

(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2016-190891

(P2016-190891A)

(43) 公開日 平成28年11月10日(2016.11.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08G 61/02 (2006.01)	C08G 61/02	4 F 072
C08G 59/06 (2006.01)	C08G 59/06	4 J 002
C08L 63/00 (2006.01)	C08L 63/00	C 4 J 032
C08K 3/00 (2006.01)	C08K 3/00	4 J 036
C08J 5/24 (2006.01)	C08J 5/24	C F C

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-70084 (P2015-70084)	(71) 出願人	000006644 新日鐵住金化学株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成27年3月30日 (2015.3.30)	(74) 代理人	100132230 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	100082739 弁理士 成瀬 勝夫
		(74) 代理人	100087343 弁理士 中村 智廣

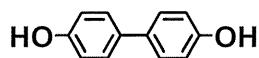
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多価ヒドロキシ樹脂、エポキシ樹脂、それらの製造方法、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

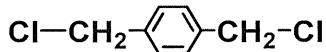
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高 T_g 、熱分解安定性、及び熱伝導性に優れる硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物の提供。

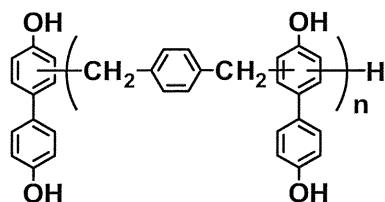
【解決手段】式(1)で表されるビフェノールと式(2)で表される芳香族架橋剤の反応生成物である式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂をエピクロルヒドリンと反応させて得られるエポキシ樹脂及びその組成物。



(1)



(2)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるビフェノール化合物と

【化1】



下記一般式(2)で表される芳香族架橋剤

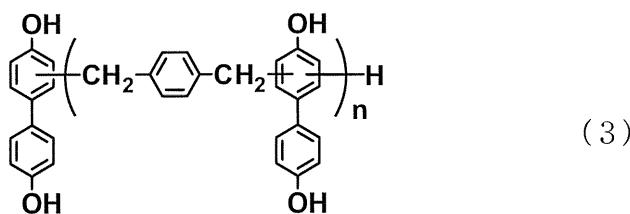
【化2】



10

とを反応させて得られることを特徴とする下記一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂。

【化3】



20

(ここで、nは0～20の数を示す。)

【請求項2】

請求項1に記載の多価ヒドロキシ樹脂(3)であって、全塩素量が10000ppm以下であることを特徴とする多価ヒドロキシ樹脂。

【請求項3】

一般式(1)で表されるビフェノール化合物と一般式(2)で表される芳香族架橋剤とを反応させて、一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂を製造するにあたり、上記反応を100～5000ppmの酸触媒の存在下で反応させて得られることを特徴とする請求項1又は2に記載の多価ヒドロキシ樹脂。

30

【請求項4】

上記一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂を製造するにあたり、上記一般式(1)で表されるビフェノール化合物と、上記一般式(2)で表される芳香族架橋剤とを、100～5000ppmの酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする請求項1に記載の多価ヒドロキシ樹脂の製造方法。

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の多価ヒドロキシ樹脂とエピクロルヒドリンを反応させて得られることを特徴とするエポキシ樹脂。

【請求項6】

請求項5に記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

40

【請求項7】

請求項6に記載のエポキシ樹脂組成物に更に無機充填材を必須成分として含有し、無機充填材の一部又は全部として、熱伝導率が20W/m·K以上の無機充填材を使用することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】

エポキシ樹脂組成物が、溶剤に溶解又は懸濁させた状態であることを特徴とする請求項6又は7に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】

50

請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を繊維状の基材と複合させたことを特徴とするプリプレグ。

【請求項 10】

請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させたことを特徴とするエポキシ樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高 T_g 性、熱分解安定性及び高熱伝導性に優れるエポキシ樹脂組成物、硬化物及びそれに使用されるエポキシ樹脂に関する。

10

【背景技術】

【0002】

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。その中で、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。

20

【0003】

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、高温が必要である。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があった。

【0004】

一方、特許文献 4、5 には、ビフェノールアラルキル型エポキシ樹脂及びその樹脂組成物が開示されており、耐熱性、耐湿性、機械的特性等に優れることが記載されているが、熱伝導性に着目したものではなかった。さらに、特許文献 6 には、ビフェノールアラルキル型エポキシ樹脂組成物が開示されており、低応力性、熱伝導性等に優れることが記載されているが、熱分解安定性に着目したものではなかった。さらに、特許文献 7 には、低分子量成分の含有量が規定されたビフェノールアラルキル型エポキシ樹脂が開示されており、溶剤溶解性、熱伝導性、熱分解安定性等に優れることが記載されているが、熱伝導性、熱分解安定性の発現において十分ではなかった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 7 - 90052 号公報

40

【特許文献 2】特開平 9 - 118673 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 323162 号公報

【特許文献 4】特開平 4 - 255714 号公報

【特許文献 5】特開平 10 - 292032 号公報

【特許文献 6】特開 2013 - 209503 号公報

【特許文献 7】特開 2015 - 3972 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

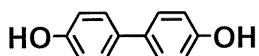
本発明の目的は、積層、成形、注型、接着等の用途において、高 T_g 性、熱分解安定性及び高熱伝導性等に優れた硬化物を与える電気・電子部品類の封止材料、高放熱シートや高放熱基板等の回路基板材料に有用なエポキシ樹脂組成物を提供すること、及びその硬化物を提供することにある。また、他の目的はこのエポキシ樹脂組成物に使用されるエポキシ樹脂を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記一般式(1)で表されるビフェノール化合物と

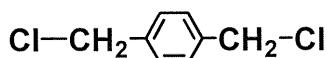
【化1】



(1)

下記一般式(2)で表される芳香族架橋剤

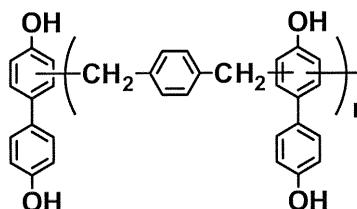
【化2】



(2)

とを反応させて得られることを特徴とする下記一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂である。

【化3】



(3)

(ここで、nは0～20の数を示す。)

【0008】

また、本発明は上記の多価ヒドロキシ樹脂(3)であって、全塩素量が10000 ppm以下であることを特徴とする多価ヒドロキシ樹脂である。

【0009】

また、本発明は一般式(1)で表されるビフェノール化合物と一般式(2)で表される芳香族架橋剤とを反応させて、一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂を製造するにあたり、上記反応を100～5000 ppmの酸触媒の存在下で反応させて得られることを特徴とする多価ヒドロキシ樹脂である。

【0010】

また、本発明は上記一般式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂を製造するにあたり、上記一般式(1)で表されるビフェノール化合物と、上記一般式(2)で表される芳香族架橋剤とを、100～5000 ppmの酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする上記多価ヒドロキシ樹脂の製造方法である。

【0011】

また、本発明は上記の多価ヒドロキシ樹脂とエピクロルヒドリンを反応させて得られることを特徴とするエポキシ樹脂である。

【0012】

さらに、本発明は上記のエポキシ樹脂、及び硬化剤を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。このエポキシ樹脂組成物は、無機充填材を必須成分として含むことができ、この場合の無機充填材の一部又は全部として、熱伝導率が20 W/m·K以上の無機充填材を使用することができる。また、このエポキシ樹脂組成物は、溶剤に溶解又は懸濁させた状態とすることにより用途が広がる。

10

20

40

50

【0013】

さらに、本発明は上記のエポキシ樹脂組成物を繊維状の基材と複合させたことを特徴とするプリプレグである。また、本発明は上記のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物である。

【発明の効果】

【0014】

本発明のエポキシ樹脂を配合したエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させれば、エポキシ樹脂硬化物とすることができる、この硬化物は高 T_g 性、熱分解安定性及び高熱伝導性等の点で優れたものを与え、電気・電子部品類の封止材料、高放熱シート、高放熱基板等の回路基板材料等の用途に好適に使用することが可能である。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、一般式(1)で表されるビフェノール化合物と一般式(2)で表される芳香族架橋剤との縮合反応により得られる多価ヒドロキシ樹脂である。本樹脂は、一般的によく知られているフェノールと一般式(2)で表される芳香族架橋剤との反応により得られるフェノールアラルキル樹脂の場合と比較して反応性に劣る。これは、ビフェノール化合物は結晶性が高く溶解性に劣るためであり、その結果として、樹脂中に塩素を含有する未反応成分が残存し易くなる。こうした塩素を含有する未反応成分を低減化するためには、酸触媒の存在下にて反応を行うことが好ましい。無触媒下においても反応は進行するが、塩素を含有する未反応成分が 10000 ppm 以上残存する。一方、酸触媒を用いた場合、160 以下の反応温度かつ 12 時間以内の反応時間にて、未反応成分を 10000 ppm 以下に低減化することが可能である。

20

【0016】

本発明の多価ヒドロキシ樹脂において、樹脂中に含有する全塩素量は 10000 ppm 以下が好ましい。全塩素量が多い場合、本多価ヒドロキシ樹脂をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂を用いて硬化させた硬化物において、ガラス転移点(T_g)の低下や熱分解安定性の低下を生じる。

【0017】

また、本発明の多価ヒドロキシ樹脂は、芳香族架橋剤として一般式(2)で表される p-キシリレンジクロライドを用いる。本架橋剤を用いて縮合反応を行った場合、p-キシリレンジコール類や p-キシリレンジアルコキシド類を用いて縮合反応を行った場合よりも、反応性が高いため、無触媒または触媒量を低減させて反応させることができる。ただし、無触媒よりも触媒を添加することが、塩素を含有する未反応成分を低減し、物性を向上させるために好ましい。本発明の多価ヒドロキシ樹脂は芳香族架橋剤として p-キシリレンジクロライドを用いた比較的温和な条件下での反応であることから、架橋剤のビフェノールに対する親電子付加反応の位置選択性が向上する傾向にあり、ビフェノールの水酸基に対して、オルト位に架橋剤が付加し易い。得られる樹脂の分子鎖の規則性が増加することで、本エポキシ樹脂を用いて硬化させた硬化物は、硬化物中の分子鎖の配向性が増加することとなり、高熱伝導性が発現され易くなるものと考えられる。

30

【0018】

多価ヒドロキシ樹脂を得る反応は、公知の無機酸、有機酸等の酸触媒の存在下に行う。このような酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、磷酸等の鉛酸や、ギ酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸や、活性白土、シリカ・アルミナ、ゼオライト等の固体酸などが挙げられる。

40

【0019】

用いる触媒量としては、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルと p-キシリレンジクロライドの合計重量に対して 100 ~ 5000 ppm であることが好ましい。さらに好ましい範囲は 100 ~ 1000 ppm である。これよりも触媒量が少ない場合、反応の促進効果が低く、反応時間が増大し、生産性が大幅に劣る。

50

【0020】

通常、この反応は10～250で1～20時間行う。さらに、反応の際に溶剤として、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジグライム、トリグライム等のアルコール類や、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物などを使用することがよく、これらの中でエチルセロソルブ、ジグライム、トリグライムなどが特に好ましい。反応終了後、得られた多価ヒドロキシ樹脂は、減圧留去、水洗又は貧溶剤中での再沈殿等の方法により溶剤を除去してもよいが、溶剤を残したままエポキシ化反応の原料として用いてよい。

【0021】

本発明のエポキシ樹脂は、上記多価ヒドロキシ樹脂とエピクロルヒドリンとを反応させることにより製造することができる。この反応は、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、多価ヒドロキシ樹脂を過剰のエピクロルヒドリンに溶解した後、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の存在下に50～150、好ましくは60～120で1～10時間反応させる方法が挙げられる。この際、アルカリ金属水酸化物の使用量は、多価ヒドロキシ化合物中の水酸基1モルに対し、0.8～1.2モル、好ましくは0.9～1.0モルである。これより少ないと全塩素の量が多くなり、これより多いとエポキシ樹脂合成の際のゲルの生成量が多くなり、水洗時のエマルジョンの生成を引き起こすとともに、収率の低下を招き好ましくない。また、エピクロルヒドリンは多価ヒドロキシ樹脂中の水酸基に対して過剰に用いられるが、通常多価ヒドロキシ化合物中の水酸基1モルに対し、1.5～15モル、好ましくは2～8モルである。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリンを留去し、残留物をトルエン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解し、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、一般式(1)で表されるエポキシ樹脂を得ることができる。なお、エポキシ化する際に、生成したエポキシ化合物のエポキシ基が開環、縮合してオリゴマー化したエポキシ化合物が少量副生する場合が、かかるエポキシ化合物が存在しても差し支えない。

【0022】

本発明のエポキシ樹脂の純度、特に全塩素量は、適用する電子部品の性能向上の観点から少ない方がよい。特に本発明では、芳香族架橋剤として式(2)で表されるp-キシリレンジクロライドを使用しながらも、反応条件を制御することによって、全塩素量を10000 ppm以下に低減させた多価ヒドロキシ樹脂から誘導されるエポキシ樹脂を用いて得られる硬化物において、高Tg性、熱分解安定性、熱伝導性が向上する。そのエポキシ樹脂の全塩素量の範囲は、好ましくは2000 ppm以下、さらに好ましくは1500 ppm以下である。なお、本発明でいう全塩素とは、以下の方法により測定された値をいう。すなわち、試料0.5 gをジオキサン30 mlに溶解後、0.1 N-KOH、25 mlを加え10分間加熱還流した後、室温まで冷却し、さらに80%アセトン水100 mlを加え、0.01 N-AgNO₃水溶液で電位差滴定を行い得られる値である。

【0023】

本発明のエポキシ樹脂の製造において、その全塩素量を低減化する場合、エポキシ化に用いる多価ヒドロキシ樹脂の全塩素量が低いほど好ましい。エポキシ樹脂の全塩素量を2000 ppm以下とする場合、用いる多価ヒドロキシ樹脂の全塩素量は15000 ppm以下であることが好ましく、さらにはエポキシ樹脂の全塩素量を1500 ppm以下とする場合、用いる多価ヒドロキシ樹脂の全塩素量は10000 ppm以下が好ましい。

【0024】

また、このエポキシ樹脂の軟化点又は融点は、エポキシ樹脂原料である多価ヒドロキシ樹脂を合成する際のビフェノール類と架橋剤のモル比を変えることにより容易に調整可能であるが、エポキシ樹脂組成物の混合処理する際の高融点成分の溶け残りによる物性低下を抑制する観点より、その軟化点又は融点は130以下が好ましく、さらに好ましくは120以下である。これより軟化点又は融点が高い場合、硬化性や耐熱性等の物性低下を生じる傾向にある。

10

20

30

40

50

【0025】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の本発明のエポキシ樹脂と、硬化剤を必須成分とする。有利には、これらと無機充填材を必須成分とする。

【0026】

本発明のエポキシ樹脂組成物に配合する硬化剤としては、半導体封止材等の高い電気絶縁性が要求される分野においては、多価フェノール類を硬化剤として用いることが好ましい。以下に、硬化剤の具体例を示す。

【0027】

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、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ビフェノール類、ナフタレンジオール類等の2価のフェノール類、更にはトリス-(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、ジシクロペニタジエン型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂等に代表される3価以上のフェノール類、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、カテコール、ナフタレンジオール類等の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、p-キシリレングリコールジメチルエーテル、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジメトキシメチルビフェニル類、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル類等の架橋剤との反応により合成される多価フェノール性化合物、フェノール類とビスクロロメチルビフェニル等から得られるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、ナフトール類とパラキシリレンジクロライド等から合成されるナフトールアラルキル樹脂類等が挙げられる。

10

20

30

【0028】

また、他の硬化剤成分も使用でき、例えば、ジアンジアミド、酸無水物類、芳香族及び脂肪族アミン類等が使用できる。本発明のエポキシ樹脂組成物には、これら硬化剤の1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0029】

硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基と硬化剤の官能基(多価フェノール類の場合は水酸基)との当量バランスを考慮して配合する。エポキシ樹脂及び硬化剤の当量比は、通常、0.2から5.0の範囲であり、好ましくは0.5から2.0の範囲であり、さらに好ましくは0.8~1.5の範囲である。これより大きくて小さくても、エポキシ樹脂組成物の硬化性が低下するとともに、硬化物の耐熱性、力学強度等が低下する。

40

【0030】

また、このエポキシ樹脂組成物中には、エポキシ樹脂成分として、一般式(1)で表されるエポキシ樹脂以外に別種のエポキシ樹脂を配合してもよい。この場合の別種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、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、レゾルシン、ナフタレンジオール類等の2価のフェノール類のエポキシ化物、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等の3価以上のフェノール類のエポキシ化物、ジシクロペニタジエンとフェノール類から得られる共縮合樹脂のエポキシ化物、クレゾール類とホルムアルデヒドとアルコキシ基置換ナフタレン類から得られる共縮合樹脂のエポキシ化物、フェノール類とパラキシリレンジクロライド等から得られるフェノールアラルキル樹脂のエポキシ化物、フェノール類とビスクロロメチルビフェニル等から得られるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、ナフトール類とパラキシリレンジクロライド等から合成されるナフトールアラルキル樹脂類のエポキシ化物等がある。これらのエポキシ樹脂は、1種又は

50

2種以上を混合して用いることができる。そして、エポキシ樹脂全体中の本発明のエポキシ樹脂の配合量は、50～100wt%、好ましくは60～100wt%の範囲であることがよく、別種のエポキシ樹脂の配合量は、0～40wt%の範囲であることが好ましい。

【0031】

更には、硬化物の応力を低減させる目的で、エポキシ樹脂組成物中に架橋弾性体を含有することもできる。架橋弾性体を配合すると、硬化物の熱衝撃テストにおけるパッケージクラックの発生を著しく少なくすることが可能である。

【0032】

架橋弾性体の含有量は、エポキシ樹脂100重量部に対し、3～30重量部の範囲がよいが、好ましくは5～20重量部であり、より好ましくは5～15重量部である。これより少ないと低弾性が十分に発揮されない。また反対にこれより多くなると、硬化物のTgが低くなるとともに、流動性が低くなり成形加工性に劣る傾向にある。

【0033】

架橋弾性体としては、公知のものを用いることができるが、エポキシ樹脂との相溶性向上の観点から、スチレン系ゴム、アクリル系ゴムを用いることが好ましい。

【0034】

無機充填材を配合する場合、無機充填材としては、例えば、球状あるいは、破碎状の溶融シリカ、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。無機充填材の形状には制限はないが、球状、破碎状、扁平状、纖維状等が使用でき、その粒径又は長径は1～1000μmの範囲が好ましい。プリプレグとする場合の纖維状基材の纖維長は、10mm以上であることが好ましく、これに配合される無機充填材の量は、10～70重量%の範囲であることが好ましい。

【0035】

無機充填材は、より高い熱伝導率を付与する目的で、熱伝導率が高いものほど好ましい。好ましくは20W/m・K以上、より好ましくは30W/m・K以上、さらに好ましくは50W/m・K以上である。そして、無機充填材の少なくとも一部、好ましくは50wt%以上が20W/m・K以上の熱伝導率を有する。そして、無機充填材全体としての平均の熱伝導率が、20W/m・K以上、30W/m・K以上、及び50W/m・K以上の順に好ましさが向上する。

【0036】

このような熱伝導率を有する無機充填材の例としては、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化チタン、酸化亜鉛、炭化タングステン、アルミナ、酸化マグネシウム等の無機粉末充填材等が挙げられる。

【0037】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記必須成分の他に、他の添加剤を加えることができる。

【0038】

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、エポキシ樹脂100重量部に対して、2～30重量部の範囲である。

【0039】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物には、顔料、難燃剤、搖変性付与剤、カップリング剤、流動性向上剤等の添加剤を配合できる。

【0040】

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。搖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

10

20

30

40

50

、有機ベントナイト系等を挙げることができる。

【0041】

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、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.2~5重量部の範囲である。

10

【0042】

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、-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、ステアリン酸カルシウム等の滑剤等を使用できる。

20

【0043】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、有機溶剤に一部又は全部を溶解させたワニス状態(ワニスという。)として有利に使用することができる。無機充填材等の溶剤不溶分を含む場合は、それを溶解させる必要はないが、懸濁状態にして、可級的に均一の溶液とすることが望ましい。樹脂組成物中のエポキシ樹脂は全部を溶解させることができが、本発明のエポキシ樹脂は、溶解性が優れ、保存状態において、固形分が析出しにくいという特徴を有する。ワニス中のエポキシ樹脂の一部が固形物となって分離すると、エポキシ樹脂硬化物の特性が劣るものとなる。

30

【0044】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、有利には樹脂分を溶剤に溶解させた状態の組成物(ワニス)とした後に、ガラスクロス、アラミド不織布、液晶ポリマー系のポリエステル不織布等の纖維状の基材に含浸させた後に溶剤除去を行うことにより、エポキシ樹脂組成物と纖維状の基材を複合化した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上記ワニスを塗布することにより積層物とすることができます。また、上記プリプレグを複数積層することにより、プリプレグと上記シート状物を積層することによっても、積層物とすることができます。

30

【0045】

本発明のエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させれば、エポキシ樹脂硬化物とすることができます、この硬化物は低吸湿性、高耐熱性、密着性、難燃性等の点で優れたものとなる。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、120~220の範囲である。

40

【実施例】

【0046】

エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及び硬化物の試験条件を次に示す。

1) エポキシ当量の測定

電位差滴定装置を用い、溶剤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。

50

【0047】

2) 軟化点

自動軟化点装置（明峰社製、ASP-M4SP）を用い、JIS-K-2207に従い環球法にて測定した。

【0048】

4) 溶融粘度

東亜工業株式会社製、ICLコーンプレート粘度計CV-1Sを用いて、150にて測定した。

【0049】

3) 全塩素

試料0.5gをジオキサン30m1に溶解後、0.1N-KOH、25m1を加え10分間加熱還流した後、室温まで冷却し、さらに80%アセトン水100m1を加え、0.01N-AgNO₃水溶液で電位差滴定を行うことにより測定した。

【0050】

4) ガラス転移点(Tg)

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/分の条件でTgを求めた。

【0051】

5) 重量保持率(wt%)

回転枠つき恒温器を用いて、250における1000時間後の試験片重量と加熱前の試験片重量との差から重量保持率(wt%)を求めた。

【0052】

6) 热伝導率

熱伝導率は、NETZSCH製LFA447型熱伝導率計を用いて非定常熱線法により測定した。

【0053】

以下、合成例、実施例及び比較例に基づき、本発明を具体的に説明する。

【0054】

実施例1

2Lの4口フラスコに、4,4'-ジヒドロキシビフェニル186g(1.0モル)、p-キシリレンジクロライド87.5g(0.5モル)、溶剤のジエチレングリコールジメチルエーテル273g、酸触媒としてp-トルエンスルホン酸1.37g(5000ppm)を仕込み160に昇温した。次に、160にて攪拌しながら12時間反応させた。続いて、減圧下にて溶剤を留去した。この多価ヒドロキシ樹脂の全塩素は7800ppmであった。得られた樹脂237gにエピクロルヒドリン185gを仕込み溶解させた。続いて、減圧下70にて49%水酸化ナトリウム水溶液163.3gを4時間かけて滴下し、この滴下中に還流留出した水とエピクロルヒドリンを分離槽で分離しエピクロルヒドリンは反応容器に戻し、水は系外に除いて反応した。反応終了後、濾過により生成した塩を除き、更に水洗したのちエピクロルヒドリンを留去し、エポキシ樹脂262gを得た(エポキシ樹脂A)。得られた樹脂のエポキシ当量は186g/eq.、軟化点は123、150における溶融粘度は0.33Pa·s、全塩素は1410ppmであった。

【0055】

実施例2

1Lの4口フラスコに、4,4'-ジヒドロキシビフェニル186g(1.0モル)、p-キシリレンジクロライド87.5g(0.5モル)、溶剤のジエチレングリコールジメチルエーテル273gを仕込み160に昇温した。次に、160にて攪拌しながら12時間反応させた。続いて、減圧下にて溶剤を留去した。この多価ヒドロキシ樹脂の全塩素は14300ppmであった。得られた樹脂237gにエピクロルヒドリン185gを仕込み溶解させた。続いて、減圧下70にて49%水酸化ナトリウム水溶液163.

10

20

30

40

50

3 g を 4 時間かけて滴下し、この滴下中に還流留出した水とエピクロルヒドリンを分離槽で分離しエピクロルヒドリンは反応容器に戻し、水は系外に除いて反応した。反応終了後、濾過により生成した塩を除き、更に水洗したのちエピクロルヒドリンを留去し、エポキシ樹脂 255 g を得た（エポキシ樹脂 B）。得られた樹脂のエポキシ当量は 189 g / eq.、軟化点は 120 、 150 における溶融粘度は 0.30 Pa · s、全塩素は 1950 ppm であった。

【0056】

比較例 1

2 L の 4 口フラスコに、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 186 g (1.0 モル)、p-キシリレングリコール 69 g (0.5 モル)、溶剤のジエチレングリコールジメチルエーテル 743 g、酸触媒として p-トルエンスルホン酸 2.55 g (10000 ppm) を仕込み 160 に昇温した。次に、160 にて攪拌しながら 3 時間反応させた。次に、減圧下にて溶剤を一部留去した。得られた樹脂 237 g にエピクロルヒドリン 740 g を仕込み溶解させた。続いて、減圧下 75 にて 49% 水酸化ナトリウム水溶液 150.8 g を 4 時間かけて滴下し、この滴下中に還流留出した水とエピクロルヒドリンを分離槽で分離しエピクロルヒドリンは反応容器に戻し、水は系外に除いて反応した。反応終了後、濾過により生成した塩を除き、更に水洗したのちエピクロルヒドリンを留去し、エポキシ樹脂 279 g を得た（エポキシ樹脂 C）。得られた樹脂のエポキシ当量は 185 g / eq. であった。軟化点は 125 、 150 における溶融粘度は 0.48 Pa · s であった。

【0057】

比較例 2

1 L の 4 口フラスコに、フェノール 94 g (1.0 モル)、p-キシリレンジクロライド 87.5 g (0.5 モル)、溶剤のジエチレングリコールジメチルエーテル 182 g を仕込み 160 に昇温した。次に、160 にて攪拌しながら 12 時間反応させた。続いて、減圧下にて溶剤及び未反応フェノールを留去した。この多価ヒドロキシ樹脂の全塩素は 80 ppm であった。得られた樹脂 100 g にエピクロルヒドリン 211 g を仕込み溶解させた。続いて、減圧下 70 にて 49% 水酸化ナトリウム水溶液 46.7 g を 4 時間かけて滴下し、この滴下中に還流留出した水とエピクロルヒドリンを分離槽で分離しエピクロルヒドリンは反応容器に戻し、水は系外に除いて反応した。反応終了後、濾過により生成した塩を除き、更に水洗したのちエピクロルヒドリンを留去し、エポキシ樹脂 112 g を得た（エポキシ樹脂 D）。得られた樹脂のエポキシ当量は 243 g / eq.、軟化点は 67 、 150 における溶融粘度は 0.28 Pa · s、全塩素は 830 ppm であった。

【0058】

実施例 3 ~ 4、比較例 3 ~ 5

上記の実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 で得られたエポキシ樹脂 A ~ D、硬化剤、無機充填材と硬化促進剤としてのトリフェニルホスフィンと、その他の添加剤を表 1 に示す配合割合で混練してエポキシ樹脂組成物を調製した。表中の数値は配合における重量部を示す。

【0059】

その他の使用した成分を次に示す。なお、PN は硬化剤、球状アルミナは無機充填材、カルナバワックスは離型剤、カーボンブラックは着色剤として使用した。

【0060】

エポキシ樹脂 E : o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量 200、軟化点 65 、新日鐵化学製）

PN ; フェノールノボラック (PSM-4261 (群栄化学製)、OH 当量 103、軟化点 82)

球状アルミナ : 製品名 ; DAW-100、電気化学工業株式会社製、熱伝導率 38 W / m · K

10

20

30

40

50

トリフェニルホスフィン：製品名；ホクコー TPP、北興化学工業株式会社製
 カルナバワックス：製品名；精製カルナバワックスNo.1、株式会社セラリカNODA
 製

カーボンブラック：製品名；MA-100、三菱化学株式会社製

【0061】

このエポキシ樹脂組成物を用いて175℃で成形し、更に175℃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1に示す。

【0062】

【表1】

10

	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4	比較例5
エポキシ樹脂A	100.0				
エポキシ樹脂B		100.0			
エポキシ樹脂C			100.0		
エポキシ樹脂D				100.0	
エポキシ樹脂E					100.0
PN	55.4	54.5	55.7	41.9	51.5
アルミナ	1398	1390	1401	1277	1364
硬化促進剤	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
カーボンブラック	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
カルナバワックス	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
T _g (℃)	203	195	196	132	176
重量保持率 (wt%)	97.3	93.3	96.9	96.0	91.7
熱伝導率	5.0	4.8	4.3	3.2	3.7

20

フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 隆之
千葉県袖ヶ浦市北袖11番地5 新日鉄住金化学株式会社内

(72)発明者 廣田 健
千葉県袖ヶ浦市北袖11番地5 新日鉄住金化学株式会社内

(72)発明者 大村 昌己
千葉県袖ヶ浦市北袖11番地5 新日鉄住金化学株式会社内

(72)発明者 山田 尚史
千葉県袖ヶ浦市北袖11番地5 新日鉄住金化学株式会社内

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB06 AB09 AB28 AB29 AD27 AE01 AE02 AE06
AE09 AE11 AE23 AG03 AL13
4J002 CC042 CC052 CD041 CE002 DE077 DE107 DE147 DE237 DF017 DJ017
DJ047 DJ057 EJ036 EL136 EN016 EN056 ET006 FA017 FA047 FA087
FD010 FD017 FD020 FD090 FD130 FD142 FD146 FD150 FD170 FD207
GQ01 HA02
4J032 CA04 CA16 CB01 CC01 CE03 CE17 CE22 CE24 CF01 CG06
CG07
4J036 AC01 AC03 AD07 AE05 DB05 DB06 DB15 DC06 DC10 DC31
FA03 FA04 FA05 FA06 FB07 FB08 HA12 JA12 JA08 JA11 KA01

【要約の続き】

(nは0~20の整数)

【選択図】なし