

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4258317号
(P4258317)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 18/42 (2006.01)

C O 8 G 18/42

Z

C O 9 J 175/06 (2006.01)

C O 9 J 175/06

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-295154 (P2003-295154)
 (22) 出願日 平成15年8月19日(2003.8.19)
 (65) 公開番号 特開2005-60607 (P2005-60607A)
 (43) 公開日 平成17年3月10日(2005.3.10)
 審査請求日 平成18年7月6日(2006.7.6)

(73) 特許権者 000003160
 東洋紡績株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
 (74) 代理人 100064746
 弁理士 深見 久郎
 (74) 代理人 100085132
 弁理士 森田 俊雄
 (74) 代理人 100083703
 弁理士 仲村 義平
 (74) 代理人 100096781
 弁理士 堀井 豊
 (74) 代理人 100098316
 弁理士 野田 久登
 (74) 代理人 100109162
 弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂およびそれを用いた接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

官能基としてフェノール性水酸基および/またはイソシアヌル酸基を含有する第一のポリエステルジオールセグメントと、該第一のポリエステルジオールセグメントよりガラス転移温度が50 以上低い第二のポリエステルジオールセグメントとが、有機ポリイソシアネート化合物で結合されて形成されるポリウレタン樹脂であって、該ポリウレタン樹脂の酸価が $200 \sim 700 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ であることを特徴とする、ポリウレタン樹脂。

【請求項 2】

第一のポリエステルジオールセグメントと第二のポリエステルジオールセグメントとの質量比率が、85 : 15 ~ 45 : 55であることを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタン樹脂。

【請求項 3】

数平均分子量が15000 ~ 60000であることを特徴とする、請求項1または2に記載のポリウレタン樹脂。

【請求項 4】

第一のポリエステルジオールセグメントのガラス転移温度が50 以上であるか、または、第二のポリエステルジオールセグメントのガラス転移温度が20 未満であることを特徴とする、請求項1 ~ 3のいずれかに記載のポリウレタン樹脂。

【請求項 5】

第一のポリエステルジオールセグメントの数平均分子量が2000以上であり、かつ、

10

20

第二のポリエステルジオールセグメントの数平均分子量が3000以上である請求項1～4のいずれかに記載のポリウレタン樹脂。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のポリウレタン樹脂を用いた接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

各種プラスチックフィルムへの接着性や、銅、アルミおよびステンレスなどの金属への接着性、ガラスへの接着性、耐熱性、耐湿性ならびにシェルフライフ等に優れ、かつ高温条件下および常温条件下において共に高い接着性を発揮する接着剤に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、様々な分野で接着剤は使用されているが使用目的の多様化により、従来使用されてきた接着剤に比べて各種プラスチックフィルムへの接着性や、銅、アルミ、ステンレスなどの金属への接着性、ガラスへの接着性、耐熱性、耐湿性、シェルフライフ等において更なる高性能化が求められている。例えば、回路基板用接着剤では、ハンダ耐熱性や高温雰囲気化での接着性が求められる。特に最近使用されるようになりつつある鉛フリーハンダに対応する為、より高度な耐熱性を有する接着剤が求められている。また、接着剤を被着体に塗布・乾燥した後、回路基板を作製するまでの保管に際して、長い可使用時間が必要とされる。このような接着剤は従来からエポキシ/アクリルブタジエン系接着剤や、エポキシ/ポリビニルブチラル系接着剤が使われてきたが、可使用時間が短いという問題があり、従って接着剤を低温にて保管しなければならなかった。加えて金属やプラスチックフィルムの接着性も十分ではなかった。またこれら従来の接着剤では、耐マイグレーション性が不十分であるため、回路のショートや銅の変色等が生じてしまい十分に満足できる接着剤が得られていない。

20

【0003】

また、下記特許文献1および2に開示されるような従来提案されている方法では、優れた金属への接着性、耐ハンダ性、シートライフが得られるが、より高温下での接着性が求められる用途には対応できないでいる。

【特許文献1】特開2002-302663

30

【特許文献2】特開2002-332332

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記従来の技術の問題を解決するためになされたものであり、その目的は、各種プラスチックフィルムへの接着性や、銅、アルミ、ステンレスなどの金属への接着性、ガラスへの接着性、耐熱性、耐湿性、シェルフライフ等に優れ、かつ高温条件下と常温条件下において共に高い接着性を発揮できる接着剤および当該接着剤用のポリウレタン樹脂を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

本発明によれば、官能基としてフェノール性水酸基および/またはイソシアヌル酸基を含有する第一のポリエステルジオールセグメントと、該第一のポリエステルジオールセグメントよりガラス転移温度が50以上低い第二のポリエステルジオールセグメントとが、有機ポリイソシアネート化合物で結合されて形成されるポリウレタン樹脂であって、該ポリウレタン樹脂の酸価が $200 \sim 700 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ であることを特徴とするポリウレタン樹脂が提供される。

【0006】

好ましくは、第一のポリエステルジオールセグメントと第二のポリエステルジオールセグメントとの質量比率が、85:15～45:55であり、ポリウレタン樹脂の数平均分

50

子量が15000～60000である。また、第一のポリエステルジオールセグメントのガラス転移温度が50以上であり、第二のポリエステルジオールセグメントのガラス転移温度が20未満であることが好ましい。

【0007】

本発明はまた、上記に記載のポリウレタン樹脂を用いた接着剤を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明のポリウレタン樹脂を用いた接着剤により、各種プラスチックフィルムへの接着性や、銅、アルミ、ステンレスなどの金属への接着性、ガラスへの接着性、耐熱性、耐湿性、シェルフライフ等に優れ、かつ高温条件下と常温条件下において共に高い接着性を達成することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

(ポリウレタン樹脂)

本発明のポリウレタン樹脂は、官能基としてフェノール性水酸基および/またはイソシアヌル酸基を含有する第一のポリエステルジオールセグメントと、この第一のポリエステルジオールセグメントよりガラス転移温度が50以上低い第二のポリエステルジオールセグメントとが、有機ポリイソシアネート化合物で結合されている。このように高いガラス転移温度を有するポリエステルジオールと、低いガラス転移温度を有するポリエステルジオールとを、イソシアネートを用いてブロック状に結合させることにより、幅広い温度領域での接着性を達成することができたものである。

20

【0010】

この理由は次のとおりと考えられている。すなわち、一般に、接着剤が接着性を有する温度は樹脂の粘弾性挙動と強い相関があるが、ガラス転移温度を超えると雰囲気温度の上昇と共に弾性率が低下し、弾性率が低下すると、接着剤の剥離強度が低下する。本発明は、このような樹脂が有する特性に鑑み、高いガラス転移温度と低いガラス転移温度を有する2種のポリエステルジオールを、イソシアネート化合物で結合することにより、両者の利点を備えたポリウレタン樹脂を提供するに至った。つまり、高いガラス転移温度を有するポリエステルジオールにより高温域での高い接着性を付与し、一方で、高いガラス転移温度では達成し難い低温域での接着性を、低いガラス転移温度を有するポリエステルジオールにより当該低温域での高い接着性を達成し、結果として幅広い温度帯域で優れた接着性を発揮することができるようにしたものである。

30

【0011】

これは、高いガラス転移温度を有するポリエステルジオールおよび低いガラス転移温度を有するポリエステルジオールが相乗的に作用しているからであり、それぞれのポリエステルジオールが有する利点はそのまま発揮しつつ、それぞれのポリエステルジオールが有する欠点は相互に補いあうことで、達成されたものである。

【0012】

<第一のポリエステルジオールセグメント>

本発明における第一のポリエステルジオールセグメントにおいて、必須官能基であるフェノール性水酸基および/またはイソシアヌル酸基を導入するための原料としては、5-ヒドロキシイソフタル酸等のフェノール性水酸基含有二塩基酸成分や4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヴァレリック酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸等のフェノール性水酸基含有一塩基酸成分や2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール、2,4-ビス(ヒドロキシメチル)-6-メチルフェノール等のフェノール性水酸基含有グリコール成分やビス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート等のイソシアヌル酸基含有二塩基酸成分が挙げられる。これらのうち、フェノール性水酸基を導入するための原料としては5-ヒドロキシイソフタル酸、イソシアヌル酸基を導入するための原料としてはビス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレートが好ましい。

40

50

【 0 0 1 3 】

本発明における第一のポリエステルジオールセグメントに用いられる酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5 - ナフタル酸、2, 6 - ナフタル酸、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸、2, 2' - ジフェニルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸等の芳香族二塩基酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、4 - メチル - 1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族系二塩基酸、あるいはコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸、ダイマー酸等の脂肪族系二塩基酸が挙げられる。これらの内、好ましくは接着性の観点から芳香族系二塩基酸であり、更に好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 - ナフタル酸、1, 5 - ナフタル酸である。

10

【 0 0 1 4 】

一方、本発明における第一のポリエステルジオールセグメントに用いられるグリコール成分としてはエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - ドデカンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、ヒドロキシネオペンチルヒドロキシピバリン酸エステル、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールA等が挙げられる。これらの内、好ましくはエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールAである。

20

【 0 0 1 5 】

また、上記フェノール性水酸基、イソシアヌル酸基以外に酸価を付与する手段として、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水フタル酸、無水マレイン酸の様な酸無水物成分を、ポリエステル重合完了後に添加して、末端変性する事も有効である。

【 0 0 1 6 】

上記本発明における第一のポリエステルジオールセグメントのガラス転移温度は50以上、好ましくは70以上である。50未満では得られるポリウレタン樹脂の耐熱性が不足することがある。また、100付近の高温環境下での金属への接着性も不十分となる場合がある。

30

【 0 0 1 7 】

上記本発明における第一のポリエステルジオールセグメントの分子量は2000以上、好ましくは3000以上である。分子量2000未満では第二のポリエステルジオールセグメントとの相溶性が良くなり、第一のポリエステルジオールセグメント本来の高ガラス転移温度を有するセグメントの効果、すなわち高温環境下での十分な金属接着性が得られないおそれがある。

【 0 0 1 8 】

< 第二のポリエステルジオールセグメント >

本発明における第二のポリエステルジオールセグメントに用いられる酸成分としては、上記第一のポリエステルジオールセグメントに用いられる二塩基酸成分として挙げたものと同様の化合物を用いる事が可能であり、好ましくは、セバシン酸、アゼライ酸等の脂肪族ジカルボン酸、およびテレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸である。またグリコール成分も同様に上記第一のポリエステルジオールセグメントに用いられるグリコール成分として挙げた化合物を使用する事が出来、好ましくはエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオールである。

40

【 0 0 1 9 】

50

本発明における第二のポリエステルジオールセグメントのガラス転移温度は、20 未満、好ましくは0 未満、更に好ましくは-10 未満である。第二のポリエステルジオールセグメントのガラス転移温度が20 以上の場合、第二のポリエステルジオールセグメント本来の低ガラス転移温度を有するセグメントの効果、すなわち室温および低温環境下での十分な基材に対する接着性が得られない他、樹脂塗膜の屈曲性が不足するため、電材素子等の封止剤として用いた際、クラックが発生し易くなるおそれがある。

【0020】

上記第二のポリエステルジオールセグメントの分子量は2000以上、好ましくは3000以上、最も好ましくは5000以上である。分子量2000以下では第一のポリエステルジオールセグメントとの相溶性が良くなり、第二のポリエステルジオールセグメント本来の低ガラス転移温度を有するセグメントの効果、すなわち室温および低温環境下での十分な基材に対する接着性が得られなくなることがある。

【0021】

本発明において、上記第一および第二のポリエステルジオールセグメントのそれぞれについて、組成および組成比を決定する方法としては、例えば、ポリエステルを重クロロホルムなどの溶媒に溶解して測定する ^1H -NMRや ^{13}C -NMR、ポリエステルのメタのリシス後に測定するガスクロマトグラフィーによる定量等が挙げられる。これらのうち、 ^1H -NMRが簡便のため好ましい。

【0022】

<重合比>

上記第一および第二のポリエステルジオールセグメントの共重合質量比率は第一セグメント：第二セグメント=85：15～45：55であることが好ましい。第一のポリエステルジオールセグメントの第二のポリエステルジオールセグメントに対する共重合比率が85質量%より多くなると低ガラス転移温度セグメント本来の特性、すなわち室温および低温域での基材に対する接着性、樹脂塗膜の柔軟性等が失われる場合がある。一方、第二のポリエステルジオールセグメントの第一のポリエステルジオールセグメントに対する共重合比率が55質量%を超えると、樹脂の耐熱性が低下することがある。

【0023】

<有機ポリイソシアネート化合物>

本発明のポリウレタン樹脂において用いる有機ポリイソシアネート化合物としては、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、p-フェニ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、m-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビスフェニレンジイソシアネート、2,6-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビスフェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート、またはヘキサ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'-ジフェニルメタンジイソシアネートの水添加物などの脂肪族、脂環族系ポリイソシアネートが挙げられる。これらのうち、2,4-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、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートは汎用性および得られるポリウレタン樹脂の溶剤溶解性を悪化させないといった観点から好ましい。

【0024】

<硬化剤>

本発明のポリウレタン樹脂は多価エポキシ化合物や多価イソシアナート化合物、あるいはメラミン系化合物等の硬化剤と併用して接着剤として用いることが好ましい。イソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえば、テトラメチ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、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジ

イソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートあるいはこれらのイソシアネート化合物の3量体、およびこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。イソシアネート化合物としてはブロック化イソシアネートであってもよい。

【0025】

また、半田耐熱の様な特に高温での耐熱性が要求される用途には多価エポキシ化合物との併用が好ましい。多価エポキシ化合物としてはビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、ジシクロペンタンジエン、ブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテルタイプ、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステルタイプ、トリグリシジレイソシアヌレート、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラグリシジルm - キシリレンジアミン、1, 3 - ビス(N, N - ジグリシジリアミノメチル)シクロヘキサン等のグリシジリアミン、あるいは3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の脂環族あるいは脂肪族エポキシサイドが挙げられる。

【0026】

< 酸価 >

本発明のポリウレタン樹脂において、第一のポリエステルジオールセグメントに必須の官能基として含まれるフェノール性水酸基および/またはイソシアヌル酸基は、これら硬化剤化合物と反応し、架橋点となる重要な反応性基である。これら官能基の樹脂中濃度は必要に応じ導入されるカルボン酸基と共に酸価として、滴定法により見積もる事が出来る。本発明のポリウレタン樹脂中の酸価は $200\text{ eq} / 10^6\text{ g}$ 以上、好ましくは $300\text{ eq} / 10^6\text{ g}$ 以上である。酸価が $200\text{ eq} / 10^6\text{ g}$ 未満では硬化剤との反応が不十分なため、十分な耐熱性が得られない。上限は $700\text{ eq} / 10^6\text{ g}$ 以下が好ましい。

【0027】

また、上記フェノール性水酸基やイソシアヌル酸基は、本発明における第二のポリエステルジオールセグメント内にも導入しても良いが、導入量が多くなりすぎると樹脂の耐熱性はより向上するものの、常温あるいは低温域での接着特性や樹脂の柔軟性等の低ガラス転移温度セグメントに起因する第二のポリエステルジオールセグメント本来の特性を損ねてしまう。したがってフェノール性水酸基やイソシアヌル酸基をソフトセグメントとしての第二のポリエステルジオールセグメント本来の特性を損ねない範囲で第二のポリエステルジオールセグメント中に導入する事は常温、低温域での特性とより優れた耐熱特性を両立させるための有効な手段と成り得る。

【0028】

< 数平均分子量 >

本発明のポリウレタン樹脂の数平均分子量は $15000 \sim 60000$ が好ましい。 15000 未満では十分な耐熱性と接着特性が得られないことがある。あるいは第一のポリエステルジオールセグメントと第二のポリエステルジオールセグメントとの相溶性の悪さから、溶剤中で2相分離を起こす場合もある。一方、数平均分子量が 60000 を超えると、溶液の粘度が高くなりすぎ、作業性を損ねるおそれがある。

【0029】

< 添加剤 >

本発明のポリウレタン系接着剤には先に述べた硬化剤の他、シランカップリング剤や種々粘着性樹脂成分をブレンドする事も出来る。また、難燃化を目的とし、各種難燃剤を併用する事が出来る。難燃剤としては例えばリン酸エステル、リン酸アミド、有機フォスフィンオキサイド等の有機リン系難燃剤や赤リン、ポリリン酸アンモニウム、フォスファゼ

10

20

30

40

50

ン、トリアジン、メラミンシアヌレート等の窒素系難燃剤、ポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩等の金属塩系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水和金属系難燃剤、その他無機系難燃剤等が挙げられる。その他添加剤としては硬化剤との反応性促進のための種々触媒化合物、あるいは耐熱性をより向上させる目的で無機シリカ粒子を配合しても良い。さらには種々使用目的により、タルク、雲母、ポリエチレン、着色顔料、その他有機・無機充填剤等が挙げられる。

【実施例】

【0030】

以下、本発明を更に詳細に説明するため、実施例を挙げるが、本発明は実施例に何ら限定されるものではない。ここで、実施例中に単に部とあるのは質量部を示す。

【0031】

< 第一のポリエステルジオールセグメントの合成例 1 >

温度計、攪拌機、還流式冷却管および蒸留管を具備した反応容器に、テレフタル酸 109.6 部、イソフタル酸 132.8 部、5-ヒドロキシイソフタル酸 98.3 部、エチレングリコール 191.0 部、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物（日本乳化剤（株）製 商品名：BA-2 グリコール）294.4 部を投入し、1.5 kgf/cm² の加圧下のもと 4 時間かけて 230 まで徐々に昇温し、留出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。エステル化反応終了後放圧し、チタントトラプトキシド 0.14 部を上記反応容器に投入して 10 分間攪拌した。続いてこれを 30 分かけて 10 mmHg まで減圧初期重合を行うと共に温度を 250 まで昇温し、更に 1 mmHg 以下で 60 分間後期重合を行いポリエステルジオールセグメントを得た。このようにして得られたポリエステル樹脂の特性値を表 1 に示した。

【0032】

各測定評価項目は以下の方法に従った。

(1) 樹脂組成の測定

核磁気共鳴スペクトル分析により、酸成分、アルコール成分のモル比を求めた。

(2) 数平均分子量

テトラヒドロフランを溶媒として、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した。

(3) ガラス転移温度

示差走査熱量計（DSC）を用いて 20 / 分の昇温速度で測定した。

(4) 酸価

ポリエステル樹脂 0.2 g を 20 ml のクロロホルムに溶解し、0.1 N の KOH エタノール溶液で滴定し、樹脂トン当たりの当量（当量 / t）を求めた。指示薬はフェノールフタレインを用いた。

(5) フェノール性水酸基またはイソシアヌル酸基濃度

ポリエステル組成から計算値で求めた。

【0033】

< 第一のポリエステルジオールセグメントの合成例 2 ~ 3 >

合成例 1 と同様にして、表 1 に示す原料を用いて、ポリエステルジオールを得た。この特性値を表 1 に示した。

【0034】

< 第一のポリエステルジオールセグメントの合成例 4 >

温度計、攪拌機、還流式冷却管および蒸留管を具備した反応容器に、テレフタル酸 116.2 部、イソフタル酸 139.4 部、5-ヒドロキシイソフタル酸 83.7 部、エチレングリコール 136.4 部、ネオペンチルグリコール 124.8 部、トリシクロデカンジメタノール 117.6 部を投入し、1.5 kgf/cm² の加圧下のもと 4 時間かけて 230 まで徐々に昇温し、留出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。エステル化反応終了後放圧し、チタントトラプトキシド 0.14 部を上記反応容器に投入して 10 分間攪拌した。続いてこれを 30 分かけて 10 mmHg まで減圧初期重合を行うと共に温度を 250 まで昇温し、更に 1 mmHg 以下で 60 分間後期重合を行い、系内を常圧

に戻し、窒素雰囲気下で200℃まで冷却を行い、無水トリメリット酸3.8部を上記反応容器に投入し、200℃、窒素雰囲気下にて30分攪拌し、酸末端変性ポリエステルジオールセグメントを得た。このようにして得られたポリエステル樹脂の特性値を表1に示した。

【0035】

【表1】

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4
第一のポリエステルジオールセグメント樹脂組成（モル％比）				
酸成分				
テレフタル酸	33	35	35	35
イソフタル酸	40	35	35	42
5-ヒドロキシイソフタル酸	27		30	23
ビス（2-カルボキシエチル）イソシアヌレート		30		
グリコール成分				
エチレングリコール	54	40	30	35
ネオペンチルグリコール				35
BA-2グリコール	46	60	30	
トリシクロデカンジメタノール			40	30
無水トリメリット酸（酸末端変性）				1
樹脂特性値				
数平均分子量	3000	2500	3300	3100
ガラス転移温度（℃）	58	57	67	72
酸価（当量／10 ⁶ g）	420	550	440	610
フェノール性水酸基またはイソシアヌル酸基濃度（当量／10 ⁶ g）	850	790	910	910

BA-2グリコール：日本乳化剤（株）社製、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物

【0036】

< 第二のポリエステルジオールセグメントの合成例1～4 >

合成例1と同様にして、表2に示す原料を用いて、ポリエステルジオールを得た。この特性値を表2に示した。なお、樹脂特性値については第一のポリエステルジオールセグメントにおいて用いた方法と同一の方法を用いて測定した。

【0037】

10

20

30

【表 2】

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4
第二のポリエステルジオールセグメント樹脂組成 (モル%比)				
酸成分				
テレフタル酸	30	30	39	25
イソフタル酸	20	22	39	50
5-ヒドロキシイソフタル酸			15	5
4, 4'-ビス (p-ヒドロキシフェニル) バレリク酸		2		
セバシン酸	50	45	7	20
無水トリメリット酸		1		
グリコール成分				
エチレングリコール	50	50		
ネオペンチルグリコール	50	50		
1, 5-ペンタンジオール			100	
1, 9-ノナンジオール				100
樹脂特性値				
数平均分子量	5300	4500	7100	6200
ガラス転移温度 (°C)	-20	-19	3	-20
酸価 (当量/10 ⁶ g)	15	40	220	120
フェノール性水酸基またはイソシアヌル 酸基濃度 (当量/10 ⁶ g)	0	170	630	170

【0038】

< 第一のポリエステルジオールセグメントの比較合成例 1 >

合成例 1 と同様にして、表 3 に示す原料を用いて、ポリエステルジオールを得た。この特性値を表 3 に示した。

【0039】

【表 3】

	比較合成例 1
第一のポリエステルジオールセグメント樹脂組成 (モル%比)	
酸成分	
テレフタル酸	50
イソフタル酸	50
5-ヒドロキシイソフタル酸	
グリコール成分	
エチレングリコール	45
BA-2 グリコール	55
トリシクロデカンジメタノール	
樹脂特性値	
数平均分子量	2900
ガラス転移温度 (°C)	70
酸価 (当量/10 ⁶ g)	14
フェノール性水酸基またはイソシアヌル 酸基濃度 (当量/10 ⁶ g)	0

【0040】

< 第二のポリエステルジオールセグメントの比較合成例 1、2 >

合成例 1 と同様にして、表 4 に示す原料を用いて、ポリエステルジオールを得た。この特性値を表 4 に示した。

【0041】

【表 4】

	比較合成例 1	比較合成例 2
第二のポリエステルジオールセグメント樹脂組成 (モル%比)		
酸成分		
テレフタル酸	4 0	2 5
イソフタル酸	4 0	2 5
5-ヒドロキシイソフタル酸		4 0
セバシン酸	2 0	1 0
グリコール成分		
エチレングリコール	5 0	
ネオペンチルグリコール	5 0	
1, 5-ペンタンジオール		1 0 0
樹脂特性値		
数平均分子量	5 5 0 0	6 3 0 0
ガラス転移温度 (°C)	2 9	3
酸価 (当量/10 ⁶ g)	1 0	7 7 0
フェノール性水酸基またはイソシアヌル 酸基濃度 (当量/10 ⁶ g)	0	1 6 6 0

10

20

【0042】

< ポリエステル比較合成例 1、2 >

合成例 1 と同様にして、表 5 に示す原料を用いて、ポリエステルジオールを得た。この特性値を表 5 に示した。

【0043】

【表 5】

	ポリエステル 比較合成例 1	ポリエステル 比較合成例 2
第二のポリエステルジオールセグメント樹脂組成 (モル%比)		
酸成分		
テレフタル酸	2 0	4 0
イソフタル酸	2 5	4 0
5-ヒドロキシイソフタル酸	1 5	2 0
セバシン酸	4 0	
グリコール成分		
エチレングリコール	5 0	5 0
ネオペンチルグリコール	5 0	
BA-2 グリコール		5 0
樹脂特性値		
数平均分子量	2 4 0 0 0	2 1 0 0 0
ガラス転移温度 (°C)	- 5	6 8
酸価 (当量/10 ⁶ g)	3 3 0	3 5 0
フェノール性水酸基またはイソシアヌル 酸基濃度 (当量/10 ⁶ g)	6 6 0	6 2 0

30

40

【0044】

(実施例 1 : ポリウレタン樹脂の合成例 1)

温度計、攪拌機および蒸留管を具備した反応容器に、第一のポリエステルジオールセグメントの合成例 1 で得られたポリエステルジオールセグメントを 6 5 部、第二のポリエステルジオールセグメントの合成例 1 で得られたポリエステルジオールセグメントを 3 5 部

50

、トルエンを 150 部を投入し、溶解後トルエン 116.7 部を蒸留させトルエンおよび水の共沸により反応系の脱水を行った。60 まで冷却後、メチルエチルケトン 33.3 部および 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを 2.5 部を上記反応容器に投入し、60 にて 1 時間攪拌後、ジブチルチンジラウレート 0.1 部を加え、80 に昇温し反応させ、反応終了後、メチルエチルケトン 172.5 部を加えて固形分濃度を 30% に調整し、ポリウレタン樹脂を得た。この溶液を室温にて 12 時間真空乾燥を行うことにより、溶剤を除き、第一のポリエステルジオールセグメントの合成例 1 と同様に特性値を測定した。この結果を表 6 に示す。

【0045】

(実施例 2 ~ 5 : ポリウレタン樹脂の合成例 2 ~ 5)

ポリウレタン樹脂の合成例 1 と同様に、表 1 に示した第一のポリエステルジオールセグメントと表 2 に示した第二のポリエステルジオールセグメントを用いてポリウレタン樹脂を得た。これらの特性値を表 6 に示す。

【0046】

【表 6】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ポリウレタン樹脂	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5
第一のポリエステルジオールセグメント樹脂					
合成例 1	65 部				
合成例 2		70 部			
合成例 3			60 部		
合成例 4				65 部	55 部
第二のポリエステルジオールセグメント樹脂					
合成例 1	35 部	30 部			
合成例 2					45 部
合成例 3				35 部	
合成例 4			40 部		
ヘキサメチレンジイソシアネート	2.5 部	2.3 部	2.4 部	2.0 部	3.0 部
樹脂特性値					
数平均分子量	32000	25000	34000	28000	31000
ガラス転移温度 (°C)	27	30	25	29	29
A 成分と B 成分のガラス転移温度差 (°C)	78	77	87	69	91
酸価 (当量/10 ⁶ g)	270	350	340	430	360
フェノール性水酸基またはイソシアヌル酸基濃度					
ポリウレタン樹脂合計値 (当量/10 ⁶ g)	540	540	600	800	560
第一のポリエステルジオールセグメント中 (当量/10 ⁶ g)	540	540	540	580	490
第二のポリエステルジオールセグメント中 (当量/10 ⁶ g)	0	0	60	220	70

【0047】

(比較例 1 ~ 3 : ポリウレタン樹脂の比較合成例 1 ~ 3)

ポリウレタン樹脂の合成例 1 と同様に、表 3 に示した第一のポリエステルジオールセグメントと表 4 に示した第二のポリエステルジオールセグメントを用いてポリウレタン樹脂を得た。これらの特性値を表 7 に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 7】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリウレタン樹脂	比較合成例 1	比較合成例 2	比較合成例 3
第一のポリエステルジオールセグメント樹脂			
比較合成例 1	6 5 部		6 0 部
合成例 1		6 5 部	
第二のポリエステルジオールセグメント樹脂			
比較合成例 1		3 5 部	
比較合成例 2			4 0 部
合成例 1	3 5 部		
ヘキサメチレンジイソシアネート	2 . 5 部	2 . 5 部	2 . 2 部
樹脂特性値			
数平均分子量	3 6 0 0 0	3 2 0 0 0	2 8 0 0 0
ガラス転移温度 (°C)	2 6	4 9	3 7
A 成分と B 成分のガラス転移温度差 (°C)	9 0	2 9	6 7
酸価 (当量 / 10^6 g)	1 4	2 7 0	3 0 0
フェノール性水酸基またはイソシアヌル酸基濃度			
ポリウレタン樹脂合計値 (当量 / 10^6 g)	0	5 4 0	6 5 0
第一のポリエステルジオールセグメント中 (当量 / 10^6 g)	0	5 4 0	0
第二のポリエステルジオールセグメント中 (当量 / 10^6 g)	0	0	6 5 0

【 0 0 4 9 】

(実施例 6)

実施例 1 で得られたポリウレタン樹脂溶液 1 0 0 部に硬化剤としてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 (大日本インキ化学工業 (株) 社製、商品名 : H P 7 2 0 0 H) 4 . 6 部、硬化触媒として 1 , 8 - ジアザピシクロ (5 , 4 , 0) - ウンデセン - 7 の 4 級化テトラフェニルボレート塩 (サンアプロ (株) 社製 商品名 : U - C A T 5 0 0 2) 0 . 0 6 部を加え、室温にて攪拌および溶解し目的とする接着剤溶液を得た。

【 0 0 5 0 】

< 耐マイグレーション試験 >

当該接着剤溶液について、耐マイグレーション試験用フレキシブルプリント配線板 (以下 F P C と略す場合がある) の作製および試験を次の通りに行った。上記接着剤溶液を 2 5 μ m のポリイミドフィルムに、乾燥後の厚みが 3 0 μ m となるように塗布し、1 2 0 で 3 分乾燥した。このようにして得られた接着性フィルムを 3 0 μ m の圧延銅箔と貼り合わせる際、圧延銅箔の酸処理面が接着剤と接するようにして、1 4 0 で 5 k g / c m ² の加圧下に 1 分間プレスし、接着した。得られた接着サンプルを 1 4 0 に 4 時間熱処理して硬化させた。このようにして銅貼り積層板を得た。この銅貼り積層板を常法により銅箔面にフォトレジスト塗布、パターン露光、現像、銅箔パターンエッチング、フォトレジスト剥離行程をへて、銅線間が 0 . 1 m m となるようにパターン基板を作製した。

【 0 0 5 1 】

また、上記接着剤溶液を 2 5 μ m のポリイミドフィルムに、乾燥後の厚みが 3 0 μ m となるように塗布し、1 2 0 で 3 分乾燥した。このフィルムを 1 4 0 にて 2 時間熱処理し、フレキシブルプリント配線板用カバーフィルムを得た。このカバーフィルムと上記パターン基板を 1 4 0 で 5 k g / c m ² の加圧下に 1 分間プレスし、接着した。このサンプルを 1 7 0 にて 3 時間の熱処理を行い目的のサンプルを得た。このようにして得ら

れた耐マイグレーション試験用FPCの導電試験を行った。

【0052】

(条件) 温度85、湿度85%、直流100V、1000時間

(試験結果判定) : 短絡、変色なし

× : 短絡もしくは変色を起こす。

【0053】

<耐ハンダ性および剥離強度試験>

耐ハンダ性、剥離強度試験用サンプルの作製および試験方法を次のように行った。上記接着剤溶液を175μmのポリイミドフィルムに、乾燥後の厚みが30μmとなる様に塗布し、120で3分乾燥した。このようにして得られた接着性フィルムを30μmの圧延銅箔と貼り合わせる際、圧延銅箔の酸処理面が接着剤と接するようにして、140で5kg/cm²の加圧下に1分間プレスし、接着した。得られた接着サンプルを140に4時間熱処理して硬化させた。条件および試験結果判定は次のとおりである。

・耐ハンダ性

常態：サンプルを120にて30分乾燥した後、各温度でハンダ浴に1分間浸漬し膨れの有無を観察した。膨れ発生が起こらない上限の温度を確認した。

加湿：サンプルを40、80%加湿下にて2日間放置後、各温度でハンダ浴に1分間浸漬し膨れの有無を観察した。膨れ発生が起こらない上限の温度を確認した。なお、ハンダの融点が200のため、200においても膨れが生じ、膨れ発生が起こらない上限の温度を測定できない場合は×と記入する。

・剥離強度

25および120の雰囲気下において、引張速度100mm/minで90°剥離試験を行った。

【0054】

<シェルフライフ試験>

シェルフライフ試験用サンプルの作製および試験方法を次のように行った。上記接着剤溶液を耐マイグレーション試験用には25μmのポリイミドフィルム、耐ハンダ性、剥離強度試験用には175μmのポリイミドフィルムに、それぞれ乾燥後の厚みが30μmとなるように塗布し、120で3分乾燥した。このようにして得られた接着性フィルムを20雰囲気中に6ヶ月放置し、この接着フィルムを、耐マイグレーション試験用FPCの作製および試験、耐ハンダ性、剥離強度試験用サンプルの作製および試験方法と同様に評価を行った。

【0055】

なお比較例においては、耐マイグレーション性、耐ハンダ性、剥離強度のいずれかが劣っているため、シェルフライフの試験は行っていない。条件および試験結果判定は次のとおりである。すなわち、初期の評価結果と206ヶ月放置後の評価結果とを比較し、性能の低下なしを、性能が低下したものを×として判定を行った。この試験結果を表10に示す。

【0056】

(実施例7～12)

ポリウレタン樹脂の合成例で得られた表6に示されるポリウレタン樹脂を用いて、表8に示すように、実施例6と同様に配合し、サンプルを調製した。得られたサンプルの各評価を実施例6と同様にを行った。この試験結果を表10に示す。

【0057】

10

20

30

40

【表 8】

実施例	6	7	8	9	10	11	12
配合（固形質量部）							
ポリウレタン樹脂							
合成例 1	100					100	
合成例 2		100					
合成例 3			100				100
合成例 4				100			
合成例 5					100		
エポキシ化合物							
HP-7200H	15	14	17	22	16	15	17
N, N, N', N' -テ トラグリシジルm-キ シレンジアミン		1			0.5		
エポキシ硬化触媒							
UCAT5002	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
シランカップリング剤							
CoatOSil1770					5	5	5
シリカ							
R972					5		5

HP-7200H：大日本インキ化学工業（株）社製
ジシクロペンタンジエン型エポキシ樹脂

UCAT5002：サンアプロ（株）社製
1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン-7の
4級化テトラフェニルボレート塩

CoatOSil1770：日本ユニカー（株）社製
β-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン

R972：日本アエロジル（株）社製
疎水性処理シリカ、一次粒子平均径：16nm

【0058】

（比較例 4）

日本ゼオン（株）社製 Nipol1072J 25部、日本化薬（株）社製 BREN-S 20部、東都化成（株）社製 YDB400 20部、東都化成（株）社製 YD014 30部、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 5部、新日本理化（株）社製 リカシッド TMTA-C 4部、四国ファインケミカルズ（株）社製 C₁₁Z-AZINE 0.5部、四国ファインケミカルズ（株）社製 2PHZ-CN 0.5部、水酸化アルミニウム 30部をメチルエチルケトンを用いて固形分濃度が40%となるように溶解し、接着剤溶液を得た。このようにして得られた接着剤溶液を用いて、実施例6と同様に試験を行った。この試験結果を表11に示す。

【0059】

（比較例 5～9）

ポリウレタン樹脂の比較合成例で得られた表7に示されるポリウレタン樹脂およびポリエステル比較合成例表9で得られたポリエステル樹脂を用いて、表9に示す様に、実施例1と同様に配合し、サンプルを作成した。得られたサンプルの各評価を実施例5と同様にを行った。この試験結果を表11に示す。

【0060】

【表 9】

比較例	5	6	7	8	9
配合 (固形質量部)					
ポリウレタン樹脂 比較合成例 1	100				
ポリウレタン樹脂 比較合成例 2		100			
ポリウレタン樹脂 比較合成例 3			100		
ポリエステル 比較合成例 1				100	
ポリエステル 比較合成例 2					100
HP-7200H	15	15	18	19	17
UCAT5002	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0061】

【表 10】

評価結果

実施例	6	7	8	9	10	11	12
耐マイグレーション性	○	○	○	○	○	○	○
耐ハンダ性	常態 (°C)	350	340	350	350	360	350
	加湿 (°C)	260	260	260	260	280	260
剥離強度 単位: N/cm	25°C下	19.4	20.2	21.7	16.3	28.6	24.5
	120°C下	8.8	9.7	9.5	11.6	10.9	8.6
シェルプライフ	○	○	○	○	○	○	○

【0062】

【表 11】

評価結果

比較例	4	5	6	7	8	9
耐マイグレーション性	×	×	○	×	○	○
耐ハンダ性	常態	×	320°C	290°C	350°C	320°C
	加湿	×	250°C	210°C	260°C	240°C
剥離強度 単位: N/cm	25°C下	9.6	4.2	2.6	3.5	12.6
	120°C下	3.5	0.3	2.1	0.9	2.2

【0063】

比較例 4 は従来技術のエポキシ/アクリル系であるので、本発明の範囲外である。この為、耐マイグレーション性および耐ハンダ性に劣る。比較例 5 はポリウレタン樹脂比較合成例 1 のウレタン樹脂がフェノール性水酸基および/またはイソシアヌル酸基を含有していないので、本発明の範囲外である。この為、耐マイグレーション性および耐ハンダ性、剥離強度に劣る。ポリウレタン樹脂が架橋されていないので、耐熱性に劣る為、特に耐ハンダ性が大きく劣っている。比較例 6 はポリウレタン樹脂比較合成例 2 のウレタン樹脂に用いられているフェノール性水酸基、および/またはイソシアヌル酸基を必須官能基として含有する第一のポリエステルジオールセグメントと第二のポリエステルジオールセグメントのガラス転移温度差が 50 以下なので、本発明の範囲外である。この為、剥離強度に劣る。比較例 7 はポリウレタン樹脂比較合成例 3 のウレタン樹脂に用いられている第一のポリエステルジオールセグメントがフェノール性水酸基、および/またはイソシアヌル酸基を含有していないので、本発明の範囲外である。この為、耐ハンダ性と剥離強度に劣る。比較例 8 はポリエステル樹脂の比較合成例 1 の単一共重合ポリエステル組成で本発明の範囲外である。ガラス転移温度が -5 の為、120 下の剥離強度に劣る。比較例 9 はポリエステル樹脂の比較合成例 2 の単一共重合ポリエステル組成で本発明の範囲外であ

10

20

30

40

50

る。ガラス転移温度が68の為、25下の剥離強度に劣る。

【0064】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内ですべての変更が含まれることが意図される。

フロントページの続き

- (72)発明者 服部 貴洋
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 木津本 博俊
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 西田 光生
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開2002-275448(JP,A)
特開2002-332332(JP,A)
特開2004-035595(JP,A)
特開2003-221496(JP,A)
特開平02-276811(JP,A)
特開平06-228261(JP,A)
米国特許第3684769(US,A)
米国特許第3654224(US,A)
特開昭60-257874(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00-18/87
WPI
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)