(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
2018年9月27日(27.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/173500 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/42 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C07D 307/60 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C07D 307/89 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/003362

(22) 国際出願日： 2018年2月1日(01.02.2018)

(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 2017-059123 2017年3月24日(24.03.2017) JP

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(DIC CORPORATION) [JP/JP]；〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：迫 雅樹(HAZAMA Masaki)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 佐藤 泰(SATOU Yutaka)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ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２０号 ＤＩＣ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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** ACTIVE ESTER COMPOSITION

(54) 発明の名称： 活性エステル組成物

(57) **Abstract:** Provided are: an active ester composition having high curability and exceptional properties such as dielectric properties, heat resistance, and moisture absorption resistance in the cured product; a cured product of the composition; and a semiconductor sealing material and a printed wiring board obtained using the composition. An active ester composition containing an active ester compound (A) and an acid anhydride (B) as essential components, the acid anhydride (B) having as an essential component a polyfunctional acid anhydride (B1) having two or more acid anhydride groups; a cured product of the composition; and a semiconductor sealing material and a printed wiring board obtained using the composition.

(57) 要約：硬化性が高く、かつ、硬化物における誘電特性や耐熱性、耐吸湿性等の諸性能に優れる活性エステル組成物、その硬化物、前記組成物を用いてなる半導体封止材料及びプリント配線基板を提供すること。活性エステル化合物（Ａ）と酸無水物（Ｂ）とを必須の成分として含有し、前記酸無水物（Ｂ）が酸無水物基を２つ以上有する多官能酸無水物（Ｂ１）を必須成分とする活性エステル組成物、その硬化物、前記組成物を用いてなる半導体封止材料及びプリント配線基板。

WO 2018/173500 A1

明　細　書

発明の名称 ： 活性エステル組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性が高く、かつ、硬化物における誘電特性や耐熱性、耐吸湿性等の諸性能に優れる活性エステル組成物、その硬化物、前記組成物を用いてなる半導体封止材料及びプリント配線基板に関する。

背景技術

[0002] 半導体や多層プリント基板等に用いられる絶縁材料の技術分野では、各種電子部材の薄型化や小型化に伴い、これらの市場動向に合わせた新たな樹脂材料の開発が求められている。具体的な要求性能としては、硬化物における耐熱性や耐吸湿性は勿論のこと、信号の高速化及び高周波数化対策として、硬化物における誘電率及び誘電正接値が低いこと、高温条件下での信頼性としてガラス転移温度（Ｔｇ）等の物性変化がないこと、薄型化に伴う反りや歪み対策として硬化収縮率や線膨張係数が低いこと等も重要である。

[0003] 硬化物における耐熱性や誘電特性、銅箔密着性等に優れる樹脂材料として、ジ（α－ナフチル）イソフタレートをエポキシ樹脂の硬化剤として用いる技術が知られている（下記特許文献１参照）。特許文献１に記載されたエポキシ樹脂組成物は、ジ（α－ナフチル）イソフタレートをエポキシ樹脂硬化剤として用いることにより、フェノールノボラック樹脂のような従来型のエポキシ樹脂硬化剤を用いた場合と比較して硬化物における誘電率や誘電正接の値は確かに低いものの、硬化性が低く、高温かつ長時間での硬化が必要であったため、工業的な利用に際して生産性の低下やエネルギーコストの面で課題を有していた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００３－８２０６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従って、本発明が解決しようとする課題は、硬化性が高く、かつ、硬化物における誘電特性や耐熱性、耐吸湿性等の諸性能に優れる活性エステル組成物、その硬化物、前記組成物を用いてなる半導体封止材料及びプリント配線基板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、活性エステル化物と酸無水物とを含有し、酸無水物として酸無水物基を２つ以上有する多官能酸無水物を用いた組成物は、硬化性が高く、かつ、硬化物における誘電特性や耐熱性、耐吸湿性等の諸性能に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 即ち、本発明は、活性エステル化合物（Ａ）と酸無水物（Ｂ）とを必須の成分として含有し、前記酸無水物（Ｂ）が酸無水物基を２つ以上有する多官能酸無水物（Ｂ１）を必須成分とする活性エステル組成物に関する。

[0008] 本発明は更に、前記活性エステル組成物と硬化剤とを含有する硬化性組成物に関する。

[0009] 本発明は更に、前記硬化性組成物の硬化物に関する。

[0010] 本発明は更に、前記硬化性組成物を用いてなる半導体封止材料に関する。

[0011] 本発明は更に、前記硬化性組成物を用いてなるプリント配線基板に関する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、硬化性が高く、かつ、硬化物における誘電特性や耐熱性、耐吸湿性等の諸性能に優れる活性エステル組成物、その硬化物、前記組成物を用いてなる半導体封止材料及びプリント配線基板を提供することができる。

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。

本発明の活性エステル組成物は、活性エステル化合物（Ａ）と酸無水物（Ｂ）とを必須の成分として含有し、前記酸無水物（Ｂ）が酸無水物基を２つ以上有する多官能酸無水物（Ｂ１）を必須成分とすることを特徴とする。

[0014] 前記活性エステル化合物（Ａ）は、分子構造中に芳香族ポリエステル構造を有する化合物であれば、その具体構造は問われない。また、その分子量も特に制限がなく、単分子量の化合物であってもよいし、分子量分布を有するオリゴマー或いはポリマーであってもよい。活性エステル化合物（Ａ）の具体例としては以下（Ａ１）～（Ａ４）のようなものが挙げられる。なお、これらはあくまでも活性エステル化合物（Ａ）の一例であって、本発明の活性エステル化合物（Ａ）はこれに限定されるものではない。また、活性エステル化合物（Ａ）は一種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。

活性エステル化合物（Ａ１）：分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）と芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）とのエステル化物

活性エステル化合物（Ａ２）：分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）と芳香族モノカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ４）とのエステル化物

活性エステル樹脂（Ａ３）：分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）、芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）及び分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）のエステル化物

活性エステル樹脂（Ａ４）：芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）、分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）及び芳香族モノカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ４）のエステル化物

[0015] 前記分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）の具体例としては、フェノール或いはフェノールの芳香核上に一つ乃至複数の置換

基を有するフェノール化合物、ナフトール或いはナフトールの芳香核上に一つ乃至複数の置換基を有するナフトール化合物、アントラセノール或いはアントラセノールの芳香核上に一つ乃至複数の置換基を有するアントラセノール化合物等が挙げられる。芳香核上の置換基は、例えば、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基等が挙げられる。前記脂肪族炭化水素基は直鎖型及び分岐型のいずれでもよく、構造中に不飽和結合を有していてもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等が挙げられる。前記アルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。前記アリール基は、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、及びこれらの芳香核上に前記脂肪族炭化水素基やアルコキシ基、ハロゲン原子等が置換した構造部位等が挙げられる。前記アリールオキシ基は、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、及びこれらの芳香核上に前記アルキル基やアルコキシ基、ハロゲン原子等が置換した構造部位等が挙げられる。前記アラルキル基は、ベンジル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、及びこれらの芳香核上に前記アルキル基やアルコキシ基、ハロゲン原子等が置換した構造部位等が挙げられる。前記分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）は一種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を併用して用いてもよい。

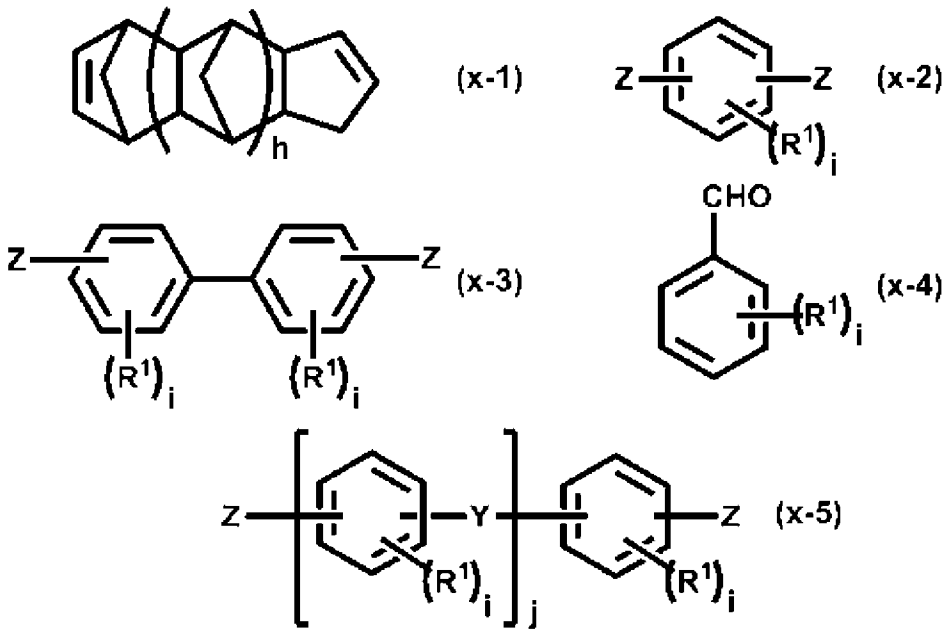
[0016] これらの中でも、誘電特性や耐熱性等の諸性能に優れる硬化物が得られることから、フェノール化合物又はナフトール化合物が好ましく、フェノール、ナフトール或いはこれらの芳香核上に前述の置換基を１つ又は２つ有する化合物がより好ましい。芳香核上の置換基としては炭素原子数１～６の脂肪族炭化水素基又はアラルキル基が好ましい。

[0017] 前記芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）は、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸；トリメリット酸等

のベンゼントリカルボン酸；ナフタレン－１，４－ジカルボン酸、ナフタレン－２，３－ジカルボン酸、ナフタレン－２，６－ジカルボン酸、ナフタレン－２，７－ジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸；これらの酸ハロゲン化物；これらの芳香核上に一つ乃至複数の置換基を有する化合物等が挙げられる。前記酸ハロゲン化物は、酸塩化物、酸臭化物、酸フッ化物、酸ヨウ化物等が挙げられる。また、芳香核上の置換基は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基等が挙げられ、其々の具体例は前述の通りである。前記芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）はそれぞれ単独で用いても良いし、２種類以上を併用しても良い。中でも、誘電特性や耐熱性等の諸性能に優れる硬化物が得られることから、イソフタル酸やテレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸又はその酸ハロゲン化物が好ましい。

[0018] 前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）は、例えば、各種の芳香族ポリヒドロキシ化合物や、前記分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）の一種乃至複数種を反応原料とするノボラック型樹脂、前記分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）の一種乃至複数種と下記構造式（ｘ－１）～（ｘ－５）

[0019] [化1]



［式中ｈは０又は１である。Ｒ[1]はそれぞれ独立して脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基の何れかであり、ｉは０又は１～４の整数である。Ｚはビニル基、ハロメチル基、ヒドロキシメチル基、アルキルオキシメチル基の何れかである。Ｙは炭素原子数１～４のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基の何れかである。ｊは１～４の整数である。］

の何れかで表される化合物（ｘ）とを必須の反応原料とする反応生成物等が挙げられる。

[0020] 前記各種の芳香族ポリヒドロキシ化合物は、例えば、ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼン、テトラヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン、トリヒドロキシアントラセン、テトラヒドロキシアントラセン、ビフェノール、テトラヒドロキシビフェニル、ビスフェノール等の他、これらの芳香核上に一つ乃至複数の置換基を有する化合物等が挙げられる。芳香核上の置換基は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基等が挙げられ、其々の具体例は前述の通りである。

[0021] 前記構造式（ｘ－１）～（ｘ－５）中のＲ[1]について、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基の具体例は前述の通りである。また、前記分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）と前記化合物（ｘ）との反応は、酸触媒条件下、８０～１８０℃程度の温度条件下で加熱撹拌する方法により行うことができる。

[0022] 前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）はそれぞれ単独で用いても良いし、２種類以上を併用しても良い。中でも、硬化性や硬化物における諸性能のバランスに優れることから、前記芳香族ジヒドロキシ化合物としてはジヒドロキシナフタレン又はその芳香核上に置換基を有する化合物が好ましく、アラルキル基を有するジヒドロキシナフタレン

がより好ましい。前記化合物（ａ１）の一種乃至複数種を反応原料とするノボラック型樹脂としては、化合物（ａ１）としてフェノール、ナフトール或いはこれらの芳香核上に炭素原子数１～６の脂肪族炭化水素基又はアラルキル基を１つ乃至２つ有する化合物を用いたノボラック型樹脂が好ましい。前記化合物（ａ１）と前記化合物（ｘ）とを必須の反応原料とする反応生成物としては、前記化合物（ａ１）としてフェノール、ナフトール或いはこれらの芳香核上に炭素原子数１～６の脂肪族炭化水素基又はアラルキル基を１つ又は２つ有する化合物を用い、かつ、前記化合物（ｘ）として（ｘ－１）～（ｘ－４）の何れかで表される化合物を用いたものが好ましい。

[0023] 前記芳香族モノカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ４）は、例えば、安息香酸やハロゲン化ベンゾイル、これらの芳香核上に前記アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基等が置換した化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、２種類以上を併用しても良い。

[0024] 前記活性エステル化合物（Ａ）は、例えば、アルカリ触媒の存在下、４０～６５℃程度の温度条件下で各反応原料を混合撹拌する方法により製造することができる。反応は必要に応じて有機溶媒中で行っても良い。また、反応終了後は水洗や再沈殿等により反応生成物を精製しても良い。

[0025] 前記アルカリ触媒は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、２種類以上を併用しても良い。また、３．０～３０％程度の水溶液として用いても良い。中でも、触媒能の高い水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましい。

[0026] 前記有機溶媒は、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溶媒、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溶媒、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、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が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、２種類以上の混合溶媒としても良い。

[0027] 各反応原料の反応割合は得られる活性エステル化合物（Ａ）の所望の物性等に応じて適宜調整されるが、特に好ましくは以下の通りである。

[0028] 前記活性エステル化合物（Ａ１）の製造において、前記分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）と前記芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）との反応割合は、目的の活性エステル化合物（Ａ１）を高収率で得られることから、前記芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）が有するカルボキシル基又は酸ハライド基の合計１モルに対し、前記分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）が０．９５～１．０５モルとなる割合であることが好ましい。

[0029] 前記活性エステル化合物（Ａ２）の製造において、前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）と前記芳香族モノカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ４）とのエステル化物との反応割合は、目的の活性エステル化合物（Ａ２）を高収率で得られることから、前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）が有するフェノール性水酸基の合計１モルに対し、前記芳香族モノカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ４）が０．９５～１．０５モルとなる割合であることが好ましい。

[0030] 前記活性エステル樹脂（Ａ３）の製造において、前記分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）、前記芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）及び前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）の反応割合は、前記分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）が有する水酸基のモル数と前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）が有する水酸基のモル数との割合が１０/９０～７５/２５となる割合であることが好ましく、２０/８０～６０/４０となる割合であることがより好ましい。また、前記芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）が有するカルボキシル

基又は酸ハライド基の合計１モルに対し、前記分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）と前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）とが有する水酸基の合計が０．９～１．１モルの範囲であることが好ましい。

[0031] 前記活性エステル化合物（Ａ３）の製造において、各原料の反応割合によっては、分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）と芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）とのエステル化物である活性エステル化合物（Ａ１）が一部生成してもよい。この場合、その含有量はエステル化合物（Ａ３）中の４０％未満であることが好ましく、０．５～３０％の範囲であることがより好ましい。

[0032] 活性エステル化合物（Ａ３）中の活性エステル化合物（Ａ１）の含有量は、下記条件で測定されるＧＰＣチャート図の面積比から算出される値である。

[0033] 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（示差屈折計）

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（５０μｌ）

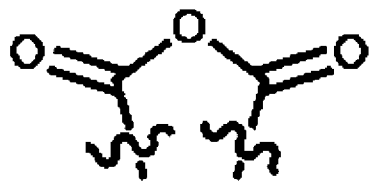
[0034] 前記活性エステル化合物（Ａ４）の製造において、前記芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）、前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）及び前記芳香族モノカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ４）の反応割合は、前記芳香族モノカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ４）が有するカルボキシル基又は酸ハライド基の合計１モルに対し、前記芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）が有するカルボキシル基又は酸ハライド基の合計との割合が０．５～５モルの範囲であることが好ましく、０．８～３モルの範囲であることがより好ましい。また、前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）が有する水酸基１モルに対し、前記芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）と前記芳香族モノカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ４）とが有するカルボキシル基又は酸ハライド基の合計が０．９～１．１の範囲であることが好ましい。

[0035] 前記活性エステル化合物（Ａ１）及び（Ａ２）は、１５０℃における溶融粘度が０．０１～５ｄＰａ・ｓの範囲であることが好ましい。なお、本発明において１５０℃における溶融粘度はＡＳＴＭ　Ｄ４２８７に準拠し、ＩＣＩ粘度計にて測定した値である。

[0036] 前記活性エステル樹脂（Ａ３）及び（Ａ４）は、ＪＩＳ　Ｋ７２３４に基づいて測定される軟化点が８０～２００℃の範囲であることが好ましく、８５～１８０℃の範囲であることがより好ましい。また、その官能基当量は、硬化性や硬化物における諸性能のバランスに優れることから１５０～３５０ｇ/当量の範囲であることが好ましい。なお、本発明において活性エステル樹脂中の官能基とは、活性エステル樹脂中のエステル結合部位とフェノール性水酸基とのことを言う。また、活性エステル樹脂の官能基当量は、反応原料の仕込み量から算出される値である。

[0037] 前記酸無水物（Ｂ）は、分子構造中に酸無水物基を一つ乃至複数有する化合物であれば、その具体構造は特に限定されず、多種多様な化合物を用いることができる。なお、本発明において酸無水物基とは下記構造式（３）で表される構造部位のことをいう。

[0038] [化2]



(3)

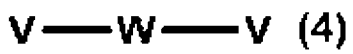
[0039] 前記酸無水物（Ｂ）は、単分子化合物であってもよいし、分子量分布を有するオリゴマー或いはポリマーであってもよい。本発明では単分子化合物、オリゴマー、ポリマーのいずれを用いてもよく、組成物の粘度を低減させる等の目的においては、単分子化合物を用いることが好ましく、硬化物における靱性や柔軟性を高める等の目的においてはオリゴマー或いはポリマーが好ましい。

[0040] 本発明では、前記酸無水物（Ｂ）として、酸無水物基を２つ以上有する多官能酸無水物（Ｂ１）を用いる。前述の通り、多官能酸無水物（Ｂ１）は単

分子化合物であってもよいし、分子量分布を有するオリゴマー或いはポリマーであってもよい。中でも、組成物粘度が低減でき、かつ、硬化物における諸物性に優れる活性エステル組成物となることから、前記多官能酸無水物（Ｂ１）として単分子化合物を用いることが好ましい。特に、多官能酸無水物（Ｂ１）における単分子化合物の割合が５０質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましい。

[0041] 前記多官能酸無水物（Ｂ１）のうち、単分子化合物の例としては、例えば、ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等の他、下記構造式（４）で表される化合物等が挙げられる。また、前記多官能酸無水物（Ｂ１）のうちオリゴマー或いはポリマーの例としては、スチレンと無水マレイン酸との共重合物等が挙げられる。

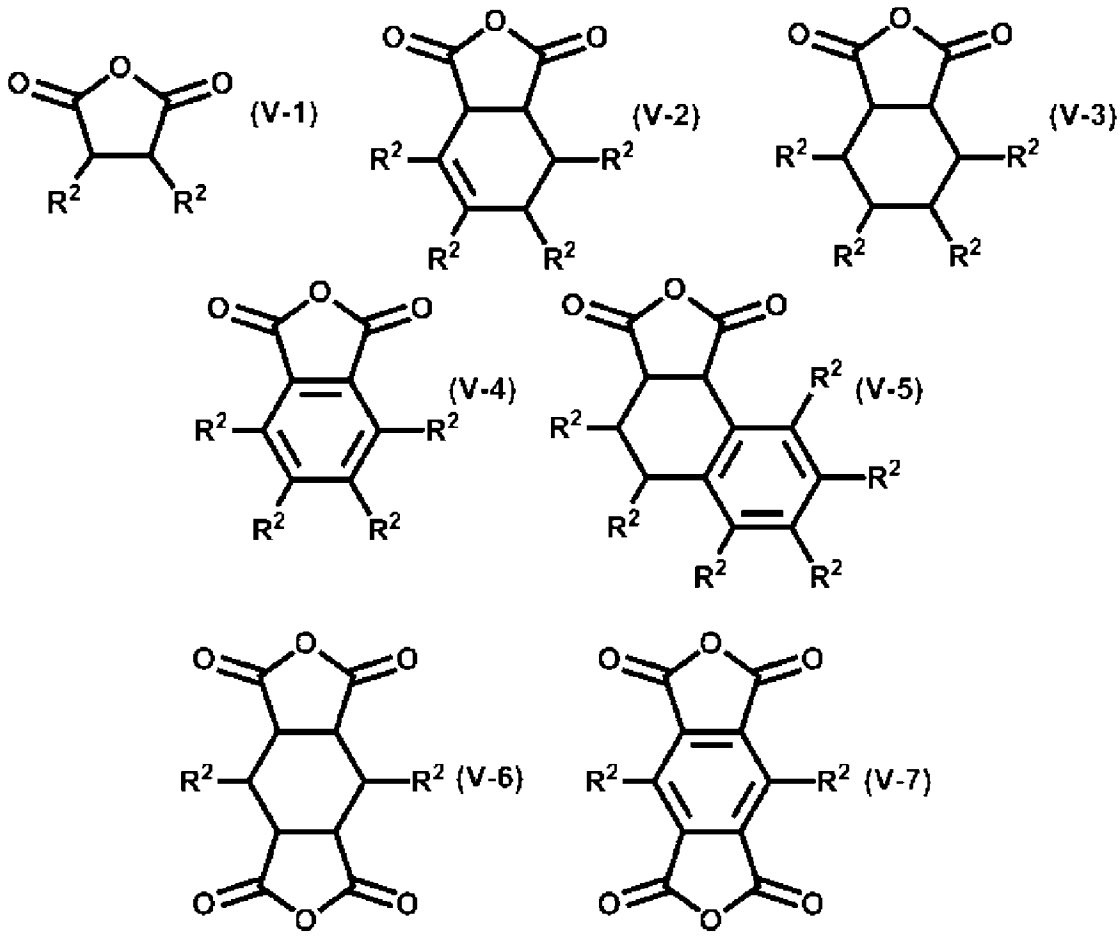
[0042] [化3]



［式中Ｖは下記構造式（Ｖ－１）～（Ｖ－７）の何れかで表される構造部位であり、Ｗは直接結合又は２価の連結基である。式中２つのＶはそれぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0043]

[化4]



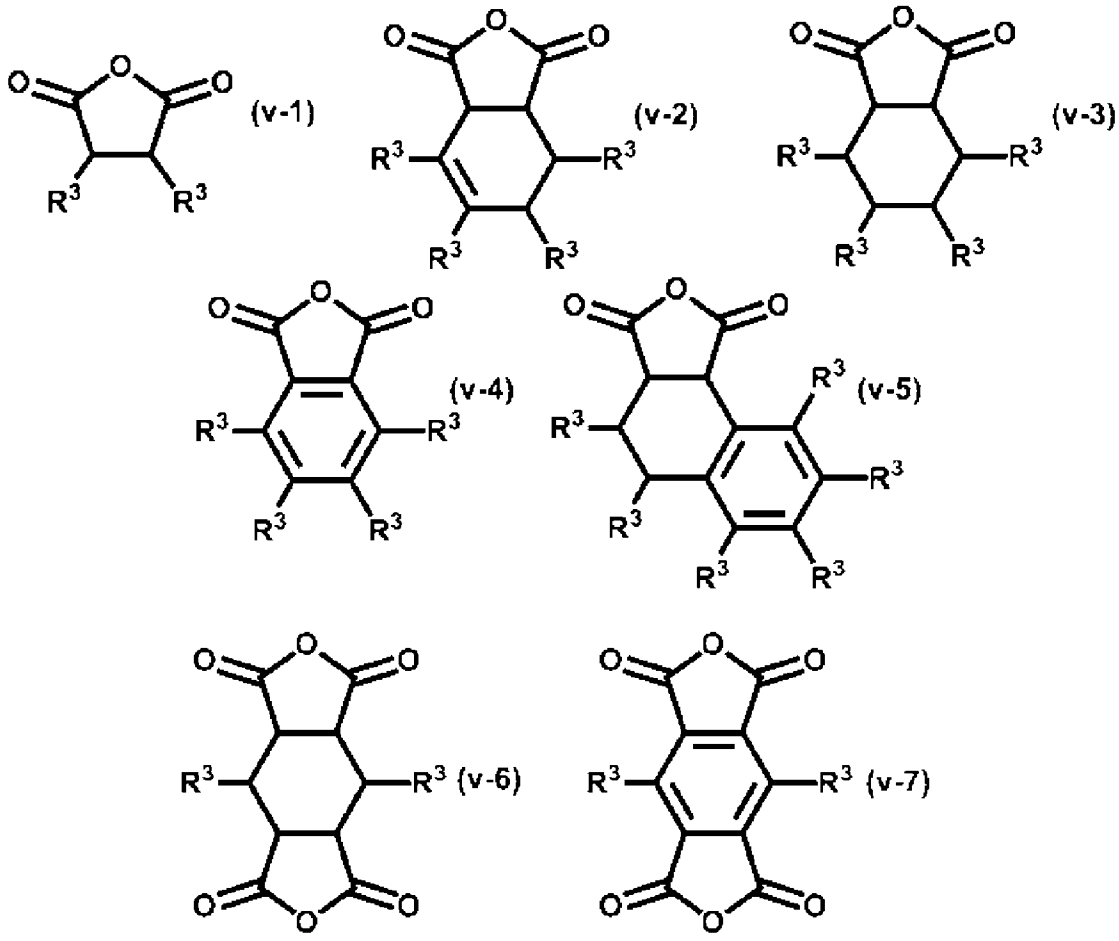
{式中Ｒ２はＷとの結合点或いはそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、ハロゲン原子の何れかである。構造式（Ｖ－２）及び構造式（Ｖ－５）中の酸無水物基の位置は固定されず、異性体であってもよい。}］

[0044] 前記Ｒ２の具体例としては、前記構造式（ｘ－１）～（ｘ－５）中のＲ１として例示したもの等が挙げられる。

[0045] 前記構造式（４）中のＷは直接結合又は２価の連結基であり、その具体構造は特に限定されず、所望の硬化物性能等に応じて適宜選択することができる。２価の連結基の一例としては、例えば、直鎖或いは分岐のアルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、及びこれらの組み合わせからなる構造部位等が挙げられる。Ｗがエステル結合を含む構造部位からなる化合物の例としては、例えば、下記構造式（ｖ－１）

～（ｖ－７）で表される化合物のうちＲ[3]の一つ乃至複数がカルボキシ基である化合物と、各種のポリオール化合物或いはそのアルキルエステル化物とを任意の割合で反応させて得られるもの等が挙げられる。前記ポリオール化合物は、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール化合物；ビフェノール、ビスフェノール等の芳香族ポリオール化合物；前記各種のポリオール化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性体等が挙げられる。

[0046] [化5]

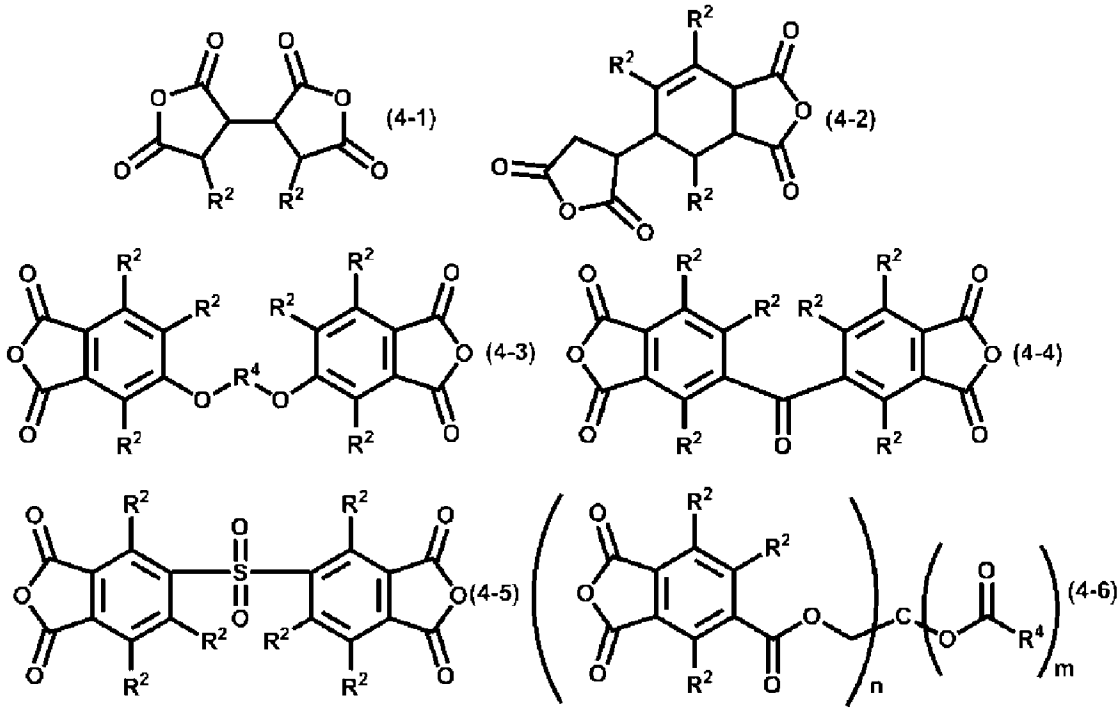


{式中Ｒ[3]はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、ア

リール基、アリールオキシ基、アラルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基の何れかである。構造式（ｖ－２）及び構造式（ｖ－５）中の酸無水物基の位置は固定されず、異性体であってもよい。｝］

[0047] 前記構造式（４）で表される化合物の中でも、硬化物における誘電特性や耐熱性、耐吸湿性等の諸物性に優れる活性エステル組成物となることから、Ｖが構造式（Ｖ－１）～（Ｖ－４）のいずれかで表されるものが好ましく、下記構造式（４－１）～（４－６）の何れかで表されるものが特に好ましい。

[0048] [化6]



（式中Ｒ^{2}はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、ハロゲン原子の何れかである。Ｒ^{4}は炭素原子数１～６の脂肪族炭化水素基である。ｍは０、１又は２、ｎは２～４の整数であり、ｍ＋ｎは２～４の整数である。）

[0049] 本発明では、前記酸無水物（Ｂ）として、酸無水物を１つ有する単官能酸無水物（Ｂ２）を前記多官能酸無水物（Ｂ１）と併用してもよい。単官能酸無水物（Ｂ２）は、例えば、前記構造式（ｖ－１）～（ｖ－７）においてＲ^{3}

が水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、ハロゲン原子の何れかである化合物等が挙げられる。単官能酸無水物（Ｂ２）を併用する場合には、本発明が奏する効果が十分に発揮されることから、前記酸無水物（Ｂ）中の前記多官能酸無水物（Ｂ１）の割合が５０質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることが特に好ましい。

[0050] 酸無水物（Ｂ）は、その融点が２５０℃以下であるものが好ましく、１３０～２４０℃の範囲であるものがより好ましい。

[0051] これら酸無水物（Ｂ）は市販の製品として入手することもできる。市販製品の一例としては、新日本理化株式会社のリカシッドシリーズや、ＤＩＣ株式会社のＥＰＩＣＬＯＮシリーズ等が挙げられる。

[0052] 本発明の活性エステル組成物において、前記活性エステル化合物（Ａ）と前記酸無水物（Ｂ）との配合割合は、所望の硬化性や硬化物の物性に応じて適宜調整されるが、特に、硬化性と硬化物物性とのバランスに優れることから、前記活性エステル化合物（Ａ）１００質量部に対し、前記酸無水物（Ｂ）を０．１～５００質量部の範囲で含有することが好ましく、１０～４００質量部の範囲で含有することがより好ましい。

[0053] 本発明の硬化性組成物は、前記活性エステル組成物と硬化剤とを含有する。前記硬化剤は本発明の活性エステル組成物と反応し得る化合物であれば良く、特に限定なく様々な化合物が利用できる。硬化剤の一例としては、例えば、エポキシ樹脂が挙げられる。前記エポキシ樹脂は、例えば、前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0054] 本発明の硬化性組成物において活性エステル組成物と硬化剤との配合割合は特に限定なく、所望の硬化物性能等に応じて適宜調整することができる。硬化剤としてエポキシ樹脂を用いる場合の配合の一例としては、エポキシ樹脂中のエポキシ基の合計１モルに対して、前記活性エステル組成物中の官能基の合計が０．７～１．５モルとなる割合であることが好ましい。なお、本

発明において活性エステル組成物中の官能基とは、活性エステル組成物中のエステル結合部位と酸無水物基とのことを言う。活性エステル組成物の官能基当量は、反応原料の仕込み量から算出される値である。また、酸無水物基１モルは１官能として計算する。

[0055] 本発明の硬化性組成物は、更に硬化促進剤を含有しても良い。前記硬化促進剤は、例えば、リン系化合物、第３級アミン、イミダゾール化合物、ピリジン化合物、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。中でも、硬化性、耐熱性、誘電特性、耐吸湿性等に優れる点から、リン系化合物ではトリフェニルホスフィン、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）、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、ピリジン化合物では４－ジメチルアミノピリジン、２－フェニルイミダゾールが好ましい。これら硬化促進剤の添加量は、硬化性組成物１００質量部中０．０１～１５質量％の範囲であることが好ましい。

[0056] 本発明の硬化性組成物は、更にその他の樹脂成分を含有しても良い。その他の樹脂成分は、例えば、前記前記分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）等のフェノール性水酸基含有化合物；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のアミン化合物；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のアミド化合物；ベンゾオキサジン化合物；シアン酸エステル樹脂；ビスマレイミド樹脂；スチレン－無水マレイン酸樹脂；ジアリルビスフェノールやトリアリルイソシアヌレートに代表されるアリル基含有樹脂；ポリリン酸エステルやリン酸エステル－カーボネート共重合体等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、２種類以上を併用しても良い。

[0057] これらその他の樹脂成分の配合割合は特に限定なく、所望の硬化物性能等に応じて適宜調整することができる。配合割合の一例としては、本発明の硬

化性組成物中１～５０質量％の範囲で用いることが好ましい。

[0058] 本発明の硬化性組成物は必要に応じて難燃剤、無機質充填材、シランカップリング剤、離型剤、顔料、乳化剤等の各種添加剤を含有しても良い。

[0059] 前記難燃剤は、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、リン酸アミド等の無機リン化合物；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、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド、１０－（２，５－ジヒドロオキシフェニル）－１０Ｈ－９－オキサ－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の有機リン化合物；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、フェノチアジン等の窒素系難燃剤；シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン樹脂等のシリコーン系難燃剤；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、低融点ガラス等の無機難燃剤等が挙げられる。これら難燃剤を用いる場合は、硬化性組成物中０．１～２０質量％の範囲であることが好ましい。

[0060] 前記無機質充填材は、例えば、本発明の硬化性組成物を半導体封止材料用途に用いる場合などに配合される。前記無機質充填材は、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。中でも、無機質充填材をより多く配合することが可能となることから、前記溶融シリカが好ましい。前記溶融シリカは破砕状、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、硬化性組成物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ことが好ましい。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組成物１００質量部中、０．５～９５

質量部の範囲で配合することが好ましい。

[0061] この他、本発明の硬化性組成物を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。

[0062] 本発明の活性エステル組成物及びこれを用いた硬化性組成物は、硬化性が高く、誘電特性や耐熱性、耐吸湿性等の硬化物諸物性に優れる特徴を有する。この他、汎用有機溶剤への溶解性や保存安定性等、樹脂材料に求められる一般的な要求性能も十分に高いものである。したがって、半導体封止材料やプリント配線基板、レジスト材料等の電子材料用途の他、塗料や接着剤、成型品等の用途にも広く利用することができる。

[0063] 本発明の硬化性組成物を半導体封止材料用途に用いる場合、一般には無機質充填材を配合することが好ましい。半導体封止材料は、例えば、押出機、ニーダー、ロール等を用いて配合物を混合して調製することができる。得られた半導体封止材料を用いて半導体パッケージを成型する方法は、例えば、該半導体封止材料を注型或いはトランスファー成形機、射出成型機などを用いて成形し、更に５０～２００℃の温度条件下で２～１０時間加熱する方法が挙げられ、このような方法により、成形物である半導体装置を得ることが出来る。

[0064] 本発明の硬化性組成物をプリント配線基板用途やビルドアップ接着フィルム用途に用いる場合、一般には有機溶剤を配合して希釈して用いることが好ましい。前記有機溶剤は、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る。有機溶剤の種類や配合量は硬化性組成物の使用環境に応じて適宜調整できるが、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、不揮発分が４０～８０質量％となる割合で使用することが好ましい。ビルドアップ接着フィルム用途では、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

溶剤、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溶剤、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、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、不揮発分が３０～６０質量％となる割合で使用することが好ましい。

[0065] また、本発明の硬化性組成物を用いてプリント配線基板を製造する方法は、例えば、硬化性組成物を補強基材に含浸し硬化させてプリプレグを得、これと銅箔とを重ねて加熱圧着させる方法が挙げられる。前記補強基材は、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。硬化性組成物の含浸量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。

実施例

[0066] 次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明する。実施例中の「部」及び「％」の記載は、特に断わりのない限り質量基準である。

[0067] 本実施例におけるＧＰＣ測定条件は以下の通りである。

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（示差屈折計）

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（５０μｌ）

[0068] 製造例１　活性エステル樹脂（Ａ３－１）の製造

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、撹拌器を取り付けたフラスコに、ジシクロペンタジエンとフェノールとの付加反応物（水酸基当量１６５ｇ/当量、軟化点８５℃）１６５ｇ、１－ナフトール１４４ｇ、及びトルエン１３１５ｇを仕込み、系内を減圧窒素置換しながら溶解させた。次いで、イソフタル酸クロライド２００ｇを仕込み、系内を減圧窒素置換しながら溶解させた。窒素ガスパージを施しながら、系内を６０℃以下に制御して、２０％水酸化ナトリウム水溶液４３４ｇを３時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま１時間撹拌を続けて反応させた。反応終了後、反応混合物を静置して分

液し、水層を取り除いた。残った有機層に水を加えて約１５分間撹拌混合した後、混合物を静置して分液し、水層を取り除いた。水層のｐＨが７になるまでこの操作を繰り返した後、加熱減圧条件下でトルエン等を留去し、活性エステル化合物（Ａ３－１）を得た。活性エステル化合物（Ａ１－１）の官能基当量は２１９ｇ/当量、ＪＩＳ　Ｋ７２３４に基づいて測定した軟化点は１３０℃であった。

[0069] 製造例２　活性エステル樹脂（Ａ３－２）の製造

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、撹拌器を取り付けたフラスコに、パラターシャリブチルフェノール２３４．３ｇ、トルエン５２．８ｇ、３７質量％ホルマリン水溶液５２．８ｇ、４９％水酸化ナトリウム４．８ｇを仕込んだ。撹拌しながら７５℃まで加熱し、同温度で１時間撹拌して反応させた。反応終了後、第１リン酸ソーダ７．１ｇを添加して中和し、トルエン３６３．２ｇを加え、水１２１．１ｇで３回洗浄した。加熱減圧条件下で乾燥させ、未反応のパラターシャリブチルフェノールとフェノール樹脂とを含む中間体（１）２３４．８質量部を得た。中間体（１）の水酸基当量は１５５ｇ/当量であった。

[0070] 温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、撹拌器を取り付けたフラスコに、イソフタル酸クロリド１４１．４ｇ、トルエン１０００ｇを仕込み、系内を減圧窒素置換しながら溶解させた。先で得た中間体（１）２１７ｇを仕込み、系内を減圧窒素置換しながら溶解させた。テトラブチルアンモニウムブロマイド０．４ｇを溶解させ、窒素ガスパージを施しながら系内を６０℃以下に制御して、２０％水酸化ナトリウム水溶液２８０ｇを３時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま１時間撹拌を続けて反応させた。反応終了後、反応混合物を静置して分液し、水層を取り除いた。有機層に水３０７．３ｇを加えて約１５分間撹拌混合した後、混合物を静置して分液し、水層を取り除いた。水層のｐＨが７になるまでこの操作を繰り返した後、加熱減圧条件下で乾燥させ、活性エステル樹脂（Ａ３－２）２９８．１ｇを得た。活性エステル樹脂（Ａ３－２）の官能基当量は２２０ｇ/当量、ＪＩＳ　Ｋ７２３４に基

づいて測定した軟化点は１３２℃であった。また、ＧＰＣチャート図から算出される活性エステル樹脂（Ａ３－２）中のビス（パラターシャリーブチルフェニル）イソフタレートの含有量は１０．１％であった。

[0071] 製造例３　活性エステル樹脂（Ａ３－３）の製造

温度計、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコにフェノール５６５ｇとベンズアルデヒド１０６ｇを仕込み、系内を減圧窒素置換しながら撹拌して溶解させた。次いで、パラトルエンスルホン酸５．７ｇを仕込み、１３５℃で３時間反応させた。反応終了後、１００℃まで冷却し、水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、１７０℃で残留フェノールを除去して中間体（２）を得た。中間体（２）の水酸基当量は１５０ｇ/当量であった。

[0072] 温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、撹拌器を取り付けたフラスコに、前記中間体（２）２２５ｇ、イソフタル酸クロリド１０２ｇ、塩化ベンゾイル７０ｇ、トルエン１０００ｇを仕込み、フラスコ内を減圧窒素置換しながら撹拌して溶解させた。テトラブチルアンモニウムブロマイド０．５ｇを添加し、窒素ガスパージを施しながら、系内を６０℃以下に制御して、２０％水酸化ナトリウム水溶液３２７ｇを３時間かけて滴下した。滴下終了後、更に１時間撹拌を続けた。反応終了後、静置して分液し、水層を取り除いた。残ったトルエン相に水３４０ｇを投入して約１５分間撹拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。水層のｐＨが７になるまでこの操作を繰り返した後、加熱減圧条件下で乾燥させて活性エステル樹脂（Ａ３－３）３４０ｇ得た。活性エステル樹脂（Ａ３－３）の官能基当量は２２８ｇ/当量、ＪＩＳ　Ｋ７２３４に基づいて測定した軟化点は１３９℃であった。

[0073] 製造例４　活性エステル化合物（Ａ１－１）の製造

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、撹拌器を取り付けたフラスコにイソフタル酸クロリド２０２．０ｇ、トルエン１２５０ｇを仕込み、系内を減圧窒素置換しながら溶解させた。次いで、１－ナフトール２８８．０ｇを仕込み、系内を減圧窒素置換しながら溶解させた。テトラブチルアンモニウムブロマイド０．６３ｇを加え、窒素ガスパージを施しながら、系内を６０℃

以下に制御して、２０％水酸化ナトリウム水溶液４００ｇを３時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま１時間撹拌を続けて反応させた。反応終了後、反応混合物を静置して分液し、水層を取り除いた。残った有機層に水を加えて約１５分間撹拌混合した後、混合物を静置して分液し、水層を取り除いた。水層のｐＨが７になるまでこの操作を繰り返した後、加熱減圧条件下で乾燥させて、活性エステル化合物（Ａ１－１）を得た。活活性エステル化合物（Ａ１－１）の溶融粘度は０．６ｄＰａ・ｓであった。

[0074] 製造例５　活性エステル化合物（Ａ１－２）の製造

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イソフタル酸クロリド２０２．０ｇ、トルエン１４００ｇを仕込み、系内を減圧窒素置換しながら溶解させた。次いで、オルトフェニルフェノール３４０．０ｇを仕込み、系内を減圧窒素置換しながら溶解させた。テトラブチルアンモニウムブロマイド０．７０ｇを加え、窒素ガスパージを施しながら、系内を６０℃以下に制御して、２０％水酸化ナトリウム水溶液４００ｇを３時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま１時間撹拌を続けて反応させた。反応終了後、反応混合物を静置して分液し、水層を取り除いた。残った有機層に水を加えて約１５分間撹拌混合した後、混合物を静置して分液し、水層を取り除いた。水層のｐＨが７になるまでこの操作を繰り返した後、加熱減圧条件下で乾燥させて、活性エステル化合物（Ａ１－２）を得た。活性エステル化合物（Ａ１－２）の溶融粘度は０．２ｄＰ．ｓであった。

[0075] 製造例６　多官能酸無水物（Ｂ１－１）の製造

冷却管、分留管、撹拌器を取り付けたフラスコに、３－メチル－４－シクロヘキセン－１・２－ジカルボン酸無水物（以下ＰＭＭＡと略する）４５８ｇ、無水マレイン酸５４２ｇを仕込んだ。２００℃まで加熱して４時間撹拌した。温度を２００℃に保ったまま、系内を１０ｍｍＨｇまで減圧し、未反応原料を回収した。反応容器に残った粗生成物２１５ｇにメチルイソブチルケトン６００ｇを加え、１１０℃まで加熱して溶解させた後、室温まで冷却して晶析させた。得られた結晶を常温で風乾し、目的の多官能酸無水物（Ｂ１

－１）を１２３ｇ得た。多官能酸無水物（Ｂ１－１）の融点は１６８℃であった。

[0076] この他、本願実施例及び比較例で用いた各化合物は以下の通り。

・多官能酸無水物（Ｂ１－２）：株式会社ダイセル製「ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物［ＢＴＤＡ］」、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

・単官能酸無水物（Ｂ２－１）：新日本理化株式会社製「リカシッド　ＭＨ－７００」、４－メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸の７/３（質量比）混合物

・エポキシ樹脂（１）：ＤＩＣ株式会社製「ＨＰ－７２００Ｈ」、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、エポキシ基当量は２７５ｇ/当量

・エポキシ樹脂（２）：ＤＩＣ株式会社製「Ｎ－６５５－ＥＸＰ－Ｓ」、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ基当量は２０２ｇ/当量

[0077] 実施例１～３及び比較例１

下記要領で硬化性組成物を調整し、各種評価試験を行った。結果を表１に示す。

[0078] 硬化性組成物（１）の製造

下記表１に示す割合で活性エステル樹脂と酸無水物とをフラスコ内に仕込み、窒素を吹き込みながら１７０℃まで加熱し撹拌した。１５０℃まで冷却した後、更にエポキシ樹脂とジメチルアミノピリジンとを配合して混合し、硬化性組成物（１）を得た。ジメチルアミノピリジンの添加量は、活性エステル化合物、酸無水物、エポキシ樹脂の合計質量に対し０．５質量％とした。

[0079] ガラス転移温度（Ｔｇ）の測定

硬化性組成物（１）を型枠へ入れ、プレス機を用いて１５０℃で１０分間成型した。型枠から成型物を取り出し、１７５℃で更に５時間硬化させた。硬化後の成形物を５ｍｍ×５４ｍｍ×２．４ｍｍのサイズに切り出し、これを試験片とした。

粘弾性測定装置（レオメトリック社製「固体粘弾性測定装置ＲＳＡＩＩ」）を用い、レクタンギュラーテンション法、周波数１Ｈｚ、昇温温度３℃／分の条件で、室温から２８０℃まで加熱した。弾性率変化が最大となる（ｔａｎδが最も大きい）温度をガラス転移温度として評価した。

[0080] 硬化性の評価

先のガラス転移温度（Ｔｇ）測定後の試験片を室温まで冷却した後、再度ガラス転移温度（Ｔｇ）測定を行った。一回目のガラス転移温度（Ｔｇ）測定値と２回目のガラス転移温度（Ｔｇ）測定値との差（ΔＴｇ）を算出し、以下の基準で評価した。ΔＴｇ値が大きいほど硬化性が低く、成形時に反応しきらなかった官能基が多く残存していたと考えられる。

Ａ：ΔＴｇが５℃以下である。

Ｂ：ΔＴｇが５℃を超える

[0081] 誘電率及び誘電正接の測定

先のガラス転移温度（Ｔｇ）測定と同様の装置及び条件で試験片を作成した。加熱真空乾燥後、２３℃、湿度５０％の室内に２４時間保管した試験片について、ＪＩＳ－Ｃ－６４８１に準拠し、アジレント・テクノロジー株式会社製インピーダンス・マテリアル・アナライザ「ＨＰ４２９１Ｂ」を用い、１ＧＨｚでの誘電率および誘電正接を測定した。

[0082] 硬化性組成物（２）の製造

下記表１に示す割合で活性エステル樹脂、酸無水物、エポキシ樹脂をフラスコに仕込んだ。メチルエチルケトンを全体の４０重量％になるように加え、窒素を吹き込みながら撹拌した。ゲルタイムが５～７分となるようにジメチルアミノピリジンを適量加え、硬化性組成物（２）を得た。

[0083] プリプレグの指触評価

硬化性組成物（２）を用いて下記条件でプリプレグを作成した。得られたプリプレグの指触評価を行った。プリプレグにべたつきやタック感があると、加工時の作業性や、プリプレグの保存安定性が低下する。

Ａ：べたつき或いはタック感がない

Ｂ：べたつき或いはタック感がある

（プリプレグ作成条件）

基材：日東紡績株式会社製ガラスクロス「#２１１６」（２１０×２８０ｍｍ）

乾燥条件：１６０℃で３分乾燥

[0084] 耐吸湿性の評価

硬化性組成物（２）を用いて下記条件で積層板を作成した。積層板を８５℃、８５％ＲＨの雰囲気下に１６８時間放置し、吸湿試験を行った。吸湿試験後の積層板を溶融させた半田浴に１０秒浸し、外観に変化がないものをＡ、ボイドの生成等が観測されたものはＢとして評価した。

（積層板作成条件）

基材：日東紡績株式会社製ガラスクロス「#２１１６」（２１０×２８０ｍｍ）

銅箔：ＪＸ日鉱日石金属株式会社製「ＪＴＣ箔」（１８μｍ）

プライ数：６

プリプレグ化条件：１６０℃

硬化条件：２００℃、４０ｋｇ／ｃｍ^{2}で１．５時間

成型後板厚：０．８ｍｍ

[0085]

[表1]

表１

		実施例１	実施例２	実施例３	比較例１
活性エステル樹脂(A3-1)	[質量部]	18.7			
活性エステル樹脂(A3-2)	[質量部]		18.8		29.2
活性エステル樹脂(A3-3)	[質量部]			22.6	
多官能酸無水物(B1-1)	[質量部]	18.7	18.8	22.6	
単官能酸無水物(B2-1)	[質量部]				9.7
エポキシ樹脂(1)	[質量部]	62.6	62.4	54.8	61.1
ジメチルアミノピリジン	[質量部]	適量※硬化性組成物(1),(2)の製造参照			
ガラス転移温度(Tg)	[℃]	207	215	205	171
硬化性(ΔTg)	[℃]	A	A	A	A
誘電率		2.8	2.7	2.8	2.9
誘電正接		0.011	0.010	0.013	0.020
プリプレグの指触評価		A	A	A	B
耐吸湿性		A	A	A	A

[0086] 実施例４～６及び比較例２

下記要領で硬化性組成物を調整し、各種評価試験を行った。結果を表２に示す。

[0087] 硬化性組成物（３）の製造

下記表２に示す割合で活性エステル化合物と酸無水物とをフラスコ内に仕込み、窒素を吹き込みながら１７０℃まで加熱し撹拌した。１５０℃まで冷却した後、その他の成分を配合して混合し、硬化性組成物（３）を得た。

[0088] 硬化性組成物の指触評価

常温条件下で硬化性組成物（３）の指触評価を行った。

Ａ：べたつき或いはタック感がない

Ｂ：べたつき或いはタック感がある

[0089] ガラス転移温度（Ｔｇ）の測定

硬化性組成物（３）を型枠へ入れ、プレス機を用いて１５０℃で１０分間成型した。型枠から成型物を取り出し、１７５℃で更に５時間硬化させた。硬化後の成形物を５ｍｍ×５４ｍｍ×２．４ｍｍのサイズに切り出し、これを試験片とした。

粘弾性測定装置（レオメトリック社製「固体粘弾性測定装置ＲＳＡＩＩ」）を用い、レクタンギュラーテンション法、周波数１Ｈｚ、昇温温度３℃／分の条件で、室温から２８０℃まで加熱した。弾性率変化が最大となる（ｔａｎδが最も大きい）温度をガラス転移温度として評価した。

[0090] 硬化性の評価

先のガラス転移温度（Ｔｇ）測定後の試験片を室温まで冷却した後、再度ガラス転移温度（Ｔｇ）測定を行った。一回目のガラス転移温度（Ｔｇ）測定値と２回目のガラス転移温度（Ｔｇ）測定値との差（ΔＴｇ）を算出し、以下の基準で評価した。ΔＴｇ値が大きいほど硬化性が低く、成形時に反応しきらなかった官能基が多く残存していたと考えられる。

Ａ：ΔＴｇが５℃以下である。

Ｂ：ΔＴｇが５℃を超える

[0091] 硬化性組成物（４）の製造

下記表２に示す割合で活性エステル化合物と酸無水物とをフラスコ内に仕込み、窒素を吹き込みながら１７０℃まで加熱し撹拌した。１５０℃まで冷却した後、エポキシ樹脂とジメチルアミノピリジンとを配合して混合し、硬化性組成物（４）を得た。

[0092] 誘電率及び誘電正接の測定

硬化性組成物（４）を用い、硬化性の評価と同様の方法で試験片を作成した。加熱真空乾燥後、２３℃、湿度５０％の室内に２４時間保管した試験片

について、ＪＩＳ－Ｃ－６４８１に準拠し、アジレント・テクノロジー株式会社製インピーダンス・マテリアル・アナライザ「ＨＰ４２９１Ｂ」を用い、１ＧＨｚでの誘電率および誘電正接を測定した。

[0093] [表2]

表２

		実施例４	実施例５	実施例６	比較例２
活性エステル化合物(A1-1)	[質量部]	35.6	36.8		37.0
活性エステル化合物(A1-2)	[質量部]			38.3	
多官能酸無水物(B1-1)	[質量部]	11.9		12.8	
多官能酸無水物(B1-2)	[質量部]		12.3		
単官能酸無水物(B2-1)	[質量部]				12.3
エポキシ樹脂(2)	[質量部]	52.5	50.9	48.9	50.7
ジメチルアミノピリジン	[質量部]	0.5	0.5	0.5	0.5
溶融シリカ	[質量部]	100	100	100	100
シランカップリング剤	[質量部]	0.5	0.5	0.5	0.5
カルナウバワックス	[質量部]	0.7	0.7	0.7	0.7
硬化性組成物の指触評価		A	A	A	B
ガラス転移温度(Tg)	[℃]	160	164	145	134
硬化性(ΔTg)	[℃]	A	A	A	A
誘電率		2.9	2.9	2.9	2.9
誘電正接		0.005	0.005	0.005	0.020

請求の範囲

[請求項1] 活性エステル化合物（Ａ）と酸無水物（Ｂ）とを必須の成分として含有し、前記酸無水物（Ｂ）が酸無水物基を２つ以上有する多官能酸無水物（Ｂ１）を必須成分とする活性エステル組成物。

[請求項2] 前記活性エステル化合物（Ａ）が、下記（Ａ１）～（Ａ４）の何れか一種類以上を必須とする請求項１記載の活性エステル組成物。

活性エステル化合物（Ａ１）：分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）と芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）とのエステル化物

活性エステル化合物（Ａ２）：分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）と芳香族モノカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ４）とのエステル化物

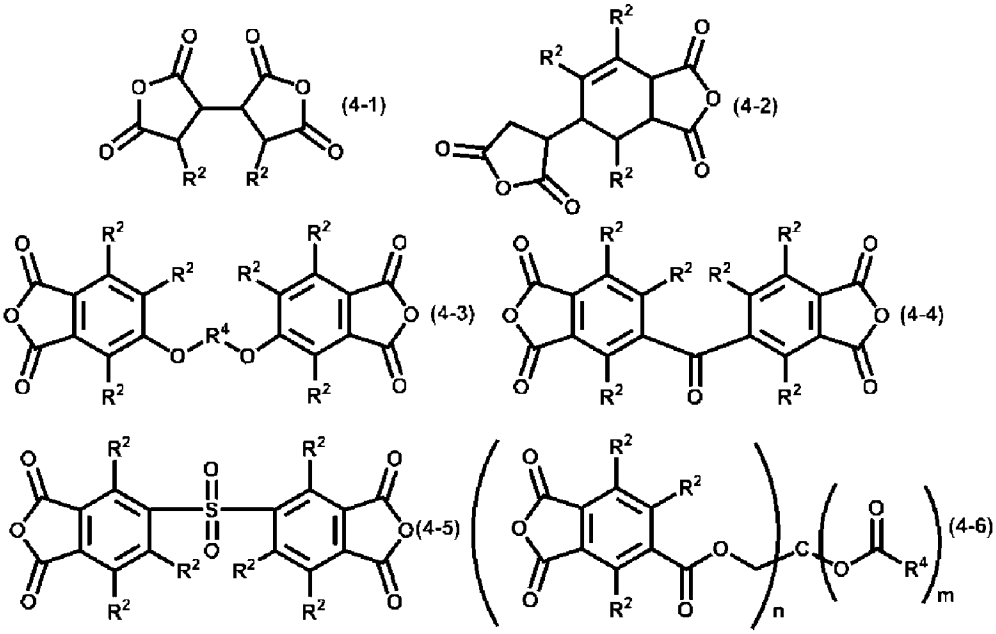
活性エステル樹脂（Ａ３）：分子構造中にフェノール性水酸基を一つ有する化合物（ａ１）、芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）及び分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）のエステル化物

活性エステル樹脂（Ａ４）：芳香族ポリカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ２）、分子構造中にフェノール性水酸基を２つ以上有する化合物（ａ３）及び芳香族モノカルボン酸又はその酸ハロゲン化物（ａ４）のエステル化物

[請求項3] 前記酸無水物（Ｂ）の５０質量％以上が前記多官能酸無水物（Ｂ１）である請求項１記載の活性エステル組成物。

[請求項4] 前記多官能酸無水物（Ｂ１）が、下記構造式（４－１）～（４－６）

[化1]



（式中Ｒ^{2}はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、ハロゲン原子の何れかである。Ｒ^{4}は炭素原子数１～６の脂肪族炭化水素基である。ｍは０、１又は２、ｎは２～４の整数であり、ｍ＋ｎは２～４の整数である。）

の何れかで表される化合物である請求項１記載の活性エステル組成物。

[請求項5] 前記活性エステル化合物（Ａ）１００質量部に対し、前記酸無水物（Ｂ）を０．１～５００質量部の範囲で含有する請求項１記載の活性エステル組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載の活性エステル組成物と硬化剤とを含有する硬化性組成物。

[請求項7] 請求項６記載の硬化性組成物の硬化物。

[請求項8] 請求項６記載の硬化性組成物を用いてなる半導体封止材料。

[請求項9] 請求項６記載の硬化性組成物を用いてなるプリント配線基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/003362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08G59/42(2006.01)i, C07D307/60(2006.01)i, C07D307/89(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H05K1/03(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)
Int. Cl. C08G59/42, C07D307/60, C07D307/89, C08L63/00, H01L23/29, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	エポキシ樹脂協会創設30周年記念出版編集委員会 編, 総説 エポキシ樹脂 基礎編1, 初版, エポキシ樹脂技術協会, 19 November 2003, pp. 156-174, pp. 235-236, non-official translation (EPOXY RESIN SOCIETY 30TH ANNIVERSARY PUBLISHING AND EDITORIAL COMMITTEE ed. Review of Epoxy Resins, Fundamentals 1. First Edition. Japan Society of Epoxy Resin Technology, 19 November 2003)	1, 3-9 2
A	島崎昭夫, 有機酸無水物硬化エポキシ樹脂の硬化過程での化学的変化, 工業化学雑誌, 1964, vol. 67, no. 8, pp. 1304-1309 (SHIMAZAKI, Akio. Chemical Changes of Practical Epoxy Resin during Cure with Organic Acid Anhydride Hardener. The Journal of the Chemical Society of Japan, Industrial Chemistry Section)	1-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
06.03.2018	20.03.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/003362

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	谷口利久雄, エポキシ樹脂の硬化剤, 高分子, 1959, vol. 8, no. 11, pp. 615-619, non-official translation (TANIGUCHI, Rikuo. Epoxy Resin Curing Agents. Polymers.)	1-9
A	藤本恒一,吉澤正和, 低吸水,低誘電正接指向新規エポキシ樹脂硬化剤の開発, 第19回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, 2005, pp. 203-204 (FUJIMOTO, Koichi, YOSHIZAWA, Masakazu. Development of new epoxy resin hardeners for low water absorption and low dissipation factor. Proceedings of the 19th Meeting of the Japan Institute of Electronics Packaging)	1-9
A	中村茂夫, 活性エステルによるエポキシ樹脂の硬化反応と硬化樹脂の物性, 日本接着学会誌, 01 September 1997, vol. 33, no. 9, pp. 358-365 (NAKAMURA, Shigeo. Curing of Epoxy Resins with Active Esters and Properties of Cured Resins. Journal of the Adhesion Society of Japan)	1-9
A	玉祖健一ほか, リン酸エステルとエポキシ樹脂の反応と硬化反応への応用, ネットワークポリマー, 10 May 2016, vol. 37, no. 3, pp. 108-115 (TAMASO, Kenichi et al. Reaction of Phosphate Esters and Epoxy Resins and Its Application to Crosslinking Reaction. Journal of Network Polymer, Japan)	1-9
Y A	JP 2003-261650 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 19 September 2003, paragraphs [0001]-[0003], [0004], [0007], [0036] (Family: none)	2 1-9
Y	JP 2011-74120 A (DIC CORP.) 14 April 2011, paragraphs [0001]-[0003], [0084], [0085] (Family: none)	2
Y A	JP 2016-98321 A (DIC CORP.) 30 May 2016, paragraphs [0001], [0002], [0034], [0113], [0195], [0196] (Family: none)	2 1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/003362

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-36406 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 14 March 1980, claims, application examples 1, 2 & US 4271079 A, claims, examples 2, 4 & EP 000099645 A1	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００３３６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/42(2006.01)i, C07D307/60(2006.01)i, C07D307/89(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H05K1/03(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/42, C07D307/60, C07D307/89, C08L63/00, H01L23/29, H05K1/03

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

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	エポキシ樹脂協会創設30周年記念出版編集委員会 編，総説 エポキシ樹脂 基礎編Ｉ，初版，エポキシ樹脂技術協会，2003.11.19，156-174頁，235-236頁	1，3-9 2
A	島崎昭夫，有機酸無水物硬化エポキシ樹脂の硬化過程での化学的変化，工業化学雑誌，1964，67巻，8号，1304-1309頁	1-9
A	谷口利久雄，エポキシ樹脂の硬化剤，高分子，1959，8巻，11号，615-619頁	1-9

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．０３．２０１８	２０．０３．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｊ　２９２８
加藤　幹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
A	藤本恒一，吉澤正和，低吸水、低誘電正接指向新規エポキシ樹脂硬化剤の開発，第19回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集，2005，203-204頁	1-9
A	中村茂夫，活性エステルによるエポキシ樹脂の硬化反応と硬化樹脂の物性，日本接着学会誌，1997.09.01，Vol.33，No.9，358-365頁	1-9
A	玉祖健一ほか，リン酸エステルとエポキシ樹脂の反応と硬化反応への応用，ネットワークポリマー，2016.05.10，Vol.37,No.3，108-115頁	1-9
Y A	JP 2003-261650 A（大日本インキ化学工業株式会社）2003.09.19，0001-0003，0004，0007，0036（ファミリーなし）	2 1-9
Y	JP 2011-74120 A (DIC株式会社) 2011.04.14，0001-0003，0084，0085（ファミリーなし）	2
Y A	JP 2016-98321 A（DIC株式会社）2016.05.30，0001-0002，0034，0113，0195-0196（ファミリーなし）	2 1-9
A	JP 55-36406 A（大日本インキ化学工業株式会社）1980.03.14，特許請求の範囲，応用例1及び2 & US 4271079 A(Claim，Example2&4) & EP 0009645 A1	1-9