

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6362558号
(P6362558)

(45) 発行日 平成30年7月25日 (2018. 7. 25)

(24) 登録日 平成30年7月6日 (2018. 7. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 307/89 (2006. 01)

C O 7 D 307/89

C S P Z

C O 8 J 5/24 (2006. 01)

C O 8 J 5/24

C F C

C O 8 G 59/42 (2006. 01)

C O 8 G 59/42

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2015-40922 (P2015-40922)
 (22) 出願日 平成27年3月3日 (2015. 3. 3)
 (65) 公開番号 特開2015-231980 (P2015-231980A)
 (43) 公開日 平成27年12月24日 (2015. 12. 24)
 審査請求日 平成29年9月11日 (2017. 9. 11)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-99793 (P2014-99793)
 (32) 優先日 平成26年5月13日 (2014. 5. 13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号
 (72) 発明者 古江 誠
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社内
 (72) 発明者 栗橋 透
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社内
 (72) 発明者 清柳 典子
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社内

審査官 三木 寛

最終頁に続く

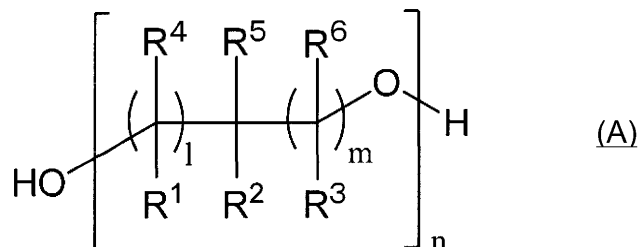
(54) 【発明の名称】 多官能酸無水物及び熱硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (A)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、水酸基、炭素数1～11の炭化水素基、もしくは炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を表し、 R^2 は水酸基、もしくは炭素数1～4のヒドロキシアルキルを表す。1は0～11、mとnはそれぞれ1～11の整数を表す。)で表される一分子中に少なくとも3つの水酸基を含有する多価アルコール(A)と無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドとを反応させて得られる多官能酸無水物。

【請求項2】

請求項1に記載の多価アルコール(A)にアルキレンオキサイド、オキセタン、テトラヒ

ドロフラン、テトラヒドロピラン、アセトラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン、パレロラクトン、及びカプロラクトンからなる群より選ばれる 1 以上を反応させて得られる多価アルコール (B) に無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドを反応させて得られる多官能酸無水物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の多価アルコール (A) または請求項 2 に記載の多価アルコール (B) の R^1 、 R^2 が炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキルである多価アルコールと無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドと反応させて得られる多官能酸無水物。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載の多官能酸無水物を含む封止材料。

【請求項 5】

一分子中に少なくとも 1 つのエポキシ基を有する化合物と請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の多官能酸無水物を含む熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の熱硬化性樹脂組成物を半硬化状態で形状を付与したプリプレグ。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の熱硬化性樹脂組成物からなる封止材料。

【請求項 8】

請求項 5 に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化せしめた硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多官能酸無水物、該多官能酸無水物を含む硬化性樹脂組成物、及びその硬化物に関する。本発明の硬化物は、透明性、耐熱性、強靱性、耐着色性に優れた特性を有する。

【背景技術】

【0002】

封止材料とは、部品を密封することにより、外部環境から遮断し保護するものであり、硬化剤も含む熱硬化性樹脂組成物が広く用いられている。酸無水物は、高熱安定性や透明性、良好な電気特性または耐薬品性などと共に、縮合体の形成や反応性の良さなど、架橋剤、縮合剤等として優れた性能を備えており、高分子製造原材料として広く使用されている。また酸無水物はエポキシ樹脂の硬化剤としても使用できることが知られている。

【0003】

エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物は、耐熱性に優れた樹脂として、幅広い分野で利用されている。近年、該組成物はオプトエレクトロニクス関連分野における利用が注目されている。特に近年の高度情報化に伴い、膨大な情報を円滑に伝送、処理するために、従来の電気配線による信号伝送に変わり、光信号を生かした技術が開発されていく中で、光導波路、青色 LED、および光半導体等の光学部品の分野においては透明性、強靱性および耐熱性に優れた硬化物を与える樹脂組成物の開発が望まれている。

【0004】

エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物における酸無水物としては、芳香族酸無水物および脂環式酸無水物がよく知られている。芳香族酸無水物の使用例としては、例えば、特許文献 1 の酸三無水物が挙げられる。しかし、この化合物は芳香族由来の着色、および短波長の光を吸収しやすくなることにより、透明性および耐着色性が十分ではない。また、脂環式酸無水物の使用例としては、例えば、特許文献 2 のトリシクロ環を有するテトラカルボン酸二無水物およびポリエステル酸無水物、特許文献 3 のエステル基を有するテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。これらの硬化物は高い透明性を与えるが、芳香族酸無水物と比べ骨格が柔軟であり、さらに二官能であることから同じく耐熱性が十分でない。また、特許文献 4 のイソシアヌレート化合物は三官能であるが、イソシアヌレート由来

10

20

30

40

50

の着色により与える硬化物の透明性が十分ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平3-059031号公報

【特許文献2】特開2005-320383号公報

【特許文献3】特開2007-284414号公報

【特許文献4】特開2012-025670号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明は、強靱性、耐熱性、透明性、耐着色性に優れる硬化物を与える多官能酸無水物、及び、該多官能酸無水物を含む熱硬化性樹脂組成物を得ることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、少なくとも一分子中に3つの水酸基を有する多価アルコールと核水添無水トリメリット酸ハライド及び無水トリメリット酸ハライドを反応させて得られる化合物が、より高い光学特性を維持しながら、強靱性や耐熱性、耐着色性を有する硬化物を与えることを見出し、本発明に至った。

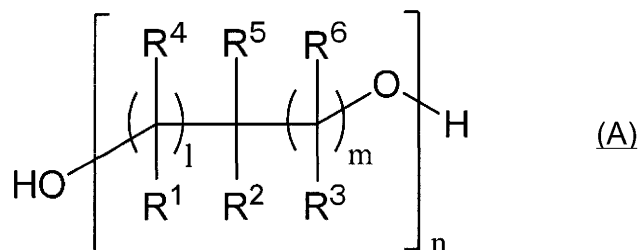
【0008】

20

即ち、本発明は、下記一般式(A)

【0009】

【化1】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、水酸基、炭素数1～11の炭化水素基、もしくは炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を表し、 R^2 は水酸基、もしくは炭素数1～4のヒドロキシアルキルを表す。1は0～11、mとnはそれぞれ1～11の整数を表す。)で表される一分子中に少なくとも3つの水酸基を含有する多価アルコール(A)と無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドとを反応させて得られる多官能酸無水物に関する。

【0010】

さらに、前記多価アルコール(A)にアルキレンオキサイド、環状エーテル、及び環状エステルからなる群より選ばれる1以上を反応させて得られる多価アルコール(B)に無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドとを反応させて得られる多官能酸無水物に関する。

40

【0011】

さらに、前記多価アルコール(A)または(B)の R^1 、 R^2 が炭素数1～4のヒドロキシアルキルである多価アルコールと無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドとを反応させて得られる多官能酸無水物に関する。

【0012】

さらに、前記多価アルコール(A)または(B)が3～6つの水酸基を有する多価アルコールである多官能酸無水物に関する。

50

【 0 0 1 3 】

さらに、前記多官能酸無水物を含む封止材料に関する。

【 0 0 1 4 】

さらに、一分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物と前記多官能酸無水物を含む熱硬化性樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 5 】

さらに、粒子（C - 1）を含む前記熱硬化性樹脂組成物に関する。

粒子（C - 1）が無機粒子である前記熱硬化性樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 6 】

さらに、繊維（C - 2）を含む前記熱硬化性樹脂組成物に関する。

繊維（C - 2）がガラス繊維である前記熱硬化性樹脂組成物に関する。

繊維（C - 2）がガラス繊維を紡糸し、さらに織製してなるガラスクロスである前記熱硬化性樹脂組成物に関する。

10

【 0 0 1 7 】

さらに、前記熱硬化性樹脂組成物を半硬化状態で形状を付与したプリプレグに関する。

【 0 0 1 8 】

さらに、硬化後の熱硬化性樹脂と粒子（C - 1）または繊維（C - 2）の光学的屈折率の差が、0.005以下であることを特徴とする前記熱硬化性樹脂硬化物に関する。

【 0 0 1 9 】

さらに、前記熱硬化性樹脂組成物を硬化せしめた硬化物に関する。

20

【 0 0 2 0 】

さらに、前記熱硬化性樹脂組成物からなる封止材料に関する。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本発明の多官能酸無水物はエポキシ樹脂の硬化剤として利用できる。本発明の硬化物は透明性や強靱性、耐熱性、耐着色性に優れており、土木建築用の塗料やFRP、そして、プリント配線板・半導体分野等における塗料、レジストインキ、接着剤、シール剤、封止剤（封止材料）などの電気電子材料、更には高い透明性が要求されるLED封止剤や光導波路、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ、携帯機器などの表示装置や太陽電池などに適している。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 2 】

【 図 1 】 実施例 1 - 1 で得られた多官能酸無水物の、¹H-NMRスペクトルチャートである。

【 発明を実施するための形態 】

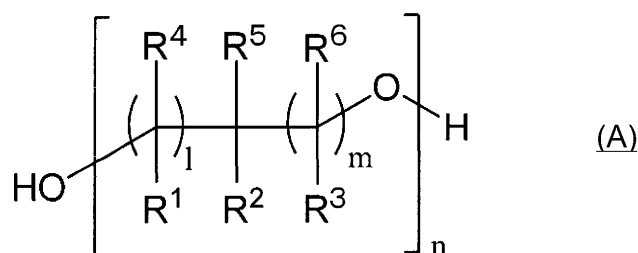
【 0 0 2 3 】

本発明において用いられる多価アルコール（A）とは、下記一般式（A）の構造を有し、少なくとも一分子中に3つの水酸基を有する化合物である。

【 0 0 2 4 】

【 化 2 】

40



【 0 0 2 5 】

（式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ独立して、R¹、R³、R⁴、

50

R^5 、 R^6 は水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 11 の炭化水素基、もしくは炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基を表し、 R^2 は水酸基、もしくは炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキルを表す。 l は 0 ~ 11、 m と n はそれぞれ 1 ~ 11 の整数を表す。)

【0026】

多価アルコール (A) の具体例としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1, 4 - ブタンジオールなどのトリオール類、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類、ジペンタエリスリトール、ポリグリセリンなどのポリオール等が挙げられる。

【0027】

これらのうち、一分子中に 3 ~ 6 個の水酸基を有する多価アルコールを用いたものが硬化剤として優れている。特にペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールが、上記硬化剤を用いて硬化した硬化物の特性の良さ、材料の入手のしやすさから好ましい。

【0028】

本発明において多価アルコール (B) とは、多価アルコール (A) にアルキレンオキサイド、環状エーテル、及び、環状エステルからなる群より選ばれるいずれか一つ以上を付加重合させた化合物を指す。また、多価アルコール (B) は反応性や硬化物の特性を用途に応じて最適化することもできる。

【0029】

多価アルコール (B) の具体例としては、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンテトラヒドロフラン付加物、トリメチロールプロパンカプロラクトン付加物、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物、ペンタエリスリトールプロピレンオキサイド付加物、ペンタエリスリトールテトラヒドロフラン付加物、ペンタエリスリトールカプロラクトン付加物、ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物、ジペンタエリスリトールプロピレンオキサイド付加物、ジペンタエリスリトールテトラヒドロフラン付加物、ジペンタエリスリトールカプロラクトン付加物、等が挙げられる。

【0030】

R^1 における炭化水素基とは炭素原子と水素原子のみから構成される原子団を指す。

【0031】

炭化水素基の炭素数は 1 ~ 11 が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、 i - プロピル基、 n - ブチル基、 i - ブチル基、 t - ブチル基、直鎖または分枝のペンチル基、直鎖または分枝のヘキシル基、直鎖または分枝のヘプチル基、直鎖または分枝のオクチル基等の脂肪族炭化水素基や、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基や、フェニル基、トリル基、ナフチル基、メチルナフチル基等の芳香族基、ベンジル基、ナフチルメチル基等の芳香族置換アルキル基等を挙げることができる。このうち本発明においては、本発明の硬化物の透明性が良好な点で脂肪族炭化水素基や脂環式炭化水素基が好ましく、メチル基とエチル基が強靱性と耐熱性が良好な本発明の硬化物を与える点からより好ましい。

【0032】

R^1 または R^2 におけるヒドロキシアルキル基とは、直鎖状、分岐状アルキル基の水素原子の 1 つ又は 2 つ以上が水酸基で置換されている原子団を指す。

【0033】

ヒドロキシアルキル基の炭素数は 1 ~ 4 が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基及びイソブチル基の水素原子の 1 つ又は 2 つ以上が水酸基で置換されたものが挙げられる。このうち本発明においては、反応が容易な点で、水酸基が末端炭素に 1 つ置換されたものが好ましい。ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基が本発明の硬化物の強靱性と耐熱性が良好な点からより好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明において用いられるアルキレンオキサイドとは、三員環の環状エーテルを有する化合物を指す。

【 0 0 3 5 】

アルキレンオキサイドの炭素数は2～8が好ましい。例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等を挙げることができる。これらのアルキレンオキサイドは1種または必要に応じて2種以上を混合したものでも良い。中でも、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種であると、入手し易く、安価であるため本発明において好ましい。

【 0 0 3 6 】

アルキレンオキサイドの使用量は、多価アルコール（A）の水酸基1当量に対して、通常、三員環の環状エーテル0.1～6.0当量、好ましくは、0.2～2.0当量である。この範囲であれば得られる硬化物の耐熱性及び強靱性が良好である。

【 0 0 3 7 】

本発明において用いられる環状エーテルとは、4員環以上の環状の炭化水素の1つ以上の炭素が酸素で置換された構造を有する化合物であれば特段の限定はない。

【 0 0 3 8 】

環状エーテルは4～6員環が好ましく、具体例としてはオキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等を挙げることができる。これらの環状エーテルは1種または必要に応じて2種以上を混合したものでも良い。中でも、テトラヒドロフランは入手し易く、安価であるため本発明において好ましい。

【 0 0 3 9 】

環状エーテルの使用量は、多価アルコール（A）の水酸基1当量に対して、環状エーテル0.1～6.0当量、好ましくは、0.2～2.0当量である。この範囲であれば得られる硬化物の耐熱性及び強靱性が良好である。

【 0 0 4 0 】

本発明において用いられる環状エステルとは、環状の炭化水素の中にエステル結合を含む構造を有する化合物であれば特段の限定はない。

【 0 0 4 1 】

環状エステルの炭素数は2～6であることが好ましい。環状エステルの具体例としてはアセトラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン等を挙げることができる。これらの環状エステルは1種または必要に応じて2種以上を混合したものでも良い。中でも、カプロラクトンは入手し易く、安価であるため本発明において好ましい。

【 0 0 4 2 】

環状エステルの使用量は、多価アルコール（A）の水酸基1当量に対して、環状エステル0.1～6.0当量、好ましくは、0.2～2.0当量である。この範囲であれば得られる硬化物の耐熱性及び強靱性が良好である。

【 0 0 4 3 】

本発明において用いられる無水トリメリット酸ハライド（1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸 - 1, 2 - 無水物ハライド）とは、多価アルコールに酸無水物基を導入し、多官能酸無水物化合物とするために用いられる。これにより、酸無水物基の開環エステル化を伴うことなく、酸無水物基を導入することができる。また芳香族由来の剛直な骨格から耐熱性に優れる。

【 0 0 4 4 】

本発明において用いられる核水添無水トリメリット酸ハライド（シクロヘキサン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸 - 1, 2 - 無水物ハライド）とは、上記無水トリメリット酸ハライドと同様の目的で用いられる。また核水添されていることから、耐熱、耐光下においても着色が少なく、その硬化物は高い光学特性を維持しながら、強靱性に優れる。

【 0 0 4 5 】

無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドとしては、例えば、フッ素化物、塩素化物、臭素化物及びヨウ素化物等が挙げられ、中でも反応の容易さから塩素化物が好ましい。

【0046】

本発明において無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドの使用モル比率は総モル数を100とすると、1:99~99:1、好ましくは30:70~70:30である。多価アルコール(A)または(B)の水酸基と無水トリメリット酸ハライドおよび核水添無水トリメリット酸ハライドとの反応比率はおおよそ、無水トリメリット酸ハライドと核水添無水トリメリット酸ハライドのモル比率に一致する。

【0047】

本発明の多官能酸無水物の合成は、公知の手法により行うことができる。多価アルコール(A)または(B)と無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドとの反応における各化合物の添加法には特に制限がなく、任意の添加法が採用できる。例えば、多価アルコール(A)または(B)と塩基性物質を溶媒に溶解し、これに溶媒に溶解した無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドをゆっくりと滴下する方法、あるいは、逆に必要に応じて溶媒に溶解した無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライド中に多価アルコール(A)または(B)と塩基性物質の混合溶液を滴下する方法、無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドと多価アルコール(A)または(B)の混合溶液の中へ塩基性物質を滴下する方法、さらには、多価アルコール(A)または(B)の溶液の中に無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドの溶液と塩基性物質の溶液を同時に滴下する、などが採用可能である。

【0048】

塩基性物質存在下の多価アルコール(A)または(B)と無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドの反応では、反応の進行とともに塩基性物質が中和して生成した塩酸塩が生じる。この塩酸塩を濾過して除去した後、ろ液を濃縮することで、本発明の多官能酸無水物の粗生成物が高収率で得られる。これを、適当な溶媒に溶解し、水洗後濃縮してから減圧乾燥すると純度の高い多官能酸無水物が得られる。さらに必要に応じて適当な溶媒で再結晶を行うことで、より純度の高い多官能酸無水物が得られる。

【0049】

多価アルコール(A)または(B)の使用量は通常水酸基当量で、無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドの水酸基当量の和を1.0としたときに、0.6~1.0、好ましくは、0.8~1.0である。この範囲であれば多価アルコール(A)または(B)の水酸基はすべてエステル化され、無水トリメリット酸ハライド、核水添無水トリメリット酸ハライドが系内に余ることはない。

【0050】

無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドと多価アルコール(A)または(B)の反応において使用可能な溶媒は原料に対して不活性であれば特に限定されないが、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン-ビス(2-メトキシエチル)エーテル等のエーテル溶媒、ピコリン、ピリジン等の芳香族アミン溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のようなケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の様な芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のような含ハロゲン溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のようなアミド系溶媒、ヘキサメチルホスホルアミド等のような含リン溶媒、ジメチルスルホオキシド等のような含イオウ溶媒、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のようなエステル系溶媒、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のような含窒素溶媒、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール等の水酸基を有する芳香

族系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は単独でも、２種類以上混合して用いてもよい。

【００５１】

多価アルコール（Ａ）に無水トリメリット酸ハライドおよび核水添無水トリメリット酸ハライドを反応させる際の反応温度は－１０～８０、好ましくは０～７０、より好ましくは１０～６０である。ここで挙げた溶媒には多価アルコール（Ａ）から多価アルコール（Ｂ）を製造する際に用いられる環状エーテルや環状エステルが含まれているが、反応温度が８０よりも高いと多価アルコール（Ａ）に環状エーテルや環状エステルが反応して、多価アルコール（Ｂ）が得られ、多価アルコール（Ａ）と無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライドの反応率が低下する。反応時間は、特に制限はないが通常１０分～４８時間、好ましくは３０分～２４時間である。この反応は通常、常圧で行われるが、必要に応じて加圧下、または減圧下でも実施することができる。

10

【００５２】

多価アルコール（Ａ）に環状エーテルや環状エステルを反応させて多価アルコール（Ｂ）を製造する際は、反応温度は８０～２５０、好ましくは９０～２２０、より好ましくは１００～２００である。反応時間は、特に制限はないが通常１０分～４８時間、好ましくは３０分～２４時間である。反応は通常、常圧で行われるが、必要に応じて加圧下、または減圧下でも実施することができる。

【００５３】

多官能酸無水物を得る反応における溶媒中の溶質の濃度は、通常５質量％～５０質量％、副反応の制御、沈殿の濾過工程を考慮すると好ましくは１０質量％～４０質量％である。本反応は溶質が溶媒中、１０質量％以上４０質量％以下の範囲がより好ましい。

20

【００５４】

多官能酸無水物を得る反応の反応雰囲気は通常、窒素下で行う。反応容器は密閉型反応容器でも開放型反応容器でもよいが、反応系を不活性雰囲気に保つため、開放型の場合には不活性ガスでシールできるものを用いる。

【００５５】

塩基性物質は、反応の進行とともに発生する塩化水素を中和するために用いる。この際使用される塩基性物質の種類としては特に限定されないが、ピリジン、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン等の有機３級アミン類、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム等の無機の塩基性物質を用いることができる。ピリジンや、トリエチルアミンは安価に入手できる点や液体で溶解性に富むため反応操作が容易になる、という点で好ましい。また、無機の塩基性物質は安価に入手できる点で好ましい。

30

【００５６】

使用される塩基性物質の量は特に制限はないが、過剰に使用すると生成物に混入したり、精製負荷が大きくなったりするので、無水トリメリット酸ハライド及び核水添無水トリメリット酸ハライド混合物の総モル数を１．０に対して通常１．０モル倍～３０モル倍、好ましくは１．２モル倍～２０モル倍、さらに好ましくは１．５モル倍～１０モル倍が用いられる。

【００５７】

水洗操作の際、多官能酸無水物は一部加水分解を受けて、多価カルボン酸に変化するが、減圧下において加熱処理をすることにより、生成した多価カルボン酸を容易に多官能酸無水物に戻すことができる。この減圧下での加熱処理の温度は８０～２００、好ましくは１００～１８０であり、減圧度は、５０ＫＰａ以下、好ましくは１０ＫＰａ以下であり、加熱時間の上限は特に制限はないが、通常は１０分～４８時間、好ましくは３０分～２４時間である。

40

【００５８】

こうして得られた本発明の多官能酸無水物をさらに精製することも可能である。その場合の精製方法としては、再結晶、昇華、洗浄、活性炭処理、カラムクロマトグラフィーなど任意に行うことができる。またこれら精製法を繰り返しても、組み合わせて実施するこ

50

とも可能である。こうして得られる本発明の多官能酸無水物の純度は例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」という）などの分析で得られるピークの面積比として、通常90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上である。

【0059】

多官能酸無水物の保存は、加水分解による酸無水物環の開環を防ぐために高湿を避けた低温下で保存とすることが望ましい。具体的には、シール性の良い容器で冷蔵庫にて保管すれば長期間の保存に耐える。また、多官能酸無水物に関しては吸湿を防ぐために精製後すぐに次の重合反応に使用してもよい。その際の保存期間は、通常100時間以内、好ましくは50時間以内、さらに好ましくは24時間以内である。

10

【0060】

本発明の多官能酸無水物と硬化反応する化合物を組み合わせ、熱硬化性樹脂組成物を構成することもできる。この際、酸無水物基と熱により反応可能な官能基を有する化合物であれば特に限定はないが、特にエポキシ基を有する化合物が好適に用いられる。

【0061】

この際、好適な熱硬化性組成物を得るために、酸無水物基と反応可能な官能基は、1分子中に少なくとも2つ含まれる化合物を用いることが好適である。

【0062】

本発明において示されるエポキシ基を有する化合物とは、1分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物であればいずれを用いてもよい。以下に本発明において好適に用いられる1分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物として芳香族型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂について説明する。

20

【0063】

芳香族型エポキシ樹脂としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェニル-フェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、(4(4(1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-エチル)-ジメチルベンジル)フェノール)型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのうち本発明においては、耐熱性、耐着色性を考慮すると、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(4(4(1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-エチル)-ジメチルベンジル)フェノール)型エポキシ樹脂が好ましい。

30

【0064】

脂肪族型エポキシ樹脂としては、脂肪族環状構造を有するエポキシ樹脂と脂肪族環状構造をもたないエポキシ樹脂が挙げられる。脂肪族環状構造を有するエポキシ樹脂は1分子中に少なくとも一つの環状脂肪族構造を有することを特徴とする。例えばテルペンジフェノールや、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）と脂肪族環構造ジエン（ジシクロペンタジエンやノルボルナジエン、ヘキサヒドロキシインデン等）との重縮合物及びこれらの変性物から誘導されるグリシジルエーテル化物、水添ビスフェノール（ビスフェノールA、ビスフェノールF）型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等、分子内にシクロヘキシル構造を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン構造をもつエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート構造をもつエポキシ樹脂等が挙げられる。具体的には例えば、シクロヘキサンジオールジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、2,2-ビス(ヒドロキシアルキル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物等が挙げられる。

40

【0065】

脂肪族環状構造を持たない1分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物等と

50

しては、ヘキサンジグリシジルエーテル等の直鎖または分岐アルコールから誘導されるグリシジルエーテル類が挙げられる。

【0066】

本発明の樹脂組成物は粒子(C-1)を含んでもよい。粒子(C-1)は、例えば、有機粒子としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ナイロン等を、無機粒子としては、タルク、焼成クレー、未焼成クレー、マイカおよびガラス等のケイ酸塩、酸化チタン、ジルコニア、アルミナ、シリカおよび溶融シリカ等の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムおよびハイドロタルサイト等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウム等の水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウムおよび亜硫酸カルシウム等の硫酸塩または亜硫酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウムおよびホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素及び窒化ケイ素等の窒化物等、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等のフッ化物を挙げることができ、分散溶媒を含有しない微粉末や溶媒に分散させたコロイド溶液として市場から入手して用いることができる。また、これらを1種または2種以上を混合して用いることが出来る。分散溶媒は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、ジメチルアセトアミドなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの非極性溶媒など、本発明の熱硬化性樹脂組成物の各成分が溶解するものを選定して用いればよい。また、寸法安定性の観点より無機粒子が好ましい。特に、汎用性や安価な点でアルミナ、シリカが好ましい。

【0067】

本発明の樹脂組成物は繊維(C-2)を含んでもよい。に用いる繊維(C-2)は、炭素繊維、ガラス繊維、カゼイン繊維、落花生タンパク繊維、とうもろこしタンパク繊維、大豆タンパク繊維、アルギン繊維、キチン繊維、マンナン繊維、ゴム繊維、セルロース繊維、ナイロン繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリエステル繊維、ポリアクリロニトリル繊維、モダクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリスチレン繊維、ポリエーテルエステル繊維、ポリウレタン繊維等が挙げられる。これらを1種または2種以上を混合して用いることが出来る。中でも、汎用性の観点からガラス繊維が好ましい。また、ガラス繊維には用いた織布、不織布、編物など様々なものがあり、本発明においてはその種類に特に制限はないが、本発明の熱硬化性樹脂組成物を含浸させて硬化した際に寸法安定性に優れた硬化物を得るためには、ガラスクロスが適している。本発明の熱硬化性樹脂組成物との密着性を考慮すると、ガラス繊維はシランカップリング剤により処理してあるものが好ましい。

【0068】

粒子(C-1)及び繊維(C-2)は求められる性能に応じて、いずれか一方のみ使用しても、両方を使用してもよい。

【0069】

本発明の樹脂組成物には、他の成分を含めてもよい。これら他の成分としては酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0070】

本発明の樹脂組成物において、熱による反応を促進させるために、熱に感応して反応を促進させる、または硬化温度を調整するために、硬化触媒を添加することも一般的に行われる。これらは、上記硬化反応を促進させる効能を有するものであれば、公知一般のものが使用できる。

【0071】

本発明の樹脂組成物に用いられうる酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系、リン系酸化防止剤等公知一般のものであれば制限はない。しかし、本発明の特徴を鑑みれば、無色であり、かつ、硬化時の熱や、封止後の回路基板として長期間使用した場合でも着色しにくいものを選択することが好ましい。

【0072】

フェノール系酸化防止剤としてはモノフェノール類、ビスフェノール類、及び高分子型

10

20

30

40

50

フェノール類などが挙げられる。

【0073】

イオウ系酸化防止剤の具体例として、ジラウリル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジミリスチル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネート、ジステアリル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネート等が挙げられる。

【0074】

リン系酸化防止剤としては、ホスファイト類、オキサホスファフェナントレンオキサイド類等が挙げられる。

【0075】

これらの酸化防止剤はそれぞれ単独で利用できるが、2種以上を組み合わせ併用してもよい。酸化防止剤の使用量は、本発明の樹脂組成物100質量部に対して、通常0.008~1質量部、好ましくは0.01~0.5質量部である。また、本発明においてはリン系の酸化防止剤が好ましい。

10

【0076】

本発明の樹脂組成物に用いられうる光安定剤としては公知一般のものが使用でき、特に限定は無い。しかし、本発明の特徴を鑑みれば、無色であり、かつ、硬化時の熱や、長期間使用した場合でも着色しにくい材料を選択することが好ましい。これらの代表的な例として、ヒンダードアミン類等が挙げられる。

【0077】

本発明の樹脂組成物に用いられうる紫外線吸収剤としては公知一般のものが使用でき、特に限定は無い。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシフェニルトリアジン系等が挙げられ、前記光安定剤と併用することも可能である。

20

【0078】

本発明においては、経時的な着色性の低い紫外線吸収剤を用いることが好ましい。例えば、プロパン酸 - 2 - [4 - [4 , 6 - ビス ([1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル] - 3 - ヒドロキシフェニル] - イソオクチルエステル (例えばチヌピン479、チバ・ジャパン (株) 製) 等が挙げられる。

【0079】

本発明の耐着色性を向上させる際は、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤を共に用いる。

30

【0080】

本発明の樹脂組成物には、透明性や硬度などの特性を損なわない範囲でブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ - ナイロン系樹脂、NBR - フェノール系樹脂、エポキシ - NBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂などの樹脂成分を必要に応じて添加することもできる。

【0081】

本発明の樹脂組成物にはシランカップリング剤、離型剤、レベリング剤、界面活性剤、染料、顔料、有機の光拡散フィラー等も添加することができる。

【0082】

本発明の樹脂組成物には公知一般の金属塩の添加をすることもできる。例えばカルボン酸金属塩 (2 - エチルヘキサン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ミリスチン酸などの亜鉛塩、スズ塩、ジルコニウム塩) やリン酸エステル金属 (オクチルリン酸、ステアリン酸等の亜鉛塩) 、アルコキシ金属塩 (トリブチルアルミニウム、テトラプロピルジルコニウム等) 、アセチルアセトン塩 (アセチルアセトンジルコニウムキレート、アセチルアセトンチタンキレート等) 等の金属化合物等が挙げられる。これらは単独或いは二種以上を用いてもよい。金属塩の添加により、本発明の耐熱性、耐着色性を向上させることができる。

40

【0083】

本発明の樹脂組成物において、熱による反応を促進させるために、熱に感応して反応を促進させる、または硬化温度を調整するために、硬化触媒を添加することも一般的に行わ

50

れる。これらは、上記硬化反応を促進させる効能を有するものであれば、公知一般のものが使用できる。

【0084】

硬化触媒としては例えば、2 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - ウンデシルイミダゾール、2, 4 - ジアミノ - 6 (2' - メチルイミダゾール (1')) エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 (2' - ウンデシルイミダゾール (1')) エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 (2' - エチル - 4 - メチルイミダゾール (1')) エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 (2' - メチルイミダゾール (1')) エチル - s - トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2 - メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2 : 3 付加物、2 - フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2 - フェニル - 3, 5 - ジヒドロキシアルキルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - ヒドロキシアルキル - 5 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - フェニル - 3, 5 - ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類、ジシアンジアミド等のアミド類、1, 8 - ジアザ - ビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン - 7 等のジアザ化合物及びそれらのテトラフェニルボレート、フェノールノボラック等の塩類、前記多価カルボン酸類、又はホスフィン酸類との塩類、テトラブチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムブロマイド等のアンモニウム塩類、トリフェニルホスフィン、トリ (トルイル) ホスフィン、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ヘキサフロロスチピンホスホニウム塩等のホスフィン類やホスホニウム化合物類、2, 4, 6 - トリスアミノメチルフェノール等のフェノール類、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等の有機金属化合物等が挙げられる。さらに、硬化促進剤をマイクロカプセルにしたマイクロカプセル型硬化触媒等が挙げられる。

【0085】

これら硬化触媒のいずれを用いるかは、要求される特性によって適宜選択されるべきものである。硬化触媒は、本発明の樹脂組成物中の、全樹脂 100 質量部に対し通常 0.001 ~ 15 質量部の範囲で使用される。

【0086】

本発明においてプリプレグとは粒子 (C - 1) や繊維 (C - 2) に本願の樹脂組成物を含浸させたシート状の材料を指す。

【0087】

本発明において封止材料とは電子部品及び学部品を覆うことにより、光、熱、湿気、ほこり、物理的衝撃などから光学部品を保護する材料を指す。

【実施例】

【0088】

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。化合物の合成においては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、「GPC」という) により原料アルコール類の消失を確認した時点で反応終了とした。なお、実施例において TMAc は無水トリメリット酸クロリドを、HTAc は核水添無水トリメリット酸クロリドを、THF はテトラヒドロフランを、TMP はトリメチロールプロパンを、MEK はメチルエチルケトンを、それぞれ示す。

【0089】

実施例 1 - 1 : 多官能酸無水物の合成 1

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、TMA

10

20

30

40

50

C 3 8 . 2 g (1 8 2 m m o l) と H T A C 3 9 . 4 g (1 8 2 m m o l) に、T H F を 1 2 0 g 加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却後、T M P 1 4 . 8 g (1 1 0 m m o l) にピリジン 3 7 . 3 g (4 7 2 m m o l) と T H F 1 8 0 g を加えて均一にした溶液を、液温を 1 0 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌し、次いで 5 0 まで昇温し、反応を 8 時間継続した。続いて、反応液を 2 0 まで冷却し、不溶解分であるピリジン塩酸塩をろ去した後、ろ液を濃縮した。濃縮物を酢酸エチル 4 0 0 m l に溶解させ、1 0 0 m l の水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無水硫酸マグネシウムをろ去した後、ろ液を濃縮した。得られた濃縮物を 4 0 m l の酢酸エチルに溶かし、トルエンで再結晶し、生成物を 5 4 . 7 g (収率 7 6 . 3 %) 得た。

10

この生成物は、 ^1H -NMR から目的の化合物であることを確認した。図 1 に ^1H -NMR のチャートを示す。

^1H -NMR (ジメチルスルホキサイド - d_6 , ppm) : 0 . 7 9 - 1 . 0 0 (m, 3 H), 1 . 2 0 - 2 . 7 3 (m, 1 5 . 5 H), 3 . 0 5 - 3 . 5 7 (m, 3 H), 3 . 9 3 - 4 . 5 8 (m, 6 H), 8 . 1 3 - 8 . 5 3 (m, 4 . 5 H)

【 0 0 9 0 】

実施例 1 - 2 : 多官能酸無水物の合成 2

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、T M A C 3 8 . 2 g (1 8 2 m m o l) と H T A C 3 9 . 4 g (1 8 2 m m o l) に、アセトンを 1 2 0 g 加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却後、ジペンタエリスリトール 1 4 . 0 g (5 5 m m o l) にピリジン 3 3 . 6 g (4 7 5 m m o l) とアセトン 1 8 0 g を加えて均一にした溶液を、液温を 1 0 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、実施例 1 - 1 と同様にして生成物を 6 5 . 1 g (収率 7 9 . 1 %) 得た。

20

【 0 0 9 1 】

実施例 1 - 3 : 多官能酸無水物の合成 3

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、T M A C 3 8 . 2 g (1 8 2 m m o l) と H T A C 3 9 . 4 g (1 8 2 m m o l) に、T H F を 1 2 0 g 加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却後、ジペンタエリスリトール 6 モルエチレンオキサイド付加物 2 8 . 5 g (5 5 m m o l) にピリジン 3 3 . 6 g (4 7 5 m m o l) と T H F 1 8 0 g を加えて均一にした溶液を、液温を 1 0 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、実施例 1 - 1 と同様にして生成物を 6 8 . 9 g (収率 7 1 . 2 %) 得た。

30

【 0 0 9 2 】

実施例 1 - 4 : 多官能酸無水物の合成 4

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、ジペンタエリスリトール 2 5 . 4 g (1 0 0 m m o l) にカプロラクトン 4 5 . 7 g (4 0 0 m m o l) を加え、1 8 0 1 2 時間攪拌し、ジペンタエリスリトール 4 モルカプロラクトン付加物 7 1 . 1 g を得た。続いて攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えた別のフラスコを用意し、窒素パージを施しながら、T M A C 3 8 . 2 g (1 8 2 m m o l) と H T A C 3 9 . 4 g (1 8 2 m m o l) に、T H F を 1 2 0 g 加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却後、ジペンタエリスリトール 4 モルカプロラクトン付加物 3 9 . 1 g (5 5 m m o l) にピリジン 3 3 . 6 g (4 7 5 m m o l) と T H F 1 8 0 g を加えて均一にした溶液を、液温を 1 0 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、実施例 1 - 1 と同様にして生成物を 7 9 . 2 g (収率 7 3 . 3 %) 得た。

40

【 0 0 9 3 】

実施例 1 - 5 : 多官能酸無水物の合成 5

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、T M A C 1 5 . 3 g (7 2 . 6 m m o l) と H T A C 6 2 . 9 g (2 9 0 . 4 m m o l) に、T H F を 1 2 0 g 加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却後、T M P

50

14.8 g (110 mmol) にピリジン 37.3 g (472 mmol) と THF 180 g を加えて均一にした溶液を、液温を 10 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、実施例 1 - 1 と同様にして生成物を 54.1 g (収率 75.4%) 得た。

【0094】

実施例 1 - 6 : 多官能酸無水物の合成 6

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、TMA C 49.7 g (236 mmol) と HTAC 27.5 g (127.1 mmol) に、THF を 120 g 加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却後、TMP 14.8 g (110 mmol) にピリジン 37.3 g (472 mmol) と THF 180 g を加えて均一にした溶液を、液温を 10 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、実施例 1 - 1 と同様にして生成物を 54.0 g (収率 76.2%) 得た。

10

【0095】

実施例 1 - 7 : 多官能酸無水物の合成 7

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、TMA C 3.82 g (18.2 mmol) と HTAC 74.7 g (344.9 mmol) に、THF を 120 g 加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却後、TMP 14.8 g (110 mmol) にピリジン 37.3 g (472 mmol) と THF 180 g を加えて均一にした溶液を、液温を 10 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、実施例 1 - 1 と同様にして生成物を 54.4 g (収率 75.6%) 得た。

20

【0096】

実施例 1 - 8 : 多官能酸無水物の合成 8

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、TMA C 61.2 g (290.4 mmol) と HTAC 15.7 g (72.6 mmol) に、THF を 120 g 加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却後、TMP 14.8 g (110 mmol) にピリジン 37.3 g (472 mmol) と THF 180 g を加えて均一にした溶液を、液温を 10 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、実施例 1 - 1 と同様にして生成物を 52.7 g (収率 74.7%) 得た。

【0097】

実施例 1 - 9 : 多官能酸無水物の合成 9

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、TMA C 51.0 g (242 mmol) と HTAC 52.4 g (242 mmol) に、THF を 120 g 加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却後、ペンタエリスリトール 4 モルエチレンオキサイド付加物 34.3 g (110 mmol) にピリジン 49.8 g (629 mmol) と THF 180 g を加えて均一にした溶液を、液温を 10 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、実施例 1 - 1 と同様にして生成物を 71.9 g (収率 75.2%) 得た。

30

【0098】

比較例 1 - 1 : 多官能酸無水物の合成 10

【0099】

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、TMA C 76.4 g (363 mmol) に、THF を 120 g 加えて均一溶液にした。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却後、TMP 14.8 g (110 mmol) にピリジン 37.3 g (472 mmol) と THF 180 g を加えて均一にした溶液を、液温を 10 以下に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、実施例 1 - 1 と同様にして生成物を 54.4 g (収率 77.6%) 得た。

40

【0100】

実施例 2 - 1 : 樹脂組成物の調製 1

実施例 1 - 1 で得た多官能酸無水物を 35 g、脂肪族型エポキシ樹脂 EHP E - 3150 ((株)ダイセル製、エポキシ当量 181) を 10 g、芳香族型エポキシ樹脂として (4(4(1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-エチル) , -ジメチルベンジル

50

）フェノール）型エポキシ樹脂（エポキシ当量 206、全塩素量 550 ppm）を 27 g、同じく RE-310S（日本化薬（株）製：液状ビスフェノール A エポキシ樹脂、エポキシ当量 185、全塩素量 500 ppm）を 23 g、その他の成分としてオクタン酸亜鉛を 0.3 g、希釈溶剤である MEK を 41 g あわせたものを 70 に加温、混合し、固形分が 70 質量％である本発明の樹脂組成物の希釈組成物を得た。

【0101】

実施例 2 - 2：樹脂組成物の調製 2

多官能酸無水物を実施例 1 - 2 で得たもの 34 g、MEK を 40 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である本発明の樹脂組成物の希釈組成物を得た。

【0102】

実施例 2 - 3：樹脂組成物の調製 3

多官能酸無水物を実施例 1 - 3 で得たもの 41 g、MEK を 43 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である本発明の樹脂組成物の希釈組成物を得た。

【0103】

実施例 2 - 4：樹脂組成物の調製 4

多官能酸無水物を実施例 1 - 4 で得たもの 46 g、MEK を 46 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である本発明の樹脂組成物の希釈組成物を得た。

【0104】

実施例 2 - 5：樹脂組成物の調製 5

多官能酸無水物を実施例 1 - 5 で得たもの 35 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である本発明の樹脂組成物の希釈組成物を得た。

【0105】

実施例 2 - 6：樹脂組成物の調製 6

多官能酸無水物を実施例 1 - 6 で得たもの 35 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である本発明の樹脂組成物の希釈組成物を得た。

【0106】

実施例 2 - 7：樹脂組成物の調製 7

多官能酸無水物を実施例 1 - 7 で得たもの 35 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である本発明の樹脂組成物の希釈組成物を得た。

【0107】

実施例 2 - 8：樹脂組成物の調製 8

多官能酸無水物を実施例 1 - 8 で得たもの 35 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である本発明の樹脂組成物の希釈組成物を得た。

【0108】

実施例 2 - 9：樹脂組成物の調製 9

多官能酸無水物を実施例 1 - 9 で得たもの 40 g、MEK を 43 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である本発明の樹脂組成物の希釈組成物を得た。

【0109】

比較例 2 - 1：樹脂組成物の調製 10

【0110】

多官能酸無水物を比較例 1 - 1 で得たもの 35 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である比較用樹脂組成物の希釈組成物を得た。

【0111】

比較例 2 - 2：樹脂組成物の調製 11

4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸を 17 g、MEK を 33 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である比較用樹脂組成物を得た。

【0112】

比較例 2 - 3：樹脂組成物の調製 12

1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物を 17 g、希釈溶剤をアセトン 33 g とした他は実施例 2 - 1 と同様にして、固形分が 70 質量％である比較用樹脂

10

20

30

40

50

組成物の希釈組成物を得た。

【0113】

実施例3、および比較例3：硬化物特性の評価

ガラス基板上に耐熱離型テープで40mm×25mm×1mmの型を作製し、本発明の硬化性樹脂組成物及び比較例の硬化性樹脂組成物をそれぞれ厚さ約800μmにまで注型し、80℃にて50分間乾燥した。乾燥途中で真空脱泡を1回行い、泡を除去した。その後室温まで冷却し、状態を確認したところ、本発明の硬化性樹脂組成物は室温で固体であった。

続いて140℃乾燥機にて3時間硬化し、本発明の硬化物を得た。得られた硬化物についてそれぞれガラス転移点、強靱性、耐着色性を測定した。

10

【0114】

樹脂組成物及び硬化膜についての評価方法及び評価基準は以下の通りであった。

(1) ガラス転移温度(Tg)：硬化した樹脂組成物のTg点を粘弾性測定システム(DMS-6000：セイコー電子工業(株)製)において、引っ張りモード、周波数1Hzにて測定した。判定基準は以下の通りである。

：Tgが200℃以上

：Tgが190℃以上199℃以下

：Tgが185℃以上189℃以下

×：Tgが184℃以下

(2) 強靱性：硬化した樹脂組成物の硬化膜の両端を手で固定し、中央部を押したときの硬化膜の状態を観察した。判定基準は以下の通りである。

20

：強く押してもひびが入らず、割れない。

：弱く押してもひびが入らず、割れないが、強く押すとひびが入る。

：弱く押すとひびが入り、強く押すと割れる。

×：弱く押すと割れる。

(3) 耐着色性：硬化した樹脂組成物の硬化膜の初期の黄色度(YI)と230℃20分間放置後の黄色度(YI)を分光光度計(U-3900H：(株)日立ハイテクノロジーズ製(黄色度はJIS K7105/JIS K7373)にて測定し、その差(黄変度：ΔYI)を求めた。判定基準は以下の通りである。

：ΔYIが0.4以下

：ΔYIが0.5以上0.7以下

：ΔYIが0.8以上1.0以下

×：ΔYIが1.1以上

30

(4) 信頼性：ライン/スペース=50/50ミクロンのくし型電極を構成させたポリイミド基板上に、シルクスクリーン法を用いて、厚さおよそ25ミクロンの塗膜を作成した。120℃・85%相対湿度の高温槽中に入れて100Vの電圧を印加し、その抵抗値の推移を比較した。試験開始から抵抗値が1メガオームを下回った時点の時間を計測した。判定基準は以下の通りである。

：抵抗値が1メガオームを下回った時点が200時間以上

：抵抗値が1メガオームを下回った時点が150時間以上199時間以下

：抵抗値が1メガオームを下回った時点が100時間以上149時間以下

×：抵抗値が1メガオームを下回った時点が99時間以下

40

【0115】

表1 硬化物の特性比較

| 実施例 | 樹脂組成物 | Tg(℃) | 強靱性 | 黄変度(ΔYI) | 信頼性 |
|--------|--------|-------|-----|----------|-----|
| 実施例3-1 | 実施例2-1 | | | | |
| 実施例3-2 | 実施例2-2 | | | | |
| 実施例3-3 | 実施例2-3 | | | | |
| 実施例3-4 | 実施例2-4 | | | | |
| 実施例3-5 | 実施例2-5 | | | | |

50

| | | | | |
|-----------|-----------|---|---|---|
| 実施例 3 - 6 | 実施例 2 - 6 | | | |
| 実施例 3 - 7 | 実施例 2 - 7 | | | |
| 実施例 3 - 8 | 実施例 2 - 8 | | | |
| 実施例 3 - 9 | 実施例 2 - 9 | | | |
| 比較例 3 - 1 | 比較例 2 - 1 | | | × |
| 比較例 3 - 2 | 比較例 2 - 2 | × | × | × |
| 比較例 3 - 3 | 比較例 2 - 3 | | × | |

【 0 1 1 6 】

以上の結果から明らかなように本発明の硬化物は、耐熱性、強靱性、黄変度（耐着色性）及びに優れている。実施例 3 - 1 ~ 3 - 9 の硬化物に用いられた本発明の多官能酸無水物は三官能以上の酸無水物を有し、芳香環を有し、さらに母格となるアルコールが脂肪族で分子量も大きいことから、耐熱性と強靱性に優れると考えられる。また、芳香環だけでなく、飽和脂環も有していることから耐着色性も優れると考えられる。これに対し、比較例 3 - 1 の硬化物に用いられた多官能酸無水物は無水トリメリット酸由来の芳香環を有さないため耐熱性が不十分であり、比較例 3 - 2 では飽和脂環を有さないため耐着色性が不十分である。また、比較例 3 - 3 では用いられた多官能酸無水物は二官能であり、低分子であることから耐熱性と強靱性が劣っていると考えられる。

10

【 0 1 1 7 】

実施例 4 - 1 : L E D 点灯試験用樹脂組成物の調製 1

実施例 1 - 4 で得た多官能酸無水物を 3 4 g、エポキシ樹脂として 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（ダウ・ケミカル製 U V R - 6 1 0 5 ）を 3 3 g、硬化剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（東京化成工業（株）製 2 5 % メタノール溶液）を 0 . 0 9 g、希釈溶剤である M E K を 2 0 g とした樹脂組成物を得た。

20

【 0 1 1 8 】

実施例 4 - 2 : L E D 点灯試験用樹脂組成物の調製 2

多官能酸無水物を実施例 1 - 6 で得たもの 3 4 g とした他は実施例 4 - 1 と同様にして、樹脂組成物を得た。

【 0 1 1 9 】

実施例 4 - 3 : L E D 点灯試験用樹脂組成物の調製 3

多官能酸無水物を実施例 1 - 8 で得たもの 3 4 g とした他は実施例 4 - 1 と同様にして、樹脂組成物を得た。

30

【 0 1 2 0 】

比較例 4 - 1 : L E D 点灯試験用樹脂組成物の調製 4

多官能酸無水物を比較例 1 - 1 で得たもの 3 4 g、U V R - 6 1 0 5 を 3 9 g とした他は実施例 4 - 1 と同様にして、比較用樹脂組成物を得た。

【 0 1 2 1 】

比較例 4 - 2 : L E D 点灯試験用樹脂組成物の調製 5

実施例 4 - 1 において多官能酸無水物を 4 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 1 7 g、U V R - 6 1 0 5 を 2 0 g、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドを 0 . 0 6 g、M E K を 1 0 g とした比較用樹脂組成物を得た。

40

【 0 1 2 2 】

実施例 5、および比較例 5 : L E D 点灯試験

実施例 4 及び比較例 4 で得られた樹脂組成物を真空脱泡 6 0 分間実施後、発光波長 4 6 5 n m を持つ発光素子を搭載した表面実装型 L E D（S M D 型 5 m m 規定電流 3 0 m A）のリードフレームを金型に配置しトランスファ成形プロセスで樹脂を金型に流し込み加熱加圧し硬化させることで、点灯試験用 L E D を得た。点灯試験は、規定電流である 3 0 m A の 2 倍の電流での点灯試験を行った。詳細な条件は下記に示した。測定項目としては、2 0 0 時間点灯前後の照度を積分球を使用して測定し、試験用 L E D の照度の保持率を算出した。結果を表 2 に示す。

50

【 0 1 2 3 】

点灯詳細条件

発光波長：中心発光波長、465 nm

駆動方式：定電流方式、60 mA（発光素子規定電流は30 mA）直列で3個同時に点灯

駆動環境：85、85%湿熱機内での点灯

評価：200時間後の照度保持率

判定基準は以下の通りである。

：照度保持率が70%以上

：照度保持率が65%以上69%以下

×：照度保持率が65%以下

10

【 0 1 2 4 】

表2 硬化物のLED点灯試験比較

| 実施例 | 組成物 | 照度保持率 |
|--------|--------|-------|
| 実施例5-1 | 実施例4-1 | |
| 実施例5-2 | 実施例4-2 | |
| 実施例5-3 | 実施例4-3 | |
| 比較例5-1 | 比較例4-1 | × |
| 比較例5-2 | 比較例4-2 | |

20

【 0 1 2 5 】

以上の結果から、本発明の封止材料の照度保持率は従来の多官能酸無水物を用いた封止材料の照度保持率よりも良好であることが示された。

【 0 1 2 6 】

実施例6：プリプレグの調製

実施例2-4、実施例2-6、実施例2-8、比較例2-1、比較例2-2で得られた樹脂組成物をE-ガラスからなるガラスクロス（IPCスペック106相当）に含浸した後100のオープンで10分間乾燥させ、厚さ50 μmのプリプレグを得た。

【 0 1 2 7 】

実施例7、および比較例7：封止有機太陽電池素子（光電変換素子）の作成及びその評価

ITOによる導電加工を施したポリエチレンナフタレート（PEN）シートにポリ-3-ヘキシルチオフェン（プレックスコアOS P3HT、アルドリッチシグマ製）の薄膜を作製した。次いでこの基板を真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 2×10^{-3} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、C60を30 nmの厚さに、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを10 nm蒸着した。さらにシャドウマスクを介してアルミニウムを100 nmの厚さに蒸着して陰極を形成し、直径2 mmの丸型有機太陽電池素子を作製した。

30

【 0 1 2 8 】

このようにして得られた有機太陽電池素子基板上に、実施例6で作成したプリプレグをそれぞれ素子評価用の電極部分を除いて上に載せた。さらに剥離層として、厚さ100 μmのテトラフロロエチレン-エチレン共重合体からなるフィルムを乗せた。この素子を真空プレスにて真空下、加圧しながら130・3時間、加熱硬化させ、封止素子を得た。

40

【 0 1 2 9 】

詳細条件

放射照度：100 mW / cm²

駆動環境：-20 15分 25 5分 100 15分 25 5分のヒートサイクルを20回繰り返す。

評価：試験後の光電変換効率保持率

判定基準は以下の通りである。

：光電変換効率保持率が80%以上

：光電変換効率保持率が70%以上79%以下

50

：光電変換効率保持率が 60 % 以上 69 % 以下

×：光電変換効率保持率が 59 % 以下

【0130】

表3 硬化物の特性比較

| 実施例 | 組成物 | 光電変換効率保持率 |
|-----------|-----------|-----------|
| 実施例 7 - 1 | 実施例 6 - 1 | |
| 実施例 7 - 2 | 実施例 6 - 2 | |
| 実施例 7 - 3 | 実施例 6 - 3 | |
| 実施例 7 - 4 | 実施例 6 - 4 | |
| 実施例 7 - 5 | 実施例 6 - 5 | |
| 比較例 7 - 1 | 比較例 6 - 1 | × |
| 比較例 7 - 2 | 比較例 6 - 2 | × |

10

【0131】

以上の結果から、本発明の封止材料の光電変換効率保持率は従来の多官能酸無水物を用いた封止材料の光電変換効率保持率よりも良好であることが示された。

【0132】

実施例 8：透明性評価

実施例 3 - 1、3 - 3、3 - 4 の硬化物について透明性の評価を行った。透明性評価は目視で着色を確認した。

【0133】

表3 硬化物の特性比較

| 実施例 | 樹脂組成物 | 繊維 (C - 2) | 屈折率 | 透明性 |
|-----------|-----------|------------|-------|-----|
| 実施例 8 - 1 | 実施例 3 - 1 | ガラスクロス | 1.561 | 透明 |
| 比較例 8 - 1 | 実施例 3 - 3 | ガラスクロス | 1.553 | 淡黄色 |
| 比較例 8 - 2 | 実施例 3 - 4 | ガラスクロス | 1.569 | 紫色 |

20

【0134】

以上の結果から明らかなように、本発明の熱硬化性樹脂組成物の屈折率をガラスクロスの屈折率を基準として調整することで、着色もなく、透明性に優れている硬化物が得られる。

【産業上の利用可能性】

30

【0135】

本発明の多官能酸無水物及び、その硬化性樹脂組成物は、土木建築用の塗料や FRP、そして、プリント配線板・半導体分野等における塗料、レジストインキ、接着剤、シール剤、封止剤などの電気電子材料、主に、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ、携帯機器などの表示装置や太陽電池などに用いる硬化物に適するものである。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04-029986(JP,A)
特開昭62-207318(JP,A)
特開昭61-120825(JP,A)
特開2002-249543(JP,A)
特開2007-314435(JP,A)
特開2007-284414(JP,A)
特開2012-025670(JP,A)
特開2007-246830(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 307/89
C07D 407/02 - 407/14
CAplus/REGISTRY(STN)