

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125962 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/04 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058485
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011)
- (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 2010-83525 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 一彦(YOSHIDA Kazuhiko) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番地 5 新日鐵化学株式会社内 Chiba (JP). 朝蔭 秀安(ASAKAGE Hideyasu) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番地 5 新日鐵化学株式会社内 Chiba (JP). 平塚 亮(HIRATSUKA Toru) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番地 5 新日鐵化学株式会社内 Chiba (JP). 三宅 力(MIYAKE Chikara) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番地 5 新日鐵化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 田中 宏, 外(TANAKA Hiroshi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 9 番 1 4 号 邦楽ビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
 - 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

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

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) Abstract: A high T_g cured product having an excellent low viscosity and excellent moisture resistance can be obtained by using an epoxy resin composition formed by combining a trimethylolpropane glycidyl ether as an essential component and is characterized in that the ratio of a triglycidyl body in the n = 0 component (a trimethylolpropane glycidyl ether monomer included in a trimethylolpropane polyglycidyl ether) in gas chromatographic analysis is at least 35%, the total amount of chlorine is no more than 0.3%, and the viscosity at 25°C is no more than 300 mPa·s. As a result, a cured product can be produced that has excellent heat resistance and moisture resistance sufficient for a normal range of use, and a resin composition is obtained that is useful in the sealing of electric and electronic components such as semiconductor elements, and as a coating material, laminated material, composite material, or the like, which is technically significant.

(57) 要約: ガスクロマトグラフィー分析における n = 0 成分 (トリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルに含有されるトリメチロールプロパングリシジルエーテル単量体) 中のトリグリシジル体の比率が 35% 以上であり、全塩素量が 0.3% 以下、25°C での粘度が 300 mPa·s 以下であることを特徴とするトリメチロールプロパングリシジルエーテルを必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物を用いることにより、低粘度性に優れるとともに、T_g が高く耐湿性優れた硬化物が得られる。これにより、通常の使用範囲において必要十分な耐熱性で湿性優れた硬化物が製造可能になり、半導体素子に代表される電気・電子部品等の封止、コーティング材料、積層材料、複合材料等に有用な樹脂組成物が得られ、その技術上の意味に大きなものがある。

WO 2011/125962 A1

1

明 細 書

エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

本発明は、主として半導体封止材用途をはじめとした電気絶縁材料等の電気電子産業用に好適な、低粘度で、有機塩素量が少なく、耐熱性の高い、トリメチロールプロパンのグリシジルエーテルを必須成分として配合してなる樹脂組成物、ならびにその硬化物に関するものである。

背景技術

エポキシ樹脂は液状から固形まで様々なものがあり、またエポキシ樹脂は硬化剤との反応性に優れていることから取り扱い易く、硬化剤により架橋させた場合に大きな架橋密度を有する硬化樹脂となり、優れた耐熱性、耐湿性、耐薬品性、電気特性等を示すものであり電気・電子分野に多く使用されている。

エポキシ樹脂は工業的に幅広い用途で使用されてきているが、その要求性能は近年ますます高度化している。例えば、エポキシ樹脂を主剤とする樹脂組成物の代表的分野に半導体封止材料があるが、近年、半導体素子の集積度の向上に伴い、パッケージサイズが大面積化、薄型化に向かうとともに、実装方式も表面実装化への移行が進展しており、より半田耐熱性に優れた材料の開発が望まれている。

また最近では、高集積化、高密度実装化の技術動向により、従来の金型を利用したトランスファー成形によるパッケージに変わり、ハイブリッドIC、チップオンボード、テープキャリアパッケージ、プラスチックピングリッドアレイ、プラスチックボールグリッドアレイ等、金型を使用しないで液状材料を用いて封止し、実装する方式が増えてきている。しかし、一般に液状材料はトランスファー成形に用いる固形材料に比べて信頼性が低い欠点がある。これは、液状材料に粘度の上限があり、用いるエ

2

ポキシ樹脂、硬化剤、充填剤等に制約があるからである。

これらの問題点を克服するため、主剤となるエポキシ樹脂及び硬化剤には、低粘度化、低吸湿化、高耐熱化が望まれている。低粘度エポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等が一般に広く知られているが、低粘度性の点で充分ではない。低粘度性に優れるエポキシ樹脂としてアルコール原料のエポキシ樹脂が挙げられるが、一般にアルコール原料のエポキシ樹脂は塩素量が多く、硬化物の耐熱性、吸湿性でも性能が低いのが現状である。そこで低粘度性に優れ、硬化物の耐熱性の高いエポキシ樹脂として、トリメチロールプロパンのエポキシ樹脂が挙げられる。

トリメチロールプロパンのエポキシ樹脂として東都化成社製YH-300、ナガセケムテック社製デナコールEX-318があるがそれぞれ全塩素量が5%以上と多く、電子材料用途には不向きであった。また末端基純度が低く硬化物のT_gが低いという問題点があった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、低粘度で、かつ耐熱性、耐湿性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物、ならびにその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

すなわち本発明は、トリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルであって、ガスクロマトグラフィー分析における $n=0$ 成分（トリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルに含有されるトリメチロールプロパングリシジルエーテル単量体）中のトリグリシジル体の比率が35%以上であり、全塩素量が0.3重量%以下、25℃での粘度が300 mPa・s以下であることを特徴とする低粘度エポキシ樹脂を

必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物である。

また、本発明は、前記エポキシ樹脂組成物硬化してなる硬化物である。

発明の効果

本発明のエポキシ樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物は、優れた低粘度性を有するとともに、これを硬化して得られる硬化物は、耐熱性、耐湿性に優れた性能を有するため、重防食塗料、粉体塗料、PCM塗料、缶塗料等の塗料用途や土木・建設用途、接着用途、電気絶縁用、半導体チップ仮止剤等の電気・電子部品用途及びプリント配線板や炭素繊維強化プラスチック（CFRP）を始めとする各種複合材料用途等に適し、特に、プリント配線板、半導体封止等の電気・電子分野の絶縁材料等に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

本発明について詳細に述べる。

本発明に係るトリメチロールプロパングリシジルエーテル（ $n = 0$ 成分）中には通常、モノグリシジル体、ジグリシジル体、トリグリシジル体が存在するが、本発明でトリグリシジル体比率は35%以上である。トリグリシジル体比率が35%以下では硬化物の T_g 等の物性が低下し、また樹脂粘度が増加する為好ましくない為であり、好ましくは50%以上、更に好ましくは75%以上である。

本発明で用いるトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルは全塩素量が0.3重量%以下で、好ましくは0.2重量%以下である。全塩素量が0.3重量%を超えると塩基性の硬化促進剤を用いた組成物の場合、硬化反応が阻害され、その結果硬化物の物性が低下する。また絶縁信頼性の低下が起こり、電気・電子分野での用途に好ましくない。

本発明で用いるトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルは25℃での粘度が300 mPa・s以下である。25℃での粘度が300 mPa・sを超えると希釈効率が低下する為好ましくない。

4

本発明で用いるトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルは、低粘度性の観点から、 $n = 0$ 成分の含有率が50%以上であることが好ましく、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上である。

トリメチロールプロパンをエピクロルヒドリンと反応させる方法は、通常のエポキシ化反応と同様に行うことができる。例えば、トリメチロールプロパンの水酸基に対して過剰のエピクロルヒドリンを配合し溶解した後、アルカリ金属水酸化物の存在下に、40～120℃の範囲で1～10時間反応させる方法が挙げられる。この場合、加水分解性塩素低減の観点からは、50～90℃で反応を行うことが好ましい。

上記反応において使用されるアルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられるが、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。アルカリ類は水溶液であっても固体であっても構わないが、取り扱いの容易さでは水溶液を用いることが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は通常アルコール性水酸基1当量に対して0.7～3.0当量であり、好ましくは0.8～2.0当量である。アルカリ金属水酸化物の使用量が多すぎると重合反応や副反応の促進につながり生産性が悪くなる。また、少なすぎるとトリメチロールプロパンとエピクロルヒドリンとの反応が不十分となりグリシジルエーテル化されないクロルヒドリン体が残存する為末端エポキシ基純度が低下する。

また上記エピクロルヒドリンの使用量は、多価アルコールの水酸基1当量に対して1～10当量、好ましくは2～6当量がよい。エピクロルヒドリンの使用量が1当量より少ないと高分子化が進みやすくなって目的であるクロルヒドリンエーテルの収量が少なくなる。また10当量より多いと全仕込み量に対する多価アルコール類の割合が少なくなり過ぎて生産性の低下となるため好ましくない。

前記反応を簡便に進行させるため、必要に応じて第四級アンモニウム塩を触媒として添加してもかまわない。用いることのできる第四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、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等が

5

挙げられる。第四級アンモニウム塩の使用量としては使用する多価アルコール類の量に対し通常0.05～10重量%であり、好ましくは0.1～1重量%である。

また、反応に際しては、エポキシ基とは反応しない溶媒中で行う事ができ、具体的にはトルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトン等のケトン類、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ジエチレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のグリコールエーテル類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチルプロピルエーテル等の脂肪族エーテル類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の脂環式エーテル類、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、それら2種以上混合して使用することもできる。これら溶媒の使用量は、エピハロヒドリン100重量部に対して、200重量部以下であり、好ましくは5～150重量部の範囲であり、より好ましくは10～100重量部の範囲である。

反応の系内水分は0.1%以上2.0%未満である事が好ましい。系内の水分が0.1%より低くなると反応の進行が遅くなる。系内の水分が2.0%以上になると水分の影響によりグリシジルエーテル化反応が阻害され、含有塩素が高くなる為である。

前記反応により生じたグリシジルエーテル類を反応混合物から単離するには、例えば未反応エピクロロヒドリンおよび溶剤を減圧または常圧で留去、有機溶媒に溶解し反応混合物中に副生したアルカリ金属塩および過剰のアルカリ金属水酸化物を水洗、濾過などで分離し、次いで溶解に使用した有機溶媒を回収してグリシジルエーテル類を得る方法などがある。ここで使用する有機溶媒としては、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられるが、なかでもメチルイソブチルケトン、トルエン及びキシレンが好ましく、またこれらの混合溶媒でも良い。

トリメチロールプロパンとエピクロロヒドリンとの反応終了後、過剰のエピハロヒドリンを留去し、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本発明で用いるトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテル

6

を得ることができるが、加水分解性ハロゲン量が多すぎる場合は、加水分解性ハロゲン量低減の観点から、得られたエポキシ樹脂を更に、残存する加水分解性ハロゲン量に対して、1～30倍量のアルカリ金属水酸化物を加え、60～90℃の温度で10分～2時間精製反応を行なった後、中和、水洗等の方法で過剰のアルカリ金属水酸化物や副生塩を除去し、さらに溶媒を減圧留去すると、更に精製された本発明で用いるトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルを得ることができる。また、反応により得られたトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルを分子蒸留により精製したものをを用いることができる。

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必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂成分として請求項1記載のトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルを必須成分として配合したものである。

請求項1記載のトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルを必須成分とする場合の硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものはすべて使用できる。例えば、ジシアンジアミド、多価フェノール類、酸無水物類、芳香族及び脂肪族アミン類等がある。

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、ナフトール類または、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とから合成される多価フェノール性化合物等がある。

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。

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、トリエチレンテトラミン等の脂肪族アミン類がある。

前記した公知慣用の硬化剤の使用量はエポキシ樹脂の官能基であるエポキシ基1当量に対して硬化剤の官能基0.4~2.0当量が好ましく、0.5~1.5当量がより好ましく、特に好ましくは0.5~1.0当量である。エポキシ基1当量に対して硬化剤が0.4当量に満たない場合、あるいは2.0当量を肥える場合は、硬化が不完全になり良好な硬化物が得られない恐れがある。本発明のエポキシ樹脂組成物には、これら硬化剤の1種または2種以上を混合して用いることができる。

また、本発明のエポキシ樹脂組成物中には、エポキシ樹脂成分として、本発明に関わるトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテル以外に別種のエポキシ樹脂を配合してもよい。この場合のエポキシ樹脂としては、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S、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ヒドロキノン、レゾルシン等の2価のフェノール類、あるいは、トリス-(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシジフェニル)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、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等アルコール類のポリグリシジルエーテル類等、ジアミノ

ジフェニルメタン等のポリグリシジルアミン類等、脂環式エポキシ樹脂等がある。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。そして、本発明のエポキシ樹脂組成物の場合、本発明に関わるトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルの配合量はエポキシ樹脂全体中、5～100%、好ましくは60～100%の範囲であることがよい。

また、本発明のエポキシ樹脂組成物中には、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリウレタン、石油樹脂、インデックマロン樹脂、フェノキシ樹脂等のオリゴマーまたは高分子化合物を適宜配合してもよいし、無機充填剤、顔料、難燃剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、流動性向上剤等の添加剤を配合してもよい。無機充填剤としては、例えば、球状あるいは、破砕状の熔融シリカ、結晶シリカ等のシリカ粉末、アルミナ粉末、ガラス粉末、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、アルミナまたは水和アルミナ等が挙げられる。顔料としては、有機系または無機系の体質顔料、鱗片状顔料等がある。チクソ性付与剤としては、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。また更に必要に応じて、本発明の樹脂組成物には、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。

更に、必要に応じて本発明の樹脂組成物には、公知の硬化促進剤を用いることができる。例を挙げれば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-メチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン等のイミダゾリン類、イミダゾール化合物のトリアジン塩、シアノエチル塩、シアノエチルトリメリット酸塩などの各種塩類、酢酸亜鉛、酢酸ナトリウムなどの金属系化合物類、テトラエチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩類、アミド化合物類、トリフェニルホスフィン等の有機リン化合物類などを挙げることができる。これら硬化促進剤の配合割合は、本発明のエポキシ樹脂100質量部に対し、

0.01～5重量部、より好ましくは0.1～2重量部である。

本発明のエポキシ樹脂硬化物は、上記のエポキシ樹脂組成物を加熱することにより得ることができる。硬化物を得るための方法としては注型、注入、ポッティング、ディッピング、ドリップコーティング、トランスファー成形、圧縮成形等が好適に用いられ、その際の温度としては通常、100℃～300℃の範囲である。

実施例

以下に本発明の実施例および比較例を挙げ詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお例中の部は質量部、%は質量%を意味する。また、物性値は次の方法により測定した。

エポキシ当量はJIS K 7236の規定に従い測定した。

全塩素量はJIS K 7243-3の規定に従い測定した。

粘度は、JIS K-7233、単一円筒回転粘度計法により測定した。

ガスクロマトグラフィー測定は、以下の条件で測定した。

モノ、ジ、トリグリシジル体の含有量はそれぞれガスクロマトグラフィー分析の結果得られるピークの面積%を表す。

装置 : 島津製作所社製「GC-14B」

カラム : ガラス製パックドカラム 長さ1.1m、直径3.2mm

充填剤 : silicone OV-17

担体 : chromosorb W AW-DMCS

フローコントローラー : 水素50kPa、空気50kPa、キャリア50kPa、プライマリ400kPa

カラム流量 : 50ml/min

INJECTION 温度 : 280℃、FID温度 : 320℃、カラム温度 : 160℃×2min、昇温速度 : 20℃/min、最終カラム温度 : 300℃×5min

サンプル : 5wt%アセトン溶液

注入量 : 2 μ L

G P C 測定は、以下の条件で測定した。n = 0 含有量は G P C 分析の結果得られるピークの面積%を表す。

機器 : 東ソー株式会社 G P C 8 2 2 0

分離カラム : T S K g e l G 2 0 0 0 H X L, T S K g e l G 2 0 0 0 H X L,
T S K g e l G 1 0 0 0 H X L を直列で連結

カラム温 : 4 0 $^{\circ}$ C

溶離液 : テトラヒドロフランを 1 m l / m i n の流速

検出器 : R I 検出器

実施例 1

攪拌器、温度計、窒素ガス導入装置、滴下装置、冷却管及び油水分離装置を備えた内容量 1 L のガラスフラスコにトリメチロールプロパン (TMP) 9 0 部、エピクロロヒドリン 6 5 2 部、ジエチレングリコールジメチルエーテル 6 5 . 2 部、水 6 . 5 部を仕込みを仕込み、窒素ガスを流しながら 6 0 $^{\circ}$ C まで加熱して溶解した。6 0 $^{\circ}$ C 迄昇温後、9 9 % 水酸化ナトリウム 7 7 . 3 部を投入し同温度で 6 時間反応を行った。濾過により生成した塩を除き、エピクロロヒドリンを留去し、トルエン 5 0 0 部に溶解した。8 0 $^{\circ}$ C 迄昇温後、4 9 . 1 % 水酸化ナトリウム水溶液 0 . 3 2 部および温水 1 . 2 5 部を加えて同温度で 1 時間精製反応を実施した。その後温水 2 5 部を加えて攪拌、分液し樹脂溶液を脱水濾過、トルエンを蒸留して除去して、1 6 4 . 2 g のエポキシ樹脂を得た。この樹脂のエポキシ当量は 1 2 8 g / e q 、粘度 1 5 0 m P a $\cdot$ s / 2 5 $^{\circ}$ C 、全塩素 0 . 2 3 % 、G P C による n = 0 純度は 5 8 % 、ガスクロマトグラフィーによる n = 0 成分のモノグリシジル体 (1 G E) : ジグリシジル体 (2 G E) : トリグリシジル体 (3 G E) 比率は 0 : 6 0 : 4 0 であった。得られた樹脂の性状を表 1 に記載した。

実施例 2

99%水酸化ナトリウムを77.3部から116.0部に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い154.5gのエポキシ樹脂を得た。この樹脂のエポキシ当量は125g/eq、全塩素量は0.25%、GPCによるn=0純度は50%、ガスクロマトグラフィーによるn=0成分のモノ：ジ：トリグリシジル体比率は0：38：62であった。得られた樹脂の性状を表1に記載した。

比較例1

水6.5部を0.65部に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い148.2gのエポキシ樹脂を得た。この樹脂のエポキシ当量は135g/eq、全塩素量は0.25%、GPCによるn=0純度は50%、ガスクロマトグラフィーによるn=0成分のモノ：ジ：トリグリシジル体比率は0：75：25であった。得られた樹脂の性状を表1に記載した。

比較例2

東都化成社製YH-300（トリメチロールプロパングリシジルエーテル）。YH-300のエポキシ当量は142g/eq、粘度147mPa・s/25℃、全塩素5.0%、GPCによるn=0純度は29%、ガスクロマトグラフィーによるn=0成分のモノ：ジ：トリグリシジル体比率は0：81：19であった。樹脂の性状を表1に記載した。

表1

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
		エポキシ樹脂A	エポキシ樹脂B	エポキシ樹脂F	YH-300
エポキシ当量		128	125	133	142
粘度		150	180	145	147
全塩素量		0.23	0.25	0.22	5
n=0(GPC area%)		58	51	59	29
n=0グリシジルエーテル比	1GE	0	0	0	0
	2GE	60	38	75	81
	3GE	40	62	25	19

実施例 3

実施例 1 で得られたエポキシ樹脂（以下エポキシ樹脂 A）をフィンテック社製 薄膜分子蒸留機 K D L - 4 を使用して、圧力 0.3 p a、温度 125 ~ 135℃で分子蒸留を行いエポキシ樹脂 D を得た。得られた樹脂の性状を表 2 に記載した。

実施例 4

実施例 2 で得られたエポキシ樹脂（以下エポキシ樹脂 B）を実施例 3 と同様に分子蒸留を行わないエポキシ樹脂 E を得た。得られた樹脂の性状を表 2 に記載した。

比較例 3

実施例 1 で得られたエポキシ樹脂（以下エポキシ樹脂 C）を実施例 3 と同様に分子蒸留を行わないエポキシ樹脂 F を得た。得られた樹脂の性状を表 2 に記載した。

比較例 4

東都化成社製 Y H - 3 0 0 を実施例 3 と同様に分子蒸留を行わないエポキシ樹脂 G を得た。得られた樹脂の性状を表 2 に記載した。

表 2

		実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
		エポキシ樹脂 D	エポキシ樹脂 E	エポキシ樹脂 F	エポキシ樹脂 G
エポキシ当量		120	112	127	132
粘度		65	55	80	72
全塩素量		0.08	0.08	0.08	3.5
n=O (GPC area%)		98	98	98	35
n=O グリシ ルエーテル 比	1GE	0	0	0	0
	2GE	61	40	76	81
	3GE	39	60	24	19

実施例 5、6 比較例 5、6 実施例 7、8 比較例 7、8

エポキシ樹脂成分として、東都化成社製 Y D - 8 1 2 5 を 1 0 0 重量部に対してエ

ポキシ樹脂 A～エポキシ樹脂 G、YH-300 を混合粘度が $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ になるような割合で配合した。硬化剤として、リカシッド MH-700（無水メチルヘキサヒドロフタル酸、酸無水物当量 168 g/eq 、新日本理化製）、硬化促進剤として、ヒシコーリン PX-4ET（有機ホスホニウム塩化合物、日本化学製）を用い、表 3 に示す配合でエポキシ樹脂組成物を得た。なお、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 100°C で 2 時間かけて成形し、更に 140°C にて 12 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。結果を表 3 に示す。

なお、硬化物性の試験方法及び評価方法は以下の通りである。

（１）硬化物 T_g は、熱機械測定装置（セイコー電子社製）を用いて $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定した。

（２）吸水率は、直径 50 mm 、厚さ 5 mm の円形の試験片を用いて、 23°C 、 100% RH の条件で 50 時間吸湿させた後の重量増加変化率とした。

（３）イオン性不純物量は、 105°C 、20 時間のプレッシャークッカーテストを行った後の抽出イオン分をイオンクロマトグラフィーにて、塩素イオンを測定し、固形分に換算して求めた。

エポキシ樹脂 A、B を用いた実施例 5、6 はエポキシ樹脂 C を用いた比較例 5 に比較して高い硬化物 T_g と低い吸水率を示す。また YH-300 を用いた比較例 6 に比較して PCT 塩素抽出量が大幅に少ない。

同様に、エポキシ樹脂 D、E を用いた実施例 7、8 はエポキシ樹脂 F を用いた比較例 7 に比較して高い硬化物 T_g と低い吸水率を示す。またエポキシ樹脂 G を用いた比較例 8 に比較して PCT 塩素抽出量が大幅に少ない。

表 3

	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6	実施例7	実施例8	比較例7	比較例8
YD-8125	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂A	40							
エポキシ樹脂B		42						
エポキシ樹脂C			39					
YH-300				40				
エポキシ樹脂D					30			
エポキシ樹脂E						26		
エポキシ樹脂F							35	
エポキシ樹脂G								33
上記配合粘度(mPa·s/25°C)	1000							
硬化剤	133.6	137.0	130.7	128.9	124.2	121.5	128.1	124.2
硬化促進剤	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3	1.3	1.4	1.3
硬化物Tg(°C)	115	117	104	106	118	122	105	103
硬化物吸水率(wt%)	0.41	0.35	0.54	0.68	0.4	0.34	0.52	0.61
PCT塩素抽出量(ppm)	0.6	0.6	0.6	8.5	0.4	0.4	0.4	6.3

産業上の利用可能性

本発明によるエポキシ樹脂を用いると、低粘度性に優れるとともに、 T_g が高く耐湿性優れた硬化物が得られる。これは、通常の使用範囲において必要十分な耐熱性で湿性優れた硬化物が製造可能になり、半導体素子に代表される電気・電子部品等の封止、コーティング材料、積層材料、複合材料等に有用な樹脂組成物が得られ、その技術上の意味に大きなものがある。

請求の範囲

[請求項 1]

ガスクロマトグラフィー分析における $n = 0$ 成分（トリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルに含有されるトリメチロールプロパングリシジルエーテル単量体）中のトリグリシジル体の比率が 35% 以上であり、全塩素量が 0.3% 以下、25℃での粘度が 300 mPa・s 以下であることを特徴とするトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルを必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物。

[請求項 2]

請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

補正された請求の範囲
[2011年7月12日(12.07.2011)国際事務局受理]

1. (補正後) トリメチロールプロパンとエピクロルヒドリンとを反応させたトリメチロールプロパングリシジルエーテルのガスクロマトグラフィー分析における $n=0$ 成分 (トリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルに含有されるトリメチロールプロパングリシジルエーテル単量体) 中のトリグリシジル体の比率が35%以上であり、全塩素量が0.3%以下、25℃での粘度が300 mPa・s 以下であることを特徴とするトリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテルを必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物。

2. 請求項1記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

条約第19条（1）に基づく説明書

上記補正は、本願発明におけるトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルをトリメチロールプロパンとエピクロロヒドリンとの反応によって得られたものに限定する補正である。他方、国際調査報告に示されている文献1（JP 2004-231787 A）、文献2（JP 2004-83711 A）に具体的に示されているトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルはトリメチロールプロパンにアシルクロライドを反応させて末端に二重結合を有するアシルエーテル化合物とした後、過酸化物等を反応させてエポキシ基を生成させる方法でエピクロロヒドリンを使用する方法については記載されておられません。

また、トリメチロールプロパンとエピクロロヒドリンとを反応させたメチロールプロパントリグリシジルエーテルと補正することは、明細書の第4頁第4～8行の記載に依拠するものである。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/04 (2006.01) i, C08L63/00 (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, C08L63/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-231787 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 19 August 2004 (19.08.2004), claims; examples (Family: none)	1, 2
X	JP 2004-83711 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), claims; examples (Family: none)	1, 2
Y	JP 2003-246782 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 02 September 2003 (02.09.2003), claims; examples (Family: none)	1, 2



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

27 April, 2011 (27.04.11)

Date of mailing of the international search report

17 May, 2011 (17.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-106766 A (Tohto Kasei Co., Ltd.), 17 April 2001 (17.04.2001), paragraphs [0016], [0017] (Family: none)	1, 2
Y	JP 2009-265450 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraph [0032] (Family: none)	1, 2
Y	US 6677468 B1 (Loctite Corp.), 13 January 2004 (13.01.2004), claims (Family: none)	1, 2

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, C08L63/00(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, 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	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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-231787 A（新日鐵化学株式会社）2004.08.19, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1、2
X	JP 2004-83711 A（新日鐵化学株式会社）2004.03.18, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1、2
Y	JP 2003-246782 A（新日鐵化学株式会社）2003.09.02, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1、2

☒ 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

2 7 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 1

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）

久保 道弘

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

4 J

4 5 1 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-106766 A (東都化成株式会社) 2001.04.17, 【0016】、 【0017】 (ファミリーなし)	1、2
Y	JP 2009-265450 A (日本化薬株式会社) 2009.11.12, 【0032】 (ファミリーなし)	1、2
Y	US 6677468 B1 (Loctite Corporation) 2004.01.13, CLAIM (ファミリーなし)	1、2