(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 8 月 5 日(05.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/086932 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C09J 201/02* (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/006225

(22) 国際出願日: 2009 年 11 月 19 日(19.11.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-017610 2009 年 1 月 29 日(29.01.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ＡＤＥＫＡ (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久７丁目２番３５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): 小川亮 (OGAWA, Ryo) [JP/JP]; 〒3460101 埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼２０番地　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP). 山田　慎介 (YAMADA, Shinsuke) [JP/JP]; 〒3460101 埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼２０番地　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 滝田清暉, 外 (TAKITA, Seiki et al.); 〒1600021 東京都新宿区歌舞伎町２－４１－１２岡埜ビル７階ＩＰ国際技術特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2010/086932 A1

(54) **Title**: ONE-PACK TYPE CYANATE-EPOXY COMPOSITE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 一液型シアン酸エステル－エポキシ複合樹脂組成物

(57) **Abstract**: Disclosed is a one-pack type cyanate-epoxy composite resin composition, containing (A) a cyanate resin, (B) an epoxy resin, and (C) a latent curing agent. The latent curing agent (C) contains (a) a modified amine having at least one amino group containing active hydrogen in the molecule obtained by reacting (a-1) a polyamine compound with (a-2) an epoxy compound and (b) a phenolic resin. The polyamine compound (a-1) is a polyether polyamine compound, and/or the epoxy compound (a-2) is a polyether polyepoxy compound.

(57) 要約: 本発明は、（Ａ）シアン酸エステル樹脂、（Ｂ）エポキシ樹脂、及び、（Ｃ）潜在性硬化剤を含有してなる一液型シアン酸エステル－エポキシ複合樹脂組成物を開示する。本発明の特徴は、前記潜在性硬化剤（Ｃ）が、（ａ－１）ポリアミン化合物及び（ａ－２）エポキシ化合物を反応させてなる（ａ）分子内に活性水素を持つアミノ基を１個以上有する変性アミンと（ｂ）フェノール系樹脂を含有してなると共に、前記（ａ－１）ポリアミン化合物がポリエーテルポリアミン化合物であるか、及び／又は、前記（ａ－２）エポキシ化合物がポリエーテルポリエポキシ化合物である点にある。

明　細　書

発明の名称 ： 一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明はシアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物に関し、特に、シアン酸エステル樹脂、エポキシ樹脂及び特定の潜在性硬化剤を含有してなる、貯蔵安定性のみならず低温硬化性及び耐熱性にも優れた、一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂組成物は、優れた電気的性能と接着力を有するために、従来、電気・電子分野における種々の用途に使用されている。

[0003] 更に、既存のエポキシ樹脂を単独又は混合して用いるだけでは不十分な場合には、エポキシ樹脂とシアン酸エステル樹脂を混合した高耐熱性の樹脂組成物であるシアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物が、半導体の封止や成形などに頻繁に使用されている。

[0004] 上記複合樹脂組成物としては、例えばシアン酸エステル、エポキシ樹脂、無機充填剤、ジヒドラジド化合物などからなる半導体封止用液状エポキシ樹脂組成物が提案されている。しかしながらこの場合には、シアン酸エステルとエポキシ樹脂にそれぞれの硬化剤が必要であるだけでなく、高温で長時間硬化させることが必要であるなどの欠点があり、未だ満足できる性能のものは得られていない（例えば特許文献１）。また、シアン酸エステル及びエポキシ樹脂を含む複合組成物に、更にアミン系硬化剤を使用する例も提案されているが、この場合には十分な貯蔵安定性が得られない（例えば特許文献２）。

[0005] 一方、潜在性硬化剤を使用した例として、例えば、シアン酸エステル及びエポキシ樹脂と共に、イミダゾール成分を含む潜在性硬化剤を用いた熱硬化性樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献３等）が、この場合には、十分な安定性を得るために、シアン酸エステルの使用量が制限されるという

欠点があるなど、未だ満足できる組成物は得られていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００１－３０２７６７号公報

特許文献2：特開昭６０－２５００２６号公報

特許文献3：特表２００１－５０６３１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って本発明の目的は、シアン酸エステル樹脂とエポキシ樹脂とを組み合わせてなる、貯蔵安定性及び硬化性に優れると共に高い耐熱性を有するシアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、シアン酸エステル樹脂、エポキシ樹脂及び特定の潜在性硬化剤からなるシアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物が、上記目的を達成しうることを見出し本発明に到達した。

[0009] 即ち本発明は、（Ａ）シアン酸エステル樹脂、（Ｂ）エポキシ樹脂、及び、（Ｃ）潜在性硬化剤を含有してなる一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物であって、前記潜在性硬化剤が、（ａ－１）ポリアミン化合物及び（ａ－２）エポキシ化合物を反応させてなる（ａ）分子内に活性水素を持つアミノ基を１個以上有する変性アミンと（ｂ）フェノール系樹脂を含有してなると共に、前記（ａ－１）ポリアミン化合物がポリエーテルポリアミン化合物であるか及び／又は前記（ａ－２）エポキシ化合物がポリエーテルポリエポキシ化合物であることを特徴とする一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物、該複合樹脂組成物を重合硬化させてなることを特徴とする硬化物、該複合樹脂組成物からなることを特徴とする封止用材料及び接着剤、並びに該複合樹脂組成物を型内で硬化させることを特徴とする硬化物

の製造方法である。

発明の効果

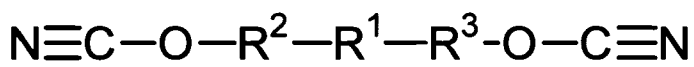
[0010] 本発明により、保存安定性のみならず、低温硬化性及び耐熱性にも優れる一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物が得られる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物は、（Ａ）シアン酸エステル樹脂、（Ｂ）エポキシ樹脂、及び、（Ｃ）潜在性硬化剤を含有してなり、該（Ｃ）潜在性硬化剤は、（ａ）分子内に活性水素を持つアミノ基を１個以上有する変性アミンと（ｂ）フェノール系樹脂を含有してなる。本発明は、前記（ａ）変性アミンが、（ａ－１）ポリアミン化合物及び（ａ－２）エポキシ化合物を反応させてなる変性アミンであると共に、前記（ａ－１）ポリアミン化合物がポリエーテルポリアミン化合物であるか、及び／又は前記（ａ－２）エポキシ化合物がポリエーテルポリエポキシ化合物であることを特徴とする。

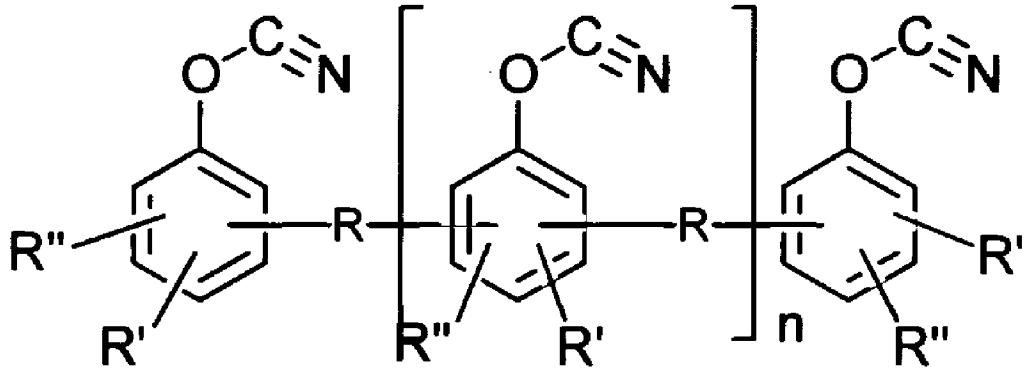
[0012] 本発明の一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物における（Ａ）シアン酸エステル樹脂は特に限定されるものではないが、下記一般式（１）及び（２）で表される化合物、並びに、これらの化合物におけるシアネート基の一部がトリアジン環を形成したプレポリマーからなる群の中から選択される、少なくとも1種であることが好ましい。

一般式（１）：



上式中のＲ[1]は、非置換又はフッ素置換された２価の炭化水素基、又は-O-、-S-、若しくは単結合を表し、Ｒ[2]及びＲ[3]はそれぞれ独立に、非置換又は１～４個のアルキル基で置換されているフェニレン基である。

[0013] 一般式（２）：

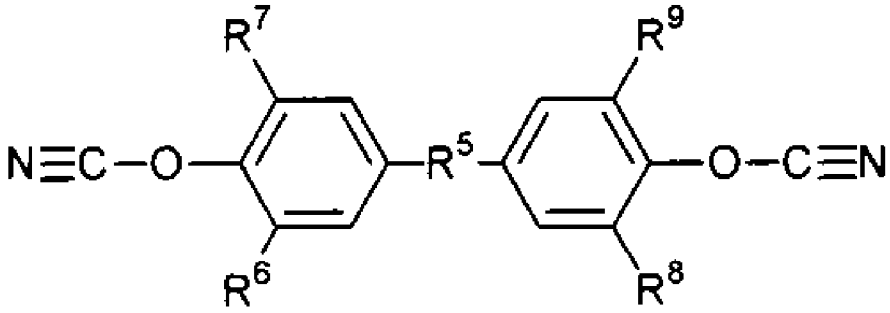


但し、上式中のｎは１以上の数、Ｒは、非置換又はフッ素置換された２価の炭化水素基、Ｒ’及びＲ”は水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基である。

また、前記プレポリマーとしては、例えば前記式（１）で表される化合物の全部又は一部が３量化したものが挙げられる。

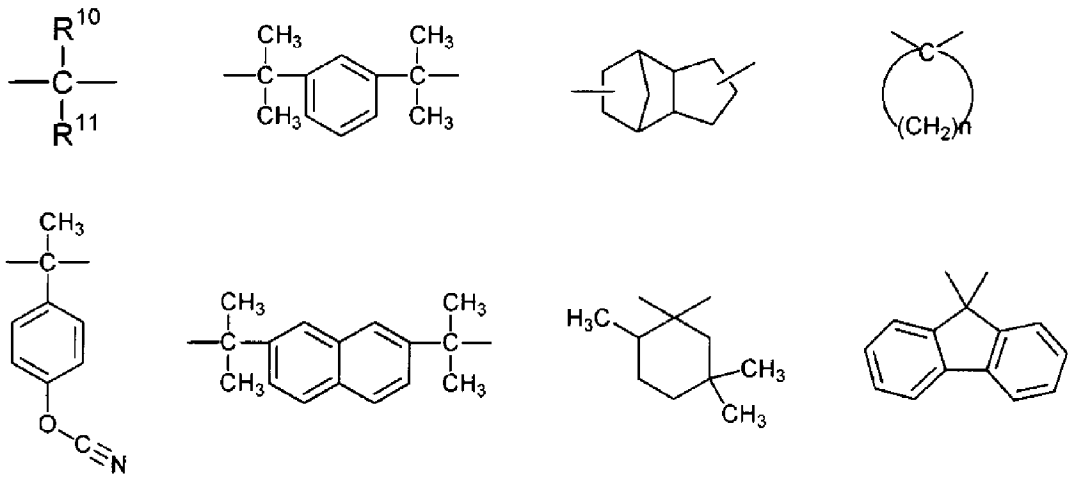
[0014] また、前記（Ａ）シアン酸エステル樹脂としては、下記一般式（３）で表される化合物及びこれらのプレポリマーからなる群の中から選ばれる少なくとも1種を使用することが特に好ましい。

一般式（３）：



但し、上式中のＲ^{6}、Ｒ^{7}、Ｒ^{8}及びＲ^{9}はそれぞれ独立に、水素原子、又は非置換若しくはフッ素置換されたメチル基であり、Ｒ^{5}は-O-、-S-、単結合又は下記（３ａ）中の何れかの式で表される基である。

（３ａ）



但し、上記（３ａ）中のＲ^{10}及びＲ^{11}はそれぞれ独立に、水素原子、又は非置換若しくはフッ素置換されたメチル基であり、ｎは４～１２の整数である。

[0015] （Ａ）成分として好ましい化合物としては、４，４’－エチリデンビスフェニレンシアネート、２，２－ビス（４―シアナトフェニル）プロパン及びビス（４－シアナト－３，５－ジメチルフェニル）メタン及びこれらのプレポリマーが挙げられる。

また、本発明において（Ａ）成分として使用するこれらのシアン酸エステル樹脂は、単独で使用しても２種以上を組み合わせて使用しても良い。

[0016] 本発明で使用される（Ｂ）成分であるエポキシ樹脂としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルクシノール等の単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ビフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールＦ）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールＡ）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブロモビスフェノールＡ、１，３－ビス（４－ヒドロキシクミルベンゼン）、１，４－ビス（４－ヒドロキシクミルベンゼン）、１，１，３－トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、１，１，２，２－テトラ（４－ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソ

クレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ポリグリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールＡーエチレンオキシド付加物等の多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類及びグリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体；Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン、ビス（４－（Ｎ－メチル－Ｎ－グリシジルアミノ）フェニル）メタン、ジグリシジルオルトトルイジン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタンジエンジエポキサイド、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル－６－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン－ブタジエン共重合物等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂は、末端イソシアネートのプレポリマーによって内部架橋されたもの、或いは多価の活性水素化合物（多価フェノール、ポリアミン、カルボニル基含有化合物、ポリリン酸エステル等）で高分子量化されたものでもよい。

[0017] また、本発明における（Ｂ）成分として使用するポリエポキシ化合物は、

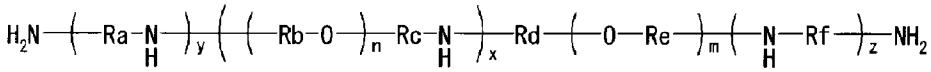
エポキシ当量が７０～３０００、特に９０～２０００であることが好ましい。エポキシ当量が７０未満では硬化性が低下するおそれがあり、３０００よりも大きい場合には、十分な塗膜物性が得られない場合があるため好ましくない。

[0018] 本発明のシアン酸エステルーエポキシ樹脂組成物における（Ａ）成分と（Ｂ）成分の使用量は、（Ａ）成分１００質量部に対して（Ｂ）成分が１～１００００質量部であることが好ましく、特に１０～１０００質量部であることが好ましく、２０～５００質量部であることが最も好ましい。

[0019] 本発明における前記（Ｃ）潜在性硬化剤に使用される（ａ）変性アミンは、（ａ－１）ポリアミン化合物及び（ａ－２）エポキシ化合物を反応させてなる（ａ）分子内に活性水素を持つアミノ基を１個以上有する変性アミンである。本発明においては特に、前記（ａ－１）ポリアミンがポリエーテルポリアミン化合物であるか、及び／又は前記（ａ－２）エポキシ化合物がポリエーテルポリエポキシ化合物であることが必要である。

[0020] 本発明に使用される前記（Ｃ）潜在性硬化剤において、前記（ａ－１）ポリアミンがポリエーテルポリアミン化合物である場合には、該化合物は下記一般式（Ｏ－１）～（Ｏ－３）で表されるポリエーテルポリアミンから選択されたポリアミン化合物であることが好ましい。

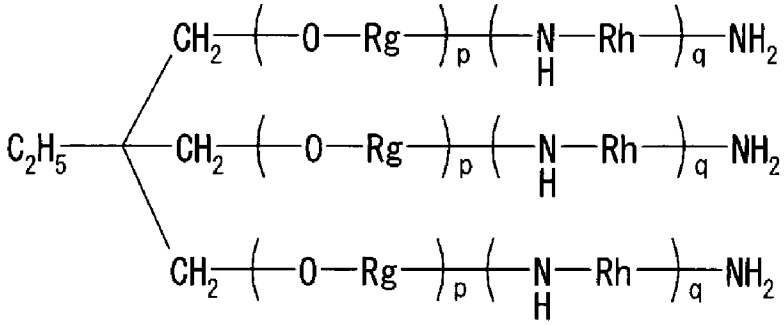
[0021] 一般式（Ｏ－１）：



（Ｏ－１）

但し、前記一般式（Ｏ－１）中のｎ及びｍはそれぞれ１～５０の数、ｘは０～５の数、ｙは０又は１、ｚは０又は１であり、Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃ、Ｒｄ、Ｒｅ及びＲｆは、それぞれ独立に、非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基を表す。但し、ｍが２以上である場合におけるＲｅ、及び、ｘが１以上でｎが２以上の場合におけるＲｂは、異なる炭素原子数の炭化水素基がブロック状あるいはランダム状に連結したものでもよい。

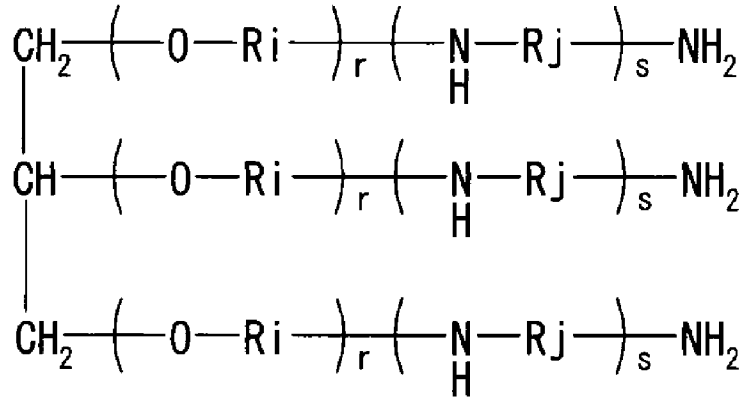
[0022] 一般式（Ｏ－２）：



（Ｏ－２）

但し、前記一般式（Ｏ－２）中のｐは１～５０の数、ｑは０又は１であり、Ｒｇ及びＲｈはそれぞれ、非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基を表す。但しｐが２以上の場合におけるＲｇは、異なる炭素原子数の炭化水素基がブロック状あるいはランダム状に連結したものでもよい。

[0023] 一般式（Ｏ－３）：



（Ｏ－３）

但し、前記一般式（Ｏ－３）中のｒは１～５０の数、ｓは０又は１であり、Ｒｉ及びＲｊはそれぞれ、非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基を表す。但し、ｒが２以上の場合におけるＲｉは、異なる炭素原子数の炭化水素がブロック状あるいはランダム状に連結したものでもよい。

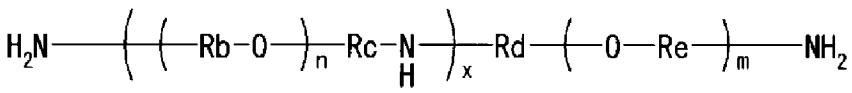
[0024] 前記一般式（Ｏ－１）におけるＲａ、Ｒｂ、Ｒｃ、Ｒｄ、Ｒｅ、Ｒｆ、前記一般式（Ｏ－２）におけるＲｇ、Ｒｈ、及び、前記一般式（Ｏ－３）におけるＲｉ、Ｒｊで表される、非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１

０の２価の炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、１，２－プロピレン、１，３－プロピレン、１，２－ブチレン、１，３－ブチレン、１，４－ブチレン、１，５－ペンチレン、１，６－ヘキシレン、１，７－ヘプタレン、１，８－オクチレン、１，９－ノニレン、１，１０－デシレン、トリフルオロメチルエチレン等が挙げられる。

[0025] 更に、これらの（ａ－１）ポリエーテルポリアミン化合物の中でも、前記一般式（Ｏ－１）におけるｙ及びｚが０である（Ｏ－４）ポリエーテルポリアミン化合物、前記一般式（Ｏ－２）におけるｑが０である（Ｏ－５）ポリエーテルポリアミン化合物、及び前記一般式（Ｏ－３）におけるｓが０である（Ｏ－６）ポリエーテルポリアミン化合物から選択されたポリエーテルポリアミン化合物であることが、本発明においては特に好ましい。

即ち、上記ポリエーテルポリアミン化合物（Ｏ－４）～（Ｏ－６）は下記一般式で表される。

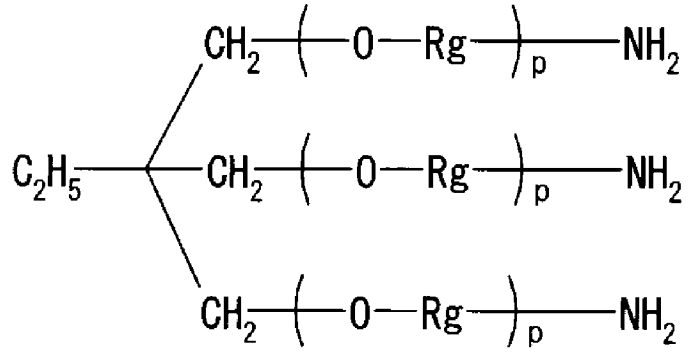
[0026] 一般式（Ｏ－４）：



（Ｏ－４）

上記一般式（Ｏ－４）中のｎ及びｍはそれぞれ１～５０の数、ｘは０～５の数を表し、Ｒｂ、Ｒｃ、Ｒｄ及びＲｅはそれぞれ独立して非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基を表す。但し、Ｒｅ及びｎが２以上の場合におけるＲｂは、異なる炭素原子数の炭化水素基でもよい。

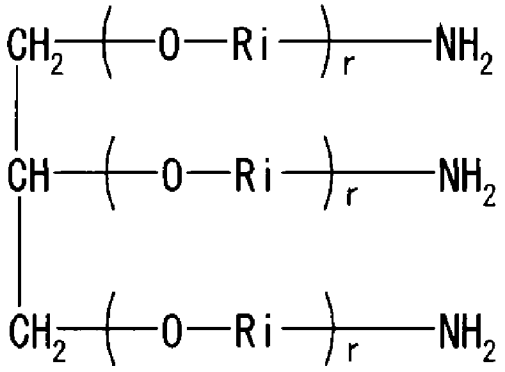
[0027] 一般式（Ｏ－５）：



（Ｏ－５）

上記一般式（Ｏ－５）中のｐは１～５０の数を表し、Ｒｇは非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基を表す。但し、ｐが２以上の場合におけるＲｇは、異なる炭素原子数の炭化水素基でもよい。

[0028] 一般式（Ｏ－６）：



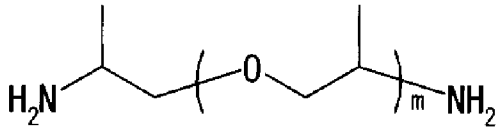
（Ｏ－６）

上記一般式（Ｏ－６）中のｒは１～５０の数、Ｒｉは非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基を表す。但し、ｒが２以上の場合におけるＲｉは、異なる炭素原子数の炭化水素基でもよい。

[0029] 本発明における前記（ａ－１）ポリアミン化合物の例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の脂肪族ポリアミン；イソホロンジアミン、メンセンジアミン、ビス（４－アミノ－３－メチルジシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、３，９－ビス（３－アミノプロピル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ（５．５）ウンデカン等の脂環式ポリアミン；ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、トリレン－２，４－ジアミン、トリレン－２，６－ジアミン、メシチレン－２，４－ジアミン、メシチレン－２，６－ジアミン、３，５－ジエチルトリレン－２，４－ジアミン、３，５－ジエチルトリレン－２，６－ジアミン等の単核ポリアミン；ビフェニレンジアミン、４，４－ジアミノジフェニルメタン、２，５－ナフチレンジアミン、２，６－ナフチレンジアミン等の芳香族ポリアミン；２－アミノプロピルイミダゾール等のイミダゾール等が挙げられる。

[0030] 更に、前記一般式（Ｏ－１）～（Ｏ－３）及び一般式（Ｏ－４）～（Ｏ－６）で表される化合物の具体例としては、例えば、下記に示した化合物が挙げられる。

[0031]

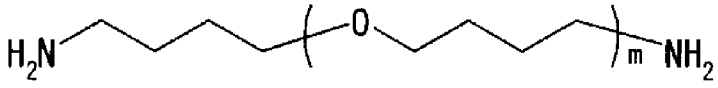


ｍ＝２．６９　：ジェファーミンＤ２３０（ＢＡＳＦ社製の商品名）

ｍ＝５．６２　：ジェファーミンＤ４００（ＢＡＳＦ社製の商品名）

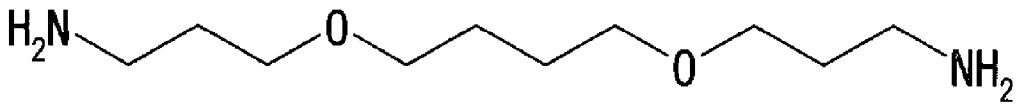
ｍ＝３３．２　：ジェファーミンＤ２０００（ＢＡＳＦ社製の商品名）

[0032]

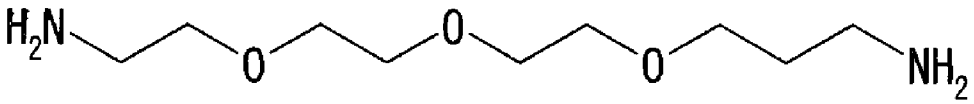


ｍ＝２２．４　：ポリテトラヒドロフランアミン１７００（ＢＡＳＦ社製の商品名）

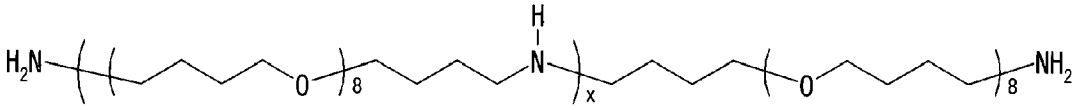
[0033]



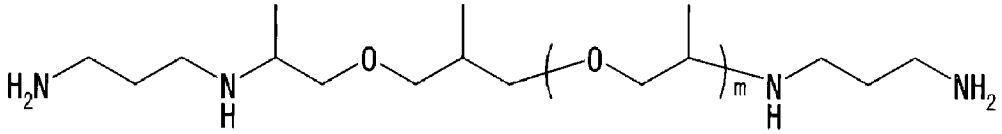
[0034]



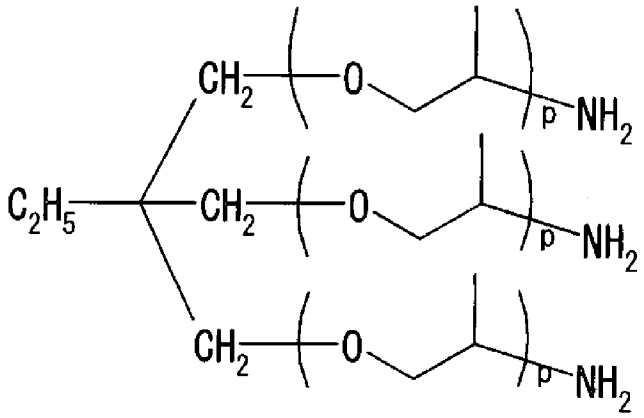
[0035]



[0036]

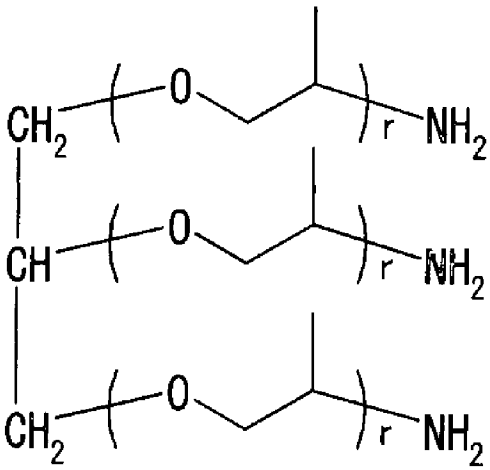


[0037]



ｐ（３つの合計）＝５．３２　：ジェファーミンＴ－４０３（ＢＡＳＦ社製の商品名）

[0038]

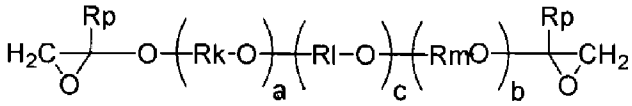


ｒ（３つの合計）＝８４．７　：ジェファーミンＴ－５０００（ＢＡＳＦ社製の商品名）

[0039] また、本発明における（Ｃ）潜在型硬化剤に使用される前記（ａ－２）エポキシ化合物は、分子内にエポキシ基を２個以上有するポリグリシジルエーテル化合物であることが好ましい。

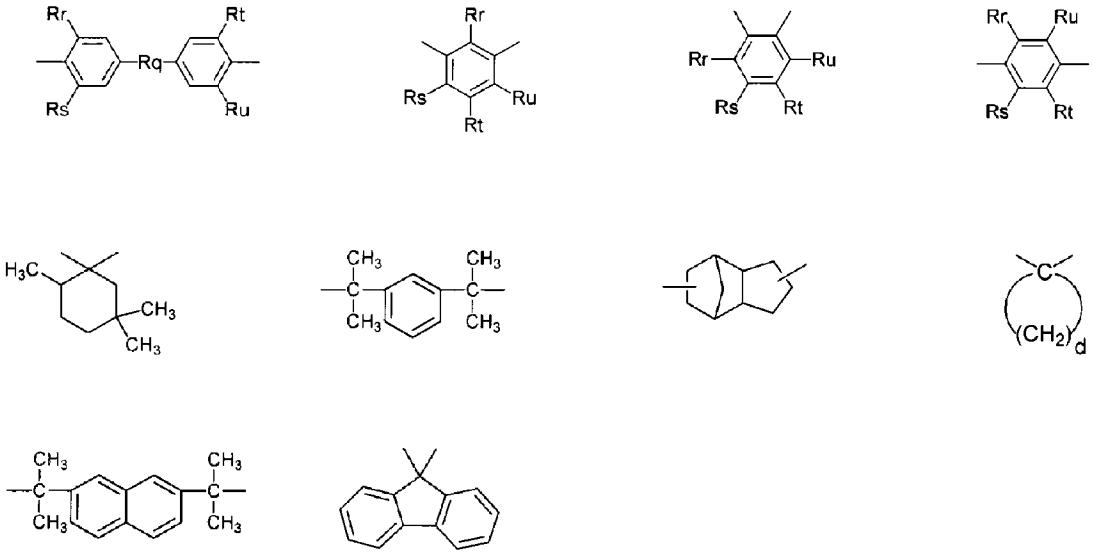
[0040] また、本発明の一液型シアン酸エステル－エポキシ複合樹脂組成物において、前記（ａ－２）エポキシ化合物がポリエーテルポリエポキシ化合物である場合の該ポリエーテルポリエポキシ化合物は、下記一般式（Ｏ－７）で表される、分子内にエポキシ基を２個有するポリグリシジルポリエーテル化合物であることが好ましい。

[0041] 一般式（Ｏ－７）：



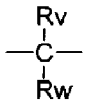
但し、上記一般式（Ｏ－７）中のａ及びｂはそれぞれ１～２０の数、ｃは０又は１、Ｒｐは水素原子又はメチル基、Ｒｋ及びＲｍは非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基であり、ＲｌはＲｌは下記（Ｏ－７ａ）中の何れかの式で表される基である。但し、ａ及びｂがそれぞれ２以上の場合には、異なる炭素原子数の二価の炭化水素基がブロック又はランダムに連結したものであっても良い。

（Ｏ－７ａ）：



但し、上記（Ｏ－７ａ）中のＲｒ、Ｒｓ、Ｒｔ及びＲｕは、それぞれ独立に水素原子、又は非置換若しくはフッ素置換されたメチル基であり、ｄは４～１２の整数、Ｒｑは-0-、-S-、単結合又は下記一般式（Ｏ－７ｂ）で表される基である。

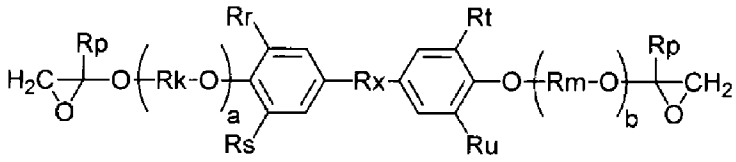
一般式（Ｏ－７ｂ）：



但し、上記一般式（Ｏ－７ｂ）中のＲｖ及びＲｗは、それぞれ独立して、水素原子、又は、非置換若しくはフッ素置換の炭素原子数１～４のアルキル基である。

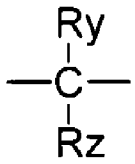
[0042] 更に、前記ポリグリシジルポリエーテル化合物は、下記一般式（Ｏ－８）で表されるポリグリシジルポリエーテルであることが好ましい。

[0043] 一般式（Ｏ－８）：



但し、上記（Ｏ－８）の一般式中、ａ及びｂはそれぞれ１～２０の数、Ｒｐは水素原子又はメチル基、Ｒｋ及びＲｍは非置換又はフッ素置換の炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基であり、Ｒｒ、Ｒｓ、Ｒｔ及びＲｕはそれぞれ独立して、水素原子又は非置換若しくはフッ素置換のメチル基であり、Ｒｘは下記一般式（Ｏ－８ａ）で表される基である。但し、ａ、ｂがそれぞれ２以上の場合には、異なる炭素原子数の二価の炭化水素基がブロック又はランダムに連結したものでも良い。

一般式（Ｏ－８ａ）：



但し、上記一般式（Ｏ－８ａ）中、Ｒｙ、Ｒｚはそれぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基である。

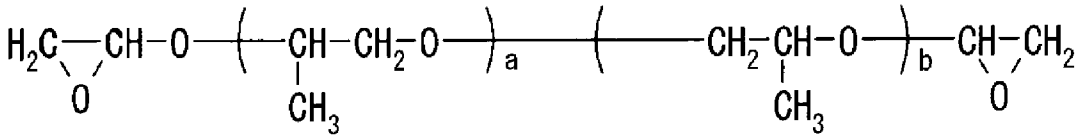
[0044] 本発明における潜在型硬化剤（Ｃ）に使用される（ａ－２）エポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、第二ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、２－メチルオクチルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル等のモノグリ

シジルエーテル化合物；バーサティック酸グリシジルエステル等のモノグリシジルエステル化合物；ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルクシノール等の単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ビフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールＦ）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールＡ）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブロモビスフェノールＡ、１，３－ビス（４－ヒドロキシクミルベンゼン）、１，４－ビス（４－ヒドロキシクミルベンゼン）、１，１，３－トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、１，１，２，２－テトラ（４－ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ポリグリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールＡ－エチレンオキシド付加物等の多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類及びグリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体；Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン、ビス（４－（Ｎ－メチル－Ｎ－グリシジルアミノ）フェニル）メタン、ジグリシジルオルトトルイジン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタンジエンジエポキサイド、３，４－エ

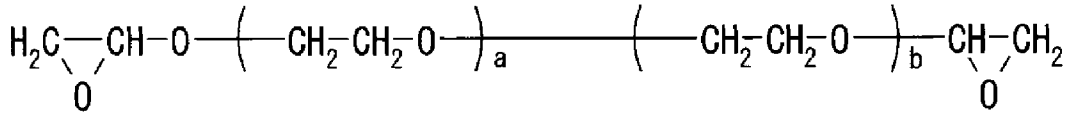
ポキシシクロヘキシルメチルー３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシー６－メチルシクロヘキシルメチルー６－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（３，４－エポキシー６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレンーブタジエン共重合物等のエポキシ化共役ジエン重合体；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。

[0045] 前記（ａ－２）エポキシ化合として使用される一般式（Ｏ－７）及び（Ｏ－８）の例としては、下記の化合物が挙げられる。

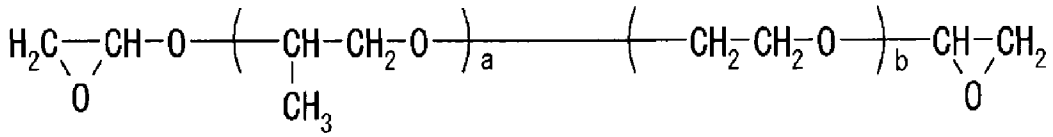
[0046]



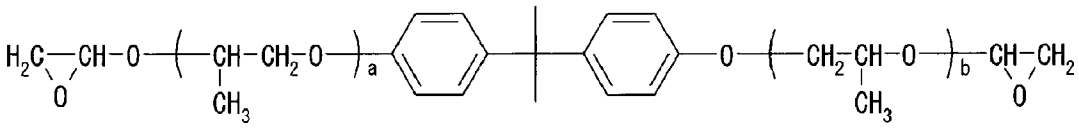
[0047]



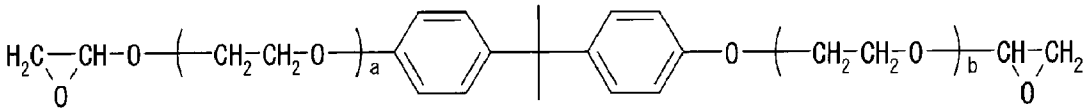
[0048]



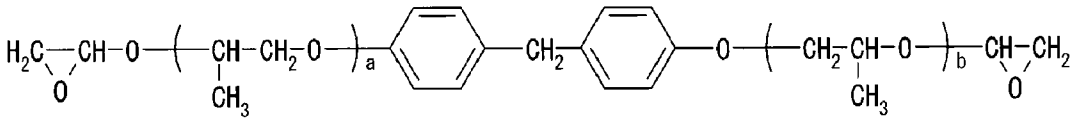
[0049]



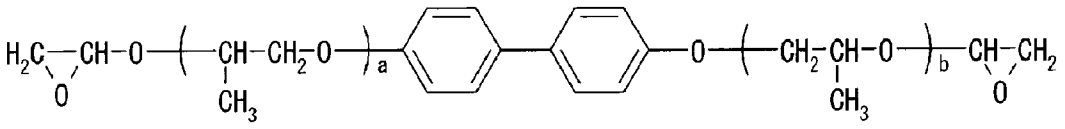
[0050]

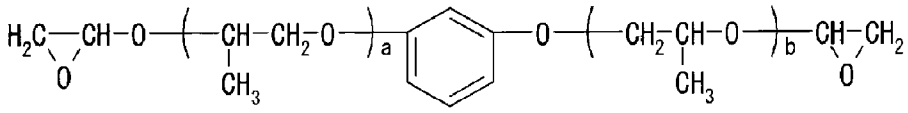


[0051]



[0052]



[0053] 

[0054] 本発明のシアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物において、前記（ａ）変性ポリアミンは、前記（ａ－１）ポリアミン化合物１モルに対して、前記（ａ－２）エポキシ化合物が有するエポキシ当量が０．５～２となる量を使用して反応させることにより、得られた変性ポリアミンであることが好ましく、特に０．８～１．５となる量を使用して反応させて得られた変性ポリアミンであることが好ましい。

[0055] 本発明で使用する（ｂ）フェノール系樹脂とは、フェノール類とアルデヒド類から合成される樹脂である。上記フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ｎープロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、第三ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、クロロフェノール、ブロモフェノール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４’－チオジフェノール、ジヒドロキシジフェニルメタン、ナフトール、テルペンフェノール、フェノール化ジシクロペンタジエン等が挙げられ、前記アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドが挙げられる。

[0056] 本発明における（ｂ）フェノール系樹脂の数平均分子量は、貯蔵安定性と硬化性とのバランスの優れた組成物を得るという観点から、７５０～１２００であることが好ましい。

[0057] 前記（ｂ）フェノール系樹脂の使用量は、（ａ）変性ポリアミン１００質量部に対して１０～１５０質量部であることが好ましく、特に２０～６０質量部であることが好ましい。１０質量部未満では十分な安定性を有する組成物を得ることができず、１５０質量部を超えると硬化性が不十分となる。

[0058] 本発明において（Ｃ）成分として使用される潜在性硬化剤は、公知の方法により表面処理されたものであっても、マスターバッチ化されたものであってもよい。

[0059] 本発明のシアン酸エステルーエポキシ樹脂組成物における（Ｃ）成分の使用量は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計量１００質量部に対して１～１００質量部であることが好ましく、特に５～６０質量部であることが好ましい。

[0060] 本発明のシアン酸エステルーエポキシ樹脂組成物は、取り扱いを容易にするために種々の溶剤に溶解して使用することができる。このような溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン等のエーテル類；イソー又はｎ－ブタノール、イソー又はｎ－プロパノール、アミルアルコール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；トリエチルアミン、ピリジン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる。

[0061] 上記有機溶剤は、揮発して危険であるだけでなく有害でもあるので、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の合計量１００質量部に対して２００質量部を越えないように使用する。本発明においては、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の合計量１００質量部に対して有機溶剤を０～４０質量部使用することが好ましく、特に０～２０質量部使用することが好ましい。

[0062] また、本発明のシアン酸エステルーエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、セルロース、ケイ砂、セメント、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、ベントナイト、タルク、シリカ、微粉末シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、瀝青物質、金属粒子、金属で被覆された樹脂粒子等の充填剤若しくは顔料；増粘剤；チキソトロピック剤；難燃剤；消泡剤；防錆剤；コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ等の、通常使用される添加物を含有しても良い。更に、キシレン樹

脂、石油樹脂等の、粘着性の樹脂類を併用することもできる。

[0063] また、本発明のシアン酸エステルーエポキシ樹脂組成物は、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を、それらの合計量が５０質量%以上となる量含有することが好ましい。

[0064] 本発明のシアン酸エステルーエポキシ樹脂組成物は、例えば、コンクリート、セメント、モルタル、各種金属、皮革、ガラス、ゴム、プラスチック、木、布、紙等に対する塗料或いは接着剤等、広範な用途に使用することができる。特に硬化物は、高い耐熱性と優れた接着性を有するため、半導体保護のための封止材料、電子部品の接着に使用する電子材料として、或いは自動車材料用途に好適に使用される。

[0065] 以下、潜在性硬化剤の製造例及び実施例を示して本発明のシアン酸エステルーエポキシ樹脂組成物を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0066] 製造例１（潜在性硬化剤（ＥＨ－１）の製造）

フラスコに、ジェファーミンＤ２３０（ハンツマン社の商品名；ポリエーテルポリアミン）２３０ｇを仕込んで６０℃に加温し、これにアデカレジンＥＰ－４９０１Ｅ（（株）ＡＤＥＫＡ製の商品名；ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１７０）１９０ｇを、系内温度が１００～１１０℃に保たれるように少しずつ加えた。アデカレジンＥＰ－４９０１Ｅを添加した後１４０℃に昇温し、１．５時間反応させて変性ポリアミンを得た。

得られた変性ポリアミン１００ｇに対してフェノール系樹脂５０ｇを仕込み、１８０～１９０℃、３０～４０トールの条件で１時間かけて脱溶媒を行い、潜在性硬化剤（ＥＨ－１）を得た。

[0067] 製造例２（潜在性硬化剤（ＥＨ－２）の製造）

ジェファーミンＴ４０３（ハンツマン社の商品名；ポリエーテルポリアミン）４００ｇ及びアデカレジンＥＰ－４９０１Ｅ（（株）ＡＤＥＫＡ製の商品名；ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１７０）１９０ｇを使用して、製造例１と同様の手法で反応を行わせ、変性ポリアミンを得た。

得られた変性ポリアミン１００ｇに対してフェノール系樹脂５０ｇを仕込み、１８０～１９０℃、３０～４０トールの条件で１時間かけて脱溶媒を行い、潜在性硬化剤（ＥＨ－２）を得た。

[0068] 製造例３（潜在性硬化剤（ＥＨ－３）の製造）

ｍ－キシリレンジアミン１００ｇ及びアデカレジンＥＰ－４１００Ｅ（（株）ＡＤＥＫＡ製の商品名；ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１９０）２１３ｇを使用し、製造例１と同様の手法で反応を行わせて変性ポリアミンを得た。

得られた変性ポリアミン１００ｇに対してフェノール系樹脂３０ｇを仕込み、１８０～１９０℃、３０～４０トールの条件で１時間かけて脱溶媒を行い、潜在性硬化剤（ＥＨ－３）を得た。

[0069] 製造例４（潜在性硬化剤（ＥＨ－４）の製造）

前記製造例１で使用したジェファーミンＤ２３０の代わりにＮ，Ｎ－ジエチルアミノプロピルアミン１００ｇを使用し、アデカレジンＥＰ－４１００Ｅ（（株）ＡＤＥＫＡ製の商品名；ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１９０）２１３ｇと反応させた他は、製造例１と同様にして変性イミダゾールを得た。得られた変性イミダゾール１００ｇに対してフェノール系樹脂３０ｇを仕込み、１８０～１９０℃、３０～４０トールの条件で１時間かけて脱溶媒を行い、潜在性硬化剤（ＥＨ－４）を得た。

[0070] ［実施例１及び比較例１］

シアン酸エステル樹脂：ＣＥ（シアネートＬｅＣｙ；ロンザ社の商品名）、エポキシ樹脂：ＥＰ（（株）ＡＤＥＫＡ製；ＥＰ－４９０１Ｅ、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１６８）及び上記製造例によって得られた潜在性硬化剤を、それぞれ後記する表１に記載されたように配合し、得られた樹脂組成物について以下の試験を実施した。

[0071] １．貯蔵安定性

初期粘度及び２５℃で２４時間放置した後の粘度を、ブルックフィールドＥ型回転粘度計を用い、それぞれ５ｒｐｍの回転数で２５℃において測定し

、得られた増粘率から貯蔵安定性を評価した。

[0072] ２．硬化性

各測定温度に保たれた熱盤上に、得られた組成物を０．５ｇ滴下し、スパチュラ等でかき混ぜながら、流動性がなくなるまでの時間（ゲルタイム）を測定し、硬化性を評価した。

[0073] ３．耐熱性

SIIナノテクノロジーズ社製示差走査熱量計ＤＳＣ６２２０を用いて、昇温速度１０℃/分、走査温度範囲２５～３００℃の条件でＤＳＣによる測定をした。

更に、２次昇温を同条件で行い、熱容量の変曲点からガラス転移点（Ｔｇ）を測定し、耐熱性を評価した。

[0074] ４．接着性

ＪＩＳ　Ｋ　６８５０に準拠した方法で、１２０℃×１時間硬化させた後の鋼板/鋼板の剪断接着力を求め、接着性を評価した。

[0075] [表1]

	実施例		比較例			
	１－１	１－２	１－１	１－２	１－３	１－４
配合量（質量部）						
ＣＥ	50	50	0	0	50	50
ＥＰ	50	50	100	100	50	50
ＥＨ－１	50		50			
ＥＨ－２		50		50		
ＥＨ－３					50	
ＥＨ－４						40
評価結果						
粘度						
初期粘度(mPa･s)	8800	9200	18500	19600	8400	3500
増粘率(%)						
25℃×24ｈ後	101	103	ゲル化	ゲル化	104	109

[0076]

[表2]

	実施例		比較例			
	1－1	1－2	1－1	1－2	1－3	1－4
配合量（質量部）						
ＣＥ	50	50	0	0	50	50
ＥＰ	50	50	100	100	50	50
ＥＨ－１	50		50			
ＥＨ－２		50		50		
ＥＨ－３					50	
ＥＨ－４						40
評価結果						
ゲルタイム						
70℃	15秒	25秒	>900秒	>900秒	>900秒	>900秒
80℃	11秒	13秒	630秒	770秒	>900秒	21秒
100℃	6秒	10秒	195秒	155秒	15秒	15秒
120℃	5秒	7秒	35秒	30秒	13秒	11秒
ガラス転移点						
Ｔｇ(℃)	98.1	97.5	62.2	74.5	103.2	101.7

[0077] [表3]

	実施例		比較例			
	1－1	1－2	1－1	1－2	1－3	1－4
配合量（質量部）						
ＣＥ	50	50	0	0	50	50
ＥＰ	50	50	100	100	50	50
ＥＨ－１	50		50			
ＥＨ－２		50		50		
ＥＨ－３					50	
ＥＨ－４						40
評価結果						
剪断接着力：23℃(MPa)	12.0	11.7	8.9	8.7	14.3	12.7

[0078] 表１及び２から明らかなように、エポキシ樹脂単独で活性水素を有する潜在性硬化剤を使用した樹脂組成物（比較例１－１、１－２）は、本発明の一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物（実施例１－１、１－２）と比較して増粘率が高く、Ｔｇが低い上、低温時のゲルタイムが異常に長いことから、貯蔵安定性、耐熱性及び低温での硬化性が劣ることが確認された。

更に、前記比較例１－１及び１－２の樹脂組成物は、表３からも明らかな

ように接着性にも劣ることも確認された。

[0079] また、供にエポキシ樹脂とシアン酸エステル樹脂とを組み合わせている本発明の一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物（実施例１－１、１－２）及び比較例１－３、１－４の樹脂組成物は、供に高い接着性を示すだけでなく、貯蔵安定性及び耐熱性の向上が見られる。しかしながら、エーテル基を有さない潜在性硬化剤を使用した比較例１－３、１－４の樹脂組成物の場合には、低温時のゲルタイムが長く、低温での硬化性が劣ることが確認された。

[0080] これに対して、エポキシ樹脂とシアン酸エステル樹脂とを組合せ、エーテル基を有する潜在性硬化剤を使用した本発明の一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物（実施例１－１、１－２）は、接着性及び耐熱性に優れるだけでなく、貯蔵安定性及び低温での硬化性にも優れていることが確認された。

[0081] 製造例５（潜在性硬化剤（ＥＨ－５）の製造）

フラスコに、１，２－ジアミンプロパン２０１ｇを仕込んで６０℃に加温し、これにアデカレジンＥＰ－４０００Ｓ（（株）ＡＤＥＫＡ製の商品名；プロピレンオキサイド変性ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量２６０）９００ｇを、系内の温度が１００～１１０℃に保たれるように少しずつ加えた。アデカレジンＥＰ－４０００Ｓの添加を完了した後、反応系を１４０℃に昇温し、１．５時間反応させて変性ポリアミンを得た。得られた変性ポリアミン１００ｇに対してフェノール系樹脂７０ｇを仕込み、１８０～１９０℃、３０～４０トールの条件で１時間かけて脱溶媒を行い、潜在性硬化剤（ＥＨ－５）を得た。

[0082] 製造例６（潜在性硬化剤（ＥＨ－６）の製造）

フラスコに、１，２－ジアミンプロパン２０１ｇを仕込んで６０℃に加温し、これにアデカレジンＥＰ－４１００Ｅ（（株）ＡＤＥＫＡ製の商品名；ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１９０）５８０ｇを、系内の温度が１００～１１０℃に保たれるように少しずつ加えた。アデカレジン

ＥＰ－４１００Ｅの添加を完了した後、反応系を１４０℃に昇温し、１．５時間反応させて変性ポリアミンを得た。

得られた変性ポリアミン１００ｇに対してフェノール系樹脂３０ｇを仕込み、１８０～１９０℃、３０～４０トールの条件で１時間かけて脱溶媒を行い、潜在性硬化剤（ＥＨ－６）を得た。

[0083] ［実施例２及び比較例２］

シアン酸エステル樹脂（ロンザ社製；シアネートＬｅＣｙ：ＣＥ）、エポキシ樹脂（（株）ＡＤＥＫＡ製；ＥＰ－４９０１Ｅ、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１６８：ＥＰ）及び上記製造例によって得られた潜在性硬化剤を配合し、得られた樹脂組成物について、実施例１の場合と同様に試験を実施した。

各成分の配合量（質量部）及び試験結果を表４～６に示す。

[0084] ［表4］

	実施例		比較例			
	２－１	２－２	２－１	２－２	２－３	２－４
配合量（質量部）						
ＣＥ	50	50	0	0	50	50
ＥＰ	50	50	100	100	50	50
ＥＨ－５	27.5	55	55			
ＥＨ－６				55	55	27.5
評価結果						
粘度						
初期粘度(mPa･s)	1020	4500	19500	17200	8550	980
増粘率(%)						
25℃×24ｈ後	100	101	ゲル化	141	101	100

[0085]

[表5]

	実施例		比較例			
	2－1	2－2	2－1	2－2	2－3	2－4
配合量（質量部）						
CE	50	50	0	0	50	50
EP	50	50	100	100	50	50
EH－5	27.5	55	55			
EH－6				55	55	27.5
評価結果						
ゲルタイム						
70℃	50秒	30秒	>900秒	>900秒	>900秒	>900秒
80℃	15秒	10秒	540秒	210秒	>900秒	>900秒
100℃	11秒	8秒	185秒	85秒	13秒	16秒
120℃	9秒	7秒	83秒	59秒	10秒	14秒
ガラス転移点						
Tg(℃)	105.4	97.2	62.2	56.9	105.2	117.4

[0086] [表6]

	実施例		比較例			
	2－1	2－2	2－1	2－2	2－3	2－4
配合量（質量部）						
CE	50	50	0	0	50	50
EP	50	50	100	100	50	50
EH－5	27.5	55	55			
EH－6				55	55	27.5
評価結果						
剪断接着力：23℃(MPa)	11.0	12.1	12.5	13.7	15.5	14.1

[0087] 表４及び５から明らかなように、エポキシ樹脂単独で活性水素を有する潜在性硬化剤を使用した樹脂組成物（比較例２－１、２－２）は、本発明の一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物（実施例２－１、２－２）と比較して、接着性は同等であるものの、増粘率が高く、Ｔｇが低い上、低温時のゲルタイムが異常に長いことから、貯蔵安定性、耐熱性、及び低温での硬化性が劣るものであることが確認された。

[0088] また、エポキシ樹脂とシアン酸エステル樹脂とを組み合わせた本発明の一

液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物（実施例２－１、２－２）及び比較例２－３，２－４の樹脂組成物は、接着性に優れ、耐熱性の向上が見られる。しかしながら、エーテル基を有さない潜在性硬化剤を使用した比較例２－３、２－４の樹脂組成物の場合には、低温時のゲルタイムが異常に長く、低温での硬化性が劣ることが確認された。

[0089] これに対して、エポキシ樹脂とシアン酸エステル樹脂とを組合せ、エーテル基を有する潜在性を使用した本発明の場合（実施例２－１、２－２）には、接着性及び耐熱性に優れるだけでなく、貯蔵安定性に優れ、且つ低温での硬化性及び接着性にも優れることが確認された。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明のシアン酸エステルーエポキシ樹脂組成物は、保存安定性のみならず、低温硬化性及び耐熱性にも優れるので、例えば、コンクリート、セメント、モルタル、各種金属、皮革、ガラス、ゴム、プラスチック、木、布、紙等に対する塗料、或いは接着剤等の広範な用途に使用することができる。特に、硬化物は高い耐熱性と優れた接着性を有するため、半導体保護のための封止材料として、或いは電子部品を接着する等の電子材料用途や、自動車材料用途に好適に使用することができる。

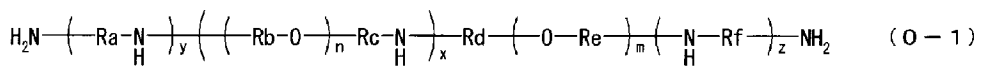
請求の範囲

[請求項1] （Ａ）シアン酸エステル樹脂、（Ｂ）エポキシ樹脂、及び、（Ｃ）潜在性硬化剤を含有してなる一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物であって、前記潜在性硬化剤（Ｃ）が、（ａ－１）ポリアミン化合物及び（ａ－２）エポキシ化合物を反応させてなる（ａ）分子内に活性水素を持つアミノ基を１個以上有する変性アミンと（ｂ）フェノール系樹脂を含有してなると共に、前記（ａ－１）ポリアミン化合物がポリエーテルポリアミン化合物であるか、及び／又は、前記（ａ－２）エポキシ化合物がポリエーテルポリエポキシ化合物であることを特徴とする一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物。

[請求項2] 前記（ａ－１）ポリアミン化合物がポリエーテルポリアミン化合物である、請求項１に記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物。

[請求項3] 前記（ａ－１）ポリアミン化合物が、下記一般式（Ｏ－１）～（Ｏ－３）で表されるポリエーテルポリアミンから選択されたポリエーテルポリアミン化合物である、請求項２に記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物；

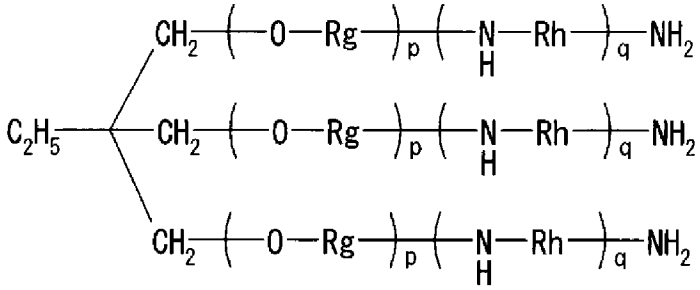
一般式（Ｏ－１）：



（Ｏ－１）

但し、上記一般式（Ｏ－１）中のｎ及びｍはそれぞれ１～５０の数、ｘは０～５の数、ｙは０又は１、ｚは０又は１を表し、Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃ、Ｒｄ、Ｒｅ及びＲｆは、それぞれ独立に、非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基を表す。但し、ｍが２以上である場合におけるＲｅ、及び、ｘが１以上でｎが２以上の場合におけるＲｂは、異なる炭素原子数の炭化水素基がブロック状或いはランダム状に連結したものでもよい。

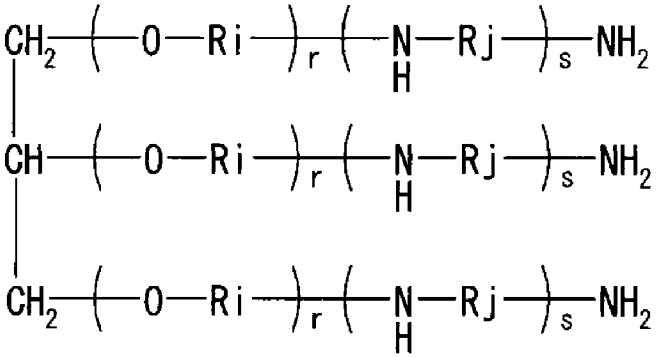
一般式（Ｏ－２）：



（Ｏ－２）

但し、上記一般式（Ｏ－２）中のｐは１～５０の数、ｑは０又は１であり、Ｒｇ及びＲｈはそれぞれ、非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基を表す。但しｐが２以上の場合におけるＲｇは、異なる炭素原子数の炭化水素基がブロック状或いはランダム状に連結したものでもよい。

一般式（Ｏ－３）：



（Ｏ－３）

但し、上記一般式（Ｏ－３）中のｒは１～５０の数、ｓは０又は１であり、Ｒｉ及びＲｊはそれぞれ、非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基を表す。但し、ｒが２以上の場合におけるＲｉは、異なる炭素原子数の炭化水素がブロック状或いはランダム状に連結したものでもよい。

[請求項4] 前記ポリエーテルポリアミン化合物が、前記一般式（Ｏ－１）におけるｙ及びｚが０であるポリエーテルポリアミン化合物（Ｏ－４）、前記一般式（Ｏ－２）におけるｑが０であるポリエーテルポリアミン化合物（Ｏ－５）、及び前記一般式（Ｏ－３）におけるｓが０である

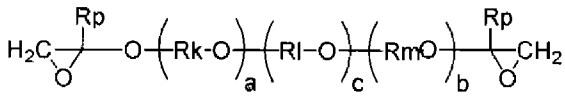
ポリエーテルポリアミン化合物（Ｏ－６）から選択されたポリエーテルポリアミン化合物である、請求項３に記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物。

[請求項5] 前記（ａ－２）エポキシ化合物が、分子内にエポキシ基を２個以上有するポリグリシジルエーテル化合物である、請求項１～４の何れかに記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物。

[請求項6] 前記（ａ－２）エポキシ化合物がポリエーテルポリエポキシ化合物である、請求項１～５の何れかに記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物。

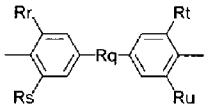
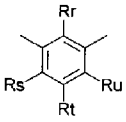
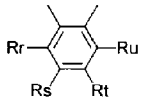
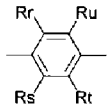
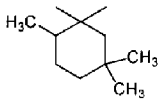
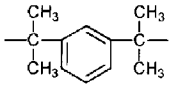
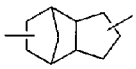
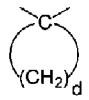
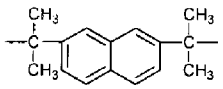
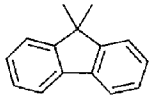
[請求項7] 前記ポリエーテルポリエポキシ化合物が、下記一般式（Ｏ－７）で表される、分子内にエポキシ基を２個有するポリグリシジルポリエーテル化合物である、請求項６に記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物；

一般式（Ｏ－７）：



但し、上記一般式（Ｏ－７）中のａ及びｂはそれぞれ１～２０の数、ｃは０又は１、Ｒｐは水素原子又はメチル基、Ｒｋ及びＲｍは非置換又はフッ素置換された炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基であり、ＲｌはＲｌは下記（Ｏ－７ａ）中の何れかの式で表される基である。但し、ａ及びｂがそれぞれ２以上の場合には、異なる炭素原子数の二価の炭化水素基がブロック又はランダムに連結したものであっても良い。

（Ｏ－７ａ）：

但し、上記（Ｏ－７ａ）中のＲｒ、Ｒｓ、Ｒｔ及びＲｕは、それぞれ独立に水素原子又は非置換若しくはフッ素置換されたメチル基であり、ｄは４～１２の整数であり、Ｒｑは-0-、-S-、単結合又は下記一般式（Ｏ－７ｂ）で表される基である。

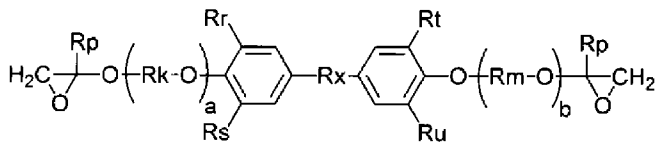
一般式（Ｏ－７ｂ）：



但し、上記一般式（Ｏ－７ｂ）中のＲｖ及びＲｗは、それぞれ独立して、水素原子又は非置換若しくはフッ素置換の炭素原子数１～４のアルキル基である。

[請求項8] 前記ポリグリシジルポリエーテル化合物が、下記一般式（Ｏ－８）で表されるポリグリシジルポリエーテルである、請求項７に記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物。

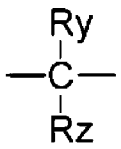
一般式（Ｏ－８）：



但し、上記一般式（Ｏ－８）中、ａ及びｂはそれぞれ１～２０の数、Ｒｐは水素原子又はメチル基、Ｒｋ及びＲｍは非置換又はフッ素置換

の炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基であり、Ｒｒ、Ｒｓ、Ｒｔ及びＲｕはそれぞれ独立して、水素原子又は非置換若しくはフッ素置換のメチル基であり、Ｒｘは下記一般式（Ｏ－８ａ）で表される基である。但し、ａ、ｂがそれぞれ２以上の場合には、異なる炭素原子数の二価の炭化水素基がブロック又はランダムに連結したものでも良い。

一般式（Ｏ－８ａ）：



但し、上記一般式（Ｏ－８ａ）中、Ｒｙ、Ｒｚはそれぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基である。

[請求項9] 前記（ａ）変性ポリアミンが、（ａ－１）ポリアミン化合物１モルに対して、（ａ－２）エポキシ化合物が有するエポキシ当量が０．５～２となる量使用して反応させて得られた変性ポリアミンである、請求項１～８の何れかに記載された一液型シアン酸エステル－エポキシ複合樹脂組成物。

[請求項10] 前記潜在性硬化剤（Ｃ）に使用する前記（ｂ）フェノール系樹脂の数平均分子量が７５０～１２００である、請求項１～９の何れかに記載された一液型シアン酸エステル－エポキシ複合樹脂組成物。

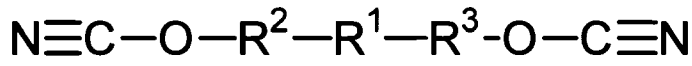
[請求項11] 前記（ａ）変性ポリアミン１００質量部に対し、前記（ｂ）フェノール系樹脂が１０～１５０質量部使用される、請求項１～１０の何れかに記載された一液型シアン酸エステル－エポキシ複合樹脂組成物。

[請求項12] 前記（Ａ）シアン酸エステル樹脂成分１００質量部に対し、前記（Ｂ）エポキシ樹脂成分を１～１００００質量部使用する、請求項１～１１の何れかに記載された一液型シアン酸エステル－エポキシ複合樹脂組成物。

[請求項13] 前記（Ａ）シアン酸エステル樹脂が、下記一般式（１）又は（２）

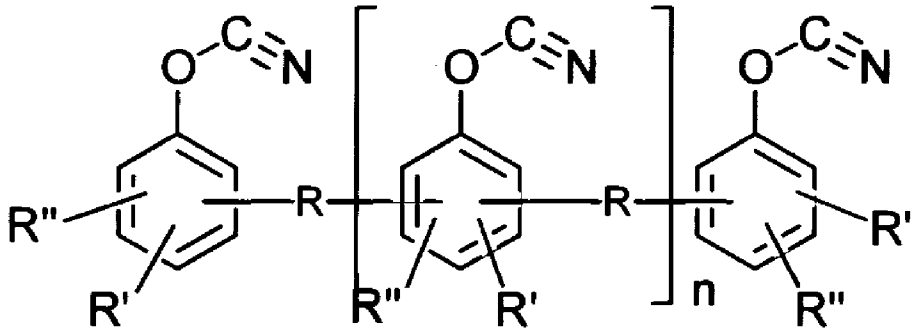
で表される化合物、並びにこれらのプレポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項１～１２の何れかに記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物；

一般式（１）：



上記一般式（１）中のＲ[1]は、非置換又はフッ素置換された２価の炭化水素基、又は-O-、-S-、若しくは単結合を表し、Ｒ[2]及びＲ[3]はそれぞれ独立に非置換又は１～４個のアルキル基で置換されているフェニレン基である；

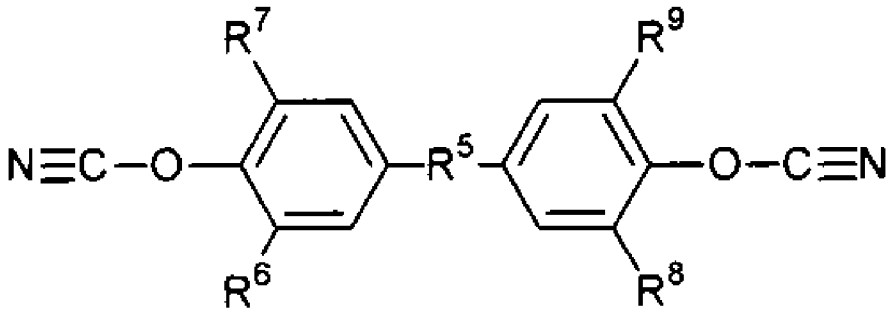
一般式（２）：



但し、上記一般式（２）中のｎは１以上の数、Ｒは、非置換又はフッ素置換された２価の炭化水素基、Ｒ’及びＲ”は水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基である。

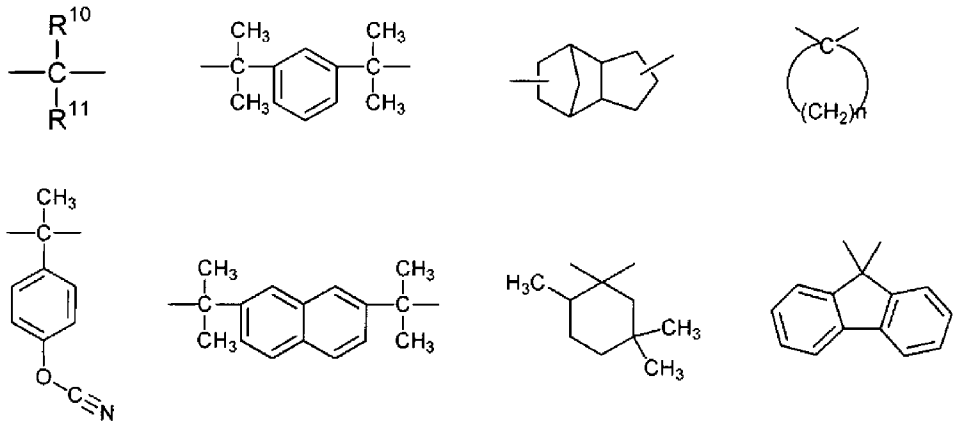
[請求項14] 前記（Ａ）シアン酸エステル樹脂が、下記一般式（３）で表される化合物及びこれらのプレポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項１～１３の何れかに記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物；

一般式（３）：



但し、上記一般式（３）中のＲ[6]、Ｒ[7]、Ｒ[8]及びＲ[9]はそれぞれ独立に、水素原子又は非置換若しくはフッ素置換されたメチル基であり、Ｒ[5]は-0-、-S-、単結合、又は、下記（３ａ）中の何れかの式で表される基である。

（３ａ）：



但し、Ｒ[10]及びＲ[11]はそれぞれ独立に、水素原子、又は非置換若しくはフッ素置換されたメチル基であり、ｎは４～１２の整数である。

[請求項15] 請求項１～１４の何れかに記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物を重合硬化させてなることを特徴とする硬化物。

[請求項16] 請求項１～１４の何れかに記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物からなることを特徴とする封止用材料。

[請求項17] 請求項１～１４の何れかに記載された一液型シアン酸エステルーエ

ポキシ複合樹脂組成物からなることを特徴とする接着剤。

[請求項18] 請求項１～１４の何れかに記載された一液型シアン酸エステルーエポキシ複合樹脂組成物を型内で硬化させることを特徴とする硬化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/006225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/50(2006.01)i, *C08L63/00*(2006.01)i, *C09J11/08*(2006.01)i, *C09J163/00*(2006.01)i, *C09J201/02*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, C09J11/08, C09J163/00, C09J201/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/001658 A1 (ADEKA Corp.), 31 December 2008 (31.12.2008), claims; paragraphs [0007], [0010], [0016], [0020] (Family: none)	1-18
A	JP 2008-214567 A (ADEKA Corp.), 18 September 2008 (18.09.2008), claims; paragraphs [0007], [0014], [0018], [0059] (Family: none)	1-18
A	JP 2003-40976 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 13 February 2003 (13.02.2003), claims & EP 1270635 A1	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 07 January, 2010 (07.01.10)	Date of mailing of the international search report 19 January, 2010 (19.01.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/006225

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-510481 A (Henkel Corp.), 21 October 1997 (21.10.1997), claims; page 13, lines 18 to 24; examples & US 5604269 A & US 5623046 A & EP 737217 A1 & WO 1995/018167 A1 & AU 1512995 A	1-18
A	JP 6-179801 A (Asahi Denka Co., Ltd., E Shi Aru Kabushiki Kaisha), 28 June 1994 (28.06.1994), claims; paragraphs [0052], [0068], [0094] (Family: none)	1-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００６２２５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/50(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J201/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, C09J11/08, C09J163/00, C09J201/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2009/001658 A1（株式会社ＡＤＥＫＡ）2008.12.31，請求の範囲、【０００７】、【００１０】、【００１６】、【００２０】（ファミリーなし）	1-18
A	JP 2008-214567 A（株式会社ＡＤＥＫＡ）2008.09.18，【特許請求の範囲】、【０００７】、【００１４】、【００１８】、【００５９】（ファミリーなし）	1-18
A	JP 2003-40976 A（ナショナル　スターチ　アンド　ケミカル　イン	1-18

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．０１．２０１０	１９．０１．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３６３９
中島　玲奈
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	ベストメント　ホールディング　コーポレイション）2003.02.13, 【特許請求の範囲】 & EP 1270635 A1	
A	JP 9-510481 A（ヘンケル　コーポレーション）1997.10.21, 【特許請求の範囲】、第１３頁第１８行－第２４行、実施例 & US 5604269 A & US 5623046 A & EP 737217 A1 & WO 1995/018167 A1 & AU 1512995 A	1-18
A	JP 6-179801 A（旭電化工業株式会社、エー・シー・アール株式会社）1994.06.28, 【特許請求の範囲】、【００５２】、【００６８】、【００９４】（ファミリーなし）	1-18