

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4135471号
(P4135471)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int.Cl.
C08G 59/40 (2006.01)

F1
C08G 59/40

請求項の数 4 (全 19 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-317674 (P2002-317674) (22) 出願日 平成14年10月31日(2002.10.31) (65) 公開番号 特開2004-149698 (P2004-149698A) (43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27) 審査請求日 平成17年9月13日(2005.9.13)</p>	<p>(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 出村 智 千葉県佐倉市染井野5-47-1 (72) 発明者 山田 雅生 千葉県市原市君塚5-23-1-203 (72) 発明者 高橋 勝治 千葉県佐倉市染井野5-21-2 審査官 川上 智昭</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

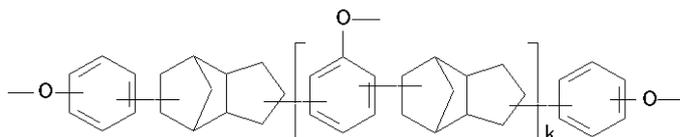
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子鎖末端にアリアルカルボニルオキシ基を有する、芳香族多価カルボン酸残基と芳香族多価ヒドロキシ化合物残基とからなるポリエステルを含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記芳香族多価ヒドロキシ化合物残基が、下記式(1)~(4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

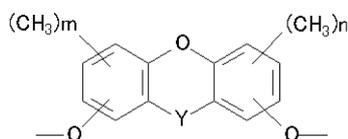
【化1】



(1)

(式(1)中、kは0または1を表す。)

【化2】

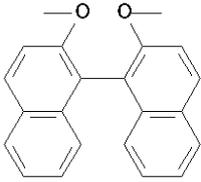


(2)

(式(2)中、Yは酸素原子、メチレン基、炭素数1~4のアルキル基で置換されたメチ

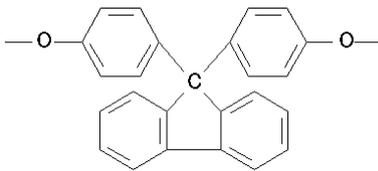
レン基、フェニル基で置換されたメチレン基、ナフチル基で置換されたメチレン基、ビフェニル基で置換されたメチレン基、9-フルオレニル基で置換されたメチレン基、または該フェニル基、該ナフチル基、あるいは該ビフェニル基に更に炭素数1~4のアルキル基が核置換したメチレン基を表す。nおよびmは、各々1~3の整数を表す。)

【化3】



(3)

【化4】

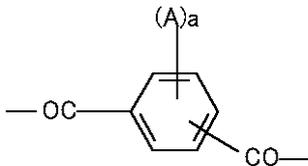


(4)

【請求項2】

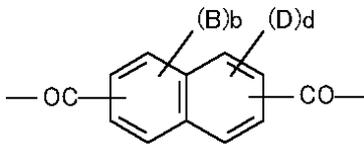
前記芳香族多価カルボン酸残基が、一般式(5)~(7)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、前記アリールカルボニルオキシ基のアリール基が、一般式(8)~(10)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種のアリール基である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【化5】



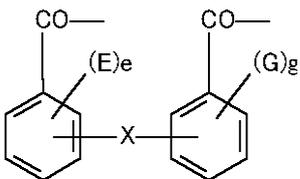
(5)

【化6】



(6)

【化7】



(7)

(式中A、B、D、E、Gは置換基であり、各々炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、またはハロゲン原子を表す。a、e、gは各々0~4の整数を表し、b、dは各々0~3の整数を表す。Xは単結合、-S-、-O-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、または-SO₂-を表す。)

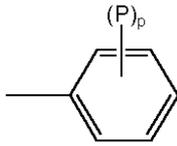
10

20

30

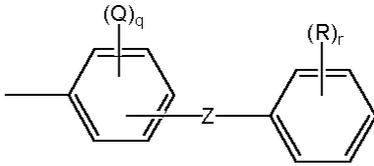
40

【化 8】



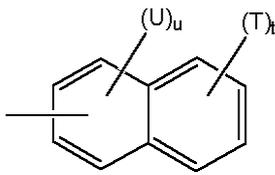
(8)

【化 9】



(9)

【化 10】



(10)

(式中、P、Q、R、T、Uは置換基であり、各々炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表す。p、rは0～5の整数、q、tは0～4の整数、uは0～3の整数を表す。Zは単結合、-O-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、または-SO₂-を表す。)

【請求項 3】

前記芳香族多価カルボン酸残基が、イソフタロイル基およびテレフタロイル基である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ポリエステルの数平均分子量が550～7000である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低い誘電正接と高いガラス転移温度を有する硬化物を与え、かつ溶媒への溶解性に優れたエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の情報通信量の増加にともない高周波数帯域での情報通信が盛んに行われるようになり、より優れた電気特性、なかでも高周波数帯域での伝送損失を低減させるため、低い誘電正接を有する電気絶縁材料が求められている。従来、電気絶縁材料としては、電気特性、機械特性、接着性などに優れたエポキシ樹脂が用いられていたが、従来のエポキシ樹脂は、硬化剤としてアミン化合物、フェノール化合物などの活性水素を有する化合物が使用されており、これら硬化剤によりエポキシ樹脂を硬化させた場合には、エポキシ基とこれら活性水素との反応によって極性の高いヒドロキシ基が生じるため誘電正接を低くすることが困難であった。

【0003】

エポキシ樹脂を硬化させた際に極性の高いヒドロキシ基を生じさせない方法として、カルボン酸と芳香族ヒドロキシ化合物とからなるエステル化合物の有するエステル結合が、エポキシ基に対して高い反応活性を持つことを利用し、多官能性の該エステル化合物をエポキシ樹脂の硬化剤として使用する試みがなされている(例えば、特許文献1参照)。該

10

20

30

40

50

エステル化合物を硬化剤としてエポキシ樹脂を硬化させた場合には、極性の高いヒドロキシ基を生じることがないため、得られる硬化物は低い誘電正接を示す。このようなエステル化合物として、フタル酸やトリメリット酸とフェノール類とのエステル化合物、安息香酸類とビスフェノールAやビスフェノールSとのエステル化合物、あるいは、安息香酸類とフェノール樹脂とのエステル化合物などが知られている。

【0004】

しかし、これらエステル化合物は、活性の高いエステル結合が分子または分子鎖の末端にしか存在しないため、得られるエポキシ樹脂硬化物の架橋密度が高くなり、また、硬化物内部で水素結合が形成されることもないので、鉛フリーの半田加工に耐え得る高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂硬化物が得られなかった。

10

【0005】

エポキシ基に対して高い反応活性を持つエステル化合物の中で、高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂硬化物を与えるエステル化合物としては、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジヒドロキシ化合物とから得られる多官能性ポリエステル（例えば、特許文献2参照。）あるいは、両末端にヒドロキシ基を有する多官能性ポリエステルのヒドロキシ基をモノカルボン酸でエステル化したポリエステル（例えば、特許文献3参照。）などが知られており、このような多官能性ポリエステルの硬化剤として使用してエポキシ樹脂を硬化させた場合には、分子鎖を形成する全てのエステル結合が硬化反応に参与できるので、エポキシ樹脂硬化物の架橋密度が高くなり、ガラス転移温度を高くすることができる。

【0006】

20

しかし、上記ポリエステルは結晶化しやすく、溶媒への溶解性に劣るため、これを硬化剤として使用したエポキシ樹脂組成物を調整する際に、溶媒の種類が特定のものに制限されるという問題点があった。

【0007】

【特許文献1】

特開昭62-53327号公報

【特許文献2】

特開平5-51517号公報

【特許文献3】

特開平10-101775号公報

30

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、ガラス転移温度が高く、誘電正接の低いエポキシ樹脂硬化物を与え、かつ硬化剤として溶媒への溶解性に優れたポリエステルを含有するエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、エポキシ樹脂の硬化剤として、分子鎖末端にアリールカルボニルオキシ基を有する、芳香族多価カルボン酸と嵩高い基を有する芳香族多価ヒドロキシ化合物とからなるポリエステルを使用する。該ポリエステルの分子鎖を形成する全てのエステル結合が架橋点となり得るため、これをエポキシ樹脂硬化剤として使用した場合、硬化物は高い架橋密度を有し、また、硬化時に極性の高いヒドロキシ基を形成することがないため、得られるエポキシ樹脂硬化物は、高いガラス転移温度と低い誘電正接とを兼備する。さらに、該ポリエステルは、芳香族多価ヒドロキシ化合物として、芳香環や脂環式構造などの嵩高い構造を分子内に複数有するので、ポリエステルの分子鎖の結晶化が抑えられ、各種有機溶媒への溶解性に優れる。

40

【0010】

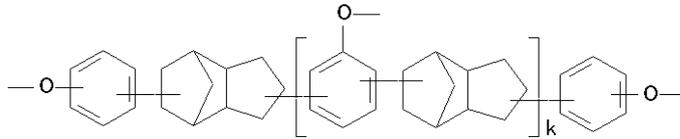
すなわち本発明は、分子鎖末端にアリールカルボニルオキシ基を有する、芳香族多価カルボン酸残基と芳香族多価ヒドロキシ化合物残基とからなるポリエステルを含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記芳香族多価ヒドロキシ化合物残基が、下記式(1)~(4)

50

で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であるエポキシ樹脂組成物を提供することによって上記課題を解決した。

【0011】

【化11】

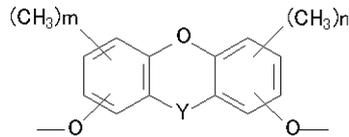


(1)

(式(1)中、kは0～1の数を表す。)

【0012】

【化12】

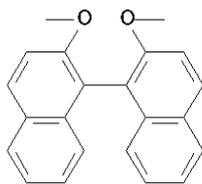


(2)

(式(2)中、Yは酸素原子、メチレン基、炭素数1～4のアルキル基で置換されたメチレン基、フェニル基で置換されたメチレン基、ナフチル基で置換されたメチレン基、ビフェニル基で置換されたメチレン基、9-フルオレニル基で置換されたメチレン基、または該フェニル基、該ナフチル基、あるいは該ビフェニル基に更に炭素数1～4のアルキル基が核置換したメチレン基を表す。nおよびmは、1～3の整数を表す。)

【0013】

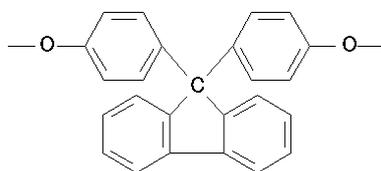
【化13】



(3)

【0014】

【化14】



(4)

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、および硬化促進剤を含有する。

【0016】

本発明に使用するエポキシ樹脂は、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制限されず、例えば、クレゾールノボラック、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ナフトールノボラック、ビスフェノールAノボラック、ビフェニルノボラック、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン(ビスフェノールフルオレン)、ジヒドロキシナフタレンなどの多価フェノールのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンルジフェノールとエピクロルヒドリンとから得られるジシクロペンタジエンノボラック

10

20

30

40

50

型エポキシ樹脂、ナフトレンジオ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、トリ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、ポリプロピレングリコール、水添ビスフェノール A などのアルコール系のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ヘキサヒドロ無水フタル酸やダイマー酸などを原料としたグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンなどのアミンを原料としたグリシジリアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ベンゾピラン型エポキシ樹脂、およびそれらの混合物などが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

なかでも、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニ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、ピフェニル型エポキシ樹脂、トリ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、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ナフトレン型エポキシ樹脂、および臭素化エポキシ樹脂を使用すると、耐熱性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物が得られる。

10

【 0 0 1 8 】

本発明においては、エポキシ樹脂の硬化剤として、分子鎖末端にアリアルカルボニルオキシ基を有する、芳香族多価カルボン酸残基と芳香族多価ヒドロキシ化合物残基とからなるポリエステルであって、該芳香族多価ヒドロキシ化合物が上記式 (1) ~ (4) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であるポリエステル (以下、該ポリエ

20

【 0 0 1 9 】

ステル (A) の有するエステル結合は、エポキシ基に対して高い反応活性を有するため、エポキシ樹脂の硬化剤として好適に用いることができ、ポリエステル (A) を硬化剤として使用した場合には極性の高いヒドロキシ基を生じることがなく、得られるエポキシ樹脂硬化物は低い誘電正接を示す。また、ポリエステル (A) の分子鎖を形成する全てのエステル結合が架橋点となり得るため、これをエポキシ樹脂硬化剤として使用した場合、硬化物は架橋密度が高くなり、高いガラス転移温度を有する。

【 0 0 2 0 】

さらに、上記した式 (1) ~ (4) で表される基はいずれも嵩高い芳香環や脂環式構造を分子内に複数有するため、ポリエステル (A) は分子鎖の結晶化が抑えられ、有機溶媒中への溶解性に優れることから、該ポリエステル (A) を含有するエポキシ樹脂組成物を溶媒に溶解させる際や、ワニスを調整する際に溶媒種を選択幅が広く、使用する量も少量でよい。なかでも、式 (1) で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物から得られるポリエステル (A) を硬化剤とするエポキシ樹脂硬化物は、構造中に疎水性の脂環式構造を有するため、吸水が少なく、高湿度環境下においても安定な誘電正接を示す。

30

【 0 0 2 1 】

本発明に使用するポリエステル (A) は、例えば、芳香族多価カルボン酸と芳香族多価ヒドロキシ化合物とを重縮合させ、両末端にヒドロキシ基を有するポリエステルを合成しておき、該ヒドロキシ基を芳香族モノカルボン酸でエステル化して得られる。該ポリエステル (A) は、上記脱水エステル化反応以外にエステル交換反応やショッテン・バウマン反応によって製造することもできる。例えば、エステル交換反応では、芳香族多価ヒドロキシ化合物を無水酢酸によりアセチル化した後、芳香族多価カルボン酸、および芳香族モノカルボン酸とをアシドリシスさせることによりポリエステル (A) が得られる。これらいずれの製法を使用した場合でも、芳香族モノカルボン酸の反応性が高いため、芳香族モノカルボン酸の添加量によってポリエステルの重合度を容易に制御できる。

40

【 0 0 2 2 】

ショッテン・バウマン反応を利用する場合、該反応を界面で行わせる界面重縮合法と、均一溶液中で行わせる溶液重縮合法とがある。界面重縮合法では、芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物、および芳香族モノカルボン酸の酸ハロゲン化物を含む有機溶液相と、芳

50

香族多価ヒドロキシ化合物を含む水相とを接触させ、酸捕捉剤の共存下で界面重縮合させることによりポリエステル(A)が得られる。また、溶液重縮合法では、芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物、および芳香族モノカルボン酸の酸ハロゲン化物を含む溶液と、芳香族多価ヒドロキシ化合物を含む溶液とを、酸捕捉剤の存在下で混合し、脱ハロゲン化水素反応させることによってポリエステル(A)が得られる。

【0023】

前述したように、ポリエステル(A)は、芳香族多価カルボン酸、芳香族多価ヒドロキシ化合物、および芳香族モノカルボン酸の脱水エステル化反応によっても得られるが、一般に芳香族ヒドロキシ化合物の反応性は低いので、前記エステル交換反応、あるいはショッテン・パウマン反応を利用するのが好ましい。

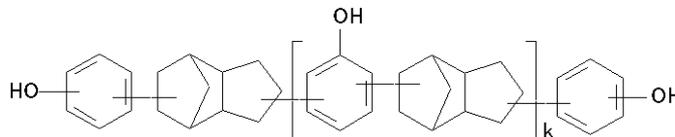
10

【0024】

以下、ショッテン・パウマン反応を利用する製造方法を例として、本発明に使用するポリエステル(A)について具体的に説明する。ポリエステル(A)の製造に使用する芳香族多価ヒドロキシ化合物としては、上記式(1)~(4)で表される基を与える化合物であり、具体的には下記式(11)~(14)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物が挙げられる。

【0025】

【化15】



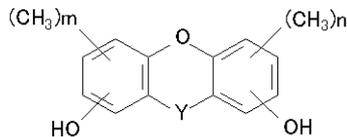
20

(11)

(式(11)中、kは0または1である。)

【0026】

【化16】



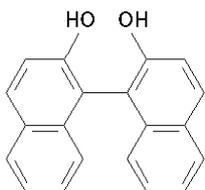
30

(12)

(式(12)中、Yは酸素原子、メチレン基、炭素数1~4のアルキル基で置換されたメチレン基、フェニル基で置換されたメチレン基、ナフチル基で置換されたメチレン基、ビフェニル基で置換されたメチレン基、9-フルオレニル基で置換されたメチレン基、または該フェニル基、該ナフチル基、あるいは該ビフェニル基に更に炭素数1~4のアルキル基が核置換したメチレン基を表す。nおよびmは、1~3の整数を表す。)

【0027】

【化17】

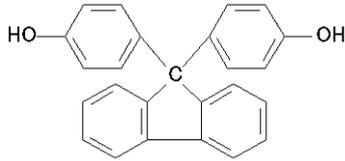


40

(13)

【0028】

【化18】



(1 4)

上記式(11)~(14)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物のなかでも、式(11)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物を使用して得られるポリエステル(A)を硬化剤とするエポキシ樹脂硬化物は、構造中に疎水性の脂環式構造を有するため、吸水が少なく、高湿度環境下においても安定な誘電特性を示す。

10

【 0 0 2 9 】

ただし、式(11)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物のうちkの平均値が0.2を越えるものは、溶媒に溶解してポリエステルを合成する際にゲル化するおそれがあるため、式(11)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物を使用する場合には、kの平均値が0~0.2の範囲にあるものを使用するか、あるいは、式(12)~(14)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物と混合して使用することが好ましい。式(12)~(14)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物と共に使用する場合には、式(11)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物の使用量をkの値に応じて適宜調整する必要があり、例えば、kが1の場合には、ポリエステル(A)を合成する際の式(11)で表される芳香族多価ヒドロキシ化合物の使用量は、使用する芳香族多価ヒドロキシ化合物全量に対して20mol%以下とすることが好ましい。

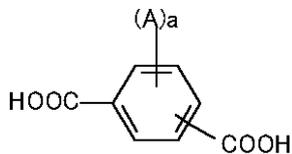
20

【 0 0 3 0 】

ショッテン・バウマン反応を利用してポリエステル(A)を製造する場合には、芳香族カルボン酸は酸ハロゲン化物の形で使用する。ここで使用する酸ハロゲン化物のハロゲンとしては、塩素、または臭素を使用するのが一般的である。酸ハロゲン化物の形で使用する芳香族多価カルボン酸としては、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、あるいは、下記一般式(15)~(17)で表される芳香族多価カルボン酸などが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

【化19】

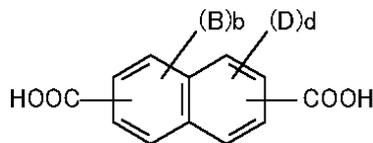


30

(1 5)

【 0 0 3 2 】

【化20】

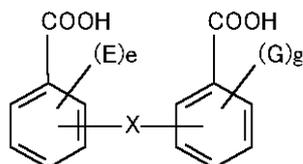


40

(1 6)

【 0 0 3 3 】

【化21】



50

(1 7)

【 0 0 3 4 】

(一般式(15)~(17)中A、B、D、E、Gは置換基を表し、各々炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、またはハロゲン原子を表す。a、e、gは各々0~4の整数を表し、b、dは各々0~3の整数を示す。A~Gで表される置換基は、それぞれ、すべて同一であっても異なってもよい。Xは単結合、-S-、-O-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、または-SO₂-を表す。)

【 0 0 3 5 】

上記芳香族多価カルボン酸のなかでも、一般式(15)~(17)で表される芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物から得られるポリエステル(A)は各種溶媒に対して優れた溶解性を示し、また、該ポリエステル(A)を硬化剤として使用したエポキシ樹脂硬化物は、高いガラス転移温度、低い誘電正接を示す。一般式(15)~(17)で表される芳香族多価カルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-、2,3-、あるいは2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。なかでも、イソフタル酸とテレフタル酸の混合物を使用して得られるポリエステル(A)は、特に各種溶媒への溶解性に優れる。

10

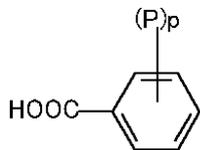
【 0 0 3 6 】

芳香族モノカルボン酸としては、下記一般式(18)~(20)で表される芳香族モノカルボン酸が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

20

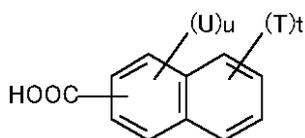
【 化 2 2 】



(1 8)

【 0 0 3 8 】

【 化 2 3 】

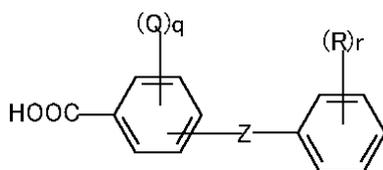


30

(1 9)

【 0 0 3 9 】

【 化 2 4 】



40

(2 0)

【 0 0 4 0 】

(一般式(18)~(20)中、P、Q、R、T、Uは置換基を表し、各々炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表す。p、rは0~5の整数、q、tは0~4の整数、uは0~3の整数を示す。P~Uで表される置換基は、それぞれ、すべて同一であっても異なってもよい。Zは単結合、-O-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、または-SO₂-を表す。)

【 0 0 4 1 】

一般式(18)~(20)で表される芳香族モノカルボン酸としては、例えば、安息香酸

50

、 1 - ナフトエ酸、 2 - ナフトエ酸、 ビフェニルカルボン酸などが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

ポリエステル (A) を界面重縮合法により製造する場合の有機溶液相に用いる溶媒としては、芳香族カルボン酸の酸ハロゲン化物を溶解し、酸ハロゲン化物に不活性で、かつ水と非相溶の溶媒であればよく、例えば、トルエン、ジクロロメタンなどが挙げられる。水相には芳香族多価ヒドロキシ化合物と酸捕捉剤であるアルカリを溶解する。

【 0 0 4 3 】

溶液重合法により製造する場合に用いる溶媒としては、芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化物、芳香族モノカルボン酸の酸ハロゲン化物、および芳香族多価ヒドロキシ化合物を溶解し、かつ、酸ハロゲン化物に不活性な溶媒であればよく、トルエン、ジクロロメタンなどが使用できる。また、重縮合反応に使用する酸捕捉剤としては、ピリジンやトリエチルアミンなどを使用することができる。

【 0 0 4 4 】

得られたポリエステル (A) は、洗浄や再沈殿などの操作によって精製し、不純物含有量を低減することが好ましい。ポリエステル (A) 中にモノマー、ハロゲンイオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、あるいは塩類などの不純物が残存すると、誘電正接を増大させる要因となる。

【 0 0 4 5 】

ポリエステル (A) のポリスチレン換算の数平均分子量は 5 5 0 ~ 7 0 0 0 の範囲にあることが好ましい。数平均分子量が 5 5 0 未満であると、エポキシ樹脂硬化物の架橋密度が十分に高くないため、ガラス転移温度に及ぼす効果が不十分となり、7 0 0 0 を越えると、溶媒へ溶解した際にゲル化する場合がある。

【 0 0 4 6 】

本発明に使用する硬化促進剤としては、公知慣用のエポキシ樹脂硬化促進剤を用いることができる。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化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンなどの有機ホスフィン化合物、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有機ホスファイト化合物、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、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミン、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 と略記する。) などのアミン化合物および DBU とテレフタル酸や 2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸との塩、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 - メチルフェニル) - 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 - ジクロルフェニル) - 1 , 1 - ジメチル尿素などの尿素化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ、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などが挙げられ、これらは単独あるいは複数で用いることができる。これらの中でもイミダゾール化合物が好ましく用いられる。

【 0 0 4 7 】

本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂とポリエステル (A) との配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 m o l に対して、ポリエステル (A) 中のアリールカルボニルオキシ基が 0 . 1 5 ~ 5 m o l となる配合量が好ましく、0 . 5 ~ 2 . 5 モルとなる配合量であればさらに好ましい。ポリエステル (A) の配合量が該範囲外であると、ポリエステル (A) によるエポキシ樹脂の硬化反応が十分に進行せず、誘電正接やガラス転移温度に及ぼす効果が不十分になる。

10

20

30

40

50

【0048】

硬化促進剤の配合量は、エポキシ樹脂100質量部に対して、0.01～5質量部の範囲であることが好ましい。硬化促進剤の配合量が0.01質量部未満であると硬化反応速度が遅くなり、5質量部より多いとエポキシ樹脂の自己重合が生じてポリエステル(A)によるエポキシ樹脂の硬化反応が阻害されることがある。

【0049】

本発明のエポキシ樹脂組成物は公知慣用の熱硬化法により硬化させ、成型することができる。例としては、本発明のエポキシ樹脂組成物と溶媒とを均一に混合し、該混合液を任意の型に注入し、加熱して硬化させる方法、あるいは、本発明のエポキシ樹脂組成物と溶媒とを均一に混合したワニス調整し、該ワニスを基材に塗布、型に注入、あるいはガラス布基材に含浸させ、加熱乾燥により溶媒を除去し、樹脂を予備硬化させた後、再度加熱しながら加圧成型する方法などが挙げられる。

10

【0050】

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用する溶媒は、用いるエポキシ樹脂の種類によって異なるが、エポキシ樹脂、ポリエステル(A)および硬化促進剤を均質に溶解できるものであればよい。例としては、N-メチルピロリドン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、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系溶媒、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アニソールなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのモノエーテルグリコール系溶媒などが挙げられ、これらは単独あるいは混合して用いることができる。

20

【0051】

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるエポキシ樹脂硬化物は、高い耐熱性と低い誘電正接とを兼備することから、半導体封止剤などの高周波通信用の絶縁材料に好適に使用することができる。

【0052】

【実施例】

以下に実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明する。

<合成例1>

反応容器に水1000ml、および水酸化ナトリウム20gを入れ、窒素気流中で、表1の合成例1の欄に示した量の芳香族多価ヒドロキシ化合物とを投入し、ファードラー翼により毎分300回転で1時間攪拌した。次いで、30に保った反応容器に、塩化メチレン1000ml中に表1の合成例1の欄に示した量の芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化合物と芳香族モノカルボン酸の酸ハロゲン化合物とを溶解した溶液を20秒かけて滴下し、4時間攪拌を続けた。得られた混合液を静置分液して水相を除去し、残った塩化メチレン相を0.5%濃度の水酸化ナトリウム水溶液による洗浄、および水相の除去を3回繰り返し、さらに、脱イオン水による洗浄と水相の除去を3回繰り返した。洗浄後の塩化メチレン相を400mlまで濃縮した後、ヘプタン1000mlを15秒かけて滴下した後、析出物をメタノールにより洗浄し、ろ過、乾燥してポリエステル(A1)を得た。

30

40

【0053】

<合成例2～5>

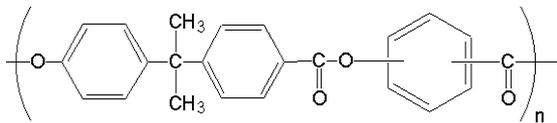
合成例1における、表1の合成例1の欄に示した量の芳香族多価ヒドロキシ化合物、芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化合物、および芳香族モノカルボン酸の酸ハロゲン化合物の代わりに、表1の合成例2～5の欄に示した量の芳香族多価ヒドロキシ化合物、芳香族多価カルボン酸の酸ハロゲン化合物、および芳香族モノカルボン酸の酸ハロゲン化合物を使用した以外は合成例1と同様にして、ポリエステル(A2)～(A5)を得た。

【0054】

<合成例6>

反応容器にテトラヒドロフラン400mlを入れ、窒素気流中で、トリエチルアミン11

50



(2 3)

【 0 0 6 0 】

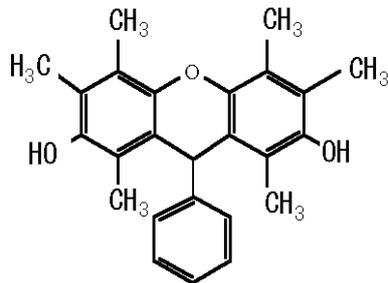
< 合成例 9 >

反応容器に、トルエン 500 g とエチレングリコールモノエチルエーテル 200 g の混合溶媒にトリメチルヒドロキノン 152 g を溶解した溶液を入れ、該溶液に p - トルエンスルホン酸 4.6 g を加えた後、ベンズアルデヒド 64 g を滴下して、水分を留去しながら 120 で 15 時間攪拌した。次いで、冷却して析出した結晶をろ別し、ろ液が中性になるまで繰り返し水で洗浄して、下記式 (1 4) で表されるジヒドロキシベンゾピランを得た。

10

【 0 0 6 1 】

【 化 2 8 】



20

(2 4)

【 0 0 6 2 】

< 合成例 10 >

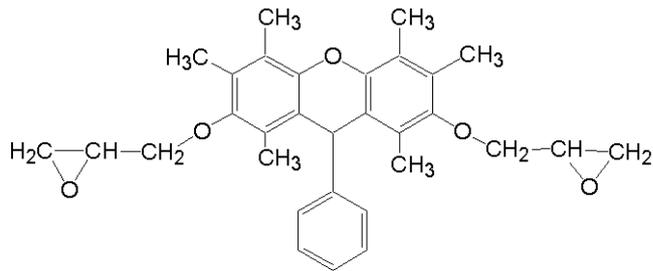
反応容器に、上記合成例 9 で得られたジヒドロキシベンゾピラン 187 g、エピクロルヒドリン 463 g、n - ブタノール 53 g、およびテトラエチルベンジルアンモニウムクロリド 2.3 g を仕込み、窒素気流中で溶解させ、65 の温度で共沸する圧力まで減圧した後、49%水酸化ナトリウム水溶液 82 g を 5 時間かけて滴下し、30 分攪拌した。未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留して留去した後、メチルイソブチルケトン 550 g と n - ブタノール 55 g とを加えて得られた溶液に、10%水酸化ナトリウム水溶液 15 g を添加して 80 で 2 時間反応させ、反応物を水洗して下記式 (1 5) で表されるベンゾピラン型エポキシ樹脂を得た。

30

40

【 0 0 6 3 】

【 化 2 9 】



(2 5)

【 0 0 6 4 】

【 表 1 】

表 1 ポリエステルの合成例(合成例 1 ~ 5)

ポリエステルの合成	組成(質量[g])	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5
		A1	A2	A3	A4	A5
芳香族多価カルボン酸の 酸ハロゲン化物	イソフタル酸クロリド	20.3	32.5	20.3	20.3	20.3
	テレフタル酸クロリド	20.3	8.1	20.3	20.3	20.3
芳香族モノカルボン酸の 酸ハロゲン化物	安息香酸クロリド	3.7		5.6	5.6	5.6
	1-ナフトエ酸クロリド		7.6			
芳香族多価ヒドロキシ化合物	DCPDDP	70.4	72.6			36.3
	DHDBP			82.4		
	DHDN				63.0	
	BPFL					38.5
n(重縮合体(A)の繰り返し単位数)		15	10	10	10	10
数平均分子量(ポリスチレン換算)		5200	4540	2560	3360	4300
トルエンへの溶解性(%)		50	50	50	45	50
1, 3-ジオキソランへの溶解性(%)		50	50	45	50	50

【 0 0 6 5 】

表 1 中に示した芳香族多価ヒドロキシ化合物は、各々下記を表す。

DCPDDP：日本石油株式会社製ジシクロペンタジエニルジフェノール「DPP 6085」(式(11))においてkの平均値が0.16である芳香族ジヒドロキシ化合物。ヒドロキシ基当量165g/eq)

DHDBP：ジヒドロキシベンゾピラン(式(12))におけるYがフェニル基で置換されたメチレン基であり、n、mが共に3である、合成例9で得られた式(24)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物。ヒドロキシ基当量187g/eq)

DHDN：東京化成工業株式会社製ジヒドロキシジナフタレン(式(13))で表される芳香族ジヒドロキシ化合物。ヒドロキシ基当量143g/eq)

BPFL：新日鐵化学株式会社製ビスフェノールフルオレン(式(14))で表される芳香族ジヒドロキシ化合物。ヒドロキシ基当量175g/eq)

【 0 0 6 6 】

< 実施例 1 ~ 5 >

合成例 1 ~ 5 で得られたポリエステル A 1 ~ A 5 の溶剤への溶解性を測定し、得られた結果を表 2 に示した。また、合成例 1 ~ 5 で得られたポリエステル A 1 ~ A 5 を硬化剤として、これとエポキシ樹脂、硬化促進剤、および溶媒を表 2 に示す組成で 25 で混合し、ワニス調製した。該ポリエステル A 1 ~ A 5 は、いずれもトルエンや 1, 3-ジオキソランなどの溶媒への溶解性が良好であり、ワニス調整時に必要な溶媒量が少量であった。調製したワニスをアルミニウムシャーレ上に塗布し 120 で溶媒除去した後、170 のホットプレートで半硬化(Bステージ化)させた。次いで、アルミニウムシャーレから半硬化塗膜を剥がし取り粉末化し、該粉末を 170、3MPa の条件で 1 時間加圧プレス、次いで、190、133Pa の条件で真空乾燥器中 10 時間熱硬化させ、エポキ

10

20

30

40

50

シ樹脂硬化物を得た。

【0067】

<比較例1～5>

合成例6～8で得られたポリエステルH1～H3、アジピン酸ジ(ニトロフェニル)エステル、およびメチルテトラヒドロ無水フタル酸を硬化剤として用い、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、および溶媒を表3に示す組成で混合し、ワニス調製した。ポリエステルH1、H3は、トルエン、1,3-ジオキソランのいずれの溶媒に対しても溶解性が悪く、ワニス調整時に多量の溶媒が必要であった。調製したワニスをアルミニウムシャーレ上に塗布し120で溶媒除去した後、170のホットプレートで半硬化(Bステージ化)させた。次いで、アルミニウムシャーレ上から半硬化塗膜を剥がし取り粉末化し、該粉末を170、3MPaの条件で1時間加圧プレス、次いで、190、133Paの条件で真空乾燥器中10時間熱硬化させ、エポキシ樹脂硬化物を得た。

10

【0068】

実施例1～5、および比較例1～5で得られたエポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度(Tg)、誘電特性、線熱膨張係数、はんだ耐熱性を下記の方法で測定、および試験した結果を表1～3に示した。

【0069】

(ポリエステルの溶媒溶解性試験)

攪拌子を入れたガラス瓶中で、ポリエステル1gと、トルエン、あるいは1,3-ジオキソラン1gとを25で24時間混合攪拌した。該溶媒量でポリエステルが溶解しない場合には、溶解するまで溶媒を添加し、各種溶媒への溶解性を下記式(1)で算出した。溶媒へのポリエステルの溶解率=(溶解したポリエステルの質量)/(溶媒の質量+溶解したポリエステルの質量)×100(%)

20

なお、ポリエステルと等量の溶媒量でポリエステルが溶解した場合の溶媒への溶解率を50%とし、溶媒への溶解率が50%を超えると攪拌が困難になるため、50%を試験の上限とした。

【0070】

(ガラス転移温度(Tg)の測定)

セイコー電子工業株式会社製粘弾性スペクトロメータ「DMS200」により、1Hzにおけるtanのピーク値の温度をガラス転移温度として測定した。

30

【0071】

(誘電特性の測定)

JIS-C-6481に準拠した方法により、アジレント・テクノロジー株式会社製インピーダンス・マテリアル・アナライザ「HP4291B」により、絶乾後23、湿度50%の室内に24時間保管した後のエポキシ樹脂硬化物、および121、2時間のプレッシャークーカークテストによる吸湿試験後のエポキシ樹脂硬化物の1GHzでの誘電率および誘電正接を測定した。

【0072】

(線熱膨張係数)

セイコー電子工業株式会社製熱・応力・歪測定装置「TMA/SS120C」により、30～50まで変化させた際のエポキシ樹脂硬化物の線熱膨張係数を測定した。

40

【0073】

(半田耐熱性試験)

JIS-C-6481に準拠した方法により、300の半田浴に120秒間浸漬したエポキシ樹脂硬化物の状態を目視により評価した。目視により、膨れ、割れなどがないものを、膨れ、割れなどが発生したものを×とした。

【0074】

【表2】

表2 エポキシ樹脂組成物の各成分配合量および硬化物の評価（実施例1～5）

成分		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
エポキシ樹脂	EPICLON HP-7200H	100	20	100	100	
	EPICLON N-695					100
	ベンゾピラン型エポキシ樹脂		80			
硬化剤	ポリエステル A1	50				
	ポリエステル A2		50			
	ポリエステル A3			54		
	ポリエステル A4				45	
	ポリエステル A5					65
硬化促進剤	2E4MZ	0.5	0.5	0.5	0.5	
	DMAP					0.5
溶媒	1, 3-ジオキソラン	160		180	180	200
	トルエン		180			
評価結果	ガラス転移温度 (°C)	169	175	165	185	191
	誘電率 (1GHz)	2.95	2.97	2.99	2.99	2.95
	誘電正接 ($\times 10^{-4}$, 1GHz)	54	45	62	49	53
	線熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$, 1/°C)	57	54	52	54	52
	はんだ耐熱性	○	○	○	○	○

10

20

【 0 0 7 5 】

【 表 3 】

30

表3 エポキシ樹脂組成物の各成分配合量および硬化物の評価（比較例1～5）

成分		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
エポキシ樹脂	EPICLON HP-7200H	100		100	100	100
	EPICLON N-695		100			
硬化剤	ポリエステル H1	42				
	ポリエステル H2		93			
	ポリエステル H3			65		
	アジピン酸ジ ^o （ニトロフェニル）エステル				70	
	メチルテトラヒドロ無水フタル酸					30
硬化促進剤	2E4MZ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
溶媒	1, 3-ジオキソラン	500	300	400	400	300
評価結果	ガラス転移温度 (°C)	153	182	185	88	171
	誘電率 (1GHz)	3.05	3.29	2.94	3.38	3.36
	誘電正接 ($\times 10^{-4}$, 1GHz)	91	125	104	111	116
	線熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$, 1/°C)	57	55	56	88	51
	はんだ耐熱性	○	○	○	×	○

10

20

【0076】

表2～3中に示したエポキシ樹脂、および硬化促進剤は各々下記を表す。また、表2～3中の数値は質量(g)を表す。

EPICLON HP-7200H：大日本インキ化学工業株式会社製ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量280g/eq）

EPICLON N-695：大日本インキ化学工業株式会社製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量225g/eq）

ベンゾピラン型エポキシ樹脂：合成例10で得られた、式(25)で表されるベンゾピラン型エポキシ樹脂（エポキシ当量265g/eq）

2E4MZ：2-エチル-4-メチルイミダゾール

DMAP：4-ジメチルアミノピリジン

【0077】

表1～3から明らかなように、本発明に使用するポリエステル(A)は溶媒への溶解性に優れるため、該ポリエステルを含有したエポキシ樹脂硬化物は、比較例に示したエポキシ樹脂硬化物に比べ、ワニス調整時に必要な溶媒量が少なくよい。また、該ポリエステル(A)を含有した本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、低い誘電正接と高いガラス転移温度を兼備する。

40

【0078】

【発明の効果】

本発明においては、分子鎖末端にアリールカルボニルオキシ基を有する、芳香族多価カルボン酸と芳香族多価ヒドロキシ化合物とからなるポリエステル(A)をエポキシ樹脂の硬化剤として使用することにより、硬化時に極性の高いヒドロキシ基が生成せず、誘電正接の低いエポキシ樹脂硬化物が得られる。また、該ポリエステル(A)の分子鎖を形成する全てのエステル結合が架橋点となり得るため、硬化物の架橋密度が高くなり、ガラス転移温度が高く、耐熱性に優れた硬化物が得られる。さらに、ポリエステル(A)は、分子鎖中に芳香環や脂環式構造などの嵩高い構造を分子内に複数有するため、分子鎖の結晶化が

50

抑えられ、溶媒への溶解性に優れ、該ポリエステル(A)を含有するエポキシ樹脂組成物を溶媒に溶解させる際や、ワニス进行调整する際には、使用する溶媒量が少量でよい。

【0079】

芳香族多価カルボン酸として、一般式(15)~(17)で表される芳香族多価カルボン酸を使用したポリエステル(A)は、各種溶媒に対して優れた溶解性を示す。さらにイソフタル酸とテレフタル酸の混合物を使用して得られるポリエステル(A)は、より優れた溶解性を示す。また、一般式(18)~(20)で表される芳香族モノカルボン酸を使用したポリエステル(A)を硬化剤として使用したエポキシ樹脂組成物からは、低い誘電正接を示すエポキシ樹脂硬化物が得られる。

【0080】

本発明に使用するポリエステル(A)の数平均分子量を550~7000とした場合には、エポキシ樹脂とポリエステル(A)との架橋反応が十分に進行し、エポキシ樹脂硬化物の架橋密度が高くなり、ガラス転移温度が高く、耐熱性に優れたエポキシ樹脂硬化物が得られる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-169021(JP,A)
特開2002-356544(JP,A)
特開2001-026637(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G59/00-59/72,
C08L63/00-63/10