

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-19764  
(P2017-19764A)

(43) 公開日 平成29年1月26日(2017.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 405/14</b> (2006.01)	C07D 405/14	CSP 4C063
<b>C08G 59/10</b> (2006.01)	C08G 59/10	4J036

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2015-200620 (P2015-200620)	(71) 出願人	000180302 四国化成工業株式会社
(22) 出願日	平成27年10月8日 (2015.10.8)		香川県丸亀市土器町東八丁目537番地1
(31) 優先権主張番号	特願2015-140751 (P2015-140751)	(72) 発明者	松田 晃和
(32) 優先日	平成27年7月14日 (2015.7.14)		香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		四国化成工業株式会社内
		(72) 発明者	熊野 岳
			香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1
			四国化成工業株式会社内
		(72) 発明者	武田 琢磨
			香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1
			四国化成工業株式会社内
		(72) 発明者	奥村 尚登
			香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1
			四国化成工業株式会社内

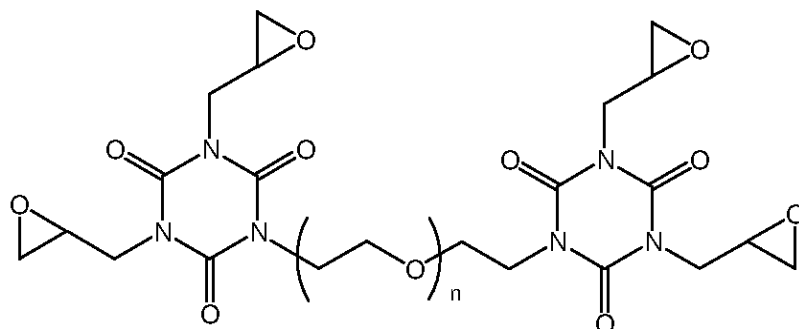
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イソシアヌレート化合物、樹脂組成物およびその利用

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】樹脂との相溶性を維持しつつ、優れた耐熱性及び機械的特性を付与する樹脂の添加剤(改質剤)として有用な新規ジグリシジルイソシアヌレート化合物、及び該化合物を含有する樹脂組成物の提供。

【解決手段】式(I)で表される化合物を代表例とするジグリシジルイソシアヌレート化合物、及び該化合物を含有する樹脂組成物。該樹脂組成物は、ソルダーレジストインク、プリプレグ、銅張積層板、層間絶縁材、樹脂付銅箔等の用途として有用である。



(I)

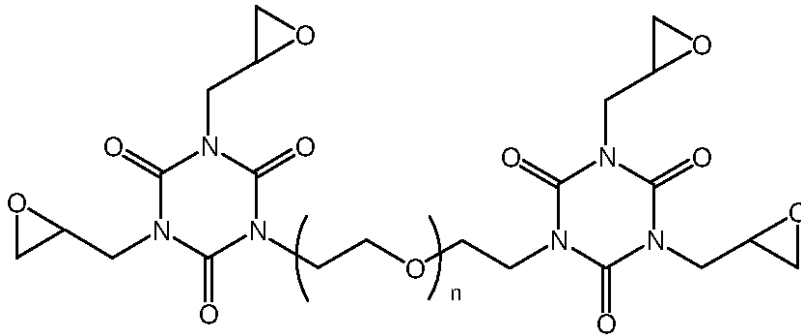
[ n は 1 ~ 8 の 整数 である 。 ]

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化学式 (I)、化学式 (II) または化学式 (III) で示されるジグリシジルイソシアヌレート化合物。

## 【化 1】

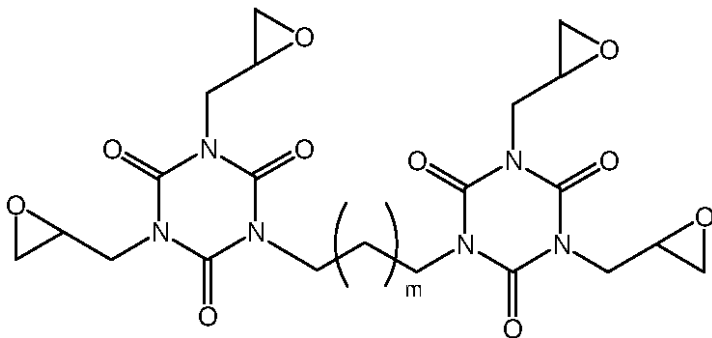


(I)

10

(式中、 $n$  は 1 ~ 8 の整数を表す。)

## 【化 2】



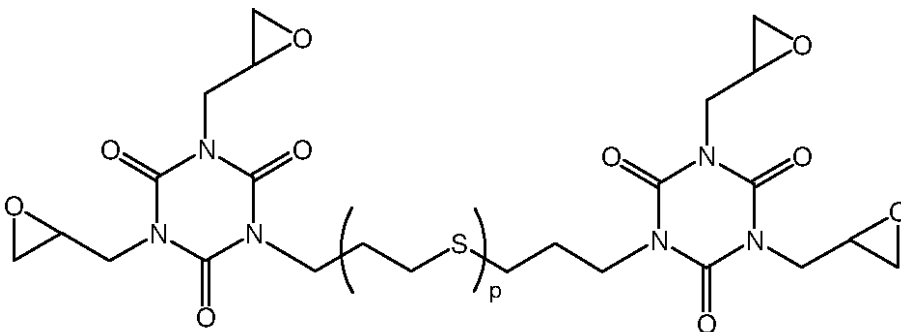
(II)

20

(式中、 $m$  は 0 ~ 16 の整数を表す。)

30

## 【化 3】



(III)

40

(式中、 $p$  は 2 ~ 16 の整数を表す。)

## 【請求項 2】

請求項 1 記載のジグリシジルイソシアヌレート化合物と、樹脂または硬化性化合物を含有する樹脂組成物。

## 【請求項 3】

請求項 2 記載の樹脂組成物を含有するソルダーレジストインク。

## 【請求項 4】

請求項 3 記載のソルダーレジストインクにより形成されたソルダーレジスト層を備える

50

プリント配線板。

【請求項 5】

基材と請求項 2 記載の樹脂組成物から構成されたプリプレグ。

【請求項 6】

銅箔と請求項 5 記載のプリプレグから構成された銅張積層板。

【請求項 7】

請求項 2 記載の樹脂組成物により形成された層間絶縁材。

【請求項 8】

請求項 2 記載の樹脂組成物により形成された樹脂層を備える樹脂付銅箔。

【請求項 9】

請求項 2 記載の樹脂組成物により形成された樹脂層を備えるプリント配線板。

10

【請求項 10】

請求項 2 記載の樹脂組成物を含有する半導体封止材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なイソシアヌレート化合物と、該化合物を含有する樹脂組成物に関し、そして、該樹脂組成物の利用、即ち、ソルダーレジストインク、プリプレグ、銅張積層板、層間絶縁材、樹脂付銅箔、プリント配線板および半導体封止材に関する。

【背景技術】

20

【0002】

イソシアヌレート化合物を熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の添加剤（改質剤）として用いた場合には、同化合物の有するリジッドなトリアジン骨格が、樹脂を構成する重合体の分子中に取り込まれることにより、樹脂の機械的強度、寸法安定性、耐熱性、耐薬品性、耐加水分解性、耐候性（耐光性）、難燃性、電気的特性等を改善することができる。そのため、樹脂が使用される用途や、樹脂に求められる特性に応じて、数多くの種類のイソシアヌレート化合物が開発・検討され、また実用にも供されている。

【0003】

特許文献 1 には、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物とエポキシ樹脂硬化剤を含むことを特徴とする熱硬化性エポキシ樹脂組成物が提案されている。該イソシアヌレート化合物はグリシジル基を有するところから、エポキシ樹脂の添加剤（改質剤）として好適なものであるが、硬化物（樹脂）とした場合には、未だ満足すべき機械的特性（曲げ弾性率、曲げ強度）や熱的特性（ガラス転移点）が得られていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2000 - 344867 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

本発明は、樹脂との相溶性を維持しつつ、優れた耐熱性および機械的特性を付与する樹脂の添加剤（改質剤）としての用途が期待される新規なイソシアヌレート化合物を提供することを目的とする。

また、このイソシアヌレート化合物を含有する樹脂組成物、そして、該樹脂組成物を用いて製造されるソルダーレジストインク、プリプレグ、銅張積層板、層間絶縁材、樹脂付銅箔、プリント配線板および半導体封止材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】

【0006】

本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、化学式（I）、化学式（II）または化学式（III）で示されるジグリシジルイソシアヌレート化合物を合成

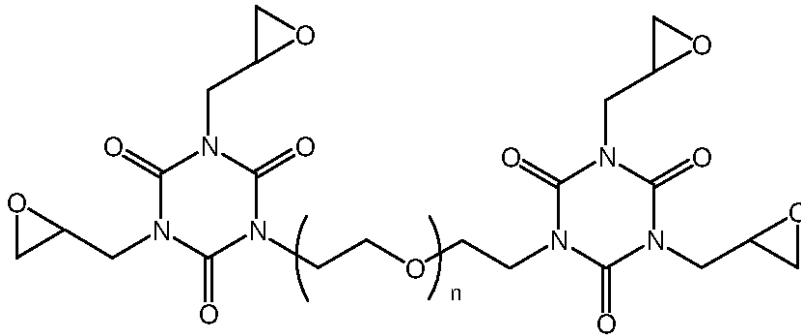
50

し得ることを認め、所期の目的を達成し得ることを見出して、本発明を完成するに至ったものである。

即ち、第1の発明は、化学式(I)、化学式(II)または化学式(III)で示されるジグリシジルイソシアヌレート化合物である。

【0007】

【化1】



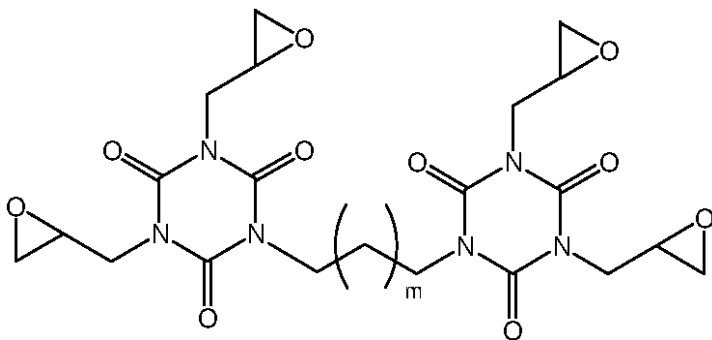
(I)

10

(式中、nは1～8の整数を表す。)

【0008】

【化2】



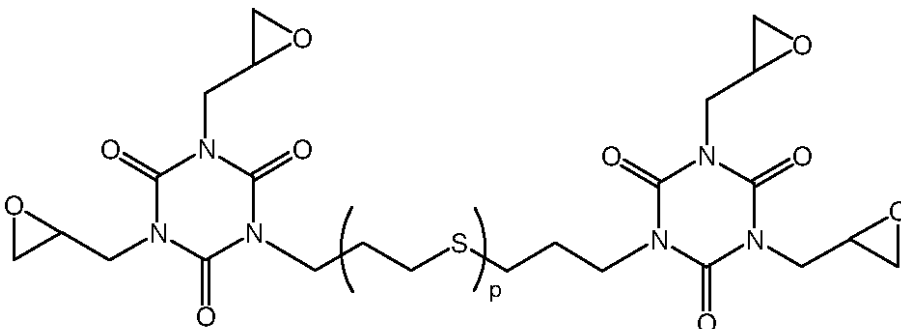
(II)

30

(式中、mは0～16の整数を表す。)

【0009】

【化3】



(III)

40

(式中、pは2～16の整数を表す。)

【0010】

第2の発明は、第1の発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物と、樹脂または硬化性化合物を含有する樹脂組成物である。

第3の発明は、第2の発明の樹脂組成物を含有するソルダーレジストインクである。

50

第4の発明は、第3の発明のソルダーレジストインクにより形成されたソルダーレジスト層を備えるプリント配線板である。

第5の発明は、基材と第2の発明の樹脂組成物から構成されたプリプレグである。

第6の発明は、銅箔と第5の発明のプリプレグから構成された銅張積層板である。

第7の発明は、第2の発明の樹脂組成物により形成された層間絶縁材である。

第8の発明は、第2の発明の樹脂組成物により形成された樹脂層を備える樹脂付銅箔である。

第9の発明は、第2の発明の樹脂組成物により形成された樹脂層を備えるプリント配線板である。

第10の発明は、第2の発明の樹脂組成物を含有する半導体封止材である。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明の樹脂組成物によれば、優れた耐熱性および機械的特性を有する硬化物を与えることができる。そのため、この樹脂組成物を用いることにより、耐熱性および機械的特性に優れた銅張積層板、層間絶縁材、樹脂付銅箔、プリント配線板および半導体封止材等を得ることができる。

また、本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物は液体であるので、樹脂または硬化性化合物や、それらに添加される種々の薬剤あるいは充填剤との相溶性に優れることが期待される。

【図面の簡単な説明】

20

【0012】

【図1】実施例1-1で得られた固体のIRスペクトルチャートである。

【図2】実施例1-2で得られた液体のIRスペクトルチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物は、前記の化学式(I)、化学式(II)または化学式(III)に示されるとおり、2つのジグリシジルイソシアヌレートが、オキシアルキレン基、アルキレン基またはチオアルキレン基を介して接続した構造を有している。

30

【0014】

化学式(I)で示されるジグリシジルイソシアヌレート化合物は、  
 オキシジエチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)、  
 1,2-ビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌルエトキシ)エタン、  
 オキシジエチレンビス(3,5-ジグリシジル-1-エトキシイソシアヌレート)、  
 1,2-ビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌルエトキシエトキシ)エタン、  
 オキシジエチレンビス(3,5-ジグリシジル-1-エトキシエトキシイソシアヌレート)、  
 1,2-ビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌルエトキシエトキシエトキシ)エタン、  
 オキシジエチレンビス(3,5-ジグリシジル-1-エトキシエトキシエトキシイソシアヌレート)および  
 1,2-ビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌルエトキシエトキシエトキシエトキシ)エタンである。

40

【0015】

化学式(II)で示されるジグリシジルイソシアヌレート化合物としては、  
 エチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)、  
 トリメチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)、  
 テトラメチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)、  
 ペンタメチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)、  
 ヘキサメチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)、

50

ヘプタメチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)、  
 オクタメチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)、  
 ノナメチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)、  
 デカメチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)、  
 ドデカメチレンビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌレート)等が挙げられる。

## 【0016】

化学式(III)で示されるジグリシジルイソシアヌレート化合物としては、  
 1,2-ビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌルプロピルチオ)エタン、  
 チオジエチレンビス(3,5-ジグリシジル-1-プロピルチオイソシアヌレート)、  
 1,2-ビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌルプロピルチオエチルチオ)エタン、  
 チオジエチレンビス(3,5-ジグリシジル-1-プロピルチオエチルチオイソシアヌレ  
 ート)、  
 1,2-ビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌルプロピルチオエチルチオエチルチオ)  
 エタン、  
 チオジエチレンビス(3,5-ジグリシジル-1-プロピルチオエチルチオエチルチオイ  
 ソシアヌレート)、  
 1,2-ビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌルプロピルチオエチルチオエチルチオエ  
 チルチオ)エタン、  
 チオジエチレンビス(3,5-ジグリシジル-1-プロピルチオエチルチオエチルチオエ  
 チルチオイソシアヌレート)、  
 1,2-ビス(3,5-ジグリシジルイソシアヌルプロピルチオエチルチオエチルチオエ  
 チルチオエチルチオ)エタン等が挙げられる。

10

20

## 【0017】

まず、化学式(I)または化学式(II)で示されるジグリシジルイソシアヌレート化合  
 物の合成方法(第1工程と第2工程)について説明する。

## 【0018】

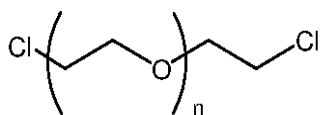
## [第1工程]

1,3-ジアリルイソシアヌレートと、化学式(IV)で示される塩素化エチレングリコ  
 ール化合物、または化学式(V)で示される塩素化アルキレン化合物を、塩基性物質の存  
 在下、適宜の溶媒中において、適宜の反応温度および反応時間にて反応させることにより  
 、各々化学式(VI)または化学式(VII)で示されるビス体のジアリルイソシアヌレート  
 化合物を得ることができる。

30

## 【0019】

## 【化4】



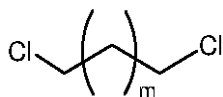
(IV)

(式中、nは1~8の整数を表す。)

40

## 【0020】

## 【化5】



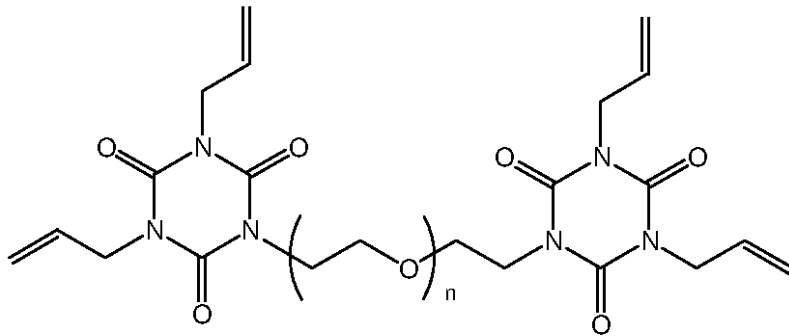
(V)

(式中、mは0~16の整数を表す。)

50

【 0 0 2 1 】

【 化 6 】



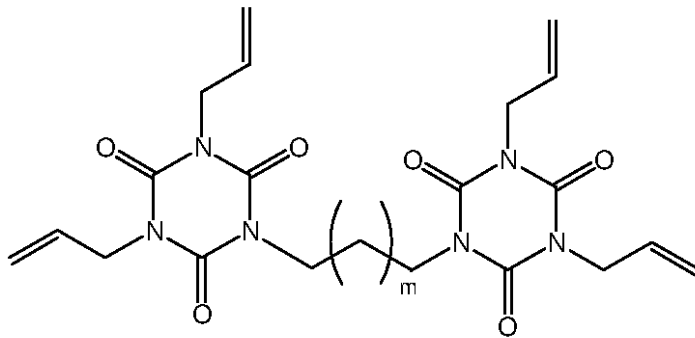
(VI)

10

(式中、nは1～8の整数を表す。)

【 0 0 2 2 】

【 化 7 】



(VII)

20

(式中、mは0～16の整数を表す。)

【 0 0 2 3 】

[ 第 2 工 程 ]

30

次いで、第1工程において得られたビス体のジアリルイソシアヌレート化合物のアリル基を、適宜の溶媒中において、適宜の反応温度および反応時間にて酸化剤によってエポキシ化することにより、化学式(I)または化学式(II)で示される本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

前述の第1工程において、塩素化エチレングリコール化合物または塩素化アルキレン化合物は、1,3-ジアリルイソシアヌレート1モルに対して、通常、0.5～1.0モルの範囲で用いられ、好ましくは、0.5～0.7モルの範囲で用いられる。

【 0 0 2 5 】

第1工程において用いられる塩基性物質としては、水素化ナトリウムや、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができる。

40

これらの塩基性物質の使用量は、1,3-ジアリルイソシアヌレート1モルに対して、通常、1.0～2.0モルの割合とすることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

第1工程において用いられる溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒を挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

第1工程における反応温度は、通常、25～150の範囲であり、好ましくは、60～110の範囲である。また、反応時間は、反応温度にもよるが、通常、3～24時間の範囲であり、好ましくは、6～12時間の範囲である。

50

## 【0028】

第1工程の反応終了後に不溶物をろ別し、溶媒を留去した後、洗浄、濃縮操作によりビス体のジアリルイソシアヌレート化合物を取り出し、これを第2工程の反応（酸化）に供する。

なお、第1工程の反応終了後、得られた反応混合物をそのまま、第2工程の反応（酸化）に供してもよい。

## 【0029】

第2工程において用いられる酸化剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸水素ナトリウム、過硫酸水素カリウム、モノ過硫酸水素カリウム複塩等の過硫酸アルカリ金属塩類、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸カルシウム等の過ホウ酸塩類、過炭酸ナトリウム、過酢酸、メタクロロ過安息香酸等の他、触媒としてタンゲステン酸ナトリウムを併用する過酸化水素を挙げることができる。

10

## 【0030】

これらの酸化剤は、ビス体のジアリルイソシアヌレート化合物の有するアリル基に対して、好ましくは、0.5～1.5当量の割合で用いられる。

## 【0031】

第2工程において用いられる溶媒としては、アセトンと水の混合液の他、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトニトリル等の極性溶媒等を挙げることができる。

## 【0032】

第2工程における反応温度は、通常、20～60の範囲であり、好ましくは、25～45の範囲である。また、反応時間は、反応温度にもよるが、通常、1～12時間の範囲であり、好ましくは、1～5時間の範囲である。

20

## 【0033】

第2工程の反応終了後に不溶物をろ別し、溶媒を留去した後、洗浄、濃縮操作により化学式(I)または化学式(II)で示される本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物を取り出すことができる。

## 【0034】

次に、化学式(III)で示されるジグリシジルイソシアヌレート化合物の合成方法について説明する。

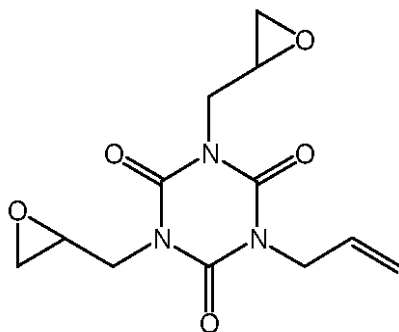
30

## 【0035】

化学式(VIII)で示される1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレートと、化学式(IX)で示されるジチオール化合物を、必要に応じて触媒の存在下、必要に応じて適宜の溶媒中において、適宜の反応温度および反応時間にて反応させることにより、化学式(III)で示される本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物を得ることができる。

## 【0036】

## 【化8】

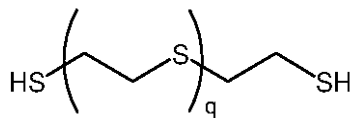


(VIII)

40

## 【0037】

## 【化 9】



(IX)

(式中、q は 0 ~ 14 の整数を表す。)

## 【0038】

この反応において、ジチオール化合物は、1 - アリル - 3 , 5 - ジグリシジルイソシアヌレート 1 モルに対して、通常、0 . 1 ~ 1 . 0 モルの範囲で用いられ、好ましくは、0 . 4 ~ 0 . 6 モルの範囲で用いられる。

10

## 【0039】

触媒としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリルや過酸化ベンゾイルが好ましく用いられる。このような触媒は、1 - アリル - 3 , 5 - ジグリシジルイソシアヌレート 1 モルに対して、通常、0 . 001 ~ 1 . 2 モルの範囲で用いられ、好ましくは、0 . 005 ~ 0 . 4 モルの範囲で用いられる。

## 【0040】

溶媒としては、反応を阻害しない限り、特に制限されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールのようなアルコール類、ヘキサン、ヘプタンのような脂肪族炭化水素類、アセトン、2 - ブタノンのようなケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロトリフルオロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類、ホルムアミド、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 - メチル - 2 - ピロリドン、ヘキサメチルホスホロトリアミドのようなアミド類、ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類等を挙げることができる。このような溶媒は、単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。

20

30

## 【0041】

反応温度は、通常、- 10 ~ 200 の範囲であり、好ましくは、25 ~ 150 の範囲である。また、反応時間は、反応温度にもよるが、通常、1 ~ 24 時間の範囲であり、好ましくは、1 ~ 6 時間の範囲である。

## 【0042】

反応終了後、得られた反応混合物から溶媒を留去して、化学式 (III) で示される本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物を得ることができる。また、例えば、有機溶剤による抽出操作やカラムクロマトグラフィ等の方法によって、得られた反応混合物から、化学式 (III) で示されるジグリシジルイソシアヌレート化合物を分離、精製してもよい。

40

## 【0043】

本発明の樹脂組成物は、本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物と、樹脂または硬化性化合物とを含有する。なお、当該樹脂組成物の調製に当たっては、化学式 (I)、化学式 (II) または化学式 (III) で示されるジグリシジルイソシアヌレート化合物の内、種類の異なるジグリシジルイソシアヌレート化合物を組み合わせ用いてもよい。

## 【0044】

前記の「樹脂または硬化性化合物」は、熱可塑性樹脂と、熱または活性エネルギー線硬化性樹脂のモノマーおよび該モノマーの部分重合物 (半硬化物) を包含する。熱または活性エネルギー線硬化性樹脂については、A ステージ、B ステージまたは C ステージの何れの状態であってもよい。

50

## 【0045】

このような「樹脂または硬化性化合物」としては、耐熱性や絶縁性に優れた、アクリレート樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、マレイミド樹脂、シアネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、オレフィン樹脂、フッ素含有樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶樹脂等が挙げられ、これらを混合したり、互いに変性したりして、組み合わせたものであってもよい。これら（樹脂材料）の中では、エポキシ樹脂、アクリレート樹脂、シアネート樹脂およびポリフェニレンエーテル樹脂が好ましい。

## 【0046】

当該樹脂組成物中における本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物の含有量は、0.001～10重量%であることが好ましく、0.01～5重量%であることがより好ましい。ジグリシジルイソシアヌレート化合物の含有量が、樹脂組成物中0.001重量%未満である場合には、樹脂のガラス転移温度や機械的特性の向上効果が十分ではなく、10重量%を超える場合には、ガラス転移温度や機械的特性の向上効果がほぼ頭打ちとなり、ジグリシジルイソシアヌレート化合物の使用量が増えるばかりで経済的ではない。

## 【0047】

当該樹脂組成物は、本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物と、樹脂または硬化性化合物の他、用途に応じて、溶剤（水、有機溶剤、水と有機溶剤の混合液）や、添加剤（硬化剤、硬化促進剤、難燃剤、染料、顔料、紫外線吸収剤、滑剤、フィラー等）を適宜量含有してもよい。

## 【0048】

前記の有機溶剤としては、特に制限は無いが、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコール、フルフリルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、アセトニトリル、2-ピロリドン、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、炭酸ジメチル、N-メチルピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、グリセリン酸、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、トリエタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ピロリジン、ペペリジン、ピリジン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0049】

前記の硬化剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物、酸無水物やアミン類の他、メルカプトプロピオン酸エステル、エポキシ樹脂末端メルカプト化合物等のメルカプタン化合物、トリフェニルホスフィン、ジフェニルナフチルホスフィン、ジフェニルエチル

10

20

30

40

50

ホスフィン等の有機ホスフィン系化合物、芳香族ホスホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族セレンウム塩等が挙げられる。

【0050】

前記のフェノール性水酸基を有する化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、レゾルシノール等が挙げられる。

【0051】

前記の酸無水物としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ナジック酸無水物、ハイミック酸無水物、メチルナジック酸無水物、メチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチルノルボルナン-2,3-ジカルボン酸等が挙げられる。

【0052】

前記のアミン類としては、ジエチレンジアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ダイマー酸変性エチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェノールエーテル、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等や、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物が挙げられる。

【0053】

また、前記の硬化促進剤としては、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、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)フェノール等のアミン化合物、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、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等のイミダゾール化合物、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等の有機ホスフィン化合物、テトラブチルホスフォニウムプロマイド、テトラブチルホスホニウムジエチルホスホロジチオネート等のホスホニウム化合物、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、2-メチル-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等のテトラフェニルボロン塩、酢酸鉛、オクチル酸錫、ヘキサ酸コバルト等の脂肪族酸金属塩等が挙げられる。

なお、これらの物質のうちの一部は、前述のとおり硬化剤としても用いられる。

【0054】

本発明の樹脂組成物は公知の方法により調製することができる。例えば、本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物を有機溶剤に溶解させ、固形または液状の樹脂材料と混合することにより調製することができる。また、ジグリシジルイソシアヌレート化合物と液状の樹脂材料を混合して調製してもよい。それらの混合には、自転公転型ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディゾルバーなどの公知の装置を用いることができる。

【0055】

本発明の樹脂組成物は、ソルダーレジストインク、プリント配線板、プリプレグ、銅張積層板、層間絶縁材(層間絶縁膜等)、樹脂付銅箔、半導体封止材に好適である。

【0056】

本発明の樹脂組成物は、ソルダーレジストインクの成分として用いることができる。

即ち、本発明の樹脂組成物を、必要により他の成分(助剤)と共に、有効成分として含有するソルダーレジストインクとすることができる。

このソルダーレジストインクを、例えば、銅回路部が形成された銅張積層板の表面に塗

10

20

30

40

50

布し、乾燥して形成される塗膜を、熱や活性エネルギー線を用いて硬化させることにより、ソルダーレジスト層（樹脂層）が形成されて、プリント配線板が製造される。

基材（紙、ガラスクロス、ガラス不織布等）に本発明の樹脂組成物を塗布したり、前記基材を当該樹脂組成物中に浸漬して、該樹脂組成物を含浸させることにより、プリプレグ（樹脂層）が製造される。

前記プリプレグと銅箔とを積層することにより、銅張積層板が製造される。

本発明の樹脂組成物を適宜の基板上に塗布し、乾燥、半硬化または硬化させて樹脂層とすることにより、層間絶縁材が形成される。

銅箔上に本発明の樹脂組成物を塗布し、乾燥、半硬化または硬化させることにより、樹脂付銅箔が製造される。

本発明の樹脂組成物は、前述のソルダーレジストインクの場合と同様に、半導体封止材の成分として用いることができる。

即ち、本発明の樹脂組成物を、必要により他の成分（助剤）と共に、有効成分として含有する半導体封止材とすることができる。

#### 【0057】

また、本発明の樹脂組成物を適用した部材には、優れた機械強度、耐熱性、絶縁性等を付与できるので、必要に応じて適宜の助剤を併用して、導電性ペースト、アンダーフィル、ダイアタッチ材、半導体チップマウンティング材、非導電性接着剤、液晶シール剤、ディスプレイ材料、リフレクター、塗料、接着剤、ワニス、エラストマー、インク、ワックス、シール剤等とすることができる。

#### 【実施例】

#### 【0058】

以下、本発明を実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、これらにおいて使用した主な原材料は、以下のとおりである。

#### 【0059】

#### 〔原材料〕

- ・ 1, 3 - ジアリルイソシアヌレート：四国化成工業社製、商品名「DA - ICA」
- ・ 1, 2 - ビス（2 - クロロエトキシ）エタン：和光純薬工業社製
- ・ モノ過硫酸水素カリウム複塩：デュポン社製、商品名「オキソン」（注：登録商標）、組成式： $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 、以下「オキソン」と云う。
- ・ ビスフェノールA型エポキシ樹脂：三菱化学社製、商品名「jER828」
- ・ シリカ：龍森社製、商品名「MSR - 25」
- ・ 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール：四国化成工業社製、商品名「2E4MZ」、以下「2E4MZ」と云う。
- ・ 1 - アリル - 3, 5 - ジグリシジルイソシアヌレート：四国化成工業社製、商品名「MA - DGIC」、以下「MA - DGIC」と云う。
- ・ 1, 3, 5 - トリグリシジルイソシアヌレート：和光純薬工業社製、以下「TGIC」云う。

#### 【0060】

#### 〔実施例1 - 1〕

< 1, 2 - ビス（3, 5 - ジアリルイソシアヌルエトキシ）エタンの合成 >

温度計を備えた200 mLフラスコに、1, 3 - ジアリルイソシアヌレート10.45 g（50.0 mmol）と、1, 2 - ビス（2 - クロロエトキシ）エタン4.63 g（24.8 mmol）、炭酸カリウム10.26 g（74.3 mmol）およびN, N - ジメチルホルムアミド25 mLを投入し、反応液を調製した。

反応液を110にて12時間攪拌した後、室温まで冷却して、反応液から不溶物をろ別した。続いて、反応液を減圧濃縮後、トルエン50 mLを加え、飽和食塩水20 mLで3回、蒸留水20 mLで1回洗浄した後、揮発分を留去することにより、白色固体12.32 g（収率93%）を得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 1 】

得られた固体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルデータは、以下のとおりであった。

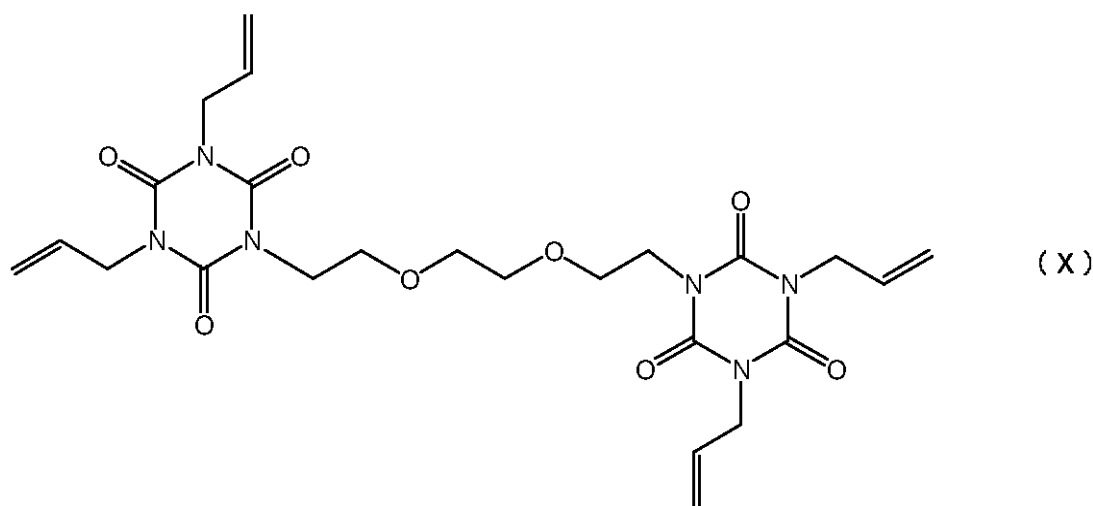
・<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 5.82-5.91(m,4H), 5.22-5.32(m,8H), 4.48(d,8H), 4.11(t,4H), 3.70(t,4H), 3.59(s,4H).

また、この固体のIRスペクトルデータは、図1に示したチャートのとおりであった。

これらのスペクトルデータより、得られた固体は、化学式(X)で示される標題のジアリルイソシアヌレート化合物(以下「前駆体A」と略記する。)であるものと同定した。

## 【 0 0 6 2 】

## 【 化 1 0 】



10

20

## 【 0 0 6 3 】

## 【 実施例 1 - 2 】

< 1, 2 - ビス(3, 5 - ジグリシジルイソシアヌレートキシ)エタンの合成 >

温度計を備えた500mLフラスコに、実施例1-1において得られた前駆体A 5.32g(10.0mmol)と、アセトン100mLおよび水100mLを投入した。得られた溶液を45℃に保ちながら、オキソソ 31.07g(50.0mmol)および炭酸水素ナトリウム 1.30g(150.0mmol)を添加し、同温度で1時間攪拌した。

30

次いで、反応液を室温まで冷却して、不溶物をろ別し、アセトンを減圧下にて留去した。続いて、クロロホルム20mLで2回抽出した後、蒸留水20mLで2回洗浄し、揮発分を留去することにより、淡黄色液体5.46g(収率99%)を得た。

## 【 0 0 6 4 】

得られた液体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルデータは、以下のとおりであった。

・<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.11-4.18(m,8H), 3.99-4.04(m,4H), 3.71(t,4H), 3.61(d,4H), 3.23-3.27(m,4H), 2.82(t,4H), 2.69(quin,4H).

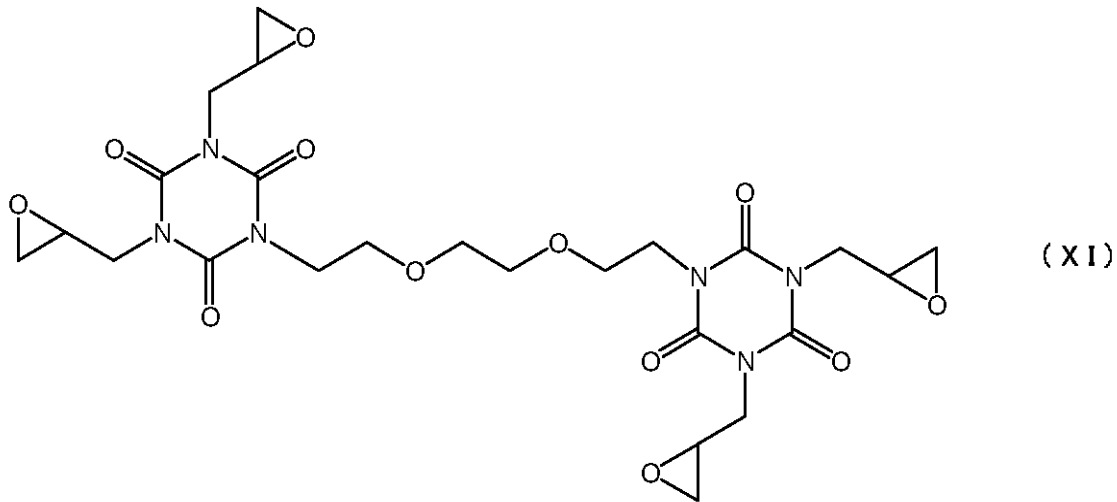
また、この液体のIRスペクトルデータは、図2に示したチャートのとおりであった。

これらのスペクトルデータより、得られた液体は、化学式(XI)で示される標題のジグリシジルイソシアヌレート化合物(以下「ジグリシジルイソシアヌレート化合物A」と云う。)であるものと同定した。

40

## 【 0 0 6 5 】

## 【化 1 1】



10

## 【 0 0 6 6 】

## 〔実施例 2〕

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ジグリシジルイソシアヌレート化合物 A、シリカ（  
 フィラー）および 2 E 4 M Z（硬化剤）を表 1 記載の組成となるように室温にて配合し、  
 3 本ロールミルにより混練し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

20

この調製時において、50 でのビスフェノール A 型エポキシ樹脂に対するジグリシジ  
 ルイソシアヌレート化合物 A の溶解性について、目視観察により評価を行った。

次に、得られたエポキシ樹脂組成物を 140 / 2 時間加熱した後、続いて 150 /  
 4 時間加熱し硬化させて、板状の硬化物を作製した。

この板状の硬化物について、ガラス転移温度を、J I S K 7 1 2 1 に準拠して測定した  
 。

また、この板状の硬化物について、曲げ弾性率および曲げ強度を、J I S K 7 1 7 1 に  
 準拠して測定した。

得られた試験結果は、表 1 に示したとおりであった。

30

## 【 0 0 6 7 】

## 〔比較例 1〕

ジグリシジルイソシアヌレート化合物 A を用いない以外は、実施例 2 と同様にして、表  
 1 記載の組成を有するエポキシ樹脂組成物を調製し、硬化物を作製して、ガラス転移温度  
 、曲げ弾性率および曲げ強度を測定した。

得られた試験結果は、表 1 に示したとおりであった。

## 【 0 0 6 8 】

## 〔比較例 2〕

ジグリシジルイソシアヌレート化合物 A の代わりに M A - D G I C を用いた以外は、実  
 施例 2 と同様にして、表 1 記載の組成を有するエポキシ樹脂組成物を調製した。

40

この調製時において、50 でのビスフェノール A 型エポキシ樹脂に対する M A - D G  
 I C の溶解性について、目視観察により評価を行った。

また、実施例 2 と同様にして、硬化物を作製し、ガラス転移温度、曲げ弾性率および曲  
 げ強度を測定した。

得られた試験結果は、表 1 に示したとおりであった。

## 【 0 0 6 9 】

## 〔比較例 3〕

ジグリシジルイソシアヌレート化合物 A の代わりに T G I C を用いた以外は、実施例 2  
 と同様にして、表 1 記載の組成を有するエポキシ樹脂組成物を調製した。

この調製時において、50 でのビスフェノール A 型エポキシ樹脂に対する T G I C の

50

溶解性について、目視観察により評価を行った。

また、実施例 2 と同様にして、硬化物を作製し、ガラス転移温度、曲げ弾性率および曲げ強度を測定した。

得られた試験結果は、表 1 に示したとおりであった。

【 0 0 7 0 】

【表 1】

		実施例	比較例		
		2	1	2	3
組成 (重量部)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	100	100	100	100
	ジグリシジルイソシアヌレート化合物A	5			
	MA-DGIC			5	
	TGIC				5
	シリカ	5	5	5	5
	2E4MZ	5	5	5	5
評価試験	ビスフェノールA型エポキシ樹脂に対する溶解性	溶解	—	溶解	不溶
	ガラス転移温度 (TMA法、°C)	173	160	159	164
	曲げ弾性率 (25°C、kgf/cm <sup>3</sup> )	30780	27480	27981	28493
	曲げ強度 (25°C、kgf/cm <sup>3</sup> )	873	839	851	824

【 0 0 7 1 】

表 1 に示した試験結果によれば、本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物を配合したエポキシ樹脂組成物は、該ジグリシジルイソシアヌレート化合物を配合しないエポキシ樹脂組成物や、該ジグリシジルイソシアヌレート化合物の代わりに MA - DGIC または TGIC を配合した樹脂組成物に比べて、高いガラス転移温度と優れた機械的特性を有する硬化物を与えることができるものと認められる。

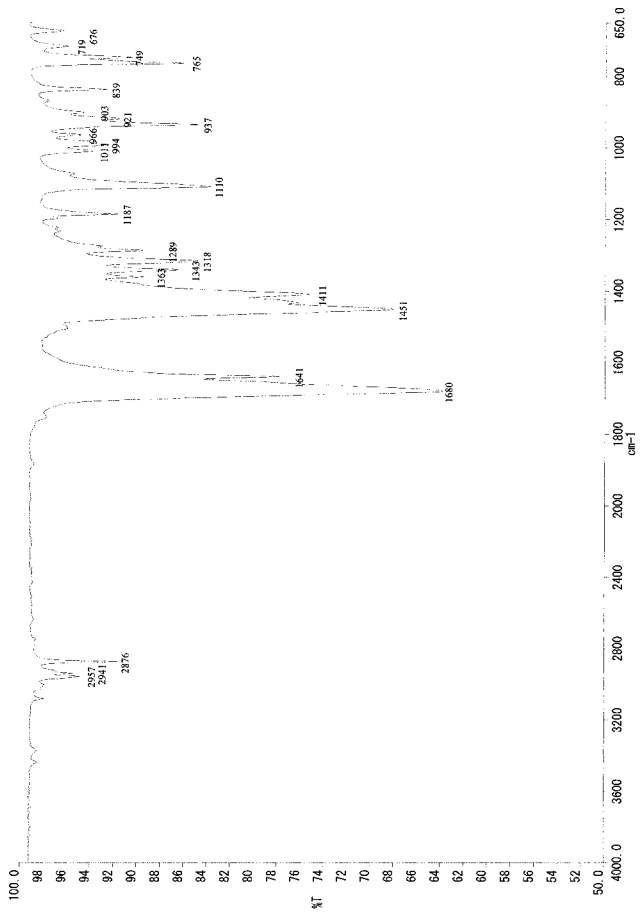
また、本発明のジグリシジルイソシアヌレート化合物は液体であるので、樹脂または硬化性化合物に限らず、それらに添加される種々の薬剤あるいは充填剤との相溶性に優れることが期待される。

【産業上の利用可能性】

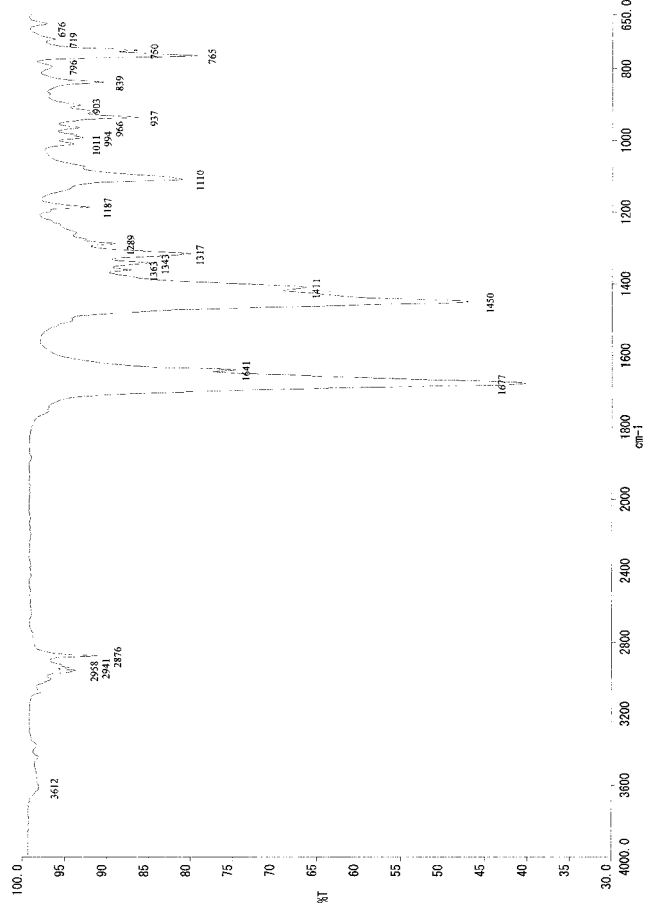
【 0 0 7 2 】

本発明の樹脂組成物は、耐熱性や機械的特性に優れた硬化物を与えるので、各種電気・電子用途 (電気・電子部品等や、プリント配線板等の電子デバイス)、建築用途、土木用途、自動車用途、医療材料用途等に好適に利用することができる。

【 1 】



【 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 溝部 昇

香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁 1 4 番地 1 四国化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4C063 AA05 BB03 CC71 DD43 EE10

4J036 AH15 DB06 DB15 DC02 DD02 DD07 FB00 JA08 JA11

【要約の続き】

【選択図】なし