

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



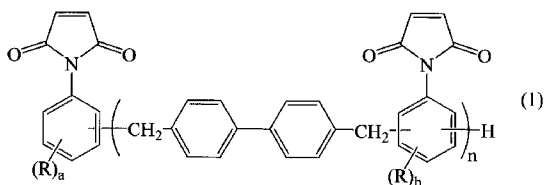
(10) 国際公開番号
WO 2016/208667 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068645
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 23 日(23.06.2016)
- (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 2015-127282 2015 年 6 月 25 日(25.06.2015) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI 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: 松浦 一貴(MATSUURA Kazuki); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-1-2 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 3-3-1-1-2 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,

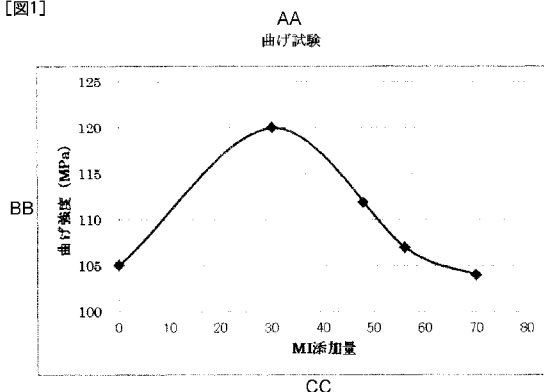
[続葉有]

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物およびその硬化物



[図1]



AA... BENDING TEST
BB... BENDING STRENGTH (MPa)
CC... ADDITION AMOUNT OF MI

(57) Abstract: Provided is an epoxy resin composition that has well-balanced copper foil adhesiveness, mechanical strength, heat resistance and dielectric characteristics (in particular, relative permittivity and dielectric tangent) and is useful in printed wiring boards for electronic appliances, etc. Also provided is a cured product using the epoxy resin composition. The epoxy resin composition comprises a maleimide resin represented by formula (1) and an epoxy resin, wherein the content of the polymaleimide resin is 5-50 wt% relative to the total resin amount in the composition. In formula (1): Rs exist independently and represent a hydrogen atom or an alkyl or aromatic group having 1-5 carbon atoms; a is 1-4; b is 1-3; and n is an integer that satisfies the requirement $1 < \text{the average value of } n \leq 5$.

(57) 要約: 銅箔接着性、力学強度、耐熱性及び誘電特性(比誘電率、誘電正接)においてバランスがとれ、電子機器用プリント配線板等に有用なエポキシ樹脂組成物及びそれを用いた硬化物を提供する。下記式(1)で表されるマレイミド樹脂及びエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記組成物中の樹脂総量に対して、前記ポリマレイミド樹脂を5~50重量%含有する。(式中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1~5のアルキル基もしくは芳香族基を表す。aは1~4を表し、bは1~3を表す。nは整数であり、 $1 < n$ の平均値 ≤ 5 を表す。)



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：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、エポキシ樹脂組成物、及びその硬化物に関する。詳しくは、高信頼性半導体封止材用途、電気・電子部品絶縁材料用途、及び積層板（プリント配線ガラス繊維強化複合材料）やCFRP（炭素繊維強化複合材料）を始めとする各種複合材料用途、各種接着剤用途、各種塗料用途、構造用部材等に有用なエポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 一般に電気・電子機器用プリント配線基板、特に銅箔を積層する基板として従来は主に紙を基材とした紙フェノール樹脂、ガラス布を基材としたガラス布エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が用いられている。これらの熱硬化性樹脂は特有な架橋構造により高い耐熱性や寸法安定性等の特性を発現するため、電子部品などの高い信頼性が要求される分野において広く使われており、特に銅張積層板や層間絶縁材料においては、近年の高密度化への要求から、微細配線形成のための高い銅箔接着性や、ドリル又は打ち抜きにより穴あけなどの加工をする際の機械強度及び強靱性が要求とされている。エポキシ樹脂は機械強度及び耐熱性が比較的良好であるものの、近年のプリント配線板の高密度実装、高多層化構成にともなう耐熱性向上、基板の薄型化による樹脂の機械強度の向上が求められるようになっている。また、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が、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っている。そのため、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いる。

[0003] 従来、樹脂の誘電率等の向上を目的としてエポキシ樹脂の代わりにビスマレイミド系樹脂が含浸用樹脂として検討されてきた。例えば、特許文献1ではビスフェノールA型シアネートエステル化合物とビスマレイミド化合物を

併用した樹脂であるＢＴレジンを使用した配線板が耐熱性や耐薬品、電気特性などに優れており、高性能配線板として幅広く使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：日本国特公昭５４－３０４４０号公報

特許文献２：日本国特開２００９－００１７８３号公報

特許文献３：日本国特開２００８－２０８２０１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 熱硬化性樹脂であるビスマレイミド樹脂は、低誘電特性、難燃性、耐熱性に優れる樹脂であるが、一般に、エポキシ樹脂と比較して層間接着性及び力学的強度が低いという課題がある。

本発明者らはこれまで開発してきたマレイミド樹脂（特許文献２及び３）をさらに改良し、銅箔接着性、耐熱性、及び誘電特性（比誘電率、誘電正接）においてバランスがとれたエポキシ樹脂組成物中のマレイミド樹脂の配合量を見出した。

本発明の目的は、銅箔接着性、耐熱性、及び誘電特性（比誘電率、誘電正接）の特性においてバランスのとれたマレイミド樹脂含有のエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

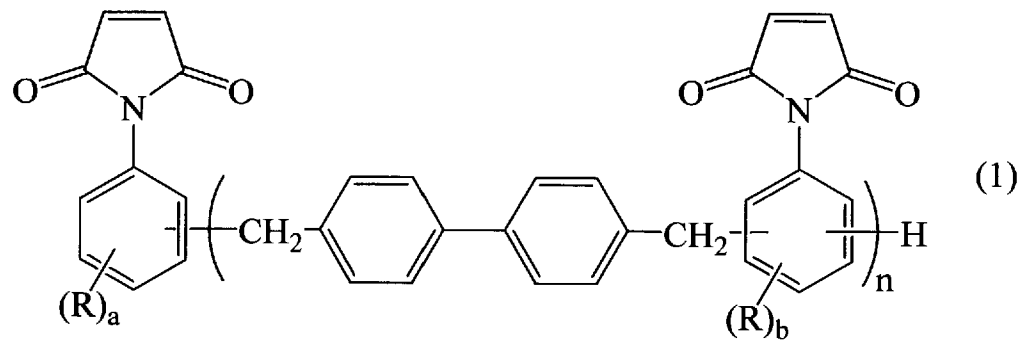
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を解決するに至った。即ち本発明は、

[0007] （１）下記式（１）で表されるマレイミド樹脂及びエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記組成物中の樹脂総量に対して、前記マレイミド樹脂を５～５０重量％含有するエポキシ樹脂組成物、

[0008]

[化1]



[0009] (式(1)中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～5のアルキル基もしくは芳香族基を表す。aは1～4を表し、bは1～3を表す。nは整数であり、 $1 < n$ の平均値 ≤ 5 を表す。)

(2) 硬化促進剤を含有する前項(1)に記載のエポキシ樹脂組成物、

(3) 分子内にフェノール基、アミノ基、酸無水物またはシアネート基を有するエポキシ樹脂硬化剤を含有する前項(1)又は(2)に記載のエポキシ樹脂組成物、

(4) アリル基またはメタリル基を有する化合物を含有する前項(1)～(3)に記載のエポキシ樹脂組成物、

(5) 前項(1)～(4)に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物、

に関する。

発明の効果

[0010] 本発明エポキシ樹脂組成物は、マレイミド樹脂を含有しながら金属箔接着性、耐熱性、低誘電特性、低誘電正接性において優れた特性を有する。またその硬化物は、優れた性能を有するプリプレグや積層板などを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例における、エポキシ樹脂組成物中のマレイミド樹脂の含有(添加)量と曲げ強度の関係を示すグラフである。

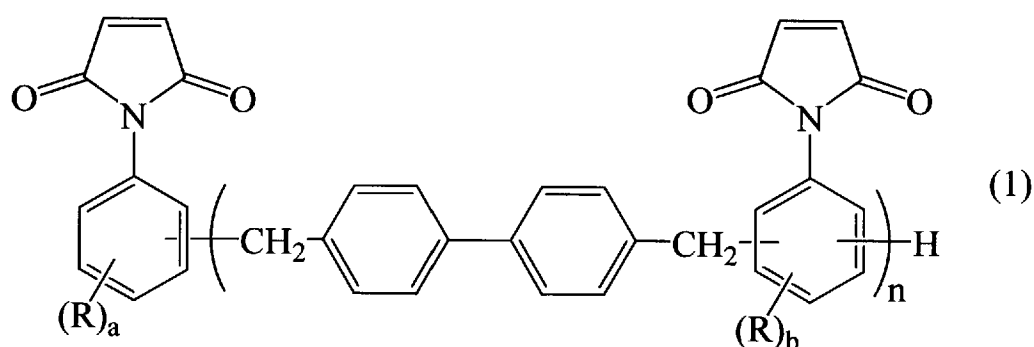
[図2]実施例における、エポキシ樹脂組成物中のマレイミド樹脂の含有（添加）量とピール強度の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のエポキシ樹脂組成物について、以下に説明する。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、下記式（１）で表されるマレイミド樹脂及びエポキシ樹脂を少なくとも必須成分として含有し、前記組成物中の樹脂総量に対して、前記マレイミド樹脂を５～５０重量％含有する。

[0013] [化2]

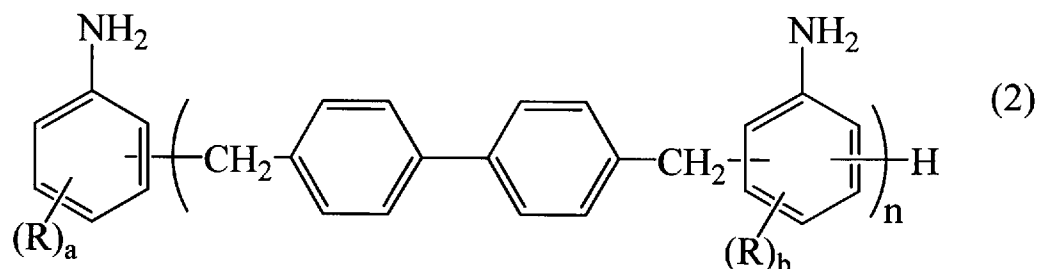


[0014] （式（１）中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数１～５のアルキル基もしくは芳香族基を表す。aは１～４を表し、bは１～３を表す。nは整数であり、 $1 < n$ の平均値 ≤ 5 を表す。）

[0015] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、用いうる前記式（１）で表されるマレイミド樹脂の製造方法は特に限定されず、マレイミド化合物の合成方法として知られる公知の如何なる方法で製造してもよい。

式（１）のマレイミド樹脂を製造する場合、その前駆体として下記式（２）の化合物が必要になるが、例えば日本国特開平３－１０００１６号公報及び日本国特公平８－１６１５１号公報にはアニリン類とジハロゲノメチル化合物やジアルコキシメチル化合物との反応が記載されているが、これらと同様の方法を採用してアニリン類とビスハロゲノメチルビフェニル類又はビスアルコキシメチルビフェニル類とを反応させることにより式（２）の化合物が得られる。

[0016] [化3]



[0017] (式(2)中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～5のアルキル基もしくは芳香族基を表す。aは1～4を表し、bは1～3を表す。nは整数であり、 $1 < n$ の平均値 ≤ 5 を表す。)

[0018] 式(2)の化合物の製造に使用されるアニリン類としては、アニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、2,3-ジメチルアニリン、2,4-ジメチルアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,6-ジメチルアニリン、3,4-ジメチルアニリン、3,5-ジメチルアニリン、2-プロピルアニリン、3-プロピルアニリン、4-プロピルアニリン、2-イソプロピルアニリン、3-イソプロピルアニリン、4-イソプロピルアニリン、2-エチル-6-メチルアニリン、2-sec-ブチルアニリン、2-tert-ブチルアニリン、4-ブチルアニリン、4-sec-ブチルアニリン、4-tert-ブチルアニリン、2,6-ジエチルアニリン、2-イソプロピル-6-メチルアニリン、4-ペンチルアニリン等の炭素数1～5のアルキル基を単数又は複数有するアルキル置換アニリン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル等のフェニル基を有するフェニルアニリンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0019] 使用されるビスハロゲノメチルビフェニル類またはビスアルコキシメチルビフェニル類としては、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（フルオロメチル）ビフェニル、4, 4'-ビス（ヨードメチル）ビフェニル、4, 4'-ジメトキシメチルビフェニル、4, 4'-ジエトキシメチルビフェニル、4, 4'-ジプロポキシメチルビフェニル、4, 4'-ジイソプロポキシメチルビフェニル、4, 4'-ジイソブトキシメチルビフェニル、4, 4'-ジ-tert-ブトキシメチルビフェニルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。ビスハロゲノメチルビフェニル類またはビスアルコキシメチルビフェニル類の使用量は、使用されるアニリン類1モルに対して0.05～0.8モルが好ましく、より好ましくは0.1～0.6モルである。

[0020] 反応の際、必要により塩酸、燐酸、硫酸、蟻酸、塩化亜鉛、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の酸性触媒を使用しても良い。これらは単独でも二種以上併用しても良い。触媒の使用量は、使用されるアニリン類1モルに対して0.1～0.8モルが好ましく、より好ましくは0.5～0.7モルであり、多すぎると反応溶液の粘度が高すぎて攪拌が困難になり、少なすぎると反応の進行が遅くなる。

反応は必要によりトルエン、キシレンなどの有機溶剤を使用して行っても、無溶剤で行っても良い。例えば、アニリン類と溶剤の混合溶液に酸性触媒を添加した後、触媒が水を含む場合は共沸により水を系内から除く。しかる後に好ましくは40～100℃、より好ましくは50～80℃でビスハロゲノメチルビフェニル類またはビスアルコキシメチルビフェニル類を好ましくは1～5時間、より好ましくは2～4時間かけて添加し、その後溶剤を系内から除きながら昇温して好ましくは180～240℃、より好ましくは190～220℃で、好ましくは5～30時間、より好ましくは10～20時間反応を行う。反応終了後、アルカリ水溶液で酸性触媒を中和後、油層に非水溶性有機溶剤を加えて廃水が中性になるまで洗浄を繰り返し、加熱減圧下で過剰のアニリン類や有機溶剤を留去することにより式（2）の化合物が得られる。日本国特公平8-16151号公報や日本国特許第5030297号

公報においては言及されていないが、この段階で副生成物であるジフェニルアミンは、触媒量・原料使用比率・温度・時間等により異なるが、通常樹脂中に2～10重量%含まれる。ジフェニルアミンは、アニリンを留去する条件では除去できない。少なくともアニリンの沸点以上の温度での加熱減圧下での水蒸気や、大量の窒素ガス等の不活性ガスの吹き込みを行うことでジフェニルアミンを除去することができる。

[0021] 本発明のエポキシ樹脂組成物にジフェニルアミンが含まれていると、例えばエポキシ樹脂との硬化反応に使用する場合、分子鎖の終末端となってしまう、含量が多いと硬化網目が十分に形成されず、機械強度を著しく落としてしまう可能性がある。また、式(2)で表される芳香族アミン樹脂中にジフェニルアミンが含まれると、マレイミド化後もジフェニルアミンがそのまま残存し、反応に寄与せずにそのまま硬化物中に残るため、長期使用中にブリードアウトをし、耐熱分解性が低下する可能性がある。したがって、ジフェニルアミン含量は好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以下にすることが求められる。

[0022] 前記式(2)で表される芳香族アミン樹脂の軟化点は65℃以下が好ましく、60℃以下がより好ましい。軟化点が65℃より高いとマレイミド化した樹脂の粘度が高くなって、炭素繊維やガラス繊維へ含浸し難くなる。希釈溶剤を増やして粘度を下げれば、樹脂が十分に付着しない可能性がある。

[0023] 本発明のエポキシ樹脂組成物において用いられる前記式(1)のマレイミド樹脂は式(2)の化合物に無水マレイン酸を溶剤、触媒の存在下に反応させて得られるが、例えば日本国特開平3-100016号公報や日本国特開昭61-229863号公報に記載の方法等を採用すればよい。反応で使用する溶剤は反応中に生成する水を系内から除去する必要があるため、非水溶性の溶剤を使用する。例えばトルエン、キシレンなどの芳香族溶剤、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンなどの脂肪族溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤など

が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、2種以上を併用しても良い。また、前記非水溶性溶剤に加えて非プロトン性極性溶剤を併用することもできる。例えば、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドンなどが挙げられ、2種以上を併用しても良い。非プロトン性極性溶剤を使用する場合は、併用する非水溶性溶剤よりも沸点の高いものを使用することが好ましい。触媒は酸性触媒で特に限定されないが、p-トルエンスルホン酸、ヒドロキシーp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。

例えばマレイン酸をトルエンに溶解し、攪拌下で式(2)の化合物のN-メチルピロリドン溶液を添加し、その後p-トルエンスルホン酸を加えて、還流条件下で生成する水を系内から除去しながら反応を行う。

[0024] 前記式(1)における炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、t e r t-ブチル基、s e c-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。

また、式(1)のnの平均値は、マレイミド樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定により求められた重量平均分子量の値から算出することが出来るが、近似的には原料である式(2)で表されるアミン化合物のGPCの測定結果から算出したnの平均値とほぼ同等と考えることが出来る。

[0025] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記式(1)で表されるマレイミド樹脂及びエポキシ樹脂を含有する。前記式(1)で表されるマレイミド樹脂の配合量は、前記エポキシ樹脂組成物中の樹脂総量に対して、5～50重量%である。好ましくは10～50重量%であり、より好ましくは20～50重量%である。上記範囲の場合、硬化物の物性において機械強度及びピール強度が高く、誘電正接も低く、さらに耐熱性も高くなる傾向がある。

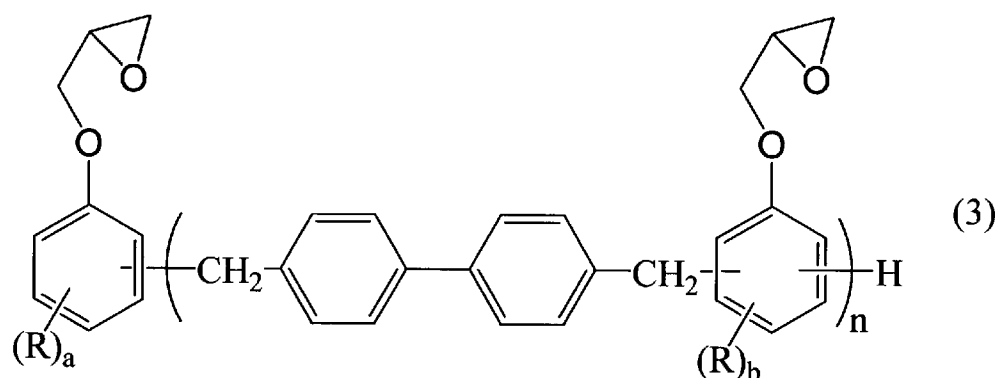
[0026] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、用いることができるエポキシ樹脂

としては、エポキシ基が硬化促作用を有する観点から、エポキシ基を少なくとも1つ含むモノマーも含む。前記式(1)で表されるマレイミド樹脂と配合しうるエポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、エポキシ官能基を含有するアルコキシシラン化合物などが挙げられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、チオジフェノール、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、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、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロシアセトフェノン、o-ヒドロシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4, 4'-ビス(クロルメチル)-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ビス(メトキシメチル)-1, 1'-ビフェニル、1, 4-ビス(クロルメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシ

ラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリアルコキシシラン類、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、5，6－エポキシヘキシルトリメトキシシラン、9，10－エポキシデシルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等との重縮合物及びこれらの変性物、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、アルコール類から誘導されるグリシジルエーテル化物、脂環式エポキシ樹脂、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の固形または液状エポキシ樹脂が挙げられるが、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。

[0027] また、フェノールと前記のビスハロゲノメチルビフェニル類またはビスアルコキシメチルビフェニル類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下記式（3）で表さ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配合し得るエポキシ樹脂として特に好ましい。

[0028] [化4]



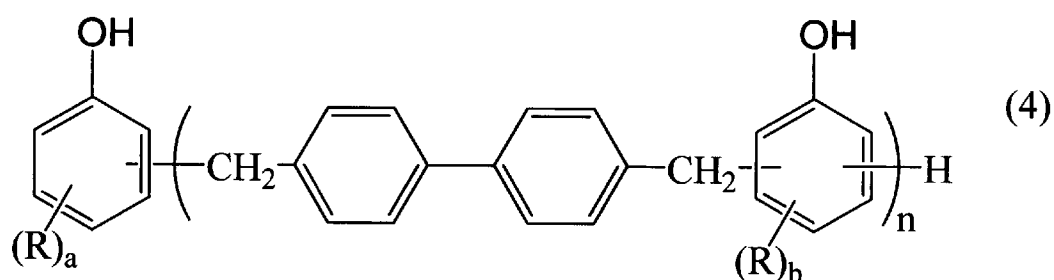
- [0029] (式中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～5のアルキル基もしくは芳香族基を表す。aは1～4を表し、bは1～3を表す。nは整数であり、 $1 < n$ の平均値 ≤ 5 を表す。)
- [0030] 前記式(3)における炭素数1～5のアルキル基としては前記式(1)における炭素数1～5のアルキル基の説明に記載したものと同一ものが挙げられ、また、前記式(3)中のnの値は、エポキシ樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定で求められた重量平均分子量の値から算出することが出来る。
- [0031] エポキシ樹脂の配合量は特に限定されないが、好ましくは重量比でマレイミド樹脂の0.1～10倍、より好ましくは0.3～2倍の範囲である。エポキシ樹脂の配合量がマレイミド樹脂の0.1倍以上になると硬化物が脆くなり難く、10倍以下になると耐熱性、誘電特性がより向上する傾向がある。
- [0032] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、従来公知のエポキシ樹脂硬化剤を併用することができる。併用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては分子内にフェノール基、ベンゾオキサジン、アミノ基、チオール基、酸無水物またはシアネート基を有する化合物が挙げられる。具体例としては、前記の式(2)で表されるアミン化合物や、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルサルファイド、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、キシレンジアミン等の芳香族ジアミン類やメチレンジアニリン等の脂肪族アミン類、これらのハロゲン化誘導体、脂肪族チオール類、例えば、メタンジチオール、プロパンジチオール、シクロヘキサンジチオール、2-メルカプトエチル-2,3-ジメルカプトスクシネート、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、1,2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、

トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、ペンタエリトリールテトラ（メルカプトプロピオネート）、ペンタエリトリールテトラ（チオグリコレート）、エチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス（ β -チオプロピオネート）、プロポキシ化アルカンのトリグリシジルエーテルのトリス-メルカプタン誘導体、及びジペンタエリトリールポリ（ β -チオプロピオネート）など；脂肪族チオール類のハロゲン置換誘導体；芳香族チオール類、例えば、ジー、トリス-もしくはテトラ-メルカプトベンゼン、ビス-、トリス-もしくはテトラ-（メルカプトアルキル）ベンゼン、ジメルカプトビフェニル、トルエンジチオール及びナフタレンジチオールなど；芳香族チオール類のハロゲン置換誘導体；複素環含有チオール類、例えば、アミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、アルコキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、アリーロキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン及び1, 3, 5-トリス（3-メルカプトプロピル）イソシアヌレートなど；複素環含有チオール類のハロゲン置換誘導体；少なくとも2個のメルカプト基を有し、かつ、そのメルカプト基に加えて硫黄原子を含有するチオール化合物、例えば、ビス-、トリス-もしくはテトラ（メルカプトアルキルチオ）ベンゼン、ビス-、トリス-もしくはテトラ（メルカプトアルキルチオ）アルカン、ビス（メルカプトアルキル）ジスルフィド、ヒドロキシアルキルスルフィドビス（メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシアルキルスルフィドビス（メルカプトアセテート）、メルカプトエチルエーテルビス（メルカプトプロピオネート）、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス（メルカプトアセテート）、チオジグリコール酸ビス（メルカプトアルキルエステル）、チオジプロピオン酸ビス（2-メルカプトアルキルエステル）、4, 4-チオ酪酸ビス（2-メルカプトアルキルエステル）、3, 4-チオフエンジチオール、ビスマスチオール及び2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール等のポリチオール又はポリメルカプタン硬化剤、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などの酸無水物系化合物、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、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）と各種アルデヒド（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）との重縮合物、フェノール類ベンゾオキサジン類と各種ジエン化合物（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）との重合物、フェノール類とケトン類（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）との重縮合物及び、その重縮合物のベンゾオキサジン対などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、前記に挙げられるフェノール基、ベンゾオキサジン、アミノ基、チオール基またはシアネート基を有する化合物は、マレイミド樹脂の硬化剤としても使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

また、前記式（3）のエポキシ樹脂の原料である下記式（4）で表される化合物は低吸湿、難燃性、誘電特性に優れるためエポキシ樹脂硬化剤として特に好ましい。

[0033] [化5]



[0034] (式中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～5のアルキル基もしくは芳香族基を表す。aは1～4を表し、bは1～3を表す。nは整数であり、 $1 < n$ の平均値 ≤ 20 を表す。)

[0035] 前記式(4)における炭素数1～5のアルキル基としては前記式(1)における炭素数1～5のアルキル基の説明に記載したものと同一ものが挙げられ、また、前記式(4)中のnの平均値は、エポキシ樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定で求められた重量平均分子量の値から算出することが出来る。

[0036] エポキシ樹脂硬化剤の配合量は、重量比でエポキシ樹脂の2倍以下が好ましく、1倍以下の範囲がより好ましい。

また、エポキシ樹脂硬化剤を含有する本発明のエポキシ樹脂組成物は、組成物中の樹脂総量に対して、前記式(1)で表されるマレイミド樹脂が5～50重量%含有するように調整する。より好ましくは10～50重量%であり、特に好ましくは20～50重量%である。上記範囲の場合、硬化物の物性において機械強度が高く、ピール強度も高く、さらに耐熱性も高くなる傾向がある。

[0037] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて前記式(1)のマレイミド樹脂以外の公知のマレイミド系化合物を併用することができる。用い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、重量比で式(1)のマレイミド樹

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。

[0038] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、シアネートエステル化合物を配合することもできる。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。

また、日本国特開2005-264154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。

[0039] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて硬化促進剤を含むことができる。

用い得る硬化促進剤としては、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及びオクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛、ジブチルスズジマレエート、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オレイン酸スズ等の有機金属塩、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化スズなどの金属塩化物などの有機金属化合物などがあり、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエートなど有機過酸化物がある。

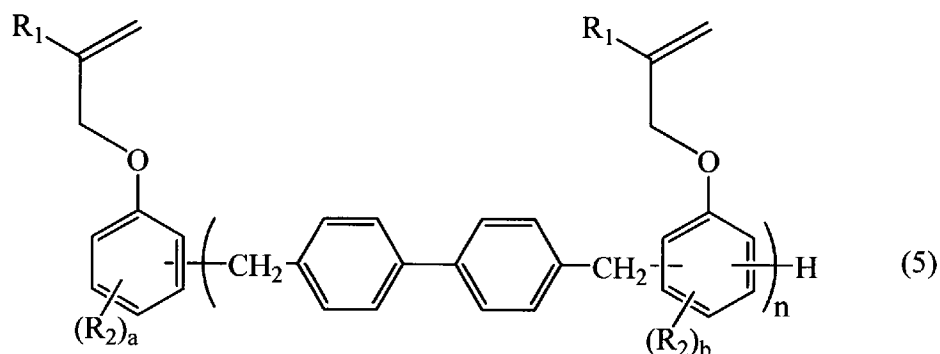
。硬化促進剤は少なすぎると硬化不良の原因になり、多すぎると樹脂組成物の硬化物性に悪影響を及ぼす恐れがある。そのためマレイミド樹脂に対し好ましくは0.01～20重量%、より好ましくは0.01～10重量%添加する。

[0040] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じてアリル基またはメタリル基を有する化合物を含むことができる。

用いることができるアリル基またはメタリル基を有する化合物としては、例えば、4,4'-ビスフェノールAジアリルエーテル、4,4'-ビスフェノールFジアリルエーテル、4,4'-ビスフェノールFジメタリルエーテル、トリ(メタ)アリルイソシアヌレート、2,2-ジ(4-アセチルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)プロパン、ジ(4-アセチルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)メタン、ジ(4-アセチルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)スルホン、2,2-ジ(4-ベンゾイルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)プロパン、ジ(4-ベンゾイルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)メタン、ジ(4-ベンゾイルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)スルホン、2,2-ジ(4-トルオイルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)プロパン、ジ(4-トルオイルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)メタン、ジ(4-トルオイルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)スルホン、2,2-ジ(4-プロピオニルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)プロパン、ジ(4-プロピオニルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)メタン、ジ(4-プロピオニルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)スルホン、2,2-ジ(4-ブチリルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)プロパン、2,2-ジ(4-イソブチリルオキシ-3-(メタ)アリルフェニル)プロパン・アリルクロリド、アリルアルコール、アリルエチルエーテル、アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパングジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリアリルイソシアヌレートが挙げられる。好ましく以下の一般式(5)

で表されるものが挙げられる。

[0041] [化6]



[0042] (式(5)中、複数存在する R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは芳香族基を表す。 a は1～4を表し、 b は1～3を表す。 n は整数であり、 $1 < n$ の平均値 ≤ 5 を表す。)

[0043] 前記式(5)中の R_1 、 R_2 における炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i so-プロピル基、 n -ブチル基、 i so-ブチル基、 t ert-ブチル基、 s ec-ブチル基、 n -ペンチル基、 i -ペンチル基、アミル基、 n -ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられるが、メチル基が好ましい。

前記式(5)中の R_1 、 R_2 における芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、インデニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等の芳香族炭化水素基、フラニル基、チエニル基、チエノチエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、キノリル基、インドリル基及びカルバゾリル基等が挙げられる。

[0044] また、式(5)の n の値は整数であり、 $1 < n$ の平均値 ≤ 5 を表す。 n は1～10であることが好ましく、2～8であることがより好ましく、2～4であることが特に好ましい。なお、 n の値はアリルエーテル樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定により求められた重量平均分子量の値から算出することが出来るが、近似的には原料である化合物の

GPCの測定結果から算出した n の値とほぼ同等と考えることができる。

[0045] 上記アリル基またはメタリル基を有する化合物の重量平均分子量（ M_w ）は350～1200が好ましい。より好ましくは400～1000であり、特に好ましくは440～800である。分子量が350以下だと揮発性により硬化物の成形が困難になることがあり、分子量1200以上であると高粘度や溶媒への相溶性が非常に困難になることがあるため、硬化物の成形が困難になることがある。

なお、アリルエーテル樹脂の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により測定することができる。

[0046] 前記式（5）で表されるアリル基またはメタリル基を有する化合物の製造方法は特に限定されず、アリルエーテル化合物の合成方法として知られる公知の如何なる方法で製造してもよい。例えば、日本国特開2003-104923号公報には多価フェノール化合物にアルカリ金属水酸化物等の塩基を用いて塩化アリルや臭化アリル、メチルアリルクロライド等のハロゲン化アリルを反応させてアリルエーテルを得る方法が開示されている。

[0047] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、アリル基またはメタリル基を有する化合物の配合量は、使用する化合物の種類に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。エポキシ樹脂組成物の流動性及びこれを硬化して得られる硬化物の耐熱性の観点から、組成物の総量に対して、アリル基またはメタリル基を有する化合物の含有割合は5～30質量%であることが好ましく、7～25質量%であることがより好ましい。アリル基またはメタリル基を有する化合物の含有割合を組成物の総量に対して5～30質量%とすることで、比較的到低温成形性可能で、粘度を有するエポキシ樹脂組成物が得られ易く、また、高い耐熱性を有する硬化物が得られ易い傾向にある。

[0048] 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。用いる添加剤の具体例としては、エポキシ樹脂用硬化剤、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、マレイミド系化合物、シアネートエステル系化合物、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、フタロシアニンプール、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、樹脂組成物の樹脂総量 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。

[0049] 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。例えば本発明で用いられるマレイミド樹脂とエポキシ樹脂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、本発明で用いられるマレイミド樹脂と、エポキシ樹脂、必要により、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、酸無水物化合物などの硬化剤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付きの反応釜などを使用する。

[0050] 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。本発明のエポキシ樹脂組成物を必要に応じてトルエン、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、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させ、エポキシ樹脂組成物ワニスとし、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て加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常

10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。また液状組成物であれば、そのまま例えば、RTM方式でカーボン繊維を含有するエポキシ樹脂硬化物を得ることもできる。

[0051] また、本発明のエポキシ樹脂組成物をフィルム型組成物の改質剤としても使用できる。具体的にはBステージにおけるフレキシ性を向上させる場合に用いることができる。このようなフィルム型の樹脂組成物は、本発明のエポキシ樹脂組成物を前記エポキシ樹脂組成物ワニスとして剥離フィルム上に塗布し、加熱下で溶剤を除去した後、Bステージ化を行うことによりシート状の接着剤として得られる。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することが出来る。

[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積層板用エポキシ樹脂組成物を加熱硬化させることにより積層板を得ることができる。

更に、表面に銅箔を重ねてできた積層板に回路を形成し、その上にプリプレグや銅箔等を重ねて上記の操作を繰り返して多層の回路基板を得ることができる。

実施例

[0053] 以下、実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、本文中「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。実施例中、軟化点及び溶融粘度は下記の方法で測定した。

・ 軟化点 : JIS K-7234に準じた方法で測定

- ・ 溶融粘度：コーンプレート法での150℃における粘度
- ・ ジフェニルアミン含量：ガスクロマトグラフィーで測定

[0054] (合成例1)

温度計、冷却管、ディーンスターク共沸蒸留トラップ、攪拌機を取り付けたフラスコにアニリン372部とトルエン200部を仕込み、室温で35%塩酸146部を1時間で滴下した。滴下終了後加熱して共沸してくる水とトルエンを冷却・分液した後、有機層であるトルエンだけを系内に戻して脱水を行った。次いで4, 4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル125部を60~70℃に保ちながら1時間かけて添加し、更に同温度で2時間反応を行った。反応終了後、昇温をしながらトルエンを留去して系内を195~200℃とし、この温度で15時間反応をした。その後冷却しながら30%水酸化ナトリウム水溶液330部を系内が激しく還流しないようにゆっくりと滴下し、80℃以下で昇温時に留去したトルエンを系内に戻し、70℃~80℃で静置した。分離した下層の水層を除去し、反応液の水洗を洗浄液が中性になるまで繰り返した。次いでロータリーエバポレーターで油層から加熱減圧下(200℃、0.6kPa)において過剰のアニリンとトルエンを留去することにより芳香族アミン樹脂(a1)173部を得た。芳香族アミン樹脂(a1)中のジフェニルアミンは2.0%であった。

得られた樹脂を、再びロータリーエバポレーターで加熱減圧下(200℃、4kPa)において水蒸気吹き込みの代わりに水を少量ずつ滴下した。その結果、芳香族アミン樹脂(A1)166部を得た。得られた芳香族アミン樹脂(A1)の軟化点は56℃、溶融粘度は0.035Pa·s、ジフェニルアミンは0.1%以下であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果から算出した式(2)におけるnの平均値は1.6であった。

[0055] (合成例2)

温度計、冷却管、ディーンスターク共沸蒸留トラップ、攪拌機を取り付けたフラスコに無水マレイン酸147部とトルエン300部を仕込み、加熱して共沸してくる水とトルエンを冷却・分液した後、有機層であるトルエンだ

けを系内に戻して脱水を行った。次に、実施例1で得られた芳香族アミン樹脂(A1)195部をN-メチル-2-ピロリドン195部に溶解した樹脂溶液を、系内を80~85℃に保ちながら1時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間反応を行い、p-トルエンスルホン酸3部を加えて、還流条件で共沸してくる縮合水とトルエンを冷却・分液した後、有機層であるトルエンだけを系内に戻して脱水を行いながら20時間反応を行った。反応終了後、トルエンを120部追加し、水洗を繰り返してp-トルエンスルホン酸及び過剰の無水マレイン酸を除去し、加熱して共沸により水を系内から除いた。次いで反応溶液を濃縮して、マレイミド樹脂(M1)を70%含有する樹脂溶液を得た。

[0056] (実施例1)

合成例2で得られたマレイミド樹脂(M1)を30重量部、エポキシ樹脂1(日本化薬製 NC-3000-L エポキシ当量269g/eq. 軟化点52℃)を40部、エポキシ樹脂硬化剤1(日本化薬製 KAYAHARA RD GPH-65 水酸基当量199g/eq. 軟化点65℃)29重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール(四国化成株式会社)1重量部を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、200℃で2時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。

[0057] (実施例2)

合成例2で得られたマレイミド樹脂(M1)を48重量部、エポキシ樹脂1(日本化薬製 NC-3000-L エポキシ当量269g/eq. 軟化点52℃)を30部、エポキシ樹脂硬化剤1(日本化薬製 KAYAHARA RD GPH-65 水酸基当量199g/eq. 軟化点65℃)21重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール(四国化成株式会社)1重量部を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、200℃で2時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。

[0058] (参考例1)

合成例2で得られたマレイミド樹脂(M1)を56重量部、エポキシ樹脂

1 (日本化薬製 NC-3000-L エポキシ当量 269 g/eq. 軟化点 52℃) を 25 部、エポキシ樹脂硬化剤 1 (日本化薬製 KAYAHARD GPH-65 水酸基当量 199 g/eq. 軟化点 65℃) 18 重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール (四国化成株式会社) 1 重量部を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、200℃で2時間で硬化させ、硬化物を得た。

[0059] (比較例 1)

エポキシ樹脂 1 (日本化薬製 NC-3000-L エポキシ当量 269 g/eq. 軟化点 52℃) を 56 部、エポキシ樹脂硬化剤 1 (日本化薬製 KAYAHARD GPH-65 水酸基当量 199 g/eq. 軟化点 65℃) 43 重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール (四国化成株式会社) 1 重量部を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、200℃で2時間で硬化させた。

[0060] (比較例 2)

合成例 2 で得られたマレイミド樹脂 (M1) を 70 重量部、エポキシ樹脂 1 (日本化薬製 NC-3000-L エポキシ当量 269 g/eq. 軟化点 52℃) を 16 部、エポキシ樹脂硬化剤 1 (日本化薬製 KAYAHARD GPH-65 水酸基当量 199 g/eq. 軟化点 65℃) 12 重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール (四国化成株式会社) 2 重量部を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、200℃で2時間で硬化させた。

[0061] 実施例 1、2 及び比較例 1、2、参考例 1 により得られた硬化物の物性について、以下の項目について測定した。その結果を表 1、図 1 及び図 2 に示す。

- ・ ガラス転移温度：動的粘弾性試験機により測定し、 $\tan \delta$ が最大値のときの温度。
- ・ 誘電率：(空洞共振機 Agilent Technologies 社製) K6991 に準拠して 1 GHz において測定

・曲げ強度：JIS-6481（曲げ強さ）に準拠し30℃で測定。

[0062] [表1]

表1

配合組成		単位	比較例1	実施例1	実施例2	参考例1	比較例2
	マレイミド樹脂		0	30	48	56	70
	エポキシ樹脂		56	40	30	25	16
	硬化剤		43	29	21	18	12
	触媒		1	1	1	1	2
硬化物性	耐熱性	℃	139	214	245	260	287
	曲げ試験(30℃)	MPa	105	120	112	107	104
	比誘電率		3.060	3.060	3.090	3.010	2.96
	誘電正接		0.017	0.014	0.012	0.012	0.008

[0063] 表1及びプロットした図1から明らかなように、式(1)で表されるマレイミド樹脂(M1)の配合量を5～50重量%の範囲に配合した本発明のエポキシ樹脂組成物は、その範囲外の配合量の場合と比較して、機械強度密着性、誘電正接に優れた材料であることがわかる。

[0064] (実施例3)

合成例2で得られたマレイミド樹脂(M1)を30重量部、エポキシ樹脂1（日本化薬製 NC-3000-L エポキシ当量269g/eq. 軟化点52℃）を40部、エポキシ樹脂硬化剤1（日本化薬製 KAYAHARD GPH-65 水酸基当量199g/eq. 軟化点65℃）29重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール（四国化成株式会社）1重量部を配合しミキシングロールで混練、タブレット化後、銅箔にトランスファー成形で樹脂成形体を調製し、200℃で2時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。

[0065] (実施例4)

合成例2で得られたマレイミド樹脂(M1)を48重量部、エポキシ樹脂1（日本化薬製 NC-3000-L エポキシ当量269g/eq. 軟化点52℃）を30部、エポキシ樹脂硬化剤1（日本化薬製 KAYAHARD GPH-65 水酸基当量199g/eq. 軟化点65℃）21重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール（四国化成株式会社）1重量部を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、200℃で2時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。

[0066] (比較例3)

エポキシ樹脂1 (日本化薬製 NC-3000-L エポキシ当量269 g/eq. 軟化点52℃) を56部、エポキシ樹脂硬化剤1 (日本化薬製 KAYAHARD GPH-65 水酸基当量199 g/eq. 軟化点65℃) 43重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール (四国化成株式会社) 1重量部を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、200℃で2時間で硬化させた。

[0067] (参考例2)

合成例2で得られたマレイミド樹脂 (M1) を56重量部、エポキシ樹脂1 (日本化薬製 NC-3000-L エポキシ当量269 g/eq. 軟化点52℃) を25部、エポキシ樹脂硬化剤1 (日本化薬製 KAYAHARD GPH-65 水酸基当量199 g/eq. 軟化点65℃) 18重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール (四国化成株式会社) 1重量部を配合しミキシングロールで混練、タブレット化後、銅箔にトランスファー成形で樹脂成形体を調製し、200℃で2時間で硬化させ、硬化物を得た。

[0068] 実施例3、4及び参考例2、比較例3により得られた硬化物の物性について、以下の項目について測定した。その結果を表2及び図2に示す。

・ピール強度：JISK-6911に準拠

[0069] [表2]

表2						
配合組成		単位	比較例3	実施例3	実施例4	参考例2
	マレイミド樹脂		0	30	48	56
	エポキシ樹脂		56	40	30	25
	硬化剤		43	29	21	18
硬化物性	触媒		1	1	1	1
	ピール強度	N/cm	14	15	13	12

[0070] 表2及びプロットした図2から明らかなように、式(1)で表されるマレイミド樹脂 (M1) の配合量を5～50重量%の範囲に配合した本発明のエポキシ樹脂組成物は、その範囲外の配合量の場合と比較して、機械強度密着

性にも優れた材料であることがわかる。

[0071] (合成例3)

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら水40部、ジメチルスルホキシド400部、フェノールビフェニレン樹脂(水酸基当量210g/eq, 軟化点74℃)210部を加え、45℃に昇温し溶解後、38-40℃に冷却、そのままフレーク状の水酸化ナトリウム(純度99% 東ソー製)44.4部(フェノールビフェニレン樹脂の水酸基1モル当量に対して1.1モル当量)を60分かけて添加し、その後、さらにアリルクロライド(純度98.7面積% 市販のアリルクロライドを蒸留生成により分離。アリルクロライドポリマー量<0.2面積% ガスクロマトグラフィー(GC)により確認)101.5部(フェノールビフェニレン樹脂の水酸基1モル当量に対して1.3モル当量、水酸化ナトリウム1モルに対して1.18倍モル)を60分かけて滴下、そのまま38-40℃で5時間、60~65℃で1時間反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレータにて135℃以下で加熱減圧下、水やジメチルスルホキシド等を留去した後、メチルイソブチルケトン740部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した後、油層からロータリーエバポレータを用いて減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することでアリル変性ビフェニルアラキルノボラック樹脂(AEP1)240部を得た。得られた樹脂の全塩素は15ppmであった。また得られた樹脂は半固形状であった。そして、GPC測定で得られた数平均分子量(Mn)は579、重量平均分子量(Mw)は805であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果から算出した式(5)におけるnの平均値は2.0であった。

[0072] (合成例4)

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら水25質量部、ジメチルスルホキシド500質量部、フェノール樹脂(フェノールービフェニレン型 水酸基当量200g/eq, 軟化点65℃)

500質量部を加え、45℃に昇温し溶解させた。次いで38～40℃に冷却、そのままフレーク状の苛性ソーダ（純度 99% 東ソー製）130.0質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.3モル当量）を60分かけて添加した。その後、さらにメタリルクロライド（純度99% 東京化成工業製）294.3質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.3モル当量）を60分かけて滴下し、そのまま38～40℃で5時間、60～65℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて125℃以下で加熱減圧下、水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、メチルイソブチルケトン740質量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリル変性ビフェニルアラルキルノボラック樹脂（MEP1）600質量部を得た。そして、GPC測定で得られた数平均分子量（ M_n ）は591、重量平均分子量（ M_w ）は826であった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果から算出した式（5）における n の平均値は2.0であった。

[0073] （実施例5）

合成例2で得られたマレイミド樹脂（M1）を48重量部、エポキシ樹脂（信越化学工業株式会社製 KBM-403 エポキシ当量280g/eq. 軟化点52℃）を6部、合成例3で得られたアリル変性ビフェニルアラルキルノボラック樹脂（AEP1）を44重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール（四国化成株式会社）2重量部を配合しミキシングロールにて混練、175℃でのゲルタイムを測定し硬化性を評価したところ、64秒であった。

[0074] （実施例6）

合成例2で得られたマレイミド樹脂（M1）を48重量部、エポキシ樹脂（信越化学工業株式会社製 KBM-303 エポキシ当量280g/eq. 軟化点52℃）を6部、合成例3で得られたアリル変性ビフェニルアラル

キルノボラック樹脂を44重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール（四国化成株式会社）2重量部を配合しミキシングロールにて混練、175℃でのゲルタイムを測定し硬化性を評価したところ、59秒であった。

[0075]（実施例7）

合成例2で得られたマレイミド樹脂（M1）を48重量部、エポキシ樹脂（信越化学工業株式会社製 KBM-403 エポキシ当量280g/eq. 軟化点52℃）を6部、合成例4で得られたメタリル変性ビフェニルアラールキルノボラック樹脂を44重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール（四国化成株式会社）2重量部を配合しミキシングロールにて混練、175℃でのゲルタイムを測定し硬化性を評価したところ、68秒であった。

[0076]（実施例8）

合成例2で得られたマレイミド樹脂（M1）を48重量部、エポキシ樹脂（信越化学工業株式会社製 KBM-303 エポキシ当量280g/eq. 軟化点52℃）を6部、合成例4で得られたメタリル変性ビフェニルアラールキルノボラック樹脂を44重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール（四国化成株式会社）2重量部を配合しミキシングロールにて混練、175℃でのゲルタイムを測定し硬化性を評価したところ、57秒であった。

[0077]（比較例4）

合成例2で得られたマレイミド樹脂（M1）を98重量部、2-エチル4-メチルイミダゾール（四国化成株式会社）2重量部を配合しミキシングロールにて混練、175℃でのゲルタイムを測定し硬化性を評価したところ、900秒以上であった。

[0078] 以上の実施例5～8と比較例4より、本発明のエポキシ樹脂組成物は、200℃以下という比較的低温で、かつ短い時間で硬化可能なことが確認できる。

[0079] 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６月２５日付で出願された日本国特許出願（特願２０１５－１２７２８２）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。

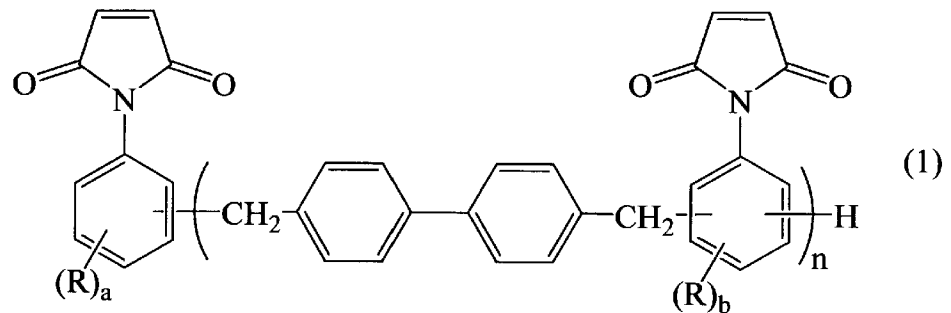
産業上の利用可能性

[0080] 本発明のエポキシ樹脂組成物及びその硬化物は、高信頼性半導体封止材用途、電気・電子部品絶縁材料用途、及び積層板（プリント配線ガラス繊維強化複合材料）やＣＦＲＰ（炭素繊維強化複合材料）を始めとする各種複合材料用途、各種接着剤用途、各種塗料用途、構造用部材等に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるマレイミド樹脂及びエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記組成物中の樹脂総量に対して、前記マレイミド樹脂を５～５０重量％含有するエポキシ樹脂組成物。

[化1]



（式（１）中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、水素原子、炭素数１～５のアルキル基もしくは芳香族基を表す。aは１～４を表し、bは１～３を表す。nは整数であり、 $1 < n$ の平均値 ≤ 5 を表す。）

[請求項2] 硬化促進剤を含有する請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。

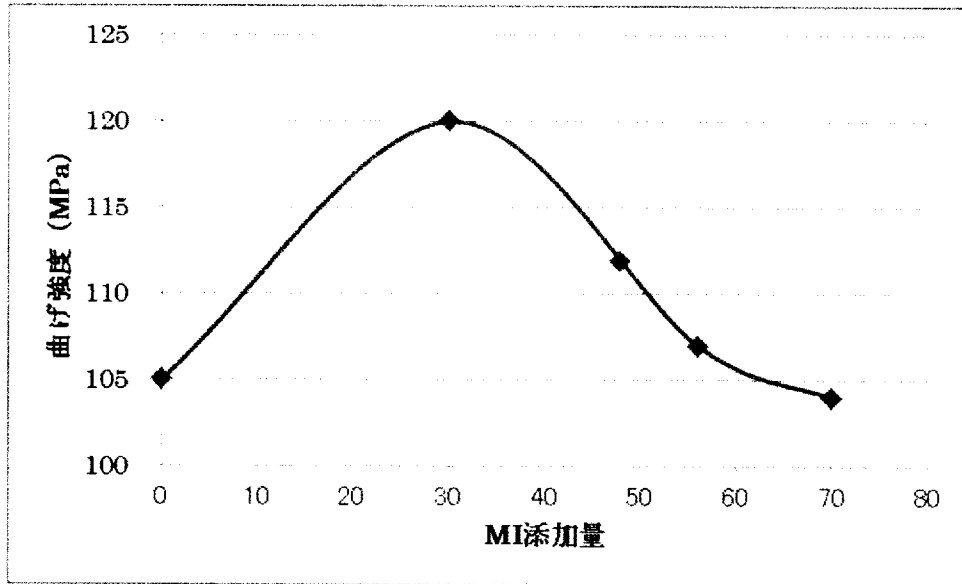
[請求項3] 分子内にフェノール基、アミノ基、酸無水物またはシアネート基を有するエポキシ樹脂硬化剤を含有する請求項１又は請求項２に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項4] アリル基またはメタリル基を有する化合物を含有する請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１～請求項４のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

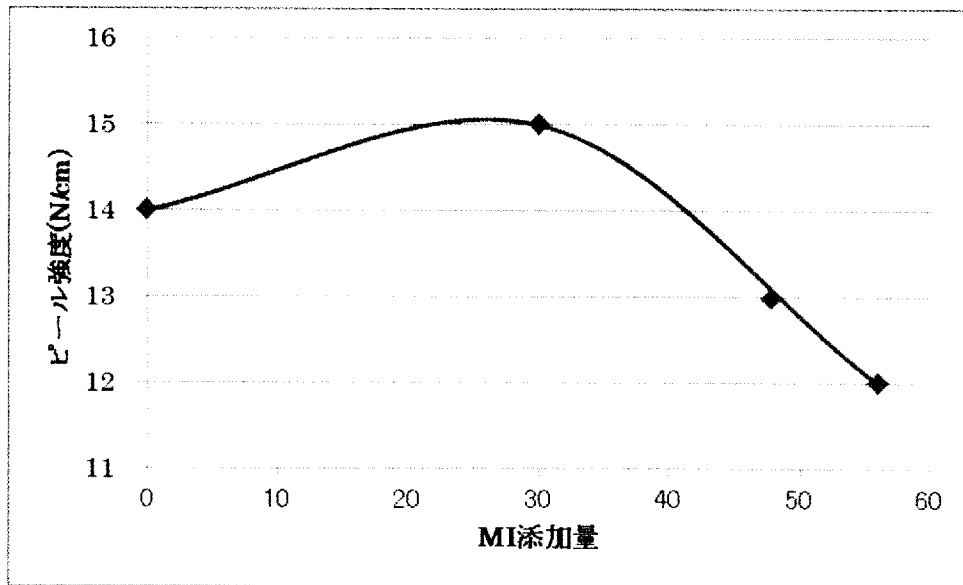
[図1]

曲げ試験



[図2]

ピール強度



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/40(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)

C08G59/40

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 2009-1783 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; paragraphs [0034], [0037]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2014-37485 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 February 2014 (27.02.2014), paragraph [0032] (Family: none)	4

☒ 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
07 July 2016 (07.07.16)

Date of mailing of the international search report
19 July 2016 (19.07.16)

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/JP2016/068645

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 2005-163014 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 June 2005 (23.06.2005), paragraph [0053] & US 2005/0100738 A1 paragraph [0062] & KR 10-2005-0045812 A & CN 1616547 A & TW 200530031 A	4
A	JP 7-330831 A (Toagosei Co., Ltd.), 19 December 1995 (19.12.1995), claims; paragraphs [0009], [0010] (Family: none)	4
P,A	WO 2015/152007 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 08 October 2015 (08.10.2015), the entire description & TW 201605923 A	1-5
P,A	WO 2016/072404 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 12 May 2016 (12.05.2016), the entire description (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/40(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. C08G59/40

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2009-1783 A（日本化薬株式会社）2009.01.08, 特許請求の範囲、[0034]、[0037]、実施例 ファミリーなし	1-5
A	JP 2014-37485 A（三菱瓦斯化学株式会社）2014.02.27, [0032] ファミリーなし	4

☒ 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

07.07.2016

国際調査報告の発送日

19.07.2016

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）

繁田 えい子

4 J

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2005-163014 A (三井化学株式会社) 2005.06.23, [0053] & US 2005/0100738 A1, [0062] & KR 10-2005-0045812 A & CN 1616547 A & TW 200530031 A	4
A	JP 7-330831 A (東亜合成株式会社) 1995.12.19, 特許請求の範囲、[0009]、[0010] ファミリーなし	4
PA	WO 2015/152007 A1 (日本化薬株式会社) 2015.10.08, 明細書全体 & TW 201605923 A	1-5
PA	WO 2016/072404 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2016.05.12, 明細書全体 ファミリーなし	1-5