

-1-

明 細 書

ハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物、並びにそれを含有するプリプレグ及び積層板

技術分野

本発明は、エポキシ樹脂組成物、並びにそれを含有するプリプレグ及び積層板に係り、特に、ハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物、このエポキシ樹脂組成物を含有するプリプレグ、並びにこれらプリプレグを用いて製造された積層板、銅張積層板及びプリント配線板に関する。

背景技術

近年、世界的な環境問題、人体に対する安全性についての関心の高まりとともに、電気・電子製品については、難燃性という要求に加えて、より少ない有害性、より高い安全性という要求が増大している。すなわち、電気・電子製品は、単に燃えにくいだけでなく、有害性ガスや発煙の発生が少ないことが要望されている。従来、電気・電子部品を搭載するプリント配線板は、通常ガラスエポキシからなる基板を有するが、そこに使用されているエポキシ樹脂としては、難燃剤として作用する臭素を含有する臭素化エポキシ、特にテトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が一般に使用されている。

このような臭素化エポキシ樹脂は、良好な難燃性を有するものの、燃焼時に有害なハロゲン化水素（臭化水素）ガスを

-2-

発生するため、その使用が抑制されつつある。そのため、通常のエポキシ樹脂に非ハロゲン系難燃剤、例えば、窒素化合物、リン化合物、無機化合物等を配合した組成物が開発されている（例えば、英国特許第1, 112, 139号、日本国特開平2-269730号参照）。しかしながら、これら難燃付与性添加剤は、エポキシ樹脂の硬化に悪影響を及ぼしたり、硬化組成物の耐湿性を低下させたり、あるいは組成物のガラスクロスへの含浸性を低下させる等の問題がある。

したがって、本発明は、ハロゲンを含まずに良好な難燃性を示すとともに、上記従来技術の欠点を解消したエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、そのようなエポキシ樹脂で含浸されたプリプレグ、並びにこれらプリプレグを用いて製造された積層板、銅張積層板及びプリント配線板を提供することも目的とする。

発明の開示

本発明は、第1の態様において、(A)ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B)ノボラック型エポキシ樹脂、(D)硬化促進剤、及び(E)無機充填剤を混合した組成物中に、難燃性を当該組成物に付与するために硬化剤として(C)窒素原子を含有するフェノール樹脂を配合したハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

窒素原子含有フェノール樹脂は、アミノフェノール樹脂であってもよいが、本発明の好ましい態様においては、フェノール化合物とグアナミン化合物とアルデヒド化合物との共縮

-3-

合樹脂である。

本発明は、第2の態様において、(A)ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B)ノボラック型エポキシ樹脂、(D)硬化促進剤、及び(E)無機充填剤を混合した組成物中に、難燃性を当該組成物に付与するために硬化剤として(C)リン原子及び窒素原子を含有するフェノール樹脂を配合したハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

リン原子及び窒素原子を含有するフェノール樹脂は、好ましくは、フェノール化合物、グアナミン化合物、アルデヒド化合物及び反応型リン酸エステルの反応生成物である。

本発明は、第3の態様において、(A)ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B)ノボラック型エポキシ樹脂、(C-1)反応型リン酸エステル、(C-2)フェノール化合物とグアナミン化合物とアルデヒド化合物との共縮合樹脂、(D)硬化促進剤、及び(E)無機充填剤を包含するハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明は、さらに、上記本発明ハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物で含浸されたプリプレグ及びこれらプリプレグを用いて製造された積層板、銅張積層板、及びプリント配線板をも提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分(A)として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を含有する。ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、当該技術分野において周知のように、ビ

-4-

スフェノールAとエピクロロヒドリン等との反応生成物である。本発明において使用するビスフェノールA型エポキシ樹脂は、通常、170以上のエポキシ当量を有する。エポキシ当量が1000を超えると、得られる組成物のガラスクロス中への含浸性が低下するので好ましくない。このようなビスフェノールA型エポキシ樹脂は、市販されており、例えば、エピコート (EPIKOTE) シリーズとして日本国の油化シェル社から、またアラルダイト (ARALDITE) シリーズとしてチバーガイギー社から入手できる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物の成分 (B) は、ノボラック型エポキシ樹脂である。当該技術分野で周知のように、ノボラック型エポキシ樹脂は、ノボラック樹脂にエピクロロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂であり、ノボラック樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドを酸性触媒で縮合させて得られる樹脂である。ホルムアルデヒドとの反応によりノボラック樹脂を生成するフェノール類としては、フェノール、クレゾール、ビスフェノールA等が使用できる。本発明で使用するノボラック型エポキシ樹脂は、70℃ないし130℃の軟化点を有することが好ましく、80℃ないし100℃の軟化点を有することがさらに好ましい。そのようなノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、日本国の東都化成社や大日本インキ化学工業社から市販されている。ノボラック型エポキシ樹脂は、単独で、又は2種以上組み合わせて用いる

-5-

ことができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、難燃性を組成物に付与するために、硬化剤として、(C)分子中に窒素原子を含有するフェノール樹脂を含む。いうまでもなく、フェノール樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒド等のアルデヒドとの反応生成物である。窒素原子含有フェノール樹脂に含まれる窒素は、当該フェノール樹脂のいずれに存在していてもよい。例えば、その窒素は、フェノール環に置換したアミノ基により提供されてもよい。例えば、窒素原子含有フェノール樹脂としては、アミノフェノール樹脂も含まれる。

しかしながら、本発明の好ましい態様において、窒素原子含有フェノール樹脂は、フェノール化合物とグアナミン化合物とアルデヒド化合物との共縮合樹脂である。

そのような共縮合樹脂は、フェノール化合物、アルデヒド化合物及びグアナミン化合物を酸触媒（例えば、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸）の存在下で反応させることによって製造することができる。その場合、アルデヒド化合物とフェノール化合物とのモル比は、1.0未満、好ましくは0.5ないし1.0未満であり、かつグアナミン化合物の1級アミノ基（ $-NH_2$ ）1つに対して1モルのアルデヒド化合物（例えば、メラミン1モルに対し、ホルムアルデヒド3モル、ベンゾグアナミン1モルに対しホルムアルデヒド2モル）を用いることが好ましい。

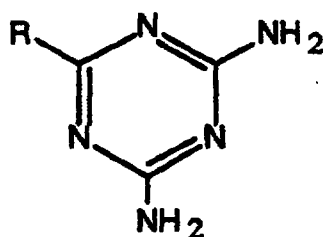
使用するフェノール化合物としては、フェノール、レゾルシン、アルキルフェノール（クレゾール、キシレノール等）

-6-

を例示することができる。

アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒドが特に好ましい。

グアナミン化合物は、式



(ここで、Rは、アミノ基、フェニル基、又はメチル基等のアルキル基を表わす)で示すことができる。グアナミン化合物の例を挙げると、メラミン、ベンゾグアナミン、メチルグアナミン等である。グアナミン化合物は、単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

さて、硬化剤として上記窒素原子含有フェノール樹脂を用いた場合、難燃性の点では、以後述べる充填剤との相互作用により十分な効果が得られる。しかし、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いてガラスエポキシ銅張積層板、ひいてはプリント配線板を製造する場合、その耐トラッキング性をより向上させるためには、硬化剤として、分子中に窒素原子及びリン原子を含有するフェノール樹脂を用いることが好ましい。

そのようなリン原子及び窒素原子を含有するフェノール樹脂は、上記フェノール化合物、グアナミン化合物、アルデヒド化合物及び反応型リン酸エステルから製造することができる。

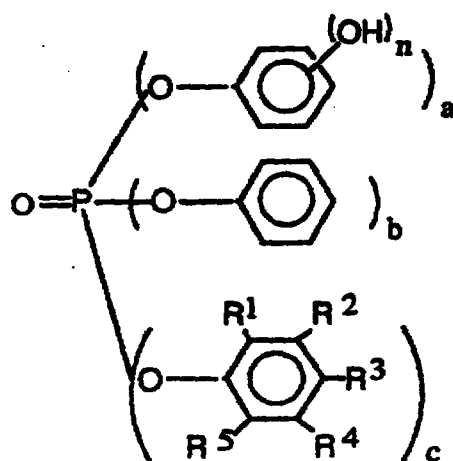
-7-

この反応において、フェノール化合物、グアナミン化合物、アルデヒド化合物は、上記共縮合樹脂を作る場合と同じ割合で用い、反応型リン酸エステルは、その遊離ヒドロキシル基1つ当たり2モルのアルデヒドとなるような割合で用いることが好ましい。

例えば、リン原子及び窒素原子含有フェノール樹脂は、フェノール化合物、グアナミン化合物、アルデヒド化合物及び反応型リン酸エステルを反応させることによって1段で得ることができる。あるいは、リン原子及び窒素原子含有フェノール樹脂は、予めフェノール化合物、グアナミン化合物及びアルデヒド化合物の共縮合樹脂を製造しておき、これにアルデヒド化合物及び反応型リン酸エステルを反応させることによって得ることができる。いずれの場合でも、フェノール化合物、グアナミン化合物、アルデヒド化合物及び反応型リン酸エステルは上記割合で使用する。従って、予め上記共縮合樹脂を製造しておく場合には、その際に使用するアルデヒド化合物の量と後に共縮合樹脂と反応させるアルデヒド化合物の量との合計が上記割合となるように設定する。

使用する反応型リン酸エステルは、3分子のフェノール化合物が1分子のオキシ三塩化リンと反応して得られるものであり、3分子のフェノール化合物のうち、少なくとも1つは少なくとも2個のヒドロキシル基を有する。そのような2個以上のヒドロキシル基を有するフェノール化合物としては、レゾルシノール、ピロガロールを例示することができる。この反応型リン酸エステルは、式

-8-



(ここで、 $a + b + c = 3$; a は、1、2 又は 3 ; b は、0、1 又は 2 ; c は、0、1 又は 2 ; n は、1 又は 2、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の各々は、水素原子又はメチル基等のアルキル基であって、それらのうち少なくとも 1 つはアルキル基である) で示すことができる。このような反応型リン酸エステルのうち、例えば、レゾルシルジフェニルホスフェートは、RDP という商品名で日本国の味の素(株)から市販されている。

なお、フェノール化合物／グアナミン化合物／アルデヒド化合物共縮合樹脂と反応型リン酸エステルとは、予め反応させてエポキシ樹脂に配合する代わりに、それらを別々の成分としてエポキシ樹脂に配合することができる。その場合、反応型リン酸エステル(成分 C-1)とフェノール化合物／グアナミン化合物／アルデヒド化合物共縮合樹脂(成分 C-2)とは、上記フェノール化合物／グアナミン化合物／アル

-9-

デヒド化合物共縮合樹脂 70 ないし 95 重量部に対し反応型リン酸エステル 5 ないし 30 重量部の割合で用いる。後者の量が 5 重量部未満であると、十分な耐トラッキング性が得られず、他方 30 重量部を超えると、耐湿性が低下する傾向にある。

本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる硬化促進剤 (D) は、エポキシ樹脂の硬化促進に通常使用されているものであり、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等のイミダゾール化合物が含まれる。これら硬化促進剤は、単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂の硬化を促進するに十分な少量で用いられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる無機充填剤 (成分 (E)) は、エポキシ樹脂組成物に付加的な難燃性、耐熱性、耐湿性を付与するためのものである。これら充填剤には、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が含まれ、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明のハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物において、成分 (E) である無機充填剤は、成分 (A) ないし成分 (E) の合計重量の 5 ないし 50 重量部の割合で配合することが好ましい。成分 (E) の量が 5 重量部未満であると、十分な難燃性、耐熱性、耐湿性が得られず、他方成分 (E) の量が 50 重量部を超えると、組成物の粘度が増加し、ガラス不織布、ガラス織布等の基材に塗布むらが生じやすくなり、

ボイドの発生や、得られる積層板の厚さの不均一をもたらす傾向にある。

本発明のエポキシ樹脂組成物において、樹脂固形分（成分（A）＋（B）＋（C）＋（D））は、成分（A）ないし成分（E）の合計重量の50ないし95重量％の割合で用いることが好ましい。ここで、成分（D）は、上記のように少量であり、例えば0.01ないし1重量％程度で十分である。

エポキシ樹脂成分（成分（A）＋（B））とフェノール樹脂成分（C）（成分（C-1）＋（C-2）の場合も同じ）とは、全組成物中の水酸基当量1に対してエポキシ当量が0.8ないし1.2、好ましくは0.95ないし1.05となるように配合することが好ましい。この場合、該エポキシ樹脂成分は、組成物の樹脂成分の約51ないし80重量％の割合で配合することが好ましい。

好ましくは、成分（A）は、成分（A）と（B）との合計重量の60ないし95重量％の割合で配合される。

本発明において、エポキシ樹脂組成物全体に対して、窒素原子が1ないし10重量％、好ましくは4ないし7重量％の割合で、リン原子が0.5ないし3重量％、好ましくは0.8ないし1.5重量％の割合で含まれるように成分（C）又は成分（C-1）及び（C-2）を配合することが、優れた難燃性と耐トラッキング性を得る上で特に好ましい。

以上述べた本発明のエポキシ樹脂組成物は、これをプロピレングリコールモノメチルエーテル等の好適な有機溶媒で希釈してワニスとなし、これをガラス不織布、ガラス織布等の

-11-

多孔質ガラス基材に塗布・含浸させ、加熱するという通常の方法によりプリプレグを製造することができる。また、このプリプレグを複数枚重ね合わせ、その積層構造の片面又は両面に銅箔を重ね合わせた後、これを通常の条件で加熱・加圧してガラスエポキシ銅張積層板を得ることができる。このとき、銅箔を用いなければ、積層板が得られる。多層板は、銅張積層板（内層板）に回路を形成し、ついで銅箔をエッチング処理した後、内層板の少なくとも片面にプリプレグ及び銅箔を重ね合わせ、これを例えば 170°C 、 40 kg/cm^2 の圧力で90分間加熱・加圧するという通常の方法により製造することができる。さらに、プリント配線板は、銅張積層板もしくは多層板にスルーホールを形成し、スルーホールメッキを行った後、所定の回路を形成するという通常の方法により製造することができる。

以下、本発明を実施例により説明する。

製造例 A

56重量部のベンゾグアナミン、300重量部の37%ホルマリン水溶液及び367重量部のフェノールからなる混合物に0.1重量部のシュウ酸を加えた。得られた混合物を80℃で2時間反応させた後、減圧下で脱水した。得られた反応生成物にメチルエチルケトンを加えて樹脂固形分（フェノール／ベンゾグアナミン／ホルムアルデヒド共縮合樹脂）を70重量%に調整した。得られた共縮合樹脂は、4重量%の窒素を含有していた。

製造例 B

-12-

18重量部のメラミン、28重量部のベンゾグアナミン及び50重量部の37%ホルマリン水溶液からなる混合物を80℃で30分間反応させた。この反応混合物に367重量部のフェノール及び250重量部の37%ホルマリン水溶液を加え、ついで0.1重量部のシュウ酸を加えた。得られた反応混合物を80℃で2時間反応させた後、減圧下で脱水した。得られた反応生成物にメチルエチルケトンを加えて樹脂固形分（フェノール／メラミン／ベンゾグアナミン／ホルムアルデヒド共縮合樹脂）を70重量%に調整した。得られた共縮合樹脂は、4重量%の窒素を含有していた。

製造例 C

50重量部のベンゾグアナミン、214重量部の37%ホルマリン水溶液、248重量部のフェノール及び36重量部のRDP（日本国の味の素（株）製レゾルシルジフェニルホスフェート）からなる混合物に0.1重量部のシュウ酸を加えた。この反応混合物を80℃で2時間反応させた後、減圧下で脱水した。得られた反応生成物にメチルエチルケトンを加えて樹脂固形分（リン変性ベンゾグアナミン／フェノール／ホルムアルデヒド共縮合樹脂）を70重量%に調整した。得られた樹脂は、4重量%の窒素及び1重量%のリンを含有していた。

製造例 D

92.5重量部のベンゾグアナミン、218重量部の37%ホルマリン水溶液、212重量部のフェノール及び115重量部のRDP（前出）からなる混合物を製造例Cと同一条件

-13-

件で反応させて所望のリン原子及び窒素原子含有フェノール樹脂を得た。この樹脂は、8重量%の窒素及び2重量%のリンを含有していた。

実施例 1

260重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート1001（油化シェル社製、エポキシ当量456、樹脂固形分70重量%）、65重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂YDCN-704P（東都化成社製、エポキシ当量210、固形分70重量%）、128重量部の製造例Cで得た窒素原子及びリン原子含有フェノール樹脂、175重量部の水酸化アルミニウム、及び0.1重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる混合物に溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）を加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

実施例 2

260重量部ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート1001（前出）、65重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂YDCN-704P（前出）、184重量部の製造例Dで得た窒素原子及びリン原子含有フェノール樹脂、150重量部の水酸化アルミニウム、及び0.1重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる混合物にPGMを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

実施例 3

260重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート1001（前出）、65重量部のクレゾールノボラックエ

-14-

ポキシ樹脂 YCDN-704P (前出)、206重量部の製造例Cで得た窒素原子及びリン原子含有フェノール樹脂、150重量部の水酸化アルミニウム、0.1重量部の及び2-エチル-4-メチルイミダゾール混合物からなるPGMを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

実施例 4

260重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート1001 (前出)、65重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂 YCDN-704P (前出)、105重量部の製造例Aで得た共縮合樹脂、200重量部の水酸化アルミニウム、及び0.1重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる混合物にPGMを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

実施例 5

260重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート1001 (前出)、65重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂 YCDN-704P (前出)、105重量部の製造例Aで得た共縮合樹脂、30重量部のRDP (前出)、175重量部の水酸化アルミニウム、及び0.1重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる混合物にPGMを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

比較例 1

283重量部の臭素化エポキシ樹脂 (大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量490、固形分75重量%)、34重

-15-

量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂 YCDN-704 P (前出)、92 重量部のビスフェノール A 型ノボラック樹脂 (大日本インキ化学工業社製、水酸基価 118、固形分 70 重量%)、130 重量部の水酸化アルミニウム、及び 0.1 重量部の 2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる混合物に PGM を加えて樹脂固形分 65 重量%のエポキシ樹脂ワニス を調製した。

比較例 2

360 重量部の比較例 1 で用いた臭素化エポキシ樹脂、43 重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂 YCDN-704 P (前出)、7.5 重量部のジシアンジアミド、130 重量部の水酸化アルミニウム、及び 0.1 重量部の 2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる混合物にジメチルホルムアミドを加えて樹脂固形分 65 重量%のエポキシ樹脂ワニス を調製した。

実施例 1 ないし 5 及び比較例 1 ないし 2 で得たエポキシ樹脂ワニスの各々をガラス不織布又はガラス織布に連続的に塗布・含浸させ、160℃の温度で乾燥してプリプレグを製造した。こうして得られたプリプレグ 8 枚を重ね合せ、この積層体の両面に厚さ 18 μ m の銅箔を重ね合せて 170℃の温度、40 kg/cm²の圧力で 90 分間加熱・加圧し、厚さ 1.6 mm のガラスエポキシ銅張積層板を得た。

得られた銅張積層板について、難燃性、耐トラッキング性、絶縁抵抗、初期及び長期経過後の銅箔引剥がし強さ、耐熱性及び耐湿性を測定した。結果を表 1 に示す。

組成物 特性		実 施 例					比 較 例	
		1	2	3	4	5	1	2
難燃性 ^{*1}		V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
耐トラッキング性 ^{*2}		300V	600V	600V	200V	600V	200V	200V
絶縁抵抗 ^{*3}		5.0	2.0	0.75	5.0	3.0	2.0	2.0
銅箔引剥がし強さ ^{*4}	初期	1.50	1.60	1.65	1.60	1.55	1.50	1.60
	長期	1.45	1.60	1.60	1.60	1.50	0.90	0.95
耐熱性 ^{*5}	5分	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	10分	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	15分	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	20分	◎	◎	◎	◎	○	○	△
耐湿性 ^{*6}	条件A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	条件B	◎	◎	○	◎	△	◎	○

* 1 : U L 9 4 難燃性試験に準じて測定。

* 2 : I E C - P B 1 1 2 に準じて測定。

* 3 : J I S - C - 6 4 8 1 に準じて測定。単位は、 $\Omega (\times 10^{13})$

* 4 : J I S - C - 6 4 8 1 に準じて測定。単位は、K N / m。

* 5 : 2 6 0 ℃の半田浴上に、表に示した各時間試料を浮かべ、膨れの有無を観察し、以下の基準で評価した。

◎印…膨れなし；○印…一部に膨れあり；

△…大部分に膨れあり；×…全面に膨れあり

* 6 : 試料を条件A（煮沸6時間）又は条件B（120℃、2気圧の水蒸気中7時間放置）で処理した後、260℃の半

-17-

田浴中に30秒間浸漬した後、膨れの有無を観察し、以下の基準で評価した。

○印…膨れなし；○印…一部に膨れあり；

△…大部分に膨れあり；×…全面に膨れあり

実施例 6

実施例2で得たエポキシ樹脂ワニスガラス不織布又はガラス織布に連続的に塗布・含浸させ、160℃の温度で乾燥してプリプレグを製造した。こうして得られたプリプレグ8枚を重ね合せ、170℃の温度、40 kg/cm²の圧力で90分間加熱・加圧し、ガラスエポキシ積層板を得た。このガラスエポキシ積層板について、上の測定方法により難燃性、耐トラッキング性、絶縁抵抗、及び耐湿性を測定した。結果を以下に示す。

難燃性：V-0

耐トラッキング性：600V

絶縁抵抗：2.0Ω

耐湿性 条件A：○

条件B：○

実施例 7

実施例6と同様にしてプリプレグを製造した。このプリプレグを重ね合せ、その両側に厚さ35μmの銅箔を重ね合せて同様に加熱・加圧して板厚0.8mmの内層板を製造した。この内層板の両面に上記プリプレグを重ね合せ、その上にそれぞれ厚さ18μmの銅箔を重ね合せて同様に加熱・加圧して板厚1.6mmの多層板を製造した。この多層板について

-18-

条件Aで処理した後の耐湿性を上記測定方法により測定したところ、膨れは全く観察されなかった。

以上述べたように、本発明によれば、ハロゲンを含有しないで優れた難燃性を示し、しかも耐熱性、耐湿性、耐トラッキング性に優れたガラスエポキシ銅張積層板を与えるエポキシ樹脂が提供される。このようなガラスエポキシ銅張積層板を用いて種々の特性に優れたプリント配線板を製造することができる。



-19-

請求の範囲

1. (A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、
(B) ノボラック型エポキシ樹脂、
(C) 硬化剤として、窒素原子含有フェノール樹脂、
(D) 硬化促進剤、
(E) 無機充填剤

を包含するハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物。

2. 窒素原子含有フェノール樹脂が、フェノール化合物とグアナミン化合物とアルデヒド化合物の共縮合樹脂である請求項1記載の組成物。

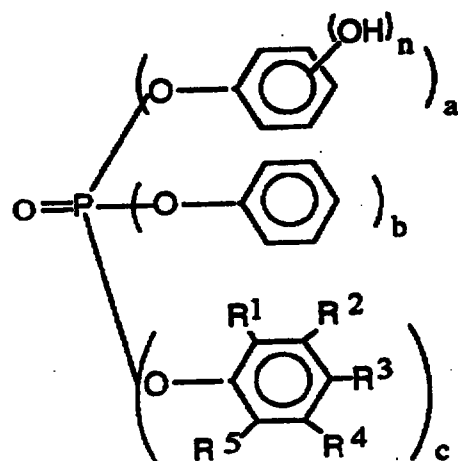
3. ビスフェノールA型エポキシ樹脂が、170ないし1000のエポキシ当量を有する請求項1又は2記載の組成物。

4. (A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、
(B) ノボラック型エポキシ樹脂、
(C) 硬化剤として、リン原子及び窒素原子を含有するフェノール樹脂、
(D) 硬化促進剤、
(E) 無機充填剤

を包含するハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物。

5. リン原子及び窒素原子含有フェノール樹脂が、反応型リン酸エステル、フェノール化合物、グアナミン化合物及びアルデヒド化合物の反応生成物である請求項4記載の組成物。

6. 反応型リン酸エステルが、式



(ここで、 $a + b + c = 3$; a は、1、2 又は 3 ; b は、0、1 又は 2 ; c は、0、1 又は 2 ; n は、1 又は 2、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の各々は、水素原子又アルキル基であって、それらのうち少なくとも 1 つはアルキル基) で示される請求項 5 記載の組成物。

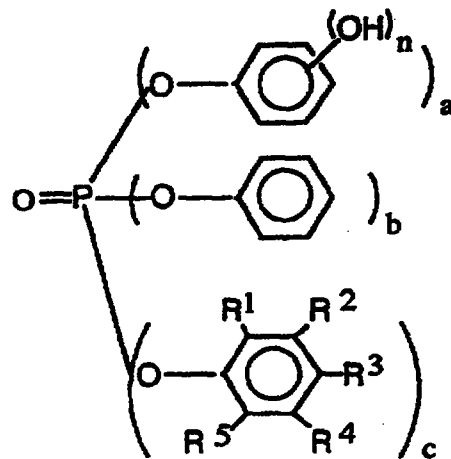
7. (A) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、
 (B) ノボラック型エポキシ樹脂、
 (C-1) 反応型リン酸エステル、
 (C-2) フェノール樹脂とグアナミン化合物とアルデヒド化合物との共縮合樹脂、
 (D) 硬化促進剤、
 (E) 無機充填剤

を包含するハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物。

8. 反応型リン酸エステル (C-1) が、式



-21-



(ここで、 $a + b + c = 3$; a は、1、2 又は 3 ; b は、0、1 又は 2 ; c は、0、1 又は 2 ; n は、1 又は 2、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の各々は、水素原子又アルキル基であって、それらのうち少なくとも 1 つはアルキル基) で示される請求項 7 記載の組成物。

9. 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載のエポキシ樹脂組成物で含浸されたガラス基材を包含するプリプレグ。

10. 請求項 4 ないし 6 のいずれか 1 項記載のエポキシ樹脂組成物で含浸されたガラス基材を包含するプリプレグ。

11. 請求項 7 又は 8 記載のエポキシ樹脂組成物で含浸されたガラス基材を包含するプリプレグ。

12. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された、重ね合わされた複数の請求項 9 記載のプリプレグからなる積層板。

13. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された、重ね合わされた複数の請求項 10 記載のプリプレグからなる積層板。

14. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された、重ね合わされ



-22-

た複数の請求項 11 記載のプリプレグからなる積層板。

15. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された請求項 9 のプリプレグからなる基板、及び該基板の少なくとも片面に接合された銅箔を備えた銅張積層板。

16. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された請求項 10 のプリプレグからなる基板、及び該基板の少なくとも片面に接合された銅箔を備えた銅張積層板。

17. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された請求項 11 のプリプレグからなる基板、及び該基板の少なくとも片面に接合された銅箔を備えた銅張積層板。

18. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された請求項 9 のプリプレグからなる基板、及び該基板の少なくとも片面に形成された配線層を備えたプリント配線板。

19. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された請求項 10 のプリプレグからなる基板、及び該基板の少なくとも片面に形成された配線層を備えたプリント配線板。

20. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された請求項 11 のプリプレグからなる基板、及び該基板の少なくとも片面に形成された配線層を備えたプリント配線板。

TRANSLATION

DESCRIPTION

HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN
COMPOSITION AS WELL AS PREPREG AND LAMINATE
CONTAINING THE SAME

5

Technical Field

The present invention relates to an epoxy resin composition as well as a prepreg and a laminate containing the composition, and more particularly to a halogen-free flame-retardant epoxy resin composition, a prepreg impregnated with such composition, as well as to a laminate, copper-clad laminate and printed wiring board manufactured by using such prepreg.

10

Background Art

In recent years, safety to humans including, for example, the air pollution problem attracts world-wide attentions. In this connection, electric and electronic appliances are required to be more harmless and more safe in addition to the requirement of a high flame retardancy. To be more specific, the electric and electronic appliances are required to be resistant to flame and, at the same time, not to generate noxious gases. It has been customary in the past to use a glass/epoxy as a substrate of a printed wiring board on which electric and electronic appliances are to be mounted. In general, a brominated epoxy resin containing bromine as a flame-retardant, particularly, tetrabromobisphenol-A type epoxy resin, is used for

15

20

25

forming the substrate of the printed wiring board.

The brominated epoxy resin certainly exhibits a high flame retardancy, but generates a noxious hydrogen halide (hydrogen bromide) gas when burned.

5 To overcome the difficulty, epoxy resin compositions containing non-halogen flame-retardants such as nitrogen compounds, phosphorus compounds, inorganic compounds, etc., have been developed, as reported in, for example, British Patent No. 1,112,139 and Japanese

10 Patent Disclosure (Kokai) No. 2-269730. However, these flame-retardants give rise to a detrimental effect to the curing of the epoxy resin and impairs the humidity resistance of the cured composition. In addition, a glass cloth is less likely to be impregnated with the

15 epoxy resin composition if the composition contains the non-halogen flame-retardants mentioned.

The present invention is intended to provide an epoxy resin composition which does not contain a halogen element but exhibits a good flame retardancy

20 and which permits overcoming the above-noted problems inherent in the prior art.

The present invention is also intended to provide a prepreg impregnated with such an epoxy resin composition as well as a laminate, copper-clad laminate

25 and printed wiring board using such a prepreg sheet.

Disclosure of Invention

According to a first embodiment of the present

invention, there is provided a halogen-free flame-retardant epoxy resin composition, comprising (A) a bisphenol A type epoxy resin, (B) a novolak type epoxy resin, (C) a nitrogen-containing phenolic resin acting as a curing agent, (D) a curing accelerator, and (E) an inorganic filler, wherein the nitrogen-containing phenolic resin serves to impart a flame retardancy to the composition.

The nitrogen-containing phenolic resin may be an aminophenolic resin. However, it is preferable to use a co-condensation resin formed by the reaction among a phenolic compound, a guanamine compound and an aldehyde compound.

According to a second embodiment of the present invention, there is provided a halogen-free flame-retardant epoxy resin composition, comprising (A) a bisphenol A type epoxy resin, (B) a novolak type epoxy resin, (C) a phosphorus- and nitrogen-containing phenolic resin acting as a curing agent, (D) a curing accelerator, and (E) an inorganic filler, wherein the phosphorus- and nitrogen-containing phenolic resin serves to impart a flame retardancy to the composition.

The phenolic resin containing both phosphorus and nitrogen atoms should desirably be a reaction product among a phenolic compound, a guanamine compound, an aldehyde compound and a reactive phosphoric acid ester.

According to a third embodiment of the present

invention, there is provided a halogen-free flame-retardant epoxy resin composition, comprising (A) a bisphenol A type epoxy resin, (B) a novolak type epoxy resin, (C-1) a reactive phosphoric acid ester, (C-2) a co-condensation resin of a phenolic compound, a guanamine compound, and an aldehyde compound, (D) a curing accelerator, and (E) an inorganic filler.

The present invention also provides a prepreg impregnated with the halogen-free flame-retardant epoxy resin composition according to the present invention as well as a laminate, copper-clad laminate and printed wiring board prepared by using the prepreg.

Best Mode of Carrying Out the Invention

The present invention will be described in detail below.

The epoxy resin composition of the present invention contains a bisphenol A type epoxy resin as component (A). As widely known to the art, the bisphenol A type epoxy resin is a reaction product between bisphenol A and, for example, epichlorohydrin. The bisphenol A type epoxy resin used in the present invention generally has an epoxy equivalent of at least 170. However, it is undesirable for the epoxy equivalent to exceed 1,000 because the resultant composition is less likely to be impregnated into a glass cloth. The bisphenol A type epoxy resin used in the present invention is commercially available

including, for example, EPIKOTE series manufactured by Yuka Shell Inc., Japan and ARALDITE series manufactured by Ciba Geigy Inc. It is possible to use a single kind or a plurality of different kinds of the bisphenol A type epoxy resin in the resin composition of the present invention.

A novolak type epoxy resin is used as component (B) in the epoxy resin composition of the present invention. As widely known to the art, the novolak type epoxy resin is a resin obtained by a reaction between a novolak resin and epichlorohydrin. The novolak resin is a resin obtained by a condensation reaction between a phenolic compound and formaldehyde, which is carried out in the presence of an acidic catalyst. The phenolic compounds used for producing the novolak resin by the reaction with formaldehyde include, for example, phenol, cresol, and bisphenol A. The novolak type epoxy resin used in the present invention should desirably have a softening point of 70 to 130°C, more preferably, 80 to 100°C. Such a novolak resin is commercially available from, for example, Toto Kasei K.K., Japan and Dai-Nippon Ink and Chemicals, Inc. It is possible to use a single kind or a plurality of different kinds of novolak type epoxy resins in preparing the resin composition of the present invention.

The epoxy resin composition of the present

invention also comprises as a curing agent (C)
a phenolic resin containing nitrogen in the resin
molecule. The nitrogen-containing phenolic compound
serves to impart a flame retardancy to the epoxy resin
composition. Needless to say, the phenolic resin is
a reaction product between a phenolic compound and an
aldehyde compound such as formaldehyde. The nitrogen
atom contained in the nitrogen-containing phenolic
resin may be present in any of the phenolic resin.
For example, the nitrogen atom may be provided by an
amino group substituted on the phenolic ring. In other
words, an aminophenolic resin is an example of the
nitrogen-containing phenolic resin used in the present
invention.

However, in a preferred embodiment of the present
invention, the nitrogen-containing phenolic resin
is provided by a co-condensation resin among a phenolic
compound, a guanamine compound and an aldehyde
compound.

The co-condensation resin can be prepared by
reacting a phenolic compound, an aldehyde compound
and a guanamine compound, in the presence of an acid
catalyst such as oxalic acid or p-toluene sulfonic
acid. In carrying out the reaction, it is preferred
that the molar ratio of the aldehyde compound to the
phenolic compound should be less than 1.0, preferably
0.5 to less than 1.0, and one mole of aldehyde compound

should be used for one primary amino group ($-NH_2$) contained in the guanamine compound (for example, in the case of using melamine as the guanamine compound, it is desirable to use 3 moles of formaldehyde relative to one mol of melamine. Likewise, in the case of using benzoguanamine, it is desirable to use 2 moles of formaldehyde relative to one mol of benzoguanamine).

The phenolic compounds used include, for example, phenol, resorcin, and alkyl phenols such as cresol and xyleneol.

It is particularly desirable to use formaldehyde as the aldehyde compound.

The guanamine compound can be represented by the general formula given below:



where R is amino, phenyl or alkyl such as methyl.

The guanamine compounds used in the present invention include, for example, melamine, benzoguanamine, and methyl guanamine. It is possible to use the guanamine compounds singly or as a mixture of a plurality of different kinds of compounds.

Where the nitrogen-containing phenolic resin described above is used as a curing agent, the particular resin and a filler, which will be described

later, produce a mutual function to impart a sufficient flame retardancy to the resultant composition. However, in the case of manufacturing a copper-clad glass epoxy laminate or a printed wiring board by using the epoxy resin composition of the present invention, it is more desirable to use as a curing agent a phenolic resin containing both nitrogen and phosphorus atoms in the resin molecule. In the case of using the particular phenolic resin, the tracking resistance of the resultant resin composition can be more improved.

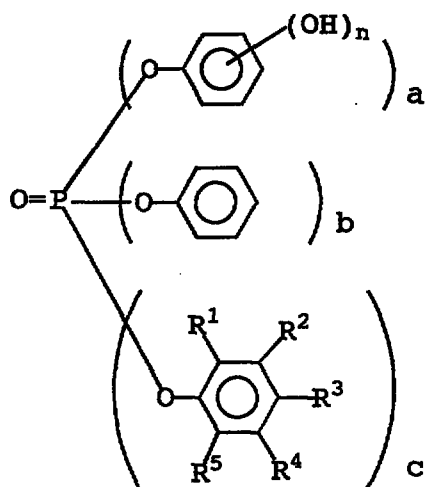
The phosphorus- and nitrogen-containing phenolic resin can be prepared from the phenolic compound, guanamine compound, aldehyde compound described above, and a reactive phosphoric acid ester. In this reaction, the phenolic compound, guanamine compound and aldehyde compound are used in the molar ratio equal to that in the case of preparing the co-condensation resin described above. On the other hand, it is desirable to use the reactive phosphoric acid ester such that two moles of aldehyde compound contained in the resultant composition is used for one free hydroxyl group of the reactive phosphoric acid ester.

The phosphorus- and nitrogen-containing phenolic resin can be prepared by, for example, a single stage reaction among a phenolic compound, a guanamine compound, an aldehyde compound and a reactive phosphoric acid ester. Alternatively, it is possible

to prepare in advance a co-condensation resin among a phenolic compound, a guanamine compound and an aldehyde compound, followed by allowing an aldehyde compound and a reactive phosphoric acid ester to react with the resultant co-condensation resin so as to obtain the desired phosphorus- and nitrogen-containing phenolic resin. In any of these single stage reaction and the two-stage reaction, the phenolic compound, guanamine compound, aldehyde compound and reactive phosphoric acid ester are used in the ratio described previously. It follows that, in the case of preparing in advance the co-condensation resin, the sum of the aldehyde compound used for preparation of the co-condensation resin and the aldehyde compound used for the reaction with the co-condensation resin should be set to meet the ratio described previously.

The reactive phosphoric acid ester can be obtained by the reaction between three phenolic compound molecules and one phosphorus oxytrichloride molecule. It is necessary for at least one of the three phenolic molecules to have at least two hydroxyl groups. The phenolic compounds having at least two hydroxyl groups include, for example, resorcin and pyrogallol. The reactive phosphoric acid ester used in the present invention can be represented by the general formula given below:

5



10 where $a + b + c = 3$; a is 1, 2 or 3; b is 0, 1 or 2; c is 0, 1 or 2; n is 1 or 2; each of R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 is a hydrogen atom or an alkyl group such as methyl, at least one of these R^1 to R^5 being an alkyl.

The reactive phosphoric acid ester used in the present
 15 invention includes, for example, resorcyldiphenyl phosphate, which is commercially available from Ajinomoto K.K., Japan, under the trade name of RDP.

As described previously, a co-condensation resin formed by the reaction among a phenolic compound,
 20 a guanamine compound and an aldehyde compound can be reacted in advance with a reactive phosphoric acid ester. In this case, the reaction product is added to the epoxy resin. Alternatively, these co-condensation resin and reactive phosphoric acid ester can be added
 25 separately to the epoxy resin. In this case, it is necessary to use 5 to 30 parts by weight of the reactive phosphoric acid ester (component C-1) relative

to 70 to 95 parts by weight of the co-condensation resin among the phenolic resin, guanamine compound and aldehyde compound (component C-2). If the amount of component C-1 is smaller than 5 parts by weight, it is impossible to obtain a sufficient resistance to tracking. If the amount exceeds 30 parts by weight, however, the humidity resistance tends to be lowered.

Compounds generally used for accelerating the curing of an epoxy resin can be used as the curing accelerator (D) in the epoxy resin composition of the present invention. To be more specific, the curing accelerator (D) includes, for example, imidazole compounds such as 2-ethyl-4-methylimidazole and 1-benzyl-2-methylimidazole. These compounds can be used singly or in the form of a mixture. The curing accelerator should be used in a small amount as far as the accelerator is sufficient for accelerating the curing of the epoxy resin.

The inorganic filler (E) contained in the epoxy resin composition of the present invention serves to impart an additional flame retardancy, a heat resistance and a humidity resistance to the epoxy resin composition. The filler (E) used in the present invention includes, for example, talc, silica, alumina, aluminum hydroxide, and magnesium hydroxide. These materials can be used singly or in the form of a mixture.

To reiterate, the halogen-free flame-retardant epoxy resin composition of the present invention comprises components (A), (B), (C), (D) and (E). It is desirable to use the inorganic filler (E) in an amount of 5 to 50 parts by weight based on the total amount of these components (A) to (E). If the amount of the filler (E) is smaller than 5 parts by weight, it is impossible to obtain a sufficient flame retardancy, heat resistance and humidity resistance. If the amount exceeds 50 parts by weight, however, the viscosity of the resultant resin composition is increased, giving rise to various difficulties: for example, it is difficult to coat uniformly a substrate such as a glass unwoven fabric or a glass woven fabric with the epoxy resin composition; voids are generated in the coating; further, the laminate using the epoxy resin composition are rendered uneven in thickness.

Also, it is desirable to use the resin solid components, i.e., components (A) + (B) + (C) + (D), in an amount of 50 to 95% by weight based on the total amount of the components (A) to (E). As described previously, it suffices to use component (D) in a small amount, e.g., about 0.01 to 1% by weight.

It is preferred that the epoxy resin components (A) and (B), and the phenolic resin component (C), or (C-1) + (C-2), are mixed such that 0.8 to 1.2, preferably 0.95 to 1.05 epoxy equivalents are present

per hydroxyl equivalent in the total resin composition. In this case, the epoxy resin components should be added in an amount of about 51 to 80% by weight based on the total amount of the resin components of the composition.

Preferably, the bisphenol A type epoxy resin (A) should be added in an amount of 60 to 95% by weight based on the total amount of the resin (A) and the novolak type epoxy resin (B).

In the present invention, it is most preferable to use the component (C), or components (C-1) and (C-2) in amounts such that the resultant resin composition contains 1 to 10% by weight, preferably 4 to 7% by weight, of nitrogen atoms and 0.5 to 3% by weight, preferably 0.8 to 1.5% by weight, of phosphorus atoms, in order to obtain an epoxy resin composition exhibiting excellent flame retardancy and tracking resistance.

A prepreg of the present invention can be manufactured by the ordinary method. Specifically, the resin composition is diluted with a suitable organic solvent such as propylene glycol monomethyl ether to prepare varnish, followed by coating or impregnating a porous glass substrate such as a glass unwoven fabric or a glass woven fabric with the varnish and subsequently heating the substrate to obtain a desired prepreg. The prepreg thus prepared can be used for manufacturing a copper-clad laminate. In this case,

a plurality of prepregs are laminated one upon the other, followed by superposing a copper foil on one or both surfaces of the laminated plate. Further, the resultant structure is subjected to heating and pressurizing under the ordinary conditions to obtain a desired copper-clad glass epoxy laminate. A laminate can be obtained, if the copper foil is not superposed on the laminate of the prepreg sheets in the above-noted process of manufacturing a copper-clad laminate.

10 A multi-layered laminate can also be prepared by using the copper-clad laminate. In this case, the copper foil of the laminate (inner laminate) is selectively etched to form a circuit pattern. Then, a laminate and a copper foil are superposed on one surface of the inner laminate, followed by pressurizing the resultant structure by the ordinary method, e.g., under pressure of 40 kg/cm^2 for 90 minutes at 170°C , thereby obtaining a desired multi-layered laminate. Further, a printed wiring board can be manufactured by the ordinary method

15 such that through holes are made first in the copper-clad laminate or multi-layered laminate, followed by applying a through-hole plating and subsequently forming a desired circuit.

20

Examples of the present invention will be described as follows.

25

Manufacturing Example A

0.1 part by weight of oxalic acid was added to

a mixture consisting of 56 parts by weight of benzoguanamine, 300 parts by weight of formalin (aqueous solution containing 37% by weight of formaldehyde), and 367 parts by weight of phenol. The resultant mixture was subjected to reaction for 2 hours at 80°C, followed by dehydrating the reaction mixture under a reduced pressure. Further, methyl ethyl ketone was added to the dehydrated reaction mixture to adjust the resin solid component (phenol/benzoguanamine/formaldehyde co-condensation resin) at 70% by weight. The co-condensation resin thus prepared was found to contain 4% by weight of nitrogen.

Manufacturing Example B

A mixture consisting of 18 parts by weight of melamine, 28 parts by weight of benzoguanamine and 50 parts by weight of formalin was subjected to reaction for 30 minutes at 80°C. Then, 367 parts by weight of phenol and 250 parts by weight of formalin were added to the reaction mixture, followed by further adding 0.1 part by weight of oxalic acid to the reaction mixture. The resultant reaction mixture was subjected to reaction for 2 hours at 80°C, followed by dehydration under a reduced pressure. Further, methyl ethyl ketone was added to the dehydrated reaction mixture to adjust the resin solid component (phenol/melamine/ benzoguanamine/formaldehyde co-condensation resin) at 70% by weight.

The co-condensation resin thus prepared was found to contain 4% by weight of nitrogen.

Manufacturing Example C

0.1 part by weight of oxalic acid was added
5 to a mixture consisting of 50 parts by weight of
benzoguanamine, 214 parts by weight of formalin,
248 parts by weight of phenol, and 36 parts by weight
of RDP (resorcyl diphenyl phosphate available from
Ajinomoto K.K., Japan). The resultant mixture was
10 subjected to reaction for 2 hours at 80°C, followed
by dehydrating the reaction mixture under a reduced
pressure. Further, methyl ethyl ketone was added to
the dehydrated reaction mixture to adjust the resin
solid component (phosphorus-modified
15 benzoguanamine/phenol/formaldehyde co-condensation
resin) at 70% by weight. The co-condensation resin
thus prepared was found to contain 4% by weight of
nitrogen and 1% by weight of phosphorus.

Manufacturing Example D

20 A mixture consisting of 92.5 parts by weight of
benzoguanamine, 218 parts by weight of formalin,
212 parts by weight of phenol, and 115 parts by weight
of RDP referred to previously was subjected to reaction
under the conditions equal to those in Manufacturing
25 Example C to obtain the desired phenolic resin containing
phosphorus atoms nitrogen atoms. Specifically, the
phenolic resin thus obtained was found to contain 8% by

weight of nitrogen and 2% by weight of phosphorus.

Example 1

Propyleneglycol monomethyl ether (PGM) acting as a solvent was added to a mixture consisting of 260 parts by weight of EPIKOTE 1001 (a bisphenol A type epoxy resin available from Yuka Shell Inc., Japan, having an epoxy equivalent of 456 and a resin solid of 70% by weight), 65 parts by weight of YDCN-704P (cresol novolak epoxy resin available from Toto Kasei K.K., Japan, having an epoxy equivalent of 210 and a solid component of 70% by weight), 128 parts by weight of the nitrogen- and phosphorus-containing phenolic resin prepared in Manufacturing Example C, 175 parts by weight of aluminum hydroxide, and 0.1 part by weight of 2-ethyl-4-methylimidazole, so as to prepare an epoxy resin varnish containing 65% by weight of the resin solid component.

Example 2

PGM was added to a mixture consisting of 260 parts by weight of EPIKOTE 1001 noted above, i.e., a bisphenol A type epoxy resin, 65 parts by weight of YDCN-704P noted above, i.e., cresol novolak epoxy resin, 184 parts by weight of the nitrogen- and phosphorus-containing phenolic resin prepared in Manufacturing Example D, 150 parts by weight of aluminum hydroxide, and 0.1 part by weight of 2-ethyl-4-methylimidazole, so as to prepare an epoxy resin

varnish containing 65% by weight of the resin solid component.

Example 3

PGM was added to a mixture consisting of 260 parts
5 by weight of EPIKOTE 1001 noted above, i.e., a
bisphenol A type epoxy resin, 65 parts by weight of
YDCN-704P noted above, i.e., cresol novolak epoxy
resin, 206 parts by weight of the nitrogen- and
phosphorus-containing phenolic resin prepared in
10 Manufacturing Example C, 150 parts by weight of
aluminum hydroxide, and 0.1 part by weight of 2-ethyl-
4-methylimidazole, so as to prepare an epoxy resin
varnish containing 65% by weight of the resin solid
component.

15 Example 4

PGM was added to a mixture consisting of 260 parts
by weight of EPIKOTE 1001 noted above, i.e., a
bisphenol A type epoxy resin, 65 parts by weight of
YDCN-704P noted above, i.e., cresol novolak epoxy
20 resin, 105 parts by weight of the co-condensation resin
prepared in Manufacturing Example A, 200 parts by
weight of aluminum hydroxide, and 0.1 part by weight of
2-ethyl-4-methylimidazole, so as to prepare an epoxy
resin varnish containing 65% by weight of the resin
25 solid component.

Example 5

PGM was added to a mixture consisting of 260 parts

by weight of EPIKOTE 1001 noted above, i.e., a
bisphenol A type epoxy resin, 65 parts by weight of
YDCN-704P noted above, i.e., cresol novolak epoxy
resin, 105 parts by weight of the co-condensation resin
5 prepared in Manufacturing Example A, 30 parts by weight
of RDP referred to previously, 175 parts by weight of
aluminum hydroxide, and 0.1 part by weight of 2-ethyl-
4-methylimidazole, so as to prepare an epoxy resin
varnish containing 65% by weight of the resin solid
10 component.

Control 1

PGM was added to a mixture consisting of 283 parts
by weight of brominated epoxy resin (available from
Dai-Nippon Ink and Chemicals Inc., having an epoxy
15 equivalent of 490 and a solid component of 75% by
weight), 34 parts by weight of YDCN-704P noted above,
i.e., cresol novolak epoxy resin, 92 parts by weight of
bisphenol A type novolak resin (available from
Dai-Nippon Ink and Chemicals Inc., having a hydroxyl
20 value of 118 and a solid component of 70% by weight),
130 parts by weight of aluminum hydroxide, and 0.1 part
by weight of 2-ethyl-4-methylimidazole, so as to
prepare an epoxy resin varnish containing 65% by weight
of the resin solid component.

Control 2

Dimethylformamide was added to a mixture
consisting of 360 parts by weight of brominated epoxy

resin used in Control 1, 43 parts by weight of YDCN-704P noted above, i.e., cresol novolak epoxy resin, 7.5 parts by weight of dicyandiamide, 130 parts by weight of aluminum hydroxide, and 0.1 part by weight of 2-ethyl-4-methyl imidazole, so as to prepare an epoxy resin varnish containing 65% by weight of the resin solid component.

A glass unwoven fabric or a glass cloth was continuously coated or impregnated with the epoxy resin varnish prepared in each of Examples 1 to 5 and Controls 1 and 2, followed by drying the fabric to obtain a prepreg. Eight prepreps thus obtained were laminated one upon the other, followed by superposing a copper foil 18 μm thick on each of the two surfaces of the resultant laminate. Then, a pressure of 40 kg/cm^2 was kept applied for 90 minutes to the laminate at 170°C so as to obtain a copper-clad laminate having a thickness of 1.6 mm. Various properties of the copper-clad laminate were measured including the flame retardancy, tracking resistance, insulation resistance, peeling strength of the copper foil (initial value and the long-term deterioration), heat resistance and humidity resistance. Table 1 shows the results.

Composition		Example					Control	
Properties		1	2	3	4	5	1	2
Flame retardancy *1		V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Tracking resistance *2		300V	600V	600V	200V	600V	200V	200V
Insulation resistance *3		5.0	2.0	0.75	5.0	3.0	2.0	2.0
Peeling strength of copper foil *4	Initial	1.50	1.60	1.65	1.60	1.55	1.50	1.60
	Long-term Deterioration	1.45	1.60	1.60	1.60	1.50	0.90	0.95
Heat resistance *5	5 min.	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	10 min.	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	15 min.	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	20 min.	◎	◎	◎	◎	○	○	△
Humidity resistance *6	Condition A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Condition B	◎	◎	○	◎	△	◎	○

*1: Measured by the flame retardance test specified in UL94

*2: Measured by the method specified in IEC-PB 112

*3: Measured by the method specified in JIS-C-6481, the unit being " $\Omega (\times 10^{13})$ "

*4: Measured by the method specified in JIS-C-6481, the unit being "KN/m"

*5: The sample was kept floating on a solder bath of 260°C for the time indicated in Table 1 and, then blister of the sample was visually observed. The evaluation given in Table 1 is as follows:

◎ ... No blistering; ○ ... Blistering in small region;

△ ... Swelling in large region; x ... Blistering over entire region

*6: The sample was put under condition A (boiling for 6 hours) or condition B (left to stand for 7 hours within steam of 120°C and 2 atoms) and, then, dipped in a solder bath of 260°C for 30 seconds. Then, blistering of the sample was visually observed and evaluated as follows:

◎ ... No blistering; ○ ... Blistering in small region;

△ ... Blistering in large region; x ... Blistering over entire region

Example 6

A glass unwoven fabric or a glass woven fabric was continuously coated or impregnated with the epoxy resin varnish obtained in Example 2 and, then, dried at 160°C to obtain a prepreg. Eight prepregs thus prepared were laminated one upon the other, followed by pressurizing the laminate structure with pressure of 40 kg/cm² for 90 minutes at 170°C to obtain a glass epoxy laminate. The flame retardancy, tracking resistance, insulation resistance and humidity resistance of the laminate were measured by the methods described previously, to obtain the results given below:

Flame retardance: V-0

Tracking resistance: 600V

Insulation resistance: 2.0Ω

Humidity resistance

Condition A: ◎

Condition B: ◎

Example 7

Prepregs prepared as in Example 6 were laminated one upon the other, followed by superposing a copper foil 35 μm thick on each of both surfaces of the laminate structure. Further, the resultant laminate structure was pressurized under heat as in Example 6 to prepare an inner laminate having a thickness of 0.8 mm. An additional prepreg sheet was further laminated on each of both surfaces of the inner laminate, followed

by superposing an additional copper foil 18 μ m thick on each of the prepregs. Further, the resultant structure was pressurized under heat as in Example 6 to obtain a multi-layered laminate having a thickness of 1.6 mm.

5 The resultant multi-layered laminate was put under condition A (boiling for 6 hours) shown in Table 1, followed by measuring the humidity resistance of the laminate by the method described previously in conjunction with Table 1. Blistering was not recognized
10 at all in the multi-layered laminate tested.

As described above, the present invention provides a halogen-free epoxy resin composition exhibiting an excellent flame retardancy. The epoxy resin composition of the present invention can be used for
15 manufacturing a copper-clad glass epoxy laminate. Further, a printed wiring board excellent in various properties can be manufactured by using the copper-clad laminate.



C L A I M S

1. A halogen-free flame-retardant epoxy resin composition, comprising:

- (A) a bisphenol A type epoxy resin;
- 5 (B) a novolak type epoxy resin;
- (C) a nitrogen-containing phenolic resin acting as a curing agent;
- (D) a curing accelerator; and
- (E) an inorganic filler.

10 2. The composition according to claim 1, wherein said nitrogen-containing phenolic resin is a co-condensation resin formed by the reaction among a phenolic compound, a guanamine compound and an aldehyde compound.

15 3. The composition according to claim 1 or 2, wherein said bisphenol A type epoxy resin has an epoxy equivalent of 170 to 1000.

4. A halogen-free flame-retardant epoxy resin composition, comprising:

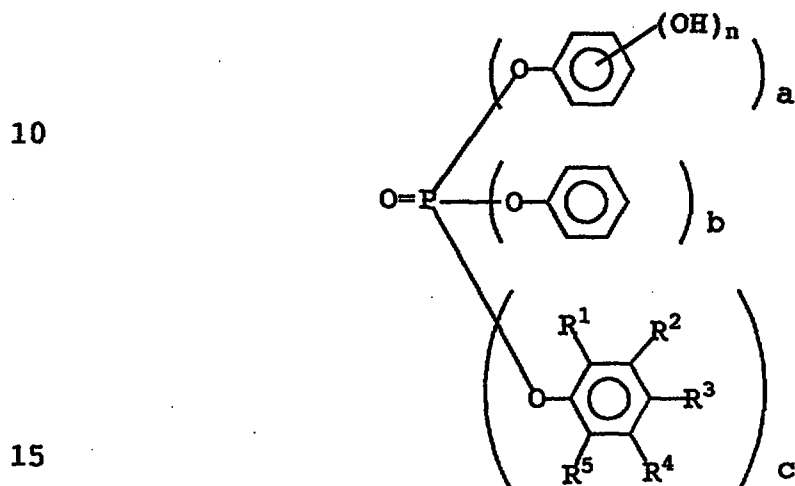
- 20 (A) a bisphenol A type epoxy resin;
- (B) a novolak type epoxy resin;
- (C) a phosphorus- and nitrogen-containing phenolic resin acting as a curing agent;
- (D) a curing accelerator; and
- 25 (E) an inorganic filler.

5. The composition according to claim 4, wherein said phosphorus atom- and nitrogen atom-containing



phenolic resin is a reaction product obtained by the reaction among a reactive phosphoric acid ester, a phenolic compound, a guanamine compound and an aldehyde compound.

- 5 6. The composition according to claim 5, wherein said reactive phosphoric acid ester is represented by the formula



where $a + b + c = 3$; a is 1, 2 or 3; b is 0, 1 or 2; c is 0, 1 or 2; n is 1 or 2; and each of R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 is a hydrogen atom or an alkyl group, at least one of these R^1 to R^5 being an alkyl group.

20

7. A halogen-free flame-retardant epoxy resin composition, comprising:

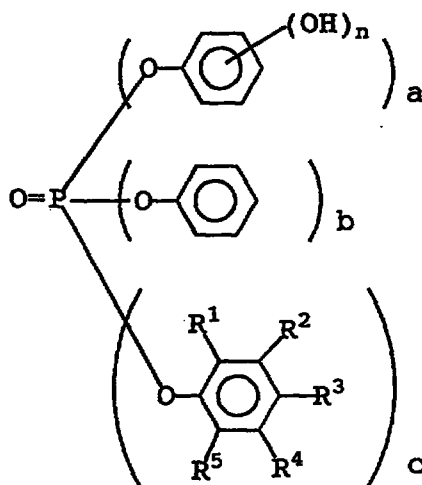
- (A) a bisphenol A type epoxy resin;
- (B) a novolak type epoxy resin;
- 25 (C-1) a reactive phosphoric acid ester;
- (C-2) a co-condensation resin of a phenolic resin, a guanamine compound, and an aldehyde compound;



(D) a curing accelerator; and

(E) an inorganic filler.

8. The resin composition according to claim 7, wherein said reactive phosphoric acid ester (C-1) is represented by the formula:



where $a + b + c = 3$; a is 1, 2 or 3; b is 0, 1 or 2; c is 0, 1 or 2; n is 1 or 2; and each of R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 is a hydrogen atom of an alkyl group, at least one of these R^1 to R^5 being an alkyl group.

9. A prepreg comprising a glass substrate impregnated with the epoxy resin composition according to any one of claims 1 to 3.

10. A prepreg comprising a glass substrate impregnated with the epoxy resin composition according to any one of claims 4 to 6.

11. A prepreg comprising a glass substrate impregnated with the epoxy resin composition according to claim 7 or 8.



12. A laminate comprising a plurality of prepregs according to claim 9, laminated together, wherein said epoxy resin composition is cured.

5 13. A laminate comprising a plurality of prepregs according to claim 10, laminated together, wherein said epoxy resin composition is cured.

14. A laminate comprising a plurality of prepregs according to claim 11, laminated together, wherein said epoxy resin composition is cured.

10 15. A copper-clad laminate, comprising a substrate consisting of a prepreg according to claim 9, and a copper foil mounted to at least one surface of said substrate, the epoxy resin composition in said prepreg being cured.

15 16. A copper-clad laminate, comprising a substrate consisting of a prepreg sheet according to claim 10, and a copper foil mounted to at least one surface of said substrate, the epoxy resin composition in said prepreg being cured.

20 17. A copper-clad laminate, comprising a substrate consisting of a prepreg sheet according to claim 11, and a copper foil mounted to at least one surface of said substrate, the epoxy resin composition in said prepreg being cured.

25 18. A printed wiring board, comprising a substrate consisting of a prepreg according to claim 9, and a wiring layer formed of at least one surface of said



* C L M S *

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

substrate, the epoxy resin composition in said prepreg being cured.

5 19. A printed wiring board, comprising a substrate consisting of a prepreg according to claim 10, and a wiring layer formed on at least one surface of said substrate, the epoxy resin composition in said prepreg being cured.

10 20. A printed wiring board, comprising a substrate consisting of a prepreg according to claim 11, and a wiring layer formed on at least one surface of said substrate, the epoxy resin composition in said prepreg being cured.

This Sheet Has Been Replaced



A B S T R A C T

Disclosed in a halogen-free flame-retardant epoxy resin composition, comprising (A) a bisphenol A type epoxy resin, (B) a novolak type epoxy resin, (C) a phenolic resin type curing agent, (D) a curing accelerator, and (E) an inorganic filler. The phenolic resin type curing agent (C) is provided by a nitrogen-containing phenolic resin, preferably, by a co-condensation resin formed by the reaction among a phenolic compound, a guanamine compound, and an aldehyde compound. More desirably, a phenolic resin containing both phosphorus and nitrogen should be used as the curing agent (C). Further, a combination of the co-condensation resin noted above (C-1) and a reactive phosphoric acid ester can be used as a curing agent.

1-49550



10 FEB 1999

substrate, the epoxy resin composition in said prepreg being cured.

19. A printed wiring board, comprising a substrate consisting of a prepreg according to claim 10, and a wiring layer formed on at least one surface of said substrate, the epoxy resin composition in said prepreg being cured.

20. A printed wiring board, comprising a substrate consisting of a prepreg according to claim 11, and a wiring layer formed on at least one surface of said substrate, the epoxy resin composition in said prepreg being cured.

21. The composition according to claim 1, wherein said nitrogen-containing phenolic resin comprises a co-condensation resin formed by the reaction among a phenolic compound, a guanamine compound and an aldehyde compound in the presence of an acid catalyst.

22. The composition according to claim 21, wherein said components (A) and (B) are present in total in an amount of about 51 to 80% by weight based on the total amount of the resin components (A) - (D).

23. The composition according to claim 21, wherein said component (A) is present in an amount of 60 to 95% by weight based on the total amount of said components (A) and (B).

24. The composition according to claim 21, wherein said components (A), (B) and (C) are contained such that 0.8 to 1.2 epoxy equivalents are present per hydroxy equivalent in said composition.



29a

REPLACEMENT SHEET
10 FEB 1999

25. The composition according to claim 21, wherein said component (C) is present such that the composition contains 1 to 10% by weight of nitrogen atoms.

26. A prepreg comprising a glass fiber substrate impregnated with the epoxy resin composition according to any one of claims 21 to 25.

27. A laminate comprising a plurality of prepregs according to claim 26, laminated together, wherein said epoxy resin composition is cured.

28. A copper-clad laminate comprising a substrate consisting of a prepreg according to claim 26, and a copper foil provided on at least one surface of said substrate, wherein said epoxy resin composition is cured.

29. A printed wiring board comprising a substrate consisting of a prepreg according to claim 26, and a wiring layer provided on at least one surface of said substrate, wherein said epoxy resin composition is cured.

IPOS COPY

+
Translation+
Replacement sheets

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08G 59/40, C08L 63/00, 61/06, 61/34, C08K 5/521, C08J 5/24	A1	(11) 国際公開番号 WO97/12925 (43) 国際公開日 1997年4月10日(10.04.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01988 (22) 国際出願日 1995年9月29日(29.09.95) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東芝ケミカル株式会社 (TOSHIBA CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒105 東京都港区新橋3丁目3番9号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 本田信行(HONDA, Nobuyuki)[JP/JP] 杉山 強(SUGIYAMA, Tsuyoshi)[JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市川崎区千鳥町9-2 東芝ケミカル株式会社 川崎工場内 Kanagawa, (JP) 鈴木鉄秋(SUZUKI, Tetsuaki)[JP/JP] 〒332 埼玉県川口市領家5-14-25 東芝ケミカル株式会社 川口工場内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴江武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.) 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮内外國特許事務所 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION, AND PREPREG AND LAMINATE CONTAINING THE SAME (54)発明の名称 ハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物、並びにそれを含有するプリプレグ及び積層板 (57) Abstract A halogen-free flame-retardant epoxy resin composition containing: (A) a bisphenol A epoxy resin; (B) a novolak epoxy resin; (C) a phenol resin curative; (D) a cure accelerator; and (E) an inorganic filler. The curative (C) is a nitrogenous phenol resin, preferably a cocondensate resin formed among phenol, guanamine and aldehyde compounds, still preferably a phenol resin containing phosphorus and nitrogen atoms. It is also possible to use a curative comprising a combination of (C-1) the cocondensate resin with (C-2) a reactive phosphoric ester.		

(57) 要約

(A) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、(B) ノボラック型エポキシ樹脂、(C) フェノール樹脂系硬化剤、(D) 硬化促進剤、及び (E) 無機充填剤を含有するハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物。フェノール樹脂系硬化剤 (C) は、窒素原子含有フェノール樹脂であり、好ましくは、フェノール化合物とグアナミン化合物とアルデヒド化合物の共縮合樹脂である。硬化剤 (C) として、リン原子及び窒素原子を含有するフェノール樹脂を用いることがさらに好ましい。さらに、硬化剤として、(C-1) 上記共縮合樹脂と (C-2) 反応型リン酸エステルを用いることもできる。

情報としての用途のみ

PCT に基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁に PCT 加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	EF	スペイン	LS	レソト	RS	セルビア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バハマ	GE	ジョージア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	ス威士ランド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TD	チャド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CC	中東	JP	日本	MW	モザンビーク	TR	トル
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KR	韓国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	LI	リビア	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ			PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ			RO	ルーマニア		