

明 細 書

発明の名称：熱硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] シアネートエステル化合物は、シアネート基（ $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ ）を有する化合物である。この化合物は、環化三量化してトリアジン環構造を生成しながら重合することが知られており、その硬化した樹脂は、トリアジン環構造に起因する非常に高い耐熱性を有する。そのため、シアネートエステル化合物の硬化樹脂は、プリント配線板用材料等の電子材料用途、航空・宇宙用途等の高い機能性が求められる分野において使用されている。

[0003] 特許文献1及び2は、そのようなシアネートエステル系組成物を開示している。

[0004] また、不飽和イミド化合物も同様の硬化樹脂として知られている。代表的な不飽和イミド化合物は、ビスマレイミド化合物であり、マレイミド基の不飽和結合が重合して、非常に高い耐熱性を有する硬化樹脂をもたらすことが知られている。不飽和イミド化合物を、共硬化反応性化合物として使用して、シアネートエステル化合物と共に、共硬化させることもできる。

[0005] 特許文献3は、ポリエステルの加水分解を抑制するために、環状カルボジイミド化合物によってポリエステル末端のカルボキシル基を封止することを開示している。また、特許文献4では、環状カルボジイミド化合物を硬化剤として含むエポキシ樹脂組成物を開示しており、このようなエポキシ樹脂組成物が高い耐熱性を有することを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2015-89899号公報

特許文献2：特開2006-124494号公報

特許文献3：国際公開2010/071213号

特許文献4：国際公開2016/039486号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、迅速な硬化速度、極めて高い耐熱性及び極めて高い長期耐熱性を有する、シアネートエステル系硬化性樹脂組成物及びそれを用いたプリブレグを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、以下の態様を有する本発明により、上記課題を解決できることを見出した。

《態様1》

(A) シアネートエステル化合物、及び／又は (B) 不飽和イミド化合物と、

(C) 環状カルボジイミド化合物とを含む、熱硬化性樹脂組成物。

《態様2》

前記 (A) シアネートエステル化合物を含む、態様1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

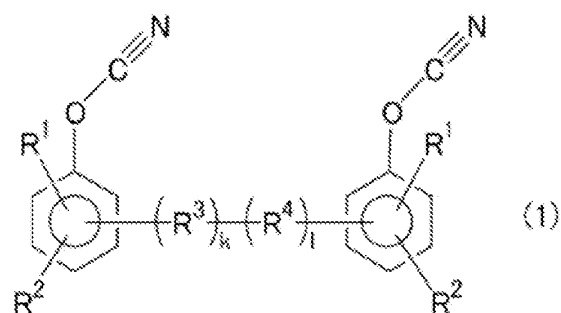
《態様3》

前記 (A) シアネートエステル化合物が、1分子中に少なくとも2個のシアネート基を有する、態様2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

《態様4》

前記 (A) シアネートエステル化合物が、以下の式(1)で表される化合物である、態様2又は3に記載の熱硬化性樹脂組成物：

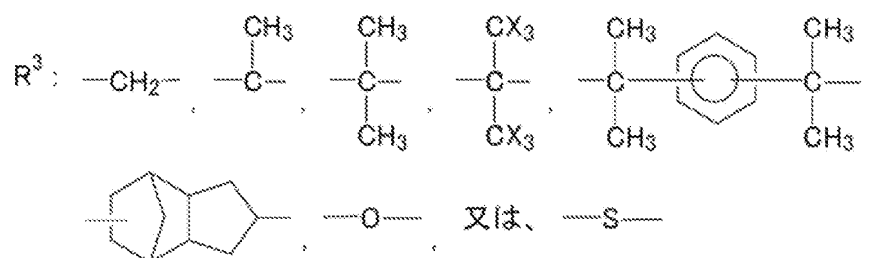
[化1]



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～20のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、又はハロゲン基を表し；

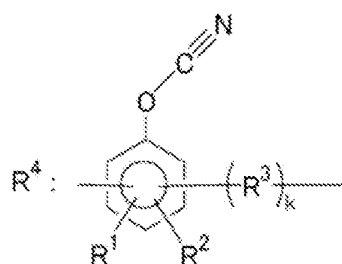
R^3 は、同一又は異なって、下記化学式で表される有機基を表し：

[化2]



R^4 は、同一又は異なって、下記化学式で表される有機基を表し：

[化3]



k は、0又は1であり；かつ l は、0～10の整数を表す）。

《態様5》

前記(B)不飽和イミド化合物を含む、態様1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

《態様6》

前記（B）不飽和イミド化合物が、ビスマレイミド化合物である、態様5に記載の熱硬化性樹脂組成物。

《態様7》

前記（C）環状カルボジイミド化合物が、下記一般式（2）で表される環状構造を少なくとも1つ含む化合物である、態様1～6のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物：

[化4]

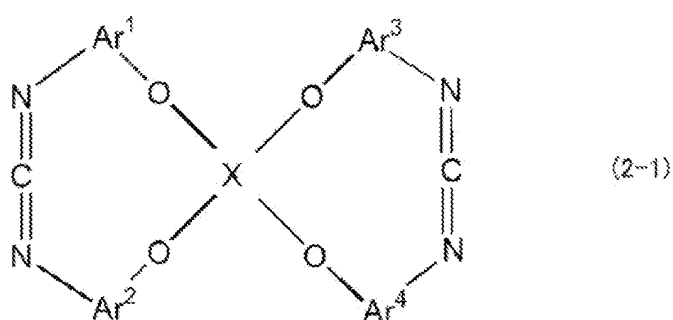


（式中、Qは、ヘテロ原子及び／又は置換基を含んでもよい、脂肪族基、脂環族基、芳香族基又はこれらの組み合わせである2～4価の結合基である）。

《態様8》

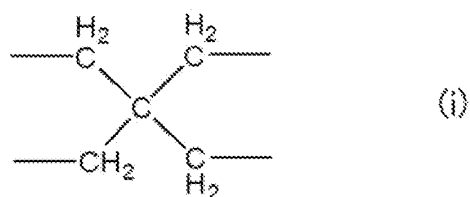
前記（C）環状カルボジイミド化合物が、下記式（2-1）で表される化合物である、態様1～7のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物：

[化5]



（式中、Xは、下記式（i）で表される4価の基であり；

[化6]



$Ar^1 \sim Ar^4$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい、2価の単環式若しくは縮合多環式の脂環式基、芳香族基、又は複素環基であり、ここで置換基は、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、ヒドロキシ基、エステル基、エーテル基、及びアルデヒド基からなる群より選択され、 $Ar^1 \sim Ar^4$ が複素環式基の場合、その複素環式基は、O、N、S、及びPからなる群より選択されるヘテロ原子を含む）。

《態様9》

前記（A）シアネートエステル化合物、

前記（B）不飽和イミド化合物、及び

前記（C）環状カルボジイミド化合物

を含む、態様1～8のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

《態様10》

前記（A）シアネートエステル化合物と前記（B）不飽和イミド化合物との合計100質量部に対して、前記（C）環状カルボジイミド化合物が、1～30質量部の範囲で含まれる、態様9に記載の熱硬化性樹脂組成物。

《態様11》

前記（A）シアネートエステル化合物と前記（B）不飽和イミド化合物とを、90：10～50：50の質量比で含む、態様9又は10に記載の熱硬化性樹脂組成物。

《態様12》

態様1～11のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化物を含む、成形品。

《態様 1 3》

態様 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物が強化繊維基材に含浸されている、プリプレグ。

《態様 1 4》

態様 1 3 に記載のプリプレグを硬化させた、繊維強化複合材料。

発明を実施するための形態

[0009] 《熱硬化性樹脂組成物》

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A) シアネートエステル化合物及び／又は (B) 不飽和イミド化合物と、(C) 環状カルボジイミド化合物とを含む。

[0010] 上述のとおり、(A) シアネートエステル化合物は、シアネート基(—O C N)が環化三量化してトリアジン環構造を生成することによって、シアネートエステル系樹脂は非常に高い耐熱性を発現していると考えられている。また、(B) 不飽和イミド化合物も、マレイミド基の不飽和結合が重合して、非常に高い耐熱性を有する硬化樹脂をもたらすことが知られている。

[0011] 本発明者らは、その非常に高い耐熱性を有するシアネートエステル系樹脂及び／又は (B) 不飽和イミド化合物が、そのモノマーに環状カルボジイミド化合物を少量含有するだけで、さらに高いガラス転移温度を有するポリマーとなることを見出した。さらに、従来の樹脂は、高い温度で長時間処理されると耐熱性が悪化するのに対し、本発明の樹脂組成物から得られた硬化樹脂は、高い温度で長時間処理されても耐熱性が実質的に低下することがなかった。このような極めて高い耐熱性と極めて高い長期耐熱性とを有するシアネートエステル系硬化樹脂又はイミド系硬化樹脂を従来技術で得ることは非常に困難であり、電子材料用途、航空・宇宙用途等の高い機能性が求められる分野におけるこの樹脂の適用範囲をさらに広げられることが期待できる。

[0012] また、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含まない組成物と比較して、硬化速度も速くなることがわかった。環状カルボジイミド化合物を含まない組成物と比較して、本発明の組成物の硬化反応が早

期に開始するにも関わらず、その硬化物が極めて高い耐熱性と極めて高い長期耐熱性とを有するという点は予想外であった。

[0013] 理論に拘束されないが、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含むことで、シアネートエステル化合物の多量化反応及び／又は不飽和イミド化合物の重合反応に加え、シアネート基及び／又は不飽和イミド基とカルボジイミド基との間に反応が起こると考えられる。これらの官能基とカルボジイミド基との間に反応が起こることによって窒素含有量の高い複素環を形成し、これが極めて高い耐熱性を発現させていると考えられる。また、シアネートエステル化合物及び／又は不飽和イミド化合物の熱分解が発生しても、その熱分解によって切断された末端に、カルボジイミド基が修復するように反応し、それによっても生じるイソシアネート基がさらなる硬化成分となることによって、長期耐熱性を発現できているものと考えられる。

[0014] 〈(A) シアネートエステル化合物〉

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A) シアネートエステル化合物を含むことができる。(A) シアネートエステル化合物は、シアネート基($-O-C\equiv N$)を有する限り特に制限されないが、1分子中に少なくとも2個のシアネート基を有する化合物であることが好ましく、さらに好ましくは1分子中に少なくとも2個のシアネート基と少なくとも1個の芳香環又は縮合芳香環を含む化合物であることが好ましい。例えば、(A) シアネートエステル化合物としては、2～4個又は2～3個のシアネート基と、置換基を有していてもよい1～3個又は～2個の芳香環又は縮合環を含む化合物であることができる。本明細書において、(A) シアネートエステル化合物とは、シアネートエステル化合物とそのプレポリマーとを包含する。

[0015] 例えば、そのような(A) シアネートエステル化合物の具体例としては、1, 3-又は1, 4-ジシアネートベンゼン、1, 3, 5-トリシアネートベンゼン、1, 3-, 1, 4-, 1, 6-, 1, 8-, 2, 6-又は2, 7-ジシアネートナフタレン、1, 3, 6-トリシアネートナフタレン、4,

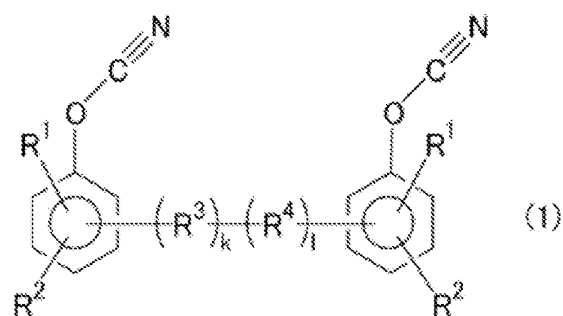
4-ジシアネートビフェニル、ビス(4-シアネートフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-シアネートフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル)プロパン、ビス(4-シアネートフェニル)エーテル、ビス(4-シアネートフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアネートフェニル)スルホン、トリス(4-シアネートフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアネートフェニル)ホスフェート、ノボラックや水酸基含有熱可塑性樹脂(例えばヒドロキシポリフェニレンエーテル、ヒドロキシポリスチレン、ヒドロキシポリカーボネートなど)のオリゴマーなどとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネートエステル化合物、フェノールをジシクロペンタジエンで結合してなる多官能フェノールとハロゲン化シアンとを反応させて得られるシアネートエステル化合物などが挙げられ、1種若しくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。

[0016] 好ましい(A)シアネートエステル化合物としては、1,3-又は1,4-ジシアネートベンゼン、1,3,5-トリシアネートベンゼン、ビス(3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタン、ビス(4-シアネートフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパン、及びフェノールノボラックシアネートを挙げることができ、特に好ましくは、2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンが挙げられ、これらシアネートエステル化合物のシアネート基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する分子量400~6,000のプレポリマーが好適に使用される。

[0017] 例えば、(A)シアネートエステル化合物としては、下記式(1)で表される化合物を挙げることができる。

[0018]

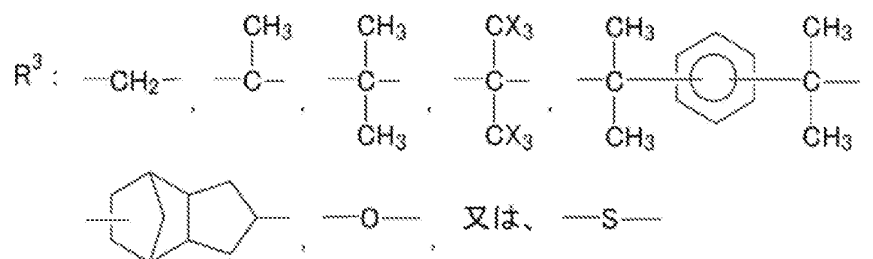
[化7]



[0019] (式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～20のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、又はハロゲン基を表し；

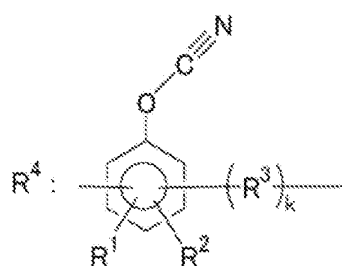
R^3 は、同一又は異なって、下記化学式で表される有機基を表し；

[0020] [化8]



R^4 は、同一又は異なって、下記化学式で表される有機基を表し；

[0021] [化9]



k は、0又は1であり；かつ l は、0～10の整数を表す）。

[0022] 上記式(1)で表される化合物としては、上述のシアネートエステル化合物の具体例とも重複するが、例えば、ビス(4-シアネートフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタン、ビス(3

ーメチルー4ーシアネートフェニル)メタン、ビス(4ーシアネートフェニル)ー1, 1ーエタン、ビス(4ーシアネートフェニル)ー2, 2ーエタン、2, 2ービス(4ーシアネートフェニル)プロパン、2, 2ービス(3, 5ージメチルー4ーシアネートフェニル)メタン、ジ(4ーシアネートフェニル)エーテル、ジ(4ーシアネートフェニル)チオエーテル、4, 4ー{1, 3ーフェニレンビス(1ーメチルエチリデン)}ビスフェニルシアネート、4, 4ージシアネートフェニル、2, 2ービス(4ーシアネートフェニル)ー1, 1, 1, 3, 3, 3ーヘキサフルオロプロパン、1, 1'ービスー(pーシアネートフェニル)ーエタン、2, 2'ービス(pーシアネートフェニル)プロパン、4, 4'ーメチレンビス(2, 6ージメチルフェニルシアネート)、2, 2'ービス(pーシアネートフェニル)ヘキサフルオロプロパン、 α , α' ービス(4ーシアネートフェニル)ーmージイソプロピルベンゼン等の二価フェノールのシアネートエステル；トリス(4ーシアネートフェニル)ー1, 1, 1ーエタン、ビス(3, 5ージメチルー4ーシアネートフェニル)ー4ーシアネートフェニルー1, 1, 1ーエタン等の三価フェノールのシアネートエステル；フェノールノボラック型のシアネートエステル、クレゾールノボラック型のシアネートエステル、ジシクロペンタジエンビスフェノール型のシアネートエステル；等が挙げられる。これらの中でも、硬化物の誘電特性や硬化性等の観点から、2, 2ービス(4ーシアネートフェニル)プロパンや、フェノールノボラック型のシアネートエステルが好適である。

[0023] 上記(A)シアネートエステル化合物としてはまた、上記式(1)で表される化合物が有するシアネート基が環化してトリアジン環構造を形成してなるプレポリマー(例えば、三量体、五量体)を使用することもできる。中でも、操作性や、他の硬化性樹脂への溶解性の観点から、三量体が好適である。

[0024] そのプレポリマーは、上記のシアネートエステル化合物のモノマーを、例えば鉱酸、ルイス酸等の酸類；ナトリウムアルコラート等、第三級アミン類

等の塩基；炭酸ナトリウム等の塩類等を触媒として重合させることによって得てもよい。

[0025] く（Ｂ）不飽和イミド化合物〉

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、（Ｂ）不飽和イミド化合物を含むことができる。（Ｂ）不飽和イミド化合物は、それ単独で硬化反応をするとともに、シアネートエステル化合物と反応して組成物を硬化することができる、不飽和イミド基を有する化合物である。本明細書において、（Ｂ）不飽和イミド化合物とは、不飽和イミド化合物とそのプレポリマーとを包含する。また、ここで、不飽和イミド基とは、重合性の不飽和結合を有するイミド基を意味する。

[0026] 上記不飽和イミド基を有する化合物としては、特に制限されないが、好ましくはマレイミド基又はナジイミド基を有する化合物である。

[0027] マレイミド基を有する化合物としては、特に制限されないが、ビスマレイミド化合物（ビスマレイミド樹脂）を挙げることができる。ビスマレイミド化合物としては、分子内に２個以上のマレイミド基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、ビスマレイミドとアルデヒド化合物との共縮合物等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を使用することができる。また、マレイミド基を有する化合物として、芳香環にマレイミドが結合している芳香族マレイミドを挙げることができ、特に２つの芳香環のそれぞれにマレイミド基が結合している芳香族ビスマレイミドを挙げることができる。

[0028] 上記ビスマレイミド化合物としては、例えば、４，４′－ジフェニルメタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－エチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－ヘキサメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－ｍ－フェニレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－ｐ－フェニレンビスマレイミド、２，２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン、ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕メタン、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン、Ｎ，Ｎ′－ｐ，ｐ′－ジフェニルジメチルシリルビスマレイミド、Ｎ，Ｎ′－４，４

’-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N’-メチレンビス（3-クロロ-p-フェニレン）ビスマレイミド、N, N’-4, 4’-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N’-4, 4’-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N, N’-ジメチレンシクロヘキサンのビスマレイミド、N, N’-m-キシレンビスマレイミド、N, N’-4, 4’-ジフェニルシクロヘキサンのビスマレイミド、N-フェニルマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド等が挙げられる。なかでも、上記アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシフェニルアルデヒド等が挙げられる。

[0029] 上記ナジイミド基を有する化合物としては、特に制限されないが、芳香族アミン化合物とノルボルネンジカルボン酸無水物とのイミド化反応による生成物が好ましく、ナジイミド化合物としては、分子内に2個以上のナジイミド基を有する化合物であれば特に限定されず、これらの1種又は2種以上を使用することができる。

[0030] 上記ナジイミド化合物としては、例えば、4, 4’-ジフェニルメタンビスナジイミド、N, N’-エチレンビスナジイミド、N, N’-ヘキサメチレンビスナジイミド、N, N’-m-フェニレンビスナジイミド、N, N’-p-フェニレンビスナジイミド、2, 2-ビス〔4-（4-ナジイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン、ビス〔4-（4-ナジイミドフェノキシ）フェニル〕メタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-（4-ナジイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン、N, N’-p, p’-ジフェニルジメチルシリルビスナジイミド、N, N’-4, 4’-ジフェニルエーテルビスナジイミド、N, N’-メチレンビス（3-クロロ-p-フェニレン）ビスナジイミド、N, N’-4, 4’-ジフェニルスルホンビスナジイミド、N, N’-4, 4’-ジシクロヘキシルメタンビスナジイミド、N, N’-ジメチレンシクロヘキサンのビスナジイミド、N, N’-m-キシレンビスナジイミド、N, N’-4, 4’-ジフェニルシクロヘキサンのビスナジイミド、N-フェニルナジイミド等が挙げられる。なかでも

、上記アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシフェニルアルデヒド等が挙げられる。

[0031] (B) 不飽和イミド化合物を、(A) シアネートエステル化合物 100 質量部に対して、10 質量部以上、20 質量部以上、50 質量部以上、100 質量部以上、150 質量部以上、又は 20 質量部以上の質量部で熱硬化性樹脂組成物中に含有させることができ、500 質量部以下、400 質量部以下、300 質量部以下、200 質量部以下、150 質量部以下、100 質量部以下、50 質量部以下、又は 30 質量部以下で熱硬化性樹脂組成物中に含有させることができる。例えば、(A) シアネートエステル化合物と (B) 不飽和イミド化合物とは、90 : 10 ~ 50 : 50 又は 80 : 20 ~ 60 : 40 の質量比で熱硬化性樹脂組成物に含まれていてもよい。

[0032] < (C) 環状カルボジイミド化合物 >

(C) 環状カルボジイミド化合物としては、特許文献 3 及び 4 に記載のような環状カルボジイミド化合物を用いることができる。

[0033] 例えば、(C) 環状カルボジイミド化合物は、8 個以上又は 10 個以上かつ 50 個以下、30 個以下、20 個以下又は 15 個以下の原子で構成された環状構造を少なくとも 1 つ含む化合物であって、2 価のカルボジイミド基 ($-N=C=N-$) がその環状構造の一部に含まれている化合物であることができる。この場合、環状構造は、2 つ以上あってもよく、またスピロ環式構造であってもよい。カルボジイミド基は、それらの環状構造のそれぞれに含まれていてもよく、1 つの環状部に 1 つのみが含まれていてもよい。(C) 環状カルボジイミド化合物は、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ことが好ましい。

[0034] 環状構造中の原子数とは、環状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 ~ 50 の範囲であれば、環状カルボジイミド化合物の安定性を一定程度維持することができるため、保管及び使用が比較的容易となる。反応性の

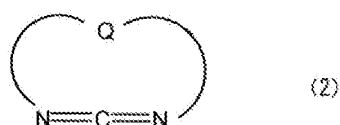
観点からは、環員数の上限値に関しては特に制限はないが、50以下の原子数の(C)環状カルボジイミド化合物は比較的合成が容易となる。かかる観点より環状構造中の原子数は、好ましくは10～30、より好ましくは10～20、特に好ましくは10～15の範囲が選択される。

[0035] (C)環状カルボジイミド化合物は、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つ若しくは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。

[0036] (C)環状カルボジイミド化合物の分子量は、好ましくは100～1,000である。このような範囲であれば、(C)環状カルボジイミド化合物について構造の安定性、揮発性等に問題が発生しにくく、かつ(C)環状カルボジイミド化合物を合成する際の収率が比較的良好になる。かかる観点より、より好ましくは100～750であり、さらに好ましくは250～750である。

[0037] 例えば、(C)環状カルボジイミド化合物は、下記一般式(2)で表される環状構造を有する化合物であってもよい：

[0038] [化10]



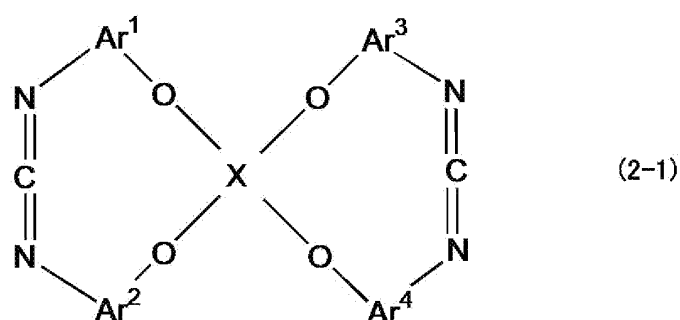
(式中、Qは、ヘテロ原子及び／又は置換基を含んでもよい、脂肪族基、脂環族基、芳香族基又はこれらの組み合わせである2～4価の結合基である)。

[0039] 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及びAr^bは、各々独立に、置換基を有していてもよい、単環

式又は縮合多環式の脂環式基、芳香族基、又は複素環基であってもよく、好ましくは置換基を有していてもよい、フェニレン基又はナフタレンージイル基である。この場合、置換基は、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、好ましくは炭素数1～6のアルキル基若しくはフェニル基である。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。

[0040] このような(C)環状カルボジイミド化合物としては、例えば、式(2-1)で表される化合物が挙げられる。

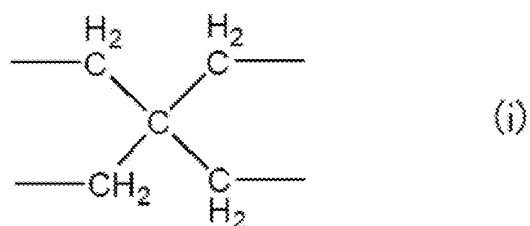
[化11]



[0041] 式中Xは、下記式(i)で表される4価の基である。式中Ar¹～Ar⁴は各々独立に、置換基を有していてもよい、2価の単環式若しくは縮合多環式の脂環式基、芳香族基、又は複素環基であってもよく、好ましくは置換基を有していてもよいオルトフェニレン基又は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Ar¹～Ar⁴が複素環式基の場合、その複素環式基は、O、N、S、及びPからなる群より選択されるヘテロ原子を含む。

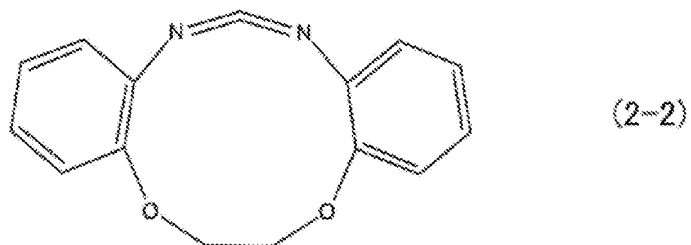
[0042]

[化12]

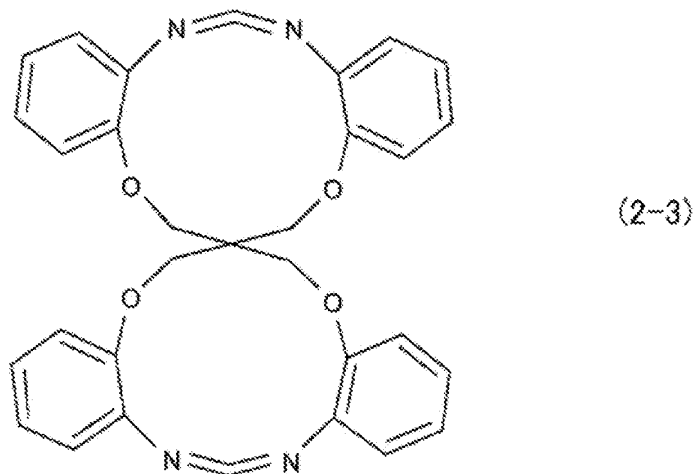


[0043] 好適に使用することができる（C）環状カルボジイミド化合物としては、下記式（2-2）又は（2-3）で表される化合物が例示される。

[0044] [化13]



[0045] [化14]



[0046] （C）環状カルボジイミド化合物を、（A）シアネートエステル化合物及び／又は（B）不飽和イミド化合物100質量部に対して、1質量部以上、3質量部以上、5質量部以上、10質量部以上、12質量部以上、又は15質量部以上の質量部で熱硬化性樹脂組成物中に含有させることができ、30

質量部以下、20質量部以下、15質量部以下、又は10質量部以下で熱硬化性樹脂組成物中に含有させることができる。

[0047] 〈その他〉

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、用途に応じて、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の他の熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を併用してもよい。そのような樹脂としては、特許文献2に記載の樹脂において併用可能な樹脂として開示されている樹脂を挙げることができる。一方で、本発明においては、極めて高い耐熱性を得るために、これらの他の樹脂を含有していない組成物も好ましい。例えば、本発明の熱硬化樹脂組成物は、(A)シアネートエステル化合物、(B)不飽和イミド化合物、及び(C)環状カルボジイミド化合物の合計を100質量部として、それ以外の樹脂成分の含有量が、50質量部以下、30質量部以下、20質量部以下、10質量部以下、5質量部以下、3質量部以下、1質量部以下、又は0.1質量部以下であってもよい。

[0048] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、加熱により硬化するが、硬化をさらに促進する目的で、公知の硬化触媒や硬化促進剤をさらに配合してもよい。

[0049] 本発明の熱硬化性樹脂組成物には、その最終用途の目的に応じて、組成物本来の特性が損なわれない範囲で、種々の添加物を配合することができる。これらの添加物としては、天然又は合成の樹脂類、無機又は有機の繊維質補強剤や充填材などであり、所望に応じて適宜組み合わせ使用される。また染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光増感剤、難燃剤、光沢剤、重合禁止剤、チキソ性付与剤等の各種添加剤が、所望に応じて適宜組み合わせ用いられる。

[0050] 《熱硬化性樹脂の硬化方法》

上記の熱硬化性樹脂組成物の硬化条件としては、樹脂組成物の構成比率、追加の硬化触媒や硬化促進剤の有無などによって変化するが、通常100～300℃の範囲で、適宜選択し、所定時間加熱処理することで、熱硬化物を得ることができる。この際の圧力設定は、特に制限はないが、一般的には、加圧することが好ましく、通常0.01～50MPa、好ましくは0.5～

15 MPaの範囲で適宜選択すればよい。

[0051] 《成形品》

本発明の成形品は、上記の熱硬化性樹脂組成物を硬化して得ることができ、板状又はシート状、三次元形状等の様々な形態となることができる。成形品を得る場合には、トランスファー成形、シート成形、コンプレッション成形、プレス成形等の周知の成形法を用いることができる。また、液体状の上記熱硬化性樹脂組成物を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリアケーター等でシート基材上に塗布して硬化させて、シート基材との積層体としてもよく、またシート基材から剥離させてシート状としてもよい。

なお、成形品の用途は、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート、プリント配線板の絶縁層、半導体パッケージ用材料等が挙げられる。

[0052] 《プリプレグ》

本発明のプリプレグは、強化繊維基材に上記の熱硬化性樹脂組成物が含浸されているものである。本発明のプリプレグは、極めて高い耐熱性と極めて高い長期耐熱性とを有するため、電子材料用途、航空・宇宙用途等の高い機能性が求められる分野において非常に有用である。本発明のプリプレグは、シアネートエステル化合物等を用いた熱硬化性樹脂組成物による従来のプリプレグと同様の構成及び製造方法とすることができる。

[0053] 強化繊維基材を構成する強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエステル繊維、セラミック繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、金属繊維、鈹物繊維、岩石繊維及びスラッグ繊維などを挙げることができる。これらの強化繊維の中でも、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましく、比強度、比弾性率が良好で軽量かつ高強度の繊維強化複合材料が得られる炭素繊維がより好ましく、炭素繊維の中でも、引張強度に優れるポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維が特に好ましい。

[0054] 強化繊維基材の形状は限定されないが、シート状物であることが加工性の点から好ましい。強化繊維シートとしては、例えば、多数本の強化繊維を一

方向に引き揃えたシート状物や、平織や綾織などの二方向織物、多軸織物、不織布、マット、ニット、組紐、強化繊維を抄紙した紙などを挙げることができる。強化繊維シートの厚さは、0.01～3mmが好ましく、0.1～1.5mmがより好ましい。また、強化繊維シートの目付は、70～400g/m²が好ましく、100～300g/m²がより好ましい。

[0055] プリプレグ中の熱硬化性樹脂組成物の含有量は、強化繊維基材と熱硬化性樹脂組成物との合計質量に対して20～60質量部が好ましく、30～50質量部がより好ましい。このような範囲であれば、繊維強化複合材料の内部にボイド等が発生するおそれが低く、かつ強化繊維の含有量が十分となるため、得られるプリプレグの強度を高めることができる。

[0056] プリプレグは、上記熱硬化性樹脂組成物を強化繊維基材内に含浸させることにより製造することができる。熱硬化性樹脂組成物を強化繊維基材内に含浸させる方法としては、公知の湿式法や乾式法を用いることができる。この中でも、乾式法であるホットメルト法を用いることが好ましい。

[0057] ホットメルト法は、上記熱硬化性樹脂組成物と積重した強化繊維基材とを加圧下で加熱することにより、上記熱硬化性樹脂組成物の粘度を低下させて強化繊維基材内に含浸させる。強化繊維基材がシート状物の場合、フィルム状に成形した上記樹脂組成物を強化繊維基材に積重することが好ましい。

[0058] 《繊維強化複合材料》

本発明の繊維強化複合材料は、上記のプリプレグを公知の手法により硬化させることによって得られる。本プリプレグを用いて繊維強化複合材料を作製する方法としては、従来公知の方法、例えば、マニュアルレイアップ、自動テープレイアップ（ATL）、自動繊維配置、真空バギング、オートクレーブ硬化、オートクレーブ以外の硬化、流体援用加工、圧力支援プロセス、マッチモールドプロセス、単純プレス硬化、プレスクレーブ硬化、又は連続バンドプレスを使用する方法が挙げられる。

[0059] このような繊維強化複合材料は、プリプレグに銅箔を積層し、硬化させて得られる銅張積層板であってもよく、その銅張積層板から作製されたプリン

ト配線板であってもよい。

[0060] 本発明を以下の実施例でさらに具体的に説明をするが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例

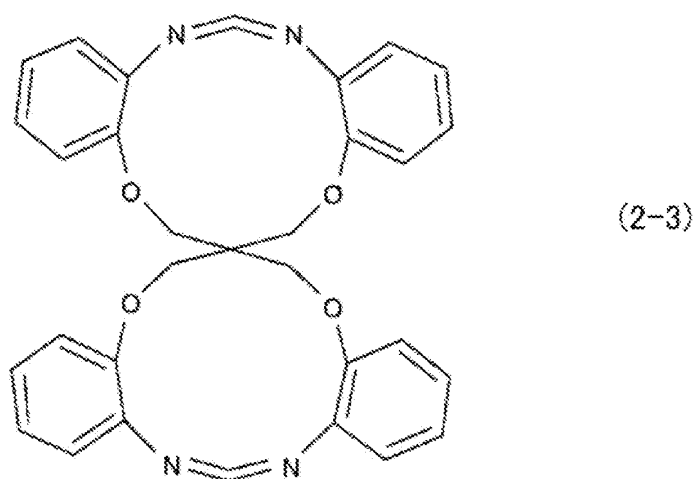
[0061] 実験 1 : (A) シアネートエステル化合物、(B) 不飽和イミド化合物、及び (C) 環状カルボジイミド化合物を含む組成物についての実験

《実施例 1 及び比較例 1 ～ 2》

〈製造例〉

(A) シアネートエステル化合物として代表的な化合物である、ビスフェノール A ジシアナート (以下、「BADCY」とする) ; (B) 不飽和イミド化合物として代表的な化合物である、4, 4'-フェニルメタンビスマレイミド (以下、「BMI」とする) ; 及び (C) 環状カルボジイミド化合物としては、下記式 (2-3) で表される化合物 (以下、「SX-1」とする) を用意した。また、(A) シアネートエステル化合物と (B) 不飽和イミド化合物との反応で用いられる硬化触媒として、ナフテン酸コバルト・ミネラルスピリット溶液 (6 w/v %, 以下「ナフテン酸Co」) を用意した。

[0062] [化15]



[0063] 上記の (A) シアネートエステル化合物 3.5 g を、30 ml スケールのスクリー管瓶に仕込み、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、取り出して、攪拌棒でよく攪拌した。この作業を繰り返し、(A)シアネートエステル化合物を溶融させた。さらに、上記の(B)不飽和イミド化合物1.5gを加え、同様の操作で溶解させた。最後に、上記の(C)環状カルボジイミド化合物又は上記硬化触媒を表1に記載した量で加えて、素早く混合し、均一な樹脂組成物を作製した。また、(C)環状カルボジイミド化合物及び硬化触媒を加えない(A)シアネートエステル化合物と(B)不飽和イミド化合物を含む組成物も作製した。これにより、実施例1及び比較例1～2の熱硬化性樹脂組成物を製造した。

[0064] 〈評価〉

これらの樹脂組成物を、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)を用いて、150℃で0.5時間、170℃で2時間、最後に240℃で硬化処理した。

[0065] 240℃での硬化時、0.5時間、1時間、2時間、4時間でサンプリングし、それぞれのT_g測定を行った。

[0066] T_g測定は、DSC(TAインストルメント社製、TA-2920)を使用し、作製した熱硬化性樹脂組成物を、第一サイクルにおいて、窒素気流下、20℃/分で320℃まで昇温し、ガラス転移温度(T_g)を測定した。

[0067] 〈結果〉

結果を表1にまとめる。

[0068] [表1]

表1

	(A) BADCY	(B) BMI	(C) SX-1	ナフテン酸Co	240℃で加熱した際のT _g の経時変化			
					0.5 h後	1.0 h後	2.0 h後	4.0 h後
実施例1	70	30	10	—	239	245	257	256
比較例1	70	30	—	—	未硬化	232	245	229
比較例2	70	30	—	0.1	207	225	240	232

[0069] 環状カルボジイミド化合物も硬化触媒も含まない比較例1では、硬化に必要な時間が遅い上に、4時間の加熱後にT_gが大きく低下していた。硬化触

媒を含む比較例2は、硬化に必要な時間は比較的短くはなっているが、最大のT_gが低く、かつ4時間の加熱後にT_gが低下していた。それに対して、環状カルボジイミド化合物を含む本発明の熱可塑性樹脂組成物は、240℃での加熱後0.5時間後には非常に高いT_gを有していながら、4時間加熱されたあとも高いT_gを維持していた。

[0070] 《実施例2及び比較例3》

〈製造例〉

(B) 不飽和イミド化合物としてビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタンを使用して上記の実験と同様の実験を行った。

[0071] すなわち、(A) シアネートエステル化合物(BADCY) 1.3gを、13.5mlスケールのガラスカップ(アズワン製(GC-24))に仕込み、定温乾燥器「ON-300S」(アズワン(株)製)で内温が160℃になるまで昇温し、取り出して、撹拌棒でよく撹拌した。この作業を繰り返し、シアネートエステル化合物を溶融させた。さらに、(C) 環状カルボジイミド化合物(SX-1) 0.13gを加え、同様の操作で溶解させた。最後に、上記の(B) 不飽和イミド化合物0.69gを加え、同様の操作で溶解させ、実施例2の均一な樹脂組成物を作製した。また、(C) 環状カルボジイミド化合物を加えない(A) シアネートエステル化合物と(B) 不飽和イミド化合物のみを含む比較例3の組成物も作製した。

[0072] 〈評価及び結果〉

これらの樹脂組成物を、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)を用いて、150℃で0.5時間、170℃で2時間、最後に240℃で硬化処理したところ、上記の実験と同様に、環状カルボジイミド化合物を含む実施例2の樹脂組成物で硬化促進が確認された。

[0073] 実験2：(A) シアネートエステル化合物及び(C) 環状カルボジイミド化合物を含む組成物についての実験

《実施例3及び比較例4》

〈製造例〉

(A) シアネートエステル化合物 (BADCY) 0.5 g を、13.5 ml スケールのガラスカップ (アズワン製 (GC-24)) に仕込み、定温乾燥器「ON-300S」(アズワン(株)製)で内温が160℃になるまで昇温し、取り出して、攪拌棒でよく攪拌した。この作業を繰り返し、(A) シアネートエステル化合物を溶融させた。さらに、(C) 環状カルボジイミド化合物 (SX-1) 0.1 g を加え、同様の操作で溶解させ、実施例3の樹脂組成物を作製した。また、(C) 環状カルボジイミド化合物を加えない (A) シアネートエステル化合物 (BADCY) のみの比較例4も準備した。

[0074] 〈評価及び結果〉

これらを、テフロンコートしたステンレス板の上に1 g セットし、定温乾燥器「ON-300S」(アズワン(株)製)を用いて、150℃で0.5時間、170℃で2時間で硬化処理したところ、環状カルボジイミド化合物を含む実施例3の樹脂組成物で硬化促進が確認された。

[0075] 実験3：(B) 不飽和イミド化合物及び(C) 環状カルボジイミド化合物を含む組成物についての実験

《実施例4及び比較例5》

〈製造例〉

(B) 不飽和イミド化合物 (BMI) 0.5 g を、13.5 ml スケールのガラスカップ (アズワン製 (GC-24)) に仕込み、定温乾燥器「ON-300S」(アズワン(株)製)で内温が160℃になるまで昇温し、取り出して、攪拌棒でよく攪拌した。この作業を繰り返し、(B) 不飽和イミド化合物を溶融させた。さらに、(C) 環状カルボジイミド化合物 (SX-1) 0.1 g を加え、同様の操作で溶解させた。また、(C) 環状カルボジイミド化合物を加えない (B) 不飽和イミド化合物 (BMI) のみの比較例5も準備した。

[0076] 〈評価及び結果〉

これらを、テフロンコートしたステンレス板の上に0.4 gセットし、定温乾燥器「ON-300S」（アズワン（株）製）を用いて、150℃で0.5時間、170℃で2時間で硬化処理したところ、環状カルボジイミド化合物を含む実施例4の樹脂組成物で硬化促進が確認された。

[0077] 実験4：成形品の試験

《実施例5及び比較例6》

〈樹脂板の作製〉

（A）シアネートエステル化合物（BADCY）50.96 gを、100 mlスケールの耐熱ビーカーに仕込み、定温乾燥器「ON-300S」（アズワン（株）製）で内温が210℃になるまで昇温し、取り出して、攪拌棒でよく攪拌した。この作業を繰り返し、（A）シアネートエステル化合物を溶解させた。次に、（C）環状カルボジイミド化合物（SX-1）を5.096 gを加え、同様の操作で溶解させた。

[0078] さらに、（B）不飽和イミド化合物（BMI）21.84 gを加え、同様の操作で溶解させた。得られた混合溶液を準備しておいた型に流し込み、真空乾燥器「AVO-250N」（アズワン（株）製）を用いて内温165℃、フルバキュームで10分間脱泡を行った。型は、厚み1 cmと厚み2 mmのシリコンゴムシート（アズワン（株）製）をカットして、外径14 cm×10 cm角、内径12 cm×8 cm角、高さ1.2 cmの樹脂板硬化用の型を作製し、底面に粘着バルフロンテープを張り付けたものを使用した。

[0079] 脱泡後、内温が170℃になるまで昇温させておいた定温乾燥器「ON-300S」（アズワン（株）製）に混合溶液を流し込んだ型を素早く投入し、170℃で2時間硬化させる。その後、一旦取り出し、定温乾燥器の内温が240℃になるまで昇温してから、型を再投入し、4時間硬化を行った。

[0080] 得られた樹脂板は、ダイヤモンドソー（LUXO社製）で切り出し、紙やすり（エスコ社製）#240、#1000、#2000を用いて各物性評価のサイズに合った試験片を調製した。また、曲げ試験用の試験片については、追加でアルミナ懸濁液（バイコウスキージャパン（株））による鏡面仕上げ

を行った。

[0081] また、(C) 環状カルボジイミド化合物を含まず、(A) シアネートエステル化合物と (B) 不飽和イミド化合物のみを含む組成物も作製した。但し、各成分を溶融混合する際の溶融温度は 210 から 180℃に変更した。

[0082] これにより、実施例 5 及び比較例 6 の熱硬化性樹脂組成物の樹脂試験片を製造した。

[0083] 〈評価〉

作製した試験片 (44 mm×12 mm×2 mm) を用いて、下記条件で DMA 測定を行い、チャートから E' および $\tan \delta$ を求めた。

- ・測定装置：TA インスツルメント社製「RSA-3」
- ・測定雰囲気：窒素
- ・昇温速度：5 K/min
- ・温度範囲：100℃～320℃ (比較例 3)、100℃～350℃ (実施例 2)

- ・振動周波数：10 Hz
- ・歪み：0.1% (設定値)
- ・ジオメトリ：3点曲げ (下部桁間 40 mm)
- ・試料幅 12 mm、試料厚 2 mm
- ・静荷重/動荷重比 = 1.1

[0084] 作製した試験片 (80 mm×10 mm×4 mm) を用いて、下記条件でテンシロン測定を行い、測定値から弾性率および破断伸度を求めた。

- ・測定装置：ORIENTEC 社製「RTC-1225A」
- ・ロードセル：ORIENTEC 社製「UR-1kN-D」
- ・測定規格：JIS K7171
- ・試験速度：2 mm/min
- ・ジオメトリ：3点曲げ
- ・支点間距離 L：L = 16 × h (64 mm)
- ・試料長さ：80 mm (3点平均)

- ・幅：10 mm（3点平均）
- ・厚み：4 mm = h（3点平均）
- ・試験温度：25℃

[0085] 作製した試験片（5 mm×5 mm×5 mm）を用いて、下記条件でTMA測定を行い、測定値から線膨張係数および寸法変化率を求めた。

- ・測定装置：TAインスツルメント社製「TMA Q400」
- ・測定モード：圧縮（マクロ膨張プローブ、直径：6.07 mm）
- ・荷重：0.05 N
- ・測定温度範囲：20℃～310℃
- ・昇温速度：5℃/min
- ・測定雰囲気：Heガス（50 ml/min）
- ・解析条件：線膨張係数は30℃～200℃（低温域）、200℃～300℃（高温域）、寸法変化率は30～300℃で解析を行い値を求めた。

[0086] 〈結果〉

結果は表2にまとめる。

[表2]

表2

	(C) SX-1	DMA		TMA			テンシロン	
		E'	tan δ	線膨張係数 [μm/(m・℃)]		寸法 変化率	弾性率	破断伸度
		[℃]	[℃]	低温域	高温域	[%]	[GPa]	[%]
実施例5	あり	255	287	50.7	101.7	1.88	3.79	5.15
比較例6	なし	219	270	55.8	123.3	2.18	3.73	5.14

[0087] (C) 環状カルボジイミド化合物を用いて硬化させた実施例5の成形品は、比較例6の成形品と比較して、同等以上の機械的特性を有していながら、高い耐熱性と寸法安定性を有していることがわかる。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、その優れた物性、作業性を利用して、種々の用途に利用されるものであり、例えば、プリプレグ、銅張積層板などの

プリント配線板用材料、構造材料、注型用樹脂などに好適に使用されるものである。