

明 細 書

発明の名称：

フェノール混合物、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、硬化物及び電気・電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、フェノール混合物に関し、より詳細には、耐熱性に優れるエポキシ樹脂を提供するために、ある特定の組成に限定したエポキシ樹脂製造用原料のフェノール混合物、それを用いたエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、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、電気的性質等に優れた硬化物となることから、接着剤、塗料、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として多用されている。

[0003] 近年の半導体の著しい技術発展に伴い、次世代パワー半導体にSiCやGaNなどの素子が使用されるようになってきたが、これらは現在主流のSi素子よりも高い温度で使用されるため、保護部材である封止材においても高温環境下に耐えられるよう、特に耐熱性の向上が求められてきている。

[0004] テトラメチルビフェノール型のエポキシ樹脂は、一般的に、原料のビフェノールとエピハロヒドリンを縮合反応させることによって得ることができるが、テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂の原料の一つとして、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール（以下、TMBPと略記することがある。）が知られている。

特許文献1～3には、特定の不純物の含有量が特定の範囲である3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールやその製造方法が記載されており、そのTMBPとエピクロロ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2003-327554号公報

特許文献2：特開2004-2830号公報

特許文献3：特開昭61-268641号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1～3に記載のTMGPLを用いたテトラメチルビフェノール型のエポキシ樹脂では、そのエポキシ樹脂又はエポキシ樹脂組成物を用いた硬化物のガラス転移温度（ T_g ）や5%重量減少温度が低いため、耐熱性が上がらない傾向にあった。

本発明の課題は、近年要求される高い耐熱性を実現できるエポキシ樹脂製造原料として最適なフェノール混合物、それを用いたエポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、硬化物及び電気・電子部品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールには、その製造工程において発生する種々の副成分が含まれ、従来はそれらの副成分を極力低減すべく、反応条件の最適化や精製等をおこなっていたが、敢えて特定の副成分を特定量存在させた3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールを用いて得られるエポキシ樹脂が、優れた耐熱性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち本発明の要旨は、次の[1]～[8]に存する。

[1] 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールを主成分とするフェノール混合物であって、ポリフェニレンエーテルを0.3重量%より多く10.0重量%未満含有する、フェノール混合物。

〔２〕 更に、テトラメチルジフェノキノンを用いたエポキシ樹脂の硬化物に比べて、高い耐熱性を有するエポキシ樹脂の硬化物を得ることができることから、本発明の一実施形態に係るフェノール混合物及びこれを用いて得られるエポキシ樹脂は、テトラメチルジフェノール型エポキシ樹脂の製造用原料として最適な原料として使用することができる。

〔３〕 〔１〕又は〔２〕に記載のフェノール混合物とエピハロヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂。

〔４〕 〔３〕に記載のエポキシ樹脂１００重量部に対し、硬化剤を０．０１～１０００重量部含むエポキシ樹脂組成物。

〔５〕 前記硬化剤がフェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、第３級アミン、酸無水物系硬化剤、アミド系硬化剤、及びイミダゾール類からなる群から選ばれる少なくとも１種である、〔４〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔６〕 前記エポキシ樹脂組成物中の前記エポキシ樹脂とは異なるエポキシ樹脂を更に含む、〔４〕又は〔５〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔７〕 〔４〕～〔６〕のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

〔８〕 〔４〕～〔６〕のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる電気・電子部品。

発明の効果

〔０００９〕 本発明によれば、従来のＴＭＢＰＬを用いたエポキシ樹脂の硬化物に比べて、高い耐熱性を有するエポキシ樹脂の硬化物を得ることができることから、本発明の一実施形態に係るフェノール混合物及びこれを用いて得られるエポキシ樹脂は、テトラメチルジフェノール型エポキシ樹脂の製造用原料として最適な原料として使用することができる。

また、このエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物や、これらを硬化して得られる硬化物、及び当該エポキシ樹脂を含む半導体封止材などの電気・電子部品は、従来使用されてきた温度領域よりも高い温度領域で使用が継続できることが期待される。

発明を実施するための形態

〔００１０〕 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、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。なお、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。

[0011] [フェノール混合物]

本発明の第一の実施形態に係るフェノール混合物は、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールを主成分とし、ポリフェニレンエーテル（以下、PPEと略記することがある）を0.3重量%より多く10.0重量%未満含有し、テトラメチルジフェノキノン（以下、DPQと略記することがある）を1.3～4.0重量%含有するフェノール混合物である。

[0012] なお、本実施形態のフェノール混合物は、TMBPを主成分として、複数の副成分を含むことから「フェノール混合物」と呼称されるが、フェノール化合物を取得することを目的としないプロセスにより、TMBP及びその他成分よりなる「混合物」として取得されたものも本実施形態のフェノール混合物に含まれる。なお、当業界では、単一の成分でない混合物等であっても、単に「フェノール」や「フェノール化合物」と表現・呼称されたり、販売されたりすることもある。

[0013] 本実施形態のフェノール混合物を用いて得られるエポキシ樹脂が、優れた耐熱性を示す理由は、明らかではないが、次のようなことが推測される。

即ち、本実施形態のフェノール混合物中において、比較的分子量の高いPPEを特定の割合で含むことで、それを用いて得られるエポキシ樹脂を硬化して硬化物とした際に何らかの形で硬化物の架橋密度の上昇に寄与し、その結果、耐熱性の向上に影響を与えていると推測される。PPEが多くなるほど、硬化物の架橋密度が上昇するため、硬化物のT_gや5%重量減少温度が上昇する傾向にあり、少なくなるほど、高分子成分の低下により硬化物のT_gや5%重量減少温度が低下する傾向にある。

[0014] また、本実施形態のフェノール混合物がDPQを含有する場合、DPQそのものの融点は222℃であり、沸点も高いと予想されるため、DPQを特定の割合で含むことで、それを用いて得られるエポキシ樹脂を硬化して硬化

物を製造した際に、T_gと5%重量減少温度が十分高く、耐熱性に優れた硬化物を与えると思われる。DPQの含有量が多くなるほど、架橋密度が上昇し、得られる硬化物のT_gや5%重量減少温度が向上する傾向にあり、また、少なくなるほど、硬化物のT_gや5%重量減少温度が低下する傾向にある。

[0015] 上記理由から、PPEの含有量は、好ましくは、0.5重量%～8.0重量%であり、より好ましくは、1.0重量%～7.5重量%であり、更により好ましくは、1.5重量%～5.0重量%である。

DPQの含有量は、好ましくは、1.5重量%～3.5重量%であり、より好ましくは、2.0重量%～3.0重量%である。

[0016] 本実施形態のフェノール混合物は、TMGPLを主成分とするが、「主成分とする」とは、具体的には、TMGPLは80重量%以上含まれていることが好ましく、より好ましくは、85重量%以上であり、更により好ましくは90重量%以上である。

[0017] 本実施形態のフェノール混合物は、上述した主成分であるTMGPL、PPEやDPQ以外にも他の複数の副成分を含んでいてもよい。副成分としては、特に限定されないが、好ましくは、4-(2,6-ジメチルフェノキシ)-2,6-ジメチルフェノール（以下、EDと略記することがある）、2,6-キシレノール（以下、XNLと略記することがある）が挙げられる。

[0018] フェノール混合物が、EDを含む場合、その含有量は、特に限定されないが、好ましくは、0.2重量%以下であり、より好ましくは、0.1重量%以下である。フェノール性水酸基が1官能であるEDを0.2重量%以下とすると、エポキシ樹脂の硬化物を製造した際に、T_gと5%重量減少温度が十分高く、耐熱性に優れた硬化物を与えるので、好ましい。

フェノール混合物が、XNLを含む場合、その含有量は、特に限定されないが、好ましくは、0.1～3.4重量%であり、より好ましくは、0.3～2.5重量%であり、更により好ましくは、0.5～2.0重量%である。フェノール性水酸基が1官能である2,6-キシレノールが少ないほど、

エポキシ樹脂の硬化物を製造した際に、 T_g と5%重量減少温度が十分高く、耐熱性に優れた硬化物を与え、多くなるほど、フェノール混合物を製造するにあたって、工業的な規模における生産性向上が高くなる傾向にある。

フェノール混合物の組成は、後述の実施例の項に記載される方法で測定することができる。

[0019] 本発明の第二の実施形態は、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールを主成分とし、DPQを1.3~4.0重量%含有し、XNLを0.1~3.4重量%含有する、フェノール混合物である。3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、DPQ、及びXNLの含有量の好ましい範囲は上記態様と同様である。

[0020] 本発明の第三の実施形態は、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールを主成分とし、EDを0.2重量%以下含有し、XNLを0.1~3.4重量%含有する、フェノール混合物である。3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、ED、及びXNLの含有量の好ましい範囲は上記態様と同様である。

[0021] 本発明の第四の実施形態は、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールを主成分とし、EDを0.2重量%以下含有し、DPQを1.3~4.0重量%含有するフェノール混合物である。3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、ED、及びDPQの含有量の好ましい範囲は上記態様と同様である。

[0022] [フェノール混合物の製造方法]

第一ないし第四の実施形態のフェノール混合物の製造方法には特に制限はないが、例えば、代表的な製造方法として、界面活性剤を含有するアルカリ性水溶媒中、金属触媒及び酸化剤の存在下で2, 6-キシレノールを酸化二量化する工程を含む製造方法が挙げられる。

[0023] 反応溶媒として使用する水の量は、2, 6-キシレノール1kg当たり、通常0.5~10kg、好ましくは1~5kgである。界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹼、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン

酸、アルキル硫酸塩などが挙げられる。好ましくはラウリル硫酸ナトリウムである。界面活性剤の使用量は、2, 6-キシレノール1 mol 当たり、通常0.01~50 mmol の範囲である。好ましくは0.1~10 mmol の範囲である。

[0024] アルカリ性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素塩、ホウ酸ナトリウム、ホウ砂などのホウ素化合物、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素カリウム等のアルカリ金属リン酸塩、トリエチルアミン、ピリジン等のアミン塩基類が挙げられる。これらの中では、収率、選択率の面からホウ素化合物が好ましい。特に好ましくはホウ砂である。アルカリ性物質の使用量は、通常、反応系のpHが8~11の範囲に保たれる程度である。

[0025] 金属触媒としては銅化合物が好適に使用される。銅化合物は、一価又は二価のどちらでもよく、その具体例としては、ハロゲン化銅、水酸化銅、硫酸銅、硝酸銅、カルボン酸銅、アルキル硫酸銅などが挙げられる。金属触媒の使用量は、2, 6-キシレノール1 mol あたり0.005~0.1 mmol である。好ましくは0.01~0.06 mmol である。

[0026] 酸化剤としては、酸素ガスの他、空気などの酸素含有ガスが使用される。好ましくは酸素が使用される。酸化剤の使用量は2, 6-キシレノール1 mol 当たり、0.01~1 mol の範囲である。好ましくは0.1~0.6 mol である。酸化剤の使用量を特定の範囲とすることで、フェノール混合物中の4-(2, 6-ジメチルフェノキシ)-2, 6-ジメチルフェノール、テトラメチルジフェノキノン、及び2, 6-キシレノールの割合を特定の範囲とすることができる。反応温度は通常50~100℃、反応圧力は、気相中の酸素濃度にもよるが、大気圧~30気圧の範囲である。反応時間は通常1~24時間であり、好ましくは5~15時間である。

[0027] 2, 6-キシレノールを酸化二量化する工程の後、以下の工程を含むことが好ましい。すなわち、得られた反応液をpH7.5~9.0に維持しながら

ら加熱し、水及び未反応 2, 6-キシレノールを留去する。この場合、窒素などの不活性ガスにより反応系内を置換した後に pH 調節を行うのが好ましい。pH 調節に使用する酸としては、特に限定されないが、一般に鉱酸が使用される。特に、硫酸又は塩酸が好ましい。pH を上記範囲とすることで、ポリフェニレンエーテル及びその他の成分の含有量を各実施形態の規定の範囲内とすることができる。反応圧力は、特に限定されないが、常圧下又は減圧下で行うことができる。

[0028] 次いで、得られる生成液に酸を添加して pH を 2～6.9 とした後、アルコールを加えて混合攪拌することにより、混合液を得る。アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等の炭素数 1～4 の低級アルコールが好適に使用される。この場合、アルコール/水の重量比は、通常 1/1～10/1 であり、好ましくは 2/1～5/1 である。混合液の調製には、反応スラリーからの同伴水が利用されるが、フェノール混合物を固体として回収した場合は水を添加する。

水とアルコールとの混合比率を上記の範囲とすることにより、第一ないし第四の実施形態のフェノール混合物の収率を高く維持することができる。混合液中のフェノール混合物の濃度は通常 5～50 重量%とされる。混合攪拌の際の温度は、通常 40～100℃、好ましくは 50～90℃である。混合攪拌する時間は、通常 0.1～5 時間、好ましくは 0.3～2 時間である。

[0029] 次いで、得られた混合液を固液分離してフェノール混合物を回収する。固液分離は、濾過、遠心分離などの手段が採用される。固液分離する際の混合液の温度は、通常 35～70℃、好ましくは 40～65℃とされる。この他、加熱、減圧によってフェノール混合物を回収することができる。

[0030] [エポキシ樹脂]

本発明の別の形態に係るエポキシ樹脂は、本発明の第一ないし第四のいずれかの実施形態に係るフェノール混合物とエピハロヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂である。

本実施形態のエポキシ樹脂は、本発明の第一ないし第四のいずれかの実施形態に係るフェノール混合物より作製されるものであるが、フェノール混合物中のPPEやDPQ等は、エピハロヒドリンとの反応時に、反応に寄与するもの、反応に寄与せずにそのまま残存するもの、反応中に系外に留出するものなどがある。そのため、得られるエポキシ樹脂において、フェノール混合物中に含まれるPPEやDPQの存在やその形態を特定したり、分析によって、エポキシ樹脂の構造を特定するのは困難である。

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とのがあるが、当業界ではいずれのエポキシ化合物も「エポキシ樹脂」と表現され、販売されることがある。また、当業界では、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、単に「エポキシ樹脂」と呼称することもある。

[0031] [エポキシ当量]

本実施形態のエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂から得られる硬化物の耐熱性を向上させる観点から、エポキシ当量が186～189 g／当量（以下、g／eqと記載することもある。）であることが好ましい。エポキシ当量を上記特定の範囲とすることで、優れた硬化特性が得られるものと考えられる。

エポキシ当量は、反応に用いるエピハロヒドリンやアルカリ金属水酸化物の量に応じて増大する。

なお、本発明において「エポキシ当量」とは、「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 K7236に準じて測定することができる。

[0032] [エポキシ樹脂の製造方法]

本実施形態のエポキシ樹脂の製造方法は特に制限はないが、アルカリ金属水酸化物存在下で本発明の第一ないし第四のいずれかの実施形態に係るフェノール混合物とエピハロヒドリンを反応させて得る方法が挙げられる。

このような方法でエポキシ樹脂を製造する場合、原料として少なくとも本発明の第一ないし第四のいずれかの実施形態に係るフェノール混合物とエピ

ハロヒドリンとを用いるが、上記フェノール混合物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」と称する場合がある。）を併用してエポキシ樹脂を製造してもよい。ただし、本実施形態のエポキシ樹脂を用いて得られる硬化物の耐熱性を向上させる観点から、本実施形態のフェノール樹脂組成物を単独で使用する方が好ましい。

ここで「多価ヒドロキシ化合物」とは2価以上の水酸基を有するフェノール化合物の総称である。

[0033] 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、ピフェノール、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、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、本発明の第一ないし第四のいずれかの実施形態に係るフェノール混合物を除く。）や、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等が例示される。

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等が挙げられる。

[0034] エピハロヒドリンの使用量は、原料として用いる上記フェノール混合物と

、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と、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 2 ～ 10.0 当量、特に 4 ～ 8 当量であることが好ましい。エピハロヒドリンの量が上記下限以上であると、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好ましい。一方、エピハロヒドリンの量が上記上限以下であると、生産効率が向上する傾向にあるため好ましい。なお、エピハロヒドリンとしては、通常、エピクロロヒドリン又はエピブROMOヒドリンが用いられるが、本実施形態ではエピクロロヒドリンが好ましい。

[0035] アルカリ金属水酸化物の使用量は、エポキシ樹脂の原料である全多価ヒドロキシ化合物の水酸基 1 当量当たり通常 0.8 ～ 1.6 当量、好ましくは 1.0 ～ 1.4 当量である。上記使用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の状態で加えて反応させる。アルカリ金属水酸化物の量が上記下限以上であると、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好ましい。また、アルカリ金属水酸化物の量が上記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いため好ましい。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が挙げられる。

[0036] 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 30 ～ 100℃である。反応温度が上記下限以上であると、反応を進行させやすく、且つ反応を制御しやすいため好ましい。また、反応温度が上記上限以下であると、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好ましい。

[0037] 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ってもよい。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 0.5 ～ 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

属水酸化物の添加にかける時間が上記下限以上であると、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好ましい。添加にかける時間が上記上限以下であると、塩素不純物が生成しにくくなるため好ましく、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粗エポキシ樹脂を得ることができる。

[0038] 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等の第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）フェノール等の第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等のイミダゾール類、エチルトリフェニルホスホニウムアイオダイド等のホスホニウム塩、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。

[0039] 更に、この反応においては、エタノール、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、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジオキサン、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、ジメチルスルホキシド、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使用してもよい。

[0040] 上記のようにして製造された粗エポキシ樹脂を再度、アルカリ金属水酸化物と反応させて精製することにより、本実施形態のエポキシ樹脂を得ることができる。

[0041] 以下に本実施形態のエポキシ樹脂を製造するためのアルカリによる処理条件について記載するが、条件によっては反応速度が変わりうるため、反応中の適切なタイミングにサンプリングを行い、エポキシ当量を分析することで所望のエポキシ樹脂を得ることができる。

[0042] 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、作業性等の面から、ケトン系の有機溶媒を用いることが好ましい。また、より加水分解性塩素量を下げる観点から、非プロトン性極性溶媒を用いてもよい。

ケトン系の有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒が挙げられる。後処理の容易さなどから、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。

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、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、入手しやすく、加水分解性塩素量を低減しやすいことから、ジメチルスルホキシドが好ましい。

[0043] 上記のケトン系有機溶媒と非プロトン性極性溶媒とを混合使用する場合、これらの合計に対して非プロトン性極性溶媒の割合が1～80重量%、好ましくは5～30重量%となるように用いることが好ましい。

上記の溶媒の使用量は、アルカリ金属水酸化物による処理に供する液中のエポキシ樹脂の濃度が通常1～90重量%となる量であり、好ましくは5～80重量%となる量である。

[0044] アルカリ金属水酸化物としては、固体又は溶液を使用することができる。水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられ、好ましくは水酸化ナトリウムである。また、アルカリ金属水酸化物は、有機溶媒や水に溶解したものを使用してもよい。好ましくは、アルカリ金属水酸化物を水溶媒、又は有機溶媒に溶解した溶液として用いる。

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エポキシ樹脂100重量部に対して0.1重量部以上、20重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エポキシ当量を調整することが可能となる。

アルカリ金属水酸化物の量が上記範囲内であると、本実施形態のエポキシ樹脂を得られやすい。

反応温度は好ましくは $10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $20 \sim 90^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は好ましくは $0.1 \sim 15$ 時間、より好ましくは $0.3 \sim 10$ 時間である。反応温度が上記範囲内であると、本実施形態のエポキシ樹脂を得られやすい。

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生塩を除去し、更に有機溶媒を減圧留去及び／又は水蒸気蒸留で除去して、本実施形態のエポキシ樹脂を得ることができる。

[0045] [エポキシ樹脂組成物]

本発明の別の形態に係るエポキシ樹脂組成物は、少なくとも前述した本発明の一実施形態に係るエポキシ樹脂と硬化剤を含む。また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、本実施形態の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、無機充填材、カップリング剤等を適宜配合することができる。

上記エポキシ樹脂を含む本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、優れた耐熱性などの各種用途に要求される諸物性を十分に満たす硬化物を与えるものである。

[0046] [硬化剤]

本発明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。なお、本発明においては通常、「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。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物において、硬化剤の含有量は、固形分としての全エポキシ樹脂成分 100 重量部に対して好ましくは $0.1 \sim 1000$ 重量部である。また、より好ましくは 500 重量部以下であり、更に好ましくは 300 重量部以下である。本発明において、「固形分」とは溶媒を除

いた成分を意味し、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。また、「全エポキシ樹脂成分」の量とは、本実施形態のエポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の量であり、本実施形態のエポキシ樹脂組成物が本発明の一実施形態に係るエポキシ樹脂のみを含む場合は、当該エポキシ樹脂の量に相当し、本発明の一実施形態に係るエポキシ樹脂と他のエポキシ樹脂を含む場合は、本発明の一実施形態に係るエポキシ樹脂と他のエポキシ樹脂の合計量に相当する。

[0047] 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、芳香族アミンなどのアミン系硬化剤（ただし、第3級アミンを除く）、第3級アミン、酸無水物系硬化剤、アミド系硬化剤、イミダゾール類等が挙げられる。

このうち、フェノール系硬化剤を含むことにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、優れた耐熱性、耐応力性、耐吸湿性、難燃性等を得ることができるため、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。また、耐熱性等の観点からは、酸無水物系硬化剤、アミド系硬化剤を含むことが好ましい。また、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。

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て用いてもよい。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、エポキシ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。

[0048] <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、ピフェノール、テトラメチルピフェノール、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

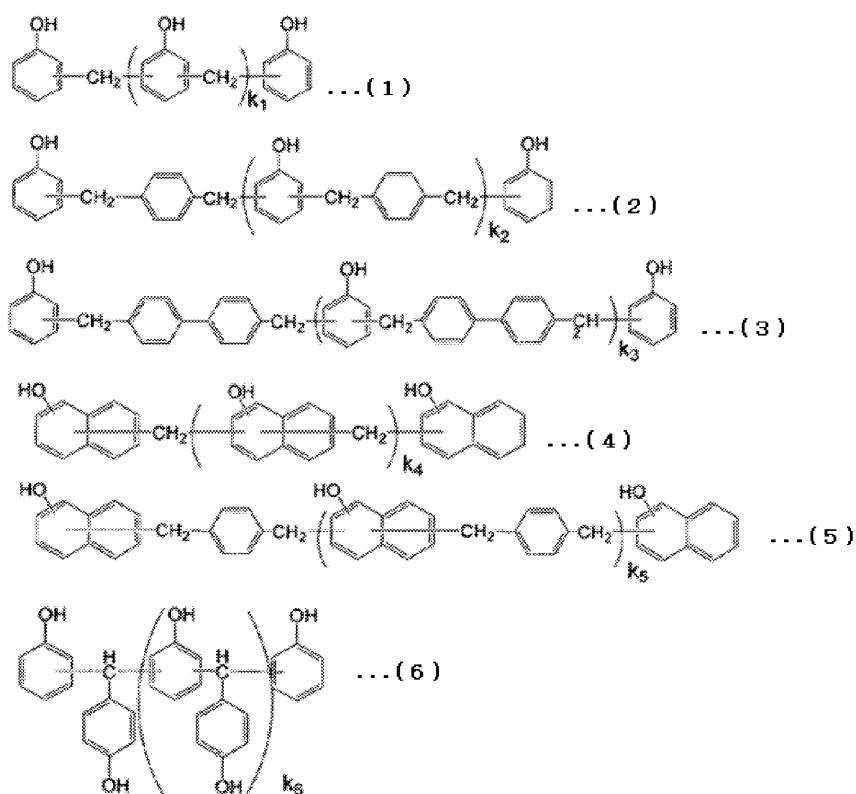
ルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、ビスフェノール A ノボラック樹脂、トリスフェノールメタン型樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノール A、臭素化フェノールノボラック樹脂等の種々の多価フェノール類や、種々のフェノール類とベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキサール等の種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類、キシレン樹脂とフェノール類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類、重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂、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、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。

これらの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て用いてもよい。

[0049] 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、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（1）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（2）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（3）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（4）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（5）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（6）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（7）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（7）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（8）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（８）で表される化合物）等が好ましく、特にフェノールノボラック樹脂（例えば下記式（１）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（２）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（３）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（７）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（７）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（８）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（８）で表される化合物）が好ましい。

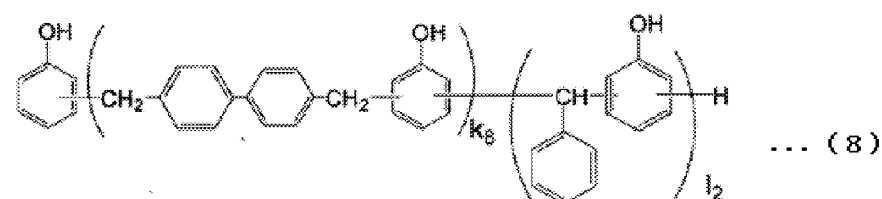
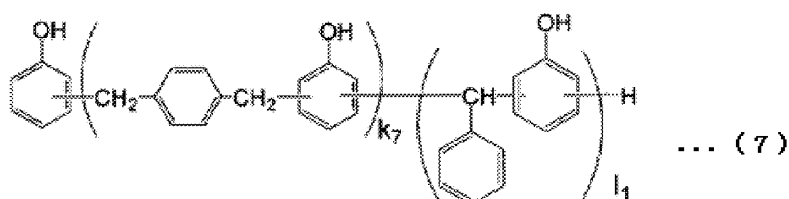
[0050] [化1]



（ただし、上記式（１）～（６）において、 $k_1 \sim k_6$ はそれぞれ０以上の整

数を示す。)

[化2]



(ただし、上記式 (7)、(8) において k_7 、 k_8 、 l_1 、 l_2 はそれぞれ 1 以上の整数を示す。)

[0051] フェノール系硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分 100 重量部に対して好ましくは 0.1 ~ 1000 重量部であり、より好ましくは 500 重量部以下、更に好ましくは 300 重量部以下、特に好ましくは 100 重量部以下である。

[0052] <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、芳香族アミン類等が挙げられる。

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、トリエチレンテトラミン、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、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。

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、ポリオキシプロピレントリアミン類等が例示される。

脂環式アミン類としては、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、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、ノルボルネンジアミン等が例示される。

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、 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。

以上で挙げたアミン系硬化剤は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。

上記のアミン系硬化剤は、エポキシ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の範囲となるように用いることが好ましい。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好ましい。

[0053] 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、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。

以上で挙げた第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。

上記の第3級アミンは、エポキシ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の範囲となるように用いることが好ましい。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好ましい。

[0054] <酸無水物系硬化剤>

酸無水物系硬化剤としては、酸無水物、酸無水物の変性物等が挙げられる。

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-シクロヘキサン-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等が挙げられる。

[0055] 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、ネオペンチル

グリコール等のアルキレングリコール類や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、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。

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。

以上で挙げた酸無水物系硬化剤は1種のみでも2種以上を任意の組み合わせ及び配合量で組み合わせ用いてもよい。

酸無水物系硬化剤を用いる場合、エポキシ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の範囲となるように用いることが好ましい。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好ましい。

[0056] <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及びその誘導体、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。

アミド系硬化剤を用いる場合、エポキシ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重量%となるように用いることが好ましい。

[0057] <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テイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、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、及び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。なお、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、本発明においては硬化剤として分類するものとする。

以上に挙げたイミダゾール類は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。

イミダゾール類を用いる場合、エポキシ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イミダゾール類が0.1～20重量%となるように用いることが好ましい。

[0058] <他の硬化剤>

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は前記硬化剤以外に他の硬化剤を含んでもよい。本実施形態のエポキシ樹脂組成物に使用することのできる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。

これらの他の硬化剤は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。

[0059] [他のエポキシ樹脂]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、本実施形態のエポキシ樹脂以外に、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、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の耐熱性、耐応力性、耐吸湿性、難

燃性等を向上させることができる。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物に用いることのできる他のエポキシ樹脂は、本実施形態のエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂すべてが該当するが、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、本実施形態のエポキシ樹脂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、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。

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。

[0060] これらの中でも組成物の流動性、更には硬化物の耐熱性や耐吸湿性や難燃性等の観点から、上記エポキシ樹脂の中で、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、本発明の一実施形態に係るエポキシ樹脂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、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。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物が、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重量部に対して好ましくは0.01～60重量部であり、より好ましくは40重量部以下、更に好ましくは30重量部以下、特に好ましくは20重量部以下、一方、より好ましくは1重量部以上である。

[0061] [硬化促進剤]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、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。

硬化促進剤は特に制限されないが、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、ハロゲン化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。

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

イン、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、アルキルジアリールホスフィン等の有機ホスフィン類又はこれら有機ホスフィン類と有機ボロン類との錯体やこれら有機ホスフィン類と無水マレイン酸、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、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。

[0062] 以上に挙げた硬化促進剤の中でも有機ホスフィン類、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。また、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。

硬化促進剤は、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分100重量部に対して0.1重量部以上20重量部以下の範囲で用いることが好ましい。より好ましくは0.5重量部以上、更に好ましくは1重量部以上であり、一方、より好ましくは15重量部以下、更に好ましくは10重量部以下である。硬化促進剤の含有量が上記下限値以上であると、良好な硬化促進効果を得ることができ、一方、上記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好ましい。

[0063] [無機充填材]

本実施形態のエポキシ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、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。

無機充填材を使用することにより、エポキシ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、また、半導体封止材全体の吸湿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。

[0064] 無機充填材の平均粒子径は、通常0.01～50 μ m、好ましくは1～40 μ m、より好ましくは2～30 μ mである。平均粒子径が上記下限値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好ましく、また、平均粒子径が上記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好ましい。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物に無機充填材を用いる場合、無機充填材はエポキシ樹脂組成物全体の60～95重量%の範囲で配合することが好ましい。

[0065] [離型剤]

本実施形態のエポキシ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や、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及びその金属塩類、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。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物に離型剤を配合する場合、離型剤の配合量は、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.1～5.0重量部、より好ましくは0.5～3.0重量部である。離型剤の配合量が上記範囲内であると、エポキシ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好ましい。

[0066] [カップリング剤]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物には、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く、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、チタネートカップリング剤等が挙げられる。

[0067] 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、 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、 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、 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、更に、エポキシ系、アミノ系、ビニル系の高分子タイプのシラン等が挙げられる。

[0068] 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、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。

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。

[0069] 本実施形態のエポキシ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重量部に対し、好ましくは0.1～3.0重量部である。カップリング剤の配合量が上記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り、一方、カップリング剤の配合量が上記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好ましい。

[0070] [その他の配合成分]

本実施形態のエポキシ樹脂組成物には、前記した以外の成分（以下、「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、顔料等が挙げられ、必要に応じて適宜配合することができる。ただし、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は上記で挙げた成分以外のものを配合することを何ら妨げるものではない。

本実施形態のエポキシ樹脂組成物に用いられうる難燃剤としては、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、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、ホスフィン類等のリン系難燃剤、メラミン誘導体等の窒素系難燃剤及び水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤等が挙げられる。

[0071] [硬化物]

本発明の一実施形態に係るエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより、耐熱性に優れた硬化物を得ることができる。すなわち、本発明の別の形態は、本発明の一実施形態に係るエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物である。

エポキシ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が、通常、加熱による熱硬化反応により硬化物を得ることができる。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100～300℃である。また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、0.01～20時間が好ましく、より好ましくは0.1～10時間である。反応時間が上記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好ましい。一方、反応時間が上記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好ましい。

[0072] 本実施形態の硬化物は耐熱性に優れる。好ましくは硬化物のガラス転移温度（ T_g ）が130℃以上、5%重量減少温度が390℃以上である。硬化物のガラス転移温度が高く、5%重量減少温度が高い程、環境温度が高い状況でも物性を維持することができるため好ましい。

ここで、ガラス転移温度（ T_g ）、5%重量減少温度は、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

[0073] [用途]

本実施形態の硬化物は耐熱性に優れるため、本発明の各形態に係るフェノール樹脂組成物、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、及び硬化物は、これら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、自動車用電着塗料、船舶・橋梁用重防食塗料、飲料用缶の内面塗装用塗料等の塗料分野；積層板、半導体封止材、絶縁粉体塗料、コイル含浸用等の電気電子分野；橋梁の耐震補強、コンクリート補強、建築物の床材、水道施設のライニング、排水・透水舗装、車両・航空機用接着剤の土木・建築・接着剤分野等の用途のいずれにも好適に用いることができる。これらの中でも特に半導体封止材・積層板の様な電気・電子部品用途に有用である。

本発明の一実施形態に係るエポキシ樹脂組成物は、硬化後に前記用途に使用してもよく、前記用途の製造過程において硬化させてもよい。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明するが、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。なお、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。

[0075] [測定・評価方法]

<フェノール混合物の組成>

(1) 2, 6-キシレノール(XNL)及び4-(2, 6-ジメチルフェノキシ)-2, 6-ジメチルフェノール(ED)の分析: ガスクロマトグラフ法で定量した。カラムには架橋度5%のフェニルメチルシリコーンキャピラリーカラム(J&W社製「CBP-5」)、検出器には水素炎イオン化検出器(FID)、内部標準物質にはジフェニルを使用し、測定試料はアセトン25 mLに試料2 gを溶解して調製した。

(2) テトラメチルジフェノキノン(DPQ)の分析: 分光光度法で定量した。セル長は10 mm、測定波長は420 nmであり、測定試料は、試料0.5 gをクロロホルム100 mLに定容して調製した。

(3) ポリフェニレンエーテル(PPE)、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール(TMBPL)の分析: 液体クロマトグラフ法で定量した。分子篩カラムには昭和電工社製「SHODEX KF-801」(排除限界分子量: 約1500)、キャリアー(移動相)にはテトラヒドロフラン、検出器にはUV検出器(268 nm)、内部標準物質にはベンゼンを使用した。測定試料はテトラヒドロフラン5 mLに試料50 mgを溶解して調製した。

[0076] [フェノール混合物の製造]

[実施例1]

30 Lの邪魔板付きステンレス製反応器に、2, 6-キシレノール(XNL) 4 kg、ホウ砂400 g、ラウリル硫酸ナトリウム13 g、水12 kg、酢酸第二銅0.2 gを仕込み、攪拌しながら加熱昇温した。内容物温度が

70℃になったところで、酸素0.26kgの導入を開始した。反応温度が70℃を保つようにして攪拌を続け、12時間後に酸素の導入を停止し、反応系内を窒素でパージした。その後、25%硫酸を添加して生成スラリーのpHを7.5となるように調節した後、徐々に昇温して蒸留し、水と未反応2,6-キシレノールを留出させた。その後、反応器内の温度を70℃まで冷却し、25%硫酸を加えて反応液のpHを6.5となるように調節した後、水1.75kg、イソプロピルアルコール6.05kg添加して60℃に維持しながら30分攪拌した。その後、60℃に維持し、得られたスラリーを遠心分離器で処理し固液分離し、60℃の温水5kgで遠心分離器内の固体をリンスした。得られた固体を減圧乾燥機により乾燥し、フェノール混合物を得た。

[0077] [実施例2]

30Lの邪魔板付きステンレス製反応器に、2,6-キシレノール(XNL)4kg、ホウ砂400g、ラウリル硫酸ナトリウム13g、水12kg、酢酸第二銅0.2gを仕込み、攪拌しながら加熱昇温した。内容物温度が70℃になったところで、酸素0.27kgの導入を開始した。反応温度が70℃を保つようにして攪拌を続け、12時間後に酸素の導入を停止し、反応系内を窒素でパージした。その後、25%硫酸を添加して生成スラリーのpHを7.8となるように調節した後、徐々に昇温して蒸留し、水と未反応2,6-キシレノールを留出させた。その後、反応器内の温度を70℃まで冷却し、25%硫酸を加えて反応液のpHを6.5となるように調節した後、水1.75kg、イソプロピルアルコール6.05kg添加して60℃に維持しながら30分攪拌した。その後、60℃に維持し、得られたスラリーを遠心分離器で処理し固液分離し、60℃の温水5kgで遠心分離器内の固体をリンスした。得られた固体を減圧乾燥機により乾燥し、フェノール混合物を得た。

[0078] [実施例3]

30Lの邪魔板付きステンレス製反応器に、2,6-キシレノール(XNL

L) 4 k g、ホウ砂 4 0 0 g、ラウリル硫酸ナトリウム 1 3 g、水 1 2 k g、酢酸第二銅 0. 2 g を仕込み、攪拌しながら加熱昇温した。内容物温度が 7 0 °C になったところで、酸素 0. 3 1 k g の導入を開始した。反応温度が 7 0 °C を保つようにして攪拌を続け、1 2 時間後に酸素の導入を停止し、反応系内を窒素でパージした。その後、2 5 % 硫酸を添加して生成スラリーの pH を 8. 1 となるように調節した後、徐々に昇温して蒸留し、水と未反応 2, 6 - キシレノールを留出させた。その後、反応器内の温度を 7 0 °C まで冷却し、2 5 % 硫酸を加えて反応液の pH を 6. 5 となるように調節した後、水 1. 7 5 k g、イソプロピルアルコール 6. 0 5 k g 添加して 6 0 °C に維持しながら 3 0 分攪拌した。その後、6 0 °C に維持し、得られたスラリーを遠心分離器で処理し固液分離し、6 0 °C の温水 5 k g で遠心分離器内の固体をリンスした。得られた固体を減圧乾燥機により乾燥し、フェノール混合物を得た。

[0079] [実施例 4]

3 0 L の邪魔板付きステンレス製反応器に、2, 6 - キシレノール (X N L) 4 k g、ホウ砂 4 0 0 g、ラウリル硫酸ナトリウム 1 3 g、水 1 2 k g、酢酸第二銅 0. 2 g を仕込み、攪拌しながら加熱昇温した。内容物温度が 7 0 °C になったところで、酸素 0. 4 0 k g の導入を開始した。反応温度が 7 0 °C を保つようにして攪拌を続け、1 2 時間後に酸素の導入を停止し、反応系内を窒素でパージした。その後、2 5 % 硫酸を添加して生成スラリーの pH を 8. 5 となるように調節した後、徐々に昇温して蒸留し、水と未反応 2, 6 - キシレノールを留出させた。その後、反応器内の温度を 7 0 °C まで冷却し、2 5 % 硫酸を加えて反応液の pH を 6. 5 となるように調節した後、水 1. 7 5 k g、イソプロピルアルコール 6. 0 5 k g 添加して 6 0 °C に維持しながら 3 0 分攪拌した。その後、6 0 °C に維持し、得られたスラリーを遠心分離器で処理し固液分離し、6 0 °C の温水 5 k g で遠心分離器内の固体をリンスした。得られた固体を減圧乾燥機により乾燥し、フェノール混合物を得た。

[0080] [実施例 5]

30 L の邪魔板付きステンレス製反応器に、2, 6-キシレノール (XNL) 4 kg、ホウ砂 400 g、ラウリル硫酸ナトリウム 13 g、水 12 kg、酢酸第二銅 0.2 g を仕込み、攪拌しながら加熱昇温した。内容物温度が 70℃ になったところで、酸素 0.47 kg の導入を開始した。反応温度が 70℃ を保つようにして攪拌を続け、12 時間後に酸素の導入を停止し、反応系内を窒素でパージした。その後、25% 硫酸を添加して生成スラリーの pH を 9.0 となるように調節した後、徐々に昇温して蒸留し、水と未反応 2, 6-キシレノールを留出させた。その後、反応器内の温度を 70℃ まで冷却し、25% 硫酸を加えて反応液の pH を 6.5 となるように調節した後、水 1.75 kg、イソプロピルアルコール 6.05 kg 添加して 60℃ に維持しながら 30 分攪拌した。その後、60℃ に維持し、得られたスラリーを遠心分離器で処理し固液分離し、60℃ の温水 5 kg で遠心分離器内の固体をリンスした。得られた固体を減圧乾燥機により乾燥し、フェノール混合物を得た。

[0081] [比較例 1]

特開 2003-327554 号に記載の実施例 1 と同様にしてフェノール混合物を得た。

30 L の邪魔板付きステンレス製反応器に、2, 6-キシレノール (XNL) 4 kg、ホウ砂 400 g、ラウリル硫酸ナトリウム 13 g 及び水 12 kg を仕込み、攪拌しながら加熱昇温した。内容物の温度が 70℃ になったところで、酢酸第二銅 0.2 g を添加し、酸素 0.21 kg の導入を開始した。反応温度が 70℃ を保つようにして攪拌を続け、12 時間後に酸素の導入を停止し、反応系内を窒素でパージした。その後、25% 硫酸を添加して生成スラリーの pH を 6.5 となるように調節した後、徐々に昇温して蒸留し、水と未反応 2, 6-キシレノールを留出させた。その後、反応器内の温度を 70℃ まで冷却し、25% 硫酸を添加して生成スラリーの pH を 3.8 となるように調節した後、水 1.75 kg、イソプロピルアルコール 6.05

k g 添加し、温度を 60℃ に維持しながら 30 分攪拌した。得られたスラリーを遠心分離器により固液分離し、60℃ の温水 5 k g で遠心分離器内の固体をリンスした。得られた固体を減圧乾燥機により乾燥し、フェノール混合物を得た。

[0082] [比較例 2]

特開 2004-002830 号に記載の比較例 1 と同様にしてフェノール混合物を得た。

30 L の邪魔板付きステンレス製反応器に、2, 6-キシレノール (XNL) 4 k g、ホウ砂 400 g、ラウリル硫酸ナトリウム 13 g 及び水 12 k g を仕込み、攪拌しながら加熱昇温した。内容物の温度が 70℃ になったところで、酢酸第二銅 0.2 g を添加し、酸素 0.21 k g の導入を開始した。反応温度が 70℃ を保つようにして攪拌を続け、12 時間後に酸素の導入を停止し、反応系内を窒素でパージした。その後、25% 硫酸を添加して生成スラリーの pH を 6.5 となるように調節した後、徐々に昇温して蒸留し、水と未反応 2, 6-キシレノールを留出させた。その後、反応器内の温度を 70℃ まで冷却し、25% 硫酸を添加して生成スラリーの pH を 3.8 となるように調節した後、水 1.75 k g、イソプロピルアルコール 6.05 k g 添加し、温度を 60℃ に調節しながら 30 分攪拌した。その後、60℃ に維持し、得られたスラリーを遠心分離器で処理し固液分離し、60℃ の温水 5 k g で遠心分離器内の固体をリンスした。得られた固体を減圧乾燥機により乾燥し、フェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂 1 k g に、イソプロピルアルコール 4.6 k g、水 1.5 k g を加えて攪拌槽に仕込み、加圧下で 110℃ まで加熱し、2 時間攪拌した。その後、30℃ まで冷却して遠心分離機により固液分離し、得られた固体にイソプロピルアルコール 4.1 k g、水 1.4 k g を加えて再び同様の方法で精製し、フェノール混合物を得た。

[0083] [比較例 3]

特開昭 61-268641 号に記載の実施例 1 と同様にしてフェノール混

合物を得た。

10 Lの邪魔板付きステンレス製反応器に、2, 6-キシレノール(XNL) 0.915 kg、ホウ砂100 g、ラウリル硫酸ナトリウム3 g及び水2.75 kgを仕込み、攪拌しながら加熱昇温した。内容物の温度が65℃になったところで、酢酸第二銅0.06 gを添加し、酸素0.048 kgの導入を開始した。反応温度が70℃を保つようにして攪拌を続け、8時間後に酸素の導入を停止し、反応系内を窒素でパージした。その後、反応器内の温度を70℃の状態に保ち25%硫酸を加えて反応液のpHを6.5となるように調節した後、水0.44 kg、イソプロピルアルコール1.5 kg添加して60℃に維持しながら30分攪拌した。その後、60℃に維持し、得られたスラリーを遠心分離器で処理し固液分離し、60℃の温水1 kgで遠心分離器内の固体をリンスした。得られた固体を減圧乾燥機により乾燥し、フェノール混合物を得た。

[0084] [比較例4]

特開昭61-268641号に記載の実施例2と同様にしてフェノール混合物を得た。

10 Lの邪魔板付きステンレス製反応器に、2, 6-キシレノール(XNL) 0.915 kg、水酸化ナトリウム60 g、ラウリル硫酸ナトリウム3 g及び水2.75 kgを仕込み、攪拌しながら加熱昇温した。内容物の温度が65℃になったところで、酢酸第二銅0.06 gを添加し、酸素0.048 kgの導入を開始した。反応温度が70℃を保つようにして攪拌を続け、8時間後に酸素の導入を停止し、反応系内を窒素でパージした。その後、反応器内の温度を70℃の状態に保ち25%硫酸を加えて反応液のpHを6.5となるように調節した後、水0.44 kg、イソプロピルアルコール1.5 kg添加して60℃に調節しながら30分攪拌した。その後、60℃に維持し、得られたスラリーを遠心分離器で処理し固液分離し、60℃の温水1 kgで遠心分離器内の固体をリンスした。得られた固体を減圧乾燥機により乾燥し、フェノール混合物を得た。

[0085] [比較例 5]

30 L の邪魔板付きステンレス製反応器に、2, 6-キシレノール (XNL) 4 kg、ホウ砂 400 g、ラウリル硫酸ナトリウム 13 g、水 12 kg、酢酸第二銅 0.2 g を仕込み、攪拌しながら加熱昇温した。内容物温度が 70℃ になったところで、酸素 0.52 kg の導入を開始した。反応温度が 70℃ を保つようにして攪拌を続け、12 時間後に酸素の導入を停止し、反応系内を窒素でパージした。その後、25% 硫酸を添加して生成スラリーの pH を 9.3 となるように調節した後、徐々に昇温して蒸留し、水と未反応 2, 6-キシレノールを留出させた。その後、反応器内の温度を 70℃ まで冷却し、25% 硫酸を加えて反応液の pH を 6.5 となるように調節した後、水 1.75 kg、イソプロピルアルコール 6.05 kg 添加して 60℃ に維持しながら 30 分攪拌した。その後、60℃ に維持し、得られたスラリーを遠心分離器で処理し固液分離し、60℃ の温水 5 kg で遠心分離器内の固体をリンスした。得られた固体を減圧乾燥機により乾燥し、フェノール混合物を得た。

[0086] フェノール混合物の組成 (PPE、TMBPL、ED、DPQ、XNL の割合 (重量%)) を表 1、2 に示す。

[0087] [表1]

	表 1 [重量%]				
	実施例				
	1	2	3	4	5
PPE	0.7	1.0	3.3	5.0	7.0
TMBPL	96.6	96.2	93.2	91.6	88.7
ED	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2
DPQ	1.3	1.5	2.6	3.2	4.0
XNL	1.4	1.2	0.8	0.1	0.1

[0088]

[表2]

表 2

[重量%]

	比較例				
	1	2	3	4	5
PPE	0.3	0.1	0.1	0.1	10.0
TMBPL	99.0	99.8	93.6	86.8	85.3
ED	0.1	0.0	0.1	0.1	0.2
DPQ	0.1	0.0	2.7	2.7	4.4
XNL	0.5	0.1	3.5	10.3	0.1

[0089] [エポキシ樹脂の製造]

[実施例 6]

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量 2 L の三つ口フラスコに、上記の実施例 1 で得られたフェノール混合物 121 g と、エピクロロヒドリン 555 g と、イソプロピルアルコール 200 g とを仕込み、40℃に昇温した後、攪拌しながら 48.5% の水酸化ナトリウム水溶液 91 g を 1 時間かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了時には系内の温度が 65℃になるようにした。その後、65℃で 30 分間保持して反応を行わせた。反応終了後、水洗して副生塩及び過剰の水酸化ナトリウムを除去した。次いで、生成物から減圧下で過剰のエピクロロヒドリン及びイソプロピルアルコールを留去し、エポキシ樹脂を得た。得られたエポキシ樹脂をメチルイソブチルケトン 250 g に溶解させ、48.5% の水酸化ナトリウム水溶液 2 g を加え、65℃の温度で 1 時間反応させた。反応終了後、リン酸二水素ナトリウム二水和物を加えて水酸化ナトリウムを中和し、副生塩を除去した。次いで、不溶解物を濾別した後、減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去して、目的のエポキシ樹脂を得た。エポキシ当量を表 3 に示す。

[0090] [実施例 7]

実施例 2 で得られたフェノール混合物を用いた以外は実施例 6 と同様の方法で合成した。エポキシ当量を表 3 に示す。

[0091] [実施例 8]

実施例 3 で得られたフェノール混合物を用いた以外は実施例 6 と同様の方

法で合成した。エポキシ当量を表 3 に示す。

[0092] [実施例 9]

実施例 4 で得られたフェノール混合物を用いた以外は実施例 6 と同様の方法で合成した。エポキシ当量を表 3 に示す。

[0093] [実施例 10]

実施例 5 で得られたフェノール混合物を用いた以外は実施例 6 と同様の方法で合成した。エポキシ当量を表 3 に示す。

[0094] [比較例 6]

比較例 1 で得られたフェノール混合物を用いた以外は実施例 6 と同様の方法で合成した。エポキシ当量を表 3 に示す。

[0095] [比較例 7]

比較例 2 で得られたフェノール混合物を用いた以外は実施例 6 と同様の方法で合成した。エポキシ当量を表 3 に示す。

[0096] [比較例 8]

比較例 3 で得られたフェノール混合物を用いた以外は実施例 6 と同様の方法で合成した。エポキシ当量を表 3 に示す。

[0097] [比較例 9]

比較例 4 で得られたフェノール混合物を用いた以外は実施例 6 と同様の方法で合成した。エポキシ当量を表 3 に示す。

[0098] [比較例 10]

比較例 5 で得られたフェノール混合物を用いた以外は実施例 6 と同様の方法で合成した。エポキシ当量を表 3 に示す。

[0099] [表3]

表 3

	実施例					比較例				
	6	7	8	9	10	6	7	8	9	10
エポキシ当量 [g/eq]	186	187	187	188	189	184	184	185	185	191

[0100] [エポキシ樹脂組成物、及び硬化物の製造 実施例 11～15、比較例 11～15]

実施例 6 ～ 10、比較例 6 ～ 10 で得られたエポキシ樹脂を用いて、表 4、表 5 の組成を有するエポキシ樹脂組成物を調製した。フェノール系硬化剤としては、式 (2) で表されるフェノールアラキル樹脂 (明和化成株式会社製 MEHC7800SS 水酸基当量 174 g/eq) を用い、硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン (北興化学工業社製 ホクコー T P P) を用いた。これらをオーブンにて 120℃、2 時間と 175℃、6 時間加熱して硬化物を作製した。硬化物のガラス転移温度 (T_g)、5% 重量減少温度を測定した。T_g が 130℃ 以上かつ 5% 重量減少温度が 390℃ 以上を耐熱性○、T_g が 130℃ 以下又は 5% 重量減少温度が 390℃ 以下を耐熱性×とした。なお、表中の「部」は「重量部」を示す。

[0101] [ガラス転移温度 (T_g) の測定]

硬化物を縦 5 cm、横 1 cm、厚さ 4 mm に切削して試験片を得た。熱機械分析装置 (DMS : セイコーインスツルメント社製 EXSTAR 6100) により、3 点曲げモード、1 Hz で 30℃ から 250℃ まで 5℃/分にて昇温を行い測定し、損失正接 (tan δ) のピークトップの温度を T_g とした。

[0102] [5% 重量減少温度の測定方法]

硬化物を 100 mg 削り取り、そこから 10 mg を計量しサンプルとした。このサンプルについて熱分析装置 (TG/DTA : セイコーインスツルメント社製 EXSTAR 7200) を用いて熱分析を行った (昇温速度 : 5℃/分、測定温度範囲 : 30℃ から 350℃、空気 : 流量 200 mL/分)。硬化物の重量が 5% 減少した時点の温度を測定し 5% 重量減少温度とした。

[0103]

[表4]

表 4

	実施例				
	11	12	13	14	15
実施例 6 [部]	100	0	0	0	0
実施例 7 [部]	0	100	0	0	0
実施例 8 [部]	0	0	100	0	0
実施例 9 [部]	0	0	0	100	0
実施例 10 [部]	0	0	0	0	100
フェノール系硬化剤 [部]	94	94	93	93	92
硬化促進剤 [部]	1	1	1	1	1
Tg [°C]	130	135	137	134	130
5 %重量減少温度 [°C]	390	393	395	397	400
耐熱性	○	○	○	○	○

[0104] [表5]

表 5

	比較例				
	11	12	13	14	15
比較例 6 [部]	100	0	0	0	0
比較例 7 [部]	0	100	0	0	0
比較例 8 [部]	0	0	100	0	0
比較例 9 [部]	0	0	0	100	0
比較例 10 [部]	0	0	0	0	100
フェノール系硬化剤 [部]	94	94	94	94	91
硬化促進剤 [部]	1	1	1	1	1
Tg [°C]	132	132	125	120	125
5 %重量減少温度 [°C]	380	380	375	370	390
耐熱性	×	×	×	×	×

[0105] [結果の評価]

表 4、5 より、実施例 11～15 の硬化物は、比較例 11～15 の硬化物に比べて、耐熱性に優れることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ビフェノールを主成分とするフェノール混合物であって、ポリフェニレンエーテルを0.3重量%より多く10.0重量%未満含有し、テトラメチルジフェノキノンを含むフェノール混合物。
- [請求項2] 請求項1に記載のフェノール混合物とエピハロヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂。
- [請求項3] 請求項1に記載のエポキシ樹脂100重量部に対し、硬化剤を0.01～1000重量部含むエポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 前記硬化剤がフェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、第3級アミン、酸無水物系硬化剤、アミド系硬化剤及びイミダゾール類からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] 前記エポキシ樹脂組成物中の前記エポキシ樹脂とは異なるエポキシ樹脂を更に含む、請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。
- [請求項7] 請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる電気・電子部品。