

(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
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/201985 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/14 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/006176

(22) 国際出願日: 2022年2月16日(16.02.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-048388 2021年3月23日(23.03.2021) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 杉山 大樹 (SUGIYAMA, Daiki);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 小笠原 隼人(OGASAWARA, Hayato); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 深山 航(MIYAMA, Kou); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

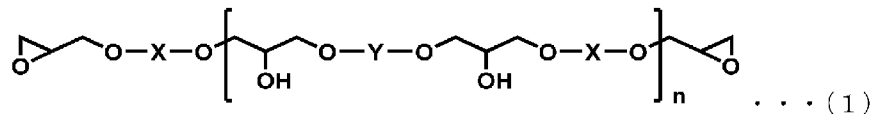
(74) 代理人: 特許業務法人秀和特許事務所 (IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス 21ビル8階 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: MODIFIED EPOXY RESIN, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, COATING MATERIAL, AND ADHESIVE AGENT

(54) 発明の名称: 変性エポキシ樹脂、その製造方法、硬化性樹脂組成物、その硬化物、塗料及び接着剤



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a modified epoxy resin that has excellent flexibility and adhesiveness, has good reactivity to a curing agent, and is capable of exhibiting characteristics even when combined with another epoxy resin; a curable resin composition including the modified epoxy resin; and a cured product thereof. This modified epoxy resin is represented by formula 1 and includes a structural unit (X) derived from epoxy resin and a structural unit (Y) derived from acid terminated polyester, wherein the weight average molecular weight is 3,000-50,000, the epoxy equivalent weight is 500-10,000 g/eq, and the proportion of the structural unit (Y) derived from acid terminated polyester in formula 1 is 50-90 wt%.

(57) 要約: 可撓性と接着性に優れ、硬化剤との反応性も良好であり、他のエポキシ樹脂と配合した際でも特性を発現できる変性エポキシ樹脂、この変性エポキシ樹脂を含んでなる硬化性樹脂組成物ならびに硬化物を提供することを課題とする。下記式(1)で示される、エポキシ樹脂由来の構造単位(X)と酸末端ポリエステル由来の構造単位(Y)とを含む、変性エポキシ樹脂であって、重量平均分子量が3000~50000であり、且つエポキシ当量が500~10000 g/eqであり、式(1)中の酸末端ポリエステル由来の構造単位(Y)の割合が50~90重量%である、変性エポキシ樹脂。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

変性エポキシ樹脂、その製造方法、硬化性樹脂組成物、その硬化物、塗料及び接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、変性エポキシ樹脂及びそれを含む硬化性樹脂組成物並びに硬化物及び硬化物を含む塗料又は接着剤に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、電気特性、接着性、耐熱性等に優れることから主に塗料分野、土木分野、電気分野の多くの用途で使用されている。これらの用途で使用されるエポキシ樹脂は、一般には、硬化剤と共に硬化させることで、接着剤や塗料として使用される。

近年、塗料、電気・電子材料、接着剤、CFRP等などの用途において、種々の高機能化が進んでおり、従来から使用されているエポキシ樹脂を含む硬化物は、硬くて脆いため、これらの用途において要求される性能への対応が困難になってきている。この硬くて脆い性質を改善すべく、従来から可撓性を付与したエポキシ樹脂が研究されている。

[0003] しかしながら、可撓性エポキシ樹脂は硬化剤との反応性が悪いものが多く、硬化時に局所的な反応が起きてしまい、均一な物性を得にくい問題があった。また、反応性が良い可撓性エポキシ樹脂であっても、他のエポキシ樹脂と配合した際に、特性を発揮できない場合があった。

[0004] 可撓性エポキシ樹脂としては、酸末端ポリエステルと2官能エポキシ樹脂を反応させた変性エポキシ樹脂が知られており、例えば、特許文献1には、柔軟性酸末端ポリエステルと2官能エポキシ樹脂を反応させて付加物を製造した後、付加物と環を有する酸末端ポリエステルとを反応させて柔軟性の変性エポキシ樹脂を得る製造方法が開示されている。

[0005] また、特許文献2では脂肪族2価カルボン酸と脂肪族2価アルコールとか

ら得られる酸末端ポリエステルと、2官能エポキシ樹脂を反応させて得られる、エポキシ当量が450～800g/当量の範囲の変性エポキシ樹脂が開示されており、特許文献3では、缶用熱ラミネート接着剤の原料として、両末端にカルボキシル基を有するポリエステル5～95重量%およびエポキシ樹脂5～95重量%からなるブロックコポリマーを主成分とする変性エポキシ樹脂が記載されており、脂肪族2価カルボン酸と脂肪族2価アルコールとから得られる酸末端ポリエステルと、2官能芳香族エポキシ樹脂を反応させた変性エポキシ樹脂が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭50-095398号公報

特許文献2：特開2017-8155号公報

特許文献3：特開平5-43859号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に記載の変性エポキシ樹脂は、原料の酸末端ポリエステルを製造する際に、沸点の高いジオール成分を用いているために酸末端純度を十分に制御することができず、それを用いて得られる変性エポキシ樹脂の可撓性は不十分であった。

特許文献2では低分子量の酸末端ポリエステルを使用しているために、変性エポキシ樹脂中に含まれる2官能エポキシ樹脂成分由来の骨格比率が高くなり、可撓性は不十分であった。

特許文献3に記載の高分子量樹脂は、高分子量樹脂中に含まれる2官能エポキシ樹脂由来の骨格比率が高く、可撓性は不十分であった。

[0008] そこで、本発明は、可撓性と接着性に優れ、硬化剤との反応性も良好であり、他のエポキシ樹脂と配合した際でも特性を発現できる変性エポキシ樹脂、この変性エポキシ樹脂を含んでなる硬化性樹脂組成物ならびに硬化物を提

供することを課題とする。

課題を解決するための手段

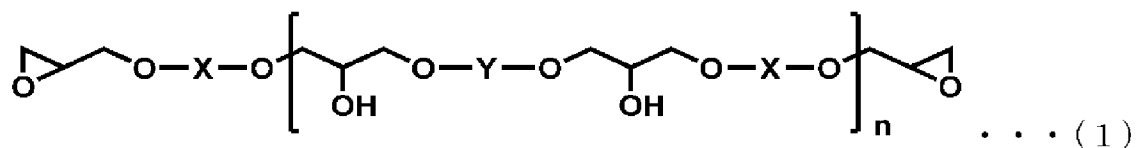
[0009] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記式（１）で示される、エポキシ樹脂由来の構造単位（X）と酸末端ポリエステル由来の構造単位（Y）を含む、変性エポキシ樹脂であって、重量平均分子量が3000～50000であり、且つエポキシ当量が500～10000 g／eqであり、式（１）中の酸末端ポリエステル由来の構造単位（Y）の割合が50～90重量％である変性エポキシ樹脂が、上記課題を解決し得ることを見出し、発明の完成に至った。即ち、本発明の要旨は以下の〔１〕～〔１０〕に存する。

〔１〕下記式（１）で示される、エポキシ樹脂由来の構造単位（X）と酸末端ポリエステル由来の構造単位（Y）を含む、変性エポキシ樹脂であって、

重量平均分子量が3000～50000であり、且つエポキシ当量が500～10000 g／eqであり、

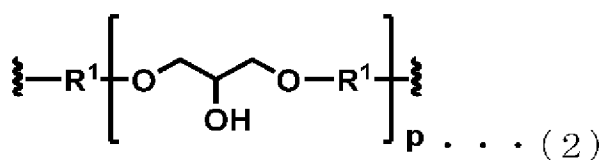
式（１）中の酸末端ポリエステル由来の構造単位（Y）の割合が50～90重量％である、変性エポキシ樹脂。

[化1]



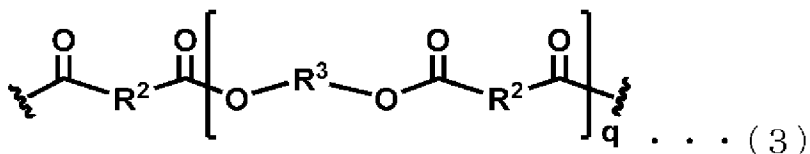
（上記式（１）中、nは平均の繰り返し数であり、1～10の正数である。
Xは下記式（２）で表される２価の基であり、Yは下記式（３）で表される２価の基である。）

[化2]



(上記式(2)中、 R^1 は炭素数2～40の炭化水素基であり、ヘテロ原子を有していてもよい。 p は繰り返し数であり、0～10の整数である。)

[化3]

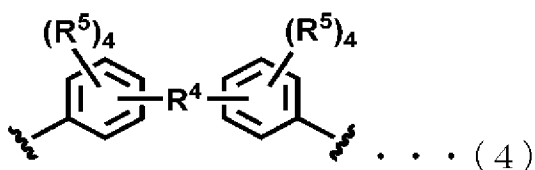


(上記式(3)中、 R^2 は炭素数2～40の炭化水素基であり、ヘテロ原子を有していてもよく、 R^2 全体における脂肪族炭化水素基の存在割合が50mol%以上である。 R^3 は炭素数2～30の炭化水素基であり、ヘテロ原子を有していてもよい。 q は繰り返し数であり、1～50の整数である。)

[2] 前記式(3)中、 R^3 全体における炭素数3以下の脂肪族炭化水素基の存在割合が50mol%以上である、[1]に記載の変性エポキシ樹脂。

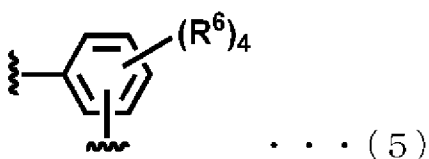
[3] 前記 R^1 が、下記式(4)及び／又は下記式(5)で表される2価の基を含む、[1]又は[2]に記載の変性エポキシ樹脂。

[化4]



(上記式(4)中、 R^4 は単結合、または、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、及び $-CO-$ で表される基からなる群より選ばれる2価の基である。 R^5 は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを示し、各々同一でも異なってもよい。)

[化5]

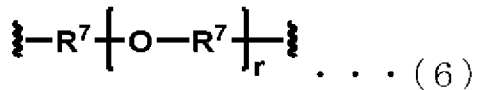


(上記式(5)中、 R^6 は水素原子及び炭素数1～20の炭化水素基からなる

群より選択され、各々同一でも異なってもよいし、 R^6 の一部は互いに結合して、このベンゼン環に縮合する環を形成していてもよい。）

[4] 前記 R^1 が、下記式(6)で表される2価の基である、[1]～[3]のいずれかに記載の変性エポキシ樹脂。

[化6]

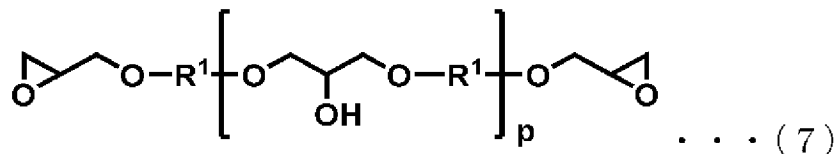


(上記式(6)中 R^7 は炭素数1～10の炭化水素基である。 r は繰り返し数であり、0～20の整数である。)

[5] 前記変性エポキシ樹脂の分子量分布(M_w/M_n)が1.5～2.0である、[1]～[4]のいずれかに記載の変性エポキシ樹脂。

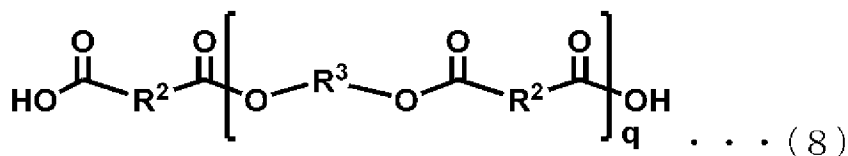
[6] 下記式(7)で示されるエポキシ化合物(A)と下記式(8)で示される酸末端ポリエステル(B)とを反応させて得られる、[1]～[5]のいずれかに記載の変性エポキシ樹脂の製造方法。

[化7]



(上記式(7)中、 R^1 及び p は上記式(2)と同義である。)

[化8]



(上記式(8)中、 R^2 、 R^3 及び q は上記式(3)と同義である。)

[7] [1]～[5]のいずれかに記載の変性エポキシ樹脂と硬化剤とを含んでなる硬化性樹脂組成物。

[8] [7]に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

[9] [8]に記載の硬化物を含む、塗料。

[10] [8]に記載の硬化物を含む、接着剤。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、可撓性と接着性に優れ、硬化剤との反応性も良好であり、他のエポキシ樹脂と配合した際でも特性を発現できる変性エポキシ樹脂、ならびに、前記変性エポキシ樹脂を含んでなる硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供できる。しかるに、本発明の変性エポキシ樹脂、硬化性樹脂組成物及び硬化物は、電気・電子材料、FRP（繊維強化樹脂）、接着剤及び塗料等の分野において応用展開が可能である。

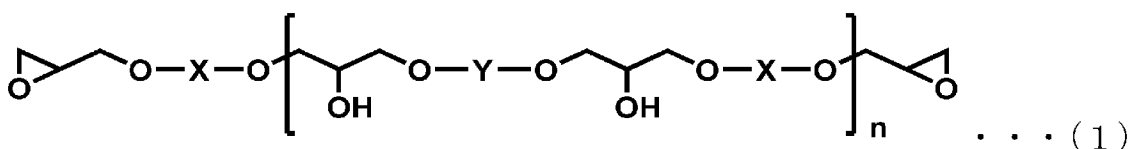
発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。本明細書において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いることとする。本発明において化合物の「2官能」および「2価」とは、実質的に2官能であることを指し、変性エポキシ樹脂製造時にゲル化を誘発しない程度、すなわち5重量%以下であれば3官能以上の化合物を含んでいてもよい。

[0012] [変性エポキシ樹脂]

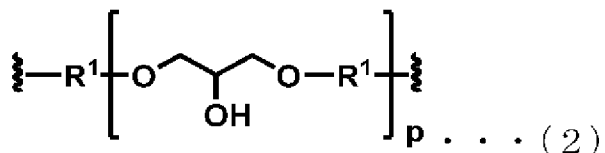
本発明の一実施形態である変性エポキシ樹脂（以降、単に変性エポキシ樹脂と称す事もある）は、式（1）で示される、エポキシ樹脂由来の構造単位（X）と酸末端ポリエステル由来の構造単位（Y）とを含む、変性エポキシ樹脂であって、重量平均分子量が3000～50000であり、且つエポキシ当量が500～10000 g/eqであり、式（1）中の酸末端ポリエステル由来の構造単位（Y）の割合が50～90重量%である。

[化9]



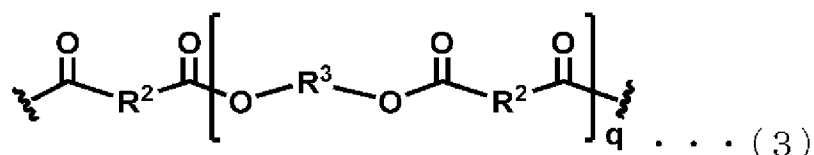
[0013] 上記式（１）中、 n は平均の繰り返し数であり、１～１０の正数である。
 X は下記式（２）で表される２価の基であり、 Y は下記式（３）で表される
 ２価の基である。

[化10]



上記式（２）中、 R^1 は炭素数２～４０の炭化水素基であり、炭素数２～３８が好ましく、炭素数２～３５がより好ましく、ヘテロ原子を有していてもよい。炭化水素基としては、脂環式骨格を含む炭化水素基、芳香族炭化水素基、鎖状炭化水素基が挙げられる。脂環式骨格を含む炭化水素基としては、シクロアルキレン基、アルキレンビスシクロアルキレン基、アルキル置換シクロアルキレン基、アルキレンビス（アルキル置換シクロアルキレン）基等が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、芳香環を含む炭化水素基であればよいが、アルキレンビスフェニレン基、フェニレン基、ビスフェニレン基、オキシビスフェニレン基、スルホニルビスフェニレン基、カルボニルビスフェニレン基およびそれらがアルキル置換された基等が挙げられる。鎖状炭化水素基としては、アルキレン基、酸素原子を含むアルキレン基等が例示される。中でも、芳香族炭化水素基、鎖状炭化水素基がより好ましい。 p は繰り返し数であり、０～１０の整数である。

[化11]



上記式（３）中、 R^2 は炭素数２～４０の炭化水素基であり、ヘテロ原子を有していてもよく、 R^2 全体における脂肪族炭化水素基の存在割合が５０ｍｏｌ％以上である。 R^3 は炭素数２～３０の炭化水素基であり、ヘテロ原子を有していてもよい。 q は繰り返し数であり、１～５０の整数である。

R^2 の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、直鎖又は分岐を有する脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられ、芳香族炭化水素基、直鎖の脂肪族炭化水素基が好ましい。 R^2 の炭化水素基の炭素数として、好ましくは、3～35であり、より好ましくは、3～25であり、更により好ましくは、5～20であり、特に好ましくは6～15である。 R^2 全体における脂肪族炭化水素基の存在割合は50mol%以上であるが、好ましくは、60mol%以上、より好ましくは、80mol%以上である。この値が大きくなるほど、本発明の変性エポキシ樹脂を硬化物と共に硬化した際の可撓性が向上する傾向にある。

R^3 の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、直鎖又は分岐を有する脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられ、芳香族炭化水素基、直鎖の脂肪族炭化水素基が好ましい。 R^3 全体において炭素数3以下の脂肪族炭化水素基の存在割合が50mol%以上であることが好ましく、より好ましくは、60mol%以上、更により好ましくは、80mol%以上、特に好ましくは95mol%以上である。この値が大きくなるほど、本発明の変性エポキシ樹脂を硬化物と共に硬化した際の可撓性が向上する傾向にある。

[0014] 本実施形態の変性エポキシ樹脂は、接着性に優れながら可撓性にも優れ、硬化剤との反応性も良好な効果を奏する。この効果は、分子内にエステル結合を有する点と、変性エポキシ樹脂中の構造単位Yの占める割合を特定の量に調整する点と、変性エポキシ樹脂を構成する構造単位(X)および構造単位(Y)を特定の構造に調整する点と、により発現する。

[0015] 変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は、500～10000g/eqであるが、好ましくは800g/eq以上、より好ましくは1000g/eq以上、更に好ましくは1300g/eq以上、特に好ましくは1400g/eq以上である。エポキシ当量が大きくなるほど、可撓性が向上する点から好ましいが、エポキシ当量が500g/eq未満となると、硬化物の架橋点間距離が短くなってしまい、3次元ネットワーク構造が過剰に緻密になってしまう

い硬脆さが発現してしまう恐れがあるため好ましくない。

[0016] 一方、好ましくは6000g/eq以下、より好ましくは5000g/eq以下、さらに好ましくは4000g/eq以下である。エポキシ当量が小さくなるほど、接着性が向上する点から好ましいが、10000g/eqを超えると、架橋点間距離が長くなり緻密な三次元ネットワーク構造を形成できず、接着強度を低下させる恐れがあるため好ましくない。

[0017] 変性エポキシ樹脂の重量平均分子量(Mw)は、3000~50000であるが、4000以上であることが好ましく、5500以上であることがより好ましく、7000以上であることがさらに好ましい。一方、40000以下であることがより好ましく、25000以下であることがより好ましく、20000以下であることが特に好ましい。重量平均分子量が50000を超えると、架橋点間距離が長くなり緻密な三次元ネットワーク構造を形成できず、接着強度を低下させる傾向にあり好ましくない。

[0018] 変性エポキシ樹脂の分子量分布(=重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))の値の下限値は、1.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましい。一方上限値は、20.0以下であることが好ましく、15.0以下であることがより好ましく、10.0以下であることがさらに好ましい。分子量分布の値を前記範囲内に調整することで、再現性良く変性エポキシ樹脂を合成できる。

[0019] なお、エポキシ樹脂の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)により測定することができる。より詳細な方法の例について後述の実施例において説明する。

[0020] 変性エポキシ樹脂は、上記式(1)中の酸末端ポリエステル由来の構造単位(Y)の割合が特定の範囲である時に優れた効果を発現する。変性エポキシ樹脂中の構造単位(Y)の割合は、下記式で表される。

式：構造単位(Y)の割合(重量%)=(構造単位(Y)の重量)×100)
÷変性エポキシ樹脂の重量

[0021] 構造単位（Y）の割合は、50～90重量%であるが、88重量%以下が好ましく、85重量%以下であることがより好ましく、83重量%以下が更に好ましい。構造単位（Y）の割合が90重量%を超えると、変性エポキシ樹脂を製造する際、酸末端ポリエステル（B）に対してエポキシ化合物（A）の割合が少ないため、均一な反応が進まない恐れがある。

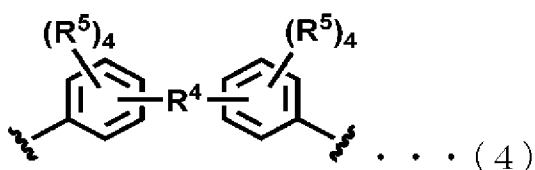
一方、構造単位（Y）の割合は、55重量%であることが好ましく、60重量%であることがより好ましく、70重量%以上であることが更に好ましい。構造単位（Y）の割合が50重量%を下回ると、変性エポキシ樹脂が呈する可撓性ポリエステル骨格由来の特性が損なわれ、エポキシ化合物（A）の特性が大きく反映される傾向があり、特に破断伸度が悪化する傾向にある。

[0022] 変性エポキシ樹脂は、上記式（1）の構造を有するが、nは平均の繰り返し数であり、1～10の正数であるが、好ましくは、1～8の正数であり、より好ましくは1～5の正数である。

[0023] Xは2官能エポキシ化合物に由来する構造単位であり、具体的には式（2）で表される2価の基である。式（2）中、R¹は炭素数2～40の炭化水素基であり、ヘテロ原子を有していてもよい。なお、pは繰り返し数であり、0～10の整数であるが、好ましくは1～8であり、より好ましくは1～5である。

[0024] なお、R¹は、下記式（4）及び／又は下記式（5）で表される2価の基を含むことが好ましい。

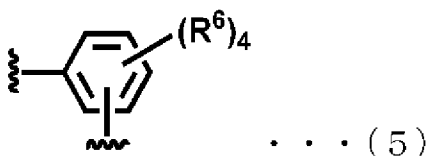
[化12]



式（4）中、R⁴は単結合、または、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ 、 $\text{---CH(CH}_3\text{)---}$ 、 ---S--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---O--- 、及び ---CO--- で表される基からなる群より選ばれる2価の基である。R⁵は、水素原子、炭素数1～4のア

ルキル基、フェニル基のいずれかを示し、各々同一でも異なってもよい。

[化13]

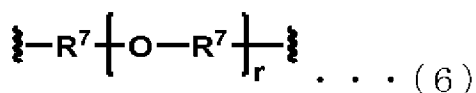


式(5)中、 R^6 は水素原子及び炭素数1～20の炭化水素基からなる群より選択され、各々同一でも異なってもよいし、 R^6 の一部は互いに結合して、このベンゼン環に縮合する環を形成していてもよい。

[0025] R^1 が、式(4)及び／又は式(5)を含む場合、 R^1 の全体において、50重量%以上が好ましく、より好ましくは65重量%以上、更に好ましくは75重量%以上、特に好ましくは85重量%以上である。

[0026] また、 R^1 は式(6)で表される2価の基であることも好ましい。

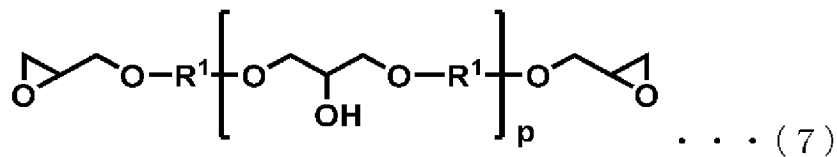
[化6]



上記式(6)中 R^7 は炭素数1～10の炭化水素基であり、炭素数2～8が好ましく、炭素数2～6であることがより好ましい。具体的には炭化水素基としては、アルキレン基、シクロアルキレン基、芳香族炭化水素基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ヘキサンジイル基、ヘプタンジイル基、オクタンジイル基が好ましく、エチレン基、プロピレン基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ヘキサンジイル基がより好ましく、エチレン基、プロピレン基が特に好ましい。 r は繰り返し数であり、0～20の整数である。

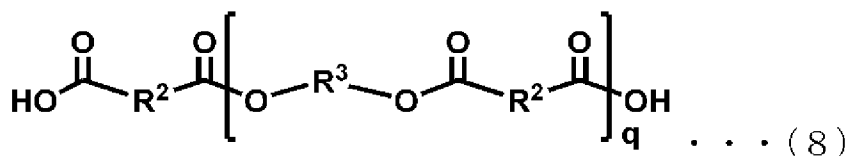
[0027] 変性エポキシ樹脂は、式(7)で示されるエポキシ化合物(A)と式(8)で示される酸末端ポリエステル(B)とを反応させることで製造することもできる。

[化7]



上記式（7）中、 R^1 及び p は上記式（2）と同義である。

[化8]



上記式（8）中、 R^2 、 R^3 及び q は上記式（3）と同義である。

[0028] [エポキシ化合物（A）]

式（7）で表されるエポキシ化合物（A）は、分子内に2個のエポキシ基を有する化合物である。

エポキシ基を2個有する2官能のエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールEジグリシジルエーテル、ビスフェノールZジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールアセトフェノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールトリメチルシクロヘキサンジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールFジグリシジルエーテル、テトラ-*t*-ブチルビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールSジグリシジルエーテル等のビスフェノール系ジグリシジルエーテル類；ビフェノールジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル、ジメチルビフェノールジグリシジルエーテル、テトラ-*t*-ブチルビフェノールジグリシジルエーテル等のビフェノール系ジグリシジルエーテル類；ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ジヒドロアントラセンジグリシジルエーテル、メチルハイドロキノンジグリシジ

ルエーテル、ジブチルハイドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、メチルレゾルシンジグリシジルエーテル等のベンゼンジオール系ジグリシジルエーテル類；ジヒドロアントラハイドロキノンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシジフェニルエーテルジグリシジルエーテル、チオジフェノールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル等の芳香族系ジグリシジルエーテル類；前記ビスフェノール系ジグリシジルエーテル類、ピフェノール系ジグリシジルエーテル類、ベンゼンジオール系ジグリシジルエーテル類及び芳香族系ジグリシジルエーテル類から選ばれるジグリシジルエーテル類の芳香環に水素を添加したエポキシ化合物；アジピン酸、コハク酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、ダイマー酸等の種々のカルボン酸類と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ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、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、ポリペンタメチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 7-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、ポリヘプタメチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 8-オクタンジオールジグリシジルエーテル、1, 10-デカンジオールジグリシジルエーテル、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールジグリシジルエーテル等の鎖状構造のみからなる（ポリ）アルキレングリコールジグリシジルエーテル類；1, 4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル等の環状構造を有するアルキレングリコールジグリシジルエーテル類等が挙げられる。

[0029] エポキシ化合物（A）としては特に限定されないが、接着性を制御できる観点からビスフェノール系ジグリシジルエーテル類、ベンゼンジオール系ジ

グリシジルエーテル類、ビフェノール系ジグリシジルエーテル類、ポリアルキレンポリオール系ジグリシジルエーテル類、アルキレングリコールジグリシジルエーテル類を使用することが好ましく、特に好ましくはポリアルキレンポリオール系ジグリシジルエーテル類、アルキレングリコールジグリシジルエーテル類を使用することがより好ましい。

[0030] エポキシ化合物（A）のエポキシ当量は、特に限定されないが、 $100\text{ g}/\text{eq} \sim 1200\text{ g}/\text{eq}$ が好ましい。取り扱い並びに可撓性向上や接着性の観点から、より好ましくは、 $110\text{ g}/\text{eq} \sim 1000\text{ g}/\text{eq}$ であり、更により好ましくは、 $120\text{ g}/\text{eq} \sim 800\text{ g}/\text{eq}$ である。

エポキシ化合物（A）の性状としては、特に限定されず、固体状であっても、液体状であっても、半固体状であってもよいが、液状又は半固体状が好ましい。

[0031] 以上に挙げたエポキシ化合物（A）は1種のみでも複数種を組み合わせで使用することもできる。好ましい組み合わせとしてはビスフェノール系ジグリシジルエーテル類、ベンゼンジオール系ジグリシジルエーテル類、ビフェノール系ジグリシジルエーテル類、ポリアルキレンポリオール系ジグリシジルエーテル類、アルキレングリコールジグリシジルエーテル類から選ばれる組み合わせである。

[0032] [酸末端ポリエステル（B）]

式（8）で示される酸末端ポリエステル（B）は、2価カルボン酸と2価アルコールの重縮合により製造されるカルボン酸末端のポリエステル樹脂である。

なお、上述の式（3）における R^2 は、酸末端ポリエステル（B）において、後述する2価カルボン酸に由来する繰返し構成単位に該当し、 R^3 は、酸末端ポリエステル（B）において、2価アルコールに由来する繰返し単位に該当するものであり、上述の式（3）において、 R^2 、 R^3 は、それぞれの繰返し単位の由来となる化合物に対する化合物単位とも呼ぶこともある。

[0033] 該2価カルボン酸としては特に限定されないが、以下のようなものが挙げ

られる。テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸の異性体（具体的には1，4－、1，5－、1，6－、1，7－、2，5－、2，6－、2，7－、2，8－）、コハク酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、フランジカルボン酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、タブシン酸、ヘプタデカン二酸、ジプロピルマロン酸、3－エチル－3－メチルグルタル酸、3，3－テトラメチレングルタル酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類；1，1－シクロプロパンジカルボン酸、1，2－シクロプロパンジカルボン酸、1，1－シクロブタンジカルボン酸、1，2－シクロブタンジカルボン酸、1，2－シクロペンタンジカルボン酸、1，3－シクロペンタンジカルボン酸、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸、1，3－シクロヘキサンジカルボン酸、1，4－シクロヘキサンジカルボン酸、デカヒドロ－1，4－ナフタレンジカルボン酸、2，3－ノルボルナンジカルボン酸、1，3－アダマンタンジカルボン酸等が挙げられるが、好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸である。これらの2価カルボン酸は単独で用いてもよいし、複数種用いてもよい。

[0034] 2価カルボン酸としては、可撓性を高くする観点から脂肪族2価カルボン酸を使用することが好ましい。

脂肪族2価カルボン酸の使用量は全2価カルボン酸成分中50mol%以上が好ましく、60mol%以上がより好ましく、70mol%以上がより好ましく、80mol%以上がさらに好ましく、90mol%以上が前記の理由から特に好ましい。

[0035] 該2価アルコールとしては特に限定されないが、以下のようなものが挙げられる。エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1，2－プロピレングリコール、1，3－プロパンジオール、ポリプロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、ポリテトラメチレングリコール、1，5－ペンタン

ジオール、ポリペンタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ポリヘキサメチレングリコール、1, 7-ヘプタンジオール、ポリヘプタメチレングリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール等の鎖状構造のみからなるジオール類や、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、イソソルバイド等の環状構造を有するジオール類、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物等のビスフェノール類に脂肪族アルコールが付加したジオール類等が挙げられる。これらの2価アルコールは単独で用いてもよいし複数種用いてもよい。

[0036] 2価アルコールとしては、炭素数3以下の2価アルコールを使用することが好ましく、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコールを使用することがより好ましい。エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコールはいずれも沸点が200℃以下であり、酸末端ポリエステルの製造工程における減圧下反応時に不要な2価アルコール成分を十分に留去しながら反応できるため、酸末端ポリエステルの酸末端純度を高くすることができる。反対に、酸末端ポリエステルの酸末端純度が低い場合、すなわち水酸基末端である場合、エポキシ樹脂との共重合反応に関与できず、得られる変性エポキシ樹脂の末端エポキシ基純度が下がる。その結果、硬化時に設計通りの3次元ネットワーク構造を構築できずに、可撓性および接着性が低下する傾向にある。

[0037] 炭素数3以下の2価アルコールの使用量は全2価アルコール成分中50mol%以上が好ましく、55mol%以上がより好ましく、60mol%以上がより好ましく、70mol%以上がより好ましく、80mol%以上がさらに好ましく、90mol%以上が前記の理由で特に好ましい。

[0038] 酸末端ポリエステル(B)の製造方法は特に限定されず、公知の方法で製造することができる。例えば、2価カルボン酸成分および2価アルコール成分等を含む単量体混合物を反応容器に投入し、加熱昇温して、エステル化反応またはエステル交換反応を行い、反応で生じた水または2価アルコール成

分を除去する。その後引き続き重縮合反応を実施するが、このとき反応装置内を徐々に減圧し、150 mmHg (20 kPa) 以下、好ましくは15 mmHg (2 kPa) 以下の真空下で2価アルコール成分を留出除去させながら重縮合を行う。

[0039] エステル化反応、エステル交換反応、重縮合反応時に用いる触媒としては、チタン系触媒、酢酸カルシウム、酢酸カルシウム水和物、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、二硫化スズ、酸化スズ、2-エチルヘキサンスズ等のスズ系触媒、酢酸亜鉛、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなどが挙げられる。これらのうち、触媒としては、反応性が良好な点からチタン系触媒が好ましい。

[0040] チタン系触媒としては、例えばアルコキシ基を有するチタンアルコキシド化合物、カルボン酸チタン化合物、カルボン酸チタニル、カルボン酸チタニル塩、チタンキレート化合物などが挙げられる。

アルコキシ基を有するチタンアルコキシド化合物としては、例えばテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラペントキシチタン、テトラオクトキシチタンなどが挙げられる。

[0041] カルボン酸チタン化合物としては、例えば蟻酸チタン、酢酸チタン、プロピオン酸チタン、オクタン酸チタン、シュウ酸チタン、コハク酸チタン、マレイン酸チタン、アジピン酸チタン、セバシン酸チタン、ヘキサントリカルボン酸チタン、イソオクタントリカルボン酸チタン、オクタンテトラカルボン酸チタン、デカンテトラカルボン酸チタン、安息香酸チタン、フタル酸チタン、テレフタル酸チタン、イソフタル酸チタン、1,3-ナフタレンジカルボン酸チタン、4,4-ビフェニルジカルボン酸チタン、2,5-トルエレンジカルボン酸チタン、アントラセンジカルボン酸チタン、トリメリット酸チタン、2,4,6-ナフタレントリカルボン酸チタン、ピロメリット酸チタン、2,3,4,6-ナフタレンテトラカルボン酸チタンなどが挙げられる。これらのチタン系触媒のうち、テトラブトキシチタンが好ましい。チタ

ン系触媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0042] エステル化反応またはエステル交換反応、重縮合反応の反応温度は150～300℃が好ましい。反応温度が150℃以上であれば生産性が良好となる傾向にあり、300℃以下であれば得られる酸末端ポリエステル（B）の分解を抑制することができる。反応温度の下限値は180℃以上がより好ましく、上限値は280℃以下がより好ましい。

[0043] 触媒の使用量としては2価カルボン酸成分と2価アルコール成分の合計重量に対して10ppm～10000ppmであることが重合反応性確保の観点で好ましい。触媒の使用量が10ppm未満であったり、10000ppmを超えたりすると、重縮合の時間調整では対応しきれず重合反応性が低下する。

[0044] 酸末端ポリエステル（B）の重量平均分子量（Mw）の下限値は、1000以上であることが好ましく、1,500以上であることがより好ましく、2,000以上であることが特に好ましい。一方、重量平均分子量（Mw）の上限値は、10,000以下であることが好ましく、9,000以下であることがより好ましく、8,000以下であることが特に好ましい。前記、上限値と下限値を満たすことで、変性エポキシ樹脂中に占める構造単位（Y）を好適な範囲に調整することができる。

[0045] 分子量分布（＝重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））は1.1以上であることが好ましく、1.2以上であることがより好ましく、1.3以上であることがより好ましく、1.5以上であることがより好ましく、2.0以上であることが原料入手の観点から特に好ましい。また、分子量分布（Mw／Mn）は10.0以下であることが好ましく、5.0以下であることがより好ましく、4.3以下であることが、設計通りの3次元ネットワーク構造を形成して接着性をよくする点で特に好ましい。

[0046] なお、酸末端ポリエステル（B）の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）により測定することができ、ポリスチレン換算の値を用いる。具体的な測定方

法は後掲の実施例の項に記載の通りである。

- [0047] 酸末端ポリエステル（B）の常温での性状はガラス状固体、結晶性固体、液体など特に限定されないが、変性エポキシ樹脂の粘度を下げ、混和性を高める観点から結晶性固体または液体が好ましい。
- [0048] 酸末端ポリエステル（B）の水酸基価は特に限定されないが、水酸基価は 0.001 mg KOH/g 以上であることが好ましく、 0.005 mg KOH/g 以上であることがより好ましく、 0.01 mg KOH/g 以上であることが原料入手性の観点から特に好ましい。また、酸末端ポリエステル（B）の水酸基価は 60 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 50 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 40 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 30 mg KOH/g 以下であることが接着性、可撓性を向上する観点から特に好ましい。
- [0049] 酸末端ポリエステル（B）の酸価は特に限定されないが、酸価は 10 mg KOH/g 以上であることが好ましく、 20 mg KOH/g 以上であることがさらに好ましく、 30 mg KOH/g 以上であることが特に好ましい。また、酸価は 100 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 90 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 80 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。前記範囲に調整することで、変性エポキシ樹脂の末端エポキシ基純度が向上し、接着性、可撓性を向上することができる。
- [0050] なお、酸末端ポリエステル（B）のガラス転移温度（ T_g ）、水酸基価、酸価の具体的な測定方法は後掲の実施例の項に記載の通りである。
- 酸末端ポリエステル（B）は、1種のみを用いても、2価カルボン酸や2価アルコールの種類や物性等の異なるものを複数種類組み合わせて使用することもできる。
- [0051] 本発明において、酸末端ポリエステル（B）は脂肪族骨格を含んでいるため、変性エポキシ樹脂中に含まれるこの構造単位はソフトセグメントとしてふるまう。このため、ハードセグメントとしてふるまう芳香族骨格をもつエポキシ化合物（A）を使用することにより、変性エポキシ樹脂全体の物性を

制御することが可能である。一方で、ソフトセグメントとしてふるまうポリアルキレンポリオール系、アルキレングリコール系骨格をもつエポキシ化合物（A）を使用することで、変性エポキシ樹脂の可撓性をさらに向上させることも可能である。このような変性エポキシ樹脂と他のエポキシ化合物を適切に配合することで優れた硬化物性を発現することが可能である。

[0052] 〔変性エポキシ樹脂〕

〔仕込み比〕

変性エポキシ樹脂の製造時のエポキシ化合物（A）と酸末端ポリエステル（B）の仕込み比は、得られる変性エポキシ樹脂の理論エポキシ当量から算出され、前記理論エポキシ当量の下限値は、下限値は、 500 g/e q 以上である必要があり、好ましくは 800 g/e q 以上、より好ましくは 1000 g/e q 以上、より好ましくは 1300 g/e q 以上、さらに好ましくは 1400 g/e q 以上である。好ましい理由は、変性エポキシ樹脂の項で述べた通りである。

一方、理論エポキシ当量の上限値は、 5000 g/e q 以下である必要があり、好ましくは、 4500 g/e q 以下、さらに好ましくは 4000 g/e q 以下である。好ましい理由は、変性エポキシ樹脂の項で述べた通りである。

[0053] 〔変性エポキシ樹脂の製造方法〕

変性エポキシ樹脂は、式（7）で示されるエポキシ化合物（A）と式（8）で示される酸末端ポリエステル（B）とを、触媒共存下において、好適な仕込み比のもと反応させることで得られる。

[0054] 〔触媒（E）〕

変性エポキシ樹脂を製造するための反応工程には触媒（E）を用いてもよい。触媒（E）としては、通常、エポキシ樹脂の製法におけるアドバンス法の触媒として用いられるものであれば特に制限されない。

触媒（E）としては、例えば、アルカリ金属化合物、有機リン化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、環状アミン類、イミダゾール類等が挙

げられる。

[0055] アルカリ金属化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化リチウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；アルカリ金属フェノキシド、水素化ナトリウム、水素化リチウム等のアルカリ金属の水素化物；酢酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の有機酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。

[0056] 有機リン化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリーオートリルホスフィン、トリーmートリルホスフィン、トリーpートリルホスフィン、トリー2, 4ーキシリルホスフィン、トリー2, 5ーキシリルホスフィン、トリー3, 5ーキシリルホスフィン、トリス（pーtertーブチルフェニル）ホスフィン、トリス（pーメトキシフェニル）ホスフィン、トリス（pーtertーブトキシフェニル）ホスフィン、トリ（pーnーオクチルフェニル）ホスフィン、トリ（pーnーノニルフェニル）ホスフィン、トリアリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリーソブチルホスフィン、トリーtertーブチルホスフィン、トリーnーオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリーnープロピルホスフィン、ジtertーブチルメチルホスフィン、トリーnーブチルホスフィン、シクロヘキシルジtertーブチルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジnーブチルフェニルホスフィン、ジtertーブチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジフェニルプロピルホスフィン、イソプロピルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラメチルホスホニウムアイオダイド、テトラメチルホスホニウムハイドロオキサイド、トリメチルシクロヘキシルホスホニウムクロライド、トリメチルシクロヘキシルホスホニウムブロマイド、トリメチルベンジルホスホニウムクロライド、トリメチルベンジルホスホニ

ウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメチルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルエチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエチルホスホニウムブロマイド、トリフェニルエチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。

[0057] 第3級アミン類の具体例としては、トリエチルアミン、トリー n-プロピルアミン、トリー n-ブチルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン等が挙げられる。

[0058] 第4級アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、テトラプロピルアンモニウムブロマイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、フェニルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

[0059] 環状アミン類の具体例としては、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ (4, 3, 0) -5-ノネン等が挙げられる。

[0060] イミダゾール類の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等が挙げられる。

以上に挙げた触媒 (E) は1種のみで用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0061] 触媒としては反応温度以上の沸点を持つ第3級アミン類を使用することが、

重合反応を円滑に進行させる点で好ましい。

[0062] 触媒（E）を用いる場合、その使用量は通常、前記エポキシ化合物（A）の使用量に対して10000重量ppm以下、例えば10～5000重量ppmとすることが好ましい。触媒の使用量が10000重量ppmを超えると、変性エポキシ樹脂中に残存する触媒がエポキシ基のアニオン重合を誘発するため、貯蔵安定性が著しく低下する。

[0063] [反応溶媒（F）]

変性エポキシ樹脂を製造するための反応工程において、反応溶媒（F）を用いてもよい。この反応溶媒（F）としては、原料を溶解するものであれば、どのようなものでもよいが、通常は有機溶媒である。

[0064] 有機溶媒としては例えば、芳香族系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、グリコールエーテル系溶媒等が挙げられる。芳香族系溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。ケトン系溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン等が挙げられる。アミド系溶媒の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。グリコールエーテル系溶媒の具体例としては、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、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、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モノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジ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-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0065] 以上に挙げた反応溶媒（F）は１種のみを用いても２種以上を組み合わせる用いてもよい。

なお、反応途中で高粘性生成物が生じたときは反応溶媒（F）を更に加えて反応を続けることもできる。

[0066] ＜反応条件＞

エポキシ化合物（A）と酸末端ポリエステル（B）との反応は、常圧、加圧、減圧いずれの条件で行うこともできる。

反応温度は通常、60～240℃、好ましくは80～220℃、より好ましくは100～200℃である。反応温度が上記下限以上であると反応を進行させやすいために好ましい。また、反応温度が上記上限以下であると副反応が進行しにくく、高純度の変性エポキシ樹脂を得る観点から好ましい。

[0067] 反応時間としては特に限定されないが、通常0.5～24時間であり、好ましくは1～22時間であり、更に好ましくは1.5～20時間である。反応時間が上記上限以下であると、生産効率向上の点で好ましく、上記下限以上であると、未反応成分を削減できる点で好ましい。

[0068] [希釈溶剤（G）]

変性エポキシ樹脂は、反応終了後に希釈溶剤（G）を混合して固形分濃度を調整してもよい。その希釈溶剤（G）としては、通常、エポキシ樹脂を溶解するものであれば、どのようなものでもよいが、通常は有機溶剤である。有機溶剤の具体例としては前述の反応溶媒（F）として挙げたものと同様のものを用いることができる。

[0069] なお、本発明において、「溶媒」と「溶剤」という語は、反応時に用いるものを「溶媒」、反応終了後に用いるものを「溶剤」として用いることとするが、同種のものを用いても、異種のものを用いてもよい。

[0070] [硬化性樹脂組成物]

本発明の一実施形態である硬化性樹脂組成物は、少なくとも前述した変性エポキシ樹脂と硬化剤とを含むものである。また、硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、他のエポキシ化合物、硬化促進剤、その他の成分等を適宜配

合することができる。

[0071] [硬化剤]

硬化剤は、エポキシ樹脂のエポキシ基間の架橋反応及び／又は鎖長延長反応に寄与する物質である。なお、本発明においては通常、「硬化促進剤」と呼ばれるものであってもエポキシ樹脂のエポキシ基間の架橋反応及び／又は鎖長延長反応に寄与する物質であれば、硬化剤とみなすこととする。

硬化性樹脂組成物における硬化剤の含有量は、変性エポキシ樹脂100重量部に対して好ましくは0.1～1000重量部であり、より好ましくは100重量部以下であり、更に好ましくは80重量部以下であり、特に好ましくは60重量部以下である。

[0072] また、変性エポキシ樹脂以外の後述する他のエポキシ化合物が含まれる場合、硬化剤の含有量は、固形分としての全エポキシ成分100重量部に対して好ましくは0.1～1000重量部であり、より好ましくは100重量部以下であり、更に好ましくは80重量部以下であり、特に好ましくは60重量部以下である。

硬化剤のより好ましい量は、硬化剤の種類に応じてそれぞれ以下に記載する通りである。

[0073] 本明細書において、「固形分」とは溶媒を除いた成分を意味し、固体のエポキシ樹脂ないしはエポキシ化合物のみならず、半固形や粘稠な液状物をも含むものとする。また、「全エポキシ成分」とは、変性エポキシ樹脂と後述する他のエポキシ化合物との合計を意味する。

[0074] 硬化剤としては多官能フェノール類、ポリイソシアネート系化合物、アミン系化合物、酸無水物系化合物及び酸末端ポリエステル樹脂、イミダゾール系化合物、アミド系化合物、カチオン重合開始剤及び有機ホスフィン類からなる群のうちの少なくとも1つを用いることが好ましい。

[0075] 多官能フェノール類の例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールB、ビスフェノールAD、ビスフェノールZ、テトラブロモビスフェノールA等のビスフェノール類、4, 4' -

ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール等のビフェノール類；カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ジヒドロキシナフタレン類；及びこれらの化合物の芳香環に結合した水素原子がハロゲン基、アルキル基、アリール基、エーテル基、エステル基、硫黄、リン、珪素等のヘテロ元素を含む有機置換基等の非妨害性置換基で置換されたもの等が挙げられる。

更に、これらのフェノール類やフェノール、クレゾール、アルキルフェノール等の単官能フェノール類とアルデヒド類の重縮合物であるノボラック類、レゾール類等が挙げられる。

[0076] ポリイソシアネート系化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサ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、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物が挙げられる。更に、これらのポリイソシアネート化合物と、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、水等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物との反応により得られるポリイソシアネート化合物、又は前記のポリイソシアネート化合物の3～5量体等を挙げることができる。

[0077] アミン系化合物の例としては、脂肪族の一級、二級、三級アミン、芳香族の一級、二級、三級アミン、環状アミン、グアニジン類、尿素誘導体等があり、具体的には、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、メタキシレンジアミン、ジシアンジアミド、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-5-ノネン、ジメチル尿素、グアニル尿素等が挙げられる。

酸無水物系化合物の例としては、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水マレイン酸と不飽和化合物の縮合物等が挙げ

られる。

酸末端ポリエステル樹脂の例としては、酸末端ポリエステル（B）の項で上げられた2価カルボン酸と2価アルコールとを反応させて得られる重縮合物があげられる。

[0078] イミダゾール系化合物の例としては、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。なお、イミダゾール系化合物は後述する硬化促進剤としての機能も果たすが、本発明においては硬化剤に分類するものとする。

アミド系化合物の例としては、ジシアンジアミド及びその誘導体、ポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0079] カチオン重合開始剤は、熱又は活性エネルギー線照射によってカチオンを発生するものであり、芳香族オニウム塩等が挙げられる。具体的には、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等のアニオン成分とヨウ素、硫黄、窒素、リン等の原子を含む芳香族カチオン成分とからなる化合物等が挙げられる。特に、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩が好ましい。

有機ホスフィン類としては、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等が例示され、ホスホニウム塩としては、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラブチルボレート等が例示され、テトラフェニルボロン塩としては、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等が例示される。

[0080] 硬化剤として多官能フェノール類、アミン系化合物、酸無水物系化合物、酸末端ポリエステル樹脂を用いる場合は、硬化性樹脂組成物の全エポキシ基

に対する硬化剤中の官能基（多官能フェノール類の水酸基、アミン系化合物のアミノ基又は酸無水物系化合物の酸無水物基）の当量比で0.8～1.5の範囲となるように用いることが好ましい。ポリイソシアネート系化合物を用いる場合、硬化性樹脂組成物中の水酸基数に対してポリイソシアネート系化合物中のイソシアネート基数が、当量比で1:0.01～1:1.5の範囲で用いることが好ましい。イミダゾール系化合物を用いる場合、硬化性樹脂組成物中の固形分としての全エポキシ成分100重量部に対して0.5～10重量部の範囲で用いることが好ましい。アミド系化合物を用いる場合、硬化性樹脂組成物中の固形分としての全エポキシ成分とアミド系化合物との合計量に対して0.1～20重量%の範囲で用いることが好ましい。カチオン重合開始剤を用いる場合、硬化性樹脂組成物中の固形分としての全エポキシ成分100重量部に対し、0.01～15重量部の範囲で用いることが好ましい。有機ホスフィン類を用いる場合、硬化性樹脂組成物中の固形分としての全エポキシ成分と有機ホスフィン類との合計量に対して0.1～20重量%の範囲で用いることが好ましい。

[0081] 以上に挙げた硬化剤の他、例えば、メルカプタン系化合物、有機酸ジヒドライド、ハロゲン化ホウ素アミン錯体等も硬化剤として用いることができる。

これらの硬化剤は1種のみで用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0082] [他のエポキシ化合物]

硬化性樹脂組成物には、上記変性エポキシ樹脂以外のエポキシ化合物（本明細書において、「他のエポキシ化合物」と称することがある。）を用いることができる。

他のエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂

、テトラブロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂、その他の多官能フェノール型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、上記芳香族エポキシ樹脂の芳香環を水素添加したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等のエポキシ化合物が挙げられる。以上に挙げた他のエポキシ化合物は 1 種のみで用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] 硬化性樹脂組成物が、上記変性エポキシ樹脂と他のエポキシ化合物とを含有する場合、エポキシ樹脂含有組成物中の固形分としての全エポキシ成分中の他のエポキシ化合物の割合は、好ましくは 1 重量%以上であり、より好ましくは 5 重量%以上であり、一方、好ましくは 99 重量%以下であり、より好ましくは 95 重量%以下である。他のエポキシ化合物の割合が上記下限値以上であることにより、他のエポキシ化合物を配合することによる物性向上効果を十分に得ることができる。一方、他のエポキシ化合物の割合が上記上限値以下であることにより、変性エポキシ樹脂による可撓性向上効果を得ることができる。

[0084] [溶剤]

硬化性樹脂組成物には、塗膜形成時等の取り扱い時に、エポキシ樹脂含有組成物の粘度を適度に調整するために溶剤を配合し、希釈してもよい。硬化性樹脂組成物において、溶剤は、硬化性樹脂組成物の成形における取り扱い性、作業性を確保するために用いられ、その使用量には特に制限がない。なお、前述の通り、本発明においては「溶剤」という語と「溶媒」という語をその使用形態により区別して用いるが、それぞれ独立して同種のものを用いても異なるものを用いてもよい。

変性エポキシ樹脂が含み得る溶剤としては、変性エポキシ樹脂の製造に用いる反応溶媒（F）として例示した有機溶媒の 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

[0085] [その他の成分]

硬化性樹脂組成物には、以上に挙げた成分の他にその他の成分を含有することができる。その他の成分としては例えば、硬化促進剤（ただし、前記硬化剤に該当するものを除く。）、カップリング剤、難燃剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、反応性希釈剤、顔料、無機充填材、有機充填材等が挙げられる。以上に挙げたその他の成分はエポキシ樹脂含有組成物の所望の物性により適宜組み合わせる用いることができる。

硬化性樹脂組成物に上記化合物が配合されていることは、エポキシ樹脂組成物の分離精製を行った後にSEC-MALS法、元素分析法、官能基分析により確認することができる。

[0086] 〔硬化物〕

硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、硬化物を得ることができる。ここでいう「硬化」とは熱及び／又は光等によりエポキシ樹脂を意図的に硬化させることを意味するものであり、その硬化の程度は所望の物性、用途により制御すればよい。

硬化性樹脂組成物を硬化させて硬化物とする際の硬化方法は、硬化性樹脂組成物中の配合成分や配合量、配合物の形状によっても異なるが、通常、50～200℃で5秒～180分の加熱条件が挙げられる。この加熱は50～160℃で5秒～30分の一次加熱と、一次加熱温度よりも40～120℃高い90～200℃で1分～150分の二次加熱との二段処理で行うことが、硬化不良を少なくする点で好ましい。

[0087] 硬化物を半硬化物として製造する際には、加熱等により形状が保てる程度に硬化性樹脂組成物の硬化反応を進行させればよい。硬化性樹脂組成物が溶剤を含んでいる場合には、加熱、減圧、風乾等の手法で大部分の溶剤を除去するが、半硬化物中に5重量%以下の溶剤を残留させてもよい。

硬化物に上記変性エポキシ樹脂が含まれていることは、この硬化物の赤外分光法により、硬化物から上記変性エポキシ樹脂を特定することで確認することができる。

[0088] 〔用途〕

可撓性と接着性に優れた変性エポキシ樹脂、この変性エポキシ樹脂を含んでなる硬化性樹脂組成物ならびに硬化物に関する。前記変性エポキシ、硬化性樹脂組成物、硬化物は、電気特性、接着性、可撓性、耐熱性等に優れることから主に塗料分野、接着分野、土木分野、電気分野の多くの用途で使うことができ、とりわけ、塗料分野、接着用途において好適に使うことができる。

実施例

[0089] 以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限又は下限の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は前記した上限又は下限の値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

[0090] 以下の実施例及び比較例において用いたエポキシ樹脂、酸末端ポリエステル、評価方法は以下の通りである。

[エポキシ化合物 (A)]

エポキシ化合物 (A) として、以下の A-1 ~ A-7 を用いた。

A-1 : 1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル (三菱ケミカル社製、エポキシ当量 : 116 g / eq、液状)

A-2 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱ケミカル社製 JER (登録商標) 828US、エポキシ当量 : 186 g / eq、液状)

A-3 : ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (三菱ケミカル社製 JER (登録商標) 806H、エポキシ当量 : 169 g / eq、液状)

A-4 : ポリオキシプロピレングリコールジグリシジルエーテル (三洋化成社製 グリシエール PP300P、エポキシ当量 : 296 g / eq、液状)

A-5 : レゾルシノール型エポキシ樹脂 (ナガセケムテックス社製 デナコール EX-201、エポキシ当量 : 113 g / eq、液状)

A-6 : 超可撓性エポキシ樹脂 (三菱ケミカル社製 YX7110、エポキ

シ当量：1000 g／eq、半固体)

A-7：ダイマー酸型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製 j E R（登録商標）871、エポキシ当量：415 g／eq、液状）

[0091] [酸末端ポリエステル（B）]

酸末端ポリエステル（B）として、表-1に示すB-1～B-5を用いた。いずれも、表-1に示す2価カルボン酸と2価アルコールとを反応させて得られたものである。

以降、B-1～B-5の製造方法、酸価ならびにカルボン酸当量、水酸基価、ガラス転移温度、酸末端純度、重量平均分子量及び数平均分子量を順に示す。

[0092] [表1]

表-1

				B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
Tg		°C		2.0	25.5	液状	液状	液状
酸価		mgKOH/g		60.2	62.6	57.3	59.1	44.8
カルボン酸当量		g/eq		932	896	979	949	1252
酸末端純度（Mn/カルボン酸当量）				1.07	1.45	1.43	1.26	1.20
水酸基価		mgKOH/g		17.7	15.3	10.6	12.2	14.8
分子量	Mw			2700	3600	3700	3400	4200
	Mn			1000	1300	1400	1200	1500
	Mw/Mn			2.7	2.8	2.6	2.8	2.8
仕込み組成	2価カルボン酸	テレフタル酸	mol	5				
		イソフタル酸	mol	60				
		アジピン酸	mol	35				
		セバシン酸	mol		100	100	100	100
	2価アルコール	エチレングリコール	mol	40	90			
		プロピレングリコール	mol			90	50	50
		ネオペンチルグリコール	mol	50			40	
		BPAプロピレンオキシド付加物	mol					40
	モル比（OH/COOH）			0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	2価カルボン酸成分中に占める脂肪族成分		mol%	35	100	100	100	100
	2価アルコール成分中に占めるC3以下成分		mol%	44	100	100	56	56

[0093] <B-1～B-5の製造>

B-1～B-5の合成は、以下の通り行った。まず、表-1に示す2価カルボン酸成分と2価アルコール成分の合計重量に対して1000 ppmのテトラブトキシチタンを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで、攪拌下、昇温を開始し、反応系内の温度が265℃になるように加熱し、この温度を保持した。エステル化反応が終了し、反応系内からの水の留出がなくなった後、反応系内の温度を265℃に保持したまま、反応系内を減圧し、反

応系から2価アルコール成分を留出させながら縮合反応を行った。

反応とともに反応系の粘度が上昇し、攪拌翼のトルクが所定のトルクを示した時点で攪拌を停止し、反応系を常圧に戻し、窒素により加圧して反応物を取り出し、B-1～B-5を製造した。

[0094] <酸価・カルボン酸当量の測定>

酸末端ポリエステル(B)の酸価は、以下の手順で測定を行った。

酸末端ポリエステル(B)約0.2gを枝付き三角フラスコ内に精秤し(A(g))、ベンジルアルコール10mLを加え、窒素雰囲気下として230℃のヒーターにて15分加熱し完全に溶解した。室温まで放冷後、ベンジルアルコール10mL、クロロホルム20mL、フェノールフタレイン溶液数滴を加え、0.02規定のKOH溶液にて滴定した(滴定量=B(mL)、KOH溶液の力価=p)。ブランク測定を同様に言い(滴定量=C(mL))、以下の式に従って酸価を算出した。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \frac{(B - C) \times 0.02 \times 56.11 \times p}{A}$$

続いて、得られた酸価(mg KOH/g)から、以下の式に従って、酸当量を算出した。

$$\text{カルボン酸当量 (g/eq)} = 56.11 / \text{酸価 (mg KOH/g)} \times 1000$$

[0095] <水酸基価の測定>

酸末端ポリエステル(B)の水酸基価は、以下の手順で測定を行った。

溶液1：酸末端ポリエステル(B)約5gを枝付き三角フラスコ内に精秤し(A(g))、THF50mLを加え、完全に溶解した。

溶液2：N、N-ジメチルアミノピリジン5gをTHF500mLへ溶解させたジメチルアミノピリジンTHF溶液30mLを、「溶液1」へ添加した。

無水酢酸22mLにTHF200mLを加えた無水酢酸THF溶液を準備し、この溶液10mLを「溶液2」へ添加し、20分間混合したものを「溶

液3」とする。イオン交換水3 mLを「溶液3」に添加し、20分間混合したものを「溶液4」とする。「溶液4」に50 mLのTHFを加えたものを、「溶液5」とする。「溶液5」に0.5 N-KOHメタノール溶液25 mLとフェノールフタレイン指示薬を添加したものを、「溶液6」とする。「溶液6」を0.5 N-KOHメタノール溶液で滴定し、微紫色に溶液が呈色した点の添加量を測定する（B（mL））。ブランク測定時に必要な滴定量（C（mL））も同時に確認し、上記で求めた酸価と0.5 N-KOHメタノール溶液の力価pを用いて、以下の式に従って水酸基価を算出した。

$$\text{水酸基価 (mg KOH/g)} = [\text{酸価}] + \{ (C - B) \times 0.5 \times 56.11 \times p \} / A$$

[0096] <T_g（ガラス転移温度）の測定>

酸末端ポリエステル（B）のガラス転移温度は、島津製作所（株）製示差走査熱量計DSC-60を用い、昇温速度5℃/分で測定した時のチャートの低温側のベースラインとガラス転移温度近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度として求めた。

[0097] <酸末端純度の計算>

酸末端純度は以下の式に従って算出した。

$$\text{酸末端純度} = \text{数平均分子量} / \text{カルボン酸当量 (g/eq)}$$

本実施例では2価カルボン酸と2価アルコールを重縮合し、直鎖状の酸末端ポリエステルを製造していることから、理想的には1分子当たり2つのカルボン酸を有する。すなわち、酸末端純度の計算値が2に近いほど酸末端純度が高い。酸末端純度が高ければ変性エポキシ樹脂のエポキシ基末端純度も高くなり、硬化時に設計通りの3次元ネットワーク構造を形成することができる。

[0098] <重量平均分子量及び数平均分子量の測定>

酸末端ポリエステル（B）の重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。GPCの測定に用いた装置及び測定条件は以下の通りである。

装置：GPC

機種：HLC-8020GPC（東ソー製）

カラム：TSKgel GMHXL（カラムサイズ：7.8mm（ID）×30.0cm（L））を3本直列に連結（東ソー製）

検出器：RI（東ソー製）

溶離液：THF（1mL／分、40℃）

サンプル：0.04％テトラヒドロフラン溶液（100μインジェクション）

検量線：標準ポリスチレン（東ソー製）

[0099] [評価方法]

以下の実施例及び比較例における評価方法は以下の通りである。

[エポキシ当量]

実施例及び比較例におけるエポキシ当量は、JIS K 7236に基づき測定を行った。

[0100] [数平均分子量（M_n）、重量平均分子量（M_w）]

実施例及び比較例における重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）、ならびに分子量分布（M_w／M_n）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。GPCの測定に用いた装置及び測定条件は以下の通りである。

装置：GPC

機種：HLC-8120GPC（東ソー製）

カラム：TSKGEL HM-H+H4000+H4000+H3000+H2000（東ソー製）

検出器：UV-8020（東ソー製）、254nm

溶離液：THF（0.5mL／分、40℃）

サンプル：1％テトラヒドロフラン溶液（10μLインジェクション）

検量線：標準ポリスチレン（東ソー製）

[0101] [ガラス転移温度（T_g）]

実施例及び比較例におけるガラス転移点（ T_g ）は、SIIナノテクノロジー（株）製 示差走査熱量計「DSC7020」を使用し、 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温して測定を行った。昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した時のチャートの低温側のベースラインとガラス転移温度近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度として求めた。

[0102] [融点]

実施例及び比較例における融点は、アズワン（株）製 融点測定器「ATM-02」を使用し、測定を行った。

[粘度]

実施例及び比較例における粘度は、 25°C および 70°C においてコーンプレート型粘度計を使用して測定を行った。

[0103] [性状]

実施例及び比較例における性状は 23°C での樹脂の状態を、液体、固体、高粘度液体および結晶性固体の4種類に区別した。

[硬化物の評価方法]

実施例及び比較例における硬化物評価は、表-3の配合比に従って配合を実施して、硬化させることで、取り扱い性を評価した。硬化剤にはジシアンジアミド（DICY）、硬化促進剤には3-（3,4-ジクロロフェニル）-1,1-ジメチルウレア（DCMU）を使用した。硬化物を使用して引張試験およびT型剥離試験を実施することで可撓性や接着性を総合的に判定した。

[0104] <取り扱い性>

取り扱い性は混和性および硬化剤との反応性の2項目を評価した。

混和性は配合時に各成分を均一に混ぜやすいか否かを下記の通り評価し、指標とした。混和性の評価がC以下の場合、以降の評価は実施しなかった。

《評価基準》

A：容易に混和できる。

B1：配合物の粘度が高いために加温する必要があるが、容易に混和できる

。

B 2 : 配合物に結晶性があるために加温する必要があるが、容易に混和できる。

C : 配合物の粘度が著しく高いために、均一に混和することが困難。

[0105] 硬化剤との反応性は、配合物を 80℃で 1 時間予備加熱をした後、130℃で 1.5 時間加熱して硬化させた硬化物を下記の通り評価し、指標とした。硬化剤との反応性の評価が×の場合、以降の評価は実施しなかった。

《評価基準》

○ : 均一に硬化している硬化物が得られる。

× : 硬化物が分離しており、硬化していない。

[0106] <ガラス転移温度 (T_g)>

引張試験片の一部を使用して [ガラス転移温度 (T_g) および融点] の項と同様の方法で測定を行った。補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) は、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線のこう配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度とした。中間点ガラス転移温度 (T_{mg}) は、各ベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点の温度とした。

[0107] <引張試験>

配合物を 80℃で 1 時間予備加熱をした後、130℃で 1.5 時間加熱して硬化させ、厚さ 3 mm の硬化物の板を作成した。この硬化物をダンベル型に加工し、試験片を得た。得られた試験片の引張破壊ひずみをインストロン社製 精密万能試験機「INSTRON 5582 型」を使用し、JIS K 7161 に準じて測定した。引張破壊ひずみの値を下記の通り評価し、指標とした。

《評価基準》

S : 80%以上。

A : 40%以上、80%未満。

B : 7 %以上、40 %未満。

C : 5 %以上、7 %未満。

D : 5 %未満。

[0108] <T型剥離試験>

配合物10部に対して、ガラスビーズJ-100（粒径100 μ m）を0.02部加えて混合し、塗布液を調製した。

幅25mm×長さ200mm×厚み0.5mmの鋼板（JISG3141SPCC-SD、（株）エンジニアリングテストサービス製）を脱脂したものを基材として使用した。2枚の基材に塗布液を塗布し、塗布面同士を貼り合わせて固定し、80℃で1時間予備加熱をした後、130℃で1.5時間加熱して硬化させ、積層体を得た。積層体の側面にはみ出た硬化物を削り取り、2枚の鋼板のつかみしろ部分を外側へ向かって直角に90°折り曲げて、T字型の試験片を得た。

[0109] インストロン社製 精密万能試験機「INSTRON 5582型」を使用し、JIS K6854に準じて、得られた試験片の剥離接着強さを測定した。剥離接着強さの値を下記の通り評価し、指標とした。

《評価基準》

S : 100N/25mm以上。

A : 15N/25mm以上、100N/25mm未満。

B : 10N/25mm以上、15N/25mm未満。

C : 10N/25mm未満。

[0110] <総合評価>

取り扱い性、引張試験、T型剥離試験の結果を総合的に判断し、下記の通り評価し、指標とした。

S : 実用水準を十分に満たす。

A : 実用水準を満たす。

B : 実用水準を満たさない。

C : 実用水準を全く満たさない。

D：評価に値しない。

[0111]（比較例 1～3、実施例 1～7）

表－2に記載の仕込み重量に従い、エポキシ化合物（A）と酸末端ポリエステル（B）、N，N－ジメチルベンジルアミン（エポキシ化合物（A）の仕込み重量に対して1000ppm）を、反応器に入れ、窒素ガス雰囲気下150℃で6時間、重合反応を行い、変性エポキシ樹脂を得た。

得られた変性エポキシ樹脂について、エポキシ当量、重量平均分子量（M_w）、数平均分子量（M_n）、分子量分布（M_w/M_n）、T_g、融点、性状、粘度の測定を行い、表－2にまとめた。

[0112]

[表2]

		比較例1 変性エポキシ 樹脂-1	比較例2 変性エポキシ 樹脂-2	比較例3 変性エポキシ 樹脂-3	実施例1 変性エポキシ 樹脂-4	実施例2 変性エポキシ 樹脂-5	実施例3 変性エポキシ 樹脂-6	実施例4 変性エポキシ 樹脂-7	実施例5 変性エポキシ 樹脂-8	実施例6 変性エポキシ 樹脂-9	実施例7 変性エポキシ 樹脂-10
仕込み量	A-1	50									
	A-2		70	100	70	70					
	A-3						60				
	A-4							120			
	A-5								40	70	60
酸末端 ポリエステル (B)	B-1	202	175								
	B-2			97	185						
	B-3					195	187	191	192		
	B-4									333	335
	B-5										
反応条件	理論エポキシ当量	1200	1300	450	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	構造単位 (Y) の割合	80	71	49	73	74	76	61	83	83	85
	エポキシ当量	1355	1359	452	1438	1448	1547	1540	1496	1479	1426
	重量平均分子量 (Mw)	10757	9153	3735	9669	10000	10298	7902	11209	8137	8433
	数平均分子量 (Mn)	3119	2076	598	1872	1839	1801	2607	4406	1443	1680
変性エポキシ樹脂の物性	分子量分布 (Mw/Mn)	3.5	4.4	6.3	5.3	5.4	5.7	3.0	2.5	5.6	5.0
	Tg	-15.6	16.7	-	-	-	-	-	-	-	-
	融点	-	-	50~54	60~61	-	-	-	-	-	-
	性状@23℃	高粘度液体	固体	結晶性固体	結晶性固体	液体	液体	液体	液体	液体	液体
	粘度(E型)@25℃	-	-	-	-	202100	134500	10370	58300	53700	847000
	粘度(I型)@70℃	-	-	1350	6104	4320	4320	625	3192	2840	11456

[0113] (比較例 a～f、実施例 a～g)

表－３の配合比に従って配合して硬化させ、取り扱い性を確認した後、Ｔ
g 測定、引張試験、Ｔ型剥離試験、を実施し、同表－３にまとめた。

[0114]

[表3]

表-3

		比較例a	比較例b	比較例c	比較例d	比較例e	比較例f	実施例a	実施例b	実施例c	実施例d	実施例e	実施例f	実施例g
配合比	A-2	100	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	A-6		50											
	A-7			50										
	変性エポキシ樹脂-1				50									
	変性エポキシ樹脂-2					50								
	変性エポキシ樹脂-3						50							
	変性エポキシ樹脂-4						50							
	変性エポキシ樹脂-5							50	50					
	変性エポキシ樹脂-6								50	50				
	変性エポキシ樹脂-7										50			
	変性エポキシ樹脂-8											50		
	変性エポキシ樹脂-9												50	
	変性エポキシ樹脂-10													50
硬化剤	DICY	6.5	3.8	4.7	3.7	3.7	4.6	3.7	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.7
	DCMU	3.8	2.2	2.7	2.1	2.1	2.7	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	評価	A	B1	A	B1	C	B2	B2	A	A	A	A	A	B1
	中和性	○	○	×	○	-	○	○	○	○	○	○	○	○
	硬化剤との反応性													
	ガラス転移点	T _g [°C]	120.8	36.6	-	30.0	47.5	9.9	10.6	9.9	-37.5	6.5	-9.0	48.6
		T _g [°C]	128.5	48.6	-	41.1	58.4	20.3	23.4	25.4	-7.2	21.7	13.6	65.6
	%		6.5	4.4	-	2.7	5.0	42.1	28.9	53.2	88.8	75.7	50.6	8.5
	引張試験	評価	C	D	-	D	D	A	B	A	S	A	A	B
	引張破壊ひずみ													
	T型剥離試験	接着剥離強さ	8.6	23.7	-	20.7	11.9	26.0	21.0	28.7	123.7	111.3	35.2	19.1
	評価	C	A	-	A	-	B	A	A	A	S	S	A	A
	総合評価	評価	C	B	D	B	B	A	A	A	S	S	A	A

[0115] [評価結果]

表－３の実施例及び比較例から分かるように、式（１）で示される、エポキシ樹脂由来の構造単位（X）と酸末端ポリエステル由来の構造単位（Y）とを含む、変性エポキシ樹脂であって、重量平均分子量が3000～50000であり、且つエポキシ当量が500～10000 g／eqであり、構造単位（X）と構造単位（Y）を特定の範囲にすることで可撓性と接着性に優れ、硬化剤との反応性も良好であり、他のエポキシ樹脂と配合した際でも特性を発現できる。

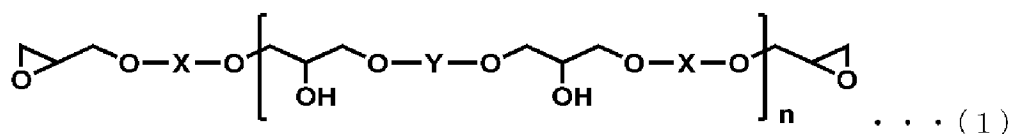
請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で示される、エポキシ樹脂由来の構造単位（X）と酸末端ポリエステル由来の構造単位（Y）とを含む、変性エポキシ樹脂であって、

重量平均分子量が3000～50000であり、且つエポキシ当量が500～10000 g / eqであり、

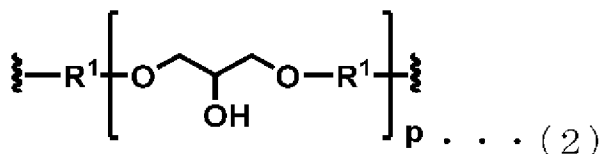
式（１）中の酸末端ポリエステル由来の構造単位（Y）の割合が50～90重量％である、変性エポキシ樹脂。

[化1]



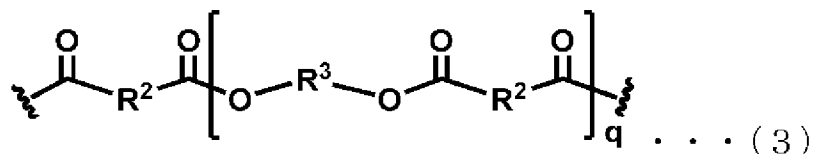
（上記式（１）中、nは平均の繰り返し数であり、1～10の正数である。Xは下記式（２）で表される２価の基であり、Yは下記式（３）で表される２価の基である。）

[化2]



（上記式（２）中、R¹は炭素数2～40の炭化水素基であり、ヘテロ原子を有していてもよい。pは繰り返し数であり、0～10の整数である。）

[化3]



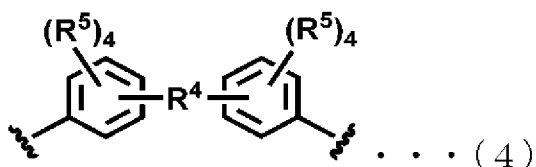
（上記式（３）中、R²は炭素数2～40の炭化水素基であり、ヘテロ原子を有していてもよく、R²全体における脂肪族炭化水素基の存

在割合が50mol%以上である。 R^3 は炭素数2～30の炭化水素基であり、ヘテロ原子を有していてもよい。 q は繰り返し数であり、1～50の整数である。)

[請求項2] 前記式(3)中、 R^3 全体における炭素数3以下の脂肪族炭化水素基の存在割合が50mol%以上である、請求項1に記載の変性エポキシ樹脂。

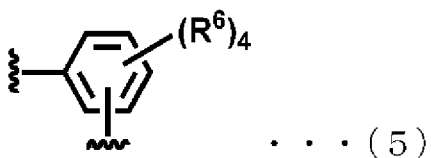
[請求項3] 前記 R^1 が、下記式(4)及び／又は下記式(5)で表される2価の基を含む、請求項1又は2に記載の変性エポキシ樹脂。

[化4]



(上記式(4)中、 R^4 は単結合、または、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、及び $-\text{C}(\text{O})-$ で表される基からなる群より選ばれる2価の基である。 R^5 は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを示し、各々同一でも異なってもよい。)

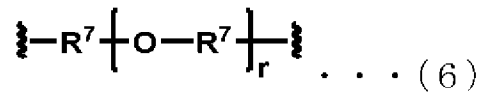
[化5]



(上記式(5)中、 R^6 は水素原子及び炭素数1～20の炭化水素基からなる群より選択され、各々同一でも異なってもよいし、 R^6 の一部は互いに結合して、このベンゼン環に縮合する環を形成していてもよい。)

[請求項4] 前記 R^1 が、下記式(6)で表される2価の基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂。

[化6]

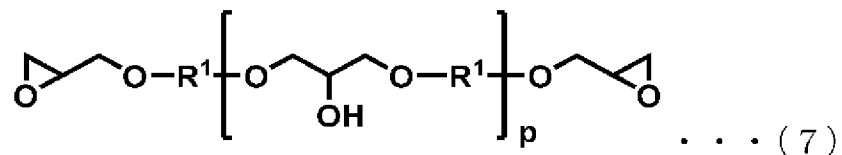


(上記式(6)中 R^7 は炭素数1～10の炭化水素基である。 r は繰り返し数であり、0～20の整数である。)

[請求項5] 前記変性エポキシ樹脂の分子量分布(M_w/M_n)が1.5～2.0である、請求項1～4のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂。

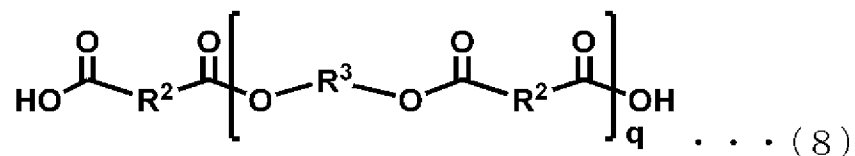
[請求項6] 下記式(7)で示されるエポキシ化合物(A)と下記式(8)で示される酸末端ポリエステル(B)とを反応させて得られる、請求項1～5のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂の製造方法。

[化7]



(上記式(7)中、 R^1 及び p は上記式(2)と同義である。)

[化8]



(上記式(8)中、 R^2 、 R^3 及び q は上記式(3)と同義である。)

[請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂と硬化剤とを含んでなる硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 請求項7に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項9] 請求項8に記載の硬化物を含む、塗料。

[請求項10] 請求項8に記載の硬化物を含む、接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/006176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 59/14*(2006.01)i; *C09D 163/00*(2006.01)i; *C09J 163/00*(2006.01)i; *C08L 63/00*(2006.01)i

FI: C08G59/14; C08L63/00 C; C09D163/00; C09J163/00

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; C08G63/00-64/42; C08L63/00; C09D1/00-10/00; C09D101/00-201/10; C09J1/00-5/10; C09J9/00-201/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 51-131599 A (CIBA GEIGY AG) 16 November 1976 (1976-11-16) claims, examples 3, 7, specification, p. 6, lower right column, lines 3-6	1-8
A	JP 2017-8155 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 12 January 2017 (2017-01-12) entire text, all drawings	1-10
A	JP 10-87789 A (VIANOVA RESINS GMBH) 07 April 1998 (1998-04-07) entire text	1-10

☐ 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

14 April 2022

Date of mailing of the international search report

26 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/006176

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	51-131599	A	16 November 1976	US 4101476 A claims, examples, column 4 US 4180527 A claims, example 3, column 4	
JP	2017-8155	A	12 January 2017	(Family: none)	
JP	10-87789	A	07 April 1998	EP 821042 A2 all articles	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/14(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i FI: C08G59/14; C08L63/00 C; C09D163/00; C09J163/00		
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）） C08G59/00-59/72; C08G63/00-64/42; C08L63/00; C09D1/00-10/00; C09D101/00-201/10; C09J1/00-5/10; C09J9/00-201/10 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 51-131599 A (チバ・ガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 16.11.1976 (1976-11-16) 特許請求の範囲、実施例 3、7、明細書第 6 ページ右下欄第 3 行-第 6 行	1-8
A	JP 2017-8155 A (D I C 株式会社) 12.01.2017 (2017-01-12) 全文、全図	1-10
A	JP 10-87789 A (ピアノバ・レジンス・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング) 07.04.1998 (1998-04-07) 全文	1-10
☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.04.2022		国際調査報告の発送日 26.04.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		権限のある職員（特許庁審査官） 中川 裕文 4J 2567 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/006176

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	51-131599	A	16.11.1976	US 4101476 A Claims, Example, Column 4 US 4180527 A Claims, Example 3, Column 4	
JP	2017-8155	A	12.01.2017	(ファミリーなし)	
JP	10-87789	A	07.04.1998	EP 821042 A2 All articles	