(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
2018年8月2日(02.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/139112 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/32 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/045470

(22) 国際出願日： 2017年12月19日(19.12.2017)

(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 2017-010301 2017年1月24日(24.01.2017) JP

(71) 出願人: 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).

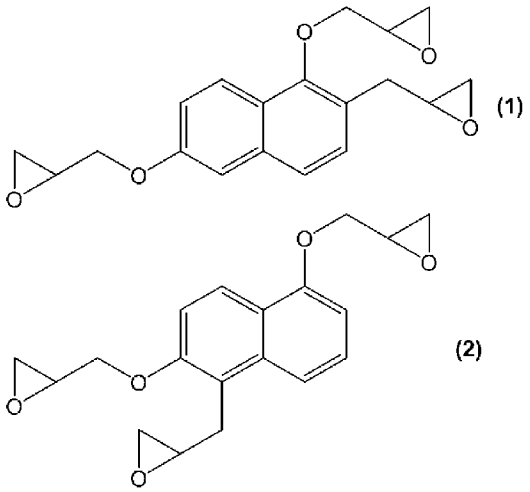
(72) 発明者: 森永 邦裕 (**MORINAGA Kunihiro**); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 木村 真実(**KIMURA Makoto**); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 林 弘司(**HAYASHI Koji**); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 杉本 菜々(**SUGIMOTO Nana**); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (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, 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, 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,

(54) **Title:** EPOXY RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME, AND CURED OBJECT OBTAINED FROM SAID EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： エポキシ樹脂およびこれを含むエポキシ樹脂組成物、並びに前記エポキシ樹脂組成物を用いた硬化物



(57) **Abstract:** A purpose of the present invention is to provide an epoxy resin giving cured objects which are excellent in terms of heat resistance and toughness. Specifically, the epoxy resin is a product of the reaction of 1,6-dihydroxynaphthalene with an epihalohydrin, and includes the trifunctional epoxy compound(s) represented by chemical formula (1) and/or chemical formula (2), the content of the trifunctional epoxy compound(s) being 5.0 mass% or less with respect to the solid matter of the epoxy resin.

WO 2018/139112 A1

［続葉有］

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, 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, 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))

(57) 要約:本発明は、得られる硬化物が耐熱性および強靭性に優れるエポキシ樹脂を提供することを目的とする。具体的には、1,6-ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとの反応生成物であるエポキシ樹脂であって、前記エポキシ樹脂が、下記化学式(1)および/または化学式(2)で表される3官能エポキシ化合物を含み、前記3官能エポキシ化合物の含有量が、エポキシ樹脂の固形分に対して、5.0質量%以下である、エポキシ樹脂である。

明　細　書

発明の名称 ：

エポキシ樹脂およびこれを含むエポキシ樹脂組成物、並びに前記エポキシ樹脂組成物を用いた硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂およびこれを含むエポキシ樹脂組成物、並びに前記エポキシ樹脂組成物を用いた硬化物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、分子中にエポキシ基を含み、前記エポキシ基で架橋ネットワークを形成することで硬化させることができる硬化性樹脂である。エポキシ樹脂の硬化物は、優れた機械強度、耐熱性、耐水性、絶縁性等を有することから、繊維強化複合材料のマトリックス、放熱部材、接着剤、塗料、半導体、プリント配線基板等の用途に適用されている。

[0003] 近年、エポキシ樹脂は種々の用途に提供されており、例えば、繊維強化複合材料の用途では、軽量でありながら耐熱性や機械強度に優れる等の特徴が注目されるなどその利用が拡大している。これに伴い、エポキシ樹脂の硬化物の要求特性が向上しており、エポキシ樹脂のいっそう高い性能が求められている。

[0004] 例えば、特許文献１には、ジヒドロキシナフタレン類とエピハロヒドリンとを反応させることにより得られるエポキシ樹脂が記載されている。特許文献１によれば前記特定構造のエポキシ樹脂と、所定の硬化剤および所定の無機充填剤とを含有してなるエポキシ樹脂組成物を用いると、その硬化物が熱伝導に優れることが記載されている。

[0005] なお、特許文献１に記載のエポキシ樹脂は、ジヒドロキシナフタレン類とエピハロヒドリンとを反応させ、エポキシ化することにより得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１３－６０６０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１に記載のエポキシ樹脂、すなわち、ジヒドロキシナフタレン類とエピハロヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂は、その硬化物が一定の熱伝導性を有するものの、耐熱性および強靭性が十分とはいえない場合があることが判明した。

[0008] そこで、本発明は、得られる硬化物が耐熱性および強靭性に優れるエポキシ樹脂を提供することを目的とする。

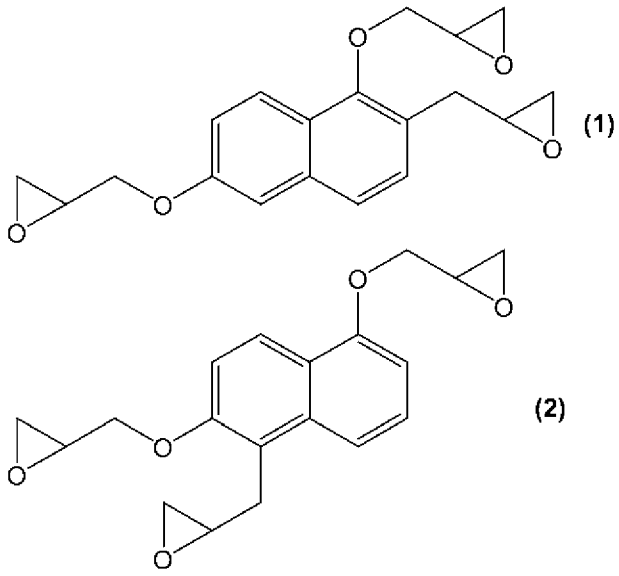
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を行った。その結果、所定のジヒドロキシナフタレンを用い、かつ、エピハロヒドリンと反応させて得られる組成物の所定成分の含有量を制御することで、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明は、１，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとの反応生成物であるエポキシ樹脂に関する。この際、前記エポキシ樹脂が、下記化学式（１）および／または化学式（２）で表される３官能エポキシ化合物を含み、前記３官能エポキシ化合物の含有量が、エポキシ樹脂の固形分に対して、５．０質量％以下であることを特徴とする。

[0011]

[化1]



発明の効果

[0012] 本発明によれば、得られる硬化物が耐熱性および強靭性に優れるエポキシ樹脂が提供される。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

[0014] ＜エポキシ樹脂＞

本形態に係るエポキシ樹脂は、１，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとの反応生成物である。

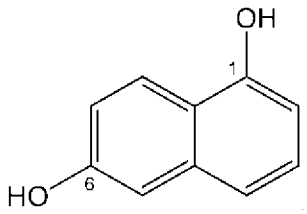
[0015] １，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとを反応させると、一般に、１，６－ジヒドロキシナフタレンの１位および６位のヒドロキシ基におけるグリシジルエーテル化反応が進行する。しかし、その他にも種々の反応が進行することがあり、その結果、１，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとの反応生成物は種々のエポキシ化合物を含みうる。このような反応生成物であるエポキシ樹脂の物性やその硬化物の物性は、１，６－ビス（２，３－エポキシプロパン－１－イルオキシ）ナフタレン等の主成分となりうる２官能エポキシ化合物だけでなく、他のエポキシ化合物の影響を受けることがある。

[0016] 本形態に係るエポキシ樹脂は、反応生成物に含まれうる所定の３官能エポキシ化合物に着目し、前記３官能エポキシ化合物の含有量を制御する。これにより、得られる硬化物は耐熱性および強靭性に優れる。

[0017] ［１，６－ジヒドロキシナフタレン］

１，６－ジヒドロキシナフタレンは、下記化学式で表される。

[0018] [化2]



[0019] ［エピハロヒドリン］

エピハロヒドリンとしては、特に制限されないが、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、エピヨードヒドリン等が挙げられる。これらのエピハロヒドリンは、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0020] エピハロヒドリンの添加量は、特に制限されないが、１，６－ジヒドロキシナフタレンのヒドロキシ基１モルに対して、１．５～１０．０モルであることが好ましく、２．０～７．５モルであることがより好ましい。エピハロヒドリンの添加量が１．５モル以上であると、オリゴマー成分の少ない低粘度のエポキシ樹脂ができることから好ましい。一方、エピハロヒドリンの添加量が１０．０モル以下であると、反応後に不要となる過剰エピハドヒドリン量を少なくできることから好ましい。

[0021] ［反応］

１，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとの反応は、特に制限されず、公知の方法で行うことができる。一実施形態において、前記反応は、１，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとを含む混合物を、塩基性化合物の存在下で反応させる工程（１）を含む。この際、必要に応じて、得られた反応物を、塩基性化合物の存在下で反応させる工程（２）をさらに含んでいてもよい。

[0022] （工程（１））

工程（１）は、１，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとを含む混合物を、塩基性化合物の存在下で反応させる工程である。

[0023] 混合物は、１，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとを含む。その他、必要に応じて、溶媒、塩基性化合物等をさらに含んでいてもよい。

[0024] １，６－ジヒドロキシナフタレンおよびエピハロヒドリン

前記１，６－ジヒドロキシナフタレンおよび前記エピハロヒドリンは、上述した通りであるので、ここでは説明を省略する。

[0025] 溶媒

前記溶媒としては、特に制限されないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；ジオキサン等のエーテル；ジメチルスルホン；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0026] なお、溶媒の添加量は、エピハロヒドリンの添加量に対して、５～１００質量％であることが好ましく、５～６０質量％であることがより好ましく、５～５０質量％であることがさらに好ましく、１０～３０質量％であることが特に好ましい。

[0027] 塩基性化合物

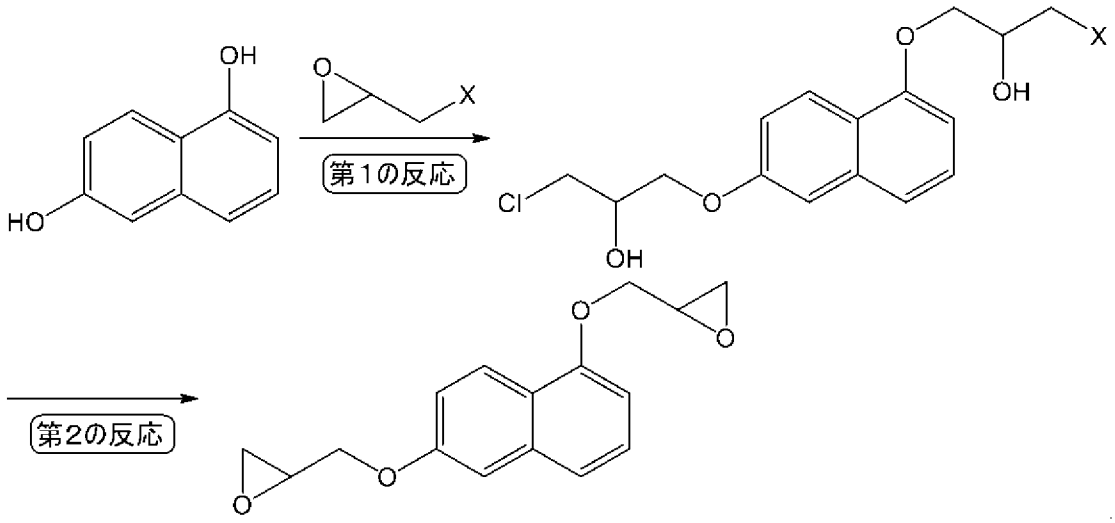
塩基性化合物は、１，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとの求核反応および閉環反応を促進する機能を有する。

[0028] 前記塩基性化合物としては、特に制限されないが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。これらのうち、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムを用いることが好ましい。なお、これらの塩基性化合物は単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0029] 反応

前記反応は、典型的には、以下に示すように、１，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとの第１の反応（求核反応）と、得られるハロアルコールを閉環する第２の反応（閉環反応）とを含む。

[0030] [化3]



[0031] 第１の反応および第２の反応は、同時に進行させるようにしてもよいし、順次進行させるようにしてもよい。効率的に反応を行う観点から、第１の反応および第２の反応は順次進行させるようすることが好ましい。この際、主反応として第１の反応を行った後にエピハロヒドリンを除去して、主反応として第２の反応を行うことが好ましい。

[0032] 第１の反応を行う場合の塩基性化合物の添加量は、特に制限されないが、１，６－ジヒドロキシナフタレン１モルに対して、０．０５～０．７モルであることが好ましく、０．１～０．５モルであることがより好ましい。

[0033] 第１の反応を行う場合の反応温度としては、特に制限されないが、２０～１２０℃であることが好ましく、３０～８０℃であることがより好ましい。

[0034] 第１の反応を行う場合の反応時間としては、特に制限されないが、２～７時間であることが好ましい。

[0035] また、第２の反応を行う場合の塩基性化合物の添加量は、特に制限されないが、１，６－ジヒドロキシナフタレン１モルに対して、０．４～３．０モルであることが好ましく、０．６～２．０モルであることがより好ましい。

[0036] 第２の反応を行う場合の反応温度としては、特に制限されないが、２０～

１２０℃であることが好ましく、３０～８０℃であることがより好ましい。

[0037] 第２の反応を行う場合の反応時間としては、特に制限されないが、１～１０時間であることが好ましい。

[0038] （工程（２））

工程（２）は、工程（１）で得られた反応物を、塩基性化合物の存在下で反応させる工程である。工程（１）で得られた反応物は、上述の第２の反応が進行せず、第１の反応により得られる未反応のハロアルコールが残存することがある。工程（２）を行うことで、かような未反応のハロアルコールを閉環させて、エポキシ樹脂中の未反応のハロアルコールを消失または低減することができる。

[0039] 工程（２）について、塩基性化合物の添加量、反応温度、反応時間は、上述の第２の反応と同様である。

[0040] なお、工程（２）を好適に行う観点から、工程（２）を行う前に、工程（１）で得られる反応物からエピハロヒドリン等を除去することが好ましい。

[0041] ［反応生成物］

反応生成物は、エポキシ化合物を含む。また、反応生成物は、溶媒、その他の化合物が含まれうる。

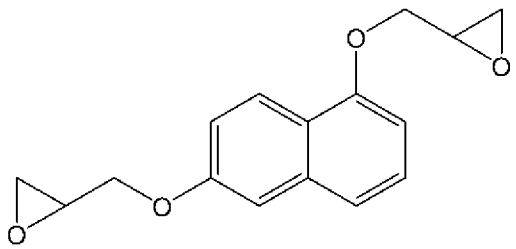
[0042] なお、前記エポキシ化合物は、主に２官能エポキシ化合物が含まれる。その他、単官能エポキシ化合物、３官能エポキシ化合物、多官能エポキシ化合物、およびエポキシ化合物のオリゴマー等が含まれうる。

[0043] （２官能エポキシ化合物）

２官能エポキシ化合物は、１，６－ジヒドロキシナフタレンにグリシジルエーテル基が２つ導入されたものである。その具体例としては、特に制限されないが、下記化学式（３）で表される化合物が挙げられる。

[0044]

[化4]

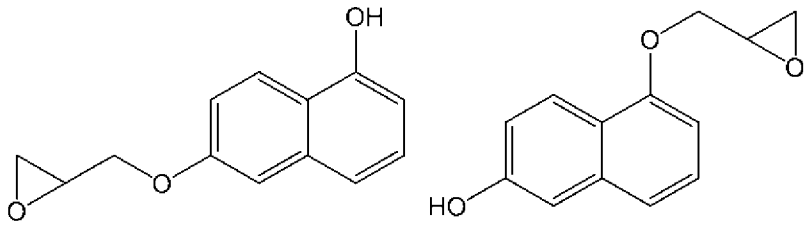


(3)

[0045] （単官能エポキシ化合物）

単官能エポキシ化合物は、１，６－ジヒドロキシナフタレンにグリシジルエーテル基が１つ導入されたものである。その具体例としては、特に制限されないが、下記式で表される化合物が挙げられる。

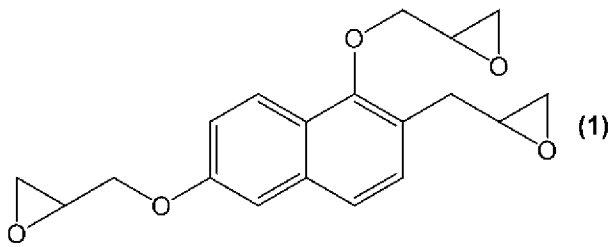
[0046] [化5]



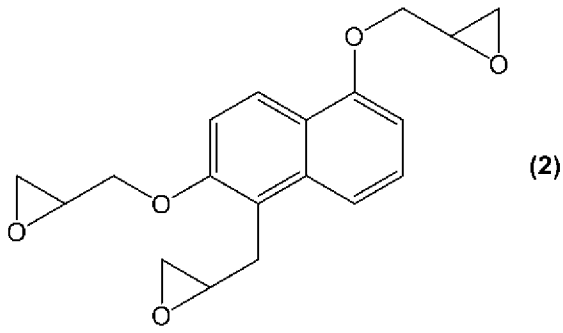
[0047] （３官能エポキシ化合物）

３官能エポキシ化合物は、１，６－ジヒドロキシナフタレンにグリシジルエーテル基が３つ導入されたものである。その具体例としては、特に制限されないが、化学式（１）および（２）で表される化合物が挙げられる。

[0048] [化6]



(1)

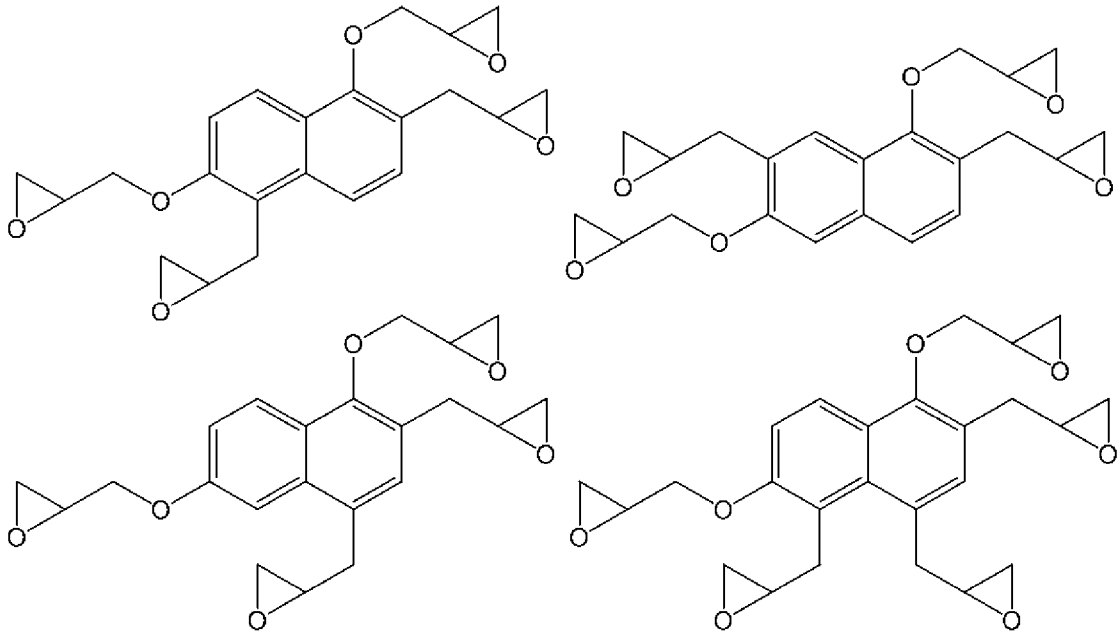


(2)

[0049] （多官能エポキシ化合物）

多官能エポキシ化合物は、１，６－ジヒドロキシナフタレンにグリシジルエーテル基が４つ以上導入されたものである。その具体例としては、特に制限されないが、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0050] [化7]

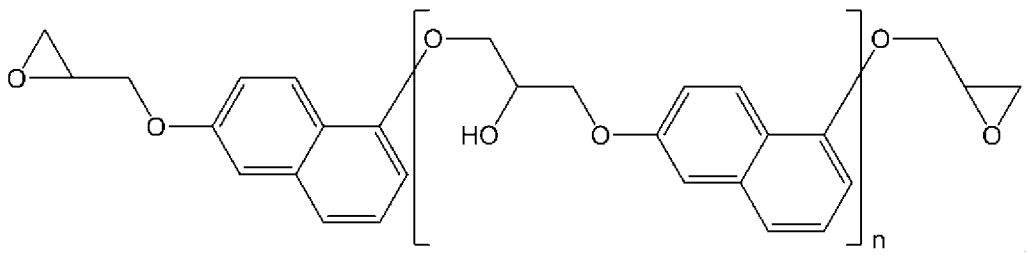


[0051] （オリゴマー）

オリゴマーは、単官能エポキシ化合物、２官能エポキシ化合物、３官能エポキシ化合物、および多官能エポキシ化合物の少なくとも１つが、１，６－ジヒドロキシナフタレンとさらに反応して得られるものである。

[0052] オリゴマーとしては、特に制限されないが、上記化学式（３）で表される２官能エポキシ化合物と１，６－ジヒドロキシナフタレンとが反応して得られる、下記式で表されるオリゴマーが挙げられる。

[0053] [化8]



[0054] 上記式中、ｎは１以上、好ましくは１～５である。

[0055] （溶媒）

溶媒としては、特に制限されず、上述した反応に使用される溶媒の他、精製工程等において意図的に添加されうる水、溶媒等が挙げられる。

[0056] （その他の化合物）

その他の化合物としては、特に制限されず、１，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとの反応で生じるエポキシ化合物以外のものが挙げられる。具体的には、未反応の１，６－ジヒドロキシナフタレン、未反応のエピハロヒドリン、未反応の塩基性化合物、およびこれらに由来する化合物（副生成物等）が挙げられる。

[0057] なお、通常、反応の条件の制御や精製を行うため、その他の化合物の含有量は低い傾向がある。

[0058] ［エポキシ樹脂の構成］

本形態に係るエポキシ樹脂は、上述の反応生成物である。この際、エポキシ樹脂は、上記化学式（１）および／または（２）で表される３官能エポキシ化合物を含む。

[0059] 前記３官能エポキシ化合物の含有量は、エポキシ樹脂の固形分に対して、５．０質量％以下であり、好ましくは３．０質量％以下であり、より好ましくは０．０１～３．０質量％であり、さらに好ましくは０．０３～２．０質量％である。この際、エポキシ樹脂が、化学式（１）で表される３官能エポキシ化合物および化学式（２）で表される３官能エポキシ化合物を両方含む場合、これらの含有量の合計値が、上記含有量を満たせばよい。なお、本明細書において、「エポキシ樹脂の固形分」とは、エポキシ樹脂中において、溶媒を除いた成分の総質量を意味する。したがって、エポキシ樹脂が溶媒を含まない場合には、当該エポキシ樹脂の全質量は固形分と一致する。

[0060] 上記３官能エポキシ化合物は、官能基を３つ有する。このような３官能エポキシ化合物をエポキシ樹脂が含むことにより、得られる硬化物は高い耐熱性および高い強度を有しうる。また、３官能エポキシ樹脂の含有量を５．０

質量％以下とすることで、伸びの低下を抑制または防止することができ、結果として、高い靭性が得られうる。

[0061] エポキシ樹脂中の２官能エポキシ化合物の含有量は、エポキシ化合物の全質量に対して、３０～９７質量％であることが好ましく、５０～９５質量％であることがより好ましい。２官能エポキシ化合物の含有量が３０質量％以上であると、低粘度化できることから好ましい。一方、２官能エポキシ化合物の含有量が９７質量％以下であると、耐熱性を高くできることから好ましい。

[0062] エポキシ樹脂中の単官能エポキシ化合物の含有量は、エポキシ化合物の全質量に対して、２～１５質量％であることが好ましく、４～１０質量％であることがより好ましい。単官能エポキシ化合物の含有量が２質量％以上であると、粘度を低くできることから好ましい。一方、単官能エポキシ化合物の含有量が１５質量％以下であると、耐熱性を高くできることから好ましい。

[0063] エポキシ樹脂中の多官能エポキシ化合物の含有量は、エポキシ化合物の全質量に対して、２～１０質量％であることが好ましく、２～８質量％であることがより好ましい。多官能エポキシ化合物の含有量が２質量％以上であると、耐熱性を高くできることから好ましい。一方、多官能エポキシ化合物の含有量が１０質量％以下であると、粘度を低くできることから好ましい。

[0064] エポキシ樹脂中のオリゴマーの含有量は、エポキシ化合物の全質量に対して、４～４０質量％であることが好ましく、５～３０質量％であることがより好ましい。オリゴマーの含有量が４質量％以上であると、靭性に優れることから好ましい。一方、オリゴマーの含有量が４０質量％以下であると、粘度を低くできることから好ましい。

[0065] エポキシ樹脂中のその他の化合物は、５質量％以下であることが好ましく、０．０５～５質量％であることがより好ましい。

[0066] なお、本明細書において、エポキシ樹脂中の各成分の含有量は、実施例に記載の高速液体クロマトグラフィ（ＨＰＬＣ）の方法により測定された値を採用するものとする。

[0067] エポキシ樹脂中の成分の含有量の調整は、反応の制御、精製工程の制御により行ってもよいし、別途成分を添加することにより行ってもよい。この際、エポキシ樹脂を効率的に調製できる観点から、反応を制御してエポキシ樹脂の成分の含有量の調整を行うことが好ましい。なお、例えば、エピハロヒドリンの添加量、反応温度、反応時間、エピハロヒドリンの留去等を適宜変更することにより、反応の制御によるエポキシ樹脂の成分の含有量の調整を行うことができる。

[0068] エポキシ樹脂のエポキシ当量は、特に制限されないが、１３０～２２０ｇ／当量（Ｅｑ．）であることが好ましく、１３５～２００ｇ／Ｅｑ．であることがより好ましい。エポキシ当量が１３０ｇ／Ｅｑ．以上であると、粘度を低くできることから好ましい。一方、エポキシ当量が２２０ｇ／Ｅｑ．以下であると、耐熱性を高くできることから好ましい。なお、本明細書において「エポキシ当量」の値は、実施例に記載される方法で測定された値を採用するものとする。

[0069] エポキシ樹脂の粘度は、特に制限されないが、５００～１７００ｍＰａ・ｓであることが好ましく、６５０～１５００ｍＰａ・ｓであることがより好ましい。エポキシ樹脂の粘度が５００ｍＰａ・ｓ以上であると、成形時の垂れを抑制できることから好ましい。一方、エポキシ樹脂の粘度が１７００ｍＰａ・ｓ以下であると、強化繊維への含浸性に優れることから好ましい。なお、本明細書において「エポキシ樹脂の粘度」の値は、実施例に記載される方法で測定された値を採用するものとする。

[0070] ＜エポキシ樹脂組成物＞

本発明の一形態によれば、エポキシ樹脂組成物が提供される。前記エポキシ樹脂組成物は、上述のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含む。エポキシ樹脂組成物は、その他、必要に応じて、他のエポキシ樹脂、他の樹脂、硬化促進剤、有機溶媒、無機充填剤、添加物等をさらに含んでいてもよい。

[0071] ［エポキシ樹脂］

エポキシ樹脂は、上述したものが用いられうることからここでは説明を省

略する。

[0072] エポキシ樹脂の含有量は、樹脂組成物の固形分に対して、３０～９９質量％であることが好ましく、４０～９７質量％であることがより好ましい。エポキシ樹脂の含有量が３０質量％以上であると、エポキシ樹脂の性能を発現しやすいことから好ましい。一方、エポキシ樹脂の含有量が９９質量％以下であると、硬化剤の選択肢が広がることから好ましい。なお、本明細書において、「樹脂組成物の固形分」とは、組成物中において、後述する有機溶媒を除いた成分の総質量を意味する。したがって、樹脂組成物が溶媒を含まない場合には、当該組成物の全質量は固形分と一致する。

[0073] ［他のエポキシ樹脂］

他のエポキシ樹脂は、上述のエポキシ樹脂に含有されるエポキシ化合物以外のエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂である。

[0074] 具体的には、置換の１，６－ジヒドロキシナフタレンと、エピハロヒドリンまたは置換エピハロヒドリンとの反応生成物、置換または未置換の１，４－ジヒドロキシナフタレン、置換基または未置換の１，５－ジヒドロキシナフタレン、置換または未置換の２，６－ジヒドロキシナフタレン、置換または未置換の２，７－ジヒドロキシナフタレンと、エピハロヒドリンまたは置換エピハロヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。

[0075] この際、「置換」とは、ジヒドロキシナフタレンのナフタレンに結合する水素原子の少なくとも１つが置換基に置換されたものを意味する。この際、「置換基」とは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル等の炭素原子数１～１０のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、メチルシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロデシル基等の炭素原子数３～１０のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、オクテニル基等の炭素原子数２～１０のアルケニル基；プロパルギル基、ブチニル基等の炭素原子数２～１０のアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基等の炭

素原子数１～１０のアルキルオキシ基；アセチル基、エチルカルボニル基等の炭素原子数２～１０のアルキルカルボニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基等の炭素原子数６～１０のアリール基；ベンジル基等の炭素原子数７～１０のアラルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。これらの置換基は単独で有していても、２種以上を組み合せて有していてもよい。

[0076] また、「置換エピハロヒドリン」としては、特に制限されないが、エピハロヒドリンを構成する水素原子の少なくとも１つが置換基に置換されたものを意味し、具体的には、３－クロロ－２－メチル－１，２－エポキシプロパン、３－クロロ－３－メチル－１，２－エポキシプロパン、３－クロロ－２－エチル－１，２－エポキシプロパン、３－クロロ－３－エチル－１，２－エポキシプロパン、３－クロロ－２－プロピル－１，２－エポキシプロパン、３－クロロ－３－プロピル－１，２－エポキシプロパン等が挙げられる。

[0077] また、他のエポキシ樹脂は、ジヒドロキシナフタレン骨格を含むエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂であってもよい。このようなエポキシ樹脂としては、特に制限されないが、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等のビ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、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ化物、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリフェニルメタン型エポキシ樹脂；テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン－フェノール付加反応型エポキシ樹脂；フェノールアラルキル型エポキシ樹脂；ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール－フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール－クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ジグリシジルオキシナフタレン、リン原子含有エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0078] 上述の他のエポキシ樹脂は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0079] ［他の樹脂］

他の樹脂は、エポキシ樹脂以外の樹脂を意味する。当該他の樹脂としては、熱硬化性樹脂であっても熱可塑性樹脂であってもよい。他の樹脂の具体例としては、特に制限されないが、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、フェノール系樹脂が挙げられる。これらの他の樹脂は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0080] ［硬化剤］

硬化剤としては、特に制限されないが、アミン系化合物、アミド系化合物、酸無水物系化合物、フェノール系化合物等が挙げられる。

[0081] 前記アミン系化合物としては、エチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、フェニレンジアミン、イミダゾール、BF_3－アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられる。

[0082] 前記アミド系化合物としては、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とから合成されるポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0083] 前記酸無水物系化合物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

[0084] 前記フェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾー

ルノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂、α－ナフトールアラルキル樹脂、β－ナフトールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール－フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール－クレゾール共縮ノボラック樹脂、およびアミノ基含有トリアジン化合物（メラミン、ベンゾグアナミン等）とフェノール類（フェノール、クレゾール等）と、ホルムアルデヒドと、の共重合体であるアミノトリアジン変性フェノール樹脂等が挙げられる。

[0085] これらのうち、アミン系化合物、フェノール系化合物を用いることが好ましく、ジアミノジフェニルスルホン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、α－ナフトールアラルキル樹脂、β－ナフトールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂を用いることがより好ましい。

[0086] なお、上述の硬化物は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0087] 硬化剤の含有量は、樹脂組成物の固形分に対して、１～７０質量％であることが好ましく、３～６０質量％であることがより好ましい。硬化剤の含有量が１質量％以上であると、硬化剤の選択肢が広がることから好ましい。一方、硬化剤の含有量が７０質量％以下であると、エポキシ樹脂の性能が発現しやすいことから好ましい。

[0088] ［硬化促進剤］

硬化促進剤は、硬化を促進する機能を有する。これにより、反応時間の短縮、未反応のエポキシ化合物の発生の防止または低減等をすることができる。

[0089] 硬化促進剤としては、特に制限されないが、リン系化合物、第３級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯体、尿素誘導体等が挙げられる。これらのうち、イミダゾール類を用いることが好ましい。なお、

これらの硬化促進剤は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0090] 硬化促進剤の含有量は、樹脂組成物の固形分に対して、０．１～１０質量％であることが好ましく、０．５～５質量％であることがより好ましい。硬化促進剤の含有量が０．１質量％以上であると、硬化を促進できることから好ましい。一方、硬化促進剤の含有量が１０質量％以下であると、ポットライフを長くできることから好ましい。

[0091] ［有機溶媒］

有機溶媒は、エポキシ樹脂組成物の粘度を調整する機能を有する。これにより、基材への含浸性等が改善されうる。

[0092] 有機溶媒としては、特に制限されないが、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、エチルジグリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；イソプロピルアルコール、ブタノール、セロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類等が挙げられる。これらのうち、アルコール、ケトン類を用いることが好ましく、ブタノール、メチルエチルケトンを用いることがより好ましい。なお、これらの溶媒は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0093] 有機溶媒の含有量は、エポキシ樹脂の固形分に対して、１０～６０質量％であることが好ましく、２０～５０質量％であることがより好ましい。有機溶媒の含有量が１０質量％以上であると、粘度を低くできることから好ましい。一方、有機溶媒の含有量が６０質量％以下であると、不揮発成分を低減できることから好ましい。

[0094] ［無機充填剤］

無機充填剤は、溶融粘度の上昇を防止する機能を有する。

[0095] 無機充填剤としては、特に制限されないが、溶融シリカ、結晶シリカ等のシリカ、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等が挙げられる。これらのうち、シリカを用いることが好ましく、溶融シリカを用いることがより好ましい。なお、これらの無機充填剤は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0096] 無機充填剤の含有量は、エポキシ樹脂の固形分に対して、２０～８０質量％であることが好ましく、２０～６０質量％であることがより好ましい。無機充填剤の含有量が２０質量％以上であると、弾性率を高くできることから好ましい。一方、無機充填剤の含有量が８０質量％以下であると、粘度を低くできることから好ましい。

[0097] ［添加物］

エポキシ樹脂組成物に含有されうる添加物としては、特に制限されないが、強化繊維、難燃剤、離型剤、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、導電性付与剤等が挙げられる。これらの添加剤は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0098] ［用途］

一実施形態において、エポキシ樹脂組成物は、繊維強化複合材料、接着剤、塗料等の用途に適用されうる。以下、繊維強化複合材料の用途について詳細に説明する。

[0099] 前記繊維強化複合材料とは、エポキシ樹脂組成物が強化繊維に含浸したシート状中間素材である。

[0100] 強化繊維の原料としては、特に制限されないが、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維等の炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維等が挙げられる。これらのうち、炭素繊維を用いることが好ましい。

[0101] 強化繊維の形態としては、有撚糸、解撚糸、無撚糸等が挙げられる。これらのうち、優れた成形性を有することから、解撚糸、無撚糸であることが好ましい。また、強化繊維の形態は、繊維方向を一方向に引き揃えたものであ

ってもよいし、平織り、朱子織り等の織物等であってもよい。

[0102] 上述の強化繊維は単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0103] 繊維強化複合材料中の強化繊維の含有率は、繊維強化複合材料の全体積に対して、４０～８５体積％であることが好ましく、強度に優れる観点から５０～７０体積％であることがより好ましい。強化繊維の含有率が４０体積％以上であると、得られる硬化物の難燃性が得られ、比弾性率や比強度等の物性に優れる観点から好ましい。一方、強化繊維の含有率が８５体積％以下であると、エポキシ樹脂組成物と強化繊維との接着性が良好となり、例えばプリプレグを積層した際にプリプレグの層間剥離を防止できることから好ましい。

[0104] 繊維強化複合材料におけるエポキシ樹脂組成物の強化繊維の含浸度についても特に制限されず、エポキシ樹脂組成物が強化繊維の繊維束の内部まで含浸されていてもよいし、シート状繊維の表面付近に局在化していてもよい。

[0105] 繊維強化複合材料の製造方法は、特に制限されず、適宜公知の手法が採用されうる。具体的には、ウェット法、ホットメルト法が挙げられる。

[0106] 前記ウェット法は、エポキシ樹脂組成物に含まれる各成分を均一に混合したワニスを調製し、次いで、強化繊維からなるシート状繊維に浸漬させながら含浸させ、オーブン等で有機溶媒を蒸発させて繊維強化複合材料を得る方法である。

[0107] 前記ホットメルト法は、エポキシ樹脂組成物を、有機溶媒を使用せずに加熱により低粘度化してロールや離型紙上にフィルムを作成し、次いで、強化繊維からなるシート状繊維の両側または片側からフィルムを重ねて加熱、加圧することで含浸させる方法である。

[0108] この際、ホットメルト法において、強化繊維を含浸させる際の樹脂組成物の温度は、５０～２５０℃であることが好ましく、５０～１００℃であることがより好ましい。含浸時の樹脂組成物の温度が５０℃以上であると、強化繊維に含浸しやすくなることから好ましい。一方、含浸時の樹脂組成物の温

度が２５０℃以下であると、部分的な硬化反応の進行によるガラス転移温度の上昇を抑えることができ、適正なドレープ性の保持ができることから好ましい。

[0109] 上述のうち、残留有機溶媒が生じないホットメルト法を用いることが好ましい。

[0110] ＜硬化物＞

本発明の一形態によれば、硬化物が提供される。前記硬化物は、上述のエポキシ樹脂組成物が硬化されてなる。当該硬化物は、高い耐熱性および高い靭性を有する。

[0111] 硬化物の形状は、特に制限されず、シート形状であってもよいし、硬化物が他の材料（繊維状補強材料等）に含浸された形状であってもよい。

[0112] 硬化物のガラス転移点（Ｔｇ）は、特に制限されないが、２００～２７０℃であることが好ましく、２００～２５０℃であることがより好ましい。ガラス転移点（Ｔｇ）が２００℃以上であると、耐熱性を高くできることから好ましい。一方、ガラス転移点（Ｔｇ）が２７０℃以下であると、靭性に優れることから好ましい。なお、本明細書において「ガラス転移点（Ｔｇ）」の値は、実施例に記載される方法で測定された値を採用するものとする。

[0113] エポキシ樹脂組成物の硬化温度は、５０～２５０℃であることが好ましく、７０～２００℃であることがより好ましい。硬化温度が５０℃以上であると、硬化反応が速やかに行われうることから好ましい。一方、硬化温度が２５０℃以下であれば、硬化時に必要なエネルギー量を抑制できることから好ましい。

[0114] 一実施形態において、上述の硬化物は、繊維強化樹脂成形品、放熱部材、半導体、プリント配線基板等の用途に適用されうる。以下、繊維強化樹脂成形品に適用する場合について詳細に説明する。

[0115] 繊維強化樹脂成形品は、上述の繊維強化複合材料を硬化したものである。

[0116] 強化繊維の含有率は、繊維強化樹脂成形品の全体積に対して、４０～８５体積％であることが好ましく、強度の観点から、５０～７０体積％であるこ

とがより好ましい。

[0117] 繊維強化樹脂成形品の製造方法は、特に制限されないが、繊維強化複合材料を所定の寸法に裁断後、所定枚数を積層した積層物に熱と圧力を加えながら、エポキシ樹脂組成物を硬化させる方法が挙げられる。

[0118] 加熱硬化の方法としては、特に制限されないが、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッギング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が挙げられる。

[0119] 上記製造方法として、例えば、板状の繊維強化樹脂成形品を製造する場合、まず、シート状の繊維強化複合材料を所定の寸法に裁断後、剛体ツール上に所定枚数、所定の繊維軸方向に積層し、可撓性フィルムでシールする。次いで、前記剛体ツールと前記可撓性フィルムの間を真空ポンプにて吸引して脱気する。そして、オートクレーブに設置後、加熱、加圧することで繊維強化樹脂成形品を製造することができる。

[0120] なお、前記剛体ツールとしては、特に制限されないが、スチール、アルミニウム等の金属；繊維強化プラスチック（ＦＲＰ）；木材；石膏等が挙げられる。

[0121] また、前記可撓性フィルムとしては、特に制限されないが、ナイロン、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。

[0122] 加熱温度としては、特に制限されないが、５０～２５０℃であることが好ましく、８０～２２０℃であることがより好ましい。加熱温度が５０℃以上であると、好適な硬化速度が得られることから好ましい。一方、加熱温度が２５０℃以下であると、熱歪みによる反りの発生が防止または抑制できることから好ましい。なお、加熱は順次行ってもよい。具体的には、５０～１００℃で予備硬化させてタックフリー状の硬化物にした後、１２０～２００℃で加熱する方法等が挙げられる。

[0123] 圧力としては、プリプレグの厚みや強化繊維の体積含有率によっても異なるが、１～１０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。圧力が１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上であると、局所的な未硬化部分の発生の防止または抑制、反りの発生の

防止または抑制等ができることから好ましい、一方、圧力が１０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以下であると、未含浸部分の発生の防止または抑制、樹脂の漏出が防止または抑制できることから好ましい。

[0124] なお、繊維強化成形品は、他の方法で製造してもよい。当該他の方法としては、例えば、金型に繊維骨材を敷き、上記ワニスを多重積層してゆくハンドレイアップ法やスプレーアップ法、オス型・メス型のいずれかを使用し、強化繊維からなる基材にワニスを含浸させながら積み重ねて成形、圧力を成形物に作用させることのできるフレキシブルな型をかぶせ、気密シールしたものを真空（減圧）成型する真空バッグ法、あらかじめ強化繊維を含有するワニスをシート状にしたものを金型で圧縮成型するＳＭＣプレス法、繊維を敷き詰めた合わせ型に上記ワニスを注入するＲＴＭ法などにより、強化繊維に上記ワニスを含浸させたプリプレグを製造し、これを大型のオートクレーブで焼き固める方法等が挙げられる。

実施例

[0125] 以下、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は実施例の記載に制限されるものではない。なお、実施例において「部」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」を表す。

[0126] ［実施例１］

＜エポキシ樹脂の製造＞

窒素導入管、冷却管、温度計、および撹拌機をセットしたフラスコに、１，６－ジヒドロキシナフタレン１６０部（１．０ｍｏｌ）、エピクロロヒドリン９２５部（１０．０ｍｏｌ）、ｎ－ブタノール１３９部、およびテトラエチルベンジルアンモニウムクロリド２部を仕込み、溶解させた。

[0127] 得られた溶液を、６５℃に昇温した後、共沸する圧力まで減圧し、４９％水酸化ナトリウム水溶液９０部（１．１ｍｏｌ）を５時間かけて滴下した。滴下後、共沸による留出分をディーンスターク装置により分離し、水層を除去して油層のみを反応系中に戻しながら３０分間反応を行った。

[0128] 未反応のエピクロロヒドリンを減圧蒸留により留出させ、得られた粗生成

物にメチルエチルケトン５９部およびｎ－ブタノール１７７部を加えて溶解した。次いで、１０％水酸化ナトリウム水溶液１０部を添加して８０℃まで昇温し、２時間反応させた。

[0129] 得られた反応物を水１５０部で水洗した。これを３回繰り返し、洗浄液のＰＨが中性となったことを確認した。共沸による脱水操作を行い、精密濾過後、溶媒を減圧条件下で留去して、エポキシ樹脂２６３．８部を得た。

[0130] 得られたエポキシ樹脂中に含まれる上記化学式（１）で表される３官能エポキシ化合物、および上記化学式（２）で表される３官能エポキシ化合物の含有量を高速液体クロマトグラフィ（ＨＰＬＣ）でそれぞれ測定した。なお、ＨＰＬＣの条件に関し、測定装置は「Ｐｒｏｍｉｎｅｃｅ」（株式会社島津製作所製）であり、カラムは「ＯＤＳ－１００Ｖ」（東ソー株式会社製）であり、検出器はＵＶ２５４ｎｍである。また、測定条件は、カラム温度が４０℃であり、溶媒は水とアセトニトリルの混合溶液およびアセトニトリルを用い（水：アセトニトリル＝７０：３０（体積比）の混合溶媒で２．５分間保持し、次いで、アセトニトリルを用いて１５分かけてカラムの展開溶媒を水：アセトニトリル＝０：１００としてこれを保持する）、流速は０．３ｍＬ／分である。そして、標準物質はポリスチレンである。なお、試料としては、０．５質量％（固形分換算）のアセトニトリル溶液を１００μｍのマイクロフィルタでろ過したものを使用する。その結果、エポキシ樹脂中の化学式（１）で表される３官能エポキシ化合物の含有量は０．４質量％であり、化学式（２）で表される３官能エポキシ化合物の含有量は０．４質量％であった。３官能エポキシ化合物の含有量は０．８質量％であった。

[0131] ＜エポキシ樹脂組成物の製造＞

上述のエポキシ樹脂７０部に対し、硬化剤である４，４’－ジアミノジフェニルスルホン３０部を１００℃、２時間の条件で溶融混合を行い、エポキシ樹脂組成物を得た。

[0132] ＜硬化物の製造＞

上述で製造したエポキシ樹脂組成物を、２ｍｍのスペーサーを間に挟んだ

ガラス板の間に流し込み、１５０℃で１時間、次いで１８０℃で３時間硬化反応を行い、硬化物を製造した。

[0133] ［実施例２］

＜エポキシ樹脂の製造＞

エピクロルヒドリンを５５５部（６．０ｍｏｌ）用いたことを除いては、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂を製造した。

[0134] 得られたエポキシ樹脂について、実施例１と同様の方法で、化学式（１）で表される３官能エポキシ化合物の含有量、化学式（２）で表される３官能エポキシ化合物の含有量、および３官能エポキシ化合物の含有量を測定した。その結果、化学式（１）で表される３官能エポキシ化合物の含有量は１．０質量％であり、化学式（２）で表される３官能エポキシ化合物の含有量は１．３質量％であり、３官能エポキシ化合物の含有量は２．３質量％であった。

[0135] ＜エポキシ樹脂組成物および硬化物の製造＞

実施例１と同様の方法で、エポキシ樹脂組成物および硬化物を製造した。

[0136] ［実施例３］

＜エポキシ樹脂の製造＞

エピクロルヒドリンを３７０部（４．０ｍｏｌ）用いたことを除いては、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂を製造した。

[0137] 得られたエポキシ樹脂について、実施例１と同様の方法で、化学式（１）で表される３官能エポキシ化合物の含有量、化学式（２）で表される３官能エポキシ化合物の含有量、および３官能エポキシ化合物の含有量を測定した。その結果、化学式（１）で表される３官能エポキシ化合物の含有量は１．９質量％であり、化学式（２）で表される３官能エポキシ化合物の含有量は２．０質量％であり、３官能エポキシ化合物の含有量は３．９質量％であった。

[0138] ＜エポキシ樹脂組成物および硬化物の製造＞

実施例１と同様の方法で、エポキシ樹脂組成物および硬化物を製造した。

[0139] ［比較例１］

＜エポキシ樹脂の製造＞

エピクロルヒドリンを１８５部（２．０ｍｏｌ）用いたことを除いては、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂を製造した。

[0140] 得られたエポキシ樹脂について、実施例１と同様の方法で、化学式（１）で表される３官能エポキシ化合物の含有量、化学式（２）で表される３官能エポキシ化合物の含有量、および３官能エポキシ化合物の含有量を測定した。その結果、化学式（１）で表される３官能エポキシ化合物の含有量は２．６質量％であり、化学式（２）で表される３官能エポキシ化合物の含有量は３．２質量％であり、３官能エポキシ化合物の含有量は５．８質量％であった。

[0141] ＜エポキシ樹脂組成物および硬化物の製造＞

実施例１と同様の方法で、エポキシ樹脂組成物および硬化物を製造した。

[0142] 実施例１～３および比較例１で製造したエポキシ樹脂について、下記表１に示す。

[0143] [表1]

	3官能エポキシ化合物の含有量(質量%)		
	化学式(1)	化学式(2)	全体
実施例1	0.4	0.4	0.8
実施例2	1.0	1.3	2.3
実施例3	1.9	2.0	3.9
比較例1	2.6	3.2	5.8

[0144] ＜評価＞

［エポキシ樹脂の評価］

実施例１～３および比較例１で製造したエポキシ樹脂について、エポキシ当量、粘度、およびガラス転移点（Ｔｇ）を測定した。

[0145] （エポキシ当量）

ＪＩＳ　Ｋ　７２３６：２００９の方法により、エポキシ樹脂のエポキシ当量を測定した。得られた結果を下記表２に示す。

[0146] （粘度）

Ｂ形粘度計（英弘精機株式会社製）を用いて、５２℃におけるエポキシ樹脂の粘度を測定した。得られた結果を下記表２に示す。

[0147] ［硬化物の評価］

実施例１～３および比較例１で製造したエポキシ硬化物について、ガラス転移点、曲げ強度、曲げ弾性率、引張強度、引張弾性率、および伸びを測定した

（ガラス転移点（Ｔｇ））

粘弾性測定装置（ＤＭＡ：レオメトリック社製固体粘弾性測定装置ＲＳＡＩＩ、レクタンギュラーテンション法；周波数１Ｈｚ、昇温速度３℃／ｍｉｎ、最高測定温度３００℃）を用い、硬化物について弾性率変化が最大となる（ｔａｎδ変化率が最も大きい）温度を測定し、これをガラス転移温度（Ｔｇ）として評価した。結果を下記表２に示す。

[0148] （曲げ強度・曲げ弾性率）

ＪＩＳ Ｋ６９１１：２００６に従って、島津製作所株式会社製のＡＵＴＯＧＲＡＰＨ ＡＧ－Ｉを用いて測定し、硬化物の曲げ強度、曲げ弾性率を測定した。得られた結果を下記表２に示す。

[0149] （引張強度・引張弾性率・伸び）

ＪＩＳ Ｋ７１６１：１９９４に従って、島津製作所株式会社製のＡＵＴＯＧＲＡＰＨ ＡＧ－Ｉを用いて測定し、硬化物の引張強度、引張弾性率、伸びを測定した。得られた結果を下記表２に示す。

[0150]

[表2]

	エポキシ当量 (g/Eq.)	粘度 (mPa.s)	Tg (℃)	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	引張強度 (MPa)	引張弾性率 (MPa)	伸び (%)
実施例1	143	710	235	162	3670	107	3910	4.4
実施例2	149	950	227	156	3710	70	3570	2.6
実施例3	195	1310	210	155	3580	68	3460	2.2
比較例1	251	1750	198	145	3500	55	3200	1.9

[0151] 上記表２からも明らかなように、実施例１～３で得られるエポキシ樹脂の

硬化物はガラス転移点（Ｔｇ）が高く、耐熱性に優れることが分かる。

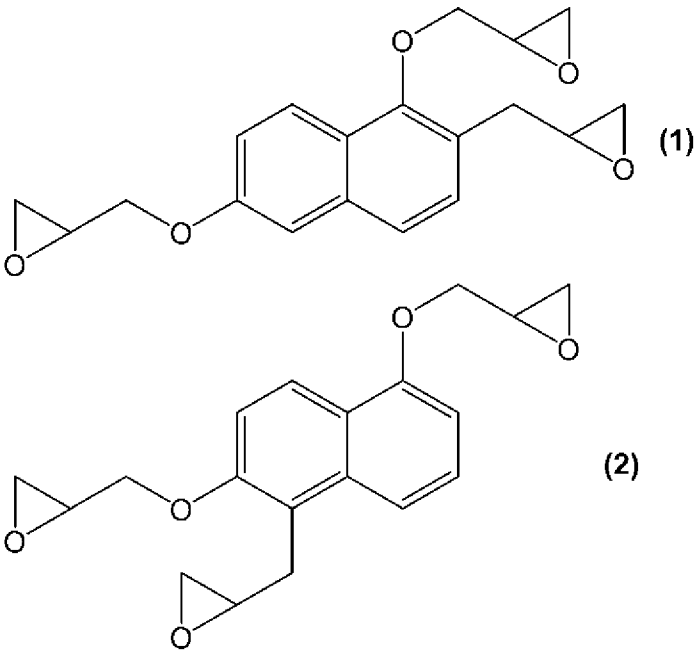
[0152] また、実施例１～３で得られる硬化物は、曲げ強度、曲げ弾性率、引張強度、引張弾性率、および伸びが高く、靭性に優れることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] １，６－ジヒドロキシナフタレンとエピハロヒドリンとの反応生成物であるエポキシ樹脂であって、

前記エポキシ樹脂が、下記化学式（１）および／または化学式（２）：

[化1]



で表される３官能エポキシ化合物を含み、

前記３官能エポキシ化合物の含有量が、エポキシ樹脂の固形分に対して、５．０質量％以下である、エポキシ樹脂。

[請求項2] 前記３官能エポキシ化合物の含有量が、エポキシ樹脂の固形分に対して、３．０質量％以下である、請求項１に記載のエポキシ樹脂。

[請求項3] 請求項１または２に記載のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含むエポキシ樹脂組成物。

[請求項4] 請求項３に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる、硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/045470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G59/32(2006.01)i, C08L63/00(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)
Int.Cl. C08G59/32, C08L63/00

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	小椋一郎, 常識破りの最新鋭エポキシ樹脂, DIC Technical Review, 2005, no. 11, pp. 21-28, (OGURA, Ichiro, "State-of-the-arts Technologies of Hyper Epoxy Resins beyond History")	1-4
A	JP 61-73719 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 15 April 1986, entire text & US 4687832 A, entire text & EP 226648 A1	1-4
A	JP 2010-132825 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 17 June 2010, entire text (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 February 2018 (09.02.2018)	27 February 2018 (27.02.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４５４７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/32(2006.01)i, C08L63/00(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.　C08G59/32, C08L63/00

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

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
A	小椋一郎, 常識破りの最新鋭エポキシ樹脂, DIC Technical Review, 2005, No.11, p.21-28	1-4
A	JP 61-73719 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1986.04.15, 全文 & US 4687832 A, 全文 & EP 226648 A1	1-4
A	JP 2010-132825 A (日本化薬株式会社) 2010.06.17, 全文 (ファミリーなし)	1-4

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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
０９．０２．２０１８	２７．０２．２０１８

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　３８５０
藤代　亮

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７