

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4175590号
(P4175590)

(45) 発行日 平成20年11月5日(2008.11.5)

(24) 登録日 平成20年8月29日(2008.8.29)

(51) Int. Cl.		F I
CO8G 59/32	(2006.01)	CO8G 59/32
CO8G 59/62	(2006.01)	CO8G 59/62
CO8G 59/68	(2006.01)	CO8G 59/68
CO9D 163/00	(2006.01)	CO9D 163/00
CO9J 163/00	(2006.01)	CO9J 163/00

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-190689	(73) 特許権者	000004086
(22) 出願日	平成11年7月5日(1999.7.5)		日本化薬株式会社
(65) 公開番号	特開2001-19743(P2001-19743A)		東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(43) 公開日	平成13年1月23日(2001.1.23)	(72) 発明者	長谷川 良一
審査請求日	平成17年7月1日(2005.7.1)		埼玉県戸田市新曽157-302
		(72) 発明者	古後 真紀子
			埼玉県浦和市大谷口981-18
		審査官	守安 智
		(56) 参考文献	特公昭39-019557(JP, B1)
			特開平06-122751(JP, A)
			特開平01-217029(JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂、これを含むエポキシ樹脂溶液、エポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

50～72 の軟化点を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂と1/25当量以下、1/40当量以上の2官能性フェノール化合物とを反応させて得られうるエポキシ樹脂。

【請求項2】

フォスフィン類を触媒として製造されたエポキシ樹脂であって、エポキシ樹脂中のフォスフィン類の含有量が500ppm以下である請求項1記載のエポキシ樹脂。

【請求項3】

50～72 の軟化点を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂を1/25当量以下、1/40当量以上の2官能性フェノール化合物と反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造法。

【請求項4】

反応を有機溶剤中で行う請求項3記載の製造法。

【請求項5】

反応をリン系触媒の存在下で行う請求項3又は4記載のエポキシ樹脂の製造法。

【請求項6】

請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂及び有機溶剤を含有するエポキシ樹脂。

【請求項7】

請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

10

20

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は積層板用のワニス、塗料用のエポキシ樹脂、ホットメルト型接着剤用材料等として有用な高軟化点のフェノールノボラック型エポキシ樹脂に関する。

【0002】**【従来の技術】**

フェノールノボラック型のエポキシ樹脂は、高軟化点になると溶剤中への溶解性が悪くなり、エポキシ化反応中に析出したり、ゲル化を起こす等の問題があり、軟化点が72以下程度のものしか知られていない。

一方、高軟化点のフェノールノボラック型エポキシ樹脂は、その硬化物のガラス転移温度が向上する事、ゲルタイムや硬化時間を短くできる事、粉体塗料等においては吹き付け時に高粘度に保てる事、フィルム形成能が増すこと等のために市場の要求は強かった。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的の一つは、高軟化点のフェノールノボラック型エポキシ樹脂を提供することにある。また、本発明のもう一つの目的は高軟化点のフェノールノボラック型エポキシ樹脂をゲル化等を起こすことなく、かつ、エポキシ当量のある程度低く抑え、効率的に製造できるエポキシ樹脂の製造法を提供することにある。

【0004】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究した結果本発明を完成した。即ち、本発明は、

- (1) フェノールノボラック骨格を主骨格とし75以上の軟化点を有するエポキシ樹脂、
- (2) 50～72の軟化点を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂を1/25当量以下、1/40当量以上の2官能性フェノール化合物と反応させて得られうるエポキシ樹脂、
- (3) フォスフィン類を触媒として製造されたエポキシ樹脂であって、エポキシ樹脂中のフォスフィン類の含有量が500ppm以下である上記(2)記載のエポキシ樹脂、
- (4) 50～72の軟化点を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂を1/25当量以下、1/40当量以上の2官能性フェノール化合物と反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造法、
- (5) 反応を有機溶媒中で行う上記(4)記載の製造法、
- (6) 反応をリン系触媒の存在下で行う上記(4)又は(5)記載のエポキシ樹脂の製造法、
- (7) 上記(1)～(3)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂及び有機溶剤を含有するエポキシ樹脂溶液、
- (8) 上記(1)～(3)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物を提供する。

【0005】**【発明の実施の形態】**

以下本発明を詳細に説明する。

本発明のフェノールノボラックを主骨格とする軟化点75以上のエポキシ樹脂は、例えば軟化点が50～72のフェノールノボラック型エポキシ樹脂を、無溶媒あるいは有機溶媒の存在下2官能性フェノール化合物とを特定の割合で反応させ得ることができる。

【0006】

ここで用いるフェノールノボラック型エポキシ樹脂は、フェノールとホルムアルデヒド等のアルデヒド類とを酸触媒の存在下、反応させて得られるフェノールがメチレン基を介し

10

20

30

40

50

て結合したフェノールノボラック型樹脂のフェノール性水酸基を公知の方法、例えばアルカリ金属水酸化物の存在下エピクロルヒドリンと反応させ得ることができる。また、この場合フェノールのジメチロール体にフェノールを酸触媒の存在下、反応させて得られるフェノールノボラック型樹脂を原料として得られたものでもよい。このようなフェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち軟化点が50～72、好ましくは55～72のものを使用するが、工業的に得られる軟化点が50以上フェノールノボラック型エポキシ樹脂は、比較的2官能性のエポキシ化合物の含量が低く、2官能性フェノール化合物と2官能性エポキシ樹脂との反応の結果得られる2官能性線状高分子の割合が低くなるので好ましい。

【0007】

本発明のエポキシ樹脂を得る反応において必要により用いる有機溶媒は、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の良溶媒であることが望ましく、例えばトルエン、キシレン、等の芳香族溶媒、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媒、エーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノまたはジアルキルエーテル等のエーテル類、N-メチルピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルフォルムアルデヒド等の非プロトン性極性溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等があげられる。これらはエポキシ樹脂の濃度が10～90重量%、好ましくは30～80重量%程度となる量を使用する。

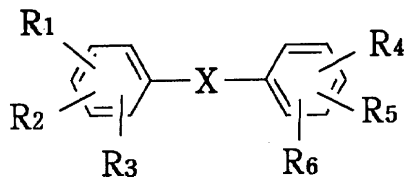
反応は無溶媒で行うことも可能であるが溶媒を使用したほうが作業性の面で好ましい場合がある。また、後述するように本発明のエポキシ樹脂を有機溶媒に溶解して使用する場合、反応終了後の溶液をそのまま使用できるので好ましい。

【0008】

反応させる2官能性フェノール化合物としては、フェノール性水酸基を2個有する化合物であれば特に制限はないが、芳香族系の化合物であるのが好ましく、例えばヒドロキノン、カテコール、レゾルシン並びにこれらのメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル置換又は塩素、臭素等のハロゲン置換体を使用できる。また、ベンゼン環を2個有するものとして次の化学式で表されるものが使用可能である。

【0009】

【化1】



【0010】

(式中Xは、メチレン基、エチリデン基又はプロピリデン基、等のアルキリデン基、直接結合、p-フルオロプロピリデン基、スルホン基、スルフィド基、カルボニル基、ベンジリデン基、キシリレン基を表す。

R₁～R₆はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、フルオロ置換アルキル基、アルケニル基、シアノ基、アセチル基又は水酸基を表すが、R₁～R₆のうち2つは水酸基を表す。)

このうちR₁～R₃及びR₄～R₆のうち1つづつが水酸基である化合物が好ましく、4,4'位に水酸基が結合してある化合物が特に好ましい。

また、ナフタレンジオール類も使用可能である。

これらの中で、2官能性フェノール化合物ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノール、メチレン架橋されたo-クレゾール、p-フルオロプロピリデンビスフェノールが最も好ましい。2官能性フェノール化合物使用量は、原料のフェノールノボラック型エ

10

20

30

40

50

ポキシ樹脂に対し1/25当量以下、1/40当量以上とする。2官能性フェノール化合物の使用量が多ければ多いほど得られるエポキシ樹脂の軟化点は高くなる傾向にあるが、多すぎるとエポキシ当量が大きくなり好ましくない。

【0011】

本発明のエポキシ樹脂を得る為には、触媒を用いることが好ましい。触媒としては、苛性ソーダ、苛性カリ等の苛性アルカリ、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、ポリアミン等のアミン類、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド等の相関移動触媒、又はリン系触媒例えばトリフェニルフォスフィン、トリトリルフォスフィン、メトキシ置換されたフォスフィン等のフォスフィン類、テトラフェニルフォスフォニウムボレート等のフォスフォニウム塩類等があげられる。この中でリン系触媒が好ましく、フォスフィン類が特に好ましい。その使用量は、原料のエポキシ樹脂に対し0.2~3重量%程度がよい。

10

【0012】

反応は、通常50~170、好ましくは60~150にて行う。反応時間は、反応温度によるが、通常1~20時間程度である。反応系は窒素等の不活性ガスの雰囲気とするのが好ましい。反応終了後は触媒を除くか不活性化して反応を完全に停止するのが好ましい。触媒が目的のエポキシ樹脂またはその溶液内に残存すると、フェノール系、酸無水物系、アミン系等の硬化剤と組み合わせて硬化性組成物としたときに、保存安定性の問題があり、また、ゲル化時間の調節のために、使用する触媒の用量をその都度調整する必要があったり、ゲル化時間の再現性の問題、またその結果として生ずる、プリプレグの安定性の問題、積層板としての板厚のコントロールの困難さ等の問題を引き起こすため好ましくない。また、得られた樹脂の性能の面からも、触媒は極力除くことが好ましい。使用しうる触媒のうち苛性アルカリやアミン類は中和等により、相関移動触媒やフォスフォニウム塩は水洗等により除去でき、又、フォスフィン類は酸化またはエポキシ基との反応によりフォスフィンオキサイドとして不活性化できる。

20

【0013】

本発明のエポキシ樹脂を得る反応においてフォスフィン類を使用した場合、エポキシ樹脂中のフォスフィン類の残存量が500ppm以下、好ましくは100ppm以下とするのが好適である。特に、有機溶媒を用いて本発明のエポキシ樹脂を得た後、そのままワニスとして或いはワニスの原料とするときコスト的に有利であるが、フォスフィン類の含量は低く押さえられていることが必要である。参考までに、トリフェニルフォスフィンの定量法として、ガスクロマトグラフによる方法が推奨される。注入試料作成の時に過酸化物を含有するような溶媒(メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等)を使用すると値が不正確になるので注意を要する。塩化メチレンはこの問題がなく使用できる。また、プランクテストで確認しておくことが好ましい。

30

【0014】

こうして得られた本発明のエポキシ樹脂は、フェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基と2官能性フェノール化合物の水酸基が反応し、両者の一部が- $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$ -結合を介して結合した構造を有するが、分子中の主骨格はフェノールがメチレン結合を介して結合したノボラック骨格である。

40

本発明のエポキシ樹脂の軟化点は100以上、好ましくは105~135である。

【0015】

本発明のエポキシ樹脂は、有機溶媒と混合するか又は前記したように有機溶媒を使用して合成したエポキシ樹脂溶液として、積層板用のワニスとして使用することができる。積層板用ワニスとして使用するには、以下に記載する硬化剤、触媒を使用し硬化性組成物を得、ガラス繊維に含浸させてBステージ状態のプリプレグを得て、これを積層して加熱硬化する。

【0016】

以下、本発明のエポキシ樹脂組成物につき説明する。

50

本発明のエポキシ樹脂は、ポリフェノール化合物、アミン類、酸無水物類、イミダゾール類、ジシアンジアミド等の硬化剤と組み合わせることにより硬化性組成物とすることが出来る。この際用いられる硬化剤の具体例としては、メチレンビスアニリン、メチレンビスアルキルアニリン、ジアミノジフェニルスルホン等のジアミン類、無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物類、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ザイロックの商品名で知られるようなアラルキレンフェノールまたはナフトール樹脂、ナフタレンジオール、ビスフェノール類、ピフェノール類、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、ピフェノールビスメチレンフェノール樹脂等の多価フェノール類、ジジシアンジアミド等のアミド類等があげられる。硬化剤の使用量は特に制限はないが、エポキシ樹脂のエポキシ当量とほぼ等当量とするのが好ましい。この中で、電子機器に対しては耐湿信頼性の高いフェノールノボラック、クレゾールノボラックのようなポリフェノール類の使用が特に適している。

10

【0017】

本発明のエポキシ樹脂組成物は必要により硬化触媒を含有する。

硬化触媒としては、イミダゾール系、フォスフィン系、フォスフォニウムボレート化合物、第三級アミン系化合物等の公知の触媒が使用できる。例えば、フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール2-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、トリフェニルフォスフィン、トリトリルフォスフィン、メトキシ置換のトリフェニルフォスフィン等のフォスフィン系化合物、テトラフェニルフォスフォニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルフォスフォニウムテトラナフトイルオキシボレートのようなフォスフォニウムボレート化合物、ジアザピシクロウンデセン、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン系化合物等が使用できる。この中でも特にフォスフィン系化合物が適している。硬化触媒はエポキシ樹脂組成物に対し0.1~5重量%程度使用するのが好ましい。

20

【0018】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機フィラーを充填することができる。尚、ハロゲン系難燃剤を含有しない難燃性の硬化物もこれらのフィラーを使用することによって得ることができる。その含有割合は、組成物全体の5~90重量%が適当であり、特に10~85重量%程度が好ましい。

30

【0019】

本発明のエポキシ樹脂性組成物は上記各成分を均一に混合することによって得られ、電子材料用の接着剤、接着フィルム、塗料、積層板のバインダー等に使用できる。本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化は、100~250で行うのがよい。また硬化温度以上で数時間の後硬化を行うと硬化物の性能が向上する。

【0020】

【実施例】

次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、以下の実施例においてエポキシ当量に単位は、g/eqである。また、軟化点はメトラー製軟化点測定機を使用して測定し、JIS法にて表示した。

40

【0021】

実施例1

軟化点70のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製品名 EPPN-201、エポキシ当量:189)56.9g、メチレンビス(フェノール)1.3g(当量比:1/29)、溶媒としてメチルイソブチルケトン50gを、200ml容量のフラスコに取り、加温して溶解させた。次いでこれを100~110にて攪拌しつつ、これにトリフェニルフォスフィン0.5gを仕込み反応させた。6時間反応後、溶媒を減圧下で除去し、軟化点87のフェノールノボラック型エポキシ樹脂を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は208、トリフェニルフォスフィンの残存量は60ppmであった。

【0022】

50

実施例 2

軟化点 70 のフェノールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製品名 E P P N - 2 0 1）500 g、4,4'-メチレンビスフェノール 8.1 g（当量比 1/33）、メチルイソブチルケトン 200 g を 1 L 容量のフラスコに取り、加温して溶解させた。次いでこれを 100 ~ 110 にて攪拌しつつ、トリフェニルフォスフィン 1.0 g 仕込み反応させた。6 時間後、トリフェニルフォスフィン 0.5 g を追加し更に反応させ、計 11 時間後反応を終了した。得られた反応溶液の一部を取り出して溶媒を留去した後、軟化点を測定したところ、81 であり、エポキシ当量は 200 であった。また、トリフェニルフォスフィンの残存量はエポキシ樹脂に対して 80 ppm であった。

また得られたエポキシ樹脂 500 g、200 g のジメチルフォルムアミドに溶解したジシアンジアミド 30 g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 1 g を混合しワニスとしガラス繊維に含浸させ積層板のプリプレグの作成を行った。

【0023】**実施例 3 ~ 4**

反応時間をかえる以外は実施例 2 と同様の方法で得た、トリフェニルフォスフィン残存量の違うエポキシ樹脂を等当量のフェノールノボラック（軟化点 83）を硬化剤として、トリフェニルフォスフィンをエポキシ樹脂に対して 1 重量% 添加して 175 にてゲルタイムを測定した所（熱板上で、スパチュラでかき回しながら測定するテスト方法）、以下の結果を得た。実施例 3 と実施例 4 を比較すると、残存するトリフェニルフォスフィンは硬化性組成物のゲルタイムに少なからず影響を与えることが判る。

実施例 3 : トリフェニルフォスフィン残量 1000 ppm

22 秒

実施例 4 : トリフェニルフォスフィン残量 70 ppm

26 秒

【0024】**【発明の効果】**

本発明によれば、従来製造が難しかった 75 以上の高軟化点を有するフェノールノボラック骨格のエポキシ樹脂を得ることができるようになり、電子材料用の接着剤、接着フィルム、塗料、積層板のバインダー等に有用な材料が提供できるようになった。

10

20

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08G

C08L