

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4824164号
(P4824164)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	
CO8G 18/58	(2006.01)	CO8G 18/58	
CO8J 5/00	(2006.01)	CO8J 5/00	
CO8J 5/24	(2006.01)	CO8J 5/24	C F C
CO8K 3/38	(2006.01)	CO8K 3/38	

請求項の数 10 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-565023 (P2000-565023)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成11年7月28日 (1999.7.28)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2002-527529 (P2002-527529A)		エルシー
(43) 公表日	平成14年8月27日 (2002.8.27)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/016984		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02000/009581		0
(87) 国際公開日	平成12年2月24日 (2000.2.24)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成18年7月25日 (2006.7.25)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	9817799.1	(74) 代理人	100092624
(32) 優先日	平成10年8月14日 (1998.8.14)		弁理士 鶴田 準一
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100087871
			弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物のための粘度調節剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子量が2000~3000である熱硬化可能な熱硬化性樹脂、及び、樹脂組成物を基準として0.5~20重量%の量であって分子量が少なくとも5000でありかつヒドロキシル含有分が樹脂組成物100g当たり0.2ヒドロキシル当量以下である熱可塑性樹脂である粘度調節剤、を含む熱硬化性樹脂組成物であり、前記粘度調節剤は、a) イソシアネート官能価が1.9~2.1であるポリイソシアネート、b) エポキシド官能価が1.9~2.1であるポリエポキシド、及び、所望により、c) 連鎖延長剤の反応生成物であるオキサゾリドン環含有化合物であり、前記熱硬化性樹脂組成物はホウ酸又は酸化ホウ素を抑制剤として含む、熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

分子量が2000~3000である熱硬化可能な熱硬化性樹脂を、樹脂組成物を基準として0.5~20重量%の量であって分子量が少なくとも5000でありかつヒドロキシル含有分が樹脂組成物100g当たり0.2ヒドロキシル当量以下である熱可塑性樹脂である粘度調節剤と混合することを含む熱硬化性樹脂組成物の製造方法であり、前記粘度調節剤は、a) イソシアネート官能価が1.9~2.1であるポリイソシアネート、b) エポキシド官能価が1.9~2.1であるポリエポキシド、及び、所望により、c) 連鎖延長剤の反応生成物であるオキサゾリドン環含有化合物である、方法。

【請求項3】

前記オキサゾリドン環含有化合物粘度調節剤はエポキシ末端ポリオキサゾリドンであり

、かつ、前記エポキシ末端ポリオキサゾリドンの量は樹脂組成物の重量を基準として 0 . 5 ~ 2 0 重量%である、請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記熱硬化可能な熱硬化性樹脂は、分子量が 2 0 0 ~ 3 0 0 0 であるエポキシ末端樹脂である、請求項 1 又は 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記樹脂組成物は、さらに、連鎖延長剤を、エポキシ末端樹脂における 1 エポキシ当量当たり 0 . 2 ~ 0 . 5 当量の連鎖延長剤の量で含む、請求項 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記粘度調節剤は、前記オキサゾリドン環含有化合物を、熱硬化性樹脂組成物 1 k g 当たり 0 . 0 1 ~ 0 . 5 未満の当量のオキサゾリドンを提供するような量で含む、請求項 1 及び 3 ~ 5 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

10

【請求項 7】

強化用ウェブを、エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂用硬化剤及び有機溶剤で含浸すること、及び、前記エポキシ樹脂を前記硬化剤と部分的に反応させるために十分な温度に前記ウェブを加熱することを含み、前記エポキシ樹脂組成物が請求項 1 及び 3 ~ 6 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物であることを特徴とする、プレプレグの製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 記載の方法により製造されたプレプレグの少なくとも 1 層と、導電性材料とをラミネートすること、及び、このように製造されたラミネートを加熱してエポキシ樹脂を硬化させることを含む、エレクトリカルラミネートの製造方法。

20

【請求項 9】

請求項 1 及び 3 ~ 6 のいずれか 1 項記載の熱硬化性樹脂組成物を加熱し、それにより硬化させることを含む、硬化した熱硬化樹脂の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 及び 3 ~ 6 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物を硬化したか又は B - 段階化したものを含む製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は樹脂配合物に関し、より詳細には、硬化可能な熱硬化性樹脂配合物、例えば、エポキシ樹脂に関する。特定の態様において、本発明はプレプレグ及びエレクトリカルラミネートを製造するために有用である樹脂配合物に関する。

30

【0002】

繊維基材と、エポキシ含有マトリックス樹脂とからプレプレグ、エレクトリカルラミネート及び他の複合材を製造することが知られている。このような方法は、通常、以下の工程を含む。

(1) ローリング、ディッピング、スプレーイング、他の既知の技術及び/又はそれらの組み合わせによって、基材にエポキシ含有配合物を適用する。基材は、通常、例えばガラス繊維又は紙を含む織物もしくは不織布繊維マットである。

(2) この含浸された基材を、エポキシ配合物中の溶剤を除去するために十分な温度で加熱し、そして必要に応じてエポキシ配合物を部分的に硬化させることにより B - 段階化し、それにより、含浸された基材を容易に取り扱えるようにする。B - 段階化工程は、通常、90 ~ 120 の温度で 1 分 ~ 15 分間行われる。「B - 段階化」により得られる含浸された基材はプレプレグと呼ばれる。温度は、最も一般的には、複合材のためには 100 であり、そしてエレクトリカルラミネートのためには 130 ~ 180 である。

40

【0003】

(3) もし、エレクトリカルラミネートを所望するならば、1 層以上のプレプレグのシートを、1 層以上の銅ホイルのような導電性材料のシートと交互の層として積層する。

(4) 樹脂を硬化させ、そしてラミネートを形成するために十分な時間、高温及び高圧で、積層したシートをプレスする。ラミネーションの温度は、通常、100 ~ 230 であ

50

り、最もしばしば、165～190 である。100～150 の第1段階と、165～190 の第2段階といったように、2段階以上でラミネーション工程を行ってもよい。圧力は、通常、 $50\text{ N/cm}^2 \sim 500\text{ N/cm}^2$ である。ラミネーション工程は、通常、10～500分間、最もしばしば45～300分間行われる。ラミネーション工程は、所望により、より短時間でより高い温度で行ってよく（例えば、連続ラミネーション法）、又は、より長時間でより低い温度で行ってもよい（例えば、低エネルギープレス法）。

【0004】

(5) 所望により、得られた銅クラッドラミネートは高温及び周囲圧力で一定時間加熱することにより、後処理されてもよい。後処理の温度は、通常、120～250 である。後処理時間は、通常、30分間～12時間である。

10

【0005】

電気的ラミネート及びその製造方法は、多くの文献に非常に詳細に記載されており、例えば、米国特許第5,314,720号（1994年5月24日）及びDelmonte Hoggatt & May, "Fiber-reinforced Epoxy Composites", Epoxy Resins, Chemistry and Technology (2nd Ed.), 889～921 (Marcel Dekker, Inc. 1988)に記載されている。

【0006】

このような方法に使用される配合物は、通常、以下のものを含む。

(1) エポキシ樹脂、

(2) 硬化剤、例えば、ジシアンジアミドのようなポリアミン、スチレン/無水マレイン酸コポリマーのようなポリ無水物もしくはポリフェノール又は2種以上の硬化剤の混合物

20

(3) 樹脂と硬化剤との反応を促進するための触媒、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、又は、2種以上の触媒の混合物、

(4) 所望により、0～50重量%の揮発性有機溶剤、例えば、ケトン、グリコールエーテル、ジメチルホルムアミド、キシレン、又は、2種以上の有機溶剤の混合物。

【0007】

ラミネート製造法において、粘度は重要である。例えば、Delmonte, Hoggatt & May 903頁を参照されたい。高粘度の樹脂は基材中の繊維の位置を撓ませ、そして基材中に含浸するのを困難にする。しかしながら、樹脂の粘度が低すぎると、樹脂はラミネーションプロセスの間にプレプレグ積層体から流れ出る傾向があり、結果として、樹脂の欠乏したラミネートとなり、ラミネート全体にわたって均一な厚さを得ることが非常に困難である。ラミネートの厚さを制御する能力は特定の用途では重要である。例えば、最近、新たなチップメモリーモジュール技術は、より速いCPUの能力をより良好に利用するためにより速いバス/基材速度(>300MHz)を達成するように開発されている。この用途での重要な要求は誘電率の極端に厳格な制御であり、それはラミネート層の非常により良好な厚さ制御として説明される。

30

【0008】

液体エポキシ樹脂及び連鎖延長剤を含む配合物は、一般に、ラミネーションプロセスにおいて使用されてこなかった。それは、トリーター及びプレプレグ中でのその粘度がしばしば低すぎるからである。配合物はB-段階化が完了する前にトリーター中を流れそしてドリッピングする。さらに、プレプレグをラミネーションプレス中に入れた後に、配合物が流れすぎる。樹脂はラミネートからプレスへ押し出され、そして得られるラミネートは薄すぎる。

40

【0009】

トリーター中におけるエポキシ樹脂と連鎖延長剤との急速な反応を促進するために、配合物にさらなる触媒を添加することができ、それにより、ドリッピングが起こる前に、より高分子量へとアドバンス化された樹脂が生成される。しかしながら、触媒は、また、硬化剤による樹脂の硬化をも促進する。ラミネーションを行うためには高すぎる粘度への上昇を防止することは困難である。さらに、多量すぎる触媒を含む配合物は短い貯蔵寿命また

50

はポットライフを有し、そして得られるプレプレグは短い貯蔵寿命を有する。

【0010】

ラミネーションプロセスの間のプレプレグのB-段階化された材料のメルト粘度を増加させることにより樹脂のフローアウト(廃棄)を低減するために、エレクトリカルラミネート配合物中に熱可塑性樹脂を含ませることが知られている。ビスフェノールAと、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルとを用いたアドバンス化反応により、高分子量のポリマーが得られ、そして、それは商標名PKHHとしてPhenoxy Associates (USA)により市販されている。この材料は、ゲル化時間を短くすることなくB-段階化された材料のメルト粘度を増加させることにより樹脂のフローアウトを抑制するために頻繁に使用されている。しかしながら、PKHHを使用するときには、得られるラミネートのTgが悪影響を受ける。酸無水物硬化系の場合に(例えば、PCT/US98/01041に開示されるように)、PKHH中に存在する第二級ヒドロキシル基は室温で容易に酸無水物と反応し、アミン触媒の存在下に酸基を生成する。これらの酸基はエポキシ基と反応し、配合物のポットライフ/ゲル化時間は短くなり、望ましくない。

10

【0011】

ポリイソシアネートと、多官能エポキシドとの縮合反応において得ることができる3種の最終の生成物があり(従来から、ポリオキサゾリドンと呼ばれる)、つまり、イソシアネート末端ポリオキサゾリドン、線状ポリオキサゾリドン及びエポキシ末端ポリオキサゾリドンである。これらの3種の可能な最終生成物及びその種々の製造方法は米国特許第5,112,932号明細書に記載されている。エポキシ末端ポリオキサゾリドンは、理論過剰量のエポキシ樹脂(イソシアネート/エポキシド比が1未満)を用いて、エポキシ樹脂とポリイソシアネート化合物とを反応させることにより製造される。

20

【0012】

米国特許第4,070,416号明細書(Hitachi)は、触媒としての第三級アミン、モルホリン誘導体又はイミダゾールの存在下に、多官能エポキシド1当量当たり多官能イソシアネート1当量以上を混合することによる熱硬化性樹脂の製造方法を記載している。触媒は、反応体の合計重量を基準として0.1~2重量%の範囲で使用される。130以下の反応温度では主としてイソシアヌレート環が生成すると言われ、一方、130を超える温度では主としてオキサゾリドン環が生成されるはずであると仮定されている。製造される樹脂は優れた電気特性及び機械特性並びに高い熱安定性を示すと言われている。それは、耐熱性断熱(絶縁)ワニス、キャスト樹脂、含浸樹脂、電気部品用成形樹脂、接着剤、積層ボード用樹脂、プリント回路用樹脂等の種々の用途を有すると言われている。

30

【0013】

EPA0,113,575は、ジエポキシドとジイソシアネートとを、エポキシド当量/イソシアネート当量比が1.1~10:1となるような量で反応させることにより製造されたエポキシ末端ポリオキサゾリドン樹脂及び硬化剤を含む粉体コーティング組成物を開示している。ポリオキサゾリドン樹脂は比較的の高いガラス転移温度を有し、そしてカソード解体(カソードディスバンドメント)に対して改良された耐性のコーティングを提供すると言われている。コーティング組成物は流動床焼結又は静電スプレー法により適用される。

【0014】

ポリイソシアネートとポリエポキシドの自己熱硬化性樹脂組成物は米国特許第4,564,651号明細書(Markert)及び米国特許第4,631,306号明細書(Markert)に記載されており、これらは、それぞれ、オキサゾリドン及びイソシアヌレート環を含む、絶縁部品用の反応樹脂成形材料及び成形材料の製造方法を開示しており、これらの方法は、25での粘度が7000mPa.s以下であり、エポキシ/イソシアネート基のモル比が1:1~5:1である樹脂混合物を形成するようにポリエポキシドとポリイソシアネートとを混合すること、80~130の昇温ゲル化温度でイミダゾールもしくは第三級アミン触媒の存在下に、この樹脂混合物を反応させて架橋したポリマーを生成すること、及び、この架橋したポリマーを130~200に加熱して後硬化を行いそして成形された材料を生じさせることによる。成形された材料は改良された機械特性を示すものであると報告されている。

40

50

【 0 0 1 5 】

米国特許第3,334,110号明細書(Schramm)は、アルコール及び第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩を含む触媒混合物の存在下に、ポリイソシアネートとポリエポキシドとを反応させることによるエポキシ末端ポリオキサゾリドンの製造方法を開示している。このエポキシ末端ポリオキサゾリドンは、エポキシ硬化触媒により硬化され、又は、エポキシ硬化剤と反応して、コーティング、ラミネーティング、ボンディング、成形及びフォームの分野において有用な種々の製品を提供することができる。

【 0 0 1 6 】

米国特許第4,066,628号明細書(Ashidaら)は、触媒としてのジアルキル亜鉛、亜鉛カルボキシレート、オルガノ亜鉛キレート化合物又はトリアルキルアルミニウムの存在下に、有機イソシアネートとエポキシドとを反応させることによる、ポリオキサゾリドンの製造方法を開示している。この方法により製造されるポリオキサゾリドンは、フォーム、コーティング、接着剤及びエラストマーを含む種々の製品の製造のために有用な出発材料である。

【 0 0 1 7 】

ポリオキサゾリドンの多くの製造方法は文献に記載されているが、エポキシ末端ポリオキサゾリドンは、比較的少量で他の樹脂組成物、特にエポキシ樹脂のような熱硬化可能な熱硬化性樹脂に添加され、それにより、その粘度特性を改良し、一方、最終の硬化した樹脂における適切なTgを維持する、粘度調節剤として有用であることを既知の技術では開示も、示唆もしていない。

【 0 0 1 8 】

EPB0,695,316及び米国特許第5,449,737号明細書(CIBA)もオキサゾリドン含有ベース樹脂の製造を開示している。

【 0 0 1 9 】

これらのCIBAの文献は、両方とも、エポキシ当量(E E W)が200~10,000である材料を一般的な用語で指しているが、「ベース樹脂」に関するものであり、架橋剤により硬化されることが意図されており、そしてこのような目的では、低いE E W(例えば、500以下)の材料が常に使用される。もし、高い当量(特に、500を超える)の材料がラミネートの製造におけるベース材料として使用されるならば、樹脂はガラス繊維を濡らし損ない、それ故、満足されない。CIBAの特許文献の両方の実施例の全てはベース樹脂を製造するために18.7%以下の(T D I)のイソシアネートの量を使用しており、E E Wが500以下である材料となる。それ故、実際には、これらの文献の教示に従って取り組む当業者は分子量が5000以上の材料を製造しないであろう。

【 0 0 2 0 】

我々は、今回、特定の低いヒドロキシル含有分の高分子量の樹脂が粘度調節剤として作用することができ、そしてワニス及びプレプレグのゲル化時間、ポットライフ及び貯蔵寿命に悪影響を及ぼすことなく、B-段階化された材料に、より高いメルト粘度を提供することができることを発見した。

【 0 0 2 1 】

我々は、また、EPA0,695,316及び米国特許第5,449,737号明細書に見られるものよりも有意に高い分子量を有する、特定の新規のオキサゾリドン環含有材料を発見した。これはかかる粘度調節剤として有用である。

【 0 0 2 2 】

我々は、また、この粘度調節剤を含んだプレプレグは、PKHHを使用した系よりも良好な貯蔵安定性及び高いラミネートTgを示すことを発見した。特に、我々は、一定期間にわたってプレプレグを貯蔵したときに、PKHHを使用して得られたラミネートのTgが低いTgを示す一方、本発明の粘度調節剤を使用して製造したプレプレグは、同一の貯蔵期間の後にラミネートTgの低下が低いことを示すことを発見した。

【 0 0 2 3 】

従って、本発明の第一の態様において、熱硬化可能な熱硬化性樹脂組成物のための粘度調

10

20

30

40

50

節剤としての熱可塑性樹脂の使用が提供され、この熱可塑性樹脂は分子量が少なくとも5000でありかつヒドロキシル含有分が樹脂組成物100g当たり0.2ヒドロキシル当量以下であり、そして

この粘度調節剤は、

- a) モノビニリデン芳香族モノマーの、所望により、それと共重合された1種以上のさらなる不飽和モノマーとの、所望により置換されていてよいポリマー、
 - b) 所望により置換されていてよいポリフェニレンオキシド、又は、
 - c) オキサゾリドン環含有化合物、
- である。

【0024】

粘度調節剤は、例えば、ポリスチレン、臭素化ポリスチレン、ポリフェニレンオキシド、又は、臭素化ポリフェニレンオキシドであることができる。しかしながら、好ましくは、粘度調節剤はオキサゾリドン環含有化合物であり、それは、

- a) イソシアネート官能価が1.9~2.1であるポリイソシアネート、
- b) エポキシド官能価が1.9~2.1であるポリエポキシド、及び、所望により、
- c) 連鎖延長剤、

の反応により得られ、オキサゾリドン環含有化合物は分子量が少なくとも5000である。

【0025】

本発明の第二の態様において、分子量が200~3000である熱硬化可能な熱硬化性樹脂、及び、樹脂組成物を基準として0.5~40重量%の、分子量が少なくとも5000でありかつヒドロキシル含有分が樹脂組成物100g当たり0.2ヒドロキシル当量以下である熱可塑性樹脂である粘度調節剤、を含む熱硬化性樹脂組成物であって、粘度調節剤は、

- a) モノビニリデン芳香族モノマーの、所望により、それと共重合された1種以上のさらなる不飽和モノマーとの、所望により置換されていてよいポリマー、
 - b) 所望により置換されていてよいポリフェニレンオキシド、又は、
 - c) オキサゾリドン環含有化合物、
- である、熱硬化性樹脂組成物が提供される。

【0026】

本発明のさらなる態様において、熱硬化性樹脂組成物の製造方法が提供され、この方法は、分子量が200~3000である熱硬化可能な熱硬化性樹脂と、樹脂組成物を基準として0.5~40重量%の、分子量が少なくとも5000でありかつヒドロキシル含有分が樹脂組成物100g当たり0.2ヒドロキシル当量以下である熱可塑性樹脂である粘度調節剤とを混合することを含み、

粘度調節剤は、

- a) モノビニリデン芳香族モノマーの、所望により、それと共重合された1種以上のさらなる不飽和モノマーとの、所望により置換されていてよいポリマー、
 - b) 所望により置換されていてよいポリフェニレンオキシド、又は、
 - c) オキサゾリドン環含有化合物、
- である。

【0027】

熱硬化性樹脂組成物は、好ましくはエポキシ樹脂組成物であり、そして、好ましくはエポキシ樹脂用硬化剤及び/又は有機溶剤をも含んでよい。所望により、組成物は、1種以上の顔料、充填剤、安定剤又は他の従来のエポキシ樹脂用添加剤を含んでよい。

【0028】

エポキシ樹脂組成物中のオキサゾリドン環含有化合物の量は、好ましくは、樹脂1kg当たり0.01~1当量のオキサゾリドン、好ましくは0.02~0.75当量のオキサゾリドン、より好ましくは0.02~0.5当量のオキサゾリドンを提供するよう量である。本発明の第三の態様は、上記のエポキシ樹脂組成物を用いた、複合材、特にエレクト

10

20

30

40

50

リカルラミネートの製造方法である。

【0029】

本発明の第四の態様において、分子量が少なくとも5000である熱可塑性オキサゾリドン環含有化合物が提供され、それは、

- a) ポリエポキシド及びポリイソシアネート反応体を基準として20～43重量%の、イソシアネート官能価が1.9～2.1であるポリイソシアネート、
 - b) ポリエポキシド及びポリイソシアネート反応体を基準として80～57重量%の、エポキシド官能価が1.9～2.1であるポリエポキシド、及び、所望により、
 - c) 連鎖延長剤、
- の反応生成物である。

10

【0030】

粘度調節剤の製造に有用であるポリエポキシド化合物は、適切には、1分子あたり平均で1.9～2.1個の1,2-エポキシ基を有する化合物である。一般に、ポリエポキシド化合物は、飽和もしくは不飽和の脂肪族、脂環式、芳香族もしくは複素環式化合物であって、1個よりも多くの1,2-エポキシ基を有する化合物である。ポリエポキシド化合物は、イソシアネート基と反応性でない1以上の置換基、例えば、低級アルキル及びハロゲンによって置換されていてよい。このようなポリエポキシド化合物は当業界においてよく知られている。本発明の実施に有用な例示のポリエポキシド化合物はHandbook of Epoxy Resins, H.E. Lee及びK.Neville, 1967年にMacGraw Hill, New Yorkにより出版及び米国特許第4,066,628号明細書に記載されている。

20

【0031】

適切な芳香族ポリエポキシドの例は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブromoビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、ビフェノール、例えば、4,4'-ビフェノール又は3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノール及びジヒドロキシナフタレンである。

【0032】

適切な脂肪族ポリエポキシドの例は、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、及び、ジカルボン酸のジグリシジルエステル、エポキシド化ポリブタジエン、エポキシド化大豆油及びエポキシド化ジオールである。

30

【0033】

脂環式エポキシドは、例えば、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルカルボキシレート及び3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートを含む。

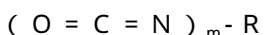
【0034】

好ましいポリエポキシドはビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラブromoビスフェノールA及び3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノールのグリシジル化合物である。2種以上のポリエポキシド混合物も本発明の実施に使用されてよい。

【0035】

本発明の実施に有用なポリイソシアネート化合物は下記一般式

40



(式中、Rは置換もしくは未置換の脂肪族、芳香族もしくは複素環式の多価の基であり、mは平均値で1.9～2.1である)により示されることができる。適切なポリイソシアネートの例は、WOA9,521,879に開示されている二官能イソシアネートである。好ましい例は、2,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)及び4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)並びにその異性体、MDIの多官能類似体(一般に、ポリマーMDIと呼ばれる)、トルエンジイソシアネート(TDI)、例えば、2,4-トルエンジイソシアネート及び2,6-トルエンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)及びイソホロンジイソシアネートである。特に好ましいポリイソシアネートは2,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)及び4,4

50

1'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)である。2種以上のポリイソシアネートの混合物も使用されてよい。

【0036】

適切な触媒は、ポリエポキシド化合物とポリイソシアネート化合物との反応を促進するために使用されてよい。適切な触媒の例は、亜鉛カルボキシレート、オルガノ亜鉛キレート化合物、トリアルキルアルミニウム、第四級ホスホニウム及びアンモニウム塩、第三級アミン及びイミダゾール化合物を含む。好ましい触媒はイミダゾール化合物及びアゾ化合物である。特に好ましい触媒は、2-フェニルイミダゾール2-メチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4,4'-メチレンメチルイミダゾール、1,5-ジアザピシクロ[4.3.0]ノン-5-エン、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン及び1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデス-7-エンである。

10

【0037】

触媒は、一般に、使用されるポリエポキシド化合物及びポリイソシアネート化合物の合計重量を基準として0.01~2、好ましくは0.02~1、最も好ましくは0.02~0.1重量%の量で使用される。

【0038】

ポリイソシアネート化合物は、一般に、ポリエポキシド及びポリイソシアネート反応体を基準として15~43、好ましくは20~43、より好ましくは20~40、最も好ましくは25~35重量%の量で使用される。

【0039】

ポリエポキシド化合物は、一般に、ポリエポキシド及びポリイソシアネート反応体を基準として85~57、好ましくは80~57、より好ましくは80~60、最も好ましくは75~65重量%の量で使用される。

20

【0040】

ポリエポキシドとポリイソシアネートとの反応は、通常、100~240の温度で、好ましくは120~230の温度で、より好ましくは130~220、最も好ましくは140~210の温度で行われる。

【0041】

ポリオキサゾリドン環含有粘度調節剤は、バッチ反応器又は押出機のいずれかによって製造できる。押出機生成物はバッチ反応器により製造される材料に対して、より低い多分散性及びより低いゲル粒子含有分を示す。押出機中の滞留時間は押出し温度、押出機のサイズ及び触媒レベルによって決まる。

30

【0042】

バッチ反応器によるオキサゾリドン環含有樹脂の製造において、触媒は、通常、ポリイソシアネート化合物の添加の開始の前に、ポリエポキシドを含む反応容器に添加される。触媒は、所望ならば、均質化能を改良するためにポリエポキシドに添加する前に適切な溶剤中に溶解されてもよい。触媒を添加する温度は重要ではない。一般に、触媒は反応温度よりも低い温度で添加される。その後、温度を上げ、そして反応温度を維持し、その間、触媒とポリエポキシドの混合物に対するポリイソシアネートの制御された添加を開始する。ポリイソシアネートの添加時間は反応器の物理的特性、例えば、スターラーサイズ及び熱伝導特性によるであろうが、通常は、ポリイソシアネートは、反応温度を維持しながら、3~300、好ましくは5~240、より好ましくは10~180、最も好ましくは20~150分間の間に反応容器に添加される。ポリイソシアネートの添加が完了した後に、反応温度は5~180、好ましくは15~120、最も好ましくは30~90分間維持される。

40

【0043】

一般に、ポリエポキシド化合物とポリイソシアネート化合物との反応は、好ましくはニートで行われ、すなわち、溶剤又は他の液体反応希釈剤の不在下に行われるが、反応は、DMF, NMP及びDMSOのような極性溶剤の存在下に行われることができる。

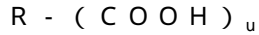
【0044】

50

ポリオキサゾリドン化合物の製造に所望により用いられてよい連鎖延長剤は、ポリオキサゾリドン化合物の分子量を上げることができるものである。好ましい連鎖延長剤は、二価フェノール、ハロゲン化二価フェノール、ジカルボン酸、ジアミン、アミノアミド及びアルカノールアミンである。

【0045】

適切なジカルボン酸連鎖延長剤は、下記式の化合物である。



(式中、RはC₁₋₄₀ヒドロカルビル部分であり、主鎖に沿って酸素を含んでよく、uは1.9~2.1である)。例は、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、シュウ酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、ドデセニルコハク酸及びアルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸、並びに、酸無水物とポリオールとの反応により得られる半エステルである。

10

【0046】

本明細書中に使用されるときに、用語「ヒドロカルビル」とは、脂肪族、脂環式、芳香族、アリール置換脂肪族もしくは脂環式、又は、脂肪族もしくは脂環式置換芳香族基を意味する。

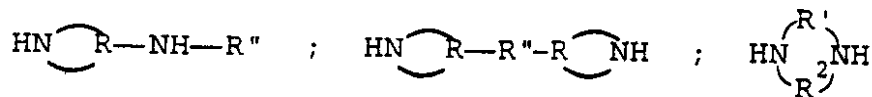
【0047】

本発明の実施に有用な他の適切な連鎖延長剤はジアミン及びアミノアミドであり、すなわち、アミンもしくはアミノアミド含有化合物であり、エポキシ基と反応することができる2つのNH結合を有するものである。本発明に有用なこのような化合物は、例えば、一般式R-NH-R'-NH-R''(式中、R、R'及びR''はアルキル、シクロアルキル又はアリール部分である)のジ第二級アミン、及び、N-原子の一方又は両方が窒素含有複素環式化合物の一部である複素環式ジ第二級アミン、例えば、

20

【0048】

【化1】



30

を含む。

【0049】

反応性のために、また、二官能アミンによるエポキシアドバンス化をより効率的に制御するために、立体障害アミン基を有するジ第二級アミン又は第一級アミンは好ましく、例えば、2,6-ジメチルシクロヘキシルアミン又は2,6-キシリデン(1-アミノ-2,6-ジメチルベンゼン)は好ましい。

【0050】

本発明におけるアドバンス化モノマーとして有用なアミノアミド含有化合物は、例えば、カルボキシル及びアミドの誘導体、並びに、スルホン酸アミドの誘導体であって、さらに1つの第一級もしくは2つの第二級アミノ基を有するものを含む。このような化合物の好ましい例は、アミノアリールカルボン酸アミド及びアミノアリールスルホンアミドである。このグループの好ましい化合物は、例えば、スルファニルアミド(4-アミノベンジルスルホン酸アミド)である。

40

【0051】

他の適切な例は、ピペラジン及び置換ピペラジン、例えば、2-メチルピペラジン、モノエタノールアミン及びピペリジン-4-炭酸である。

【0052】

連鎖延長剤は、特に好ましくは、1分子あたり平均で1より大きくかつ3未満、好ましく

50

は 1 . 8 ~ 2 . 2、そしてより好ましくは 2 個の活性水素（例えば、フェノールヒドロキシル）基を含むフェノール化合物である。

【 0 0 5 3 】

最も好ましい連鎖延長剤は、ジヒドロキシフェノールである。フェノール化合物の制限しない例は、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1'ビス(2,6-ジブromo-3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、レソルシノール、ヒドロキノン、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールAD 及びテトラメチルビスフェノールSである。好ましいジヒドロキシフェノール化合物は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェノール)プロパン(ビスフェノールA)及び2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェノール)プロパンである。

10

【 0 0 5 4 】

フェノール連鎖延長剤がハロゲン化されていないものであるときに、その分子量は好ましくは少なくとも 1 1 0 であり、そしてより好ましくは少なくとも 1 8 5 である。分子量は好ましくは 8 0 0 以下であり、より好ましくは 5 0 0 以下であり、そして最も好ましくは 2 5 0 以下である。ハロゲン化フェノール連鎖延長剤の場合には、連鎖延長剤中の非ハロゲン原子の式量は、好ましくは、上記の好ましい限定を満たし、そして合計の分子量は好ましくは、好ましい態様 + ハロゲンの式量の範囲にある。

20

【 0 0 5 5 】

粘度調節剤の製造において使用される連鎖延長剤の量は好ましくは、エポキシ化合物 / 連鎖延長剤の当量比が 1 . 5 ~ 0 . 8 5、好ましくは 1 . 3 ~ 0 . 9、より好ましくは 1 . 2 ~ 0 . 9 5 となるような量である。

【 0 0 5 6 】

ポリオキサゾリドン化合物は、特にプレプレグ及びラミネート、特にエレクトリカルラミネートの製造における、エポキシ樹脂のような硬化可能な熱硬化性樹脂配合物の粘度特性を改良するための粘度調節剤として本発明により使用される。組成物は、また、封入、コーティング及び構造複合材用途にも使用できる。

【 0 0 5 7 】

粘度調節剤を取り込んだ熱硬化性樹脂は、好ましくは、エポキシ樹脂であり、より好ましくは、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、又は、ハロゲン化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。他の有用な低粘度エポキシ樹脂は、1,1,1-トリス(ヒドロキシフェニル)アルカンのグリシジルエーテル誘導体及びそのハロゲン化型誘導体である。適切なエポキシ樹脂及びその製造方法の例は、また、H.Lee & K.Neville, Handbook of Epoxy Resins, 2-1~3-20 (McGraw-Hill Book Co. 1967)に記載されている。

30

【 0 0 5 8 】

エポキシ樹脂は、一般に、分子量が 2 0 0 ~ 3 0 0 0 であるエポキシ末端樹脂であり、樹脂中に難燃性の基、例えば、ハロゲン(例えば、臭素又は塩素)又はリンを含んでもよい。

40

【 0 0 5 9 】

特に、エポキシ樹脂は、例えば、ポリエポキシドとポリイソシアネートとの反応により得られ、そして分子量が 2 0 0 ~ 3 0 0 0 である樹脂(例えば、米国特許第5,112,932号明細書に記載されている)であることができる。

【 0 0 6 0 】

配合物は、WOA9,612,751に記載されているように、低粘度樹脂及び低い溶剤含有分を含むことができる。

【 0 0 6 1 】

配合物は、PCT/US98/01041に開示されるように、低い誘電率特性を与えるために、さらに硬化剤としてスチレン無水マレイン酸コポリマーを含んでもよい。

50

【 0 0 6 2 】

配合物は、また、GBA0,458,502に開示されるように、ホウ素含有化合物、例えば、ホウ酸又は酸化ホウ素を硬化抑制剤として含んでよい。

【 0 0 6 3 】

熱硬化可能な熱硬化性樹脂は、好ましくは、硬化剤（ハードナー）（または、キュアリング剤としても知られている）をさらに含む。適切な硬化剤は多官能架橋剤である。このような多官能架橋剤は、種々の文献に記載されており、例えば、Vol.6, Encyclopedia of Poly. Sci. Eng., "Epoxy Resins" 348~56 (J.Wiley & Sons 1986)に記載されている。多官能架橋剤は（触媒及び連鎖延長剤とは対照的に）、1分子あたり平均で2個を超える活性水素部分を好ましくは含む。例えば、架橋剤は、好ましくは、複数の第二級アミン基、1以上の第一級アミン基、2を越えるフェノールヒドロキシル基、複数の第一級アミド基、又は、2を越えるカルボン酸基を含む。

10

【 0 0 6 4 】

エポキシ樹脂用硬化剤として有用であることが知られている適切な多官能架橋剤の例は、1分子あたり平均で2個を超える反応性サイトを含む、ポリアミン、ポリアミド、ポリ無水物、ポリフェノール及びポリ酸を含む。多官能架橋剤の好ましい例は、ジシアンジアミド及びポリフェノール、例えば、ノボラックを含む。使用できる他の多官能架橋剤の例は、例えば、WOA9,411,415（1994年5月26日に公開）に開示されているようなポリ無水物を含む。

【 0 0 6 5 】

多官能架橋剤の量は、好ましくは、樹脂組成物100重量部当たり、0.1~200重量部である。多官能架橋剤がジシアンジアミドであるときには、配合物は、好ましくは、樹脂組成物100重量部当たり、0.5~8重量部のジシアンジアミドを含む。ポリ無水物は、好ましくは、樹脂組成物100重量部当たり、20~100重量部の量で使用される。

20

【 0 0 6 6 】

本発明によるエポキシ樹脂組成物は、所望により、一般的に従来のタイプの他の添加剤、例えば、安定剤、難燃剤、有機もしくは無機充填剤、顔料及び湿潤剤を含んでよい。適切な添加剤の例は、米国特許第5,066,735号明細書、及び、C.A. Epoxy Resins-Second Ed.506~512頁 (Merckel Dekker, Inc., 1988)に記載されている。添加剤の特定の例は、メチルトルエン-4-スルホネート、アルミニウムオキシド、ホスホン酸エステル（例えば、Albright and Wilson Ltd. UK から供給されるAmgard P45）である。

30

【 0 0 6 7 】

本発明による典型的なエポキシ樹脂は以下の通りである。

【 0 0 6 8 】

【表1】

	<u>重量%</u>
溶剤	0~60
顔料	0~10
充填剤	0~20
安定剤	0.01~2
硬化剤	0.1~60
触媒	0.01~5
連鎖延長剤	0~50
粘度調節剤	0.5~40
エポキシ樹脂	20~99

10

20

【0069】

上記の配合物は、プレプレグ及びエレクトリカルラミネートを製造するために使用できる。この配合物は、B - 段階化の間にドリッピングを避けるために急速かつ制御されてアドバンス化され、そしてラミネーション工程において良好なラミネートを提供するように硬化する。

【0070】

このような配合物は安定性を失うことなく長期間貯蔵できる。

【0071】

本発明の好ましい態様は、以下の特定の実施例において例示される。

30

【0072】

調製1 - 粘度調節剤の調製

オキサゾリドン環含有ポリエポキシ/ポリイソシアネートコポリマー粘度調節剤の一般的製造手順

電気駆動メカニカルスターラー、空気及び窒素インレット、サンプルポート、凝縮器及び熱電対を装備した1 - リットルフランジトップガラス反応器中に、窒素パージ下にエポキシ樹脂(D.E.R. 330)を100に加熱し、合計固形分(エポキシ+イソシアネート)を基準に1500ppmの反応触媒(1,8-ジアザビスクロ[5.4.0.]ウンデス-7-エン、AnchorからAMICURE DBU-Eの商標名で得られる市販品)を添加し、そして混合物を150 (MDIについて)又は180 (TDIについて)に加熱した。

40

【0073】

イソシアネート(表Iに記載された通り)を、5~240分間かけて、滴下ロートを介して小分けしてエポキシ樹脂中に装填した。

反応熱は反応温度を少なくとも190~210に上昇させた。全てのイソシアネートを添加するまで反応温度を200~205に維持した。添加の完了後に、理論エポキシ当量(EEW)に到達するまで反応混合物を200に5~60分間維持した。固体の樹脂をDMFで50~55重量%固形分溶液まで希釈し、そして室温に冷却した。

【0074】

調製2

50

連鎖延長剤を取り込んだ粘度調節剤の一般製造手順

調製1に従って製造したエポキシ/イソシアネートコポリマーを、電気駆動メカニカルスターラー、空気及び窒素インレット、サンプルポート、凝縮器及び熱電対を装備した1リットルフランジトップガラス反応器中に装填物として導入した。

【0075】

連鎖延長剤（テトラプロモビスフェノールA、ビスフェノールA又はモノエタノールアミン）をエポキシ/MDIコポリマー溶液に添加し、そしてさらなる溶剤を添加して、35重量%固形分の溶液を製造した。

【0076】

ビスフェノール連鎖延長剤を使用したときには、さらなるアドバンス化触媒（トリフェニルエチルホスホニウムアセテート）を溶液に添加した。反応混合物を120 ~ 135に加熱した。鎖延長されたエポキシ含有分が固形分基準で1%未満となるまで反応混合物の温度をこの範囲に2 ~ 24時間維持した。

10

【0077】

アミン連鎖延長剤を使用したときには、反応温度を60 ~ 100に維持し、そしてさらなる触媒は必要なかった。

【0078】

反応混合物を室温に冷却し、そしてさらなる溶剤を添加して、固形分を30重量%に調節した。

【0079】

20

例1 ~ 6

上記の一般調製法1、表1に示した成分及び量を用いてポリオキサゾリドン組成物を調製した。

【0080】

実施例において種々の測定のために次の分析法を用いた。

【0081】

エポキシ当量（EEW）を決定するために標準湿潤滴定法を用いた。

【0082】

樹脂の反応性を以下の方法により測定した。樹脂溶液を、以下の表III及び表IXに示す通りの触媒とブレンドし、その量で硬化した。その後、混合物をホットプレートの表面上で反応させ、ゲル化に必要とされた経過時間として反応性を報告した。

30

樹脂のガラス転移温度を0 ~ 150で、10 /分でDSCによって測定した。

メルト粘度をICIコーン及びプレート粘度計を用いてASTM D445法に従って測定した。

重量平均分子量（Mw）をDMFを溶剤として用いてGPCによって測定した。

組成物の物性も表Iに示す。

【0083】

【表2】

表 1

組成	例 番 号						比較例 1	比較例 2
	1	2	3	4	5	6		
エポキシ樹脂 A	70	67	69	69.5	69.5	78	81	Phenoxy Associate co. のPKHH
イソシアネート A	30	33		30.5	30.5			
イソシアネート B			31					
イソシアネート C						22	19	
DBU, ppm	1500	1000	1500	1500	1500	2000	2000	
樹脂特性								
EEW		858	716	721	700	600	435	>10000
メルト粘度 @200°C, Pa. s		43.7	7.68	8.0	7.04	4.8	0.53	測定不能
Tg, °C	93	112	91	96	90	86	60	95
Mw	5994	9714	7121	7821	6101	7596	4564	59487

【 0 0 8 4 】

エポキシ樹脂 A は、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルであり、エポキシ当量が 177 ~ 189 であり、The Dow Chemical Company から D.E.R.330 の商標名で販売されている。

イソシアネート A は、2,4'-及び4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)の 50 / 50 重量% 混合物であり、The Dow Chemical Company から XZ95263.00 の商標名で販売されている。

イソシアネート B は、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)であり、The Dow Chemical Company から ISONATE M125 の商標名で販売されている。

イソシアネート C は、工業銘柄 T D I (95% 2,4-及び5% 2,6-異性体)であり、Fluka から 89871 の品番で販売されている。

D B U は、エポキシ / M D I 反応のための触媒 { 1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデス-7-エン } である。

【 0 0 8 5 】

比較例 1 ~ 6 は各々少なくとも 86 の T g を有し、それはほぼ、P K H H の T g と同等である。

例 1 ~ 6 の各々は実用上 0 であるヒドロキシル含有分を有する。比較例 1 は、EPB0,695,316 の例 6 に開示されている方法に従って得られるタイプの製品を例示しようとするものであり、それは、T D I / エポキシ樹脂の合計量を基準として 18.7% の量で T D I を用

いる（これはこの文献中に提案されているTDIの最も高い量である）。得られる製品の分子量は5,000未満であり、そして製品のメルト粘度及びTg値は低いことが分かる。比較により、例6はより多量のイソシアネート（TDI）を用い、それにより、より高い分子量を有し、結果として、よりTgを有する材料となる。

【0086】

例7～10

アドバンス化されたポリオキサゾリドン組成物を、例1、3、4及び5において調製したポリオキサゾリドン組成物と種々の連鎖延長剤、すなわち、ビスフェノールA、TBBA（テトラプロモビスフェノールA）及びモノエタノールアミンとを、上記の一般調製法2、及び、表IIに示した成分及び量を用いて反応させることにより調製した。組成物の物性も表IIに示す。

10

得られる製品のTgは全てPKHHのTgよりも高い。

【0087】

【表3】

表II				
	例番号			
組成	7	8	9	10
例1	29.2			
例3		29.2		
例4			26.09	
例5				38.34
TBBA	10.8	10.8		
ビスフェノールA			3.91	
モノエタノールアミン				1.66
DMF	60	60	70	60
トリフェニルエチルアセテート	0.04	0.03	0.09	
樹脂特性				
%エポキシ(固形分基準)	0.67	0.70	0.65	0.82
Tg, °C	130	137	131	111
ヒドロキシル含有分 (当量/100g固形分)	0.10	0.10	0.11	0.14

20

30

40

【0088】

50

配合例 I ~ IV

例 2 ~ 7 によって製造された粘度調節剤を用いて、そして表 III に示した成分及び量を用いて、エポキシ樹脂ワニス組成物を調製した。種々の成分をメカニカルスターラーを用いて室温で混合した。組成物の物性も表 III に示す。

【 0 0 8 9 】

エポキシ樹脂 B は、E E W が 1 8 0 である市販の液体エポキシ樹脂 (D.E.R.383)、テトラプロモビスフェノール A (TBBA)、E E W が 4 4 1 である市販の臭素化エポキシ樹脂 (D.E.R.560) 及び触媒 (トリフェニルエチルホスホニウムアセテート) の反応生成物である。品名 D.E.R.383 及び D.E.R.560 は以下の記載の種々のポイントで使用され、The Dow Chemical Company により製造される種々のエポキシ樹脂の商品名を指す。

10

【 0 0 9 0 】

D.E.R. (商標) 383	5 1 . 6 0
TBBA	2 2 . 0 0
D.E.R. (商標) 560	6 . 4 0
触媒、固形分基準 EEW=363	5 0 0 p p m
グリコールエーテル (Dowanol PM)	1 0 . 0 0
アセトン	8 . 8 0
ホウ酸溶液 (メタノール中20重量%)	1 . 2 0
合計	1 0 0 . 0 0

20

【 0 0 9 1 】

1 7 0 でのストローク硬化反応性は配合物をホットプレート上に 1 7 0 でストロークングし、そして組成物がゲル化するためにかかる時間を測定することにより測定した。

【 0 0 9 2 】

【表 4】

表III

成分の重量比（固形分基準）

エポキシ樹脂配合	配合物I (比較一粘度 調節剤なし)	配合物II (比較一粘度 調節剤とし てPKHH)	配合物III (本発明 の例)	配合物IV (本発明 の例)
エポキシ樹脂B	100.00	100.00	100.00	100.00
ジシアンジアミド [DOWANOL PM TM /DMP中 10%固形分]	3.00	3.00	3.00	3.00
テトラフェノールエタン(TPE) (SD-357B)溶液 [MEK中50%] (Borden Chemicals)	0.80	0.80	0.80	0.80
TPE α ジグリシジルエーテル (EPON 1031 TM) [アセトン中69.7%固形分]	2.00	2.00	2.00	2.00
PKHH TM 樹脂溶液 (Dowanol PMA TM 中40%)		3.00		
例7の材料 (DMF中40%固形分)			3.00	
例2の材料 (DMF中50%固形分)				3.00
2-フェニルイミダゾール (メタノール中20%固形分)	0.47	0.47	0.47	0.47
合計(固形分基準)	106.27	109.27	109.27	109.27
60%溶液を製造するた めのMEK溶剤				
ストローク硬化反応性 170°C(sec)	265~269	267~271	269~273	277~281

NB. 配合物I~IVの成分は固形分基準で与えられている。

【0093】

プレプレグの調製

ガラス布 (Type 7628, Porcher Textile, Badinieres, Fr-38300 Bourgoin-Jallieu France又はInterglas Textil GmbH, Ulm/Donau, Germany)の基材を用いて、浸漬により配合例I~IVからプレプレグを調製した。含浸した基材を、3メートル水平炉を有するCARATSCHE (商標)パイロットトリーター (Caratsch AG, Bremgarten, Switzerlandにより製造)に、180~185の空気温度及び1~2.1m/分の巻き取り速度で通過させた。

【0094】

表IIIの配合物の各々について、3種の異なるトリーターセッティングを用い、異なる残留ゲル化時間を有するプレプレグを製造した(約120、140及び170秒、171で測定)。

【0095】

各プレプレグの樹脂含有分を10cm×10cmのガラス布の正方形シートを用いて、プレプレグの製造の前及び後に、方法IPC-L-109B, IPC-TM-650:2.3.16(the Institute for

10

20

30

40

50

Interconnecting and Packaging Electronic Circuits, Lincolnwood, Illinois, USAから)によって測定した。結果を表IV~VIIに示す。

【0096】

【表5】

表IV-配合例I (比較)			
セッティング	A 2	A 5	A 6
オイル (°C)	240		
セット温度 (°C)	185		
空気温度 (°C)	180		
ギャップ	48	44	46
巻き取り速度 (m/min)	1.3	1.55	1.1
樹脂含有分 (wt%)	42	41	43.9
ゲル化時間 (sec)	142	175	126
ミルフロー (%)	20.0	21.0	20.3
最小粘度 @140°C (Pa. sec)	20.48	5.12	27.52

10

20

【0097】

【表6】

30

表V-配合例II (比較)			
セッティング	B 3	B 5	B 6
オイル (°C)	240		
セット温度 (°C)	185		
空気温度 (°C)	183.5	181.9	182.0
ギャップ	45	44	45
巻き取り速度 (m/min)	1.59	1.9	1.7
樹脂含有分 (wt%)	41.6	41.5	43.3
ゲル化時間 (sec)	117	167	147
ミルフロー (%)	17.8	20.1	22.9
最小粘度 @140°C (Pa. sec)	41.6	12.64	21.28

10

20

【0098】

【表7】

表VI-配合例III (本発明)			
セッティング	D 2	D 3	D 4
オイル (°C)	240		
セット温度 (°C)	185		
空気温度 (°C)	183		
ギャップ	45	44	42
巻き取り速度 (m/min)	1.5	1.75	2.1
樹脂含有分 (wt%)	42.8	42.5	41.1
ゲル化時間 (sec)	124	143	169
ミルフロー (%)	22.1	25.0	22.5
最小粘度 @140°C (Pa. sec)	34.08	18.24	9.44

30

40

50

【 0 0 9 9 】

【 表 8 】

表VII-配合例IV (本発明)			
セッティング	E 2	E 3	E 6
オイル (°C)	240		
セット温度 (°C)	183		
空気温度 (°C)	179.4		
ギャップ	58	57	54
巻き取り速度 (m/min)	1.5	1.75	1.3
樹脂含有分 (wt%)	44.2	47.8	46.1
ゲル化時間 (sec)	157	174	114
ミルフロー (%)	26.1	31.0	25.0
最小粘度 @140°C (Pa. sec)	19.52	10.56	51.84

【 0 1 0 0 】

B - 段階化された材料の粘度を、1.5 /分の一定上昇温度スケール上に時間に対して80 ~ 180 の温度にわたってプロットした。得られた曲線を図1 ~ 3として示す(それぞれ、約120、150及び170秒のゲル化時間)。

【 0 1 0 1 】

図1 ~ 3は本発明による実施例は流れ調節剤を含まない組成物(配合物I)よりも有意に良好な(同等のゲル化時間で)粘度を有しかつPKHHを含む配合物(配合物II)と少なくとも同様に良好な粘度を有することを示す。

【 0 1 0 2 】

ラミネートの調製

各プレプレグの8枚のシートを、以下のプレスサイクルに従って銅ホイルのシートと交互の層として積層した。積層されたプレプレグを表VIII ~ XIに示す圧力を用いて、以下の温度プロファイルによって硬化した。

【 0 1 0 3 】

スタート温度 40
 プラト-温度 180
 加熱ランプ時間 70分
 プラト-時間 40分
 室温への冷却 50分
 真空時間 30分
 低圧 40 ~ 110 (25 kN/900cm²)
 高圧 110 から終わり (40 kN/900cm²)

【 0 1 0 4 】

硬化したラミネートに対して以下の試験を行った。

(a) 5cm×5cmのラミネートのシートを計量し、N-メチルピロリドン（NMP）中に23で30分間浸漬し、その後、再計量することにより、N-メチルピロリドン（NMP）吸収率を測定した。結果を%収率で示す。

(b) 50～220まで10/分で走査して、示差走査熱量計（DSC）を用いてラミネートガラス転移温度を測定した。結果をで示す。同一のラミネートサンプルを2回試験し、Tg I及びTg IIを得た。

(c) 方法IPC-A-600, IPC-MI-660及びIPC-TM-650:2.6.16により120分間、プレッシャークッカー中にラミネートを入れることにより耐水性を測定した。全てのラミネートは100%で試験に合格した。吸水率を測定した。

(d) 260に加熱したときに、ラミネートが分解し始める時間、分、としてT-260を測定した。

【0105】

【表9】

表VIII				
	ラミネート 1	ラミネート 2	ラミネート 3	ラミネート 4
プレプレグセッティング (表4～7参照)	A6	B3	D2	E6
ラミネート特性				
Tg I/II °C (未処理プレプレグ)	147/145	144/143	148/146	149/147
Tg I/II °C (室温で45日間エージ ングしたプレプレグ)	145/143	141/140	146/144	147/144
水吸収率 (重量%)	0.47	0.48	0.47	0.49
NMP吸収率 (重量%)	0.15	0.12	0.15	0.11
T-260 (min)	25.7	32.5	27.6	33.8

【0106】

表VIIIは、本発明による組成物は、ラミネートを製造した直後と、プレプレグを45日間室温でエージングした後の両方で、最終のラミネートがPKHHを用いて製造した対応するラミネートよりも高いTgであることを示した。

【0107】

スチレン/無水マレイン酸コポリマーを硬化剤（ハードナー）として用いたエポキシ配合物中の異なる粘度調節剤の使用

エポキシ硬化剤としてスチレン/無水マレイン酸コポリマー、及び表IXに示すような種々のヒドロキシルフリーの粘度調節剤を用いて組成物を調製した。エポキシ樹脂Cは以下の組成（重量部）を有する。

D.E.R. (商標) 330	1 9 . 4 5 2
D.E.R. (商標) 560	2 5 . 3 5 2
TBBA	1 1 . 1 9 6
合計	5 6 . 0 0 0

【 0 1 0 8 】

樹脂Cを調製するために、上記の3つの成分を130 で1時間ブレンドし、そしてDOWANOL (商標) PMA中に固形分を溶解し、85%固形分を含む溶液を提供した。

スチレン/無水マレイン酸コポリマーはELF ATOCHEMから入手可能なSMA3000であった。

臭素化ポリスチレンはPDBS-10 (Great Lakesから) として販売されている材料であった。

臭素化ポリフェニレンオキシドはPO-64P (Great Lakesから) として販売されている材料であった。

10

触媒/抑制剤は2-エチル、4-メチルイミダゾールとホウ酸との5:4の重量比の混合物(メタノール中20重量%固形分)であった。

【 0 1 0 9 】

【表10】

表IX

成分の重量比（固形分基準）

配合	V	VI	VII	VIII (比較一粘度 調節剤なし)	IX (比較一粘度 調節剤とし てPKHH)
SMA 3000 (F) TM (DMF中50%固形分)	44.000	44.000	44.000	44.000	44.000
Epoxy resin C (DOWANOL PMA TM 中85%固形分)	56.000	56.000	56.000	56.000	56.000
PKHH溶液 (DMF中30%固形分)					6.000
例2 (DMF中50%固形分)	6.000				
臭素化ポリスチレン (DMF中30%固形分)		6.000			
臭素化ポリフェニレンオキシド [*] (DMF中30%固形分)			6.000		
触媒/抑制剤	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090
60%固形分を含む溶液を 製造するためのMEK溶剤					
合計	106.090	106.090	106.090	100.090	106.090
ストーク硬化反応性 170. C (秒) - 第1日	185~189	194~198	200~204**	184~188	179~185
ストーク硬化反応性 170. C (秒) - 第2日	171~175	182~186	182~186	170~174	161~165
ストーク硬化反応性 170. C (秒) - 第3日	167~171	167~171	180~184	162~166	147~151*

* ゲル化の開始により相分離

** 配合物VIIは粘度調節剤の低い溶解度のために濁り、そして臭素化ポリフェニレンが沈降した。

【0110】

表IXから明らかとなっており、殆ど0のヒドロキシル含有分を有する粘度調節剤を含む配合物V、VI及びVIIは、全て同様のゲル化時間低下を示し、粘度調節剤を含まない組成物と比較して、ゲル化の開始により相分離を起こさない。

【0111】

【表11】

10

20

30

40

表X－配合例V			
セッティング	F 4	F 5	F 6
オイル (°C)	226		
セット温度 (°C)	175		
空気温度 (°C)	166		
ギャップ	62	61	51
巻き取り速度 (m/min)	0.9	1.0	1.1
樹脂含有分 (wt%)	42.1	39.6	38.3
ゲル化時間 (sec)	6	34	51
ミルフロー (%)	3.5	11.5	14.7

10

20

【 0 1 1 2 】

【 表 1 2 】

表XI－配合例VI			
セッティング	G 1	G 2	G 3
オイル (°C)	231		
セット温度 (°C)	175		
空気温度 (°C)	167		
ギャップ	65	68	66
巻き取り速度 (m/min)	0.9	1.0	1.1
樹脂含有分 (wt%)	39.7	46.8	39.4
ゲル化時間 (sec)	9	28	52
ミルフロー (%)	1.9	20.6	15.7

30

40

【 0 1 1 3 】

【 表 1 3 】

セッティング	H 3	H 1	H 2
オイル (°C)	226		
セット温度 (°C)	175		
空気温度 (°C)	166		
ギャップ	60	60	61
巻き取り速度 (m/min)	0.9	1.0	1.1
樹脂含有分 (wt%)	43.95	40.7	41.9
ゲル化時間 (sec)	5	39	60
ミルフロー (%)	3.4	10.6	17.2

10

20

【0114】

【表14】

表XIII—配合例IX (比較)

セッティング	12	14	15	16
オイル (°C)	236			
セット温度 (°C)	175			
空気温度 (°C)	166	167		
ギャップ	55	55	53.5	53.5
巻き取り速度 (m/min)	1.1	1.3	1.4	1.5
樹脂含有分 (wt%)	39.5	43.2	42.5	43.2
ゲル化時間 (sec)	4	32	43	46
ミルフロー (%)	1.4	18.2	18.2	21.5

30

40

【0115】

B - 段階化された材料の粘度を、3.0 /分の一定上昇温度スケール上に時間に対して80~200 の温度にわたってプロットした。得られた曲線を図4~6として示す(それぞれ、約7、33及び49秒のゲル化時間)。

【0116】

図4~6は本発明による実施例はPKHHを含む配合物(配合物IX)と少なくとも同様に

50

良好な粘度を有することを示す。

【0117】

ラミネートの調製

各プレプレグの8枚のシートを、以下のプレスサイクルに従って銅ホイルのシートと交互の層として積層した。積層されたプレプレグを表VIII~XIに示す圧力を用いて、以下の温度プロファイルによって硬化した。

【0118】

スタート温度 40
 プレート温度 200
 加熱ランプ速度 3 /分
 プレート時間 90分
 室温への冷却 50分
 真空時間 30分
 圧力 120 kN/900cm²

10

【0119】

標準銅ホイルNT-TW及び市販の処理された銅ホイルNTTWSをCircuits foilsから得て、35 μm厚さグレードであり、そのピール強さをIPC法TM-650No.2.4.8cにより測定した。

【0120】

【表15】

20

表XIV				
	ラミネート 5	ラミネート 6	ラミネート 7	ラミネート 8
プレプレグセッティング (表10~13参照)	F 5	G 2	H 1	15
ラミネート特性				
Tg I/II °C (未処理プレプレグ)	183/185	182/187	181/184	180/182
水吸収率、重量%	0.19	0.21	0.21	0.21
標準銅 (NT-TW) ピール強さ N/cm	12.3	12.4	12.3	11.6
処理銅 (NTTWS) ピール強さ、N/cm	15.4	13.4	15.1	16.2

30

40

【0121】

例11

ポリオキサゾリドン粘度調節剤組成物を上記の一般調製法1を用いて以下の成分を用いて調製した：68重量%のエポキシ樹脂A、32重量%のイソシアネートA及び1500ppmのDBU。得られた調節剤樹脂は780のEEW及び200で34Pa.sのメルト粘度を有した。

50

【 0 1 2 2 】

上記の粘度調節剤を用いた本発明によるエポキシ樹脂ワニス組成物及びこの粘度調節剤を含まない比較のエポキシ樹脂ワニスを、配合例 I ~ IV に記載した手順を用いて調製したが、使用したベース熱硬化性樹脂は、D.E.R.592A80であった。D.E.R.592A80はエポキシ末端ポリオキサゾリドン樹脂をベースとする樹脂であり、The Dow Chemical Companyから市販されている。ワニスの成分及び量を下記の表XVに示す。ワニスはメカニカルスターラーを用いて室温で種々の成分をブレンドすることにより調製された。各ワニスのストローク硬化反応性も表XVに示す。

【 0 1 2 3 】

上記のワニスから得られたプレプレグを調製し、配合例 I ~ IV について上記に記載した手順により各々のゲル化時間を測定したが、プレプレグを 190 で90分間、150 kN/900 cm²の圧力下でプレスした。プレプレグのゲル化時間を表XVに示す。

10

【 0 1 2 4 】

ラミネートを配合例 I ~ IV について上記に記載した手順に従って上記のプレプレグから調製したが、以下の温度プロファイルを用いた。

【 0 1 2 5 】

スタート温度	40
プラトー温度	190
加熱ランプ時間	45分
プラトー時間	90分
室温への冷却	50分
真空時間	30分
圧力	150 kN/900cm ²

20

【 0 1 2 6 】

ラミネートの T_g を測定し、表XVに示す。

【 0 1 2 7 】

【表16】

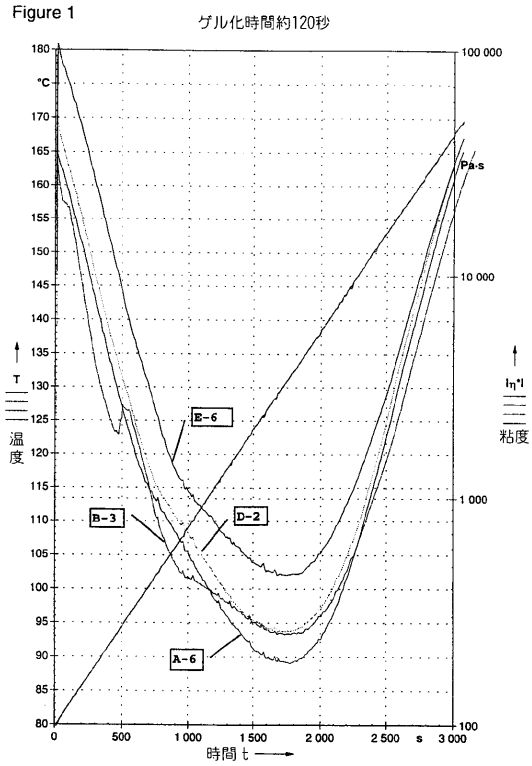
表XV

	比較例A	例11 (本発明の例)
素の熱硬化性樹脂 D. E. R. 592A80	100部固形分	100部固形分
粘度調節剤、(phr)、 (固形分基準)	0	3
ホウ酸、(phr) (メタノール溶液中20重量%)	0.4 (固形分)	0.4 (固形分)
触媒、2-エチル、4-メチルイミ ダゾール(phr)	0.6 (2E4MI)	0.6 (2E4MI)
Dicy, (phr) (Dowanol PM/DMF中10%固形分)	2.8 (固形分)	2.8 (固形分)
ワニスゲル化時間 @170°C、(秒)	218	241
トリーターセッティング*		
炉内空気温度、°C	183	184
トリーター速度、m/min	1.5	1.6
樹脂含有分、重量%	44	45.4
171°Cで測定したプレプレグゲル化 時間 (秒)	94	118
140°Cで測定した最小メルト粘度 (class)	79	85
ラミネートTg、(°C)	176	174

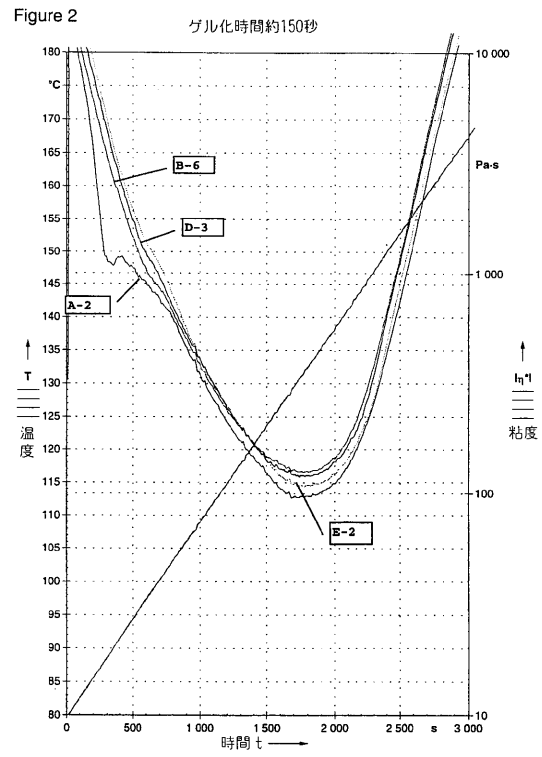
【0128】

表XV中に上記した評価結果は、本発明の粘度調節剤を用いて調製したワニス及びプレプレグの両方は、より長いゲル化時間を達成することが可能であり、そして高いラミネートTgを維持しながら、より高いB - 段階化材料のメルト粘度を達成することが可能であることを示す。

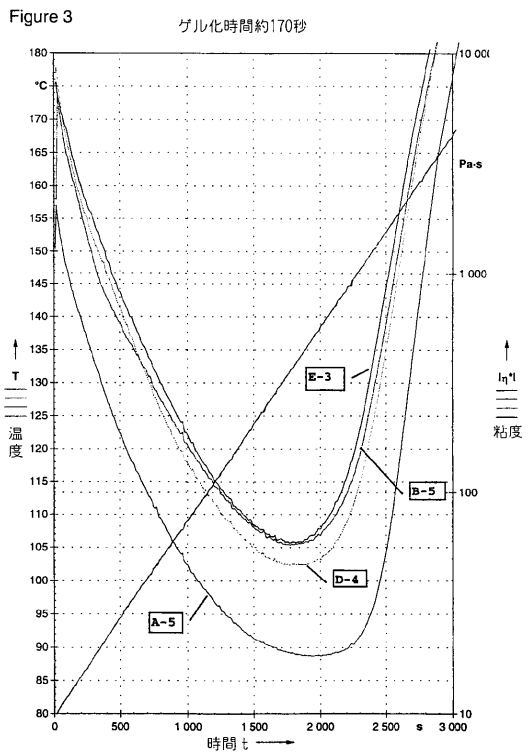
【 図 1 】



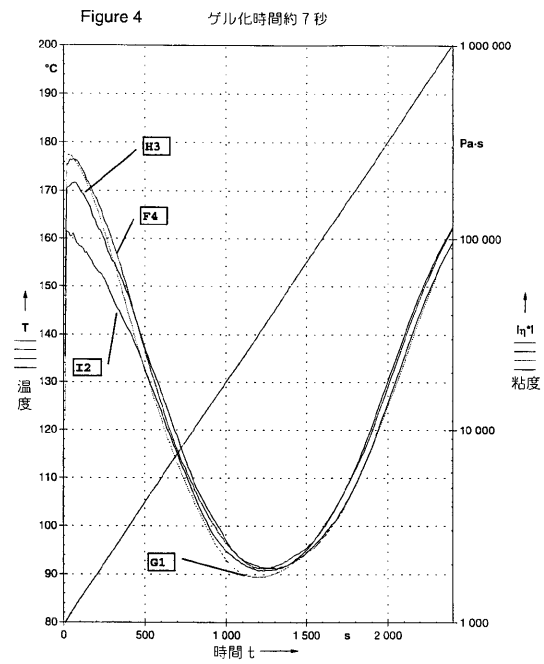
【 図 2 】



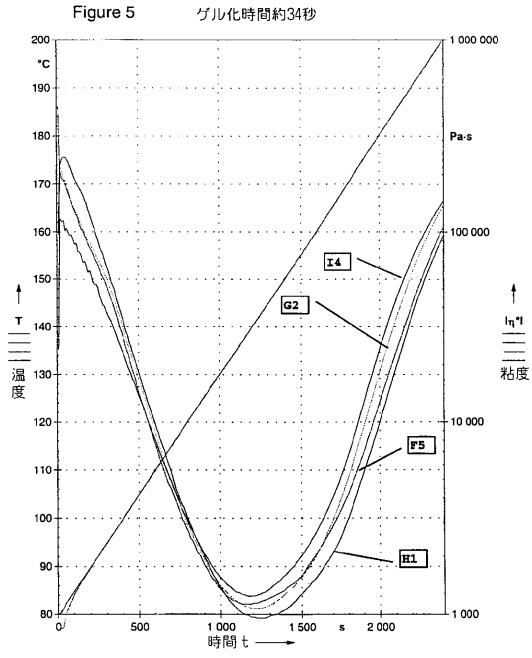
【 図 3 】



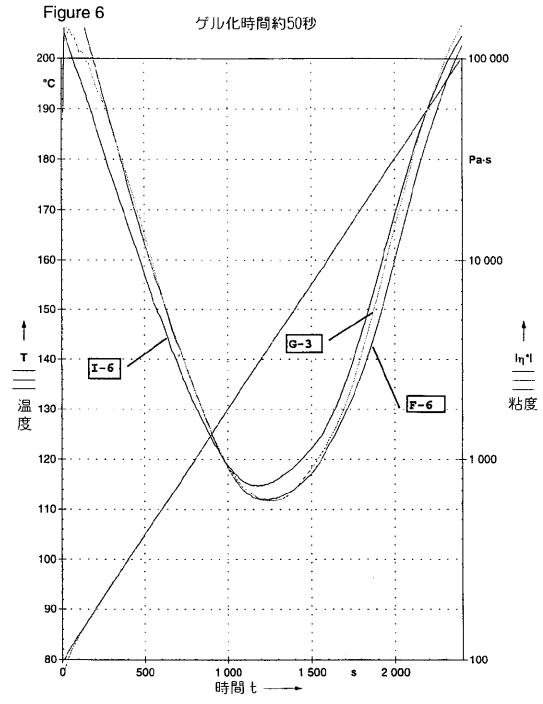
【 図 4 】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 63/00 (2006.01) C 0 8 L 63/00 A

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100089901

弁理士 吉井 一男

(74)代理人 100080919

弁理士 田崎 豪治

(72)発明者 ギャン, ジョセフ

フランス国, エフ - 6 7 1 0 0 ストラスブール, ルート デュ ポリゴーン 1 0 0

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開平 0 5 - 2 2 2 1 6 0 (J P , A)

特開平 0 4 - 5 0 6 6 7 8 (J P , A)

特開平 0 5 - 0 4 3 6 5 7 (J P , A)

特開昭 6 4 - 0 2 4 8 2 5 (J P , A)

特開昭 6 3 - 3 0 1 2 8 3 (J P , A)

特開平 0 4 - 2 2 7 9 2 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 1/00-101/00

C08G 18/00-18/87

C08G 59/00-59/72

C08K 3/38

C08J 5/00

C08J 5/24