

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4096737号
(P4096737)

(45) 発行日 平成20年6月4日(2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 14/073 (2006.01)

C O 8 G 14/073

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-571560 (P2002-571560)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月12日 (2002.3.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2002/002279
 (87) 国際公開番号 W02002/072655
 (87) 国際公開日 平成14年9月19日 (2002.9.19)
 審査請求日 平成16年12月27日 (2004.12.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-68793 (P2001-68793)
 (32) 優先日 平成13年3月12日 (2001.3.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004455
 日立化成工業株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (72) 発明者 相沢 輝樹
 栃木県宇都宮市西川田本町2-9-37
 (72) 発明者 平井 康之
 茨城県小山市駅南町3-3-3 みやま荘
 202

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベンゾオキサジン樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フェノール化合物、アルデヒド化合物及び1級アミンを有機溶媒の存在下に反応させてベンゾオキサジン樹脂を合成した後、発生した縮合水及び有機溶媒を加熱減圧下に系外に除去するに際し、反応系の圧力を260mmHg以上に設定することを特徴とするベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

【請求項2】

フェノール化合物、アルデヒド化合物及び1級アミンを有機溶媒の存在下に反応させてベンゾオキサジン樹脂を合成した後、発生した縮合水及び有機溶媒を加熱減圧下に系外に除去するに際し、反応系の圧力を260mmHg以上に設定し、発生した縮合水及び有機溶媒を系外に除去している間に、反応溶液の温度が、極小点を過ぎ、しかも、得られるベンゾオキサジン樹脂の軟化点よりも10℃低い温度以上になっている時点で、反応系の圧力を260mmHg未満とするベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

【請求項3】

発生した縮合水及び有機溶媒を所定量除去した後、反応溶液を100℃～130℃未満で加熱することにより分子量の調整を行う請求の範囲第1項又は第2項記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

【請求項4】

有機溶媒が、水との共沸温度が60℃～100℃のものである請求の範囲第1項～第3項いずれかに記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、オキサジン環を有するベンゾオキサジン樹脂の製造方法に関する。

背景技術

ベンゾオキサジン樹脂の合成は、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー（J．Org．Chem）第30巻、第3423頁（1965年）（著者；Burke）、特開昭60-155234号公報、特開昭60-177074号公報、特開49-47378号公報、ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス・パートA・ポリマーケミストリー（J．Polym．Sci．Part A：Polym．Chem．）第32巻、第1121頁（1994年）（著者；石田ら）等により報告されている。これらの報告によれば、ベンゾオキサジン樹脂の合成方法としては、（1）フェノール性水酸基を有する化合物と1級アミンの混合溶液に、ホルムアルデヒドを添加する方法、（2）1級アミンとホルムアルデヒドを反応させた溶液にフェノール性水酸基を添加する方法、（3）ホルムアルデヒドに1級アミンとフェノール性水酸基の混合物を添加する方法で合成した後、反応溶媒及び合成時に発生する縮合水を減圧下除去する方法が記載されている。

生成する縮合水及び反応溶媒を、いきなり大きな減圧度で除去すると、水及び反応溶剤の揮発熱により反応溶液の温度が急激に低下し、反応溶液の温度が合成して得られる樹脂の軟化点よりかなり低くなってしまふ。ベンゾオキサジン樹脂は水に対する溶解度、親和性がないため、この場合、反応溶液の粘性が上昇し、攪拌不可になって、廃棄作業にも多大な労力が要求される。

本発明は、このような問題点を解消するためになされたものであり、第1の課題は、ベンゾオキサジン樹脂を安全に製造することである。また、第2の課題は、生成した縮合水及び有機溶媒を効率よく除去することである。更に、第3の課題は、得られたベンゾオキサジン樹脂を効率良く分子量調整することである。

本発明における課題は、いずれも、本発明者らの研究開発における以下に記載した新たな発見に基づき解消された。

発明の開示

本発明は、次の内容に関する。

（1）フェノール化合物、アルデヒド化合物及び1級アミンを有機溶媒の存在下に反応させてベンゾオキサジン樹脂を合成した後、発生した縮合水及び有機溶媒を加熱減圧下に系外に除去するに際し、反応系を260mmHg以上の圧力に設定することを特徴とするベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

（2）反応系を260mmHg以上の圧力に設定した場合に発生した縮合水及び有機溶媒を系外に除去している間に、反応溶液の温度が、極小点を過ぎ、しかも、得られるベンゾオキサジン樹脂の軟化点よりも10℃低い温度以上になっている時点で、反応系の圧力を260mmHg未満とする前記（1）記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

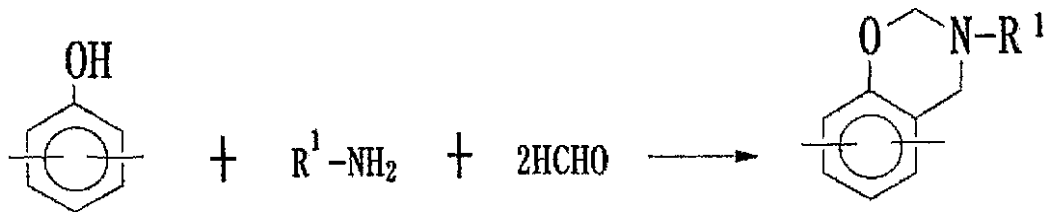
（3）発生した縮合水及び有機溶媒を所定量除去した後、反応溶液を100～130℃未満で加熱することにより分子量の調整を行う前記（1）又は（2）記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

（4）有機溶媒が、水に親和性の有機溶剤である前記（1）～（3）のいずれかに記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

（5）有機溶媒が、水との共沸温度が60～100℃のものである前記（4）に記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、フェノール化合物、アルデヒド化合物及び1級アミンの反応は次式の反応式により行われる。



式中、 R^1 は、１級アミンのアミノ基を除いた残基である。

本発明において使用されるフェノール化合物は、水酸基のオルト位の少なくとも一方に水素が結合しているフェノール性水酸基を有する化合物であり、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノールのような１官能性フェノール化合物、ピフェノール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳのような２官能性フェノール化合物、トリスフェノール化合物、フェノールノボラック樹脂、スチレン・フェノール共重合体、キシレン変性フェノール樹脂、メラミン変性フェノール樹脂、キシリレン変性フェノール樹脂、ビフェニレン変性フェノール樹脂等の多官能性フェノール化合物などを挙げるができる。

10

本発明において使用されるアルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒドのような芳香族系アルデヒド化合物、これらの混合物を挙げるができる。アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒドが好ましい。ホルムアルデヒドは、ホルマリン、パラホルムアルデヒドのような形で使用できる。

本発明において使用される１級アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等の脂肪族系アミン、アニリン、トルイジン、アニシジン、*p*-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エーテル等の芳香族系アミンなどを挙げるができる。本発明においては、これらの中でもアニリンを使用することが特に好ましい。

20

ベンゾオキサジン樹脂を合成するには、フェノール化合物、１級アミン及びアルデヒド化合物を、フェノール化合物のフェノール性水酸基１モル当たり１級アミンを好ましくは０．５～１．２モル、より好ましくは０．７５～１．１モル、アルデヒド化合物を１級アミン１モル当たり好ましくは１．７～２．３モル、より好ましくは１．８～２．２モルの割合で用いて反応させる。１級アミンは、反応中に揮発しやすいので、反応系での減量に注意する必要がある、また、１級アミンの反応量が少なくなるとフェノール化合物のフェノール性水酸基の一部が未反応で残存し、硬化性、機械強度等の硬化物特性が改善されやすくなるが、１級アミンの配合量を上記のようにするとこれらの調整・制御が行いやすい。アルデヒド化合物についても同様である。

30

本発明において使用される有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、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ケトン系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテルのようなエチレングリコール系溶剤、トルエン等の芳香族系溶剤を挙げるができるが、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エチレングリコール系溶剤等の水に親和性の有機溶剤が好ましい。ここで、水に親和性を有するとは、水１に対して有機溶媒９の割合（重量比）で混合したときに均一溶液になる有機溶媒のことである。また、有機溶剤は水との共沸温度が６０以上で１００以下のものが好ましい。水に親和性の有機溶剤の中でも、メタノール及びメチルエチルケトンは、安価であり、水との共沸温度が反応温度として好ましい範囲にあるために好適である。有機溶媒の使用量は、反応原料の仕込量の総計に対して２５～８０重量％が好ましい。有機溶剤が少なすぎると、反応溶液の粘度が高くなって攪拌応力が大きくなり、多すぎると反応後の除去に余計なエネルギーと時間を要する。

40

ベンゾオキサジン樹脂の製造は、次のようにして行なわれる。

原料は、反応溶媒に適宜の順序で混合しても良いが、反応が発熱反応であるため、急激な温度上昇に気を付ける必要がある。好ましくは、フェノール化合物を有機溶剤に溶解後、アルデヒド化合物を加え良く攪拌し、ついで、ここに１級アミンあるいは１級アミンを有機溶剤に溶解した溶液を分割して数度に分け、あるいは連続的に滴下する。滴下速度は突

50

沸が起こらない程度の速度とする。また、反応は、環流下に行うと、反応温度条件を容易に安定化できる。

反応温度は60 以上が好ましく、溶媒の環流温度で行うことが好ましい。反応終結は、未反応の原料の残存量で確認することができる。例えば、完全に反応したときの1級アミンの、理論反応量の99%以上が反応したときに、反応終結とする。

反応を完結させた後、合成時に発生した縮合水及び有機溶剤などを除去することにより、すなわち、減圧下濃縮することにより、ベンゾオキサジン樹脂を得ることができる。

減圧下濃縮は、加熱下に行われる。反応系の圧力は、260 mmHg以上とする。このときの減圧度が大きすぎると、反応溶液の温度が急激に低下し、しかも、得られるベンゾオキサジン系樹脂の軟化点よりもかなり低くなる。また、ベンゾオキサジン系樹脂は水には難溶性であってこの時点では反応溶液中に水分が多く残存しているため、反応溶液の粘度が大きくなりすぎ、攪拌不能になりやすい。減圧度が小さすぎると、縮合水及び有機溶媒の除去に時間がかかりすぎる。反応によって得られるベンゾオキサジン系樹脂は、自硬化性を有している。そこで、減圧濃縮下の反応溶液の温度は、反応によって得られるベンゾオキサジン系樹脂の自硬化の進行により軟化点又は分子量が変化することを防ぐために、特に100 以下が好ましい。

本明細書において、縮合水及び有機溶媒が完全に除去された時点（流出液がなくなった時点）で得られたベンゾオキサジン樹脂の軟化点を、「ベンゾオキサジン樹脂の軟化点」という。

前記の条件で、縮合水及び有機溶媒を除去すれば、攪拌不能になることなく、安全にベンゾオキサジン系樹脂を製造することができるが、減圧度が低いため時間がかかる。これを改善するためには、縮合水及び有機溶剤の除去がある程度進んだ時点で、反応系の圧力を260 mmHg未満の減圧にすることが好ましい。

前記したように、縮合水及び有機溶媒の除去を開始した時点では、反応溶液の温度は一端低下し、縮合水及び有機溶媒の除去が進むと反応溶液の温度が上昇する。すなわち、時間（横軸）に対する反応溶液の温度（縦軸）との関係では極小点（R）を有する。この極小点は、たびたびベンゾオキサジン樹脂の軟化点（S）以下になることがある。

減圧度を大きくする時点は、早すぎると反応溶液が突沸したり、反応溶液の温度が低下しすぎたりするため、上記の極小点（R）を経過後で、しかも、反応溶液の温度（A）がベンゾオキサジン系樹脂の軟化点（S）よりも10 、より好ましくは5 低い温度〔（S - 10） 、より好ましくは（S - 5） 〕よりも高い温度に達した時点で、反応系の圧力を260 mmHg未満の減圧に設定することが好ましい。反応系の圧力を260 mmHg未満の減圧に設定する時点は、上記の条件を満足していればいつでもよいが、上記の条件を満足した時点で又はその後あまり遅くない時点で行うことが好ましい。減圧濃縮時の絶対圧力はいくら低くてもよく、作業効率などを考慮すると反応系の圧力は160 mmHg未満の減圧に設定することが好ましい。

ベンゾオキサジン樹脂の軟化点（S）は、前記（1）の方法で製造しても前記（2）の方法で製造してもほとんど同じである。

減圧濃縮後、ベンゾオキサジン樹脂の自硬化性を利用することにより、樹脂の粘度すなわち分子量を調整することができる。そのためには、ベンゾオキサジン樹脂を熱処理するが、加熱温度は100 ～130 未満であることが好ましく、100～125 がより好ましい。100 未満では粘度の増加が遅くなり、130 以上であると、反応性が高いため粘度の制御が困難になる。特に、積層板用途に使用するには、例えば、125 での熔融粘度を3ポイズ～10ポイズの間になるように調整することが、特に好ましい。

実施例

以下に、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた5 Lフラスコに、数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフ法により標準ポリスチレンの検量線を使用して測定）400のフェノールノボラック樹脂1040 gとメチルエチルケトン560 gを加え攪拌溶解した

。ここに、パラホルムアルデヒド 600 g を加えた。攪拌しながら、アニリン 931 g を 1 時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は 81 °であった。この後、還流下 (80 ~ 82 °) に 7 時間反応させた。この後、加熱下に 360 mmHg で減圧濃縮を開始した。この減圧度を保ったまま、濃縮を継続し、反応溶液の温度が 110 °になった時点で、減圧度を高め 90 mmHg にした。流出液がなくなったことを確認した後 (このときの樹脂の溶融温度 120 °)、樹脂をバットに取り出した。樹脂の軟化点は、115 °であり、溶融粘度は、150 °で 40 p 以上であった。なお、極小点 (R) での反応溶液の温度は、52 °であった。

実施例 2

温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた 5 L フラスコに、ビスフェノール A 1140 g とメチルエチルケトン 900 g を加え攪拌溶解した。ここに、37% ホルマリン溶液 1622 g を加えた。攪拌しながら、アニリン 931 g を 1 時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は 81 °であった。この後、還流下 (80 ~ 82 °) に 7 時間反応させた。この後、加熱下に 360 mmHg で減圧濃縮を開始した。この減圧度を保ったまま、濃縮を継続し、反応溶液の温度が 85 °になった時点で、減圧度を高め 90 mmHg にした。流出液がなくなったことを確認した後 (このときの樹脂の溶融温度 100 °)、樹脂をバットに取り出した。

得られた樹脂の軟化点は、75 °、溶融粘度は、2.5 p (125 °) であった。なお、極小点 (R) での反応溶液の温度は、67 °であった。

実施例 3

温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた 5 L フラスコに、ビスフェノール A 1140 g とメタノール 920 g を加え攪拌溶解した。ここに、パラホルムアルデヒド 652 g を加えた。攪拌しながら、アニリン 930 g を 1 時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は 79 °であった。この後、還流下 (78 ~ 80 °) に 7 時間反応させた。この後、加熱下に 360 mmHg で減圧濃縮を開始した。この減圧度を保ったまま、濃縮を継続し、反応溶液の温度が 85 °になった時点で、減圧度を高め 90 mmHg にした。流出液がなくなったことを確認した後 (このときの樹脂の溶融温度 100 °)、樹脂をバットに取り出した。樹脂の軟化点は、76 °、溶融粘度は、2.7 p (125 °) であった。なお、極小点 (R) での反応溶液の温度は、70 °であった。

実施例 4

温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた 5 L フラスコに、ビスフェノール F 1000 g とメタノール 920 g を加え攪拌溶解した。ここに、パラホルムアルデヒド 652 g を加えた。攪拌しながら、アニリン 930 g を 1 時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は 79 °であった。この後、還流下 (78 ~ 80 °) 7 時間反応させた。この後、加熱下に 360 mmHg で減圧濃縮を開始した。この減圧度を保ったまま、濃縮を継続し、反応溶液の温度が 90 °になった時点で、減圧度を高め 90 mmHg にした。流出液がなくなったことを確認した後 (このときの樹脂の溶融温度 100 °)、樹脂をバットに取り出した。樹脂の軟化点は、78 °、溶融粘度は、3.0 p (125 °) であった。なお、極小点 (R) での反応溶液の温度は、72 °であった。

実施例 5

実施例 3 の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。この後、フラスコ内を常圧に戻した。この時の樹脂の溶融粘度は、2.7 p / 125 ° であった。引き続き 100 ° で 3 時間加熱後冷却した。得られた樹脂の溶融粘度は、4.0 p / 125 ° であった。

実施例 6

実施例 3 の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。この後、フラスコ内を常圧に戻した。この時の樹脂の溶融粘度は、2.7 p / 125 ° であった。引き続き 110 ° で 1 時間加熱した。得られた樹脂の溶融粘度は 4.0 p / 125 ° であった。

実施例 7

減圧濃縮時の圧力を 280 mmHg とした以外は実施例 1 と同様の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。この後、フラスコ内を常圧に戻した。この時の樹脂の物性は実施例 1 と同

10

20

30

40

50

様であった。なお、極小点（R）での反応溶液の温度は、50 であった。

比較例 1

温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた5 Lフラスコに、数平均分子量400のフェノールノボラック樹脂1040 gとメチルエチルケトン560 gを加え攪拌溶解した。ここに、37%ホルマリン溶液1622 gを加えた。攪拌しながら、アニリン931 gを1時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は81 であった。還流下（80～82 ）に7時間反応させた。この後、加熱下に210 mmHgで減圧濃縮を開始した。減圧途中で反応溶液が増粘し、ついには攪拌不能になった。

比較例 2

温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた5 Lフラスコに、ビスフェノールA1140 gとメチルエチルケトン900 gを加え攪拌溶解した。ここに、37%ホルマリン溶液1622 gを加えた。攪拌しながら、アニリン931 gを1時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は81 であった。還流下（80～82 ）に7時間反応させた。この後、加熱下に210 mmHgで減圧濃縮を開始した。減圧途中で反応溶液が増粘し、ついには攪拌不能になった。

比較例 3

実施例3の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。この後、フラスコ内を常圧に戻した。この時の樹脂の熔融粘度は、3.0 p / 125 であった。引き続き80 で10時間加熱した。得られた樹脂の熔融粘度は、4.0 p / 125 であった。

比較例 4

減圧濃縮時の圧力を240 mmHgとした以外は実施例1と同様の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。しかし、比較例1と同様に、減圧途中で反応溶液が増粘し、ついには攪拌不能になった。

試験例

実施例3の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。この後、加熱温度と熔融粘度の増加を調べた。その結果を表1に示す。

100 未満では、熔融粘度増加が遅くなり、130 以上では、熔融粘度の増加が著しく速くなり制御が困難になることがわかる。

表 1

加熱処理温度	熔融粘度増加速度（／h） （粘度測定125℃）
80℃	0.1 p
100℃	0.4 p
110℃	2 p
120℃	7 p
130℃	24 p

産業上の利用可能性

本発明により、ベンゾオキサジン樹脂を、製造上の支障なく、安全に、容易に製造することができる。また、本発明によれば、ベンゾオキサジン樹脂を効率よく製造することができる。さらに、反応完結後の加熱処理によりの確に容易に分子量調整を行うことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 沼田 俊一
茨城県日立市宮田町 3 - 1 - 15

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開昭 60 - 155234 (JP, A)
特開平 09 - 137071 (JP, A)
特開平 09 - 216994 (JP, A)
特開平 10 - 298404 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 8/00-16/06
WPI