

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6425112号
(P6425112)

(45) 発行日 平成30年11月21日 (2018.11.21)

(24) 登録日 平成30年11月2日 (2018.11.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 8/24 (2006.01)

C O 8 G 8/24

C O 8 G 59/32 (2006.01)

C O 8 G 59/32

C O 8 G 61/02 (2006.01)

C O 8 G 61/02

H O 1 L 23/29 (2006.01)

H O 1 L 23/30

R

H O 1 L 23/31 (2006.01)

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2014-115236 (P2014-115236)
 (22) 出願日 平成26年6月3日 (2014.6.3)
 (65) 公開番号 特開2015-164997 (P2015-164997A)
 (43) 公開日 平成27年9月17日 (2015.9.17)
 審査請求日 平成29年3月14日 (2017.3.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-118233 (P2013-118233)
 (32) 優先日 平成25年6月4日 (2013.6.4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-20822 (P2014-20822)
 (32) 優先日 平成26年2月5日 (2014.2.5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000165000
 群栄化学工業株式会社
 群馬県高崎市宿大類町700番地
 (73) 特許権者 591147694
 大阪ガスケミカル株式会社
 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108578
 弁理士 高橋 詔男
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多価ヒドロキシ樹脂及びエポキシ樹脂、並びに、熱硬化性成形材料及び半導体封止材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表される化合物 (a) と、

フェノール類 (b) と、

下記一般式 (3) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物 (c) と、

を反応させて得られる多価ヒドロキシ樹脂であって、

前記化合物 (a) と前記フェノール類 (b) と前記化合物 (c) との混合割合が、モル比で、

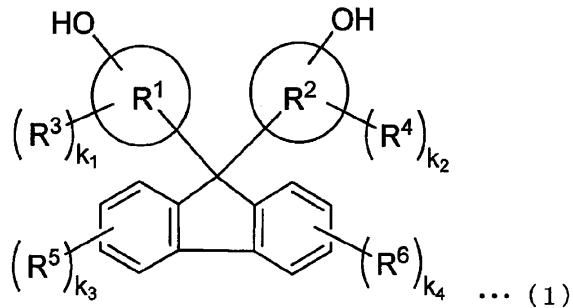
$$\text{化合物 (a) / フェノール類 (b) } = 0.01 \sim 2.5$$

であり、かつ、

$$\text{化合物 (c) / [化合物 (a) + フェノール類 (b)] } = 0.01 \sim 0.8$$

であることを特徴とする多価ヒドロキシ樹脂。

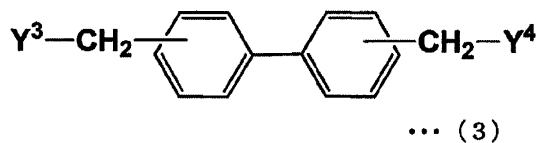
【化 1】



10

[式中、環 R^1 及び環 R^2 は、それぞれ独立にベンゼン環又はナフタレン環を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基又はヒドロキシ基を示す。 k_1 及び k_2 は、それぞれ独立に 0 又は 1 である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に置換基を示す。 k_3 及び k_4 は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数である。]

【化 2】



20

[式中、 $Y^3 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を示す。]

【請求項 2】

分散度 [質量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n)] が 2 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の多価ヒドロキシ樹脂。

【請求項 3】

前記フェノール類 (b) が、1 価のフェノール類であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の多価ヒドロキシ樹脂。

【請求項 4】

30

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の多価ヒドロキシ樹脂をエポキシ化したことを特徴とするエポキシ樹脂。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の多価ヒドロキシ樹脂及び請求項 4 に記載のエポキシ樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上を含有することを特徴とする熱硬化性成形材料。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の熱硬化性成形材料であることを特徴とする半導体封止材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、多価ヒドロキシ樹脂及びエポキシ樹脂、並びに、熱硬化性成形材料及び半導体封止材に関する。

【背景技術】

【0002】

電子材料の分野においては、半導体チップや接続部材を種々の外部環境 (温度、湿度、応力など) から保護するため、エポキシ樹脂及び硬化剤等を含有する半導体封止材 (熱硬化性成形材料) が用いられている。そして、近年では、半導体の高集積化、高性能化等が進み、前記熱硬化性成形材料に対する要求特性がより一層厳しくなっている。

【0003】

前記熱硬化性成形材料としては、従来、フェノール類とホルムアルデヒド類とを反応さ

50

せて得られるフェノール縮合体（多価ヒドロキシ樹脂）、及びエポキシ樹脂を含有する組成物が用いられている。このフェノール縮合体（多価ヒドロキシ樹脂）の硬化物は、吸水率が高くて耐湿性が低く、また難燃性も低いため、年々、その使用量が減少傾向にあった。

かかる硬化物の耐湿性や難燃性の改善を目的として、たとえば特許文献 1 には、フェノール類とビス（メトキシメチル）ピフェニルとを反応させて得られるフェノールノボラック縮合体（多価ヒドロキシ樹脂）、及びエポキシ樹脂を含有する組成物が提案されている。

【 0 0 0 4 】

また、硬化物の耐熱性の向上を目的として、たとえば特許文献 2 には、硬化剤として、2 価フェノール類及び 1 価フェノール類と、ピフェニル化合物と、を反応させて得られるフェノールノボラック樹脂（多価ヒドロキシ樹脂）を用いる方法が提案されている。この方法によれば、硬化剤の構造中に多価ヒドロキシモノマーを導入することで、硬化物は、架橋密度が高まるためにガラス転移温度が高くなり、耐熱性が向上する。

また、硬化物の耐熱性の向上を図るため、硬化剤として、ナフトールと縮合剤とを反応させて得られるナフトール系の多価ヒドロキシ樹脂を用いる方法も提案されている。しかし、このナフトール系の多価ヒドロキシ樹脂は、軟化点及び熔融粘度が高く、半導体封止材の流動性等の点で使いにくい、という不具合があった。加えて、ナフトール系の多価ヒドロキシ樹脂の製造では、硬化時にガス化して臭気や汚染の点で問題となるナフトールを除去する操作が必要となるが、ナフトールは、沸点が高く、系外への除去が困難であった。

かかるナフトール系の多価ヒドロキシ樹脂における不具合等を改善するため、ナフトール及びフェノールの混合物と、縮合剤と、を反応させて得られるノボラック樹脂を多価ヒドロキシ樹脂として用いる方法が提案されている（特許文献 3、4 参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開平 8 - 1 4 3 6 4 8 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 3 - 4 3 9 5 8 号公報

【 特許文献 3 】 特開平 4 - 1 6 1 4 1 9 号公報

【 特許文献 4 】 特開平 6 - 1 2 8 3 6 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 2 に記載された方法においては、硬化剤の水酸基当量の低下に伴い、硬化物は吸水率が増加しやすく耐湿性に劣るという問題がある。

また、特許文献 1、3、4 に記載された方法では、硬化物の曲げ弾性率が低いため、硬化の際に割れを生じやすい等の問題がある。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性及び耐湿性が従来品と比べて同等以上に良好であり、高い曲げ弾性率を示す熱硬化性成形材料を調製でき、熔融粘度の低い多価ヒドロキシ樹脂を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

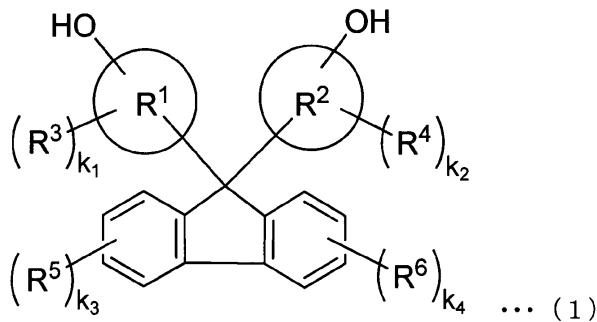
【 0 0 0 7 】

上記の課題を解決するため、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、下記一般式（1）で表される化合物（a）と、フェノール類（b）と、下記一般式（3）で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物（c）と、を反応させて得られる多価ヒドロキシ樹脂であって、前記化合物（a）と前記フェノール類（b）と前記化合物（c）との混合割合が、モル比で、 $\text{化合物（a）} / \text{フェノール類（b）} = 0.01 \sim 2.5$ であり、かつ、 $\text{化合物（c）} / [\text{化合物（a）} + \text{フェノール類（b）}] = 0.01 \sim 0.8$ であることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

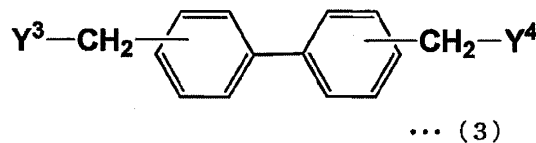
【 化 1 】



[式中、環 R^1 及び環 R^2 は、それぞれ独立にベンゼン環又はナフタレン環を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基又はヒドロキシ基を示す。 k_1 及び k_2 は、それぞれ独立に 0 又は 1 である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に置換基を示す。 k_3 及び k_4 は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数である。]

【 0 0 0 9 】

【 化 2 】



[式中、 $Y^3 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を示す。]

【 0 0 1 0 】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂においては、分散度 [質量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n)] が 2 以下であることが好ましい。

また、本発明の多価ヒドロキシ樹脂においては、前記フェノール類 (b) が、1 価のフェノール類であることが好ましい。

30

【 0 0 1 1 】

また、本発明のエポキシ樹脂は、前記本発明の多価ヒドロキシ樹脂をエポキシ化したことを特徴とする。

また、本発明の熱硬化性成形材料は、前記本発明の多価ヒドロキシ樹脂、及び前記本発明のエポキシ樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上を含有することを特徴とする。

また、本発明の半導体封止材は、前記本発明の熱硬化性成形材料であることを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、耐熱性及び耐湿性が従来品と比べて同等以上に良好であり、高い曲げ弾性率を示す熱硬化性成形材料を調製でき、かつ、軟化点及び熔融粘度の低い多価ヒドロキシ樹脂を提供できる。

40

また、本発明によれば、該多価ヒドロキシ樹脂をエポキシ化したエポキシ樹脂を提供できる。

また、本発明によれば、耐熱性及び耐湿性が従来品と比べて同等以上に良好であり、高い曲げ弾性率を示す熱硬化性成形材料、及びこれからなる半導体封止材を提供できる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 3 】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、一般式 (1) で表される化合物 (a) と、フェノール類 (b) と、一般式 (2) で表される化合物、一般式 (3) で表される化合物及びホルム

50

アルデヒドからなる群より選ばれる 1 種以上の化合物 (c) と、を反応させて得られるものである。

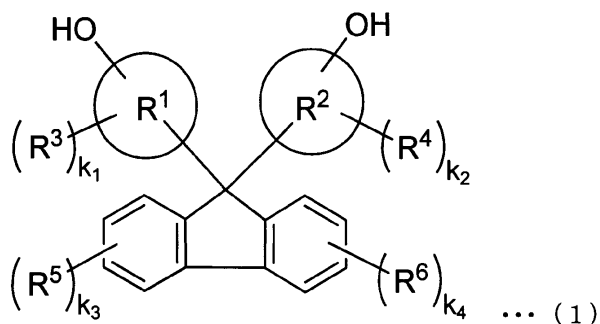
【 0 0 1 4 】

< 化合物 (a) >

本発明において、化合物 (a) は、下記一般式 (1) で表される化合物である。

【 0 0 1 5 】

【 化 3 】



[式中、環 R^1 及び環 R^2 は、それぞれ独立にベンゼン環又はナフタレン環を示す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基又はヒドロキシ基を示す。 k_1 及び k_2 は、それぞれ独立に 0 又は 1 である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に置換基を示す。 k_3 及び k_4 は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数である。]

【 0 0 1 6 】

前記式 (1) 中、環 R^1 及び環 R^2 は、それぞれ独立にベンゼン環又はナフタレン環を示す。環 R^1 及び環 R^2 は、互いに同一の構造であっても異なる構造であってもよく、なかでも互いに同一の構造であることが好ましい。

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基又はヒドロキシ基を示し、互いに同一であっても異なってもよく、なかでも互いに同一であることが好ましい。

k_1 及び k_2 は、それぞれ独立に 0 又は 1 である。

環 R^1 及び環 R^2 において、ヒドロキシ基の結合位置は、特に限定されるものではないが、特に、環 R^1 又は環 R^2 がベンゼン環である場合、ベンゼン環がフルオレン骨格に結合した位置 (このベンゼン環上の炭素原子を 1 位とする) に対して 3 位 (メタ位) 又は 4 位 (パラ位) にヒドロキシ基が少なくとも結合していることが好ましく、4 位 (パラ位) にヒドロキシ基が少なくとも結合していることがより好ましい。

【 0 0 1 7 】

前記式 (1) 中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に置換基を示す。 R^5 又は R^6 で示される置換基としては、特に限定されず、シアノ基、炭化水素基などが挙げられる。この炭化水素基としては、アルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基 (たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基など) がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。 R^5 及び R^6 は、互いに同一であっても異なってもよい。

フルオレン骨格を構成するベンゼン環に対する R^5 又は R^6 の結合位置は、特に限定されない。

k_3 及び k_4 は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数であり、0 又は 1 が好ましく、0 が特に好ましい。

k_3 が 2 以上である場合、複数の R^5 は、互いに同一であっても異なってもよい。

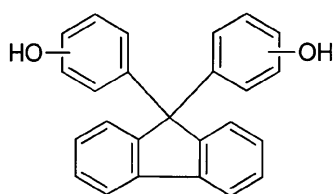
k_4 が 2 以上である場合、複数の R^6 は、互いに同一であっても異なってもよい。

【 0 0 1 8 】

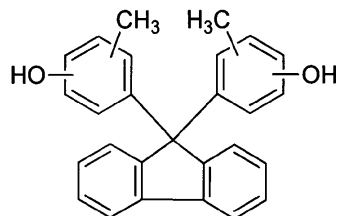
以下に化合物 (a) の好適な具体例を示す。

【 0 0 1 9 】

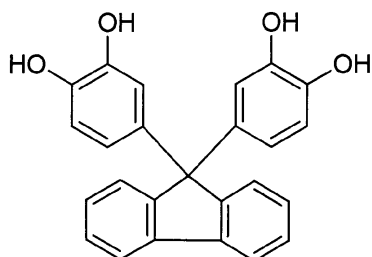
【化 4】



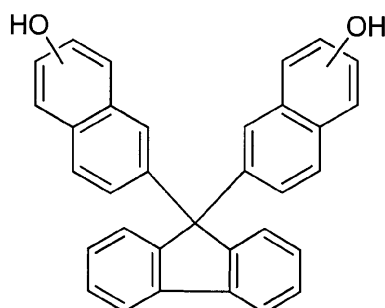
ビスフェノールフルオレン



ビスクレゾールフルオレン



ビスカテコールフルオレン



ビスナフトールフルオレン

10

【 0 0 2 0 】

化合物 (a) は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

化合物 (a) としては、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン、ビスカテコールフルオレン及びビスナフトールフルオレンからなる群より選択される 1 以上の化合物が好ましく、これらのなかでも、化合物 (c) との反応性が良く、硬化物にした際、耐熱性、耐湿性及び難燃性のバランスが特に優れていることから、ビスフェノールフルオレンが特に好ましい。

【 0 0 2 1 】

< フェノール類 (b) >

本発明において、フェノール類 (b) は、化合物 (a) 以外の、フェノール性水酸基を有する化合物をいう。

フェノール類 (b) としては、化合物 (c) と反応させて多価ヒドロキシ樹脂が得られるものであればよく、フェノール、レゾルシン、カテコール、ヒドロキノン、ピロガロール等の無置換フェノール類；クレゾール、エチルフェノール、n - プロピルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール等の一置換フェノール類；キシレノール、メチルプロピルフェノール、ジプロピルフェノール、ジブチルフェノール、グアヤコール、グエトール等の二置換フェノール類；トリメチルフェノール等の三置換フェノール類；ナフトール、メチルナフトール等のナフトール類；ビスフェノール A、ビスフェノール F 等のビスフェノール類などが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

フェノール類 (b) は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

フェノール類 (b) としては、化合物 (c) との反応性の観点から、下記一般式 (4) で表される化合物が好ましい。

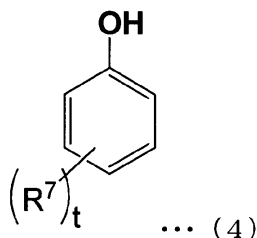
【 0 0 2 3 】

20

30

40

【化 5】



[式中、 R^7 はメチル基又はヒドロキシ基を示す。t は 0 ~ 2 の整数である。t が 2 である場合、複数の R^7 は、互いに同一であっても異なってもよい。]

10

【 0 0 2 4 】

また、フェノール類 (b) としては、硬化物の吸水率が低いこと、及び、硬化の際の高温条件下で硬化物がより割れにくいことから、1 価のフェノール類が好ましい。

フェノール類 (b) は、上記のなかでも、1 価のフェノール類であって前記一般式 (4) で表される化合物 (式中の R^7 がメチル基、t は 0 ~ 2 の整数) を用いることがより好ましく、そのなかでも、安価であり、反応性が良く、硬化物にした際に難燃性に優れ、大量に使用しても容易にリサイクル可能であることから、フェノールが特に好ましい。

ここでいう「1 価のフェノール類」とは、芳香環 1 個あたりに結合しているヒドロキシ基が 1 個の芳香族ヒドロキシ化合物をいう。したがって、本発明においてビスフェノール類は 1 価のフェノール類に包含される。

20

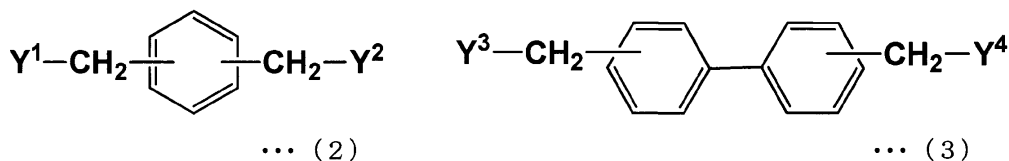
【 0 0 2 5 】

< 化合物 (c) >

本発明において、化合物 (c) は、下記の一般式 (2) で表される化合物、一般式 (3) で表される化合物及びホルムアルデヒドからなる群より選ばれる 1 種以上の化合物である。

【 0 0 2 6 】

【化 6】



30

[式中、 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を示す。]

【 0 0 2 7 】

前記式 (2) 中、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を示し、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がさらに好ましく、メトキシ基が特に好ましい。 Y^1 及び Y^2 は、化合物 (a) とフェノール類 (b) との反応性、及びその反応の制御のしやすさの観点から、互いに同一であることが好ましい。

40

前記式 (3) 中、 Y^3 及び Y^4 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を示し、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がさらに好ましく、メトキシ基が特に好ましい。 Y^3 及び Y^4 は、化合物 (a) とフェノール類 (b) との反応性、及びその反応の制御のしやすさの観点から、互いに同一であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

前記式 (2) で表される化合物のなかで好適なものとしては、1, 4 - ビス (アルコキ

50

シメチル)キシレン、1,2-ビス(アルコキシメチル)キシレン、1,3-ビス(アルコキシメチル)キシレン; 1,4-ビス(ハロゲン化メチル)キシレン、1,2-ビス(ハロゲン化メチル)キシレン、1,3-ビス(ハロゲン化メチル)キシレンなどが挙げられる。

前記式(3)で表される化合物のなかで好適なものとしては、4,4'-ビス(アルコキシメチル)ビフェニル、2,2'-ビス(アルコキシメチル)ビフェニル、2,4'-ビス(アルコキシメチル)ビフェニル; 4,4'-ビス(ハロゲン化メチル)ビフェニル、2,2'-ビス(ハロゲン化メチル)ビフェニル、2,4'-ビス(ハロゲン化メチル)ビフェニルなどが挙げられる。

【0029】

10

ホルムアルデヒドは、固形のものを用いてもよく、水溶液にして用いてもよい。なかでも、安価であり、反応の制御が容易である点から、水溶液にして用いることが好ましい。

【0030】

化合物(c)は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

化合物(c)としては、硬化物の耐湿性及び耐熱性がより高まることから、一般式(2)で表される化合物、一般式(3)で表される化合物が好ましい。そのなかでも、取り扱いが容易であり、安価で容易に入手できることから1,4-ビス(アルコキシメチル)キシレン、4,4'-ビス(アルコキシメチル)ビフェニル、1,4-ビス(ハロゲン化メチル)キシレン、4,4'-ビス(ハロゲン化メチル)ビフェニルがより好ましい。

【0031】

20

(多価ヒドロキシ樹脂の製造方法)

本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、たとえば、化合物(a)とフェノール類(b)と化合物(c)とを、必要に応じて酸性触媒の存在下で反応させることにより製造できる。

前記化合物(a)と前記フェノール類(b)と前記化合物(c)との混合割合については以下の通りである。

【0032】

化合物(a)とフェノール類(b)とのモル比が、化合物(a)/フェノール類(b) = 0.01 ~ 2.5であり、好ましくは0.02 ~ 1であり、より好ましくは0.03 ~ 0.5であり、特に好ましくは0.05 ~ 0.3である。

かかる化合物(a)とフェノール類(b)とのモル比が前記範囲で小さいほど、多価ヒドロキシ樹脂の溶融粘度の低粘度化を図りやすい。かかる化合物(a)とフェノール類(b)とのモル比が下限値未満であると、硬化物の耐湿性及び耐熱性の向上効果が得られにくい。また、硬化物の難燃性の向上効果も得られにくい。一方、かかる化合物(a)とフェノール類(b)とのモル比が上限値を超えると、多価ヒドロキシ樹脂の溶融粘度が高くなりすぎるおそれがある。

30

【0033】

化合物(c)と、化合物(a)及びフェノール類(b)の合計と、のモル比が、化合物(c)/[化合物(a)+フェノール類(b)] = 0.01 ~ 0.8であり、好ましくは0.05 ~ 0.5であり、より好ましくは0.1 ~ 0.3である。

かかる化合物(c)と該合計とのモル比が下限値未満であると、歩留りが低下しやすくなる。また、軟化点が低くなり、多価ヒドロキシ樹脂表面がベタついて取り扱いにくくなる。一方、かかる化合物(c)と該合計とのモル比が上限値を超えると、多価ヒドロキシ樹脂の分散度が大きくなり、溶融粘度が高くなりすぎるおそれがある。

40

【0034】

化合物(a)とフェノール類(b)と化合物(c)とを反応させる際、化合物(c)として、前記式(2)中の Y^1 もしくは Y^2 、又は、前記式(3)中の Y^3 もしくは Y^4 がハロゲン原子である化合物を用いる場合、酸性触媒は必ずしも必要ではない。すなわち、酸性触媒を添加しなくても、化合物(a)とフェノール類(b)と化合物(c)との反応が進行する。

化合物(c)として、前記式(2)中の Y^1 もしくは Y^2 、又は、前記式(3)中の Y

50

³ もしくは Y^4 がハロゲン原子でない（すなわち、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、又はヒドロキシ基である）化合物を用いる場合、酸性触媒の存在下で、化合物（a）とフェノール類（b）と化合物（c）との反応が進行する。

化合物（c）としてホルムアルデヒドを用いる場合、酸性触媒の存在下で、化合物（a）とフェノール類（b）と化合物（c）との反応が進行する。

酸性触媒としては、特に制限はなく、無機酸、有機酸を用いることができ、具体的には、塩酸、硫酸、リン酸、3 - フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化亜鉛などの無機酸；シュウ酸、トリフルオロ酢酸、p - トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。

酸性触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

10

酸性触媒の使用量は、化合物（a）とフェノール類（b）と化合物（c）との合計 100 質量部に対して 0.01 ~ 2 質量部が好ましく、0.1 ~ 1 質量部がより好ましい。酸性触媒の使用量が好ましい下限値未満であると、反応速度が遅くなりやすく、一方、好ましい上限値を超えると、反応が急激に進み、反応をコントロールすることが難しくなる。

【0035】

化合物（a）とフェノール類（b）と化合物（c）とを反応（一括反応）させる際、反応温度は、10 ~ 250 であることが好ましく、60 ~ 180 であることがより好ましい。反応温度が好ましい下限値未満であると、反応の進行が遅くなりやすく、一方、反応温度が好ましい上限値を超えると、反応をコントロールすることが難しくなり、多価ヒドロキシ樹脂が安定的に得られにくい。一括反応の反応時間は、1 ~ 20 時間であることが好ましく、3 ~ 10 時間であることがより好ましい。反応時間が好ましい下限値未満であると、未反応成分が残りやすく、一方、反応時間が好ましい上限値を超えると、生産性が低下しやすい。

20

【0036】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂を製造する方法としては、上述の方法に限定されず、化合物（a）と化合物（c）とを、必要に応じて酸性触媒の存在下で反応させた後、フェノール類（b）を反応させることによって製造できる。

【0037】

化合物（a）と化合物（c）とを反応させる際、反応温度は、10 ~ 250 であることが好ましく、60 ~ 180 であることがより好ましい。反応温度が好ましい下限値未満であると、反応の進行が遅くなりやすく、一方、反応温度が好ましい上限値を超えると、反応をコントロールすることが難しくなる。化合物（a）と化合物（c）との反応時間は、1 ~ 20 時間であることが好ましく、2 ~ 8 時間であることがより好ましい。反応時間が好ましい下限値未満であると、未反応成分が残りやすく、一方、反応時間が好ましい上限値を超えると、生産性が低下しやすい。

30

【0038】

化合物（a）と化合物（c）とを反応させた後にフェノール類（b）を反応させる際、反応温度は、10 ~ 250 であることが好ましく、60 ~ 180 であることがより好ましい。反応温度が好ましい下限値未満であると、反応の進行が遅くなりやすく、一方、反応温度が好ましい上限値を超えると、反応をコントロールすることが難しくなる。フェノール類（b）を反応させる際の反応時間は、1 ~ 20 時間であることが好ましく、1 ~ 8 時間であることがより好ましい。反応時間が好ましい下限値未満であると、未反応成分が残りやすく、一方、反応時間が好ましい上限値を超えると、生産性が低下しやすい。

40

【0039】

また、本発明の多価ヒドロキシ樹脂を製造する際、化合物（c）は、所定の配合量の全部を一度に加えてもよく、分割して加えることもできる。

また、化合物（a）は、それ自体が高い耐熱性を有することから、未反応の化合物（a）が残存しても必ずしも除去する必要がない。

【0040】

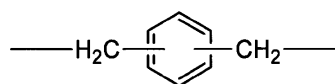
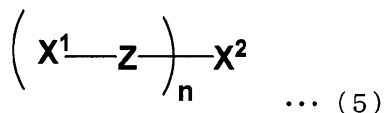
本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、上述の（多価ヒドロキシ樹脂の製造方法）により、た

50

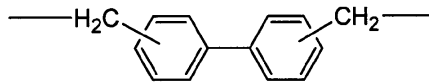
例えば下記一般式（５）で表される樹脂が得られる。

【００４１】

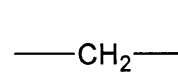
【化７】



... (6)



... (7)



... (8)

10

〔式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に化合物（ａ）に由来する基、及び／又は、フェノール類（ｂ）に由来する基を示す。Ｚは、前記の化学式（６）、化学式（７）又は化学式（８）で表される２価の連結基を示す。ｎは１～１５の整数である。〕

【００４２】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂の分散度〔質量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ）〕は、２以下であることが好ましく、１．５以下であることがより好ましく、１．０１～１．４であることがさらに好ましく、１．１～１．４であることが特に好ましい。多価ヒドロキシ樹脂の分散度が前記の好ましい範囲であると、多価ヒドロキシ樹脂の軟化点と溶融粘度を低く調整しやすい。

20

多価ヒドロキシ樹脂の分散度を、前記の好ましい範囲に制御するには、化合物（ａ）とフェノール類（ｂ）と化合物（ｃ）との混合割合を考慮しつつ化合物（ｃ）の使用量を増減させる方法などを用いればよい。

【００４３】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂の質量平均分子量（ M_w ）は、３５０～１５００であることが好ましく、４００～１０００であることがより好ましい。多価ヒドロキシ樹脂の M_w が前記の好ましい範囲であると、多価ヒドロキシ樹脂の軟化点と溶融粘度を低く調整しやすい。

多価ヒドロキシ樹脂の M_w を、前記の好ましい範囲に制御するには、化合物（ａ）とフェノール類（ｂ）と化合物（ｃ）との混合割合を考慮しつつ化合物（ｃ）の使用量を増減させる方法などを用いればよい。

30

【００４４】

本発明において、質量平均分子量（ M_w ）及び分散度は、標準物質をポリスチレンとしたゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定される値を示す。

【００４５】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、軟化点が６０～１６０の範囲であるものが好ましく、６５～１１０の範囲であるものがより好ましい。多価ヒドロキシ樹脂の軟化点が好ましい下限値以上であると、硬化物のガラス転移温度が高まり、硬化物の耐熱性がより向上する。一方、多価ヒドロキシ樹脂の軟化点が好ましい上限値以下であると、多価ヒドロキシ樹脂の溶融粘度を低減しやすい。

40

ここで「軟化点」は、ＪＩＳ Ｋ ６９１０に準拠した方法により測定される値を示す。

【００４６】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、溶融粘度が３０００ｍＰａ・ｓ以下のものが好ましく、１０００ｍＰａ・ｓ以下のものがより好ましく、２０～５００ｍＰａ・ｓの範囲であるものがさらに好ましい。多価ヒドロキシ樹脂の溶融粘度が好ましい上限値以下であると、熱硬化性成形材料の流動性が高まって成形しやすくなる。

ここで「溶融粘度」は、粘度計（ブルックフィールド社製のＣＡＰ２０００ ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ）を使用し、温度条件を１５０に設定することにより測定される値を示す

50

。

【0047】

以上説明した本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、エポキシ樹脂用の硬化剤、エポキシ樹脂の原料等として用いることができる。

【0048】

(エポキシ樹脂用の硬化剤としての用途)

本発明の多価ヒドロキシ樹脂と、エポキシ樹脂と、を混合することにより、半導体封止材になり得る熱硬化性成形材料を調製できる。

本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、分子内にフルオレン骨格を有する。このため、該多価ヒドロキシ樹脂を熱硬化性成形材料に用いた場合、その硬化物は、常温条件下での硬度が高まり、物理的な衝撃などに強い。また、その硬化物は、高い曲げ弾性率を示し、加熱されることで柔軟性が増すため、硬化の際に割れを生じにくい。加えて、その硬化物は、高い難燃性が維持される。

また、本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、フルオレン骨格の導入によって、その嵩高い構造により分子運動が抑制されることから、熱硬化性成形材料に用いた場合、その硬化物のガラス転移温度が高まり、硬化物は耐熱性がより向上する。

また、本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、化合物(a)とフェノール類(b)と化合物(c)との混合割合の制御によって溶融粘度が低減されることから、熱硬化性成形材料の調製において、充填剤(フィラー)多く配合できる。加えて、フルオレン骨格の導入によって水酸基当量が高くなっていることから、硬化物の吸水率が低減し、硬化物は耐湿性が高まる。さらに、本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、溶融粘度が低いことにより、濾過処理を良好に行うことができるため、金属異物が十分に除去される。

【0049】

熱硬化性成形材料の原料としてのエポキシ樹脂には、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ピフェニル型などの従来公知のものを用いることができる。

該エポキシ樹脂と本発明の多価ヒドロキシ樹脂との混合割合は、諸特性(耐熱性、耐湿性、強度など)に優れることから、エポキシ樹脂中のエポキシ基当量と、多価ヒドロキシ樹脂中の水酸基当量とが当量比で、水酸基/エポキシ基 = 0.8 ~ 1.2 であることが好ましく、0.9 ~ 1 であることがより好ましい。

【0050】

熱硬化性成形材料は、多価ヒドロキシ樹脂とエポキシ樹脂以外に、その他成分を含有してもよい。

その他成分としては、本発明の多価ヒドロキシ樹脂以外の硬化剤、充填剤(フィラー)、硬化促進剤、離型剤、表面処理剤、着色剤、可撓性付与剤などが挙げられる。

【0051】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂以外の硬化剤としては、従来公知のフェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂などが挙げられる。

充填剤(フィラー)としては、結晶性シリカ粉、溶融性シリカ粉、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、炭酸カルシウム粉等が挙げられ、結晶性シリカ粉、溶融性シリカ粉が好ましい。

熱硬化性成形材料中の充填剤の含有割合は、50 ~ 95 質量%が好ましく、75 ~ 90 質量%がより好ましい。充填剤の含有割合が好ましい下限値以上であれば、硬化の際、熱膨張の発生が抑制される。一方、充填剤の含有割合が好ましい上限値以下であれば、十分な流動性が得られ、成形性が向上する。本発明の多価ヒドロキシ樹脂を用いると、従来よりも多量の充填剤を安定に配合することができると共に、熱硬化性成形材料の流動性が優れ、金型への充填性なども向上する。

【0052】

硬化促進剤としては、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ィン、トリ-p-トリルホスフィン、亜リン酸トリフェニルなどのリン化合物；2

- メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、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 - エチル - 4 - メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；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、 α - メチルベンジルメチルアミンなどの三級アミン類；1, 8 - ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデセン - 7、1, 8 - ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデセン - 7の有機酸塩類などが挙げられる。

離型剤としては、たとえばカルナバワックス等の各種ワックス類などが挙げられる。

表面処理剤としては公知のシランカップリング剤など、着色剤としてはカーボンブラックなど、可撓性付与剤としてはシリコーン樹脂、ブタジエン - アクリロニトリルゴムなど、がそれぞれ挙げられる。

10

【0053】

熱硬化性成形材料の硬化は、温度を100～200 に制御して行うことが好ましい。

硬化操作の一例としては、いったん前記の好適な温度で30秒間以上、1時間以下の硬化を行った後、さらに、前記の好適な温度で1～20時間の後硬化を行う方法が挙げられる。

【0054】

(エポキシ樹脂の原料としての用途)

本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、エポキシ化してエポキシ樹脂(以下「エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂」ともいう。)として用いることができる。

該エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂を、従来公知のエポキシ樹脂用の硬化剤、又は本発明の多価ヒドロキシ樹脂と反応させることにより硬化物が得られる。この硬化物は、耐熱性及び耐湿性が従来品と比べて同等以上に良好であり、高い曲げ弾性率を示す。

20

かかるエポキシ化多価ヒドロキシ樹脂は、たとえば、本発明の多価ヒドロキシ樹脂を、塩基性触媒の存在下、エピハロヒドリンと反応させることにより得られる。

塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；水酸化アンモニウム；ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン類等が挙げられる。塩基性触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

塩基性触媒の使用量は、多価ヒドロキシ樹脂の水酸基当量に対して1.0～4.5 mol量が好ましく、2.0～3.0 mol量がより好ましい。

30

多価ヒドロキシ樹脂とエピハロヒドリンとを反応させる際、反応温度は、30～160であることが好ましく、40～150であることがより好ましく、50～120であることがさらに好ましく、反応時間は、3～20時間であることが好ましく、5～10時間であることがより好ましい。

【実施例】

【0055】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例1、2、4～6、8、9、11～13、15、17、18、20、21、23は参考例である。

40

<評価>

本実施例において、多価ヒドロキシ樹脂及びエポキシ化多価ヒドロキシ樹脂についての質量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)及び溶融粘度は、以下の方法によりそれぞれ測定した。多価ヒドロキシ樹脂についての軟化点は、以下の方法により測定した。

また、熱硬化性成形材料(硬化後)についてのガラス転移温度、吸水率及び曲げ弾性率は、以下の方法によりそれぞれ測定した。

【0056】

[質量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)]

多価ヒドロキシ樹脂及びエポキシ化多価ヒドロキシ樹脂のMw、Mw/Mnは、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した。具体的には、下記のGPC測定装置及びカラムを

50

使用し、標準物質をポリスチレンとして測定した。

多価ヒドロキシ樹脂の M_w 、 M_w / M_n を測定する場合：

GPC 測定装置：東ソー社製の HLC 8120 GPC。

カラム：TSK gel G3000H + G2000H + G2000H。

エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂の M_w 、 M_w / M_n を測定する場合：

GPC 測定装置：東ソー社製の HLC 8320 GPC。

カラム：TSK gel GMHHR L + GMHHR L。

【0057】

[軟化点]

多価ヒドロキシ樹脂の軟化点 () は、JIS K 6910 に準拠した方法により測定した。 10

【0058】

[溶融粘度]

多価ヒドロキシ樹脂及びエポキシ化多価ヒドロキシ樹脂の溶融粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) は、粘度計 (ブルックフィールド社製の CAP 2000 VISCOMETER) を使用し、温度条件を 150 に設定することにより測定した。

【0059】

[ガラス転移温度]

熱硬化性成形材料 (硬化後) のガラス転移温度 () は、熱硬化性成形材料 (硬化前) をトランスファー成形 (175 - 120 秒間) することによって作製した試験片 (幅 2 mm × 長さ 30 mm × 厚さ 1 mm) を 180 - 5 時間で後硬化させたものについて、粘弾性スペクトロメーター (セイコーインスツルメンツ製の DMS 110) を使用し、10 / 分の昇温速度で 30 ~ 300 の範囲を測定することにより求めた。 20

このガラス転移温度が高いほど、耐熱性に優れていることを意味する。

【0060】

[吸水率]

熱硬化性成形材料 (硬化後) の吸水率 (%) は、熱硬化性成形材料 (硬化前) をトランスファー成形 (175 - 120 秒間) することによって作製した吸水率評価用の試験片 (直径 50 mm、厚さ 3 mm) を 180 - 5 時間で後硬化させたものについて、一定量の純水を入れたプレッシャーコッカーを使用し、121 の水中で 20 時間経過前後の質量変化を測定することにより算出した。 30

この吸水率が低いほど、耐湿性に優れていることを意味する。

【0061】

[曲げ弾性率]

熱硬化性成形材料 (硬化後) の曲げ弾性率 (MPa) は、熱硬化性成形材料 (硬化前) をトランスファー成形 (175 - 120 秒間) することによって作製した試験片 (幅 10 mm × 長さ 64 mm × 厚さ 4 mm) を 180 - 5 時間で後硬化させたものについて、JIS K 7197 に準拠した方法により測定した。

この曲げ弾性率が高いほど、硬化の際に割れを生じにくいことを意味する。

【0062】

<多価ヒドロキシ樹脂の製造例>

(実施例 1)

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた内容量 1 L のガラス製フラスコに、ビスフェノールフルオレン 140 g (0.4 mol) と、フェノール 329 g (3.5 mol) と、1, 4 - ビス (メトキシメチル) キシレン 166 g (1.0 mol) とを入れて混合し、この溶液にパラトルエンスルホン酸 0.6 g を添加し、150 にて 3 時間反応させた (一括反応)。このとき発生するメタノールは系外へ除去した。反応終了後、95 まで冷却し、48 質量% KOH 水溶液で中和した。未反応フェノールモノマーを除去した後、水洗し、多価ヒドロキシ樹脂を得た。

【0063】

(実施例 2)

実施例 1 において、フェノールの配合量を 611 g (6.5 mol)、パラトルエン
スルホン酸の添加量を 0.9 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして多価ヒドロキシ樹
脂を得た。

【0064】

(実施例 3)

実施例 2 において、1,4-ビス(メトキシメチル)キシレン 166 g (1.0 mol)
の代わりに 4,4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル 242 g (1.0 mol) を
配合した以外は、実施例 2 と同様にして多価ヒドロキシ樹脂を得た。

【0065】

(実施例 4)

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた内容量 1 L のガラス製フラスコに、ビスフェノール
フルオレン 210.0 g (0.6 mol) と、フェノール 639.2 g (6.8 mol)
と、ホルマリン(ホルムアルデヒドの 37 体積%水溶液) 81.1 g (ホルムアルデヒド
1.0 mol) とを入れて混合し、この溶液にシュウ酸 3.8 g を添加し、還流にて 5 時
間反応させた(一括反応)。反応終了後、水洗し、未反応フェノールモノマーを除去し、
多価ヒドロキシ樹脂を得た。

【0066】

(実施例 5)

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた内容量 1 L のガラス製フラスコに、ビスフェノール
フルオレン 140 g (0.4 mol) と、1,4-ビス(メトキシメチル)キシレン 166 g (1.0 mol) とを入れて混合し、この溶液にパラトルエンスルホン酸 0.6 g を
添加し、140 にて 2 時間反応させた。このとき発生するメタノールは系外へ除去した。
次に、フェノール 329 g (3.5 mol) を添加し、さらに 150 にて 1.5 時間
反応させた(フェノール後添加)。このとき発生するメタノールは系外へ除去した。反応
終了後、95 まで冷却し、48 質量% KOH 水溶液で中和した。未反応フェノールモノ
マーを除去した後、水洗し、多価ヒドロキシ樹脂を得た。

【0067】

(実施例 6)

実施例 5 において、フェノールの配合量を 611 g (6.5 mol) に変更した以外は
、実施例 5 と同様にして多価ヒドロキシ樹脂を得た。

【0068】

(実施例 7)

実施例 6 において、1,4-ビス(メトキシメチル)キシレン 166 g (1.0 mol)
の代わりに 4,4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル 242 g (1.0 mol) を
配合した以外は、実施例 6 と同様にして多価ヒドロキシ樹脂を得た。

【0069】

(比較例 1)

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた内容量 1 L のガラス製フラスコに、フェノール 235 g (2.5 mol) と、1,4-ビス(メトキシメチル)キシレン 166 g (1.0 mol) とを入れて混合し、この溶液にパラトルエンスルホン酸 0.4 g を添加し、150 にて 3 時間反応させた。このとき発生するメタノールは系外へ除去した。反応終了後、95 まで冷却し、48 質量% KOH 水溶液で中和した。未反応モノマーを除去した後、水洗し、多価ヒドロキシ樹脂を得た。

【0070】

(比較例 2)

比較例 1 において、1,4-ビス(メトキシメチル)キシレン 166 g (1.0 mol)
の代わりに 4,4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル 242 g (1.0 mol) を
配合し、さらに、フェノールの配合量を 376 g (4.0 mol) 及びパラトルエンスル
ホン酸の添加量を 0.6 g にそれぞれ変更した以外は、比較例 1 と同様にして多価ヒドロ

10

20

30

40

50

キシ樹脂を得た。

【 0 0 7 1 】

(比較例 3)

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた内容量 1 L のガラス製フラスコに、化合物 (a) の比較品 (化合物 (a ')) として 2 - ナフトール 1 0 8 g (0 . 6 m o l) と、フェノール 2 4 4 . 4 g (2 . 6 m o l) と、1 , 4 - ビス (メトキシメチル) キシレン 1 6 6 g (1 m o l) とを入れて混合し、この溶液にパラトルエンスルホン酸 0 . 5 g を添加し、1 1 0 で保持しながら 2 時間反応させ、さらに 1 5 0 にて 1 . 5 時間反応させた。このとき発生するメタノールは系外へ除去した。反応終了後、9 5 まで冷却し、4 8 質量 % K O H 水溶液で中和した。未反応モノマーを除去した後、水洗し、多価ヒドロキシ樹脂を得た。反応終了時の未反応 2 - ナフトールは 2 . 3 質量 % であった。

10

【 0 0 7 2 】

各例で得られた多価ヒドロキシ樹脂について、質量平均分子量 (M w) 、分散度 (M w / M n) 、軟化点及び溶融粘度をそれぞれ測定した結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

多価ヒドロキシ樹脂		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
化合物(a)	ビスフェノールフルオレン (mol)	0.4	0.4	0.4	0.6	0.4	0.4	0.4			
化合物(a')	2-ナフトール (mol)										0.6
化合物(b)	フェノール (mol)	3.5	6.5	6.5	6.8	3.5	6.5	6.5	2.5	4.0	2.6
化合物(c)	1,4-ビス(メトキシメチル)キシレン (mol)	1.0	1.0			1.0	1.0		1.0		1.0
	4,4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニル (mol)			1.0				1.0		1.0	
	ホルムアルデヒド (mol)				1.0						
	化合物(a)/化合物(b) 化合物(c)/[化合物(a)+化合物(b)]	0.11 0.26	0.062 0.14	0.062 0.14	0.088 0.14	0.11 0.26	0.062 0.14	0.062 0.14	0 0.40	0 0.25	— —
製造方法		一括反応	一括反応	一括反応	一括反応	フェノール後添加	フェノール後添加	フェノール後添加	—	—	—
質量平均分子量 (Mw)		633	498	502	487	673	616	621	801	616	821
分散度 (Mw/Mn)		1.28	1.14	1.18	1.05	1.33	1.22	1.25	1.53	1.23	1.53
軟化点 (°C)		85	73	77	81	87	80	82	69	69	75
溶融粘度 (mPa·s)		200	70	90	50	220	120	150	90	90	200

【0074】

< 熱硬化性成形材料の製造例 (1) >

(実施例 8 ~ 14、比較例 4 ~ 6)

表 2 に示す組成に従い、各原料を混合して熱硬化性成形材料 (1) ~ (10) をそれぞれ調製した。

エポキシ樹脂及び多価ヒドロキシ樹脂は、エポキシ樹脂中のエポキシ基当量と、多価ヒドロキシ樹脂中の水酸基当量と、の当量比が 1 となるように配合量を設定した。

使用した原料を以下に示す。

エポキシ樹脂：フェノールノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬製の商品名「EOCN

10

20

30

40

50

1020」。

多価ヒドロキシ樹脂：上記の実施例1～7及び比較例1～3でそれぞれ製造したもの。

球状シリカ：充填剤、龍森製の商品名「MSR-2212」。

トリフェニルホスフィン：硬化促進剤、試薬。

カルナバワックス：離型剤、日本ワックス製。

【0075】

得られた熱硬化性成形材料(1)～(10)について、ガラス転移温度、吸水率及び曲げ弾性率をそれぞれ測定した結果を表2に示した。

【0076】

【表2】

熱硬化性成形材料	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
エポキシ樹脂 (g)	34.1	36.7	35.2	45.1	32.6	34.9	33.9	36.0	28.5	29.0
多価ヒドロキシ樹脂 (実施例1) (g)	30.0									
多価ヒドロキシ樹脂 (実施例2) (g)		30.0								
多価ヒドロキシ樹脂 (実施例3) (g)			30.0							
多価ヒドロキシ樹脂 (実施例4) (g)				30.0						
多価ヒドロキシ樹脂 (実施例5) (g)					30.0					
多価ヒドロキシ樹脂 (実施例6) (g)						30.0				
多価ヒドロキシ樹脂 (実施例7) (g)							30.0			
多価ヒドロキシ樹脂 (比較例1) (g)								30.0		
多価ヒドロキシ樹脂 (比較例2) (g)									30.0	
多価ヒドロキシ樹脂 (比較例3) (g)										30.0
球状シリカ (g)	256.6	266.7	260.8	298.8	250.5	259.8	255.6	264.0	233.8	237.0
トリフェニルホスフィン (g)	0.7	0.7	0.7	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6
カルナバワックス (g)	3.2	3.3	3.3	3.7	3.1	3.3	3.3	3.3	2.9	3.0
ガラス転移温度 (°C)	174	165	169	179	175	171	173	150	155	144
吸水率 (%)	0.43	0.44	0.43	0.45	0.44	0.44	0.43	0.46	0.45	0.45
曲げ弾性率 (MPa)	15226	14724	15339	15877	15785	14873	15429	11636	12257	12597

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

表 1、2 の結果から、本発明を適用した実施例 1 ～ 7 の多価ヒドロキシ樹脂によれば、軟化点及び溶融粘度が低いこと、加えて、耐熱性及び耐湿性に優れ、高い曲げ弾性率を示す熱硬化性成形材料 (1) ～ (7) を調製できたことが確認できる。

【 0 0 7 8 】

< エポキシ樹脂 (エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂) の製造例 >

(実施例 1 5)

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた内容量 5 0 0 m L のガラス製フラスコに、実施例 2 で得られた多価ヒドロキシ樹脂 1 9 9 . 2 g と、エピクロロヒドリン 5 5 5 . 1 g と、メチルエチルケトン 2 1 6 . 3 g とを加え、6 0 まで加熱して溶解させた。これらを強く攪拌しながら、6 0 で 1 8 0 分間かけて NaOH フレーク 1 2 0 g (多価ヒドロキシ樹脂の水酸基当量に対して 2 . 5 m o l 量) を加えた後、6 5 で 1 8 0 分間反応させた。ここで得られた反応液は乳白濁色であった。この反応液にメチルエチルケトン 4 0 0 m L を加えて 8 0 に加熱し、セライトろ過を行った。その後、メチルイソブチルケトンとイオン交換水とにより洗浄を行った。

次に、3 0 質量 % NaOH 水溶液 8 0 0 g を加え、7 0 で 6 0 分間攪拌して閉環反応を行った。該閉環反応後の反応液を、イオン交換水で 3 回以上洗浄した後、減圧濃縮し、8 0 で 1 5 時間真空乾燥してエポキシ樹脂 (エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂) を得た。

【 0 0 7 9 】

(実施例 1 6)

実施例 1 5 において、実施例 2 で得られた多価ヒドロキシ樹脂 1 9 9 . 2 g の代わりに実施例 3 で得られた多価ヒドロキシ樹脂 2 3 7 . 6 g を配合した以外は、実施例 1 5 と同様にしてエポキシ樹脂 (エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂) を得た。

【 0 0 8 0 】

(実施例 1 7)

実施例 1 5 において、実施例 2 で得られた多価ヒドロキシ樹脂 1 9 9 . 2 g の代わりに実施例 4 で得られた多価ヒドロキシ樹脂 1 5 9 . 6 g を配合した以外は、実施例 1 5 と同様にしてエポキシ樹脂 (エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂) を得た。

【 0 0 8 1 】

各例で得られたエポキシ樹脂 (エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂) について、質量平均分子量 (M w) 、分散度 (M w / M n) 及び溶融粘度をそれぞれ測定した結果を表 3 に示した。得られたエポキシ樹脂 (エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂) は、いずれも室温 (2 3) 下で、粘性の高い液体であった。

【 0 0 8 2 】

【表 3】

エポキシ樹脂 (エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂)	実施例 15	実施例 16	実施例 17
エポキシ樹脂の原料	実施例2の多価 ヒドロキシ樹脂	実施例3の多価 ヒドロキシ樹脂	実施例4の多価 ヒドロキシ樹脂
質量平均分子量 (Mw)	455	560	297
分散度 (Mw/Mn)	1. 42	1. 37	1. 16
溶融粘度 (mPa・s)	50	80	50

【 0 0 8 3 】

< 熱硬化性成形材料の製造例 (2) >

(実施例 1 8 ～ 2 3)

表 4 に示す組成に従い、各原料を混合して熱硬化性成形材料 (1 1) ～ (1 6) をそれぞれ調製した。

エポキシ樹脂及び多価ヒドロキシ樹脂は、エポキシ樹脂中のエポキシ基当量と、多価ヒドロキシ樹脂中の水酸基当量と、の当量比が1となるように配合量を設定した。

使用した原料を以下に示す。

エポキシ樹脂：上記の実施例15～17でそれぞれ製造したエポキシ化多価ヒドロキシ樹脂。

多価ヒドロキシ樹脂：上記の実施例2～4でそれぞれ製造したもの、及びフェノールノボラック樹脂（群栄化学工業株式会社製の商品名「PSM-4261」）。

球状シリカ：充填剤、龍森製の商品名「MSR-2212」。

トリフェニルホスフィン：硬化促進剤、試薬。

カルナバワックス：離型剤、日本ワックス製。

10

【0084】

得られた熱硬化性成形材料（11）～（16）について、ガラス転移温度、吸水率及び曲げ弾性率をそれぞれ測定した結果を表4に示した。

【0085】

【表4】

熱硬化性成形材料	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
エポキシ樹脂（実施例15）（g）	66.9			42.3		
エポキシ樹脂（実施例16）（g）		78.9			41.8	
エポキシ樹脂（実施例17）（g）			58.6			46.2
多価ヒドロキシ樹脂（実施例2）（g）				30.0		
多価ヒドロキシ樹脂（実施例3）（g）					30.0	
多価ヒドロキシ樹脂（実施例4）（g）						30.0
多価ヒドロキシ樹脂（フェノールノボラック樹脂、商品名「PSM-4261」）（g）	30.0	30.0	30.0			
球状シリカ（g）	387.6	435.6	354.4	289.2	287.2	304.8
トリフェニルホスフィン（g）	1.3	1.6	1.2	0.9	0.8	0.9
カルナバワックス（g）	5.7	6.4	5.2	4.3	4.2	4.5
ガラス転移温度（℃）	149	148	162	148	156	143
吸水率（％）	0.47	0.42	0.47	0.48	0.43	0.48
曲げ弾性率（MPa）	17918	15822	17937	18552	15891	18001

20

30

【0086】

表3、4の結果から、本発明を適用した実施例15～17のエポキシ樹脂（エポキシ化多価ヒドロキシ樹脂）によれば、溶融粘度が低いこと、加えて、耐熱性及び耐湿性が比較例4～6の熱硬化性成形材料と比べて同等以上に良好であり、より高い曲げ弾性率を示す熱硬化性成形材料（11）～（16）を調製できたことが確認できる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 天野 達
群馬県高崎市宿大類町 7 0 0 番地 群栄化学工業株式会社内
- (72)発明者 阿部 幸雄
群馬県高崎市宿大類町 7 0 0 番地 群栄化学工業株式会社内
- (72)発明者 濱田 和樹
大阪府大阪市西区千代崎三丁目南 2 番 3 7 号 大阪ガスケミカル株式会社内
- (72)発明者 塚田 慎一郎
大阪府大阪市西区千代崎三丁目南 2 番 3 7 号 大阪ガスケミカル株式会社内
- (72)発明者 安田 祐一郎
大阪府大阪市西区千代崎三丁目南 2 番 3 7 号 大阪ガスケミカル株式会社内
- (72)発明者 宮内 信輔
大阪府大阪市西区千代崎三丁目南 2 番 3 7 号 大阪ガスケミカル株式会社内
- (72)発明者 長嶋 太一
大阪府大阪市西区千代崎三丁目南 2 番 3 7 号 大阪ガスケミカル株式会社内

審査官 大久保 智之

- (56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 7 4 0 0 0 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 7 4 2 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 8 5 4 7 0 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 5 7 5 4 4 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 0 6 5 6 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 8