

(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
2019年3月28日(28.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/058970 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/032894
- (22) 国際出願日: 2018年9月5日(05.09.2018)
- (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 2017-178810 2017年9月19日(19.09.2017) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 脇田 菜摘 (WAKITA, Natsumi); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 熊野 達之 (KUMANO, Tatsuyuki); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) Abstract: Provided is an epoxy resin obtained by reacting epihalohydrin with a phenol-modified aromatic hydrocarbon-formaldehyde resin obtained by modifying an aromatic hydrocarbon formaldehyde resin with phenols, wherein the epoxy resin has a viscosity of 30,000 mPa·s or less at 25°C.

(57) 要約: 芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂をフェノール類により変性したフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂に、エピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂であって、25°Cにおいて30,000 mPa·s以下の粘度を有する。



WO 2019/058970 A1

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物
技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 種々の製品では、部品同士を接合する際に接着剤が用いられている。一般に、接着剤は、種類ごとに粘着力や粘着耐久性（長時間にわたり高い粘着力を保つ性能）などの性能に長所や短所がある。こうした事情から、接着剤は、用途に応じて種類の使い分けがなされており、例えば、電子部品、OA機器備品などには難燃性接着剤が、マスキングテープや表面保護フィルムなどには再剥離型接着剤が用いられている。

[0003] 最近、接着剤に対する高機能、高性能化の要求がより一層高まり、構造部材用、鋼板・樹脂等の防食用、表面保護用等の用途で、常温で粘着力を有し、加熱することによって硬化反応が生じ、接着強度が増す接着剤組成物が望まれている。

[0004] このような課題に対し、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂とを配合してなる熱硬化性接着剤が提案されている。例えば、特許文献1では、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂と、フェノキシ樹脂などの熱可塑性樹脂とを配合してなる、常温粘着性を有する接着剤を用いた熱硬化性接着シートが提案されている。また、特許文献2では、常温粘着性であると共に、加熱硬化により良好な接着特性を示す接着シートが提案されている。

[0005] 一方、熱可塑性樹脂の一種である芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、非反応性の改質剤及び反応性の改質剤として、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂等の主樹脂の密着性などの特性を改善するために広く使用されている。具体的には、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、接着剤や粘着剤の粘着付与剤として用いられ、さらにエポキシ樹脂の希釈剤や塩化ビニル樹脂の可塑剤として用いられる。上記の特性を利用して、特許文献3

では、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂、所定のビスフェノール型エポキシ樹脂、顔料、及びアミン系硬化剤からなり、密着性及び防食性に優れた塗料組成物が提案されている。

[0006] また一方で、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂を含む石油系樹脂から誘導されるエポキシ樹脂がこれまでに報告されている。例えば、特許文献4及び5では、フェノール骨格を有する芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂とエピハロヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂が提案されている。また、特許文献6では、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂にナフトール及びフェノール類の混合物を反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂と、エピハロヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開昭57-121079号公報
特許文献2：特公平01-031796号公報
特許文献3：特開平09-020878号公報
特許文献4：特開2012-224706号公報（特許第5716511号）
特許文献5：特開2010-001487号公報（特許第5272963号）
特許文献6：特開2009-108147号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1の熱硬化性接着シートでは、加熱硬化時に熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との間で相分離を起こしやすく、硬化後の接着特性が十分でない。また、特許文献2の接着シートでは、高温条件下で固体樹脂を液状エポキシ樹脂に相溶させるための工程が必要であり、生産性に劣る。

[0009] 一方、特許文献3のように、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂とエポキシ樹脂とを混合することにより得られる塗料組成物には、接着強度のさら

なる向上が求められる。

[0010] 特許文献4～6のエポキシ樹脂の硬化物は、難燃性、低吸湿性などの諸物性に優れるが、密着性や接着強度のさらなる向上が求められる。また、これらのエポキシ樹脂は固体であるため、取扱い性が十分ではない。

[0011] そこで、本発明は、上記事情に鑑みなされたものであって、粘接着性及び取扱い性を向上できるエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、及びその硬化物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは鋭意検討した結果、特定のフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂にエピハロヒドリンを反応させると、特定値以下の粘度を有するエポキシ樹脂が得られるため、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] すなわち、本発明は以下の通りである。

(1)

芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂をフェノール類により変性したフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂に、エピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂であって、

25℃において30,000 mPa・s以下の粘度を有する、エポキシ樹脂。

(2)

25℃において100 mPa・s以上の粘度を有する、(1)のエポキシ樹脂。

(3)

エポキシ当量が400～2000 g/eq.である、(1)又は(2)のエポキシ樹脂。

(4)

重量平均分子量が300～1000である、(1)～(3)のいずれかのエポキシ樹脂。

(5)

フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の重量平均分子量が200～850である、(1)～(4)のいずれかのエポキシ樹脂。

(6)

フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂が、フェノール類変性キシレンホルムアルデヒド樹脂を含有する、(1)～(5)のいずれかのエポキシ樹脂。

(7)

前記エピハロヒドリンがエピクロロヒドリンである、(1)～(6)のいずれかのエポキシ樹脂。

(8)

(1)～(7)のいずれかのエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含有する、エポキシ樹脂組成物。

(9)

(8)のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、粘接着性及び取扱い性を向上できるエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、及びその硬化物を提供可能である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0016] 本明細書において、「粘接着性」とは、粘着性及び接着性の少なくとも1つを有する特性をいう。

[0017] [エポキシ樹脂]

本実施形態のエポキシ樹脂は、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂（以下、単に「フェノール類変性樹脂」ともいう。）にエピハ

ロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂であって、25℃において30,000 mPa・s以下の粘度を有する。本実施形態のエポキシ樹脂は、上記の構成を備えることにより、例えば、硬化剤と常温で反応させると、得られる硬化物は、優れた接着力を有し、硬化剤と加熱反応させると、得られる硬化物（熱硬化物）の接着強度が増す。この要因は、本実施形態のエポキシ樹脂の粘度が特定値以下であることにより、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の固有の特性である優れた柔軟性（柔らかさ）と、エポキシ樹脂の特性である熱硬化性とをバランスよく両立させていることに起因しているものと考えられるが、本発明はこの要因により何ら限定されない。このため、本実施形態のエポキシ樹脂は、特に粘接着剤用として好適に用いることができる。但し、本実施形態のエポキシ樹脂は、粘接着剤用に限定されるものではなく、例えば、封緘材、接続材、固定材、情報表示（ラベル、ステッカー等）の分野に幅広く用いることができる。また、本実施形態のエポキシ樹脂は、常温で液状の形態であるため、硬化剤と反応させるために溶剤に溶解させるといった工程が不要となり、取り扱い性に優れる。さらに、溶剤を使用する必要がないため、例えば、加熱硬化する際の硬化物の収縮を抑制することができる。

[0018] また、本実施形態のエポキシ樹脂は、硬化形態において、優れた柔軟性及び伸び率を有しているため、例えば、被粘接着体の形状に追従でき、種々の形状を有する被粘接着剤に適用可能である。

[0019] 本実施形態のエポキシ樹脂は、分析して特定することが困難である構造を有するフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂を原料として得られるため、エポキシ樹脂もまた、その構造を分析して特定することが困難である。

[0020] 本実施形態のエポキシ樹脂の25℃における粘度は、30,000 mPa・s以下と低粘度であり、常温で液体の形態を有している。本実施形態のエポキシ樹脂の粘度は、粘接着性及び取り扱い性をより一層向上させる観点から、100~10,000 mPa・sであることが好ましく、500~6,0

00 mPa・sであることがより好ましい。25℃における粘度が100 mPa・s以上であることにより、液だれを防ぐことができる傾向にあり、30,000 mPa・s以下であることにより、取り扱い性に優れる。

[0021] 本実施形態のエポキシ樹脂のエポキシ当量は、400~2000 g/eq.であることが好ましく、800~1900 g/eq.であることがより好ましく、1000~1900 g/eq.であることがさらに好ましい。エポキシ当量が400 g/eq.以上であることにより、より一層取り扱い性に優れる傾向にあり、2000 g/eq.以下であることにより、より一層優れた接着性が得られる傾向にあり、上記範囲内であることにより、粘接着性及び取り扱い性をバランスよく向上できる。

[0022] 本実施形態のエポキシ樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、300~1000であることが好ましく、300~900であることがより好ましく、400~800であることがさらに好ましい。重量平均分子量が300以上であることにより、柔軟性がより一層向上する傾向にあり、重量平均分子量が1000以下であることにより、取り扱い性により一層優れる傾向にあり、上記範囲内であることにより、柔軟性及び取扱い性をバランスよく向上できる。

[0023] 本実施形態のエポキシ樹脂中のハロゲンの含有量は、2000質量ppm以下であることが好ましく、1000質量ppm以下であることがより好ましく、750質量ppm以下であることがさらに好ましい。ハロゲンの含有量は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0024] [フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂]

本実施形態において、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂とは、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂をフェノール類により変性したものをいう。

[0025] (芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂)

本実施形態の芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、芳香族炭化水素と

ホルムアルデヒドとを反応させることにより得られる。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、デシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、メチルビフェニル、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、エチルナフタレン、アントラセン、メチルアントラセン、ジメチルアントラセン、エチルアントラセン、及びビナフチルからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられ、粘接着性により一層優れる観点から、キシレン、トルエン、及びメシチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、キシレンであることがより好ましい。すなわち、本実施形態の芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、上記と同様の観点から、キシレンとホルムアルデヒドとを反応させることにより得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂、トルエンとホルムアルデヒドとを反応させることにより得られるトルエンホルムアルデヒド樹脂、及びメシチレンとホルムアルデヒドとを反応させることにより得られるメシチレンホルムアルデヒド樹脂から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、キシレンホルムアルデヒド樹脂を含むことがより好ましい。

[0026] 本実施形態の芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製してもよい。市販品としては、例えば、フドー株式会社製品「ニカノールY-100」が挙げられる。公知の方法としては、例えば、特公昭37-5747号公報などに記載された方法により、芳香族炭化水素及びホルムアルデヒドを、触媒の存在下で縮合反応させる方法が挙げられる。

[0027] (フェノール類)

フェノール類としては、特に限定されないが、フェノール、クレゾール（例えば、オルトクレゾール、メタクレゾール、及びパラクレゾール）、キシレノール（例えば、2,6-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、2,4-キシレノール、及び3,4-キシレノール）、ブチルフェノール（例えば、p-tert-ブチルフ

エノール)、オクチルフェノール、ノニルフェノール、カルダノール、及びテルペンフェノールからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0028] 本実施形態のフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、柔軟性の観点から、フェノール類変性キシレンホルムアルデヒド樹脂、フェノール類変性トルエンホルムアルデヒド樹脂、及びフェノール類変性メシチレンホルムアルデヒド樹脂から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、フェノール類変性キシレンホルムアルデヒド樹脂を含むことがより好ましい。

[0029] 本実施形態のフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製してもよい。市販品としては、例えば、フドー株式会社製品「ザイスターP-15」が挙げられる。公知の方法としては、例えば、特開2003-119234号公報、特開2007-297610号公報、国際公開2013-191012号公報等に記載のように、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂及びフェノール類を酸性触媒下で縮合反応させることにより製造することができる。

[0030] [フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の物性]

フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の水酸基価(OH価)は、40~150mg KOH/gであることが好ましく、40~140mg KOH/gであることがより好ましく、40~120mg KOH/gであることがさらに好ましい。水酸基価が40mg KOH/g以上であることにより、より一層十分な粘接着性が得られる傾向にあり、150mg KOH/g以下であることにより、生成するエポキシ樹脂の粘度をより一層低下できる傾向にある。水酸基価は、JIS-K1557に準拠した方法により測定できる。

[0031] フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の水酸基価が上記範囲内であることにより、得られるエポキシ樹脂の液状化、エポキシ樹脂としての特性(熱硬化性等)、及びフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムア

ルデヒド樹脂の特性（柔軟性等）をバランスよく確保できる傾向にある。液状の芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂をフェノール類により変性させ、フェノール性水酸基の密度を高めると、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、不溶不融の固体となる傾向にある。その結果、得られるエポキシ樹脂もまた固体となり、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂（特にキシレンホルムアルデヒド樹脂）固有の特性である柔軟性が損なわれる傾向にある。一方、エポキシ樹脂としての特性（例えば、熱硬化性等）を確保する観点から、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂中のフェノール性水酸基の密度は一定量有する必要がある。このため、液状化、エポキシ樹脂としての特性（熱硬化性等）及び芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の特性（柔軟性等）をバランスよく確保する観点から、水酸基価が上記範囲内であることが好ましい。

[0032] 本実施形態のフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂のGPCにおける重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、200～850であることが好ましく、200～750であることがより好ましく、300～700であることがさらに好ましい。重量平均分子量が200以上であることにより、柔軟性を有するエポキシ樹脂が得られる傾向にあり、850以下であることにより、より一層低い粘度を有するエポキシ樹脂が得られる傾向にある。

[0033] 本実施形態のフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の25℃における粘度は、100～30,000 mPa・sであることが好ましく、100～10,000 mPa・sであることがより好ましく、500～6,000 mPa・sであることがさらに好ましい。25℃における粘度が100 mPa・s以上であることにより得られるエポキシ樹脂の液だれを防ぐことができる傾向にあり、30,000 mPa・s以下であることにより、得られるエポキシ樹脂の粘度をより一層低下でき、取り扱い性に優れる傾向にある。

[0034] [エピハロヒドリン]

本実施形態に用いるエピハロヒドリンとして、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、エピヨードヒドリン等が挙げられるが、これらの中でも、反応性の観点から、エピクロロヒドリンが好ましい。

[0035] [エポキシ樹脂の製造方法]

以下、本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法について詳細に説明する。本実施形態のエポキシ樹脂は、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂とエピハロヒドリンとを反応させて得られるものである。

[0036] エピハロヒドリンの使用量は、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の水酸基 1 モルに対して、得られるエポキシ樹脂の収率の観点から、0.8～10.0モルであることが好ましく、0.9～8.0モルであることがより好ましい。

[0037] フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂とエピハロヒドリンとの反応は、例えば、アルカリ金属水酸化物の存在下で行われる。アルカリ金属水酸化物としては、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムが挙げられる。これらのアルカリ金属水酸化物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、経済性の観点から、水酸化ナトリウムであることが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、特に限定されないが、閉環反応を完了するという効果が得られる観点から、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂 100質量部に対して、2～50質量部であることが好ましく、より好ましくは3～30質量部である。アルカリ金属水酸化物は、反応系内に一括で仕込んでよく、逐次的に仕込んでよい。

[0038] 反応の方法は、特に限定されず、例えば、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂を過剰のエピハロヒドリンに溶解させた後、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の存在下、60～120℃で0.5～10時間反応させればよい。

[0039] フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂とエピハロヒドリンとの反応において、必要に応じて、反応に不活性な溶媒を用いてもよい。

不活性な溶媒としては、例えば、炭化水素（例えば、ヘプタン及びトルエン）、及びアルコール（例えば、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、及びブタノール）が挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0040] [エポキシ樹脂組成物]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、本実施形態のエポキシ樹脂と、硬化剤とを含有し、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに他のエポキシ樹脂や硬化促進剤等を含んでもよく、含まなくてもよい。

[0041] 本発明で用いる硬化剤としては、特に制限はなく、一般的にエポキシ樹脂硬化剤として知られているものは全て使用できる。例えば、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤などが挙げられる。

[0042] 前記アミン系硬化剤としては、本実施形態のエポキシ樹脂に含まれるグリシジル基と反応可能なアミノ基由来の活性水素を有する硬化剤であれば、特に限定されないが、例えば、脂肪族ポリアミン化合物（例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等）；芳香環を含有する脂肪族ポリアミン化合物（例えば、キシリレンジアミン等）；脂環族ポリアミン化合物（例えば、メンセンジアミン等）が挙げられる。これらのポリアミン化合物は、変性せずに混合してもよく、カルボキシル基を含有する化合物との反応によるアミド変性などの変性を行った後に混合してもよい。

[0043] 前記酸無水物系硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物などが挙げられる。

[0044] 前記フェノール系硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビスフェノールAノボラック、オークレゾールノボラック、キシレノールノボラック、ヒドロキノン、レゾルシノン、カテコール、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどが挙げられる。

- [0045] 以上に挙げた硬化剤は、1種のみで用いてもよく、2種以上を任意で組み合わせてもよい。複数組み合わせる場合、それらの含有比率もまた任意であってもよい。また、本実施形態のエポキシ樹脂及びその他のエポキシ樹脂の総量100質量部（その他のエポキシ樹脂を含まない場合は、本実施形態のエポキシ樹脂100質量部）に対し、5.0～15.0質量部程度であってもよい。
- [0046] 硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、ジシアンジアミド、アミンをエポキシ樹脂等に付加したアミン付加型促進剤等の高融点分散型潜在性促進剤；イミダゾール系、リン系、ホスフィン系促進剤の表面をポリマーで被覆したマイクロカプセル型潜在性促進剤；アミン塩型潜在性硬化促進剤等が挙げられる。これらの硬化促進剤の含有量は、本発明の作用効果を損なわない範囲であれば、特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂100質量部に対し、0.1～2.0質量部程度であってもよい。
- [0047] 他のエポキシ樹脂としては、脂環式アルコール類から誘導されるエポキシ樹脂、芳香族アルコール類(フェノール類)から誘導されるエポキシ樹脂、あるいは脂環式エポキシ樹脂のいずれであってもよい。具体的には、ビスフェノールA型から誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールF型から誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、分子内にエポキシシクロヘキシル環を有する環式脂肪族のエポキシ樹脂などが挙げられる。この中でも、粘度や入手容易性の観点から、ビスフェノールA型から誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂が特に好ましい。本実施形態のエポキシ樹脂組成物が他のエポキシ樹脂を含有する場合、他のエポキシ樹脂の含有量は、本実施形態のエポキシ樹脂100質量部に対し、30～200質量部程度であってもよい。
- [0048] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物における本実施形態のエポキシ樹脂および他のエポキシ樹脂の合計の配合量は、硬化剤の活性水素当量に対するエポキシ樹脂のエポキシ当量の比として、0.3～1.5であることが好ましく、0.4～1.2であることがより好ましい。エポキシ樹脂の配合量を上記

範囲内にすると、硬化物の架橋度を十分な程度とすることができる。

[0049] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物には、本発明の実施形態の効果を損なわない範囲で、用途に応じて充填剤、可塑剤等の改質成分、反応性又は非反応性の希釈剤、揺変性付与剤等の流動調製成分、顔料等の成分や、ハジキ防止剤、流展剤、消泡剤、紫外線吸収剤等の添加剤を用いることができる。

[0050] 本実施形態のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、公知の種々の方法により得ることができ、常温で硬化させてもよく、加熱により硬化させてもよい。常温で硬化させる場合は、硬化時間は、1日～5日程度であってもよい。加熱の条件は、エポキシ樹脂や、該樹脂を含む組成物中の各成分や、該樹脂および各成分の含有量に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは60～120℃で90分間～150分間の範囲、より好ましくは70～90℃で100分間～140分間の範囲で選択される。

実施例

[0051] 以下の実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。なお、本実施例及び比較例で採用した評価方法は以下の通りである。

[0052] <エポキシ当量>

JIS-K7236に準拠してエポキシ樹脂のエポキシ当量を測定した。

[0053] <ハロゲン含有量>

三角フラスコに試料0.5gを秤量し、1NKOH20mLを加え、完全に溶解した。その後、その三角フラスコに冷却管を取り付け、オイルバス中で1時間煮沸還流した。1NKOHは事前に1Lメスフラスコに水酸化カリウム56.1gを秤量し、エタノール500mLとジオキサン500mLを混合した液で溶解し、調製した。その後、三角フラスコを冷却し、酢酸12mLを加えた。そして、0.001N硝酸銀標準溶液を用い、電位差滴定装置にて滴定した。次式により、試料中の加水分解性ハロゲンの含有量を計算した。

加水分解性ハロゲンの含有量 (ppm) = ((A - B) × 35.5 × N ×

$$F \times 1000) / W$$

上記式中、A：試料の滴定に要した0.001N硝酸銀標準溶液の量(mL)、B：空試験の滴定に要した0.001N硝酸銀標準溶液の量(mL)、N：硝酸銀標準溶液の規定度、F：硝酸銀標準溶液の力価、W：サンプル量(g)である。

[0054] <粘度>

回転型粘度計を使用して、JIS K6833に準じて測定した。

[0055] <重量平均分子量>

GPC分析により、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)を求めた。分析に用いた装置等及び分析条件は下記のとおりとした。

装置：Shodex GPC-101型(昭和電工(株)製製品名)

カラム：Shodex KF-801×2、KF-802.5、KF-803L

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：1.0ml/min.

カラム温度：40℃

検出器：RI(示差屈折検出器)

[0056] <引張せん断接着強さ及び凝集破壊率>

引張せん断接着強さ(MPa)は、テストピースに1.6×25×100mmのアルミニウム板を採用し、塗布面積25×10mm、引張速度2mm/minにて、試験を実施した。せん断接着強さ(MPa)を測定後、各サンプルの破壊状態を目視にて観察し、硬化物の凝集破壊率を求めた。得られた凝集破壊率に基づいて、接着性能を下記評価基準に基づいて評価した。なお、凝集破壊率が高い方が接着性能の信頼性が高いことを示す。

A：凝集破壊率が100%

B：凝集破壊率が70%以上100%未満

C：凝集破壊率が30%以上70%未満

D：凝集破壊率が1%以上30%未満

E：凝集破壊率が0%

[0057] <柔軟性>

J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 に準拠して、芯棒に硬化膜を形成した鋼板を巻きつけ、下記基準に基づいて評価した。

○：直径2mmの芯棒で硬化膜に割れや剥がれがない

×：直径32mmの芯棒で硬化膜に割れや剥がれが生じる

[0058] <密着性>

J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 に準拠してクロスカット試験を実施し、下記基準に基づいて評価した。

○：塗膜の剥離が見られない

△：一部塗膜の剥離が見られる

×：塗膜がほとんど剥離する

[0059] <伸び率>

エポキシ樹脂組成物を表1に示す硬化条件で硬化させた後、各試験片を製作し、J I S K 7 1 6 1 に準拠して、引張速度5mm/min. で伸び率を測定した。

[0060] <実施例1>

攪拌装置、温度計、及び滴下漏斗を備えた内容積500mLの丸底フラスコに、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂（フドー（株）製キシレン樹脂、「ザイスターP-15（OH価47mgKOH/g、重量平均分子量（Mw）474）」）100g、エピクロロヒドリン48g、イソプロピルアルコール40gを仕込み、40℃に昇温して均一に溶解させた後、50質量%の水酸化ナトリウム水溶液8.0gを30分かけて滴下した。滴下終了後昇温し、60℃で1時間保持し、反応を完了させ、水洗により副生塩及び過剰の水酸化ナトリウムを除去した。次いで、生成物から減圧下で過剰のエピクロロヒドリンとイソプロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂を得た。この粗製エポキシ樹脂をメチルイソブチルケトン150gに溶解させ、50質量%の水酸化ナトリウム水溶液0.6gを加え、65℃の

温度で2時間再び反応させた。その後、反応液に第一リン酸ナトリウム水溶液を加えて過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。次いで、減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去して、目的のエポキシ樹脂Aを得た。得られたエポキシ樹脂Aにおいて、エポキシ当量は、1805 g / eq. であり、エポキシ樹脂A中の塩素含有量は、97質量ppmであり、25℃における粘度は、3980 mPa · sであり、重量平均分子量は、492であった。

[0061] <実施例2>

フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂（フドー（株）製キシレン樹脂、「ザイスターP-15」）に代えて、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂（フドー（株）製キシレン樹脂、「ザイスターP-20」（OH価86 mg KOH / g、重量平均分子量（Mw）485）100 gを用いたこと、エピクロロヒドリンの仕込み量を48 gから88 gに代えたこと、1回目の50質量%の水酸化ナトリウム水溶液の滴下量を8.0 gから14.8 gに代えたこと、2回目の50質量%の水酸化ナトリウム水溶液の滴下量を0.6 gから1.1 gに代えたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂Bを得た。得られたエポキシ樹脂Bにおいて、エポキシ当量は、1193 g / eq. であり、エポキシ樹脂B中の塩素含有量は、740質量ppmであり、25℃における粘度は、4790 mPa · sであり、重量平均分子量は、700であった。

[0062] <比較例1>

フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂（フドー（株）製キシレン樹脂、「ザイスターP-15」）に代えて、フェノール類芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂（フドー（株）製キシレン樹脂、「ザイスターGP-100（OH価289 mg KOH / g）、重量平均分子量（Mw）1022」）39 gを用いたこと、エピクロロヒドリンの仕込み量を48 gから114 gに代えたこと、1回目の50質量%の水酸化ナトリウム水溶液の滴下量を8.0 gから24.7 gに代えたこと、2回目の50質量%の水酸

化ナトリウム水溶液の滴下量を0.6gから1.4gに代えたこと以外は、実施例1と同様にして、エポキシ樹脂Cを得た。得られたエポキシ樹脂Cにおいて、エポキシ当量は、272g/eq.であり、エポキシ樹脂C中の塩素含有量は、728質量ppmであり、25℃において固体であり、重量平均分子量は、1622であった。

[0063] <実施例3～5及び比較例2～4>

エポキシ樹脂として実施例1、2、及び比較例1で得られたエポキシ樹脂A～C、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製品「エピコート828」）、株式会社ダイセル製品「セロキサイド2012P」、熱可塑性樹脂A（フドー（株）製品「ザイスターP-15」、すなわち実施例1で用いたフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂）、硬化剤（三菱瓦斯化学（株）製品「メタキシレンジアミン」）をそれぞれ用いて、下記表1に示す割合（表中の数字は質量部）にて各エポキシ樹脂組成物を配合した。なお、比較例4では、固体のエポキシ樹脂Cと低粘度のセロキサイド2021Pを混合する際、130℃に加熱して相溶させる工程が必要であるため、取り扱い性に問題があった。これらのエポキシ樹脂組成物を用いて、表1に示す硬化条件にて硬化させ、上記の各評価試験を実施した。結果を表1に示す。

[0064] [表1]

			実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	比較例3	比較例4
エポキシ樹脂組成物 [質量部]	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂A	50	—	50	—	—	—
		エポキシ樹脂B	—	50	—	—	—	—
	その他の エポキシ樹脂	エポキシ樹脂C	—	—	—	—	—	50
		エピコート828	50	50	50	100	50	—
	熱可塑性樹脂	セロキサイド2021P	—	—	—	—	—	50
		ザイスターP-15	—	—	—	—	50	—
	硬化剤	メタキシレンジアミン	10.1	10.6	10.1	18.3	9.1	15.4
硬化条件		温度	80℃	80℃	23℃	80℃	80℃	80℃
		時間	2h	2h	3days	2h	2h	2h
エポキシ樹脂硬化物	評価結果	引張剪断接着強さ [MPa]	11.3	10.5	9.8	5.8	3.9	5.1
		凝集破壊率	A	B	A	C	D	C
		柔軟性	○	—	—	x	○	—
		密着性	○	—	—	x	△	—
		伸び率 [%]	22.1	—	—	6.8	10.7	—

[0065] 通常、接着剤用に用いられるエポキシ樹脂（「エピコート828」）を用いた比較例2では、実施例3及び4と比較してせん断強度が低下した。これ

は、比較例 2 では、フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂由来の芳香環核（キシレン核）を有しておらず、柔軟性が十分ではないことに起因するものと推測されるが、本発明はこの推測により何ら限定されない。また、エポキシ化していないフェノール類変性キシレン樹脂を用いた比較例 3、固体のエポキシ樹脂 C を用いた比較例 4 では、実施例 2 及び 3 と比較して、接着強度が十分ではなかった。

[0066] 本出願は、2017年9月19日出願の日本特許出願（特願2017-178810）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂をフェノール類により変性したフェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂に、エピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂であって、
25℃において30,000 mPa・s以下の粘度を有する、エポキシ樹脂。
- [請求項2] 25℃において100 mPa・s以上の粘度を有する、請求項1に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項3] エポキシ当量が400～2000 g/eq.である、請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項4] 重量平均分子量が300～1000である、請求項1～3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項5] フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の重量平均分子量が200～850である、請求項1～4のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項6] フェノール類変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂が、フェノール類変性キシレンホルムアルデヒド樹脂を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項7] 前記エピハロヒドリンがエピクロロヒドリンである、請求項1～6のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂と、硬化剤と、を含有する、エポキシ樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項8に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/032894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/20 (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)

Int.Cl. C08G59/20, C08L63/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2007-297610 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 15 November 2007, entire text & US 2007/0238850 A1 whole document & DE 102007015980 A1 & CN 101050261 A	1-9
A	JP 9-20878 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 21 January 1997, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 5-222148 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 31 August 1993, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 7-48499 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 21 February 1995, entire text & US 5714544 A whole document	1-9
A	JP 2010-132824 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 17 June 2010, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 48-60795 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 25 August 1973, entire text (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

“I” 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
05 October 2018 (05.10.2018)

Date of mailing of the international search report
23 October 2018 (23.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G59/20(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. C08G59/20, C08L63/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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
A	JP 2007-297610 A（三菱瓦斯化学株式会社）2007.11.15, 全文 & US 2007/0238850 A1 Whole Document & DE 102007015980 A1 & CN 101050261 A	1-9
A	JP 9-20878 A（三菱瓦斯化学株式会社）1997.01.21, 全文 （ファミリーなし）	1-9
A	JP 5-222148 A（三菱瓦斯化学株式会社）1993.08.31, 全文 （ファミリーなし）	1-9
<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		
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 05.10.2018	国際調査報告の発送日 23.10.2018	
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） 尾立 信広 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 8380

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
A	JP 7-48499 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1995.02.21, 全文 & US 5714544 A Whole Document	1-9
A	JP 2010-132824 A (日本化薬株式会社) 2010.06.17, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 48-60795 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1973.08.25, 全文 (ファミリーなし)	1-9