

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5131506号
(P5131506)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012.11.16)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 59/06	(2006.01)	CO8G 59/06	Z A B
CO8G 59/22	(2006.01)	CO8G 59/22	
CO9D 163/02	(2006.01)	CO9D 163/02	

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-194802 (P2001-194802)	(73) 特許権者	000006644
(22) 出願日	平成13年6月27日 (2001.6.27)		新日鉄住金化学株式会社
(65) 公開番号	特開2003-12763 (P2003-12763A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成15年1月15日 (2003.1.15)	(74) 代理人	100089406
審査請求日	平成19年10月19日 (2007.10.19)		弁理士 田中 宏
審判番号	不服2010-28388 (P2010-28388/J1)	(74) 代理人	100096563
審判請求日	平成22年11月30日 (2010.11.30)		弁理士 樋口 榮四郎
		(72) 発明者	篠原 周也
			東京都江戸川区東葛西3-17-14 東
			都化成株式会社 製品研究所内
		(72) 発明者	花房 正良
			東京都江戸川区東葛西3-17-14 東
			都化成株式会社 製品研究所内

最終頁に続く

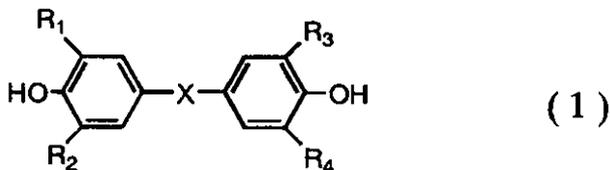
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

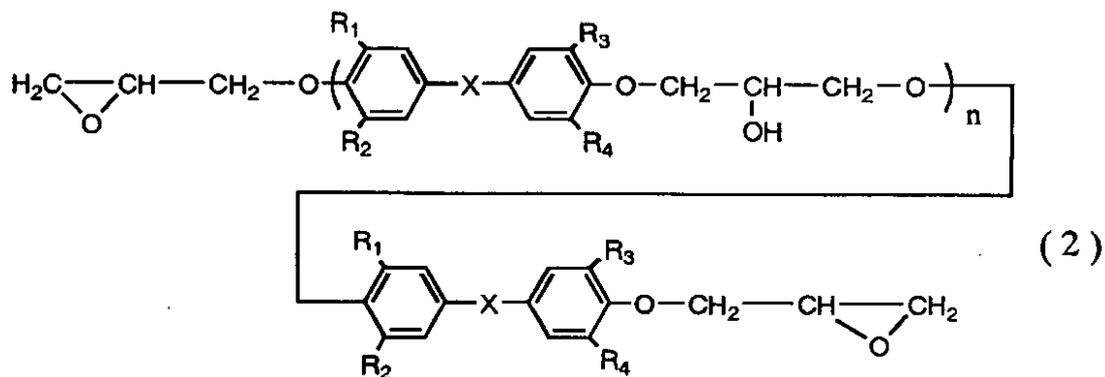
一般式(1)で表される芳香族化合物

【化1】



とエピクロルヒドリンとを反応させて得られる一般式(2)

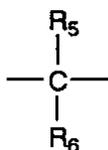
【化2】



10

〔但し、 $R_1 \sim R_4$ はメチル基を示し、 n は0及び1以上の整数を示し、前記芳香族化合物(1)中の X が一般式

【化3】



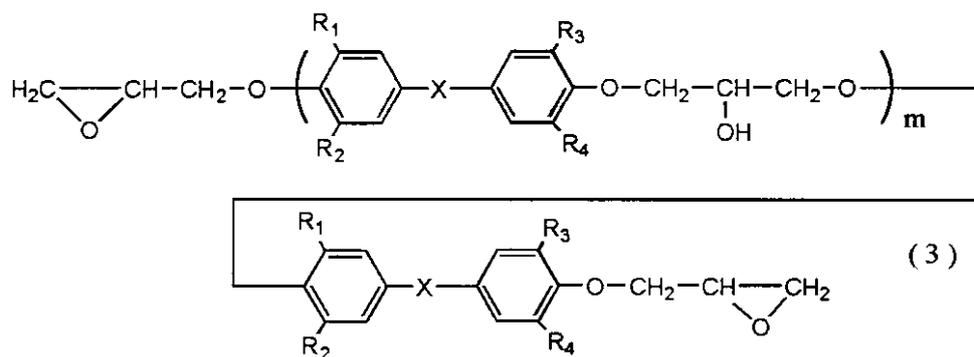
20

(但し、 $R_5 \sim R_6$ は水素原子を示す)である。〕で表されるエポキシ樹脂であって、一般式(2)の $n = 0$ 成分含有量が60%以下で、エポキシ当量が250 g / eq以上である分子量分布を有することを特徴とするエポキシ樹脂。

【請求項2】

請求項1に記載の芳香族化合物(1)とエピクロルヒドリンとを反応させて得られる結晶性エポキシ樹脂に前記芳香族化合物(1)をさらに反応させて得られる一般式(3)

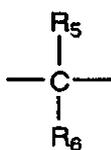
【化4】



30

〔但し、 $R_1 \sim R_4$ はメチル基を示し、 m は0及び1以上の整数を示し、 X が一般式

【化5】



40

(但し、 $R_5 \sim R_6$ は水素原子を示す)である。〕で表されるエポキシ樹脂であって、 $m = 0$ 成分含有量が60%以下で、エポキシ当量が250 g / eq以上である分子量分布を有することを特徴とするエポキシ樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50

【発明の属する技術分野】

本発明は常温で結晶性を発現しない粘調な液状、半固形または固体状である溶剤溶解安定性に優れた新規なエポキシ樹脂に関する。

【0002】**【従来技術】**

電気・電子分野である半導体封止材料ではパッケージクラックを防止するためにシリカの高充填化による高強度化、低吸水性化が求められ各種の低粘度結晶性エポキシ樹脂が提案されている。(特開平7-126574、特公平2-12225、特願平9-310494)

【0003】

一方、塗料分野においては大気汚染や作業環境面から環境に優しく、しかも防食性に優れた溶剤を含まない粉体塗料等が求められている。また、焼き付け塗料を例にとると、これらは金属を被覆するPCM塗料や食用缶詰、飲料缶、スプレー缶等の缶内外面用塗料として塗布され、缶内外面用塗料の場合は、必要によりその内容物を殺菌するために高温加熱処理(レトルト処理)が行われている。そのため、近年増加してきたお茶等低糖或いは無糖の飲料物等では、塗料から溶出する極微量成分が原因で味、風味(フレーバー保持性)を損なうことが問題視され、溶出が実質的に生じないより高機能の塗膜が求められている(特願平9-119992)。しかし、塗料分野等では、現在、ビスフェノールAにエピハロヒドリンを反応させて得られる液状及び固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、さらには高分子のフェノキシ樹脂等がある程度品質改善されて工業的に最も汎用的に使用されている。

【0004】

一方、半導体封止材料分野では、特に結晶性エポキシ樹脂が求められ、シリカの高充填による機械的強度の高度化を達成するために、低粘度化してもコンパウンドの貯蔵安定性を損なわない結晶性の高いエポキシ樹脂が求められている。同じような技術的思想から粉体塗料分野においても、ブロッキングを防止でき、且つ流動性、平滑性を高めるために結晶性エポキシ樹脂が求められている。このような技術的背景から各種の結晶性エポキシ樹脂の提案や、それらを効率良く製造するための幾つかの製造法が提案されている。(特開平7-179564、特開平7-109328)

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、これらの各種結晶性エポキシ樹脂は、硬化物物性から見ると、低エポキシ当量であることより架橋密度が高くなり塗膜にすると耐熱性、耐水性が向上するものの、塗膜自身が剛直となり可とう性、密着性に欠け、塗膜の亀裂や剥がれを起こすという重大な欠陥を生じていた。一方、重防食塗料や焼き付け塗料等では稀釈剤、溶剤、各種添加剤等を併用していることが多く、主成分である結晶性エポキシ樹脂が結晶析出してしまい安定した塗料形態を保持することが極めて困難であるという問題を引き起こしていた。このような現象は、塗料以外の接着、土木、建材、複合材料、積層板等の用途においても致命的な欠陥となってしまう、結晶性エポキシ樹脂は広範囲に應用する際の難点となっている。このために、これらの結晶性エポキシ樹脂は、封止材料や粉体塗料分野に特化して適用されているのが実状である。また、半導体封止材料の場合、結晶性エポキシ樹脂はシリカの充填率を高める場合は非常に有利であるものの、充填率が低い場合においては充填剤の補強効果が薄剛直性、耐ヒートクラック性の耐性がなくなってくるという問題を有していた。以上のような状況を踏まえ、耐熱性を保持し、耐水性、密着性に優れ、且つ結晶性が抑制されたバランスのとれた新しいエポキシ樹脂の出現が待たれていた。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

このような現状認識をもとに、本発明者らは、上記問題を鑑み結晶性を有せず、更にビスフェノールA型エポキシ樹脂骨格を何ら有しない機械特性、耐熱性、耐水性及び密着性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂を求めて鋭意研究した結果、特定の分子構造で構成さ

10

20

30

40

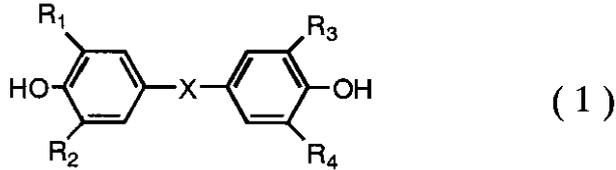
50

れるエポキシ樹脂に広い分子量分布を付与することにより、その硬化物において優れた耐熱性、耐水性、密着性を発現することを見だし本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の要旨は、一般式(1)で表される芳香族化合物

【0007】

【化4】



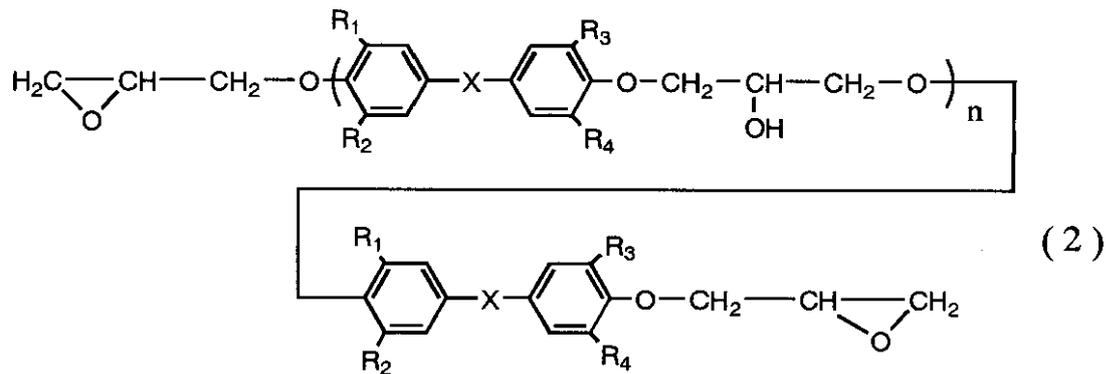
10

【0008】

とエピハロヒドリンとを反応させて得られる一般式(2)

【0009】

【化5】



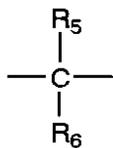
20

【0010】

(但し、 $R_1 \sim R_4$ は炭素数1~6の炭化水素基を示し、 n は0及び1以上の整数を示し、前記芳香族化合物(1)中の X が存在または一般式

【0011】

【化6】



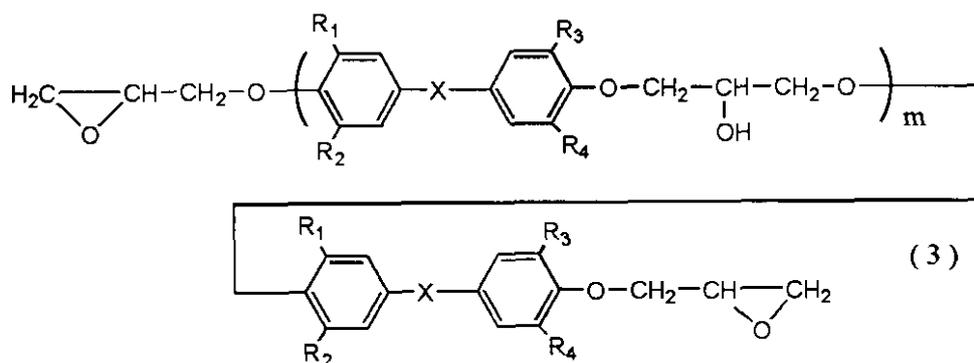
【0012】

(但し、 $R_5 \sim R_6$ は水素原子を示す)である。)で表されるエポキシ樹脂であって、一般式(2)のエポキシ樹脂中 $n=0$ 成分含有量が60%以下で、エポキシ当量が250g/eq以上である分子量分布を有することを特徴とするエポキシ樹脂である。さらに本発明の要旨は、前記芳香族化合物(1)とエピクロロヒドリンとを反応させて得られる結晶性エポキシ樹脂に前記芳香族化合物(1)をさらに反応させて得られる一般式(3)

40

【0013】

【化9】



10

[但し、 $R_1 \sim R_4$ はメチル基を示し、 X は一般式 (2) で定義したとおりであり、 m は 0 及び 1 以上の整数を示す] で表されるエポキシ樹脂である。

【0014】

【発明の形態】

本発明について詳細に述べる。

本発明に用いられる一般式 (1) の芳香族化合物を例示すると、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシフェニルメタンであり、従って、本発明に係る一般式 (2) で示されるエポキシ樹脂骨格を有するジグリシジルエーテル化合物を挙げることが出来る。特に、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシフェニルメタンのジグリシジルエーテル化合物は好ましい。この化合物の代表的な製法としては、2, 6 キシレノールとホルムアルデヒドとの縮合反応によって得られるフェノール化合物、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシフェニルメタン (以下テトラメチルビスフェノール F と略す) とエピクロルヒドリンとを反応させることにより得ることができる。この反応は、通常のエポキシ化反応と同様に行うことができ、テトラメチルビスフェノール F をエピクロルヒドリンに溶解した後、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物触媒の存在下に反応させる直接合成法や、この方法で得られたエポキシ樹脂にテトラメチルビスフェノール F を反応させる間接合成法のどちらでも得ることができる。いずれの方法においても必要に応じて反応溶媒を利用することができる。

20

一般に結晶性エポキシ樹脂を得る製造方法では、合成の際、単量体エポキシ樹脂の純度を高め、二量体以上の高分子量エポキシ樹脂が生成しない条件を選択し、少なくとも単量体エポキシ樹脂の純度を 80% 以上に高める必要がある。また、必要によっては再結晶等の操作をして単量体エポキシ樹脂の純度をさらに高める操作が採られている。本発明においては、発明の目的は結晶性を必要十分条件とすることではなく、対称性の高い構造を持つエポキシ樹脂を利用するとともに結晶性を発現しない樹脂状態で利用用途を拡大するものである。本発明では単量体エポキシ純度を 60% 以下とし、重合度 n の大きいエポキシ樹脂を高範囲で得ようとするものである。従って、通常の公知の方法により、製造可能であるとともに大過剰のエピクロルヒドリンを使用する必要もなく経済的にも大変有利に製造することができる。

30

【0015】

また、本発明は、言いかえると、さまざまな重合度 n の成分が含まれる一定の分子量分布を有するエポキシ樹脂を得ようとするものである。より具体的には本発明のエポキシ樹脂はエポキシ当量が 250 g/e q 以上、平均分子量で 500 以上であり、焼付塗料等においては分子量が 10,000 以上である高分子エポキシ樹脂で有り、さらには自己造膜性を有する本発明の構造単位のポリヒドロキシポリエーテル樹脂である。本発明のエポキシ樹脂において、エポキシ当量 250 g/e q である半固形状エポキシ樹脂は、 $n = 0$ 成分含有量が 50% を含有しており、芳香族溶剤等 (例えばトルエン) に溶解すると均一なワニス状態となり、 $n = 0$ 成分が溶剤から分離し結晶化せずに塗料形態を安定に維持することができる。また、粉体塗料用として応用されるエポキシ当量 800 g/e q である中分子エポキシ樹脂では、 $n = 0$ 成分が 7.5% であり、その硬化塗膜は耐熱性、耐沸騰水性、

40

50

及び可とう性に優れた密着性の良い塗膜を発現することができる。さらに、エポキシ当量 2100 g / e q の高分子エポキシ樹脂及びエポキシ当量 35000 g / e q のポリヒドロキシポリエーテル樹脂が、焼き付け塗料に応用された硬化塗膜は、耐熱性及び耐レトルト白化性にも優れた塗膜を得ることができる。さらに 35000 g / e q のポリヒドロキシポリエーテル樹脂では樹脂単体で自己造膜性を発現することができる。本発明に基づくエポキシ樹脂は、汎用的に利用されているビスフェノール A 型エポキシ樹脂に比べても耐熱性、耐水性が格段に向上し、さらに、粉体塗料用に用いられる本発明のエポキシ当量 800 ~ 2000 g / e q 範囲の中分子量エポキシ樹脂は低エポキシ当量である結晶性エポキシ樹脂（エポキシ当量 189 g / e q）と比べてみると可とう性、密着性が大幅に改善され本樹脂の重要な発明の効果である。その結果、本発明の産業上の利用範囲は格段に広がり、しかも実用的な性能を十分に満足するものである。本発明では、塗料への応用を一例しているが、本機能を利用できる用途であれば何れにも適用できるものである。

10

【0016】

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、一般式(2)のエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物を言う。一般式(2)のエポキシ樹脂以外の成分として、本発明の特性に悪影響のない範囲において1分子中にエポキシ基を2個以上有する通常のエポキシ樹脂を併用しても良い。例えばビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA、フルオレンビスフェノール、4,4'ビフェノール、2,2'ビフェノール、ヒドロキノン、2,5ジターシャリーブチルヒドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール等の2価のフェノール類や、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、ナフトールノボラック、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等に代表される3価以上のフェノールから誘導されるエポキシ樹脂がある。これらのエポキシ樹脂は、1種又は2種以上を任意に混合することができる。

20

【0017】

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は硬化剤を添加して硬化しても良い。添加可能な硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものはすべて使用することができる。例えば、脂肪族アミン類、脂環式ポリアミン類、芳香族アミン類、及びそれらの変性物、ジシアンジアミド類、多価フェノール類、酸無水物類等がある。具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタキシレンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、ダイマー酸等の酸類とポリアミン類との縮合物であるポリアミドアミン等のアミン系化合物、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等酸無水物系化合物、フェノール、クレゾール、ナフトール、ナフタレンジオール等のフェノール類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類やケトン類との縮合反応により得られるアラルキル型フェノール樹脂等のフェノール系化合物類、ジシアンジアミド及びその誘導體、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類及びその誘導體、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のヒドラジド類、BF₃錯体等があげられるが特にこれらに限定されるわけではない。また、高分子エポキシ樹脂及びポリヒドロキシポリエーテル樹脂等の分子内水酸基を架橋剤とする硬化剤としては、レゾール樹脂、アミノ樹脂等があげられレゾール樹脂としては例えばフェノール、アルキルフェノール類等、フェノール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類との塩基性触媒の存在下での縮合物及びそれらのメタノール、n-ブタノール、イソブタノール等アルコール類とのアルキルエーテル化物等があげられる。一方、アミノ樹脂としては尿素、メラミン、ベンゾグアナミン等とホルムアルデヒドとの塩基性触媒の存在下での縮合物及びそれらのアルコール類とのアルキルエーテル化物等があげられる。また、カチオン機構によりエポキシ樹脂を自己重合させる硬化剤の例としては、ルイス酸(Lewis acid)類、ブレンステッド酸(Bronsted acid)類があるが、一例をあげるとサンエイドSI(三新化学工業製)、アデカオプトンCPシリーズ(旭電化工業製)などがあげられる。また

30

40

50

潜在性硬化剤やマイクロカプセル化潜在硬化剤等があげられる。これらの硬化剤は、単独でも良いし2種以上を併用しても良い。

【0018】

本発明にかかるエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて硬化促進剤を使用することができる。例えばホスフィン類、イミダゾール類、第3級アミン、BF₃錯体、燐酸、パラトルエンスルホン酸等の公知の種々の硬化促進剤が使用でき特に限定されるものではない。

【0019】

又、本発明にかかるエポキシ樹脂組成物には、他の樹脂やゴム成分を配合して、さらに、その特性を発揮させることができる。配合可能な樹脂としてフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ケイ素樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ABS樹脂、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂、ゴム成分としては、シリコーンゴム、カルボキシル基含有変性ニトリルゴム、アミノ基含有変性ニトリルゴム、スチレン-ブタジエン共重合体等があげられるが、特にこれらに限定されるものでない。

10

【0020】

本発明のかかるエポキシ樹脂組成物には、各種充填材を配合して、さらに、その特性を発揮させることができる。配合可能な充填材としては、シリカ粉、球状あるいは破砕状の結晶シリカ、溶融シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩、沈降性硫酸バリウム、タルク、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、マイカ、カオリン、クレイ、三酸化アンチモン等があげられるが、特にこれらに限定されるものでない。

20

【0021】

必要に応じて、充填材の一部として公知の着色顔料、有機系または無機系の体質顔料を使用することができる。一例として酸化チタン、合成酸化鉄、カーボンブラックを配合することができる。また塗料に用いられる分散剤、流れ調整剤、シランカップリング剤、消泡剤、流動性添加剤、つや消し剤、揺変性付与剤等を配合することができる。

【0022】

また、有機溶媒、反応性稀釈剤、可塑剤等を配合することができ特に限定されるものでない。

【0023】

本発明のかかるエポキシ組成物は、液体状塗料、注型剤、複合材、粉体塗料、封止材、成形材等エポキシ樹脂として広範な用途を有し、またそれぞれの用途に応じて種々の調整方法がある。

30

例えば、液体状塗料、注型剤、複合材では、常温もしくは加熱下で市販されている混合攪拌槽、デイスパー、ロール、プラネタリー等にて常温もしくは加熱下で調整し、必要に応じて脱泡操作をおこなう。粉体塗料、封止材、成形材では、常温もしくは加熱下でニーダー、ロール、一軸もしくは二軸押出機を用いて混練りした後のペレットを必要に応じて粉碎機、篩い機等を経由して所定の粒度に調整する方法が適用される。

【0024】

本発明に係るエポキシ樹脂組成物を塗料組成物として調整する場合、プレコート鋼板用、缶塗料用、クリア塗料では常温もしくは加熱下で混合攪拌により調整する等の通常の方法が適用される。

40

このようにして得られる塗料組成物は、常温または予め塗装された金属管や、木質材、無機質材、プラスチック材にロールコーター塗装、コテ塗り塗装、スプレー塗装、静電スプレー塗装、流動浸漬塗装等にて塗装することができ、加熱する方法としては、ガス炉、電気炉、遠赤外炉を用いたり、間接または直接加熱する電磁誘導加熱、高周波加熱、バーナー加熱等の方法を用いることができる。

【0025】

本発明に係るエポキシ樹脂組成物を成形材、封止材として用いる場合、必要な形状(粉末、ペレット)サイズに調整されたコンパウンドを射出成形機やトランスファー成型機にて

50

成形硬化させ目的とする成形物、IC等の封止物を得ることができる。複合材、積層板等として用いる場合は、ハンドレアップや、連続ロールコートにより補強繊維に含浸させてプリプレグを作り、最終硬化物にするためには幾層を重ね圧縮成型機にて成形硬化させ成形硬化物を得ることができる。また、現場施工による方法としてはハンドレアップ等により一層毎に繊維に含浸させて重ね施工して所定の硬化時間を経て硬化物を得ることができる。

【0026】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。また、以下の例に記載の「部」とは、特に記載しない限り「重量部」を示す。

樹脂の性状は、エポキシ当量は、JIS K-7236により、軟化点は、JIS K-7234により測定した。n=0含有量の定量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)の分子量分析データから面積百分率で算出した。分析条件は、HLC-8020(東ソ-社製)を使用し、カラム;GMHXL×2本+G2000XL×1本(東ソ-社製)、検出器;RI、流量1ml/min、温度35で測定した。

【0027】

参考例1

市販されている結晶性エポキシ樹脂である3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシフェニルメタンのジグリシジルエーテル樹脂(YSLV-80XY:新日鐵化学製)を100に加温し結晶を溶解した。得られた液状のエポキシ樹脂に別に調整した3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシフェニルメタンのジグリシジルエーテルの微粉末種の結晶1gを加えた後、30で静置し樹脂の結晶化を行った。得られた結晶の融点は80、エポキシ当量は189g/eqであった。樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフの分析データによる分子量分布は図1Aでありn=0成分含有量が90%、赤外吸収スペクトル(IRスペクトル)は図1Bであった。

【0028】

実施例1

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた反応容器に、参考例1で得られた液状エポキシ樹脂を189部と3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシフェニルメタン20部を仕込みn-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.05部を添加して160で5時間反応させた。

得られた樹脂は、常温で非結晶性半固形樹脂となりn=0成分含有量が50%でエポキシ当量は250g/eqであった。樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフの分析データによる分子量分布は図2A、赤外吸収スペクトルは図2Bであった。

【0029】

実施例2

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた反応容器に、参考例1で得られた液状エポキシ樹脂を189部と3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシフェニルメタン80部を仕込みn-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.05部を添加して160で5時間反応させた。

得られた樹脂は、常温で非結晶性固形樹脂となりn=0成分含有量が7.5%でエポキシ当量は800g/eq、軟化点が95であった。樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフの分析データによる分子量分布は図3A、赤外吸収スペクトルは図3Bであった。

【0030】

実施例3

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた反応容器に、参考例1で得られた液状エポキシ樹脂を189部と3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシフェニルメタン109部を仕込みn-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.05部を添加して160で5時間反応させた。

10

20

30

40

50

得られた樹脂は、常温で非結晶性固形樹脂となり $n = 0$ 成分含有量が 0.8% でエポキシ当量は 2100 g / eq、軟化点が 145、溶解粘度 Z4 (n -ブチルカルビトール固形分 40 重量% 溶液) であった。樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフの分析データによる分子量分布は図 4 A、赤外吸収スペクトルは図 4 B であった。

【0031】

実施例 4

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた反応容器に、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン 256 部、メチルイソブチルケトン 180 部及びエピクロルヒドリン 120 部を仕込み窒素雰囲気下、攪拌しながら 80 まで昇温して溶解した。次に 49% 水酸化ナトリウム 128 部を 1 時間かけて滴下し、さらに 90 で 4 時間反応を行った。反応終了後、メチルイソブチルケトン 320 部及び水 350 部を加え副生した食塩を水洗除去した。さらに洗浄水の pH が中性になるまで 350 部の水で洗浄を 3 回行った。樹脂溶液を 170 × 10 mmHg の減圧下で蒸留してメチルイソブチルケトン除去して、固形エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂の軟化点は 100、エポキシ当量は 900 g / eq、 $n = 0$ 含有量は 3.4% であった。樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフの分析データによる分子量分布は図 5 A、赤外吸収スペクトルは図 5 B であった。

【0032】

実施例 5

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた反応容器に、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン 189 部とエピクロルヒドリンを 47 部、トルエン 155 部、 n -ブチルアルコールを 155 部仕込み、触媒として 48.4% 水酸化ナトリウム水溶液 44 部を仕込み反応温度 70 ~ 85 に保ち 10 時間攪拌しながら反応した後、シュ酸を 1.5 部、純水を 10 部を加え中和分液し、トルエン 155 部、 n -ブチルアルコールを 155 部を加えた後、純水を 200 部加えて 2 回水洗分液した後、樹脂溶液を真空乾燥オーブン中で 200 × 5 torr × 1 時間かけて溶媒を除去し、重量平均分子量 67,000、エポキシ当量 35,000 g / eq の非結晶性のポリヒドロキシポリエーテル樹脂を得た。 $n = 0$ 成分含有量は 0.5% であった。樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフの分析データによる分子量分布は図 6 A、赤外吸収スペクトルは図 6 B であった。

【0033】

エポキシ樹脂成分として参考例 1、実施例 1 ~ 5 で得られたエポキシ樹脂を用いて塗料評価を行った。実施例 1 の半固形性状樹脂は、重防食塗料に使用される溶剤ワニスの溶剤溶解安定性を比較した。実施例 2、4 の中分子量固形樹脂は、粉体塗料として用いた場合の性能を比較した。また、実施例 3、5 の高分子量固形樹脂及びポリヒドロキシポリエーテル樹脂については、焼付塗料クリア塗膜評価で比較した。

【0034】

《樹脂ワニスの安定性：重防食塗料への応用》

実施例 6、比較例 1

参考例 1 及び実施例 1 で得られたそれぞれの樹脂をトルエン溶剤に溶解し樹脂濃度 90 重量% のワニスを作成した。このワニスを 5 の冷房室に 1 昼夜静置した後、結晶性の有無を調べた。

比較例 1 (参考例 1 を溶解したワニス) 結晶析出し固化していた。

実施例 6 (実施例 1 を溶解したワニス) 透明で結晶の析出がなかった。

【0035】

《粉体塗料への応用》

実施例 2、実施例 4、及びビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (東都化成 (株) 製エポトート YD-014 : エポキシ当量 = 945 g / eq) を一般的な粉体塗料の製造法に従って表 - 1 の処方旋でスーパーミキサーで予備混合した後、1 軸押出機にて熔融混練により押し出してペレット化した。そのペレットを ACM パルペライザーにて微粉碎して得られた

10

20

30

40

50

粗粒を篩いにて分級し平均粒径40～60μmの粉体塗料を得た。このようにして得られた粉体塗料を用いてJIS G 5528規定の冷間圧延鋼板(試験片:厚み2.0mm×幅70mm×長さ150mm 試験片B:厚み1.2mm×幅90mm×長さ90mm)の200に予熱された鋼板にスプレー塗装方法にて塗装した。続いて200の硬化温度にて20分間硬化を行い、塗膜厚み200μmの試験用塗膜を得た。性能を比較評価した。

【0036】

実施例7

実施例2で得られたエポキシ樹脂を100部、硬化剤としてジシアンジアミドを3部、硬化促進剤としてキュアゾールC11Z(四国化成工業(株)製)を0.5部、無機充填材としてシリカを30部、着色顔料として酸化チタンを5部、流れ調整剤としてアクロナール4Fを1部を計量し、スーパーミキサーにて3分間予備混合を行う。更に、1軸型押出機にて混練を行い、一旦冷却後1cm角以下に粗粉碎した。その後ACMパルペライザーACM-5(ホソカワミクロン(株)製)を用いて微粉碎し150メッシュの篩いにて粗い粒子を取り除き、平均粒径48μmの粉体塗料を得た。

10

実施例8

実施例2の硬化剤であるジシアンジアミドとキュアゾールC11Zにかえて、キュアゾール2PZ(四国化成工業(株)製)3部に変更した以外は実施例7と同様に粉体塗料を製造し、平均粒径52のμm粉体塗料を得た。

実施例9

実施例4で得られたエポキシ樹脂を100部に変えた以外は実施例8と同様に粉体塗料を製造し、平均粒径45μmの粉体塗料を得た。

20

【0037】

比較例2

実施例7のエポキシ樹脂をビスフェノールA型エポキシ樹脂(東都化成(株)製エポトートYD-014:エポキシ当量945g/eq、軟化点94)に変更した以外実施例7と同様に粉体塗料を製造し、平均粒径45のμm粉体塗料を得た。

比較例3

実施例7のエポキシ樹脂を結晶性エポキシ樹脂参考例1(エポキシ当量189g/eq、融点80)に変更した以外実施例8と同様に粉体塗料を製造し、平均粒径45μmの粉体塗料を得た。

30

【0038】

塗膜の性能評価結果は下記の試験項目とその試験方法に基づいて測定し判定した。

(1) 塗膜外観(JIS G 5528 6.2)

試験片Aにて目視による塗膜の平滑性及びホリデーディテクターで1000Vをかけピンホールの有無を判定した。

異常なし ○

問題あり ×

40

(2) 塗膜の可とう性(JIS G 5528 5.4.4)

試験片Bにてエリクセン試験(JIS Z 2247)で判定した。

3mm以上 ○

3mm未満 ×

50

(3) 塗膜の耐衝撃性 (JIS G 5528 5.4.3)

試験片 A にてデュポン式衝撃試験 (JIS K 5400 8.3.2) にて撃ち型は半径 1/4 インチ、500 g の重りを 50 cm の高さから落として判定した。

異常なし ○

問題あり ×

(4) 塗膜の耐沸騰水性 (JIS K 5400 8.20)

試験片 A を浸漬して塗膜表面のふくれの発生した日数で判定した。

1ヶ月異常なし ○

1週間異常なし △

1週間ふくれ発生 ×

【0039】

【表1】

		実施例7	実施例8	実施例9	比較例2	比較例3
樹脂	実施例2樹脂	100	100			
	実施例4樹脂			100		
	参考例1樹脂					100
	YD-014				100	
硬化剤	ジシアンジアミド	3			3	
	キュアゾール2PZ		3	3		3
促進剤	キュアゾールC11Z	0.5			0.5	
充填剤他	酸化チタン	5	5	5	5	5
	シリカ	30	30	30	30	30
	アクロナール4F	1	1	1	1	1
塗膜物性評価	塗膜外観	○	○	○	○	○
	可とう性	○	○	○	○	×
	耐衝撃性	○	○	○	○	○
	耐沸騰水性	○	○	○	△	○
原料球 ^o 樹脂の結晶発現性		無し	無し	無し	無し	有り

【0040】

《焼き付け塗料への応用》

実施例10~11、比較例4~5

実施例3、5で得られた樹脂及びビスフェノールA型エポキシ樹脂(東都化成(株)製工

10

20

30

40

50

ポトートYD-909：エポキシ当量2080g/eq、軟化点135℃)及びビスフェノールA型骨格のフェノキシ樹脂(東都化成(株)製YP-50重量平均分子量が7200)を、各400部にキシレン600部及びシクロヘキサノン600部を溶解し、樹脂濃度25重量%の溶液とした。この樹脂溶液にヒタノール4010(日立化成工業社製レゾール型フェノール樹脂)を100部及び85%磷酸2部加えて攪拌し均一な塗料を得た。得られた塗料を厚さ0.3mmのアルミニウム板にバーコーターで塗布し、200℃で10分間焼き付けて膜厚10μmの実施例10、11及び比較例4、5の塗膜を得た。得られた塗膜のガラス転移点と折り曲げ加工性を比較した。表2の塗膜の性能結果が得られた。

【0041】

【表2】

		実施例 10	実施例 11	比較例 4	比較例 5
樹脂 特性	エポキシ当量 (g/eq)	2100	3500 0	2080	6200 0
	溶解粘度(G-H /25℃)	Z4 *1)	Z4 *2)	Z4 *1)	Z4 *2)
樹脂 成分	実施例3樹脂	400			
	実施例5樹脂		400		
	YD-909			400	
	YP-50				400
架橋 剤 成分	ヒタノール 4010	100	100	100	100
	85%磷酸	2	2	2	2
	混合溶剤	1200	1200	1200	1200
塗膜 物 性	密着性	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100
	折り曲げ加工性	○	○	○	○
	ガラス転移点	87	95	82	90
	レトルト白化性	○	○	△	×
原料エポキシ樹脂の 結晶発現性	無し	無し	無し	無し	

*1) n-ブチルカルビトール樹脂分40重量%溶液

*2) メチルエチルケトン樹脂分40重量%溶液

【0042】

塗膜の試験項目とその試験方法は以下の方法で測定し判定した。

(1) 密着性

塗膜に100個の1mm×1mmの碁盤目を基板に至る深さでカッターナイフで切り込みを入れてからセロハンテープを貼って瞬間的に引き剥がした。基板上に残った塗膜の碁盤目数を目視で測定した。

(2) 折り曲げ加工性

塗装板を塗装面が外側になるように折り曲げ20℃で20Kg/cm²の圧力でプレスした。次に折り曲げ部分をエナメレーター(通電試験器)を用いて電流値を測定して塗膜の損傷程度を次の3段階で評価した。印加電圧：5V

電流値が1mA未満

電流値が1以上5mA未満

電流値が5mA以上

x

(3) ガラス転移点

10

20

30

40

50

ガラス板に乾燥膜厚 10 μm になるようにバーコーターで塗布し、200 \times 10 分間焼付けた。カッターナイフで塗膜を剥がし、DSC 測定装置で 10 / 分の昇温下で測定した。

(4) 耐レトルト性

塗装板を 125 で 30 分間レトルト処理した後、塗膜の白化度合いを目視で次の 3 段階で評価した。

全く白化なし

一部白化

全面白化 x

【0043】

《被覆塗装物の実用例》

250 に予熱された直径 100 mm \times 長さ 500 mm の鑄鉄管の内面に管を 320 rpm に回転しながら実施例 2 の原料樹脂を用いた粉体塗料である実施例 8 の粉体塗料を静電塗装し放冷硬化させた。

内面に 250 μm の平滑で均一な塗膜が形成された内面塗装金属管が得られた。この管を長尺方向に切断して塗膜外観しピンホールテスターで検査したがピンホールが無い塗膜が形成されていることがわかった。性能は実施例 8 と同様の性能が得られていることが確認された。

【0044】

【発明の効果】

対称性の骨格を有するエポキシ樹脂の分子量を制御することにより常温から中温で結晶性を発現しない粘調な液状、半固形または固体状として溶剤溶解安定性に優れたエポキシ樹脂を提供し、耐熱性、密着性、耐水性に優れ、かつ、機械的特性、電気特性に優れた硬化物を与える塗料及び成型材、複合材、接着剤、電気電子部品絶縁材、積層板等に好適なエポキシ樹脂を提供することができる。本発明のエポキシ樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物は、常温硬化塗料、粉体塗料、焼付塗料、接着剤、複合材、積層板、成型材料、半導体封止材などの広い範囲の用途に有用である。

【0045】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 A は参考例 1 で得られた樹脂の GPC チャート図

B は参考例 1 で得られた樹脂の IR スペクトル図

【図 2】 A は実施例 1 で得られた樹脂の GPC チャート図

B は実施例 1 で得られた樹脂の IR スペクトル図

【図 3】 A は実施例 2 で得られた樹脂の GPC チャート図

B は実施例 2 で得られた樹脂の IR スペクトル図

【図 4】 A は実施例 3 で得られた樹脂の GPC チャート図

B は実施例 3 で得られた樹脂の IR スペクトル図

【図 5】 A は実施例 4 で得られた樹脂の GPC チャート図

B は実施例 4 で得られた樹脂の IR スペクトル図

【図 6】 A は実施例 5 で得られた樹脂の GPC チャート図

B は実施例 5 で得られた樹脂の IR スペクトル図

【符号の説明】

図 1 A ~ 図 6 A における縦軸は応答量を、横軸は溶出時間を示す。又、図 1 B ~ 図 6 B における縦軸は透過率を、横軸は波長を示す。

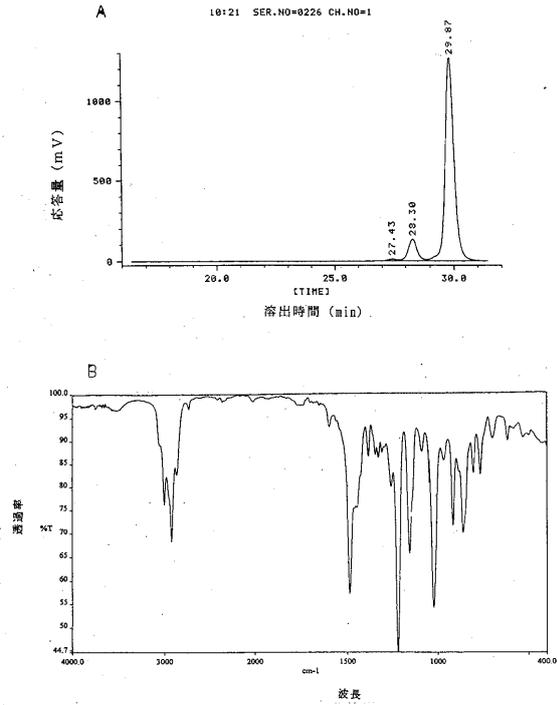
10

20

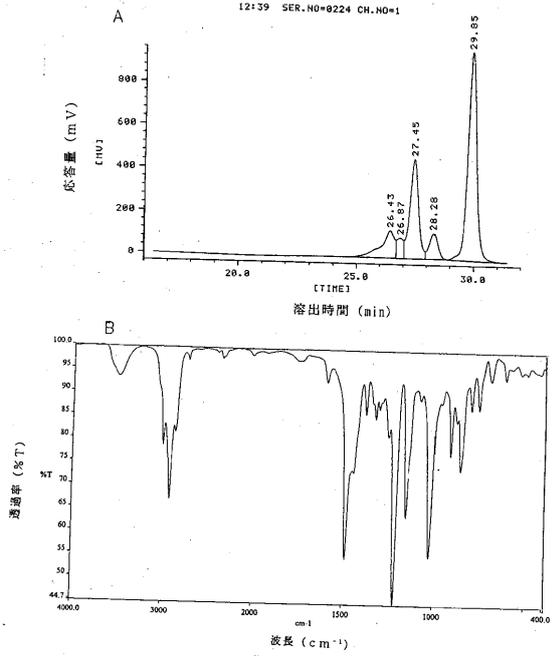
30

40

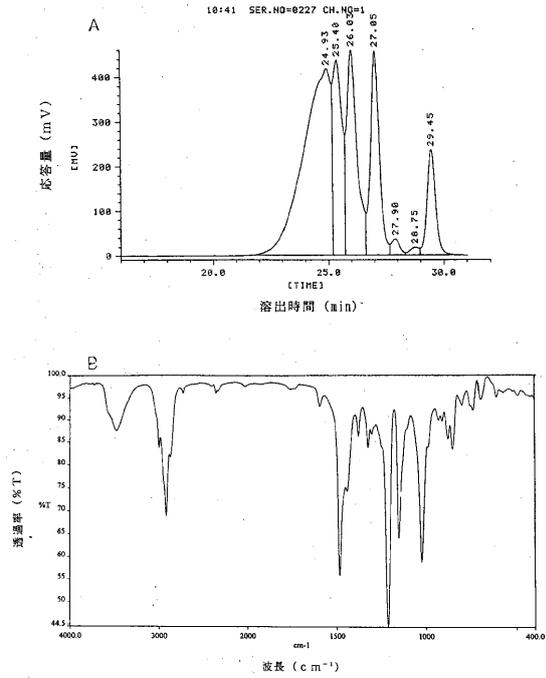
【 図 1 】



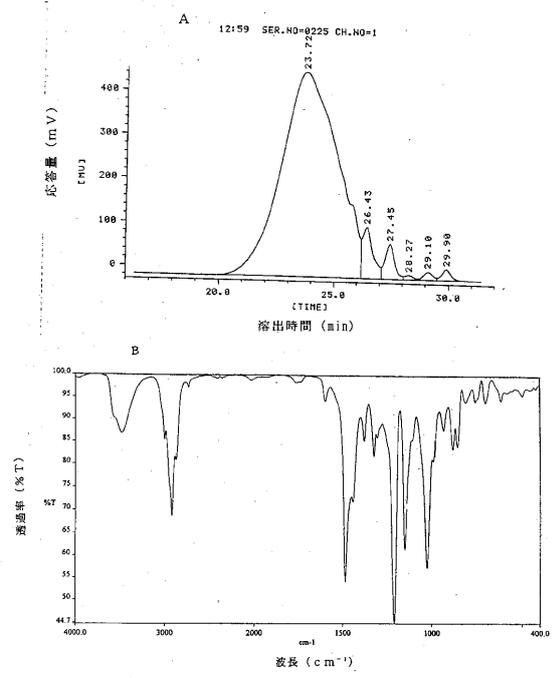
【 図 2 】



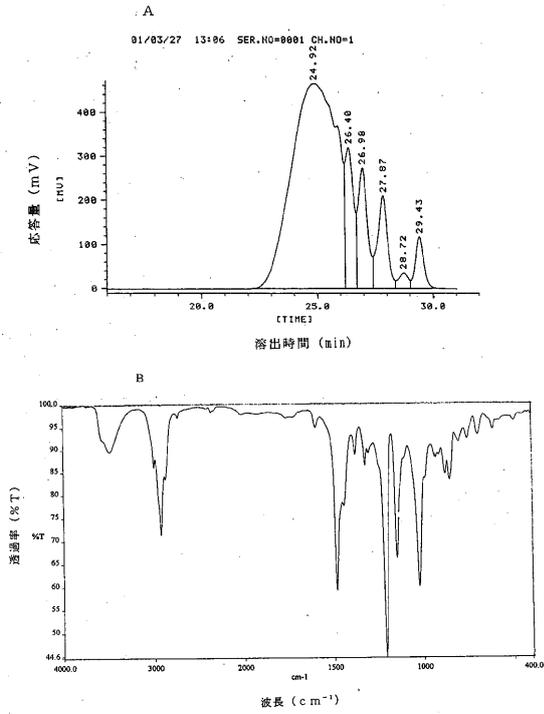
【 図 3 】



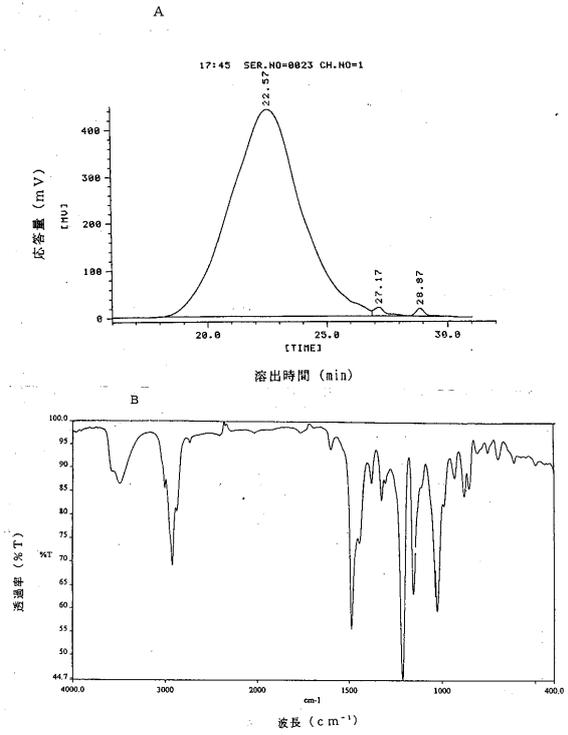
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 齊藤 宣久
東京都江戸川区東葛西3 - 17 - 14 東都化成株式会社 製品研究所内
- (72)発明者 中西 宏
東京都江戸川区東葛西3 - 17 - 14 東都化成株式会社 製品研究所内

合議体

- 審判長 田口 昌浩
審判官 加賀 直人
審判官 須藤 康洋

- (56)参考文献 特開平4 - 320413 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/06
C08G 59/22
C09D163/02