

(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
2014 年 7 月 24 日(24.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/112537 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050603

(22) 国際出願日: 2014 年 1 月 15 日(15.01.2014)

(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 2013-005316 2013 年 1 月 16 日(16.01.2013) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPONKAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見 1 丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中西 政隆(NAKANISHI Masataka); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 江原 清二(EBARA Seiji); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新

橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 8 階 Tokyo (JP).

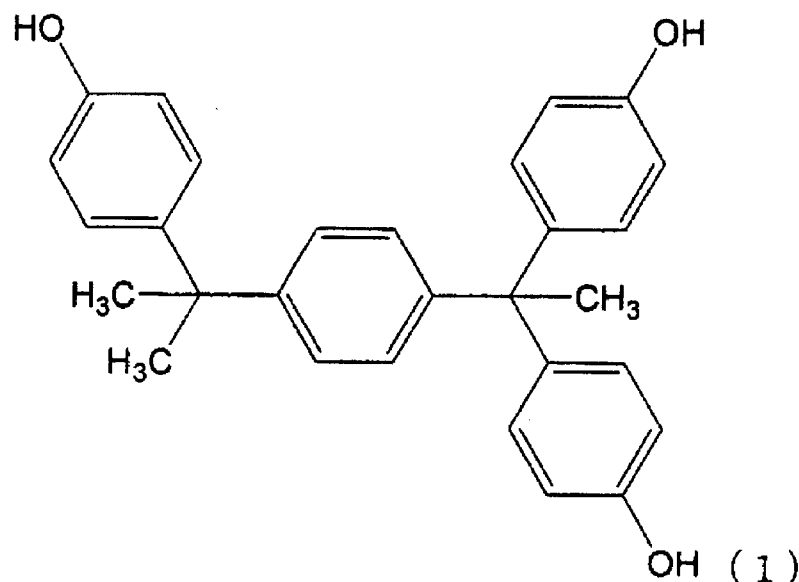
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: EPOXY RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION AND CURED MATERIAL

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂、硬化性樹脂組成物および硬化物



(57) Abstract: The present invention provides: an alicyclic epoxy resin that provides a cured product with excellent toughness; a curable resin composition containing the epoxy resin; and a cured material. The epoxy resin is obtained by reacting the composition in formula (1) with an epihalohydrin, and has a triglycidyl ether structure with a 40 to 75 area percent and a tetraglycidyl ether body with a 12 to 40 area percent, when measured by gel permeation chromatography.

(57) 要約: 本発明は強靱性にすぐれた硬化物を与える脂環式エポキシ樹脂、および該エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供する。エポキシ樹脂は、下記式(1)の化合物とエピハロヒドリンとの反応によって得られ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した時のトリグリシジルエーテル構造が40-75面積%、テトラグリシジルエーテル体が12-40面積%である。

WO 2014/112537 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂、硬化性樹脂組成物および硬化物

技術分野

[0001] 本発明は電気電子材料用途、特に光学材料用途に好適なエポキシ樹脂、硬化性樹脂組成物、およびその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 従来からLED製品、透明基板材料などの用途において、硬化性樹脂組成物が性能と経済性のバランスの点で採用されてきた。特に耐熱性、透明性、機械特性のバランスに優れたビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いた硬化性樹脂組成物が広く使用されてきた。（特許文献1～3）

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開平07-157536号公報
特許文献2：日本国特開2007-284680号公報
特許文献3：日本国特開2012-067156号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 前述のようにビスフェノールA型エポキシ樹脂は光学用樹脂としては汎用性があるが、これらは一般に液状であり、シート化やプリプレグ化の際にタックが出るなどの問題がある。また分子量を大きくし、固形化したものもあるが直線に伸びるだけであるため、硬化物がやわらかすぎ、耐熱性が出にくい。

このような問題に対し、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と同様ベンジルメチレン結合を有さない構造を有する、トリスフェノール体のエポキシ樹脂であるプリンテック製VG3105、日本化薬製NC-6000などが使用されている。しかしながら、本構造では耐熱性が足りず、より高い耐熱性が求められる。また、このような用途においてはシートや基板としての安定性

の問題から、寸法安定性が求められる。

このような問題を解決する方法として、シルセスキオキサン構造のエポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂の適用も検討されているが、シルセスキオキサン構造のエポキシ樹脂は耐熱性は高いものの、脆さが際立ち、線膨張率も高くなる傾向があり、さらには屈折率が低くなってしまう。また、脂環式エポキシ樹脂もガラス転移点という意味合いでの耐熱性は向上するが、脆さやその屈折率の低さが課題となり、強靱性の高い、芳香族グリシジルエーテル化合物が望まれている。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは前記したような実状に鑑み、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

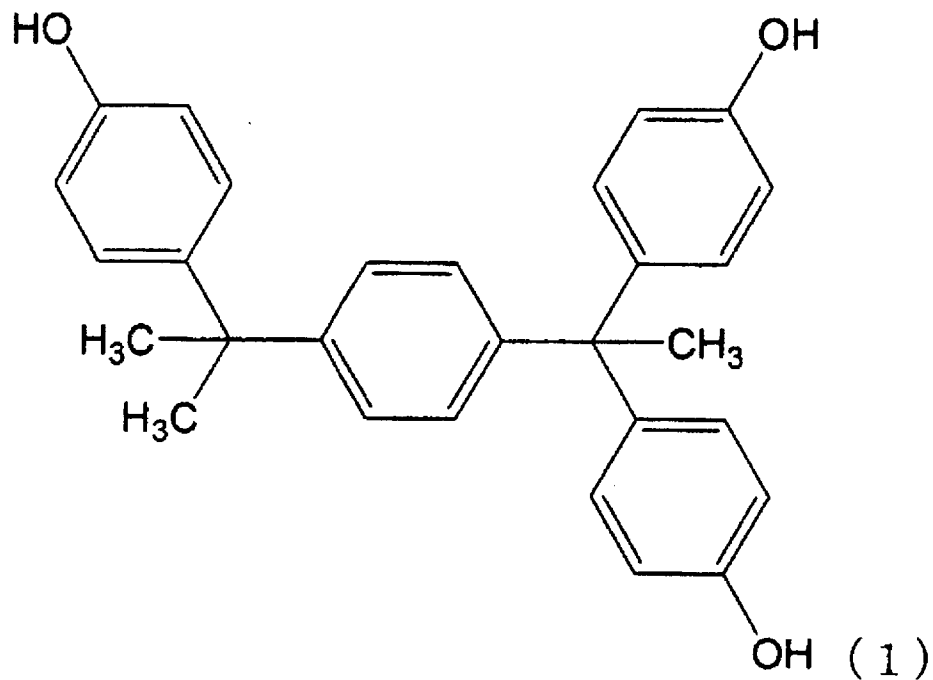
すなわち本発明は、

(1)

下記式(1)の化合物とエピハロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した時のトリグリシジルエーテル体が40～75面積%で、テトラグリシジルエーテル体が12～40面積%であるエポキシ樹脂、

[0006]

[化1]



[0007] (2)

軟化点が60～80℃でかつエポキシ当量が215～250 g / e q. である、前項(1)に記載のエポキシ樹脂、

(3)

前記式(1)の化合物とエピハロヒドリンとの反応終了後、トルエン又は炭素数4～7のケトン化合物の溶液とし、金属水酸化物水溶液で後処理することにより得られた前項(1)または(2)に記載のエポキシ樹脂、

(4)

前項(1)～(3)のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂と硬化剤を含有する硬化性樹脂組成物、

(5)

遷移金属塩を含有する前項(4)に記載の硬化性樹脂組成物、

(6)

4級ホスホニウム塩を含有する前項(4)に記載の硬化性樹脂組成物、

(7)

非ハロゲン４級アンモニウム塩を含有する前項（４）に記載の硬化性樹脂組成物、

（８）

硬化剤として酸無水物及び多価カルボン酸の少なくともいずれか一方を含有する前項（４）～（７）のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物、

（９）

前項（４）～（８）のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物、

に関する。

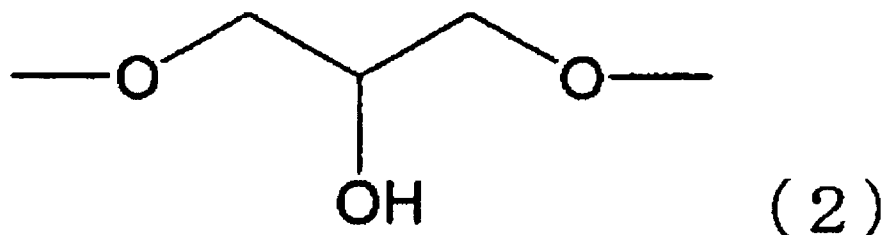
発明の効果

[0008] 本発明のエポキシ樹脂は、硬化性樹脂組成物に用いることにより、透明性、耐熱性、機械強度に優れる硬化物を提供することが可能となる。また、当該特性から、高度な光学特性が求められる光学部材への適用が可能である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明のエポキシ樹脂は、比較的広い分子量分布を有するトリスフェノール骨格を基礎とするエポキシ樹脂であり、その分布はトリスフェノール骨格とトリスフェノール骨格がエピハロヒドリンに由来する構造（１，３－ジオキシプロパン－２－オール構造 下記式２）により連結されたエポキシ樹脂である。

[0010] [化２]

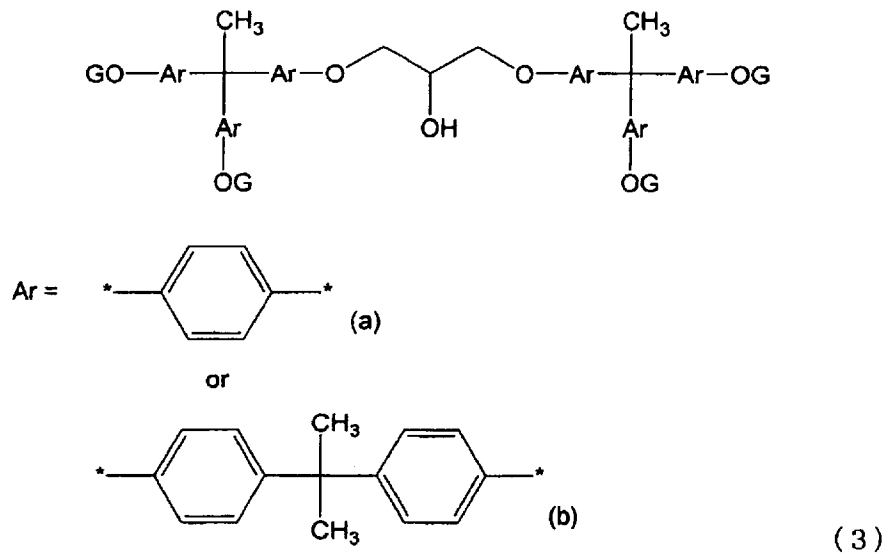


[0011] 具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した時

のトリグリシジルエーテル体が40～75面積%、テトラグリシジルエーテル体が12～40面積%であることを特徴とするエポキシ樹脂である。

[0012] テトラグリシジルエーテル体としては、例えば、下記式(3)で表すことができる。

[0013] [化3]



[0014] (式中、Gはグリシジル基を表し、複数存在するArはそれぞれ独立して式(a)または式(b)を表す。なお、式(a)、式(b)は*の位置で結合し、かつ式(a)と式(b)の数の比は2:1となる。)

[0015] さらに本発明のエポキシ樹脂は、前記トリグリシジルエーテル体及びテトラグリシジルエーテル体の他、それらよりも高分子量のグリシジルエーテル体(以下、単に高分子量体とも称する)を含む。この高分子量体としては、例えば、前記式(3)のグリシジルエーテル部位の少なくとも1つが開環し、前記式(2)の構造で連結されたものがある。このような結合により幅広い分子量分布を有することになる。

[0016] 本発明においては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した場合において、トリグリシジルエーテル体が75面積%を超え、テトラグリシジルエーテル体が12面積%未満であると、耐熱性が得られ難いという問題が生じる。さらには、トリグリシジルエーテル体が40面積%

より少ない、またはテトラグリシジルエーテル体が40面積%を超えている場合、粘度が高く取り扱いえないばかりか、溶剤への溶解性も悪くなる。高分子量体が35面積%を超える場合は、粘度、溶解性を考えた場合、取り扱いが困難になることがあり、場合によってはゲル化してしまうこともある。より好ましいそれぞれの量としては、トリグリシジルエーテル体が40～75面積%、より好ましくは45～75面積%、さらに好ましくは50～70面積%、また、テトラグリシジルエーテル体は12～40面積%、より好ましくは15～35面積%、さらに好ましくは15～30面積%である。また、同時に高分子量体に関しては好ましくは2～20面積%、より好ましくは5～20面積%である。

[0017] なお、好ましい分子量分布範囲としては、ポリスチレン換算で数平均分子量 (M_n) は600～800、より好ましくは600～750である。また、好ましい重量平均分子量 (M_w) については700～1200、より好ましくは800～1100である。

このようなエポキシ樹脂のエポキシ当量は好ましくは210～260 g / eq. より好ましくは215～250 g / eq. さらに好ましくは215 g / eq. ～245 g / eq. である。エポキシ当量が210 g / eq. 以上であると耐熱性がより向上し、260 g / eq 以下であると、作業性がより向上する。

軟化点は好ましくは55～90℃、より好ましくは60～85℃、特に好ましくは60～80℃である。前記エポキシ当量と軟化点の範囲が、耐熱性とその組成物とした際のハンドリング特性に有効である。

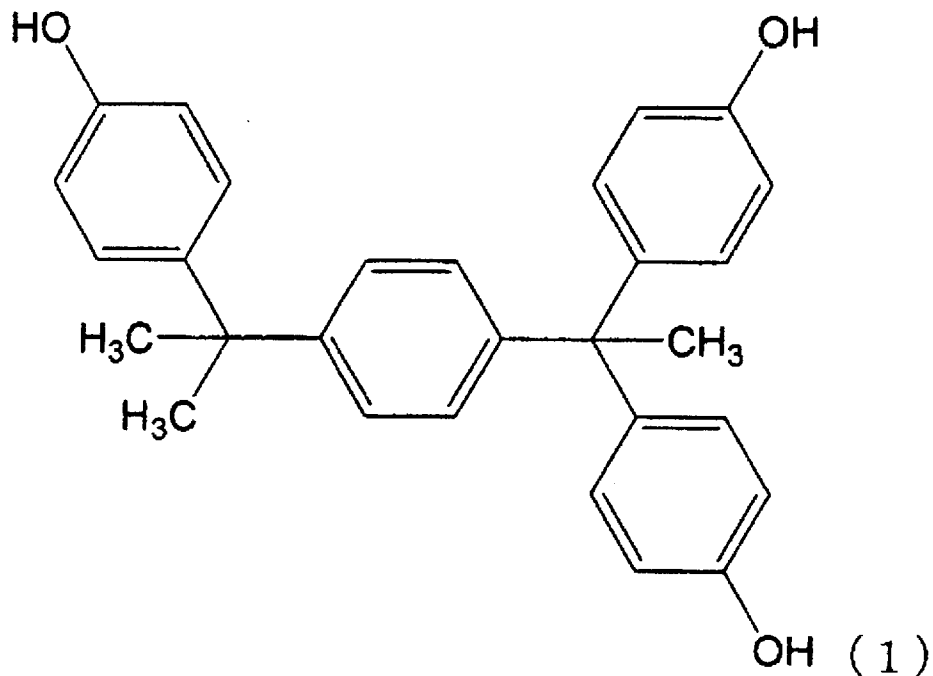
また、色相としては40重量%メチルエチルケトン溶液とした場合、ガードナー色相で1以下が好ましく、より好ましくは0.5以下である。

なお、電子材料用途への展開を考えた場合、その電気特性のため、全塩素含有量が重要となる。好ましい全塩素含有量としては2000 ppm以下、さらに好ましくは1800 ppm以下、特に好ましくは1500 ppm以下である。

[0018] 以下、本発明のエポキシ樹脂の製造法について述べる。

本発明のエポキシ樹脂は下記式（１）のトリスフェノール化合物をエピハロヒドリンと反応させることによって得られる。

[0019] [化4]



[0020] 本発明のエポキシ樹脂の具体的な製造方法例を以下に示す。

[0021] 前記式（１）のトリスフェノール化合物は白色結晶状であり、あまり酸化による変色を受けないが、長期保管により少しの着色を生じる。使用するトリスフェノール化合物はその純度において９６％以上が好ましく、より好ましくは９８％以上、特に好ましくは９９％以上である。また、透過率については、３０重量％の濃度でテトラヒドロフランに溶解した時のその４００ nmにおける透過率（幅１ cmセル）において９５％以上が好ましく、より好ましくは９６％以上、特に９７％以上であることが好ましい。この原料の着色がその後のエポキシ化工程にも影響し、着色要因となる。

一般に本構造はビスフェノールＡ製造時の副生成物として生成するものを再結晶等により精製、もしくはヒドロキシプロピルアセトフェノンとフェノールとの反応により得られた樹脂を再結晶等で精製する、などといった手法

で入手でき、精製を繰り返すことで高純度化が可能である。

[0022] 本発明のエポキシ樹脂を得る反応において、エピハロヒドリンとしては工業的に入手が容易なエピクロルヒドリンが好ましい。エピハロヒドリンの使用量は前記トリスフェノール化合物の水酸基 1 モルに対し通常 1.5～4 モル、好ましくは 1.7～3.5 モル、より好ましくは 1.7～2.9 モル、特に好ましくは 1.75～2.75 モルである。前記トリスフェノール化合物の使用量が、1.5 モルを下回ると反応時にゲル化することがある。また、得られたエポキシ樹脂の取扱い作業性が低下することがある。一方、4.0 モルを超える分子量分布が所望の範囲に収まらないことがある。

なお、エピハロヒドリンに対し、0.5～10 重量%のアルコキシグリシジルエーテルを添加すると、得られるエポキシ樹脂の強靱性の向上が見られることから好ましい。ここで、アルキルグリシジルエーテルとしてはメチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテルなど炭素数 1～5 のアルキルグリシジルエーテルが好ましい。

[0023] 上記反応においてはアルカリ金属水酸化物が使用できる。上記反応において使用できるアルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、固形物を利用してもよく、その水溶液を使用してもよいが、本発明においては特に、溶解性、ハンドリングの面からフレーク状に成型された固形物の使用が好ましい。

アルカリ金属水酸化物の使用量は前記トリスフェノール化合物の水酸基 1 モルに対して通常 0.90～1.5 モルであり、好ましくは 0.95～1.25 モル、より好ましくは 0.99～1.15 モルである。

[0024] 反応を促進するために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、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩を触媒として添加してもかまわない。4 級アンモニウム塩の使用量としては前記トリスフェノール化合物の水酸基 1 モルに対し通常 0.1～1.5 g であり、好ましくは 0.2～1.0 g である。

[0025] 本反応においては上記エピハロヒドリンに加え、非極性プロトン溶媒（ジ

メチルスルホキシド、ジオキサン、ジメチルイミダゾリジノン等) や、炭素数 1～5 のアルコールを併用することが好ましい。炭素数 1～5 のアルコールとしてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類である。

本発明においては特に色味の問題から炭素数 1～5 のアルコールの使用が好ましく、さらにはアルカリ金属水酸化物の溶解性の問題から炭素数のより小さいアルコールが好ましく、特にメタノールが好ましい。

非極性プロトン溶媒もしくは炭素数 1～5 のアルコールの使用量は、エピハロヒドリンの使用量に対し通常 2～50 重量%、好ましくは 4～25 重量%である。また、共沸脱水等の手法により、系内の水分をコントロールしながらエポキシ化を行ってもかまわない。

[0026] 反応温度は通常 30～90℃であり、好ましくは 35～80℃である。特に本発明においては、より高純度なエポキシ化のために 60℃以上が好ましく、還流条件に近い条件での反応が特に好ましい。反応時間は通常 0.5～10 時間であり、好ましくは 1～8 時間、特に好ましくは 1～3 時間である。反応時間が短いと反応が進みきらず、他方で反応時間が長くなると副生成物ができることから好ましく無い。

これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下でエピハロヒドリンや溶媒等を除去する。

[0027] また更に、加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、回収したエポキシ樹脂を炭素数 4～7 のケトン化合物（たとえば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。）を溶剤として溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて反応を行い、閉環を確実にものにすることも出来る。この場合、アルカリ金属水酸化物の使用量はエポキシ化に使用した前記トリスフェノール化合物の水酸基 1 モルに対して通常 0.01～0.3 モル、好ましくは 0.05～0.2 モルである。反応温度は通常 50～120℃、反応時間は通常 0.5～2 時間である。

また、エピハロヒドリンとの反応においては、気中もしくは液中に窒素等不活性ガスを吹き込みながら反応を行うことが好ましい。不活性ガスの吹き込みが無い場合、得られる樹脂に着色が生じる場合がある。好ましくは酸素濃度が6%以下、特に好ましくは5%以下での反応が好ましく、不活性ガスの吹き込み量はその釜の容積によっても異なるが、たとえば1L～5Lスケールの場合、0.5～10時間でその釜の容積が置換できる量の不活性ガスの吹き込みが好ましい。また釜容量が大きくなった場合は、0.5～20時間で置換できる量にすることが好ましい。また、減圧により釜内のガスを不活性ガスに置換後、5～20時間で置換できる量にするという手法も用いることができる。

[0028] 反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に加熱減圧下溶剤を留去することにより本発明のエポキシ樹脂が得られる。

[0029] このようにして得られたエポキシ樹脂は、耐熱性・透明性・耐熱着色性に非常に優れる樹脂となる。得られたエポキシ樹脂は軟化点が55～90℃となり、前述の特性を満たす。

[0030] 得られたエポキシ樹脂は各種樹脂原料として使用できる。例えばエポキシアクリレートおよびその誘導体、オキサゾリドン系化合物、環状カーボネート化合物等が挙げられる。

[0031] 以下、本発明のエポキシ樹脂を含む本発明の硬化性樹脂組成物について記載する。

本発明の硬化性樹脂組成物は本発明のエポキシ樹脂を必須成分として含有する。本発明の硬化性樹脂組成物においては、硬化剤による熱硬化（硬化性樹脂組成物A）と酸を硬化触媒とするカチオン硬化（硬化性樹脂組成物B）の二種の方法が適応できる。

[0032] 硬化性樹脂組成物Aと硬化性樹脂組成物Bにおいて、本発明のエポキシ樹脂は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用して使用することが出来る。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。ただし、本発明のエ

ポキシ樹脂を硬化性樹脂組成物の改質剤として使用する場合は、1～30重量%の割合で添加する。

[0033] 本発明のエポキシ樹脂と併用し得る他のエポキシ樹脂のとしては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂などが挙げられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、チオジフェノール、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4, 4'-ビス(クロルメチル)-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ビス(メトキシメチル)-1, 1'-ビフェニル、1, 4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、アルコール類から誘導されるグリシジルエーテル化物、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジレステル系エポキシ樹脂等の固形または液状エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0034] 以下それぞれの硬化性樹脂組成物について言及する。

硬化剤による熱硬化(硬化性樹脂組成物A)

本発明の硬化性樹脂組成物Aが含有する硬化剤としては、例えばアミン系

化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、カルボン酸系化合物などが挙げられる。用いる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフルール、4, 4'-ビス(クロロメチル)-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ビス(メトキシメチル)-1, 1'-ビフェニル、1, 4'-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1, 4'-ビス(メトキシメチル)ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、イミダゾール、トリフルオロボラン-アミン錯体、グアニジン誘導体、テルペンとフェノール類の縮合物などが挙げられるが、こ

れらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0035] 本発明の硬化性樹脂組成物Aにおいて硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7～1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られないことがある。

[0036] 本発明の硬化性樹脂組成物においては、硬化剤とともに硬化触媒を併用しても差し支えない。用い得る硬化促進剤の具体例としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物、遷移金属塩、4級ホスホニウム塩、非ハロゲン4級アンモニウム塩等が挙げられる。硬化促進剤を用いる場合は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～5.0重量部が必要に応じ用いられる。

[0037] 本発明の硬化性樹脂組成物Aには、リン含有化合物を難燃性付与成分として含有させることもできる。リン含有化合物としては反応型のものでも添加型のものでもよい。リン含有化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2,6-ジキシリレニルホスフェート、1,3-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、1,4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4,4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)等のリン酸エステル類；9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類；エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ樹脂、赤リン等が挙げられるが、リン酸エステル類、ホスファン

類またはリン含有エポキシ樹脂が好ましく、1, 3-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1, 4-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、4, 4'-ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）またはリン含有エポキシ樹脂が特に好ましい。リン含有化合物の含有量はリン含有化合物／エポキシ樹脂＝0.1～0.6（重量比）が好ましい。0.1以下では難燃性が不十分であり、0.6以上では硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼすことがある。

[0038] さらに本発明の硬化性樹脂組成物Aには、必要に応じてバインダー樹脂を配合することも出来る。バインダー樹脂としてはブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシNBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、樹脂成分100重量部に対して通常0.05～50重量部、好ましくは0.05～20重量部が必要に応じて用いられる。

[0039] 本発明の硬化性樹脂組成物Aには、必要に応じて無機充填剤を添加することができる。無機充填剤としては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら無機充填剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物中において0～95重量%を占める量が用いられる。更に本発明の硬化性樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂を添加することができる。

[0040] 本発明の硬化性樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。本発明の硬化性樹脂組成物Aは従来知られている方法と同様の方法で容

易にその硬化物とすることができる。例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤並びに必要により硬化触媒、リン含有化合物、バインダー樹脂、無機充填材及び配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合して硬化性樹脂組成物を得、その硬化性樹脂組成物を溶融後注型あるいはトランスファー成型機などを用いて成型し、さらに80～200℃で2～10時間加熱することにより本発明の硬化物を得ることができる。

[0041] また本発明の硬化性樹脂組成物Aをトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させ、硬化性樹脂組成物ワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。また液状組成物のままRTM方式でカーボン繊維を含有するエポキシ樹脂硬化物を得ることもできる。

[0042] また本発明の硬化性樹脂組成物Aをフィルム型組成物の改質剤としても使用できる。具体的にはBステージにおけるフレキシ性を向上させる場合に用いることができる。このようなフィルム型の樹脂組成物を得る場合は、本発明の硬化性樹脂組成物を剥離フィルム上に前記ワニスを塗布し加熱下で溶剤を除去、Bステージ化を行うことによりシート状の接着剤を得る。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することが出来る。

[0043] 更に、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が使用される一般の用途が挙げられ、例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、FRP等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止材の他、封止材、基板用のシアネート樹脂組成物や、レジスト用硬化剤として

アクリル酸エステル系樹脂等、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。

[0044] 接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ACF）、異方性導電性ペースト（ACP）等の実装用接着剤等が挙げられる。

[0045] 封止剤としては、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSIなど用のポッティング、ディッピング、トランスファーマールド封止、IC、LSI類のCOB、COF、TABなど用のといったポッティング封止、フリップチップなどの用のアンダーフィル、QFP、BGA、CSPなどのICパッケージ類実装時の封止（補強用アンダーフィルを含む）などを挙げることができる。

[0046] 酸性硬化触媒とするカチオン硬化（硬化性樹脂組成物B）

酸性硬化触媒で硬化させる場合の本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させる場合は、光重合開始剤あるいは熱重合開始剤を含有する。さらに、希釈剤、重合性モノマー、重合性オリゴマー、重合開始補助剤、光増感剤等の各種公知の化合物、材料等を含有していてもよい。また、所望に応じて無機充填材、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定剤等、各種公知の添加剤を含有してもよい。

[0047] 硬化性樹脂組成物Bでは、カチオン重合が好ましく、光カチオン重合が特に好ましい。カチオンの触媒（以下、カチオン重合開始剤）としてはヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩が挙げられ、これらは単独または2種以上で使用することができる。該カチオン重合開始剤の使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、好ましくは、0.01～50重量部であり、より好ましくは、0.1～10重量部である。

[0048] さらに、これらのカチオン重合開始剤と公知の重合開始補助剤（および必要に応じて光増感剤）の1種または2種以上を同時に使用することが可能で

ある。重合開始補助剤の例としては、例えば、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノールプロパン-1-オン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン等が挙げられる。重合開始補助剤の使用量は、樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.01~30重量部であり、より好ましくは0.1~10重量部である。

[0049] 光増感剤の具体例としては、アントラセン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、アクリジン オレンジ、アクリジン イエロー、ホスフィンR、ベンゾフラビン、セトフラビンT、ペリレン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等を挙げることができる。光増感剤の使用量は、エポキシ樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.01~30重量部であり、より好ましくは0.1~10重量部である。

[0050] 更に、本発明の硬化性樹脂組成物Bには、必要に応じて無機充填剤やシランカップリング材、離型剤、顔料等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂を添加することができる。具体的な例としては前述の通りである。

[0051] 本発明の硬化性樹脂組成物Bは、各成分を均一に混合することにより得ら

れる。またポリエチレングリコールモノエチルエーテルやシクロヘキサノン、 γ ブチロラクトン等の有機溶剤に溶解させ、均一とした後、乾燥により溶剤を除去して使用することも可能である。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物Bと該溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。本発明の硬化性樹脂組成物Bは熱硬化、および／または紫外線照射することにより硬化できる（例えば、参考文献：総説エポキシ樹脂 第1巻 基礎編Ⅰ p82～84）が、その熱量、紫外線照射量については、硬化性樹脂組成物により変化するため、それぞれの硬化条件によって、決定される。硬化性樹脂組成物が硬化する熱量、および／または照射量であれば良く、目的に合わせた硬化物の強度が良好である硬化条件を満たしていれば良い。しかし、特に光硬化の場合、これらエポキシ樹脂系の光硬化では光照射のみでは完全に硬化することが難しく、耐熱性が求められる用途においては光照射後に加熱により完全に反応を終了させる必要がある。この硬化の際、光が細部まで透過することが必要であることから本発明のエポキシ樹脂、および硬化性樹脂組成物Bにおいては透明性の高いものが望まれる。

[0052] 前記、光照射後の加熱は通常の硬化性樹脂組成物Bの硬化温度域で良い。例えば常温～150℃で30分～7日間の範囲が好適である。硬化性樹脂組成物Bの配合により変化するが、特に高い温度域であればあるほど光照射後の硬化促進に効果があり、短時間の熱処理で効果がある。また、低温であればあるほど長時間の熱処理を要する。このような熱アフターキュアすることで、水分や被着有機物のエージング処理になるという効果も出る。

[0053] また、これら硬化性樹脂組成物B硬化させて得られる硬化物の形状も用途に応じて種々とりうるので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、バルク状などの形状とすることもできる。成形する方法は各部位、部材によって異なるが、例えば、キャスト法、注型法、スクリーン印刷法、スピコート法、スプレー法、転写法、ディスペンサー方式などの成形方法を適用することができるが、これらに限定されるものではない。成形型は研磨ガ

ラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成形型との離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

[0054] 例えばカチオン硬化性のレジストに使用する際には、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルやシクロヘキサノン、 γ ブチロラクトン等の有機溶剤に溶解させた本発明の光カチオン硬化性樹脂組成物Bを銅張積層板やセラミック基板、ガラス基板等の基板上に、スクリーン印刷、スピンコート法などの手法によって、 $5 \sim 160 \mu\text{m}$ の膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を $60 \sim 110^\circ\text{C}$ で予備乾燥させた後、所望のパターンの描かれたネガフィルムを通して紫外線（例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、レーザー光等）を照射し、ついで、 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ で露光後ベーク処理を行う。その後ポリエチレングリコールモノエチルエーテル等の溶剤で未露光部分を溶解除去（現像）した後、さらに必要があれば紫外線の照射及び／または加熱（例えば $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 3$ 時間）によって十分な硬化を行い、硬化物を得る。このようにしてプリント配線板を得ることも可能である。

[0055] 本発明で得られる硬化物は光学部品材料をはじめ各種用途に使用できる。光学用材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。より具体的には、ランプタイプ、SMDタイプ等のLED用封止材の他、以下のようなものが挙げられる。液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムなどの液晶表示装置周辺材料である。また、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーPDP（プラズマディスプレイ）の封止材、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面

ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またＬＥＤ表示装置に使用されるＬＥＤのモールド材、ＬＥＤの封止材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またプラズマアドレス液晶（ＰＡＬＣ）ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、また有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またフィールドエミッションディスプレイ（ＦＥＤ）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤である。光記録分野では、ＶＤ（ビデオディスク）、ＣＤ／ＣＤ－ＲＯＭ、ＣＤ－Ｒ／ＲＷ、ＤＶＤ－Ｒ／ＤＶＤ－ＲＡＭ、ＭＯ／ＭＤ、ＰＤ（相変化ディスク）、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。

[0056] 光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダープリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部である。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーである。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。光センシング機器のレンズ用材料、封止材、接着剤、フィルムなどである。光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止材、接着剤などである。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルール、封止材、接着剤などである。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、ＬＥＤの封止材、ＣＣＤの封止材、接着剤などである。光電子集積回路（ＯＥＩＣ）周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなど、工業用途のセンサー類、表示・標識類など、また通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーである。半導体集積回路周辺材料では、ＬＳＩ、超ＬＳＩ材料用のマイクロリソグラフィー用のレジスト材料である。自動車・輸送機分野では、自動車用のランプリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘ

ッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーネス、燃料ホース、自動車ランプ、ガラス代替品である。また、鉄道車輛用の複層ガラスである。また、航空機の構造材の靱性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーネス、耐蝕コートである。建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料である。農業用では、ハウス被覆用フィルムである。次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリフラクティブ素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。

[0057] 封止剤としては、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSIなど用のポッティング、ディッピング、トランスファーマールド封止、IC、LSI類のCOB、COF、TABなど用のといったポッティング封止、フリップチップなどの用のアンダーフィル、BGA、CSPなどのICパッケージ類実装時の封止（補強用アンダーフィル）などを挙げることができる。

[0058] 光学用材料の他の用途としては、硬化性樹脂組成物Aが使用される一般の用途が挙げられ、例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、FRP等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止剤の他、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ACF）、異方性導電性ペースト（ACP）等の実装用接着剤等が挙げられる。

実施例

[0059] 次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

また実施例において、エポキシ当量は J I S K-7236、粘度は 25℃において E 型粘度計を使用して測定を行った。またガスクロマトグラフィー（以下、GC）における分析条件は分離カラムに HP5-MS（0.25 mm ID x 15 m, 膜厚 0.25 μm）を用いて、カラムオープン温度を初期温度 100℃に設定し、毎分 15℃の速度で昇温させ 300℃で 25 分間保持した。またヘリウムをキャリアガスとした。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC）の測定においては以下の通りである。カラムは、Shodex SYSTEM-21 カラム（KF-803 L、KF-802.5（×2 本）、KF-802）、連結溶離液はテトラヒドロフラン、流速は 1 ml/min、カラム温度は 40℃、また検出は UV（254 nm）で行い、検量線は Shodex 製標準ポリスチレンを使用した。

[0060] 実施例 1

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコをいったん真空にし、窒素置換した後、窒素パージ（窯容量の 2 倍体積量/hr）を施しながらフェノール化合物（TPA1）（Tris P-PA 本州化学工業製）142 部、エピクロロヒドリン 185 部、メタノール 90 部を加え、水浴を 75℃にまで昇温した。内温が 65℃を越えたところでフレーク状の水酸化ナトリウム 42 部を 90 分かけて分割添加した後、更に 70℃で 1 時間後反応を行った。反応終了後水洗を行い、油層からロータリーエバポレータを用いて 140℃で減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン 400 部を加え溶解し、70℃にまで昇温した。攪拌下で 30 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 8 部を加え、1 時間反応を行った後、洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液を、ロータリーエバポレータを用いて 180℃で減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去すること

でエポキシ樹脂（EP1）を175部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は229 g／eq.、軟化点が70℃、ICI溶融粘度0.27 Pa・s（150℃）、色相0.2以下（ガードナー 40%メチルエチルケトン（MEK）溶液）であった。またトリグリシジルエーテル体が64面積%、テトラグリシジルエーテル体が23面積%、高分子量体が13面積%（GPC）であり、Mnは686、Mwは981、Mw／Mnは1.43（ポリスチレン換算）であった。

[0061] 実施例2

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコをいったん真空にし、窒素置換した後、窒素パージ（釜容量の2倍体積量/h r）を施しながらフェノール化合物（TPA1）（Tris P-PA 本州化学工業製）142部、エピクロロヒドリン185部、ジメチルスルホキシド90部を加え、水浴を45℃にまで昇温した。内温が40℃を越えたところでフレーク状の水酸化ナトリウム42部を90分かけて分割添加した後、更に45℃で2時間、70℃で1時間後反応を行った。反応終了後水洗を行い、油層からロータリーエバポレータを用いて140℃で減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン400部を加え溶解し、70℃にまで昇温した。攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液8部を加え、1時間反応を行った後、洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液を、ロータリーエバポレータを用いて180℃で減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することでエポキシ樹脂（EP2）を177部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は221 g／eq.、軟化点が70℃、ICI溶融粘度0.25 Pa・s（150℃）、色相0.5（ガードナー 40%MEK溶液）であった。またトリグリシジルエーテル体が67面積%、テトラグリシジルエーテル体が22面積%、高分子量体が11面積%（GPC）であり、Mnは670、Mwは968、Mw／Mnは1.44（ポリスチレン換算）であった。

[0062] 実施例3

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコをいったん真空にし、窒素置換した後、窒素パージ（容量の2倍体積量/h r）を施しながらフェノール化合物（TPA1）（TrisP-PA 本州化学工業製）142部、エピクロロヒドリン185部、メチルグリシジルエーテル15部、メタノール90部を加え、水浴を75℃にまで昇温した。内温が65℃を越えたところでフレーク状の水酸化ナトリウム42部を90分かけて分割添加した後、更に70℃で1時間後反応を行った。反応終了後水洗を行い、油層からロータリーエバポレータを用いて140℃で減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン400部を加え溶解し、70℃にまで昇温した。攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液8部を加え、1時間反応を行った後、洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液を、ロータリーエバポレータを用いて180℃で減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することでエポキシ樹脂（EP3）を178部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は220 g/eq.、軟化点が69.8℃、ICI溶融粘度0.29 Pa·s（150℃）、色相0.2以下（ガードナー 40%MEK溶液）であった。またトリグリシジルエーテル体が60面積%、テトラグリシジルエーテル体が23面積%、高分子量体が12面積%（GPC）であり、Mnは690、Mwは982、Mw/Mnは1.42（ポリスチレン換算）であった。

[0063] 実施例4

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコをいったん真空にし、窒素置換した後、窒素パージ（釜容量の2倍体積量/h r）を施しながらフェノール化合物（TPA1）（TrisP-PA 本州化学工業製）142部、エピクロロヒドリン185部、メチルグリシジルエーテル15部、メタノール90部を加え、水浴を75℃にまで昇温した。内温が65℃を越えたところでフレーク状の水酸化ナトリウム42部を90分かけて分割添加した後、更に70℃で1時間後反応を行った。反応終了後水洗を行い、油層からロータリーエバポレータを用いて140℃で減圧下、過剰のエピクロロヒドリン

等の溶剤を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン400部を加え溶解し、70℃にまで昇温した。攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液8部を加え、1時間反応を行った後、洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液を、ロータリーエバポレータを用いて180℃で減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することでエポキシ樹脂（EP4）を178部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は219 g / eq.、軟化点が69.8℃、ICI溶融粘度0.29 Pa・s（150℃）、色相0.2以下（ガードナー 40%MEK溶液）であった。またトリグリシジルエーテル体が60面積%、テトラグリシジルエーテル体が23面積%、高分子量体が12面積%（GPC）であり、Mnは690、Mwは982、Mw / Mnは1.42（ポリスチレン換算）であった。

[0064] 合成例1

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコをいったん真空にし、窒素置換した後、窒素パージ（釜容量の2倍体積量/h r）を施しながらフェノール化合物（TPA1）（Tris P-PA 本州化学工業製）142部、エピクロロヒドリン370部、メタノール37部を加え、水浴を75℃にまで昇温した。内温が65℃を越えたところでフレーク状の水酸化ナトリウム42部を90分かけて分割添加した後、更に70℃で1時間後反応を行った。反応終了後水洗を行い、油層からロータリーエバポレータを用いて140℃で減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン400部を加え溶解し、70℃にまで昇温した。攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液8部を加え、1時間反応を行った後、洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液を、ロータリーエバポレータを用いて180℃で減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することでエポキシ樹脂（EP6）を178部得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は205 g / eq.、軟化点が59.0℃、ICI溶融粘度0.10 Pa・s（150℃）、色相0.2以下（ガードナー 40%MEK溶液）であった。またトリグリシジルエーテル体が87面積%、テトラグリシジ

ルエーテル体が12面積%、高分子量体が1面積%未満（GPC）であり、 M_n は566、 M_w は655、 M_w/M_n は1.16（ポリスチレン換算）であった。

[0065] 実施例A～Fおよび比較例A～D

前記で得られたエポキシ樹脂（EP1、EP2、EP3、EP4）と比較用のエポキシ樹脂（EP5；トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂 日本化薬株式会社製 NC-6000 エポキシ当量208g/eq.、軟化点60.2℃、トリグリシジルエーテル体が82面積%、テトラグリシジルエーテル体が10面積%（GPC）、 M_n 574、 M_w 677、 M_w/M_n は1.18（ポリスチレン換算）ガードナー色相1）及びEP6、硬化剤としてフェノール樹脂（明和化成工業株式会社製 フェノールノボラック H-1以下、PN1と称す。）、硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィン（TPP）、無機充填剤として溶融シリカ（瀧森社製 MSR-2122）、添加剤としてカップリング剤（信越化学工業製 KBM-403）、離型剤としてカルナバワックス（セラリカNODA社製）を使用し、表1の割合（重量部）で配合し、ミキシングロールを用いて均一に混合・混練し、封止用硬化性樹脂組成物を得た。この硬化性樹脂組成物をミキサーにて粉碎し、更にタブレットマシンにてタブレット化した。このタブレット化された硬化性樹脂組成物をトランスファー成型（175℃×60秒）し、更に脱型後160℃×2時間+180℃×6時間の条件で硬化、評価用試験片を得た。

[0066] なお、硬化物の物性は以下の要領で測定した。

<TMA測定条件>

熱機械測定装置 真空理工（株）製 TM-7000 昇温速度：2℃/分

<IZOD衝撃試験条件>

JIS K-6911に準拠して測定

<ピール強度測定条件>

JIS K-6911に準拠して測定

<HDT測定条件>

J I S K 7 1 9 1 に準拠して測定

[0067] [表1]

表 1

			官能基当量	実施例		比較例
				A	B	A
配合組成	エポキシ樹脂	EP1	229	22.9		
		EP3	220		22.0	
	比較用エポキシ樹脂	EP5	208			20.8
		PN1	106	10.6	10.6	10.6
	硬化剤	トリフェニルホスフィン		0.2	0.2	0.2
	硬化促進剤	無機充填剤	含有量86%	207	202	204
硬化物の特性			T _g (TMA)/°C	173	170	161

			官能基当量	実施例		比較例	
				C	D	B	C
配合組成	エポキシ樹脂	EP2	221	22.1			
		EP4	219		21.9		
	比較用エポキシ樹脂	EP5	208			20.8	
		EP6	205				20.5
	硬化剤	PN1	106	10.6	10.6	10.6	10.6
	硬化促進剤	トリフェニルホスフィン		0.2	0.2	0.2	0.2
			T _g (HDT)/°C	184	180	170	167
			IZOD衝撃試験/kJ/m ²	4.2	3.3	1.9	2

			官能基当量	実施例		比較例
				E	F	D
配合組成	エポキシ樹脂	EP1	229	22.9		
		EP3	220		22.0	
	比較用エポキシ樹脂	EP6	205			20.5
		PN1	106	10.6	10.6	10.6
	硬化剤	トリフェニルホスフィン		0.2	0.2	0.2
	硬化促進剤	ビール強度(Cu)/N/cm		15.2	14	11.3

[0068] 以上の結果より、本発明のエポキシ樹脂を用いた硬化性樹脂組成物は、特に耐熱性、強靱性、密着性に優れることが確認できた。

[0069] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2013年1月16日付で出願された日本国特許出願（特願2013-005316）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

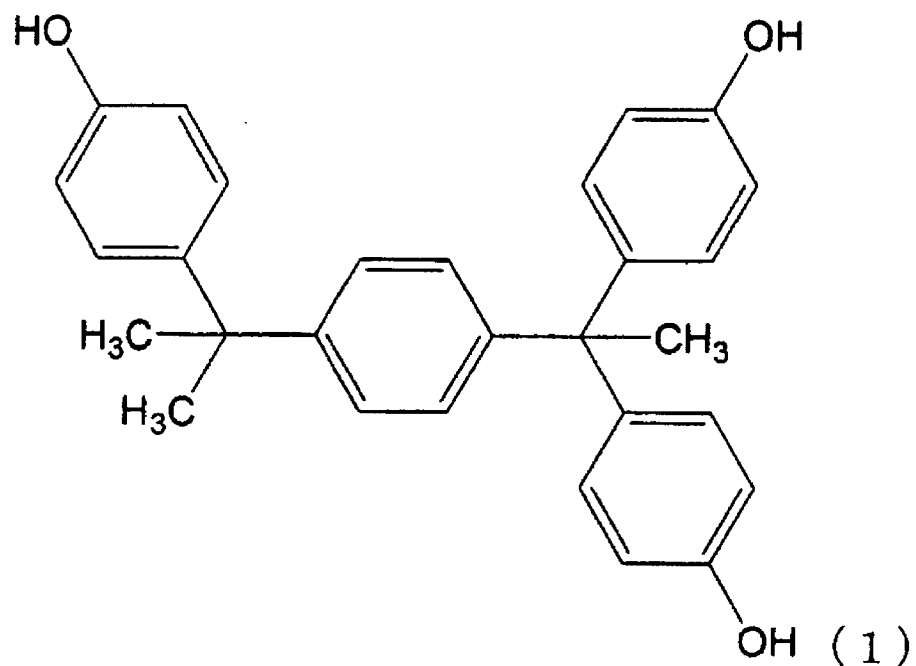
[0070] 本発明のエポキシ樹脂を含む硬化性樹脂組成物は、高度な光学特性が求め

られる光学部材への適用が可能である。

請求の範囲

【請求項1】 下記式（1）の化合物とエピハロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した時のトリグリシジルエーテル体が40～75面積%で、テトラグリシジルエーテル体が12～40面積%であるエポキシ樹脂。

【化1】



【請求項2】 軟化点が60～80℃でかつエポキシ当量が215～250 g/e q. である、請求項1に記載のエポキシ樹脂。

【請求項3】 前記式（1）の化合物とエピハロヒドリンとの反応終了後、トルエン又は炭素数4～7のケトン化合物の溶液とし、金属水酸化物水溶液で後処理することにより得られた請求項1または2に記載のエポキシ樹脂。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂と硬化剤を含有する硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 遷移金属塩を含有する請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。

- [請求項6] 4級ホスホニウム塩を含有する請求項4に記載の硬化性樹脂組成物
。
- [請求項7] 非ハロゲン4級アンモニウム塩を含有する請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 硬化剤として酸無水物及び多価カルボン酸の少なくともいずれか一方を含有する請求項4～7のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物
。
- [請求項9] 請求項4～8のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/04 (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)

C08G59/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/176750 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims 1, 4; paragraphs [0015], [0018], [0019], [0021], [0046], [0047] & TW 201313768 A	1-4, 9 5-8
Y	JP 2008-15285 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), claim 1; paragraphs [0049] to [0051] (Family: none)	5, 6, 8
Y	JP 10-101764 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), claim 1; paragraphs [0054], [0055] (Family: none)	5, 6, 8

☒ 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

"I" 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 February, 2014 (14.02.14)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050603

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-237738 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 August 1999 (31.08.1999), claim 1; paragraphs [0044], [0045] & US 6238840 B1 & EP 915383 A2 & DE 69821192 D	5, 6, 8
Y	JP 2000-198834 A (San-Apro Ltd.), 18 July 2000 (18.07.2000), claim 1; paragraphs [0001], [0020], [0027] (Family: none)	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050603

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical matter common to claims 1 to 9 is "an epoxy resin obtained by reacting a compound of formula (1) with an epihalohydrin, wherein, when measured by gel permeation chromatography, the triglycidyl ether content is 40-75% by area and the tetraglycidyl ether content is 12-40% by area---". As described in document 1, however, this technical matter has been publicly known and, therefore, cannot be considered as "a special technical feature".

Document 1: WO 2012/176750 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims 1, 4; paragraphs [0015], [0018], [0019], [0021], [0046], [0047] & TW 201313768 A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2012/176750 A1（日本化薬株式会社）2012.12.27, [請求項 1], [請求項 4], 段落[0015], [0018], [0019], [0021], [0046], [0047] & TW 201313768 A	1-4, 9 5-8
Y	JP 2008-15285 A（東洋インキ製造株式会社）2008.01.24, 【請求項 1】 , 段落【0049】 - 【0051】 (ファミリーなし)	5, 6, 8

☒ 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

1 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 勇

4 J

4 7 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y	JP 10-101764 A (日立化成工業株式会社) 1998. 04. 21, 【請求項 1】 , 段落 【0054】 , 【0055】 (ファミリーなし)	5, 6, 8
Y	JP 11-237738 A (日立化成工業株式会社) 1999. 08. 31, 【請求項 1】 , 段落 【0044】 , 【0045】 & US 6238840 B1 & EP 915383 A2 & DE 69821192 D	5, 6, 8
Y	JP 2000-198834 A (サンアプロ株式会社) 2000. 07. 18, 【請求項 1】 , 段落 【0001】 , 【0020】 , 【0027】 (ファミリーなし)	7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

「下記式(1)の化合物とエピハロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した時のトリグリシジルエーテル体が40～75面積%で、テトラグリシジルエーテル体が12～40面積%であるエポキシ樹脂。・・・」が、請求項1-9に共通する技術的事項であるが、当該技術的事項は以下の文献1に記載されているとおり公知であるから、「特別な技術的特徴」ではない。

文献1：WO 2012/176750 A1（日本化薬株式会社）2012.12.27,
[請求項1], [請求項4], 段落[0015], [0018], [0019], [0021], [0046], [0047]
& TW 201313768 A

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。