

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成26年11月20日(2014.11.20)

【公開番号】特開2013-112738(P2013-112738A)
 【公開日】平成25年6月10日(2013.6.10)
 【年通号数】公開・登録公報2013-029
 【出願番号】特願2011-259761(P2011-259761)
 【国際特許分類】

C 0 8 G 61/02 (2006.01)

C 0 8 G 59/62 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 61/02

C 0 8 G 59/62

【手続補正書】

【提出日】平成26年10月6日(2014.10.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

本発明において、フェノールノボラック樹脂の好ましい態様の一つは、フェノールノボラック樹脂を構成する一般式(1)で表される集合体の全成分中の一般式(4)で表される成分を、HPLCで測定したときの面積割合で27%以下、好ましくは20%以下とすることである。全成分中に、一般式(4)で表される成分が、HPLCで測定したときの面積割合で27%以下に制御すると、有機溶媒に対する溶解性が向上して、例えばメチルエチルケトンに対して樹脂/溶媒を質量で50/50の割合でも均一に溶解することが可能になる。

一方、全成分中の一般式(4)で表される成分がHPLCで測定したときの面積割合で27%を越えると、有機溶媒に対する溶解性が低下して、例えばメチルエチルケトンに対して樹脂/溶媒を質量で50/50の割合では、均一に溶解するのが困難になる。

例えばメチルエチルケトンを用いて、樹脂/溶媒が質量で50/50の高濃度の割合でも均一に溶解できれば、本発明のエポキシ樹脂組成物をメチルエチルケトンに溶解してワニス化して、積層板のマトリックス材料や層間絶縁材料として用いることが容易になる。均一に溶解できなくてワニス化できない場合には、積層板のマトリックス材料や層間絶縁材料として用いることが容易ではなくなる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂(B)の添加割合としては、硬化剤の水酸基当量とエポキシ樹脂中のエポキシ当量の比率[水酸基当量/エポキシ当量]が、0.5~2.0程度の範囲であることが好ましく、0.8~1.2程度の範囲がより好ましい。この範囲外では硬化反応が十分に進行せず未反応の硬化剤やエポキシ樹脂が残存する等の理由より本発明の効果を発揮することができなくなる場合がある。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、好ましくは、さらに溶媒(C)を含有してなり、そして溶媒(C)にフェノールノボラック樹脂(A)とエポキシ樹脂(B)とが均一に溶解していることが好ましい。

得られる硬化物の耐熱性や耐燃焼性が優れるエポキシ樹脂組成物を、高濃度で均一なワニス溶液にすることができれば、積層板のマトリックス材料や層間絶縁材料として好適に用いることが可能になる。

前記溶媒(C)は、エポキシ樹脂組成物を溶解させるものであれば特に限定はないが、好ましくは通常の積層板のマトリックス材料や層間絶縁材料をワニス化する際に用いられる有機溶媒を好適に用いることができる。例えば、メチルエチルケトン、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、 γ -ブチラクトンなどのラクトン類、N-メチルピロリドンなどのピロリドン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類を好適に挙げることができる。これらの中では、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミドが特に好ましい。これらの溶媒は単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物をワニス化した場合は、限定するものではないが、好ましくは、樹脂成分の濃度は10~90質量%程度であり、溶液粘度は30で1~5000cP程度である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

HPLCの測定条件

機器：島津製作所社製HPLC

カラム：STR ODS-Hカラム (信和化工社製)

カラムオープン温度：40

移動層：アセトニトリル、5%リン酸溶液

移動層の濃度調節は、測定開始時はアセトニトリル/5%リン酸溶液の容積割合が20/60の混合液を用い、測定開始後10分間かけて容積割合を60/40までアセトニトリルの割合を直線的に増加させ、次いで5分間かけて容積割合を100/0まで直線的にアセトニトリルの割合を増加させ、その後はそのままの状態測定終了までアセトニトリルを用いた。

流量：1.00mL/分

検出波長：220nm

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

(4) 一般式(4)で表される成分の割合：以下に示す条件のHPLC測定によって得られるHPLCチャートから、その面積割合として求めた。

HPLCの測定条件

機器：島津製作所製HPLC

カラム：STR ODS-Hカラム (信和化工社製)

カラムオープン温度：40

移動層：アセトニトリル、5%リン酸溶液

移動層の濃度調節は、測定開始時はアセトニトリル/5%リン酸溶液の容積割合が50/50の混合液を用い、測定開始後20分間かけて容積割合を75/25までアセトニトリルの割合を直線的に増加させ、次いで20分間かけて容積割合を100/0まで直線的にアセトニトリルの割合を増加させ、その後はそのままの状態ですべてアセトニトリルを用いた。

流量：1.00 mL/分

検出波長：220 nm

(5) 溶解性：

以下に示す方法で溶解性試験によって評価した。

溶媒：メチルエチルケトン

溶解比率(質量)：フェノールノボラック樹脂/溶媒 = 50/50

溶解条件：密閉容器に樹脂と溶媒を加え、60 で攪拌溶解させた。

評価判定：溶解後と常温(23)で12時間静置後とを目視で観察した。樹脂が均一に溶解し且つ静置後も均一な溶液が保持されたものを、樹脂が均一に溶解したが静置後に樹脂の一部が析出したものを、均一な溶液を得ることができなかったものを×とした。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

〔実施例4〕

温度計、仕込み・留出口、冷却器および攪拌機を備えた容量1000 mLのガラス製フラスコにフェノール188.0 g(2.0モル)、ナフトール123.4 g(1.0モル)を加え、窒素気流下、内温60 まで上昇させて原料を溶解させた。4、4'-ビス(クロロメチル)ピフェニル119.5 g(0.5モル)を加え、内温60 ~ 100 にて4時間、さらに165 にて3時間反応させた後に、減圧-スチーミング処理にて未反応成分を除去した。

得られたフェノールノボラック樹脂の軟化点は97、水酸基当量は238 g/e q、HPLCにて測定した一般式(4)で表される成分の割合は30%であった。このフェノールノボラック樹脂の溶解性の評価判定は×であった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

〔実施例5〕

温度計、仕込み・留出口、冷却器および攪拌機を備えた容量1000 mLのガラス製フラスコにフェノール141.0 g (1.5モル)、ナフトール216.0 g (1.5モル)を加え、窒素気流下、内温60℃まで上昇させて原料を溶解させた。4,4'-ビス(クロロメチル)ピフェニル125.5 g (0.5モル)を加え、内温60℃～100℃にて4時間、さらに165℃にて3時間反応させた後に、減圧-スチーミング処理にて未反応成分を除去した。

得られたフェノールノボラック樹脂の軟化点は94℃、水酸基当量は238 g/eq、HPLCにて測定した一般式(4)で表される成分の割合は49%であった。このフェノールノボラック樹脂の溶解性の評価判定は×であった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

【表4】

	実施例12	比較例2
エポキシ樹脂溶液組成物(質量部)		
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 828EL	100	100
実施例1のフェノールノボラック樹脂	131	
参考例2のフェノールノボラック樹脂		58
硬化促進剤 2E4MZ	0.1	0.1
溶媒のMEK	231.2	67.5
樹脂分濃度(質量%)	50	70
銅張積層板の評価		
ガラス転移温度(℃)	159	147
接着性(N/mm)	2.0	1.6
吸水率(質量%)	0.05	0.09