

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000 - 44652

(P 2 0 0 0 - 4 4 6 5 2 A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C08G 59/40		C08G 59/40	4J002
59/68		59/68	4J036
// C08L 63/00		C08L 63/00	C

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全5頁)

(21)出願番号	特願平10 - 227707	(71)出願人	592218300 学校法人神奈川大学 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番 1号
(22)出願日	平成10年7月28日(1998.7.28)	(72)発明者	西久保 忠臣 神奈川県藤沢市本藤沢3 - 6 - 8
		(72)発明者	亀山 敦 神奈川県横浜市保土ヶ谷区西久保町60 - 2 佐藤ハイツ102
		(74)代理人	100066005 弁理士 吉田 俊夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

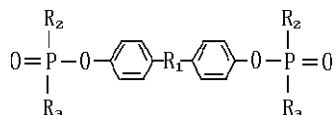
【課題】 エポキシ基との硬化反応で水酸基を形成させず、電気絶縁特性などにすぐれた硬化物を与え得るエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂およびフェノ - ル化合物ホスフィン酸エステルよりなるエポキシ樹脂組成物。好ましくはそこに4級オニウム塩触媒、クラウンエ - テル触媒、第3アミン塩触媒または第3ホスフィン酸触媒が添加されて用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂およびフェノール化合物ホスフィン酸エステルよりなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 フェノール化合物ホスフィン酸エステルが、一般式



[ここで、R₁ はビスフェノール化合物結合(基)であり、R₂ およびR₃ はそれぞれ同一のまたは互いに異なるアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルキルアリール基であり、その一方は水素原子であり得る]で表わされるビスフェノール化合物ビスホスフィン酸エステルである請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 更に、4級オニウム塩触媒、クラウンエーテル触媒、第3アミン塩触媒または第3ホスフィン酸触媒が添加された請求項 1 または 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂組成物に関する。更に詳しくは、新規な硬化触媒を含有するエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

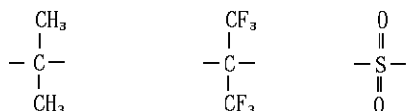
【従来の技術】従来、エポキシ樹脂の硬化剤としては、主にジアミン化合物等が用いられており、これらはエポキシ基との反応で水酸基を形成させる。生成した水酸基は、エポキシ樹脂硬化物の吸水率を高め、電気絶縁特性などを低下させる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エポキシ基との硬化反応で水酸基を形成させず、電気絶縁特性などにすぐれた硬化物を与え得るエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、エポキシ樹脂およびフェノール化合物ホスフィン酸エステルよりなるエポキシ樹脂組成物によって達成され、好ましくはそこに4級オニウム塩触媒、クラウンエー



等であり得るが、R₁ は2つのフェノール化合物を直接結合させる結合そのものであってもよい。

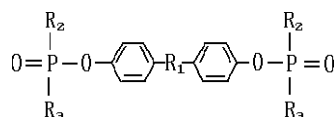
【0008】かかるビスフェノール化合物としては、例えばビスフェノールAまたはその3,3',5,5'-テトラクロロ置換体、ビスフェノールF、ビスフェノールAF、ビスフェノールスルホンまたはその3,3',5,5'-テ

触媒、第3アミン塩触媒または第3ホスフィン酸触媒が添加されて用いられる。

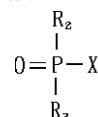
【0005】

【発明の実施の形態】エポキシ樹脂としては、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジリアミン型、脂環型等のいずれをも用いることができる。特に好ましいエポキシ樹脂として用いられるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAF型、ピフェニル型、ナフタレン型、フルオレン型等の芳香族系またはエチレングリコール型等の脂肪族系などの二官能タイプのもの、フェノールノボラック型、オルソクレソールノボラック型、DPPノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型などの多官能タイプのものいずれをも用いることができる。

【0006】また、これらのエポキシ樹脂のエポキシ基に対してホスフィン酸エステル基が約0.5~2.0、好ましくは約0.8~1.5、特に好ましくは1.0の当量比で用いられるフェノール化合物ホスフィン酸エステルとしては、一般式

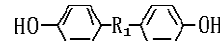


で表わされビスフェノール化合物ビスホスフィン酸エステルが一般に用いられる。かかる化合物は、ビスフェノール化合物に対し化学量論的には2倍モル量あるいは若干過剰量のホスフィン酸ハライド化合物

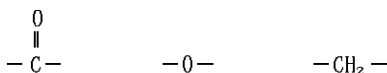


X:ハロゲン原子を反応させることによって得られる。

【0007】ビスフェノール化合物



のビスフェノール化合物結合基R₁としては、



ラブロモ置換体、水添ビスフェノールA、4,4'-ビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が用いられる。

【0009】また、ハロゲンホスフィン化合物としては、例えばジフェニルホスフィン酸クロライド、メチルフェニルホスフィン酸クロライド、ジメチルホスフィン

10

20

30

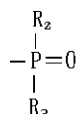
40

50

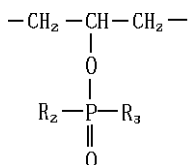
酸クロライド、ジエチルホスフィン酸クロライド、ジブチルホスフィン酸クロライド等が用いられる。

【0010】ビスフェノール化合物とホスフィン酸ハライド化合物との間の反応は、ビスフェノール化合物に対して2倍モル量以上（官能基としては等モル量以上）のホスフィン酸ハライド化合物を用い、トリエチルアミン等を触媒としてテトラヒドロ溶媒中等で、約0乃至室温条件下で反応させることによって行われる。

【0011】このようなフェノール化合物のホスフィン酸エステルとエポキシ化合物との間の硬化反応は、例えばエポキシ樹脂のグリシジル基に対し、フェノール化合物のホスフィン酸エステル基



が付加反応して、



を形成させるように進行する。その際、4級オニウム塩触媒をこれら2成分の合計量に対して約20モル%以下、好ましくは約2～10モル%用いて硬化反応を行うと、硬化速度の上昇が図られる。

【0012】用いられる4級オニウム塩は、次のような一般式で表わされる。 $(R^1 R^2 R^3 R^4 N)^+ X^-$ または $(R^1 R^2 R^3 R^4 P)^+ X^-$ $R^1 \sim R^4$:炭素数1～25のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基またはポリオキシアルキレン基であり、あるいはこれらの内2～3個がNまたはPと共に複素環構造を形成することもできる。 X^- :Cl⁻、Br⁻、I⁻、HSO₄⁻、H₂PO₄⁻、RCOO⁻、ROSO₂⁻、CO₃²⁻等のアニオン

【0013】具体的には、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルクロライド、テトラエチルアイオダイド、n-ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジウムブロマイド、セチルピリジウムサルフェート、テトラエチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムベンゾエート、トリメチルベンジルアンモニウムボレート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネウムクロライド、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩類、またはテトラフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニ

ルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリフェニルメトキシメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムアセテート、テトラオクチルホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムジメチルホスフェート等の4級ホスホニウム塩類が用いられる。

【0014】硬化触媒としては、クラウンエーテル錯体、第3アミンまたは第3ホスフィンを用いることもできる。クラウンエーテルとしては、例えば12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、21-クラウン-7、24-クラウン-8等が用いられ、これらがKF、KCl、KBr、CsF、チオシアン酸カリウム、ナトリウムフェノキサイド、カリウムフェノキサイド、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の無機塩類あるいは有機塩類との錯体として用いられる。第3アミンとしては、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン等が、また第3ホスフィンとしてはトリフェニルホスフィン等が用いられる。これらの各触媒もまた、4級オニウム塩触媒と同じような割合で用いられる。

【0015】このような触媒の存在下または不存在下での硬化反応は、約130～180℃、好ましくは約150～170℃で約5～180時間またはそれ以上、好ましくは約30～120分間行われる。

【0016】

【発明の効果】本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、硬化時に水酸基を形成させないので、耐水性が良いばかりではなく耐熱性にもすぐれ、このため誘導特性などの電気絶縁特性にもすぐれた硬化物を与えることを可能とする。また、硬化物は、高濃度にして安定なリンを含有するので、それ自身難燃性を有する樹脂を形成する。

【0017】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0018】参考例1

ビスフェノールスルホン2.952g(11.80ミリモル)およびトリエチルアミン4.52ml(32.22ミリモル)を120mlのテトラヒドロフラン中に溶解させた溶液中に、テトラヒドロフラン10ml中に溶解させたジフェニルホスフィン酸クロライド5.862g(22.77ミリモル)を、窒素ガス雰囲気中0℃以下で1時間かけて滴下した。0℃で1時間攪拌した後室温迄温度を上げ、更に3時間攪拌した。

【0019】反応混合物にクロロホルム200mlおよび水100mlを加え、5分間攪拌した後有機相を分け、50mlずつの水で4回洗浄し、無水MgSO₄上で乾燥させてクロロホルムを留去した。残渣を、クロロホルム-酢酸エチル(容積

比1.6:1)混合溶媒で4回再結晶すると、融点195.8~197.8 の無色の結晶として、ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニルスルホンが5.293g(収率93%)得られた。

【0020】参考例2

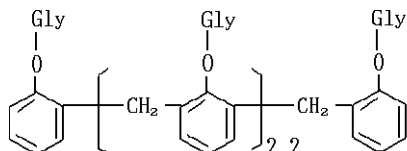
ビスフェノールAF5.194g(17.59ミリモル)およびジフェニルホスフィン酸クロライド9.158g(38.70ミリモル)を用い、参考例1と同様の反応および分離・精製が行われた。ただし、精製は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い、酢酸エチル-クロロホルム(容積比2.5:1)混合溶媒を溶出液として行われた。融点52.3~53.8 の2,2-ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニル-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンが12.086g(収率93%)得られた。

【0021】参考例3

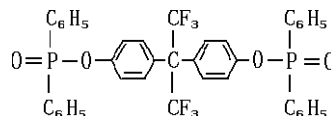
ビスフェノールA 1.854g(8.12ミリモル)およびジフェニルホスフィン酸クロライド4.228g(17.86ミリモル)を用い、参考例2と同様の反応および分離・精製が行われた。ただし、溶出液としては、容積比2:1の同じ混合溶媒が用いられた。融点58.9~59.9 の2,2-ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニルプロパンが2.131g(収率61%)得られた。

【0022】実施例1

エポキシ樹脂(ダウケミカル社製品DEN431;エポキシ当量176)



Gly:グリシジル基のエポキシ基に対して1/2当量の2,2-ビス(4,4'-ジフェニルホスフィニルオキシ)フェニル-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン



を添加し、150 で2時間硬化反応させた。

- 【0023】硬化反応の進行状況をFT-IRで追跡し、芳香族C=C結合(約1502 cm^{-1})の吸収ピークを内部基準とした。芳香族-O-Pおよびグリシジリエ-テル振動による910 cm^{-1} の強い吸収ピークを、ホスフィン酸塩およびエポキシ基の相対的な量を計算するために選んだ。

【0024】硬化反応によって体積は減少し、黄色味がかってはいるが透明な硬い硬化樹脂が得られた。90%変換には150分間以上を要し、またそのハーフタイム $t_{1/2}$ (エポキシ基とホスフィン酸エステルとが半分逆反応する時点)は、115分であった。

【0025】実施例2

- 20 実施例1において、硬化触媒としてテトラブチルホスホニウムクロライド(TBPC)、テトラブチルホスホニウムプロマイド(TBPB)またはテトラフェニルホスホニウムクロライド(TPPC)が添加されて用いられ、次の表1に示されるような結果を得た。

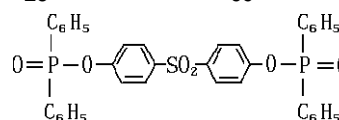
表1

No.	触媒	触媒量(%)	硬化温度()	$t_{1/2}$ (分)	90%変換時間(分)
1	TBPC	2.5	130	111	>150
2	"	"	140	56	112
3	"	"	150	38	73
4	"	"	160	30	56
5	"	"	170	24	40
6	"	1.0	150	67	150
7	"	5.0	"	26	53
8	TBPB	2.5	"	42	>150
9	TPPC	2.5	"	28	69

【0026】なお、No.3におけるゲル含量は58.1%、ガラス転移温度 T_g (DSC法)は97 であった。

【0027】実施例3

実施例2のNo.1~5において、ビスフェノール化合物ビスホスフィン酸エステルとして、ビス(4,4'-ジフェニルホスホニルオキシ)フェニルスルホン



が同モル数用いられ、次の表2に示されるような結果を得た。

表2

No.	硬化温度()	$t_{1/2}$ (分)	90%変換時間(分)
1	130	130	>150

7				8
2	140	72	>150	
3	150	49	>150	
4	160	31	110	
5	170	20	52	

【 0 0 2 8 】 実施例 4

反応を行ない、次の表 3 に示されるような結果を得た。

実施例 3 において、他の触媒を同量用いて 180 で硬化

表 3

No.	触媒	$t_{1/2}$ (分)	90%変換時間(分)
1	トリフェニルホスフィン	40	80
2	N,N-ジメチルアミノピリジン	60	150
3	18-クラウン-6/安息香酸カリウム	25	50

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CC051 CD011 CD041 CD051
 CD071 CD121 EL007 EN127
 EN137 EU077 EW136 EW147
 FD146 FD157
 4J036 AB01 AC02 AD07 AD08 AD09
 AD21 AF06 AF07 DD07 GA02
 GA04 GA29 JA07