

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4354242号
(P4354242)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int.Cl.
C08G 59/06 (2006.01)

F1
C08G 59/06

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-335204 (P2003-335204)	(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
(22) 出願日	平成15年9月26日(2003.9.26)	(74) 代理人	100102369 弁理士 金谷 宥
(65) 公開番号	特開2005-97473 (P2005-97473A)	(72) 発明者	早川 淳人 三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパンエ ポキシレジン株式会社 開発研究所内
(43) 公開日	平成17年4月14日(2005.4.14)	(72) 発明者	伊藤 明広 三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパンエ ポキシレジン株式会社 開発研究所内
審査請求日	平成18年3月3日(2006.3.3)	審査官	松岡 弘子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規結晶性エポキシ樹脂、硬化性エポキシ樹脂組成物およびその硬化体

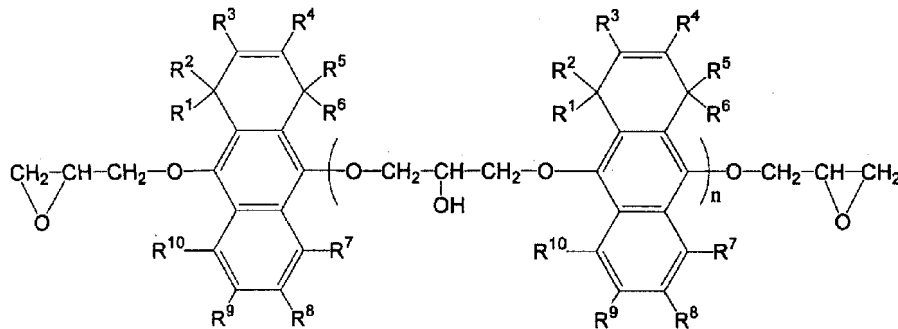
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(I)で表される結晶性エポキシ樹脂。

一般式(I)

【化1】



(I)

(ただし、R¹ ~ R¹⁰ は水素原子または炭素数1から6までのアルキル基を示す。nは0以上の整数を示す。)

【請求項2】

請求項1に記載された結晶性エポキシ樹脂であって、一般式(I)の、R¹ ~ R¹⁰ が

水素原子、または R^3 、 R^4 がメチル基かつ他の R が水素原子である、結晶性エポキシ樹脂。

【請求項 3】

(a) 1 分子中 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(b) 硬化剤、及び (c) 硬化促進剤を必須成分とする硬化性エポキシ樹脂組成物であり、(a) のエポキシ樹脂中に請求項 1 又は 2 に記載の結晶性エポキシ樹脂を 5 ~ 100 質量%含む硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載された硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、常温で固体であり取り扱い性に優れ、かつ溶融状態において極めて低溶融粘度を有し、硬化性に優れており、機械的強度、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化物を与える新規エポキシ樹脂およびその製造方法に関し、さらに、電気・電子部品の封止材料、成形材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等の用途に有用である、本発明の新規エポキシ樹脂を含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物およびその硬化体に関する。

【背景技術】

20

【0002】

エポキシ化合物は種々の硬化剤で硬化させることにより、機械的性質、耐湿性、電氣的性質などに優れた硬化物を与えるので電気・電子部品の封止材料、成形材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等などの幅広い分野に利用されている。しかしながら、技術の進歩に伴い、エポキシ化合物の高性能化に対する要求が高まってきており従来のエポキシ化合物ではその要求に対応できなくなってきた。例えば、電気・電子用途の分野においては電子部品の小型化、薄型化技術の進展に伴い、低粘度のエポキシ樹脂が望まれているが、これは小型化した部品内部の狭い空隙にも十分に樹脂を送り込ませる必要があるためである。低粘度のエポキシ樹脂としてはビスフェノール A のジグリシジルエーテルやビスフェノール F のジグリシジルエーテル等が広く用いられているがこれらのエポキシ樹脂は常温で液状または粘稠であり、用途によっては取り扱いが困難であり作業が劣る。さらにこれらのエポキシ樹脂を用いた硬化体は機械的強度や耐熱性および耐湿性が十分でない。

30

これらの問題点を解決するために常温以上で結晶性を有するエポキシ樹脂を用いる技術が提案されている。例えば、テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂（特許文献 1）、スチルベン型エポキシ樹脂（特許文献 2）などである。しかし、これらのエポキシ樹脂はエポキシ基の近くに嵩高い置換基がついているので溶融粘度が高く、さらに硬化性の点で十分とはいえない。またこれらのエポキシ樹脂を用いた硬化体は耐熱性や耐湿性につき、前述のビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用いた硬化体に比べ、幾分向上するが、用途によっては不十分である。

40

【特許文献 1】特公平 7-53791 号公報

【特許文献 2】特開平 9-12674 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、常温で固体であり取り扱い性に優れ、かつ溶融状態において極めて低溶融粘度を有し、硬化性に優れており、機械的強度、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化物を与える新規エポキシ樹脂およびその製造方法に関し、さらに、電気・電子部品の封止材料、成形材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等の用途に有用である、本発明の新規エポキシ樹脂を主成分として含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物およびその

50

硬化体を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者等は、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の化学構造を持つエポキシ樹脂が常温で結晶であるので固体状を維持でき、融点以上では極めて低い粘度を有すること、およびその新規エポキシ樹脂を用いた硬化性エポキシ樹脂組成物は硬化性に優れ、機械的強度、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化体を与えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、以下の各発明のうち、一般式(I)で表される新規な結晶性エポキシ樹脂、該結晶性エポキシ樹脂をエポキシ樹脂成分として含有する硬化性エポキシ樹脂組成物、および該硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化体の発明に関する。

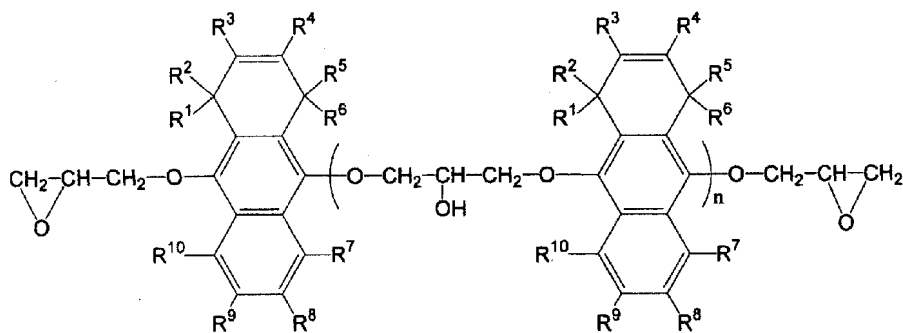
10

「一般式(I)で表される結晶性エポキシ樹脂。

一般式(I)

【0005】

【化1】



20

(I)

(ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子または炭素数1～6までのアルキル基を示す。 n は0以上の整数を示す。)

(2) (1)項に記載されたエポキシ化合物であって、一般式(I)の、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子、または R^3 、 R^4 がメチル基かつ他のRが水素原子である、結晶性エポキシ樹脂。

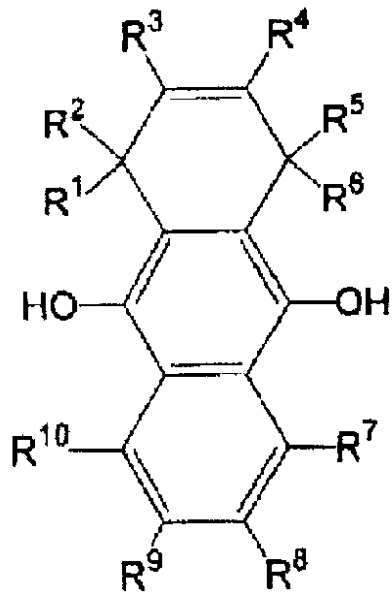
30

(3) 一般式(II)で表されるジヒドロアントラヒドロキノンをエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする(1)項に記載された結晶性エポキシ樹脂の製造方法。

一般式(II)

【0006】

【化2】



(II)

10

20

(ただし、R¹ ~ R¹⁰ は水素原子または炭素数 1 ~ 6 までのアルキル基を示す。)

(4) (3) 項に記載された結晶性エポキシ樹脂の製造方法であって、一般式 (II) の、R¹ ~ R¹⁰ が水素原子、または R³、R⁴ がメチル基かつ他の R が水素原子である、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、結晶性エポキシ樹脂の製造方法。

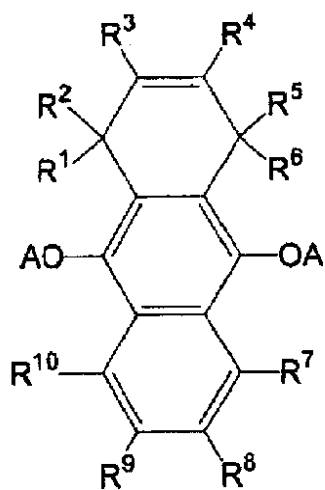
(5) 一般式 (III) で表される、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、(1) 項に記載された結晶性エポキシ樹脂の製造方法。

一般式 (III)

【0007】

30

【化3】



(III)

40

(ただし、A はカリウム原子またはナトリウム原子を示し、R¹ ~ R¹⁰ は水素原子または炭素数 1 から 6 までのアルキル基を示す。)

(6) (5) 項に記載された結晶性エポキシ樹脂の製造方法であって、一般式 (III)

50

において、 $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子である、または R^3 、 R^4 がメチル基かつ他の R が水素原子である、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物をエピハロヒドリンと反応させることを特徴とする、結晶性エポキシ樹脂の製造方法。

(7) 一般式 (I I I) で表される、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物をエピハロヒドリンと反応させてエポキシ化合物を製造するにあたり、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩物を水溶液として反応系内に供給する、(5) 項に記載された結晶性エポキシ樹脂の製造方法。

(8) エピハロヒドリンと反応させるジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液濃度 5 ~ 50 重量% である、(7) 項に記載された結晶性エポキシ樹脂の製造方法。

(9) ジヒドロアントラヒドロキノン化合物 1 モルに対し、エピハロヒドリンを 4 ~ 40 モル使用して均一な溶液とし、これにジヒドロアントラヒドロキノン化合物 1 モル当たり 1.8 ~ 5 モルのアルカリ金属水酸化物を加えて反応させる、(3) 項 ~ (8) 項のいずれか 1 項に記載された結晶性エポキシ樹脂の製造方法。

(10) (a) 分子中 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(b) 硬化剤、及び (c) 硬化促進剤を必須成分とする硬化性エポキシ樹脂組成物であり、(a) のエポキシ樹脂中に、(1) 項又は (2) 項に記載されたエポキシ化合物を 5 ~ 100 質量% 含む、硬化性エポキシ樹脂組成物。

(11) (10) 項に記載された硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化体。』

【発明の効果】

【0008】

本発明のエポキシ樹脂は結晶性であり、常温で固形であるので取り扱い性に優れ、かつ熔融状態において極めて低熔融粘度を有する。またそのエポキシ樹脂を用いた硬化性エポキシ樹脂組成物は硬化性に優れ、また機械的強度、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化体を与えるので、電気・電子部品の封止材料、成形材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等の用途に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

前記一般式 (I) で表される本発明のエポキシ樹脂は、一般式 (I I) で表されるジヒドロアントラヒドロキノン化合物とエピハロヒドリンとをアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させて得ることができる。例えば、不活性ガス気流下、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物 1 モル当たり 4 ~ 40 モルに相当する量のエピハロヒドリンに溶解させて均一な溶液とする。ついで、その溶液を攪拌しながらこれにジヒドロアントラヒドロキノン化合物 1 モル当たり 1.8 ~ 5 モル量のアルカリ金属水酸化物を固体または水溶液で加えて反応させる。この反応は、常圧下または減圧下で行わせることができ、反応温度は通常、常圧下の反応の場合は 30 ~ 120 であり、減圧下の反応の場合は 30 ~ 80 である。反応は必要に応じて所定の温度を保持しながら反応液を共沸させ、揮発する蒸気を冷却して得られた凝縮液を油/水分離し、水分を除いた油分を反応系へ戻す方法により脱水することができる。アルカリ金属水酸化物の添加は、急激な反応を抑えるために、1 ~ 8 時間かけて少量ずつを断続的もしくは連続的に添加する。その全反応時間は通常、1 ~ 10 時間である。なお、反応が終了するまで系内は不活性ガス雰囲気であることが望ましい。ここでいう不活性ガスとは、例えば、窒素、アルゴンなどをいう。

【0010】

本発明の新規エポキシ樹脂の製造において、本発明の特長である結晶性と低粘度性を両立させるためには、例えば、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物に対するエピハロヒドリンのモル比で制御することができる。ジヒドロアントラヒドロキノン化合物 1 モルに対するエピハロヒドリンのモル比は好ましくは 4 ~ 40 モル、より好ましくは 8 ~ 20 モルである。このモル比が 4 より低いとエポキシ化合物の熔融粘度が高くなり、40 より高くてもエポキシ化合物の粘度はそれ以上低くならないばかりか、未反応のエピハロヒドリンの留去に手間がかかり非効率的である。

10

20

30

40

50

反応終了後、不溶性の副生塩を濾別して除くか、水洗により除去した後、未反応のエピハロヒドリンを減圧留去して除くと、目的のエポキシ樹脂が得られる。

この反応におけるエピハロヒドリンとしては通常、エピクロルヒドリンまたはエピプロモヒドリンが用いられる。アルカリ金属水酸化物としては通常、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムが用いられる。

【0011】

また、この反応においては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミドなどの第4級アンモニウム塩；ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどの第3級アミン；2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類；エチルトリフェニルホスホニウムアイオダイドなどのホスホニウム塩；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類等の触媒を用いても良い。

10

さらにこの反応においては、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジオキサソラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；メトキシプロパノールなどのグリコールエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒等の不活性な有機溶媒を単独または2種以上組み合わせ使用しても良い。

さらに上記のようにして得られたエポキシ化合物の可鹼化ハロゲン量が多すぎる場合は、再処理して十分に可鹼化ハロゲン量が低下した精製エポキシ樹脂を得ることができる。つまり、その粗製エポキシ樹脂を、2-プロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジオキサソラン、メトキシプロパノール、ジメチルスルホキシドなどの不活性な有機溶媒に再溶解しアルカリ金属水酸化物を固体または水溶液で加えて約30～120の温度で0.5～8時間再閉環反応を行った後、水洗等の方法で過剰のアルカリ金属水酸化物や副生塩を除去し、さらに有機溶媒を減圧留去して除くと、精製されたエポキシ樹脂が得られる。

20

【0012】

また、本発明のエポキシ樹脂はあらかじめ調製したジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩をエピハロヒドリンと反応させて製造することもできる。この場合、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩はそのままあるいは、水溶液でエピハロヒドリン中に添加するが、急激な反応を防ぐために、少量ずつ分割して系内へ添加することが望ましい。

30

また、水溶液として供給した場合は、閉環反応を十分に進行させるために、途中で系内の水を除去した後、アルカリ金属水酸化物を固形または水溶液で添加してエポキシ化率をあげることが望ましい。

また、そのジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液の濃度は5～50質量%、望ましくは15～30質量%である。5質量%より低濃度では、系内に持ち込む水の量が増え、エポキシ化反応の進行を阻害することがある。50質量%より多いと、水溶液の流動性が低下し、装置の配管を閉塞するなどのおそれがあるのでよくない。

また、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液は、安定化のために、塩を形成させるに必要な当量以上のアルカリ金属水酸化物を含むことができる。また、この水溶液にはその安定性を損なわないのであれば、他の有機溶媒、例えばアルコール類を添加しても差し支えない。

40

ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩あるいはその水溶液を出発物質とする場合も、前記ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のエポキシ化反応と同様な各種条件、各種反応触媒、各種有機溶剤および操作を用いてエポキシ樹脂を得ることができる。また、粗製エポキシ樹脂を精製エポキシ樹脂にする場合も、前述の方法が利用できる。

【0013】

通常、反応溶剤の留去はエポキシ樹脂の融点近傍かそれ以上の温度で実施されるため、溶剤留去直後のエポキシ樹脂は溶融状態である。この溶融状態のエポキシ樹脂を結晶させ

50

いることができる。例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビフェニル型、テトラメチルビフェニル型、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型、ビスフェノールAノボラック型、ジシクロペンタジエンフェノール縮合型、フェノールアラルキル縮合型などのエポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が上げられる。これらエポキシ樹脂1種或いは2種以上を混合して用いることができるが、本発明のエポキシ樹脂の配合量はエポキシ樹脂全体中5～100質量%である。配合量が5質量%より低いと本発明の効果が十分に発揮されない。

【0017】

(b) 硬化剤としては、特に指定はなく、公知のエポキシ樹脂硬化剤を用いることができる。それらのエポキシ樹脂硬化剤としては、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S、チオジフェノール、ヒドロキノン、レゾルシン、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、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などの多価フェノール類、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、ナフトールノボラック樹脂、種々のフェノール類とベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキサ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フェノール樹脂等、フェノールアラルキル樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、フェノールテルペン樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂などの各種フェノール樹脂類、各種フェノール(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により得られた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、メチルナジック酸などの酸無水物類、ジエチレントリアミン、イソホロジアミン、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があげられる。硬化剤は、1種単独でも、2種以上併用しても良い。使用される硬化剤の使用量は、(a)エポキシ樹脂全成分中のエポキシ基1モルに対して、全硬化剤中のエポキシ基と反応する基が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モルである。

【0018】

(c) 硬化促進剤としては、特に指定はなく、公知の硬化促進剤を用いることができる。その硬化促進剤としては例えば、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、トリス(ヒドロキシプロピル)ホスフィン、トリス(シアノエチル)ホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリシアノエチルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのホスホニウム塩、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2,4-ジシアノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジシアノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジンなどのイミダゾール類、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-エチル-4-メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート、2-エチル-1,4-ジメチルイミダゾリウムテトラフェニルボレートなどのイミダゾリウム塩、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、テトラメチルブチルグアニジン、N-メチルピペラジン、2-ジメチルアミノ-1-ピロリンなどのアミン類、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどのアンモニウム塩、11,5-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタンなどのジアザビシクロ化合物、それらジアザビシクロ化合物のテトラフェニルボレート、フェノール塩、フェノールノボラック塩、2-エチルヘキサ酸塩などがあげられる。それらの硬化促進剤となる化合物の中では、ホスフィン化合物、イミダゾール化合物、ジアザビシクロ化合物、及びそれらの塩が好ましい。それらの硬化促進剤は、単独でまたは、2種以上混合して用いられ、その使用量は、全エポキシ化合物

10

20

30

40

50

に対して、0.1～7質量%である。

【0019】

また、本発明のエポキシ樹脂の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて充填材、カップリング剤、難燃剤、難燃助剤、可塑剤、溶剤、反応性希釈剤、顔料等を適宜に配合することができる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤など、全配合成分が均一に混合されていれば良く、従来より知られている方法と同様の方法を用いて組成物とすることができる。その方法としては例えば、ニーダー、ロールやエクストルーダーを用いた熔融混練や粉体状の成分を混合するドライブレンドがあげられる。このようにして得られた組成物は必要に応じて粉砕、分級などを行っても良い。

10

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物をアセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレンなどの溶剤に溶解させ、ワニス状組成物とすることもできる。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、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥してできたプリプレグを熱プレス成形して硬化体を得ることができる。

本発明の硬化体は本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を熱硬化させることで得ることができ、成型物、積層物、注型物、接着剤、塗膜、フィルムなどの形態になる。例えば、形態が成型物の場合はその組成物を注型あるいはトランスファー成形機、射出成形機などを用い30～250で30秒～10時間加熱することにより硬化体を得ることができ、形態がワニス状の場合は、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、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥してできたプリプレグを熱プレス成形して硬化体を得ることができる。

20

以上述べたように、本発明の新規エポキシ樹脂は、常温で固体であり取り扱い性に優れ、かつ熔融状態において極めて低熔融粘度を有し、硬化性に優れており、この樹脂を用いた硬化性エポキシ樹脂組成物は機械的強度、耐熱性及び耐湿性に優れた硬化体を与えることができるので、電気・電子部品の封止材料、成形材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等の用途に有用である。

【実施例】

【0020】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

30

(実施例1)

攪拌装置、環流冷却管および温度計を備えた容量3Lの4つ口フラスコにエピクロルヒドリン1050g、2-プロパノール410gを仕込み、系内を減圧窒素置換した。これに、窒素雰囲気下、1,4-ジヒドロアントラヒドロキノン200gを加え40に昇温して均一に溶解させた後、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液180gを90分かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了後には系内が65になるようにした。

その後、65で30分保持し反応を完了させ、水洗により副生塩および過剰の水酸化ナトリウムを除去した。ついで、生成物から減圧下で過剰のエピクロルヒドリンと2-プロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂混合物を得た。

40

この粗製エポキシ樹脂混合物をメチルイソブチルケトン460gに溶解させ、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液7gを加え、65の温度で1時間反応させた。その後、反応液に第一リン酸水素ナトリウム水溶液を加えて、過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。なお、水洗時は液温が65～90になるように温度制御した。次いで、加温減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去したのち、熔融状態の樹脂状物をバットに抜き出し、ガラス棒で十数回攪拌したのち、室温下にて自然冷却させた。約2時間後には全体が結晶固化しており、これを取りだし、黄色結晶状エポキシ樹脂285gを得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量176g/eq、加水分解性塩素450ppm、150における熔融粘度は16mPa·s、DSC測定による融点は1

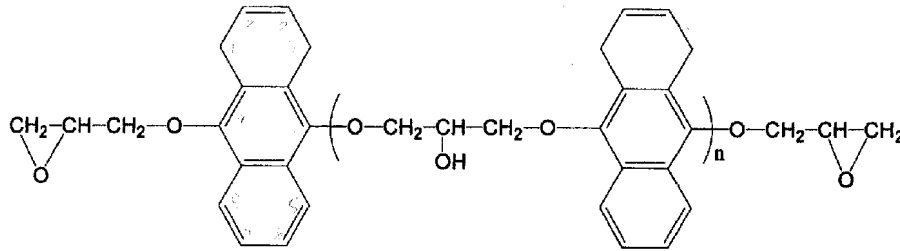
50

04 であった。室温において固形であり取扱性は良好であった。得られたエポキシ樹脂のH-NMRスペクトルを図1-1に示し、各ピークの帰属を表1に示した。また得られたエポキシ樹脂のIRスペクトルを図2に示した。以上より化学式(IV)で表され、 $n = 0.1$ (GPCより)であるエポキシ樹脂が得られたことを確認した。

化学式(IV)

【0021】

【化4】



(IV)

図1は、実施例1で得られた樹脂のH-NMRスペクトルを示す。

【0022】

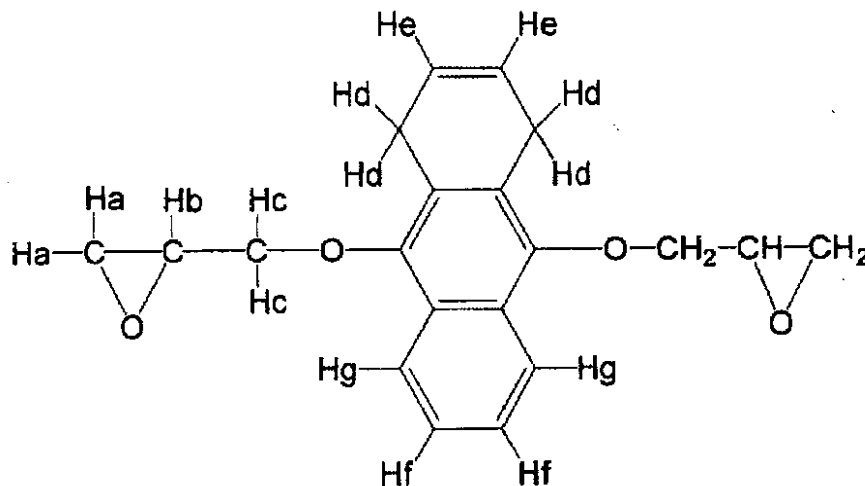
【表1】

ケミカルシフト(ppm)	帰属される水素(式V)
2.8~2.9	Ha
3.4~3.50	Hb
3.56	Hd
3.8~4.3	Hc
6.0	He
7.4~7.5	Hf
8.0~8.1	Hg

式V

【0023】

【化5】



(V)

図2に、実施例1で得られた樹脂のIRスペクトルを示す。

【0024】

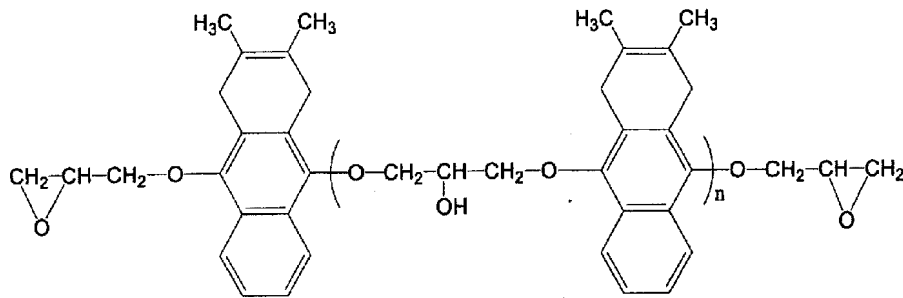
(実施例2)

実施例1において1,4-ジヒドロアントラヒドロキノン200gのかわりに1,4-ジヒドロ-2,3-ジメチルアントラヒドロキノン225gを用い、実施例1と同様の操作を行い、化学式(V)で表されるエポキシ樹脂306gを得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量194g/eq、加水分解性塩素435ppm、150における溶解粘度は17mPa·s、DSC測定による融点は94であった。GPCより化学式(VI)中、 $n = 0.1$ であった。室温において黄色結晶性の固形であり取扱性は良好であった。

化学式(VI)

【0025】

【化6】



(VI)

【0026】

(実施例3)

攪拌装置、環流冷却管および温度計を備えた容量3Lの4つ口フラスコにエピクロルヒドリン1050g、2-プロパノール410gを仕込み、系内を減圧窒素置換し、温度を40に維持した。これに、窒素雰囲気下、1,4-ジヒドロアントラヒドロキノンナトリウム塩の28質量%水溶液900gを90分かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了後には系内が65になるよう温度制御した。その後、65で30分保持した後、液液分離により副性塩を含む水を排出した。次に、系内を65に保持したまま、48.5質量%水酸化ナトリウム水溶液32gを15分かけて滴下し、続いて30分かけて反応を完了させた。この後水洗により副性塩を除去し、さらに生成物から減圧下で過剰のエピクロルヒドリンと2-プロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂混合物を得た。

この粗製エポキシ樹脂混合物をメチルイソブチルケトン460gに溶解させ、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液7gを加え、65の温度で1時間反応させた。その後、反応液に第一リン酸水素ナトリウム水溶液を加えて、過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。次いで、加温減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去したのち、熔融状態の樹脂状物をバットに抜き出し、ガラス棒で十数回攪拌したのち、室温下にて自然冷却させた。約2時間後には全体が結晶固化しており、これをとりだし、黄色結晶状エポキシ樹脂290gを得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量174g/eq、加水分解性塩素390ppm、150における溶解粘度は15mPa·s、DSC測定による融点は106であり、室温において固形であり取扱性は良好であった。得られたエポキシ樹脂のH-NMRおよびIRスペクトルは実施例1で得られたエポキシ化合物とほぼ同一であり、これらより化学式(IV)で表され、 $n = 0.08$ (GPCより)であるエポキシ樹脂が得られたことを確認した。

【0027】

実施例4~6

実施例1~3で得られたエポキシ樹脂と、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(軟化点84、水酸基当量103g/eq)及びフェノールアラルキル樹脂(軟化点83

10

20

30

40

50

、水酸基当量 175 g / e q) を用い所定量をガラスビーカー内で 120 にて溶融混合し、さらに硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン在所定量添加してよく混合して得られた組成物を、注型し、175、7時間アフターキュアさせ硬化物を得た。得られた硬化物の諸物性を表 2 に示した。

【0028】

比較例 1 及び 2

実施例 4 において実施例 1 で得られたエポキシ樹脂の代わりに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (常温で液状、150 における粘度は 10 m P a · s) 、テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂 (融点 105、150 における粘度は 15 m P a · s) をそれぞれ用い、実施例 4 と同様に硬化体を得、硬化物性を測定した結果を表 2 に示す。

以上より本発明のエポキシ樹脂は結晶性樹脂であり、常温で固形であるので取り扱い性に優れ、溶融状態で極めて低粘度であった。またそのエポキシ樹脂を用いた硬化性エポキシ樹脂組成物は硬化性、機械的強度、耐熱性および耐湿性に優れた硬化体を与えるという結果が得られた。

【0029】

【表 2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	
【配合】 (p h r)						
実施例 1 のエポキシ化合物	100.0					
実施例 2 のエポキシ化合物		100.0				
実施例 3 のエポキシ化合物			100.0			
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂				100.0		
テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂					100.0	
フェノールノボラック樹脂	58.5	53.1		55.4		
フェノールアラルギル樹脂			100.6		94.1	
トリフェニルホスフィン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
【物性】						
ゲルタイム (*1)	(秒)	60	63	72	70	95
ガラス転移温度 (*2)	(°C)	167	162	145	115	120
曲げ強度 (23°C) (*3)	(kg/mm ²)	16.0	15.8	15.2	14.7	13.3
曲げ弾性率 (23°C) (*3)	(kg/mm ²)	370	361	324	315	274
曲げ強度 (250°C) (*3)	(kg/mm ²)	0.34	0.31	0.25	0.12	0.11
曲げ弾性率 (250°C) (*3)	(kg/mm ²)	3.4	3.3	2.9	2.9	1.8
吸湿率 (*4)	(%)	0.71	0.69	0.64	0.90	0.72

(* 1) 熱板法 , 175

(* 2) T M A を用いて測定した。

(* 3) J I S K 6 9 1 1 に従ってテストを行った。

(* 4) 85、85% R H 7 2 h r 後の吸湿率。

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明のエポキシ樹脂は、結晶性を有し、常温で固体であるので取り扱い性に優れ、低溶融粘度を有し、これを用いた組成物は硬化性に優れ、機械強度と耐熱性、耐湿性に優れた硬化体を与えるので、封止材料、成形材料、接着剤、塗料等に有用である。

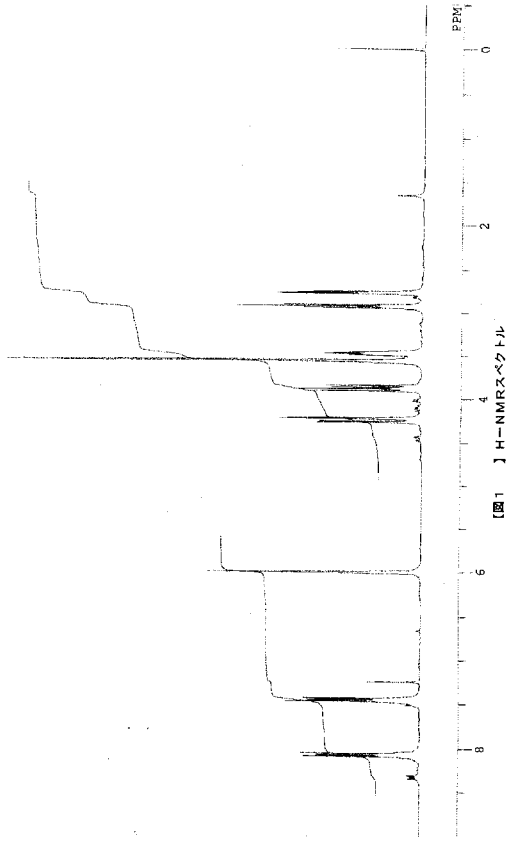
【図面の簡単な説明】

【0031】

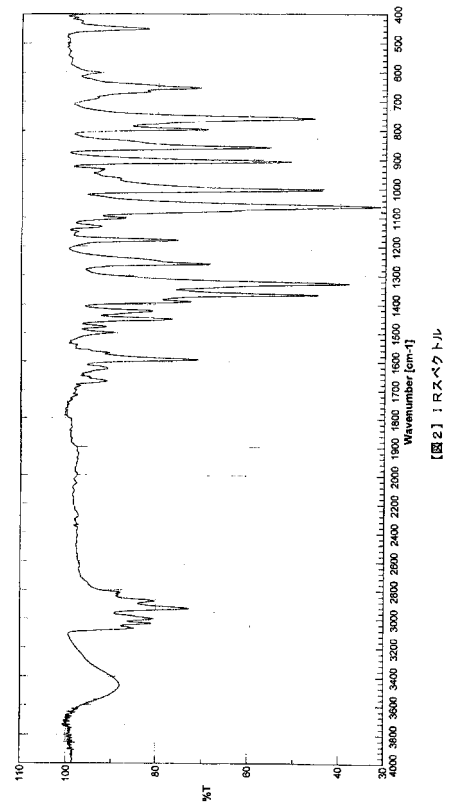
【図 1】実施例 1 で得られたエポキシ樹脂の H - N M R スペクトルを示すチャートである。

【図 2】実施例 1 で得られたエポキシ化合物の I R スペクトルを示すチャートである。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-216933(JP,A)
特開平05-283560(JP,A)
特開昭54-122263(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 59/06
CA/REGISTRY(STN)