

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7633859号
(P7633859)

(45)発行日 令和7年2月20日(2025.2.20)

(24)登録日 令和7年2月12日(2025.2.12)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 64/16 (2006.01)

C 0 8 G 64/16

C 0 8 G 59/40 (2006.01)

C 0 8 G 59/40

C 0 8 J 5/24 (2006.01)

C 0 8 J 5/24

C F D

請求項の数 12 (全30頁)

(21)出願番号	特願2021-58751(P2021-58751)	(73)特許権者	000165000
(22)出願日	令和3年3月30日(2021.3.30)		群栄化学工業株式会社
(65)公開番号	特開2022-155315(P2022-155315 A)	(74)代理人	群馬県高崎市宿大類町700番地
(43)公開日	令和4年10月13日(2022.10.13)		110000338
審査請求日	令和5年10月18日(2023.10.18)		弁理士法人 HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK
		(72)発明者	土屋 俊悟
			群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学工業株式会社内
		(72)発明者	生山 健児
			群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学工業株式会社内
		(72)発明者	堀口 哲也
			群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学工業株式会社内
			最終頁に続く

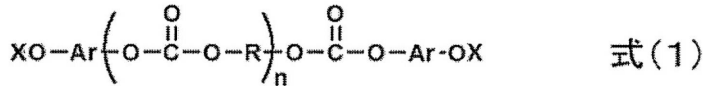
(54)【発明の名称】 カーボネート樹脂、その製造方法、樹脂ワニス、及び積層板の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で表されるカーボネート樹脂であって、

【化1】



前記式(1)中、
nは、1以上の整数であり、
Arは、それぞれ独立して、ビスフェノール化合物由来の残基、又はビフェノール化合物由来の残基であり、
n個のRは、それぞれ独立して、ビスフェノール化合物由来の残基、ビフェノール化合物由来の残基、又は脂環式ジメタノール化合物由来の残基であり、
n個のRのうち、少なくとも1つのRは、前記脂環式ジメタノール化合物由来の残基であり、
前記式(1)に示す2つのXは、いずれもアリールカルボニル基であるか、1つがアリールカルボニル基であり、残りは水素原子である、
カーボネート樹脂。

【請求項2】

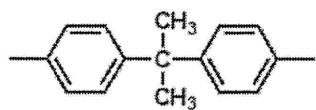
前記式(1)中、

Ar は、それぞれ独立して、式 (R1)、式 (R2)、式 (R3)、式 (R4)、式 (R5)、又は式 (R6) で表される基であり、

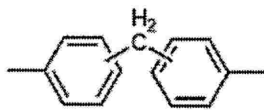
n 個の R は、それぞれ独立して、式 (R1)、式 (R2)、式 (R3)、式 (R4)、式 (R5)、式 (R6)、又は式 (R7) で表される基であり、

n 個の R のうち、少なくとも 1 つの R は、式 (R7) で表される基であり、

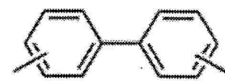
【化 2】



式(R1)

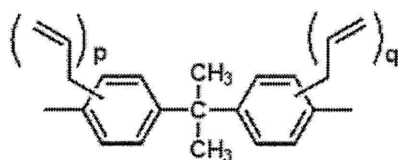


式(R2)

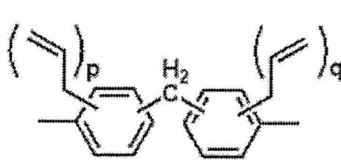


式(R3)

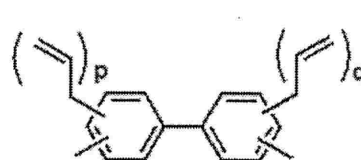
10



式(R4)

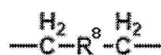


式(R5)



式(R6)

20



式(R7)

前記式 (R4)、前記式 (R5)、及び前記式 (R6) 中、

p は、1 又は 2 であり、

q は、0 ~ 2 の整数であり、

前記式 (R7) 中、

R⁸ は、脂環式基である、

請求項 1 に記載のカーボネート樹脂。

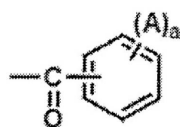
30

【請求項 3】

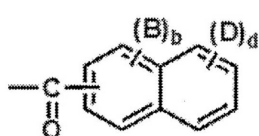
前記式 (1) 中、

X は、それぞれ独立して、式 (X1)、式 (X2)、又は式 (X3) で表されるアリールカルボニル基であり、

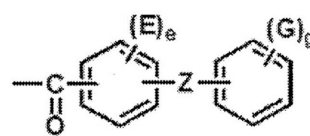
【化 3】



式(X1)



式(X2)



式(X3)

40

前記式 (X1)、前記式 (X2)、及び前記式 (X3) 中、

A、B、D、E、及び G は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン基であり、

a 及び g は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数であり、

b は、0 ~ 3 の整数であり、

d 及び e は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数であり、

Z は、炭素原子間単結合、-O-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、又は -SO₂- である、

50

請求項 1 又は 2 に記載のカーボネート樹脂。

【請求項 4】

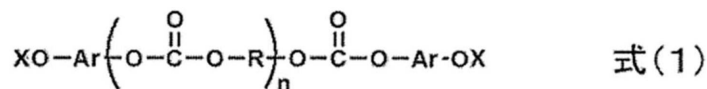
芳香族ジオール化合物に由来する、少なくとも 2 つの末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂と、

カルボン酸化合物とを反応させて、前記フェノール性水酸基をエステル化する、エステル化工程を包含し、

前記カルボン酸化合物は、少なくともカルボン酸ハライドを含んでおり、

前記カーボネート樹脂は、式 (1) で表されるカーボネート樹脂であって、

【化 4】



10

前記式 (1) 中、

n は、1 以上の整数であり、

Ar は、それぞれ独立して、ビスフェノール化合物由来の残基、又はビフェノール化合物由来の残基であり、

n 個の R は、それぞれ独立して、ビスフェノール化合物由来の残基、ビフェノール化合物由来の残基、又は脂環式ジメタノール化合物由来の残基であり、

n 個の R のうち、少なくとも 1 つの R は、前記脂環式ジメタノール化合物由来の残基であり、

20

前記式 (1) に示す 2 つの X は、いずれもアリールカルボニル基であるか、1 つがアリールカルボニル基であり、残りは水素原子である、

カーボネート樹脂の製造方法。

【請求項 5】

前記カーボネート樹脂が脂環式ジメタノール化合物由来の構造を備えている、請求項 4 に記載のカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項 6】

前記エステル化工程において、

前記カーボネート樹脂が有するフェノール性水酸基の量に対する、カルボン酸化合物のモル比は、0.5 以上、2.0 以下である、

30

請求項 4 又は 5 に記載のカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項 7】

炭酸ジエステルと、

脂環式ジメタノール化合物と、

ビスフェノール化合物、及びビフェノール化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの芳香族ジオール化合物とを反応させて、前記末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂を得る工程を包含する、

請求項 4 ~ 6 の何れか 1 項に記載のカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項 8】

40

前記カーボネート樹脂を得る工程は、

前記炭酸ジエステルと、前記脂環式ジメタノール化合物とを反応させることで少なくとも 1 つの脂環式ジメタノール化合物由来の構造を有する、一次反応生成物を得る、一次反応工程と、

前記一次反応生成物と、前記ビスフェノール化合物及び前記ビフェノール化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの芳香族ジオール化合物とを反応させて、前記末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂を得る、二次反応工程と、

を包含する、請求項 7 に記載のカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項 9】

前記一次反応工程において、前記脂環式ジメタノール化合物と前記芳香族ジオール化合

50

物との合計量に対する、前記炭酸ジエステルのもル比が、1.05以上、3.00以下である、請求項8に記載のカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項10】

請求項1～3の何れか一項に記載のカーボネート樹脂と、グリシジルエーテル基を2つ以上有するエポキシ化合物と、溶剤とを含む、樹脂ワニス。

【請求項11】

請求項1～3の何れか一項に記載のカーボネート樹脂と、マレイミド基を2つ以上有するマレイミド化合物と、溶剤とを含む、樹脂ワニス。

【請求項12】

請求項10又は11に記載の樹脂ワニスを繊維質基材に含浸させる、含浸工程と、前記樹脂ワニスを含浸した前記繊維質基材を加熱加圧し、前記樹脂ワニスを硬化させて、積層板を得る、硬化工程と、を包含する、積層板の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボネート樹脂、その製造方法、樹脂ワニス、及び積層板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

優れた誘電特性を有する硬化性樹脂として、末端に水酸基を有し、構造中に脂環構造、ベンゼン骨格、及びアリル基等を有するカーボネート樹脂が知られている（例えば、特許文献1及び2を参照）。

20

【0003】

また、優れた誘電特性を有する組成物として、パラフェニレンエーテル（PPE）の低分子体を含むエポキシ樹脂硬化剤とエポキシ樹脂とを含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献3を参照）。

【0004】

また、優れた誘電特性を有する硬化性樹脂として、多官能性芳香族ポリエステルとエポキシ樹脂とを含有するエポキシ樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献4を参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2019-089965号公報

【文献】特開2019-089967号公報

【文献】特開2004-224860号公報

【文献】特開2004-169021号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、硬化性樹脂に対しては、さらなる低誘電率及び低誘電正接が求められており、これを目的とする従来の技術には改善の余地がある。

40

【0007】

例えば、特許文献1、2、及び4に記載の硬化性樹脂においては、誘電率及び誘電正接が市場の要求よりも高い。また、特許文献3に記載の組成物においては、市場の要求よりも誘電率が低い誘電正接が高い、という問題がある。

【0008】

本発明の一態様は、低誘電率及び低誘電正接を示すエポキシ硬化物、又はマレイミド硬化物を形成することができるカーボネート樹脂、及びその関連技術を提供することを目的とする。

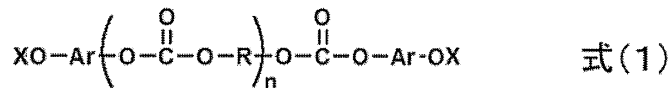
50

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るカーボネート樹脂は、式(1)で表されるカーボネート樹脂であって、

【化1】



前記式(1)中、 n は、1以上の整数であり、 Ar は、それぞれ独立して、ビスフェノール化合物由来の残基、又はビフェノール化合物由来の残基であり、 n 個の R は、それぞれ独立して、ビスフェノール化合物由来の残基、ビフェノール化合物由来の残基、又は脂環式ジメタノール化合物由来の残基であり、 n 個の R のうち、少なくとも1つの R は、前記脂環式ジメタノール化合物由来の残基であり、前記式(1)に示す2つの X は、いずれもアリールカルボニル基であるか、1つがアリールカルボニル基であり、残りが水素原子である。

10

【0010】

また、本発明の一態様に係るカーボネート樹脂の製造方法は、芳香族ジオール化合物に由来する、少なくとも2つの末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂と、

カルボン酸及びカルボン酸ハライドからなる群から選択される少なくとも1つのカルボン酸化合物と、を反応させて、前記フェノール性水酸基をエステル化する、エステル化工程を包含している。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明の一態様によれば、低誘電率及び低誘電正接を示すエポキシ硬化物を形成することができるポリカーボネート樹脂、及びその関連技術を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

<用語>

本明細書中で使用される場合、格別に断らない限り、単に「%」と記載されている場合は「質量%」を意味する。また、本明細書中で使用される場合、「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

30

【0013】

本明細書中において、用語「誘電率」及び用語「誘電正接」の総称として、用語「誘電特性」が用いられることがある。また、本明細書中において、誘電率が低いこと、及び誘電正接が低いことをそれぞれ、誘電率が良好である、及び誘電正接が良好である、等と記載することがある。また、本明細書中において、誘電率が高いこと、及び誘電正接が高いことをそれぞれ、誘電率が悪い、及び誘電正接が悪い、等と記載することがある。また、本明細書中で使用される場合、格別に断らない限り、単に「エステル」と記載されている場合は「カルボン酸エステル」を意味する。

40

【0014】

電子製品に用いられる絶縁性積層板を構成する硬化性樹脂には、低誘電率及び低誘電正接等の優れた誘電特性が求められている。例えば、5G等の通信規格の進歩に応じて、高周波数の電流が流れる場合であっても、伝送損失を小さく抑えることができる絶縁材料へのニーズが高まっている。

【0015】

このような絶縁材料には、ポリエステル樹脂を硬化剤とするエポキシ樹脂が挙げられ、当該エポキシ樹脂の誘電特性が悪化する原因として、以下の(1)及び(2)のようなことが考えられる。すなわち、(1)ポリエステル樹脂と、エポキシ化合物との硬化反応により得られる硬化物は、エステルの加水分解により、誘電特性が徐々に悪化することと、

50

(2) 末端に水酸基を有する樹脂と、エポキシ化合物とを硬化反応させると、高極性を示す水酸基が生じることである。

【0016】

本発明者らは、これらの課題について研究し、以下の知見を得た。上記(1)に関して、樹脂において、主鎖構造をカーボネートとすることにより、末端でなく、主鎖構造内にエステル結合を備えるポリエステル樹脂のようなエステル結合の加水分解を減じることができ、これより、経時的に誘電特性が低下することを減じることができることを見出した。また、上記(2)に関して、樹脂が末端に有するフェノール性水酸基をエステル化し、活性エステル基とすることにより、エポキシ化合物との反応性を維持しつつ、硬化反応において水酸基が生じることを防ぐことができることを見出した。そして、本発明者らは、これらの知見を組み合わせ、カーボネートの主鎖構造の末端に、特定の構造を有する活性エステル基を導入することにより、エステル基当量が小さいにもかかわらず、誘電特性の大きな改善効果を得られることを見出し、本発明を完成させた。

10

【0017】

以下、本発明の一態様を詳細に説明する。

【0018】

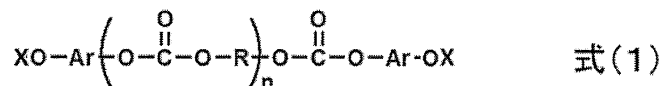
<カーボネート樹脂>

本発明の一態様は、カーボネート樹脂に関する。以下、「本発明の一態様に係るカーボネート樹脂」を「本カーボネート樹脂」と略記することがある。本カーボネート樹脂は、式(1)で表される。

20

【0019】

【化2】



式(1)中、nは、1以上の整数である。nは、好ましくは100以下の整数であり、より好ましくは75以下の整数であり、さらに好ましくは50以下の整数である。これにより、本カーボネート樹脂の重量平均分子量を小さくし、本カーボネート樹脂の流動性を向上させることができる。

【0020】

30

式(1)中、Arすなわち、アリールは、それぞれ独立して、ビスフェノール化合物由来の残基、又はビスフェノール化合物由来の残基である。また、式(1)中、n個のRは、それぞれ独立して、ビスフェノール化合物由来の残基、ビスフェノール化合物由来の残基、又は脂環式ジメタノール化合物由来の残基である。

【0021】

本明細書中で使用される場合、用語「ビスフェノール化合物由来の残基」とは、ビスフェノール化合物から2つのフェノール性水酸基を除いた構造を有する基を意味する。当該ビスフェノール化合物は、連結基を介して結合した2つのフェニレン基のうち少なくとも1つに、1つ以上の置換基を有していてもよい。当該置換基としては例えば、アリル基、及びアルキル基等が挙げられる。

40

【0022】

当該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、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールAP、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールS、及びビスフェノールZ；並びに、これらのビスフェノール化合物が有するヒドロキシフェニル基のうち少なくとも1つに1つ以上のアリル基が結合した、アリル基含有ビスフェノール化合物；等が挙げられる。

【0023】

本明細書中で使用される場合、用語「ビスフェノール化合物由来の残基」とは、ビスフェノール化合物から2つのフェノール性水酸基を除いた構造を有する基を意味する。当該ビスフェノール化合物は、直接結合した2つのフェニレン基のうち少なくとも1つに、1つ以上

50

の置換基を有していてもよい。当該置換基としては例えば、アリル基、アルキル基、及びハロゲン基等が挙げられる。

【0024】

当該ビフェノール化合物としては例えば：ビフェノール、ハロゲン化ビフェノール、及びアルキルビフェノール；並びに、これらのビフェノール化合物が有するヒドロキシフェニル基うちの少なくとも1つに1つ以上のアリル基が結合した、アリル基含有ビフェノール化合物；等が挙げられる。

【0025】

本明細書中で使用される場合、用語「脂環式ジメタノール化合物由来の残基」とは、脂環式ジメタノール化合物から2つの水酸基を除いた構造を有する基を意味する。当該脂環式ジメタノール化合物は、脂環式基に1つ以上の置換基を有していてもよい。当該置換基としては例えば、アリル基、アルキル基、及びハロゲン基等が挙げられる。

10

【0026】

当該脂環式ジメタノール化合物が有する脂環式基は、単環構造であってもよいし、多環構造であってもよい。脂環式基の炭素数は、好ましくは6～20であり、より好ましくは8～15である。脂環式基としては例えば、シクロヘキシレン基、トリシクロデカンジイル基、ペルヒドロ-1,4;5,8-ナフチレン-2,3-ジイル基、及びビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジイル基等が挙げられる。

【0027】

脂環式ジメタノール化合物由来の残基は：シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、トランス-2,3-ジ(ヒドロキシメチル)-ペルヒドロ-1,4;5,8-ジメタノナフタレン、及びトランス-2,3-ジ(ヒドロキシメチル)ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン；並びに、これらの脂環式ジメタノール化合物の異性体、及び異性体の混合物；からなる群から選択される化合物由来の残基であることが好ましい。式(1)中、Arがかさ高い脂環式基を有するこれらの化合物に由来する残基であることにより、より低い誘電正接を示す硬化物を形成することができる本カーボネート樹脂を提供することができる。

20

【0028】

式(1)中、n個のRのうち、少なくとも1つのRは、脂環式ジメタノール化合物由来の残基である。すなわち、本カーボネート樹脂は、主鎖構造において、カーボネート構造と脂環構造とを有する。これにより、本カーボネート樹脂は、低い誘電正接を有しつつ、溶剤に対する溶解性が高い。

30

【0029】

式(1)中、n個のRすべてを100mol%として、脂環式ジメタノール化合物由来の残基であるRの割合は、好ましくは20mol%以上であり、より好ましくは50mol%以上である。これにより、難燃性を確保しつつ、より低い誘電正接を示す硬化物ができる本カーボネート樹脂を提供することができる。また、式(1)中、n個のRすべてを100mol%として、脂環式ジメタノール化合物由来の残基であるRの割合は、好ましくは90mol%以下であり、より好ましくは80mol%以下である。これにより、より低い誘電正接を発現できる。

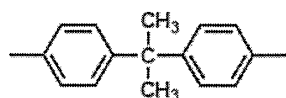
40

【0030】

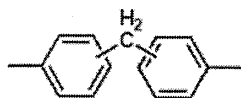
式(1)中、Arは、それぞれ独立して、式(R1)、式(R2)、式(R3)、式(R4)、式(R5)、又は式(R6)で表される基であることが好ましい。また、式(1)中、n個のRは、それぞれ独立して、式(R1)、式(R2)、式(R3)、式(R4)、式(R5)、式(R6)、又は式(R7)で表される基であることが好ましい。

【0031】

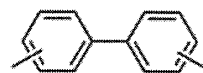
【化 3】



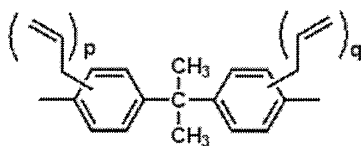
式(R1)



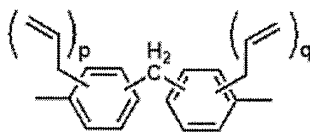
式(R2)



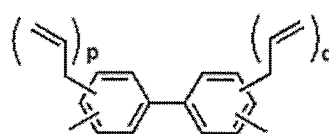
式(R3)



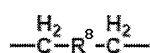
式(R4)



式(R5)



式(R6)



式(R7)

【0032】

式(R1)、式(R2)、及び式(R3)で表される基はそれぞれ、ビスフェノールA、ビスフェノールF、及びビスフェノールに由来する残基である。これらのビスフェノール化合物及びビスフェノール化合物は、安価であり、入手が容易である。そのため、式(1)中、Arが式(R1)、式(R2)、又は式(R3)で表される基であることにより、本カーボネート樹脂の製造コストを減じることができる。

【0033】

式(R4)、式(R5)、及び式(R6)中、pは、1又は2であり、好ましくは1である。また、式(R4)、式(R5)、及び式(R6)中、qは、0～2の整数であり、好ましくは1である。すなわち、式(R4)、式(R5)、及び式(R6)で表される基はそれぞれ、アリル基含有ビスフェノールA、アリル基含有ビスフェノールF、及びアリル基含有ビスフェノールに由来する残基である。これらのビスフェノール化合物及びビスフェノール化合物は、安価であり、入手が容易である。また、式(R4)、式(R5)、及び式(R6)で表される基は、マレイミド化合物と好適に硬化反応することができる、(p+q)個のアリル基を有する。そのため、式(1)中、Arが式(R4)、式(R5)、又は式(R6)で表される基であることにより、本カーボネート樹脂の製造コストを減じることができると共に、マレイミド化合物と好適に硬化反応することができる本カーボネート樹脂を提供することができる。

【0034】

式(R7)中、R⁸は、脂環式基である。すなわち、式(R7)で表される基は、脂環式ジメタノール化合物に由来する残基である。

【0035】

式(1)中、n個のRのうち、少なくとも1つのRは、式(R7)で表される基であることが好ましい。

【0036】

式(1)中、2つのXはいずれもアリールカルボニル基であるか、又は1つがアリールカルボニル基であり、残りの1つのXは水素原子である。すなわち、式(1)で表されるカーボネート樹脂において-ArOXで表されるカーボネート樹脂の末端は、-ArO-における酸素原子と、Xで表されるアリールカルボニル基を構成するカルボニル基とが結合することで形成されるカルボン酸エステル基を活性エステル基として有している。すなわち、式(1)で表されるカーボネート樹脂の末端の少なくとも1つはエステル化されることにより、活性エステル基を有している。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

すなわち、式(1)に示すように、本カーボネート樹脂は、従来のポリエステル樹脂と異なり、活性エステル基は末端に設けられており、主鎖構造内においてはカルボン酸エステル結合でなく、カーボネート結合(炭酸エステル結合ともいう)を備えている。ここで、カーボネート結合は、カルボン酸エステル結合よりも加水分解を生じ難いという利点を有している。このため、本カーボネート樹脂は、ポリエステル樹脂のようなエステル結合の加水分解を回避することができ、この加水分解に由来する経時的な比誘電率及び誘電正接の増大を抑制することができる。よって、本カーボネート樹脂は、従来のポリエステル樹脂よりも、極めて低い比誘電率及び誘電正接を好適に維持することができる。よって、例えば、5G等の通信機器に用いられる材料に求められ得る、低誘電率、及び低誘電正接を高いレベルで好適に維持することができる。また、本カーボネート樹脂は、後述するように、活性エステル基の数がすくない、すなわちエステル基当量が大きいことにより、誘電特性を改善する効果大きい。

10

【 0 0 3 8 】

アリールカルボニル基を構成するアリール基としては例えば、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、及び多価芳香族基等が挙げられる。アリール基は、1つ以上の置換基を有していてもよい。当該置換基としては例えば、アリル基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、及びハロゲン基等が挙げられる。

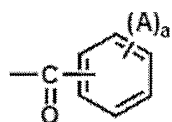
【 0 0 3 9 】

式(1)中、Xは、それぞれ独立して、式(X1)、式(X2)、又は式(X3)で表される基であることが好ましい。

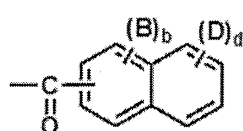
20

【 0 0 4 0 】

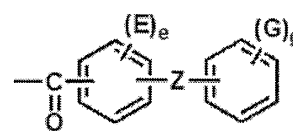
【化4】



式(X1)



式(X2)



式(X3)

【 0 0 4 1 】

式(X1)、式(X2)、及び式(X3)で表される基は、それぞれベンゼン、ナフタレン、及び多価芳香族化合物に由来する基である。これらの化合物は、エステルを活性化する効果が大きいため、本カーボネート樹脂のエポキシ化合物との反応性を高めることができる。また、式(1)中、Xがこれらの化合物に由来する基であることにより、本カーボネート樹脂とエポキシ化合物との硬化反応後に残留するエステル基が加水分解した場合に、生じる水酸基の極性が減じられるため、誘電特性が徐々に悪化することを減じることができる。

30

【 0 0 4 2 】

式(X1)、式(X2)、及び式(X3)中、A、B、D、E、及びGは、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン基である。また、a及びgは、それぞれ独立して、0~5の整数であり、bは、0~3の整数であり、d及びeは、それぞれ独立して、0~4の整数である。すなわち、式(X1)、式(X2)、及び式(X3)で表される基は、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ニトロ基、及びハロゲン基からなる群から選択される置換基を有していてもよい。これらの置換基は、-ArOCOXで表される活性エステル基をより活性化させることができるため、エポキシ化合物との反応性を高めることができる。

40

【 0 0 4 3 】

式(X3)中、Zは、炭素原子間単結合、-O-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、又は-SO₂-である。

50

【 0 0 4 4 】

本明細書中で使用される場合、用語「主成分」とは、樹脂を構成する成分のうち最も含有量が多い成分を意味する。典型的には、主成分は、樹脂を構成する成分のうち、樹脂の全量に対して占める質量%が最も大きい成分を意味する。主成分の含有量は、樹脂の全量に対して、50質量%以上であり得、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、100質量%であってもよい。なお、本カーボネート樹脂における、式(1)で表される化合物の含有量は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)等の従来公知の方法により、測定することができる。

【 0 0 4 5 】

本カーボネート樹脂は、 n 、 Ar 、 R 、及び X のうち少なくとも1つが異なる複数種類の式(1)で表される化合物を含んでもよい。この場合、本カーボネート樹脂を構成する成分のうち、複数種類の式(1)で表される化合物それぞれの含有量の合計が、主成分の定義を満たしていればよい。

10

【 0 0 4 6 】

本カーボネート樹脂の軟化点は、好ましくは70 以上であり、より好ましくは90 以上である。これにより、本カーボネート樹脂の耐ブロッキング性を向上させることができる。また、本カーボネート樹脂の軟化点は、好ましくは130 以下であり、より好ましくは120 以下である。これにより、本カーボネート樹脂の流動性を向上させることができる。

【 0 0 4 7 】

なお、本カーボネート樹脂の軟化点は、JIS K 6910 : 2007によって、又はそれに準拠する方法によって、測定することができる。

20

【 0 0 4 8 】

本カーボネート樹脂の、200 における溶融粘度は、好ましくは0.1 Pa・s (パスカル秒) 以上であり、より好ましくは0.5 Pa・s 以上である。これにより、本カーボネート樹脂の耐ブロッキング性を向上させることができる。また、本カーボネート樹脂の、200 における溶融粘度は、好ましくは10 Pa・s 以下であり、より好ましくは5 Pa・s 以下である。これにより、本カーボネート樹脂の流動性を向上させることができる。

【 0 0 4 9 】

なお、本カーボネート樹脂の、200 における溶融粘度は、従来公知の溶融粘度計を用いることによって、測定することができる。

30

【 0 0 5 0 】

本カーボネート樹脂の重量平均分子量は、好ましくは2000 以上であり、より好ましくは4000 以上である。これにより、本カーボネート樹脂の耐ブロッキング性を向上させることができる。また、本カーボネート樹脂の重量平均分子量は、好ましくは2000 以下であり、より好ましくは1500 以下である。これにより、本カーボネート樹脂の流動性を向上させることができる。

【 0 0 5 1 】

なお、本カーボネート樹脂の重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)は、標準物質をポリスチレンとして用いるゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)等の従来公知の方法により、測定することができる。

40

【 0 0 5 2 】

本カーボネート樹脂が末端に有する $-ArOX$ の当量、すなわち、活性エステル基のエステル基当量と、水酸基当量との合計は、好ましくは100 g / eq 以上であり、より好ましくは800 g / eq 以上である。これにより、例えばエポキシ化合物と反応したときに、極めて低い比誘電率及び誘電正接を達成できる硬化物が得られるカーボネート樹脂とすることができる。従って、例えば、5G (第5世代通信規格)等の通信機器に用いられる材料に求められ得る、低誘電率、及び低誘電正接を達成することができる。また、活性エステル基のエステル基当量と、水酸基当量との合計は、限定されるものではないが、好

50

ましくは 10000 g/eq 以下であり、より好ましくは 2000 g/eq 以下である。これにより、十分な硬化性が得られるカーボネート樹脂とすることができる。ここで、さらなる低誘電率、及び低誘電正接を達成するという観点から、活性エステル基のエステル基当量と、水酸基当量との合計におけるエステル基当量の割合は、 50% 以上であることが好ましく、 75% 以上であることがさらに好ましく、 100% であることが最も好ましい。

【0053】

なお、本カーボネート樹脂のエステル基当量は、本カーボネート樹脂が有するエステル基 1 mol 当たりの本カーボネート樹脂の数平均分子量を意味する。本カーボネート樹脂のエステル基当量は、従来公知の方法により、算出することができる。

10

【0054】

〔用途〕

本カーボネート樹脂は、末端に活性エステル基を有しているため、エポキシ化合物との反応性に優れ、エポキシ樹脂を硬化させるための硬化剤、すなわちエポキシ樹脂硬化剤として用いることができる。本カーボネート樹脂を硬化剤として用いたエポキシ樹脂の硬化は、加熱により行うことができる。

【0055】

また、本カーボネート樹脂を用いてエポキシ樹脂を硬化させた硬化物は、エポキシ樹脂をフェノールノボラック樹脂で硬化させた硬化物に比べて、低誘電率、及び低誘電正接である。また、本カーボネート樹脂を用いてエポキシ樹脂を硬化させた硬化物は、ガラス転移温度、熱分解温度、及び熱線膨張率等の熱的特性も十分に良好である。

20

【0056】

本カーボネート樹脂を用いてエポキシ樹脂を硬化させる際には、以下の(1)～(2)の反応が生じることにより、硬化していると考えられる。

(1) エポキシ基と、水酸基及び/又はカルボキシル基との反応。

(2) エポキシ基同士の反応。

【0057】

さらに、本カーボネート樹脂は、一般的にエポキシ樹脂を溶解させるために用いられているような溶剤に対する溶解性に優れる。したがって、本カーボネート樹脂及びエポキシ樹脂が共に溶剤に溶解した樹脂ワニスを得ることができる。溶剤としては例えば、メチルエチルケトン等の極性溶媒が挙げられる。

30

【0058】

本カーボネート樹脂の用途としては例えば、公知の熱硬化性成形材料の用途等が挙げられる。このような用途としては例えば、封止材料、フィルム材料、及び積層材料等が挙げられる。より具体的な用途としては例えば、半導体封止材料、電子部品の封止用樹脂材料、電気絶縁材料、銅張り積層板用樹脂材料、ビルドアップ積層板材料、レジスト材料、液晶のカラーフィルター用樹脂材料、塗料、各種コーティング剤、接着剤、及び繊維強化プラスチック(FRP)材料等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0059】

<カーボネート樹脂の製造方法>

40

本発明の一態様は、カーボネート樹脂の製造方法に関する。以下、「本発明の一態様に係るカーボネート樹脂の製造方法」を「本製造方法」と略記することがある。本製造方法は、カーボネート樹脂が末端に有するフェノール性水酸基をエステル化することにより、エステル基含有カーボネート樹脂を製造する方法である。本製造方法によれば、末端に特定の構造を有する活性エステル基を有することにより、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができる樹脂を製造することができる。

【0060】

〔カーボネート樹脂を得る工程〕

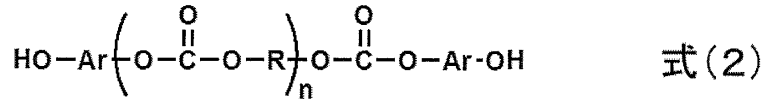
本製造方法は、炭酸ジエステルと、ビスフェノール化合物、ピフェノール化合物、及び脂環式ジメタノール化合物からなる群から選択される少なくとも1つのジオール化合物と

50

を反応させて、末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂を得る工程を包含することが好ましい。本製造方法がカーボネート樹脂を得る工程を包含することにより、適宜に選択された構造を有するエステル基含有カーボネート樹脂を得ることができる。カーボネート樹脂を得る工程は典型的には、炭酸ジエステルとジオール化合物とを原料として用いて、エステル交換反応させることにより、式(2)で表される化合物を製造する工程であり得る。式(2)中、n、R、及びArの構成は、本発明の一態様に係るエステル基含有カーボネート樹脂に関して上述したものと同様であり得る。

【0061】

【化5】



10

【0062】

カーボネート樹脂を得る工程において、原料として用いられるビスフェノール化合物、ピフェノール化合物、及び脂環式ジメタノール化合物は、それぞれ上述したものと同様であり得る。

【0063】

カーボネート樹脂を得る工程において、原料として用いられる炭酸ジエステルは、ジオール化合物とエステル交換反応することができるものを適宜に選択することができる。炭酸ジエステルとしては例えば：炭酸ジメチル、及び炭酸ジエチル等のジアルキルカーボネート；エチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート；並びに、炭酸ジフェニル；等が挙げられる。ジアルキルカーボネートは、炭素数1～4のアルキル基を有するものが好ましい。また、アルキレンカーボネートは、炭素数1～4のアルキレン基を有するものが好ましい。炭酸ジエステルは、好ましくは炭酸ジフェニルである。炭酸ジフェニルは、ジオール化合物の反応性が良好であると共に、比較的安価であり、取扱いが容易であるため、好ましい。炭酸ジエステルは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

20

【0064】

カーボネート樹脂を得る工程において、ジオール化合物の合計量に対する、炭酸ジエステルのモル比、すなわち炭酸ジエステル(mol)/ジオール化合物(mol)は、高いほど反応系に残留する水酸基を減じ、誘電特性をより改善することができる。当該モル比は、好ましくは0.60以上であり、より好ましくは0.70以上である。また、当該モル比は、低いほど得られるカーボネート樹脂の流動性を高め、取扱いを容易にすることができる。当該モル比は、好ましくは0.99以下であり、より好ましくは0.95以下である。

30

【0065】

カーボネート樹脂を得る工程は、一次反応工程と、二次反応工程とを包含することが好ましい。これにより、本カーボネート樹脂の構造をより制御することができる。一次反応工程と、二次反応工程とを以下に詳細に説明する。

40

【0066】

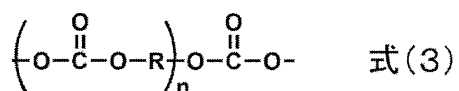
(一次反応工程)

一次反応工程は、炭酸ジエステルと脂環式ジメタノール化合物とを反応させて少なくとも1つの脂環式ジメタノール化合物由来の構造を有する一次反応生成物を得る工程である。一次反応工程は典型的には、式(3)で表される主鎖構造を有する一次反応生成物を得る工程であり得る。

【0067】

50

【化 6】



【0068】

一次反応工程は、例えば、炭酸ジエステルと、脂環式ジメタノール化合物と、必要に応じてビスフェノール化合物及びピフェノール化合物からなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジオール化合物とを溶融混合し、触媒を添加し、所定の反応温度を所定の時間保持することにより、行われ得る。炭酸ジエステル、脂環式ジメタノール化合物、及び芳香族ジオール化合物はそれぞれ、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

10

【0069】

一次反応工程において、脂環式ジメタノール化合物と芳香族ジオール化合物との合計量に対する、炭酸ジエステルのモル比、すなわち炭酸ジエステル(mol)/(脂環式ジメタノール化合物+芳香族ジオール化合物)(mol)は、高いほど反応系に残留する脂環式ジメタノール化合物の水酸基を減じ、誘電特性をより改善することができる。当該モル比は、好ましくは1.05以上であり、より好ましくは1.20以上である。また、当該モル比は、低いほど続く二次反応工程において用いられる芳香族ジオール化合物を減じ、誘電特性をより改善することができる。当該モル比は、好ましくは3.00以下であり、より好ましくは2.50以下である。

20

【0070】

一次反応工程において、芳香族ジオール化合物を用いる場合、耐熱性、溶剤溶解性、難燃性などの各種物性を付与することができる。一次反応工程において用いられる、芳香族ジオール化合物と脂環式ジメタノール化合物との合計量に対する、芳香族ジオール化合物のモル比、すなわち芳香族ジオール化合物(mol)/(芳香族ジオール化合物+脂環式ジメタノール化合物)(mol)は、高いほど耐熱性、溶剤溶解性、難燃性などの各種物性を付与することができる。当該モル比は、好ましくは0.01以上であり、より好ましくは0.10以上である。また、当該モル比は、低いほど式(3)で表される主鎖構造において脂環式ジメタノール化合物由来の残基であるRの割合が高くなり、誘電特性をより改善することができる。当該モル比は、好ましくは0.90以下であり、より好ましくは0.70以下である。

30

【0071】

一次反応工程において用いられる触媒は、炭酸ジエステルと、ジオール化合物とのエステル交換反応を触媒することができれば、特に制限はない。触媒としては例えば：リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属；金属マグネシウム；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水素化リチウム、及び水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物；酢酸リチウム、及び酢酸亜鉛等の金属酢酸塩；酸化亜鉛、酸化鉛、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、及び二酸化マンガン等の金属酸化物；金属ハロゲン化物；ジ-n-ブチル亜鉛等のアルキル亜鉛化合物；テトラ-n-ブチルチタネート、及びテトラアルキルオルソチタネート等のチタンエステル；カリウム-t-ブトキシド、及びナトリウムメトキシド等の金属アルコキシド；等が挙げられる。

40

【0072】

一次反応工程において、炭酸ジエステルに対する触媒の使用量は、高いほど反応速度が速くなり、高重合度の樹脂を得やすくなる。当該使用量は、好ましくは0.00001質量%以上であり、より好ましくは0.0001質量%以上である。また、当該使用量は、低いほど得られる樹脂の濁りを減じ、外観を改善することができる。当該使用量は、好ましくは1.0質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以下である。

【0073】

一次反応工程において、反応温度は、高いほど反応速度が速くなり、高重合度の樹脂を得やすくなる。当該反応温度は、好ましくは130℃以上であり、より好ましくは150℃

50

以上である。また、当該反応温度は、低いほど安定した品質の樹脂を得ることができる。当該反応温度は、好ましくは250以下であり、より好ましくは200以下である。

【0074】

一次反応工程において、反応時間は、反応温度及び原料の使用量等の反応条件に応じて、適宜に選択することができる。反応時間は例えば、0.5時間以上であり得、10時間以下であり得る。

【0075】

一次反応工程において、反応圧力は、常圧であってもよいし、減圧であってもよく、適宜に選択することができる。例えば、一次反応工程を減圧下で行うことにより、反応により生成するアルコール類及びフェノール類等の副生成物を除去してもよい。

10

【0076】

一次反応工程の終了後、一次反応生成物を含む反応系をそのまま続く二次反応工程に供してもよいし、一次反応工程の最後に、反応系を精製して得られる高純度の一次反応生成物を二次反応工程に供してもよい。

【0077】

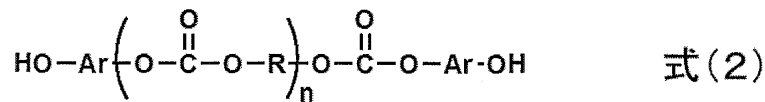
(二次反応工程)

二次反応工程は、一次反応生成物と、ビスフェノール化合物及びピフェノール化合物からなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジオール化合物とを反応させて、末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂を得る工程である。二次反応工程は典型的には、式(3)で表される主鎖構造を有する一次反応生成物に対して、フェノール性水酸基を導入し、式(2)で表される化合物を得る工程であり得る。

20

【0078】

【化7】



【0079】

二次反応工程は、例えば、一次反応工程で得られた一次反応生成物に芳香族ジオール化合物を添加し、所定の反応温度を所定の時間保持することにより、行われ得る。芳香族ジオール化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

30

【0080】

二次反応工程において、芳香族ジオール化合物の使用量は、一次反応工程における炭酸ジエステルの使用量に応じて、選択することができる。一次反応工程における炭酸ジエステルの使用量(100mol%)に対する、二次反応工程における芳香族ジオール化合物の使用量は、高いほどより確実にフェノール性水酸基を導入し、誘電特性をより改善することができる。当該使用量は、好ましくは5mol%以上であり、より好ましくは15mol%以上である。また、当該使用量は、低いほど製造コストを減じることができる。当該使用量は、好ましくは80mol%以下であり、より好ましくは60mol%以下である。

40

【0081】

二次反応工程において、反応温度が高いほど反応速度が速くなり、反応時間を短縮することができる。当該反応温度は、好ましくは130以上であり、より好ましくは170以上である。また、当該反応温度は、低いほど安定した品質の樹脂を得ることができる。当該反応温度は、好ましくは250以下であり、より好ましくは230以下である。

【0082】

二次反応工程において、反応時間は、反応温度及び原料の使用量等の反応条件に応じて、適宜に選択することができる。反応時間は例えば、0.5時間以上であり得、10時間以下であり得る。

【0083】

50

二次反応工程において、反応圧力は減圧であることが好ましい。二次反応工程を減圧下で行うことにより、反応により生成するアルコール類及びフェノール類等の副生成物を除去することができ、続くエステル化工程において、脱塩酸縮合反応を効率的に進行させることができる。二次反応工程を減圧下で行う場合、反応圧力は、副生成物を除去できる圧力であれば特に制限は無い。二次反応工程を減圧下で行う場合、反応圧力は、5 mmHg ~ 80 mmHg であり得、5 mmHg ~ 20 mmHg であり得る。

【0084】

二次反応工程の最後に、必要に応じて、反応系の水洗、及び濃縮等の処理を行ってもよい。

【0085】

〔エステル化工程〕

本製造方法は、末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂と、カルボン酸及びカルボン酸ハライドからなる群から選択される少なくとも1つのカルボン酸化合物とを反応させて、フェノール性水酸基をエステル化する、エステル化工程を包含する。エステル化工程は、カーボネート樹脂が末端に有するフェノール性水酸基をエステル化することにより、エステル基含有カーボネート樹脂を製造する工程である。ここで、カーボネート樹脂が末端に有するフェノール性水酸基は、芳香族ジオール化合物に由来する基であり得る。

【0086】

エステル化工程は、例えば、末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂にカルボン酸化合物を添加し、必要に応じて触媒を添加し、所定の反応温度を所定の時間保持することにより、行われ得る。カルボン酸化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0087】

エステル化工程において、原料として用いられるカーボネート樹脂は、上述したカーボネート樹脂を得る工程により得られたものであってもよいし、商業的に入手可能なものであってもよい。

【0088】

エステル化工程において、原料として用いられるカルボン酸及びカルボン酸ハライドは、フェノール性水酸基と脱塩酸縮合反応して活性エステル基を形成することができれば、特に制限は無い。カルボン酸としては例えば：安息香酸；メチル安息香酸、2,4-ジメチル安息香酸、2,6-ジメチル安息香酸、2,4,6-トリメチル安息香酸、2-エチル安息香酸、4-エチル安息香酸、2-*t*-ブチル-4-エチル安息香酸、4-*i*-プロピル安息香酸、及び4-*t*-ブチル安息香酸等のアルキル安息香酸；1-ナフトエ酸、及び2-ナフトエ酸等のナフトエ酸；2-メチル-1-ナフトエ酸、4-メチル-1-ナフトエ酸、2-エチル-1-ナフトエ酸、3-メチル-4-エチル-2-ナフトエ酸、2-プロピル-1-ナフトエ酸、2-プロピル-4-エチル-1-ナフトエ酸、6-プロピル-2-ナフトエ酸、2-*t*-ブチル-1-ナフトエ酸、3-*t*-ブチル-1-ナフトエ酸、及び4-*t*-ブチル-1-ナフトエ酸等のアルキルナフトエ酸；等が挙げられる。また、カルボン酸ハライドとしては例えば、これらのカルボン酸の酸フロライド、酸クロライド、酸ブロマイド、及び酸アイオダイド等が挙げられる。カルボン酸化合物は、好ましくは塩化ベンゾイルである。塩化ベンゾイルは、比較的安価であり、入手が容易である。また、塩化ベンゾイルを用いることにより、誘電特性をより改善することができる。カルボン酸化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0089】

エステル化工程において、原料として用いられるカーボネート樹脂が有するフェノール性水酸基の量に対する、カルボン酸化合物のモル比、すなわち（カルボン酸化合物（mol））/（カーボネート樹脂（mol）×2）は、高いほど反応系内に残留する水酸基を減じ、誘電特性をより改善することができる。当該モル比は、好ましくは0.5以上であり、より好ましくは0.7以上であり、さらに好ましくは0.9以上である。また、当該

10

20

30

40

50

モル比は、低いほど誘電特性を低くすることに寄与し得るため、当該モル比は、好ましくは 2.0 以下であり、より好ましくは 1.5 以下であり、さらに好ましくは 1.3 以下である。

【0090】

エステル化工程において用いられる触媒は、フェノール性水酸基と、カルボン酸化合物との脱塩酸縮合反応を触媒することができれば、特に制限はない。触媒としては例えば：水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；トリエチルアミン、及びトリブチルアミンなどの三級アミン；ピリジン；等が挙げられる。触媒は、好ましくはトリエチルアミンである。トリエチルアミンは、水洗により容易に反応系から除去できるため、製造コストを減じることができる。これらエステル化工程において用いられる触媒は酸を補足する酸補足剤としても機能する。

10

【0091】

エステル化工程において、カルボン酸化合物に対する触媒の使用量は、高いほど反応時間を短縮することができる。当該使用量は、水酸基当量に足して好ましくは 1 以上であり、より好ましくは 1.2 以上である。また、当該使用量は、低いほど副生成物の生成を抑制することができる。当該使用量は、好ましくは 2 以下であり、より好ましくは 1.5 以下である。

【0092】

エステル化工程において、用いられる反応溶媒としては例えば、トルエン等の芳香族系溶媒、及びジクロロメタン等の塩素系溶媒が挙げられる。反応溶媒は、好ましくはトルエンである。

20

【0093】

エステル化工程において、反応温度は、高いほど反応時間を短縮することができる。当該反応温度は、好ましくは 0 以上であり、より好ましくは 10 以上である。また、当該反応温度は、低いほど不純物の生成を減少することができる。当該反応温度は、好ましくは 100 以下であり、より好ましくは 60 以下である。

【0094】

エステル化工程において、反応時間は、反応温度及び原料の使用量等の反応条件に応じて、適宜に選択することができる。反応時間は例えば、2 時間以上であり得、36 時間以下であり得る。

30

【0095】

エステル化工程において、反応圧力は、常圧であってもよいし、減圧であってもよく、適宜に選択することができる。

【0096】

エステル化工程の最後に、必要に応じて、反応系の水洗、及び濃縮等の処理を行ってもよい。

【0097】

<樹脂ワニス（第1の態様）>

本発明の一態様は、樹脂ワニスに関する。以下、「本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第1の態様）」を「本樹脂ワニス1」と略記することがある。本樹脂ワニス1は、本発明の一態様に係るエステル基含有カーボネート樹脂と、グリシジルエーテル基を2つ以上有するエポキシ化合物と、溶剤とを含む。本樹脂ワニス1は、これらの成分を含むことにより、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができる。

40

【0098】

本樹脂ワニス1は、硬化反応触媒を含んでもよい。さらに、本樹脂ワニス1は、本発明の一態様に係るエステル基含有カーボネート樹脂と、グリシジルエーテル基を2つ以上有するエポキシ化合物と、溶剤と、硬化反応触媒と以外の、他の成分を含んでもよい。以下、本樹脂ワニス1が含む各成分について、詳細に説明する。

【0099】

〔エステル基含有カーボネート樹脂〕

50

本樹脂ワニス 1 が含む本カーボネート樹脂は、上述したものと同様である。本樹脂ワニス 1 において、本カーボネート樹脂は、エポキシ樹脂硬化剤として主に機能する。

【0100】

〔エポキシ化合物〕

エポキシ化合物は、グリシジルエーテル基を 2 つ以上有するエポキシ樹脂であれば良く、特に制限は無い。エポキシ樹脂としては例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール日フェニレン型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、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、ビフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、キシリレン型エポキシ樹脂、ピ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、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂、及びリン原子含有エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。

10

【0101】

本樹脂ワニス 1 中のエポキシ化合物の含有量は、本カーボネート樹脂のエステル基に対する、エポキシ化合物のグリシジルエーテル基のモル比、すなわちグリシジルエーテル基 (mol) / エステル基 (mol) が所望の値になるように、適宜に選択することができる。当該モル比が高いほど、本樹脂ワニス 1 のゲル化温度を低くすることができる。当該モル比は、好ましくは 0.8 以上であり、より好ましくは 0.9 以上であり、さらに好ましくは 0.95 以上である。また、当該モル比が低いほど、本樹脂ワニス 1 の硬化物を、より高ガラス転移温度、高熱分解温度、低線膨張係数、低誘電率、及び低誘電正接を示すものとすることができる。当該モル比は、好ましくは 1.2 以下であり、より好ましくは 1.1 以下であり、さらに好ましくは 1.05 以下である。

20

【0102】

〔溶剤〕

溶剤は、本カーボネート樹脂、エポキシ化合物、及び硬化反応触媒等の本樹脂ワニス 1 に含まれる成分を溶解することができるものであれば良く、特に制限は無い。溶剤としては典型的には、極性溶剤が用いられる。極性溶剤としては例えば：アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルアミルケトン、イソホロン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、及びシクロヘキサノン等のケトン系溶剤；N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、メタノール、エタノール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルジグリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びテトラヒドロフラン；等が挙げられる。溶剤は、好ましくはケトン系溶剤であり、より好ましくはメチルエチルケトンである。溶剤は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。

30

【0103】

本樹脂ワニス 1 中の溶剤の含有量は、本樹脂ワニス 1 の固形分濃度が所望の値になるように、適宜に選択することができる。本樹脂ワニス 1 の固形分濃度は、本樹脂ワニス 1 の用途に応じて適宜に選択することができる。本樹脂ワニス 1 の固形分濃度は例えば、好ましくは 20 質量% 以上であり、より好ましくは 50 質量% 以上である。また、本樹脂ワニス 1 の固形分濃度は例えば、好ましくは 80 質量% 以下であり、より好ましくは 70 質量% 以上である。なお、本樹脂ワニス 1 の固形分濃度は、本樹脂ワニス 1 の全質量に対する、本樹脂ワニス 1 から溶剤を除いた質量の割合を意味する。

40

【0104】

〔硬化反応触媒〕

硬化反応触媒は、エステル基とグリシジルエーテル基との反応を触媒することができれば、特に制限は無い。硬化反応触媒としては例えば、リン系化合物、三級アミン、イミダゾール化合物、有機酸金属塩、ルイス酸、及びアミン錯塩等が挙げられる。リン系化合物としては例えば、トリフェニルホスフィン、トリス - 2, 6 - ジメトキシフェニルホスフ

50

イン、トリ - p - トリルホスフィン、及び垂リン酸トリフェニル等が挙げられる。三級アミンとしては例えば、ジメチルアミノピリジン、2 - ジメチルアミノメチルフェノール、ベンジルジメチルアミン、 - メチルベンジルジメチルアミン、及び1, 8 - ジアザビスクロ[5 . 4 . 0]ウンデセン - 7等が挙げられる。イミダゾール化合物としては例えば、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2, 4 - ジメチルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、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、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、1 - ビニル - 2 - メチルイミダゾール、1 - プロピル - 2 - メチルイミダゾール、2 - イソプロピルイミダゾール、1 - シアノメチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - ウンデシルイミダゾール、及び1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール等が挙げられる。硬化反応触媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

10

【0105】

本樹脂ワニス1中の硬化反応触媒の含有量は、エポキシ化合物の含有量に対して、好ましくは0.1質量%以上であり、好ましくは5.0質量%以下である。

【0106】

〔他の成分〕

他の成分は、本発明の効果を損なわない範囲に限り、本樹脂ワニス1の用途に応じて、適宜に選択することができる。他の成分としては例えば、本カーボネート樹脂以外のエポキシ樹脂硬化剤、フィラー、難燃剤、離型剤、表面処理剤、着色剤、及び可撓性付与剤等が挙げられる。

20

【0107】

本カーボネート樹脂以外のエポキシ樹脂硬化剤は、エポキシ樹脂硬化剤として従来公知のものをを用いることができる。このようなエポキシ樹脂硬化剤としては例えば、フェノールノボラック樹脂等のノボラック型樹脂等が挙げられる。

【0108】

フィラーとしては例えば、カーボンブラック、結晶性シリカ粉、熔融性シリカ粉、石英ガラス粉、タルク、ケイ酸カルシウム粉、ケイ酸ジルコニウム粉、アルミナ粉、及び炭酸カルシウム粉等が挙げられる。フィラーは、好ましくは結晶性シリカ粉及び熔融性シリカ粉のうち少なくとも1つである。離型剤としては例えば、カルナバワックス等のワックス類等が挙げられる。表面処理剤としては例えば、公知のシランカップリング剤等が挙げられる。着色剤としては例えば、カーボンブラック等が挙げられる。可撓性付与剤としては例えば、シリコーン樹脂、及びブタジエン - アクリロニトリルゴム等が挙げられる。

30

【0109】

本樹脂ワニス1中の、他の硬化剤の含有量は、本樹脂ワニス1の固形分に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは0質量%である。なお、本樹脂ワニス1の固形分は、本樹脂ワニス1から溶剤を除いた質量である。

【0110】

<樹脂ワニス(第2の態様)>

本発明の一態様に係る樹脂ワニスは、上述の樹脂ワニスに限定されない。以下、「本発明の一態様に係る樹脂ワニス(第2の態様)」を「本樹脂ワニス2」と略記することができる。本樹脂ワニス2は、本発明の一態様に係るエステル基含有カーボネート樹脂と、マレイミド基を2つ以上有するマレイミド化合物と、溶剤とを含む。本樹脂ワニス2は、これらの成分を含むことにより、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができる。

40

【0111】

本樹脂ワニス2は、硬化反応触媒を含んでもよい。さらに、本樹脂ワニス2は、本発明の一態様に係るエステル基含有カーボネート樹脂と、マレイミド基を2つ以上有するマレ

50

イミド化合物と、溶剤と、硬化反応触媒と以外の、他の成分を含んでもよい。以下、本樹脂ワニス 2 が含む各成分について、詳細に説明する。

【0112】

〔エステル基含有カーボネート樹脂〕

本樹脂ワニス 2 が含む本カーボネート樹脂は、アリル基を有することが好ましい。すなわち、本樹脂ワニス 2 において、本カーボネート樹脂は、マレイミド硬化剤として主に機能する。

【0113】

〔マレイミド化合物〕

マレイミド化合物は、マレイミド基を 2 つ以上有するマレイミド化合物であれば良く、特に制限は無い。マレイミド化合物としては例えば、ビスマレイミド化合物、及びポリフェニルメタンマレイミド等が挙げられる。

10

【0114】

ビスマレイミド化合物としては例えば、4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド、アルキルビスマレイミド、ジフェニルメタンビスマレイミド、フェニレンビスマレイミド、ビスフェノール A ジフェニルエーテルビスマレイミド、3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド、4 - メチル - 1, 3 - フェニレンビスマレイミド、1, 6' - ビスマレイミド - (2, 2, 4 - トリメチル) ヘキサン、4, 4' - ジフェニルエーテルビスマレイミド、4, 4' - ジフェニルスルホンビスマレイミド、1, 3 - ビス(3 - マレイミドフェノキシ)ベンゼン、及び 1, 3 - ビス(4 - マレイミドフェノキシ)ベンゼン等が挙げられる。ビスマレイミド化合物は、商業的に入手可能なものであってもよい。商業的に入手可能なビスマレイミド化合物としては例えば：4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド（大和化成工業株式会社製、商品名「BMI - 1100」）；ビスフェノール A ジフェニルエーテルビスマレイミド（大和化成工業株式会社製、商品名「BMI - 4000」）；及び 3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド（大和化成工業株式会社製、商品名「BMI - 5100」）；等が挙げられる。

20

【0115】

ポリフェニルメタンマレイミドは、マレイミド基が置換した 3 以上のベンゼン環がメチレン基を介して結合した重合体である。商業的に利用可能なポリフェニルメタンマレイミドとしては例えば、大和化成工業株式会社製、商品名「BMI - 2300」等が挙げられる。

30

【0116】

これらのマレイミド化合物は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。

【0117】

本樹脂ワニス 2 中のマレイミド化合物の含有量は、本カーボネート樹脂のアリル基に対する、マレイミド化合物のマレイミド基のモル比、すなわちマレイミド基 (mol) / アリル基 (mol) が所望の値になるように、適宜に選択することができる。当該モル比が高いほど、本樹脂ワニス 2 のゲル化温度を低くすることができる。当該モル比は、好ましくは 0.50 以上であり、より好ましくは 0.75 以上であり、さらに好ましくは 0.95 以上である。また、当該モル比が低いほど、本樹脂ワニス 2 の硬化物を、より高ガラス転移温度、高熱分解温度、低線膨張係数、低誘電率、及び低誘電正接を示すものとすることができる。当該モル比は、好ましくは 2.00 以下であり、より好ましくは 1.75 以下であり、さらに好ましくは 1.50 以下である。

40

【0118】

〔溶剤〕

溶剤は、本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第 1 の態様）について上述したものと同様であるため、説明を省略する。

【0119】

50

〔硬化反応触媒〕

硬化反応触媒は、アリル基とマレイミド基との反応を触媒することができれば、特に制限は無い。硬化反応触媒としては例えば、イミダゾール化合物、及び有機過酸化物等が挙げられる。イミダゾール化合物としては例えば、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 , 4 - ジメチルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、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、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、1 - ビニル - 2 - メチルイミダゾール、1 - プロピル - 2 - メチルイミダゾール、2 - イソプロピルイミダゾール、1 - シアノメチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - ウンデシルイミダゾール、及び1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール等が挙げられる。有機過酸化物としては例えば、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、及びパーオキシエステル等が挙げられる。ジアルキルパーオキシドにおいて、アルキル基は、フェニル基等で置換されていてもよい。このようなジアルキルパーオキシドとしては例えば、ジクミルパーオキシドが挙げられる。硬化反応触媒は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。

10

【0120】

本樹脂ワニス 2 中の硬化反応触媒の含有量は、マレイミド化合物の含有量に対して、好ましくは 0 . 1 質量 % 以上であり、好ましくは 5 . 0 質量 % 以下である。

20

【0121】

〔他の成分〕

他の成分は、本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第 1 の態様）について上述したものと同様であるため、説明を省略する。

【0122】

＜樹脂ワニス（別の態様）＞

本発明の一態様に係る樹脂ワニスは、上述の樹脂ワニスに限定されない。以下、「本発明の一態様に係る樹脂ワニス（別の態様）」を「本別の樹脂ワニス」と略記することがある。本別の樹脂ワニスは、上述の、本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第 1 の態様）と、本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第 2 の態様）との混合物であってもよい。すなわち、本発明の一態様に係る樹脂ワニス（別の態様）は、本発明の一態様に係るエステル基含有カーボネート樹脂と、グリシジルエーテル基を 2 つ以上有するエポキシ化合物と、マレイミド基を 2 つ以上有するマレイミド化合物と、溶剤とを含む。これにより、本別の樹脂ワニスは、エステル基含有カーボネート樹脂と、エポキシ化合物と、マレイミド化合物との三元系硬化物を形成することができるため、所望の特性をより広い範囲から選択することができる。本別の樹脂ワニスの構成は、上述の、本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第 1 の態様）と、本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第 2 の態様）とに準じるため、その説明を省略する。

30

【0123】

＜積層板の製造方法＞

本発明の一態様は、積層板の製造方法に関する。以下、「本発明の一態様に係る積層板の製造方法」を「本製造方法」と略記することがある。本製造方法は、含浸工程と、硬化工程と、を包含する。本製造方法によれば、低誘電率及び低誘電正接を示す積層板を製造することができる。

40

【0124】

〔含浸工程〕

含浸工程は、本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第 1 の態様）又は本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第 2 の態様）を繊維質基材に含浸させる工程である。以下、「本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第 1 の態様）又は本発明の一態様に係る樹脂ワニス（第 2 の態様

50

）」を「本樹脂ワニス 1 又は 2」と略記することがある。

【0125】

本樹脂ワニス 1 又は 2 を繊維質基材に含浸させる方法は、従来公知の含浸方法を用いることができる。

【0126】

含浸工程において、原料として用いられる繊維質基材が含む繊維質としては例えば：ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、及びステンレス繊維等の無機繊維；綿、麻、及び紙等の天然繊維；ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の合成有機繊維；等が挙げられる。繊維質基材は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。

【0127】

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

【0128】

繊維質基材に含浸させる本樹脂ワニス 1 又は 2 の量は、特に制限は無い。当該量としては例えば、含浸した本樹脂ワニス 1 又は 2 の固形分量が、繊維質基材に対して、30 質量% 以上であり得、50 質量% 以下であり得る。

【0129】

含浸工程において、本樹脂ワニス 1 又は 2 を繊維質基材に含浸させた後、本樹脂ワニス 1 又は 2 に含まれる溶剤が除去される程度に繊維質基材を乾燥させて、プリプレグを得てもよい。乾燥温度及び乾燥時間は、本樹脂ワニス 1 又は 2 の組成に応じて、適宜に選択することができる。当該乾燥温度は、好ましくは 60 以上であり、好ましくは 250 以下である。また、当該乾燥時間は、好ましくは 30 秒間以上であり、好ましくは 1 時間以下である。

【0130】

また、含浸工程において、必要に応じて、プリプレグを複数枚積層し、さらに必要に応じて、プリプレグ若しくはその積層物の片面又は両面にさらに金属箔を積層してもよい。

【0131】

〔硬化工程〕

硬化工程は、本樹脂ワニス 1 又は 2 が含浸した繊維質基材を加熱加圧し、本樹脂ワニス 1 又は 2 を硬化させて、積層板を得る工程である。

【0132】

本樹脂ワニス 1 又は 2 が含浸した繊維質基材を加熱加圧する際の加熱温度及び加熱時間は、本樹脂ワニス 1 又は 2 の組成に応じて、適宜に選択することができる。当該加熱温度は、好ましくは 60 以上であり、好ましくは 250 以下である。また、当該加熱時間は、好ましくは 1 時間以上であり、好ましくは 20 時間以下である。

【0133】

本樹脂ワニス 1 又は 2 が含浸した繊維質基材を加熱加圧する際の圧力は、積層板の所望の厚さに応じて、適宜に選択することができる。当該圧力は、好ましくは 2 kN/m^2 以上であり、好ましくは 20 kN/m^2 以下である。

【0134】

〔積層板の構成〕

本製造方法により得られる積層板は、繊維質基材と本樹脂ワニス 1 又は 2 の硬化物とを含む繊維強化樹脂層を備えている。当該繊維強化樹脂層は、硬化物が低誘電率、及び低誘電正接であることから、絶縁性に優れる。また、当該繊維強化樹脂層は、硬化物が高ガラス転移温度、高熱分解温度、及び低熱膨張率であることから、耐熱性にも優れる。積層板が備える繊維強化樹脂層の数は、1 つであってもよく、2 つ以上であってもよい。

【0135】

本製造方法により製造される積層板は、繊維強化樹脂層以外の他の層をさらに備えてもよい。他の層としては例えば、銅箔等の金属箔層が挙げられる。

【0136】

10

20

30

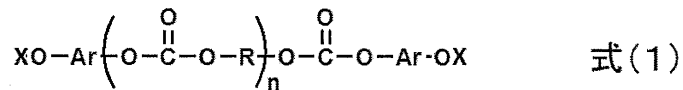
40

50

<まとめ>

本発明の一態様に係るカーボネート樹脂は、式(1)で表されるカーボネート樹脂であって、

【化8】

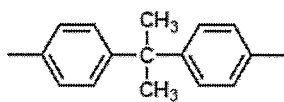


前記式(1)中、 n は、1以上の整数であり、 Ar は、それぞれ独立して、ビスフェノール化合物由来の残基、又はピフェノール化合物由来の残基であり、 n 個の R は、それぞれ独立して、ビスフェノール化合物由来の残基、ピフェノール化合物由来の残基、又は脂環式ジメタノール化合物由来の残基であり、 n 個の R のうち、少なくとも1つの R は、前記脂環式ジメタノール化合物由来の残基であり、前記式(1)に示す2つの X は、いずれもアリールカルボニル基であるか、1つがアリールカルボニル基であり、残りは水素原子である。これにより、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができるカーボネート樹脂を提供することができる。

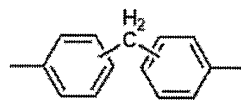
【0137】

本発明の一態様に係るカーボネート樹脂は、前記式(1)中、 Ar は、それぞれ独立して、式(R1)、式(R2)、式(R3)、式(R4)、式(R5)、又は式(R6)で表される基であり、 n 個の R は、それぞれ独立して、式(R1)、式(R2)、式(R3)、式(R4)、式(R5)、式(R6)、又は式(R7)で表される基であり、 n 個の R のうち、少なくとも1つの R は、式(R7)で表される基であり、

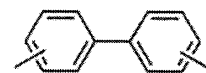
【化9】



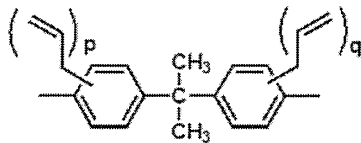
式(R1)



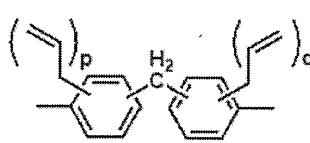
式(R2)



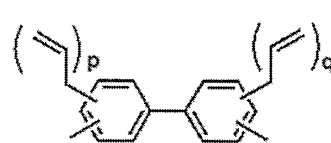
式(R3)



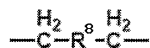
式(R4)



式(R5)



式(R6)



式(R7)

前記式(R4)、前記式(R5)、及び前記式(R6)中、 p は、1又は2であり、 q は、0～2の整数であり、前記式(R7)中、 R^8 は、脂環式基であることがより好ましい。これにより、本発明の一態様に係るカーボネート樹脂の製造コストを減じることができる。

【0138】

本発明の一態様に係るカーボネート樹脂は、前記式(1)中、 X は、それぞれ独立して、式(X1)、式(X2)、又は式(X3)で表されるアリールカルボニル基であり、

10

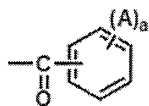
20

30

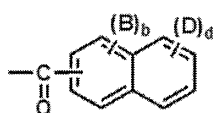
40

50

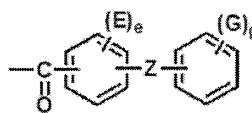
【化 10】



式(X1)



式(X2)



式(X3)

前記式(X1)、前記式(X2)、及び前記式(X3)中、A、B、D、E、及びGは、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン基であり、a及びgは、それぞれ独立して、0～5の整数であり、bは、0～3の整数であり、d及びeは、それぞれ独立して、0～4の整数であり、Zは、炭素原子間単結合、-O-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、又は-SO₂-であることが好ましい。これにより、エポキシ化合物との反応性を高めることができ、エポキシが開裂して生じる水酸基にアリールカルボニル基を反応させることができる。

10

【0139】

本発明の一態様に係るカーボネート樹脂の製造方法は、芳香族ジオール化合物に由来する、少なくとも2つの末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂と、カルボン酸化合物とを反応させて、前記フェノール性水酸基をエステル化する、エステル化工程を包含し、カルボン酸化合物は、少なくともカルボン酸ハライドを含んでいる。これにより、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができるカーボネート樹脂を製造することができる。これにより、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができるカーボネート樹脂を製造することができる。

20

【0140】

本発明の一態様に係るカーボネート樹脂の製造方法は、前記カーボネート樹脂が脂環式ジメタノール化合物由来の構造を備えていることが好ましい。これにより、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができるカーボネート樹脂を製造することができる。

【0141】

本発明の一態様に係るカーボネート樹脂の製造方法は、前記エステル化工程において、前記カーボネート樹脂が有するフェノール性水酸基の量に対する、カルボン酸化合物のモル比は、0.5以上、2.0以下であることが好ましい。これにより、より低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができるカーボネート樹脂を製造することができる。

30

【0142】

本発明の一態様に係るカーボネート樹脂の製造方法は、炭酸ジエステルと、脂環式ジメタノール化合物と、ビスフェノール化合物、及びビフェノール化合物からなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジオール化合物とを反応させて、前記末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂を得る工程を包含することが好ましい。これにより、末端におけるエポキシ基への反応性が高められたカーボネート樹脂を製造することができる。

40

【0143】

本発明の一態様に係るカーボネート樹脂の製造方法は、前記カーボネート樹脂を得る工程は、前記炭酸ジエステルと、前記脂環式ジメタノール化合物とを反応させることで少なくとも1つの脂環式ジメタノール化合物由来の構造を有する、一次反応生成物を得る、一次反応工程と、前記一次反応生成物と、前記ビスフェノール化合物及び前記ビフェノール化合物からなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジオール化合物とを反応させて、前記末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂を得る、二次反応工程と、を包含することが好ましい。これにより、末端におけるエポキシ基への反応性が高められたカーボネート樹脂を首尾よく製造することができる。

【0144】

50

本発明の一態様に係るカーボネート樹脂の製造方法は、前記一次反応工程において、前記脂環式ジメタノール化合物と前記芳香族ジオール化合物との合計量に対する、前記炭酸ジエステルのモル比が、 1.05 以上、 3.00 以下であることがより好ましい。これにより、誘電特性をより改善することができる。

【0145】

本発明の一態様に係る樹脂ワニスは、本発明の一態様に係るカーボネート樹脂と、グリシジルエーテル基を2つ以上有するエポキシ化合物と、溶剤とを含む。本発明の一態様に係る樹脂ワニスは、これらの成分を含むことにより、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができる。

【0146】

本発明の一態様に係る樹脂ワニスは、本発明の一態様に係るカーボネート樹脂と、マレイミド基を2つ以上有するマレイミド化合物と、溶剤とを含む。本発明の一態様に係る樹脂ワニスは、これらの成分を含むことにより、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができる。

【0147】

本発明の一態様に係る積層板の製造方法は、本発明の一態様に係る樹脂ワニスを繊維質基材に含浸させる、含浸工程と、前記樹脂ワニスが含まれた前記繊維質基材を加熱加圧し、前記樹脂ワニスを硬化させて、積層板を得る、硬化工程と、を包含する。これにより、低誘電率及び低誘電正接を示す積層板を製造することができる。

【0148】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【実施例】

【0149】

本発明の一実施例について以下に説明する。本実施例において、エステル基含有カーボネート樹脂を製造した。次いで、エステル基含有カーボネート樹脂を含む樹脂ワニスを製造した。次いで、樹脂ワニスを用いて、硬化物を製造し、当該硬化物を評価した。

【0150】

<エステル基含有カーボネート樹脂の製造>

エステル基を含有する、又はしないカーボネート樹脂を製造した。

【0151】

〔実施例1〕

（ジアリルビスフェノールFの合成）

温度計、攪拌機、及び冷却管を備えた内容量3Lの反応容器にビスフェノールF（群栄化学工業株式会社製、商品名（BPF-SG））を 1000.0 g 、及びメタノールを 800.0 g 加え、大きな温度上昇が起こらないように分割しながら水酸化ナトリウムを 480 g 加えた。次いで、系内温度が 35 以下に維持されるように分割しながら、塩化アリルを 995.0 g 、2時間かけて滴下した。滴下後、系内温度 35 度にて2時間反応を継続させた。次いで、系内温度を 65 まで昇温させ、5時間反応させることにより、ビスフェノールFをアリルエーテル化した。次いで、減圧下で系内からメタノールを除去した後、生成した多量の塩を水洗により除去した。水洗後の反応液を窒素雰囲気下で 190 まで昇温し、5時間反応させることにより、アリル基を転移させ、ジアリルビスフェノールFを得た。得られたジアリルビスフェノールFは、常温で液体であり、 25 での粘度は、E型粘度計で $0.8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

【0152】

（一次反応工程）

温度計、攪拌機、及び冷却管を備えた内容量1Lの反応容器に炭酸ジフェニルを 214.2 g （ 1.0 mol ）、及びトリシクロデカンジメタノールを 157.0 g （ 0.80 mol ）加え、系内温度 100 にて溶解混合した。次いで、 48% 水酸化カリウム水溶

10

20

30

40

50

液を 0.02 g 加え、発熱に注意しながら系内温度を 180℃ まで昇温し、1 時間常圧下で反応させた。

【0153】

(二次反応工程)

次いで、系内温度を 130℃ まで冷却し、得られたジアリルビスフェノール F を 93.0 g (0.31 mol) 加え、系内温度を 180℃ まで昇温し、1 時間常圧下で反応させた。次いで、系内温度を 180℃ に維持しながら、-10 mmHg までゆっくり減圧した。次いで、減圧下のまま、系内温度を 220℃ まで昇温し、2 時間減圧下で反応させた。次いで、反応液を水洗、及び濃縮し、末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂を得た。

10

【0154】

(エステル化工程)

カーボネート樹脂を 100 g、塩化ベンゾイルを 14.4 g、を固形分 50% になるようにトルエンに溶解した。次いで、トリエチルアミンを 10.4 g、系内温度 30℃ 以下を維持しながら、2 時間かけて滴下した。次いで、系内温度 25℃ にて 24 時間反応させ、カーボネート樹脂をエステル化した。次いで、反応液を水洗、及び濃縮し、トルエン中にエステル基含有カーボネート樹脂 1 を含む樹脂溶液を得た。以下、「エステル基含有カーボネート樹脂 1」を、「カーボネート樹脂 1」と略記することがある。

【0155】

〔実施例 2〕

20

(一次反応工程)

炭酸ジフェニルを 214.2 g (1.0 mol) の代わりに炭酸ジフェニルを 375.0 g (1.75 mol) 用いたこと、トリシクロデカンジメタノールを 157.0 g (0.80 mol) の代わりにトリシクロデカンジメタノールを 171.8 g (0.88 mol) 用いたこと、及び、48% 水酸化カリウム水溶液を 0.02 g の代わりに 48% 水酸化カリウム水溶液を 0.04 g 用いたことを除いて、実施例 1 の一次反応工程と同様の操作を行った。

【0156】

(二次反応工程)

ジアリルビスフェノール F を 93.0 g (0.31 mol) の代わりにビスフェノール F (群栄化学工業株式会社製、商品名 (BPF-SG)) を 213.6 g (1.07 mol) 用いたことを除いて、実施例 1 の二次反応工程と同様の操作を行い、末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂を得た。

30

【0157】

(エステル化工程)

塩化ベンゾイルを 14.4 g の代わりに塩化ベンゾイルを 15.8 g 用いたこと、及び、トリエチルアミンを 10.4 g の代わりにトリエチルアミンを 11.4 g 用いたことを除いて、実施例 1 のエステル化工程と同様の操作を行い、トルエン中にエステル基含有カーボネート樹脂 2 を含む樹脂溶液を得た。以下、「エステル基含有カーボネート樹脂 2」を、「カーボネート樹脂 2」と略記することがある。

40

【0158】

〔比較例 1〕

実施例 1 のジアリルビスフェノール F の合成、一次反応工程、及び二次反応工程と同様の操作を行うことにより、末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂 C 1 を得た。

【0159】

〔比較例 2〕

実施例 2 の一次反応工程、及び二次反応工程と同様の操作を行うことにより、末端にフェノール性水酸基を有するカーボネート樹脂 C 2 を得た。

【0160】

50

< カーボネート樹脂の分析 >

カーボネート樹脂 1 及び 2 の分子量分布、並びにカーボネート樹脂 C 1 及び C 2 の分子量分布、軟化点、及び熔融粘度を分析した。

【 0 1 6 1 】

〔重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分散度 (M_w / M_n)〕

ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いることにより、カーボネート樹脂 1 の分子量分布を分析した。GPC の条件は、以下の通りであった。

GPC 測定装置：東ソー株式会社製、商品名「HLC - 8120GPC」(「HLC」は同社の登録商標)

カラム：3つのカラムを連結したカラム(それぞれ東ソー株式会社製、商品名「TSK gel G3000HHR」、商品名「TSK gel G2000HHR」、商品名「TSK gel G2000HHR」、「TSK gel」は同社の登録商標)

10

【 0 1 6 2 】

カーボネート樹脂 2、並びにカーボネート樹脂 C 1 及び C 2 についても、カーボネート樹脂 1 と同様に分子量分布を分析した。カーボネート樹脂 1 及び 2、並びにカーボネート樹脂 C 1 及び C 2 の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分散度 (M_w / M_n) を表 1 に示す。

【 0 1 6 3 】

また、カーボネート樹脂 1 及び 2 のエステル基当量、並びにカーボネート樹脂 C 1 及び C 2 の水酸基当量を表 1 に示す。なお、当量は、下記式に基づき、算出された。

20

当量 (g / eq) = $M_n / 2$

【 0 1 6 4 】

〔軟化点〕

JIS K 6910 に準拠する方法により、カーボネート樹脂 C 1 及び C 2 の軟化点を分析した。カーボネート樹脂 C 1 及び C 2 の軟化点を表 1 に示す。

【 0 1 6 5 】

〔熔融粘度〕

熔融粘度計 (ブルックフィールド社製、商品名「CAP2000 VISCOMETER」) を用いることにより、カーボネート樹脂 C 1 及び C 2 の、200 における熔融粘度を、せん断速度 12.5 s^{-1} の条件で分析した。カーボネート樹脂 C 1 及び C 2 の熔融粘度を表 1 に示す。

30

【 0 1 6 6 】

〔溶液粘度〕

E 型粘度計を用い、実施例 1 のカーボネート樹脂 1 を含む樹脂溶液の溶液粘度を、溶液温度 25、せん断速度 0.33 s^{-1} の条件で評価した。せん断速度 0.33 s^{-1} に代えて、せん断速度 0.05 s^{-1} に変更したことを除いて、実施例 1 と同様にして、実施例 2 のカーボネート樹脂 2 を含む樹脂溶液の溶液粘度を測定した。

【 0 1 6 7 】

40

【表 1】

表1 カーボネート樹脂の分析結果

カーボネート樹脂		1	2	C1	C2
重量平均分子量 Mw		11002	4352	10620	4296
数平均分子量 Mn		2447	2236	2342	2138
分散度 Mw/Mn		4.496	1.946	4.534	2.009
当量 (g/eq)	エステル基	1223.5	1118	—	—
	水酸基	—	—	1171	1069
軟化点(°C)		—	—	105.1	110.5
熔融粘度(Pa・s)		—	—	1.25	0.649
溶液粘度(Pa・s)		3.29	0.2	—	—

10

【0168】

＜樹脂ワニス、フィルムの製造＞

20

製造したカーボネート樹脂を含む樹脂ワニスを製造し、当該樹脂ワニスを用いて樹脂フィルム及び硬化物を製造した。

【0169】

〔原料〕

樹脂ワニスを製造するための原料として、以下のエポキシ樹脂を用いた。

エポキシ樹脂1：オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、商品名「EOCN1020」、エポキシ基当量：199 g/eq）

エポキシ樹脂2：フェノールビフェニレン型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、商品名「NC-3000H」、エポキシ基当量：290 g/eq）

エポキシ樹脂3：ビスフェノールF型エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製、商品名「エピコート828」、エポキシ基当量：208 g/eq）

30

【0170】

〔樹脂ワニス1〕

固形分、つまり、実施例1のカーボネート樹脂1が100 gとなる量の樹脂溶液と、16.3 gのエポキシ樹脂1と、触媒として、これら樹脂の固形分量に対して0.5質量%の含有量に相当するジメチルアミノピリジンとを、溶剤であるメチルエチルケトンに溶解して混合し、固形分の濃度が50重量%の樹脂ワニス1を製造した。

【0171】

〔フィルム1〕

樹脂ワニス1をPETフィルム上に塗布し、80 のオーブンで1時間プレ乾燥させた。次いで、180 まで1時間かけて昇温し、180 で5時間乾燥することでフィルム1を得た。

40

【0172】

〔フィルム2〕

16.3 gのエポキシ樹脂1に代えて、23.7 gのエポキシ樹脂2を用いたことを除いて、フィルム1と同様の操作を行い、フィルム2を得た。

【0173】

〔フィルム3〕

100 gのカーボネート樹脂1に代えて、固形分として91.6 gのカーボネート樹脂2を含む樹脂溶液を用いて樹脂ワニス2を製造し、当該樹脂ワニス2を用いたこと以外は

50

フィルム 1 と同様の操作を行い、フィルム 3 を得た。

【 0 1 7 4 】

〔フィルム 4〕

16.3 g のエポキシ樹脂 1 に代えて、23.7 g のエポキシ樹脂 2 を用いたことを除いて、フィルム 3 と同様の操作を行い、フィルム 4 を得た。

【 0 1 7 5 】

〔フィルム 5〕

16.3 g のエポキシ樹脂 1 に代えて、17.0 g のエポキシ樹脂 3 を用いたことを除いて、フィルム 3 と同様の操作を行い、フィルム 5 を得た。

【 0 1 7 6 】

〔フィルム C 1〕

比較例として、100 g のカーボネート樹脂 C 1 と、25.0 g のエポキシ樹脂 2 と、これら樹脂の固形分量に対して 2.0 質量 % の含有量に相当するトリフェニルホスフィンとを、溶剤であるメチルエチルケトンに溶解して混合し、固形分の濃度が 60 重量 % の樹脂ワニス C 1 を製造した。樹脂ワニス C 1 を PET フィルム上に塗布し、80 のオーブンで 1 時間プレ乾燥させた。次いで、180 まで 1 時間かけて昇温し、180 で 5 時間乾燥することでフィルム C 1 を得た。

【 0 1 7 7 】

〔フィルム C 2〕

比較例として、100 g のカーボネート樹脂 C 1 に代えて、87.6 g のカーボネート樹脂 C 2 を用い、25.0 g のエポキシ樹脂 2 に代えて、15.6 g のエポキシ樹脂 3 を用いたことを除いて、フィルム C 1 と同様の操作を行い、フィルム C 2 を得た。

【 0 1 7 8 】

< フィルムの分析 >

フィルム 1 ~ 5、並びにフィルム C 1 及び C 2 のガラス転移温度、5 % 熱分解温度、常温線膨張係数、及び誘電特性を分析した。

【 0 1 7 9 】

〔ガラス転移温度〕

フィルム 1 を幅 10.0 mm × 長さ 5.5 mm × 厚さ 0.05 mm の大きさに加工し、測定試料とした。この測定試料について、粘弾性測定装置（株式会社日立ハイテクサイエンス製、商品名「DMA 7100」）を用いることにより、周波数 10 Hz、2 / 分の昇温速度で 30 ~ 400 の範囲で $\tan \delta$ （損失係数）を測定し、当該 $\tan \delta$ からガラス転移温度 T_g を求めた。

【 0 1 8 0 】

フィルム 2 ~ 5、並びにフィルム C 1 及び C 2 についても、フィルム 1 と同様にガラス転移温度 T_g を求めた。フィルム 1 ~ 5、並びにフィルム C 1 及び C 2 のガラス転移温度 T_g を表 2 に示す。

【 0 1 8 1 】

〔5 % 熱分解温度〕

フィルム 1 を微粉砕し、測定試料とした。この測定試料について、示差熱重量同時測定装置（セイコーインスツルメンツ株式会社製、商品名「TG/DTA 6300」）を用いることにより、大気雰囲気下で 10 / 分の昇温速度で 30 ~ 800 の範囲で熱重量減少を測定し、5 % 熱分解温度を求めた。

【 0 1 8 2 】

フィルム 2 ~ 5、並びにフィルム C 1 及び C 2 についても、フィルム 1 と同様に 5 % 熱分解温度を求めた。フィルム 1 ~ 5、並びにフィルム C 1 及び C 2 の 5 % 熱分解温度を表 2 に示す。

【 0 1 8 3 】

〔常温線膨張係数〕

フィルム 1 を幅 5.0 mm × 長さ 5.0 mm × 厚さ 0.05 mm の大きさに加工し、測

10

20

30

40

50

定試料とした。この測定試料について、熱機械分析装置（株式会社日立ハイテクサイエンス製、商品名「TMA7100」）を用いることにより、2 / 分の昇温速度で30 ~ 400 の範囲で測定試料の熱膨張を測定し、常温線膨張係数を求めた。なお、常温線膨張係数は、30 での線膨張係数を示す。

【0184】

フィルム2 ~ 5、並びにフィルムC1及びC2についても、フィルム1と同様に常温線膨張係数を求めた。フィルム1 ~ 5、並びにフィルムC1及びC2の常温線膨張係数を表2に示す。

【0185】

〔誘電特性〕

フィルム1を幅3.0mm×長さ50.0mm×厚さ0.05mmの大きさに加工し、測定試料とした。この測定試料について、空洞共振摂動法により、周波数10GHzにおける比誘電率 ϵ_r 、及び誘電正接 $\tan \delta$ を求めた。

【0186】

フィルム2 ~ 5、並びにフィルムC1及びC2についても、フィルム1と同様に比誘電率 ϵ_r 、及び誘電正接 $\tan \delta$ を求めた。フィルム1 ~ 5、並びにフィルムC1及びC2の比誘電率 ϵ_r 、及び誘電正接 $\tan \delta$ を表2に示す。

【0187】

【表2】

表2 フィルムの分析結果

フィルム		1	2	3	4	5	C1	C2
樹脂ワニス	カーボネート樹脂	1	1	2	2	2	C1	C2
	エポキシ樹脂	1	2	1	2	3	2	3
ガラス転移温度T _g (°C)		93.4	100.6	102.3	90.8	93.8	104.6	106.1
5%熱分解温度(°C)		324.3	341.5	318.5	337.5	318.3	347.2	323.4
常温線膨張係数(ppm)		114.1	129.3	71.9	90.9	138.0	105.9	82.5
誘電特性	比誘電率—10GHz ϵ_r	2.68	2.63	2.72	2.76	2.66	2.70	2.68
	誘電正接—10GHz $\tan \delta$	0.0061	0.0058	0.0042	0.0041	0.0043	0.0074	0.0057

【0188】

表2に示すように、カーボネート樹脂1及び2は、硬化剤として使用でき、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物、すなわちフィルム1 ~ 5を形成することができた。

【0189】

また、表1に示すように、カーボネート樹脂1及び2は、エステル基当量が1000g / eq以上と大きく、カーボネート樹脂の数平均分子量当たりのエステル基が少ないにも関わらず、カーボネート樹脂1及び2は、低誘電率及び低誘電正接を示す硬化物を形成することができた。

【産業上の利用可能性】

【0190】

本発明の一態様に係るエステル基含有カーボネート樹脂は、半導体封止材、電気絶縁材料、銅張り積層板用樹脂、レジスト、電子部品の封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、ビルドアップ積層板材料、及びFRP等の幅広い用途において利用することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

化学工業株式会社内

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特表昭 5 7 - 5 0 2 2 6 1 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 8 9 9 6 7 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 8 9 9 6 6 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 8 9 9 6 5 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 2 8 1 3 5 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 5 7 5 8 9 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 4 7 5 8 8 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G
C 0 8 J