

(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
2010 年 10 月 7 日(07.10.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/113784 A1

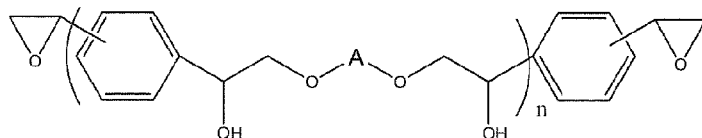
- (51) 国際特許分類:
C08G 59/06 (2006.01) *C08G 59/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/055330
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 26 日(26.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-086552 2009 年 3 月 31 日(31.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片山 篤彦(KATAYAMA Atsubiko) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 O 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). スレスタ・ニランジャン・クマール(SHRESTHA Niranjana Kumar) [NP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 O 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND CURED OBJECT

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及び硬化物



(1)

(57) Abstract: An epoxy resin which has a low chlorine content, excellent heat resistance, and excellent mechanical strength and is useful in coating materials, laminates, adhesives, etc.; an epoxy resin composition; and a cured object. The epoxy resin is an epoxy resin which is obtained by reacting diepoxyethylbenzene with a compound having two phenolic hydroxy groups and is represented by formula (1), or comprises the epoxy resin as the main component. In formula (1), A is a residue derived from a compound having two phenolic hydroxy groups. The epoxy resin composition comprises the epoxy resin and a hardener.

(57) 要約: 塩素含有量が低く、耐熱性、機械強度に優れ、塗料、積層板、接着剤等に有用なエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、及び硬化物を提供する。ジエポキシエチルベンゼンとフェノール性水酸基を2個有する化合物とを反応させて得られるエポキシ樹脂であり、式(1)で表されるエポキシ樹脂又はこれを主成分とするエポキシ樹脂に係わる。式(1)において、Aはフェノール性水酸基を2個有する化合物に由来する残基である。また、このエポキシ樹脂と硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物に係わる。



WO 2010/113784 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硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、塗料、積層板、接着剤等に有用なエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、及び硬化物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、塗料、積層板、接着剤等に用いられているエポキシ樹脂はエポキシ当量が低く、硬化物の密着性や靱性が悪いため、ビスフェノールA型エポキシ樹脂あるいはビスフェノールF型エポキシ樹脂をビスフェノールA、ビスフェノールFあるいはテトラブロムビスフェノールA等で、高分子化したいわゆる高分子エポキシ樹脂が一般に使用されている。

[0003] しかし、この高分子エポキシ樹脂は液状樹脂に比べ密着性は優れるものの耐熱性、機械強度が劣るという欠点を有している。これらの改善策として、特許文献1には、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を、触媒として、アルカリ金属化合物とイミダゾール類を併用し、合成溶媒として沸点130℃以上の溶媒を用い、合成時の固形分濃度を50重量%以下することにより、枝分かれの少ない高分子量エポキシ重合体とし、強度を上げる方法を開示している。使用する二官能エポキシ樹脂には、制限がないとしているが、例示されているエポキシ樹脂は、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物等の一般的なものであり、エポキシ樹脂の構造に着目していない。

[0004] また、特許文献2には、2官能エポキシ樹脂(X)と2価フェノール化合物(Y)を触媒の存在下に反応させて得られ、下記(a)～(d)の要件：

(a) 質量平均分子量が30,000～200,000

(b) エポキシ当量が5, 000～20, 000 g/当量

(c) 残存2官能エポキシ樹脂(X)含有量が1000 ppm以下

(d) 残存2価フェノール化合物(Y)含有量が100 ppm以下

を満たす高分子量エポキシ樹脂と、エポキシ基と反応する硬化剤から成る高分子量エポキシ樹脂組成物が、低溶出性であり、耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性、成形性、可撓性、耐衝撃性、密着性、接着性に優れた硬化物を与える事を開示している。

[0005] しかし、残存原料を低減させることが、硬化物の物性を向上させることは周知の事実である。また、使用する二官能エポキシ樹脂には、制限がないとしているが、例示されているエポキシ樹脂はビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールとエピハロヒドリンとの縮合反応によって得られるビスフェノール型エポキシ樹脂、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノンなどの単環2価フェノールのジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、上記芳香族エポキシ樹脂の芳香環を水素添加したエポキシ樹脂、2価アルコールのジグリシジルエーテル、脂環式エポキシ樹脂、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸などの2価カルボン酸のジグリシジルエステル等の一般的なものであり、エポキシ樹脂の構造に着目していない。

[0006] また、特許文献1、2例示されているエポキシ樹脂は、エピクロロヒドリンを原料として使用するため、数十から数千 ppmの塩素を含んでいる。電気・電子部品用途では塩素濃度の低いエポキシ樹脂が望まれており、塩素含有量が低く、かつ耐熱性を有する高分子エポキシ樹脂の出現が待ち望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平 1 1－1 4 7 9 3 0 号公報

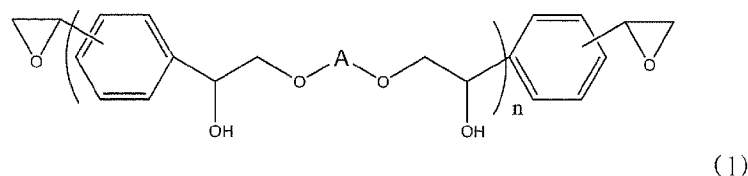
特許文献2：特開 2 0 0 6－3 6 8 0 1 号公報

発明の概要

[0008] したがって、本発明が解決しようとする課題は、塩素含有量が低く、耐熱性、機械強度に優れ、塗料、積層板、接着剤等に有用なエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、及び硬化物を提供することにある。

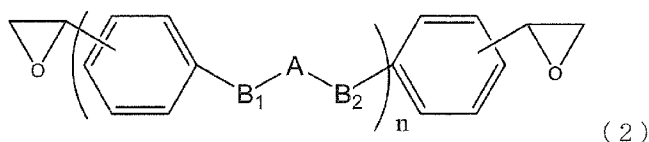
[0009] 本発明者等は、上述した従来技術における実状に鑑みて、塩素含有量が低く、耐熱性に優れ、塗料、積層板、接着剤等に有用なエポキシ樹脂を得るべく鋭意研究した結果、エポキシ樹脂として、ジエポキシエチルベンゼンとフェノール性水酸基を 2 個有する化合物とを反応させて得られるエポキシ樹脂を用いることにより、上記の課題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明は、下記一般式（1）で表されるエポキシ樹脂に関する。



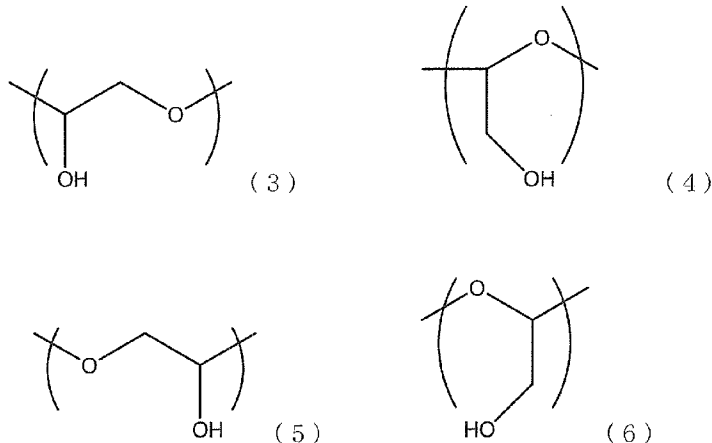
ここで、Aは置換基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、nは1から15の数を示す。

[0011] また、本発明は、ジエポキシエチルベンゼンとフェノール性水酸基を 2 個有する化合物とを反応させて得られ、上記一般式（1）で表されるエポキシ樹脂を主成分として含むエポキシ樹脂である。このエポキシ樹脂は副成分を含むことができ、副成分として、下記一般式（2）で表されるエポキシ樹脂を含むことが好ましい。



ここで、A及びnは一般式（1）と同意である。B₁は下記式（3）又は下

記式（４）で表される２価の基であり、 B_2 は下記式（５）又は下記式（６）で表される２価の基であるが、 B_1 が式（３）で表される２価の基であり、かつ B_2 が（５）で表される２価の基である場合を除く。



[0012] 更に、本発明は、ジエポキシエチルベンゼンとフェノール性水酸基を２個有する化合物とを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法に関する。この製造方法で得られるエポキシ樹脂は上記一般式（１）で表されるエポキシ樹脂を主成分として含むエポキシ樹脂であり、副成分として、上記一般式（２）で表されるエポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0013] 上記エポキシ樹脂の製造方法において、フェノール性水酸基を２個有する化合物としては、ビスフェノール系化合物又はビフェノール系化合物が好ましく挙げられる。

[0014] 更にまた、本発明は上記のエポキシ樹脂と、硬化剤を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関する。このエポキシ樹脂組成物は更に硬化促進剤を含有することがよい。また、本発明はこのエポキシ樹脂組成物を成形硬化させてなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物に関する。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] 本発明のエポキシ樹脂（Ａ）の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0016] まず、本発明のエポキシ樹脂について説明する。

[0017] 本発明のエポキシ樹脂は、上記一般式（１）で表される。ここで、 A は置

換基を有していてもよい2価の芳香族基であり、フェノール性水酸基を2個有する化合物（以下、2価のフェノール化合物ともいう）から生じる基であるので、後記する2価のフェノール化合物からも理解される。

[0018] これら好ましい2価の芳香族基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセン基、ジフェニルメタン基、1, 1-ジフェニルエタン基、1, 1, 1-メチルジフェニルエタン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホキシド基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルケトン基、フェニルベンゾエート基、ビフェニル基、スチルベン基、ジアゾベンゼン基、アニリンベンジリデン基及びこれらの誘導体等が例示される。ここで、アントラセン基はアントラセンから2つの水素が除かれて生ずる基をいい、ジフェニルメタン基、1, 1-ジフェニルエタン基、1, 1, 1-メチルジフェニルエタン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホキシド基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルケトン基、フェニルベンゾエート基、ビフェニル基、スチルベン基、ジアゾベンゼン基、アニリンベンジリデン基は、 $-\text{Ph}-\text{X}-\text{Ph}-$ で表される基をいい、Phはベンゼン環であり、Xは CH_2 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、O、S、SO、 SO_2 、CO、COO、単結合、 C_2H_2 、 N_2 又はCHNである。

[0019] 上記2価の芳香族基は置換基を有することができ、好ましい置換基としては、メチル基、エチル基、アリル基、プロパルギル基、フェニル基、ベンジル基等の炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、アリルオキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～8の芳香族炭化水素基又は塩素、臭素等のハロゲンである。

[0020] 中でも、2価の芳香族基としては、高耐熱性、低熱膨張性、低吸湿性の観点から、立体障害が少なく、かつ対称性に優れた構造を有するものが好ましく、特に2, 6-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、4, 4'-ジフェニルメタン基、4, 4'-ジフェニルエーテル基又は4, 4'-ビフェニル基が好適に選択される。

- [0021] 一般式（１）において、 n は１から１５の数を表し、好ましい n の値は、適用する用途に応じて異なる。この数は平均値（数平均）である。例えば、フィラーの高充填率化が要求される半導体封止材の用途には、低粘度であるものが望ましく、 n の値は、１～５、好ましくは１～３、更に好ましくは、 n が１のものが３０ｗｔ％以上含まれるものである。
- [0022] 本発明のエポキシ樹脂は、ジエポキシエチルベンゼンとフェノール性水酸基を２個有する２価のフェノール化合物とを反応させることで製造することができる。この反応では、ジエポキシエチルベンゼンのエポキシ基が開環して２価のフェノール化合物とエーテル結合を生じて結合して、重合する。この開環は α 位と β 位のどちらからでも開環が起り得るが、式（１）のエポキシ樹脂が主成分となり、一般式（２）のエポキシ樹脂が副成分となる。また、 n が増えると α 位と β 位で開環した構造単位の両方を含むエポキシ樹脂も少量副成分として含まれる。 α 位又は β 位で開環した構造単位は式（３）～式（６）に示される。ここで、一般式（２）の B_1 及び B_2 が同時に式（３）及び式（５）の構造単位を有する場合は一般式（１）と同じとなるので、その場合は除かれる。
- [0023] 本発明のエポキシ樹脂は、式（１）のエポキシ樹脂又はこのエポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂である。式（１）のエポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂である場合、副成分としては式（２）のエポキシ樹脂が含まれる。更に、場合により α 位と β 位で開環した構造単位を含むエポキシ樹脂（以下、エポキシ樹脂（３）ともいう）が含まれる。式（１）のエポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂である場合、通常、式（１）のエポキシ樹脂は５０％以上、好ましくは６０％以上含まれる。式（２）のエポキシ樹脂は５０％未満、好ましくは１０～４０％含まれる。また、エポキシ樹脂（３）の量は n 数によって変化するが、 α 位と β 位で開環する確率が上記範囲であるので、おおむねそれから計算可能である。しかし、多くとも５０％未満である。なお、式（１）のエポキシ樹脂、式（２）のエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂（３）はいずれも組成式が同じで、エポキシ基及びヒドロキシを有す

るので、類似の性質を示す。

- [0024] ジエポキシエチルベンゼンと2価のフェノール化合物とを必要に応じて触媒の存在下、50～200℃で1～20時間反応することにより本発明のエポキシ樹脂が得られる。
- [0025] ジエポキシエチルベンゼンと2価のフェノール化合物の反応割合は、ジエポキシエチルベンゼンと2価のフェノール化合物のモル比で100/10～100/95、好ましくは、100/15～100/70となる反応割合が好ましい。このモル比を調整することによりn数を制御することができる。また、ジエポキシエチルベンゼンを過剰に使用することにより末端をエポキシ基とすることができる。
- [0026] この際に使用できる触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、イミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスホニウム塩等が挙げられる。触媒使用量としては、用いる触媒により異なるが、ジエポキシエチルベンゼンの重量に対して、0.001～3%であることが好ましく、さらに好ましくは0.01%～2%である。
- [0027] 反応を行うに際しては、必要に応じて有機溶媒を用いてもよい。有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、MIBK、MEK等のケトン系溶媒等が挙げられる。溶媒の使用量としては、ジエポキシエチルベンゼン及び2価のフェノール化合物の合計重量100重量部に対して通常10～1000重量部、好ましくは20～200重量部である。
- [0028] ジエポキシエチルベンゼンは、ジビニルベンゼンを過酸化物によりエポキシ化したものを使用できる。エピクロロヒドリンを用いないため、得られる化合物は、塩素含有量が少ない。過酸化物としては、通常の方法により得られる過酸、過酸化水素、又は有機過酸化物を使用することができる。ジビニルベンゼンが異性体混合物である場合、このエポキシ化合物も異性体混合物

となるが、差し支えない。

- [0029] 本発明の製造方法で用いられる2価のフェノール化合物は、公知のものがいずれも使用でき、前記したAにフェノール性水酸基が結合したA(OH)₂で表わされる2価のフェノール化合物が使用される。好ましくはビスフェノール系化合物又はビフェノール系化合物である。
- [0030] 本発明の製造方法で得られるエポキシ樹脂は、式(1)のエポキシ樹脂又はこのエポキシ樹脂と式(2)のエポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂である。そして、エポキシ樹脂(3)少量成分として含む。
- [0031] 本発明のエポキシ樹脂組成物で用いる硬化剤としては、公知慣用の化合物がいずれも使用できるが、そのうちでも代表的なものとしては、ジシアンジアミド、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等の潜在性硬化剤、フェノール、置換フェノール類およびビスフェノール類から誘導される各種ノボラック樹脂とその変性物、メタフェニレンジアミン、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などの芳香族アミン類、ポリアミド樹脂およびこれらの変性物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤等が挙げられる。これらの硬化剤は単独でも2種以上の併用でもよい。硬化剤は、常温硬化用のものと加熱硬化用のものを用途に応じて使い分けることが好ましい。
- [0032] これら硬化剤の使用量は、特に制限されるものではないが、エポキシ樹脂の固形分100重量部に対して2~70重量部である。但し、この混合比は使用する硬化剤の種類により大きく変化するので最適条件を適宜決定することが必要である。
- [0033] 上記の各化合物を硬化剤として用いる際は、硬化促進剤を適宜使用することができる。硬化促進剤としては公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられ、これらは単独のみならず2種以上の併用も可能である。
- [0034] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて充填剤、繊維、カップリ

ング剤、難燃剤、離型剤、発泡剤等のその他の成分を添加することができる。この際の充填剤としては、例えばポリエチレン粉末、ポリプロピレン粉末、石英、シリカ、珪酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、石膏、ベントナイト、蛍石、二酸化チタン、カーボンブラック、黒鉛、酸化鉄、アルミニウム粉末、鉄粉、タルク、マイカ、カオリンクレー等が、繊維としては、例えばセルロース繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維等が、カップリング剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤等が、難燃剤としては、例えば臭素化ビスフェノールA、三酸化アンチモン、燐系化合物等が、離型剤としては、例えばステアリン酸塩、シリコーン、ワックス等が、発泡剤としては、例えばフロン、ジクロロエタン、ブタン、ペンタン、ジニトロペンタメチレンテトラミン、パラトルエンスルホニルヒドラジッド、あるいは、フロン、ジクロロエタン、ブタン、ペンタン等が塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体やスチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体の殻内に充填されている膨張性熱可塑性樹脂粒子等が挙げられる。

[0035] 本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にエポキシ樹脂組成物の硬化物とすることができる。例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤、必要により硬化促進剤及びその他の添加剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合してエポキシ樹脂組成物を得、そのエポキシ樹脂組成物を溶融後注型あるいはトランスファー成形機などを用いて成形し、さらに80～200℃に加熱することにより硬化物を得ることができる。

[0036] また、本発明のエポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形して硬化物を得ることなどもできる。例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤、希釈用溶剤などを均一になるまで加熱、攪拌し、これをガラスクロスに含浸させ加熱半乾燥して溶剤分を飛ばしたプリプレグを、必要枚数重ねて80～200℃で1時間以上加熱プレスすることによりガラスクロス積層板を作製することができる。

る。

[0037] この際用いる希釈用溶剤の具体例としては、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ等が好ましく、その使用量は、エポキシ樹脂組成物と該希釈用溶剤の合計重量に対し、10～70重量%、好ましくは、15～65重量%である。

[0038] こうして得られる硬化物は塩素含有量が低く、高い耐熱性を有しているため、本発明のエポキシ樹脂組成物は、広範な分野で用いることができる。具体的には成形材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジスト等広範囲の用途に使用できる。

実施例

[0039] 次に本発明の特徴を更に明確にするため実施例を挙げて具体的に説明する。なお、文中の「部」、「%」は全て重量基準を示すものである。

[0040] 合成例 1

3 L 反応器にジビニルベンゼン（新日鐵化学製 DVB-960 ジビニルベンゼン含有量 97%、m-体/p-体 = 62 : 38）300 部、酢酸エチル 1200 部を装入し攪拌した。次いで、過酢酸 30% 含有酢酸エチル溶液 1640 部を 3 時間かけて滴下した。滴下中は反応温度が 30℃ になるように制御を行った。滴下後、さらに 30℃ にて 3 時間攪拌を行った。反応液を室温まで冷却した後、20% NaOH 水溶液 1208 部を加え、1 時間攪拌後、水層を分離し、未反応の過酢酸及び、生成した酢酸の除去を行った。エバポレーターにて、酢酸エチルを減圧留去した後、精製蒸留（留出温度 10 torr 150℃）を行い、ジエポキシエチルベンゼン 151.6 部を得た。得られたジエポキシエチルベンゼンのエポキシ当量は 81 g/eq、25℃ における粘度は 18 mPa・s、純度は 97.1%（ガスクロマトグラフィー面積%）、m-体/p-体 = 64 : 36（¹H-NMR 積分比）であった。

[0041] 実施例 1

攪拌機、コンデンサー、温度計を取り付けたセパラブルフラスコに、合成

例１で製造したジエポキシエチルベンゼンを６１部、ビスフェノールＡ（東京化成工業株式会社製）を４１部、メチルイソブチルケトン（東京化成工業株式会社製）１０２部を仕込み８０℃に加熱し攪拌下で完全に溶解した後、触媒としてトリフェニルホスフィン０．０７部を添加し、１３０℃まで昇温し６時間、反応を行った。反応終了後、５ｔｏｒｒの減圧下、１２０℃で脱揮を行った。エポキシ当量２５９ｇ／ｅｑ、淡黄色透明な粘張液体であるエポキシ樹脂（Ａ）１００部を得た。ボンベ燃焼法による全塩素含有量は、０．５ｐｐｍ未満であった。エポキシ樹脂（Ａ）の¹H-NMRスペクトルを図１に示す。

[0042] 実施例２

攪拌機、コンデンサー、温度計を取り付けたセパラブルフラスコに、合成例１で製造したジエポキシエチルベンゼンを６１部、ビスフェノールＦ（本州化学工業株式会社製）を４１部、メチルイソブチルケトン１０１部を仕込み８０℃に加熱し攪拌下で完全に溶解した後、触媒としてトリフェニルホスフィン０．０７部を添加し、１３０℃まで昇温し６時間、反応を行った。反応終了後、５ｔｏｒｒの減圧下、１２０℃で脱揮を行った。エポキシ当量２９８ｇ／ｅｑ、淡黄色透明な粘張液体であるエポキシ樹脂（Ｂ）１００部を得た。全塩素含有量は０．５ｐｐｍ未満であった。

[0043] 実施例３

攪拌機、コンデンサー、温度計を取り付けたセパラブルフラスコに、合成例１で製造したジエポキシエチルベンゼンを６１部、４，４'-ジヒドロキシビフェニルエーテル（東京化成化学工業株式会社製）を３８部、メチルイソブチルケトン７５部を仕込み８０℃に加熱し攪拌下で完全に溶解した後、触媒としてトリフェニルホスフィン０．０７部を添加し、１３０℃まで昇温し６時間、反応を行った。反応終了後、５ｔｏｒｒの減圧下、１２０℃で脱揮を行った。エポキシ当量２７９ｇ／ｅｑ、淡黄色透明な粘張液体であるエポキシ樹脂（Ｃ）８２部を得た。全塩素含有量は０．５ｐｐｍ未満であった。

[0044] 実施例 4

攪拌機、コンデンサー、温度計を取り付けたセパラブルフラスコに、合成例 1 で製造したジエポキシエチルベンゼンを 82 部、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(東京化成化学工業株式会社製)を 88 部、メチルイソブチルケトン 80 部を仕込み 80℃ に加熱し攪拌下で完全に溶解した後、触媒としてトリフェニルホスフィン 0.09 部を添加し、130℃ まで昇温し 6 時間、反応を行った。反応終了後、5 torr の減圧下、120℃ で脱揮を行った。エポキシ当量 342 g/e q、淡黄色固体であるエポキシ樹脂(D) 165 部を得た。全塩素含有量は 0.5 ppm 未満であった。

[0045] 実施例 1～4 で得られたエポキシ樹脂(A)～(D)は、いずれも一般式(1)で表わされるエポキシ樹脂を主成分とし、その割合は約 70 wt % であり、一般式(2)で表わされるエポキシ樹脂を約 30 wt % 含むものであった。

[0046] 実施例 5～8

実施例 1～4 で得たエポキシ樹脂 A～D に、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混合物 (70/30) 新日本理化株式会社製) を当量比が 1.0 となるように混合した。混合物に対し、0.3% の 2-エチルー 4-メチルイミダゾール(四国化成工業(株)製)を加えて均一に混合した後、120℃ 1 時間 + 150℃ 3 時間加熱硬化させ、硬化物を得た。

[0047] 比較例 1

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(YD-134 エポキシ当量 246 g/e q 全塩素含有量 1700 ppm) とリカシッド MH-700 を当量比が 1.0 となるように混合した。混合物に対し、0.3% の 2-エチルー 4-メチルイミダゾールを加えて均一に混合した後、120℃ 1 時間 + 150℃ 3 時間加熱硬化させ、硬化物を得た。

[0048] 比較例 2

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（YDF-170 エポキシ当量246 g/e q 全塩素含有量 1600 ppm）とリカシッドMH-700を等量比が1.0となるように混合した。混合物に対し、0.3%の2-エチル-4-メチルイミダゾールを加えて均一に混合した後、120℃1時間+150℃3時間加熱硬化させ、硬化物を得た。

[0049] 実施例5～8及び比較例1～2で得た硬化物について、T_g（TMA法）、曲げ弾性率、曲げ強度を測定した。測定条件は次のとおりである。

T_g：TMA法

曲げ弾性率、曲げ強度；3点曲げ法

[0050] [表1]

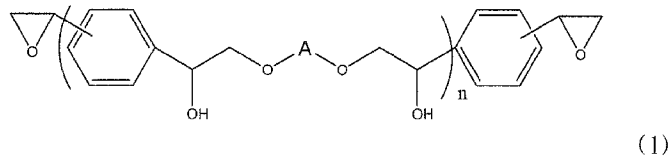
	エポキシ樹脂	T _g (℃)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ強度 (MPa)
実施例5	A	146	3720	133
実施例6	B	137	4012	132
実施例7	C	141	3433	128
実施例8	D	154	4057	140
比較例1	YD-134	136	2789	122
比較例2	YDF-170	131	2848	126

産業上の利用の可能性

[0051] 本発明のエポキシ樹脂は従来一般的に用いられてきたエポキシ樹脂と比較して、塩素含有量が低く、耐熱性、機械強度に優れ、塗料、積層板、接着剤等に有用なエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、及び硬化物を与えることができる。

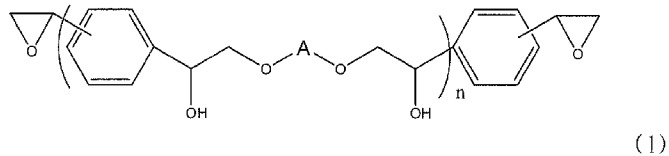
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるエポキシ樹脂。



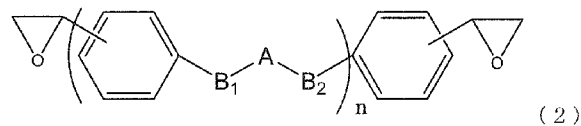
ここで、Aは置換基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、nは1から15の数を示す。

[請求項2] ジエポキシエチルベンゼンとフェノール性水酸基を2個有する化合物とを反応させて得られ、下記一般式（１）で表されるエポキシ樹脂を主成分として含むエポキシ樹脂。

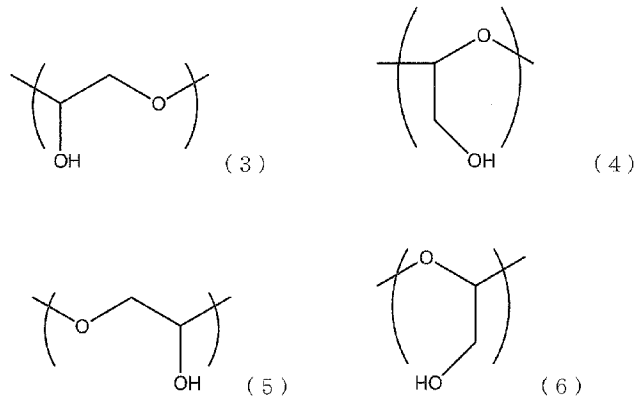


ここで、Aは置換基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、nは1から15の数を示す。

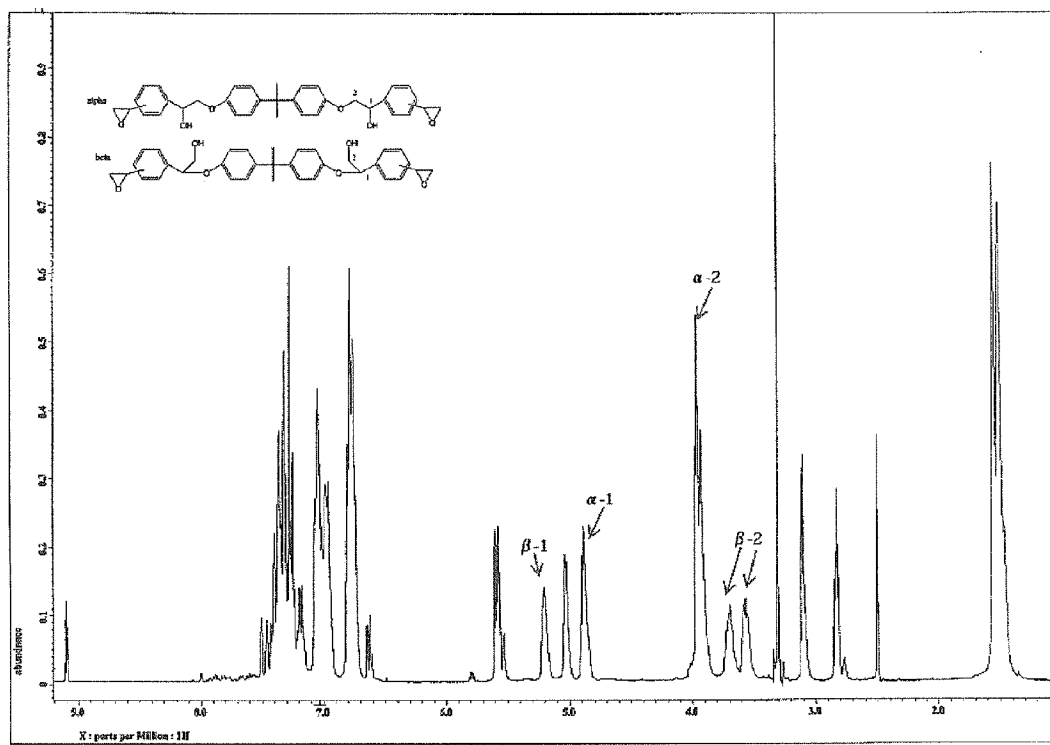
[請求項3] 副成分として、下記一般式（２）で表されるエポキシ樹脂を含む請求項2に記載のエポキシ樹脂。



ここで、Aは置換基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、nは1から15の数を示す。B₁は下記式（３）又は下記式（４）で表される2価の基であり、B₂は下記式（５）又は下記式（６）で表される2価の基であるが、B₁が式（３）で表される2価の基であり、かつB₂が（５）で表される2価の基である場合を除く。



- [請求項4] ジエポキシエチルベンゼンとフェノール性水酸基を2個有する化合物とを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法。
- [請求項5] フェノール性水酸基を2個有する化合物がビスフェノール系化合物である請求項4に記載のエポキシ樹脂の製造方法。
- [請求項6] フェノール性水酸基を2個有する化合物がビフェノール系化合物である請求項4に記載のエポキシ樹脂の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～3記載のいずれかに記載のエポキシ樹脂と、硬化剤を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。
- [請求項8] 更に硬化促進剤を含有する請求項7に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項7に記載のエポキシ樹脂組成物を成形硬化させてなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物。

[]1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/06(2006.01) i, C08G59/20(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)

C08G59/06-59/08, C08G59/20-59/38

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CA/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 11-071364 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 16 March 1999 (16.03.1999), claims; examples & US 5962547 A & EP 878471 A1 & EP 878472 A1	1-9
A	JP 49-36343 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 04 April 1974 (04.04.1974), claims; examples & US 3936309 A	1-9
A	US 2924580 A (UNION CARBIDE CORP.), 09 February 1960 (09.02.1960), claims; examples (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

"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

"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
15 April, 2010 (15.04.10)

Date of mailing of the international search report
27 April, 2010 (27.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055330

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2912389 A (UNION CARBIDE CORP.), 10 November 1959 (10.11.1959), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2006-241222 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 14 September 2006 (14.09.2006), claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08G59/06(2006.01)i, C08G59/20(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（I P C））

Int.Cl. C08G59/06-59/08, C08G59/20-59/38

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

CA/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 11-071364 A（ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレイション）1999.03.16, 【特許請求の範囲】、実施例 & US 5962547 A & EP 878471 A1 & EP 878472 A1	1-9
A	JP 49-36343 A（三菱製紙株式会社）1974.04.04, 特許請求の範囲、実施例 & US 3936309 A	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

1 5 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

赤澤 高之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 0 4 9

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	US 2924580 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 1960.02.09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	US 2912389 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 1959.11.10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-241222 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2006.09.14, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-9