

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/103630 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/46 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/006241
- (22) 国際出願日: 2015年12月15日(15.12.2015)
- (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 2014-259256 2014年12月22日(22.12.2014) JP
- (71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 和男(ONO, Kazuo); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目2番19号アドレビル6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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

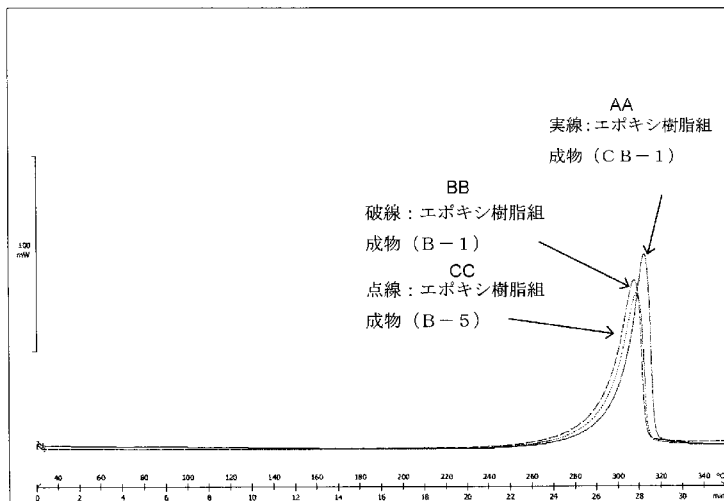
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

- 国際調査報告(条約第21条(3))

- (54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION
- (54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物

[図3]



AA... SOLID LINE: EPOXY RESIN COMPOSITION (CB-1)
 BB... DASHED LINE: EPOXY RESIN COMPOSITION (B-1)
 CC... DOTTED LINE: EPOXY RESIN COMPOSITION (B-5)

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an epoxy resin comprising a phenol compound, the resin having an accelerating effect even when a curing agent with low reactivity is used, such that the amount of curing agent to be used can be reduced. An epoxy resin composition comprising glycidyl amine type epoxy resin, aromatic polyamine, and 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane is used. Alternatively, the aromatic polyamine and 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane may form a clathrate compound.

(57) 要約: 反応性を低い硬化剤を用いた場合でも硬化促進効果を有し、硬化剤の使用量を減らすことができるフェノール化合物を含有するエポキシ樹脂を提供することを課題とする。グリシジルアミン型エポキシ樹脂、芳香族ポリアミン、及び1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを含有するエポキシ樹脂組成物を用いる。また、芳香族ポリアミン及び1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンは、包接化合物を形

成してもよい。

WO 2016/103630 A1

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化時の熱的特性に優れたエポキシ樹脂組成物及び新規な包接化合物に関する。本願は、2014年12月22日に出願された日本国特許出願第2014-259256号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] グリシジルアミン型エポキシ樹脂と芳香族ポリアミンを含む樹脂組成物は、硬化物の耐熱性や弾性率が優れることから、繊維強化複合材料のマトリクス樹脂としてしばしば用いられている。一般的に、芳香族ポリアミンは架橋反応の進行が遅いことが知られているため、三級アミン、ルイス酸錯体、オニウム塩、イミダゾール、フェノール化合物などの硬化促進剤を配合して用いることが多い。

硬化促進剤としてフェノール化合物を用いる例として、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン（以下、TGDDMともいう）100質量部と、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン（以下、4,4'-DDSともいう）、及び3,3'-ジアミノジフェニルスルホン（以下、3,3'-DDSともいう）からなる芳香族ポリアミン硬化剤43.4質量部（質量部比：70：15：15）と、硬化促進剤として4-tert-ブチルカテコール（TBC）1.0質量部からなる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物が知られている。（特許文献1を参照）

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：WO2003/040206パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 4, 4'-DDS等の反応性の低い硬化剤を用いた場合の硬化促進剤として実用的なフェノール化合物としてはTBCしか知られておらず、TBCを用いた場合でも、硬化剤を化学量論量用いる必要があり、取り扱いが困難であるという問題があった。

本発明は、反応性の低い硬化剤を用いた場合でも硬化促進効果を有し、硬化剤の使用量を減らすことができるフェノール化合物を含むエポキシ樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題達成のために鋭意検討した結果、グリシジルアミン型エポキシ樹脂と芳香族ポリアミンを含む組成物に、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(以下、TEPと略すことがある)を添加することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち、本発明は、

(1) グリシジルアミン型エポキシ樹脂、芳香族ポリアミン、及び1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを含有するエポキシ樹脂組成物、

(2) 芳香族ポリアミンと1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが包接化合物を形成している、(1)に記載のエポキシ樹脂組成物、

(3) 芳香族ポリアミンが、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及び/又は3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンである、(1)又は(2)に記載のエポキシ樹脂組成物、

(4) グリシジルアミン型エポキシ樹脂が、3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂である、(1)又は(2)に記載のエポキシ樹脂組成物、

(5) 前記3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂が、N, N, N', N'-テトラグリシジル4, 4'-ジアミノジフェニルメタンである、(4)に記載のエポキシ樹脂組成物、及び

(6) (1) ~ (5) のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物、
に関する。

[0007] さらに、

(7) (A) 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及び/又は3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、及び(B) 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを含む包接化合物に関する。

発明の効果

[0008] 本発明のエポキシ樹脂組成物を用いると、硬化時の熱量低減や硬化温度の低下が可能のため、TEPが添加されていないエポキシ樹脂組成物と比べて、より少ないエネルギーで硬化させることができ、さらに化学量論量以下の量の硬化剤で効率よく従来と同等の物性を有する硬化物を得ることができる。また、TEPで包接化された芳香族ポリアミンを含む本発明のエポキシ樹脂組成物は、TEPで包接化されていない芳香族ポリアミンを含むエポキシ樹脂組成物に比して一液安定性の点で優れている。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]包接化合物(A-1)の熱重量測定・示差走査熱量測定(TG-DSCということがある)を行った結果を示す図である。

[図2]包接化合物(A-2)のTG-DSCを測定した結果を示す図である。

[図3]エポキシ樹脂組成物(B-1)、(B-5)、及び(CB-1)の示差走査熱量測定(DSCということがある)を行った結果を示す図である。

[図4]エポキシ樹脂組成物(B-4)、(B-10)、及び(CB-4)のDSCを測定した結果を示す図である。

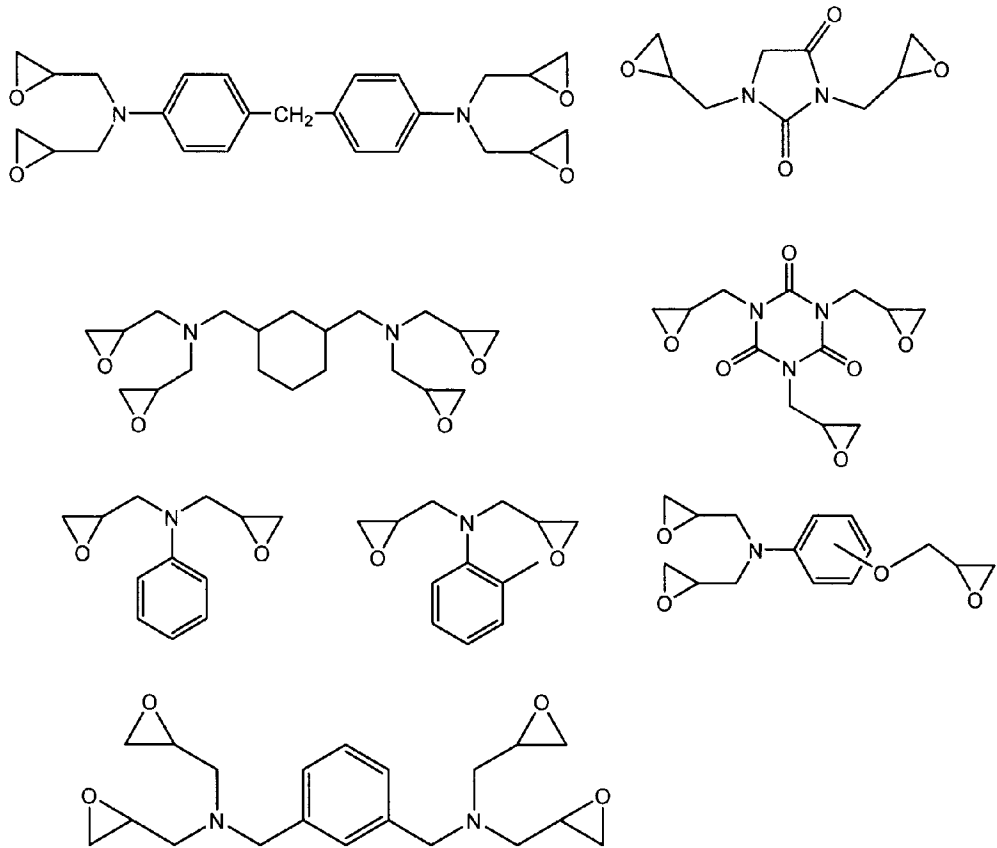
発明を実施するための形態

[0010] (グリシジルアミン型エポキシ樹脂)

グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、分子内にグリシジルアミノ基、またはグリシジレイミノ基を有する化合物であれば、特に限定されないが、具体的には、以下に示した化合物等を例示することができる。得られる硬

化物の機械的特性、耐熱性および耐環境性等が優れることから、3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂が好ましく、さらに、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンが好ましい。

[0011] [化1]



[0012] テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンの市販品としては、スミエポキシ（登録商標）ELM434（住友化学（株）製）、“アラルダイト（登録商標）”MY720、“アラルダイト（登録商標）”MY721、“アラルダイト（登録商標）”MY9512、“アラルダイト（登録商標）”MY9663（以上ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）、jER（登録商標）604（三菱化学社製）、および“エポトート（登録商標）”YH-434（新日鉄化学（株）製）などが挙げられる。

[0013] （その他のエポキシ樹脂）

本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記グリシジルアミン型エポキシ樹脂

以外に、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（以下、「多官能エポキシ樹脂」ともいう）を配合することができる。ここでエポキシ樹脂とは、硬化前のプレポリマーを意味し、モノマー及びオリゴマーを含む。具体的には、

フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール化合物及び α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のフェノール性化合物と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の脂肪族アルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化した、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等のノボラック型エポキシ樹脂；

上記フェノール性化合物と、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等の芳香族アルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるトリフェニルメタン型フェノール樹脂をエポキシ化したトリフェニルメタン型エポキシ樹脂；

上記フェノール化合物及びナフトール化合物と、アルデヒド化合物とを酸性触媒下で共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化した共重合型エポキシ樹脂；

ビスフェノールA、ビスフェノールF等のジグリシジルエーテルであるジフェニルメタン型エポキシ樹脂；

アルキル置換又は非置換のビフェノールのジグリシジルエーテルであるビフェニル型エポキシ樹脂；

スチルベン系フェノール化合物のジグリシジルエーテルであるスチルベン型エポキシ樹脂；

ビスフェノールS等のジグリシジルエーテルである硫黄原子含有エポキシ樹脂；

ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の

アルコール類のグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂；
フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の多価カルボン酸化合物のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；
アニリン、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したグリシジルアミン型エポキシ樹脂；
ジシクロペンタジエンとフェノール化合物の共縮合樹脂をエポキシ化したジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；
分子内のオレフィン結合をエポキシ化して得られるビニルシクロヘキセンジエポキシド、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、2-(3, 4-エポキシ)シクロヘキシル-5, 5-スピロ(3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン等の脂環型エポキシ樹脂；
パラキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；
メタキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；
テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；
ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；
シクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；
多環芳香環変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；
ナフタレン環含有フェノール樹脂のグリシジルエーテルであるナフタレン型エポキシ樹脂；
ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂；
ハイドロキノン型エポキシ樹脂；
トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂；
オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂；
ジフェニルメタン型エポキシ樹脂；
フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物であるアラルキル型エポキシ樹脂など

が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0014] (芳香族ポリアミン)

本発明のエポキシ樹脂組成物で用いられる芳香族ポリアミンは、活性水素を有するアミノ基が芳香環に直接結合した構造を持ち、それらのアミノ基の活性水素が1分子内に2個以上存在する化合物である。

具体的には、4, 4' -メチレンジアニリン、4, 4' -メチレンビス(2-メチルアニリン)、4, 4' -メチレンビス(2-エチルアニリン)、4, 4' -メチレンビス(2-イソプロピルアニリン)、4, 4' -メチレンビス(2-クロロアニリン)、4, 4' -メチレンビス(2, 6-ジメチルアニリン)、4, 4' -メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4' -メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4, 4' -メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、4, 4' -メチレンビス(2-ブromo-6-エチルアニリン)、4, 4' -メチレンビス(N-メチルアニリン)、4, 4' -メチレンビス(N-エチルアニリン)、4, 4' -メチレンビス(N-sec-ブチルアニリン)、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' -シクロヘキシリレンジアニリン、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ジアニリン、4, 4' - (9-フルオレニリデン) ビス(N-メチルアニリン)、4, 4' -ジアミノベンズアニリド、4, 4' -オキシジアニリン、2, 4-ビス(4-アミノフェニルメチル) アニリン、4-メチル-m-フェニレンジアミン、2-メチル-m-フェニレンジアミン、N, N' -ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリメチル-m-フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン(主として2, 4-ジエチル-6-メチル-m-フェニレンジアミンと4, 6-ジエチル-2-メチル-m-フェニレンジアミンからなる混合物)、ビス(メチルチオ)トルエンジアミン(主として6-メチル-2, 4-ビス(メチルチオ)-m-フェニレンジアミンと2-メチル-4, 6-

ビス（メチルチオ）-*m*-フェニレンジアミンからなる混合物）、4, 6-ジメチル-*m*-フェニレンジアミン、トリメチレンビス（4-アミノベンゾエート）等が挙げられる。中でも、耐熱性が高く、融点が高いことから、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及び／又は3, 3'-ジアミノジフェニルメタンを用いるのが好ましい。また、これらは、1種単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0015]（包接化合物）

本発明のエポキシ樹脂組成物では、TEPと芳香族ポリアミンを含有するが、それらをそれぞれ一成分として用いることができる他、TEPにより包接化された芳香族ポリアミンを用いることもできる。TEPと芳香族ポリアミンは、水素結合等の弱い結合で相互作用をして結晶格子を形成していれば特に制限されず、塩も含まれる。用いられる芳香族ポリアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、又は3, 3'-ジアミノジフェニルメタン等を好ましく例示することができる。

[0016] 包接化合物を形成するTEPと芳香族ポリアミンとの比率は、包接化合物を形成しうる限り特に制限はないが、TEP 1モルに対して、芳香族ポリアミンが0.1～5.0モルであることが好ましく、0.5～3.0モルであることがより好ましい。包接化合物としてさらに第3成分を含有することが可能であり、その場合には、第3成分は包接化合物全量に対して40モル%以下であることが好ましく、さらには10モル%以下が好ましく、特に、第3成分を含まないことが最も好ましい。

本発明に用いられる包接化合物は、TEPと芳香族ポリアミンとを直接混合または混練するか、あるいは溶媒中で混合することにより高収率で得ることができる。溶媒を使用する場合は、TEP及び芳香族ポリアミンを溶媒に添加後、必要に応じて攪拌しながら、加熱処理又は加熱還流処理を行った後、析出させることにより得ることができる。溶媒としては特に限定はないがメタノール、酢酸エチルを好ましく用いることができる。

包接化合物の形成は、TG-DSC、赤外吸収スペクトル（IR）、XR

D、固体NMRスペクトル、X線構造解析等により確認できる。また、包接化合物の組成及びその比率は、熱分析、¹H-NMRスペクトル、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、元素分析等により確認することができる。

[0017]（その他の成分）

さらに必要に応じて、さらに公知の硬化剤、硬化促進剤、可塑剤、増量剤、充填剤、補強剤、顔料、難燃化剤、増粘剤、改質剤、離型剤などの種々の添加剤を配合することができる。

[0018]（配合割合）

本発明のエポキシ樹脂組成物において、グリシジルアミン型エポキシ樹脂は、使用する全エポキシ樹脂のうち10～100重量%の範囲であるのが好ましく、さらに10～60重量%の範囲が好ましく、さらに20～50重量%の範囲が好ましい。10重量%に満たない場合は、自己接着性が十分でない場合や耐熱性に劣る場合がある。

[0019] 本発明に用いられる芳香族ポリアミンの量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、1.0～40.0重量部の範囲が好ましく、さらに、4.0～28.0重量部の範囲が好ましい。一般に、アミン系硬化剤は、エポキシ樹脂のエポキシ当量と同量の活性水素当量（化学量論量）となるような量が用いられるが、本発明のエポキシ樹脂組成物では化学量論量以下でよい。

本発明に用いられるTEPの量は、エポキシ樹脂組成物に含まれる芳香族ポリアミン1モルに対して、0.1～10モルの範囲が好ましく、0.3～2.0の範囲がさらに好ましい。芳香族ポリアミンとTEPとが包接化合物を形成している場合、その配合比率は包接比に応じた比率となる。

[0020]（本発明の組成物及びその硬化物の製造）

本発明のエポキシ樹脂組成物は、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、芳香族ポリアミン、TEP及び必要に応じて他の成分、あるいは、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、芳香族ポリアミンとTEPの包接化合物及び必要に応じて他の成分を混合し、各成分が十分に分散するよう室温にて混合又は混練して得られる。混合又は混練には、ニーダー等の攪拌機を使用しても、ヘラ

等を用いてもよく、十分な混合状態が形成されるよう増粘、ゲル化の起こらない温度で加熱して溶融させてもよい。

[0021] 本発明の硬化物は、前記エポキシ樹脂組成物を加熱処理して硬化させたものである。硬化温度は混合する成分や目的にもよるが、120～320℃の範囲が好ましい。反応温度が320℃を超えるとエポキシ樹脂自体の自己開環反応により目的とは異なる構造となり、ガラス転移温度や弾性率等の機械物性が低下することがある。一方、反応温度が120℃未満では付加反応が十分に進行しないことがある。反応時間は、通常2～12時間の範囲である。複数のエポキシ樹脂や硬化剤を併用して目的に応じた硬化温度及び物性を得ることができる。

[0022] (使用の態様)

本発明のエポキシ樹脂組成物は、強化繊維と組み合わせて、プリプレグや繊維強化複合材料の製造に好適に使用することができる。例えば、プリプレグは、マトリックス樹脂として用いられる前記エポキシ樹脂組成物をメチルエチルケトンやメタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し、強化繊維に含浸させる方法（ウェット法）や、マトリックス樹脂を加熱により低粘度化し、強化繊維に含浸させるホットメルト法（ドライ法）等、公知の方法により作製することができる。

[0023] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、プリプレグや繊維強化複合材料の他に、接着剤、半導体封止材、プリント配線板用積層板、ワニス、粉体塗料、注型材料、インク等の用途にも好適に使用することができる。

[0024] 以下に実施例により本発明を説明するが、本発明の技術的範囲はこれらに限定されるものではない。

実施例

[0025] [分析方法]

<熱重量測定・示差走査熱量測定（TG-DSC）>

熱重量測定装置（製品名：TGA-DSC1、メトラー・トレド社製）を用いて、アルミ容器内に約3mgの結晶を設置し、窒素パージ下（窒素の流

速50 mL/分)昇温速度20°C/分、室温~500°Cの測定温度範囲で測定した。

[0026] <示差走査熱量測定 (DSC)>

差走査熱量測定装置(製品名:DSC1、メトラー・トレド社製)を用いて、アルミ容器内に約8 mgの結晶を設置し、窒素パージ下(窒素の流速50 mL/分)昇温速度10°C/分、30°C~350°Cの測定温度範囲で測定した。

[0027] [実施例1]

TEP(製品名:TEP-DF、旭有機材工業(株)製)40.0 gに酢酸エチル200 mLを加えて攪拌し、そこに4,4'-DDS49.9 gと酢酸エチル100 mLの溶液を室温で滴下し、添加後、3時間、還流下に攪拌した。冷却後、ろ過、真空乾燥を行い、TEPと4,4'-DDS(モル比1:2)の包接化合物(A-1)を収率91.4%で得た。得られた(A-1)につき、TG-DSCを測定し、その結果を図1に示す。図1より、4,4'-DDSの放出温度は241.2°Cであることがわかった。

[0028] [実施例2]

TEP4.00 gに酢酸エチル20 mLを加えて攪拌し、そこに3,3'-DDS4.99 gと酢酸エチル20 mLの溶液を室温で滴下し、添加後、3時間、還流下に攪拌を行った。冷却後、ろ過・真空乾燥を行い、TEPと3,3'-DDS(モル比1:2)の包接化合物(A-2)を収率90.4%で得た。得られた(A-2)につき、TG-DSCを測定し、その結果を図2に示す。図2より、4,4'-DDSの放出温度は245.7°Cであることがわかった。

[0029] [実施例3] ~ [実施例6]

TGDDM2.5 gと、包接化合物(A-1)又は(A-2)を、表1に示す配合割合で室温にて10分間混練し、エポキシ樹脂組成物(B-1)~(B-4)を調製した。

[0030]

[表1]

	エポキシ樹脂組成物	包接化合物 (A-1)* ¹	包接化合物 (A-2)* ¹
実施例 3	(B-1)	0.180g (4)	—
実施例 4	(B-2)	0.540g (12)	—
実施例 5	(B-3)	1.26g (28)	—
実施例 6	(B-4)	—	0.180g (4)

* 1 括弧内の数字は、樹脂組成物中における全エポキシ樹脂の重量を 100としたときの包接化合物に含まれる 4, 4' -DDS 又は 3, 3' -DDS 重量部を表す (単位: phr)

[0031] [実施例 7] ~ [実施例 12]

TGDDM 2.5g と、4, 4' -DDS 又は 3, 3' -DDS、及び TEP を表 2 に示す配合割合で室温にて 10 分間混練し、エポキシ樹脂組成物 (B-5) ~ (B-10) を調製した。

[0032] [表2]

	エポキシ樹脂組成物	4, 4' -DDS* ¹	3, 3' -DDS* ¹	TEP* ²
実施例 7	(B-5)	0.10g (4)	—	0.08g (0.5)
実施例 8	(B-6)	0.10g (4)	—	0.16g (1)
実施例 9	(B-7)	0.10g (4)	—	0.24g (1.5)
実施例 10	(B-8)	0.30g (12)	—	0.24g (0.5)
実施例 11	(B-9)	0.70g (28)	—	0.56g (0.5)
実施例 12	(B-10)	—	0.10g (4)	0.08g (0.5)

* 1 括弧内の数字は、樹脂組成物中における全エポキシ樹脂の重量を 100としたときの 4, 4' -DDS 又は 3, 3' -DDS 重量部を表す (単位: phr)

* 2 括弧内の数字は、用いる DDS 1 モルに対する、用いる TEP のモル数を示す

[0033] [比較例 1] ~ [比較例 4]

TEP を用いない以外は、実施例 7、実施例 10、実施例 11、実施例 12 と同様の方法で、エポキシ樹脂 (CB-1) ~ (CB-4) を調製した。

[0034] 得られたエポキシ樹脂組成物（B-1）～（B-10）、及び（CB-1）～（CB-4）の一部をそれぞれ採取し、示差走査熱量計でエポキシ樹脂組成物の硬化反応に基づく発熱を測定した。その結果として、各々の硬化開始温度（オンセット）、反応熱のピーク温度、及び100℃以上350℃以下における熱量（添加したTEPの重量を除いて換算した1重量部あたりの熱量積分値）を、表3に示す。

エポキシ樹脂組成物（B-1）、（B-5）、及び（CB-1）のDSCチャートを図3に、（B-4）、（B-10）、及び（CB-4）のDSCチャートを図4に示す。図中、横軸は測定温度（℃）、縦軸は発熱量（Heat Flow/mW）をそれぞれ示す。

[0035] [表3]

エポキシ樹脂組成物	硬化開始温度（℃）	反応熱のピーク温度（℃）	熱量（J/g）	TEP無添加時との反応熱のピーク温度差（℃）	TEP無添加時との熱量差（J/g）
（B-1）	294.0	313.2	957.3	-5.4	-
（B-2）	-	291.1	-	-8.1	-
（B-3）	-	255.8	-	-15.6	-
（B-4）	292.5	312.2	888.9	-	-
（B-5）	294.7	313.8	979.0	-4.8	-26.2
（B-6）	286.7	308.5	951.8	-	-53.4
（B-7）	281.3	305.1	876.8	-	-128.4
（B-8）	-	290.8	-	-8.4	-
（B-9）	-	255.2	-	-16.2	-
（B-10）	293.6	313.4	889.0	-	-
（CB-1）	302.0	318.6	1005.2	-	-
（CB-2）	-	299.2	-	-	-
（CB-3）	-	271.4	-	-	-
（CB-4）	298.7	316.6	1001.1	-	-

[0036] 表3の結果から、TEPが添加されているエポキシ樹脂組成物は、何も添加されていないエポキシ樹脂組成物と比較して、硬化開始温度、反応熱のピ

ーク温度及び熱量が低下し、TEPの添加量の増加に伴い、特に熱量の減少幅が大きくなることがわかった。即ち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、より低温、かつ少ないエネルギー量で硬化させることができる。さらに、化学量論量以下（4～28 phr）の硬化剤の添加であっても硬化反応が進行することも明らかとなった。

[0037] 得られたエポキシ樹脂組成物（B-3）、（B-9）、及び（CB-3）を40℃で保存し、目視で固化を確認するまでの日数を測定することにより、保存安定性の評価を行った。その結果を表4に示す。

[表4]

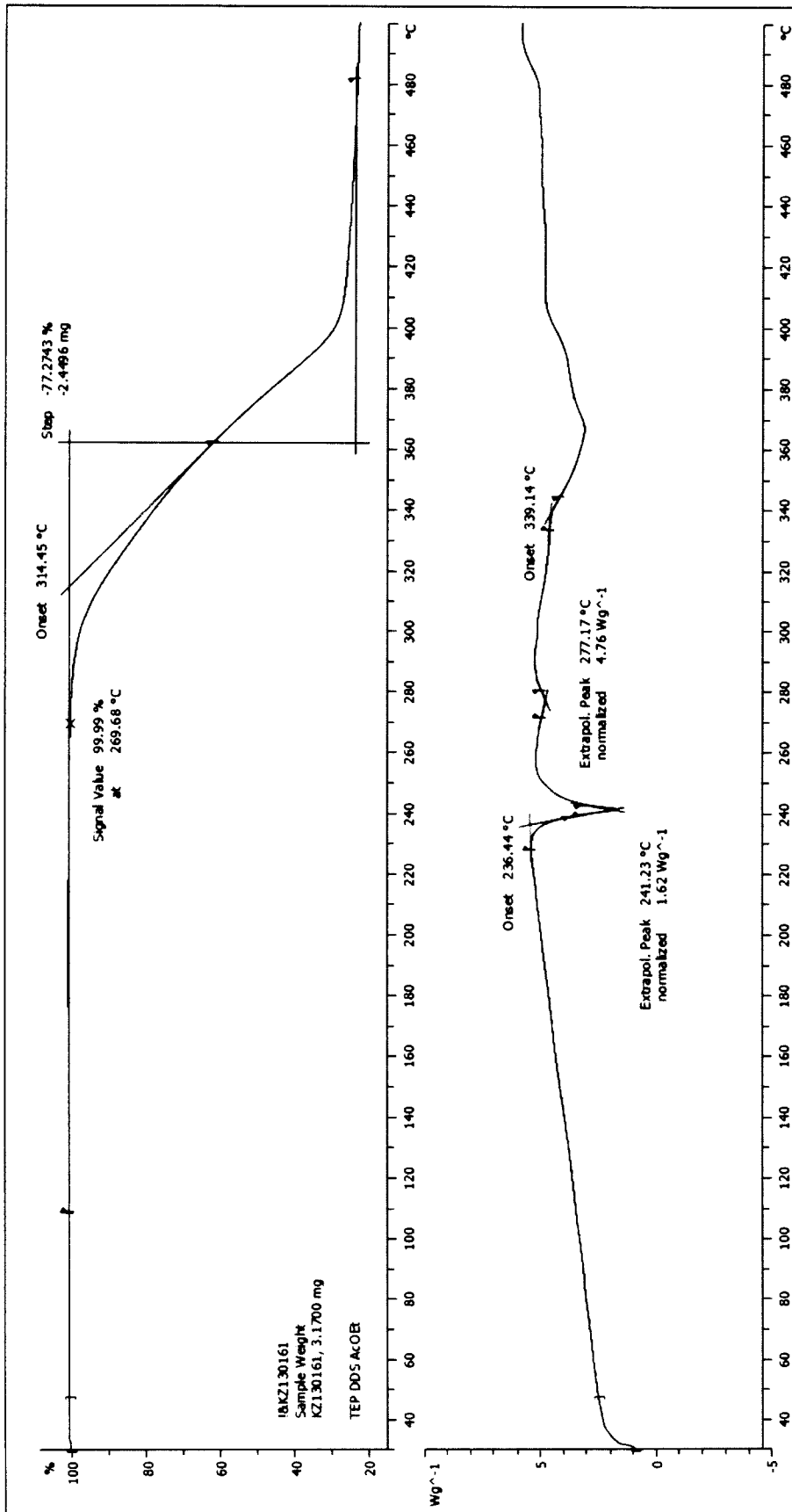
エポキシ樹脂組成物	固化までの日数
（B-3）	94日で固化なし
（B-9）	6-13日で固化
（CB-3）	48日で固化

[0038] 表4の結果から、TEPと4,4'-DDSの包接化合物を添加したエポキシ樹脂組成物（B-3）は、TEPを用いないエポキシ樹脂組成物（CB-3）より固化までの日数が長く、一液安定性が向上することがわかった。一方、TEPを4,4'-DDSと包接化せずに添加したエポキシ樹脂組成物（B-9）は、TEPを用いないエポキシ樹脂組成物（CB-3）よりも早く固化することから、TEPに硬化促進効果があることがわかった。

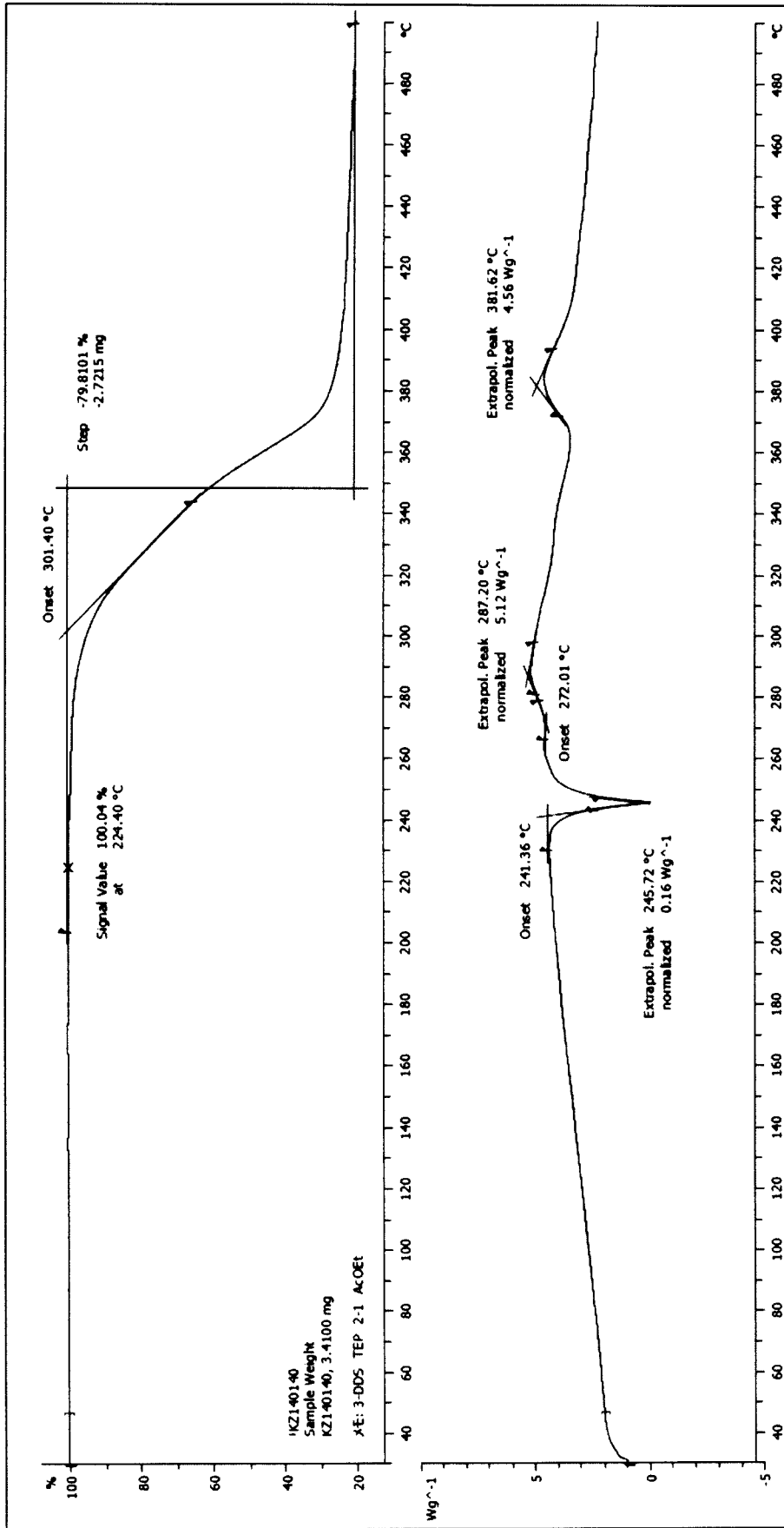
請求の範囲

- [請求項1] グリシジルアミン型エポキシ樹脂、芳香族ポリアミン、及び1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを含有するエポキシ樹脂組成物。
- [請求項2] 芳香族ポリアミンと1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが包接化合物を形成している、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 芳香族ポリアミンが、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及び／又は3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンである、請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] グリシジルアミン型エポキシ樹脂が、3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂である、請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] 前記3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂が、N, N, N', N'-テトラグリシジル4, 4'-ジアミノジフェニルメタンである、請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。
- [請求項7] (A) 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及び／又は3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、及び(B) 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを含む包接化合物。

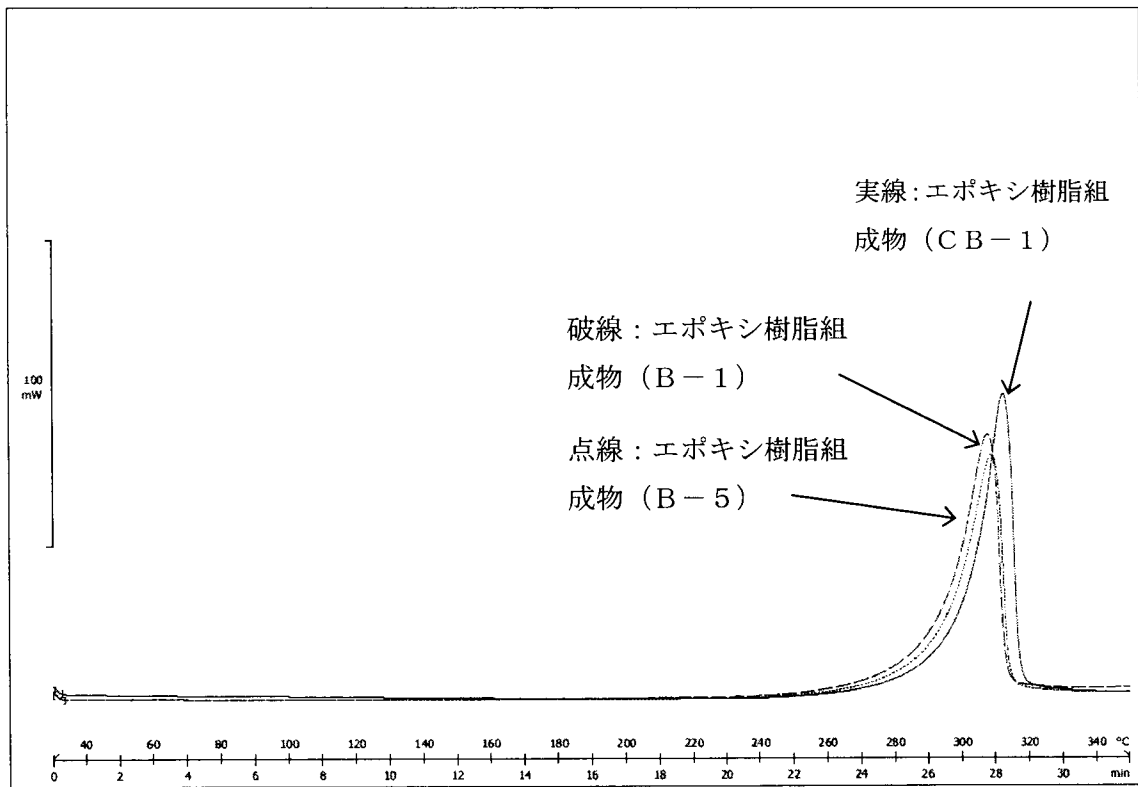
[X] 1



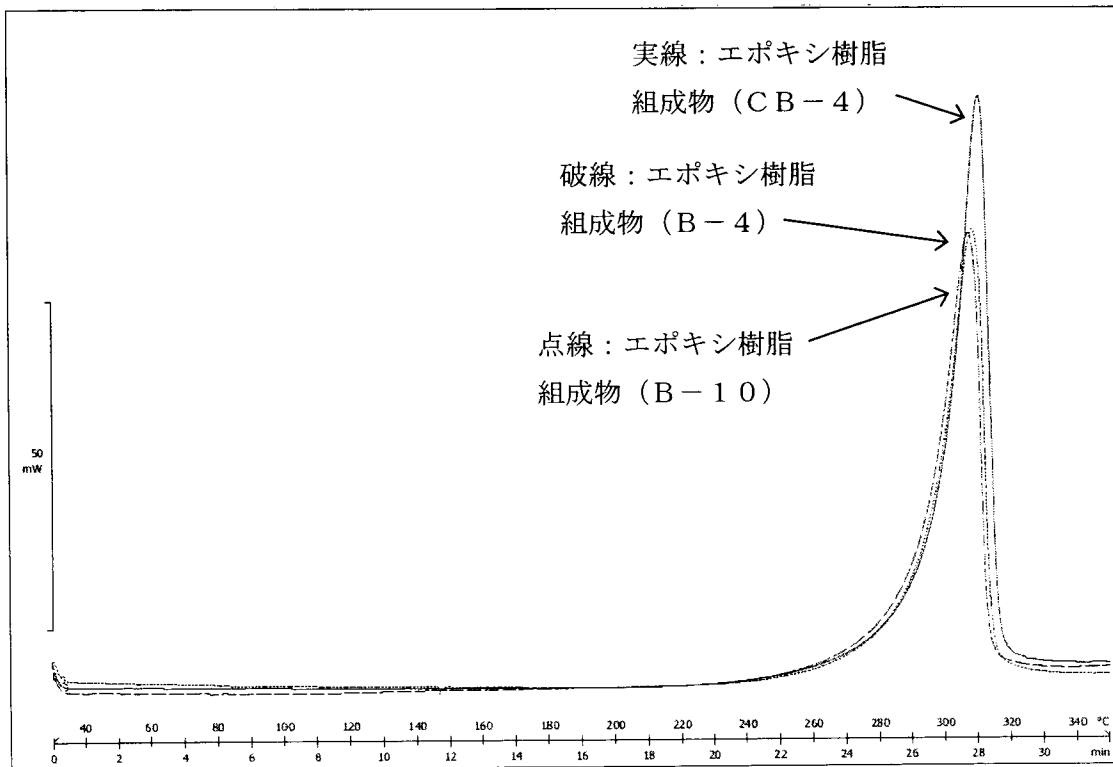
[2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/006241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/46(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)
C08G59/46, C08L63/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y A	JP 2010-215863 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; paragraphs [0023] to [0027]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 6 3, 5, 7
Y A	JP 2009-191231 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; paragraphs [0018], [0019]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 6 3, 5, 7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 January 2016 (28.01.16)	Date of mailing of the international search report 09 February 2016 (09.02.16)
---	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/006241

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 11-71449 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 16 March 1999 (16.03.1999), claims; paragraph [0018]; examples; table 1 & JP 2006-299281 A & JP 2011-6709 A & US 2004/0106764 A1 claims; paragraph [0021]; examples; table 1 & US 6727325 B1 & US 2006/0287465 A1 & US 2009/0093599 A1 & WO 1998/029469 A1 & EP 949286 A1 & EP 1520867 A2 & DE 69732651 D & DE 69732651 T	1, 2, 4, 6 3, 5, 7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G59/46(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. C08G59/46, 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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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
Y A	JP 2010-215863 A（積水化学工業株式会社）2010.09.30, 特許請求の範囲、[0023]-[0027]、実施例 （ファミリーなし）	1、2、4、6 3、5、7
Y A	JP 2009-191231 A（積水化学工業株式会社）2009.08.27, 特許請求の範囲、[0018][0019]、実施例 （ファミリーなし）	1、2、4、6 3、5、7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 28.01.2016	国際調査報告の発送日 09.02.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 久保 道弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4 5 1 4

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 A	JP 11-71449 A (日本曹達株式会社) 1999. 03. 16, 特許請求の範囲、[0018]、実施例、表 1 & JP 2006-299281 A & JP 2011-6709 A & US 2004/0106764 A1, 特許請求の範囲, [0021], 実施例, 表 1 & US 6727325 B1 & US 2006/0287465 A1 & US 2009/0093599 A1 & WO 1998/029469 A1 & EP 949286 A1 & EP 1520867 A2 & DE 69732651 D & DE 69732651 T	1、2、4、6 3、5、7