

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4241056号
(P4241056)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.

C08G 59/40 (2006.01)

F I

C08G 59/40

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-9767 (P2003-9767)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成15年1月17日(2003.1.17)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2004-217869 (P2004-217869A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成16年8月5日(2004.8.5)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成17年12月5日(2005.12.5)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (A) と、エポキシ樹脂硬化剤 (B) と、硬化促進剤 (C) とを含有するエポキシ樹脂組成物において、

前記エポキシ樹脂硬化剤 (B) は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (b 1) と、芳香族多価カルボン酸化合物と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステルであるエステル化合物 (b 2) とを反応させてなるエポキシ変性エステル化合物であり、前記エステル化合物 (b 2) 中のエステル結合 1 モルに対して、前記エポキシ樹脂 (b 1) 中のエポキシ基が 0.1 ~ 0.7 モルとなる割合で反応させたものであることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記エポキシ樹脂 (A) のエポキシ基と、前記エポキシ樹脂硬化剤 (B) のエポキシ変性エステル化合物に由来するエステル結合とのモル比が 1 : 0.5 ~ 1 : 3 である請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (A) を硬化させるためのエポキシ樹脂硬化剤であって、

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (b 1) と、芳香族多価カルボン酸化合物と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステルであるエステル化合物 (b 2) とを反応させてなるエポキシ変性エステル化合物であり、前記エステル化合物 (b 2) 中の

エステル結合 1 モルに対して、前記エポキシ樹脂 (b 1) 中のエポキシ基が 0 . 1 ~ 0 . 7 モルとなる割合で反応させたものを主成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂硬化剤

。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機溶剤への溶解性に優れた電子材料用途のエポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂硬化剤に関するものであり、詳しくは、低吸湿性および低誘電率、低誘電正接などの電気的特性に優れたエポキシ樹脂硬化物を与える電子材料用途のエポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂硬化剤に関するものである。

10

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

エポキシ樹脂は、有機溶剤への溶解性や、溶液粘度の調整などの取扱作業性に優れ、さらには、電気的特性、機械的特性、接着性などに優れた硬化物の物性が得られることから電子部品用途の積層板、プリント配線基板などの絶縁材料として広く用いられてきた。

【 0 0 0 3 】

高度情報化社会を迎え情報量が膨大となる中で、最近では、信号の高速化や、高周波数領域における通信が必須となり、電子部品の電気的特性の改良が重要な課題となっており、そのため低吸湿性、低誘電率および低誘電正接の絶縁材料が望まれている。

【 0 0 0 4 】

20

一般のエポキシ樹脂は、フェノール化合物、アミン化合物、多価カルボン酸などの活性水素を有する硬化剤と反応させて硬化させるが、この際、エポキシ基と活性水素との反応によりエポキシ基の開環反応が起こり、極性の高いヒドロキシ基が生成して、吸湿性、誘電率、誘電正接などが損なわれるという問題があった。また、硬化剤として、分子中に活性水素を持たない酸無水物を用いた場合には、エポキシ樹脂との硬化反応において、反応が停止する末端を除いてヒドロキシ基が生じることはない。しかし、実際には、酸無水物が吸湿により容易に開環して活性水素を有するカルボン酸を生成するため、硬化反応において、部分的にヒドロキシ基の生成が避けられず、好ましい電気特性を有する絶縁材料は得られなかった。

【 0 0 0 5 】

30

近年、エポキシ樹脂の硬化剤として、エポキシ樹脂との硬化反応において、エポキシ基を開環する際にエポキシ基と付加反応し、極性の高いヒドロキシ基を全く生成しないエステル化合物と呼ばれる化合物が用いられている。

このようなエポキシ基に対して反応活性を有するエステル化合物として、例えば、芳香族系多価カルボン酸と、フェノール類、ナフトール類を含む種々の芳香族ヒドロキシ化合物との組み合わせからなる多数のエステル化合物類が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。このエステル化合物類は、エポキシ樹脂との硬化反応において、極性の高いヒドロキシ基を全く生成しないことから、エポキシ樹脂硬化物の電気特性が損なわれるのを避けることができる。しかし、このようなエステル化合物の一例として具体的に例示されているイソフタル酸、テレフタル酸、あるいはトリメシン酸などの芳香族多価カルボン酸と、フェノール類やナフトール類とからなる全芳香族型エステル化合物は、耐熱性に優れたものの、有機溶剤への溶解度が極端に低いために、エポキシ樹脂との混合、混合物の塗工処理や含浸処理が困難であり、取り扱い作業性に問題があった。

40

【 0 0 0 6 】

さらには、エポキシ樹脂の硬化剤として、エポキシ基に対して高い反応活性を有するエステル結合を含む化合物を用いたエポキシ樹脂硬化物は、低誘電率の絶縁材料であることが開示されている（例えば、特許文献 2、特許文献 3 参照。）。しかし、このエポキシ基に対して高い反応活性を有するエステル結合を含む化合物は、分子内にエステル結合の他にエポキシ基と反応して極性の高いヒドロキシ基を生成するフェノール性のヒドロキシ基も有するものであるため、得られたエポキシ樹脂硬化物の誘電率、誘電正接は、電子部品用

50

途としては満足できるものではなかった。

【 0 0 0 7 】

また、エポキシ樹脂と、エポキシ基に対して高い反応活性を有するエステル結合を含有する化合物とを反応させて得られた分子末端にエポキシ基を有する変性エポキシ樹脂が開示されている（例えば、特許文献 4 参照。）。この変性エポキシ樹脂を主剤として用いたエポキシ樹脂硬化物は、低吸湿性かつ低誘電率の材料である。しかし、この変性エポキシ樹脂は、エポキシ基と反応して極性の高いヒドロキシ基を生成する酸無水物、アミン化合物、フェノールノボラック樹脂などから構成されているため、得られたエポキシ樹脂硬化物の吸水性、誘電率、誘電正接は、電子部品用途としては満足できるものではなかった。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】

特公平 4 - 8 4 4 4 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 7 1 5 0 0 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 1 - 1 3 0 9 3 9 号公報

【特許文献 4】

特開平 7 - 2 9 2 0 6 7 号公報

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、有機溶剤への溶解性に優れ、エポキシ樹脂との混合が容易なエポキシ変性エステル化合物をエポキシ樹脂硬化剤として含有し、低吸湿性および低誘電率、低誘電正接などの電気的特性に優れたエポキシ樹脂硬化物を与える電子材料用途のエポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂硬化剤を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、エポキシ樹脂硬化剤として、1 分子中にエポキシ基に対して高い反応活性を有するエステル結合を 2 個以上有するエステル化合物のエステル結合の一部をエポキシ樹脂のエポキシ基と反応させて得られるエポキシ変性エステル化合物は、特に有機溶剤への溶解性に優れ、さらには低吸湿性および低誘電率、低誘電正接などの電気的特性に優れたエポキシ樹脂硬化物を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（A）と、エポキシ樹脂硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含有するエポキシ樹脂組成物において、前記エポキシ樹脂硬化剤（B）は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（b 1）と、芳香族多価カルボン酸化合物と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステルであるエステル化合物（b 2）とを反応させてなるエポキシ変性エステル化合物であり、前記エステル化合物（b 2）中のエステル結合 1 モルに対して、前記エポキシ樹脂（b 1）中のエポキシ基が 0.1 ~ 0.7 モルとなる割合で反応させたものであることを特徴とするエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（A）を硬化させるためのエポキシ樹脂硬化剤であって、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（b 1）と、芳香族多価カルボン酸化合物と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステルであるエステル化合物（b 2）とを反応させてなるエポキシ変性エステル化合物であり、前記エステル化合物（b 2）中のエステル結合 1 モルに対して、前記エポキシ樹脂（b 1）中のエポキシ基が 0.1 ~ 0.7 モルとなる割合で反応させたものを主成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂硬化剤を提供するものである。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明で用いられるエポキシ樹脂（Ａ）は、エポキシ樹脂組成物の主剤である。エポキシ樹脂（Ａ）としては、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するものであれば特に限定されず、例えば、ピフェノール、テトラメチルピフェノール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、パラターシャリブチルカテコール、メチルレゾルシン、ハイドロキノン、ジヒドロキシナフタレン、ピナフトール、ビスフェノールフルオレン、クレゾールノボラック樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、テトラプロモビスフェノールＡ、臭素化フェノールノボラック樹脂などの多価フェノール類とエピハロヒドリンとの縮合反応で得られるエポキシ樹脂、トリメチルハイドロキノンなどの多価フェノール類とベンズアルデヒドなどのアルデヒド類との縮合反応で得られるヘキサメチルジヒドロキシジベンゾピランなどの多価フェノール類とエピハロヒドリンとの縮合反応で得られるエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、キシレンジアミンなどのアミン化合物とエピハロヒドリンとの縮合反応で得られるエポキシ樹脂、ヘキサヒドロキシフタル酸、ダイマー酸などのカルボン酸類とエピハロヒドリンとの縮合反応で得られるエポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール、水添ビスフェノールＡなどのアルコール類とエピハロヒドリンとの縮合反応で得られるエポキシ樹脂などが挙げられる。

なお、これらのエポキシ樹脂の一部をハロゲン化エポキシ樹脂とすれば、エポキシ樹脂硬化物に難燃性を付与することもできる。

【００１３】

これらのエポキシ樹脂の中でも、有機溶剤への溶解性および電気的特性に優れたエポキシ樹脂硬化物を得るためには、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ピナフトール型エポキシ樹脂、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、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ヘキサメチルジベンゾピラン型エポキシ樹脂および臭素化エポキシ樹脂からなる群から１種または２種以上選ばれ、単体または２種以上混合して用いられるエポキシ当量が１００～１０００ｇ／ｅｑのエポキシ樹脂が好ましく、エポキシ当量が１３０～５００ｇ／ｅのエポキシ樹脂がより好ましい。さらに、エポキシ当量が１３０～５００ｇ／ｅのエポキシ樹脂の中でも、特に低吸湿性、低誘電率、低誘電正接に優れる点で、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

【００１４】

次に、本発明のエポキシ樹脂硬化剤（Ｂ）について説明する。

エポキシ樹脂硬化剤（Ｂ）は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（ｂ１）と、芳香族多価カルボン酸化合物と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステルであるエステル化合物（ｂ２）（以下、単に「エステル化合物（ｂ２）」と言うこともある。）とを反応させて得られるエポキシ変性エステル化合物を主成分とする。

【００１５】

エポキシ樹脂（ｂ１）は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂（ｂ１）としては、上記エポキシ樹脂（Ａ）と同じものを採用できるが、特に低吸湿性、低誘電率、低誘電正接に優れる点で、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

【００１６】

エステル化合物（ｂ２）は、１分子中に２個以上のカルボキシ基を有する芳香族多価カルボン酸化合物と、１個のヒドロキシ基を有する芳香族ヒドロキシ化合物との縮合反応により得られる１分子中に２個以上のエステル結合を有するエステル化合物である。

芳香族多価カルボン酸化合物としては、例えば、耐熱性の点からイソフタル酸、テレフタル酸、テトラプロモテレフタル酸、トリメシン酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げら

10

20

30

40

50

れる。

また、芳香族ヒドロキシ化合物としては、フェノール、フェニルフェノール、キシレノールなどのフェノール類、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどのナフトール類などが挙げられる。

【0017】

エステル化合物 (b2) は、上記芳香族多価カルボン酸化合物の1種または2種以上と、芳香族ヒドロキシ化合物の1種または2種以上とを反応させて得られるものであれば特に限定はないが、特に耐熱性と電気的特性のバランスに優れる点からテレフタル酸ジ (α -ナフチル)、トリメシン酸トリ (α -ナフチル) などの全芳香族型エステル化合物が好ましい。

10

なお、エステル化合物の一部または全部をハロゲン含有エステル化合物として、エポキシ樹脂硬化物に難燃性を付与することもできる。

【0018】

エステル化合物 (b2) の製造方法は、特に制限はないが、一般的に、無水酢酸法、ショッテンバウマン反応を利用した界面重縮合法、溶液重縮合法などの公知の合成方法を適用可能である。

【0019】

無水酢酸法の実例としては、例えば、 α -ナフトールのフェノール性ヒドロキシ基を過剰の無水酢酸によりアセチル化した後、イソフタル酸と共に脱酢酸反応を行うことにより、分子中にエステル結合を2個有するイソフタル酸ジ (α -ナフチル) を得る方法が挙げられる。無水酢酸の使用量は、アセチル化を十分に行うためにフェノール性ヒドロキシ基に対して等モル以上が望ましい。

20

【0020】

界面重縮合法の実例としては、例えば、トリメシン酸クロライドなどの酸ハロゲン化合物を塩化メチレンなどの有機溶剤に溶解した有機相と、水の存在下で α -ナフトールを、 α -ナフトール中のヒドロキシ基に対して等モル以上の水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物で α -ナフトールナトリウム塩として水中に溶解させた水相とを、無触媒またはテトラブチルアンモニウムブロマイドなどの触媒存在下で攪拌、混合して反応させた後、未反応物、副生成物、水、有機溶剤などを除去して分子中にエステル結合を3個有するトリメシン酸トリ (α -ナフチル) を得る方法を挙げることができる。

30

【0021】

溶液重縮合法の実例としては、例えば、塩化メチレンなどの溶剤の存在下、 α -ナフトール、テレフタル酸クロライドなどの酸ハロゲン化合物、ピリジンなどアミン類の脱ハロゲン化水素剤を溶解し反応させた後、未反応物、副生成物、有機溶剤などを除去して分子中にエステル結合を2個有するテレフタル酸ジ (α -ナフチル) を得る方法を挙げることができる。

【0022】

なお、テレフタル酸ジ (α -ナフチル)、トリメシン酸トリ (α -ナフチル) などの全芳香族型エステル化合物は、25において、例えば、アニソール、シクロヘキサノン、ジオキソラン、トルエンなどの有機溶剤に対する溶解度が10質量%以下と、有機溶剤への溶解性が低いものである。

40

エステル化合物 (b2) は、エポキシ樹脂硬化剤となるものであるが、このエステル化合物 (b2) は、元来、溶剤溶解性やエポキシ樹脂との相溶性が劣るため、正常な硬化反応を得ることができないといった問題がある。しかしながら、エステル化合物 (b2) のエステル基 (カルボキシ基) とエポキシ樹脂のエポキシ基の一部を予備反応させたエポキシ変性エステル化合物は、溶剤溶解性や相溶性が著しく改善された硬化剤となる。

【0023】

エステル化合物 (b2) のエステル結合のモル数や分子量は、特に制限されないが、多価カルボン酸化合物と、一価または多価ヒドロキシ化合物とのモル比を調節することで任意に設定することができる。耐熱性向上と有機溶剤への溶解性を両立する点から、分子中の

50

エステル結合のモル数は2～30、分子量は300～5000であることが好ましい。
 なお、エステル化合物(b2)の分子量は、CH O元素分析(エレメンタル社製の分析装置を用いた測定法)から求められる。また、エステル化合物(b2)のエステル結合のモル数は、けん化価分析(JIS K3331に準拠した測定法)により、単位質量当たりの消費したKOHモル数から求めることができる。

【0024】

エステル化合物(b2)中に未反応原料や、副生成物として、ハロゲンやアルカリ金属類を含有する有機化合物および無機化合物などの不純物が残留すると、エポキシ樹脂組成物を硬化して得られるエポキシ樹脂硬化物の低吸湿性、低誘電率、低誘電正接を損ねる原因となるため、これらの不純物の残留量(不純物量)をできるかぎり低減することが好まし

10

く、各種不純物の合計量が100ppm以下にすることが好ましい。
 不純物量は、ガスクロマトグラフィー分析、蛍光エックス線分析、中和滴定分析などの公知の分析法で求められる。また、不純物を低減する方法としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの水酸化物類や炭酸塩類を含有したアルカリ水洗浄法、塩酸、リン酸塩などを含有した酸性水洗浄法、脱イオン水洗浄法、再結晶法、再沈殿法などの公知の洗浄方法を用いることができる。

【0025】

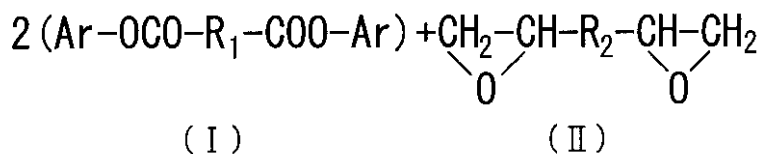
エポキシ樹脂硬化剤(B)の主成分であるエポキシ変性エステル化合物は、特に限定されないが、上述したエポキシ樹脂(b1)とエステル化合物(b2)とを反応させて得られる。この場合、エポキシ基の開環とエステル結合の付加反応により極性の高いヒドロキシ

20

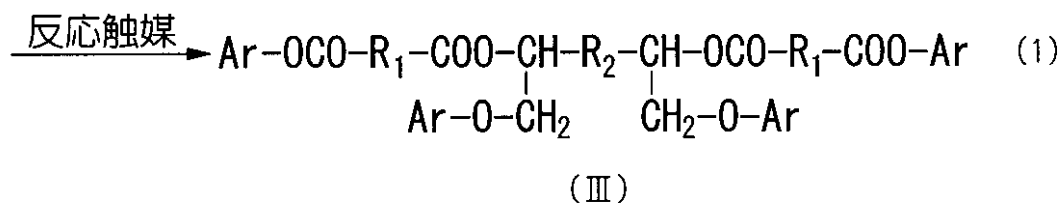
基を生成しない。また、実質的に分子末端にエポキシ基を有しない化合物とすることができる。
 例えば、下記式(1)に示すように、1分子中に2個のエステル結合を有する構造式(I)で表されるエステル化合物(b2)2モルと、1分子中に2個のエポキシ基を有する構造式(II)で表されるエポキシ樹脂(b1)1モルとを反応させた場合、構造式(III)で表されるエポキシ変性エステル化合物が得られる。

【0026】

【化1】



30



40

【0027】

(式(1)中2個のArはアリール基を表し、互いに同一であっても異なってもよく、例えば、置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のナフチル基などである。R₁はアリレン基を表し、置換または無置換のフェニレン基、置換または無置換のナフチレン基などが挙げられる。R₂はアリーレンジオキシ基を表し、置換または無置換のフェニレンジオキシ基、置換または無置換のナフチレンジオキシ基が挙げられる。)

【0028】

50

なお、エポキシ変性エステル化合物の原料となるエポキシ樹脂 (b 1) の一部または全部をハロゲン化エポキシ樹脂として、エポキシ樹脂硬化物に難燃性を付与することもできる。

また、エステル化合物 (b 2) とエポキシ樹脂 (b 1) との反応割合は、エステル化合物 (b 2) 中のエステル結合 1 モルに対して、エポキシ樹脂 (b 1) 中のエポキシ基が 0.1 ~ 0.7 モルとなる割合が好ましい。

エポキシ樹脂 (b 1) の割合がエポキシ基で 0.1 モル未満の場合、エポキシ変性エステル化合物 (b 2) の有機溶剤への溶解性が不十分となる。一方、エポキシ樹脂 (b 1) の割合がエポキシ基で 0.7 モルを超えると、エポキシ変性エステル化合物 (b 2) の分子量が大きくなり過ぎて有機溶剤への溶解性が低下し、溶液粘度が高くなり、粘度調節が難しくなり取り扱い作業性が低下する。

10

【0029】

エポキシ変性エステル化合物は、反応触媒の存在下、エポキシ樹脂 (b 1) とエステル化合物 (b 2) とを温度 80 ~ 200 で 1 ~ 20 時間、混合、反応させることにより製造される。この際、反応溶媒を使用しても、使用しなくてもよい。

【0030】

反応触媒としては、エポキシ樹脂の反応触媒として公知のものを使用可能であるが、例えばベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノピリジンなどのアミン類、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの四級アンモニウム塩類、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、エチルトリフェニルホスホニウムクロライドなどのホスホニウム塩類、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物類、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属塩類などが挙げられ、これらが単体または 2 種以上混合して使用される。

20

反応触媒の使用量は、エポキシ樹脂 (b 1) 100 質量部に対して、0.01 ~ 1.0 質量部程度とする。反応触媒の使用量が 0.01 質量部未満では反応が著しく遅くなり、1.0 質量部を超えると効果が飽和し、反応速度に顕著な違いが無い。

【0031】

反応溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロホルムなどの有機塩素類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジオキソラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられ、これらが単体または 2 種以上混合して使用される。

30

なお、反応温度を反応溶媒の沸点以上とする場合は、オートクレーブなどの加圧反応器を用いて反応させることもできる。

【0032】

このように、エポキシ樹脂硬化剤 (B) は、実質的に分子末端にエポキシ基のないエポキシ変性エステル化合物で、有機溶剤への溶解性に優れているため、エポキシ樹脂との混合、混合物の塗工処理や含浸処理が容易であり、取り扱い性に優れている。

【0033】

次に、本発明で用いられうる硬化促進剤 (C) について説明する。

40

硬化促進剤 (C) としては、エポキシ樹脂の硬化促進剤として公知のものを使用可能であるが、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、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンなどのホスフィン類、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイトなどのホスファイト類、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのホスホニウム塩類、トリエチルアミン、アミン、4 - ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、1, 8 ジアザビシクロ (5, 4, 0) - ウンデセン - 7 (以下、「DBU」と略す。

50

）などのアミン類、およびDBUとテレフタル酸や2,6-ナフタレンジカルボン酸など
とかなる塩、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド
、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラヘキ
シルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アン
モニウム塩、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(4-メチルフエニル)-1,
1-ジメチル尿素、クロロフェニル尿素、3-(4-クロロフェニル)-1,1-ジメチ
ル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素などの尿素類、水酸
化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物類、カリウムフェノキシドや
カリウムアセテートなどのクラウンエーテルの塩類などが挙げられ、これらを単体または
2種以上混合して使用することができる。これらの硬化促進剤中でも、硬化反応が速く、
副反応が少ないなどの理由から、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミ
ダゾール、4-ジメチルアミノピリジンなどが好ましく用いられる。

10

【0034】

硬化促進剤の使用量は、エポキシ樹脂(A)100質量部に対して、0.05~5.0質
量部程度が好ましい。硬化促進剤の使用量が0.05質量部未満では硬化反応が著しく遅
くなり、5.0質量部を超えるとエポキシ樹脂(A)の自己重合などの副反応が優先して
起こることがある。

【0035】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A)と、エポキシ樹脂硬化剤(B)とし
てエポキシ変性エステル化合物と、硬化促進剤(C)とを含むものである。

20

エポキシ樹脂(A)とエポキシ樹脂硬化剤(B)との配合割合は、エポキシ樹脂(A)の
エポキシ基と、エポキシ樹脂硬化剤(B)のエポキシ変性エステル化合物に由来するエス
テル結合とのモル比が1:0.5~1:3となるように調製することが好ましい。

エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基1モルに対して、エポキシ変性エステル化合物(B)
中のエステル結合が0.5モル未満では、エポキシ樹脂(A)が過剰に配合されるためエ
ポキシ樹脂(A)の自己重合が優先され、低吸湿性、低誘電率、低誘電正接のエポキシ樹
脂硬化物が得られず好ましくない。一方、エポキシ変性エステル化合物(B)中のエス
テル結合が3.0モルを超えると、未反応のエポキシ変性エステル化合物(B)がエポキシ
樹脂硬化物中に残留するため、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性が著しく低下することがあり
好ましくない。

30

【0036】

なお、本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で各種エステル
化合物や各種添加剤などを適宜配合することもできる。添加剤としては、例えば充填材、
難燃剤、強化材、カップリング剤、可塑剤、反応性希釈剤、有機溶剤、安定剤、着色剤な
どが挙げられる。

【0037】

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化して、エポキシ樹脂硬化物を製造する方法は、特に限
定されず公知の方法を使用することができる。例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物、有
機溶剤、各種添加剤などを配合し、混練用ミキサーやニーダーを用いてワニスとした後、
金属箔などの基材表面への塗布あるいはガラス布などの基材表面への含浸などを行った後
、エポキシ樹脂組成物を加熱して予備硬化および有機溶剤除去を行い、さらに加熱プレス
成型してエポキシ樹脂硬化物を得る方法などがある。

40

【0038】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、有機溶剤への溶解性に優れ、低吸湿性および低誘電率、
低誘電正接などの電気的特性に優れたエポキシ樹脂硬化物を得ることができるため、積層
板用絶縁樹脂、ビルドアップ多層板用層間絶縁樹脂、樹脂付き銅箔の絶縁樹脂、IC封止
材用樹脂などの幅広い電子部品用途に有効に用いることができる。

【0039】

【実施例】

次に、具体的な実施例を示して本発明の効果を明らかにする。なお、この実施例によって

50

、本発明は限定されるものではない。

【0040】

1分子中に2個以上のエステル結合を有するエステル化合物を合成した。

(合成例1) <無水酢酸法>

攪拌機、攪拌翼、冷却管、窒素導入管を備えた容量1 Lのセパラブルフラスコに、イソフタル酸33.23 g (0.2 mol)、 α -ナフトール(上野製薬社製)57.67 g (0.4 mol)および無水酢酸49.00 g (0.48 mol)を入れ、窒素導入管よりセパラブルフラスコ内に窒素を導入して、30分間窒素を流し、反応系内の雰囲気窒素を置換した。

次に、窒素気流中で攪拌しながら145℃に昇温後、3時間保持して α -ナフトールのヒドロキシ基をアセチル化した。 10

その後、反応液をサンプリングして、 ^1H -NMR分析を行った結果、 α -ナフトールの全てのヒドロキシ基がほぼ完全にアセチル化していることを確認した。

次に、230℃に昇温して1時間保持した後、1時間かけて250℃まで昇温して3時間保持し、エステル化した。

反応終了後、反応物をフラスコから金属製容器に取り出して冷却した後、固形物を粉碎した。

次に、粉碎物を多量のメタノール中に投入して攪拌混合後、ろ過し、洗浄された固形物を得た。この洗浄を2回繰り返し、未反応物や酢酸を除去した。

次に、真空乾燥器中で、100℃で10時間乾燥させて、イソフタル酸ジ(α -ナフチル)(以下、「IABN」と略記する。)78.50 g (収率93.8%)を得た。 20

【0041】

(合成例2) <界面重縮合法>

攪拌機、ファードラー攪拌翼、冷却管、窒素導入管を備えた容量3 Lのセパラブルフラスコに蒸留水約1000 mlと、水酸化ナトリウム26.4 g (0.66 mol)とを入れ、水酸化ナトリウムを蒸留水に溶解させ、同時に窒素導入管よりセパラブルフラスコ内に窒素を導入して、十分にバブリングさせ、蒸留水中および反応系内の酸素を除去して、反応系内の雰囲気窒素を窒素で置換した。

そこへ、 α -ナフトール(スガイ化学社製)86.51 g (0.60 mol)と、テトラブチルアンモニウムクロライド1.0 gとを入れ、室温でファードラー翼により攪拌しながら、1時間かけて溶解させ、 α -ナフトールナトリウム塩の水溶液を調製した。 30

次に、塩化メチレン約700 mlに、トリメシン酸クロリド(東京化成工業社製)53.10 g (0.20 mol)を溶解した溶液を室温で攪拌中の α -ナフトール水溶液中に約5分間かけて滴下し、30℃で4時間保持して反応させた。

反応終了後、静置分液し、水相を取り除いた。反応物が溶解している塩化メチレン相に、蒸留水約1000 mlを加え、約30分間攪拌混合し、その後、静置分液して水相を取り除いた。水相のpHが7になるまでこの操作を繰り返した。

次に、メタノール約1500 mlを加えて、反応物を析出させ、ろ過してこの反応物を採取した。

さらに、反応物をメタノール約1000 ml中に投入して、室温で30分間、攪拌混合し、ろ過した後、真空乾燥器中で、100℃で10時間乾燥させてトリメシン酸トリ(α -ナフチル)(以下、「TMAN」と略記する。)109.7 g (収率93.2%)を得た。 40

【0042】

(合成例3) <溶液重縮合法>

攪拌機、ファードラー攪拌翼、冷却管、窒素導入管を備えた容量3 Lのセパラブルフラスコに塩化メチレン約400 mlと、 α -ナフトール57.67 g (0.40 mol)と、ピリジン41.13 g (0.52 mol)とを入れ、室温で攪拌しながら、 α -ナフトールとピリジンを塩化メチレンに溶解させ、同時に窒素導入管よりセパラブルフラスコ内に窒素を導入して、十分にバブリングさせ、反応系内の酸素を除去して、反応系内の雰囲気を 50

窒素で置換した。

次に、容量 500 ml のガラスフラスコに塩化メチレン約 300 ml と、テレフタル酸クロリド（イハラニッケイ化学社製）40.60 g（0.20 mol）とを入れ、テレフタル酸クロリドを塩化メチレンに溶解させた。

このテレフタル酸クロリド溶液を、室温で攪拌中の α -ナフトール溶液中に約 15 分間かけて滴下し、30 で 4 時間保持して反応させた。

反応終了後、36% 希塩酸水溶液約 13 g と、蒸留水約 1000 ml を加えて 1 時間攪拌混合し、その後、静置分液して水相（pH 2~3）を取り除き、副生成物、塩類、ピリジンなどを除去した。

次に、反応物が溶解している塩化メチレン相に、蒸留水約 1000 ml を加え、約 30 分間攪拌混合し、その後、静置分液して水相を取り除いた。水相の pH が 7 になるまでこの操作を繰り返した。

次に、残った塩化メチレン相にメタノール約 1500 ml を加えて、反応物を析出させ、ろ過してこの反応物を採取した。

さらに、反応物をメタノール約 1000 ml 中に投入して、室温で 30 分間、攪拌混合し、ろ過した後、真空乾燥器中で、100 で 10 時間乾燥させてテレフタル酸ジ（ α -ナフチル）（以下、「TAA N」と略記する。）79.7 g（収率 95.3%）を得た。

【0043】

（比較合成例 1）＜溶液重縮合法＞

攪拌機、ファードラー攪拌翼、冷却管、窒素導入管を備えた容量 3 L のセパラブルフラスコにビスフェノール A（日本ジーイープラスチック社製）228.0 g（1.0 mol）と、ピリジン 500.0 g（6.32 mol）とを入れ、室温で攪拌混合させ、同時に窒素導入管よりセパラブルフラスコ内に窒素を導入して、十分にバブリングさせ、反応系内の酸素を除去して、反応系内の雰囲気窒素を窒素で置換した。

次に、容量 500 ml のガラスフラスコに塩化ベゾイル（東京化成工業社製）281.0 g（2.0 mol）を入れ、攪拌中のビスフェノール A 溶液中に約 15 分間かけて滴下し、30 で 2 時間保持して反応させた。

反応終了後、メチルイソブチルケトン 1000 g を加えて、反応物を溶解させた後、蒸留水約 1000 ml を加えて約 1 時間攪拌混合し、その後、静置分液して水相を取り除いた。

次に、ロータリーエバポレーション装置を用いてメチルイソブチルケトン溶液を 150 に加熱し、さらに減圧蒸留によりメチルイソブチルケトン除去して、ビス安息香酸（ビスフェノール A）エステル（以下、「BABPA」と略記する。）347.0 g（収率 95.6%）を得た。

【0044】

合成例 1~3 および比較合成例 1 で得られたエステル化合物の分子量を、CH O 元素分析（エレメンタル社製の分析装置を用いた測定法）から求めた。

エステル化合物のエステル結合のモル数を、けん化価分析（JIS K 3331 に準拠した測定法）から単位質量（g）当たりの消費した KOH モル数から求めた。

エステル化合物中の不純物量を、アルカリ金属類、ハロゲン元素類などは蛍光エックス線分析により、フェノール類はガスクロマトグラフィー分析により、カルボン酸類は中和滴定分析により求めた。

エステル化合物のアニソール、シクロヘキサノン、ジオキソラン、トルエンの各種溶媒への溶解度を、25 における有機溶剤 100 g に対する固形分の溶解量（g）により求めた。

合成例 1~3 および比較合成例 1 で得られたエステル化合物の分子量、エステル結合のモル数、不純物量、25 における各種溶媒への溶解度の測定結果を表 1 に示した。

【0045】

【表 1】

10

20

30

40

エステル化合物	合成例 1 (IABN)	合成例 2 (TMAN)	合成例 3 (TAAN)	比較合成例 1 (BABPA)
分子量	418	589	418	436
エステル結合 (ミリモル/g)	4.82	5.11	4.80	4.61
不純物量 (ppm)	85	32	57	288
溶剤溶解度 (g/100g)				
アニソール	<10	<1	<10	>50
シクロヘキサノン	<1	<1	<1	>50
ジオキソラン	<1	<1	<1	>50
トルエン	<1	<1	<1	<10

10

20

【 0 0 4 6 】

表 1 から、合成例 1 ～ 3 のエステル化合物は、比較合成例 1 のエステル化合物と比較して有機溶剤への溶解度が 1 0 質量 % 未満で溶剤溶解性が低いものであった。

【 0 0 4 7 】

次に、1 分子中に 2 個以上のエステル結合を有するエポキシ変性エステル化合物を合成した。

(実施例 1)

攪拌機、ファードラー攪拌翼、冷却管、窒素導入管を備えた容量 1 L のセパラブルフラスコに、合成例 1 で得られたエステル化合物 (I A B N) 8 0 . 0 g、エポキシ樹脂として、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂 (商品名 : エピクロン H P 7 2 0 0 L、大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量 2 4 8 g / e q、分子中のエポキシ基平均 2 . 2 個含有) 4 7 . 9 g、反応溶媒としてアニソール 3 0 0 . 0 g を入れ、8 0 に加熱し、攪拌混合し、同時に窒素導入管よりセパラブルフラスコ内に窒素を導入して、十分にバブリングさせ、蒸留水中および反応系内の酸素を除去して、反応系内の雰囲気窒素で置換した。

30

次に、8 0 ～ 1 0 0 に加熱して反応触媒として、2 - メチル - 4 - エチルイミダゾール (2 E 4 M Z、東京化成工業社製) 0 . 3 g を加えた。

その後、反応温度 1 4 0 まで加熱し、1 4 時間保持して反応させた。なお、反応液中のエステル化合物は、反応初期には、反応溶媒やエポキシ樹脂に溶解しないためスラリー状で攪拌混合されているが、反応進行に伴い均一に溶解した。

40

反応終了後、ロータリーエバポレーション装置を用いて反応溶液を 1 8 0 まで加熱して反応溶媒を除去し、さらに減圧蒸留により反応溶媒を除去して反応物を得た。

この反応物を冷却固化した後、粉碎してエポキシ変性エステル化合物 (a) を得た。

実施例 1 で得られたエポキシ変性エステル化合物 (a) のエステル結合のモル数を、けん化価分析 (J I S K 3 3 3 1 に準拠した測定法) から単位質量 (g) 当たりの消費した K O H モル数から求めた。

エポキシ変性エステル化合物 (a) のエポキシ当量のモル数を、エポキシ当量測定法 (J I S K 7 2 3 6 に準拠した測定法) より得られた値の逆数から求めた。

エポキシ変性エステル化合物 (a) のアニソール、シクロヘキサノン、ジオキソラン、ト

50

ルエンの各種溶媒への溶解度を、25 における有機溶剤 100 g に対する固形分の溶解量 (g) により求めた。

エポキシ変性エステル化合物 (a) のエステル結合のモル数、エポキシ当量、25 における各種溶媒への溶解度の測定結果を表 2 に示した。

【0048】

(実施例 2)

合成例 3 で得られたエステル化合物 (T A A N) 80.0 g、エポキシ樹脂として、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂 (商品名: エピクロン HP 7200 L、大日本インキ化学工業社製) 27.1 g、反応触媒として 2-メチルイミダゾール (四国化学社製) 0.2 g、反応時間を 7 時間とした以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ変性エステル化合物 (b) を作製し、同様の方法でエポキシ変性エステル化合物 (b) のエステル結合のモル数、エポキシ当量、25 における各種溶媒への溶解度を測定し、結果を表 2 に示した。

10

【0049】

(実施例 3)

合成例 3 で得られたエステル化合物 (T A A N) 80.0 g、エポキシ樹脂として、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂 (商品名: エピクロン HP 7200 L、大日本インキ化学工業社製) 64.0 g、反応触媒として 2 E 4 M Z 0.4 g、反応溶媒を使用せず、反応温度 170、反応時間を 6 時間とした以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ変性エステル化合物 (c) を作製し、同様の方法でエポキシ変性エステル化合物 (c) のエステル結合のモル数、エポキシ当量、25 における各種溶媒への溶解度を測定し、結果を表 2 に示した。

20

【0050】

(実施例 4)

合成例 3 で得られたエステル化合物 (T A A N) 80.0 g、エポキシ樹脂として、ナフタレン型エポキシ樹脂 (商品名: エピクロン HP 4032 D、大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量 140 g / e q、分子中のエポキシ基平均 2.0 個含有) 26.9 g、反応触媒として 2 E 4 M Z 0.2 g、反応時間を 12 時間とした以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ変性エステル化合物 (d) を作製し、同様の方法でエポキシ変性エステル化合物 (d) のエステル結合のモル数、エポキシ当量、25 における各種溶媒への溶解度を測定し、結果を表 2 に示した。

30

【0051】

(実施例 5)

合成例 2 で得られたエステル化合物 (T M A N) 80.0 g、エポキシ樹脂として、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂 (商品名: エピクロン HP 7200 L、大日本インキ化学工業社製) 50.8 g、反応触媒として 2 E 4 M Z 0.4 g、反応時間を 12 時間とした以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ変性エステル化合物 (e) を作製し、同様の方法でエポキシ変性エステル化合物 (e) のエステル結合のモル数、エポキシ当量、25 における各種溶媒への溶解度を測定し、結果を表 2 に示した。

【0052】

(比較例 1)

合成例 2 で得られたエステル化合物 (T M A N) 80.0 g、エポキシ樹脂として、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂 (商品名: エピクロン HP 7200 L、大日本インキ化学工業社製) 86.2 g、反応触媒として 2 E 4 M Z 0.6 g、反応時間を 9 時間とした以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ変性エステル化合物 (f) を作製し、同様の方法でエポキシ変性エステル化合物 (f) のエステル結合のモル数、エポキシ当量、25 における各種溶媒への溶解度を測定し、結果を表 2 に示した。

40

【0053】

(比較例 2)

比較合成例 1 で得られたエステル化合物 (B A B P A) 230.0 g、エポキシ樹脂とし

50

て、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（商品名：エピクロン 850S、大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量 186 g / eq、分子中のエポキシ基平均 2.2 個含有）500.0 g、反応触媒としてテトラメチルアンモニウムクロライド（日本特殊化学社製）0.2 g、反応溶媒を使用せず、反応温度 165℃、反応時間を 5 時間とした以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ変性エステル化合物（g）を作製し、同様の方法でエポキシ変性エステル化合物（g）のエステル結合のモル数、エポキシ当量、25℃における各種溶媒への溶解度を測定し、結果を表 2 に示した。

【0054】

【表 2】

エポキシ樹脂 硬化剤	実施例 1 (a)	実施例 2 (b)	実施例 3 (c)	実施例 4 (d)	実施例 5 (e)	比較例 1 (f)	比較例 2 (g)
エステル化合物 使用量 (g)	IABN 80.0	TAAN 80.0	TAAN 80.0	TAAN 80.0	TMAN 80.0	TMAN 80.0	BABPA 230.0
エステル結合モル数 (X)	0.386	0.384	0.384	0.384	0.409	0.409	1.060
エポキシ樹脂 使用量 (g)	HP7200L 47.9	HP7200L 27.1	HP7200L 64.0	HP4032D 26.9	HP7200L 50.8	HP7200L 86.2	850S 500.0
エポキシ結合モル数 (Y)	0.193	0.109	0.258	0.192	0.205	0.348	2.688
Y/X モル比	0.50	0.284	0.672	0.50	0.50	0.85	2.54
エステル結合のモル数 (モル/g)	1.5×10^{-3}	1.9×10^{-3}	0.9×10^{-3}	1.8×10^{-3}	1.7×10^{-3}	反応中に 著しく 増粘 した為 反応を 中止	
エポキシ基のモル数 (モル/g)	7.1×10^{-5}	2.5×10^{-5}	5.2×10^{-5}	3.3×10^{-5}	6.3×10^{-5}		
溶剤溶解度 (g/100g)							2×10^{-3}
アニール	>50	>50	>50	>50	>50		>50
ジクロロメタン	>50	>50	>50	>50	>50		>50
ジブチルエーテル	>50	>50	>50	>50	>50		>50
トルエン	≤20	≤20	≤40	≤40	≤10		>50

【0055】

実施例 1～5 で得られたエポキシ変性エステル化合物（a）～（e）は、有機溶剤への溶解度が高いため、エポキシ樹脂との混合、混合物の塗工処理や含浸処理が容易であり、取り扱い性優れていることが確認された。

【0056】

比較例1で得られたエポキシ変性エステル化合物(f)は、エステル結合のモル数(X)とエポキシ基のモル数(Y)の反応割合(Y/X)が好ましい範囲0.1~0.7を超えて0.85と大きいため、反応中に高分子量化して攪拌困難な高粘度になったため反応途中で中止した。

比較例2で得られたエポキシ変性エステル化合物(g)は、特開平7-292067号公報に記載のエステル化合物と同等のものであり、分子両末端にエポキシ基を有するもので、有機溶剤への溶解性が良好であった。

【0057】

次に、エポキシ樹脂組成物を調製して、エポキシ樹脂硬化物を得た。

10

(実施例6)

硬化剤として、実施例1で得られたエポキシ変性エステル化合物(a)269g、エポキシ樹脂として、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂(商品名:エピクロンHP7200L、大日本インキ化学工業社製)100g、硬化促進剤として2E4MZ1.0g、反応溶媒としてジオキソラン550g配合して、エポキシ樹脂組成物のワニスを調製した。

調製したワニスをアルミニウムカップ容器中に入れて50℃で溶媒を除去した後、170℃に加熱したホットプレート上で半硬化し、溶媒除去と予備硬化を行った。

その後、冷却して、アルミニウムカップ容器から半硬化物を剥がし取り、この半硬化物を粉砕して粉末化した。

20

この粉末を170℃、3MPaの条件で1時間加熱プレス成形することにより、エポキシ樹脂硬化物を得た。

さらに、この硬化物を真空乾燥器中で、190℃で6時間後硬化処理を行った。

実施例6で調整したエポキシ樹脂組成物のワニスの外観を目視により評価した。

実施例6で得られたエポキシ樹脂硬化物の吸湿率を、JIS K6771に準拠した測定法により、温度85℃、相対湿度85%で100時間暴露前後のエポキシ樹脂硬化物の質量を測定することにより求めた。

エポキシ樹脂硬化物の誘電特性を、JIS C6481に準拠した測定法により、アジレントテクノロジー社製RFインピーダンス/マテリアルアナライザ4291Bを用いて、23℃、100MHzでのエポキシ樹脂硬化物の誘電正接tanδ、誘電率ε'を測定した。

30

エポキシ樹脂組成物のワニスの外観、および、エポキシ樹脂硬化物の吸湿率、誘電特性の測定結果を表3に示した。

【0058】

(実施例7)

硬化剤として、実施例2で得られたエポキシ変性エステル化合物(b)526g、硬化促進剤として2E4MZ0.5g、反応溶媒としてジオキソラン940g配合して、エポキシ樹脂組成物のワニスを調製した以外は実施例6と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を作製し、同様の方法で、エポキシ樹脂組成物のワニスの外観、および、エポキシ樹脂硬化物の吸湿率、誘電特性を測定し、結果を表3に示した。

40

【0059】

(実施例8)

硬化剤として、実施例3で得られたエポキシ変性エステル化合物(c)224gと比較例1で得られたBABPA43.7g、硬化促進剤として2E4MZ1.5g、反応溶媒としてジオキソラン400g配合して、エポキシ樹脂組成物のワニスを調製した以外は実施例6と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を作製し、同様の方法で、エポキシ樹脂組成物のワニスの外観、および、エポキシ樹脂硬化物の吸湿率、誘電特性を測定し、結果を表3に示した。

【0060】

(実施例9)

50

硬化剤として、実施例 4 で得られたエポキシ変性エステル化合物 (d) 3 7 4 g、硬化促進剤として 2 - メチルイミダゾール 1 . 0 g、反応溶媒としてジオキソラン 7 1 0 g 配合して、エポキシ樹脂組成物のワニスを調製した以外は実施例 6 と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を作製し、同様の方法で、エポキシ樹脂組成物のワニスの外観、および、エポキシ樹脂硬化物の吸湿率、誘電特性を測定し、結果を表 3 に示した。

【 0 0 6 1 】

(実施例 1 0)

硬化剤として、実施例 5 で得られたエポキシ変性エステル化合物 (e) 1 9 7 g、反応溶媒としてジオキソラン 4 5 0 g 配合して、エポキシ樹脂組成物のワニスを調製した以外は実施例 6 と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を作製し、同様の方法で、エポキシ樹脂組成物のワニスの外観、および、エポキシ樹脂硬化物の吸湿率、誘電特性を測定し、結果を表 3 に示した。

10

【 0 0 6 2 】

(比較例 3)

硬化剤として、合成例 3 で得られた T A A N 8 3 . 9 g、反応溶媒としてジオキソラン 2 7 0 g 配合して、エポキシ樹脂組成物のワニスを調製した以外は実施例 6 と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を作製し、同様の方法で、エポキシ樹脂組成物のワニスの外観、および、エポキシ樹脂硬化物の吸湿率、誘電特性を測定し、結果を表 3 に示した。

【 0 0 6 3 】

(比較例 4)

硬化剤として、ジシアンジアミド 2 . 8 g、エポキシ樹脂として、比較例 2 で得られたエポキシ変性エステル化合物 (g) 1 0 0 g、硬化促進剤として 2 - メチルイミダゾール 0 . 1 g、反応溶媒としてジオキソラン 1 5 0 g 配合して、エポキシ樹脂組成物のワニスを調製した以外は実施例 6 と同様にして、エポキシ樹脂硬化物を作製し、同様の方法で、エポキシ樹脂組成物のワニスの外観、および、エポキシ樹脂硬化物の吸湿率、誘電特性を測定し、結果を表 3 に示した。

20

【 0 0 6 4 】

【表 3】

エポキシ樹脂硬化性組成物の配合	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 3	比較例 4
エポキシ樹脂硬化剤使用量(g)	(a) 269	(b) 526	(c) +BABPA 224 +43.7	(d) 374	(e) 197	TAAN 83.9	ジシソ ジアミド 2.8
官能基数(X)	0.403	1.00	0.403	0.673	0.335	0.403	0.133
エポキシ樹脂使用量(g)	HP7200L 100	HP7200L 100	HP7200L 100	HP7200L 100	HP7200L 100	HP7200L 100	(g) 100
エポキシ数(Y)	0.403	0.403	0.403	0.403	0.403	0.403	0.22
X/Y モル比	1.00	2.48	1.00	1.67	0.83	1.00	0.60
硬化促進剤	2E4MZ	2E4MZ	2E4MZ	2-Xフル イタゾール	2E4MZ	2E4MZ	2-Xフル イタゾール
使用量(g)	1.0	0.5	1.5	1.0	1.0	1.0	0.1
有機溶媒	ジメチルジエチル ジエーテル	ジメチルジエチル ジエーテル	ジメチルジエチル ジエーテル	ジメチルジエチル ジエーテル	ジメチルジエチル ジエーテル	ジメチルジエチル ジエーテル	ジメチルジエチル ジエーテル
使用量(g)	550	940	400	710	450	270	150
ワニス溶液外観	透明	透明	透明	透明	透明	濁る	透明
硬化物測定結果							
吸湿率(%)	0.30	0.28	0.31	0.29	0.33	0.57	0.42
誘電率(ε)	2.85	2.75	2.80	2.80	2.95	3.05	3.10
誘電正接(tan δ)	0.004	0.002	0.004	0.003	0.005	0.010	0.025

【0065】

実施例 6 ~ 10 のエポキシ樹脂組成物のワニスは、溶剤溶解性に優れていた。これらのエポキシ樹脂組成物のワニスを硬化したエポキシ樹脂硬化物は、比較例 3、4 のエポキシ樹脂組成物のワニスを硬化したエポキシ樹脂硬化物と比較して、吸湿率、誘電率、誘電正接の低いものが得られた。

なお、比較例 3 のエポキシ樹脂組成物のワニスは、エポキシ樹脂硬化剤のエステル化合物の溶剤溶解性が低いため濁りを生じ、さらには、そのエポキシ樹脂硬化物も脆く濁りのある不透明なもので、硬化が不完全なものであった。

【0066】

【発明の効果】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、有機溶剤への溶解性に優れ、低吸湿率、低誘電率および低誘電正接に優れたエポキシ樹脂硬化物を得ることができるため、積層板用絶縁樹脂、ビルドアップ多層板用層間絶縁樹脂、樹脂付き銅箔の絶縁樹脂、IC 封止材用樹脂などの幅広い電子部品用途に有効に用いることができる。

また、本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、実質的に分子末端にエポキシ基のないエポキシ変性エステル化合物で、有機溶剤への溶解性に優れているため、エポキシ樹脂との混合、混合物の塗工処理や含浸処理が容易であり、取り扱い性に優れている。

フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 佐藤 雄二

千葉県佐倉市江原台 2 - 1 7 - 4

(72)発明者 前川 文彦

千葉県佐倉市王子台 2 - 3 - 6 - A 2 2

(72)発明者 高橋 勝治

千葉県佐倉市染井野 5 - 2 1 - 2

審査官 松岡 弘子

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

特開 2 0 0 4 - 2 1 7 7 7 4 (J P , A)

特開昭 6 2 - 0 5 3 3 2 7 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 0 1 7 7 5 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 2 5 2 9 5 7 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 0 8 2 0 6 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 59/40

C08L 63/00