

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5579300号
(P5579300)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int.Cl.		F 1
CO8G 59/08	(2006.01)	CO8G 59/08
CO8G 59/32	(2006.01)	CO8G 59/32
HO5K 1/03	(2006.01)	HO5K 1/03 610L

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-85331 (P2013-85331)	(73) 特許権者	000004086
(22) 出願日	平成25年4月16日(2013.4.16)		日本化薬株式会社
(62) 分割の表示	特願2001-210831 (P2001-210831) の分割		東京都千代田区富士見1丁目11番2号
原出願日	平成13年7月11日(2001.7.11)	(72) 発明者	赤塚 泰昌
(65) 公開番号	特開2013-177600 (P2013-177600A)		東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
(43) 公開日	平成25年9月9日(2013.9.9)	(72) 発明者	富田 匠一
審査請求日	平成25年4月16日(2013.4.16)		東京都北区志茂4-31-11
		(72) 発明者	押見 克彦
			山口県山陽小野田市大字群2300番地 日本化薬株式会社 厚狭工場内
		審査官	赤澤 高之

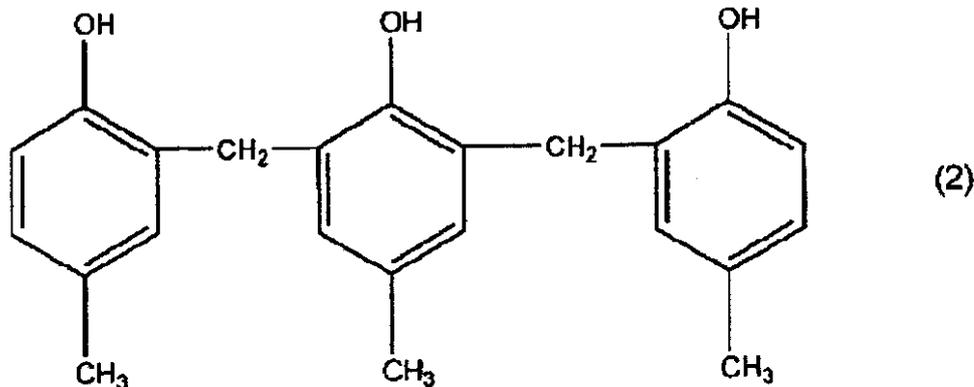
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

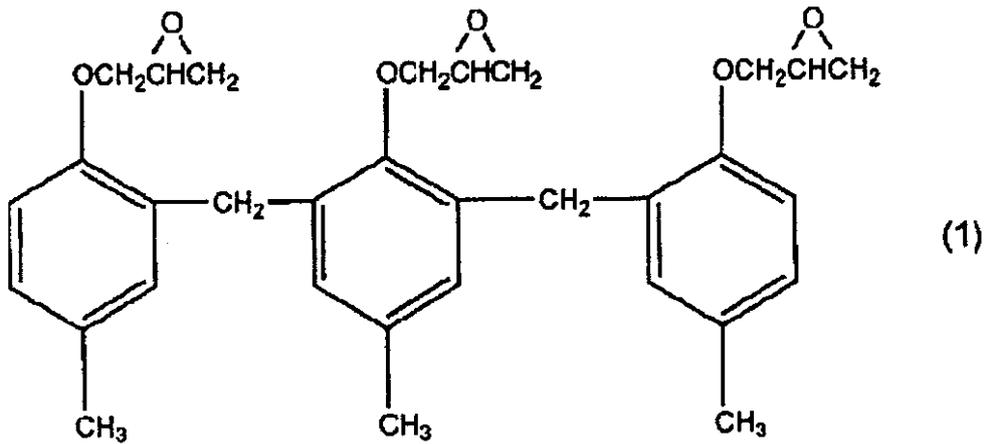
式(2)



で表される化合物の水酸基1当量に対し、エピハロヒドリンを4~12モル反応させることにより得られる、

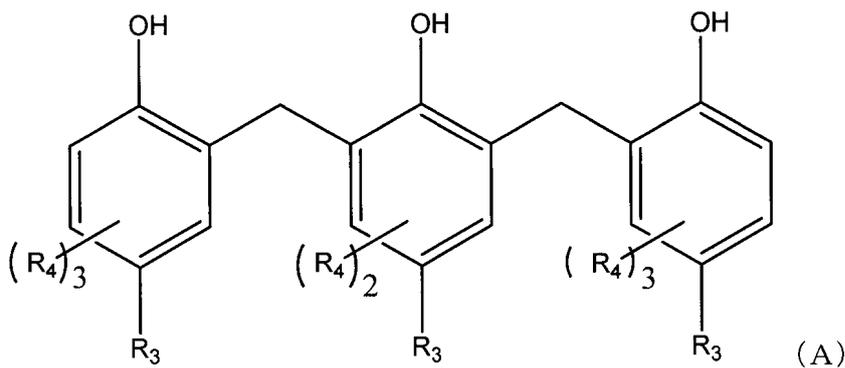
式(1)

【化1】



10

で表される成分を40重量%以上含むエポキシ樹脂。(但し、他に下記一般式(A))



20

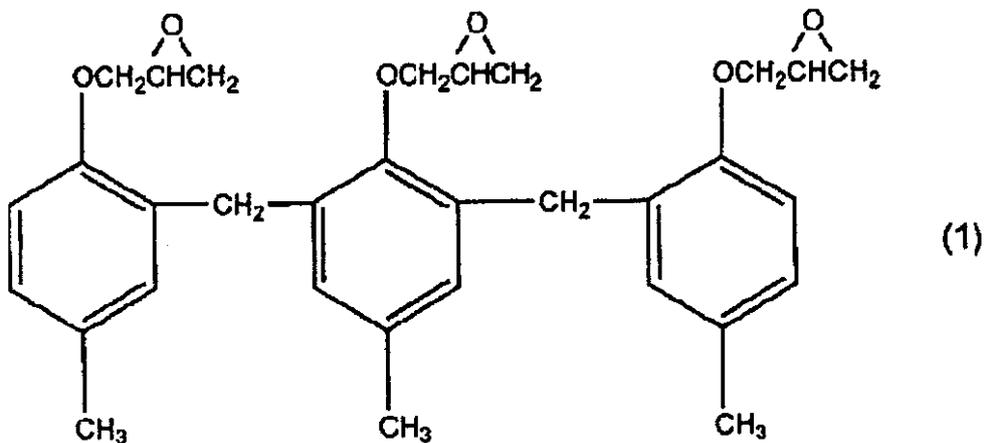
(前記式中、R₃はハロゲン原子、シアノ基又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシル基、R₄は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基を示し、3つのR₄は互いに同一でも、異なってもよい。)

で表されるフェノール系三核体を2種以上でエポキシ樹脂の原料とする場合を除く。)

【請求項2】

ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール共縮合型エポキシ樹脂、ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のエポキシ樹脂及び請求項1に記載の式(1)

30



40

表されるエポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂混合物。

【請求項3】

請求項1記載のエポキシ樹脂または請求項2記載のエポキシ樹脂混合物、及び硬化剤を含

50

有してなるエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して硬化剤を 0.7 ~ 1.2 当量含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

硬化促進剤を含有する請求項 3 記載のエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂 100 重量部に対して硬化促進剤を 0.1 ~ 5.0 重量部含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

無機充填剤を含有する請求項 3 または 4 記載のエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂組成物中において 90 重量%以下の量を占めるエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 3、4 または 5 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は粘度が低く耐熱性の高い硬化物を与えるエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。従来工業的に最も使用されている液状エポキシ樹脂としてはビスフェノール A にエピクロルヒドリンを反応させて得られる化合物が知られている。また、耐熱性が要求される分野においてはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂やトリフェニルメタン型エポキシ樹脂などが用いられている。 20

【発明の概要】

【0003】

前記したようなオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂やトリフェニルメタン型エポキシ樹脂はその硬化物の耐熱性は高いものの、樹脂そのものの状態は常温において半固形、もしくは軟化点 50 ~ 90 の固形である。半固形の場合は作業性に問題があり、軟化点が 70 ~ 90 の場合は熔融粘度も 150 において 0.4 ~ 3.0 Pa・s と高いため高フィラー充填による線膨張率や吸水率の低減化が困難である。 30

【発明の効果】

【0004】

本発明のエポキシ樹脂は従来一般的に使用されてきたエポキシ樹脂と比較して熔融粘度が低く、これを含有するエポキシ樹脂組成物は耐熱性に優れた硬化物を与える。

従って、本発明のエポキシ樹脂組成物は電気・電子材料、成型材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジスト、光学材料などの広範囲の用途にきわめて有用である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らはこうした実状に鑑み、耐熱性が高く、しかも適度な軟化点を保ちながら熔融粘度の低いエポキシ樹脂を求めて鋭意検討した結果、特定の構造を有するエポキシ樹脂が、これらの特性を満たすことを見出し、本発明を完成させるに至った。 40

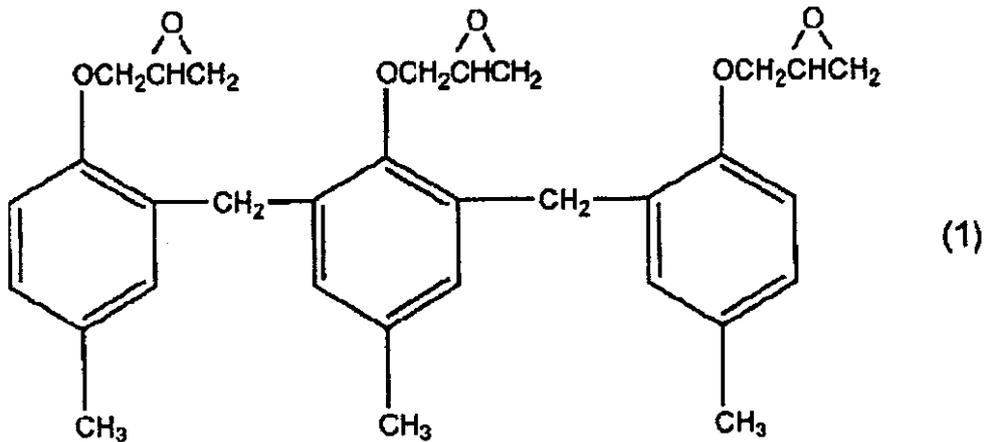
【0006】

すなわち本発明は

(1) 式(1)

【0007】

【化2】



10

【0008】

で表される成分を40重量%以上含むエポキシ樹脂、

(2) 上記(1)記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物、

(3) 硬化促進剤を含有する上記(2)記載のエポキシ樹脂組成物、

(4) 無機充填剤を含有する上記(2)または(3)記載のエポキシ樹脂組成物、

(5) 上記(2)、(3)または(4)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物

20

を提供するものである。

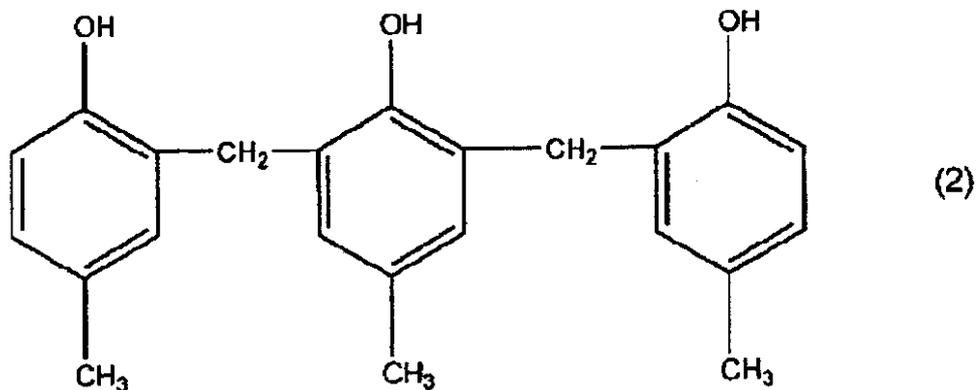
【発明を実施するための形態】

【0009】

式(1)で表される成分を40重量%以上、好ましくは45重量%以上含むエポキシ樹脂は例えば下記式(2)

【0010】

【化3】



30

【0011】

で表される化合物とエピハロヒドリンとの反応をアルカリ金属水酸化物の存在下で行うことにより得ることが出来る。

【0012】

前記式(2)で表される化合物を得るには例えば以下の方法が採用できる。即ち、アルカリ性条件下でパラクレゾール1モルに対し2モル以上のホルマリンを反応させジメチロール化した後、過剰のパラクレゾールと酸性条件下で脱水縮合反応させ未反応のパラクレゾールを除去することにより式(2)の化合物を主成分とした粗クレゾール樹脂が得られる。この粗クレゾール樹脂をトルエン、n-ヘキサン、メチルイソブチルケトン等の溶媒を用いて再結晶させる工程を繰り返すことにより式(2)で表される化合物を単離精製することが出来る。こうして得られた式(2)で表される化合物は融点が200前後の白

40

50

色結晶である。

【0013】

本発明のエポキシ樹脂を得る反応において、アルカリ金属水酸化物はその水溶液を使用してもよく、その場合は該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、または常圧下連続的に水及びエピハロヒドリンを流出させ、更に分液し水は除去しエピハロヒドリンは反応系内に連続的に戻す方法でもよい。アルカリ金属水酸化物の使用量は式(2)で表される化合物の水酸基1当量に対して通常0.9~1.2モルであり、好ましくは0.95~1.1モルである。

【0014】

また式(2)で表される化合物とエピハロヒドリンの混合物にテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加し50~150 で0.5~8時間反応させて得られる式(2)の化合物のハロヒドリンエーテル化物にアルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え、20~120 で1~10時間反応させ脱ハロゲン化水素(閉環)させる方法でもよい。

【0015】

通常これらの反応において使用されるエピハロヒドリンの量は式(2)の化合物の水酸基1当量に対し通常0.8~1.2モル、好ましくは0.9~1.1モルである。この際、反応を円滑に進行させるためにメタノール、エタノールなどのアルコール類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが好ましい。

【0016】

アルコール類を使用する場合、その使用量はエピハロヒドリンの量に対し通常2~20重量%、好ましくは4~15重量%である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はエピハロヒドリンの量に対し通常5~150重量%、好ましくは10~140重量%である。

【0017】

これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下でエピハロヒドリンや溶媒等を除去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、回収したエポキシ樹脂をトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて反応を行い、閉環を確実なものにすることも出来る。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量はエポキシ化に使用した式(2)の化合物の水酸基1当量に対して通常0.01~0.3モル、好ましくは0.05~0.2モルである。反応温度は通常50~120、反応時間は通常0.5~2時間である。

【0018】

反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に加熱減圧下溶剤を留去することにより式(1)で表されるエポキシ樹脂を40重量%以上含むエポキシ樹脂が得られる。

【0019】

以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について説明する。本発明のエポキシ樹脂は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用して使用することが出来る。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

【0020】

本発明のエポキシ樹脂混合物と併用し得る他のエポキシ樹脂の具体例としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール共縮合型エポキシ樹脂、ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられるがこれらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

本発明のエポキシ樹脂組成物が含有する硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが挙げられる。用い得る硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、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、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、フェノールノボラック、及びこれらの変性物、イミダゾール、 BF_3 -アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

10

【 0 0 2 2 】

本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7~1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

【 0 0 2 3 】

また本発明のエポキシ樹脂組成物においては硬化促進剤を使用しても差し支えない。用い得る硬化促進剤の具体例としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。硬化促進剤はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~5.0重量部が必要に応じ用いられる。

20

【 0 0 2 4 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は必要により無機充填剤を含有しうる。用いうる無機充填剤の具体例としてはシリカ、アルミナ、タルク等が挙げられる。無機充填剤は本発明のエポキシ樹脂組成物中において0~90重量%を占める量が用いられる。更に本発明のエポキシ樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料等の種々の配合剤を添加することができる。

30

【 0 0 2 5 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えばエポキシ樹脂、硬化剤並びに必要により硬化促進剤、無機充填剤及び配合剤とを必要に応じて押出機、ニダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合してエポキシ樹脂組成物を得、そのエポキシ樹脂組成物を溶融後注型あるいはトランスファ成型機などを用いて成型し、さらに80~200で2~10時間加熱することにより硬化物を得ることができる。

40

【 0 0 2 6 】

また本発明のエポキシ樹脂組成物をトルエン、キシレン、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溶剤に溶解させ、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、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱半乾燥して得たプリプレグを熱プレス成型して硬化物を得ることもできる。この際の溶剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10~70重量%、好ましくは15~70重量%を占める量を用いる。

【 実施例 】

【 0 0 2 7 】

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。

50

【 0 0 2 8 】

実施例 1

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながら式(2)で表される化合物116部(融点197)、エピクロルヒドリン370部、ジメチルスルホキシド92.5部を仕込み攪拌下で45まで昇温し、溶解させた。次いでフレーク状水酸化ナトリウム40.4部を100分かけて分割添加し、その後、更に45で2時間、70で1時間反応させた。反応終了後、ロータリーエバポレーターを使用して加熱減圧下、ジメチルスルホキシド及び過剰のエピクロルヒドリン等を留去し残留物に344部のメチルイソブチルケトンを加え溶解した。

【 0 0 2 9 】

このメチルイソブチルケトンの溶液を70に加熱し30重量%の水酸化ナトリウム水溶液10部を添加し、1時間反応させた後洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。更に水層は分離除去し、エポキシ樹脂(A)150部を得た。得られたエポキシ樹脂中に含まれる式(1)で表されるエポキシ樹脂の割合はゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析によると49.4重量%であり、残りは高分子量体であった。エポキシ樹脂(A)の軟化点は66.7、150における溶融粘度は0.13Pa・sであり、エポキシ当量は222g/eqであった。

【 0 0 3 0 】

実施例 2、3 比較例 1、2

実施例2として得られたエポキシ樹脂(A)に対し、又、比較例1としてEOCN-1020(日本化薬(株)製、軟化点66.5、150における溶融粘度0.29Pa・s、エポキシ当量201g/eq)に対し硬化剤としてフェノールノボラック(軟化点83、水酸基当量106g/eq)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(TPP)、無機充填剤として球状シリカ(平均粒径30ミクロン)及び破碎シリカ(平均粒径5ミクロン)を用いて表1の「配合物の組成の欄」に示す重量比で配合し、70で15分ロールで混練し、175、成型圧力70Kg/cm²の条件でスパイラルフローを測定した(実施例2、比較例1)。また、無機充填剤を加えずに表1の「配合物の組成の欄」に示した組成物を180秒間トランスファー成型してその後160で2時間、更に180で8時間硬化せしめて試験片を作成し、下記の条件でガラス転移点を測定し表1の「硬化物の物性の欄」に示した(実施例3、比較例2)。

【 0 0 3 1 】

ガラス転移点

熱機械測定装置(TMA):真空理工(株)製 TM-7000
昇温速度:2/min.

【 0 0 3 2 】

表1

	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
配合物の組成				
エポキシ樹脂(A)	13.5	100	13.1	100
EOCN-1020		47.7	6.8	52.7
フェノールノボラック	6.4			
TPP	0.13	1	0.13	1
球状シリカ	57.2		57.2	
破碎シリカ	22.8		22.8	
組成物の物性				
スパイラルフロー(cm)	86.0		75.4	
硬化物の物性				
ガラス転移点(°C)		174		168

【 0 0 3 3 】

このように本発明のエポキシ樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物は表1に示されるように

極めて低い粘度（無機充填剤含有量が80%と比較的高いにも関わらずスパイラルフローが一般的に使用されるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂よりも長いことから判断される）及びその硬化物は優れた耐熱性（ガラス転移点が高いことから判断される）を示した。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-96926(JP,A)
特開2003-237243(JP,A)
特開昭61-055113(JP,A)
特開昭60-210617(JP,A)
特開平09-127690(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 63/00 - 63/10
C08G 59/00 - 59/72
CAplus/REGISTRY(STN)