物への 安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
低分子エポキシ化合物を含む エポキシ樹脂組成物の反応性	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎◎	◎	◎	◎◎	◎	○	×
MEK への溶解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×
低分子アクリル化合物への 安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△
低分子アクリル化合物を含む エポキシ樹脂組成物の反応性	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	△	×
微小領域の外観評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0165] 実施例と比較例を比較すると、層 (B) の最外部から層 (B) とコア (A

)の境界の間の輝度グラフを得た際に、層(B)の内部に最外部、および層(B)とコア(A)の境界、よりも輝度の高い箇所を有するエポキシ樹脂硬化剤1〜9は、低分子エポキシ化合物、MEK、低分子アクリル樹脂に対して優れた安定性と反応性を両立することが分かった。

[0166] また、微小領域の外観においても、層(B)の最外部から層(B)とコア(A)の境界の間の輝度グラフを得た際に、層(B)の内部に最外部、および層(B)とコア(A)の境界、よりも輝度の高い箇所を有することで優れることが分かった。実施例1での外観を図9に、比較例1の外観を図10に、それぞれ示す。

[0167] ここで、比較例1〜3の結果から、マスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物を加熱処理することや、コア表面被覆材の増量、及び温度が制御されていない条件下では、層(B)の最外部から層(B)とコア(A)の境界の間の輝度グラフを得た際に、層(B)の内部に最外部、および層(B)とコア(A)の境界、よりも輝度の高い箇所を有するエポキシ樹脂硬化剤を得ることはできないことが分かった。

[0168] (成分(D)添加効果)

実施例1のマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物を用いた低分子エポキシ化合物への安定性評価用エポキシ樹脂組成物にさらに成分(D)としてビスフェノールA(2,3-ジヒドロキシプロピル)グリシジルエーテル(メルク社製)3質量部を加え、低分子エポキシ化合物への安定性評価と反応性評価を行った結果、低分子エポキシ化合物への安定性○、低分子エポキシ化合物を含むエポキシ樹脂組成物の反応性◎◎となり、安定性を維持しつつ、反応性が向上することが分かった。

[0169] 以上、本実施形態について説明してきたが、本発明はこれに限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

産業上の利用可能性

[0170] 本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物は、低分子エポキシ化合物、溶剤、低分子アクリル化合物と共存した場合でも優れた反応性

と安定性を付与し、さらに微小領域の外観にも優れることから、アンダーフィルム材やリレー封止材等の電気電子部品の封止材料、導電性ペースト等の導電性材料、熱伝導性材料、絶縁性材料、カメラモジュール用接着剤、構造用接着剤、繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂、モーターコイルの含浸固着材等において産業上の利用可能性を有する。

また、本実施形態のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物は、優れた耐溶剤性を有することから、層間絶縁フィルム、フィルム型溶剤レジスト、封止シート、導電性フィルム、異方導電性フィルム、熱伝導性フィルム等のフィルム用途においても産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

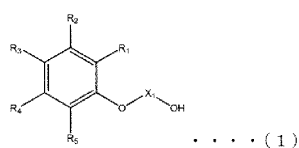
- [請求項1] 窒素含有化合物を含むコア（A）と、
前記コア（A）を被覆する層（B）と、
を有するエポキシ樹脂硬化剤であって、
前記エポキシ樹脂硬化剤を四酸化ルテニウム及び四酸化オスミウムで染色した後、透過型電子顕微鏡で観察して画像処理により輝度グラフを得た際に、前記層（B）の内部が、輝度 α を有する領域を有し、前記輝度 α が、前記層（B）の最外部の輝度 β 及び前記層（B）と前記コア（A）との境界の輝度 γ よりも高い、エポキシ樹脂硬化剤。
- [請求項2] 前記コア（A）が、分子量が50～300であるアミン化合物（a）を0.001～20質量％含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化剤。
- [請求項3] 前記コア（A）が、イミダゾール類、脂肪族アミン系化合物、及び三級アミンを含む環状アミン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、請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化剤。
- [請求項4] 前記コア（A）が、イミダゾール系アミンアダクト化合物を含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化剤。
- [請求項5] 前記コア（A）の篩下積算分率50％の粒径 D_{50} が0.3 μm 超12 μm 以下である、請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化剤。
- [請求項6] 前記コア（A）の篩下積算分率99％の粒径 D_{99} と前記 D_{50} との比率が、 D_{99}/D_{50} として、8以下である、請求項5に記載のエポキシ樹脂硬化剤。
- [請求項7] 前記コア（A）の比表面積値 Y （ m^2/g ）に前記 D_{50} （ μm ）を乗じた値が、3.0以上9.0以下である、請求項5に記載のエポキシ樹脂硬化剤。
- [請求項8] 前記コア（A）の比表面積値 Y （ m^2/g ）に前記 D_{50} （ μm ）を乗じた値が、9.0超18.0以下である、請求項5に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[請求項9] 請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化剤と、エポキシ樹脂（C）と、を含む、エポキシ樹脂組成物。

[請求項10] 前記エポキシ樹脂硬化剤と前記エポキシ樹脂（C）の質量比が、エポキシ樹脂硬化剤：エポキシ樹脂（C）として、0.1：100～1000：100である、請求項9に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項11] 下記式（1）で表されるアルコール化合物（D）をさらに含む、請求項9に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化1]



（式（1）中、 X_1 は、置換基Rを有していてもよい炭素数2以上5以下のアルキレン基を表し、置換基R及び $R_1 \sim R_5$ は、各々独立して、水素原子、アルキル基、不飽和脂肪族基、芳香族基、ヘテロ原子を含む置換基、又はハロゲン原子を表し、ここで $R_1 \sim R_5$ から選ばれるいずれかが同一環を構成する縮合環化合物でもよい。）

[請求項12] 前記アルコール化合物（D）の含有量が、前記エポキシ樹脂組成物の全量に対して、0.0001質量%以上5質量%以下である、請求項11に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項13] 前記アルコール化合物（D）が、3-フェノキシ-1-プロパノール、3-フェノキシ-1,2-プロパンジオール、3-フェノキシ-1,3-プロパンジオール、3-(オルト-トルオキシ-1,2-プロパンジオール、3-(2-メトキシフェノキシ)プロパン-1,2-ジオール、ビスフェノールA(3-ヒドロキシプロピル)グリシジルエーテル、及びビスフェノールA(2,3-ジヒドロキシプロピル)グリシジルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項11に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項14] 前記コア（A）が、分子量が50～300であるアミン化合物（a

) を 0.001～20 質量% 含み、

前記アミン化合物 (a) が、イミダゾール類、脂肪族アミン系化合物、及び三級アミンを含む環状アミン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、請求項 13 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項15] 請求項 1～8 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項 9、11、13 及び 14 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、封止材料。

[請求項16] 請求項 1～3 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項 9、11、13 及び 14 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、導電性材料。

[請求項17] 請求項 1～3 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項 9、11、13 及び 14 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、熱伝導性材料。

[請求項18] 請求項 1～3 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項 9、11、13 及び 14 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、絶縁性材料。

[請求項19] 請求項 1～3 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項 9、11、13 及び 14 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、カメラモジュール用接着剤。

[請求項20] 請求項 1～3 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項 9、11、13 及び 14 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、構造用接着剤。

[請求項21] 請求項 1～3 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項 9、11、13 及び 14 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、繊維強化プラスチック用マトリックス樹脂。

[請求項22] 請求項 1～3 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項 9、11、13 及び 14 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、含浸固着材。

- [請求項23] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項9、11、13及び14のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、層間絶縁フィルム。
- [請求項24] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項9、11、13及び14のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、フィルム型ソルダーレジスト。
- [請求項25] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項9、11、13及び14のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、封止シート。
- [請求項26] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項9、11、13及び14のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、導電性フィルム。
- [請求項27] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項9、11、13及び14のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、異方導電性フィルム。
- [請求項28] 請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化剤、又は、請求項9、11、13及び14のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含む、熱伝導性フィルム。
- [請求項29] コア（A）と前記コア（A）を被覆する層（B）とを有するエポキシ樹脂硬化剤を、四酸化ルテニウムにより電子染色する工程（S1）と、
前記工程（S1）を経た前記エポキシ樹脂硬化剤を含む組成物の硬化物を得る工程（S2）と、
前記硬化物の切片を四酸化オスミウムにより電子染色する工程（S3）と、
を含む、染色済硬化物の製造方法。