

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5190055号  
(P5190055)

(45) 発行日 平成25年4月24日 (2013. 4. 24)

(24) 登録日 平成25年2月1日 (2013. 2. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006. 01)

C O 8 L 63/00 C

C O 8 G 59/18 (2006. 01)

C O 8 G 59/18

C O 8 K 5/151 (2006. 01)

C O 8 K 5/151

C O 8 K 5/521 (2006. 01)

C O 8 K 5/521

C O 8 K 5/45 (2006. 01)

C O 8 K 5/45

請求項の数 15 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-511480 (P2009-511480)  
 (86) (22) 出願日 平成19年5月18日 (2007. 5. 18)  
 (65) 公表番号 特表2009-537684 (P2009-537684A)  
 (43) 公表日 平成21年10月29日 (2009. 10. 29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/054827  
 (87) 国際公開番号 W02007/135094  
 (87) 国際公開日 平成19年11月29日 (2007. 11. 29)  
 審査請求日 平成22年5月18日 (2010. 5. 18)  
 (31) 優先権主張番号 06010525.1  
 (32) 優先日 平成18年5月22日 (2006. 5. 22)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 391008825  
 ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウ  
 ント・コムパニー・コマンディットゲゼル  
 シャフト・アウフ・アクチエン  
 Henkel AG & Co. KGa  
 A  
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ  
 ンケルシュトラッセ 67  
 Henkelstrasse 67, D-  
 40589 DuesseIdorf, G  
 ermany  
 (74) 代理人 100081422  
 弁理士 田中 光雄  
 (74) 代理人 100101454  
 弁理士 山田 卓二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低収縮性エポキシ-カチオン硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

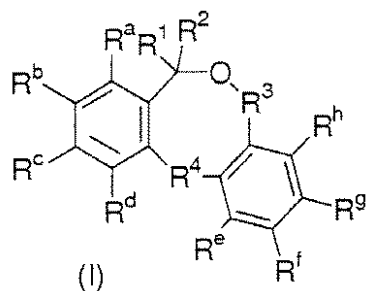
【請求項 1】

エポキシ樹脂；

カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物或いはそれらの混合物の  
 群から選択される反応体；

式 (I)：

【化 1】



[ 式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、相互に独立に、水素、或いは 1 ~ 20 個の炭素原子の鎖長を  
 有する置換または非置換アルキル基であり；

$R^a \sim R^h$  は、相互に独立に、水素、置換または非置換アルキルまたはアリール、置換ま  
 たは非置換アルコキシ、或いはハロゲンから選択されるか、若しくは  $R^a \sim R^d$  および /  
 または  $R^e \sim R^h$  から選択される 2 個の隣接する基 R は更なる芳香環を形成し；

$R^3$  は、酸素置換されていてよい 1、2 または 3 個の炭素原子数を有するアルキル架橋であり；中心環状酸素架橋環が少なくとも 7 個の原子を含有するならば、 $R^3$  は存在せずに酸素とその酸素に隣接する芳香環との間に直接結合を生じ得；

$R^4$  は、

- ・酸素置換されていてよい 1、2 または 3 個の炭素原子数を有する置換または非置換アルキル架橋、

- ・酸素、

- ・硫黄、および酸化硫黄 ( $=SO$ 、 $SO_2$ )、

- ・水素或いは置換または非置換アルキルまたはアリールまたはアルコキシで置換された窒素

10

から選択され；

- ・中心環状酸素架橋環が少なくとも 7 個の原子を含有するならば、 $R^4$  は存在せずに 2 個の芳香環の間に直接結合を生じ得る。]

で示される、少なくとも 2 個の芳香族中心およびその少なくとも 2 個の芳香族中心を結合する少なくとも 1 個の中心環状酸素架橋環を含有する、少なくとも 1 種の化合物を含んでなる硬化性エポキシ組成物。

【請求項 2】

少なくとも 2 個の芳香族中心の少なくとも 1 個がベンゼンまたはナフテンである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

20

式 (I) で示される少なくとも 1 種の化合物中の中心環状酸素架橋環が少なくとも 7 個の原子を含有する、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

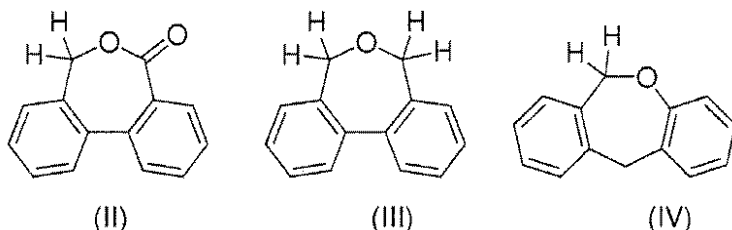
【請求項 4】

中心環状酸素架橋環が 7 個の原子を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

式 (I) で示される少なくとも 1 種の化合物が式 (II)、(III)、(IV)：

【化 2】



30

で示される化学成分から選択される、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

エポキシ樹脂が一般式 (V)：

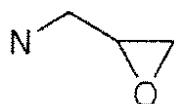
【化 3】



40

[ 式中、D は酸素または

【化 4】

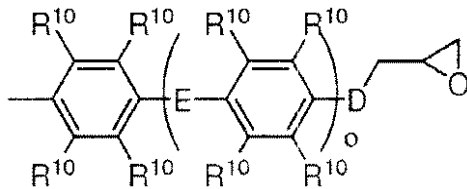


を意味し、

$R^9$  は、1 ~ 18 個の炭素原子を含有する直鎖または分枝アルキル基、4 ~ 12 個の炭素原子を含有する芳香族または複素芳香族基、下記構造：

50

## 【化 5】



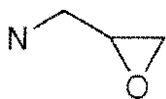
{ ここで、基中の  $R^{10}$  は全て、同じまたは異なっており、独立して水素または  $C_{1-4}$  アルキル基を意味し；

$o$  は 0 または 1 であり；

E は、炭素 - 炭素単結合および  $CR^{11}_2$  (ここで、 $R^{11}$  は、同じまたは異なっており、独立して水素または  $C_{1-4}$  アルキル基を意味する。) からなる群から選択され；

D は

## 【化 6】



である。}

を有する基からなる群から選択されるか；または

$R^9$  は、構造： $R^{12}-SiR^{13}R^{14}R^{15}$

(ここで、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、同じまたは異なっており、各々、1 ~ 6 個の炭素原子を含有する直鎖または分枝アルコキシ基、或いはアリールオキシ基またはアラルキルオキシ基を意味し、

$R^{15}$  は、 $R^{13}$  または  $R^{14}$  と異なるかまたは同じであるか、或いは脂肪族基、アミノ基、ハロゲン、芳香族または複素芳香族基、芳香脂肪族または複素芳香脂肪族基であり、 $R^{12}$  は、脂肪族、複素脂肪族、芳香脂肪族、複素芳香脂肪族、芳香族および複素芳香族基からなる群から選択される架橋基である。)

を有する基である。]

で示されるエポキシ成分 (V) を含んでなる、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 7】

エポキシ樹脂が、エポキシ成分全体に基づいて 20 重量% ~ 100 重量% の多官能性エポキシ樹脂および 50 重量% までの単官能性エポキシ樹脂を含んでなる、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 8】

カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物或いはそれらの混合物の群から選択される反応体が、

- ・ ブレンステッド酸、
- ・ ルイス酸、
- ・ アルキル化剤、
- ・ シリル化剤、
- ・ オニウム塩

の群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 9】

エポキシ樹脂と、カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物の群から選択される反応体とのモル比が 4 ~ 10000 の範囲である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 10】

無機充填材または有機充填材を追加成分として含んでなる、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 11】

10

20

30

40

50

硬化温度の範囲が 0 ～ 250 である、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の組成物の硬化によって得られる共重合生成物。

【請求項 12】

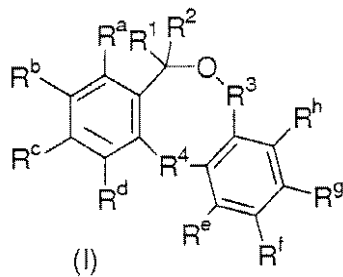
エポキシ樹脂；および

カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物或いはそれらの混合物の群から選択される反応体；

を含んでなる硬化性エポキシ組成物における収縮抑制剤としての、

式 (I)：

【化 7】



10

〔式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、相互に独立に、水素、或いは 1 ～ 20 個の炭素原子の鎖長を有する置換または非置換アルキル基であり；

$R^a \sim R^h$  は、相互に独立に、水素、置換または非置換アルキルまたはアリール、置換または非置換アルコキシ、或いはハロゲンから選択されるか、若しくは  $R^a \sim R^d$  および / または  $R^e \sim R^h$  から選択される 2 個の隣接する基  $R$  は更なる芳香環を形成し；

20

$R^3$  は、酸素置換されていてよい 1、2 または 3 個の炭素原子数を有するアルキル架橋であり；中心環状酸素架橋環が少なくとも 7 個の原子を含有するならば、 $R^3$  は存在せずに酸素とその酸素に隣接する芳香環との間に直接結合を生じ得；

$R^4$  は、

- ・酸素置換されていてよい 1、2 または 3 個の炭素原子数を有する置換または非置換アルキル架橋、

- ・酸素、

- ・硫黄、および酸化硫黄 ( $=SO$ 、 $SO_2$ )、

30

- ・水素或いは置換または非置換アルキルまたはアリールまたはアルコキシで置換された窒素

から選択され；

- ・中心環状酸素架橋環が少なくとも 7 個の原子を含有するならば、 $R^4$  は存在せずに 2 個の芳香環の間に直接結合を生じ得る。〕

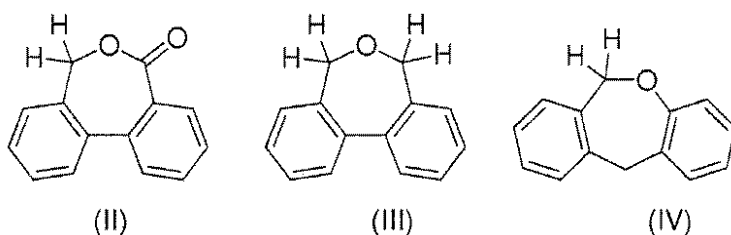
で示される、少なくとも 2 個の芳香族中心およびその少なくとも 2 個の芳香族中心を結合する少なくとも 1 個の中心環状酸素架橋環を含有する、少なくとも 1 種の化合物の使用。

【請求項 13】

式 (I) で示される少なくとも 1 種の芳香族化合物が式 (II)、(III)、(IV)：

40

【化 8】



で示される化学成分から選択される、請求項 12 に記載の使用。

【請求項 14】

50

シーラント、接着剤および／または被覆剤の調製における、若しくはシーラント、接着剤および／または被覆剤としての、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の硬化性組成物または請求項 11 に記載の該組成物から得られる共重生成物の使用。

【請求項 15】

シーラント、接着剤および／または被覆剤を、金属、シリケート、金属酸化物、コンクリート、木材、電子チップ材料、半導体材料および有機ポリマーを含んでなる群から選択される基材に適用し、その上でまたはそれらの間で硬化させることによる、請求項 14 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂；カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物或いはそれらの混合物の群から選択される反応体；2個の芳香環および少なくとも1個の中心環状酸素架橋環を有する少なくとも1種の化合物を含んでなる組成物、および収縮を低減するためのこのような組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシドおよびカチオン性開始剤（ブレンステッド酸、ルイス酸、およびそれらの誘導体を含む様々な潜在性開始剤）を含有する硬化性組成物は、接着剤、シーラントおよび被覆剤に広く使用されている。加えて、これらの組成物は、電子チップボンディングおよび電子チップアンダーフィルに最も有用なものとみなされている。

20

【0003】

しかしながら、これらの組成物では、硬化反応中に体積収縮が起こる。硬化反応中の体積収縮は、硬化材料内でポイドおよび微小亀裂を形成し、従って、材料の機械的強度を低下させる。特に半導体パッケージおよびアセンブリ用途では、収縮は接着剤と基材との間の接触不良を引き起こし、従って、接着不良を招く。しかしながら、より重大なことには、ポイドおよび亀裂を通して水分が基材表面に達し得、半導体チップおよび他の要素に損害を与えることである。

【0004】

体積収縮の問題は、今まで、無機充填材の添加によって解決されてきた。しかしながら、硬化性組成物への充填材の添加は、流動性を低減する粘度の深刻な上昇を招く。更に、充填材の添加は、硬化材料の特性に作用し（機械的強度の低下）、その結果、接着強度に影響を及ぼす。

30

【0005】

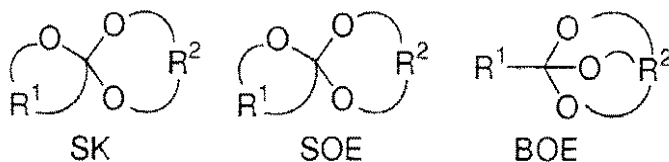
体積収縮の問題を解決するため、モノマーとして、エポキシドの硬化反応の条件下で幾つかの反応を起こし得る収縮抑制モノマーを添加することが適切である。このような解決法は、従来技術でよく知られている。

【0006】

環状エーテル構造を含有する様々な化合物が、エポキシ - カチオン性硬化反応における収縮抑制モノマーとして特許請求されてきた。例えば、スピロケタール化合物（SK）は、特開 2002 - 128785 号公報に開示されている。

40

【化 1】



【0007】

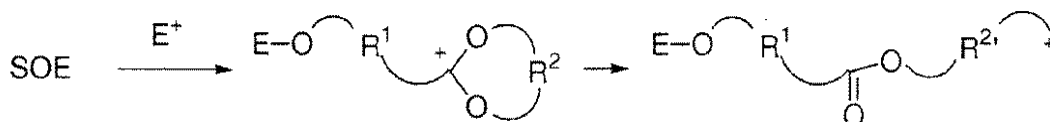
更なる刊行物で、Takata, T. および Endo, T. は、収縮抑制モノマーとして、スピロオルトエステル（SOE）およびビスクロオルトエステル（BOE）を示している（Polym. P

50

repr. Jpn., 1988, 37, 241)。これらのモノマーは、二重開環反応をカスケードして大きな自由体積を生じ、硬化反応時のエポキシモノマーの収縮を補うように設計されている。しかしながら、これらの化合物による収縮抑制効果は、なお十分ではない。これらのモノマーのあるものは、低収率の完全な多段階合成を必要とし、これらのモノマーを利用する際に高コストを招いている。SOEはエポキシドおよびラク톤の酸触媒付加反応によって調製され、得られる粗混合物は粗SOEとして使用され、モノマー合成のコストを低下している（株式会社東芝（日本）による特開昭59-149924号公報）。しかしながら、この方法では酸触媒で汚染された粗SOEが得られ、このことは粗SOE含有エポキシ配合物のポットライフを著しく損なう。

二重開環反応の例

【化2】

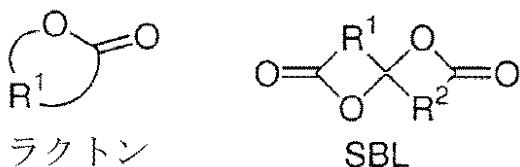


【0008】

上記した環状エーテルの他に、ラクトンも収縮抑制モノマーとして開示されている。WO 2003/076544 A1および特開昭59-199712号公報には、脂肪族ラクトンが収縮抑制モノマーとして記載されている。また、スピロビスラクトン（SBL）が収縮抑制モノマーとして知られている（J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2005, 43(15), 3421-3432）。

それにも拘わらず、それらモノマーの収縮抑制効果は満足のいくものではなかった。

【化3】



【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

記載した従来技術にも拘わらず、カチオン硬化性エポキシ組成物における有効な収縮抑制に対する要求が存在している。

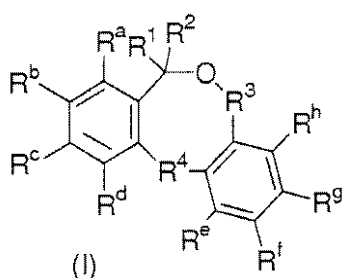
【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の対象は、  
エポキシ樹脂；  
カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物或いはそれらの混合物の群から選択される反応体；

式（I）：

【化4】



〔式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、相互に独立に、水素、或いは1～20個、特に1～10個の

10

20

30

40

50

炭素原子の鎖長を有する置換または非置換アルキル基であり；

$R^a \sim R^h$  は、相互に独立に、水素、置換または非置換アルキルまたはアリール、置換または非置換アルコキシ、或いはハロゲンから選択されるか、若しくは  $R^a \sim R^d$  および/または  $R^e \sim R^h$  から選択される 2 個の隣接する基  $R$  は更なる芳香環を形成し；

$R^3$  は、酸素置換されていてよい 1、2 または 3 個の炭素原子数を有するアルキル架橋であり；中心環状酸素架橋環が少なくとも 7 個の原子を含有するならば、 $R^3$  は存在せずに酸素とその酸素に隣接する芳香環との間に直接結合を生じ得；

$R^4$  は、

- ・酸素置換されていてよい 1、2 または 3 個の炭素原子数を有する置換または非置換アルキル架橋、

- ・酸素、

- ・硫黄、および酸化硫黄 ( $=SO$ 、 $SO_2$ )、

- ・水素或いは置換または非置換アルキルまたはアリールまたはアルコキシで置換された窒素 (アルキルまたはアルコキシの場合、それらは 1 ~ 20 個、特に 1 ~ 10 個の炭素原子の好ましい鎖長を有する。)

から選択され；

- ・中心環状酸素架橋環が少なくとも 7 個の原子を含有するならば、 $R^4$  は存在せずに 2 個の芳香環の間に直接結合を生じ得；

$R^a \sim R^h$  の 1 個以上が置換または非置換アルキル或いは置換または非置換アルコキシの場合、それらは 1 ~ 20 個、特に 1 ~ 10 個の炭素原子の鎖長を有することが好ましく；

$R^4$  が置換または非置換アルキル基、アリール基またはアルコキシ基で更に置換されていることがより好ましく、置換または非置換アルキルまたはアルコキシの場合は、それらは 1 ~ 20 個、特に 1 ~ 10 個の炭素原子の鎖長を有することが好ましい。]

で示される、少なくとも 2 個の芳香族中心およびその少なくとも 2 個の芳香族中心を結合する少なくとも 1 個の中心環状酸素架橋環を含有する、少なくとも 1 種の化合物を含んでなる硬化性エポキシ組成物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明において、本発明の硬化性エポキシ組成物が必ずしも均一な配合物ではないことは明らかである。例えば、式 (I) で示される芳香族化合物は、配合物に微粉末として混合され得る。

【0012】

式 (I) で示される芳香族化合物が微粉末として適用されるなら、この粉末は、粉末を得るための通常の方法で、例えば乳鉢または微粉碎機を用いることによって製造し得る。

【0013】

しかしながら、粉末を得ることができる別の方法、例えば、式 (I) で示される芳香族化合物を第一の溶媒または溶媒混合物に溶解し、得られた溶液を第二の溶媒または溶媒混合物に添加して、化合物 (I) を沈殿させることによる方法もある。

【0014】

この方法を用いるなら、第一の溶媒または溶媒混合物として、ジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランのようなエーテル型溶媒、酢酸エチルおよび酢酸ブチルのようなエステル型溶媒、アセトンおよび 2 - プタノンのようなケトン型溶媒、N, N - ジメチルホルムアミドおよび N - メチルピロリドンのようなアミド型溶媒、クロロホルムおよびジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素型溶媒、またはそれらの混合物を使用することが好ましく、特に、ケトン型溶媒およびエステル型溶媒を使用する。

【0015】

第二の溶媒については、好ましい選択肢は、水、メタノールおよびエタノールのようなアルコール型溶媒、ヘキサンおよびペンタンのような炭化水素、またはそれらの混合物であり、特に、アルコール型溶媒を使用する。

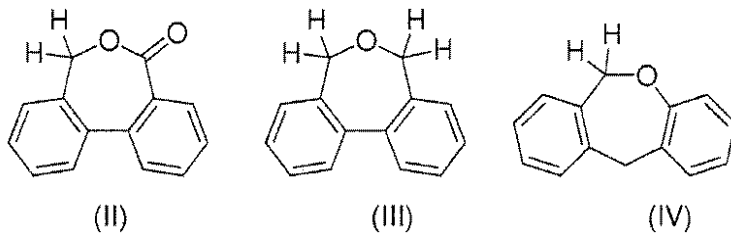
【0016】

本発明の組成物の好ましい態様では、式(I)で示される少なくとも1種の化合物中の少なくとも2個の芳香族中心の少なくとも1個は、ベンゼンまたはナフテンである。

【0017】

式(I)で示される少なくとも1種の化合物中の中心環状酸素架橋環が、少なくとも7個の原子、特に7個の原子を含有することが好ましい一方で、式(I)で示される少なくとも1種の化合物が、式(III)、(III)、(IV)：

【化5】



10

で示される化学成分から選択されることが特に好ましい。

【0018】

加えて、本発明の組成物はエポキシ樹脂を含んでなる。

これに関して、本発明は特定のエポキシ成分に制限されない。一般に、硬化エポキシ組成物に使用されるエポキシ成分の全てが、本発明の組成物に使用するのに適している。

【0019】

20

適当なエポキシ成分(II)の好ましい例は、一般的なエポキシ樹脂であり、それらの一部は、多官能性エポキシ樹脂、即ち1個を超える、例えば2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂である。

【0020】

そのようなエポキシ樹脂の例は、 $C_4 \sim C_{28}$  アルキルグリシジルエーテル； $C_2 \sim C_{28}$  アルキル - およびアルケニル - グリシジルエステル； $C_1 \sim C_{28}$  アルキル - 、モノ - およびポリ - フェノールグリシジルエーテル；ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン（または日本化薬株式会社（日本）から商業的に入手可能なRE-404-SまたはRE-410-SのようなビスフェノールF）、4,4'-ジヒドロキシ - 3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン（またはビスフェノールA）、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメチルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ - 3,3'-ジメチルジフェニルプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、およびトリス（4-ヒドロキシフェニル）メタンのポリグリシジルエーテル；上記ジフェノールの遷移金属錯体塩素化生成物および臭素化生成物のポリグリシジルエーテル；ノボラックのポリグリシジルエーテル；芳香族ヒドロカルボン酸の塩をジハロアルカンまたはジハロゲンジアルキルエーテルでエステル化することにより得られるジフェノールのエーテルをエステル化することにより得られるジフェノールのポリグリシジルエーテル；フェノールと少なくとも2個のハロゲン原子を含有する長鎖ハロゲンパラフィンとを縮合することにより得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル；N,N'-ジグリシジル - アニリン；N,N'-ジメチル - N,N'-ジグリシジル - 4,4'-ジアミノジフェニルメタン；N,N,N',N'-テトラグリシジル - 4,4'-ジアミノジフェニルメタン；N,N'-ジグリシジル - 4-アミノフェニルグリシジルエーテル；N,N,N',N'-テトラグリシジル - 1,3-プロピレンビス - 4-アミノベンゾエート；フェノールノボラックエポキシ樹脂；クレゾールノボラックエポキシ樹脂；およびそれらの組み合わせを包含する。

30

40

【0021】

市販エポキシ樹脂の中では、Shell Chemical Co.から商品名EPON 828、EPON 1001、EPON 1009およびEPON 1031として；Dow Chemical Co.から商品名DER 331、DER 332、DER 334およびDER 542として；Ciba Specialty Chemicals（ニューヨーク市タリータウン）から

50



商品名GY285として；日本化薬株式会社（日本）から商品名BREN-Sとして入手できるもののような、フェノール化合物のポリグリシジル誘導体が、本発明での使用に適している。他の適当なエポキシ樹脂は、ポリオールなどから調製されたポリエポキシド、およびフェノール-ホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジル誘導体を包含し、後者は、Dow Chemical Companyから商品名DEN 431、DEN 438およびDEN 439として市販されている。クレゾール類似体も、Ciba Specialty ChemicalsからECN 1235、ECN 1273およびECN 1299として市販されている。SU-8は、Shell Chemicals（旧Interez, Inc.）から入手可能なビスフェノールA型エポキシノボラックである。アミン、アミノアルコールおよびポリカルボン酸のポリグリシジル付加物も本発明に有用であり、それらの市販樹脂は、F.I.C. Corporation製GLYAMINE 135、GLYAMINE 125およびGLYAMINE 115；Ciba Specialty Chemicals製ARALDITE MY-720、ARALDITE MY-721、ARALDITE 0500およびARALDITE 0510、およびSherwin-Williams Co.製PGA-XおよびPGA-Cを包含する。もちろん、異なったエポキシ樹脂の組み合わせも本発明の使用に望ましい。

#### 【0022】

上述のように、本発明のエポキシ樹脂成分は、好ましくは、一般的なエポキシ樹脂を包含し、それらの少なくとも一部は、多官能性エポキシ樹脂である。通常、多官能性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂成分の好ましくは約20重量%～好ましくは約100重量%の範囲の量で含まれるべきである。

#### 【0023】

単官能性エポキシ樹脂は、存在するならば、通常、反応性希釈剤または架橋密度調節剤として使用されるべきである。このような単官能性エポキシ樹脂がエポキシ樹脂成分の一部として含まれる場合には、そのような樹脂は、エポキシ樹脂成分全体に基づいて好ましくは約20重量%までの量で使用されるべきである。

#### 【0024】

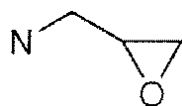
好ましいエポキシ化合物（II）は、以下の一般式：

#### 【化6】



[式中、Dは酸素または

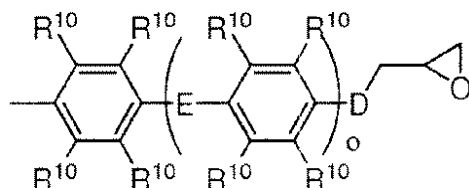
#### 【化7】



を意味し、

$R^9$  は、1～18個の炭素原子を含有する直鎖または分枝アルキル基、4～12個の炭素原子を含有する芳香族または複素芳香族基、下記構造：

#### 【化8】



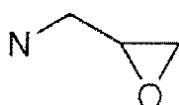
{ここで、基中の $R^{10}$ は全て、同じまたは異なっており、独立して水素または $C_{1-4}$ アルキル基を意味し；

$o$ は0または1であり；

Eは、炭素-炭素単結合および $CR^{11}_2$ （ここで、 $R^{11}$ は、同じまたは異なっており、独立して水素または $C_{1-4}$ アルキル基を意味する。）からなる群から選択され；

Dは

【化9】



である。}

を有する基からなる群から選択されるか；または

$R^9$  は、構造： $R^{12} - SiR^{13}R^{14}R^{15}$

(ここで、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、同じまたは異なっており、各々、1～6個の炭素原子を含有する直鎖または分枝アルコキシ基、或いはアリールオキシ基またはアラキルオキシ基を意味し、

$R^{15}$  は、 $R^{13}$  または  $R^{14}$  と異なるかまたは同じであるか、或いは脂肪族基、アミノ基、ハロゲン、芳香族または複素芳香族基、芳香脂肪族または複素芳香脂肪族基であり、

$R^{12}$  は、脂肪族、複素脂肪族、芳香脂肪族、複素芳香脂肪族、芳香族および複素芳香族基からなる群から選択される架橋基である。)

を有する基である。]

で例示することができる。

【0025】

好ましくは、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は、同じまたは異なっており、各々独立して、1～4個の炭素原子を含有する直鎖または分枝アルコキシ基、最も好ましくはメトキシまたはエトキシ基を意味する。 $R^{12}$  は、好ましくは1～6個の炭素原子、より好ましくは2～4個の炭素原子を含有するアルキレン鎖、最も好ましくはプロピレン基である。

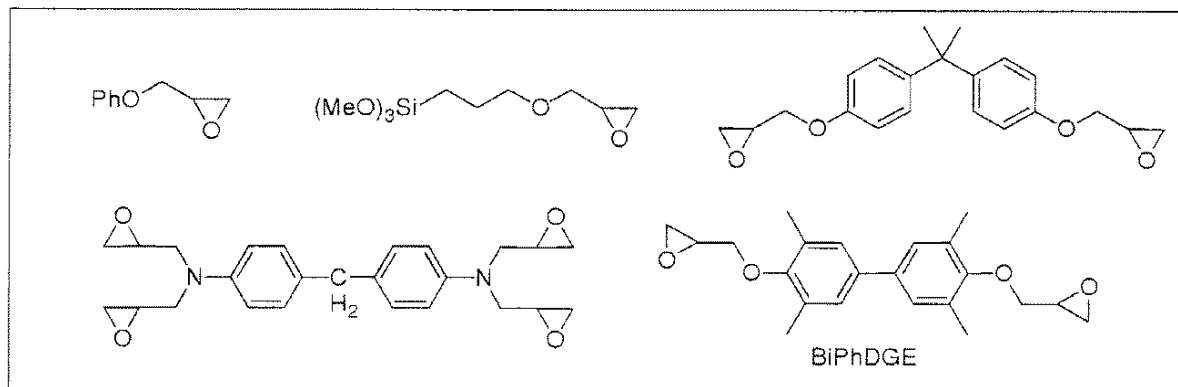
【0026】

$R^9$  が構造： $R^{12} - SiR^{13}R^{14}R^{15}$  を有する基である場合、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  から選択される少なくとも2個の基は、水分との接触時に加水分解しやすく、従って、重縮合生成物を形成できる。

【0027】

そのような化合物の例をスキーム1に示す。残留エポキシド基を含有するこれらの化合物のオリゴマー、例えば、熱的またはイオン性オリゴマー化によって、チオールとの付加反応によって、カルボン酸との付加反応によって、カルボン酸無水物との付加によって、およびアミンとの付加反応によって、調製されたオリゴマーを、同様に使用することができる。

【化10】



スキーム1

【0028】

本発明の組成物の1つの更なる態様では、エポキシ樹脂は、エポキシ成分全体に基づいて20重量%～100重量%の多官能性エポキシ樹脂および50重量%までの単官能性エポキシ樹脂を含んでなる。

## 【 0 0 2 9 】

また、カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物或いはそれらの混合物の群から選択される、本発明の組成物中の反応体は、

・ブレンステッド酸、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸のようなスルホン酸、

・ルイス酸、好ましくは、 $BX_3$ 、 $AlX_3$ 、 $PX_5$ 、 $TiX_4$ 、 $FeX_3$ 、 $ZnX_2$ 、 $SnX_4$  [ ここで、X は F、Cl、Br および I から選択される。 ] のような金属ハロゲン化合物、

・アルキル化剤、好ましくは、上記ブレンステッド酸のアルキルエステル、並びにヨウ化メチル、臭化ベンジルおよび臭化アリルのようなハロゲン化アルキル、

・シリル化剤、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリルエステルのような上記ブレンステッド酸のシリルエステル、

・オニウム塩、好ましくは、ホスホニウム塩  $R_4P^+Y^-$ 、スルホニウム塩  $R_3S^+Y^-$ 、およびヨードニウム塩  $R_2I^+Y^-$  [ ここで、R は好ましくはアルキル基およびアリール基から選択され、 $Y^-$  は好ましくは  $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$  および  $SbF_6^-$  から選択される。 ] の群から選択されるオニウム塩の群から選択されることが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

更に、本発明の組成物において、エポキシ樹脂と、カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物の群から選択される反応体とのモル比は 4 ~ 1 0 0 0 0、より好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 0 の範囲であることが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

この他にも、本発明の組成物において、エポキシ樹脂と式 ( I ) で示される少なくとも 1 種の芳香族化合物とのモル比が 0 . 5 ~ 1 0 0、より好ましくは 2 ~ 2 0 の範囲であることが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の組成物が、更なる普通のまたは普通ではない成分を含んでなることも可能であり、特に、無機充填材、好ましくはシリカ粉末、粉末状金属酸化物および粉末状金属、または有機充填材、好ましくはゴム粒子および他のポリマー粒子の群から選択される追加分が好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

本発明の更なる対象は、硬化温度の範囲が 0 ~ 2 5 0、より好ましくは 1 0 0 ~ 2 0 0 である、本発明の組成物の硬化によって得られる共重合生成物である。

## 【 0 0 3 4 】

本発明のもう 1 つの対象は、

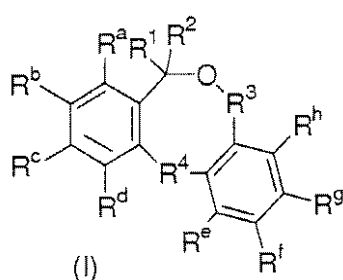
エポキシ樹脂；および

カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物或いはそれらの混合物の群から選択される反応体；

を含んでなる硬化性エポキシ組成物における収縮抑制剤としての、

式 ( I )：

## 【 化 1 1 】



[ 式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、相互に独立に、水素、或いは 1 ~ 2 0 個、特に 1 ~ 1 0 個の

炭素原子の鎖長を有する置換または非置換アルキル基であり；

$R^a \sim R^h$  は、相互に独立に、水素、置換または非置換アルキルまたはアリール、置換または非置換アルコキシ、或いはハロゲンから選択されるか、若しくは  $R^a \sim R^d$  および / または  $R^e \sim R^h$  から選択される 2 個の隣接する基  $R$  は更なる芳香環を形成し；

$R^3$  は、酸素置換されていてよい 1、2 または 3 個の炭素原子数を有するアルキル架橋であり；中心環状酸素架橋環が少なくとも 7 個の原子を含有するならば、 $R^3$  は存在せずに酸素とその酸素に隣接する芳香環との間に直接結合を生じ得；

$R^4$  は、

- ・酸素置換されていてよい 1、2 または 3 個の炭素原子数を有する置換または非置換アルキル架橋、

- ・酸素、

- ・硫黄、および酸化硫黄 ( $=SO$ 、 $SO_2$ )、

- ・水素或いは置換または非置換アルキルまたはアリールまたはアルコキシで置換された窒素 (アルキルまたはアルコキシの場合、それらは 1 ~ 20 個、特に 1 ~ 10 個の炭素原子の好ましい鎖長を有する。)

から選択され；

- ・中心環状酸素架橋環が少なくとも 7 個の原子を含有するならば、 $R^4$  は存在せずに 2 個の芳香環の間に直接結合を生じ得；

$R^a \sim R^h$  の 1 個以上が置換または非置換アルキル或いは置換または非置換アルコキシの場合、それらは 1 ~ 20 個、特に 1 ~ 10 個の炭素原子の鎖長を有することが好ましく；

$R^4$  が置換または非置換アルキル基、アリール基またはアルコキシ基で更に置換されていることがより好ましく、置換または非置換アルキルまたはアルコキシの場合は、それらは 1 ~ 20 個、特に 1 ~ 10 個の炭素原子の鎖長を有することが好ましい。]

で示される、少なくとも 2 個の芳香族中心およびその少なくとも 2 個の芳香族中心を結合する少なくとも 1 個の中心環状酸素架橋環を含有する、少なくとも 1 種の化合物の使用である。

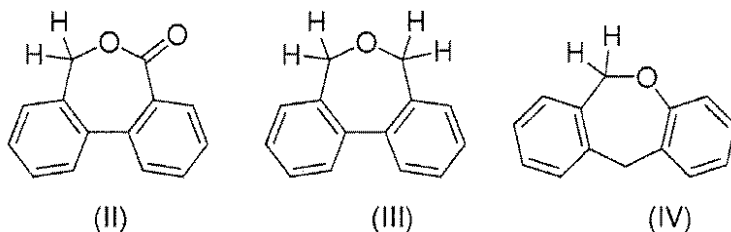
#### 【0035】

本発明の使用の好ましい態様では、式 (I) で示される少なくとも 1 種の化合物中の少なくとも 2 個の芳香族中心の少なくとも 1 個は、ベンゼンまたはナフテンである。

#### 【0036】

また、式 (I) で示される少なくとも 1 種の化合物中の中心環状酸素架橋環が、少なくとも 7 個の原子、特に 7 個の原子を含有することが好ましい一方で、式 (I) で示される少なくとも 1 種の化合物が、式 (II)、(III)、(IV)：

#### 【化 12】



で示される化学成分から選択されることが特に好ましい。

#### 【0037】

説明したとおり、本発明に従った本発明の使用は、エポキシ樹脂を含んでなる組成物を対象としている。

#### 【0038】

適当なエポキシ樹脂の好ましい例は、一般的なエポキシ樹脂であり、それらの一部は、多官能性エポキシ樹脂、即ち 1 個を超える、例えば 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂である。

#### 【0039】

そのようなエポキシ樹脂の例は、 $C_4 \sim C_{28}$  アルキルグリシジルエーテル； $C_2 \sim C_{28}$  アルキル - およびアルケニル - グリシジルエステル； $C_1 \sim C_{28}$  アルキル - 、モノ - およびポリ - フェノールグリシジルエーテル；ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノ、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン（または日本化薬株式会社（日本）から商業的に入手可能なRE-404-SまたはRE-410-SのようなビスフェノールF）、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン（またはビスフェノールA）、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメチルメタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルプロパン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、およびトリス（4 - ヒドロキシフェニル）メタンのポリグリシジルエーテル；上記ジフェノールの遷移金属錯体塩素化生成物および臭素化生成物のポリグリシジルエーテル；ノボラックのポリグリシジルエーテル；芳香族ヒドロカルボン酸の塩をジハロアルカンまたはジハロゲンジアルキルエーテルでエステル化することにより得られるジフェノールのエーテルをエステル化することにより得られるジフェノールのポリグリシジルエーテル；フェノールと少なくとも2個のハロゲン原子を含有する長鎖ハロゲンパラフィンとを縮合することにより得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル；N, N' - ジグリシジル - アニリン；N, N' - ジメチル - N, N' - ジグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン；N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン；N, N' - ジグリシジル - 4 - アミノフェニルグリシジルエーテル；N, N, N', N' - テトラグリシジル - 1, 3 - プロピレンビス - 4 - アミノベンゾエート；フェノールノボラックエポキシ樹脂；クレゾールノボラックエポキシ樹脂；およびそれらの組み合わせを包含する。

#### 【0040】

市販エポキシ樹脂の中では、Shell Chemical Co.から商品名EPON 828、EPON 1001、EPON 1009およびEPON 1031として；Dow Chemical Co.から商品名DER 331、DER 332、DER 334およびDER 542として；Ciba Specialty Chemicals（ニューヨーク市タリータウン）から商品名GY285として；そして日本化薬株式会社（日本）から商品名BREN-Sとして入手できるもののような、フェノール化合物のポリグリシジル誘導体が、本発明での使用に適している。他の適当なエポキシ樹脂は、ポリオールなどから調製されたポリエポキシド、およびフェノール - ホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジル誘導体を包含し、後者は、Dow Chemical Companyから商品名DEN 431、DEN 438およびDEN 439として市販されている。クレゾール類似体も、Ciba Specialty ChemicalsからECN 1235、ECN 1273およびECN 1299として市販されている。SU-8は、Shell Chemicals（旧Interez, Inc.）から入手可能なビスフェノールA型エポキシノボラックである。アミン、アミノアルコールおよびポリカルボン酸のポリグリシジル付加物も本発明に有用であり、それらの市販樹脂は、F.I.C. Corporation製GLYAMINE 135、GLYAMINE 125およびGLYAMINE 115；Ciba Specialty Chemicals製ARALDITE MY-720、ARALDITE MY-721、ARALDITE 0500およびARALDITE 0510、およびSherwin-Williams Co.製PGA-XおよびPGA-Cを包含する。もちろん、異なったエポキシ樹脂の組み合わせも本発明の使用に望ましい。

#### 【0041】

上述のように、本発明に従った本発明の使用におけるエポキシ樹脂成分は、好ましくは、一般的なエポキシ樹脂を包含し、それらの少なくとも一部は、多官能性エポキシ樹脂である。通常、多官能性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂成分の好ましくは約20重量%～好ましくは約100重量%の範囲の量で含まれるべきである。

#### 【0042】

単官能性エポキシ樹脂は、存在するならば、通常、反応性希釈剤または架橋密度調節剤として使用されるべきである。このような単官能性エポキシ樹脂がエポキシ樹脂成分の一部として含まれる場合には、そのような樹脂は、エポキシ樹脂成分全体に基づいて好ましくは約20重量%までの量で使用されるべきである。

#### 【0043】

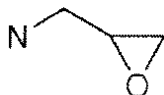
好ましいエポキシ化合物 (II) は、以下の一般式：

【化 1 3】



[ 式中、D は酸素または

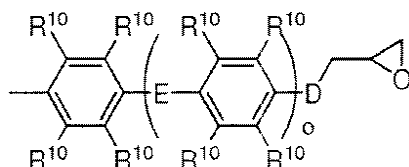
【化 1 4】



を意味し、

$R^9$  は、1 ~ 18 個の炭素原子を含有する直鎖または分枝アルキル基、4 ~ 12 個の炭素原子を含有する芳香族または複素芳香族基、下記構造：

【化 1 5】



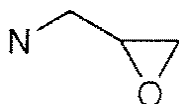
{ ここで、基中の  $R^{10}$  は全て、同じまたは異なっており、独立して水素または  $C_{1-4}$  アルキル基を意味し；

$\alpha$  は 0 または 1 であり；

E は、炭素 - 炭素単結合および  $CR^{11}_2$  (ここで、 $R^{11}$  は、同じまたは異なっており、独立して水素または  $C_{1-4}$  アルキル基を意味する。) からなる群から選択され；

D は

【化 1 6】



である。}

を有する基からなる群から選択されるか；または

$R^9$  は、構造： $R^{12}-SiR^{13}R^{14}R^{15}$

(ここで、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、同じまたは異なっており、各々、1 ~ 6 個の炭素原子を含有する直鎖または分枝アルコキシ基、或いはアリールオキシ基またはアラルキルオキシ基を意味し、

$R^{15}$  は、 $R^{13}$  または  $R^{14}$  と異なるかまたは同じであるか、或いは脂肪族基、アミノ基、ハロゲン、芳香族または複素芳香族基、芳香脂肪族または複素芳香脂肪族基であり、

$R^{12}$  は、脂肪族、複素脂肪族、芳香脂肪族、複素芳香脂肪族、芳香族および複素芳香族基からなる群から選択される架橋基である。)

を有する基である。]

で例示することができる。

【0044】

好ましくは、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は、同じまたは異なっており、各々独立して、1 ~ 4 個の炭素原子を含有する直鎖または分枝アルコキシ基、最も好ましくはメトキシまたはエトキシ基を意味する。 $R^{12}$  は、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子、より好ましくは 2 ~ 4 個の炭素原子を含有するアルキレン鎖、最も好ましくはプロピレン基である。

【0045】

$R^9$  が構造： $R^{12}-SiR^{13}R^{14}R^{15}$  を有する基である場合、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  から選択される少なくとも 2 個の基は、水分との接触時に加水分解しやすく

10

20

30

40

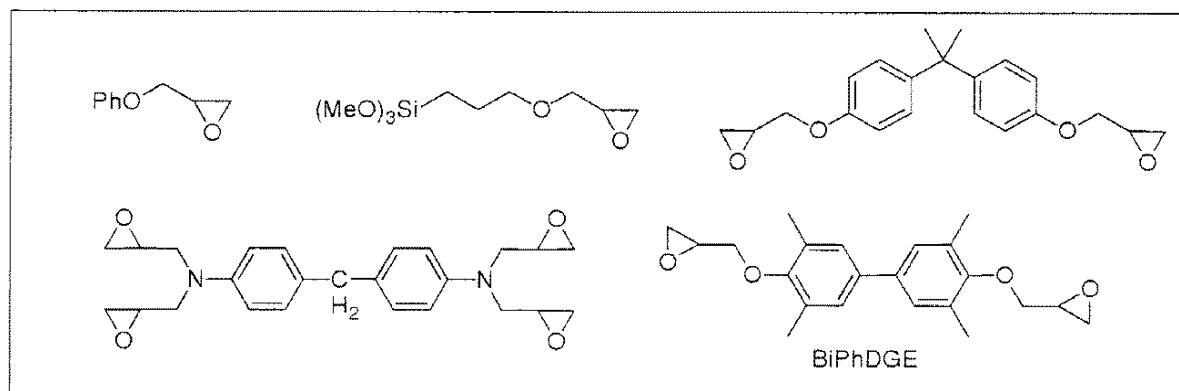
50

、従って、重縮合生成物を形成できる。

【 0 0 4 6 】

そのような化合物の例をスキーム 1 に示す。残留エポキシド基を含有するこれらの化合物のオリゴマー、例えば、熱的またはイオン性オリゴマー化によって、チオールとの付加反応によって、カルボン酸との付加反応によって、カルボン酸無水物との付加によって、およびアミンとの付加反応によって、調製されたオリゴマーを、同様に使用することができる。

【 化 1 7 】



スキーム 1

【 0 0 4 7 】

本発明の使用の 1 つの更なる態様では、エポキシ樹脂は、エポキシ成分全体に基づいて 20 重量% ~ 100 重量% の多官能性エポキシ樹脂および 50 重量% までの単官能性エポキシ樹脂を含んでなる。

【 0 0 4 8 】

また、カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物或いはそれらの混合物の群から選択される、本発明に従った使用における反応体は、

- ・ブレンステッド酸、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸のようなスルホン酸、

- ・ルイス酸、好ましくは、 $BX_3$ 、 $AlX_3$ 、 $PX_5$ 、 $TiX_4$ 、 $FeX_3$ 、 $ZnX_2$ 、 $SnX_4$  [ ここで、X は F、Cl、Br および I から選択される。 ] のような金属ハロゲン化物、

- ・アルキル化剤、好ましくは、上記ブレンステッド酸のアルキルエステル、並びにヨウ化メチル、臭化ベンジルおよび臭化アリルのようなハロゲン化アルキル、

- ・シリル化剤、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリルエステルのような上記ブレンステッド酸のシリルエステル、

- ・オニウム塩、好ましくは、ホスホニウム塩  $R_4P^+Y^-$ 、スルホニウム塩  $R_3S^+Y^-$ 、およびヨードニウム塩  $R_2I^+Y^-$  [ ここで、R は好ましくはアルキル基およびアリール基から選択され、 $Y^-$  は好ましくは  $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$  および  $SbF_6^-$  から選択される。 ] の群から選択されるオニウム塩

の群から選択されることが本発明の使用に好ましい。

【 0 0 4 9 】

更に、本発明の使用において、エポキシ樹脂と、カチオン性化合物またはカチオン性化合物を形成できる化合物の群から選択される反応体とのモル比は 4 ~ 10000、より好ましくは 50 ~ 1000 の範囲であることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

この他にも、本発明の使用において、エポキシ樹脂と式 ( I ) で示される少なくとも 1 種の芳香族化合物とのモル比が 0.5 ~ 100、より好ましくは 2 ~ 20 の範囲であることが好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

本発明の使用において、更なる普通のまたは普通ではない成分が含まれることも可能であり、特に、無機充填材、好ましくはシリカ粉末、粉末状金属酸化物および粉末状金属、または有機充填材、好ましくはゴム粒子および他のポリマー粒子の群から選択される追加成分が好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

本発明は更に、例えば、シーラント、接着剤および被覆剤への、またはシーラント、接着剤および被覆剤としての、好ましくは電子チップボンディングおよび電子チップアンダーフィルへの、本発明の硬化性組成物または該組成物から得られる共重合生成物の使用を提供する。

10

## 【 0 0 5 3 】

組成物、または該組成物を含んでなるシーラント、接着剤および/または被覆剤を適用する適当な基材は、スチール、アルミニウム、チタン、マグネシウム、真鍮、ステンレス鋼、HDG - 鋼およびEG - 鋼のような亜鉛メッキ鋼といった金属；ガラスおよび石英のようなシリケート；金属酸化物；コンクリート；木材；電子チップ材料、例えば半導体チップ材料；またはポリイミドフィルムおよびポリカーボネートのようなポリマーである。

## 【 0 0 5 4 】

本発明を以下の実施例によってより詳細に例示する。

## 【実施例】

## 【 0 0 5 5 】

20

## 実施例の原料

ジベンゾオキセピノン（略称：DBOX。化学構造は以下の反応スキームに見られる。）を、Volker BrandmeierおよびMartin FeigelによってTetrahedron, 1989, 45, 1365に報告されている方法に従って合成した。

## 【 0 0 5 6 】

6, 7 - ジヒドロ - 5 H - ジベンズ [ c , e ] オキセピン（略称：DHDBOX。化学構造は以下の反応スキームに見られる。）を、Ugo Azzenda, Salvatore Demartis, Luciano PiloおよびElisabetta PirasによってTetrahedron, 2000, 56, 8375に報告されている方法に従って合成した。

## 【 0 0 5 7 】

30

1. ビスフェノールF型エポキシ樹脂含有エポキシ配合物の硬化反応（Bis F - DGEはビスフェノールFジグリシジルエーテルを表し、その化学構造は以下の反応スキームに見られる。）

## 【 0 0 5 8 】

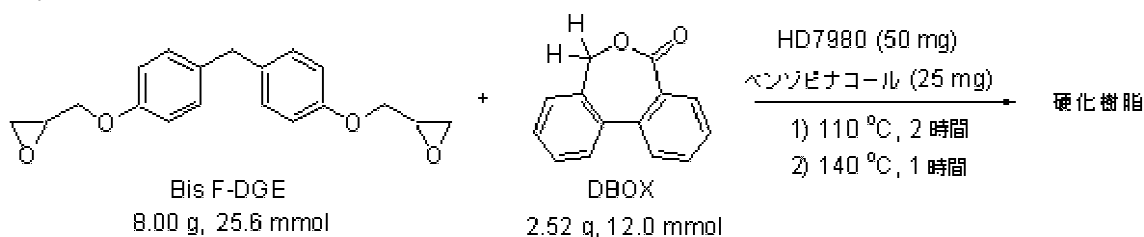
## 実施例 1 - 1

## 硬化性配合物の調製

Bis F - DGE（8.00 g、25.6 mmol、エポキシ基の量 = 51.2 mmol）、DBOX（2.52 g、12.0 mmol）、およびベンゾピナコール（25 mg）を110 で混合し、減圧下で脱気し、均一な混合物を得た。周囲温度まで冷却後、この混合物にHD7980（ジアリールヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、50 mg）を添加し、均一な液体Aとして対応する硬化性配合物を得た。

40

## 【化18】





## 硬化反応および収縮試験

得られた混合物 A の約 5 g を用い、その体積をガス - ピクノメーターによって測定した。試料の重量および体積から、硬化前の密度 ( $D_{\text{硬化前}}$ ) を算出した。3 つの独立した試料を試験に用い、各試料を 5 回ずつ試験して平均密度 ( $D_{\text{硬化前}}$ ) を算出した。算出された  $D_{\text{硬化前}}$  は、1.216 であった。次いで、混合物をシリコン型に移し、110 で 2 時間硬化させ、その後、140 で 1 時間後硬化させ、円筒状の硬化樹脂を得た。その平均密度 ( $D_{\text{硬化後}}$ ; 上記のように 15 回測定した平均値) を、ガス - ピクノメーターによって測定した。2 つの密度の値に基づいて、体積変化率は、以下の式に従って、2.1 % であると算出された。

【数 1】

$$\text{体積変化率} [\%] = [(D_{\text{硬化前}}) / (D_{\text{硬化後}}) - 1] \times 100$$

10

【0060】

硬化材料の熱分解により 10 % の重量を損失する温度 ( $T_{d10}$ )、および硬化材料のガラス転位温度 ( $T_g$ ) を、熱重量分析 (TG) および示差走査熱量分析によって各々測定した。

対応するデータを表 1 に示す。

【0061】

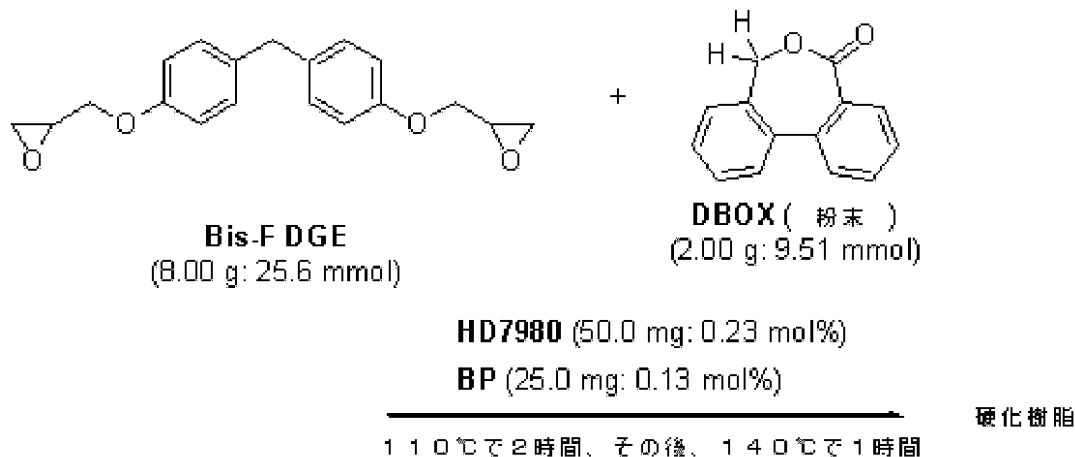
実施例 1 - 1 - a

硬化性配合物の調製

20

粉末状 DBOX (2.00 g、9.51 mmol) を、Bis-FDGE (8.00 g、25.6 mmol、エポキシ基の量 = 51.2 mmol) に分散した。得られた DBOX/Bis-FDGE 分散体に、ベンゾピナコール (25 mg) および HD7980 (ジアリールヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、50 mg) を添加し、均一な配合物を得、実施例 1 - 1 で使用したのと同じ条件下で硬化させた。

【化 19】



30

硬化反応および収縮試験を、実施例 1 - 1 と同様に実施した。

40

表 1 から分かるように、実施例 1 - 1 - a と実施例 1 - 1 との収縮度に差はなかった。このことは、粉末状 DBOX を溶解せずにエポキシ樹脂に添加しても、体積収縮を抑制する効果があることを示している。

【0062】

実施例 1 - 1 - b

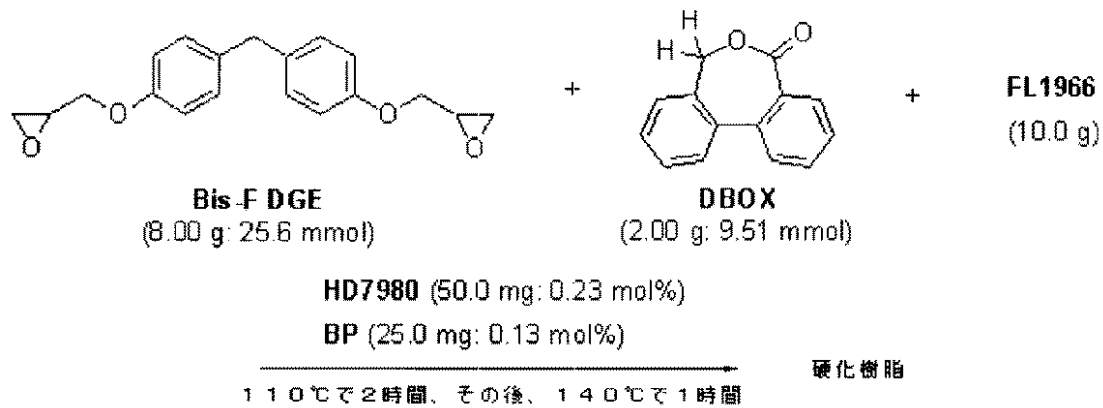
硬化性配合物の調製

粉末状 DBOX (2.00 g、9.51 mmol) およびシリカ充填材 FL1966 (10.0 g) を、F-DGE (8.00 g、25.6 mmol、エポキシ基の量 = 51.2 mmol)、ベンゾピナコール (25 mg) および HD7980 (ジアリールヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、50 mg) の混合物に分散した。得られた均一な配合物を、実施例

50

1 - 1 で使用したのと同じ条件下で硬化させた。

【化 2 0】



10

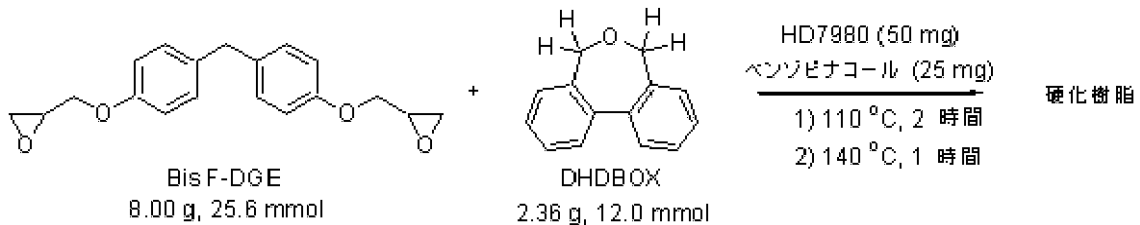
硬化反応および収縮試験を、実施例 1 - 1 と同様に実施した。

【 0 0 6 3】

実施例 1 - 2

実施例 1 - 1 における D B O X に代えて、7 員環状エーテルである D H D B O X をモノマーとして使用した。その他のパラメーターの全ては、実施例 1 - 1 と同一であった。

【化 2 1】



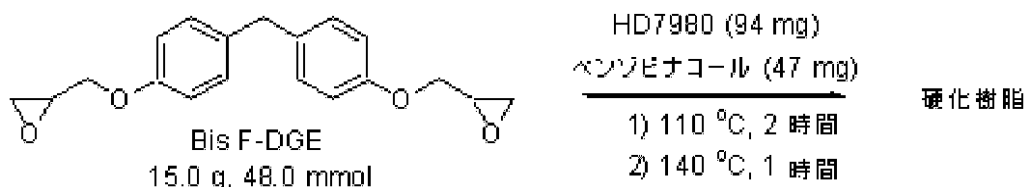
20

【 0 0 6 4】

比較例 1 - 1

第一の比較例では、モノマーとして 7 員環状エーテルである D H D B O X を添加せずに、B i s F - D G E の硬化反応を実施した。

【化 2 2】



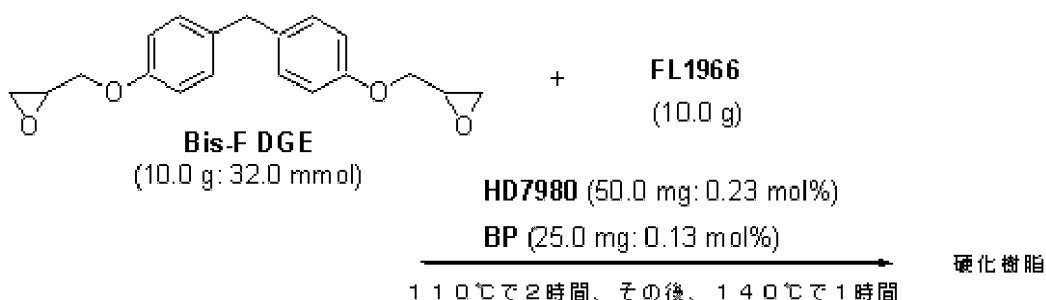
30

【 0 0 6 5】

比較例 1 - 1 - b

この比較例では、モノマーとして粉末状 D B O X を添加せずに、実施例 1 - 1 - b と同じ B i s F - D G E の硬化反応を実施した。

【化 2 3】



40

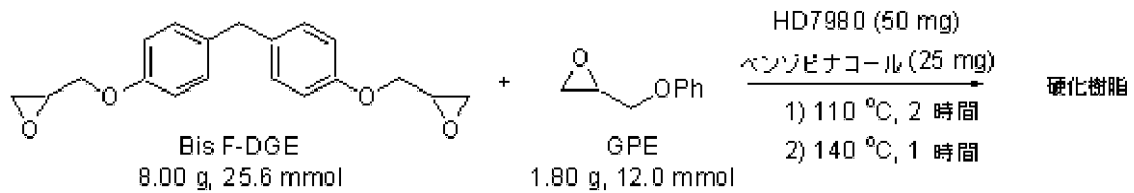
【 0 0 6 6】

50

## 比較例 1 - 2

第二の比較例では、もう 1 つのコモノマーであるグリシジルフェニルエーテル ( G P E ) を使用した。それを、実施例 1 - 2 における D H D B O X と同じモル量 ( 1 2 m m o l ) で使用した。

## 【化 2 4】



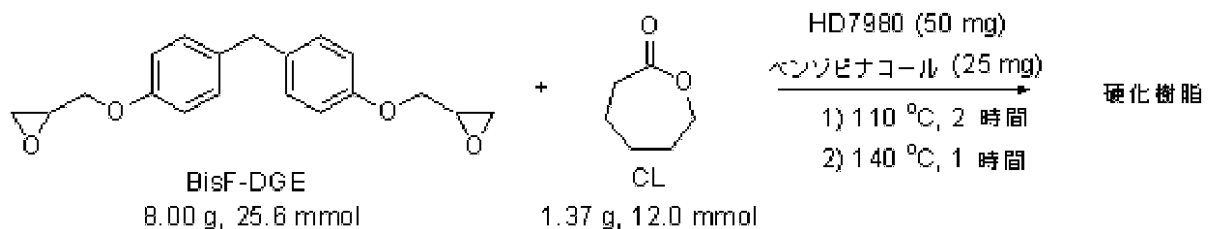
10

## 【 0 0 6 7】

## 比較例 1 - 3

第三の比較例では、更に別のコモノマーである - カプロラクトン ( C L ) を使用した。それもまた、実施例 1 - 2 における D H D B O X と同じモル量 ( 1 2 m m o l ) で使用した。

## 【化 2 5】



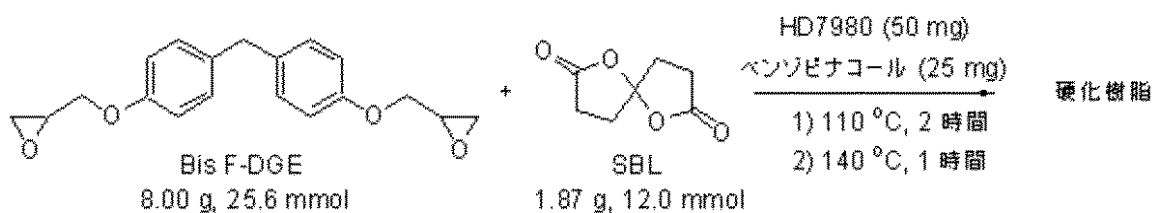
20

## 【 0 0 6 8】

## 比較例 1 - 4

第四の比較例では、更に別のコモノマーであるスピロビスラクトン ( S B L ) を使用した。それもまた、実施例 1 - 2 における D H D B O X と同じモル量 ( 1 2 m m o l ) で使用した。

## 【化 2 6】



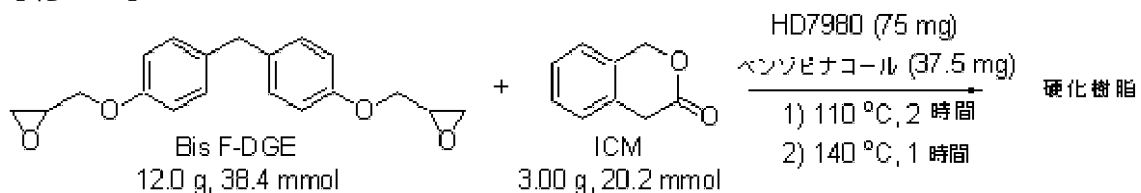
30

## 【 0 0 6 9】

## 比較例 1 - 5

第五の比較例では、更に別のコモノマーである 3 - イソクロマノン ( I C M ) を使用した。それもまた、実施例 1 - 2 における D H D B O X と同じモル量 ( 1 2 m m o l ) で使用した。

## 【化 2 7】



40

## 【 0 0 7 0】

上記した例の結果を全て、以下の表 1 にまとめて示す。

## 【 0 0 7 1】

【表 1】

モノマーおよびその収縮抑制効果

	モノマー	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 硬化前	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 硬化後	収縮 (%)	Td <sub>10</sub> (°C)	Tg (°C)
実施例1-1	DBOX	1.216	1.242	2.1	334	53
実施例1-1-a	DBOX (粉末)			2.1		
実施例1-1-b	DBOX (粉末)	1.573	1.619	2.8	377	129
実施例1-2	DHDBOX	1.191	1.226	2.9	320	75
比較例1-1	—	1.190	1.234	3.6	389	92
比較例1-1-b	—	1.557	1.616	3.6	374	99
比較例1-2	GPE	1.174	1.228	4.5	394	65
比較例1-3	CL	1.178	1.225	3.8	364	95
比較例1-4	SBL	1.220	1.262	3.3	354	105
比較例1-5	ICM	1.198	1.241	3.5	381	77

## 【0072】

表1にまとめた結果からわかるように、本発明の実施例は、収縮抑制に関して、比較試料より優れた良好な結果を示した。

## 【0073】

2. ビスフェノールA型エポキシ樹脂含有エポキシ配合物の硬化反応 (Bis A-DGE はビスフェノールAジグリシジルエーテルを表し、その化学構造は以下の反応スキームに見られる。)

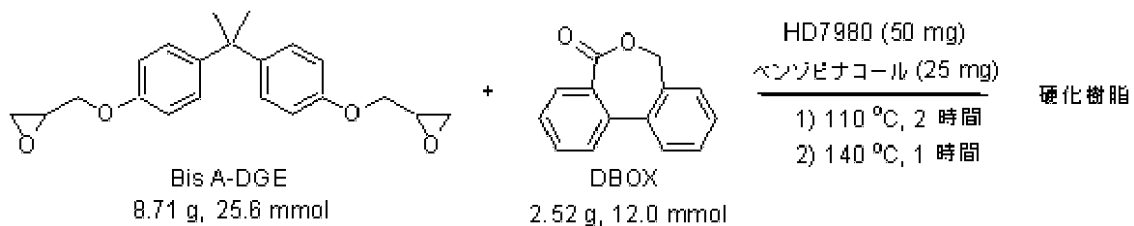
実施例1-1で既に説明したのと同様に、同じ方法に従って、硬化反応および試験を行った。対応するデータを表2に示す。

## 【0074】

実施例2-1

実施例1-1におけるBis F-DGEに代えて、エポキシ樹脂としてBis A-DGEを使用した。モノマーとしてDBOXを使用した。更なる基準の全ては、実施例1-1における基準と同一であった。異なる化合物のモル量は、以下の反応スキームからわかり得る。

## 【化28】

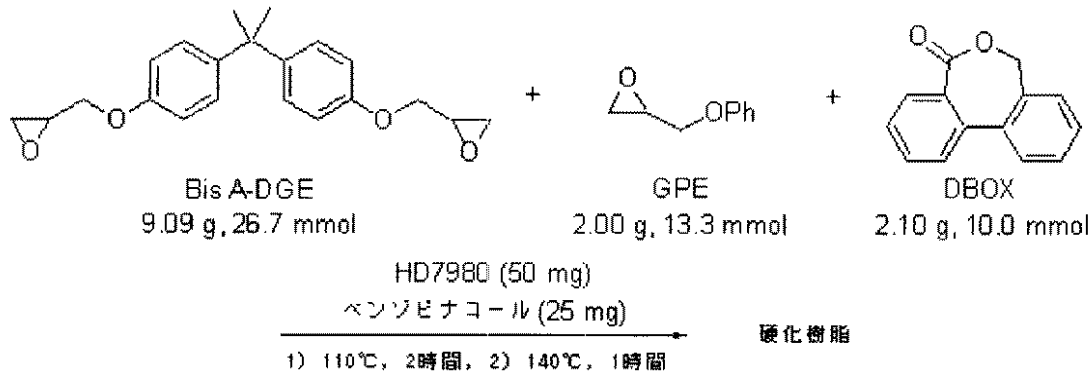


## 【0075】

実施例2-2

エポキシ成分として、Bis A-DGEとグリシジルフェニルエーテル (GPE) との混合物を使用した。収縮抑制のため、モノマーとしてDBOXを添加した。異なる化合物のモル量は、以下の反応スキームからわかり得る。

## 【化 2 9】



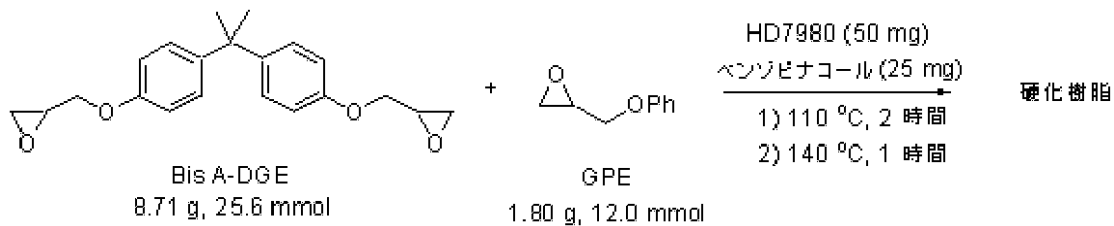
10

## 【0076】

## 比較例 2 - 1

第一の比較例では、別のモノマーであるグリシジルフェニルエーテル (GPE) を使用した。それを、実施例 2 - 1 における DBOX と同じモル量 (12 mmol) で使用した。

## 【化 3 0】



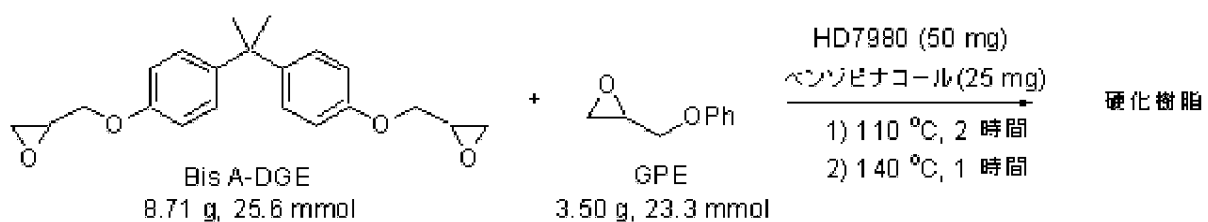
20

## 【0077】

## 比較例 2 - 2

第二の比較例では、比較例 2 - 2 と比較して、より多量のグリシジルフェニルエーテル (GPE) を使用した (23.3 mmol)。

## 【化 3 1】



30

## 【0078】

## 【表 2】

	モノマー	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 硬化前	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 硬化後	収縮 (%)	Td <sub>10</sub> (°C)	Tg (°C)
実施例2-1	DBOX	1.191	1.211	1.6	330	87
実施例2-2	DBOX	1.186	1.219	2.7	324	72
比較例2-1	GPE	1.162	1.203	3.4	338	69
比較例2-2	GPE	1.152	1.206	4.5	300	56

40

## 【0079】

表 2 にまとめた結果からわかるように、本発明の実施例は、収縮抑制に関して、比較例より優れた良好な結果を示した。

## 【0080】

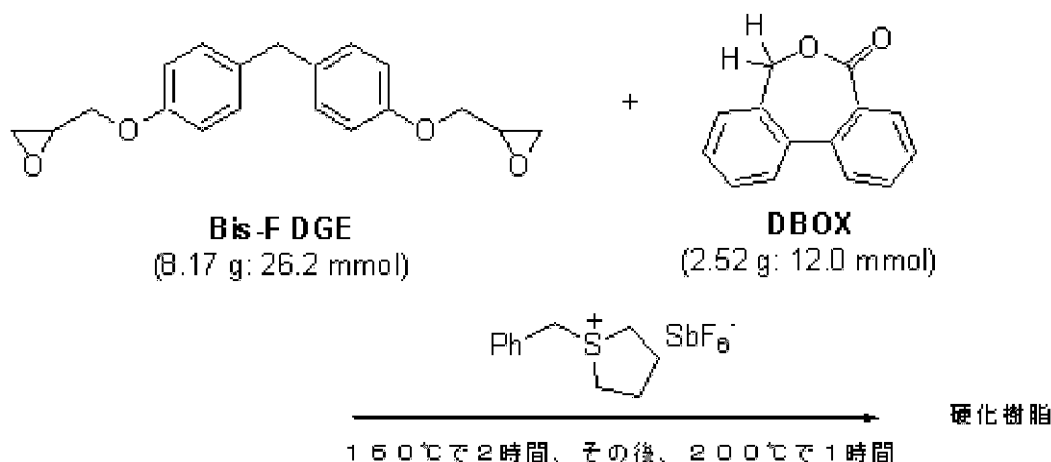
## 実施例 3 - 1

## 硬化性配合物の調製

50

Bis-FDGE (8.17 g、26.2 mmol、エポキシ基の量 = 52.4 mmol)、DBOX (2.52 g、12.0 mmol) を 110 で混合し、減圧下で脱気し、均一な混合物を得た。周囲温度まで冷却後、実施例 1 - 1 における HD7980 に代えて、以下の反応スキームに示された式に従うスルホニウム塩 50 mg をこの混合物に添加し、均一な液体として対応する硬化性配合物を得た。

【化 3 2】



10

【0081】

20

硬化反応および収縮試験

得られた液体の約 5 g を用い、その体積をガス - ピクノメーターによって測定した。試料の重量および体積から、硬化前の密度 ( $D_{\text{硬化前}}$ ) を算出した。3 つの独立した試料を試験に用い、各試料を 5 回ずつ試験して平均密度 ( $D_{\text{硬化前}}$ ) を算出した。次いで、混合物をシリコン型に移し、160 で 2 時間硬化させ、その後、200 で 1 時間後硬化させ、円筒状の硬化樹脂を得た。その平均密度 ( $D_{\text{硬化後}}$ ; 上記のように 15 回測定した平均値) を、ガス - ピクノメーターによって測定した。2 つの密度の値に基づいて、体積変化率は、以下の式に従って、2.1 % であると算出された。

【数 2】

$$\text{体積変化率} [\%] = [(D_{\text{硬化前}}) / (D_{\text{硬化後}}) - 1] \times 100$$

30

【0082】

硬化材料の熱分解により 10 % の重量を損失する温度 ( $T_{d10}$ )、および硬化材料のガラス転位温度 ( $T_g$ ) を、熱重量分析 (TG) および示差走査熱量分析によって各々測定した。

対応するデータを表 3 に示す。

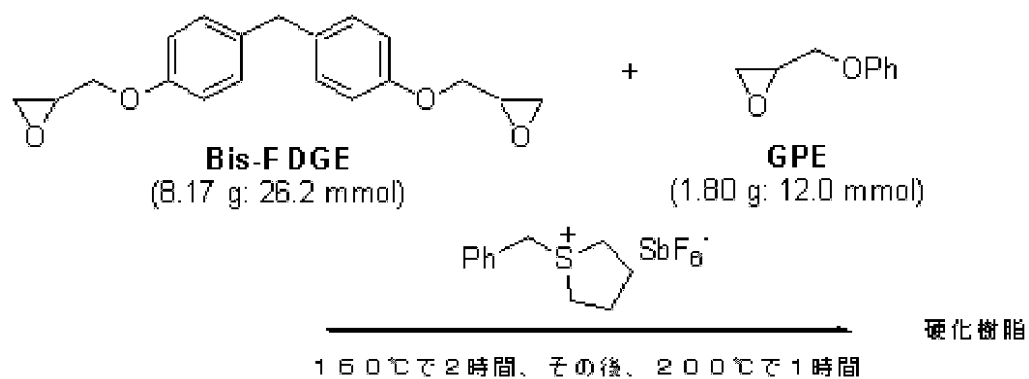
【0083】

比較例 3 - 1

実施例 3 - 1 における DBOX に代えて、同じモル量の GPE を使用した。この結果も表 3 に示す。

40

## 【化 3 3】



10

## 【 0 0 8 4 】

## 【表 3】

	モノマー	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 硬化前	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 硬化後	収縮 (%)	Td <sub>10</sub> (°C)	Tg (°C)
実施例3	DBOX	1.226	1.242	2.1	360	124
比較例3	GPE	1.200	1.245	3.6	391	113

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>C 0 9 K 3/10 (2006.01)</b>		C 0 9 K 3/10	L
<b>C 0 9 J 163/00 (2006.01)</b>		C 0 9 J 163/00	
<b>C 0 9 D 163/00 (2006.01)</b>		C 0 9 D 163/00	

(74)代理人 100104592  
弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100083356  
弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100156144  
弁理士 落合 康

(72)発明者 須藤 篤  
東京都練馬区上石神井 1 - 8 - 2 - 5 0 5

(72)発明者 遠藤 剛  
神奈川県横浜市西区宮ヶ谷 5 4 - 1 3

(72)発明者 鈴木 茜  
秋田県仙北市西木町西明寺字宮田 1 4 4 番

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 2 8 7 8 5 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 9 4 5 6 5 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 2 2 5 5 7 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 3 0 2 9 6 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 1 7 6 7 6 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 63/00-63/10  
C08G 59/00-59/72  
C08K 3/16  
C08K 5/02- 5/03  
C08K 5/42  
C08K 5/548  
C08K 5/49- 5/5399  
C08K 5/59  
CA/REGISTRY(STN)