

(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
2024年2月8日(08.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/029602 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/00 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08F 299/00 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/028470

(22) 国際出願日: 2023年8月3日(03.08.2023)

(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 2022-125747 2022年8月5日(05.08.2022) JP
特願 2023-107268 2023年6月29日(29.06.2023) JP

(71) 出願人: 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大村 昌己(OMURA Masaki); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 大神 浩一郎(OGAMI Koichiro); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町6番10号 丸森ビル7階 Tokyo (JP).

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

(54) Title: RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び硬化物

(57) Abstract: The present invention provides: a cured molded product having excellent moldability and reliability, and having high thermal conductivity, low water absorption, low thermal expansion, high heat resistance, and flame retardancy; in addition, a resin composition having excellent solvent solubility, and being used for laminating, molding, casting, adhesion, etc.; and a cured product thereof. The cured product has excellent heat resistance, thermal decomposition stability, thermal conductivity, low dielectric constant, low dielectric loss tangent, and flame retardancy. This resin composition comprises at least a crystalline resin and an additive, the resin composition being characterized in that the additive is a layered clay mineral and contains 1-20 parts by weight of the layered clay mineral with respect to 100 parts by weight of the resin component, wherein the melting point of the crystalline resin has 80 °C-200 °C (exclusive of 80 °C). Also provided is a cured product of the resin composition.

(57) 要約: 成形性、信頼性に優れ、かつ高熱伝導性、低吸水性、低熱膨張性、高耐熱性、難燃性に優れた硬化成形物を与える。また、溶剤溶解性に優れ、積層、成形、注型、接着等の用途に使用される樹脂組成物及びその硬化物に適し、この硬化物は耐熱性、熱分解安定性、熱伝導性、低誘電率、低誘電正接、難燃性にも優れたものとなる。【解決手段】少なくとも結晶性樹脂と添加剤を含む樹脂組成物であって、添加剤が層状粘土鉱物であり、樹脂成分の100重量部に対して当該層状粘土鉱物を1~20重量部含有し、前記結晶性樹脂の融点が80℃超過200℃以下であることを特徴とする樹脂組成物及びその硬化物である。

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及び硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、信頼性に優れた半導体封止、積層板、放熱基板等の電気・電子材料用絶縁材料として有用な樹脂組成物及びそれを用いた硬化物に関する。

背景技術

[0002] 従来、ダイオード、トランジスタ、集積回路等の電気、電子部品や、半導体装置等の封止方法として、例えばエポキシ樹脂やシリコン樹脂等による封止方法やガラス、金属、セラミック等を用いたハーメチックシール法が採用されていたが、近年では信頼性の向上と共に大量生産が可能で、コストメリットのあるトランスファー成形による樹脂封止が主流を占めている。

[0003] トランスファー成形による樹脂封止に用いられる樹脂組成物においては、エポキシ樹脂と、硬化剤としてフェノール樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる封止材料が一般的に使用されている。

[0004] パワーデバイスなどの素子を保護する目的で使用されるエポキシ樹脂組成物は、素子が放出する多量の熱に対応するため、結晶シリカなどの無機充填材を高密度に充填している。

[0005] パワーデバイスには、ＩＣの技術を組み込んだワンチップで構成されるものやモジュール化されたものなどがあり、封止材料に対する熱放散性、耐熱性、熱膨張性の更なる向上が望まれている。

[0006] また、通信機器に用いられるプリント基板、封止材、注型材などは通信速度、通信量の増大にともない信号伝送速度の向上のため高速通信技術が盛んに研究されている。このような用途における電子材料には誘電損失を低減できる材料が求められており、プリント基板用途では加えて多層化が可能な硬化性樹脂が求められている。

[0007] 一方で、このような情報量の多いデータを処理する電子演算部品からの発熱は多く、熱蓄積によって電子演算部品の処理速度低下など不具合が発生す

る為、プリント基板ではヒートシンク等により適宜冷却する技術として銅コイン、銅インレイ等の伝熱部材を組み込む方法や（特許文献1）、配合するフィラーの形状を特殊なものにする（特許文献2）など様々な工夫が知られている。しかし、このような方法は重量の増加や機器の大型化につながり好ましくなかった。

[0008] また、封止材組成物では熱伝導率を高める方法として各種フィラーの種類と量を検討することで電子演算部品からの熱を除熱する方法がとられており、例えば、熱伝導率の大きい結晶シリカ、窒化珪素、窒化アルミニウム、球状アルミナ粉末等の無機充填材を含有させるなどの試みがなされている（特許文献3、4）。ところが、無機充填材の含有率を上げていくと成形時の粘度上昇とともに流動性が低下し、成形性が損なわれるという問題が生じる。従って、単に無機充填材の含有率を高める方法には限界があった。

[0009] 上記背景から、マトリックス樹脂自体の高熱伝導率化によって組成物の熱伝導率を向上する方法も検討されている。例えば、剛直なメソゲン基を有する液晶性のエポキシ樹脂およびそれを用いたエポキシ樹脂組成物が提案されている（特許文献5、6）。しかし、これらのエポキシ樹脂組成物に用いる硬化剤としては、芳香族ジアミン化合物を用いており、無機充填材の高充填率化に限界があるとともに、電気絶縁性の点でも問題があった。また、芳香族ジアミン化合物を用いた場合、硬化物の液晶性は確認できるものの、硬化物の結晶化度は低く、高熱伝導性、低熱膨張性、低吸湿性等の点で十分ではなかった。さらには液晶性発現のために、強力な磁場をかけて分子を配向させる必要があり、工業的に広く利用するためには設備的にも大きな制約があった。また、無機充填材との配合系では、マトリックス樹脂の熱伝導率に比べて無機充填材の熱伝導率が圧倒的に大きく、マトリックス樹脂自体の熱伝導率を高くしても、複合材料としての熱伝導率向上には大きく寄与しないという現実があり、既存の樹脂では十分な熱伝導率向上効果は得られていなかった。

[0010] タルク等の層状粘土鉱物は、一般的に流動性向上や線膨張係数の低減を目

的に使用される。層状粘土鉱物を熱伝導率の大きい無機充填材と組み合わせた配合は提案されているが、無機物どうしの接触による高熱伝導化であり、マトリックス樹脂自体に作用するものではない（特許文献7）。

[0011] 特許文献8には、高熱伝導性と低誘電正接を両立する多官能ビニル樹脂として、ビフェニル骨格を有する4官能以上のビニル樹脂が開示されているが、その多官能ビニル樹脂およびその原料となる多価ヒドロキシ樹脂の溶剤溶解性について記載されておらず、残存する極性基等の不純物が熱伝導率に及ぼす影響については触れられていない。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2009-170493号公報
特許文献2：国際公開WO2013/100172号
特許文献3：特開平11-147936号公報
特許文献4：特開2002-309067号公報
特許文献5：特開平11-323162号公報
特許文献6：特開平9-118673号公報
特許文献7：国際公開WO2013/100174号
特許文献8：国際公開WO2021/200414号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 従って、本発明の目的は、上記問題を解消し得る樹脂組成物及びその硬化物を提供することである。

例えば、後述の第1の実施形態に係るエポキシ樹脂組成物は、成型性、信頼性に優れ、高熱伝導性、低熱膨張性、耐熱性、耐湿性、さらには難燃性に優れた成形物を与え、更にXRDにて結晶性が観察可能な成形物が提供される。

また、例えば、後述の第2の実施形態に係るビニル樹脂組成物に関しては

、溶剤溶解性、成型性に優れ、耐熱性、熱分解安定性、熱伝導性、低誘電率、低誘電正接、難燃性に優れた硬化物を与える電気・電子部品類の封止、回路基板材料等に有用なビニル樹脂組成物及びその硬化物が提供される。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、鋭意検討により、層状粘土鉱物を含有する樹脂組成物が上記の課題を解決することが期待されること、そしてその硬化物が、少なくとも熱伝導性に効果を発現し、また、場合によっては低誘電率、低誘電正接などの効果を発現することを見出した。

[0015] すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

[1] 少なくとも結晶性樹脂と添加剤とを含む樹脂組成物であって、添加剤が層状粘土鉱物であり、樹脂成分の100重量部に対して当該層状粘土鉱物を1～20重量部含有し、

前記結晶性樹脂の融点が80℃超過200℃以下であることを特徴とする樹脂組成物。

[2] 添加剤がタルク又はマイカであることを特徴とする[1]に記載の樹脂組成物。

[3] 添加剤がタルクであることを特徴とする[2]に記載の樹脂組成物。

[4] 結晶性樹脂がエポキシ樹脂及び／又はビニル樹脂であることを特徴とする[1]に記載の樹脂組成物。

[5] 結晶性樹脂は、融点が80℃超過180℃以下のエポキシ樹脂及び／又は融点が90～200℃のビニル樹脂であることを特徴とする[4]に記載の樹脂組成物。

[6] 結晶性樹脂がエポキシ樹脂であり、硬化剤を含み、当該樹脂組成物の硬化物のX線回折法(XRD)による測定において、回折角度 2θ が 15° 以上 25° 未満の領域に回折ピークが検出されることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

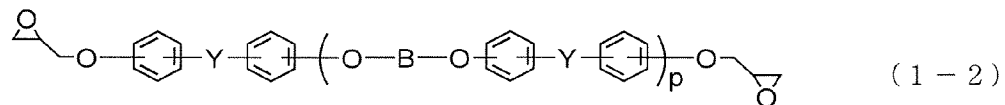
[7] エポキシ樹脂が、下記一般式(1-1)又は(1-2)で表されることを特徴とする[6]に記載の樹脂組成物。

[化1]



(式(1-1)中、Gはグリシジル基を示し、Aは、独立して、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は二価の炭素数1～6の炭化水素基を示し、nは0～20の数を示す。)

[化2]

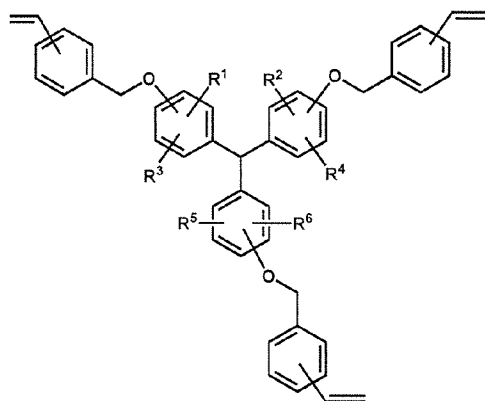


(式(1-2)中、Yは、独立して、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す。Bは、独立して、ベンゾニトリル構造又は $-(\text{CH}_2)_q-$ を示し、pは0～15、qは3～10の数を示す。)

[8] 結晶性樹脂がビニル樹脂であり、当該ビニル樹脂は、ビニル当量が150～1000 g/e q、水酸基当量が5000 g/e q以上、全塩素量が2000 ppm以下であることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[9] ビニル樹脂が、下記一般式(2-1)～(2-3)のいずれか1種以上で表されることを特徴とする[8]に記載の樹脂組成物。

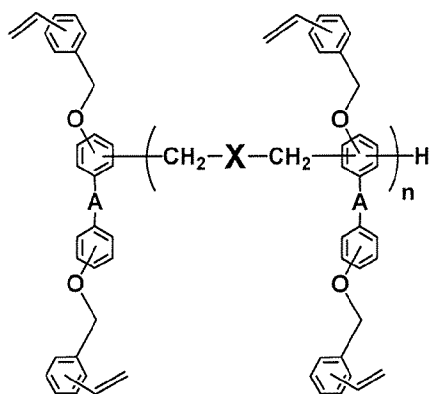
[化3]



(2-1)

(式(2-1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子または一価の炭素数1～6の炭化水素基を示す。)

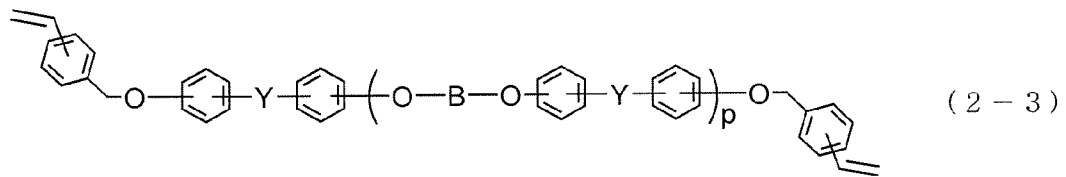
[化4]



(2-2)

(式(2-2)中、Aは、独立して、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 又は二価の炭素数1～6の炭化水素基を示し、Xは、独立して、ベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環であり、nは0～20の数を示す。)

[化5]



(式(2-3)中、Yは、独立して、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す。Bは、独立して、ベンゾニトリル構造又は $-(\text{CH}_2)_q-$ を示し、pは0～15、qは3～10の数を示す。)

[10] 層状粘土鉱物を除く無機充填剤を20～90wt%含有することを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[11] 高熱伝導用の硬化物を与える樹脂組成物であることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[12] 結晶化度が10%以上である高熱伝導用の硬化物を与える樹脂組成物であることを特徴とする[6]に記載の樹脂組成物。

[13] [1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

発明の効果

[0016] 本発明の樹脂組成物は、例えば、成形性、信頼性に優れ、かつ高熱伝導性、低吸水性、低熱膨張性、高耐熱性、難燃性に優れた硬化成形物を与える。また、例えば、溶剤溶解性に優れ、積層、成形、注型、接着等の用途に使用される樹脂組成物及びその硬化物に適し、この硬化物は耐熱性、熱分解安定性、熱伝導性、低誘電率、低誘電正接、難燃性にも優れたものとなる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]第1の実施形態における、実施例1-1で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化成形物のXRDプロファイルである。

[図2]第1の実施形態における、比較例1-1で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化成形物のXRDプロファイルである。

[図3]第2の実施形態における、合成例2-1で得られたビニル樹脂AのGPCチャートである。

[図4]第2の実施形態における、合成例2-2で得られたビニル樹脂BのGPCチャートである。

[図5]第2の実施形態における、合成例2-3で得られたビニル樹脂CのGPCチャートである。

[図6]第2の実施形態における、合成例2-3で得られたビニル樹脂CのFD-MSスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。詳しくは、後述のとおり、第1の実施形態と、第2の実施形態とを例示して説明する。

[0019] 本発明の樹脂組成物は、少なくとも結晶性樹脂と添加剤とを含む樹脂組成物であって、添加剤が層状粘土鉱物であり、樹脂成分の100重量部に対して当該層状粘土鉱物を1～20重量部含有し、前記結晶性樹脂の融点が80℃超過200℃以下であることを特徴とする樹脂組成物である。

[0020] 本発明の樹脂組成物における樹脂は、常温で結晶性を有する結晶性樹脂が用いられる。ここで、結晶性樹脂とは、当業界で通常使用される意義と同様であり、結晶構造を有した樹脂である。また、結晶性樹脂は、示差走査熱分析において明確な吸熱ピークを示す樹脂を指すとされる。

[0021] 結晶性樹脂としては制限されず、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は1種でもよく、2種以上用いることができる。これらの結晶性樹脂の中でも、本発明が目的とする前記の諸特性を勘案すると、成型性、信頼性、高熱伝導性、低吸水性、耐熱性、低熱膨張性、耐熱性、耐湿性、難燃性の観点から、エポキシ樹脂が好ましい。また、溶剤溶解性、成型性に優れ、耐熱性、熱分解安定性、熱伝

導性、低誘電率、低誘電正接、難燃性に優れることからビニル樹脂が好ましい。

[0022] 本発明の結晶性樹脂は、融点を有する。その融点の範囲は、 80°C 超過 200°C 以下である。使用される樹脂によるものの、熱伝導率の向上のためや、信頼性、耐熱性のために、好ましくは、 90°C 以上である。ここで、融点とは、走査示差熱分析における結晶の融解に伴う吸熱ピーク温度である。融点が 200°C より高い樹脂は結晶性が強く、溶剤溶解性、溶融混練性が低下する傾向があり、融点が 80°C 以下の樹脂を用いた硬化物は、熱伝導率が向上しない傾向がある。

[0023] 本発明の樹脂組成物に用いる添加剤としての層状粘土鉱物は、平板状粒子とも称され、具体的には、タルク、カオリン、マイカ、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、ノントロナイト、スチーブンスサイト等のスメクタイト系鉱物、バーミキュライト、ベントナイト、カネマイト、ケニアナイト、マカナイト等の層状ケイ酸ナトリウム、Na型テトラシリシクフッ素雲母、Li型テトラシリシクフッ素雲母、Na型フッ素テニオライト、Li型フッ素テニオライト等の雲母族粘土鉱物；等が含まれる。これらは、天然の鉱物から得られたものであってもよく、化学的に合成されたものであってもよい。さらに、層状粘土鉱物は、表面がアンモニウム塩等で修飾（表面処理）されたものであってもよい。特に、熱伝導性が良好であるとの観点から、マグネシウムを含むケイ酸塩化合物であることが好ましく、タルク、マイカであることがより好ましく、タルクであることがさらに好ましい。

[0024] 層状粘土鉱物は、樹脂成分の全量 100 重量部に対して、 $1\sim 20$ 重量部含まれる。 $5\sim 15$ 重量部含まれることが好ましい。樹脂組成物中の層状粘土鉱物の量が少なすぎると、前述の熱伝導性が十分に発揮され難くなることがある。一方、層状粘土鉱物の含有量がこれより多く含有される場合、流動性、耐熱性が低下することがある。また、アルミナ等の高熱伝導性の無機充填材を含有する場合、層状粘土鉱物の量が多いと高熱伝導性の無機充填材の

含有量が十分でなく、全体の熱伝導率が低下することがある。ここで、樹脂成分とは、樹脂及びその硬化や改質に係る成分などをいう。例えば、後述の第1の実施形態において樹脂成分とは、エポキシ樹脂、硬化剤及び必要により含まれる硬化促進剤をいう。また、後述の第2の実施形態において樹脂成分とは、ビニル樹脂及び必要により含まれるラジカル重合開始剤及び改質剤をいう。樹脂成分は、目的に応じて適宜変更して使用することができる。

[0025] 本発明の樹脂組成物については、前記所定の範囲の融点を有する結晶性樹脂と、前記所定の範囲の含有量の添加剤としての層状粘土鉱物を用いた以外は、本発明の目的を達成し、また、本発明の目的を損なわなければ、制限されない。

本発明の具体的な実施の形態を説明するために、以下において、結晶性樹脂としてエポキシ樹脂を用いた第1の実施形態と、ビニル樹脂を用いた第2の実施形態とを例示する。前述のとおり、エポキシ樹脂及びビニル樹脂は、本発明が目的とする諸特性のうちのいくつかを満足するものであって好ましい実施形態であるが、本発明の範囲はこれらの実施形態には制限されない。

[0026] <第1の実施形態>

以下、本発明の第1の実施形態を詳細に説明する。

[0027] まず、本発明の第1の実施形態は、結晶性樹脂としてエポキシ樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物に関するものである。この第1の実施形態においては、前記の添加剤（層状粘土鉱物）、エポキシ樹脂とともに、硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物であることが好ましい。硬化剤については後述する。この第1の実施形態のエポキシ樹脂組成物については、その硬化物のX線回折法による測定（XRD）において、所定の領域に回折ピークが観測されるものであることが好ましい実施形態であり、より具体的には、回折角度 2θ が 15° 以上 25° 未満の領域に回折ピークが検出されることが好ましい。通常、有機物のみからなるエポキシ樹脂硬化物をXRD測定した際のプロファイルは、ブロードであり、明確なピークは検出されない。結晶性を示す場合、シャープなピークが検出され、その検出の範囲は 2θ が 15° 以上 25° 未

満の領域である。また、エポキシ樹脂組成物に無機物を含有する場合、無機物のピークが検出されるが、ピーク位置は結晶構造によって異なり、有機物のピークとは区別可能である。添加剤（層状粘土鉱物）がタルクの場合、 2θ が 28° から 29° の領域に回折ピークが観察される。ここでブロードなピークとは、非晶質ピークとも言い、ピークの幅が 8° 以上あるピークであり、シャープなピークとは、結晶性ピークとも言い、ピークの幅が 5° 以内、好ましくは 3° 以内のピークである。すなわち、この第1の実施形態における「回折ピークが検出される」については、好適には、 2θ が 15° 以上 25° 未満の範囲に、当該シャープなピーク（結晶性ピーク）が検出されることを意味する。なお、ピークの幅とは、当業者が行う通常のピークの解析方法から求めることができ、通常、ベースラインに平行であって、ピークの立ち上がりの始点と、引き下がる終点との幅をいう。

[0028] 本発明の第1の実施形態に係るエポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂成分は、前記のとおりその融点が 80°C 超過 200°C 以下である。好ましい下限値は、 83°C 以上であり、より好ましい下限値は 90°C 以上である。他方、好ましい上限値は 180°C 以下であり、より好ましい上限値は 150°C 以下である。

[0029] 本発明の第1の実施形態に係るエポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂成分は、分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂であればよい。例を挙げれば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、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、フルオレンビスフェノール、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、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-ヒドロキシスチレン、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等の原料フェノール性化合物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種以上を用いることができる。また、メソゲン基を持つエポキシ樹脂についても、1種または2種以上を用いることができる。

[0030] エポキシ樹脂としては、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニルから誘導されるグリシジルエーテル化物、メソゲン骨格等の剛直構造を有する高熱伝導性のエポキシ樹脂が好ましく、特に、上記一般式(1-1)または(1-2)で表されるエポキシ樹脂がより好ましい。これらの高熱伝導性のエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂成分全体の50wt%以上含むことが好ましい。さらに好ましくは、70wt%以上である。使用割合がこれより少ないとエポキシ樹脂硬化物とした際の耐熱性、熱伝導性等の向上効果が小さい場合がある。

[0031] 上記一般式(1-1)において、nは繰り返し数(数平均)であり、0~20の数を示す。好ましくは、nの値が異なる成分の混合物である。また、Gはグリシジル基を示し、Aは独立して単結合、酸素原子、硫黄原子、-SO₂-, -CO-, または二価の炭素数1~6の炭化水素基を示す。Aは、熱伝導性の観点から単結合が好ましい。

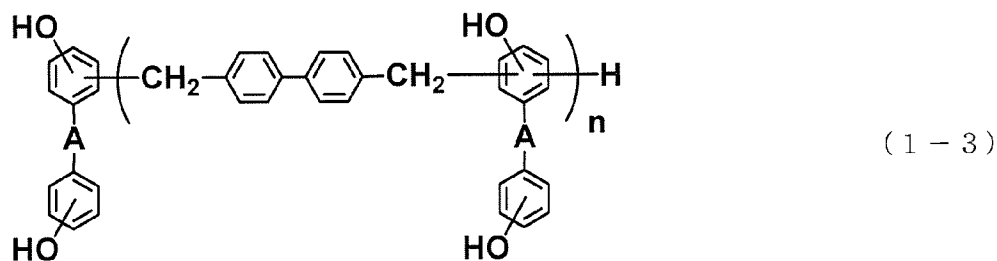
[0032] 上記一般式(1-2)において、pは繰り返し数(数平均)であり、0~15の数を示す。好ましくは、pの値が異なる成分の混合物である。また、Yは、独立して、単結合、酸素原子、硫黄原子、-SO₂-, -CO-, -C

OO-、-CONH-、-CH₂-又は-C(CH₃)₂-を示す。高熱伝導性の点で、Yは単結合であるビフェニル構造、-SO₂-、-CO-、-COO-、-CONH-が好ましく、4, 4'位のビフェニル構造が特に好ましい。一方、成型性、溶剤溶解性の点では、Yが酸素原子、硫黄原子、-CH₂-、-C(CH₃)₂-が好ましい。また、式(1-2)のBは、独立して、ベンゾニトリル構造又は-(CH₂)_q-を示し、qは3~10の数を示す。好ましいBは、少なくとも1分子中に両方の構造を持つ。

[0033] 本発明の第1の実施形態に係るエポキシ樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂の製法は特に限定されるものではなく、原料のフェノール性化合物とエピクロロヒドリンを反応させることにより製造することができる。この反応は、通常のエポキシ化反応と同様に行うことができる。原料のフェノール性化合物は、前記したような、得られるエポキシ樹脂に合わせたものを使用することができる。また、とくに、上記式(1-1)又は(1-2)で表されるエポキシ樹脂は以下のようにして製造することができる。

[0034] 式(1-1)で表されるエポキシ樹脂は、下記式(1-3)で表される多価ヒドロキシ樹脂(原料フェノール性化合物)とエピクロロヒドリンとを反応することにより製造することができる。

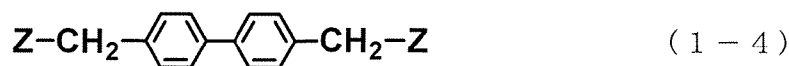
[化6]



ここで、式(1-3)のA及びnは、上記式(1-1)と同様である。

[0035] この多価ヒドロキシ樹脂(1-3)は、式(1-4)で表されるビフェニル構造を有する芳香族架橋剤と、式(1-5)で表される二官能のフェノール化合物と反応させることにより製造することができる。

[化7]



ここで、式（１－４）のＺ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。

[化8]



ここで、式（１－５）のＡは、上記式（１－１）と同様である。

[0036] 上記式（１－４）で表される芳香族架橋剤において、Ｚ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。芳香族架橋剤として、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’－ビスブロモメチルビフェニル、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又は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又は４，４’－ビスメトキシメチルビフェニルが好ましい。

[0037] また、式（１－５）の二官能フェノール化合物としては、具体的には、２，２’－ジヒドロキシビフェニル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルケトン、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、ジヒドロキシジフェニルメタン類、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンであり、特に、溶剤溶解性の点から２，２’－ジヒドロキシビフェニル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニル

メタン類が好ましい。ジヒドロキシジフェニルメタン類はオルト、メタ、パラの混合物でもよいが、異性体比が4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンが40%以下であるものが好ましい。4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンが多いと結晶性が強く、溶剤溶解性が低下する懸念がある。

[0038] 式(1-4)の芳香族架橋剤と、式(1-5)のフェノール化合物とを反応させる際のモル比は、一般的にはフェノール化合物1モルに対して、芳香族架橋剤0.2~0.7モルの範囲であり、より好ましくは0.4~0.7モルの範囲である。この反応は、無触媒、又は無機酸、有機酸等の酸触媒の存在下に行うことができる。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、一般的に、クロロメチル基と水酸基が反応してエーテル結合が生じるなどの副反応を抑えるために、酸性触媒の存在下に行うことがよい。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、リン酸等の鉱酸や、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。

[0039] 通常、この反応は100~250℃で1~20時間行う。好ましくは100~180℃で、より好ましくは140~180℃で行うとよい。反応温度が低いと反応性が乏しく時間を要してしまい、反応温度が高いと樹脂の分解の恐れがある。

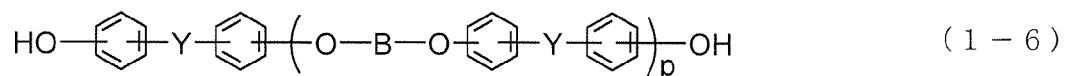
[0040] 反応の際に溶剤として、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリグリム等のアルコール類や、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物などを使用することがよく、これらの中でエチルセロソルブ、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリグリムなどが特に好ましい。反応終了後、得られた多価ヒドロキシ樹脂は、減圧留去、水洗又は貧溶剤中での再

沈殿等の方法により溶剤を除去してもよいが、溶剤を残したままエポキシ化反応の原料として用いてもよい。

[0041] このようにして得られた式（１－３）の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。

[0042] 次に、式（１－２）で表されるエポキシ樹脂の製法は、特に限定されるものではないが、下記式（１－６）で表される原料フェノール性化合物とエピクロルヒドリンを反応させることにより製造することができる。この反応は、通常のエポキシ化反応と同様に行うことができる。また、本製法により得られるエポキシ樹脂は、原料が式（１－６）で表される $p = 0$ または 1 の化合物との混合物である場合、前記同様に、本発明の第１の実施形態のエポキシ樹脂だけでなく、本発明の第１の実施形態のエポキシ樹脂と、上記一般式（１－２）で表される $p = 0$ または 1 の化合物のエポキシ化物の混合物となる場合を含む。

[化9]



ここで、式（１－６）の Y 、 B 及び p は、上記式（１－２）と同様である。

式（１－６）で表されるフェノール性化合物（ $p = 0$ または 1 の化合物との混合物である場合を含む）は、水酸基当量（ g/eq ）が、好ましくは $150 \sim 230$ 、より好ましくは $170 \sim 220$ である。また、融点が、好ましくは $140^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $150^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ である。

[0043] ここで、式（１－６）で表される原料フェノール性化合物については、所定の構造を有する限り製法は限定されないが、ベンゾニトリル化合物とジハ

ロゲンアルキル化合物とのいずれか又は両方と、式（１－６）中のＹ基を持つジヒドロキシ化合物とを、塩基性触媒の存在下に反応させることにより、好適に得られる。

例えば、ベンゾニトリル化合物としては、例えば、２，４－ジクロロベンゾニトリル、２，５－ジクロロベンゾニトリル、２，６－ジクロロベンゾニトリル、３，５－ジクロロベンゾニトリル、２，４－ジブromoベンゾニトリル、２，５－ジブromoベンゾニトリル、２，６－ジブromoベンゾニトリル、３，５－ジブromoベンゾニトリルなどが挙げられ、ジハロゲンアルキル化合物としては、例えば、１，３－ジブromoプロパン、１，４－ジブromoブタン、１，５－ジブromoペンタン、１，６－ジブromoヘキサンなどが挙げられ、式（１－６）中のＹ基を持つジヒドロキシ化合物としては、例えば、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦなどが挙げられる。

前記原料フェノール性化合物の製法に関しては、特に限定されるものではないが、より詳細な具体的条件は、例えば、WO 2021/201046号に記載の製法を用いることができる。

[0044] 前述の原料フェノール性化合物とエピクロルヒドリンとの反応は、例えば、フェノール性化合物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、６０～１００℃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、アルカリ金属水酸化物の使用量は、フェノール性化合物中の水酸基１モルに対して、０．８～２．０モル、好ましくは、０．９～１．５モルの範囲である。エピクロルヒドリンは、フェノール性化合物中の水酸基に対して過剰量が用いられ、通常は、フェノール性化合物中の水酸基１モルに対して、１．５から１５モルである。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

溶剤に溶解し、濾過し、水洗して無機塩を除去し、次いで溶剤を留去することにより目的のエポキシ樹脂を得ることができる。

[0045] 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、本発明の第1の実施形態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。

[0046] 本発明の第1の実施形態に係るエポキシ樹脂組成物に用いる硬化剤としては、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、ジシアンジアミド、酸無水物類、多価フェノール類、芳香族及び脂肪族アミン類等がある。これらの中でも、半導体封止材等の高い電気絶縁性が要求される分野においては、多価フェノール類を硬化剤として用いることが好ましい。以下に、硬化剤の具体例を示す。

[0047] 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、ハイドロキノン、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、o-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がある。更には、フェノール類、ナフトール類、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、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール等の2価のフェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-キシリレングリコール等の縮

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。

- [0048] 酸無水物硬化剤としては、例えば、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、無水ドデシニルコハク酸、無水ナジック酸、無水トリメリット酸等がある。
- [0049] アミン系硬化剤としては、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。
- [0050] 上記エポキシ樹脂組成物には、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。
- [0051] エポキシ樹脂と硬化剤の配合比率は、エポキシ基と硬化剤中の官能基が当量比で0.8～1.5の範囲であることが好ましい。この範囲外では硬化後も未反応のエポキシ基、又は硬化剤中の官能基が残留し、封止機能に関しての信頼性が低下する場合がある。
- [0052] 本発明の第1の実施形態に係る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、ポリウレタン、石油樹脂、インデン樹脂、インデン・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他の改質剤等として適宜配合してもよい。添加量は、通常、樹脂成分の合計100重量部に対して、1～30重量部の範囲である。
- [0053] 本発明の第1の実施形態に係るエポキシ樹脂組成物には、マイカ、タルク等の前記の層状粘土鉱物を除く無機充填剤、顔料、難燃剤、揺変性付与剤、カップリング剤、流動性向上剤等の添加剤を配合できる。無機充填剤としては、例えば、球状あるいは、破碎状の溶融シリカ、結晶シリカ等のシリカ粉末、アルミナ粉末、ガラス粉末、又は炭酸カルシウム、アルミナ、水和アルミナ等が挙げられ、半導体封止材に用いる場合の好ましい配合量は70重量%以上であり、更に好ましくは80重量%以上である。放熱基板に用いる場

合の好ましい配合量は、流動性が必要であることから20～90重量%であり、より好ましくは、40～60重量%である。

[0054] 顔料としては、有機系又は無機系の体質顔料、鱗片状顔料等がある。揺変性付与剤としては、シリコン系、ヒマシ油系、脂肪族アマイドワックス、酸化ポリエチレンワックス、有機ベントナイト系等を挙げることができる。

[0055] 本発明の第1の実施形態に係るエポキシ樹脂組成物には必要に応じて硬化促進剤を用いることができる。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、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、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、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、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などの有機ホスフィン類、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など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などのテトラフェニルボロン塩などがある。添加量としては、通常、樹脂成分の合計100重量部に対して、0.01から5重量部の範囲である。

[0056] 更に必要に応じて、本発明の第1の実施形態に係るエポキシ樹脂組成物には、カルナバワックス、OPワックス等の離型剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボンブラック等の着色剤、三酸化アンチモン等の難燃剤、シリコンオイル等の低応力化剤、ステアリン酸カルシウム等の滑剤等を使用できる。

[0057] 本発明の第1の実施形態に係るエポキシ樹脂組成物は、有機溶剤を溶解さ

せたワニス状態とした後に、ガラスクロス、アラミド不織布、液晶ポリマー等のポリエステル不織布等の繊維状物に含浸させた後に溶剤除去を行い、プリプレグとすることができる。また、場合により銅箔、ステンレス箔、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム等のシート状物上に塗布することにより積層物とすることができる。

[0058] 本発明の第1の実施形態に係るエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させれば、本発明の第1の実施形態に係る樹脂硬化物とすることができる。この硬化物は、エポキシ樹脂組成物を注型、圧縮成形、トランスファー成形等の方法により、成形加工して得ることができる。この際の温度は通常、120～220℃の範囲である。さらに、結晶化度が10%以上である成形物は、熱伝導率が高く、放熱基板等の高熱伝導用途に適する。また、結晶化度は成型時の温度制御が影響し、200℃超過の高温で成型するとアモルファス状となり、結晶化度が観察可能な成型物を得ることは困難であり、段階的に加温することが好ましい。より好ましくは、温度120～200℃の範囲で、30秒から1時間（好適には1分から30分）の範囲で段階的に加温して成形することがよい。また、成型後、ポストキュアを行うことで上記の結晶化度となるように調整してもよい。ポストキュアの温度は130℃から250℃であり、時間は1時間から24時間の範囲であるが、実施例で示したような示差走査熱量分析装置及び条件で測定して得られる吸熱ピーク温度よりも5℃から40℃低い温度で、1時間から24時間かけてポストキュアを行うことが望ましい。なお、当該成形物（硬化物）の結晶化度については、実施例に記載の方法により、結晶性のピークの割合に基づいて求めることができる。

[0059] <第2の実施形態>

以下、本発明の第2の実施形態を詳細に説明する。

[0060] 本発明の第2の実施形態は、結晶性樹脂としてビニル樹脂を用いたビニル樹脂組成物に関するものである。この第2の実施形態において、ビニル樹脂組成物に用いるビニル樹脂は、常温で結晶性を有するものが使用され、前記のとおりその融点が80℃超過200℃以下である。好ましくは、その融点

の範囲は90～200℃であり、より好ましくは、110～180℃である。前記のとおり、融点とは、走査示差熱分析における結晶の融解に伴う吸熱ピーク温度である。融点が200℃より高いビニル樹脂は結晶性が強く、溶剤溶解性、溶融混練性、が低下する傾向があり、融点が90℃より低いビニル樹脂を用いた硬化物は、熱伝導率が向上しない傾向がある。

[0061] 本発明の第2の実施形態に用いるビニル樹脂は、ビニル当量が150～1000 g / eq の範囲が好ましい。より好ましくは200～500 g / eq の範囲である。この範囲より大きいと反応性が低くなる傾向があり、硬化時に未反応となる成分が生じ、耐熱性、信頼性が低下する傾向がある。この範囲より小さいと、溶剤溶解性、溶融混練性が低下し、その硬化物はかたく脆くなり、フィルム性が低下する傾向がある。

[0062] 本発明の第2の実施形態に用いるビニル樹脂は、極性基に関して、水酸基当量が5000 g / eq 以上であることが好ましく、全塩素量は2000 ppm以下であることが好ましい。

[0063] 本発明の第2の実施形態に用いるビニル樹脂は、ヒドロキシ樹脂の水酸基とクロロメチルスチレンに代表される芳香族ビニル化剤とを反応させることで得ることができるが、その際に未反応で残存するヒドロキシ樹脂の水酸基が多く、水酸基当量が5000 g / eq より小さい場合、硬化が不十分となり、熱伝導率および耐熱性が低下する傾向がある。また、水酸基は極性基であることから、その残存は誘電率、誘電正接の低減を阻害する傾向がある。水酸基当量は、より好ましくは8,000 g / eq 以上、さらに好ましくは10,000 g / eq 以上である。

[0064] 一方、塩素成分としてはクロロメチルスチレン由来によるもの、ヒドロキシ樹脂の製造原料中の架橋剤由来によるものがある。これらは、ビニル樹脂の溶剤溶解性が低い場合、除去することが困難である。2000 ppmより多く塩素成分が残存する場合、誘電率、誘電正接の低減を阻害し、硬化反応を阻害することで熱伝導率、耐熱性を低下する傾向がある。全塩素量は、より好ましくは1000 ppm以下、さらに好ましくは800 ppm以下であ

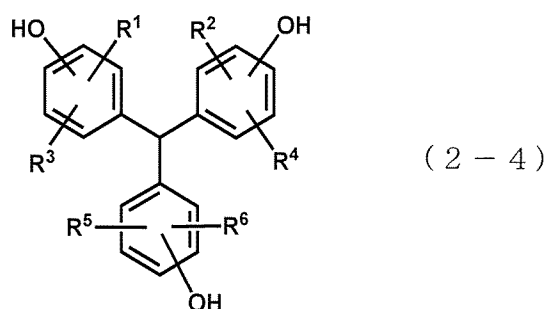
る。

[0065] 本発明の第2の実施形態に用いるビニル樹脂は、ヒドロキシ樹脂（ヒドロキシ化合物）を芳香族ビニル化剤と反応させることにより、好適に得ることができる。限定されるものではないが、例えば、下記式（2-1）～（2-3）で表される構造を有するビニル樹脂を好適に挙げることができる。下記式（2-1）～（2-3）の構造は、分子内および分子間の分子運動性を抑制可能な熱伝導性が期待できる構造骨格であり、かつ溶剤溶解性、溶融混練性が良好であることから均一な硬化物を成型でき、熱伝導率を発現可能であることから、本発明の目的を達成する樹脂として、好ましい実施形態である。

[0066] <式（2-1）のビニル樹脂>

一般式（2-4）で表されるヒドロキシ樹脂（ヒドロキシ化合物）とクロロメチルスチレンとの反応により、上記式（2-1）で表されるビニル樹脂を得ることができる。この反応は周知のビニル化反応と同様に行うことができる。

[化10]



式（2-4）中の $R^1 \sim R^6$ は、式（2-1）と同様である。

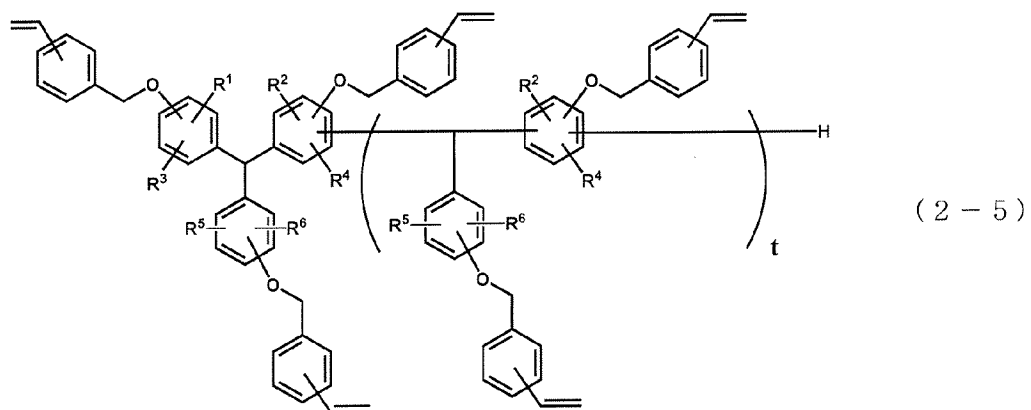
[0067] 式（2-1）および式（2-4）において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子または一価の炭素数1～6の炭化水素基である。溶剤溶解性の観点からアルキル基が好ましく、耐熱性および高熱伝導率の観点から芳香族基が好ましい。炭素数が6より大きいアルキル基は分子運動の抑制が困難となり、相溶性の低下も懸念される。また、立体障害が大きいかさ高い構造は

、結晶性が増大することにより溶剤溶解性低下の懸念がある。より好ましい構造としては、メチル基またはフェニル基である。式（２－１）および式（２－４）においては、 $R^1 \sim R^6$ は異なる構造の混合物でもよい。

[0068] 式（２－１）のビニル樹脂のビニルベンジルエーテルの置換位置は、特に限定されないが、熱伝導率、耐熱性の観点から、３つの芳香環を結節するメチン基に対しパラ位であることが好ましい。特に３つのビニルベンジルエーテルが全てパラ位であることがより好ましい。

[0069] 式（２－１）のビニル樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、２０００以下が好ましく、１５００以下がより好ましい。また、下記一般式（２－５）で表される多分岐体を含んでもよい。式（２－５）中の t は繰り返し数（数平均）であり、０～２０の数を示す。好ましくは、 t の値が異なる成分の混合物である。熱伝導率の観点から、 $t = 0$ 体の含有率は５０重量％（ $w t \%$ ）以上が好ましく、８０ $w t \%$ 以上がより好ましい。

[化11]



[0070] 式（２－４）の三官能のヒドロキシ化合物は、水酸基当量が好ましくは９０～３５０ g / eq 、より好ましくは１００～２００ g / eq である。式（２－４）の三官能のヒドロキシ化合物は、一般的な方法で製造可能であり、例えば、一価のフェノール化合物と芳香族アルデヒドとを重縮合することにより得ることができる。

[0071] 一価のフェノール化合物としては、例えば、フェノール、 o -クレゾール

、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-シクロヘキシルフェノール、*m*-シクロヘキシルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール等のモノアルキルフェノール；2，5-キシレノール、3，5-キシレノール、3，4-キシレノール、2，4-キシレノール、2，6-キシレノールのジアルキルフェノール；2，3，5-トリメチルフェノール、2，3，6-トリメチルフェノール等のトリアルキルフェノール、さらに、2-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、3-ベンジル-1，1'-ビフェニル-2-オール、3-ベンジル-1，1'-ビフェニル-4-オール、3-フェニルフェノール、2，6-ジフェニルフェノール等のヒドロキシビフェニル類等が挙げられる。溶剤溶解性、反応性、供給性の面で、2，5-キシレノール、2，6-キシレノール、2-フェニルフェノールが特に好ましい。これらのフェノール化合物は、1種類のみで用いることも2種以上併用することもできる。

[0072] 芳香族アルデヒドとしては、例えば、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-3-メチルベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-3，5-ジメチルベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-2，5-ジメチルベンズアルデヒド、3，5-ジエチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド等のヒドロキシベンズアルデヒドが挙げられる。耐熱性、熱伝導率の観点から4-ヒドロキシベンズアルデヒドが好ましい。

[0073] フェノール化合物と芳香族アルデヒドの重縮合は酸触媒を用いてもよく、例えば、酢酸、シュウ酸、硫酸、塩酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガンを挙げられる。これらの酸触媒は、1種類のみで用いることも2種以上併用することもできる。また、これらの酸触媒の中でも、活性に優れる点から、硫酸、パラトルエンスルホン酸が好ましい。なお、酸触媒は、反応前に加えても、反応途中で加えても構わない。

[0074] フェノール化合物と芳香族アルデヒドの重縮合は、必要に応じて溶媒の存在下で重縮合物を得てもよい。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のモノアルコール；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等のポリオール；2-エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトンなどが挙げられる。これらの溶媒は、1種類のみで用いることも2種以上併用することもできる。また、これらの溶媒の中でも、得られる化合物の溶解性に優れる点から、2-エトキシエタノールが好ましい。

[0075] フェノール化合物と芳香族アルデヒドの重縮合する際の反応温度は、20～140℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは80～110℃の範囲である。

[0076] フェノール化合物／芳香族アルデヒドの仕込み比率は、反応後のフェノール化合物を再沈殿等により容易に除去可能であることから、モル比で1/0.1～1/0.5の範囲であることが好ましく、より好ましくは、1/0.3～1/0.5の範囲である。

[0077] 式(2-1)のビニル樹脂は、三官能ヒドロキシ化合物を芳香族ビニル化剤と反応させることにより、好適に得ることができる。限定されないが、例

例えば、上記式（2-4）で表される三官能ヒドロキシ化合物とクロロメチルスチレンとの反応により、上記式（2-1）で表される本発明における好適なビニル樹脂を得ることができる。この反応は周知のビニル化反応と同様に行うことができる。

[0078] 配合割合は、三官能ヒドロキシ化合物の官能基である水酸基 1.0 当量に対して、好ましくは芳香族ビニル化剤（例えばクロロメチルスチレン）を 0.8～1.2 当量である。ただし、三官能ヒドロキシ化合物の反応性が低い場合、芳香族ビニル化剤を過剰量仕込み、反応後に除去するとよい。

[0079] 芳香族ビニル化剤としては、ハロメチルスチレン、特にクロロメチルスチレンが好ましい。その他、ブロメチルスチレン及びその異性体、置換基を持ったものなどが挙げられる。ハロメチル体の置換位置について、例えば、ハロメチルスチレンの場合、4-位が好ましく、4-位体が全体の 60 重量%以上であることが好ましい。

[0080] 三官能ヒドロキシ化合物と芳香族ビニル化剤との反応は、無溶剤下または溶媒の存在下行うことができる。該ヒドロキシ化合物に芳香族ビニル化剤を加え、水酸化金属を加えて反応を行い、生成した金属塩をろ過や水洗などの方法により除去して反応が可能である。溶媒はメチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。反応性の観点で、メチルエチルケトンが好ましい。水酸化金属の具体例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0081] ビニル化の反応は、好ましくは 90℃以下、より好ましくは 70℃以下の温度である。この温度より高い場合、ビニルベンジルエーテル基の熱による自己重合が進行して反応制御が困難となる場合がある。自己重合を抑えるためにキノン類、ニトロ化合物、ニトロフェノール類、ニトロソ、ニトロ化合物、酸素などの重合禁止剤を使用してもよい。

[0082] 反応終点は、芳香族ビニル化剤としてのハロメチルスチレンの残存量を G

P C等の各種クロマトグラムにて追跡を行うことで決定でき、反応速度は、水酸化金属の種類や量、添加速度、固形分濃度等で調整可能である。

[0083] <式(2-2)のビニル樹脂、式(2-3)のビニル樹脂>

本発明の第2の実施形態に用いるビニル樹脂として、式(2-1)で表されるビニル樹脂以外に式(2-2)および(2-3)で表されるものも好適である。これらのビニル樹脂は組み合わせて使用してもよく、式(2-1)～(2-3)で表されるビニル樹脂が樹脂成分全体の50wt%以上含むことが好ましい。さらに好ましくは、70wt%以上である。使用割合がこれより少ないと硬化物とした際の耐熱性、熱伝導性等の向上効果が小さい場合がある。

[0084] [式(2-2)のビニル樹脂]

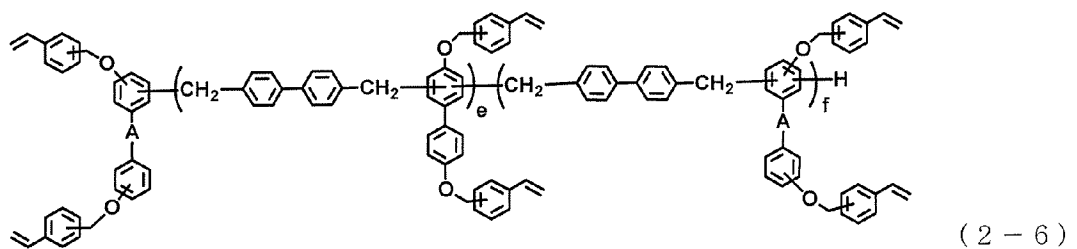
上記の式(2-2)において、 n は繰返し数(数平均)であり、0～20の数を示す。通常、繰返し数(n)の値が異なる成分の混合物であり、 n の平均値(数平均)が好ましくは0.1～15の範囲であり、より好ましくは0.5～10の範囲である。

Aは、独立して、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、または二価の炭素数1～6の炭化水素基を示し、Xは、独立して、ベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環を示す。熱伝導率の観点から、Aは単結合、Xはビフェニル環が好ましい。Aを有するビフェニル構造に結合する2つのビニルベンジルエーテル基の置換位置が、少なくとも2, 2' 体を含むことが望ましい。式(2-2)において、Aが単結合、すなわち両末端がビフェニル環の場合、その結合する2つのビニルベンジルエーテル基の置換位置は、4, 4' 位と2, 2' 位であることが好ましく、その両末端ビフェニルの比率は2, 2' 位が全体の40～90モル%であることが好ましい。Aが単結合以外、すなわちビニル樹脂の両末端がビフェニル環以外、例えばジフェニルメタン構造の場合は、その結合する2つのビニルベンジルエーテル基の置換位置は、4, 4' 位が30～100モル%が好ましい。

[0085] 式(2-2)のビニル樹脂は、下記式(2-6)で表される多官能ビニル

樹脂であることが好ましい。

[化12]

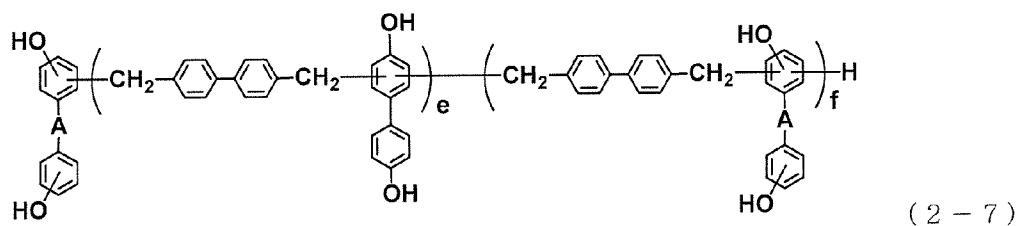


[0086] 式(2-6)中の e および f は繰り返し数(数平均)であり、0~20の数を示す。好ましくは、 e および f の値が異なる成分の混合物である。 $e/(e+f)$ の比率(モル比)は、0.50~0.95が好ましく、0.70~0.95がより好ましい。0.50未満の場合は、耐熱性、高熱伝導性の効果が小さい傾向があり、0.95より大きい場合は結晶性が強くなり、溶剤溶解性が低下する傾向がある。 e の平均値は0.1~10が好ましく、より好ましくは0.5~5である。 f の平均値は0.1~5が好ましく、より好ましくは、0.1~2である。

Aについては、上述した式(2-2)と同様である。

[0087] 上記式(2-6)で表される多官能ビニル樹脂は、式(2-7)で表される多価ヒドロキシ樹脂とクロロメチルスチレンを反応することにより製造することができる。

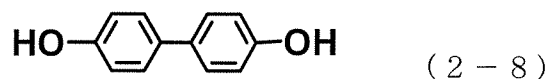
[化13]



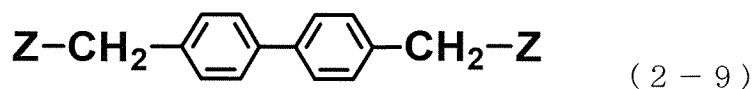
[0088] 式(2-7)の多価ヒドロキシ樹脂において、A、e、f、 $e/(e+f)$ の比率は、上記式(2-6)の多官能ビニル樹脂と同様である。式(2-6)で表される多価ヒドロキシ樹脂は、水酸基当量が好ましくは100~350 g/eqである。これらの水酸基が、部分的又は全体的にビニル化されることによって、式(2-6)で表される多官能ビニル樹脂となる。

[0089] この式(2-7)の多価ヒドロキシ樹脂は、限定されないが、例えば下記式(2-11)に示すとおり、式(2-8)で表される4,4'-ジヒドロキシビフェニルと式(2-9)で表されるビフェニル構造を有する芳香族架橋剤とを反応させた後、式(2-10)で表される二官能のフェノール化合物と反応させることにより製造することができる。

[0090] [化14]

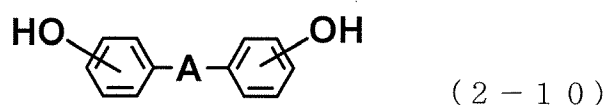


[0091] [化15]



ここで、式(2-9)中のZ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。

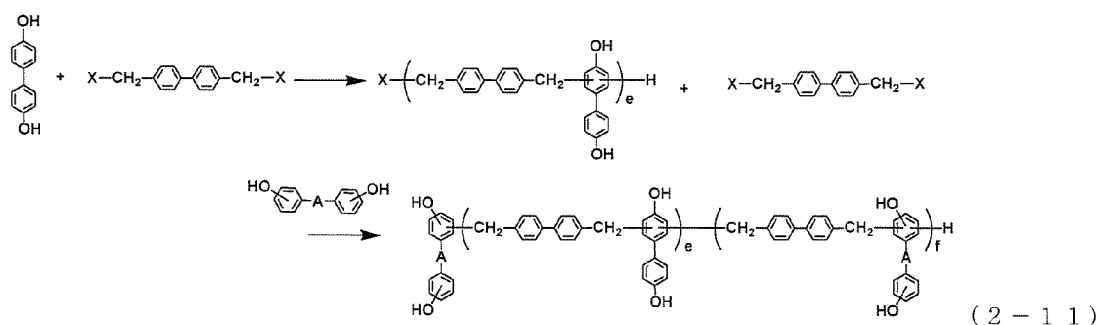
[0092] [化16]



ここで、Aは単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、または

二価の炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を示す。

[0093] [化17]



[0094] 合成原料の式 (2-8) で表される 4, 4' -ジヒドロキシビフェニルと式 (2-10) で表される二官能のフェノール化合物の仕込み時のモル比率は、4, 4' -ジヒドロキシビフェニルが 0.50 ～ 0.95 が好ましく、0.70 ～ 0.95 がより好ましい。4, 4' -ジヒドロキシビフェニルの比率がこの範囲より少ない場合は、耐熱性、高熱伝導性が不十分である傾向となり、多い場合は結晶性が強いために溶剤溶解性が低下する傾向がある。

式 (2-10) の二官能フェノール化合物としては、具体的には、2, 2' -ジヒドロキシビフェニル、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルケトン、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、ジヒドロキシジフェニルメタン類、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンであり、特に、溶剤溶解性の点から 2, 2' -ジヒドロキシビフェニル、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルメタン類が好ましい。ジヒドロキシジフェニルメタン類はオルト、メタ、パラの混合物でもよいが、異性体比が 4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタンが 40% 以下であるものが好ましい。4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタンが多いと結晶性が強く、溶剤溶解性が低下する懸念がある。

[0095] 上記式 (2-9) で表される芳香族架橋剤において、Z 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。芳香族架橋剤として、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'-ビスブロメチルビフェニル、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、又は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、又は4, 4'-ビスメトキシメチルビフェニルが好ましい。

[0096] 式(2-11)に示されるようなフェノール類と芳香族架橋剤とを反応させる際のモル比は、一般的にはフェノール類1モルに対して、芳香族架橋剤0.2~0.7モルの範囲であり、より好ましくは0.4~0.7モルの範囲である。0.2モルより少ないと得られる式(2-2)で表される多価ヒドロキシ樹脂の $n=0$ 体の比率が高くなり、特に式(2-8)で表される4, 4'-ジヒドロキシビフェニルが多い場合、結晶性を示すなど溶解性の低下が懸念される。一方、0.7モルよりも多いと高分子量成分が多くなり、安定的に製造することが困難となる場合がある。

[0097] フェノール類と芳香族架橋剤との反応は、無触媒、又は無機酸、有機酸等の酸触媒の存在下に行うことができる。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、一般的に、クロロメチル基と水酸基が反応してエーテル結合が生じるなどの副反応を抑えるために、酸性触媒の存在下に行うことがよい。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。

[0098] 通常、この反応は100~250℃で1~20時間行う。好ましくは100~180℃で、より好ましくは140~180℃で行うとよい。反応温度が低いと反応性が乏しく時間を要してしまい、反応温度が高いと樹脂の分解の恐れがある。

[0099] 反応の際に溶剤として、例えば、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリグリム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などを使用することがよく、これらの中でエチルセロソルブ、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリグリムなどが特に好ましい。反応終了後、得られた多価ヒドロキシ樹脂は、減圧留去、水洗又は貧溶剤中での再沈殿等の方法により溶剤を除去してもよいが、溶剤を残したままビニル化反応の原料として用いてもよい。

[0100] 式(2-2)のビニル樹脂、好ましくは、式(2-6)で表される多官能ビニル樹脂は、多価ヒドロキシ樹脂を芳香族ビニル化剤と反応させることにより、好適に得ることができる。例えば、上記式(2-7)で表される多価ヒドロキシ樹脂とクロロメチルスチレンとの反応により、上記式(2-6)で表される多官能ビニル樹脂を得ることができる。この反応は周知のビニル化反応と同様に行うことができる。

なお、これらの配合割合、芳香族ビニル化剤の種類、反応条件、反応終了確認その他については、上述の式(2-1)のビニル樹脂を得る場合と同様とすることができる。

[0101] [式(2-3)のビニル樹脂]

上記の式(2-3)において、Yは、独立して、直接結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す。Bは、独立して、ベンゾニトリル構造又は $-(\text{CH}_2)_q-$ を示し、好ましくは、少なくとも1分子中にベンゾニトリル構造を含む。より好ましくは、少なくとも1分子中に、ベンゾニトリル構造及び $-(\text{CH}_2)_q-$ の両方の構造を持つ。qは3~10の数を示す。高熱伝導性の点で、Yは直接結合であるビフェニル構造、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONH}-$ が好ましく、より好ましくは直接結合であるビフェニル構造であり、そのうち4, 4'位のビフェニル構造が特に好ましい。一方、

成型性、溶剤溶解性の点で、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ が好ましい。式(2-3)のビニル樹脂は、「独立して」としたように、各Yが異なる構造の混合物とすることが可能であり、高熱伝導性、成型性、溶剤溶解性を調整することが可能である。pは繰り返し数であり、0~15の数を示す。好ましくは1~15の数を示すことがよい。好ましくは、pの値が異なる成分の混合物である。p値(平均値)としては、1.0~3.0が好ましく、より好ましくは1.5~2.5である。

[0102] 式(2-3)のビニル樹脂は、 $p=0$ の化合物との混合物でもよく、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した面積%(GPC面積%)で、 $p=0$ のものは40%以下が好ましい。より好ましくは、35%以下である。 $p=0$ のものが40%より多く含まれている場合、結晶性が強く、融点が200℃超過となり、溶剤溶解性も低下する傾向がある。また、pが15よりも大きいものは、反応性が低く、硬化時に未反応となる成分が生じると耐熱性が低下する傾向がある。

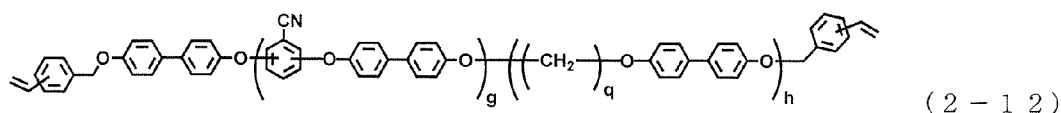
[0103] Bは、ベンゾニトリル構造又は $-(\text{CH}_2)_q-$ で表されるアルキル構造を示す。好ましくは、少なくとも1分子中にベンゾニトリル構造を含み、より好ましくは少なくとも1分子中にベンゾニトリル構造及び $-(\text{CH}_2)_q-$ で表されるアルキル構造の両方の構造を含む。すなわち、Bについても「独立して」としたように、式(2-3)のビニル樹脂は、Bが異なる構造の混合物とすることが可能であり、高熱伝導性、成型性、溶剤溶解性を調整することが可能である。Bについて、ベンゾニトリル構造を、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上含む。ベンゾニトリル構造とアルキル構造の比率は、原料化合物の質量に基づいて、アルキル構造が50モル%未満となることが好ましく、10モル%~40モル%がより好ましい。アルキル構造が50モル%より多い場合、硬化物の熱伝導性、耐熱性が低下しやすく、アルキル構造を含まない場合は結晶性が強くなりやすく、溶剤溶解性が低下する傾向がある。

[0104] $-(\text{CH}_2)_q-$ で表されるアルキル構造について、qは繰り返し数であり

、3～10の数を示す。より好ましくは、4～8の数である。3より小さいと柔軟性が低く、結晶性の緩和効果が低い傾向がある。10より大きいと、硬化物の熱伝導性、耐熱性が大幅に低下する傾向がある。

[0105] 具体的には、以下の式（2-12）で表されるビニル樹脂を好ましく例示することができる。

[化18]

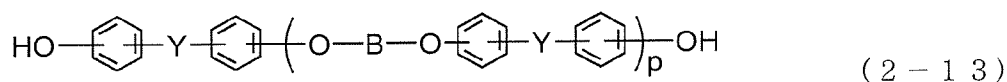


（但し、g、hはそれぞれ独立して、1～15の数を示し、qは3～10の数を示す。）

[0106] 式（2-3）のビニル樹脂は、ヒドロキシ樹脂を芳香族ビニル化剤と反応させることにより、好適に得ることができる。例えば、一般式（2-13）で表されるヒドロキシ樹脂とクロロメチルスチレンとの反応により、上記式（2-3）で表される本発明のビニル樹脂を得ることができる。この反応は周知のビニル化反応と同様に行うことができる。

なお、これらの配合割合、芳香族ビニル化剤の種類、反応条件、反応終点確認その他については、上述の式（2-1）のビニル樹脂を得る場合と同様とすることができる。

[化19]



（但し、Yは、独立して、直接結合、酸素原子、硫黄原子、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を示す。Bは、独立して、ベンゾニトリル構造又は $-(CH_2)_q-$ を示し、好ましくは、少なくとも1つはベンゾニトリル構造を含む。より好ましくは少なくとも

も1分子中にベンゾニトリル構造及び $-(CH_2)_q-$ で表されるアルキル構造の両方の構造を含む。 p および q はそれぞれ独立して、 p は0～15、 q は3～10の数を示す。)

[0107] 式(2-13)で表されるヒドロキシ樹脂($p=0$ の化合物との混合物である場合を含む)は、水酸基当量($g/e q$)が、好ましくは150～300、より好ましくは200～270である。数平均分子量(M_n)が、好ましくは350～800、より好ましくは450～600である。

p は、式(2-3)のビニル樹脂における p と同義であって、繰り返し数であり、0～15の数を示す。好ましくは1～15の数を示すことがよい。好ましくは、 p の値が異なる成分の混合物である。 p 値(平均値)としては、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.5～2.5である。

[0108] 式(2-13)で表されるヒドロキシ樹脂(フェノール性化合物)は、所定の構造を有する限り、製法については限定されないが、ベンゾニトリル化合物とジハロゲンアルキル化合物とのいずれか又は両方と、 Y 基を持つジヒドロキシ化合物とを、塩基性触媒の存在下に反応させることにより、好適に得ることができる。

この場合、ベンゾニトリル化合物としては、例えば、2,4-ジクロロベンゾニトリル、2,5-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジクロロベンゾニトリル、3,5-ジクロロベンゾニトリル、2,4-ジブromoベンゾニトリル、2,5-ジブromoベンゾニトリル、2,6-ジブromoベンゾニトリル、3,5-ジブromoベンゾニトリルなどが挙げられ、ジハロゲンアルキル化合物としては、例えば、1,3-ジブromoプロパン、1,4-ジブromoブタン、1,5-ジブromoペンタン、1,6-ジブromoヘキサンなどが挙げられ、 Y 基を持つジヒドロキシ化合物としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどが挙げられる。

ヒドロキシ樹脂（フェノール性化合物）の製法に関して、より詳細な具体的条件は、例えば、WO 2021 / 201046号を参照するとよい。

[0109] 本発明の第2の実施形態に用いるビニル樹脂は、単独でも硬化させることができるが、タルクやマイカなどの前記の層状粘土鉱物のほかにも、各種その他の添加剤を配合したビニル樹脂組成物として使用することも好適である。その他の添加剤の1つとして、特に、硬化促進のためにアゾ化合物、有機過酸化物などのラジカル重合開始剤を配合して硬化させることができる。ラジカル重合開始剤は、ビニル樹脂100重量部に対して、例えば、0.01～10重量部の範囲で配合するとよい。

[0110] 本発明の第2の実施形態に係るビニル樹脂組成物は、ビニル樹脂と添加剤としての層状粘土鉱物とを必須成分とするが、それ以外のビニル化合物や他の熱硬化性樹脂を配合でき、例えばエポキシ樹脂、オキセタン樹脂、マレイミド樹脂、アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などが挙げられる。

[0111] 熱伝導率を高める為、例えば、ガラスクロス、カーボンファイバー、アルミナ、窒化ホウ素などの、前記の層状粘土鉱物を除く無機充填材を配合してもよい。

[0112] 無機充填材は、より高い熱伝導率を付与する目的で、熱伝導率が高いものほど好ましい。好ましくは $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、より好ましくは $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、さらに好ましくは $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。そして、無機充填材の少なくとも一部、好ましくは $50\text{ wt}\%$ 以上が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有する。そして、無機充填材全体としての平均の熱伝導率が、 $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、 $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、及び $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の順に好ましさが向上する。

[0113] このような熱伝導率を有する無機充填材の例としては、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化チタン、酸化亜鉛、炭化タングステン、アルミナ、酸化マグネシウム等の無機粉末充填材等が挙げられる。本発明の第2の実施形態に係るビニル樹脂組成物における無機充填材の含

有量は、半導体封止材に用いる場合の好ましい配合量は70重量%以上であり、更に好ましくは80重量%以上である。放熱基板に用いる場合の好ましい配合量は、流動性が必要であることから20～90重量%であり、より好ましくは、40～60重量%である。

[0114] 接着力の向上や組成物の取り扱い作業の向上の為、各種のその他の添加剤として、例えばシランカップリング剤や消泡剤、内部離型剤や流れ調整剤などが挙げられる。また、着色剤、難燃剤、揺変性付与剤などの各種の公知の添加剤を、本発明の目的の範囲内で使用することができる。

[0115] 本発明のビニル樹脂組成物は、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等の溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形して硬化物を得ることなどもできる。

[0116] また、場合により銅箔、ステンレス箔、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム等のシート状物上に、本発明の第2の実施形態に係るビニル樹脂組成物を塗布することにより積層物とすることができ、加熱乾燥して得た樹脂シートを熱プレス成形して硬化物を得ることもできる。

[0117] このような本発明の第2の実施形態に係るビニル樹脂組成物は、高熱伝導率の硬化物を与え、すなわち高熱伝導用の硬化物を提供する用途として適する。ここで、本発明の第2の実施形態に係るビニル樹脂組成物の硬化物は、熱伝導率が無機充填材を含有する場合は、 $8\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上が好ましく、 $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上がより好ましい。無機充填材を含有しない場合は、 $0.25\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。

実施例

[0118] 以下、実施例及び比較例等を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。特に断りがない限り、「部」は重量部を表し、「%」は重量%を表す。

[0119] <第1の実施形態に係る実施例>

以下、実施例により本発明の第1の実施形態をさらに具体的に説明する。

[0120] 合成例1-1（エポキシ樹脂Aの製造）

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル100.0gをエピクロルヒドリン460g、ジエチレングリコールジメチルエーテル70gに溶解し、60℃、減圧下（約130 Torr）、48%水酸化ナトリウム水溶液90.8gを3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時間反応を継続して脱水後、エピクロルヒドリンを留去し、トルエン580gを加えた後、水洗により塩を除いた。その後、分液により水を除去後、トルエンを減圧留去し、白色結晶状のエポキシ樹脂（エポキシ樹脂A）126gを得た。エポキシ当量は163であり、加水分解性塩素は150ppm、融点は83℃であり、150℃での粘度は10mPa・sであった。GPC測定より求められた4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルより得られるエポキシ樹脂の $n=0$ （単量体）は91.2%であった。 $n=1$ 以上は8.8%であった。

[0121] 合成例1-2（エポキシ樹脂Bの製造）

ヒドロキノン50.0g、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル100.0gをエピクロルヒドリン1000g、ジエチレングリコールジメチルエーテル150gに溶解し、60℃にて48%水酸化ナトリウムを16.5g加え1時間攪拌した。その後、減圧下（約130 Torr）、48%水酸化ナトリウム水溶液148.8gを3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時間反応を継続して脱水後、エピクロルヒドリンを留去し、メチルイソブチルケトン600gを加えた後、水洗により塩を除いた。その後、85℃にて48%水酸化ナトリウムを13.5g添加して1時間攪拌し、温水200mLで水洗した。その後、分液により水を除去後、メチルイソブチルケトン減圧留去し、白色結晶状のエポキ

シ樹脂（エポキシ樹脂B）224 gを得た。エポキシ当量は139であり、加水分解性塩素は320 ppm、融点は125℃であり、150℃での粘度は3.4 mPa・sであった。GPC測定より求められた4,4'-ジヒドロキシビフェニルより得られるエポキシ樹脂の $n=0$ （単量体）は67.2%であった。またヒドロキノンより得られるエポキシ樹脂の $n=0$ （単量体）は23.1%であった。 $n=1$ 以上は9.7%であった。

[0122] 合成例1-3（エポキシ樹脂Cの製造）

2 Lの4口セパラブルフラスコに4,4'-ジヒドロキシビフェニル115.7 gをNMP 700 gに溶解した後、炭酸カリウム56.7 gを加え、窒素気流下、攪拌しながら120℃に昇温した。その後、2,6-ジクロロベンゾニトリル35.6 gを加え、145℃に昇温し6時間反応させた。反応液に酢酸49.2 gを加えて中和した後、減圧下、NMPを留去した。反応液にMIBK 500 mLを加えて生成物を溶解した後、水洗により生成塩を除去した。その後、MIBKを減圧蒸留により除いて、ヒドロキシ樹脂129 gを得た。得られたヒドロキシ樹脂の水酸基当量は170 g/eq.、融点は272℃であった。得られたヒドロキシ樹脂50.0 g、エピクロルヒドリン380 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）96 gを仕込み、減圧下（約130 Torr）、65℃にて48.6%水酸化ナトリウム水溶液27.5 gを3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時間反応を継続し脱水した。その後、エピクロルヒドリン及びジグライムを減圧留去し、メチルイソブチルケトン200 mLに溶解した後、濾過により生成した塩を除いた。その後、48%水酸化ナトリウム水溶液0.4 gを加え、80℃で2時間反応させた。反応後、濾過、水洗を行った後、溶媒であるメチルイソブチルケトンを減圧留去し、常温固形のエポキシ樹脂43 gを得た（エポキシ樹脂C）。得られたエポキシ樹脂Cの融点は139℃、エポキシ当量は226 g/eq.、加水分解性塩素は80 ppmであった。

[0123] 合成例 1-4 (エポキシ樹脂 D の製造)

1000 ml の 4 口フラスコに、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 77.5 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 119.3 g、4, 4'-ビスクロロメチルビフェニル、41.8 g を仕込み、窒素気流下、撹拌しながら 160℃ まで昇温して 20 時間反応させ、OH 当量 135 g/eq の多価ヒドロキシ樹脂を生成させた。反応終了後、ジエチレングリコールジメチルエーテルを 45.6 g 回収し、エピクロルヒドリン 455.1 g を加え、減圧下 (約 130 Torr) 62℃ にて 48% 水酸化ナトリウム水溶液 70.5 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を加えた後、水洗により塩を除いた後、濾過、水洗を行ない、次にメチルイソブチルケトンを減圧留去し、エポキシ樹脂 129 g を得た (エポキシ樹脂 D)。このエポキシ樹脂 D のエポキシ当量は 200 g/eq、軟化点は 125℃、融点 120℃、熔融粘度 0.21 Pa·s、加水分解性塩素は 230 ppm であった。

[0124] 実施例 1-1 ~ 1-9、比較例 1-1 ~ 1-5

エポキシ樹脂として、合成例 1-1 で得たエポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 A)、合成例 1-2 で得たエポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 B)、合成例 1-3 で得たエポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 C)、合成例 1-4 で得たエポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 D) を用いた。硬化剤として、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (硬化剤 A、OH 当量 101 g/eq.)、フェノールノボラック (硬化剤 B: アイカ工業製、BRG-557、OH 当量 105 g/eq.)、軟化点 82℃) を使用し、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 (デンカ製、DAW-10、平均粒径 12.2 μm) を使用し、添加剤として、タルク (添加剤 A、平均粒径 10 ~ 15 μm、富士フィルム和光純薬製)、マイカ (添加剤 B、合成雲母、富士フィルム和光純薬製)、一般的な造核剤として添加剤 C (1, 3: 2, 4-ビス (

3, 4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、東京化成工業製)又は添加剤D(ナトリウム2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチル-12-H-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン-6-オラート6-オキシド、東京化成工業製)を使用した。

[0125] 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、粉碎してそれぞれ実施例1-1~1-9、比較例1-1~1-5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℃、5分の条件で成形後、180℃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。結果をまとめて表1に示す。なお、表1中の各成分の数字は重量部を表す。

[0126] [評価]

(1) 熱伝導率

熱伝導率は、NETZSCH製LFA447型熱伝導率計を用いて非定常熱線法により測定した。

(2) 融点、融解熱の測定(DSC法)

日立ハイテクサイエンス製TG/DTA7300型示差走査熱量分析装置を用い、約10mgの精秤した試料を用いて、窒素気流下、昇温速度10℃/分で測定した。なお、無機充填材を含んだ硬化物を試料とした場合、融解熱は樹脂成分のみに換算した。

(3) 線膨張係数、ガラス転移温度

線膨張係数およびガラス転移温度は、日立ハイテクサイエンス製TMA7100型熱機械測定装置を用いて、昇温速度10℃/分にて測定した。

(4) 吸水率

直径50mm、厚さ3mmの円盤を成形し、ポストキュア後、85℃、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。

(5) XRDの測定、結晶化度の算出

リガク社製RINT-TTR3を用いて、XRD測定を行った。測定条件は下記の通りとした。回折角度 2θ : 10°~30°、走査速度: 0.25

° / m i n、発散スリット：1 / 2 d e g r e e、発散縦制限スリット：10 m m、散乱スリット：1 / 2 d e g r e e、受光スリット：0.3 m m。

結晶化度は、 2θ が 28° から 29° の領域に観察されるタルクの回析ピークを除き、下記の式により算出した。マイカを用いた場合は、 6° から 8° の領域に観察されるピークを除く。ここで、結晶性ピークとは、回折ピークの幅が 5° 以内、好ましくは 3° 以内のピークであるシャープなピークであり、非晶質ピークとは、回折ピーク幅が 8° 以上あるブロードなピークである。

結晶化度 = [結晶性ピーク面積 / (結晶性ピーク面積 + 非晶質ピーク面積)] * 100

[0127] これらの結果から明らかなとおり、実施例で得られるエポキシ樹脂組成物は熱伝導性に優れることからパワーデバイス、および車載用途に適する。なお、所定の層状粘土鉱物を含有しない比較例に係るエポキシ樹脂組成物を用いた場合は、結晶性ピークは得られず非晶質なピークであったため、結晶化度はいずれも0%であった。

[0128]

[表1]

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4	比較例 1-5
エポキシ樹脂A	18.5	18.5	18.5	17.4			17.1	17.4	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	17.4
エポキシ樹脂B					20.7									
エポキシ樹脂C						19.9								
エポキシ樹脂D						10.1			11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	12.6
硬化剤A	11.5	11.5	11.5	12.6	9.3									
硬化剤B							12.9							
添加剤A	3.0	1.5	6.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0					
添加剤B														
添加剤C									3.0			3.0		
添加剤D													3.0	
無機充填材								30.0			3.0			70.0
硬化促進剤	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
ガラス転移点 (°C)	93	94	93	95	189	214	142	94	92	95	96	85	87	92
熱膨張係数 (ppm/°C)	57	58	56	63	63	61	65	38	58	58	58	59	59	17
結晶化度 (%) XRD	65	60	66	31	35	20	17	32	13	0	0	0	0	0
熱伝導率 (W/m·K)	0.30	0.28	0.30	0.32	0.33	0.29	0.27	5.5	0.26	0.22	0.23	0.22	0.22	5.5
吸水率 (%)	0.62	0.60	0.60	0.58	0.62	0.65	0.68	0.17	0.65	0.68	0.68	0.75	0.72	0.17

[0129] [第1の実施形態についての発明の効果、産業上の利用可能性]

第1の実施形態で例示されるエポキシ樹脂組成物は、成形性、信頼性に優れ、かつ高熱伝導性、低吸水性、低熱膨張性、高耐熱性、難燃性に優れた硬化成形物を与え、半導体封止、積層板、放熱基板等の電気・電子材料用絶縁

材料として好適に応用され、優れた高放熱性、高耐熱性、難燃性および高寸法安定性が発揮される。このような特異的な効果が生ずる理由は、層状粘土鉱物が、ビフェニル構造等の剛直構造を有する特定のエポキシ樹脂硬化物の配向性を高めるためと推測される。

[0130] <第2の実施形態に係る実施例>

以下、実施例により本発明の第2の実施形態をさらに具体的に説明する。

また、測定方法はそれぞれ以下の方法により測定した。

[0131] 1) OH当量 (水酸基当量)

電位差滴定装置を用い、1, 4-ジオキサンを溶媒に用い、1.5 mol/L 塩化アセチルでアセチル化を行い、過剰の塩化アセチルを水で分解して0.5 mol/L-水酸化カリウムを使用して滴定した。

[0132] 2) ビニル当量

試料にウィイス液 (一塩化ヨウ素溶液) を反応させ、暗所に放置し、その後、過剰の塩化ヨウ素をヨウ素に還元し、ヨウ素分をチオ硫酸ナトリウムで滴定してヨウ素価を算出した。ヨウ素価をビニル当量に換算した。

[0133] 3) 全塩素

試料1.0 gをブチルカルビトール25 mLに溶解後、1N-KOHプロピレングリコール溶液25 mLを加え10分間加熱還流した後、室温まで冷却し、さらに80%アセトン水100 mLを加え、0.002N-AgNO₃水溶液で電位差滴定を行うことにより測定した。

[0134] 4) GPC測定

本体 (東ソー株式会社製、HLC-8220GPC) にカラム (東ソー株式会社製、TSK gel Super Multipore HZ-N 4本) を直列に備えたものを使用し、カラム温度は40℃にした。また、溶離液にはテトラヒドロフラン (THF) を使用し、0.35 mL/分の流速とし、検出器は示差屈折率検出器を使用した。測定試料はサンプル0.1 gを10 mLのTHFに溶解し、マイクロフィルターで濾過したものを50 μL使用した。データ処理は、東ソー株式会社製GPC-8020モデルIIバージョ

ン 6. 00 を使用した。

[0135] 5) 融点、融解熱 (DSC 法)

日立ハイテクサイエンス製 DSC 7020 型示差走査熱量分析装置により、約 10 mg を精秤した試料を用いて、窒素気流下、昇温速度 10℃/分の条件で測定した。

[0136] 6) 溶剤溶解性 (析出温度)

サンプル瓶に樹脂 2 g、メチルエチルケトン 1 g を秤量し、加熱溶解させた後、恒温槽内にて徐々に温度を低下させ、樹脂が析出した槽内の温度を測定した。析出温度 (℃) が高いほど、溶剤溶解性が劣る。

[0137] 7) ガラス転移点 (T_g)

熱機械測定装置 (株式会社日立ハイテクサイエンス製 EXSTAR TMA/7100) により、昇温速度 10℃/分の条件で T_g を求めた。

[0138] 8) 5% 重量減少温度 (T_{d5})、残炭率

熱重量/示差熱分析装置 (日立ハイテクサイエンス製 EXSTAR TG/DTA 7300) を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 10℃/分の条件において、5% 重量減少温度 (T_{d5}) を測定した。また、700℃における重量減少を測定し、残炭率として算出した。

[0139] 9) 熱伝導率

熱伝導率は、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。

[0140] 10) 誘電率及び誘電正接

JIS C 2138 規格に従って測定した。測定周波数は 1 GHz の値で示した。

[0141] 11) 電解脱離イオン化質量分析 (FD-MS)

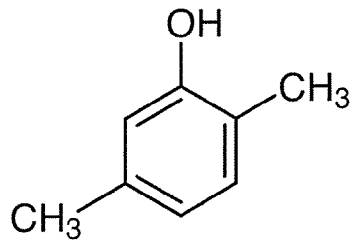
質量分析計 JMS-T100GC-V (日本電子社製) を用いて測定した。試料をアセトンに溶解し、測定に供した。

[0142] (合成例 2-1)

1000 mL の 4 口フラスコに、2, 5-キシレノール (下記構造式 2-

14) 73.6 g (0.60モル)、

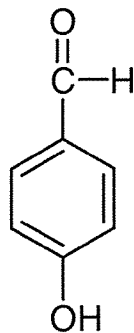
[化20]



(2-14)

p-ヒドロキシベンズアルデヒド（下記構造式2-15）24.4 g (0.20モル)

[化21]

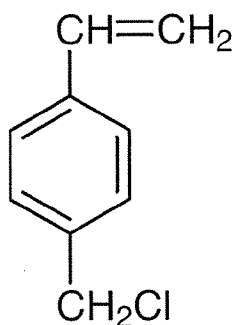


(2-15)

を仕込み、2-エトキシエタノール200.0 gに溶解させた。氷浴中で冷却しながら硫酸20.0 gを加えた後、100℃で3時間加熱、攪拌し反応させた。反応後、得られた溶液を水で再沈殿操作を行い、水洗、ろ過、真空乾燥を行うことによって、水酸基当量は118 g/e qの三官能ヒドロキシ化合物を65.0 g得た。当該三官能ヒドロキシ化合物は、式(2-4)において、 $R^1 \sim R^4$ がいずれもメチル基であり R^5 及び R^6 が水素原子の化合物である。

次いで、1000 mlの4口フラスコに得られた三官能ヒドロキシ化合物を59.0 g (0.17モル)、メチルエチルケトン400 g、クロロメチルスチレン（下記構造式2-16）91.6 g (0.60モル)

[化22]



(2-16)

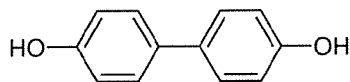
を加え、60℃に昇温し、メタノール101gに溶解した水酸化カリウム33.7gを3時間かけて滴下し、さらに6時間反応した。反応終了後、濾過し、溶剤を留去し、メタノールにて再沈殿し、大量の水で水洗し、減圧乾燥によりビニル樹脂102.4gを得た（ビニル樹脂A）。ビニル樹脂Aの基本構造は、式（2-1）において、R¹～R⁴がいずれもメチル基でありR⁵およびR⁶が水素であり、ビニル当量は225g/eq、水酸基当量は12000g/eq、全塩素は600ppm、融点130℃、Mn780であった。

得られたビニル樹脂AのGPCチャートを図3に示す。

[0143]（合成例2-2）

1000mlの4口フラスコに、4,4'-ジヒドロキシビフェニル（下記構造式2-17）65.3g（0.35モル）、

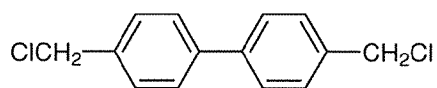
[化23]



(2-17)

ジエチレングリコールジメチルエーテル121.2g、4,4'-ビス（クロロメチル）ビフェニル（下記構造式2-18）58.7g（0.23モル）

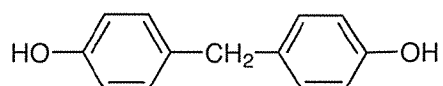
[化24]



(2-18)

を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら170℃まで昇温して3時間反応させ、さらにジヒドロキシジフェニルメタン(4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン(下記構造式2-19):36.2%、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン:46.6%、2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン:17.2%)7.8g(0.04mol)

[化25]



(2-19)

を反応させ、式(2-7)に係る多価ヒドロキシ樹脂(水酸基当量129g/eq)を生成させた。

反応終了後、ジエチレングリコールジメチルエーテルを50.7g回収し、メチルエチルケトン320g、クロロメチルスチレン135.5gを加え、60℃に昇温し、メタノール150gに溶解した水酸化カリウム49.8gを3時間かけて滴下し、さらに6時間反応した。反応終了後、濾過し、溶剤を留去し、メタノールにて再沈殿し、大量の水で水洗し、減圧乾燥により、式(2-6)(すわなち、式(2-2))に係る白色固体のビニル樹脂141gを得た(ビニル樹脂B)。ビニル樹脂Bのビニル当量は275g/eq、水酸基当量は15000g/eq、全塩素は300ppm、Mn1330、融点145℃であった。多価ヒドロキシ樹脂、ビニル樹脂Bの基本構造は、式(2-6)、(2-7)において、Aは-CH₂-基であり、e/(e+f)の比率(モル比)は0.93であり、eは4.2、fは0.3である。

得られたビニル樹脂BのGPCチャートを図4に示す。

[0144] (合成例 2-3)

2 L の 4 口セパラブルフラスコに 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 74.5 g (0.4 モル)、1, 5-ジブロモペンタン (下記構造式 2-20) 18.4 g (0.08 モル) を仕込み、

[化26]



N-メチル-2-ピロリドン 500 g に溶解した後、炭酸カリウム 41.5 g を加え、窒素気流下、攪拌しながら 120℃ に昇温した。その後、2, 6-ジクロロベンゾニトリル (下記構造式 2-21) 20.6 g (0.12 モル)

[化27]



を加え、145℃ に昇温し 6 時間反応させた。反応液に酢酸 28.2 g を加えて中和した後、減圧下、N-メチル-2-ピロリドン を留去した。反応液にメチルイソブチルケトン 250 mL を加えて生成物を溶解した後、水洗により生成塩を除去した。その後、メチルイソブチルケトン を減圧蒸留により除いて、ヒドロキシ樹脂を 72.6 g 得た。得られたヒドロキシ樹脂の水酸基当量は 225 g / eq、Mn は 520 であった。p 値 (平均値) は、2.3 であった。ヒドロキシ樹脂の基本構造は、式 (2-13) において Y は直接結合であって、B がベンゾニトリル構造の場合の構造単位と、 $-(CH_2)_q-$ ($q=5$) の場合の構造単位の両方を備えるものである。

次いで、1000 mL の 4 口フラスコに得られたヒドロキシ樹脂を 74.3 g (0.33 モル)、メチルエチルケトン 400 g、クロロメチルスチレ

ン 61.0 g (0.40 モル) を加え、60℃に昇温し、メタノール 70 g に溶解した水酸化カリウム 22.4 g (0.40 モル) を 3 時間かけて滴下し、さらに 6 時間反応した。反応終了後、濾過し、溶剤を留去し、メタノールにて再沈殿し、大量の水で水洗し、減圧乾燥により式 (2-12) (すなわち、式 (2-3)) に係るビニル樹脂 84.3 g を得た (ビニル樹脂 C)。ビニル樹脂 C のビニル当量は 341 g / eq、水酸基当量は 10000 g / eq、全塩素は 900 ppm、Mn 710、融点 174℃であった。ビニル樹脂 C の基本構造は、式 (2-12)、式 (2-3) において、q は 5、g は 1~3、h は 1~3、p 値 (平均値) は、1.8 であった。

得られたビニル樹脂 C の GPC チャートを図 5 に示し、FD-MS スペクトルを図 6 に示す。

[0145] (合成例 2-4)

1000 ml の 4 口フラスコに、4,4'-ビス (クロロメチル) ビフェニル 40.8 g、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 75.5 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 120 g を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 160℃まで昇温して 10 時間反応させた。続いて、70℃にし、ジエチレングリコールジメチルエーテルを 280 g、クロロメチルスチレンを 129.5 g 加え、48%水酸化カリウム 100.0 g を滴下しながら反応を行い、ガスクロマトグラフィーにて残存クロロメチルスチレンが無いことを確認し溶剤を減圧回収した。得られた樹脂をトルエンに溶解し中和、水洗を行い、ビニル樹脂を得た (ビニル樹脂 D)。得られたビニル樹脂 D のビニル当量は 256 g / eq、水酸基当量は 1500 g / eq、全塩素は 1270 ppm で Mn 1100、融点 210℃であった。

ビニル樹脂 D の融点が比較的高いことについては以下のように推察される。すなわち、原料としてジヒドロキシジフェニルメタンを使用しないことから、合成例 2-2 と比べて、ビフェニル成分の含有量が多いことや、ビフェニル構造による分子運動の抑制に起因して、得られるヒドロキシ樹脂の融点が高くなったものと推察される。それにより、ヒドロキシ樹脂の溶剤溶解性

が比較的低下することから、その後のクロロメチルスチレンとの反応において、未反応の水酸基（水素結合性を有する極性基）を多く残存することと同時に、柔軟性のあるビニルベンジルエーテル基が低減されることになったと推察される。

[0146] (合成例 2-5)

1000 ml の 4 口フラスコに、ジヒドロキシジフェニルメタン（4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン：36.2%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン：46.6%、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン：17.2%）50.0 g、メチルエチルケトン 400 g、クロロメチルスチレン 80.1 g を加え、60℃に昇温し、メタノール 88 g に溶解した水酸化カリウム 29.5 g を 3 時間かけて滴下し、さらに 6 時間反応した。反応終了後、濾過し、溶剤を留去し、メタノールにて再沈殿し、大量の水で水洗し、減圧乾燥によりビニル樹脂 95.4 g を得た（ビニル樹脂 E）。ビニル樹脂 E のビニル当量は 217 g / eq、水酸基当量は 17000 g / eq、全塩素は 400 ppm、Mn 440、融点 80℃であった。

ビニル樹脂 E の融点が比較的低いことについては以下のように推察される。すなわち、前記合成例 2-4 とは異なり、原料としてジヒドロキシジフェニルメタンのみを使用してクロロメチルスチレンと反応させていることから、合成例 2-2 と比べて、ビフェニル成分を含有しないことに起因して、得られるヒドロキシ樹脂の融点が低くなったものと推察される。

[0147] 実施例 2-1～2-5、比較例 2-1～2-4

ビニル樹脂として合成例 2-1～2-5 で得たビニル樹脂 A～E を使用し、添加剤としてタルク（添加剤 A、平均粒径 10～15 μm、富士フィルム和光純薬製）、硬化促進剤として有機過酸化物であるパーブチル P（日油株式会社製）、酸化防止剤としてアデカスタブ AO-60（株式会社 ADEKA 製）、無機充填材 A として球状アルミナ（デンカ製、DAW-10、平均粒径 12.2 μm）、無機充填材 B として球状シリカ（デンカ製、FB-8S）を表 1 に示す配合割合で混合し、溶剤に溶解して均一な組成物とした。

本組成物をPETフィルムに塗布し、130℃で5分乾燥を行い、樹脂組成物（樹脂シート）を得た。PETフィルムから取り出した組成物を鏡面板に挟み、減圧下130℃で15分及び210℃で80分2MPaの圧力をかけながら硬化した。得られた硬化物の特性を表2に示す。

[0148] 実施例のビニル樹脂組成物よりなる硬化物は、比較例に比べて、熱伝導率が高く、尚且つ低誘電率、低誘電正接という優れた物性を示した。

[表2]

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4
ビニル樹脂 A	100	100	100					100	100
ビニル樹脂 B				100					
ビニル樹脂 C					100				
ビニル樹脂 D						100			
ビニル樹脂 E							100		
添加剤 A	5	10	20	10	10	10	10		
有機過酸化物	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
酸化防止剤	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
無機充填材 A								10	
無機充填材 B									10
析出温度 [°C]	<30	<30	<30	45	44	不溶	<30	<30	<30
誘電率	2.51	2.50	2.49	2.50	2.55	2.76	2.75	2.52	2.52
誘電正接	0.0019	0.0019	0.0018	0.0019	0.0024	0.0028	0.0081	0.0020	0.0020
熱伝導率[W/m・K]	0.38	0.39	0.41	0.39	0.36	0.26	0.16	0.34	0.34
Tg [°C]	330<	330<	330<	330<	330<	300	243	330<	330<
Td 5 [°C]	402	404	406	390	402	370	350	401	400
残炭率[wt%]	37.5	40.0	42.6	56.1	54.1	43.1	14.1	37.1	37.1

[0149] [第2の実施形態についての発明の効果、産業上の利用可能性]

第2の実施形態で例示されるビニル樹脂組成物は、溶剤溶解性に優れ、積層、成形、注型、接着等の用途に使用されるビニル樹脂組成物及びその硬化物に適する。そして、この硬化物は耐熱性、熱分解安定性、熱伝導性、低誘電率、低誘電正接、難燃性にも優れたものとなるので、電気・電子部品類の封止、回路基板材料等に好適である。

本発明の第2の実施形態に係るビニル樹脂組成物および硬化物は、高速通信機器の電子材料として電子部品や配線からの発熱を逃がしやすく信号損失が少ない材料として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも結晶性樹脂と添加剤とを含む樹脂組成物であって、添加剤が層状粘土鉱物であり、樹脂成分の100重量部に対して当該層状粘土鉱物を1～20重量部含有し、
- 前記結晶性樹脂の融点が80℃超過200℃以下であることを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] 添加剤がタルク又はマイカであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 添加剤がタルクであることを特徴とする請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 結晶性樹脂がエポキシ樹脂及び／又はビニル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 結晶性樹脂は、融点が80℃超過180℃以下のエポキシ樹脂及び／又は融点が90～200℃のビニル樹脂であることを特徴とする請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 結晶性樹脂がエポキシ樹脂であり、硬化剤を含み、当該樹脂組成物の硬化物のX線回折法（XRD）による測定において、回折角度 2θ が15°以上25°未満の領域に回折ピークが検出されることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項7] エポキシ樹脂が、下記一般式（1-1）又は（1-2）で表されることを特徴とする請求項6に記載の樹脂組成物。

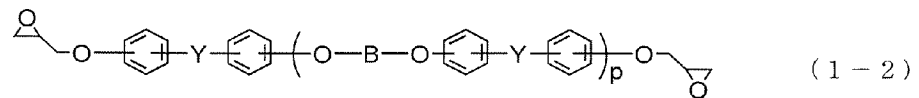
[化1]



（式（1-1）中、Gはグリシジル基を示し、Aは、独立して、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は二価の炭素数1

～6の炭化水素基を示し、nは0～20の数を示す。)

[化2]

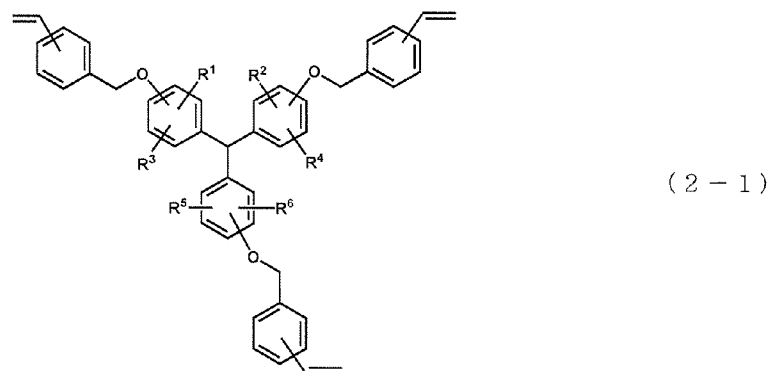


(式(1-2)中、Yは、独立して、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す。Bは、独立して、ベンゾニトリル構造又は $-(\text{CH}_2)_q-$ を示し、pは0～15、qは3～10の数を示す。)

[請求項8] 結晶性樹脂がビニル樹脂であり、当該ビニル樹脂は、ビニル当量が150～1000 g/eq、水酸基当量が5000 g/eq以上、全塩素量が2000 ppm以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

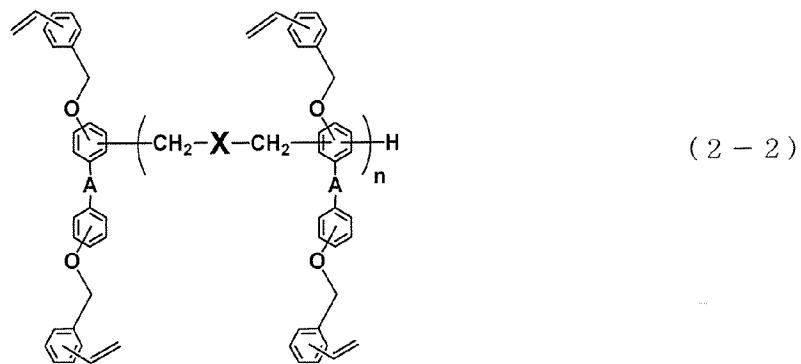
[請求項9] ビニル樹脂が、下記一般式(2-1)～(2-3)のいずれか1種以上で表されることを特徴とする請求項8に記載の樹脂組成物。

[化3]



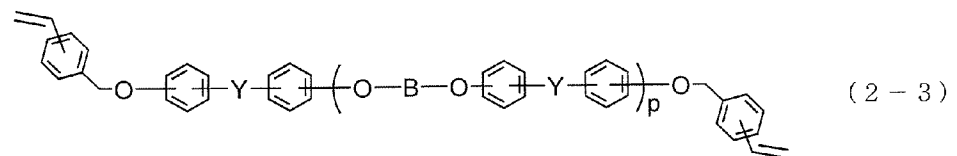
(式(2-1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立して、水素原子または一価の炭素数1～6の炭化水素基を示す。)

[化4]



(式 (2-2) 中、Aは、独立して、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は二価の炭素数1～6の炭化水素基を示し、Xは、独立して、ベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環であり、nは0～20の数を示す。)

[化5]



(式 (2-3) 中、Yは、独立して、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す。Bは、独立して、ベンゾニトリル構造又は $-(\text{CH}_2)_q-$ を示し、pは0～15、qは3～10の数を示す。)

[請求項10] 層状粘土鉱物を除く無機充填剤を20～90wt%含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

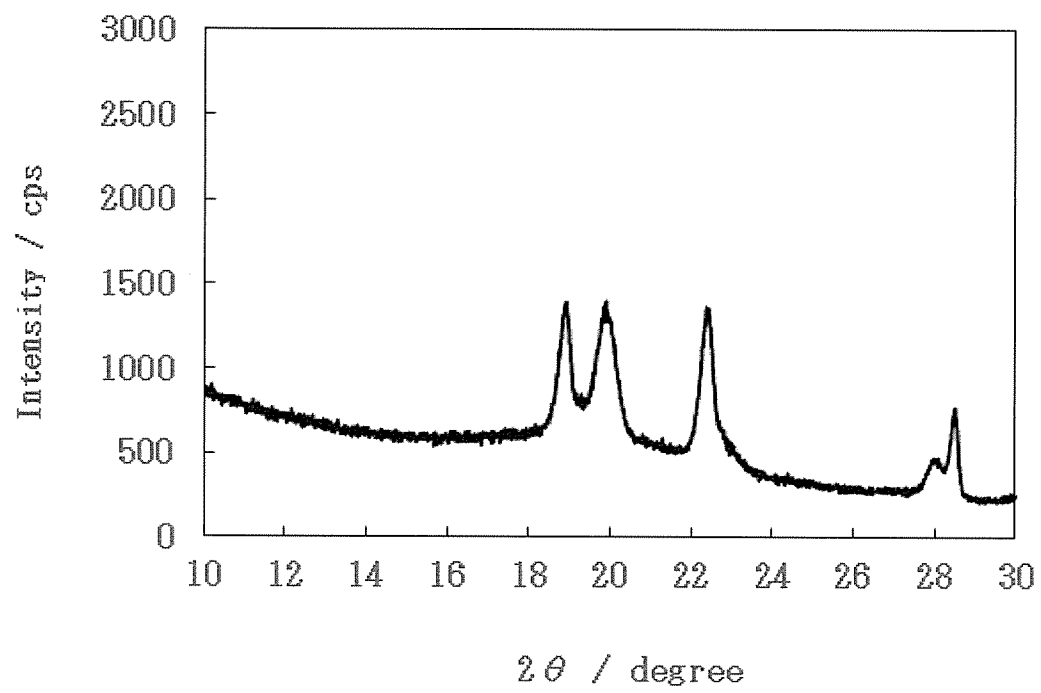
[請求項11] 高熱伝導用の硬化物を与える樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項12] 結晶化度が10%以上である高熱伝導用の硬化物を与える樹脂組成

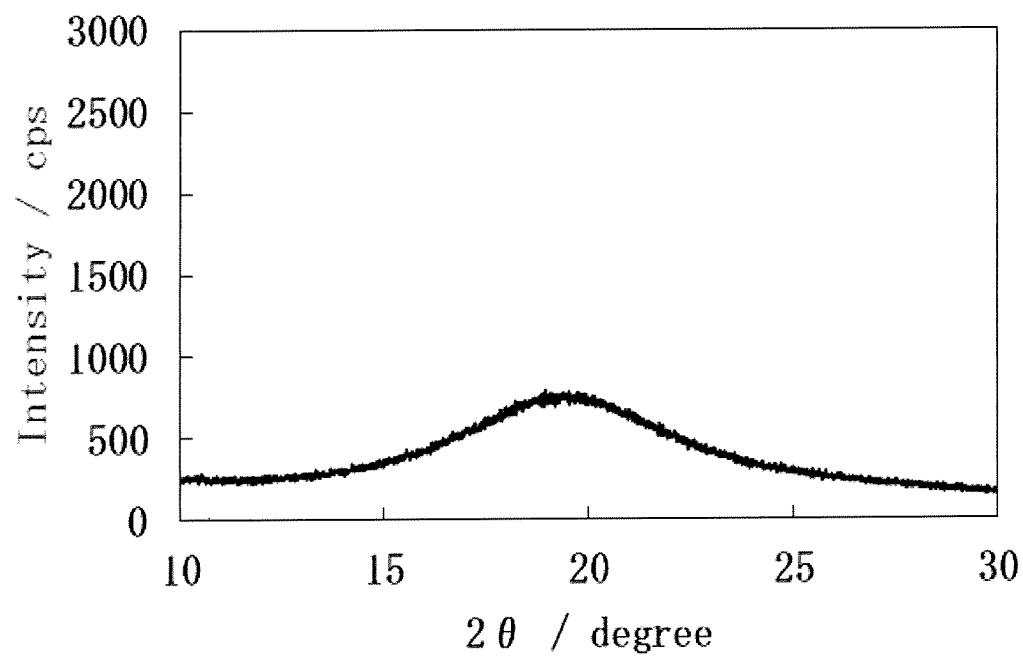
物であることを特徴とする請求項 6 に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

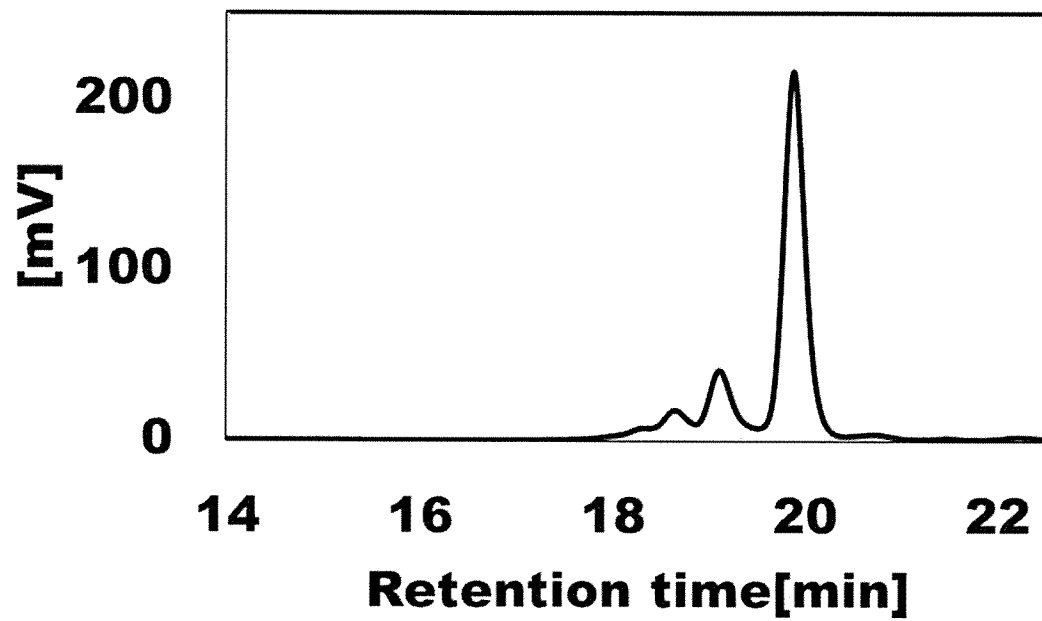
[図1]



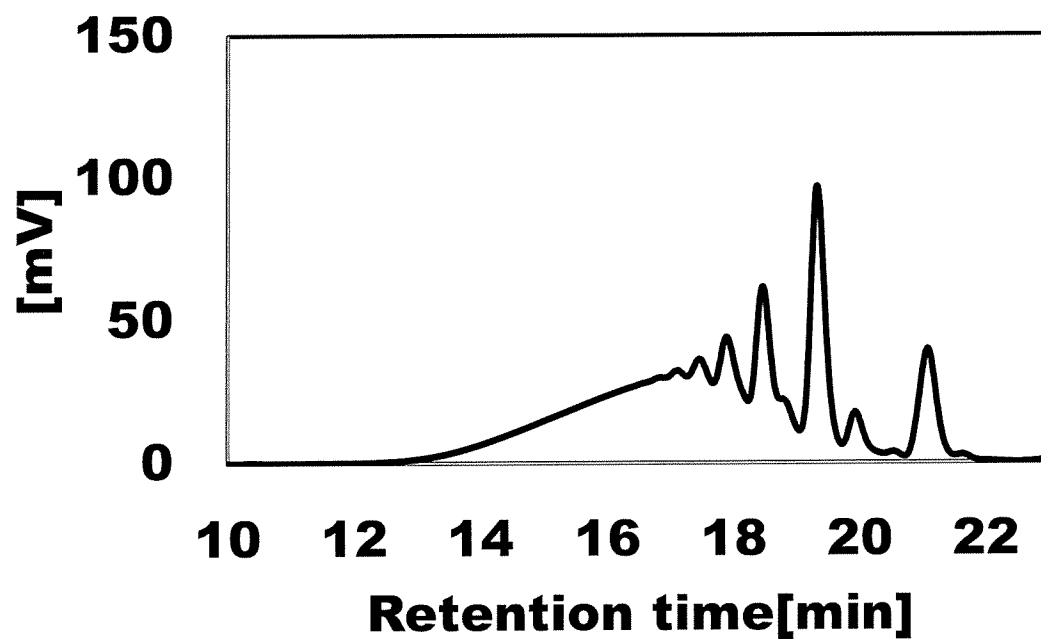
[図2]



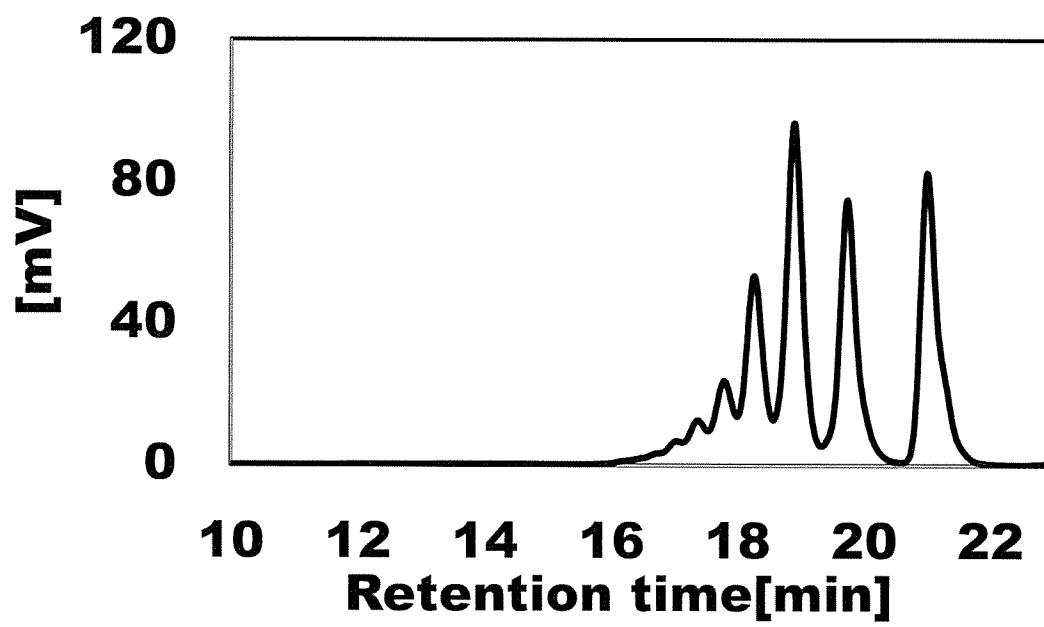
[図3]



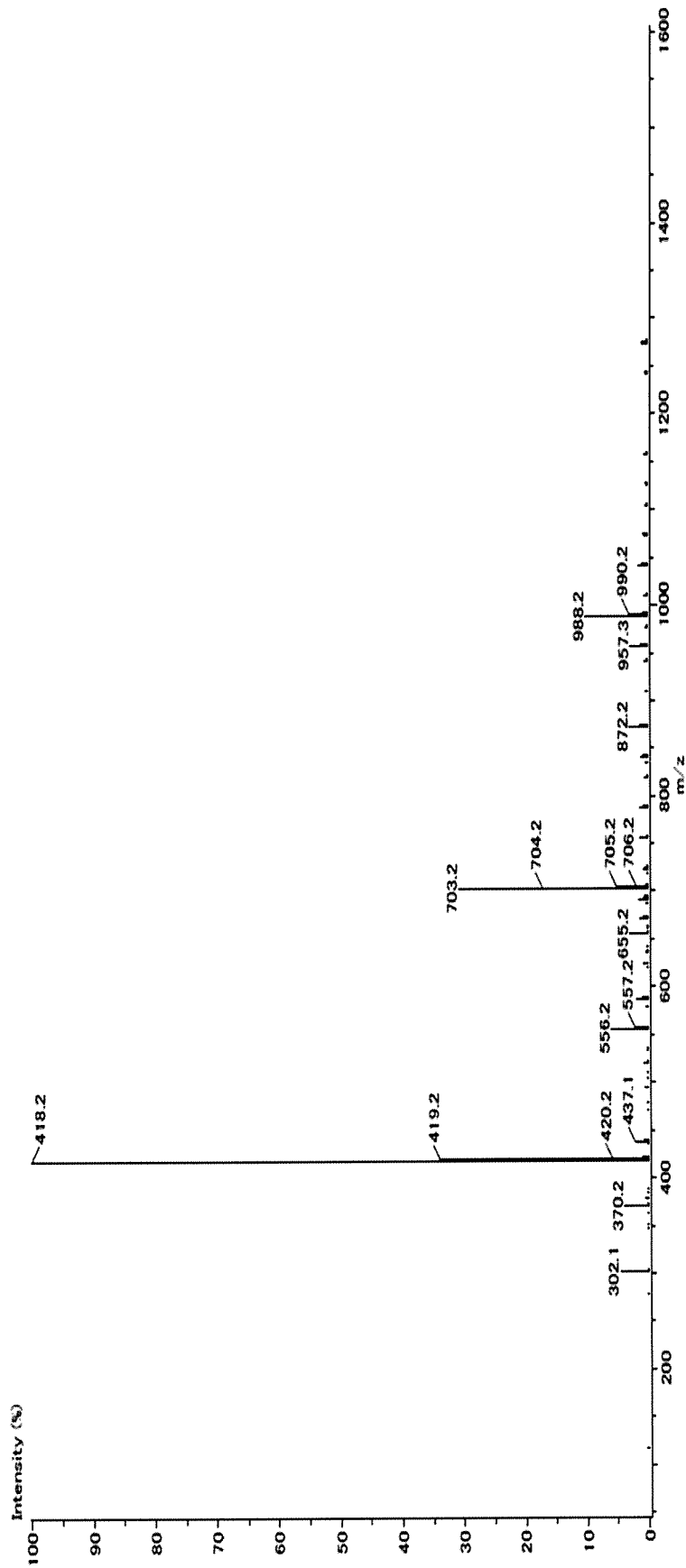
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/028470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/00(2006.01)i; **C08F 299/00**(2006.01)i; **C08G 59/20**(2006.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)i; **C08L 63/00**(2006.01)i
 FI: C08L101/00; C08G59/20; C08L63/00 C; C08F299/00; C08K3/013

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)

C08L101/00; C08F299/00; C08G59/20; C08K3/013; C08L63/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-102293 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MAT CO LTD) 07 July 2022 (2022-07-07)	1-13
A	JP 2003-238771 A (TOSHIBA CORP) 27 August 2003 (2003-08-27)	1-13
A	JP 2005-179568 A (TOSHIBA CORP) 07 July 2005 (2005-07-07)	1-13
A	JP 2007-084759 A (HOKKO CHEM IND CO LTD) 05 April 2007 (2007-04-05)	1-13
A	WO 2019/131095 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04)	1-13
A	JP 2010-043245 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD) 25 February 2010 (2010-02-25)	1-13
A	JP 2009-242657 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD) 22 October 2009 (2009-10-22)	1-13
A	JP 2020-105428 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MAT CO LTD) 09 July 2020 (2020-07-09)	1-13

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 October 2023

Date of mailing of the international search report

10 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/028470

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2022-102293	A	07 July 2022	CN	114685759	A	
				KR	10-2022-0092793	A	
				TW	202225251	A	
JP	2003-238771	A	27 August 2003	(Family: none)			
JP	2005-179568	A	07 July 2005	(Family: none)			
JP	2007-084759	A	05 April 2007	(Family: none)			
WO	2019/131095	A1	04 July 2019	CN	111527147	A	
				KR	10-2020-0103756	A	
				TW	201930455	A	
JP	2010-043245	A	25 February 2010	KR	10-2010-0008771	A	
				TW	201008968	A	
JP	2009-242657	A	22 October 2009	(Family: none)			
JP	2020-105428	A	09 July 2020	KR	10-2020-0083305	A	
				CN	111378094	A	
				TW	202026326	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/00(2006.01)i; C08F 299/00(2006.01)i; C08G 59/20(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 63/00(2006.01)i FI: C08L101/00; C08G59/20; C08L63/00 C; C08F299/00; C08K3/013		
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）） C08L101/00; C08F299/00; C08G59/20; C08K3/013; C08L63/00		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2022-102293 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）07.07.2022（2022-07-07）	1-13
A	JP 2003-238771 A（株式会社東芝）27.08.2003（2003-08-27）	1-13
A	JP 2005-179568 A（株式会社東芝）07.07.2005（2005-07-07）	1-13
A	JP 2007-084759 A（北興化学工業株式会社）05.04.2007（2007-04-05）	1-13
A	WO 2019/131095 A1（日立化成株式会社）04.07.2019（2019-07-04）	1-13
A	JP 2010-043245 A（新日鐵化学株式会社）25.02.2010（2010-02-25）	1-13
A	JP 2009-242657 A（新日鐵化学株式会社）22.10.2009（2009-10-22）	1-13
A	JP 2020-105428 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）09.07.2020（2020-07-09）	1-13
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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 02.10.2023	国際調査報告の発送日 10.10.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 横山 法緒 4J 6191 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/028470

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2022-102293	A	07.07.2022	CN	114685759	A	
				KR	10-2022-0092793	A	
				TW	202225251	A	
JP	2003-238771	A	27.08.2003	(ファミリーなし)			
JP	2005-179568	A	07.07.2005	(ファミリーなし)			
JP	2007-084759	A	05.04.2007	(ファミリーなし)			
WO	2019/131095	A1	04.07.2019	CN	111527147	A	
				KR	10-2020-0103756	A	
				TW	201930455	A	
JP	2010-043245	A	25.02.2010	KR	10-2010-0008771	A	
				TW	201008968	A	
JP	2009-242657	A	22.10.2009	(ファミリーなし)			
JP	2020-105428	A	09.07.2020	KR	10-2020-0083305	A	
				CN	111378094	A	
				TW	202026326	A	