

(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
2015年6月25日(25.06.2015)



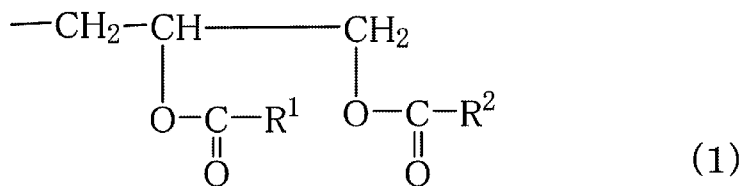
(10) 国際公開番号
WO 2015/093370 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082695
- (22) 国際出願日: 2014年12月10日(10.12.2014)
- (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 2013-259971 2013年12月17日(17.12.2013) JP
- (71) 出願人: 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三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 遠藤 勇樹(ENDO, Yuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 日高 基彦(HIDAKA, Motohiko); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 笠井 幹生(KASAI, Mikio); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 尾田 隆(ODA, Takashi); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 垣内 暢之(KAKIUCHI, Nobuyuki); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: HIGH-SOLUBILITY MODIFIED EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 高溶解性変性エポキシ樹脂組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide an epoxy resin composition having exceptional solubility in solids or liquids and high storage stability. [Solution] A modified epoxy resin composition characterized in containing a compound (A) comprising tris-(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate in which one to three glycidyl groups in the molecule have been substituted by functional groups indicated by formula (1); (in the formula, R¹ and R² are each an alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group, aralkyl group, heterocyclic group, or a halogenated, aminated, or nitrated derivative thereof), and a compound (B) comprising tris-(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate, the tris-(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate of compound (A) prior to substitution and the tris-(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate of compound (B) comprising, on the basis of the total mass of the tris-(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate of compounds (A) and (B), 2-15 mass% β-type tris-(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate, the balance being α-type tris-(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate.

(57) 要約: 【課題】 液状又は固体で優れた溶解性及び高い保存安定性を有するエポキシ樹脂組成物を提供する。【解決手段】 分子内の1乃至3個のグリシジル基が式(1): (式中、R¹及びR²は夫々アルキル基、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、ニトロ化誘導体である。)で示される官能基に置換されたトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートからなる化合物Aと、トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートからなる化合物Bとを含み、化合物Aの置換前のトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートと化合物Bのトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートは両者の全質量に基づき2乃至15質量%のβ型トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートと残部のα型トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートからなることを特徴とする変性エポキシ樹脂組成物。

WO 2015/093370 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：高溶解性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、溶剤や硬化剤に対する溶解性及び保存安定性を向上させることで応用範囲を広げた液状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。

しかしながら、用途によってはキャスト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。

[0003] また、従来、キャスト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。

[0004] 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得られる変性液状エポキシ樹脂が開示されている。

[0005] 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。

[0006] 特許文献3には、融点が98乃至107℃でかつエポキシ価が9.9以上であるトリスー(2,3-エポキシプロピル)ー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乃至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ー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート組成物が開示されている。

[0007] 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。

特許文献5には、溶解性の高い α 型結晶のトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートと無水酢酸等の酸無水物を反応させた液状エポキシ樹脂組成物が開示されている。しかしながら、溶解性の低い β 型結晶を含まない α 型結晶のみのトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートの製造方法は何ら記載されていない。また、 β 型結晶を含まない α 型結晶のみのトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートを製造するためには、 β 型結晶を除去するために再結晶を繰り返さなければいけないため、回収率が低く、工業的な製造方法としては好ましくない。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平7-62060号公報
特許文献2：特公平6-68014号公報
特許文献3：特開平4-264123号公報
特許文献4：特開平4-81420号公報
特許文献5：国際公開WO2006/035641パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 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非常に高いものとなってきている。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）を十分に満足させることは難しくなっている。

[0010] 一方、従来より、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、キャストリングなどに用いられている。

そこで、液状エポキシ樹脂のような優れた特性を得ることを狙い、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ようとする要求は高まっている。

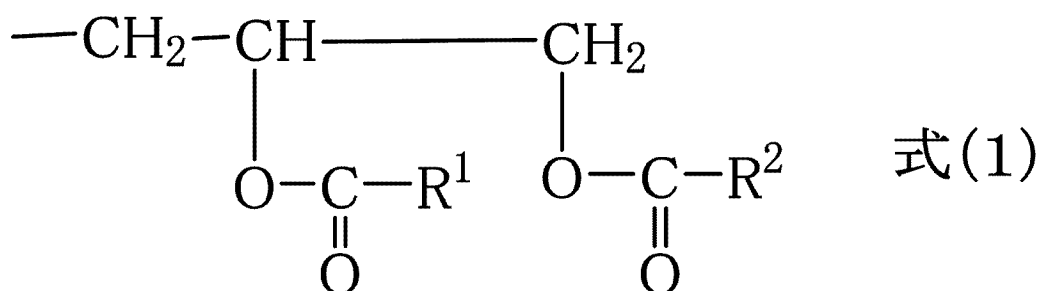
また、多官能エポキシ樹脂硬化物の長所である耐熱性等を維持しながら、欠点である溶剤や硬化剤に対する溶解性を向上させ及び高い保存安定性を有するエポキシ樹脂の要求も高まっている。

[0011] 本発明は上記の要求特性に応えるべく、溶解性の低いβ型結晶の含有率を低くした結晶性のトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートと酸無水物で変性することで、溶剤や硬化剤に対する優れた溶解性及び高い保存安定性を有する液状又は固体の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

[0012] 本発明は第1観点として、分子内の1乃至3個のグリシジル基が式(1)：

[化1]



(式中、 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である。)で示される官能基に置換されたトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートからなる化合物Aと、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートからなる化合物Bとを含み、化合物Aにおいて前記置換がなされる前のトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート並びに化合物Bにおけるトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートは、これら両者の全質量に基づいて2乃至15質量%の割合の β 型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートと、残部の割合の α 型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートからなることを特徴とする変性エポキシ樹脂組成物、

第2観点として、化合物A：化合物Bのモル比が90：10乃至30：70である第1観点に記載の変性エポキシ樹脂組成物、

第3観点として、化合物Aにおいて前記置換がなされる前のトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート並びに化合物Bにおけるトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートが、これら両者の全質量に基づいて2乃至10質量%の割合の β 型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートと、残部の割合の α 型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートからなる第1観点又は第2観点に記載の変性エポキシ樹脂組成物、

第4観点として、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート溶液から、該溶液に含まれる β 型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートを固体として分離し、次いで該溶液から α 型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体を得る工程(i)、工程(i)で得られた該結晶体から β 型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートを溶剤で抽出して α 型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートの含有比率を更に高めた

トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体を得る工程（i i）、及び工程（i i）で得られた該トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体を酸無水物と、（グリシジル基）：（酸無水物）のモル比が1：0.05乃至0.5となる割合で反応させる工程（i i i）を含む第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の変性エポキシ樹脂組成物の製造方法、

第5観点として、工程（i i）における抽出が加熱した溶剤で行われる第4観点に記載の変性エポキシ樹脂組成物の製造方法、

第6観点として、工程（i）におけるトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート溶液中の溶剤がメチルエチルケトン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル、又はエピクロロヒドリンである第4観点又は第5観点に記載の変性エポキシ樹脂組成物の製造方法、

第7観点として、工程（i i）においてβ型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを抽出する溶剤がメチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、又はイソプロパノールである第4観点乃至第6観点のいずれか一つに記載の変性エポキシ樹脂組成物の製造方法、

第8観点として、下記工程（A）、（B）、（i'）、及び（i i i）を含む第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の変性エポキシ樹脂組成物の製造方法：

工程（A）：1モルのシアヌール酸を5乃至180モルのエピクロロヒドリンと反応させてシアヌール酸のエピクロロヒドリン付加体を生成し、続いて該付加体を脱塩酸することにより、トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含有する溶液を得る工程、

工程（B）：工程（A）で得られたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含有する溶液を、その固形分濃度で10乃至50質量%の溶液に調製する工程、

工程（i'）：工程（B）で得られたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート溶液から、該溶液に含まれるβ型トリスー（2，3-

エポキシプロピル) - イソシアヌレート) を固体として分離し、次いで該溶液から α 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有比率を高めたトリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体を得る工程、

工程 (i i i) : 工程 (i') で得られたトリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体を酸無水物と、(グリシジル基) : (酸無水物) のモル比が 1 : 0.05 乃至 0.5 となる割合で反応させる工程、
第9観点として、下記工程 (A)、(B)、(i')、(i i')、及び (i i i) を含む第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の変性エポキシ樹脂組成物の製造方法 :

工程 (A) : 1モルのシアヌール酸を5乃至180モルのエピクロルヒドリンと反応させてシアヌール酸のエピクロルヒドリン付加体を生成し、続いて該付加体を脱塩酸することにより、トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを含む溶液を得る工程、

工程 (B) : 工程 (A) で得られたトリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを含む溶液を、その固形分濃度で10乃至50質量%の溶液に調製する工程、

工程 (i') : 工程 (B) で得られたトリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート溶液から、該溶液に含まれる β 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを固体として分離し、次いで該溶液から α 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体を得る工程、

工程 (i i') : 工程 (i') で得られた該結晶体から β 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを溶剤で抽出して、 α 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有比率を更に高めたトリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体を得る工程、

工程 (i i i) : 工程 (i i') で得られたトリス-(2, 3-エポキシプロ

ピル) -イソシアヌレート結晶体を酸無水物と、(グリシジル基) : (酸無水物) のモル比が1 : 0.05乃至0.5となる割合で反応させる工程、
第10観点として、工程(i i')における抽出が加熱した溶剤で行われる
第9観点に記載の製造方法、
第11観点として、工程(i')におけるトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート溶液中の溶剤がエピクロロヒドリンである第8観点乃至第10観点のいずれか一つに記載の製造方法、及び
第12観点として、工程(i i')において β 型トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを抽出する溶剤がメチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、又はイソプロパノールである第9観点乃至第11観点のいずれか一つに記載の製造方法である。

発明の効果

[0013] 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を維持しながら、優れた溶解性及び高い保存安定性を与える。本発明の変性エポキシ樹脂組成物は、キャスト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

[0014] 本発明の変性エポキシ樹脂組成物は分子内の1乃至3個のグリシジル基が式(1)で示される官能基に置換されたトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートからなる化合物Aと、トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートからなる化合物Bとを含み、化合物Aにおいて前記置換がなされる前のトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート並びに化合物Bにおけるトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートは、これら両者の全質量に基づいて2乃至15質量%の割合の β 型トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートと、残部の割合の α 型トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートからなる変性エポキシ樹脂組成物である。

より詳細には β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートが、化合物Aにおいて前記置換がなされる前のトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート並びに化合物Bにおけるトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートに含有される割合はこれら両者の全質量に基づいて、2乃至15質量%、又は2乃至10質量%、又は3乃至15質量%、又は3乃至10質量%、又は4乃至10質量%の範囲となる。従って、化合物Aにおいて前記置換がなされる前のトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート並びに化合物Bにおけるトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートに含有される α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートの含有比率は、これら両者の全質量に基づいて98乃至85質量%、又は98乃至90質量%、又は97乃至85質量%、又は97乃至90質量%、又は96乃至90質量%である。

ここで β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートは150℃程度の高融点型結晶であり溶解度が非常に低いため含有量としては15質量%以下が好ましく、15重量%を越えると溶剤への溶解度が著しく低くなるために好ましくない。一方、 β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートが2質量%未満となり、少なくなり過ぎると、融点が高くなり、溶解度も低下する。これはすなわち α 体の純度が高まることにより結晶性が向上し、結晶化度が高くなることで溶解速度の低下を招くだけでなく、溶解度が低くなる。また、 β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを2質量%未満まで除去するためには再結晶を繰り返さなければいけないため、回収率が低くなってしまい、工業的な製造方法としては好ましくない。

それゆえ本発明では、化合物Aにおいては前記置換がなされる前の、並びに化合物Bにおける、 α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートの含有比率を高めたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート中の β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌ

レートの含有量はこれら両者の全質量に基づいて2乃至15重量%の割合であり、好ましくは2乃至10質量%、好ましくは3乃至10質量%である。使用上好ましい融点と高い溶解度を両立する点で好ましい範囲としては4乃至10質量%、又は4乃至8質量%、又は2乃至10質量%、又は2乃至8質量%である。

[0015] 本発明の変性エポキシ樹脂組成物ためのトリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート調製の工程は、以下の工程からなる。

まず、トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート溶液から、該溶液に含まれる β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートを固体として分離して、 α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体を得る工程(i)を含む。具体的には、本発明の α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体は、通常トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートに25質量%含まれる β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートを溶剤に不溶な成分として分離することにより得られる。すなわち α 型を主成分とするトリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートを溶剤へ溶解し、溶け残った β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートをろ別し、さらにこの溶液から溶剤を取り除く方法で得られる。

ここで使用される溶剤は限定されるものではないが、好ましくは α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートに対して高い溶解度を持ち、 β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートに対して低い溶解度、すなわちこの両者の溶解度の差が大きい溶剤が好ましいのである。

例えば、メチルエチルケトン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル、エピクロルヒドリン等が挙げられる。

[0016] さらに、上記に続き、工程(i)で得られた α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体から β 型トリス

— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレート) を溶剤で抽出して、 α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートの含有比率をさらに高めたトリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレート結晶体を得る工程 (i i) を含む。

ここで、工程 (i i) で行われる抽出は、加熱した溶剤で行うことができる。

溶剤の加熱温度は室温より 10℃以上高い温度から、使用する溶剤の常圧での沸点以下の温度である。好ましくは使用する溶剤の常圧での沸点付近の温度である。

[0017] すなわち、工程 (i i) では上記工程 (i) の方法で得られた β 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートが 15 質量%以下である α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体中から β 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートを溶剤で抽出してさらに α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレート含有比率の高い結晶体を製造することができる。このため、ここでは α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートと β 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートとの溶解度差が少ない溶剤によって β 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートを抽出して取り除くことにより、 α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートの含有比率を高めることができるのである。

[0018] 例えば、上記 α 型と β 型との溶解度が 20 : 1 程度の差の大きいアセトンなどの溶剤を用いて β 型を晶出分別し、ろ液を濃縮することで α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートと β 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートの重量比が 94 : 6 の結晶体を得て、その後、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノールなど、特に熱メタノール、熱アセトンが α 型と β 型との溶解度が 10 : 1 程度の差の小さい溶剤で結晶から溶剤抽出することで α 型トリス

— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートと β 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートの重量比が96 : 4の α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体を得ることができるのである。

[0019] また、上記の方法を同時に組み合わせることによっても α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体を得ることができる。

例えば一旦溶剤で α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートを抽出したのち β 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートをろ別し、ろ液の溶剤を濃縮して α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートを析出させ、その後結晶をろ過することによって得ることができる。この場合、各温度による α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートと β 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートとの溶解度差を利用することによってより効率的に β 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートを2乃至15重量%の割合で包含する α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体を得ることができる。

[0020] 本発明ではまた、トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートを製造する工程を通じて最終的に純度の高い α 型トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレート結晶体を製造することができる。

すなわち、下記工程 (A)、(B) 及び (i') :

工程 (A) : 1モルのイソシアヌール酸を5乃至180モルのエピクロルヒドリンと反応させてイソシアヌール酸のエピクロルヒドリン付加体を生成し、続いて該付加体を脱塩酸することにより、トリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートを含有する溶液を得る工程、

工程 (B) : 工程 (A) で得られたトリス— (2, 3-エポキシプロピル) —イソシアヌレートを含有する溶液を、その固形分濃度で10乃至50質量%の溶液に調製する工程、

工程 (i') : 工程 (B) で得られたトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート溶液から、該溶液に含まれる β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを固体として分離し、次いで該溶液から α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体を得る工程を含むものである。

[0021] 更に工程 (i') に続き、工程 (i') で得られた α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体から β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを溶剤で抽出して、 α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有比率を更に高めたトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの結晶体を得る工程 (i i') を含むものである。

そして、工程 (i i') で行われる抽出は、加熱した溶剤で行うことができる。

溶剤の加熱温度は室温より 10°C 以上高い温度から、使用する溶剤の常圧での沸点以下の温度である。好ましくは使用する溶剤の常圧での沸点付近の温度である。

[0022] 上記工程 (i') で用いられる溶剤はエピクロルヒドリン等が用いられる。

また、上記工程 (i i') で用いられる溶剤はメチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等が用いられる。

[0023] 本発明の変性エポキシ樹脂組成物は、上記 α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有比率を高めたトリスー (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) で示される官能基で置換したトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートからなる化合物 A と、上記 α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有比率を高めたトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートからなる化合物 B の混合物である。

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 のモル比を

90 : 10乃至30 : 70にすることができる。

[0024] 化合物Aは α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの含有比率を高めたトリスー(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。

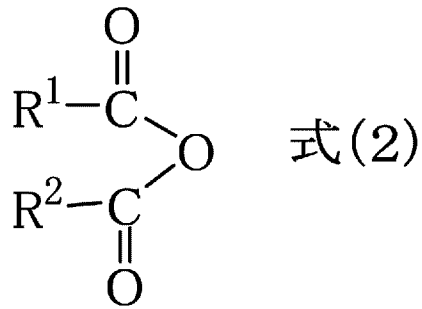
本発明の変性エポキシ樹脂組成物は、 α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの含有比率を高めたトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート中のグリシジル基と酸無水物のモル比を、1 : 0.05乃至0.5の割合で反応して得られる。

[0025] そして、化合物Aは前記トリスー(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のままであることが好ましい。

[0026] すなわち、本発明の変性エポキシ樹脂組成物は、工程(iii)として、上記工程(i')、工程(ii)又は(ii')から得られたトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体を酸無水物と、トリスー(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 : 0.05乃至0.5の割合で反応させることにより好ましく製造される。そして、トリスー(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、トリスー(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90 : 10乃至30 : 70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。

[0027] ここで、本発明の変性エポキシ樹脂組成物の製造に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。

[化2]



(式中、 R^1 と R^2 は上述の式(1)と同じ意味を示す。)

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。

[0028] 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乃至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乃至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乃至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乃至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乃至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、塩素化、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。R¹とR²は、同一であっても異なっていることも可能である。なお、上記式（2）中のR¹及びR²の例示は、トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート置換する官能基である、式（1）中のR¹及びR²の例示でもある。

[0029] R¹とR²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R¹、R²が決定されるが、R¹、R²は炭素数1から5の炭化水素基が好ましい。

[0030] 次にトリスー（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より詳細に説明する。

[0031] 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、トリスー（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。

[0032] 反応温度は、60℃から溶媒の還流温度で行われ、GC分析により添加した酸無水物のピークが消滅するまで行われる。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。

[0033] 得られた変性エポキシ樹脂組成物はGC分析の結果、トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートグリシジル基に式（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、未反応のトリスー（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。

[0034] 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。これに対し、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という問題があった。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、トリスー（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ー（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、加熱による反応、ゲル化の心配もない。

[0035] さらに、結晶性の高いエポキシ樹脂としてトリスー（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。すなわちトリスー（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。

[0036] 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。

[0037] 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種のもので使用され、単独或いは2種以上の混合系で用いることができる。

[0038] 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重量部以下にするのが好ましい。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-A型の液状エポキシ樹脂やビスフェノール-F型の液状エポキシ樹脂、ヘキサヒドロビスフェノール-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。

[0039] 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。

[0040] 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-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール

ルなどのイミダゾール類、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

[0041] 試料の分析に用いた装置は以下の通りである。

・ H P L C

装置：島津製作所製 LC-20Aシステム (α 型、 β 型の組成を分析)

・ G C

装置：島津製作所製 GC-2010システム (変性の組成を分析)

・ 粘度測定：トキメック製E型粘度計 (V I S C O N I C E D型)

・ 透過率測定：島津製作所製 紫外・可視・近赤外分光光度計 (U V - 3 6 0 0)

・ 曲げ試験：島津製作所製 精密万能試験機 (A G S - X シリーズ)

・ 線膨張率、ガラス転移温度測定：ティー・エイ・インストルメント製 熱機械測定装置 (T M A Q 4 0 0)

[0042] <トリス-(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート α 型と β 型の比率の測定方法>

H P L C に市販の光学分割用カラム、商品名 C H I R A L P A K A S - 3 (ダイセル化学工業(株)製(0.46cm径×10cm長))を用い、溶離液としてn-ヘキサン/エタノール(60/40 w/w)、カラム温度40℃、流量0.4ml/分の条件で行い、試料の結晶をアセトニトリルに溶解し、さらに溶離液で希釈してH P L C に注入し、クロマト分離させる事によって β 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートが11.1分および13.2分に溶出し、 α 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートが11.7分および12.4分に溶出する。結晶全体の α 型と β 型の比率は、それぞれのピークの面積比によって算出した。

[0043] <トリスー（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレートとその変性体の比率の測定方法>

GCに市販のカラム、商品名HP-5（アジレントテクノロジー社製）（30m×0.32mm×0.25μm）を用い、インジェクター温度250℃、検出器温度300℃、オープン温度40℃（5分）→20℃/分→300℃（12分）、キャリアガス：窒素、ガス圧力89.1kPa、全流量74.4ml/分、カラム流量3.4ml/分、線速度50cm/秒の条件で行い、試料をアセトニトリルに溶解して、測定を行った。トリスー（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレートが16.5分、トリスー（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付加体が18.4分、トリスー（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付加体が20.9分、トリスー（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付加体が25.1分に検出された。トリスー（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレートとその変性体の比率はそれぞれのピークの面積比から算出した。

[0044]（合成例1）

攪拌機を備えた内容積2リットルの反応フラスコに、30gの水と、5.5gのテトラメチルアンモニウムクロライドと、1388g（15モル）のエピクロルヒドリンと、129g（1モル）のイソシアヌール酸とを投入して反応混合物を形成させた。次いで当該フラスコ中の反応混合物を攪拌下加熱して昇温させた。反応混合物の温度が89℃に至ると、反応混合物は大気圧下で沸騰し始めたがそのまま加熱を続けた。発生した蒸気は、凝縮器で冷却して、液化したエピクロルヒドリンは全量フラスコ内へ連続的に還流し、液化した水はフラスコ外へ排出することを5時間続けることにより、反応混合物の温度を120℃に到達させた。この時点で加熱を停止し、反応混合物を冷却することにより、温度45℃の反応生成物を得た。この生成物中には未反応イソシアヌール酸は検出されなかった。

次いで上記フラスコ中の反応生成物全量を50℃に保ちながら、この反応生

成物に、水酸化ナトリウムの50質量%水溶液256g (NaOHとして3.2モル)を滴下することを100mmHgの減圧下に開始することにより反応混合物を形成させた。同時に、強攪拌下この反応混合物から水とエピクロルヒドリンを蒸発させた。徐々に減圧度を高めながら、蒸気は凝縮器で冷却して、液化したエピクロルヒドリンは全量フラスコ内へ連続的に還流させ、液化した水はフラスコ外へ排出することを続けて、減圧度が60mmHgに到達した時点で上記滴下を完了することにより析出塩化ナトリウムを含有するスラリーを得た。上記滴下を開始してからこの完了までに6時間を要し、この間、上記攪拌下の反応混合物は析出塩化ナトリウムで白濁したが、終始均一に維持された。液体クロマトグラフィー分析によれば、得られたスラリーに含まれる2-ヒドロキシ-3-クロルプロピル基を有する化合物の含有率は1%以下であった。

得られたトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートは(結晶体中の α 型結晶： β 型結晶の質量比=75：25)であった。

[0045] (合成例2)

合成例1で製造した高純度トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを80.0kg (269mol)とアセトンを680kg混合し、9°Cで攪拌した。その後結晶をろ過し、 α 型を多く含むろ液を得た。これを40°Cで減圧濃縮した後、メタノール243kgを添加し、20°Cに冷却した。その後ろ過を行い、得られた結晶を減圧乾燥してトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート(結晶体中の α 型結晶： β 型結晶の質量比=98：2)の37.3kg (125mol)を得た。

[0046] (合成例3)

合成例1で製造した高純度トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを5.0g (17mmol)とエピクロルヒドリンを42.5g混合し、6°Cで攪拌した。その後結晶をろ過し、 α 型を多く含むろ液を得た。ここにメタノール785gを添加し、-78°Cに冷却した。その後ろ過を行い、得られた結晶を減圧乾燥してトリス-(2,3-エポキシプロピル)

ーイソシアヌレート（結晶体中の α 型結晶： β 型結晶の質量比＝92：8）の3.2g（11mmol）を得た。

[0047]（合成例4）

合成例2で製造したトリスー（2，3－エポキシプロピル）ーイソシアヌレート（ α 型結晶： β 型結晶の質量比＝98：2）を42.5gとアセトニトリルを11.0gと無水プロピオン酸を7.63g（グリシジル基：酸無水物のモル比＝1：0.13）とトリエチルホスホニウムエチルブロミドを23.8mg混合し、100℃で2時間攪拌した。その後、減圧濃縮し、液状の変性エポキシ樹脂組成物47.8gを得た。

生成物中のトリスー（2，3－エポキシプロピル）ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の1付加体、トリスー（2，3－エポキシプロピル）ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の2付加体、トリスー（2，3－エポキシプロピル）ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の3付加体、トリスー（2，3－エポキシプロピル）ーイソシアヌレート（未付加体）のモル比の割合はGC分析の結果、39.7：8.1：0.4：51.8であった（化合物A：化合物Bのモル比＝48.2：51.8）。エポキシ当量は138.1g/eq、粘度は60℃で4090mPa·sであった。このエポキシ樹脂組成物を（i-1）とした。

[0048]（合成例5）

合成例2で製造したトリスー（2，3－エポキシプロピル）ーイソシアヌレート（ α 型結晶： β 型結晶の質量比＝98：2）を42.5gとアセトニトリルを11.0gと無水プロピオン酸を11.2g（グリシジル基：酸無水物のモル比＝1：0.20）とトリエチルホスホニウムエチルブロミドを23.8mg混合し、100℃で4時間攪拌した。その後、減圧濃縮し、液状の変性エポキシ樹脂組成物52.4gを得た。

生成物中のトリスー（2，3－エポキシプロピル）ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の1付加体、トリスー（2，3－エポキシプロピル）ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の2付加体、トリスー（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、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) のモル比の割合はGC分析の結果、46.0 : 14.5 : 1.3 : 38.2であった (化合物A : 化合物Bのモル比 = 61.8 : 38.2)。エポキシ当量は157.2 g / eq、粘度は60°Cで3344 mPa · sであった。このエポキシ樹脂組成物を (i-2) とした。

[0049] (合成例6)

合成例2で製造したトリス- (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレート (α 型結晶 : β 型結晶の質量比 = 98 : 2) を85.0 gとトルエンを46.8 gと無水プロピオン酸を29.8 g (グリシジル基 : 酸無水物のモル比 = 1 : 0.27) とトリエチルホスホニウムエチルブロミドを48.6 mg混合し、100°Cで8時間、120°Cで3時間攪拌した。その後、減圧濃縮し、液状の変性エポキシ樹脂組成物112.8 gを得た。

生成物中のトリス- (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、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) のモル比の割合はGC分析の結果、52.5 : 22.3 : 2.2 : 23.1 (化合物A : 化合物Bのモル比 = 76.9 : 23.1) であった。エポキシ当量は177.4 g / eq、粘度は60°Cで2610 mPa · sであった。このエポキシ樹脂組成物を (i-3) とした。

[0050] (合成例7)

合成例3で製造したトリス- (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレート (α 型結晶 : β 型結晶の質量比 = 92 : 8) を2.70 gとアセトニトリルを0.71 gと無水プロピオン酸を0.49 g (グリシジル基 : 酸無水物のモル比 = 1 : 0.13) とトリエチルホスホニウムエチルブロミドを1.5 mg混合し、110°Cで6時間攪拌した。その後、減圧濃縮し、液状

の変性エポキシ樹脂組成物 2.97 g を得た。

生成物中のトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の1付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の2付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の3付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート(未付加体)のモル比の割合はGC分析の結果、40.2 : 5.0 : 0.2 : 54.6であった(化合物A : 化合物Bのモル比 = 45.4 : 54.6)。エポキシ当量は134.4 g / eq、粘度は60°Cで4280 mPa·sであった。このエポキシ樹脂組成物を(i-4)とした。

[0051] (参考例1)

合成例1で製造したトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート(α型 : β型の質量比 = 75 : 25)を42.5 gとアセトニトリルを11.0 gと無水プロピオン酸を7.63 g(グリシジル基 : 酸無水物のモル比 = 1 : 0.13)とトリエチルホスホニウムエチルブロミドを23.8 mg混合し、100°Cで2時間攪拌した。その後、減圧濃縮し、液状の変性エポキシ樹脂組成物48.3 gを得た。

生成物中のトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の1付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の2付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の3付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート(未付加体)のモル比の割合はGC分析の結果、37.7 : 7.9 : 0.6 : 53.8であった(化合物A : 化合物Bのモル比 = 46.2 : 53.8)。エポキシ当量は136.4 g / eq、粘度は60°Cで4640 mPa·sであった。このエポキシ樹脂組成物を(i-5)とした。

[0052] (参考例2)

合成例1で製造したトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌ

レート (α 型 : β 型の質量比 = 75 : 25) を 42.5 g とアセトニトリルを 11.0 g と無水プロピオン酸を 11.2 g (グリシジル基 : 酸無水物のモル比 = 1 : 0.20) とトリエチルホスホニウムエチルブロミドを 23.8 mg 混合し、100°C で 4 時間攪拌した。その後、減圧濃縮し、液状の変性エポキシ樹脂組成物 52.1 g を得た。

生成物中のトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の1付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の2付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の3付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート(未付加体)のモル比の割合はGC分析の結果、45.2 : 14.3 : 1.5 : 39.1であった(化合物A : 化合物Bのモル比 = 60.9 : 39.1)。エポキシ当量は 157.9 g / eq、粘度は60°C で 3748 mPa · s であった。このエポキシ樹脂組成物を (i-6) とした。

[0053] (参考例3)

合成例1で製造したトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート (α 型 : β 型の質量比 = 75 : 25) を 85.0 g とトルエンを 46.8 g と無水プロピオン酸を 29.8 g (グリシジル基 : 酸無水物のモル比 = 1 : 0.27) とトリエチルホスホニウムエチルブロミドを 48.6 mg 混合し、100°C で 8 時間、120°C で 1 時間攪拌した。その後、減圧濃縮し、液状の変性エポキシ樹脂組成物 113.3 g を得た。

生成物中のトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の1付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の2付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートへの無水プロピオン酸の3付加体、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート(未付加体)のモル比の割合はGC分析の結果、51.0 : 22.9 : 2.6 : 23.5であった(化合物A : 化合物Bのモル比 = 76.5 : 23.5)。エポキシ当量は

181.8 g / eq、粘度は60°Cで2681 mPa・sであった。このエポキシ樹脂組成物を(i-7)とした。

[0054] (溶剤に対する溶解性試験)

各溶剤100gに各エポキシ樹脂組成物を下記に示す量仕込み、25°Cで1週間以上放置した。その後、目視で結晶が析出しているかどうかを確認し、まったく結晶が出ていない場合を(O)、結晶が析出している場合を(X)とし、表1乃至表5に示した。また、(ー)は溶解性試験が行われていない場合を示した。表中のPGMEはプロピレングリコールモノメチルエーテルを表し、PGMEAはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを表し、MEKはメチルエチルケトンを表した。

[0055] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
エポキシ樹脂組成物	(i-1)	(i-1)	(i-1)	(i-1)	(i-1)
溶剤	PGME	PGMEA	MEK	酢酸エチル	トルエン
エポキシ樹脂組成物量 (g / 溶剤100g)					
25	ー	×	ー	ー	ー
20	ー	×	×	×	ー
15	×	○	○	×	ー
10	○	○	○	○	×
5	○	○	ー	ー	×
3	ー	ー	ー	ー	○
1	ー	ー	ー	ー	ー

[0056]

[表2]

表 2

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
エポキシ樹脂組成物	(i-4)	(i-4)	(i-4)	(i-4)	(i-4)
溶剤	PGME	PGMEA	MEK	酢酸エチル	トルエン
エポキシ樹脂組成物量 (g/溶剤100g)					
20	×	×	×	×	—
10	×	○	○	×	×
5	○	○	○	○	—
3	—	—	—	—	×
1	—	—	—	—	○

[0057] [表3]

表 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
エポキシ樹脂組成物	(i-5)	(i-5)	(i-5)	(i-5)	(i-5)
溶剤	PGME	PGMEA	MEK	酢酸エチル	トルエン
エポキシ樹脂組成物量 (g/溶剤100g)					
10	×	×	×	×	×
5	×	×	×	×	×
3	○	○	×	×	×
1	○	○	×	×	×

[0058]

[表4]

表 4

	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5
エポキシ樹脂組成物	(i-3)	(i-3)	(i-3)	(i-3)	(i-3)
溶剤	PGME	PGMEA	MEK	酢酸エチル	トルエン
エポキシ樹脂組成物量 (g/溶剤100g)					
40	—	×	×	×	—
35	—	×	○	×	—
30	×	○	○	○	—
25	×	○	○	○	—
20	×	○	○	○	×
15	×	—	—	—	×
10	○	—	—	—	○
5	—	—	—	—	○

[0059] [表5]

表 5

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
エポキシ樹脂組成物	(i-7)	(i-7)	(i-7)	(i-7)	(i-7)
溶剤	PGME	PGMEA	MEK	酢酸エチル	トルエン
エポキシ樹脂組成物量 (g/溶剤100g)					
25	—	—	×	—	—
20	×	×	○	×	—
15	×	×	○	×	—
10	×	○	○	○	×
5	○	—	—	—	×
3	—	—	—	—	○

α 型： β 型の質量比=97：3であるトリスー（2，3-エポキシプロピル

) -イソシアヌレートを変性したエポキシ樹脂組成物 (i-3) は、 α 型： β 型の質量比=75：25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変性したエポキシ樹脂組成物 (i-7) と比較していずれの溶媒においても溶解性が向上した。

[0060] (硬化剤である酸無水物に対する溶解性試験)

実施例 16

エポキシ樹脂組成物 (i-1) 4.0 g に、商品名リカシッドMH-700 (新日本理化株式会社製、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸が質量比で70/30の液状混合物) 4.8 g を加えて、攪拌と脱泡を行う装置 (商品名：あわとり錬太郎、シンキ株式会社製) で混合し、脱泡して組成物を調製し、無色透明で均一に溶解していることを確認した。その後、25℃で40日放置後、組成物の外観を目視で確認した。

[0061] 実施例 17

エポキシ樹脂組成物 (i-4) 0.40 g に、商品名リカシッドMH-700 (新日本理化株式会社製、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸が質量比で70/30の液状混合物) 0.48 g を加えて、攪拌と脱泡を行う装置 (商品名：あわとり錬太郎、シンキ株式会社製) で混合し、脱泡して組成物を調製し、無色透明で均一に溶解していることを確認した。その後、25℃で1週間放置後、組成物の外観を目視で確認した。

[0062] 比較例 11

エポキシ樹脂組成物 (i-5) 4.0 g に、商品名リカシッドMH-700 (新日本理化株式会社製、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸が質量比で70/30の液状混合物) 4.8 g を加えて、攪拌と脱泡を行う装置 (商品名：あわとり錬太郎、シンキ株式会社製) で混合し、脱泡して組成物を調製し、無色透明で均一に溶解していることを確認した。その後、25℃で40日放置後、組成物の外観を目視で確認した。

[0063]

[表6]

表 6

	実施例 1 6	実施例 1 7	比較例 1 1
エポキシ樹脂組成物	(i-1)	(i-4)	(i-5)
硬化剤	MH-700	MH-700	MH-700
外観	無色透明	無色透明	白濁

α 型： β 型の質量比=97：3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変性したエポキシ樹脂組成物（i-1）および α 型： β 型の質量比=92：8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変性したエポキシ樹脂組成物（i-4）は放置後も硬化剤に均一に溶解していたが、 α 型： β 型の質量比=75：25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変性したエポキシ樹脂組成物（i-5）は溶解性が低いため、結晶が析出し、白濁していた。

[0064] [熱硬化物の作成]

実施例 1 8

20.0gのエポキシ樹脂組成物（i-1）に23.9gの酸無水物硬化剤リカシッドMH700（商品名、新日本理化社製、成分は4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸を70：30のモル比で混合したもの）と硬化促進剤ヒシコーリンPX-4ET（商品名、日本合成化学工業社製、成分はテトラブチルフォスフォニウムジエチルフォスフォロジチオエート）0.2gを加えて、攪拌と脱泡を行う装置（商品名：あわとり 鎌太郎、シンキ株式会社製）で混合し、脱泡して組成物を調製した。

この混合物を3mmのシリコンラバーを挟み込んだ離型剤処理したガラス板（離型剤SR-2410（商品名）東レ・ダウコーニング社製を用い150℃で1時間処理した。）の間に流し込んで、予備硬化100℃で2時間、本硬化150℃で5時間の硬化を行った。

[0065] 実施例 19

20.0gのエポキシ樹脂組成物(i-2)、21.0gのリカシッドMH-700、0.20gのヒシコーリンPX-4ETを実施例18と同様に仕込み、硬化を行った。

[0066] 実施例 20

20.0gのエポキシ樹脂組成物(i-3)、18.6gのリカシッドMH-700、0.20gのヒシコーリンPX-4ETを実施例18と同様に仕込み、硬化を行った。

[0067] 比較例 12

20.0gのエポキシ樹脂組成物(i-5)、24.2gのリカシッドMH-700、0.20gのヒシコーリンPX-4ETを実施例18と同様に仕込み、硬化を行った。

比較例 13

20.0gのエポキシ樹脂組成物(i-6)、20.9gのリカシッドMH-700、0.20gのヒシコーリンPX-4ETを実施例18と同様に仕込み、硬化を行った。

[0068] 比較例 14

20.0gのエポキシ樹脂組成物(i-7)、18.1gのリカシッドMH-700、0.20gのヒシコーリンPX-4ETを実施例18と同様に仕込み、硬化を行った。

[0069] 得られた硬化物について3点曲げ試験(曲げ強度と、曲げ弾性率)、透過率、ガラス転移温度、線膨張率を測定した。

[0070] (曲げ特性の測定)

万能試験機により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/mm²}、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/mm²} 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、

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

[0071] (透過率の測定)

分光光度計を用いて400nmの透過率を測定した。

[0072] (ガラス転移温度 (Tg) の測定)

試験片の厚みを正確に測定してTMA (熱機械分析) の膨張・圧縮法にて荷重0.05N、昇温速度5℃/分で測定した。ガラス転移点の前後の曲線に接線を引き、この接線の交点からTgを求めた。

[0073] (線膨張率の測定)

線膨張率の測定の測定は、JIS K-6911に基づき測定した。試験片の厚みを正確に測定してTMA (熱機械分析) 膨張・圧縮法にて荷重0.05N、昇温速度5℃/分で測定した。

線膨張係数α1は30℃乃至80℃の長さの変化量(ΔL1) / 試験片の初期の長さ(L) × 50 = α1で求めた。

[0074] [表7]

表7

	曲げ強度 MPa	曲げ弾性率 MPa	透過率 %	Tg ℃	線膨張率 ppm/℃
実施例18	145	3778	90	168	77
実施例19	142	3594	87	161	79
実施例20	135	3428	86	152	93
比較例12	136	3802	89	172	78
比較例13	135	3558	87	166	81
比較例14	120	3407	86	151	93

α型：β型の質量比=97：3であるトリスー(2,3-エポキシプロピル

) -イソシアヌレートを変性したエポキシ樹脂組成物 (i-1) と α 型 : β 型の質量比 = 75 : 25 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変性したエポキシ樹脂組成物 (i-5) はほぼ同等の硬化物特性を示した。また、 α 型 : β 型の質量比 = 97 : 3 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変性したエポキシ樹脂組成物 (i-2) と α 型 : β 型の質量比 = 75 : 25 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変性したエポキシ樹脂組成物 (i-6) もほぼ同等の硬化物特性を示した。また、 α 型 : β 型の質量比 = 97 : 3 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変性したエポキシ樹脂組成物 (i-3) と α 型 : β 型の質量比 = 75 : 25 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変性したエポキシ樹脂組成物 (i-7) もほぼ同等の硬化物特性を示した。

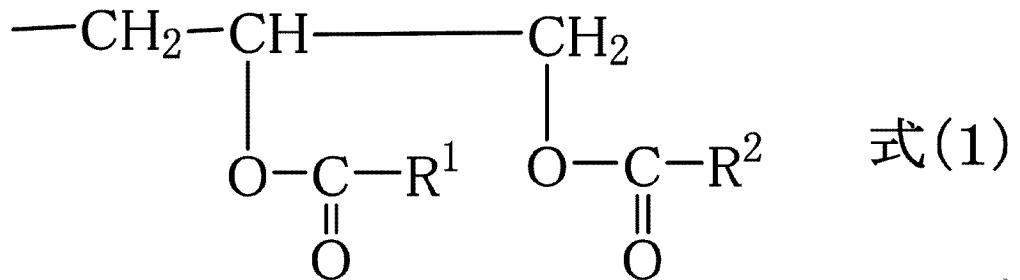
産業上の利用可能性

[0075] 以上のとおり本発明は、結晶性のエポキシ樹脂を変性することにより、液状又は固体で優れた溶解性及び高い保存安定性を有するエポキシ樹脂組成物を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 分子内の1乃至3個のグリシジル基が式(1)：

[化1]



(式中、R¹及びR²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である。)で示される官能基に置換されたトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートからなる化合物Aと、トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートからなる化合物Bとを含み、化合物Aにおいて前記置換がなされる前のトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート並びに化合物Bにおけるトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートは、これら両者の全質量に基づいて2乃至15質量%の割合のβ型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートと、残部の割合のα型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートからなることを特徴とする変性エポキシ樹脂組成物。

[請求項2] 化合物A：化合物Bのモル比が90：10乃至30：70である請求項1に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

[請求項3] 化合物Aにおいて前記置換がなされる前のトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート並びに化合物Bにおけるトリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートが、これら両者の全質量に基づいて2乃至10質量%の割合のβ型トリスー(2,3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートと、残部の割合のα型トリスー

(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートからなる請求項1又は請求項2に記載の変性エポキシ樹脂組成物。

- [請求項4] トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート溶液から、該溶液に含まれる β 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを固体として分離し、次いで該溶液から α 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体を得る工程(i)、工程(i)で得られた該結晶体から β 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを溶剤で抽出して、 α 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有比率を更に高めたトリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体を得る工程(ii)、及び工程(ii)で得られた該トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体を酸無水物と、(グリシジル基) : (酸無水物) のモル比が1 : 0.05乃至0.5となる割合で反応させる工程(iii)を含む請求項1乃至請求項3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。
- [請求項5] 工程(ii)における抽出が加熱した溶剤で行われる請求項4に記載の変性エポキシ樹脂組成物の製造方法。
- [請求項6] 工程(i)におけるトリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート溶液中の溶剤がメチルエチルケトン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル、又はエピクロルヒドリンである請求項4又は請求項5に記載の変性エポキシ樹脂組成物の製造方法。
- [請求項7] 工程(ii)において β 型トリス-(2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを抽出する溶剤がメチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、又はイソプロパノールである請求項4乃至請求項6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。
- [請求項8] 下記工程(A)、(B)、(i')、及び(iii)を含む請求項1

乃至請求項3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：

工程（A）：1モルのシアヌール酸を5乃至180モルのエピクロルヒドリンと反応させてシアヌール酸のエピクロルヒドリン付加体を生成し、続いて該付加体を脱塩酸することにより、トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを含む溶液を得る工程、

工程（B）：工程（A）で得られたトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを含む溶液を、その固形分濃度で10乃至50質量%の溶液に調製する工程、

工程（i'）：工程（B）で得られたトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート溶液から、該溶液に含まれるβ型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを固体として分離し、次いで該溶液からα型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートの含有比率を高めたトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート結晶体を得る工程、

工程（iii）：工程（i'）で得られたトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート結晶体を酸無水物と、（グリシジル基）：（酸無水物）のモル比が1：0.05乃至0.5となる割合で反応させる工程。

[請求項9]

下記工程（A）、（B）、（i'）、（iii'）、及び（iii）を含む請求項1乃至請求項3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：

工程（A）：1モルのシアヌール酸を5乃至180モルのエピクロルヒドリンと反応させてシアヌール酸のエピクロルヒドリン付加体を生成し、続いて該付加体を脱塩酸することにより、トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを含む溶液を得る工程、

工程（B）：工程（A）で得られたトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを含む溶液を、その固形分濃度で10

乃至50質量%の溶液に調製する工程、

工程(i') : 工程(B)で得られたトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート溶液から、該溶液に含まれるβ型トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを固体として分離し、次いで該溶液からα型トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの含有比率を高めた結晶体を得る工程、

工程(ii') : 工程(i')で得られた該結晶体からβ型トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを溶剤で抽出して、α型トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの含有比率を更に高めたトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体を得る工程、

工程(iii) : 工程(ii')で得られたトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体を酸無水物と、(グリジル基) : (酸無水物)のモル比が1 : 0.05乃至0.5となる割合で反応させる工程。

[請求項10] 工程(ii')における抽出が加熱した溶剤で行われる請求項9に記載の製造方法。

[請求項11] 工程(i')におけるトリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート溶液中の溶剤がエピクロルヒドリンである請求項8乃至請求項10のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項12] 工程(ii')においてβ型トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを抽出する溶剤がメチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、又はイソプロパノールである請求項9乃至請求項11のいずれか1項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/082695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/16(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)
C08G59/16

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/035641 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), claims; paragraphs [0036] to [0038]; examples & US 2007/0249760 A1 & EP 1795558 A1 & KR 10-2007-0072861 A & CN 101027359 A	1-12
Y	JP 4-264123 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 18 September 1992 (18.09.1992), paragraph [0007] (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 January 2015 (06.01.15)	Date of mailing of the international search report 13 January 2015 (13.01.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082695

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Vikoria Vargha, Binary solid-liquid phase diagram of the two diastereomer racemates of triglycidyl isocyanurate (TGIC), European polymer journal, 2007.08.22, vol.43, p.4762-4769	1-12
P,A	WO 2014/109309 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 17 July 2014 (17.07.2014), the entire description (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G59/16(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. C08G59/16		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2006/035641 A1 (日産化学工業株式会社) 2006.04.06, 特許請求の範囲、[0036]-[0038]、実施例 & US 2007/0249760 A1 & EP 1795558 A1 & KR 10-2007-0072861 A & CN 101027359 A	1-12
Y	JP 4-264123 A (日産化学工業株式会社) 1992.09.18, [0007] ファミリーなし	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.01.2015	国際調査報告の発送日 13.01.2015	
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) 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9342

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Vikoria Vargha, Binary solid-liquid phase diagram of the two diastereomer racemates of triglycidyl isocyanurate (TGIC), European polymer journal, 2007.08.22, vol.43, p.4762-4769	1-12
PA	WO 2014/109309 A1 (日産化学工業株式会社) 2014.07.17, 明細書全体 ファミリーなし	1-12