

(43) 国際公開日
2006 年 6 月 29 日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/068185 A1(51) 国際特許分類:
C08G 59/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023505

(22) 国際出願日: 2005 年 12 月 21 日 (21.12.2005)

(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 2004-369304
2004 年 12 月 21 日 (21.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目 11 番 2 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): 赤塚 泰昌 (AKAT-SUKA, Yasumasa) [JP/JP]; 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡 2300 日本化薬株式会社厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 押見 克彦 (OSHIMI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂 3-26-8 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 中西 政隆 (NAKANISHI, Masataka) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂 3-26-8 日本化薬株式会社機能化学品研

究所内 Tokyo (JP). 茂木 繁 (MOTEGI, Shigeru) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂 3-26-8 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

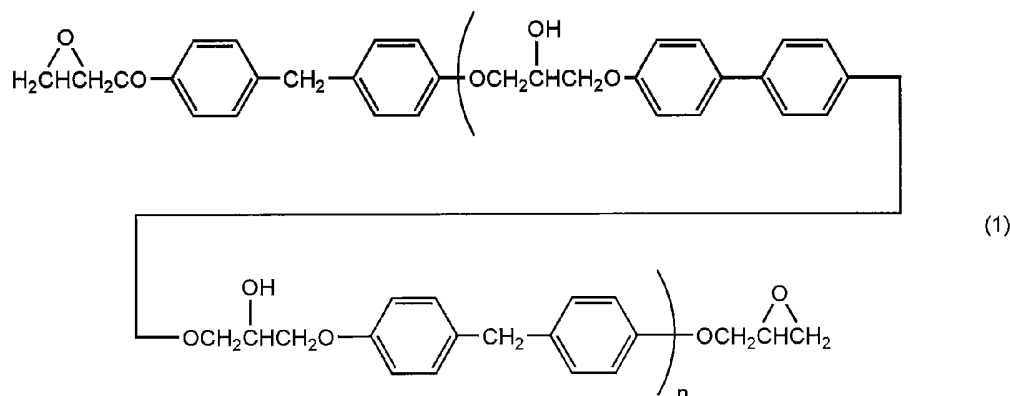
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

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

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物



(57) Abstract: An epoxy resin which is easy to produce and readily realizes a state in which the molecules are oriented. The epoxy resin gives a cured object which has optical anisotropy and is excellent in toughness and thermal conductivity. The epoxy resin is represented by the following formula (1) (wherein n, which is an average value, is 0.1-20). The epoxy resin can be obtained by subjecting a product of the epoxidization of 4,4'-bisphenol F to chain extension with 4,4'-biphenol.

(57) 要約: 本発明は、製造が容易であり、しかも簡単に分子が配向した状態を実現することが可能なエポキシ樹脂であって、その硬化物が光学的な異方性を示し、更に強靱性、熱伝導率性にすぐれた硬化物を与えるエポキシ樹脂を提供することを目的とする。本発明のエポキシ樹脂は、下記式 (1) (式中、n は平均値であり 0.1 ~ 20 を表す。) で表される。本発明のエポキシ樹脂は、4,4'-ビスフェノール F のエポキシ化物を 4,4'-ビフェノールで鎖延長して得ることができる。

明 細 書

エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

- [0001] 本発明は分子配向性の高いエポキシ樹脂であって、その硬化物において強靱性、熱伝導率性に優れた特性を有するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

- [0002] 一般にエポキシ樹脂組成物は架橋反応によってランダムな網目構造を形成し、耐熱性、耐水性、絶縁性などに優れた硬化物となることが知られている。更に近年ではエポキシ樹脂組成物を硬化させる際、外部から物理的な力を加えエポキシ樹脂組成物を特定の方向に配向させることによって、硬化物の特性を向上させる試みがなされている。例えば、特許文献1においては分子内にメソゲン基を有するエポキシ樹脂が、その硬化物において高い熱伝導率を示すことが記されているが、特許文献2においてはメソゲン基を有するエポキシ樹脂に磁場を印加して配向させた後に硬化させることにより熱伝導性に優れた硬化物が得られることが報告されている。また、熱可塑性樹脂の分野においては、液晶性を有する高分子は融点以上の温度において加工することにより機械強度に優れた成型物が得られることが特許文献3などに記されている。

- [0003] 特許文献1:特開2003-268070号公報

特許文献2:特開2004-175926号公報

特許文献3:特許2664405号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら上記文献に記載されているようなメソゲン基を有するエポキシ樹脂は、一般に分子構造が複雑であり、製造が困難であるという欠点を有する。また、エポキシ樹脂組成物全体に磁場などを印加する場合、大掛かりな装置が必要になるといった問題点がある。また、通常熱可塑性の液晶高分子はその融点が250～350℃であ

り、成型条件が熱硬化性樹脂に比べて非常に厳しいのが一般的である。本発明は、製造が容易であり、しかも簡単に分子が配向した状態を実現することが可能なエポキシ樹脂であって、その硬化物が光学的な異方性を示し、更に強靱性、熱伝導率性にすぐれた硬化物を与えるエポキシ樹脂を提供することを目的とする。

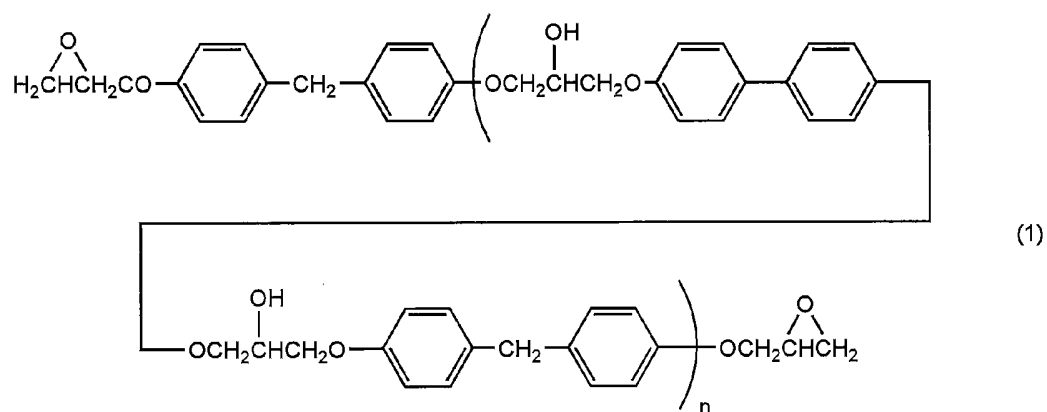
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らはこうした実状に鑑み、製造が容易であり、しかも簡単に分子が配向した状態を実現することが可能なエポキシ樹脂組成物を求めて鋭意研究した結果、本発明を完成させるに至った。

[0006] すなわち本発明は

(1) 下記式(1)

[0007] [化1]



[0008] (式中、nは平均値であり0.1～20、好ましくは0.2～15、特に好ましくは0.5～5.0を表す。nはエポキシ当量から算出することができる。)

で表されるエポキシ樹脂、

(2) 上記(1)記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物、

(3) 硬化促進剤を含有する上記(2)記載のエポキシ樹脂組成物、

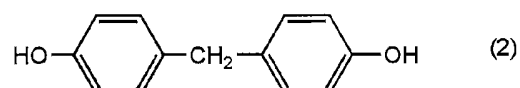
(4) 有機溶剤を含有する上記(2)乃至(4)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、

(5) 無機充填剤を含有する上記(2)乃至(4)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、

(6) 上記(2)乃至(5)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物、

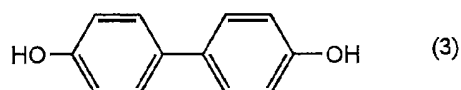
(7) 下記式(2)

[0009] [化2]



[0010] で表されるフェノール系化合物をエピハロヒドリンとアルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて、低分子量のエポキシ樹脂を得、該エポキシ樹脂と下記式(3)

[0011] [化3]



[0012] で表される4, 4'-ビフェノールを反応させ、次いで貧溶媒を添加して結晶を析出させることを特徴とする上記(1)記載のエポキシ樹脂の製造方法を、提供するものである。

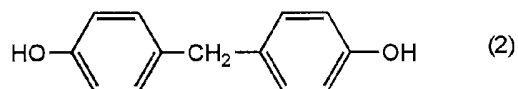
発明の効果

[0013] 本発明のエポキシ樹脂は分子配向性が非常に高いエポキシ樹脂であって、その硬化物において強靱性、熱伝導率性に優れた特性を有し、コンポジット材料や、電気・電子材料、特にプリント配線基板、ソルダーレジスト、半導体封止材、位相差フィルム、成形材料、接着剤などに有用である。

発明を実施するための最良の形態

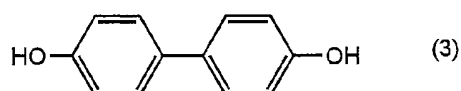
[0014] 本発明のエポキシ樹脂は、下記式(2)

[0015] [化4]



[0016] で表されるフェノール系化合物をエピハロヒドリンとアルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて、低分子量のエポキシ樹脂を得、このエポキシ樹脂と下記式(3)

[0017] [化5]



[0018] で表される4, 4'-ビフェノールを反応させ、溶剤中で結晶を析出させることにより得ることが出来る。式(2)のフェノール系化合物は、融点が163℃前後の結晶であり、例えばp, p'-BPF(本州化学株式会社製)として市販品が購入できる。なお、本発明の結晶性エポキシ樹脂の製法として、式(3)の化合物とエピハロヒドリンの反応生成物を式(2)の化合物で鎖延長する方法も採用できるが、式(3)の化合物とエピハロヒドリンの反応生成物は、結晶性が高いため前記した方法に比べ作業効率に劣る。

[0019] 本発明のエポキシ樹脂の製法においてエピハロヒドリンとしてはエピクロロヒドリンやエピブロムヒドリンを用いることが出来る。エピハロヒドリンの量は式(2)の化合物の水酸基1モルに対し通常2～15モル、好ましくは3～12モルである。

[0020] アルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ固体でも、その水溶液を使用しても良く、水溶液を使用する場合は連続的に反応系内に添加すると同時に減圧下、または常圧下水及びエピハロヒドリンを留出させ更に分液し、水は除去しエピハロヒドリンは反応系内に連続的に戻す方法でもよい。アルカリ金属水酸化物の使用量は式(2)の化合物の水酸基1当量に対して、通常0.9～1.2モル、好ましくは0.95～1.15モルである。反応温度は通常20～110℃、好ましくは25～100℃である。反応時間は通常0.5～15時間、好ましくは1～10時間である。

。

- [0021] メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、或いはジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどの非プロトン性極性溶媒を添加することは反応を促進させる上で好ましい。
- [0022] アルコール類を使用する場合、その使用量はエピクロルヒドリンの量に対し通常3～30重量%、好ましくは5～20重量%である。非プロトン性極性溶媒を使用する場合、その使用量はエピハロヒドリンの量に対して通常10～150重量%、好ましくは15～120重量%である。
- [0023] また、エピハロヒドリンと式(2)の化合物の反応は、両者の混合物にテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩触媒として添加し30～110℃で0.5～8時間反応させて得られる、式(2)の化合物のハロヒドリンエーテル化合物にアルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え20～100℃で1～10時間反応させ脱ハロゲン化水素(閉環)させる方法でもよい。
- [0024] 次いで、これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、或いは水洗無しに加熱減圧下で過剰のエピハロヒドリン及び溶剤などを除去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、回収したエポキシ樹脂をトルエン、メチルイソブチルケトンなどに溶解させ、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の水溶液を加えて閉環を確実にすることも出来る。この場合、アルカリ金属水酸化物の使用量は式(2)化合物の水酸基1モルに対して、通常0.01～0.3モル、好ましくは0.05～0.2モルである。反応温度は通常50～120℃、反応時間は通常0.5～2時間である。
- [0025] 反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し加熱減圧下で溶剤を除去することにより低分子量のエポキシ樹脂(A)が得られる。エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量は通常160～200g/eqであり、ビス(4-オキシグリシジルフェニル)メタンを主成分とする。
- [0026] 次にエポキシ樹脂(A)と前記式(3)で表される4,4'-ビフェノールとを不可反応させ、高分子量化を行う。エポキシ樹脂(A)と4,4'-ビフェノールとの仕込み比率は、

エポキシ樹脂(A)のエポキシ基1モルに対し、式(3)の化合物の水酸基が通常0.05~0.95モル、好ましくは0.1~0.9モルとなる割合である。

[0027] 不可反応は無触媒で行うことも出来るが、反応を促進させる上では触媒を用いることが好ましい。用い得る触媒としてはトリフェニルホスフィン、テトラメチルアンモニウムクロライド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ベンジルトリフェニルホスフォニウムクロライド、ブチルトリフェニルホスフォニウム、エチルトリフェニルホスフォニウムヨーダイド、エチルトリフェニルホスフォニウムブロマイドなどが挙げられる。触媒の使用量としてはエポキシ樹脂(A)のエポキシ基1モルに対して通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。

[0028] 不可反応においては反応温度を制御する上で溶剤を用いることが好ましい。用い得る溶剤としてはシクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。溶剤の使用量としてはエポキシ樹脂(A)と式(3)の化合物の合計重量に対して、通常5~150重量%、好ましくは10~100重量%である。

[0029] 反応温度は通常60~180℃、好ましくは70~160℃である。反応の進行はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)などで追跡することが出来、式(3)の化合物が完全に検出されなくなるまで行う。反応時間は通常0.5~15時間、好ましくは1~10時間である。こうして得られた反応混合物から必要により使用した溶媒を留去することで、本発明のエポキシ樹脂(B)を得ることができるが、エポキシ樹脂の用途により下記のようにして結晶性の粉末を得ることができる。

[0030] すなわち、反応終了後、貧溶媒を加え冷却することにより本発明のエポキシ樹脂の結晶を析出させる。貧溶媒としてはメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、メタノール、エタノール、水などが挙げられる。加える貧溶媒の使用量としてはエポキシ樹脂(A)と式(3)の化合物の合計重量に対して、通常50~400重量%、好ましくは100~300重量%である。結晶を析出させた後、濾別し乾燥させることにより結晶状の本発明のエポキシ樹脂(B)を得ることが出来る。また、樹脂状のエポキシ樹脂(B)をその融点以上に加熱して、徐々に冷却することでも結晶性を有す

る樹脂塊とすることもできる。

[0031] また、無溶媒で不可反応を行った場合は、反応終了後、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミドなどの良溶媒に生成物を溶解させ、次いでメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトンなどの水溶性の貧溶媒を加え、更に水を加えることによって収率良く本発明のエポキシ樹脂を得ることが出来る。この場合、良溶媒の使用量はエポキシ樹脂(A)と式(3)の化合物の合計重量に対して、通常5～200重量%、好ましくは10～150重量%である。水溶性貧溶媒の使用量としてはエポキシ樹脂の理論収量に対して、通常5～200重量%であり、好ましくは10～150重量%である。水の使用量はエポキシ樹脂(A)と式(3)の化合物の合計重量に対して、通常50～400重量%、好ましくは100～300重量%である。

[0032] こうして得られるエポキシ樹脂(B)は結晶状のものでは、通常その融点が70～180℃になる。

本発明のエポキシ樹脂(B)のエポキシ当量は通常200～2000g/eq、好ましくは250～1500g/eq、特に好ましくは250～1000g/eqである。エポキシ樹脂(B)をDSC(示差熱分析装置)で測定を行うと、二箇所以上に、吸熱ピークが見られることが多い。この現象はエポキシ樹脂(B)が液晶性を有することを示すものである。更に偏光顕微鏡を用いて昇温しながら観察することによりエポキシ樹脂(B)が光学的に異方性を示す温度領域を特定することが可能である。一般にエポキシ樹脂(B)が光学的異方性を示す温度領域は100～200℃である。なお、得られたエポキシ樹脂の式(1)におけるnは通常、平均値で0.1～20を表すが、好ましくは0.3～5、特に好ましくは0.5～2である。nの値は得られた樹脂につき、GPCやNMR測定またはエポキシ当量からの計算で推定できる。

[0033] 得られたエポキシ樹脂(B)はそのエポキシ樹脂組成物の調製において結晶状態でも用いることが出来るが、一度融点以上に加熱して熔融状態にし、次いで過冷却して得られる樹脂状態でも使用することが出来る。樹脂状態の場合、軟化点は通常45～100℃である。

[0034] 以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について説明する。本発明のエポキシ樹脂は

硬化剤、硬化促進剤、シアネート樹脂などと組み合わせることにより、硬化性樹脂組成物として使用することが出来る。具体的な用途例としては、プリント配線基板、ソルダーレジスト、半導体封止材、位相差フィルム、成形材料、接着剤などが挙げられる。

[0035] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明のエポキシ樹脂及び硬化剤を必須成分として含有する。本発明のエポキシ樹脂組成物において、本発明のエポキシ樹脂は単独で、または他のエポキシ樹脂と併用して用いることが出来る。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

[0036] 本発明のエポキシ樹脂と併用し得る他のエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール縮合型エポキシ樹脂、ビスフェニルノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらは単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0037] 本発明のエポキシ樹脂組成物が含有する硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが挙げられる。使用できる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、フェノールノボラック、及びこれらの変性物、イミダゾール、 BF_3 -アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0038] 本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7～1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して0.7当量に満たない場合、或いは1.2当量を越える場合、いずれも硬化が不完全になり、良好な硬化物性が得られない恐れがある。

[0039] また本発明のエポキシ樹脂組成物においては硬化促進剤を使用することも出来る

。使用できる硬化促進剤の例としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザ-7-オクサ-5-アザ-ビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物が挙げられる。硬化促進剤はエポキシ樹脂100重量部に対して0. 1～5. 0重量部が必要に応じ用いられる。

[0040] 本発明のエポキシ樹脂組成物は必要により無機充填剤を含有し得る。用い得る無機充填剤の具体例としてはシリカ、アルミナ、タルク等が挙げられる。無機充填剤は本発明のエポキシ樹脂組成物において0～90重量%を占める量が用いられる。更に本発明のエポキシ樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルチミン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料などの種々の配合剤を添加することが出来る。

[0041] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。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その硬化物とすることが出来る。例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤ならびに必要なにより硬化促進剤、無機充填剤及び配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロールなど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型機などを用いて成型し、更に80～200℃で2～10時間加熱することにより硬化物を得ることが出来る。

[0042] 本発明のエポキシ樹脂組成物に有機溶剤を添加しワニス状の組成物(以下、単にワニスという)とすることができる。用いられる溶剤としては、例えばγ-ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルフォン等のスルフォン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤が

挙げられる。溶剤は、得られたワニス中の溶剤を除く固形分濃度が通常10～80重量%、好ましくは20～70重量%となる範囲で使用する。

[0043] 本発明のエポキシ樹脂組成物は上記のワニスをそれ自体公知のグラビアコート法、スクリーン印刷、メタルマスク法、スピンコート法などの各種塗工方法により平面状支持体上に乾燥後の厚さが所定の厚さ、例えば5～100 μ mになるように塗布後乾燥してシート状物を得ることもできる。この場合、どの塗工法を用いるかは基材の種類、形状、大きさ、塗膜の膜厚により適宜選択される。基材としては、例えばポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種高分子及び／またはその共重合体からなるフィルム、或いは銅箔等の金属箔であり、特に好ましくは、ポリイミド又は金属箔である。また更に加熱することによりシート状の硬化物を得ることが出来る。

[0044] また本発明のエポキシ樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解させ、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もできる。この際の溶剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。

実施例

[0045] 次に本発明を更に実施例により、更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。

[0046] 実施例1

温度計、冷却管、分留管、攪拌機を取り付けたフラスコに窒素パージを施しながら、前記式(2)で表されるフェノール系化合物(商品名p, p'-BPF 本州化学株式会社製)100部に対しエピクロルヒドリン370部、メタノール26部を仕込み攪拌下で65～70℃まで昇温し、完全に溶解させた後、還流条件化でフレーク状水酸化ナトリウム40.4部を100分かけて分割添加した。その後、更に70℃で1時間、後反応を行った。次いで水を150部加えて水洗を2回行い、加熱減圧下で油層から過剰のエピクロ

ルヒドリンなどを除去した。残留分にメチルイソブチルケトン312部を加えて溶解し、70℃で30%水酸化ナトリウム水溶液10部を加えて1時間反応を行った。反応後、水洗を3回行い生成塩などを除去した。加熱減圧下でメチルイソブチルケトンを留去し、エポキシ樹脂(A1)150部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は170g/eq、25℃における粘度は1000mP・s、全塩素量は1200ppmであった。次いでこのエポキシ樹脂(A1)85部及び前記式(3)で表される化合物23部を加えて攪拌下で溶解させ、ベンジルトリフェニルホスフォニウムクロライド0.08部を添加した。160℃で4時間反応させGPCにおいて4,4'-ビフェノールが完全に消滅した後、更に反応を続け合計6時間反応させた後で100℃まで冷却しジメチルスルホキシド108部を加えて得られた樹脂を完全に溶解させた。更に60℃まで冷却し攪拌下でメタノール108部を加えた。次いで30℃にまで冷却し水208部を加えて結晶を析出させた。この結晶を濾過後乾燥させ白色粉末状の本発明のエポキシ樹脂(B1)103部を得た。このエポキシ樹脂(B1)のエポキシ当量は443g/eq(式(1)の $n \div 1.09$ (平均値; エポキシ当量から計算))であった。得られたエポキシ樹脂(B1)の融点をDSC(示差熱分析計)で測定したところ、111℃であった。またDSCの測定結果ではピークトップが二つ現れ、125℃と160℃であった。更にエポキシ樹脂(B)を偏光顕微鏡を用いて毎分1℃の昇温速度で観察したところ、140～160℃において該エポキシ樹脂が光学的な異方性を示すことが確認された。

[0047] 実施例2

実施例2として実施例1で得られたエポキシ樹脂(B1)8.9部に対し硬化剤としてフェノールアラルキル型樹脂XLC-3L(三井化学株式会社製、軟化点71℃、水酸基当量174g/eq)3.5部、硬化促進剤として2PHZ-PW(四国化成株式会社製)0.1部、溶剤としてシクロペンタノン5.4部を用い、均一に混合してワニスを調製した。

[0048] 前記ワニスをPETフィルム上に乾燥後の厚さが20 μ になるようにアプリケーターを用いて塗布し140℃で1時間加熱して溶剤を除去し硬化させ、PETフィルムを除去したところ、無色透明でフレキシブルなフィルム状の硬化物が得られた。このフィルム状の硬化物を折り曲げたり、皺くちやにしてもひび割れたりすることはなかった。このフィルムを、偏光顕微鏡を用いて観察したところ光学的な異方性を示すことが確認された。

。

[0049] 実施例3

温度計、冷却管、分留管、攪拌機を取り付けたフラスコに窒素パージを施しながら、前記式(2)で表されるフェノール系化合物(商品名p, p'-BPF 本州化学株式会社製)100部に対しエピクロルヒドリン370部、メタノール26部を仕込み攪拌下で65～75℃まで昇温し、完全に溶解させた後、還流条件化でフレーク状水酸化ナトリウム41.6部を100分かけて分割添加した。その後、更に70℃で1時間、後反応を行った。次いで水を150部加えて水洗を2回行い、加熱減圧下で油層から過剰のエピクロルヒドリンなどを除去した。残留分にメチルイソブチルケトン312部を加えて溶解し、70℃で30%水酸化ナトリウム水溶液10部を加えて1時間反応を行った。反応後、水洗を3回行い生成塩などを除去した。加熱減圧下でメチルイソブチルケトンを留去し、エポキシ樹脂(A2)154部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は164g/eqであった。次いでこのエポキシ樹脂(A2)87部及び前記式(3)で表される化合物23.3部を加えて攪拌下で溶解させ、トリフェニルホスフィン0.08部を添加した。160℃で4時間反応させGPCにおいて4, 4'-ビフェノールが完全に消滅した後、更に反応を続け合計6時間反応させた後でロータリーエバポレーターにて加熱減圧下、溶剤を留去し、本発明のエポキシ樹脂(B2)を樹脂状固体として110部得た。このエポキシ樹脂(B2)のエポキシ当量は410g/eq(式(1)の $n \div 0.96$ (平均値;エポキシ当量から計算))であった。得られたエポキシ樹脂(B2)を100℃に加熱し、徐々に冷却することで白濁し、結晶性を有する樹脂塊となった。

[0050] 実施例4、比較例1

実施例4として実施例3で得られた本発明のエポキシ樹脂(B2)、比較例1として高分子量ビスフェノールF型エポキシ樹脂(YDF-2001 東都化成株式会社製 エポキシ当量 471g/eq.)を用いてフェノールノボラック(明和化成工業株式会社製、H-1、水酸基当量105g/eq.)を硬化剤とし、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(TPP)を下記表1に示す配合比(重量部)で配合し、組成物を調製し、トランスファー成型により樹脂成形体を得、140℃で8時間かけて硬化させた。

[0051] 表1

	実施例4	比較例1
エポキシ樹脂 B2	41.0	
YDF-2001		47.1
硬化剤 フェノールノボラック	10.5	10.5
硬化促進剤 TPP	0.6	0.6

[0052] このようにして得られた硬化物の物性を測定した結果を表2に示す。なお、物性値の測定は以下の方法で行った。

破壊靱性(K1C):ASTM E-399

熱伝導率:ASTM E-1530

[0053] 表2

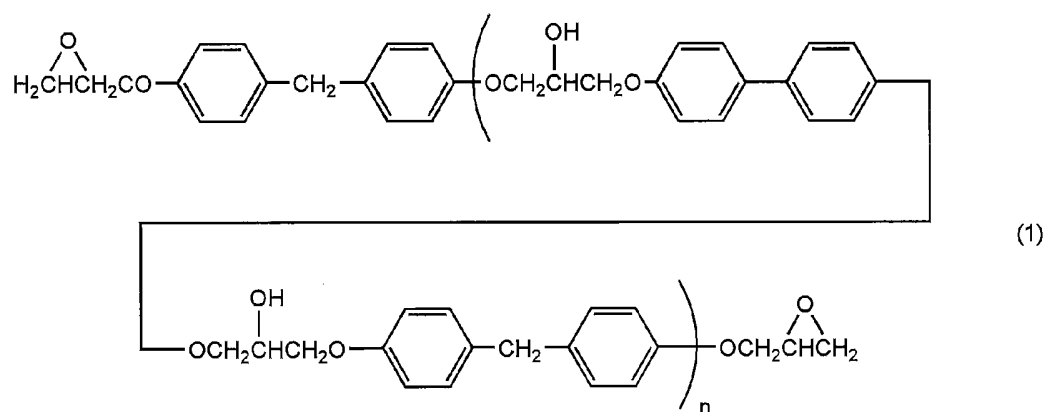
	実施例4	比較例1
破壊靱性(K1C)(MPa)	95	32
熱伝導率(W/mK)	0.41	0.20

[0054] このように本発明のエポキシ樹脂は、公知のビスフェノールF型エポキシ樹脂にくらべ、破壊靱性及び熱伝導率に優れた硬化物を与えるものである。

請求の範囲

[1] 下記式(1)

[化1]



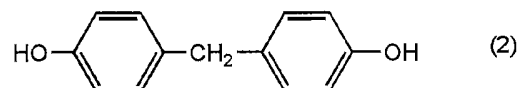
(式中、nは平均値であり0.1～20を表す。)

で表されるエポキシ樹脂。

- [2] 請求項1記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物。
- [3] 硬化促進剤を含有する請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。
- [4] 無機充填剤を含有する請求項2または3記載のエポキシ樹脂組成物。
- [5] 有機溶剤を含有する請求項2乃至4のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [6] 請求項2乃至5のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

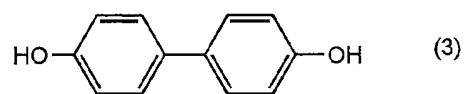
[7] 下記式(2)

[化2]



で表されるフェノール系化合物をエピハロヒドリンとアルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて、低分子量のエポキシ樹脂を得、該エポキシ樹脂と下記式(3)

[化3]



で表される4, 4'-ビフェノールを反応させ、次いで貧溶媒を添加し結晶を析出させることを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/06 (2006.01)

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)

C08G59/00-59/72

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-227653 A (Asahi Chiba Kabushiki Kaisha), 02 September, 1997 (02.09.97), Claims; Par. Nos. [0021] to [0037] (Family: none)	1-7
A	JP 2001-261790 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 8-109242 A (Yuka Shell Epoxy Kabushiki Kaisha), 30 April, 1996 (30.04.96), Claims & US 5739186 A & EP 0705856 A2	1-7

☒ 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 February, 2006 (15.02.06)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2006 (28.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023505

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-294028 A (Toray Industries, Inc.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G59/06 (2006.01)			
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 (IPC)) Int.Cl. C08G 59/00- 59/72			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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) REGISTRY (STN), CA (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 請求の範囲の番号	
X	JP 9-227653 A (旭チバ株式会社) 1997.09.02, 特許請求の範囲、0021-0037段落 (ファミリーなし)	1-7	
A	JP 2001-261790 A (住友ベークライト株式会社) 2001.09.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7	
A	JP 8-109242 A (油化シエルエポキシ株式会社) 1996.04.30, 特許請求の範囲 & US 5739186 A & EP 0705856 A2	1-7	
☒ 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 15.02.2006		国際調査報告の発送日 28.02.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 吉宗 亜弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3347

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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-294028 A (東レ株式会社) 2002. 10. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7