

明 細 書

発明の名称：

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体、該多結晶体を含む樹脂組成物およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体として工業的に有利な高いハンドリング性を有し、多結晶体を硬化させてなる硬化物、及び電気・電子部品に関する。

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、耐熱性、及び電氣的性質等に優れた硬化物となることから、接着剤、塗料、及び電気・電子材料等の幅広い分野で利用されている。特に、電気・電子材料の分野の中でも、半導体封止材用途では、テトラメチルビフェノール型のエポキシ樹脂が、付加価値の高い封止材を提供できるため多用されている。

[0003] 最近の半導体封止材製造技術の動向として、以下の（１）、及び（２）が求められている。

（１）半導体封止材製造時の事前のドライブレンドによる高い生産性

半導体封止材として成形性や保管性の観点から固形封止材が広く使用されているが、半導体封止材製造時の生産効率を高めること及び封止材の均一性を高めるために、事前のドライブレンドによる原料成分の均一化方法が採用されており、原料として使用されるエポキシ樹脂、硬化剤、及び無機充填剤にも固形かつ粉末性状のものが選好される。

（２）結晶性原料による低溶融粘度化

半導体の小型化に伴い、ＩＣチップを接続するワイヤーの細線化が進んでいる。ワイヤーを保護する半導体封止材にはワイヤー流れを防止するため、高流動性が求められており、原料である固形のエポキシ樹脂の中でもより低

溶融粘度の結晶性のエポキシ樹脂が選好される。

- [0004] 特許文献 1 及び 2 には、4, 4'-ビスヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルとエピクロルヒドリンとの反応でテトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂を製造したことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭58-039677号公報
特許文献2：特開2004-315832号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 半導体封止材は、原料となるエポキシ樹脂、硬化剤、及び無機充填剤をドライブレンドによる予備混合の後、ニーダーや熱ロールによって溶融混練され製造される。従来はエポキシ樹脂として非結晶性のエポキシ樹脂が使用されていたが、非結晶性のエポキシ樹脂は軟化点が低くドライブレンドによる予備混練時に固形原料同士の固着によるダマが生成し均一化しにくく、且つ、溶融粘度が高いため溶融混練の生産性が低い課題がある。そこで、上記2つの課題を同時に解決するため、粉末状の結晶性エポキシ樹脂の工業化が希求されている。結晶性エポキシ樹脂は、融点が十分に高くドライブレンド時のダマが発生せず、且つ、溶融粘度が低いため混練時に短時間で原料同士が均一に混合され生産性の向上が見込まれる。

また、半導体は処理速度向上のため、各構成単位の小形化が進んでいる。その観点でICチップを接続するワイヤーの細線化が進んでおり、ワイヤー流れを防止するために、ICチップを保護する半導体封止材には低粘度特性が求められている。本目的を満たすために、結晶性のエポキシ樹脂は粘度が低く、好適な原料と期待される。

- [0007] 特許文献 1 に記載のエポキシ樹脂は、半導体封止材の結晶性原料として使用される、粉末状のエポキシ樹脂を工業的規模で効率的に製造し、且つ、そ

のエポキシ樹脂を用いて硬化物とする半導体封止材の製造プロセスにおいて、生産性の要となる固体原料のドライブレンドにおけるハンドリング性について十分に満足し得るものではなかった。

[0008] 工業的な規模でエポキシ樹脂の結晶化物を製造する際に、一般的に結晶化工程は包材表面材質や形状及び空気界面の影響を受けやすく、特許文献2に記載の結晶化物の製造方法では、上記の影響をより強く受ける。そのため、結晶化物の粉碎に必要な結晶化物内部まで均質に結晶化させる上で重要な長期間での結晶化物生成過程への影響が明らかでなく、工業的な規模での粉碎に耐え得る、均質な結晶特性を有する結晶体を得られるかは明らかでない。

[0009] そこで、本発明は、粉碎性及び流動性に優れるために、エポキシ樹脂及び半導体封止材等の製造における生産性を向上させることができるビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体、それを含む樹脂組成物、樹脂組成物からなる硬化物及び電気・電子部品を提供することを目的とする。

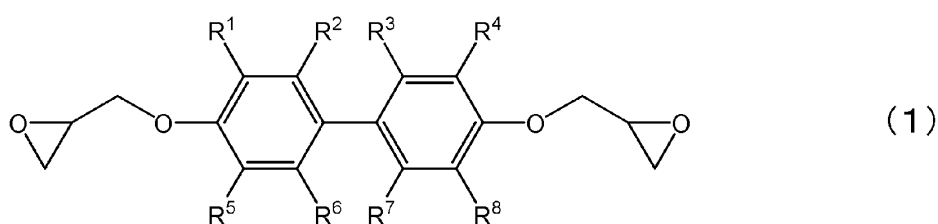
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、粉末X線回折で検出されるピークより算出される結晶子サイズを特定の値に調整することによって、得られるビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち本発明の要旨は、次の[1]～[10]に存する。

[1] 下記式(1)で表されるエポキシ化合物を含み、CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、8.9～9.3degに回折角(2 θ)を有するピークから算出される結晶子サイズが、355Å以上100,000Å以下である、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[化1]



(上記式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～12のアルケニル基又は置換基を有していてもよい炭素数2～12のアルキニル基である。)

[2] 平均粒子径が0.5～10000 μm である、[1]に記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[3] 粉砕物である、[1]又は[2]に記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

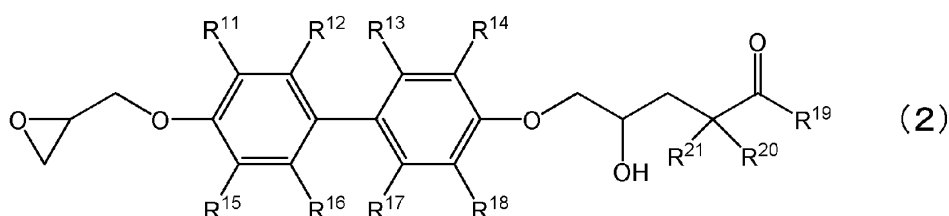
[4] 融点が80℃以上である、[1]～[3]のいずれかに記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[5] CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、15.1～15.5 degに回折角(2 θ)を有するピークから算出される結晶子サイズが、294 Å以上100,000 Å以下である、[1]～[4]のいずれかに記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[6] CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、さらに15.1～15.5 deg、19.4～19.8 deg、及び24.9～25.3 degの回折角(2 θ)に回折ピークを有する、[1]～[5]のいずれかに記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[7] さらに下記式(2)で表されるエポキシ化合物を含む、[1]～[6]のいずれかに記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[化2]



(上記式(2)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよい炭

素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 12 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基又は置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 12 のアルキニル基であり； $R^{19} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 12 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 12 の置換基を有していてもよいアリール基であり、前記 R^{19} と前記 R^{20} は互いに結合して、炭素数 1 ～ 12 の環状構造を形成してもよい。）

〔8〕 〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体及び硬化剤を含み、固形分としての全エポキシ樹脂成分 100 質量部に対し、前記硬化剤を 0.01 ～ 1000 質量部含む、樹脂組成物。

〔9〕 前記硬化剤がフェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤及びアミド系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、〔8〕に記載の樹脂組成物。

〔10〕 〔8〕又は〔9〕に記載の樹脂組成物の硬化物。

〔11〕 〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物を含む、電気・電子部品。

〔12〕 〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物の硬化物を含む、電気・電子部品。

発明の効果

〔0012〕 本発明によれば、粉碎性及び流動性に優れるビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得ることができる。このビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体は、工業的規模での粉碎性に優れ、半導体の製造の観点から融点が望ましい範囲にあり、流動性にも優れることから、特に半導体製造時において工業的なハンドリング性が高くなることが期待される。

発明を実施するための形態

〔0013〕 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。以下の説明は本発明の実施の形態の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載内容に

限定されるものではない。

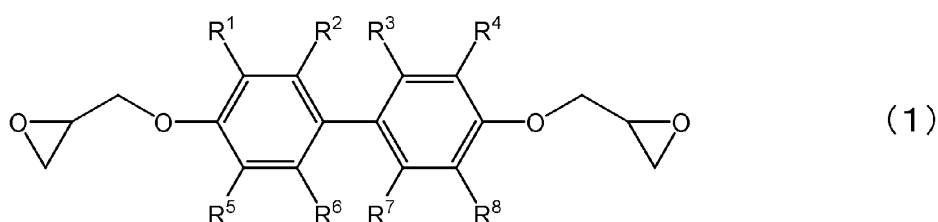
本明細書において「～」という表現を用いる場合、その前後の数値又は物性値を含む表現として用いるものとする。

なお、本実施形態のエポキシ樹脂は、繰り返し構造を含むものと単分子構造のものがあるが、エポキシ樹脂の業界ではいずれのエポキシ化合物も「エポキシ樹脂」や「エポキシ樹脂組成物」と表現され、販売されることがある。また、エポキシ樹脂の業界では、本実施形態のエポキシ樹脂と異なるエポキシ樹脂を更に含む混合物を「エポキシ樹脂組成物」と表現することもあるが、単に「エポキシ樹脂」と呼称することもある。

[0014] [ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体]

本発明の一実施形態に係るビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体（以下、単に「ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体」と称す場合がある。）は、下記式（１）で表されるエポキシ化合物（以下、「エポキシ化合物（１）」又は「エポキシ樹脂（１）」と称す場合がある。）を含み、且つ、CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、 $8.9 \sim 9.3$ degに回折角（ 2θ ）を有するピークから算出される結晶子サイズが、 $355 \text{ \AA}$ 以上 $100,000 \text{ \AA}$ 以下であることを特徴とするものである。

[0015] [化3]



[0016] $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 $1 \sim 12$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 12$ のアルコキシ基、炭素数 $6 \sim 12$ のアリール基、炭素数 $2 \sim 12$ のアルケニル基又は炭素数 $2 \sim 12$ のアルキニル基であり、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基及びアルキニル基は置換基を有していてもよく、置換基を有していなくともよい。

- [0017] 炭素数 1 ～ 12 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘキシル基、*n*-オクチル基、シクロオクチル基、*n*-ノニル基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル基、*n*-デシル基、シクロデシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、シクロドデシル基、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基、又は 2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。
- [0018] アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、イソペントキシ基、ネオペントキシ基、*tert*-ペントキシ基、シクロペントキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、イソヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基、*n*-ヘプトキシ基、シクロヘプトキシ基、メチルシクロヘキシロキシ基、*n*-オクチロキシ基、シクロオクチロキシ基、*n*-ノニロキシ基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシロキシ基、*n*-デシロキシ基、シクロデシロキシ基、*n*-ウンデシロキシ基、*n*-ドデシロキシ基、シクロドデシロキシ基、ベンジロキシ基、メチルベンジロキシ基、ジメチルベンジロキシ基、トリメチルベンジロキシ基、ナフチルメトキシ基、フェネチロキシ基、又は 2-フェニルイソプロポキシ基等が挙げられる。
- [0019] アルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチルビニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1, 3-ブタジエニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキサジエニル基、シンナミル基、又はナフチルビニル基等が挙げられる。
- [0020] アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1, 3-

ブタンジエニル基、フェニルエチニル基、又はナフチルエチニル基等が挙げられる。

[0021] アリール基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、エチルフェニル基、スチリル基、キシリル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、メシチル基、エチニルフェニル基、ナフチル基、ビニルナフチル基等が挙げられる。

[0022] $R^1 \sim R^8$ は、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、又は置換基を有していてもよい炭素数6～12のアリール基であり、より好ましくは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基であり、さらに好ましくは、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基であり、特に好ましくは、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基である。

[0023] $R^1 \sim R^8$ において、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～12のアルケニル基又は炭素数2～12のアルキニル基が有していてもよい置換基は特段制限されず、例えば、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基、エステル基、アルキルカルボニル基、アセチル基、スルホニル基、シリル基、ボリル基、チオ基、又はセレノ基等が挙げられ、硬化物の吸水率を低減させる観点から、エステル基、アルキルカルボニル基、又はシリル基が好ましい。

[0024] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体は、粉碎物であってもよい。本明細書において、粉碎物とは、粉碎によって得られた物質であり、具体的には、平均粒子径が5 μm 以下の粒状物質であることが好ましい。以下、多結晶体のサイズのパラメータの条件について説明するが、これらの条件は多結晶体が粉碎物である場合に特に好適である。

[0025] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の平均粒子径は、特段制限されないが、通常0.5 μm 以上であり、1 μm 以上であることが好ましい。該平均粒子径の下限値は、より好ましく5 μm 以上であり、さらに好ま

しくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。平均粒子径が上記下限値以上の範囲では、粉碎処理等の処理において微粉による粉碎装置等の装置への付着や粉塵舞い上がりを防ぎやすい。

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の平均粒子径は、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該平均粒子径の上限値は、より好ましくは $5000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $2000\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が上記範囲の上限値以下の範囲では、半導体封止材製造時の熔融混練において短時間で熔融しやすく、他のエポキシ樹脂、硬化剤、又は無機充填剤等と混合した場合に均一化しやすい。

[0026] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の $D10$ 値は、特段制限されないが、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。 $D10$ 値の下限値は、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。 $D10$ 値が上記下限値以上の範囲では、粉碎処理等の処理において微粉による粉碎装置等の装置への付着や粉塵舞い上がりを防ぎやすい。

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の $D10$ 値は、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $D10$ 値の上限値は、より好ましくは $800\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 $D10$ 値が上記範囲の上限値以下の範囲では、半導体封止材製造時の熔融混練において短時間で熔融しやすく、他のエポキシ樹脂、硬化剤、又は無機充填剤等と混合した場合に均一化しやすい。

[0027] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の $D50$ 値は、特段制限されないが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。 $D50$ 値の下限値は、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。 $D50$ 値が上記下限値以上の範囲では、粉碎処理等の処理において微粉による粉碎装置等の装置への付着や粉塵舞い上がりを防ぎやすい。

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の $D50$ 値は、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $D50$ 値の上限値は、より好ましくは $5000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $2000\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 $D50$

値が上記範囲の上限値以下の範囲では、半導体封止材製造時の溶融混練において短時間で溶融しやすく、他のエポキシ樹脂、硬化剤、又は無機充填剤等と混合した場合に均一化しやすい。

- [0028] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体のD90値は、特段制限されないが、5 μm 以上であることが好ましい。D90値の下限値は、より好ましくは10 μm 以上であり、さらに好ましくは30 μm 以上である。D90値が上記下限値以上の範囲では、粉碎処理等の処理において微粉による粉碎装置等の装置への付着や粉塵舞い上がりを防ぎやすい。

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体のD90値は、2000 μm 以下であることが好ましい。D90値の上限値は、より好ましくは10000 μm 以下であり、さらに好ましくは3000 μm 以下である。D90値が上記範囲の上限値以下の範囲では、半導体封止材製造時の溶融混練において短時間で溶融しやすく、他のエポキシ樹脂、硬化剤、又は無機充填剤等と混合した場合に均一化しやすい。

- [0029] 上述した多結晶体の粉碎物の平均粒子径、D10値、D50値、D90値は、例えば、レーザー散乱法又は篩法で測定することができる。

- [0030] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の融点は特段制限されないが、80℃以上であることが好ましい。該融点の下限値は、より好ましくは85℃以上であり、さらに好ましくは90℃以上である。融点が上記下限値以上の範囲では、多結晶体を粉碎する処理等で生じる発熱による融解、及び装置内での固着が発生しにくい。

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の融点は、150℃以下であることが好ましい。該融点の上限値は、より好ましくは140℃以下であり、さらに好ましくは130℃以下である。融点が上記範囲の上限値以下の範囲では、半導体封止材製造時の溶融混練において短時間で溶融しやすく、他のエポキシ樹脂、硬化剤、又は無機充填剤等と混合した場合に均一化しやすい。

なお、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体が2つ以上の融点

を有する場合、複数の融点のうちのいずれか1つが上記の範囲を満たすことが好ましく、全ての融点が入記の範囲を満たすことがより好ましい。

- [0031] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体において、エポキシ樹脂（1）の含有量は特段制限されないが、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体100質量%に対し、70.0～99.9質量%であることが好ましく、75.0～98.0質量%であることがより好ましく、80.0～95.0質量%であることがさらに好ましい。該含有量が上記範囲の下限值以上であると粉砕等の処理に好適な結晶子サイズの大きな多結晶体を得やすく、上記範囲の上限値以下であると融点が低くなり半導体封止材の原料の混合を短時間で行うことができる。

上記のエポキシ樹脂（1）の含有量は、後述する実施例に記載の方法で評価することができる。

- [0032] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体は、CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、8.9～9.3degの回折角（2 θ ）に回折ピークを有し、さらに、15.1～15.5deg、19.4～19.8deg、及び24.9～25.3degからなる群から選択される少なくとも一の範囲の回折角（2 θ ）に回折ピークを有することが好ましく、これらの全ての範囲の回折角（2 θ ）に回折ピークを有することがより好ましい。

- [0033] CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、8.9～9.3degに回折角（2 θ ）を有するピークから算出される多結晶体の結晶子サイズは、355Å以上100,000Å以下である。該結晶子サイズは、好ましくは375Å以上10,000Å以下であり、より好ましくは400Å以上1,000Å以下である。該結晶子サイズが入記下限値以上であると粉砕等の処理時の多結晶体の固着が発生しにくく、上記範囲の上限値以下であると結晶子サイズが小さく、該処理後の粒子径が小さくなり、加熱時に短時間で多結晶体が融解する、つまり優れた流動性が得られる。なお、8.9～9.3degの回折角は、15.1～15.5deg、19.4～19.8

deg、及び24.9～25.3degと比較して他のピークの影響を受けにくいため、結晶子サイズの算出に好ましい範囲である。

[0034] CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、15.1～15.5degに回折角(2 θ)を有するピークから算出される多結晶体の結晶子サイズは、294Å以上100,000Å以下であることが好ましく、より好ましくは300Å以上10,000Å以下であり、更に好ましくは306Å以上1,000Å以下である。該結晶子サイズは、上記下限値以上であると粉砕等の処理時の多結晶体の固着が発生しにくく、上記範囲の上限値以下であると結晶子サイズが小さく、該処理後の粒子径が小さくなり、加熱時に短時間で多結晶体が融解する。

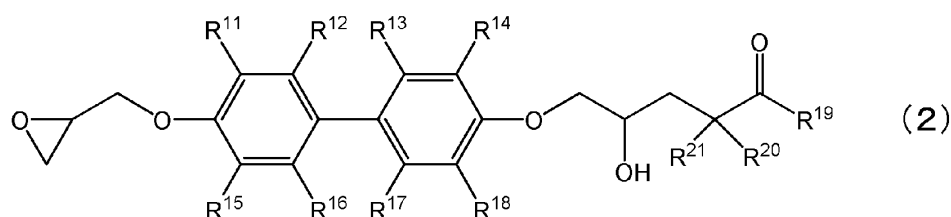
[0035] CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、19.4～19.8degに回折角(2 θ)を有するピークから算出される多結晶体の結晶子サイズは、260Å以上100,000Å以下であることが好ましく、より好ましくは270Å以上10,000Å以下であり、更に好ましくは280Å以上1,000Å以下である。該結晶子サイズは、上記下限値以上であると粉砕等の処理時の多結晶体の固着が発生しにくく、上記範囲の上限値以下であると結晶子サイズが小さく、該処理後の粒子径が小さくなり、加熱時に短時間で多結晶体が融解する。

[0036] CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、24.9～25.3degに回折角(2 θ)を有するピークから算出される多結晶体の結晶子サイズは、255Å以上100,000Å以下であることが好ましく、より好ましくは260Å以上10,000Å以下であり、更に好ましくは265Å以上1,000Å以下である。該結晶子サイズは、上記下限値以上であると粉砕等の処理時の多結晶体の固着が発生しにくく、上記範囲の上限値以下であると結晶子サイズが小さく、該処理後の粒子径が小さくなり、加熱時に短時間で多結晶体が融解する。

[0037] 上記の多結晶体の結晶子サイズは、後述する実施例に記載の方法で評価することができる。

[0038] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体は、融点を低下させ、溶融時間を短縮化する観点から、下記式（２）で表されるエポキシ化合物（以下、「エポキシ化合物（２）」又は「エポキシ樹脂（２）」と称す場合がある。）を含むことが好ましい。

[0039] [化4]



[0040] 上記式（２）中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は前述の式（１）における $R^1 \sim R^8$ とそれぞれ同義である。

[0041] $R^{19} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基又は炭素数６～１２のアリール基であり、アルキル基及びアリール基は置換基を有していてもよい。また、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して、炭素数１～１２の環状構造を形成してもよい。

[0042] 炭素数１～１２のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘキシル基、*n*-オクチル基、シクロオクチル基、*n*-ノニル基、３，３，５-トリメチルシクロヘキシル基、*n*-デシル基、シクロデシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、シクロドデシル基、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基、又は２-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

[0043] 炭素数６～１２のアリール基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、エチルフェニル基、スチリル基、キシリル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、メシチル基、エ

チニルフェニル基、ナフチル基、又はビニルナフチル基等が挙げられる。

[0044] R^{19} と R^{20} が互いに結合して、環状構造を形成する場合、炭素数3～12の環状ケトン構造を形成することが好ましい。該環状構造としては、例えば、シクロプロパノン、シクロブタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、シクロデカノン、シクロドデカノン等が挙げられる。

[0045] R^{19} ～ R^{21} は、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基であり、より好ましくは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基であり、最も好ましくは、 R^9 がイソブチル基であり、 R^{20} 及び R^{21} が水素原子である。

[0046] R^{19} ～ R^{21} において、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～12のアルケニル基又は炭素数2～12のアルキニル基が有していてもよい置換基は特段制限されず、例えば、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基、エステル基、アルキルカルボニル基、アセチル基、スルホニル基、シリル基、ボリル基、チオ基、又はセレノ基等が挙げられ、硬化物の吸水率を低減させる観点から、エステル基、アルキルカルボニル基、又はシリル基が好ましい。

[0047] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体において、エポキシ樹脂（2）の含有量は特段制限されないが、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体100質量%に対し、0～10.0質量%であることが好ましく（0質量%は、検出限界未満を意味する。）、0.01～10.0質量%であることがより好ましく、0.1～5.0質量%であることがさらに好ましく、0.5～3.0質量%であることが特に好ましい。該含有量が上記範囲の下限値以上であると溶剤溶解性に優れるビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得られ、上記範囲の上限値以下であるとビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を短時間で得ることができる。

上記のエポキシ樹脂（2）の含有量は、後述する実施例に記載の方法で評

価することができる。

[0048] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体は、本発明の効果が得られる範囲で上記のエポキシ樹脂（１）及びエポキシ樹脂（２）以外の成分（その他の成分）を含んでいてもよく、含んでいなくともよい。その他の成分としては、例えば、上記のエポキシ樹脂（１）およびエポキシ樹脂（２）以外のエポキシ樹脂（その他のエポキシ樹脂）等が挙げられる。

[0049] その他のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノール変性キシレン樹脂型エポキシ樹脂、ビスフェノールシクロドデシル型エポキシ樹脂、ビスフェノールジイソプロピリデンレゾルシン型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール C 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、メチルハイドロキノン型エポキシ樹脂、ジブチルハイドロキノン型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、上記のエポキシ樹脂（１）及び（２）以外のテトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ジヒドロキシジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、チオジフェノール類から誘導されるエポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシアントラセン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシスチルベン類から誘導されるエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、テルペンフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ヒドロキシベンズアルデヒドの縮合物から誘導されるエポキシ樹脂、フェノール・クロトンアルデヒドの縮合物から誘導されるエポキシ樹脂、フェノール・グリオ

キザールの縮合物から誘導されるエポキシ樹脂、重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂から誘導されるエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されるエポキシ樹脂、アミノフェノールから誘導されるエポキシ樹脂、キシレンジアミンから誘導されるエポキシ樹脂、メチルヘキサヒドロフタル酸から誘導されるエポキシ樹脂、又はダイマー酸から誘導されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0050] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体中のその他の成分の合計含有量は、50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることがさらに好ましく、また、下限の設定は要しないが、0質量%（検出限界未満）であってもよく、1質量%以上であってもよく、5質量%以上であってもよい。

[0051] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の150℃における溶融粘度は、1.0 Poise以下であることが好ましく、より好ましくは0.5 Poise以下であり、さらに好ましくは0.3 Poise以下である。該溶融粘度が上記範囲内であると、半導体封止材製造時の原料混合時間を短時間化するビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得ることができる。該溶融粘度の下限の設定は特段要しないが、通常0.01 Poise以上であり、0.02 Poise以上であってもよく、0.05 Poise以上であってもよい。

上記の溶融粘度は、後述する実施例に記載の方法で評価することができる。

[0052] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体のエポキシ当量は特段制限されないが、好ましくは170 g/eq以上であり、より好ましくは174 g/eq以上であり、更に好ましくは177 g/eq以上であり、また、好ましくは230 g/eq以下であり、より好ましくは220 g/eq以下であり、更に好ましくは215 g/eq以下である。

該エポキシ当量が上記範囲の下限以上であれば、硬化物の弾性率が低くなり耐クラック性に優れる。また、該エポキシ当量が上記範囲の上限以下であ

れば、硬化物のT_gが高く耐熱性に優れる。

該エポキシ当量は、「1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量」と定義され、JIS K 7236に準じて測定することができる。

[0053] [ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の製造方法]

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の製造方法には特に制限はないが、例えば、テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂（以下、「粗エポキシ樹脂」と称す場合がある。）を製造した後、以下のいずれかの方法で製造することができる（以下、以下の（１）～（３）に係る製造方法を、それぞれ「製造方法（１）」、「製造方法（２）」、及び「製造方法（３）」と称す場合がある）。

（１）粗エポキシ樹脂に対して所望の結晶化条件で結晶化処理を行う。

（２）粗エポキシ樹脂に対して再結晶を行った後、所望の結晶化条件で結晶化処理を行う。

（３）粗エポキシ樹脂をアルカリ金属水酸化物と反応させた後、所望の結晶化条件で結晶化処理を行う。

粗エポキシ樹脂製造後のビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の製造方法は特に限定されないが、工業的な製造における生産効率の観点から、好ましくは製造方法（１）、又は製造方法（２）であり、より好ましくは製造方法（１）である。

[0054] [粗エポキシ樹脂の製造]

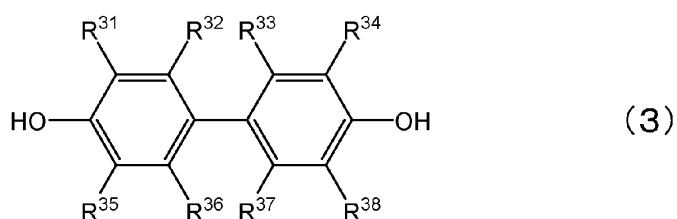
粗エポキシ樹脂の製造方法には特に制限はないが、例えば、以下に説明する一段法による製造方法等が挙げられる。

[0055] <一段法による粗エポキシ樹脂の製造方法>

一段法による粗エポキシ樹脂の製造方法では、下記式（３）で表されるビフェノール化合物類（以下、「ビフェノール（３）」と称す場合がある。）と、エピハロヒドリンとを反応させることにより、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の原料となる粗エポキシ樹脂を製造する。

[0056]

[化5]



[0057] 上記式(3)中の $R^{31} \sim R^{38}$ は前述の式(1)における $R^1 \sim R^8$ とそれぞれ同義である。

[0058] ビフェノール(3)としては、例えば、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、4,4'-ジヒドロキシ-2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチルビフェノール、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトライソプロピルビフェノール、2,2',6,6'-テトラ-tert-ブチル-4,4'-ジヒドロキシビフェノール等が挙げられるが、好ましくはビフェノール、又はテトラメチルビフェノールであり、特に好ましくはテトラメチルビフェノールである。

[0059] なお、一段法により粗エポキシ樹脂を製造する場合、原料として少なくともビフェノール(3)とエピハロヒドリンとを用いるが、ビフェノール(3)以外の多価ヒドロキシ化合物(以下「その他の多価ヒドロキシ化合物」と称す場合がある。)を併用してもよい。

[0060] ただし、本発明の効果を高める観点から、ビフェノール(3)の割合は、原料として用いる多価ヒドロキシ化合物の全量に対して、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上であり、更に好ましくは95モル%以上である。また、その上限は100モル%であり、特に好ましくは100モル%であるが、100モル%以下、100モル%未満、99.9モル%以下、99モル%以下、又は98モル%以下であってもよい。なお、本明細書における「多価ヒドロキシ化合物」とは、2価以上のフェノール化合物及び2価以上のアルコールの総称である。

[0061] その他の多価ヒドロキシ化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD、ビスフェノールAF、ハ

イドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、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、チオジフェノール類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、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、臭素化ビスフェノール A、もしくは臭素化フェノールノボラック樹脂等の種々の多価フェノール類（ただし、ビフェノール（3）を除く。）、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、もしくはグリオキザール等の種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類、キシレン樹脂とフェノール類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類、重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂等の各種のフェノール樹脂類、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等の鎖状脂肪族ジオール類、シクロヘキサジオール、もしくはシクロデカンジオール等の環状脂肪族ジオール類、又はポリエチレンエーテルグリコール、ポリオキシトリメチレンエーテルグリコール、もしくはポリプロピレンエーテルグリコール等のポリアルキレンエーテルグリコール類等が例示される。

[0062] これらの中で好ましいものとしては、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、フェノールとヒドロキシベンズアルデヒドとの縮合反応で得られる多価フェノール樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、もしくは1, 6-ヘキサジオール等の鎖状脂肪族ジオール類、シクロヘキサジオール、もしくはシクロデカンジオール等の環状脂肪族ジオール

類、又はポリエチレンエーテルグリコール、ポリオキシトリメチレンエーテルグリコール、もしくはポリプロピレンエーテルグリコール等のポリアルキレンエーテルグリコール類等が挙げられる。

[0063] 原料として用いるピフェノール（3）と、必要に応じて用いられるその他の多価ヒドロキシ化合物は、これらの合計である全多価ヒドロキシ化合物の水酸基1当量あたり、通常1.0～10.0当量、好ましくは2.5～8.5当量、より好ましくは4.0～7.0当量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。エピハロヒドリンの量が上記範囲の下限以上であると、高分子量化反応を制御しやすく、得られるエポキシ樹脂を適切なエポキシ当量とすることができるために好ましい。一方、エピハロヒドリンの量が上記範囲の上限以下であると、生産効率が向上する傾向にあるために好ましい。なお、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又はエピブロモヒドリン等が用いられる。

[0064] 次いで、その溶液を攪拌しながら、これに原料の全多価ヒドロキシ化合物の水酸基1当量あたり、通常0.5～2.0当量、好ましくは0.7～1.8当量、より好ましくは0.9～1.6当量に相当する量のアルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて反応させる。アルカリ金属水酸化物の量が上記範囲の下限以上であると、未反応の水酸基と生成したエポキシ樹脂が反応しにくく、高分子量化反応を制御しやすいために好ましい。また、アルカリ金属水酸化物の量が上記範囲の上限値以下であると、副反応による不純物が生成しにくいために好ましい。ここで用いられるアルカリ金属水酸化物としては通常、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム等が挙げられる。

[0065] この反応は、常圧下又は減圧下で行うことができ、反応温度は好ましくは20～150℃、より好ましくは40～100℃、更に好ましくは40～80℃である。反応温度が上記範囲の下限以上であると、反応を進行させやすく、且つ反応を制御しやすいために好ましい。また、反応温度が上記範囲の上限以下であると、副反応が進行しにくく、特に塩素不純物を低減しやすいために好ましい。

[0066] 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しながら行われることが好ましい。アルカリ金属水酸化物は、急激な反応を抑えるために、好ましくは0.1～8時間、より好ましくは0.1～7時間、更に好ましくは0.5～6時間かけて少量ずつを断続的又は連続的に添加する。アルカリ金属水酸化物の添加時間が上記範囲の下限以上であると、急激に反応が進行するのを防ぐことができ、反応温度の制御がしやすくなるために好ましい。また、添加時間が上記範囲の上限以下であると、塩素不純物が生成しにくくなるために好ましく、また、経済性の観点からも好ましい。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、目的の粗エポキシ樹脂を得ることができる。

[0067] 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、もしくはテトラエチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩、ベンジルジメチルアミン、もしくは2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の第三級アミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、もしくは2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、又はエチルトリフェニルホスホニウムアイオダイド等のホスホニウム塩、もしくはトリフェニルホスフィン等のホスフィン類等の触媒を用いてもよい。

[0068] 更に、この反応においては、エタノール、もしくはイソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、もしくはメチルイソブチルケトン等のケトン類、ジオキサン、もしくはエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、メトキシプロパノール等のグリコールエーテル類、又はジメチルスルホキシド、もしくはジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等の不活性な有機溶媒を用いてもよい。

[0069] [ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の製造]

上述のようにして製造された粗エポキシ樹脂を前述の製造方法（1）～（3）のいずれかの方法で処理することにより、前述の結晶特性を有するビフ

エノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得ることができる。また、結晶化条件、再結晶処理、又はアルカリ金属水酸化物との反応条件を調整することで、結晶特性を好適範囲に調整することができる。結晶化条件、再結晶処理、又はアルカリ金属水酸化物との反応条件の調整は、単独で実施してもよく、組み合わせて実施してもよい。

[0070] 即ち、例えば、温度、溶剤に対する樹脂含量、又はアルカリ量を高くすることで、エポキシ当量を大きくすることができ、逆に、温度、溶剤に対する樹脂含量、又はアルカリ量を低くすることで、エポキシ当量を小さくすることができる。

[0071] 以下にビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を製造するための詳細な条件について記載するが、条件によっては反応時間の長短が生じるため、適切にサンプリングを行い、各構成成分量やエポキシ当量を分析する事で所望のビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得る事が出来る。

[0072] 粗エポキシ樹脂とアルカリ金属水酸化物との反応には、エポキシ樹脂を溶解させるための有機溶媒を用いてもよい。反応に用いる有機溶媒は、特に制限されるものではないが、製造効率、取り扱い性、及び作業性等の面から、非プロトン性極性溶媒と、非プロトン性極性溶媒以外の不活性な有機溶媒との混合溶媒であることが好ましい。

[0073] 非プロトン性極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、又はヘキサメチルホスホルアミド等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらの非プロトン性極性溶媒の中では、入手し易く、効果が優れていることから、ジメチルスルホキシドが好ましい。

[0074] 非プロトン性極性溶媒とともに用いる有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、又はシクロヘキサノン等のケトン系溶媒が挙げられる。効果や後処理の容易さなどから、ケトン系溶媒が好ま

しく、特にメチルイソブチルケトンが好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0075] 上記の非プロトン性極性溶媒とその他の有機溶媒は、これらの合計に対して非プロトン性極性溶媒の割合が1～30質量%、特に10～20質量%となるように用いることが好ましい。

[0076] 有機溶媒の使用量は、粗エポキシ樹脂の濃度が通常3～70質量%となる量であることが好ましく、より好ましくは5～50質量%となる量であり、更に好ましくは10～45質量%となる量である。

[0077] アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、又は水酸化ナトリウム等が挙げられる。アルカリ金属水酸化物は、有機溶媒に溶解したものを使用することが好ましい。

[0078] 使用するアルカリ金属水酸化物の量としては、アルカリ金属水酸化物の固形分換算で粗エポキシ樹脂100質量部に対して、0.01質量部以上、0.49質量部以下が好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量をこの範囲とすることにより、得られるエポキシ樹脂の各構成成分比率、更にはエポキシ当量を前述の好適範囲内に容易に調整することが可能となり、アルカリ金属水酸化物の量が上記範囲外であると、所望の範囲でエポキシ樹脂(1)、並びに任意成分であるエポキシ樹脂(2)及びその他の成分を含むエポキシ樹脂を得ることができない場合がある。

[0079] 粗エポキシ樹脂とアルカリ金属水酸化物との反応温度は好ましくは40～90℃、より好ましくは50～80℃であり、反応時間は好ましくは0.1～1.5時間、より好ましくは0.3～1.2時間である。反応温度が上記範囲外であると、所望のエポキシ樹脂(1)、並びに任意成分であるエポキシ樹脂(2)及びその他の成分を含むエポキシ樹脂を得ることができない場合がある。

[0080] 反応後、水洗等の方法で過剰のアルカリ金属水酸化物や副性塩を除去し、更に有機溶媒を減圧留去及び／又は水蒸気蒸留で除去した後に、所望の結晶化処理条件で結晶化することでビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結

晶体を得ることができる。

- [0081] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得る結晶化処理条件について、結晶化に使用する容器にはSUS製のペール缶を用いることが好ましい。ペール缶への原料の充填量は5～20kgが好ましく、より好ましくは8～18kgであり、最も好ましくは10～16kgである。該充填量が上記範囲の下限值以上であるとペール缶の気体部分が少ないため結晶化中の品質変化が進行しにくく、上記範囲の上限値以下であるとペール缶から充填物を抜き出しやすい。
- [0082] 結晶化における保持温度は、8～50℃が好ましい。より好ましくは10～40℃、最も好ましくは15～30℃である。該保持温度が上記範囲の下限值以上であると内容物の結晶化時間を短縮でき、上記範囲の上限値以下であると本実施形態で規定される結晶子サイズ範囲を有する結晶体が得られる。
- [0083] 結晶化における保持日数は、好ましくは0.5～40日、より好ましくは1～30日、最も好ましくは1.5～20日である。該保持日数が上記範囲の下限值以上であると本実施形態に規定される結晶子サイズ範囲を有する結晶体が得られ、上記範囲の上限値以下であると内容物の結晶化時間を短縮できる。
- [0084] エポキシ樹脂を含む有機化合物は結晶化速度を変えることで、結晶子サイズを調整することができる。具体的には結晶化速度を高めることで結晶子サイズの小さい結晶体が得られ、結晶化速度を遅くすることで結晶子サイズの大きい結晶体が得られる。上述した本実施形態に係る多結晶体を得るための結晶化方法は、結晶化速度を遅くする条件にて実施することで、本実施形態で規定する十分大きな結晶子サイズを有するビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得ることを特徴とする。
- [0085] エポキシ樹脂を含む有機化合物の結晶体を得る方法には、結晶化速度を高めるために、結晶化前の熔融樹脂を加熱しながら外部からせん断応力を加えて結晶化を促進する方法、または、有機化合物の貧溶媒に一度溶解して急激

に冷却することで結晶化を促進する再結晶を利用した方法があり、いずれも結晶化速度を高める方法である。一方、前述の通り、本実施形態に係る多結晶体を得るための結晶化方法は、結晶化速度を遅くすることで結晶子サイズを大きくすることを特徴とする。

したがって、上述の2つの結晶化速度を高める方法では、CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、特定の回折角（ 2θ ）を有するピークから算出される結晶子サイズが、本実施形態で規定する結晶子サイズより小さくなるため、本実施形態に規定される結晶子サイズ範囲を有する結晶体が得られない。

[0086] [ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物]

本発明の別の実施形態に係る樹脂組成物は、上述のビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物であり、好ましくは、必要に応じて、さらに、硬化剤、上述したエポキシ樹脂以外の他のエポキシ樹脂（以下、単に「他のエポキシ樹脂」と称す場合がある。）、硬化促進剤、無機充填剤、離型剤、又はカップリング剤等が適宜配合された樹脂組成物であり、特に樹脂組成物は硬化剤を含むことが好ましい。

[0087] [硬化剤]

本明細書において、硬化剤とは、エポキシ樹脂のエポキシ基間の架橋反応及び／又は鎖長延長反応に寄与する物質を示す。本明細書においては、通常、「硬化促進剤」と呼ばれるものであってもエポキシ樹脂のエポキシ基間の架橋反応及び／又は鎖長延長反応に寄与する物質であれば、硬化剤とみなすこととする。

[0088] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物中の硬化剤の含有量は特段制限されないが、固形分としての全エポキシ樹脂成分100質量部に対して、好ましくは0.01～1000質量部であり、より好ましくは0.1～1000質量部であり、さらに好ましくは500質量部以下であり、更に好ましくは300質量部以下である。

本明細書において、「固形分」とは溶媒を除いた成分を意味し、性状とし

て固体のエポキシ樹脂のみならず、半固形や粘稠な液状物のものをも含むものとする。「全エポキシ樹脂成分」とは、上述したビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の量に相当し、ビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物がビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体のみを含む場合は、ビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体中のエポキシ樹脂（エポキシ樹脂（１）、並びに任意成分であるエポキシ樹脂（２）及びその他の成分中のエポキシ樹脂）の量が該当する。ビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物がビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体と他のエポキシ樹脂を含む場合は、全エポキシ樹脂成分は、ビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体中のエポキシ樹脂と他のエポキシ樹脂の合計量に相当する。

[0089] 硬化剤としては、特に制限はなく一般的にエポキシ樹脂硬化剤として知られているものはすべて使用できる。例えば、フェノール系硬化剤、脂肪族アミン、ポリエーテルアミン、脂環式アミン、もしくは芳香族アミン等のアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、アミド系硬化剤、第３級アミン、又はイミダゾール類等が挙げられ、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤及びアミド系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

[0090] これらのうち、フェノール系硬化剤を含むことにより、ビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物は、優れた耐熱性、耐応力性、耐吸水性、及び難燃性等を得ることができる。このため、硬化剤としてはフェノール系硬化剤を含むことが好ましい。耐熱性等の観点からは、酸無水物系硬化剤、又はアミド系硬化剤を含むことが好ましい。ビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物のガラス転移温度を高める観点からは、アミン系硬化剤を含むことが好ましい。イミダゾール類を用いることも、硬化反応を十分に進行させ、耐熱性を向上させる観点から好ましい。

[0091] 硬化剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。硬化剤を2種以上併用する場合、これらをあらかじめ混合して混合硬化剤を調製してから使用してもよいし、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物の各成分を混合する際に硬化剤の各成分をそれぞれ別々に添加して同時に混合してもよい。

[0092] <フェノール系硬化剤>

フェノール系硬化剤の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD、ハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、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、チオジフェノール類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアララルキル樹脂、ビフェニルアララルキル樹脂、ナフトールアララルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、トリスフェノールメタン型樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA、もしくは臭素化フェノールノボラック樹脂等の種々の多価フェノール類、又は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、もしくはグリオキサール等の種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類；キシレン樹脂とフェノール類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類；重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂；又はフェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジメトキサイド重縮合物、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジハライド重縮合物、フェノール・ベンズアルデヒド・4, 4' -ジメトキサイドビフェニル重縮合物、もしくはフェノール・ベンズアルデヒド・4, 4' -ジハライドビフェニル重縮合物等の各種のフェノール樹脂類等が挙げられる。

[0093] フェノール系硬化剤は、1種のみで用いても2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせ用いてもよい。

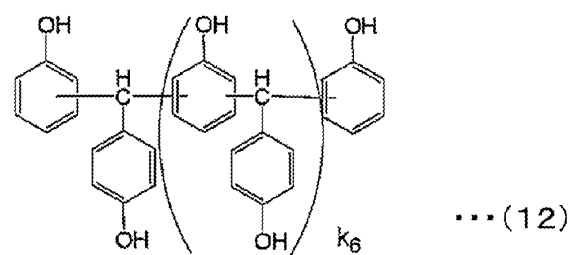
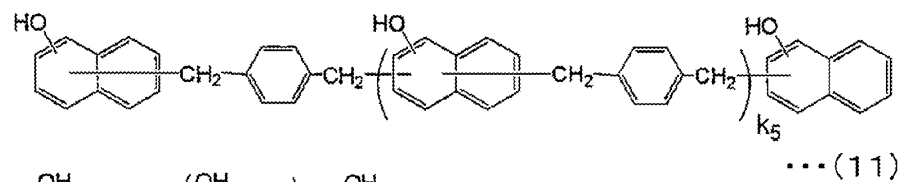
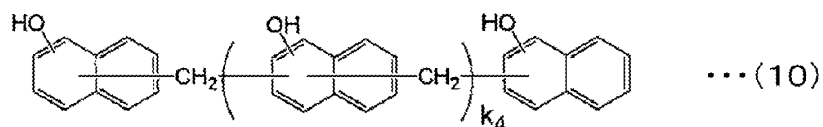
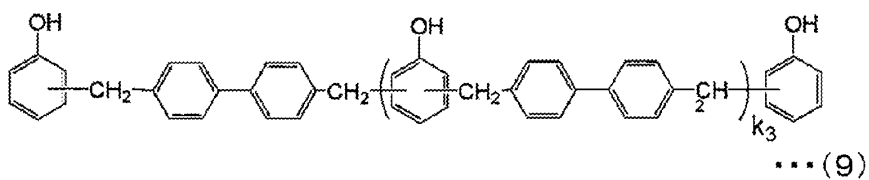
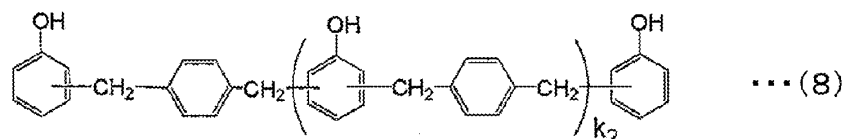
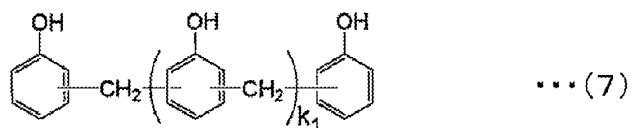
[0094] 上記フェノール系硬化剤の中でも組成物の硬化後の耐熱性、及び硬化性等

の観点から、フェノールノボラック樹脂（例えば下記式（７）で表される化合物）、フェノールアラルキル樹脂（例えば下記式（８）で表される化合物）、ビフェニルアラルキル樹脂（例えば下記式（９）で表される化合物）、ナフトールノボラック樹脂（例えば下記式（１０）で表される化合物）、ナフトールアラルキル樹脂（例えば下記式（１１）で表される化合物）、トリスフェノールメタン型樹脂（例えば下記式（１２）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジメトキサイド重縮合物（例えば下記式（１３）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジハライド重縮合物（例えば下記式（１３）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・４，４’－ジメトキサイドビフェニル重縮合物（例えば下記式（１４）で表される化合物）、又はフェノール・ベンズアルデヒド・４，４’－ジハライドビフェニル重縮合物（例えば下記式（１４）で表される化合物）等が好ましい。

これらの中でも、特にフェノールノボラック樹脂（例えば下記式（７）で表される化合物）、フェノールアラルキル樹脂（例えば下記式（８）で表される化合物）、ビフェニルアラルキル樹脂（例えば下記式（９）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジメトキサイド重縮合物（例えば下記式（１３）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジハライド重縮合物（例えば下記式（１３）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・４，４’－ジメトキサイドビフェニル重縮合物（例えば下記式（１４）で表される化合物）、フェノール・ベンズアルデヒド・４，４’－ジハライドビフェニル重縮合物（例えば下記式（１４）で表される化合物）が好ましい。

[0095]

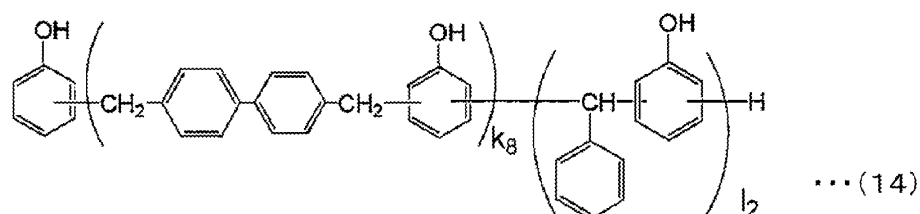
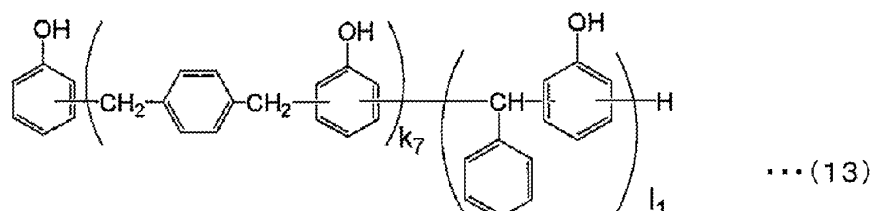
[化6]



[0096] 上記式 (7) ~ (12) において、 $k_1 \sim k_6$ は、それぞれ独立して 0 以上の数を示し、10 以下であってよく、5 以下であってもよい。

[0097]

[化7]



[0098] 上記式(13)、(14)において k_7 、 k_8 、 l_1 、 l_2 は、それぞれ独立して1以上の数を示し、10以下であってよく、5以下であってよい。

[0099] フェノール系硬化剤の配合量は、ビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分100質量部に対して、好ましくは0.1～1000質量部であり、より好ましくは500質量部以下、更に好ましくは300質量部以下、特に好ましくは100質量部以下である。該配合量がこの範囲内であると、未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

[0100] <アミン系硬化剤>

アミン系硬化剤(ただし、第3級アミンを除く。)の例としては、脂肪族アミン類、ポリエーテルアミン類、脂環式アミン類、又は芳香族アミン類等が挙げられる。

[0101] 脂肪族アミン類としては、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、又はテトラ(ヒドロ

キシエチル) エチレンジアミン等が例示される。

[0102] ポリエーテルアミン類としては、トリエチレングリコールジアミン、テトラエチレングリコールジアミン、ジエチレングリコールビス(プロピルアミン)、ポリオキシプロピレンジアミン、又はポリオキシプロピレントリアミン類等が例示される。

[0103] 脂環式アミン類としては、イソホロンジアミン、メタセンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、又はノルボルネンジアミン等が例示される。

[0104] 芳香族アミン類としては、テトラクロロ-p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノアニソール、2, 4-トルエンジアミン、2, 4-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、2, 4-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-アミノフェノール、m-アミノベンジルアミン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエタノールアミン、メチルベンジルアミン、 α -(m-アミノフェニル)エチルアミン、 α -(p-アミノフェニル)エチルアミン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、又は α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等が例示される。

[0105] アミン系硬化剤は1種のみで用いても2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。

[0106] アミン系硬化剤の配合量は、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比で0.8~1.5の範囲であることが好ましい。該配合量がこの範囲内であると、未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が

残留しにくくなるために好ましい。

[0107] <第3級アミン>

第3級アミンとしては、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、又はトリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等が例示される。

[0108] 第3級アミンは1種のみで用いても2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。

[0109] 第3級アミンの配合量は、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比で0.8～1.5の範囲であることが好ましい。該配合量がこの範囲内であると、未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

[0110] <酸無水物系硬化剤>

酸無水物系硬化剤としては、酸無水物、又は酸無水物の変性物等が挙げられる。

[0111] 酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ(エチルオクタデカン二酸)無水物、ポリ(フェニルヘキサデカン二酸)無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルハイミック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、ヘット酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸無水物、3, 4-ジカルボキシー-1, 2-

、3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、又は1-メチルジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。

[0112] 酸無水物の変性物としては、例えば、上述した酸無水物をグリコールで変性したもの等が挙げられる。ここで、変性に用いることのできるグリコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、もしくはネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール類、又はポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、もしくはポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルグリコール類等が挙げられる。更には、これらのうちの2種類以上のグリコール及び／又はポリエーテルグリコールの共重合ポリエーテルグリコールを用いることもできる。

[0113] 酸無水物の変性物においては、酸無水物1モルに対してグリコール0.4モル以下で変性させることが好ましい。変性量が上記範囲の上限値以下であると、エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎず、作業性が良好となる傾向にあり、また、エポキシ樹脂との硬化反応の速度も良好となる傾向にある。

[0114] 酸無水物系硬化剤は1種のみで用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び配合量で組み合わせて用いてもよい。

[0115] 酸無水物系硬化剤を用いる場合、酸無水物系硬化剤の配合量は、ビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比で0.8～1.5の範囲であることが好ましい。該配合量がこの範囲内であると、未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

[0116] <アミド系硬化剤>

アミド系硬化剤としてはジシアンジアミドもしくはその誘導体、又はポリアミド樹脂等が挙げられる。アミド系硬化剤は1種のみで用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0117] アミド系硬化剤を用いる場合、アミド系硬化剤の配合量は、ビスフェノール

型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分とアミド系硬化剤との合計に対してアミド系硬化剤が0.1～20質量%であることが好ましい。該配合量がこの範囲内であると、未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

[0118] <イミダゾール類>

イミダゾール類としては、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノ-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリイト、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加体、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加体、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、又はエポキシ樹脂と上記イミダゾール類との付加体等が例示される。

イミダゾール類は触媒能を有するため、一般的には硬化促進剤にも分類されうるが、本明細書においては硬化剤として分類するものとする。

[0119] イミダゾール類は1種のみでも、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0120] イミダゾール類を用いる場合、イミダゾール類の配合量は、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分とイミダゾール類との合計に対して、0.1～20質量%であることが好ましい。該配合量がこの範囲内であると、未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなるために好ましい。

[0121] <他の硬化剤>

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物においては上述した硬化剤以外にその他の硬化剤を用いることができる。その他の硬化剤は特に制限はなく、一般的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できる。

その他の硬化剤は1種のみで用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0122] [他のエポキシ樹脂]

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物は、前記ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体以外に、更に他のエポキシ樹脂を含むことができる。他のエポキシ樹脂を含むことにより、樹脂組成物の耐熱性、耐応力性、耐吸水性、又は難燃性等を向上させることができる。

[0123] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物に用いることのできる他のエポキシ樹脂は、上述したエポキシ樹脂（エポキシ樹脂（1）及び任意成分であるエポキシ樹脂（2））以外のエポキシ樹脂すべてが該当する。

他のエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノール変性キシレン樹脂型エポキシ樹脂、ビスフェノールシクロドデシル型エポキシ樹脂、ビスフェノールジイソプロピリデンレゾルシン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、メチルハイドロキノン型エポキシ樹脂、ジブチルハイドロキノン型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、上述したエポキシ樹脂（1）および（2）以外のテトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂、ジヒドロキシジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、チオジフェノール類から誘導されるエポキシ

樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシアントラセン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシスチルベン類から誘導されるエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、テルペンフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ヒドロキシベンズアルデヒドの縮合物から誘導されるエポキシ樹脂、フェノール・クロトンアルデヒドの縮合物から誘導されるエポキシ樹脂、フェノール・グリオキサールの縮合物から誘導されるエポキシ樹脂、重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂から誘導されるエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されるエポキシ樹脂、アミノフェノールから誘導されるエポキシ樹脂、キシレンジアミンから誘導されるエポキシ樹脂、メチルヘキサヒドロフタル酸から誘導されるエポキシ樹脂、又はダイマー酸から誘導されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0124] これらは1種のみで用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で用いてもよい。

[0125] 上記他のエポキシ樹脂の中でも、組成物の流動性、更には硬化物の耐熱性や耐吸水性や難燃性等の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、上述したエポキシ樹脂(1)および(2)以外のテトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂、4, 4'-ビフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ジヒドロキシアントラセン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、又はトリスフェノールメタン型エポキシ樹脂が特に好ましい。

[0126] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物が、上

記の他のエポキシ樹脂を含む場合、その含有量は、組成物中の全エポキシ樹脂成分100質量部に対して、好ましくは0.01～60質量部であり、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは30質量部以下、特に好ましくは20質量部以下で、より好ましくは1質量部以上である。

[0127] [硬化促進剤]

ビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物は、硬化促進剤を含むことが好ましい。硬化促進剤を含むことにより、硬化時間の短縮、硬化温度の低温化が可能となり、所望の硬化物を得やすくすることができる。

[0128] 硬化促進剤は特に制限されず、具体例としては、有機ホスフィン類、ホスホニウム塩等のリン系化合物、テトラフェニルボロン塩、有機酸ジヒドラジド、又はハロゲン化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。

[0129] 硬化促進剤として使用可能なリン系化合物としては、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（*p*-トリル）ホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（アルキル・アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、もしくはアルキルジアリールホスフィン等の有機ホスフィン類；これら有機ホスフィン類と有機ボロン類との錯体；又はこれら有機ホスフィン類、無水マレイン酸、1,4-ベンゾキノ、2,5-トルキノ、1,4-ナフトキノ、2,3-ジメチルベンゾキノ、2,6-ジメチルベンゾキノ、2,3-ジメトキシ-5-メチル-1,4-ベンゾキノ、2,3-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノ、フェニル-1,4-ベンゾキノ等のキノ化合物、もしくはジアゾフェニルメタン等の化合物を付加してなる化合物等が例示される。

[0130] 以上に挙げた硬化促進剤の中でも有機ホスフィン類、又はホスホニウム塩が好ましく、有機ホスフィン類が最も好ましい。

硬化促進剤は、上記に挙げたもののうち、1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0131] 硬化促進剤の含有量は、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分100質量部に対して0.1質量以上20質量部以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上であり、また、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。硬化促進剤の含有量が上記範囲の下限值以上であると、良好な硬化促進効果を得ることができる。硬化促進剤の含有量が上記範囲の上限値以下であると、所望の硬化物性が得られやすいために好ましい。

[0132] [無機充填材]

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物には無機充填材を配合することができる。無機充填材としては例えば、溶融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、タルク、又はチッ化ホウ素等が挙げられる。これらは、1種のみで用いても2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。これらの中でも半導体封止の用途に用いる場合には、破碎型及び／又は球状の、溶融及び／又は結晶性シリカ粉末充填材が好ましい。

[0133] 無機充填材を使用することにより、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物を半導体封止材として用いたときに、半導体封止材の熱膨張係数を内部のシリコンチップやリードフレームに近づけることができる。また、半導体封止材全体の吸水量を減らすことができるため、耐ハンダクラック性を向上させることができる。

[0134] 無機充填材の平均粒子径は、通常1～50 μm 、好ましくは1.5～40 μm 、より好ましくは2～30 μm である。平均粒子径が上記範囲の下限值以上であると溶融粘度が高くなり過ぎず、流動性が低下しにくいために好ま

しい。

無機充填材の平均粒子径が上記範囲の上限値以下であると成形時に金型の狭い隙間に充填材が目詰まりしにくく、材料の充填性が向上しやすくなるために好ましい。

[0135] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物に無機充填材を用いる場合、エポキシ樹脂組成物中の無機充填材の配合量は、60～95質量%であることが好ましい。

[0136] [離型剤]

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物には離型剤を配合することができる。離型剤としては例えば、カルナバワックス等の天然ワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックス、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸類もしくはその金属塩類、又はパラフィン等の炭化水素系離型剤を用いることができる。これらは、1種のみで用いても2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率で組み合わせて用いてもよい。

[0137] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物に離型剤を配合する場合、離型剤の配合量は、樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分100質量部に対して、好ましくは0.1～5.0質量部、より好ましくは0.5～3.0質量部である。離型剤の配合量が上記範囲内であると、樹脂組成物の硬化特性を維持しつつ、良好な離型性を発現することができるために好ましい。

[0138] [カップリング剤]

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物には、カップリング剤を配合することが好ましい。カップリング剤は無機充填材と併用することが好ましい。カップリング剤を配合することにより、マトリックスであるエポキシ樹脂と無機充填材との接着性を向上させることができる。カップリング剤としてはシランカップリング剤、又はチタネートカップリング剤等が挙げられる。

[0139] シランカップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリ

メトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、もしくは β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、もしくは γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、もしくは γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン、エポキシ系、アミノ系、もしくはビニル系の高分子タイプのシラン等が挙げられる。

[0140] チタネートカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル)チタネート、ジイソプロピルビス(ジオクチルホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、又はビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート等が挙げられる。

[0141] これらのカップリング剤は、いずれも1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0142] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物にカップリング剤を用いる場合、その配合量は、全エポキシ樹脂成分100質量部に対し、好ましくは0.1~3.0質量部である。カップリング剤の配合量が上記範囲の下限値以上であると、カップリング剤を配合したことによるマトリックスであるエポキシ樹脂と無機充填材との密着性の向上効果が向上す

る傾向にある。カップリング剤の配合量が上記範囲の上限値以下であると、得られる硬化物からカップリング剤がブリードアウトしにくくなるために好ましい。

[0143] [その他の配合成分]

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物には、前述の成分以外の成分（本明細書において、「その他の配合成分」と称することがある。）を配合することができる。その他の配合成分としては例えば、難燃剤、可塑剤、反応性希釈剤、又は顔料等が挙げられる。これらは、本発明の効果が得られる範囲で必要に応じて適宜に配合することができる。樹脂組成物には、その他の配合成分として列挙した上記の成分以外のものを配合してもよい。

[0144] 難燃剤としては、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノール樹脂等のハロゲン系難燃剤、もしくは三酸化アンチモン等のアンチモン化合物、赤燐、リン酸エステル類、もしくはホスフィン類等のリン系難燃剤、もしくはメラミン誘導体等の窒素系難燃剤、又は水酸化アルミニウム、もしくは水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤等が挙げられる。

[0145] [硬化物]

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物を硬化させる方法については特に限定されない。

本発明の別の実施形態である硬化物は、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物の硬化物であり、通常、加熱による熱硬化反応により上述した樹脂組成物を硬化して得ることができる。熱硬化反応時には、用いた硬化剤の種類によって硬化温度を適宜選択することが好ましい。例えば、フェノール系硬化剤を用いた場合、硬化温度は通常130～300℃である。これらの硬化剤に硬化促進剤を添加することで、その硬化温度を下げることも可能である。反応時間は、1～20時間が好ましく、より好ましくは2～18時間、さらに好ましくは3～15時間である。反応時間が上記範囲の下限値以上であると硬化反応が十分に進行しやすくなる傾向にあ

るために好ましい。反応時間が上記範囲の上限値以下であると加熱による劣化、加熱時のエネルギーロスを低減しやすいために好ましい。

[0146] [用途]

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物の硬化物は、吸水が少なく、成形時の耐熱クラック性、および長期間使用したときの電氣的信頼性に優れているため、電気・電子材料として好適に用いることができる。

[0147] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物及びその硬化物は、上記の電気・電子材料に好適に含まれて用いることができるが、上記の物性が求められる用途であれば、いかなる用途にも有効に用いることができる。例えば、該樹脂組成物及びその硬化物は、光学材料等の光学分野；自動車用電着塗料等の自動車用塗料、船舶・橋梁用重防食塗料、もしくは飲料用缶の内面塗装用塗料等の塗料分野；複合材料、積層板、半導体封止材、液状絶縁封止材、絶縁粉体塗料、もしくはコイル含浸用材料等の電気・電子分野；橋梁の耐震補強材、コンクリート補強材、建築物の床材、水道施設のライニング材、排水・透水舗装材、構造・車両・航空機用接着剤等の土木・建築・接着剤分野；等の分野で好適に含まれて用いることができる。これらの中でも、該樹脂組成物及びその硬化物は、特に電気・電子分野に好ましく含まれて用いることができ、具体的には電気・電子部品として有用である。

[0148] ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物の硬化物を前記の各用途で用いる場合、硬化した後の硬化物を前記の各用途における材料に使用してもよく、前記の各用途の製造工程において硬化させて使用してもよい。

[0149] [積層板]

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物を用いる積層板の製造方法としては、繊維質基材にビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物よりなる樹脂ワニスを含浸させたプリプ

レグを含む積層物を加熱加圧して硬化させて積層板を製造する方法が挙げられる。

[0150] より具体的には、樹脂ワニスを繊維質基材に含浸させて乾燥し、溶剤を除去してプリプレグとする。このプリプレグと、必要に応じて使用する他の基材とを積層して積層物を形成し、該積層物を加熱加圧して硬化させ、積層板を得ることができる。

[0151] 該積層物におけるプリプレグの積層数は、1層であってもよく、2層以上であってもよい。該積層物においては、プリプレグ以外の他の基材を積層してもよい。他の基材としては、例えば、銅箔等の金属箔が挙げられる。

[0152] 繊維質基材を構成する繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、もしくはステンレス繊維等の無機繊維；綿、麻、もしくは紙等の天然繊維；又はポリエステル樹脂、もしくはポリアミド樹脂等の合成有機繊維が挙げられる。これらの繊維は、いずれか1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0153] 繊維質基材の形状は、特に限定されず、例えば、短繊維、ヤーン、マット、又はシート等が挙げられる。

[0154] 繊維質基材に含浸させる樹脂ワニスの量としては、特に限定されず、例えば、含浸させる樹脂ワニスの固形分量が、繊維質基材100質量部に対して30～50質量部程度となるようにする。

積層物を加熱加圧する際の加熱温度は、前述の樹脂組成物の硬化温度が好ましい。加圧条件としては、 $2 \sim 20 \text{ kN/m}^2$ が好ましい。

[0155] このようにして製造される積層板は、繊維質基材と樹脂ワニスの硬化物とを含む繊維強化樹脂層を備える。積層板が備える繊維強化樹脂層の数は1層でもよく2層以上でもよい。前述の通り、積層板は、銅箔等の金属箔層を有していてもよい。

[0156] [封止材]

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物を封止材として用いる場合、樹脂組成物が適用される封止材の形状は、特に限定さ

れず、例えば、公知の半導体等で採用される形状と同様の形状を採用することができる。

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物を用いて封止材を形成する方法としては、例えばトランスファー成形法、又は圧縮成形法等を用いることができる。

実施例

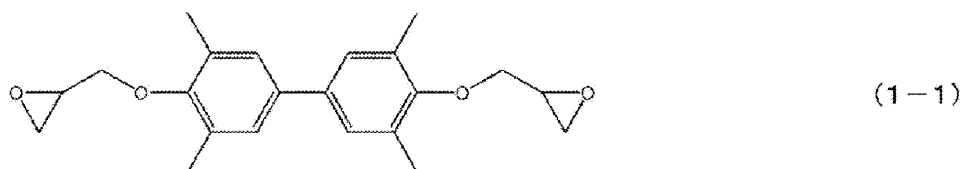
[0157] 以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明する。本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限又は下限の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は前記した上限又は下限の値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

[0158] [使用原料等]

以下の実施例及び比較例で用いた原料、及び反応生成物等の構造式は以下の通りである。

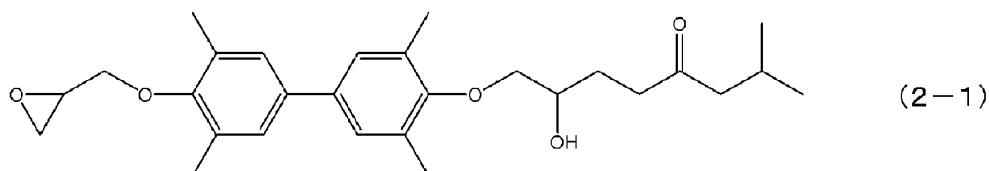
[0159] エポキシ樹脂（１－１）

[0160] [化8]



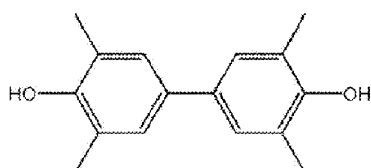
[0161] エポキシ樹脂（２－１）

[0162] [化9]



[0163] テトラメチルビフェノール（３－１）（三菱ケミカル社製）

[0164] [化10]



(3-1)

[0165] [測定・評価方法]

以下の実施例及び比較例で得られた多結晶体又はエポキシ樹脂の物性等の測定・評価方法は以下の通りである。

[0166] <エポキシ当量>

多結晶体のエポキシ当量は、「1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量」と定義され、JIS K 7236に準じて測定した。

[0167] <粉末X線回折(XRD)>

粉末試料のXRD測定は、PANalytical社製X'Pert Pro MPDでCuK α 線を用いて、集中法光学系で行った。

XRD解析ソフトJADE Proで、以下の各領域に関して、両端を結ぶ直線をバックグラウンドとして除去した後、プロファイルフィッティングを実施し、回折ピーク角度(2 θ)、及び半価幅(β)を導出した。

ピーク1: 8.9° ~ 9.3°、ピーク2: 15.1° ~ 15.5°、ピーク3: 19.4° ~ 19.8°、ピーク4: 24.9° ~ 25.3°

結晶子サイズは、装置由来のピークの広がりを補正した半価幅 β を用いて、下記式(A)(Scherrerの式)から算出した。

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (A)$$

(式A)において、各記号は以下の通りである。

D: 結晶子サイズ(Å)

K: シェラー定数 K=0.9

λ : X線の波長 $\lambda=1.54059$ (Å)

β : 半価幅(rad)

θ : ブラッグ角(rad)

ここで、 β は、実測の半価幅 β_0 、装置由来の半価幅 β_i を用いて下記式 (B) から算出した。 β_i は S i 粉末 (N I S T 6 4 0 c) の回折パターンより算出した半価幅を用いた。

$$\beta^2 = \beta_0^2 - \beta_i^2 \quad (B)$$

[0168] <ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の組成>

ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体中のエポキシ樹脂 (1-1)、(2-1) の含有割合については、J I S K 0 1 2 4 に基づき、以下の装置及び条件による L C 分析を行い、エポキシ樹脂 (1-1)、エポキシ樹脂 (2-1)、その他の成分で表される L C チャートの各 A r e a の面積%を、エポキシ樹脂 (1-1)、エポキシ樹脂 (2-1) 及びその他の成分の合計の面積%で除した割合 (質量%) として算出した。

装置 : W a t e r s 社製高速液体クロマトグラフィー W a t e r s 2 6 9 0
カラム : 東ソー社製 T S K g e l O D S - 1 2 0 A (カラム寸法 4 . 6 m m I . D . × 1 5 c m)

溶離液 : アセトニトリル / 水 = 3 0 / 7 0 を 6 0 分かけて 1 0 0 / 0 にする

グラジエント分析流速 : 1 m L / m i n

検出器 : U V (2 8 0 n m)

温度 : 3 5 ° C

試料濃度 : 0 . 1 %

インジェクション量 : 1 0 μ L

ピーク面積の解析ソフト : W a t e r s 社製 E m p o w e r 2

[0169] <融点>

多結晶体の融点は、示差走査熱量測定器 (日立ハイテクサイエンス製) を用いて測定した。サンプル 5 m g に対して 1 0 ° C / m i n で昇温したときの吸熱ピークトップ時の温度を融点として採用した。複数ピークトップが観測されたものについては、低温側から全てのピークトップ時の温度を表 1 に記載した。

[0170] <溶融粘度の測定>

150℃に調整したコーンプレート粘度計（東海八神（株）製）の熱板の上にビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を溶融させ、回転速度750rpmで溶融粘度（Poise）を測定した。

[0171] <結晶化日数の評価>

後述する各実施例及び比較例に示す通り、18Lペール缶内でエポキシ樹脂の結晶化を行った。多結晶体が得られるまでの日数を結晶化日数とし、表1に示す。結晶化日数が45日以下のものを、短期間で多結晶体を得られるものと評価した。なお、各実施例及び比較例で結晶化の処理（20℃で保持する処理）自体は60日間行っているが、表1に示す結晶化日数は、多結晶体が得られるまでの日数である。

[0172] <粉碎処理>

上記の結晶化日数の評価において18Lペール缶で結晶化して得られた、ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を18Lペール缶から抜き出し、粉碎機（ホソカワミクロン社製、フェザーミルFM-2）を用いて粉末化を実施し、以下の基準に従い粉碎性を判定した。

- ・ 粉碎時に装置内で固着が観察されないものを「A」と評価した。
- ・ 粉碎時に装置内で固着が観察されたもの又は結晶体が得られず粉碎を実施できなかったものを「B」と評価した。

[0173] <粒子径測定>

上記の粉碎処理を実施して得られた粉碎品に対して、粒子径を測定し、平均粒子径（ μm ）、D10（ μm ）、D50（ μm ）、D90（ μm ）を算出した。粒子径が50 μm より小さい場合は、レーザー散乱法（装置：マイクロトラック・ベル製3000EXII、分散媒：水）により測定し、粒子径が50 μm 以上の場合は、篩法（装置：筒井理化学製 Micro Vibro Sifter M-3T、篩目開き：32, 63, 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000 μm 、振動条件：目盛り5で2分）により測定した。

粒子径に係るパラメータは、実施例1～4のみで測定を行った。

[0174] [ビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体の製造及び評価]

[製造例]

温度計、攪拌装置、及び冷却管を備えた内容量10Lのオートクレーブに、原料フェノール：テトラメチルビフェノール（3－1）（三菱ケミカル社製）900g、エピクロルヒドリン4473g、イソプロピルアルコール1741g、及び水462gを仕込み、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713gを90分かけて滴下した。滴下と同時に、40℃から65℃まで90分かけて昇温した。その後、65℃で30分保持し反応を完了させ、65℃の温水1340gを加えて副生塩及び過剰の水酸化ナトリウムを溶解し、65℃で1時間静置した。静置後、分離した油層と水層から水層を抜き出した。その後、150℃の減圧下でエピクロルヒドリンを完全に除去し粗エポキシ樹脂を得た。

[0175] その後、メチルイソブチルケトン1974gを仕込み、65℃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28gを仕込み、60分反応させた後、水2000gを用いて水洗を4回行った。その後、150℃の減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去してエポキシ樹脂を得た。

[0176] [実施例1]

上述の製造例と同様の操作によりエポキシ樹脂を得た。その後、得られたエポキシ樹脂に対して、プロピレングリコールモノメチルエーテル中で3回晶析操作を行った。エポキシ樹脂を10kg得られるまで上記操作を複数回実施した。その後、150℃の減圧下でプロピレングリコールモノメチルエーテルを完全に除去して、18Lペール缶に所定量で充填し、150℃で6時間加温した後、20℃で60日結晶化を行い、実施例1のビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得た（製造方法（2））。ペール缶内に充填したエポキシ樹脂に対して、上述の方法により多結晶体が得られるまでの結晶化日数の評価を行った。該多結晶体を用いて、上述した各測定及び評

価を行った。

これらの結果を表 1 に示す。

[0177] [実施例 2]

上述の製造例と同様の操作により、エポキシ樹脂が 10 kg 得られるまで上記操作を複数回実施した。18 L ペール缶に得られたエポキシ樹脂を所定量で充填し、150℃で6時間加温した後、20℃で60日結晶化を行い、実施例 2 のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得た（製造方法（1））。ペール缶内に充填したエポキシ樹脂に対して、上述の方法により多結晶体得られるまでの結晶化日数の評価を行った。該多結晶体を用いて、上述した各測定及び評価を行った。

これらの結果を表 1 に示す。

[0178] [実施例 3]

上述の製造例と同様の操作によりエポキシ樹脂を得た。その後、温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量 10 L のオートクレーブに得られたエポキシ樹脂 2500 g、メチルイソブチルケトン 3000 g、及びジメチルスルホキシド 750 g を仕込み、反応温度を 65℃に昇温して均一に溶解させた後、8 質量%水酸化カリウム／イソプロパノール溶液を 123 g 加え、1.5 時間反応を行った。その後、メチルイソブチルケトン 750 g を加え、水 1000 g を用いて水洗を 4 回行った。その後、水 1000 g を用いて水洗を 4 回行った。その後、150℃の減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去してエポキシ樹脂を得た。エポキシ樹脂を 10 kg 得られるまで上記操作を複数回実施した。その後、18 L ペール缶に得られたエポキシ樹脂を所定量で充填し、150℃で6時間加温した後、20℃で60日結晶化を行い、実施例 3 のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得た（製造方法（3））。ペール缶内に充填したエポキシ樹脂に対して、上述の方法により多結晶体得られるまでの結晶化日数の評価を行った。該多結晶体を用いて、上述した各測定及び評価を行った。

これらの結果を表 1 に示す。

[0179] [実施例4]

上述の製造例と同様の操作によりエポキシ樹脂を得た。その後、温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量10Lのオートクレーブに得られたエポキシ樹脂2500g、メチルイソブチルケトン3000g、及びジメチルスルホキシド750gを仕込み、反応温度を65℃に昇温して均一に溶解させた後、8質量%水酸化カリウム／イソプロパノール溶液を123g加え、2時間反応を行った。その後、メチルイソブチルケトン750gを加え、水1000gを用いて水洗を4回行った。その後、150℃の減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去してエポキシ樹脂を得た。エポキシ樹脂を10kg得られるまで上記操作を複数回実施した。その後、18Lペール缶に得られたエポキシ樹脂を所定量で充填し、150℃で6時間加温した後、20℃で60日結晶化を行い、実施例4のビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を得た（製造方法（3））。ペール缶内に充填したエポキシ樹脂に対して、上述の方法により多結晶体を得られるまでの結晶化日数の評価を行った。該多結晶体を用いて、上述した各測定及び評価を行った。

これらの結果を表1に示す。

[0180] [比較例1]

上述の製造例と同様の操作によりエポキシ樹脂を得た。その後、温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量10Lのオートクレーブに得られたエポキシ樹脂2500g、メチルイソブチルケトン3000g、及びジメチルスルホキシド750gを仕込み、反応温度を65℃に昇温して均一に溶解させた後、8質量%水酸化カリウム／イソプロパノール溶液を246g加え、1時間反応を行った。その後、メチルイソブチルケトン750gを加え、水1000gを用いて水洗を4回行った。その後、150℃の減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去してエポキシ樹脂組成物を得た。エポキシ樹脂を10kg得られるまで上記操作を複数回実施した。その後、18Lペール缶に得られたエポキシ樹脂を所定量で充填し、150℃で6時間加温した後、20℃で60日結晶化を行い、実施例4のビフェノール型ジグリシジルエー

テルの多結晶体を得た。ペール缶内に充填したエポキシ樹脂に対して、上述の方法により多結晶体が得られるまでの結晶化日数の評価を行った。該多結晶体を用いて、上述した各測定及び評価を行った。

これらの結果を表 1 に示す。

[0181] [比較例 2]

18 L ペール缶での結晶化処理の条件を「20℃で60日」から、「5℃で60日」に変更したこと以外は比較例 1 と同様の工程を実施して得られた結果物を用いて、エポキシ当量 (g / e q)、X R D 測定、150℃溶融粘度 (P o i s e)、エポキシ樹脂 (1 - 1) 及び (2 - 1) の含有量 (%) の算出、並びに融点 (℃) の測定を行った。該結果物は結晶体ではなく、低軟化点の非晶体 (粘調性の液体) が得られたため、粉碎処理は実施しなかった。

これらの結果を表 1 に示す。

[0182]

[表1]

表 1

ピーク番号 回折角 2θ (°)	回折角 2θ	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
結晶化温度(°C)		20	20	20	20	20	5
ピーク1 8.9~9.3	回折角 2θ (°)	9.139	9.239	9.139	9.252	9.090	ピーク 検出されず
	結晶子サイズ(Å)	503	602	491	418	335	
ピーク2 15.1~15.5	回折角 2θ (°)	15.406	15.431	15.348	15.437	15.273	
	結晶子サイズ(Å)	432	439	410	312	288	
ピーク3 19.4~19.8	回折角 2θ (°)	19.655	19.721	19.647	19.710	19.531	
	結晶子サイズ(Å)	392	434	380	301	250	
ピーク4 24.9~25.3	回折角 2θ (°)	25.145	25.198	25.127	25.189	25.012	
	結晶子サイズ(Å)	338	387	324	273	249	
エポキシ当量(g/eq)		177	185	197	206	213	213
融点(°C)		115	106	104	96, 104	76, 96	ピーク 検出されず
150°C ICI粘度 (Poise)		0.01	0.05	0.08	0.15	0.25	0.25
化合物(1-1)(重量%)		99.9	90.0	81.7	75.3	77.4	77.4
化合物(2-1)(重量%)		0	0	0.40	0.83	0.92	0.92
結晶化に要した時間(日)		1.5	2.0	17	28	54	結晶化せず
粉碎性		A	A	A	A	B	B
平均粒子径(μm)		17	359	465	2487	—	—
D10(μm)		7	129	164	554	—	—
D50(μm)		15	284	378	2257	—	—
D90(μm)		28	691	825	3983	—	—

[0183] [結果の評価]

実施例 1 ~ 4 より、本実施形態に係るビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体は、短時間で結晶化するため工程時間を短縮でき、かつ、粉碎時に装置内で固着が発生しないため、固着発生時の清掃負荷を低減できる。

また、本実施形態に係るビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体は、熔融粘度が低いため、封止材製造時の混練性及び無機充填剤の充填性に優れ、半導体製造時のワイヤー流れを防止した高流動性の半導体封止材を与えることができる。

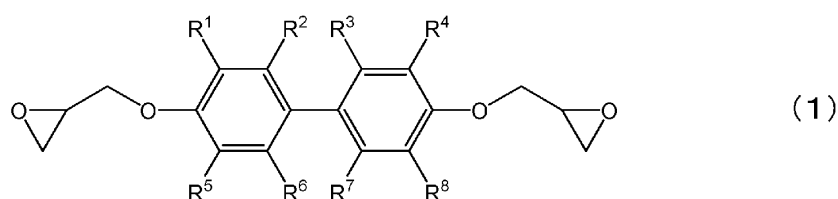
この結果より、本実施形態に係るビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体は、粉碎性及び流動性に優れるために、エポキシ樹脂及び半導体封止材等の製造における生産性を向上させることができる。また、本実施形態に係るビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体であれば、多結晶体自体の製造における生産効率を向上させ、作業負荷を低減することができる。

。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるエポキシ化合物を含み、CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、8.9～9.3degに回折角（2 θ ）を有するピークから算出される結晶子サイズが、355Å以上100,000Å以下である、ビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[化1]



（上記式（１）中、R¹～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数2～12のアルケニル基又は置換基を有してもよい炭素数2～12のアルキニル基である。）

[請求項2] 平均粒子径が0.5～10000 μ mである、請求項1に記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[請求項3] 粉砕物である、請求項1又は2に記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[請求項4] 融点が80℃以上である、請求項1又は2に記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

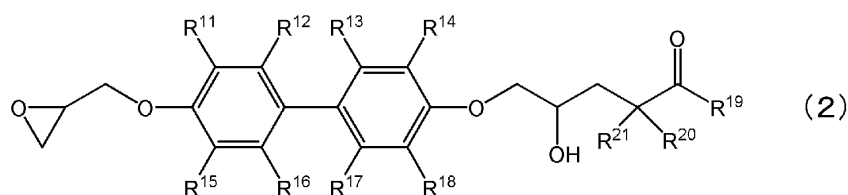
[請求項5] CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、15.1～15.5degに回折角（2 θ ）を有するピークから算出される結晶子サイズが、294Å以上100,000Å以下である、請求項1又は2に記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[請求項6] CuK α 線にて測定される粉末X線回折パターンにおいて、さらに

15.1～15.5deg、19.4～19.8deg、及び24.9～25.3degの回折角(2θ)に回折ピークを有する、請求項1又は2に記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[請求項7] さらに下記式(2)で表されるエポキシ化合物を含む、請求項1又は2に記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体。

[化2]



(上記式(2)中、R¹¹～R¹⁸は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数2～12のアルケニル基又は置換基を有していてもよい炭素数2～12のアルキニル基であり；R¹⁹～R²¹は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数6～12の置換基を有していてもよいアリール基であり、前記R¹⁹と前記R²⁰は互いに結合して、炭素数1～12の環状構造を形成してもよい。)

[請求項8] 請求項1又は2に記載のビスフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体及び硬化剤を含み、固形分としての全エポキシ樹脂成分100質量部に対し、前記硬化剤を0.01～1000質量部含む、樹脂組成物。

[請求項9] 前記硬化剤がフェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤及びアミド系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項8に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 請求項8に記載の樹脂組成物の硬化物。

- [請求項11] 請求項 1 又は 2 に記載のビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物を含む、電気・電子部品。
- [請求項12] 請求項 1 又は 2 に記載のビフェノール型ジグリシジルエーテルの多結晶体を含む樹脂組成物の硬化物を含む、電気・電子部品。