

(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  
2023年7月27日(27.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/140256 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/14 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)  
C08G 59/04 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)  
C08J 5/24 (2006.01)

LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001214

(22) 国際出願日: 2023年1月17日(17.01.2023)

(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 2022-005567 2022年1月18日(18.01.2022) JP

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

(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, CV, 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, ME, 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).

(72) 発明者: 杉山 大樹 (SUGIYAMA, Daiki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

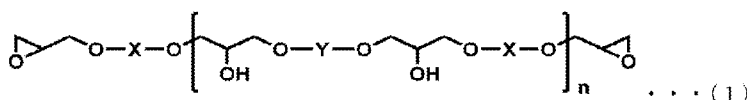
添付公開書類:  
一 国際調査報告(条約第21条(3))

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: MODIFIED EPOXY RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 変性エポキシ樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物



(57) Abstract: Provided is a modified epoxy resin that is represented by formula (1) and includes a structural unit derived from an epoxy compound and a structural unit derived from an acid-terminated polyester, and in which the weight average molecular weight is 1,500-50,000 and the epoxy equivalent amount is 500-10,000 g/eq (in formula (1), n is a number between 1-30, X is a structural unit derived from an epoxy compound, and Y is a structural unit derived from a polyester).

(57) 要約: エポキシ化合物由来の構造単位と酸末端ポリエステル由来の構造単位とを含み、重量平均分子量が1,500~50,000であり、エポキシ当量が500~10,000 g/eqであり、下記式(1)で表される変性エポキシ樹脂(式(1)中、nは1~30の数であり; Xはエポキシ化合物由来の構造単位であり; Yはポリエステル由来の構造単位である。)



WO 2023/140256 A1

## 明 細 書

発明の名称：

変性エポキシ樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物

### 技術分野

[0001] 本発明は、変性エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂の製造方法、変性エポキシ樹脂を含む硬化性樹脂組成物、及び該硬化性樹脂組成物の硬化物に関する。本発明はまた、該硬化性樹脂組成物を含む塗料、接着剤、粉体塗装用塗料組成物、缶用塗料組成物及びプリプレグ；該硬化物を含む塗膜、繊維強化プラスチック及び積層板；並びに該塗膜を有する缶用部材及び缶；に関する。

### 背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、電気特性、接着性、耐熱性等に優れることから主に塗料分野、土木分野、電気分野等の多くの用途で使用されている。特に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、入手性に優れ、価格も安く、機械物性のバランスが良いことから広く用いられている。高分子量のビスフェノールA型エポキシ樹脂を含む硬化塗膜は、密着性、塗膜硬度、耐点衝撃性、耐屈曲性、熱水中での安定性、及び耐レトルト性が高いことから、食品缶内面のコーティング用途で汎用されている。

[0003] しかしながら、ビスフェノールAは、内分泌かく乱物質の疑いがあるため、食品容器コーティング、飲料容器コーティング等の食品接触用途において、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の使用の低減が市場から強く要望されている。

[0004] 近年、環境意識が著しく高まっていることから、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は食品接触用途のみならず、上記に記述した多様な用途においても使用が低減され始めている。そこで、これまでに、ビスフェノールAを構成要素として含まないエポキシ樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂組成物の代替品として提案されてきた。

[0005] 例えば、特許文献1には、金属製の食品又は飲料缶の食品接触コーティン

グの形成において使用するために好適な水性食品又は飲料缶コーティング組成物であって、水性担体と水分散性ポリマー及び乳化重合エチレン性不飽和モノマー成分を含む樹脂系とを含むコーティング組成物が開示されている。そして、このコーティング組成物において、前記水分散性ポリマーとしては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、及びビスフェノールS（これらのエポキシドを含む）のそれぞれを実質的に含まない芳香族ポリエーテルポリマーを好適に用いることができる。

また、一方、ビスフェノールA型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂として、特許文献2には、脂肪族ジオールのジグリシジルエーテルと酸末端ポリエステルとの共重合物が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特表2019-518091号公報

特許文献2：特開2019-73676号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に記載のコーティング組成物は、金属基材上での耐腐食性、可撓性、堅牢性等の特性が不十分であった。

また、特許文献2に記載のビスフェノールA型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂は、脂肪族ジオールのジグリシジルエーテルを用いているため、非常に高い柔軟性を示すが、機械物性の観点からは改善の余地が残されている。そのため、柔軟性と機械物性とのバランスのとれたエポキシ樹脂の開発が望まれている。

[0008] 本発明は、上記従来技術に鑑みなされたものであり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とは異なる構造の変性エポキシ樹脂であって、従来の高分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂の硬化物と同等かそれ以上の密着性、塗膜硬度、耐カップング性、耐点衝撃性、耐屈曲性、及び耐熱水性を有する硬化

物又は硬化塗膜を与える変性エポキシ樹脂を提供することを課題とする。

また、本発明の他の課題は、変性エポキシ樹脂の製造方法、変性エポキシ樹脂を含む硬化性樹脂組成物、及び変性エポキシ樹脂を含む硬化性樹脂組成物の硬化物を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、エポキシ樹脂として、エポキシ化合物由来の構造単位と酸末端ポリエステル由来の構造単位とを含み、重量平均分子量が1,500~50,000であり、エポキシ当量が500~10,000 g/eqである変性エポキシ樹脂を用いることにより、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明の完成に至った。

即ち、本発明の要旨は以下の〔1〕~〔17〕に存する。

[0010] 〔1〕

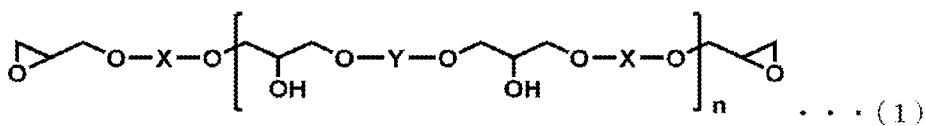
エポキシ化合物由来の構造単位と酸末端ポリエステル由来の構造単位とを含み、

重量平均分子量が1,500~50,000であり、

エポキシ当量が500~10,000 g/eqであり、

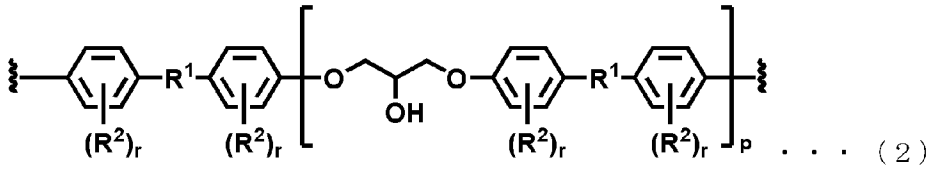
下記式（1）で表される、変性エポキシ樹脂。

[化1]



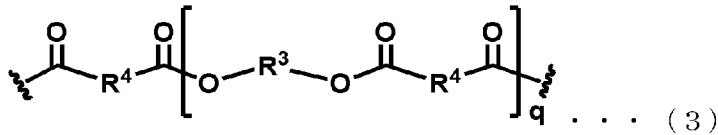
（式（1）中、nは、繰り返し単位数の平均値であって、1~30の数であり；Xは、エポキシ化合物由来の構造単位であって、下記式（2）で表される2価の基であり；Yは、酸末端ポリエステル由来の構造単位であって、下記式（3）で表される2価の基であり；複数存在するXは、互いに同一でも異なってもよく；複数存在するYは、互いに同一でも異なってもよい。）

[化2]



(式(2)中、 $p$ は、繰り返し単位数の平均値であって、 $0 \sim 10$ の数であり； $R^1$ は、直接結合又は炭素数 $1 \sim 15$ のアルキレン基であり； $R^2$ は、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基であり； $r$ は、 $1 \sim 4$ の整数であり；複数存在する $R^1$ は、互いに同一でも異なってもよく；複数存在する $R^2$ は、互いに同一でも異なってもよく；複数存在する $r$ は、互いに同一でも異なってもよい。)

[化3]



(式(3)中、 $R^3$ は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数 $2 \sim 40$ の炭化水素基であり； $R^4$ は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数 $2 \sim 40$ の炭化水素基であり； $q$ は、繰り返し単位数の平均値であって、 $1 \sim 50$ の数であり；複数存在する $R^3$ は、互いに同一でも異なってもよく；複数存在する $R^4$ は、互いに同一でも異なってもよい。)

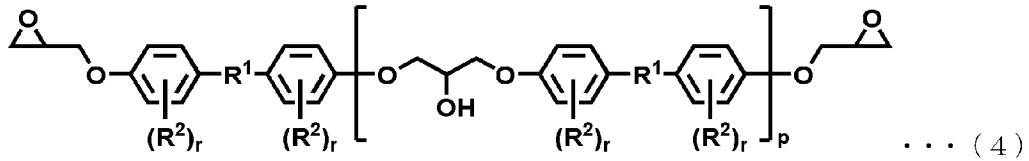
[2]

前記式(2)中、 $R^1$ が直接結合又はメチレン基であり、 $R^2$ がメチル基であり、 $r$ が $1 \sim 2$ の整数である、[1]に記載の変性エポキシ樹脂。

[3]

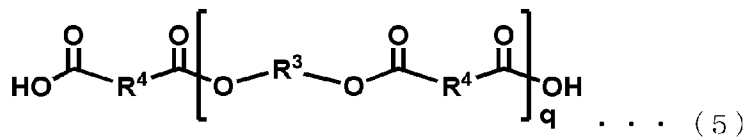
下記式(4)で示されるエポキシ化合物(A)と下記式(5)で示される酸末端ポリエステル(B)とを反応させる反応工程を含む、変性エポキシ樹脂の製造方法。

[化4]



(式(4)中、 $p$ 、 $r$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ、前記式(2)中の $p$ 、 $r$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ と同義である。)

[化5]



(式(5)中、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $q$ は、それぞれ、前記式(3)中の $R^3$ 、 $R^4$ 及び $q$ と同義である。)

〔4〕

前記変性エポキシ樹脂の重量平均分子量が、1,500~50,000である、〔3〕に記載の変性エポキシ樹脂の製造方法。

〔5〕

前記変性エポキシ樹脂のエポキシ当量が、500~10,000 g/e qである、〔3〕又は〔4〕に記載の変性エポキシ樹脂の製造方法。

〔6〕

〔1〕又は〔2〕に記載の変性エポキシ樹脂と硬化剤とを含む、硬化性樹脂組成物。

〔7〕

〔6〕に記載の硬化性樹脂組成物を含む、塗料。

〔8〕

〔6〕に記載の硬化性樹脂組成物を含む、接着剤。

〔9〕

〔6〕に記載の硬化性樹脂組成物を含む、粉体塗装用塗料組成物。

〔10〕

〔6〕に記載の硬化性樹脂組成物を含む、缶用塗料組成物。

〔1 1〕

〔6〕に記載の硬化性樹脂組成物を含む、プリプレグ。

〔1 2〕

〔6〕に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる、硬化物。

〔1 3〕

〔1 2〕に記載の硬化物を含む、塗膜。

〔1 4〕

〔1 2〕に記載の硬化物を含む、繊維強化プラスチック。

〔1 5〕

〔1 2〕に記載の硬化物を含む、積層板。

〔1 6〕

缶用基材と、前記缶用基材の表面上に配置された〔1 3〕に記載の塗膜とを有する、缶用部材。

〔1 7〕

〔1 6〕に記載の缶用部材を用いてなる、缶。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とは異なる構造の変性エポキシ樹脂であって、従来の高分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂の硬化物と同等かそれ以上の密着性、塗膜硬度、耐カップング性、耐点衝撃性、耐屈曲性、及び耐熱水性を有する硬化物又は硬化塗膜を与える変性エポキシ樹脂を提供することができる。

また、本発明によれば、変性エポキシ樹脂の製造方法、変性エポキシ樹脂を含む硬化性樹脂組成物、及び変性エポキシ樹脂を含む硬化性樹脂組成物の硬化物を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

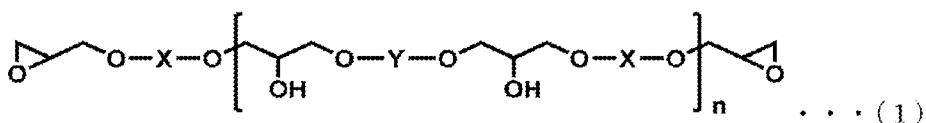
[0012] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変

形して実施することができる。本明細書において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いることとする。本明細書において、化合物の「2官能」及び「2価」とは、実質的に2官能であることを指し、変性エポキシ樹脂製造時にゲル化を誘発しない程度、すなわち5重量%以下であれば3官能以上の化合物を含んでいてもよい。また、本明細書において、数値範囲の下限値及び上限値を分けて記載する場合、当該数値範囲は、それらのうち任意の下限値と任意の上限値とを組み合わせたものとしてすることができる。

[0013] [変性エポキシ樹脂]

本発明の第1の実施形態である変性エポキシ樹脂（以降、単に変性エポキシ樹脂と称する）は、エポキシ化合物由来の構造単位と酸末端ポリエステル由来の構造単位とを含み、下記式（1）で表される変性エポキシ樹脂である。本実施形態に係る変性エポキシ樹脂は、重量平均分子量が1,500～50,000であり、且つエポキシ当量が500～10,000 g/eqである。なお、本明細書において、エポキシ化合物は、エポキシ樹脂を含む概念であるものとする。

[0014] [化6]



[0015] 上記式（1）中、nは、繰り返し単位数の平均値であって、1～30の数である。

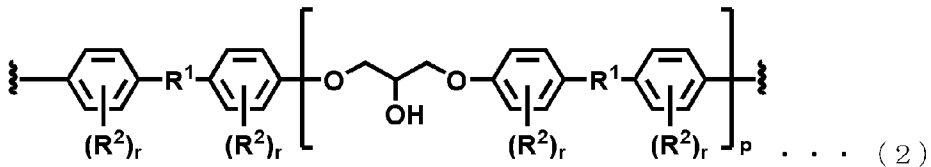
Xは、エポキシ化合物由来の構造単位であって、下記式（2）で表される2価の基であり、複数存在するXは、互いに同一でも異なってもよい。

Yは、酸末端ポリエステル由来の構造単位であって、下記式（3）で表される2価の基であり、複数存在するYは、互いに同一でも異なってもよい。

以下、Xで表されるエポキシ化合物由来の構造単位及びYで表される酸末

端ポリエステル由来の構造単位を、それぞれ、構造単位（X）及び構造単位（Y）と称することがある。

[0016] [化7]



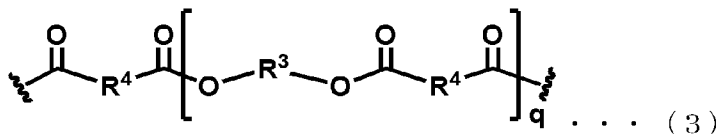
[0017] 上記式（2）中、pは、繰り返し単位数の平均値であって、0～10の数である。

R<sup>1</sup>は、直接結合又は炭素数1～15のアルキレン基であり、複数存在するR<sup>1</sup>は、互いに同一でも異なってもよい。

R<sup>2</sup>は、炭素数1～4のアルキル基であり、複数存在するR<sup>2</sup>は互いに同一でも異なってもよい。

rは、1～4の整数であり、複数存在するrは、互いに同一でも異なってもよい。

[0018] [化8]



[0019] 上記式（3）中、R<sup>3</sup>は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数2～40の炭化水素基であり、複数存在するR<sup>3</sup>は、互いに同一でも異なってもよい。

R<sup>4</sup>は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数2～40の炭化水素基であり、複数存在するR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なってもよい。

qは、繰り返し単位数の平均値であって、1～50の数である。

[0020] [式（1）中のX]

前記式（1）中のXは2官能エポキシ化合物に由来する構造単位であり、具体的には前記式（2）で表される2価の基である。pは、繰り返し単位数の平均値であって、0～10の数であるが、柔軟性を高められる観点からは

、好ましくは0、1～8であり、より好ましくは0、2～5である。複数存在するXは、互いに同一でも異なってもよい。

[0021] 前記式(2)中、R<sup>1</sup>は、直接結合又は炭素数1～15のアルキレン基であり、変性エポキシ樹脂の分子間のスタッキング性が強まり、硬化物の点衝撃強度や耐カッピング性が良好になる観点から、好ましくは直接結合又は炭素数1～10のアルキレン基であり、より好ましくは直接結合又は炭素数1～3のアルキレン基である。該アルキレン基としては、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、及びシクロアルキレン基が挙げられる。変性エポキシ樹脂の分子構造がコンパクトになり、変性エポキシ樹脂分子間のスタッキング性が向上する観点から、該アルキレン基は、直鎖アルキレン基又は分岐アルキレン基であることが好ましく、メチレン基又はイソプロピリデン基であることがより好ましく、メチレン基であることが特に好ましい。複数存在するR<sup>1</sup>は、互いに同一でも異なってもよい。

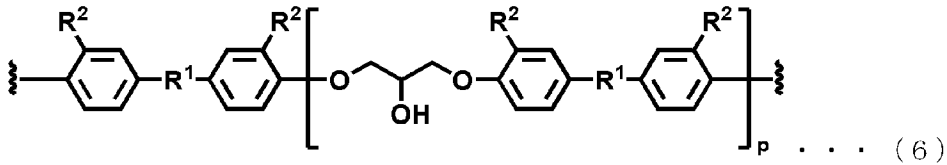
[0022] 前記式(2)中、R<sup>2</sup>は、炭素数1～4のアルキル基である。該アルキル基としては直鎖アルキル基、分岐アルキル基等が挙げられる。平面的な分子構造となり、変性エポキシ樹脂分子間のスタッキング性が向上する観点から、R<sup>2</sup>は、直鎖アルキル基であることが好ましい。具体的な直鎖アルキル基としては、n-ブチル基、n-プロピル基、エチル基、メチル基等が挙げられる。直鎖アルキル基の中でも、分子の平面度を高められ、変性エポキシ樹脂の機械物性が向上する観点から、R<sup>2</sup>は、メチル基であることが好ましい。複数存在するR<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよい。

[0023] 前記式(2)中、rは、1～4の整数であり、1～2の整数であることが好ましく、2であることが入手性の観点から特に好ましい。

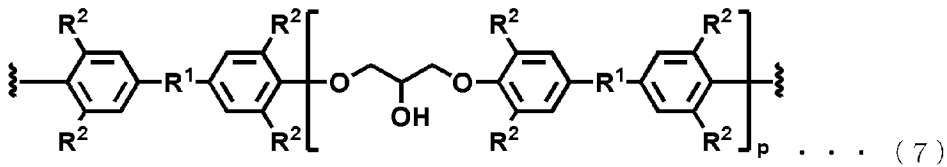
R<sup>2</sup>の置換位置としては、rが1の場合は、下記式(6)に示される位置であることが好ましい。rが2の場合は、下記式(7)に示される位置であることが好ましい。これは、酸素原子近傍に置換基を配置することで、酸素原子に由来する水素結合を阻害することができ、芳香族骨格に由来する適度なスタッキング性が向上することで、変性エポキシ樹脂の機械物性が向上する

からである。

[0024] [化9]

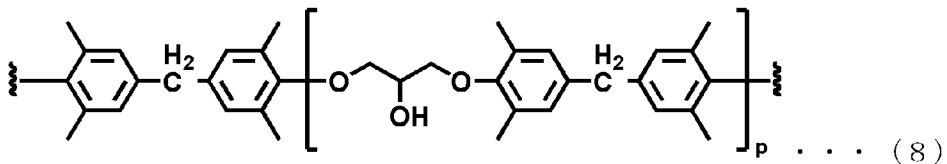


[0025] [化10]



[0026] 以上のことを総合すると、式(1)中のXは、下記式(8)に示すように、テトラメチルビスフェノールF(4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール))に由来する骨格を持つことが最も好ましい。

[0027] [化11]



[0028] なお、変性エポキシ樹脂は、原料として内分泌かく乱物質であるビスフェノールAを使用することなく製造されたものであることが好ましく、すなわち、R<sup>1</sup>が、イソプロピリデン基でなく、かつ、該イソプロピリデン基に結合するベンゼン環のR<sup>2</sup>が、全て水素原子でないことが好ましい。ただし、後述するように、製造上の理由から、反応系に微量のビスフェノールAが混入する恐れがある。したがって、「R<sup>1</sup>が、イソプロピリデン基でなく、かつ、該イソプロピリデン基に結合するベンゼン環のR<sup>2</sup>が、全て水素原子でない」とは、ビスフェノールAに由来する基を実質的に含まない(変性エポキシ樹脂全重量に対して50,000ppm以下)ことを意味するのであって、R<sup>1</sup>がイソプロピリデン基であり、かつ、該イソプロピリデン基に結合するベンゼン環のR<sup>2</sup>が全て水素原子で

ある態様を一切含まないことを意味するものではない。

[0029] [式(1)中のY]

前記式(1)中のYを表す前記式(3)において、R<sup>3</sup>は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数2~40の炭化水素基であり；R<sup>4</sup>は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数2~40の炭化水素基であり；qは、繰り返し単位数の平均値であって、1~50の数である。

[0030] R<sup>3</sup>の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、直鎖又は分岐を有する脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられ、好ましくは直鎖又は分岐を有する脂肪族炭化水素基、又は脂環式炭化水素基である。R<sup>3</sup>の炭化水素基の炭素数は、好ましくは2以上であり、より好ましくは3以上であり、さらに好ましくは5以上であり、特に好ましくは6以上であり、また、好ましくは35以下であり、より好ましくは25以下であり、さらに好ましくは20以下であり、特に好ましくは15以下である。

[0031] R<sup>4</sup>の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、直鎖又は分岐を有する脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられ、好ましくは芳香族炭化水素基、又は直鎖の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは芳香族炭化水素基である。R<sup>4</sup>の炭化水素基の炭素数は、好ましくは2以上であり、より好ましくは3以上であり、さらに好ましくは5以上であり、特に好ましくは6以上であり、また、好ましくは35以下であり、より好ましくは25以下であり、さらに好ましくは20以下であり、特に好ましくは15以下である。

[0032] 本実施形態に係る変性エポキシ樹脂は、上記変性エポキシ樹脂を構成する構造単位(X)及び構造単位(Y)を特定の割合に調整することができる。

[0033] 変性エポキシ樹脂中の構造単位(X)の割合は、下記式(1)で表される。

$$\text{構造単位(X)の割合(重量\%)} = (\text{構造単位(X)の重量}) \times 100 \\ ) \div \text{変性エポキシ樹脂の重量} \cdots (1)$$

なお、構造単位(X)の割合は、変性エポキシ樹脂の製造者であれば、エ

ポキシ化合物（A）と酸末端ポリエステル（B）の製造時の仕込み重量比から算出することができる。変性エポキシ樹脂の使用者であれば、必要に応じて変性エポキシ樹脂の分解反応を行い、核磁気共鳴装置、質量分析装置およびクロマトグラフにて定性分析および定量分析を実施し、構成成分の重量比を分析することで、算出することができる。

[0034] 構造単位（X）の割合は、0重量%超であるが、下限値は1重量%以上が好ましく、3重量%以上であることがより好ましく、5重量%以上がさらに好ましく、10重量%以上が特に好ましい。構造単位（X）の割合が上記下限値以上であれば、変性エポキシ樹脂を製造する際、構造単位（X）に対して構造単位（Y）の割合が多すぎず、均一な反応を行い易く、製造安定性に優れる傾向がある。

[0035] 構造単位（X）の割合の上限値は、80重量%以下であることが好ましく、70重量%以下であることがより好ましく、60重量%以下であることがさらに好ましく、50重量%以下であることがさらに好ましく、40重量%以下であることが特に好ましい。構造単位（X）の割合が上記上限値以下であれば、変性エポキシ樹脂の特性に構造単位（X）の特性が過剰に反映されることなく、適度な柔軟性を確保することができる。

[0036] 変性エポキシ樹脂中の構造単位（Y）の割合は、下記式（11）で表される。

$$\text{構造単位（Y）の割合（重量\%）} = (\text{構造単位（Y）の重量}) \times 100) \div \text{変性エポキシ樹脂の重量} \cdots (11)$$

なお、構造単位（Y）の割合は、変性エポキシ樹脂の製造者であれば、エポキシ化合物（A）と酸末端ポリエステル（B）の製造時の仕込み重量比から算出することができる。変性エポキシ樹脂の使用者であれば、必要に応じて変性エポキシ樹脂の分解反応を行い、核磁気共鳴装置、質量分析装置およびクロマトグラフにて定性分析および定量分析を実施し、構成成分の重量比を分析することで、算出することができる。

[0037] 構造単位（Y）の割合は、100重量%未満であるが、上限値は99重量

%以下が好ましく、97重量%以下であることがより好ましく、95重量%以下が更に好ましい。構造単位(Y)の割合が上記上限値以下であれば、変性エポキシ樹脂を製造する際、構造単位(Y)に対して構造単位(X)の割合が少なすぎず、均一な反応を行い易く、製造安定性に優れる傾向がある。

[0038] 構造単位(Y)の割合の下限値は、20重量%以上であることが好ましく、30重量%以上であることがより好ましく、40重量%以上であることがさらに好ましく、50重量%以上であることがさらに好ましく、60重量%以上であることが特に好ましい。構造単位(Y)の割合が上記下限値以上であれば、変性エポキシ樹脂の特性に構造単位(X)の特性が過剰に反映されることなく、適度な柔軟性を確保することができる。

[0039] [変性エポキシ樹脂の物性・特性]

変性エポキシ樹脂のエポキシ当量の下限値は、500g/eq以上であり、好ましくは750g/eq以上であり、より好ましくは1,000g/eq以上であり、さらに好ましくは1,500g/eq以上であり、特に好ましくは2,000g/eq以上である。

エポキシ当量が上記下限値以上であることにより、変性エポキシ樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を向上させることができ、固形樹脂として保存する場合は、暑熱環境において樹脂同士が融着する(以降、ブロッキングとも称する)ことを抑制できる。また、エポキシ当量が上記下限値以上であることにより、変性エポキシ樹脂を硬化させて得られる硬化物及び硬化塗膜(以降、硬化物及び/又は硬化塗膜を単に硬化物と称することがある)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を向上させることもできる。

[0040] 一方、変性エポキシ樹脂のエポキシ当量の上限値は、10,000g/eq以下であり、好ましくは8,000g/eq以下であり、より好ましくは6,000g/eq以下であり、さらに好ましくは4,000g/eq以下である。

エポキシ当量が上記上限値以下であることにより、溶剤に溶解させる際に十分な溶解速度を確保でき、溶解後の樹脂溶液粘度の上昇も抑制できるため

、溶液の固形分濃度を増大することができる。そのため、変性エポキシ樹脂の生産効率や、該変性エポキシ樹脂を含有する塗料を塗布する際の効率も高めることができる。また、固形樹脂として扱う場合は、軟化点が高くなりすぎることを抑制できる。そのため、軟化点が高すぎることで生じる不都合、具体的には、熔融混練させる際の温度を上げる必要が生じ、例えば潜在硬化剤と混練する場合に選択できる潜在硬化剤種が少なくなるといった不都合を回避することができる。加えて、エポキシ当量が上記上限値以下であれば、加熱硬化させる際に、樹脂の熔融粘度も高くなりすぎることがないため、変性エポキシ樹脂を硬化して得られる硬化塗膜の面精度を向上することもできる。

[0041] 変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

[0042] 変性エポキシ樹脂の中間点ガラス転移温度（ $T_m g$ ）の下限値は、 $40^{\circ}C$ 以上であることが好ましく、 $50^{\circ}C$ 以上であることがより好ましく、 $55^{\circ}C$ 以上であることがさらに好ましく、 $60^{\circ}C$ 以上であることが特に好ましい。中間点ガラス転移温度（ $T_m g$ ）が上記下限値以上であれば、実用に耐える耐ブロッキング性が確保でき、作業性が向上するためである。さらに、変性エポキシ樹脂を含む硬化塗膜が熱水と接触した際に異常が発生しにくくなる。変性エポキシ樹脂の中間点ガラス転移温度（ $T_m g$ ）の上限値は、 $150^{\circ}C$ 以下であることが好ましく、 $120^{\circ}C$ 以下であることがより好ましく、 $100^{\circ}C$ 以下であることがさらに好ましく、 $75^{\circ}C$ 以下であることが特に好ましい。中間点ガラス転移温度（ $T_m g$ ）が上記上限値以下であれば、熔融粘度が高くなりすぎることを抑制できる。その結果、変性エポキシ樹脂を他成分と混練する際の温度を比較的低温にすることができ、樹脂組成物製造におけるプロセス通過性を改善することができる。

[0043] 変性エポキシ樹脂の重量平均分子量（ $M_w$ ）の下限値は、 $1,500$ 以上であることが好ましく、 $3,000$ 以上がより好ましく、 $5,000$ 以上であることがさらに好ましく、 $10,000$ 以上であることが特に好ましい。

重量平均分子量が上記下限値以上であることにより、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が向上し、ブロッキングを抑制することができる。変性エポキシ樹脂は、重量平均分子量が小さすぎると、架橋点間が狭まるため、硬化により得られる硬化物が脆くなる；硬化塗膜の機械物性が低下する；といった問題が生じる場合がある。また、変性エポキシ樹脂は、重量平均分子量が小さすぎると、変性エポキシ樹脂を構成する構造単位（X）及び構造単位（Y）によっては、製造時の未反応の残存成分が多くなる傾向があり、ガラス転移温度（ $T_g$ ）から予想されるよりも強いブロッキングが生じる；焼き付けの際に未反応成分が揮発する；溶剤溶解時に溶剤種によっては相溶せずに分離する；といった問題が生じる場合もある。これに対し、変性エポキシ樹脂の重量平均分子量が上記下限値以上であれば、このような問題の発生を回避することができる。

[0044] 一方、変性エポキシ樹脂の重量平均分子量（ $M_w$ ）の上限値は、50,000以下であり、45,000以下であることが好ましく、40,000以下であることがより好ましく、20,000以下であることがさらに好ましい。変性エポキシ樹脂は、重量平均分子量が大きすぎると、軟化点が高くなり、溶融混練時に溶融温度を高くしなければならなかったり、溶融粘度が高いために硬化塗膜の面精度が損なわれたりする場合がある。また、変性エポキシ樹脂の重量平均分子量が大きすぎると、該変性エポキシ樹脂を含む硬化性樹脂組成物を硬化させる際に、硬化剤と変性エポキシ樹脂とからなるネットワークの形成が円滑に進まず、形成される塗膜の機械物性が低下したり、耐溶剤性が劣ったりする場合がある。これに対し、変性エポキシ樹脂の重量平均分子量が上記上限値以下であれば、このような問題の発生を回避することができる。

[0045] 変性エポキシ樹脂の分子量分布（＝重量平均分子量（ $M_w$ ）／数平均分子量（ $M_n$ ））の下限値は、1.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましく、2.5以上であることがさらに好ましく、3.0以上であることが特に好ましい。一方、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）の上限値

は、20.0以下であることが好ましく、10.0以下であることがより好ましく、8.0以下であることがさらに好ましく、5.0以下であることが特に好ましい。

分子量分布の値を上記範囲内に調整することで、再現性良く変性エポキシ樹脂を合成できる。また、溶剤に溶解させる際は、比較的分子量の成分から溶剤に溶解していくことから、溶剤と変性エポキシ樹脂の極性や粘度差を緩和していくことで、効率的に溶剤溶解が進むようになる。同様に溶融混練する場合、比較的分子量の成分から溶融混練されていくことから、溶融混練する硬化剤や他のエポキシ樹脂との粘度差や極性差を緩和していくことで、効率的に溶融混練することができる。

[0046] なお、エポキシ樹脂の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 及び数平均分子量 (M<sub>n</sub>) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC法) により測定することができる。より詳細な方法の例については、後掲の実施例の項において説明する。

[0047] ビスフェノールAは検出限界以下であることが最も好ましい。ただし、変性エポキシ樹脂中には、原料であるエポキシ化合物 (A) 及び酸末端ポリエステル (B) の製造時、並びに変性エポキシ樹脂の製造時に、製造上の理由で意図せずビスフェノールAが混入する恐れがある。そして、その結果、変性エポキシ樹脂中にビスフェノールA由来の構造が取り込まれる恐れがある。本実施形態においては、変性エポキシ中にビスフェノールAが実質的に含まないことが好ましい。すなわち、ビスフェノールAは変性エポキシ樹脂の全重量に対して50,000ppm以下であることが好ましい。

[0048] [変性エポキシ樹脂の製造方法]

本発明の第2の実施形態である変性エポキシ樹脂の製造方法は、下記式(4)で示されるエポキシ化合物(A)と下記式(5)で示される酸末端ポリエステル(B)とを反応させる反応工程を含む。反応工程では、下記式(4)で示されるエポキシ化合物(A)と下記式(5)で示される酸末端ポリエステル(B)とを、触媒共存下において、好適な仕込み比のもと反応させる



ルのベンゼン環に結合する水素原子の一部又は全部がメチル基、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、*t*-ブチル基で置換された化合物が例示される。

[0054] エポキシ化合物（A）としては式（4）の条件に合致すれば特に限定されないが、ベンゼン環の水素原子が、小さなアルキル基で置換され、かつベンゼン環同士の架橋部位が小さな構造である方が分子間のスタッキングが良好となり、硬化物の点衝撃強度や耐カップング性が向上する。具体的にはジメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂（ビスフェノールC型エポキシ樹脂とも称される）、テトラメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂、ジメチルビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。入手性の観点から、ジメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂がより好ましく、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いることが特に好ましい。アルキルベンゼン由来の適度に広がった平面構造と、その架橋部の適度な柔軟性が、硬化塗膜にした際の耐点衝撃性や耐カップング性を向上させるからである。

[0055] 以上に挙げたエポキシ化合物（A）は1種のみでも複数種を任意の組み合わせ及び比率で使用することもでき、目的とする変性エポキシ樹脂又はその硬化物のガラス転移温度（ $T_g$ ）、軟化点、点衝撃強度、耐カップング性、耐屈曲性等の要求性能と、用途に応じた要求性能を鑑みて設定すればよい。

[0056] [酸末端ポリエステル（B）]

前記式（8）で示される酸末端ポリエステル（B）は、2価カルボン酸と2価アルコールの重縮合により製造されるカルボン酸末端のポリエステル樹脂である。上述の通り、本実施形態において、化合物の「2官能」及び「2価」とは、実質的に2官能であることを指し、変性エポキシ樹脂製造時にゲル化を誘発しない程度、すなわち5重量%以下であれば3官能以上の化合物

を含んでいてもよい。

[0057] 上述の式(3)における $R^3$ は、酸末端ポリエステル(B)において、後述する2価アルコールに由来する繰返し構成単位に該当し、 $R^4$ は、酸末端ポリエステル(B)において、後述する2価カルボン酸に由来する繰返し単位に該当するものであり、上述の式(3)において、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれの繰返し単位の由来となる化合物に対する化合物単位とも呼ぶこともある。

[0058] なお、2価カルボン酸は、通常、遊離酸の形態で用いられるが、これらの2価カルボン酸の炭素数1~4程度のアルキルエステル、及びハロゲン化物、アルカリ金属塩などの誘導体としても用いることができる。本実施形態では、これら2価カルボン酸とその誘導体とをまとめて「2価カルボン酸成分」と称す。

[0059] 該2価カルボン酸としては特に限定されないが、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸の異性体(具体的には1,4-,1,5-,1,6-,1,7-,2,5-,2,6-,2,7-,2,8-)、フランジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類;コハク酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、タプシン酸、ヘプタデカン二酸、ジプロピルマロン酸、3-エチル-3-メチルグルタル酸、3,3-テトラメチルグルタル酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類;1,1-シクロプロパンジカルボン酸、1,2-シクロプロパンジカルボン酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、デカヒドロ-1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ノルボルナンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸類;等が挙げられる。2価カルボン酸は、これらうち、テレフタル酸及びイ

ソフタル酸から選択されることが好ましい。

- [0060] 3価以上のカルボン酸成分としては特に限定されないが、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、及びこれらの誘導体が挙げられる。
- [0061] これらの多価カルボン酸は単独で用いてもよいし、複数種を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。2価カルボン酸成分として3価以上のカルボン酸成分を用いると、エポキシ化合物(A)との反応時にゲルを生じさせて製造に不具合を生じさせたり、分子量分布が過度に広くなり、塗膜とした際に物性のばらつきを生じさせたりする懸念があるため、2価カルボン酸成分のみを用いることが好ましいが、上記不具合が生じない範囲であれば、3価以上のカルボン酸成分を含んでもよい。
- [0062] 該2価アルコールとしては特に限定されないが、以下のようなものを用いることができる。エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ポリテトラメチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ポリペンタメチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ポリヘキサメチレングリコール、1, 7-ヘプタンジオール、ポリヘプタメチレングリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール等の鎖状構造のみからなるジオール類や、ダイマージオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、イソソルバイド、アンヒドロエリスリトール等の脂環構造を有するジオール類等が挙げられる。2価アルコールは、これらのうち、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、及び1, 4-シクロヘキサジメタノールから選択されることが好ましい。
- [0063] 3価以上のアルコールとしては特に限定されないがトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キシリトール、スクロース、グルコース等が挙げられる。

[0064] これらの多価アルコールは単独で用いてもよいし、複数種を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。2価アルコールとして3価以上のアルコールを用いると、エポキシ化合物（A）との反応時にゲルを生じさせて製造に不具合を生じさせたり、分子量分布が過度に広くなり、塗膜とした際に物性のばらつきを生じさせたりする懸念があるため、2価アルコールのみを用いることが好ましいが、上記不具合が生じない範囲で、3価以上のアルコールを用いてもよい。

[0065] 酸末端ポリエステル（B）の製造方法は特に限定されず、公知の方法で製造することができる。例えば、2価カルボン酸成分及び2価アルコール成分等を含む単量体混合物を反応容器に投入し、加熱昇温して、エステル化反応又はエステル交換反応を行い、反応で生じた水又は2価アルコール成分を除去する。その後引き続き重縮合反応を実施するが、このとき反応装置内を徐々に減圧し、150 mmHg（20 kPa）以下、好ましくは15 mmHg（2 kPa）以下の真空下で2価アルコール成分を留出除去させながら重縮合を行う。

[0066] エステル化反応、エステル交換反応、重縮合反応時に用いる触媒としては、チタン系触媒、酢酸カルシウム、酢酸カルシウム水和物、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、二硫化スズ、酸化スズ、2-エチルヘキサンスズ等のスズ系触媒、酢酸亜鉛、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなどが挙げられる。これらのうち、触媒としては、反応性が良好な点からチタン系触媒が好ましい。

[0067] チタン系触媒としては、例えばアルコキシ基を有するチタンアルコキシド化合物、カルボン酸チタン化合物、カルボン酸チタニル、カルボン酸チタニル塩、チタンキレート化合物などが挙げられる。

[0068] アルコキシ基を有するチタンアルコキシド化合物としては、例えばテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラペントキシチタン、テトラオクトキシチタンなどが挙げられる。

[0069] カルボン酸チタン化合物としては、例えば蟻酸チタン、酢酸チタン、プロピオン酸チタン、オクタン酸チタン、シュウ酸チタン、コハク酸チタン、マレイン酸チタン、アジピン酸チタン、セバシン酸チタン、ヘキサントリカルボン酸チタン、イソオクタントリカルボン酸チタン、オクタンテトラカルボン酸チタン、デカンテトラカルボン酸チタン、安息香酸チタン、フタル酸チタン、テレフタル酸チタン、イソフタル酸チタン、1, 3-ナフタレンジカルボン酸チタン、4, 4-ビフェニルジカルボン酸チタン、2, 5-トルエンジカルボン酸チタン、アントラセンジカルボン酸チタン、トリメリット酸チタン、2, 4, 6-ナフタレントリカルボン酸チタン、ピロメリット酸チタン、2, 3, 4, 6-ナフタレントトラカルボン酸チタンなどが挙げられる。

[0070] これらのチタン系触媒のうち、テトラブトキシチタンが好ましい。

チタン系触媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0071] エステル化反応又はエステル交換反応、及び重縮合反応の反応温度は、150～300℃であることが好ましい。反応温度が150℃以上であれば生産性が良好となる傾向にあり、300℃以下であれば得られる酸末端ポリエステル(B)の分解を抑制することができる。反応温度の下限値は180℃以上がより好ましく、上限値は280℃以下がより好ましい。

[0072] 触媒の使用量は、2価カルボン酸成分と2価アルコール成分の合計重量に対して10ppm～10000ppmであることが重合反応性確保の観点で好ましい。

[0073] 酸末端ポリエステル(B)の重量平均分子量(Mw)の下限値は、1,000以上であることが好ましく、1,500以上であることがより好ましく、2,000以上であることが特に好ましい。一方、重量平均分子量(Mw)の上限値は、10,000以下であることが好ましく、9,000以下であることがより好ましく、8,000以下であることが特に好ましい。前記、上限値と下限値を満たすことで、変性エポキシ樹脂中に占める構造単位(

Y) を好適な範囲に調整することができ、その結果、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を好適な範囲に調整でき、且つ機械物性に優れる硬化物や硬化塗膜を得ることができる。

[0074] 酸末端ポリエステル (B) の分子量分布 (= 重量平均分子量 ( $M_w$ ) / 数平均分子量 ( $M_n$ )) は 1.1 以上であることが好ましく、1.2 以上であることがより好ましく、1.3 以上であることがより好ましく、1.5 以上であることがより好ましく、2.0 以上であることが原料入手の観点から特に好ましい。また、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 10.0 以下であることが好ましく、5.0 以下であることがより好ましく、4.3 以下であることが、設計通りの 3 次元ネットワーク構造を形成して塗膜の機械物性をよくする点で特に好ましい。

[0075] なお、酸末端ポリエステル (B) の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC 法) により測定することができる。GPC 法では、標準ポリマーとして、ポリスチレンを用いる。具体的な測定方法は後掲の実施例の項に記載の通りである。

[0076] 酸末端ポリエステル (B) のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は特に限定されないが、 $T_g$  は  $0^\circ\text{C}$  以上であることが好ましく、 $5^\circ\text{C}$  以上であることがより好ましく、 $10^\circ\text{C}$  以上であることがさらに好ましく、 $20^\circ\text{C}$  以上であることが耐熱性の観点から特に好ましい。また、 $T_g$  は  $100^\circ\text{C}$  以下であることが好ましく、 $95^\circ\text{C}$  以下であることがより好ましく、 $90^\circ\text{C}$  以下であることがさらに好ましく、 $80^\circ\text{C}$  以下であることが合成上のハンドリングの観点から特に好ましい。

[0077] 酸末端ポリエステル (B) の水酸基価は特に限定されないが、水酸基価は  $0.001\text{ mg KOH/g}$  以上であることが好ましく、 $0.005\text{ mg KOH/g}$  以上であることがより好ましく、 $0.01\text{ mg KOH/g}$  以上であることが原料入手性の観点から特に好ましい。また、酸末端ポリエステル (B) の水酸基価は  $60\text{ mg KOH/g}$  以下であることが好ましく、 $50\text{ mg K}$

OH/g以下であることがより好ましく、40mg KOH/g以下であることがより好ましく、30mg KOH/g以下であることが、エポキシ化合物(A)との重合反応を円滑に進められる観点から特に好ましい。

[0078] 酸末端ポリエステル(B)の酸価は特に限定されないが、酸価は10mg KOH/g以上であることが好ましく、20mg KOH/g以上であることがさらに好ましい。また、酸価は100mg KOH/g以下であることが好ましく、90mg KOH/g以下であることがより好ましく、80mg KOH/g以下であることがさらに好ましい。酸価を上記範囲に調整することで、変性エポキシ樹脂中に占めるエポキシ化合物(A)の割合を調整し、得られる硬化物や硬化塗膜に優れた機械物性を付与することができる。

[0079] なお、酸末端ポリエステル(B)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、水酸基価、酸価の具体的な測定方法は後掲の実施例の項に記載の通りである。

[0080] 酸末端ポリエステル(B)は、1種のみを用いてもよく、2価カルボン酸成分及び/又は2価アルコールの種類が異なる複数種の酸末端ポリエステル(B)又は物性の異なる複数種の酸末端ポリエステル(B)を任意の組み合わせ及び比率で使用することもできる。

[0081] [触媒(C)]

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

[0082] 触媒(C)としては、例えば、アルカリ金属化合物、有機リン化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、環状アミン類、イミダゾール類等が挙げられる。

[0083] アルカリ金属化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化リチウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；アルカリ金属フェノキシド、水素化ナトリウム、水素化リチウム等

のアルカリ金属の水素化物；酢酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の有機酸のアルカリ金属塩；等が挙げられる。

[0084] 有機リン化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリーオートリルホスフィン、トリーmトリルホスフィン、トリーpトリルホスフィン、トリー2,4キシリルホスフィン、トリー2,5キシリルホスフィン、トリー3,5キシリルホスフィン、トリス(pertertブチルフェニル)ホスフィン、トリス(pメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(pertertブトキシフェニル)ホスフィン、トリ(pnオクチルフェニル)ホスフィン、トリ(pnノニルフェニル)ホスフィン、トリアリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリーソブチルホスフィン、トリーtertブチルホスフィン、トリーnオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリーnプロピルホスフィン、ジtertブチルメチルホスフィン、トリーnブチルホスフィン、シクロヘキシルジtertブチルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジnブチルフェニルホスフィン、ジtertブチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジフェニルプロピルホスフィン、イソプロピルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラメチルホスホニウムアイオダイド、テトラメチルホスホニウムハイドロオキサイド、トリメチルシクロヘキシルホスホニウムクロライド、トリメチルシクロヘキシルホスホニウムブロマイド、トリメチルベンジルホスホニウムクロライド、トリメチルベンジルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメチルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルエチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエチルホスホニウムブロマイド、トリフェニルエチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。

[0085] 第3級アミン類の具体例としては、トリエチルアミン、トリー $n$ -プロピルアミン、トリー $n$ -ブチルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン等が挙げられる。

[0086] 第4級アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、テトラプロピルアンモニウムブロマイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、フェニルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

[0087] 環状アミン類の具体例としては、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-5-ノネン等が挙げられる。

[0088] イミダゾール類の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等が挙げられる。

[0089] これらのうち、触媒(C)は、反応温度以上の沸点を持つ三級アミンを使用することが、分子量分布を狭く製造できる点で好ましい。

以上に挙げた触媒(C)は1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

[0090] 触媒(C)を用いる場合、その使用量は、通常エポキシ化合物(A)の使用量に対して10000重量ppm以下、例えば10~5000重量ppmとすることが好ましい。

[0091] [反応溶媒(D)]

反応工程においては、反応溶媒(D)を用いてもよい。この反応溶媒(D)

)としては、原料を溶解するものであれば、どのようなものでもよいが、通常は有機溶媒である。

- [0092] 有機溶媒としては例えば、芳香族系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、グリコールエーテル系溶媒等が挙げられる。
- [0093] 芳香族系溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。
- [0094] ケトン系溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン等が挙げられる。
- [0095] アミド系溶媒の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。
- [0096] グリコールエーテル系溶媒の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。
- [0097] 以上に挙げた反応溶媒(D)は1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

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

[0098] [反応条件]

エポキシ化合物(A)と酸末端ポリエステル(B)との反応は、常圧、加

圧、減圧いずれの条件で行うこともできる。

[0099] 反応温度は、通常60～240℃、好ましくは80～220℃、より好ましくは100～200℃である。反応温度が上記下限値以上であると反応を進行させやすいために好ましい。また、反応温度が上記上限値以下であると副反応が進行しにくく、高純度の変性エポキシ樹脂を得る観点から好ましい。

[0100] 反応時間としては特に限定されないが、通常0.5～24時間であり、好ましくは1～22時間であり、より好ましくは1.5～20時間である。反応時間が上記上限値以下であると、生産効率向上の点で好ましく、上記下限値以上であると、未反応成分を削減できる点で好ましい。

[0101] [希釈溶剤 (E)]

反応工程においては、固形分濃度を調整するため、反応終了後に変性エポキシ樹脂に希釈溶剤 (E) を加えてもよい。その希釈溶剤 (E) としては、変性エポキシ樹脂を溶解するものであれば、どのようなものでもよいが、通常は有機溶剤である。有機溶剤の具体例としては前述の反応溶媒 (D) として挙げたものと同様のものを用いることができる。

[0102] なお、本実施形態において、「溶媒」と「溶剤」という語は、反応時に用いるものを「溶媒」、反応終了後に用いるものを「溶剤」として用いることとするが、同種のものを用いても、異種のものを用いてもよい。

[0103] [硬化性樹脂組成物]

本発明の第3の実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、少なくとも前述した本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂と硬化剤とを含むものである。また、本実施形態に係る硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂以外のエポキシ化合物（以降、他のエポキシ化合物とも称する）、硬化促進剤、その他の成分等を適宜配合することができる。

[0104] [硬化剤]

本実施形態に係る硬化性樹脂組成物に用いる硬化剤は、エポキシ樹脂のエ

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

[0105] 本実施形態に係る硬化性樹脂組成物において、硬化剤としては多官能フェノール類、ポリイソシアネート系化合物、アミン系化合物、酸無水物系化合物、酸末端ポリエステル樹脂、イミダゾール系化合物、アミド系化合物、カチオン重合開始剤、有機ホスフィン類、ホスホニウム塩、及びテトラフェニルボロン塩からなる群のうちの少なくとも1つを用いることが好ましい。

[0106] 多官能フェノール類の例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールB、ビスフェノールAD、ビスフェノールZ、テトラブロモビスフェノールA等のビスフェノール類；4，4′-ビフェノール、3，3′，5，5′-テトラメチル-4，4′-ビフェノール等のビフェニル骨格含有ビフェノール類；カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等のジヒドロキベンゼン類；ジヒドロキシナフタレン類；これらの化合物の芳香環に結合した水素原子がハロゲン基、アルキル基、アリール基、エーテル基、エステル基、硫黄、リン、珪素等のヘテロ元素を含む有機置換基等の非妨害性置換基で置換されたもの；等が挙げられる。

[0107] 更に、これらの多官能フェノール類；フェノール、クレゾール、アルキルフェノール等の単官能フェノール類とアルデヒド類の重縮合物であるノボラック類、レゾール類等が挙げられる。

[0108] ポリイソシアネート系化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等が挙げられる。更に、これらのポリイソシアネート系化合物と、アミノ基、水酸基、カル

ボキシル基、水等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物との反応により得られるポリイソシアネート化合物、前記ポリイソシアネート化合物の3~5量体等を挙げる事ができる。

[0109] アミン系化合物の例としては、脂肪族一級アミン、脂肪族二級アミン、脂肪族三級アミン、芳香族一級、芳香族二級アミン、芳香族三級アミン、環状アミン、グアニジン類、尿素誘導体等が挙げられる。具体的なアミン系化合物としては、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、メタキシレンジアミン、ジシアンジアミド、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-5-ノネン、ジメチル尿素、グアニル尿素等が挙げられる。

[0110] 酸無水物系化合物の例としては、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水マレイン酸と不飽和化合物との縮合物等が挙げられる。

[0111] 酸末端ポリエステル樹脂の例としては、酸末端ポリエステル(B)の項で挙げられた2価カルボン酸と2価アルコールとを反応させて得られる重縮合物が挙げられる。硬化時のネットワーク構造形成を促進できるように酸末端ポリエステル(B)の項で挙げられた3価以上のカルボン酸及び/又は3価以上のアルコールを0mol%超含むことが好ましい。

[0112] イミダゾール系化合物の例としては、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。なお、イミダゾール系化合物は後述する硬化促進剤としての機能も果たすが、本実施形態においては硬化剤に分類するものとする。

[0113] アミド系化合物の例としては、ジシアンジアミド、ジシアンジアミド誘導体、ポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0114] カチオン重合開始剤は、熱又は活性エネルギー線照射によってカチオンを

発生するものであり、芳香族オニウム塩等が挙げられる。具体的な芳香族オニウム塩としては、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等のアニオン成分とヨウ素、硫黄、窒素、リン等の原子を含む芳香族オニウム成分とからなる化合物等が挙げられ、特にジアリアルロードニウム塩、トリアリアルスルフォニウム塩等が好ましい。

[0115] 有機ホスフィン類としては、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等が例示される。

[0116] ホスホニウム塩としては、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラブチルボレート等が例示される。

[0117] テトラフェニルボロン塩としては、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等が例示される。

[0118] 本実施形態に係る硬化性樹脂組成物における硬化剤の含有量は、本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1重量部以上であり、より好ましくは0.5重量部以上であり、さらに好ましくは1重量部以上であり、また、好ましくは1,000重量部以下であり、より好ましくは100重量部以下であり、更に好ましくは80重量部以下であり、特に好ましくは60重量部以下である。

[0119] また、本実施形態に係る硬化性樹脂組成物に他のエポキシ化合物が含まれる場合、硬化剤の含有量は、固形分としての全エポキシ成分100重量部に対して、好ましくは0.1重量部以上であり、より好ましくは0.5重量部以上であり、さらに好ましくは1重量部以上であり、また、好ましくは1,000重量部以下であり、より好ましくは100重量部以下であり、更に好ましくは80重量部以下であり、特に好ましくは60重量部以下である。

[0120] 硬化剤のより好ましい量は、硬化剤の種類に応じてそれぞれ以下に記載する通りである。

[0121] 硬化剤として多官能フェノール類、アミン系化合物、酸無水物系化合物、又は酸末端ポリエステル樹脂を用いる場合は、硬化性樹脂組成物の全エポキシ基に対する硬化剤中の官能基（多官能フェノール類の水酸基、アミン系化合物のアミノ基、酸無水物系化合物の酸無水物基、又は酸末端ポリエステル樹脂のカルボキシル基）の当量比で0.8～1.5の範囲となるように用いることが好ましい。

ポリイソシアネート系化合物を用いる場合、硬化性樹脂組成物中の水酸基数に対してポリイソシアネート系化合物中のイソシアネート基数が、当量比で1:0.01～1:1.5の範囲で用いることが好ましい。

イミダゾール系化合物を用いる場合、硬化性樹脂組成物中の固形分としての全エポキシ成分100重量部に対して0.5～10重量部の範囲で用いることが好ましい。

アミド系化合物を用いる場合、硬化性樹脂組成物中の固形分としての全エポキシ成分とアミド系化合物との合計重量に対して0.1～20重量%の範囲で用いることが好ましい。

カチオン重合開始剤を用いる場合、硬化性樹脂組成物中の固形分としての全エポキシ成分100重量部に対し、0.01～15重量部の範囲で用いることが好ましい。

有機ホスフィン類、ホスホニウム塩、又はテトラフェニルボロン塩を用いる場合、硬化性樹脂組成物中の固形分としての全エポキシ成分と有機ホスフィン類、ホスホニウム塩、テトラフェニルボロン塩との合計重量に対して0.1～20重量%の範囲で用いることが好ましい。

[0122] なお、本実施形態において、「固形分」とは溶媒を除いた成分を意味し、固体のエポキシ樹脂ないしはエポキシ化合物のみならず、半固形や粘稠な液状物をも含むものとする。また、「全エポキシ成分」とは、本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂と他のエポキシ化合物との合計を意味する。

[0123] 本実施形態に係る硬化性樹脂組成物には以上に挙げた硬化剤の他、例えば

、メルカプタン系化合物、有機酸ジヒドラジド、ハロゲン化ホウ素アミン錯体等も硬化剤として用いることができる。

[0124] これらの硬化剤は1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

[0125] [他のエポキシ化合物]

本実施形態に係る硬化性樹脂組成物には、本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂以外のエポキシ化合物（他のエポキシ化合物）を用いることができる。

[0126] 他のエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、その他の多官能フェノール型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型芳香族エポキシ樹脂；上記グリシジルエーテル型芳香族エポキシ樹脂の芳香環を水素添加したエポキシ樹脂；グリシジルエステル型エポキシ樹脂；グリシジルアミン型エポキシ樹脂；線状脂肪族エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；複素環式エポキシ樹脂等のエポキシ化合物；等が挙げられる。これら以外にグリシジル（メタ）アクリレートを含む重合体等のグリシジル基を有する樹脂；イソシアヌル酸トリグリシジル；等も他のエポキシ化合物として用いる事ができる。以上に挙げた他のエポキシ化合物は1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

[0127] 本実施形態に係る硬化性樹脂組成物が、本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂と他のエポキシ化合物とを含有する場合、硬化性樹脂組成物中の固形分としての全エポキシ成分中の他のエポキシ化合物の割合は、好ましくは1重量%以上であり、より好ましくは5重量%以上であり、一方、好ましくは99重量%以下であり、より好ましくは95重量%以下である。他のエポキシ化合物の割合が上記下限値以上であることにより、他のエポキシ

化合物を配合することによる物性向上効果を十分に得ることができる。一方、他のエポキシ化合物の割合が上記上限値以下であることにより、本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂による衝撃強度や耐屈曲性の向上効果を得ることができる。

[0128] [溶剤]

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

[0129] 本実施形態に係る硬化性樹脂組成物が含み得る溶剤としては、本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂の製造に用いる反応溶媒（D）として例示した有機溶媒の1種又は2種以上を用いることができる。

[0130] [その他の成分]

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

[0131] [配合成分の確認]

本実施形態に係る硬化性樹脂組成物に本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂、その他の成分が配合されていることは、硬化性樹脂組成物の分離精製を行った後に、核磁気共鳴装置、質量分析装置及びクロマトグラフから対象成分に応じて選択される装置にて定性分析又は定量分析を実施することにより、確認することができる。

## [0132] 〔硬化物〕

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

[0133] 本実施形態に係る硬化性樹脂組成物を硬化させて硬化物とする際の硬化方法は、硬化性樹脂組成物中の配合成分や配合量、配合物の形状等によっても異なるが、通常、50～200℃で5秒～180分の加熱条件が挙げられる。この加熱は50～160℃で5秒～30分の一次加熱と、一次加熱温度よりも40～120℃高い90～200℃で1分～150分の二次加熱との二段処理で行うことが、硬化不良を少なくするという点で好ましい。

[0134] 硬化物を半硬化物として製造する際には、加熱等により形状が保てる程度に硬化性樹脂組成物の硬化反応を進行させればよい。硬化性樹脂組成物が溶剤を含んでいる場合には、加熱、減圧、風乾等の手法で大部分の溶剤を除去するが、半硬化物中に5重量%以下の溶剤を残留させてもよい。

[0135] 硬化物に本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂が含まれていることは、この硬化物の赤外分光法により、硬化物から本発明の変性エポキシ樹脂を特定することで確認することができる。

## [0136] 〔用途〕

本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とは異なる構造を有し、従来の高分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂の硬化物と同等かそれ以上の密着性、塗膜硬度、耐カップング性、耐点衝撃性、耐屈曲性、及び耐熱水性を有する硬化物、硬化塗膜等を与え得る。

[0137] 本発明の第1の実施形態に係る変性エポキシ樹脂、該変性エポキシ樹脂を含む硬化性樹脂組成物、及び該硬化性樹脂組成物の硬化物は、電気特性、接着性、耐熱性等に優れることから、主に塗料分野、土木分野、電気分野等の多くの用途で使用することができる。該変性エポキシ樹脂は、とりわけ、粉

体塗装用塗料組成物、缶用塗料組成物等の塗料のバインダ；接着剤のバインダ；プリプレグの母材；積層板の母材；繊維強化プラスチック（FRP）の母材；電気・電子材料；等として好適に使用することができる。また、該硬化物を含む塗膜は、缶用基材の表面上に形成することで、缶用部材及びこれを用いた缶に好適に使用することができる。

## 実施例

[0138] 以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限又は下限の好ましい値としての意味を持つものであり、好ましい範囲は前記した上限又は下限の値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

[0139] [使用原料]

以下の実施例及び比較例においては、エポキシ化合物（A）及び酸末端ポリエステル（B）として、以下のものを用いた。

[0140] [エポキシ化合物（A）]

エポキシ化合物（A）として、以下のA-1～A-5を用いた。

A-1：高分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製 j E R（登録商標）1009F、エポキシ当量：1993 g/e q、固形）

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

A-3：水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂（新日本理化社製 H B E - 100、エポキシ当量215 g/e q）

A-4：1,6-ヘキサンジオール型エポキシ樹脂（エポキシ当量：116 g/e q）

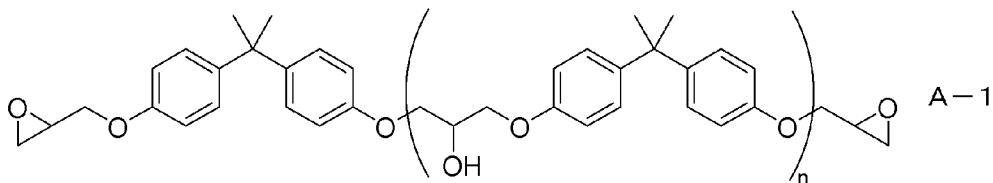
A-5：テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量：193 g/e q）

A-6：テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製 j

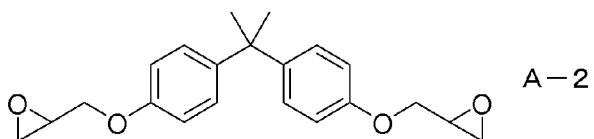
ER（登録商標）YX4000、エポキシ当量：186g/eq)

A-7：ビスフェノールF型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製 j ER（登録商標）806H、エポキシ当量：186g/eq)

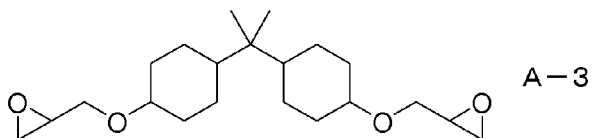
[0141] [化14]



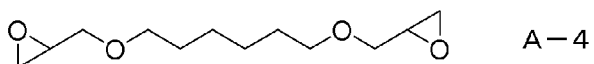
[0142] [化15]



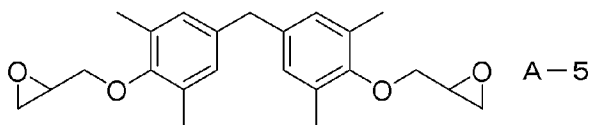
[0143] [化16]



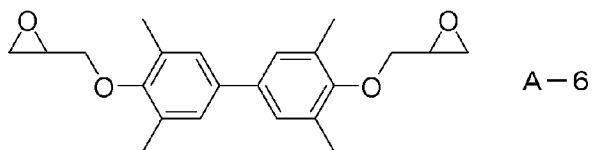
[0144] [化17]



[0145] [化18]

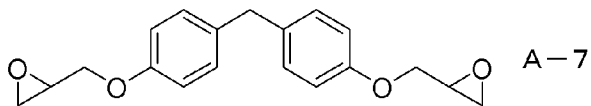


[0146] [化19]



[0147]

[化20]



[0148] [酸末端ポリエステル (B) ]

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

表 1 中、2 価カルボン酸、2 価アルコール及び触媒の略号は以下の通りである。

TPA : テレフタル酸

IPA : イソフタル酸

EG : エチレングリコール

NPG : ネオペンチルグリコール

CHDM : 1, 4-シクロヘキサンジメタノール

TBT : テトラブトキシチタン

[0149] [表1]

表 1

				B-1	B-2
仕込み 組成	2 価カルボン酸	TPA	mol%	40	40
		IPA	mol%	60	60
	2 価アルコール	EG	mol%	60	60
		NPG	mol%	40	—
		CHDM	mol%	—	40
	mol 比	2 価アルコール/2 価カルボン酸		0.90	0.90
触媒	TBT	重量 ppm	1,000	1,000	
分析値	Tg	°C	57.3	61.1	
	酸価	mgKOH/g	62.4	59.6	
	酸当量	g/eq	899	941	
	水酸基価	mgKOH/g	2.4	5.7	
	Mw	—	2,700	3,100	
	Mn	—	1,100	1,200	
	Mw/Mn	—	2.3	2.6	

[0150] B-1～B-2の製造方法と得られた酸末端ポリエステル（B）の酸価、酸当量、水酸基価、ガラス転移温度、重量平均分子量及び数平均分子量の測定方法は以下の通りである。

[0151] <B-1～B-2の製造方法>

表1に示す2価カルボン酸と2価アルコールとを表1に示すm o l割合で蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。さらに、その合計重量に対して1000重量ppmのテトラブトキシチタンを当該反応容器に投入した。次いで、反応系内の温度が265℃になるように、これらの混合物を加熱攪拌し、この温度を保持した。エステル化反応が終了し、反応系内からの水の留出がなくなった後、反応系内の温度を265℃に保持したまま反応系内を減圧することで、反応系から多価アルコールを留出させながら縮合反応を行った。

反応とともに反応系の粘度が上昇し、攪拌翼のトルクが所定のトルクを示した時点で攪拌を停止した。その後、反応系を常圧に戻し、窒素により加圧して反応物を取り出すことで、B-1～B-2を得た。

[0152] <酸価及び酸当量>

酸末端ポリエステル（B）の酸価は、以下の手順で測定した。

酸末端ポリエステル（B）約0.2gを枝付き三角フラスコ内に精秤し（X（g））、ベンジルアルコール10mLを加え、窒素雰囲気下で230℃のヒーターにて15分加熱することで、溶液を得た。得られた溶液を室温まで放冷した後、この溶液にベンジルアルコール10mL、クロロホルム20mL、及びフェノールフタレイン溶液数滴を加え、滴定用試料を得た。この滴定用試料を0.02規定のKOH溶液にて滴定した（滴定量=Y（mL）、KOH溶液の力価=p）。ブランク測定を同様に言い（滴定量=Z（mL））、以下の式に従って酸価を算出した。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \{ (Y - Z) \times 0.02 \times 56.11 \times p \} / X$$

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

$$\text{酸当量 (g/e q)} = 56.11 / \text{酸価 (mg KOH/g)} \times 1000$$

[0153] <水酸基価>

酸末端ポリエステル (B) の水酸基価は、以下の手順で測定した。

酸末端ポリエステル (B) 約 5 g を枝付き三角フラスコ内に精秤し (Q (g))、THF 50 mL を加え、完全に溶解して、「溶液 1」とした。

N, N-ジメチルアミノピリジン 5 g を THF 500 mL へ溶解させたジメチルアミノピリジン THF 溶液 30 mL を、「溶液 1」へ添加して、「溶液 2」とした。

無水酢酸 22 mL に THF 200 mL を加えた無水酢酸 THF 溶液を準備した。この溶液 10 mL を「溶液 2」へ添加し、20 分間混合したものを「溶液 3」とした。

イオン交換水 3 mL を「溶液 3」に添加し、20 分間混合したものを「溶液 4」とした。

「溶液 4」に 50 mL の THF を加えたものを、「溶液 5」とした。

「溶液 5」に 0.5 N-KOH メタノール溶液 25 mL とフェノールフタレイン指示薬を添加したものを、「溶液 6」とした。

「溶液 6」を 0.5 N-KOH メタノール溶液で滴定し、微紫色に溶液が呈色した点の添加量を測定した (M (mL))。ブランク測定時に必要な滴定量 (N (mL)) も同時に確認し、上記で求めた酸価と 0.5 N-KOH メタノール溶液の力価 q を用いて、以下の式に従って水酸基価を算出した。

$$\text{水酸基価 (mg KOH/g)} = [\text{酸価}] + \{ (N - M) \times 0.5 \times 56.11 \times q \} / Q$$

[0154] <重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn)>

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

装置 : GPC

機種 : HLC-8020GPC (東ソー製)

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

検出器：RI（東ソー製）

溶離液：テトラヒドロフラン（1 mL/分、40℃）

サンプル：0.04%テトラヒドロフラン溶液（100 μインジェクション）

検量線：標準ポリスチレン（東ソー製）

[0155] <ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)>

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

[0156] [変性エポキシ樹脂の製造と評価]

[0157] [変性エポキシ樹脂の製造]

{実施例 1～3、比較例 2～8}

表 2 に記載の仕込み重量に従い、エポキシ化合物 (A) 及び酸末端ポリエステル (B) と、N, N-ジメチルベンジルアミン (エポキシ化合物 (A) の仕込み重量に対して 1000 ppm) とを、セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下、170℃で6時間重合反応を行うことで、変性エポキシ樹脂を得た。

[0158] [変性エポキシ樹脂の評価]

得られた変性エポキシ樹脂について、以下の方法でエポキシ当量、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)、数平均分子量 (M<sub>n</sub>)、分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)、及びガラス転移温度の測定を行い、結果を表 2 にまとめた。

なお、表 2 には、後掲の比較例 1 で用いたエポキシ樹脂 A-1 のエポキシ当量、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)、数平均分子量 (M<sub>n</sub>)、分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)、及びガラス転移温度を比較例 1 のエポキシ樹脂として併記した。

[0159] <エポキシ当量>

変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は、J I S K 7 2 3 6 : 2 0 0 9 ( 2 0 0 9 年 1 月 2 0 日 改 正 ) に 基 づ き 測 定 を 行 っ た。

[0160] <数平均分子量 (M<sub>n</sub>) 及び重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) >

変性エポキシ樹脂の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)、数平均分子量 (M<sub>n</sub>)、及び分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。GPCの測定に用いた装置及び測定条件は以下の通りである。

装置 : GPC

機種 : HLC-8120GPC (東ソー製)

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

検出器 : UV-8020 (東ソー製)、254nm

溶離液 : テトラヒドロフラン (0.5mL/分、40℃)

サンプル : 1%テトラヒドロフラン溶液 (10μインジェクション)

検量線 : 標準ポリスチレン (東ソー製)

[0161] <ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) >

変性エポキシ樹脂のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は、S I I ナノテクノロジー (株) 製 示差走査熱量計「DSC7020」を使用し、-50~200℃まで10℃/minで昇温して測定を行った。補外ガラス転移開始温度 (T<sub>ig</sub>) は、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線のこう配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度とした。中間点ガラス転移温度 (T<sub>mg</sub>) は、各ベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点の温度とした。本結果を元に、中間点ガラス転移温度が45℃以上の場合は、常温で樹脂粒子同士が融着 (ブロッキング) せず、貯蔵安定性に優れ、T<sub>g</sub>が55℃以上では暑熱環境においても優れた耐ブロッキング性を有すると判断した。

[0162]

[表2]

表2

	実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
エポキシ化合物(A)	A-5	A-5	A-6	A-3	A-4	A-4	A-7	A-7	A-4	A-4	A-4	A-7
	40	40	70	700	450	450	70	70	450	450	450	70
酸末端ポリエステル(B)	B-1	B-2	B-1	B-2	B-1	B-2	B-1	B-2	B-1	B-2	B-2	B-1
	126	131	230	2,187	2,267	2,372	249	239	2,267	2,372	2,490	249
構造単位の割合	24	23	23	24	17	16	22	23	17	16	22	23
	76	77	77	76	83	84	78	77	83	84	78	77
エポキシ当量	2,898	2,681	2,991	1,392	2,759	2,656	3,209	2,161	2,759	2,656	3,209	2,161
重量平均分子量(Mw)	16,412	15,696	15,420	10,480	22,314	22,376	18,513	13,142	22,314	22,376	18,513	13,142
数平均分子量(Mn)	4,158	3,975	3,888	2,191	5,191	5,237	4,444	3,309	5,191	5,237	4,444	3,309
分子量分布(Mw/Min)	3.9	3.9	4.0	4.8	4.3	4.3	4.2	4.0	4.3	4.3	4.2	4.0
補外ガラス転移開始温度(Tig)	61	64	60	50	24	26	57	55	24	26	57	55
中間点ガラス転移温度(Tmg)	65	67	62	54	29	31	59	57	29	31	59	57

[0163] [塗膜の製造と評価]

{実施例4～6、比較例9～16}

実施例 4～6 及び比較例 10～16 においては、それぞれ、実施例 1～3 及び比較例 2～8 で製造された変性エポキシ樹脂を用いた。

比較例 9 では、変性エポキシ樹脂の代わりに、エポキシ樹脂 A-1 を用いた。

[0164] [塗膜の作製]

表 3 に示す変性エポキシ樹脂又はエポキシ樹脂のシクロヘキサノン溶液（固形分 30 重量％）を 100 重量部（変性エポキシ樹脂又はエポキシ樹脂 30 重量部）調製した。この溶液に、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（三菱ケミカル株式会社製 jERキュア（登録商標）IBM112）を 0.3 重量部混合し、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を 150  $\mu$ m のフィルムアプリケーションャーを用いて、以下の鋼板に塗布した。

・鋼板：SPCC-SB（70mm×150mm×厚み 0.8mm）に PB-N144 処理及びアセトン脱脂を施したもの。

続いて、塗布した鋼板を、150℃で 90 分加熱することで硬化性樹脂組成物を硬化させて塗膜を作製した。

[0165] [塗膜の評価]

作製された塗膜について、上述する変性エポキシ樹脂の評価と同様の方法でガラス転移温度を測定した。また、作成された塗膜について、以下の方法で機械物性試験（密着性、塗膜硬度、耐カップング性、耐点衝撃性及び耐屈曲性）、及び熱物性試験（耐熱水性試験）を行い、結果を表 3 にまとめた。

以上の評価や情報を基に総合評価を行い、表 3 に記載した。

[0166] [機械物性試験]

以下の密着性試験、塗膜硬度試験、耐カップング性試験、耐点衝撃性試験、及び耐屈曲性試験の結果を基に、以下の機械物性総合評価基準に基づいて判定を行った。

[0167] <密着性試験>

得られた塗膜について、JIS K5600-5-6：1999（1999 年 4 月 20 日制定）の方法で基盤目剥離試験を行ない、下記基準で評価し

た。評価Aの場合、密着性に優れると判断した。

[0168] (評価基準)

A : 塗膜異常なし。

B : 塗膜異常あり。

[0169] <塗膜硬度試験>

得られた塗膜について、JIS K5600-5-4:1999(1999年4月20日制定)に基づいて、鉛筆硬度試験器(大佑機材製)を用いて試験を行ない、下記基準で評価した。評価Aの場合、塗膜硬度が良好であると判断した。

[0170] (評価基準)

A : 硬度Fの鉛筆で傷がつかない。

B : 硬度Fの鉛筆で傷がつく。

[0171] <耐カッピング性試験>

得られた塗膜について、JIS K5600-5-2:1999(1999年4月20日制定)に基づいて、エリクセン試験機(太佑機材社製 エリクセン試験機)を用いて耐カッピング性を評価し、下記基準で評価した。評価B以上であれば実用水準であり、評価Aであれば耐カッピング性が特に優れると判断した。

[0172] (評価基準)

A : 押し込み深さ9mmの段階で、塗膜異常(割れ、剥がれ)無し。

B : 押し込み深さ5mm以上9mm未満で、塗膜異常(割れ、剥がれ)が生じた。

C : 押し込み深さ5mm未満で塗膜異常(割れ、剥がれ)が生じた。

[0173] <耐点衝撃性試験>

得られた塗膜について、JIS K5600-5-3:1999(1999年4月20日制定)の方法でおもり落下試験(デュポン衝撃試験)を行った。中程度の負荷として一次試験を、強い負荷として二次試験を実施した。一次試験:先端R形状が1/8インチの撃芯を用いて、1kgのおもりを、

500mmの高さから落とした。二次試験：先端R形状が1/16インチの撃芯を用いて、1kgのおもりを、200mmの高さから落とした。試験後の塗膜の状態を目視で確認し、以下の基準で評価を行った。評価B以上であれば実用水準であり、評価Aであれば耐点衝撃性が特に優れると判断した。

[0174] (評価基準)

A：一次試験、二次試験共に塗膜異常（割れ、剥がれ）が生じなかった。

B：一次試験では塗膜異常（割れ、剥がれ）が生じなかったが、二次試験では、塗膜異常（割れ、剥がれ）が生じた。

C：一次試験で塗膜異常（割れ、剥がれ）が生じた。

[0175] <耐屈曲性試験>

得られた塗膜について、作業台に固定したテーブルバイスで塗装板の長辺方向の1/3を挟み込んで固定し、塗膜側の面が山折りになるように、1秒程度の時間をかけて90°に折り曲げ、屈曲部を目視で観察し、下記基準で評価した。評価Aであれば実用水準であると判断した。

[0176] (評価基準)

A：塗膜異常（割れ、剥がれ）が生じなかった。

B：塗膜異常（割れ）が生じた。

C：塗膜異常（割れ、剥がれ）が生じた。

[0177] <機械物性総合評価>

密着性、塗膜硬度、耐カップング性、耐点衝撃性及び耐屈曲性の評価を基に機械物性総合評価を行った。B評価以上であれば実用水準であると判断した。

[0178] (評価基準)

A：すべてA評価である。

B：B評価が含まれる。

C：C評価が含まれる。

[0179] [熱物性試験]

<耐熱水性試験>

耐屈曲性試験を実施して90°に折れ曲がった塗装板について、98℃以上の熱水に5時間浸漬した後、水洗・徐冷した後、塗膜の状態や屈曲部を目視で確認し、以下の基準で評価を行った。評価Aであれば実用水準であると判断した。

[0180] (評価基準)

- A：塗膜面、屈曲部共に異常が無かった。
- B：塗膜面には異常が無かったが、屈曲部に錆が生じた。
- C：塗膜面全体に気泡が発生した。

[0181] [総合評価]

機械物性総合評価及び耐熱水性試験評価を基に総合評価を行った。B評価以上であれば実用水準であり、A評価以上では特に優れた水準であると判断した。

[0182] (評価基準)

- A：機械物性総合評価及び耐熱水性試験評価が双方ともA評価である。
- B：機械物性総合評価及び耐熱水性試験評価の一方がA評価である。
- C：機械物性総合評価及び耐熱水性試験評価の一方がC評価である。
- D：機械物性総合評価及び耐熱水性試験評価の双方がC評価である。

[0183]

[表3]

硬化性樹脂組成物		実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	
塗膜評価	変性エポキシ樹脂 又は エポキシ樹脂	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	
		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	機械物性	密着性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		塗膜硬度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		耐カッピング性	A	A	A	B	A	A	C	A	A	A	A
		耐点衝撃強度	A	A	A	A	A	B	B	C	C	B	C
		耐屈曲性	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A
		機械物性 総合評価	A	A	A	B	B	B	C	C	C	B	C
	熱物性	耐熱水性	A	A	A	A	A	A	B	C	C	A	A
		総合評価	A	A	A	B	B	B	C	D	D	B	C

[0184] [評価結果]

本実施例及び比較例から分かるように、エポキシ化合物由来の構造単位（

X) と酸末端ポリエステル由来の構造単位 (Y) とを含む、重量平均分子量とエポキシ当量が特定の範囲内の変性エポキシ樹脂であって、構造単位 (X) が特定の範囲内である変性エポキシ樹脂は、優れた塗膜性能を発現することが分かる。

## 請求の範囲

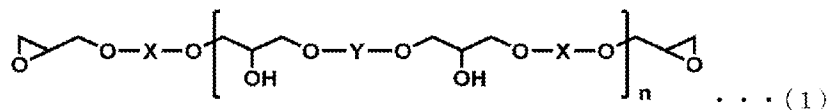
[請求項1] エポキシ化合物由来の構造単位と酸末端ポリエステル由来の構造単位とを含み、

重量平均分子量が1,500~50,000であり、

エポキシ当量が500~10,000 g/eqであり、

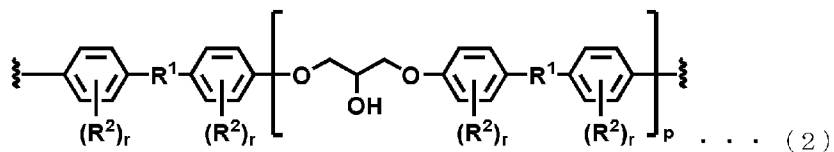
下記式(1)で表される、変性エポキシ樹脂。

[化1]



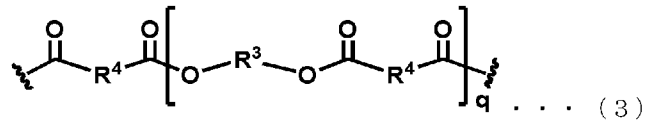
(式(1)中、nは、繰返し単位数の平均値であって、1~30の数であり；Xは、エポキシ化合物由来の構造単位であって、下記式(2)で表される2価の基であり；Yは、酸末端ポリエステル由来の構造単位であって、下記式(3)で表される2価の基であり；複数存在するXは、互いに同一でも異なってもよく；複数存在するYは、互いに同一でも異なってもよい。)

[化2]



(式(2)中、pは、繰返し単位数の平均値であって、0~10の数であり；R<sup>1</sup>は、直接結合又は炭素数1~15のアルキレン基であり；R<sup>2</sup>は、炭素数1~4のアルキル基であり；rは、1~4の整数であり；複数存在するR<sup>1</sup>は、互いに同一でも異なってもよく；複数存在するR<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよく；複数存在するrは、互いに同一でも異なってもよい。)

[化3]



(式(3)中、 $\text{R}^3$ は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数2~40の炭化水素基であり； $\text{R}^4$ は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数2~40の炭化水素基であり； $q$ は、繰り返し単位数の平均値であって、1~50の数であり；複数存在する $\text{R}^3$ は、互いに同一でも異なってもよく；複数存在する $\text{R}^4$ は、互いに同一でも異なってもよい。)

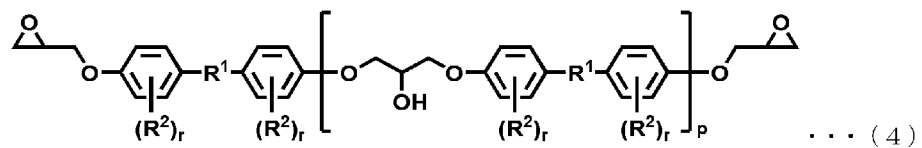
[請求項2]

前記式(2)中、 $\text{R}^1$ が直接結合又はメチレン基であり、 $\text{R}^2$ がメチル基であり、 $r$ が1~2の整数である、請求項1に記載の変性エポキシ樹脂。

[請求項3]

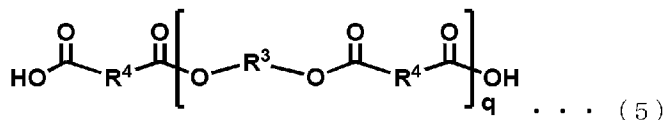
下記式(4)で示されるエポキシ化合物(A)と下記式(5)で示される酸末端ポリエステル(B)とを反応させる反応工程を含む、変性エポキシ樹脂の製造方法。

[化4]



(式(4)中、 $p$ 、 $r$ 、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ、前記式(2)中の $p$ 、 $r$ 、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ と同義である。)

[化5]



(式(5)中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $q$ は、それぞれ、前記式(3)中の $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $q$ と同義である。)

[請求項4]

前記変性エポキシ樹脂の重量平均分子量が、1,500~50,000

00である、請求項3に記載の変性エポキシ樹脂の製造方法。

- [請求項5] 前記変性エポキシ樹脂のエポキシ当量が、500～10,000g/eqである、請求項3又は4に記載の変性エポキシ樹脂の製造方法。
- [請求項6] 請求項1又は2に記載の変性エポキシ樹脂と硬化剤とを含む、硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項6に記載の硬化性樹脂組成物を含む、塗料。
- [請求項8] 請求項6に記載の硬化性樹脂組成物を含む、接着剤。
- [請求項9] 請求項6に記載の硬化性樹脂組成物を含む、粉体塗装用塗料組成物。
- [請求項10] 請求項6に記載の硬化性樹脂組成物を含む、缶用塗料組成物。
- [請求項11] 請求項6に記載の硬化性樹脂組成物を含む、プリプレグ。
- [請求項12] 請求項6に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる、硬化物。
- [請求項13] 請求項12に記載の硬化物を含む、塗膜。
- [請求項14] 請求項12に記載の硬化物を含む、繊維強化プラスチック。
- [請求項15] 請求項12に記載の硬化物を含む、積層板。
- [請求項16] 缶用基材と、前記缶用基材の表面上に配置された請求項13に記載の塗膜とを有する、缶用部材。
- [請求項17] 請求項16に記載の缶用部材を用いてなる、缶。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001214

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 59/14</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/04</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/24</i> (2006.01)i; <i>C09D 163/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 163/00</i> (2006.01)i FI: C08G59/14; C08G59/04; C09D163/00; C09J163/00; C08J5/24 CFC		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/14; C08G59/04; C08J5/24; C09D163/00; C09J163/00		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2010-282154 A (SHARP CORP) 16 December 2010 (2010-12-16) claims, paragraphs [0023]-[0026], [0029], [0036], [0113], examples 1-6, 9-12	1-5 6-7, 9, 12-13, 15 8, 10-11, 14, 16-17
X Y A	JP 2002-129126 A (TOMOEGAWA PAPER CO LTD) 09 May 2002 (2002-05-09) claims, paragraphs [0005]-[0006], [0011], [0013], [0015], examples 1-18	1-8, 12-13, 15 6-7, 9, 12-13, 15 10-11, 14, 16-17
A	JP 2009-286843 A (PANASONIC ELECTRIC WORKS CO LTD) 10 December 2009 (2009-12-10) paragraphs [0006]-[0008], [0014]	1-17
A	JP 2001-261777 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 26 September 2001 (2001-09-26) paragraphs [0028], [0030]	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>08 March 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>20 March 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/001214**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1503284 B1 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 17 March 2015 (2015-03-17) entire text, all drawings	1-17
.....		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/001214**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-282154 A	16 December 2010	(Family: none)	
JP 2002-129126 A	09 May 2002	(Family: none)	
JP 2009-286843 A	10 December 2009	(Family: none)	
JP 2001-261777 A	26 September 2001	(Family: none)	
KR 10-1503284 B1	17 March 2015	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C08G 59/14(2006.01)i; C08G 59/04(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i;                  C09J 163/00(2006.01)i                  FI: C08G59/14; C08G59/04; C09D163/00; C09J163/00; C08J5/24 CFC</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C08G59/14; C08G59/04; C08J5/24; C09D163/00; C09J163/00</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>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)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 A	JP 2010-282154 A (シャープ株式会社) 16.12.2010 (2010 - 12 - 16) 特許請求の範囲, 段落[0023]-[0026], [0029], [0036], [0113], 実施例1-6, 9-12	1-5  6-7, 9, 12-13, 15 8, 10-11, 14, 16-17								
X Y A	JP 2002-129126 A (株式会社巴川製紙所) 09.05.2002 (2002 - 05 - 09) 特許請求の範囲, 段落[0005]-[0006], [0011], [0013], [0015], 実施例1-18	1-8, 12-13, 15  6-7, 9, 12-13, 15 10-11, 14, 16-17								
A	JP 2009-286843 A (パナソニック電気株式会社) 10.12.2009 (2009 - 12 - 10) 段落[0006]-[0008], [0014]	1-17								
A	JP 2001-261777 A (住友ベークライト株式会社) 26.09.2001 (2001 - 09 - 26) 段落[0028], [0030]	1-17								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの                  “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                  “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                  “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	08.03.2023	国際調査報告の発送日 20.03.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  三宅 澄也 4J 2567  電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

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	KR 10-1503284 B1 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 17.03.2015 (2015 - 03 - 17) 全文, 全図	1-17
.....		

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/001214

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2010-282154 A	16.12.2010	(ファミリーなし)	
JP 2002-129126 A	09.05.2002	(ファミリーなし)	
JP 2009-286843 A	10.12.2009	(ファミリーなし)	
JP 2001-261777 A	26.09.2001	(ファミリーなし)	
KR 10-1503284 B1	17.03.2015	(ファミリーなし)	