

(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
2012 年 2 月 23 日(23.02.2012)

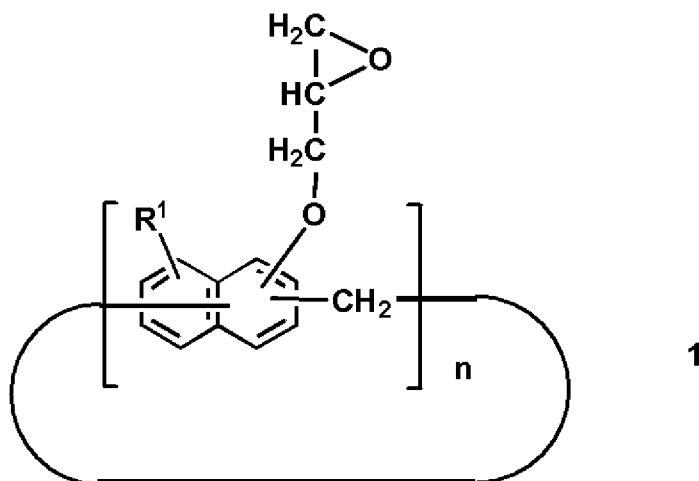
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/023435 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067771
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 3 日(03.08.2011)
- (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 2010-183901 2010 年 8 月 19 日(19.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): D I C 株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5 番 5 8 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): 佐藤 泰 (SATOY Yutaka) [JP/JP]; 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C 株式会社内 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, QA, 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))

(54) Title: EPOXY COMPOUND, CURABLE COMPOSITION, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: エポキシ化合物、硬化性組成物、及びその硬化物



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a novel epoxy compound which gives a cured product exhibiting excellent performance with respect to heat resistance and low thermal expandability, a curable composition using the same, and a cured product having excellent heat resistance and low thermal expandability. The curable composition comprises an epoxy compound and a curing agent as essential components, and as the epoxy compound, a novel calixarene-type epoxy compound having a resin structure represented by structural formula (1) (wherein R¹ groups each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group, or an alkoxy group; and n is a repeating unit and is an integer of 2 to 10) is used.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/023435 A1



本発明が解決しようとする課題は、硬化物における耐熱性と低熱膨張性に優れた性能を発現する新規エポキシ化合物、これを用いた硬化性組成物、及び耐熱性と低熱膨張性に優れた硬化物を提供することにある。エポキシ化合物及び硬化剤を必須成分とする硬化性組成物であって、前記エポキシ化合物として、下記構造式 1（式中、 R^1 は、それぞれ独立的に水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、 n は繰り返し単位であり、2～10の整数である。）で表される樹脂構造を有するカリックスアレーン型の新規エポキシ化合物を用いる。

明 細 書

発明の名称：エポキシ化合物、硬化性組成物、及びその硬化物 技術分野

[0001] 本発明は得られる硬化物の耐熱性、低熱膨張性に優れ、プリント配線基板、半導体封止材、塗料、注型用途等に好適に用いる事が出来るエポキシ化合物、これを含む硬化性組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は、接着剤、成形材料、塗料、フォトレジスト材料、顕色材料等に用いられている他、得られる硬化物の優れた耐熱性や耐湿性などに優れる点から半導体封止材やプリント配線板用絶縁材料等の電気・電子分野で幅広く用いられている。

[0003] これらの各種用途のうち、プリント配線板の分野では、電子機器の小型化・高性能化の流れに伴い、半導体装置の配線ピッチの狭小化による高密度化の傾向が著しく、これに対応した半導体実装方法として、はんだボールにより半導体装置と基板とを接合させるフリップチップ接続方式が広く用いられている。このフリップチップ接続方式では、配線板と半導体との間にはんだボールを配置、全体を加熱して溶融接合させる所謂リフロー方式による半導体実装方式であるため、はんだリフロー時に配線版自体が高熱環境に晒され、配線板の熱収縮により、配線板と半導体を接続するはんだボールに大きな応力が発生し、配線の接続不良を起こす場合があった。その為、プリント配線板に用いられる絶縁材料には、低熱膨張率の材料が求められている。

[0004] 加えて、近年、環境問題に対する法規制等により、鉛を使用しない高融点はんだが主流となっており、この鉛フリーはんだは従来の共晶はんだよりも使用温度が約20～40℃高くなることから、硬化性樹脂組成物にはこれまで以上に高い耐熱性が要求されている。

プリント配線板は、エポキシ樹脂を主剤とした硬化性樹脂組成物とガラス織布とを硬化・一体成形したものが一般的であり高耐熱化、低熱膨張化を達成

するためにエポキシ樹脂の改良が求められている。

- [0005] このような要求に対応するために、例えば、ナフトール化合物とホルムアルデヒドとを縮合させ、エピクロルヒドリンとを反応させることで得られるナフタレン型エポキシ樹脂などが、耐熱性等の技術課題を解決するものとして知られている（下記特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特公昭62-20206号公報

発明の概要

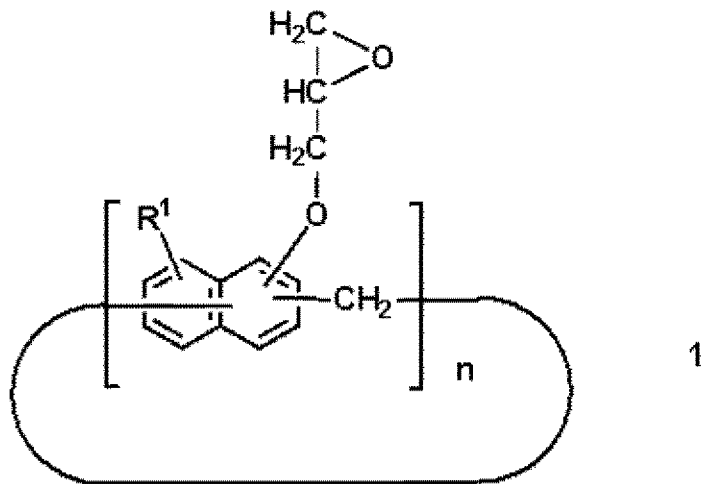
発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、前記特許文献 1 に記載されたナフトールノボラック型エポキシ樹脂は、一般的なフェノールノボラック型エポキシ樹脂と比較して、その骨格の剛直性のために、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性改良効果が認められる。しかしながら、それでも現在の要求レベルを十分満足できるレベルには至っていないものであった。更に、前記ナフトールノボラック型エポキシ樹脂はナフタレン骨格の配向性により一定の低熱膨張化の効果は認められるものの、やはり満足できるレベルには至っていないものであった。
- [0008] 従って、本発明が解決しようとする課題は、硬化物における耐熱性と低熱膨張性に優れた性能を発現する新規エポキシ化合物、これを用いた硬化性組成物、及び耐熱性と低熱膨張性に優れる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

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、 α -ナフトールとホルムアルデヒドとを所定の条件下に反応させて得られるカリックスアレーン型ナフトール化合物をエポキシ化したエポキシ化合物を熱硬化性樹脂の主剤として用いた場合に、その硬化物において優れた耐熱性と、低線膨張性とを発現することを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] 即ち、本発明は、下記構造式 1

[0011] [化1]



(式中、 R^1 は、それぞれ独立的に水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、 n は繰り返し単位であり、2～10の整数である。)

で表される樹脂構造を有する新規エポキシ化合物に関する。

[0012] 本発明は、更に、エポキシ化合物(A)と硬化剤(B)とを必須成分とする硬化性樹脂組成物であって、前記エポキシ化合物(A)として、前記した新規エポキシ化合物を用いることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

[0013] 本発明は、更に、前記硬化性樹脂組成物を硬化反応させてなることを特徴とする硬化物に関する。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、硬化物における耐熱性と低熱膨張性に優れた性能を発現する新規エポキシ化合物、これを用いた硬化性組成物、及び耐熱性と低熱膨張性に優れた硬化物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、実施例1で得られたナフトール化合物(A-1)のGPCチャートである。

[図2]図2は、実施例1で得られたナフトール化合物(A-1)のMSスペクトルである。

[図3]図3は、実施例1で得られたエポキシ化合物(A-2)のGPCチャートである。

[図4]図4は、実施例1で得られたエポキシ化合物(A-2)の ^{13}C -NMRチャートである。

[図5]図5は、実施例1で得られたエポキシ化合物(A-2)のMSスペクトルである。

[図6]図6は、実施例2で得られたエポキシ樹脂混合物(A-3)のGPCチャートである

[図7]図7は、実施例2で得られたエポキシ樹脂混合物(A-3)の ^{13}C -NMRチャートである。

[図8]図8は、実施例2で得られたエポキシ樹脂混合物(A-3)のMSスペクトルである。

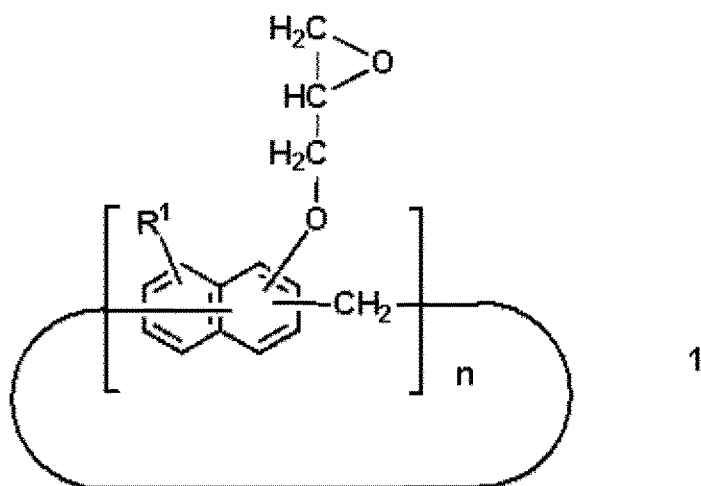
[図9]図9は、実施例3で得られたエポキシ樹脂混合物(A-4)のGPCチャートである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の新規エポキシ化合物は、前記した通り、下記構造式1

[0017] [化2]



(式中、 R^1 は、それぞれ独立的に水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、 n は繰り返し単位であり、2～10の整数である。)

で表される樹脂構造を有するものである。

[0018] このように本発明の新規エポキシ化合物は、所謂、カリックスアレーン型

の環状構造を有しており、そのためエポキシ化合物の硬化物における分子運動が抑制される結果、優れた耐熱性を発現する。なお、上記構造式 1 において、ナフタレン環上のメチレン基の結合位置は任意の部位は、同一環上に 2 つの結合部位を有するものであることが該新規エポキシ化合物の製造が容易なものとなる点から好ましく、特に該ナフタレン環の 2, 4 ー位においてメチレン基が結合しているものであることが、規則的な分子構造が形成され硬化物の耐熱性や低線膨張性に優れる点から好ましい。

また、前記構造式 1 中の n は 2 ～ 10 の整数であるが、化学構造の対象性に優れ耐熱性の向上効果が顕著に現れる点から 2, 4, 6, 又は 8 であることが好ましく、特に 4 であることが最も好ましい。

[0019] かかる新規エポキシ化合物は、MS スペクトルにおいて理論構造の分子量を確認することにより構造を同定することができる。

[0020] 前記構造式 1 中の R^1 は、前記した通り、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基である。ここで、前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、 i ープロピル基、 t ーブチル基等の炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 i ープロピルオキシ基、 t ーブチルオキシ基等の炭素原子数 1 ～ 4 のアルコキシ基が挙げられる。本発明では、 R^1 として、特に、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基であることが好ましく、なかでも、硬化物の耐熱性に優れる点から水素原子であることが好ましい。

[0021] また、構造式 1 中のナフトール骨格は、 α ーナフトール骨格、及び β ーナフトール骨格の何れであってもよいが、本発明では α ーナフトール骨格であることが最終的に得られるエポキシ樹脂の硬化物における耐熱性に優れ、低熱膨張性にも優れる点から好ましい。更に、本発明では前記ナフトール骨格として、 α ーナフトール骨格と β ーナフトール骨格とが共存していてもよく、この場合、両者の存在比率は、 α ーナフトール化合物 1 モルに対して β ーナフトール化合物が 1.2 モル以下となる割合であることが前記した低熱膨張性の点から好ましい。

[0022] 上記した本発明の新規エポキシ化合物は、以下の方法により製造することができる。

即ち、ナフトール化合物とホルムアルデヒドとを両者のモル比（ナフトール化合物／ホルムアルデヒド）が 1.0 / 1.0 ~ 1.0 / 2.0 となる割合で、塩基性触媒の存在下に反応させてカリックスアレーン型のナフトール化合物を得（工程 1）、次いで、これにエピハロヒドリンを塩基性触媒存在下に反応させてエポキシ化する（工程 2）方法により製造することができる。

[0023] ここで、前記工程 1 の反応は、具体的には 20 ~ 100℃ の温度条件で行うことができる。

[0024] また、工程 1 で用いられるナフトール化合物は、具体的には、 α -ナフトール、及び β -ナフトール、或いは、これらの芳香核にメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基等の炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基が置換した化合物、メトキシ基、エトキシ基、*i*-プロピルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基等の炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基が置換した化合物が挙げられる。具体的には、 α -ナフトール、1-ヒドロキシ-3-メチルナフタレン、1-ヒドロキシ-5-メチルナフタレン、1-ヒドロキシ-6-メチルナフタレン、1-ヒドロキシ-5-エチルナフタレン、1-ヒドロキシ-6-エチルナフタレン、1-ヒドロキシ-5-ブチルナフタレン、1-ヒドロキシ-6-ブチルナフタレン、1-ヒドロキシ-5-プロピルナフタレン、1-ヒドロキシ-6-プロピルナフタレン、1-ヒドロキシ-5-メトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-メトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-エトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-エトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-プロピルオキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-プロピルオキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-ブチルオキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-ブチルオキシナフタレン等の α -ナフトール化合物； β -ナフトール、2-ヒドロキシ-3-メチルナフタレン、2-ヒドロキシ-5-メチルナフタレン、2-ヒドロキシ-6-メチルナフタレン、2-ヒドロキ

シー 5-エチルナフタレン、2-ヒドロキシ-6-エチルナフタレン、2-ヒドロキシ-5-ブチルナフタレン、2-ヒドロキシ-6-ブチルナフタレン、2-ヒドロキシ-5-プロピルナフタレン、2-ヒドロキシ-6-プロピルナフタレン、2-ヒドロキシ-5-メトキシナフタレン、2-ヒドロキシ-6-メトキシナフタレン、2-ヒドロキシ-5-エトキシナフタレン、2-ヒドロキシ-6-エトキシナフタレン、2-ヒドロキシ-5-プロピルオキシナフタレン、2-ヒドロキシ-6-プロピルオキシナフタレン、2-ヒドロキシ-5-ブチルオキシナフタレン、2-ヒドロキシ-6-ブチルオキシナフタレン等の β -ナフトール化合物が挙げられるが、最終的に得られるエポキシ樹脂の硬化物における低熱膨張性の点から α -ナフトール化合物であること、特に α -ナフトールが好ましい。

[0025] また、本発明では、上記 α -ナフトール化合物と β -ナフトール化合物とを併用してもよく、その場合、 α -ナフトール化合物1モルに対して β -ナフトール化合物が1.2モル以下となる割合であることが前記した低熱膨張性の点から好ましい。

一方、工程1で用いられるホルムアルデヒド源としては、例えば、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等が挙げられる。ここで、ホルマリンは水希釈性や製造時の作業性の点から30～60質量%のホルマリンであることが好ましい。

[0026] 工程1で用いられる塩基性触媒は、具体的には、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。特に触媒活性に優れる点から水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましい。使用に際しては、これらの塩基性触媒を10～55質量%程度の水溶液の形態で使用してもよいし、固形の形態で使用しても構わない。

[0027] また、工程1における塩基性触媒の使用量は、前記ナフトール化合物1モルに対して0.02モル以上となる割合であることがカリックスアレーン構造の形成が容易なものとなる点から好ましい。更に、最も好ましい分子構造

であるナフトール型カリックス（４）アレーン化合物の選択性を高めることができる点から、前記モル比（ナフトール化合物／ホルムアルデヒド）は１．０以下であることが好ましい。ここで、ナフトール型カリックス（４）アレーン化合物とは、 α -ナフトール化合物の４分子がメチレン結合を介して結合し、環状構造を形成している化合物である。

[0028] 次に、工程２として、工程１で得られたカリックスアレーン型ナフトール化合物を、エピハロヒドリンと反応させることにより、目的とするエポキシ化合物とすることができる。

[0029] 斯かる工程２は、具体的には、前記カリックスアレーン型ナフトール化合物中のフェノール性水酸基のモル数に対し、エピハロヒドリンを２～１０倍量（モル基準）となる割合で添加し、更に、フェノール性水酸基のモル数に対し０．９～２．０倍量（モル基準）の塩基性触媒を一括添加または徐々に添加しながら２０～１２０℃の温度で０．５～１０時間反応させる方法が挙げられる。この塩基性触媒は固形でもその水溶液を使用してもよく、水溶液を使用する場合は、連続的に添加すると共に、反応混合物中から減圧下、または常圧下、連続的に水及びエピハロヒドリン類を留出せしめ、更に分液して水は除去しエピハロヒドリンは反応混合物中に連続的に戻す方法でもよい。

[0030] なお、工業生産を行う際、エポキシ化合物生産の初バッチでは仕込みに用いるエピハロヒドリン類の全てが新しいものであるが、次バッチ以降は、粗反応生成物から回収されたエピハロヒドリン類と、反応で消費される分で消失する分に相当する新しいエピハロヒドリン類とを併用することが好ましい。この時、使用するエピハロヒドリンは特に限定されないが、例えばエピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリン等が挙げられる。なかでも工業的入手が容易なことからエピクロロヒドリンが好ましい。

[0031] また、前記塩基性触媒は、工程１と同様に、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。特にエポキ

シ化反応の触媒活性に優れる点から水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましい。使用に際しては、これらの塩基性触媒を10～55質量％程度の水溶液の形態で使用してもよいし、固形の形態で使用しても構わない。また、有機溶媒を併用することにより、エポキシ化合物の合成における反応速度を高めることができる。このような有機溶媒としては特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジエトキシエタン等のエーテル類、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で使用してもよいし、また、極性を調整するために適宜2種以上を併用してもよい。

[0032] 前述のエポキシ化反応の反応物を水洗後、加熱減圧下、蒸留によって未反応のエピハロヒドリンや併用する有機溶媒を留去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ化合物とするために、得られたエポキシ化合物を再びトルエン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えてさらに反応を行うこともできる。この際、反応速度の向上を目的として、4級アンモニウム塩やクラウンエーテル等の相関移動触媒を存在させてもよい。相関移動触媒を使用する場合のその使用量としては、用いるエポキシ樹脂100質量部に対して0.1～3.0質量部となる割合であることが好ましい。反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することにより目的とするエポキシ化合物を得ることができる。

[0033] 本発明の硬化性組成物は、以上詳述した新規エポキシ化合物を主剤であるエポキシ化合物(A)として用いるものである。ここで、該硬化性組成物に

おける硬化剤（B）としては、例えば、アミン系化合物、アミド系化合物、酸無水物系化合物、フェノール系化合物などの各種の公知の硬化剤が挙げられる。具体的には、アミン系化合物としてはジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、 BF_3 -アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられ、アミド系化合物としては、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂等が挙げられ、酸無水物系化合物としては、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等が挙げられ、フェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂（ザイロック樹脂）、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物）、ビフェニル変性ナフトール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物）、アミノトリアジン変性フェノール樹脂（メラミン、ベンゾグアナミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物）やアルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂（ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール化合物）等の多価フェノール化合物が挙げられる。

[0034] 以上詳述したエポキシ化合物（A）と硬化剤（B）との配合割合は、エポキシ化合物（A）中のエポキシ基と、硬化剤（B）中の活性水素原子との当量比（エポキシ基／活性水素原子）が1／0.5～1／1.5となる割合であることが耐熱性に優れる点から好ましい。

[0035] 本発明の硬化性組成物は、エポキシ化合物（A）及び硬化剤（B）に加え、更に、前記エポキシ化合物（A）の他のナフタレン系エポキシ樹脂（A'）（以下、これを「ナフタレン系エポキシ樹脂（A'）」と略記する。）を用いることが、組成物の溶剤溶解性が向上し、プリント配線基板用組成物の調整が容易となる点から好ましい。

[0036] ここで用いるナフタレン系エポキシ樹脂（A'）は、具体的には、2，7-ジグリシジルオキシナフタレン、 α -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、 β -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、 α -ナフトール/ β -ナフトール共縮合型ノボラックのポリグリシジルエーテル、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、1，1-ビス（2，7-ジグリシジルオキシ-1-ナフチル）アルカン等が挙げられる。これらのなかでも特に前記エポキシ化合物（A）との相溶性に優れる点から2，7-ジグリシジルオキシナフタレン、 α -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、 β -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、又は、 α -ナフトール/ β -ナフトール共縮合型ノボラックのポリグリシジルエーテルが好ましい。とりわけ、本発明においてはエポキシ樹脂（A）の前駆体であるカリックスアレーン型ナフトール化合物を製造する際、 α -ナフトールと共に β -ナフトールを併用し、該カリックスアレーン型ナフトール化合物と α -ナフトール/ β -ナフトール共縮合型ノボラックとの混合物を得、次いで、これをエポキシ化することにより、エポキシ化合物（A）と α -ナフトール/ β -ナフトール共縮合型ノボラックのポリグリシジルエーテルとの混合物を製造したものが溶剤溶解性に優れる点から好ましい。

[0037] ここで、前記エポキシ化合物（A）とナフタレン系エポキシ樹脂（A'）との存在割合は、両者の混合物をGPCにより測定した場合におけるナフタレン系エポキシ樹脂（A'）の面積比率基準の含有率が3～50%となる割合であることが、硬化物の耐熱性と溶剤溶解性に優れる点から好ましい。

[0038] 本発明の硬化性組成物では、エポキシ化合物（A）と併用し得るエポキシ化合物乃至得エポキシ樹脂成分として前記ナフタレン系エポキシ樹脂（A'）

）に加え、樹脂成分の有機溶剤への溶解性を損なわない範囲でその他のエポキシ樹脂（A''）を使用してもよい。その他のエポキシ樹脂（A''）の使用量は、例えば、全エポキシ成分中、5～50質量%となる範囲であることが好ましい。

[0039] ここで使用され得るその他のエポキシ樹脂（A''）としては、種々のエポキシ樹脂を用いることができるが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等のビフェニル型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、フェノール系化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ化物、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリフェニルメタン型エポキシ樹脂；テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂；フェノールアラルキル型エポキシ樹脂；リン原子含有エポキシ樹脂等が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

[0040] ここで、リン原子含有エポキシ樹脂としては、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド（以下、「HCA」と略記する。）のエポキシ化物、HCAとキノン類とを反応させて得られるフェノール樹脂のエポキシ化物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂をHCAで変性したエポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂をHCAで変性したエポキシ樹脂、また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を及びHCAとキノン類とを反応させて得られるフェノール樹脂で変成して得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0041] 前記したナフタレン系エポキシ樹脂（A'）や、更にその他のエポキシ樹脂（A''）を用いる場合、前記硬化剤（B）の配合割合は、硬化性組成物中の全エポキシ成分中のエポキシ基と、硬化剤（B）中の活性水素原子との当

量比（エポキシ基／活性水素原子）が 1 / 0.5 ~ 1 / 1.5 となる割合であることが硬化性が良好となり硬化物の耐熱性に優れる点から好ましい。

[0042] また必要に応じて本発明の硬化性組成物に硬化促進剤を適宜併用することもできる。前記硬化促進剤としては種々のものを使用できるが、例えば、リン系化合物、第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。特に半導体封止材料用途として使用する場合には、硬化性、耐熱性、電気特性、耐湿信頼性等に優れる点から、イミダゾール化合物では 2-エチル-4-メチルイミダゾール、リン系化合物ではトリフェニルフォスフィン、第3級アミンでは 1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-ウンデセン（DBU）が好ましい。

[0043] 以上詳述した本発明の硬化性組成物をプリント配線基板用ワニスに調整する場合、上記各成分に他に有機溶剤（C）を配合することが好ましい。ここで使用し得る前記有機溶剤としては、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルジグリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられ、その選択や適正な使用量は用途によって適宜選択し得るが、例えば、プリント配線板用途では、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド等の沸点が 160℃以下の極性溶剤であることが好ましく、また、不揮発分 40~80 質量%となる割合で使用する事が好ましい。一方、ビルドアップ用接着フィルム用途では、有機溶剤として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、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等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、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を用いることが好ましく、また、不揮発分 30~60 質量%となる割合で使用する事が好ましい。

- [0044] また、上記硬化性組成物は、難燃性をさらに高めるために、例えばプリント配線板の分野においては、実質的にハロゲン原子を含有しない非ハロゲン系難燃剤を配合してもよい。
- [0045] 前記非ハロゲン系難燃剤としては、例えば、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤、有機金属塩系難燃剤等が挙げられ、それらの使用に際しても何等制限されるものではなく、単独で使用しても、同一系の難燃剤を複数用いても良く、また、異なる系の難燃剤を組み合わせることも可能である。
- [0046] 前記リン系難燃剤としては、無機系、有機系のいずれも使用することができる。無機系化合物としては、例えば、赤リン、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム類、リン酸アミド等の無機系含窒素リン化合物が挙げられる。
- [0047] また、前記赤リンは、加水分解等の防止を目的として表面処理が施されていることが好ましく、表面処理方法としては、例えば、(i) 水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、硝酸ビスマス又はこれらの混合物等の無機化合物で被覆処理する方法、(ii) 水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等の無機化合物、及びフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂の混合物で被覆処理する方法、(iii) 水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等の無機化合物の被膜の上にフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂で二重に被覆処理する方法等が挙げられる。
- [0048] 前記有機リン系化合物としては、例えば、リン酸エステル化合物、ホスホン酸化合物、ホスフィン酸化合物、ホスフィンオキシド化合物、ホスホラン化合物、有機系含窒素リン化合物等の汎用有機リン系化合物の他、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン=10-オキシド、10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン=10-オキシド、10-(2, 7-ジヒドロオ

キシナフチル) - 10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン=10-オキシド等の環状有機リン化合物、及びそれをエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の化合物と反応させた誘導体等が挙げられる。

[0049] それらの配合量としては、リン系難燃剤の種類、硬化性樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ成分、硬化剤、非及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した硬化性組成物100質量部中、赤リンを非ハロゲン系難燃剤として使用する場合は0.1~2.0質量部の範囲で配合することが好ましく、有機リン化合物を使用する場合は同様に0.1~10.0質量部の範囲で配合することが好ましく、特に0.5~6.0質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0050] また前記リン系難燃剤を使用する場合、該リン系難燃剤にハイドロタルサイト、水酸化マグネシウム、ホウ化合物、酸化ジルコニウム、黒色染料、炭酸カルシウム、ゼオライト、モリブデン酸亜鉛、活性炭等を併用してもよい。

[0051] 前記窒素系難燃剤としては、例えば、トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、フェノチアジン等が挙げられ、トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物が好ましい。

[0052] 前記トリアジン化合物としては、例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メロン、メラム、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、ポリリン酸メラミン、トリグアナミン等の他、例えば、(i) 硫酸グアニルメラミン、硫酸メレム、硫酸メラムなどの硫酸アミノトリアジン化合物、(ii) フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール系化合物と、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ホルムグアナミン等のメラミン類およびホルムアルデヒドとの共縮合物、(iii) 前記(ii)の共縮合物とフェノールホルムアルデヒド縮合物等のフェノール樹脂類との混合物、(iv) 前記(ii)、(iii)を更に桐油、異性化アマニ油等で変性したもの等が挙げられる。

[0053] 前記シアヌル酸化合物の具体例としては、例えば、シアヌル酸、シアヌル

酸メラミン等を挙げることができる。

[0054] 前記窒素系難燃剤の配合量としては、窒素系難燃剤の種類、硬化性樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ成分、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した硬化性樹脂組成物 100 質量部中、0.05～10 質量部の範囲で配合することが好ましく、特に 0.1～5 質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0055] また前記窒素系難燃剤を使用する際、金属水酸化物、モリブデン化合物等を併用してもよい。

[0056] 前記シリコン系難燃剤としては、ケイ素原子を含有する有機化合物であれば特に制限がなく使用でき、例えば、シリコンオイル、シリコンゴム、シリコン樹脂等が挙げられる。

[0057] 前記シリコン系難燃剤の配合量としては、シリコン系難燃剤の種類、硬化性樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ成分、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した硬化性樹脂組成物 100 質量部中、0.05～20 質量部の範囲で配合することが好ましい。また前記シリコン系難燃剤を使用する際、モリブデン化合物、アルミナ等を併用してもよい。

[0058] 前記無機系難燃剤としては、例えば、金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩化合物、金属粉、ホウ素化合物、低融点ガラス等が挙げられる。

[0059] 前記金属水酸化物の具体例としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

[0060] 前記金属酸化物の具体例としては、例えば、モリブデン酸亜鉛、三酸化モリブデン、スズ酸亜鉛、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステ

ン等を挙げることができる。

[0061] 前記金属炭酸塩化合物の具体例としては、例えば、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸鉄、炭酸コバルト、炭酸チタン等を挙げることができる。

[0062] 前記金属粉の具体例としては、例えば、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ等を挙げることができる。

[0063] 前記ホウ素化合物の具体例としては、例えば、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸、ホウ砂等を挙げることができる。

[0064] 前記低融点ガラスの具体例としては、例えば、シープリー（ボクスイ・ブラウン社）、水和ガラス $\text{SiO}_2\text{--MgO--H}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{ZnO--P}_2\text{O}_5\text{--MgO}$ 系、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3\text{--PbO--MgO}$ 系、 P--Sn--O--F 系、 $\text{PbO--V}_2\text{O}_5\text{--TeO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ 系、ホウ珪酸鉛系等のガラス状化合物を挙げることができる。

[0065] 前記無機系難燃剤の配合量としては、無機系難燃剤の種類、硬化性樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ成分、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した硬化性樹脂組成物100質量部中、0.5～50質量部の範囲で配合することが好ましく、特に5～30質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0066] 前記有機金属塩系難燃剤としては、例えば、フェロセン、アセチルアセトナート金属錯体、有機金属カルボニル化合物、有機コバルト塩化合物、有機スルホン酸金属塩、金属原子と芳香族化合物又は複素環化合物がイオン結合又は配位結合した化合物等が挙げられる。

[0067] 前記有機金属塩系難燃剤の配合量としては、有機金属塩系難燃剤の種類、硬化性樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ成分、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した硬化性樹脂組成物100質量部中、

0.005～10質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0068] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて無機質充填材を配合することができる。前記無機質充填材としては、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素、水酸化アルミ等が挙げられる。前記無機質充填材の配合量を特に大きくする場合は溶融シリカを用いることが好ましい。前記溶融シリカは破碎状、球状のいずれでも使用可能であるが、溶融シリカの配合量を高め且つ成形材料の溶融粘度の上昇を抑制するためには、球状のものを主に用いる方が好ましい。更に球状シリカの配合量を高めるためには、球状シリカの粒度分布を適当に調整することが好ましい。その充填率は硬化性樹脂組成物100質量部中、0.5～100質量部の範囲で配合することが好ましい。また導電ペーストなどの用途に使用する場合は、銀粉や銅粉等の導電性充填剤を用いることができる。

[0069] 本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤、離型剤、顔料、乳化剤等の種々の配合剤を添加することができる。

[0070] 本発明の硬化性組成物は、上記した各成分を均一に混合することにより得られる。エポキシ成分、硬化剤、更に必要により硬化促進剤の配合された本発明の硬化性組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易に硬化物とすることができる。該硬化物としては積層物、注型物、接着層、塗膜、フィルム等の成形硬化物が挙げられる。

[0071] 本発明の硬化性組成物が用いられる用途としては、プリント配線板材料、樹脂注型材料、接着剤、ビルドアップ基板用層間絶縁材料、ビルドアップ用接着フィルム等が挙げられる。また、これら各種用途のうち、プリント配線板や電子回路基板用絶縁材料、ビルドアップ用接着フィルム用途では、コンデンサ等の受動部品やICチップ等の能動部品を基板内に埋め込んだ所謂電子部品内蔵用基板用の絶縁材料として用いることができる。これらの中でも、高耐熱性及び難燃性といった特性からプリント配線板材料やビルドアップ用接着フィルムに用いることが好ましい。

[0072] ここで、本発明の硬化性組成物からプリント回路基板を製造するには、前

記有機溶剤（C）を含むワニス状の硬化性樹脂組成物を、更に有機溶剤（C）を配合してワニス化した樹脂組成物を、補強基材に含浸し銅箔を重ねて加熱圧着させる方法が挙げられる。ここで使用し得る補強基材は、紙、ガラス布、ガラス不織布、アラミド紙、アラミド布、ガラスマット、ガラスロービング布などが挙げられる。かかる方法を更に詳述すれば、先ず、前記したワニス状の硬化性樹脂組成物を、用いた溶剤種に応じた加熱温度、好ましくは50～170℃で加熱することによって、硬化物であるプリプレグを得る。この時用いる樹脂組成物と補強基材の質量割合としては、特に限定されないが、通常、プリプレグ中の樹脂分が20～60質量%となるように調製することが好ましい。次いで、上記のようにして得られたプリプレグを、常法により積層し、適宜銅箔を重ねて、1～10MPaの加圧下に170～250℃で10分～3時間、加熱圧着させることにより、目的とするプリント回路基板を得ることができる。

[0073] 本発明の硬化性組成物をレジストインキとして使用する場合には、例えば該硬化性樹脂組成物の触媒としてカチオン重合触媒を用い、更に、顔料、タルク、及びフィラーを加えてレジストインキ用組成物とした後、スクリーン印刷方式にてプリント基板上に塗布した後、レジストインキ硬化物とする方法が挙げられる。

[0074] 本発明の硬化性組成物を導電ペーストとして使用する場合には、例えば、微細導電性粒子を該硬化性樹脂組成物中に分散させ異方性導電膜用組成物とする方法、室温で液状である回路接続用ペースト樹脂組成物や異方性導電接着剤とする方法が挙げられる。

[0075] 本発明の硬化性組成物からビルドアップ基板用層間絶縁材料を得る方法としては例えば、ゴム、フィラーなどを適宜配合した当該硬化性樹脂組成物を、回路を形成した配線基板にスプレーコーティング法、カーテンコーティング法等を用いて塗布した後、硬化させる。その後、必要に応じて所定のスルーホール部等の穴あけを行った後、粗化剤により処理し、その表面を湯洗することによって、凹凸を形成させ、銅などの金属をめっき処理する。前記め

つき方法としては、無電解めっき、電解めっき処理が好ましく、また前記粗化剤としては酸化剤、アルカリ、有機溶剤等が挙げられる。このような操作を所望に応じて順次繰り返し、樹脂絶縁層及び所定の回路パターンの導体層を交互にビルドアップして形成することにより、ビルドアップ基盤を得ることができる。但し、スルーホール部の穴あけは、最外層の樹脂絶縁層の形成後に行う。また、銅箔上で当該樹脂組成物を半硬化させた樹脂付き銅箔を、回路を形成した配線基板上に、 $170\sim 250^{\circ}\text{C}$ で加熱圧着することで、粗化面を形成、メッキ処理の工程を省き、ビルドアップ基板を作製することも可能である。

[0076] 本発明の硬化性組成物からビルドアップ用接着フィルムを製造する方法は、例えば、本発明の硬化性組成物を、支持フィルム上に塗布し樹脂組成物層を形成させて多層プリント配線板用の接着フィルムとする方法が挙げられる。

[0077] 本発明の硬化性組成物をビルドアップ用接着フィルムに用いる場合、該接着フィルムは、真空ラミネート法におけるラミネートの温度条件（通常 $70^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ ）で軟化し、回路基板のラミネートと同時に、回路基板に存在するビアホール或いはスルーホール内の樹脂充填が可能な流動性（樹脂流れ）を示すことが肝要であり、このような特性を発現するよう上記各成分を配合することが好ましい。

[0078] ここで、多層プリント配線板のスルーホールの直径は通常 $0.1\sim 0.5\text{ mm}$ 、深さは通常 $0.1\sim 1.2\text{ mm}$ であり、通常この範囲で樹脂充填を可能とするのが好ましい。なお回路基板の両面をラミネートする場合はスルーホールの $1/2$ 程度充填されることが望ましい。

[0079] 上記した接着フィルムを製造する方法は、具体的には、ワニス状の本発明の硬化性樹脂組成物を調製した後、支持フィルム（y）の表面に、このワニス状の組成物を塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて硬化性樹脂組成物の層（x）を形成させることにより製造することができる。

- [0080] 形成される層（ x ）の厚さは、通常、導体層の厚さ以上とする。回路基板が有する導体層の厚さは通常 $5 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲であるので、樹脂組成物層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚みを有するのが好ましい。
- [0081] なお、本発明における層（ x ）は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。
- [0082] 前記した支持フィルム及び保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。
- [0083] 支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $25 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さは $1 \sim 40 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。
- [0084] 上記した支持フィルム（ y ）は、回路基板にラミネートした後に、或いは加熱硬化することにより絶縁層を形成した後に、剥離される。接着フィルムを加熱硬化した後に支持フィルム（ y ）を剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができる。硬化後に剥離する場合、通常、支持フィルムには予め離型処理が施される。
- [0085] 次に、上記のようにして得られた接着フィルムを用いて多層プリント配線板を製造する方法は、例えば、層（ x ）が保護フィルムで保護されている場合はこれらを剥離した後、層（ x ）を回路基板に直接接するように、回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。またラミネートを行う前に接着フィルム及び回路基板を必要により加熱（プレヒート）しておいてもよい。

[0086] ラミネートの条件は、圧着温度（ラミネート温度）を好ましくは70～140℃、圧着圧力を好ましくは1～11kgf/cm²（9.8×10⁴～107.9×10⁴N/m²）とし、空気圧20mmHg（26.7hPa）以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

[0087] 本発明の硬化物を得る方法としては、上記方法によって得られた組成物を、20～250℃程度の温度範囲で加熱すればよい。

実施例

[0088] 次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、以下において「部」及び「%」は特に断わりのない限り質量基準である。尚、軟化点、¹³C-NMR及びMSは以下の条件にて測定した。

[0089] 1) GPC：測定条件は以下の通り。

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器：RI（示差屈折径）

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」

測定条件： カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0ml/分

標準：前記「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

（使用ポリスチレン）

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

試料 : 樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(50 μ l)。

3) ^{13}C -NMR : 測定条件は以下の通り。

装置 : 日本電子(株)製 AL-400

測定モード : SGNNE (NOE消去の ^1H 完全デカップリング法)

溶媒 : ジメチルスルホキシド

パルス角度 : 45 $^{\circ}$ パルス

試料濃度 : 30wt%

積算回数 : 10000回

4) MS : 日本電子株式会社製 二重収束型質量分析装置 AX505H (FD505H)

[0090] 実施例1

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、 α -ナフトール216質量部(1.50モル)、37質量%ホルムアルデヒド水溶液146質量部(1.80モル)、イソプロピルアルコール121質量部、49%水酸化ナトリウム水溶液46質量部(0.56モル)を仕込み、室温下、窒素を吹き込みながら攪拌した。その後、80 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し1時間

攪拌した。反応終了後、第1リン酸ソーダ40質量部を添加して中和した後、冷却し結晶物をろ別した。その後、水200質量部で3回洗浄を繰り返した後に、加熱減圧下乾燥してナフトール化合物(A-1)224質量部得た。得られたナフトール化合物(A-1)の水酸基当量は156グラム/当量であった。得られたナフトール化合物のGPCチャートを図1に、MSスペクトルを図2に示す。

[0091] 次いで、温度計、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながら上記反応で得られたフェノール化合物(A-1)156質量部(水酸基1.0当量)、エピクロルヒドリン463質量部(5.0モル)、*n*-ブタノール53質量部を仕込み溶解させた。50℃に昇温した後に、20%水酸化ナトリウム水溶液220質量部(1.10モル)を3時間要して添加し、その後更に50℃で1時間反応させた。反応終了後、150℃減圧下で未反応エピクロルヒドリンを留去した。それで得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン300質量部と*n*-ブタノール50質量部とを加え溶解した。更にこの溶液に10質量%水酸化ナトリウム水溶液15質量部を添加して80℃で2時間反応させた後に洗浄液のpHが中性となるまで水100質量部で水洗を3回繰り返した。次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去して目的のエポキシ化合物(A-2)201質量部を得た。得られたエポキシ化合物(A-2)のエポキシ当量は239グラム/当量であった。得られたエポキシ化合物(A-2)のGPCチャートを図3に、¹³C-NMRチャートを図4に、MSスペクトルを図5に示す。GPCチャートから、前記構造式1における*n*=4の化合物の含有率は85.6%、またMSスペクトルから*n*=4を示す848のピークが検出された。

[0092] 実施例2

α -ナフトール216質量部(1.50モル)を α -ナフトール144質量部(1.00モル)と β -ナフトール72質量部(0.50モル)にした以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂混合物(A-3)199質量部

を得た。得られたエポキシ樹脂混合物（A-3）の軟化点は133℃（B & R法）、溶融粘度（測定法：ICI粘度計法、測定温度：150℃）は115.0 dPa・s、エポキシ当量は240グラム/当量であった。得られたエポキシ樹脂混合物（A-3）のGPCチャートを図7に、¹³C-NMRチャートを図7に、MSスペクトルを図8に示す。MSスペクトルから前記構造式1においてn=4を示す848のピークが検出され、また、GPCチャートから前記構造式1におけるn=4体の含有率は34.1%であった。従って、前記エポキシ樹脂混合物（A-3）は、前記構造式1においてn=4のエポキシ化合物と α -ナフトール/ β -ナフトール共縮合型ノボラックのポリグリシジルエーテルとの混合物であることが判明した。

[0093] 実施例3

α -ナフトール216質量部（1.50モル）を α -ナフトール108質量部（0.75モル）と β -ナフトール108質量部（0.75モル）にした以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂混合物（A-4）200質量部を得た。得られたエポキシ樹脂混合物（A-4）の軟化点は114℃（B & R法）、溶融粘度（測定法：ICI粘度計法、測定温度：150℃）は80.0 dPa・s、エポキシ当量は236グラム/当量であった。得られたエポキシ樹脂混合物（A-4）のGPCチャートを図9に示す。GPCチャートから前記構造式1におけるn=4体の含有率は6.9%であった。

[0094] 比較例1

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、 α -ナフトール505質量部（3.50モル）、水158質量部、蔞酸5質量部を仕込み、室温から100℃まで45分で昇温しながら攪拌した。続いて、42質量%ホルマリン水溶液177質量部（2.45モル）を1時間要して滴下した。滴下終了後、さらに100℃で1時間攪拌し、その後180℃まで3時間で昇温した。反応終了後、反応系内に残った水分を加熱減圧下に除去しナフトール樹脂（A-5）498質量部を得た。得られたナフトール樹脂（A-5）の軟化点は133℃（B & R法）、水酸基当量は154グ

ラム/当量であった。また、MSスペクトルの結果からカリックスアレーン構造は確認できなかった。

[0095] 次いで、ナフトール樹脂（A-5）154質量部（水酸基1.0当量）とエピクロルヒドリンを実施例1と同様に反応させ、エポキシ樹脂（A-6）193質量部を得た。エポキシ当量は236グラム/当量であった。

[0096] 実施例4～6及び比較例2

エポキシ成分として、（A-2）、（A-3）、（A-4）、（A-6）、フェノール樹脂としてDIC製TD-2131（フェノールノボラック型フェノール樹脂、水酸基当量：104g/eq）、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン（TPP）を用いて表1に示した組成で配合し、プレスで150℃の温度で10分間成型した後、175℃の温度で5時間後硬化して作成した。硬化物の物性は、前記組成物を用いて、評価用サンプルを下記の方法で作成し、耐熱性、熱膨張率を下記の方法で測定し結果を表1に示した。

[0097] <耐熱性（ガラス転移温度）>

粘弾性測定装置（DMA：レオメトリック社製固体粘弾性測定装置RSA II、レクタングュラーテンション法；周波数1Hz、昇温速度3℃/min）を用いて、弾性率変化が最大となる（tanδ変化率が最も大きい）温度をガラス転移温度として評価した。

[0098] <熱膨張係数>

熱機械分析装置（TMA：セイコーインスツルメント社製「SS-6100」）を用いて、圧縮モードで熱機械分析を行った。（測定架重：88.8mN、昇温速度：3℃/分で2回、測定温度範囲：-50℃から300℃）

2回目の測定における、線膨張係数（40℃から60℃の温度範囲における平均膨張係数）を評価した。

[0099]

[表1]

表 1

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
エポキシ樹脂	A - 2	69.7			
	A - 3		69.8		
	A - 4			69.4	
	A - 6				69.4
硬化剤	T D - 2 1 3 1	30.3	30.2	30.6	30.6
T P P		1.0	1.0	1.0	1.0
耐熱性 (℃)		245	231	218	206
熱膨張係数 (p p m)		30	33	41	51

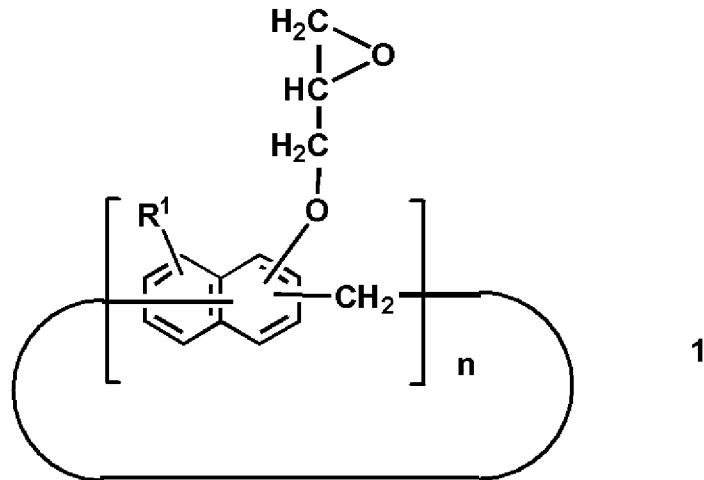
T D - 2 1 3 1 : フェノールノボラック樹脂 (D I C 製 「 T D - 2 1 3 1 」
、水酸基当量 1 0 4 g / e q) 、

T P P : トリフェニルホスフィン

請求の範囲

[請求項1] 下記構造式 1

[化1]



(式中、 R^1 は、それぞれ独立的に水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、 n は繰り返し単位であり、2～10の整数である。)

で表される樹脂構造を有する新規エポキシ化合物。

[請求項2] エポキシ化合物(A)と硬化剤(B)とを必須成分とする硬化性樹脂組成物であって、前記エポキシ化合物(A)として、請求項1記載の新規エポキシ化合物を用いることを特徴とする硬化性組成物。

[請求項3] エポキシ化合物(A)及び硬化剤(B)に加え、更に、前記エポキシ化合物(A)の他のナフタレン系エポキシ樹脂(A')を用いる請求項2記載の硬化性組成物。

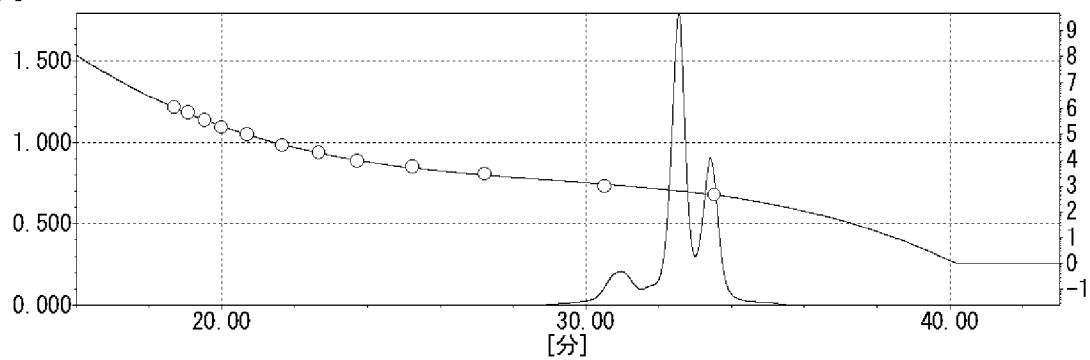
[請求項4] エポキシ化合物(A)とその他のナフトールノボラック型エポキシ樹脂(A')との存在割合が、両者の混合物をGPCにより測定した場合における、前記エポキシ化合物(A)の他のナフタレン系エポキシ樹脂(A')の面積比率基準の含有率が3～50%となる割合である請求項3記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項2、3、又は4記載の硬化性組成物を硬化反応させてなることを特徴とする硬化物。

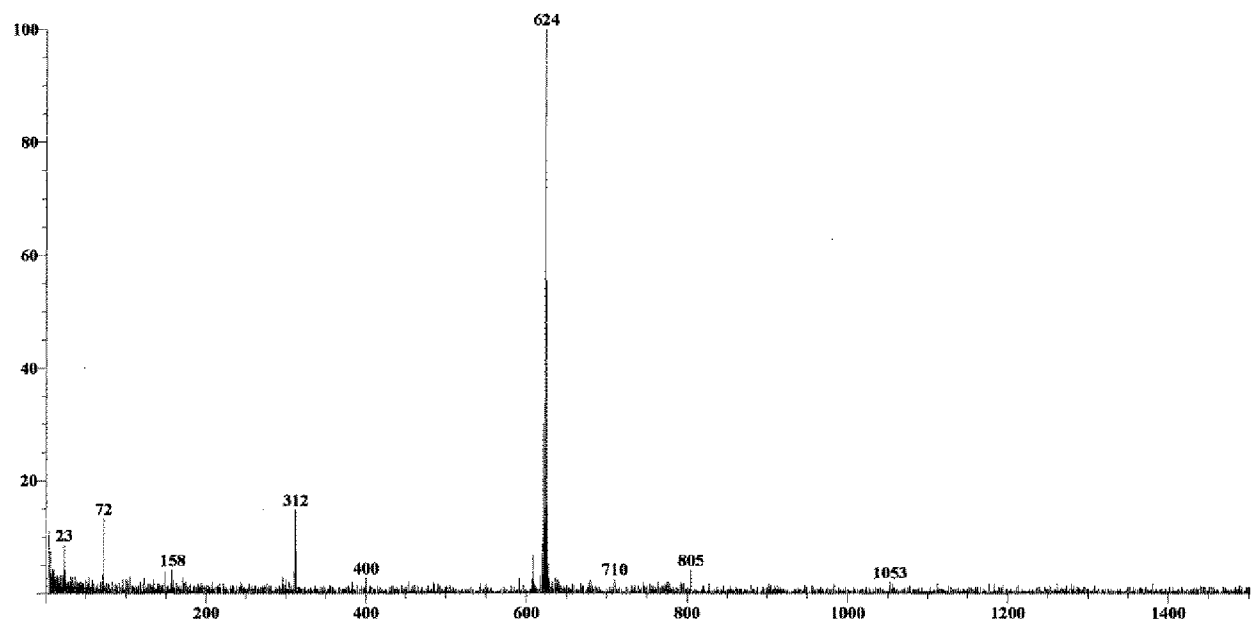
[図1]

[面積%]

[LogM]



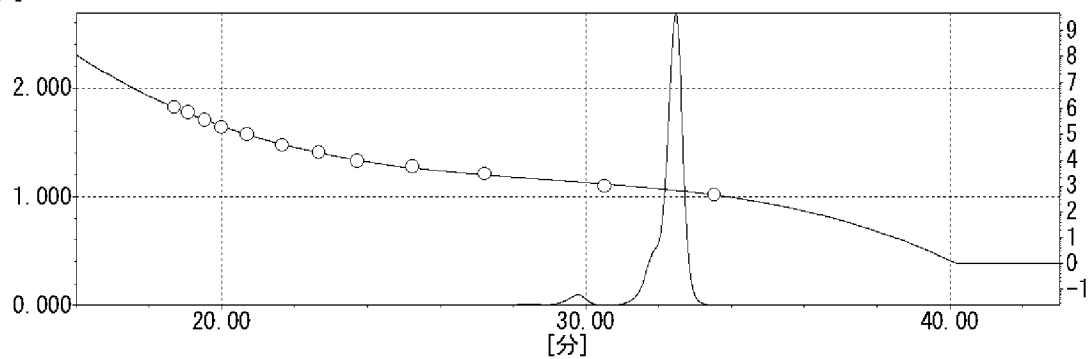
[図2]



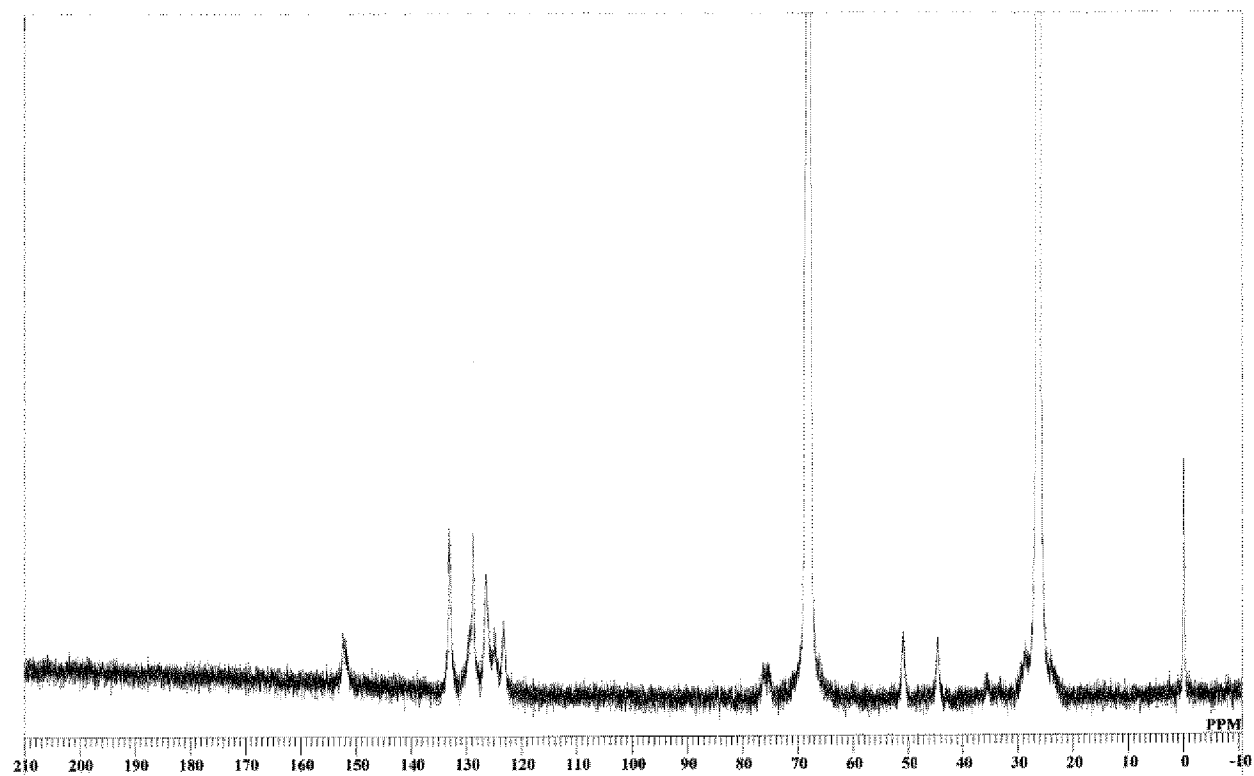
[図3]

[面積%]

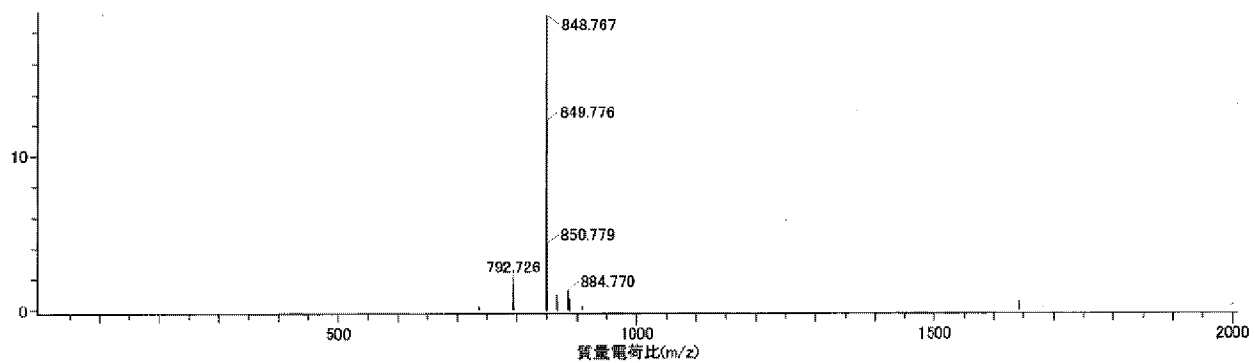
[LogM]



[図4]



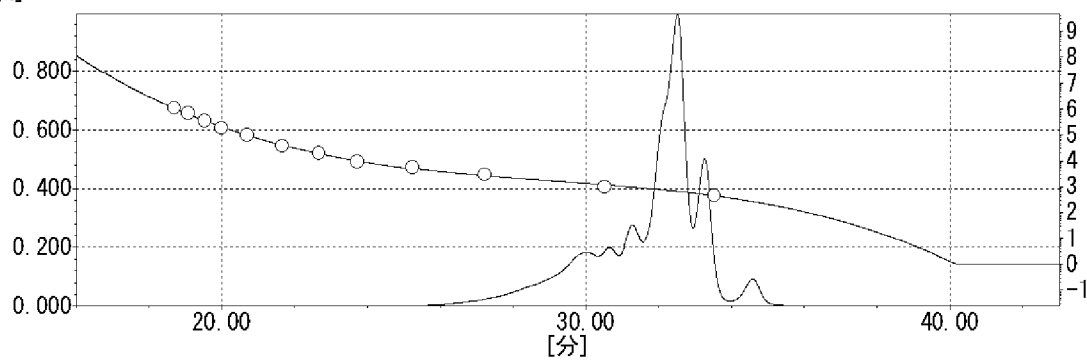
[図5]



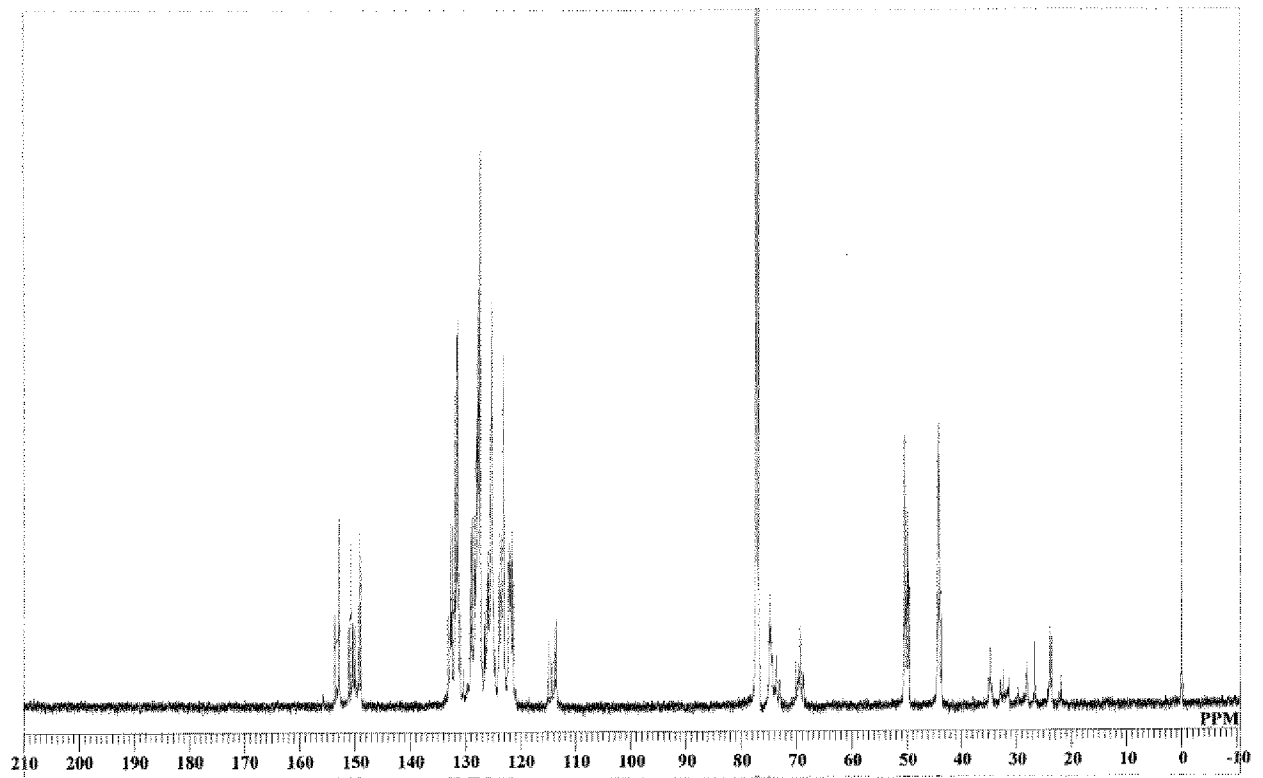
[図6]

[面積%]

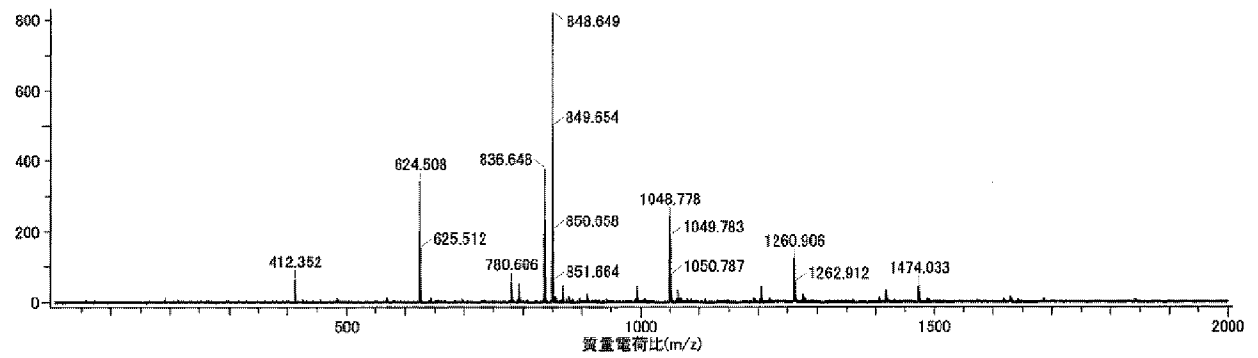
[LogM]



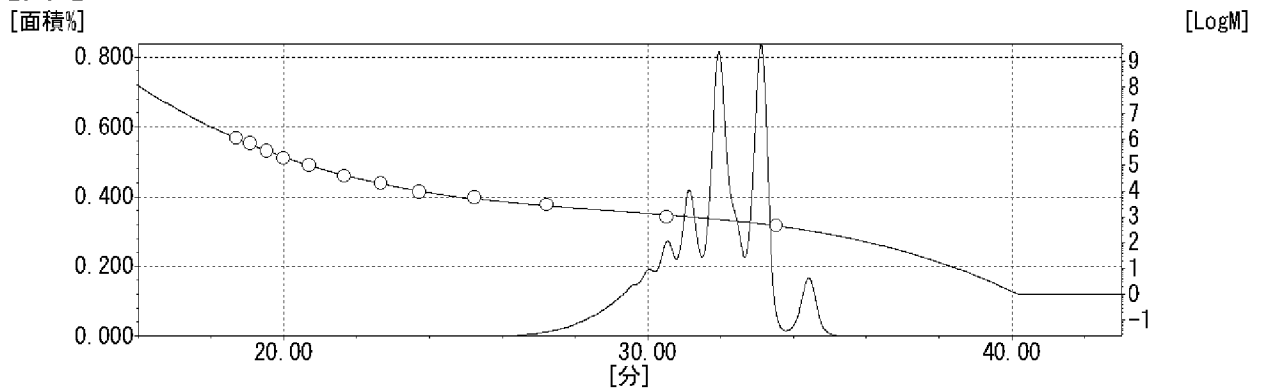
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/20 (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)

C08G59/00-59/72, C08G4/00-16/06

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 Y	JP 5-287052 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 02 November 1993 (02.11.1993), claims; paragraphs [0005], [0016] to [0018]; examples (Family: none)	1, 2, 5 3, 4
Y	JP 59-230017 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 24 December 1984 (24.12.1984), claims; examples & US 4551508 A	3, 4
Y	JP 2000-38430 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 08 February 2000 (08.02.2000), claims; examples (Family: none)	3, 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
18 October, 2011 (18.10.11)Date of mailing of the international search report
01 November, 2011 (01.11.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067771

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 2004-277624 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 07 October 2004 (07.10.2004), claims; examples (Family: none)	3, 4
Y	JP 4-323214 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 November 1992 (12.11.1992), claims; examples (Family: none)	3, 4
Y	JP 9-291127 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 11 November 1997 (11.11.1997), claims; examples (Family: none)	3, 4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/20(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. C08G59/00-59/72, C08G4/00-16/06

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 Y	JP 5-287052 A（大日本インキ化学工業株式会社）1993. 11. 02, 【特許請求の範囲】、【0005】、【0016】－【0018】、実施例（ファミリーなし）	1, 2, 5 3, 4
Y	JP 59-230017 A（工業技術院長）1984. 12. 24, 特許請求の範囲、実施例 & US 4551508 A	3, 4
Y	JP 2000-38430 A（日本化薬株式会社）2000. 02. 08, 【特許請求の範囲】、実施例（ファミリーなし）	3, 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

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 1 . 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）

赤澤 高之

4 J

4 0 4 9

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

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 2004-277624 A (住友ベークライト株式会社) 2004. 10. 07, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 4-323214 A (日本化薬株式会社) 1992. 11. 12, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 9-291127 A (日本化薬株式会社) 1997. 11. 11, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	3, 4