(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
2016 年 3 月 17 日(17.03.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/039486 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C08K 5/29* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/076205

(22) 国際出願日: 2015 年 9 月 9 日(09.09.2015)

(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 2014-185246 2014 年 9 月 11 日(11.09.2014) JP
特願 2015-031753 2015 年 2 月 20 日(20.02.2015) JP
特願 2015-035480 2015 年 2 月 25 日(25.02.2015) JP
特願 2015-150407 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015) JP

(71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 庄司 信一郎(SHOJI, Shinichiro); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 遠藤 浩平(ENDO, Kouhei); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 柴野 匡哉(SHIBANO, Masaya); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 大島 正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿１丁目１７番１１号 ＢＮ御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

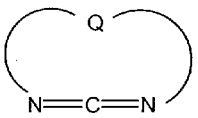
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

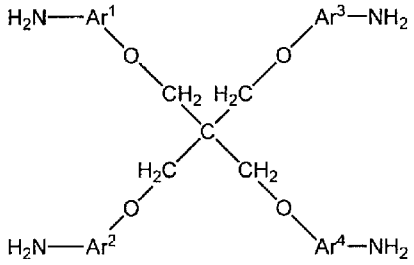
[続葉有]

(54) **Title**: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 熱硬化性樹脂組成物



（Ｂ－ｉ）



（ｂ－ｉ）

(57) **Abstract**: A purpose of the present invention is to provide a thermosetting resin composition which is free from the generation of a free isocyanate even if a carbodiimide compound is used, and which is capable of providing a cured resin that has high heat resistance. Another purpose of the present invention is to provide: a thermosetting resin composition which can have a lower curing temperature and is cured in a short time, and which provides a cured resin that has a high glass transition temperature; and a cured resin of this thermosetting resin composition. The present invention is a thermosetting resin composition which contains: (A) an epoxy resin (component A); and (B) a cyclic carbodiimide compound (component B) which has a cyclic structure represented by formula (B-i) that has one carbodiimide group wherein a first nitrogen atom and a second nitrogen atom are bonded by a bonding group, and in which the cyclic structure is composed of 8-50 atoms, and/or (b) a polyvalent amine curing agent (component b) which is represented by formula (b-i). (In formula (B-i), Q represents an aliphatic group, an alicyclic group, an aromatic group or a divalent to tetravalent bonding group that is a combination of the preceding groups, and may contain a heteroatom or a substituent.) (In formula (b-i), each of Ar^1-Ar^4 independently represents a phenylene group or naphthalene-diyl group, which may be substituted by a substituent.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/039486 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明の目的は、カルボジイミド化合物を使用しても遊離イソシアネートの発生がなく、高い耐熱性を有する硬化樹脂が得られる熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。また本発明の目的は、硬化温度を低くすることが出来き、かつ短時間で硬化が進行し、得られる硬化樹脂のガラス転移温度も高い、熱硬化性樹脂組成物およびその硬化樹脂を提供することにある。本発明は、（Ａ）エポキシ樹脂（Ａ成分）並びに（Ｂ）カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている下記式（Ｂ－ｉ）（式中、Ｑは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである２～４価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。）で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）、および／または（ｂ）下記式（ｂ－ｉ）（式中Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレン−ジイル基である。）で表わされる多価アミン系硬化剤（ｂ成分）、を含有する熱硬化性樹脂組成物である。

明 細 書

熱硬化性樹脂組成物

技術分野

本発明は、エポキシ樹脂および環状カルボジイミドを含有する熱硬化性樹脂組成物に関する。また本発明は、環状カルボジイミドを熱硬化性樹脂組成物の硬化剤あるいは硬化促進剤に用いる方法に関する。

また本発明は、エポキシ樹脂と多価アミン系硬化剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物およびこれを硬化させた硬化樹脂に関する。

背景技術

熱硬化性樹脂組成物は、樹脂の特性に応じ、広い用途に利用されている。なかでも、生産性、コスト、信頼性などのバランスに優れることや、電気絶縁性にも優れることから、エポキシ樹脂が電気・電子分野や自動車・航空機分野などを中心に多く使用されている。

さらに、エポキシ樹脂の特性をより有効に生かすため、各種官能基の導入されたエポキシ樹脂、これらを含む組成物が検討されている。特に半導体封止材や炭素繊維複合材料などでは、その高性能化、コンパクト化に伴い、エポキシ樹脂の特性として、高耐熱性や他の部材との密着性、加工時の高流動性などが求められるようになっている。

かかる課題を解決するため、エポキシ樹脂にカルボジイミド化合物を配合する方法が提案されている（特許文献１～５）。カルボジイミド化合物を配合することで、他部材との密着性が向上し、剥離が発生しにくくなるといった効果や、流動性が高く成形性に優れるといった効果が確認されている。しかしながら、こうした特性を確保しつつ得られる硬化樹脂の耐熱性は十分でない。また、エポキシ樹脂の硬化剤として、アミン化合物、酸無水物、フェノール樹脂などが使用されるが、カルボジイミド化合物を併用した場合、これらの化合物と反応し、硬化時

の高温処理によって、カルボジイミド由来の遊離イソシアネートが生成するため、作業環境の制限や他部材の劣化といった問題が生じる場合がある。

一方で、遊離イソシアネートが生成しないカルボジイミド化合物として、環状カルボジイミド化合物が提案されている（特許文献６）。環状カルボジイミド化合物を使用することで、遊離イソシアネートの発生を抑制できることが確認されているが、エポキシ樹脂に関して、耐熱性などの観点から十分な検討がなされていない。

一方で、硬化樹脂はその硬化に用いられる硬化剤によって大きく特性が左右されることが知られており、エポキシ樹脂の特性をより有効に生かすため、各種の硬化剤が検討されている。かかるエポキシ樹脂の硬化剤としては、ポリアミン、酸無水物、イミダゾール類などが用いられるが、とりわけ、アミン系硬化剤は種類が豊富であり用途に応じた選択が容易であることから、もっとも多く使用されている。アミン性硬化剤としては、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族ポリアミン等が挙げられる。これらのアミン系硬化剤を正しく選択することで、熱硬化性樹脂組成物の機械的および物理的特性は、多くの用途に関して所望の性能を得ることができる。

近年、硬化樹脂の需要拡大と周辺技術の発展に伴い、さらに高い耐熱性、加熱時の速硬性、比較的低温での硬化特性などが要求されるようになっている。とりわけ、樹脂へのダメージや使用設備の制限から、比較的低温で硬化し、高い耐熱性が得られるアミン系硬化剤が検討されている。

一般にアミン系硬化剤はポットライフが短く、例えば、特許文献７に記載されたアミン系硬化剤とエポキシ樹脂との混合物の場合、摂氏１０℃という低温環境下においた場合でも、５０～７０分間程度でゲル化現象が発生してしまう。

これに対して、特許文献８には、ポリエチレンアミンを含有するアミン系硬化剤を用いることで、ポットライフが長い熱硬化性樹脂組成物が得られることが記載されている。一方で、ポリエチレンアミンは２００℃程度の高い硬化温度が必要であり、エポキシ樹脂の熱劣化が進み易く、熱硬化時の硬化収縮率が大きくなるなどの問題点が生じてしまう。

上記の通り、高い耐熱性、加熱時の速硬性、比較的低温での硬化特性を有し、ハンドリングの観点で十分なポットライフをもつ熱硬化性樹脂組成物が待ち望まれていた。

（特許文献１）特開昭６２－１７１４号公報

（特許文献２）特開平２－１７５７５６号公報

（特許文献３）特開２００１－１２３０４３号公報

（特許文献４）特開２０１０－１４４１２１号公報

（特許文献５）特開２００６－１７６５４９号公報

（特許文献６）特開２０１０－２８５５５７号公報

（特許文献７）特表２００８－５０３６２８号公報

（特許文献８）特開２０１１－０６８８１４号公報

発明の概要

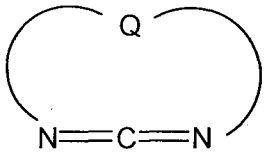
本発明の目的は、カルボジイミド化合物を使用しても遊離イソシアネートの発生がなく、高い耐熱性を有する硬化樹脂が得られる熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明者は、カルボジイミド化合物を使用しても遊離イソシアネートの発生がなく、高い耐熱性を有する硬化樹脂が得られる熱硬化性樹脂組成物について、鋭意検討した。その結果、エポキシ樹脂と、特定の環状構造をもったカルボジイミド化合物を用いた熱硬化性樹脂組成物は、高温処理時に遊離イソシアネート化合物を発生せず、また、高い耐熱性が得られることを見出した。さらに、特定の環状構造をもったカルボジイミド化合物は、硬化剤あるいは硬化促進剤として有効に機能し、熱硬化性樹脂組成物の特性を向上させることを見出し、本発明を完成した。

また本発明の目的は、熱硬化性樹脂組成物の硬化温度を低くできると同時に短時間で硬化が進行し、得られる硬化樹脂のガラス転移温度も高い、熱硬化性樹脂組成物および硬化樹脂を提供することにある。本発明者らは鋭意検討を行った結果、アミン系硬化剤の中でも、特定構造の多価アミン系化合物を硬化剤として用いることで、その硬化温度が低く、また硬化時間も短くてすむ、熱硬化性樹脂組

成物が得られ、さらにこの熱硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化樹脂は高い耐熱性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明の目的は、以下の発明により達成される。

（A）エポキシ樹脂（A成分）並びに

（B）カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている下記式（Ｂ－ｉ）

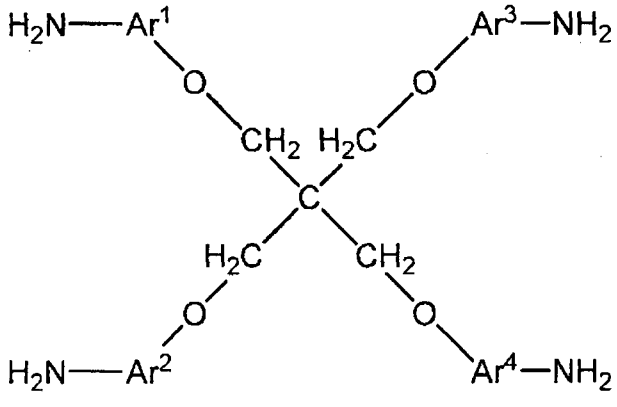


（Ｂ－ｉ）

（式中、Ｑは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである２～４価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。）

で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）、および／または

（ｂ）下記式（ｂ－ｉ）



（ｂ－ｉ）

（式中Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレンージイル基である。）

で表わされる多価アミン系硬化剤（ｂ成分）、

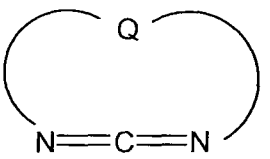
を含有する熱硬化性樹脂組成物。

＜環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を含む態様＞

環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を含む発明には以下の２～１１の態様がある。

２．（Ａ）エポキシ樹脂（Ａ成分）および

（Ｂ）カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている下記式（Ｂ－ｉ）



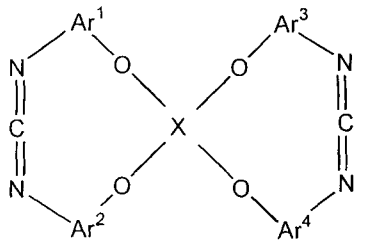
（Ｂ－ｉ）

（式中、Ｑは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである２～４価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。）

で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を含有する上記１記載の熱硬化性樹脂組成物。

３．　Ｂ成分は、１分子内に２つ以上カルボジイミド基を含む多価環状カルボジイミド化合物である上記２記載の熱硬化性樹脂組成物。

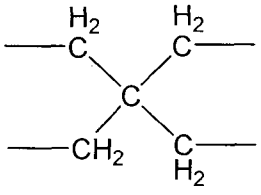
４．　Ｂ成分が下記式（Ｂ－ｉｉ）で表される化合物である上記２記載の熱硬化性樹脂組成物。



（Ｂ－ｉｉ）

（式中Ｘは、下記式（Ｂ－ｉｉｉ）で表される４価の基である。Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は各々独立に、炭素数１～６のアルキル基もしくはフェニル基で置換されていて

もよい、オルトフェニレン基または１，２－ナフタレンージイル基である）



（Ｂ－ｉｉｉ）

５．　環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）の含有量が、エポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部あたり０．０１～５０重量部である上記２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

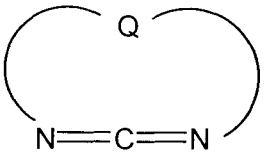
６．　硬化樹脂のガラス転移温度が、Ｂ成分を除いた熱硬化性樹脂組成物を同条件で硬化させた硬化樹脂のガラス転移温度より２℃以上高い上記２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

７．　さらに硬化剤（Ｃ成分）を含有する上記２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

８．　さらに硬化促進剤（Ｄ成分）を含有する上記２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

９．　上記１に記載の熱硬化性樹脂組成物を加熱する工程を含む硬化樹脂の製造方法。

１０．　カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている下記式（Ｂ－ｉ）で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を、エポキシ樹脂（Ａ成分）の硬化剤として用いる方法。

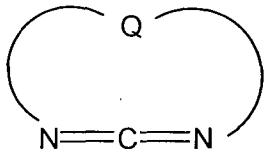


（Ｂ－ｉ）

（式中、Ｑは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである

２～４価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。）

１１．　カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている下記式（Ｂ－ｉ）で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を、エポキシ樹脂（Ａ成分）の硬化促進剤として用いる方法。



（Ｂ－ｉ）

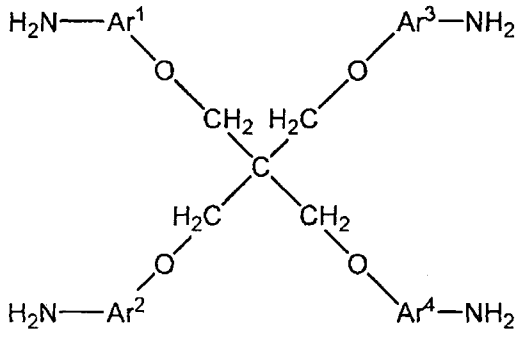
（式中、Ｑは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである２～４価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。）

＜多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を含む態様＞

多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を含む発明には以下の１２～２１の態様がある。

１２．　（Ａ）エポキシ樹脂（Ａ成分）および

（ｂ）下記式（ｂ－ｉ）



（ｂ－ｉ）

（式中Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレンージイル基である。）

で表わされる多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を含有する上記１に記載の熱硬化性

樹脂組成物。

１３．　エポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部に対して、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を１０～５０重量部含有する上記１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

１４．　エポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部に対して、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を１０～４５重量部含有する上記１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

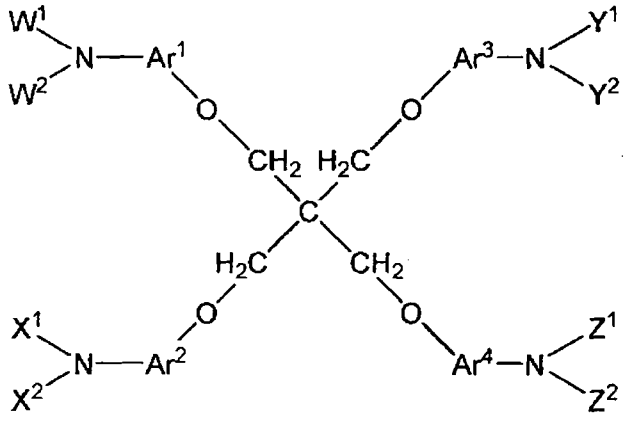
１５．　熱硬化温度１６０℃から２００℃の範囲内において、硬化時間２時間後の硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ・２Ｈ）と硬化時間４時間後の硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ・４Ｈ）の差が１０℃未満である、上記１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

１６．　熱硬化温度１６０℃、硬化時間４時間後に得られる硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ・１６０℃／４Ｈ）が１７５℃以上である、上記１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

１７．　熱硬化温度１８０℃、硬化時間２時間後に得られる硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ・１８０℃／２Ｈ）が１７５℃以上である、上記１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

１８．　エポキシ樹脂（Ａ成分）がビスフェノール型エポキシ樹脂である上記１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

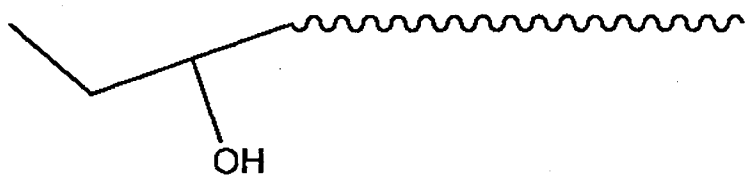
１９．　下記式（ｂ－ｉｉ）で示される化合物を含む硬化樹脂。



（ｂ－ｉｉ）

（式中Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレ

ン基またはナフタレンージイル基である。W^1、W^2、X^1、X^2、Y^1、Y^2、Z^1、Z^2は各々、独立に水素原子または下記式（ｂ－ｉｉｉ）で示される基から選ばれるが、W^1、W^2、X^1、X^2、Y^1、Y^2、Z^1、Z^2のうち少なくとも２つは、下記（ｂ－ｉｉｉ）の基である。）



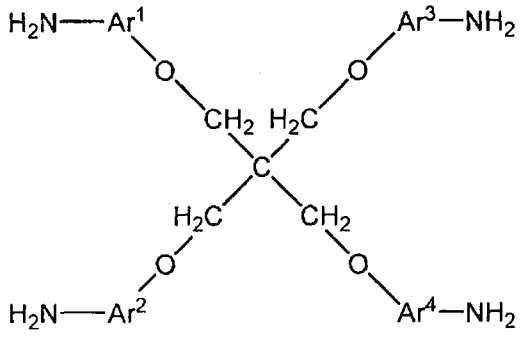
（ｂ－ｉｉｉ）

（式中、波線部分はエポキシ樹脂残基を示す。）

２０．　式（ｂ－ｉｉ）で示される化合物の含有量が全重量を基準として５０重量%以上である上記１９記載の硬化樹脂。

２１．　（Ａ）エポキシ樹脂（Ａ成分）および

（ｂ）下記式（ｂ－ｉ）



（ｂ－ｉ）

（式中Ａｒ^1～Ａｒ^{4}は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレンージイル基である。）

で表わされる多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を含有する熱硬化性樹脂組成物を硬化させた上記１９記載の硬化樹脂。

＜環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）および多価アミン系硬化剤（ｂ成分）の双方を含む態様＞

本発明は、エポキシ樹脂（Ａ成分）、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）および多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を含有するの熱硬化性樹脂組成物およびその硬化樹脂を包含する。

発明を実施するための形態

以下、本発明について詳細に説明する。本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂（Ａ成分）と、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）および／または多価アミン系硬化剤（ｂ成分）とを含有する。すなわち本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂（Ａ成分）と、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）および多価アミン系硬化剤（ｂ成分）からなる群より選ばれる少なくとも一種とを含有する。本発明には、（１）エポキシ樹脂（Ａ成分）と環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を含有する態様、（２）エポキシ樹脂（Ａ成分）と多価アミン系硬化剤（ｂ成分）とを含有する態様、（３）エポキシ樹脂（Ａ成分）、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）および多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を含有する態様がある。

〈環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を含有する態様〉

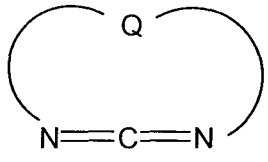
＜エポキシ樹脂（Ａ成分）＞

本発明において、エポキシ樹脂（Ａ成分）は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーである。例えば、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂（フェニレン骨格、ビフェニレン骨格等を有する）、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂（フェニレン骨格、

ビフェニレン骨格等を有する）、テルペン変性フェノール型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、縮合環芳香族炭化水素変性エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのエポキシ樹脂は単独で用いても、２種類以上を併用してもよい。

＜環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）＞

環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）は、下記式（Ｂ－ｉ）で表される環状構造を含む。



（Ｂ－ｉ）

式中、Ｑは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである２～４価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。

式中、Ｑは、－Ａｒ^{a}－Ｏ－Ｘ－Ｏ－Ａｒ^{b}－で表される基であることが好ましい。Ａｒ^{a}およびＡｒ^{b}は、各々独立に炭素数１～６のアルキル基もしくはフェニル基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレンージイル基である。Ｘは、２個の環状構造を有する場合にはアルカンジイル基であることが好ましい。４個の環状構造を有する場合にはアルカンテトライル基であることが好ましい。

本発明において、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）は、１つの環状構造中には、１個のカルボジイミド基のみを有する。Ｂ成分は、環状構造を複数有していてもよい。

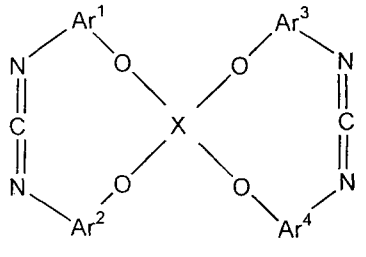
また、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）は、環状構造中の原子数が８～５０である。ここで、環状構造中の原子数とは、環構造を直接構成する原子の数を意味し、例えば、８員環であれば８、５０員環であれば５０である。環状構造中の原子数が８より小さいと、環状カルボジイミド化合物の安定性が低下して、保管、使用が困難となる場合があるためである。また反応性の観点より、環員数の

上限値に関しては特別の制限はないが、５０を超える原子数の環状カルボジイミド化合物は合成上困難となりコストが大きく上昇する場合や、熱硬化性樹脂組成物の物性低下を引き起こす場合がある。かかる観点より、環状構造中の原子数は、好ましくは１０～３０、より好ましくは１０～２０の範囲が選択される。環状カルボジイミド化合物としては、例えば、国際公開第２０１０／０７１２１３号パンフレットに記載の化合物が挙げられる。

環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）は、硬化樹脂の耐熱性を向上させる観点から、１分子内に２つ以上カルボジイミド基を含む多価環状カルボジイミド化合物であることが好ましい。とりわけ、熱硬化性樹脂組成物の硬化剤として用いる場合には、硬化性能の観点から、１分子内に２つもしくは３つのカルボジイミド基を含むことが好ましい。これらの環状カルボジイミド化合物は２種以上組み合わせて使用することができる。

また、他の熱硬化性樹脂組成物を構成する成分との相溶性の観点から、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）の分子量は１００～１，０００が好ましい。分子量が１００よりも小さいと、熱硬化の際に揮発してしまい、機能しない場合がある。分子量が１，０００よりも大きいと他の熱硬化性樹脂組成物を構成する成分とうまく相溶せず、十分な硬化特性が得られない場合がある。かかる観点から、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）の分子量は１００～７５０がより好ましく、２５０～７５０がさらに好ましい。

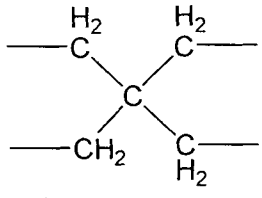
このような環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）としては、例えば、式（Ｂ－ｉｉ）で表される化合物が挙げられる。



（Ｂ－ｉｉ）

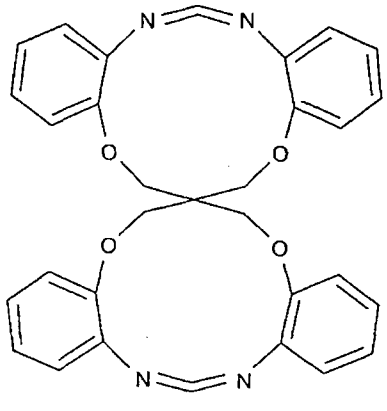
式中Ｘは、下記式（Ｂ－ｉｉｉ）で表される４価の基である。式中Ａｒ^{1}～Ａ

r^4は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、オルトフェニレン基または１，２－ナフタレンージイル基である。置換基として、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～１５のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。またこれらの芳香族基はヘテロ原子を含んで複素環構造を有していてもよい。ヘテロ原子として、O、N、S、Pが挙げられる。



（B－ｉｉｉ）

好適に使用することができる環状カルボジイミド化合物としては、下記式（B－ｉｖ）で表される化合物が例示される。



（B－ｉｖ）

また、これらの環状カルボジイミド化合物（B成分）は、各種の文献および特許公報などで周知の方法（例えば、国際公開第２０１０／０７１２１３号パンフレットに記載の方法）により製造することができる。

環状カルボジイミド化合物（B成分）の含有量は、エポキシ樹脂（A成分）１００重量部に対して、好ましくは０．０１～５０重量部、より好ましくは０．０５～３０重量部、さらに好ましくは０．１～２０重量部、さらにより好ましくは

１～２０重量部である。０．０１重量部よりも少ないと、添加の効果が発現しない場合がある。また、５０重量部よりも多いと、エポキシ樹脂（Ａ成分）への相溶性やブリードアウトの観点から問題となる場合がある。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂（Ａ成分）と、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を必須成分とするが、Ｂ成分は、硬化剤、硬化促進剤、エポキシ樹脂およびその硬化樹脂の加水分解防止剤として使用することができる。

環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を硬化剤として使用する場合、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）の含有量は、エポキシ樹脂（Ａ成分）のエポキシ基に対して、０．０１～２当量が好ましく、０．０２～１．０当量がより好ましく、０．０５～０．８当量がさらに好ましい。

また、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を硬化促進剤として使用する場合、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）の含有量は、エポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部に対して、０．０１～３０重量部が好ましい。環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）は、２５℃の常温では、熱硬化性樹脂組成物中で比較的安定であるため、多量に含有していても、硬化が進みハンドリングが悪化することがない。そのため、５重量部よりも多く含有しても、硬化促進剤として有効に働く。０．０１重量部よりも少ないと、促進効果が得られない場合がある。また、３０重量部よりも多いと、エポキシ樹脂と硬化剤との反応を阻害してしまう場合がある。かかる観点より、０．０５～２５重量部がより好ましく、０．１～２０重量部がさらに好ましい。

＜硬化剤（Ｃ成分）＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、環状カルボジイミド（Ｂ成分）に加えて硬化剤（Ｃ成分）を含有していても良い。この場合、後述する硬化促進剤（Ｄ成分）がエポキシ樹脂に含まれる場合には、環状カルボジイミド（Ｂ成分）は硬化剤としての効果を奏するので、二種以上の硬化剤が存在することとなる。一方で、後述する硬化促進剤（Ｄ成分）が熱可塑性樹脂に含まれない場合には、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）が、硬化促進剤としての効果を奏するので、この場合には、硬化剤としては硬化剤（Ｃ成分）のみが含有されることとなる。

硬化剤（Ｃ成分）としては、一般的にエポキシ樹脂の硬化剤として公知のものを使用することができ、このような硬化剤としては、ポリアミン類（脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、変性ポリアミン）、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン等が挙げられる。具体的には、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、トリエチレンジアミン、イソホロンジアミン、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－テトラオキシスピロ（５、５’）ウンデカンアダクト、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルスルホン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジエチルジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジエチルトルエンジアミン、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、フェノールアラルキル、ナフトールアラルキル、液状フェノール樹脂、ポリメルカプタン、２－エチル－４－メチルイミダゾール等が例示される。これらの硬化剤は単独で使用しても、２種類以上を組合せて使用してもよい。

硬化剤（Ｃ成分）の含有量は、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）が前述のように硬化剤として機能するか硬化促進剤として機能するかによって異なるが、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）が硬化剤として機能する場合には、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）と硬化剤（Ｃ成分）との合計量に対して、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）が５０重量%未満であることが好ましい。硬化剤（Ｃ成分）を組合せる際は、Ｃ成分の特徴を付与する観点から、Ｃ成分が５０重量%以上であることが好ましい。

また、エポキシ樹脂（Ａ成分）のエポキシ基に対して、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）のカルボジイミド基と硬化剤（Ｃ成分）の反応基（酸無水物、アミノ基、フェノール基など）との合計が０．１～５当量となる範囲で含有させることができる。硬化剤の種類によっても異なるが、一般にエポキシ基に対して、反応基が１当量となる場合に硬化性能が優れることから、０．３～３当量が好ましく、０．５～２当量がより好ましい。

ここで、反応基とは、エポキシ基と反応し得る基のことを指し、１つの基で２つのエポキシ基と反応可能な場合、その基の反応基は２つとなる。例えば、アミノ基（－NH_2）は２つのエポキシ基と反応しうるので、反応基としては２つである。

また、本発明において、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を硬化剤として使用する場合でも、他の硬化剤（Ｃ成分）の含有量は、エポキシ樹脂（Ａ成分）のエポキシ基に対して、硬化剤（Ｃ成分）の反応基が１当量となるように調整することが好ましい。環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）は、エポキシ樹脂（Ａ成分）のエポキシ基以外に、水酸基、アミノ基、フェノール基、酸無水物の分解物などと反応するため、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を含まない熱硬化性樹脂組成物と比べ、追加的な硬化が期待できる。環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）の含有量は、エポキシ基に対して、前述の通り、０．０１～２当量が好ましく、０．０２～１当量がより好ましく、０．０５～０．８当量がさらに好ましい。

＜硬化促進剤（Ｄ成分）＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、環状カルボジイミド（Ｂ成分）に加えて硬化促進剤（Ｄ成分）を含有していても良い。前述の通り、このときの環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）は熱硬化性樹脂における硬化剤として機能する。

硬化促進剤（Ｄ成分）としては、一般的にエポキシ樹脂の硬化促進剤として公知のものを使用することができる。

このような硬化促進剤としては、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－メチルイミダゾール等のイミダゾール類；ベンジルジメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン等の三級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩；アルキルホスフィン、フェニルホスフィン、ジアルキルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリアルキルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン化合物；テトラ－ｎ－ブチルホスホニウム、ｏ，ｏ－ジエチルホスホロジチオネート、テトラブチルホスホニウム、ベンゾトリアゾラート等のホスホニウム塩；オクチル

酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等の金属塩、アセチルアセトン亜鉛、ベンゾイルアセトン亜鉛等の金属錯体などが挙げられる。

硬化促進剤（D成分）の含有量は、エポキシ樹脂（A成分）、環状カルボジイミド化合物（B成分）および使用している場合には硬化剤（C成分）の合計１００重量部に対して、０．０１～５重量部が好ましい。０．０１重量部よりも少ないと、促進効果が得られない場合がある。また、５重量部よりも多いと、硬化が速まるため、熱硬化性樹脂組成物を硬化させる際のハンドリングが悪くなる場合がある。かかる観点より、０．０５～３重量部がより好ましく、０．１～１．５重量部がさらに好ましい。

＜他の成分＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹（A成分）、環状カルボジイミド化合物（B成分）、硬化剤（C成分）、硬化促進剤（D成分）に加え、必要に応じて、かつ本発明の目的に反しない範囲で、無機質充填材；シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、アルミニウム／ジルコニウムカップリング剤等のカップリング剤；臭素化エポキシ樹脂、酸化アンチモン、リン化合物等の難燃剤；酸化ビスマス水和物等の無機イオン交換体；カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤；シリコーンオイル；シリコーン系やゴム系の低応力化剤；天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸、その金属塩類、パラフィン等の離型剤；酸化防止剤等の各種添加剤を適宜配合してもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、耐熱性が要求される用途、例えば、半導体封止材、プリプレグやその他複合材料のマトリックス材、プリント配線基板、積層板、電気絶縁材、ペースト等の用途に好適に使用することができる。

＜熱硬化性樹脂組成物の製造方法＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、公知の方法で製造することができる。例えば、エポキシ樹脂（A成分）、環状カルボジイミド化合物（B成分）、硬化剤（C成分）、硬化促進剤（D分）、その他の添加剤等をミキサーによって混合することで、樹脂組成物を調製することができる。混合する方法は特に限定なく、従来公知の方法を使用できるが、溶液あるいは溶融状態が均一性の観点から好ましい。

必要に応じて、混合後、ロール、ニーダー、押出機等の混練機で加熱混練し、冷却後に粉砕して、樹脂組成物の固形成分とすることができる。

また、溶液として樹脂組成物を調製する場合には、各種溶剤を用いることができるが、エポキシ樹脂、環状カルボジイミド化合物、硬化剤、硬化促進剤、その他の添加剤等に対して不活性で各成分を一部または完全に溶解する溶剤が好適に使用できる。溶媒としてはたとえば、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、アミド系溶媒などを用いることができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A成分）に環状カルボジイミド化合物（B成分）を事前に溶解させた後に、硬化剤（C成分）、硬化促進剤（D成分）、その他の添加剤を混合することが好ましい。エポキシ樹脂（A成分）に環状カルボジイミド化合物（B成分）を事前に溶解させることで、樹脂組成物にした際の環状カルボジイミド化合物（B成分）の均一性が向上し、硬化樹脂の特性が良好になる場合がある。ここで、硬化樹脂の特性としては、耐熱性などが挙げられる。

エポキシ樹脂（A成分）に環状カルボジイミド化合物（B成分）を事前に溶解させる方法としては特に限定なく、従来公知の方法を使用できるが、例えば、加熱して溶解させる方法や溶媒中で溶解させる方法を用いることができる。

加熱して溶解させる場合、ロール、ニーダー、押出機等の混練機で加熱混練することができる。また、冷却後に粉砕して、固形成分とすることができる。加熱温度は２５～２００℃の範囲が好ましい。２５℃よりも低いと、溶解が困難な場合がある。２００℃よりも高いと、エポキシ樹脂（A成分）のエポキシ基と環状カルボジイミド化合物（B成分）のカルボジイミド基が過度に反応して、溶融粘度が向上するとハンドリングが困難となる場合がある。

また、溶媒中で溶解させる場合、エポキシ樹脂、環状カルボジイミド化合物に対して不活性、かつ各成分を一部または完全に溶解する溶剤が好適に使用できる。溶剤としては例えば、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、アミド系溶媒などを用いることができる。溶解後は

溶媒を除去して、固形もしくは液状成分とすることができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、各用途に応じて、一般に公知な方法で加工することができる。ここで、加工とは特に限定されないが、例えば、成形、塗布、含浸などが挙げられる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて、半導体素子等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の成形方法で硬化成形すればよい。

また、プリプレグを製造するには、本発明の熱硬化性樹脂組成物を樹脂ワニスとして、基材に含浸させればよい。ここで、樹脂ワニスは、エポキシ樹脂、環状カルボジイミド化合物、硬化剤、硬化促進剤、その他の添加剤等の混合物、またはそれらを溶剤に溶解した溶液である。基材としては、例えば、ガラスクロス、カーボンファイバー、アラミド等の有機繊維等を使用することができる。

さらに、樹脂付き金属箔を製造するには、本発明の熱硬化性樹脂組成物を樹脂ワニスとして、金属箔に対し、例えばコンマコーター、ナイフコーター、カーテンコーターなどを用いた公知の方法で塗布した後、次いで溶剤などの揮発成分を乾燥除去して、本発明の熱硬化性樹脂組成物を半硬化させた樹脂層を形成する等の方法を用いることができる。

＜熱硬化方法＞

本発明における熱硬化性樹脂組成物を熱硬化させる方法は、一般的に公知な方法を用いることができる。基本的には、使用するエポキシ樹脂および硬化剤に適した硬化温度に加熱することで、本発明の熱硬化性樹脂組成物においても十分な硬化度を得ることができる。

さらに、環状カルボジイミド化合物を硬化剤あるいは硬化促進剤として使用した場合、環状カルボジイミド化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物と比べ、短時間または低温で十分な硬化性能が得られる場合があり、長期処理や高温処理によるエポキシ樹脂をはじめとする各種成分の熱劣化を抑制することが期待できる。

硬化温度は、使用するエポキシ樹脂や硬化剤で大きく変わるが、２５℃～２５０℃の範囲が好適に選択される。２５℃よりも低いと、熱硬化性樹脂組成物が十

分に硬化しない場合がある。また、２５０℃よりも高いと、硬化は進行するが、樹脂組成物自体が熱によって劣化し、十分な硬化性能が得られない場合がある。かかる観点より、硬化温度は２５～２００℃がより好ましい。

＜環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を硬化剤として用いる方法＞

本発明は、カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている式（Ｂ－ｉ）で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を、エポキシ樹脂（Ａ成分）の硬化促進剤として用いる方法を包含する。

環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）はエポキシ樹脂（Ａ成分）の硬化剤として用いる。環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を硬化剤として使用する場合、他の硬化剤（Ｃ成分）および硬化促進剤（Ｄ成分）とを組合せることが好ましい。他の硬化剤を組合せる理由としては、エポキシ樹脂のエポキシ基、水酸基、他の硬化剤の酸無水物、アミノ基、フェノール基などと、環状カルボジイミド化合物のカルボジイミド基とが効果的に作用し、硬化性能や硬化後の耐久性が発現するためである。

＜環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を、硬化促進剤として用いる方法＞

本発明は、カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている式（Ｂ－ｉ）で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を、エポキシ樹脂（Ａ成分）の硬化促進剤として用いる方法を包含する。

環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を硬化促進剤として使用する場合、エポキシ樹脂（Ａ成分）および硬化剤（Ｃ成分）は前述の一般的に公知のものを使用することができる。これらのエポキシ樹脂および硬化剤はそれぞれ単独で使用しても、２種類以上を組合せて使用してもよい。とくに、エポキシ樹脂としては、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂などが好適に使用することができる。また、硬化剤としては、フェノールノボラックなどが好適に使用できる。

環状カルボジイミド化合物は、２５℃の常温では、熱硬化性樹脂組成物中で比較的安定であるため、多量に含有していても、硬化が進みハンドリングが悪化することがない。そのため、５重量部よりも多く含有しても、硬化促進剤として有効に働く。０．０１重量部よりも少ないと、促進効果が得られない場合がある。また、３０重量部よりも多いと、エポキシ樹脂と硬化剤との反応を阻害してしまう場合がある。かかる観点より、０．０５～２５重量部がより好ましく、０．１～２０重量部がさらに好ましい。

また、環状カルボジイミド化合物を硬化促進剤として使用する場合の特徴として、含有量依存的に、熱硬化性樹脂組成物の耐熱性を向上させる効果がある。これは、エポキシ樹脂と硬化剤の架橋を促進させるだけでなく、その過程で、環状カルボジイミド化合物自体が架橋に与して、硬化度を向上させるためである。ゆえに、環状カルボジイミド化合物の含有量をコントロールすることで、任意の高耐熱性を有する熱硬化性樹脂組成物を調製することができる。

＜硬化樹脂＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化させた硬化樹脂は、そのガラス転移温度が、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を除いた熱硬化性樹脂組成物を同条件で硬化させた硬化樹脂のガラス転移温度より、２℃以上高いことを特徴とする。

これは、前述した通り、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を硬化剤あるいは硬化促進剤として含有することで、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）が架橋に与して、硬化樹脂の硬化度が向上するためである。本発明の樹脂組成物が使用される用途では、耐熱性が高いことが重要であることから、４℃以上高いことが好ましく、６℃以上高いことがさらに好ましく、８℃以上高いことが最も好ましい。このような観点から、樹脂組成物のエポキシ樹脂に加える環状カルボジイミド化合物、他の硬化剤、硬化促進剤の配合量を最適化することが好ましい。

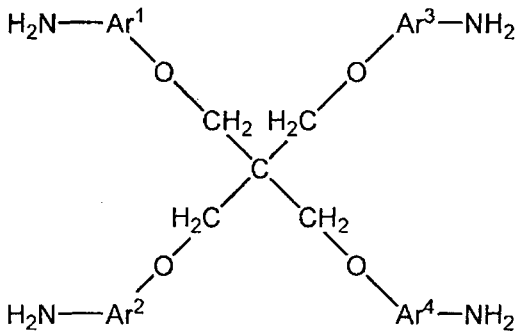
また、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）の添加によって、硬化樹脂のガラス転移温度を上昇させることができるが、エポキシ樹脂（Ａ成分）、硬化剤（Ｃ成分）の組合せによって、その効果をより高めることができる。これは、環状カルボジイミド（Ｂ成分）の作用機構が、エポキシ樹脂（Ａ成分）、硬化剤（Ｃ成

分）の組合せによって異なることに起因する。エポキシ樹脂（A成分）と硬化剤（C成分）の適した組合せとしては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂とアミン系硬化剤、ビスフェノール型エポキシ樹脂と液状フェノール樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とフェノールノボラック、ビフェニル型エポキシ樹脂とフェノールノボラック、ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂とフェノールノボラック、エポキシ基を３つ以上有する多官能エポキシ樹脂とフェノールノボラックなどが挙げられる。組合せるエポキシ樹脂（A成分）と硬化剤（C成分）は、それぞれ２つ以上の複数であってもよい。

〈多価アミン系硬化剤（b成分）を含有する態様〉

＜多価アミン系硬化剤（b成分）＞

本発明で用いる多価アミン系硬化剤（b成分）は下記式（b－i）で表される。



（b－i）

式中Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレン－ジイル基である。置換基として、炭素数１～２０の脂肪族基、炭素数３～２０の脂環族基、炭素数５～１５の芳香族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基、またはそれらの組合せが挙げられる。

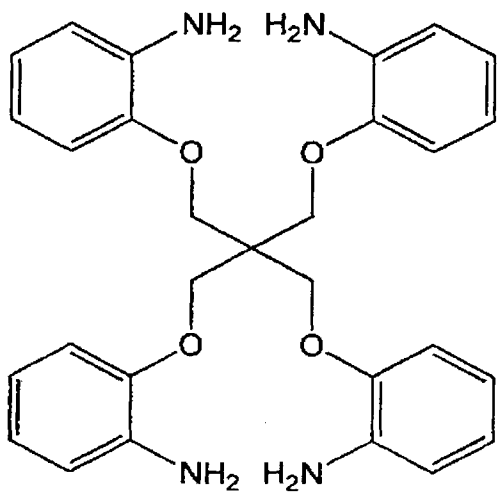
脂肪族基として、炭素数１～２０のアルキル基が挙げられる。炭素数１～２０のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキ

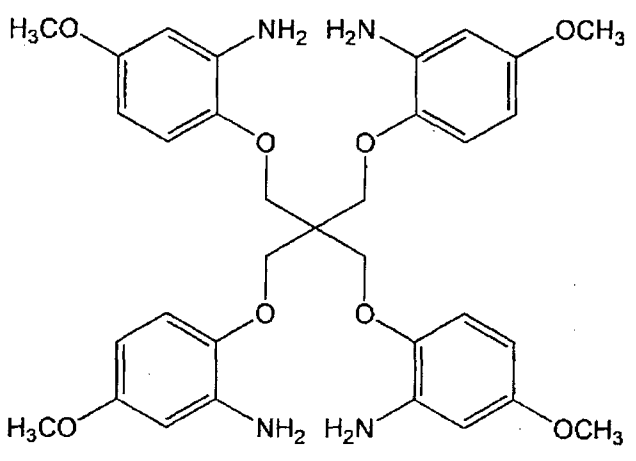
サデシル基などが挙げられる。

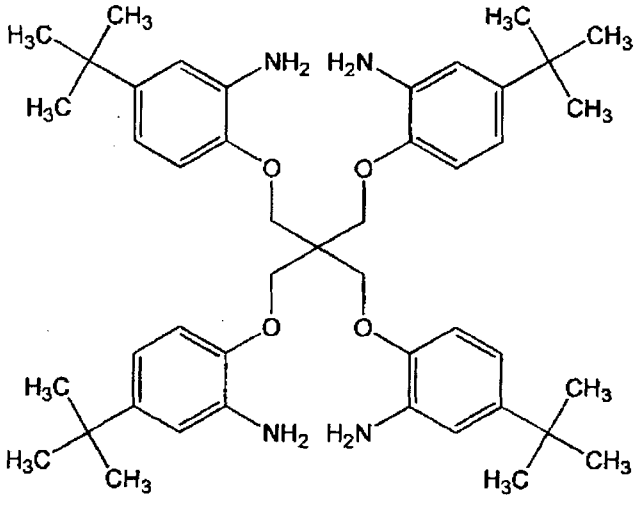
脂環族基として、炭素数３～２０のシクロアルキル基が挙げられる。炭素数３～２０のシクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、シクロヘキサデシル基などが挙げられる。

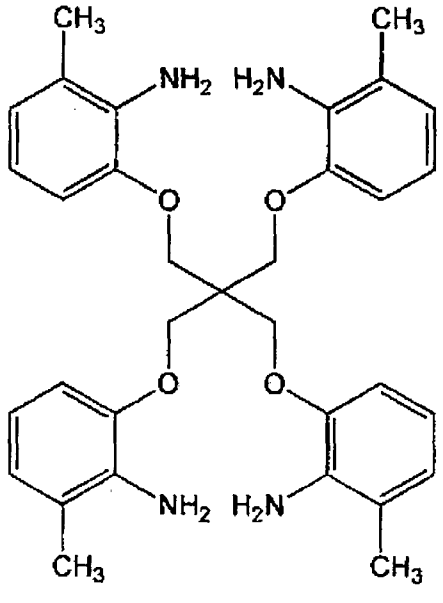
芳香族基として、それぞれヘテロ原子を含んで複素環構造を持っていてもよい、炭素数５～１５のアリール基が挙げられる。炭素数５～１５のアリール基として、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

多価アミン系硬化剤（ｂ成分）としては、以下のような化合物が例示される。









また、これらの多価アミン系硬化剤（ｂ成分）は、各種の文献および特許公報などで周知の方法（例えば、特許第５６４５４９４号公報に記載の方法）により製造することができる。

＜エポキシ樹脂（Ａ成分）＞

エポキシ樹脂（A成分）は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーである。例えば、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂（フェニレン骨格、ビフェニレン骨格等を有する）、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂（フェニレン骨格、ビフェニレン骨格等を有する）、テルペン変性フェノール型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、縮合環芳香族炭化水素変性エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのエポキシ樹脂は単独で用いても、２種類以上を併用してもよい。

また、溶融時の低粘度化による充填材の高充填化が可能なこと、および充填材としての黒鉛との密着性等の観点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂は上記の点から、数平均分子量５００～５，０００であるビスフェノール型エポキシ樹脂であることがより好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂は数平均分子量８００～２，０００のものがさらに好ましい。

エポキシ樹脂（A成分）の数平均分子量がこれらの範囲にあるものを選ぶことで、硬化樹脂の製造時の作業性、および熱硬化時の成形性が特に良好になる。ビスフェノール型エポキシ樹脂の数平均分子量が５００未満であると樹脂が液状となり成形材料製造時の作業性が低下する。ビスフェノール型エポキシ樹脂では数平均分子量が５，０００よりも大きいと、樹脂の溶融粘度が高くなり成形性に問題が生じることがある。なお、エポキシ樹脂の数平均分子量の測定は、樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、ポリスチレンを標準物質として、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定したものである。

＜熱硬化性樹脂組成物＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A成分）と多価アミン系硬化

剤（ｂ成分）とを必須成分として含む。

多価アミン系硬化剤（ｂ成分）の含有量は、エポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部に対して１０～５０重量部であることが好ましい。樹脂組成物の硬化性能を向上させる観点から、エポキシ樹脂（Ａ成分）のエポキシ基と多価アミン系硬化剤（ｂ成分）のアミノ基との当量が近いことが好ましい。これは、エポキシ基とアミノ基とが効率的に反応して架橋密度を向上するためである。多価アミン系硬化剤（ｂ成分）の場合、その含有量がエポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部に対して１０重量部より少ないと、架橋密度が上がらずガラス転移温度Ｔｇが低くなる場合がある。また、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）の配合量がエポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部に対して５０重量部より多いと、同様に架橋密度が上がらずガラス転移温度Ｔｇが低くなる場合がある。したがって、熱硬化性樹脂組成物の硬化性能を向上させる観点から、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）の配合量は、エポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部に対して１２～４８重量部であることがより好ましく、１５～４５重量部がさらに好ましい。

なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物は多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を使用する事の趣旨に反しない範囲において、他の硬化剤、硬化促進剤を併用することができる。

他の硬化剤としては、一般的にエポキシ樹脂の硬化剤として公知のものを使用することができ、このような硬化剤としては、ポリアミン類（脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、変性ポリアミン）、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン、環状カルボジイミド化合物等が挙げられる。

具体的には、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、トリエチレンジアミン、イソホロンジアミン、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－テトラオキシスピロ（５、５’）ウンデカンアダクト、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルスルホン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジエチルジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジエチルトルエンジアミン、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタ

ル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、フェノールアラルキル、ナフトールアラルキル、液状フェノール樹脂、ポリメルカプタン、２－エチル－４－メチルイミダゾール、特開２０１０－２８５５５７号公報に記載の環状カルボジイミド化合物等が例示される。これらの硬化剤は単独で使用しても、２種類以上を組合せて使用してもよい。

その他の硬化剤の含有量は、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂のエポキシ基に対して、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）のアミノ基と他の硬化剤の反応基（酸無水物、アミノ基、フェノール基など）の合計が０．１～５当量となる範囲で含有させることが好ましい。硬化剤の種類によっても異なるが、一般にエポキシ基に対して、反応基が１当量となる場合に硬化性能が優れることから、０．３～３当量が好ましく、０．５～２当量がより好ましい。

ここで、反応基とは、エポキシ基と反応しうる基のことを指し、１つの基で２つのエポキシ基と反応可能な場合、その基の反応基は２つとなる。例えば、アミノ基（$-NH_2$）は２つのエポキシ基と反応しうるので、反応基としては２つである。

硬化促進剤としては、硬化樹脂の製造時に硬化促進剤として用いられる公知の化合物を使用することができる。このような硬化促進剤としては、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－メチルイミダゾール等のイミダゾール類；ベンジルジメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン等の三級アミン；テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩；テトラ－ｎ－ブチルホスホニウム－ｏ，ｏ－ジエチルホスホロジチオネート、テトラブチルホスホニウムベンゾトリアゾラート等のホスホニウム塩；オクチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等の金属塩；アセチルアセトン亜鉛、ベンゾイルアセトン亜鉛等の金属錯体などが挙げられる。

硬化促進剤の含有量は、特に限定されないが、エポキシ樹脂と硬化剤との合計１００重量部に対して、０．０１～５重量部が好ましい。０．０１重量部よりも少ないと、促進効果が得られない場合がある。また５重量部よりも多いと、硬化が速まるため、熱硬化性樹脂組成物を硬化させる際のハンドリングが悪くなる場

合がある。かかる観点より、０．０５～３重量部がより好ましく、０．１～１．５重量部がさらに好ましい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化温度１６０～２００℃の範囲内において、硬化時間２時間後の硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ・２Ｈ）と硬化時間４時間後の硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ・４Ｈ）の差が１０℃未満であることが好ましい。

これは、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）が上記硬化温度の範囲において容易にエポキシ基と反応し、かつ、４価のアミノ基を有するため、反応したアミノ基の数が増加するにしたがってエポキシ樹脂との親和性が向上し、その結果、加速的に硬化が進行して、短時間で高い架橋密度を実現するためである。そのため、上記硬化温度の範囲において、Ｔｇ・２ＨとＴｇ・４Ｈの差は１０℃未満とできる。

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、（Ｔｇ・１６０℃／４Ｈ）が１７５℃以上とすることができ、また、（Ｔｇ・１８０℃／２Ｈ）が１８５℃以上とすることができる。これは、前述したように多価アミン系硬化剤（ｂ成分）が短時間で高い架橋密度を実現し、かつ、４価のアミノ基と骨格に起因して高い耐熱性を与えるためである。そのため、熱硬化温度に対して高いガラス転移温度Ｔｇを短時間で発現することができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物はハンドリングの観点で十分なポットライフを有する。本発明の多価アミン系硬化剤（ｂ成分）はある程度の分子量を保持するため、低分子の多価アミンと比較してエポキシ樹脂内での易動性は抑制することができる。また、４価のアミノ基を有する化合物であるため、エポキシ樹脂に対する分子数としても他のアミン化合物よりも一般的に少ない。そのため、エポキシ樹脂と混合した後も１０～２５℃の低温環境下では、比較的長期間ゲル化せずに保管が可能である。一方で、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）は１００℃を越える硬化条件下では、容易にエポキシ基と反応し、４価のアミノ基を有するため、反応したアミノ基が増加するにしたがい、エポキシ樹脂との親和性が向上し、加速的に硬化が進行することが可能である。したがって、広範な用途で制限されることなく使用することができ、高い硬化性能を得ることができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂（Ａ成分）、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）に加え、必要に応じ、かつ本発明の目的に反しない範囲で各種添加剤を含有していても良い。

添加剤として、無機質充填材；シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、アルミニウム／ジルコニウムカップリング剤等のカップリング剤；臭素化エポキシ樹脂、酸化アンチモン、リン化合物等の難燃剤；酸化ビスマス水和物等の無機イオン交換体；カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤；シリコーンオイル；シリコーン系やゴム系の低応力化剤；天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸、その金属塩類、パラフィン等の離型剤；酸化防止剤；カルボジイミド化合物等が挙げられる。特に、カルボジイミドを配合する場合、国際公開第２０１０／０７１２１３号パンフレットに記載のカルボジイミドが好適に使用できる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、耐熱性が要求される用途、例えば、半導体封止材、プリプレグやその他複合材料のマトリックス材、プリント配線基板、積層板、電気絶縁材、ペースト等の用途に好適に使用することができる。

＜熱硬化性樹脂組成物の製造方法＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、公知の方法で製造することができる。例えば、エポキシ樹脂（Ａ成分）、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）、その他の硬化剤、硬化促進剤、その他の添加剤等をミキサーによって混合することで、樹脂組成物を調製することができる。混合する方法は特に限定なく、従来公知の方法を使用できるが、溶液あるいは溶融状態が均一性の観点から好ましい。他の混合方法として、マスターバッチ化したエポキシ樹脂を用いる方法や接触させて含浸させる方法などが挙げられる。必要に応じて、混合後、ロール、ニーダー、押出機等の混練機で加熱混練し、冷却後に粉砕して、樹脂組成物の固形成分とすることができる。

また、溶液として樹脂組成物を調製する場合には、各種溶剤を用いることができるが、エポキシ樹脂（Ａ成分）、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）、その他の硬化剤、硬化促進剤、その他の添加剤等に対して不活性、かつ各成分を一部または完全に溶解する溶剤が好適に使用できる。溶媒としてはたとえば、炭化水素系溶媒、

ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、アミド系溶媒などを用いることができる。

炭化水素系溶媒として、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘプタン、デカンなどが挙げられる。ケトン系溶媒として、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどが挙げられる。エステル系溶媒として、酢酸エチル、酢酸メチル、コハク酸エチル、炭酸メチル、安息香酸エチル、ジエチレングリコールジアセテートなどが挙げられる。エーテル系溶媒として、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

ハロゲン系溶媒として、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、1，1'，2，2'ーテトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどを挙げることができる。アミド系溶媒として、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドンなどが挙げられる。これらの溶媒は単一であるいは所望により混合溶媒として使用することができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、各用途に応じて、一般に公知な方法で加工することができる。ここで、加工とは特に限定されないが、例えば、成形、塗布、含浸などが挙げられる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて、半導体素子等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の成形方法で硬化成形すればよい。

また、プリプレグを製造するには、本発明の熱硬化性樹脂組成物を樹脂ワニスとして、基材に含浸させればよい。ここで、樹脂ワニスは、エポキシ樹脂、多価アミン系硬化剤、その他の硬化剤、硬化促進剤、その他の添加剤等の混合物、またはそれらを溶剤に溶解した溶液である。基材としては、例えば、ガラスクロス、カーボンファイバー、アラミド等の有機繊維等を使用することができる。

さらに、樹脂付き金属箔を製造するには、本発明の熱硬化性樹脂組成物を樹脂

ワニスとして、金属箔に対し、例えばコンマコーター、ナイフコーター、カーテンコーターなどを用いた公知の方法で塗布した後、次いで溶剤などの揮発成分を乾燥除去して、本発明の熱硬化性樹脂組成物を半硬化させた樹脂層を形成する等の方法を用いることができる。

＜硬化方法＞

本発明における熱硬化性樹脂組成物を硬化させる方法としては、公知の方法を用いることができる。基本的には、使用するエポキシ樹脂および硬化剤に適した硬化温度で加熱することで十分な硬化度が得られる。

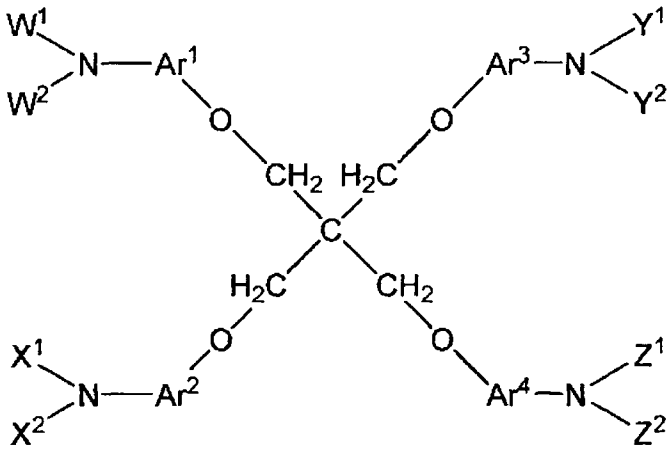
さらに式（ｂ－ｉ）で表される多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を用いた場合、その他の一般的な硬化剤を使用する場合と比べ、短時間または低温で十分な硬化性能が得られる場合があり、長期処理や高温処理によるエポキシ樹脂をはじめとする各種成分の熱劣化を抑制することが期待できる。

例えば、熱硬化性樹脂組成物の熱硬化後のガラス転移温度Ｔｇが１８０℃を越えるような硬化樹脂を作製するには、一般的な硬化剤を用いた場合、１８０℃の硬化温度で硬化させるか、それよりも低温で硬化させる場合は、長時間の硬化時間を要する。一方で、式（ｂ－ｉ）で表される多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を用いた場合、１８０℃よりも低温で硬化しても、短時間でガラス転移温度Ｔｇが１８０℃を越える硬化樹脂が得られる。そのため、熱硬化時の硬化収縮が小さくなり、熱硬化後の製品の寸法精度を高くできる可能性がある。また、エポキシ樹脂自体の熱劣化が抑えられ強度などの機械特性が良好な硬化樹脂が得られる可能性がある。

本発明の熱硬化性樹脂組成物の硬化温度は、使用するエポキシ樹脂や硬化剤で大きく変わるが、２５～２５０℃の範囲が好適に選択される。２５℃よりも低いと、熱硬化性樹脂組成物が十分に硬化しない場合がある。また、２５０℃よりも高いと、硬化は進行するが、熱硬化性樹脂組成物自体が熱によって劣化し、十分な硬化性能が得られない場合がある。かかる観点より、硬化温度は４０～２２５℃がより好ましく、５０～２００℃がさらに好ましい。

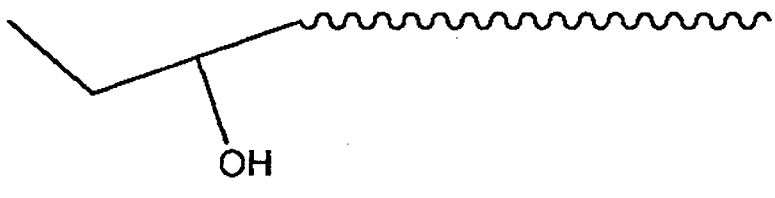
＜硬化樹脂＞

本発明における硬化樹脂は、下記式（ｂ－ｉｉ）で示される化合物を含む。



（ｂ－ｉｉ）

（式中Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレンージイル基である。Ｗ[1]、Ｗ[2]、Ｘ[1]、Ｘ[2]、Ｙ[1]、Ｙ[2]、Ｚ[1]、Ｚ[2]は各々、独立に水素原子または下記式（ｂ－ｉｉｉ）で示される基から選ばれるが、Ｗ[1]、Ｗ[2]、Ｘ[1]、Ｘ[2]、Ｙ[1]、Ｙ[2]、Ｚ[1]、Ｚ[2]のうち少なくとも２つは、下記（ｂ－ｉｉｉ）の基である。）



（ｂ－ｉｉｉ）

（式中、波線部分はエポキシ樹脂残基を示す。）

式中Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレンージイル基である。置換基として、炭素数１～２０の脂肪族基、炭素数３～２０の脂環族基、炭素数５～１５の芳香族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基、またはそれらの組合せが挙げられる。

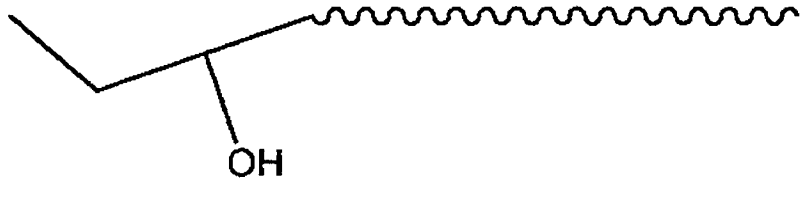
脂肪族基として、炭素数１～２０のアルキル基が挙げられる。炭素数１～２０

のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基などが挙げられる。

脂環族基として、炭素数３～２０のシクロアルキル基が挙げられる。炭素数３～２０のシクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、シクロヘキサデシル基などが挙げられる。

芳香族基として、それぞれヘテロ原子を含んで複素環構造を持っていてもよい、炭素数５～１５のアリール基が挙げられる。炭素数５～１５のアリール基として、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

W^1、W^2、X^1、X^2、Y^1、Y^2、Z^1、Z^2は各々、独立に水素原子または下記式（ｂ－ｉｉｉ）で示される基から選ばれる。



（ｂ－ｉｉｉ）

（式中、波線部分はエポキシ樹脂残基を示す。）

上記の化合物は、エポキシ樹脂（Ａ成分）と前述の化学式（ｂ－ｉ）により表わされる多価アミン系硬化剤（ｂ成分）との反応物として得ることができ、この反応割合が高くなるに従って、W^1、W^2、X^1、X^2、Y^1、Y^2、Z^1、Z^2は、水素原子から上記式（ｂ－ｉｉｉ）の基に置換されていくが、硬化樹脂とするためには少なくとも化合物中に上記式（ｂ－ｉｉｉ）の基を少なくとも２つ含む必要があり、従って、W^1、W^2、X^1、X^2、Y^1、Y^2、Z^1、Z^2のうち少なくとも２つは、上記（ｂ－ｉｉｉ）の基であることが必要である。

エポキシ樹脂残基とは、前掲のエポキシ樹脂（Ａ成分）の末端エポキシ基を除

いた基である。

本発明における硬化樹脂は、上記式（ｂ－ｉｉ）で示される化合物の含有量が全重量を基準として５０重量%以上含むことが好ましく、特に、所望の性能を発揮する観点からは、好ましくは６５重量%以上であり、より好ましくは８０重量%以上である。上記の硬化樹脂は、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂を硬化させることで容易に得ることができ、硬化の方法も上記した方法で行うことができる。

実施例

以下、実施例により本発明を説明する。各種特性は以下の方法で測定した。

（１）環状カルボジイミド構造のNMRによる同定：

合成した環状カルボジイミド化合物は^{1}H－NMR、^{13}C－NMRによって確認した。NMRは日本電子（株）製ＪＮＲ－ＥＸ２７０を使用した。溶媒は重クロロホルムを用いた。

（２）環状カルボジイミドのカルボジイミド骨格のＩＲによる同定：

合成した環状カルボジイミド化合物のカルボジイミド骨格の有無は、ＦＴ－ＩＲによりカルボジイミドに特徴的な２１００～２２００ｃｍ$^{-1}$の確認を行った。ＦＴ－ＩＲはサーモニコレー製Ｍａｇｎａ－７５０を使用した。

（３）硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）の測定：

ＤＳＣ（ＴＡインストルメント社製，ＴＡ－２９２０）を使用し、硬化処理したサンプル（硬化樹脂）を、第一サイクルにおいて、窒素気流下、１０℃／分で２５０℃まで昇温し、ガラス転移温度（Ｔｇ）を測定した。

以下、本実施例で使用する化合物を説明する。

エポキシ樹脂（A成分）として、以下の樹脂を使用した。

Ａ１：三菱化学（株）製ビスフェノールA型エポキシ樹脂「ｊＥＲ（登録商標）８２８

Ａ２：新日鉄住金化学（株）製ｏ－クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７００－５」

Ａ３：三菱化学（株）製ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂「ｊＥＲ（登録商

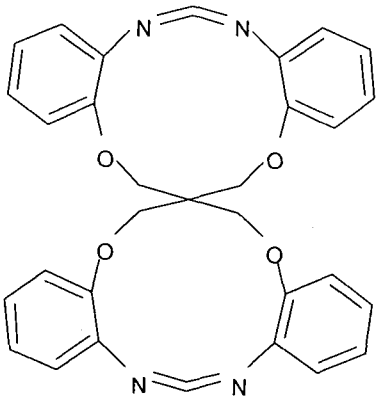
標）」８０６

Ａ４：三菱化学（株）製ビフェニル型エポキシ樹脂「ＹＸ４０００」

環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）として、以下の化合物を製造、使用した。

＜製造例１＞多価環状カルボジイミド（Ｂ）の合成

Ｂ：Ｍｗ＝５１６



（Ｂ－ｖ）

ｏ－ニトロフェノール（０．１１ｍｏｌ）とペンタエリトリチルテトラブロミド（０．０２５ｍｏｌ）、炭酸カリウム（０．３３ｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２００ｍｌを撹拌装置および加熱装置を設置した反応装置にN_2雰囲気下仕込み、１３０℃で１２時間反応後、ＤＭＦを減圧により除去し、得られた固形物をジクロロメタン２００ｍｌに溶かし、水１００ｍｌで３回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム５ｇで脱水し、ジクロロメタンを減圧により除去し、中間生成物Ｄ（ニトロ体）を得た。

次に中間生成物Ｄ（０．１ｍｏｌ）と５％パラジウムカーボン（Ｐｄ／Ｃ）（２ｇ）、エタノール／ジクロロメタン（７０／３０）４００ｍｌを、撹拌装置を設置した反応装置に仕込み、水素置換を５回行い、２５℃で水素を常に供給した状態で反応させ、水素の減少がなくなったら反応を終了した。Ｐｄ／Ｃを回収し、混合溶媒を除去すると中間生成物Ｅ（アミン体）が得られた。

次に撹拌装置および加熱装置、滴下ロートを設置した反応装置に、N_2雰囲気下、トリフェニルホスフィンジブロミド（０．１１ｍｏｌ）と１，２－ジクロロエタン１５０ｍｌを仕込み撹拌させた。そこに中間生成物Ｅ（０．０２５ｍｏ

ｌ）とトリエチルアミン（０．２５ｍｏｌ）を１，２－ジクロロエタン５０ｍｌに溶かした溶液を２５℃で徐々に滴下した。滴下終了後、７０℃で５時間反応させる。その後、反応溶液をろ過し、ろ液を水１００ｍｌで５回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム５ｇで脱水し、１，２－ジクロロエタンを減圧により除去し、中間生成物Ｆ（トリフェニルホスフィン体）が得られた。

次に、撹拌装置および滴下ロートを設置した反応装置に、N_2雰囲気下、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネート（０．１１ｍｏｌ）とＮ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジン（０．０５５ｍｏｌ）、ジクロロメタン１５０ｍｌを仕込み撹拌させる。そこに、２５℃で中間生成物Ｆ（０．０２５ｍｏｌ）を溶かしたジクロロメタン１００ｍｌをゆっくりと滴下させた。滴下後、１２時間反応させる。その後、ジクロロメタンを除去し得られた固形物を、精製することで、Ｂを得た。Ｂの構造はＮＭＲ、ＩＲにより確認した。

その他の硬化剤（Ｃ成分）、硬化促進剤（Ｄ成分）として、以下の化合物および樹脂を使用した。

Ｃ１：三菱化学（株）製　酸無水物「ＹＨ－３０６」

Ｃ２：和光純薬工業（株）製　３，３′－ジアミノジフェニルスルホン

Ｃ３：新日鉄住金化学（株）製　ノボラック樹脂「ＴＤ－２１０６」

Ｃ４：日清紡ケミカル（株）製　カルボジイミド化合物「カルボジライト（登録商標）」ＬＡ－１

Ｃ５：日本化薬（株）製　芳香族ジアミン「カヤハード（登録商標）」Ａ－Ａ

Ｃ６：明和化成（株）製　液状フェノール樹脂「ＭＥＨ－８０００Ｈ」

Ｃ７：三菱化学（株）製　芳香族ジアミン「ｊＥＲ（登録商標）」キュアＷ

Ｃ８：新日本理化（株）製　脂環式ジアミン「ワンダミン（登録商標）」ＨＭ

Ｄ１：和光純薬工業（株）製　２－エチル－４－メチルイミダゾール

Ｄ２：和光純薬工業（株）製　トリフェニルホスフィン

Ｄ３：日清紡ケミカル（株）製　カルボジイミド化合物「カルボジライト（登録商標）」ＬＡ－１

なお、各化合物および樹脂は、各々独立に、使用前に２５℃で５時間減圧乾燥

したものを使用した。

＜樹脂硬化剤としての効果＞

実施例１

Ａ１、Ｂ、Ｃ１、Ｄ１を表１記載の重量部で混合し、溶融状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が８０℃になるまで昇温し、取り出して、撹拌棒でよく混ぜ合せた。この作業を３回繰り返し、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、１５０℃、０．５時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例１

樹脂組成物からＢを除いた以外は、実施例１と同様にして、１５０℃、０．５時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例２

ＢをＣ４に変更し、表１記載の含有量にした以外は、実施例１と同様にして、１５０℃、０．５時間処理した硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例２

Ａ１、Ｂ、Ｃ２を表１記載の重量部で混合し、溶融状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が８０℃になるまで昇温し、取り出して、撹拌棒でよく混ぜ合せた。この作業を３回繰り返し、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、１６０℃、２時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例３

樹脂組成物からＢを除いた以外は、実施例２と同様にして、１６０℃、２時間

硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例３

Ａ２、Ｂ、Ｃ３、Ｄ２を表１記載の重量部で混合し、固形状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が１２０℃になるまで昇温し、取り出して、溶融状態の混合物を撹拌棒でよく混ぜ合せた。この作業を３回繰り返し、均一な樹脂組成物を作製した。この樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で１７５℃、８時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例４

樹脂組成物からＢを除いた以外は、実施例３と同様にして、１７５℃、８時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

＜硬化促進剤としての効果＞

実施例４

Ａ２、Ｃ３、Ｂを表１記載の重量部で混合し、固形状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が１２０℃になるまで昇温し、取り出して、溶融状態の混合物を撹拌棒でよく混ぜ合せた。この作業を３回繰り返し、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で２００℃、５時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例５～７

Ｂを表１記載の重量部に変更した以外は、実施例４と同様にして、２００℃、５時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例５

樹脂組成物からＢを除いた以外は、実施例４と同様にして、２００℃、５時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例６～７

ＢをＤ３に変更し、表１記載の含有量にした以外は、実施例４と同様にして、２００℃、５時間処理した硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例８

Ａ２、Ｂを表１記載の重量部で混合し、固形状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が１５０℃になるまで昇温し、１０分毎に取り出して、溶融状態の混合物を撹拌棒でよく混ぜ合せた。この作業を６回繰り返し、均一な溶融エポキシ樹脂を得た。ここにＣ３を表１記載の重量部で加え、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が１２０℃になるまで昇温し、取り出して、溶融状態の混合物を撹拌棒でよく混ぜ合せた。この作業を３回繰り返し、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で２００℃、５時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例９

Ｂを表１記載の重量部に変更した以外は、実施例８と同様にして、２００℃、５時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例１０

Ａ１、Ｂ、Ｃ５を表１記載の重量部で混合し、スラリー状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が８０℃になるまで昇温し、取り出して撹拌棒でよく混ぜ合

せ、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、１６０℃、２時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例１１

Ｂを表1記載の重量部に変更した以外は、実施例１０と同様にして、１６０℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例１２

Ａ１、Ｂを表１記載の重量部で混合し、スラリー状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が１８０℃になるまで昇温し、１０分毎に取り出して、撹拌棒でよく混ぜ合わせた。これを４回繰り返し、均一なエポキシ樹脂を得た。ここにＣ５を表１記載の重量部で加え、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が８０℃になるまで昇温し、取り出して撹拌棒でよく混ぜ合せ、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、１６０℃、２時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例８

樹脂組成物からＢを除いた以外は、実施例１０と同様にして、１６０℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例１３

Ａ１、Ｂ、Ｃ６、Ｄ１を表１記載の重量部で混合し、スラリー状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が８０℃になるまで昇温し、取り出して撹拌棒でよく混ぜ合せ、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、１６０℃、６時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例９

樹脂組成物からＢを除いた以外は、実施例１３と同様にして、１６０℃、６時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例１４

Ａ３、Ｂ、Ｃ７を表１記載の重量部で混合し、スラリー状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が８０℃になるまで昇温し、取り出して撹拌棒でよく混ぜ合せ、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、１６５℃、２時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例１０

樹脂組成物からＢを除いた以外は、実施例１４と同様にして、１６５℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例１５

Ａ３、Ｂ、Ｃ８を表１記載の重量部で混合し、スラリー状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が８０℃になるまで昇温し、取り出して撹拌棒でよく混ぜ合せ、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、１６５℃、２時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例１１

樹脂組成物からＢを除いた以外は、実施例１５と同様にして、１６５℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例１６

Ａ４、Ｂ、Ｃ３、Ｄ２を表１記載の重量部で混合し、固形状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が１２０℃になるまで昇温し、取り出して撹拌棒でよく混ぜ合せた。この作業を３回繰り返し、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、１８０℃、５時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例１２

樹脂組成物からＢを除いた以外は、実施例１６と同様にして、１８０℃、５時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例１７

Ａ２、Ｂ、Ｃ３、Ｄ２を表１記載の重量部で混合し、固形状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が１２０℃になるまで昇温し、取り出して撹拌棒でよく混ぜ合せた。この作業を３回繰り返し、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロンコートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、１８０℃、５時間硬化処理した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

実施例１８

Ｂを表１記載の重量部に変更した以外は、実施例１７と同様にして、１８０℃、５時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

比較例１３

樹脂組成物からＢを除いた以外は、実施例１７と同様にして、１８０℃、５時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表１に記載した。

表1

			単位	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	比較例3	実施例3	比較例4	実施例4
熱硬化性樹脂組成物	エポキシ樹脂	A1	重量部	100	100	100	100	100			
		A2	重量部						100	100	100
		A3	重量部								
		A4	重量部								
	環状カルボジイミド化合物	B	重量部	4.4			2.7		3.0		1.5
	その他の硬化剤	C1	重量部	120	120	120					
		C2	重量部				34.9	34.9			
		C3	重量部						51	51	51
		C4	重量部			4.4					
		C5	重量部								
		C6	重量部								
		C7	重量部								
		C8	重量部								
	硬化促進剤	D1	重量部	2.2	2.2	2.2					
		D2	重量部						0.15	0.15	
		D3	重量部								
硬化温度			℃	150	150	150	160	160	175	175	200
硬化時間			時間	0.5	0.5	0.5	4	4	8	8	5
ガラス転移温度(Tg)			℃	143.1	136.6	140.2	173.9	167.9	192.8	182.1	108

表１（つづき）

			単位	実施例5	実施例6	実施例７	比較例5	比較例6	比較例7	実施例8	実施例9
熱硬化性樹脂組成物	エポキシ樹脂	A1	重量部								
		A2	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
		A3	重量部								
		A4	重量部								
	環状カルボジイミド化合物	B	重量部	4.5	7.5	15				7.5	15
	その他の硬化剤	C1	重量部								
		C2	重量部								
		C3	重量部	51	51	51	51	51	51	51	51
		C4	重量部								
		C5	重量部								
		C6	重量部								
		C7	重量部								
		C8	重量部								
	硬化促進剤	D1	重量部								
		D2	重量部								
		D3	重量部					4.5	15		
硬化温度			℃	200	200	200	200	200	200	200	200
硬化時間			時間	5	5	5	5	5	5	5	5
ガラス転移温度(Tg)			℃	128.4	150.7	206.1	101.2	105.7	105.3	156.7	215.1

表１（つづき）

			単位	実施例10	実施例11	実施例12	比較例8	実施例13	比較例9	実施例14	比較例10
熱硬化性樹脂組成物	エポキシ樹脂	A1	重量部	100	100	100	100	100	100		
		A2	重量部								
		A3	重量部							100	100
		A4	重量部								
	環状カルボジイミド化合物	B	重量部	5	10	10		10		12.7	
	その他の硬化剤	C1	重量部								
		C2	重量部								
		C3	重量部								
		C4	重量部								
		C5	重量部	34	34	34	34				
		C6	重量部					38	38		
		C7	重量部							27	27
		C8	重量部								
	硬化促進剤	D1	重量部					2	2		
		D2	重量部								
		D3	重量部								
硬化温度			℃	160	160	160	160	160	160	165	165
硬化時間			時間	2	2	2	2	6	6	2	2
ガラス転移温度(Tg)			℃	135.7	140.19	145	128	105.6	96.4	145.2	130.4

表１（つづき）

			単位	実施例15	比較例11	実施例16	比較例12	実施例17	実施例18	比較例13
熱硬化性樹脂組成物	エポキシ樹脂	A1	重量部							
		A2	重量部					100	100	100
		A3	重量部	100	100					
		A4	重量部			100	100			
	環状カルボジイミド化合物	B	重量部	13.2		15		7.5	15	
	その他の硬化剤	C1	重量部							
		C2	重量部							
		C3	重量部			55.9	55.9	51	51	51
		C4	重量部							
		C5	重量部							
		C6	重量部							
		C7	重量部							
		C8	重量部	32	32					
	硬化促進剤	D1	重量部							
		D2	重量部			0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
		D3	重量部							
硬化温度			℃	165	165	180	180	180	180	180
硬化時間			時間	2	2	5	5	5	5	5
ガラス転移温度(Tg)			℃	147.8	132.9	185.1	137.4	196.4	204.5	184.1

これらの結果から、環状カルボジイミド化合物を硬化剤あるいは硬化促進剤として使用した場合、環状カルボジイミド化合物を除く樹脂組成物を同条件で硬化させるよりもＴｇが向上することが分かる。また、他のカルボジイミド化合物よりもその効果が高いことが分かる。さらに、環状カルボジイミド化合物を含む硬化樹脂は、硬化温度が低い場合でも短時間で高いＴｇが得られることが分かる。

実施例１９～２５、比較例１４～２５

各種特性は以下の方法で測定した。

（１）多価アミン系硬化剤（ｂ成分)、環状カルボジイミド（ｃｃ１）の化学構造のＮＭＲによる同定：

合成した多価アミン化合物は^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲによって確認した。ＮＭＲは日本電子（株）製ＪＮＲ－ＥＸ２７０を使用した。溶媒は重クロロホルムを用いた。

（２）硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）の測定：

ＤＳＣ（ＴＡインストルメント社製，ＴＡ－２９２０）を使用し、作製した硬化樹脂を、第一サイクルにおいて、窒素気流下、１０℃／分で２５０℃まで昇温し、ガラス転移温度（Ｔｇ）を測定した。

（３）環状カルボジイミドのカルボジイミド骨格のＩＲによる同定：

合成した環状カルボジイミド化合物のカルボジイミド骨格の有無は、ＦＴ－ＩＲによりカルボジイミドに特徴的な２１００～２２００ｃｍ$^{-1}$の確認を行った。ＦＴ－ＩＲはサーモニコレー製Ｍａｇｎａ－７５０を使用した。

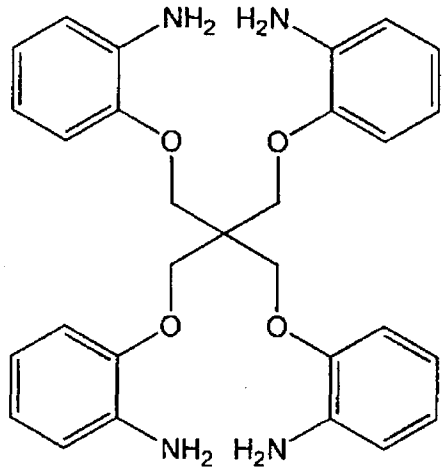
エポキシ樹脂（Ａ成分）として、以下の樹脂を使用した。

ａ１：三菱化学（株）製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂「ｊＥＲ（登録商標)」８２８

多価アミン系硬化剤（ｂ成分）として、以下の化合物を製造、使用した。

＜製造例１＞多価アミン系硬化剤（ｂ１）の合成

ｂ１：Ｍｗ＝５０１

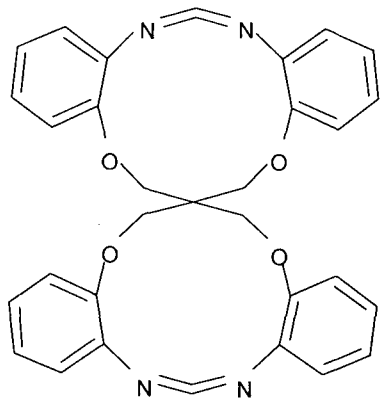


ｏ－ニトロフェノール（０．１１ｍｏｌ）とペンタエリトリチルテトラブロミド（０．０２５ｍｏｌ）、炭酸カリウム（０．３３ｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２００ｍｌを撹拌装置および加熱装置を設置した反応装置にＮ２雰囲気下仕込み、１３０℃で１２時間反応後、ＤＭＦを減圧により除去し、得られた固形物をジクロロメタン２００ｍｌに溶かし、水１００ｍｌで３回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム５ｇで脱水し、ジクロロメタンを減圧により除去し、中間生成物Ｃ（ニトロ体）を得た。

次に中間生成物Ｃ（０．１ｍｏｌ）と５％パラジウムカーボン（Ｐｄ／Ｃ）（２ｇ）、エタノール／ジクロロメタン（７０／３０）４００ｍｌを、撹拌装置を設置した反応装置に仕込み、水素置換を５回行い、２５℃で水素を常に供給した状態で反応させ、水素の減少がなくなったら反応を終了した。Ｐｄ／Ｃを回収し、混合溶媒を除去して得られた固形物を、精製することでＢ１を得た。ｂ１の構造はＮＭＲにより確認した。　その他の硬化剤として、以下の化合物を使用した。

＜製造例１＞多価環状カルボジイミド（ｃｃ１）の合成

ｃｃ１：Ｍｗ＝５１６



撹拌装置および加熱装置、滴下ロートを設置した反応装置に、N_2雰囲気下、トリフェニルホスフィンジブロミド（０．１１ｍｏｌ）と１，２－ジクロロエタン１５０ｍｌを仕込み撹拌させた。そこに製造例１で合成したｂ１（０．０２５ｍｏｌ）とトリエチルアミン（０．２５ｍｏｌ）を１，２－ジクロロエタン５０ｍｌに溶かした溶液を２５℃で徐々に滴下した。滴下終了後、７０℃で５時間反応させる。その後、反応溶液をろ過し、ろ液を水１００ｍｌで５回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム５ｇで脱水し、１，２－ジクロロエタンを減圧により除去し、中間生成物ｃａ１（トリフェニルホスフィン体）が得られた。

次に、撹拌装置および滴下ロートを設置した反応装置に、N_2雰囲気下、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネート（０．１１ｍｏｌ）とN，N－ジメチル－４－アミノピリジン（０．０５５ｍｏｌ）、ジクロロメタン１５０ｍｌを仕込み撹拌させる。そこに、２５℃で中間生成物ｃａ１（０．０２５ｍｏｌ）を溶かしたジクロロメタン１００ｍｌをゆっくりと滴下させた。滴下後、１２時間反応させる。その後、ジクロロメタンを除去し得られた固形物を、精製することで、ｃｃ１を得た。ｃｃ１の構造はNMR、ＩＲにより確認した。

ｄ１：和光純薬工業（株）製、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン

ｄ２：和光純薬工業（株）製、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン

なお、各化合物および樹脂は、各々独立に、使用前に２５℃で５時間減圧乾燥したものを使用した。

実施例１９

ａ１、ｂ１を表２記載の重量部で混合し、溶融状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が８０℃になるまで昇温し、取り出して、撹拌棒でよく混ぜ合せた。この作業を３回繰り返し、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロン（登録商標）コートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、２００℃、２時間硬化処理した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。なお、熱硬化性樹脂組成物は摂氏１０℃で６０分放置しても、液状状態を維持し、粘度変化も確認されなかった。

実施例２０

実施例１９と同様にして、２００℃、４時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例１４

ｂ１をｄ１に変更して表２記載の重量部にしたこと以外は、実施例１９と同様にして、２００℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例１５

比較例１４と同様にして、２００℃、４時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例１６

ｂ１をｄ２に変更して表２記載の重量部にしたこと以外は、実施例１９と同様にして、２００℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られたサンプルのＴｇは表２に記載した。

比較例１７

比較例１６と同様にして、２００℃、４時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

実施例２１

実施例１４と同様にして、１８０℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

実施例２２

実施例１９と同様にして、１８０℃、４時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例１８

比較例１４と同様にして、１８０℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例１９

比較例１４と同様にして、１８０℃、４時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例２０

比較例１６と同様にして、１８０℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例２１

比較例１６と同様にして、１８０℃、４時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

実施例２３

実施例１９と同様にして、１６０℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

実施例２４

実施例１９と同様にして、１６０℃、４時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例２２

比較例１４と同様にして、１６０℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例２３

比較例１４と同様にして、１６０℃、４時間硬化処理することで硬化樹脂を作

製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例２４

比較例１６と同様にして、１６０℃、２時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

比較例２５

比較例１６と同様にして、１６０℃、４時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

実施例２５

ａ１、ｂ１、ｃｃ１を表２記載の重量部で混合し、スラリー状態の混合物を３０ｍｌスケールのスクリュー管瓶に仕込み、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）で内温が８０℃になるまで昇温し、取り出して、撹拌棒でよく混ぜ合せた。この作業を３回繰り返し、均一な熱硬化性樹脂組成物を作製した。

この熱硬化性樹脂組成物をテフロン（登録商標）コートしたステンレス板の上に１ｇセットし、定温乾燥器「ＯＮ－３００Ｓ」（アズワン（株）製）を用いて、１８０℃、２時間硬化処理した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

実施例２６

実施例２５と同様にして、１８０℃、４時間硬化処理することで硬化樹脂を作製した。得られた硬化樹脂のＴｇは表２に記載した。

表２

			単位	実施例19	実施例20	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	実施例21	実施例22
熱硬化性樹脂組成物	エポキシ樹脂	a1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
	多価アミン系硬化剤	b1	重量部	35.3	35.3	－	－	－	－	35.3	35.3
	その他の硬化剤	cc1	重量部	－	－	－	－	－	－	－	－
		d1	重量部	－	－	34.9	34.9	－	－	－	
		d2	重量部	－	－	－	－	34.9	34.9	－	
硬化樹脂	硬化温度		℃	200	200	200	200	200	200	180	180
	硬化時間		時間	2	4	2	4	2	4	2	4
	ガラス転移温度(Tg)		℃	189.5	194.5	173.2	176.9	190.4	211.6	188.8	194.8
	Tgの差(硬化時間4時間－硬化時間2時間)		℃	5		3.7		21.2		6	

表２（つづき）

			単位	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	実施例 23	実施例 24
熱硬化性樹脂組成物	エポキシ樹脂	a1	重量部	100	100	100	100	100	100
	多価アミン系硬化剤	b1	重量部	－	－	－	－	35.3	35.3
	その他の硬化剤	cc1	重量部	－	－	－	－	－	－
		d1	重量部	34.9	34.9	－	－	－	－
		d2	重量部	－	－	34.9	34.9	－	－
硬化樹脂	硬化温度		℃	180	180	180	180	160	160
	硬化時間		時間	2	4	2	4	2	4
	ガラス転移温度（Tg）		℃	167.2	172.3	172.5	195.8	177.7	184.3
	Tgの差（硬化時間４時間－硬化時間２時間）		℃	5.1		23.3		6.6	

表２（つづき）

			単位	比較例 22	比較例 23	比較例 24	比較例 25	実施例 25	実施例 26
熱硬化性樹脂組成物	エポキシ樹脂	a1	重量部	100	100	100	100	100	100
	多価アミン系硬化剤	b1	重量部	－	－	－	－	35.3	35.3
	その他の硬化剤	cc1	重量部	－	－	－	－	5	5
		d1	重量部	34.9	34.9	－	－	－	－
		d2	重量部	－	－	34.9	34.9	－	－
硬化樹脂	硬化温度		℃	160	160	160	160	180	180
	硬化時間		時間	2	4	2	4	2	4
	ガラス転移温度（Tg）		℃	156.9	168.4	141.6	172.3	196.4	198.7
	Tgの差（硬化時間４時間－硬化時間２時間）		℃	11.5		30.7		2.3	

これらの結果から、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、式（ｂ－ｉ）で表される多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を使用することで、短い硬化時間で高いＴｇが得られることが分かる。また、他の硬化剤と比べ、低い温度においても、短い硬化時間で高いＴｇが得られることが分かる。さらに、各成分を混合した後にすぐに硬化することなく、加熱によって効果が促進されるため、ハンドリングに優れることが分かる。その他の硬化剤として環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を使用することで、さらにその効果を高めることができる。

発明の効果

本発明の環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を含有する熱硬化性樹脂組成物は、高温処理時に遊離イソシアネート化合物を発生することなく、硬化樹脂の耐熱性は高い。さらに、カルボジイミド化合物を使用しているため、低温での反応性をコントロールすることができ、加工時の流動性を保つことができる。加えて、カルボジイミド化合物やその反応物の存在によって、他の部材との密着性を高く維持することができる。

環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）は、反応した後エポキシ樹脂末端にイソシアネート基（－ＮＣＯ）として残り、このイソシアネート基がさらに反応に寄与するため、硬化樹脂のガラス転移温度が高くなることが推定される。

また、本検討を進める中で、特定のエポキシ樹脂と硬化剤に、特定の環状構造をもったカルボジイミド化合物を加えた熱硬化性樹脂組成物は、その硬化速度が向上することが確認された。そのため、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、電気・電子や自動車・航空機など、高耐熱性が要求される分野で、半導体封止材や炭素繊維複合材料として、好適に使用することができる。

本発明の式（ｂ－ｉ）で表される多価アミン系化合物（ｂ成分）を含有する熱硬化性樹脂組成物は、多価アミン系化合物（ｂ成分）により、熱硬化時の硬化温度を低くすることができ、また、熱硬化時間を短縮できる。さらに、硬化後には高いガラス転移温度をもつ硬化樹脂を得ることができる。そのため、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、電気・電子や自動車・航空機など、高耐熱性が要求される

分野で、半導体封止材や炭素繊維複合材の材料として、好適に使用することができ、得られる硬化樹脂は上記のような用途において有用である。

本発明の環状カルボジイミド化合物（B成分）および（ｂ－ｉ）で表される多価アミン系化合物（ｂ成分）を含有する熱硬化性樹脂組成物は、短い硬化時間で高いＴｇが得られる。また、他の硬化剤と比べ、低い温度においても、短い硬化時間で高いＴｇが得られる。さらに、高温処理時に遊離イソシアネート化合物の発生量が少なく、密着性、加工時の流動性が高いという利点がある。

産業上の利用可能性

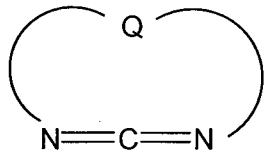
本発明の熱硬化性樹脂組成物は、環状カルボジイミド化合物を使用していることから、高耐熱性や他の部材との密着性、加工時の高流動性など期待できる。特に、耐熱性が要求される用途、例えば、半導体封止材、プリプレグやその他複合材料のマトリックス材、プリント配線基板、積層板、電気絶縁材、ペースト等の用途に好適に使用することができる。また、混ぜ合せる際に激しく硬化することがないため、ハンドリングに優れることが分かる。

本発明の特定構造の多価アミン系化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物は、高い耐熱性、加熱時の速硬性、比較的低温での硬化特性を有し、ハンドリングの観点で十分なポットライフが期待できる。特に、耐熱性が要求される用途、例えば、半導体封止材、プリプレグやその他複合材料のマトリックス材、プリント配線基板、積層板、電気絶縁材、ペースト等の用途に好適に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1．（A）エポキシ樹脂（A成分）並びに

（B）カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている下記式（Ｂ－ｉ）

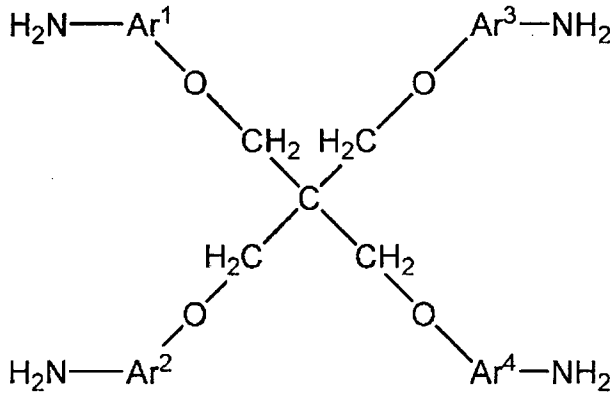


（Ｂ－ｉ）

（式中、Ｑは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである２～４価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。）

で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）、および／または

（ｂ）下記式（ｂ－ｉ）



（ｂ－ｉ）

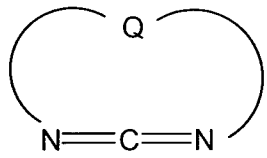
（式中Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレンージイル基である。）

で表わされる多価アミン系硬化剤（ｂ成分）、

を含有する熱硬化性樹脂組成物。

２．（Ａ）エポキシ樹脂（Ａ成分）および

（Ｂ）カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている下記式（Ｂ－ｉ）



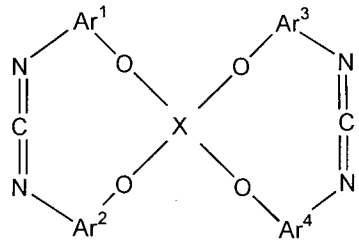
（Ｂ－ｉ）

（式中、Ｑは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである２～４価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。）

で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を含有する請求項１記載の熱硬化性樹脂組成物。

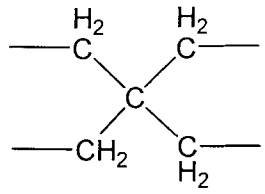
３．　Ｂ成分は、１分子内に２つ以上カルボジイミド基を含む多価環状カルボジイミド化合物である請求項２記載の熱硬化性樹脂組成物。

４．　Ｂ成分が下記式（Ｂ－ｉｉ）で表される化合物である請求項２記載の熱硬化性樹脂組成物。



（Ｂ－ｉｉ）

（式中Ｘは、下記式（Ｂ－ｉｉｉ）で表される４価の基である。Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は各々独立に、炭素数１～６のアルキル基もしくはフェニル基で置換されていてもよい、オルトフェニレン基または１，２－ナフタレン－ジイル基である）



（Ｂ－ｉｉｉ）

５．　環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）の含有量が、エポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部あたり０．０１～５０重量部である請求項２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

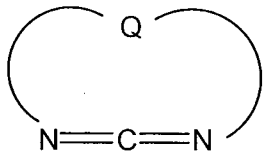
６．　硬化樹脂のガラス転移温度が、Ｂ成分を除いた熱硬化性樹脂組成物を同条件で硬化させた硬化樹脂のガラス転移温度より２℃以上高い請求項２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

７．　さらに硬化剤（Ｃ成分）を含有する請求項２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

８．　さらに硬化促進剤（Ｄ成分）を含有する請求項２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

９．　請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物を加熱する工程を含む硬化樹脂の製造方法。

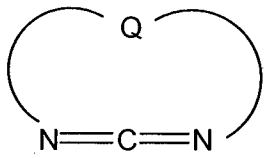
１０．　カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている下記式（Ｂ－ｉ）で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を、エポキシ樹脂（Ａ成分）の硬化剤として用いる方法。



（Ｂ－ｉ）

（式中、Ｑは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである２～４価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。）

１１．　カルボジイミド基を１個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている下記式（Ｂ－ｉ）で表される環状構造を含み、環状構造を形成する原子数が８～５０である環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）を、エポキシ樹脂（Ａ成分）の硬化促進剤として用いる方法。

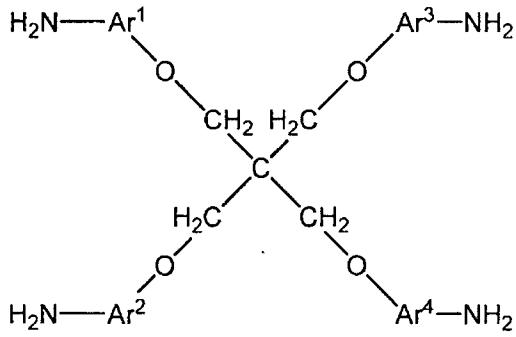


（Ｂ－ｉ）

（式中、Ｑは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基またはこれらの組み合わせである２～４価の結合基であり、ヘテロ原子、置換基を含んでいてもよい。）

１２．　（Ａ）エポキシ樹脂（Ａ成分）および

（ｂ）下記式（ｂ－ｉ）



（ｂ－ｉ）

（式中Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレンージイル基である。）

で表わされる多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を含有する請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

１３．　エポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部に対して、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を１０～５０重量部含有する請求項１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

１４．　エポキシ樹脂（Ａ成分）１００重量部に対して、多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を１０～４５重量部含有する請求項１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

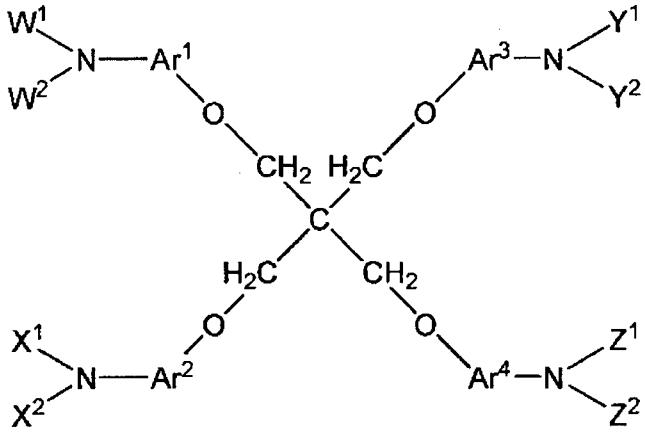
１５．　熱硬化温度１６０℃から２００℃の範囲内において、硬化時間２時間後の硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ・２Ｈ）と硬化時間４時間後の硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ・４Ｈ）の差が１０℃未満である、請求項１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

１６．　熱硬化温度１６０℃、硬化時間４時間後に得られる硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ・１６０℃／４Ｈ）が１７５℃以上である、請求項１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

１７．　熱硬化温度１８０℃、硬化時間２時間後に得られる硬化樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ・１８０℃／２Ｈ）が１７５℃以上である、請求項１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

１８．　エポキシ樹脂（Ａ成分）がビスフェノール型エポキシ樹脂である請求項１２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

１９．　下記式（ｂ－ｉｉ）で示される化合物を含む硬化樹脂。



（ｂ－ｉｉ）

（式中Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレンージイル基である。Ｗ^{1}、Ｗ^{2}、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｙ^{1}、Ｙ^{2}、Ｚ^{1}、Ｚ^{2}は各々、独立に水素原子または下記式（ｂ－ｉｉｉ）で示される基から選ばれるが、Ｗ^{1}、Ｗ^{2}、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｙ^{1}、Ｙ^{2}、Ｚ^{1}、Ｚ^{2}のうち少なくとも２つは、下記（ｂ－ｉｉｉ）の基である。）



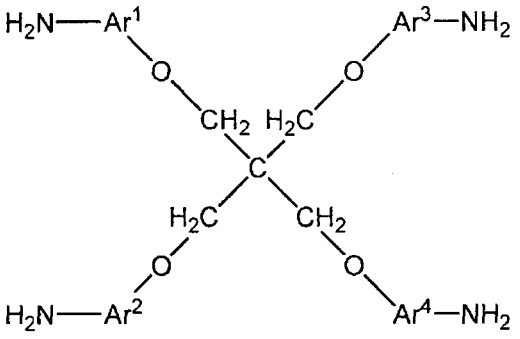
（ｂ－ｉｉｉ）

（式中、波線部分はエポキシ樹脂残基を示す。）

２０．　式（ｂ－ｉｉ）で示される化合物の含有量が全重量を基準として５０重量％以上である請求項１９記載の硬化樹脂。

２１．　（Ａ）エポキシ樹脂（Ａ成分）および

（ｂ）下記式（ｂ－ｉ）



（ｂ－ｉ）

（式中Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は各々独立に、置換基で置換されていてもよい、フェニレン基またはナフタレンージイル基である。）

で表わされる多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を含有する熱硬化性樹脂組成物を硬化させた請求項１９に記載の硬化樹脂。

２２．　エポキシ樹脂（Ａ成分）、環状カルボジイミド化合物（Ｂ成分）および多価アミン系硬化剤（ｂ成分）を含有する請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/076205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L63/00(2006.01)i, *C08K5/29*(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)
C08L63/00, C08K5/29

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-285557 A (Teijin Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), claims; paragraphs [0002], [0107]; examples (Family: none)	1-11 12-22
Y A	JP 2012-1476 A (Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; paragraph [0002] & US 2013/0085274 A1 claims; paragraphs [0002] to [0004] & WO 2011/158958 A1 & EP 2583971 A1 & TW 201219403 A & CN 103025743 A & KR 10-2013-0129822 A & ES 2538090 T	12-22 1-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
11 November 2015 (11.11.15)	24 November 2015 (24.11.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/076205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-1478 A (Teijin Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; paragraph [0002] & US 2013/0085273 A1 claims; paragraphs [0002] to [0004] & WO 2011/158959 A1 & EP 2583960 A1 & TW 201217310 A & CN 102933542 A & KR 10-2013-0087387 A	12-22 1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７６２０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L63/00(2006.01)i, C08K5/29(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.　C08L63/00, C08K5/29

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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）

CAplus/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
X Y	JP 2010-285557 A (帝人株式会社) 2010.12.24, 特許請求の範囲、[0002][0107]、実施例 (ファミリーなし)	１－１１ １２－２２
Y A	JP 2012-1476 A (川口化学工業株式会社) 2012.01.05, 特許請求の範囲、[0002] & US 2013/0085274 A1, CLAIMS, [0002]-[0004] & WO 2011/158958 A1 & EP 2583971 A1 & TW 201219403 A & CN 103025743 A & KR 10-2013-0129822 A & ES 2538090 T	１２－２２ １－１１

☑　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
１１．１１．２０１５	２４．１１．２０１５

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　４５１４
久保　道弘
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
Ｙ Ａ	JP 2012-1478 A (帝人株式会社) 2012.01.05, 特許請求の範囲、[0002] & US 2013/0085273 A1, CLAIMS, [0002]-[0004] & WO 2011/158959 A1 & EP 2583960 A1 & TW 201217310 A & CN 102933542 A & KR 10-2013-0087387 A	１２－２２ １－１１