

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4434427号  
(P4434427)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8G</b> 65/40	<b>(2006.01)</b>	CO8G	65/40
<b>CO8J</b> 5/18	<b>(2006.01)</b>	CO8J	5/18 C E Z
<b>HO1B</b> 3/42	<b>(2006.01)</b>	HO1B	3/42 G
<b>HO1B</b> 17/56	<b>(2006.01)</b>	HO1B	17/56 A
<b>CO8L</b> 71/10	<b>(2006.01)</b>	CO8L	71/10

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-127319 (P2000-127319)	(73) 特許権者	000221557 東都化成株式会社 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
(22) 出願日	平成12年4月27日(2000.4.27)	(74) 代理人	100089406 弁理士 田中 宏
(65) 公開番号	特開2001-310939 (P2001-310939A)	(74) 代理人	100096563 弁理士 樋口 榮四郎
(43) 公開日	平成13年11月6日(2001.11.6)	(72) 発明者	軍司 雅男 東京都江戸川区東葛西3-17-14 東 都化成株式会社 製品研究所内
審査請求日	平成19年4月24日(2007.4.24)	(72) 発明者	浅野 千明 東京都江戸川区東葛西3-17-14 東 都化成株式会社 製品研究所内

最終頁に続く

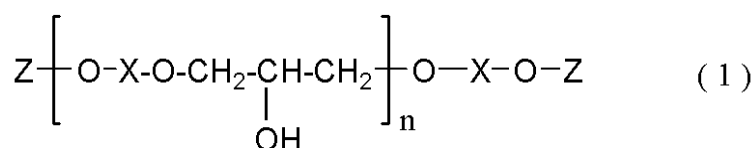
(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂及びそれから成形した絶縁性フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

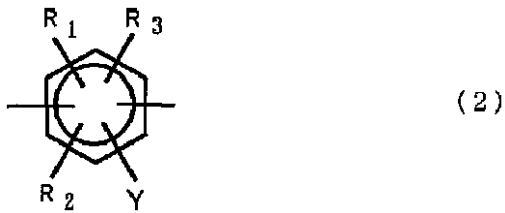
二官能エポキシ樹脂類のエポキシ基1モルに対して、一般式(10)及び/または一般式(11)で表される二価フェノールを必須とする二価フェノール類のフェノール性ヒドロキシル基を0.94モル~1.1モルで反応することによって得られる一般式(1)で表される熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂であって、該熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂のリン含有量が1重量%から6重量%であり、それ自体で難燃性のある、重量平均分子量が10,000から200,000で、且つガラス転移温度が128~151で吸水率が1.2%~1.8%である熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂。

【化1】



式中、Xは、一般式(2)、(3)、(6)、(7)から選ばれるものであり、かつ、一般式(2)及び/または一般式(3)は必須成分である化合物の単独、または、それら複数を組み合わせたものであり、Zは、水素原子または式(9)のいずれかであり、nは2以上の値である。

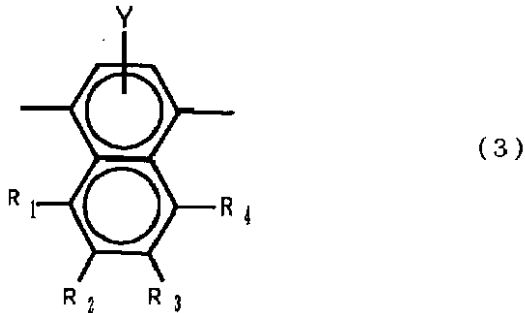
## 【化2】



式中、Yは、一般式(4)、(5)から選ばれるものであり、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_3$ のうち2個以上が同一であっても良い。

10

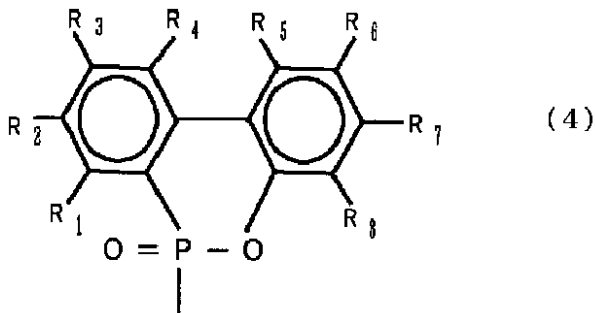
## 【化3】



式中、Yは、一般式(4)、(5)から選ばれるものであり、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_4$ のうち2個以上が同一であっても良い。

20

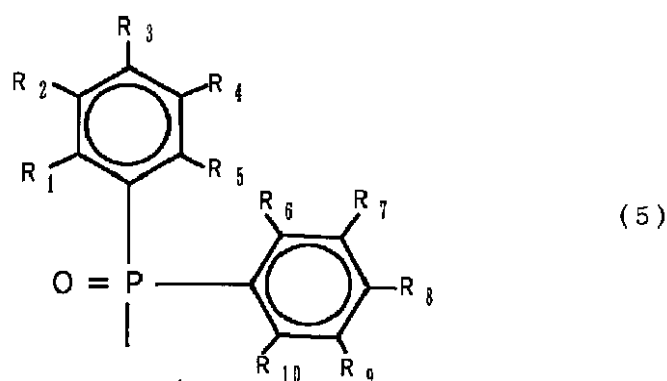
## 【化4】



式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_8$ のうち2個以上が同一であっても良い。

30

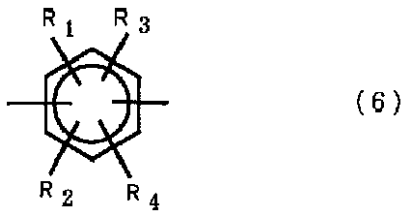
## 【化5】



式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_{10}$ のうち2個以上が同一であっても良い。

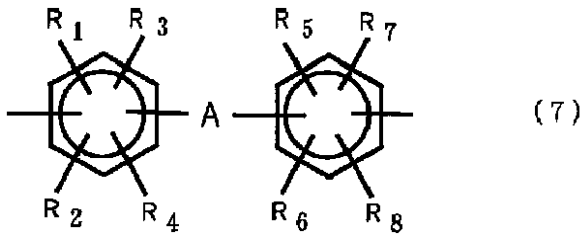
40

【化6】



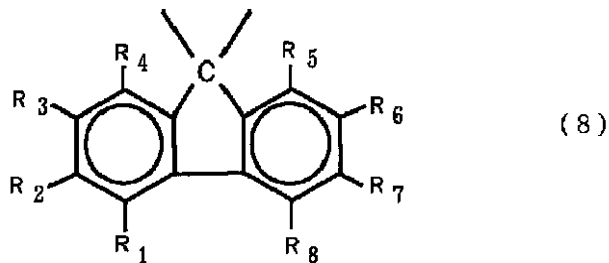
式中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_4$ のうち2個以上が同一であっても良い。

【化7】



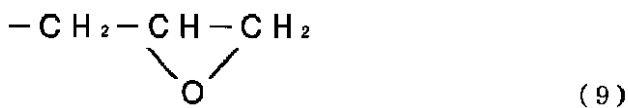
式中、Aは、不存在、又は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CHCH}_3-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、一般式(8)のいずれの2個の基から選ばれるものであり、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_8$ のうち2個以上が同一であっても良い。

【化8】

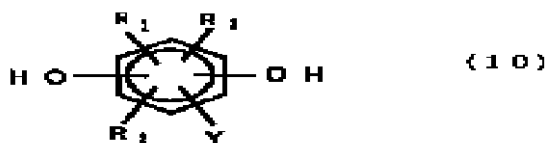


式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_8$ のうち2個以上が同一であっても良い。

【化9】



【化10】



式中、Yは、一般式(4)、(5)から選ばれるものであり、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_3$ のうち2個以上が同

10

20

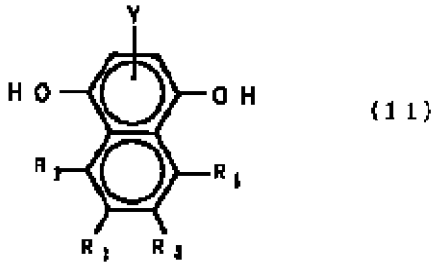
30

40

50

一であっても良い。

【化 1 1】



10

式中、Yは、一般式(4)、(5)から選ばれるものであり、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_4$ のうち2個以上が同一であっても良い。

【請求項2】

20

二官能エポキシ樹脂類のエポキシ基1モルに対して、一般式(10)及び/または一般式(11)で表される二価フェノールを必須とする二価フェノール類のフェノール性ヒドロキシル基を0.94モル~1.1モルで反応することによって得られる請求項1記載の熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂の製造方法。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂にエポキシ樹脂、メラニン樹脂、イソシアネート樹脂、フェノール樹脂のうち少なくとも1つの樹脂を配合してなるポリヒドロキシポリエーテル樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1または請求項2に記載の熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂または請求項3記載のポリヒドロキシポリエーテル樹脂組成物にシリカ、炭酸カルシウム、タルク、水酸化アルミニウム、アルミナ、マイカ、エポキシシランカップリング剤、ゴム成分のうち少なくとも1つを配合してなるポリヒドロキシポリエーテル樹脂組成物。

30

【請求項5】

請求項1または請求項2に記載の熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂または請求項3または請求項4に記載されたポリヒドロキシポリエーテル樹脂組成物を用いて成形された絶縁性フィルム。」

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、電気用積層板、磁気テープバインダー、絶縁ワニス、自己融着エナメル電線ワニス等の電気・電子分野及び接着剤、絶縁塗料及びフィルム等として有用な、リンを含有することによりそれ自体難燃性を有する熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂及びそれから成形された絶縁性フィルムに関する。

【0002】

【従来技術】

従来より熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂はフェノキシ樹脂として知られており、可撓性、耐衝撃性、密着性、機械的性質等が優れることから、電気・電子分野では、磁気テープバインダー、モーター等の電気機械の絶縁ワニスや、回路基板用の接着剤やフィルム等、広範囲の用途で使用されており、なかでも電気・電子部品で火災の防止・遅延と

50

いった安全性を強く要求される分野ではハロゲン化されたフェノキシ樹脂が使用されており、主に臭素化されたものが使用されてきた。しかしながら、ハロゲン化物を使用した材料は、高温で長期に渡って使用した場合、ハロゲン化物の解離を起こし、また、これにより配線の腐食を引き起こす事が知られている。更に、使用済みの電子部品、電気機器からなる廃棄物を燃焼する際には、ハロゲン・ハロゲン化物等の有害物質が発生することから、環境安全性の観点からハロゲンの直接的、間接的利用が問題視されるようになり、これに代わる材料による難燃性の付与の研究がなされるようになって来ている。熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂を使用した難燃性フィルムは、特開平5-93041、特開平5-93042などがある。これらに使用されている難燃剤は、何れもハロゲン化物であり、リンによる難燃化については記載されていない。

10

また、リン化合物を使用した難燃性化合物としては、WANG C-S、SHIEH J-Y著「Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz <c,e> <1,2>oxaphosphorin-6-yl)1,4-benzenediol」Polymer (GBR) VOL.39, NO.23, PAGE.5819-5826 1998があるが、これはリン含有化合物とベンゾキノンとを付加反応させて得られる化合物を、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂の反応性難燃剤として用いるものであり、CHOC-S、CHEN L-W、CHIUY-S著「Novel flame retardant epoxy resins. I. Synthesis, characterization, and properties of arylphosphinate epoxy ether cured with diamine.」Polymer Bulletin VOL.41, NO.1, PAGE.45-52 1998では、リン含有化合物とベンゾキノン及びエピクロロヒドリンを用いた熱硬化性樹脂としての新規エポキシ樹脂を得ているが、いづれも熱可塑性樹脂及び絶縁性フィルムに関しては記載されていない。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はハロゲン化物を使用しないで、それ自体で難燃性を有する熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂及び該樹脂を用いて成形される絶縁性フィルム等を提供することを目的とするものである。

30

【0004】

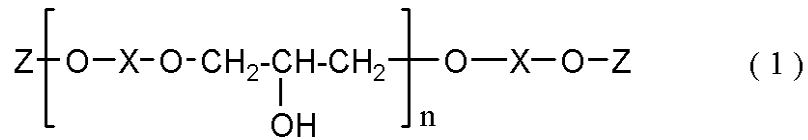
【問題を解決する為の手段】

本発明は二官能エポキシ樹脂類のエポキシ基1モルに対して、一般式(10)及び/または一般式(11)で表される二価フェノールを必須とする二価フェノール類のフェノール性ヒドロキシル基を0.94モル~1.1モルで反応することによって得られる一般式(1)で表される熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂中に一般式(2)及び/または一般式(3)を必須成分として、ポリヒドロキシポリエーテル樹脂中のリン含有量が1重量%から6重量%になる様に調整することにより、重量平均分子量が10,000から200,000(ゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)にて、カラムとしてShodex AD-800P+TSK gel SuperHM H+SuperHM H+SuperH2000を、溶離液としてN,N-ジメチルホルムアミド(20mM臭化リチウム含有品)を使用し、試料濃度0.5%で測定した標準ポリエチレンオキサイド換算による重量平均分子量である。以下、分子量というのはこの測定法による重量平均分子量をいう)の熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂を得るものであり、それ自体に難燃性を付与するハロゲンを含まないものである。

40

【0005】

【化10】

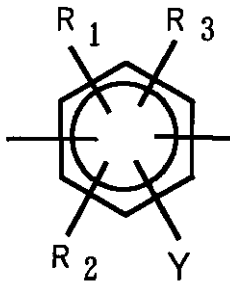


式中、Xは、一般式(2)、(3)、(6)、(7)から選ばれるものであり、かつ、一般式(2)及び/または一般式(3)は必須成分である化合物の単独、または、それら複数を組み合わせたものであり、Zは、水素原子または式(9)のいずれかであり、nは2以上の値である。

【0006】

【化11】

10



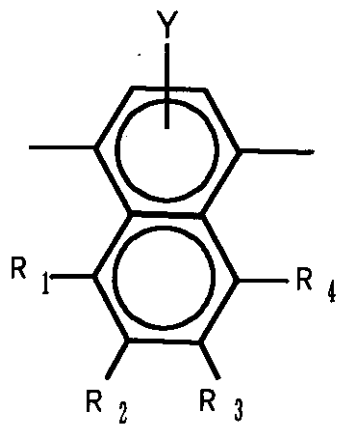
(2)

20

式中、Yは、一般式(4)、(5)から選ばれるものであり、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0007】

【化12】



(3)

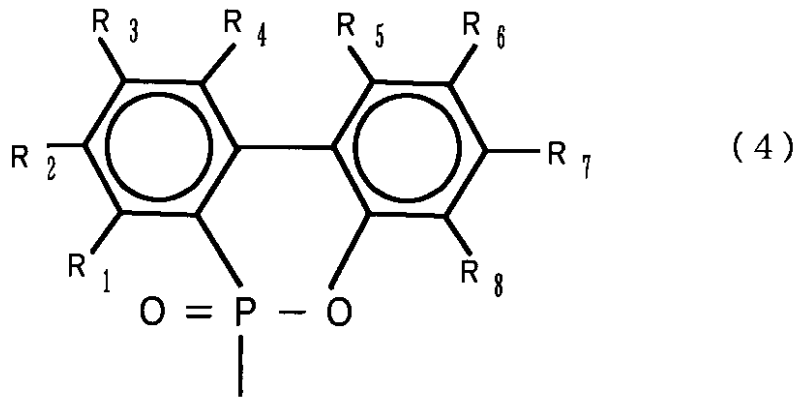
30

式中、Yは、一般式(4)、(5)から選ばれるものであり、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0008】

【化13】

40

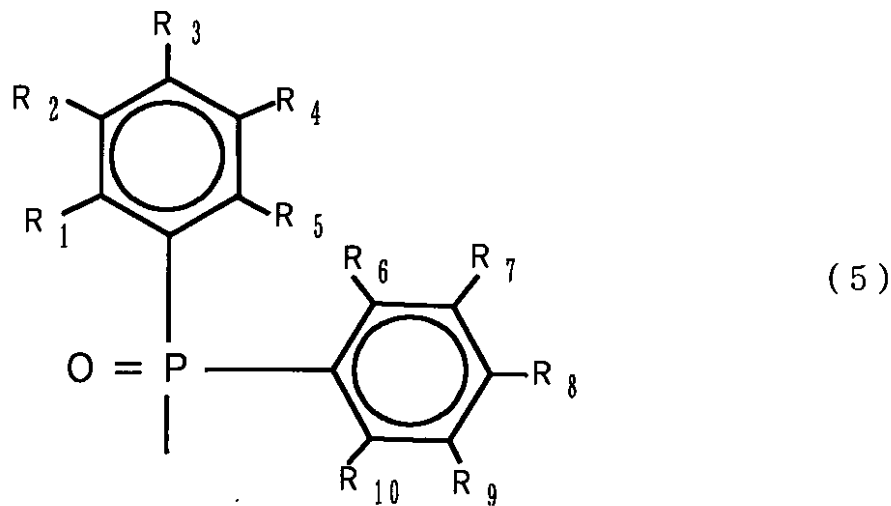


10

式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0009】

【化14】



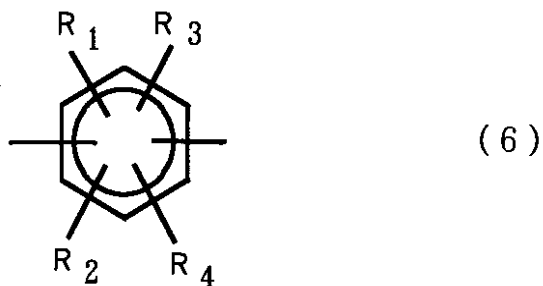
20

30

式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_{10}$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0010】

【化15】

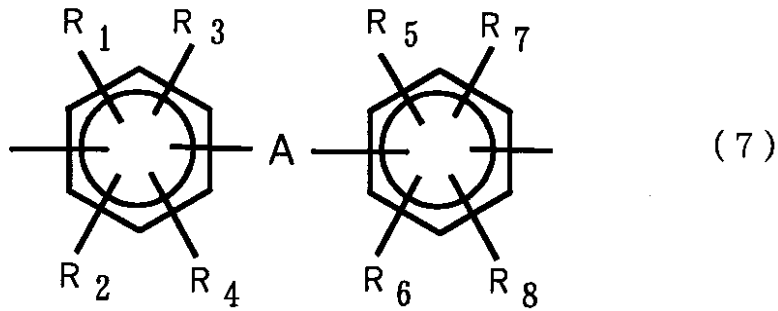


40

式中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_4$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0011】

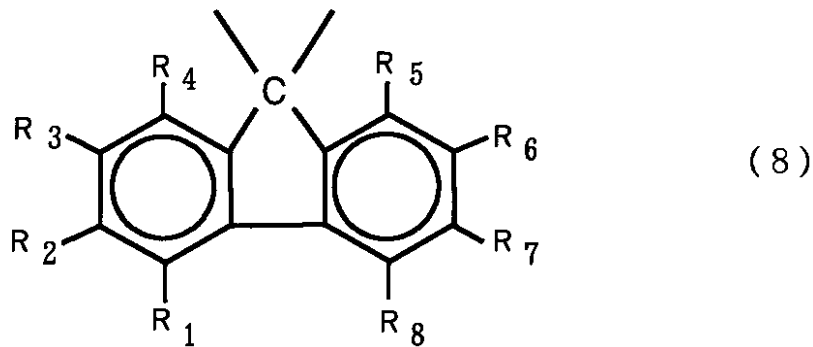
【化16】



式中、Aは、不存在、または、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CHCH}_3-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、一般式(8)のいずれの2価の基から選ばれるものであり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0012】

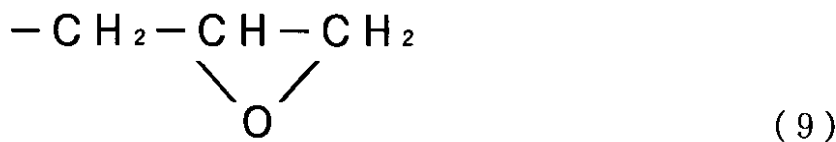
【化17】



式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0013】

【化18】



【0014】

本発明のリン原子を含有するポリヒドロキシポリエーテル樹脂は、一般式(10)及び/または一般式(11)で表される二価フェノール類を必須成分として、ポリヒドロキシポリエーテル樹脂中のリン含有量が1重量%~6重量%になる様に、他の二価フェノール類、例えば、ヒドロキノン、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1,4-ナフタレンジオール等が挙げられるが、特にこれらに限定されるわけではない、二価フェノール類を単独または2種類以上併用した混合物と、二価フェノール類のジグリシジルエーテル類、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノンジグリシジルエーテル、1,4-ナフタレンジオールジグリシジルエーテル、4,4'-ビスヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンジグリシジルエーテル等が挙げられるが、特にこれらに限定されるわ

10

20

30

40

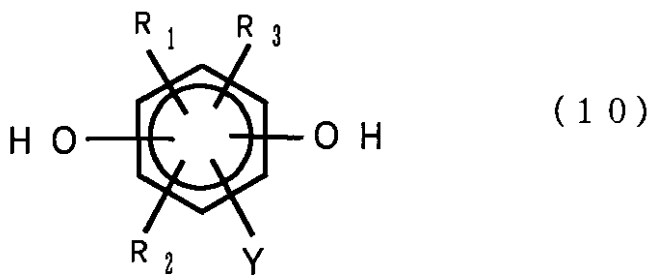
50

けではない、二価フェノール類のジグリシジルエーテルを単独または2種類以上併用した混合物とを、アミン系、イミダゾール系、トリフェニルフォスホニウム、フォスホニウム塩系等公知の触媒の存在下に、場合によっては、非反応性溶媒、例えばトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、シクロヘキサノン等の溶媒を、単独または2種以上を併用して使用し、二官能性エポキシ樹脂類のエポキシ基1モルに対して一般式(10)及び/または一般式(11)で表される二価フェノールを必須とする二価フェノール類のフェノール性ヒドロキシル基を0.94モル~1.1モルで、反応させることにより製造される。反応温度は60~200であり、特に好ましくは90~180である。反応圧力は通常、常圧である。反応熱の除去は、使用する溶剤のフラッシュ蒸発・凝縮還流法、間接冷却法、またはこれらの併用法により行われる。

10

【0015】

【化19】

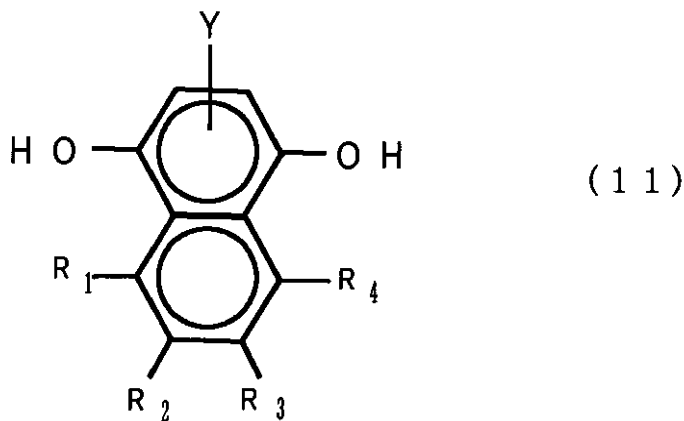


20

式中、Yは、一般式(4)、(5)から選ばれるものであり、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_3$ のうち2個以上が同一であっても良い。

【0016】

【化20】



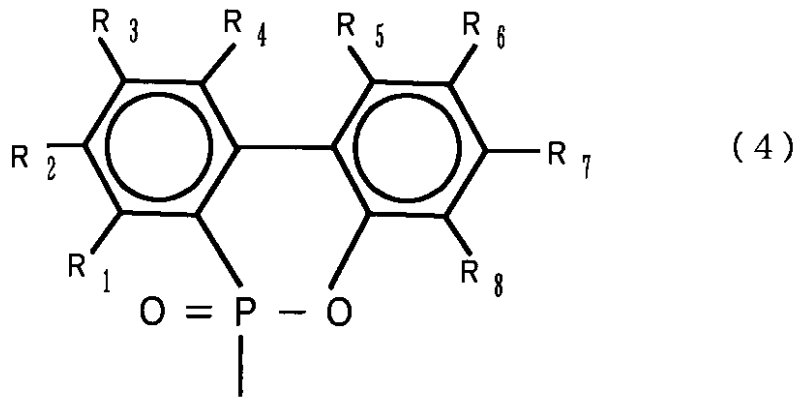
30

式中、Yは、一般式(4)、(5)から選ばれるものであり、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_4$ のうち2個以上が同一であっても良い。

【0017】

【化21】

40

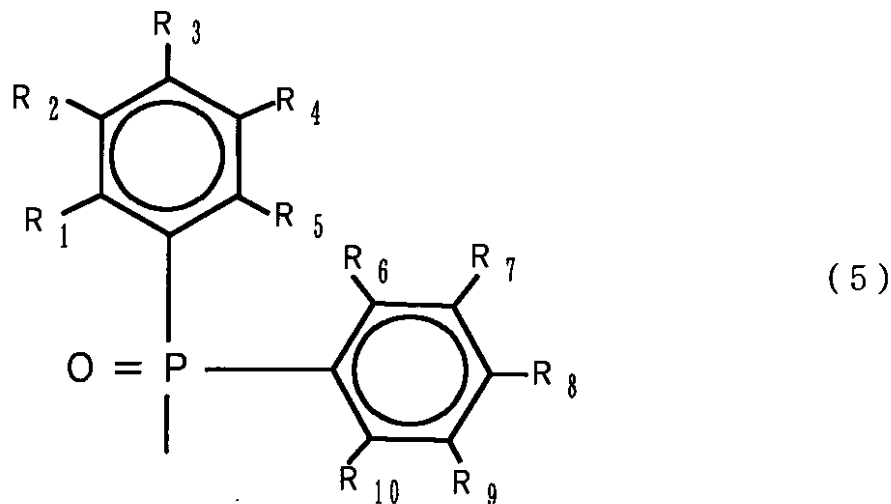


10

式中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_8$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0018】

【化22】



20

30

式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基のいずれかを表し、 $R_1 \sim R_{10}$ のうちの2個以上が同一であっても良い。

【0019】

一般式(10)のうち、 $Y$ が一般式(4)の具体例としては、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドが挙げられ、 $Y$ が一般式(5)の具体例としては、ジフェニルホスフィニルヒドロキノンが挙げられるが、特にこれらに限定されるわけではない。

【0020】

一般式(11)のうち、 $Y$ が一般式(4)の具体例としては、1,4-ナフトキノンと9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドとの反応生成物が挙げられ、 $Y$ が一般式(5)の具体例としては、ジフェニルホスフィニルナフトヒドロキノンが挙げられるが、特にこれらに限定されるわけではない。

40

【0021】

熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂に於いて、分子量が10,000未満では、熱可塑性が失われ、また分子量が200,000を超えると、溶剤で溶解しても、一般に工業的に利用されている樹脂溶液濃度である70重量%から30重量%の濃度では、溶液粘度が高すぎて利便性に欠ける問題がある。使用可能な粘度にするためには多量の溶剤を加えて樹脂濃度を下げる必要があり、プロセス経済性が悪化することは避けられない。また、環境に対してもVOC(揮発性有機化合物)を可能なかぎり低減する方向にある現状で

50

は好ましいとは言い難い。こうしたことから、分子量は10,000~200,000、好ましくは15,000~150,000、より好ましくは20,000~120,000である。

#### 【0022】

次に熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂のリン含有量の適用濃度範囲について言及する。リン含有量が1重量%未満では十分な難燃性を付与できない。1重量%以上ではどの濃度でも難燃性が付与可能となるが、6重量%以上の濃度にしても添加濃度に応じた難燃性の向上は認められない。また、6重量%以上では樹脂の溶剤溶解性が悪くなり、特定の溶剤でしか溶解しなくなることから、リン含有量は1重量%から6重量%の範囲に制御するのが実用的であり、より好ましくは1.5重量%から5.5重量%である。

10

#### 【0023】

この様にして合成された熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂はそれ自体で難燃性と併せて可撓性のある物質であり、単独で用いる事もできるが、エポキシ樹脂、メラニン樹脂、イソシアネート樹脂、フェノール樹脂等を含有せしめる事ができる。また、耐熱性、難燃性の付与、低線膨張率化等の為に、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、水酸化アルミニウム、アルミナ、マイカ等を、また、接着力の改善の為にエポキシシランカップリング剤や、ゴム成分等を本発明の熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂の物性を落とさない程度に加えても良い。

#### 【0024】

##### 【実施例、比較例】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明を具体的に説明する。

以下の合成例、実施例、及び比較例に於いて、「部」は「重量部」を示す。

20

#### 【0025】

##### 実施例1

リン含有フェノール、HCA-HQ（三光化学製、10-（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、水酸基当量162gr/eq、リン含有量9.5%）を162部、二官能エポキシ樹脂、YD-8125（東都化成製、エポキシ当量171.6gr/eq）を175部、シクロヘキサノンを144部、触媒として2エチル4メチルイミダゾール（四国化成工業製、以後2E4MZと略す）0.13部を、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコに仕込み、常圧、150~170の温度で15時間反応させた後、シクロヘキサノン156部、N,N-ジメチルホルムアミド300部を加えて、エポキシ当量17,200gr/eq、リン含有率4.6%、固形分濃度36%（以後NV.と略す）、溶液粘度5,900mPa·s/25、重量平均分子量62,000のポリヒドロキシポリエーテル樹脂のシクロヘキサノン・N,N-ジメチルホルムアミド混合ワニスを得た。この樹脂を合成樹脂ワニスIとした。合成樹脂ワニスIを離型フィルム（PET）に溶剤乾燥後の樹脂厚みが60μmになる様にローラーコーターにて塗布し、140~160、5~15分間溶剤乾燥を行い絶縁性フィルムを得た。また、標準試験板（PM-3118M、日本テストパネル工業製）に絶縁フィルムと35μm銅箔を重ねてドライラミネーターにより160でラミネートして、銅箔剥離強度測定用試験片を得た。また、CCL-HL830（三菱瓦斯化学製、UL-94V-0）0.8mm板の銅箔を除去した物に絶縁フィルムを離型紙付きで重ねてドライラミネーターにより160でラミネートして、燃焼性測定用試験片を得た。

30

40

#### 【0026】

試験方法は次の通りである。

銅箔剥離強度：25 雰囲気下でオートグラフを用いて行った。

ガラス転移温度：ラミネートせずに絶縁性フィルムのみでTMA測定を行った。

吸水率：ラミネートせずに絶縁性フィルムのみで、85、100%×100hrでの吸水率の測定を行った。

燃焼性：燃焼性測定用試験片をUL-94規格に従い垂直法により評価した。

50

## 【0027】

得られた絶縁性フィルムのガラス転移温度は140、吸水率は1.8%、銅箔剥離強度は1.7kgf/cm、燃焼性試験(UL-94)V-0であった。

## 【0028】

## 実施例2

リン含有フェノール、HCA-HQ(前述)を126部、ビスフェノールA(水酸基当量114gr/eq)を52部、二官能エポキシ樹脂、YD-8125(前述)を218部、シクロヘキサノンを171部、触媒として2E4MZ0.16部を、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコに仕込み、常圧、150~170の温度で18時間反応させた後、シクロヘキサノン225部、メチルエチルケトン198部を加えて、エポキシ当量13,300gr/eq、リン含有率3.0%、NV.40%、溶液粘度5,200mPa·s/25、重量平均分子量38,000のポリヒドロキシポリエーテル樹脂のシクロヘキサノン・メチルエチルケトン混合ワニスを得た。この樹脂を合成樹脂ワニスIIとした。合成樹脂ワニスIIを使用した以外は実施例1と全く同様に行い、絶縁性フィルム、銅箔剥離強度測定用試験片、及び、燃焼性測定用試験片を得た。

10

## 【0029】

得られた絶縁性フィルムのガラス転移温度は128、吸水率1.4%、銅箔剥離強度1.6kgf/cm、燃焼性試験(UL-94)V-0であった。

## 【0030】

## 実施例3

リン含有フェノール、HCA-NQ(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドと1,4-ナフトキノンとの反応物、水酸基当量187gr/eq、リン含有量8.2%)を187部、二官能エポキシ樹脂、YDF-8170(東都化成製、エポキシ当量159.1gr/eq)を40部、YD-8125(前述)を130部、シクロヘキサノンを153部、触媒として2E4MZ0.14部を、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコに仕込み、常圧、150~170の温度で20時間反応させた後、シクロヘキサノン165部、N,N-ジメチルホルムアミド318部を加えて、エポキシ当量40,800gr/eq、リン含有率4.3%、NV.36%、溶液粘度8,900mPa·s/25、重量平均分子量88,000のポリヒドロキシポリエーテル樹脂のシクロヘキサノン・N,N-ジメチルホルムアミド混合ワニスを得た。この樹脂を合成樹脂ワニスIIIとした。合成樹脂ワニスIIIを使用した以外は実施例1と全く同様に行い、絶縁性フィルム、銅箔剥離強度測定用試験片、及び、燃焼性測定用試験片を得た。

30

## 【0031】

得られた絶縁性フィルムのガラス転移温度は151、吸水率1.5%、銅箔剥離強度1.8kgf/cm、燃焼性試験(UL-94)V-0であった。

## 【0032】

## 実施例4

リン含有フェノール、HCA-HQ(前述)を162部、二官能エポキシ樹脂YX-4000H(油化シェルエポキシ製、エポキシ当量194.1gr/eq)を198部、シクロヘキサノンを154部、触媒として2E4MZ0.14部を、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコに仕込み、常圧、155~175の温度で20時間反応させた後、シクロヘキサノン116部、N,N-ジメチルホルムアミド270部を加えて、エポキシ当量37,000gr/eq、リン含有率4.3%、NV.40%、溶液粘度8,400mPa·s/25、重量平均分子量58,000のポリヒドロキシポリエーテル樹脂のシクロヘキサノン・N,N-ジメチルホルムアミド混合ワニスを得た。この樹脂を合成樹脂ワニスIVとした。合成樹脂ワニスIVを使用した以外は実施例1と全く同様に行い、絶縁性フィルム、銅箔剥離強度測定用試験片、及び、燃焼性測定用試験片を得た。

40

50

## 【0033】

得られた絶縁性フィルムのガラス転移温度は132、吸水率1.3%、銅箔剥離強度1.9 kgf/cm、燃焼性試験(UL-94)V-0であった。

## 【0034】

## 実施例5

リン含有フェノールHCA-NQ(前述)を62部、ビスフェノールフルオレン(新日鐵化学製、水酸基当量175.2 gr/eq)115部、二官能エポキシ樹脂、YDF-8170(前述)を162部、シクロヘキサノンを146部、触媒として2E4MZ0.14部を、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパブルフラスコに仕込み、常圧、150~170の温度で16時間反応させた後、シクロヘキサノン193部、メチルエチルケトン169部を加えて、エポキシ当量12,500 gr/eq、リン含有率1.5%、NV.40%、溶液粘度7,800 mPa·s/25、重量平均分子量33,000のポリヒドロキシポリエーテル樹脂のシクロヘキサノン・メチルエチルケトン混合ワニス847部得た。この樹脂を合成樹脂ワニスVとした。合成樹脂ワニスVを使用した以外は実施例1と全く同様に行い、絶縁性フィルム、銅箔剥離強度測定用試験片、及び、燃焼性測定用試験片を得た。

10

## 【0035】

得られた絶縁性フィルムのガラス転移温度は149、吸水率1.2%、銅箔剥離強度1.3 kgf/cm、燃焼性試験(UL-94)V-0であった。

## 【0036】

## 実施例6

リン含有フェノール、ジフェニルフォスフィニルヒドロキノン(水酸基当量155 gr/eq、リン含有量10.0%)を217部、二官能エポキシ樹脂、YDF-8170(前述)を207部、シクロヘキサノンを179部、触媒としてトリフェニルフォスフィン(北興化学製)0.42部を、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパブルフラスコに仕込み、常圧、150~170の温度で8時間反応させた後、シクロヘキサノンを33部、メチルエチルケトン212部を加えて、フェノール性ヒドロキシ当量4,400 gr/eq、リン含有率5.1%、NV.50%、溶液粘度4,900 mPa·s/25、重量平均分子量19,000のポリヒドロキシポリエーテル樹脂のシクロヘキサノン・メチルエチルケトン混合ワニス848部得た。この樹脂を合成樹脂ワニスVIとした。合成樹脂ワニスVIを使用した以外は実施例1と全く同様に行い、絶縁性フィルム、銅箔剥離強度測定用試験片、及び、燃焼性測定用試験片を得た。

20

30

## 【0037】

得られた絶縁性フィルムのガラス転移温度は112、吸水率1.4%、銅箔剥離強度1.1 kgf/cm、燃焼性試験(UL-94)V-0であった。

## 【0038】

## 比較例1

リン含有フェノール、HCA-HQ(前述)を15部、ビスフェノールA(水酸基当量114 gr/eq)を103部、二官能エポキシ樹脂、YDF-8170(前述)を163部、シクロヘキサノンを120部、触媒として2E4MZ0.11部を、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパブルフラスコに仕込み、常圧、150~170の温度で15時間反応させた後、シクロヘキサノン91部、メチルエチルケトン211部を加えて、エポキシ当量10,100 gr/eq、リン含有率0.5%、NV.40%、溶液粘度3,200 mPa·s/25、重量平均分子量33,000のポリヒドロキシポリエーテル樹脂のシクロヘキサノン・メチルエチルケトン混合ワニス703部得た。この樹脂を合成樹脂ワニスVIIとした。合成樹脂ワニスVIIを使用した以外は実施例1と全く同様に行い、絶縁性フィルム、銅箔剥離強度測定用試験片、及び、燃焼性測定用試験片を得た。

40

## 【0039】

50

得られた絶縁性フィルムのガラス転移温度は114、吸水率2.1%、銅箔剥離強度1.8 kgf/cm、燃焼性試験(UL-94)V-1であった。

【0040】

以上の実施例及び比較例における絶縁性フィルムの特性値を表1にまとめて示した。このリン含有ポリヒドロキシポリエーテル樹脂は、ハロゲン化物を含有せずに、燃焼性試験(UL-94)V-0になっている。

【0041】

【表1】

	難燃性 UL-94	銅箔剥離強度 (kgf/cm)	ガラス転移温度(℃)	吸水率 (%)
実施例1	V-0	1.7	140	1.8
実施例2	V-0	1.6	128	1.4
実施例3	V-0	1.8	151	1.5
実施例4	V-0	1.9	132	1.3
実施例5	V-0	1.3	149	1.2
参考例1	V-0	1.1	112	1.4
比較例1	V-1	1.8	114	2.1

10

【0042】

【発明の効果】

本発明による熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂を用いると、吸水性が比較的小さく、密着性があり、かつそれ自身で難燃性を有する絶縁性フィルムをハロゲン化物を使用しないで得られる。これは、環境安全性の観点からハロゲン及びハロゲン化物の利用が問題視されている時代の要求に対応するものであり、その技術上の意味は極めて大きなものがある。

【0043】

【図面の簡単な説明】

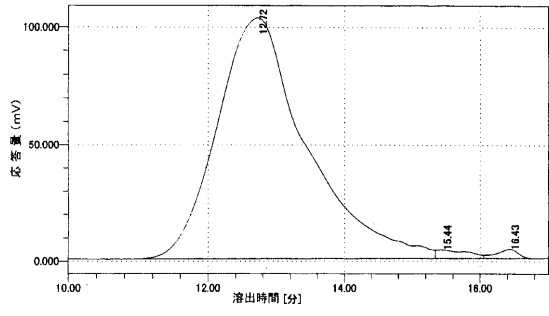
【図1】 実施例1で得られた熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂のGPCチャートである。

【図2】 実施例1で得られた熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂のIRスペクトル図である。

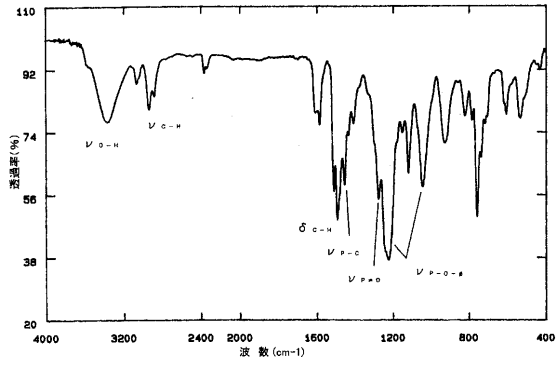
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 洋

東京都江戸川区東葛西3 - 17 - 14 東都化成株式会社 製品研究所内

審査官 中島 玲奈

(56)参考文献 特開平05 - 093041 (JP, A)  
特開平11 - 166035 (JP, A)  
特開平08 - 188638 (JP, A)  
特開平05 - 039345 (JP, A)  
特開平05 - 214070 (JP, A)  
特開平11 - 302373 (JP, A)  
特開平11 - 269264 (JP, A)  
特開平07 - 258383 (JP, A)  
特開平04 - 011662 (JP, A)  
特開平07 - 173249 (JP, A)  
特開2000 - 309624 (JP, A)  
特開2000 - 143942 (JP, A)  
特開2001 - 114867 (JP, A)  
特開2000 - 336146 (JP, A)  
特開2001 - 181373 (JP, A)  
特開2000 - 297138 (JP, A)  
特開2000 - 256537 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00 - 67/04  
C08G 59/00 - 59/72  
C08L 63/00 - 63/10  
C08J 5/18  
C08L 71/10  
H01B 3/42  
H01B 17/56  
CA/REGISTRY(STN)