

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4698586号

(P4698586)

(45) 発行日 平成23年6月8日 (2011.6.8)

(24) 登録日 平成23年3月11日 (2011.3.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 39/17 (2006.01)

C O 7 C 39/17 C S P

C O 7 D 303/27 (2006.01)

C O 7 D 303/27

C O 8 G 59/06 (2006.01)

C O 8 G 59/06

C O 7 D 301/28 (2006.01)

C O 7 D 301/28

請求項の数 12 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2006-519423 (P2006-519423)
 (86) (22) 出願日 平成17年3月16日 (2005.3.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/004625
 (87) 国際公開番号 W02005/092826
 (87) 国際公開日 平成17年10月6日 (2005.10.6)
 審査請求日 平成20年1月15日 (2008.1.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-90129 (P2004-90129)
 (32) 優先日 平成16年3月25日 (2004.3.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000387
 株式会社 A D E K A
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
 (74) 代理人 100076532
 弁理士 羽鳥 修
 (72) 発明者 阿久津 光男
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭
 電化工業株式会社内
 (72) 発明者 清水 正晶
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭
 電化工業株式会社内
 (72) 発明者 真壁 由恵
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭
 電化工業株式会社内

最終頁に続く

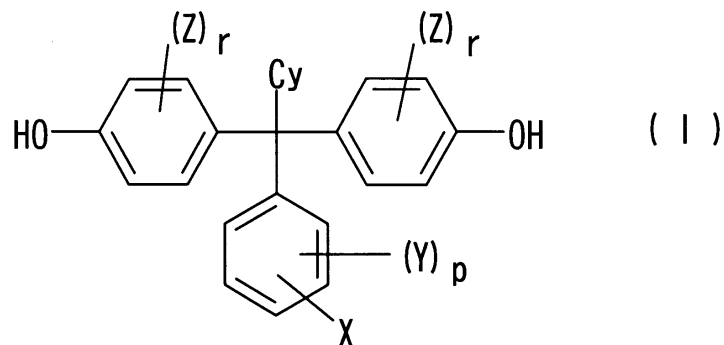
(54) 【発明の名称】 新規フェノール化合物及び該フェノール化合物から誘導し得る新規エポキシ樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されるフェノール化合物。

【化 1】



10

(式中、C y は炭素原子数 3 ～ 10 のシクロアルキル基を示し、X は水素原子、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基により置換されることもできるフェニル基又は炭素原子数 3 ～ 10 のシクロアルキル基を表し、Y 及び Z はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基を示し、p は 0 ～ 5 の数を表し、r は 0 ～ 4 の数を表す。)

【請求項 2】

上記一般式 (I) 中、C y がシクロヘキシル基である 請求項 1 記載のフェノール化合物

20

【請求項 3】

上記一般式 (I) 中、r が 0 である 請求項 1 又は 2 記載のフェノール化合物。

【請求項 4】

上記一般式 (I) 中、r が 1 であり、Z がメチル基である 請求項 1 又は 2 記載のフェノール化合物。

【請求項 5】

上記一般式 (I) 中、p が 0 であり、X が 4 - 位置換のフェニル基、シクロヘキシル基又は 4 - メチルフェニル基である 請求項 1 ～ 4 のいずれか 一項 に記載のフェノール化合物

30

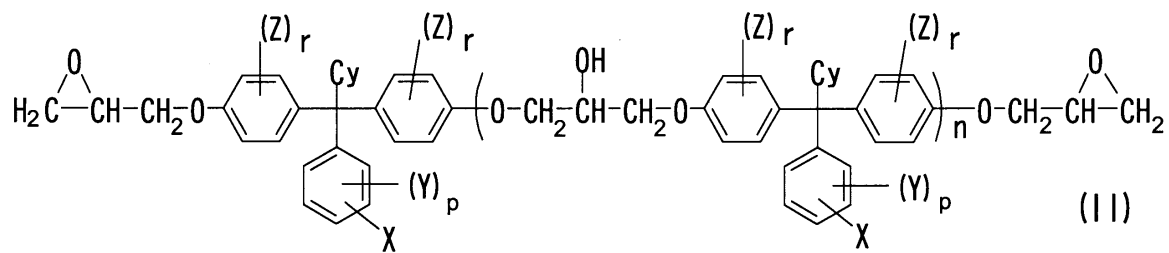
【請求項 6】

上記一般式 (I) 中、C y がシクロヘキシル基であり、X がフェニル基であり、p 及び r が 0 である 請求項 1 記載のフェノール化合物。

【請求項 7】

下記一般式 (II) で表されるエポキシ樹脂。

【化 2】



(式中、Cyは炭素原子数3～10のシクロアルキル基を示し、Xは水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基により置換されることもできるフェニル基又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基を表し、Y及びZはそれぞれ独立して炭素原子数1～10のアルキル基を示し、pは0～5の数を表し、rは0～4の数を表し、nは0～10を表す。)

【請求項 8】

上記一般式(II)中、Cyがシクロヘキシル基である請求項7記載のエポキシ樹脂。

【請求項 9】

上記一般式(II)中、rが0である請求項7又は8記載のエポキシ樹脂。

【請求項 10】

上記一般式(II)中、rが1であり、Zがメチル基である請求項7又は8記載のエポキシ樹脂。

【請求項 11】

上記一般式(II)中、pが0であり、Xが4-位置換のフェニル基、シクロヘキシル基又は4-メチルフェニル基である請求項7～10のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂。

【請求項 12】

上記一般式(II)中、Cyがシクロヘキシル基であり、Xがフェニル基であり、p及びrが0である請求項7記載のエポキシ樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規フェノール化合物及び該フェノール化合物から誘導し得る新規エポキシ樹脂に関し、詳しくは、合成樹脂原料等として好適に用いられるフェノール化合物、及び塗料、接着剤、成型品等に用いる材料として有用で、該フェノール化合物から誘導し得るエポキシ樹脂に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリフェノール化合物は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂等の合成樹脂用原料、エポキシ硬化剤、感熱記録に用いられる顕色剤や退色防止剤、電子材料の原料等として有用であり、また、酸化防止剤、殺菌剤、防菌防カビ剤等の添加剤としても有用である。

【0003】

また、エポキシ樹脂は、接着性、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性等に優れるため、塗料、接着剤、成型品等に用いる材料として広く使用されており、IC封止材料、積層材料、電気絶縁材料等の電気電子分野においても広く活用されている。

【0004】

近年、特に、電気電子分野において、機器の小型化、高性能化に伴って、用いられる樹脂に対しても、機械的特性や熱的特性の向上のみならず、耐湿性、電気絶縁性、低誘電性

10

20

30

40

50

等の向上がますます強く要求されるに至っており、それに伴って、かかる要求を満足する樹脂を提供し得る新たなビスフェノール化合物が求められている。

【 0 0 0 5 】

新規のフェノール化合物の開発は多く行われており、例えば、特許文献 1 には、テルペンジフェノール化合物が提案されており、特許文献 2 には、4 - 置換シクロヘキシリデンビスフェノール類が提案されているが、これらの化合物は上記の要求を未だ満足できるものではない。

【 0 0 0 6 】

また、例えば、特許文献 3 には、4 - [1 , 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチル] ビフェニル等のビスフェノール化合物を電子受容性化合物として使用してなる記録材料が提案されており、特許文献 4 には、ビフェニルアルキリデン - 4 , 4 ' - ビスフェノール化合物より誘導されるポリカーボネート系共重合体が提案されており、特許文献 5 には、メチル - フェニル - メチリデンビスフェノールを顕色剤として使用してなる感熱記録体が提案されており、特許文献 6 には、シクロヘキシルメチレン - 4 , 4 ' - ビスフェノール化合物等を電子受容性化合物として使用してなる感熱記録材料が提案されている。しかし、これらも上記の要求を未だ満足できるものではない。

10

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開平 8 - 1 9 8 7 9 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 1 4 6 9 2 6 号公報

【特許文献 3】特開昭 6 2 - 1 2 2 7 8 2 号公報

20

【特許文献 4】特開昭 6 3 - 4 3 9 2 3 号公報

【特許文献 5】特開昭 6 3 - 2 4 7 0 8 5 号公報

【特許文献 6】特開平 5 - 4 2 7 6 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

従って、本発明の目的は、合成樹脂原料等として好適に用いられるフェノール化合物を提供すること、ならびに、塗料、接着剤、成型品等に用いる材料として有用なエポキシ樹脂を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【 0 0 0 9 】

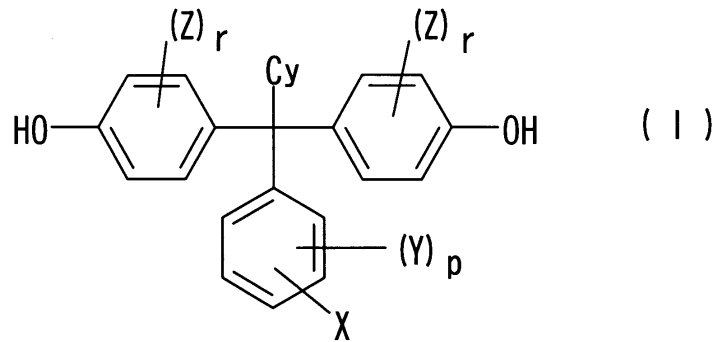
本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、新規フェノール化合物及び該フェノール化合物から誘導し得るエポキシ樹脂が、上記目的を満足し得ることを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は、下記一般式 (I) で表されるフェノール化合物を提供するものである。

【 0 0 1 1 】

【化 1】



10

(式中、Cyは炭素原子数3～10のシクロアルキル基を示し、Xは水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基により置換されることもできるフェニル基又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基を表し、Y及びZはそれぞれ独立して炭素原子数1～10のアルキル基を示し、pは0～5の数を表し、rは0～4の数を表す。)

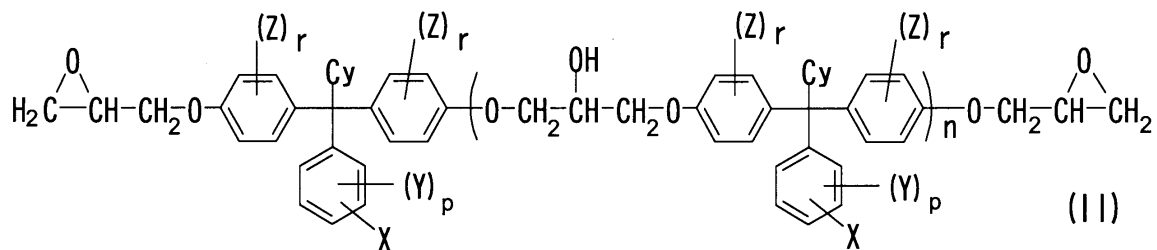
【0012】

また、本発明は、下記一般式(II)で表されるエポキシ樹脂を提供するものである。

20

【0013】

【化 2】



30

(式中、Cyは炭素原子数3～10のシクロアルキル基を示し、Xは水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基により置換されることもできるフェニル基又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基を表し、Y及びZはそれぞれ独立して炭素原子数1～10のアルキル基を示し、pは0～5の数を表し、rは0～4の数を表し、nは0～10を表す。)

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0014】

以下、本発明のフェノール化合物及びエポキシ樹脂について詳細に説明する。

【0015】

上記一般式(I)中、Cyで表される炭素原子数3～10のシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等の基が挙げられる。また、Y及びZで表される炭素原子数1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペン

50

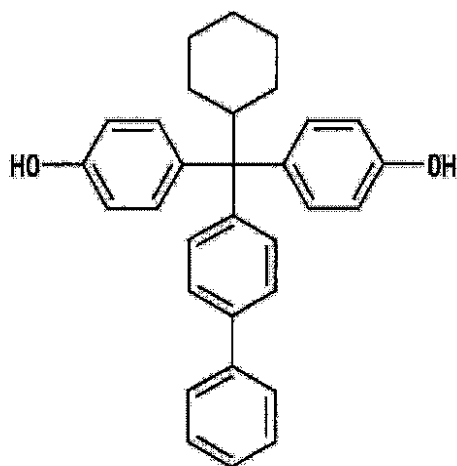
チル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等の直鎖、分岐及び環状のアルキル基が挙げられる。また、Xで表わされる炭素原子数3～10のシクロアルキル基としては、Cyとして例示したものと同様のものが挙げられ、また、Xで表わされるフェニル基を置換し得る炭素原子数1～10のアルキル基としては、Y及びZとして例示したものと同様のものが挙げられる。

【0016】

本発明のフェノール化合物としては、例えば、下記の化合物等が挙げられる。

【0017】

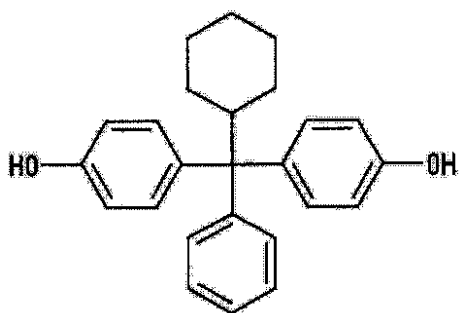
[化3]



化合物P-1

【0018】

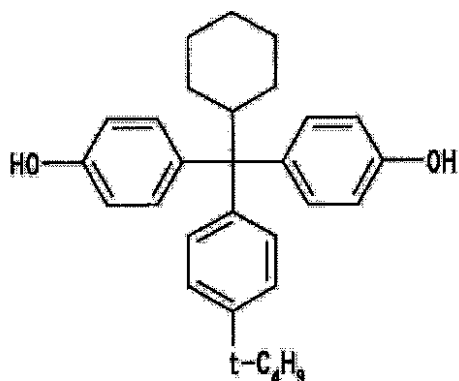
[化4]



化合物P-2

【0019】

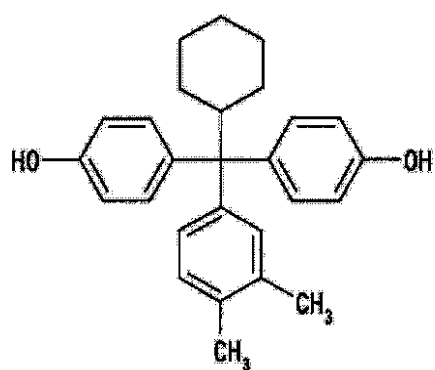
[化5]



化合物P-3

【0020】

[化6]

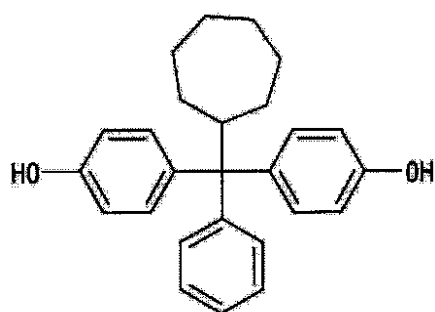


化合物 P - 4

10

【 0 0 2 1 】

[化7]

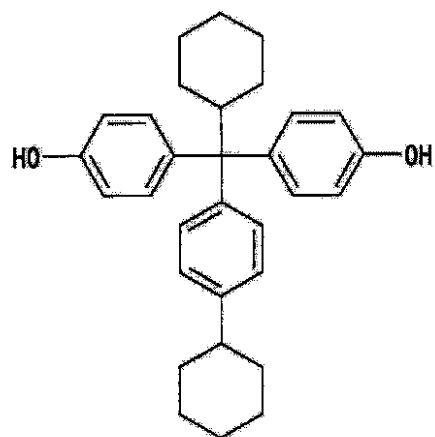


化合物 P - 5

20

【 0 0 2 2 】

[化8]



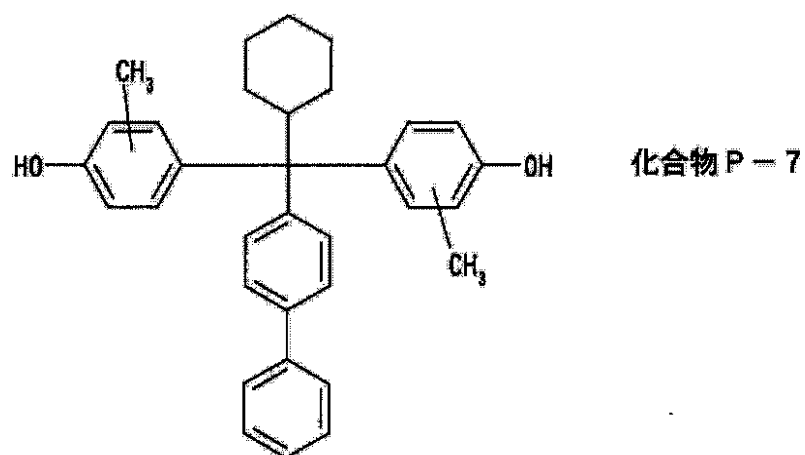
化合物 P - 6

30

【 0 0 2 3 】

40

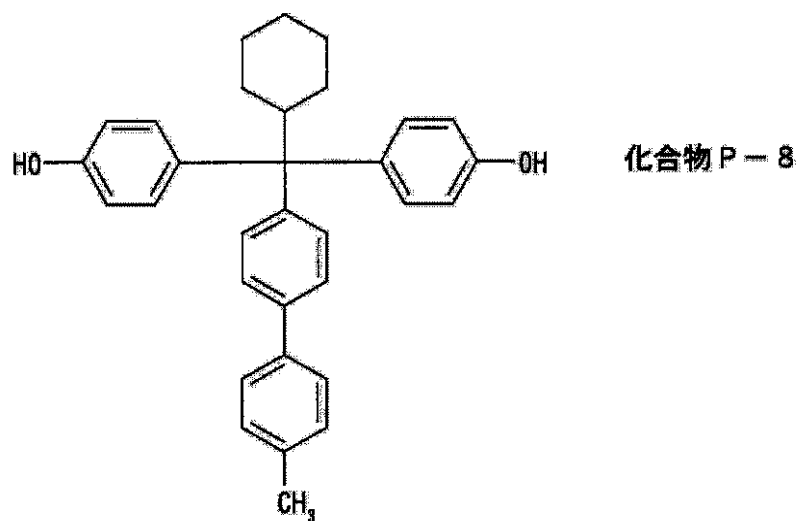
[化9]



10

【 0 0 2 4 】

[化10]



20

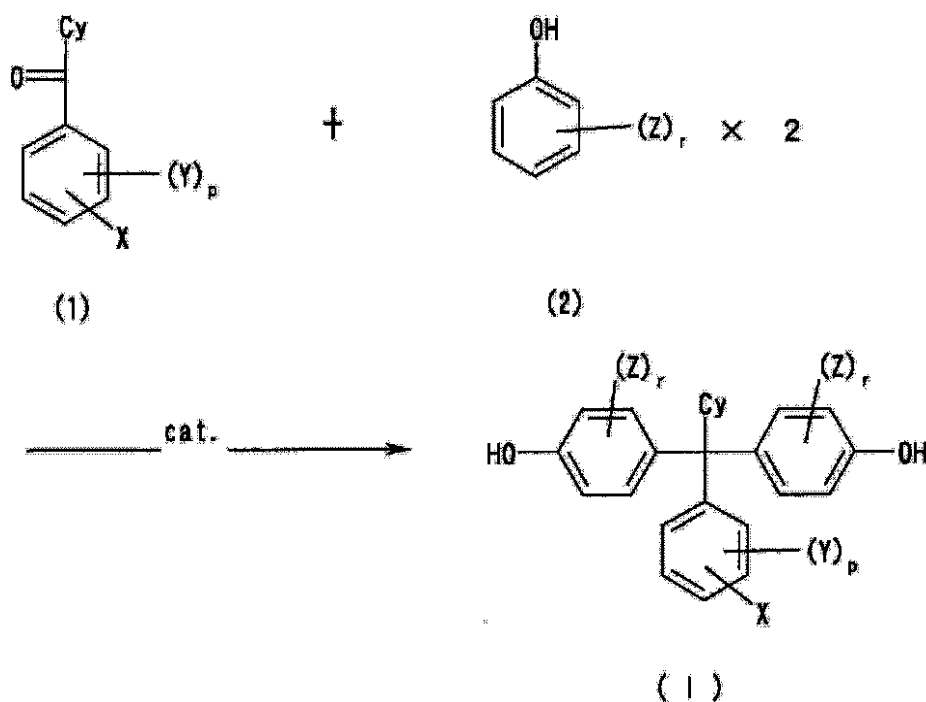
30

【 0 0 2 5 】

本発明のフェノール化合物の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、下記〔化11〕に示すように、ケトン化合物(1)とフェノール化合物(2)の混合物を、酸性触媒の存在下に反応させることによって容易に製造することができる。

【 0 0 2 6 】

[化11]



10

20

【 0 0 2 7 】

上記反応に使用される酸性触媒としては、例えば、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ヒドロキシメチルスルホン酸、2-ヒドロキシエチルスルホン酸、ヒドロキシプロピルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スルホサリチル酸、スルフタル酸等のスルホン酸類；硫酸、無水硫酸、発煙硫酸、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、塩酸、塩化水素ガス、シュウ酸、ギ酸、リン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ケイタングステン酸、リントングステン酸等のヘテロポリ酸、強酸性のイオン交換樹脂等が挙げられる。

30

【 0 0 2 8 】

さらに、上記反応においては、反応を促進するためにメルカプタン触媒を使用することができ、該メルカプタン触媒としては、例えば、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、1, 6-ヘキサンジチオール等のアルキルメルカプタン類；チオフェノール、チオクレゾール等の芳香族メルカプタン類；メルカプト酢酸（チオグリコール酸）、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトウンデカン酸、チオ安息香酸等のメルカプト有機酸類；2-メルカプトベンゾチアゾール等の複素環族メルカプタン類；硫化水素等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

本反応において、フェノール化合物（2）は、ケトン化合物（1）の1モルに対して、1モル以上、特に2～10モルの範囲で使用することが好ましく、酸性触媒はケトン化合物（1）1モルに対し、0.001～2.0モル、特に0.01～1.5モル使用することが好ましく、メルカプト触媒は、ケトン化合物（1）1モルに対し、特に0.001～1.0モル使用することが好ましい。

40

【 0 0 3 0 】

また、上記反応には、汎用溶媒を使用することができ、該溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素系溶媒；テレピン油、D-リモネン、ピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール#310（コスモ松山石油（株））、ソルベッソ#100（エクソン化学（株））等のパラフィン系溶剤；メタノー

50

ル、エタノール等のアルコール系溶媒；酢酸エチル等のエステル溶媒；ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル系溶媒；アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、ジオキサン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

本反応は 0 ～ 2 0 0 、特に 1 0 ～ 1 0 0 の範囲で行なうのが好ましい。0 未満であると反応が遅くなり長時間の反応が必要となり、2 0 0 を越えると副反応が多く起こり好ましくない。反応時間は、反応温度が 0 ～ 2 0 0 の場合、通常、数分～数十時間の範囲から選択される。

10

【 0 0 3 2 】

本発明のフェノール化合物は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリビスマレイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアセタール樹脂等の合成樹脂用原料；エポキシ硬化剤；顕色剤、退色防止剤等の感熱記録材料；電子材料原料；酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、殺菌剤、防菌防カビ剤等の添加剤、及びそれらの原料としても有用である。

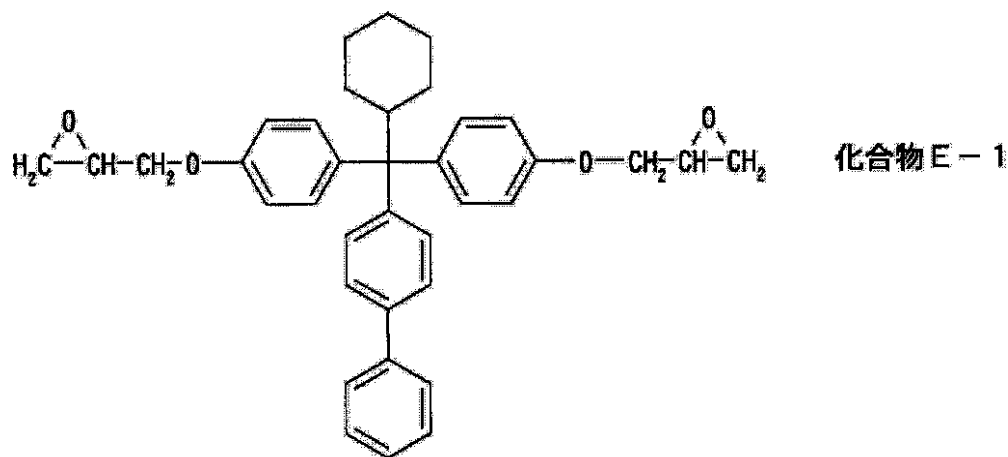
【 0 0 3 3 】

上記一般式 (I I) で表わされる本発明のエポキシ樹脂としては、例えば、下記の化合物等が挙げられる。

20

【 0 0 3 4 】

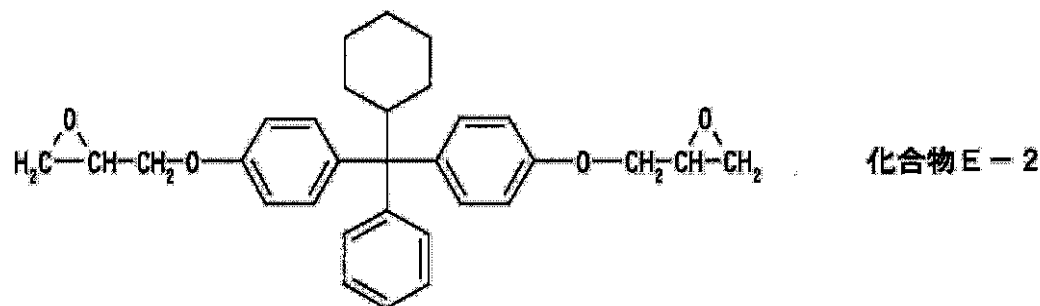
[化12]



30

【 0 0 3 5 】

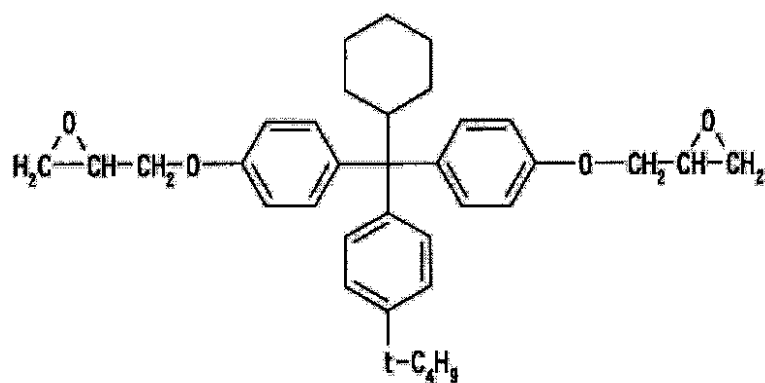
[化13]



40

【 0 0 3 6 】

[化14]

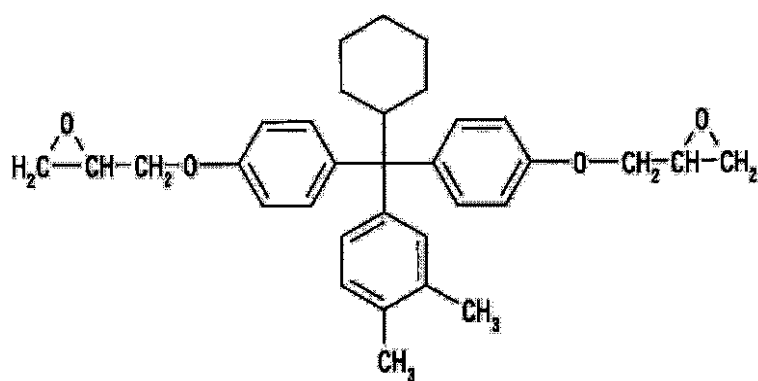


化合物 E - 3

10

【 0 0 3 7 】

[化15]

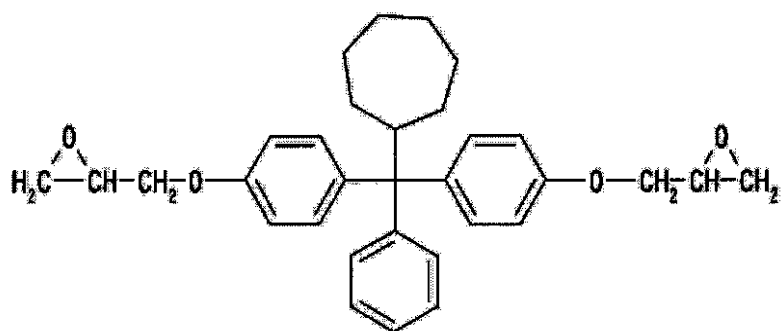


化合物 E - 4

20

【 0 0 3 8 】

[化16]



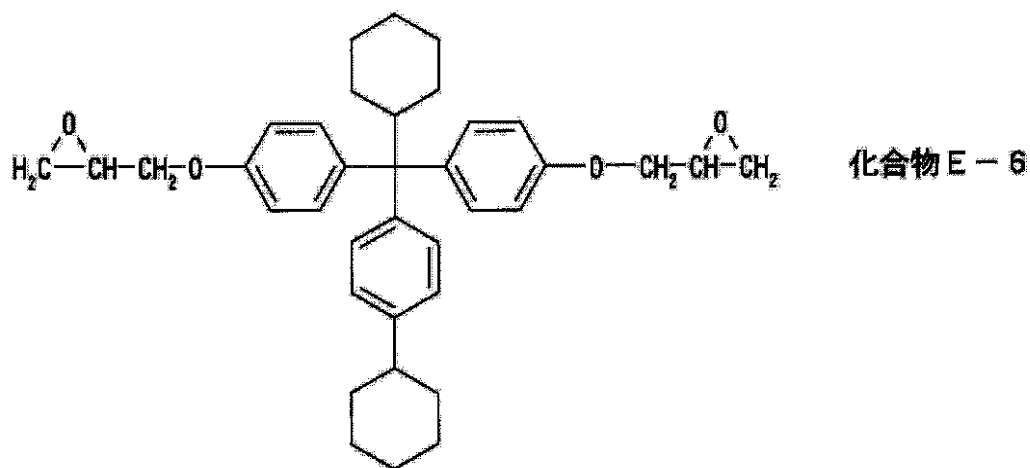
化合物 E - 5

30

【 0 0 3 9 】

40

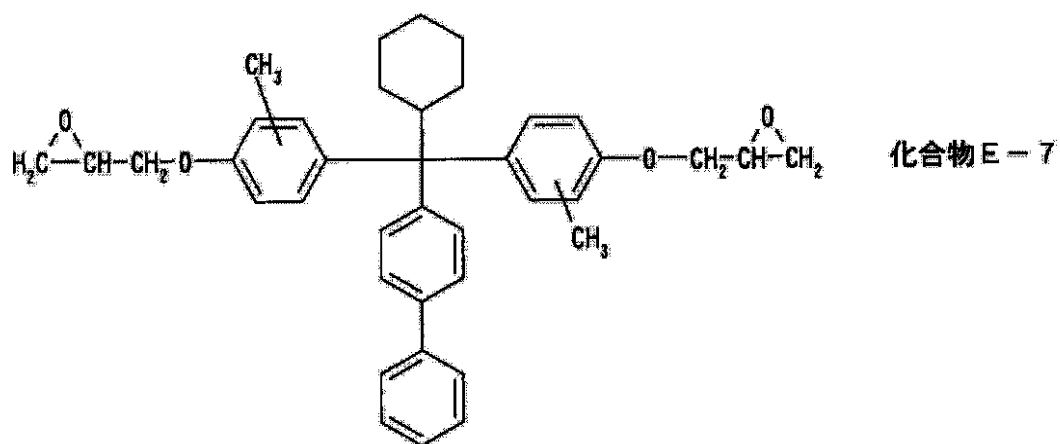
[化17]



10

【 0 0 4 0 】

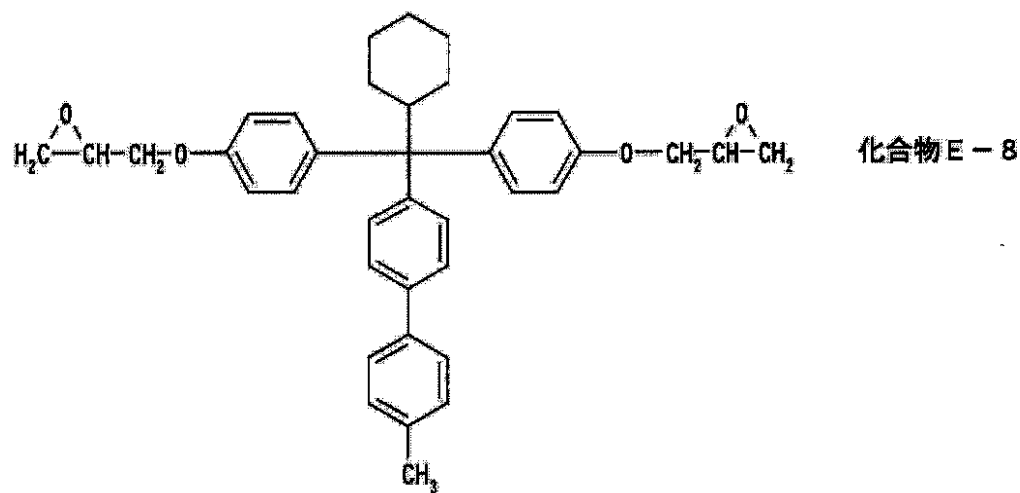
[化18]



20

【 0 0 4 1 】

[化19]



30

40

【 0 0 4 2 】

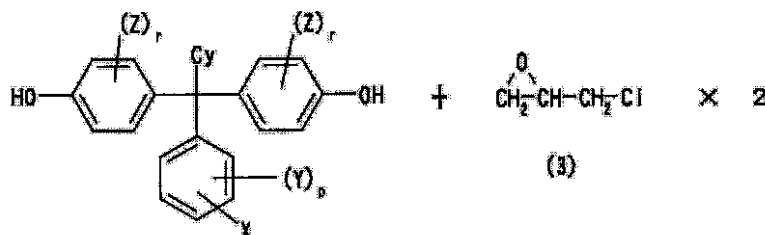
本発明のエポキシ樹脂の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、上記一般

50

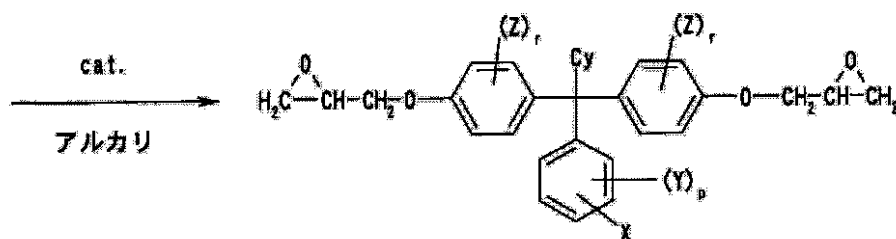
式(II)における n が0であるエポキシ樹脂は、下記〔化20〕に示すように、本発明のフェノール化合物(I)とエピクロヒドリン(3)とを、アルカリ及びルイス酸又は層間移動触媒の存在下に反応させることによって容易に製造することができる。

【0043】

〔化20〕



(I)



(II)

【0044】

上記反応で使用されるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。また、ルイス酸としては、上記で例示した如き酸性触媒、四塩化スズ、三フッ化ホウ素、四塩化チタン、活性白土、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、過マンガン酸カリウム、クロム酸カリウム等が挙げられる。また、層間移動触媒としては、例えば、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムプロミド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、メチルトリデシルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、N,N-ジメチルピロリジニウムクロリド、N-エチル-N-メチルピロリジニウムヨージド、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムプロミド、N-ベンジル-N-メチルピロリジニウムクロリド、N-エチル-N-メチルピロリジニウムプロミド、N-ブチル-N-メチルモルホリニウムプロミド、N-ブチル-N-メチルモルホリニウムヨージド、N-アリル-N-メチルモルホリニウムプロミド、N-メチル-N-ベンジルピペリジニウムクロリド、N-メチル-N-ベンジルピペリジニウムプロミド、N,N-ジメチルピペリジニウムヨージド、N-メチル-N-エチルピペリジニウムアセテート、N-メチル-N-エチルピペリジニウムヨージド等が挙げられるが、テトラメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドが好ましい。

【0045】

上記反応において、エピクロヒドリンは、本発明のフェノール化合物(I)の水酸基1当量に対し、1当量以上、特に2~10当量の範囲で使用することが好ましく、アルカリは、上記水酸基1当量に対し、0.1~2.0モル、特に0.3~1.5モル使用するのが好ましく、層間移動触媒は、本発明のフェノール化合物(I)の水酸基1当量に対し、0.01~10モル%、特に0.2~5モル%使用するのが好ましい。また、上記一般式(II)における n が1~10のエポキシ樹脂も、 n が0の場合の上記反応に準じて製造することができ、その際にはエピクロヒドリンの使用量を適宜選択すればよい。また、上記一般式(II)における n が1~10のエポキシ樹脂は、上記一般式(II)にお

10

20

30

40

50

ける n が 0 のエポキシ樹脂及び上記一般式 (I) で表わされる本発明のフェノール化合物を反応させることによって製造することができる。

【0046】

上記〔化20〕に示す反応においては、本発明のフェノール化合物 (I) の製造に用い得る溶媒として例示した如き溶媒を使用することができる。また、過剰のエピクロルヒドリンを溶媒として使用することもできる。

【0047】

本反応は 20 ~ 100、特に 30 ~ 60 の範囲で行なうのが好ましい。20 未満であると反応が遅くなり長時間の反応が必要となり、100 を越えると副反応が多く起こり好ましくない。反応時間は、反応温度が 20 ~ 100 の場合、通常、数分 ~ 数十時間の範囲から選択される。

【0048】

本発明のエポキシ樹脂は、通常、エポキシ樹脂用の硬化剤と組み合わせて使用され、該硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキルポリアミン類；1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 3, 6 - ジエチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン類； m - キシリレンジアミン、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等の芳香族ポリアミン類等のポリアミン類が挙げられる。また、これらのポリアミン類と、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ビスフェノール A - ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F - ジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類又はカルボン酸のグリシジルエステル類等の各種エポキシ樹脂とを常法によって反応させることによって製造されるポリエポキシ付加変性物；これらのポリアミン類と、フタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等のカルボン酸類とを常法によって反応させることによって製造されるアミド化変性物；これらのポリアミン類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類及びフェノール、クレゾール、キシレノール、第三ブチルフェノール、レゾルシン等の核に少なくとも一個のアルデヒド化反応性場所を有するフェノール類とを常法によって反応させることによって製造されるマンニッヒ化変性物等が挙げられる。さらに、ジシアンジアミド、酸無水物、イミダゾール類等の潜在性硬化剤も使用できる。

【0049】

また、本発明のエポキシ樹脂を使用する際には、必要に応じて、硬化触媒；モノグリシジルエーテル類、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ベンジルアルコール、コールタール等の反応性又は非反応性の希釈剤（可塑剤）；ガラス繊維、炭素繊維、セルローズ、ケイ砂、セメント、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、ペントナイト、タルク、シリカ、微粉末シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、瀝青物質等の充填剤もしくは顔料； 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エトキシシラン、 N - β - (アミノエチル) - N' - β - (アミノエチル) - γ - アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ - アニロプロピルトリエトキシシラン、 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) エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 N - β - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - γ - アミノプロピ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、 γ - クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；キャンデリラワックス、カルナウバワックス、木ろう、イボタロウ、みつろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス、石油ワックス、脂肪酸ワックス、脂肪酸エステル、脂肪酸エーテル、芳香族エステル、芳香族エーテル等の潤滑剤；増粘剤；チキソトロピック剤；酸化防止剤；光安定剤；紫外線吸収剤；難燃剤；消泡剤；防錆剤；コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ等の常用の添加物を添加してもよく、さらに、キシレン樹脂、石油樹脂等の粘性の樹脂類を併用することもできる。

【0050】

さらに、本発明のエポキシ樹脂は、ウレタン変性、シリカ変性、リン酸変性、アミン変

10

20

30

40

50

性、(メタ)アクリル酸変性等の各種の変性品の原料としても使用することができる。

【0051】

本発明のエポキシ樹脂あるいはその変性品は、例えば、コンクリート、セメントモルタル、各種金属、皮革、ガラス、ゴム、プラスチック、木、布、紙等に対する塗料あるいは接着剤；包装用粘着テープ、粘着ラベル、冷凍食品ラベル、リムーバルラベル、POSラベル、粘着壁紙、粘着床材の粘着剤；アート紙、軽量コート紙、キャストコート紙、塗工板紙、カーボンレス複写機、含浸紙等の加工紙；天然繊維、合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等の収束剤、ほつれ防止剤、加工剤等の繊維処理剤；シーリング材、セメント混和剤、防水材等の建築材料；電子・電気機器用封止剤等の広範な用途に使用することができる。

10

【実施例】

【0052】

以下、実施例等を示して本発明のフェノール化合物及びエポキシ樹脂を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0053】

〔参考例1〕ビフェニルシクロヘキシルケトン(ケトン化合物K-1)の製造

攪拌装置、冷却管、温度計を付した5L四つ口フラスコに塩化アルミニウム454.7g、クロロベンゼン2630gを仕込み、氷浴下で攪拌しながらビフェニル438.3gを添加し、溶解させた。その後、シクロヘキサカルボン酸クロライド500.0gを0

20

～8で2.5時間かけて滴下し、その後ゆっくりと20℃まで昇温し、2時間さらに反応させた。

反応液を、氷水4kg中に攪拌下、発熱に注意しながら注ぎ、油水分離して得た有機層を希塩酸3kgで洗浄後、さらに水3kgで3回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し、ヘキサンから再結晶して白色結晶563.5g(収率75%)を得た。

得られた白色結晶は、 ^1H -NMR及びIRによる分析を行なったところ、以下の ^1H -NMRのケミカルシフト及びIRの吸収を示し、目的物であるケトン化合物K-1であることが確認された。また、該白色結晶は、融点が86.9℃(示差熱ピークトップ)であった。

【0054】

(^1H -NMRのケミカルシフト)

30

8.01(d:2H)、7.67(d:2H)、7.61(d:2H)、7.46(t:2H)、7.38(t:1H)、3.

29(t:1H)、1.93～1.72(m:5H)、1.56～1.22(m:5H)

(IRの吸収)

3330cm^{-1} 、 3090cm^{-1} 、 3058cm^{-1} 、 2928cm^{-1} 、 2849cm^{-1} 、 1670cm^{-1} 、 1603cm^{-1} 、 1582cm^{-1} 、 1559cm^{-1} 、 1520cm^{-1} 、 1486cm^{-1} 、 1462cm^{-1} 、 1448cm^{-1} 、 1404cm^{-1} 、 1377cm^{-1} 、 1339cm^{-1} 、 1315cm^{-1} 、 1295cm^{-1} 、 1254cm^{-1} 、 1201cm^{-1} 、 1173cm^{-1} 、 1159cm^{-1} 、 1135cm^{-1} 、 1122cm^{-1} 、 1075cm^{-1} 、 1057cm^{-1} 、 1028cm^{-1} 、 1005cm^{-1} 、 976cm^{-1} 、 824cm^{-1} 、 895cm^{-1} 、 842cm^{-1} 、 817cm^{-1} 、 767cm^{-1} 、 742cm^{-1} 、 729cm^{-1} 、 690cm^{-1}

40

【0055】

〔実施例1〕1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-(1"-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン(化合物P-1)の製造

攪拌装置、冷却管、温度計を付した1L四つ口フラスコに、参考例1で得られたケトン化合物K-1の70.5g、フェノール200.7g、チオ酢酸10.15gを仕込み、

50

水冷下、攪拌しながらトリフルオロメタンスルホン酸 40.0 g を 18 で 20 分かけて滴下した。水冷 17 ~ 19 で 18 時間反応後、水冷したまま水 500 g を加えて反応をクエンチし、トルエン 500 g で抽出した。有機層を pH 3 ~ 4 になるまで水で洗浄し、減圧下でトルエン、水及び過剰のフェノールを留去し、さらにトルエンを加えて析出した結晶をろ取し、トルエンで分散洗浄し、淡黄色結晶 59.2 g (収率 51.2%) を得た。

得られた淡黄色結晶は、 ^1H -NMR 及び IR による分析を行なったところ、以下の ^1H -NMR のケミカルシフト及び IR の吸収を示し、目的物である化合物 P-1 であることが確認された。また、該淡黄色結晶は、融点が 239.5 (示差熱ピークトップ) であった。

10

【0056】

(^1H -NMR のケミカルシフト)

9.24(s:2H)、7.79(d:2H)、7.65(d:2H)、7.55(t:2H)、7.44(t:1H)、7.10(d:2H)、6.98(d:4H)、6.65(d:4H)、3.92(s:1H)、2.28~2.25(m:2H)、1.72~1.43(m:5H)、1.31~1.10(m:3H)

(IR の吸収)

3324 cm^{-1} 、3033 cm^{-1} 、2933 cm^{-1} 、2854 cm^{-1} 、1610 cm^{-1} 、1597 cm^{-1} 、1558 cm^{-1} 、1510 cm^{-1} 、1488 cm^{-1} 、1446 cm^{-1} 、1380 cm^{-1} 、1232 cm^{-1} 、1175 cm^{-1} 、1117 cm^{-1} 、1080 cm^{-1} 、1039 cm^{-1} 、1007 cm^{-1} 、953 cm^{-1} 、909 cm^{-1} 、869 cm^{-1} 、845 cm^{-1} 、818 cm^{-1} 、777 cm^{-1} 、761 cm^{-1} 、741 cm^{-1} 、695 cm^{-1}

20

【0057】

[実施例 2] 1, 1'-ビス(4'-エポキシプロパニルオキシフェニル)-1-(1"-ビフェニル)-1'-シクロヘキシルメタン(化合物 E-1)の製造

攪拌装置、冷却管、温度計を付した 500 mL 四つ口フラスコに、実施例 1 で得られたフェノール化合物(化合物 P-1) 57.5 g、エピクロルヒドリン 195.8 g を仕込み、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.602 g を加え、64 まで昇温し、18 時間攪拌した。その後 54 まで降温し、24 質量%水酸化ナトリウム水溶液 43.0 g を滴下、30 分攪拌した。その後、エピクロルヒドリンと水を共沸により留去し、さらに 121 まで昇温してエピクロルヒドリンを完全に留去した。続いてメチルイソブチルケトン 216 g を加えて 3 回水洗し、24 質量%水酸化ナトリウム 2.2 g を滴下した。80 で 2 時間攪拌、室温に戻し、3 質量%モノリン酸ナトリウム水溶液で中和後、3 回水洗した。溶媒を減圧留去し、黄色固形エポキシ樹脂 57 g (収率 78.8%) を得た。

30

得られた黄色固形エポキシ樹脂は、 ^1H -NMR 及び IR による分析を行なったところ、以下の ^1H -NMR のケミカルシフト及び IR の吸収を示し、目的物である化合物 E-1 であることが確認された。また、該黄色固形エポキシ樹脂は、融点が 64.2 (示差熱ピークトップ) であった。

40

【0058】

(^1H -NMR のケミカルシフト)

7.67(d:2H)、7.50~7.44(m:4H)、7.34(t:1H)、6.98(d:6H)、6.72(d:4H)、4.15(t:1H)、4.13(t:1H)、3.93~3.87(m:3H)、3.34~3.30(m:2

50

H)、2.88(t:2H)、2.74～2.72(m:2H)、2.24～2.10(m:2H)、1.67～1.40(m:5H)、1.35～1.11(m:3H)

(I R の吸収)

3447 cm^{-1} 、3029 cm^{-1} 、3008 cm^{-1} 、2929 cm^{-1} 、2857 cm^{-1} 、1606 cm^{-1} 、1580 cm^{-1} 、1508 cm^{-1} 、1487 cm^{-1} 、1469 cm^{-1} 、1453 cm^{-1} 、1420 cm^{-1} 、1346 cm^{-1} 、1299 cm^{-1} 、1243 cm^{-1} 、1180 cm^{-1} 、1158 cm^{-1} 、1119 cm^{-1} 、1076 cm^{-1} 、1037 cm^{-1} 、1008 cm^{-1} 、969 cm^{-1} 、914 cm^{-1} 、862 cm^{-1} 、844 cm^{-1} 、762 cm^{-1} 、742 cm^{-1} 、698 cm^{-1} 、653 cm^{-1}

10

【 0 0 5 9 】

< 使用例 1 >

化合物 E - 1 の 1 0 0 g、アデカハードナー E H - 3 3 2 6 (旭電化工業製；メチルテトラヒドロ無水フタル酸) 5 8 . 8 g、トリフェニルフォスフィン 1 . 5 9 g を混合し、1 0 0 で 1 時間、1 3 0 で 2 時間、1 6 0 で 2 時間ずつ加熱し、硬化物を得た。

この硬化物のガラス転移温度 (T g) を測定したところ、1 5 5 であった。

【 0 0 6 0 】

20

< 比較使用例 1 >

エピコート 8 3 4 (ジャパンエポキシレジン製；ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 1 0 0 g、アデカハードナー E H - 3 3 2 6 の 6 6 . 4 g、トリフェニルフォスフィン 1 . 6 6 g を混合し、1 0 0 で 1 時間、1 3 0 で 2 時間、1 6 0 で 2 時間ずつ加熱し、硬化物を得た。

この硬化物のガラス転移温度 (T g) を測定したところ、1 3 0 であった。

【 0 0 6 1 】

〔 比較例 1 〕 1 , 1 - ビス (4 ' - エポキシプロパニルオキシフェニル) - 1 - (1 " - ビフェニル) - 1 - エタン (化合物 H E - 1) の製造

4 - [1 , 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチル] ビフェニル 2 1 . 9 g 及びエピクロルヒドリン 9 9 . 7 g を仕込み、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0 . 2 7 2 g を加え、7 5 まで昇温し、1 5 時間反応させた。水とエピクロルヒドリンを共沸して還流脱水させながら 4 8 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 0 . 0 1 g を滴下し、さらに還流脱水を行った後、1 3 0 まで昇温してエピクロルヒドリンを留去した。トルエン 5 9 . 9 g を加えて 8 0 で 1 時間攪拌し、水 2 3 g を加えて水洗した。

30

その後、4 8 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液 0 . 7 2 g、水 0 . 2 9 g 及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0 . 2 7 3 g を加えて、8 0 で 3 時間反応させた後、水洗した。次いで、1 質量 % モノリン酸ナトリウム水溶液で中和し、さらに 3 回水洗した後、ろ過し、1 3 0 減圧下で脱溶媒して、黄色固形エポキシ樹脂 2 3 . 9 g (収率 8 3 %) を得た。

40

得られた黄色固形エポキシ樹脂は、 ^1H -NMR 及び IR による分析を行なったところ、以下の ^1H -NMR のケミカルシフト及び IR の吸収を示し、目的物である化合物 H E - 1 であることが確認された。

【 0 0 6 2 】

(^1H -NMR のケミカルシフト)

6.81～7.59(m:17H)、4.18(dd:2H)、3.92(dd:2H)、3.33(m:2H)、2.88(dd:2H)、2.73(dd:2H)、2.15(s:3H)

(I R の吸収)

50

1246cm^{-1} 、 1031cm^{-1} 、 913cm^{-1}

【 0 0 6 3 】

〔比較例 2〕 1, 1 - ビス (4 ' - エポキシプロパニルオキシフェニル) - 1 - (1 " - ビフェニル) - 1 - プロパン (化合物 H E - 2) の製造

4 - [1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロピル] ビフェニル 13.5 g 及びエピクロルヒドリン 59.7 g を仕込み、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.163 g を加え、75℃まで昇温し、14 時間攪拌した。水とエピクロルヒドリンを共沸して還流脱水させながら 48 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液 5.43 g を滴下し、さらに還流脱水を行った後、130℃まで昇温してエピクロルヒドリンを留去した。トルエン 32.6 g を加えて 80℃で 1 時間攪拌し、水 12.4 g を加えて水洗した。

10

その後、48 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液 0.72 g、水 0.29 g 及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.152 g を加えて、80℃で 3 時間反応させた後、水洗した。次いで、1 質量 % モノリン酸ナトリウム水溶液を加えて中和し、さらに 3 回水洗した後、ろ過し、130℃減圧下で脱溶媒して、橙色固形エポキシ樹脂 13.8 g (収率 79%) を得た。

得られた橙色固形エポキシ樹脂は、 ^1H - NMR 及び IR による分析を行なったところ、以下の ^1H - NMR のケミカルシフト及び IR の吸収を示し、目的物である化合物 H E - 2 であることが確認された。

【 0 0 6 4 】

20

(^1H - NMR のケミカルシフト)

6.82-7.59(m:17H)、4.18(dd:2H)、3.94(dd:2H)、3.34(m:2H)、2.8

9(dd:2H)、2.74(dd:2H)、2.59(q:2H)、0.79(t:3H)

(IR の吸収)

1244cm^{-1} 、 1034cm^{-1} 、 914cm^{-1}

【 0 0 6 5 】

< 使用例 2 及び比較使用例 2 ~ 4 >

30

エポキシ樹脂 ([表 1] に記載) 3.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGM - Ac) 1.5 g、アデカハードナー EH - 3326 (配合量は [表 1] に記載) 及びキュアゾール 2E4MZ (四国化成工業 (株) 製 ; 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール) の 0.06 g を混合し、硬化性組成物を作成した。該硬化性組成物 3 g をガラス板上に直径 7 cm に均一に塗布し、80℃で 60 分、さらに 150℃で 120 分加熱して硬化させて硬化物を得た。得られた硬化物を 80℃の湯浴中に 60 分浸漬し、質量増加率 (%) を求めた [吸水率]。それらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

[表1]

		使用例	比較使用例		
		2	2	3	4
エポキシ樹脂	化合物 E-1	3.5			
	エポキシ 834		3.5		
	化合物 HE-1			3.5	
	化合物 HE-2				3.5
PGM-Ac		1.5	1.5	1.5	1.5
アデカハードナー EH-3326		2.28	2.52	2.58	2.46
キュアゾール 2E4MZ		0.06	0.06	0.06	0.06
吸水率 (%)		0.35	0.79	0.65	0.60

10

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明によるフェノール化合物は、エポキシ樹脂用の原料等として有用である。また、
 該フェノール化合物より誘導し得るエポキシ樹脂は、硬化物性及び耐水性に優れた硬化物を提供し得るものである。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 直美
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内
- (72)発明者 石黒 智仁
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社A D E K A内

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 特開2003-306461(JP,A)
特開2003-064121(JP,A)
特開2002-316963(JP,A)
特開2000-239206(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C07C 39/00
 - C07D 303/00
 - C08G 59/00
 - C07D 301/00
 - CA/REGISTRY(STN)