(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3650637号
(P3650637)
(45)発行日　平成17年5月25日(2005.5.25)　(24)登録日　平成17年2月25日(2005.2.25)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08G 59/20　C08G 59/20
C08G 59/40　C08G 59/40

請求項の数 3　(全 11 頁)

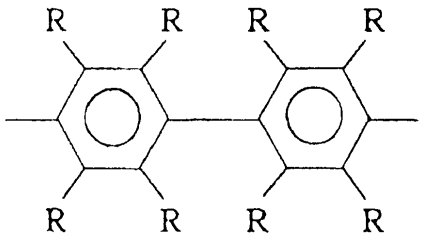
(21)出願番号　特願平6-284537
(22)出願日　平成6年10月26日(1994.10.26)
(65)公開番号　特開平8-120057
(43)公開日　平成8年5月14日(1996.5.14)
審査請求日　平成13年9月27日(2001.9.27)

(73)特許権者　000246239
ジャパンエポキシレジン株式会社
東京都中央区日本橋二丁目３番４号
(74)代理人　100095175
弁理士　渡辺　秀夫
(72)発明者　村田　保幸
三重県四日市市塩浜町１番地　油化シエルエポキシ株式会社　開発研究所内
(72)発明者　早川　淳人
三重県四日市市塩浜町１番地　油化シエルエポキシ株式会社　開発研究所内
(72)発明者　中西　義則
三重県四日市市塩浜町１番地　油化シエルエポキシ株式会社　開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エポキシ樹脂組成物

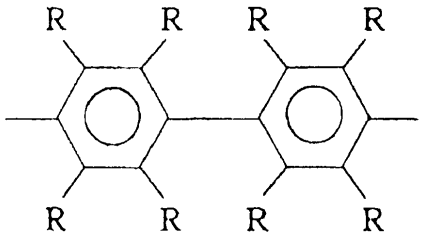
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）一般式（Ｉ）
【化１】



（Ｉ）

（式中、各Ｒは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、又は他端が他の骨格と連結する２価以上の炭化水素基であり、各Ｒは互いに同一であっても異なっていてもよい。）
で表わされるビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂、及び
（ｂ）一般式（Ｉ）

【化２】



（Ｉ）

（式中、各Ｒは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、又は他端が他の骨格と連結する２価以上の炭化水素基であり、各Ｒは互いに同一であっても異なっていてもよい。）
で表わされるビフェニル骨格を含有し、ビフェニル骨格の含有量が、ビフェニル骨格の分子量を１４４として算出した値で２９～６５重量％であり、軟化点が６１～９４℃であるエポキシ樹脂硬化剤を必須成分として含有せしめてなり、かつ全エポキシ樹脂及び全エポキシ樹脂硬化剤の合計量に対するビフェニル骨格の含有量が、ビフェニル骨格の分子量を１４４として算出した値で２８～４８重量％であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項２】
ビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂が、ビフェノール及びテトラメチルビフェノールから選ばれた少なくとも１種のフェノール化合物と、エピハロヒドリンとの反応で得られたエポキシ樹脂である請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項３】
ビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂硬化剤が、ビフェニル骨格含有フェノール化合物及びビフェニル骨格含有活性エステル化合物から選ばれた少なくとも１種である請求項１又は請求項２に記載のエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】
本発明は、取扱いが容易で、かつ耐熱性が高い硬化物、すなわち高温下での強度に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】
近年、高分子材料の使用される用途が広がり、使用条件が苛酷になるにしたがって、高分子材料に対して要求される諸特性は厳しくなってきている。ある種の用途では、高分子材料が高温にさらされるため、軟化し強度が不足したり、分解劣化するため、長時間使用できないなどの問題が生じている。

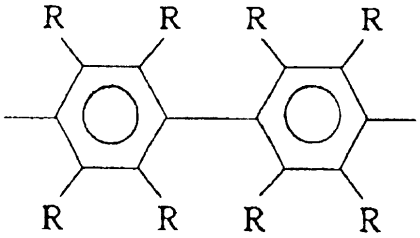
【０００３】
エポキシ樹脂組成物は、積層、塗装、接着、封止及び成形等の各種の分野で使用されているが上記のような理由で、現在一般に用いられているビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物では、要求特性を充分に満足できなくなってきた。

【０００４】
耐熱性を改良するために、ノボラック型エポキシ樹脂、三官能型エポキシ樹脂、四官能型エポキシ樹脂等の、多官能型エポキシ樹脂の使用が試みられているが、これらのエポキシ樹脂の硬化物では、高温下での強度が充分ではなく、またそれらのエポキシ樹脂は、高軟化点、高粘度で、硬化剤などとの相溶性も良くないという取扱い上の欠点もある。

【０００５】

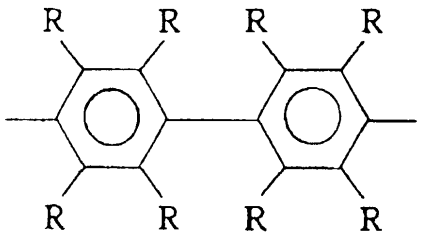
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、取扱いが容易で、かつ耐熱性の高い、すなわち高温下での強度に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を提供しようとするものである。

【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、前記の課題を解決するために種々研究を重ねた結果、エポキシ樹脂としてビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂を用い、かつエポキシ樹脂硬化剤としてビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂硬化剤を用いることによりその目的を達成することができたのである。
【０００７】
すなわち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、（ａ）一般式（Ｉ）
【０００８】
【化３】



（Ｉ）

（式中、各Ｒは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、又は他端が他の骨格と連結する２価以上の炭化水素基であり、各Ｒは互いに同一であっても異なっていてもよい。）
で表わされるビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂、及び
【０００９】
（ｂ）一般式（Ｉ）
【００１０】
【化４】



（Ｉ）

（式中、各Ｒは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、又は他端が他の骨格と連結する２価以上の炭化水素基であり、各Ｒは互いに同一であっても異なっていてもよい。）
で表わされるビフェニル骨格を含有し、ビフェニル骨格の含有量が、ビフェニル骨格の分子量を１４４として算出した値で２９～６５重量％であり、軟化点が６１～９４℃であるエポキシ樹脂硬化剤を必須成分として含有せしめてなり、かつ全エポキシ樹脂及び全エポキシ樹脂硬化剤の合計量に対するビフェニル骨格の含有量が、ビフェニル骨格の分子量を１４４として算出した値で２８～４８重量％であることを特徴とする組成物である。
【００１１】
本発明のエポキシ樹脂組成物で用いられる前記の一般式（Ｉ）で表わされるビフェニル骨格（以下において、「同ビフェニル骨格」又は単に「ビフェニル骨格」と略称することがある。）を含有するエポキシ樹脂としては、同ビフェニル骨格を含有する各種のフェノール類、同各種のアミン類又は同各種のカルボン酸類とエピハロヒドリンとをアルカリの存在下に、縮合反応させることによって得られる各種のエポキシ樹脂があげられる。
【００１２】
そのエポキシ樹脂の製造原料としての同ビフェニル骨格を含有するフェノール類として

は、たとえば４，４’－ビフェノール、３，３’－ジメチル－４，４’－ビフェノール、３，５－ジメチル－４，４’－ビフェノール、３，３’－ジブチル－４，４’－ビフェノール、３，５－ジブチル－４，４’－ビフェノール、３，３’－ジフェニル－４，４’－ビフェノール、３，３’－ジブロモ－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、３，３’－ジメチル－５，５’－ジブチル－４，４’－ビフェノール、３，３’，５，５’－テトラブチル－４，４’－ビフェノール、３，３’，５，５’－テトラブロモ－４，４’－ビフェノールなどの４，４’－ジヒドロキシビフェニル類；これらの各種の４，４’－ジヒドロキシビフェニル類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類；フェノール、クレゾール、キシレノール、プロピルフェノール、ブロモフェノール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ジメチルハイドロキノン、ジブチルハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂などの種々のフェノール類とビフェニル－４，４’－ジアルデヒド、４－ヒドロキシビフェニル－４’－アルデヒドなどの種々のビフェニル骨格を含有するアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類；前記の種々のフェノール類と４，４’－ジヒドロキシメチルビフェニル、４，４’－ジイソプロペニルビフェニルなどとの縮合反応で得られる多価フェノール樹脂などがあげられる。

【００１３】

また、そのエポキシ樹脂の製造原料としての同ビフェニル骨格を含有するアミン類としては、たとえば４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，５－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジアミノビフェニルなどの４，４’－ジアミノビフェニル類；これらの各種４，４’－ジアミノビフェニル類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価アミノ樹脂；アニリン、メチルアニリン、ジアミノジフェニルメタンなどの種々のアミン類と、ビフェニル－４，４’－ジアルデヒド、４－アミノビフェニル－４’－アルデヒドなどの種々のビフェニル骨格を含有するアルデヒド類との縮合反応で得られる多価アミノ樹脂；種々のアミン類と４，４’－ジヒドロキシメチルビフェニル、４，４’－ジイソプロペニルビフェニルなどとの縮合反応で得られる多価アミノ樹脂などがあげられる。

【００１４】

さらには、そのエポキシ樹脂の製造原料としての同ビフェニル骨格を有するカルボン酸類としては、たとえばビフェニル－４，４’－ジカルボン酸、３，３’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジカルボン酸、３，５－ジメチルビフェニル－４，４’－ジカルボン酸、３，３’，５，５’－テトラメチルビフェニル－４，４’－ジカルボン酸などのビフェニル－４，４’－ジカルボン酸類、種々のフェノール類又は種々のアミン類とビフェニル－４－アルデヒド－４’－カルボン酸などのビフェニル骨格とカルボキシル基とを含有する種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂又は多価アミノ樹脂などがあげられる。

【００１５】

これらの各種のビフェニル骨格を含有するフェノール類、アミン類、あるいはカルボン酸類の１種又は２種以上の混合物に常法によりエピハロヒドリンを反応させれば、本発明で用いられる前記のビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂が得られる。

【００１６】

これらの各種のビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂の中でも、硬化物性などの点からビフェニル骨格を含有する各種のフェノール類から得られるエポキシ樹脂が好ましい。より好ましいものは、ビフェノール及びテトラメチルビフェノールから選ばれた少なくとも１種類のフェノール化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂である。

【００１７】

また、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂は、たとえばエピコートＹＸ４０００（油化シエルエポキシ株式会社商品名）として、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂と、４，４’－ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂との混合エポキシ樹脂が、たとえばエピコートＹＬ６１２１Ｈ（油化シエルエポキシ株式会社商品名）として市販されているから、本発明はこれらの市販品を用いて実施することができる。

【００１８】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物においては、前記のビフェニル骨格の含有量を前記した所定の範囲内に調整するために、或いは樹脂組成物の取扱い性や硬化物性の調整等のために、前記のビフェニル骨格を含有する特定のエポキシ樹脂に、それ以外の他のエポキシ樹脂を混合して使用することができる。

【００１９】

その混合して使用することができる他のエポキシ樹脂としては、たとえばビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ジブチルハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールＡ、臭素化フェノールノボラック樹脂などの種々のフェノール類や、これらの種々のフェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂等の各種のフェノール系化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミンなどの種々のアミン化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；メチルヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸などの種々のカルボン酸類と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂などが挙げられる。

【００２０】

これらの他のエポキシ樹脂の使用割合は、全エポキシ樹脂及び全エポキシ樹脂硬化剤の合計量に対する同ビフェニル骨格の含有量が前記した範囲（２８～４８重量％）となる量である。

【００２１】

次に、本発明のエポキシ樹脂組成物で用いられる前記の一般式（Ｉ）で表わされるビフェニル骨格を含有し、ビフェニル骨格の含有量が、ビフェニル骨格の分子量を１４４として算出した値で２９～６５重量％であり、軟化点が６１～９４℃であるエポキシ樹脂硬化剤としては、同ビフェニル骨格を含有する各種のフェノール類、同ビフェニル骨格を含有する各種のアミン類、同ビフェニル骨格を含有する各種のカルボン酸類、及び同ビフェニル骨格を含有する各種の活性エステル類があげられる。

【００２２】

そのエポキシ樹脂硬化剤としての同ビフェニル骨格を含有するフェノール類としては、前記の同ビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂の製造原料として前記したのと同様のフェノール類のうちビフェニル骨格の含有量が、ビフェニル骨格の分子量を１４４として算出した値で２９～６５重量％であり、軟化点が６１～９４℃である化合物があげられる。

【００２３】

また、そのエポキシ樹脂硬化剤としての同ビフェニル骨格を含有するアミン類としては

、前記の同ビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂の製造原料として前記したのと同様のアミン類のうちビフェニル骨格の含有量が、ビフェニル骨格の分子量を１４４として算出した値で２９～６５重量％であり、軟化点が６１～９４℃である化合物があげられる。

【００２４】

また、そのエポキシ樹脂硬化剤としての同ビフェニル骨格を含有するカルボン酸類としては、前記の同ビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂の製造原料として前記したのと同様のカルボン酸類のうちビフェニル骨格の含有量が、ビフェニル骨格の分子量を１４４として算出した値で２９～６５重量％であり、軟化点が６１～９４℃である化合物があげられる。

【００２５】

さらに、そのエポキシ樹脂硬化剤としての同ビフェニル骨格を含有する活性エステル類としては、前記の同ビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂の製造原料として前記したのと同様の各種のフェノール類を、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、アクリル酸又はナフトエ酸などの種々のカルボン酸でエステル化したエステル化合物類；前記の同ビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂の製造原料として前記したのと同様のカルボン酸類を、メタノール、エタノール、フェノール、ナフトールなどでエステル化したエステル化合物類のうちビフェニル骨格の含有量が、ビフェニル骨格の分子量を１４４として算出した値で２９～６５重量％であり、軟化点が６１～９４℃である化合物があげられる。

【００２６】

これら各種のビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂硬化剤の中でも、硬化物性などの点から、ビフェニル骨格を含有するフェノール類、又はビフェニル骨格を含有する活性エステル類が好ましい。

【００２７】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物においては、同ビフェニル骨格の含有量を前記した所定の範囲内に調整するために、或いは樹脂組成物の取扱い性や硬化物性の調整等のために、同ビフェニル骨格を含有する特定のエポキシ樹脂硬化剤に、それ以外の他のエポキシ樹脂硬化剤を併用（混合して使用）することができる。

【００２８】

その混合して使用することのできる他のエポキシ樹脂硬化剤としては、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ、ハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールＡ、臭素化フェノールノボラック樹脂などの種々のフェノール類；これらの種々のフェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂等の各種のフェノール樹脂類；それら各種のフェノール（樹脂）類のフェノール性水酸基の全部もしくは一部をベンゾエート化あるいはアセテート化などのエステル化することによって得られる活性エステル化合物；メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、メチルナジック酸等の酸無水物類；ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、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、ジシアンジアミド等のアミン類などがあげられる。

【００２９】

これらの他のエポキシ樹脂硬化剤の使用割合は、全エポキシ樹脂及び全エポキシ樹脂硬化剤の合計量に対する同ビフェニル骨格の含有量が前記した範囲（２８～４８重量％）となる量である。

【００３０】

本発明のエポキシ樹脂組成物におけるエポキシ樹脂硬化剤の使用量は、全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基１モルに対して、全エポキシ樹脂硬化剤成分中のエポキシ基と反応する基の合計量が０．５～２．０モルになる量が好ましく、より好ましくは０．７～１．２

モルになる量である。

【００３１】

本発明における全エポキシ樹脂及び全エポキシ樹脂硬化剤の合計量に対する同ビフェニル骨格の含有量は、同ビフェニル骨格の分子量を１４４として算出した値で２８～４８重量％、好ましくは３０～４５重量％になるようにするが、これは、たとえば使用するビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂やビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂硬化剤のビフェニル骨格の含有量が低くすぎたり、或いは混合して使用する他のエポキシ樹脂や他のエポキシ樹脂硬化剤の割合が多すぎたりして、ビフェニル骨格の含有量が前記の範囲よりも少なくなると、硬化物の高温下での強度が低下してくるし、また使用するビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂やビフェニル骨格を含有するエポキシ樹脂硬化剤のビフェニル骨格の含有量が高すぎたり、或いは混合して使用する他のエポキシ樹脂や他のエポキシ樹脂硬化剤の割合が少なすぎたりして、ビフェニル骨格の含有量が前記の範囲よりも多くなると、エポキシ樹脂組成物の軟化点や粘度が上昇したり、エポキシ樹脂と硬化剤との相溶性が悪くなるために、組成物の取扱い性が悪くなったり、硬化物性が不均一になるなどの欠点が生じる、からである。

【００３２】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、他の一般のエポキシ樹脂組成物と同様に、各種添加剤を配合することができる。それら各種添加剤としては、たとえば硬化促進剤、充填材、カップリング剤、難燃剤、可塑剤、溶剤、反応性希釈剤、顔料等が挙げられ、必要に応じてこれらを適宜に配合することができる。

【００３３】

その硬化促進剤としては、たとえば２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、１，５－ジアザビシクロ（５，４，０）－７－ウンデセン（ＤＢＵ）、３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウレア（ＤＣＭＵ）などのアミン類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（ジメトキシフェニル）ホスフィンなどの有機リン化合物など、及びこれらの各種の塩類などがあげられる。

【００３４】

その充填材としては、たとえば溶融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウムなどがあげられる。また、その難燃剤としては、三酸化アンチモン、リン酸などがあげられ、さらに使用するエポキシ樹脂の一部を臭素化エポキシ樹脂として用いることによっても難燃化することができる。

【００３５】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、取扱いが容易で、かつ耐熱性が高い硬化物、すなわち高温下での強度に優れた硬化物を与えるので、接着、注型、封止、成形、積層、塗装等の用途に有利に用いることができる。

【００３６】

【実施例】

以下に、エポキシ樹脂硬化剤製造例、実施例及び比較例をあげてさらに詳述する。

【００３７】

エポキシ樹脂硬化剤製造例１

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量１０００ｍｌの三つ口フラスコに、４，４’－ビフェノール９３ｇ、フェノール１８８ｇ、メトキシプロパノール４００ｇ、及びシュウ酸３ｇを仕込み、１００℃に昇温して均一に溶解させた。次いで、３６％ホルムアルデヒド水溶液１２０ｇを、前記の溶解液の内温を１００℃に保ちながら１時間かけて滴下した。その後、１００℃で３時間保って反応させた。

【００３８】

続いて、反応生成物を次第に昇温しながら水とメトキシプロパノールを留去し、最終的に１８０℃、３ｍｍＨｇの減圧下で３時間保って、水、メトキシプロパノール及び未反応

のフェノールを完全に除去し、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂硬化剤を得た。

【００３９】

このエポキシ樹脂硬化剤は、フェノール性水酸基当量１００ｇ／ｅｑ．、軟化点９４℃、ビフェニル骨格含有量２９重量％の黄赤色の固体であった。

【００４０】

エポキシ樹脂硬化剤製造例２

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量２０００ｍｌの三つ口フラスコに、４，４’－ビフェノール９３ｇ、及びピリジン３００ｇを仕込み、５０℃に昇温して均一に溶解させた。次いで、その溶液に無水酢酸１０５ｇを、溶液の内温を６０℃に保ちながら、１時間かけて滴下したのち、さらに６０℃で３時間保って反応させた。

【００４１】

続いて、反応生成物にメチルイソブチルケトン５００ｇを加えて溶解させたのち、水洗して副生塩を除き、さらにメチルイソブチルケトンを減圧除去してエポキシ樹脂硬化剤を得た。

【００４２】

このエポキシ樹脂硬化剤は、活性エステル基当量１１０ｇ／ｅｑ．、軟化点６１℃、ビフェニル骨格含有量６５重量％の黄色固体であった。

【００４３】

実施例１～３及び比較例１～４

表１に示したように、エポキシ樹脂として市販のエポキシ樹脂をそれぞれ用い、またエポキシ樹脂硬化剤として上記の製造例で得られたエポキシ樹脂又は市販の硬化剤をそれぞれ用い、さらに硬化促進剤としていずれもトリフェニルホスフィンを用い、それらを表１に記載のような組合わせで配合して各種のエポキシ樹脂組成物とした。

【００４４】

その実際の配合・硬化は、まずエポキシ樹脂と硬化剤とを１００～１２０℃の温度で５分間溶融混合したのち、硬化促進剤をす早く混合して金型に流し込み、１８０℃に８時間加熱して硬化させた。ただし比較例４の場合には、樹脂と硬化剤の相溶性が悪く、注型操作を行なうことができなかった。

【００４５】

得られた各樹脂組成物のビフェニル骨格含有量は表１に示すとおりであり、また上記の注型硬化物を切削して得られた各試験片の２３０℃における曲げ強度及び曲げ弾性率を試験した結果は、表１にそれぞれ示すとおりであった。

【００４６】

【表１】

| 例 | | 実施例 | | | 比較例 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| エポキシ樹脂組成物重量部 | ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂（配合量） | 市販品A（100） | 市販品B（100） | 市販品B（80）<br>市販品C（20） | 市販品A（100） | 市販品A（70）<br>市販品C（30） | —<br>市販品C（100） | 市販品B（100） |
| | その他のエポキシ樹脂（配合量） | — | — | | — | | | — |
| | ビフェニル骨格含有硬化剤（配合量） | 製造例1（54） | 製造例1（30） | 製造例2（50） | — | 製造例1（30） | 製造例2（52） | 市販品D（40） |
| | その他の硬化剤（配合量） | — | 市販品E（29） | 市販品E（11） | 市販品E（54） | 市販品E（23） | — | 市販品E（15） |
| | トリフェニルホスフィン（硬化促進剤） | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| | 組成物のビフェニル骨格含有量（重量%） | 37 | 34 | 43 | 27 | 25 | 22 | 49 |
| 硬化物性 | 曲げ強度（230℃）（Kg／mm²） | 3.0 | 2.8 | 3.1 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | *1 |
| | 曲げ弾性率（230℃）（Kg／mm²） | 64 | 61 | 73 | 18 | 7 | 8 | *1 |

【0044】

表1の注

市販品A：3，3’，5，5’－テトラメチル－4，4’－ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂（油化シエルエポキシ株式会社商品名エピコートYX4000、エポキシ当量186、ビフェニル骨格含有量41重量%）

市販品B：4，4’－ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂と、3，3’，5，5’－テトラメチル－4，4’－ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂との混合物（油化シエルエポキシ株式会社商品名　エピコートYL6121H、エポキシ当量172、ビフェ

ニル骨格含有量４５重量％）
市販品Ｃ：オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（油化シエルエポキシ株式会社商品名　エピコート１８０Ｓ６５、エポキシ当量２１０）
市販品Ｄ：４，４’－ビフェノール（ビフェノール骨格含有量７７重量％）
市販品Ｅ：フェノールノボラック樹脂（群栄化学株式会社製、水酸基当量１０３、軟化点８５℃）
＊１　　：樹脂組成物が相溶性が悪くて、注型できず、試験片が作成できないので、測定できなかった。

【００４７】

表１から明らかなように、各実施例のエポキシ樹脂組成物は、比較例１～３のエポキシ樹脂組成物と較べて高温（２３０℃）における曲げ強度及び曲げ弾性率の著しく高い硬化物を与えることができるので、高温で使用される成形物の製造に適するものである。

【００４８】

【発明の効果】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、溶融粘度が低く、相溶性が良好であって、取扱い性に優れ、かつ耐熱性の高い、すなわち高温下での強度の高い硬化物を与えるので、接着、注型、封止、成形、積層等の分野で有利に用いることができる。

フロントページの続き

審査官　小林　均

(56)参考文献　特開平０４－２７０７２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３４２７１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０１４８１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２８７２７３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－００３２７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08G 59/20-59/34
C08G 59/40-59/66