

2016年3月22日

ユニチカ株式会社

エポキシ樹脂の耐熱性・誘電特性を改良する ポリアリレート樹脂低分子量タイプ 『ユニファイナー® V シリーズ』の開発について

ユニチカ株式会社（本社：大阪府中央区、社長：注連浩行、以下「ユニチカ」）は、エポキシ樹脂^[1]の改質剤として、ポリアリレート樹脂低分子量タイプ『ユニファイナー V シリーズ』を新規に開発しました。

『ユニファイナー V シリーズ』は、エポキシ樹脂に配合することで、耐熱性の向上、誘電率(Dk)^[2]・誘電正接(Df)^[3]の低減が期待できます。また、エポキシ主剤への相溶性に優れ、メチルエチルケトン(MEK)、トルエンなどの汎用溶剤にも可溶であるため、幅広い用途、使用方法への適用が可能です。

1. ポリアリレート樹脂の現状について

ポリアリレート樹脂は、ユニチカが世界に先駆けて工業化した、我が国で開発された数少ないエンジニアリングプラスチックの一つです。このポリアリレート樹脂を当社では「Uポリマー®」という商標にて、射出成形用途を中心に長年展開しており、現在も世界唯一のポリアリレート樹脂サプライヤーとして事業を担っています。古くからの代表的用途である車載ランプを初め、最近では電子機器用途でも展開を広げており、採用が拡大しています。

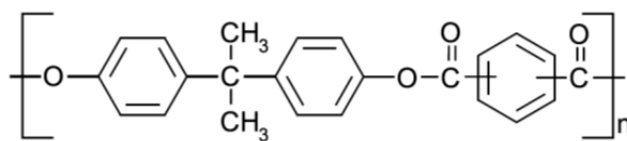


図1. ポリアリレート樹脂「Uポリマー」の化学構造

近年では、「Uポリマー」の化学構造を基本に、いくつかの二価フェノールモノマーを適切に選択することにより、耐熱性を高め、溶剤可溶性を付与した新規のポリアリレート樹脂「ユニファイナー」を開発し、上市しました。「ユニファイナー」は、他のスーパーエンジニアリングプラスチックに比べ優れた溶剤可溶性を有することから、コーティング用途やバインダー用途を中心に幅広く展開しています。また、耐熱性に優れ、絶縁破壊強さが高いことから、耐熱性を要求される絶縁被覆用途への適用も検討されています。

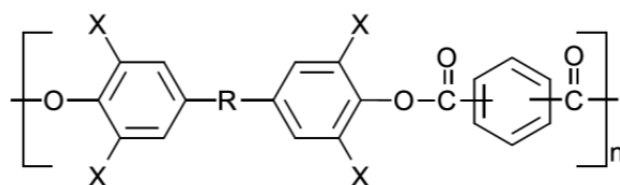


図2. ポリアリレート樹脂「ユニファイナー」の化学構造

2. 『ユニファイナー Vシリーズ』開発の背景について

ここ数年の情報通信機器の目覚ましい発展とともに、プリント配線基板は高密度化、高周波化対応が進んでおり、プリント配線基板材料として主に用いられているエポキシ樹脂には、はんだリフロー⁴⁾が可能な高耐熱性や、伝送損失を抑えるために低誘電率・低誘電正接が要求されております。そのため、エポキシ樹脂を高耐熱化、低誘電率化・低誘電正接化することが可能な改質剤の存在が市場より強く求められております。

ポリアリレート樹脂「ユニファイナー」は、高い耐熱性と高周波域における低い誘電特性からエポキシ樹脂改質剤としての適用が期待されています。しかし、エポキシ主剤にユニファイナーを配合すると流動性が低下してしまう傾向にあり、プリント配線基板（リジッド基板）製造時のガラスクロスへの含浸やプリプレグ⁵⁾の張り合わせといった工程で、扱いが難しいという課題がありました。そこでユニチカでは、エポキシ基と反応可能な分子末端を選択しつつ、分子量を大幅に下げることができるといった新たな重合方法を確立し、ポリアリレート樹脂低分子量タイプ『ユニファイナー V シリーズ』を開発しました。

3. 『ユニファイナー Vシリーズ』について

『ユニファイナー Vシリーズ』は、以下に示される化学構造と特性を有しています。触媒存在下では、末端のフェノール基と主鎖中の芳香族エステル基がエポキシ基と反応するとされ、『ユニファイナーVシリーズ』はエポキシ主剤と良好な反応性を示します。また、『ユニファイナーVシリーズ』は MEK、トルエンなどの汎用溶剤にも可溶でありエポキシ主剤への相溶性も優れるので、幅広いフォーミュレーションに適用可能です。加えて、『ユニファイナーVシリーズ』は、従来のポリアリレート樹脂「ユニファイナー」に比べ分子量を大幅に下げているため、流動性の改善効果も期待できます。

『ユニファイナー Vシリーズ』の主な特長

① エポキシ樹脂への配合効果

耐熱性向上、低誘電率化、低誘電正接化が可能

② 溶剤可溶性

メチルエチルケトン(MEK)やトルエンに可溶

③ エポキシ基との反応性

末端のフェノール基と主鎖中の芳香族エステル基で反応、官能基当量 210 g/eq

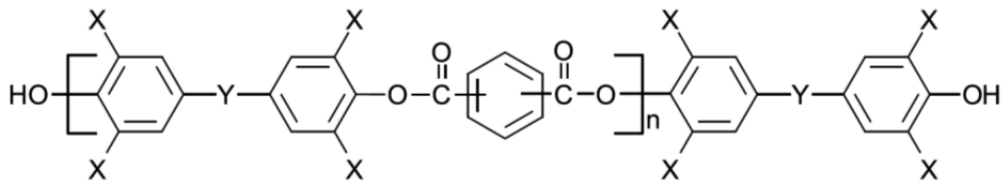


図3. ポリアリレート樹脂低分子量タイプ「ユニファイナー Vシリーズ」の化学構造

表1. ポリアリレート樹脂低分子量タイプ「ユニファイナー」Vシリーズの特性

特性	項目	単位	V-575	V-577
樹脂特性	数平均分子量 Mn	-	1400	2000
	ガラス転移温度 Tg	°C	164	174
	官能基当量 ^{※1}	g/eq	210	210
溶剤可溶性 ^{※2}	MEK	-	○	○
	トルエン	-	○	○
	酢酸エチル	-	△	△

※1. 官能基当量：フェノール基とエステル基の含有量から導かれる当量

※2. 溶剤可溶性の判定基準 ○：固形分濃度 40wt%可溶, 2週間以上安定 △：一部溶解 ×：不溶

ビスフェノール A 型エポキシ(DGEBA)を用いたモデル実験を行い、以下のように、ユニファイナーVシリーズをエポキシ樹脂に配合することで、耐熱性の向上、誘電特性の低減が確認できます。

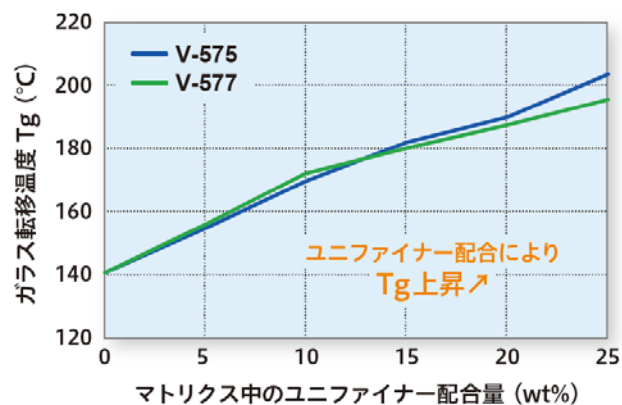


図4. 配合効果 ガラス転移温度 (Tg)

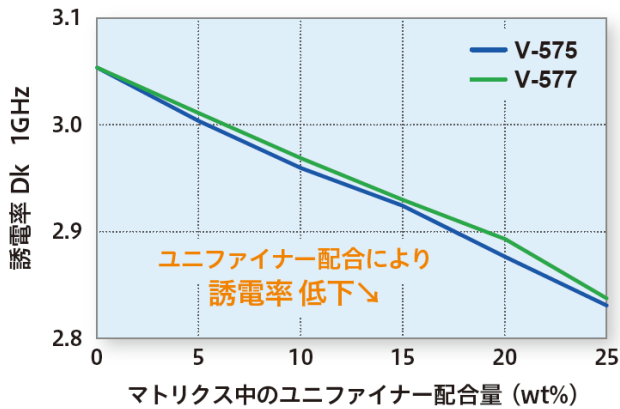


図 5. 配合効果 誘電率(Dk) 1GHz

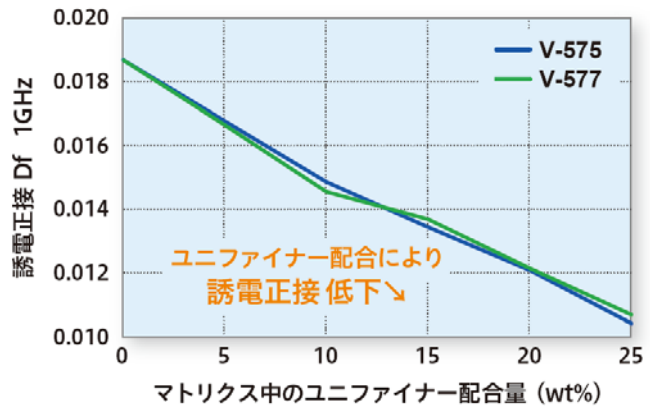


図 6. 配合効果 誘電正接(Df) 1GHz

【試験片作製条件】

- 主剤： ビスフェノール A 型エポキシ
- 樹脂： ユニファイナーV シリーズ (V-575, V-577)
- 触媒： 2-エチル-4-メチルイミダゾール 1wt%
- 硬化条件： 170°C, 3h→200°C, 3h

【評価方法】

- ガラス転移温度(Tg)： DMA
- 誘電率(Dk), 誘電正接(Df)： マテリアルアナライザー

4. 他の想定用途 (ビスフェノール A 型エポキシの改質)

『ユニファイナーV シリーズ』をはじめとするポリアリレート樹脂の特長の一つとして、最も汎用的なエポキシ主剤であるビスフェノール A 型エポキシに熱溶解が可能な点が挙げられます。溶剤を使用せずにビスフェノール A 型エポキシに相溶させることができますので、ポリアリレート樹脂は無溶剤系におけるエポキシ樹脂の耐熱改質剤として期待できます。そのため、塗料、接着剤、さらには CFRP^[6]といった用途における耐熱不足への要求に応えることができると考えます。

5. 今後の展開について

『ユニファイナーV シリーズ』は、今回の主たるアプリケーションである基板用途以外にも適用の可能性があり、幅広く用途を調査・探索を進めていきます。また、従来の高分子量型ポリアリレート樹脂へ配合させることでの新たな付与機能についても開発を進め、2020年度に5億円の販売を目指します。

尚、『ユニファイナー V シリーズ』は、第 5 回 高機能プラスチック展（東京ビッグサイト、4月6～8日）、及び JPCA show 2016（東京ビッグサイト、6月1～3日）のユニチカブースに出展いたします。

以 上

< 『ユニファイナー』に関するお客様のお問い合わせ先 >

ユニチカ株式会社 樹脂事業部 エンプラ営業部

エンプラ第一グループ（東京） TEL：03-3246-7598

エンプラ第二グループ（大阪） TEL：06-6281-5541

エンプラ第三グループ（名古屋） TEL：052-971-3781

< 『ユニファイナー』に関する報道関係からのお問い合わせ先 >

ユニチカ株式会社 I R 広報グループ

TEL：06-6281-5695

○用語解説

[1] エポキシ樹脂

末端に反応性のエポキシ基をもつ熱硬化型の合成樹脂です。エポキシ主剤は様々な硬化剤と組み合わせて硬化することができ、種々の特性を発揮させることが可能で、本リリースのユニファイナーV シリーズは硬化剤として作用します。

[2] 誘電率 (Dk)

絶縁性の物質に外部から電荷を与えた場合の分極の起こりやすさを表し、分極しやすい物質ほど電気を蓄えやすい傾向があるため、電気信号を効率よく流すためには、分極しにくい＝誘電率が小さい物質が有利です。

[3] 誘電正接 (Df)

絶縁性の物質に外部から電荷を与えた場合の分極の影響により、電気信号の一部が熱エネルギーとなってしまう誘電損の度合いを表し、電気信号の伝送損失は小さくするためには、誘電正接が小さい物質が有利です。

[4] はんだリフロー

常温ではんだを塗布し、加熱して溶融することではんだ付けをする方法

[5] プリプレグ

ガラスクロスなどの強化繊維にエポキシなどの樹脂を含浸させ、乾燥し半硬化させたシート

[6] CFRP

Carbon Fiber Reinforced Plastics。炭素繊維強化プラスチック。