

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7618423号  
(P7618423)

(45)発行日 令和7年1月21日(2025.1.21)

(24)登録日 令和7年1月10日(2025.1.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	61/34 (2006.01)	C 0 8 L	61/34	
C 0 8 J	3/24 (2006.01)	C 0 8 J	3/24	Z C E Z
C 0 8 K	3/01 (2018.01)	C 0 8 K	3/01	
C 0 8 K	5/1535(2006.01)	C 0 8 K	5/1535	
C 0 8 K	5/053(2006.01)	C 0 8 K	5/053	

請求項の数 6 (全12頁)

(21)出願番号 特願2020-188899(P2020-188899)  
 (22)出願日 令和2年11月12日(2020.11.12)  
 (65)公開番号 特開2022-77856(P2022-77856A)  
 (43)公開日 令和4年5月24日(2022.5.24)  
 審査請求日 令和5年8月10日(2023.8.10)

(73)特許権者 000000941  
株式会社カネカ  
大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号  
 (74)代理人 110000338  
弁理士法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K  
 (72)発明者 辻 良太郎  
大阪府大阪市北区中之島2-3-18  
株式会社カネカ内  
 審査官 高 橋 理絵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いた樹脂硬化物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)熱硬化性樹脂と、(B)マイクロ波感応剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物であって、

(A)熱硬化性樹脂は、未硬化状態であり、

(A)熱硬化性樹脂は、ベンゾオキサジン樹脂を含み、

(B)マイクロ波感応剤は、平均粒子径が100μm以下であり、且つ下記式(1)を満たし、

(B)マイクロ波感応剤の比誘電率は、20~4400であり、

前記熱硬化性樹脂組成物中の(B)マイクロ波感応剤の含有量は、0.5~15重量%である、熱硬化性樹脂組成物。

120 X × Y 2200 (1)

X:(B)マイクロ波感応剤の比誘電率。

Y:(B)マイクロ波感応剤の熱硬化性樹脂組成物中の含有量(重量%)。

【請求項2】

(B)マイクロ波感応剤の沸点および/または分解温度が150以上である、請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

(A)熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、架橋性アクリル樹脂、ビスマレイミド-トリアジン樹脂、架橋性シリコーン樹脂および加硫ゴムからなる

群より選択される 1 種以上をさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

(B) マイクロ波感応剤が、フェライト、チタン酸バリウム、酒石酸カリウムナトリウム(ロッシェル塩)、酸化バリウム、二酸化チタン、硫酸鉄アンモニウム、硫酸アルミニウムメチルアンモニウム、SbSI、チタン酸鉛、鉛ジルコネートチタネート、シュウ酸銅、リン酸アンモニウム、硝酸鉛、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンおよびフルフラールからなる群より選択される 1 種以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物にマイクロ波を照射する工程を含む、樹脂硬化物の製造方法。

10

【請求項 6】

マイクロ波の照射時間が 1 ~ 5 分である、請求項 5 に記載の樹脂硬化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いた樹脂硬化物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

熱硬化性樹脂は、広く用いられているが、硬化に時間がかかるため硬化に要する消費エネルギーが大きい。そこで、硬化時間を短縮するために、マイクロ波照射による加熱が提案されている。

20

【0003】

例えば、特許文献 1 には、ライン状に成形された後にマイクロ波の照射により硬化してライン状の樹脂硬化物を形成するために用いられ、硬化後の比誘電率と誘電正接との積が 1 GHz 及び 25 の条件において 0.2 以上である、マイクロ波照射反应用熱硬化性樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2007 - 291316 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述のような従来技術は、硬化時間の短縮と十分な硬化とを両立するという観点からは改善の余地があった。

【0006】

本発明の一態様は、硬化時間の短縮と十分な硬化とを両立する熱硬化性樹脂組成物を実現することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0007】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のパラメータを満たすマイクロ波感応剤を熱硬化性樹脂に加えることにより、硬化時間の短縮と十分な硬化とを両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下の態様を含む。

< 1 > (A) 熱硬化性樹脂と、(B) マイクロ波感応剤とを含有し、(A) 熱硬化性樹脂は、未硬化状態であり、(B) マイクロ波感応剤は、平均粒子径が 100 μm 以下であり、且つ下記式(1)を満たす、熱硬化性樹脂組成物。

$$120 \quad X \times Y \quad 2200 \quad (1)$$

X : (B) マイクロ波感応剤の比誘電率。

Y : (B) マイクロ波感応剤の熱硬化性樹脂組成物中の含有量(重量%)。

50

< 2 > ( B ) マイクロ波感応剤の沸点および/または分解温度が 1 5 0 以上である、< 1 > に記載の熱硬化性樹脂組成物。

< 3 > ( A ) 熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、架橋性アクリル樹脂、ビスマレイミド - トリアジン樹脂、架橋性シリコーン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂および加硫ゴムからなる群より選択される 1 種以上である、< 1 > または < 2 > に記載の熱硬化性樹脂組成物。

< 4 > ( B ) マイクロ波感応剤が、フェライト、チタン酸バリウム、酒石酸カリウムナトリウム ( ロッシェル塩 )、酸化バリウム、二酸化チタン、硫酸鉄アンモニウム、硫酸アルミニウムメチルアンモニウム、S b S I、チタン酸鉛、鉛ジルコネートチタネート、シュウ酸銅、リン酸アンモニウム、硝酸鉛、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンおよびフルフラールからなる群より選択される 1 種以上である、< 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つに記載の熱硬化性樹脂組成物。

< 5 > < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物にマイクロ波を照射する工程を含む、樹脂硬化物の製造方法。

< 6 > マイクロ波の照射時間が 1 ~ 5 分である、< 5 > に記載の樹脂硬化物の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明の一態様によれば、硬化時間の短縮と十分な硬化とを両立する熱硬化性樹脂組成物を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の実施の形態について、以下に詳細に説明する。本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A ~ B」は、「A 以上 ( A を含みかつ A より大きい ) B 以下 ( B を含みかつ B より小さい )」を意味する。

【0010】

〔 1 . 熱硬化性樹脂組成物 〕

本発明の一実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、( A ) 熱硬化性樹脂と、( B ) マイクロ波感応剤とを含有し、( A ) 熱硬化性樹脂は、未硬化状態であり、( B ) マイクロ波感応剤は、平均粒子径が 1 0 0 μ m 以下であり、且つ下記式 ( 1 ) を満たす。

$$120 \leq X \times Y \leq 2200 \quad (1)$$

X : ( B ) マイクロ波感応剤の比誘電率。

Y : ( B ) マイクロ波感応剤の熱硬化性樹脂組成物中の含有量 ( 重量 % ) 。

【0011】

上記マイクロ波感応剤は、マイクロ波を効率よく吸収して発熱することにより、熱硬化反応を促進させる。また、式 ( 1 ) を満たすようにマイクロ波感応剤を用いることにより、硬化時間の短縮と十分な硬化とを両立することができる。硬化時間の短縮は、必要なエネルギーの低減につながることから、省エネの観点からも好ましい。

【0012】

なお、当該熱硬化性樹脂組成物は、未硬化状態の熱硬化性樹脂を含む。すなわち、本明細書において、熱硬化性樹脂組成物とは、硬化前の樹脂組成物を意味する。熱硬化性樹脂組成物は、以下で説明する各成分を混合することにより得られる。

【0013】

< 1 - 1 . 熱硬化性樹脂 >

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、架橋性アクリル樹脂、ビスマレイミド - トリアジン樹脂、架橋性シリコーン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、加硫ゴム等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いられてもよく、2 種以上が併用して用いられてもよい。マイクロ波照射による硬化時間短縮の効果が大きいという観点からは、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、およびビスマレイミド - トリアジン樹脂が好ましい。

【0014】

10

20

30

40

50

熱硬化性樹脂の硬化を促進する目的として、硬化剤または硬化促進剤を使用してもよい。硬化剤としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂等のフェノール樹脂；アミノ樹脂、ユリア樹脂、メラミン、ジシアンジアミド等が挙げられる。硬化促進剤としては、例えば、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物；3級アミン系、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエタノールアミン等のアミン系化合物；1, 8 - ジアザ - ビシクロ [ 5 , 4 , 0 ] - 7 - ウンデセニウムテトラフェニルボレート等のボレート系化合物；イミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - イソプロピルイミダゾール、2 , 4 - ジメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール等のイミダゾール類；2 - メチルイミダゾリン、2 - エチルイミダゾリン、2 - イソプロピルイミダゾリン、2 - フェニルイミダゾリン、2 - ウンデシルイミダゾリン、2 , 4 - ジメチルイミダゾリン、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾリン等のイミダゾリン類；2 , 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - メチルイミダゾリル - ( 1 ' ) ] - エチル - s - トリアジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - ウンデシルイミダゾリル - ( 1 ' ) ] - エチル - s - トリアジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - エチル - 4 ' - メチルイミダゾリル - ( 1 ' ) ] - エチル - s - トリアジン等のアジン系イミダゾール類等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いられてもよく、2種以上が併用して用いられてもよい。

#### 【 0 0 1 5 】

##### < 1 - 2 . マイクロ波感応剤 >

本明細書において、マイクロ波感応剤とは、マイクロ波を吸収して発熱する物質を意味する。マイクロ波感応剤の比誘電率は、好ましくは20 ~ 4400であり、より好ましくは30 ~ 4000であり、さらに好ましくは30 ~ 3000である。これらのマイクロ波感応剤の比誘電率の数値範囲の各々において、下限値は、40、100、または200であってもよい。比誘電率は、媒質の誘電率と真空の誘電率との比であり、無次元量である。マイクロ波感応剤の比誘電率が上記範囲であれば、効率よくマイクロ波を吸収できるため、効率よく発熱できる。比誘電率は、共振法、静電容量法、周波数変化法などにより測定できる。

#### 【 0 0 1 6 】

マイクロ波感応剤の平均粒子径は、100 μm以下であり、好ましくは50 μm以下であり、より好ましくは20 μm以下である。平均粒子径が100 μm以下であるマイクロ波感応剤は、樹脂中への分散性を高めることができるため少量の含有量ですむ上、表面積が大きいので、熱伝導性が高い。よって、熱硬化性樹脂を効率的に硬化させることができる。本明細書において、平均粒子径は、動的光散乱法、レーザー回折法、遠心沈降法などによって測定された値を意味する。なお、例えば後述のエチレングリコール等のように、粒子の形態をとらずに熱硬化性樹脂と相溶し得る化合物（例えば、液体状の化合物）も存在する。このような化合物の場合、熱硬化性樹脂中に相溶・分散した微細な分子の各々を「平均粒子径が100 μm以下であるマイクロ波感応剤」とみなす。すなわち、本明細書において、平均粒子径が100 μm以下であるマイクロ波感応剤とは、粒子の形態をとらずに熱硬化性樹脂と相溶する化合物も包含する意味である。

#### 【 0 0 1 7 】

熱硬化性樹脂組成物中のマイクロ波感応剤の含有量は、好ましくは0.5 ~ 15重量%であり、より好ましくは1 ~ 10重量%であり、さらに好ましくは1 ~ 5重量%である。マイクロ波感応剤の含有量が0.5重量%以上であれば、マイクロ波による発熱およびそれに伴う硬化が十分に進行する。また、マイクロ波感応剤の含有量が15重量%以下であれば、樹脂組成物の内部までマイクロ波が到達するため、樹脂組成物の内部の硬化も十分に進行する。マイクロ波感応剤が多すぎると、樹脂組成物の表面で多くのマイクロ波が吸収されるため、樹脂組成物の内部までマイクロ波が到達しないおそれがある。特許文献1では、このようなマイクロ波感応剤の含有量について何ら開示されていない。

## 【0018】

X×Yが120以上であることにより、マイクロ波感応剤による効果を十分に発揮することができる。また、X×Yが2200以下であることにより、樹脂組成物表面での過度なマイクロ波の吸収による樹脂組成物内部での硬化の阻害を抑えることができる。X×Yは、150以上であることが好ましく、180以上であることがより好ましく、250以上であることがさらに好ましい。また、X×Yは、2000以下であることが好ましく、1800以下であることがより好ましく、1500以下であることがさらに好ましい。

## 【0019】

マイクロ波感応剤の沸点および/または分解温度が150以上であることが好ましく、沸点および分解温度の両方が150以上であることがより好ましい。これにより、マイクロ波照射によって発熱しても、マイクロ波感応剤の蒸発および/または分解を防ぐことができ、その結果、熱硬化性樹脂組成物を安定して硬化させることができる。

10

## 【0020】

マイクロ波感応剤は無機化合物であってもよく、有機化合物であってもよい。マイクロ波感応剤は、酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、またはシュウ酸塩であってもよい。また、マイクロ波感応剤は、金属を含んでいてもよい。あるいは、マイクロ波感応剤は、アルコールまたはアルデヒドであってもよい。

## 【0021】

例えばマイクロ波感応剤としては、フェライト、チタン酸バリウム、酒石酸カリウムナトリウム(ロッシェル塩)、酸化バリウム、二酸化チタン、硫酸鉄アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸アルミニウムメチルアンモニウム( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (MASD))、SbSI、チタン酸鉛、鉛ジルコネートチタネート( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ )、シュウ酸銅( $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、リン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )、硝酸鉛、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン(グリセロール)、フルフラール、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、酸化チタン、 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 、 $\text{KIO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH})_3\text{CaCl}_2$ 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 、 $\text{PbHfO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 等が挙げられる。フェライトとしては、Mn-Zn系フェライト等を挙げることができる。これらはそれぞれ単独で用いられてもよく、2種以上が併用して用いられてもよい。これらの物質の比誘電率を下記表1および表2に示す。

20

30

## 【0022】

40

50

【表 1】

マイクロ波感応剤	比誘電率
フェライト	240~300
チタン酸バリウム	1200~10000
酒石酸カリウムナトリウム	4000
酸化バリウム	34
二酸化チタン	86~173
硫酸鉄アンモニウム	60
硫酸アルミニウムメチルアンモニウム	60
SbSI	25~50000
チタン酸鉛	57~200
鉛ジルコネートチタネート	36~6000
シュウ酸銅	27~400
リン酸アンモニウム	56
硝酸鉛	37.7
エチレングリコール	37~38.7
プロピレングリコール	32
グリセリン	41~47
フルフラール	42
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	46
$\text{LiNbO}_3$	82
$\text{PbCl}_2$	33.5
$\text{PbO}$	25.9
酸化チタン	83~183
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	580
$(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$	165
$\text{KIO}_3$	40~45
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	50~112
$(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH})_3\text{CaCl}_2$	80

【 0 0 2 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

マイクロ波感応剤	比誘電率
$SC(NH_2)_2$	35
$(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$	1750
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	40~227
$Sr_2Nb_2O_7$	75
$SrBi_2Ta_2O_9$	180
$Pb_5Ge_3O_{11}$	22~26
$PbHfO_3$	90
$PbZrO_3$	200

10

## 【0024】

なお、表 1 および表 2 に示したように、公知の比誘電率の数値の幅が大きいマイクロ波感応剤も存在する。このような場合であっても、当業者であれば実際に用いるマイクロ波感応剤の比誘電率を共振法、静電容量法、周波数変化法などによって適宜測定することが可能である。従って、当業者であれば、実際に用いるマイクロ波感応剤の比誘電率が上述の好ましい範囲内であることを確認したうえで、式(1)を満たすようにマイクロ波感応剤の含有量を調整することが可能である。

20

## 【0025】

中でも、コストおよび入手性の観点からは、マイクロ波感応剤は、フェライト、チタン酸バリウム、酒石酸カリウムナトリウム(ロッシェル塩)、酸化バリウム、二酸化チタン、硫酸鉄アンモニウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、S b S I、チタン酸鉛、鉛ジルコネートチタネート、シュウ酸銅、リン酸アンモニウム、硝酸鉛、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンおよびフルフラールからなる群より選択される 1 種以上であることが好ましい。

## 【0026】

< 1 - 3 . その他の成分 >

上記熱硬化性樹脂組成物は、難燃剤、造核剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃助剤、帯電防止剤、防曇剤、充填剤、軟化剤、可塑剤、着色剤等の各種添加剤を含有していてもよい。これらはそれぞれ単独で用いられてもよく、2 種以上が併用して用いられてもよい。添加剤の熱硬化性樹脂組成物中の含有量は、限定されず、例えば、0 ~ 20 重量%、0 ~ 10 重量%、0 ~ 5 重量%、または 0 ~ 1 重量%であってもよい。

30

## 【0027】

〔 2 . 樹脂硬化物の製造方法 〕

本発明の一実施形態に係る樹脂硬化物の製造方法は、上述の熱硬化性樹脂組成物にマイクロ波を照射する工程を含む。これにより、短い時間で十分に硬化した樹脂硬化物を得られる。なお、本製造方法は、さらに、上述した(A)未硬化状態の熱硬化性樹脂と、(B)マイクロ波感応剤とを、上記式(1)を満たすように混合し、熱硬化性樹脂組成物を調製する工程を含むものであってもよい。

40

## 【0028】

マイクロ波の波長は、0.3 ~ 30 GHz であることが好ましく、1 ~ 20 GHz であることがより好ましい。マイクロ波の波長が上記範囲であれば、熱硬化性樹脂組成物を効率よく加熱することができる。加熱温度は、未硬化の樹脂組成物の温度が 150 ~ 250 となるように加熱することが好ましく、170 ~ 200 となるように加熱することがより好ましい。

## 【0029】

マイクロ波の照射時間は、1 ~ 10 分であることが好ましく、1 ~ 5 分であることがよ

50

り好ましく、1～3分であることがさらに好ましい。上述の熱硬化性樹脂組成物は効率よくマイクロ波を吸収するため、このような短時間で硬化させることができる。

#### 【0030】

得られる樹脂硬化物は、厚みが0.1～300mmであってもよく、10～100mmであってもよい。マイクロ波を照射する熱硬化性樹脂組成物の厚みを、上述した厚みに設定してもよい。上述の熱硬化性樹脂組成物は効率よくマイクロ波を吸収するため、上記製造方法によって、ある程度の厚みを有する硬化物も効率よく得ることができる。なお、ここに言う「厚み」とは、得られる樹脂硬化物、または、材料となる熱硬化性樹脂組成物の最大の厚みを意図する。

#### 【0031】

##### 〔3.熱硬化性樹脂組成物の用途〕

熱硬化性樹脂組成物の用途としては、例えば、フィルム、シート、容器、筐体、建築材、人形、および構造材などが挙げられる。

#### 【0032】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

#### 【実施例】

#### 【0033】

以下に本発明の一実施形態を説明するための実施例および比較例を示すが、これらは本発明を限定するものではない。

#### 【0034】

##### 〔硬化度の測定方法〕

後述の実施例および比較例で得られた樹脂硬化物を均一に砕いた。砕いた樹脂硬化物2～5mgを採取し、DSC分析によって発熱ピークの面積を求めた。また、実施例および比較例それぞれの硬化前の樹脂組成物を用いて、同様にDSC分析によって発熱ピークの面積を求めた。硬化前の樹脂組成物の発熱ピークの面積に対する樹脂硬化物の発熱ピークの面積の比から、硬化度を見積もった。

#### 【0035】

##### 〔実施例1〕

熱硬化性樹脂であるベンゾオキサジン樹脂P-d（四国化成製）に、マイクロ波感応剤としてフェライト（比誘電率240～300）1重量%を乳鉢に加え、すり潰しながら混合した。すり潰したフェライトの平均粒子径は12μmであった。これにより、熱硬化性樹脂組成物を得た。当該熱硬化性樹脂組成物を金型に充填した。次いで、当該熱硬化性樹脂組成物に対し、アントンパール社のマイクロ波合成装置Monowave 300を用いて200、1分の条件でマイクロ波（2.455GHz）を照射した。これにより、樹脂硬化物を得た。なお、得られた樹脂硬化物の形状は直径5mm×高さ5mmの円柱であった。

#### 【0036】

##### 〔実施例2～4、比較例1～8〕

マイクロ波感応剤の種類および含有量、加熱方法、加熱時間を下記表3に示す通りに変更したこと以外は実施例1と同様に、樹脂硬化物を得た。熱硬化性樹脂組成物中のSiCの平均粒子径は16μmであり、フェライトの平均粒子径は12μmであった。一方、熱硬化性樹脂組成物中、エチレングリコールおよびグリセロールは、熱硬化性樹脂（ベンゾオキサジン樹脂P-d）と相溶していた。なお、エチレングリコールの比誘電率は37～38.7、グリセロールの比誘電率は41～47、SiCの比誘電率は9.66～10.33である。

#### 【0037】

##### 〔実施例5～9、比較例9～12〕

熱硬化性樹脂をJFEケミカル製のJBZ-BA100（B-a）に変更するとともに

10

20

30

40

50

、マイクロ波感応剤の種類および含有量、加熱方法、加熱時間を下記表 4 に示す通りに変更したこと以外は実施例 1 と同様に、樹脂硬化物を得た。熱硬化性樹脂組成物中のフェライトの平均粒子径は 12  $\mu\text{m}$ であった。一方、熱硬化性樹脂組成物中、エチレングリコールおよびグリセロールは、熱硬化性樹脂 ( J B Z - B A 1 0 0 ( B - a ) ) と相溶していた。

【 0 0 3 8 】

〔 評価結果 〕

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 8 の評価結果を下記表 3 に示す。

【 0 0 3 9 】

【 表 3 】

	マイクロ波感応剤		加熱方法	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (分)	硬化度 (%)
	種類	含有量 (wt%)				
実施例 1	フェライト	1	マイクロ波	200	1	91
実施例 2	フェライト	5	マイクロ波	200	1	78
実施例 3	エチレングリコール	10	マイクロ波	200	3	83
実施例 4	グリセロール	10	マイクロ波	200	3	81
比較例 1	-	-	マイクロ波	200	1	36
比較例 2	フェライト	0.1	マイクロ波	200	1	24
比較例 3	フェライト	10	マイクロ波	200	1	35
比較例 4	-	-	オープン	200	1	0
比較例 5	-	-	オープン	200	60	28
比較例 6	-	-	オープン	200	120	73
比較例 7	-	-	オープン	200	240	98
比較例 8	SiC	10	マイクロ波	200	1	46

【 0 0 4 0 】

特定の粒子径、比誘電率および含有量を満たすマイクロ波感応剤を含み、且つ式 ( 1 ) を満たす実施例 1 ~ 4 は、1分または3分のマイクロ波照射により良好な硬化度が得られた。これに対し、マイクロ波感応剤を用いずにマイクロ波を1分照射した比較例 1 は、硬化度が劣った。また、マイクロ波感応剤を含むものの、式 ( 1 ) を満たさない比較例 2 および 3 も、硬化度が劣った。比較例 4 ~ 7 から分かるように、オープンを用いた場合、硬化に時間を要した。比誘電率が低い SiC を用い、式 ( 1 ) を満たさない比較例 8 も、硬化度が劣った。

【 0 0 4 1 】

実施例 5 ~ 9 および比較例 9 ~ 12 の評価結果を下記表 4 に示す。

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

【表 4】

	マイクロ波感応剤		加熱方法	温度 (°C)	時間 (分)	硬化度 (%)
	種類	含有量 (wt%)				
実施例5	フェライト	1	マイクロ波	200	1	95
実施例6	フェライト	1	マイクロ波	175	1	78
実施例7	フェライト	5	マイクロ波	175	1	84
実施例8	エチレングリコール	5	マイクロ波	200	1	65
実施例9	グリセロール	10	マイクロ波	200	1	73
比較例9	-	-	マイクロ波	200	1	45
比較例10	-	-	オープン	200	1	0
比較例11	-	-	オープン	200	60	48
比較例12	-	-	オープン	200	120	69

10

20

## 【0043】

実施例1～4とは熱硬化性樹脂の種類を変更した実施例5～9も、良好な硬化度を示した。なお、実施例6および7のように加熱温度を低下させても良好な硬化度が得られた。マイクロ波感応剤を用いなかった比較例9は、硬化度が劣った。比較例10～12から分かるように、オープンを用いた場合、硬化に時間を要した。

## 【0044】

実施例および比較例のX：マイクロ波感応剤の比誘電率、Y：マイクロ波感応剤の熱硬化性樹脂組成物中の含有量（重量%）の関係を下記表5および6に示す。実施例1～9は式（1）を満たすが、比較例1～12は式（1）を満たさないことが分かる。

30

## 【0045】

【表 5】

	X	Y	X × Y
実施例1	240～300	1	240～300
実施例2	240～300	5	1200～1500
実施例3	37～38.7	10	370～387
実施例4	41～47	10	410～470
実施例5	240～300	1	240～300
実施例6	240～300	1	240～300
実施例7	240～300	5	1200～1500
実施例8	37～38.7	5	185～193.5
実施例9	41～47	10	410～470

40

## 【0046】

50

【表 6】

	X	Y	X × Y
比較例1	—	—	—
比較例2	240~300	0.1	24~30
比較例3	240~300	10	2400~3000
比較例4	—	—	—
比較例5	—	—	—
比較例6	—	—	—
比較例7	—	—	—
比較例8	9.66~10.33	10	96.6~103.3
比較例9	—	—	—
比較例10	—	—	—
比較例11	—	—	—
比較例12	—	—	—

10

## 【産業上の利用可能性】

【0047】

20

本発明は、熱硬化性樹脂を用いる分野に利用することができる。

30

40

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2015-059123(JP,A)  
中国特許出願公開第111471280(CN,A)  
特開昭46-019885(JP,A)  
特開平06-228368(JP,A)  
中国特許出願公開第108587060(CN,A)  
特開昭47-026740(JP,A)  
特開平03-106945(JP,A)  
特開平05-042548(JP,A)  
特開2009-149828(JP,A)  
高橋憲司, 17 イオン液体の放射線化学—過剰電子の溶媒和ダイナミクス—, RADIO  
ISOTOPE S, 日本, 2017年11月, 66, 531-536
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14  
C08J 3/00 - 3/28; 99/00