



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201639897 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：105103926

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08G59/02 (2006.01)

C08G59/12 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/02/05 日本

JP2015-021147

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：江口勇司 EGUCHI, YUJI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

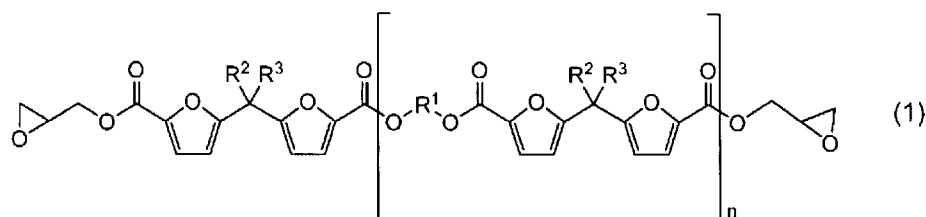
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

酯型環氧呋喃樹脂及其製造方法、樹脂組成物、以及樹脂硬化物

(57)摘要

本發明之酯型環氧呋喃樹脂由下述通式(1)表示。



(其中，通式(1)中， R^1 為可具有羥基之碳數 2~6 之伸烷基， R^2 、 R^3 分別為碳數 1~4 之烷基， R^2 、 R^3 亦可相互連結而形成環結構。又， n 為 0~300。再者，於分子內有多個 R^1 、 R^2 、 R^3 之情形時，互相可相同，亦可不同)

發明摘要

※ 申請案號：105103926

C08G 59/02 (2006.01)

※ 申請日：105.2.5

※IPC 分類：C08G 59/12 (2006.01)

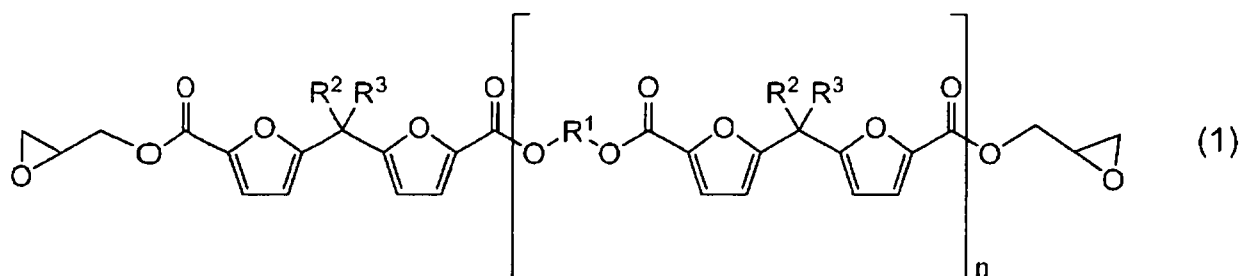
C08L 63/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

酯型環氧呋喃樹脂及其製造方法、樹脂組成物、以及樹脂硬化物

【中文】

本發明之酯型環氧呋喃樹脂由下述通式(1)表示。



(其中，通式(1)中， R^1 為可具有羥基之碳數2~6之伸烷基， R^2 、 R^3 分別為碳數1~4之烷基， R^2 、 R^3 亦可相互連結而形成環結構。又， n 為0~300。再者，於分子內有多個 R^1 、 R^2 、 R^3 之情形時，互相可相同，亦可不同)

【英文】

無

【代表圖】

10.666【本案指定代表圖】：無。

10.666【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

酯型環氧呋喃樹脂及其製造方法、樹脂組成物、以及樹脂硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種酯型環氧呋喃樹脂及其製造方法，進而關於一種含有該酯型環氧呋喃樹脂之樹脂組成物、以及樹脂硬化物。

【先前技術】

【0002】 環氧樹脂其機械強度、耐熱性、耐化學品性、接著性等優異，又，硬化收縮等亦較少，故於各種領域中被廣泛使用。環氧樹脂絕大多數具有芳香族環結構，較多使用源自石油者作為其原料。另一方面，近年來，不斷擔心石油資源之枯竭，而於較多材料中研究利用植物等可再生資源。關於環氧樹脂，先前，研究利用大量含有於木材、竹、麥梗、水稻等木化之植物中之木質素者（例如參照專利文獻1）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 專利文獻1：日本特開2012-236811號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】 然而，源自木質素之環氧樹脂通常成為複雜結構之混合物，

故有時較難控制反應，難以製造所需結構者。因此，有時難以穩定地製造機械強度、展延性等物性優異之樹脂硬化物。

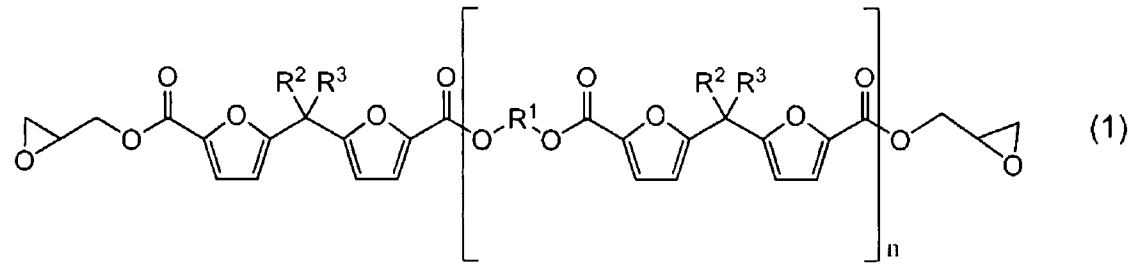
另一方面，糠醛、羥甲基糠醛等呋喃系化合物可自農業廢棄物等可再生資源獲得，且結構之控制相對容易，故正在研究開發利用呋喃系化合物之樹脂。

本發明係鑒於以上情況而成者，本發明之課題在於提供一種將能夠自可再生資源衍生之呋喃系化合物作為原料並且容易控制反應，且可使樹脂硬化物之機械強度、展延性等物性良好之環氧樹脂。

[解決課題之技術手段]

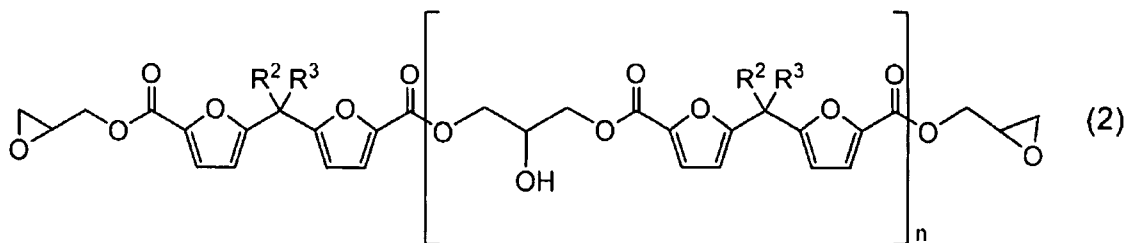
【0005】 本發明者潛心研究，結果發現：藉由特定結構之酯型環氧呋喃樹脂可解決上述課題，從而完成以下發明。本發明提供以下[1]～[10]。

[1]一種酯型環氧呋喃樹脂，其由下述通式（1）表示，



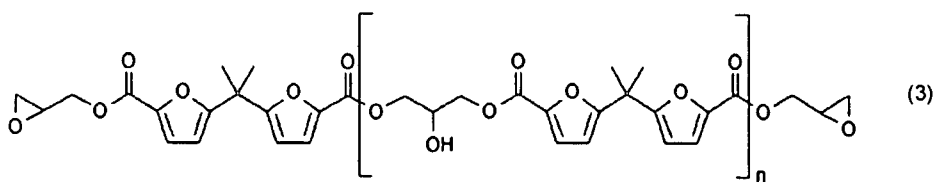
（其中，通式（1）中，R¹為可具有羥基之碳數 2～6 之伸烷基，R²、R³分別獨立地為碳數 1～4 之烷基，R²、R³亦可相互連結而形成環結構；又，*n*為 0～300；再者，於分子內具有多個 R¹、R²、R³之情形時，分別可相同，亦可不同）。

[2]如上述[1]記載之酯型環氧呋喃樹脂，其由下述通式（2）表示，



(其中，通式(2)中， R^2 、 R^3 、及 n 與上述相同)

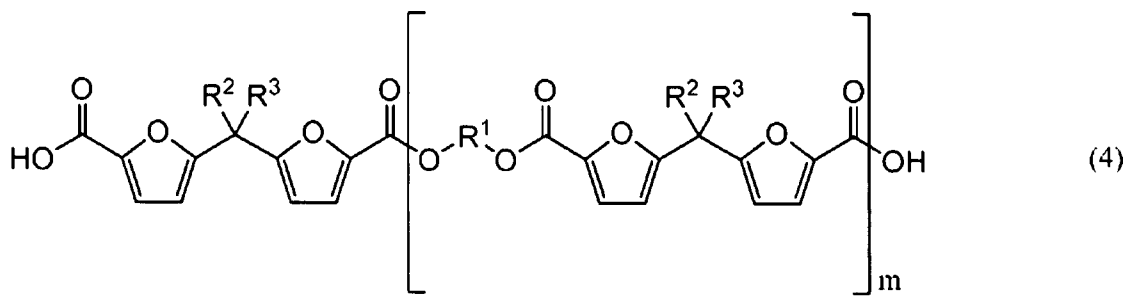
[3]如上述[2]記載之酯型環氧呋喃樹脂，其由下述通式(3)表示，



(其中，通式(3)中， n 與上述相同)

[4]如上述[1]至[3]中任一項記載之酯型環氧呋喃樹脂，其由可再生資源衍生。

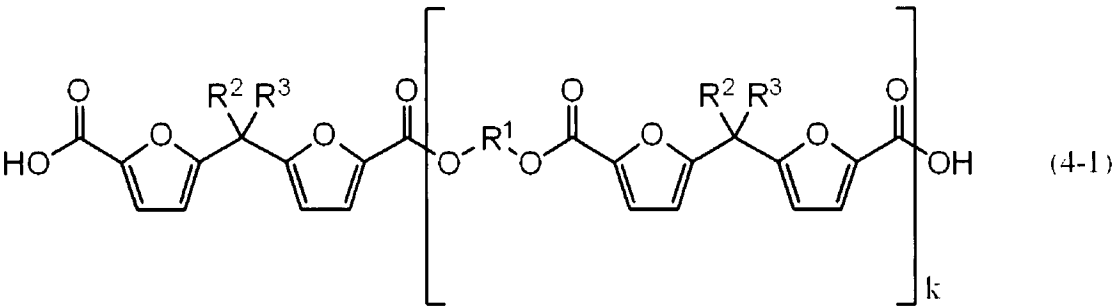
[5]一種酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，其係上述[1]至[4]中任一項記載之酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，該製造方法係使下述通式(4)所表示之二羧酸化合物與表鹵醇(epihalohydrin)反應，



(其中，通式(4)中， R^1 、 R^2 、及 R^3 與上述相同； m 為 0~300)。

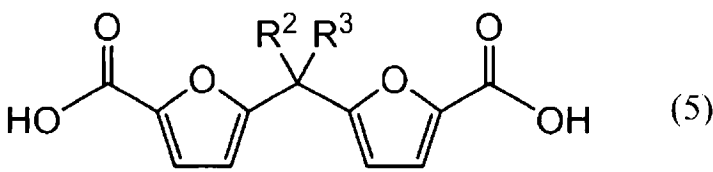
[6]一種酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，其係上述[1]至[4]中任一項記載之酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，

該製造方法係使具有通式（1）所表示之結構且 n 之數目小於所獲得之酯型環氧呋喃樹脂的酯型環氧呋喃樹脂與下述通式（4-1）所表示之二羧酸化合物反應，而獲得通式（1）所表示之酯型環氧呋喃樹脂，



（其中，通式（4-1）中， R^1 、 R^2 、及 R^3 與上述相同；k 為 0 以上且未達 300）。

[7]如上述[5]或[6]記載之酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，其中，上述二羧酸化合物為下述通式（5）所表示之雙呋喃二羧酸化合物，



（其中，通式（5）中， R^2 及 R^3 與上述相同）。

[8]如上述[5]至[7]項中任一項記載之酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，其中，上述二羧酸化合物為自可再生資源衍生者。

[9]一種樹脂組成物，其含有上述[1]至[4]中任一項記載之酯型環氧呋喃樹脂、環氧硬化劑、及上述酯型環氧呋喃樹脂以外之樹脂之至少任一者。

[10]一種樹脂硬化物，其係使上述[9]記載之樹脂組成物硬化而成。

[發明之效果]

【0006】 根據本發明，可提供一種容易控制反應，且可使樹脂硬化物之機械強度、展延性等之物性良好之環氧樹脂。

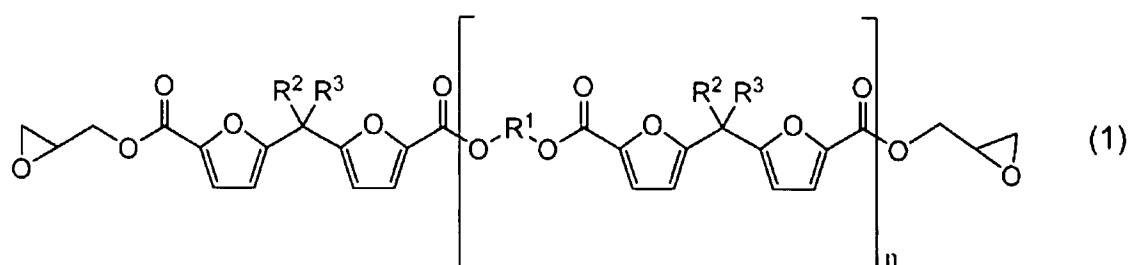
【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0007】 以下，使用實施形態就本發明進一步詳細地說明。

本發明之酯型環氧呋喃樹脂（以下亦簡稱為“呋喃樹脂”）為具有以下通式（1）之結構者。



（其中，通式（1）中， R^1 為可具有羥基之碳數 2~6 之伸烷基、 R^2 、 R^3 分別獨立地為碳數 1~4 之烷基， R^2 、 R^3 亦可相互連結而形成環結構。又， n 為 0~300。再者，於分子內具有多個 R^1 、 R^2 、 R^3 之情形時，分別可相互相同，亦可不同）

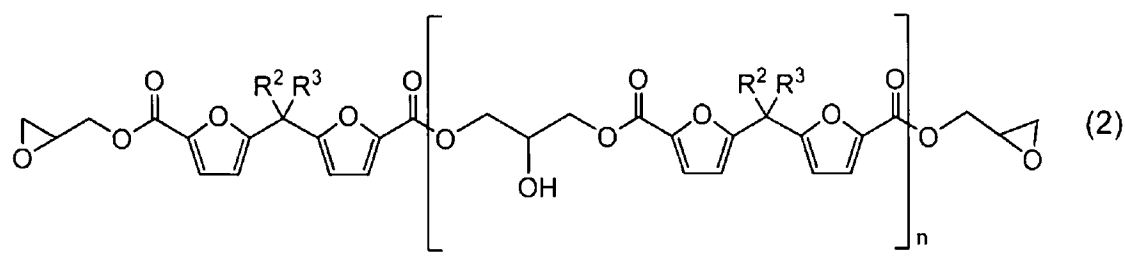
【0008】 作為 R^1 ，可列舉：伸乙基、甲基伸乙基（伸丙基）、三亞甲基、乙基伸乙基、二甲基伸乙基、甲基三亞甲基、二甲基三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等伸烷基、及 2-羥基三亞甲基等具有 1 個羥基之伸烷基。

又，作為 R^2 、 R^3 ，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、二級丁基。又，於 R^2 、 R^3 連結而形成環結構之情形時， R^2 、 R^3 之合計碳數成為 2~8 者，作為具體之環結構，可列舉環戊烷、環己烷等。

【0009】 通式 (1) 中， R^1 較佳為可具有 1 個羥基之碳數 2~4 之伸烷基，更佳為 2-羥基三亞甲基。

即，作為呋喃樹脂之更佳化合物，可列舉以下通式 (2) 所表示者。如下所述，通式 (2) 所表示之化合物可由雙呋喃二羧酸化合物、及表鹵醇利用單段反應而獲得，故其製造容易。又，由通式 (2) 表示之化合物所獲得之樹脂硬化物易於成為機械強度、展延性等更優異者，進而，藉由具有羥基，亦容易使接著性良好。

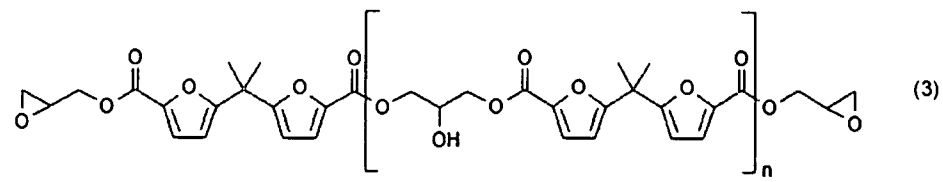
【0010】



(其中，通式 (2) 中， R^2 、 R^3 、及 n 與上述相同)

【0011】 又，根據製造容易性等觀點而言，通式 (1) 及 (2) 中， R^2 、 R^3 分別獨立較佳為由甲基、乙基例示之碳數 1~2 之烷基，更佳為甲基。因此，通式 (2) 所表示之化合物更佳為以下之通式 (3) 所表示之化合物。

【0012】



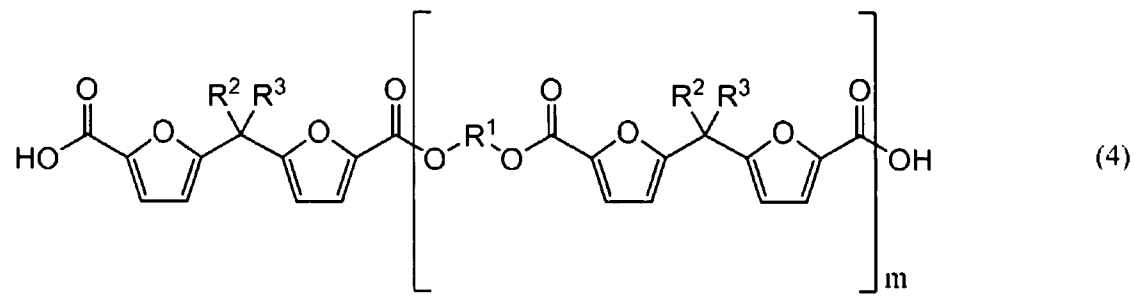
(其中，通式 (3) 中，n 與上述相同)

【0013】 關於通式 (1) ~ (3) 所表示之化合物，n 為 0~300，就使呋喃樹脂之反應性、及硬化物之物性良好之觀點而言，較佳為 0~50，更佳為 0~20，進而較佳為 0~10。

又，呋喃樹脂之重量平均分子量 (Mw) 通常而言為 12 萬以下，較佳為 376~20000，更佳為 400~8000，進而較佳為 450~4000。關於呋喃樹脂，藉由降低重量平均分子量 (Mw)，變得易於提高呋喃樹脂之硬化物之各種物性，尤其機械強度。再者，本說明書中，重量平均分子量 (Mw) 如下述實施例所示，為藉由 GPC 法以標準聚苯乙烯換算而得者。

【0014】 [呋喃樹脂之製造方法]

本發明之呋喃樹脂之製造方法為使下述通式 (4) 所表示之二羧酸化合物與表鹵醇反應，獲得上述通式 (1) 所表示之呋喃樹脂之製造方法。



(其中，通式 (4) 中，R¹、R²、及 R³ 與上述相同。m 為 0~300)

此處，通式 (4) 之 R¹、R²、及 R³ 之具體說明與上述相同，故省略其說明。

【0015】 本製造方法中，如下所述，若使上述二羧酸化合物與過量之表鹵醇反應，則通常生成於上述二羧酸化合物之兩末端鍵結有縮水甘油基者，且二羧酸化合物聚合，其重複單位之個數增加。因此，作為原料之通式（4）所表示之二羧酸化合物之 m 較佳為小於作為目標物之通式（1）～（3）所表示之呋喃樹脂之 n 。

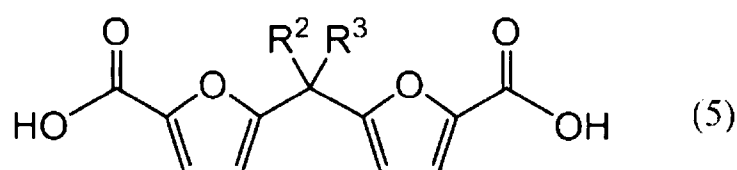
具體而言，通式（4）之 m 較佳為 0～150，更佳為 0～25，進而較佳為 0～10，最佳為 0～5。

再者，二羧酸化合物為能夠由生質製造者，即，上述呋喃樹脂及二羧酸化合物通常為由可再生資源衍生者。

【0016】 本製造方法較佳為使用通式（4）之 m 為 0 之雙呋喃二羧酸化合物作為二羧酸化合物。

即，作為本發明之製造方法之較佳具體例，可列舉使以下通式（5）所表示之二羧酸化合物（雙呋喃二羧酸化合物）與表鹵醇反應，製造上述通式（2）或（3）所表示之呋喃樹脂之方法（以下亦稱為製造方法 1）。根據本製造方法 1，可由雙呋喃二羧酸化合物、及表鹵醇利用單段反應獲得呋喃樹脂，故呋喃樹脂之製造變得容易。

【0017】



（其中，通式（5）中， R^2 及 R^3 與上述相同）

【0018】 作為本製造方法中所使用之表鹵醇，可列舉表氟醇、表氯醇、表溴醇、及表碘醇，該等之中，就反應性及經濟性之方面而言，較佳

為表鹵醇。

又，上述製造方法 1 中，相對於二羧酸化合物，過量混合表鹵醇，並使該等進行反應，相對於二羧酸化合物 1 莫耳，較佳為表鹵醇 2.2~100 莫耳。本製造方法中，若減少表鹵醇之量，則呋喃樹脂之分子量變高。因此，為了如上述般減少呋喃樹脂之分子量，相對於二羧酸化合物 1 莫耳，較佳為將表鹵醇設為 2.5~50 莫耳，進而較佳為 5~30 莫耳。

【0019】 又，上述製造方法 1 之反應通常為於觸媒、及鹼性化合物存在下進行。作為觸媒，可列舉：氯化苄基三乙基銨、溴化苄基三乙基銨、氟化四正丁基銨、溴化四正丁基銨等四級銨鹽等。關於所使用之觸媒之量，相對於二羧酸化合物 1 莫耳，較佳為 0.01~1 莫耳，更佳為 0.02~0.2 莫耳。

又，鹼性化合物可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物、碳酸鈉、碳酸鉀等鹼金屬碳酸鹽，關於所使用之量，相對於二羧酸化合物 1 莫耳，較佳為 1.5~8 莫耳，更佳為 2~4 莫耳。

再者，上述製造方法 1 中，關於觸媒及鹼性化合物，可自反應開始時起使該等兩者事先存在於反應系統（表鹵醇與二羧酸化合物之混合物中），亦可於反應開始時僅使觸媒存在於反應系統，於反應進行到某種程度後進而將鹼性化合物添加於反應系統。又，本反應例如以 20~200℃、較佳為 50~150℃ 進行例如 30 分鐘~6 小時，較佳為 1~5 小時左右。

【0020】 其中，本發明之呋喃樹脂之製造方法中，亦可使用通式（4）之 m 為 1 以上之二羧酸酯化合物作為二羧酸化合物。

即，作為本發明之呋喃樹脂之製造方法之其他具體例，亦可列舉使通式（4）所表示且 m 為 1~300 之二羧酸酯化合物、與表鹵醇反應，獲得上

述通式(1)所表示之化合物之方法(以下亦稱為製造方法2)。

再者，製造方法2中所使用之二羧酸酯化合物就其製造容易性等觀點而言，較佳為通式(4)之 R^1 為碳數2~6之伸烷基，更佳為碳數2~4之伸烷基。又，製造方法2中， m 較佳為1~150，更佳為1~25，進而較佳為1~10，最佳為1~5。

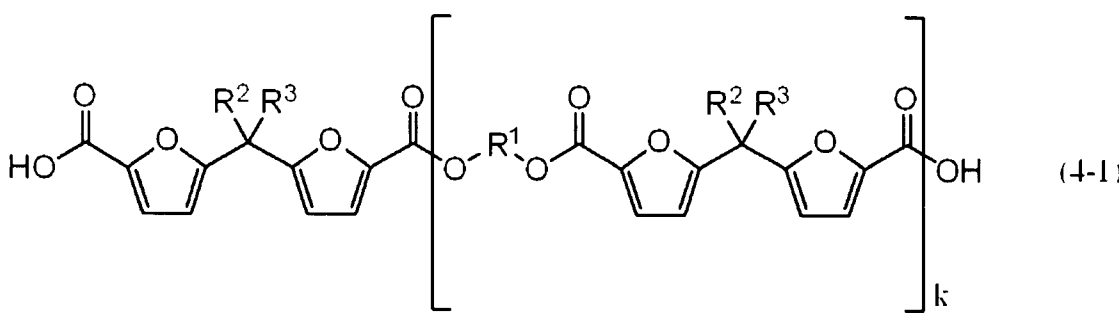
【0021】 製造方法2所使用之二羧酸酯化合物(即，通式(4)所表示且 m 為1~300之化合物)為利用公知之聚酯之製造方法所獲得者，例如，為使上述通式(5)所表示之雙呋喃二羧酸化合物與二醇化合物等多元醇化合物反應而獲得者。

此處，作為所使用之二醇化合物，可列舉乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇等碳數1~6之各種二醇。

【0022】 再者，製造方法2中，相對於二羧酸化合物1莫耳，混合表鹵醇2莫耳以上，並使該等進行反應，相對於二羧酸化合物1莫耳，較佳為使用表鹵醇2.2~100莫耳，更佳為2.5~50莫耳，進而較佳為5~30莫耳。關於其他製造方法2之條件，亦與製造方法1相同，故省略其記載。

【0023】 (鏈延長反應)

上述通式(1)所示之酯型環氧呋喃樹脂亦可藉由鏈延長反應而獲得。具體而言，亦可使具有通式(1)所示之結構且 n 之數目小於所獲得之酯型環氧呋喃樹脂的酯型環氧呋喃樹脂(起始原料)進而與以下通式(4-1)所表示之二羧酸化合物反應，藉此獲得上述通式(1)所示之酯型環氧呋喃樹脂。藉由該鏈延長反應，可使酯型環氧呋喃樹脂容易地高分子化。



其中，通式（4-1）中， R^1 、 R^2 、及 R^3 與上述相同。 K 為 0 以上且未達 300，較佳為 0~100，更佳為 0~10，進而較佳為 0~5，尤佳為 0。

【0024】 本反應中，相對於酯型環氧呋喃樹脂（起始原料）1 莫耳，將二羧酸化合物混合較佳為 0.1~1.5 莫耳，更佳為 0.5~0.99 莫耳，並使該等反應。藉由將二羧酸化合物之莫耳數設為未達起始原料之莫耳數，而使環氧基容易殘留於兩末端，變得容易以高純度獲得目標物。並且，藉由使二羧酸化合物之莫耳數未達起始原料之莫耳數，且使二羧酸化合物之莫耳數接近起始原料之莫耳數，從而可實現更高分子量化。再者，關於起始原料之莫耳數，將藉由 GPC 測定之數量平均分子量設為基準。

該鏈延長反應中，作為二羧酸化合物，亦尤佳為使用通式（5）所表示之雙呋喃二羧酸化合物，又，所獲得之酯型環氧呋喃樹脂較佳為通式（2）所表示之化合物，進而較佳為通式（3）所表示之化合物。

【0025】 如上所述，作為起始原料之酯型環氧呋喃樹脂可使通式（4）所表示之二羧酸化合物與表鹵醇反應而獲得。作為起始原料之酯型環氧呋喃樹脂之重量平均分子量（ M_w ）較佳為 376~8000，更佳為 376~6000，進而較佳為 376~3000。

【0026】 上述鏈延長反應（酯型環氧呋喃樹脂與二羧酸化合物之反

應)亦可於溶劑存在下進行。

作為溶劑，只要為不阻礙反應者，則並無特別限制，可列舉：丙酮、甲基乙基酮、及甲基異丁基酮等酮類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、及 N-甲基吡咯啉酮等醯胺類；二乙醚、二異丙醚、四氫呋喃、二甲氧基乙烷、及二噁烷等醚類；苯、甲苯、及二甲苯等芳香族烴類；氯苯、及二氯苯等鹵化芳香族烴類；二氯甲烷、及氯仿等鹵化脂肪族烴類。該等溶劑可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。該等之中，較佳為醯胺類，尤佳為 N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺。

溶劑之使用量相對於酯型環氧呋喃樹脂與二羧酸化合物之合計量 100 質量份，較佳為 50~500 質量份，更佳為 70~400 質量份，進而較佳為 75~250 質量份。

【0027】 [酯型環氧呋喃樹脂組成物]

本發明之酯型環氧呋喃樹脂組成物（以下亦簡稱為樹脂組成物）含有上述呋喃樹脂，進而較佳為含有環氧硬化劑、及本發明之呋喃樹脂以外之樹脂之至少任一者。

此處，作為環氧硬化劑，可使用能夠使環氧樹脂硬化之公知之硬化劑。作為具體之環氧硬化劑，可列舉：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-4,5-二羥基甲基咪唑、2-芳基-4,5-二苯基咪唑、2,4-二胺基-6-[2'-甲基

咪唑基－(1)']－乙基－對稱三吡啶、2,4－二胺基－6－[2'－乙基－4'－甲基咪唑基－(1)']－乙基－對稱三吡啶、2,4－二胺基－6－[2'－甲基咪唑基－(1)']－乙基－對稱三吡啶異三聚氰酸加成物、2－苯基－4－甲基－5－羥基甲基咪唑等咪唑系硬化劑；乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、二丙三胺、二乙胺基丙基胺、N－胺基乙基哌啶、異佛爾酮二胺、雙(4－胺基－3－甲基環己基)甲烷、薄荷烷二胺、1,3－雙胺基甲基環己烷、苯二甲胺、苯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒等胺系硬化劑；鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、焦蜜石酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐、氯橋酸酐、十二炔基琥珀酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、4－甲基六氫鄰苯二甲酸酐所代表之甲基六氫鄰苯二甲酸酐等酸酐系硬化劑；作為二聚物或三聚物酸與聚胺之縮合物之聚醯胺樹脂類；三氟化硼－胺錯合物等路易士酸類；二氫基二醯胺等醯胺系硬化劑；苯酚或其衍生物等，該等之中，較佳為使用咪唑系硬化劑、酸酐系硬化劑，其中，更佳為併用咪唑系硬化劑與酸酐系硬化劑。若併用該等硬化劑，則變得易於促進樹脂組成物之硬化。

【0028】 關於含有環氧硬化劑之樹脂組成物，呋喃樹脂通常為構成樹脂成分之主劑者，樹脂組成物為藉由環氧硬化劑使作為主劑之呋喃樹脂交聯或硬化而成為樹脂硬化物者。樹脂組成物中之環氧硬化劑之含量只要根據呋喃樹脂之環氧當量適當調整即可，相對於呋喃樹脂 100 質量份，例如為 1～100 質量份，較佳為 2～50 質量份。

【0029】 又，於樹脂組成物中，亦可如上述般含有呋喃樹脂以外之其他樹脂，作為此種樹脂，可列舉丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚

胺酯 (polyurethane) 樹脂、酚樹脂、本發明之呋喃樹脂以外之環氧樹脂等。該等樹脂較佳為重量平均分子量為 10,000~1,000,000 之聚合物。再者，該重量平均分子量例如以聚苯乙烯換算，為藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 所得之值。

該等其他樹脂可具有亦可不具有胺基、羧基、酸酐基、酚性羥基等可與呋喃樹脂所含有之環氧基反應之反應性官能基。再者，若具有反應性官能基，則本發明之呋喃樹脂與上述樹脂反應，用作交聯劑。當然，樹脂組成物除呋喃樹脂及其他樹脂以外，亦可含有上述環氧硬化劑。

關於呋喃樹脂，相對於該等其他樹脂 100 質量份，較佳為含有 0.1~100 質量份，更佳為含有 0.5~50 質量份，進而較佳為含有 1~30 質量份左右。

【0030】 樹脂組成物亦可含有偶合劑。偶合劑較佳地使用於樹脂組成物構成下述複合硬化體之情形。藉由偶合劑，可提高纖維質基材與樹脂硬化物之密接性。

作為偶合劑，較佳為矽烷偶合劑。作為矽烷偶合劑，可列舉：2-（3,4-環氧環己基）乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、N-2-（胺基乙基）-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-（胺基乙基）-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-（1,3-二甲基-亞丁基）丙基胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-（乙烯基苄基）-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷之鹽酸鹽、異氰尿酸三（三甲氧基矽基丙基）酯、3-醯脲基丙基三烷

氧基矽烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巯基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽基丙基)四硫醚、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷等矽烷偶合劑，該等之中，較佳為3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷等具有環氧基之矽烷偶合劑。

樹脂組成物中之偶合劑之調配量相對於呋喃樹脂 100 質量份，較佳為 0.1~5 質量份，更佳為 0.3~3 質量份。

樹脂組成物亦可進而含有習知之環氧樹脂所使用之添加劑。作為此種添加劑，可列舉填充材、塑化劑、顏料等。

【0031】 [樹脂硬化物]

本發明之樹脂硬化物為使上述樹脂組成物硬化而成者，為具有優異之機械強度及展延性者。本發明之樹脂硬化物為將上述樹脂組成物以例如 15~200℃、較佳為 50~190℃ 進行加熱硬化而獲得者。

作為具體之硬化方法，可藉由將樹脂組成物收容於特定形狀之容器或模具，於調整為上述溫度之恆溫槽、恆溫水槽內加熱而使之硬化。又，亦可藉由使調整為上述溫度之熱風或熱水於特定形狀之容器或模具內循環而使樹脂組成物硬化。

【0032】 又，關於本發明之樹脂硬化物，上述樹脂組成物亦可含浸於纖維質基材而硬化，與纖維質基材一併構成複合硬化體。含浸於纖維質基材之樹脂組成物之硬化方法並無特別限定，例如可列舉將含浸之纖維質基材設置於模具內，利用熱風或夾入熱板進行加熱硬化之方法等。

又，作為纖維質基材，可列舉：由玻璃纖維、碳纖維、金屬纖維、紙、棉、麻等所構成之織物、不織布、切股氈、及粗紗布等。

作為不織布之材料，例如較佳為聚酯、高密度聚乙烯（HDPE）、聚丙烯等。又，亦可使用具有可撓性且多孔質之具備連續長絲或短纖維之毛氈、纖維氈、紡黏不織布、棉網等。作為切股氈，例如較佳為將玻璃纖維等股線切斷為一定長度，呈纖維氈狀分散後，均勻地賦予熱塑性樹脂等黏接著劑，進行熱熔融而使股線彼此接著，從而製成纖維氈者等。作為粗紗布，較佳為由玻璃纖維、碳纖維、芳族聚醯胺纖維、無機纖維、有機纖維、晶鬚等強化纖維所構成者。

本發明之呋喃樹脂可於各種領域使用，可於電氣領域、土木領域、建築領域、機械領域等使用，例如可用於鋼管襯裏材、接縫水泥、接著劑、FRP、預浸體等。

【0033】 如上述般，本發明之呋喃樹脂具有呋喃環作為基本骨架，故能夠由可再生資源容易地合成，又，由於構造相對明確，故藉由上述製造方法，可容易地製造成所需之構造。進而，由呋喃樹脂製造之樹脂硬化物可成為機械強度、展延性、接著性等物性優異者。

實施例

【0034】 藉由實施例說明本發明，但本發明並不受該等例之任何限定。再者，以下實施例之各測定條件如下所述。

<測定條件>

[GPC 測定]

使用島津股份有限公司製作所製造之 GPC 系統，使用昭和電工股份有限公司製造之「KF803L」×2（排除極限分子量 70,000）作為管柱。設定為管柱溫度 40℃、流量 1.0 ml/min，並且使用四氫呋喃作為展開溶劑，使用

RI 作為檢測器。

關於分子量計算方法，使用重量平均分子量（Mw）分別為 96,400、37,900、18,100、9,100、5,970、2,630、1,050、500 之標準聚苯乙烯「TSK standard POLYSTYLENE」製作校準曲線，藉由計算求出重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分子量分佈（Mw/Mn）。

[¹H-NMR 圖譜測定]

使用日本電子股份有限公司製造之 NMR 測定裝置「ECX-400」，將氘仿或氘代 DMSO 作為溶劑，以 23°C 進行測定。

[FT-IR 測定]

作為分光計，使用 Thermo Electron 製造之「NICOLET 380」，藉由 ATR 法進行測定。

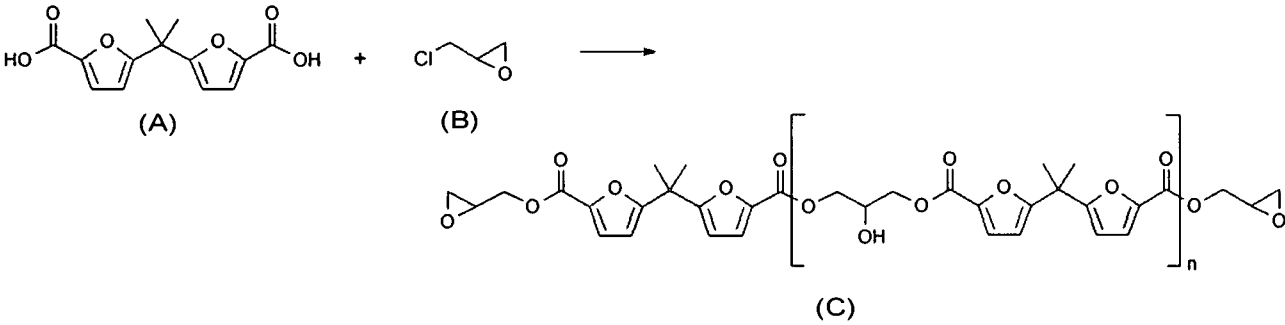
【0035】 實施例 1

如以下之反應式所示般，將雙呋喃二羧酸（A）100 質量份、表氯醇（B）699 質量份、作為觸媒之溴化四正丁基銨 2.4 質量份添加至燒瓶中，加熱至 90°C，進行 1 小時反應。其後，緩緩添加 40 質量%氫氧化鈉水溶液 90.8 質量份，於添加後進而反應 1 小時，於反應結束後加以冷卻，將析出物自反應液過濾分離。其後，利用 680 質量份之乙酸乙酯將反應液稀釋，利用飽和食鹽水清洗三次而去除水相側，然後利用硫酸鎂將反應液乾燥。其次，將乙酸乙酯及過量之表氯醇於減壓下蒸餾去除，獲得作為目標物之酯型環氧呋喃樹脂。利用 ¹H-NMR 及 FT-IR 進行構造之確認，結果為以下反應式所表示之酯型環氧呋喃樹脂（C）。進而，藉由 GPC 法測定所獲得之酯型環氧呋喃樹脂之分子量（標準聚苯乙烯換算），結果數量平均分子量 Mn 為

610，重量平均分子量 M_w 為 780，分子量分佈 M_w/M_n 為 1.27。因此，根據 M_n 計算之 n 之平均值為 0.73。

又，使用乙酸乙酯／己烷混合溶劑作為展開溶劑，並使用矽膠管柱將上述所獲得之酯型環氧呋喃樹脂進行精製，單離 $n=0$ 之化合物。所獲得之化合物之氘氯仿中之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜如下所示。

δ 1.74 (s, 6H), 2.71 (dd, 2H), 2.88 (t, 2H), 3.30 (m, 2H), 4.11 (dd, 2H), 4.60 (dd, 2H), 6.22 (d, 2H), 7.15 (d, 2H)



【0036】 實施例 2

相對於實施例 1 所獲得之酯型環氧呋喃樹脂 100 質量份，混合 4-甲基六氫鄰苯二甲酸酐 44.7 質量份、2-乙基-4-甲基咪唑 0.7 質量份，加熱至 100℃，進行預反應，然後使用刮刀於 PET 膜上鑄件。將其以 120℃、150℃、180℃ 各進行 1 小時熱處理，藉此製作厚度 140 μm 之硬化膜。利用下述評價方法評價所獲得之膜之斷裂強度、及斷裂伸長率，結果均為“A”，斷裂強度、斷裂伸長率均優異。

【0037】 實施例 3

除將反應時之加熱溫度設為 95℃ 以外，以與實施例 1 相同之方法合成酯型環氧呋喃樹脂。構造之確認係利用與實施例 1 相同之方法，進行 $^1\text{H-NMR}$

NMR 及 FT-IR，結果為以上述反應式表示之酯型環氧呋喃樹脂 (C)。又，藉由 GPC 法測定所獲得之酯型環氧呋喃樹脂之分子量（標準聚苯乙烯換算），結果數量平均分子量 M_n 為 680，重量平均分子量 M_w 為 1030，分子量分佈 M_w/M_n 為 1.51。因此，根據 M_n 計算之 n 之平均值為 0.95。

【0038】 實施例 4

相對於實施例 3 所獲得之酯型環氧呋喃樹脂 100 質量份，混合 4-甲基六氫鄰苯二甲酸酐 25 質量份、2-乙基-4-甲基咪唑 0.63 質量份、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 1.25 質量份，含浸於玻璃纖維布中。將其以 120°C、150°C、180°C 各進行 1 小時熱處理，藉此製作厚度 0.3 mm 之複合體硬化片。利用下述評價方法評價所獲得之複合體硬化片之斷裂強度、斷裂伸長率，結果均為“A”，斷裂強度、斷裂伸長率均優異。

【0039】 實施例 5

（鏈延長反應）

將實施例 3 所獲得之酯型環氧呋喃樹脂 100 質量份、雙呋喃二羧酸 32.5 質量份（相對於呋喃樹脂為 0.84 莫耳）、N,N-二甲基乙醯胺 150 質量份混合，製成均勻之溶液，加熱至 130°C，進行 3 小時反應。使反應後之溶液冷卻後，投入至大量甲醇中，使樹脂析出、單離，於減壓下將殘存溶劑蒸餾去除。所獲得之樹脂之構造係藉由於氘氯仿中之 ^1H -NMR 測定進行確認，結果可確認具有通式 (3) 之構造。又，藉由 GPC 法測定所獲得之樹脂之分子量（標準聚苯乙烯換算），結果數量平均分子量 M_n 為 6070，重量平均分子量 M_w 為 12650，分子量分佈 M_w/M_n 為 2.08。因此，根據 M_n 計算之 n 之平均值為 17.8。

【0040】 實施例 6

如上述反應式所示般，將雙呋喃二羧酸（A）100 質量份、表氯醇（B）1000 質量份、作為觸媒之氯化苄基三乙基銨 7.3 質量份添加至燒瓶中，加熱至 90℃，進行 1 小時反應。其後，緩緩添加 50 質量%氫氧化鈉水溶液 102.5 質量份，添加後進而反應 2 小時，於反應結束後進行冷卻，將析出物自反應液過濾分離。其後，利用碳酸氫鈉水溶液及離子交換水清洗反應液直至成為中性，並去除水相側，然後利用硫酸鎂將反應液乾燥。其次，將過量表氯醇於減壓下蒸餾去除，獲得目標物。

利用與實施例 1 相同之方法以 $^1\text{H-NMR}$ 、 FT-IR 確認目標物之構造，結果所獲得之目標物為上述反應式所示之酯型環氧呋喃樹脂（C）。

【0041】 [評價方法]

<硬化膜>

使用島津股份有限公司製作所製作之拉力試驗機「Autograph AG-5000B」，就切斷為寬 10 mm 之短條狀之硬化膜，以拉伸速度 2 mm/min 進行拉伸試驗，測定斷裂強度、斷裂伸長率，利用以下評價基準進行評價。

（斷裂強度）

40 MPa 以上：A 未達 40 MPa：B

（斷裂伸長率）

2%以上：A 未達 2%：B

【0042】 <複合體硬化片>

使用島津股份有限公司製作所製造之拉力試驗機「AutographAG-5000B」，就切斷為寬 10 mm 之短條狀之複合體硬化片，以拉伸速度 2 mm/

min 進行拉伸試驗，測定斷裂強度、斷裂伸長率，利用以下評價基準進行評價。

（斷裂強度）

140 MPa 以上：A

未達 140 MPa：B

（斷裂伸長率）

2%以上：A

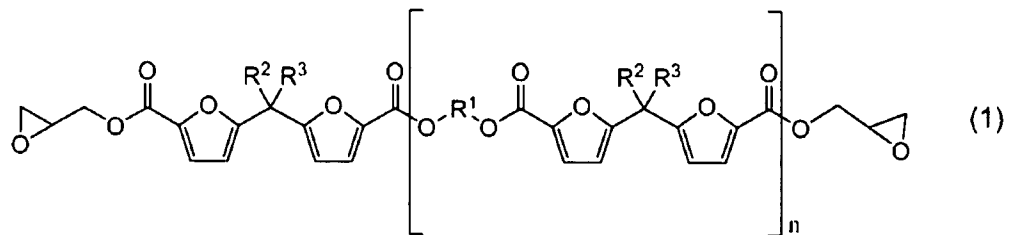
未達 2%：B

【符號說明】

無。

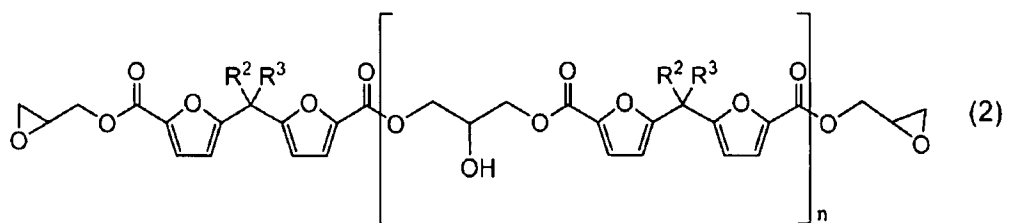
申請專利範圍

1. 一種酯型環氧呋喃樹脂，其由下述通式（1）表示，



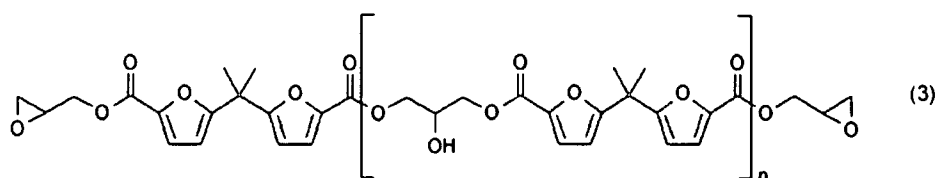
（其中，通式（1）中， R^1 為可具有羥基之碳數 2~6 之伸烷基， R^2 、 R^3 分別獨立地為碳數 1~4 之烷基， R^2 、 R^3 亦可相互連結而形成環結構；又， n 為 0~300；再者，於分子內具有多個 R^1 、 R^2 、 R^3 之情形時，分別可相同，亦可不同）。

2. 如申請專利範圍第 1 項之酯型環氧呋喃樹脂，其由下述通式（2）表示，



（其中，通式（2）中， R^2 、 R^3 、及 n 與上述相同）。

3. 如申請專利範圍第 2 項之酯型環氧呋喃樹脂，其由下述通式（3）表示，

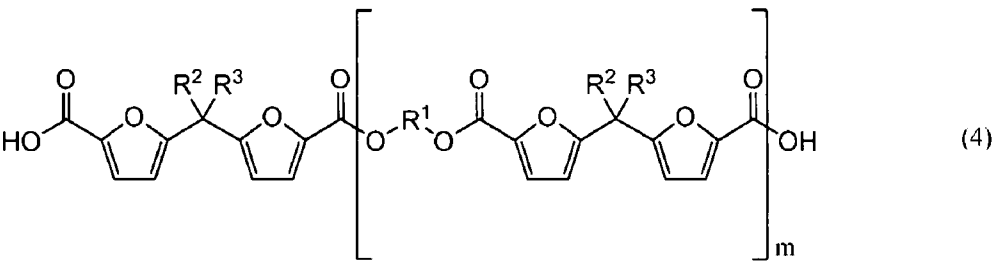


（其中，通式（3）中， n 與上述相同）。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之酯型環氧呋喃樹脂，其由可再

生資源衍生。

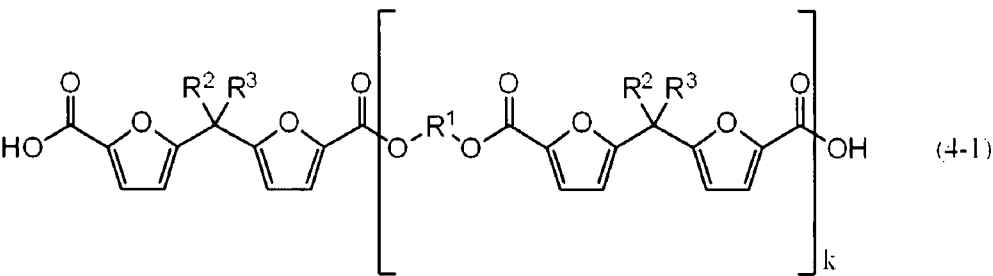
5. 一種酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，其係申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，該製造方法係使下述通式(4)所表示之二羧酸化合物與表鹵醇（epihalohydrin）反應，



（其中，通式(4)中，R¹、R²、及 R³與上述相同；m 為 0~300）。

6. 一種酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，其係申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，

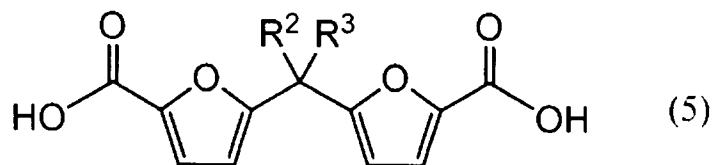
該製造方法係使具有通式(1)所表示之結構且 n 之數目小於所獲得之酯型環氧呋喃樹脂的酯型環氧呋喃樹脂與下述通式(4-1)所表示之二羧酸化合物反應，而獲得通式(1)所表示之酯型環氧呋喃樹脂，



（其中，通式(4-1)中，R¹、R²、及 R³與上述相同；k 為 0 以上且未達 300）。

7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，其中，

上述二羧酸化合物為下述通式（5）所表示之雙呋喃二羧酸化合物，



（其中，通式（5）中， R^2 及 R^3 與上述相同）。

8. 如申請專利範圍第 5 至 7 項中任一項之酯型環氧呋喃樹脂之製造方法，其中，上述二羧酸化合物為自可再生資源衍生者。
9. 一種樹脂組成物，其含有申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之酯型環氧呋喃樹脂、環氧硬化劑、及上述酯型環氧呋喃樹脂以外之樹脂之至少任一者。
10. 一種樹脂硬化物，其係使申請專利範圍第 9 項之樹脂組成物硬化而成。