

(21)申請案號：103128945

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 22 日

(51)Int. Cl. : C08G59/24 (2006.01)

C08G59/04 (2006.01)

(30)優先權：2013/09/26 日本

JP2013-199079

(71)申請人：田岡化學工業股份有限公司(日本) TAOKA CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：河村芳範 KAWAMURA, YOSHINORI (JP)；藤井克宏 FUJII, KATSUHIRO (JP)

(74)代理人：賴安國；王立成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：2 共 22 頁

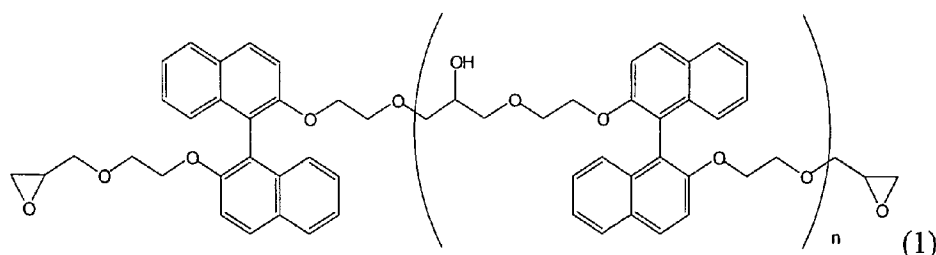
## (54)名稱

具有聯萘骨架的環氧樹脂

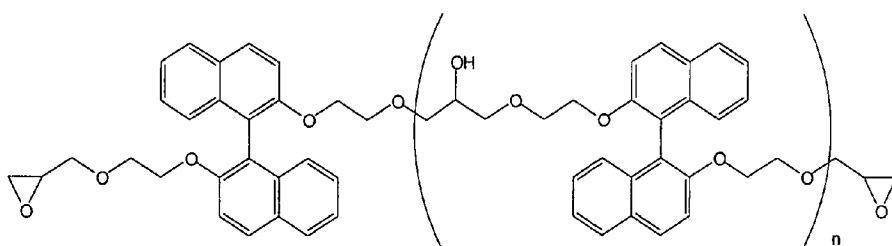
EPOXY RESIN HAVING BINAPHTHALENE SKELETON

## (57)摘要

本發明係包含具有下述式(1)所示構造之具有聯萘骨架的環氧樹脂：



(式中 n 係為 0 或 1 以上之整數)。又，本發明係包含上述式(1)所表示之含有新穎聯萘骨架的環氧樹脂之製造方法，該製造方法包含於鹼金屬氫氧化物存在下，使 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘與表鹵代醇反應。



## 發明摘要

※ 申請案號：103128945

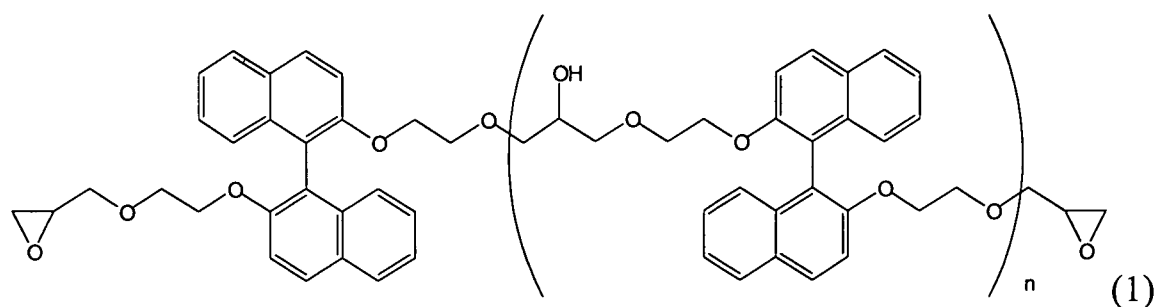
※ 申請日：103.8.22

※ IPC 分類：C08G59/24(2006.01)  
C08G59/04(2006.01)

【發明名稱】 具有聯萘骨架的環氧樹脂/ EPOXY RESIN HAVING  
BINAPHTHALENE SKELETON

## 【中文】

本發明係包含具有下述式(1)所示構造之具有聯萘骨架的環氧樹脂：



(式中 n 係為 0 或 1 以上之整數)。又，本發明係包含上述式(1)所表示之含有新穎聯萘骨架的環氧樹脂之製造方法，該製造方法包含於鹼金屬氫氧化物存在下，使 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘與表鹵代醇反應。

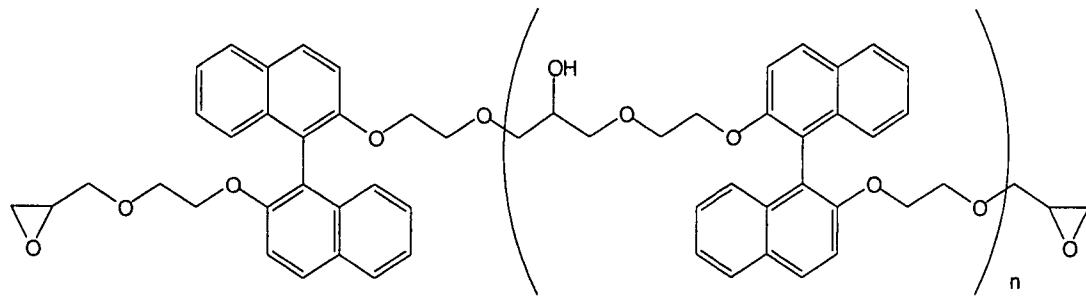
**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：



# 發明專利說明書

**【發明名稱】** 具有聯萘骨架的環氧樹脂/ EPOXY RESIN HAVING  
BINAPHTHALENE SKELETON

**【技術領域】**

**【0001】** 本發明係關於具有聯萘(binaphthalene)骨架的新穎環氧樹脂。

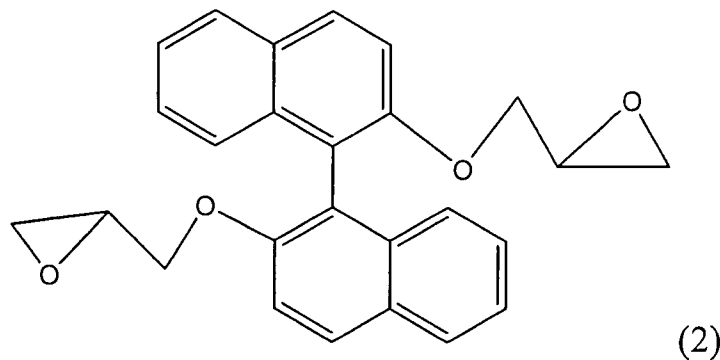
**【先前技術】**

**【0002】** 環氧樹脂一般係藉由各種硬化劑而使硬化，而成爲機械的性質、耐水性、耐藥品性、耐熱性、電氣性質等爲優異的硬化物。因此，環氧樹脂被利用於接著劑、塗料、積層板、成形材料、澆注成型材料等之廣泛領域。

**【0003】** 其中，具有聯萘骨架的環氧樹脂係爲具有吸水率低、且於高溫區域之彈性率爲低等之特徵的環氧樹脂，已對於半導體封裝材料領域之利用進行活躍的研究開發。又，同時於半導體封裝材料領域，爲了提升平面式安裝時之耐焊龜裂性，要求將填充劑高填充化，而爲了達成所謂填充劑之高填充化的目的，降低熔融黏度且流動性優異的環氧樹脂爲必要的。(例如參照專利文獻 1。)

**【0004】** 另一方面，就具有聯萘骨架的環氧樹脂而言，例如，於專利文獻 1 及專利文獻 2，已揭示下述構造式(2)：

**【化 1】**



，其係表示聯萘酚(binaphthol)之二環氧丙基醚(diglycidyl ether)。然而，於專利文獻 1，實施例 1~3 所記載的上述式(2)之環氧樹脂之軟化點係 61~79°C，而同樣地，於專利文獻 2，實施例記載之上述式(2)之環氧樹脂之軟化點係 59~60°C，即使此等作為固體來處理亦有軟化點低、由於保管條件而阻塞等之難處理性，另一方面，為了作為液體來處理，有溶解作業成為必要等的問題及使用用途受限定的問題。

【0005】 [先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本國公開專利公報「特開平 6-184131 號公報」

[專利文獻 2]日本國公開專利公報「特開 2009-292996 號公報」

## 【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0006】 本發明之目的係提供具有聯萘骨架且熔融黏度低、因為即使於室溫亦為液體之作業性及流動性為優異的新穎之含有聯萘骨架的環氧樹脂。

[用以解決課題之手段]

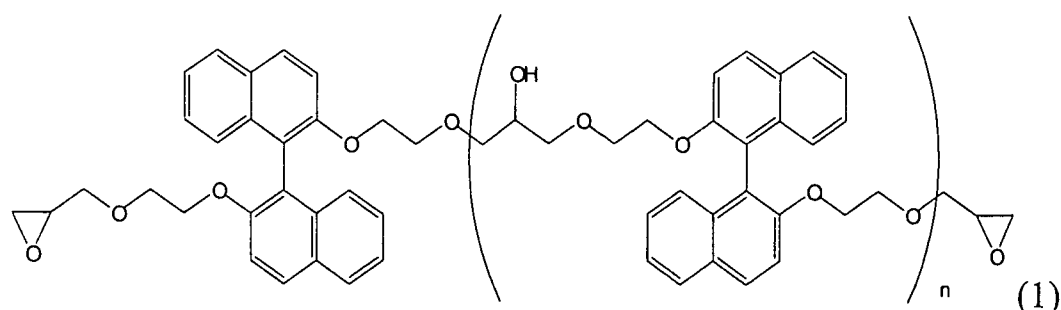
【0007】 本發明者們為了解決前述之課題而不斷專心研究的結果，發現具有下述式(1)所示的構造之含有聯萘骨架的環氧樹脂係熔融黏度低、即使於室

溫亦為液體之作業性及流動性為優異者。再者，該含有聯萘骨架的環氧樹脂係呈現高折射率、高阿貝數者亦被清楚了解。具體而言，本發明係包含以下各者。

**【0008】**

〔1〕 一種二環氧基聯萘樹脂，以下述式(1)表示：

**【化 2】**



(式中 n 係為 0 或 1 以上之整數)。

〔2〕 一種如〔1〕記載之二環氧基聯萘樹脂之製造方法，其包含於鹼金屬氫氧化物存在下，使 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘與表鹵代醇 (epihalohydrin)反應的步驟。

**[發明之效果]**

**【0009】** 依據本發明，能提供具有聯萘骨架，且即使於室溫亦為液體之作業性及流動性優異的新穎之含有聯萘骨架的環氧樹脂及其製造方法。再者，因本發明之具有聯萘骨架的環氧樹脂係呈現高折射率、高阿貝數，故亦期待被利用作為新穎光學系材料。

**【圖式簡單說明】**

**【0010】**

第 1 圖係式(1)所表示的二環氧基聯萘樹脂之  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ )圖。

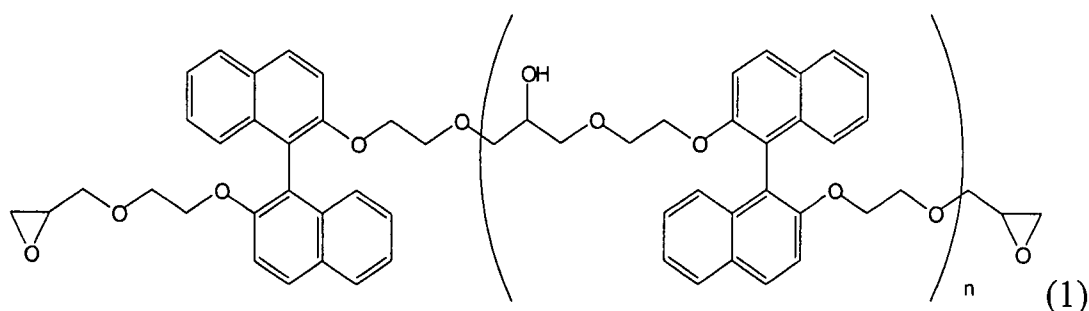
第 2 圖係式(1)所表示的二環氧基聯萘樹脂之質量分析圖。

## 【實施方式】

【0011】 <新穎的二環氧基聯萘樹脂之製造方法>

以下式(1)所表示之二環氧基聯萘樹脂

【化 3】



(式中 n 係為 0 或 1 以上之整數)

係例如，藉由於鹼金屬氫氧化物存在下，使 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘與表鹵代醇反應而獲得者。

【0012】 作為原料所使用的 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘係可使用市售品，亦能以慣用之方法，例如，使 1,1-雙-2-萘酚與指定量之碳酸伸乙酯(ethylene carbonate)或氧化乙烯(ethylene oxide)，於惰性溶媒及鹼觸媒存在下反應作成的 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘而直接使用，又，亦可使用自前述反應結束後之反應生成物，利用慣用之純化方法(提取、晶析等)而純化者。於本發明作為原料所使用的 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘之純度係通常為 90 重量%以上，較佳為 95 重量%以上，特佳為 99 重量%以上。

【0013】 就本發明中的鹼金屬氫氧化物而言，例如，可例示氫氧化鈉、氫氧化鉀等，其使用量係相對於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘之羥基 1 莫耳當量，通常為 0.8~4.0 莫耳，較佳為 2.0~3.0 莫耳。鹼金屬氫氧化物係可為固體，

亦可為水溶液。

【0014】 作為本發明所使用的表鹵代醇，具體而言，可例示表氯醇(epichlorohydrin)、表溴醇(epibromhydrin)等，其使用量係相對於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘之羥基 1 莫耳當量，通常為 2~30 莫耳，較佳為 3~20 莫耳。又，上述式(1)所表示的二環氧基聯萘樹脂之重複單元數的  $n$  值( $n$  數)係依表鹵代醇之使用量而可加以調整。即，相對於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘使用大量過剩的表鹵代醇時，獲得  $n$  為 0 之化合物作為主成分，若降低表鹵代醇相對於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘之使用量，能提高  $n$  為較 0 更大的化合物之比例。

【0015】 就使 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘與表鹵代醇反應之際的反應方法而言，例如，將 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘與表鹵代醇投入反應容器內，使其溶解混合後，於 20~120°C，較佳為 40~90°C，添加鹼金屬氫氧化物，之後，於 20~120°C，較佳為 40~90°C，使其反應 1~24 小時，可獲得本發明之二環氧基聯萘樹脂。又，鹼金屬氫氧化物可一次添加，但為了維持指定的反應溫度，藉由歷經一定時間(例如 1~10 小時)來滴加等之方法而連續地添加，或分割成必要量來添加者為較佳。

【0016】 實施前述反應之際，利用鹼金屬氫氧化物之水溶液的情形，將該鹼金屬氫氧化物之水溶液連續地添加於反應系統內的時候，將反應系統於減壓下或常壓下，作成回流狀態，使水及未反應之表鹵代醇餾出後，將餾出液進行分液，將水去除至系統外，表鹵代醇回到反應系統內者為較佳。

【0017】 實施前述反應之際，由提高反應性之觀點來看，使用氯化四甲銨(tetramethylammonium chloride)、溴化四甲銨(tetramethylammonium bromide)、溴化四丁銨(tetrabutylammonium bromide)、苄基三甲基氯化銨(benzyl trimethyl

ammonium chloride)、苄基三乙基氯化銨等(benzyl triethyl ammonium chloride)之 4 級銨鹽為較佳。使用 4 級銨鹽之情形之使用量係相對於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘 1 莫耳，通常為 0.01~0.50 莫耳，較佳為 0.02~0.20 莫耳。又，使用 4 級銨鹽之情形，通常，將鹼金屬氫氧化物添加於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘與表鹵代醇之溶解混合物之前添加。

【0018】 前述反應後，可直接使用上述式(1)所表示之二環氧基聯萘樹脂，但適當施予下述<1>~<3>所示後處理步驟，作成所期望之二環氧基聯萘樹脂者為較佳。

【0019】 <1>無機部分等去除步驟及濃縮步驟

因應必要，將前述反應所獲得的反應生成物過濾及/或水洗、分液去除，而去除不溶解部分、無機鹽、及鹼金屬氫氧化物。之後，於前述反應使用大量過剩的表鹵代醇之情形，於內溫 100~150°C、內壓 30mmHg 以下，較佳為 10mmHg 以下，來去除表鹵代醇者為較佳。

【0020】 <2>閉環步驟

為了作成水解性鹵素之含量為較少之二環氧基聯萘樹脂，於前述反應後之二環氧基聯萘樹脂或施予<1>所示的後處理步驟之二環氧基聯萘樹脂中添加有機溶媒後，添加鹼金屬氫氧化物，經由通常於 20~120°C 攪拌，可作成水解性鹵素之含量為較少之二環氧基聯萘樹脂。

就於閉環步驟所使用的有機溶媒而言，只要與二環氧基聯萘樹脂或鹼金屬氫氧化物不反應，任一種皆可，例如可列舉甲苯、甲基異丁基酮、甲基乙基酮等。又，就於閉環步驟所使用的鹼金屬氫氧化物而言，例如可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀，可為固體亦可為水溶液，但較佳為使用水溶液。又，鹼金屬氫氧化

物之使用量係相對於使用環氧基化的 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘之羥基 1 莫耳當量，通常為 0.01~2.5 莫耳，較佳為 0.20~1.2 莫耳。本閉環步驟係通常實施 0.5~6 小時。

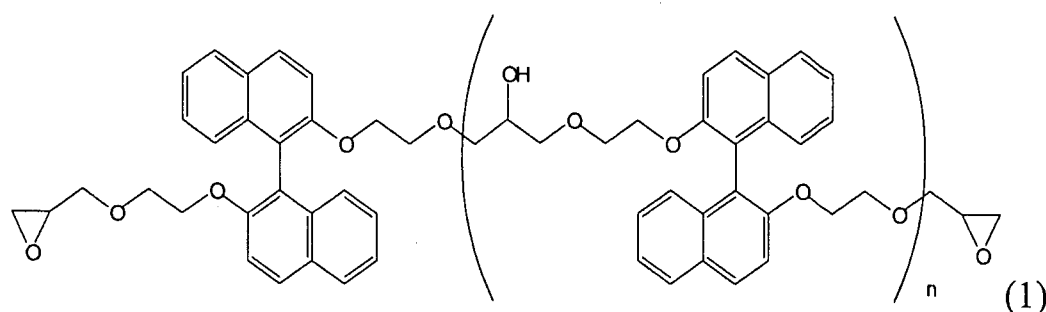
【0021】 <3> 純化步驟

前述閉環步驟結束後，因應必要將閉環步驟所獲得的反應物加以過濾及/或進行水洗、分液去除，將副生成的溶餾出物(tar)或鹽去除。之後，使 pH 值成爲 8.0~4.0 的方式，以磷酸、磷酸鈉、草酸、乙酸等之酸進行中和。中和後，重複水洗、分液去除，因應必要藉由進行過濾而去除不溶解部分後，減壓下，藉由餾除閉環步驟所使用的有機溶媒，而獲得本發明之二環氧基聯萘樹脂。

【0022】 <新穎的二環氧基聯萘樹脂>

以下式(1)

【化 4】



(式中 n 係爲 0 或 1 以上之整數)

所表示之二環氧基聯萘樹脂(以下亦有時稱爲本發明之二環氧基聯萘樹脂)之重複單元數的 n 值(n 數)係可與本發明之二環氧基聯萘樹脂之用途一起而任意地選擇，藉由純化亦可獲得 n 數爲單一者，但通常使用 n 數相異的二環氧基聯萘樹脂混合者作爲本發明之二環氧基聯萘樹脂。又，本發明之二環氧基聯萘樹脂有混合爲中間體的單環氧丙基體、少量之水解性氯、 $\alpha$ -二醇等之不純物及於 n

=1 之二環氧基聯萘樹脂之羥基進一步附加表氯醇的三環氧丙基體等之至少一者的情形。

【0023】 本發明之二環氧基聯萘樹脂之  $n$  數較佳係為 0 或 1~10 之整數，更佳為 0 或 1~2 之整數，最佳為 0 或 1。 $n$  數超過 3 者之比率變高時，相溶性會變差，作成組成物之際，有產生添加量受控制等之不適合產生的情形。又，為了作成較低黏度之二環氧基聯萘樹脂， $n=0$  的樹脂之比率係通常為 65%以上，較佳為作成 85%以上。

【0024】 儘管本發明之二環氧基聯萘樹脂係具有顯示吸水率低、且於高溫區域之彈性率為低等的特徵的聯萘骨架，但呈現於室溫為液體，且又熔融黏度為低的特徵。例如，本發明之二環氧基聯萘樹脂之 100°C 中的熔融黏度係 50~200mPa·s，150°C 中的熔融黏度係 5~30mPa·s，故處理性為優異。

【0025】 本發明之二環氧基聯萘樹脂係具有高耐熱性等之特性，且為低黏度，故處理性亦為優異，亦可利用於熱硬化性樹脂原料、硬化劑等。例如，本發明之二環氧基聯萘樹脂係可直接與一般的環氧樹脂同樣地使用，亦可作為環氧基(甲基)丙烯酸酯(epoxy(meth)acrylate)等之熱硬化性樹脂原料來使用。

【0026】 本發明之二環氧基聯萘樹脂通常係可作成含有硬化劑、因應必要之稀釋劑、硬化促進劑、又因應必要之慣用之添加劑(例如，著色材、安定材、填充劑、抗靜電材、難燃劑等)等的環氧樹脂組成物。作成該環氧樹脂組成物之際，該環氧樹脂組成物所含的環氧樹脂成分係可僅由本發明之二環氧基聯萘樹脂來構成，亦可與其他之環氧樹脂併用。

【0027】 就可與本發明之二環氧基聯萘樹脂併用的其他環氧樹脂而言，可列舉酚醛清漆(novolac)型環氧樹脂、雙酚(bis-phenol)A 型環氧樹脂、雙酚 F 型

環氧樹脂、聯苯基(biphenyl)型環氧樹脂等。此等之其他環氧樹脂係可單獨或為二種類以上組合。

[實施例]

【0028】 以下，列舉實施例及比較例以更詳細說明本發明，但本發明並未被限定於此等例。

【0029】 又，於實施例及比較例，各測定值係依據下列方法、測定條件來測定。

【0030】 [1] HPLC 純度

將以下列測定條件進行 HPLC 測定時之面積百分率值作為 HPLC 純度。

- 裝置：(股)島津製作所製「LC-2010AHT」
- 管柱：一般財團法人 化學物質評價研究機構製「L-column ODS」(5 $\mu$ m、4.6mm  $\phi$  ×250mm)
- 管柱溫度：40°C
- 檢測波長：UV 254nm
- 移動相：A 液=30%甲醇、B 液=甲醇
- 移動相流量：1.0ml/分鐘
- 移動相梯度：B 液濃度：30%(0 分鐘)→100%(25 分鐘後)→100%(35 分鐘後)

【0031】 [2] NMR 測定

以下列之測定條件來測定  $^{13}\text{C}$ -NMR。

- 內部標準：四甲基矽烷
- 溶媒： $\text{CDCl}_3$

- 裝置：JEOL-ESC400 分光計

**【0032】** [3] LC-MS 測定

以下列之測定條件來分離、質量分析，並鑑定目的物。

- 裝置：(股)Waters 製「Xevo G2 Q-Tof」
- 管柱：(股)Waters 製「ACQUITY UPLC BEH C18」(1.7 $\mu$ m、2.1mm  $\phi$  × 100mm)
- 管柱溫度：40°C
- 檢測波長：UV 230-800nm
- 移動相：A 液 = 超純水、B 液 = 甲醇
- 移動相流量：0.3ml/分鐘
- 移動相梯度：B 液濃度：60%(0 分鐘) → 70%(10 分鐘後) → 100%(12 分鐘後)
- 檢測法：Q-Tof
- 離子化法：ESI(+)法
- 離子來源：電壓(+)2.0kV、溫度 120°C
- 採樣錐：電壓 10V、氣流 50L/h
- 去溶劑化氣體：溫度 500°C、氣流 1000L/h

**【0033】** [4] 環氧基當量

使用自動滴定裝置(京都電子製 AT-5100)，以 JIS K7236 之方法來測定。

**【0034】** [5] 熔融黏度

使用 B 型黏度計(TOKIMEC INC 製、MODEL：BBH)，於旋轉器 HH-1，以 20~100rpm，加熱至 100°C 及 150°C 來測定。

**【0035】** [6] 折射率及阿貝數

使用阿貝折射計 ((股)ATAGO 製「多波長阿貝折射計 DR-2M」), 測定 20°C 中的折射率(波長: 589nm)及 20°C 中的阿貝數(波長: 486、589、656nm)。又樣品調製及折射率、阿貝數之計算係以下列方法來進行。

將獲得的本發明之二環氧基聯萘樹脂溶解於 N,N-二甲基甲醯胺而調製 10 重量%、20 重量%及 30 重量%溶液, 於各溶液, 以前述之條件測定折射率及阿貝數。其次, 自獲得的 3 點之測定值導出近似曲線, 將其外插於 100 重量%時之值作為獲得的樹脂之折射率及阿貝數。

### 【0036】 [實施例 1]

於具備攪拌器、冷卻器及溫度計的 200ml 之玻璃製反應容器中, 氮氣環境下, 置入 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(田岡化學工業(股)製、商品名 TBIS-BNE)15.00g(0.040mol)、表氯醇 74.20g(0.800mol), 升溫至 50°C、使溶解後, 添加苄基三乙基氯化銨 1.37g(0.006mol)。添加後升溫至 80°C, 將粒狀氫氧化鈉 6.65g(0.166mol)於同溫度下歷經 80 分鐘而分割添加, 再於同溫度攪拌 4 小時後, 經 HPLC 進行反應生成物之分析的結果, 原料 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘係為 0.1%以下。

於獲得的反應生成物中添加水並攪拌, 藉由進行過濾而去除不溶解部分。之後, 分液去除水層, 再進行水洗、分液後, 將有機層加熱至 130°C, 於內壓 10mmHg 進行濃縮。之後, 冷卻至 80°C, 於殘留物中添加甲苯並將殘留物溶解後, 於該甲苯溶液, 於 80°C 添加 24 重量%之氫氧化鈉水溶液 5.00g(0.030mol), 並於同溫度攪拌 6 小時。攪拌後, 藉由進行過濾去除不溶解部分, 再分液去除水層。之後, 添加水及酸而中和, 並分液去除水層。其次, 將有機層水洗、分液, 過濾有機層而去除不溶解部分後, 藉由減壓濃縮, 獲得黃褐色黏調性之液

體 17.27g(外觀產率 89.2%)。

獲得的黃褐色黏調性之液體以 HPLC 分析的結果，因含有上述式(1)中  $n=0$  者為 86.6%，於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘附加 1 個表氯醇的單環氧丙基體為 4.8%，於上述式(1)中  $n=1$  者為 1.9%、 $n=1$  之羥基上進一步附加表氯醇的三環氧丙基體為 1.8%、上述式(1)中  $n=2$  以上者為 0.1%以下，確認有生成為目的的上式(1)所表示的二環氧基聯萘樹脂。獲得的二環氧基聯萘樹脂之物性如下所示。

- 環氧基當量：256g/eq
- 熔融黏度；100°C：80mPa·s、150°C：15mPa·s
- 折射率：1.60
- 阿貝數：21.5

獲得的二環氧基聯萘樹脂之  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 圖顯示於第 1 圖。其中，115.4~154.2ppm 歸屬於萘骨架的碳，43.9、50.6、69.8ppm 歸屬於環氧丙基之碳，71.4、71.7ppm 歸屬於乙氧基之碳。

又，獲得的二環氧基聯萘樹脂之內，於上述式(1)中的  $n=0$  的波峰以 LC-MS 分析的結果顯示於第 2 圖。本分析中的二環氧基聯萘樹脂之計算值(TOF MS ESI<sup>+</sup>； $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_6 + \text{Na}$ )係為 509.1940，實測值係為 509.1955。

#### 【0037】〔實施例 2〕

於具備攪拌器、冷卻器及溫度計的 200ml 之玻璃製反應容器中，於氮氣環境下置入 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(田岡化學工業(股)製、商品名 TBIS-BNE)15.00g(0.040mol)、表氯醇 74.20g(0.800mol)，加熱至 50°C，使溶解後，添加苄基三乙基氯化銨 1.37g(0.006mol)。添加後加熱至 80°C，於同溫度歷經 90

分鐘分割添加粒狀氫氧化鈉 8.00g(0.200mol)，再於同溫度攪拌 3 小時後，經由 HPLC 進行反應生成物之分析的結果，原料 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘係為 0.1%以下。

於獲得的反應生成物中添加水，藉由進行過濾而去除不溶解部分後，加熱至 130°C，於內壓 10mmHg 進行濃縮。之後，冷卻至 60°C，於殘留物中添加甲苯而溶解。於此甲苯溶液中，於 60°C 添加 24 重量%之氫氧化鈉水溶液 3.30g(0.020mol)，再於同溫度攪拌 2 小時後藉由進行過濾而去除不溶解部分後，分液去除水層。之後，添加水及酸而中和後，分液去除水層。其次，將有機層以食鹽水及水進行數次洗淨、分液去除操作後，過濾有機層而去除不溶解部分後，藉由減壓濃縮，獲得黃褐色黏調性液體 16.64g(外觀產率 85.5%)。

將獲得的黃褐色黏調性液體以 HPLC 分析的結果，因含有上述式(1)中的  $n=0$  者為 82.3%、於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘附加 1 個表氯醇的單環氧丙基體為 5.0%、於上述式(1)中的  $n=1$  者為 2.0%、於  $n=1$  之羥基進一步附加表氯醇的三環氧丙基體為 2.1%、於上述式(1)中的  $n=2$  以上者為 0.2%，確認有生成為目的的上述式(1)所表示的二環氧基聯萘樹脂。獲得的二環氧基聯萘樹脂之物性如以下所示。

- 環氧基當量：258g/eq
- 熔融黏度；100°C：87mPa·s、150°C：17mPa·s

#### 【0038】〔實施例 3〕

於具備攪拌器、冷卻器及溫度計的 200ml 之玻璃製反應容器中，於氮氣環境下置入 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(田岡化學工業(股)製、商品名 TBIS-BNE)15.00g(0.040mol)、表氯醇 37.10g(0.400mol)，加熱至 50°C、溶解後，

添加苳基三乙基氯化銨 1.37g(0.006mol)。添加後加熱至 80°C，於同溫度歷經 50 分鐘分割添加粒狀氫氧化鈉 6.65g(0.166mol)，再於同溫度攪拌 4 小時後，藉由 HPLC 進行反應生成物之分析的結果，原料 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘為 0.1%以下。

於獲得的反應生成物中添加水，並經由進行過濾而過濾去除不溶解部分後，加熱至 130°C，於內壓 10mmHg 濃縮。之後，冷卻至 80°C，於殘留物中添加甲苯並溶解。於此甲苯溶液中，於 80°C 添加 30 重量%之氫氧化鈉水溶液 10.95g(0.082mol)，於同溫度攪拌 3 小時後，追加水並進行水洗，分液去除水層。之後，添加水及酸而中和後，分液去除水層。再進行水洗、分液去除操作，過濾有機層並去除不溶解部分後，藉由減壓濃縮，獲得黃褐色黏調性液體 16.28g(外觀產率 84.2%)。

獲得的黃褐色黏調性液體以 HPLC 分析的結果，由於含有上述式(1)的  $n=0$  者為 73.0%、於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘附加 1 個表氯醇的單環氧丙基體為 2.1%、於上述式(1)的  $n=1$  者為 4.1%、於  $n=1$  之羥基再附加表氯醇的三環氧丙基體為 6.2%、於上述式(1)的  $n=2$  以上者為 1.2%，確認有生成為目的的上述式(1)所表示的二環氧基聯萘樹脂。獲得的二環氧基聯萘樹脂之物性如以下所示。

- 環氧基當量：251g/eq
- 熔融黏度；100°C：68mPa·s、150°C：15mPa·s

**【0039】** [實施例 4]

於具備攪拌器、冷卻器及溫度計的 200ml 之玻璃製反應容器中，於氮氣環境下置入 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(田岡化學工業(股)製、商品名 TBIS-BNE)20.00g(0.053mol)、表氯醇 29.70g(0.321mol)，加熱至 80°C、使溶解後，

添加苜基三乙基氯化銨 1.82g(0.008mol)。之後，於同溫度歷經 90 分鐘分割添加粒狀氫氧化鈉 8.87g(0.222mol)，再於同溫度攪拌 3 小時後，藉由 HPLC 進行反應生成物之分析的結果，原料 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘為 0.1%以下。

於反應生成物中添加甲苯 40g 後，藉由進行過濾去除不溶解部分後，於此甲苯溶液中，於 30°C 添加 24 重量%之氫氧化鈉水溶液 4.50g(0.027mol)，於同溫度攪拌 3 小時。之後，追加水而進行水洗，分液去除水層。之後，添加水及酸而中和後，分液去除水層。再者，進行水洗、分液去除後，過濾有機層而去除不溶解部分後，藉由減壓濃縮，獲得黃褐色黏調性液體 25.26g(外觀產率 97.9%)。

將獲得的黃褐色黏調性液體以 HPLC 分析的結果，因含有於上述式(1)中的  $n=0$  者為 77.9%、於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘附加 1 個表氯醇的單環氧丙基體為 0.6%、於上述式(1)中的  $n=1$  者為 3.6%、於  $n=1$  之羥基附加表氯醇的三環氧丙基體為 7.4%、於上述式(1)中的  $n=2$  以上者為 1.5%，確認有生成為目的的上式(1)所表示的二環氧基聯萘樹脂。獲得的二環氧基聯萘樹脂之物性如下所示。

- 環氧基當量：254g/eq
- 熔融黏度；100°C：77mPa·s、150°C：16mPa·s

#### 【0040】〔實施例 5〕

於具備攪拌器、冷卻器及溫度計的 200ml 之玻璃製反應容器中，於氮氣環境下置入 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(田岡化學工業(股)製、商品名 TBIS-BNE)20.00g(0.053mol)、表氯醇 20.80g(0.225mol)，加熱至 80°C、使溶解後，添加溴化四丁銨 2.58g(0.008mol)。之後，於同溫度歷經 80 分鐘分割添加粒狀氫氧化鈉 8.87g(0.222mol)，再於同溫度攪拌 2 小時後，經 HPLC 進行反應生成物

之分析的結果，原料 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘為 0.1%以下。

於獲得的反應生成物中添加甲苯 40g 後，藉由進行過濾而去除不溶解部分後，於此甲苯溶液中，於 40°C 添加 24 重量%之氫氧化鈉水溶液 4.50g(0.027mol)，於同溫度攪拌 2 小時後，追加水而進行水洗，分液去除水層。之後，添加水及酸而中和後，分液去除水層。其次，進行水洗、分液操作後，過濾有機層而去除不溶解部分後，藉由減壓濃縮，獲得黃褐色黏調性液體 25.34g(外觀產率 98.3%)。

將獲得的黃褐色黏調性液體以 HPLC 分析的結果，由含有於上述式(1)中的  $n=0$  者為 68.3%、於 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘附加 1 個表氯醇的單環氧丙基體為 0.4%、於上述式(1)中的  $n=1$  者為 3.9%、於  $n=1$  之羥基進一步附加表氯醇的三環氧丙基體為 9.0%、於上述式(1)中的  $n=2$  以上者為 3.2%，確認有生成為目的的上述式(1)所表示的二環氧基聯萘樹脂。獲得的二環氧基聯萘樹脂之物性如以下所示。

- 環氧基當量：280g/eq
- 熔融黏度；100°C：150mPa·s、150°C：23mPa·s

**【0041】** 〔比較例 1〕

除了將原料變更為 1,1'-雙-2-萘酚 11.45g(0.040mol)以外，與實施例 1 同樣地實施環氧化反應、反應後之後處理，獲得將淡黃色固體之上述式(2)所表示的聯萘酚之二環氧丙基醚作為主體的環氧樹脂 14.30g(外觀產率 91.9%、HPLC 純度 90.4%)。獲得的環氧樹脂之物性如以下所示。

- 環氧基當量：218g/eq
- 熔融黏度；100°C：825mPa·s、150°C：40mPa·s

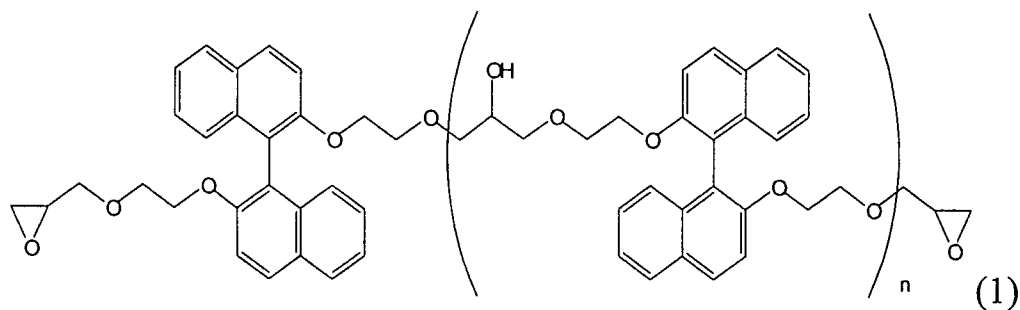
**【0042】 [產業上之利用可能性]**

本發明之二環氧基聯萘樹脂、或含該二環氧基聯萘樹脂的環氧樹脂組成物，因具有聯萘骨架而具有吸水率低、且於高溫區域之彈性率為低等的特性，硬化前為低黏度且作業性為良好的緣故，可使用於耐熱性、低黏度之要求的廣範圍領域。具體而言，有用於作為封止材料、積層板、絕緣材料、印刷基板用之阻焊劑、包覆層等之光阻材料、彩色濾光片、塗布劑等之所有的電氣、電子材料。又，因具有所謂高折射、低阿貝數的特性，亦有用於作為光學材料。此外，亦可使用於成形材料、接著劑、複合材料、塗料、印刷印墨、光硬化性樹脂原料、感光性樹脂原料等之領域。

**【符號說明】****【0043】 無**

## 申請專利範圍

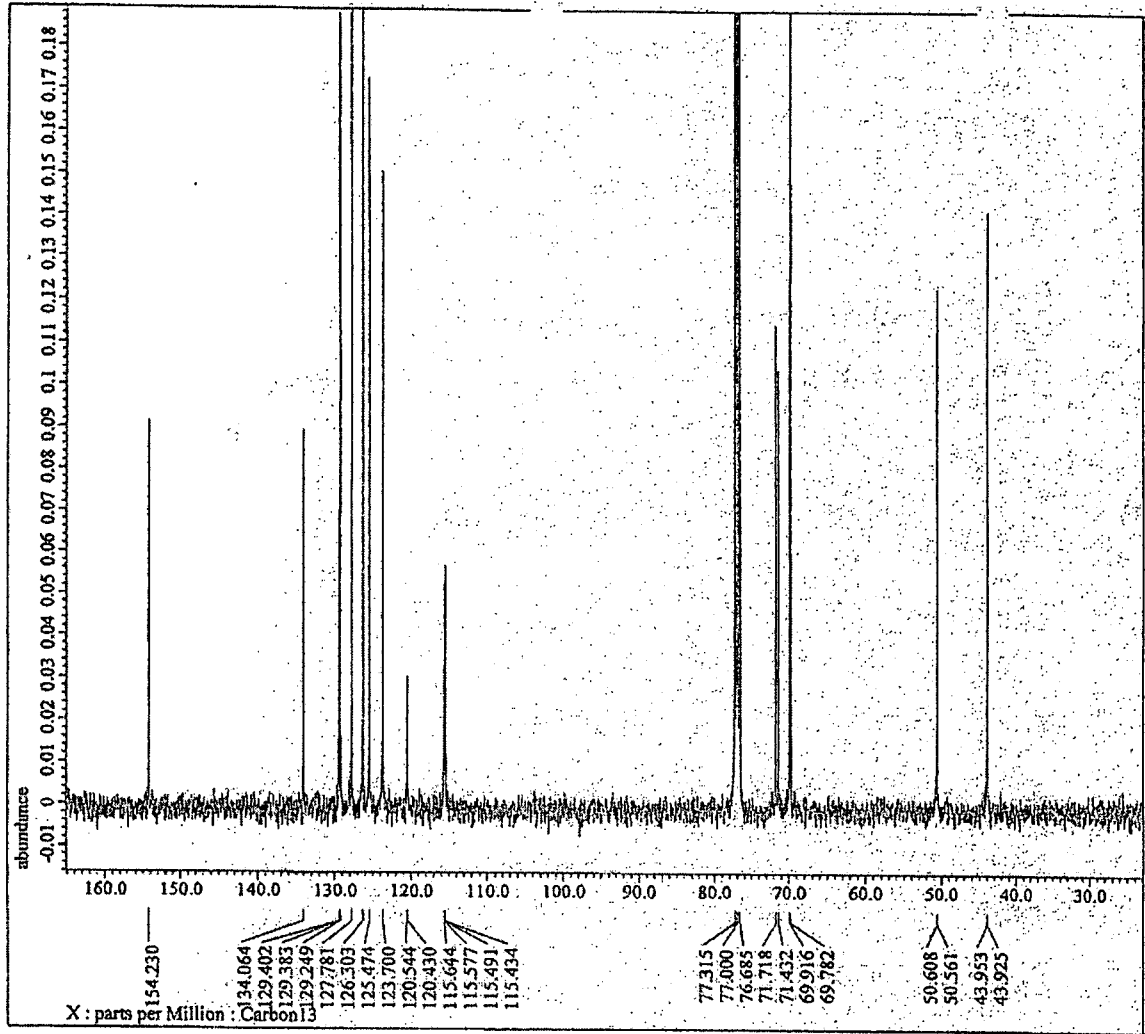
1. 一種二環氧基聯萘樹脂，以下述式(1)表示：



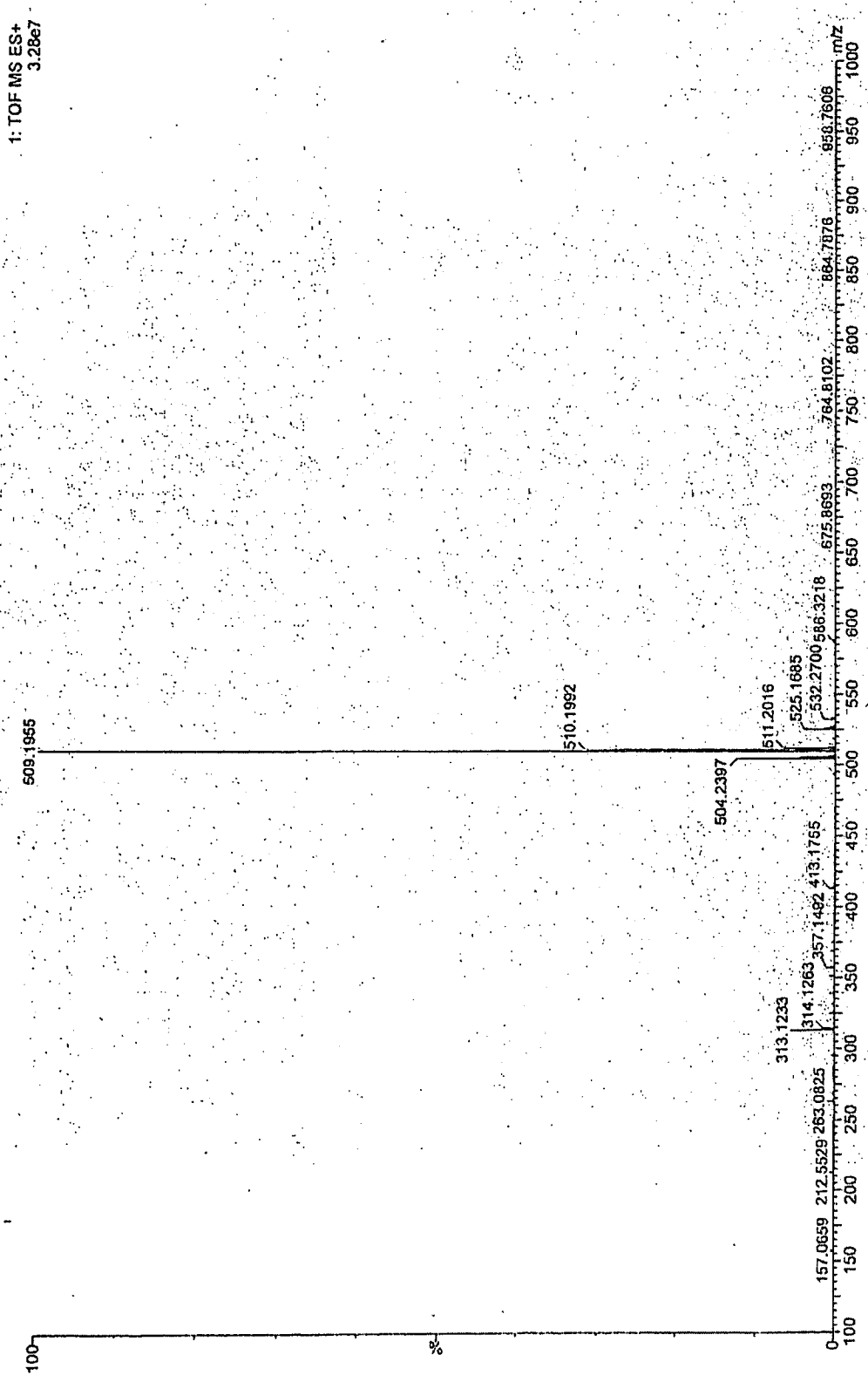
(式中  $n$  係為 0 或 1 以上之整數)。

2. 一種如請求項 1 所述之二環氧基聯萘樹脂之製造方法，其包含於鹼金屬氫氧化物存在下，使 2,2'-雙(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘與表鹵代醇反應的步驟。

圖式



第 1 圖



第 2 圖