

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5104411号
(P5104411)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 18/58

(2006.01)

C08G 18/58

C08L 75/04

(2006.01)

C08L 75/04

C08L 63/00

(2006.01)

C08L 63/00

A

請求項の数 13 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2008-56266 (P2008-56266)
 (22) 出願日 平成20年3月6日 (2008.3.6)
 (65) 公開番号 特開2008-248240 (P2008-248240A)
 (43) 公開日 平成20年10月16日 (2008.10.16)
 審査請求日 平成23年1月31日 (2011.1.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-57130 (P2007-57130)
 (32) 優先日 平成19年3月7日 (2007.3.7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002886
 D I C 株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 一ノ瀬 栄寿
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本
 インキ化学工業株式会社 千葉工場内
 (72) 発明者 石田 英之
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本
 インキ化学工業株式会社 千葉工場内
 (72) 発明者 村上 晃一
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本
 インキ化学工業株式会社 千葉工場内

最終頁に続く

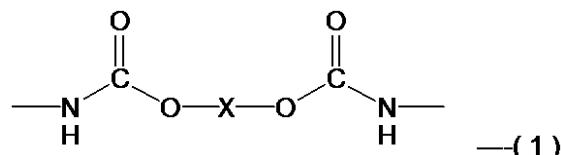
(54) 【発明の名称】熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

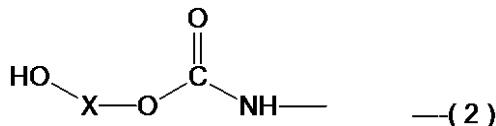
下記一般式(1)および/または下記一般式(2)で表される構造を有するポリウレタン樹脂(A)と、エポキシ樹脂(B)と、フェノキシ樹脂(C)とを含有することを特徴とする熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【化 1】



10

【化 2】



(式中、Xは1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から2個のフェノール性水酸基を除いた残基を示す。)

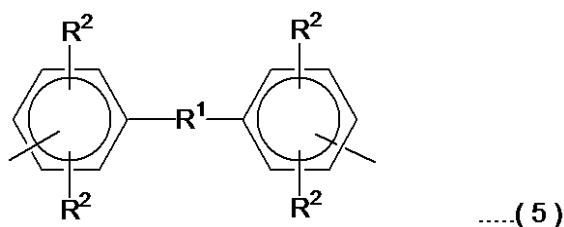
【請求項 2】

前記一般式(1)および/または一般式(2)中のXが一般式(5)、一般式(7)およ

20

び一般式(9)で示される構造の群から選ばれる一種以上の構造である請求項1記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【化3】



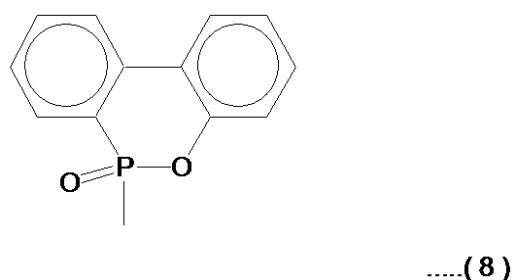
(式中R¹は、直接結合あるいは2価の連結基であり、R²は同一でも異なっていても良く、水素原子または炭素原子数1～18のアルキル基を示す。) 10

【化4】

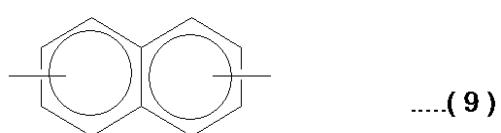


(式中R³は、水素原子または炭素原子数1～18のアルキル基または下記一般式(8)で示される構造を示す。)

【化5】



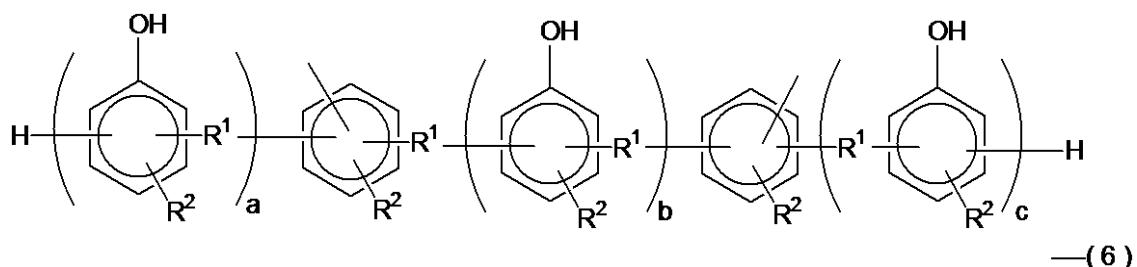
【化6】



【請求項3】

前記一般式(1)および/または一般式(2)中のXが一般式(6)で示される構造である請求項1記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【化7】



(式中R¹は、直接結合あるいは2価の連結基であり、R²は同一でも異なっていても良く、水素原子または炭素原子数1～18のアルキル基を示す。aとbとcとの合計は1以上である。)

【請求項4】

前記一般式(6)中のR¹がメチレン基および/または下記一般式(11)で示される構造である請求項3記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

10

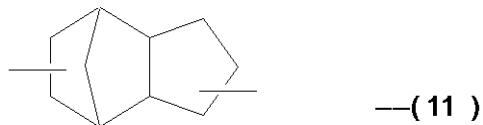
20

30

40

50

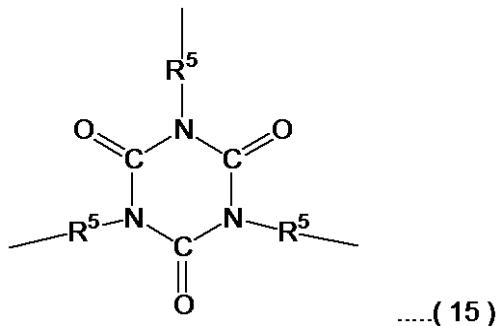
【化 8】



【請求項 5】

前記ポリウレタン樹脂(A)が下記構造(15)にて分岐している請求項 1 記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【化 9】



(式中 R 5 はジイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた残基構造を示す。)

【請求項 6】

前記エポキシ樹脂(B)が芳香族系エポキシ樹脂である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 7】

前記芳香族系エポキシ樹脂がノボラック型エポキシ樹脂である請求項 6 記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 8】

前記フェノキシ樹脂(C)がビスフェノール S 骨格またはナフタレン骨格を含有するフェノキシ樹脂である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 9】

前記フェノキシ樹脂(C)がビスフェノール S 骨格およびナフタレン骨格を含有するフェノキシ樹脂である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 10】

前記フェノキシ樹脂(C)が更にビフェニル骨格を含有するフェノキシ樹脂である請求項 8 または 9 に記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 11】

前記フェノキシ樹脂(C)が重量平均分子量 5 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 のフェノキシ樹脂である請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項記載のポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 12】

硬化触媒を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 13】

更に、ウレタン化触媒を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、耐熱性、電気特性、および柔軟性に優れる硬化物が得られ、また、硬化前の保存安定性も優れ、各種耐熱性コーティング材料や電気絶縁材料、例えばプリント配線基板の層間絶縁材料、ビルトアップ材料、半導体の絶縁材料、耐熱性接着剤等の分野に好ましく用いることができる熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】**【0002】**

耐熱性コーティング材料、電気絶縁材料、例えばプリント配線基板の層間絶縁材料、ビルドアップ材料、半導体の絶縁材料、耐熱性接着剤等の電気電子産業分野に用いられる樹脂組成物の硬化物の耐熱性、低誘電率や低誘電正接などの電気特性、柔軟性に加え、硬化前の樹脂組成物の保存安定性等の向上が要望されている。特にコンピューター等の電子機器では、信号の高速化や高周波数化に伴いプリント基板の信号の伝達遅延やクロストークの発生等の伝達特性が問題となっている。また、プリント基板に使用される樹脂組成物については得られる硬化物の誘電率の低い材料が求められている。

【0003】

10

耐熱性に優れる硬化物が得られる樹脂組成物としては、例えば、エポキシ樹脂を含有する樹脂組成物が多く用いられている。該樹脂組成物としては、例えば、重量平均分子量35,000未満のエポキシ樹脂、多官能フェノール樹脂、重量平均分子量35,000以上の高分子量エポキシ樹脂、硬化促進剤、還元剤及び尿素化合物を配合してなるエポキシ樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、該エポキシ樹脂組成物を用いて得られる硬化物でも耐熱性、電気特性、寸法安定性が満足できるものではない。

【0004】

また、他の樹脂組成物として、例えば、ポリイミド樹脂を含有する樹脂組成物も多く用いられている。該樹脂組成物としては、例えば、カルボキシル基と数平均分子量300～6,000の線状炭化水素構造とを有するポリイミド樹脂と、エポキシ樹脂とを含有する熱硬化性ポリイミド樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、該特許文献2に記載された熱硬化性ポリイミド樹脂組成物の硬化物でも耐熱性も十分ではなく、寸法安定性にも劣る。

20

【0005】**【特許文献1】特開平5-295090号公報****【特許文献2】特開2003-292575号公報****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

30

本発明の課題は、耐熱性、電気特性、および柔軟性に優れる硬化物が得られ、また、硬化前の保存安定性も優れる熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、下記の知見を見出した。

(1) フェノール系化合物の構造残基と、フェノール性水酸基およびイソシアネート基の反応にて生成されるウレタン結合とを有するポリウレタン樹脂と、エポキシ樹脂と、フェノキシ樹脂とを含有する樹脂組成物の硬化物は、耐熱性、電気特性、柔軟性に優れる。

【0008】

(2) 前記樹脂組成物は保存安定性にも優れる。

40

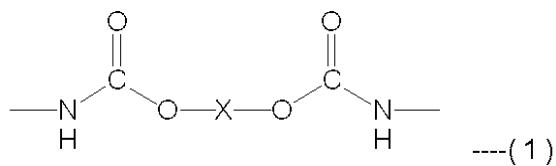
本発明は上記の知見を基に完成したものである。

【0009】

即ち、本発明は、下記一般式(1)および/または下記一般式(2)で表される構造を有するポリウレタン樹脂(A)と、エポキシ樹脂(B)と、フェノキシ樹脂(C)とを含有することを特徴とする熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を提供するものである。

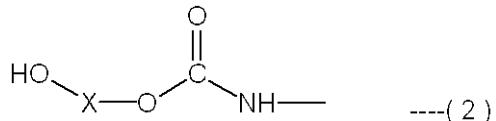
【0010】

【化1】



【0011】

【化2】



10

(式中、Xは1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から2個のフェノール性水酸基を除いた残基を示す。)

【発明の効果】

【0012】

本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物は、耐熱性、電気特性、および柔軟性に優れる硬化物を提供できる。また保存安定性も優れる熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物である。従って、各種耐熱性コーティング材料や電気絶縁材料、例えばプリント配線基板の層間絶縁材料、ビルドアップ材料、半導体の絶縁材料、耐熱性接着剤等の分野に好ましく用いることができる。更に、接着フィルム、プリプレグ多層プリント配線基板及び樹脂付銅箔の分野にも好ましく用いることができる。

20

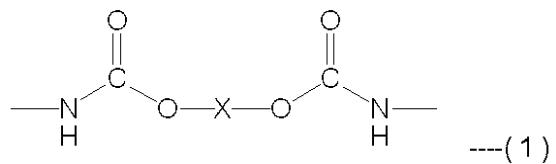
【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明で用いるポリウレタン樹脂(A)は、下記一般式(1)および/または下記一般式(2)で表されるように、ポリウレタン結合としてイソシアネート基とフェノール性水酸基とが連結した構造を有する。ポリウレタン樹脂(A)としては、なかでも有機溶剤に溶解するポリウレタン樹脂が取り扱い易いことから好ましい。

【0014】

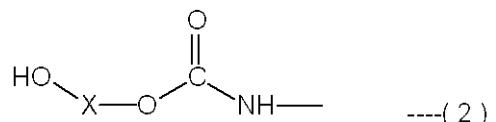
【化3】



30

【0015】

【化4】



40

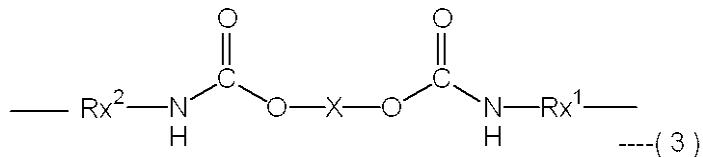
(式中、Xは1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から2個のフェノール性水酸基を除いた残基を示す。)

【0016】

前記一般式(1)で表される構造を有するポリウレタン樹脂としては、例えば、下記一般式(3)で表される構造を有するポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0017】

【化5】



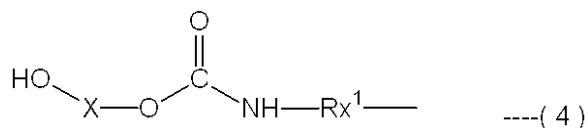
(上記式中 Rx^1 および Rx^2 は同一でも異なっていても良く、ポリイソシアネート化合物から二つのイソシアネート基を除いた残基を示す。 X は1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から2個のフェノール性水酸基を除いた残基を示す。) 10

【0018】

また、前記一般式(2)で表される構造を有するポリウレタン樹脂としては、例えば、下記一般式(4)で表される構造を有するポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0019】

【化6】



(上記式中 Rx^1 はポリイソシアネート化合物から二つのイソシアネート基を除いた残基を示す。 X は1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から2個のフェノール性水酸基を除いた残基を示す。) 20

【0020】

前記一般式(3)及び一般式(4)中の Rx^1 や Rx^2 はそれぞれ同一でも良いし異なっていても良い。

【0021】

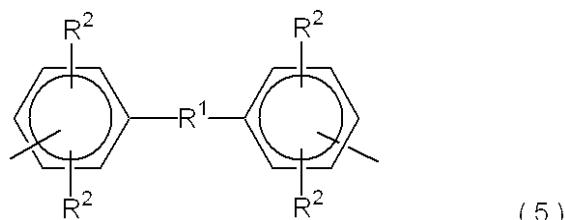
ここで、上記一般式(3)において Rx^1 および / または Rx^2 が後述する一般式(15)の R^5 に該当すると、一般式(15)に一般式(1)が結合した構造を有した分岐状ポリウレタン樹脂となる。上記一般式(4)において Rx^1 が後述する一般式(15)の R^5 に該当すると、一般式(15)に一般式(2)が結合した構造を有した分岐状ポリウレタン樹脂となる。 30

【0022】

前記一般式(1)～一般式(4)中の X としては、例えば、下記構造等が挙げられる。

【0023】

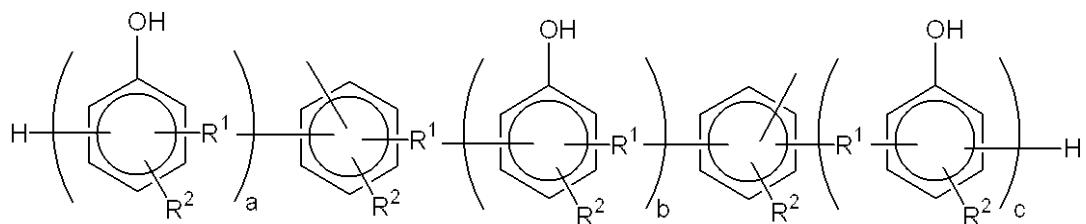
【化7】



(式中 R^1 は、単結合あるいは2価の連結基であり、 R^2 は同一でも異なっていても良く、水素原子または炭素原子数1～18のアルキル基を示す。) 40

【0024】

【化8】

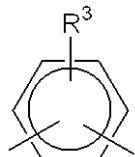


----(6)

(式中R¹は、直接結合あるいは2価の連結基であり、R²は同一でも異なっていても良く、水素原子または炭素原子数1～18のアルキル基を示す。aとbとcとの合計は1以上である。)

【0025】

【化9】

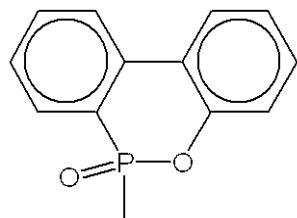


.....(7)

(式中R³は、水素原子または炭素原子数1～18のアルキル基または下記一般式(8)で示される構造を示す。)

【0026】

【化10】



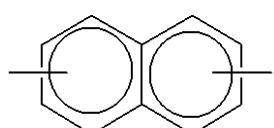
.....(8)

20

30

【0027】

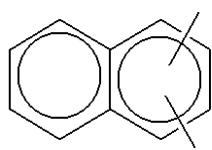
【化11】



.....(9)

【0028】

【化12】



.....(10)

40

【0029】

本発明で用いるポリウレタン樹脂(A)としては、一般式(1)及び(2)のXが、前記一般式(5)、(6)、(7)、および(9)の群から選ばれる一種以上の構造を有するポリウレタン樹脂が、耐熱性に優れる硬化物を提供できるため好ましく、中でも、一般式(5)および一般式(6)で表される構造がより好ましい。特に本発明で用いるポリウレタン樹脂が後述するように硬化物に柔軟性を付与する構造を有する、例えば、後述する一般式(13)等の構造を有するポリウレタン樹脂の場合、一般式(1)や一般式(2)中のXは、一般式(6)で示される構造を有することが好ましい。

50

【0030】

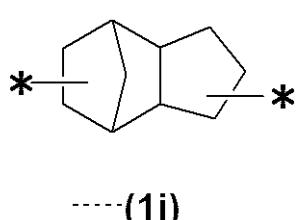
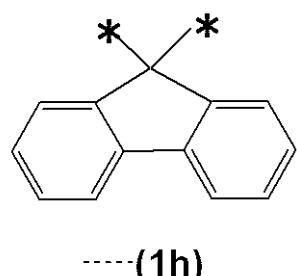
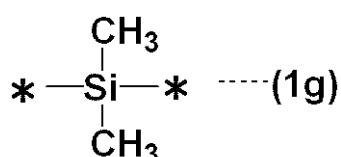
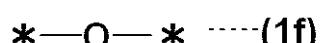
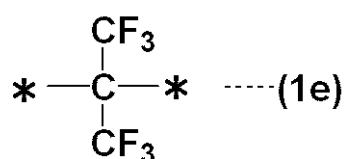
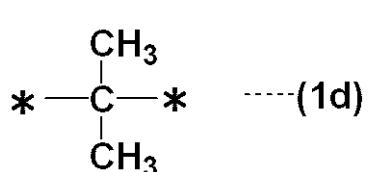
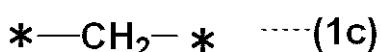
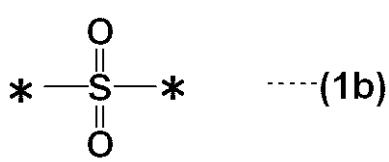
前記一般式(5)や一般式(6)で示される構造中のR¹としては、例えば、直接結合；カルボニル基、スルホニル基、メチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、オキソ基、ジメチルシリレン基、フルオレン-9-ジイル基、およびトリシクロ[5.2.1.02,8]デカン-ジイル基等の2価の連結基等が挙げられる。R²としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、およびステアリル基等の炭素原子数1～18のアルキル基等が挙げられる。また、一般式(7)で示される構造中のR³としての炭素原子数1～18のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、およびステアリル基等が挙げられる。
10

【0031】

尚、本発明において、カルボニル基は下記構造式(1a)、スルホニル基は下記構造式(1b)、メチレン基は下記構造式(1c)、イソプロピリデン基は下記構造式(1d)、ヘキサフルオロイソプロピリデン基は下記構造式(1e)、オキソ基は下記構造式(1f)、ジメチルシリレン基は下記構造式(1g)、フルオレン-9-ジイル基は下記構造式(1h)、そしてトリシクロ[5.2.1.02,8]デカン-ジイル基は下記構造式(1i)で表される。これらは、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフタレンジオール、およびジシクロペンタジエン変性ビスフェノール等の残基である。（なお、図中の＊は結合部位を表す。）また、ポリフェノール化合物、例えば、フェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂、ナフトールヒアルキルフェノールとホルムアルdehyド縮合物とから合成されるポリフェノール樹脂等から2つの水酸基を除いた構造残基等でもよい。
20

【0032】

【化13】



10

20

30

40

50

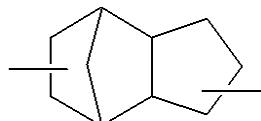
【0033】

前記一般式(5)中のR¹の中でも、直接結合、前記一般式(1b)、一般式(1c)、および一般式(1d)で示される構造が溶解性、相溶性に優れる熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物が得られ、また、ポリウレタン樹脂(A)を得る際の合成もしやすいことから好ましい。また、前記R²の中でも、水素原子およびメチル基が好ましい。また、前記一般式(6)中のR¹の中でも前記一般式(1i)で示される構造が耐熱性に優れる熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物が得られることから好ましい。尚、前記一般式(1i)で示される構造は以下、下記に示す一般式(11)として表す。

【0034】

【化14】

10



----(11)

【0035】

本発明で用いるポリウレタン樹脂(A)は、前記一般式(1)で表される構造および/または一般式(2)で表される構造を有すれば良いが、中でも前記一般式(1)で表される構造および一般式(2)で表される構造を有するポリウレタン樹脂を使用すると、硬化性が良好な熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物が得られることからより好ましい。ここで、前記一般式(1)で示される構造及び前記一般式(2)で示される構造中のXは同一でも良いし異なっていても良い。

20

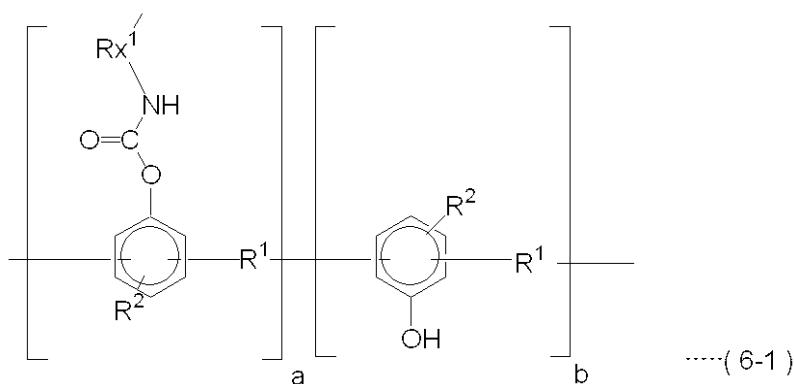
【0036】

また、前記一般式(6)で表される構造を有するポリウレタン樹脂としては、例えば、以下の構造を有するポリウレタン樹脂が挙げられる。

【0037】

【化15】

30



----(6-1)

【0038】

R^{x1}は、同一であっても異なっていても良く、ポリイソシアネート化合物から二つのイソシアネート基を除いた残基を示す。aおよびbは、それぞれ1~10の整数であり、おのおの括られた核単位は、ランダムにつながっている。

40

【0039】

そして1) aが1の場合は、一般式(2)の末端にポリフェノール構造が存在する形態となり、2) aが2の場合は、一般式(1)の分子主鎖中にポリフェノール構造が存在する形態となり、3) aが3以上の場合は、ポリウレタン樹脂の構造が分岐の形態となる。更にaが1、2および3以上の形態が分子内に同時に存在していても良い。

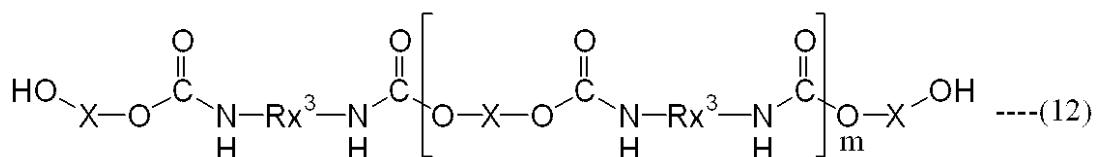
【0040】

ポリウレタン樹脂(A)として前記一般式(1)で表される構造と一般式(2)で表される構造とを有するポリウレタン樹脂の具体例としては、例えば、下記一般式(12)で表される構造を有するポリウレタン樹脂等を挙げることができる。

50

【0041】

【化16】



(上記式中 Rx^3 はポリイソシアネート化合物から 2 つのイソシアネート基を除いた残基を示す。 X は 1 分子中に 2 個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から 2 個のフェノール性水酸基を除いた残基を示す。 m は 0 ~ 100 の整数である。) 10

【0042】

ポリウレタン樹脂 (A) の中でも、前記一般式 (3) 及び一般式 (4) で示されるポリウレタン樹脂で、 Rx^1 および Rx^2 が 2 官能のジイソシアネート化合物から 2 つのイソシアネート基を除いた残基である場合は、前記一般式 (12) で示される様な線状の構造を有するポリウレタン樹脂となる。また、 Rx^1 および Rx^2 が 3 官能以上のポリイソシアネート化合物から 2 つのイソシアネート基を除いた残基である場合は、分岐状の構造を有するポリウレタン樹脂となる。

【0043】

前記一般式 (2) 中の末端の水酸基はフェノール性水酸基であり、このフェノール性水酸基は、多官能フェノール化合物の 1 個の水酸基がウレタン結合で樹脂骨格に連結した以外の残りのフェノール性水酸基である。一般式 (2) で示される構造を得る際に用いる多価のフェノール性水酸基含有化合物は、2 官能フェノール化合物が好ましいが、2 官能フェノール化合物以外に 3 官能以上のポリフェノール化合物を使用あるいは併用し、末端に複数のフェノール性水酸基を残存させても良い。 20

【0044】

本発明で用いるウレタン樹脂 (A) は、一般式 (1) および / または一般式 (2) で示される様に、フェノール性水酸基とイソシアネート基とからなるウレタン結合を有する。一般に、フェノール性水酸基とイソシアネート基とによるウレタン結合は、高温下で解離する為、フェノールやクレゾール等の低分子モノフェノール化合物などをイソシアネート基のブロック剤として使用することがある。しかしながらこうしたブロック剤は塗膜や成型物の硬化反応において解離し、揮発成分として気泡やボイドの発生原因となり、好ましいものではない。 30

【0045】

本発明では、2 価以上のポリフェノール化合物を用いてフェノール性水酸基の導入を行うため、硬化時の高温状況下で樹脂から解離しても揮発せず系内に残存する。その為、ポリウレタン樹脂 (A) は積極的にエポキシ樹脂 (B) と架橋反応してより硬化する。また、イソシアネート基は、このフェノール性水酸基とエポキシ基との反応により生成するアルコール性水酸基とさらにウレタン化反応を行い、分子の新たな架橋構造を構築し、誘電特性に不利な水酸基をブロックすると考えられる。つまり、生成するウレタン結合が樹脂骨格と新たなネットワークを形成し、これにより良好な耐熱性あるいは機械物性を発現すると本発明者らは考えている。 40

【0046】

更に、本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物は、フェノキシ樹脂 (C) を含有している。本発明では、このフェノキシ樹脂 (C) バインダー成分としてポリウレタン樹脂 (A) とエポキシ樹脂 (B) との反応により得られた架橋構造に組み込まれた硬化形態とする。これにより良好な耐熱性と強靭な機械物性とを発現する。

【0047】

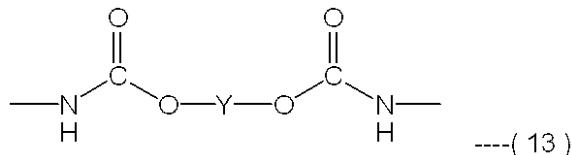
また、本発明で用いるポリウレタン樹脂 (A) が、前記一般式 (2) で表される構造を有するポリウレタン樹脂である場合、末端にフェノール性水酸基を有するが、この水酸基もエポキシ樹脂と反応して硬化に寄与する。 50

【0048】

本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物に用いるポリウレタン樹脂（A）としては、更に下記一般式（13）で示される構造を有するポリウレタン樹脂を用いることにより、伸度が大きく、柔軟性に優れる硬化物が得られる。その為、例えば、ポリウレタン樹脂（A）の中でも、下記一般式（13）で示される構造を有するポリウレタン樹脂を含有する熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物はフレキシブル基板用の絶縁層用の樹脂組成物として好ましく用いることができる。

【0049】

【化17】



10

（式中、Yは1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するポリオール化合物から2つの水酸基を除いた残基を示す。）

【0050】

前記一般式（13）中のYで示される少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するポリオール化合物から2つの水酸基を除いた残基（残基構造）としては、例えば、1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するポリオレフィンポリオールから2つの水酸基を除いた残基、1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するポリエーテルポリオールから2つの水酸基を除いた残基、1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するポリカーボネートポリオールから2つの水酸基を除いた残基、1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するポリエステルポリオールから2つの水酸基を除いた残基および1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するポリシロキサンポリオールから2つの水酸基を除いた残基等を好ましく挙げることができる。さらにこれらの残基構造から選ばれる1種以上の残基構造及び／又は共重縮合体としてもよい。

20

【0051】

なお、前記一般式（13）中のYとしては、塗膜の柔軟性に加えて特に誘電特性等を向上させたい場合は、1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するポリオレフィンポリオールから2つの水酸基を除いた残基が好ましい。また、物性と耐加水分解性と向上させたい場合は、1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するポリカーボネートポリオールから2つの水酸基を除いた残基が好ましい。

30

【0052】

前記一般式（13）中のYとしては、硬化物の伸度が大きく、且つ、柔軟性を保有させることができることから、数平均分子量が300～5,000が好ましく、500～3,000がより好ましい。また、一般式（13）中のYのガラス転移温度（Tg）としては0以下が好ましく、0～-150がより好ましい。

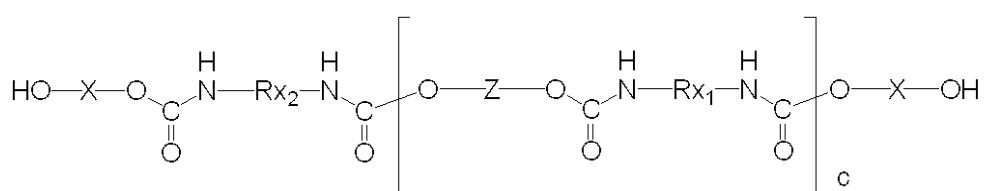
【0053】

前記一般式（1）および／または一般式（2）、および一般式（13）で表される構造を有するポリウレタン樹脂としては、例えば、下記一般式（14）で表される構造を有するポリウレタン樹脂等が挙げられる。

40

【0054】

【化18】



50

[上記式中 $R \times^1$ と $R \times^2$ とは、同一であっても異なっていても良く、ポリイソシアネート化合物から二つのイソシアネート基を除いた残基構造を示す。Zは、1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物から2個のフェノール性水酸基を除いた残基(X)または1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するポリオール化合物から2つの水酸基を除いた残基(Y)であるが、Cで示される繰り返しの単位において少なくとも一つは、Yの構造である。Cは、1から100の整数である。]

【0055】

前記一般式(13)で表される構造を有するポリウレタン樹脂としては、前記一般式(1)および/または一般式(2)で表される構造および一般式(13)で表される構造を有すれば良いが、中でも前記一般式(1)で表される構造、一般式(2)で表される構造、および一般式(13)で表される構造をすべて有するポリウレタン樹脂が、耐熱性と硬化性とに優れる硬化物を提供できるため好ましい。ここで、前記一般式(1)で示される構造及び前記一般式(2)で示される構造中のXは同一でも良いし異なっていても良い。

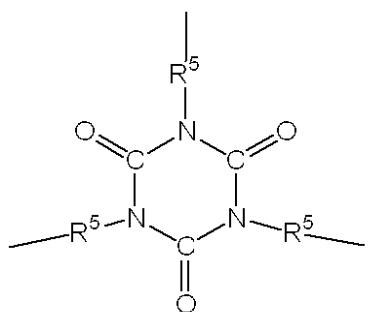
10

【0056】

本発明で用いるポリウレタン樹脂(A)は下記一般式(15)で示される構造にて分岐しているポリウレタン樹脂が、他の樹脂成分との相溶性、溶剤溶解性の向上や得られる硬化塗膜の耐熱性が良好なことから好ましい。

【0057】

【化19】



.....(15)

20

(式中 R^5 はジイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた残基構造を示す。)

【0058】

30

前記一般式(15)中の R^5 としては、例えば、芳香族系の残基構造、脂肪族系の残基構造、および脂環族系等の残基構造等が挙げられる。中でも、炭素原子数が4から13のものを好ましく使用することができる。 R^5 の構造は、結晶化の防止や溶解性向上の面から2種以上の構造を併用したほうが好ましい。特に芳香族系の残基構造と脂肪族あるいは脂環族の残基構造との併用が好ましい。

【0059】

前記一般式(15)で示される構造にて分岐しているポリウレタン樹脂は、例えば、原料としてイソシアヌレート型ポリイソシアネート化合物を用いて合成することにより得られる。

【0060】

40

本発明で用いるポリウレタン樹脂(A)は、例えば、2個以上のフェノール性水酸基を有するポリフェノール化合物(a1)とポリイソシアネート化合物(a2)とを反応させることにより容易に得ることができる。具体的には、攪拌装置、温度計及びコンデンサーを付けたフラスコにポリフェノール化合物(a1)とポリイソシアネート化合物(a2)とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して昇温し、反応させる。50から250の範囲で昇温させることができるが、反応速度と副反応防止との面から70から180

の温度で行うことが好ましい。また、ウレタン結合の解離を防ぐ為に70～140で反応を行うことが更に好ましい。反応する際の時間としては、通常1～20時間である。

【0061】

前記2個以上のフェノール性水酸基を有するポリフェノール化合物(a1)としては、

50

例えば、ハイドロキノン、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、エチリデンビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、シクロヘキシリデンビスフェノール(ビスフェノールZ)、ジメチルブチリデンビスフェノール、4,4'-(-1-メチルエチリデン)ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、5,5'-(1-メチルエチリデン)ビス[1,1'-ビフェニル-2-オール]、ナフタレンジオール、ジシクロペントジエン変性ビスフェノール、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-fosfaffénan-10-オキサイドとハイドロキノンとの反応生成物等が挙げられる。

【0062】

ポリフェノール化合物(a1)として、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂及びノニルフェノールノボラック樹脂等のアルキルフェノールのノボラック樹脂等の3官能以上のフェノール化合物も使用可能である。 10

【0063】

ポリフェノール化合物(a1)としては2個のフェノール性水酸基を含有するポリフェノール化合物、つまり2官能のポリフェノール化合物を使用することが好ましい。中でも、ビスフェノールA、ビスフェノールF、およびビスフェノールS等のビスフェノール系化合物がより好ましい。

【0064】

また、難燃性や耐熱性に優れる硬化物が得られることから、ポリウレタン樹脂(A)を得る際に、ナフタレンジオールや9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-fosfaffénan-10-オキサイドとハイドロキノンとの反応生成物を使用することが好ましい。 20

【0065】

尚、本発明の効果を損なわない範囲で一部、フェノールやクレゾール等の一官能性のフェノール化合物を併用しても良い。

【0066】

本発明で用いるポリイソシアネート化合物(a2)としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート化合物、および脂肪族ポリイソシアネート化合物等が使用可能である。

【0067】

前記芳香族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジエチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1,3-ビス(, -ジメチルイソシアナートメチル)ベンゼン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニレンエーテル-4,4'-ジイソシアネート、およびナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物等が挙げられる。 30

【0068】

前記脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、およびノルボヌレンジイソシアネート等が挙げられる。 40

【0069】

また前記ポリイソシアネート化合物(a2)として、前記ポリイソシアネート化合物(a2)と各種ポリオール成分とをイソシアネート基過剰で予め反応させたイソシアネートプレポリマーを使用または併用することも可能である。

【0070】

本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物に用いるポリウレタン樹脂(A)は、分岐構 50

造をとることにより、溶剤溶解性や硬化剤等その他の樹脂成分との相溶性が向上するためより好ましい。かかる分岐の手法としては、ポリイソシアネート化合物（a2）として、例えば、前記ジイソシアネート化合物等のイソシアヌレート体であるイソシアヌレート環を有する3官能以上のポリイソシアネート化合物の単独、あるいはこうしたポリイソシアネート化合物と前記ジイソシアネート化合物との混合物を使用することが好ましい。

【0071】

前記イソシアヌレート環を有する3官能以上のポリイソシアネート化合物は、例えば、1種または2種以上のジイソシアネート化合物を第4級アンモニウム塩等のイソシアヌレート化触媒の存在下あるいは非存在下において、イソシアヌレート化することにより得られるものであって、3量体、5量体、および7量体等のイソシアヌレートの混合物からなるもの等が挙げられる。前記ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート体の具体例としては、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート等脂肪族系ポリイソシアネート類やジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート、キシレンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート、およびナフタレンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0072】

ポリイソシアネート化合物（a2）として、ジイソシアネート化合物とイソシアヌレート環を有する3官能以上のジイソシアネート化合物と併用する場合、ジイソシアネート化合物としての芳香族ジイソシアネートと、前記イソシアヌレート環を有する3官能以上のジイソシアネート化合物としての脂肪族ジイソシアネートのイソシヌレート型ポリイソシアネートおよび／または脂環式ジイソシアネートのイソシヌレート型ポリイソシアネートとを含有する混合物を用いるのが好ましい。

【0073】

前記ポリイソシアネート化合物（a2）として脂肪族ジイソシアネート化合物を用いると、溶解性に優れる熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物が得られ、且つ、電気特性が良好な硬化塗膜が得られることからより好ましい。

【0074】

更に、ポリイソシアネート化合物（a2）は、前記以外のポリイソシアネート化合物、例えば、前記ジイソシアネート化合物や前記ジイソシアネートのビュレット体、アダクト体、アロハネート体、あるいはポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルドMDI）等と併用しても良い。

【0075】

本発明で用いるポリイソシアネート化合物（a2）は、溶剤溶解性が良好な熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物が得られることから、2種以上のポリイソシアネート化合物を併用することが好ましい。加えて耐熱性に優れる硬化塗膜が得られることから上述のイソシアヌレート体を併用することが好ましい。イソシアヌレート体を併用する場合は、全ポリイソシアネート化合物（a2）量の70重量%以下に設定することが樹脂の高分子量化やゲル化を防ぐ意味で好ましい。

【0076】

ポリフェノール化合物（a1）とポリイソシアネート化合物（a2）との反応に際しては、ポリイソシアネート化合物（a2）に対してポリフェノール化合物（a1）が反応する。末端をフェノール性水酸基として残存させる為には、ポリフェノール化合物（a1）中のフェノール性水酸基のモル数がポリイソシアネート化合物（a2）中のイソシアネート基のモル数より大きくなる条件で反応させることが好ましい。合成上の安定性や硬化物の各種性能を考慮すると、上記フェノール性水酸基のモル数とイソシアネート基のモル数との比〔（a1）中のフェノール性水酸基のモル数／（a2）中のイソシアネート基のモ

10

20

30

40

50

ル数]が1から10の範囲が好ましく、より好ましくは1.05から7の範囲である。

【0077】

得られるポリウレタン樹脂の安定性が良好となることから、反応はイソシアネート基がほぼ全て反応するまで行った方が好ましい。また、若干残存するイソシアネート基に対して、アルコールやフェノール化合物を添加し反応させても良い。

【0078】

ところで、前記一般式(13)で表される構造を更に有するポリウレタン樹脂は、例えば、前記2個以上のフェノール性水酸基を有するポリフェノール化合物(a1)と前記ポリイソシアネート化合物(a2)とポリオール化合物(a3)とを反応させる製造方法により容易に得ることができる。

10

【0079】

前記ポリオール化合物(a3)としては、例えば、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリシロキサンポリオール等が挙げられる。ポリオール化合物(a3)は単独あるいは2種以上を併用しても良い。また、ポリオール化合物(a3)としては、前記ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリシロキサンポリオール等の2種以上の共重縮合構造を有するポリオール類も使用しても良い。

【0080】

前記ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、ポリオレフィン構造やポリジエン構造を有するポリオール化合物等が挙げられる。具体的には、例えば、ポリエチレン系ポリオール、ポリプロピレン系ポリオール、ポリブタジエンポリオール、水素添加ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール、および水素添加ポリイソブレンポリオール等が挙げられる。なかでもポリブタジエンポリオールおよび/または水素添加ポリブタジエンポリオールが好ましく、さらにそのなかでも水素添加ポリブタジエンポリオールがより好ましく、ポリオレフィンジオールが特に好ましい。

20

また、前記ポリオレフィンポリオールの脂肪族構造部分の数平均分子量は300~6,000の範囲が好ましい。

【0081】

前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール等のアルキレンエーテルポリオールやこれらポリアルキレンポリオールの共重合体が挙げられる。また、単独で用いても2種類以上併用しても良い。

30

【0082】

前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、プロピレンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、メチルペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノール等から得られるポリアルキレンカーボネートポリオールやビスフェノールAやビスフェノールF, S等のアルキレンオキサイド付加ジオール等から得られるポリカーボネートポリオールやこれらの共重合体等が挙げられる。

【0083】

40

前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、アルキレンジオールと、多価カルボン酸とのエステル化物、多価カルボン酸のアルキルエステルとのエステル交換反応物、およびカプロラクトン系ポリラクトンポリオール等のポリラクトンポリオール等が挙げられる。

【0084】

前記ポリシロキサンポリオールとしては、例えば、ジメチルポリシロキサンポリオールやメチルフェニルポリシロキサンポリオール等が挙げられる。

【0085】

本発明で用いるポリオール化合物(a3)としては、特に誘電特性等を向上させたい場合は、ポリオレフィンポリオールやポリシロキサンポリオールが好ましく、物性と耐加水

50

分解性とを向上させたい場合は、ポリカーボネートポリオールが好ましい。

【0086】

本発明で用いるポリオール化合物(a3)としては、水酸基を1.5~4個有するポリオール化合物が合成しやすいので好ましく、そのなかでも水酸基を2個有するポリオール化合物、つまりジオール化合物がより好ましい。

【0087】

前記ジオール化合物の中でも、ポリオレフィンジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルジオール、およびポリシロキサンジオールからなる群から選ばれる1種以上のポリオール化合物がより好ましい。

【0088】

また、前記ポリオール化合物(a3)としては、十分な伸度が得られ、且つ、強度も強い塗膜が得られることから、数平均分子量300~5,000のポリオール化合物が好ましく、数平均分子量500~3,000がより好ましい。

10

【0089】

ポリオール化合物(a3)のTgは、0以下であることが硬化物の伸度や柔軟性を高く設計できる点で好ましく、0~-150がより好ましい。

【0090】

本発明で用いるポリウレタン樹脂(A)として前記一般式(13)で表される構造を更に有するポリウレタン樹脂を調製する際には、ポリイソシアネート化合物(a2)に対してポリフェノール化合物(a1)とポリオール化合物(a3)とがおのおの反応する。末端をフェノール性水酸基として残存させる為には、ポリフェノール化合物(a1)中のフェノール性水酸基のモル数(m(a1)モル)とポリオール化合物(a3)中のアルコール性水酸基のモル数(m(a3)モル)との合計モル量が、ポリイソシアネート化合物(a2)中のイソシアネート基のモル数(m(a2)モル)より大きくなる条件で反応させることが好ましい。合成上の安定性や硬化物の各種性能を考慮すると、{m(a1)+m(a3)}/m(a2)が1から10の範囲であり、より好ましくは1.1から7の範囲である。またm(a1)とm(a3)との合計の重量に対してm(a1)およびm(a3)はおのおの5重量%以上存在していることがより好ましく、10%以上存在していることがより好ましい。

20

【0091】

本発明で用いるウレタン樹脂(A)の製造方法において、有機溶剤を使用すると均一な反応を進行できるため好ましい。ここで有機溶剤は、系中にあらかじめ存在させてから反応を行っても、途中で導入してもよい。また、適切な反応速度を維持するためには、系中の有機溶剤の割合は、反応系の80重量%以下であるが好ましく、10~70重量%であることがより好ましい。かかる有機溶剤としては、原料成分としてイソシアネート基を含有する化合物を使用するため、水酸基やアミノ基等の活性プロトンを有しない非プロトン性極性有機溶剤が好ましい。

30

【0092】

前記非プロトン性極性有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルフォキシド、スルホラン、および-ブチロラクトンなどの極性有機溶媒を使用することができる。また、上記溶媒以外に、溶解可能であれば、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、および石油系溶剤等を使用しても良い。また、各種溶剤を混合して使用しても良い。

40

【0093】

かかるエーテル系溶剤としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールジアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル等のポリエチレングリコールジアルキルエーテル類；エチレン

50

リコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のポリエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

【0094】

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル等のポリプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；低分子のエチレン-プロピレン共重合体等の共重合ポリエーテルグリコールのジアルキルエーテル類；共重合ポリエーテルグリコールのモノアセテートモノアルキルエーテル類；共重合ポリエーテルグリコールのアルキルエステル類；および共重合ポリエーテルグリコールのモノアルキルエステルモノアルキルエーテル類等が挙げられる。

【0095】

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸エチルおよび酢酸ブチル等が挙げられる。

ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、およびシクロヘキサン等が挙げられる。

また、石油系溶剤としては、トルエン、キシレンやその他高沸点の芳香族溶剤等や、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族および脂環族溶剤を使用することも可能である。

【0096】

本発明で用いるポリウレタン樹脂（A）の重量平均分子量は、溶剤溶解性が良好な熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物が得られ、且つ、種々の物性に優れる硬化塗膜が得られるところから、800～50,000が好ましく、1,000～20,000がより好ましい。

【0097】

尚、本発明で用いるポリウレタン樹脂（A）等の樹脂の重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフを用い、下記の条件でポリスチレン換算により求めた。

測定装置；東ソー株式会社製 HLC-8220GPC

カラム；東ソー株式会社製ガードカラムSUPERHZ-H

+ 東ソー株式会社製 TSKgel SUPERHZm-mを4本

検出器；RI(示差屈折計)

データ処理：東ソー株式会社製 GPC-8020

測定条件：カラム温度 40

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 0.35ml/min

標準；ポリスチレン

試料；樹脂固形分換算で0.2重量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(100ml)

【0098】

10

20

30

40

50

本発明で用いるポリウレタン樹脂(A)のフェノール性水酸基当量は、400～500，000が好ましい。

【0099】

本発明で用いるエポキシ樹脂(B)は分子内に2個以上のエポキシ基を有していることが好ましい。こうしたエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；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型エポキシ樹脂、ビスフェノール型ノボラック等のノボラック型エポキシ樹脂；ジシクロペニタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペニタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化物；2，2，6，6-テトラメチルビフェノールのエポキシ化物等のビフェニル型エポキシ樹脂；ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂；フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂等の芳香族系エポキシ樹脂やこれら芳香族系エポキシ樹脂の水素添加物；ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂；3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3，4-エポキヒシクロヘキシル)アジペート等の脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート等のごときヘテロ環含有エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、芳香族系エポキシ樹脂が、硬化塗膜の機械物性に優れる熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物が得られることから好ましく、中でもノボラック型エポキシ樹脂がより好ましい。10

【0100】

前記ポリウレタン樹脂(A)とエポキシ樹脂(B)との配合量は、樹脂分の重量比として(A) / (B)が1 / 100から50 / 1の割合で使用することができ、さらに好ましくは、1 / 10から20 / 1である。20

【0101】

本発明で用いるフェノキシ樹脂(C)は通常エポキシ基を有しておらず熱可塑性であるが、エポキシ基を有するものでも本発明で用いることができる。また、フェノキシ樹脂(C)はポリヒドロキシポリエーテル構造を有する樹脂とも言える。

【0102】

本発明で用いるフェノキシ樹脂(C)は、ポリイミド樹脂(A)やエポキシ樹脂(B)との相溶性が低下しにくく、均一な樹脂組成物となり易い為、耐熱性、電気特性、柔軟性に優れる硬化物が得られ、また、硬化前の保存安定性も優れる熱硬化性ポリイミド樹脂組成物が得られることから重量平均分子量(M_w)が5,000～200,000のフェノキシ樹脂が好ましく、重量平均分子量(M_w)は10,000～10,000がより好ましい。30

【0103】

本発明で用いるフェノキシ樹脂(C)は、例えば、以下の方法により製造することができる。

1. エピハロヒドリンと2官能フェノールとをアルカリ存在下で反応させて製造する方法(以下、第1法と略記する)。

2. 2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを触媒存在下で反応させて製造する方法(以下、第2法と略記する)。40

【0104】

本発明で用いるフェノキシ樹脂(C)は、前記第1法、第2法のどちらで得られるものでも構わないが、前記第2法で得られるフェノキシ樹脂(2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール化合物とを反応させて得られたフェノキシ樹脂)は、2種以上の異なる性質の有する構造単位を繰り返して配置した骨格を有するフェノキシ樹脂を容易に製造することができることから好ましい。

【0105】

前記第1法及び第2法で用いる2官能フェノールとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールフルオレン等のビスフェノール50

類；4,4'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノール等のビフェノール類；カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン等の单環2官能フェノール類；ビスフェノールアセトフェノン、ジヒドロキシビフェニルエーテル、ジヒドロキシビフェニルチオエーテル、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,1-ビ-2-ナフトール等が挙げられる。

【0106】

前記第1法及び第2法で用いる2官能フェノールは、アルキル基、アリール基、エーテル基、エステル基など悪影響のない置換基で置換されていてもよい。これらの2官能フェノールは複数種を併用して使用することも出来る。

10

【0107】

前記第1法で用いるエピハロヒドリンとしては、例えば、エピクロルヒドリンやエピブロモヒドリン等が挙げられる。エピハロヒドリンは複数種を併用して使用することも出来る。

【0108】

前記第2法で用いる2官能エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；4,4'-ビフェノールのジグリシジルエーテル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノールのジグリシジルエーテル等のビフェノール型エポキシ樹脂；カテコール、レゾルシン、ハイドロキノンなどの单環2官能フェノールのジグリシジルエーテル；ビスフェノールフルオレンのジグリシジルエーテル、ビスフェノールアセトフェノンのジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルエーテル、ジヒドロキシビフェニルチオエーテルのジグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂；シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサン、ネオペンチルグリコール等の2官能アルコールのジグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂；フタル酸、イソフタル酸、テトラハイドロフタル酸、ヘキサハイドロフタル酸等の2価カルボン酸のジグリシジルエステル等のエポキシ樹脂；1,4-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、1,5-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、1,6-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、2,6-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、2,7-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、1,1-ビ-2-ナフトールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。

20

【0109】

本発明で用いるフェノキシ樹脂(C)としては、ビスフェノールS骨格またはナフタレン骨格を含有するフェノキシ樹脂が、ガラス転移点(Tg)が高くなり、その結果として耐熱性に優れる硬化物が得られる組成物となることから好ましく、ビスフェノールS骨格およびナフタレン骨格を含有するフェノキシ樹脂がより好ましい。ビスフェノールS骨格を含有するフェノキシ樹脂は、例えば、以下の方法で製造することができる。

【0110】

3. エピハロヒドリンとビスフェノールS骨格を有する2官能フェノールとをアルカリ存在下で反応させて製造する方法(以下、第1-1法と略記する)。

40

4. 2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを反応させる際に、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールのうち少なくとも一方がビスフェノールS骨格を有するような化合物を用いる条件にて反応させる方法(以下、第2-1法と略記する)。

【0111】

本発明で用いるビスフェノールS骨格を含有するフェノキシ樹脂は、前記第1-1法、第2-1法のどちらで得られるものでも構わないが、前記第2-1法で得られるフェノキシ樹脂は、2種以上の異なる性質の有する構造単位を繰り返して配置した骨格を有するフェノキシ樹脂を容易に製造することができることから好ましい。

【0112】

ビスフェノールS骨格を有する2官能エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール

50

S型エポキシ樹脂等が挙げられる。ビスフェノールS骨格を有する2官能フェノールとしては、例えば、ビスフェノールS等が挙げられる。

【0113】

ナフタレン骨格を含有するフェノキシ樹脂は、例えば、以下の方法で製造することができる。

5. エピハロヒドリンとナフタレン骨格を有する2官能フェノールとをアルカリ存在下で反応させて製造する方法（以下、第1-2法と略記する）。

6. 2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを反応させる際に、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールのうち少なくとも一方がナフタレン骨格を有するような化合物を用いる条件にて反応させる方法（以下、第2-2法と略記する）。

10

【0114】

本発明で用いるナフタレン骨格を含有するフェノキシ樹脂は、前記第1-2法、第2-2法のどちらで得られるものでも構わないが、前記第2-2法で得られるフェノキシ樹脂は、2種以上の異なる性質の有する構造単位を繰り返して配置した骨格を有するフェノキシ樹脂を容易に製造することができることから好ましい。

【0115】

ナフタレン骨格を有する2官能フェノールとしては、例えば、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,1-ビ-2-ナフトール等が挙げられる。

20

【0116】

前記ナフタレン骨格を有する2官能エポキシ樹脂としては、例えば、1,4-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、1,5-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、1,6-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、2,6-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、2,7-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、1,1-ビ-2-ナフトールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0117】

ビスフェノールS骨格およびナフタレン骨格を含有するフェノキシ樹脂は、例えば、以下の方法で製造することができる。

7. エピハロヒドリンとビスフェノールS骨格を含有する2官能フェノールとナフタレン骨格を含有する2官能フェノールとをアルカリ存在下で反応させて製造する方法（以下、第1-3法と略記する）。

30

8. 2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを反応させる際に、得られるフェノキシ樹脂がビスフェノールS骨格及びナフタレン骨格とを含有するように2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを選択使用する（以下、第2-3法と略記する）。

【0118】

本発明で用いるビスフェノールS骨格及びナフタレン骨格を含有するフェノキシ樹脂は、前記第1-3法、第2-3法のどちらで得られるものでも構わないが、前記第2-3法で得られるフェノキシ樹脂は、2種以上の異なる性質の有する構造単位を繰り返して配置した骨格を有するフェノキシ樹脂を容易に製造することができることから好ましい。

40

【0119】

本願発明で用いるフェノキシ樹脂（C）としては、ビスフェノール骨格またはナフタレン骨格並びにビフェニル骨格を含有するフェノキシ樹脂がガラス転移点（Tg）が高くなり、その結果として耐熱性に優れる硬化物が得られる組成物となることから好ましく、ビスフェノール骨格、ナフタレン骨格及びビフェニル骨格を含有するフェノキシ樹脂がより好ましい。

【0120】

ビスフェノールS骨格及びビフェニル骨格を含有するフェノキシ樹脂は例えば、以下の方法で製造することができる。

【0121】

50

9 . エピハロヒドリンとビフェニル骨格を含有する2官能フェノールとビスフェノールS骨格を含有する2官能フェノールとをアルカリ存在下で反応させて製造する方法(以下、第1-4法と略記する)。

10 . 2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを反応させる際に、得られるフェノキシ樹脂がビスフェノールS骨格及びビフェニル骨格とを含有するように2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを選択使用する(以下、第2-4法と略記する)。

【0122】

本発明で用いるビスフェノールS骨格及びビフェニル骨格を含有するフェノキシ樹脂は、前記第1-4法、第2-4法のどちらで得られるものでも構わないが、前記第2-3法で得られるフェノキシ樹脂は、2種以上の異なる性質の有する構造単位を繰り返して配置した骨格を有するフェノキシ樹脂を容易に製造することができることから好ましい。
10

【0123】

第1-4法や第2-4法で用いるビフェニル骨格を含有する2官能フェノールとしては、例えば、4,4'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノール等のビフェノール類等が挙げられる。また、第2-3法で用いるビフェノール骨格を含有する2官能エポキシ樹脂としては、例えば、4,4'-ビフェノールのジグリシジルエーテル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノールのジグリシジルエーテル等のビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0124】

ナフタレン骨格及びビフェニル骨格を含有するフェノキシ樹脂は、例えば、以下の、以下の方法で製造することができる。
20

【0125】

11 . エピハロヒドリンとビフェニル骨格を含有する2官能フェノールとナフタレン骨格を有する2官能フェノールとをアルカリ存在下で反応させて製造する方法(以下、第1-5法と略記する)。

12 . 2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを反応させる際に、得られるフェノキシ樹脂がビフェニル骨格及びナフタレン骨格とを含有するように2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを選択使用する方法(以下、第2-5法と略記する)。

【0126】

本発明で用いるナフタレン骨格及びビフェニル骨格を含有するフェノキシ樹脂は、前記第1-4法、第2-4法のどちらで得られるものでも構わないが、前記第2-4法で得られるフェノキシ樹脂は、2種以上の異なる性質の有する構造単位を繰り返して配置した骨格を有するフェノキシ樹脂を容易に製造することができることから好ましい。
30

【0127】

ビスフェノールS骨格、ナフタレン骨格及びビフェニル骨格を含有するフェノキシ樹脂は、例えば、以下の方法で製造することができる。

13 . エピハロヒドリンとビスフェノールSとナフタレン骨格を有する2官能フェノールとビフェニル骨格を有する2官能フェノールとをアルカリ存在下で反応させて製造する方法(以下、第1-6法と略記する)。

14 . 2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを反応させる際に、得られるフェノキシ樹脂がビスフェノールS骨格、ナフタレン骨格及びビフェニル骨格とを含有するように2官能エポキシ樹脂と2官能フェノールとを選択使用する方法(以下、第2-6法と略記する)。
40

【0128】

本発明で用いるビスフェノールS骨格、ナフタレン骨格及びビフェノール骨格を含有するフェノキシ樹脂は、前記第1-6法、第2-6法のどちらで得られるものでも構わないが、前記第2-6法で得られるフェノキシ樹脂は、2種以上の異なる性質の有する構造単位を繰り返して配置した骨格を有するフェノキシ樹脂を容易に製造することができることから好ましい。

【0129】

10

20

30

40

50

また、前記第2法、第2-1法～第2-6法におけるフェノキシ樹脂の合成条件としては、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノールの配合当量比は、エポキシ基／フェノール性水酸基=1:0.9~1.1であることが、得られるフェノキシ樹脂が直鎖状に高分子量化し、副反応による架橋が起こりにくく、溶媒に溶解しやすいフェノキシ樹脂が得られることから好ましく、1:0.95~1:1.05が更に好ましい。

【0130】

前記前記第2法、第2-1法～第2-6法におけるフェノキシ樹脂の重合反応温度は、通常窒素雰囲気下で触媒が分解しない程度の温度範囲で行う。反応温度は高分子量化反応が良好に進み、且つ、副反応が起こりにくいことから60~200が好ましく、100~170がより好ましく、120~160が更に好ましい。また、アセトンやメチルエチルケトンのような低沸点溶剤を使用する場合には、オートクレーブを使用して高圧下で反応を行うことで反応温度を確保することも出来る。10

【0131】

本発明で用いるフェノキシ樹脂(C)として、ナフタレン骨格とビフェニル骨格を含有するフェノキシ樹脂を用いる場合、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール化合物とを、該2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール化合物の少なくとも1種がナフタレン骨格を含有するような組合せで反応させて得られたものが好ましい。ここで用いる2官能エポキシ樹脂としては、中でも、3,3',5,5'-テトラメチルビフェノール骨格を含むエポキシ樹脂で、2官能フェノール化合物としてはナフタレン骨格を含むフェノール化合物がより好ましい。20

【0132】

前記ポリイミド樹脂(A)とエポキシ樹脂(B)との配合量は、樹脂分の重量比として(A)/(B)が1/100から50/1の割合で使用することができ、さらに好ましくは、1/10から20/1である。

【0133】

また、本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物においてフェノキシ樹脂(C)の配合量は、ポリイミド樹脂(A)とエポキシ樹脂(B)との合計[(A)+(B)]に対して重量比で[(A)+(B)]/(C)=5/95~95/5が好ましい。より好ましくは[(A)+(B)]/(C)=10/90~90/10であり、更に好ましくは[(A)+(B)]/(C)=15/85~85/15である。30

【0134】

本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物には、更に、前記ポリウレタン樹脂(A)が有するフェノール性水酸基と反応する化合物を添加することができる。具体的には、例えば、前記エポキシ樹脂(B)以外のエポキシ化合物、イソシアネート化合物、シリケート、およびアルコキシシラン化合物等が挙げられる。

【0135】

前記イソシアネート化合物としては、例えば、芳香族系のイソシアネート化合物、脂肪族系のイソシアネート化合物および脂環族系のイソシアネート化合物等が使用できる。好ましくは、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が好ましい。また、ブロックイソシアネート化合物も使用可能である。40

【0136】

更に本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物にはポリエステル、ポリイミド樹脂、フェノキシ樹脂、PPS樹脂、PPE樹脂、ポリアリレーン樹脂等のバインダー樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アルコキシシラン系硬化剤、多塩基酸無水物、シアネート化合物等の硬化剤あるいは反応性化合物やメラミン、ジシアジアミド、グアナミンやその誘導体、イミダゾール類、アミン類、水酸基を1個有するフェノール類、有機fosfifin類、ホスホニュウム塩類、4級アンモニウム塩類、光カチオン触媒等の硬化触媒や硬化促進剤、さらにフィラー、その他添加剤等添加することも可能である。

【0137】

また、上記硬化促進剤として、ウレタン化触媒の併用が好ましい。かかるウレタン化触

10

20

30

40

50

媒としては、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(以下DBU)やその有機塩化合物、トリエチレンジアミン、ジブチルチニシアセテート、ジブチルチニジラウレート等のジアルキル錫のアルキルエステル類、ビスマスのカルボキシレート等挙げられる。

【0138】

本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物の調製法には、特に限定はないが各種成分を機械的に混合しても、熱溶融により混合しても、溶剤に希釈してから混合しても良い。

【0139】

また、本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物は、更に必要に応じて、種々の充填材、有機顔料、無機顔料、体质顔料、防錆剤等を添加することができる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。10

【0140】

前記充填材としては、例えば、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化けい素酸粉、微粒状酸化けい素、シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母等が挙げられる。

【0141】

前記有機顔料としては、アゾ顔料；フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーンの如き銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられる。

【0142】

前記無機顔料としては、例えば、黄鉛、ジンククロメート、モリブデート・オレンジの如きクロム酸塩；紺青の如きフェロシアン化物、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、酸化鉄；炭化クロムグリーンの如き金属酸化物、カドミウムイエロー、カドミウムレッド；硫化水銀の如き金属硫化物、セレン化物；硫酸鉛の如き硫酸塩；群青の如き珪酸塩；炭酸塩、コバルト・バイオレッド；マンガン紫の如き磷酸塩；アルミニウム粉、亜鉛末、真鍮粉、マグネシウム粉、鉄粉、銅粉、ニッケル粉の如き金属粉；カーボンブラック等が挙げられる。20

【0143】

また、その他の着色、防錆、体质顔料のいずれも使用することができる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。

【0144】

本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物は、有機系、無機-金属系のフィルム状基材やガラスクロス、ポリアラミドクロス等の織物基材に通常、キャスト法、含浸、塗装等目的の方法で塗工施行される。硬化温度は80～300で、硬化時間は20分間～5時間である。30

【0145】

本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を用いることにより接着フィルム、プリプレグ、多層プリント配線板、積層板等を製造することができる。

【0146】

前記接着フィルムは、例えば、支持ベースフィルムを支持体とし、その表面に所定の有機溶剤に本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスを塗布後、加熱及び/又は熱風吹き付けにより溶剤を乾燥させて薄膜となすことによりを作製することができる。40

【0147】

支持ベースフィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、さらには離型紙や銅箔、アルミニウム箔の如き金属箔などが挙げられる。なお、支持ベースフィルムにはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。

【0148】

有機溶剤としては、通常溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコ50

ルモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素の他、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど、単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0149】

具体的には、10～200μm厚の支持ベースフィルムに、本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物層の厚みがラミネートする内層回路板の導体厚以上で、10～150μmの範囲であり、樹脂層の他の面に1～40μm厚の支持フィルムの如き保護フィルムをさらに積層し、ロール状に巻きとて貯蔵される。

【0150】

前記プリプレグは、例えば、本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を纖維からなるシート状補強基材にホットメルト法又はソルベント法により塗工、含浸させ、加熱、半硬化させることにより作製することができる。纖維からなるシート状補強基材としては、ガラスクロスやアラミド纖維など、公知慣用のプリプレグ用纖維を使用できる。ホットメルト法では、無溶剤の樹脂を使用し、樹脂と剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングしそれをラミネートしたり、ダイコーラーにより直接塗工する方法などが知られている。また、ソルベント法は、接着フィルム同様、有機溶剤に本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を溶媒に溶解した樹脂ワニスにシート状補強基材を浸漬、含浸させ、その後乾燥させてプリプレグを得る方法である。

【0151】

前記多層プリント配線板は、例えば、本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物の層硬化物の粗化された面にメッキ導体層が形成され、他面はパターン加工された内層回路基板に密着して積層されている多層プリント配線板が挙げられる。この本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を用いた多層プリント配線板の製造法について説明する。本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物をパターン加工された内層回路基板に塗工し、有機溶剤を含有している場合には乾燥した後、加熱硬化させる。なお、内層回路基板としては、ガラスエポキシや金属基板、ポリエスチル基板、ポリイミド基板、BTRレジン基板、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等を使用することができ、回路表面は予め粗化処理されてあってもよい。乾燥条件は70～130で5～40分、加熱硬化の条件は130～180

で15～90分の範囲であるのが好ましい。加熱硬化後、必要に応じて所定のスルーホール、ピアホール部等にドリル及び/又はレーザー、プラズマにより穴開けを行う。次いで、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素/硫酸、硝酸等の酸化剤で粗化処理し、接着剤層表面に凸凹のアンカーが形成される。さらに、無電解及び/又は電解メッキにより導体層を形成するが、このとき導体層とは逆パターンのメッキレジストを形成し、無電解メッキのみで導体層を形成してもよい。このように導体層が形成された後、150～180で20～60分アニール処理することにより、残留している未反応のエポキシ樹脂が硬化し導体層のピール強度をさらに向上させることもできる。

【0152】

本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を用いて得られた接着フィルムを用いて多層プリント配線板を製造するには、例えば、まず、パターン加工された内層回路基板に該接着フィルムをラミネートする。ラミネートは、保護フィルムが存在している場合には保護フィルムを除去後、接着剤の性能を有する本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物の薄膜を加圧、加熱しながら貼り合わせる。ラミネート条件は、フィルム及び内層回路基板を必要によりプレヒートし、圧着温度が70～130、圧着圧力が1～11Kg/cm²であって、減圧下で積層するのが好ましい。また、ラミネートはバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。ラミネート後、室温付近に冷却してから支持フィルムを剥離し、内層回路基板上に本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を転写した後、加熱硬化させる。また、離型処理の施された支持フィルムを使用した場合には、加熱硬化させた後に支持フィルムを剥離してもよい。その後、上記の方法同様、酸化剤により該フィルム表面を粗化、導体層をメッキにより形成して多層プリント配線板を製造することができる

10

20

30

40

50

。

【0153】

一方、本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物からなるプリプレグを用いて多層プリント配線板の製造するには、例えば、パターン加工された内層回路基板に該プリプレグを1枚あるいは必要により数枚重ね、離型フィルムを介して金属プレートを挟み加圧、加熱条件下、積層プレスする。圧力条件は5～40Kgf/cm²、温度条件は120～180で20～100分の範囲で成型するのが好ましい。また前記のラミネート方式によつても製造可能である。その後、上記の方法同様、酸化剤により該プリプレグ表面を粗化、導体層をメッキにより形成して多層プリント配線板を製造することができる。製造された多層プリント配線板は内層回路基板がパターン加工された内層回路を同方向に2層以上有する場合には該内層回路間に本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物の硬化物である絶縁層を有していることになる。本発明で言うパターン加工された内層回路基板は多層プリント配線板に対する相対的な呼称である。例えば、基板両面に回路を形成しさらにその両回路表面に本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物の硬化した薄膜を絶縁層として各々形成した後、さらにその両表面に各々回路を形成すると4層プリント配線板が形成できる。この場合の内層回路基板とは基板上に形成された両面に回路形成されたプリント配線板を言いう。さらに、この4層プリント配線板の両表面にさらに絶縁層を介して各々1層の回路を追加形成すれば6層プリント配線板ができる。この場合の内層回路基板とは前述の4層プリント配線板を言うことになる。10

【0154】

本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を用いて得られる積層板としては、例えば、本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に塗工、加熱硬化して得られた積層板、前記接着フィルムを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、加圧、加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離、加熱硬化して得られた積層板、前記プリプレグを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、加圧、加熱条件下で積層して得られた積層板、プリプレグを加圧、加熱条件下で積層して得られた積層板等が挙げられる。以下に積層板の製造方法を述べる。20

【0155】

本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物を両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、塗工、加熱硬化させることにより積層板を得ることができる。上記アンクラッド板は、銅張積層板製造時に、銅箔の代わりに離型フィルム等を使用にする事により得られる。このようにして得られた積層板は、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等の酸化剤で粗化処理を行うことにより、積層板表面に凸凹のアンカーが形成され、さらに無電解及び／又は電解メッキにより、積層板表面に直接導体層を形成することができる。30

【0156】

また、本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物からなる接着フィルムを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に、ラミネート、加熱硬化させることにより積層板を得ることができる。このようにして得られた積層板は、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等の酸化剤で粗化処理を行うことにより、積層板表面に凸凹のアンカーが形成され、さらに無電解及び／又は電解メッキにより、積層板表面に直接導体層を形成することができる。40

【0157】

また、本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物からなるプリプレグを所定の枚数を重ねるか、または両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面もしくはアンクラッド板の少なくとも片方の面に載せ、離型フィルムを介して金属プレートを挟み加圧、加熱条件下、積層プレスすることにより積層板を得ることができる。このようにして得られた積層板は、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等の酸化剤で粗化処50

理を行うことにより、積層板表面に凸凹のアンカーが形成され、さらに無電解及び／又は電解メッキにより、積層板表面に直接導体層を形成することができる。

【実施例】

【0158】

次に、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。以下において、部および「%」は特に断りのない限り、すべて「重量%」である。

【0159】

合成例1〔ポリウレタン樹脂(A)の製造〕

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、-ブチロラクトン 57 gと、BPF(ビスフェノールF) 80.8 g(0.4モル)と、TDI(トリレンジイソシアネート) 52.2 g(0.3モル)とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して80 に昇温し、この温度で5時間反応させた。反応後、-ブチロラクトンにて樹脂固形分濃度を60%に調整し、25 での粘度が180 Pa·s の無色透明なポリウレタン樹脂(A-1)の溶液を得た。
10

【0160】

得られたポリウレタン樹脂(A-1)の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である2270 cm⁻¹が完全に消滅していた。これによりイソシアネート基は、BPFの水酸基と共にウレタン結合を形成し、BPFの水酸基を除いた残基を骨格中に有し、且つ、末端がBPFの水酸基となっているポリウレタン樹脂が得られたと結論される。
20

【0161】

合成例2(同上)

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、-ブチロラクトン 200 gと、TMBP(テトラメチルビフェノール) 121 g(0.5モル)と、TDI 69.6 g(0.4モル)とを仕込み、攪拌を行いながら発熱に注意して90 に昇温し、この温度で7時間反応させた。反応後系内はクリアなオレンジ色の液体となり、ここに不揮発分が40%になるように-ブチロラクトンで調整し、25 での粘度が6.2 Pa·s のポリウレタン樹脂(A-2)の溶液を得た。

【0162】

得られたポリウレタン樹脂(A-2)の溶液をKBr板に塗装し、溶剤を揮発させた試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である2270 cm⁻¹が完全に消滅していた。これによりイソシアネート基は、TMBPの水酸基と共にウレタン結合を形成し、TMBPの水酸基を除いた残基を骨格中に有し、且つ、末端がTMBPの水酸基となっているポリウレタン樹脂が得られたと結論される。
30

【0163】

合成例3(同上)

攪拌装置、温度計及びコンデンサーをつけたフラスコに、-ブチロラクトン 50.6 gと、ソルベッソ150(芳香族炭化水素系溶剤) 101.2 gと、ノニルフェノールノボラック樹脂溶液(水酸基当量 288 g / eq 不揮発分 79.5% のミネラルスピリツ溶液 4.26 官能) 85.9 g(フェノール性水酸基量として 0.298 モル)と、ポリブタジエンジオール(分子量 3550) 124.3 g(0.035 モル)とを仕込んで、80 に昇温、溶解させた。ついでMDI 17.5 g(0.07 モル)を1時間かけて分割で仕込んで80 にて7時間反応を行った。反応後はクリアな濃い黄色の液体となり、不揮発分 54% で粘度 4 Pa·s のポリウレタン樹脂の溶液(A-3)を得た。
40

【0164】

得られたポリウレタン樹脂(A-3)の溶液をKBr板に塗装し、溶剤成分を揮発させた試料の赤外吸収スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の特性吸収である2270 cm⁻¹が完全に消滅していた。これによりイソシアネート基は、ノニルフェノールノボラック樹脂中のフェノール性水酸基と共にウレタン結合を形成し骨格中にノニルフェノールノボラック樹脂のフェノール性水酸基を有し、一部のフェノール性水酸基がウレタン
50

結合で変性されたポリウレタン樹脂が得られたと結論される。

【0165】

合成例4 [フェノキシ樹脂(C)の合成]

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、EPICLON 850 [大日本インキ化学工業(株)製のビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量188g/eq] 188g(0.5モル)とビスフェノールS 125g(0.5モル)とシクロヘキサン730.3gとを仕込み、窒素を吹き込み攪拌しながら発熱に注意して80に昇温し、反応触媒としてトリフェニルホスフィン3.1gを投入し更に1時間かけて150まで昇温した後、ソリッド換算のエポキシ当量が1万になるまで150で3時間反応させた。この反応により、ビスフェノール骨格を有するフェノキシ樹脂を得た(不揮発分30%)。これをフェノキシ樹脂(C-1)と略記する。フェノキシ樹脂(C-1)の重量平均分子量(Mw)は42000であった。
10

【0166】

合成例5(同上)

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、エピクロンHP4032D(大日本インキ化学工業株式会社製のナフタレン型エポキシ樹脂)100g(0.355モル)とジヒドロキシナフタレン55.6g(0.348モル)とシクロヘキサン233.4gとを仕込み、窒素を吹き込み攪拌しながら発熱に注意して80に昇温し、反応触媒としてトリフェニルホスフィン1.55gを投入し更に1時間かけて150まで昇温した後、ソリッド換算のエポキシ当量が1万になるまで150で3時間反応させた。
20 この反応により、2級の水酸基を有するナフタレン/ナフタレン系フェノキシ樹脂を含有する樹脂溶液を得た(不揮発分40%)。これをフェノキシ樹脂(C-2)と略記する。フェノキシ樹脂(C-2)の重量平均分子量(Mw)は36000であった。

【0167】

合成例6(同上)

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、エピコートYX4000H(ジャパンエポキシレジン株式会社製の3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂)100g(0.259モル)とジヒドロキシナフタレン40.6g(0.254モル)とシクロヘキサン210.9gとを仕込み、窒素を吹き込み攪拌しながら発熱に注意して80に昇温し、反応触媒としてトリフェニルホスフィン1.41gを投入し更に1時間かけて150まで昇温した後、150で6時間反応させた。この反応により、2級の水酸基を有する3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル/ナフタレン系フェノキシ樹脂を含有する樹脂溶液を得た(不揮発分40%)。これをフェノキシ樹脂(C-3)と略記する。フェノキシ樹脂(C-3)の重量平均分子量(Mw)は44000であった。
30

【0168】

合成例7(同上)

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、ナフタレンエポキシ樹脂としてエピクロンHP4032D 100g(0.355モル)とビスフェノールS 88.7g(0.355モル)とをシクロヘキサン 283.1gを仕込み、窒素を吹き込み攪拌しながら発熱に注意して80に昇温し、反応触媒としてトリフェニルホスフィン1.89gを投入し更に1時間かけて150まで昇温した後、150で8時間反応させた。この反応により、2級の水酸基を有するナフタレン/ビスフェノールS系フェノキシ樹脂を含有する樹脂溶液を得た(不揮発分40%)。これをフェノキシ樹脂(C-4)と略記する。フェノキシ樹脂(C-4)の重量平均分子量(Mw)は18000であった。
40

【0169】

合成例8(同上)

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、エピコートYX4000H(ジャパンエポキシレジン株式会社製の3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル型
50

エポキシ樹脂) 193 g (0.5モル) とビスフェノールS 125 g (0.5モル) とシクロヘキサン 742 g とを仕込み、窒素を吹き込み攪拌しながら発熱に注意して80℃に昇温し、反応触媒としてトリフェニルホスフィン 3.18 g を投入し更に1時間かけて150℃まで昇温した後、150℃で6時間反応させた。この反応により、3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル/ビスフェノールS系フェノキシ樹脂を含有する樹脂溶液を得た(不揮発分30%)。これをフェノキシ樹脂(C-5)と略記する。フェノキシ樹脂(C-5)の重量平均分子量(Mw)は45000であった。

【0170】

合成例9(同上)

ビスフェノールS骨格とビフェニル骨格とナフタレン骨格とを有するフェノキシ樹脂。
攪拌装置、温度計およびコンデンサーを付けたフラスコに、エピコートYX4000H 1000 g (0.259モル) とビスフェノールS 39.7 g (0.159モル)、ジヒドロキシナフタレン 16 g (0.1モル) とシクロヘキサン 364 g とを仕込み、窒素を吹き込み攪拌しながら発熱に注意して80℃に昇温し、反応触媒としてトリフェニルホスフィン 1.5 g を投入し更に1時間かけて150℃まで昇温した後、150℃で6時間反応させた。この反応により、3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル/ビスフェノールS/ナフタレン系フェノキシ樹脂を含有する樹脂溶液を得た(不揮発分30%)。これをフェノキシ樹脂(C-6)と略記する。フェノキシ樹脂(C-6)の重量平均分子量(Mw)は38000であった。

【0171】

実施例1

第1表に示す配合にて本発明の熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物1を調製した。得られた熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物1の硬化塗膜の電気特性、耐熱性、寸法安定性、及び熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物1の寸法安定性を下記方法に従って評価した。その結果を第4表に示す。

【0172】

(1) 電気特性の評価

電気特性は塗膜の誘電率(ε)と誘電損失(Tanδ)とを測定することにより評価した。熱硬化性樹脂組成物1を硬化後の膜厚が80 μmになるようにプリキ基板上に塗装し、70℃の乾燥機で20分間乾燥した後、200℃で1時間硬化させ冷却した後、剥離した硬化塗膜を切り出した測定用試料を、アジレントテクノロジー社製4291Bを用いて、周波数は100MHzの条件で、測定雰囲気の温度は23度の条件で誘電率(ε)と誘電損失(Tanδ)とを測定した。

【0173】

(2) 耐熱性の評価及び寸法安定性の評価

耐熱性の評価は硬化塗膜のガラス転移点(Tg)を測定することにより行った。寸法安定性の評価は線膨張係数を測定することにより行った。

<試験用試験片の作製>

熱硬化性樹脂組成物1を硬化後の膜厚が50 μmになるようにプリキ基板上に塗装し、70℃の乾燥機で20分間乾燥した後、200℃で1時間硬化させ冷却した後、剥離した硬化塗膜を幅5mm、長さ30mmに切り出し、測定用試料とした。

【0174】

<Tg測定方法>

セイコー電子(株)製熱分析システムTMA-SS6000を用いて、試料長10mm、昇温速度10℃/分、荷重30mNの条件でTMA(Thermal Mechanical Analysis)法により測定した。なお、Tgは、TMA測定での温度-寸法変化曲線からその変極点を求め、その温度をTgとした。Tgが高いほど耐熱性に優れることを表す。線膨張係数は温度域50~60℃、及び110~120℃での試料長の変位より求めた。線膨張係数が小さいほど寸法安定性に優れることを示す。

尚、第5表、第6表及び第8表において温度域50~60℃における線膨張係数の測定

10

20

30

40

50

結果を「線膨張係数 1」と、温度域 110 ~ 120 における線膨張係数の測定結果を「線膨張係数 2」と略記する。線膨張係数の単位は P P M (cm / cm /) × 10⁶ である。

【0175】

(3) 保存安定性(熱硬化性樹脂組成物 1 の保存安定性)

熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物 1 を密栓したガラス瓶に保存し、40 で 1 週間後の状態を観察した。目視にて下記基準に従って評価した。

：凝集物、沈殿物がなく、且つ、高粘度化せずに流動性があるもの。

：凝集物、沈殿物がないもののテーリングまたは高粘度化が起こったもの。

×：ゲル化が起こったもの。

10

【0176】

実施例 2 ~ 12 及び比較例 1 ~ 5

第 1 表、第 2 表及び第 4 表に示す配合で配合した以外は実施例 1 と同様にして熱硬化性樹脂組成物 2 ~ 12 及び比較対照用熱硬化性樹脂組成物 1' ~ 5' を調製した。これを用いて実施例 1 と同様に各種評価を行い、その結果を第 5 表 ~ 第 8 表に示す。

【0177】

実施例 13 ~ 15

第 3 表に示す配合で配合した以外は実施例 1 と同様にして熱硬化性樹脂組成物 13 ~ 15 を調製した。得られた熱硬化性樹脂組成物の硬化塗膜の相溶性、塗膜造膜性、耐熱性、機械物性及び熱硬化性樹脂組成物の保存安定性を下記方法に従って評価した。その結果を第 7 表に示す。

20

【0178】

(1) 相溶性の評価

熱硬化性樹脂組成物を調製した際の相溶状態と、調製後の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物 1 をガラス板に塗装し、120 で乾燥した後の塗膜の状態を、下記の評価基準で評価した。

評価基準

：熱硬化性樹脂組成物の調製において攪拌により均一となり、塗膜面にも異物等が見られない。

：熱硬化性樹脂組成物の調製において攪拌により均一になりにくく、塗膜面にもやや異物等が見られる。

30

×：熱硬化性樹脂組成物の調製において均一に溶解せず、塗膜面は、はじき、異物、不溶解物が確認できる。

【0179】

(2) 塗膜造膜性の評価

熱硬化性樹脂組成物 10 を乾燥後の膜厚が 30 μm になるようにプリキ板にアプリケーターにて塗布後、110 で 30 分間乾燥させて得た試験片を、室温にて 24 時間放置し、塗膜外観を以下の評価基準で評価した。

評価基準

：塗膜にクラック等の異常は見られない。

40

：塗膜に若干クラックが見られる。

×：塗膜全面にクラックが発生した。

【0180】

(3) 耐熱性の評価

耐熱性の評価は硬化塗膜のハンダ浴試験を行うことにより行った。

<試験用試験片の作製>

熱硬化性樹脂組成物 10 を硬化後の膜厚が 50 μm になるようにプリキ基板上に塗装し、70 の乾燥機で 30 分間乾燥した後、200 でそれぞれ 1 時間硬化させて、硬化塗膜を作成し、室温まで冷却した後、硬化塗膜を塗装板から切り出し、ハンダ浴試験用試料とした。

50

【0181】

<ハンダ浴試験方法>

硬化塗膜を260℃の溶融ハンダ浴に30秒浸漬し、その後、室温まで冷却した。この浸漬操作を合計3回行い、硬化塗膜の外観について以下の評価基準で評価した。

- ：塗膜に外観異常は見られない。
- ：塗膜にフクレ、はがれ等異常が若干見られる。
- ×：塗膜にフクレ、はがれ等異常が見られる。

【0182】

(4) 機械物性の評価

機械物性は塗膜の引張試験を行うことにより評価した。

10

<試験片の作製>

熱硬化性樹脂組成物10を硬化後の膜厚が50μmになるようにプリキ基板上に塗装した。次いで、この塗装板を70℃の乾燥機で20分間乾燥した後、200℃で1時間硬化させて硬化塗膜を作成した。室温まで冷却した後、硬化塗膜を所定の大きさに切り出し、基板から単離して測定用試料とした。

【0183】

<引張試験測定方法>

測定用試料を5枚作成し、下記の条件で引張試験を行い、破断強度と破断伸度を求めた。破断強度と破断伸度の値が高いほど機械物性に優れる塗膜であることを表す。

測定機器：東洋ボールドウイン社製テンション

20

サンプル形状：10mm × 70mm

チャック間：20mm

引張速度：10mm/min

測定雰囲気：22℃、45%RH

(5) 保存安定性（熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物の保存安定性）

実施例1と同様にして評価した。

【0184】

【表1】

第1表

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
樹脂組成物	1	2	3	4	5	6
・ウレタン樹脂(A)						
A-1	50	50	50	50	50	50
・エポキシ樹脂(B)						
N680	25	25	25	25	25	25
・フェノキシ樹脂						
C-1	25					
C-2		25				
C-3			25			
C-4				25		
C-5					25	
C-6						25
・硬化促進剤						
2E4MZ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
・硬化触媒						
DBTA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

30

【0185】

【表2】

第 2 表

	実 施 例					
	7	8	9	1 0	1 1	1 2
樹脂組成物	7	8	9	1 0	1 1	1 2
・ウレタン樹脂(A) A - 2	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0
・エポキシ樹脂(B) N680	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5
・フェノキシ樹脂 C - 1	2 5					
C - 2		2 5				
C - 3			2 5			
C - 4				2 5		
C - 5					2 5	
C - 6						2 5
・硬化促進剤 2 E 4 M Z	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
・硬化触媒 D B T A	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5

10

20

【0186】

【表3】

第 2 表

	実 施 例		
	1 3	1 4	1 5
樹脂組成物	1 3	1 4	1 5
・ウレタン樹脂(A) A - 3	6 0	6 0	6 0
・エポキシ樹脂(B) N680	2 0	2 0	2 0
・フェノキシ樹脂 C - 1	2 0		
C - 2		2 0	
C - 5			2 0
・硬化促進剤 2 E 4 M Z	0 . 5	0 . 5	0 . 5
・硬化触媒 D B T A	0 . 5	0 . 5	0 . 5

30

【0187】

40

【表4】

第4表

	比較例				
	1	2	3	4	5
樹脂組成物	1	2	3	4	5
N 6 8 0	7 0	5 0	7 0		
E P 2 0 5 0				7 0	5 0
C N R	3 0	5 0		3 0	5 0
B P F			3 0		
2 E 4 M Z	5	5	5	5	5
D B T A	5	5	5	5	5

10

【0188】

【表5】

第5表

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
樹脂組成物		1	2	3	4	5	6
電 氣 特 性	ϵ	2.50	2.45	2.40	2.41	2.41	2.40
T a n δ ($\times 100$)		7.8	7.1	6.9	6.9	6.9	6.8
T g		195	205	207	210	209	211
線膨張係数 1		65	60	61	59	62	59
線膨張係数 2		95	89	88	91	87	87
保存安定性		○	○	○	○	○	○

20

【0189】

【表6】

第6表

		実施例					
		7	8	9	10	11	12
樹脂組成物		7	8	9	10	11	12
電 氣 特 性	ϵ	2.48	2.43	2.38	2.39	2.41	2.38
T a n δ ($\times 100$)		7.7	7.2	7.0	7.0	6.8	6.9
T g		193	201	210	211	207	205
線膨張係数 1		67	62	62	61	59	58
線膨張係数 2		102	95	89	92	88	87
保存安定性		○	○	○	○	○	○

30

【0190】

40

【表7】

第7表

		実施例		
		1 3	1 4	1 5
樹脂組成物		1 3	1 4	1 5
相溶性		○	○	○
塗膜造膜性		○	○	○
耐熱性		○	○	○
機械物性	破断伸度 (%)	210	230	235
保存安定性		○	○	○

10

【0191】

【表8】

第7表

		比較例				
		1	2	3	4	5
樹脂組成物		1	2	3	4	5
電気特性	ϵ	3.44	3.21	3.22	3.01	-
	Tan δ ($\times 100$)	25.9	22.5	21.4	20.2	-
T _g		132	128	132	93	-
線膨張係数1		75	78	69	81	-
線膨張係数2		164	169	162	149	-
保存安定性		△	△	○	○	○

20

- : 評価不実施であることを表す。

【0192】

表の脚注

N 6 8 0 : クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量 214 軟化点 81

30

E P 2 0 5 0 : 固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量 640

D B T L : ジブチルチジラウレート

2 E 4 M Z : 2 - エチル - 4 - メチル - イミダゾール

D B T A : ジブチルチニアセテート

C N R : オルソクレゾールノボラック型樹脂 融点 90 水酸基当量 = 105

B P F : ビスフェノールF

フロントページの続き

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開昭54-94526(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/58

C08L 63/00

C08L 75/04