

-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。

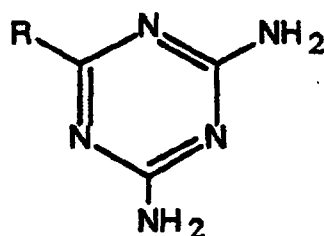
使用するフェノール化合物としては、フェノール、レゾルシン、アルキルフェノール（クレゾール、キシレノール等）

-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。

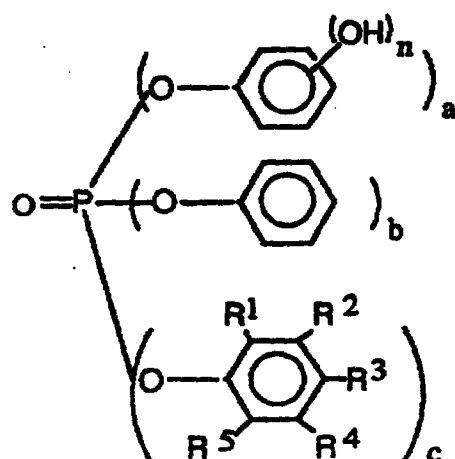
-7-

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、

-10-

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°C 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型エポキシ樹脂エピコート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型エポキシ樹脂エピコート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
	長期	1.45	1.60	1.60	1.60	1.50	0.90
耐熱性 ^{*5}	5分	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	10分	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	15分	◎	◎	◎	◎	◎	○
	20分	◎	◎	◎	◎	○	△
耐湿性 ^{*6}	条件A	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	条件B	◎	◎	○	◎	△	○

*1 : UL 94 難燃性試験に準じて測定。

*2 : IEC-PB 112 に準じて測定。

*3 : JIS-C-6481 に準じて測定。単位は、 $\Omega (\times 10^{13})$

*4 : JIS-C-6481 に準じて測定。単位は、KN / m。

*5 : 260℃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、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。

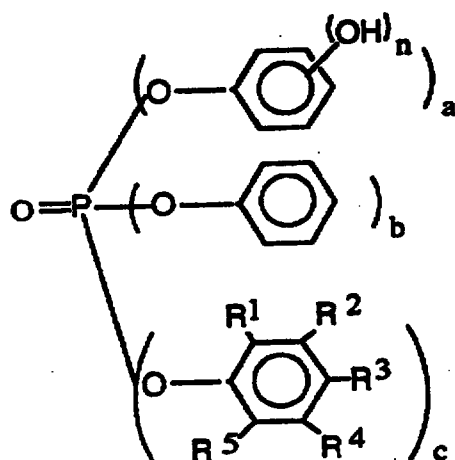
2. 窒素原子含有フェノール樹脂が、フェノール化合物とグアミン化合物とアルデヒド化合物の共縮合樹脂である請求項1記載の組成物。

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

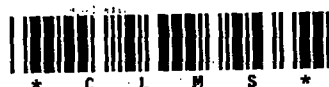


(ここで、 $a + b + c = 3$; a は、1、2 又は 3 ; b は、0、1 又は 2 ; c は、0、1 又は 2 ; n は、1 又は 2、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の各々は、水素原子又アルキル基であって、それらのうち少なくとも 1 つはアルキル基) で示される請求項 5 記載の組成物。

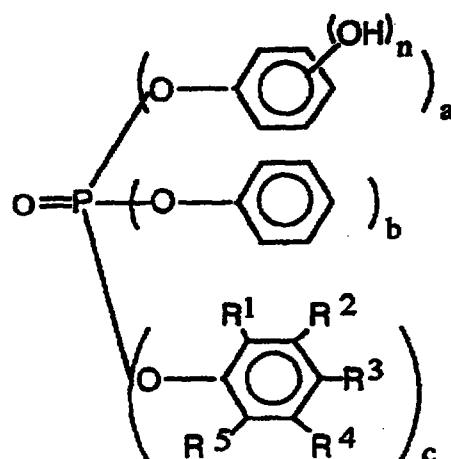
7. (A) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、
 (B) ノボラック型エポキシ樹脂、
 (C-1) 反応型リン酸エステル、
 (C-2) フェノール樹脂とグアナミン化合物とアルデヒド化合物との共縮合樹脂、
 (D) 硬化促進剤、
 (E) 無機充填剤

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 記載のプリブ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 のプリブレグからなる基板、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 のプリブレグからなる基板、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 のプリブレグからなる基板、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 のプリブレグからなる基板、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 のプリブレグからなる基板、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 のプリブレグからなる基板、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。