

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-46592

(P2009-46592A)

(43) 公開日 平成21年3月5日(2009.3.5)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 61/34 (2006.01)		CO8L 61/34	4J002
CO8K 3/34 (2006.01)		CO8K 3/34	4J033
CO8G 14/06 (2006.01)		CO8G 14/06	

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 36 頁)

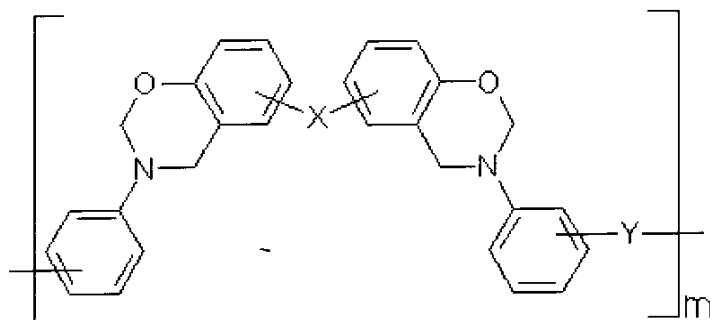
(21) 出願番号	特願2007-214186 (P2007-214186)	(71) 出願人	000002174
(22) 出願日	平成19年8月20日 (2007.8.20)		積水化学工業株式会社
			大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
		(74) 代理人	100083806
			弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100108914
			弁理士 鈴木 壯兵衛
		(72) 発明者	知久 義則
			茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	横田 玲夫奈
			茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 CC281 DJ036 FB086 FD016 GQ00
			4J033 FA11 HA11 HB01 HB03

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐熱性に優れ、電気特性が良好で、脆性が大きく改善された熱硬化性樹脂組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】多官能フェノール化合物と、ジアミン化合物と、アルデヒド化合物と、を加熱して反応させて、一般式(IV)で表されるジヒドロベンゾキサジン構造を有する熱硬化性樹脂を得て、さらに層状珪酸塩を添加する熱硬化性樹脂組成物の製造方法。



(IV)

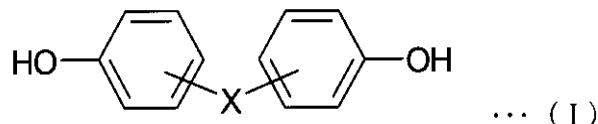
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) で示される多官能フェノール化合物と、
 一般式 (II) で示されるジアミン化合物と、
 アルデヒド化合物とを加熱して反応させて、
 一般式 (IV) で表されるジヒドロベンゾキサジン構造を有する熱硬化性樹脂を得て、
 さらに層状珪酸塩を添加することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

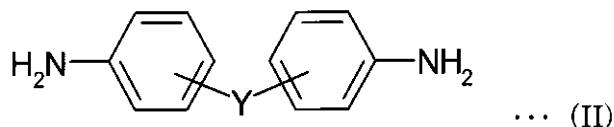
【化 1】



10

〔式中、X は芳香環を含む炭素数 6 以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、F を有していてもよい。ただし、X の両側のベンゼン環は X 中の異なる原子に結合する。〕

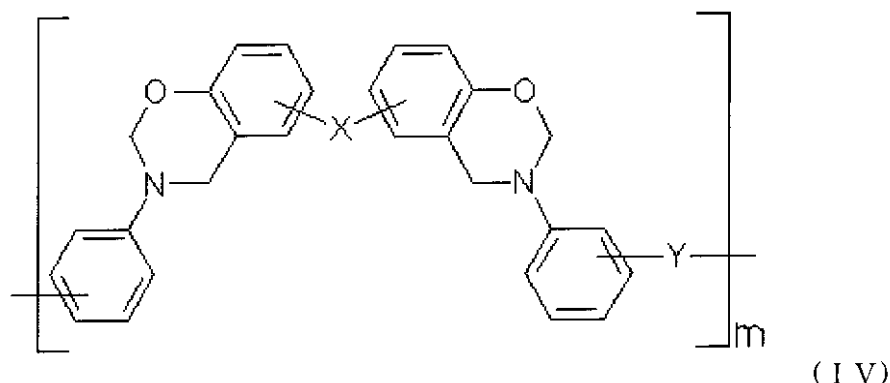
【化 2】



20

〔式中、Y は炭素数 5 以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、F を有していてもよい。ただし、Y の両側のベンゼン環は Y 中の異なる原子に結合する。〕

【化 3】



30

〔式中、X は芳香環を含む炭素数 6 以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、F を有していてもよい。ただし、X の両側のベンゼン環は X 中の異なる原子に結合する。Y は炭素数 5 以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、F を有していてもよい。ただし、Y の両側のベンゼン環は Y 中の異なる原子に結合する。m は 1 ~ 50 の整数を示す。〕

40

【請求項 2】

前記層状珪酸塩は、層状珪酸塩を第 4 級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で有機変性させた有機変性層状珪酸塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記層状珪酸塩は、ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩で有機処理が施された合成スメクタイトであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記層状珪酸塩は、熱硬化性樹脂の全重量を 100 重量部としたときに、0.1 ~ 5 重量部の量で配合されることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法

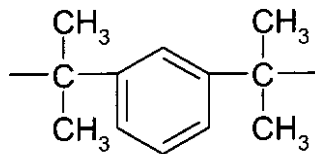
50

。

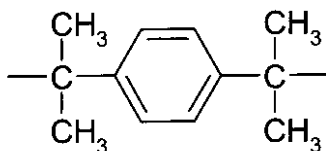
【請求項 5】

前記一般式 (I) 中の X が、両側のベンゼン環の OH 基に対してパラ位に結合しており、かつ X の構造が下記のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【化 4】



10

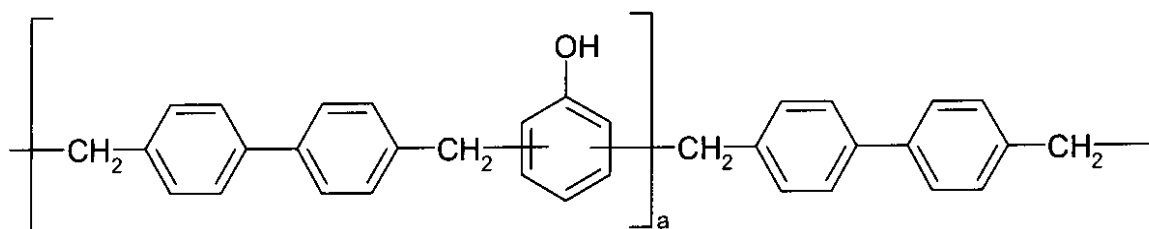


【請求項 6】

前記一般式 (I) 中の X が、下記で示される構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

20

【化 5】



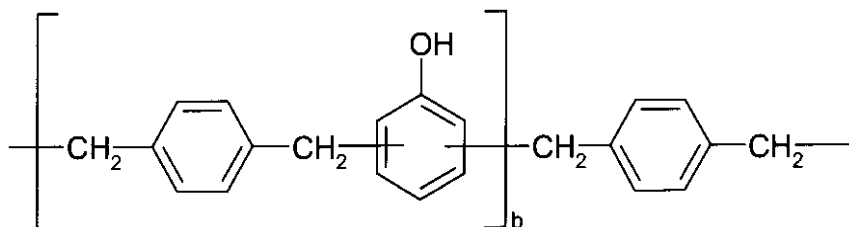
〔式中、a は 0 ~ 10 の整数を示す。〕

【請求項 7】

前記一般式 (I) 中の X が、下記で示される構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

30

【化 6】



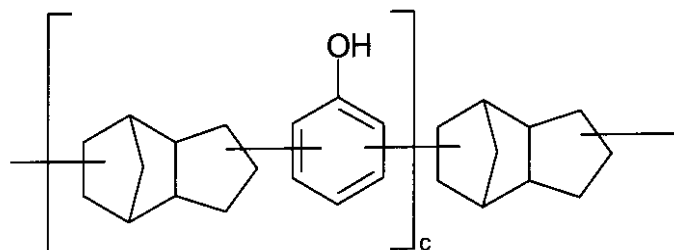
〔式中、b は 0 ~ 10 の整数を示す。〕

【請求項 8】

前記一般式 (I) 中の X が、下記で示される構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

40

【化 7】



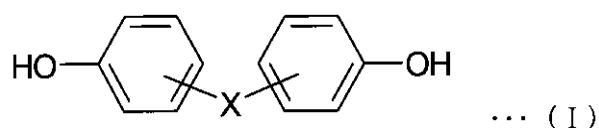
〔式中、 c は 0 ～ 10 の整数を示す。〕

10

【請求項 9】

一般式 (I) で示される多官能フェノール化合物と、一般式 (II) で示されるジアミン化合物と、アルデヒド化合物と、一般式 (III) で示される単官能フェノールと、を加熱して反応させることを特徴とするジヒドロベンゾキサジン環構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

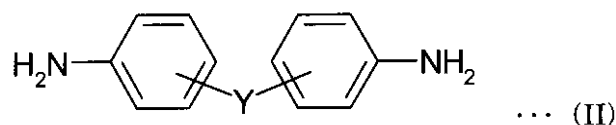
【化 8】



20

〔式中、 X は芳香環を含む炭素数 6 以上の有機基であり、ヘテロ原子として、 N 、 O 、 F を有していてもよい。ただし、 X の両側のベンゼン環は X 中の異なる原子に結合する。〕

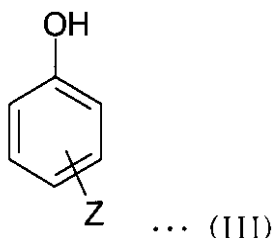
【化 9】



30

〔式中、 Y は炭素数 5 以上の有機基であり、ヘテロ原子として、 N 、 O 、 F を有していてもよい。ただし、 Y の両側のベンゼン環は Y 中の異なる原子に結合する。〕

【化 10】



40

〔式中、 Z は炭素数 4 以上の有機基であり、ヘテロ原子として、 N 、 O 、 F を有していてもよい。〕

【請求項 10】

前記一般式 (III) で示される単官能フェノール化合物において、置換基 Z が、 OH 基に対してパラ位に結合されており、かつ置換基 Z が下記式で示される基であることを特徴とする請求項 9 に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad n$$

10

前記一般式(III)で示される単官能フェノール化合物において、置換基Zが、OH基に対してパラ位に結合されており、かつ置換基Zが下記式で示される基であることを特徴とする請求項9に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

CC(C)(C)c1ccccc1

20

前記一般式(II)におけるYが、下記式で示される基であることを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

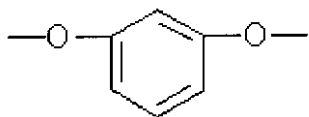
$$\text{---O---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---CH}_2\text{---O---}$$

30

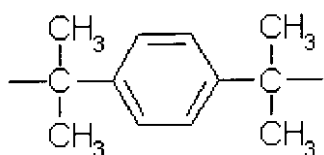
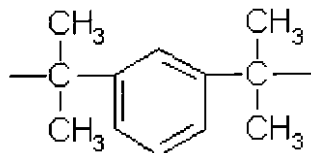
前記一般式(II)におけるYが、ベンゼン環を一つ含むことを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

前記一般式(II)におけるYが下記式の群より選択される一以上の基であり、かつYがその両側のベンゼン環のNH₂基に対してメタ位もしくはパラ位に結合することを特徴とする請求項13に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【化 1 4】



10



20

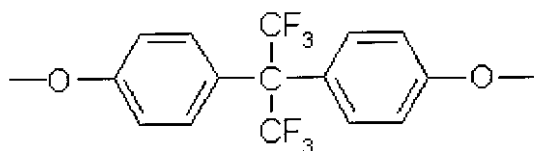
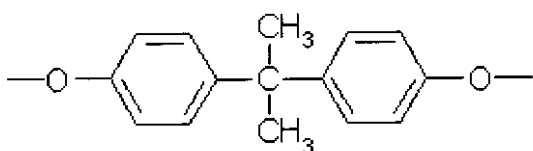
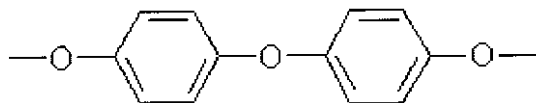
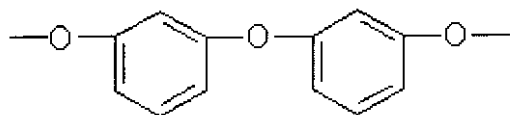
【請求項 1 5】

前記一般式(II)におけるYが、ベンゼン環を少なくとも二つ含むことを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 1 6】

前記一般式(II)におけるYが下記式の群より選択される一以上の基であり、かつYの両側のベンゼン環のNH₂基に対してメタ位もしくはパラ位に結合することを特徴とする請求項15に記載の熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【化 1 5】



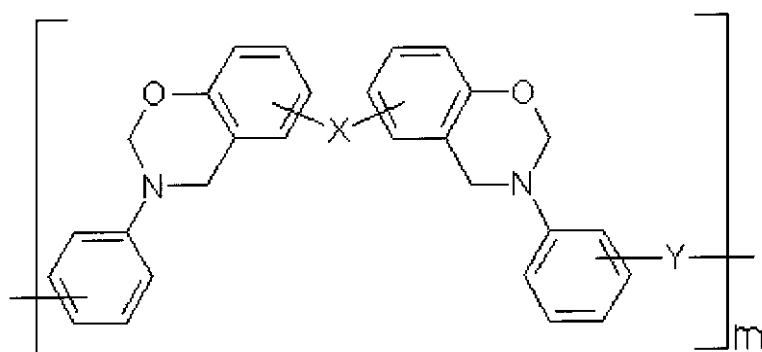
10

20

【請求項 1 7】

一般式 (I V) で表されるジヒドロベンゾキサジン構造を有する熱硬化性樹脂と、層状珪酸塩とを含むことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【化 1 6】



(I V)

30

40

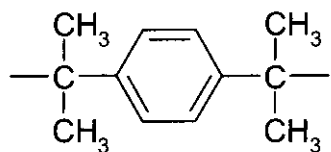
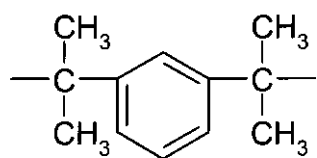
〔式中、Xは芳香環を含む炭素数6以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Xの両側のベンゼン環はX中の異なる原子に結合する。Yは炭素数5以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Yの両側のベンゼン環はY中の異なる原子に結合する。mは1～50の整数を示す。〕

【請求項 1 8】

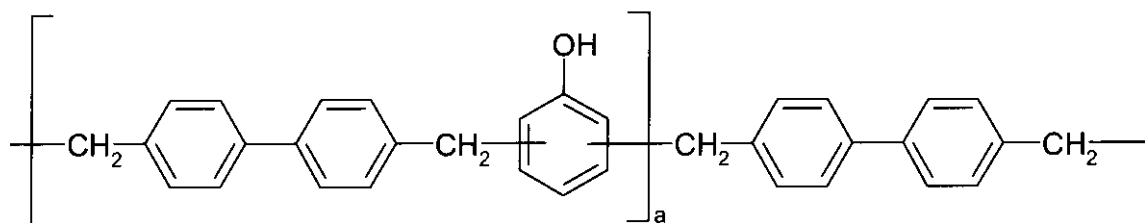
前記一般式 (I V) におけるXは以下のX：の群のいずれかの構造を有し、かつ、前記一般式 (I V) におけるYは以下のY：の群のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項 1 7 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 1 7】

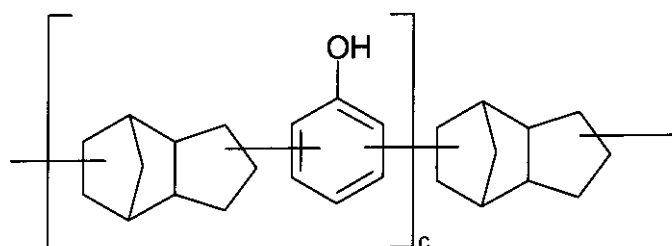
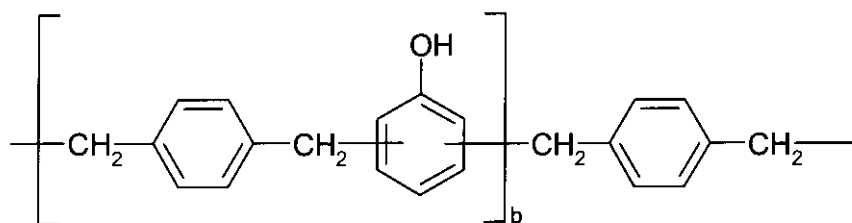
X :



10



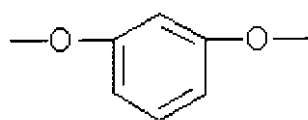
20



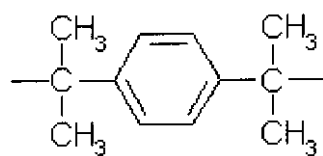
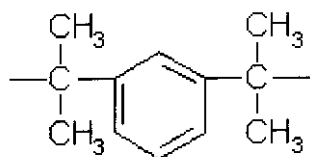
30

【化 1 8】

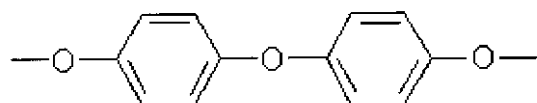
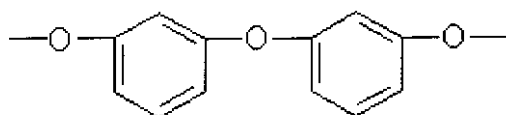
Y :



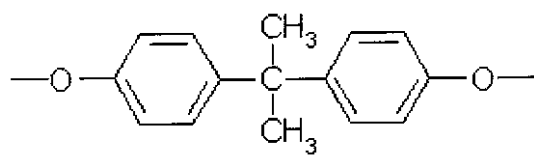
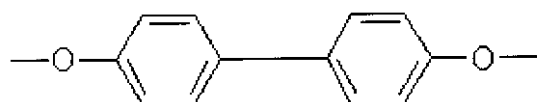
10



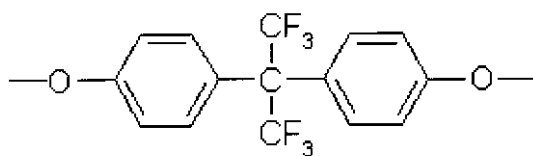
20



30



40



【請求項 1 9】

50

請求項 17 に記載の熱硬化性組成物を、半硬化させて、もしくは硬化させずに得られることを特徴とする成形体。

【請求項 20】

請求項 17 に記載の熱硬化性樹脂組成物より得られることを特徴とする硬化体。

【請求項 21】

請求項 20 に記載の硬化体を含むことを特徴とする電子部品。

【請求項 22】

請求項 17 に記載の熱硬化性組成物を、半硬化させて、もしくは硬化させずに得られることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性に優れ、電気特性が良好で、脆性が大きく改善された熱硬化性樹脂組成物及びその製造方法に関する。また本発明は熱硬化性樹脂組成物から得られる成形体及び硬化体並びにそれらを含む電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂等の熱硬化性樹脂は、その熱硬化性という性質に基づき、耐水性、耐薬品性、耐熱性、機械強度、信頼性等が優れているので広い産業分野で使用されている。

20

【0003】

しかし、フェノール樹脂及びメラミン樹脂は硬化時に揮発性の副生成物を発生する、エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂は難燃性が劣る、ビスマレイミド樹脂は非常に高価である等の欠点がある。

【0004】

これらの欠点を解消するために、ジヒドロベンゾキサジン環が開環重合反応し、問題となるような揮発分の発生を伴わずに熱硬化するジヒドロベンゾキサジン化合物（以下、ベンゾキサジン化合物と略することもある）が研究されてきた。ベンゾキサジン化合物は、上記のような熱硬化性樹脂が有する基本的な特徴に加え、保存性に優れており、熔融時には比較的粘度であり、分子設計の自由度が広い等の様々な利点を有する樹脂である。このようなベンゾキサジン化合物としては、例えば、特許文献 1 等に開示されている。

30

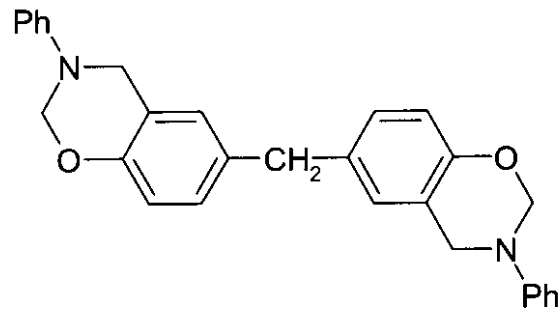
【0005】

また、近年の電子機器・部品の高密度化（小型化）、及び伝達信号の高速化に対応すべく、誘電特性の改善（低誘電率化及び低誘電体損失化）による信号伝達速度や高周波特性の向上が求められている。

【0006】

また、このような優れた誘電特性を有する熱硬化性樹脂の原料材料として、下記式（1）や式（2）で表されるジヒドロベンゾキサジン化合物が知られている（例えば、非特許文献 1 参照）。

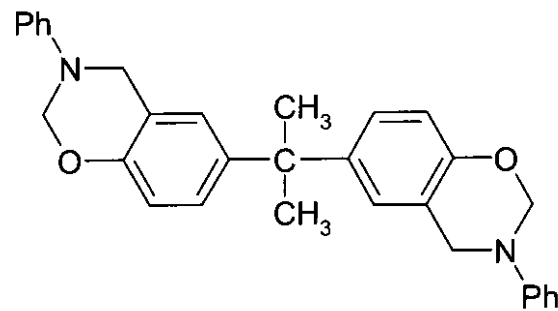
【化 19】



(1)

10

【化 20】



(2)

20

【0007】

かかるジヒドロベンゾキサジン化合物のベンゾキサジン環が開環重合して得られる樹脂は、熱硬化時に揮発成分の発生を伴うこともなく、また、難燃性や耐水性にも優れるものである。

【0008】

しかし、上記従来のジヒドロベンゾキサジン化合物は、上述の如く、熱硬化性樹脂のなかでは誘電特性に優れるものの、最近の更なる電子機器・部品の高性能化に応じて更に高い誘電特性が望まれている。例えば、メモリや論理プロセッサ等のＩＣのパッケージを構成する多層基板の樹脂材料に対しては、環境温度２３℃での１００ＭＨｚ及び１ＧＨｚにおける特性として、誘電率が３．５以下、並びに、同条件での誘電体損失がその指標である誘電正接の値で０．０１５以下であることが要求されている。

30

【0009】

また、今後予想される技術動向からすれば、更に低い誘電体損失が要求される傾向にある。すなわち、誘電体損失は、通常、周波数と材料の誘電正接に比例する傾向にある一方で、電子機器・部品で用いられる周波数はますます高くなる傾向にあるため、誘電正接が低い材料への要求が更に高くなっている。

40

【0010】

また、電気特性、耐熱性の向上や、強靱性、可撓性の付与といった要望に対して、例えば、特許文献２では、微細加工への対応に関する技術が提案されている。ただし、この技術では、フリーのＯＨ基が存在するため、吸湿性、電気特性の面で不利である。

【0011】

また、例えば、特許文献３には、主鎖中にベンゾキサジン構造を有する耐熱性、機械特性に優れた熱硬化性樹脂が開示されており、その中で二官能フェノール部がシロキサン基で結合されたものが開示されている。

【0012】

上記文献には、可撓性を付与するものとして長鎖芳香族ジアミンが開示されているが、

50

本発明者らが検討した結果、上記文献記載の組み合わせでは可撓性が十分ではないことが判明した。また、スルホン基等の極性の高い基を含むものは電気特性の面で不利となる。

【 0 0 1 3 】

また、非特許文献 2 及び特許文献 4 にも、主鎖中にベンゾキサジン構造を有する特定構造のベンゾキサジン化合物が開示されている。しかし、非特許文献 3 では、化合物のみ開示があり、特性評価の記載がない。また、特許文献 4 では、耐熱性向上や、可撓性を付与するための指針や化合物の開示がない。さらに、非特許文献 3 には、ベンゾキサジン化合物の硬化体の分解機構が開示されている。該文献に記載のアニリン及び単官能のクレゾールは、低温での揮発性を有する。さらにまた、特許文献 5 では、アミンとして、ジアミン及びモノアミンの両方が必須であるベンゾキサジン化合物の製法が開示されている。しかし、モノアミンの使用は、耐熱性の点から不利である。

【特許文献 1】特開昭 4 9 - 4 7 3 7 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 2 3 9 8 2 7 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 6 4 1 8 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 3 3 8 6 4 8 号公報

【特許文献 5】特許第 3 5 5 0 8 1 4 号公報

【非特許文献 1】小西化学工業株式会社ホームページ [2 0 0 7 年 8 月 1 6 日検索]、

【非特許文献 2】“Benzoxazine Monomers and Polymers: New Phenolic Resins by Ring-Opening Polymerization,” J.P.Liu and H. Ishida, “The Polymeric Materials Encyclopedia,” J.C.Salamone, Ed., CRC Press, Florida (1996) pp.484-494

【非特許文献 3】H.Y.Low and H.Ishida, Polymer, 40, 4365 (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

本発明は、耐熱性に優れ、電気特性が良好で、脆性が大きく改善された熱硬化性樹脂組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 5 】

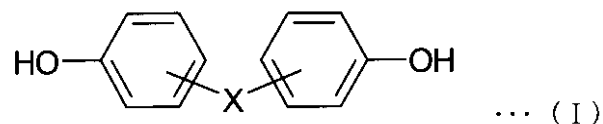
また、本発明は、上記の熱硬化性樹脂組成物から得られた成形体及び硬化体、並びにそれらを含む電子機器を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

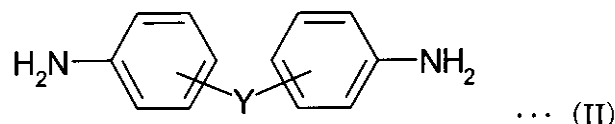
本発明は、一般式 (I) で示される多官能フェノール化合物と、一般式 (II) で示されるジアミン化合物と、アルデヒド化合物とを加熱して反応させて、一般式 (I V) で表されるジヒドロベンゾキサジン構造を有する熱硬化性樹脂を得て、さらに層状珪酸塩を添加する熱硬化性樹脂組成物の製造方法を要旨とする。

【化 2 1】



〔式中、X は芳香環を含む炭素数 6 以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、F を有していてもよい。ただし、X の両側のベンゼン環は X 中の異なる原子に結合する。〕

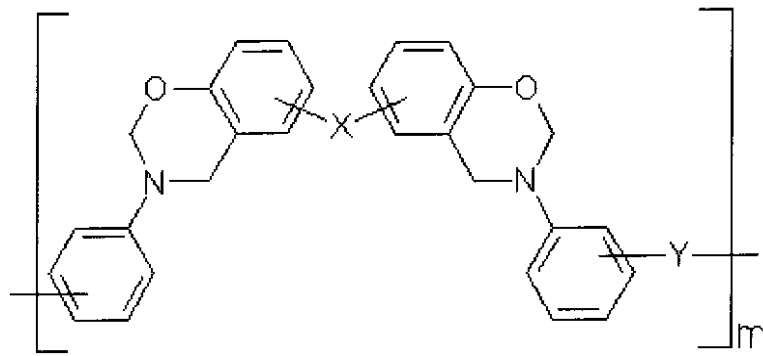
【化 2 2】



〔式中、Y は炭素数 5 以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、F を有していて

もよい。ただし、Yの両側のベンゼン環はY中の異なる原子に結合する。]

【化 2 3】

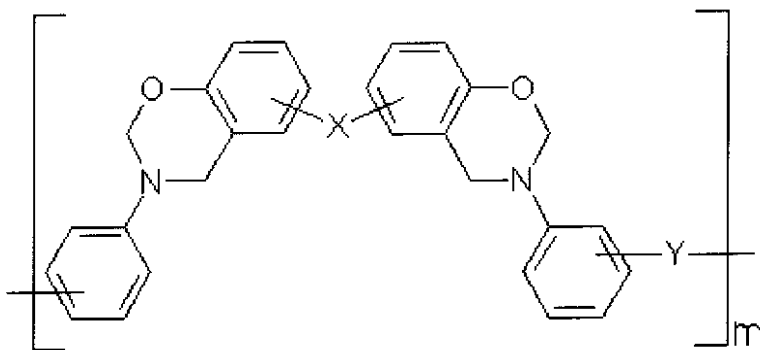


(I V)

[式中、Xは芳香環を含む炭素数6以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Xの両側のベンゼン環はX中の異なる原子に結合する。Yは炭素数5以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Yの両側のベンゼン環はY中の異なる原子に結合する。mは1～50の整数を示す。]

本発明は、一般式（ⅠⅤ）で表されるジヒドロベンゾキサジン構造を有する熱硬化性樹脂と、層状珪酸塩とを含む熱硬化性樹脂組成物。

【化 2 4】



(IV)

〔式中、Xは芳香環を含む炭素数6以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Xの両側のベンゼン環はX中の異なる原子に結合する。Yは炭素数5以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Yの両側のベンゼン環はY中の異なる原子に結合する。mは1～50の整数を示す。〕

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、耐熱性に優れ、電気特性が良好で、脆性が大きく改善された熱硬化性樹脂組成物及びその製造方法が提供される。また、本発明によれば、上記の熱硬化性樹脂組成物から得られた成形体及び硬化体、並びにそれらを含む電子機器が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 8 】

以下に、実施形態を挙げて本発明の説明を行うが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 1 9 】

本発明者は、鋭意検討の結果、耐熱性向上の観点から、脂肪族アミン、芳香族モノアミンを使用せず、特定の芳香族ジアミンおよび特定のフェノール化合物を用いる、熱硬化性樹脂の製造方法が、上記目的を達成し得ることの知見を得た。本発明はかかる知見に基づ

くものである。すなわち本発明の構成は以下の通りである。

【 0 0 2 0 】

以下「ベンゾキサジン樹脂」は、上記ジヒドロベンゾキサジン環構造を有する樹脂のことをさす。

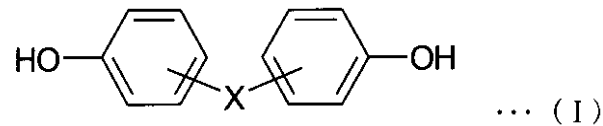
【 0 0 2 1 】

〔熱硬化性樹脂の製造方法〕

実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物の製造方法は、一般式（Ⅰ）で示される多官能フェノール化合物、一般式（Ⅱ）で示されるジアミン化合物、アルデヒド化合物とを加熱して反応させて、一般式（Ⅳ）で表されるジヒドロベンゾキサジン構造を有する熱硬化性樹脂を得て、さらに層状珪酸塩を添加することからなる。得られる熱硬化性樹脂は、耐熱性に優れ、電気特性が良好で、脆性が大きく改善されたものである。

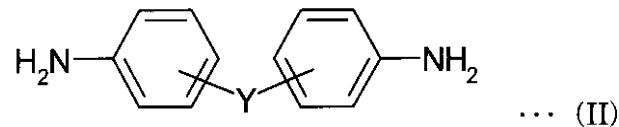
10

【化 2 5】



〔式中、Xは芳香環を含む炭素数6以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Xの両側のベンゼン環はX中の異なる原子に結合する。〕

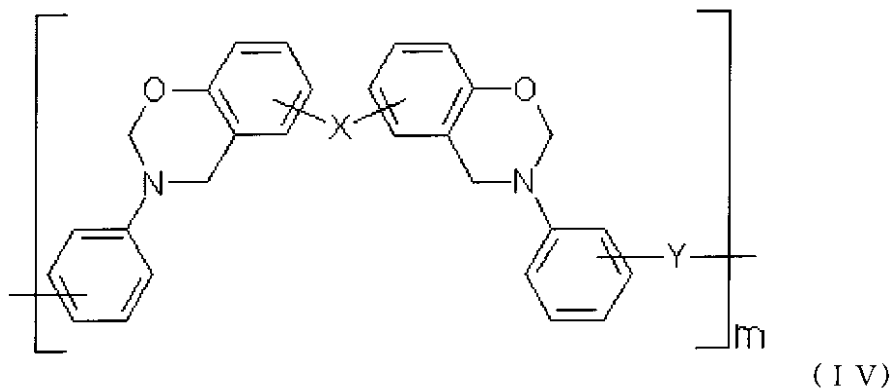
【化 2 6】



20

〔式中、Yは炭素数5以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Yの両側のベンゼン環はY中の異なる原子に結合する。〕

【化 2 7】



30

〔式中、Xは芳香環を含む炭素数6以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Xの両側のベンゼン環はX中の異なる原子に結合する。Yは炭素数5以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Yの両側のベンゼン環はY中の異なる原子に結合する。mは1～50の整数を示す。〕

40

【 0 0 2 2 】

（a）多官能フェノール化合物

一般式（Ⅰ）で示される多官能フェノール化合物は、二官能またはそれ以上の多官能フェノールである限り、特に制限されるものではない。また、これらの二官能またはそれ以上の多官能フェノールは、使用に際して一種または二種以上で用いられる。

【 0 0 2 3 】

多官能フェノール化合物は、一般式（Ⅰ）中のXが、Xは芳香環を含む炭素数6以上、

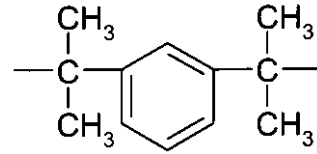
50

好ましくは炭素数 8 以上、更に好ましくは炭素数 12 ~ 21 の有機基である。なお、X はヘテロ原子として、N、O、F を有していてもよい。

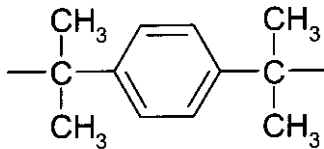
【0024】

X は、特に熱硬化性樹脂合成時の反応性、硬化体の耐熱性、力学特性、電気特性の点で、両側のベンゼン環の OH 基に対してパラ位に結合しており、かつ X の構造が下記のいずれか一、もしくはいずれも、であることが好ましい。

【化28】



10

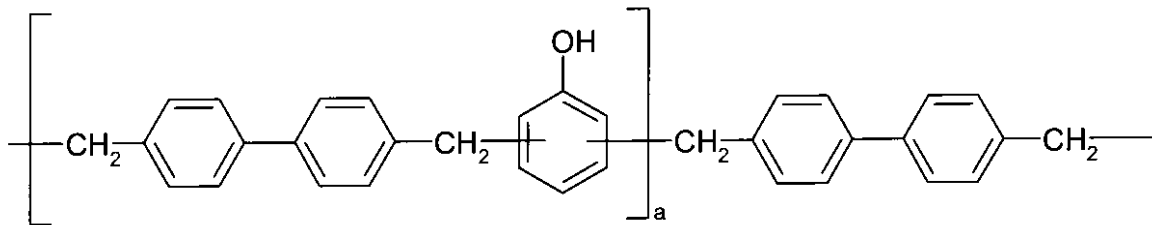


【0025】

また、X は、特に熱硬化性樹脂合成時の反応性、硬化体の耐熱性、力学特性、電気特性の点で、下記で示される構造であることが好ましい。

20

【化29】

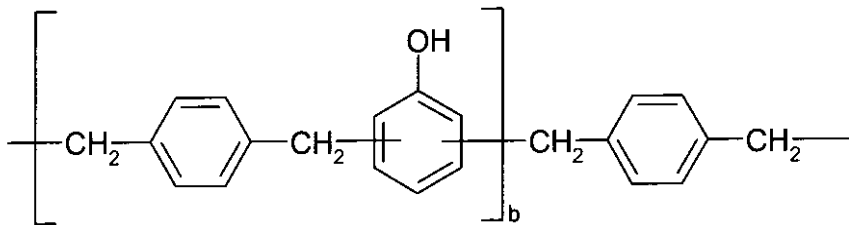


〔式中、a は 0 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5 の整数を示す。〕

また、X は、特に熱硬化性樹脂合成時の反応性、硬化体の耐熱性、力学特性、電気特性の点で、下記で示される構造であることも好ましい。

30

【化30】

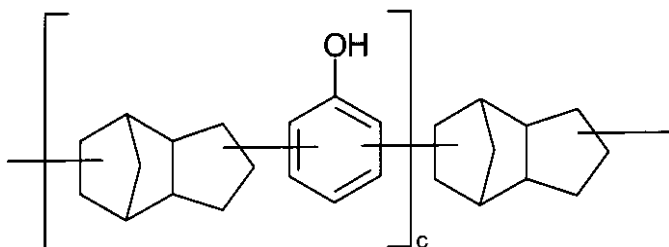


〔式中、b は 0 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5 の整数を示す。〕

40

また、X は、特に熱硬化性樹脂合成時の反応性、硬化体の耐熱性、力学特性、電気特性の点で、下記で示される構造であることも好ましい。

【化31】



50

〔式中、c は 0 ～ 10 の整数を示す。〕

このような多官能フェノール化合物の具体例としては、1, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (3 - ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、2, 6 - ビス ((2 - ヒドロキシフェニル) メチル) フェノール、4, 4' - [1, 4 - フェニレンビス (1 - メチル - エチリデン)] ビスフェノール (三井化学製 : ビスフェノール P)、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス (1 - メチル - エチリデン)] ビスフェノール (三井化学製 : ビスフェノール M)、ビフェニルノボラック型フェノール樹脂 (明和化成製 : MEH7851)、キシリレンノボラック型フェノール樹脂 (明和化成製 : MEH7800)、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂 (新日本石油製 : 日石特殊フェノール樹脂 DPP シリーズ) 等が挙げられる。これら多官能フェノール化合物は、使用に際して一種又は二種以上で用いられる。

10

【0026】

(b) ジアミン化合物

一般式 (II) で示されるジアミン化合物は、主に可撓性向上の観点より用いられる。

【0027】

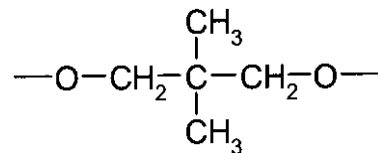
ジアミン化合物は、長鎖芳香族ジアミン化合物であり、一般式 (II) 中の Y は炭素数 5 以上、好ましくは炭素数 5 ～ 20、更に好ましくは 5 ～ 15 の有機基である。なお、Y がヘテロ原子として、N、O、F を有するものでは、電気特性を向上させることができる。また、Y の両側のベンゼン環は Y 中の同一原子には結合しない。

20

【0028】

Y は、特に熱硬化性樹脂合成時の溶解性、硬化体の力学特性、電気特性の点で、下記式で示される基であることが好ましい。

【化32】



【0029】

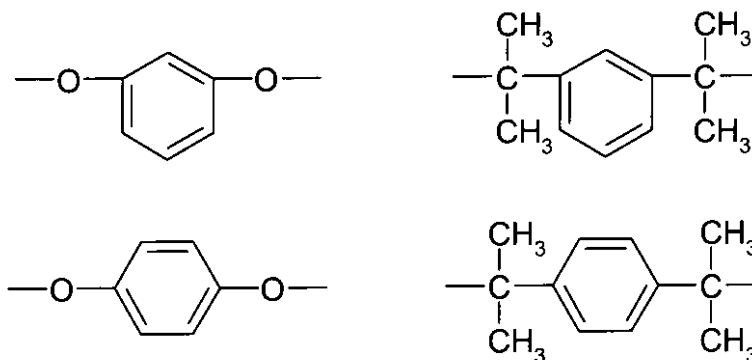
また、Y は、特に硬化体の耐熱性、力学特性、電気特性の点で、ベンゼン環を一つ含むものが好ましい。

30

【0030】

Y がベンゼン環を一つ含むものの具体例としては、下記式の群より選択される一以上の基であり、かつ Y がその両側のベンゼン環の NH₂ 基に対してメタ位もしくはパラ位に結合するもの等が挙げられる。Y がこれらの基を有する場合は、特に硬化体の耐熱性、力学特性、電気特性に優れるため好ましい。

【化33】



40

【0031】

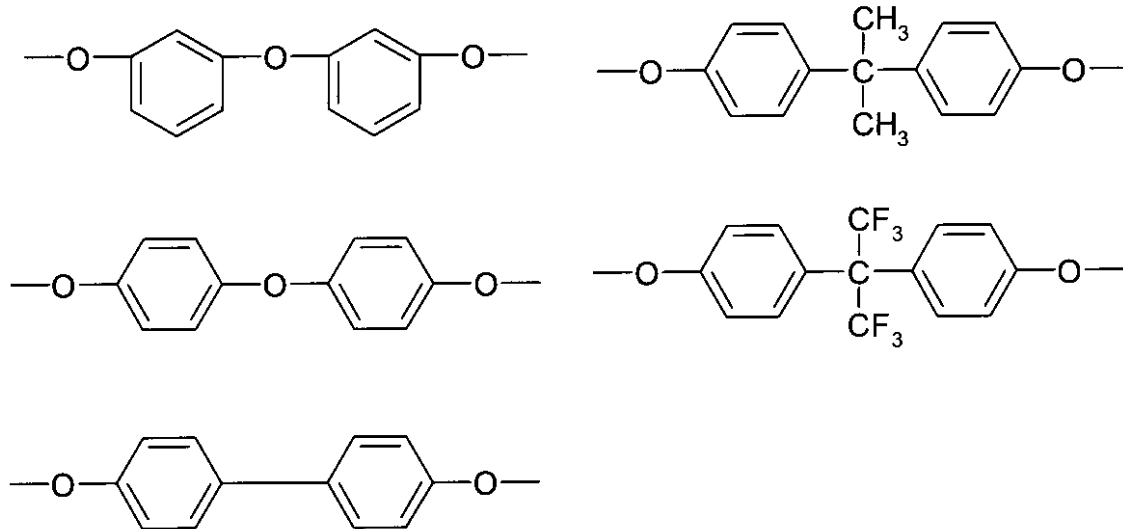
また、Y は、特に硬化体の耐熱性、力学特性、電気特性の点で、ベンゼン環を少なくとも二つ含むことが好ましい。

50

【 0 0 3 2 】

Y がベンゼン環を少なくとも二つ含むものの具体例としては、下記式の群より選択される一以上の基であり、かつ Y の両側のベンゼン環の NH_2 基に対してメタ位もしくはパラ位に結合するもの等が挙げられる。Y がこれらの基を有する場合は、特に硬化体の耐熱性、力学特性、電気特性に優れるため好ましい。

【 化 3 4 】



10

20

【 0 0 3 3 】

このようなジアミン化合物の具体例としては、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ネオペンタン、2, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、4, 4' - ビス [(3 - アミノフェノキシ) フェニル] ビフェニル、4, 4' - ビス [(4 - アミノフェノキシ) フェニル] ビフェニル、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス [3 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [3 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、等が挙げられる。これらジアミン化合物は、使用に際して一種又は二種以上で用いられる。

30

40

【 0 0 3 4 】

(c) アルデヒド化合物

アルデヒド化合物としては、特に限定されるものではないが、ホルムアルデヒドが好ましく、該ホルムアルデヒドとしては、その重合体であるパラホルムアルデヒドや、水溶液の形であるホルマリン等の形態で使用する事が可能である。パラホルムアルデヒドを使用の方が反応の進行は穏やかである。また、その他のアルデヒド化合物としてアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド等も用いることができる。

【 0 0 3 5 】

(d) 層状珪酸塩

層状珪酸塩 (= クレイ) としては、特に制限なく種々のものを用いることができる。例えば、天然もしくは合成の Na 型テトラシリシクフッ素雲母、Li 型テトラシリシクフッ素雲母、Na 型フッ素テニオライト、もしくは Li 型フッ素テニオライト等の膨潤性雲母族粘土鉱物、パーミキュライトやスメクタイト、サポナイト、スチブンサイト、バイテライト、モンモリナイト、ノントロナイト、もしくはベントナイト等のスメクタイト族粘土鉱物、又はこれらの置換体、誘導体もしくはこれらの混合物が挙げられる。なお、前記置換体には、層間イオンの Na^+ もしくは Li^+ イオンの一部が K^+ イオン置換されてい

50

るもの、又は四面体シートの Si^{+} イオンの一部が Mg^{2+} イオンで置換されているものが含まれる。

【0036】

また層状珪酸塩としては、層状珪酸塩を、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤等では有機変性させた有機変性層状珪酸塩を用いても構わない。具体的には、ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩で有機処理が施された合成スメクタイト（コープケミカル社製、ルーセントイトSTN）を用いることができる。層状珪酸塩の配合量は、熱硬化性樹脂の全重量を100重量部としたときに、0.1～5重量部が好ましく、2～3重量部がより好ましい。

【0037】

10

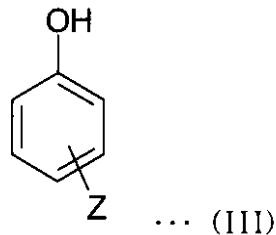
上記の成分に加えて、適宜以下に説明する成分を加えても構わない。

【0038】

(e) 単官能フェノール化合物

実施形態に係る製造方法の他の実施形態として、前述した成分とともに、一般式(III)で示される単官能フェノール化合物をさらに使用する方法を好ましくは提供することができる。この(e)成分の単官能フェノール化合物を用いると、溶解性等の加工性を確保することができる。

【化35】



20

〔式中、Zは炭素数4以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。〕

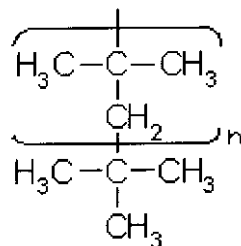
単官能フェノール化合物は、側鎖分子量が大きいものであり、一般式(III)中のZは炭素数4以上、好ましくは炭素数6以上、更に好ましくは8～20の有機基である。炭素数が大きくなると自由体積が大きくなり、誘電率が低くなる場合もある。なお、Zがヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。

30

【0039】

一般式(III)で示される単官能フェノール化合物において、置換基Zは、OH基に対してパラ位に結合されており、かつ置換基Zが下記式で示される基であることが好ましい。

【化36】

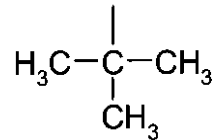


40

〔nは0から10の整数を示す。〕

中でも、上記のZは、OH基に対してパラ位に置換されており、かつ下記式で示される基であることが好ましい。

【化 3 7】

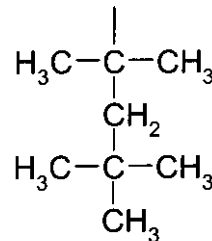


【 0 0 4 0】

さらに、上記の Z は、高温下での不揮発性、誘電率および誘電正接等の誘電特性の点で、一般式 (III) 中のベンゼン環における、主として OH 基に対してパラ位に置換されており、かつ下記式で示される基であることが好ましい。

10

【化 3 8】

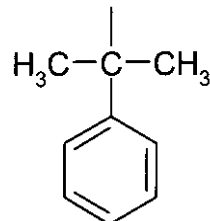


【 0 0 4 1】

20

また、一般式 (III) で示される単官能フェノール化合物の置換基 Z は、高温下での不揮発性、誘電率および誘電正接等の誘電特性の点で、一般式 (III) 中のベンゼン環における、OH 基に対してパラ位に結合されており、かつ置換基 Z は下記式で示される基であることが好ましい。

【化 3 9】



30

【 0 0 4 2】

このような単官能フェノール化合物の具体例としては、4 - t - ブチルフェノール、2 - シクロヘキシルフェノール、4 - シクロヘキシルフェノール、2 - フェニルフェノール、4 - フェニルフェノール、2 - ベンジルフェノール、4 - ベンジルフェノール、2 - ヒドロキシベンゾフェノン、4 - ヒドロキシベンゾフェノン、4 - ヒドロキシ安息香酸フェニルエステル、4 - フェノキシフェノール、3 - ベンジルオキシフェノール、4 - ベンジルオキシフェノール、4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェノール、4 - α - クミルフェノール、4 - アダマンチルフェノール、4 - トリフェニルメチルフェノール等が挙げられる。これら単官能フェノール化合物は、使用に際して一種又は二種以上で用いられる。

40

【 0 0 4 3】

(f) エポキシ樹脂

エポキシ系樹脂としては、特に制限なく種々のものを使用できるが、具体的には、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、置換ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、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、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノール・ビフェニレン型エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、3, 4 - エポキシシクロヘキシル

50

メチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサカルボキシレート、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート等の環式脂肪族エポキシ樹脂、アジピン酸ジグリシジルエステル型、フタル酸ジグリシジルエステル型等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジグリシジリアニリン型、アミノフェノール型、脂肪族アミン型、ヒダントイン型等のグリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒドロキシ安息香酸型エステル型、 α - メチルスチルベン型等の液晶エポキシ樹脂、感光性、分解性等の機能を有するエポキシ樹脂、トリグリシジリイソシアヌレート、チラン変性エポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも、フェノール・ビフェニレン型エポキシ樹脂(例えば、日本化薬(株)製NC3000シリーズ)を用いることが可撓性・耐熱性の面から好ましい。

【0044】

(g) 無機充填剤

無機充填剤の材質としては、熱硬化性樹脂組成物の硬化成形体を粗化した際に、硬化成形体の表面粗さが小さく、銅めっきと硬化成形体との接着強度が大きくなるものであれば、特に制限なく種々の無機充填剤を用いることができる。例えば、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、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、シリカが好ましい。具体的にはアドマテックス社製、商品名「アドマフィン」を用いることができる。シランカップリング処理された無機充填剤の配合量(溶媒重量を除く)は、熱硬化性樹脂組成物の全重量を100重量部としたときに、10重量部から40重量部が好ましく、20重量部から30重量部がより好ましい。

【0045】

無機充填剤としては、表面処理されたシリカ、例えばシランカップリング処理されたシリカを用いても構わない。シランカップリング処理されたシリカを添加することにより、耐熱性に優れ、電気特性が良好で、脆性が大きく改善された樹脂が得られるからである。表面処理されたシリカとしては、具体例的にはエポキシシランで表面処理をしたほぼ真球形状であるコロイダルシリカのMEK分散液(固形分濃度60重量%)を用いることができる。シランカップリング処理されたシリカの配合量(溶媒重量を除く)は、熱硬化性樹脂組成物の全重量を100重量部としたときに、10重量部から40重量部が好ましく、20重量部から30重量部がより好ましい。

【0046】

シランカップリング処理されたシリカとしては、真球状微細粒子でシャープな粒度分布を持つものが好ましい。具体的には平均粒径が0.25から0.38 μ m、かつ、粒径が0.15 μ mの数割合が5%以下、0.75 μ m以上の数割合が5%以下であるものが好ましく、平均粒径が0.25 μ mから0.30 μ m、かつ、粒径が0.15 μ mの数割合が5%以下の数割合、0.75 μ m以上の数割合が5%以下であるものがより好ましい。

【0047】

実施形態に係る製造方法においては、例えば、(a)、(b)、及び(c)成分を、所望により(e)成分を、適当な溶媒中で加熱して反応させることができ、(d)成分を、所望により(f)、(g)成分を配合することができる。

【0048】

実施形態に係る製造方法においては、更に、単官能フェノール化合物もしくは多官能フェノール化合物を追加添加してもよい。

【0049】

ここで追加添加できる単官能フェノール化合物としては、上述したような単官能フェノール等が挙げられ、多官能フェノール化合物としては、上述したような多官能フェノールや、4, 4' - ビフェノール、2, 2' - ビフェノール、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2' - ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロ

10

20

30

40

50

キシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

【0050】

実施形態に係る製造方法に用いられる溶媒は、特に限定されるものではないが、原料のフェノール化合物やジアミン化合物及び生成物である重合体の溶解性が良好なものの方が高重合度のものが得られやすい。このような溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、THF、ジオキサン等のエーテル系溶媒、等が挙げられる。

【0051】

反応温度、反応時間についても特に限定されないが、通常、室温から120程度の温度で10分から24時間程度反応させればよい。特に30~110で、20分~9時間反応させれば、実施形態に係る熱硬化性樹脂としての機能を発現し得る重合体へと反応は進行するため好ましい。高温、長時間の反応では意図するより大きい分子量の樹脂または3次元架橋の高分子が出来てゲル化してしまう点からは、反応温度を低くまたは反応時間を短くすることが望ましく、低温、短時間の反応では塗工に適した十分に分子量の大きい樹脂の合成ができない、という点で反応時間を長くまたは反応温度を高くすることが望ましい。

【0052】

また、反応時に生成する水を系外に取り除くのも反応を進行させる有効な手法である。反応後の溶液に、例えば多量のメタノール等の貧溶媒を加えることで重合体を析出させることができ、これを分離、乾燥すれば目的の重合体を得られる。

【0053】

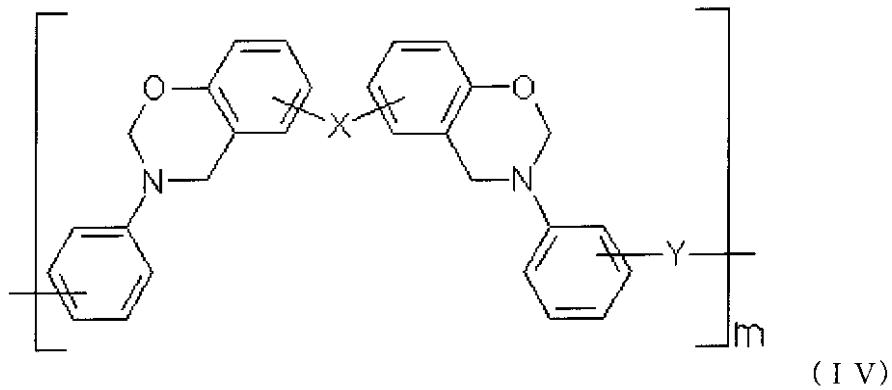
なお、実施形態に係る熱硬化性樹脂の特性を損なわない範囲で、単官能アミン化合物や三官能アミン化合物、また他のジアミン化合物を使用することもできる。単官能アミンを使用すると重合度を調節することができ、三官能アミンを使用すると、分岐のある重合体を得られることになる。また他のジアミン化合物の併用により、物性を調整することができる。これらは本発明に必須のジアミン化合物と同時に使用することも可能であるが、反応の順序を考慮して後で反応系に添加して反応させることもできる。

【0054】

〔熱硬化性樹脂組成物〕

実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、一般式(IV)で示される構造を有する熱硬化性樹脂と、層状珪酸塩と、を含む。実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、前述した熱硬化性樹脂組成物の製造方法により得られることもできる。

【化 4 0】



10

〔式中、Xは芳香環を含む炭素数6以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Xの両側のベンゼン環はX中の異なる原子に結合する。Yは炭素数5以上の有機基であり、ヘテロ原子として、N、O、Fを有していてもよい。ただし、Yの両側のベンゼン環はY中の異なる原子に結合する。nは1～50の整数を示す。〕

上記構造は、IR、NMR、GC-MS他の手法にて同定できる。

【0055】

20

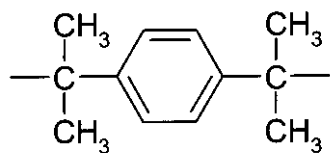
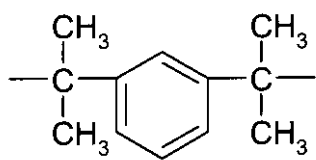
mが2以上のときは、Xは合成した熱硬化性樹脂中においてすべてが同一である必要はなく、異なったものとなっても良い。同様に、mが2以上のときは、Yは合成した熱硬化性樹脂中においてすべてが同一である必要はなく、異なったものとなっても良い。

【0056】

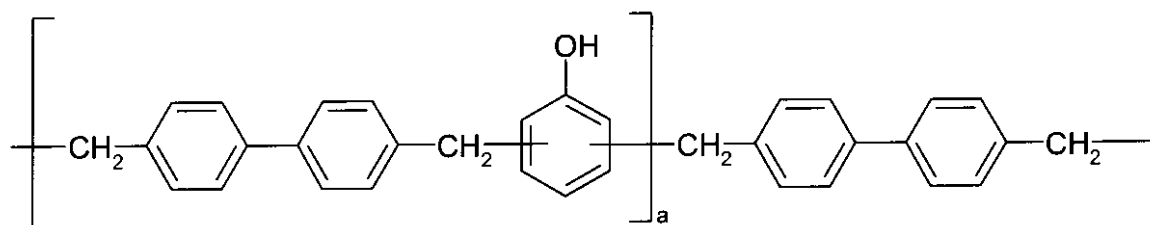
一般式(IV)において、Xは、以下のX：の群のいずれかの構造を有することが好ましく、また、Yは、以下のY：の群のいずれかの構造を有することが好ましい。

【化 4 1】

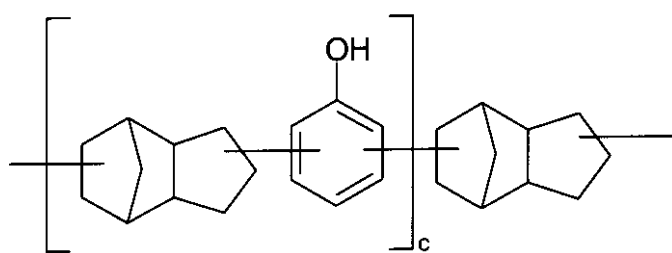
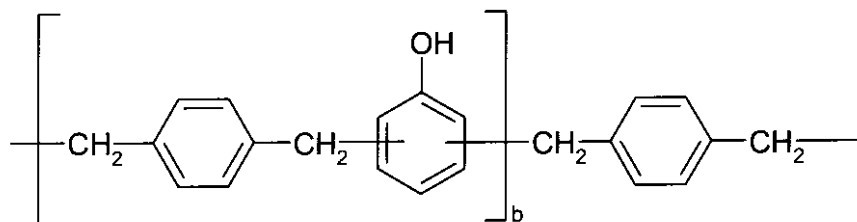
X :



10



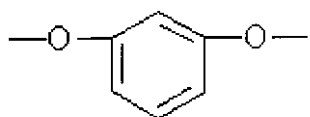
20



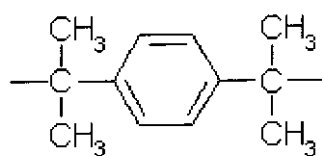
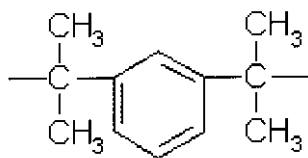
30

【化 4 2】

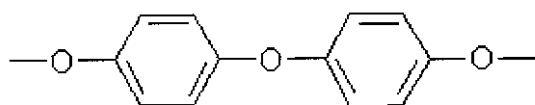
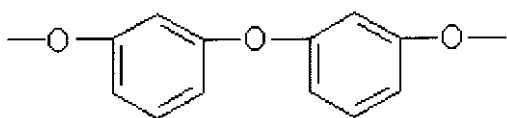
Y :



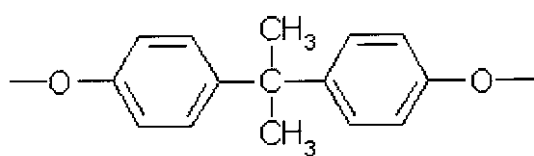
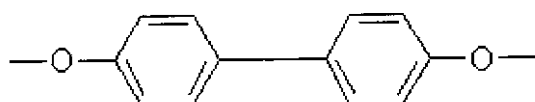
10



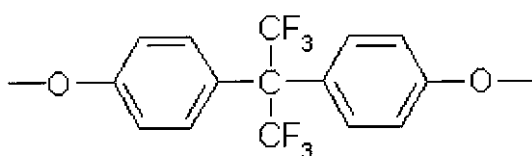
20



30



40



【 0 0 5 7 】

50

実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、特に耐熱性に優れ、電気特性が良好で、脆性が大きく改善された特性を有する。

【0058】

実施形態に係る熱硬化性組成物は、上記熱硬化性樹脂を好ましくは主成分として含むものであり、例えば、主成分として上記熱硬化性樹脂を含み、且つ、副成分として、他の熱硬化性樹脂を含んでも構わない。

【0059】

副成分としての他の熱硬化性樹脂としては、例えば、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド系樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。これらのなかでは、この組成物から形成される成形体の耐熱性をより向上させ得る観点から、エポキシ系樹脂、フェノール樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂がより好ましい。これらの他の熱硬化性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

10

【0060】

また、実施形態に係る熱硬化性組成物には、副成分として、公知文献記載の分子内に少なくとも1つ、好ましくは分子内に2つのジヒドロベンゾキサジン環を有する化合物を用いることが好ましい。分子内に少なくとも1つのジヒドロベンゾキサジン環を有する化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上が併用されてもよい。

20

【0061】

また、実施形態に係る熱硬化性組成物は、必要に応じて、難燃剤、造核剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃助剤、帯電防止剤、防曇剤、充填剤、軟化剤、可塑剤、着色剤等の各種添加剤を含有していてもよい。これらはそれぞれ単独で用いられてもよく、2種以上が併用して用いられても構わない。また実施形態に係る熱硬化性組成物を調製する際に、反応性あるいは非反応性の溶剤を使用することもできる。

【0062】

実施形態に係る熱硬化性樹脂あるいは熱硬化性樹脂組成物は有機溶媒に溶かしてキャストし、溶媒を乾燥させてフィルム状に形成しても良い。

30

【0063】

本願発明にかかる熱硬化性樹脂あるいは熱硬化性樹脂組成物について、トルエン等の有機溶媒における溶解度は大きいほうが好ましい。これは、溶液にしてキャストしてフィルムを構成する時に、溶媒量を少なくする事が出来、さらに、溶媒の含有量が少ないと溶媒蒸発のためのエネルギーが小さい、乾燥時間が短い、急速乾燥に起因するふくれが無いという副次効果的な利点があるためである。

【0064】

〔成形体〕

実施形態に係る成形体は、前述した熱硬化性樹脂、又はそれを含む熱硬化性組成物を、半硬化させて、もしくは硬化させずに得られるものである。

40

【0065】

ここで、「半硬化」とは、熱硬化性樹脂の硬化を中間段階で停止させることであり、更に硬化を進める事が可能な状態のものをいう。半硬化された熱硬化性樹脂はBステージと称されることもある。（以下の既述でも同義）

実施形態に係る成形体としては、前述した熱硬化性樹脂が硬化前にも成形性を有しているため、その寸法や形状は特に制限されず、例えば、シート状（板状）、ブロック状等が挙げられ、さらに他の部位（例えば粘着層）を備えていてもよい。また、シート状のものは支持フィルム上に形成されていてもよい。

【0066】

〔硬化体〕

実施形態に係る硬化体は、熱硬化性を持つ熱硬化性樹脂、熱硬化性を持つ前基組成物、

50

熱硬化性を持つ成形体に熱をかけて、硬化したものである。その硬化方法としては、従来公知の任意の硬化方法を用いることができ、一般には120～300程度で数時間加熱すればよいが、加熱温度がより低かったり、加熱時間が不足したりすると、場合によっては、硬化が不十分となって機械的強度が不足することがある。また、加熱温度がより高すぎたり、加熱時間が長すぎたりすると、場合によっては、分解等の副反応が生じて機械的強度が不都合に低下することがある。よって、用いる熱硬化性化合物の特性に応じた適正な条件を選択することが望ましい。

【0067】

また、硬化を行う際に、適宜の硬化促進剤を添加してもよい。この硬化促進剤としては、ジヒドロベンゾキサジン化合物を開環重合する際に一般的に使用されている任意の硬化促進剤を使用でき、例えば、カテコール、ビスフェノールA等の多官能フェノール類、p-トルエンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸等のスルホン酸類、安息香酸、サリチル酸、シュウ酸、アジピン酸等のカルボン酸類、コバルト(II)アセチルアセトネート、アルミニウム(III)アセチルアセトネート、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネート等の金属錯体、酸化カルシウム、酸化コバルト、酸化マグネシウム、酸化鉄等の金属酸化物、水酸化カルシウム、イミダゾール及びその誘導体、ジアザビスクロウンデセン、ジアザビスクロノネン等の第三級アミン及びこれらの塩、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン・ベンゾキノ誘導体、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボロン塩、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のリン系化合物及びその誘導体が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

10

20

【0068】

硬化促進剤の添加量は特に限定されないが、添加量が過多となると、成形体の誘電率や誘電正接が上昇して誘電特性が悪化したり、機械的物性に悪影響を及ぼしたりする場合があるので、一般に、熱硬化性樹脂100重量部に対し硬化促進剤を好ましくは5重量部以下、より好ましくは3重量部以下の割合で用いることが望ましい。

【0069】

前述の如く、こうして得られる、熱硬化性樹脂または熱硬化性組成物よりなる実施形態に係る硬化体は、重合体構造中にベンゾキサジン構造を有するので、優れた誘電特性を実現することができる。

30

【0070】

また、実施形態に係る硬化体は、熱硬化性樹脂または熱硬化性組成物の有する熱硬化性という性質に基づいて信頼性、難燃性、成形性等に優れており、しかもガラス転移温度(T_g)が高いので、応力がかかる部位や可動部にも適用することが可能であり、且つ、重合時に揮発性の副生成物を発生しないので、そのような揮発性の副生成物が成形体中に残存せず衛生管理上も好ましい。

【0071】

実施形態に係る硬化体は、電子部品・電子機器及びその材料、特に優れた誘電特性が要求される多層基板、銅張り積層板、封止剤、接着剤等の用途に好適に用いることができる。

40

【0072】

ここで、電子部品とは、実施形態に係る硬化体の表面に電気導体層を具備し、フレキシブル基板のような電氣的接続のための端子を備えた基板やIC素子、抵抗、コンデンサ、コイル、が実装された基板などを言う。

【実施例】

【0073】

以下に本発明における代表的な実施例を示すが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

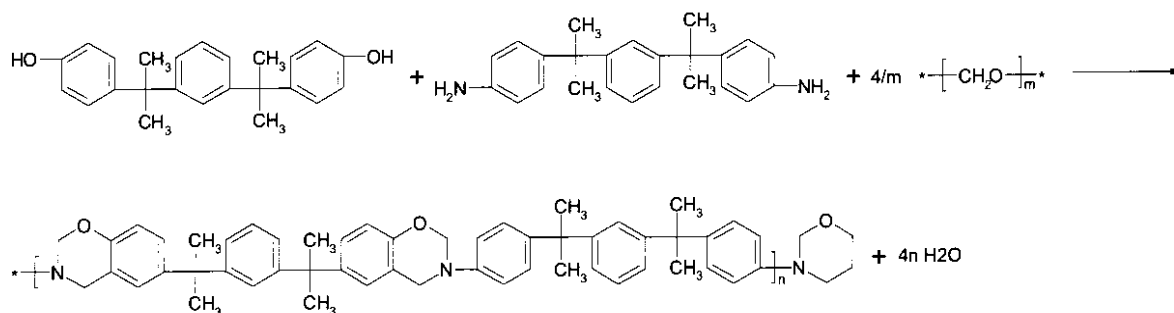
【0074】

[式(IV)のジヒドロベンゾキサジン環を有する熱硬化性樹脂(以後、BO1と記述)の合成例]

50

クロロホルム中に、ビスフェノールM（三井化学製、99.5%）27.86g（0.08mol）、ビスアニリンM（三井化学製、99.98%）27.57g（0.08mol）、パラホルムアルデヒド（和光純薬製、94%）10.73g（0.34mol）を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で6時間反応させた。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、下記構造のベンゾキサジン化合物を主成分とする熱硬化性樹脂を31.21g得た。得られた樹脂のGPCによる分子量測定では、重量平均分子量は16,600であった。

【化43】



10

【0075】

20

（実施例1）

層状珪酸塩としてジメチルジオクタデシルアンモニウム塩で有機処理が施された合成ス멕タイト（コープケミカル社製、ルーセントライトSTN）0.30gをトルエン9.50g、メチルエチルケトン0.50gの中に投入し、IUCHI社製シェイカーにて攪拌・振とうし、溶解した。この溶解液にBO1を9.70g投入し、IKA社製ディスパーにて60分、回転・溶解して、溶解液を得た。得られた溶解液を、更にシンキー社製攪拌脱泡器を用いて3分攪拌・脱泡した。脱泡した溶液を100μmのスリットに調整したテスター産業社製アプリケーションターと共にテスター産業社製型番PI-1210の塗工機を用いて5cm毎秒で引いて、溶媒入りのフィルムとした。前記フィルムを60分、80分、100分、160分、180分、2時間、と順次熱をかけて硬化フィルムとした。硬化フィルムは58μmの厚みであった。

30

得られた58μm厚のフィルムを幅4mmに調製し、セイコーインスツルメンツ社（SII）製TMA6100にて温度に対するのびを測定し、CTE（=α）を評価した。αは23～100で56ppm/であった。

また、得られたフィルムを細かく裁断し、SII製TG/DTA6200を用いて、10/minの昇温速度で空気雰囲気下での5%重量減少温度（Td5）を評価したところ394であった。

上記実施例で用いた熱硬化性樹脂他にも、以下に示すような熱硬化性樹脂に、層状珪酸塩を添加することにより、熱硬化性樹脂組成物並びにそれらから得られた成形体及び硬化成形体を調製することができる。以下に熱硬化性樹脂等の参考例を示す。

40

【0076】

（参考例1）

クロロホルム中に、α,α'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1,4-ジイソプロピルベンゼン（東京化成製、98%）21.21g（0.06mol）、2,2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]プロパン（東京化成製、98%）25.13g（0.06mol）、パラホルムアルデヒド（和光純薬製、94%）8.05g（0.25mol）を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で6時間反応させた。反応スキームを以下に示す。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、下記構造のベンゾキサジン化合物を主成分とする熱硬化性樹脂を40.78

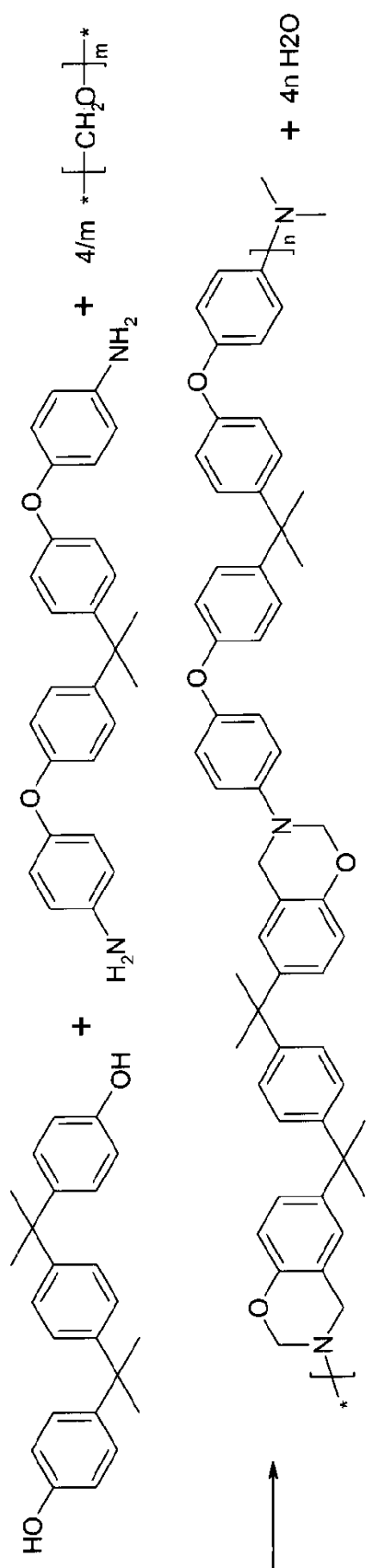
50

g 得た。

【 0 0 7 7 】

分子量の測定にあたり、島津製作所のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）でデガッサDGU-12A，ポンプLC-10AD，コントローラSCL-10A、検出器（RI）RID-10A，カラムオーブンCTO-10ASの構成システムにて行った。カラムはSHODEXのKF-804L（排除限界40万）を2本直列で使用し、溶媒がTHF，流速1ml/min、カラム温度40 にて測定を行った。標準ポリスチレン（東ソー）354000，189000，98900，37200，17100，9830，5870，2500，1050，500の各ポリスチレンを用いて、校正式を3次式で作製した。上記校正式を元に合成した樹脂の分子量を測定した。得られた樹脂の分子量測定では、重量平均分子量は19，500であった。

【化 4 4】



10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

(参考例 2)

参考例 1 で得られた重合体を熱プレス法により 180 で 1 時間保持し、0.5 mm t のシート状の硬化体を得た。得られた硬化体は褐色透明で均一なものであり、屈曲性に優れるものであった。

得られた成形体について、誘電率測定装置 (AGILENT 社製、商品名「RF インピーダンス / マテリアル アナライザ E4991A」) を用いて容量法により、23、100 MHz 及び 1 GHz における誘電率及び誘電正接を測定した。結果を表 1 に示す。参考例 2 の硬化体は、誘電率、誘電正接ともに良好な特性を示した。

また得られたシートを細かく裁断し、島津製作所製、商品名「DTG-60」を用いて TGA 法により、10 / min の昇温速度で空気雰囲気下での 5 % 重量減少温度 (Td 5) を評価した。参考例 2 の硬化体は Td 5 が 415 と良好な値を示した。

【表 1】

表 1. 参考例 2

	100MHz		1GHz		Td5
	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	
参考例 1	3.01	0.0053	2.98	0.0040	415℃

【0079】

(参考例 3)

参考例 1 において、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼンの代わりにビスフェノール M (三井化学製) 21.21 g (0.06 mol) を使用した以外は参考例 1 と同様にして熱硬化性樹脂を合成した。収量は 40.56 g であった。得られた樹脂の GPC による分子量測定では、重量平均分子量は 10,600 であった。

【0080】

(参考例 4)

参考例 2 と同様にして、参考例 3 の樹脂を評価した。結果をまとめて表 2 に示す。参考例 3 の熱硬化性樹脂は、電気特性、耐熱性ともに良好な結果を示した。

【表 2】

表 2. 参考例 4

	100MHz		1GHz		Td5
	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	
参考例 3	3.06	0.0036	3.04	0.0051	420℃

【0081】

(参考例 5)

クロロホルム中に、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン (東京化成製、98%) 20.68 g (0.0585 mol)、4- α -クミルフェノール (東京化成製、98%) 2.82 g (0.013 mol)、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン (東京化成製、98%) 22.85 g (0.065 mol)、パラホルムアルデヒド (和光純薬製、94%) 8.72 g (0.27 mol) を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で 6 時間反応させた。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、下記構造のベンゾキサジン化合物を主成分とする熱硬化性樹脂を 37.21 g 得た。得られた樹脂の GPC による分子量測定では、重量平均分子量は 7,200 であった。

【 0 0 8 2 】

(参考例 6)

参考例 2 と同様にして、参考例 5 の樹脂を評価した。結果をまとめて表 3 に示す。参考例 3 の熱硬化性樹脂は、電気特性、耐熱性ともに良好な結果を示した。

【表 3】

表 3. 参考例 6

	100MHz		1GHz		Td5
	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	
参考例 5	2.92	0.0051	2.90	0.0065	406℃

10

【 0 0 8 3 】

(参考例 7)

クロロホルム中に、ビスフェニルノボラック型フェノール樹脂（明和化学製「MEH7851SS」、OH当量204）30.00g、 α, α' -ビス（4-アミノフェニル）-1,4-ジイソプロピルベンゼン（東京化成製、98%）21.08g（0.061mol）、パラホルムアルデヒド（和光純薬製、94%）8.13g（0.25mol）を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で6時間反応させた。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、ベンゾキサジン構造を有する熱硬化性樹脂を45.52g得た。

20

【 0 0 8 4 】

(参考例 8)

参考例 7 において、 α, α' -ビス（4-アミノフェニル）-1,4-ジイソプロピルベンゼン（東京化成製、98%）の代わりに、2,2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]プロパン（和歌山精化製、99.9%）24.90g（0.061mol）に変更した以外は、参考例 7 と同様にしてベンゾキサジン構造を有する熱硬化性樹脂を合成した。収量は45.80gであった。

【 0 0 8 5 】

(参考例 9, 10)

参考例 2 と同様にして、参考例 7, 8 の樹脂を評価した。結果をまとめて表 4 に示す。参考例 9, 10 の熱硬化性樹脂は、電気特性、耐熱性ともに良好な結果を示した。

【表 4】

表 4. 参考例 9, 10

	使用した 重合体	100MHz		1GHz		Td5
		誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	
参考例 7	参考例 7	3.02	0.0035	3.00	0.0062	450℃
参考例 8	参考例 8	3.14	0.0020	3.14	0.0070	473℃

40

【 0 0 8 6 】

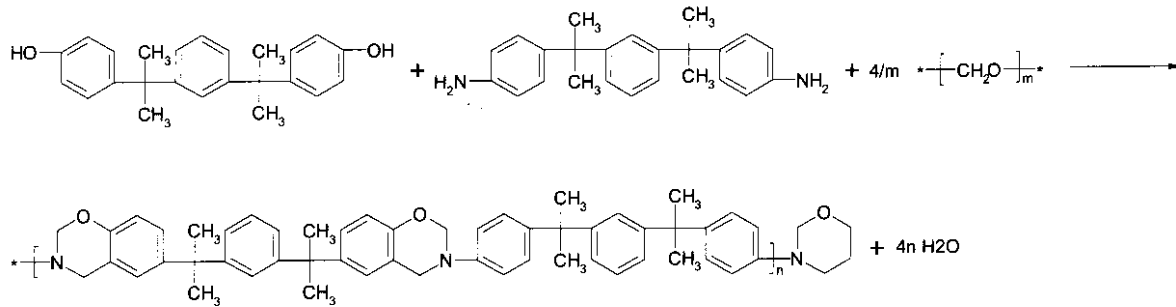
(参考例 11)

クロロホルム中に、ビスフェノールM（三井化学製、99.5%）27.86g（0.08mol）、ビスアニリンM（三井化学製、99.98%）27.57g（0.08mol）、パラホルムアルデヒド（和光純薬製、94%）10.73g（0.34mol）を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で6時間反応させた。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノ

50

ールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、下記構造のベンゾキサジン化合物を主成分とする熱硬化性樹脂を 31.21 g 得た。得られた樹脂の GPC による分子量測定では、重量平均分子量は 16,600 であった。

【化 4 5】



10

【0087】

(参考例 1 2)

参考例 2 と同様にして、参考例 1 1 の樹脂を評価した。結果をまとめて表 5 に示す。参考例 1 1 の熱硬化性樹脂は、電気特性、耐熱性ともに良好な結果を示した。

【表 5】

表 5. 参考例 1 2

	100MHz		1GHz		Td5
	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	
参考例 1 1	2.95	0.0034	2.94	0.0039	421℃

20

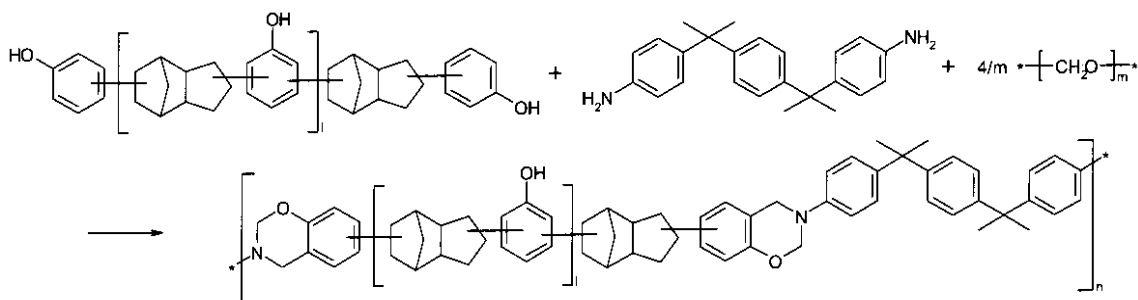
【0088】

(参考例 1 3)

クロロホルム中に、DPP6085 (新日本石油製、99%) 30.0 g (0.086 mol)、ビスアニリン P (三井化学製、99%) 29.91 g (0.086 mol) を加え攪拌し、ついでパラホルムアルデヒド (和光純薬製、94%) 11.53 g (0.344 mol) を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で 6 時間反応させた。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、下記構造のベンゾキサジン化合物を主成分とする熱硬化性樹脂を 36.27 g 得た。

30

【化 4 6】



40

【0089】

(参考例 1 4)

参考例 2 と同様にして、参考例 1 3 の樹脂を評価した。結果をまとめて表 6 に示す。参考例 1 3 の熱硬化性樹脂は、良好な電気特性を示した。

【表 6】

表 6. 参考例 1 4

	100MHz		1GHz		Td5
	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	
参考例 1 3	3.04	0.005	3.01	0.007	424℃

【0090】

(参考例 1 5)

10

クロロホルム中に、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン(東京化成製、98%)20.68g(0.0585mol)、4-t-オクチルフェノール(東京化成製、95%)2.82g(0.013mol)、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン(東京化成製、98%)22.85g(0.065mol)、パラホルムアルデヒド(和光純薬製、94%)8.72g(0.27mol)を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で6時間反応させた。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、下記構造のベンゾキサジン化合物を主成分とする熱硬化性樹脂を41.95g得た。

【0091】

20

(参考例 1 6)

参考例 2 と同様にして、参考例 1 5 の樹脂を評価した。結果をまとめて表 7 に示す。参考例 1 5 の熱硬化性樹脂は、電気特性、耐熱性ともに良好な結果を示した。

【表 7】

表 7. 参考例 1 6

	100MHz		1GHz		Td5
	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	
参考例 1 5	2.94	0.004	2.92	0.004	410℃

30

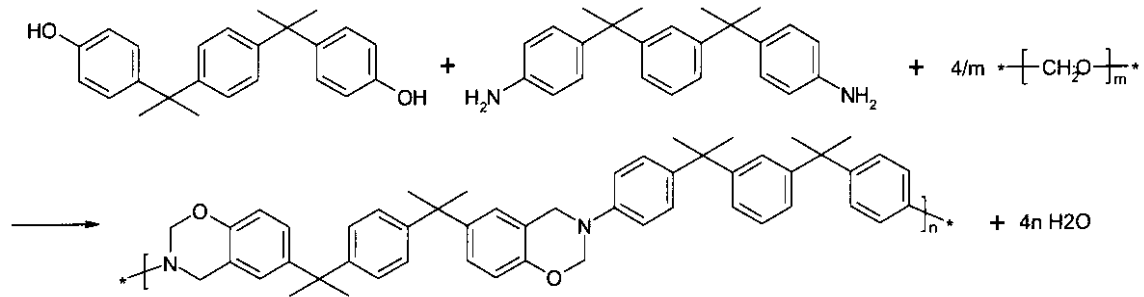
【0092】

(参考例 1 7)

クロロホルム中に、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン(東京化成製、98%)13.85g(0.040mol)、ビスアニリンM(東京化成製、98%)13.78g(0.040mol)、パラホルムアルデヒド(和光純薬製、94%)5.04g(0.168mol)を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で6時間反応させた。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、下記構造のベンゾキサジン化合物を主成分とする熱硬化性樹脂を34.52g得た。

40

【化 4 7】



10

【0093】

(参考例 18)

参考例 2 と同様にして、参考例 17 の樹脂を評価した。結果をまとめて表 8 に示す。参考例 17 の熱硬化性樹脂は、電気特性、耐熱性ともに良好な結果を示した。

【表 8】

表 8. 参考例 18

	100MHz		1GHz		Td5
	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	
参考例 17	2.95	0.003	2.93	0.004	411℃

20

【0094】

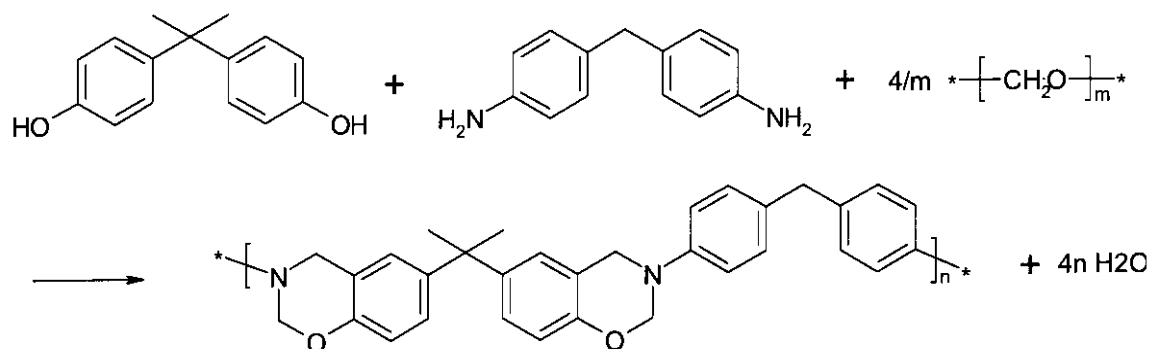
(参考比較例 1)

bis-A / MDA (2 核 + 2 核)

クロロホルム中に、ビスフェノール A (東京化成製、98%) 18.45 g (0.08 mol)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン (和光純薬製、98%) 16.19 g (0.08 mol)、パラホルムアルデヒド (和光純薬製、94%) 10.73 g (0.336 mol) を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で 6 時間反応させた。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、下記構造のベンゾキサジン化合物を主成分とする熱硬化性樹脂を 26.44 g 得た。

30

【化 4 8】



40

【0095】

(参考比較例 2)

参考例 2 と同様にして、参考比較例 1 の樹脂を評価した。結果をまとめて表 9 に示す。参考比較例 1 の熱硬化性樹脂は、電気特性、耐熱性ともに劣ったものであった。

【表 9】

表 9. 参考比較例 2

	100MHz		1GHz		Td5
	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	
参考比較例 1	3. 1 5	0. 0 0 5	3. 1 1	0. 0 0 7	3 8 2℃

【0096】

10

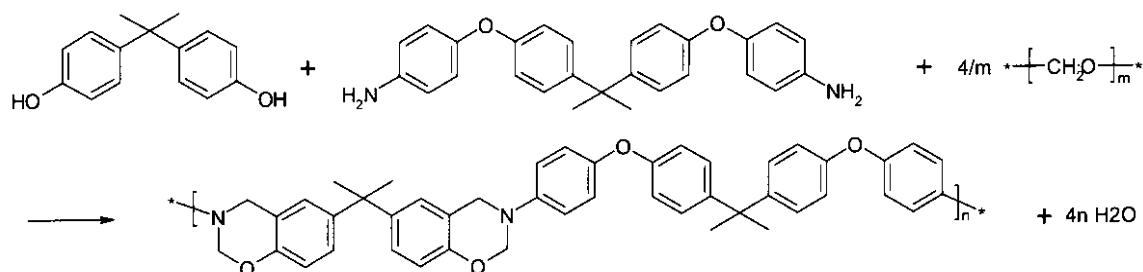
(参考比較例 3)

bis - A / B A P P (2核 + 4核)

クロロホルム中に、ビスフェノール A (東京化成製、98%) 18.27 g (0.08 mol)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(東京化成製、98%) 32.89 g (0.08 mol)、パラホルムアルデヒド(和光純薬製、94%) 10.73 g (0.336 mol)を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で6時間反応させた。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、下記構造のベンゾキサジン化合物を主成分とする熱硬化性樹脂を39.62 g 得た。

20

【化 49】



【0097】

30

(参考比較例 4)

参考例 2 と同様にして、参考比較例 3 の樹脂を評価した。結果をまとめて表 10 に示す。参考比較例 3 の熱硬化性樹脂は、電気特性・耐熱性に劣り、折り曲げた時フィルムが白化した。

【表 10】

表 10. 参考比較例 4

	100MHz		1GHz		Td5
	誘電率	誘電正接	誘電率	誘電正接	
参考比較例 3	3. 1	0. 0 0 6	3. 2	0. 0 0 7	3 9 8℃

40

【0098】

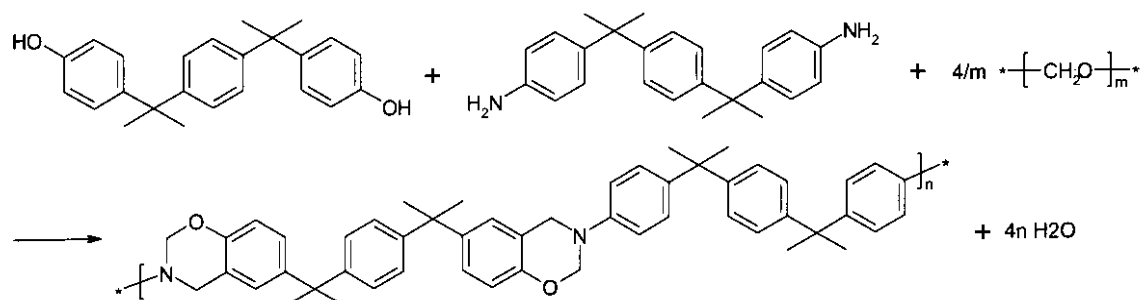
(参考例 19)

クロロホルム中に、 α, α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン(東京化成製、98%) 22.98 g (0.065 mol)、ビスアニリン P (東京化成製、98%) 22.85 g (0.065 mol)、パラホルムアルデヒド(和光純薬製、94%) 8.72 g (0.273 mol)を投入し、発生する水分を除去しながら還流下で6時間反応させた。反応後の溶液を多量のメタノールに投じて生成物を析

50

出させた。その後、ろ別により生成物を分離し、メタノールで洗浄した。洗浄した生成物を減圧乾燥することにより、下記構造のベンゾキサジン化合物を主成分とする熱硬化性樹脂を34.52g得た。得られた重合体は、トルエンやDMFをはじめとして汎用の溶剤には不溶であった。また、熱プレスを行っても不融のためフィルム化できなかった。

【化50】



10

【0099】

(参考例20)

トルエンを溶媒として、20, 30, 40, 50, 60の各重量%になるように各参考例で合成したベンゾキサジン樹脂を投入し、室温にて24時間攪拌して、溶解するかの確認を行った。

【0100】

20

参考例13のベンゾキサジン樹脂では、20~50重量%のいずれの確認実験でも溶解し、参考例1, 3, 5, 7, 8, 11, 15, 17、参考比較例1, 3のベンゾキサジン樹脂は20~60重量%のいずれの確認実験でも溶解した。参考例19のベンゾキサジン樹脂は20~60重量%のいずれでも溶解しなかった。

【0101】

ビスフェノールMやビスアニリンMのようなメタ位に置換基がある屈曲構造のM体を用いたほうが、高分子量においても、より溶解度が向上する。

【0102】

(参考例21)

参考例1, 3, 5, 7, 8, 11, 13, 15, 17、参考比較例1, 3の合成物に対して、幅10mm、厚み75μになるようにサンプルフィルムを作製した。サンプルフィルム作製に当たり、各樹脂と同重量のトルエンにより50重量%の溶液を調製し、アプリケーションターにて引いて塗工した後、オープンにて溶媒を乾燥して除去してサンプルを作製した。上記作製フィルムに対して屈曲試験を行った。屈曲試験では、サンプルフィルムを、2つ折りにして、3kgfの力で両側から押さえた後にフィルムを広げ、折り目が付いているのみで透明：○、フィルムが白化している：△、フィルムが割れる：×、の評価を行った。

30

【0103】

参考例1, 3, 5, 7, 8, 11, 13, 15, 17についての評価結果はいずれも○であり、参考比較例1では×、参考比較例3では△の評価結果であった。

40