

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年6月23日(23.06.2011)

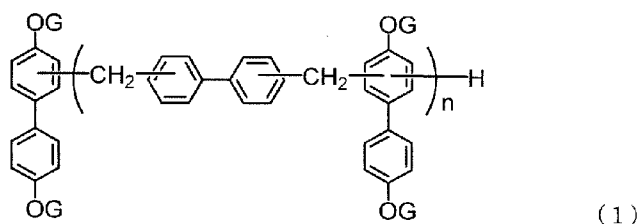
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/074517 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/072334
- (22) 国際出願日: 2010年12月13日(13.12.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-282740 2009年12月14日(14.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梶 正史 (KAJI Masasi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 大神 浩一郎 (OGAMI Koichiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 T K K 西新橋ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, EPOXY RESIN COMPOSITION USING SAME, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂、その製造方法、それを用いたエポキシ樹脂組成物および硬化物



(57) Abstract: Provided is an epoxy resin which has a low viscosity and exhibits excellent handleability in a solid state and which has excellent performances such as heat resistance, moisture resistance and thermal conductivity. The epoxy resin is useful in various fields such as lamination, molding, casting, and adhesive bonding. Also provided are both an epoxy resin composition using the epoxy resin and a cured product. The epoxy resin is a crystalline epoxy resin that is represented by general formula (1) and exhibits an endothermic peak temperature of 100 to 150°C assignable to the melting point in the differential scanning calorimetry. Further, the epoxy resin composition comprises the epoxy resin and a curing agent as the essential components. In general formula (1), n is 0.2 to 4.0 on average; and G is a glycidyl group.

(57) 要約: 低粘度性および固体としての取扱い性に優れるとともに、耐熱性、耐湿性、および熱伝導性にも優れた性能を有し、積層、成形、注型、接着等の用途に有用なエポキシ樹脂およびそれを用いたエポキシ樹脂組成物、硬化物を提供する。本発明のエポキシ樹脂は、下記一般式(1)で表され、示差走査熱量分析における融点に基づく吸熱ピーク温度が100~150°Cの範囲にある結晶性を有するエポキシ樹脂である。また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、このエポキシ樹脂と硬化剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物である。一般式(1)において、nは平均値として0.2~4.0を示し、Gはグリシジル基を示す。



WO 2011/074517 A1

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂、その製造方法、それを用いたエポキシ樹脂組成物および硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、結晶性のエポキシ樹脂、その製造方法、それを用いたエポキシ樹脂組成物および硬化物に関する。

背景技術

[0002] 近年、特に先端材料分野の進歩にともない、より高性能なベース樹脂の開発が求められている。例えば、半導体封止の分野においては、車載用半導体の進展により、高耐熱性、熱分解安定性に優れたベース樹脂が求められている。その一方、高密度実装化も進展していることから、無機フィラーの高充填率化が指向され、ベース樹脂の低粘度化も強く求められている。また、過酷な使用環境に対応するための高温信頼性の向上が要求されており、放熱性向上の観点から熱伝導率の向上も要求されている。

[0003] しかしながら、従来より知られているエポキシ樹脂にはこれらの要求を満足するものは未だ見出されていない。例えば、特許文献1には、耐熱性、耐湿性に優れたものとしてナフトールアラルキル型エポキシ樹脂が提案されているが、耐熱性の点で十分ではない上に、粘度が高く無機フィラーの高充填率化に適さない。また、耐熱性に優れたものとして、特許文献2には、4,4'-ジヒドロキシビフェニルをp-キシリレン基で連結したアラルキル型のエポキシ樹脂が開示されているが、耐湿性、難燃性に問題がある。特許文献3には、ビスフェノール化合物をビフェニレン基で連結した構造を持つビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂が開示されているが、結晶性を持たない樹脂状物であり、粘度および軟化点が高くなり成形性に問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平1-252624号公報

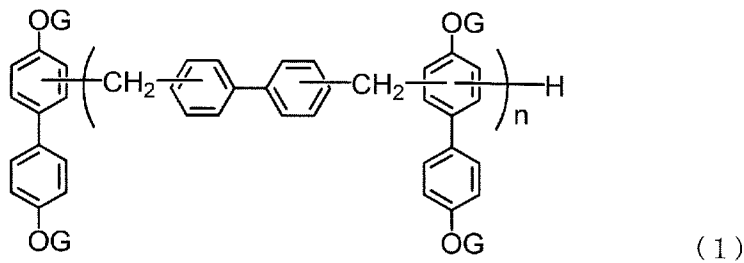
特許文献2：特開平4-255714号公報

特許文献3：特開平8-239454号公報

発明の概要

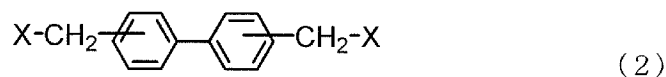
[0005] 従って本発明の目的は、低粘度性および固体としての取扱い性に優れるとともに、耐熱性、耐湿性、および熱伝導性にも優れた性能を有し、積層、成形、注型、接着等の用途に有用なエポキシ樹脂およびそれを用いたエポキシ樹脂組成物並びにその硬化物を提供することにある。

[0006] すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表され、示差走査熱量分析における融点に基づく吸熱ピーク温度が100~150℃の範囲にある結晶性を有するエポキシ樹脂に関する。

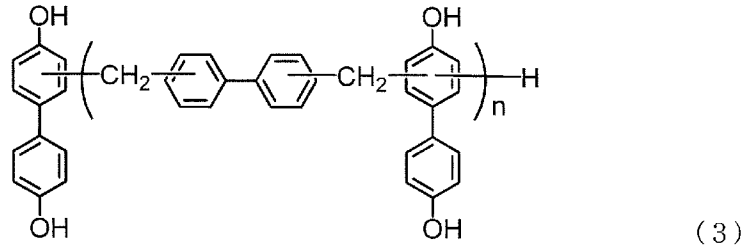


(但し、nは平均値として0.2~4.0を示し、Gはグリシジル基を示す。)

[0007] また本発明は、4,4'-ジヒドロキシビフェニル1モルに対して、下記一般式(2)で表されるビフェニル系縮合剤を0.1~0.4モルを反応させて下記一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂とした後、これとエピクロロヒドリンを反応させて得られる示差走査熱量分析における融点に基づく吸熱ピーク温度が100~150℃の範囲にある結晶性を有するエポキシ樹脂に関する。



(但し、Xは水酸基、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。)



(但し、nは平均値として0.2～4.0を示す。)

[0008] さらに本発明は、エポキシ樹脂及び硬化剤よりなるエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂成分として、上記のエポキシ樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物、及びそれを硬化してなる硬化物に関する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]参考例1で得られた樹脂のGPCチャートである。
 [図2]実施例1で得られた樹脂のGPCチャートである。
 [図3]実施例1で得られた樹脂のDSCチャートである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0011] 本発明のエポキシ樹脂は、一般式(1)で表され、繰り返し単位nの値が異なる成分の混合物である。ここで、nは平均値として0.2～4.0を示す。これより小さいと結晶性が強くなるとともに融点が高くなり、取扱い性が低下する。これより大きいと結晶性が低下するとともに、粘度が高くなり成形性が低下する。低粘度性、取扱い性および成形性の観点から、n=0体の含有率が、30～60%の範囲にあるものが好ましい。本明細書でいうnの平均値は数平均値をいう。

[0012] 本発明のエポキシ樹脂は、結晶性を有しており、固体の状態では結晶化している。この結晶固体を、昇温速度10℃/分で測定した示差走査熱量分析における融点に基づく吸熱ピークの温度が100～150℃、好ましくは1

20～150℃の範囲にあるものである。これより高いとエポキシ樹脂組成物を調整する際の硬化剤との相溶性が低下し、これより低いとエポキシ樹脂組成物のブロッキング等の問題が発生し、取扱い性が低下する。エポキシ樹脂の結晶状態によっては、融点のピークが複数見られる場合があるが、ここで言う吸熱ピーク温度は、最も大きなピークに対応したものを指している。ピークの吸熱量は、結晶性の程度を示しているものと考えられるが、通常、樹脂成分換算で20～80 J/gの範囲である。これより小さいと結晶性の程度が低く取扱い性が低下する。

[0013] 本発明のエポキシ樹脂は、一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂とエピクロロヒドリンを反応させることにより得られるが、エポキシ樹脂の発明においては、製造方法はこれに限定されない。しかし、製造方法の発明を説明することによって、本発明のエポキシ樹脂の理解が容易となるので、エポキシ樹脂の原料となる多価ヒドロキシ樹脂およびエポキシ樹脂の製造方法から説明する。

[0014] 一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂は、nの値が異なる成分の混合物であり、nは平均値として0.2～4.0である。これより小さいと結晶性が強くなり、エポキシ樹脂を合成する際のエピクロロヒドリンへの溶解性が低下するとともに、得られたエポキシ樹脂の融点が高くなり、取扱い性が低下する。これより大きいと結晶性が低下するとともに、粘度が高くなり成形性が低下する。低粘度性、取扱い性および成形性の観点から、n=0体の含有率が、30～60%の範囲にあるものが好ましい。

[0015] このような多価ヒドロキシ樹脂は、4,4'-ジヒドロキシビフェニルに、一般式(2)で表されるビフェニル系縮合剤を反応させることにより得られる。

[0016] 一般式(2)において、Xは水酸基、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。具体的には、4,4'-ビスヒドロキシメチルビフェニル、4,4'-ビスクロロメチルビフェニル、4,4'-ビスブromoメチルビフェニル、4,4'-ビスメトキシメチルビフェニル、4,4'-ビスエト

キシメチルビフェニルが挙げられる。反応性の観点からは、4, 4'-ビスヒドロキシメチルビフェニル、4, 4'-ビスクロロメチルビフェニルが好ましく、イオン性不純分低減の観点からは、4, 4'-ビスヒドロキシメチルビフェニル、4, 4'-ビスメトキシメチルビフェニルが好ましい。

[0017] 反応させる際のモル比は、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル1モルに対して、ビフェニル系縮合剤が1モル以下でなければならず、一般的には0.1~0.5モルの範囲であり、より好ましくは0.2~0.4モルの範囲である。これより少ないと結晶性が強くなり、エポキシ樹脂を合成する際のエピクロロヒドリンへの溶解性が低下するとともに、得られたエポキシ樹脂の融点が高くなり、取扱い性が低下する。また、これより多いと樹脂の結晶性が低下するとともに軟化点および熔融粘度が高くなり、取扱い作業性、成形性に支障をきたす。

[0018] また、縮合剤として4, 4'-ビスクロロメチルビフェニルを用いる際には、無触媒下で反応させることもできるが、通常は、本縮合反応は酸性触媒の存在下に行う。この酸性触媒としては、周知の無機酸、有機酸より適宜選択することができ、例えば、塩酸、硫酸、燐酸等の鉱酸や、ギ酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタスルホン酸、トリフルオロメタスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、あるいは固体酸等が挙げられる。

[0019] この反応は10~250℃で1~20時間行われる。また、反応の際にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のアルコール類や、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物等を溶媒として使用することができる。反応終了後、必要に応じて溶媒、又は縮合反応により生成する水、アルコール類は除去される。

[0020] このようにして得られた多価ヒドロキシ樹脂は、エポキシ樹脂の原料として用いられる以外に、エポキシ樹脂硬化剤としても使用することができる。また、さらにヘキサミン等の硬化剤と組み合わせることにより、フェノール

樹脂成形材料としても応用できる。

- [0021] 一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂とエピクロルヒドリンとの反応による本発明のエポキシ樹脂の製造方法について説明する。この反応は周知のエポキシ化反応と同様に行うことができる。
- [0022] 例えば、一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂を過剰のエピクロルヒドリンに溶解した後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の存在下に50~150℃、好ましくは60~120℃の範囲で1~10時間反応させる方法が挙げられる。この際のエピクロルヒドリンの使用量は、多価ヒドロキシ樹脂中の水酸基1モルに対して0.8~2モル、好ましくは0.9~1.2モルの範囲である。反応終了後過剰のエピクロルヒドリンを留去し、残留物をトルエン、メチルイソブチルケトン等の溶媒に溶解し、濾過し、水洗して無機塩を除去し、次いで溶媒を留去することにより前記一般式(1)で表される目的のエポキシ樹脂を得ることができる。エポキシ化反応を行う際に、四級アンモニウム塩等の触媒を用いてもよい。
- [0023] 本発明のエポキシ樹脂の純度、特に加水分解性塩素量は、適用する電子部品の信頼性向上の観点より少ない方がよい。特に限定するものではないが、好ましくは1000ppm以下、さらに好ましくは500ppm以下である。なお、本発明でいう加水分解性塩素とは、以下の方法により測定された値をいう。すなわち、試料0.5gをジオキササン30mlに溶解後、1N-KOH、10mlを加え30分間煮沸還流した後、室温まで冷却し、さらに80%アセトン水100mlを加え、0.002N-AgNO₃水溶液で電位差滴定を行い得られる値である。
- [0024] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、エポキシ樹脂と硬化剤を含み、エポキシ樹脂成分として上記一般式(1)のエポキシ樹脂を含む。
- [0025] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、必須成分として使用される一般式(1)のエポキシ樹脂以外に、分子中にエポキシ基を2個以上有する通常の他のエポキシ樹脂を併用してもよい。例を挙げれば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシジフ

エニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビフェノール、レゾルシン、カテコール、*t*-ブチルカテコール、*t*-ブチルヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 8-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 8-ジヒドロキシナフタレン、上記ジヒドロキシナフタレンのアリル化物又はポリアリル化物、アリル化ビスフェノールA、アリル化ビスフェノールF、アリル化フェノールノボラック等の2価のフェノール類、あるいは、フェノールノボラック、ビスフェノールAノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*m*-クレゾールノボラック、*p*-クレゾールノボラック、キシレノールノボラック、ポリ-*p*-ヒドロキシステレン、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フルオログリシノール、ピロガロール、*t*-ブチルピロガロール、アリル化ピロガロール、ポリアリル化ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂等の3価以上のフェノール類、または、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化物等がある。これらのエポキシ樹脂は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

[0026] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂として上記一般式(1)のエポキシ樹脂をエポキシ樹脂成分の50wt%以上含むことが望ましい。さらに好ましくは、全エポキシ樹脂の70wt%以上、より好ましくは80wt%

t %以上である。使用割合がこれより少ないとエポキシ樹脂組成物としての成形性が悪化するとともに、硬化物とした際の耐熱性、耐湿性、および熱伝導性および耐半田リフロー性等の向上効果が小さい。

[0027] 本発明のエポキシ樹脂組成物における硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものはすべて使用できる。例えば、ジシアンジアミド、多価フェノール類、酸無水物類、芳香族及び脂肪族アミン類等がある。耐湿性、耐熱性が要求される電気・電子部品の封止分野には、多価フェノール類が好ましく用いられる。これらを具体的に例示すれば、次のようである。本発明の樹脂組成物には、これら硬化剤の1種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0028] 多価フェノール類としては、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S、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ヒドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール等の2価のフェノール類、あるいは、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック、ナフトールノボラック、ポリビニルフェノール等に代表される3価以上のフェノール類、更にはフェノール類、ナフトール類又は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ヒドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール等の2価のフェノール類のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-キシリレンジオール等の縮合剤により合成される多価フェノール性化合物等がある。また、一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂も使用できる。

[0029] 酸無水物としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチル無水ハイミック酸、無水ナジック酸、無水トリメリット酸等がある。

- [0030] アミン類としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族アミン類がある。
- [0031] 本発明の樹脂組成物には、これら硬化剤の1種又は2種以上を混合して用いることができる。
- [0032] また、本発明のエポキシ樹脂組成物中には、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリフェニレンエーテル、ポリウレタン、石油樹脂、インデクマロン樹脂、フェノキシ樹脂、等のオリゴマー又は高分子化合物を適宜配合してもよいし、無機充填剤、顔料、難燃剤、揺変性付与剤、カップリング剤、流動性向上剤等の各種添加剤を配合してもよい。
- [0033] さらに本発明のエポキシ樹脂組成物中には、無機充填剤を配合することが可能であり、例えば、球状あるいは、破砕状の溶融シリカ、結晶シリカ等のシリカ粉末、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、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、またはこれらを球形化したビーズ、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ等の単結晶繊維、ガラス繊維等を単独または2種類以上併用して用いることができる。上記の無機充填剤の中で、線膨張係数低減の観点からは溶融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましい。充填剤形状は成形時の流動性および金型摩耗性から50%以上を球形とすることが好ましく、特に球状溶融シリカ粉末を用いることが好ましい。
- [0034] 無機充填材の添加量は、通常、エポキシ樹脂組成物に対して50wt%以上であるが、好ましくは70wt%以上、より好ましくは80wt%以上である。これより少ないと低吸湿性、低熱膨張性、高耐熱性、高熱伝導性といった本発明が目的とする効果が十分に発揮されない。これらの効果は、無機充填材の添加量が多いほどよいが、その体積分率に応じて向上するものでは

なく、特定の添加量から飛躍的に向上する。一方、無機充填材の添加量がこれより多いと粘度が高くなり、成形性が悪化するため好ましくない。

[0035] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、公知の硬化促進剤を配合することができる。例を挙げれば、アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、ルイス酸等があり、具体的には、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のシクロアミジン化合物及びこれらの化合物に無水マレイン酸、ベンゾキノン、ジアゾフェニルメタン等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどの三級アミン類およびこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、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、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類およびこれらの誘導体、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン類及びこれらのホスフィン類に無水マレイン酸、ベンゾキノン、ジアゾフェニルメタン等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有するリン化合物、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラブチルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩及びこれらの誘導体などが挙げられる。添加量としては、通常、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.2~10重量部の範囲である。これらは単独で用いても良く、併用しても良い。

[0036] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、難燃剤が使用される。このような難燃剤としては、例えば、赤リン、リン酸化合物等のリン系難燃

剤、トリアジン誘導体等の窒素系難燃剤、ホスファゼン誘導体等のリン窒素系難燃剤、金属酸化物、金属水和物、メタロセン誘導体等の有機金属錯体、ほう酸亜鉛、錫酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛等の亜鉛化合物等が挙げられ、中でも金属水和物が好ましい。金属水和物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、水酸化鉄、水酸化錫、水酸化亜鉛、水酸化銅、水酸化チタン等が挙げられ、また、これらの金属水和物と酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化鉄、酸化錫、酸化亜鉛、酸化銅、酸化パラジウム等の金属酸化物との複合化金属水和物を用いることができる。安全性、難燃効果および成形材料の成形性に及ぼす影響の観点からは水酸化マグネシウムが好ましい。

[0037] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記以外に、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックス等の離型剤、カーボンブラック等の着色剤、シラン系、チタネート系、アルミネート系等のカップリング剤、シリコーンパウダー等の可撓剤、シリコーンオイルやシリコーンゴム粉末等の応力緩和剤、ハイドロタルサイト、アンチモンービスマス等のイオントラップ剤などを必要に応じて用いることができる。

[0038] また本発明のエポキシ樹脂組成物には、成形時の流動性改良及びリードフレーム等の基材との密着性向上の観点より、熱可塑性のオリゴマー類を添加することができる。熱可塑性のオリゴマー類としては、C5系及びC9系の石油樹脂、スチレン樹脂、インデン樹脂、インデン・スチレン共重合樹脂、インデン・スチレン・フェノール共重合樹脂、インデン・クマロン共重合樹脂、インデン・ベンゾチオフェン共重合樹脂等が例示さえる。添加量としては、通常、エポキシ樹脂100重量部に対して、2～30重量部の範囲である。

[0039] 本発明のエポキシ樹脂組成物の調製方法は、各種原材料を均一に分散混合できるのであればいかなる手法を用いてもよいが、一般的な方法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出し機等によって熔融混練し、冷却、粉砕する方法が挙げられる。

- [0040] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、特に半導体装置に封止用として適する。
- [0041] 本発明の硬化物は、上記エポキシ樹脂組成物を熱硬化させることにより得られる。本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて硬化物を得るためには、例えば、トランスファー成形、プレス成形、注型成形、射出成形、押出成形等の方法が適用されるが、量産性の観点からは、トランスファー成形が好ましい。

実施例

- [0042] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

[0043] 合成例 1

2000mlの4口フラスコに、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル186.0g (1.0モル)、ジエチレングリコールジメチルエーテル600gを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら150℃まで昇温させ、ジエチレングリコールジメチルエーテル260gに4, 4'-ビスクロロメチルビフェニル75.3g (0.3モル)を溶解させた溶液を滴下した後、170℃まで昇温して2時間反応させた。反応後、大量の純水に滴下して再沈殿により回収し、淡黄色で結晶性の樹脂220gを得た。得られた樹脂のOH当量は130.8であった。DSC測定におけるピーク温度は248.5℃であり、結晶の融解に伴う吸熱量は95.5J/gであった。得られた樹脂のGPCチャートを図1に示す。GPC測定より求められた一般式(3)における各成分比は、 $n=0$ が39.33%、 $n=1$ が22.25%、 $n=2$ が12.19%、 $n=3$ が8.14%、 $n=4$ が5.58%、 $n \geq 5$ が11.88%であった。ここでDSCピーク温度とは、示差走査熱量分析装置(セイコーインスツル製DSC220C型)を用い、昇温速度5℃/分で測定した値である。また、GPC測定は、装置;日本ウォーターズ(株)製、515A型、カラム;TSK-GEL2000×3本およびTSK-GEL4000×1本(いずれも東ソー(株)製)、溶媒;テトラヒドロフラン、流量;1ml/min、温度;38℃、検出器;RIの条件に従った。

[0044] 合成例 2

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 167.4 g (0.9モル)、ジエチレングリコールジメチルエーテル 540 g、4, 4'-ビスクロロメチルビフェニル 90.4 g (0.36モル) をジエチレングリコールジメチルエーテル 320 g に溶解させた溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様に反応を行い淡黄色で結晶性の樹脂 205 g を得た。得られた樹脂の OH 当量は 139.2 であった。DSC ピーク温度は 242.4 °C であり、GPC 測定より求められた一般式 (3) における各成分比は、 $n=0$ が 31.21%、 $n=1$ が 21.19%、 $n=2$ が 13.38%、 $n=3$ が 10.63%、 $n=4$ が 7.55%、 $n \geq 5$ が 15.35% であった。

[0045] 合成例 3

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 186.0 g (1.0モル)、ジエチレングリコールジメチルエーテル 540 g、4, 4'-ビスクロロメチルビフェニル 50.2 g (0.2モル) をジエチレングリコールジメチルエーテル 320 g に溶解させた溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様に反応を行い淡黄色で結晶性の樹脂 195 g を得た。得られた樹脂の OH 当量は 125.6 であった。DSC ピーク温度は 255.4 °C であり、GPC 測定より求められた一般式 (3) における各成分比は、 $n=0$ が 50.87%、 $n=1$ が 20.67%、 $n=2$ が 11.54%、 $n=3$ が 7.11%、 $n=4$ が 3.78%、 $n \geq 5$ が 5.87% であった。

[0046] 合成例 4

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 152.5 g (0.82モル)、ジエチレングリコールジメチルエーテル 500 g、4, 4'-ビスクロロメチルビフェニル 112.9 g (0.45モル) をジエチレングリコールジメチルエーテル 360 g に溶解させた溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様に反応を行い淡黄色樹脂 201 g を得た。得られた樹脂の OH 当量は 150.1 であった。GPC 測定より求められた一般式 (3) における各成分比は、 $n=0$ が 22.03%、 $n=1$ が 14.65%、 $n=2$ が 11.89%、 $n=3$ が 9.46%、 $n=4$ が 7.36%、 $n \geq 5$ が 33.87% であった。

[0047] 合成例 5

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 186.0 g (1.0 モル)、ジエチレングリコールジメチルエーテル 600 g、1, 4-ビスクロロメチルベンゼン 52.5 g (0.3 モル) をジエチレングリコールジメチルエーテル 260 g に溶解させた溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様に反応を行い淡黄色で結晶性の樹脂 202 g を得た。得られた樹脂の OH 当量は 116.3 であった。DSC ピーク温度は 241.7 °C であり、GPC 測定より求められた一般式 (3) において、架橋部位のビフェニレン基をフェニレン基に置き換えた構造に対応する各成分比は、 $n=0$ が 40.33%、 $n=1$ が 23.31%、 $n=2$ が 11.22%、 $n=3$ が 7.09%、 $n=4$ が 5.17%、 $n \geq 5$ が 12.35% であった。

[0048] 合成例 6

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (1.0 モル) の代わりに 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン 200.0 g (1.0 モル) を用いた他は、合成例 1 と同様に反応を行った後、減圧蒸留により溶媒を留去し、淡褐色樹脂 245 g を得た。得られた樹脂の OH 当量は 137.6 であった。GPC 測定より求められた一般式 (3) において 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル骨格が 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンに置き換わった構造における各成分比は、 $n=0$ が 36.89%、 $n=1$ が 20.36%、 $n=2$ が 12.30%、 $n=3$ が 9.68%、 $n=4$ が 6.58%、 $n \geq 5$ が 13.56% であった。

[0049] 実施例 1

合成例 1 で得た樹脂 120 g をエピクロルヒドリン 509 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 76.4 g に溶解し、減圧下 (約 130 Torr) 62 °C にて 48% 水酸化ナトリウム水溶液 76.5 g を 4 時間かけて滴下した。この間、生成する水はエピクロルヒドリンとの共沸により系外に除き、留出したエピクロルヒドリンは系内に戻した。滴下終了後、さらに 1 時間反応を継続した。その後、エピクロルヒドリンを留去し、メチルイソブチ

ルケトン971 gを加えた後、水洗により塩を除いた。その後、24%水酸化ナトリウム水溶液19.3 g加え、85°Cで2時間反応させた。反応後、濾過、水洗を行なった後、溶媒であるメチルイソブチルケトンで減圧留去し、エポキシ樹脂148 gを得た（エポキシ樹脂A）。エポキシ当量は183.7、加水分解性塩素は1400 ppmであった。得られた樹脂のGPCチャートを図2に示す。GPC測定より求められた一般式（1）における各成分比は、 $n=0$ が42.49%、 $n=1$ が19.41%、 $n=2$ が12.23%、 $n=3$ が8.50%、 $n=4$ が4.56%、 $n \geq 5$ が8.18%であった。DSC測定結果を図3に示す。DSC測定結果におけるピーク温度は140.0°Cであり、結晶の融解に伴う吸熱量は36.9 J/gであった。また、キャピラリー融点は111.5~143.8°Cであり、150°Cにおける溶融粘度は51 mPa·sであった。

[0050] 実施例2

合成例2で得た樹脂122 gをエピクロルヒドリン486 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル72.9 gに溶解し、減圧下（約130 Torr）62°Cにて48%水酸化ナトリウム水溶液73.0 gを4時間かけて滴下した。この間、生成する水はエピクロルヒドリンとの共沸により系外に除き、留出したエピクロルヒドリンは系内に戻した。滴下終了後、さらに1時間反応を継続した。その後、エピクロルヒドリンを留去し、メチルイソブチルケトン970 gを加えた後、水洗により塩を除いた。その後、24%水酸化ナトリウム水溶液19.3 g加え、85°Cで2時間反応させた。反応後、濾過、水洗を行なった後、溶媒であるメチルイソブチルケトンで減圧留去し、エポキシ樹脂146 gを得た（エポキシ樹脂B）。エポキシ当量は195.1、加水分解性塩素は715 ppmであった。DSC測定におけるピーク温度は135.1°Cであり、結晶の融解に伴う吸熱量は29.8 J/gであった。キャピラリー融点は107.8~140.1°Cであり、150°Cにおける溶融粘度は95 mPa·sであった。GPC測定より求められた一般式（1）における各成分比は、 $n=0$ が32.25%、 $n=1$ が18.42%

、 $n = 2$ が12.85%、 $n = 3$ が9.42%、 $n = 4$ が6.01%、 $n \geq 5$ が16.63%であった。

[0051] 実施例 3

合成例 3 で得た樹脂 110 g をエピクロルヒドリン 486 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 71.5 g に溶解し、減圧下（約 130 Torr）62°C にて 48% 水酸化ナトリウム水溶液 70.8 g を 4 時間かけて滴下した。この間、生成する水はエピクロルヒドリンとの共沸により系外に除き、留出したエピクロルヒドリンは系内に戻した。滴下終了後、さらに 1 時間反応を継続した。その後、エピクロルヒドリンを留去し、メチルイソブチルケトン 972 g を加えた後、水洗により塩を除いた。その後、24% 水酸化ナトリウム水溶液 15.5 g 加え、85°C で 2 時間反応させた。反応後、濾過、水洗を行なった後、溶媒であるメチルイソブチルケトンを減圧留去し、エポキシ樹脂 149 g を得た（エポキシ樹脂 C）。エポキシ当量は 182.4、加水分解性塩素は 675 ppm であった。DSC 測定におけるピーク温度は 146.1°C であり、結晶の融解に伴う吸熱量は 46.1 J/g であった。キャピラリー融点は 118.2~147.0°C であり、150°C における溶融粘度は 36 mPa·s であった。GPC 測定より求められた一般式（1）における各成分比は、 $n = 0$ が 49.16%、 $n = 1$ が 20.11%、 $n = 2$ が 10.52%、 $n = 3$ が 6.51%、 $n = 4$ が 3.98%、 $n \geq 5$ が 6.65% であった。

[0052] 比較例 1

合成例 4 で得た樹脂 125 g をエピクロルヒドリン 462 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 69.3 g に溶解し、減圧下（約 130 Torr）62°C にて 48% 水酸化ナトリウム水溶液 69.4 g を 4 時間かけて滴下した。この間、生成する水はエピクロルヒドリンとの共沸により系外に除き、留出したエピクロルヒドリンは系内に戻した。滴下終了後、さらに 1 時間反応を継続した。その後、エピクロルヒドリンを留去し、メチルイソブチルケトン 972 g を加えた後、水洗により塩を除いた。その後、24% 水酸

化ナトリウム水溶液 19.3 g 加え、85°Cで2時間反応させた。反応後、濾過、水洗を行なった後、溶媒であるメチルイソブチルケトンを経過し、エポキシ樹脂 148 g を得た（エポキシ樹脂 D）。エポキシ当量は 209.2、加水分解性塩素は 621 ppm であった。得られた樹脂の結晶性は低く DSC で明確な融点は認められなかった。150°C における溶融粘度は 0.52 Pa·s であった。GPC 測定より求められた一般式（1）における各成分比は、n=0 が 20.75%、n=1 が 12.48%、n=2 が 10.59%、n=3 が 8.57%、n=4 が 5.99%、n≥5 が 37.11% であった。

[0053] 比較例 2

合成例 5 で得た樹脂 115 g をエピクロロヒドリン 549 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 82.4 g に溶解し、減圧下（約 130 Torr）62°C にて 48% 水酸化ナトリウム水溶液 82.4 g を 4 時間かけて滴下した。この間、生成する水はエピクロロヒドリンとの共沸により系外に除き、留出したエピクロロヒドリンは系内に戻した。滴下終了後、さらに 1 時間反応を継続した。その後、エピクロロヒドリンを留去し、メチルイソブチルケトン 966 g を加えた後、水洗により塩を除いた。その後、24% 水酸化ナトリウム水溶液 19.2 g 加え、85°C で 2 時間反応させた。反応後、濾過、水洗を行なった後、溶媒であるメチルイソブチルケトンを経過し、エポキシ樹脂 145 g を得た（エポキシ樹脂 E）。エポキシ当量は 173.0、加水分解性塩素は 490 ppm であった。DSC 測定におけるピーク温度は 133.6°C であり、結晶の融解に伴う吸熱量は 47.6 J/g であった。キャピラリー融点は 110.0~142.0°C であり、150°C における溶融粘度は 42 mPa·s であった。GPC 測定より求められた一般式（1）における各成分比は、n=0 が 42.92%、n=1 が 19.64%、n=2 が 11.46%、n=3 が 7.67%、n=4 が 4.91%、n≥5 が 10.64% であった。

[0054] 比較例 3

合成例6で得た樹脂120gをエピクロルヒドリン484g、ジエチレングリコールジメチルエーテル62.9gに溶解し、減圧下(約130 Torr) 62°Cにて48%水酸化ナトリウム水溶液69.0gを4時間かけて滴下した。この間、生成する水はエピクロルヒドリンとの共沸により系外に除き、留出したエピクロルヒドリンは系内に戻した。滴下終了後、さらに1時間反応を継続した。その後、エピクロルヒドリンを留去し、メチルイソブチルケトン956gを加えた後、水洗により塩を除いた。その後、24%水酸化ナトリウム水溶液17.6g加え、85°Cで2時間反応させた。反応後、濾過、水洗を行なった後、溶媒であるメチルイソブチルケトンを減圧留去し、淡褐色の非結晶性エポキシ樹脂152.5gを得た(エポキシ樹脂F)。エポキシ当量は193.5、加水分解性塩素は450ppmであった。軟化点は82°Cであり、150°Cにおける溶融粘度は68mPa・sであった。GPC測定より求められた一般式(1)において4,4'-ジヒドロキシビフェニル骨格が4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンに置き換わった構造における各成分比は、n=0が34.54%、n=1が18.65%、n=2が12.34%、n=3が10.69%、n=4が8.20%、n≥5が15.22%であった。

[0055] 実施例4~6、比較例4~7

エポキシ樹脂成分として、実施例1~3のエポキシ樹脂(エポキシ樹脂A~C)、比較例1~3のエポキシ樹脂(エポキシ樹脂D~F)を使用し、硬化剤としてフェノールノボラック(群栄化学製、PSM-4261; OH当量103、軟化点82°C)を使用した。また、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン、無機充填材として、球状アルミナ(平均粒径12.2μm)を使用した。表1に示す成分を配合し、ミキサーで十分混合した後、加熱ロールで約5分間混練したものを冷却し、粉砕してそれぞれ実施例4~6、比較例4~7のエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物を用いて175°C、5分の条件で成形後、180°Cで12時間ポストキュアを行い硬化成形物を得てその物性を評価した。

[0056] 結果をまとめて表 1 に示す。なお、表 1 中の各配合物の数字は重量部を表す。また、評価は次により行った。また、比較例 4 は流動性が著しく低く成形が困難であったため、成形物の物性の評価はできなかった。

[0057] (1) 熱伝導率：NETZSCH 製 LFA 447 型熱伝導率計を用いて非定常熱線法により測定した。

(2) 線膨張係数、ガラス転移温度：セイコーインスツル（株）製 TMA 120C 型熱機械測定装置を用いて、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて測定した。

(3) 吸水率：直径 50mm、厚さ 3mm の円盤を成形し、ポストキュア後、 85°C 、相対湿度 85% の条件で 100 時間吸湿させた後の重量変化率とした。

(4) ゲルタイム：予め 175°C に加熱しておいたゲル化試験機（日新科学（株）製）の凹部にエポキシ樹脂組成物を流し込み、PTFE 製の攪拌棒を用いて一秒間に 2 回転の速度で攪拌し、エポキシ樹脂組成物が硬化するまでに要したゲル化時間を調べた。

(5) スパイラルフロー：規格（EMMI-1-66）に準拠したスパイラルフロー測定用金型でエポキシ樹脂組成物をスパイラルフローの注入圧力（ $150\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）、硬化温度 175°C 、硬化時間 3 分の条件で成形して流動長を調べた。

[0058]

[表1]

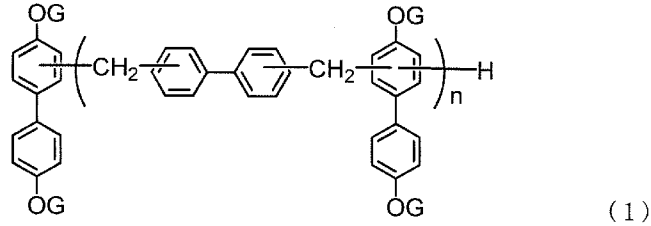
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
エポキシ樹脂A	96.0						
エポキシ樹脂B		98.0					
エポキシ樹脂C			96.0				
エポキシ樹脂D				100.5	100.5		
エポキシ樹脂E						94.0	
エポキシ樹脂F							98.0
硬化剤	54.0	52.0	54.0	49.5	49.5	56.0	52.0
無機充填材	1350	1350	1350	1350	800	1350	1350
硬化促進剤	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
ゲルタイム (sec)	33	32	31	27	28	31	34
スパイラル径 (cm)	102	94	86	15	45	89	105
ガラス転移点(°C)	194	203	187		204	178	147
熱膨張係数 (ppm,<Tg)	10.0	10.0	10.4		15.4	10.6	11.1
熱膨張係数 (ppm,>Tg)	47.0	46.6	51.2		73.1	55.3	57.4
吸水率(wt%,100h)	0.19	0.17	0.19		0.24	0.23	0.22
熱伝導率(W/m・K)	4.50	4.84	4.47		3.52	3.60	3.53

産業上の利用の可能性

[0059] 本発明のエポキシ樹脂は結晶性で融点を持っていることから、固体としての取扱い性に優れ、かつ低粘度であるため成形性にも優れているとともに、エポキシ樹脂組成物に応用した場合、優れた高耐熱性、熱分解安定性、および高熱伝導性に優れた硬化物を与え、電気・電子部品類の封止、回路基板材料等の用途に好適に使用することが可能である。また、本発明により得られるエポキシ樹脂は、低粘度性および固体としての取扱い性に優れるとともに、耐熱性、耐湿性、および熱伝導性にも優れた硬化物を与え、プリント配線板、放熱基板、半導体封止等の電気電子分野の絶縁材料等に好適に使用される。

請求の範囲

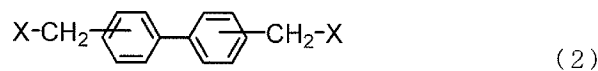
[請求項1] 下記一般式 (1)



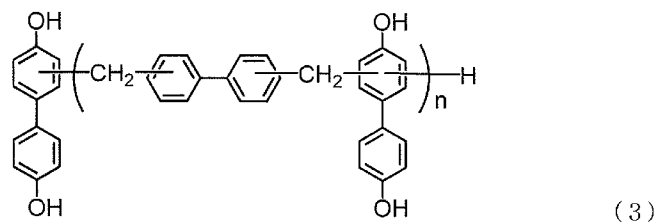
(但し、nは平均値として0.2～4.0を示し、Gはグリシジル基を示す。)

で表され、示差走査熱量分析における融点に基づく吸熱ピーク温度が100～150℃の範囲にある結晶性を有するエポキシ樹脂。

[請求項2] 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル1モルに対して、下記一般式(2)で表されるビフェニル系縮合剤を0.1～0.4モルを反応させて下記一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂とした後、これとエピクロロヒドリンを反応させて得られる示差走査熱量分析における融点に基づく吸熱ピーク温度が100～150℃の範囲にある結晶性を有するエポキシ樹脂。



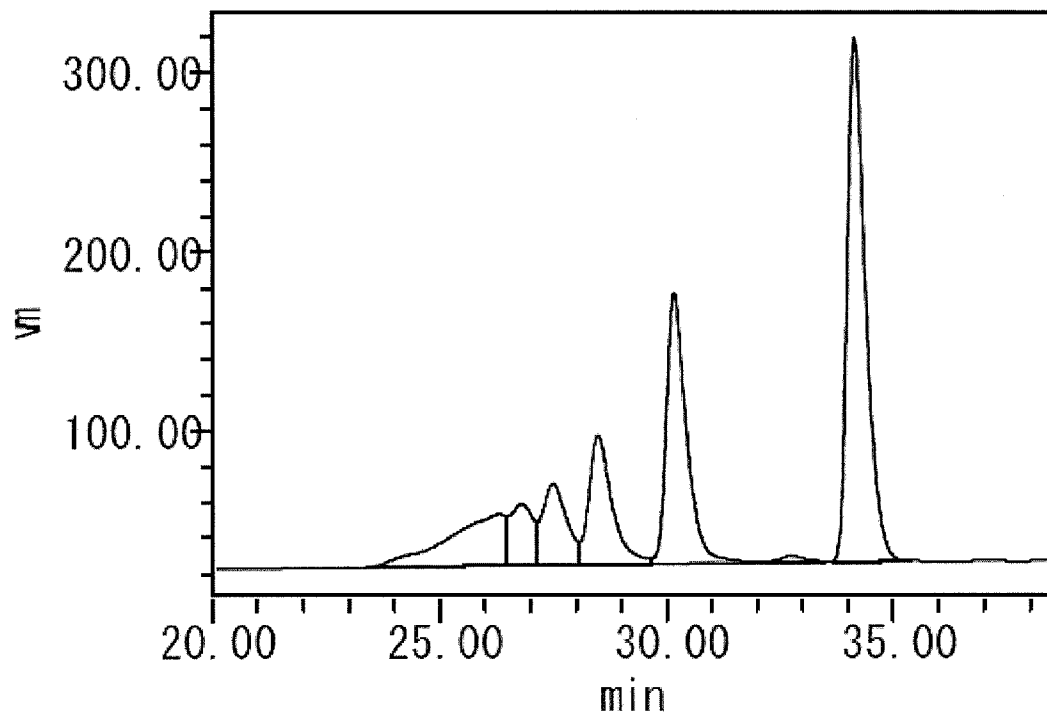
(但し、Xは水酸基、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。)



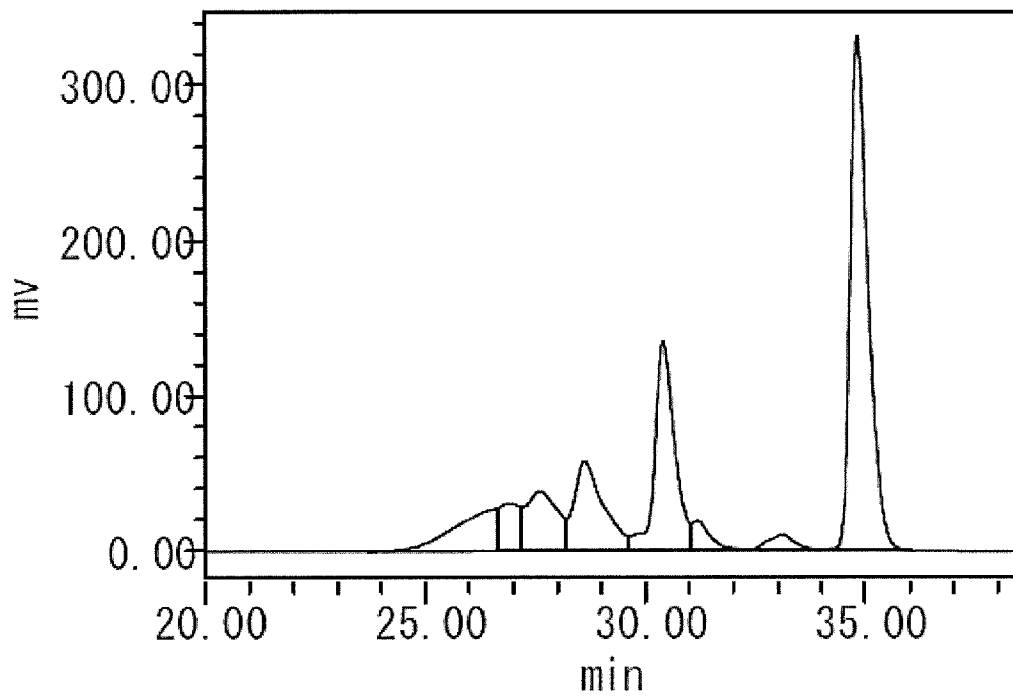
(但し、nは平均値として0.2～4.0を示す。)

- [請求項3] 一般式(1)における $n=0$ 体の含有率が、30～60%の範囲である請求項1に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項4] 軟化点が100～150℃であり、かつ150℃の熔融粘度が0.02～0.2 Pa・sの範囲である請求項1に記載のエポキシ樹脂。
- [請求項5] エポキシ樹脂及び硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂成分として、請求項1～4のいずれかに記載のエポキシ樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項5に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

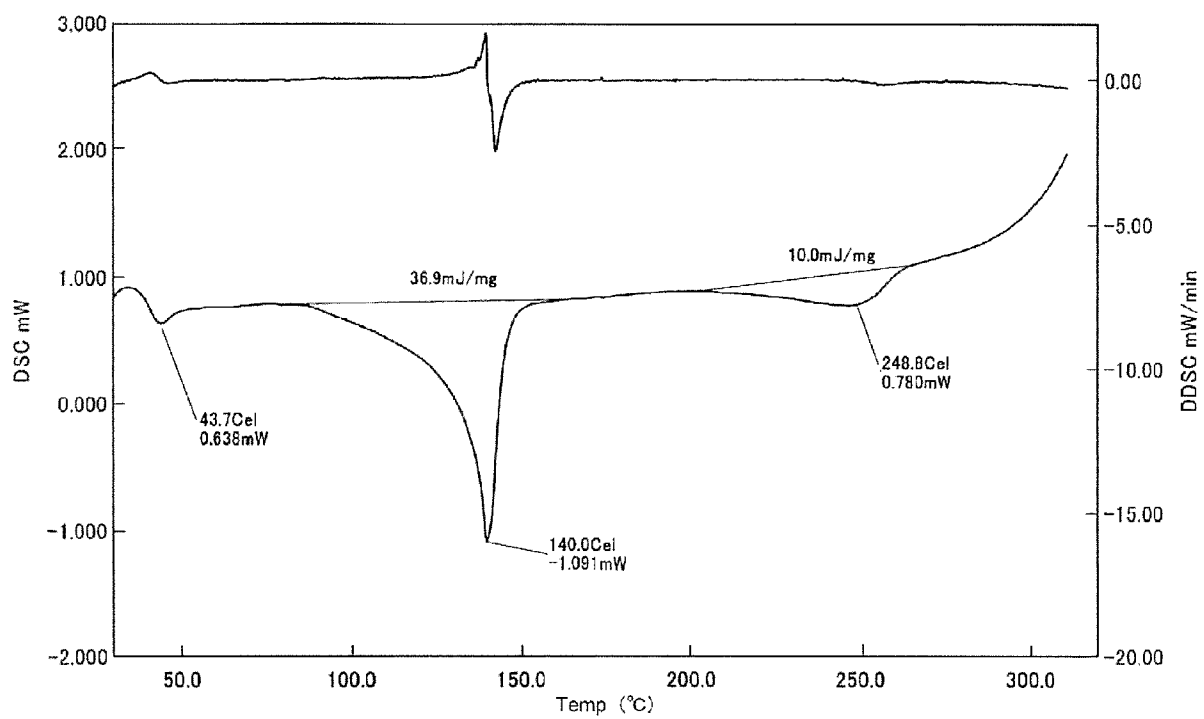
[圖1]



[圖2]



[3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/072334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G59/06(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-239454 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 17 September 1996 (17.09.1996), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 08-143648 A (Meiwa Plastic Industries, Ltd.), 04 June 1996 (04.06.1996), entire text & US 5612442 A & US 5945501 A & KR 10-0191832 B	1-6
A	JP 04-255714 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 10 September 1992 (10.09.1992), entire text (Family: none)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 February, 2011 (15.02.11)		Date of mailing of the international search report 01 March, 2011 (01.03.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/072334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-117350 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 14 May 1993 (14.05.1993), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G59/06(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G59/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 08-239454 A (日本化薬株式会社) 1996.09.17, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 08-143648 A (明和化成株式会社) 1996.06.04, 全文 & US 5612442 A & US 5945501 A & KR 10-0191832 B	1-6
A	JP 04-255714 A (新日鐵化学株式会社) 1992.09.10, 全文 (ファミリーなし)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.02.2011	国際調査報告の発送日 01.03.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 芳人 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4 6 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-117350 A (新日鐵化学株式会社) 1993.05.14, 全文 (ファミリーなし)	1-6