

(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
2012 年 2 月 16 日(16.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/020661 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) C08K 5/1515 (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067633
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 2 日(02.08.2011)
- (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 2010-178515 2010 年 8 月 9 日(09.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片山 篤彦(KATAYAMA Atsuhiko) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). スレスタ・ニランジャン・クマール(SHRESTHA Niranjana Kumar) [NP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION AND HARDENER

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物及び硬化物

(57) Abstract: The present invention provides an epoxy resin composition blended with a small amount of reactive diluent to obtain a low viscosity solution, the thermal resistance and mechanical properties of the epoxy resin composition containing this reactive diluent being improved compared to epoxy resin compositions that do not contain the reactive diluent. A low viscosity liquid epoxy resin composition having excellent workability is provided by an epoxy resin composition containing epoxy resin and polyepoxy ethylcyclohexane in which the added amount of polyepoxy ethylcyclohexane is 1 to 90 parts by weight relative to 100 parts by weight of the epoxy resin. An epoxy resin hardened material having excellent thermal resistance and mechanical properties is obtained by blending, then hardening, a hardener with the epoxy resin.

(57) 要約: 少量配合で低粘度溶液が得られる反応性希釈剤を配合したエポキシ樹脂組成物、しかもその反応性希釈剤を含有するエポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性、機械物性が、含有しないエポキシ樹脂組成物の硬化物のそれを上回るエポキシ樹脂組成物を提供する。エポキシ樹脂と、ポリエポキシエチルシクロヘキサンを含み、ポリエポキシエチルシクロヘキサンの添加量がエポキシ樹脂 100 重量部に対し 1~90 重量部であるエポキシ樹脂組成物であり、これにより、低粘度で作業性に優れた液状エポキシ樹脂組成物が得られる。また、このエポキシ樹脂組成物にさらに硬化剤を配合後、硬化させることにより、耐熱性、機械物性に優れたエポキシ樹脂硬化物が得られる。

WO 2012/020661 A1

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂組成物及び硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、低粘度で作業性の優れたエポキシ樹脂組成物、及びそれを硬化して得られる耐熱性、機械特性に優れたエポキシ樹脂硬化物に関するものである。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。従来、液状エポキシ樹脂組成物ではエポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂、或はビスフェノールF型エポキシ樹脂が主に用いられていたが、樹脂の粘度が比較的高いため反応性希釈剤を添加することが多かった。反応性希釈剤としてはブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルが代表的なものとして用いられてきた。

[0003] 従来のブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等の希釈剤を添加した場合、添加量が多いと硬化物の耐熱性や機械的強度が低下するなどの問題があった。このため、特許文献1、2に記載のように、2官能以上のエポキシを持つ反応性希釈剤が提案されている。しかし、特許文献1に記載の反応希釈剤は、低い粘度を有するものの、脂環式エポキシ基を有するものである。このため、従来のエピロロヒドリン型のエポキシ化合物と比べると反応性に乏しく、酸無水物でしか硬化できないのは、周知の事実であり、用途が限定される。また、特許文献2には、シクロヘキシル基含有の化合物が提案されているが、これらの化合物の粘度は240cpsから3200cpsと従来の反応性希釈剤に比べて粘度が高く、希釈剤としての機能は十分でない。

[0004] これらの課題を解決する為に、発明者らは、ポリエポキシベンゼン類を反応性希釈剤として用いることを先に見出した。これらは、組成物全体の粘度を下げることができ、エピクロロヒドリン型エポキシと同等の反応性を有し、かつ、硬化物の耐熱性、機械特性を低下させない、反応性希釈剤である。ただし、芳香族化合物であるため、脂環式化合物に比べ、透明性、耐光性がやや劣る問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7-97431号公報

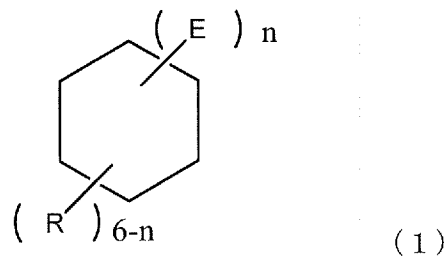
特許文献2：特許第3415047号公報

発明の開示

[0006] 従って反応性希釈剤として、組成物全体の粘度を下げることができ、エピクロロヒドリン型エポキシと同等の反応性を有し、かつ、硬化物の耐熱性、機械特性を低下させない反応性希釈剤の出現が望まれている。また電気・電子部品用途では塩素濃度の低いエポキシ樹脂が望まれており、塩素含有量の低い反応性希釈剤の出現が待ち望まれている。さらに、光学部品分野では、透明性、耐光性も求められている。

[0007] 本発明者らはこうした実状に鑑み、粘度が十分低く、しかも硬化物の耐熱性、機械特性を低下させず、塩素含有量の低い反応性希釈剤を求めて鋭意研究した結果、下記式(1)で表されるエポキシ化合物が、これらの要求を満たすものであることを見だし本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち本発明は、25℃での粘度が1000 mPa・s以上であるエポキシ樹脂と、下式(1)で表されるポリエポキシエチルシクロヘキサンとを含み、前記ポリエポキシエチルシクロヘキサンの含有量が前記エポキシ樹脂100重量部に対し1重量部以上90重量部以下であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関する。



(式中、Eはエポキシ基であり、Rは水素、ビニル基又はアルキル基であり、nは2～3の整数を表す)

[0009] また、本発明は上記のエポキシ樹脂組成物に、硬化剤を配合し、硬化させてなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物に関する。

[0010] また、本発明は上記のポリエポキシエチルシクロヘキサンの1, 2, 4-トリエポキシエチルシクロヘキサンであることを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関する。

[0011] また、本発明は上記のポリエポキシエチルシクロヘキサンからなることを特徴とするエポキシ樹脂用の反応性希釈剤に関する。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、25℃での粘度が1000 mPa・s以上であるエポキシ樹脂と、上記式(1)で表されるポリエポキシエチルシクロヘキサン(以下、エポキシ化合物ともいう)を含む。

[0013] 式(1)で表されるエポキシ化合物としては、対応するビニル化合物を過酸化物によりエポキシ化したものを使用できる。Rの一部がビニル基であるエポキシ化合物は、ポリビニルシクロヘキサン類をエポキシ化する際に、全てのビニル基をエポキシ化せず、一部を反応させないことにより得ることができる。この方法により得られるエポキシ化合物は、合成の際にエピクロロヒドリンを用いないため、塩素含有量が少ないという特徴を有する。エポキシ化に使用する過酸化物としては、通常の過酸又は有機過酸化物を使用することができる。

- [0014] 上記のように、このエポキシ化合物はポリビニルシクロヘキサン類（以下、ビニル化合物ともいう）の酸化によるエポキシ化によって、有利に得ることができる。この際、ポリビニルシクロヘキサン類が立体異性体混合物である場合、このエポキシ化合物も立体異性体混合物となるが、差し支えない。
- [0015] 式（１）で表されるポリエポキシエチルシクロヘキサンは、エポキシ基を n 個、すなわち 2 又は 3 個有するが、高耐熱性、高強度を目的とした場合、硬化した際の架橋密度が向上するため、トリエポキシシクロヘキサン類が好ましい。また、 $n = 2$ 及び $n = 3$ の混合物でも良い。式（１）における R は、水素、ビニル基、もしくはアルキル基であり、アルキル基としては、炭素数が 1 ～ 6 のアルキル基が粘度が低く希釈剤としての効果が特に高いので好ましい。また、 $6 - n$ 個の R は同一であっても、異なってもよい。粘度を低減するためには、全部の R が水素であるか、1 ～ 3 個の R が水素で、残りがビニル基又はアルキル基であることがよく、特に好ましくはビニル基又はアルキル基に由来する炭素数の合計が 4 以下であることがよい。
- [0016] 本発明のエポキシ樹脂組成物に使用される 25℃での粘度が 1000 mPa・s 以上であるエポキシ樹脂としては、上記粘度を満足するものであれば特に制限はない。例えば、ビスフェノール A 系、ビスフェノール F 系、ビスフェノール AD 系、ブロム含有ビスフェノール A 系、フェノールノボラック系、クレゾールノボラック系、ポリフェノール系、直鎖脂肪族系、ブタジエン系、ウレタン系等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル、芳香族系、環状脂肪族系、脂肪族系グリシジルエステル型エポキシ樹脂；ビスフェノール系、エステル系、高分子量エーテルエステル系、エーテルエステル系、ブロム系、ノボラック系、メチル置換型エポキシ樹脂；複素環型エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート、あるいはテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；エポキシ化ポリブタジエンあるいはエポキシ大豆油等の線状脂肪族型エポキシ樹脂；環状脂肪族型エポキシ樹脂、ナフタレン系ノボラック型エポキシ樹脂、ジグリシジルオキ

シナフタレン型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂の中で25℃での粘度が1000 mPa・s以上であるものが挙げられるが、性能並びに経済性上、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AD型、クレゾールノボラック型のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等の2官能以上のエポキシ樹脂が特に好ましい。これらのエポキシ樹脂の具体例としては例えば、大日本インキ化学工業（株）製のEPICLON 850（エポキシ当量188 g/eq）、EPICLON 1050（エポキシ当量475 g/eq）等のビスフェノールA-エピクロルヒドリン縮合物エポキシ樹脂、EPICLON 830（エポキシ当量172 g/eq）等のビスフェノールF-エピクロルヒドリン縮合物エポキシ樹脂、EPICLON N-740（エポキシ当量180 g/eq）、EPICLON N-670（エポキシ当量210 g/eq）等のノボラック樹脂-エピクロルヒドリン縮合物エポキシ樹脂、EPICLON 152（エポキシ当量360 g/eq）等のテトラブロムビスフェノールA-エピクロルヒドリン縮合物エポキシ樹脂、EPICLON 430（エポキシ当量120 g/eq）等のグリシジリアミン型エポキシ樹脂等の芳香族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂がある。25℃での粘度が1000 mPa・s未満のエポキシ樹脂に関しては、式（1）のエポキシ化合物による粘度低下効果が低い。

[0017] 本発明のエポキシ樹脂組成物に使用される式（1）で表わされるエポキシ化合物はエポキシ樹脂組成物の粘度を低下させる機能を有する。特に、上記エポキシ化合物の粘度範囲が10～500 mPa・sであれば、上記粘度を低下させる機能に優れ好ましい。一方、25℃での粘度が1000 mPa・s以上であるエポキシ樹脂は、比較的一般的なエポキシ樹脂であるためそのエポキシ樹脂特有の性能を有するが、粘度が高い。以下、25℃での粘度が1000 mPa・s以上であるエポキシ樹脂を高粘度エポキシ樹脂ともいう。

[0018] 式（1）で表されるエポキシ化合物の添加量としては、前記高粘度エポキシ樹脂100重量部に対して1～90重量部の範囲とすることが必要である

。好ましくは5～80重量部、さらに好ましくは10～60重量部である。
添加量が1重量部未満であると粘度低下作用が十分でなく、90重量部を超えると本来のエポキシ樹脂の物性低下を引き起こす。

[0019] 式(1)で表されるエポキシ化合物は、エポキシ樹脂希釈剤として優れる。
従来のエポキシ樹脂希釈剤は、エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物のT_gや強度を大きく下げるのに対し、本発明で使用する式(1)で表されるエポキシ化合物は、低粘度で希釈効果が高いにもかかわらず、硬化すると高T_g、高強度となる。また、このエポキシ化合物は、脂環式構造を有するため、透明性が高いという効果がある。

[0020] また、エポキシ樹脂組成物には、必要に応じてさらにその用途分野で一般的に配合されている可とう化剤、カップリング剤、難燃剤、難燃助剤、着色剤、充填剤などの添加剤を、本発明の性能を損なわない範囲で添加されていてもよい。

[0021] 本発明のエポキシ樹脂組成物に、硬化剤を加え、硬化させることによりエポキシ樹脂硬化物が得られる。

[0022] 本発明のエポキシ樹脂組成物に使用される硬化剤としては、一般的なエポキシ樹脂の硬化剤として公知の硬化剤で良く、一例としてエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、メタフェニレンジアミン、p, p'-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などの第一アミン類；ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ビスヒドロキシエチルジエチレントリアミンなどの第二アミン類；トリエチルアミン、ピペリジン、ベンジルジメチルアミン2-（ジメチルアミノメチル）フェノールなどの第三アミン類；無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘット酸などの酸無水物が挙げられ、これらの一種以上が配合される。

[0023] エポキシ樹脂と硬化剤の配合比率は、エポキシ基と硬化剤中の官能基が当

量比で0.8～1.5の範囲であることが好ましい。この範囲外では硬化後も未反応のエポキシ基、または硬化剤中の官能基が残留し、硬化物の物性が低下する。ここで、式(1)で表されるエポキシ化合物は、エポキシ樹脂として計算する。

[0024] 本発明のエポキシ樹脂組成物の用途としては、塗料、注入材、注型品、CFRPなどの複合材料、成形品、プリント基板などの積層材及び絶縁材、電気・電子部品の封止材、接着剤、積層板、光学材料、FRP成形物、土木建築用の補修材・床材・道路舗装材等が挙げられる。

実施例

[0025] 次に本発明の特徴を更に明確にするため実施例を挙げて具体的に説明する。なお、文中の部及び％は全て重量基準を示すものである。

[0026] 合成例 1

1,2,4-トリビニルシクロヘキサン80 g (0.49mol)、アセトニトリル323 g (7.87mol)、メタノール560 g (17.5mol)及び炭酸カリウム175 g (1.27mol)を、温度計、冷却管、窒素導入管、攪拌翼の付いた2Lの五つ口セパラブルフラスコに投入した。窒素置換後、内温を20～25℃の間に調整し、30%の過酸化水素水630 g (5.55mol)を2時間かけて滴下した。滴下終了後、内温を25～45℃の間に保ちながら5時間反応を行った。反応終了後、反応液中の残存過酸化物を10%の亜硫酸ナトリウム水溶液186.6 g (0.15mol)を用いて分解した。トルエン600 g (6.51mol)を添加し、水層と有機層の分離を行った。分離後、有機層を3回水洗し、硫酸ナトリウムを用いて乾燥した。エバポレータを用いて、有機層(トルエン層)の留去後、エポキシ混合物(モノエポキシ体、ジエポキシ体、トリエポキシ体を含む)減圧蒸留により精製し、分離した。モノエポキシ体 8.74 g (0.049mol、収率10%)、ジエポキシ体 27.22 g (0.140mol、29%)、及び1,2,4-トリエポキシエチルクロヘキサン (TEpCH) 29.87 g (0.142mol、収率29%)を得た。1,2,4-トリエポキシエチルクロヘキサン (TEpCH)のエポキシ当量は93g/eq、粘度は115mPa・sであった。

[0027] 合成例 2

3 L 反応器にジビニルベンゼン（新日鐵化学製 DVB-960 ジビニルベンゼン含有量 97%、*m*-体/*p*-体 = 62 : 38）300 g、酢酸エチル 1200 g を装入し攪拌した。次いで、過酢酸 30% 含有酢酸エチル溶液 1640 g を 3 時間かけて滴下した。滴下中は反応温度を 30℃ になるように制御を行った。滴下後、さらに 30℃ にて 3 時間攪拌を行った。反応液を室温まで冷却した後、20% NaOH 水溶液 1208 g を加え、1 時間攪拌後、水層を分離し、未反応の過酢酸及び、生成した酢酸の除去を行った。エバポレーターにて、酢酸エチルを減圧留去した後、精製蒸留（留出温度；10 torr、150℃）を行い、ジエポキシエチルベンゼン（DEpEB）151.6 g を得た。得られたジエポキシエチルベンゼンのエポキシ当量は 81 g/eq、25℃ における粘度は 18 mPa·s、純度は 97.1%（ガスクロマトグラフィー面積%）、*m*-体/*p*-体 = 64 : 36（¹H-NMR 積分比）であった。

[0028] 実施例 1～3

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（YD-128；東都化成株式会社製）100 重量部に対し、合成例 1 で得た 1, 2, 4-トリエポキシエチルシクロヘキサン（TEpCH）を、10 重量部、25 重量部、又は 50 重量部加えて、混合して、エポキシ樹脂組成物を得た。B 型粘度計にて、25℃ における樹脂組成物の粘度を測定した。エポキシ樹脂組成物に、リカシッド MH-700（新日本理化株式会社製）を当量比が 0.9 となるように加えて均一に混合した後、金型に流し込み、120℃、1 時間、次いで 150℃、3 時間加熱硬化させ、縦 125 mm × 横 13 mm × 厚さ 3 mm の曲げ試験用試験片及び直径 5 mm × 厚さ 3 mm のガラス転移点測定用試験片を作製した。

[0029] 作製した曲げ試験用試験片を用いて、25℃ において、JIS K 7171 に規定の曲げ試験を行い、最大強度から曲げ強度を求めた。また、歪み-応力曲線の初期傾きから曲げ弾性率を求めた。また、作製したガラス転移点測定用試験片を用いて、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 熱機械的分析装置 (TMA/SS) により、窒素雰囲気下、昇温速度 7℃/分の条件でガラ

ス転移点 (T_g) を求めた。結果を表 1 に示す。

[0030] 比較例 1 ～ 3

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YD-128) 100 重量部に対し、フェニルグリシジルエーテル (PGE; 東京化成化学工業製) を、10 重量部、25 重量部、又は 50 重量部加えて、混合しエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物に、リカシッド MH-700 を当量比が 0.9 となるように加えて均一に混合した後、実施例 1 ～ 3 と同様にして、曲げ試験用試験片及びガラス転移点測定用試験片を作製し、曲げ強度、曲げ弾性率及びガラス転移点を求めた。

[0031] 比較例 4 ～ 6

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YD-128) 100 重量部に対し、ブチルグリシジルエーテル (BGE; 東京化成化学工業製) を、10 重量部、25 重量部、又は 50 重量部加えて、混合しエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物に、リカシッド MH-700 を当量比が 0.9 となるように加えて均一に混合した後、実施例 1 ～ 3 と同様にして、曲げ試験用試験片及びガラス転移点測定用試験片を作製し、曲げ強度、曲げ弾性率及びガラス転移点を求めた。

[0032] 実施例 4

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (YD-170; 東都化成株式会社製) 100 重量部に対し、合成例 1 で得た 1,2,4-トリエポキシエチルシクロヘキサン (TEpCH) を 50 重量部加えて、混合しエポキシ樹脂組成物を得た。B 型粘度計にて、25℃における樹脂組成物の粘度を測定した。エポキシ樹脂組成物に、リカシッド MH-700 を当量比が 0.9 となるように加えて均一に混合した後、実施例 1 ～ 3 と同様にして、曲げ試験用試験片及びガラス転移点測定用試験片を作製し、曲げ強度、曲げ弾性率及びガラス転移点を求めた。

[0033] 実施例 5

フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (YDPN-638; 東都化成株式

会社製) 100重量部に対し、合成例1で得た1,2,4-トリエポキシエチルシクロヘキサン (TEpCH) を50重量部加えて、混合しエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物に、リカシッドMH-700を当量比が0.9となるように加えて均一に混合した後、実施例1~3と同様にして、曲げ試験用試験片及びガラス転移点測定用試験片を作製し、曲げ強度、曲げ弾性率及びガラス転移点を求めた。

[0034] 実施例1~5及び比較例1~6の樹脂組成物の配合組成と粘度、及び硬化物の物性測定値を表1に示す。なお、化合物添加量はエポキシ樹脂100重量部に対するエポキシ化合物の配合量である。粘度は25℃で測定した。なお、粘度は硬化剤を配合する前のエポキシ樹脂組成物の粘度である。

[0035] [表1]

	化合物添加量 (重量部)	粘度 (cps)	Tg (℃)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ強度 (MPa)
実施例 1	TEpCH 50	198	178	3002	138
2	TEpCH 25	910	163	2760	133
3	TEpCH 10	5111	152	2639	123
比較例 1	PGE 50	57	77	3186	116
2	PGE 25	387	108	3140	132
3	PGE 10	2171	120	2851	126
4	BGE 50	8	69	1975	58
5	BGE 25	84	86	2721	110
6	BGE 10	822	116	2789	123
実施例 4	TEpCH 50	123	172	3021	145
5	TEpCH 50	632	189	3054	143

[0036] 比較例 7

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD-128) に、リカシッドMH-700を当量比が0.9となるように加えて均一に混合した後、実施例1~3と同様にして、曲げ試験用試験片及びガラス転移点測定用試験片を作製し、曲げ強度、曲げ弾性率及びガラス転移点を求めた。

[0037] 比較例 8

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (YD-170) に、リカシッド MH-700 を当量比が 0.9 となるように加えて均一に混合した後、実施例 1～3 と同様にして、曲げ試験用試験片及びガラス転移点測定用試験片を作製し、曲げ強度、曲げ弾性率及びガラス転移点を求めた。

[0038] 比較例 9

フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (YDPN-638) に、リカシッド MH-700 を当量比が 0.9 となるように加えて均一に混合した後、実施例 1～3 と同様にして、曲げ試験用試験片及びガラス転移点測定用試験片を作製し、曲げ強度、曲げ弾性率及びガラス転移点を求めた。

[0039] 比較例 7～9 で使用したエポキシ樹脂の 25℃ における粘度及び硬化物の物性測定値を表 2 に示す。なお、化合物添加量は 0 である。

[0040] [表 2]

	エポキシ樹脂	粘度 (cps)	T _g (℃)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ強度 (MPa)
比較例 7	YD-128	13600	141	2602	120
8	PGF-170	3550	131	2848	126
9	YDPN-638	固体	173	2963	71

[0041] 参考例

フェニルグリシジルエーテル (PGE)、ブチルグリシジルエーテル (BGE) 及び TEpCH の加水分解性塩素濃度を測定したところ、次のようであった。

TEpCH : 未検出

PGE : 53ppm

BGE : 16ppm

[0042] 加水分解性塩素含量は、以下の方法で分析した。すなわち、試料約 1 g を 100 mL すりあわせ三角フラスコにとり、1 mg の単位まで正確に秤量す

る。ジオキサン 30 mL を加え、超音波洗浄器を用いて完全に溶かした。1 N 水酸化カリウム・エタノール溶液 5 mL を正しく加えよく振り混ぜた後、沸騰石を加え冷却管を取り付けた。約 180℃ に加熱し還流した。還流時間は沸騰が始まってから正しく 30 分間とした。室温まで冷却した後、冷却管をメタノール 5 mL で洗浄し、洗液は試料液に加えた。三角フラスコを冷却管から取りはずし、試料液は 200 mL ビーカーに移し入れた。80% アセトン水 50 mL で 3 回に分けてフラスコ内を洗浄し、洗液を試料液に加えた。N/400 塩化ナトリウム溶液 5 mL を正しく加え、回転子を入れた。酢酸 3 mL を加え、2 分間攪拌した後、N/100 硝酸銀溶液を用いて以下の条件で電位差滴定を行った。以上と同一操作により、空試験を行った。

次式により、加水分解性塩素濃度を求めた。

$$\text{加水分解性塩素 (\%)} = F \times (V - B) \times 0.0355 / S$$

F ; N/100 硝酸銀溶液のファクター

V ; 試料の滴定に要した N/100 硝酸銀溶液の量

B ; 空試験の滴定に要した N/100 硝酸銀溶液の量

S ; 試料量 (g)

[0043] 実施例 6

水素化ビスフェノール A グリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (リカレジン HB E-100 ; 新日本理化株式会社製 粘度 (1950cps 25℃) 100 重量部に対し、合成例 1 で得た 1,2,4-トリエポキシエチルシクロヘキサン (TEpCH) を 50 重量部加えて、混合しエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物に、リカシッド MH-700 を当量比が 0.9 となるように加えて均一に混合した後、真空脱気して金型内で、100℃ で 4 時間、更に 140℃ で 12 時間硬化して厚さ 1 mm 及び 4 mm の樹脂板を作製した。この試験片を用いて、硬化物の初期透過度、耐 UV 性の測定、初期耐熱性の測定を行った。また、実施例 1 ~ 3 と同様にして、曲げ試験用試験片及びガラス転移点測定用試験片を作製し、曲げ強度、曲げ弾性率及びガラス転移点を求めた。

[0044] 比較例 10

水素化ビスフェノール A グリシジルエーテル型エポキシ樹脂（リカレジンH BE-100；新日本理化株式会社製 粘度（1950cps 25℃）100重量部に対し、合成例2で得たジエポキシエチルベンゼン（DEpEB）を50重量部加えて、混合しエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物に、リカシッドMH-700を当量比が0.9となるように加えて均一に混合した後、真空脱気して金型内で、100℃で4時間、更に140℃で12時間硬化して厚さ1mm及び4mmの樹脂板を作製した。この試験片を用いて、硬化物の初期透過度、耐UV性の測定、初期耐熱性の測定を行った。また、実施例1～3と同様にして、曲げ試験用試験片及びガラス転移点測定用試験片を作製し、曲げ強度、曲げ弾性率及びガラス転移点を求めた。

[0045] 実施例6、比較例10において、硬化物の初期透過度、耐UV性の測定、初期耐熱性の測定は、以下の方法で行った。

[0046] 初期透過度

厚さ1mmの樹脂板を、日立製作所製自記分光光度計U-3410を用いて、400nmの硬化物の透過度を測定した。

[0047] 耐UV性

厚さ4mmの樹脂板を、Qパネル社製耐候性試験機QUVを用いて600時間UV照射した後の400nmの透過度を、初期透過度と同様にして測定した。QUVのランプにはUVA340nmを用い、ブラックパネル温度は55℃とした。

[0048] 初期耐熱性

厚さ1mmの樹脂板を、150℃の環境下で72時間曝した後の400nmの透過度を、初期透過度と同様にして測定した。

[0049] 実施例6及び比較例10の樹脂組成物の配合組成、粘度、硬化物の物性値、硬化物の初期透過度、耐UV性及び初期耐熱性を表3に示す。なお、化合物添加量はエポキシ樹脂100重量部に対するエポキシ化合物の配合量である。

[0050]

[表3]

	実施例 6	比較例 10
化合物	TE p CH	DE p EB
添加量 (部)	50	50
粘度 (25°C,cps)	107	95
Tg (°C),	168	157
曲げ弾性率 (MPa)	2860	2750
曲げ強度 (MP a)	123	115
初期透過度 (%)	89	88
耐UV性 (%)	78	52
初期耐熱性 (%)	65	48

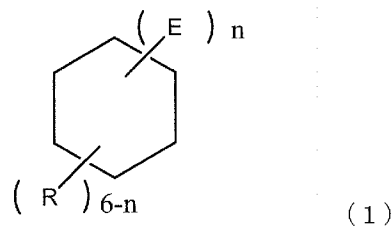
[0051] 表3に示すように、TE p CHを配合した硬化物は、初期透過度、耐UV性、初期耐熱性に優れる。つまり、透明性、耐光性に優れ、光学樹脂として有用である。

産業上の利用の可能性

[0052] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、低粘度で作業性に優れ、それを硬化して得られるエポキシ樹脂硬化物は、耐熱性、機械特性、透明性、耐光性に優れる。

請求の範囲

- [請求項1] 25℃での粘度が1000 mPa・s以上であるエポキシ樹脂と、
下式(1)で表されるポリエポキシエチルシクロヘキサンを含み、ポリエポキシエチルシクロヘキサンの含有量が前記エポキシ樹脂100重量部に対し1重量部以上90重量部以下であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。



式中、Eはエポキシ基を示し、Rは水素、ビニル基又はアルキル基を示し、nは2～3の整数を示す。

- [請求項2] ポリエポキシエチルシクロヘキサンが、1, 2, 4-トリエポキシエチルシクロヘキサンである請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物に、硬化剤を配合し、硬化させてなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物。
- [請求項4] ポリエポキシエチルシクロヘキサンからなることを特徴とするエポキシ樹脂用の反応性希釈剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00 (2006.01) i, C08G59/20 (2006.01) i, C08K5/1515 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L63/00, C08G59/20, C08K5/1515

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3251861 A (Chemische Werke Huls AG.), 17 May 1966 (17.05.1966), entire text (Family: none)	1-4
A	GB 930431 A (J.A.KEMP & CO.), 18 September 1961 (18.09.1961), entire text & CH 394166 A & NL 269250 A	1-4
E, A	WO 2011/114935 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), entire text (Family: none)	1-4



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

04 October, 2011 (04.10.11)

Date of mailing of the international search report

18 October, 2011 (18.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08K5/1515(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L63/00, C08G59/20, C08K5/1515			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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） CA/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	US 3251861 A (Chemische Werke Huls Aktiengesellschaft) 1966.05.17, 全文（ファミリーなし）	1-4	
A	GB 930431 A (J. A. KEMP & CO.) 1961.09.18, 全文 & CH 394166 A & NL 269250 A	1-4	
EA	WO 2011/114935 A1 (新日鐵化学株式会社) 2011.09.22, 全文（ファミリーなし）	1-4	
☐ 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日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 4 . 1 0 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 1 8 . 1 0 . 2 0 1 1	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 藤井 勲 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 4 6 7 4