

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年6月4日 (04.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/069429 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 59/42 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)  
C08K 3/36 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/069809
- (22) 国際出願日: 2008年10月30日 (30.10.2008)
- (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 2007-309253  
2007年11月29日 (29.11.2007) 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): 末村 尚彦 (SUEMURA, Naohiko) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖1番1日産化学工業株式会社機能材料研究所内 Chiba (JP). 武山 敏明 (TAKEYAMA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町7-2-2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.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地S1A神田スクエア4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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

(54) Title: SILICA-CONTAINING EPOXY CURING AGENT AND EPOXY RESIN CURED BODY

(54) 発明の名称: シリカ含有エポキシ硬化剤及びエポキシ樹脂硬化体

(57) Abstract: Disclosed is an epoxy curing agent containing colloidal silica particles, which is a liquid having low viscosity and excellent transparency. This epoxy curing agent is suitable as a curing agent for encapsulating resin compositions for optical semiconductor devices. Specifically disclosed is an epoxy curing agent containing colloidal silica particles having an average primary particle diameter of 5-40 nm and a fully saturated dicarboxylic acid anhydride which is in a liquid state at 30°C. This epoxy curing agent has a light transmittance of not less than 60% at a wavelength of 500 nm for a path length of 10 mm when the concentration of the colloidal silica particles is adjusted to 10% by mass.

(57) 要約: 光半導体素子の封止用樹脂組成物の硬化剤に好適であり、低粘度の液体で透明性に優れ、コロイダルシリカ粒子を含むエポキシ硬化剤を提供する。平均一次粒子径5~40nmのコロイダルシリカ粒子と30°Cで液状の完全飽和ジカルボン酸無水物とを含み、コロイダルシリカ粒子の濃度を10質量%に調整したときの波長500nmにおける行路長10mmの光線透過率が60%以上であるエポキシ硬化剤。



WO 2009/069429 A1

## 明 細 書

## シリカ含有エポキシ硬化剤及びエポキシ樹脂硬化体

## 技術分野

[0001] 本発明は、コロイダルシリカ粒子及び完全飽和ジカルボン酸無水物を含む高い透明性を有するエポキシ硬化剤とそれを用いた透明エポキシ樹脂硬化体に関するものである。

## 背景技術

[0002] 発光ダイオード(LED)等の光半導体素子を封止する際に用いられる封止用樹脂組成物としては、その硬化体が透明性を有することが要求されており、一般に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等のエポキシ樹脂と硬化剤となる酸無水物とを用いて得られるエポキシ樹脂硬化用組成物が汎用されている。しかし、前記エポキシ樹脂硬化用組成物を封止用樹脂として用いると、エポキシ樹脂硬化用組成物の硬化による収縮又はエポキシ樹脂硬化体と光半導体素子との線膨張率の差に起因する歪みによって、内部応力が発生して、光半導体素子が劣化する。そこで内部応力を低減させる方法としてエポキシ樹脂硬化用組成物にシリカ粉末等の線膨張率の小さい、平均粒子径3~60 $\mu$ mの無機粉末を添加することが提案され、更に無機粉末とエポキシ樹脂との屈折率を近似させることで、得られる硬化体の光透過性の低下を防ぐ方法が提案されている(特許文献1参照)。

[0003] また、無色透明のエポキシ樹脂硬化体を得る方法として、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤及び平均一次粒径が100nm以下の無機酸化物粒子を含むエポキシ樹脂硬化用組成物が提案されている(特許文献2参照)。

[0004] 一方、エポキシ樹脂硬化体の絶縁性を改良するための2液型エポキシ樹脂硬化用組成物の一方の液剤として、特定のエポキシ硬化剤に平均粒子径2 $\mu$ m以下の球状シリカを含む無機充填剤と硬化促進剤とを配合した液剤を用いることが提案されており、該液剤の粘度は25 $^{\circ}$ Cで25000~33000mPa $\cdot$ sであることが開示されている(特許文献3参照)。

- [0005] 特許文献1:特開平11-74424号公報  
特許文献2:特開2005-225964号公報  
特許文献3:特開平11-71503号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 発光ダイオード(LED)等の光半導体素子の封止用樹脂組成物としてシリカ粒子の配合されたエポキシ樹脂硬化用組成物を用いる場合、シリカ粒子の平均粒子径が3~60 $\mu$ mでは、エポキシ樹脂とシリカ粒子の屈折率を近似させても、得られる硬化体の光透過性は十分ではない。また、平均一次粒子径が100nm以下の有機溶媒に分散した無機酸化物粒子をエポキシ樹脂硬化用組成物に配合し、硬化反応が進行しない条件で脱溶媒すると、脱溶媒が不完全となって硬化体に溶媒が残留する場合がある。また、無機充填剤において平均粒子径2 $\mu$ m以下の球状シリカが一定量以上であると液剤の粘度が上がり、注型作業性が低下する場合がある。

- [0007] 本発明の目的は、光半導体素子の封止用樹脂組成物に用いることができるエポキシ樹脂硬化用組成物の硬化剤に好適であり、低粘度の液体で透明性に優れた、コロイダルシリカ粒子を含むエポキシ硬化剤、その製造方法及び該硬化剤を用いたエポキシ樹脂硬化体を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、上記目的を達成するもので、以下の要旨を有するものである。
- (1) 平均一次粒子径5~40nmのコロイダルシリカ粒子と30℃で液状の完全飽和ジカルボン酸無水物とを含み、コロイダルシリカ粒子の濃度を10質量%に調整したときの波長500nmにおける行路長10mmの光線透過率が60%以上であることを特徴とするエポキシ硬化剤。
  - (2) コロイダルシリカ粒子の濃度が5~70質量%である上記(1)に記載のエポキシ硬化剤。
  - (3) コロイダルシリカ粒子の濃度が10~60質量%である上記(1)に記載のエポキシ硬化剤。
  - (4) 含まれるコロイダルシリカ粒子100質量部に対し非アルコール性有機溶媒を0.0

1～50質量部含む上記(1)～(3)のいずれか一つに記載のエポキシ硬化剤である。  
(5)完全飽和ジカルボン酸無水物がメチルヘキサヒドロフタル酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物及び水素化トリメリット酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(1)～(4)点のいずれか一つに記載のエポキシ硬化剤である。

(6)上記(1)～(5)のいずれか一つに記載のエポキシ硬化剤と、エポキシ樹脂とを含むことを特徴とするエポキシ樹脂硬化用組成物。

(7)さらに、硬化促進剤を含有する上記(6)に記載のエポキシ樹脂硬化用組成物。

(8)エポキシ樹脂100質量部に対して、エポキシ硬化剤が50～500質量部、硬化促進剤が0.1～10質量部を含有する、上記(7)に記載のエポキシ樹脂硬化用組成物。

(9)下記の(a)工程及び(b)工程を含む上記(1)～(5)のいずれか一つに記載のエポキシ硬化剤の製造方法である。

(a)工程:非アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中のコロイダルシリカ粒子を有機シラン化合物により表面処理する工程。

(b)工程:(a)工程で得られた表面処理コロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散媒である非アルコール性有機溶媒を完全飽和ジカルボン酸無水物に置換する工程。

(10)下記の(a')工程、(b')工程及び(c')工程を含む上記(1)～(5)のいずれか一つに記載のエポキシ硬化剤の製造方法である。

(a')工程:アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中のコロイダルシリカ粒子を有機シラン化合物で表面処理する工程。

(b')工程:(a')工程で得られた表面処理コロイダルシリカを含むアルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散媒であるアルコール性有機溶媒を非アルコール性有機溶媒に置換する工程。

(c')工程:(b')工程で得られた表面処理コロイダルシリカを含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散媒である非アルコール性有機溶媒を完全飽和ジカルボン酸無水物に置換する工程。

(11)上記(1)～(5)のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂硬化剤を用いたエポキシ

シ樹脂硬化体である。

### 発明の効果

[0009] 本発明のエポキシ硬化剤は平均一次粒子径5～40nmのコロイダルシリカ粒子と30℃で液状の完全飽和ジカルボン酸無水物とを含み、シリカ濃度を10質量%に調整したときの波長500nmにおける行路長10mmの光線透過率が60%以上であるエポキシ硬化剤である。本発明のエポキシ硬化剤をエポキシ樹脂硬化用組成物の成分として用いることにより、ナノサイズのコロイダルシリカ粒子をエポキシ樹脂硬化体中に導入することができる。そして、エポキシ樹脂が固体又は高粘稠液体であるためにコロイダルシリカ粒子をエポキシ樹脂に分散させられない場合であっても、エポキシ硬化剤にコロイダルシリカ粒子が分散されているため、エポキシ樹脂硬化体中にコロイダルシリカ粒子を容易に高い充填率で分散させることができる。

[0010] また、本発明のエポキシ硬化剤は透明性が極めて高いため、充填剤としてのシリカ成分を高濃度で含有しても、得られるエポキシ樹脂硬化体の透明性を損なうことがなく、LED等の光半導体素子の封止用樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂硬化用組成物のエポキシ硬化剤として極めて有用である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明のエポキシ硬化剤について詳述する。

本発明のエポキシ硬化剤は、窒素吸着法により測定された平均一次粒子径が5～40nmであるコロイダルシリカ粒子と30℃で液状の完全飽和ジカルボン酸無水物とを含み、また、エポキシ硬化剤の全量100質量%に対して、コロイダルシリカ粒子の濃度(以下、シリカ濃度ともいう)を10質量%に調整したときの波長500nmにおける行路長10mmの光線透過率が60%以上であるエポキシ硬化剤である。

[0012] 本発明のエポキシ硬化剤のシリカ濃度は5～70質量%であり、好ましくは10～60質量%である。

本発明のエポキシ硬化剤に含まれるコロイダルシリカ粒子は、水ガラス又は珪素アルコキンドを原料として公知の方法により製造される、水及び/又は有機溶媒分散シリカゾル由来のコロイダルシリカ粒子であり、分散媒中で粒子同士が凝集していないシリカ粒子である。

[0013] 本発明のエポキシ硬化剤に含まれるコロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径は、窒素吸着法(BET法)により求めた比表面積 $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )により、 $D(\text{nm}) = 2720/S$ の式で計算される窒素吸着法粒子径である。コロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径が5nm未満では、本発明のエポキシ硬化剤のシリカ濃度を高くすることができないため好ましくない。また、前記平均一次粒子径が40nmを超えると、エポキシ樹脂硬化体の透明性が低下するため好ましくない。より好ましいコロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径は、10~30nmである。

[0014] 更に、本発明のエポキシ硬化剤に含まれるコロイダルシリカ粒子は、粒子径分布がより狭いものがより透明性の高いエポキシ樹脂硬化体が得られる点で好ましい。粒子径分布はコロイダルシリカ粒子の透過型電子顕微鏡観察により確認することができる。またコロイダルシリカ粒子の形状は通常、球状又はほぼ球状であるが、歪形状で細長い粒子形状のコロイダルシリカ粒子も透明性が高く、本発明に使用することができる。歪形状で細長い粒子形状のコロイダルシリカ粒子は、例えば特開平1-317115号公報に記載されたものである。

[0015] また、本発明のエポキシ硬化剤に含まれるコロイダルシリカ粒子は屈折率が1.43以上、好ましくは1.44以上を有するものが、より透明性の高いエポキシ樹脂硬化体が得られる点で好ましい。

また、本発明のエポキシ硬化剤に含まれるコロイダルシリカ粒子は、コロイダルシリカ粒子表面のシラノール基と反応して共有結合を形成することができる有機シラン化合物によって表面処理されていることが好ましい。この表面処理によりコロイダルシリカ粒子は完全飽和ジカルボン無水物及びエポキシ樹脂硬化用組成物への分散性を向上させることができる。

コロイダルシリカ粒子表面のシラノール基と反応して共有結合を形成することができる有機シラン化合物としては、シラザン化合物、シロキサン化合物又はアルコキシシラン並びにその部分加水分解物若しくは前記加水分解物の2~5量体のオリゴマーが挙げられる。

[0016] シラザン化合物としては、例えばヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザンが挙げられる。

- [0017] シロキサン化合物としては、例えばヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジブチルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、3-グリシドキシプロピルペンタメチルジシロキサンが挙げられる。
- [0018] アルコキシシランとしては、例えばトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、クロロプロピルジメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリエトキシシラン、*n*-オクチルメチルジエトキシシラン、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタアクリルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、*N*- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -(アミノプロピル)メチルジメトキシシラン、*N*- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -(アミノプロピル)トリメトキシシラン、*N*- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -(アミノプロピル)トリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカトリフルオロプロピルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ヘキサエトキシジシロキサンが挙げられる。

- [0019] 前記有機シラン化合物は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。
- 前記有機シラン化合物によるコロイダルシリカ粒子の表面処理は、コロイダルシリカ粒子の表面積 $1\text{m}^2$ 当り、 $0.1\sim 20\ \mu\text{mol}$ の有機シラン化合物を用いることが好ましく、 $0.5\sim 8\ \mu\text{mol}$ の有機シラン化合物を用いることがより好ましい。有機シラン化合物の使用量が $0.1\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 未満であると、十分な表面処理の効果が得られない。また、その使用量が $20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ を超えると、コロイダルシリカ粒子に結合していない有機シラン化合物が多く残存するため、エポキシ樹脂硬化体の物性に悪影響を与える場合があり好ましくない。
- [0020] また、本発明のエポキシ硬化剤に含まれるコロイダルシリカ粒子が酸性シリカゾル由来である場合、エポキシ樹脂硬化用組成物の熱硬化後、硬化体の着色が起こり、硬化体の透明性が低下する場合がある。そのため、完全飽和ジカルボン酸無水物と酸性シリカゾルとを混合する前に前記酸性シリカゾルに塩基性物質を添加して中和することが好ましい。塩基性物質の添加は、酸性の水性シリカゾル又は有機溶媒分散シリカゾルの段階で行われ、好ましくはシリカゾルのpHが $4\sim 8$ 、より好ましくはシリカゾルのpHが $5\sim 8$ になるように調整する。
- [0021] 用いられる塩基性物質としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ベリリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、有機アミン等が挙げられる。有機アミンとしては、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-プロピルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン；テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等の第4級アンモニウム；イミダゾール、イミダゾール誘導体；1, 8-ジアザ-ビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 5-ジアザ-ビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5, 1, 4-ジアザ-ビシクロ(2, 2, 2)オクタン等の環状アミン；アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン；などを用いることができる。
- [0022] 本発明のエポキシ硬化剤は、 $30^\circ\text{C}$ における粘度が $1\sim 200000\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、好ましくは $1\sim 50000\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、更に好ましくは $1\sim 5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。
- 本発明のエポキシ硬化剤は透明性が高く、シリカ濃度10質量%に調整したときの

波長500nmにおける行路長10mmの光線透過率が60%以上であり、好ましくは80%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

[0023] 本発明において完全飽和ジカルボン酸無水物とは、エポキシ樹脂硬化組成物の成分として一般的に用いられるエポキシ硬化剤のうち、不飽和炭化水素結合をもたないジカルボン酸無水物で、且つ30°Cで液状のものを指す。完全飽和ジカルボン酸無水物は、1種又は2種以上の混合物を用いることができる。ジカルボン酸無水物中に不飽和炭化水素結合が存在すると、LEDをはじめとする光学用途に使用された場合に要求される無色透明性、耐熱黄変性、耐紫外線黄変性等を満たすことができない場合がある。

[0024] 本発明のエポキシ硬化剤に用いられる完全飽和ジカルボン酸無水物の具体例としては、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、水素化メチルナジック酸無水物、水素化トリメリット酸無水物及びそのエステル誘導体であるシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物-4-エチルエステル、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物-4-(1-プロピル)エステル等を挙げるることができる。これらの完全飽和ジカルボン酸無水物のうち、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物及び水素化トリメリット酸無水物が粘度及び得られる硬化体の耐熱性、耐光性、無色透明性の観点から特に好ましい。

[0025] 本発明のエポキシ硬化剤には粘度調整等を目的として、少量の非アルコール性有機溶媒を含有していてもよく、許容される含有量の範囲は本発明のエポキシ硬化剤に含まれるコロイダルシリカ粒子100質量部に対して非アルコール性有機溶媒を0.01~50質量部、好ましくは0.01~10質量部である。

[0026] 含有される非アルコール性有機溶媒は、完全飽和ジカルボン酸無水物と反応性が低いものが好ましく、エーテル類、エステル類、ケトン類、炭化水素類を挙げるができる。

エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

[0027] エステル類としては、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブ

チル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート等が挙げられる。

[0028] ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0029] 炭化水素類としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等が挙げられる。

[0030] その他の有機溶媒としては、アセトニトリル、アセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0031] なかでも、非アルコール性有機溶媒としては、ジエチルエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ジクロロメタン、アセトニトリル等が好ましい。

アルコール類は、完全飽和ジカルボン酸無水物と反応して該酸無水物の開環反応が起こるため好ましくない。

[0032] 次に本発明のエポキシ硬化剤の製造方法について詳述する。

本発明のエポキシ硬化剤は、以下の(a)工程及び(b)工程を含む方法により製造することができる。

(a)工程: 非アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中のコロイダルシリカ粒子を有機シラン化合物により表面処理する工程。

(b)工程: (a)工程で得られた表面処理コロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散媒である非アルコール性有機溶媒を完全飽和ジカルボン酸無水物に置換する工程。

(a)工程で得られるシリカゾルは、有機シラン化合物で表面処理されたコロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルである。含まれるコロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径は5~40nmであり、好ましくは5~30nmである。

上記非アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中の非アルコール性有機溶媒は、前記したエポキシ硬化剤中に含有される非アルコール性有機溶媒としたのと同じものが例示される。

- [0033] また、非アルコール性有機溶媒は、完全飽和ジカルボン酸無水物と相溶性が良好なものが好ましく、更に本発明のエポキシ硬化剤の製造工程において容易に脱溶媒を行えるように、非アルコール性有機溶媒は沸点が100℃以下であるものが好ましい。具体的にはジエチルエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、アセトニトリル等が好ましい。
- [0034] (a) 工程に用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、含まれるコロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径が5~40nm、好ましくは5~30nmの水性シリカゾル又はアルコール性有機溶媒分散シリカゾルを非アルコール性有機溶媒に溶媒置換することによって得ることができる。溶媒置換は、公知技術のいずれの方法を用いても良い。例えば、蒸留置換法、限外ろ過法等が挙げられる。
- [0035] 前記水性シリカゾル又はアルコール性有機溶媒分散シリカゾル中に遊離の塩基性成分が存在すると、得られる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの安定性が低下する場合があるため、遊離の塩基性成分の少なくとも一部を陽イオン交換や限外ろ過によって除去する必要がある。塩基性成分がアンモニアの場合は、蒸留によって除去することができる。
- [0036] 水性シリカゾルとしては市販品を使用することができる。例えば、スノーテックス(登録商標)OXS、スノーテックスOS、スノーテックスO、スノーテックスO-40、スノーテックスOUP(いずれも酸性水性シリカゾルであり、日産化学工業社製である)等が挙げられる。
- [0037] アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、例えば水性シリカゾルの分散媒の水をメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール性有機溶媒で置換したものであり、市販品を使用することもできる。例えば、MA-ST-S、MT-ST、MA-ST-UP、MA-ST-MS(いずれもメタノール分散シリカゾルであり、日産化学工業社製である);IPA-ST、IPA-ST-UP、IPA-ST-MS(いずれもイソプロパノール分散シリカゾルであり、日産化学工業社製である);NPC-ST-30(n-プロピルセロソルブ分散シリカゾル、日産化学工業社製);PGM-ST(1-メトキシ-2-プロパノール分散シリカゾル、日産化学工業社製);等が挙げられる。
- [0038] (a) 工程で用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、市販品を使用

することもできる。例えば、含まれるコロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径が5～40 nmの非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルとしては、MEK-ST、MEK-ST-MS、MEK-ST-UP(いずれもメチルエチルケトン分散シリカゾルであり、日産化学工業社製である)；MIBK-ST(メチルイソブチルケトン分散シリカゾル、日産化学工業社製)；EAC-ST(酢酸エチル分散シリカゾル、日産化学工業社製)；TOL-ST(トルエン分散シリカゾル、日産化学工業社製)；DMAC-ST(ジメチルアセトアミド分散シリカゾル、日産化学工業社製)；PMA-ST(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散シリカゾル、日産化学工業社製)；等が挙げられる。

- [0039] (a)工程では、前記非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルに有機シラン化合物を添加し、熟成を行って、表面処理コロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを調製する。コロイダルシリカ粒子を有機シラン化合物によって表面処理することにより、コロイダルシリカ粒子の完全飽和ジカルボン酸無水物中での分散安定性が向上する。
- [0040] また、市販の非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの中には、含まれるコロイダルシリカ粒子が既に表面処理されている場合があり、このような非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを(a)工程に用いる場合は、前記の表面処理を省略することが可能である。また、既に表面処理されたコロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルに対して前記表面処理を行うことによってジカルボン酸無水物中での分散性を更に向上させることができる場合がある。
- [0041] 添加する有機シラン化合物の量は、非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルに含まれるコロイダルシリカ粒子の表面積 $1\text{m}^2$ 当り、好ましくは $0.1\sim 20\ \mu\text{mol}$ 、より好ましくは $0.5\sim 8\ \mu\text{mol}$ である。有機シラン化合物の添加量が $0.1\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 未満であると、十分な表面処理の効果が得られない。また前記添加量が $20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ を超えると、コロイダルシリカ粒子に結合していない有機シラン化合物が多く残存するため、エポキシ樹脂硬化体の物性に悪影響を与える場合があり好ましくない。
- [0042] 有機シラン化合物によるコロイダルシリカ粒子の表面処理の方法としては、非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの攪拌下に有機シランを直接または非アルコール性有機溶媒溶液として添加する。表面処理反応は温度が高いほど速く進行するため、

加熱により反応時間を短縮することができる。反応温度は常温以上が好ましく、非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの沸点に近い温度が特に好ましい。前記沸点に近い温度で加熱した場合、3～10時間程度で十分な表面処理を行うことができる。

[0043] 前記有機シラン化合物によるコロイダルシリカ粒子の表面処理を行うことによって(b)工程に用いられる表面処理コロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを調製することができる。

[0044] 前記(b)工程に用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、水及びアルコールを極力含まないことが好ましい。非アルコール性有機溶媒分散ゾル中に水又はアルコールが存在すると、完全飽和ジカルボン酸無水物と混合した際に、水又はアルコールによって該酸無水物の開環反応が起こり、得られるエポキシ硬化剤のエポキシ基に対する反応性が損なわれるためである。好ましい水の含有量は、前記(b)工程に用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中に0.5質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である。また、好ましいアルコールの含有量は、前記(b)工程に用いる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中に1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.2%以下である。前記(b)工程に用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを調製する際、蒸留や溶媒置換等の方法を行うことによって、水及びアルコールを前記の好ましい範囲にすることができる。

[0045] また、前記(b)工程に用いる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、該シリカゾルを等質量の水で希釈したときのpHが4未満であると、得られたエポキシ硬化剤を用いて得たエポキシ樹脂硬化体に着色が起こり、該硬化体の透明性が低下する場合がある。また、非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを等質量の水で希釈したときのpHが8を超えると非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散安定性が低下する場合がある。このため、非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを等質量の水で希釈したときのpHが4～8、好ましくは5～8となるように、非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの原料となる水性シリカゾル若しくはアルコール性有機溶媒分散シリカゾル又は非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルに塩基性物質を添加することが好ましい。

[0046] 塩基性物質としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ベリリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、有機アミン等が挙げられる。有機アミンとしては、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-プロピルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン；テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等の第4級アンモニウム；イミダゾール、イミダゾール誘導体；1, 8-ジアザ-ビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 5-ジアザ-ビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5, 1, 4-ジアザ-ビシクロ(2, 2, 2)オクタン等の環状アミン；アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン；などを用いることもできる。

[0047] 塩基性物質の添加によるシリカゾルの中和方法としては、シリカゾルの攪拌下に前記塩基性物質を直接又は適宜溶媒に溶解して添加する方法が用いられる。

次に(b)工程は、(a)工程で得られた表面処理コロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを完全飽和ジカルボン酸無水物と混合した後、非アルコール性有機溶媒の脱溶媒を行う工程である。

[0048] まず、(a)工程で得られた表面処理コロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルと完全飽和ジカルボン酸無水物とを混合し、攪拌して均一な状態にした後、ロータリーエバポレーター等の装置を用いて脱溶媒を行う。脱溶媒は、減圧下で行うことが好ましい。この脱溶媒を行うことにより本発明のエポキシ硬化剤を得ることができる。更に本発明のエポキシ硬化剤は、粘度調整を目的として、該エポキシ硬化剤に含まれるコロイダルシリカ粒子100質量部に対して0.01~50質量部、好ましくは0.01~10質量部の非アルコール性有機溶媒を残留させることができる。

[0049] 本発明のエポキシ硬化剤は、以下の(a')工程、(b')工程及び(c')工程を含む方法により製造することができる。

(a')工程:アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中のコロイダルシリカ粒子を有機シラン化合物で表面処理する工程、

(b')工程:(a')工程で得られた表面処理コロイダルシリカを含むアルコール性有

機溶媒分散シリカゾルの分散媒であるアルコール性有機溶媒を非アルコール性有機溶媒に置換する工程、

(c')工程: (b')工程で得られた表面処理コロイダルシリカを含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散媒である非アルコール性有機溶媒を完全飽和ジカルボン酸無水物に置換する工程。

(a')工程に用いられるアルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、含まれるコロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径が5~40nm、好ましくは5~30nmであり、例えば水性シリカゾルの分散媒の水をメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール性有機溶媒で置換したものである。前記アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは市販品を使用することもでき、例えば、前記(a)工程で用いられた市販品等が挙げられる。

(a')工程では、前記アルコール性有機溶媒分散シリカゾルに有機シラン化合物を添加し、熟成を行って、表面処理コロイダルシリカ粒子を含むアルコール性有機溶媒分散シリカゾルを調製する。

[0050] 添加する有機シラン化合物の量は、アルコール性有機溶媒分散シリカゾルに含まれるコロイダルシリカ粒子の表面積 $1\text{m}^2$ 当り、好ましくは $0.1\sim 20\ \mu\text{mol}$ 、より好ましくは $0.5\sim 8\ \mu\text{mol}$ である。有機シラン化合物の添加量が $0.1\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 未満であると、十分な表面処理の効果が得られない。また前記添加量が $20\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ を超えると、コロイダルシリカ粒子に結合していない有機シラン化合物が多く残存するため、エポキシ樹脂硬化体の物性に悪影響を与える場合があり好ましくない。

[0051] 有機シラン化合物によるコロイダルシリカ粒子の表面処理の方法としては、アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの攪拌下に有機シランを直接又はアルコール性有機溶媒溶液として添加する。表面処理反応は温度が高いほど速く進行するため、加熱により反応時間を短縮することができる。反応温度は常温以上が好ましく、アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの沸点に近い温度が特に好ましい。前記沸点に近い温度で加熱した場合、3~10時間程度で十分な表面処理を行うことができる。

前記有機シラン化合物によるコロイダルシリカ粒子の表面処理を行うことによって(b')工程に用いる表面処理コロイダルシリカ粒子を含むアルコール性有機溶媒分散シ

リカゾルを調製することができる。

[0052] (b')工程は、(a')工程で得られた表面処理コロイダルシリカを含むアルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散媒であるアルコール性有機溶媒を非アルコール性有機溶媒に置換する工程である。非アルコール性有機溶媒は前記(a)工程で用いられる非アルコール性有機溶媒を例示することができる。溶媒置換は、公知技術のいずれの方法を用いても良い。例えば、蒸留置換法、限外ろ過法等が挙げられる。

(b')工程により、(c')工程に用いられる表面処理コロイダルシリカを含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを得ることができる。

[0053] (c')工程に用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、水及びアルコールを極力含まないことが好ましい。非アルコール性有機溶媒分散ゾル中に水又はアルコールが存在すると、完全飽和ジカルボン酸無水物と混合した際に、水又はアルコールによってジカルボン酸無水物の開環反応が起こり、得られるエポキシ硬化剤のエポキシに対する反応性が損なわれるためである。好ましい水の含有量は、(c')工程に用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中に0.5質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である。また、好ましいアルコールの含有量は、(c')工程に用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中に1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.2%以下である。(c')工程に用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを調製する際、蒸留や溶媒置換等の方法を行うことによって、水及びアルコールを前記の好ましい範囲にすることができる。

[0054] また、前記(c')工程に用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルは、該シリカゾルを等質量の水で希釈したときのpHが4未満であると、得られたエポキシ硬化剤を用いて得たエポキシ樹脂硬化体に着色が起こり、該硬化体の透明性が低下する場合がある。また、非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを等質量の水で希釈したときのpHが8を超えると非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散安定性が低下する場合がある。このため、非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを等質量の水で希釈したときのpHが4~8、好ましくは5~8となるように、非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの原料となるアルコール性有機溶媒分散シリカゾル若しくは前記

アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの原料となる水性シリカゾル又は非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルに塩基性物質を添加することが好ましい。

[0055] 塩基性物質としては、前記(b)工程に用いられる非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルのpHを4~8に調整するために用いられた塩基性物質が例示できる。

塩基性物質の添加によるシリカゾルの中和方法としては、シリカゾルの攪拌下に前記塩基性物質を直接又は適切な溶媒に溶解して添加する方法が用いられる。

[0056] (c')工程は、(b')工程で得られた表面処理コロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルを完全飽和ジカルボン酸無水物と混合した後、非アルコール性有機溶媒の脱溶媒を行う工程である。

[0057] まず、(b')工程で得られた表面処理コロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルと完全飽和ジカルボン酸無水物とを混合し、攪拌して均一な状態にした後、ロータリーエバポレーター等の装置を用いて脱溶媒を行う。脱溶媒は、減圧下で行うことが好ましい。この脱溶媒を行うことにより、本発明のエポキシ硬化剤を得ることができる。更に本発明のエポキシ硬化剤は、粘度調整を目的として、該エポキシ硬化剤に含まれるコロイダルシリカ粒子100質量部に対して0.01~50質量部、好ましくは0.01~10質量部の非アルコール性有機溶媒を残留させることができる。

[0058] 本発明の(a)工程及び(b)工程を含む方法、又は(a')工程、(b')工程及び(c')工程を含む方法によって得られたエポキシ硬化剤は、窒素吸着法により測定された平均一次粒子径が5~40nmであるコロイダルシリカ粒子と30°Cで液状の完全飽和ジカルボン酸無水物とを含み、シリカ濃度を10質量%に調整したときの波長500nmにおける行路長10mmの光線透過率が60%以上である。

また、前記(a)工程及び(b)工程を含む方法、又は(a')工程、(b')工程及び(c')工程を含む方法によって得られたエポキシ硬化剤のシリカ濃度は5~70質量%であり、好ましくは10~60質量%である。

また、前記(a)工程及び(b)工程を含む方法、又は(a')工程、(b')工程及び(c')工程を含む方法によって得られたエポキシ硬化剤の30°Cにおける粘度は1~200000mPa・sであり、好ましくは1~50000mPa・sであり、更に好ましくは1~5000mPa

・sである。

[0059] 更に前記(a)工程及び(b)工程を含む方法、は(a')工程、(b')工程及び(c')工程を含む方法によって得られたエポキシ硬化剤は外観が無色透明であり、シリカ濃度を10質量%に調整したときの波長500nmにおける行路長10mmの光線透過率が60%以上であり、好ましくは80%であり、更に好ましくは90%である。また、室温で1ヶ月保管後も変色、粘度上昇、シリカ成分の沈降、凝集等がなく、保管時も安定である。

[0060] 次に本発明のエポキシ樹脂硬化体について詳述する。

本発明のエポキシ硬化剤を用いたエポキシ樹脂硬化体は、各種エポキシ樹脂に前記エポキシ硬化剤を添加し、均一に混合し、適宜硬化促進剤を添加してエポキシ樹脂硬化用組成物を調製し、更に加熱重合させることによって得られるものである。

[0061] 本発明のエポキシ樹脂硬化体に用いられるエポキシ樹脂は特に限定されるものではないが、具体例としては、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 2-エポキシ-4-(エポキシエチル)シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、1, 1, 3-トリス[p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)、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、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリグリシジルー-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルー1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビスフェノール-S-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルレゾルシノールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビスフェノールヘキサフルオロアセトンジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、トリス-(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、1-{2, 3-ジ(プロピオニ

ルオキシ)}-3, 5-ビス(2, 3-エポキシプロピル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6  
・(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3-ビス{2, 3-ジ(プロピオニルオキシ)}-5-(2,  
3-エポキシプロピル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6・(1H, 3H, 5H)-トリオン、  
モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペ  
ンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1, 4-ビス(2, 3-エポキシプロポキシパ  
ーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメ  
チロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-  
ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテ  
ル、フェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテ  
ル、アジピン酸ジグリシジルエーテル、o-フタル酸ジグリシジルエーテル、ジブromo  
フェニルグリシジルエーテル、1, 2, 7, 8-ジエポキシオクタン、1, 6-ジメチロール  
パーフルオロヘキサジグリシジルエーテル、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ  
パーフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、2, 2-ビス(4-グリシジルオキシ  
フェニル)プロパン、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、3, 4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、2-(3, 4-  
エポキシシクロヘキシル)-3', 4'-エポキシ-1, 3-ジオキサン-5-スピロシクロ  
ヘキサン、1, 2-エチレンジオキシービス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4  
, 5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4, 5-エポキシ-2-メチル  
シクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3, 4-エポキシシクロヘ  
キサンカルボキシレート)、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、  
ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル等を挙げることができる。なかでも、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、水素化ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、トリス-(2, 3-エポキシプロ  
ピル)イソシアヌレート、1-(2, 3-ジ(プロピオニルオキシ))-3, 5-ビス(2, 3-  
エポキシプロピル)1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3-  
-ビス(2, 3-ジ(プロピオニルオキシ))-5-(2, 3-エポキシプロピル)1, 3, 5-  
トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、およびこれらの混合物等が好ましく  
用いられる。

- [0062] また、エポキシ樹脂として、シリカ粒子が分散したエポキシ樹脂を使用することにより、得られるエポキシ樹脂硬化体中にシリカ粒子を高充填で導入することが可能である。例えば、市販のエポキシ樹脂であるセロキサイド(登録商標)2021P(ダイセル化学工業社製)を用いてシリカ粒子を50質量%含有するエポキシ樹脂を調製し、このシリカ含有エポキシ樹脂とコロイダルシリカ粒子を50質量%含有する本発明のエポキシ硬化剤とを用いて硬化体を作製することにより、エポキシ樹脂硬化体中に約50質量%のシリカ粒子を導入することができる。
- [0063] 前記本発明のエポキシ硬化剤と前記エポキシ樹脂とを混合する際、混合の方法は特に限定されないが、エポキシ硬化剤とエポキシ樹脂とが均一に混合されるよう攪拌下に行うことが好ましい。前記本発明のエポキシ硬化剤と前記エポキシ樹脂とを含むエポキシ樹脂硬化用組成物の粘度が高いために均一な混合が困難な場合は、該硬化用組成物の硬化反応が進まない程度の加熱を行うことにより該硬化用組成物の粘度を低下させて、作業性を改善することができる。
- [0064] また、前記本発明のエポキシ硬化剤中に非アルコール性有機溶媒が含まれる場合、得られるエポキシ樹脂硬化用組成物にも前記非アルコール性有機溶媒が含まれるが、この硬化用組成物を減圧又は加熱処理等の方法によって前記非アルコール性有機溶媒を除去することが好ましい。
- [0065] 得られたエポキシ樹脂硬化用組成物には適宜、硬化促進剤が併用されても良い。硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、等のイミダゾール類;2,4,6-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等のアミン類;トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機リン化合物;トリフェニルエチルホスフォニウムブロミド等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスフォニウム;テトラブチルホスホニウムO, O'-ジエチルジチオホスフェート等の第4級ホスフォニウム塩;等が挙げられる。中でも、トリフェニルエチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムO, O'-ジエチルジチオホスフェート、2-エチル-4-メチルイミダゾール等が、好ましい硬化促進剤として挙げられる。
- [0066] 本発明のエポキシ樹脂硬化用組成物は、エポキシ樹脂100質量部に対して、本発明のエポキシ硬化剤が50~500質量部、硬化促進剤が0.1~10質量部を含有す

るものである。

本発明のエポキシ樹脂硬化体は、前記エポキシ樹脂硬化用組成物を加熱することによって硬化させることにより得ることができる。硬化処理はオーブン等の装置を用いて、100～200℃、好ましくは120～180℃の温度で、2～8時間、好ましくは3～6時間で行われる。

[0067] 本発明のエポキシ樹脂硬化体は、用いられるエポキシ硬化剤にコロイダルシリカ粒子が含まれ、且つ極めて高い透明性であることから、該硬化体の透明性も高く、また線膨張率が抑制されており、更に高い曲げ強度、曲げ弾性率を有するものである。

### 実施例

[0068] 以下本発明の実施例によりさらに詳細に説明するが、これらに限定して解釈されるものではない。

[0069] 各シリカゾル及び各エポキシ硬化剤の物性測定方法を以下に示す。

[コロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径(窒素吸着法粒子径)]

シリカゾルの乾燥粉末の比表面積をユアサアイオニクス社製、比表面積測定装置モノゾーブMS-16を用いて測定した。

[水分]

カールフィッシャー滴定法にて求めた。

[コロイダルシリカ粒子の動的光散乱法粒子径]

シリカゾルをその分散媒と同じ溶媒で希釈し、その溶媒のパラメーターを用いてコルターN5(商品名:米国コルター社製)で測定した。

[SiO<sub>2</sub>濃度]

試料を坩堝に計り取り、坩堝中で800℃にて焼成した残分によって算出した。

[有機溶媒含有量]

ガスクロマトグラフィーにて求めた。

ガスクロマトグラフィー条件は以下の通りとした。

カラム:3mm×1mガラスカラム

充填剤:ポーラパックQ

カラム温度:130～230℃(昇温8℃/min)

キャリアー： $N_2$  40mL/min

検出器：FID

注入量：1  $\mu$  L

内部標準：メチルエチルケトン

[粘度]

エポキシ硬化剤の30°Cにおける粘度を東機産業社製のB型回転粘度計を用いて測定した。

[光線透過率]

エポキシ硬化剤中のコロイダルシリカ粒子の濃度を10質量%に調整したときの波長500nmにおける行路長10mmの光線透過率を島津製作所社製分光光度計UV-3150を用いて測定した。ブランクには純水を使用した。液温は23°Cとした。

[0070] (エポキシ硬化剤)

実施例1

メタノール分散シリカゾル[MT-ST(商品名)、窒素吸着法粒子径12nm、動的光散乱法粒子径20nm、 $SiO_2$ 濃度30質量%、メタノール濃度68質量%、及び水分2質量%、日産化学工業社製]800gを内容積1Lの茄子型フラスコに仕込み、ロータリーエバポレーターにて630mbar、浴温70°Cでアセトニトリルを添加しながら溶媒を蒸発留去した。ゾルの液面をほぼ一定に保ちながらアセトニトリルの供給量が600gになるまで蒸発留去を行い、アセトニトリル・メタノール混合溶媒ゾル( $SiO_2$ 濃度30質量%、メタノール濃度20質量%、アセトニトリル濃度49質量%、及び水分1質量%)800gを得た。次いで大気圧下で攪拌しながら、得られたゾルにフェニルトリメキシラン16.0gを添加し、浴温65°Cで5時間加熱した。このゾルに1.0質量%水酸化ナトリウムメタノール溶液を17.0g添加し、攪拌した。

[0071] その後、ロータリーエバポレーターにて630~450mbar、浴温70°Cで、ゾルの液面をほぼ一定に保つように、アセトニトリル1200gを供給しながら溶媒の蒸発留去を行い、アセトニトリル分散シリカゾル( $SiO_2$ 濃度30.0質量%、アセトニトリル濃度69.9質量%、メタノール濃度0.05%、及び水分0.03質量%、当該ゾルを等質量の水で希釈した場合のpHは5.7)800gを得た。このアセトニトリル分散シリカゾル800g

にメチルヘキサヒドロフタル酸無水物(東京化成工業社製)を480g添加し、エバポレーターにて340~20mbar、浴温70~90°Cでアセトニトリルを蒸発留去することによって、無色透明のコロイダルシリカ粒子及びメチルヘキサヒドロフタル酸無水物を含むエポキシ硬化剤( $\text{SiO}_2$ 濃度34.5質量%、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物濃度65.4質量%、アセトニトリル濃度0.1質量%、30°CにおけるB型粘度290mPa・s、光線透過率99%)を得た(エポキシ硬化剤(I))。得られたエポキシ硬化剤をガラス容器に密封し、25°Cで1ヶ月保存したところ、外観は無色透明、30°CにおけるB型粘度は300mPa・sであり、保存時も安定であった。

[0072] 実施例2

内容積3Lのポリエチレン製容器中で、酸性水性シリカゾル[スノーテックス(登録商標)O、窒素吸着法粒子径12nm、動的光散乱法粒子径20nm、 $\text{SiO}_2$ 濃度20質量%、pH2.8、日産化学工業社製]2500gに、ディスパーを用いた1000rpmの攪拌下で10質量%水酸化ナトリウム溶液を40.0g添加し、25°Cで60分間攪拌して、ナトリウム安定化水性シリカゾル(pH9.2)を得た。このナトリウム安定化水性シリカゾル2540gを内容積3LのSUS316製オートクレーブ容器に仕込み、205°Cで2.5時間加熱して、窒素吸着法粒子径22nmのナトリウム安定化水性シリカゾルを得た。この加熱処理で得られたナトリウム安定化水性シリカゾルを水素型強酸性陽イオン交換樹脂300mLが充填されたカラムに1時間をかけて通液して、酸性水性シリカゾル2540g(窒素吸着法粒子径22nm、動的光散乱法粒子径30nm、 $\text{SiO}_2$ 濃度20質量%、pH2.8)を得た。

[0073] この酸性水性シリカゾル2500gを攪拌機、コンデンサー、温度計及び注入口2箇所を備えた内容積3Lのガラス製反応器に仕込み、反応器内の酸性水性シリカゾルを沸騰させたままの状態、別のボイラーで発生させたメタノールの蒸気を反応器内の酸性水性シリカゾル中に連続的に吹き込んで、液面をゆっくりと下げながらメタノールによる水の置換を行った。留出液の体積が25Lになったところで置換を終了して、メタノール分散シリカゾル2030gを得た( $\text{SiO}_2$ 濃度25質量%、メタノール濃度73.5質量%及び水分1.5質量%、当該ゾルを等質量の水で希釈した場合のpHは3.2)。次いで、このメタノール分散シリカゾルのうち2000gを内容積3Lの茄子型フラスコに仕

込み、ロータリーエバポレーターにて630mbar、浴温70°Cでアセトニトリルを添加しながら溶媒を蒸発留去した。ゾルの液面をほぼ一定に保ちながらアセトニトリルの供給量が1500gになるまで蒸発留去を行い、アセトニトリル・メタノール混合溶媒ゾル( $\text{SiO}_2$ 濃度26質量%、メタノール濃度24質量%、アセトニトリル濃度49質量%及び水分1質量%)1923gを得た。次いで大気圧下で攪拌しながら、得られたアセトニトリル・メタノール混合溶媒ゾルにフェニルトリメトキシシラン22.6gを添加し、浴温65°Cで5時間加熱した。このゾルに1.0質量%水酸化ナトリウムメタノール溶液を33.6g添加し、攪拌した。

[0074] その後、ロータリーエバポレーターにて630~450mbar、浴温70°Cで、ゾルの液面をほぼ一定に保つように、アセトニトリル3000gを供給しながら溶媒の蒸発留去を行い、アセトニトリル分散シリカゾル( $\text{SiO}_2$ 濃度28.0質量%、アセトニトリル濃度71.9質量%、メタノール濃度0.05質量%及び水分0.02質量%、当該ゾルを等質量の水で希釈した場合のpHは6.3)1800gを得た。このアセトニトリル分散シリカゾル890gにメチルヘキサヒドロフタル酸無水物(東京化成工業社製)を250g添加し、エバポレーターにて340~50mbar、浴温70°Cで有機溶媒を蒸発留去することによって、無色透明のコロイダルシリカ及びメチルヘキサヒドロフタル酸無水物含有エポキシ硬化剤( $\text{SiO}_2$ 濃度49.4質量%、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物濃度49.6質量%、アセトニトリル濃度1.0質量%、30°CにおけるB型粘度790mPa・s、光線透過率99%)503gを得た(エポキシ硬化剤(II))。得られたエポキシ硬化剤をガラス容器に密封し25°Cで1ヶ月保存したところ、外観は無色透明、30°CにおけるB型粘度790mPa・sであり、保存時は安定であった。

[0075] 実施例3

製造例2で得られたアセトニトリル分散シリカゾル890gに水素化メチルナジック酸無水物[リカシッド(登録商標)HNA-100、新日本理化社製]を250g添加し、エバポレーターにて340~50mbar、浴温70°Cで有機溶媒を蒸発留去することによって、無色透明のコロイダルシリカ粒子及び水素化メチルナジック酸無水物を含有するエポキシ硬化剤( $\text{SiO}_2$ 濃度48.4質量%、水素化メチルナジック酸無水物濃度48.3質量%、アセトニトリル3.3質量%、30°CにおけるB型粘度1470mPa・s、光線透過

率99%) 510gを得た。得られたエポキシ硬化剤をガラス容器に密封し25°Cで1ヶ月保存したところ、外観は無色透明、30°CにおけるB型粘度1500mPa・sであり、保存時は安定であった。

[0076] 実施例4

オートクレーブによる加熱温度を220°Cとした以外は実施例2と同様の方法を行うことにより、窒素吸着法粒子径26nmのナトリウム安定化水性シリカゾルを得た。この加熱処理によって得られたナトリウム安定化水性シリカゾルを水素型強酸性陽イオン交換樹脂300mLが充填されたカラムに1時間をかけて通液して、酸性水性シリカゾル2540g(窒素吸着法粒子径26nm、動的光散乱法粒子径39nm、 $\text{SiO}_2$ 濃度20質量%、pH2.8)を得た。この酸性水性ゾル2500gを攪拌機、コンデンサー、温度計及び注入口2箇所を備えた内容積3Lのガラス製反応器に仕込み、反応器内のゾルを沸騰させたままの状態、別のボイラーで発生させたメタノールの蒸気を反応器内のシリカゾル中に連続的に吹き込んで、液面をゆっくりと下げながらメタノールによる水の置換を行った。留出液の体積が25Lになったところで置換を終了して、メタノール分散シリカゾル2030gを得た( $\text{SiO}_2$ 濃度25質量%、メタノール濃度73.6質量%及び水分1.4質量%、当該ゾルを等量の水で希釈した場合のpHは3.1)。次いで、このメタノール分散シリカゾルのうち1000gを内容積3Lの茄子型フラスコに仕込み、ロータリーエバポレーターにて630mbar、浴温70°Cでアセトニトリルを添加しながら溶媒を蒸発留去した。ゾルの液面をほぼ一定でアセトニトリルの供給量が750gになるまで蒸発留去を行い、アセトニトリル・メタノール混合溶媒ゾル( $\text{SiO}_2$ 濃度26%、メタノール濃度24%、アセトニトリル濃度49質量%及び水分1質量%)を得た。

[0077] 次いで大気圧下で攪拌しながら、得られたゾルにフェニルトリメトキシシラン9.6g添加し、浴温65°Cで5時間加熱した。このゾルに1.0質量%水酸化ナトリウムメタノール溶液を12.9g添加し、攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターにて630~450mbar、浴温70°Cでアセトニトリルを添加しながら溶媒を蒸発留去した。ゾルの液面をほぼ一定に保つように、アセトニトリル1500gを供給しながら溶媒の蒸発留去を行い、アセトニトリル分散シリカゾル( $\text{SiO}_2$ 濃度28質量%、アセトニトリル濃度71.9質量%、メタノール濃度0.06質量%及び水分0.02質量%、当該ゾルを等量の水で希

積した場合のpHは5.8)900gを得た。このアセトニトリル分散シリカゾル900gにメチルヘキサヒドロフタル酸無水物(東京化成工業社製)を250g添加し、エバポレーターにて340~20mbar、浴温80°Cで有機溶媒を蒸発留去することによって、無色透明のコロイダルシリカ粒子及びメチルヘキサヒドロフタル酸無水物を含有するエポキシ硬化剤( $\text{SiO}_2$ 濃度50.1質量%、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物濃度49.8質量%、アセトニトリル濃度0.1質量%、30°CにおけるB型粘度3060mPa・s、光線透過率98%)500gを得た(エポキシ硬化剤(III))。得られたエポキシ硬化剤をガラス容器に密封し25°Cで1ヶ月保存したところ、外観は無色透明、30°CにおけるB型粘度3100mPa・sであり、保存時は安定であった。

[0078] 比較例1

200ml蓋付きガラス瓶にメチルヘキサヒドロフタル酸無水物59.3gを仕込み、溶融法シリカ粉末[UFP-80(商品名)、比表面積 $80\text{m}^2/\text{g}$ 、窒素吸着法粒子径34nm、電気化学工業社製]6.6gを添加し、蓋をして超音波洗浄器(型式FU-30C、東京硝子器械社製)で60分間超音波を照射することで薄い白濁色を呈するシリカ粉末及びメチルヘキサヒドロフタル酸無水物を含有するエポキシ硬化剤( $\text{SiO}_2$ 濃度10質量%、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物濃度90質量%、30°CにおけるB型粘度200mPa・s、光線透過率32%)が得られた。得られたエポキシ硬化剤は、実施例1~4のエポキシ硬化剤に比べて透明性が著しく低かった。

[0079] 比較例2

分散後の $\text{SiO}_2$ 濃度が20質量%となるように、添加する溶融法シリカ粉末[UFP-80、電気化学工業社製]を14.8g用いた以外は比較例1と同様に行った。得られたシリカ粉末の分散物は流動性が失われ、ゲル状物となった。光線透過率は測定不可であった。

[0080] 比較例3

添加するシリカ粉末を溶融法シリカ粉末の代わりに気相法シリカ粉末[アエロジル(登録商標)200、日本アエロジル社製]4.5gを用いた以外は比較例1と同様に行ったところ、若干の濁りを呈するシリカ粉末及びメチルヘキサヒドロフタル酸無水物を含有するエポキシ硬化剤( $\text{SiO}_2$ 濃度7質量%、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物濃度

93質量%、30°CにおけるB型粘度470mPa・s、光線透過率45%)が得られた。得られたエポキシ硬化剤は、実施例1~4のエポキシ硬化剤に比べて透明性が低く、23°Cで3日間静定すると白濁が起こった。また、SiO<sub>2</sub>濃度を7質量%より上げると粘度が急上昇し、凝集物が発生して、シリカ粒子が均一に分散したエポキシ硬化剤は得られなかった。

[0081] 実施例1~4、及び比較例1~3の結果をまとめて表1に示した。

なお、表1中、酸無水物欄でMeHHPAはメチルヘキサヒドロフタル酸無水物を示す。

[0082] (エポキシ硬化体の作製)

エポキシ樹脂(1):

トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート(日産化学工業社製、商品名:テピック(登録商標)S)をエポキシ樹脂(1)として用いた。

エポキシ樹脂(2)の合成:

$\alpha$ 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート(日産化学工業社製、エポキシ価は9.95eq/kg)894.7gとトルエン400g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(還流)温度まで加熱して完全に溶解した。次に反応触媒としてトリフェニルホスホニウムブロマイド0.38gを溶解させた無水プロピオン酸溶液313.3gを上記反応系に60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。その後、反応液を濃縮してエポキシ価が5.65eq/kg以下(理論値は5.48eq/kg)になったこと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を1208g得た。

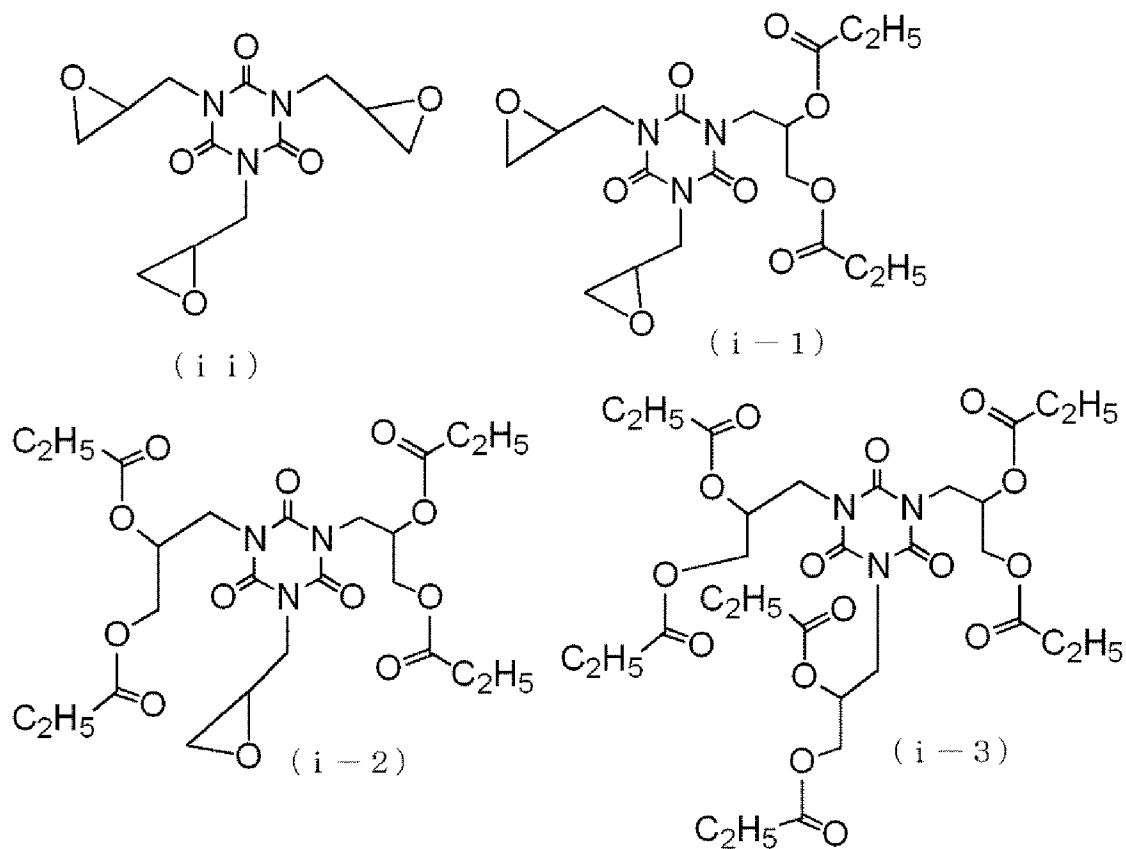
得られた液状の変性エポキシ樹脂(2)の組成は以下であった。

[0083] トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを化合物(ii)、トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの1個のエポキシ基に1個の無水プロピオン酸が付加したもの(1付加体)を化合物(i-1)、トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの2個のエポキシ基に2個の無水プロピオン酸が付加したもの(2付加体)を化合物(i-2)、トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの3個のエポキシ基に3個の無水プロピオン酸が付加したもの(3付加体)を化合物(i-3)と

すると、エポキシ樹脂(2)における(ii):(i-1):(i-2):(i-3)のモル比は35%:45%:17%:3%であった。

このエポキシ樹脂(2)の粘度は60°Cで1300mPa・sであった。

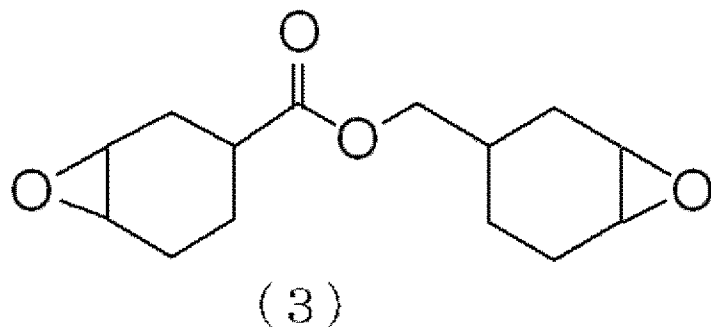
[0084] [化1]



[0085] エポキシ樹脂(3):

市販のエポキシ樹脂(商品名:セロキサイド(登録商標)2021P、ダイセル化学工業社製)を用いた。

[0086] [化2]



[0087] 硬化促進剤

硬化促進剤としては、トリフェニルエチルホスホニウムブロミドを用いた。

[0088] 実施例5

四つ口フラスコにエポキシ樹脂(1) 16.50gと実施例1で得られたエポキシ硬化剤(D) 40.21gを入れ、80°Cで40分間の混合攪拌を行った。その後、硬化促進剤としてトリフェニルエチルホスホニウムブロミド170mgをメチルヘキサヒドロフタル酸無水物3.2gに溶解したものを加えて更に減圧下で2分間脱泡を行い、エポキシ樹脂硬化用組成物を得た。得られたエポキシ樹脂硬化用組成物には残留溶媒は検出されなかった。得られたエポキシ樹脂硬化用組成物を注型板(離型剤SR-2410(東レ・ダウシリコーニング社製)処理されたガラス板3mm厚)に流し込み、100°Cで2時間、180°Cで3時間の硬化条件で加熱処理を行い、エポキシ樹脂硬化体を得た。表2及び表3に、エポキシ樹脂硬化用組成物の作製条件、及びエポキシ樹脂硬化体の物性を示した。

[0089] 表2中、エポキシ硬化剤欄のMeHHPA(メチルヘキサヒドロフタル酸無水物)は、エポキシ硬化剤ではなくMeHHPAを使用したことを示し、硬化促進剤欄でTEPはトリフェニルエチルホスホニウムブロミドを示す。また、TEP/MeHHPAはトリフェニルエチルホスホニウムブロミドを含有したメチルヘキサヒドロフタル酸無水物を示し、それぞれの質量を示した。

実施例6~7、及び比較例4~6

実施例5と同様の操作を行って、エポキシ樹脂硬化用組成物を得た。

[0090] 表2には、実施例6~7及び比較例4~6について、用いたエポキシ樹脂、用いたエポキシ硬化剤、硬化促進剤の配合割合、混合温度及び時間をまとめて示した。得られたエポキシ樹脂硬化用組成物を注型板(離型剤SR-2410(東レ・ダウシリコーニング社製)処理されたガラス板3mm厚)に流し込み、100°Cで2時間、180°Cで3時間の硬化条件で加熱処理を行い、エポキシ樹脂硬化体を得た。

[0091] [表1]

	酸無水物	SiO <sub>2</sub> 含有量 (質量%)	平均一次粒子径 (nm) (窒素吸着法粒子径)	残留溶媒(%) (アセトニト リル)	粘 度 (mPa・s)	光線透過率 (%) (500nm)
実施例1	MeHHPA	34.5	12	0.1	290	99
実施例2	MeHHPA	49.4	22	1.2	790	99
実施例3	水素化メチ ルナジック酸 無水物	48.4	22	3.3	1470	99
実施例4	MeHHPA	50.2	26	0.1	3060	98
比較例1	MeHHPA	10	34	0.0	200	32
比較例2	MeHHPA	20	34	0.0	∞	測定不可
比較例3	MeHHPA	7	14	0.0	470	45

[0092] [表2]

	エポキシ樹脂		エポキシ硬化剤		硬化促進剤
					TEP/MeHHPA
実施例5	エポキシ樹脂 (1)	16.5g	エポキシ硬化剤 (I)	40.21g	170mg/3.2g
実施例6	エポキシ樹脂 (2)	24.95g	エポキシ硬化剤 (II)	42.02g	247mg/2.0g
実施例7	エポキシ樹脂 (3)	18.63g	エポキシ硬化剤 (III)	44.21g	186mg/2.0g
比較例4	エポキシ樹脂 (1)	16.50g	MeHHPA	26.29g	170mg/3.2g
比較例5	エポキシ樹脂 (2)	29.97g	MeHHPA	25.60g	296mg/2.0g
比較例6	エポキシ樹脂 (3)	26.44g	MeHHPA	32.34g	240mg/2.0g

[0093] 前記実施例5～7及び比較例4～6で得られたエポキシ樹脂硬化体について、3点曲げ試験(曲げ強度、曲げ弾性率)、透過率及び線膨張率を測定した。測定の結果は、まとめて表3に示した。

[0094] (曲げ特性の測定)

JIS K-6911に準拠して、引張り試験機により測定した。

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( $\sigma$ )を算出した。

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

上記式において、 $\sigma$ は曲げ強度(MPa){kgf/mm<sup>2</sup>}、Pは試験片が折れたときの荷重(kgf)、Lは支点間距離(mm)、Wは試験片の幅(mm)、hは試験片の高さ(m

m)である。

曲げ弾性率(E)は、以下の式により算出した。

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

上記式において、Eは曲げ弾性率(MPa) {kgf/mm<sup>2</sup>}、F/Yは荷重-たわみ曲線の直線部分のこう配(kgf/mm)、Lは支点間距離(mm)、Wは試験片の幅(mm)、hは試験片の高さ(mm)である。

[0095] (透過率の測定)

分光光度計(型式UV-3600、島津製作所社製)を用いて400nmの透過率を測定した。

[0096] (線膨張率の測定)

JIS K-6911に準拠して線膨張率は測定した。

試験片の厚みを正確に測定し、TMA(Thermal Mechanical Analysis)で荷重0.05N、昇温速度1℃/分で測定した。

線膨張係数 $\alpha_1$ は、以下の式により算出した。

$$\alpha_1 = 30 \sim 80^\circ\text{Cの長さの変化量}(\Delta L1) / \text{試験片の初期の長さ}(L) \times 50$$

[0097] [表3]

	3点曲げ試験 (MPa)		透過率 (%)	線膨張率	SiO <sub>2</sub> 含有量	平均一次粒子径 (窒素吸着法 粒子径)
	曲げ強度	曲げ弾性率	400 nm	ppm/℃	質量%	nm
実施例5	77	4120	79	53	23	12
実施例6	138	4350	76	63	30	22
実施例7	98	4460	70	53	34	26
比較例4	58	2890	77	55	0	—
比較例5	138	3025	83	83	0	—
比較例6	98	2890	78	58	0	—

表3において、実施例5~7及び比較例4~6で得られたエポキシ硬化体の特性を比較すると、実施例5~7では本発明のエポキシ硬化剤を配合させたことにより、光線透過率をほぼ維持しつつ線膨張係数を低下することができた。すなわち、本発明のエポキシ硬化剤を配合させて得られたエポキシ硬化体をLED(発光素子)等の封止

材に用いた場合には、発光素子の輝度を低下させることがなく、熱膨張差による剥離を防止することができる。

#### 産業上の利用可能性

[0098] 本発明のエポキシ硬化剤を用いたエポキシ樹脂硬化体は、透明性に優れ、LED等の光半導体素子の封止用として産業上利用可能である。

なお、2007年11月29日に出願された日本特許出願2007-309253号の明細書、特許請求の範囲、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] 平均一次粒子径5～40nmのコロイダルシリカ粒子と30℃で液状の完全飽和ジカルボン酸無水物とを含み、コロイダルシリカ粒子の濃度を10質量%に調整したときの波長500nmにおける行路長10mmの光線透過率が60%以上であることを特徴とするエポキシ硬化剤。
- [2] コロイダルシリカ粒子の濃度が5～70質量%である請求項1に記載のエポキシ硬化剤。
- [3] コロイダルシリカ粒子の濃度が10～60質量%である請求項1に記載のエポキシ硬化剤。
- [4] 前記コロイダルシリカ粒子100質量部に対し非アルコール性有機溶媒を0.01～50質量部含む請求項1～3のいずれか1項に記載のエポキシ硬化剤。
- [5] 完全飽和ジカルボン酸無水物がメチルヘキサヒドロフタル酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物及び水素化トリメリット酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項に記載のエポキシ硬化剤。
- [6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のエポキシ硬化剤と、エポキシ樹脂とを含むことを特徴とするエポキシ樹脂硬化用組成物。
- [7] さらに、硬化促進剤を含有する請求項6に記載のエポキシ樹脂硬化用組成物。
- [8] エポキシ樹脂100質量部に対して、エポキシ硬化剤が50～500質量部、硬化促進剤が0.1～10質量部を含有する、請求項7に記載のエポキシ樹脂硬化用組成物。
- [9] 下記の(a)工程及び(b)工程を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のエポキシ硬化剤の製造方法。
- (a)工程:非アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中のコロイダルシリカ粒子を有機シラン化合物により表面処理する工程。
- (b)工程:(a)工程で得られた表面処理コロイダルシリカ粒子を含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散媒である非アルコール性有機溶媒を完全飽和ジカルボン酸無水物に置換する工程。
- [10] 下記の(a')工程、(b')工程及び(c')工程を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のエポキシ硬化剤の製造方法。

(a')工程:アルコール性有機溶媒分散シリカゾル中のコロイダルシリカ粒子を有機シラン化合物で表面処理する工程。

(b')工程:(a')工程で得られた表面処理コロイダルシリカを含むアルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散媒であるアルコール性有機溶媒を非アルコール性有機溶媒に置換する工程。

(c')工程:(b')工程で得られた表面処理コロイダルシリカを含む非アルコール性有機溶媒分散シリカゾルの分散媒である非アルコール性有機溶媒を完全飽和ジカルボン酸無水物に置換する工程。

- [11] 請求項1～5のいずれか1項に記載のエポキシ硬化剤を用いたエポキシ樹脂硬化体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G59/42(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K9/04(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) C08G59/42, C08K3/36, C08K9/04, 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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008		
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 11-71503 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims; Par. Nos. [0001] to [0020] (Family: none)	1-11
A	JP 11-20063 A (Toray Industries, Inc.), 26 January, 1999 (26.01.99), Claims; Par. Nos. [0001] to [0081] (Family: none)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 17 November, 2008 (17.11.08)		Date of mailing of the international search report 02 December, 2008 (02.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G59/42(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K9/04(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. C08G59/42, C08K3/36, C08K9/04, 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 <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>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008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	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2008年									
日本国実用新案登録公報	1996-2008年									
日本国登録実用新案公報	1994-2008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	J P 1 1 - 7 1 5 0 3 A (日立化成工業株式会社) 1999.03.16, 特許請求の範囲、段落【0001】～【020】 (ファミリーなし)	1-11								
A	J P 1 1 - 2 0 0 6 3 A (東レ株式会社) 1999.01.26, 特許請求の範囲、段落【0001】～【081】 (ファミリーなし)	1-11								
<input 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 17.11.2008	国際調査報告の発送日 02.12.2008									
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) 小野寺 務 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J   4 5 1 4								