

1

明 細 書

リン含有エポキシ樹脂及び該エポキシ樹脂を必須成分とする組成物、硬化物

技術分野

本発明は分子骨格にリン原子を含有するハロゲンフリー難燃性エポキシ樹脂及び、該エポキシ樹脂を必須成分とするエポキシ樹脂組成物、更には該エポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物に関し、電子回路基板に用いられるプリプレグ、銅張り積層板や電子部品に用いられるフィルム材・封止材・成形材・注型材・接着剤・電気絶縁塗料、難燃性の必要な複合材、粉体塗料などに適したエポキシ樹脂を提供する。

背景技術

エポキシ樹脂の難燃化は従来テトラブロモビスフェノールAを原料とした臭素化エポキシ樹脂に代表されるようにハロゲン化により行われていた。しかし、ハロゲン化エポキシ樹脂を用いた場合、硬化物の燃焼時に熱分解反応により毒性の強いハロゲン化物の生成がみられるといった問題があった。これに対して近年リン化合物を利用したハロゲンフリー難燃技術が検討され、特許文献1～特許文献7で開示されているようなリン含有エポキシ樹脂、リン含有フェノール樹脂が提案されている。

特許文献1、特許文献2で開示されているリン含有エポキシ樹脂は接着力が高いもののガラス転移温度に代表される耐熱性が十分では無く、特許文献3で開示されているリン含有エポキシ樹脂はガラス転移温度の改善はあるものの接着力との両立は困難であった。また、特許文献4で開示されているリン含有エポキシ樹脂はキノン化合物を使用することにより高接着力と高耐熱性の向上を図っている。更に、特許文献5では特定の2官能エポキシ樹脂を併用することで高接着力と高耐熱性を更に向上することを図っており、特許文献6で開示されているリン含有エポキシ樹脂に関しても接着力と高耐熱性との向上が検討されている。しかし、ガラス転移温度については更に高

度な要求があり接着力を維持しつつ改良を求められていた。

リン化合物による難燃化手法により得られるリン含有エポキシ樹脂は、高耐熱性と高接着力の両立は難しく耐熱性を高めるため多官能化を行うと接着力が低下してしまい、接着力を高めるためリン化合物の2官能化を行うと耐熱性は低下してしまっていた。これに対して特許文献5では特定の2官能エポキシ樹脂を20%から45%の範囲で使用するることによって高耐熱性と高接着力の更なる向上を提案している。

先行技術文献

特許文献

- 特許文献1 特開平04-11662号公報
- 特許文献2 特開2000-309623号公報
- 特許文献3 特開平11-166035号公報
- 特許文献4 特開平11-279258号公報
- 特許文献5 特許第4588834号
- 特許文献6 特開2001-123049号公報
- 特許文献7 特開2003-040969号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

最近では電子回路基板等において、半田リフロー温度の上昇や長期信頼性確保の為、耐熱性、特にガラス転移温度は、更なる向上が要求されている。本発明は接着力を保持しつつ耐熱性の更なる向上した特性を有するエポキシ樹脂を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

上記の課題を解決するために、本発明者はエポキシ樹脂の中でも特定の分子量分布

3

を持つノボラック型エポキシ樹脂とリン化合物、キノン化合物を用いて得られるリン含有エポキシ樹脂は高い接着力を維持しつつ耐熱性を向上できることを見出し、更には難燃性において良好であることを見出し、本発明を完成した。

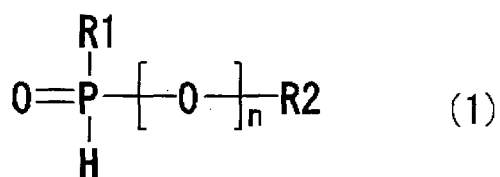
すなわち、本発明の要旨は、

(1) 一般式(1)で示されるリン化合物とキノン化合物とエポキシ樹脂(a)を必須成分として反応して得られるリン含有エポキシ樹脂において、エポキシ樹脂(a)が下記にのべるゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける測定において二核体含有率が15面積%以下、三核体含有率が15面積%～60面積%であり、数平均分子量が350～700である分子量分布を持つノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とするリン含有エポキシ樹脂(A)である。

(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定条件)

東ソー株式会社製 TSK gel G4000HXL、TSK gel G3000HXL、TSK gel G2000HXLを直列に備えたものを使用し、カラム温度は40℃にした。また、溶離液にはテトラヒドロフラン(THF)を用い、1ml/minの流速とし、検出器はRI(示差屈折計)検出器を用いた。測定用試料は、サンプル0.1gを10mlのTHFに溶解した。得られたクロマトグラムにより二核体含有率及び三核体含有率を算出し、標準ポリスチレンによる検量線により数平均分子量を測定する。

[化1]



(式中R1及びR2は炭化水素基を表し、同一であっても異なってもよく、リン原子と共にR1、R2が環状構造をとっても良い。nは0または1を表す。)

(2) 上記(1)記載のリン含有エポキシ樹脂(A)と硬化剤を必須成分とし、リン含有エポキシ樹脂(A)のエポキシ基1当量に対して硬化剤の活性基を0.3当量

4

～ 1. 5 当量を配合してなるリン含有エポキシ樹脂組成物、

(3) 上記 (2) 記載のリン含有エポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物、

(4) 上記 (2) 記載のリン含有エポキシ樹脂組成物を基材に含浸してなるプリプレグ、

(5) 上記 (2) 記載のリン含有エポキシ樹脂組成物を硬化してなる積層板、

(6) 上記 (2) 記載のリン含有エポキシ樹脂組成物を硬化してなる電子回路基板、
である。

発明の効果

本発明は、特定の分子量分布を持つノボラック型エポキシ樹脂とリン化合物とキノン化合物を必須として反応することによって得られるリン含有エポキシ樹脂であり、特定の分子量分布を持つノボラック型エポキシ樹脂を使用することにより、接着力を維持しつつガラス転移温度の高い硬化物物性を示すリン含有エポキシ樹脂が得られるものである。更にエポキシ樹脂の粘度が低く作業性及び基材に対する含浸性においても優れており、難燃性も良好である。

図面の簡単な説明

図 1 は汎用型フェノールノボラック型エポキシ樹脂である YD P N - 6 3 8 のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) チャートを示す。横軸に溶出時間を示し、左縦軸に信号強度を示す。右縦軸に数平均分子量 M を $\log$ で示す。用いた標準物質の数平均分子量の測定値を黒丸でプロットしており検量線としている。A で示すピークが二核体、B で示すピークが三核体を示す。

図 2 は合成例 2 のノボラック型エポキシ樹脂の GPC チャートを示す。A で示すピークが二核体、B で示すピークが三核体を示す。

発明を実施するための形態

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

本発明に用いるエポキシ樹脂（a）は、フェノール類とアルデヒド類の反応生成物であって、特定の分子量分布を有するノボラック樹脂とエピハロヒドリンとを反応して得られる多官能のノボラック型エポキシ樹脂である。使用されるフェノール類としてはフェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、スチレン化フェノール、クミルフェノール、ナフトール、カテコール、レゾルシノール、ナフタレンジオール、ビスフェノールAなどが挙げられ、アルデヒド類としてはホルマリン、ホルムアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、サリチルアルデヒドなどが挙げられる。また、アルデヒド類の代わりにキシリレンジメタノール、キシリレンジクロライド、ビスクロロメチルナフタレン、ビスクロロメチルビフェニルなどを用いたアラルキルフェノール樹脂も本発明ではノボラック樹脂に含む。前述のノボラック樹脂にエピハロヒドリンを用いてエポキシ化することでノボラック型エポキシ樹脂が得られる。

慣用されているノボラック型エポキシ樹脂の具体例としては、エポトートYDPN-638（新日鐵化学株式会社製 フェノールノボラック型エポキシ樹脂）、エピコート152、エピコート154（三菱化学株式会社製 フェノールノボラック型エポキシ樹脂）、エピクロンN-740、エピクロンN-770、エピクロンN-775（DIC株式会社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂）、エポトートYDCN-700シリーズ（新日鐵化学株式会社製 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、エピクロンN-660、エピクロンN-665、エピクロンN-670、エピクロンN-673、エピクロンN-695（DIC株式会社製 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S（日本化薬株式会社製 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、エポトートZX-1071T、ZX-1270、ZX-1342（新日鐵化学株式会社製 アルキルノボラック型エポキシ樹脂）、エポトートZX-1247、GK-5855（新日鐵化学株式会社製 スチ

6

レン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂)、エポトートZX-1142L (新日鐵化学株式会社製 ナフトールノボラック型エポキシ樹脂)、ESN-155、ESN-185V、ESN-175 (新日鐵化学株式会社製 β ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂)、ESN-300シリーズのESN-355、ESN-375 (新日鐵化学株式会社製 ジナフトールアラルキル型エポキシ樹脂)、ESN-400シリーズのESN-475V、ESN-485 (新日鐵化学株式会社製 α ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂) ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらのエポキシ樹脂は本発明における特定の分子量分布を持っていない。

本発明で用いる特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂 (a) を得るにはフェノール類とアルデヒド類のモル比を調整することと、得られたノボラック樹脂から低分子量成分を除去する方法によって得ることが出来る。また、特許文献8、特許文献9に示すような製造方法により得られるノボラック樹脂をエポキシ樹脂化しても良い。

特許文献8 特開2002-194041号公報

特許文献9 特開2007-126683号公報

フェノール類とアルデヒド類のモル比はアルデヒド類1モルに対するフェノール類のモル比で示され1以上の比率で製造されるが、モル比が大きい場合は二核体、三核体が多く生成され、モル比が小さい場合は高分子量体が多く生成し、二核体、三核体は少なくなる。

本発明で用いる特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂 (a) を得るには、得られたノボラック樹脂類から二核体を各種溶媒の溶解性差を利用して除去する方法、アルカリ水溶液に二核体を溶解して除去する方法などによって得ることが出来き、その他の公知の分離方法によっても良い。

分子量を制御したノボラック樹脂に公知のエポキシ化の手法を用いて特定の分子量分布を持つノボラック型エポキシ樹脂を得ることが出来る。あるいは市販のノボラック型エポキシ樹脂から二核体成分を各種方法により除去することによっても特定の分子量分布を持つノボラック型エポキシ樹脂を得ることが出来る。その他公知の分離方

法によっても良い。

本発明で用いる特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂（a）は、二核体含有率が15面積%以下が好ましく、5面積%～12面積%がより好ましい。少量の二核体が含有することで、接着力などの物性を向上することが出来る。三核体含有率は、15面積%～60面積%が好ましく、20面積%～50面積%がより好ましい。三核体の含有率が15面積%未満では耐熱性に劣り易くなり、60面積%を超える場合には接着性に劣るものとなり易い。なお、四核体及び五核体以上の範囲に関しては特に規定するものではないが、三核体と四核体の含有率の合計が30面積%～70面積%が好ましい。三核体と四核体の含有率の合計が30面積%～70面積%の範囲でより難燃性が改善する。五核体以上の含有率は45面積%以下が好ましく、40面積%以下がより好ましい。五核体以上の含有率が45面積%以下ならばより接着力の高い硬化物を得ることができる。数平均分子量は350～700が好ましく、380～600がより好ましい。数平均分子量が700を超える場合は、得られるリン含有エポキシ樹脂（A）の粘度が高くなり、作業性や基材含浸性に悪影響を及ぼす恐れがある。これらの条件により得られるリン含有エポキシ樹脂（A）の難燃性が改善する理由については、得られる硬化物の弾性率が低くなることにより、燃焼時に生成するチャーがより強固となり、より高い断熱効果をもたらすためと考えられるが、検証はされていない。

本発明で用いる一般式（1）で示されるリン化合物は、具体的にはジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジフェニルホスフィン、9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド（HCA 三光株式会社製）、ジメチルホスフィンオキサイド、ジエチルホスフィンオキサイド、ジブチルホスフィンオキサイド、ジフェニルホスフィンオキサイド、1，4-シクロオクチレンホスフィンオキサイド、1，5-シクロオクチレンホスフィンオキサイド（CPHO 日本化学工業株式会社製）等が挙げられる。これらのリン化合物は単独でも2種類以上混合して使用しても良く、これらに限定されるものではない。

8

本発明におけるキノン化合物とはベンゾキノン、ナフトキノン、トルキノン、アントラキノン及びこれらの異性体、炭化水素基の置換基を持ったもの等が挙げられ、単独で使用しても2種類以上混合して使用しても良く、これらに限定されるものではない。一般式(1)で示されるリン化合物とキノン化合物とのモル比率は、リン化合物：キノン化合物＝1：1以下が好ましく、1：0.99～0.2がより好ましく、1：0.98～0.40が望ましい。キノン化合物が過剰になると未反応成分としてリン含有エポキシ樹脂(A)に残存するために物性低下につながり易く、0.2より低い場合には耐熱性、難燃性に悪影響を及ぼす恐れがある。また、リン化合物とキノン化合物を反応後、精製により反応成分のみを取り出したものを使用しても良い。

本発明のリン含有エポキシ樹脂(A)は、一般式(1)で示されるリン化合物とキノン化合物と特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂(a)を必須として反応して得られるが、本発明の作用効果に影響が無い範囲において更に、その他の公知慣用のエポキシ樹脂類や変性剤を使用することができる。

一般式(1)で示されるリン化合物とキノン化合物と特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂(a)との反応は公知の方法で行われる。リン化合物とキノン化合物を反応後更にエポキシ樹脂(a)と反応する方法、リン化合物とキノン化合物をエポキシ樹脂(a)中で反応した後に、更にエポキシ樹脂(a)と反応する方法、あらかじめリン化合物とキノン化合物を反応したものを得ておき、エポキシ樹脂(a)と反応する方法等があるが本発明においては反応手順は特に限定されない。

反応温度は間接法エポキシ樹脂の合成に通常設定されている温度で良く、100℃～250℃、好ましくは120℃～200℃である。

反応には時間短縮や反応温度低減の為、触媒を使用しても良い。使用できる触媒は特に制限は無く、間接法エポキシ樹脂の合成に通常使用されているものが使用できる。例えば、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン類、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、トリフェニルホスフィン、トリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン等のホスフィン類、エチルトリフェニルホスホニウ

ムブロマイド等のホスホニウム塩類、2メチルイミダゾール、2エチル4メチルイミダゾール等のイミダゾール類等各種触媒が使用可能であり、単独で用いても2種類以上併用してもよく、これらに限定されるものではない。また、分割して数回に分けて使用しても良い。

触媒量は特に限定されないが、エポキシ樹脂(a)や併用できるその他の公知慣用のエポキシ樹脂類の合計重量に対して5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下である。触媒量が多いと場合によってはエポキシ基の自己重合反応が進行するため、樹脂粘度が高くなり好ましくない。

一般式(1)で示されるリン化合物とキノン化合物と特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂(a)を反応する際に、必要に応じて本発明の特性を損なわない範囲で各種エポキシ樹脂変性剤を併用しても良い。変性剤としてはビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、テトラブチルビスフェノールA、ハイドロキノ、メチルハイドロキノ、ジメチルハイドロキノ、ジブチルハイドロキノ、レゾルシン、メチルレゾルシン、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシスチルベン類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、フェノールアラキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、テルペンフェノール樹脂、重質油変性フェノール樹脂、臭素化フェノールノボラック樹脂などの種々のフェノール類や、種々のフェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキサールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂や、アニリン、フェニレンジアミン、トリイジン、キシリジン、ジエチルトルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエタン、ジアミノジフェニルプロパン、ジアミノジフェニルケトン、ジアミノジフェニルスルフィド、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(アミノフェニル)フルオレン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノベンズアニリド、ジアミノビフェニル、ジメチルジアミノビフェ

ニル、ビフェニルテトラアミン、ビスアミノフェニルアントラセン、ビスアミノフェノキシベンゼン、ビスアミノフェノキシフェニルエーテル、ビスアミノフェノキシビフェニル、ビスアミノフェノキシフェニルスルホン、ビスアミノフェノキシフェニルプロパン、ジアミノナフタレン等のアミン化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではなく2種類以上併用しても良い。

一般式(1)で示されるリン化合物とキノン化合物と特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂(a)を反応する際に、必要に応じてその他の各種エポキシ樹脂類を本発明の特性を損なわない程度に併用することもできる。併用できるエポキシ樹脂類としては、具体的にはエポトート YDC-1312、ZX-1027(新日鐵化学株式会社製 ハイドロキノン型エポキシ樹脂)、YX-4000(三菱化学株式会社製) ZX-1251(新日鐵化学株式会社製 ビフェノール型エポキシ樹脂)、エポトート YD-127、エポトート YD-128、エポトート YD-8125、エポトート YD-825GS、エポトート YD-011、エポトート YD-900、エポトート YD-901(新日鐵化学株式会社製 BPA型エポキシ樹脂)、エポトート YDF-170、エポトート YDF-8170、エポトート YDF-870GS、エポトート YDF-2001(新日鐵化学株式会社製 BPF型エポキシ樹脂)、エポトート YDPN-638(新日鐵化学株式会社製 フェノールノボラック型エポキシ樹脂)、エポトート YDCN-701(新日鐵化学株式会社製 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、ZX-1201(新日鐵化学株式会社製 ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂)、NC-3000(日本化薬株式会社製 ビフェニルアラルキルフェノール型エポキシ樹脂)、EPPN-501H、EPPN-502H(日本化薬株式会社製 多官能エポキシ樹脂) ZX-1355(新日鐵化学株式会社製 ナフタレンジオール型エポキシ樹脂)、ESN-155、ESN-185V、ESN-175(新日鐵化学株式会社製 βナフトールアラルキル型エポキシ樹脂)、ESN-355、ESN-375(新日鐵化学株式会社製 ジナフトールアラルキル型エポキシ樹脂)、ESN-475V、ESN-485(新日鐵化学株式会社製 αナフトールアラ

11

ルキル型エポキシ樹脂)等の多価フェノール樹脂等のフェノール化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、エポトート YH-434、エポトート YH-434GS (新日鐵化学株式会社製 ジアミノジフェニルメタンテトラグリシジルエーテル)等のアミン化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、YD-171 (新日鐵化学株式会社製 ダイマー酸型エポキシ樹脂)等のカルボン酸類と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ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く2種類以上併用しても良い。

一般式(1)で示されるリン化合物とキノン化合物と特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂(a)を反応する際に、必要に応じて不活性溶媒を使用しても良い。具体的にはヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ジメチルブタン、ペンテン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の各種炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、アミルフェニルエーテル、エチルベンジルエーテル、ジオキサン、メチルフラン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、セロソルブアセテート、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が使用できるが、これらに限定されるものではなく、2種類以上混合して使用しても良い。

本発明のリン含有エポキシ樹脂(A)は硬化剤を配合することにより、硬化性のリン含有エポキシ樹脂組成物とすることが出来る。硬化剤としては各種フェノール樹脂類や酸無水物類、アミン類、ヒドラジッド類、酸性ポリエステル類等の通常使用されるエポキシ樹脂用硬化剤を使用することができ、これらの硬化剤は1種類だけ使用しても2種類以上使用しても良い。これらのうち、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に含有する硬化剤としてはジシアンジアミドまたはフェノール系硬化剤が特に好ましい。本発明の硬化性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

12

官能基であるエポキシ基 1 当量に対して硬化剤の官能基 0.4 ~ 2.0 当量が好ましく、0.5 ~ 1.5 当量がより好ましく、特に好ましくは 0.5 ~ 1.0 当量である。エポキシ基 1 当量に対して硬化剤が 0.4 当量に満たない場合、あるいは 2.0 当量を超える場合は硬化が不完全になり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に用いることが出来るフェノール系硬化剤の具体例としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール C、ビスフェノール K、ビスフェノール Z、ビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール A、テトラメチルビスフェノール F、テトラメチルビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール Z、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のビスフェノール類、また、カテコール、レゾルシン、メチルレゾルシン、ハイドロキノン、モノメチルハイドロキノン、ジメチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、モノ-tert-ブチルハイドロキノン、ジ-tert-ブチルハイドロキノン等ジヒドロキシベンゼン類、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン、トリヒドロキシナフタレン等ヒドロキシナフタレン類、フェノールノボラック樹脂、DC-5 (新日鐵化学株式会社製 クレゾールノボラック樹脂)、ナフトールノボラック樹脂などのフェノール類及び／又はナフトール類とアルデヒド類との縮合物、SN-160、SN-395、SN-485 (新日鐵化学株式会社製)等のフェノール類及び／又はナフトール類とキシリレングリコールとの縮合物、フェノール類及び／又はナフトール類とイソプロペニルアセトフェノンとの縮合物、フェノール類及び／又はナフトール類とジシクロペンタジエンとの反応物、フェノール類及び／又はナフトール類とビフェニル系縮合剤との縮合物等のフェノール化合物等が例示される。

上記の、フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、ブチルメチルフェノール、トリメチルフェノール、フェニルフェノール等が挙げられ、ナフトール類としては、1-ナフトール、2-ナフトール等が挙げられる。

アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロルアルデヒド、ブロムアルデヒド、グリオキザール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、セバシンアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、サリチルアルデヒド、フタルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド等が例示される。ビフェニル系縮合剤としてビス（メチロール）ビフェニル、ビス（メトキシメチル）ビフェニル、ビス（エトキシメチル）ビフェニル、ビス（クロロメチル）ビフェニル等が例示される。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に用いることが出来るその他の公知慣用の硬化剤としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、メチルナジック酸等の酸無水物類、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタキシレンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン、ジアミノジフェニルエーテル、ジシアンジアミド、ダイマー酸等の酸類とポリアミン類との縮合物であるポリアミドアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。

更には、エポキシ基の重合を引き起こして硬化せしめる硬化剤としてトリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラフェニルホスフォニウムブロマイド等のホスホニウム塩、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びそれらとトリメリット酸、イソシアヌル酸、硼素等との塩であるイミダゾール塩類、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）フェノール等のアミン類、トリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類、ジアザビシクロ化合物及びそれらとフェノール類、フェノールノボラック樹脂類等との塩類3フッ化硼素とアミン類、エーテル化合物等との錯化合物、芳香族ホスホニウム又はヨードニウム塩などが例示できる。これら硬化剤は、単独でも良いし、2種類以上を併用しても良い。

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用されるその他の公知慣用のエポキシ樹脂硬化剤の配合割合は、エポキシ基 1 当量当たり硬化剤の官能基が 0.5 ～ 1.5 当量好ましくは 0.8 ～ 1.2 当量の割合である。また、エポキシ基の重合を引き起こし硬化せしめる硬化剤の配合割合はエポキシ樹脂 100 質量部に対して 0.1 ～ 10 質量部、より好ましくは、0.2 ～ 5 質量部である。

本発明のリン含有エポキシ樹脂 (A) を含んでなる難燃性エポキシ樹脂組成物には、粘度調整用として有機溶剤も用いることができる。用いることが出来る有機溶剤としては、特に規定するものではないが、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等が挙げられ、これらの溶剤のうちの一又は複数種を混合したものを、エポキシ樹脂濃度として 20 ～ 90 質量%の範囲で配合することができる。

本発明組成物には必要に応じて硬化促進剤を使用することができる。使用できる硬化促進剤の例としては 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などのイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(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、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィントリフェニルボランなどのホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物が挙げられる。硬化促進剤は本発明のエポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分 100 質量部に対して 0.02 ～ 5.0 質量部が必要に応じて用いられる。硬化促進剤を用いることにより、硬化温度を下げたり、硬化時間を短縮することが出来る。

本発明組成物には必要に応じてフィラーを用いることが出来る。具体的には水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、タルク、焼成タルク、クレー、カオリン、ベーマイト、酸化チタン、ガラス粉末、シリカバルーン等の無機フィラーが挙げられるが、顔料等を配合しても良い。一般的無機充填材を用いる理由として、耐衝撃性の向上が挙げられる。また、水酸化アルミ、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物を用いた

場合、難燃助剤として作用し、リン含有率が少なくても難燃性を確保することが出来る。特に配合量が10質量%以上でないと、耐衝撃性の効果は少ない。しかしながら、配合量が150質量%を越えると積層板用途として必要な項目である接着性が低下する。また、ガラス繊維、パルプ繊維、合成繊維、セラミック繊維等の繊維質充填材や微粒子ゴム、熱可塑性エラストマーなどの有機充填材を上記樹脂組成物に含有することもできる。

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化することによってエポキシ樹脂硬化物を得ることが出来る。硬化の際には例えば樹脂シート、樹脂付き銅箔、プリプレグなどの形態とし、積層して加熱加圧硬化することで積層板としてのリン含有エポキシ樹脂硬化物を得ることが出来る。

本発明のリン含有エポキシ樹脂（A）を用いたリン含有エポキシ樹脂組成物を作成し、加熱硬化により積層板のリン含有エポキシ樹脂硬化物を評価した結果、リン化合物とキノン化合物と特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂（a）を反応したリン含有エポキシ樹脂（A）は、従来公知のリン化合物とエポキシ樹脂類から得られるリン含有エポキシ樹脂と比較して低粘度で作業性が良いだけでなく、高い耐熱性と高い接着性を併せ持つことが可能であり、更には難燃性をも改良出来た。

実施例

実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。特に断りがない限り「部」は質量部を表し、「%」は質量%を表す。測定方法はそれぞれ以下の方法により測定した。

測定方法を以下に示す。

エポキシ当量：JIS K7236に準じた。

二核体含有率、三核体含有率、四核体含有率、五核体以上含有率、数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、及び分散度（ M_w/M_n ）：ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて分子量分布を測定し、二核体含有率、三核体含有率、四核体

16

含有率、五核体以上含有率はピークの面積%から、数平均分子量、重量平均分子量、分散度は標準の単分散ポリスチレン（東ソー株式会社製 A-500, A-1000, A-2500, A-5000, F-1, F-2, F-4, F-10, F-20, F-40）より求めた検量線より換算した。具体的には、本体（東ソー株式会社製 HLC-8220GPC）にカラム（東ソー株式会社製 TSKgel G4000HXL、TSKgel G3000HXL、TSKgel G2000HXL）を直列に備えたものを使用し、カラム温度は40℃にした。また、溶離液にはテトラヒドロフランを用い、1ml/minの流速とし、検出器はRI（示差屈折計）検出器を用いた。

リン含有率：試料に硫酸、塩酸、過塩素酸を加え、加熱して湿式灰化し、全てのリン原子をオルトリン酸とした。硫酸酸性溶液中でメタバナジン酸塩及びモリブデン酸塩を反応させ、生じたリンバナードモリブデン酸錯体の420nmにおける吸光度を測定し、予めリン酸二水素カリウムを用いて作成した検量線により、求めたリン原子含有率を%で表した。積層板のリン含有率は、積層板の樹脂成分に対する含有率として表した。

銅箔剥離強さ及び層間接着力：JIS C 6481に準じて測定し、層間接着力は7層めと8層めの間で引き剥がし測定した。

燃焼性：UL94（Underwriters Laboratories Inc. の安全認証規格）に準じた。5本の試験片について試験を行い、1回目と2回目の接炎（5本それぞれ2回ずつで計10回の接炎）後の有炎燃焼持続時間の合計時間を秒で表した。

ガラス転移温度DSC：示差走査熱量測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 EXSTAR6000 DSC6200）にて10℃/分の昇温条件で測定を行った時のDSC外挿値の温度で表した。

ガラス転移温度TMA：熱機械分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 EXSTAR6000 TMA/SS120U）にて5℃/分の昇温条件で測定を行った時のTMA外挿値の温度で表した。

実施例及び比較例に使用したエポキシ樹脂を次に示す。

エポトートYDPN-638（新日鐵化学株式会社製 汎用型フェノールノボラック型エポキシ樹脂、二核体含有率22面積%、三核体含有率15面積%、三核体及び四核体含有率の合計が25面積%、五核体以上含有率53面積%、数平均分子量528、重量平均分子量1127、分散度2.13、エポキシ当量176 g/e q）（図1参照）

エポトートYDF-170（新日鐵化学株式会社製 ビスフェノールF型エポキシ樹脂 エポキシ当量170 g/e q）

合成例1（フェノールノボラック樹脂の合成）

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコに、フェノール 2500部、シュウ酸二水和物 7.5部を仕込み、窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、加熱を行って昇温した。37.4%ホルマリン 474.1部を80℃で滴下を開始し、30分で滴下を終了した。更に反応温度を92℃に保ち3時間反応を行った。昇温を行い反応生成水を系外に除去しながら110℃まで昇温した。残存フェノールを160℃にて減圧下回収を行い、フェノールノボラック樹脂を得た。更に温度を上げて二核体の一部を回収した。得られたフェノールノボラック樹脂の二核体含有率及び三核体含有率はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定でそれぞれ10面積%及び38面積%であった。

合成例2（フェノールノボラック型エポキシ樹脂の合成）

合成例1と同様な装置に、合成例1のフェノールノボラック樹脂 665.8部、エピクロロヒドリン 2110.8部、水 17部を仕込み、攪拌しながら50℃まで昇温した。49%水酸化ナトリウム水溶液 14.2部を仕込み3時間反応を行った。64℃まで昇温し、水の還流が起きる程度に減圧を引き、49%水酸化ナトリウム水溶液 457.7部を3時間かけて滴下し反応をおこなった。温度を70℃まで上げ脱水を行い、温度を135℃として残存するエピクロロヒドリンを回収した。常

18

圧に戻し、MIBK 1232部を加えて溶解した。イオン交換水1200部を加え、攪拌静置して副生した食塩を水に溶解して除去した。次に49%水酸化ナトリウム水溶液 37.4部を仕込み80℃で90分間攪拌反応して精製反応を行った。MIBKを追加、水洗を数回行いイオン性不純物を除去した。溶剤を回収し、ノボラック型エポキシ樹脂を得た。二核体含有率9面積%、三核体含有率36面積%、三核体及び四核体含有率の合計が53面積%、五核体以上含有率38面積%、数平均分子量513、重量平均分子量713、分散度1.39、エポキシ当量174 g/eqであった。

(図2参照)

実施例1

合成例1と同様な装置にHCA（三光株式会社製 9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド リン含有率14.2%）127部、トルエン270部を仕込み、加熱して溶解した。次に1,4-ナフトキノン（東京化成工業株式会社製 純度98%以上）70部を発熱に注意しながら仕込み、90℃以下に温度を保ち、30分保持した。更に徐々に温度を上げて還流温度で2時間保持した。トルエンを一部回収後、合成例2のフェノールノボラック型エポキシ樹脂 804部を仕込み、窒素ガスを導入しながら攪拌を行い130℃まで昇温した。トリフェニルホスフィンに触媒として0.20部を添加して160℃で3時間反応を行った。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は276 g/eq、リン含有率は1.8%であった。結果を表1にまとめる。

実施例2

HCA 141部、1,4-ナフトキノン 77部、合成例2のフェノールノボラック型エポキシ樹脂 782部、トリフェニルホスフィン 0.22部とした以外は実施例1と同様な操作を行なった。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は294 g/eq、リン含有率は2.0%であった。結果を表1にまとめる。

実施例3

HCA 155部、1,4-ナフトキノン 85部、合成例2のフェノールノボラック型エポキシ樹脂 760部、トリフェニルホスフィン 0.24部とした以外は実施例1と同様な操作を行なった。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は317 g/e q、リン含有率は2.2%であった。結果を表1にまとめる。

実施例4

HCA 141部、1,4-ナフトキノン 83部、合成例2のフェノールノボラック型エポキシ樹脂 726部、トリフェニルホスフィン 0.22部とし、更にYDF-170B 50部をフェノールノボラック型エポキシ樹脂と同時に配合した以外は実施例1と同様な操作を行なった。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は297 g/e q、リン含有率は2.0%であった。結果を表1にまとめる。

実施例5

HCA 155部、1,4-ナフトキノン 57部、合成例2のフェノールノボラック型エポキシ樹脂 638部、トリフェニルホスフィン 0.21部とし、更にYDF-170 150部をフェノールノボラック型エポキシ樹脂と同時に配合した以外は実施例1と同様な操作を行なった。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は286 g/e q、リン含有率は2.2%であった。結果を表1にまとめる。

実施例6

HCA 155部、1,4-ナフトキノン 34部、合成例2のフェノールノボラック型エポキシ樹脂 777部、トリフェニルホスフィン 0.19部とし、更にBRG-555（昭和電工株式会社製フェノールノボラック樹脂）34部をフェノールノボラック型エポキシ樹脂と同時に配合した以外は実施例1と同様な操作を行なった。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は310 g/e q、リン含有率は2.2%であった。結果を表1にまとめる。

実施例7

HCA 155部、1,4-ナフトキノン 23部、合成例2のフェノールノボラック型エポキシ樹脂 779部、トリフェニルホスフィン 0.18部とし、更にB

R G - 5 5 5 4 3 部をフェノールノボラック型エポキシ樹脂と同時に配合した以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 3 1 0 g / e q、リン含有率は 2 . 2 % であった。結果を表 1 にまとめる。

[表 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
HCA	127	141	155	141	155	155	155	176	176	141	155
1,4-ナフトキノン	70	77	85	83	57	34	23			77	80
キノ/DOPO(モル比)	0.75	0.75	0.75	0.8	0.5	0.3	0.2			0.75	0.7
トルエン	270	300	329	300	329	329	329			300	329
YDF-170				50	150						300
YDPN-638								824		782	465
合成例2のエポキシ樹脂	804	782	760	726	638	777	779		824		
BRG-555						34	43				
トリフェニルホスフィン	0.20	0.22	0.24	0.22	0.21	0.19	0.18	0.18	0.18	0.22	0.24
エポキシ当量(g/eq)	276	294	317	297	286	310	310	263	266	303	311
リン含有率(%)	1.8	2.0	2.2	2.0	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5	2.0	2.2
不揮発分(%)	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
粘度(mPa·s)	2470	3420	4180	2580	800	540	600	2310	1830	7060	1860

比較例 1

合成例 1 と同様な装置に YDPN-638 824 部、HCA 176 部を仕込み、窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、加熱を行って昇温した。130℃にてトリフェニルホスフィンに触媒として 0.18 部を添加して 160℃で 3 時間反応を行った。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 263 g/eq、リン含有率は 2.5%であった。結果を表 1 にまとめる。

比較例 2

合成例 2 のフェノールノボラック型エポキシ樹脂 824 部、HCA 176 部とした以外は比較例 1 と同様な操作を行なった。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 266 g/eq、リン含有率は 2.5%であった。結果を表 1 にまとめる。

比較例 3

HCA 141 部、1,4-ナフトキノ 77 部、YDPN-638 782 部、トリフェニルホスフィン 0.22 部とした以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 303 g/eq、リン含有率は 2.0%であった。結果を表 1 にまとめる。

比較例 4

HCA 155 部、1,4-ナフトキノ 80 部、YDPN-638 465 部、トリフェニルホスフィン 0.23 部とし、更に YDF-170 を 300 部をフェノールノボラック型エポキシ樹脂と同時に配合した以外は実施例 1 と同様な操作を行なった。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 311 g/eq、リン含有率は 2.2%であった。結果を表 1 にまとめる。

実施例 8～実施例 14 及び比較例 5～比較例 8

実施例 1～実施例 7、比較例 1～比較例 4 のエポキシ樹脂と、硬化剤としてジシアニジアミドを表 2 の処方で配合し、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミドで調整した混合溶剤に溶解してエポキシ樹脂組成物ワニスを得た。

得られた樹脂組成物ワニスを手スクロスWEA 7628 XS13（日東紡績株式会社製 0.18mm厚）に含浸した。含浸した手スクロスを150℃の熱風循環炉で乾燥を行い、プリプレグを得た。得られたプリプレグ8枚を重ね、上下に銅箔（三井金属鉱業株式会社製 3EC）を重ね、130℃×15分及び170℃×20kg/cm²×70分間加熱、加圧を行い積層板を得た。積層板のTMA、DSC、DMSによるガラス転移温度、銅箔剥離強さ、層間接着力、難燃性試験の結果を表2にまとめる。

[表2]

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
実施例1のエポキシ樹脂	100										
実施例2のエポキシ樹脂		100									
実施例3のエポキシ樹脂			100								
実施例4のエポキシ樹脂				100							
実施例5のエポキシ樹脂					100						
実施例6のエポキシ樹脂						100					
実施例7のエポキシ樹脂							100				
比較例1のエポキシ樹脂								100			
比較例2のエポキシ樹脂									100		
比較例3のエポキシ樹脂										100	
比較例4のエポキシ樹脂											100
DICY	3.80	3.57	3.31	3.54	3.67	3.41	3.44	3.99	3.95	3.47	3.38
2E4MZ								0.40	0.70		
リン含有率	1.7	1.9	2.1	1.9	2.1	2.1	2.1	2.4	2.4	1.9	2.1
難燃性 UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0
難燃性 残炎時間(秒)	45	30	22	42	30	45	49	43	21	108	34
銅箔剥離強さ(kN/m)	1.7	1.7	1.6	1.7	1.8	1.6	1.6	1.2	1.4	1.6	1.5
層間接着力(kN/m)	0.9	1.0	0.9	1.1	1.1	0.9	0.9	0.7	0.8	0.7	1.0
ガラス転移温度(DSC °C)	174	174	175	173	155	151	145	148	146	177	155
ガラス転移温度(TMA °C)	167	167	168	164	150	137	131	143	140	167	151
ガラス転移温度(DMS °C)	179	181	176	176	163	163	153	158	155	179	162

表 1、表 2 で示したように一般式 (1) で示されるリン化合物とキノン化合物と特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂 (a) を反応して得られるリン含有エポキシ樹脂 (A) は、キノン化合物を反応しないエポキシ樹脂や特定の分子量分布を持たないフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用いた場合よりも低粘度でガラス転移温度、接着力が高くなお且つ低いリン含有率で難燃性が得られている。

産業上の利用可能性

本発明は、特定のリン化合物とキノン化合物と特定の分子量分布を持つエポキシ樹脂 (a) を必須として反応して得られるリン含有エポキシ樹脂 (A) であって難燃性、耐熱性、接着性に優れた電子回路基板用のエポキシ樹脂として利用することが出来る。

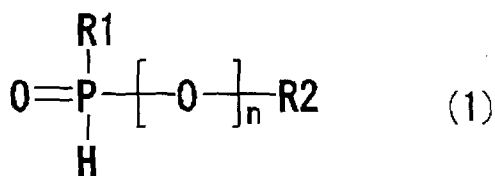
請 求 の 範 囲

1. 一般式(1)で示されるリン化合物とキノン化合物とエポキシ樹脂(a)を必須成分として反応して得られるリン含有エポキシ樹脂において、エポキシ樹脂(a)がゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける測定において二核体含有率が15面積%以下、三核体含有率が15面積%～60面積%であり、数平均分子量が350～700である分子量分布を持つノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とするリン含有エポキシ樹脂(A)。

(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定条件)

東ソー株式会社製 TSK gel G4000HXL、TSK gel G3000HXL、TSK gel G2000HXLを直列に備えたものを使用し、カラム温度は40℃にした。また、溶離液にはテトラヒドロフランを用い、1ml/minの流速とし、検出器はRI(示差屈折計)検出器を用いた。測定試料はサンプル0.1gを10mlのTHFに溶解した。得られたクロマトグラムにより二核体含有率及び三核体含有率を算出し、標準ポリスチレンによる検量線により数平均分子量を測定する。

[化1]



(式中R1及びR2は炭化水素基を表し、同一であっても異なってもよく、リン原子と共にR1、R2が環状構造をとっても良い。nは0または1を表す。)

2. 請求項1記載のリン含有エポキシ樹脂(A)と硬化剤を必須成分とし、リン含有エポキシ樹脂(A)のエポキシ基1当量に対して硬化剤の活性基を0.3当量～1.5当量を配合してなるリン含有エポキシ樹脂組成物。
3. 請求項2記載のリン含有エポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物。
4. 請求項2記載のリン含有エポキシ樹脂組成物を基材に含浸してなるプリプレグ。
5. 請求項2記載のリン含有エポキシ樹脂組成物を硬化してなる積層板。

6. 請求項 2 記載のリン含有エポキシ樹脂組成物を硬化してなる電子回路基板。