(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5590893号
(P5590893)
(45)発行日　平成26年9月17日(2014.9.17)　(24)登録日　平成26年8月8日(2014.8.8)

(51)Int.Cl.　　F I
C08L 61/34 (2006.01)　　C08L 61/34
C08K 5/053 (2006.01)　　C08K 5/053

請求項の数 17　(全 15 頁)

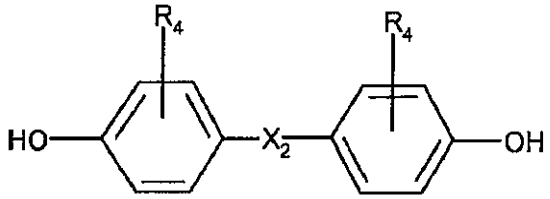
(21)出願番号	特願2009-548656 (P2009-548656)
(86)(22)出願日	平成20年1月30日 (2008.1.30)
(65)公表番号	特表2010-518207 (P2010-518207A)
(43)公表日	平成22年5月27日 (2010.5.27)
(86)国際出願番号	PCT/EP2008/051085
(87)国際公開番号	WO2008/095837
(87)国際公開日	平成20年8月14日 (2008.8.14)
審査請求日	平成23年1月27日 (2011.1.27)
(31)優先権主張番号	07101986.3
(32)優先日	平成19年2月8日 (2007.2.8)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　504177804
ハンツマン・アドヴァンスト・マテリアルズ・（スイッツランド）・ゲーエムベーハー
スイス国ツェーハー－４０５７　バーゼル，クルイベックシュトラーセ　２００
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）９７～５０重量％の、非置換又はそれぞれのヒドロキシル基に対してオルト位の少なくとも１つの非置換部位を有する置換ビスフェノール、ホルムアルデヒド、及び第１級アミンの反応によって製造される少なくとも１種類のビス（ジヒドロベンゾオキサジン）；及び
（ｂ）３～５０重量％の、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、又は式ＩＩ：
【化１】



(II),

［式中、
Ｒ４は、水素；ジアルキルアミノ；アルキルチオ；アルキルスルホニル；Ｃ１～Ｃ１８アルキル；Ｃ１～Ｃ１８アルコキシ；Ｃ１～Ｃ１８アルコキシアルキル；非置換か又は１つ以上のＣ１～Ｃ６アルキル基若しくはＣ１～Ｃ６アルコキシ基によって置換されているＣ５～Ｃ１２シクロアルキル；非置換か又は１つ以上のＣ１～Ｃ６アルキル基若しくはＣ

$_1$～C_6アルコキシ基によって置換されているC_6～C_{12}アリール；或いは、非置換か又は１つ以上のC_1～C_6アルキル基若しくはC_1～C_6アルコキシ基によって置換されているC_7～C_{13}アラルキルであり；

X_2は、直接結合、或いは－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）－、－Ｓ（Ｏ）$_2$－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_3$－、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－、－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－ＮＲ$_3$－、－ＮＲ$_3$ＳＯ$_2$－、－ＮＲ$_3$－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＳＯ$_2$ＮＲ$_3$－、－ＮＲ$_3$ＳＯ$_2$－ＮＲ$_3$－、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ$_3$）Ｏ－、－ＯＰ（ＯＲ$_3$）Ｏ－、－（Ｏ）Ｐ（ＯＲ$_3$）－、－Ｐ（ＯＲ$_3$）－、－Ｐ（Ｒ$_3$）－、－Ｏ－（Ｏ）Ｐ（Ｒ$_3$）－Ｏ－、C_1～C_{18}アルキレン、C_2～C_{18}アルキリデン、C_3～C_{12}シクロアルキリデン、－Ｓｉ（ＯＲ$_3$）$_2$－、及び－Ｓｉ（Ｒ$_3$）$_2$－から選択される二価の橋架基であり；

R_3は、Ｈ、又はC_1～C_{12}アルキル、C_5若しくはC_6シクロアルキル、C_5若しくはC_6シクロアルキル－メチル若しくは－エチル、フェニル、ベンジル、又は１－フェニルエト－２－イルである］

のビスフェノールから選択される少なくとも１種類のビスフェノール；

を含む熱硬化性組成物であって、

上記の重量％は、成分（ａ）及び（ｂ）の合計量を基準とし、（ａ）及び（ｂ）は合計して１００重量％になる、熱硬化性組成物。

【請求項２】

（ｃ）硬化触媒をさらに含む、請求項１に記載の熱硬化性組成物。

【請求項３】

前記触媒がプロトン酸硬化触媒である、請求項２に記載の熱硬化性組成物。

【請求項４】

（ａ）９５～５０重量％の少なくとも１種類のビス（ジヒドロベンゾオキサジン）；及び

（ｂ）５～５０重量％の少なくとも１種類のビスフェノール；

を含む、請求項１～３のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

【請求項５】

（ａ）９７～７５重量％の少なくとも１種類のビス（ジヒドロベンゾオキサジン）；及び

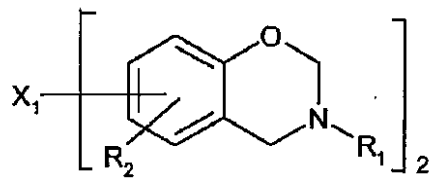
（ｂ）３～２５重量％の少なくとも１種類のビスフェノール；

を含む、請求項１～３のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

【請求項６】

成分（ａ）として、式Ｉ：

【化２】



(I),

［式中、

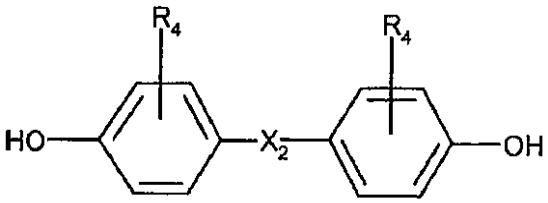
R_1は、非置換か又は１つ以上のC_1～C_6アルキル基若しくはC_1～C_6アルコキシ基によって置換されている、C_1～C_{18}アルキル、又はC_3～C_{12}シクロアルキル、C_3～C_{12}シクロアルキル－C_1～C_4アルキル、C_6～C_{18}アリール、又はC_6～C_{18}アリール－C_1～C_4アルキルであり；

R_2は、水素；ジアルキルアミノ；アルキルチオ；アルキルスルホニル；C_1～C_{18}アルキル；C_1～C_{18}アルコキシ；C_1～C_{18}アルコキシアルキル；非置換か又は１つ以上のC_1～C_6アルキル基若しくはC_1～C_6アルコキシ基によって置換されているC_5～C_{12}シクロアルキル；非置換か又は１つ以上のC_1～C_6アルキル基若しくはC_1～C_6アルコキシ基によって置換されているC_6～C_{12}アリール；或いは、非置換か又は１つ以上のC_1～C_6アルキル基若しくはC_1～C_6アルコキシ基によって置換され

ているＣ$_{7}$～Ｃ$_{13}$アラルキルであり；
Ｘ$_{1}$は、直接結合、或いは－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）－、－Ｓ（Ｏ）$_{2}$－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_{3}$－、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－、－ＳＯ$_{2}$－Ｏ－、－Ｏ－ＳＯ$_{2}$－Ｏ－、－ＮＲ$_{3}$－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_{3}$－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－、－ＮＲ$_{3}$－Ｃ（Ｏ）－ＮＲ$_{3}$－、－ＮＲ$_{3}$ＳＯ$_{2}$－、－ＮＲ$_{3}$－ＳＯ$_{2}$－Ｏ－、－Ｏ－ＳＯ$_{2}$ＮＲ$_{3}$－、－ＮＲ$_{3}$ＳＯ$_{2}$－ＮＲ$_{3}$－、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ$_{3}$）Ｏ－、－ＯＰ（ＯＲ$_{3}$）Ｏ－、－（Ｏ）Ｐ（ＯＲ$_{3}$）－、－Ｐ（ＯＲ$_{3}$）－、－Ｐ（Ｒ$_{3}$）－、－Ｏ－（Ｏ）Ｐ（Ｒ$_{3}$）－Ｏ－、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{18}$アルキレン、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{18}$アルキリデン、Ｃ$_{3}$～Ｃ$_{12}$シクロアルキリデン、－Ｓｉ（ＯＲ$_{3}$）$_{2}$－、及び－Ｓｉ（Ｒ$_{3}$）$_{2}$－から選択される二価の橋架基であり；
Ｒ$_{3}$は、Ｈ、又はＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキル、Ｃ$_{5}$若しくはＣ$_{6}$シクロアルキル、Ｃ$_{5}$若しくはＣ$_{6}$シクロアルキル－メチル若しくは－エチル、フェニル、ベンジル、又は１－フェニルエト－２－イルである］
のビス（ジヒドロベンゾオキサジン）を含む、請求項１～５のいずれかに記載の熱硬化性組成物。
【請求項７】
Ｒ$_{1}$が、非置換か又は１つ以上のメチル基若しくはメトキシ基によって置換されているＣ$_{1}$～Ｃ$_{6}$アルキル又はフェニル又はベンジルである、請求項６に記載の熱硬化性組成物。
【請求項８】
式Ｉの化合物におけるＲ$_{2}$が水素である、請求項６又は７に記載の熱硬化性組成物。
【請求項９】
Ｘ$_{1}$が、直接結合、或いは－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）－、－Ｓ（Ｏ）$_{2}$－、－Ｃ（Ｏ）－、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ$_{3}$）Ｏ－、－ＯＰ（ＯＲ$_{3}$）Ｏ－、－ＯＰ（ＯＲ$_{3}$）－、－Ｐ（ＯＲ$_{3}$）－、－Ｐ（Ｒ$_{3}$）－、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{2}$アルキレン、及びＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキリデンから選択される二価の橋架基であり；Ｒ$_{3}$が、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{4}$アルキル、Ｃ$_{5}$若しくはＣ$_{6}$シクロアルキル、フェニル、又はベンジルであり、Ｒ$_{3}$は請求項６に与えたものと同じ意味を有する、請求項６～８のいずれかに記載の熱硬化性組成物。
【請求項１０】
Ｒ$_{3}$が、Ｈ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$アルキル、Ｃ$_{5}$若しくはＣ$_{6}$シクロアルキル、Ｃ$_{5}$若しくはＣ$_{6}$シクロアルキル－メチル若しくは－エチル、フェニル、ベンジル、又は１－フェニルエト－２－イルであり、但し、基：－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ$_{3}$）Ｏ－、－ＯＰ（ＯＲ$_{3}$）Ｏ－、－ＯＰ（ＯＲ$_{3}$）－、－Ｐ（ＯＲ$_{3}$）－、及び－Ｐ（Ｒ$_{3}$）－におけるＲ$_{3}$は水素ではない、請求項６～９のいずれかに記載の熱硬化性組成物。
【請求項１１】
式ＩＩにおいてＲ$_{4}$が水素又はＣ$_{1}$～Ｃ$_{4}$アルキルである、請求項１～１０のいずれかに記載の熱硬化性組成物。
【請求項１２】
式ＩＩにおいて、Ｘ$_{2}$が、直接結合、或いは－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）$_{2}$－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_{3}$－、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{4}$アルキレン、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{6}$アルキリデン、又はＣ$_{3}$～Ｃ$_{8}$シクロアルキリデンから選択される二価の橋架基であり；Ｒ$_{3}$が、水素又はＣ$_{1}$～Ｃ$_{4}$アルキルである、請求項１～１１のいずれかに記載の熱硬化性組成物。
【請求項１３】
式ＩＩにおいて、Ｘ$_{2}$が－Ｓ－及び－Ｓ（Ｏ）$_{2}$－から選択される二価の橋架基である、請求項１～１２のいずれかに記載の熱硬化性組成物。
【請求項１４】
更に芳香族ポリアミンを含む、請求項１～１３のいずれかに記載の熱硬化性組成物。
【請求項１５】
硬化触媒がアジピン酸である、請求項２～１４のいずれかに記載の熱硬化性組成物。
【請求項１６】
成形物品、表面被覆、複合体、又は積層体を製造するための請求項１～１５のいずれか

に記載の熱硬化性組成物の使用。
【請求項１７】
請求項１～１５のいずれかに記載の熱硬化性組成物から製造される硬化生成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、（ａ）９７～４０重量％のビスフェノールをベースとする１種類以上のビスジヒドロベンゾオキサジン；（ｂ）３～６０重量％の少なくとも１種類のビスフェノール；及び（ｃ）場合によっては硬化触媒；を含む熱硬化性組成物に関する。本発明は、また、この熱硬化性組成物の硬化樹脂による材料を製造するためのこの組成物の使用にも関する。
【背景技術】
【０００２】
ベンゾオキサジン化合物は、含浸、被覆、積層、又は成形プロセスによって、プレプリグ、積層体、成形材料、ＲＴＭ（樹脂トランスファー成形）系、シーラント、焼結粉末、注型物品、構造複合部品、ワニス、表面被覆、電気及び電子部品を製造するために満足に用いられている。かかる樹脂は寸法安定性であり、良好な電気及び機械抵抗、低い収縮性、低い吸水性、中～高のガラス転移温度、及び機械特性に関して良好な保持特性を有する。
【０００３】
ベンゾオキサジン化合物は、幾つかの周知の方法で、ビスフェノールと第１級アミン及びホルムアルデヒドを反応させることによって容易に製造することができ、ここではプロセスは溶媒の存在下（例えば、ＵＳ５，１５２，９９３又はＵＳ５，２６６，６９５を参照）、或いは溶媒の不存在下（例えばＵＳ５，５４３，５１６を参照）で行うことができる。ノボラック、ポリエポキシド、又はポリアミンのような硬化剤を場合によっては触媒と一緒に用いるか、或いは接触及び／又は熱硬化を用いることによる共通した製造及び種々の硬化の可能性、並びに樹脂の価値のある特性により、この種の熱硬化性樹脂は魅力のあるものになっている。
【０００４】
ＥＰ－０７８９０５６－Ａ２においては、ノボラック又はビスフェノールＡ及びノボラックフェノール樹脂のようなポリフェノールのジヒドロベンゾオキサジンを含む向上した硬化性を有する熱硬化性樹脂組成物が記載されている。この組成物は、接着剤としてか、或いは、低い吸水性、向上した非燃焼性、及び高い耐熱性を有する成形物品、被覆、シーリング、印刷配線基板及び金属張り積層板用のプレプリグを製造するために用いられる。ポリヒドロキシ官能性ノボラックを用いると、場合によっては望ましくない高い反応性（低いゲル化時間）及び一般により脆性であるより高度に架橋した樹脂が形成される。
【０００５】
ＷＯ－２００６／０３５０２１－Ａ１においては、高温安定性及び良好な非燃焼性を示すポリマーを製造するためのフェノールフタレインをベースとするビスベンゾオキサジンが記載されている。重合は、チオジプロピオン酸、フェノール類、又はスルホニルジフェノールのような触媒量の触媒の存在下で行うことができる。硬化剤としてビスフェノールを用いることは、ＷＯ－２００６／０３５０２１－Ａ１においては言及されていない。
【０００６】
ＷＯ－００／２７９２１－Ａ１においては、１０～８０重量％のベンゾオキサジンモノマー、１０～８０重量％のエポキシ反応物質、及び１～８０重量％のフェノール樹脂又はフェノール化合物を含む三元組成物が開示されている。ビス（ジヒドロベンゾオキサジン）を含む熱硬化性組成物用の硬化剤としてビスフェノールを用いることは、ＷＯ－００／２７９２１－Ａ１には開示されていない。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００７】
【特許文献１】ＵＳ５，１５２，９９３
【特許文献２】ＵＳ５，２６６，６９５
【特許文献３】ＵＳ５，５４３，５１６
【特許文献４】ＥＰ－０７８９０５６－Ａ２
【特許文献５】ＷＯ－２００６／０３５０２１－Ａ１
【特許文献６】ＷＯ－００／２７９２１－Ａ１
【発明の概要】
【０００８】
ここで、驚くべきことに、ビスフェノールは、ビス（ジヒドロベンゾオキサジン）化合物の重合のための優れた硬化剤であり、向上した反応性及び相応してより低いゲル化時間を与えることが見出された。更に、触媒量のプロトン酸と更に組み合わせると反応性が更に向上し、ゲル化時間が更に大きく短縮されることが見出された。また、ビス（ジヒドロベンゾオキサジン）化合物、ビスフェノール、及び場合によってはプロトン酸のような触媒を含む組成物は、増加した反応性に関して非常に高い潜在性及び保存安定性を有することも見出された。したがって、混合された成分は１つの容器内で保存してユーザーまで輸送することができ、これは経済的な有利性であり、ユーザーにとって更に一層満足できるものである。更に、より高い反応性によって流動性が低下することにより、プレス処理のような成形操作中の処理性及び制御性が向上し、これにより向上した寸法正確性が得られる。ポリマーネットワーク中に二官能性に過ぎないビスフェノールを含ませることにより、それらの非常に高いガラス転移温度に由来する高温安定性、良好な機械特性、及び同様に良好な物理特性を示す熱硬化性ポリマーが得られる。モノマーの選択により、低下した燃焼性さえも達成することができる。
【０００９】
本発明の第１の対象は、
（ａ）９７～４０重量％の、非置換又はそれぞれのヒドロキシル基に対してオルト位の少なくとも１つの非置換部位を有する置換ビスフェノール、ホルムアルデヒド、及び第１級アミンの反応によって製造される少なくとも１種類のビス（ジヒドロベンゾオキサジン）；及び
（ｂ）３～６０重量％の、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、又は式ＩＩ：
【００１０】
【化１】



(II),

【００１１】
（式中、
R_4は、水素；ジアルキルアミノ；アルキルチオ；アルキルスルホニル；C_1～C_{18}アルキル；C_1～C_{18}アルコキシ；C_1～C_{18}アルコキシアルキル；非置換か又は１つ以上のC_1～C_6アルキル基若しくはC_1～C_6アルコキシ基によって置換されているC_5～C_{12}シクロアルキル；非置換か又は１つ以上のC_1～C_6アルキル基若しくはC_1～C_6アルコキシ基によって置換されているC_6～C_{12}アリール；或いは、非置換か又は１つ以上のC_1～C_6アルキル基若しくはC_1～C_6アルコキシ基によって置換されているC_7～C_{13}アラルキルであり；
X_2は、直接結合、或いは－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）－、－Ｓ（Ｏ）$_2$－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_3$－、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－、－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）

－ＮＲ$_3$－、－ＮＲ$_3$ＳＯ$_2$－、－ＮＲ$_3$－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＳＯ$_2$ＮＲ$_3$－、－ＮＲ$_3$ＳＯ$_2$－ＮＲ$_3$－、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ$_3$）Ｏ－、－ＯＰ（ＯＲ$_3$）Ｏ－、－（Ｏ）Ｐ（ＯＲ$_3$）－、－Ｐ（ＯＲ$_3$）－、－Ｐ（Ｒ$_3$）－、－Ｏ－（Ｏ）Ｐ（Ｒ$_3$）－Ｏ－、Ｃ$_1$～Ｃ$_{18}$アルキレン、Ｃ$_2$～Ｃ$_{18}$アルキリデン、Ｃ$_3$～Ｃ$_{12}$シクロアルキリデン、－Ｓｉ（ＯＲ$_3$）$_2$－、及び－Ｓｉ（Ｒ$_3$）$_2$－から選択される二価の橋架基であり；

Ｒ$_3$は、Ｈ、又はＣ$_1$～Ｃ$_{12}$アルキル、Ｃ$_5$若しくはＣ$_6$シクロアルキル、Ｃ$_5$若しくはＣ$_6$シクロアルキル－メチル若しくは－エチル、フェニル、ベンジル、又は１－フェニルエト－２－イルである）

のビスフェノールから選択される少なくとも１種類のビスフェノール（ここで、重量％は成分（ａ）及び（ｂ）の合計量を基準とし、但し（ａ）及び（ｂ）は合計して１００重量％になる）；並びに

（ｃ）場合によっては他の成分；

を含む熱硬化性組成物である。

【００１２】

好ましくは、本熱硬化性組成物は更に

（ｃ）硬化触媒、好ましくはプロトン酸硬化触媒；

を含む。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

好ましい態様においては、本発明の組成物は、

（ａ）９５～５０、好ましくは９５～６０、より好ましくは９４～７０重量％の少なくとも１種類のビス（ジヒドロベンゾオキサジン）；及び

（ｂ）５～５０、好ましくは５～４０、より好ましくは６～３０重量％の少なくとも１種類のビスフェノール；

を含む。

【００１４】

ビスフェノールの低い含量を有する硬化樹脂は、それぞれより高いガラス転移温度及び熱安定性を有することが分かった。更に、かかる熱硬化性組成物は十分に高い反応性を有する。したがって、更なる好ましい態様においては、本発明の組成物は、

（ａ）９７～７５、好ましくは９６～８０、、より好ましくは９５～８０、最も好ましくは９４～８５重量％の少なくとも１種類のビス（ジヒドロベンゾオキサジン）；及び

（ｂ）３～２５、好ましくは４～２０、より好ましくは５～２０、最も好ましくは６～１５重量％の少なくとも１種類のビスフェノール；

を含む。

【００１５】

本発明の組成物は、１３０℃を超えるような高温において硬化させる。したがって、硬化触媒は硬化プロセスを促進させるために有用である。これらは、好ましくは、熱硬化性プラスチックの特性に影響を与える揮発性の分解生成物の形成を回避するために低いレベルで含ませる。硬化触媒の量は、成分（ａ）及び（ｂ）の量を基準として、好ましくは最大で５、更に好ましくは０．００１～４、より好ましくは０．０１～３、特に好ましくは０．１～２、特に０．１～１．５重量％である。

【００１６】

所定の温度において硬化速度を促進させる硬化触媒は周知であり、ルイス酸として作用することができる金属塩及び金属コンプレックスから選択することができる。かかる塩及びコンプレックス化合物は、例えばＥＰ－Ａ－０１４９９８７に記載されており、例えば、鉄（ＩＩ）又は鉄（ＩＩ）の塩化物又は臭化物；亜鉛、スズ、ジルコニウム、アルミニウム、及びホウ素のフッ化物、塩化物、及び臭化物；銅、コバルト、ニッケル、マンガン、鉛、亜鉛、スズ、及び鉄のカルボン酸塩；ニッケル、鉄、モリブデン、及びコバルトのカルボニル；並びに、鉄、コバルト、ニッケル、及びコバルトのアセチルアセトネート；が挙げられる。幾つかの具体例は、オクタン酸亜鉛、ジブチルスズジアセテート、酢酸銅

（ＩＩ）、及びジルコニウムジオクトエートである。

【００１７】

好ましい硬化触媒は、プロトン酸、特に、１～２０個、好ましくは２～１２個の炭素原子を有する、脂肪族又は芳香族のモノ又はポリカルボン酸、スルホン酸、及びホスホン酸である。カルボキシル基と結合する脂肪族及び芳香族残基は、Ｏ、Ｓ、－Ｎ＝、－ＮＨ－、及び－Ｎ（$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$アルキル）－のようなヘテロ原子及び基を含んでいてよい。脂肪族又は芳香族残基は、非置換であっても、或いは１つ以上の$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルキル、$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$ヒドロキシアルキル、又は$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルコキシ基、ハロゲン（Ｆ又はＣｌ）、ヒドロキシル、或いはアミノで置換されていてもよい。好ましい置換基は、$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$アルキル、$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$ヒドロキシアルキル、又は$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$アルコキシ基、Ｆ又はＣｌである。カルボン酸は、好ましくは１～４つ、より好ましくは１又は２つのカルボキシル基を含んでいてよい。脂肪族又は芳香族残基は、アルカン、アルケン、シクロアルカン、ヘテロシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロシクロアルケン、炭環式又は複素環式芳香族化合物、例えば$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{18}$アルキル、$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{18}$アルケニル、$Ｃ_{3}$～$Ｃ_{12}$シクロアルキル、$Ｃ_{3}$～$Ｃ_{12}$ヘテロシクロアルキル、$Ｃ_{6}$～$Ｃ_{18}$アリール、$Ｃ_{6}$～$Ｃ_{18}$ヘテロアリールから選択することができる。カルボン酸の好ましい群は、式：$Ｘ_{2}$－$Ｃ_{n}Ｈ_{2n}$－ＣＯＯＨ及び$Ｘ_{2}$－$Ｃ_{6}$～$Ｃ_{10}$アリーレン－ＣＯＯＨ（ここで、$Ｘ_{2}$は水素又は基：－ＣＯＯＨであり、ｎは１～１２、好ましくは１～６の数である）のものから選択される。

【００１８】

カルボン酸に関する幾つかの好ましい例は、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、オクタン酸、ドデカン酸、オクタン酸、マレイン酸、コハク酸、ノニル－又はドデシル－コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及びナフタレンジカルボン酸である。他の例は、メチルスルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸、フェニルスルホン酸、トルイルスルホン酸、メチルホスホン酸、及びフェニルホスホン酸である。

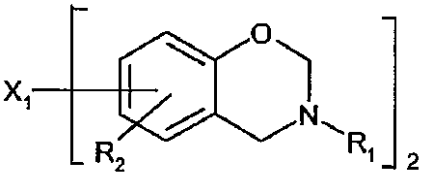
【００１９】

特に好ましい硬化触媒はアジピン酸である。

ビスフェノールをベースとするビス（ジヒドロベンゾオキサジン）は周知であり、商業的に入手することができ、周知で公開されている方法にしたがって製造することができる。ビスフェノールをベースとするビス（ジヒドロベンゾオキサジン）は式Ｉ：

【００２０】

【化２】



(I),

【００２１】

（式中、

$Ｒ_{1}$は、非置換か又は１つ以上の$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルキル基若しくは$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルコキシ基によって置換されている、$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{18}$アルキル、又は$Ｃ_{3}$～$Ｃ_{12}$シクロアルキル、$Ｃ_{3}$～$Ｃ_{12}$シクロアルキル－$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$アルキル、$Ｃ_{6}$～$Ｃ_{18}$アリール、又は$Ｃ_{6}$～$Ｃ_{18}$アリール－$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$アルキルであり；

$Ｒ_{2}$は、水素；ジアルキルアミノ；アルキルチオ；アルキルスルホニル；$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{18}$アルキル；$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{18}$アルコキシ；$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{18}$アルコキシアルキル；非置換か又は１つ以上の$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルキル基若しくは$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルコキシ基によって置換されている$Ｃ_{5}$～$Ｃ_{12}$シクロアルキル；非置換か又は１つ以上の$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルキル基若しくは$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルコキシ基によって置換されている$Ｃ_{6}$～$Ｃ_{12}$アリール；或いは、非置換か又は１つ以上の$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルキル基若しくは$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{6}$アルコキシ基によって置換されている$Ｃ_{7}$～$Ｃ_{13}$アラルキルであり；

X_1は、直接結合、或いは－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）－、－Ｓ（Ｏ）$_2$－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_3$－、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－、－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－ＮＲ$_3$－、－ＮＲ$_3$ＳＯ$_2$－、－ＮＲ$_3$－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＳＯ$_2$ＮＲ$_3$－、－ＮＲ$_3$ＳＯ$_2$－ＮＲ$_3$－、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ$_3$）Ｏ－、－ＯＰ（ＯＲ$_3$）Ｏ－、－（Ｏ）Ｐ（ＯＲ$_3$）－、－Ｐ（ＯＲ$_3$）－、－Ｐ（Ｒ$_3$）－、－Ｏ－（Ｏ）Ｐ（Ｒ$_3$）－Ｏ－、Ｃ$_1$～Ｃ$_{18}$アルキレン、Ｃ$_2$～Ｃ$_{18}$アルキリデン、Ｃ$_3$～Ｃ$_{12}$－シクロアルキレン又は－シクロアルキリデン、－Ｓｉ（ＯＲ$_3$）$_2$－、及び－Ｓｉ（Ｒ$_3$）$_2$－から選択される二価の橋架基であり；

R_3は、Ｈ、又はＣ$_1$～Ｃ$_{12}$アルキル、Ｃ$_5$若しくはＣ$_6$シクロアルキル、Ｃ$_5$若しくはＣ$_6$シクロアルキル－メチル若しくは－エチル、フェニル、ベンジル、又は１－フェニルエト－２－イルである）

に相当するものであってよい。

【００２２】

基R_1～R_3が、アルキル、アルコキシ、又はアルコキシアルキルである場合には、これらのアルキル又はアルコキシ基は直鎖又は分岐であってよく、１～１２個、より好ましくは１～８個、最も好ましくは１～４個のＣ原子を含んでいてよい。

【００２３】

アルキル基の例は、メチル、エチル、イソプロピル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、並びにペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、及びオクタデシル基の種々の異性体である。

【００２４】

好適なアルコキシ基は、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ｎ－プロポキシ、ｎ－ブトキシ、イソブトキシ、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔｅｒｔ－ブトキシ、並びにペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシ、及びオクタデシルオキシ基の種々の異性体である。

【００２５】

アルコキシアルキル基の例は、２－メトキシエチル、２－エトキシエチル、２－メトキシプロピル、３－メトキシプロピル、４－メトキシブチル、及び４－エトキシブチルである。

【００２６】

シクロアルキルは、好ましくはＣ$_5$～Ｃ$_8$シクロアルキル、特にＣ$_5$又はＣ$_6$シクロアルキルである。その幾つかの例は、シクロペンチル、メチルシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、及びシクロオクチルである。アリール基は、例えばフェニル、ナフチル、及びアントリルである。

【００２７】

アラルキルは、好ましくは７～１２個の炭素原子、特に７～１１個の炭素原子を含む。これは、例えばベンジル、フェネチル、３－フェニルプロピル、α－メチルベンジル、４－フェニルブチル、又はα，α－ジメチルベンジルであってよい。

【００２８】

R_1は、好ましくは、非置換であるか、或いは１つ以上のＣ$_1$～Ｃ$_4$アルキル基又はＣ$_1$～Ｃ$_4$アルコキシ基によって置換されているＣ$_1$～Ｃ$_{12}$アルキル、Ｃ$_5$～Ｃ$_8$シクロアルキル、又はＣ$_5$～Ｃ$_8$シクロアルキル－Ｃ$_1$～Ｃ$_2$アルキル；非置換であるか、或いは１つ以上のＣ$_1$～Ｃ$_4$アルキル基又はＣ$_1$～Ｃ$_4$アルコキシ基によって置換されているＣ$_6$～Ｃ$_{10}$アリール、又はＣ$_6$～Ｃ$_{10}$アリール－Ｃ$_1$～Ｃ$_2$アルキルである。

【００２９】

本発明のより好ましい態様においては、R_1は、非置換であるか或いは１つ以上のメチ

ル基又はメトキシ基によって置換されているC_1～C_6アルキル、又はフェニル、又はベンジルである。

【００３０】

本発明によれば、R_1がイソプロピル、イソ－若しくはｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、又はフェニルである式Ｉの化合物が好ましい。

式Ｉの化合物におけるR_2は、好ましくは水素である。

【００３１】

シクロアルキレンX_1は、ビシクロ－［２，２，１］－ヘプタニレン又はトリシクロ－［２，１，０］－デカニレンのような２～４つの縮合及び／又は橋架炭素環を有するポリシクロアルキレンであってよい。

【００３２】

X_1は、好ましくは直接結合であり、或いはより好ましくは－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）－、－Ｓ（Ｏ）$_2$－、－Ｃ（Ｏ）－、－Ｐ（Ｏ）（OR_3）Ｏ－、－ＯＰ（OR_3）Ｏ－、－ＯＰ（OR_3）－、－Ｐ（OR_3）－、－Ｐ（R_3）－、C_1～C_2アルキレン、及びC_1～C_{12}アルキリデンから選択される二価の橋架基であり；ここでR_3は、C_1～C_4アルキル、C_5若しくはC_6シクロアルキル、フェニル、又はベンジルである。

【００３３】

Ｓ及びＰを含む橋架基により燃焼抵抗性が向上することが見出され、かかる抵抗性が所望の場合にはこれらの基を選択することができる。

R_3は、好ましくは、Ｈ、C_1～C_{12}アルキル、C_5若しくはC_6シクロアルキル、C_5若しくはC_6シクロアルキル－メチル若しくは－エチル、フェニル、ベンジル、又は１－フェニルエト－２－イルである。R_3が基：－Ｐ（Ｏ）（OR_3）Ｏ－、－ＯＰ（OR_3）Ｏ－、－ＯＰ（OR_3）－、－Ｐ（OR_3）－、及び－Ｐ（R_3）の一部である場合には、これは好ましくは水素ではない。

【００３４】

好ましい態様においては、R_3は、C_1～C_4アルキル、シクロヘキシル、フェニル、又はベンジルから選択される。

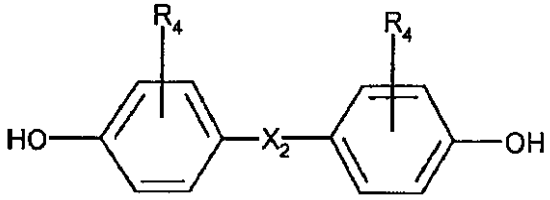
ビス（ジヒドロベンゾオキサジン）を製造するために用いるビスフェノールの幾つかの好ましい例は、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、（４－ヒドロキシフェニル）$_2$Ｃ（Ｏ）（ＤＨＢＰ）、ビ（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビ（４－ヒドロキシフェニル）チオエーテル、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡＰ、ビスフェノールＥ、ビスフェノールＨ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＺ、フェノールフタレイン、及びビ（４－ヒドロキシフェニル）トリシクロ－［２，１，０］－デカンである。

【００３５】

ビスフェノール成分（ｂ）は、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、又は式ＩＩ：

【００３６】

【化３】



(II),

【００３７】

（式中、

R_4は、水素；ジアルキルアミノ；アルキルチオ；アルキルスルホニル；C_1～C_{18}アルキル；C_1～C_{18}アルコキシ；C_1～C_{18}アルコキシアルキル；非置換か又は１

つ以上のＣ$_1$～Ｃ$_6$アルキル基若しくはＣ$_1$～Ｃ$_6$アルコキシ基によって置換されているＣ$_5$～Ｃ$_{12}$シクロアルキル；非置換か又は１つ以上のＣ$_1$～Ｃ$_6$アルキル基若しくはＣ$_1$～Ｃ$_6$アルコキシ基によって置換されているＣ$_6$～Ｃ$_{12}$アリール；或いは、非置換か又は１つ以上のＣ$_1$～Ｃ$_6$アルキル基若しくはＣ$_1$～Ｃ$_6$アルコキシ基によって置換されているＣ$_7$～Ｃ$_{13}$アラルキルであり；

Ｘ$_2$は、直接結合、或いは－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）－、－Ｓ（Ｏ）$_2$－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_3$－、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－、－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－、－ＮＲ$_3$－Ｃ（Ｏ）－ＮＲ$_3$－、－ＮＲ$_3$ＳＯ$_2$－、－ＮＲ$_3$－ＳＯ$_2$－Ｏ－、－Ｏ－ＳＯ$_2$ＮＲ$_3$－、－ＮＲ$_3$ＳＯ$_2$－ＮＲ$_3$－、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ$_3$）Ｏ－、－ＯＰ（ＯＲ$_3$）Ｏ－、－（Ｏ）Ｐ（ＯＲ$_3$）－、－Ｐ（ＯＲ$_3$）－、－Ｐ（Ｒ$_3$）－、－Ｏ－（Ｏ）Ｐ（Ｒ$_3$）－Ｏ－、Ｃ$_1$～Ｃ$_{18}$アルキレン、Ｃ$_2$～Ｃ$_{18}$アルキリデン、Ｃ$_3$～Ｃ$_{12}$シクロアルキリデン、－Ｓｉ（ＯＲ$_3$）$_2$－、及び－Ｓｉ（Ｒ$_3$）$_2$－から選択される二価の橋架基であり；

Ｒ$_3$は、Ｈ、又はＣ$_1$～Ｃ$_{12}$アルキル、Ｃ$_5$若しくはＣ$_6$シクロアルキル、Ｃ$_5$若しくはＣ$_6$シクロアルキル－メチル若しくは－エチル、フェニル、ベンジル、又は１－フェニルエト－２－イルである）

のビスフェノールから選択することができる。

【００３８】

式ＩＩにおけるＲ$_3$は、独立して、式Ｉにおけるの$_3$と同じ好ましい意味を有していてよい。

式ＩＩにおけるＲ$_4$は、独立して式Ｉにおけるの$_2$と同じ好まし意味を有していてよい。Ｒ$_4$は、特に、水素又はＣ$_1$～Ｃ$_4$アルキル、例えばメチル又はエチルである。

【００３９】

Ｘ$_2$は、好ましくは、直接結合、或いは、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）$_2$－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ$_3$－、Ｃ$_1$～Ｃ$_4$アルキレン（例えばメチレン又は１，２－エチレン）、Ｃ$_2$～Ｃ$_6$アルキリデン（例えば、エチリデン、１，１－若しくは２，２－プロピリデン、１，１－若しくは２，２－ブチリデン、１，１－、２，２－、若しくは３，３－ペンチリデン、又は１，１－、２，２－、若しくは３，３－ヘキシリデン）、或いはＣ$_5$～Ｃ$_8$シクロアルキリデン（シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、又はシクロオクチリデン）から選択される二価の橋架基であり、ここでＲ$_3$は好ましくは水素又はＣ$_1$～Ｃ$_4$アルキルである。

【００４０】

向上した燃焼抵抗性を所望の場合には、Ｘ$_2$は、－Ｓ－及び－Ｓ（Ｏ）$_2$－から選択される二価の橋架基である。

式ＩＩの好ましいビスフェノールは、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、（４－ヒドロキシフェニル）$_2$Ｃ（Ｏ）（ＤＨＢＰ）、ビ（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビ（４－ヒドロキシフェニル）チオエーテル、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡＰ、ビスフェノールＥ、ビスフェノールＨ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、及びビスフェノールＺである。高い燃焼抵抗性の向上を所望の場合には、イオウ含有橋架基を有するビスフェノールを選択することができる。

【００４１】

通常の添加剤を加えることによって、熱硬化性樹脂の特性を或る用途に合わせて調整することができる。以下の添加剤が特に重要なものである：

短繊維、ステープルファイバー、撚糸、布帛、又はマットの通常の形態の強化繊維、例えばガラス、石英、炭素、無機、及び合成繊維（Keflar、Nomex）、天然繊維、例えば亜麻、黄麻、サイザル麻、麻；

可塑剤、特にリン化合物；

無機充填剤、例えば酸化物、炭化物、窒化物、ケイ酸塩、及び塩、例えば石英粉末、溶融シリカ、酸化アルミニウム、ガラス粉末、雲母、カオリン、ドロマイト、カーボンブラック、又はグラファイト；

顔料及び染料；
微細中空球体；
金属粉末；
難燃剤；
消泡剤；
滑剤；
チキソトロープ剤；
接着促進剤；及び
離型剤。

【００４２】

また、驚くべきことに、熱硬化性樹脂組成物中に芳香族ポリアミン、例えば４，４’－ジアミノジフェニルスルホン又はメチレンビスアニリンのようなビスフェニルジアミンを存在させると、銅表面のような金属表面に対する硬化樹脂の接着性が向上することも見出された。したがって、本発明の更なる好ましい態様においては芳香族ポリアミンを存在させる。これらの量は、成分（ａ）及び（ｂ）の合計量を基準として、０．０１～５重量％、好ましくは０．１～３重量％、特に好ましくは０．５～２重量％の範囲であってよい。好ましくは４，４’－ジアミノジフェニルスルホンを用いる。

【００４３】

本発明の熱硬化性組成物には、また、特に積層又は表面被覆組成物として用いる場合には、溶媒又は溶媒混合物を含ませることができる。特に好適な溶媒の例としては、メチルエチルケトン、アセトン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ペンタノール、ブタノール、ジオキソラン、イソプロパノール、メトキシプロパノール、メトキシプロパノールアセテート、ジメチルホルムアミド、グリコール、グリコールアセテート、及びトルエン、キシレンが挙げられる。ケトン及びグリコールが特に好ましい。通常は、積層組成物は、２０～３０重量％、好ましくは３０重量％の溶媒を含む。

【００４４】

本発明の熱硬化性組成物は、プレプリグ、積層体を製造するため、又は熱溶融成形プロセスのために、約１３０～２４０℃、好ましくは１５０～２２０℃、特に１６０～２００℃の温度で硬化又は予備硬化させることができる。

【００４５】

本発明の熱硬化性組成物は、例えば、プレプリグ又はＢステージ樹脂、及びＲＴＭ（樹脂トランスファー成形）系から複合体を製造するために用いることができる。

本発明の熱硬化性組成物は、例えば、電気及び電子産業のため、自動車、及び航空機産業において、或いは多くの物品、例えばパイプ及びパイプラインの表面保護のための成形又は被覆物品或いは複合体を製造するための、溶媒を含まない注型樹脂、表面被覆樹脂、積層樹脂、成形樹脂、ポッティング樹脂、カプセル封入樹脂、及び接着剤として用いることができる。

【００４６】

本組成物の硬化並びに含浸及び積層プロセスを以下に説明する。

（１）ロール塗布、浸漬、噴霧、他の公知の方法、及び／又はこれらの組み合わせによって、ベンゾオキサジン含有配合物を基材に施すか又は基材中に含浸させる。基材は、通常、例えばガラス繊維、炭素又は無機繊維、或いは紙を含む織成又は不織繊維マットである。

【００４７】

（２）（存在する場合には）ベンゾオキサジン配合物中の溶媒を蒸発させ、ベンゾオキサジン配合物を部分的に硬化させるのに十分な温度で加熱することによって含浸基材を「Ｂステージ」にして、これにより含浸基材を容易に取り扱えるようにする。「Ｂステージ」工程は、通常、８０℃～２２０℃の温度で１分～１５分間行う。「Ｂステージ」から得られる含浸基材は「プレプリグ」と呼ばれる。温度は、最も通常的には、複合体に関しては１００℃、電気積層体に関しては１３０℃～２００℃である。

【００４８】
（３）１以上のプレプリグのシートを互いの頂部上に積層するか、或いは、電気積層体を所望の場合には、銅ホイルのような導電性材料の１以上のシートと交互に層を形成することができる。
【００４９】
（４）積層したシートを、高温及び高圧において、樹脂を硬化させて積層体を形成するのに十分な時間加圧する。この積層工程の温度は、通常、１００℃～２４０℃の間であり、最も多くは１６５℃～１９０℃の間である。また、積層工程は、１００℃～１５０℃の第１段階及び１６５℃～１９０℃の第２段階のような２以上の段階で行うこともできる。圧力は、通常、５０Ｎ／ｃｍ^2～５００Ｎ／ｃｍ^{2}である。積層工程は、通常、１分～２００分間、最も多くは４５分間～９０分間行う。積層工程は、場合によっては、より高い温度においてより短い時間（例えば連続積層プロセス）、或いはより低い温度においてより長い時間（例えば低エネルギー加圧プロセス）行うことができる。
【００５０】
（５）場合によっては、得られた積層体、例えば銅張積層板を、高温及び雰囲気圧力において一定時間加熱することによって後処理することができる。後処理の温度は、通常、１２０℃～２５０℃の間である。後処理時間は、通常、３０分～１２時間の間である。
【００５１】
被覆目的のための固体基材は、金属、金属合金、木材、ガラス、無機物、例えばケイ酸塩、コランダム、又は窒化ホウ素、及びプラスチックから選択することができる。
硬化した樹脂は、高い耐化学薬品性、耐腐食性、機械耐性、耐久性、硬度、靱性、可撓性、耐温度性又は安定性（高いガラス転移温度）、低下した燃焼性、基材への接着性、及び耐層間剥離性を有する。
【００５２】
本発明の他の対象は、成形物品、表面被覆、複合体、及び積層体を製造するための本発明の熱硬化性組成物の使用である。
本発明の更なる対象は、本発明の熱硬化性組成物から製造される硬化生成物である。
【実施例】
【００５３】
以下の実施例により本発明を説明する。
（Ａ）熱硬化性組成物の製造：
実施例Ａ１～１０：
成分（ａ）のベンゾオキサジン、成分（ｂ）のビスフェノール、及び場合によっては硬化触媒（ｃ）の固体混合物（重量部）を、十分な撹拌下、１３０～１４０℃において溶融した。かかる均一混合物のゲル化時間を１８０℃のホットプレート上で測定した。ゲル化時間は標準試験法：ＩＰＣ－ＴＭ－６５０－２．３．１８にしたがって測定したが、測定は１７１℃に代えて１８０℃のホットプレート上で行った。混合物を、２００℃のオーブン内で９０分間硬化させた。MettlerタイプのＤＳＣ機：DSC823（条件：３０～３５０℃；加熱速度２０℃／分）上で、開始温度（開始Ｔ）、温度ピーク（Ｔピーク）、エンタルピー、及びガラス転移温度（Ｔｇ）を測定した。
【００５４】
結果を下表１及び２に与える。
【００５５】

【表１】

表１

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ F ﾍﾞﾝｿﾞｵｷｻｼﾞﾝ			10	10	10	10
ﾌｪﾉｰﾙﾌﾀﾚｲﾝﾍﾞﾝｿﾞｵｷｻｼﾞﾝ		10				
ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ A ﾍﾞﾝｿﾞｵｷｻｼﾞﾝ	10					
4,4'-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼｼﾞﾌｪﾆﾙｽﾙﾎﾝ	1	1	1	0.4	0.4	1.2
ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ A						
ｱｼﾞﾋﾟﾝ酸					0.56	
安息香酸						

ｹﾞﾙ化時間/180℃ (秒)	455	323	430	1140	148	317
DSC 30~350℃, 20℃/分						
開始 T (℃)	195	192	204	220	176	188
Tﾋﾟｰｸ (℃)	226	229	233	240	208	215
ｴﾝﾀﾙﾋﾟｰ (J/g)	243	171	224	228	225	243
200℃で 90 分後の Tg	185	215	179	169	183	179

【００５６】

【表２】

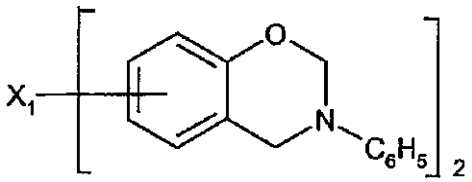
表２

	A7	A8	A9	A10	C1	C2
ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ F ﾍﾞﾝｿﾞｵｷｻｼﾞﾝ	10	10	10		10	
ﾌｪﾉｰﾙﾌﾀﾚｲﾝﾍﾞﾝｿﾞｵｷｻｼﾞﾝ						10
ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ A ﾍﾞﾝｿﾞｵｷｻｼﾞﾝ				10		
4,4'-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼｼﾞﾌｪﾆﾙｽﾙﾎﾝ	1.2	0.4				
ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ A			0.40	2		
ﾌｪﾉｰﾙﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞﾉﾎﾞﾗｯｸ [a]						1
ｱｼﾞﾋﾟﾝ酸	0.1					
安息香酸		0.1				

ｹﾞﾙ化時間/180℃ (秒)	250	311	973	511	2040	720
DSC 30~350℃, 20℃/分						
開始時 (℃)	185	186	218	192	240	196
Tﾋﾟｰｸ (℃)	212	208	236	218	254	236
ｴﾝﾀﾙﾋﾟｰ (J/g)	254	267	274	272	290	204
200℃で 90 分後の Tg	185	162	163	157		

[a] ＝DURITE SD-1702, Borden Chemical, Inc.から;
150℃での粘度：1400~2400cps ; Mw：2500 ; Mn：600

【００５７】
注：表１及び２に要約する本発明の実施例（Ａ１～Ａ１０）は、更にプロトン酸触媒を用いると（Ａ５及びＡ７）反応が促進される（より短いゲル化時間）ことを示す。特に触媒としてアジピン酸のようなジカルボン酸を用いると非常に高いガラス転移温度が得られる。
【００５８】
式：
【００５９】
【化４】



【００６０】
（式中、X_1は－CH_2－（ビスフェノールＦベンゾオキサジン）、２，２－プロピリデン（ビスフェノールＡベンゾオキサジン）、又は１（３Ｈ）－イソベンゾフラノン－３，３’－イリデンである）
に相当するベンゾオキサジンを用いた。
【００６１】
Ｃ１及びＣ２は比較例である。Ｃ２をＡ２と比較すると、本発明の実施例Ａ２に関し、比較例Ｃ２に対してより低いゲル化時間及びより高い反応性（より低いＴピーク）が明瞭に示される。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
(72)発明者 セティアブディ, フランズ
ドイツ国 ７９４２７ エシュバハ, ラッポルトシュタイナーシュトラーセ １７

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開２００１－２２０４５５（ＪＰ, Ａ）
特開平１１－２７９３１０（ＪＰ, Ａ）
特開２００２－０４７３９１（ＪＰ, Ａ）
特表２００９－５１８４６５（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ １／００－１０１／１４
Ｃ０８Ｇ ８／００－ １６／０６
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）