明　細　書

発明の名称 ： エポキシ樹脂組成物、硬化物及び電気・電子部品

技術分野

[0001]　本発明はエポキシ樹脂組成物、硬化物及び電気・電子部品に関する。詳細には、電気特性、光学特性に優れたエポキシ樹脂組成物（Ａ）、このエポキシ樹脂組成物（Ａ）に硬化剤を配合してなる硬化性に優れたエポキシ樹脂組成物（Ｂ）と、これを硬化させてなる耐クラック性、耐熱性に優れた硬化物並びに電気・電子部品に関する。

背景技術

[0002]　エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐熱性、電気的性質等に優れた硬化物となることから、接着剤、塗料、電気・電子材料等の幅広い分野で利用されている。特に、光学分野では芳香族系エポキシ樹脂に水素を添加した水素添加型のビスフェノール型エポキシ樹脂が幅広く採用されている。

[0003]　特許文献１には、塩素含有量の少ないグリシジル基含有脂環式化合物を、エーテル基含有アルコールの存在下で製造する方法及び当該グリシジル基含有脂環式化合物を含有する電気絶縁性、耐候性に優れた低粘度のエポキシ樹脂組成物が記載されている。

[0004]　特許文献２には、ビスフェノールＡ型のエポキシ樹脂及びビスフェノールＦ型のエポキシ樹脂を、特定の二酸化ケイ素を担体とする不均一系ルテニウム触媒の存在下で環化水素化して水素添加型のビスフェノール型エポキシ樹脂を製造する方法が開示されている。

[0005]　特許文献３には、水素添加触媒の存在下に芳香族エポキシ化合物の芳香環を選択的に水素化するに当たり、エステル系溶媒の含有率が５０質量％である反応溶媒の存在下に反応を行なうことで、色相が改善された脂環式エポキシ化合物を製造する方法が記載されている。

[0006] 特許文献1：特開２００２－９７２５１号公報

特許文献2：特表２００７－５１５２７６号公報

特許文献3：特開２００３－２１２９５５号公報

[0007] 近年の電子産業の目ざましい発達に伴い、光学材料に要求される電気特性、光学特性、硬化性、耐クラック性、耐熱性の要求レベルは益々厳しくなっている。

[0008] 特許文献１～３に記載された水素添加型のビスフェノール型のエポキシ樹脂では、透明性等の光学特性、硬化物とする際の硬化性、硬化物としての耐クラック性や耐熱性などが不十分であった。

発明の概要

[0009] 本発明は、電気特性、光学特性に優れたエポキシ樹脂組成物（Ａ）と、該エポキシ樹脂組成物（Ａ）を含む優れた硬化性を持つエポキシ樹脂組成物（Ｂ）と、該エポキシ樹脂組成物（Ｂ）を硬化させてなる耐クラック性、耐熱性に優れた硬化物及び電気・電子部品を提供することを目的とする。

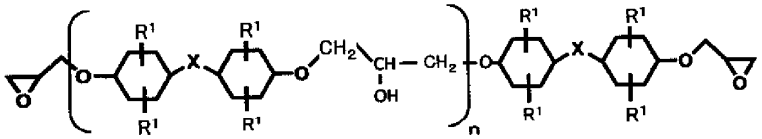
[0010] 本発明者は、特定の組成を有するエポキシ樹脂組成物（Ａ）と、該エポキシ樹脂組成物（Ａ）及び硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物（Ｂ）が、上記課題を解決することを見出し、発明の完成に至った。

[0011] 即ち本発明の要旨は以下の［１］～［９］に存する。

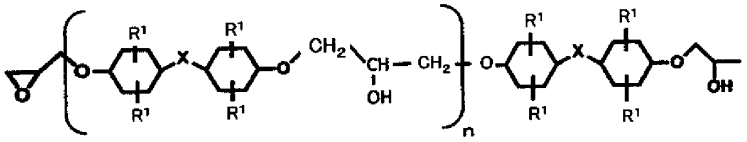
[0012] ［１］ 下記式（１）で示される構造のエポキシ樹脂（以下「エポキシ樹脂（１）」と称す。）と、下記式（２）で示される構造のエポキシ樹脂（以下「エポキシ樹脂（２）」と称す。）及び／又は下記式（３）で示される構造のエポキシ樹脂（以下「エポキシ樹脂（３）」と称す。）とを含むエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂（１）とエポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）の合計１００質量％中に、エポキシ樹脂（１）を８９．０～９９．９質量％、エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）を０．１～１１．０質量％含む、エポキシ樹脂組成物（Ａ）。

[0013]

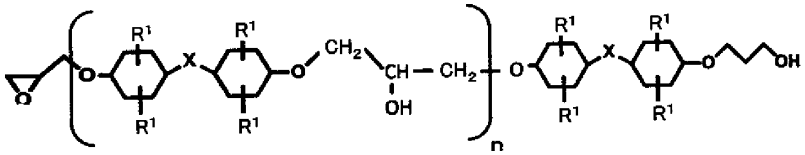
[化1]



・・・(1)



・・・(2)



・・・(3)

[0014] 上記式（１）、（２）、（３）中、Ｘは、直接結合、－SO_2－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－Ｓ－又は炭素数１～２０の炭化水素基から選ばれる２価の連結基である。R^1は、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基又はハロゲン元素であり、互いに同一であっても異なっていてもよく、シクロヘキサン環上の隣接した炭素原子に結合した２つのR^1は、互いに結合して炭素数４～２０の環状構造を形成してもよい。ｎは０～２の整数である。

[0015] ［２］ 前記式（１）～（３）において、Ｘがイソプロピリデン基であり、R^1が水素原子であり、且つｎが０である、［１］に記載のエポキシ樹脂組成物（Ａ）。

[0016] ［３］ 全塩素量（ＪＩＳ Ｋ７０４３－３に準拠）が１０００ｐｐｍ以下である、［１］又は［２］に記載のエポキシ樹脂組成物（Ａ）。

[0017] ［４］ エポキシ当量が１７６～１８６ｇ／当量である、［１］～［３］のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物（Ａ）。

[0018] ［５］ ハーゼン色数の値（ＡＰＨＡ値：ＩＳＯ ６２７１－２：２００４に準拠）が１２以下である、［１］～［４］のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物（Ａ）。

[0019] ［６］ ［１］～［５］のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物（Ａ）１００質量部に対し、硬化剤を０．０１～１０００質量部含むエポキシ樹脂組成

物（Ｂ）。

[0020] ［７］　［６］に記載のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）を硬化させてなる硬化物。

[0021] ［８］　［６］に記載のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）を硬化させてなる電気・電子部品。

[0022] ［９］　［６］に記載のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）を硬化させてなる光学部品

発明の効果

[0023] 本発明によれば、電気特性、光学特性に優れたエポキシ樹脂組成物（Ａ）、該エポキシ樹脂組成物（Ａ）を含む優れた硬化性を持つエポキシ樹脂組成物（Ｂ）、該エポキシ樹脂組成物（Ｂ）を硬化させてなる耐クラック性、耐熱性に優れた硬化物及び電気・電子部品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0024] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。以下の説明は本発明の実施の形態の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載内容に限定されるものではない。

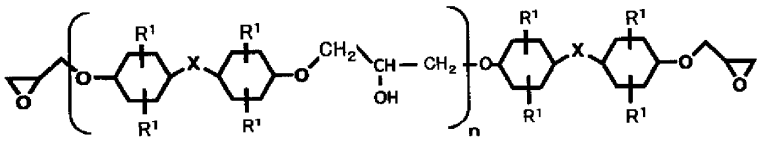
本明細書において「～」という表現を用いる場合、その前後の数値又は物性値を含む表現として用いるものとする。

[0025] 〔エポキシ樹脂組成物（Ａ）〕

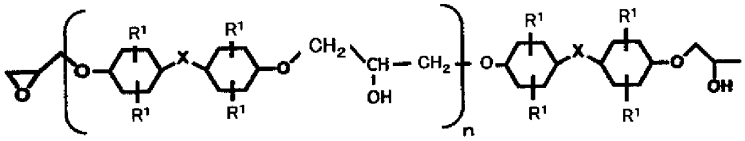
本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、下記式（１）で示される構造のエポキシ樹脂（以下「エポキシ樹脂（１）」と称す場合がある。）と、下記式（２）で示される構造のエポキシ樹脂（以下「エポキシ樹脂（２）」と称す場合がある。）及び／又は下記式（３）で示される構造のエポキシ樹脂（以下「エポキシ樹脂（３）」と称す場合がある。）とを含むエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂（１）とエポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）の合計１００質量％中に、エポキシ樹脂（１）を８９．０～９９．９質量％、エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）を０．１～１１．０質量％含むことを特徴とする。

[0026] 以下において、エポキシ樹脂（１）とエポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）の合計１００質量％中のエポキシ樹脂（１）の割合を単に「エポキシ樹脂（１）含有量」と称し、エポキシ樹脂（１）とエポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）の合計１００質量％中のエポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）の割合を「エポキシ樹脂（２）／（３）含有量」と称す場合がある。

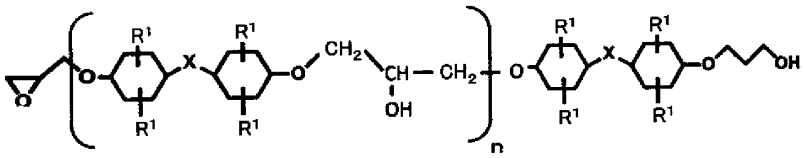
[0027] [化2]



・・・(1)



・・・(2)



・・・(3)

[0028] 上記式（１）、（２）、（３）中、Ｘは、直接結合、－SO_2－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－Ｓ－又は炭素数１～２０の炭化水素基から選ばれる２価の連結基である。R^1は、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基又はハロゲン元素であり、互いに同一であっても異なっていてもよく、シクロヘキサン環上の隣接した炭素原子に結合した２つのR^1は、互いに結合して炭素数４～２０の環状構造を形成してもよい。ｎは０～２の整数である。

[0029] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、エポキシ樹脂（１）とエポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）等の複数の成分を含むため、「エポキシ樹脂組成物」と規定しているが、エポキシ樹脂の技術分野において、「エポキシ樹脂」は単一成分からなるもの以外でも、多成分よりなる「組成物」として取得されることがある。そのため、本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、当業界や市場では「エポキシ樹脂」と表現されたり、「エポキシ樹

脂」として販売されたりすることもある。また、当業界では、「エポキシ化合物（硬化していないもの）」を「エポキシ樹脂」と呼称する。

[0030] 上記式（１）～（３）において、Ｘは、好ましくは、直接結合又は炭素数１～１０の炭化水素基であり、より好ましくは直接結合、又はメチレン基、又はイソプロピリデン基であり、最も好ましくはＸはイソプロピリデン基である。

[0031] R^1は好ましくは水素原子又はメチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

[0032] 上記式（１）～（３）中のｎは、好ましくは０～１、最も好ましくは０である。ｎが大きくなるほど分子量が大きくなるため粘度及び軟化温度が上昇し、取り扱い性が悪くなる恐れがある。

[0033] 式（１）中に複数存在するR^1、ｎが１以上である場合に複数存在するＸはすべて同一であってもよく、異なるものであってもよい。ただし、エポキシ樹脂（１）の蒸留時に異なる化合物の場合、沸点が異なるため蒸留作業が難しいことから同一であることが好ましい。式（２）、（３）におけるR^1、Ｘについても同様である。

式（１）～（３）におけるＸ、R^1、ｎは、式（１）～式（３）間で同じでも異なっていてもよいが、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中の各成分の含有量の調整のし易さや製造のし易さの観点から、それぞれの構造式中におけるＸ、R^1、ｎは式（１）～式（３）間で同一であることが好ましい。

[0034] ［エポキシ樹脂組成物（Ａ）の組成］

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、優れた電気特性、光学特性、硬化剤を含む後述のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）としての優れた硬化性、耐クラック性、耐熱性を得る観点から、エポキシ樹脂（１）とエポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）とを含み、エポキシ樹脂（１）とエポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）の合計１００質量％中に、エポキシ樹脂（１）を８９．０～９９．９質量％、エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）を０．１～１１．０質量％含むことを特徴とする。エポキシ

樹脂（１）含有量が多く、エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）含有量が少なくなるほど、エポキシ樹脂組成物（Ａ）のハーゼン色数が低くなる傾向にあるが、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）とした際に、架橋密度が上がり、線膨張係数が低くなるため耐クラック性が向上し、また、ガラス転移温度が高くなるので耐熱性が向上する。一方で、エポキシ樹脂（１）含有量が少なく、エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）含有量が多くなるほど、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）とした際に、耐クラック性や耐熱性が悪くなる傾向にある。

[0035] エポキシ樹脂（１）とエポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）とを含むことによる本発明の効果をより有効に得る観点から、好ましくは、エポキシ樹脂（１）含有量は９０．０～９９．０質量％、エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）含有量は１．０～１０．０質量％であり、より好ましくは、エポキシ樹脂（１）含有量は９２．０～９８．０質量％、エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）含有量は２．０～８．０質量％であり、特に好ましくはエポキシ樹脂（１）含有量は９５．０～９８．０質量％、エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）含有量は２．０～５．０質量％である。

[0036] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）において、エポキシ樹脂（１）に対するエポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）の割合は、好ましくは０．１～１３質量％であり、より好ましくは１～１２質量％である。

[0037] エポキシ樹脂（２）とエポキシ樹脂（３）とは分子量、水酸基の数が同一であり、これらを区別してその含有量を分析することは困難であるため、本発明においては、「エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）」と記載する。本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）には、エポキシ樹脂（２）及びエポキシ樹脂（３）の一方のみが含まれる場合もエポキシ樹脂（２）及びエポキシ樹脂（３）の両方が含まれる場合もあり得る。後述の本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）の製造方法によれば、エポキシ樹脂（２）とエポキシ樹脂（３）の両方が含まれるエポキシ樹脂組成物（Ａ）が生成する。精製な

どによって、エポキシ樹脂（２）とエポキシ樹脂（３）の分離するのが困難であるため、工業的規模でエポキシ樹脂組成物（Ａ）を製造する場合において、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂（２）とエポキシ樹脂（３）のそれぞれの含有量を分析するよりも、「エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）」としての含有量として分析する方が、容易である。

[0038] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）には、通常上記エポキシ樹脂（１）～（３）以外のその他の成分が含まれる場合がある。

[0039] その他の成分とは、本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）の製造の過程で生成する前記式（１）～（３）において、反応過程で副生する塩素不純物である。塩素不純物とは、塩素原子（ＣＩ）を含む有機物や化合物の総称であり、例えば、エポキシ樹脂組成物（Ａ）を製造する際に副生する塩素原子が構造式中に含まれる化合物などである。

[0040] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）中のその他の成分の含有量は好ましくは３質量％以下であり、より好ましくは２質量％以下、更に好ましくは１質量％以下である。その他の成分の含有量が多いと、エポキシ樹脂（１）～（３）の必要含有量を確保し得ず、電気特性、光学特性、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）としての硬化性、耐クラック性、耐熱性の向上効果を十分に得ることができない。

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）において、その他の成分が含まれる場合は、エポキシ樹脂（１）～（３）とその他の成分の合計で１００質量％となる。

[0041] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂（１）～（３）及びその他の成分の含有量は、例えば、ゲルパーミテーションクロマトグラフィー分析（以後、ＧＰＣ分析）を用いて、以下の条件にて測定することができる。

装置：Ｔｏｓｏｈ　ＨＬＣ－８２２０Ｌ　ＧＰＣ

検出器：ＲＩ

移動相：テトラヒドロフラン（ＢＨＴ含有）

流速：０．８ｍＬ／分

カラム：Ｔｏｓｏｈ　ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００ＨｘＩ＋Ｇ１０００ＨｘＩ×２

カラム温度：４０℃

[0042] ［エポキシ当量］

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物（Ｂ）としての優れた硬化性、耐クラック性、耐熱性を得る観点から、エポキシ当量が１７８～１８６ｇ／当量であることが好ましく、より上記特性を高める観点から１７８～１８１ｇ／当量であることがより好ましい。エポキシ当量を上記特定の範囲とすることで、優れた上記特性が得られるものと考えられる。

[0043] 本発明において「エポキシ当量」とは、「１当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量」と定義され、ＪＩＳ　Ｋ７２３６－１９５５に準じて測定することができる。

[0044] ［ハーゼン色数］

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、エポキシ樹脂としての優れた光学特性を得る観点から、ハーゼン色数が１２以下であることが好ましく、より光学特性を高める観点から、この値は９以下であることがより好ましく、特に好ましくは８以下である。ハーゼン色数を上記上限以下とすることで、優れた光学特性が得られるものと考えられる。ハーゼン色数は低い程好ましく、その下限には特に制限はない。

[0045] 本発明において「ハーゼン色数」はＩＳＯ　６２７１－２：２００４に準じて測定することができる。

[0046] ［全塩素量］

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、エポキシ樹脂としての優れた電気信頼性を得る観点から、全塩素量が１０００ｐｐｍ（質量ｐｐｍ）以下であることが好ましく、より電気信頼性を高める観点から、全塩素量は７５０ｐｐｍ以下であることがより好まく、特に好ましくは７００ｐｐｍ以下である

。全塩素量を上記上限以下とすることで、電気特性や光学特性、及び硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物（Ｂ）とした際の硬化特性に優れ、耐クラック性、耐熱性に優れた硬化物を与えることができる。全塩素量は低い程好ましく、その下限には特に制限はない。

[0047] 「全塩素量」とは、エポキシ樹脂組成物（Ａ）に含有される塩素原子（ＣＩ）の含有量である。

本発明において「全塩素量」はＪＩＳ　Ｋ７２４３－３に準じて測定することができる。

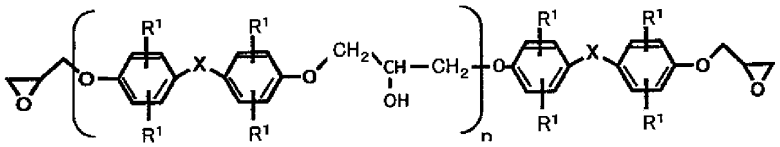
[0048] ［エポキシ樹脂組成物（Ａ）の製造方法］

＜原料芳香族エポキシ樹脂＞

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）の製造方法に特に制限はないが、原料として芳香族エポキシ樹脂を用いて、水素添加反応を行うことにより製造することが、効率的に本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）を得ることができ、好ましい。

[0049] 原料として用いる好ましい芳香族エポキシ樹脂としては、下記式（４）で示される構造のエポキシ樹脂（以下「芳香族エポキシ樹脂（４）」と称す場合がある。）が挙げられる。

[0050] [化3]



・・・(4)

[0051] 上記式（４）において、Ｒ¹、Ｘ、ｎは式（１）～式（３）のものと同義である。

[0052] 芳香族エポキシ樹脂（４）の具体例としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノール型エポキシ樹脂、４，４’－ビフェノール型エポキシ樹脂のようなビスフェノール型エポキシ樹脂；ビスフェノールＡノ

ボラック型エポキシ樹脂；ナフタレンジオール型エポキシ樹脂；が好適なものとして挙げられる。中でもビスフェノールＡ型のエポキシ樹脂がより好ましい。これらの芳香族エポキシ樹脂（４）は１種を単独で用いても良く、２種以上を混合して用いても良い。

[0053] 芳香族エポキシ樹脂（４）としては、効率的に本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）を得るための水素添加反応前の原料として好適であることから、以下の品質のものを用いることが好ましい。

[0054] 芳香族エポキシ樹脂（４）のエポキシ当量は、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂（１）の含有量を前述の好適範囲とする観点から、１６５～１９４ｇ／当量であることが好ましい。

芳香族エポキシ樹脂（４）の全塩素量は、エポキシ樹脂組成物（Ａ）の全塩素量を１０００ｐｐｍ以下にする観点から、２０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、１５００ｐｐｍ以下であることが特に好ましい。

[0055] ＜芳香族エポキシ樹脂の蒸留＞

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、芳香族エポキシ樹脂（４）の水素添加反応を行うことにより製造することが好ましいが、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂（１）～（３）の割合や含有量、更には全塩素量を制御しやすいという観点から、芳香族エポキシ樹脂（４）を水素添加反応に供する前に、予め芳香族エポキシ樹脂（４）を蒸留することが好ましい。

[0056] この場合、蒸留を行う時間としては、特に限定されないが、好ましくは５～３０時間、より好ましくは６～１５時間である。

蒸留する際の温度と圧力は特に限定されないが、温度は好ましくは１３０～２４０℃であり、より好ましくは２１０～２３０℃である。蒸留温度が高過ぎると芳香族エポキシ樹脂（４）が分解するおそれがある。蒸留温度が低過ぎると減圧度を高真空にしなければならないため、工業的に有利な方法とは言えない。

蒸留圧力は、好ましくは減圧度０．００１～１Ｔｏｒｒであり、より好ましくは０．００１～０．０１Ｔｏｒｒである。

[0057] 蒸留は留分７０％以下、例えば４０～６０％の条件で行うことが好ましい。留分が７０％を超える条件で蒸留した場合、芳香族エポキシ樹脂（４）のオリゴマー成分が増え、本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）の各成分の含有量を上記好適範囲に制御することが困難となる傾向にある。

[0058] 蒸留方式としては特に限定されないが、薄膜蒸留器による蒸留が好ましい。

[0059] 蒸留によって得られた芳香族エポキシ樹脂（４）の物性には特に制限はないが、エポキシ当量は、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂（１）の含有量を前述の好適範囲にしやすいという観点から、１６５～１８０ｇ／当量であることが好ましい。全塩素量は１５００ｐｐｍ以下であることが好ましく、１０００ｐｐｍ以下であることが特に好ましい。

[0060] ＜水素添加反応＞

水素添加反応に使用される水素添加触媒は、白金族元素を活性成分とする触媒が好ましい。この中ではロジウム触媒またはルテニウム触媒が好ましい。水素添加触媒は、炭素系担体に活性成分を担持して成る触媒が好ましい。炭素系担体としては、活性炭、グラファイト、カーボンブラック等が挙げられる。中でも活性炭または高表面積グラファイト（ｈｉｇｈ　ｓｕｒｆａｃｅ　ａｒｅａ　ｇｒａｐｈｉｔｅ）と呼ばれるグラファイトが特に好ましい。炭素系担体の比表面積は通常５～３０００m^2／ｇ、好ましくは５０～１５００m^2／ｇ、粒径は通常５～５００μｍである。

[0061] 水素添加触媒の調製法は、例えば特開平１１－２１７３７９号公報に示す方法などを採用し得る。水素添加触媒の調製法により、得られるエポキシ樹脂組成物（Ａ）に混入する触媒金属成分量は変化するが、触媒金属成分は、後述の精製工程で除去することができる。

[0062] 水素化反応は、得られるエポキシ樹脂組成物（Ａ）の色相を良好なものとする観点から、エステル系溶媒の含有率が５０質量％以上の反応溶媒の存在下で行なうことが好ましい。

[0063] エステル系溶媒としては、脂肪酸エステル、炭酸エステル、ラクトンなど

が挙げられるが、特に脂肪酸エステルが好ましい。取り扱いの面から、常圧下での沸点が５０～１８０℃の範囲にある脂肪酸エステルが好ましい。このような脂肪酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、イソ吉草酸メチル等が挙げられる。これらの中では、酢酸エステルとプロピオン酸エステルが好ましい。具体的には、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチルが好ましく、特に酢酸エチルが好適である。

[0064] エステル系溶媒は、従来技術で広く使用されているエーテル系溶媒、アルコール系溶媒、パラフィン系溶媒と混合して使用してもよい。この場合、エステル系溶媒の割合は、混合溶媒に対し、通常５０質量％以上、好ましくは９０質量％以上である。エーテル系溶媒は実質的に含まないことが好ましく、具体的には、エーテル系溶媒の含有割合は１質量％以下にするのが好ましい。

[0065] 反応溶媒の使用量は、原料の芳香族エポキシ樹脂（４）に対する質量比として、通常０．０５～１０、好ましくは０．１～３である。反応溶媒の量が過度に少ない場合は、一般に原料の粘度が高いため、水素の拡散が悪くなり、反応速度が低下したり、水素化反応の選択性が低下する。反応溶媒の量が過度に多い場合は、生産性が低下し経済的に不利になる。

[0066] 反応温度は、通常３０～１５０℃、好ましくは５０～１３０℃である。反応温度が低すぎる場合は、反応速度が低下し反応を完結するために多量の水素添加触媒および長時間を必要とする。反応温度が高すぎる場合は、エポキシ基の水素化分解などの副反応が増加するだけでなく、触媒金属成分の溶出量が増加し、得られるエポキシ樹脂組成物（Ａ）の品質が低下する。

[0067] 反応圧力は、通常１～３０ＭＰａ、好ましくは３～１５ＭＰａである。反応圧力が低すぎる場合は、反応速度が低下し反応を完結するために多量の水素添加触媒および長時間を必要とする。反応圧力が高すぎる場合は、必要な設備が大掛かりとなり、経済的に不利となる。

[0068] 反応方式としては、液相懸濁反応または固定床反応が可能であるが、特に液相懸濁反応が好ましい。

[0069] 水素は、流通方式で導入してもよいし、消費分だけ導入してもよい。水素は、液中に導入して分散させることもできる。水素は、気相から攪拌などの手段で液中に巻き込んで吸収させることもできる。反応の終点は、水素吸収のモニター又はサンプリングによる分析で判断することができる。

芳香族エポキシ樹脂（４）の芳香環の水添率は８５％以上が好ましい。更に高い水添率にすることもできる。

[0070] 反応終了後、必要に応じ、反応液から触媒を濾過・遠心分離などの操作で分離し、その後、蒸留によって反応溶媒を留去し、目的生成物を得る。反応溶媒の留去は、減圧下において、通常５０～２００℃、好ましくは７０～１５０℃の条件で行う。使用時の環境に与える影響、特に臭気の観点から、反応溶媒の残在量は、通常１質量％以下、好ましくは０．２質量％以下とされる。反応溶媒の残在量の下限は通常０．００１質量％である。それ以上の反応溶媒の留去は、長時間の加熱を必要とし、得られるエポキシ樹脂組成物（Ａ）の安定性が低下する懸念がある。反応溶媒の残存量のより一層の低減には、窒素などの不活性ガスの導入が効果的である。

[0071] このような水素化反応で得られるエポキシ樹脂組成物（Ａ）中の触媒金属成分の濃度は通常０．０１～５０ｐｐｍである。溶媒としてエステル系溶媒を使用することに加え、水素化反応に使用する触媒の調製や水素化反応の条件を選択することにより、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中の触媒金属成分の濃度をこのような低濃度にすることが可能である。更に、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中の触媒金属成分の濃度を確実により一層低くするため、以下に示す吸着剤による精製工程を行うことがより好ましい。

[0072] ＜精製工程＞

精製工程で使用する吸着剤としては、活性炭、活性白土、イオン交換樹脂、合成吸着剤などが挙げられる。これらの中では活性炭が好ましい。活性炭の種類は、特に制限されず、ヤシ殻原料、木質原料、石炭原料などの各種の

原料から製造される各種の活性炭を使用することができる。活性炭の比表面積は５００～３０００ｍ^2／ｇの範囲が好適である。

吸着剤の活性表面は、酸性、中性または塩基性の何れをも採り得るが、塩基性が好ましい。かかる塩基性の吸着剤としては、酸化マグネシウム等の固体塩基性化合物、塩基性イオン交換樹脂などが挙げられる。

[0073] 精製工程は、粉末吸着剤による回分接触処理、粒状吸着剤充填層への流通処理の何れの方式で行ってもよい。粉末吸着剤としては平均粒径１～１０００μｍの吸着剤が好適である。粒状吸着剤としては平均粒径１～１０ｍｍの吸着剤が好適である。

[0074] 吸着剤の使用量は、吸着剤の種類によっても異なるが、精製に供するエポキシ樹脂組成物に対し、通常０．０１～１００質量％、好ましくは０．１～２０質量％、更に好ましくは０．２～１０質量％である。

[0075] 吸着処理時の温度は、通常０～１００℃、好ましくは１０～８０℃である。また、吸着処理の状態は、作業性、回収率、吸着効率などの面から、溶媒を含む状態が好ましい。溶媒の種類は、エポキシ樹脂が溶解すれば特に制限されない。

[0076] 上記の精製工程は、通常、水素化反応液を濃縮する前に行われるため、吸着処理時の溶媒としては反応溶媒がそのまま好適に使用される。溶媒の含有量は吸着処理に供する液中の濃度として、通常５～８０質量％である。溶媒の量が過度に少ない場合は、処理液の粘度が高くなり、吸着効率が低下する。

[0077] 吸着処理は、水素化反応後、水素添加触媒を分離せずに反応液に吸着剤を入れて混合し、触媒と吸着剤とを共に固液分離することで行うこともできる。このような方法であれば、次の様な利点がある。

[0078] すなわち、水素化反応後、反応液に吸着剤を入れずに触媒の固液分離を行なう場合は、触媒表面に付着した有機物の粘着性によって固液分離性が低下する。これに対し、上記の方法に従って、吸着剤（特には活性炭）と共に触媒の固液分離を行なう場合は固液分離性が極めて良好となる。この方法にお

いても触媒の除去効率は殆ど変化しない。吸着剤と共に触媒の固液分離を行なう場合、吸着剤の使用量は、触媒に対して１～３０質量倍とするのが好ましい。

[0079] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂（１）～（３）の各成分の含有量は、上述の水素添加反応の反応条件の各要件を組み合わせて反応を行うことで、制御することができる。

[0080] 〔エポキシ樹脂組成物（Ｂ）〕

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は、少なくとも前述した本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）と硬化剤を含む。

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）には、必要に応じて、本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）以外の他のエポキシ樹脂（以下、単に「他のエポキシ樹脂」と称す場合がある。）、硬化促進剤、無機充填剤、カップリング剤等を適宜配合することができる。

[0081] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）を含む本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は硬化性等の硬化特性に優れ、各種用途に要求される諸物性を十分に満たす硬化物を与えるものである。硬化性に優れた本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）であれば、各種用途への適用において生産性の向上を実現することができる。

[0082] ［硬化剤］

本発明において硬化剤とは、エポキシ樹脂のエポキシ基間の架橋反応及び／又は鎖長延長反応に寄与する物質を示す。

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

[0083] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）において、硬化剤の含有量は、固形分としての全エポキシ樹脂成分１００質量部に対して好ましくは０．１～１０００質量部であり、より好ましくは５００質量部以下、更に好ましくは３００質量部以下である。

本発明において、「固形分」とは溶媒を除いた成分を意味し、固体のエポキシ樹脂のみならず、半固形や粘稠な液状物のものをも含むものとする。

「全エポキシ樹脂成分」とは、本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）に含まれるエポキシ樹脂の量に相当し、本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）がエポキシ樹脂組成物（Ａ）のみを含む場合は、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂の量が該当し、エポキシ樹脂組成物（Ａ）と他のエポキシ樹脂を含む場合は、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂と他のエポキシ樹脂の合計に相当する。

[0084] 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すべて使用できる。例えば、フェノール系硬化剤、脂肪族アミン、ポリエーテルアミン、脂環式アミン、芳香族アミンなどのアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、イソシアヌル酸誘導体系硬化剤、アミド系硬化剤、第３級アミン、イミダゾール類等が挙げられる。

[0085] このうち、酸無水物硬化剤、イソシアヌル酸誘導体系硬化剤、フェノール系硬化剤を含むことにより、本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は、優れた硬化性、耐クラック性、耐熱性を得ることができるため、硬化剤としては酸無水物硬化剤、イソシアヌル酸誘導体系硬化剤、フェノール系硬化剤を含むことが好ましい。

耐熱性等の観点からは、酸無水物系硬化剤、イソシアヌル酸誘導体系硬化剤を含むことが好ましい。

イミダゾール類を用いることも、硬化反応を十分に進行させ、耐熱性を向上させる観点から好ましい。

[0086] 硬化剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。硬化剤を２種以上併用する場合、これらをあらかじめ混合して混合硬化剤を調製してから使用してもよいし、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）の各成分を混合する際に硬化剤の各成分をそれぞれ別々に添加して同時に混合してもよい。

[0087] ＜酸無水物系硬化剤＞

酸無水物系硬化剤としては、酸無水物、酸無水物の変性物等が挙げられる。

酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物（無水フタル酸）、無水マレイン酸、トリメリット酸無水物（無水トリメリット酸）、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物、テトラヒドロフタル酸無水物（テトラヒドロ無水フタル酸）、メチルテトラヒドロフタル酸無水物（メチルテトラヒドロ無水フタル酸）、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）、ヘキサヒドロフタル酸無水物（ヘキサヒドロ無水フタル酸）、メチルハイミック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、ヘット酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロ－３－フラニル）－３－メチル－３－シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物、３，４－ジカルボキシ－１，２，３，４－テトラヒドロ－１－ナフタレンコハク酸二無水物、１－メチル－ジカルボキシ－１，２，３，４－テトラヒドロ－１－ナフタレンコハク酸二無水物、無水グルタル酸、無水ジメチルグルタル酸、無水ジエチルグルタル酸、無水コハク酸等が挙げられる。

[0088] これらの酸無水物系硬化剤の中では、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水グルタル酸、無水ジメチルグルタル酸、無水ジエチルグルタル酸を用いることが好ましい。

[0089] 酸無水物の変性物としては、例えば、上述した酸無水物をグリコールで変性したもの等が挙げられる。ここで、変性に用いることのできるグリコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチル

グリコール等のアルキレングリコール類や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルグリコール類等が挙げられる。更には、これらのうちの２種類以上のグリコール及び／又はポリエーテルグリコールの共重合ポリエーテルグリコールを用いることもできる。

[0090] 酸無水物の変性物においては、酸無水物１モルに対してグリコール０．４モル以下で変
性させることが好ましい。変性量が上記上限値以下であると、エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎず、作業性が良好となる傾向にあり、また、エポキシ樹脂との硬化反応の速度も良好となる傾向にある。

[0091] 以上で挙げた酸無水物系硬化剤は１種のみでも２種以上を任意の組み合わせ及び配合量で組み合わせて用いてもよい。

[0092] 酸無水物系硬化剤を用いる場合、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）中の全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比で０．８～１．５の範囲となるように用いることが好ましい。この範囲内であると未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

[0093] ＜イソシアヌル酸誘導体系硬化剤＞

イソシアヌル酸誘導体系硬化剤としては、例えば、１，３，５－トリス（１－カルボキシメチル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（２－カルボキシエチル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－カルボキシプロピル）イソシアヌレート、１，３－ビス（２－カルボキシエチル）イソシアヌレートなどが挙げられる。

[0094] これらのイソシアヌル酸誘導体系硬化剤の中では１，３，５－トリス（３－カルボキシプロピル）イソシアヌレートを用いることが好ましい。

[0095] 以上で挙げたイソシアヌル酸誘導体系硬化剤は１種のみでも２種以上を任意の組み合わせ及び配合量で組み合わせて用いてもよい。

[0096] イソシアヌル酸誘導体系硬化剤を用いる場合、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）中の全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比

で０．８～１．５の範囲となるように用いることが好ましい。この範囲内であると未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

[0097] ＜フェノール系硬化剤＞

フェノール系硬化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、フェニルフェノール、アミノフェノールなどのフェノール類および／またはα－ナフトール、β－ナフトール、ジヒドロキシナフタレンなどのナフトール類と、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒドなどのアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合または共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂；フェノール類および／またはナフトール類とジメトキシパラキシレンまたはビス（メトキシメチル）ビフェニルとから合成されるフェノール・アラルキル樹脂；ビフェニレン型フェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂などのアラルキル型フェノール樹脂；フェノール類および／またはナフトール類とジシクロペンタジエンとの共重合によって合成されるジシクロペンタジエン型フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型ナフトールノボラック樹脂などのジシクロペンタジエン型フェノール樹脂；トリフェニルメタン型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；パラキシリレンおよび／またはメタキシリレン変性フェノール樹脂；メラミン変性フェノール樹脂；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂；ならびにこれらのうち２種以上を共重合して得られるフェノール樹脂などが挙げられる。

[0098] フェノール系硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）中の全エポキシ樹脂成分１００質量部に対して好ましくは０．１～１０００質量部であり、より好ましくは５００質量部以下、更に好ましくは３００質量部以下、特に好ましくは１００質量部以下である。

[0099] ＜アミン系硬化剤＞

アミン系硬化剤（ただし、第３級アミンを除く。）の例としては、脂肪族

アミン類、ポ

リエーテルアミン類、脂環式アミン類、芳香族アミン類等が挙げられる。

[0100] 脂肪族アミン類としては、エチレンジアミン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、２，５－ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、Ｎ－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、テトラ（ヒドロキシエチル）エチレンジアミン等が例示される。

[0101] ポリエーテルアミン類としては、トリエチレングリコールジアミン、テトラエチレングリコールジアミン、ジエチレングリコールビス（プロピルアミン）、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン類等が例示される。

[0102] 脂環式アミン類としては、イソホロンジアミン、メタセンジアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、ビス（４－アミノ－３－メチルジシクロヘキシル）メタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、３，９－ビス（３－アミノプロピル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ（５，５）ウンデカン、ノルボルネンジアミン等が例示される。

[0103] 芳香族アミン類としては、テトラクロロ－ｐ－キシレンジアミン、ｍ－キシレンジアミン、ｐ－キシレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｏ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、２，４－ジアミノアニソール、２，４－トルエンジアミン、２，４－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－１，２－ジフェニルエタン、２，４－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、ｍ－アミノフェノール、ｍ－アミノベンジルアミン、ベンジルジメチルアミン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリエタノールアミン、メチルベンジルアミン、α－（ｍ－アミノフェニル）エチルアミン、α－（ｐ－アミノフェニル）エチルアミン、ジアミノジエチルジメチ

ルジフェニルメタン、α，α’－ビス（４－アミノフェニル）－ｐ－ジイソプロピルベンゼン等が例示される。

[0104] 以上で挙げたアミン系硬化剤は１種のみで用いても２種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。

[0105] アミン系硬化剤は、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）に含まれる全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比で０．８～１．５の範囲となるように用いることが好ましい。この範囲内であると未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

[0106] 第３級アミンとしては、１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）トリエチレンジアミン７、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジメチルアミノメチルフェノール等が例示される。

[0107] 以上で挙げた第３級アミンは１種のみで用いても２種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。

[0108] 第３級アミンは、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）に含まれる全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比で０．８～１．５の範囲となるように用いることが好ましい。この範囲内であると未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

[0109] ＜アミド系硬化剤＞

アミド系硬化剤としてはジシアンジアミド及びその誘導体、ポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0110] アミド系硬化剤は１種のみで用いても、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0111] アミド系硬化剤を用いる場合、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）中の全エポキシ樹脂成分とアミド系硬化剤との合計に対してアミド系硬化剤が０．１～２０質量％となるように用いることが好ましい。

[0112] ＜イミダゾール類＞

イミダゾール類としては、２－フェニルイミダゾール、２－エチル－４（

５）－メチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、１－シアノ－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾールトリメリテイト、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、２，４－ジアミノ－６－［２’－メチルイミダゾリル－（１’）］－エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２’－エチル－４’－メチルイミダゾリル－（１’）］－エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２’－メチルイミダゾリル－（１’）］－エチル－ｓ－トリアジンイソシアヌル酸付加体、２－フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加体、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール、及びエポキシ樹脂と上記イミダゾール類との付加体等が例示される。

イミダゾール類は触媒能を有するため、一般的には硬化促進剤にも分類されうるが、本発明においては硬化剤として分類するものとする。

[0113] 以上に挙げたイミダゾール類は１種のみでも、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0114] イミダゾール類を用いる場合、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）中の全エポキシ樹脂成分とイミダゾール類との合計に対してイミダゾール類が０．１～２０質量％となるように用いることが好ましい。

[0115] ＜他の硬化剤＞

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）においては前記硬化剤以外にその他の硬化剤を用いることができる。本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）に使用することのできるその他の硬化剤は特に制限はなく、一般的にエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものはすべて使用できる。

その他の硬化剤は１種のみで用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0116] ［他のエポキシ樹脂］

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は、前記エポキシ樹脂組成物（Ａ）以外に、更に他のエポキシ樹脂を含むことができる。他のエポキシ樹脂を含むことにより、本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）の耐熱性、耐応力性、耐吸湿性、難燃性等を向上させることができる。

[0117] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）に用いることのできる他のエポキシ樹脂は、前記エポキシ樹脂組成物（Ａ）に含まれるエポキシ樹脂（主としてエポキシ樹脂（１）～（３））以外のエポキシ樹脂すべてが該当する。

具体例としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノール変性キシレン樹脂型エポキシ樹脂、ビスフェノールシクロドデシル型エポキシ樹脂、ビスフェノールジイソプロピリデンレゾルシン型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、メチルハイドロキノン型エポキシ樹脂、ジブチルハイドロキノン型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物（Ａ）中のエポキシ樹脂（１），（２）以外のテトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ジヒドロキシジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、チオジフェノール類から誘導されるエポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシアントラセン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシスチルベン類から誘導されるエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、テルペンフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ヒドロキシベンズアルデヒドの縮合物から誘導されるエポキシ樹脂、フェノール・クロトンアルデヒドの縮合物から誘導され

るエポキシ樹脂、フェノール・グリオキザールの縮合物から誘導されるエポキシ樹脂、重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂から誘導されるエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されるエポキシ樹脂、アミノフェノールから誘導されるエポキシ樹脂、キシレンジアミンから誘導されるエポキシ樹脂、メチルヘキサヒドロフタル酸から誘導されるエポキシ樹脂、ダイマー酸から誘導されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

これらは１種のみで用いても、２種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で用いてもよい。

[0118] ［硬化促進剤］

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は、硬化促進剤を含むことが好ましい。硬化促進剤を含むことにより、硬化時間の短縮、硬化温度の低温化が可能となり、所望の硬化物を得やすくすることができる。

[0119] 硬化促進剤は特に制限されないが、具体例としては、有機ホスフィン類、ホスホニウム塩等のリン系化合物、テトラフェニルボロン塩、有機酸ジヒドラジド、ハロゲン化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。

[0120] 硬化促進剤として使用可能なリン系化合物としては、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（ｐ－トリル）ホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（アルキル・アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン等の有機ホスフィン類又はこれら有機ホスフィン類と有機ボロン類との錯体やこれら有機ホスフィン類と無水マレイン酸、１，４－ベンゾキノン、２，５－トルキノン、１，４－ナフトキノン、２，３－ジメチルベンゾキノン、２，６－ジメチルベンゾキノン、２，

３－ジメトキシ－５－メチル－１，４－ベンゾキノン、２，３－ジメトキシ－１，４－ベンゾキノン、フェニル－１，４－ベンゾキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタン等の化合物を付加してなる化合物等が例示される。

[0121] 以上に挙げた硬化促進剤の中でも有機ホスフィン類、ホスホニウム塩が好ましく、有機ホスフィン類が最も好ましい。

[0122] 硬化促進剤は、上記に挙げたもののうち、１種のみで用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0123] 硬化促進剤は、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）中の全エポキシ樹脂成分１００質量部に対し
て０．１重量以上２０質量部以下の範囲で用いることが好ましく、より好ましくは０．５質量部以上、更に好ましくは１質量部以上であり、より好ましくは１５質量部以下、更に好ましくは１０質量部以下である。硬化促進剤の含有量が上記下限値以上であると、良好な硬化促進効果を得ることができる。硬化促進剤の含有量が上記上限値以下であると、所望の硬化物性が得られやすい。

[0124] ［無機充填材］

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）には無機充填材を配合することができる。無機充填材としては例えば、溶融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、タルク、チッ化ホウ素、酸化チタン等が挙げられる。これらは、１種のみで用いても２種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。

[0125] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）に無機充填材を用いる場合、無機充填材はエポキシ樹脂組成物（Ｂ）全体の６０～９５質量％の範囲で配合することが好ましい。

[0126] ［離型剤］

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）には離型剤を配合することができる。離型剤としては例えば、カルナバワックス等の天然ワックスや、ポリエチレ

ンワックス等の合成ワックス、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸類及びその金属塩類、パラフィン等の炭化水素系離型剤を用いることができる。これらは、１種のみで用いても２種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。

[0127] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）に離型剤を配合する場合、離型剤の配合量は、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）中の全エポキシ樹脂成分１００質量部に対して、好ましくは０．１～５．０質量部、より好ましくは０．５～３．０質量部である。離型剤の配合量が上記範囲内であると、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）の硬化特性を維持しつつ、良好な離型性を発現することができるために好ましい。

[0128] ［カップリング剤］

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）には、カップリング剤を配合することが好ましい。カップリング剤は無機充填材と併用することが好ましく、カップリング剤を配合することにより、マトリックスであるエポキシ樹脂と無機充填材との接着性を向上させることができる。

[0129] カップリング剤としてはシランカップリング剤、チタネートカップリング剤等が挙げられる。

[0130] シランカップリング剤としては、例えば、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β－（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等のエポキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）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、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン、更に、

エポキシ系、アミノ系、ビニル系の高分子タイプのシラン等が挙げられる。

[0131] チタネートカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチル・アミノエチル）チタネート、ジイソプロ
ピルビス（ジオクチルホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（２，２－ジアリルオキシメチル－１－ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート等が挙げられる。

[0132] これらのカップリング剤は、１種のみで用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0133] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）にカップリング剤を用いる場合、その配合量は、全エポキシ樹脂成分１００質量部に対し、好ましくは０．１～３．０質量部である。カップリング剤の配合量が上記下限値以上であると、カップリング剤を配合したことによるマトリックスであるエポキシ樹脂と無機充填材との密着性の向上効果が向上する傾向にある。カップリング剤の配合量が上記上限値以下であると、得られる硬化物からカップリング剤がブリードアウトしにくくなる。

[0134] ［その他の配合成分］

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）には、前記した以外の成分（本発明において、「その他の配合成分」と称することがある。）を配合することができる。その他の配合成分としては例えば、難燃剤、可塑剤、反応性希釈剤、顔料等が挙げられ、必要に応じて適宜に配合することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は上記で挙げた成分以外のものを配合することを何ら妨げるものではない。

[0135] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）に用いる難燃剤としては、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノール樹脂等のハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモン

等のアンチモン化合物、赤燐、リン酸エステル類、ホスフィン類等のリン系難燃剤、メラミン誘導体等の窒素系難燃剤及び水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤等が挙げられる。

[0136] 〔硬化物〕

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）を硬化させることにより、本発明の硬化物を得ることができる。本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）を硬化してなる本発明の硬化物は、硬化性、耐クラック性、耐熱性において優れた特性を有するものである。

[0137] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）を硬化させる方法については特に限定されないが、通常、加熱による熱硬化反応により硬化物を得ることができる。熱硬化反応時には、用いた硬化剤の種類によって硬化温度を適宜選択することが好ましい。例えば、酸無水物系硬化剤を用いた場合、硬化温度は通常８０～２５０℃である。これらの硬化剤に硬化促進剤を添加することで、その硬化温度を下げることも可能である。

[0138] 熱硬化反応の反応時間は、１～２０時間が好ましく、より好ましくは２～１８時間、さらに好ましくは３～１５時間である。反応時間が上記下限値以上であると硬化反応が十分に進行しやすくなる傾向にあるために好ましい。反応時間が上記上限値以下であると加熱による劣化、加熱時のエネルギーロスを低減しやすいために好ましい。

[0139] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）を用いた硬化物は硬化性、耐クラック性、耐熱性に優れる。

[0140] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は、好ましくは安田精機製作所のＮｏ．１５３ゲルタイムテスター（マグネット式）を用いて測定した１２０℃ゲルタイムにおいて、測定結果が３４分以内となる硬化物を与えることができる。硬化物のゲルタイムの時間が短い程、硬化物製品を得るための成形サイクルを短くすることができるため好ましい。

[0141] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は、好ましくは熱機械分析装置（ＴＭＡ：セイコーインスツルメント社製ＴＭＡ／ＳＳ６１００）により、圧縮モ

ードにて、１回目の昇温を５℃／分（３０℃から２００℃）、１回目の降温を１０℃／分（２００℃から３０℃）、２回目の昇温を５℃／分（３０℃から２００℃）として、２回目のα２（Ｔｇ以降の線膨張係数）、Ｔｇ（ガラス転移温度）を測定した際に、α２が１８２ｐｐｍ以下で、Ｔｇが１２５℃以上にとなる硬化物を与えることができる。硬化物のα２が小さい程、高温下での熱膨張が小さくなるため熱応力が発生しにくく、クラックが発生しにくくなるため好ましい。Ｔｇが高い程、高温下での物性変化が小さくなるため好ましい。

[0142] 〔用途〕

本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は電気特性、光学特性に優れる。本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）を含む本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は硬化性に優れる。本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）の硬化物は耐クラック性、耐熱性に優れる。

[0143] 従って、本発明のエポキシ樹脂組成物（Ａ）、エポキシ樹脂組成物（Ｂ）及びその硬化物は、これらの物性が求められる用途であれば、いかなる用途にも有効に用いることができる。例えば、光学材料、自動車用電着塗料、船舶・橋梁用重防食塗料、飲料用缶の内面塗装用塗料等の塗料分野；積層板、半導体封止材、絶縁粉体塗料、コイル含浸用等の電気電子分野；橋梁の耐震補強、コンクリート補強、建築物の床材、水道施設のライニング、排水・透水舗装、車両・航空機用接着剤の土木・建築・接着剤分野等の用途にいずれにも好適に用いることができる。これらの中でも特に電気・電子部品、光学材料の用途に有用である。

[0144] 本発明のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は、前記用途に対し硬化後に使用してもよく、前記用途の製造工程にて硬化させて用いてもよい。

実施例

[0145] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0146] 〔エポキシ樹脂組成物（Ａ）の製造と評価〕

［実施例１～３、比較例１～７］

実施例１～３及び比較例１～７で得られたエポキシ樹脂組成物の分析方法及び物性測定方法は次の通りである。

[0147] （１）エポキシ樹脂組成物中の組成分析：

以下の条件にて、各実施例、比較例で製造したエポキシ樹脂組成物の「エポキシ樹脂（１）」、「エポキシ樹脂（２）及び／又はエポキシ樹脂（３）」、「その他の成分」の面積％を分析し、その面積％から質量％を算出した。その他の成分は、エポキシ樹脂（１）～（３）以外のエポキシ樹脂である。

装置：Ｔｏｓｏｈ　ＨＬＣ－８２２０Ｌ　ＧＰＣ

検出器：ＲＩ

移動相：テトラヒドロフラン（ＢＨＴ含有）

流速：０．８ｍＬ／分

カラム：Ｔｏｓｏｈ　ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００ＨｘＩ＋Ｇ１０００ＨｘＩ×２

カラム温度：４０℃

[0148] （２）全塩素量：

ＪＩＳ　Ｋ７２４３－３に従い全塩素量を分析した。。

[0149] （３）エポキシ当量：

ＪＩＳ　Ｋ７２３６－１９５５に従いエポキシ当量を分析した。

[0150] （４）ハーゼン色数：

ＩＳＯ　６２７１－２：２００４に従い紫外可視分光光度計を用いてハーゼン色数を分析した。

[0151] ［実施例１］

三菱ケミカル社製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂「ｊＥＲ８２８ＥＬ」（前記式（４）中、Ｘ＝イソプロピリデン基、R^1＝水素原子、ｎ＝０、エポキシ当量＝１８６ｇ／当量、全塩素量＝１３００ｐｐｍ）１０００ｇを、遠心式薄膜蒸留装置を用いて温度２２０℃、減圧度０．００３Ｔｏｒｒにて５

０％の留分（５００ｇ）を６時間かけて回収し、蒸留ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（エポキシ当量＝１７１ｇ／当量、全塩素量＝８００ｐｐｍ）を得た。

[0152] １Ｌ誘導攪拌式オートクレーブ内に、先に得た蒸留ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（エポキシ当量＝１７１ｇ／当量、全塩素量＝８００ｐｐｍ）４００ｇ、酢酸エチル１００ｇ、水素添加触媒として５質量％ロジウム／グラファイト触媒（エヌ・イー・ケムキャット株式会社）２．４ｇを仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、水素置換した。その後、１１０℃、８ＭＰａの水素圧力で水素吸収が略停止するまで水素化反応を行った。反応時間は１８０分であった。

５Ｃの濾紙を使用して反応液から水素添加触媒を濾過した。

次いで、減圧下、１００℃で少量の窒素を吹き込みながら反応溶媒を留去して実施例１のエポキシ樹脂組成物（Ａ）を得た。

[0153] ［実施例２］

水素添加触媒の使用量を１．２ｇとし、水素化反応時間を３６０分としたこと以外は、実施例１と同様にして実施例２のエポキシ樹脂組成物（Ａ）を得た。

[0154] ［実施例３］

水素添加触媒の使用量を４．８ｇとし、水素化反応時間を９０分としたこと以外は、実施例１と同様にして実施例３のエポキシ樹脂組成物（Ａ）を得た。

[0155] 以下の比較例１は、特開２００２－９７２５１号公報の実施例１に準拠して反応を実施した。

[0156] ［比較例１］

電磁攪拌機を備えた５００ｍｌのステンレス製オートクレーブに、東都化成社製ビスフェノールＡジグリシジルエーテル「エポトートＹＤ－８１２５」（エポキシ当量＝１７２ｇ／当量）４０ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル１２０ｇ及び５質量％ロジウム／グラファイト触媒（エヌ・イ

ー・ケムキャット株式会社）１．０ｇを仕込み、系内を水素で置換した後、撹拌しながら５０℃、水素圧４．９ＭＰａ（５０ｋｇ／ｃｍ^2）の条件下で５時間水素化を行った。

反応後、触媒を濾別し、１５０℃で２６６Ｐａ（２０Ｔｏｒｒ）にて溶媒を留去して比較例１のエポキシ樹脂組成物を得た。

[0157] 以下の比較例２～４は、特表２００７－５１５２７６号公報の実施例に従って製造した触媒を用い、水素化例５、６，７に従って反応を実施した。

[0158] ［比較例２］

ガス供給管（７００ｒｐｍ）及び試料採取管を備えた１．２リットルの耐圧オートクレ

ーブ中で、触媒２１ｇ（触媒Ｄ、Ｒｕ含有量１．７質量％）を触媒ケージ中に充填し、水４．５質量％を有するＴＨＦ中のオリゴマーの少ないビスフェノール－Ａ－ビスグリシジルエーテル（蒸留した製品、ＥＥＷ＝１７１ｇ／当量）の４０質量％の溶液６００ｇと共に５０℃に加熱し、２５０ｂａｒの水素圧で水素化した。２４ｈの反応時間の後に、前記オートクレーブを室温に冷却し、放圧し、反応バッチを取り出した。触媒の機械的な微細破片はフィルターで濾過した。無色の搬出物のアリコートを、回転蒸発器による溶剤除去（条件：油浴温度１３０℃、真空５～１０ｍｂａｒ、１５分）を行って比較例２のエポキシ樹脂組成物を得た。

[0159] ［比較例３］

ガス供給管（７００ｒｐｍ）及び試料採取管を備えた１．２リットルの耐圧オートクレーブ中で、触媒２１ｇ（触媒Ｄ、Ｒｕ含有量２．０質量％）を触媒ケージ中に充填し、水４．５質量％を有するＴＨＦ中のオリゴマーの少ないビスフェノール－Ａ－ビスグリシジルエーテル（蒸留した製品、ＥＥＷ＝１７１ｇ／当量）の４０質量％の溶液６００ｇと共に５０℃に加熱し、２５０ｂａｒの水素圧で水素化した。１１ｈの反応時間後に、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる芳香族転化率は完全であった。オートクレーブを室温に冷却し、放圧し、反応バッチを取り出した。触媒の機械的な微細破片はフィルターで濾過した

。無色の搬出物のアリコートを、回転蒸発器による溶剤除去（条件：油浴温度１３０℃、真空５～１０ｍｂａｒ、１５分）を行って比較例３のエポキシ樹脂組成物を得た。

[0160] ［比較例４］

ガス供給管（７００ｒｐｍ）及び試料採取管を備えた１．２リットルの耐圧オートクレーブ中で、触媒１７．９ｇ（触媒Ｄ、Ｒｕ含有量２．０質量％）を触媒ケージ中に充填し、水４．５質量％を有するＴＨＦ中のオリゴマーの少ないビスフェノール－Ａ－ビスグリシジルエーテル（蒸留した製品、ＥＥＷ＝１７１ｇ／当量）の４０質量％の溶液６００ｇと共に５０℃に加熱し、２５０ｂａｒの水素圧で水素化した。１４ｈの反応時間後に、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる芳香族転化率は完全であった。オートクレーブを室温に冷却し、放圧し、反応バッチを取り出した。触媒の機械的な微細破片はフィルターで濾過した。無色の搬出物のアリコートを、回転蒸発器による溶剤除去（条件：油浴温度１３０℃、真空５～１０ｍｂａｒ、１５分）を行って比較例４のエポキシ樹脂組成物を得た。

[0161] 以下の比較例５、６は、特開平１１－２６９１５９号公報の実施例１に準拠して反応を行った。

[0162] ［比較例５］

回転式攪拌装置、デカンタ、温度計及びガス導入管を備えた４つ口フラスコに水素化ビスフェノールＡ１２１５ｇ（５モル）、キシレン５８０ｇ及び塩化第二錫五水和物１５ｇを仕込み、１００℃でエピクロロヒドリン１１１０ｇ（１２モル）を６０分間かけて滴下した後、更に３０分間攪拌を続けて付加反応を終了した。次いで、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム３５ｇ、５０％水酸化ナトリウム水溶液１１３０ｇを添加後、８０℃、５時間攪拌を続けて閉環反応を終了した。副生した塩化ナトリウム及び未反応の水酸化ナトリウムを水洗により除去した後、１２０℃、３Ｔｏｒｒで１時間、脱水・脱溶媒して粗物（反応粗物－Ａ）１８６０ｇを得た。その後、上記反応粗物に抗酸化剤として２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール２ｇを

溶解し、蒸発面の直径１５０ｍｍ、処理液の滞留時間が１秒間以下の遠心式分子蒸留装置（日本車輌社製ＭＳ－１５０型分子蒸留装置）を用い、７０℃の温度条件下、給液速度３リットル／ｈで１時間、液を循環させた後、０．００５Ｔｏｒｒの真空度で、給液速度１．５リットル／ｈ、蒸発面の温度１３５℃の操作条件に調節することにより、給液量に対して前留分５質量％を定常的に留去し、比較例５のエポキシ樹脂組成物を得た。

[0163] ［比較例６］

比較例５において、遠心式分子蒸留装置（日本車輌社製ＭＳ－１５０型分子蒸留装置）による蒸留条件を、給液量に対して前留分５質量％から１質量％に変えたこと以外は同様にして比較例６のエポキシ樹脂組成物を得た。

[0164] 以下の比較例７では、特開２００３－２１２９５５号公報の実施例１に準拠して反応を行った。

[0165] ［比較例７］

１Ｌ誘導攪拌式オートクレーブ内に、三菱ケミカル社製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂「ｊＥＲ８２８ＥＬ」（エポキシ当量＝１８６ｇ／当量）４００ｇ、酢酸エチル１００ｇ、水素添加触媒として５質量％ロジウム／グラファイト触媒（エヌ・イー・ケムキャット株式会社）２．４ｇを仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、水素置換した。その後、１１０℃、８ＭＰａの水素圧力で水素吸収が略停止するまで水素化反応を行った。反応時間は１８０分であった。

５Ｃの濾紙を使用して反応液から水素添加触媒を濾過した。次いで、減圧下１００℃で少量の窒素を吹き込みながら反応溶媒を留去して比較例７のエポキシ樹脂組成物を得た。

[0166] 実施例１～３及び比較例１～７で得られたエポキシ樹脂組成物の分析結果を表１（表１Ａ，表１Ｂ）に示す。

[0167]

[表1]

<表1A>

		実施例		
		1	2	3
エポキシ樹脂組成物(A)組成	エポキシ樹脂(1)[質量%]	95.0	90.0	98.0
	エポキシ樹脂(2)とエポキシ樹脂(3)の合計[質量%]	5.0	10.0	2.0
	その他の成分[質量%]	0	0	0
	エポキシ樹脂(2)・(3)／エポキシ樹脂(1)割合[質量%]	5.2	11.1	2.0
全塩素量 [ppm]		700	750	700
エポキシ当量 [g／当量]		181	186	178
ハーゼン色数[−]		8	9	7

<表1B>

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
エポキシ樹脂組成物組成	エポキシ樹脂(1)[質量%]	87.0	70.0	71.0	65.0	60.0	62.0	75.0
	エポキシ樹脂(2)とエポキシ樹脂(3)の合計[質量%]	13.0	30.0	29.0	35.0	0.0	0.0	15.0
	その他の成分[質量%]	0	0	0	0	40.0	38.0	10.0
	エポキシ樹脂(2)・(3)／エポキシ樹脂(1)割合[質量%]	14.9	42.8	40.8	53.8	0	0	20.0
全塩素量 [ppm]		700	700	700	700	＞5000	＞5000	1200
エポキシ当量 [g／当量]		190	207	208	215	213	214	200
ハーゼン色数[−]		15	13	13	13	10	10	15

[0168] 〔エポキシ樹脂組成物（Ｂ）の製造及び硬化物の評価〕

［実施例４～６、比較例８～１４］

実施例４～６及び比較例８～１４で得られたエポキシ樹脂組成物及びその硬化物の評価

方法は以下の通りである。

[0169] （１）１２０℃ゲルタイム：

安田精機製作所のＮｏ．１５３ゲルタイムテスター（マグネット式）を用いて、表２（表２Ａ，表２Ｂ）に示す配合で均一にブレンドしたエポキシ樹脂組成物について測定した。

硬化剤、硬化促進剤としては、以下のものを用いた。

硬化剤：新日本理化社製「リカシッドＭＨ－７００」（４－メチルヘキサヒドロ無水フタル酸／ヘキサヒドロ無水フタル酸＝７０／３０）

硬化促進剤：日本化学工業社製「ヒシコーリンＰＸ－４ＭＰ」（メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート）

[0170] （２）α２（Ｔｇ以降の線膨張係数）、Ｔｇ（ガラス転移温度）（ＴＭＡ）：

離型ペットフィルムを貼りつけたガラス板を２枚用意し、離型ペットフィルムを２枚とも内側にしてガラス板間隔を４ｍｍに調整し、金型を作成した。

この金型に表２（表２Ａ，表２Ｂ）で示す配合で均一にブレンドしたエポキシ樹脂組成物を注型し、１００℃で３時間、その後１３０℃で３時間加熱して硬化物を得た。

得られた硬化物を直径１ｃｍ、厚さ４ｍｍの円柱状に切削して試験片を得た。

この試験片を熱機械分析装置（ＴＭＡ：セイコーインスツルメント社製ＴＭＡ／ＳＳ６１００）により、圧縮モードにて、１回目の昇温を５℃／分（３０℃から２００℃）、１回目の降温を１０℃／分（２００℃から３０℃）、２回目の昇温を５℃／分（３０℃から２００℃）として、２回目のα２、Ｔｇを測定した。

[0171] 評価結果を表２（表２Ａ，表２Ｂ）に示す。

[0172]

[表2]

[0173] [結果の評価]

<表2A>

			実施例		
			4	5	6
エポキシ樹脂組成物(B)配合	実施例1のエポキシ樹脂組成物(A)	質量部	100		
	実施例2のエポキシ樹脂組成物(A)	質量部		100	
	実施例3のエポキシ樹脂組成物(A)	質量部			100
	硬化剤	質量部	91	89	93
	硬化促進剤	質量部	1	1	1
ゲルタイム(120℃)		分	32	34	30
TMA	α2	ppm	175	182	173
	Tg	℃	130	125	133

<表2B>

			比較例						
			8	9	10	11	12	13	14
エポキシ樹脂組成物配合	比較例1のエポキシ樹脂組成物	質量部	100						
	比較例2のエポキシ樹脂組成物	質量部		100					
	比較例3のエポキシ樹脂組成物	質量部			100				
	比較例4のエポキシ樹脂組成物	質量部				100			
	比較例5のエポキシ樹脂組成物	質量部					100		
	比較例6のエポキシ樹脂組成物	質量部						100	
	比較例7のエポキシ樹脂組成物	質量部							100
	硬化剤	質量部	87	80	79	77	77	77	80
	硬化促進剤	質量部	1	1	1	1	1	1	1
ゲルタイム(120℃)		分	35	40	40	38	36	38	35
TMA	α2	ppm	188	202	202	209	208	206	188
	Tg	℃	120	115	115	110	110	112	120

表１より、エポキシ樹脂（１）～（３）の組成が本発明の規定範囲内である実施例１～３のエポキシ樹脂組成物（Ａ）は、比較例１～７のエポキシ樹脂組成物に対し、全塩素量が低く電気信頼性に優れるとともに、ハーゼン色数が小さく、光学材料として優れることが分かる。

[0174] 表２より、実施例１～３のエポキシ樹脂組成物（Ａ）を用いた実施例４～６のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）の硬化物は、比較例８～１４のエポキシ樹脂硬化物に比べて、優れた硬化性、低線膨張性、耐熱性を有することが分かる。

[0175] これらを総合すると、実施例１～３のエポキシ樹脂組成物（Ａ）及び実施例４～６のエポキシ樹脂組成物（Ｂ）は、比較例１～７のエポキシ樹脂組成物及び比較例８～１４のエポキシ樹脂組成物に比べて優れていることが分かる。

[0176] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０１９年８月２２日付で出願された日本特許出願２０１９－１５２１２５に基づいており、その全体が引用により援用される。