

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年6月11日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/083748 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/02 (2006.01) C08G 59/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082023
- (22) 国際出願日: 2014年12月3日(03.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-250733 2013年12月4日(04.12.2013) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木村 昌照(KIMURA Masamitsu); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 中西 政隆(NAKANISHI Masataka); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング8階 Tokyo (JP).

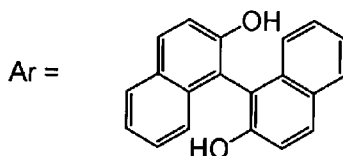
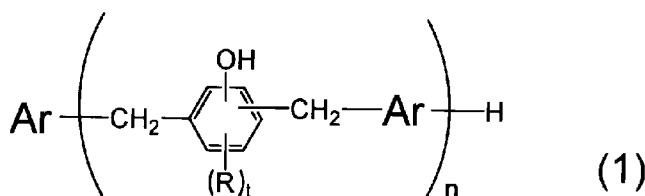
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHENOLIC RESIN, EPOXY RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: フェノール樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、およびその硬化物



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a phenolic resin that gives a cured product having excellent heat resistance, an epoxy resin, an epoxy resin composition, and a cured product thereof. This phenolic resin is represented by general formula (1). (In the formula, the R groups are each independently a hydrogen atom, an alkyl group having 1-6 carbon atoms, an alkoxy group having 1-6 carbon atoms, a hydroxyl group, a methoxy group, an ethoxy group, a nitrile group, an amino group or a substituted or unsubstituted phenyl group or naphthyl group; t is an integer between 0 and 3; and n denotes the number of repetitions and is a number between 1 and 20.)

(57) 要約: 本発明は耐熱性に優れた硬化物を与えるフェノール樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、およびその硬化物を提供することを目的とする。本発明のフェノール樹脂は、下記一般式(1)で示される。(式中、Rはそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ニトリル基、アミノ基または置換もしくは無置換のフェニル基もしくはナフチル基を表し、tは0~3の整数を示し、nは繰り返し数を意味し、1~20の数を表す。)

明 細 書

発明の名称：

フェノール樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、およびその硬化物
技術分野

[0001] 本発明は耐熱性に優れた硬化物を与えるフェノール樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、およびその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 本発明は耐熱性が要求される電気電子材料用途に好適なフェノール樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、およびその硬化物に関する。

[0003] 硬化性樹脂組成物は作業性及びその硬化物の優れた電気特性、耐熱性、接着性、耐湿性（耐水性）等により電気・電子部品、構造用材料、接着剤、塗料等の分野で幅広く用いられている。

[0004] しかし近年、電気・電子分野においてはその発展に伴い、樹脂組成物の高純度化をはじめ耐湿性、密着性、誘電特性、フィラー（無機または有機充填剤）を高充填させるための低粘度化、成型サイクルを短くするための反応性のアップ等の諸特性の一層の向上が求められている。又、構造材としては航空宇宙材料、レジャー・スポーツ器具用途などにおいて軽量で機械物性の優れた材料が求められている。特に半導体封止分野、基板（基板自体、もしくはその周辺材料）においては、その半導体の変遷に従い、薄層化、スタック化、システム化、三次元化と複雑になっていき、非常に高いレベルの耐熱性や高流動性といった要求特性が求められる（非特許文献1）。なお、特にプラスチックパッケージの車載用途への拡大に伴い、耐熱性の向上要求がますます厳しくなっており、高T_gで低線膨張率の樹脂で、かつ当然ながら半田リフローへの対応ができる樹脂が求められる。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：“2008年 STRJ報告 半導体ロードマップ専門委員会

平成20年度報告”、第8章、p1-17、[online]、平成21年3月、JEITA（社）電子情報技術産業協会 半導体技術ロードマップ 専門委員会、[平成24年5月30日検索]、インターネット<URL: <http://strj-jeita.eliasp.net/strj/nenjihoukou-2008.cfm>>

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 高機能化で特に要求される特性のひとつとして耐熱性が挙げられる。本発明の目的は半導体封止材などの電気・電子材料用途として利用される高耐熱性の新規のフェノール樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物、およびその硬化物を提供することにある。

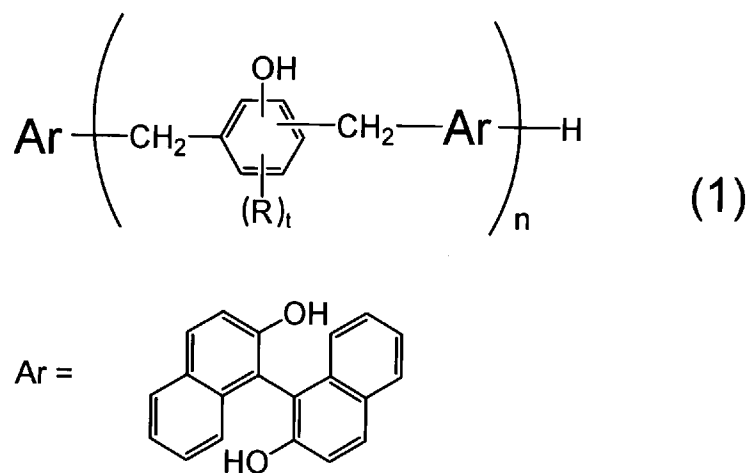
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは前記したような実状に鑑み、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、下記〔1〕～〔7〕を提供する。

〔1〕 下記一般式（1）で示されるフェノール樹脂。

[0008] [化1]

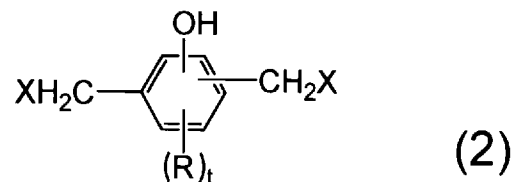


[0009] （式中、Rはそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ニ

トリル基、アミノ基または置換もしくは無置換のフェニル基もしくはナフチル基を表し、 t は 0 ～ 3 の整数を示し、 n は繰り返し数を意味し、1 ～ 20 の数を表す。)

[2] バイノールと下記一般式 (2) で示されるフェニル化合物との反応により得られる前項 [1] に記載のフェノール樹脂。

[0010] [化2]



[0011] (式中、 X はそれぞれ独立して、水酸基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 R はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ニトリル基、アミノ基または置換もしくは無置換のフェニル基もしくはナフチル基を表し、 t は 0 ～ 3 の整数を表す。)

[3] 前項 [1] または [2] に記載のフェノール樹脂とエピハロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂。

[4] 前項 [1] または [2] に記載のフェノール樹脂を少なくとも 1 種とエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物。

[5] 前項 [3] に記載のエポキシ樹脂と硬化剤及び任意に硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

[6] 前項 [3] に記載のエポキシ樹脂と重合触媒とを含有するエポキシ樹脂組成物。

[7] 前項 [4] ～ [6] のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

発明の効果

[0012] 本発明のフェノール樹脂やエポキシ樹脂を使用する硬化性樹脂組成物は高

度な耐熱性を有するため、電気・電子部品用絶縁材料及び積層板（プリント配線板、ビルドアップ基板など）やCFRPを始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に有用である。特に半導体素子を保護する半導体封止材料にきわめて有用である。

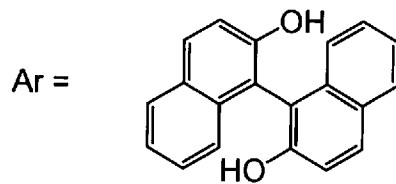
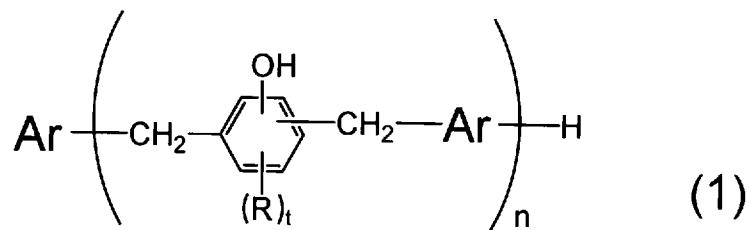
図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1で得られたフェノール樹脂のGPC分析のチャートである。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のフェノール樹脂（A）は下記一般式（1）で示されるフェノール樹脂である。

[0015] [化3]



[0016] （式中、Rはそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ニトリル基、アミノ基または置換もしくは無置換のフェニル基もしくはナフチル基を表し、tは0～3の整数を示し、nは繰り返し数を意味し、1～20の数を表す。）

[0017] Rは水素原子または炭素数1～6のアルキル基であると更に吸水性に優れ、置換又は無置換のフェニル基又はナフチル基であると更に耐熱性に優れるため好ましい。tは0～3の整数であり、好ましくは0～2の整数である。

[0018] また、本発明のフェノール樹脂において、軟化点は45～190℃が好ま

しく、より好ましくは50～180℃、特に好ましくは50～150℃である。軟化点が低すぎるとハンドリング性に乏しくなる傾向にあり、軟化点が190℃を越えると樹脂としての取出しが困難となる傾向にある他、粘度が非常に高くなる傾向にあり、取り扱い性が悪くなる恐れがある。また、水酸基当量は100～300 g / eq. が好ましく、より好ましくは100～250 g / eq. である。

繰返し数nとしては、好ましくは1～15であり、より好ましくは1～10である。

ここで、上記式(1)において、ベンゼン骨格に置換しているR基と水酸基の配置は特に指定はないが、耐熱性、機械特性のバランスからパラ配向であることが好ましい。

[0019] 本発明のフェノール樹脂は単独でもかまわないが、通常、原料であるバイノールをGPC面積比率(GPC分析で得られたクロマトグラム中に検出された各ピークの面積の比率)で、反応により得られたフェノール樹脂に対して、1～95面積%含有することが好ましく、より好ましくは5～80面積%含有し、特に好ましくは20～70面積%含有する。バイノール化合物の含有量が1面積%未満である場合、得られる樹脂の軟化点が非常に高くなってしまう恐れがあり、取出しが困難となる傾向にある他、組成物化時のハンドリング、および組成物化した後の成形性に大きく影響する傾向にあり、成型が困難となる恐れがある。1面積%未満のバイノール含有量である場合、代わりに他のフェノール樹脂を共存させることが好ましく、その具体例については後の併用できる硬化剤に例示する。

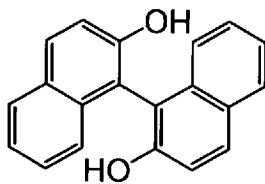
またバイノールが95面積%を超える場合、本発明の特徴である高耐熱性が損なわれる恐れがあるため、好ましくない。

[0020] 本発明のフェノール樹脂は、そのまま熱可塑性プラスチック(もしくはその原料)としての使用や、後述するようなエポキシ樹脂の原料やその硬化剤として使用することもできる。

[0021] 本発明で用いられるバイノールとは、下記式(A)の構造を有する化合物

である。

[0022] [化4]

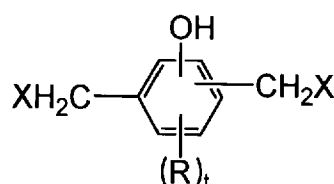


(A)

[0023] バイノールには立体異性体が存在するがキラル・ラセミ体どちらを用いてもかまわない。なお、その純度はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で90面積%以上が好ましく、より好ましくは93面積%以上、特に好ましくは98面積%以上である。不純物としてはキノン構造を有するものや、原料のナフトール化合物が挙げられるが、これらの含有量は各々2面積%以下が好ましく、1面積%以下であることがより好ましい。純度は晶析や洗浄によってコントロールできる。当該純度が低いと本反応のフェノール樹脂の特性が低下する可能性があり、好ましくない。また乾燥減量が0.2面積%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1面積%以下である。乾燥減量が多い場合、製造工程において製造ラインを汚す等の問題が生じる恐れがある。融点は200～220℃が好ましく、より好ましくは212～219℃である。これらは市販品として、Aldrich、SR-CEMから入手可能である。

[0024] 本発明のフェノール樹脂の合成法は特に限定されないが、例えばバイノールと一般式（2）で示されるフェニル化合物との反応によって合成できる。

[0025] [化5]



(2)

[0026] (式中、Xはそれぞれ独立して、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基またはハロゲン原子を示し、Rはそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ニトリル基、アミノ基または置換もしくは無置換のフェニル基もしくはナフチル基を表し、tは0～3の整数を表す。)

[0027] 一般式(2)で示されるフェニル化合物は公知のものが使用でき、特に限定されないが、具体的には、ビス(ヒドロキシアルキル)アルキルフェノール(より具体的には、ビス(ヒドロキシメチル)クレゾール、ビス(ヒドロキシエチル)クレゾール、ビス(ヒドロキシプロピル)クレゾール、ビス(ヒドロキシブチル)クレゾールなどが挙げられる。)、ビス(ハロアルキル)アルキルフェノール(ハロゲンとしては、塩素、臭素などが挙げられる。)、ビスアルコキシメチルアルキルフェノール(より具体的には、ビスメトキシメチルクレゾール、ビスエトキシメチルクレゾール、ビスプロポキシメチルクレゾール、ビスブトキシメチルクレゾールなどが挙げられる。)などが挙げられる。本発明においては特にビス(ヒドロキシメチル)クレゾール、ビス(クロロメチル)クレゾール、ビスメトキシメチルクレゾールが好ましい。

[0028] 具体的な製法としては、バイノールと一般式(2)で示されるフェニル化合物を酸触媒の存在下、加熱することで本発明のフェノール樹脂を得ることができる。バイノール、前記式(2)で示されるフェニル化合物の混合の順番は特に指定はなく、また混合時に分割添加しても構わない。

[0029] 本発明のフェノール樹脂は、バイノールと一般式(2)で示されるフェニル化合物と溶剤の混合液に、必要に応じて触媒を加えて加熱することにより得られる。また、バイノールを溶解させた溶液に一般式(2)で示されるフェニル化合物を徐々に添加してもよい。通常、反応時間は5～150時間、反応温度は40～150℃である。このようにして得られたフェノール樹脂は用途によって、精製せずに用いることもできるが、通常、反応終了後に反応混合物を必要に応じて中和等の処理をしてから、晶析あるいは加熱減圧下

において溶媒類を除去する事で精製して各種用途に使用する。またバイノールと一般式(2)で示されるフェニル化合物の反応モル比は1.2 : 1 ~ 50 : 1が好ましく、より好ましくは1.5 : 1 ~ 30 : 1、特に好ましくは2 : 1 ~ 20 : 1である。反応モル比が1.2 : 1を下回ると、すなわち一般式(2)で示されるフェニル化合物1に対し、バイノールが1.2未満である場合、生成するフェノール樹脂の軟化点が高くなりすぎる傾向にあり、取り出すことが困難となる恐れがある。また、50 : 1を上回ると、すなわち、一般式(2)で示されるフェニル化合物1に対し、バイノールが50を越える場合、前記式(1)の構造が比較的少なくなり、耐熱性に乏しくなる恐れがある。

[0030] 本発明のフェノール樹脂の合成において使用できる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、アノン、シクロペンタノン、メチルエチルケトンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。溶媒の使用量はバイノール100重量部に対し、通常5 ~ 500重量部、好ましくは10 ~ 400重量部の範囲である。

[0031] 触媒としては、基本的には酸性触媒を用いることが好ましい。前記式(2)で示されるフェニル化合物がビス(ハロアルキル)クレゾールの場合には触媒の添加がなくともスムーズに反応を進めることができ、後の精製のしやすさの観点から触媒無しでの反応は好ましい。触媒を使用する場合、酸性触媒の具体例としては塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸類；シュウ酸、トルエンスルホン酸、酢酸等の有機酸類；タングステン酸等のヘテロポリ酸、活性白土、無機酸、塩化第二錫、塩化亜鉛、塩化第二鉄等、その他酸性を示す有機、無機酸塩類、等のノボラック樹脂製造用に通常使用される酸性触媒などが挙げられる。これら触媒は、前述したものに限定されるものではなく、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。触媒の使用量は、バイノールに対し、通常0.005 ~ 2.0倍モル、好ましくは0.01 ~ 1.1倍モルの範囲、もしくはバイノール100gに対し通常0.1 ~ 10g、好ましくは0.

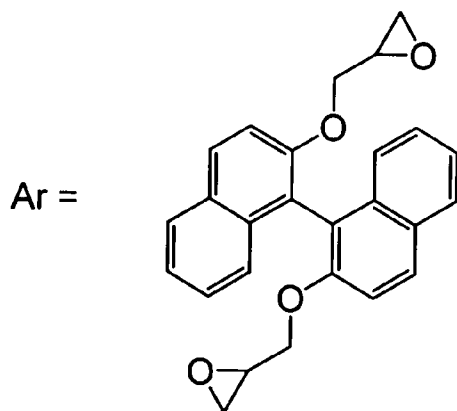
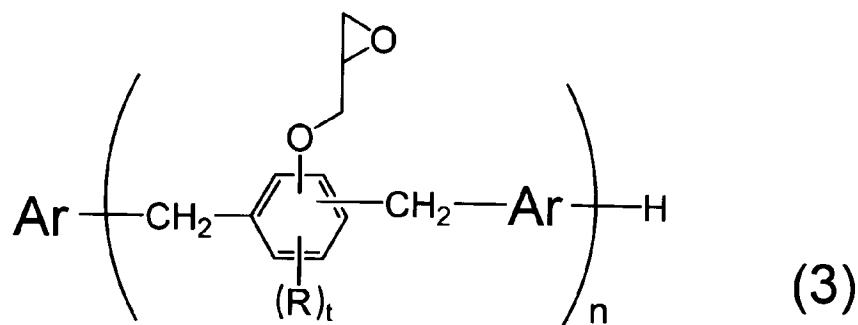
3～7 gである。触媒量が少ないと反応の進行が遅くなる傾向にある。また高温での反応が必要になる、反応が最後まで進まない等の課題が生じる場合があり、好ましく無い。また、触媒量が多すぎる場合、中和・精製等の後処理において多大な労力がかかる傾向にあり好ましく無い。

なお、反応により腐食性ガスが精製する場合は、引圧、もしくは窒素等の不活性ガスを送り込むことにより、系内から排出させることが好ましい。

[0032] 本発明のエポキシ樹脂は本発明のフェノール樹脂とエピハロヒドリンを反応させることで得られる。反応の手法としては特に限定しないが、以下に本発明のエポキシ樹脂の合成方法の一例を記載する。

[0033] 本発明のエポキシ樹脂の具体的な構造式は下記式（3）で示される。

[0034] [化6]



[0035] (式中、Rはそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ニ

トリル基、アミノ基または置換もしくは無置換のフェニル基もしくはナフチル基を表し、 t は0～3の整数を示し、 n は繰り返し数を意味し、1～20の数を表す。)

[0036] 本発明のエポキシ樹脂の好ましい樹脂特性としてはエポキシ当量が150～450 g/eq. であることが好ましく、より好ましくは200～300 g/eq. である。エポキシ当量が上記範囲内にあることで、硬化物の耐熱性、電気信頼性に優れたエポキシ樹脂を得ることが容易となる。エポキシ当量が450 g/eq. を越えている場合、エポキシの環が閉環しきらず、官能基を有さない化合物が多く含まれる恐れがあるため、好ましくない。またこれら閉環しきらなかった化合物の多くには塩素が含有されている場合が多く、電子材料用途としては高温多湿条件での塩素イオンの遊離、およびそれによる配線の腐食が懸念されることから好ましくない。

[0037] 本発明のエポキシ樹脂は単独でもかまわないが、通常、原料であるバイノールのグリシジル化物をGPC面積比率で、反応により得られたエポキシ樹脂に対して、1～95面積%、より好ましくは5～80面積%含有し、特に好ましくは20～70面積%含有する。バイノールのグリシジル化物の含有量が95面積%を超える場合、本発明の特徴である高耐熱性が損なわれる恐れがあるため、好ましくない。

また、エポキシ樹脂に残存している全塩素としては好ましくは5000 ppm以下、より好ましくは3000 ppm以下、特に2000 ppm以下であることが好ましい。塩素による悪影響については前述同様である。なお、塩素イオン、ナトリウムイオンの含有量については各々5 ppm以下が好ましく、より好ましくは3 ppm以下である。塩素イオンによる悪影響については先に記載し、いうまでも無いが、ナトリウムイオン等のカチオンも、特にパワーデバイス用途においては非常に重要なファクターとなり、高電圧がかかった際の不良モードの一因となる。

ここで、上記式(3)において、ベンゼン骨格に置換しているR基とグリシジル基の配置は特に指定はないが、耐熱性、機械特性のバランスからパラ

配向であることが好ましい。

[0038] 本発明のエポキシ樹脂は軟化点を有する樹脂状の形態を有する。ここで、軟化点としては55～130℃が好ましく、より好ましくは60～120℃である。軟化点が低すぎると保管時のブロッキングが問題となる恐れがあり、低温で取り扱いをしないといけない等の課題が生じる場合がある。逆に軟化点が高すぎる場合、他の樹脂との混練の際に、ハンドリングが悪くなる等の課題が生じる恐れがある。また、溶融粘度は2 Pa・s (ICI 溶融粘度 150℃ コーンプレート法) 以下であることが好ましい。無機材料（フィラー等）を混合して用いる場合、流動性が悪い、また、ガラスクロス等もその網目がより微細になっており、含浸性に劣る等の課題が生じる恐れがある。

[0039] 本発明のエポキシ樹脂を得る反応において、エピハロヒドリンとしては工業的に入手が容易なエピクロルヒドリンが好ましい。エピハロヒドリンの使用量は本発明のエポキシ樹脂の水酸基1モルに対し通常3.0～15モル、好ましくは3.0～10モル、より好ましくは3.5～8.5モルであり、特に好ましくは5.5～8.5モルである。

3.0モルを下回るとエポキシ当量が大きくなる恐れがあり、また、できたエポキシ樹脂の作業性が悪くなる可能性が高いため好ましくなく、15モルを超えると溶剂量が比較的多量となり、産業上好ましくない。

[0040] 上記反応において使用しうるアルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、固形物を利用してもよく、その水溶液を使用してもよいが、本発明においては特に、水分、溶解性、ハンドリングの面からフレーク状に成型された固形物の使用が好ましい。

アルカリ金属水酸化物の使用量は本発明のフェノール樹脂の水酸基1モルに対して通常0.90～1.5モルであり、好ましくは0.95～1.25モル、より好ましくは0.99～1.15モルである。

[0041] 反応を促進するためにテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等

の4級アンモニウム塩を触媒として添加してもかまわない。4級アンモニウム塩の使用量としては本発明のフェノール樹脂の水酸基1モルに対し通常0.1～15gであり、好ましくは0.2～10gである。

[0042] 本反応においては上記エピハロヒドリンに加え、非極性プロトン溶媒（ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ジメチルイミダゾリジノン等）や、炭素数1～5のアルコールを併用することが好ましい。炭素数1～5のアルコールとしてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類である。非極性プロトン溶媒もしくは炭素数1～5のアルコールの使用量はエピハロヒドリンの使用量に対し通常2～50重量%、好ましくは4～25重量%である。また、共沸脱水等の手法により、系内の水分をコントロールしながらエポキシ化を行ってもかまわない。

系中の水分が多い場合には、得られたエポキシ樹脂において電気信頼性が悪くなる傾向にあり好ましくなく、水分は5%以下にコントロールして合成することが好ましい。また、非極性プロトン溶媒を使用してエポキシ樹脂を得た際には、電気信頼性により優れるエポキシ樹脂が得られるため、非極性プロトン溶媒は好適に使用できる。

[0043] 反応温度は通常30～90℃であり、好ましくは35～80℃である。特に本発明においては、より高純度なエポキシ化のために60℃以上が好ましく、還流条件に近い条件での反応が特に好ましい。反応時間は通常0.5～10時間であり、好ましくは1～8時間、特に好ましくは1～3時間である。反応時間が短いと反応が進みきらない場合があり、反応時間が長くなると副生成物ができる場合があることから好ましく無い。

これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下でエピハロヒドリンや溶媒等を除去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、回収したエポキシ樹脂を炭素数4～7のケトン化合物（たとえば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。）を溶剤として溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液

を加えて反応を行い、閉環を確実なものにすることも出来る。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量はエポキシ化に使用した本発明のフェノール樹脂の水酸基 1 モルに対して通常 0.01 ~ 0.3 モル、好ましくは 0.05 ~ 0.2 モルである。反応温度は通常 50 ~ 120 °C、反応時間は通常 0.5 ~ 2 時間である。

[0044] またエピハロヒドリンとの反応においては反応初期から窒素等の不活性ガスで置換されていることが好ましく、空腔内の酸素濃度は 10 % 以下であることが好ましい。酸素の残留は着色に影響をする場合がある。手法としては本発明のフェノール樹脂を仕込む前に窒素等不活性ガスを吹き込み（気中、もしくは液中）、もしくは、いったん減圧で真空にした後、不活性ガスで置換する方法が挙げられる。不活性ガスでの置換が無い場合、得られる樹脂に着色が生じる場合がある。不活性ガスの吹き込みを行う場合、その量はその釜の容積によっても異なるが、0.5 ~ 10 時間でその釜の容積の 1 ~ 3 倍量が置換できる量の不活性ガスの吹き込みが好ましい。

[0045] 反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に加熱減圧下溶剤を留去することにより本発明のエポキシ樹脂が得られる。

[0046] 以下、本発明のエポキシ樹脂組成物（以下、「硬化性樹脂組成物」とも表す。）について説明する。本発明の硬化性樹脂組成物においては、本発明のフェノール樹脂または硬化剤もしくは重合触媒を使用する。

[0047] 本発明の硬化性樹脂組成物においては大きく二種に分類でき、以下、硬化性樹脂組成物 A、硬化性樹脂組成物 B と表現する。

硬化性樹脂組成物 A においては、本発明のエポキシ樹脂及び本発明のフェノール樹脂の少なくとも一種を必ず含有する。すなわちエポキシ樹脂－硬化剤を必須成分とする組成物である。また、必要に応じて硬化促進剤を含有する。

硬化性樹脂組成物 B においては本発明のエポキシ樹脂と重合触媒を必須成分とする組成物である。

本発明の硬化性樹脂組成物 A において硬化剤（本発明のフェノール樹脂を

含んでもよい)の使用量は、全エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7~1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

本発明の硬化性樹脂組成物Bが含有する重合触媒としては、熱または光により重合を開始させる触媒であれば限定なく使用できるが、具体的には、硬化促進剤または酸性硬化触媒が好適に使用できる。

[0048] 用い得る硬化促進剤の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラブチルアンモニウム塩、トリイソプロピルメチルアンモニウム塩、トリメチルデカニルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩などの4級アンモニウム塩、トリフェニルベンジルフォスフォニウム塩、トリフェニルエチルフォスフォニウム塩、テトラブチルフォスフォニウム塩などの4級フォスフォニウム塩が挙げられる。(4級塩のカウンターイオンはハロゲン、有機酸イオン、水酸化物イオンなど、特に指定は無いが、特に有機酸イオン、水酸化物イオンが好ましい。)また、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。硬化促進剤を用いる場合は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~5.0重量部が必要に応じ用いられる。

[0049] 酸性硬化触媒としてはカチオン重合開始剤が好ましく、光もしくは熱カチオン重合開始剤が特に好ましい。活性エネルギー線によって活性化するカチオン重合開始剤及び/又は熱によって活性化するカチオン重合開始剤を配合することで、後述する硬化性樹脂組成物Bとして使用することができる。

[0050] 活性エネルギー線の照射により本発明の硬化性樹脂組成物Bのカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、セレニウム塩、ピリジニウム塩、フェロセニウム

塩、フォスフォニウム塩、及びチオピリリニウム塩等が挙げられ、好ましくはヨードニウム塩及びスルフォニウム塩であり、さらに好ましくはジアリールヨードニウム塩及びジアルキルフェナシルスルホニウム塩であり、特にジアリールヨードニウム塩が好適に使用できる。

[0051] ヨードニウム塩及びスルフォニウム塩等の光カチオン重合開始剤を本発明のカチオン硬化性樹脂組成物に使用する場合、アニオンとしては BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、及び $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等が挙げられ、好ましくは SbF_6^- 、 PF_6^- 、又は $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ であり、特に好ましくは SbF_6^- 又は $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ である。

[0052] 光カチオン重合開始剤の具体例を挙げると、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート（GE東芝シリコン社製、UV-9380Cの主成分）、トリルクミルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（ローディア社製、PHOTOINITIATOR（商品名）2074）、ビス（アルキル（ $\text{C}=10\sim14$ ）フェニルヨードニウム）ヘキサフルオロアンチモネート（和光純薬製光カチオン重合開始剤WPI-016）等が挙げられる。

[0053] 熱により活性化してカチオン重合を開始させる化合物、すなわち熱カチオン重合開始剤を本発明の硬化性樹脂組成物Bに用いることもできる。このものとしては、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びスルホニウム塩等の各種オニウム塩類や、アルコキシシランとアルミニウム錯体の組み合わせ等が例示できる。入手可能な製品としては、アデカオプトンCP-66及びアデカオプトンCP-77（いずれも商品名、旭電化工業（株）製）、サンエイドSI-60L、サンエイドSI-80L及びサンエイドSI-100L（いずれも商品名、三新化学工業（株）製）、及びCIシリーズ（日本曹達（株）製）等が挙げられる。

[0054] 以下、本発明の硬化性樹脂組成物A、Bについてそれぞれ説明する。

[0055] 硬化性樹脂組成物Aと硬化性樹脂組成物Bにおいて本発明のエポキシ樹脂以外に他のエポキシ樹脂を併用してもよいし、もしくは本発明のエポキシ樹脂

脂を単独で使用することも出来る。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。ただし、本発明のエポキシ樹脂を硬化性樹脂組成物の改質剤として使用する場合は、1～30重量%の割合で添加する。なお、硬化性樹脂組成物Aにおいて、本発明のフェノール樹脂を硬化剤として使用する場合は、本発明のエポキシ樹脂以外の他のエポキシ樹脂を単独で使用する。

[0056] 他のエポキシ樹脂の具体例としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂などが挙げられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、チオジフェノール、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4,4'-ビス(クロルメチル)-1,1'-ビフェニル、4,4'-ビス(メトキシメチル)-1,1'-ビフェニル、1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、アルコール類から誘導されるグリシジルエーテル化物、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、等シルセスキオキサン系のエポキシ樹脂(鎖状、環状、ラダー状、ある

いはそれら少なくとも2種以上の混合構造のシロキサン構造にグリシジル基、および／またはエポキシシクロヘキサン構造を有するエポキシ樹脂)等の固形または液状エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0057] 以下それぞれの硬化性樹脂組成物について言及する。

硬化性樹脂組成物A (硬化剤による熱硬化)

本発明の硬化性樹脂組成物Aが含有する硬化剤としては、本発明のフェノール樹脂以外に他の硬化剤を併用してもよいし、もしくは本発明のフェノール樹脂を単独で使用することも出来る。併用する場合、本発明のフェノール樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。ただし、本発明のエポキシ樹脂を硬化性樹脂組成物の改質剤として使用する場合は、1～30重量%の割合で添加する。なお、硬化性樹脂組成物Aにおいて、本発明のエポキシ樹脂を使用する場合は、本発明のフェノール樹脂以外の他の硬化剤を単独で利用できる。

[0058] 硬化剤の具体例としては例えばフェノール樹脂、フェノール系化合物、アミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、カルボン酸系化合物などが挙げられる。用いうる硬化剤の具体例としては、フェノール樹脂、フェノール化合物；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4,

4'-ビス(クロロメチル)-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ビス(メトキシメチル)-1, 1'-ビフェニル、1, 4'-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1, 4'-ビス(メトキシメチル)ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、テルペンとフェノール類の縮合物などのポリフェノール類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0059] 好ましいフェノール樹脂としては、フェノールアラルキル樹脂(芳香族アルキレン構造を有する樹脂)が挙げられ、特に好ましくはフェノール、ナフトール、クレゾールから選ばれる少なくとも一種を有する構造であり、そのリンカーとなるアルキレン部が、ベンゼン構造、ビフェニル構造、ナフタレン構造から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする樹脂(具体的にはザイロック、ナフトールザイロック、フェノールビフェニレンノボラック樹脂、クレゾールービフェニレンノボラック樹脂、フェノールーナフタレンノボラック樹脂などが挙げられる。)である。

アミン系化合物、アミド系化合物; ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂などの含窒素化合物;

酸無水物系化合物、カルボン酸系化合物; 無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサ-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物、などの酸無水物; 各種アルコール、カルビノール変性シリコーン、と前述の酸無水物との付加反応により得られるカルボン酸樹脂;

その他；イミダゾール、トリフルオロボランーアミン錯体、グアニジン誘導体の化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0060] 本発明の硬化性樹脂組成物Aにおいて硬化剤の使用量は、全エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7～1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

[0061] 本発明の硬化性樹脂組成物Aにおいては、硬化剤とともに硬化促進剤を併用しても差し支えない。硬化促進剤の具体例としては前記のものが挙げられる。硬化促進剤を用いる場合は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01～5.0重量部が好ましい。

[0062] 本発明の硬化性樹脂組成物Aには、リン含有化合物を難燃性付与成分として含有させることもできる。リン含有化合物としては反応型のものでも添加型のものでもよい。リン含有化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2,6-ジキシリレニルホスフェート、1,3-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1,4-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、4,4'-ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）等のリン酸エステル類；9,10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類；エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ化合物、赤リン等が挙げられるが、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ化合物が好ましく、1,3-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1,4-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、4,4'-ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）またはリン含有エポキシ化合物が特に好ましい。リン含有化合物の含有量は

リン含有化合物／全エポキシ樹脂＝０．１～０．６（重量比）が好ましい。
０．１以下では難燃性が不十分であり、０．６以上では硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす懸念がある。

[0063] さらに本発明の硬化性樹脂組成物 A には、必要に応じて酸化防止剤を添加しても構わない。使用できる酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系、リン系酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤は単独で又は２種以上を組み合わせ使用できる。酸化防止剤の使用量は、本発明の硬化性樹脂組成物中の樹脂成分に対して１００重量部に対して、通常０．００８～１重量部、好ましくは０．０１～０．５重量部である。

[0064] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが挙げられる。フェノール系酸化防止剤の具体例として、２，６－ジ－*t*－ブチル－*p*－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－*t*－ブチル－*p*－エチルフェノール、ステアリル－β－（３，５－ジ－*t*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、イソオクチル－３－（３，５－ジ－*t*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，４－ビス－（*n*－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－*t*－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス〔（オクチルチオ）メチル〕－*o*－クレゾール、等のモノフェノール類；２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－*t*－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－*t*－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－*t*－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－*t*－ブチルフェノール）、トリエチレングリコール－ビス〔３－（３－*t*－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、１，６－ヘキサンジオール－ビス〔３－（３，５－ジ－*t*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、*N*，*N*’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－*t*－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）、２，２－チオ－ジエチレンビス〔３－（３，５－ジ－*t*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、３，５－ジ－

t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルスルホン酸エチル)カルシウム等のビスフェノール類；1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、トリス-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類が例示される。

[0065] イオウ系酸化防止剤の具体例として、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート等が例示される。

[0066] リン系酸化防止剤の具体例として、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ(2, 4-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、ビス[2-t-ブチル-6-メチル-4-{2-(オクタデシルオキシカルボニル)エチル}フェニル]ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類；9, 10-ジヒドロ-9-オキサ

ー10-ホスファフェナントレンー10-オキサイド、10-(3,5-ジ-
-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキ
サー10-ホスファフェナントレンー10-オキサイド、10-デシロキシ
-9,10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレンー10
-オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類などが例示さ
れる。

[0067] これらの酸化防止剤はそれぞれ単独で利用できるが、2種以上を組み合わ
せて併用しても構わない。特に本発明においてはリン系の酸化防止剤が好ま
しい。

[0068] さらに本発明の硬化性樹脂組成物Aには、必要に応じて光安定剤を添加し
ても構わない。

光安定剤としては、ヒンダートアミン系の光安定剤、特にHALS等が好
適である。HALSとしては特に限定されるものではないが、代表的なもの
としては、ジブチルアミン・1,3,5-トリアジン・N,N'-ビス(2
,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-1,6-ヘキサメチレンジ
アミンとN-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルア
ミンの重縮合物、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-
ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ〔{
6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリア
ジン-2,4-ジイル} {(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジ
ル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペ
リジル)イミノ}〕、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペ
リジル)〔〔3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフ
ェニル〕メチル〕ブチルマロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル
-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル
-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチロキシ-2,2,6,6
-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3,5-ジ-t-ブ
チル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,

2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル)、等が挙げられる。HALSは1種のみが用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

[0069] さらに本発明の硬化性樹脂組成物Aには、必要に応じてバインダー樹脂を配合することも出来る。バインダー樹脂としてはブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシNBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、樹脂成分100重量部に対して通常0.05～50重量部、好ましくは0.05～20重量部が必要に応じて用いられる。

[0070] 本発明の硬化性樹脂組成物Aには、必要に応じて無機充填剤を添加することができる。無機充填剤としては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら無機充填剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物中において0～95重量%を占める量が用いられる。更に本発明の硬化性樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、界面活性剤、染料、顔料、紫外線吸収剤等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂を添加することができる。

[0071] 本発明の硬化性樹脂組成物Aは、各成分を均一に混合することにより得られる。本発明の硬化性樹脂組成物Aは従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤並びに必要により硬化促進剤、リン含有化合物、バインダー樹脂、無機充填材及び配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合して硬化性樹脂組成物を得、その硬化性樹脂組成物をポ

ッティング、溶融後（液状の場合は溶融無しに）注型あるいはトランスファー成型機などを用いて成型し、さらに80～200℃で2～10時間加熱することにより本発明の硬化物を得ることができる。

[0072] また本発明の硬化性樹脂組成物Aを必要に応じてトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させ、硬化性樹脂組成物ワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明の硬化性樹脂組成物Aの硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。また液状組成物であれば、そのまま例えば、RTM方式でカーボン繊維を含有するエポキシ樹脂硬化物を得ることもできる。

[0073] また本発明の硬化性樹脂組成物Aをフィルム型組成物の改質剤としても使用できる。具体的にはB-ステージにおけるフレキシ性を向上させる場合に用いることができる。このようなフィルム型の樹脂組成物は、本発明の硬化性樹脂組成物Aを前記硬化性樹脂組成物ワニスとして剥離フィルム上に塗布し、加熱下で溶剤を除去した後、Bステージ化を行うことによりシート状の接着剤として得られる。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することが出来る。

[0074] 硬化性樹脂組成物B（酸性硬化触媒（重合触媒）によるカチオン硬化）

酸性硬化触媒（重合触媒）を用いて硬化させる本発明の硬化性樹脂組成物Bは、酸性硬化触媒（重合触媒）として光重合開始剤あるいは熱重合開始剤を含有する。さらに、希釈剤、重合性モノマー、重合性オリゴマー、重合開始補助剤、光増感剤等の各種公知の化合物、材料等を含有してもよい。また、所望に応じて無機充填材、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定剤等、各種公知の添加剤を含有してもよい。

[0075] 酸性硬化触媒（重合触媒）としてはカチオン重合開始剤が好ましく、光も

しくは熱カチオン重合開始剤が特に好ましい。活性エネルギー線によって活性化するかチオン重合開始剤及び／又は熱によって活性化するかチオン重合開始剤を配合することで、硬化性樹脂組成物Bとして使用することができる。

[0076] 活性エネルギー線の照射により本発明の硬化性樹脂組成物Bのかチオン重合を開始させるかチオン重合開始剤としては、前記のものが挙げられる。

[0077] 本発明の硬化性樹脂組成物Bを硬化させるときの活性エネルギー線としては、X線、電子線、紫外線及び可視光等を使用することもできるが、好ましくは紫外線又は可視光であり、特に好ましくは紫外線である。紫外線を使用する場合、その波長範囲は特に限定されないが、好ましくは150～400 nm、さらに好ましくは200～380 nmである。紫外線を用いる場合、かチオン重合を効率よく開始できる。

[0078] また、本発明の硬化性樹脂組成物Bには、必要に応じてさらに光カチオン重合開始剤の活性を高めるため、増感剤を併用することもできる。本発明で用いることができる増感剤として、例えばクリベロガアドバンスドイン ポリマーサイエンス (Adv. in Polymer Sci., 62, 1 (1984)) で開示している化合物を用いることが可能である。具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びペンゾフラビン等がある。また、光ラジカル重合開始剤として広く使用されている化合物も使用することができ、具体的には、ベンゾフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル類、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンジルジメチルケタール類、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の α -ヒドロキシアシルフェノン類、カンフ

アーキノン等の α -ジカルボニル化合物等が挙げられる。本発明においては、チオキサントン類や α -ヒドロキシアルキルフェノン類が特に好適に使用できる。

[0079] 本発明の硬化性樹脂組成物Bへの光カチオン重合開始剤の配合量は、活性エネルギー線の種類や照射量に応じて適宜に調整できる。例えば紫外線の場合、カチオン硬化性樹脂組成物の合計100質量部に対し、0.1～10質量部とすることが好ましく、より好ましくは0.5～5質量部であり、さらに好ましくは1～3質量部である。カチオン重合開始剤の配合量が0.1質量部よりも少ない場合は硬化性に劣ることがあり、逆に10質量部より多い場合は硬化物に真に必要な成分を減少させて硬化物の物性が低下する場合や、硬化物の着色が激しくなる場合があり好ましくない。

[0080] 本発明の硬化性樹脂組成物Bに増感剤を添加する場合の配合量は、活性エネルギー線の種類や照射量に応じて適宜に調整できる。例えば紫外線の場合、硬化性樹脂組成物Bの合計100質量部に対し、5質量部以下とすることが好ましく、さらに好ましくは0.2～2部である。増感剤の配合量が5質量部より多い場合は硬化物に真に必要な成分を減少させて硬化物の物性が低下する場合や、硬化物の着色が激しくなる場合がある。

[0081] 活性エネルギー線が紫外線や可視光である場合、カチオン硬化性樹脂組成物が空気にさらされるが、このとき雰囲気湿度は低いことが好ましく、好ましくは湿度80%RH以下であり、70%RH以下であることがさらに好ましい。ここで、紫外線や可視光を生産ラインの中に設置する場合、光照射装置の手前に乾燥空気を送る方法や、加熱装置を取り付けて湿度を下げる方法も採用できる。

[0082] 熱により活性化してカチオン重合を開始させる化合物、すなわち熱カチオン重合開始剤を本発明の硬化性樹脂組成物Bに用いることもできる。このものとしては、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びスルホニウム塩等の各種オニウム塩類や、アルコキシシランとアルミニウム錯体の組み合わせ等が例示できる。入手可能な製品としては、アデカオプトンCP-66及び

アデカオプトンCP-77（いずれも商品名、旭電化工業（株）製）、サンエイドS-60L、サンエイドS-80L及びサンエイドS-100L（いずれも商品名、三新化学工業（株）製）、及びC-1シリーズ（日本曹達（株）製）等が挙げられる。

[0083] 本発明の硬化性樹脂組成物Bへの熱カチオン重合開始剤の配合割合は、カチオン硬化性樹脂組成物100質量部に対し、0.01～10質量部の範囲とすることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量部であり、さらに好ましくは0.5～3質量部である。この配合割合が0.01質量部未満の場合には、熱の作用によりこれが活性化しても、開環重合性基の開環反応を十分に進行させることができないことが有る。また、これを10質量部を超えて配合したとしても、重合を進行させる作用はそれ以上高まらず、また硬化物の物性が低下する事があるので好ましくない。

[0084] 更に、本発明の硬化性樹脂組成物Bには、必要に応じて前記のような無機充填剤やシランカップリング材、離型剤、顔料等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂を添加することができる。

[0085] 本発明の硬化性樹脂組成物Bは、各成分を均一に混合することにより得られる。またポリエチレングリコールモノエチルエーテルやシクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン等の有機溶剤に溶解させ、均一とした後、乾燥により溶剤を除去して使用することも可能である。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物Bと該溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。本発明の硬化性樹脂組成物Bは紫外線照射することにより硬化できるが、その紫外線照射量については、硬化性樹脂組成物により変化するため、それぞれの硬化条件によって、決定される。光硬化型硬化性樹脂組成物が硬化する照射量であれば良く、硬化物の接着強度が良好である硬化条件を満たしていれば良い。この硬化の際、光が細部まで透過することが必要であることから本発明のエポキシ樹脂、および硬化性樹脂組成物Bにおいては透明性の高いものが望まれる。また、これらエポキシ樹脂系の光硬化では光照射のみでは完全に硬化することが難しく、耐熱性

が求められる用途においては光照射後に加熱により完全に反応硬化を終了させる必要がある。

[0086] 前記、光照射後の加熱は通常の硬化性樹脂組成物Bの硬化温度域で良い。例えば常温～150℃で30分～7日間の範囲が好適である。硬化性樹脂組成物Bの配合により変化するが、特に高い温度域であればあるほど光照射後の硬化促進に効果があり、短時間の熱処理で効果がある。また、低温であればあるほど長時間の熱処理を要する。このような熱アフターキュアすることで、エージング処理になるという効果も出る。

[0087] また、これら硬化性樹脂組成物Bを硬化させて得られる硬化物の形状も用途に応じて種々とりうるので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、バルク状などの形状とすることもできる。成形する方法は適応する部位、部材によって異なるが、例えば、キャスト法、注型法、スクリーン印刷法、スピンコート法、スプレー法、転写法、ディスペンサー方式などの成形方法を適用することができるなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。成形型は研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成形型との離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

[0088] 例えばカチオン硬化性のレジストに使用する際には、まず、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルやシクロヘキサノンあるいはγ-ブチロラクトン等の有機溶剤に溶解させた本発明の光カチオン硬化性樹脂組成物Bを銅張積層板やセラミック基板またはガラス基板等の基板上に、スクリーン印刷、スピンコート法などの手法によって、5～160μmの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を形成する。そして、該塗膜を60～110℃で予備乾燥させた後、所望のパターンの描かれたネガフィルムを通して紫外線（例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、レーザー光

等)を照射し、ついで、70～120℃で露光後ベーク処理を行う。その後ポリエチレングリコールモノエチルエーテル等の溶剤で未露光部分を溶解除去(現像)した後、さらに必要があれば紫外線の照射及び/または加熱(例えば100～200℃で0.5～3時間)によって十分な硬化を行い、硬化物を得る。このようにしてプリント配線板を得ることも可能である。

[0089] 本発明の硬化性樹脂組成物Aおよび硬化性樹脂組成物Bを硬化してなる硬化物は各種用途に使用できる。

[0090] 硬化性樹脂組成物Aまたは硬化性樹脂組成物Bが使用される一般の用途としては、例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料(シート、フィルム、FRP等を含む)、絶縁材料(プリント基板、電線被覆等を含む)、封止剤の他、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム(ACF)、異方性導電性ペースト(ACP)等の実装用接着剤等が挙げられる。

[0091] 封止剤、基板としては、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSIなどのポッティング、ディッピング、トランスファーマールド封止、IC、LSI類のCOB、COF、TABなどのポッティング封止、フリップチップなどのアンダーフィル、QFP、BGA、CSPなどのICパッケージ類実装時の封止(補強用アンダーフィルを含む)およびパッケージ基板などを挙げることができる。またネットワーク基板や、モジュール基板といった機能性が求められる基板用途へも好適である。

実施例

[0092] 次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下に実施例で用いた各種分析方法について記載する。

[0093] エポキシ当量：J I S K 7 2 3 6 (I S O 3 0 0 1) に準拠

I C I 熔融粘度：J I S K 7 1 1 7 - 2 (I S O 3 2 1 9) に準拠

軟化点：J I S K 7 2 3 4 に準拠

G P C :

カラム (S h o d e x (商 標) K F - 6 0 3 、 K F - 6 0 2 . 5 、 K F - 6 0 2 、 K F - 6 0 1 x 2) 連結

溶離液はテトラヒドロフラン

流速は 0 . 5 m l / m i n .

カラム温度は 4 0 ° C

検出：R I (示差屈折検出器)

[0094] (実施例 1)

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらバイノール (G P C 純度 > 9 9 % A l d r i c h 製 試薬融点 2 1 6 - 2 1 8 ° C) 2 1 5 部、2, 6 - ビス (ヒドロキシメチル) - p - クレゾール (旭有機材料工業製 試薬) 4 1 . 5 部、メチルイソブチルケトン (純正化学製 試薬) 3 8 4 部、パラトルエンスルホン酸・一水和物 (東京化成製 試薬) 2 . 9 部、メタノール 2 0 部加え、メタノールと生成する水を抜きながら、7 0 ° C 1 時間、8 0 ° C 1 時間、1 0 0 ° C 2 時間反応させ、その後、1 1 0 - 1 2 0 ° C で還流状態とし、そのまま 3 時間反応を行った。

反応終了後、5 0 ° C まで冷却、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した後、油層からロータリーエバポレーターを用いて減圧下、溶剤類を留去することで本発明のフェノール樹脂 (P - 1) を 2 4 5 部を得た。得られたフェノール樹脂の軟化点は 1 3 2 ° C であった。なお、G P C のチャートを図 1 に示す。本 G P C の結果から残留バイノール量はフェノール樹脂 (P - 1) に対する面積比率で 5 0 . 8 面積 % である事が確認された。

[0095] (実施例 2)

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しな

がら本発明のフェノール樹脂（P-1 水酸基当量 147 g / eq.）145部、エピクロロヒドリン638部（7モル当量 対 フェノール樹脂）、メタノール191部を加え、攪拌下で溶解し、70～75℃にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム44部を90分かけて分割添加した後、更に75℃で75分反応を行った。反応終了後、水132部で水洗を行い、油層からロータリーエバポレーターを用いて減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤類を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン380部を加え溶解し、75℃にまで昇温した。攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液16部を加え、1時間反応を行った後、油層の洗浄水が中性になるまで水洗を行った。得られた溶液をロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メチルイソブチルケトン等を留去することで本発明のエポキシ樹脂（EP-1）200部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は226 g / eq.、軟化点92.4℃、ICI粘度1.19 Pa・sであった。

[0096]（合成例1）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらバイノール214部、エピクロロヒドリン555部（4モル当量 対 フェノール樹脂）、メタノール55部を加え、攪拌下で溶解し、70～75℃にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム60部を90分かけて分割添加した後、更に75℃で75分反応を行った。反応終了後、水400部で水洗を行い、油層からロータリーエバポレーターを用いて減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤類を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン500部を加え溶解し、75℃にまで昇温した。攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液10部、メタノール10部を加え、1時間反応を行った後、油層の洗浄水が中性になるまで水洗を行い、得られた溶液から、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することでエポキシ樹脂（EP-2）403部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は230 g / eq.、軟化点58℃であった。

[0097] 実施例3、4および比較例1、2、3、4

<耐熱性試験・難燃性試験>

前記で得られたエポキシ樹脂、フェノール樹脂を表1の割合（重量部）で配合し、ミキシングロールを用いて均一に混合・混練し、封止用硬化性樹脂組成物を得た。この硬化性樹脂組成物をミキサーにて粉碎し、更にタブレットマシンにてタブレット化した。このタブレット化された硬化性樹脂組成物をトランスファー成型（175℃×60秒）し、更に脱型後160℃×2時間+180℃×6時間の条件で硬化、評価用試験片を得た。なお、硬化物の物性は以下の要領で測定した。

[0098] ・耐熱性（DMA）

動的粘弾性測定器：T A - i n s t r u m e n t s、DMA-2980

測定温度範囲：-30～280℃

温速度：2℃/分

試験片サイズ：5mm×50mmに切り出した物を使用した（厚みは約800μm）

T_g：T a n - δのピーク点をT_gとした

[0099]

[表1]

表 1

		官能基当量		実施例			比較例		
		3	4	1	2	3	4		
エポキシ樹脂	EP-1	226	22.6						
	EP-2	230		23		23			
	EP-3	210			21		21		
硬化剤	PA-1	103	10.3	10.3	10.3				
	HA-1	172		17.2		17.2	17.2		
硬化促進剤	C-1		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		
無機充填材	溶融シリカ	対樹脂83wt%	198	164	200	190	166		
添加剤	カップリング剤		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		
離型剤	カルナバワックス		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		
硬化物の特性	DMA	Tg: tan σ MAX	206	178	177	196	172		
EP-3	:クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製 EOCN-1020-65)								
PA-1	:フェノールノボラック(日本化薬製)								
HA1	:フェノールアラキル型樹脂(三井化学製 ミレックスXLC-3L)								
C1	:リン系触媒:北興化学工業製 TPP								
無機充填材	:溶融シリカ:龍森製 MSR-2212								
カップリング剤	:シランカップリング剤:信越化学工業製 KBM-403								
カルナバワックス	:セラリカ野田製 カルバナワックス1号								
後硬化条件	:160°C・2時間、180°C・4時間								

[0100] 本発明のエポキシ樹脂（実施例3、4）はバイノールエポキシ樹脂（比較

例 1、3) およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (比較例 2、4) と比較して耐熱性が向上することが確認できる。

[0101] 以上の結果から、本発明のエポキシ樹脂は、類似構造を有する E P - 2、E P - 3 と比較し、耐熱性に優れることが明らかであり、高い耐熱性を有する硬化物を与えることができることがわかる。

[0102] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2013 年 12 月 4 日付で出願された日本国特許出願 (特願 2013-250733) に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

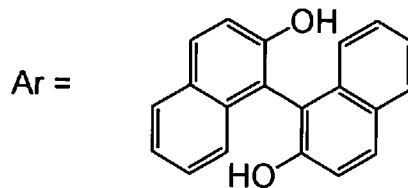
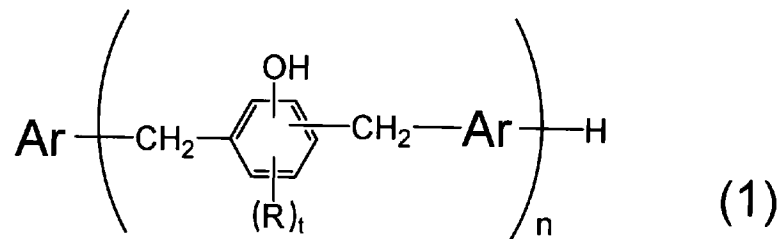
産業上の利用可能性

[0103] 本発明のフェノール樹脂やエポキシ樹脂を使用する硬化性樹脂組成物は、高度な耐熱性を有するため、電気・電子部品用絶縁材料及びプリント配線板、ビルドアップ基板などの積層板や、CFRP を始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に有用である。特に半導体素子を保護する半導体封止材料にきわめて有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で示されるフェノール樹脂。

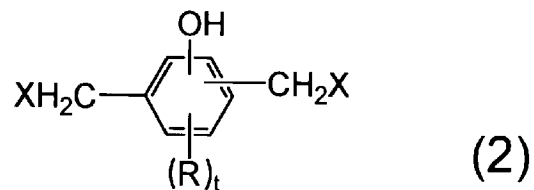
[化1]



（式中、Rはそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ニトリル基、アミノ基または置換もしくは無置換のフェニル基もしくはナフチル基を表し、tは０～３の整数を示し、nは繰り返し数を意味し、１～２０の数を表す。）

[請求項2] バイノールと下記一般式（２）で示されるフェニル化合物との反応により得られる請求項１に記載のフェノール樹脂。

[化2]

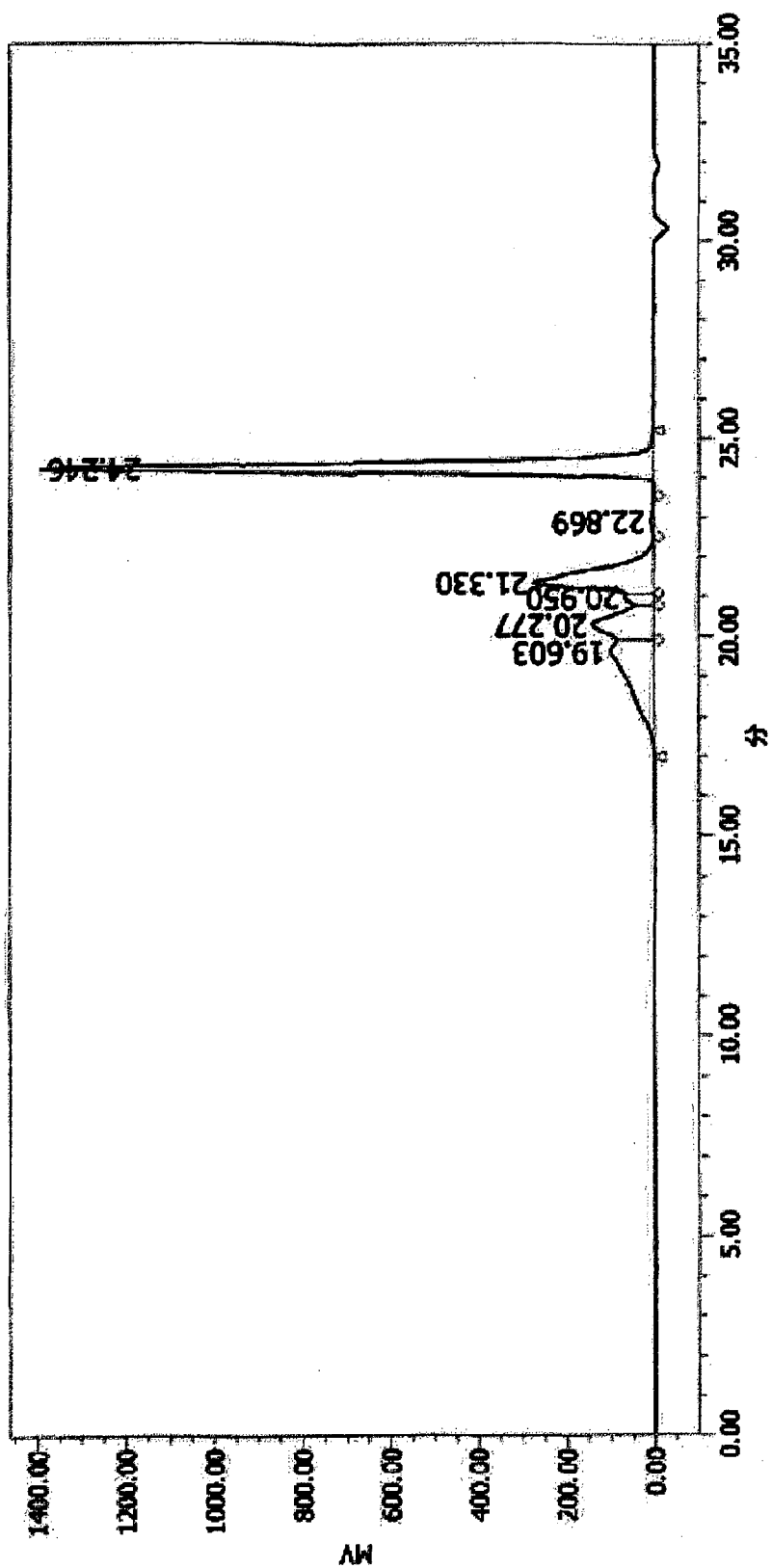


（式中、Xはそれぞれ独立して、水酸基、炭素数１～６のアルコキシ基またはハロゲン原子を示し、Rはそれぞれ独立して、水素原子、炭

素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ニトリル基、アミノ基または置換もしくは無置換のフェニル基もしくはナフチル基を表し、 t は 0 ～ 3 の整数を表す。)

- [請求項3] 請求項 1 または請求項 2 に記載のフェノール樹脂とエピハロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂。
- [請求項4] 請求項 1 または請求項 2 に記載のフェノール樹脂を少なくとも 1 種とエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項 3 に記載のエポキシ樹脂と硬化剤及び任意に硬化促進剤を含有する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と重合触媒とを含有するエポキシ樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項 4 及至請求項 6 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/02(2006.01) i, C08G59/06(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/02, C08G59/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-201324 A (Hitachi, Ltd.), 18 July 2003 (18.07.2003), claims; claim 2; paragraphs [0034], [0035]; examples; particularly, synthesis examples 5 to 10 & US 2003/0129505 A1 & TW 594392 B & CN 1428358 A	1-7
A	JP 2009-203427 A (DIC Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims; examples; entire text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 February 2015 (13.02.15)

Date of mailing of the international search report
24 February 2015 (24.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082023

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-248912 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims; examples; entire text (Family: none)	1-7
A	JP 04-275317 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 30 September 1992 (30.09.1992), claims; examples; entire text (Family: none)	1-7
P, A	JP 2014-009336 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 20 January 2014 (20.01.2014), claims; examples; entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G61/02(2006.01)i, C08G59/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G61/02, C08G59/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-201324 A（株式会社日立製作所）2003.07.18, 特許請求の範囲、請求項2、【0034】、【0035】、 実施例、特に合成例5-10 & US 2003/0129505 A1 & TW 594392 B & CN 1428358 A	1-7
A	JP 2009-203427 A（D I C株式会社）2009.09.10, 特許請求の範囲、実施例及び全文（ファミリーなし）	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.02.2015

国際調査報告の発送日

24.02.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松岡 弘子

4 J

3346

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-248912 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2006. 09. 21, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 04-275317 A (日本化薬株式会社) 1992. 09. 30, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 2014-009336 A (日本化薬株式会社) 2014. 01. 20, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-7