ビスマレイミドとは

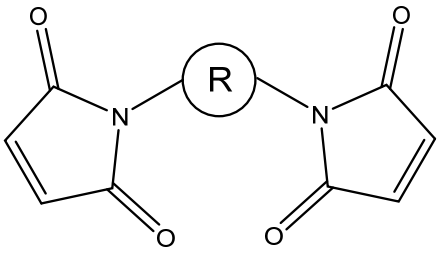
特徴

ビスマレイミドは、剛直な化学構造と高い反応性を特徴とした化合物です。モノマーとしての用途の他、各種ポリマーへの添加剤としての用途があり、比較的容易に強度（高弾性）と耐熱性（高Tg）を得ることができます。

またマレイミド基はラジカル反応や付加反応など、その多彩な反応性を応用することで新しい用途が見出されています。

更にビスマレイミドは、２つのマレイミド基に挟まれた化学構造をコントロールすることで、特性を変化させることができます。

ビスマレイミドの一般構造式



近年、ビスマレイミドの用途拡大を受け、製品のラインナップを拡充しました。

今回ご紹介するビスマレイミドは、いずれも芳香環を持たない淡色のビスマレイミド化合物となっており、従来の芳香族ビスマレイミド化合物では難しかった光硬化用途にも適応できます。

また溶剤への溶解性が高く、融点も低いことからハンドリング性のよいモノマーとして利用しやすくなりました。

ACTOCURE IPBM：脂環式タイプ

淡色であり、芳香族タイプより低融点、ＵＶ透過性も高い。

2MPBM（開発品）：脂肪族タイプ

高溶解性、淡色、低融点であり、モノマーとして使用しやすい。

ご連絡先

川 口 化 学 工 業 株 式 会 社

市 場 開 発 部　〒１０１－００４７　東京都千代田区内神田２－８－４（山田ビル）

TEL ０３－３２５４－８４８１　　FAX ０３－３２５４－８４９７

E-mail　develop@kawachem.co.jp

PIDBM （高溶解性ビスマレイミド）

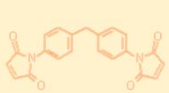
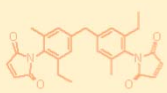
(Low molecular weight, high solubility, Aromatic Bismaleimide)

溶剤に対して驚異的な溶解性を示すビスマレイミド化合物です。
一般的に用いられる有機溶剤に50wt%以上の溶解性を示します。
川口化学の新しい開発品です。
皆様のご連絡をお待ちしています。

各種溶媒に対する溶解性のめやす

MEK	Acetone	Cyclohexanone	MIBK	Ethyl acetate	toluene
Excellent	Excellent	Good	Very good	Very good	Very good
THF	Acetonitrile	DMF	PGMEA	Diglyme	
Good	Very good	Very good	Very good	good	

参考（その他のビスマレイミド化合物の溶解性のめやす）

溶解度（wt%）25℃	**2MPBM**	IPBM (脂環式ビスマレイミド)	CBM (脂環式ビスマレイミド)		
Acetone	**Average**	Average	Average	Poor	Average
MEK	**Average**	Average	Average	Poor	Average

誠に恐れ入りますが、各薬品の詳細につきましては、巻頭にあります弊社担当部署へお問い合わせ頂きます様、宜しくお願いいたします。

資料内容のご案内

熱硬化

耐熱CFRP用途

DABPA+市販BMI

↑

2MPBM　　ワニスの粘度を抑え、無溶剤で使用できます。

（4ページへお進み下さい）

CFRPとゴムの接合

CFRPとフッ素ゴムの直接接合

（8ページへお進み下さい）

高Ｔg半導体封止材用途

DABPA樹脂

Epoxy / Phenol樹脂

→　Tg 100℃ up!

（9ページへお進み下さい）

光硬化

アクリレート改質用モノマー

アクリレートモノマー

↑

2MPBM　　Tg , Td , TB up!

（12ページへお進み下さい）

クリーンな光硬化樹脂

溶剤レス、開始剤レス、副生成物レスの樹脂

（13ページへお進み下さい）

CFRP用途における2MPBMの効果

熱硬化

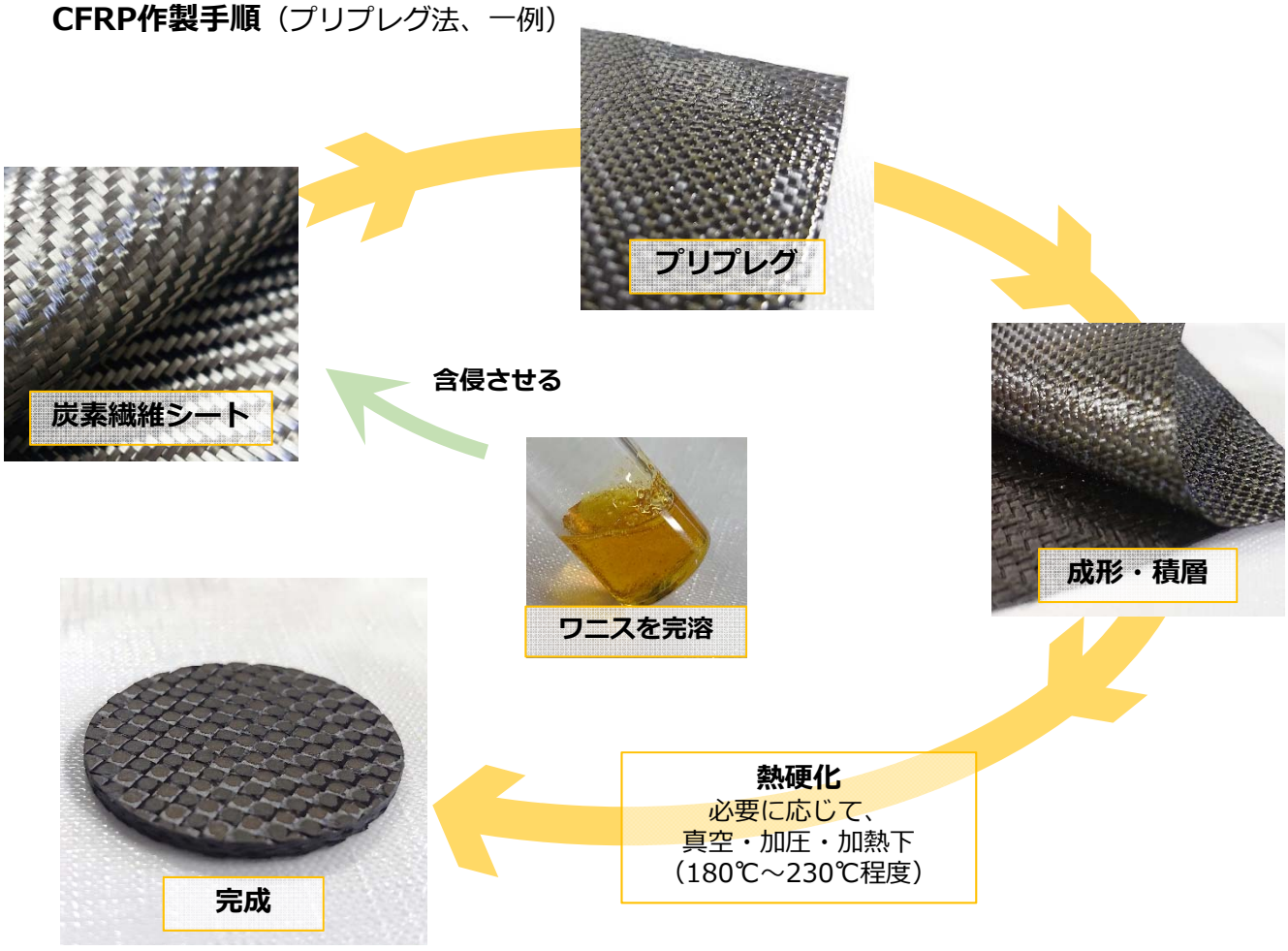
特徴

炭素繊維を用いたハイブリッド材料である炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は軽量かつ高強度であることから、金属の代替材料として注目され、各産業分野において広く普及しました。

特に耐熱性樹脂をマトリックス樹脂として用いたCFRPは、宇宙産業や航空機産業など、強度と耐熱性が求められる用途に使用されています。

ビスマレイミドはこの様な用途に適応することができますが、CFRPの作製法の一つであるプリプレグ法を例にご紹介します。

CFRP作製手順（プリプレグ法、一例）



樹脂成分（ワニス）：ビスフェノール系、エポキシ系など

→　より高耐熱性のビスマレイミドを添加することでより高耐熱性に（Tgの増大）

一般的なBPA/ビスマレイミドワニスに対する2MPBMの添加メリット

CFRPのガラス転移点を向上させるには、ビスマレイミドの含有量を上げる必要があります。しかし従来のビスマレイミドは、ビスフェノールA（BPA）等のモノマーに対し、溶解性に乏しいといった欠点がありました。

例えば従来のビスマレイミドを過度に溶解させた場合、ビスマレイミドの結晶化（再析出）や樹脂の高粘度化等が起こり、プリプレグ作成時のハンドリング性を著しく損なうおそれがあります。

従って樹脂作成時に溶剤を使用することもありますが、厳密な溶剤除去の工程が発生し、更に安全衛生上の面からも無溶媒化の要求が高まっています。

低粘度化

目的

①繊維への含侵をしやすくする

②プリプレグの成形性向上、柔軟性付与

③硬化時速やかに余分なワニスを排出する

方法　ビスマレイミド成分の粘度を低減　→　**2MPBMの添加**

ビスフェノール成分の粘度を低減

→　BPAをより低粘度のジアリルタイプ（DABPA）にする

高溶解性

目的

①**結晶化の抑制**

→ ビスマレイミドの結晶化によりプリプレグ同士の密着性が低下

これにより硬化後の層間剥離が起きやすくなる。

②**ワニスの無溶剤化**

溶媒を使用しないことによる揮発工程の簡略化、硬化後のボイド防止

方法　ビスマレイミドの一部を**2MPBMに置き換え**　→　溶解性が向上

2MPBMによる一部置き換えにより、高Tgと耐結晶性の両立が可能に

試験配合と物性

(wt%)	Replace	Control 1	Control 2
DABPA	40	50	70
市販BMI	35	50	30
2MPBM	25	–	–
作業性	○	×	○
再結晶性	○	×	○
Tg	○	○	×
耐熱性	○	○	○
耐湿性	○	○	○
引張試験	○	×	○

硬化条件

（１次硬化）180℃×1.5時間

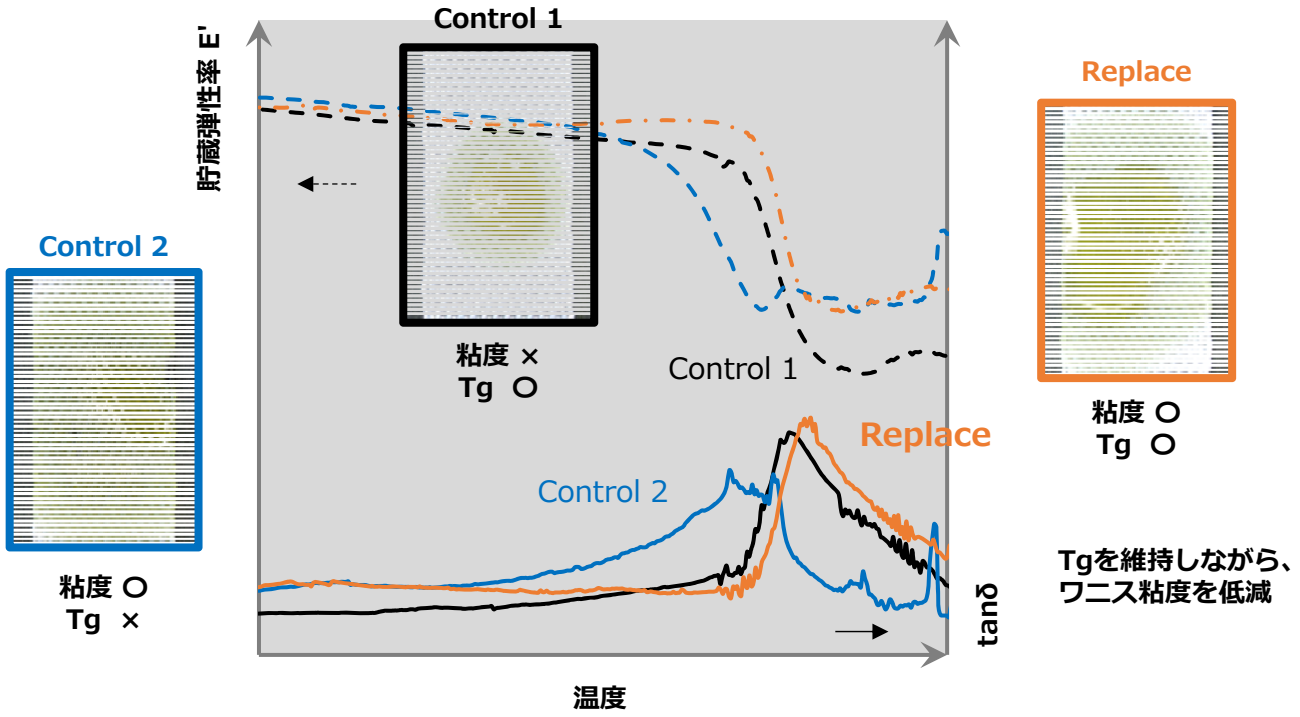
（２次硬化）200℃×2＋220℃×2＋230℃×6時間

（写真）ワニス粘度の確認

ガラス繊維シート状にワニスを乗せ、
80℃×30分静置後、室温で１時間放冷。

ワニスの広がりを見ることで、繊維シートに対するワニスの含侵しやすさを評価。

ガラス転移温度　DMA測定, 3℃/min, 3点曲げモード（炭素繊維なし）



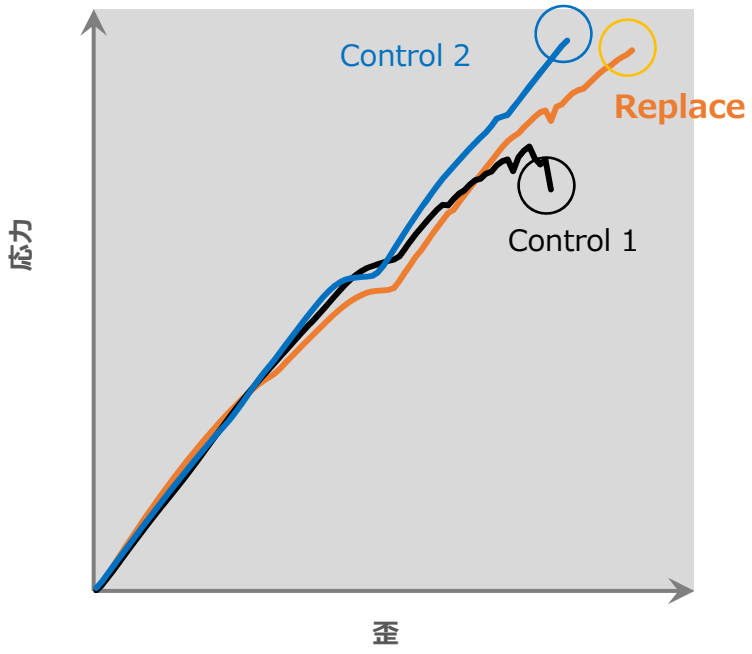
試験配合と物性

(wt%)	Replace	Control 1	Control 2
DABPA	40	50	70
市販BMI	35	50	30
2MPBM	25	–	–

硬化条件

硬化温度：前頁

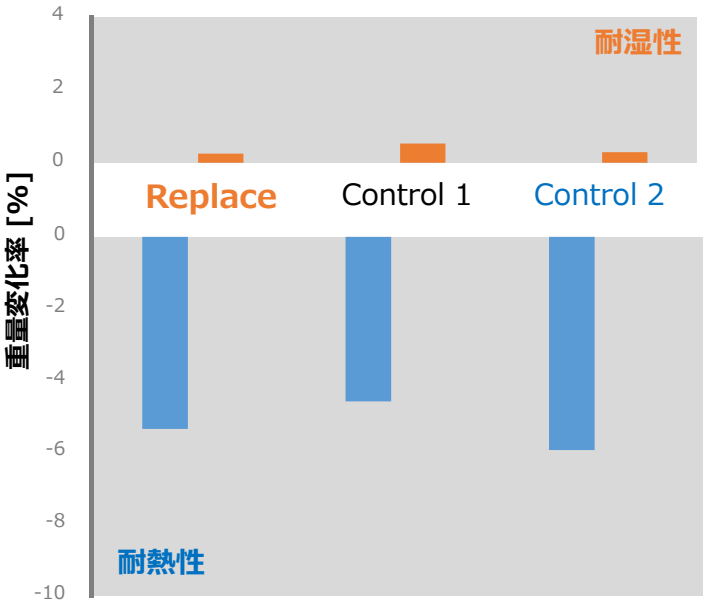
炭素繊維シート：
トレカクロス（東レ株式会社製）
①CO6151B, ②CO6347B, ③CO6633B



引張試験
1mm/min，ゴム試験用３号ダンベル
（CFRP ①+②+① 3プライ）

粘度が高すぎると、物性にも影響

→ ボイドなどの不良が起きやすくなり、物性の低下に繋がりやすくなる



耐熱性（230℃×672hr）
耐湿性（40℃×80%×672hr）
（CFRP ③×3プライ）

耐熱、耐水性では同等の性能

CFRP/FKMの加硫接着

熱硬化

特徴

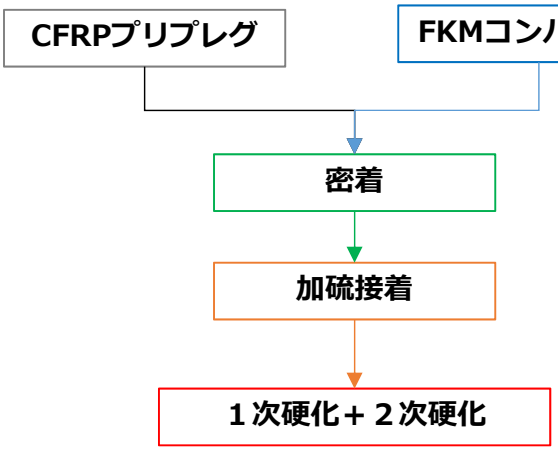
高耐熱性CFRPとエラストマーを接合させる場合に選択される材料としては、フッ素エラストマー（FKM）が最も適切であると考えます（FKM耐熱温度200℃以上）。

これらの比較的容易な接合方法についてご紹介します。

FRP側からは緩衝性、絶縁性、シール性、制振性などを付与。

FKM側からは既存の金属や繊維等に代わる補強性を付与。

試験のフローチャート



硬化条件

（加硫接着）160℃×15分（型でプレス）

（１次硬化）180℃×90分

（２次硬化）200℃×2＋220℃×2
＋230℃×6時間

（プリプレグ調製法は前項と同様です）

（FKMコンパウンド）

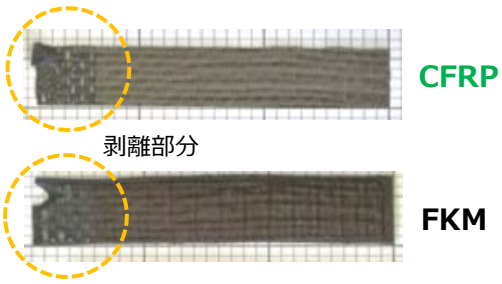
FKM*)	100phr
MTカーボンブラック	20phr
PH25B	3.75phr
トリアリルイソシアヌレート	4phr

*) G-902（ダイキン工業株式会社製）

接着後の試験片

接着部分

90°剥離



(wt%)	Replace	Control 1	Control 2
DABPA	40	50	70
市販BMI	35	50	30
2MPBM	25	–	–
接着性	○	○	○
接着位置のずれ	○	△	△

FKM側の破壊による剥離

→ **FKM物性以上の接着強度**

ワニス粘度が高すぎても低すぎても良くない

→ 硬化時にFKMとプリプレグの接着位置のずれが生じる

半導体封止材料用途における2MPBMの効果

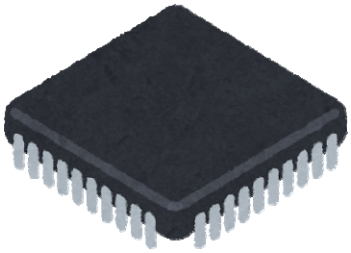
熱硬化

特徴

半導体基板には、半導体素子を保護するために封止材として主にシリカを高充填させた熱硬化性樹脂を用います。

熱硬化性樹脂にはエポキシ系を用いることが多いものの、一般に150℃以下のTgが多く、それ以上のTgを有する樹脂が求められています。

そこでTgアップに効果のある2MPBMを、封止材用コンパウンドに組み込むことが可能か検討を行った例をご紹介します。



半導体封止材料の課題の例

〇 耐熱性　次世代パワーデバイスや車載デバイス用半導体は、高電流・高電圧下で使用され、高温になることから優れた耐熱性が求められる

→ **2MPBMを添加することにより、Tgアップ**

（一般的なビスマレイミド類と比較し、低融点・低粘度のため、作業性への影響が小さくて済みます）

・ジアリルビスフェノールA（ラジカル反応）

・エポキシ／フェノール（cat. イミダゾール）（アニオン反応）

に対してTgを向上させる効果を確認しました。

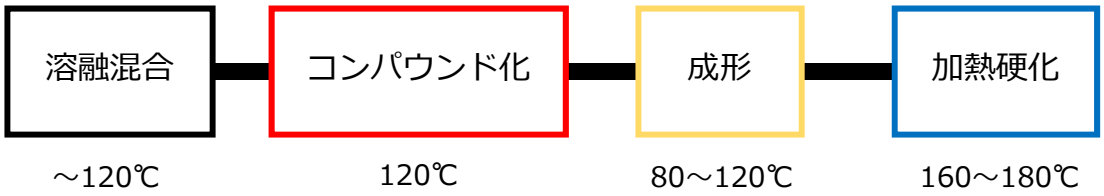
〇 密着性　封止材と半導体基板の密着性が悪いと、剥離しやすくなり、クラックが生じやすくなる

→ **トリアジンチオール類によって向上**

（別資料「トリアジンチオール類資料」にてご紹介）

〇 難燃性、耐湿性、電気絶縁性など

作製方法（例）



ジアリルビスフェノールA／2MPBMの封止材用途への応用

ベースポリマー：ジアリルビスフェノールA

硬化条件
（１次硬化）160℃×60分
（２次硬化）180℃×120分

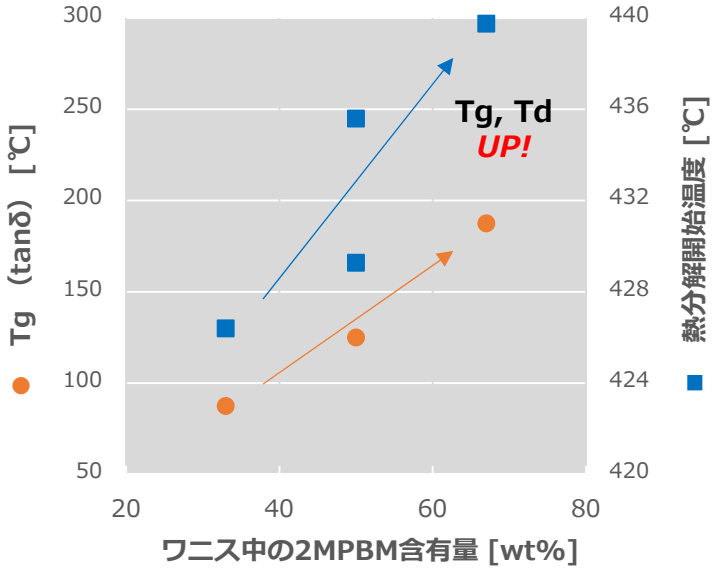
配合（phr）

ワニス 100, 粉砕シリカ 400, シランカップリング剤 20, カルナバワックス 4, カーボンブラック 2, 重合防止剤 1, DCP 2

物理物性への影響

● **ガラス転移温度の上昇**

DMA
昇温 2℃/min, 1Hz
N_2雰囲気下
３点曲げモード
短冊状試験片

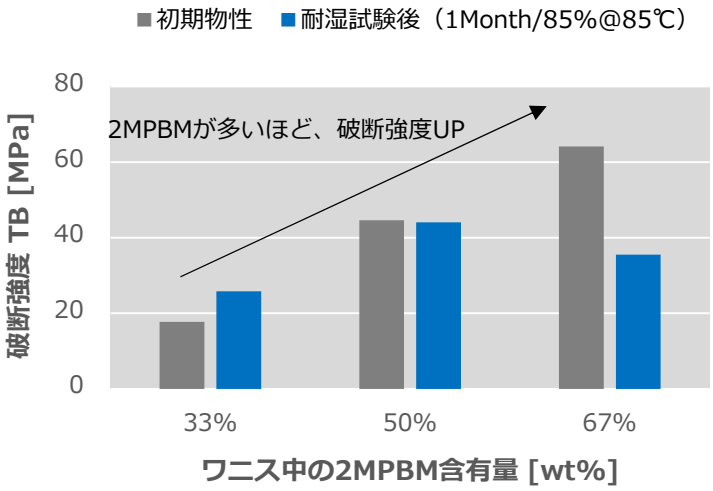


■ **熱分解温度の向上**

TG/DTA
昇温 5℃/min, 1Hz
Air雰囲気下
封止材配合

力学物性への影響

ストログラフ、引張試験（1mm/min）, 樹脂用縮尺試験片



破断強度の向上

（ビスマレイミドの特性上、耐湿性は若干劣ります）

一般的な封止配合に対する2MPBMの応用

ベースポリマー：ビスフェノールF型エポキシ（EPICLON 830　DIC株式会社製）
硬化剤：フェノール樹脂（SHONOL BRG-555　アイカ工業株式会社製）

硬化条件
（１次硬化）160℃×60分
（２次硬化）180℃×120分

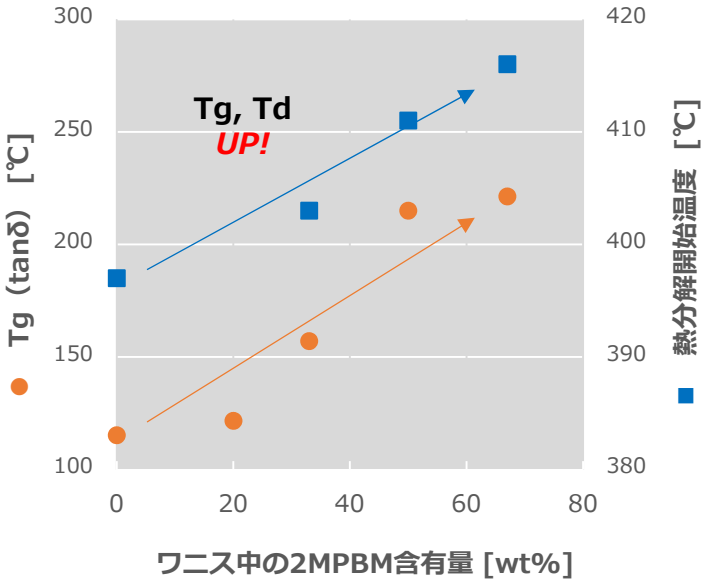
配合（phr）

ワニス 100, 粉砕シリカ 400, シランカップリング剤 20, カルナバワックス 4, カーボンブラック 2, 重合防止剤 1, 2E4MZ 0.5

物理物性への影響

● **ガラス転移温度の上昇**

DMA
昇温 2℃/min, 1Hz
N_2雰囲気下
３点曲げモード
短冊状試験片

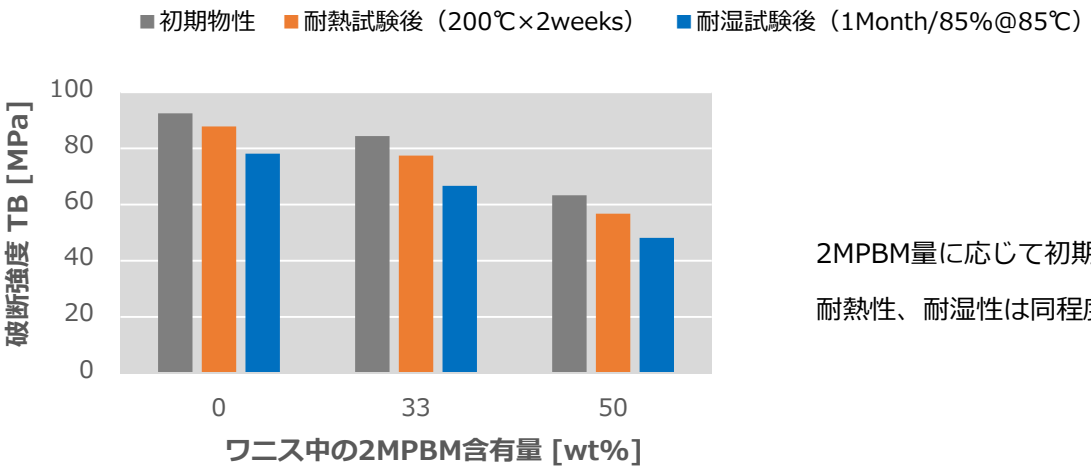


■ **熱分解温度の向上**

TG/DTA
昇温 5℃/min, 1Hz
Air雰囲気下
封止材配合

力学物性への影響

ストログラフ、引張試験（1mm/min）, 樹脂用縮尺試験片



2MPBM量に応じて初期物性は低下
耐熱性、耐湿性は同程度の低下

アクリレートモノマーへの改質剤としての効果 光硬化

特徴

光硬化モノマーとしてアクリレートモノマーは種類も多く、塗料や接着剤をはじめ電子材料等にも幅広く利用されています。

しかし酸素阻害性や硬化後の収縮など、解決すべき課題も残されています。

一方でビスマレイミドのラジカル反応は、酸素雰囲気下でも進行します。従ってアクリレート重合系に一定以上のビスマレイミドを添加することで、酸素阻害を防止することができます。

また、樹脂の力学物性の向上やガラス転移温度を上昇させるといった改質効果も期待できます。

ポイントとしては、開発されたビスマレイミドはUVを透過すると言うことです。

	IPBM+2MPBM 15%	Control
表面硬化性 （酸素阻害性）	○ （タックフリー）	×
Td（-5%） TG/DTA	+15℃	–
Tg（tanδ） DMA	+21℃	–
TB 引張試験	+50%	–

Control：市販アクリレートモノマー混合物を光硬化

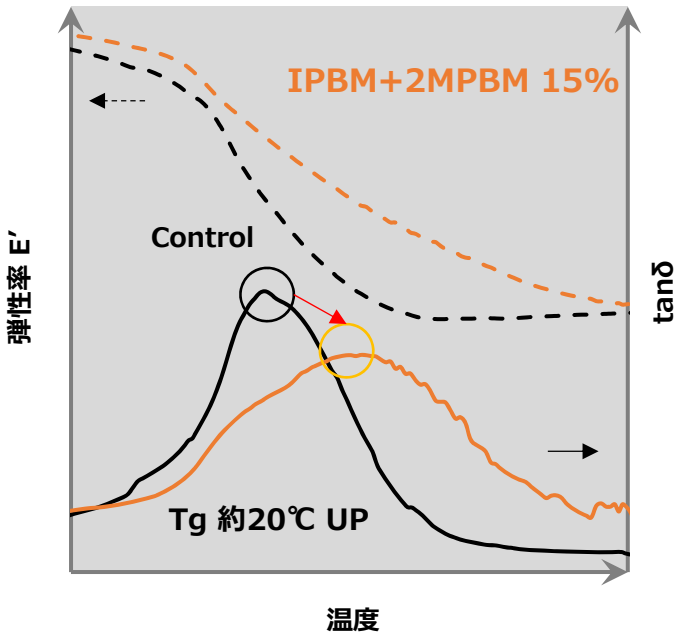
IPBM+2MPBM 15%：（1:1混合物）を上記アクリレートに15%添加、加熱完溶後に冷却したものを光硬化

（サンプル作製条件）

1 次硬化(LED UV 30sec)+ 2 次硬化(積算光量500kJ)

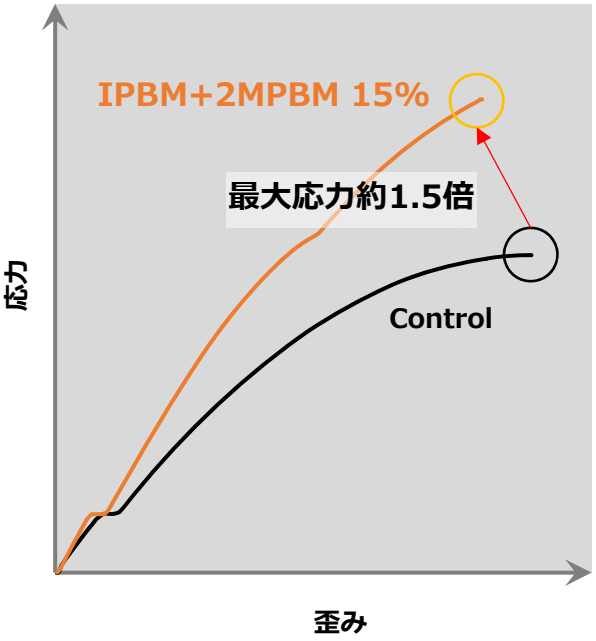
ガラス転移温度の上昇

DMA（3℃/min），短冊状試験片



引張強度の向上

ストログラフ（1mm/min），樹脂用縮尺試験片



エン－チオール反応を利用した光硬化

光硬化

特徴

エン－チオール反応を利用した光硬化系のご紹介をします。

エンチオール反応は開始剤などを必要とせず、またアウトガスの発生もないクリーンな反応系です。

IPBMは脂環式タイプのビスマレイミドですので、従来の芳香族ビスマレイミドよりもUV透過性が高く、比較的厚みのある光硬化樹脂を得ることができます。

一方、三官能チオールとしては、弊社の柔軟性に優れたチオエーテルタイプ（ACTOCURE SS32）を用いました。

チオエーテルタイプはエステルタイプよりも耐加水分解性があり、耐水性の改善が期待できます。

また、反応性可塑剤としてポリサルファイドポリマーを使用することで、光硬化樹脂の柔軟性を更に向上させることができます。

エンチオール反応

＊）構造式は一般式

ビスマレイミド（**IPBM**）

三官能チオール（**SS32**）

3次元共重合体
（ビスマレイミド－三官能チオール樹脂）

ビスマレイミドの構造による違い

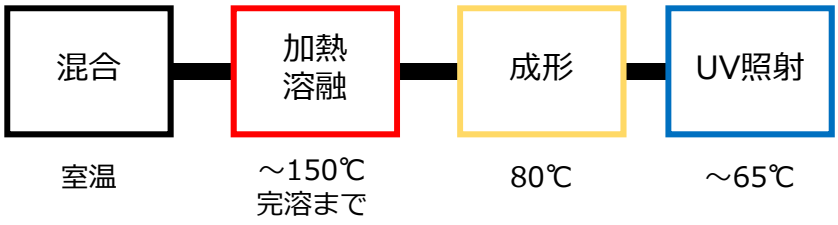
ビスマレイミド	**IPBM**	芳香族BMI[1)]
厚膜化	**可**	**表面のみ**
透明性	○	×
ゲル化時間（150℃）	30分程度	10分未満
色調	薄黄色	橙色

可塑剤と添加量

可塑剤	**TPP[2)]**	**ポリサルファイドポリマー[3)]**	
添加量	20phr	三官能チオールを25%置換	三官能チオールを50%置換
硬化速度	○	△	×
耐熱性	○	△	△
耐水性	△	○	○

1）4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド，2）トリフェニルホスフィン，3）チオコール　LP-3（分子量 1,000，東レ・ファインケミカル株式会社製）

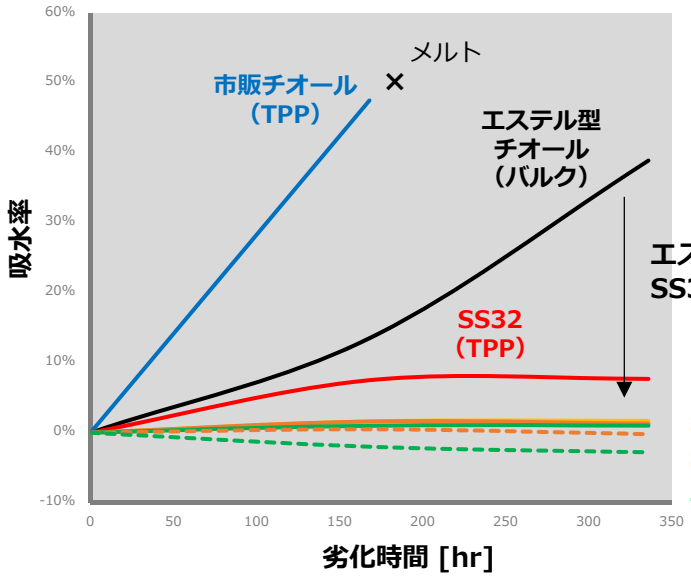
成形方法（例）



成形・硬化条件

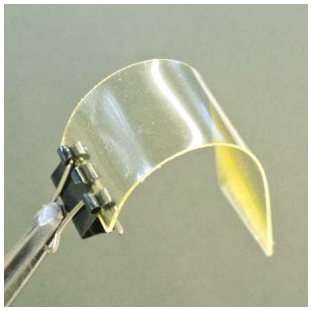
官能基ベースで１：１で配合
成形：ＰＰ板型へ注入
ランプ：キセノン
照射強度：65W/m^3
照射時間：2～12時間

耐水性（チオールの種類、可塑剤の種類）

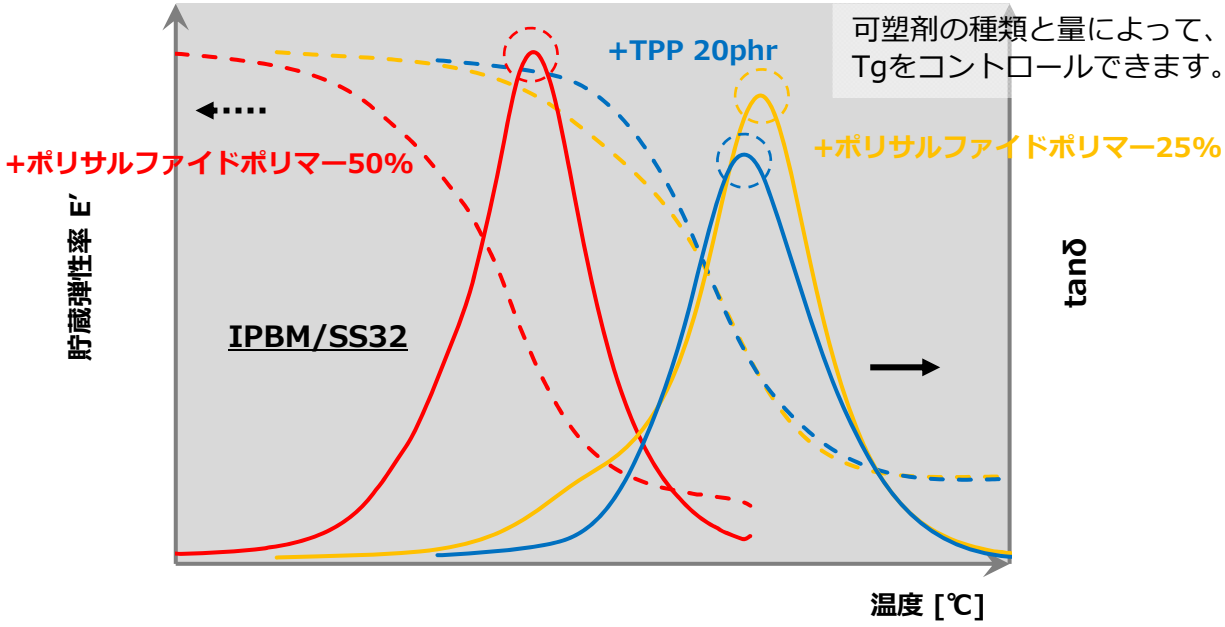


エステル型と比べ、SS32は耐水性が向上

SS32（バルク）
SS32
エステル型チオール
（ポリサルファイドポリマー25%,50%）



⬆ 可塑剤添加により
柔軟性を付与できる

動的粘弾性測定（可塑剤の種類、添加量）

昇温 2℃/min, 1Hz,　N_2雰囲気下、引張モード