

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-122162

(P2017-122162A)

(43) 公開日 平成29年7月13日(2017.7.13)

(51) Int.Cl.

C08G 65/40 (2006.01)

F I

C08G 65/40

テーマコード (参考)

4J005

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2016-1168 (P2016-1168)
(22) 出願日 平成28年1月6日 (2016.1.6)(71) 出願人 000004455
日立化成株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人 100128381
弁理士 清水 義憲
(74) 代理人 100169454
弁理士 平野 裕之
(72) 発明者 大越 将司
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
立化成株式会社内
(72) 発明者 亀井 淳一
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
立化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐熱性に優れ、かつ、汎用有機溶剤への溶解性に優れるフェノキシ樹脂及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】本発明は、二官能ヒドロキシ化合物、二官能エポキシ化合物及び三官能以上の化合物に基づく構造を有する、フェノキシ樹脂に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

二官能ヒドロキシ化合物、二官能エポキシ化合物及び三官能以上の化合物に基づく構造を有する、フェノキシ樹脂。

【請求項 2】

前記三官能以上の化合物の官能基当量が、前記二官能ヒドロキシ化合物及び前記二官能エポキシ化合物の官能基当量の総量に対して、0.05～10mol%である、請求項 1 に記載のフェノキシ樹脂。

【請求項 3】

前記三官能以上の化合物が、三官能以上のエポキシ化合物である、請求項 1 又は 2 に記載のフェノキシ樹脂。

10

【請求項 4】

前記二官能ヒドロキシ化合物、前記二官能エポキシ化合物及び前記三官能以上の化合物の少なくとも 1 つが、フッ素含有化合物である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のフェノキシ樹脂。

【請求項 5】

重量平均分子量が 50000～300000 である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のフェノキシ樹脂。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれ一項に記載のフェノキシ樹脂を製造する方法であって、二官能ヒドロキシ化合物と、二官能エポキシ化合物と、三官能以上の化合物と、を反応させる工程を備える、フェノキシ樹脂の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、フェノキシ樹脂及びフェノキシ樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

フェノキシ樹脂は、一般的に、透明性、可撓性、耐衝撃性、絶縁性及び機械的特性に優れることから、熱可塑性樹脂として、又は、硬化剤と併用した硬化性樹脂として、重要な材料であり、半導体、液晶ディスプレイ、電子基板等の IT 機器を構成する部品の材料として、幅広く用いられている。

30

【0003】

例えば、特許文献 1 及び 2 には、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを含む二価フェノール類とエピクロルヒドリンとの反応、又は、該二価フェノール類のジグリシジルエーテルと二価フェノール類との反応により製造されるフェノキシ樹脂が記載されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

40

【特許文献 1】特開平 11-269264 号公報

【特許文献 2】特開平 11-302373 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

近年の IT 機器の進化により、年々、小型化、軽量化、大容量化といった高性能化に関する要求は厳しくなっており、これらを構成する材料として耐熱性に優れたフェノキシ樹脂が求められる。また、他の材料と混合する場合の取り扱い性等の観点から、フェノキシ樹脂には、汎用有機溶剤への溶解性に優れることが求められる。

【0006】

50

しかしながら、従来のフェノキシ樹脂においては、優れた耐熱性と、汎用有機溶剤への優れた溶解性とを両立することは難しい。

【0007】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性に優れ、かつ、汎用有機溶剤への溶解性に優れたフェノキシ樹脂及びその製造方法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】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、二官能ヒドロキシ化合物、二官能エポキシ化合物及び三官能以上の化合物から合成したフェノキシ樹脂において、高耐熱性と汎用有機溶剤への良好な溶解性を両立できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【0009】

すなわち、本発明は、二官能ヒドロキシ化合物、二官能エポキシ化合物及び三官能以上の化合物に基づく構造を有するフェノキシ樹脂を提供する。

【0010】

三官能以上の化合物の官能基当量は、二官能ヒドロキシ化合物及び二官能エポキシ化合物の官能基当量に対して、0.05~10mol%であってもよい。また、二官能ヒドロキシ化合物、二官能エポキシ化合物及び三官能以上の化合物の少なくとも1つが、フッ素含有化合物であってもよい。さらに、本発明に係るフェノキシ樹脂の重量平均分子量は、50000~300000であってもよい。

20

【0011】

本発明はまた、二官能ヒドロキシ化合物と、二官能エポキシ化合物と、三官能以上の化合物と、を反応させる工程を備える、フェノキシ樹脂の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、耐熱性に優れ、かつ、汎用有機溶剤への溶解性に優れたフェノキシ樹脂及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

30

【0014】

[フェノキシ樹脂]

本実施形態のフェノキシ樹脂は、二官能ヒドロキシ化合物、二官能エポキシ化合物及び三官能以上の化合物に基づく構造を有する。すなわち、該フェノキシ樹脂は、二官能ヒドロキシ化合物と、二官能エポキシ化合物と、三官能以上の化合物とを反応してなるポリヒドロキシポリエーテル構造を有する樹脂である。

【0015】

本実施形態のフェノキシ樹脂は、優れた耐熱性を有すると共に、汎用有機溶剤への優れた溶解性を有する。本実施形態のフェノキシ樹脂は、汎用有機溶剤への優れた溶解性を有することにより、取り扱い性に優れ、優れた耐熱性と汎用有機溶剤への溶解性とを両立できることにより、各種用途の材料の要求仕様に適合し得る。

40

【0016】

(二官能ヒドロキシ化合物)

本実施形態に係る二官能ヒドロキシ化合物は、一分子中に2つのヒドロキシル基を有する化合物であれば特に限定されない。二官能エポキシ化合物との反応性に優れた観点から、フェノール性水酸基を有する二官能ヒドロキシ化合物を選択すると、分子量が大きく、耐熱性により優れたフェノキシ樹脂が得られる傾向にある。

【0017】

フェノール性水酸基を有する二官能ヒドロキシ化合物としては、例えば、ジヒドロキシ

50

アレーン類及びビスフェノール類が挙げられる。ジヒドロキシアレーン類としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール等のジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシC₆-20アレーンなどが挙げられる。ビスフェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等のビス(ヒドロキシフェニル)C₁-10アルカン、ビスフェノールS、ビスフェノール類などが挙げられる。二官能ヒドロキシ化合物は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。

【0018】

二官能ヒドロキシ化合物は、汎用有機溶剤への溶解性を更に向上するため、フッ素を含有する二官能ヒドロキシ化合物を含んでいてもよい。フッ素を含有する二官能ヒドロキシ化合物として、例えば、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, -オクタフルオロ-1, 6-ヘキサンジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカンフルオロ-1, 8-オクタンジオール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、4-[1-(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)-2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル]-2, 6-ジフルオロフェノール等が挙げられる。フッ素を含有する二官能ヒドロキシ化合物の中でも、入手のし易さと価格の面から、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを用いることが好ましい。

【0019】

(二官能エポキシ化合物)

本実施形態に係る二官能エポキシ化合物は、一分子中に2つのグリシジル基を有する化合物であれば特に限定されない。二官能エポキシ化合物として、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール類を原料とするエポキシ樹脂付加体のジグリシジルエーテル、上記ジグリシジルエーテルがさらに反応(付加反応)したエポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン類を原料とするエポキシ樹脂付加体のジグリシジルエーテル、ビスナフトール類のジグリシジルエーテル、脂環族ジオールのジグリシジルエーテル、縮合環骨格を有するジオールのジグリシジルエーテル、フルオレン骨格を有するジオールのグリシジルエーテル、グリシジルエステル型化合物等が挙げられる。二官能エポキシ化合物は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。

【0020】

ビスフェノール類を原料とするエポキシ樹脂付加体のジグリシジルエーテルとしては、例えば、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加体のジグリシジルエーテルが挙げられる。アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の炭素数2~4のアルキレンオキシドが挙げられる。付加体としては、アルキレンオキシドがヒドロキシ基1モルあたり平均1~10モル、好ましくは1~6モル、更に好ましくは1~4モル程度付加した付加体であってもよい。

【0021】

ジヒドロキシナフタレン類を原料とするエポキシ樹脂付加体のジグリシジルエーテルとしては、例えば、1, 5-ジ(グリシジルオキシ)ナフタレン、1, 6-ジ(グリシジルオキシ)ナフタレン、2, 6-ジ(グリシジルオキシ)ナフタレン、2, 7-ジ(グリシジルオキシ)ナフタレン、2, 7-ジ(2-メチル-2, 3-エポキシプロピルオキシ)ナフタレン等のジ(グリシジルオキシ)ナフタレンが挙げられる。

【0022】

ビスナフトール類のジグリシジルエーテルとしては、例えば、ビス(グリシジルオキシナフチル)アルカンのビスナフトール類のジグリシジルエーテル等が挙げられ、具体的には、2, 2'-ジグリシジルオキシビナフタレン、ビス(2-グリシジルオキシナフチル)メタン等が挙げられる。

【0023】

脂環族ジオールのジグリシジルエーテル類としては、例えば、1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテルが挙げられる。

【0024】

縮合環骨格を有するジオールのジグリシジルエーテルとしては、例えば、9-フェニル-2,7-ジグリシジロキシ-1,3,4,5,6,8-ヘキサメチルキサンテン等が挙げられる。

【0025】

フルオレン骨格を有するジオールのグリシジルエーテルとしては、例えば、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル等のフェノール性水酸基を有するフルオレン類、そのアルキレンオキシド付加体のジグリシジルエーテルが挙げられる。

10

【0026】

グルシジリエステル型化合物としては、例えば、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸又はテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の水添物とエピクロロヒドリンとの反応物、ダイマー酸グリシジリエステルが挙げられる。

【0027】

汎用有機溶剤への溶解性を向上するため、フッ素を含有する二官能エポキシ化合物を用いてもよい。フッ素を含有する二官能エポキシ化合物としては、例えば、1,4-ビス(2',3'-エポキシプロピル)-パーフルオロ-n-ブタン、1,6-ビス(2',3'-エポキシプロピル)-パーフルオロ-n-ヘキサン及び2,2-ビス(4-グリシジロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが挙げられる。フッ素を含有する二官能エポキシ化合物の中でも、入手のし易さと価格の面から、2,2-ビス(4-グリシジロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを用いることが好ましい。

20

【0028】

<三官能以上の化合物>

本実施形態に係る三官能以上の化合物は、一分子中に3以上の反応性官能基を有する化合物であれば特に限定されない。反応性官能基とは、二官能ヒドロキシ化合物が有する水酸基又は二官能エポキシ化合物が有するエポキシ基と反応し得る官能基であり、例えば、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基等が挙げられる。

30

【0029】

三官能以上の化合物として、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ビフェニルアラキル型エポキシ(例えば、日本化薬株式会社製の商品名「NC3000H」)、ナフトールノボラック型エポキシ(例えば、日本化薬株式会社製の商品名「NC7000L」)、サイロク型エポキシ(例えば、日本化薬株式会社製の商品名「NC2000L」)、変性ノボラック型エポキシ(例えば、DIC株式会社製の商品名「N865」)、フェノールノボラック型エポキシ(例えば、DIC株式会社製の商品名「N770」、「N740」)、ジシクロペンタジエン型エポキシ(例えば、DIC株式会社製の商品名「HP7200」)、ナフタレン骨格変性型エポキシ(例えば、DIC株式会社製の商品名「HP5000」)、クレゾールノボラック型エポキシ(例えば、DIC株式会社製の商品名「N673」、新日鉄住金株式会社製の商品名「YDCN-700」)等の三官能以上のエポキシ化合物;トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、4,4',4''-(エタン-1,1,1-トリイール)トリフェノール、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4'-(2-ヒドロキシベンジリデン)ビス(2,3,6-トリメチルフェノール)、,,'-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、-ナフトールベンゼイン、1

40

50

、1、2、2 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3、5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3、5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3、5 - ジメトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3、5 - ジフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3 - メトキシ - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2、2 - テトラキス(3 - フェニル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、3、3 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1、3、3 - テトラキス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1、3、3 - テトラキス(3、5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1、3、3 - テトラキス(3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1、3、3 - テトラキス(3、5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1、3、3 - テトラキス(3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1、3、3 - テトラキス(3、5 - ジメトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1、3、3 - テトラキス(3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1、3、3 - テトラキス(3、5 - ジフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1、1、4、4 - テトラキス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、1、1、4、4 - テトラキス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、1、1、4、4 - テトラキス(3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、1、1、4、4 - テトラキス(3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、1、1、4、4 - テトラキス(3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、グリセロール、ペンタエリスリトール、シュガーエステル等の三官能以上のアルコール化合物；トリメリット酸、ピロメリット酸、トリカルパリル酸、トリメシン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、没食子酸等の三官能以上のカルボン酸化合物；1、3、5 - トリアミノベンゼン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシアルキレンテトラミン、ロイコクリスタルバイオレット、パラローズアニリン、テトラキス(4 - アミノフェニル)メタン等の三官能以上のアミン化合物；リジントリイソシアネート、トリス(イソシアナトフェニル)メタン、トリス(イソシアナトフェニル)チオホスフェート4、4' - メチレンビスフェニルイソシアネートの三量体、イソホロンジイソシアネートの三量体、1、6 - ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体、2、4 - トリレンジイソシアネート又は2、6 - トリレンジイソシアネートの三量体等の三官能以上のイソシアネート化合物が挙げられる。三官能以上の化合物は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0030】

反応性官能基の種類は、二官能ヒドロキシ化合物と二官能エポキシ化合物とを反応させるため、反応の簡便性向上の観点から、エポキシ基又は水酸基であることが好ましく、エポキシ基であることがより好ましい。

【0031】

三官能以上の化合物の官能基当量は、二官能ヒドロキシ化合物及び二官能エポキシ化合物の官能基当量の総量に対して、0.001 ~ 20 mol %であることが好ましく、0.01 ~ 15 mol %であることが好ましく、0.05 ~ 10 mol %であることが更に好ましい。三官能以上の化合物の官能基当量が0.001 mol %以上であると、耐熱性がより高くなる傾向があり、20 mol %以下であると、フェノキシ樹脂を製造する際にゲル化が生じ難く、汎用有機溶剤への溶解性により優れる傾向がある。

【0032】

フェノキシ樹脂の溶剤溶解性を更に向上させる手法として、フッ素含有化合物を併用し

10

20

30

40

50

てもよい。フッ素含有化合物は、二官能ヒドロキシ化合物でもよいし、二官能エポキシ化合物でもよいし、三官能以上の化合物でもよいが、材料入手の容易さの観点から、二官能ヒドロキシ化合物又は二官能エポキシ化合物が好ましい。二官能ヒドロキシ化合物の例として、ビスフェノールA Fが挙げられる。二官能エポキシ化合物の例として、ビスフェノールA F型エポキシ樹脂（例えば、三菱化学株式会社製の商品名「YL7760」）が挙げられる。

【0033】

フッ素含有化合物の使用量は、フェノキシ樹脂の物性又は特性に合うように適宜選択できる。フッ素含有化合物は、1種類を選択して用いてもよいし、2種類以上を選択して用いてもよい。

10

【0034】

フェノキシ樹脂の重量平均分子量（Mw）は、例えば、50000～300000であってもよく、60000～250000であってもよく、70000～230000であってもよい。フェノキシ樹脂のMwが50000以上であると耐熱性及びフィルム成形性がより高くなる傾向にあり、30000以下であると汎用有機溶剤への溶解性がより優れる傾向にある。

【0035】

本明細書におけるMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）において、安定剤として、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（ジブチルヒドロキシルエン）を0.03質量%含有するテトラヒドロフランを展開溶媒として測定される標準ポリスチレンによる検量線を用いたポリスチレン換算値をいう。

20

【0036】

フェノキシ樹脂の貯蔵弾性率は、例えば、60において1.2～3.0GPaであってもよく、1.4～2.5GPaであってもよく、1.5～2.0GPaであってもよい。フェノキシ樹脂の60での貯蔵弾性率が1.2GPa以上であると耐熱性がより高くなる傾向にあり、3.0GPa以下であると汎用有機溶剤への溶解性がより優れる傾向にある。フェノキシ樹脂の貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定装置を用いて測定することができる。

【0037】

[フェノキシ樹脂の製造方法]

本実施形態のフェノキシ樹脂は、上述した二官能ヒドロキシ化合物、二官能エポキシ化合物及び三官能以上の化合物を用いることで作製することができる。すなわち、本実施形態のフェノキシ樹脂の製造方法は、二官能ヒドロキシ化合物と、二官能エポキシ化合物と、三官能以上の化合物と、を反応させる工程を備える。

30

【0038】

(触媒)

フェノキシ樹脂の製造する工程において、ヒドロキシ化合物とエポキシ化合物とを反応させる場合、反応促進のため、触媒を用いてもよい。触媒は特に限定されないが、ヒドロキシ化合物の水酸基とエポキシ化合物のエポキシ基とのエーテル化反応を促進させるような触媒能力を有する化合物であることが好ましい。

40

【0039】

触媒として、例えば、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；トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-1（DBU）等の第3級アミン；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物；テトラメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド等の第4級アンモニウム塩；トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等のホスフィン化合物；n-ブチルトリフェニルホスホニウムプロマイド等のホスホニウム塩が挙げられる。これらの触媒は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用してもよい。これら触媒の中でも、取り扱いの容易さから、イミダゾール化合物、第3級アミン及び第4級アンモニウム塩が好ましく、イミダゾー

50

ル化合物がより好ましい。

【0040】

使用する触媒の量は、エポキシ化合物100質量部に対して、例えば、0.0001～100質量部であってもよく、0.001～10質量部であってもよい。

【0041】

(溶媒)

フェノキシ樹脂の製造する工程において、二官能ヒドロキシ化合物、二官能エポキシ化合物及び三官能以上の化合物を反応させる場合、反応は、溶媒の非存在下又は存在下で行うことができる。均一に反応させ、均一なフェノキシ樹脂を製造し易い観点から、反応には、溶媒を使用することが好ましい。

10

【0042】

溶媒としては、ヒドロキシ化合物の水酸基とエポキシ化合物のエポキシ基とのエーテル化反応を阻害しないものであれば、特に制限はない。溶媒として、例えば、水；メタノール、エタノールなどのアルコール；テトラヒドロフラン等のエーテル化合物；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル化合物；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチル-1-アセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物；アセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン化合物；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル化合物；及びγ-ブチロラクトンが挙げられる。これらの溶媒は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

20

30

【0043】

使用する溶媒の量(質量)は、二官能ヒドロキシ化合物、二官能エポキシ化合物及び三官能以上の化合物の合計量に対して、0.1～20倍であることが好ましく、0.5～10倍であることがより好ましい。溶媒の量が0.5倍以上であると、均一に反応が進行し易くなる傾向があり、10倍以下であると、反応の進行が速くなる傾向にある。

【0044】

(反応温度)

フェノキシ樹脂の製造する工程において、反応温度は特に制限されず、加温下で行ってもよい。加温下で行う場合、反応温度は、例えば、50～300 から選択でき、100～250 が好ましく、120～200 がより好ましい。120 以上であると反応の進行が速くなる傾向にあり、200 以下であると副反応が起こり難い傾向にある。

40

【0045】

(反応時間)

フェノキシ樹脂の製造する工程において、反応時間は特に制限されないが、例えば、15分～36時間であってもよく、1～24時間であってもよく、2～18時間であってもよい。反応時間は、フェノキシ樹脂の分子量及び反応溶液の粘度を確認しながら、目的に合ったフェノキシ樹脂が得られるよう、適宜選択することができる。

【0046】

(汎用有機溶剤)

50

本実施形態のフェノキシ樹脂は、優れた耐熱性を有すると共に、有機合成及び高分子合成に利用される一般的な溶剤（汎用有機溶剤）に溶解可能である。汎用有機溶剤としては、例えば、水；メタノール、エタノール等のアルコール；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル化合物；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチル-1-アセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物；アセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン化合物；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル化合物が挙げられる。これら汎用有機溶剤の中でも、特にアセトン、2-ブタノン、酢酸エチル、トルエン及びテトラヒドロフランは、取り扱い性が良好で比較的沸点が低く、近年、フィルムを形成する際の希釈溶媒としてよく用いられる。本実施形態のフェノキシ樹脂は、特にこれら溶剤に良好な溶解性を示すことから、使用可能範囲が広く、有用である。

【0047】

本実施形態のフェノキシ樹脂は、耐熱性に加え、透明性、可とう性、耐衝撃性、各種基材への密着性、機械的特性に優れることから、例えば、電気用積層板、絶縁ワニス等の電気及び電子分野の材料として好適に使用することができる。また、本実施形態のフェノキシ樹脂は、汎用有機溶剤への溶解性に優れることから、他の成分との混合が容易であり、複合材料の形成にも非常に有用であり、例えば、異方導電フィルムのバインダ成分としても使用することもできる。

【実施例】

【0048】

以下に、本発明について実施例を挙げてより具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0049】

<フェノキシ樹脂の合成>

(実施例1)フェノキシ樹脂(P-1)

還流冷却器、温度計及び攪拌器を装着した300mLのセパラブルフラスコに、二官能ヒドロキシ化合物として、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(東京化成工業株式会社製)を14.8g、二官能エポキシ化合物として、2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン(東京化成工業株式会社製)を22.8g、三官能以上のエポキシ化合物として、YDCN-700-10(新日鉄住金株式会社製、商品名)を0.0132g、触媒として、2-エチル-4-メチルイミダゾール(東京化成工業株式会社製、以後、「2E4MZ」という。)を0.02g、溶媒として、 γ -ブチロラクトン(和光純薬株式会社製、以後、「GBL」という。)を37.6g加え、25℃で10分間攪拌した後、160℃まで昇温し、3時間反応させ、フェノキシ樹脂(P-1)のGBL溶液を得た。

【0050】

次いで、P-1のGBL溶液を水中に投入し、析出物を回収した。この析出物を粉碎及び乾燥して固形のP-1を得た。P-1の重量平均分子量(Mw)はGPCによる測定の

結果、標準ポリスチレン換算で88000であった。

【0051】

(実施例2)フェノキシ樹脂(P-2)

YDCN-700-10を0.132g用いた以外は実施例1と同様にして、フェノキシ樹脂(P-2)を得た。P-2のMwは140000であった。

【0052】

(実施例3)フェノキシ樹脂(P-3)

YDCN-700-10を0.66g用いた以外は実施例1と同様にして、フェノキシ樹脂(P-3)を得た。P-3のMwは170000であった。

【0053】

(実施例4)フェノキシ樹脂(P-4)

二官能ヒドロキシ化合物として9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを17.5g、フッ素含有の二官能エポキシ化合物としてYL7760(三菱化学株式会社製、商品名)を22.4g、三官能以上のエポキシ化合物としてYDCN-700-10(新日鉄住金株式会社製)を0.51g、触媒として2E4MZを0.02g、溶媒としてGBLを40.5g用い、160での反応時間を4.5時間に変更した以外は実施例1と同様にして、フェノキシ樹脂(P-4)を得た。P-4のMwは225000であった。

【0054】

(実施例5)フェノキシ樹脂(P-5)

二官能ヒドロキシ化合物として9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを17.5g、二官能エポキシ化合物として2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパンを17.5g、三官能以上のエポキシ化合物としてYDCN-700-10を0.51g、触媒として2E4MZを0.02g、溶媒としてGBLを35.5g用い、160での反応時間を4時間に変更した以外は実施例1と同様にして、フェノキシ樹脂(P-5)を得た。P-5のMwは213000であった。

【0055】

(比較例1)フェノキシ樹脂(B-1)

三官能以上のエポキシ化合物であるYDCN-700-10を用いなかった以外は実施例1と同様にして、フェノキシ樹脂(B-1)を得た。B-1のMwは45000であった。

【0056】

<フェノキシ樹脂の汎用有機溶剤への溶解性の評価>

得られたフェノキシ樹脂を、固形分10質量%となるように2-ブタノン(以後、「MEK」という。)及び固形分30質量%となるようにテトラヒドロフラン(以後、「THF」という。)にそれぞれ溶解し、溶け残りの有無を目視にて観察した。溶け残りがなかった場合を「溶解」、溶け残りが少しあった場合を「難溶」、溶け残りが多かった場合を「不溶」として評価した。結果を表1に示す。

【0057】

<フェノキシ樹脂の弾性率測定>

得られたフェノキシ樹脂を固形分30%質量%となるようにTHFに溶解し、フェノキシ樹脂のTHF溶液を調製した。得られたフェノキシ樹脂のTHF溶液を、防爆式熱風乾燥機とパーコータを用いて、厚さ100 μ mのフィルム状に成形した。得られたフィルム状フェノキシ樹脂について、動的粘弾性測定装置(Rheogel-E4000、UBM株式会社製)を用いて、昇温速度10/分、測定温度40~200の条件で、貯蔵弾性率を測定した。測定された貯蔵弾性率のうち、60の値を読み取り、フェノキシ樹脂の貯蔵弾性率(GPa)の値とした。結果を表1に示す。

【0058】

<フェノキシ樹脂のフィルム成形性の評価>

厚さ100 μ mのフィルム状フェノキシ樹脂を半径が5cmのプラスチック製の筒に巻

10

20

30

40

50

きつけ、巻きつけた際のフィルムの割れの有無を目視にて判断した。

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

	樹脂名	三官能以上の化合物量 (mol%)	Mw	MEK 溶解性	THF 溶解性	貯蔵弾性率 (GPa)	フィルム成形性
実施例1	P-1	0.05	88000	溶解	溶解	1.55	割れなし
実施例2	P-2	0.5	140000	溶解	溶解	1.88	割れなし
実施例3	P-3	2.5	170000	溶解	溶解	1.98	割れなし
実施例4	P-4	2.5	225000	溶解	溶解	2.22	割れなし
実施例5	P-5	2.5	213000	難溶	溶解	2.08	割れなし
比較例1	B-1	0	45000	溶解	溶解	1.04	割れあり

10

【 0 0 6 0 】

表1に示すように、フェノキシ樹脂P-1、P-2、P-3及びP-4は、MEK及びTHFへの溶解性が良好であり、弾性率が高く、耐熱性に優れることが確認された。また、フェノキシ樹脂P-5は、THFへの溶解性が良好であり、弾性率が高く、耐熱性に優れることが確認された。一方、三官能以上の化合物を用いなかったフェノキシ樹脂B-1は、良好なMEK及びTHFへの溶解性は良好であったものの、弾性率が低く、耐熱性に劣ることが確認された。

【 0 0 6 1 】

フッ素含有化合物を用いたフェノキシ樹脂P-4と比較して、フッ素含有化合物を用いなかったフェノキシ樹脂(P-5)は、MEKへ難溶解性を示した。このことから、フッ素含有化合物を用いたフェノキシ樹脂は、汎用溶剤への溶解性がより向上することが確認された。

20

フロントページの続き

(72)発明者 熊木 尚

東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

Fターム(参考) 4J005 AA24 BB02