

(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
2017年2月16日(16.02.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/026396 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/04 (2006.01) *C08G 59/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073104
- (22) 国際出願日: 2016年8月5日(05.08.2016)
- (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 2015-156589 2015年8月7日(07.08.2015) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KAKU BUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 窪木 健一(KUBOKI Kenichi); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 中西 政隆(NAKANISHI Masataka); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 松浦 一貴(MATSUURA Kazuki); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新

橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング8階 Tokyo (JP).

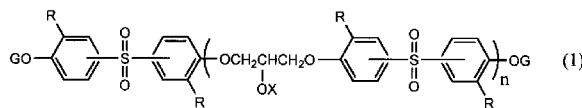
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, 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, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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, MODIFIED EPOXY RESIN, AND EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURED MATERIAL OF SAME

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物およびその硬化物



(57) Abstract: Through the present embodiment, an epoxy resin and an epoxy resin composition are manufactured, whereby it is possible to obtain an epoxy resin cured material in which excellent low-moisture-absorption properties (low water absorbency) and heat resistance and strength are obtained at the same time, and the epoxy resin and epoxy resin composition are provided for electric/electronic component insulating materials such as for high-reliability semiconductor sealing, for various types of composite materials such as layered boards (printed wiring boards, BGA boards, and the like) or carbon-fiber-reinforced plastic (CFRP), and for applications such as adhesives and coating materials. An epoxy resin represented by formula (1). (In the formula, the plurality of R groups each independently represent an allyl group or a propenyl group, and 10% or more of all the R groups are propenyl groups; G represents a glycidyl group; the plurality of X groups each independently represent a hydrogen atom or a glycidyl group; and n represents a number from 0 to 10, the average value thereof being a real number from 0 to 10.)

(57) 要約: 優れた低吸湿性(低吸水性)と耐熱性、強度を両立するエポキシ樹脂硬化物を得ることのできるエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂組成物を製造し、高信頼性半導体封止用を始めとする電気・電子部品絶縁材料用、及び積層板(プリント配線板、BGA用基板など)やCFRP(炭素繊維強化プラスチック)を始めとする各種複合材料用、接着剤、塗料等の用途に提供する。下記式(1)で表されるエポキシ樹脂。 (式中、複数存在するRはそれぞれ独立してアリル基またはプロペニル基を表し、全Rの10%以上がプロペニル基である。Gはグリシジル基を表す。複数存在するXはそれぞれ独立して水素原子またはグリシジル基を表す。nは0~10の数であり、その平均値は0~10の実数を表す。)

WO 2017/026396 A1

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物およびその硬化物 技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物およびその硬化物に関するものであり、半導体封止材、液晶封止材、ＥＬ封止材、プリント配線板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品や、炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチックなどの軽量高強度材料に好適に使用される。

背景技術

[0002] 近年、電気・電子部品を搭載する積層板はその利用分野の拡大により、要求特性が広範かつ高度化している。例えば従来、半導体チップは金属製のリードフレームに搭載することが主流であったが、CPUなどの高度な処理能力のある半導体チップは高分子材料で作られる積層板に搭載されることが多くなっている。CPU等の素子の高速化が進みクロック周波数が高くなるにつれ、信号伝搬遅延や伝送損失が問題となり、配線板に低誘電率化、低誘電正接化が求められるようになってきている。同時に素子の高速化に伴い、チップの発熱が大きくなっているため耐熱性を高める必要も生じている。

また、近年携帯電話などのモバイル電子機器が普及してきており、精密電子機器が屋外環境や人体の極近傍で使用・携帯されるようになってきているため、外的環境（特に耐湿熱）に対する耐性が必要とされる。

更に自動車分野においては電子化が進み、エンジンの近くに精密電子機器が配置されることもあるため耐熱・耐湿性がより高いレベルで要求されるようになってきている。

また、近年省エネの必要から飛行機、自動車、列車、船舶等の軽量化が進んでいる。従来は金属材料を用いていたものを、軽量で高強度な炭素繊維複合材料に置き換える検討が乗物分野で特に行われている。例を挙げれば、ボ

ーイング 787 においては複合材料の比率を上げることで軽量化を行い、燃費効率を大幅に改善している。自動車分野では一部ではあるが複合材料製のシャフトを搭載しており、また高級車向けに車体を複合材料で作る動きもある。これらの要求に対して、エポキシ樹脂及びこれを含有する樹脂組成物について多くの提案がなされている（特許文献 1、特許文献 2）。特許文献 3 には、アリル基含有するビスフェノール A 構造のエポキシ樹脂が開示されている（特許文献 3）

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献 1：日本国特開平 11-140163 号公報
特許文献 2：日本国特開平 11-255866 号公報
特許文献 3：日本国特開 2004-107501 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、特許文献 3 アリル基含有するビスフェノール S 構造を有するエポキシ樹脂では、性能として未だ十分とはいえず、更なる改良が求められている。そこで、本発明は、その硬化物において優れた低吸湿性（低吸水性）耐熱性、強度を示すエポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物およびその硬化物を提供することを目的とする。

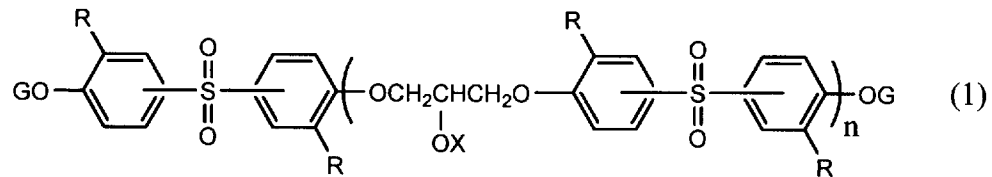
課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、プロペニル基を含むビスフェノール構造を有するエポキシ樹脂が優れた低吸湿性（低吸水性）、耐熱性や弾性率に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

- [0006] すなわち本発明は、
[1] 下記式（1）

- [0007]

[化1]



[0008] (式中、複数存在するRはそれぞれ独立してアリル基またはプロペニル基を表し、全Rの10%以上がプロペニル基である。Gはグリシジル基を表す。複数存在するXはそれぞれ独立して水素原子またはグリシジル基を表す。nは0～10であり、その平均値は0～10の実数を表す。)で表されるエポキシ樹脂、

[2] 前項[1]記載のエポキシ樹脂とビスフェノール類とを重合した変性エポキシ樹脂、

[3] 前項[1]記載のエポキシ樹脂または前項[2]記載の変性エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物、

[4] 硬化剤を含有する前項[3]に記載のエポキシ樹脂組成物、

[5] 硬化促進剤を含有する前項[3]又は[4]に記載のエポキシ樹脂組成物、

[6] ラジカル重合開始剤を含有する前項[3]～[5]のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物、

[7] 前項[3]～[6]のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化した硬化物

を、提供するものである。

発明の効果

[0009] 本発明は、その硬化物において優れた低吸湿性（低吸水性）、耐熱性（耐半田リフロー性）を示す電気電子部品用絶縁材料（高信頼性半導体封止材料など）及び積層板（プリント配線板、BGA用基板、ビルドアップ基板など）、接着剤（導電性接着剤など）やCFRPを始めとする各種複合材料用、塗料等に有用なエポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及び

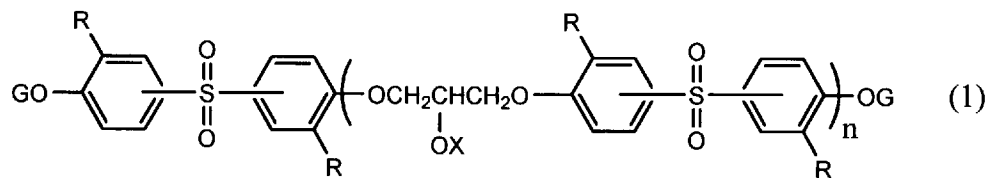
その硬化物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明のエポキシ樹脂について詳細に説明する。

本発明のエポキシ樹脂は、下記式（１）で表される。

[0011] [化2]



[0012] （式中、複数存在するRはそれぞれ独立してアリル基またはプロペニル基（プロペニル基は、1-プロペニル基を表すが、以下、プロペニル基と表記する）を表し、全Rの10%以上がプロペニル基である。Gはグリシジル基を表す。複数存在するXはそれぞれ独立して水素原子またはグリシジル基を表す。nは0～10であり、その平均値は0～10の実数を表す。）

[0013] エポキシ樹脂は硬化反応において、架橋点部分に極性基（水酸基やエステル基）を生成するが、これの親水性が吸湿性に大きく影響することが知られている。硬化物の低吸湿化策としては、その極性基濃度を低減するための低エポキシ基濃度化（高エポキシ当量化）が有効に機能する。しかしその反面、架橋密度の低下に起因するガラス転移温度の低下を伴う場合が多くなる。

本発明のエポキシ樹脂は、アリル基の一部または全てをより反応性の高いプロペニル基に変換しており、その結果、硬化過程において、（アリル基は架橋しないのに対し）プロペニル基同士の反応がおこるため、架橋密度が上がり耐熱性（ガラス転移温度）が向上する。一方、エポキシ基の反応と異なり極性基が発生しないため、耐熱性向上に伴う吸水（湿）性の悪化が少なくて済む。

[0014] 本発明のエポキシ樹脂は、前記式（１）中、Rはそれぞれアリル基またはプロペニル基を表し、全Rの10%以上がプロペニル基であり、より好ましくは20%以上、特に好ましくは30%以上である。10%未満の場合、耐

熱性の向上が十分ではないおそれがある。

また前式（１）中、 n は０～１０が好ましく、特に０～５が好ましい。 n の平均値は０～１０であり、好ましくは０～５である。

[0015] 本発明のエポキシ樹脂のエポキシ当量は $221 \sim 8100 \text{ g/eq}$ が好ましく、より好ましくは、 $221 \sim 4300 \text{ g/eq}$ である。エポキシ当量が 8100 g/eq を超えると単位構造当たりのエポキシ基の量が少なくなることを示し、エポキシ基の数が少なくなることを意味する。したがって耐熱性の面で好ましくないことがある。

[0016] 反応により得られた本発明のエポキシ樹脂に残存している全塩素量としては 1500 ppm 以下が好ましく、より好ましくは 1000 ppm 以下であり、特に 500 ppm 以下であることが好ましい。

[0017] 本発明のエポキシ樹脂は軟化点を有する樹脂状の形態を有する。ここで、軟化点としては $50 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましい。軟化点が低すぎると溶剤に溶解して使用する場合は全く問題ないが、固形樹脂として取り扱う場合ブロッキングがおこりタックもあるため、ハンドリングが悪くなる。逆に、軟化点が高すぎる場合、他の樹脂との混練の際に、ハンドリングが悪くなる等の問題が生じることがある。

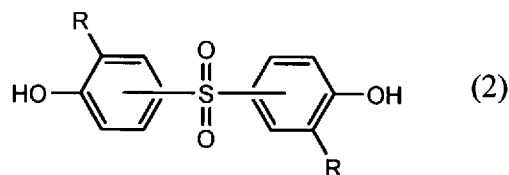
また、溶融粘度は $0.01 \sim 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （ICI 溶融粘度 150°C コーンプレート法）が好ましく、より好ましくは $0.02 \sim 4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、特に $0.02 \sim 3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。粘度が小さすぎる場合、フィラー等の充填剤を多量に配合しても流動性が良い利点があり、一方でブロッキングの発生やタックがある。

[0018] 次に、本発明のエポキシ樹脂の製造方法について説明する。

まず上記（１）記載の本発明のエポキシ樹脂は下記式（２）

[0019]

[化3]



[0020] (式中、Rはそれぞれ独立してアリル基またはプロペニル基を表す。)で表される化合物にエピハロヒドリン類を反応させることによって得られる。前記式(2)の化合物の具体例としては、2, 2'-ジアリル-4, 4'-スルホニルジフェノール、2-アリル-2'-プロペニル-4, 4'-スルホニルジフェノール、2, 2'-ジプロペニル-4, 4'-スルホニルジフェノール、2, 2'-ジアリル-6, 6'-スルホニルジフェノール、2-アリル-2'-プロペニル-6, 6'-スルホニルジフェノール、2, 2'-ジプロペニル-6, 6'-スルホニルジフェノールなどが挙げられ、プロペニル基／(プロペニル基+アリル基) ≥ 0.1 となるような配合比で使用する。

[0021] 前記式(2)の化合物とエピハロヒドリン類との反応に使用されるエピハロヒドリン類としては、エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリン、 β -メチルエピクロルヒドリン、 β -メチルエピブロムヒドリン、 β -エチルエピクロルヒドリン等があるが、工業的に入手し易く安価なエピクロルヒドリンが好ましい。この反応は従来公知の方法に準じて行うことが出来る。

[0022] 例えば前記式(2)の化合物とエピハロヒドリン類の混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の固体を一括または徐々に添加しながら20～120℃で1～20時間反応させる。この際アルカリ金属水酸化物は水溶液を使用してもよく、その場合は該アルカリ金属水酸化物を連続的に添加すると共に反応系内から減圧下、または常圧下、連続的に水及びエピハロヒドリン類を留出せしめ更に分液し水は除去しエピハロヒドリン類は反応系内に連続的に戻す方法でもよい。

[0023] 上記の方法においてエピハロヒドリン類の使用量は前記式（２）の化合物の水酸基１当量に対して通常０．５～２０モル、好ましくは０．７～１０モルである。アルカリ金属水酸化物の使用量は前記式（２）の化合物の水酸基１当量に対し通常０．５～１．５モル、好ましくは０．７～１．２モルの範囲である。また、上記反応においてジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ジメチルホルムアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等の非プロトン性極性溶媒を添加することにより加水分解性ハロゲン濃度の低いエポキシ樹脂が得られ、電子材料封止材としての用途に適し、例えば全塩素濃度で１５００ｐｐｍ以下、より好ましくは１０００ｐｐｍ以下であることが好ましい。非プロトン性極性溶媒の使用量はエピハロヒドリン類の重量に対し５～２００重量％、好ましくは１０～１００重量％の範囲である。また前記の溶媒以外にもメタノール、エタノール等のアルコール類を添加することによっても反応が進み易くなる。またトルエン、キシレン、ジオキサン等も使用することができる。

[0024] また、前記式（２）で表される化合物と過剰のエピハロヒドリン類の混合物にテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩を触媒として使用し、５０℃～１５０℃で１～２０時間反応させて得られた前記式（２）の化合物のハロヒドリンエーテルに水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え、２０～１２０℃で１～２０時間反応させてハロヒドリンエーテルを閉環させて本発明のエポキシ樹脂を得ることもできる。この場合の第四級アンモニウム塩の使用量は前記式（２）の化合物の水酸基１当量に対して通常０．００１～０．２モル、好ましくは０．０５～０．１モルである。

[0025] 通常、これらの反応物は水洗後、または水洗無しに加熱減圧下過剰のエピハロヒドリン類を除去した後、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等の溶媒に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて再び反応を行う。この場合アルカリ金属水酸化

物の使用量は前記式（２）の化合物の水酸基１当量に対して通常０．０１～０．２モル、好ましくは０．０５～０．１５モルである。反応温度は通常５０～１２０℃、反応時間は通常０．５～２時間である。

[0026] 反応終了後副生した塩をろ過、水洗などにより除去し、さらに加熱減圧下トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等の溶媒を留去することにより加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂を得ることができる。

[0027] また、一旦得られた前記式（１）のエポキシ樹脂を、前記式（２）の化合物と重合させることにより、 n の値の大きい前記式（１）のエポキシ樹脂を得ることができる。重合は、必要によりトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等の溶媒に前記式（１）のエポキシ樹脂及び前記式（２）の化合物を溶解し、水酸化ナトリウム、トリフェニルホスフィン、三級アンモニウム塩等の触媒を添加して加熱する事により行う。前記式（１）のエポキシ樹脂と前記式（２）の化合物の使用比率は、通常エポキシ基が当量比で水酸基よりも多くなるように仕込む。

[0028] 以上のように得られたエポキシ樹脂は、前記式（１）において、全ての X が水素原子であるエポキシ樹脂であるが、更にエピハロヒドリンと２級のアルコール性水酸基との反応を行うことにより、 X の全てないしは一部がグリシジル基である多官能のエポキシ樹脂を得ることができる。

[0029] その具体的な方法としては、このエポキシ樹脂の２級アルコール性水酸基とエピハロヒドリンとを、 DMSO 、第４級アンモニウム塩、１，３－ジメチルー２－イミダゾリジノンまたは環状エーテル類とアルカリ金属水酸化物の共存下で反応させることにより、エポキシ化をおこなうことができ、更にアルカリ金属水酸化物の量を調節することにより X がグリシジル基である割合を任意に制御することが可能である。

[0030] DMSO あるいは１，３－ジメチルー２－イミダゾリジノン、環状エーテル類の使用量は、式（１）で全ての X が水素原子であるエポキシ樹脂に対して５～３００重量％が好ましい。第４級アンモニウム塩としてはテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイドなどが挙

げられ、その使用量は前記式（１）でXが水素原子のエポキシ樹脂の２級アルコール性水酸基１当量に対して０．３～５０gが好ましく、特に０．５～２０gが好ましい。

[0031] この反応に使用されるエピハロヒドリンとしては、前記と同様にエピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリンなどがあるが、工業的に入手し易く安価なエピクロロヒドリンが好ましい。その使用量は前記式（１）で全てのXが水素原子であるエポキシ樹脂の２級アルコール性水酸基１当量に対して１当量以上であることが好ましい。

[0032] アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等が使用できるが水酸化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は前記式（１）で全てのXが水素原子であるエポキシ樹脂のエポキシ化させたい２級アルコール性水酸基１当量に対して好ましくは１～１０倍当量、特に好ましくは１～２倍当量使用すればよい。アルカリ金属水酸化物は固形でも水溶液でもかまわない。また、水溶液を使用する場合は反応中、反応系内の水は常圧下、減圧下において反応系外に留去しながら反応を行うこともできる。

[0033] 反応温度は３０～１００℃が好ましい。反応終了後、過剰のエピハロヒドリン及び溶剤類を減圧下蒸留回収した後、有機溶剤に樹脂を溶解させ、アルカリ金属水酸化物で脱ハロゲン化水素反応を行うこともできる。一方、反応終了後、水洗分離を行い副生塩及び溶剤類を分離し、油層より過剰のエピハロヒドリン及び溶剤類を減圧下蒸留回収した後、有機溶剤に樹脂を溶解させ、アルカリ金属水酸化物で脱ハロゲン化水素反応を行ってもよい。有機溶剤としては、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が使用できるが、メチルイソブチルケトンが好ましい。それらは単独もしくは混合系でも使用できる。かくして、前記式（１）でXの一部ないしは全部がグリシジル基であるエポキシ樹脂が得られる。

[0034] また、本発明のエポキシ樹脂の製造においてはエポキシ化とアリル基のプロペニル基への転位を同時に行うこともできる。この場合、エピハロヒドリ

ンにジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の非プロトン性極性溶媒を添加することが必要となる。

例えば前記式（2）の化合物とエピハロヒドリン類及び非プロトン性極性溶媒の混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の固体を一括または徐々に添加しながら20～70℃、好ましくは20～40℃で1～20時間反応させる。この場合のアルカリ金属水酸化物の使用量は前記式（2）の化合物の水酸基1当量に対し通常1.0～2.0モル、好ましくは1.0～1.8モルの範囲である。

通常、これらの反応物は水洗後、または水洗無しに加熱減圧下過剰のエピハロヒドリン類及び非プロトン性極性溶媒を除去した後、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等の溶媒に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて再び反応を行う。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量は前記式（2）の化合物の水酸基1当量に対して通常0.01～0.2モル、好ましくは0.05～0.15モルである。反応温度は通常50～120℃、反応時間は通常0.5～2時間である。

反応終了後副生した塩をろ過、水洗などにより除去し、さらに加熱減圧下トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等の溶媒を留去することにより、アリル基の一部または全部がプロペニル基に転換したエポキシ樹脂を得ることができる。

[0035] 以下、上記〔2〕記載の本発明の変性エポキシ樹脂につき説明する。

上記〔2〕の変性エポキシ樹脂(以下、変性エポキシ樹脂)は、一旦得られた上記式（1）のエポキシ樹脂を、ビスフェノール類と重合させることにより得ることができる。重合は、必要によりトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等の溶媒に上記式（1）のエポキシ樹脂及びビスフェノール類を溶解し、水酸化ナトリウム、トリフェニルホスフィン、三級アンモニウム塩等の触媒を添加して加熱する事により行う。上記式（1）のエポキシ樹脂

とビスフェノール類の使用比率は、通常エポキシ基が当量比で水酸基よりも多くなるように仕込む。

この場合に使用されるビス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AD、ビスフェノールZ、ビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールF、ビスフェノール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシフェニルスルフィド、ジヒドロキシフェニルエーテル等が挙げられるがこれらに限定されることはない。また、これらは単独でも2種以上併用しても良い。

この反応に際しても、2級アルコール性水酸基が生成するが、この水酸基も前述のような方法によりその全てまたは一部をグリシジル化することができる。

[0036] また、本発明のエポキシ樹脂または変性エポキシ樹脂はエポシアクリレート樹脂の原料としても使用することができる。

[0037] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、本発明の式(1)のエポキシ樹脂または変性エポキシ樹脂は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用することが出来る。併用する場合、本発明の式(1)のエポキシ樹脂または変性エポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は20重量%以上が好ましく、特に30重量%以上が好ましい。

[0038] 式(1)のエポキシ樹脂または変性エポキシ樹脂と併用されうるエポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂のいずれも使用することができる。エポキシ樹脂の具体例としては、フェノール類と各種アルデヒドとの重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物との重合物、フェノール類とケトン類との重縮合物、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物及びアルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、4-ビニル-1-シクロヘキセンジエポキシドや3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシラートなどを代表とする脂環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM)やトリグリシジル-p-アミノフェノールなどを代表とするグリシジ

ルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく2種以上を用いてもよい。

また、フェノール類と前記のビスハロゲノメチルアラルキル誘導体またはアラルキルアルコール誘導体とを縮合反応させることにより得られるフェノールアラルキル樹脂を原料とし、エピクロルヒドリンと脱塩酸反応させることにより得られるエポキシ樹脂は、低吸湿性、難燃性、誘電特性に優れているためエポキシ樹脂として特に好ましい。

[0039] 本発明のエポキシ樹脂組成物においてはシアネートエステル樹脂を含有させても良い。

本発明のエポキシ樹脂組成物に配合し得るシアネートエステル化合物としては従来公知のシアネートエステル化合物を使用することができる。シアネートエステル化合物の具体例としては、フェノール類と各種アルデヒドとの重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物との重合物、フェノール類とケトン類との重縮合物及びビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物などをハロゲン化シアンと反応させることにより得られるシアネートエステル化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく2種以上を用いてもよい。

上記フェノール類としては、フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

上記各種アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等が挙げられる。

上記各種ジエン化合物としては、ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒド

ロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。

上記ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等が挙げられる。

シアネートエステル樹脂の具体例としては、ジシアナートベンゼン、トリシアナートベンゼン、ジシアナートナフタレン、ジシアナートビフェニル、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、ビス(4-シアナートフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナートフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナートフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)ヘキサフロロプロパン、ビス(4-シアナートフェニル)スルホン、ビス(4-シアナートフェニル)チオエーテル、フェノールノボラックシアナート、フェノール・ジシクロペンタジエン共縮合物の水酸基をシアネート基に変換したもの等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

また、日本国特開2004-041055号公報に合成方法が記載されているシアネートエステル化合物は、低吸湿性、難燃性、誘電特性に優れているためシアネートエステル化合物として特に好ましい。

[0040] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、シアネート樹脂を含む場合、必要に応じてシアネート基を三量化させてsym-トリアジン環を形成するために、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、鉛アセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート等の触媒を含有させることもできる。触媒は、エポキシ樹脂組成物の合計重量100重量部に対して通常0.0001~0.10重量部、好ましくは0.00015~0.0015重量部使用する。

[0041] 本発明のエポキシ樹脂組成物においてはマレイミド化合物を含有させても良い。

本発明のエポキシ樹脂組成物に配合し得るマレイミド化合物としては従来

公知のマレイミド化合物を使用することができる。マレイミド化合物の具体例としては、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2, 2'-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1, 3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼ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。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。マレイミド化合物の配合量は、重量比で本発明のエポキシ樹脂の好ましくは5倍以下、より好ましくは2倍以下の範囲である。

また、日本国特開2004-107501号公報（特許文献3）に記載されているマレイミド化合物は、低吸湿性、難燃性、誘電特性に優れているためマレイミド化合物として特に好ましい。

[0042] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、式(1)のエポキシ樹脂のプロペニル基同士や、プロペニル基とマレイミド基を反応させるためにラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。用い得るラジカル重合開始剤の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシオクトエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物の公知の硬化促進剤が挙げられるが、これらに特に限定されるものではない。エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100重量部に対して0.01~5重量部が好ましく、0.01~3重量部が特に好ましい。

[0043] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、その好ましい実施態様において硬化剤を

含有する。硬化剤としてはアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが使用できる。用いる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、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、無水メチルナジック酸、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、ビスフェノール類、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）と各種アルデヒドとの重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物との重合物、フェノール類と芳香族ジメチロールとの重縮合物、ビフェノール類及びこれらの変性物、イミダゾール、 BF_3 -アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられる。硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.5～1.5当量が好ましく、0.6～1.2当量が特に好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.5当量に満たない場合、あるいは1.5当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

[0044] 本発明のエポキシ樹脂組成物には必要に応じてエポキシ樹脂硬化用の触媒（硬化促進剤）を配合することができる。例えば2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、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-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、1,8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7、トリス（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等のアミン類、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのホスフィン類などが挙げられる。硬化用の触媒の配合量は、硬化性樹脂組成物

の合計 100 重量部に対して好ましくは 10 重量部以下、より好ましくは 5 重量部以下の範囲である。

[0045] さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて溶融シリカ、結晶シリカ、多孔質シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、ジルコニア、窒化アルミニウム、フォスフェイト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア、タルク等の粉体、またはこれらを球形状あるいは破砕状にした無機充填材やシランカップリング剤、離型剤、顔料等種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂などを添加することができる。また、特に半導体封止用のエポキシ樹脂組成物を得る場合、上記の無機充填材の使用量はエポキシ樹脂組成物中、通常 80～92 重量%、好ましくは 83～90 重量%の範囲である。

[0046] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で均一に混合することにより得られ、通常 130～180℃で 30～500 秒の範囲で予備硬化し、更に、150～200℃で 2～15 時間、後硬化することにより充分な硬化反応が進行し、本発明の硬化物が得られる。又、エポキシ樹脂組成物の成分を溶剤等に均一に分散または溶解させ、溶媒を除去した後硬化させることもできる。

[0047] こうして得られる本発明の硬化物は、耐湿性、耐熱性、高接着性を有する。従って、本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐湿性、耐熱性、高接着性の要求される広範な分野で用いることが出来る。具体的には、絶縁材料、積層板（プリント配線板、BGA用基板、ビルドアップ基板など）、封止材料、レジスト等あらゆる電気・電子部品用材料として有用である。又、成形材料、複合材料の他、塗料材料、接着剤等の分野にも用いることが出来る。特に半導体封止においては、耐ハンダリフロー性が有益なものとなる。

[0048] 本発明のエポキシ樹脂組成物は半導体装置の封止に使用することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物を封止に使用する半導体装置は、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物を有するものとなる。本発明のエポキシ樹脂組成物を封止に使用する半導体装置としては、例えばDIP（デュアルインライ

ンパッケージ)、QFP(クワッドフラットパッケージ)、BGA(ボールグリッドアレイ)、CSP(チップサイズパッケージ)、SOP(スモールアウトラインパッケージ)、TSOP(シンスモールアウトラインパッケージ)、TQFP(シンクワッドフラットパッケージ)等が挙げられる。

[0049] 本発明のエポキシ樹脂組成物に有機溶剤を添加してワニス状の組成物(以下、単にワニスという)とすることができる。用いられる溶剤としては、例えばγ-ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。溶剤は、得られたワニス中の溶剤を除く固形分濃度が通常10～80重量%、好ましくは20～70重量%となる範囲で使用する。

[0050] 更に本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて公知の添加剤を配合することが出来る。用いうる添加剤の具体例としては、ポリブタジエン及びこの変性物、アクリロニトリル共重合体の変性物、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、フッ素樹脂、シリコーンゲル、シリコーンオイル、並びにシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、石英粉、アルミニウム粉末、グラファイト、タルク、クレイ、酸化鉄、酸化チタン、窒化アルミニウム、アスベスト、マイカ、ガラス粉末等の無機充填材、シランカップリング剤のような充填材の表面処理剤、離型剤、カーボンブラック、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン等の着色剤が挙げられる。これら添加剤の配合量は、エポキシ樹脂組成物100重量部に対して好ましくは1,000重量部以下、より好ましくは700重量部以下の範囲であ

る。

[0051] 本発明のエポキシ樹脂組成物の調製方法は特に限定されないが、各成分を均一に混合するだけでも、あるいはプレポリマー化してもよい。例えばマレイミド樹脂とシアネートエステル化合物を触媒の存在下または不存在下、溶剤の存在下または不存在下において加熱することによりプレポリマー化する。同様に、芳香族アミン樹脂および／またはマレイミド樹脂と、必要によりエポキシ樹脂、アミン化合物、マレイミド系化合物、シアネートエステル化合物、フェノール樹脂、酸無水物化合物及びその他添加剤を追加してプレポリマー化してもよい。各成分の混合またはプレポリマー化は溶剤の不存在下では例えば押出機、ニーダ、ロールなどを用い、溶剤の存在下では攪拌装置つきの反応釜などを使用する。

[0052] 本発明のエポキシ樹脂組成物を加熱溶融し、低粘度化してガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維などの強化繊維に含浸させることによりプリプレグを得ることができる。

また、前記ワニスを、強化繊維に含浸させて加熱乾燥させることによりプリプレグを得ることもできる。

上記のプリプレグを所望の形に裁断、必要により銅箔などと積層後、積層物にプレス成形法やオートクレーブ成形法、シートワインディング成形法などで圧力をかけながら硬化性樹脂組成物を加熱硬化させることにより電気電子用積層板（プリント配線板）や、炭素繊維強化材を得ることができる。

実施例

[0053] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。尚、本発明はこれら実施例に限定される物ではない。また実施例において、エポキシ当量、溶融粘度、軟化点、全塩素濃度は以下の条件で測定した。

エポキシ当量：JIS K-7236に準じた方法で測定。

溶融粘度：150℃におけるコーンプレート法における溶融粘度。

軟化点：JIS K-7234に準じた方法で測定。

全R中のプロペニル基の割合：NMRにより測定。

[0054] 参考例 1

2, 2'-ジアリル-4, 4'-スルホニルジフェノール（日本化薬（株）製 TG-SH）165 重量部、メタノール 200 重量部を反応容器に仕込み、攪拌、溶解後、粒状の水酸化カリウム（純度 85%）105 重量部添加した。添加後、加熱しながらメタノールを留去し、内温を 100℃に保持しながら 4 時間反応を行った。塩酸で中和を行った後、メチルイソブチルケトンに 330 重量部加え、水洗を繰り返した。ついで油層から加熱減圧下においてメチルイソブチルケトンを留去することにより、2, 2'-ジプロペニル-4, 4'-スルホニルジフェノールを 161 重量部得た。得られた 2, 2'-ジプロペニル-4, 4'-スルホニルジフェノールの軟化点は 81℃であった。

[0055] 実施例 1

参考例 1 で得られた 2, 2'-ジプロペニル-4, 4'-スルホニルジフェノール 165 重量部、エピクロルヒドリン 510 重量部、ジメチルスルホキシド 130 重量部を反応容器に仕込み、加熱、攪拌、溶解後、温度を 45℃に保持しながら、フレーク状水酸化ナトリウム 41 重量部を 1.5 時間かけて連続的に添加した。水酸化ナトリウム添加完了後、45℃で 2 時間、70℃で 1 時間反応を行った。ついで加熱減圧下において過剰のエピクロルヒドリンとジメチルスルホキシドを留去し、残留物に 330 重量部のメチルイソブチルケトンを添加し残留物を溶解させた。このメチルイソブチルケトン溶液から水洗によって副生塩を除去した後、30%水酸化ナトリウム水溶液 10 重量部を添加し、70℃で 1 時間反応させた後、反応液の水洗を洗浄液が中性となるまで繰り返した。ついで油層から加熱減圧下においてメチルイソブチルケトンを留去することにより本発明のエポキシ樹脂（E1）207 重量部を得た。得られたエポキシ樹脂（E1）のエポキシ当量は 236 g/eq、軟化点 64℃、熔融粘度 0.09 Pa·s、式（1）における全 R 中のプロペニル基の割合は 100%であった。

[0056] 実施例 2

実施例 1 において、2, 2'-ジプロペニル-4, 4'-スルホニルジフェノール 165 重量部を 17 重量部に変え、更に 2, 2'-ジアリル-4, 4'-スルホニルジフェノール 148 重量部を加えた以外は同様の操作を行ったところ、本発明のエポキシ樹脂 (E 2) 204 重量部を得た。得られたエポキシ樹脂 (E 2) のエポキシ当量は 237 g/e q、室温で高粘調な液状、式 (1) における全 R 中のプロペニル基の割合は 11% であった。

[0057] 実施例 3

実施例 1 において、2, 2'-ジプロペニル-4, 4'-スルホニルジフェノール 165 重量部を 107 重量部に変え、更に 2, 2'-ジアリル-4, 4'-スルホニルジフェノール 58 重量部を加えた以外は同様の操作を行ったところ、本発明のエポキシ樹脂 (E 3) 200 重量部を得た。得られたエポキシ樹脂 (E 3) のエポキシ当量は 243 g/e q、軟化点 56℃、式 (1) における全 R 中のプロペニル基の割合は 67% であった。

[0058] 実施例 4

実施例 1 において、2, 2'-ジプロペニル-4, 4'-スルホニルジフェノール 165 重量部を 135 重量部に変え、更に 2, 2'-ジアリル-4, 4'-スルホニルジフェノール 30 重量部を加えた以外は同様の操作を行ったところ、エポキシ樹脂 (E 4) 203 重量部を得た。得られたエポキシ樹脂 (E 4) のエポキシ当量は 239 g/e q、軟化点 64℃、式 (1) における全 R 中のプロペニル基の割合は 85% であった。

[0059] 比較合成例 1

実施例 1 において、2, 2'-ジプロペニル-4, 4'-スルホニルジフェノール 165 重量部を 2, 2'-ジアリル-4, 4'-スルホニルジフェノール 165 重量部に変えた以外は同様の操作を行ったところ、エポキシ樹脂 (E R 2) 200 重量部を得た。得られたエポキシ樹脂 (E R 2) のエポキシ当量は 224 g/e q、室温で半固形であった。式 (1) における全 R 中のプロペニル基の割合は 10% 未満であった。

[0060] 実施例 5～6、比較例 1

各種成分を下記表1の割合で配合し、ミキシングロールで混練、タブレット化後、トランスファー成形で樹脂成形体を調製し、160℃で2時間、更に180℃で8時間硬化させ、硬化物の物性を測定した。

・ガラス転位温度（TMA）：真空理工(株)製 TM-7000

昇温速度 2℃/min

・吸水率：直径5cm×厚み4mmの円盤状の試験片を100℃の水中で24時間煮沸した前後の重量増加率（%）

[0061] [表1]

表1

			実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
樹脂組成	エポキシ樹脂	E1	54.4	54.4		
		E3			55.1	
		ER1				69.2
	硬化剤	P1	45.6	45.6	44.9	30.8
	硬化促進剤	C1	0.5	0.5	0.5	0.7
	ラジカル開始剤	R1		0.1		
硬化物特性	ガラス転移温度	℃	142	169	135	114
	吸水率	%	1.3	1.4	1.3	1.5

[0062] P1：カヤハードGPH（日本化薬株式会社製）

C1：2-エチル-4-メチルイミダゾール（東京化成工業株式会社製）

R1：ジクミルパーオキサイド（化薬アクゾ株式会社製）

ER1：ジグリシジルビスフェノールA（三菱化学株式会社製 j ER-1001）

[0063] 実施例8～9、比較例2～3

各種成分を下記表2の割合で配合し、ミキシングロールで混練、タブレット化後、トランスファー成形で樹脂成形体を調製し、160℃で2時間、更に180℃で6時間硬化させ、硬化物の物性を測定した。

・動的粘弾性測定

測定項目：30℃での貯蔵弾性率

：ガラス転移温度（tanδ最大時の温度）

・ 曲げ弾性試験

測定項目：弾性率

J I S K 6 9 1 1 に準拠 室温でテストを行った。

[0064] [表2]

表2

			実施例8	実施例9	比較例2	比較例3
樹脂組成	エポキシ樹脂	E1	53.7	53.7		
		ER2			52.3	52.3
	硬化剤	P1	45.5	45.5	46.9	46.9
	硬化促進剤	C1	0.8	0.6	0.8	0.6
	ラジカル開始剤	R1		0.2		0.2
硬化物特性	貯蔵弾性率	Mpa	2680	2800	2550	2560
	ガラス転移温度	°C	148	166	137	148
	曲げ試験(弾性率)	Gpa	2.9	3	2.7	2.7

[0065] 表1から、本発明のエポキシ樹脂を用いた硬化物は、比較例に比べて優れた低吸湿性（低吸水性）、耐熱性（耐半田リフロー性）を示すことが確認できる。

また表2から、本発明のプロペニル基を含有するエポキシ樹脂を用いた硬化物は、プロペニル基のない比較例のエポキシ樹脂を用いた硬化物と比較して、優れた耐熱性（ガラス転移温度）、強度（弾性率）を示すことが確認できる。また、ラジカル開始剤を用いて硬化させると、更に高い耐熱性、強度の硬化物が得られることが確認できる。

[0066] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2015年8月7日付で出願された日本国特許出願（特願2015-156589）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

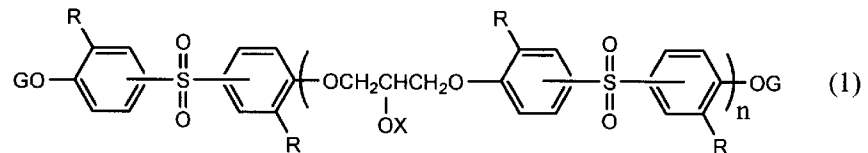
[0067] 本発明のエポキシ樹脂は、電気電子部品用絶縁材料（高信頼性半導体封止材

料など)及び積層板(プリント配線板、BGA用基板、ビルドアップ基板など)、接着剤(導電性接着剤など)やCFRPを始めとする各種複合材料用、塗料等の用途に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）

[化1]



（式中、複数存在するRはそれぞれ独立してアリル基またはプロペニル基を表し、全Rの10%以上がプロペニル基である。Gはグリシジル基を表す。複数存在するXはそれぞれ独立して水素原子またはグリシジル基を表す。nは0～10の数であり、その平均値は0～10の実数を表す。）で表されるエポキシ樹脂。

[請求項2] 請求項1記載のエポキシ樹脂とビスフェノール類とを重合した変性エポキシ樹脂。

[請求項3] 請求項1記載のエポキシ樹脂または請求項2記載の変性エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物。

[請求項4] 硬化剤を含有する請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 硬化促進剤を含有する請求項3又は請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] ラジカル重合開始剤を含有する請求項3～請求項5のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項7] 請求項3～請求項6のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化した硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/04(2006.01)i, C08G59/14(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)

C08G59/04, C08G59/14

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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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.
X	JP 02-000621 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 05 January 1990 (05.01.1990), claims 1 to 3; page 2, lower left column, line 17 to lower right column, line 14; page 4, upper right column, line 13 to lower left column, line 10 (Family: none)	1-7



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

30 August 2016 (30.08.16)

Date of mailing of the international search report

13 September 2016 (13.09.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073104

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 54-116096 A (Ciba-Geigy AG.), 10 September 1979 (10.09.1979), claims 1, 3, 16; page 5, lower right column, line 10 to page 7, lower left column, line 10; page 11, lower left column, line 2 to page 12, lower left column, line 11 & US 4220513 A1 claim 1 & GB 2012780 A & DE 2901685 A1 & FR 2415125 A1	1-7
X A	JP 2004-107501 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), claims 1 to 5; paragraphs [0031], [0032], [0038], [0040], [0041] (Family: none)	1-5, 7 6
A	JP 63-142019 A (Ciba-Geigy AG.), 14 June 1988 (14.06.1988), page 8, intermediate A4 & US 4789711 A1 page 5, intermediate A4 & EP 271442 A2	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/04 (2006. 01) i, C08G59/14 (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（I P C））

Int.Cl. C08G59/04, C08G59/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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）

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
X	JP 02-000621 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マー チャツピイ・ベー・ウイ) 1990. 01. 05 請求項 1-3、第 2 頁左下欄第 17 行-同頁右下欄第 14 行、第 4 頁右上 欄第 13 行-同頁左下欄第 10 行 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

3 0 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

中村 英司

4 J

4 7 7 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
X	JP 54-116096 A (チバ・ガイギー・アクチエンゲゼルシャフト) 1979. 09. 10 請求項 1、3、16、第 5 頁右下欄第 10 行-第 7 頁左下欄第 10 行、第 11 頁左下欄第 2 行-第 12 頁左下欄第 11 行 & US 4220513 A1、請求項 1 & GB 2012780 A & DE 2901685 A1 & FR 2415125 A1	1-7
X A	JP 2004-107501 A (日本化薬株式会社) 2004. 04. 08 請求項 1-5、[0031]、[0032]、[0038]、[0040]、[0041] (ファミリーなし)	1-5、7 6
A	JP 63-142019 A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1988. 06. 14 第 8 頁中間体 A4 & US 4789711 A1、第 5 頁中間体 A4 & EP 271442 A2	1-7