

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5268606号  
(P5268606)

(45) 発行日 平成25年8月21日(2013.8.21)

(24) 登録日 平成25年5月17日(2013.5.17)

(51) Int.Cl.		F I
<b>CO8G 14/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 14/12
<b>CO8G 59/62</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 59/62
<b>CO8G 59/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 59/08
<b>CO9J 163/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9J 163/00
<b>CO9J 161/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9J 161/06

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-311750 (P2008-311750)	(73) 特許権者	000004086
(22) 出願日	平成20年12月8日 (2008.12.8)		日本化薬株式会社
(65) 公開番号	特開2010-132824 (P2010-132824A)		東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(43) 公開日	平成22年6月17日 (2010.6.17)	(72) 発明者	稲垣 真也
審査請求日	平成23年6月2日 (2011.6.2)		東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
		(72) 発明者	押見 克彦
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
		(72) 発明者	川井 宏一
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
		(72) 発明者	須永 高男
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノール樹脂、エポキシ樹脂、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】

フェノール類に芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂とジシクロペンタジエンを反応させて得られるフェノール樹脂。

【請求項2】

請求項1に記載のフェノール樹脂をエピハロヒドリンと反応させることによって得られるエポキシ樹脂。

【請求項3】

エポキシ樹脂及び請求項1に記載フェノール樹脂及びエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

請求項2に記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】

請求項1に記載のフェノール樹脂及び請求項2に記載のエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】

請求項3～5のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は難燃性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂、およびその原料として有用なフェノール樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は種々の硬化剤とともに硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成型材料、注型材料、レジストなどの幅広い分野に利用されている。

【0003】

近年、電気電子部品の難燃剤としてハロゲン系エポキシ樹脂と三酸化アンチモンが多用されているが、これらを使用した製品はその廃棄後の不適切な処理により、ダイオキシン等の有害物質の発生に寄与することが指摘されている。上記の問題を解決する方法の一つとして、リン原子を骨格に有するエポキシ樹脂が提案されている。特に、通常のリン酸エステルタイプの化合物を使用しなくても、樹脂骨格を選ぶことで従来のエポキシ樹脂に比べ難燃性に優れたものが開発されてきている。現在、特に一般に「ハロゲンフリー、リンフリー」と呼ばれる難燃性が求められており、難燃剤を使用せずに難燃性を発現するような樹脂骨格の探索がなされている。

10

【0004】

この要求を満たすエポキシ樹脂としては、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂とフェノールを反応させてフェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂を製造し、この水酸基をエピクロロヒドリンとを反応させてグリシジルエーテル化して得られるエポキシ樹脂が挙げられている（特許文献1）が、十分な難燃性を示してはならず、更なる特性の向上が期待されている。

20

【0005】

【特許文献1】特開2005-171188号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は難燃性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは前記したような実状に鑑み、鋭意検討した結果、フェノール類に芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂とジシクロペンタジエンを反応させて得られるフェノール樹脂を、エピハロヒドリンと反応させることで得られるエポキシ樹脂がこれらの要求を満たすものであることを見出し、本発明を完成させるに至った。

30

【0008】

すなわち本発明の要旨構成は次のとおりである。

(1) フェノール類に芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂とジシクロペンタジエンを反応させて得られるフェノール樹脂。

(2) (1)に記載のフェノール樹脂をエピハロヒドリンと反応させることによって得られるエポキシ樹脂。

40

(3) エポキシ樹脂及び(1)に記載フェノール樹脂及びエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物。

(4) (2)に記載のエポキシ樹脂及び硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

(5) (1)に記載のフェノール樹脂及び(2)に記載のエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物。

(6) (3)～(5)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の効果】

【0009】

本発明のフェノール樹脂及び/またはエポキシ樹脂は難燃性の硬化物を与える樹脂である

50

。したがって、本発明のエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物は電気・電子材料、成型材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジスト用途、などの広範囲の用途に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のフェノール樹脂は芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂、ジシクロペンタジエン及びフェノール類を反応させることによって得られる。本発明のフェノール樹脂を得る反応においては通常触媒を使用する。

【0011】

芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂としては、メシチレン、キシレン、トルエン、ベンゼン、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、その他の各種芳香族炭化水素を、単独もしくは複数の化合物とアルデヒド類を反応させて得られる樹脂が挙げられ、具体的にはメシチレン・ホルムアルデヒド樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、トルエン・ホルムアルデヒド樹脂、ナフタレン・ホルムアルデヒド樹脂などが例示される。これらを単独または2種類以上組み合わせ使用することができる。

10

【0012】

ジシクロペンタジエンの使用量は芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂100gに対して通常0.01~6.0モル、好ましくは0.1~3.0モルである。

【0013】

フェノール類としては特に限定されないが、例えば、フェノール；o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のクレゾール；2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール等のキシレノール；o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール等のエチルフェノール；イソプロピルフェノール；ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール等のブチルフェノール；p-tert-アミルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-クミルフェノール等のアルキルフェノール；フルオロフェノール、クロロフェノール、ブromoフェノール、ヨードフェノール等のハロゲン化フェノール；p-フェニルフェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、ジニトロフェノール、トリニトロフェノール等の1価フェノール置換体；レゾルシン、アルキルレゾルシン、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ハイドロキノン、アルキルハイドロキノン、フロログルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタリン等の多価フェノールなどが挙げられる。これらを単独または2種類以上組み合わせ使用することができる。

20

フェノール類の使用量は芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂100gに対して通常0.01~6.5モル、好ましくは0.1~3.5モルである。

30

【0014】

触媒としては酸性触媒が好ましい。例えば塩酸、硫酸、硝酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、シュウ酸、または、三フッ化ホウ素；三フッ化ホウ素のエーテル錯体、アルキルエーテル錯体、水錯体、アミン錯体、フェノール錯体またはアルコール錯体等の三フッ化ホウ素錯体；三塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド等のアルミニウム化合物；塩化鉄；塩化チタンが挙げられる。これらは単独、もしくは複数使用することもできる。触媒の使用量は芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の使用量に対して通常0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%である。

40

【0015】

本反応は反応熱を抑えるため、触媒の存在下、フェノール類に、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂及びジシクロペンタジエンを滴下する形でおこなってもよい。

【0016】

反応は無溶媒で行なってもよく、溶液で行なってもよい。溶媒を用いる際は特に指定はないが、例えばトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンなどが挙げられる。反応温度は通常20~180、好ましくは20~1

50

20 である。反応時間は通常1分～24時間、好ましくは5分～12時間である。

【0017】

このようにして得られた本発明のフェノール樹脂とエピハロヒドリンとを反応させ、エポキシ化することにより本発明のエポキシ樹脂が得られる。

【0018】

本発明のエポキシ樹脂を得る反応において、エピハロヒドリンとしてはエピクロロヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等が使用でき、本発明においては工業的に入手が容易なエピクロロヒドリンが好ましい。エピハロヒドリンの使用量は本発明のフェノール樹脂の水酸基1モルに対し通常2～20モル、好ましくは4～10モルである。

10

【0019】

上記反応において使用できるアルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、固形物を利用してよく、その水溶液を使用してもよい。水溶液を使用する場合は該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、または常圧下連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、更に分液して水を除去し、エピハロヒドリンを反応系内に連続的に戻す方法でもよい。アルカリ金属水酸化物の使用量はフェノール樹脂の水酸基1モルに対して通常0.9～3.0モルであり、好ましくは1.0～2.5モル、より好ましくは1.1～2.0モルである。

【0020】

反応を促進するためにテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加することが好ましい。4級アンモニウム塩の使用量としてはフェノール樹脂の水酸基1モルに対し通常0.1～15gであり、好ましくは0.2～10gである。

20

【0021】

また、エポキシ化の際に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが反応進行上好ましい。

【0022】

上記アルコール類を使用する場合、その使用量はエピハロヒドリンの使用量に対し通常2～50重量%、好ましくは4～20重量%である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はエピハロヒドリンの使用量に対し通常5～100重量%、好ましくは10～80重量%である。

30

【0023】

反応温度は通常30～90 であり、好ましくは35～80 である。反応時間は通常0.5～10時間であり、好ましくは1～8時間である。

反応終了後、反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下でエピハロヒドリンや溶媒等を除去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、回収したエポキシ樹脂をトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて反応を行ない、閉環を確実なものにすることも出来る。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量は前述のフェノール樹脂の水酸基1モルに対して通常0.01～0.3モル、好ましくは0.05～0.2モルである。反応温度は通常50～120 、反応時間は通常0.5～2時間である。

40

【0024】

反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に加熱減圧下溶剤を留去することにより本発明のエポキシ樹脂が得られる。

【0025】

得られた本発明のエポキシ樹脂は各種樹脂原料、例えばエポキシアクリレートおよびその誘導体、オキサゾリドン系化合物、環状カーボネート化合物等の原料として使用できる。

【0026】

50

以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について記載する。本発明のエポキシ樹脂及び硬化剤を必須成分として含有する。

本発明のフェノール樹脂を含有する、本発明のエポキシ樹脂組成物において、本発明のフェノール樹脂はエポキシ樹脂の硬化剤として作用し、単独でまたは他の硬化剤と併用して使用することが出来る。併用する場合、本発明のフェノール樹脂の全硬化剤中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

#### 【0027】

本発明のエポキシ樹脂組成物が含有できる上記他の硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、カルボン酸系化合物などが挙げられる。使用できる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニル、4,4'-ビス(メトキシメチル)-1,1'-ビフェニル、1,4'-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1,4'-ビス(メトキシメチル)ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラプロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、イミダゾール、トリフルオロボラン-アミン錯体、グアニジン誘導体、テルペンとフェノール類の縮合物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

上記(4)記載の本発明のエポキシ樹脂組成物において、硬化剤としては上記他の硬化剤等を挙げることができる。

#### 【0028】

本発明のエポキシ樹脂を含有する本発明のエポキシ樹脂組成物において、本発明のエポキシ樹脂は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用して使用することが出来る。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。ただし、本発明のエポキシ樹脂をエポキシ樹脂組成物の改質剤として使用する場合は、全エポキシ樹脂中で1~30重量%となる割合で添加する。

#### 【0029】

本発明のエポキシ樹脂と併用しできる他のエポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアルキル型エポキシ樹脂などが挙げられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、チオジフェノール、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズア

10

20

30

40

50

ルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4,4'-ビス(クロルメチル)-1,1'-ビフェニル、4,4'-ビス(メトキシメチル)-1,1'-ビフェニル、1,4-ビス(クロルメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラプロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、アルコール類から誘導されるグリシジルエーテル化物、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等の固形または液状エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

上記(3)記載の本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂としては、上記他のエポキシ樹脂等が挙げられる。

#### 【0030】

本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7~1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

#### 【0031】

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、硬化促進剤を使用しても差し支えない。使用できる硬化促進剤の具体例としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。硬化促進剤を用いる場合は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1~5.0重量部が必要に応じ用いられる。

#### 【0032】

さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じてバインダー樹脂を配合することも出来る。バインダー樹脂としてはブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ-ナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシ-NBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、目的の樹脂成分100重量部に対して通常0.05~50重量部、好ましくは0.05~20重量部が必要に応じて用いられる。

#### 【0033】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて無機充填剤を添加することができる。無機充填剤としては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら無機充填剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物中において0~95重量%を占める量が用いられるが、難燃性、機械性強度から特に50重量%以上が好ましく、70重量%以上が特に好ましい。更に本発明のエポキシ樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂を添加することができる。

#### 【0034】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤並びに必要な硬化促進剤、無機充填材及び配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合してエポキシ樹脂組成物を得、そのエポキシ樹脂組成物を溶融後注型あるいはトランスファー成型機などを用いて成型し、さらに80~200℃で2~10時間加熱すること

10

20

30

40

50

により本発明の硬化物を得ることができる。

【0035】

また本発明のエポキシ樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させ、エポキシ樹脂組成物ワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。

【0036】

また本発明のエポキシ樹脂をフィルム型組成物の改質剤、具体的にはB-ステージにおける柔軟性等を向上させる場合に用いることができる。このようなフィルム型の樹脂組成物を得る場合は、ワニスとした本発明のエポキシ樹脂組成物を剥離フィルム上に塗布し加熱下で溶剤を除去する。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することができる。

【0037】

本発明のエポキシ樹脂硬化物の用途のうち、接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、航空機用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム(ACF)、異方性導電性ペースト(ACP)等の実装用接着剤等が挙げられる。

【0038】

また、本発明のエポキシ樹脂は接着剤としても利用することができる。接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、航空機用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム(ACF)、異方性導電性ペースト(ACP)、非導電性フィルム(NCF)等の実装用接着剤等が挙げられる。

【実施例】

【0039】

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、実施例において、エポキシ当量はJIS K-7236、軟化点はJIS K-7234に準じた方法で測定し、熔融粘度はコーンプレート法での150における粘度である。

【0040】

(実施例1)

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パーズを施しながらフェノール180部と、触媒としてパラトルエンスルホン酸0.45部を加え、80で加熱した。キシレンホルムアルデヒド樹脂(フドー株式会社製、ニカノールG)90部とジシクロペンタジエン67.5部とを相溶させ、滴下漏斗で滴下しながら加えたのち、80で12時間反応させた。GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により反応を追跡し、反応が終了していることを確認し、トリポリリン酸ナトリウム0.9部を加え、その後、メチルイソブチルケトン340部に溶解させ、水洗した後加熱しつつ減圧し、未反応の余剰フェノールとメチルイソブチルケトンを留去し、本発明のフェノール樹脂209部を得た。得られたフェノール樹脂の軟化点は50.4、熔融粘度は0.02Pa・sであった。

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに窒素パーズを施しながら、本発明のフェノール樹脂100部、エピクロルヒドリン121部、ジメチルスルホキシド24部を加え、攪拌下溶解後、45にまで昇温し、フレーク状の水酸化ナトリウム11.2部を

10

20

30

40

50

90分かけて分割添加した。その後、45 で90分反応を行ない、さらに70 で30分反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて130 で減圧下、過剰のエピクロルヒドリン等の溶剤を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン210部を加え溶解し、水洗した。油層を75 まで昇温し、攪拌下で30重量%の水酸化ナトリウム水溶液2.9部とメタノール6部を加え、1時間反応を行なった後、洗浄水が中性になるまで水洗を行ない、得られた溶液を、ロータリーエバポレーターを用いて180 で減圧下にメチルイソブチルケトン等を留去することで本発明のエポキシ樹脂A109部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は399 g / e q、軟化点は46.2、溶融粘度は0.04 Pa・sであった。

#### 【0041】

(比較例1)

実施例1において、ジシクロペンタジエンを0部、パラトルエンスルホン酸を0.09部に変更する以外は同様の方法でエポキシ樹脂の合成を行なった。途中、得られるフェノール樹脂の軟化点は60.7、溶融粘度は0.06 Pa・sであった。このフェノール樹脂100部をエポキシ化することで、エポキシ樹脂B126部を得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は270 g / e q、軟化点は52.5、溶融粘度は0.05 Pa・sであった。

#### 【0042】

実施例2、比較例2

実施例1で得られたエポキシ樹脂A、比較例1で得られたエポキシ樹脂Bを、硬化剤としてフェノールノボラック、酸化促進剤としてトリフェニルホスフィン(北興化学工業株式会社製)、無機充填剤として溶融シリカMSR-2212(株式会社龍森製)、ワックスとしてカルナバ1号(株式会社セラリカNODA製)、カップリング剤としてKBM-303(信越化学工業株式会社製)を表1に示す割合(重量部)で配合し本発明及び比較用のエポキシ樹脂組成物を得た。得られた組成物を、トランスファー成型(175、60秒)により樹脂成型体を得、これをさらに160 で2時間、さらに180 で8時間かけて硬化させた。

#### 【0043】

表1

	実施例2	比較例2
エポキシ樹脂A	100	
エポキシ樹脂B		100
フェノールノボラック	26.2	38.9
トリフェニルホスフィン	2.0	1.0
MSR-2212	651	709
カルナバ1号	2.4	2.6
KBM-303	2.6	2.8

#### 【0044】

このようにして得られた硬化物の難燃性を測定した結果を表2に示す。尚、難燃性試験はUL-94に準拠して、厚み0.8mmの試験片についてトータル燃焼時間を測定した。なお、トータル燃焼時間は、自己消化するまでの時間である。

#### 【0045】

表2

	実施例2	比較例2
(厚み0.8mm)		
トータル燃焼時間(秒)	38(V-0)	60(V-1)

#### 【0046】

本発明のエポキシ樹脂の硬化物は比較例のエポキシ樹脂と比較して、表2に示したように燃焼時間の短い難燃性を有する硬化物を与えることがわかる。本発明のエポキシ樹脂組成物はこの特性を生かすことにより、電気・電子材料分野、特に半導体封止、基板に有用

10

20

30

40

50



である。

---

フロントページの続き

審査官 赤澤 高之

(56)参考文献 特開2005-171188(JP,A)  
特開平05-170850(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G	4/00 - 16/06
C08G	59/00 - 59/72
C08L	61/00 - 61/34
C08L	63/00 - 63/10