

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7553271号
(P7553271)

(45)発行日 令和6年9月18日(2024.9.18)

(24)登録日 令和6年9月9日(2024.9.9)

(51) 國際特許分類

FI

C 0 8 G 61/02 (2006.01)

C 0 8 G 61/02

C O 8 G 59/62 (2006.01)

C 0 8 G 59/62

C O 8 G 59/06 (2006.01)

C 0 8 G 59/06

請求項の数 6 (全14頁)

(21)出願番号	特願2020-110718(P2020-110718)	(73)特許権者	000006644
(22)出願日	令和2年6月26日(2020.6.26)		日鉄ケミカル&マテリアル株式会社
(65)公開番号	特開2022-7637(P2022-7637A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43)公開日	令和4年1月13日(2022.1.13)	(74)代理人	100132230
審査請求日	令和5年5月12日(2023.5.12)		弁理士 佐々木 一也
		(74)代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(74)代理人	100100192
			弁理士 原 克己
		(74)代理人	100198269
			弁理士 久本 秀治
		(74)代理人	
			成瀬 勝夫
		(72)発明者	大村 昌己
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号
			最終頁に続く

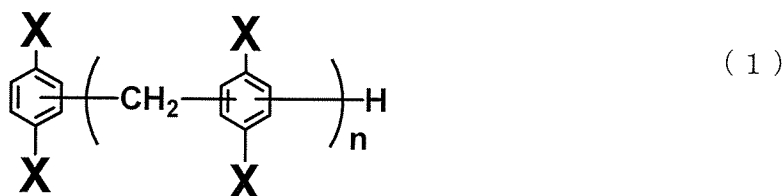
(54)【発明の名称】 多価ヒドロキシ樹脂、その製造方法、及びそれを含むエポキシ樹脂組成物、並びにエポキシ樹脂硬化物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される多価ヒドロキシ樹脂であって、少なくとも一つのエステル構造を含有することを特徴とする多価ヒドロキシ樹脂。

【化 1】



〔ここで、XはOH基または式（a）で表される一価の置換基を表し、少なくとも一つは式（a）である。nは繰返し数（数平均）であって0より大きく20以下の成分の混合物を示し、GPC測定におけるn=0体が11面積%以下である。〕

【化 2】



(ここで、Yは炭素数6～12の芳香族炭化水素基を示し、Rは水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を示し、pは1～3の数を示す。)

10

【請求項 2】

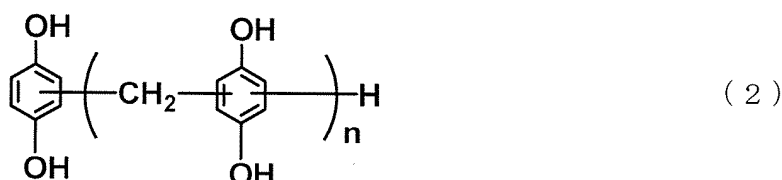
数平均分子量が3000以下である請求項1に記載の多価ヒドロキシ樹脂。

【請求項 3】

請求項1または2に記載の多価ヒドロキシ樹脂を製造する方法であって、

一般式(2)で表される多価ヒドロキシ樹脂のOH基1モルに対して、一般式(3)で表されるOH基含有エステルを0.1～0.7モル反応させることを特徴とする多価ヒドロキシ樹脂の製造方法。

【化 3】



20

(ここで、nは繰り返し数(数平均)であって0より大きく20以下の成分の混合物を示し、GPC測定におけるn=0体が11面積%以下である。)

【化 4】



30

(ここで、Yは炭素数6～12の芳香族炭化水素基を示し、RおよびR¹はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を示し、pは1～3の数を示す。)

【請求項 4】

40

エポキシ樹脂及び硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物において、硬化剤の一部または全部として、請求項1または2に記載の多価ヒドロキシ樹脂を用いることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

エポキシ樹脂が2官能の結晶性エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項4または5に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、多価ヒドロキシ樹脂、その製造法、及びそれらを用いたエポキシ樹脂組成物、並びにエポキシ樹脂硬化物に関し、詳しくは、半導体封止、積層板、放熱基板等の電気・電子部品用絶縁材料に有用な常温で固形としての取扱性、成形時の低粘度性、溶剤溶解性に優れた多価ヒドロキシ樹脂、その製造方法、及びエポキシ樹脂組成物、並びにそれらを硬化させて得られる高熱伝導性、耐熱性、低熱膨張性に優れたエポキシ樹脂硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器においては、半導体パッケージの高密度実装化、LSIの高集積化及び高速化等が図られており、より寸法安定性の高い材料が求められている。さらには、パッケージの片面実装化の進展により、パッケージの反り低減も重要な課題となっており、より低熱膨張性の樹脂開発が求められている。また、上記動向に対応して、素子から発生する熱の放熱対策が非常に重要な課題になっている。特に、パワーデバイス分野では電子回路からの発熱が大きくなっていることから、絶縁部に用いられる樹脂硬化物の放熱性が問題となっている。この放熱性については、従来はフィラーの熱伝導性で賄っていたが、更なる高集積化に向けて、マトリクス樹脂自体の熱伝導性の向上が求められるようになってきた。

【0003】

高熱伝導性に優れたエポキシ樹脂組成物としては、メソゲン構造を有するエポキシ樹脂を用いたものが知られており、例えば、特許文献1には、ビスフェノール型エポキシ樹脂と多価フェノール樹脂硬化剤を必須成分としたエポキシ樹脂組成物が示され、高温下での安定性と強度に優れ、接着、注型、封止、成型、積層等の広い分野で使用できることが開示されている。また、特許文献2には、屈曲鎖で連結された二つのメソゲン構造を分子内に有するエポキシ化合物の開示がある。さらに、特許文献3には、メソゲン基を有するエポキシ化合物を含む樹脂組成物の開示がある。

【0004】

しかし、このようなメソゲン構造を有するエポキシ樹脂は融点が高く、混合処理を行う場合、高融点成分が溶解し難く溶け残りを生じるため、硬化性や耐熱性が低下する問題があった。また、このようなエポキシ樹脂を硬化剤と均一に混合するには、高温が必要であった。高温では、エポキシ樹脂の硬化反応が急速に進みゲル化時間が短くなるため、混合処理は厳しく制限され取り扱いが難しいという問題があった。そして、その欠点を補うために溶解性の第3成分を添加すると、樹脂の融点が低下して均一混合しやすくなるが、その硬化物は熱伝導率が低下するという問題を生じた。

【0005】

溶融混合処理が可能な高熱伝導樹脂として、特許文献4においてヒドロキノンと4,4'-ジヒドロキシビフェニルの混合物をエポキシ化したエポキシ樹脂が開示されており、特許文献5においては、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンと4,4'-ジヒドロキシビフェニルの混合物をエポキシ化したエポキシ樹脂が開示されている。しかしながら、これらの樹脂は溶剤溶解性に乏しく、適用用途が限定されていた。

【0006】

特許文献6において、ジフェニルエステル構造を有するフェノール化合物を用いたエポキシ樹脂組成物が開示されているが、融点が高いために均一に溶融混練することが困難であり、ジェットミル粉碎等で微粉碎をする必要があり、溶剤溶解性が乏しいことからワニス化が必須の基板やシートへの適用は困難であった。また、特許文献7にはヒドロキノンとp-ヒドロキシ安息香酸の2官能性のエステル基含有フェノールが開示されているが、結晶性が高いために溶剤溶解性、溶融混練性に課題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開平 7 - 9 0 0 5 2 号公報
 【文献】特開平 9 - 1 1 8 6 7 3 号公報
 【文献】特開平 1 1 - 3 2 3 1 6 2 号公報
 【文献】W O 2 0 0 9 / 1 1 0 4 2 4 号
 【文献】特開 2 0 1 0 - 4 3 2 4 5 号公報
 【文献】特開 2 0 1 0 - 1 8 4 9 9 3 号公報
 【文献】U S 4 7 6 2 9 0 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、上記問題を解消し、信頼性に優れた半導体封止、積層板、放熱基板等の電気・電子部品用絶縁材料に有用な常温で固形としての取扱性に優れ、かつ成形時の低粘度性、溶剤溶解性に優れた多価ヒドロキシ樹脂、その製造方法、及びそれを含むエポキシ樹脂組成物、並びにエポキシ樹脂硬化物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

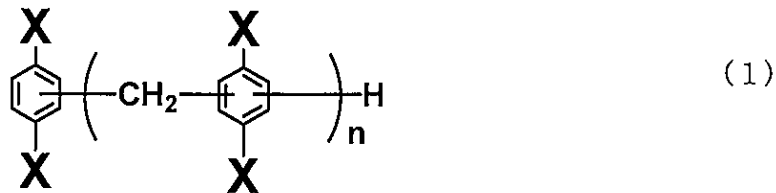
【0009】

本発明者等は、鋭意検討により、特定のエステル基を有する多価フェノール樹脂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熱伝導性に効果を発現することを見出した。

【0010】

すなわち、本発明は、下記一般式（1）で表される多価ヒドロキシ樹脂であって、少なくとも一つのエステル構造を含有することを特徴とする多価ヒドロキシ樹脂に関する。

【化1】



〔ここで、XはOH基または式（a）で表される一価の置換基を表し、nは0より大きく20以下の数を示す。〕

【化2】



〔ここで、Yは炭素数6～12の芳香族炭化水素基を示し、Rは水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を示し、pは1～3の数を示す。〕

【0011】

上記多価ヒドロキシ樹脂は、数平均分子量が3000以下であることが好ましい。

【0012】

また、本発明は、上記の多価ヒドロキシ樹脂を製造する方法であって、一般式（2）で表される多価ヒドロキシ樹脂のOH基1モルに対して、一般式（3）で表されるOH基含有エステルを0.1～0.7モル反応させることを特徴とする多価ヒドロキシ樹脂の製造方法に関する。

10

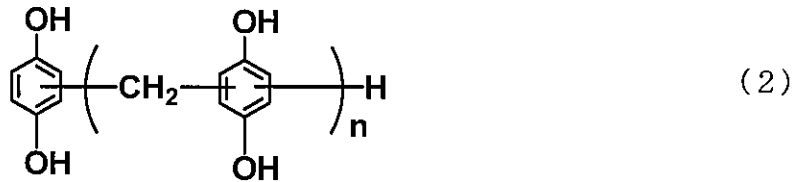
20

30

40

50

【化 3】



(ここで、n は 0 より大きく 20 以下の数を示す。)

【化 4】

(ここで、Y は炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基を示し、R および R¹ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を示し、p は 1 ～ 3 の数を示す。)

【0013】

また、本発明は、エポキシ樹脂及び硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物において、硬化剤の一部または全部として、上記のいずれかに記載の多価ヒドロキシ樹脂を必須成分として用いることを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関する。

【0014】

本発明のエポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂としては、2 官能の結晶性エポキシ樹脂であることが好ましい。

【0015】

さらに、本発明は、上記のエポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物に関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂及びそれを用いたエポキシ樹脂組成物は、溶剤溶解性、成形性、信頼性に優れ、かつ硬化物の優れた高熱伝導性が発揮される。また、結晶性を抑えることで収率が向上し、製造面でも有利となる。さらに、基本骨格であるヒドロキノン系の多価ヒドロキシ樹脂はエステル化時の自己重合による高分子量化を抑制する効果を見出した。このことにより、通常は困難な分子量およびエステル化の比率の制御が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】図 1 は、エステル基含有多価ヒドロキシ樹脂（実施例 1）の GPC チャートである。

【図 2】図 2 は、エステル基含有多価ヒドロキシ樹脂（実施例 1）の IR チャートである。

【図 3】図 3 は、エステル基含有多価ヒドロキシ樹脂（実施例 1）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。

【0019】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、上記一般式 (1) で表され、少なくとも一つの式 (a

10

20

30

40

50

）で示されるエステル構造を含有する。nは繰り返し数（数平均）であり、0より大きく20以下の数を示す。n=0の成分が最も結晶性が強く、配向性に優れる一方で溶剤溶解性が低いことから、好ましくは、nの値が異なる成分の混合物である。さらに、nが大きな成分は粘度が高く、流動性を低減し、自己凝集性から溶剤への溶解時間も長時間を要することから、より好ましくはnが0より大きく10以下の成分の混合物である。分子量としては、数平均分子量で3000以下が好ましい。

【0020】

一価の置換基であるエステル構造としては、上記式（a）で表され、Yは炭素数6～12の芳香族炭化水素を示し、Rは水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を示し、pは1～3の数を示す。Yの好ましい構造としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニルの構造である。さらに、剛直な多環芳香族となるほど配向性と熱安定性に寄与するが、溶剤溶解性が低減し、反応性との両立が困難となることから、より好ましい構造は、ベンゼン環である。一価の置換基のOHの数が2以上となる構造は、反応制御が複雑かつ急激となり、また、汎用的に原料供給が困難であることからpは1がより好ましい。

【0021】

上記一般式（1）で表されるエステル構造を含有する多価ヒドロキシ樹脂は、上記一般式（2）で表される多価ヒドロキシ樹脂と上記一般式（3）で表されるOH基含有エステルとを酸触媒下で反応させて得ることができる。この反応は、通常のエステル化の条件を適宜採用することができる。ここで、一般式（2）で表される多価ヒドロキシ樹脂は、ハイドロキノンとホルムアルデヒドとの縮合反応から得ることができる。製法としては、一般的なフェノール樹脂の製法であり、ホルムアルデヒドとして、パラホルムまたはホルマリンを用いても良く、酸触媒下で反応させても良い。ハイドロキノンのOH基1モルに対する縮合剤としてのホルムアルデヒドの使用割合は、0.1～0.5モルの範囲が好ましく、より好ましくは0.2～0.4モルの範囲である。0.5モルより多い場合は増粘性が強くなり、溶剤溶解性が低下することから取り扱いが困難となる。0.1モルより少ない場合は、高分子量化成分が少なく、未反応のモノマーが多量に残存することになり、硬化物の耐熱性、熱伝導率、力学強度等が低下する恐れがある。また、未反応の多量のハイドロキノンを除去する場合、高温高压のプロセスを必要とし、製造面でも課題となることから上記の範囲が好ましい。また、一般式（3）で表されるOH基含有エステルとしては、p-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ-2メチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3メチル安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2ナフトエ酸、3,5-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、4-（4-ヒドロキシフェニル）安息香酸、カルボン酸エステルとしては、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、6-ヒドロキシ-2ナフトエ酸メチル、6-ヒドロキシ-2ナフトエ酸エチル、4'-ヒドロキシ[1,1'-ビフェニル]-4-カルボン酸メチル等があり、反応性や溶剤溶解性の面でp-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸メチルが好ましい。これらの反応のエステル化の変性率としては、一般式（2）で表される多価ヒドロキシ樹脂のOH基1モルに対して、一般式（3）で表されるOH基含有エステルを0.1～0.7モル反応させることが好ましい。0.1モルより少ない場合は、配向性の促進効果が小さく、硬化時の熱伝導率の向上が期待できない。一方、0.7モルより多い場合は立体障害が大きくなり、配向性を不規則とする一因になるために好ましくない。また、OH基含有カルボン酸の自己重合も副反応として生じやすくなることから、部分的なエステル化が好ましい。さらに好ましくは、0.4～0.6モルの範囲が硬化物の熱伝導率の向上の観点から好ましい。

【0022】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂及び硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物であって、硬化剤の一部または全部として上記一般式（1）で表される多価ヒドロキシ樹脂を必須成分として配合したものである。

【0023】

エポキシ樹脂の配合量は、硬化剤のOH基との当量バランスを考慮して配合する。エポ

10

20

30

40

50

キシ基 1 当量に対して、一般的に硬化剤の OH 基は 0.5 から 2.0 当量の範囲であり、好ましくは 0.7 から 1.5 当量の範囲である。この範囲から外れると、未反応のモノマーが残存することになり、硬化物の耐熱性、熱伝導率、力学強度等が低下する恐れがある。

【0024】

エポキシ樹脂組成物中には、硬化剤成分として、一般式 (1) で表される本発明の多価ヒドロキシ樹脂以外に、別種の硬化剤を配合してもよく、一般的に硬化剤として知られているものはすべて使用できる。このような別種の硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、多価フェノール類、酸無水物類、芳香族及び脂肪族アミン類等がある。具体的に例示すれば、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、ナフトール類又は、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール等の 2 価のフェノール類のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-キシリレンジ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。

【0025】

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

【0026】

また、アミン類としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族アミン類がある。

本発明の樹脂組成物には、これら硬化剤の 1 種又は 2 種以上を混合して用いることができる。そして、本発明のエポキシ樹脂組成物の場合、一般式 (1) で表される多価ヒドロキシ樹脂の配合量は、硬化剤全体中、5~100wt%、好ましくは 60~100wt% の範囲であることがよい。硬化物の信頼性と熱伝導性の観点から、別種の硬化剤としては、好ましくは 2 価のフェノール類が好ましく、さらに好ましくは、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、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルである。

【0027】

本発明のエポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分としては、分子中にエポキシ基を 2 個以上有する通常のエポキシ樹脂はすべて使用できる。例を挙げれば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、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、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビフェノール、レゾルシン、カテコール、t-ブチルカテコール、t-ブチルハイドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 8-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 8-ジヒドロキシナフタレン、上記ジヒドロキシナフタレンのアリル化物又はポリ

アリル化物、アリル化ビスフェノールA、アリル化ビスフェノールF、アリル化フェノールノボラック等の2価のフェノール類、あるいは、フェノールノボラック、ビスフェノールAノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*m*-クレゾールノボラック、*p*-クレゾールノボラック、キシレノールノボラック、ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン、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、*tert*-ブチルピロガロール、アリル化ピロガロール、ポリアリル化ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂等の3価以上のフェノール類、または、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化物等がある。これらのエポキシ樹脂は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

10

【0028】

熱伝導率に優れた硬化物を得るためには、結晶性の強い二官能のエポキシ樹脂が好ましい。例えば、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ヒドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル等の2価のフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化物等である。特に、好ましくは4, 4'-ビフェノールのエポキシ化物を含有するものが良い。

【0029】

本発明のエポキシ樹脂組成物中には、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリウレタン、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。

20

【0030】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物には、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、破碎状の熔融シリカ、結晶シリカ等のシリカ粉末、アルミナ粉末、ガラス粉末、又はマイカ、タルク、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。

【0031】

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。

30

【0032】

更に、本発明の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。

40

【0033】

50

更に必要に応じて、本発明の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トリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボンプラック等の着色剤、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。

【0034】

本発明の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。

【0035】

本発明のエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させれば、本発明の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公知の方法により、成形加工して得ることができる。この際の温度は通常、100～220℃の範囲である。

【実施例】

【0036】

以下、合成例、実施例及び比較例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。また、測定方法はそれぞれ以下の方法により測定した。

【0037】

1) OH当量の測定

100mLの共栓付フラスコに約6mg/e qの試料を精秤し、無水酢酸/ピリジン=3/1(容量比)で混合した試薬を3mL加え、冷却管を付け、ホットプレートで5分間加熱還流させ、5分間の放冷の後、1mLの水を加える。その液を、0.5mol/LのKOH/MeOH溶液で電位差滴定することで算出した。

【0038】

2) エポキシ当量の測定

電位差滴定装置を用い、溶媒としてメチルエチルケトンを使用し、臭素化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加え、電位差滴定装置にて0.1mol/L過塩素酸-酢酸溶液を用いて測定した。

【0039】

3) 融点

示差走査熱量分析装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 EXSTAR 6000 DSC/6200)により、昇温速度5℃/分の条件で、DSCピーク温度を求めた。すなわち、このDSCピーク温度を樹脂の融点とした。

【0040】

4) 溶融粘度

BROOKFIELD社製、CAP2000H型回転粘度計を用いて、150℃にて測定した。

【0041】

5) 軟化点

JIS-K-2207に従い環球法にて測定した。

【0042】

6) 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、TSKgel G4000HXL、TSKgel G3000HXL、TSKgel G2000HXL)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、1mL/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0.1gを10mLのTHFに溶解し、マイクロフィ

10

20

30

40

50

ルターで濾過したものを50 μ L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。また、標準ポリスチレンによる検量線により数平均分子量(Mn)を求めた。

【0043】

7) ガラス転移点(T_g)

熱機械測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 EXSTAR 6000 TMA/6100)により、昇温速度10 $^{\circ}$ C/分の条件でT_gを求めた。

【0044】

8) 10%重量減少温度(T_{d10})、残炭率

熱重量/示差熱分析装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー製 EXSTAR 6000 TG/DTA 6200、)を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度10 $^{\circ}$ C/分の条件において、10%重量減少温度(T_{d10})を測定した。また、700 $^{\circ}$ Cにおける重量減少を測定し、残炭率として算出した。

【0045】

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。

【0046】

10) 赤外吸収(IR)測定

フーリエ変換型赤外分光光度計(Perkinelmer Inc. 製、Frontier Gold FT-IR Spectrometer)を使用して、全反射測定法(ATR法)により波数400~4000 cm^{-1} の吸光度を測定した。

【0047】

11) 電界脱離イオン化質量分析(FD-MS)

質量分析計JMS-T100GCV(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。

【0048】

参考例1

ディーンスターク管を取り付けたフラスコに、ハイドロキノン300.0g、パラホルムアルデヒド28.9g、ジエチレングリコールジメチルエーテル263.1gを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら100 $^{\circ}$ C程度まで昇温して溶解させた。次にp-トルエンスルホン酸0.33gを加えて160 $^{\circ}$ Cまで昇温し、脱水させながら6時間反応させて、多価ヒドロキシ樹脂を生成させた。ジエチレングリコールジメチルエーテルを留去し、メチルイソブチルケトンを加えた後、中和、水洗、濾過を行い、次にメチルイソブチルケトンで減圧留去し、一般式(2)に係る多価ヒドロキシ樹脂aを295.1g得た。この多価ヒドロキシ樹脂aのOH当量は59g/eqであった。数平均分子量は430であり、n(数平均)が0~5の混合物であった。

【0049】

実施例1

参考例1で得られた多価ヒドロキシ樹脂aを50.0g(約0.85モル)、p-ヒドロキシ安息香酸58.5g(約0.42モル)、クロロベンゼン200.0g、p-トルエンスルホン酸1.9gを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら120 $^{\circ}$ Cまで昇温し、系中の水分を還流脱水しながら5時間反応させた。室温まで冷却後に濾過、水洗を繰り返し、減圧乾燥することで黄褐色粉末状のエステル基含有多価ヒドロキシ樹脂Aを44.9g得た。数平均分子量は484であり、n(数平均)が0~5の混合物であった。なお、n=0体の含有量(GPC面積%)は11面積%であった。GPCチャートを図1に、IRチャートを図2に、FD-MSスペクトルを図3に示す。DSCによる融点は177 $^{\circ}$ C、193 $^{\circ}$ C、247 $^{\circ}$ Cの3か所のピーク温度が確認された。OH当量は、仕込み比率、GPC、FD-MSから各成分を分析した結果から算出し、119g/eqであった。

【0050】

10

20

30

40

50

実施例 2

p-ヒドロキシ安息香酸の代わりに6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸79.7g(約0.42モル)を用いた他は実施例1と同様にして反応を行い、茶褐色粉状のエステル基含有多価ヒドロキシ樹脂87.9gを得た(多価ヒドロキシ樹脂B)。この樹脂のOH当量は、計算値で156g/eq.であった。

【0051】

参考例 2

ディーンスターク管を取り付けたフラスコに、ハイドロキノン50.0g、p-ヒドロキシ安息香酸39.9g、ホウ酸0.75g、硫酸3.1g、キシレン400gを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら130℃まで昇温し、系中の水分を還流脱水しながら5時間反応させた。室温まで冷却後に濾過、中和後、水洗を繰り返し行い、更にメタノールで洗浄後、減圧乾燥することで白色結晶を54.1g得た。OH当量は、計算値で115g/eq.であり、DSCによる融点は240℃であった。

【0052】

参考例 3

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を減圧留去し、白色結晶状の変性エポキシ樹脂(エポキシ樹脂A)224gを得た。エポキシ当量は138であり、加水分解性塩素は320ppm、キャピラリー法による融点は104℃から141℃であり、150℃での粘度は3.4mPa・sであった。

【0053】

実施例 3～7、比較例 1～5

エポキシ樹脂成分として、参考例3のエポキシ樹脂(エポキシ樹脂A)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルのエポキシ化物(エポキシ樹脂B:日鉄ケミカル&マテリアル(株)製、YSLV-80DE163g/eq.)、ビフェニル系エポキシ樹脂(エポキシ樹脂C:ジャパンエポキシレジン製、YX-4000H、エポキシ当量188g/eq.)、又はフェノールノボラック型のエポキシ樹脂(エポキシ樹脂D:日鉄ケミカル&マテリアル(株)製、YDPN-638、エポキシ当量177g/eq.)を使用し、硬化剤として、実施例1の多価ヒドロキシ樹脂A(硬化剤A)、実施例2の多価ヒドロキシ樹脂B(硬化剤B)、参考例1の多価ヒドロキシ樹脂a(硬化剤C)、ハイドロキノン(硬化剤D)、フェノールノボラック樹脂(硬化剤E:水酸基当量105、軟化点67℃)、又は参考例2のハイドロキノンとp-ヒドロキシ安息香酸の反応物(硬化剤F)を使用した。また、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンを使用し、表1に示す配合でエポキシ樹脂組成物を得た。表中の数値は配合における重量部を示す。このエポキシ樹脂組成物を用いて175℃にて成形し、175℃にて5時間ポストキュアを行い、硬化物試験片を得た後、各種物性測定に供した。

【0054】

10

20

30

40

50

【表 1】

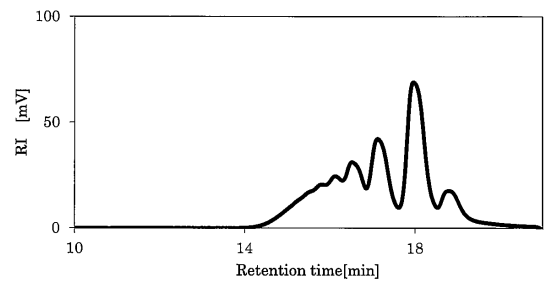
	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
エポキシ樹脂A	16.1									
エポキシ樹脂B		17.3			15.3	20.6	22.4	18.2		17.6
エポキシ樹脂C			18.4							
エポキシ樹脂D				17.9					18.8	
硬化剤 A	13.9	12.7	11.6	12.1						
硬化剤 B					14.7					
硬化剤 C						9.4				
硬化剤 D							7.6			
硬化剤 E								11.8	11.2	
硬化剤 F										12.4
硬化促進剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
T _g (°C) TMA	142	147	172	185	150	138	85	138	167	成型不可
T _{d10} (°C)	385	388	384	398	390	385	399	393	390	
線膨張係数 (ppm)	51	52	53	59	50	63	56	60	65	
残炭率 (wt%) 700°C	25.1	24.3	22.2	33.1	27.1	31.0	9.2	21.9	30.1	
熱伝導率 (W/m·K)	0.32	0.30	0.28	0.24	0.30	0.23	0.23	0.22	0.20	

【0055】

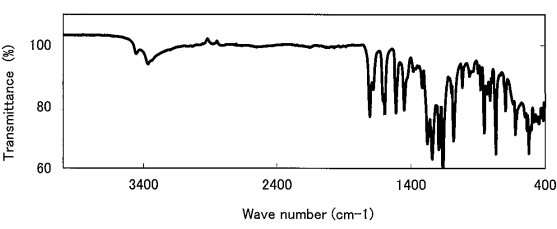
これらの結果から明らかなとおり、実施例で得られるエポキシ樹脂組成物は成型性に優れ、その硬化物は熱伝導率が良好であり、耐熱性と低熱膨張性が確認されることから、パワーデバイス、および車載用途に適する。

【図面】

【図 1】

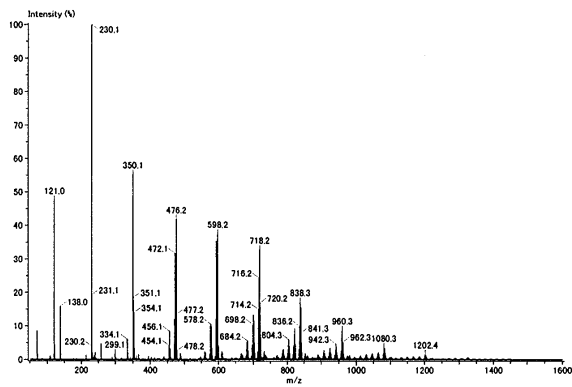


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

- 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社内
- (72)発明者 スレスタ ニランジャン・クマール
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
- (72)発明者 大神 浩一郎
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
- 審査官 渡辺 陽子
- (56)参考文献 特開2000-264954 (JP, A)
特開2011-057588 (JP, A)
特開平07-090052 (JP, A)
特開昭63-152616 (JP, A)
国際公開第2012/002546 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08G59、61
CAplus/REGISTRY (STN)