(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
2006 年4 月6 日 (06.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/035641 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C08K 5/10* (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017353

(22) 国際出願日: 2005 年9 月21 日 (21.09.2005)

(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2004-283094 2004 年9 月29 日 (29.09.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 軍司 康弘 (GUNJI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 武山 敏明 (TAKEYAMA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町７２２番地１ 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町３８番地 鳥本鋼業ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

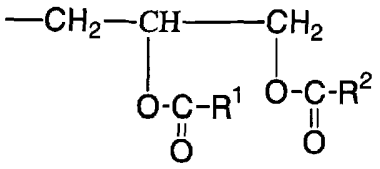
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFIED EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 変性エポキシ樹脂組成物



(1)

(57) Abstract: An epoxy resin composition which contains an epoxy resin obtained by modifying a crystalline epoxy resin and gives a cured object having satisfactory properties. It is a modified epoxy resin composition comprising a compound (A) having in the molecule one or more functional groups represented by the formula (1): Formula (1) (wherein R^1 and R^2 each represents alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, aralkyl, a heterocyclic group, or a halogenated, aminated, or nitrated derivative of any of these) and a compound (B) having a glycidyl group in the molecule. The compound (A) preferably is a compound obtained from a compound having n glycidyl groups per molecule (provided that n is an integer of 2-16) by replacing one to n of the glycidyl groups each with the functional group of the formula (1). The compound (B) preferably is a compound having n glycidyl groups in the molecule (provided that n is an integer of 2-16).

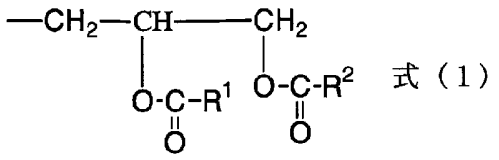
[続葉有]

WO 2006/035641 A1

(57) 要約:

結晶性のエポキシ樹脂を変性し、良好な硬化物性を有する硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を提供する。

式(1):



式（１）

(但し、R^1及びR^2はそれぞれアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、又はそれらのハロゲン化、アミノ化、若しくはニトロ化誘導体である。)で示される官能基を分子内に有する化合物Aと、分子内にグリシジル基を有する化合物Bとを含む変性エポキシ樹脂組成物。化合物Aは、分子内のn個(但し、nは2～16の整数である。)のグリシジル基の1個以上n個以下を、式(1)の官能基で置き換えた化合物が好ましい。化合物Bは、分子内にn個(但し、nは2～16の整数である。)のグリシジル基を有する化合物が好ましい。

明 細 書

変性エポキシ樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、多官能エポキシ樹脂の本来の硬化物性を大きく損なうことなく変性させて、吸水防止性、機械物性などを向上させることで応用範囲を広げた変性エポキシ樹脂に関するものである。

背景技術

[0002] 一般的に結晶性のエポキシ樹脂は主鎖骨格が剛直であったり、多官能であるため耐熱性が高く、電気電子分野など耐熱的な信頼性が要求される分野で使用されている。

[0003] しかしながら、用途によってはキャスティング成型など液状組成物でないと成型できない分野もあり、結晶性であるエポキシ樹脂はトランスファー成型など固形材料を使用する用途に主に用いられる。

[0004] また、従来、キャスティング成型など液状成型に使用されるエポキシ樹脂は液状のエポキシ樹脂であり、昨今の接着、注型、封止、成型、積層等の分野で要求が厳しくなっている耐熱性等の硬化物性向上の要求には十分に満足できない。そこで高い耐熱性を有する硬化物性を与える結晶性の多官能エポキシ樹脂を液状化させる要求が高まっている。一方で白色LEDや青色LEDのような短波長領域での硬化物の安定性の要求も高まりつつある。

[0005] 特許文献1には、結晶性のエポキシ樹脂に1分子中に2個以上のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基をもつ化合物と1分子中に1個のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基をもつ化合物を反応させて変性液状エポキシ樹脂が得られている。

[0006] 特許文献2には、結晶性のエポキシ樹脂および液状の酸無水物硬化剤を含有する混合物をエポキシ樹脂の融点以上の温度で、10分間以上溶融混合し、混合物を反応させて非結晶性エポキシ樹脂とする、室温で流動性を有する液状エポキシ樹脂組成物の製造方法が開示されている。

[0007] 特許文献3には、融点が98～107℃でかつエポキシ価が9．9以上であるトリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートの低融点型立体異性体100重量部と、硬化剤として全エポキシ樹脂中のエポキシ基1個に対して、カルボン酸無水物が0．5～1．5個の割合になる重量部よりなる室温で液状のトリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート組成物が開示されている。

[0008] 特許文献4には、トリアジン核を骨格にもつ3価のエポキシ化合物と酸無水物硬化剤とを含有する液状の組成物の再結晶による固形化を防止する方法として、組成物中の水分率を0．5重量%以下になるようにしたことを特徴とする結晶化防止方法が開示されている。

[0009] 特許文献1：特開平7－62060号公報（特許請求の範囲）

特許文献2：特公平6－68014号公報（特許請求の範囲）

特許文献3：特開平4－264123号公報（特許請求の範囲）

特許文献4：特開平4－81420号公報（特許請求の範囲）

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 昨今、特に電気電子分野において回路の高集積化や鉛フリーはんだの使用等により使用されるエポキシ樹脂硬化物に要求される特性も厳しくなってきている。そのため、従来の変性エポキシ樹脂では上記特性（耐熱性、吸水防止性、及び機械物性）を満足させることは厳しくなってきている。

[0011] 液状エポキシ樹脂はそのハンドリングの良さ、結晶化による粘度上昇等製造上のトラブルが少ないなどの特徴からポッティング、コーティング、キャスティングなどに用いられている。

[0012] 多官能エポキシ樹脂などの高い耐熱性等、優れた物性を有する硬化物を与える結晶性のエポキシ樹脂を液状化させ、使用する用途範囲を広げる要求は高まっている。

[0013] また、多官能エポキシ樹脂硬化物の長所である耐熱性等を維持しながら、欠点である吸水性、機械強度を向上させるエポキシ樹脂の要求も高まっている。

[0014] 本発明は上記の要求特性に応えるべく、結晶性のエポキシ樹脂を変性し、液状又

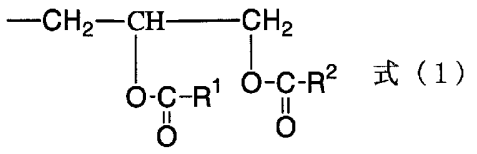
は固体で優れた吸水防止性、機械物性などの硬化物性が向上したエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、下記を特徴とする要旨からなるものである。

(1)式(1):

[0016] [化1]



式(1)

[0017] (但し、R^1及びR^2はそれぞれアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、又はそれらのハロゲン化、アミノ化、若しくはニトロ化誘導体である。)で示される官能基を分子内に有する化合物Aと、分子内にグリシジル基を有する化合物Bとを含むことを特徴とする変性エポキシ樹脂組成物。

(2)化合物Aは、分子内のn個(但し、nは2～16の整数である。)のグリシジル基の1個以上n個以下を、式(1)の官能基で置き換えた化合物である上記(1)に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

(3)化合物Bは、分子内にn個(但し、nは2～16の整数である。)のグリシジル基を有する化合物である上記(1)又は(2)に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

(4)nが3である上記(2)又は(3)に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

(5)化合物A:化合物Bのモル比が、1:0．3～1．5である上記(1)乃至(4)のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

(6)化合物Aが、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートのグリシジル基を式(1)の官能基で置き換えたものである上記(1)乃至(5)のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

(7)化合物Bが、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートである上記(1)乃至(6)のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

(8)トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートが、α型トリス－(2，3－エ

ポキシプロピル)ーイソシアヌレートである上記(6)又は(7)に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

(9)化合物B:酸無水物とを、(化合物Bのグリシジル基):(酸無水物)のモル比で1:0.1～0.5で反応して得られる上記(1)乃至(8)のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明の変性エポキシ樹脂組成物は室温で液状又は固体であり、その安定性に優れ、また多官能性エポキシ樹脂硬化物に特徴的な耐熱性等に優れ、吸水性、機械的強度を向上させた硬化物性を与える。本発明の変性エポキシ樹脂組成物は、キャスティング成形やトランスファー成形等の応用分野で使用可能である。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明は、式(1)で示される官能基を分子内に有する化合物Aと、分子内にグリシジル基を有する化合物Bとを含む変性エポキシ樹脂組成物である。

[0020] 化合物Aは、分子内のn個(但し、nは2～16の整数である。)のグリシジル基の1個以上n個以下を、式(1)の官能基で置き換えた化合物である。

また、化合物Bは、分子内にn個(但し、nは2～16の整数である。)のグリシジル基を有する化合物である。

[0021] 上記の化合物Aの原料となるエポキシ化合物は、化合物Bのエポキシ化合物でもあり、それは、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、レゾルシン、メチルレゾルシン、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂などの種々のフェノール類、又はこれら種々のフェノール類とヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂等の各種のフェノール系化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂である。他の例として、ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミンなどの種々のアミン化合物とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂である。更に他の例として、メチルヘキサヒドロキシフタル酸、ダイマー酸な

どの種々のカルボン酸類と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂などが挙げられる。

[0022] 本発明の変性エポキシ樹脂組成物において、化合物A:化合物Bのモル比は、好ましくは1:0．3～1．5である。

[0023] 本発明の変性エポキシ樹脂組成物は、化合物B:酸無水物を、(化合物Bのグリシジル基):(酸無水物)のモル比で好ましくは1:0．1～0．5の割合で反応して得られる。

[0024] 本発明において、化合物Aの原料となるエポキシ化合物、及び化合物Bのエポキシ化合物は好ましくはnが2～4であり、特に、nが3であることが好ましい。更に、化合物Aの原料となるエポキシ化合物、及び化合物Bのエポキシ化合物はトリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートを好ましく用いることができる。トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートを用いることにより、耐光性、耐侯性、耐熱性、透明性等に優れた硬化物を与える。

[0025] 即ち、化合物Aが、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートのグリシジル基を式(1)の官能基で置き換えたものである。また、化合物Bが、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートである。

[0026] 本発明は分子内にグリシジル基を有する化合物として、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートを取り上げ詳細に説明する。

[0027] トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートは1分子中に3個のグリシジル基を有する結晶性の高いエポキシ樹脂である。

[0028] 本発明はグリシジル基を式(1)で示される官能基で置き換えたトリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートと、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートとを含むことにより変性エポキシ樹脂組成物が得られる。

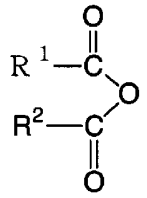
[0029] 化合物Aは、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートのグリシジル基に、下記する式(2)の酸無水物が1個付加した化合物、2個付加した化合物、3個付加した化合物の混合物であるのが好ましい。

[0030] 本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートと酸無水物とを、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートのグ

リシジル基:酸無水物のモル比で1:0．1～0．5の割合で反応させて得られるのが好ましい。そして、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートのグリシジル基に式(2)の酸無水物が1個付加した化合物、2個付加した化合物、3個付加した化合物の混合物(化合物A)と、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(化合物B)とが、(化合物A):(化合物B)のモル比で1:0．3～1．5の割合で含有する変性エポキシ樹脂組成物が得られるのが好ましい。

[0031] 本発明で用いられる酸無水物〔式(2)〕は、いわゆる2分子のモノカルボン酸から得られる酸無水物であって、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられるジカルボン酸から得られる酸無水物とは異なり、エポキシ樹脂の硬化剤としての機能は有しない。

[0032] [化2]



式（2）

[0033] 合成された化合物Aのグリシジル基と化合物Bのグリシジル基の総和は、平均して、1分子に換算して(総グリシジル基数を総分子数で割る)2個以上であるのが好ましい。2個未満では硬化物の物性、特に耐熱性が低下して好ましくない。

[0034] 本発明に用いられる酸無水物〔式(2)〕は特に限定されるものではないが、R^1及びR^2は、それぞれ独立して、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、又はそれらのハロゲン化、アミノ化、若しくはニトロ化誘導体基である。アルキル基としては炭素数1～18のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、n－プロピル基、イソプロピル基、n－ブチル基、イソブチル基、t－ブチル基、n－ヘプチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基は炭素数2～6のアルケニル基であり、例えばビニル基、1－プロペニル基、2－プロペニル基等が挙げられる。アルキニル基としては炭素数2～6のアルキニル基であり、例えばエチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。アリール基としては炭素数6～20のアリール基であり、例えばフェニル基、トリル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、エチルアントリル基等が挙げられる。アラルキル基としては炭素数7～22のアラル

キル基であり、例えばベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、アントリル基、アントリルメチル基等が挙げられる。複素環基としては、例えばイミダゾール基、ピラゾール基、ピリダジン基、ピリミジン基、キノリン基、ベンゾオキサゾール基、チオフェン基、ジチオール基、チアゾール基、チアジアゾール基、ベンゾチアゾール基等が挙げられる。これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基はハロゲン化(フッ素化、臭素化、ヨウ素化)、アミノ化、若しくはニトロ化誘導体基として用いることもできる。たとえば、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、アミノフェニル基、ニトロベンジル基等が挙げられる。R^1とR^2は、同一であっても異なっていることも可能である。

[0035] R^1とR^2を含む式(2)の酸無水物は、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水n－酪酸、無水n－吉草酸、無水n－ヘキサン酸、無水トリフルオロ酢酸などである。酸無水物〔式(2)〕の種類により、式(1)のR^1、R^2が決定されるが、R^1、R^2は炭素数1から5の炭化水素基が好ましい。

[0036] 結晶性の高いエポキシ樹脂としてトリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートを用いて生成する組成物が液状である場合は、低融点型立体異性体であるトリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートを使用することが好ましい。

[0037] イソシアヌル酸とエピクロルヒドリンから合成されるトリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートは低融点型立体異性体であるトリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(α型結晶であり、α型と呼ぶ)と、高融点型立体異性体であるトリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(β型結晶であり、β型と呼ぶ)とを、3:1の割合で含む混合物である。これは原料であるエピクロルヒドリンには、R型とS型の光学異性体が等モル存在するためである。合成されたトリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートは1分子に3分子のエピクロルヒドリンが付加するためRRR、SSS、RSS、SSR、SRS、RRS、RSR、SRRの8種類のトリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートがそれぞれ同じ割合で生成される。ここでRRR体とSSS体の組み合わせで結晶を形成するトリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートが、β型トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートであり、その他6種類のトリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートが組み合わされて結晶を

形成するのがα型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートであるため上記の生成割合で結晶が生成される。

[0038] ところでα型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートは融点が98～107℃(自動融点測定法Mettlerを用いて昇温速度2℃／minによる測定値。以後同様)であり、融点152～158℃であるβ型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートに比べ、溶剤に対する溶解性も著しく高い。これらの違いはα型結晶とβ型結晶を形成するトリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートの分子間の相互作用の違いであり、β型結晶の結晶性が高いことを意味する。つまりトリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートを本発明の変性エポキシ樹脂組成物に適用する場合、未反応のトリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートがα型である方が結晶が析出し難いため、原料としてα型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートを使用することが好ましい。

[0039] 次にトリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートと酸無水物との反応について説明する。

[0040] 反応に用いられる溶媒は、反応に対し不活性であるものであればよい。代表的な溶媒を例示するとアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、アセトニトリル等のニトリル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、クロロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。単独で又はこれらを混合溶媒として用い、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートを溶解させる。必要に応じて触媒としてトリエチルアミン、トリプロピルアミン、1，8－ジアザビシクロ－5，4，0－ウンデカン－7－エン等の3級アミン類や、トリフェニルエチルホスフォニウムブロマイド等に代表されるハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスフォニウム等の第4級ホスフォニウム塩、2－エチル－4－メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、臭化テトラエチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン等のリン化合物を用いることができる。

[0041] 反応温度は、溶媒の還流温度で行われ、0．1N－過塩素酸／酢酸溶液で滴定されるエポキシ基含量が理論値(添加した酸無水物が反応により消滅する値)になるま

で行われる。反応終了後、溶媒を留去して変性エポキシ樹脂組成物を得る。

[0042] 得られた変性エポキシ樹脂組成物はHPLC分析の結果、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートのグリシジル基に式(2)の酸無水物が1個付加した化合物、2個付加した化合物、及び3個付加した化合物の混合物(化合物A)と、未反応のトリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(化合物B)を含むものであった。

[0043] 本発明では、エポキシ樹脂にモノカルボン酸が付加する場合と異なり、エポキシ基が開環して生成する水酸基がないため、酸無水物硬化剤と混合して保存してもゲル化することはない。つまり、モノカルボン酸でエポキシ基の一部を変性するとエポキシ基が開環して生成する水酸基が、酸無水物硬化剤を使用して硬化物を得ようとした場合に反応を促進し、酸無水物硬化剤に溶解して室温で保存してもゲル化してしまう。また、本発明で使用される変性化合物の酸無水物は、通常、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられるジカルボン酸の無水物と異なり、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートと反応後の変性トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートであり、保存中に反応したり、加熱によって反応、ゲル化の心配もない。

[0044] 結晶性の高いエポキシ樹脂としてトリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートを使用する利点として、耐熱性はもちろんのこと、その他耐候性、耐光性、透明性に優れた硬化物を与えることにある。すなわちトリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートは、トリアジン骨格を有するため芳香環を有する多くのエポキシ樹脂に比べ、UV吸収が少なく、酸化分解を起こしにくいのでUV照射による硬化物の着色が少なく、透明性が高い。

[0045] また、グリシジル基の一部を変性しているため多官能エポキシ硬化物の欠点である吸水性の高さや機械的強度等の特性が改善されている。即ち、本発明の変性エポキシ樹脂組成物を使用した硬化物は、高い耐熱性を維持しつつ、吸水性が低く、機械的強度の高い硬化物を与える。

[0046] 本発明の変性エポキシ樹脂組成物は必要に応じ、液状の酸無水物硬化剤と混合、溶解して使用できる。ここで用いられる液状の酸無水物は通常、エポキシ樹脂の硬化剤として使用される酸無水物である。例えば無水メチルハイミック酸、メチルヘキサ

ヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物等から成る群より選ばれる少なくとも1種のものが使用され、単独或いは2種以上の混合系で用いることができる。

[0047] 本発明の変性エポキシ樹脂組成物は、市販でも入手可能な室温で液状のエポキシ樹脂に溶解させて使用できる。混合割合は任意であるが本発明の変性エポキシ樹脂組成物100重量部に対し、液状のエポキシ樹脂を100重量部以下が好ましい。100重量部を超えると本発明が本来有している変性エポキシ樹脂組成物の性能が希薄になるからである。ここで用いられる室温で液状のエポキシ樹脂は特に限定されるものではないが、例えばビスフェノールーA型の液状エポキシ樹脂やビスフェノールーF型の液状エポキシ樹脂、ヘキサヒドロビスフェノールーA型液状エポキシ樹脂、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどが挙げられる。

[0048] 本発明の変性エポキシ樹脂組成物を硬化させるために用いる硬化剤は一般的にエポキシ樹脂に使用される硬化剤を使用できる。例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などのフェノール樹脂類、無水メチルハイミック酸、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、無水ピロメリット酸などの酸無水物、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどのアミン類などが挙げられる。

[0049] また、上記硬化物を得る際、適宜、硬化促進剤が併用されてもよい。硬化促進剤としては2ーメチルイミダゾール、2ーエチルー4メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、2，4，6ートリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミンなどのアミン類、トリフェニルホスフィンやトリブチルホスフィンなどの有機リン化合物或いはトリフェニルエチルホスフォニウムブロマイド等に代表されるハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスフォニウム等の第4級ホスフォニウム塩などが挙げられる。

実施例

[0050] (合成例1)

α型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(エポキシ価は9．95eq／kg)60gとトルエン54gを冷却管、温度計、攪拌装置のついた反応フラスコに仕込み、リフラックス温度まで加温して完全に溶解させた。

[0051] 次に反応触媒のトリフェニルエチルホスホニウムブロマイド0．06gを溶解させた無水酢酸(試薬)溶液12．31gを上記反応系に10分間かけて滴下した。滴下終了後、リフラックス温度で2時間反応させた。反応液のエポキシ価が3．78eq／kg(理論値は3．76eq／kg)になったのを確認してからトルエンを留去して液状の変性エポキシ樹脂組成物72．2gを得た。

[0052] 生成物のエポキシ価は6．68eq／kg(理論値は6．64eq／kg)であった。HPLC分析の結果、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(未付加体):トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの無水酢酸の1付加体:トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの無水酢酸の2付加体:トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの無水酢酸の3付加体の割合は、それらのモル比で、49．5:39．7:10．8:0であった。

[0053] (合成例2)

α型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(エポキシ価は9．95eq／kg)60gとトルエン54gを冷却管、温度計、攪拌装置のついた反応フラスコに仕込み、リフラックス温度まで加温して完全に溶解させた。

[0054] 次に反応触媒のトリフェニルエチルホスホニウムブロマイド0．06gを溶解させた無水酢酸(試薬)溶液14．50gを上記反応系に10分間かけて滴下した。滴下終了後、リフラックス温度で2時間反応させた。反応液のエポキシ価が3．67eq／kg(理論値は3．66eq／kg)になったのを確認してからトルエンを留去して液状の変性エポキシ樹脂組成物74．4gを得た。

[0055] 生成物のエポキシ価は6．32eq／kg(理論値は6．31eq／kg)であった。HPLC分析の結果、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(未付加体):トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの無水酢酸の1付加体:トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの無水酢酸の2付加体:トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの無水酢酸の3付加体の割合はそれらのモル比で、40．3:44．6:13．4:1．7であった。

[0056] (合成例3)

α型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(エポキシ価は9．95eq

／kg）60gとトルエン54gを冷却管、温度計、攪拌装置のついた反応フラスコに仕込み、リフラックス温度まで加温して完全に溶解させた。

[0057] 次に反応触媒のトリフェニルエチルホスホニウムブロマイド0．06gを溶解させた無水酢酸（試薬）溶液16．46gを上記反応系に10分間かけて滴下した。滴下終了後、リフラックス温度で2時間反応させた。反応液のエポキシ価が3．46eq／kg（理論値は3．44eq／kg）になったのを確認してからトルエンを留去して液状の変性エポキシ樹脂組成物76．3gを得た。

[0058] 生成物のエポキシ価は5．78eq／kg（理論値は5．76eq／kg）であった。HPLC分析の結果、トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート（未付加体）:トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートへの無水酢酸の1付加体:トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートへの無水酢酸の2付加体:トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートへの無水酢酸の3付加体の割合はそれらのモル比で、35．1:45．4:16．5:3．0であった。

[0059] （合成例4）

α型トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート（エポキシ価は9．95eq／kg）60gとトルエン54gを冷却管、温度計、攪拌装置のついた反応フラスコに仕込み、リフラックス温度まで加温して完全に溶解させた。次に反応触媒のトリフェニルエチルホスホニウムブロマイド0．06gを溶解させた無水プロピオン酸（試薬）溶液18．23gを上記反応系に10分間かけて滴下した。滴下終了後、リフラックス温度で2時間反応させた。反応液のエポキシ価が3．58eq／kg（理論値は3．55eq／kg）になったのを確認してからトルエンを留去して液状の変性エポキシ樹脂組成物78．1gを得た。

[0060] 生成物のエポキシ価は6．03eq／kg（理論値は6．01eq／kg）であった。HPLC分析の結果、トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート（未付加体）:トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートへの無水プロピオン酸の1付加体:トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートへの無水プロピオン酸の2付加体:トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートへの無水プロピオン酸の3付加体の割合はそれらのモル比で、42．8:43．6:12．4:1．2であった。

[0061] （合成例5）

α型トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(エポキシ価は9. 95eq／kg)60gとトルエン54gを冷却管、温度計、攪拌装置のついた反応フラスコに仕込み、リフラックス温度まで加温して完全に溶解させた。次に反応触媒のトリフェニルエチルホスホニウムブロマイド0. 06gを溶解させた無水プロピオン酸(試薬)溶液21. 23gを上記反応系に10分間かけて滴下した。滴下終了後、リフラックス温度で2時間反応させた。反応液のエポキシ価が3. 35eq／kg(理論値は3. 31eq／kg)になったのを確認してからトルエンを留去して液状の変性エポキシ樹脂組成物81. 1gを得た。

[0062] 生成物のエポキシ価は5. 52eq／kg(理論値は5. 50eq／kg)であった。HPLC分析の結果、トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(未付加体):トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの無水プロピオン酸の1付加体:トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの無水プロピオン酸の2付加体:トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの無水プロピオン酸の3付加体の割合はそれらのモル比で、33. 3:45. 4:18. 6:2. 7であった。

[0063] （合成例6）

α型トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(エポキシ価は9. 95eq／kg)60gとトルエン54gを冷却管、温度計、攪拌装置のついた反応フラスコに仕込み、リフラックス温度まで加温して完全に溶解させた。次に反応触媒のトリフェニルエチルホスホニウムブロマイド0. 06gを溶解させた酢酸(試薬)溶液7. 26gを上記反応系に10分間かけて滴下した。滴下終了後、リフラックス温度で2時間反応させた。反応液のエポキシ価が4. 07eq／kg(理論値は4. 04eq／kg)になったのを確認してからトルエンを留去して液状の変性エポキシ樹脂組成物67. 1gを得た。

[0064] 生成物のエポキシ価は7. 14eq／kg(理論値は7. 14eq／kg)であった。HPLC分析の結果、トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(未付加体):トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの酢酸の1付加体:トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの酢酸の2付加体:トリス－(2, 3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの酢酸の3付加体の割合はそれらのモル比で、49

．9:35．4:13．0:1．7であった。

[0065] （合成例7）

α型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(エポキシ価は9．95eq／kg)60gとトルエン54gを冷却管、温度計、攪拌装置のついた反応フラスコに仕込み、リフラックス温度まで加温して完全に溶解させた。次に反応触媒のトリフェニルエチルホスホニウムブロマイド0．06gを溶解させた酢酸(試薬)溶液9．67gを上記反応系に10分間かけて滴下した。滴下終了後、リフラックス温度で2時間反応させた。反応液のエポキシ価が3．65eq／kg(理論値は3．61eq／kg)になったのを確認してからトルエンを留去して液状の変性エポキシ樹脂組成物69．5gを得た。

[0066] 生成物のエポキシ価は6．44eq／kg(理論値は6．41eq／kg)であった。HPLC分析の結果、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(未付加体):トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの酢酸の1付加体:トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの酢酸の2付加体:トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートへの酢酸の3付加体の割合はそれらのモル比で、40．2:37．5:17．9:4．4であった。

[0067] （合成例8）

α型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(エポキシ価は9．95eq／kg)60gとトルエン54gを冷却管、温度計、攪拌装置のついた反応フラスコに仕込み、リフラックス温度まで加温して完全に溶解させた。次に反応触媒のトリフェニルエチルホスホニウムブロマイド0．06gを溶解させたプロピオン酸(試薬)溶液10．50gを上記反応系に10分間かけて滴下した。滴下終了後、リフラックス温度で2時間反応させた。反応が進行するに従い、白色の不溶、不融の固形物が得られた。

[0068] 上記の液状の変性エポキシ樹脂組成物の保存安定性と、硬化物性を測定した。

(保存安定性試験)

メチルヘキサヒドロフタル酸無水物の当量／エポキシ樹脂の当量＝0．5に調整した溶液をサンプルとした。粘度はE型粘度計にて60℃で測定した。上記サンプルを室温、攪拌中で保存し、結晶化により、流動性が無くなるまでの日数を目視で判断し保存安定性の評価とした。

[0069] 硬化剤をエポキシ樹脂に等当量のメチルヘキサヒドロフタル酸無水物とし、硬化促進剤としてトリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド(SA5003:(株)サンアプロ製)をエポキシ樹脂に対し、1phr使用した。硬化条件はプレキュアーとして100℃で2時間、ポストキュアーとして180℃で3時間とした。

[0070] (ガラス転移温度(Tg)の測定)

TMA(熱機械分析)によりペネトレーション法にて昇温速度10℃／minで測定した。そしてDMA(動的粘弾性)によりTan δのピーク温度を昇温速度2℃／minで測定した。

[0071] (曲げ特性の測定)

引張り試験機によりJIS K－6911に基づき測定した。

試験片の高さ及び幅を測定し、試験片を支え、その中央に加圧くさびで荷重を加え、試験片が折れたときの荷重を測定し、曲げ強度(σ)を算出した。曲げ強度σ:(MPa){kgf／mm^2}、P:試験片が折れたときの荷重(N){kgf}、L:支点間距離(mm)、W:試験片の幅(mm)、h:試験片の高さ(mm)とした。

$$\sigma = (3PL) / (2Wh^2)$$

曲げ弾性率(E):(MPa){kgf／mm^2}は、F／Y:荷重－たわみ曲線の直線部分のこう配(N／mm){kgf／mm}とすると、

$$E = [L^3 / (4Wh^3)] \times [F / Y]$$

[0072] (煮沸吸水率の測定)

JIS K－6911に基づき測定した。

50℃に保った恒温槽中で試験片を24時間乾燥処理を行う。処理後の試験片をデシケーター中で20℃まで冷却し重量を測定する。沸騰蒸留水中に入れて1時間煮沸した後取り出し、20℃の流水中で30分間冷却し、水分を拭き取り、直ちに吸水後の重量を測定した。また、煮沸時間を100時間に変えて同様の測定を行った。

A:煮沸吸水率(%)、W_1:煮沸前の試験片の重量(g)、W_2:煮沸後の試験片の重量(g)とした。

$$A = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$$

[0073] (全光線透過率の測定)

JIS K－7105に基づき測定した。

積分球式測定装置を用いて全光線透過量を測定し、全光線透過率を求めた。標準白色板を取り付けて、装置の指示を100(T_1)に合わせて、入射光量を調整した。標準白色板を取り付けたままで、試験片を取り付けて全光線透過光量(T_2)を測定した。全光線透過率(Ti)は、(Ti)＝(T_2)で求めた。

[0074] (実施例1)

合成例1で合成した液状の変性エポキシ樹脂組成物10g(0．067eq)をメチルヘキサヒドロフタル酸無水物5．6g(0．0335eq)に溶解させて保存安定性試験用サンプルとした。初期の粘度はE型粘度計で60℃で140mPa・sであり、室温で攪拌しながら保存すると55日後に結晶化により、流動性が無くなった。

[0075] また、合成例1で合成した液状のエポキシ樹脂組成物20g(0．134eq)とメチルヘキサヒドロフタル酸無水物22．5g(0．134eq)を混合、脱気しながら100℃で溶解させた。その後、硬化促進剤としてトリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド(SA5003:(株)サンアプロ製)0．2gを加え溶解させた後、予め離型処理されたガラス板でスペーサーを挟んだ型に上記の溶液を流し込んで注型した。その後、100℃で2時間プレキュアーを行い、180℃で3時間ポストキュアーして注型板を得た。この注型板を用いて硬化物性を測定した。

[0076] TMAによるTgは197℃、DMAによるTgは197℃、曲げ強度は50MPa、曲げ弾性率は3200MPa、煮沸吸水率(1時間煮沸後)は0．71、煮沸吸水率(100時間煮沸後)は2．6、全光線透過率は93．6％であった。

[0077] (実施例2)

合成例2で合成した液状の変性エポキシ樹脂組成物10g(0．063eq)をメチルヘキサヒドロフタル酸無水物5．29g(0．0315eq)に溶解させて保存安定性試験用サンプルとした。初期の粘度はE型粘度計で60℃で135mPa・sであり、室温で攪拌しながら保存すると100日以上経過しても結晶化による流動性低下の現象は見られなかった。

[0078] また、合成例2で合成した液状の変性エポキシ樹脂組成物20g(0．126eq)とメチルヘキサヒドロフタル酸無水物21．2g(0．126eq)を混合、脱気しながら100℃で溶

解させた。その後、硬化促進剤としてトリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド(SA5003:(株)サンアプロ製)0.2gを加え溶解させた後、予め離型処理されたガラス板でスペーサーを挟んだ型に上記の溶液を流し込んで注型した。その後、100℃で2時間プレキュアーを行い、180℃で3時間ポストキュアーして注型板を得た。この注型板を用いて硬化物性を測定した。

[0079] TMAによるTgは187℃、DMAによるTgは192℃、曲げ強度は82MPa、曲げ弾性率は3300MPa、煮沸吸水率(1時間煮沸後)は0.70、煮沸吸水率(100時間煮沸後)は2.3、全光線透過率は92.3%であった。

[0080] (実施例3)

合成例3で合成した液状の変性エポキシ樹脂組成物10g(0.058eq)をメチルヘキサヒドロフタル酸無水物4.87g(0.029eq)に溶解させて保存安定性試験用サンプルとした。初期の粘度はE型粘度計で60℃で120mPa・sであり、室温で攪拌しながら保存すると100日以上経過しても結晶化による流動性低下の現象は見られなかった。

[0081] また、合成例3で合成した液状の変性エポキシ樹脂組成物20g(0.116eq)とメチルヘキサヒドロフタル酸無水物19.5g(0.116eq)を混合、脱気しながら100℃で溶解させた。その後、硬化促進剤としてトリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド(SA5003:(株)サンアプロ製)0.2gを加え溶解させた後、予め離型処理されたガラス板でスペーサーを挟んだ型に上記の溶液を流し込んで注型した。その後、100℃で2時間プレキュアーを行い、180℃で3時間ポストキュアーして注型板を得た。この注型板を用いて硬化物性を測定した。

[0082] TMAによるTgは180℃、DMAによるTgは185℃、曲げ強度は84MPa、曲げ弾性率は3100MPa、煮沸吸水率(1時間煮沸後)は0.65、煮沸吸水率(100時間煮沸後)は2.0、全光線透過率は93.5%であった。

[0083] (実施例4)

合成例4で合成した液状の変性エポキシ樹脂組成物10g(0.060eq)をメチルヘキサヒドロフタル酸無水物5.0g(0.030eq)に溶解させて保存安定性試験用サンプルとした。初期の粘度はE型粘度計で60℃で100mPa・sであり、室温で攪拌しながら

保存すると50日後に結晶化により、流動性が無くなった。

[0084] また、合成例4で合成した液状の変性エポキシ樹脂組成物20g(0．120eq)とメチルヘキサヒドロフタル酸無水物20．2g(0．120eq)を混合、脱気しながら100℃で溶解させた。その後、硬化促進剤としてトリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド(SA5003:(株)サンアプロ製)0．2gを加え溶解させた後、予め離型処理されたガラス板でスペーサーを挟んだ型に上記の溶液を流し込んで注型した。その後、100℃で2時間プレキュアーを行い、180℃で3時間ポストキュアーして注型板を得た。この注型板を用いて硬化物性を測定した。

[0085] TMAによるTgは185℃、DMAによるTgは190℃、曲げ強度は84MPa、曲げ弾性率は2800MPa、煮沸吸水率(1時間煮沸後)は0．68、煮沸吸水率(100時間煮沸後)は1．8、全光線透過率は92．6%であった。

[0086] (実施例5)

合成例5で合成した液状の変性エポキシ樹脂10g(0．055eq)をメチルヘキサヒドロフタル酸無水物4．87g(0．0275eq)に溶解させて保存安定性試験用サンプルとした。初期の粘度はE型粘度計で60℃で150mPa・sであり、室温で攪拌しながら保存すると100日以上経過しても結晶化による流動性低下の現象は見られなかった。

[0087] また、合成例5で合成した液状の変性エポキシ樹脂20g(0．110eq)とメチルヘキサヒドロフタル酸無水物18．5g(0．110eq)を混合、脱気しながら100℃で溶解させた。その後、硬化促進剤としてトリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド(SA5003:(株)サンアプロ製)0．2gを加え溶解させた後、予め離型処理されたガラス板でスペーサーを挟んだ型に上記の溶液を流し込んで注型した。その後、100℃で2時間プレキュアーを行い、180℃で3時間ポストキュアーして注型板を得た。この注型板を用いて硬化物性を測定した。

[0088] TMAによるTgは180℃、DMAによるTgは181℃、曲げ強度は80MPa、曲げ弾性率は2820MPa、煮沸吸水率(1時間煮沸後)は0．65、煮沸吸水率(100時間煮沸後)は1．6、全光線透過率は94．0%であった。

[0089] (比較例1)

α型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレート(エポキシ価は9．95eq

／kg）10g（0．098eq）をメチルヘキサヒドロフタル酸無水物8．23g（0．049eq）に溶解させて保存安定性試験用サンプルとした。初期の粘度はE型粘度計で60℃で125mPa・sであり、室温で攪拌しながら保存すると1日後、結晶化により流動性が無くなった。

[0090] また、α型トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート（エポキシ価は9．95eq／kg）20g（0．196eq）とメチルヘキサヒドロフタル酸無水物32．9g（0．196eq）を混合、脱気しながら100℃で溶解させた。その後、硬化促進剤としてトリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド（SA5003：（株）サンアプロ製）0．2gを加え溶解させた後、予め離型処理されたガラス板でスペーサーを挟んだ型に上記の溶液を流し込んで注型した。その後、100℃で2時間プレキュアーを行い、180℃で3時間ポストキュアーして注型板を得た。この注型板を用いて硬化物性を測定した。

[0091] TMAによるTgは215℃、DMAによるTgは225℃、曲げ強度は50MPa、曲げ弾性率は3400MPa、煮沸吸水率（1時間煮沸後）は0．74、煮沸吸水率（100時間煮沸後）は3．3、全光線透過率は93．9％であった。

[0092] （比較例2）

合成例6で合成した液状の変性エポキシ樹脂10g（0．071eq）をメチルヘキサヒドロフタル酸無水物5．96g（0．0355eq）に溶解させて保存安定性試験用サンプルとした。初期の粘度はE型粘度計で60℃で200mPa・sであり、室温で攪拌しながら保存すると5日後に結晶化により、流動性が無くなった。

[0093] また、合成例6で合成した液状の変性エポキシ樹脂20g（0．142eq）とメチルヘキサヒドロフタル酸無水物23．9g（0．142eq）を混合、脱気しながら100℃で溶解させた。その後、硬化促進剤としてトリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド（SA5003：（株）サンアプロ製）0．2gを加え溶解させた後、予め離型処理されたガラス板でスペーサーを挟んだ型に上記の溶液を流し込んで注型した。その後、100℃で2時間プレキュアーを行い、180℃で3時間ポストキュアーして注型板を得た。この注型板を用いて硬化物性を測定した。

[0094] TMAによるTgは200℃、DMAによるTgは205℃、曲げ強度は71MPa、曲げ弾性率は3080MPa、煮沸吸水率（1時間煮沸後）は0．75、煮沸吸水率（100時間煮

沸後）は3．8、全光線透過率は93．9％であった。

[0095] （比較例3）

合成例7で合成した液状の変性エポキシ樹脂10g（0．064eq）をメチルヘキサヒドロフタル酸無水物5．38g（0．032eq）に溶解させて保存安定性試験用サンプルとした。初期の粘度はE型粘度計で60℃で330mPa・sであり、室温で攪拌しながら保存すると6日後にゲル化により、流動性が無くなった。

[0096] また、合成例7で合成した液状の変性エポキシ樹脂20g（0．128eq）とメチルヘキサヒドロフタル酸無水物21．5g（0．128eq）を混合、脱気しながら100℃で溶解させた。その後、硬化促進剤としてトリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド（SA5003：（株）サンアプロ製）0．2gを加えると硬化反応が急激に進行し、硬化物を得ることは困難であった。

[0097] （比較例4）

合成例8で合成した白色固形物は溶媒に不溶であり、不融であったため硬化物を得ることができなかった。

[0098] 実施例1～5の液状の変性エポキシ樹脂組成物は保存安定性に優れ、硬化物性は機械強度や吸水性においてトリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートの硬化物よりも良好な結果であった。

[0099] 比較例1では、α型トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートは結晶性が高く、（メチルヘキサヒドロフタル酸無水物の当量）／（α型トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートの当量）＝0．5に調整した溶液でも1日で結晶が析出し、流動性が無くなった。そして、結晶析出に起因してエポキシ樹脂組成物が成分分離を生ずるために十分な強度を発生しなかった。

[0100] 比較例2ではα型トリス－（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートの一部を酢酸で変性しているが保存安定性が悪く、硬化構造中に水酸基が残るため硬化物の吸水性も高くなった。

[0101] 比較例3では比較例2よりも過剰の酢酸で変性しているが、酸無水物硬化剤であるメチルヘキサヒドロフタル酸無水物と混合、溶解後、触媒を加えた段階で硬化反応が急激に進行し、硬化物を得る事は困難であった。酢酸による変性の結果、生成した

水酸基が過剰に存在することによりメチルヘキサヒドロフタル酸無水物との硬化反応が促進されたためである。

[0102] 比較例4ではα型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートの一部をプロピオン酸で変性したが、得られた生成物は溶媒に不溶で不融物であったため硬化物を得ることが出来なかった。

産業上の利用可能性

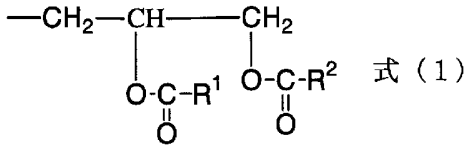
[0103] 本発明の変性エポキシ樹脂組成物は、結晶性エポキシ樹脂の本来持つ優れた耐熱性と硬化物性を有し、液状の場合はポッティングやキャスティング用の液状エポキシ樹脂への応用が可能であり、固体の場合はトランスファー成型などに使用できる。

なお、2004年9月29日に出願された日本特許出願2004－283094号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[1] 式(1):

[化1]



式（1）

(但し、R^1及びR^2はそれぞれアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、又はそれらのハロゲン化、アミノ化、若しくはニトロ化誘導体である。)で示される官能基を分子内に有する化合物Aと、分子内にグリシジル基を有する化合物Bとを含むことを特徴とする変性エポキシ樹脂組成物。

[2] 化合物Aは、分子内のn個(但し、nは2～16の整数である。)のグリシジル基の1個以上n個以下を、式(1)の官能基で置き換えた化合物である請求項1に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

[3] 化合物Bは、分子内にn個(但し、nは2～16の整数である。)のグリシジル基を有する化合物である請求項1又は2に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

[4] nが3である請求項2又3に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

[5] 化合物A:化合物Bのモル比が、1:0．3～1．5である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

[6] 化合物Aが、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートのグリシジル基を式(1)の官能基で置き換えたものである請求項1乃至5のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

[7] 化合物Bが、トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートである請求項1乃至6のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

[8] トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートが、α型トリス－(2，3－エポキシプロピル)－イソシアヌレートである請求項6又は7に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

[9] 化合物B:酸無水物とを、(化合物Bのグリシジル基):(酸無水物)のモル比で1:0．

1～0．5で反応して得られる請求項1乃至8のいずれか1項に記載の変性エポキシ樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/017353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L63/00(2006.01), ***C08G59/14***(2006.01), ***C08K5/10***(2006.01)

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)
C08L63/00(2006.01), ***C08G59/14***(2006.01), ***C08K5/10***(2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-279684 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 15 November, 1990 (15.11.90), Full description (Family: none)	1-9
A	JP 2-275867 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 09 November, 1990 (09.11.90), Full description	1-9
A	JP 6-192396 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 July, 1994 (12.07.94), Full description (Family: none)	1-9

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 December, 2005 (02.12.05)	13 December, 2005 (13.12.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/017353

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-271318 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 01 December, 1986 (01.12.86), Full description (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2005/017353

JP 2-275867 A	1990.11.09	JP 2876678 B2	1999.03.31

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０１７３５３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　***C08L63/00*** (2006.01)，***C08G59/14*** (2006.01)，***C08K5/10*** (2006.01)

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.　***C08L63/00*** (2006.01)，***C08G59/14*** (2006.01)，***C08K5/10*** (2006.01)

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	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2-279684 A(日産化学工業株式会社)1990.11.15,全明細書(ファミリーなし)	1-9
A	JP 2-275867 A(日産化学工業株式会社)1990.11.09,全明細書	1-9
A	JP 6-192396 A(日産化学工業株式会社)1994.07.12,全明細書(ファミリーなし)	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０２．１２．２００５	国際調査報告の発送日 １３．１２．２００５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９３６２ 三谷　祥子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 61-271318 A(松下電工株式会社)1986.12.01,全明細書 (ファミリーなし)	1-9

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０１７３５３

JP 2-275867 A	1990.11.09	JP 2876678 B2	1999.03.31