



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118891302 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 01

(21) 申请号 202380028383.0

(22) 申请日 2023.03.24

(30) 优先权数据

2022-048636 2022.03.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012033 2023.03.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/182522 JA 2023.09.28

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 小野世吾 江口勇司

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 王珂

(51) Int. Cl.

C08G 59/06 (2006.01)

C07D 301/28 (2006.01)

C07D 301/30 (2006.01)

C07D 303/02 (2006.01)

C07D 303/48 (2006.01)

C08G 59/12 (2006.01)

C08G 59/24 (2006.01)

C08G 59/32 (2006.01)

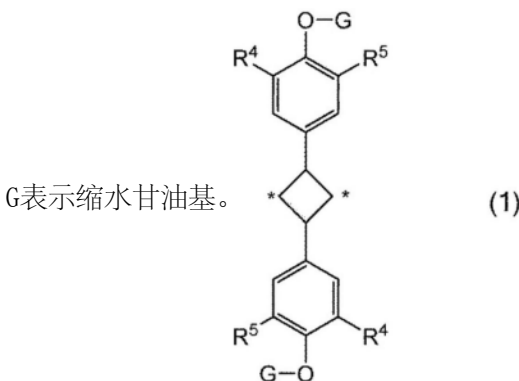
权利要求书4页 说明书27页 附图2页

## (54) 发明名称

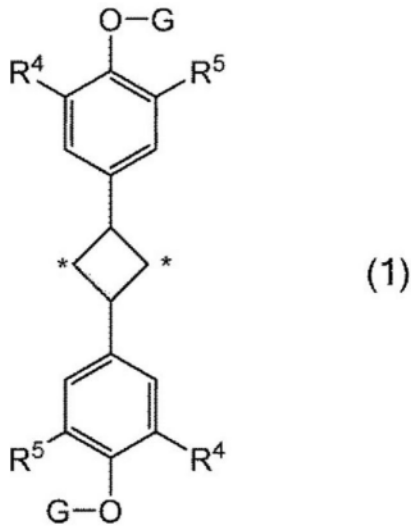
环氧树脂、环氧树脂的固化体和环氧树脂的  
制造方法

## (57) 摘要

本发明涉及具有以下式(1)表示的骨架的环  
氧树脂。需要说明的是,式(1)中, $R^4$ 和 $R^5$ 分别独  
立地为氢原子、烷氧基和-OG中的任一种。\*任选  
作为与其他结构的键合部位。 $n$ 为0~100的整数。

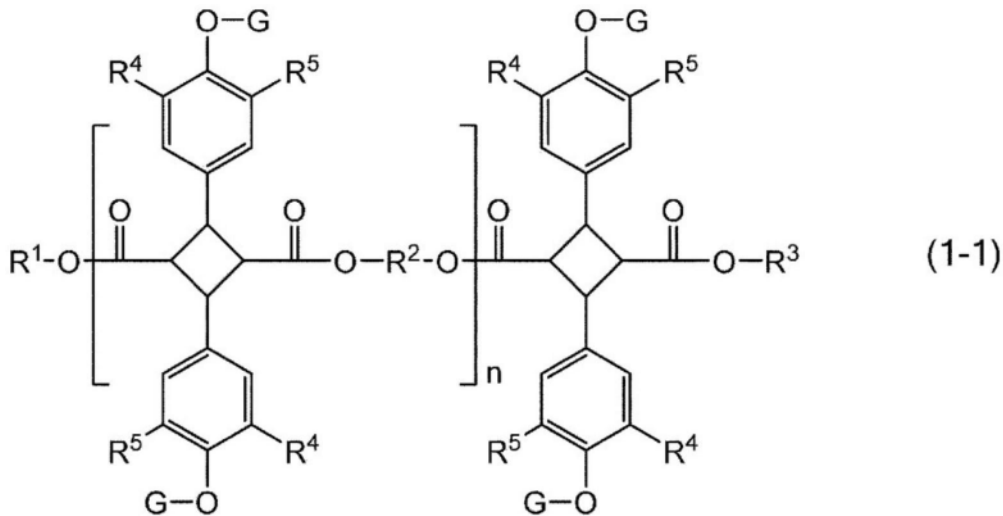


1. 一种具有以下式(1)表示的骨架的环氧树脂,  
[化学式1]



在式(1)中, $R^4$ 和 $R^5$ 分别独立地为氢原子、烷氧基和-OG中的任一种,  
\*任选作为与其他结构的键合部位,  
G表示缩水甘油基。

2. 根据权利要求1所述的环氧树脂,其具有以下式(1-1)表示的结构,  
[化学式2]

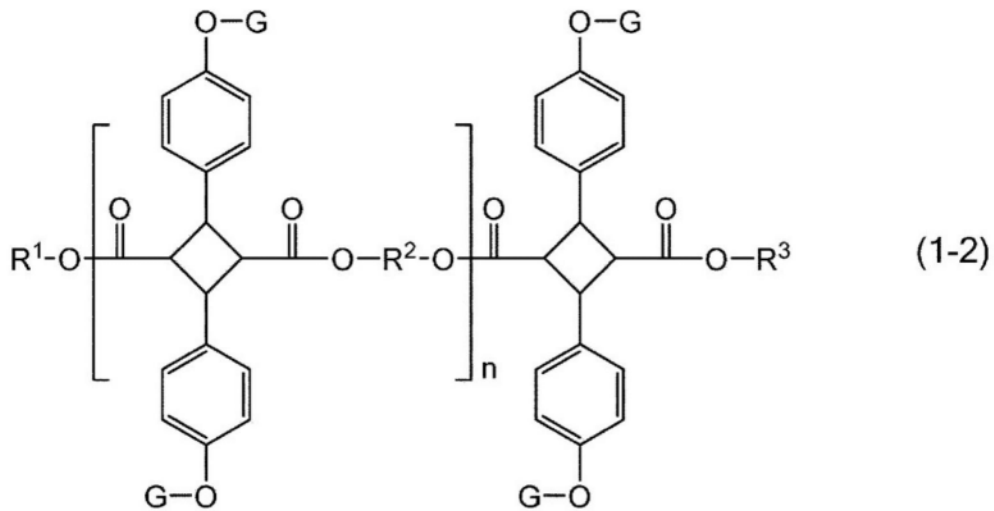


在式(1-1)中, $R^1$ 和 $R^3$ 分别独立地为任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基、或缩水甘油基, $R^2$ 为任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基,

在各苯环中分别独立地, $R^4$ 和 $R^5$ 中一者为氢原子,另一者为氢原子、-OCH<sub>3</sub>和-OG中的任一种,

$n$ 为0~100的整数。

3. 根据权利要求1所述的环氧树脂,其具有以下式(1-2)表示的结构,  
[化学式3]



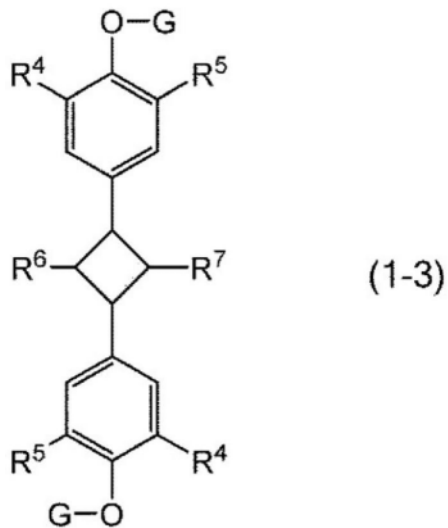
在式(1-2)中, $R^1$ 和 $R^3$ 分别独立地为任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基、或缩水甘油基, $R^2$ 为任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基, $n$ 为0~100的整数。

4. 根据权利要求2或3所述的环氧树脂,其中,  
 $R^1$ 和 $R^3$ 为缩水甘油基, $n$ 为0。

5. 根据权利要求2或3所述的环氧树脂,其中,  
 $R^1$ 和 $R^3$ 为碳原子数1~6的烷基, $n$ 为0。

6. 根据权利要求2或3所述的环氧树脂,其中,  
 $R^1$ 和 $R^3$ 为甲基。

7. 根据权利要求1所述的环氧树脂,其具有以下式(1-3)表示的结构,  
[化学式4]



在式(1-3)的各苯环中,分别独立地, $R^4$ 和 $R^5$ 中一者为氢原子,另一者为氢原子、 $-OCH_3$ 和 $-OG$ 中的任一种,

$R^6$ 为氢原子、 $-COOG$ 和 $-COOR^1$ 中的任一种, $R^7$ 为氢原子、 $-COOG$ 和 $-COOR^3$ 中的任一种,  
 $R^1$ 和 $R^3$ 为烷基。

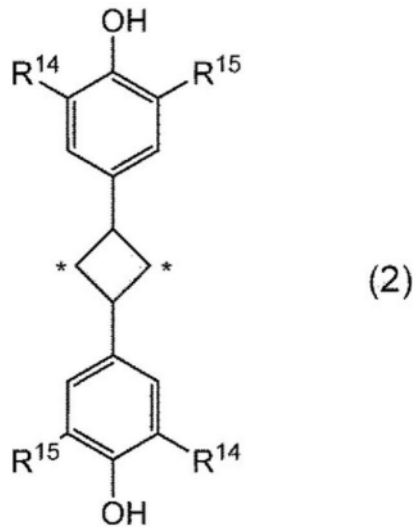
8. 根据权利要求1~3和7中任一项所述的环氧树脂,其中,  
式(1)表示的骨架来源于生物质。

9. 一种固化体,其通过使权利要求1~3和7中任一项所述的环氧树脂固化而得到。

10. 一种环氧树脂的制造方法,其中,

使具有以下式(2)表示的骨架的化合物与表卤代醇反应而得到环氧树脂,

[化学式5]

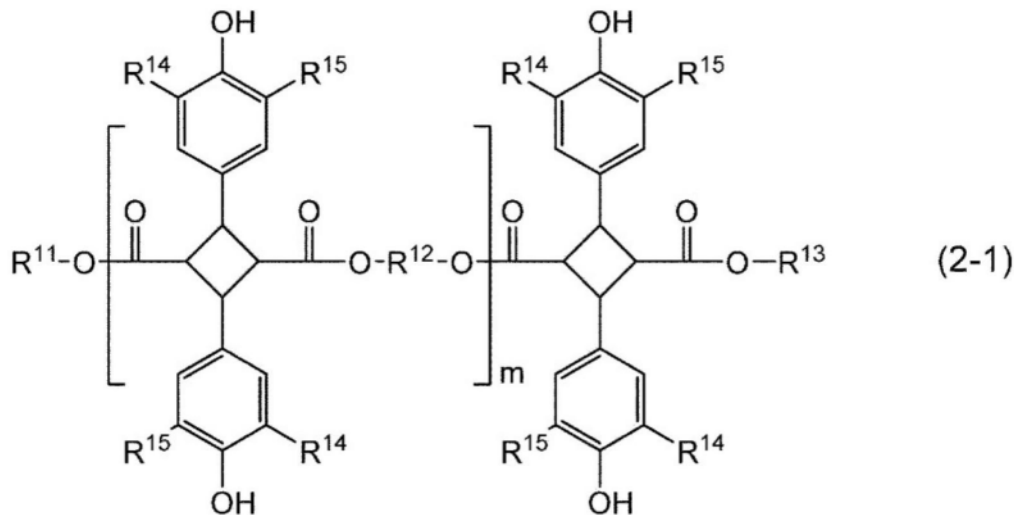


在式(2)中, $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 分别独立地为氢原子、烷氧基和-OH中的任一种,\*任选作为与其他结构的键合部位。

11. 根据权利要求10所述的环氧树脂的制造方法,其中,

使以下式(2-1)表示的化合物与表卤代醇反应而得到环氧树脂,

[化学式6]



在所述式(2-1)中, $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 分别独立地为氢原子或任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基,

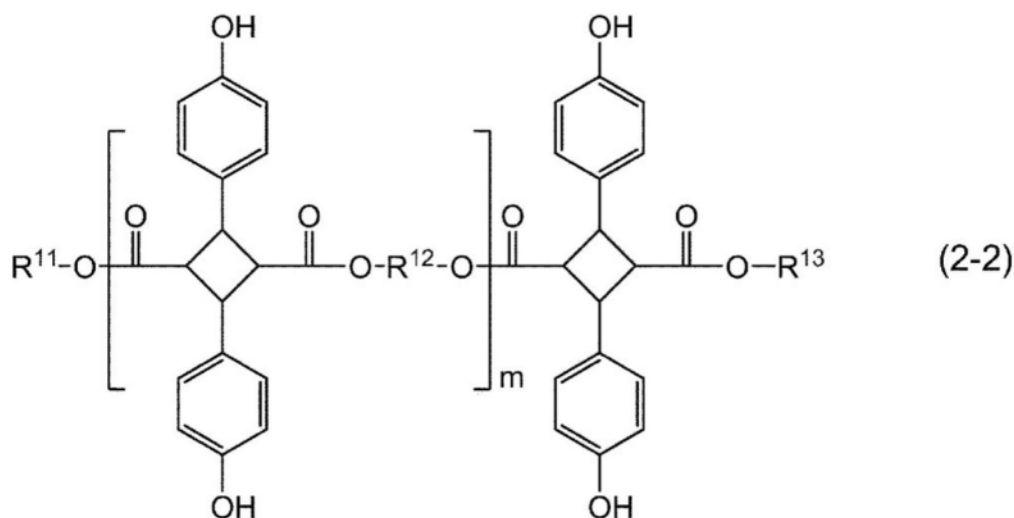
$R^{12}$ 为任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基,

在各苯环中,分别独立地, $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 中一者为氢原子,另一者为氢原子、-OCH<sub>3</sub>和-OH中的任一种,

$m$ 为0~100的整数。

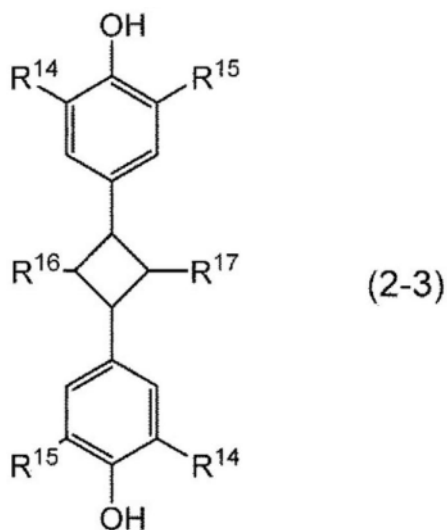
12. 根据权利要求10所述的环氧树脂的制造方法,其中,

使以下式 (2-2) 表示的化合物与表卤代醇反应而得到环氧树脂,  
[化学式7]



在所述式 (2-2) 中,  $R^{11}$ 、 $R^{13}$  分别独立地为氢原子或任选具有杂原子的碳原子数 1 ~ 20 的 1 价烃基,  $R^{12}$  为任选具有杂原子的碳原子数 2 ~ 20 的 2 价烃基,  $m$  为 0 ~ 100 的整数。

13. 根据权利要求 10 所述的环氧树脂的制造方法, 其中,  
使以下式 (2-3) 表示的化合物与表卤代醇反应而得到环氧树脂,  
[化学式 8]



在式 (2-3) 的各苯环中, 分别独立地,  $R^{14}$  和  $R^{15}$  中一者为氢原子, 另一者为氢原子、 $-OCH_3$  和  $-OH$  中的任一种,

$R^{16}$  为氢原子或  $-COOR^{11}$ , 并且  $R^{17}$  为氢原子或  $-COOR^{13}$ ,  
 $R^{11}$ 、 $R^{13}$  分别独立地为氢原子或烷基。

## 环氧树脂、环氧树脂的固化体和环氧树脂的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有吐昔酸酯结构的环氧树脂及其固化体。

### 背景技术

[0002] 石油是有限的资源,并且导致二氧化碳排放等全球环境问题,因此近年一直寻求替代资源的利用。作为石油的替代资源,生物质的利用引起关注。作为利用生物质的树脂,聚乳酸、聚羟基丁酸已经商业化,特别是以EU为中心的需求增大而增加了生产量。

[0003] 作为生物质,从操作性的观点等来看主要利用了可食用性的生物质,可食用性的生物质与其作为食物的利用竞争,因此需要利用不可食用性的生物质,并进行了各种研究。例如,非专利文献1中,公开了使用能够通过木质素的解聚等得到的阿魏酸而得到的二官能的环氧树脂,表现出与以往的双酚A型环氧树脂相比更高的玻璃化转变温度和优异的拉伸强度,进一步表现出通过使糠醇的缩水甘油醚复合化而提高性能。

[0004] 此外,近年,一直研究通过微生物生产有价值物质,例如,已知从L-酪氨酸等生物质来源的化合物使用微生物合成对香豆酸等具有羟基肉桂酸结构的化合物。通常微生物反应是高效率的反应,并且可以在温和的环境下实施。

[0005] 对可以通过微生物合成的化合物用于树脂制造进行了研究。例如,专利文献1中,公开了对羟基肉桂酸与环氧氯丙烷反应而合成环氧树脂,将得到的环氧树脂与缩水甘油糠醚一起,通过固化剂进行固化,从而具有较高的玻璃化转变温度和优异的机械强度。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:中国公开CN112409298号

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:Jiale Ye et al. "High-performance bio-based epoxies from ferulic acid and furfuryl alcohol:synthesis and properties", Green Chem., 2021, 23, 1772-1781

### 发明内容

[0011] 发明所解决的技术问题

[0012] 然而,木质素等不可食用性的生物质来源的成分不易分解,因此难以高效地得到作为原料的化合物,用于合成环氧树脂的工序容易变得复杂。此外,从生物质得到的化合物与通常石油化学品来源的聚合物相比时存在性能较差这样的问题。

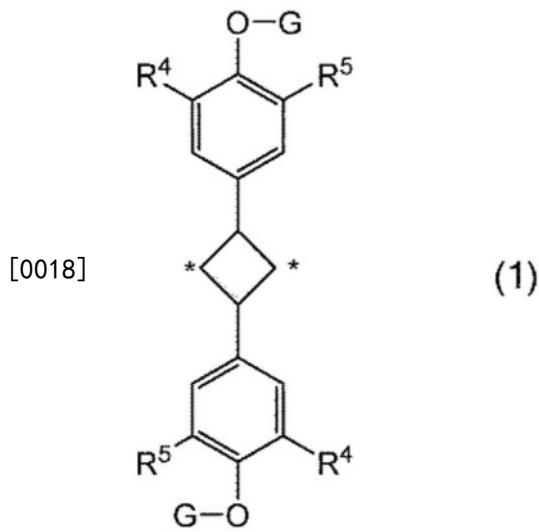
[0013] 因此,本发明提供一种环氧树脂,其为可以从生物质得到的化合物,同时可以容易制造,并且热性能良好。

[0014] 解决问题的技术手段

[0015] 本发明人发现,从作为通过微生物容易生产的对香豆酸的二聚体的二羟基吐昔酸得到的环氧树脂可以解决所述问题,完成了本发明。本发明提供以下的[1] ~ [13]。

[0016] [1]一种具有以下式(1)表示的骨架的环氧树脂,

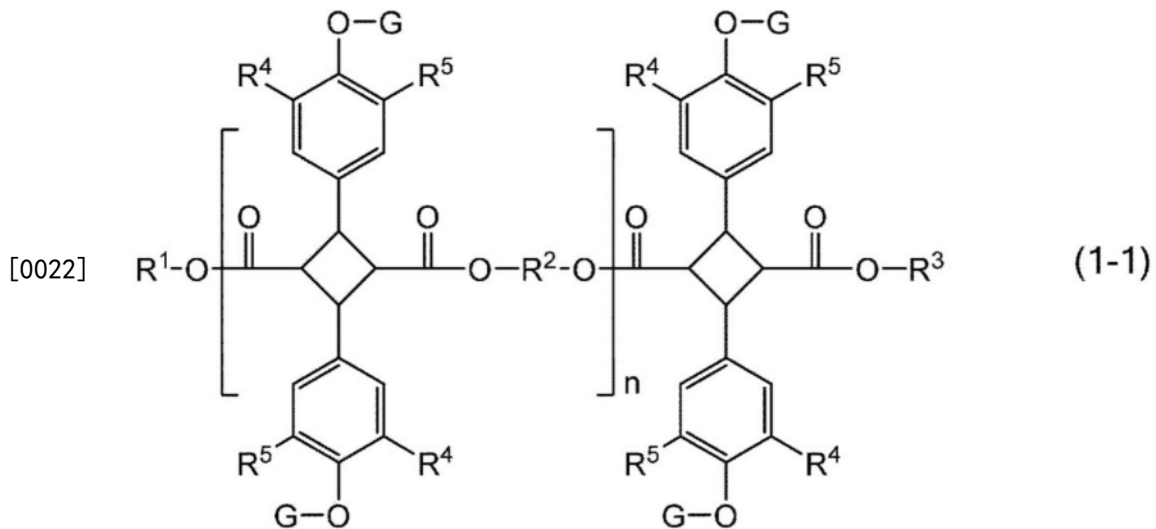
[0017] [化学式1]



[0019] 需要说明的是,在式(1)中, $R^4$ 和 $R^5$ 分别独立地为氢原子、烷氧基和-OG中的任一种,\*任选作为与其他结构的键合部位,G表示缩水甘油基。

[0020] [2]根据[1]所述的环氧树脂,其具有以下式(1-1)表示的结构,

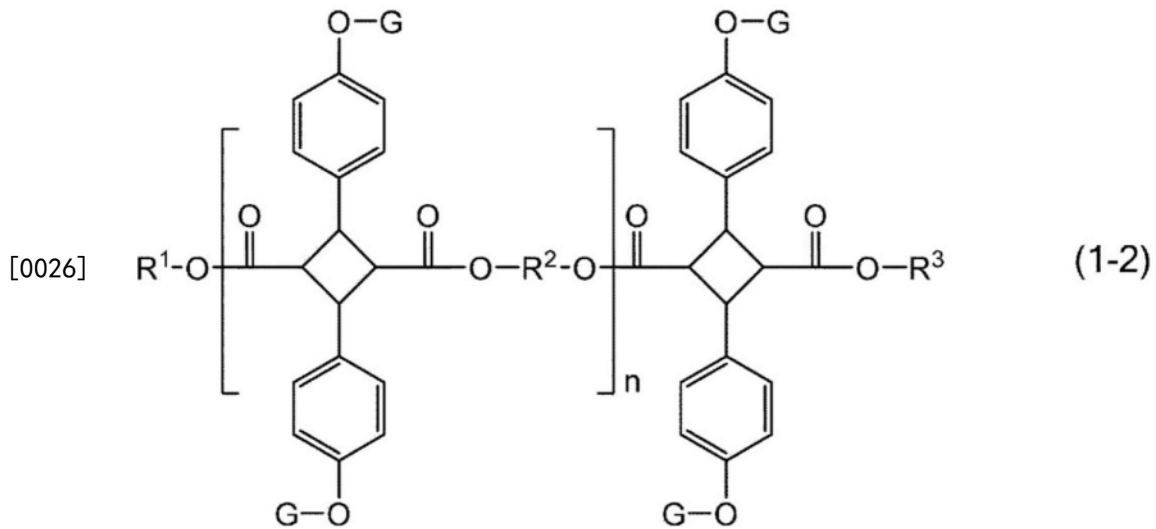
[0021] [化学式2]



[0023] 需要说明的是,在式(1-1)中, $R^1$ 和 $R^3$ 分别独立地为任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基、或缩水甘油基, $R^2$ 为任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基。各苯环中分别独立地 $R^4$ 和 $R^5$ 中一者为氢原子,另一者为氢原子、-OCH<sub>3</sub>和-OG中的任一种。 $n$ 为0~100的整数。

[0024] [3]根据[1]所述的环氧树脂,其具有以下式(1-2)表示的结构,

[0025] [化学式3]



[0027] 需要说明的是,在式(1-2)中, $R^1$ 和 $R^3$ 分别独立地为任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基、或缩水甘油基, $R^2$ 为任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基。 $n$ 为0~100的整数。

[0028] [4]根据[2]或[3]所述的环氧树脂,其中,

[0029]  $R^1$ 和 $R^3$ 为缩水甘油基, $n$ 为0。

[0030] [5]根据[2]或[3]所述的环氧树脂,其中,

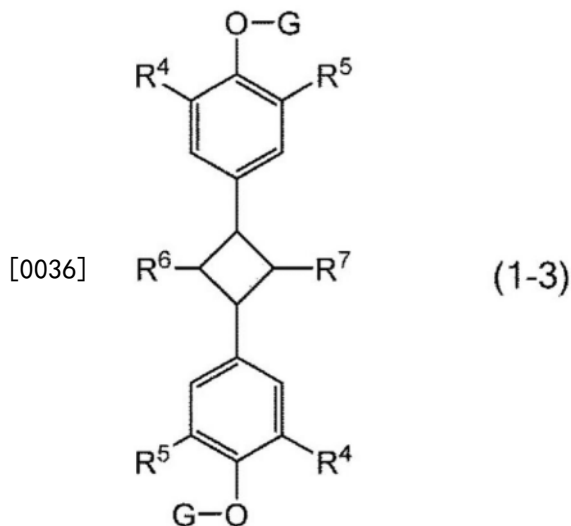
[0031]  $R^1$ 和 $R^3$ 为碳原子数1~6的烷基, $n$ 为0。

[0032] [6]根据[2]或[3]所述的环氧树脂,其中,

[0033]  $R^1$ 和 $R^3$ 为甲基。

[0034] [7]根据[1]所述的环氧树脂,其具有以下式(1-3)表示的结构,

[0035] [化学式4]



[0037] 在式(1-3)的各苯环中,分别独立地, $R^4$ 和 $R^5$ 中一者为氢原子,另一者为氢原子、 $-OCH_3$ 和 $-OG$ 中的任一种。此外, $R^6$ 为氢原子、 $-COOG$ 和 $-COOR^1$ 中的任一种, $R^7$ 为氢原子、 $-COOG$ 和 $-COOR^3$ 中的任一种, $R^1$ 和 $R^3$ 为烷基。

[0038] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的环氧树脂,其中,

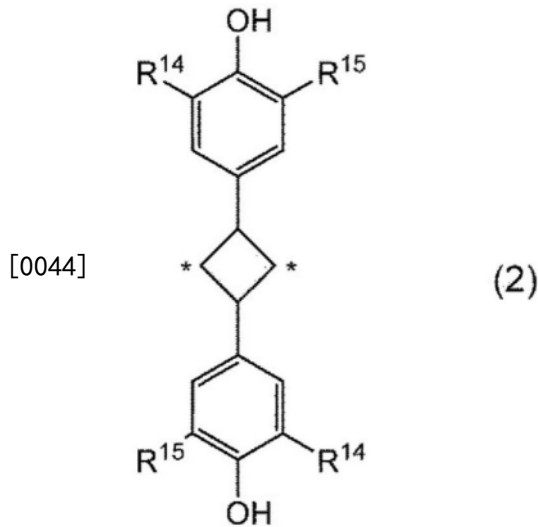
[0039] 式(1)表示的骨架来源于生物质。

[0040] [9]一种固化体,其通过使所述[1]~[8]中任一项所述的环氧树脂固化而得到。

[0041] [10]一种环氧树脂的制造方法,其中,

[0042] 使具有以下式(2)表示的骨架的化合物与表卤代醇反应而得到环氧树脂,

[0043] [化学式5]

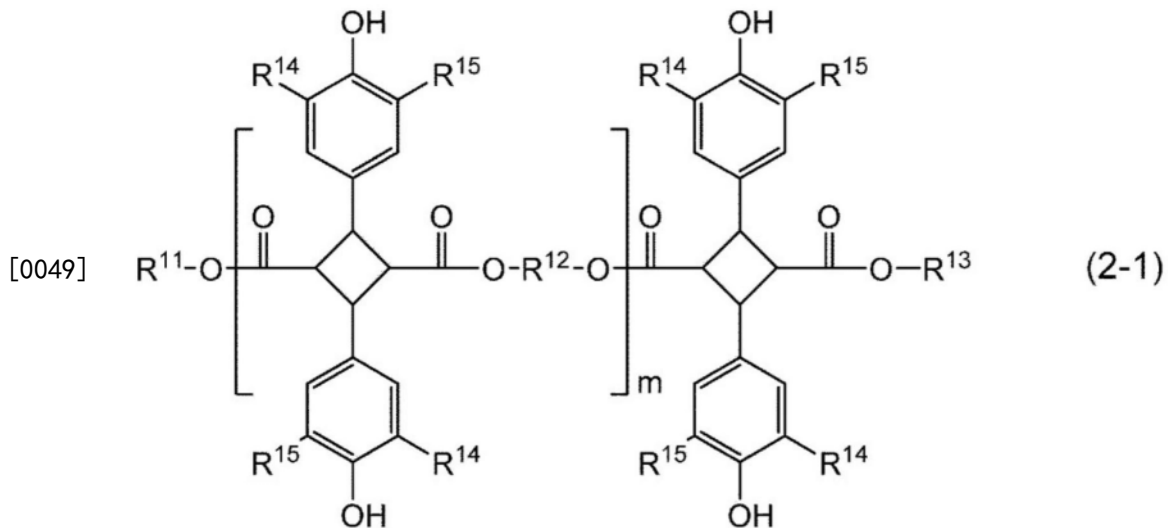


[0045] 需要说明的是,在式(2)中, $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 分别独立地为氢原子、烷氧基和-OH中的任一种,\*任选作为与其他结构的键合部位。

[0046] [11]根据[10]所述的环氧树脂的制造方法,其中,

[0047] 使以下式(2-1)表示的化合物与表卤代醇反应而得到环氧树脂,

[0048] [化学式6]

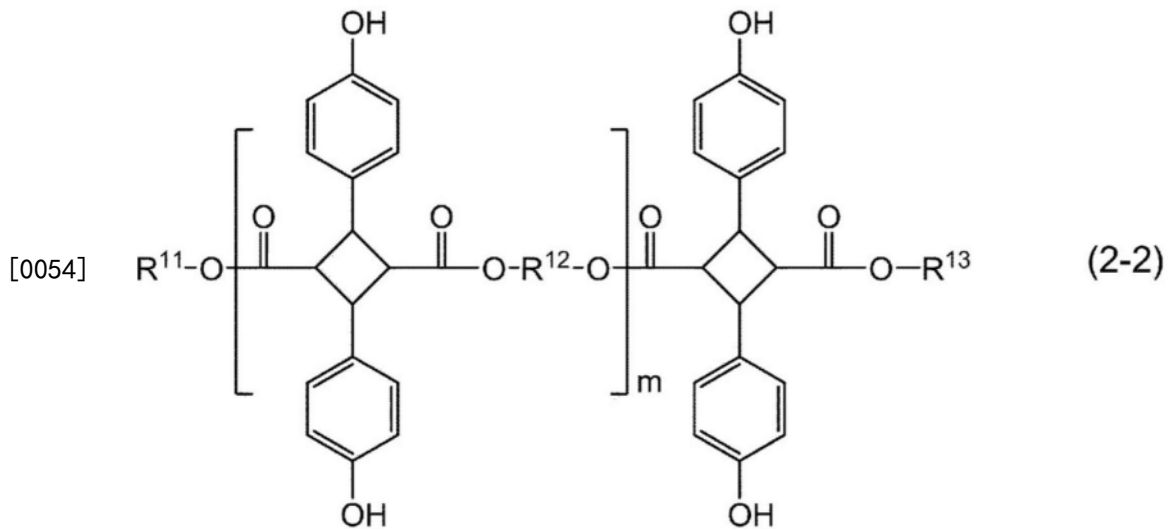


[0050] 在所述式(2-1)中, $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 分别独立地为氢原子或任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基, $R^{12}$ 为任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基。在各苯环中,分别独立地 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 中一者为氢原子,另一者为氢原子、-OCH<sub>3</sub>和-OH中的任一种。 $m$ 为0~100的整数。

[0051] [12]根据[10]所述的环氧树脂的制造方法,其中,

[0052] 使以下式(2-2)表示的化合物与表卤代醇反应而得到环氧树脂。

[0053] [化学式7]

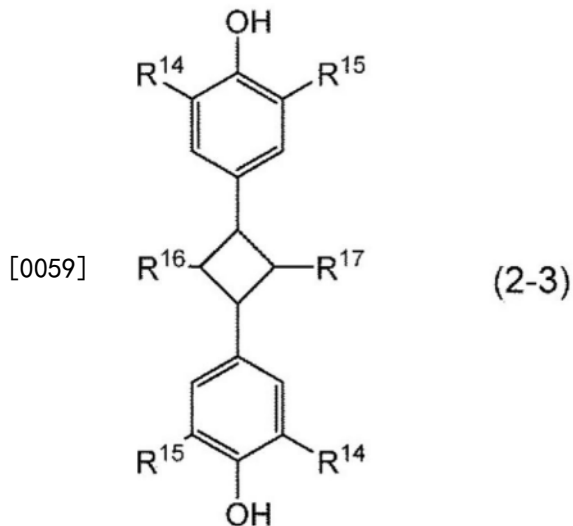


[0055] 在所述式(2-2)中, $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 分别独立地为氢原子或任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基, $R^{12}$ 为任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基, $m$ 为0~100的整数。

[0056] [13]根据所述[10]所述的环氧树脂的制造方法,其中,

[0057] 使以下式(2-3)表示的化合物与表卤代醇反应而得到环氧树脂。

[0058] [化学式8]



[0060] 在式(2-3)的各苯环中,分别独立地, $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 中一者为氢原子,另一者为氢原子、 $-OCH_3$ 和 $-OH$ 中的任一种, $R^{16}$ 为氢原子或 $-COOR^{11}$ ,并且 $R^{17}$ 为氢原子或 $-COOR^{13}$ , $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 分别独立地为氢原子或烷基。

[0061] 发明的效果

[0062] 本发明可以提供一种环氧树脂,其为可以从生物质得到的化合物,同时可以容易制造,并且热性能良好。

#### 附图说明

[0063] [图1]是表示实施例1中合成得到的4,4'-二羟基吐昔酸二甲酯的 $^1H$ -NMR谱。

[0064] [图2]是表示实施例1中合成得到的环氧树脂的 $^1H$ -NMR谱。

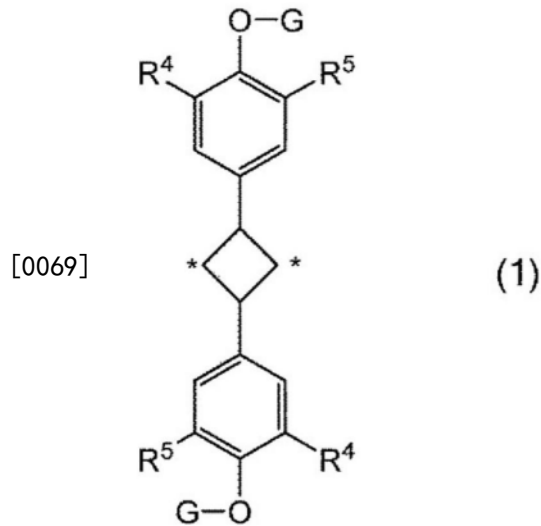
## 具体实施方式

[0065] <环氧树脂>

[0066] 下文中,对于本发明使用实施方式进一步详细地进行说明。

[0067] 本发明的环氧树脂具有以下式(1)表示的骨架。具有以下式(1)的骨架的环氧树脂为可以从生物质得到的化合物,同时可以容易制造,并且热性能良好。

[0068] [化学式9]



[0070] 式(1)中, $R^4$ 和 $R^5$ 分别独立地为氢原子、烷氧基和-OG中的任一种。\*任选作为与其他结构的键合部位。G表示缩水甘油基。

[0071] 所述式(1)中, $R^4$ 和 $R^5$ 的烷氧基只要是例如碳原子数1~4的烷氧基即可,可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等,其中优选为甲氧基(-OCH<sub>3</sub>)。

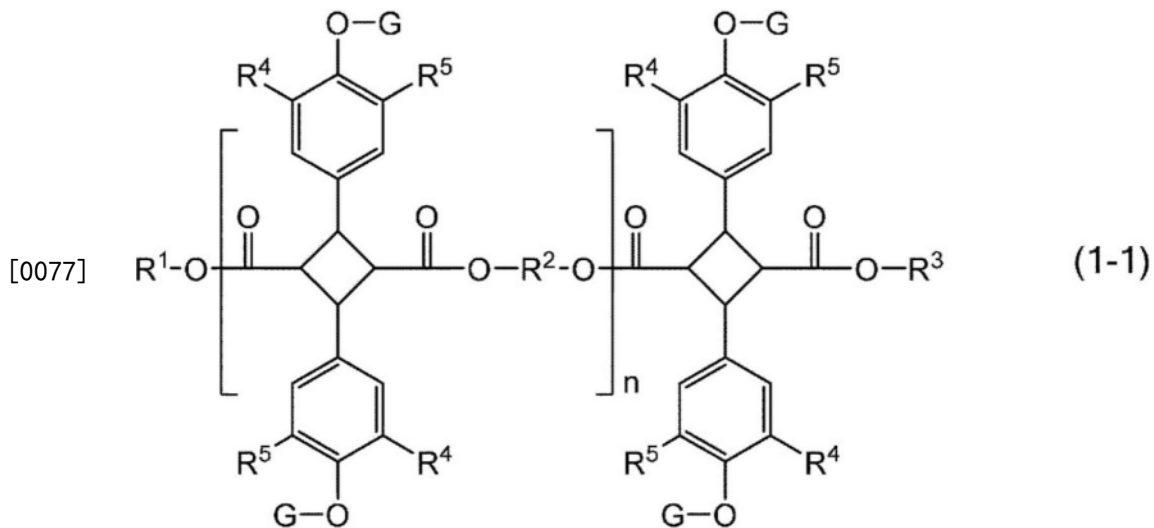
[0072] 式(1)中,各苯环中 $R^4$ 和 $R^5$ 彼此可以相同,也可以不同,各苯环中分别独立地 $R^4$ 和 $R^5$ 中任一者优选为氢原子,另一者优选为氢原子、烷氧基或-OG中的任一种。需要说明的是,在一分子中 $R^4$ 和 $R^5$ 中的另一者优选为相同基团。

[0073]  $R^4$ 和 $R^5$ 中任一者为氢原子时,可以通过如下所述的香豆酸或通过由香豆酸使用了酶的反应而得到的化合物而容易地制造。

[0074] \*为键合部位的情况下,可以通过连接基团(例如,下文的-COO-R<sup>2</sup>-COO-),与另一式(1)表示的骨架键合,也可以与其他官能团(例如,下文的-COOR<sup>1</sup>, -COOR<sup>3</sup>表示的官能团)键合。此外,在不为键合部位的情况下,可以是与两个氢原子键合的部位。

[0075] 本发明的环氧树脂优选为具有以下式(1-1)表示的结构的化合物。

[0076] [化学式10]

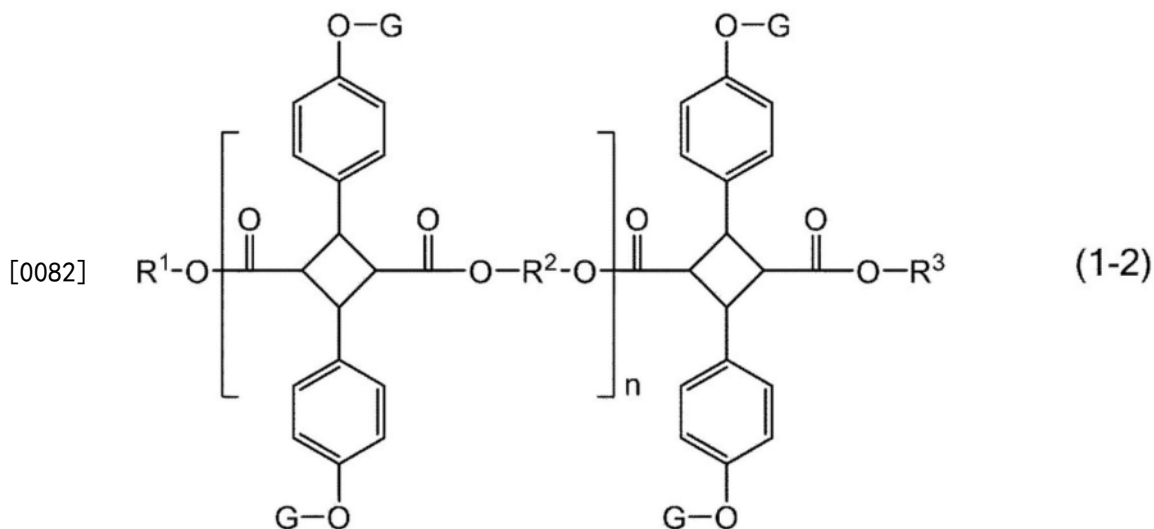


[0078] 式(1-1)中, $R^1$ 和 $R^3$ 分别独立地为任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基、或缩水甘油基, $R^2$ 为任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基。 $n$ 为0~100的整数。 $G$ 表示缩水甘油基。

[0079] 此外, $R^4$ 和 $R^5$ 与上述相同。因此,优选各苯环中分别独立地 $R^4$ 和 $R^5$ 中一者为氢原子,另一者为氢原子、 $-OCH_3$ 和 $-OG$ 中的任一种。需要说明的是,在一分子中 $R^4$ 和 $R^5$ 中的另一者优选全部为相同基团。

[0080] 此外,在式(1)、(1-1)中,从可以从生物质容易地合成的观点出发, $R^4$ 和 $R^5$ 这两者优选为氢原子。因此,本发明的环氧树脂优选具有以下式(1-2)表示的结构。

[0081] [化学式11]



[0083] 需要说明的是,在式(1-2)中, $R^1$ 和 $R^3$ 分别独立地为任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基、或缩水甘油基, $R^2$ 为任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基。 $n$ 为0~100的整数。 $G$ 表示缩水甘油基。

[0084] 分别在所述式(1-1)和(1-2)中, $R^1$ 和 $R^3$ 中的碳原子数1~20的1价烃基可以为脂肪族烃基,也可以为具有芳香环的芳香族烃基。这些可具有杂原子,也可以不具有杂原子。此外,作为杂原子,例如,可举出氮原子、硫原子、氧原子、卤素原子和磷原子。作为杂原子,没有特别限定,例如,可举出构成醚键、酯键、酮基、烷氧基等的氧原子、构成磺酰基、硫醇键等

的硫原子、取代烃基的氢原子的卤素原子等。

[0085] 1价烃基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~3。

[0086]  $R^1$ 和 $R^3$ 中的脂肪族烃基可以为饱和烃基、不饱和烃基中的任一种,可举出烷基、烯基等。就 $R^1$ 和 $R^3$ 中的1价烃基而言,从容易制造,也容易提高热稳定性等方面出发,优选为烷基。烷基可以为直链,也可以具有支链结构,也可以具有环状结构。作为具体的烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基和各种辛基等。需要说明的是,“各种”意指,除了直链(正)之外,还有包含仲、叔、iso-等的各种异构体,下文也一样。此外,作为烷基,可以具有环己基等环状结构。

[0087]  $R^1$ 和 $R^3$ 中的烷基分别独立地优选碳原子数为1~10,更优选碳原子数为1~6,进一步优选碳原子数为1~3,均最优选为甲基。

[0088] 式(1-1)和(1-2)各自中,如上所述n为0~100,优选为0~50,更优选为0~10,进一步优选为0~5,特别优选为0。可以通过降低n的数量,防止环氧树脂进行高分子量化,抑制品质的偏差,使操作性等良好。

[0089]  $R^2$ 中的碳原子数2~20的2价烃基可以为脂肪族烃基,也可以为具有芳香环的芳香族烃基。这些可以具有杂原子,也可以不具有杂原子。杂原子的详细内容如 $R^1$ 、 $R^3$ 中所述。

[0090]  $R^2$ 中的脂肪族烃基可以为饱和烃基、不饱和烃基中的任一种,优选为饱和烃基。 $R^2$ 中的饱和烃基可以是直链状,也可以具有支链结构,也可以具有环状结构。如上所述饱和和烃基可以具有或不具有杂原子,优选为不具有杂原子。 $R^2$ 中的2价烃基中的碳原子数优选为2~10,更优选为2~6,进一步优选为2~4。

[0091] 此外, $R^2$ 中的任选具有杂原子的脂肪族烃基除上述以外也优选为羟基亚丙基。羟基亚丙基是从羟基丙烷中除去与碳原子键合的2个氢原子而得到的官能团,也被称为羟基丙二基。羟基亚丙基是下文中表卤代醇来源的结构单元。

[0092] 就羟基亚丙基而言,除去的氢原子的位置和羟基的位置是任意的,典型性而言,为2-羟基丙烷-1,3-二基(-CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>-)。式(1-1)和(1-2)各自表示的化合物中, $R^2$ 为2-羟基丙烷-1,3-二基,可以由下文的表卤代醇和式(2)表示的化合物(特别是式(2-4)~(2-6)表示的化合物)容易地合成。

[0093] 需要说明的是,在一分子中有多个 $R^2$ 的情况下,在一分子中的多个 $R^2$ 彼此可以相同,也可以不同。 $R^2$ 优选为上述中的羟基亚丙基。

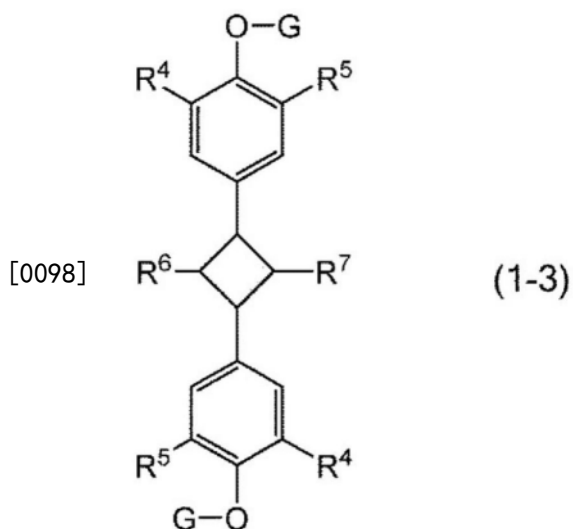
[0094] 本发明中,式(1-1)和(1-2)各自表示的结构中, $R^1$ 和 $R^3$ 这两者优选为缩水甘油基。 $R^1$ 和 $R^3$ 这两者为缩水甘油基的环氧树脂容易得到交联密度较高的环氧固化体。 $R^1$ 和 $R^3$ 这两者为缩水甘油基的情况下,在具有式(1-1)和(1-2)各自表示的结构环氧树脂中, $R^2$ 、n如上所述。因此, $R^1$ 和 $R^3$ 这两者为缩水甘油基的环氧树脂中,n特别优选为0。

[0095] 本发明中,就分别表示式(1-1)和(1-2)的化合物而言,优选为 $R^1$ 和 $R^3$ 这两者为任选具有杂原子的1价烃基的方式。在具有本方式的式(1-1)和(1-2)各自表示的结构环氧树脂中, $R^2$ 、n如上所述, $R^1$ 和 $R^3$ 中的任选具有杂原子的1价烃基的优选的方式也如上所述。因此,在本方式中, $R^1$ 和 $R^3$ 均优选为烷基,烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~3,最优选 $R^1$ 和 $R^3$ 这两者为甲基。并且,在本方式中,如上所述n特别优选为0。本方式中的环氧树脂容易得到相对柔软性优异的环氧固化体。

[0096] 本发明的环氧树脂如上所述n优选为0,因此,也优选为具有以下式(1-3)表示的结

构的化合物。

[0097] [化学式12]



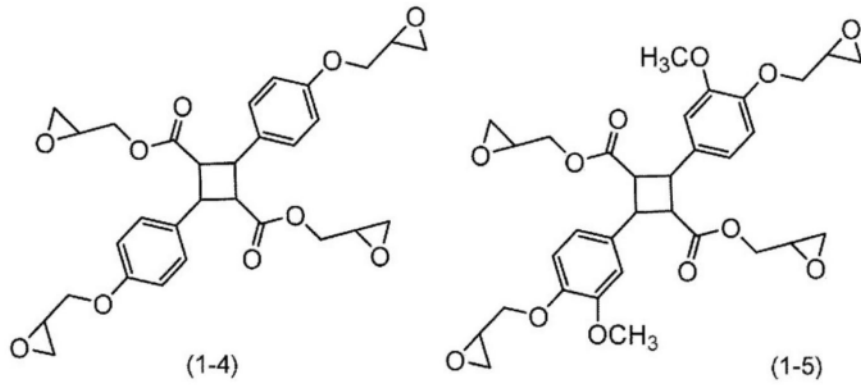
[0099] 式(1-3)中, $R^6$ 为氢原子或 $-COOR^1$ ,并且 $R^7$ 为氢原子或 $-COOR^3$ 。 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 如上所述。

[0100]  $R^4$ 和 $R^5$ 的优选的方式的详细内容如上所述。因此,式(1-3)中,各苯环中分别独立地 $R^4$ 和 $R^5$ 中一者优选为氢原子,另一者优选为氢原子、 $-OCH_3$ 和 $-OG$ 中的任一种,此时,在一分子中 $R^4$ 和 $R^5$ 中的另一者更优选为相同官能团。并且,进一步优选 $R^4$ 和 $R^5$ 这两者为氢原子。

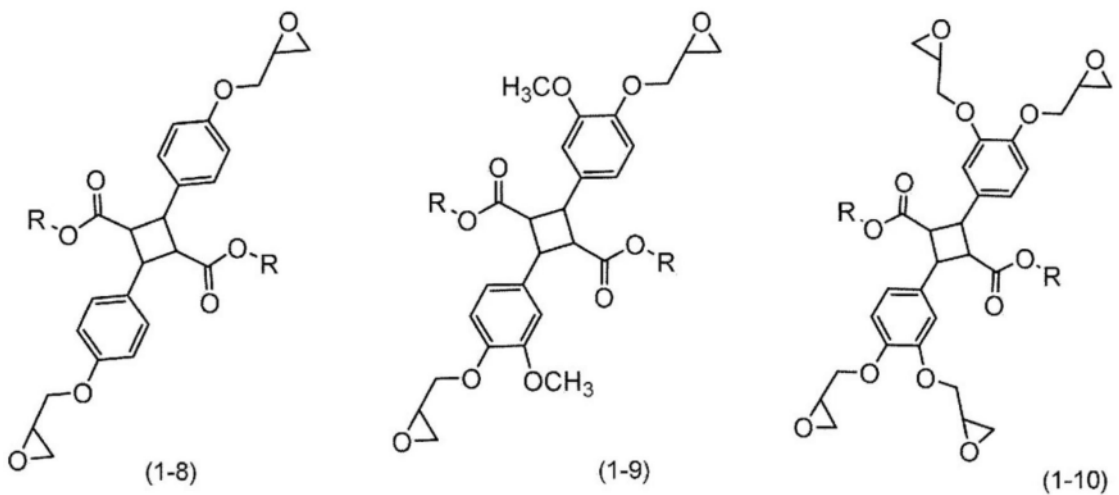
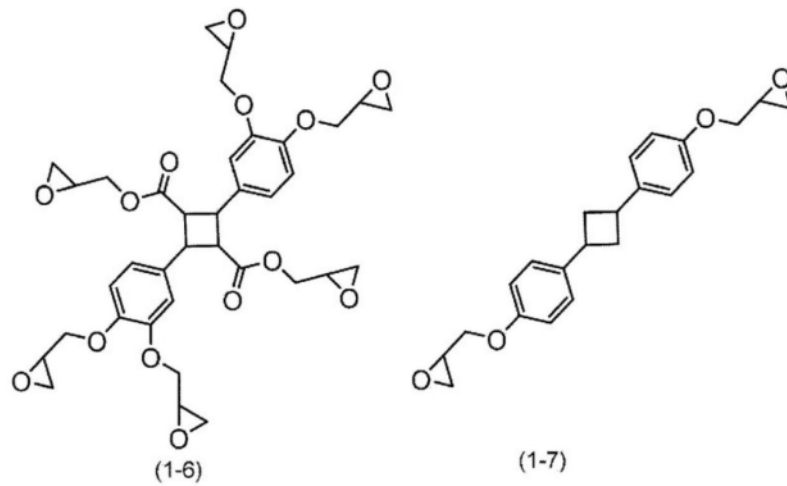
[0101] 此外, $R^1$ 和 $R^3$ 的优选的方式也如上所述。因此,式(1-3)中, $R^6$ 为氢原子、 $-COOG$ 和 $-COOR^1$ 中的任一种, $R^7$ 为氢原子、 $-COOG$ 和 $-COOR^3$ 中的任一种, $R^1$ 和 $R^3$ 优选为烷基。其中, $R^6$ 和 $R^7$ 均更优选为氢原子、 $-COOG$ 或 $-COOR$ 。

[0102] 作为表示所述式(1-3)的结构环氧树脂,优选为具有以下式(1-4)~(1-10)表示的结构的化合物,其中更优选为表示式(1-4)表示的结构的化合物。就具有以下式(1-4)~(1-10)表示的结构的化合物而言,由于可以从香豆酸或将香豆酸进行酶转换反应而得到的阿魏酸或咖啡酸、将香豆酸进行酶转换且进行脱碳反应而得到的4-乙烯基苯酚,容易地合成,因此可以从生物质原料容易地制造。

[0103] [化学式13]



[0104]

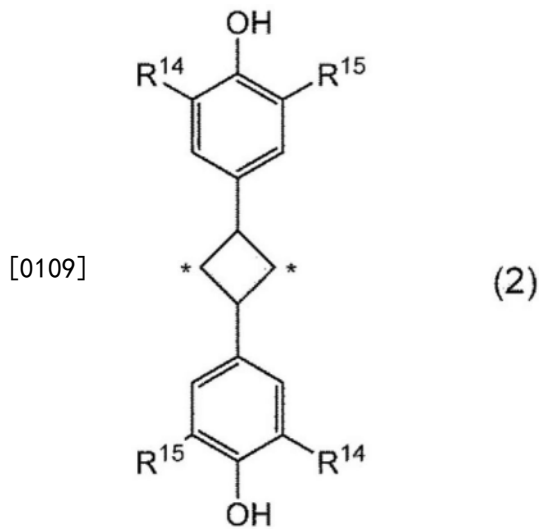


[0105] (需要说明的是,式(1-8)、(1-9)和(1-10)中,R为烷基。烷基的详细内容如上所述。)

[0106] <环氧树脂的制造方法>

[0107] 本发明的环氧树脂可以通过使具有以下式(2)表示的骨架的化合物(下文中也称为原料化合物)与表卤代醇进行反应而合成。

[0108] [化学式14]

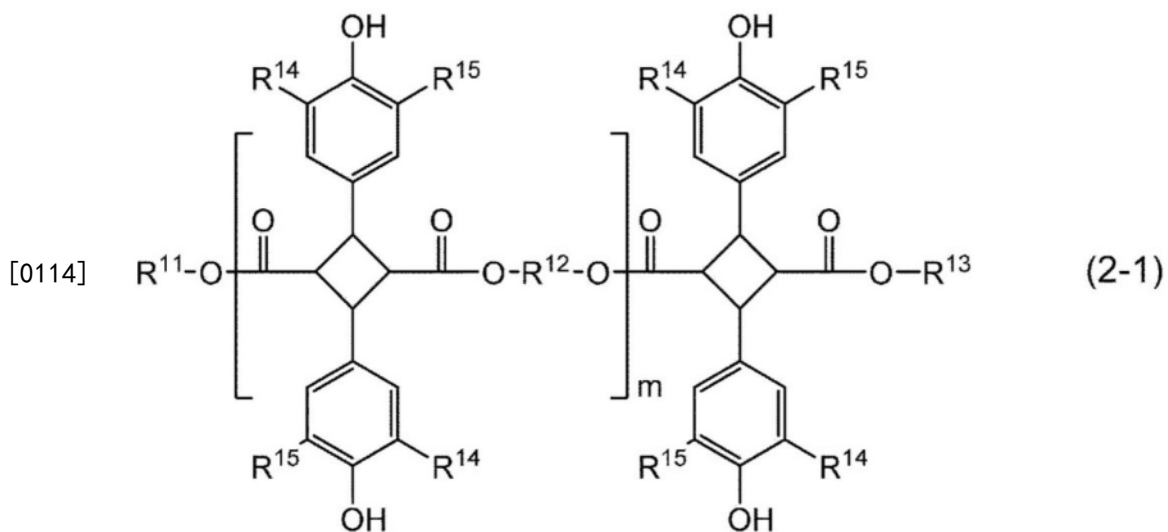


[0110] 需要说明的是,在式(2)中, $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 分别独立地为氢原子、烷氧基和-OH中的任一种。\*任选作为与其他结构的键合部位。

[0111] 在所述式(2)中, $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 的烷氧基与所述的 $R^4$ 和 $R^5$ 中的烷氧基相同,优选为甲氧基。

[0112] 在式(2)中,各苯环中 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 彼此可以相同,也可以不同,各苯环中分别独立地 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 中任一者优选为氢原子,另一者优选为氢原子、甲氧基等烷氧基、-OH中的任一种。需要说明的是,在一分子中 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 中的另一者优选为相同基团。

[0113] [化学式15]



[0115] 所述式(2-1)中, $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 分别独立地为氢原子或任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基。 $R^{12}$ 为任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基。任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烃基和任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基的详细内容如上所述。但是,任选具有杂原子的碳原子数2~20的2价烃基通常为下文的二羟基化合物来源的结构单元,因此,通常除了羟基亚丙基以外,例如,优选为不具有杂原子的饱和烃基、具有作为杂原子的醚键的饱和烃基等。

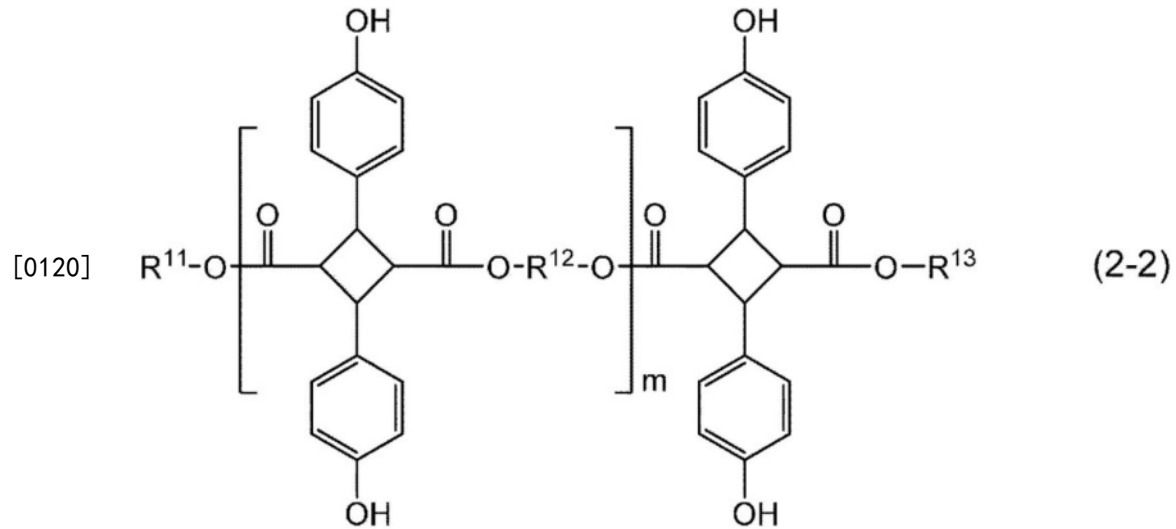
[0116]  $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 如上所述。

[0117] 式(2-1)中, $m$ 为0~100的整数,优选为0~50,更优选为0~10,进一步优选为0~5,

特别优选为0。

[0118] 此外,式(2)、(2-1)中, $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 这两者优选为氢原子。因此,原料化合物优选具有以下式(2-2)表示的结构。

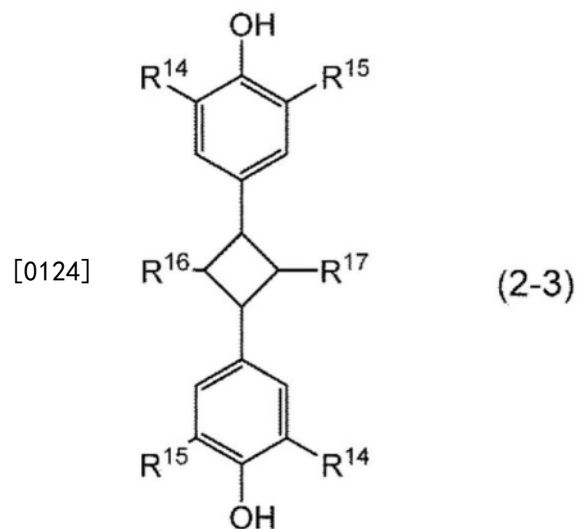
[0119] [化学式16]



[0121] 式(2-2)表示的化合物中, $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 和 $m$ 如上所述。

[0122] 此外,本发明的原料化合物如上所述 $m$ 优选为0,因此,也优选为具有以下式(2-3)表示的结构的化合物。

[0123] [化学式17]



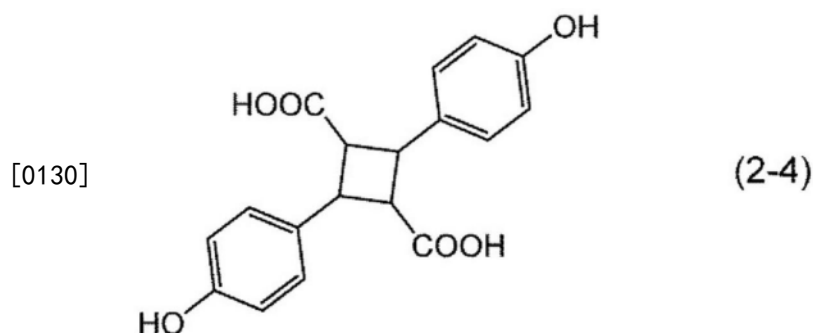
[0125] 式(2-3)中, $R^{16}$ 为氢原子或 $-COOR^{11}$ ,并且 $R^{17}$ 为氢原子或 $-COOR^{13}$ 。 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 如上所述。

[0126]  $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 的优选的方式如上所述。因此,式(2-3)中,各苯环中分别独立地 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 中一者优选为氢原子,另一者优选为氢原子、 $-OCH_3$ 和 $-OH$ 中的任一种,此时, $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 中的另一者更优选为相同官能团。并且,进一步 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 这两者优选为氢原子。

[0127] 此外, $R^{11}$ 和 $R^{13}$ 的优选的方式也如上所述。并且,式(2-3)中, $R^{16}$ 为氢原子或 $-COOR^{11}$ ,并且 $R^{17}$ 为氢原子或 $-COOR^{13}$ 。 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 分别独立地为氢原子或烷基。其中, $R^{16}$ 和 $R^{17}$ 均更优选为氢原子、 $-COOH$ 或 $-COOR$ ( $R$ 为烷基)。

[0128] 更具体而言,原料化合物优选为以下式(2-4)表示的二羟基吐昔酸或其酯化合物。

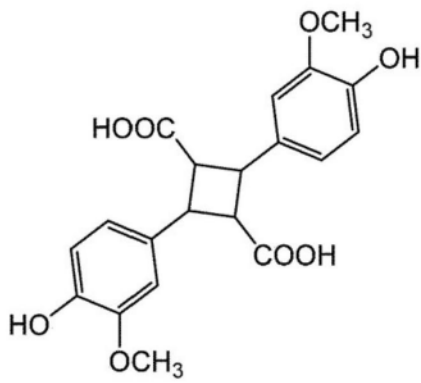
[0129] [化学式18]



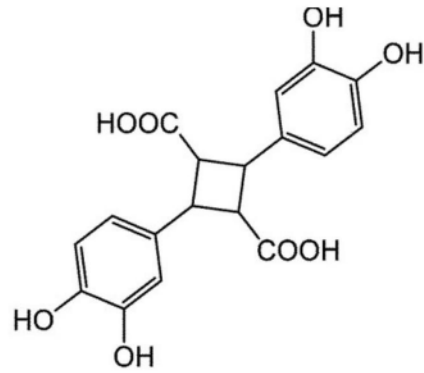
[0131] 所述式(2-4)表示的二羟基吐昔酸为对香豆酸二聚体,可以通过将对香豆酸进行二聚体化而得到。对香豆酸进行二聚体化的方法没有特别限定,可举出通过紫外线照射等光照射进行二聚体化的方法。就对香豆酸而言,可以通过UV照射使对香豆酸的 $\beta$ 位的双键裂开,通过将其分子彼此再结合而进行二聚体化,得到具有所述式(2-4)表示的结构的对香豆酸二聚体。

[0132] 此外,原料化合物可以是以下式(2-5)~(2-7)中的任一种表示的化合物或(2-5)或(2-6)表示的化合物的酯化合物。以下式(2-5)~(2-7)的化合物分别可以通过将阿魏酸、咖啡酸和4-乙烯基苯酚进行二聚体化而得到。进行二聚体化的方法没有特别限定,可举出与对香豆酸同样地,通过紫外线照射等光照射进行二聚体化的方法。就阿魏酸、咖啡酸和4-乙烯基苯酚而言,通过香豆酸进行酶转换反应而得到、或者通过香豆酸进行酶转换且进行脱碳反应而得到,因此与式(2-4)表示的二羟基吐昔酸同样地,可以容易地从生物质原料制造。

[0133] [化学式19]

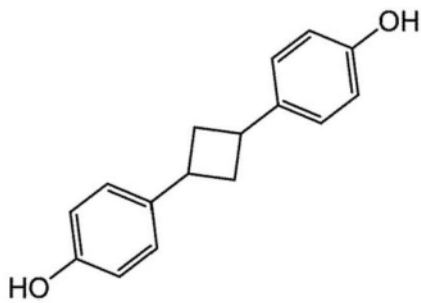


(2-5)



(2-6)

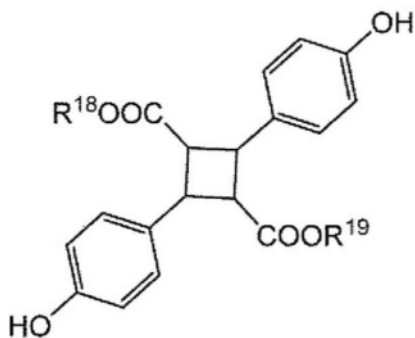
[0134]



(2-7)

[0135] 作为所述式(2-4)表示的二羟基吐昔酸的酯化合物,优选可举出具有通过所述的二羟基吐昔酸与单羟基化合物进行酯化而得到的以下式(2-8)表示的结构的化合物。

[0136] [化学式20]



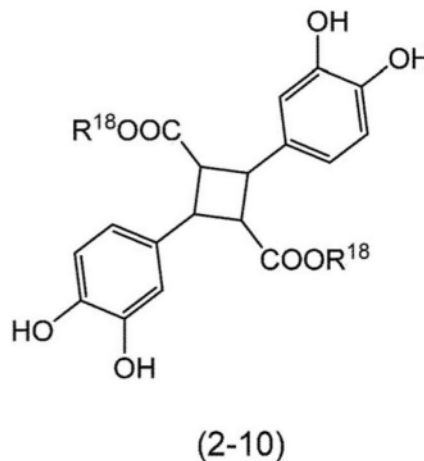
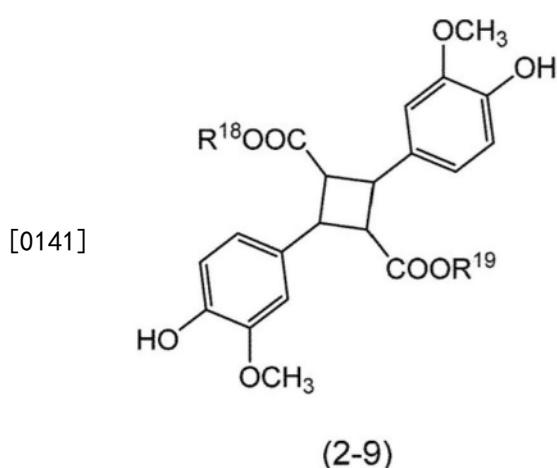
[0137]

(2-8)

[0138] 所述式(2-8)中, $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 分别独立地为任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烷基。任选具有杂原子的碳原子数1~20的1价烷基的详细内容如上所述。因此, $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 分别独立地优选为烷基,其中更优选为碳原子数1~10的烷基,进一步优选为碳原子数1~6的烷基,更进一步优选为碳原子数1~3的烷基, $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 均最优选为甲基。

[0139] 此外,作为所述式(2-5)或式(2-6)表示的化合物的酯化合物,优选可举出具有式(2-9)表示的结构的化合物,具有式(2-10)表示的结构的化合物。

[0140] [化学式21]



[0142] 所述式(2-9)、(2-10)中, $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 如所述式(2-8)所述。

[0143] 此外,作为式(2-4)表示的对香豆酸的酯化合物,可以通过二羟基化合物或二羟基化合物和单羟基化合物将所述的二羟基吐昔酸进行酯化而得到的化合物。这样至少通过二羟基化合物进行酯化而得到的化合物是式(2-1)或式(2-2)中m为1以上的化合物。

[0144] 通过二羟基化合物和单羟基化合物进行酯化的情况下,可以在通过二羟基化合物将二羟基吐昔酸进行酯化后,通过单羟基化合物进一步进行酯化,也可以在通过单羟基化合物进行酯化后,通过二羟基化合物进行酯化,也可以将基于二羟基化合物的酯化和基于单羟基化合物的酯化一同进行。

[0145] 通过二羟基化合物和单羟基化合物进行酯化的情况下,式(2-1)或(2-2)中m为1以上,并且 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 中至少一者为任选具有杂原子的1价烃基, $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 这两者优选为任选具有杂原子的1价烃基。

[0146] 通过羟基化合物(单羟基化合物、二羟基化合物或这两者)将二羟基吐昔酸进行酯化的方法没有特别限定,可举出使羧酸和羟基化合物通过酸催化剂缩合的方法、使二羟基吐昔酸为酰氯化物等酸卤化物并与羟基化合物反应的方法等,但不限于此。

[0147] 作为用于所述酯化的单羟基化合物,可以为芳香族单羟基化合物,也可以为脂肪族单羟基化合物,优选为脂肪族单羟基化合物,其中更优选为烷基单醇。烷基单醇可以是直链醇,也可以具有支链结构,也可以具有环状结构。

[0148] 作为烷基单醇,具体而言,可举出甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、各种戊醇、各种己醇、各种庚醇、各种辛醇、各种壬醇、各种癸醇、环戊醇、环己醇、甲基环己醇、环己烷甲醇等,其中特别优选为甲醇。

[0149] 此外,作为用于酯化的二羟基化合物,可以为芳香族二羟基化合物,也可以为脂肪族二羟基化合物,优选为脂肪族二羟基化合物,其中更优选为烷基二醇。脂肪族二羟基化合物可以为直链醇,也可以具有支链结构,也可以具有环状结构。

[0150] 作为脂肪族二羟基化合物的具体例,可举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、新戊基二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇等。其中优选为乙二醇。

[0151] 此外,作为式(2-5)或式(2-6)表示的化合物的酯化合物,可以通过二羟基化合物或二羟基化合物和单羟基化合物将所述的式(2-5)或式(2-6)表示的化合物进行酯化而

得到的化合物。这样至少通过二羟基化合物进行酯化而得到的化合物为式(2-1)或式(2-2)中m为1以上的化合物。

[0152] 通过二羟基化合物或二羟基化合物和单羟基化合物将式(2-5)或式(2-6)表示的化合物酯化而得到的化合物的详细内容,与式(2-4)表示的化合物的情况相同,因此省略其说明。

[0153] 作为环氧树脂的合成中可以使用的表卤代醇,可举出环氧氟丙烷、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷和环氧碘丙烷,其中在反应性和经济性方面优选环氧氯丙烷。

[0154] 如上所述,本发明的环氧树脂可以通过使具有式(2)表示的骨架的化合物与表卤代醇进行反应而得到。环氧树脂优选将具有式(2)表示的骨架的化合物与表卤代醇在例如反应器中进行混合并反应。

[0155] 本制造方法中,相对于反应体系中的具有式(2)表示的骨架的化合物,表卤代醇的添加量优选为1当量以上。可以通过使表卤代醇的添加量为1当量以上,而合成式(1)表示的化合物。需要说明的是,当量是指,相对于具有式(2)表示的骨架的化合物所具有的官能团(羟基和羧基)的摩尔当量,下文也一样。

[0156] 此外,使n的数量减少,从高收率地合成n较小、优选n为0的式(1)表示的化合物的观点出发,优选所述表卤代醇的添加量为过量。具体而言,优选为2当量以上,更优选为5当量以上,进一步优选为8当量以上。

[0157] 此外,从反应后容易除去未反应的表卤代醇,并且提高生产效率的观点出发,相对于式(2)表示的化合物的官能团,所述表卤代醇的添加量优选为50当量以下,更优选为30当量以下,进一步优选为20当量以下,更进一步优选为15当量以下。

[0158] 作为原料化合物,在使用式(2-1)、式(2-2)或式(2-3)(其中,式(2-3)中, $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 分别为 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{COOR}^{13}$ 的情况)表示的化合物, $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 为氢原子(特别是,使用式(2-4)~(2-6)中的任一种化合物作为原料时),使n的数量增大的情况下,表卤代醇的添加量可以减少,例如可以为2当量以下。 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 为氢原子的情况下,减少表卤代醇的添加量时,具有式(2)表示的骨架的化合物与表卤代醇的低聚物化容易进展,容易得到n的数量较大的式(1-1)或式(1-2)表示的化合物。

[0159] 所述具有式(2)表示的骨架的化合物与表卤代醇的反应优选在催化剂存在下进行。作为催化剂,可举出苄基三乙基氯化铵、苄基三乙基溴化铵、四丁基氟化铵、四丁基溴化铵等季铵盐等。催化剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。催化剂的添加量相对于具有式(2)表示的骨架的化合物1摩尔,优选为0.01~2摩尔,更优选为0.05~1摩尔,进一步优选为0.1~0.5摩尔。

[0160] 所述反应可以在溶剂存在下实施,也可以在没有溶剂下实施。就具有式(2)表示的骨架的化合物而言,可以通过使表卤代醇如上所述过量,而用表卤代醇适宜地稀释,在没有溶剂下实施或在少量溶剂下实施而适当地进行所述反应。作为反应溶剂,可以利用脂肪族烃类溶剂、芳香族烃类溶剂、卤素类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂等。

[0161] 所述催化剂存在下的反应在例如40~150°C下,优选60~120°C下,例如进行30分钟~24小时,优选2~12小时。

[0162] 此外,本制造方法中,除了所述催化剂以外还优选向反应体系中添加碱性化合物。通过添加碱性化合物,容易进行脱卤化氢,能够提高目标环氧树脂的收率。碱性化合物优选

在所述的催化剂存在下反应了一定时间后,添加至反应体系中,进而反应一定时间。碱性化合物添加后的反应在例如-10~30℃下,优选0~15℃下,例如进行10分钟~24小时,优选30分钟~12小时。

[0163] 作为所使用的碱性化合物,只要是作为碱发挥作用的化合物则没有特别限定。具体而言,可举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡、氢化锂、氢化钠、氢化钾、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、锂醇盐、钠醇盐、钾醇盐等金属碱。其中,在经济性和入手容易性方面,优选至少使用氢氧化钠和氢氧化钾中的任一种。

[0164] 碱性化合物没有特别限定,例如可以作为水溶液添加至反应体系。

[0165] 就所述碱性化合物的添加量而言,相对于具有式(2)表示的骨架的化合物所具有的官能团,例如多于1当量即可,优选为1.5~20当量,更优选为2~15当量。

[0166] 在本制造方法中,就作为目标产物的环氧树脂的纯化而言,可以进行表卤代醇的蒸馏除去、根据需要的所使用的反应溶剂的蒸馏除去、通过使用了水与疏水性溶剂的提取操作进行的目标环氧树脂与水溶性化合物的分离、提取溶剂的蒸馏除去、蒸馏等通常的单元操作或将它们适宜组合。

[0167] 本发明的环氧树脂的至少一部分原料可以从生物质制造,可以得到生物率较高的环氧树脂。具体而言,式(2-4)表示的二羟基吐昔酸可以通过从作为生物质来源的化合物的L-酪氨酸等通过微生物合成而得到对香豆酸,如上所述将对香豆酸光二聚体化而得到。同样地,式(2-5)~(2-7)表示的化合物也可以如上所述从生物质制造。因此,本发明的式(1)表示的骨架可以为生物质来源、特别是为通过微生物合成得到的化合物来源。其中,优选使式(1-2)中的二羟基吐昔酸来源的结构单元为生物质来源,特别是通过微生物合成得到的化合物来源。

[0168] 此外,通过微生物合成得到对香豆酸的方法具有立体选择性,可以高收率地得到对香豆酸,并且之后的二聚体化和环氧化也相对简便,因此具有本发明的式(1)表示的骨架的环氧树脂为可以从生物质得到的化合物并且可以容易地制造。

[0169] 此外,式(1-1)~(1-3)表示的化合物中, $R^1$ 和 $R^3$ 为单羟基化合物来源,并且 $R^2$ 为二羟基化合物来源,优选使作为原料的单羟基化合物和二羟基化合物为生物质来源。可以通过使其为生物质来源而进一步得到生物率较高的环氧树脂。具体而言,作为单羟基化合物,已知有生物质来源的甲醇、乙醇、丁醇,并且作为二羟基化合物,已知有生物质来源的乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等,可以通过使用它们,进一步提高环氧树脂的生物率。

[0170] <固化体>

[0171] 本发明的固化体(下文中也称为“环氧固化体”)可以通过固化所述的环氧树脂而得到。环氧固化体优选通过通常的固化剂而固化,因此,优选为包含环氧树脂和固化剂的固化性组合物的固化体。

[0172] 就环氧固化体中可以使用的固化剂而言,只要能够固化环氧树脂则没有特别限定,优选为与环氧树脂反应而形成三维网眼结构(网络聚合物)的化合物。

[0173] 作为具体的固化剂,可举出胺类固化剂、酸酐类固化剂、作为二聚体或三聚酸与聚胺的缩合物的聚酰胺树脂类、三氟化硼-胺络合物等路易斯酸类、酚或其衍生物等。此外,作为固化剂,也可以使用巯基类固化剂。

[0174] 就胺类固化剂而言,例如,可举出脂肪族聚胺和芳香族聚胺等聚胺类。作为所述脂肪族聚胺,例如,可举出乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、二丙烯三胺、四乙烯五胺、二甲基氨基丙胺、双六亚甲基三胺、环己基氨基丙胺、氨基乙基乙醇胺、单羟乙基二乙烯三胺、双羟乙基二乙烯三胺、N-(2-羟基丙基)乙二胺、六亚甲基二胺、二乙二醇双(3-氨基丙基)醚、二乙基氨基丙胺、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、孟烷二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-亚甲基双(环己胺)、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、N-氨基乙基哌嗪等。

[0175] 芳香族聚胺是具有芳香环的胺,具体而言,可举出苯二胺、二氨基二苯甲烷、二氨基苯甲醚、甲苯二胺、间苯二甲胺等各种苯二甲胺和二氨基二苯砜。

[0176] 此外,胺类固化剂可以为咪唑类固化剂、酰胺胺类固化剂等。作为咪唑类固化剂,可举出2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,2-二乙基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-芳基-4,5-二苯基咪唑、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-S-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-S-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-S-三嗪异氰尿酸加成产物、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑等。作为酰胺胺类固化剂,可举出双氰胺等。

[0177] 作为酸酐类固化剂,可举出邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、氯菌酸酐、十二炔基(dodecynyl)琥珀酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、以4-甲基六氢邻苯二甲酸酐为代表的甲基六氢邻苯二甲酸酐等。

[0178] 作为酚衍生物,可举出双酚F、双酚A等双酚类及其衍生物、三(羟基苯基)甲烷、三(羟基苯基)乙烷等3官能的酚类及其衍生物、通过苯酚酚醛清漆等酚类与甲醛进行反应而得到的化合物。

[0179] 作为巯基类固化剂,可以使用1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷等分子内具有两个巯基的化合物、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)等具有3个以上巯基的化合物。

[0180] 固化剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0181] 作为固化剂,如上所述,优选为胺类固化剂,其中优选为聚胺类。聚胺类优选在一分子中共具有两个以上的伯氨基和仲氨基,并且优选至少具有1个伯氨基,更优选具有两个以上的伯氨基。聚胺类中的一分子中的伯氨基和仲氨基的总数没有特别限定,例如为8以下,优选为5以下,更优选为3以下。

[0182] 相对于环氧树脂100质量份,固化剂的调配量例如为1~100质量份,优选为2~50质量份。在这些下限值以上时可以适当地固化,例如,在形成三维网眼结构的情况下,其结构变得牢固,机械性物理性质、热性质容易变得良好。此外,在这些上限值以下的情况下,防止固化剂的量变得多于所需量,机械性物理性质、热性质容易变得良好。

[0183] 就固化剂的调配量而言,根据环氧树脂的环氧当量,进一步在使用胺类固化剂的情况下,根据胺类固化剂的活性氢量(即,氨基中与氮原子键合的氢原子)适宜调节即可。例如,以使得活性氢量的数量相对于环氧基的数量之比为1或近似为1的方式调节即可,具体而言为0.5~2,优选为0.75~1.5,更优选为0.9~1.1。

[0184] 环氧固化体的通过差示扫描量热仪测定得到的玻璃化转变温度(Tg)优选为150°C

以上。通过使其为150°C以上,可以使热性能良好,环氧固化体的耐热性变得良好。此外,环氧固化体的玻璃化转变温度(Tg)更优选为160°C以上,进一步优选为170°C以上。环氧固化体的玻璃化转变温度(Tg)没有特别限定,例如为300°C以下。

[0185] 此外,就环氧固化体的通过动态粘弹性装置测定得到的玻璃化转变温度(Tg)而言,从同样的观点出发,优选为150°C以上,更优选为160°C以上,进一步优选为170°C以上,并且例如为300°C以下。

[0186] 环氧固化体没有特别限定,可以通过混合环氧树脂和固化剂而得到固化性组合物,根据需要进行加热而制造。加热温度没有特别限定,例如为室温(23°C)~300°C,优选为40°C~250°C,在所述温度范围内例如加热10分钟~13小时,优选1~6小时即可。加热温度可以伴随固化进行而阶段性地上升。此外,包含环氧树脂和固化剂的固化性组合物可以添加溶剂等进行稀释,也可以适宜含有其他成分。在通过溶剂稀释的情况下,通过所述加热对溶剂进行适宜干燥而除去即可。

[0187] 在固化性组合物中,除了本发明的环氧树脂、固化剂以外,也可以含有固化促进剂。

[0188] 固化促进剂是促进基于固化剂的固化的成分。例如,固化剂中双氰胺等单独的固化温度较高,因此为了提高双氰胺等的固化活性,可以使用固化促进剂。作为双氰胺的固化促进剂,例如可举出尿素类、咪唑类、叔胺类、己内酰胺等。其中,优选为尿素类、咪唑类,更优选为2,4-二氨基-6-(2-甲基咪唑基-(1))-乙基-s-三嗪、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基尿素、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基尿素)。固化促进剂的含量相对于环氧树脂100质量份,例如为0.1~10质量份左右。

[0189] 本发明的环氧树脂和环氧固化体可在各种领域使用,没有特别限定,可在电气领域、输送领域、土木领域、建筑领域、机械领域、医疗领域等任意领域使用。本发明的环氧树脂和环氧固化体可以例如各种成型品、粘接剂、涂料、填充材料、膜、粉体、复合材、发泡体等各种方式使用。

[0190] 更具体而言,可以用于异种材料粘接剂、橡胶-树脂间粘接剂、粘接点焊(weldbonding)用途、芯片贴装等基板与半导体元件的接合用、粘胶膜等挠性基板粘接用、建筑、土木用途的各种粘接剂等粘接剂用途、防雾用涂料、电沉积涂装用涂料、防腐用涂料、地板涂料、其他建筑、土木用途的涂料等各种涂料用途、包覆电线密封用等密封材料、纤维集束剂、预浸料(prepreg)用等纤维强化用、用于电子部件的电绝缘材料、保护材料、感光性树脂、透镜用途、牙科用材料等各种用途,但不限于这些用途。

[0191] 包含本发明的环氧树脂的环氧树脂含有组合物可根据用途调配各种成分。作为这样的成分,除了所述的固化剂、固化促进剂以外,可举出本发明的环氧树脂以外的树脂、乳胶、填料、颜料、硅烷偶联剂、表面活性剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、稳定化剂、增塑剂、流平剂、消泡剂、抗静电剂、阻燃剂、润滑剂、分散剂等。

[0192] 下文中,对于含有各用途中使用的本发明的环氧树脂的组合物(下文也称为“环氧树脂含有组合物”)和具有本发明的环氧树脂来源的组合物进一步详细地进行说明,以下的各组合物可以根据需要适宜含有下文中具体说明的成分以外的成分。

[0193] (粘接剂用途)

[0194] 例如,在作为粘接剂使用的情况下,环氧树脂含有组合物含有环氧树脂和固化剂

即可,除此之外,作为填料成分,从粘接剂的粘接强度的提高、冲击特性的赋予的观点出发,例如,可以含有聚合物微粒。在含有聚合物微粒的情况下,粘接剂优选用于汽车等领域中的异种材料粘接剂用途、粘接点焊用途。作为异种粘接剂用途中的异种材料,可举出选自各种钢材、铝、铝合金、碳纤维、玻璃纤维等纤维强化塑料(FRP)板、碳纤维强化塑料(CFRP)等各种材料中的2种的组合。此外,所述粘接剂用途中使用的环氧树脂含有组合物不仅含有本发明的环氧树脂,也可以含有本发明的环氧树脂以外的环氧树脂。

[0195] 聚合物微粒优选为具有核壳结构的聚合物微粒。具有核壳结构的聚合物微粒意指,中央部(核部)与外周部(壳部)中分子结构不同的聚合物粒子。

[0196] 作为构成具有核壳结构的聚合物微粒的核部的成分,例如,可举出丁二烯橡胶(BR)、丙烯酸类橡胶(ACM)、硅橡胶(Si)、丁基橡胶(IIR)、丁腈橡胶(NBR)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、异戊二烯橡胶(IR)、乙烯丙烯橡胶(EPR)等。其中优选丁二烯橡胶。构成具有核壳结构的聚合物微粒的壳部的成分优选与所述的核部进行接枝聚合,与构成核成分的聚合物形成共价键。作为构成壳部的成分,例如可举出丙烯酸酯类单体和甲基丙烯酸酯类单体和芳香族类乙烯基单体等。

[0197] 就聚合物微粒的含量而言,相对于固化性组合物中含有的环氧树脂100质量份,例如为1~100质量份,优选为2~80质量份,更优选为4~60质量份。具有核壳结构的聚合物微粒可以单独使用或组合使用2种以上。

[0198] 所述异种材料粘接剂用途或者粘接点焊用途的粘接剂中,环氧树脂含有组合物适宜使用所述列举的物质作为固化剂,其中优选含有双氰胺。固化剂的含量相对于环氧树脂100质量份,优选为0.01~30质量份,更优选为0.1~25质量份,进一步优选为1~20质量份。

[0199] 此外,在将所述粘接剂作为粘接点焊用而使用的情况下,环氧树脂含有组合物优选含有封端氨基甲酸酯(blocked urethanes)。封端氨基甲酸酯为弹性体型,是指含有氨基甲酸酯基和/或尿素基,并且,末端具有异氰酸酯基的化合物的该末端异氰酸酯基的全部或一部分通过具有活性氢的各种封端剂进行了封端的化合物。特别是,优选该末端异氰酸酯基的全部通过封端剂进行了封端的化合物。作为封端氨基甲酸酯的具体例,可举出国际公开2016/163491号所述的化合物。

[0200] 环氧树脂含有组合物中的封端氨基甲酸酯的含量相对于环氧树脂100质量份,优选为1~50质量份,更优选为2~40质量份,进一步优选为5~30质量份。

[0201] 此外,环氧树脂含有组合物可以在轮胎等中作为橡胶-树脂间粘接剂使用。作为橡胶-树脂间粘接剂的一个实例,除本发明的环氧树脂之外,还可举出包含合成橡胶乳胶的固化性组合物。

[0202] 作为合成橡胶乳胶没有特别限定,可举出具有不饱和二烯的合成橡胶乳胶,可举出苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶乳胶、乙烯基吡啶-苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶乳胶、羧基改性苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶乳胶、丁腈橡胶乳胶、氯丁二烯橡胶乳胶等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0203] 在橡胶-树脂间粘接剂中使用的环氧树脂含有组合物中,所述合成橡胶乳胶的含量没有特别限定,以固体成分基准计,例如其含量为25~80质量%,优选为35~75质量%,更优选为55~75质量%。

[0204] 此外,包含合成橡胶乳胶的固化性组合物优选进一步含有水溶性碳二亚胺。就水

溶性碳二亚胺而言,意指水中可溶的碳二亚胺,包含水性的、部分水溶性的碳二亚胺。该水溶性碳二亚胺是在分子内具有碳二亚胺(化学式: $-N=C=N-$ )和亲水性链段的化合物。水溶性碳二亚胺可以作为能够使水溶液中包含的化合物的COOH基与OH基或氨基形成酯键或酰胺键的脱水缩合剂而使用。例如,已知1-乙基-3-(3-(二甲基氨基丙基)碳二亚胺(WSC)活化羧基,其活性中间体与氨基和羟基反应,形成酰胺和酯。

[0205] 水溶性碳二亚胺推定可以一边交联一边包覆具有不饱和二烯的合成橡胶乳胶的表面,并且与本发明的环氧树脂复合,将被粘接体的树脂与橡胶粘接。

[0206] 水溶性碳二亚胺优选为盐酸盐、硫酸盐等水溶性盐类。作为水溶性碳二亚胺,更具体而言,可举出1-乙基-3-(3-(二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC);1-环己基-3-(2-吗啉代乙基)碳二亚胺-甲基-对甲苯硫酸盐等1-环己基-3-(2-吗啉代乙基)碳二亚胺的水溶性盐类;氯化4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉(DMT-MM)等三嗪类缩合剂类等,优选使用1-乙基-3-(3-(二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC)。

[0207] 在作为橡胶-树脂间粘接剂使用的热固化性组合中,水溶性碳二亚胺的含量没有特别限定,以固体成分基准计,其含量优选为0.1~15质量%,更优选为0.3~10质量%,进一步优选为0.5~7质量%,进一步优选为0.5~5质量%。

[0208] 此外,橡胶-树脂间粘接剂中使用的本发明的环氧树脂只要1分子中有2个以上的环氧基即可,可优选为1分子中含有4个以上的环氧基。

[0209] 在橡胶-树脂间粘接剂的环氧树脂含有组合中,环氧树脂的含量没有特别限定,以固体成分基准计,其含量优选为0.1~40质量%,进一步优选为0.4~40质量%,特别优选为1.0~30质量%。

[0210] 用于橡胶-树脂间粘接剂的环氧树脂含有组合没有特别限定,优选各成分分散或溶解于水而作为分散液使用。

[0211] 粘接剂用途中,可以用于电子设备用途,例如,可以用于基材与半导体元件的接合中使用的用途。更具体而言,可以用于芯片贴装用途等,并且可以例如调配银粒子而作为银膏材料使用。

[0212] 在作为银膏材料使用的情况下,环氧树脂含有组合优选包含银粒子、本发明的环氧树脂和固化剂,并且该组合优选通过溶剂稀释而使用。环氧树脂含有组合可以包含本发明的环氧树脂以外的环氧树脂。此外,作为固化剂,优选酚衍生物、双氰胺,也可以将它们组合使用。

[0213] 在环氧树脂含有组合中,以固体成分基准计,银粒子的含量例如为70~98质量%,优选为75~95质量%以下。此外,以固体成分基准计,环氧树脂的含量例如为1~20质量%,优选为2~15质量%。此外,固化剂的含量例如为0.1~1.5质量%,优选为0.2~1.0质量%。

[0214] 在作为粘接剂用途使用的情况下,可以用于挠性基板用途。作为挠性基板用途的粘接剂,例如用于粘接铜箔与构成基板的聚酰亚胺膜,例如,可以作为粘接膜使用。

[0215] 就挠性基板用途的环氧树脂含有组合而言,优选为包含本发明的环氧树脂和固化剂的固化性树脂组合,并且可以含有本发明的环氧树脂以外的环氧树脂、环氧树脂以外的树脂,作为这样的树脂,可举出聚酯聚氨酯树脂等聚酯类聚合物等。需要说明的是,聚酯聚氨酯树脂优选是至少使作为其原料的聚酯多元醇、聚异氰酸酯、和除聚酯多元醇以外

的二醇化合物等扩链剂进行反应而得到的树脂。此外,不仅含有聚酯聚氨酯树脂,也可以含有具有羧基或羧酸酐结构的树脂。

[0216] 此外,作为固化剂,可以适宜使用所述物质,也可以使用所述以外的咪唑硅烷化合物等咪唑衍生物。

[0217] 此外,以上的挠性基板用途中的环氧树脂含有组合物可以包含有机填料、金属填料、除金属填料以外的无机填料等。

[0218] 在以上的挠性基板用途中使用的环氧树脂含有组合物中,以所述的填料以外的成分的总量基准计,环氧树脂的含量优选为1~60质量%,更优选为2~40质量%,进一步优选为3~20质量%。

[0219] (涂料用途)

[0220] 本发明的环氧树脂可以用于涂料用途,也可以作为涂料用粘合剂树脂使用。具体而言,例如在作为防雾用涂料使用的情况下,只要在包含本发明的环氧树脂和二氧化硅粒子的涂料组合物等中使用即可。在所述涂料组合物中,可以适宜含有硅烷偶联剂等。在作为防雾用涂料使用的情况下,涂料组合物优选使各成分分散或溶解于水等液态介质而作为分散液使用。此外,作为粘合剂树脂,可以包含本发明的环氧树脂以外的环氧树脂、环氧树脂以外的树脂。

[0221] 作为二氧化硅粒子,优选水分散二氧化硅,并且优选使用胶体二氧化硅等。此外,作为液态介质,可举出水、有机溶剂,优选水、或者水和有机溶剂的混合溶剂,在为混合溶剂的情况下,作为有机溶剂,只要可以分散二氧化硅即可,例如可以使用乙二醇单丁基醚等。在所述涂料用组合物中,环氧树脂的含量相对于二氧化硅粒子100质量份,可以是0.1~1000质量份,可以是0.5~500质量份,可以是1~100质量份。

[0222] (电沉积涂装用途)

[0223] 例如,在电沉积涂装用途中使用的情况下,可以使环氧树脂与胺反应而作为胺化环氧树脂使用。此处,作为胺的具体例,可举出丁胺、辛胺、单乙醇胺等伯胺;二乙胺、二丁胺、甲基丁胺、二乙醇胺、N-甲基乙醇胺等仲胺;二乙烯三胺等复合胺。所述伯胺可使用酮化合物而形成酮亚胺基,通过所谓的封端化控制反应。此外,作为胺,可以使用叔胺,作为其具体例,例如,可举出三乙胺、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基乙醇胺等。

[0224] 电沉积涂装用途的涂料组合物可以包含例如胺化环氧树脂和封端化聚异氰酸酯固化剂等固化剂,并且可以根据需要,进一步包含颜料分散糊。颜料分散糊包含颜料分散树脂和颜料。电沉积涂装用途的涂料组合物可以作为乳液等使用。

[0225] (防腐涂料)

[0226] 在涂料用途中,涂料组合物可以是包含本发明的环氧树脂和固化剂的固化组合物。这样的涂料用组合物可以含有本发明的环氧树脂以外的环氧树脂,并且也可以含有颜料、颜料分散剂,可以含有用于粘接性提高的硅烷偶联剂等。此外,通常可以在有机溶剂中稀释而使用。包含环氧树脂和固化剂的涂料组合物优选用于例如防腐用涂料组合物,其中优选用于船舶的防腐。在涂料用组合物中,以固体成分基准计,环氧树脂的含量优选为1~60质量%,更优选为5~50质量%。

[0227] (地板涂料)

[0228] 本发明的环氧树脂可以用于建筑、土木用途,例如,可以作为地板涂料等使用。就

作为地板涂料使用的情况的环氧树脂含有组合物而言,优选包含本发明的环氧树脂、固化剂,并且优选包含无机填充剂。作为无机填充剂,优选使用碳纳米管、二氧化硅、硅砂、重晶石、碳酸钙、滑石粉等作为地板涂料使用的公知的无机填充剂。此外,除了这些无机填充剂以外,也可以适宜调配作为着色剂使用的颜料等。此外,作为环氧树脂,可以含有本发明以外的环氧树脂。

[0229] 在地板涂料用途的环氧树脂含有组合物中,无机填充剂的含量相对于环氧树脂100质量份,例如为1~1000质量份左右,优选为10~200质量份,更优选为20~100质量份。

[0230] 当然,环氧树脂含有组合物可以在建筑、土木用途中,在地板涂料以外使用,也可以作为储罐用涂料、管道内饰用涂料、外部包装用涂料等使用。此外,可以作为建筑、土木用途中的粘接剂使用,例如可以用于粘接各种结构物。

[0231] (密封材料用途)

[0232] 就本发明的环氧树脂而言,在密封材料用途、优选包覆电线密封用途中使用,例如,优选作为包含环氧树脂和固化剂的固化性组合物使用。密封材料用途中使用的固化剂可以适宜使用所述固化剂,可优选使用胺类固化剂、巯基类固化剂。此外,密封材料用途中使用的固化性组合物优选含有硅烷偶联剂。

[0233] (纤维集束剂)

[0234] 就本发明的环氧树脂而言,在作为纤维集束剂使用的情况下,可以组合使用具有磺酸盐基团的聚酯树脂。作为具有磺酸盐基团的聚酯树脂,可以使用芳香族聚酯树脂、脂肪族聚酯树脂等,优选使用芳香族聚酯树脂。作为芳香族聚酯树脂,优选具有间苯二甲酸、对苯二甲酸等芳香族二羧酸来源的结构单元。

[0235] 此外,用于纤维集束剂的环氧树脂含有组合物优选不仅含有所述的环氧树脂和具有磺酸盐基团的聚酯树脂,而且含有表面活性剂,作为表面活性剂,优选为芳香族非离子表面活性剂。作为芳香族非离子表面活性剂,可举出聚氧化烯烷基苯基醚、聚氧化烯苯乙烯化苯基醚、聚氧化烯苄基苯基醚、聚氧化烯异丙苯基苯基醚、聚氧化烯萘基苯基醚、聚氧化烯苯乙烯化(烷基苯基醚)等,其中,优选聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚等聚氧化烯苯乙烯化苯基醚。

[0236] 用于纤维集束剂的环氧树脂含有组合物可以含有本发明的环氧树脂以外的环氧树脂。

[0237] 用于纤维集束剂的环氧树脂含有组合物优选作为水性的组合物使用,例如优选作为水性分散剂使用。

[0238] 在用于纤维集束剂的环氧树脂含有组合物中,以固体成分基准计,环氧树脂的含量例如为75~95质量%,优选为80~95质量%。

[0239] (预浸料用途)

[0240] 本发明的环氧树脂可以在预浸料用途中使用,也可以作为浸渍至预浸料用途中使用的强化纤维等纤维材料的基体树脂使用。

[0241] 在作为基体树脂使用的情况下,环氧树脂含有组合物只要为固化性组合物即可,只要含有本发明的环氧树脂和固化剂即可。

[0242] 此外,在环氧树脂含有组合物中,本发明的环氧树脂可以作为树脂成分单独使用,也可以与其他树脂成分组合使用,也可以含有本发明的环氧树脂以外的环氧树脂、多官能

(甲基)丙烯酸酯化合物、包含两个以上氰酸基的氰酸酯树脂等。此外,环氧树脂含有组合物优选含有热塑性树脂。此外,预浸料用途中使用的环氧树脂含有组合物可以含有阻燃剂。作为阻燃剂,可举出磷酸酯等含磷化合物、赤磷、三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸酯、三聚氰胺异氰脲酸酯等含氮化合物、金属氢氧化物、金属氧化物等。

[0243] 在预浸料用途中使用的环氧树脂含有组合物中,环氧树脂的含量优选为20~99质量%左右,更优选为50~80质量%左右。此外,固化剂的含量优选为1~25质量%,更优选为2~20质量%。

[0244] (电绝缘材料和保护材料)

[0245] 本发明的环氧树脂可以在电子基板等中使用,具体而言,可以在用于形成保护材料、电绝缘层等的电绝缘材料中使用。

[0246] 在电绝缘材料、保护材料中使用,优选是含有本发明的环氧树脂、固化剂和填料的固化性树脂组合物。填料优选具有绝缘性。作为这样的填料,可举出二氧化硅、氧化铝、氮化铝、氮化硼、碳化硅、氮化硅等。此外,作为填料,可以使用所述的无机填料以外的填料,也可以使用有机填料。在固化性树脂组合物中,以固体成分基准计,填料的含量例如为50~90质量%,优选为65~85质量%。

[0247] 电绝缘材料、保护材料用途中使用的固化性树脂组合物可以含有本发明的环氧树脂以外的树脂,例如,可以含有共轭二烯类橡胶等橡胶状高分子化合物。以填料以外的成分总量的固体成分基准计,橡胶状高分子化合物的含量例如为30~70质量%,优选为40~60质量%。此外,可以含有本发明的环氧树脂以外的环氧树脂,也可以含有苯氧基树脂等环氧树脂以外的热固化性树脂。此外,也可以含有硅烷偶联剂等。

[0248] 就电绝缘材料、保护材料中使用的固化性树脂组合物中环氧树脂的含量而言,以填料以外的成分总量的固体成分基准计,其含量例如为20~70质量%,优选为25~40质量%。

[0249] (感光性树脂)

[0250] 在作为电子基板的电绝缘材料、保护材料使用的情况下,环氧树脂含有组合物可以作为光感光性树脂组合物使用,在这样的情况下,可以是含有环氧树脂、含有羧基的感光性树脂等感光性树脂、光聚合引发剂、反应性稀释剂、感光性单体、填料等的组合物。

[0251] 此外,在作为感光性树脂组合物使用的情况下,可以在所述的电子基板的保护材料、电绝缘材料以外的用途中使用。在感光性树脂组合物中使用的情况下,本发明的环氧树脂可以与碘鎓盐类、铈盐类、吡啶鎓盐类等光产酸剂组合使用。光产酸剂是通过光照射而产生酸的试剂,环氧树脂优选通过伴随光产酸剂的分解而产生的酸进行聚合。

[0252] 此外,如上所述作为感光性树脂组合物使用的情况的用途没有特别限定,可举出牙科用途,更具体而言可举出在受到损伤的牙齿的修复中使用的填充修复材料、假牙基底的支撑材料、牙冠修复用的混合陶瓷等。此外,可以在下文中说明的透镜用途等中使用。

[0253] (透镜用途)

[0254] 在透镜用途中,本发明的环氧树脂可以与本发明的环氧树脂以外的环氧树脂、氧杂环丁烷化合物等树脂成分组合使用,因此,透镜用途中的环氧树脂含有组合物不仅含有本发明的环氧树脂,也可以含有其他环氧树脂、氧杂环丁烷化合物等。作为其他环氧树脂,可举出具有双酚骨架的二缩水甘油醚化合物、不具有双酚骨架的2官能脂环式环氧化合物、

具有异氰脲酸酯环结构的3官能以上的多官能环氧化合物等。此外,在透镜用途中使用的情况下,环氧树脂含有组合物优选为感光性树脂组合物,例如含有所述的光产酸剂即可。

[0255] 需要说明的是,以上所说明的各用途和各用途的具体的调配仅为一个实例,可以在上述所说明的用途以外使用,各用途中各组合物调配可以是上述调配以外的。

[0256] 实施例

[0257] 在下文中通过实施例对本发明进行说明,本发明不限于这些实施例。需要说明的是,以下的实施例中的各测定条件如下所示。

[0258] <测定条件>

[0259] ( $^1\text{H-NMR}$ 谱测定)

[0260] 使用日本电子株式会社制NMR测定装置“ECX-400”,将氘代二甲基亚砷(氘代DMSO)或THF作为溶剂,在23°C下进行测定。

[0261] (玻璃化转变温度(Tg))

[0262] 使用株式会社岛津制作所制的差示扫描量热仪(商品名“DSC-60”),在氩氛围下,10°C/分钟的升温条件下进行测定,将基线的位移的中点作为玻璃化转变温度。此时,在10°C/分钟条件下,升温至250°C后降温至30°C,再次升温时测定玻璃化转变温度。

[0263] 使用株式会社UBM制的动态粘弹性装置(商品名“Rheogel-E4000”),在氮氛围下,3°C/分钟的升温条件下进行测定,将 $\tan\delta$ 的峰顶温度作为玻璃化转变温度。

[0264] 合成例1

[0265] [对香豆酸二聚体的合成]

[0266] 将对香豆酸(东京化成公司制)悬浮于己烷中,对悬浮溶液通过白热水银灯进行了UV照射。通过UV照射而对香豆酸的 $\beta$ 位上的双键断裂,通过其分子彼此再结合而使其二聚化。从反应液中除去己烷后,再悬浮于乙醇中,过滤器进行了过滤。得到了残留在过滤膜上的粉末作为对香豆酸二聚体。需要说明的是,残留于过滤膜上的粉末在进行 $^1\text{H-NMR}$ 测定时,可确认是式(2-1)表示的对香豆酸二聚体(4,4'-二羟基吐昔酸)。

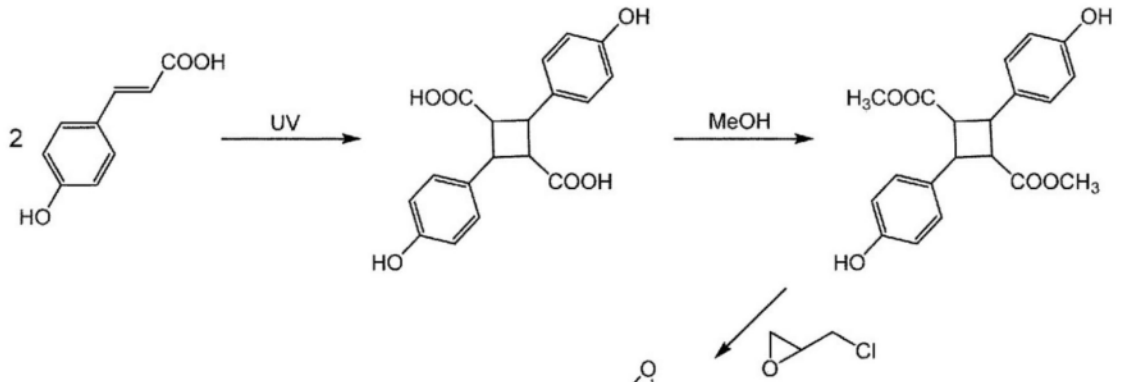
[0267] [环氧树脂的合成]

[0268] 实施例1

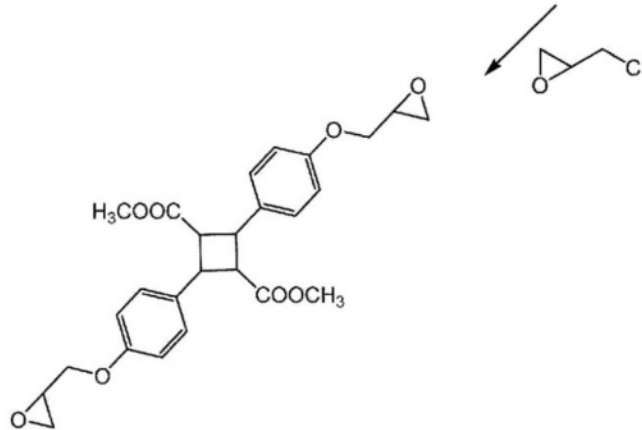
[0269] 将通过合成例1得到的对香豆酸二聚体5g通过50ml的甲醇和浓硫酸0.3ml进行悬浮,在80°C下反应了6小时。反应结束后,除去甲醇,使其干燥结块。将已干燥结块的甲酯体溶解至50ml乙酸乙酯后,用5质量%的 $\text{NaHCO}_3$ 溶液清洗了2次。进一步用饱和食盐水清洗2次,回收了乙酸乙酯层。向得到的有机相中添加无水硫酸镁并进行了脱水后,除去乙酸乙酯和残存挥发成分而得到了甲酯体(4,4'-二羟基吐昔酸二甲酯)3.31g(收率61.0%)。结构的确定通过THF中的 $^1\text{H-NMR}$ 测定进行。图1中表示 $^1\text{H-NMR}$ 谱。

[0270] 将通过所述的方法得到的甲酯体1g,环氧氯丙烷5.2g(相对于甲酯体为10当量)、四丁基溴化铵0.18g在100°C下反应5小时。反应结束后,在将溶液冰冷的同时滴加40质量%氢氧化钠水溶液2.5ml,然后在冰冷水中反应了1小时。向反应后的溶液中添加离子交换水20ml而使析出的盐溶解后,添加乙酸乙酯30ml充分混合并分离了水相。向得到的有机相中添加无水硫酸镁进行了脱水后,除去乙酸乙酯和残存挥发成分而得到了目标环氧树脂0.57g(收率44.0%)。结构的确定通过THF中的 $^1\text{H-NMR}$ 测定进行。图2中表示 $^1\text{H-NMR}$ 谱。此外,实施例1中的反应式在下文中表示。

[0271] [化学式22]



[0272]



[0273] [环氧固化体的制备]

[0274] 实施例2

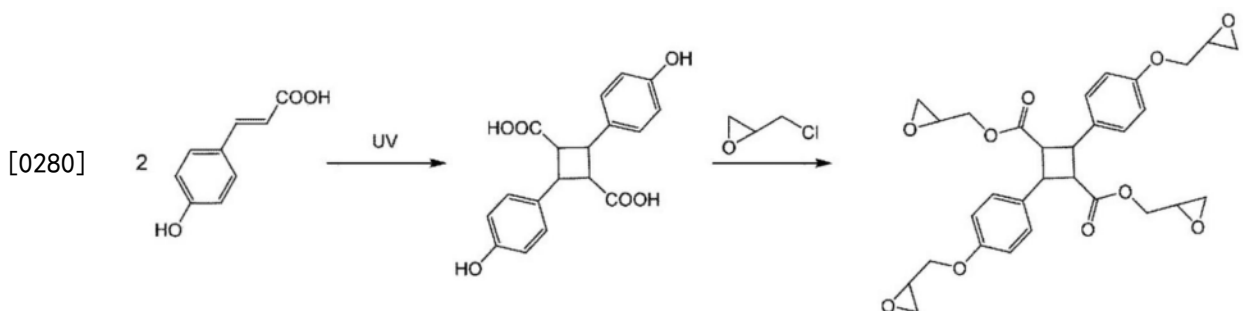
[0275] 将通过实施例1得到的环氧树脂4.64g和异佛尔酮二胺0.85g进行了混合。然后,在100℃下加热1小时,在160℃下加热1小时,接着在200℃下加热1小时而制备得到固化体。粉碎得到的固化体,通过差示扫描量热仪(DSC)测定T<sub>g</sub>时,T<sub>g</sub>为165℃,表现出良好的耐热性。

[0276] 实施例3

[0277] [环氧树脂的合成]

[0278] 使通过合成例1得到的对香豆酸二聚体5g、环氧氯丙烷56.4g(相对于对香豆酸二聚体为10当量)、四丁基溴化铵1g,在100℃下反应了5小时。反应结束后,在冰冷溶液的同时滴加40质量%氢氧化钠水溶液2.5ml,然后在冰冷水中反应了1小时。向反应后的溶液中添加离子交换水20ml而使析出的盐溶解后,可以添加乙酸乙酯30ml并混合而分离了水相。向得到的有机相中添加无水硫酸镁并进行了脱水后,除去乙酸乙酯和残存挥发成分而得到了目标环氧树脂5.42g(收率63.3%)。通过氘代DMSO中的<sup>1</sup>H-NMR测定进行结构的确定时,可确认能够合成目标环氧树脂。实施例3中的反应式如下所示。

[0279] [化学式23]



[0281] [环氧固化体的制备]

[0282] 实施例4

[0283] 将通过实施例3得到的环氧树脂5.52g和异佛尔酮二胺1.70g进行了混合。然后,在100°C下加热1小时,在160°C下加热1小时,接着在200°C下加热1小时而制备得到固化体。粉碎得到的固化体,在通过差示扫描量热仪(DSC)测定T<sub>g</sub>时,不能显示明确的T<sub>g</sub>。因此,通过动态粘弹性法(DMA)进行测定,可以从tanδ的峰顶温度中将T<sub>g</sub>读取为251°C。表现出良好的耐热性。

[0284] 比较例1

[0285] 向石油来源的双酚A型环氧树脂(商品名“jER828”,MITSUBISHI CHEMICAL公司制)中,将作为固化剂的异佛尔酮二胺以环氧基:NH基=1:1的方式进行混合,在与实施例2和4相同条件下进行固化,制备得到固化体。粉碎得到的固化体,通过差示扫描量热仪(DSC)测定T<sub>g</sub>,结果为T<sub>g</sub>152°C。

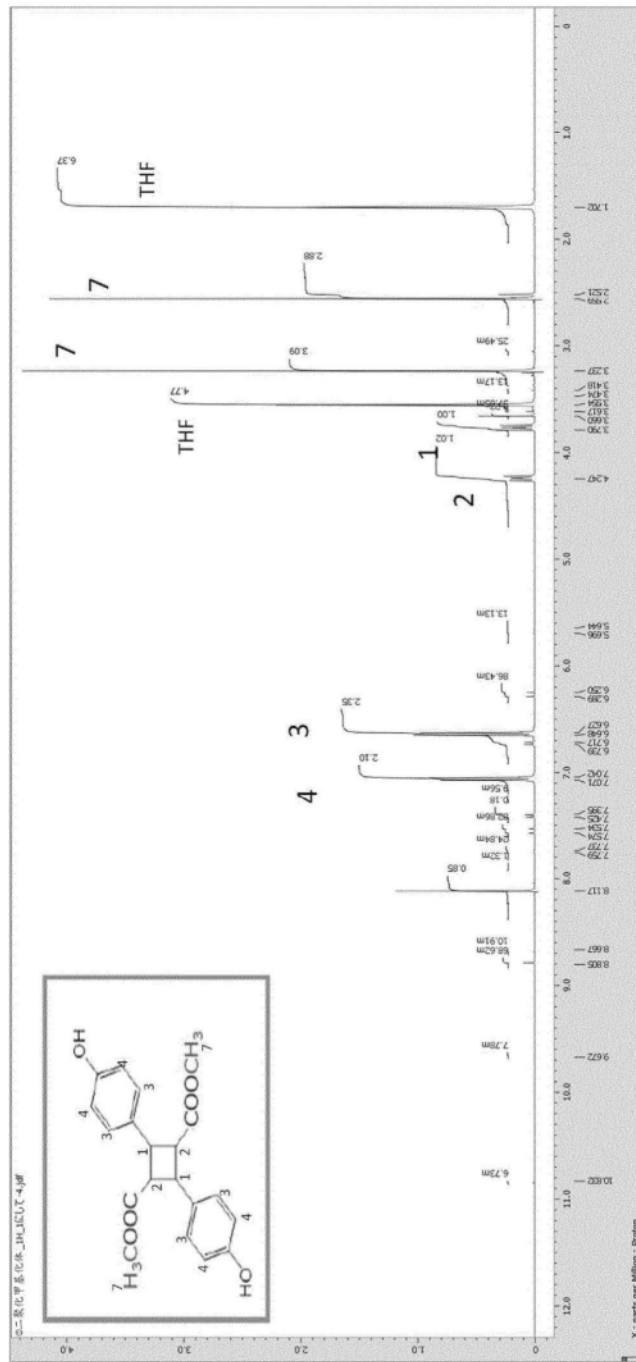


图1

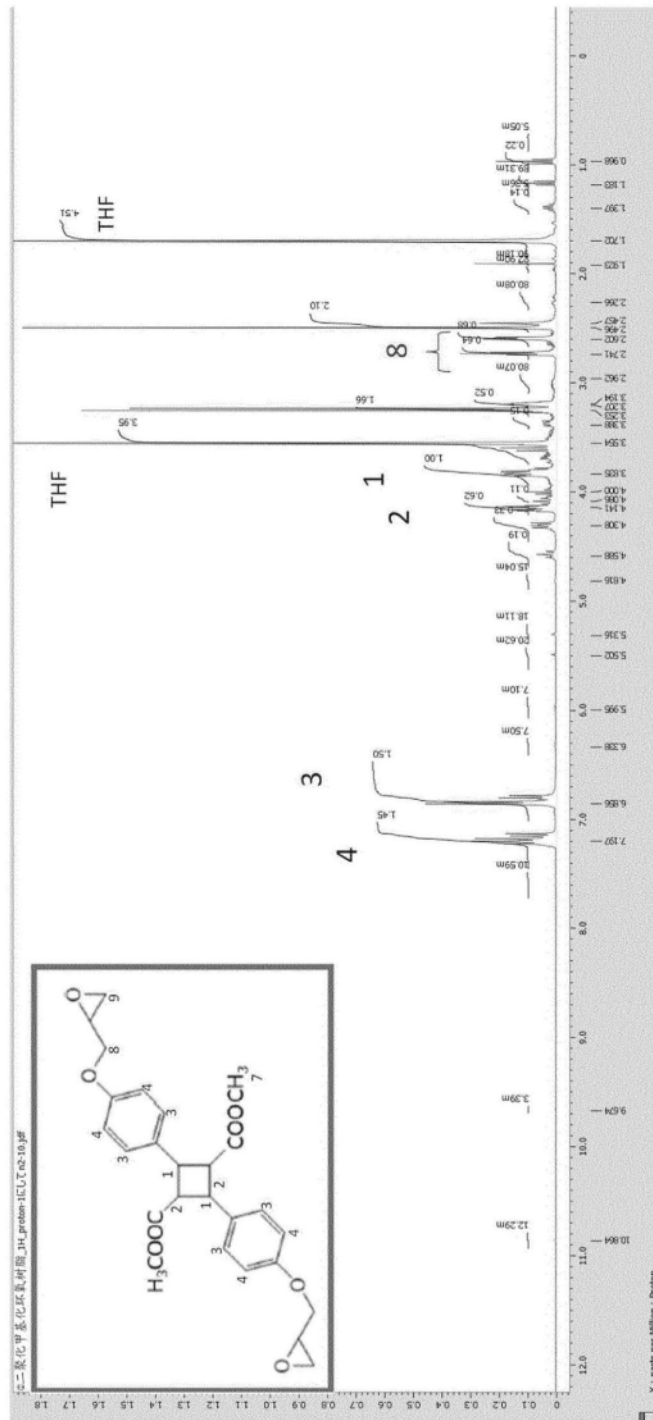


图2