

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-204228  
(P2004-204228A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08G 59/24  
C08G 59/42

F I

C08G 59/24  
C08G 59/42

テーマコード (参考)

4J036

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2003-417077 (P2003-417077)  
(22) 出願日 平成15年12月15日 (2003.12.15)  
(31) 優先権主張番号 特願2002-362684 (P2002-362684)  
(32) 優先日 平成14年12月13日 (2002.12.13)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002901  
ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地  
(74) 代理人 100090491  
弁理士 三浦 良和  
(72) 発明者 前嶋 尚  
広島県大竹市玖波4-4-1  
Fターム(参考) 4J036 AA01 AA05 AJ09 DB15 DB21  
GA03 HA02 JA01 JA06 JA07

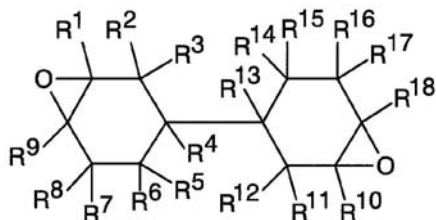
(54) 【発明の名称】 硬化性エポキシ樹脂組成物および硬化物

(57) 【要約】

【課題】 分子内にエステル基を含まない低粘度で扱い容易な脂環式ジエポキシ化合物を必須成分とする硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 下記式(1)

【化1】



(1)

(式中で R<sup>1</sup> ~ R<sup>18</sup> は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式エポキシ化合物(A)、熱カチオン(b1)もしくは光カチオン(b2)重合開始剤(B)または酸無水物(C)、および必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂(D)とからなることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物および硬化物。

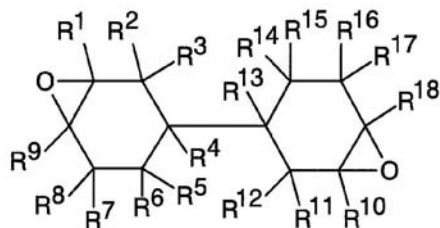
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (1)

## 【化 1】



(1)

10

(式中で R<sup>1</sup> ~ R<sup>18</sup> は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式エポキシ化合物 (A)、熱カチオン (b1) もしくは光カチオン (b2) 重合開始剤 (B) または酸無水物 (C)、および必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂 (D) とからなることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 2】

式 (1) で表される脂環式エポキシ化合物がビスクロヘキシル - 3,3' - ジエポキシドである請求項 1 に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

20

## 【請求項 3】

光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤である請求項 1 または 2 に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 4】

酸無水物がメチルヘキサヒドロ無水フタル酸である請求項 1 または 2 に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

この発明は、脂環骨格を持つエポキシ化合物を必須成分とする硬化性樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。これは、コーティング、インキ、接着剤、シーラント、封止材などの用途を含むさまざまな方面で有用なものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

エポキシ樹脂硬化物は、一般的に機械的性質、耐水性、耐食性、密着性、耐化学薬品性、耐熱性、電気特性などの点で優れた性能を有することから、接着剤、塗料、積層板、IC 封止材、成形材料など幅広い分野において使用されている。

中でも、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等に代表されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である汎用型芳香族エポキシ樹脂は、硬化剤と、場合によっては硬化促進剤を添加して、更に必要により、タルク、チタン、シリカなどの充填剤をも添加して、種々の硬化条件で硬化させて硬化物として用いられている。

40

しかしながら、上記のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である汎用型芳香族エポキシ樹脂からなる硬化物は、芳香核構造を有するために屋外における耐候性に劣る。また、上述したようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の粘度を E 型回転粘度計 (例えば、東京計器製) を使用して 25 で測定すると、ビスフェノール A 型で 4000 ~ 20000 mPa · s、ビスフェノール F 型で 1500 ~ 4500 mPa · s であるなど一般にグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂の流動性は低いため、トルエン、キシレン、メチルエチル

50

ケトン、酢酸エチル等に代表される溶剤に溶解し使用されることが多く、作業性、環境安全性に問題がある。

希釈剤を使用しなくても十分に粘度の低いエポキシ樹脂としては、シクロヘキセンオキシド骨格（脂環骨格）を持つものが知られている。脂環骨格を有するエポキシ化合物はグリシジルエーテル型エポキシ化合物と同程度の反応性を有することを特徴として、現在さまざまな種類のものが市販されている。例えば分子内に脂環骨格を持つ単官能エポキシ化合物としてモノエポキシ化4-ビニルシクロヘキセン、二官能エポキシ化合物として4-ビニルシクロヘキセンジエポキシドやリモネンジエポキシド等が挙げられる。

#### 【0003】

これらの脂環骨格を有する化合物はその製造工程ではハロゲン化物を使用しないことに起因してハロゲンフリーであり、電気特性に優れている。また脂環骨格を有する化合物を用いた樹脂の特徴である耐熱性、透明性を持たせることができる。

これら脂環骨格を有するエポキシ化合物またはそれを含む樹脂組成物はコーティング、接着剤、インキ、シーラントの成分、各種熱可塑性樹脂の安定剤または医薬品および医療用品を含む種々の最終用途に用いられており、さらに有用な他の化合物を製造するための中間体としても有用であることが知られている。

これらの脂環骨格を有するエポキシ化合物は上記用途での使用にあたって十分な性能を有するが若干反応性が低く、硬化物の物性や反応性の低下が起こることがあった。そこで、反応性の高い脂環エポキシ化合物が望まれている。しかしながら、先に挙げたモノエポキシ化4-ビニルシクロヘキセンやリモネンジエポキシドは室温で揮発するため作業環境上に問題があった。

#### 【0004】

さらに、分子内に脂環骨格を持つ市販の二官能エポキシ化合物としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（例えば、ダイセル化学工業製セロキサイド 2021 やユニオンカーバイド製 ERL 4221 等）、1,2,8,9-ジエポキシリモネン（例えば、ダイセル化学工業製セロキサイド 3000）、特開平4-36263号公報および特開平4-170411号公報に開示されている - カプロラクトンオリゴマーの両端に、それぞれ3,4-エポキシシクロヘキシルメタノールと3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸がエステル結合したもの（例えば、ダイセル化学工業製セロキサイド 2081）やビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート（例えば、ユニオンカーバイド製 ERL 4227 等）がある。

また、特開平4-69360号公報および特開平4-170411号公報に開示されているエポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびその - カプロラクトン付加物（ダイセル化学工業製エポリード「GT401」等GT400シリーズ）も複数個の脂環式エポキシ基を有する硬化性エポキシ化合物として市販されている。

しかしながら、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートやビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペートおよびそのラクトン付加物、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびその - カプロラクトン付加物等は分子内にエステル基を持つため加水分解を生じることがある。

そのため、上記のように、高温高湿下での使用や強酸が発生する条件等を用いた場合、硬化物の物性低下が起こることがあった。

また、後記本発明に係る式（1）で表される脂環式ジエポキシ化合物と類似の脂環式ジエポキシ化合物として、2つの脂環構造がメチレン基等で連結されている脂環式ジエポキシ化合物がある（例えば、特願2002-275169号公報、特開昭58-172387号公報、特公昭50-10636号公報）。

さらに、近年、オキセタン化合物とカチオン重合開始剤、および脂環式エポキシ化合物を配合または変性した硬化性樹脂組成物が提案（例えば、特開2002-53659号公

報や特開 2002-82527 号公報等)されているが、これらの脂環式ジエポキシ化合物を含む硬化性樹脂組成物は何れもまだ満足できる性能を発揮するに至っていない。

【特許文献 1】特開昭 58-172387 号公報(請求項 1)

【非特許文献 1】Neftekhimiya, 1972, 12, 353

【0005】

そこで、本発明者は分子内にエステル基を持たない別の脂環骨格を有するエポキシ化合物として、特願 2002-260490 号明細書において、ロシア文献(Neftekhimiya, 1972, 12, 353)に記載されている技術を改善する目的で、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸を用いて後記式(1)で表される脂環式ジエポキシ化合物を効率的に合成する方法を提案した。本発明者は、この脂環式ジエポキシ化合物を熱

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明によって解決すべき課題としては、分子内にエステル基を含まない低粘度で扱い容易な脂環式ジエポキシ化合物および、熱カチオンもしくは光カチオン重合開始剤または酸無水物を必須成分とする硬化性樹脂組成物を提供し、この組成物を硬化させ、従来のエポキシ樹脂を用いた場合と比較して硬化反応性のほか、透明性、耐熱性、加工性、作業安全

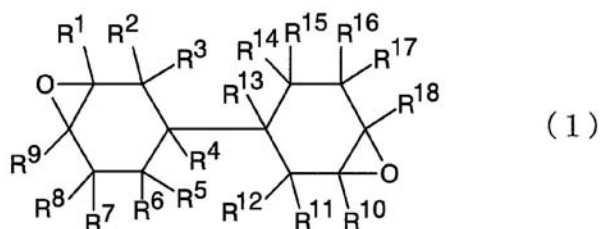
20

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明の第 1 は、下記式(1)

【化 1】



30

(式中で  $R^1 \sim R^{18}$  は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式エポキシ化合物(A)、熱カチオン(b1)もしくは光カチオン(b2)重合開始剤(B)または酸無水物(C)、および必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂(D)とからなることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。また、本発明の第 2 は、式(1)で表される脂環式エポキシ化合物(A)がビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシドである前記発明に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。また、本発明の第 3 は、光カチオン重合開始剤(b1)がスルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤であるに前記発明に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。また、本発明の第 4 は、酸無水物(C)がメチルヘキサヒドロ無水フタル酸である前記発明に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。また、本発明の第 5 は、前記発明に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物を提供する。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における必須の樹脂成分である式(1)で表される脂環式エポキシ化合物はエステル基を分子内に有しないことから、カチオン触媒に対して高い反応性を示し、従来、組成物の硬化に必要であった硬化温度を低下させるか、硬化時

50

間を短縮する効果がある。

本発明の低粘度で扱い容易な脂環式エポキシ化合物を必須成分とする硬化性エポキシ樹脂組成物は各種硬化剤に対する反応性が高く低粘度で加工性に優れている。また、作業環境への影響も少ない点でも優れている。

この硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られた硬化物は従来のエポキシ樹脂を用いて硬化させて得られた硬化物の場合と比較すると、透明性、耐熱性、耐アルカリ性、吸水率、吸水膨張率、寸法精度などの点で非常に良い性能を示す。また、その硬化物はコーティング、インキ、接着剤、シーラント、封止材、光学的立体造形用などの用途を含むさまざまな方面で有用な物性を示すものである。

【発明を実施するための最良の形態】

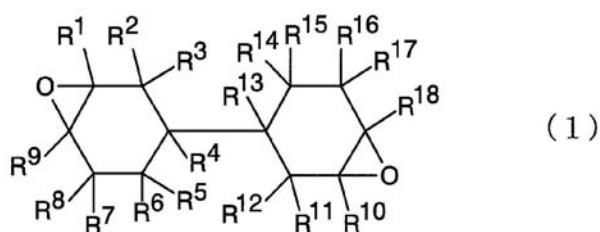
10

【0009】

本発明はエステル結合を有さず脂環骨格を有するジエポキシ化合物を必須成分とする硬化性エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における必須の樹脂成分である下記式(1)

【化2】



20

(式中で  $R^1 \sim R^{18}$  は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である)

で表される脂環式エポキシ化合物(A)は、公知であり、例えば、前記特願2002-260490号明細書やロシア文献(Neftekhimiya, 1972, 12, 353)に記載されている方法で製造することができる。特に前者に記載されているように水分含有率の低い過酸を用いて対応するジオレフィン化合物のエポキシ化により製造されたものがジエポキシ化合物の含有率が高く好ましい。上記式(1)で表される脂環式エポキシ化合物(A)の具体的なものとしては、 $R^1 \sim R^{18}$  がいずれも水素原子であるビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシドがあり、好ましく用いられる。

30

【0010】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は上記式(1)で表される脂環式エポキシ化合物(A)の他重合開始剤(B)または酸無水物(C)を必須成分として含み、さらに他のエポキシ樹脂(D)、硬化促進剤及びその他の充填剤や添加剤を含んでもよい。

【0011】

重合開始剤(B)としては、光又は熱によりカチオン種を発生させるカチオン重合開始剤である。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は必須成分として硬化剤である光カチオン重合開始剤(b1)もしくは熱カチオン重合開始剤(b2)または酸無水物(C)を含んでいるので、光または熱により硬化重合させることが可能である。

40

光カチオン重合開始剤(b1)としてはスルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、ジアゾニウム塩系、アレン-イオン錯体系等の化合物が使用できる。例えばスルホニウム塩系のUVACURE 1590、UVACURE 1591(以上、ダイセルUCB社製)、DAICAT 11(ダイセル化学社製)、CD-1011(サートマー社製)、SI-60L、SI-80L、SI-100L(以上、三新化学社製)等;ヨードニウム塩系のDAICAT 12(ダイセル化学社製)、CD-1012(サートマー社製);ジアゾニウム塩系のSP-150、SP-170(旭電化工業社製)などが挙げられる。光カチオン重合開始剤の中でも、上記SI-60L、SI-80L、SI-100Lは加熱によりカチオンを発生させることもできる。

50

さらに、熱カチオン重合開始剤 ( b 2 ) としてはトリフェニルシラノールなどのシラノール系のカチオン触媒やアルミニウムトリス ( アセチルアセトン ) などのアルミキレート系触媒も使用することができる。

本発明において、上記カチオン重合開始剤は脂環式エポキシおよび必要に応じて加えられる後記する他のエポキシ樹脂の合計 100 重量部に対し、0.01 ~ 20 重量部、好ましくは 0.1 ~ 5 重量部、より好ましくは 0.1 から 3 重量部程度配合することが適当である。0.01 重量部以下では熱硬化性が著しく低下し、20 重量部を超えて配合した場合には、増量効果が認められず不経済であるとともに、硬化物の物性低下を来すので好ましくない。

#### 【 0 0 1 2 】

また、本発明において、硬化剤として酸無水物 ( C ) を使用することもできる。酸無水物としては、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、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) エーテル二無水物、ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) メタン二無水物、2, 2 - ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) プロパン二無水物などの、好ましくは分子中に脂肪族環又は芳香族環を 1 個又は 2 個有すると共に、酸無水物基を 1 個又は 2 個有する、炭素原子数 4 ~ 25 個、好ましくは 8 ~ 20 個程度の酸無水物が好適である。

この場合、酸無水物としては、カルボキシル基 ( C O O H 基 ) を有する化合物の含有量が 0.5 重量 % 以下 ( 即ち、0 ~ 0.5 重量 % )、特に 0.4 重量 % 以下 ( 即ち、0 ~ 0.4 重量 % ) のものを使用する。カルボキシル基含有量が 0.5 重量 % より多いと結晶化するおそれがあり、好ましくない。この場合、カルボキシル基 ( C O O H 基 ) の含有量としては、酸無水物硬化剤に対して 0.3 重量 % 以下 ( 即ち、0 ~ 0.3 重量 % )、特に 0.25 重量 % 以下 ( 即ち、0 ~ 0.25 重量 % ) のものが同様の理由により好ましい。

なお、酸無水物の配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 モルに対し、硬化剤中の酸無水物基の比を 0.3 ~ 0.7 モルの範囲とすることが望ましい。0.3 モル未満では硬化性が不十分であり、0.7 モルを超えると、未反応の酸無水物が残存し、ガラス転移温度の低下となるおそれがある。より望ましくは 0.4 ~ 0.6 モルの範囲である。

#### 【 0 0 1 3 】

また、硬化に際しては、硬化促進剤として 1, 8 - ジアザビシクロ ( 5, 4, 0 ) ウンデセン ( D B U ) のようなアミジン化合物やトリフェニルフォスフィン、テトラフェニルホスフォニウム、テトラフェニルボレートのような有機リン化合物、2 - メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらの硬化促進剤は単独でも混合して用いても差し支えない。配合量としては、上記式 ( 1 ) で表される脂環式エポキシ化合物および必要に応じて加えられる後記する他のエポキシ樹脂と重合開始剤の合計量 100 重量部あたり、0.4 ~ 20 重量部の範囲とするのが好ましい。配合量が 0.4 重量部未満では、加熱成形時に十分な硬化性が得られない恐れがあり、一方、20 重量部を越えると硬化が速すぎて、成形時に流動性の低下による充填不良を生じる恐れがあるので好ましくない。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明で脂環骨格を有するエポキシ化合物に必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂としては、特に限されるものではないが、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、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂及びこれらのハロゲン化物から選ばれる 2 官能エポキシ樹脂が挙げられる。

上記以外にもフェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソ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、ビスフェノール A D ノボラック型エポキシ樹脂等のノボラックエポキシ樹脂、トリシクロデセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型フ

10

20

30

40

50

エノール樹脂のエポキシ化物等の環式脂肪族エポキシ樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂のエポキシ化物等の芳香族エポキシ樹脂、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルのメタキシレンジアミン、テトラグリシジルのビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルのイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂、フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1,3-ビス[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチル]フェノキシ]-2-プロパノール等の3官能型エポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルエタントラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラグリシドキシビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート(ダイセル化学工業製セロキサイド2021)、リモネンジエポキシド(ダイセル化学工業製セロキサイド3000)、-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート(ダイセル化学工業製セロキサイド2081)、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート(例えば、ユニオンカーバイド製ERL4227等)、エポキシ化3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ビス3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびその-カプロラクトン付加物(ダイセル化学工業製「エポリードGT301」等GT300シリーズ)、およびエポキシ化ブタントラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびその-カプロラクトン付加物(ダイセル化学工業製エポリード「GT401」等GT400シリーズ)などの脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。必要に応じて加えられるエポキシ樹脂の添加量は式(1)で表される脂環式エポキシ化合物100重量部に対して1~10000重量部、好ましくは、100~8000重量部、さらに好ましくは、1000~5000重量部である。1重量部より少ない場合は、必要に応じて加えられるエポキシ樹脂を添加する意味がなく、逆に10000重量部より多い場合は硬化物において、式(1)で表される脂環式エポキシ化合物による優れた特性が出ない。

10

20

30

#### 【0015】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には、さらに、下記のラジカル重合性有機化合物(E)を添加することも可能である。通常、(E)を添加する場合は前記光カチオン重合開始剤(B)に加えて光ラジカル重合開始剤(F)を併用する。

本発明に使用するラジカル重合性有機化合物(E)とは、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤の存在下、活性エネルギー線照射により高分子量化または架橋反応するラジカル重合性有機化合物で、好ましくは1分子中に少なくとも1個以上の不飽和二重結合を有する化合物である。

40

このような化合物としては、例えばアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アイルウレタン化合物、不飽和ポリエステル化合物、スチレン系化合物等が挙げられる。

このようなラジカル重合性有機化合物(E)の中でも(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、合成、入手が容易であり、また取り扱いも容易であり、好ましい。例えば、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、アルコール類の(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

ここで、エポキシ(メタ)アクリレートとは、例えば、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などと、(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるアクリレートである。これらのエポキシアクリレートのうち、特に好ましいもの

50

は、芳香族エポキシ樹脂のアクリレートであり、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルを、(メタ)アクリル酸と反応させて得られる(メタ)アクリレートである。例えば、ビスフェノールA、またはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテルを、(メタ)アクリル酸と反応させて得られる(メタ)アクリレート、エポキシノボラック樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られる(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ウレタン(メタ)アクリレートとして好ましいものは、1種または2種以上の水酸基含有ポリエステルや水酸基含有ポリエーテルに水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる(メタ)アクリレートや、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる(メタ)アクリレート等である。

10

ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の多価アルコールと、1種または2種以上の多塩基酸或いは1種または2種以上のラクトン類との反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、多価アルコールとしては、例えば、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸などが挙げられる。ラクトン類としては、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどが挙げられる。

20

水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドが挙げられる。

水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとして好ましいものは、多価アルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化反応によって得られる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。

30

このような水酸基含有(メタ)アクリル酸のうち、二価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルは特に好ましく、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

イソシアネート類としては、分子中に少なくとも1個以上のイソシアネート基を持つ化合物が好ましく、トリレンジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの2価のイソシアネート化合物が特に好ましい。

ポリエステル(メタ)アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエステルと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の多価アルコールと、1種または2種以上の1塩基酸、多塩基酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。1塩基酸としては、例えばギ酸、酢酸、酪酸、安息香酸が挙げられる。多塩基酸としては、例えばアジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸が挙げられる。

40

ポリエーテル(メタ)アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエーテルと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるポリエーテル(メタ)アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド

50

、ブチレンオキサイドが挙げられる。

アルコール類の(メタ)アクリル酸エステルとして好ましいものは、分子中に少なくとも1個の水酸基を持つ芳香族または脂肪族アルコール、及びそのアルキレンオキサイド付加体と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる(メタ)アクリレートであり、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが挙げられる。

本発明においては、上記ラジカル重合性有機化合物(E)100重量部のうち50重量部以上が、分子中に(メタ)アクリロイル基を有する化合物であることが好ましい。その理由は、(メタ)アクリロイル基以外の不飽和基を有する化合物の割合が多くなると活性エネルギー線による硬化性が低下する場合があるからである。(メタ)アクリロイル基を有する化合物の中でも、(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリ(メタ)アクリレートを使用することが好ましい。

本発明に使用するラジカル重合性有機化合物(E)の配合量は、上記一般式(I)で表わされる脂環式エポキシ化合物または脂環式エポキシ化合物(A)とそれ以外の他のエポキシ樹脂(D)との混合物100重量部に対して200重量部以下であることが好ましく、100重量部以下であることが特に好ましい。ラジカル重合性有機化合物(E)の配合量が200重量部を超えると脂環式エポキシ化合物(A)による優れた耐吸湿性が減殺される。

#### 【0016】

光ラジカル重合開始剤(F)としては、活性エネルギー線照射によってラジカル重合を開始させることが可能な化合物であり、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、チオキサントン系化合物などのケトン系化合物が好ましい。

アセトフェノン系化合物としては、例えばジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ターシャリブチルジクロロアセトフェノン、p-ターシャリブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、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-モルフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。

ベンジル系化合物としては、ベンジル、アニシル等が挙げられる。

ベンゾフェノン系化合物としては、例えばベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

チオキサントン系化合物としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

その他の光ラジカル重合開始剤としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2,6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)]チタニウムなどが挙げられる。

これらの光ラジカル重合開始剤は1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

光ラジカル重合開始剤の配合量はラジカル重合性有機化合物100重量部に対して0.05~30重量部、好ましくは、0.5~10重量部である。配合量が0.05重量部未満では硬化不良を生じることがあり、逆に30重量部を超えると硬化物が着色したり、硬化物の機械的物性の低下が生じることがある。

#### 【0017】

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には必要に応じてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン、ポリカーボネート、ポリアリレートなどの熱可塑性樹脂を用いることができる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物にはポリブタジエン、ポリブタジエンポリスチレン共重合体ポリマーなどの合成ゴム、エラストマーを用いることもできる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には6,6-ナイロン等のポリアミド樹脂やポリイミド樹脂等の含窒素化合物を用いることができる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物にはフェノール樹脂を含むこともできる。例えば、ノボラックフェノール樹脂、ジシクロペンタジエン共重合型ノボラックフェノール樹脂、ナフタレン共重合型ノボラックフェノール樹脂、ピフェニル去重合型ノボラックフェノール樹脂、キシレン共重合型ノボラックフェノール樹脂、クレゾールノボラックフェノール樹脂、ジシクロペンタジエン共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、ナフタレン共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、ピフェニル共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、ナフタレン共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン共重合型レゾール樹脂、ナフタレン共重合型レゾール樹脂、ピフェニル共重合型レゾール樹脂、キシレン共重合型レゾール樹脂等が挙げられる。

必要に応じて加えられるポリエチレン等やフェノール樹脂の添加量は式(1)で表される脂環式エポキシ化合物100重量部に対して1~10000重量部、好ましくは、100~8000重量部、さらに好ましくは、1000~5000重量部である。1重量部より少ない場合は、ポリエチレン等を添加する意味がなく、逆に10000重量部より多い場合は硬化物において、式(1)で表される脂環式エポキシ化合物による優れた特性が出ない。

#### 【0018】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物において、必要に応じて充填剤を用いることも可能である。充填剤としては有機充填剤、無機充填剤のどちらでも使用可能であるが、熱膨張率を考慮に入れると、無機充填剤が好ましい。

有機充填剤の例としては、アクリル樹脂のような窒素原子含有熱可塑性樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂のような熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。無機充填剤の例としては、アルミナ、タルク、ガラス粉末、セラミック粉末、結晶性シリカ、熔融シリカなどが挙げられる。また、充填剤の含有量は、本発明の効果に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されるものではない。

さらに、本発明に用い得る添加剤としては、窒素原子含有熱硬化性樹脂、有機合成ゴム等の低応力化剤、カルナバワックス、高級脂肪酸、合成ワックス等のワックス類、カーボンブラック等の着色剤、ハロゲントラップ剤、レベリング剤、硬化促進剤等が挙げられる。

#### 【0019】

。

。

上記各成分を混合するためには、通常使用される装置、例えば、ブレンダーのようなミキサー等によって十分混合した後、さらに熱ロール、ニーダー等を用いて熔融混練し、冷却した後、粉碎して成形材料とする。また、半導体素子等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の成形法により、封止を行なう。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、温度30～240、好ましくは、35～180、さらに好ましくは、35～60で、硬化時間30～300分、好ましくは、45～240分、さらに好ましくは、60～120分で硬化させる。

硬化温度と硬化時間が上記範囲下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲上限値より高い場合、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、何れも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、硬化温度が高い場合は硬化時間は短く、硬化温度が低い場合は硬化時間は長く、適宜調整することができる。通常は、一次硬化（硬化温度30～240、好ましくは35～180、さらに好ましくは35～60、硬化時間30～300分、好ましくは45～240分、さらに好ましくは60～120分）させた後、引き続き二次硬化（硬化温度60～240、好ましくは90～200、さらに好ましくは120～200、硬化時間30～180分、好ましくは45～150分、さらに好ましくは60～120分）を行って硬化不足が起きないようにするのが好ましい。

#### 【0020】

硬化性エポキシ樹脂組成物は紫外線または電子線等の活性エネルギー線のような光を照射することにより硬化させることもできる。

例えば、紫外線照射を行う時の光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯などが用いられる。照射時間は、光源の種類、光源と塗布面との距離、その他の条件により異なるが、長くとも数十秒であり、通常は数秒である。紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。電子線照射の場合は、50～1,000 KeVの範囲のエネルギーを持つ電子線を用い、2～5 Mradの照射量とすることが好ましい。通常、ランプ出力80～300 W/cm程度の照射源が用いられる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物中の必須の樹脂成分である脂環骨格を有するエポキシ化合物は低粘度であるため、その硬化性組成物も低粘度であり加工性に優れた特徴を有する。また、100に満たない温度領域では揮発しないため、作業環境への影響もない。

#### 【0021】

ちなみに、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物中の必須の樹脂成分である前記式(1)で表される脂環骨格を有するエポキシ化合物は、単独重合、共重合又はさらに他の化合物と反応させることによってさまざまなコーティング、インキ、接着剤、シーラント、成形又は成形品又は、これらを用いた他の用途のための中間体を生成することができる。また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物中の必須の樹脂成分である前記式(1)で表されるエポキシ化合物を用いることができる最終用途の例としては、酸除去剤、家具コーティング、装飾コーティング、自動車下塗り、シーラー、仕上げ塗り、飲料缶及びその他の缶コーティング、文字情報又は画像情報のインキ、電子部品用のシーラント、印刷版又は印刷回路版を開発するのに適したフォトレジスト、注型印刷ロール、不飽和ポリエステル及びスチレンを主体としガラス、炭素、グラファイト又は、他の繊維によって強化された成形配合物又はシート形成配合物によって作られた成形品、溶媒、難燃剤などがある。

#### 【0022】

(実施例)

以下の実施例は、本発明を例示するためのものであり、その範囲を何ら限定するものではない。

#### 【0023】

[合成例]

原料の脂環式オレフィン化合物であるビスクロヘキシル-3,3'-ジエンを406g

、酢酸エチル 12.17g を仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を 37.5 になるようにコントロールしながら約 3 時間かけて 30 重量% 過酢酸の酢酸エチル溶液（水分率 0.41 重量%）45.7g を滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、40 で 1 時間熟成し反応を終了した。さらに 30 で反応終了時の粗液を水洗し、70 / 20 mmHg で低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物 41.5g を得た。このときの収率は 85% であった。

得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は 14.7 重量%（理論値：16.5 重量%）であった。

また <sup>1</sup>H NMR の測定では、4.5 ~ 5 ppm 付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、2.9 ~ 3.1 ppm 付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、前記一般式（1）で表される脂環式エポキシ化合物（A）であることが確認された。

10

## 【0024】

## （実施例 1）

（A）成分として、ビスクロヘキシル - 3, 3' - ジエポキシド 100 重量部に（B）成分として、三新化学製「サンエイド S I - 60 L」（スルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤）0.6 重量部を配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 25 で測定したところ 50 mPa · s であった。

上記樹脂組成物を TG / DTA 装置（セイコーインスツルメンツ社製 EXSTAR6000 TG / DTA 6200、以下同じ）を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40 から 200 まで毎分 10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100 での重量減は 0.5% 未満であり、元の重量に比べて 5% 重量減を示した温度は 150.0 であった。

20

## 【0025】

## （比較例 1）

3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート [ダイセル化学工業製「セロキサイド 2021 P（表中では、CEL 2021P と表示する）」] 100 重量部および「サンエイド S I - 60 L」0.6 重量部を配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 25 で測定したところ 240 mPa · s であった。

上記樹脂組成物を TG / DTA 装置を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40 から 250 まで毎分 10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100 での重量減は 0.5% 未満であり、元の重量に比べて 5% 重量減を示した温度は 210.8 であった。

30

## 【0026】

## （比較例 2）

- カプロラクトン変性 3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート [ダイセル化学工業製「セロキサイド 2081（表中では、CEL 2081 と表示する）」] 100 重量部および「サンエイド S I - 60 L」0.6 重量部を配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 45 で測定したところ 90 mPa · s であった。

40

上記樹脂組成物を TG / DTA 装置を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40 から 250 まで毎分 10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するとともに樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100 での重量減は 0.5% 未満であり、元の重量に比べて 5% 重量減を示した温度は 233.4 であった。

## 【0027】

## （比較例 3）

リモネンジエポキシド [ダイセル化学工業製「セロキサイド 3000（表中では、CEL 3000 と表示する）」] 100 重量部に三新化学製サンエイド S I - 60 L を 0.6 重量部配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 25 で測定したところ 20

50

mPa・sであった。

上記樹脂組成物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40 から120 まで毎分10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100 での重量減は8.3 %であり、元の重量に比べて5 %重量減を示した温度は96.2 であった。

【0028】

(比較例4)

- カプロラクトン変性エポキシ化3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ビス3-シクロヘキセニルメチルエステル(ダイセル化学工業製「エポリドGT301」)100重量部に三新化学製サンエイドSI-60Lを0.6重量部配合した組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて75 で測定したところ300mPa・sであった。

上記樹脂組成物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40 から280 まで毎分10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100 での重量減は0.5 %未満であり、元の重量に比べて5 %重量減を示した温度は247.9 であった。

【0029】

(比較例5)

- カプロラクトン変性エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステル(ダイセル化学工業製「エポリドGT403」)100重量部に三新化学製サンエイドSI-60Lを0.6重量部配合した組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて75 で測定したところ800mPa・sであった。

上記樹脂組成物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40 から280 まで毎分10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100 での重量減は0.5 %未満であり、元の重量に比べて5 %重量減を示した温度は253.7 であった。

【0030】

【表1】

表-1

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ビスシクロヘキシル-3,3'-エポキシド	100部					
CEL2021P		100部				
CEL2081			100部			
CEL3000				100部		
エポリドGT301					100部	
エポリドGT403						100部
サンエイドSI-60L	0.6部	0.6部	0.6部	0.6部	0.6部	0.6部
粘度(mPa・s, 25°C)	50	240		20		
粘度(mPa・s, 45°C)			90			
粘度(mPa・s, 75°C)					300	800
100°Cでの重量減割合	0.5%未満	0.5%未満	0.5%未満	8.30%	0.5%未満	0.5%未満
5%熱分解温度(°C)	150.0	210.8	233.4	96.2	247.9	253.7
室温での作業性	◎	○	△	◎	×	×
作業安全性、成形性	○	○	○	×	○	○

実施例1および比較例1~5における各成分の配合組成および得られた結果を上記表-1に示す。

上記表-1から明らかなように、実施例1における樹脂組成物の粘度は低く、作業性において極めて優れていることがわかる。比較例3の樹脂組成物の粘度は低いものの、加熱した場合の重量減少が大で、かつ、熱分解温度が96.2 と低く耐熱性の点で充分ではないことがわかる。また、比較例4および5の樹脂組成物の熱分解温度は高く耐熱性に優

れているように見えるが、75 に加熱した時ですえ、粘度が高すぎて成形性の点で充分ではないことがわかる。

【0031】

(実施例2)

(A)成分として、ビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシド100重量部に対し(B)成分として、サンエイドSI-60L(三新化学製)0.3重量部を配合し樹脂組成物とした。樹脂組成物の反応性を測定するためにRAPRA社製走査型振動針式硬化試験機SVNC(走査VNC)を用いて測定した。主な測定条件は装置の初期設定(Dwell=250ms、Frequency Filter=50Hz、Amplitude Filter=250、Stop Time=1:0 hrs:mins)を使用し80

で測定した。測定温度まで約3分かけて昇温させ、80 になった時点から測定を開始した。測定当初の共振周波数は約66Hzであったが、樹脂組成物の硬化に伴って共振周波数が変化し約100Hzになった時点を記録した。その結果、22分51秒であった。

10

【0032】

(比較例6)

ダイセル化学製セロキサイド2021P(表中では、CEL2021Pと表示する)100重量部に対しSI-100L(三新化学製のスルホニウム塩系のカチオン重合開始剤)0.3重量部を配合し樹脂組成物とした。樹脂組成物の反応性を測定するためにRAPRA社製走査型振動針式硬化試験機SVNC(走査VNC)を用いて測定した。主な測定条件は装置の初期設定を使用した(Dwell=250ms、Frequency Filter=50Hz、Amplitude Filter=250、Stop Time=1:0 hrs:mins)。測定温度の80 まで約3分で昇温させ、80 になった時点から測定を開始した。測定当初の共振周波数が約66Hzであったが、樹脂組成物の硬化に伴って共振周波数が変化し約100Hzになった時点を記録した。その結果、50分49秒であった。

20

実施例2および比較例6における各成分の配合組成および得られた結果を下記表-2に示す。

【表2】

表-2

	実施例2	比較例6
ビスクロヘキシル-3,3'-エポキシド	100部	
CEL2021P		100部
サンエイドSI-60L	0.3部	0.3部
SVNC100Hzまでの時間	22分51秒	50分49秒
カチオン触媒に対する反応性	◎	○

30

上記表-2から明らかなように、実施例2における樹脂組成物の反応性は比較例6におけるそれよりも2倍以上優れていることがわかる。

40

【0033】

(実施例3)

(A)成分として、ビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシド100重量部に対し(B)成分として、サンエイドSI-60L(三新化学製)0.6重量部を配合し、樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25 で測定したところ50mPa・sであった。樹脂組成物を直径54mm、深さ15mmのアルミ製容器に約10g注ぎ、一次硬化(硬化温度35、硬化時間5時間)させた後、引き続き二次硬化(硬化温度150、硬化時間1時間)させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変位が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプル

50

について40 から400 の範囲でガラス転移点を測定したが線膨張率の変化は認められず、ガラス転移温度が非常に高く、確認することができなかった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40 から400 まで毎分10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。元の重量に比べて3%重量減を示した温度は272.6、5%重量減を示した温度は288.1であった。

【0034】

(実施例4)

(A)成分として、ビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシド100重量部に対し(C)成分として、としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化製リカシッドMH-700)139.1重量部と開始剤としてエチレングリコール1重量部、硬化促進剤としてDBU(1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン)0.5重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25 で測定したところ60mPa・sであった。樹脂組成物を直径54mm、深さ15mmのアルミ製容器に約10g注ぎ、一次硬化(硬化温度110、硬化時間2時間)させた後、引き続き二次硬化(硬化温度150、硬化時間1時間)させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40 から400 の範囲でガラス転移温度を測定したところ、120.4であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40 から400 まで毎分10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は197.9、5%重量減を示した温度は231.7であった。

【0035】

(実施例5)

(A)成分として、ビスクロヘキシル-3,3'-ジエンジエポキシド100重量部に対し(C)成分として、新日本理化製リカシッドMH-700 139.1重量部と開始剤としてエチレングリコール1重量部、硬化促進剤としてDBU(1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン)0.5重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25 で測定したところ60mPa・sであった。樹脂組成物を直径54mm、深さ15mmのアルミ製容器に約10g注ぎ、一次硬化(硬化温度110、硬化時間2時間)させた後、引き続き二次硬化(硬化温度180、硬化時間1時間)させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40 から400 の範囲でガラス転移温度を測定したところ、121.0であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40 から400 まで毎分10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は223.0、5%重量減を示した温度は253.9であった。

【0036】

(実施例6)

(A)成分として、ビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシド100重量部に対し(C)成分として、新日本理化製リカシッドMH-700 139.1重量部と開始剤としてエチレングリコール1重量部、DBU(1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン)0.5重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘

度計を用いて25 で測定したところ60 mPa・sであった。樹脂組成物を直径54 mm、深さ15 mmのアルミ製容器に約10 g注ぎ、一次硬化(硬化温度120、硬化時間1時間)させた後、引き続き二次硬化(硬化温度180、硬化時間2時間)させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40 から400 の範囲でガラス転移温度を測定したところ、205.4 であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200 mlの空気雰囲気下、40 から400 まで毎分10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。 10

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は233.6、5%重量減を示した温度は270.8 であった。

【0037】

(比較例7)

ダイセル化学製セロキサイド2021P(表中では、CEL 2021Pと表示する)100重量部に対しSI-100L(三新化学製)0.6重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25 で測定したところ240 mPa・sであった。樹脂組成物を直径54 mm、深さ15 mmのアルミ製容器に約10 g注ぎ、一次硬化(60 以下の温度では硬化しなかったため硬化温度は65 とした。硬化時間2時間)させた後、引き続き二次硬化(硬化温度150、硬化時間1時間)させ透明な樹脂硬化物を得た。 20

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40 から400 の範囲でガラス転移温度を測定したところ、159.8 であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200 mlの空気雰囲気下、40 から400 まで毎分10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は217.5、5%重量減を示した温度は257.5 であった。 30

【0038】

(比較例8)

ダイセル化学製セロキサイド2021P(表中では、CEL 2021Pと表示する)100重量部に対し新日本理化製リカシッドMH-700 139.1重量部とエチレングリコール1重量部、DBU(1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン)0.5重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25 で測定したところ110 mPa・sであった。

樹脂組成物を直径54 mm、深さ15 mmのアルミ製容器に約10 g注ぎ、一次硬化(硬化温度120、硬化時間1時間)させた後、引き続き二次硬化(硬化温度180、硬化時間2時間)させ無色透明な樹脂硬化物を得た。 40

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2サンプルについて40 から400 の範囲でガラス転移温度を測定したところ、221.5 であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200 mlの空気雰囲気下、40 から400 まで毎分10 の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は294.9、5%重量減を示した温度は304.8 であった。

実施例 3 ~ 6 および比較例 7 ~ 8 における各成分の配合組成および得られた結果を下記表 - 3 に示す。

【 0 0 3 9 】

【 表 3 】

表 - 3

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例7	比較例8
ビスクロヘキシル-3, 3'-ジ エンジエポキシド	100部	100部	100部	100部		
C E L 2 0 2 1 P					100部	100部
サンエイドSI-60L	0.6部				0.6部	
M H - 7 0 0		139.1部	139.1部	139.1部		139.1部
エチレングリコール		1部	1部	1部		1部
D B U		0.5部	0.5部	0.5部		0.5部
粘 度	50mPa·s	60mPa·s	60mPa·s	60mPa·s	240mPa·s	110mPa·s
一 次 硬 化 条 件	35℃, 5時間	110℃, 2時間	110℃, 2時間	120℃, 1時間	65℃, 2時間	120℃, 1時間
二 次 硬 化 条 件	150℃, 1時間	150℃, 1時間	150℃, 1時間	180℃, 2時間	150℃, 1時間	180℃, 2時間
	TMA, DSCで観測					
ガラス転移点(℃)	できず	120.4	121.0	205.4	159.8	221.5
3%熱分解温度(℃)	272.6	197.9	223	233.6	217.5	294.9
5%熱分解温度(℃)	288.1	231.7	263.9	270.8	257.5	304.8
耐 熱 性	◎	×	×	○	△	○

上記表 - 3 から明らかなように、実施例 3 における硬化物のガラス転移点は測定できないほど高く、類似の条件で行われた比較例 7 におけるそれよりも優れていることがわかる。また、実施例 3 ~ 6 における組成物の粘度はいずれも比較例 7 および 8 におけるそれより低く、取扱い易いことが確認された。

【 0 0 4 0 】

[ 実施例 7 ~ 1 8、比較例 9 ~ 1 8 ]

下記の表 - 4 および表 - 5 に示す配合組成（数値は重量部である）に従ってエポキシ樹脂を配合し、均一に混合することにより硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。

なお、各表中の実施例および比較例で用いたカチオン重合性のエポキシ樹脂および光カチオン重合開始剤は夫々下記の通りである。

エポキシ樹脂 A：上記合成例 1 で合成されたビス（3，4 - エポキシシクロヘキシル）

エポキシ樹脂 B：3，4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3，4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

エポキシ樹脂 C：ビス（3，4 - エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート

エポキシ樹脂 D：1，4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル

【 0 0 4 1 】

開始剤 1：ジ - （4 - tert - ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロオスフェート

開始剤 2：ジフェニル - 4 - チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

開始剤 3：4 - [ 4' - （ベンゾイル）フェニルチオ ] フェニル - ジ - （4 - フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

開始剤 4：4，4' - ビス - （ジフェニルスルホニオ）フェニルスルフィド - ビス - ヘキサフルオロアンチモネート

開始剤 5：4，4' - ビス - [ ジ（ - ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ ] フェニルスルフィド - ビス - ヘキサフルオロアンチモネート

【 0 0 4 2 】

また、表 - 4 および表 - 5 における各性能の評価は、次のような方法により行った。

[ 透明性 ]

硬化性エポキシ樹脂組成物の透明性を目視判定した。○：完全に透明である、△：わずかに濁りあり、×：白濁している。

[ 指触乾燥性 ]

硬化性エポキシ樹脂組成物をアルミテストパネル上に 5 ミクロンに塗布し、80 W / cm の高圧水銀灯で 10 cm の距離から紫外線を照射し、硬化させたときの塗膜表面が指触

10

20

30

40

50

乾燥するまでの照射量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) を測定した。

○ :  $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  未満、 △ :  $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  以上  $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  未満、 × :  $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  以上

【光沢】

指触乾燥するまで紫外線を照射した後、硬化塗膜の表面を目視判定した。

○ : 光沢が良好である、 △ : ややくもりがある、 × : 光沢が全くない

【耐アルカリ性】

ボンデ処理鋼板に硬化性エポキシ樹脂組成物を  $20 \mu\text{m}$  の厚さで塗布し、 $80 \text{ W}/\text{cm}$  の高圧水銀灯で  $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  照射して得られた硬化塗膜を作り、1規定NaOH溶液を数滴垂らし、液が膜上を移動しないように水平に固定し、水分の蒸発防止のためにシャーレでふたをして24時間放置後、流水で洗浄し、硬化膜の変化を目視で判定した。

○ : 変化なし、 △ : 塗膜白化、 × : 塗膜消失

【吸水率】

厚さ  $3 \text{ mm}$  のスペーサーを挟むんだ2枚のガラス板の間に硬化性エポキシ樹脂組成物を注入し、紫外線を照射して  $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  の大きさの試験片を作製し、JIS K 6911に従い測定した。紫外線は  $80 \text{ W}/\text{cm}$  の高圧水銀灯下で  $2000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  照射した。

【0043】

【表4】

表-4

	実施例					比較例				
	7	8	9	10	11	9	10	11	12	13
エポキシ樹脂A	100	100	100	100	100					
エポキシ樹脂B						100	100	100	50	50
エポキシ樹脂C									50	50
エポキシ樹脂D										
開始剤1	3					3				
開始剤2		2								
開始剤3			2				2			
開始剤4				2				2	2	
開始剤5					2					2
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
指触乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
吸水率(%)	0.61	0.60	0.63	0.62	0.61	1.02	0.99	0.97	0.93	0.91

【0044】

【表 5】  
表-5

	実 施 例							比 較 例				
	12	13	14	15	16	17	18	14	15	16	17	18
エポキシ樹脂A	80	80	80	80	80	80	80					
エポキシ樹脂B						20		80	80	80	80	
エポキシ樹脂C							20					80
エポキシ樹脂D	20	20	20	20	20			20	20	20	20	20
開始剤1	3							3				
開始剤2		2							2			
開始剤3			2							2		
開始剤4				2		2					2	
開始剤5					2		2					2
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
指触乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	×
吸水率(%)	0.65	0.64	0.64	0.63	0.65	0.68	0.35	0.87	0.84	0.85	0.85	0.98

10

20

30

## 【0045】

〔実施例19～21〕

以下では光学的立体造形を行った。

下記の表-6に示す配合組成(数値は重量部である)に従って、各部材を十分に混合して光学的立体造形用の硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。得られた硬化性エポキシ樹脂組成物は淡黄色透明の液体であった。

## 【0046】

〔比較例19、20〕

下記の表-6に示す配合組成(数値は重量部である。)に従って、各種硬化性エポキシ樹脂組成物を調製し、実施例19～21と同様の操作にて試験を行った。各試験結果を実施例19～21と併せて表-6に示す。なお、上記以外の、試験に用いた化合物は以下の通りである。

ラジカル重合性有機化合物(以下「ラジカル樹脂」と略す)としては、下記のラジカル樹脂1～3を用いた。

ラジカル樹脂1:ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート

ラジカル樹脂2:トリメチロールプロパントリアクリレート

ラジカル樹脂3:ジペンタエリスツールヘキサアクリレート

## 【0047】

40

50

光ラジカル重合開始剤（以下「ラジカル開始剤」と略す）としては下記のラジカル開始剤 1、2 を用いた。

ラジカル開始剤 1：1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン

ラジカル開始剤 2：2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルメタン - 1 - オン

【0048】

次に、樹脂組成物を入れる容器を載せた 3 次元 NC（数値制御）テーブル、紫外 Ar イオンレーザ（波長 333、351、364 nm のマルチライン、出力 100 mW）、光学系及び制御用コンピュータを中心とした制御部からなる立体造形実験システムを用いて、実施例 19～21 および比較例 19、20 で得られた樹脂組成物から CAD データを元に、0.1 mm ピッチで積層して高さ 9 cm、直径 5 cm の中空の円柱状のモデルを作製した。このモデルを作製するのに要した時間は 55 分であった。設計寸法に対する精度は高さ方向で 0.05%、半径方向で 0.03% であった。また、樹脂の吸水による変化を調べるために、3 mm × 10 mm × 50 mm の大きさの中空の試験片を作製し、これをデシケータに 5 日間放置して完全に乾燥させた。この試験片を温度 30、湿度 90% RH の恒温恒湿槽中に 5 日間放置して、加湿の前後での 50 mm の辺の長さから水分による膨張率を測定した。その結果、膨張率は 0.01% であった。

10

【0049】

【表 6】  
表-6

	実施例			比較例	
	19	20	21	19	20
エポキシ樹脂A	50	70	40		
エポキシ樹脂B	40		20	70	60
エポキシ樹脂C	10			30	20
エポキシ樹脂D					
開始剤3	2				2
開始剤4					
開始剤5		3	3	3	
ラジカル樹脂1			20		20
ラジカル樹脂2		20			
ラジカル樹脂3		10	10		
ラジカル開始剤1			3		2
ラジカル開始剤2		2			
作製時間(分)	55	45	50	100	70
精度(高さ、%)	0.05	0.09	0.07	0.06	0.10
精度(半径方向、%)	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03
吸水膨張率(%)	0.01	0.02	0.03	0.60	0.45

10

20

30