(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 12 月 6 日(06.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/165055 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/14 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01) *D06M 15/55* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059762

(22) 国際出願日: 2012 年 4 月 10 日(10.04.2012)

(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 2011-119083 2011 年 5 月 27 日(27.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＤＩＣ株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８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): 長尾　憲治 (NAGAO Kenji) [JP/JP]; 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地　ＤＩＣ株式会社　堺工場内 Osaka (JP). 井上　雅人(INOUE Masato) [JP/JP]; 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地　ＤＩＣ株式会社　堺工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 河野　通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号　ＤＩＣ株式会社内 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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)）

WO 2012/165055 A1

(54) **Title**: EPOXY RESIN COMPOSITION, FIBER-SIZING AGENT, FIBER MATERIAL, AND MOLDING MATERIAL

(54) 発明の名称 : エポキシ樹脂組成物、繊維集束剤、繊維材料及び成形材料

(57) **Abstract**: A first problem to be solved by the present invention is to provide an epoxy resin composition and a fiber-sizing agent, each of which can develop excellent adhesion strength and has an excellent sizing property for fibers and the like. The present invention relates to: an epoxy resin composition which is characterized by comprising a novolac epoxy resin (A) containing a polyoxyalkylene structure, wherein the polyoxyalkylene structure is produced by binding a hydroxy group [X] formed by the ring-opening of some or all of epoxy groups in a novolac epoxy resin (a1) to a hydroxy group [Y] in a polyoxyalkylene monoalkyl ether (a2) through a polyisocyanate (a3); and a fiber-sizing agent.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする第一の課題は、優れた接着強さを発現可能で、繊維等の集束性にも優れたエポキシ樹脂組成物及び繊維集束剤を提供することである。 本発明は、ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）の有するエポキシ基の一部または全部が開環し形成した水酸基［Ｘ］と、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）の有する水酸基［Ｙ］とが、ポリイソシアネート（ａ３）を介して結合したポリオキシアルキレン構造含有ノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物及び繊維集束剤に関するものである。

明　細　書

発明の名称 ：

エポキシ樹脂組成物、繊維集束剤、繊維材料及び成形材料

技術分野

[0001] 本発明は、例えば炭素繊維やガラス繊維等の繊維集束剤をはじめとする様々な用途に使用可能なエポキシ樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂組成物は、一般に、耐熱性や耐久性等に優れた皮膜等の硬化物を形成できることから、コーティング剤や接着剤、繊維の集束剤、各種成形材料等の様々な分野で使用されている。

[0003] 前記エポキシ樹脂組成物としては、有機溶剤や水等の溶媒とエポキシ樹脂とを含むものが知られており、例えばエポキシ樹脂とカチオン性界面活性剤と水とを含有する水分散体からなる水性エポキシ樹脂組成物が、可使時間が長く、例えば接着剤や塗料等の分野で使用できることが知られている（例えば特許文献１参照。）。

[0004] しかし、前記エポキシ樹脂組成物は、カチオン性界面活性剤等の影響によって十分な接着強さを発現できず、被着体からの経時的な剥離等を引き起こす場合があった。

[0005] 一方、高強度で優れた耐久性の求められる自動車部材や航空機部材等としては、例えばエポキシ樹脂やビニルエステル樹脂等のマトリックス樹脂と、ガラス繊維や炭素繊維等を含む繊維強化プラスチックが使用されている。

[0006] 前記繊維強化プラスチックに使用するガラス繊維や炭素繊維としては、通常、高強度を付与する観点から、繊維集束剤によって概ね数千～数万程度に集束された繊維材料を使用することが多い。

[0007] 前記繊維集束剤としては、様々な樹脂材料からなるものが知られており、例えばエポキシ樹脂と、所定のビスフェノール化合物のアルキレンオキシド付加物及びポリエチレングリコール等をポリイソシアネート化合物で縮合し

て得られたビスフェノール系ポリエーテル化合物とを所定の割合で含有するエポキシ樹脂水分散物からなる繊維集束剤が知られている（例えば、特許文献２参照。）。

[0008] しかし、前記特許文献２に記載されたエポキシ樹脂水分散物は、やはり接着強さの点で実用上十分でないため、前記水分散体を繊維集束剤に使用しても繊維の集束性という点で十分でなく、繊維の巻き取りや製織工程で繊維の解れや毛羽立ち、糸切れが生じ、その結果、集束された繊維の生産性が著しく低下する問題があった。

[0009] ところで、前記エポキシ樹脂組成物としては、従来から、ノボラック型エポキシ樹脂等が有機溶剤に溶解等した溶剤系エポキシ樹脂組成物が知られている。しかし、前記有機溶剤に起因した環境負荷の低減等を図る観点から、近年は、前記エポキシ樹脂が水性媒体に分散等した、いわゆる水性エポキシ樹脂組成物の開発が盛んに進められている。

[0010] 前記水性エポキシ樹脂組成物としては、各種分散剤を用いることによってノボラック型エポキシ樹脂等を水性媒体中に安定して分散等させる方法が検討されており、例えば前記特許文献２で示すようなエポキシ樹脂水分散物が知られている（例えば特許文献２参照。）。

[0011] しかし、ノボラック型エポキシ樹脂のように疎水性の芳香族構造を多数有するものを水性媒体中に安定して分散させることは、通常、非常に難しく、前記したようなエポキシ樹脂水分散物であっても、例えば高温多湿等の環境下に概ね３ヶ月～６ヶ月程度の長期間にわたって放置等した場合に、前記エポキシ樹脂のゲル化や凝集等を引き起こす場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平７－２５２４０２号公報

特許文献2：特開２０００－１７８４１０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明が解決しようとする第一の課題は、優れた接着強さを発現可能で、繊維等の集束性にも優れたエポキシ樹脂組成物及び繊維集束剤を提供することである。

[0014] また、本発明が解決しようとする第二の課題は、概ね３ヶ月程度の長期間にわたりゲル化等を引き起こすことないレベルの優れた水分散安定性（保存安定性）を備え、かつ、優れた接着強さを発現可能で、繊維等の集束性にも優れた水性のエポキシ樹脂組成物及び繊維集束剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者等は、前記ポリオキシアルキレン構造を有するエポキシ樹脂組成物をベースに、前記エポキシ樹脂組成物中における前記ポリオキシアルキレン構造の位置や結合等を検討した結果、ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ基がカルボン酸（ａ４）のカルボキシル基と反応し形成した水酸基［Ｘ］及びポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）の水酸基［Ｙ］と、ポリイソシアネート（ａ３）のイソシアネート基とを反応させることによって得られたポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物であれば、優れた接着強さや繊維の集束性とを両立できることを見出した。

[0016] また、本発明者等は、前記ポリオキシアルキレン構造を有するエポキシ樹脂（Ａ）を水性媒体（Ｄ）と組み合わせ使用した場合に、優れた接着強さや優れた繊維等の集束性を低下させることなく、概ね３ヶ月程度の長期間にわたりゲル化等を引き起こすことないレベルの優れた水分散安定性（保存安定性）を付与できることを見出した。

[0017] すなわち、本発明は、ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ基がカルボン酸（ａ４）のカルボキシル基と反応し形成した水酸基［Ｘ］及びポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）の水酸基［Ｙ］と、ポリイソシアネート（ａ３）のイソシアネート基とを反応させることによって得られたポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）

を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物及び繊維集束剤に関するものである。

[0018] また、本発明は、ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ基がカルボン酸（ａ４）のカルボキシル基と反応し形成した水酸基［Ｘ］及びポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）の水酸基［Ｙ］と、ポリイソシアネート（ａ３）のイソシアネート基とを反応させることによって得られたポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）、及び、水性媒体（Ｄ）を含有する水性のエポキシ樹脂組成物及び繊維集束剤に関するものである。

発明の効果

[0019] 本発明のエポキシ樹脂組成物であれば、優れた接着強さや繊維の集束性を有することから、コーティング剤や接着剤や成形材料をはじめ、ガラス繊維や炭素繊維の集束剤（サイジング剤）、紙加工剤、セメント混和剤やシーリング剤、防水剤などの建築材料等の様々な用途に使用することが可能である。

[0020] また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、水分散安定性（保存安定性）にも優れることから、前記した用途に使用した場合であっても、概ね３ヶ月程度の長期間にわたりゲル化等を引き起こすことがない。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ基がカルボン酸（ａ４）のカルボキシル基と反応し形成した水酸基［Ｘ］及びポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）の水酸基［Ｙ］と、ポリイソシアネート（ａ３）のイソシアネート基とを反応させることによって得られたポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）を含有するエポキシ樹脂組成物である。

[0022] 前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）は、ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）が有するエポキシ基がカルボン酸（ａ４）と反応することで開環し形成した水酸基［Ｘ］と、ポリオキシアルキ

レンモノアルキルエーテル（ａ２）が有する水酸基［Ｙ］とが、ポリイソシアネート（ａ３）を介して結合したものである。具体的には、ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ基の一部がカルボン酸（ａ４）のカルボキシル基と反応することで開環し形成した水酸基［Ｘ］と、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）の水酸基［Ｙ］とが、ポリイソシアネート（ａ３）のイソシアネート基とそれぞれ反応しウレタン結合を形成することで、それらが前記ポリイソシアネート（ａ３）の残基と前記ウレタン結合とを介して結合したものである。

［0023］ 前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）は、優れた接着強さを付与し、繊維等の集束性を向上する観点から、ポリオキシアルキレン構造を有することが重要である。しかし、前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）は、単にポリオキシアルキレン構造を有すればよいものでなく、前記ポリオキシアルキレン構造がウレタン結合を介してノボラック型エポキシ樹脂に導入されたものであることが重要である。

［0024］ ここで、前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）の代わりに、前記ポリイソシアネート（ａ３）を使用することなく、例えばポリオキシアルキレンアミンをエポキシ基と開環反応させる方法でポリオキシアルキレン構造が導入されたノボラック型エポキシ樹脂を含む組成物では、接着強さの低下や、繊維等の集束性の低下を招く場合がある。また、前記ノボラック型エポキシ樹脂を水性媒体（Ｄ）と組み合わせ使用した場合には、その著しいゲル化等を引き起こす場合があった。

［0025］ 前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）としては、前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）の全量に対して、ポリオキシアルキレン構造を３質量％～５０質量％の範囲で有するものを使用することが好ましく、１０質量％～３０質量％の範囲で有するものを使用することが、優れた接着強さ及び繊維等の集束性を付与するうえで好ましい。

[0026] 前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）としては、繊維の集束性を向上する観点から、２，０００～１００，０００の重量平均分子量を有するものであることが好ましく、３，０００～８０，０００の重量平均分子量を有するものを使用することがより好ましく、１０，０００～５０，０００の重量平均分子量を有するものを使用することがさらに好ましい。

[0027] また、前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）としては、得られる皮膜等の硬化物の、熱等の影響による接着強さの低下や集束性の低下を防止し（耐熱性の付与）、前記硬化物の機械的強度を向上する観点から、１８０ｇ／当量～２０００ｇ／当量のエポキシ当量を有するものを使用することが好ましく、１８０ｇ／当量～１０００ｇ／当量のエポキシ当量を有するものを使用することが好ましい。

[0028] 前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）の製造に使用可能なノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、エチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ブチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、オクチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂や、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂や、レゾルシンノボラック型エポキシ樹脂や、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、ビスフェノールＡＤノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳノボラック型エポキシ樹脂等を使用することができる。

[0029] 前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）としては、接着強さ及び繊維等の集束性の向上を図るとともに、得られる皮膜等の硬化物の、熱等の影響による接着強さの低下や集束性の低下を防止し（耐熱性の付与）、前記硬化物の機械的強度を向上する観点から、フェノールノボラック型エポキシ樹脂またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂またはビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂を使用することが好ましい。

[0030] 前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）としては、エポキシ当量１００ｇ／当量～２０００ｇ／当量を有するものであることが好ましく、エポキシ当量１００ｇ／当量～３００ｇ／当量を有するものがより好ましい。

[0031] 前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）を製造する際には、前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）の有するエポキシ基の一部を開環させることによって水酸基［Ｘ］を形成したものを使用する。具体的には、前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）の有するエポキシ基の一部と、カルボン酸（ａ４）の有するカルボキシル基とを反応させることによって、前記エポキシ基を開環させ水酸基［Ｘ］を生成する。

[0032] ここで、前記エポキシ基の開環には、カルボン酸（ａ４）を使用することが、ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）のエポキシ当量の経時的な低下を抑制し、その結果、前記接着強さや繊維の集束性を向上するうえで必須である。

[0033] ここで、前記カルボン酸（ａ４）の代わりに、例えばビスフェノールＡ等の水酸基を有するフェノール化合物を使用し、前記エポキシ基を開環して得たエポキシ樹脂組成物は、基材に対する接着強さの低下や、特にガラス繊維の集束性を低下させる場合があり、また、水性媒体（Ｄ）と組み合わせ使用した場合には、水分散安定性（保存安定性）の著しい低下を引き起こす場合がある。

[0034] 前記エポキシ基の一部と反応しうるカルボン酸（ａ４）としては、例えばアジピン酸、コハク酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸等の脂肪族ポリカルボン酸や、シクロペンタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族環式構造含有ポリカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸、及び、これらの無水物またはエステル形成性誘導体などのポリカルボン酸（ａ４－１）を使用することが好ましく、なかでも、脂肪族ポリカルボン酸を使用することが、前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）の保存安定性を向上するうえでより好ましく、アジピン酸

またはコハク酸を使用することがさらに好ましい。前記ポリカルボン酸（ａ４－１）は、カルボキシル基を２個～４個有するものを使用することが好ましく、２個有するものを使用することがより好ましい。

[0035] また、前記カルボン酸（ａ４）としては、前記ポリカルボン酸（ａ４－１）の他に、モノカルボン酸を使用することもできる。前記モノカルボン酸としては、例えば酢酸、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリル酸、アクリル酸、メタアクリル酸、グリコール酸、乳酸、安息香酸、トルイル酸、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸、ニトロ安息香酸、メトキシ安息香酸等を使用することができる。

[0036] 前記モノカルボン酸は、本発明のエポキシ樹脂組成物の生産効率を向上する観点から、前記ポリカルボン酸（ａ４－１）と組み合わせて使用しても、単独で使用してもよい。

[0037] 本発明では、前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）の有するエポキシ基の一部と、前記カルボン酸（ａ４）のカルボキシル基とを反応させることで開環し形成した水酸基［Ｘ］を、ポリイソシアネート(ａ３)のイソシアネート基との反応点とすることが好ましい。前記エポキシ基は、前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）が有するエポキシ基の全量のうち、１モル％～８０モル％の範囲のエポキシ基と、前記カルボン酸（ａ４）のカルボキシル基とを反応させ開環し形成した水酸基［Ｘ］を有するものを使用することが好ましい。

[0038] 前記カルボン酸（ａ４）と反応することによって開環し、水酸基［Ｘ］を形成するエポキシ基は、前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）の有するエポキシ基の全量に対して、１モル％～５０モル％の範囲であることがより好ましく、３モル％～３０モル％の範囲であることが、接着強さや繊維の集束性等を向上するうえでさらに好ましく、３モル％～１５モル％の範囲であることが特に好ましい。

[0039] 前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）の有するエポキシ基の一部と前記カルボン酸（ａ４）のカルボキシル基との反応は、反応容器内で前記ノボラ

ック型エポキシ樹脂（ａ１）と前記カルボン酸（ａ４）とを混合し、概ね４０℃～９０℃程度の温度範囲で５時間～１５時間程度行うことができる。

[0040] 前記反応の際には、例えば２－メチルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－メチル－４－メチルイミダゾール等のイミダゾール類；トリフェニルフォスフィン、トリブチルフォスフィン等のフォスフィン類の触媒を使用することが、エポキシ基とカルボキシル基との反応を容易にするうえで好ましい。

[0041] 前記反応では、カルボン酸（ａ４）由来の、未反応のカルボキシル基ができるだけ残存していないことが好ましい。前記カルボキシル基の残存の有無は、酸価を測定することによって確認することができる。

[0042] また、前記エポキシ基を開環させ水酸基を生成する際には、本発明の効果を損なわない範囲で、前記カルボン酸（ａ４）の他にアミンを使用することもできる。前記アミンとしては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ－エチルアニリン、ピペリジン、モルフォリン、ジフェニルアミン等の２級アミノを使用することができる。

[0043] また、前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）を製造する際に使用するポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）は、下記一般式（Ｉ）で示される構造を有するものである。具体的には、ポリオキシアルキレングリコールが有する２個の水酸基のうちの１個がアルキルアルコールによって封止されアルコキシ基を形成し、かつ、１個の水酸基［Ｙ］を有するものである。

[0044] [化1]

$$R^1-(OR^2)_n-OH \qquad \text{一般式 (I)}$$

[0045] （R^1はアルキル基を表し、R^2はアルキレン基を表し、ｎは整数を表す。）

[0046] 前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）としては、R^1が

メチル基やエチル基やプロピル基であるものが好ましく、メチル基であることがより好ましい。また、前記R^2は、エチレン基やプロピレン基であることが好ましく、水性媒体（Ｄ）と組み合わせ使用した場合の良好な保存安定性を付与する観点からエチレン基であることがより好ましい。また、前記ｎは、５～５００の整数であることが好ましく、１０～１００の範囲であることが、良好な保存安定性と優れた接着強さや繊維の集束性を付与するうえで好ましい。

[0047] 前記ポリオキシアルキレングリコールは、例えば活性水素原子を少なくとも１個以上有する化合物の１種または２種以上を開始剤として、アルキレンオキサイドを、周知慣用の方法により付加重合させたものを使用することができる。

[0048] 前記開始剤としては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等を使用することができ、メタノールやエタノール等の活性水素原子を１個有する化合物を使用することが、前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）を効率よく生産できるため好ましい。なお、エチレングリコール等の活性水素原子を２個以上有する化合物を使用した場合には、ポリオキシエチレングリコール等の水酸基を２個有する化合物が生成されるため、メタノール等を用いて、ポリオキシエチレングリコール等の片末端の水酸基を封止することが好ましい。

[0049] また、前記開始剤と反応しうるアルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。

[0050] 前記ポリオキシアルキレングリコールとしては、前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）の、例えば水性媒体（Ｄ）

中における良好な分散性を付与し、優れた水分散安定性（保存安定性）を付与するうえで３００～７，０００の範囲の数平均分子量を有するものを使用することが好ましい。また、その水酸基当量は、３００ｇ／当量～７，０００ｇ／当量であることが好ましく、３００ｇ／当量～２，０００ｇ／当量であることがより好ましい。

[0051] 前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）としては、ポリオキシエチレン構造と１個の水酸基［Ｙ］を有するものを使用することが、優れた接着強さと優れた保存安定性とを付与する観点から好ましく、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテルを使用することがより好ましく、ポリオキシエチレンモノメチルエーテルを使用することが特に好ましい。

[0052] 前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）は、前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）１００質量部に対して、２質量部～２５０質量部の範囲で使用することが好ましい。

[0053] また、前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）を製造する際に使用するポリイソシアネート（ａ３）としては、例えば４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等の記肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシ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、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族環式構造含有ポリイソシアネート、それらのヌレート体や、トリメチロールプロパン等とのアダクト体等を使用することができる。なかでも、前記水酸基［Ｘ］や水酸基［Ｙ］と反応しやすい芳香族ポリイソシアネートを使用することが好ましい。また、前記ポリイソシアネート（ａ３）としては、ジイソシアネートを使用することが好ましい。

[0054] 前記ポリイソシアネート（ａ３）は、前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）１００質量部に対して、１質量部～８０質量部の範囲で使用することが好ましい。

[0055] 前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）が有するエポキシ基の一部が開環し形成した水酸基［Ｘ］を有する化合物と、前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）と、前記ポリイソシアネート（ａ３）とを反応させポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）を製造する方法としては、例えば、概ね４０℃～８０℃の温度条件下、前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ基の一部が開環し形成した水酸基［Ｘ］を有する化合物と、前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）とを混合し、次いで前記ポリイソシアネート（ａ３）や、必要に応じてメチルエチルケトン等の有機溶剤等を混合し反応させる方法が挙げられる。

[0056] 前記方法によって、前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ基の一部が開環し形成した水酸基［Ｘ］を有する化合物の水酸基［Ｘ］と、前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）の水酸基［Ｙ］とが、前記ポリイソシアネート（ａ３）の有するイソシアネート基とそれぞれ反応し、ウレタン結合を形成する。

[0057] 前記ウレタン化反応は、無触媒下で行うこともできるが、公知の触媒、例えば、オクチル酸第一錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫ジフタレート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジバーサテート等の錫化合物、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物、その他、３級アミン類、４級アンモニウム塩等を使用してもよい。

[0058] 前記方法で得られたポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）を含有するエポキシ樹脂組成物は、無溶剤のものであってもよいが、有機溶剤を溶媒として含有するものや、水性媒体（Ｄ）を溶媒とし

て含有するものであってもよい。前記エポキシ樹脂組成物中に含まれるポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）の質量割合は、良好な塗工作業性や水分散安定性（保存安定性）等を維持する観点から、前記エポキシ樹脂組成物の全量に対して２質量％～８０質量％であることが好ましく、２質量％～５０質量％であることがより好ましい。

[0059] また、本発明のエポキシ樹脂組成物をガラス繊維や炭素繊維の集束剤に使用する場合、前記集束剤に含まれる前記ポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）の質量割合は、前記集束剤の全量に対して、２質量％～５０質量％の範囲であることが好ましく、２質量％～２０質量％の範囲であることがより好ましく、２質量％～１０質量％の範囲であることがさらに好ましい。

[0060] 前記エポキシ樹脂組成物としては、良好な塗工作業性や水分散安定性（保存安定性）等を付与する観点から、前記有機溶剤や水性媒体（Ｄ）を溶媒として含有するものであることが好ましい。

[0061] また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記エポキシ樹脂（Ａ）が水性媒体（Ｄ）中でゲル化等を引き起こしにくく水分散安定性（保存安定性）に優れるため、有機溶剤に起因した環境負荷を低減する観点から、前記エポキシ樹脂（Ａ）と水性媒体（Ｄ）とを含有する水性のエポキシ樹脂組成物であることがより好ましい。

[0062] 前記溶媒に使用可能な前記水性媒体（Ｄ）としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－及びイソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル類;Ｎ-メチル-２-ピロリドン等のラクタム類、等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から

、水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

[0063] 前記水性媒体（Ｄ）を使用する場合、前記水性媒体（Ｄ）は、良好な塗工作業性等を維持する観点から、前記エポキシ樹脂組成物の全体に対して２０質量％～９８質量％の範囲で使用することが好ましく、５０質量％～９８質量％の範囲で使用することがより好ましい。

[0064] また、本発明のエポキシ樹脂組成物をガラス繊維や炭素繊維の集束剤に使用する場合、前記集束剤に含まれる前記水性媒体（Ｄ）の質量割合は、前記集束剤の全量に対して、２質量％～５０質量％の範囲であることが好ましく、８０質量％～９８質量％の範囲であることがより好ましく、９０質量％～９８質量％の範囲であることがさらに好ましい。

[0065] また、前記溶媒に使用可能な前記有機溶剤としては、例えばアセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、ｎ－ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエタン、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、アセトニトリル等を使用することができる。

[0066] 前記エポキシ樹脂組成物は、前記エポキシ樹脂（Ａ）の自己架橋反応によって硬化した皮膜等の硬化物を形成することができる。具体的には、前記エポキシ樹脂組成物を基材表面等に塗布し、次いで、概ね２００℃～２５０℃に加熱することによって、前記エポキシ樹脂（Ａ）の有するエポキシ基間の開環反応を進行し、皮膜等の硬化物を形成することができる。このようなエポキシ樹脂（Ａ）の自己架橋反応を利用して硬化皮膜を形成する態様は、本発明のエポキシ樹脂組成物をガラス繊維や炭素繊維の繊維集束剤として使用する場合に好適である。これにより、優れた集束性と、前記マトリックス樹

脂（Ｃ）と混練等した際の良好な解線性を両立することが可能となる。

[0067] 一方、前記エポキシ樹脂組成物は、各種硬化剤と組み合わせ使用することによって、硬化した皮膜を形成することもできる。具体的には、前記エポキシ樹脂（Ａ）の有するエポキシ基等と反応性を有する官能基を備えた硬化剤と、前記エポキシ樹脂（Ａ）とを含むエポキシ樹脂組成物を基材表面等に塗布し、次いで、概ね５０℃～２００℃に加熱等することによって、前記エポキシ樹脂（Ａ）と硬化剤とが反応した皮膜を形成することができる。

[0068] 前記硬化剤を組み合わせ使用する態様は、前記エポキシ樹脂組成物をコーティング剤や接着剤等に使用する場合に、耐薬品性等の耐久性に優れた皮膜を形成できるため好適である。

[0069] 前記硬化剤としては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）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、ペンタエチレンヘキサミン、１，３，６－トリスアミノメチルヘキサン、ベンジルアミン、ベンジルエチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、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、アミノエチルエタノールアミン、ジエチレングリコール・ビスプロピレンジアミン、メンセンジアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、ジアミノジ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、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、メトキシポリ（オキシエチレン／オキシプロピレン）－２－プロピルアミン、ポリオキシプロピレン－α，ω－ジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等を使用することができ、エチレンジアミンを使用することが好ましい。

[0070] また、前記硬化剤としては、例えば無水フタル酸、無水マレイン酸、ドデセニル無水コハク酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルバン酸二無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等を使用することができる。

[0071] また、前記硬化剤としては、フェノール系水酸基を有する化合物、例えばフェノールノボラック樹脂、エチルフェノールノボラック樹脂、ブチルフェノールノボラック樹脂、オクチルフェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、レゾルシンノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、ビスフェノールＦノボラック樹脂などのノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリフェノールメタン樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂等を使用することができる。

[0072] また、前記硬化剤としては、アジピン酸ジヒドラジッド、コハク酸ジヒドラジッド、セバシン酸ジヒドラジッド等のジヒドラジッド類を使用することもできる。

[0073] 前記硬化剤は、優れた接着強さや繊維集束性を付与し、さらに耐薬品性等の耐久性等を付与する観点から、前記硬化剤が有する反応性の官能基が、前記エポキシ樹脂（Ａ）の有するエポキシ基の当量数に対して、８０当量％～１２０当量％となる範囲で使用することが好ましい。

[0074] 前記エポキシ樹脂組成物は、用途等に応じ、必要に応じてシランカップリング剤、硬化触媒、潤滑剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、熱安定剤、耐光安定剤、蛍光増白剤、発泡剤等の添加剤、ｐＨ調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、分散安定剤、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、耐熱性付与剤、無機充填剤、有機充填剤、可塑剤、補強剤、触媒、抗菌剤、防カビ剤、防錆剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、顔料、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、整泡剤、消泡剤、防黴剤、防腐剤、防藻剤、顔料分散剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤を併用することができる。

[0075] 特に、本発明のエポキシ樹脂組成物を繊維集束剤、好ましくはガラス繊維の集束剤に使用する場合には、前記ガラス繊維に対する集束剤の接着強さをより一層向上するうえでシランカップリング剤を組み合わせ使用することが好ましい。

[0076] 前記シランカップリング剤としては、例えば、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－（２－ヒドロキシルエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－（２－ヒドロキシルエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシアミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ－（２－ヒドロキシルエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－（２－ヒドロキシルエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシランまたはγ－（Ｎ，Ｎ－ジ－２－ヒドロキシルエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジエトキシシランまたはγ－（Ｎ－フェニル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトフェニルトリメトキシシラン等を使用することができる。

[0077] 前記シランカップリング剤は、前記エポキシ樹脂（Ａ）の１００質量部に対して１質量部～３０質量部の範囲で使用することが好ましい。

[0078] また、前記エポキシ樹脂組成物としては、前記硬化反応を促進する観点から、硬化触媒を使用することができる。前記硬化触媒としては、例えばトリエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ベンジルメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルフェニルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリンなどのアミン類；メチルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－メチル－４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；トリフェニルフォスフィン、トリブチルフォスフィン等のフォスフィン類等を使用することができる。

[0079] また、前記エポキシ樹脂組成物は、用途等に応じ、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば酢ビ系、エチレン酢ビ系、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系等のエマルジョン；スチレン・ブタジエン系、アクリロニトリル・ブタジエン系、アクリル・

ブタジエン系等のラテックス、更には、ポバールやセルロース類等の水溶性樹脂等と組み合わせ使用することもできる。

[0080] 前記エポキシ樹脂組成物としては、本発明の効果を損なわない範囲で乳化剤等を使用しても良いが、前記エポキシ樹脂（Ａ）は水性媒体（Ｄ）中における良好な水分散安定性（保存安定性）を有することから、できるだけ使用しないことが好ましい。前記乳化剤の使用量は、前記エポキシ樹脂（Ａ）の全量に対して５質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることが好ましく、０質量％であることがより好ましい。

[0081] 前記エポキシ樹脂組成物は、接着強さに優れ、例えば各種繊維材料の集束性に優れることから、もっぱら繊維集束剤に好適に使用することができる。

[0082] 前記繊維集束剤は、例えばガラス繊維や炭素繊維等の糸切れや毛羽立ち等を防止することを目的として、複数の繊維の集束や表面処理に使用する。

[0083] 前記繊維集束剤を用いて処理可能な繊維材料としては、例えばガラス繊維や炭素繊維、シリコンカーバイド繊維、パルプ、麻、綿、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリウレタン、ポリイミド、あるいはケブラー、ノーメックス等のアラミド等からなるポリアミド繊維等が挙げられる。なかでもガラス繊維や炭素繊維は、高強度であることから使用することが好ましい。

[0084] 前記繊維集束剤を用いて処理可能なガラス繊維としては、例えば含アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラス等を原料にして得られたものを使用することができるが、特に、経時劣化も少なく機械的特性が安定している無アルカリガラス（Ｅガラス）を使用することが好ましい。

[0085] また、前記繊維集束剤を用いて処理可能な炭素繊維としては、一般にポリアクリロニトリル系、ピッチ系等の炭素繊維を使用することができる。なかでも、前記炭素繊維としては、優れた強度を付与する観点から、ポリアクリロニトリル系の炭素繊維を使用することが好ましい。

[0086] また、前記炭素繊維としては、より一層優れた強度等を付与する観点から、概ね０．５μｍ～２０μｍの単糸径を有するものを使用することが好ましく、２μｍ～１０μｍのものを使用することがより好ましい。

[0087] 前記炭素繊維としては、例えば撚糸、紡糸、紡績加工、不織加工したものを使用することができる。また、前記炭素繊維としてはフィラメント、ヤーン、ロービング、ストランド、チョップドストランド、フェルト、ニードルパンチ、クロス、ロービングクロス、ミルドファイバー等のものを使用することができる。

[0088] 前記ガラス繊維や炭素繊維を、前記繊維集束剤を用いて集束化し、前記ガラス繊維束や炭素繊維束の表面に、前記繊維集束剤を用いることによって形成された皮膜を形成する方法としては、例えば、前記繊維集束剤をキスコーター法、ローラー法、浸漬法、スプレー法、刷毛などその他公知の方法で、前記繊維表面に繊維集束剤を均一に塗布し、次いで常温または加熱下で硬化させることによって形成する方法が挙げられる。前記繊維集束剤が溶媒として水性媒体（Ｄ）や有機溶剤を含む場合には、前記塗布後に加熱ローラーや熱風、熱板等を用いて、加熱乾燥することが好ましい。

[0089] また、前記硬化は、例えば常温下で放置または５０℃～２５０℃に加熱することで進行させることができる。前記エポキシ樹脂（Ａ）の自己架橋反応によって硬化した皮膜を形成する場合には、概ね２００℃～２５０℃で加熱等することが好ましい。一方、前記硬化剤等を組み合わせ使用する場合には、概ね５０℃～２００℃、好ましくは６０℃～１５０℃位に加熱等することが好ましい。

[0090] 前記繊維材料の表面に形成された皮膜の付着量は、集束化され表面処理の施された繊維束の全質量に対して概ね０．１質量％～３質量％であることが好ましく、０．１質量％～１．５質量％であることがより好ましい。

[0091] 前記方法で得られた集束化され表面処理の施された繊維材料、特にガラス繊維や炭素繊維は、後述するマトリックス樹脂（Ｃ）等と組み合わせ使用することによって、高強度な成形品を製造するための成形材料に使用することができる。

[0092] 特に、本発明の繊維集束剤によって表面処理の施された繊維材料は、マトリックス樹脂（Ｃ）と組み合わせ使用し成形品等を形成した際に、前記繊維

とマトリックス樹脂（Ｃ）との界面の密着性を著しく向上できるため、成形品の強度を向上することが可能である。

[0093] 前記マトリックス樹脂（Ｃ）としては、例えば熱硬化性樹脂（Ｃ１）または熱可塑性樹脂（Ｃ２）を使用することができる。前記熱硬化性樹脂（Ｃ１）としてはフェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を使用することができる。前記熱可塑性樹脂（Ｃ２）としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等の飽和ポリエステル樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、６－ナイロン、６，６－ナイロン、アクリロニトリル－スチレン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体、ポリアセタール等を使用することができる。

[0094] 本発明の繊維集束剤を用いて集束化等された繊維は、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、６－ナイロン、６，６－ナイロン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブチレンテレフタレートのマトリックス樹脂と組み合わせ使用することが、高強度な成形品を得る上でより好ましい。

[0095] 前記表面処理の施された繊維材料と前記マトリックス樹脂（Ｃ）と、必要に応じて重合性単量体等とを含む成形材料としては、例えばプリプレグやシートモールディングコンパウンド（ＳＭＣ）等が挙げられる。

[0096] 前記プリプレグは、例えば前記マトリックス樹脂（Ｃ）を離型紙上に塗布し、その塗布面に表面処理の施された繊維材料を載置し、必要に応じてローラー等を用いて押圧含浸する方法が挙げられる。

[0097] 前記プリプレグを製造する際には、前記マトリックス樹脂（Ｃ）として、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂や、テトラグリシジル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、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂を使用することが好ましい。

[0098] また、前記シートモールディングコンパウンドは、例えば前記マトリックス樹脂（Ｃ）と、スチレン等の重合性不飽和単量体との混合物を、前記表面

処理の施された繊維材料に十分含浸し、シート状に加工等することによって製造することができる。

前記シートモールディングコンパウンドを製造する際には、前記マトリックス樹脂（Ｃ）として、不飽和ポリエステル樹脂を使用することが好ましい。

[0099] 前記成形材料の硬化は、例えば加圧または常圧下、加熱または光照射によってラジカル重合させることによって進行する。かかる場合には、公知の熱硬化剤や光硬化剤等を組み合わせ使用することができる。

[0100] また、前記成形材料としては、例えば前記熱可塑性樹脂（Ｃ２）と前記表面処理の施された繊維材料とを加熱下で混練等したものが挙げられる。かかる成形材料は、例えば射出成形法等による二次加工に使用することができる。

[0101] 前記成形材料を用いて得られた成形品は、高強度であることから、例えば自動車部材や航空機部材、産業用部材等に使用することができる。

[0102] また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記繊維集束剤のほかにも、コーティング剤や接着剤等に使用することが可能である。

[0103] 前記コーティング剤や接着剤を塗布可能な基材としては、例えば金属基材やプラスチック基材、ガラス基材、紙や木材基材、繊維質基材等が挙げられる。

[0104] 前記金属基材としては、例えば亜鉛めっき鋼板、アルミニウムー亜鉛合金鋼板等のめっき鋼板や、アルミ板、アルミ合金板、電磁鋼板、銅板、ステンレス鋼板または表面に金属蒸着面を有する基材等を使用することができる。

[0105] 前記プラスチック基材としては、一般に、携帯電話、家電製品、自動車内外装材、ＯＡ機器等のプラスチック成型品に採用されている、ポリカーボネート基材、ポリエステル基材、アクリロニトリルーブタジエンースチレン基材、ポリアクリル基材、ポリスチレン基材、ポリウレタン基材、エポキシ樹脂基材、ポリ塩化ビニル系基材及びポリアミド系基材からなる群より選ばれるプラスチック基材を使用することができる。

[0106] 前記コーティング剤等は、例えばそれを前記基材表面に直接、塗布し、次いで乾燥、硬化させることによって、その表面に皮膜を形成することができる。

[0107] 前記コーティング剤等を前記基材上に塗布する方法としては、例えばスプレー法、カーテンコーター法、フローコーター法、ロールコーター法、刷毛塗り法、浸漬法等が挙げられる。

[0108] 前記乾燥し硬化を進行させる方法としては、例えば基材表面にエポキシ樹脂組成物を塗布し、次いで加熱ローラーや熱風、熱板等を用いて加熱し、硬化することが好ましい。

[0109] 前記硬化は、例えば常温下で放置または５０℃～２５０℃に加熱することで進行させることができる。前記エポキシ樹脂（Ａ）の自己架橋反応によって硬化した皮膜を形成する場合には、概ね２００℃～２５０℃で加熱等することが好ましい。一方、前記硬化剤等を組み合わせ使用する場合には、概ね５０℃～２００℃、好ましくは６０℃～１５０℃位に加熱等することが好ましい。

[0110] 本発明のコーティング剤や接着剤を用いて形成する皮膜の膜厚は、基材の使用される用途等に応じて適宜調整可能であるが、通常０．０１μｍ～２０μｍ程度であることが好ましい。

[0111] 前記コーティング剤によって皮膜が形成された塗装物は、優れた耐水性と耐溶剤性とを両立できることから、例えば例えば空調機器や冷蔵庫等の熱交換器、防汚性及び防曇性が求められる反射防止膜、光学フィルター、光学レンズ、眼鏡レンズ、鏡等の光学部材が使用される家電製品やディスプレイ、自動車内装材や外装材、壁材や屋根材等の建築部材等に使用することが可能である。

実施例

[0112] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。

[0113] ［実施例１］

温度計、撹拌装置、還流冷却管、滴下装置を備えた４ツ口フラスコに、オ

ルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔エピクロンＮ－６７３－８０Ｍ、ＤＩＣ（株）製、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量２０９ｇ／当量〕２４４質量部、メチルエチルケトンを３７質量部加え、次いで、アジピン酸６．６質量部を加えて、十分に撹拌混合した後、７５℃で１０時間反応させた。水酸化カリウム水溶液により、酸価を測定しその消失を確認した。前記アジピン酸のカルボキシル基と反応した前記オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基のモル比を表１に示す。実施例２以降についても表１～４に示す。

[0114] 次いで、５０℃に冷却して、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（水酸基当量５５０ｇ／当量）４９質量部を加えて、十分に撹拌溶解した後、トリレンジイソシアネート１７質量部加え、６０℃で４時間反応しＩＲにてイソシアネート基に起因する８４２ｃｍ$^{-1}$付近の吸収ピークの消失を確認した。

[0115] 次いで、２０～３０℃に冷却し、イオン交換水を１０４２質量部添加し、乳白色の水溶化物を得た。この水溶化物を減圧蒸留により不揮発分３０質量％に濃縮することによって、不揮発分３０質量％のエポキシ樹脂組成物（I）を得た。なお、前記エポキシ樹脂の重量平均分子量を、後述する方法によって測定したところ、３０，０００であった。

[0116] また、前記エポキシ樹脂組成物（I）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン３．１質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（Ｉ－１）とした。

[0117] ［実施例２］

実施例１のアジピン酸６．６質量部の代わりに、コハク酸５．４質量部使用すること以外は、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂組成物（II）を得た。なお、前記エポキシ樹脂の重量平均分子量を、後述する方法によって測定したところ、２８，０００であった。

[0118] また、前記エポキシ樹脂組成物（II）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン３．１質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（IIー

１）とした。

[0119] ［実施例３］

実施例１のアジピン酸６．６質量部の代わりに、テレフタル酸７．５質量部使用すること以外は、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂組成物（III）を得た。なお、前記エポキシ樹脂の重量平均分子量を、後述する方法によって測定したところ、２７，０００であった。

[0120] また、前記エポキシ樹脂組成物（III）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン３．１質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（III－１）とした。

[0121] ［実施例４］

温度計、撹拌装置、還流冷却管、滴下装置を備えた４ツ口フラスコに、フェノールノボラック型エポキシ樹脂〔エピクロンＮ－７４０－８０Ｍ、ＤＩＣ（株）製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量１８１ｇ／当量〕２４９質量部、メチルエチルケトンを１９質量部加え、次いで、アジピン酸７．８質量部を加えて、十分に撹拌混合した後、７５℃で１０時間反応させた。水酸化カリウム水溶液により、酸価を測定しその消失を確認した。

[0122] 次いで、５０℃に冷却して、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（水酸基当量５５０ｇ／当量）５８質量部を加えて、十分に撹拌溶解した後、トリレンジイソシアネート２１質量部加え、６０℃で４時間反応しＩＲにてイソシアネート基に起因する８４２ｃｍ$^{-1}$付近の吸収ピークの消失を確認した。

[0123] 次いで、２０～３０℃に冷却し、イオン交換水を１０９０質量部添加し、乳白色の水溶化物を得た。この水溶化物を減圧蒸留により不揮発分３０質量％に濃縮することによって、不揮発分３０質量％のエポキシ樹脂組成物（IV）を得た。なお、前記エポキシ樹脂の重量平均分子量を、後述する方法によって測定したところ、２２，０００であった。

[0124] また、前記エポキシ樹脂組成物（IV）１００質量部と、硬化剤としてのエ

チレンジアミン３．９質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（IV－１）とした。

[0125] ［実施例５］

実施例４のアジピン酸７．８質量部の代わりに、コハク酸６．３質量部使用すること以外は、実施例４と同様の方法でエポキシ樹脂組成物（Ｖ）を得た。なお、前記エポキシ樹脂の重量平均分子量を、後述する方法によって測定したところ、２０，０００であった。

[0126] また、前記エポキシ樹脂組成物（Ｖ）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン４．０質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（Ｖ－１）とした。

[0127] ［実施例６］

実施例４のアジピン酸７．８質量部の代わりに、テレフタル酸８．９質量部使用すること以外は、実施例４と同様の方法でエポキシ樹脂組成物（VI）を得た。なお、前記エポキシ樹脂の重量平均分子量を、後述する方法によって測定したところ、２１，０００であった。

[0128] また、前記エポキシ樹脂組成物（VI）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン３．８質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（VI－１）とした。

[0129] ［実施例７］

温度計、撹拌装置、還流冷却管、滴下装置を備えた４ツ口フラスコに、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂〔エピクロンＮ－８６５－８０Ｍ、ＤＩＣ（株）製、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量２１０ｇ／当量のもの。〕２４９質量部、メチルエチルケトンを１９質量部加え、次いで、アジピン酸６．８質量部と、十分に撹拌混合した後、７５℃で１０時間反応させた。水酸化カリウム水溶液により、酸価を測定しその消失を確認した。

[0130] 次いで、５０℃に冷却して、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（水酸基当量５５０ｇ／当量）５２質量部、メチルエチルケトン２５質量部

を加えて、充分に撹拌溶解した後、トリレンジイソシアネート１８質量部加え、６０℃で４時間反応しＩＲにてイソシアネート基に起因する８４２ｃｍ$^{-1}$付近の吸収ピークの消失を確認した。

[0131] 次いで、２０～３０℃に冷却し、イオン交換水を１０８２質量部添加し、乳白色の水溶化物を得た。この水溶化物を減圧蒸留により不揮発分３０質量％に濃縮することによって、不揮発分３０質量％のエポキシ樹脂組成物（VII）を得た。なお、前記エポキシ樹脂の重量平均分子量を、後述する方法によって測定したところ、３８，０００であった。

[0132] また、前記エポキシ樹脂組成物（VII）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン３．１質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（VII－１）とした。

[0133] ［実施例８］

実施例１のトリレンジイソシアネート２１質量部の代わりに、水添ジフェニルメタンジイソシアネートを２６．２質量部使用すること以外は、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂組成物（VIII）を得た。なお、前記エポキシ樹脂の重量平均分子量を、後述する方法によって測定したところ、２７，０００であった。

[0134] また、前記エポキシ樹脂組成物（VIII）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン２．９質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（VIII－１）とした。

[0135] ［実施例９］

実施例１のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（水酸基当量５５０ｇ／当量）４９質量部の代わりに、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（水酸基当量１０００ｇ／当量）を８９質量部使用すること以外は、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂組成物（IX）を得た。なお、前記エポキシ樹脂の重量平均分子量を、後述する方法によって測定したところ、３３，０００であった。

[0136] また、前記エポキシ樹脂組成物（IX）１００質量部と、硬化剤としてのエ

チレンジアミン２．７質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（IX－１）とした。

[0137] ［実施例１０］

硬化剤としてのエチレンジアミン３．１質量部の代わりに、ピペラジンを４．４質量部使用すること以外は、実施例１と同様の方法で、エポキシ樹脂組成物（X－１）を得た。

[0138] ［比較例１］

ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物（付加モル数＝６）を３２４質量部（０．２モル）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー（アデカプルロニックＦ－６８）２６８６質量部（０．４モル）、水添ジフェニルメタンジイソシアネートを５０質量部（０．４モル）混合し、ジブチル錫ジラウレート０．１質量部加え、８０℃で２時間反応させ、乳化剤組成物を得た。

[0139] 前記乳化剤組成物１０質量部に対して、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔エピクロンＮ－６７３－８０Ｍ、ＤＩＣ（株）製、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量２０９ｇ／当量〕１００質量部を添加し、５０℃で均一分散するまで攪拌した。そして、室温に冷却し、これに水２５質量部加え１５分間攪拌混合した。更に、８５質量部の水を１０分毎に４回に分けて添加した。更に、不揮発分が１０質量％となるよう水で希釈してエポキシ樹脂組成物（I’）を得た。

[0140] また、前記エポキシ樹脂組成物（I’）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン１．３質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（I’－１）とした。

[0141] ［比較例２］

ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物（付加モル数＝６）を３２４質量部（０．２モル）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー（アデカプルロニックＦ－６８）２６８６質量部（０．４モル）、水添ジフェニルメタンジイソシアネートを５０質量部（０．４モル）混合

し、ジブチル錫ジラウレート０．１質量部加え、８０℃で２時間反応させ、乳化剤組成物を得た。

[0142] 前記乳化剤組成物１０質量部に対して、フェノールノボラック型エポキシ樹脂〔エピクロンＮ－７４０－８０Ｍ、ＤＩＣ（株）製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量１８１ｇ／当量のもの。〕１００質量部を添加し、５０℃で均一分散するまで攪拌した。そして、室温に冷却し、これに水２５質量部加え１５分間攪拌混合した。更に、８５質量部の水を１０分毎に４回に分けて添加した。更に、不揮発分が１０質量％となるよう水で希釈してエポキシ樹脂組成物（II’）を得た。

[0143] また、前記エポキシ樹脂組成物（II’）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン１．４質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（II’－１）とした。

[0144] ［比較例３］

ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物（付加モル数＝６）を３２４質量部（０．２モル）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー（アデカプルロニックＦ－６８）２６８６質量部（０．４モル）、水添ジフェニルメタンジイソシアネートを５０質量部（０．４モル）混合し、ジブチル錫ジラウレート０．１質量部加え、８０℃で２時間反応させ、乳化剤組成物を得た。

[0145] 前記乳化剤組成物１０質量部に対して、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂〔エピクロンＮ－８６５－８０Ｍ、ＤＩＣ（株）製、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量２１０ｇ／当量〕１００質量部を添加し、５０℃で均一分散するまで攪拌した。そして、室温に冷却し、これに水２５質量部加え１５分間攪拌混合した。更に、８５質量部の水を１０分毎に４回に分けて添加した。更に、不揮発分が１０質量％となるよう水で希釈してエポキシ樹脂組成物（III’）を得た。

[0146] また、前記エポキシ樹脂組成物（III’）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン１．３質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（III

’－１）とした。

[0147] ［比較例４］

アジピン酸６．６質量部の代わりに、ビスフェノールＡを１０．３質量部使用すること以外は、実施例１と同様の方法で、エポキシ樹脂組成物（IV’）を得た。

[0148] また、前記エポキシ樹脂組成物（IV’）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン３．１質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（IV’－１）とした。

[0149] ［比較例５］

アジピン酸６．６質量部の代わりに、ビスフェノールFを９．１質量部使用すること以外は、実施例１と同様の方法で、エポキシ樹脂組成物（V’）を得た。

[0150] また、前記エポキシ樹脂組成物（V’）１００質量部と、硬化剤としてのエチレンジアミン３．１質量部とを混合したものをエポキシ樹脂組成物（V’－１）とした。

[0151] ［重量平均分子量の測定］

重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により、下記の条件で測定した。

[0152] 測定装置：高速ＧＰＣ装置（東ソー株式会社製「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

[0153] 「ＴＳＫｇｅｌ Ｇ５０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本

「ＴＳＫｇｅｌ Ｇ４０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本

「ＴＳＫｇｅｌ Ｇ３０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本

「ＴＳＫｇｅｌ Ｇ２０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本

検出器：ＲＩ（示差屈折計）

カラム温度：４０℃

溶離液：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流速：１．０ｍＬ／分

注入量：１００μＬ（試料濃度０．４質量％のテトラヒドロフラン溶液）

試料の調製：［必要に応じて記載］

標準試料：下記の単分散ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0154]（単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－５００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－１０００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－２５００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－５０００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－４」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１０」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２０」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－４０」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－８０」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１２８」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２８８」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－５５０」

[0155]　［エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の質量割合（不揮発分）の測定方法］

風袋を予め小数点以下４桁目まで精秤しておいた金属シャーレ（内径６５ｍｍ、深さ１４ｍｍ）に、実施例及び比較例で得たエポキシ樹脂組成物の約１ｇを、小数点以下４桁目まで精秤し、イオン交換水５ｍｌ加えて、熱風循環式乾燥機内で１０７℃／１．５時間乾燥した後の試料の残量から不揮発分を求めた。以下に不揮発分の算出式を示す。

[0156]　不揮発分（質量％）＝［（W_3-W_1）／（W_2-W_1）］×１００

W_1；金属シャーレの質量（ｇ）

W_2；金属シャーレの質量＋秤取した試料の質量（ｇ）

W_3；金属シャーレの質量＋乾燥後の試料の質量（ｇ）

[0157] ［保存安定性の評価方法］

前記エポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）の保存安定性を、粘度、平均粒子径、エポキシ当量、上澄みの高さ及び沈殿等の有無に基づいて評価した。

[0158] 〔粘度に基づく評価方法〕

製造直後の前記エポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）の粘度を、下記の測定機器を用いて測定した。

[0159] 測定機器；ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ　ＭＯＤＥＬ　ＲＢ１００Ｌ（ＴＯＫＩ　ＳＡＮＧＹＯ　ＣＯ．，Ｌｔｄ．製）測定温度；２５℃、ローター回転数；６０ｒｐｍ、測定時間；６０秒

次に、前記エポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）を各ガラス瓶に１００ｍｌ入れ、密栓した状態で４０℃の環境下に３ヶ月間放置した。

[0160] 前記放置後のエポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）の粘度を、前記と同様の測定機器を用いて測定した。なお、著しい凝集物の発生等によって、測定が困難であったものは、表中「測定不可」とした。

[0161] 〔平均粒子径に基づく評価方法〕

エポキシ樹脂の濃度が数十～数百ｐｐｍの範囲となるように、前記エポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）を、イオン交換水を用いてそれぞれ希釈したものを測定溶液として用い、下記測定機器を用いて平均粒子径を測定した。

[0162] 測定機器；ＬＡＳＥＲ　ＰＡＲＴＩＣＬＥ　ＡＮＡＬＹＺＥＲ　ＰＡＲ－ＩＩＩ（ＯＴＳＵＫＡ　ＥＬＥＣＴＲＯＮＩＣＳ　ＣＯ．，Ｌｔｄ．製）

測定温度；２５℃

次に、前記エポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’

）～（V’）を各ガラス瓶に１００ｍｌ入れ、密栓した状態で４０℃の環境下に３ヶ月間放置した。

[0163] 前記放置後のエポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）の平均粒子径を、前記と同様の測定機器を用いて測定した。

[0164] 〔エポキシ当量に基づく評価方法〕

製造直後のエポキシ樹脂組成物の約２ｇを３００ｍｌ還流冷却器付三角フラストに精秤し、０．１８規定の塩酸ピリジン溶液２５ｍｌをピペットで加えた。

[0165] 次いで、還流冷却器を付し、１００±１℃の加熱浴中で１時間還流し、冷却した後、還流冷却器内部を純水で洗浄し還流冷却器を外した。次いで、フェノールフタレイン指示薬を加え、０．５ｍｏｌ／Ｌの水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定した。また、同様に空実験を実施した。

[0166] 前記滴定における０．５ｍｏｌ／Ｌの水酸化カリウムのエタノール溶液滴定量（ｍｌ）及び下記式に基づいて、エポキシ樹脂組成物のエポキシ当量を算出した。

[0167] エポキシ当量（ｇ／当量）＝Ｓ／〔（Ｂ－Ｔ）×Ｆ〕×２０００

Ｂ ；空実験における０．５ｍｏｌ／Ｌの水酸化カリウムのエタノール溶液滴定量（ｍｌ）

Ｔ ；本実験における０．５ｍｏｌ／Ｌの水酸化カリウムのエタノール溶液滴定量（ｍｌ）

Ｆ ；０．５ｍｏｌ／Ｌの水酸化カリウムのエタノール溶液の力価

Ｓ ；試料採取量（ｇ）×［不揮発分（％）／１００］

次に、前記エポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）を各ガラス瓶に１００ｍｌ入れ、密栓した状態で４０℃の環境下に３ヶ月間放置した。

[0168] 前記放置後のエポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）のエポキシ当量を、前記と同様の方法で測定した。

[0169] 〔上澄みの高さに基づく評価方法〕

前記エポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）を、容量１４０ｍｌのガラス瓶に１００ｍｌ入れ、密栓した状態で４０℃の環境下に３ヶ月間放置した。

[0170] 前記放置後、容器内のエポキシ樹脂組成物の高さ（６ｃｍ）に対する、上澄みの高さ（乳白色でなく無色透明である範囲の高さ）の割合を算出した。

[0171] 〔沈殿や凝集物の有無に基づく評価方法〕

前記エポキシ樹脂組成物（I）～（X）及びエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）を、容量１４０ｍｌのガラス瓶に１００ｍｌ入れ、密栓した状態で４０℃の環境下に３ヶ月間放置した。

[0172] 前記放置後、容器内のエポキシ樹脂組成物を目視で観察し、沈殿や凝集物が確認できたものを「×」、確認できなかったものを「○」と評価した。

[0173] [表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
エポキシ樹脂組成物		I	II	III	IV	V
製造直後	粘度（mPa･s）	8	10	35	9	15
	平均粒子径(nm)	163	170	240	111	120
	エポキシ当量(g／当量)	319	317	319	288	287
	カルボキシル基と反応し水酸基を生成したエポキシ基の割合(モル%)	9.6	9.7	9.7	9.7	9.7
3ヶ月／40℃で放置後	粘度（mPa･s）	10	13	40	10	20
	平均粒子径(nm)	165	175	250	109	120
	エポキシ当量(g／当量)	342	340	343	313	307
	上澄みの高さ(%)	0	0	0	0	0
	沈殿、凝集物の有無	○	○	○	○	○

[0174] [表2]

表2		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
エポキシ樹脂組成物		VI	VII	VIII	IX	X
製造直後	粘度（mPa･s）	20	25	25	30	8
	平均粒子径(nm)	150	130	139	120	163
	エポキシ当量(g／当量)	289	324	329	366	319
	カルボキシル基と反応し水酸基を生成したエポキシ基の割合(モル%)	9.6	9.8	9.6	9.6	9.6
3ヶ月／40℃で放置後	粘度（mPa･s）	25	25	30	35	10
	平均粒子径(nm)	154	136	143	125	165
	エポキシ当量(g／当量)	314	336	339	375	342
	上澄みの高さ(%)	0	0	0	0	0
	沈殿、凝集物の有無	○	○	○	○	○

[0175]

[表3]

表３		比較例１	比較例２	比較例３
エポキシ樹脂組成物		I'	II'	III'
製造直後	粘度 （mPa･s）	40	45	44
	平均粒子径（nm）	650	700	665
	エポキシ当量（g／当量）	235	210	235
	カルボキシル基と反応し水酸基を生成したエポキシ基の割合（モル%）	0	0	0
3ヶ月／40℃で放置後	粘度 （mPa･s）	測定不可	測定不可	測定不可
	平均粒子径（nm）	1050	1150	1260
	エポキシ当量（g／当量）	620	650	670
	上澄みの高さ（%）	40	40	45
	沈殿、凝集物の有無	×	×	×

[0176] [表4]

表４		比較例４	比較例５
エポキシ樹脂組成物		VI'	V'
製造直後	粘度 （mPa･s）	259	300
	平均粒子径（nm）	1200	1030
	エポキシ当量（g／当量）	332	330
	カルボキシル基と反応し水酸基を生成したエポキシ基の割合（モル%）	0	0
3ヶ月／40℃で放置後	粘度 （mPa･s）	1300	1250
	平均粒子径（nm）	2200	1750
	エポキシ当量（g／当量）	1020	950
	上澄みの高さ（%）	50	55
	沈殿、凝集物の有無	×	×

[0177] 実施例１及び２で得たエポキシ樹脂組成物は、保存安定性に優れるものであった。また、カルボン酸としてテレフタル酸を使用した実施例３記載のエポキシ樹脂組成物は、実施例１及び２に記載のものと比較して若干、保存安定性の点で劣るが、凝集物の発生もなく良好な保存安定性を有するものであった。また、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を含む実施例４～６のエポキシ樹脂組成物は、いずれも保存安定性に優れたものであった。また、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂を含む実施例７のエポキシ樹脂組成物もまた、優れた保存安定性を有するものであった。また、ポリイソシアネートやポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、硬化剤を変更して得た実施例８～１０のエポキシ樹脂組成物もまた、優れた保存安定性を有するものであった。

[0178] 一方、ノボラック型エポキシ樹脂の代わりに、ビスフェノールＡのプロピ

レンオキシド付加物を用い、それをポリイソシアネートやポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルと反応することによって得られた比較例１～３記載のエポキシ樹脂組成物は、４０℃の環境下に３ヶ月保存した際に、凝集物が発生するなど、保存安定性の点で不十分なものであった。また、ノボラック型エポキシ樹脂の有するエポキシ基を開環することを目的として、前記カルボン酸の代わりにビスフェノールＡ等を用いて得た比較例４及び５記載のエポキシ樹脂組成物もまた、４０℃の環境下に３ヶ月保存した際に、凝集物が発生するなど、保存安定性の点で不十分なものであった。

[0179] ［接着強さの評価方法］

［使用する基材］

基材としては、下記に示す１０種類を使用した。

（１）ＳＰＣ；１．７０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．８ｍｍの冷延鋼板（ＪＩＳ Ｇ３１４１、日本テストパネル株式会社製）

（２）ＡＬ；７０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．８ｍｍのアルミニウム板（ＪＩＳ Ａ５０５２、日本テストパネル株式会社製）

（３）ＥＧ；３．７０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．８ｍｍの電気亜鉛めっき鋼板（日本テストパネル株式会社製）

（４）ＧＬ；７０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．８ｍｍの、亜鉛４５質量％及びアルミニウム５５質量％含有の溶融めっき鋼板（日本テストパネル株式会社製）

（５）ＧＬＳ；７０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．８ｍｍのガラス板（ＪＩＳ Ｋ３２０２、日本テストパネル株式会社製）

（６）ＰＡ；７０ｍｍ×１５０ｍｍ×１．０ｍｍの６－ナイロン（ＪＩＳ Ｋ６８１１、日本テストパネル株式会社製）

（７）ＰＣ；７．７０ｍｍ×１５０ｍｍ×１．０ｍｍのポリカーボネート樹脂（ＪＩＳ Ｋ６７３５、日本テストパネル株式会社製）

（８）ＰＶＣ；８．７０ｍｍ×１５０ｍｍ×１．０ｍｍの塩化ビニル樹脂（ＪＩＳ Ｋ６７４５、日本テストパネル株式会社製）

（９）ＡＢＳ；７０ｍｍ×１５０ｍｍ×１．０ｍｍのアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（ＪＩＳＫ６８７３、日本テストパネル株式会社製）

（１０）ＰＭＭＡ；１０．７０ｍｍ×１５０ｍｍ×１．０ｍｍのメタクリル酸樹脂（ＪＩＳ　Ｋ６８１８、日本テストパネル株式会社製）

[0180] ［試験片の作製］

イソプロピルアルコールを用いて表面を十分に脱脂した前記１０種類の基材表面に、前記エポキシ樹脂組成物（Ｉ－１）を、硬化した皮膜の膜厚が５μｍ（０．０５ｇ／１００ｃｍ^2）となるようにバーコーターを用いて塗布し、次いで、１２０℃で６０秒間加熱することによって、各基材表面に硬化した皮膜が積層した１０種の試験片を得た。

[0181] また、前記エポキシ樹脂組成物（Ｉ－１）の代わりに、前記エポキシ樹脂組成物（ＩＩ－１）～（Ｘ－１）や、エポキシ樹脂組成物（Ｉ’－１）～（Ｖ’－１）をそれぞれ使用すること以外は前記と同様の方法で、それぞれ１０種の試験片を作製した。

[0182] ［評価方法］

各試験片の表面に形成された皮膜の表面に、フィラメンテープ（株式会社スリオンテック製）を貼付し、温度２３℃及び湿度５０％の条件下で３日間放置した。

[0183] 放置後、前記フィラメンテープを、試験片の表面に対して９０度方向に強制剥離したときの皮膜の状態を以下の評価基準で目視により評価した。

[0184] ◎：皮膜の剥離はみられなかった。

○：フィラメンテープの貼付された皮膜面積に対して、１０％未満の範囲で皮膜の剥離がみられた。

△：フィラメンテープの貼付された皮膜面積に対して、１０％以上５０％未満の範囲で皮膜の剥離がみられた。

×：フィラメンテープの貼付された皮膜面積に対して、５０％以上の範囲で皮膜の剥離がみられた。

[0185]

[表5]

表5		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
エポキシ樹脂組成物		I-1	II-1	III-1	IV-1	V-1
基材	SPC	◎	◎	◎	◎	◎
	AL	◎	◎	◎	◎	◎
	EG	◎	◎	◎	◎	◎
	GL	◎	◎	◎	◎	◎
	GLS	◎	◎	◎	◎	◎
	PA	◎	◎	◎	◎	◎
	PC	◎	◎	○	◎	◎
	PVC	◎	◎	◎	◎	○
	ABS	◎	◎	○	◎	○
	PMMA	◎	◎	◎	◎	◎

[0186] [表6]

表6		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
エポキシ樹脂組成物		VI-1	VII-1	VIII-1	IX-1
基材	SPC	◎	◎	◎	◎
	AL	◎	◎	◎	◎
	EG	◎	◎	◎	◎
	GL	◎	◎	◎	◎
	GLS	◎	◎	◎	◎
	PA	◎	◎	◎	◎
	PC	○	○	○	◎
	PVC	◎	◎	◎	◎
	ABS	○	◎	◎	◎
	PMMA	◎	◎	◎	◎

[0187] [表7]

表7		実施例20	比較例6	比較例7	比較例8
エポキシ樹脂組成物		X-1	I'-1	II'-1	III'-1
基材	SPC	◎	△	△	△
	AL	◎	△	△	×
	EG	◎	△	×	×
	GL	◎	×	×	×
	GLS	◎	△	△	△
	PA	◎	×	×	×
	PC	◎	×	△	×
	PVC	◎	△	×	△
	ABS	◎	△	×	×
	PMMA	◎	×	×	×

[0188] [表8]

表8		比較例9	比較例10
エポキシ樹脂組成物		IV'-1	V'-1
基材	SPC	×	△
	AL	△	○
	EG	×	×
	GL	△	△
	GLS	×	△
	PA	×	×
	PC	×	×
	PVC	×	×
	ABS	×	×
	PMMA	×	×

[0189] 実施例１１～２０で得たエポキシ樹脂組成物はいずれも、様々な基材に対して優れた接着強さを発現できることがわかった。エポキシ基の開環にテレフタル酸を使用した実施例１３及び１６記載のエポキシ樹脂組成物は、一部の基材に対して、若干、接着強さの低下がみられたが、実用上問題ないレベルであった。

[0190] 一方、ノボラック型エポキシ樹脂の代わりに、ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物を用い、それをポリイソシアネートやポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルと反応することによって得られた比較例６～８記載のエポキシ樹脂組成物は、殆どの基材に対して実用上十分な接着強さを発現できなかった。また、ノボラック型エポキシ樹脂の有するエポキシ基を開環することを目的として、前記カルボン酸の代わりにビスフェノールＡ等を用いて得た比較例９及び１０記載のエポキシ樹脂組成物もまた、殆どの基材に対して実用上十分な接着強さを発現できなかった。

[0191] ［ガラス繊維集束剤の評価方法］

前記エポキシ樹脂組成物（I）１０質量部と、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン０．７質量部と、シラゾール８５Ａ（ＩＣＩ社製の潤滑剤）０．１質量部と、水８９．２質量部とを混合し、攪拌することによって、ガラス繊維集束剤（I－２）を調製した（不揮発分３．７質量％）。

[0192] 前記エポキシ樹脂組成物（I）の代わりに、前記エポキシ樹脂組成物（II）

～（X）をそれぞれ使用すること以外は、前記と同様の方法でガラス繊維集束剤（II－２）～（X－２）を調製した（不揮発分３．７質量％）。

[0193] また、前記エポキシ樹脂組成物（I’）３０質量部と、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン０．７質量部と、シラゾール８５Ａ（ＩＣＩ社製の潤滑剤）０．１質量部と、水６９．２質量部とを混合し、攪拌することによって、ガラス繊維集束剤（I’－２）を調製した（不揮発分３．７質量％）。

[0194] 前記エポキシ樹脂組成物（I’）の代わりに、前記エポキシ樹脂組成物（II’）～（V’
）をそれぞれ使用すること以外は、前記と同様の方法でガラス繊維集束剤（II’－２）～（V’－２）を調製した（不揮発分３．７質量％）。

[0195] 直径が約１０μｍである約３０００本のガラス繊維を束ね、前記で得たガラス繊維集束剤（I－２）～（X－２）やガラス繊維集束剤（I’－２）～（V’－２）をキスコーター法によって塗布し、次いで、１３０℃で１０時間乾燥することによって、それぞれ、表面処理の施された集束されたガラス繊維束を得た。

[0196] 次いで、前記で得たガラス繊維束を約６ｍｍの長さに裁断することによってチョップドストランドを作製した。

[0197] ［ガラス繊維集束剤の集束性の評価方法］
前記チョップドストランド５０ｇを、５００ｃｃのメスシリンダー（直径５ｃｍ）に入れ、メスシリンダー底面からチョップドストランドの上面までの高さ［Ｌ］を測定した。

[0198] 次いで、前記チョップドストランド５０ｇを２００ｃｃのビーカーに移し、前記ビーカー内のチョップドストランドを、ラボスターラー（２０００ｒｐｍ）を用いて２分間攪拌した。

[0199] 前記攪拌後のチョップドストランドを、再度、５００ｃｃのメスシリンダー（直径５ｃｍ）に移し、メスシリンダー底面からチョップドストランドの上面までの高さ［Ｒ］を測定した。

[0200] 前記攪拌前の前記高さ［Ｌ］に対する、前記攪拌後の前記高さ［Ｒ］の割

合を算出し、前記攪拌によってガラス繊維の毛羽立ち等が生じ、その結果、前記割合〔［Ｒ］／［Ｌ］〕が３７．５／１５以上であったものを集束性に劣るものと評価した。一方、前記割合が１８／１５以下であるものを特に集束性に優れるものと評価した。

[0201] [表9]

表9	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
ガラス繊維集束剤	I-2	II-2	III-2	IV-2	V-2
[R]／[L]	15/15	17/15	16/15	14/15	18/15

[0202] [表10]

表10	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
ガラス繊維集束剤	VI-2	VII-2	VIII-2	IX-2	X-2
[R]／[L]	22/15	20/15	20/15	15/15	15/15

[0203] [表11]

表11	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
ガラス繊維集束剤	I'-2	II'-2	III'-2	IV'-2	V'-2
[R]／[L]	55/15	60/15	58/15	50/15	55/15

[0204] 実施例２１～３０で得たエポキシ樹脂組成物を含むガラス繊維集束剤は、いずれも優れた集束性を備えたものであった。なかでも、実施例２１～２５、実施例２９記載のエポキシ樹脂組成物を含むガラス繊維集束剤は、特に優れた集束性を有するものであった。

[0205] 一方、ノボラック型エポキシ樹脂の代わりに、ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物を用い、それをポリイソシアネートやポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルと反応することによって得られた比較例１１～１３記載のエポキシ樹脂組成物、ならびに、ノボラック型エポキシ樹脂の有するエポキシ基を開環することを目的として、前記カルボン酸の代わりにビスフェノールＡ等を用いて得た比較例１４及び１５記載のエポキシ樹脂組成物は、殆どの基材に対して実用上十分な集束性を発現できなかった。

[0206] 表９～１１中の［Ｒ］／［Ｌ］は、チョップドストランドをメスシリンダーに入れた際の、メスシリンダー底面からチョップドストランドの上面まで

の高さ［Ｌ］に対する、前記攪拌後の前記高さ［Ｒ］の割合を示す。

[0207] ［炭素繊維集束剤の評価方法］

前記エポキシ樹脂組成物（I）とイオン交換水とを混合することによって、不揮発分５質量％の炭素繊維集束剤（Ｉ－３）を調製した。

[0208] また、前記エポキシ樹脂組成物（I）の代わりに、前記エポキシ樹脂組成物（II）～（X）やエポキシ樹脂組成物（I’）～（V’）を使用することが以外は、上記と同様の方法で、不揮発分５質量％の炭素繊維集束剤（II－３）～（X－３）及び炭素繊維集束剤（I’）～（V’）を調製した。

[0209] ポリアクリロニトリル系炭素繊維（直径７μｍ／６０００本）のノーサイズ糸を束ね、前記で得た炭素繊維集束剤を浸漬法で含浸し、ローラーで絞ることで有効成分の付着量を１質量％に調整し、ついで、１５０℃で３０分間熱処理することによって、集束された炭素繊維束（炭素繊維ストランド）を得た。

[0210] 〔炭素繊維の集束性の評価方法（集束性１）〕

ＴＭ式摩擦抱合力試験機ＴＭ－２００（大栄科学精機製作所製）を用い、ジグザグに配置した鏡面クロムメッキステンレス針３本を介して５０ｇの張力で炭素繊維ストランドを１０００回擦過させ（往復運動速度３００回／分）、炭素繊維ストランドの毛羽たちの状態を下記の基準で目視判定した。

[0211] ◎：擦過前と同じく毛羽発生が全く見られなかった。

○：数本の毛羽は見られたものの、実用上問題ないレベルであった。

△：毛羽立ちがやや多く見られ、糸切れも若干見られた。

×：毛羽立ち及び単糸の糸切れが非常に多く確認できた。

[0212] 〔炭素繊維の集束性の評価方法（集束性２）〕

前記炭素繊維ストランドを、約５ｍｍの長さに裁断することによって炭素繊維チョップドストランドを作製した。

[0213] 前記炭素繊維チョップドストランド５０個を抽出し、それらを目視で観察した。具体的には、５０個全ての炭素繊維チョップドストランドで、炭素繊維のほぐれや毛羽立ち等がみられなかったものを「◎」、１個～５個の炭素

繊維チョップドストランドで、炭素繊維のほぐれや毛羽立ち等がみられたものを「○」、６個～３０個の炭素繊維チョップドストランドで、炭素繊維のほぐれや毛羽立ち等がみられたものを「△」、３１個～５０個の炭素繊維チョップドストランドで、炭素繊維のほぐれや毛羽立ち等がみられたものを「×」と評価した。

[0214] [表12]

表12	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
炭素繊維集束剤	I-3	II-3	III-3	IV-3	V-3
集束性1	◎	◎	○	◎	◎
集束性2	◎	◎	○	◎	◎

[0215] [表13]

表13	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
炭素繊維集束剤	VI-3	VII-3	VIII-3	IX-3	X-3
集束性1	◎	◎	◎	◎	◎
集束性2	○	○	○	◎	◎

[0216] [表14]

表14	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
炭素繊維集束剤	I'-3	II'-3	III'-3	IV'-3	V'-3
集束性1	×	×	×	×	×
集束性2	△	×	×	×	×

[0217] 実施例３１～４０で得たエポキシ樹脂組成物を含む炭素繊維集束剤は、いずれも優れた集束性を備えたものであった。なかでも、実施例３１、３２、３４、３５、３９及び４０記載のエポキシ樹脂組成物を含む炭素繊維集束剤は、特に優れた集束性を有するものであった。

[0218] 一方、ノボラック型エポキシ樹脂の代わりに、ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物を用い、それをポリイソシアネートやポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルと反応することによって得られた比較例１６～１８記載のエポキシ樹脂組成物、ならびに、ノボラック型エポキシ樹脂の有するエポキシ基を開環することを目的として、前記カルボン酸の代わりにビスフェノールＡ等を用いて得た比較例１９及び２０記載のエポキシ樹脂組成物は、殆どの基材に対して実用上十分な集束性を発現できなかった。

請求の範囲

[請求項1] ノボラック型エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ基がカルボン酸（ａ４）のカルボキシル基と反応し形成した水酸基［Ｘ］及びポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル（ａ２）の水酸基［Ｙ］と、ポリイソシアネート（ａ３）のイソシアネート基とを反応させることによって得られたポリオキシアルキレン構造を有するノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

[請求項2] 前記カルボン酸（ａ４）がポリカルボン酸（ａ４－１）を含むものである請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項3] 前記ノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）がポリオキシエチレン構造を有するものである請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項4] 前記ノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）が、前記ノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）の全量に対して３質量％～５０質量％の範囲のポリオキシアルキレン構造を有するものである請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 前記ノボラック型エポキシ樹脂（Ａ）が前記水性媒体（Ｄ）中に分散または溶解したものである請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物からなる繊維集束剤。

[請求項7] 炭素繊維またはガラス繊維の表面に、請求項６に記載の繊維集束剤を用いて形成された皮膜を有することを特徴とする繊維材料。

[請求項8] 熱硬化性樹脂（Ｃ１）または熱可塑性樹脂（Ｃ２）であるマトリックス樹脂（Ｃ）と、請求項７に記載の繊維材料とを含有することを特徴とする成形材料。

[請求項9] 前記マトリックス樹脂（Ｃ）が、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂及びポリフェニレンサルファイド樹脂からなる群より選ばれる１種以上である請求項８に記載の成形材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/059762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/14(2006.01)i, *C08J5/06*(2006.01)i, *C08K9/04*(2006.01)i, *C08L101/00*(2006.01)i, *D06M15/55*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/00-59/72, C08J5/00-5/24, C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, D06M13/00-15/72

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-82523 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 28 March 1995 (28.03.1995), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2007-527453 A (Sika Technology AG.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims; examples & US 2007/0066721 A1 & EP 1498441 A1 & EP 1648950 A1 & WO 2005/007720 A1 & DE 502004004103 D & CA 2532215 A & AT 364644 T & KR 10-2006-0036093 A & ES 2289549 T & MX PA06000429 A	1-9

☒ 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 June, 2012 (27.06.12)	17 July, 2012 (17.07.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/059762

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-48952 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 20 February 2001 (20.02.2001), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2001-330951 A (San Nopco Ltd.), 30 November 2001 (30.11.2001), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 7-70289 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 March 1995 (14.03.1995), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 8-198936 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 06 August 1996 (06.08.1996), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 9-241482 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 16 September 1997 (16.09.1997), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 10-36762 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 10 February 1998 (10.02.1998), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 4-41779 A (Asahi Kasei Corp.), 12 February 1992 (12.02.1992), claims; examples (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５９７６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/14(2006.01)i, C08J5/06(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, D06M15/55(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/00-59/72, C08J5/00-5/24, C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, D06M13/00-15/72

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　１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１２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), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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	JP 7-82523 A（大日本インキ化学工業株式会社）1995.03.28, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－９
A	JP 2007-527453 A（シーカ・テクノロジー・アーゲー）2007.09.27, 特許請求の範囲、実施例 & US 2007/0066721 A1 & EP 1498441 A1 & EP 1648950 A1 & WO 2005/007720 A1 & DE 502004004103 D & CA 2532215 A & AT 364644 T & KR 10-2006-0036093 A & ES 2289549 T & MX PA06000429 A	１－９

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．０６．２０１２	１７．０７．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３９７２
吉備永　秀彦
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2001-48952 A（東洋インキ製造株式会社）2001.02.20，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－９
A	JP 2001-330951 A（サンノプコ株式会社）2001.11.30，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－９
A	JP 7-70289 A（株式会社日本触媒）1995.03.14，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－９
A	JP 8-198936 A（大日本インキ化学工業株式会社）1996.08.06，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－９
A	JP 9-241482 A（関西ペイント株式会社）1997.09.16，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－９
A	JP 10-36762 A（関西ペイント株式会社）1998.02.10，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－９
A	JP 4-41779 A（旭化成株式会社）1992.02.12，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－９