(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-507854
(P2025-507854A)
(43)公表日　令和7年3月21日(2025.3.21)

(51)国際特許分類			FI		テーマコード（参考）
C08G	*61/02*	*(2006.01)*	C08G	61/02	4J002
C08L	*65/00*	*(2006.01)*	C08L	65/00	4J032
C08L	*71/12*	*(2006.01)*	C08L	71/12	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全59頁）

(21)出願番号　特願2024-551977(P2024-551977)
(86)(22)出願日　令和5年2月28日(2023.2.28)
(85)翻訳文提出日　令和6年10月28日(2024.10.28)
(86)国際出願番号　PCT/IB2023/051868
(87)国際公開番号　WO2023/166424
(87)国際公開日　令和5年9月7日(2023.9.7)
(31)優先権主張番号　22159411.2
(32)優先日　令和4年3月1日(2022.3.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　521198963
エスエイチピーピー グローバル テクノロジーズ ベスローテン フェンノートシャップ
オランダ国 ４６１２ ピーエックス ベルゲン オプ ゾーム プラスティクスラーン １
(74)代理人　110001210
弁理士法人ＹＫＩ国際特許事務所
(72)発明者　ターキン－タス アイレム
アメリカ合衆国 ニューヨーク セルカーク ノリル アベニュー １
(72)発明者　シスタ プラカシュ
アメリカ合衆国 インディアナ マウントバーノン レクサン レーン １
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ジシクロペンタジエンから誘導した共重合体

(57)【要約】
ジシクロペンタジエンからそれぞれ誘導した、繰返し単位および末端単位を含む共重合体。

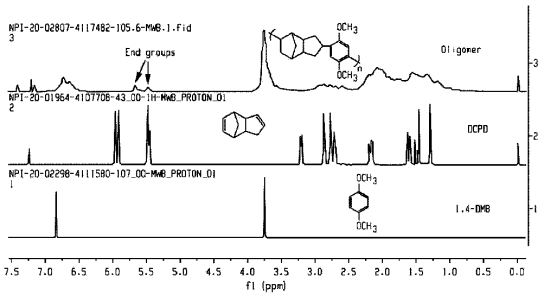
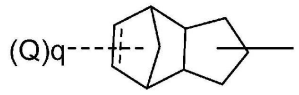
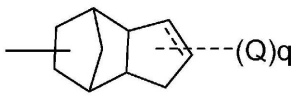


Fig. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ジシクロペンタジエンからそれぞれ誘導した、繰返し単位および末端単位を含むことを特徴とする共重合体。
【請求項２】
第１モノマ、第２モノマ、および末端単位モノマから誘導した共重合体であって、前記第１モノマおよび末端単位モノマがそれぞれジシクロペンタジエンであることを特徴とする共重合体。
【請求項３】
請求項１または請求項２に記載の共重合体であって、前記末端単位が、構造式Ｅ－１、構造式Ｅ－２、またはこれらの組み合わせで示されるものを含み、
【化１】



構造式Ｅ－１、
【化２】

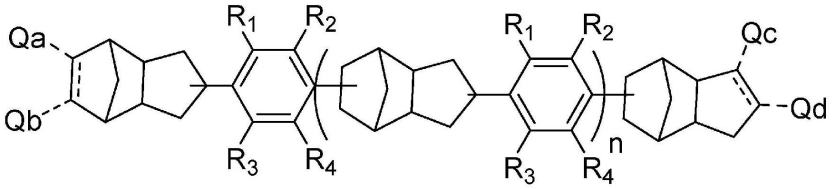


構造式Ｅ－２
式中、
【化３】

は、単結合または二重結合である結合を示し、
出現した１つの
【化４】

が単結合であるならばｑは２であり、
出現毎のＱは、単結合、水素、または末端官能基を含み、
出現した両方のＱがそれぞれ単結合であるならば、Ｑは連結してエポキシド環またはアジリジン環を形成している
ことを特徴とする共重合体。
【請求項４】
請求項１または請求項２に記載の共重合体であって、前記末端単位が、必要に応じて、エポキシド環もしくはアジリジン環と縮合しており、または、必要に応じて、少なくとも１つの末端官能基で置換されていることを特徴とする共重合体。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項に記載の共重合体であって、前記共重合体が構造式Ａ１で示される構造を含み、

【化５】



構造式Ａ１

式中、

出現毎のＲ１からＲ４は独立して、水素、Ｃ１～Ｃ１２ヒドロカルビル、またはＣ１～Ｃ１２ヒドロカルビルオキシを含み、

ｎは少なくとも１から１００であり、

【化６】

は、単結合または二重結合である結合を示し、

出現した１つの

【化７】

が単結合であるならば、ＱａおよびＱｂまたはＱｃおよびＱｄが存在し、

出現毎の

【化８】

が単結合であるならば、ＱａからＱｄが存在し、

ＱａからＱｄはそれぞれ独立して、単結合、水素、または末端官能基を含み、

ＱａおよびＱｂがそれぞれ単結合であるならば、ＱａとＱｂは連結してエポキシド環またはアジリジン環を形成し、

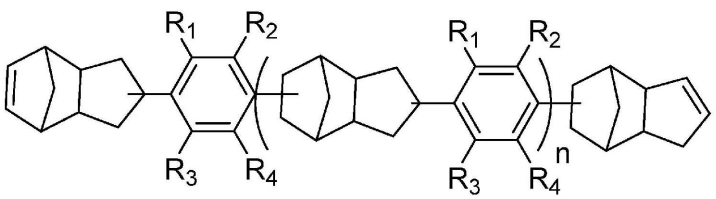
ＱｃおよびＱｄがそれぞれ単結合であるならば、ＱｃとＱｄは連結してエポキシド環またはアジリジン環を形成している

ことを特徴とする共重合体。

【請求項６】

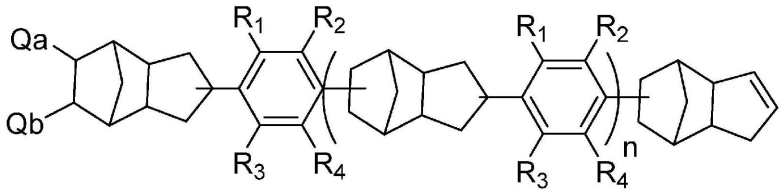
請求項５に記載の共重合体であって、構造式Ａ１で示される前記共重合体が構造式Ａ１－１からＡ１－９で示されるものを含み、

【化９】



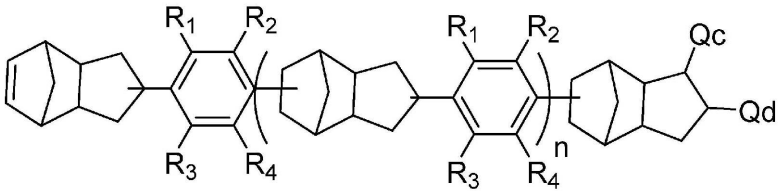
構造式Ａ１－１、

【化１０】



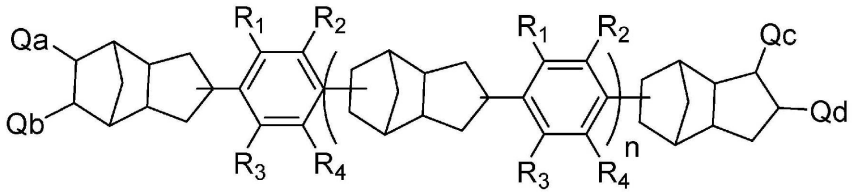
構造式Ａ１－２、

【化１１】



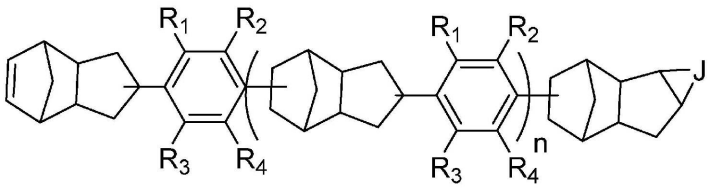
構造式Ａ１－３、

【化１２】



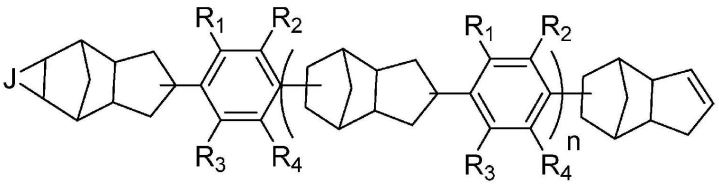
構造式Ａ１－４、

【化１３】



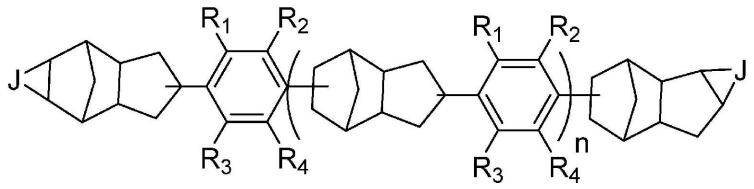
構造式Ａ１－５、

【化１４】



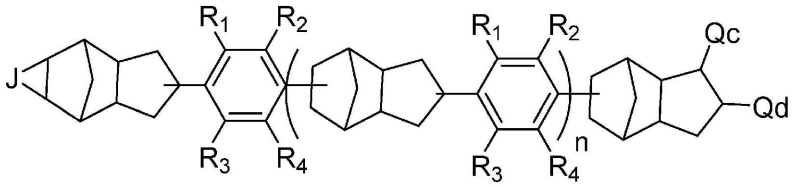
構造式Ａ１－６、

【化１５】



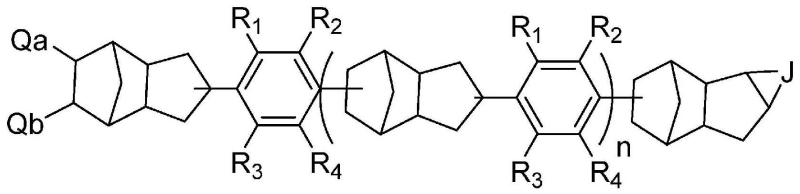
構造式Ａ１－７、

【化１６】



構造式Ａ１－８、

【化１７】



構造式Ａ１－９、

式中、ＪはＯまたはＮであることを特徴とする共重合体。

【請求項７】

請求項６に記載の共重合体であって、構造式Ａ１－２からＡ１－９で示される前記共重合体が、構造式Ａ１－１で示されるものからそれぞれ誘導されることを特徴とする共重合体。

【請求項８】

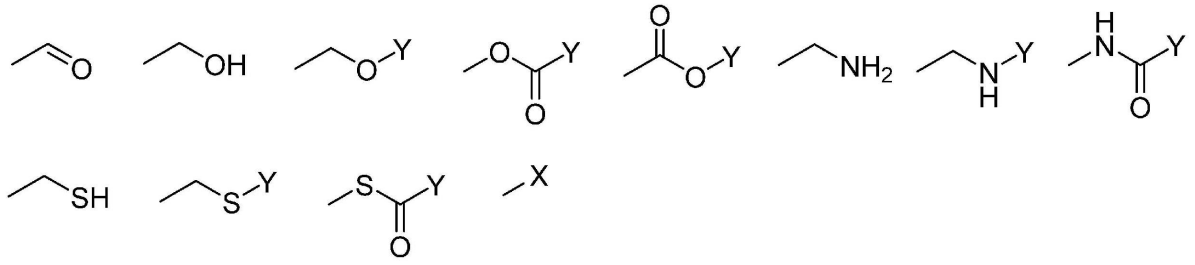
請求項１～７のいずれか１項に記載の共重合体であって、前記末端官能基が、ビニルベンゼンエーテル末端官能基、メタクリラート末端官能基、アクリラート末端官能基、エポキシ末端官能基、ヒドロキシル末端官能基、シアナートエステル末端官能基、アミン末端官能基、マレイミド末端官能基、アリル末端官能基、スチレン末端官能基、活性化エステル末端官能基、または無水物末端官能基を含むことを特徴とする共重合体。

【請求項９】

請求項１～８のいずれか１項に記載の共重合体であって、

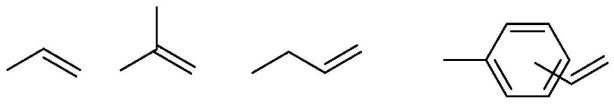
前記末端官能基が次の構造のものを含み、

【化１８】



式中、Ｘはハロゲンであり、出現毎のＹは独立して次の構造のものを含む

【化１９】

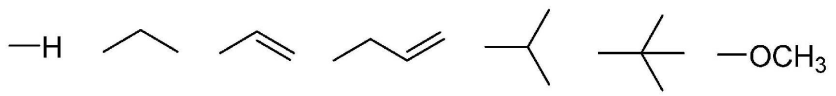


ことを特徴とする共重合体。

【請求項１０】

請求項１～９のいずれか１項に記載の共重合体であって、出現毎のＲ$_1$からＲ$_4$が独立して次の構造のものを含む

【化２０】



ことを特徴とする共重合体。

【請求項１１】

請求項５～７のいずれか１項に記載の共重合体を製造する方法であって、前記製造法が、構造式Ａ１のジシクロペンタジエンの二重結合を試薬と反応させて、構造式Ａ１－２から構造式Ａ１－９で示される少なくとも１つの共重合体への合成前駆物質、または、構造式Ａ１－２から構造式Ａ１－９で示される少なくとも１つの共重合体を生成する工程を含むことを特徴とする製造法。

【請求項１２】

請求項１１に記載の、共重合体を製造する方法であって、前記製造法が更に、構造式Ａ１で示される共重合体を調製する工程を含み、前記製造法が、ジシクロペンタジエンを、Ｒ$_1$からＲ$_4$で置換されたベンゼンモノマと反応させる工程を含むことを特徴とする製造法。

【請求項１３】

請求項１～１２のいずれか１項に記載の共重合体を含むことを特徴とする、硬化可能な熱硬化性組成物。

【請求項１４】

請求項１３に記載の硬化可能な熱硬化性組成物であって、

前記硬化可能な熱硬化性組成物が、

ポリ（フェニレンエーテル）、

橋かけ剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、もしくはこれらの組み合わせの１つ以上、

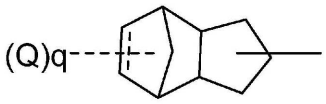
難燃剤、充填剤、カップリング剤、もしくはこれらの組み合わせの１つ以上、
または、これらの組み合わせ
を含むことを特徴とする、硬化可能な熱硬化性組成物。
【請求項１５】
請求項１３または請求項１４に記載の硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含むことを特徴とする、硬化した熱硬化組成物。
【請求項１６】
請求項１５に記載の硬化した熱硬化組成物を含む物品であって、
前記物品が、複合材料、発泡体、繊維、層、コーティング、封止剤、接着剤、シーラント、鋳造構成部品、プリプレグ、ケーシング、注型品、積層品、もしくはこれらの組み合わせであり、または、
前記物品が、メタルクラッド積層板、電子部品用複合材料、構造用複合材料、もしくはこれらの組み合わせである
ことを特徴とする物品。
【請求項１７】
請求項１３または１４に記載の硬化可能な熱硬化性組成物と溶媒とを含むことを特徴とするワニス組成物。
【請求項１８】
請求項１７に記載のワニス組成物から製造した物品であって、望ましくは、前記物品が、繊維、層、コーティング、注型品、プリプレグ、複合材料、もしくは積層品であり、または、前記物品がメタルクラッド積層板であることを特徴とする物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本願の開示内容は、ジシクロペンタジエンから誘導した共重合体、その製造法、それを含む硬化可能な熱硬化性組成物、およびそれから誘導した物品に関する。
【背景技術】
【０００２】
熱硬化性樹脂は、硬化すると極めて硬いプラスチックとなる材料である。このような材料は、広く様々な消費財や工業製品に使用できる。例えば、熱硬化性樹脂は、保護被膜、接着剤、電子積層品（コンピュータ回路板の製造に使われるものなど）、床張りおよび舗装材、ガラス繊維強化管、自動車部品（板バネ、ポンプ、電装品など）に用いられる。
【０００３】
ポリ（フェニレンエーテル）オリゴマは、熱硬化した材料の誘電性能、耐熱性、耐燃性、および吸湿性を改善できるため、このような材料は様々な用途、特に電子的用途に、特に良く適したものとなる。ジシクロペンタジエンは、熱的性能に悪影響を及ぼすことなく、優れた耐湿性を与え、誘電率を劇的に低下させることが知られている。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
従って、硬化可能な熱硬化性組成物で使用するための、ポリ（フェニレンエーテル）オリゴマと、誘電性能の低いジシクロペンタジエンとの組み合わせを含む組成物の提示は有益と考えられる。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
ジシクロペンタジエンからそれぞれ誘導した、繰返し単位および末端単位を含む共重合体は、本技術における上記およびその他の欠点に対処するものである。
【０００６】
態様のひとつは、ジシクロペンタジエンからそれぞれ誘導した、繰返し単位および末端単位を含む共重合体であって、前記末端単位は必要に応じて、エポキシド環またはアジリ

ジン環と縮合しており、また、前記末端単位は必要に応じて、少なくとも１つの末端官能基で置換されている。

【０００７】

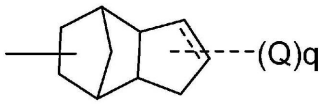
態様のひとつは、ジシクロペンタジエンからそれぞれ誘導した、繰返し単位および末端単位を含む共重合体であって、前記末端単位は、構造式Ｅ－１、構造式Ｅ－２、またはこれらの組み合わせで表され、

【化１】



構造式Ｅ－１、

【化２】



構造式Ｅ－２

式中、

【化３】

は、単結合または二重結合である結合を示し、出現した１つの（an occurrence of）

【化４】



が単結合であるならばｑは２であり、出現毎の（each occurrence of）Ｑは、単結合、水素、または末端官能基を含み、出現した両方の（both occurrences of）Ｑがそれぞれ単結合であるならば、Ｑは連結してエポキシド環またはアジリジン環を形成している。

【０００８】

態様のひとつは、第１モノマ、第２モノマ、および末端単位モノマから誘導した共重合体であって、前記第１モノマおよび末端単位モノマはそれぞれジシクロペンタジエンである。

【０００９】

態様のひとつは、第１モノマ、第２モノマ、および末端単位モノマから誘導した共重合体であって、前記第１モノマおよび末端単位モノマはそれぞれジシクロペンタジエンであり、前記末端単位は必要に応じて、エポキシド環またはアジリジン環と縮合しており、または、必要に応じて、少なくとも１つの末端官能基で置換されている。

【００１０】

態様のひとつは、第１モノマ、第２モノマ、および末端単位モノマから誘導した繰返し単位を含む共重合体であって、前記第１モノマはジシクロペンタジエンを含み、前記第２

モノマはベンゼン（必要に応じて、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、またはこれらの組み合わせで置換されている）を含み、前記末端単位モノマはジシクロペンタジエンであり、前記末端単位は必要に応じて、エポキシド環またはアジリジン環と縮合しており、または、必要に応じて、少なくとも１つの末端官能基で置換されている。

【００１１】

前記共重合体を含む硬化可能な組成物（curable composition）である。

【００１２】

前記の硬化可能な熱硬化性組成物（curable thermosetting composition）の硬化生成物を含む、硬化した熱硬化組成物（cured thermoset composition）である。

【００１３】

前記の硬化した熱硬化組成物を含む物品である。

【００１４】

前記の硬化可能な熱硬化性組成物と溶媒とを含むワニス組成物から製造した物品である。

【００１５】

上記およびその他の特徴について、以下の図および詳細な記述で例を挙げて説明する。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

以下の図は例示的な実施形態であり、同様の要素には類似した番号が振られている。

【００１７】

【図１】実施例１に従って調製した共重合体、ジシクロペンタジエン、および１，４－ジメトキシベンゼンのプロトンＮＭＲスペクトルを並べて示した図である。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

本願の発明者は、例えば、硬化可能な熱硬化性組成物に有用な共重合体添加剤（additives）を、ジシクロペンタジエン共重合体から調製できることを発見した。この共重合体添加剤は、ポリ（フェニレンエーテル）樹脂と架橋させる（cross-link）と、ポリ（フェニレンエーテル）とジシクロペンタジエン共重合体との相溶性を保ちながら、誘電特性、耐燃性、および熱的性能の好ましい組み合わせを有利に生じさせることができる。

【００１９】

本共重合体は、硬化可能な熱硬化性組成物において特に有用と考えられる。

【００２０】

本共重合体は、ジシクロペンタジエンからそれぞれ誘導した、繰返し単位および末端単位を含む。

【００２１】

本共重合体は、第１モノマ、第２モノマ、および末端単位モノマから誘導され、第１モノマおよび末端単位モノマはそれぞれジシクロペンタジエンである。

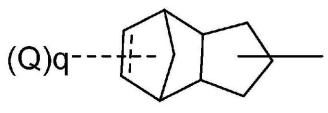
【００２２】

本共重合体の末端単位は必要に応じて、エポキシド環もしくはアジリジン環と縮合しており、または、必要に応じて、少なくとも１つの末端官能基で置換されている。

【００２３】

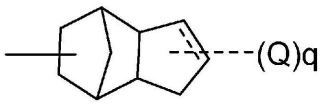
一部の態様において、末端単位は、構造式Ｅ－１、構造式Ｅ－２、またはこれらの組み合わせで表され、

【化５】



構造式Ｅ－１、

【化６】



構造式Ｅ－２

式中、

【化７】



は、単結合または二重結合である結合を示し、出現した１つの

【化８】

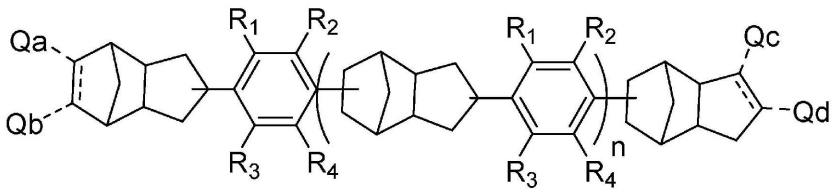


が単結合であるならばｑは２であり、出現毎のＱは、単結合、水素、または末端官能基を含み、出現した両方のＱがそれぞれ単結合であるならば、Ｑは連結してエポキシド環またはアジリジン環を形成している。

【００２４】

本共重合体添加剤は、構造式Ａ１で示される構造を含むことができる。

【化９】



構造式Ａ１

【００２５】

式中、出現毎のＲ１からＲ４は独立して、水素、Ｃ１～Ｃ１２ヒドロカルビル、またはＣ１～Ｃ１２ヒドロカルビルオキシを含み、ｎは少なくとも１（at least one 1）から１００であり、

【化１０】



は、単結合または二重結である結合を示し、出現した１つの

【化１１】

が単結合であるならば、Ｑａおよびｑｂまたはｑｃおよびｑｄが存在し、出現毎の

【化１２】

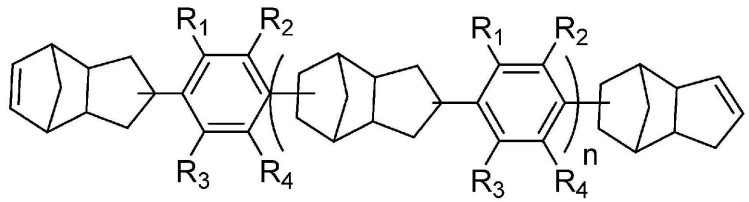


が単結合であるならば、ＱａからＱｄが存在し、ＱａからＱｄはそれぞれ独立して、単結合、水素、または末端官能基を含み、ＱａおよびＱｂがそれぞれ単結合であるならば、ＱａとＱｂは連結してエポキシド環またはアジリジン環を形成し、ＱｃおよびＱｄがそれぞれ単結合であるならば、ＱｃとＱｄは連結してエポキシド環またはアジリジン環を形成している。

【００２６】

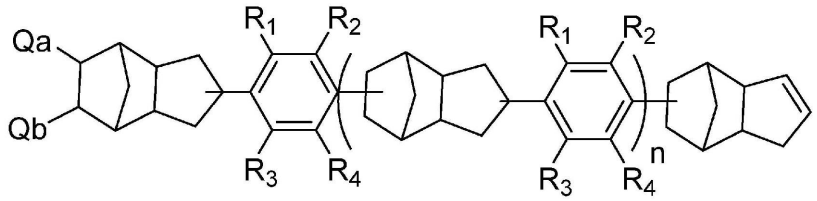
構造式Ａ１で示される共重合体は、構造式Ａ１－１からＡ１－９で示されるものを含むことができ、

【化１３】



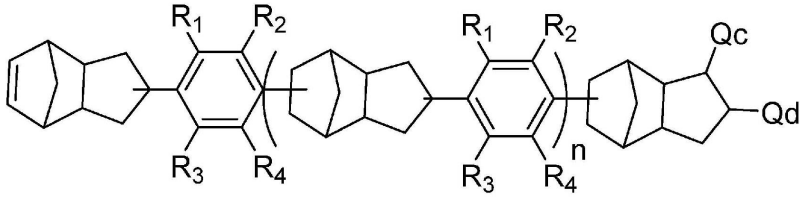
構造式Ａ１－１、

【化１４】



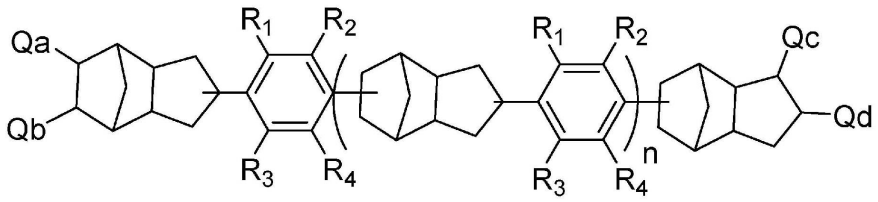
構造式Ａ１－２、

【化１５】



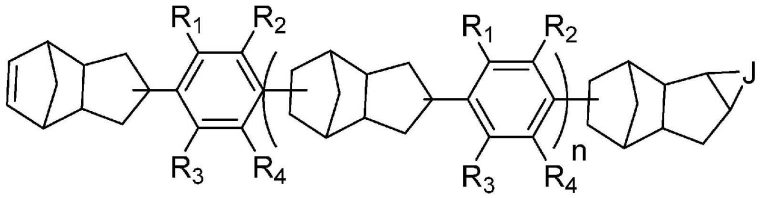
構造式Ａ１－３、

【化１６】



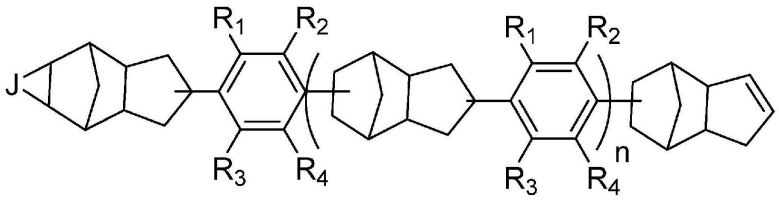
構造式Ａ１－４、

【化１７】



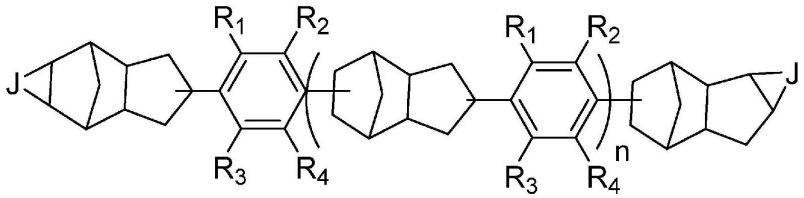
構造式Ａ１－５、

【化１８】



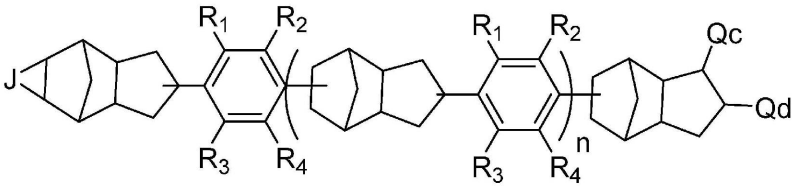
構造式Ａ１－６、

【化１９】



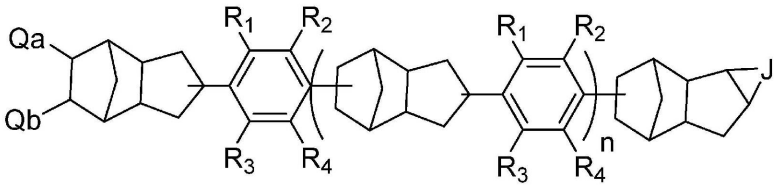
構造式Ａ１－７、

【化２０】



構造式Ａ１－８、

【化２１】



構造式Ａ１－９

式中、Ｒ１からＲ４およびＱａからＱｄは先に述べたとおりであり、ＪはＮまたはＯである。

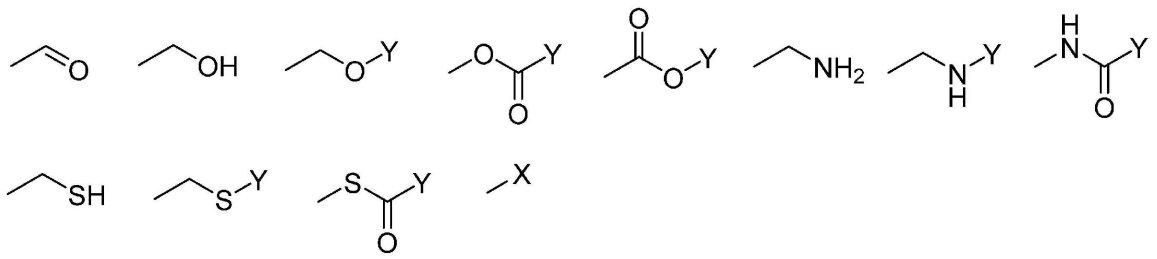
【００２７】

構造式Ａ１で示される共重合体は、少なくとも１つの末端官能基を含むことができる。文中で使用する“末端官能基”には、モノマ、オリゴマ、またはポリマの相補的官能基と反応する基が含まれ、更に、モノマ、オリゴマ、またはポリマの相補的官能基と反応する基の合成前駆物質も含まれる。例えば、末端官能基として、ビニル、アクリラート、またはスチリル基と架橋可能な、ビニル、アクリラート、またはスチリル基を挙げることができる。別の例において、末端官能基は、エポキシドとすることができ、これは、アルコールの合成前駆物質となることができ、また、他の官能基の合成前駆物質（例えば、エーテル生成反応を経てエーテル末端官能基、またはエステル生成反応を経てエステル末端官能基）となることができる。更に別の例において、末端官能基は、アルデヒド官能基とすることができ、これも、例えば、還元アミン化反応を経てアミンとなる、合成前駆物質となることができる。これらの例から生成したエーテル、エステル、およびアミン官能基は、モノマ、オリゴマ、もしくはポリマの相補的官能基と反応し、または、他の官能基への合成前駆物質として働くことができる。以上述べてきたことは単に説明を目的としたものであり、決して本共重合体を限定しようとするものではない。

【００２８】

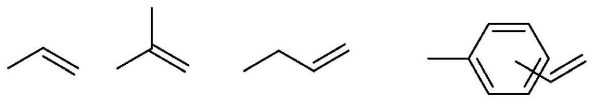
末端官能基として、アルデヒド、アルコール、エーテル、エステル、チオール、チオエーテル、チオエステル、第一級アミン、第二級アミン、アミド、またはアルケンを挙げることができる。末端官能基として、次の構造のものを挙げることができ、

【化２２】



式中、Ｘはハロゲンであり、出現毎のＹは独立して、次の構造のものを含む。

【化２３】



【００２９】
末端官能基の非制限的な例として、ビニルベンゼンエーテル末端官能基、メタクリラート末端官能基、アクリラート末端官能基、エポキシ末端官能基、ヒドロキシル末端官能基、シアナートエステル末端官能基、アミン末端官能基、マレイミド末端官能基、アリル末端官能基、スチレン（styrenic）末端官能基、活性化エステル末端官能基、または無水物末端官能基が挙げられる。
【００３０】
Q_aからQ_dの少なくとも１つが末端官能基であるならば、構造式Ａ１で示される共重合体は、相補的末端官能基を持つ別のポリマと架橋することができる。構造式Ａ１－２において、Q_aおよびQ_bの少なくとも１つは末端官能基とすることができる。構造式Ａ１－３において、Q_cおよびQ_dの少なくとも１つは末端官能基とすることができる。構造式Ａ１－４において、Q_aからQ_dの少なくとも１つは末端官能基とすることができる。構造式Ａ１－４において、Q_aおよびQ_bの少なくとも１つと、Q_cおよびQ_dの少なくとも１つは末端官能基とすることができる。
【００３１】
構造式Ａ１において、出現毎のR_1からR_4は独立して、水素、C_1～C_{12}ヒドロカルビル、またはC_1～C_{12}ヒドロカルビルオキシを含む。一部の態様において、R_1からR_4はそれぞれ独立して、水素、アルキル、アルケニル、またはアルコキシを含む。一部の態様において、R_2およびR_3は両方とも水素とすることができ、R_1およびR_4は、C_1～C_{12}ヒドロカルビルまたはC_1～C_{12}ヒドロカルビルオキシとすることができる。一部の態様において、R_1およびR_4はそれぞれ独立して、メトキシ、イソプロピル、ｔ－ブチル、ビニル、またはアリルであり、R_2およびR_3はそれぞれ水素である。
【００３２】
構造式Ａ１で示される共重合体のうち、少なくとも１つの
【化２４】

基が二重結合ではなく、単結合であるもの（例えば、構造式Ａ１－２からＡ１－９で示されるものなど）は、構造式Ａ１－１（
【化２５】

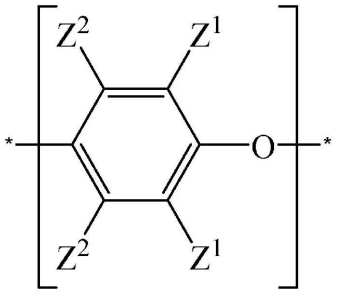
基が両方とも二重結合である）から誘導することができる。構造式Ａ１－１で示される共重合体は、ジシクロペンタジエンを、R_1～R_4で置換されたベンゼンモノマと、触媒（例えば、ルイス酸触媒）の存在下で反応させ、構造式Ａ１－１で示される共重合体を生成する工程を含む方法で調製できる。１つの末端官能基を別の末端官能基に変換するのに適した反応条件（例えば、１つ以上の合成ステップが必要なことがある）は、当業者ならば容易に決定できよう。一部の態様において、構造式Ａ１－１で示される共重合体にエポキシ化反応を行うと、構造式Ａ１－５からＡ１－９（式中、ＪがＯである）で示されるエポキシ共重合体の１つ以上が生成する。次に、このエポキシ共重合体を相補的官能基（例えば、酸、無水物、アミン、チオール）と反応させることができる。一部の態様において、構造式Ａ１－１で示される共重合体にヒドロホルミル化反応を行うと、構造式Ａ１－２からＡ１－４（式中、Q_aからQ_dの１つまたは２つがアルデヒド基である）で示されるものの１つ以上が生成する。次に、１つまたは２つのアルデヒド基を持つ共重合体に、還元を行うとアルコール官能基が生成し、還元的アミン化を行うと１つもしくは２つのアミン末端官能基が生成し、または、触媒の存在下でアジドと反応させると、１つまたは２つのアミン末端官能基が生成できる。前述の態様は説明を目的としたものであり、本願に開示の方法は、述べられている特定の官能基変換に限定されるものではない。合成の例につい

ては、後の実施例で更に述べる。

【００３３】

本共重合体は、ポリマ組成物と組み合わせて、硬化性組成物とすることができる。一部の態様において、硬化性組成物は、ポリ（フェニレンエーテル）を含む。適したポリ（フェニレンエーテル）として、構造式（１）で示される繰返し構造単位を含むものが挙げられ、

【化２６】



（１）

式中、出現毎のＺ^{1}は独立して、ハロゲン、非置換または置換Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビル（但し、このヒドロカルビル基は第三級ヒドロカルビルではない）、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビルチオ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビルオキシ、またはＣ$_{2}$～Ｃ$_{12}$ハロヒドロカルビルオキシ（このとき、ハロゲンおよび酸素原子は少なくとも２つの炭素原子で隔てられている）を含み、出現毎のＺ^{2}は独立して、水素、ハロゲン、非置換または置換Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビル（但し、このヒドロカルビル基は第三級ヒドロカルビルではない）、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビルチオ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビルオキシ、またはＣ$_{2}$～Ｃ$_{12}$ハロヒドロカルビルオキシ（このとき、ハロゲンおよび酸素原子は少なくとも２つの炭素原子で隔てられている）を含む。文中で使用する用語“ヒドロカルビル”は、単独で、または他の用語の接頭辞、接尾辞、または一部として使用される場合であっても、炭素と水素だけを含む残基を指す。この残基は、脂肪族または芳香族、直鎖、環式、二環式、分枝、飽和、または不飽和とすることができる。また、脂肪族、芳香族、直鎖、環式、二環式、分枝、飽和、および不飽和炭化水素基の組み合わせも含むことができる。しかし、ヒドロカルビル残基が置換されていると述べられている場合、必要に応じて、置換基残基を構成する炭素および水素の他に、ヘテロ原子を含んでいても良い。つまり、置換されていると明言されている場合、ヒドロカルビル残基は、１つ以上のカルボニル基、アミノ基、ヒドロキシル基なども含むことができ、または、ヒドロカルビル残基の骨格内にヘテロ原子を含むことができる。一例として、Ｚ^{1}は、末端３，５－ジメチル－１，４－フェニル基を、酸化重合触媒のジ－ｎ－ブチルアミン成分と反応させて生成した、ジ－ｎ－ブチルアミノメチル基であっても良い。

【００３４】

文中で使用する用語“ポリ（フェニレンエーテル）”は、低分子量のフェニレンエーテルオリゴマも指すことができる。一部の実施形態において、フェニレンエーテルオリゴマは、２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル単位、２，３，６－トリメチル－１，４－フェニレンエーテル単位、またはこれらの組み合わせを含む。一部の実施形態において、フェニレンエーテルオリゴマは、ウベローデ型粘度計を用いた、クロロホルム中２５℃での測定で、０．０３から０．１３デシリットル／グラム（ｄＬ／ｇ）、０．０５から０．１ｄＬ／ｇ、または０．１から０．１５ｄＬ／ｇの固有粘度を持つことができる。フェニレンエーテルオリゴマは、ゲル浸透クロマトグラフィによる、ポリスチレン標準を用いた測定で、５００から７，０００ｇ／モルの数平均分子量と、５００から１５，０００ｇ／モルの質量平均分子量を持つことができる。一部の実施形態において、ゲル浸透クロマトグラフィによる、ポリスチレン標準を用いた測定で、数平均分子量は７５０から４，

０００ｇ／モル、質量平均分子量は１，５００から９，０００ｇ／モルとすることができる。

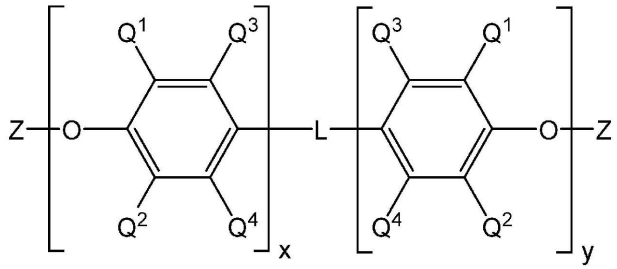
【００３５】

フェニレンエーテルオリゴマは単官能または二官能とすることができる。一部の実施形態において、フェニレンエーテルオリゴマは単官能とすることができる。例えば、ポリマ鎖の一方の端に官能基を持つことができる。官能基は、例えば、ヒドロキシル基または（メタ）アクリラート基、望ましくは、（メタ）アクリラート基とすることができる。一部の実施形態において、フェニレンエーテルオリゴマは、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）を含む。

【００３６】

一部の実施形態において、フェニレンエーテルオリゴマは二官能とすることができる。例えば、オリゴマ鎖の両端に官能基を持つことができる。フェニレンエーテルオリゴマは、構造式Ａ１で示される共重合体の末端官能基に対して相補的な、少なくとも１つの末端官能基を持つことができる。一部の態様において、官能基は、例えば、ヒドロキシル基または（メタ）アクリラート基、望ましくは（メタ）アクリラート基とすることができる。ポリマ鎖の両端に官能基を持つ二官能ポリマは、“テレケリック（telechelic）”ポリマとも呼ばれる。一部の実施形態において、フェニレンエーテルオリゴマは、構造式（２）で示される構造を持つ二官能フェニレンエーテルオリゴマを含み、

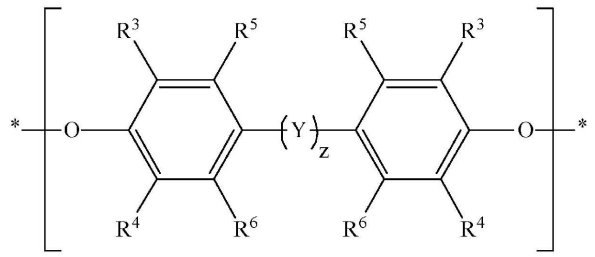
【化２７】



（２）

式中、Q^1およびQ^2はそれぞれ独立して、ハロゲン、非置換または置換Ｃ１～Ｃ１２第一級または第二級ヒドロカルビル、Ｃ１～Ｃ１２ヒドロカルビルチオ、Ｃ１～Ｃ１２ヒドロカルビルオキシ、およびＣ２～Ｃ１２ハロヒドロカルビルオキシ（このとき、ハロゲンおよび酸素原子は少なくとも２つの炭素原子で隔てられている）を含み、出現毎のQ^3およびQ^4は独立して、水素、ハロゲン、非置換または置換Ｃ１～Ｃ１２第一級または第二級ヒドロカルビル、Ｃ１～Ｃ１２ヒドロカルビルチオ、Ｃ１～Ｃ１２ヒドロカルビルオキシ、およびＣ２～Ｃ１２ハロヒドロカルビルオキシ（このとき、ハロゲンおよび酸素原子は少なくとも２つの炭素原子で隔てられている）を含み、Ｚは、水素または（メタ）アクリラートであり、ｘおよびｙは独立して、０から３０、詳細には０から２０、より詳細には０から１５、更に詳細には０から１０、また更に詳細には０から８（但し、ｘとｙの合計は少なくとも２、詳細には少なくとも３、より詳細には少なくとも４である）であり、Ｌは、構造式（３）で示される構造を持ち、

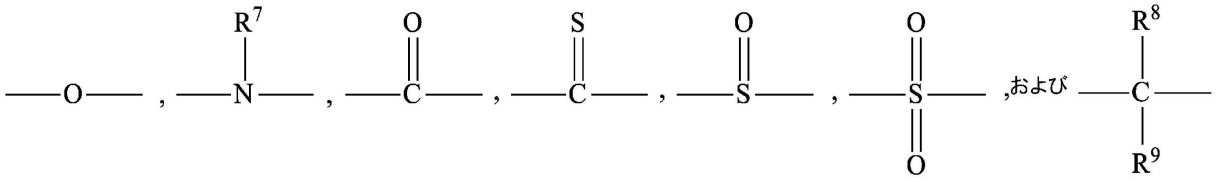
【化２８】



（３）

式中、出現毎のＲ^{3}およびＲ^{4}およびＲ^{5}およびＲ^{6}は独立して、水素、ハロゲン、非置換または置換Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$第一級または第二級ヒドロカルビル、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビルチオ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビルオキシ、およびＣ$_{2}$～Ｃ$_{12}$ハロヒドロカルビルオキシ（このとき、ハロゲンおよび酸素原子は少なくとも２つの炭素原子で隔てられている）を含み、ｚは０または１であり、Ｙは、次のような構造を持ち、

【化２９】

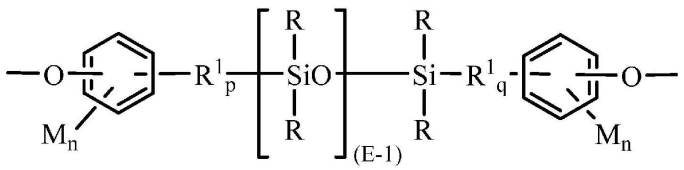


式中、出現毎のＲ^{7}は独立して、水素およびＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビルを含み、出現毎のＲ^{8}およびＲ^{9}は独立して、水素、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビル、およびＣ$_{1}$～Ｃ$_{6}$ヒドロカルビレン（このとき、Ｒ^{8}とＲ^{9}とでＣ$_{4}$～Ｃ$_{12}$アルキレン基を形成している）を含む。

【００３７】

別の態様において、構造式（３）中のＬは、構造式（４）で示されるものであり、

【化３０】



（４）

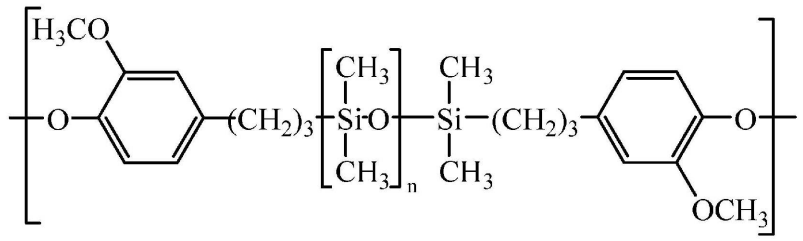
式中、Ｅは、６～１００、１１～８０、または１１～６０であり、出現毎のＲは独立して、非置換または置換Ｃ$_{1}$～$_{13}$アルキル、Ｃ$_{1}$～$_{13}$アルコキシ、Ｃ$_{3}$～$_{6}$シクロアルキル、Ｃ$_{3}$～$_{6}$シクロアルコキシ、Ｃ$_{6}$～$_{14}$アリール、Ｃ$_{6}$～$_{10}$アリールオキシ、Ｃ$_{7}$～$_{13}$アリールアルキレン、またはＣ$_{7}$～$_{13}$アルキルアリーレンである。前述の基は、完全に、または部分的に、フッ素、塩素、臭素、もしくはヨウ素、またはこれらの組み合わせでハロゲン化していても良い。更に、構造式（４）において、それぞれのｐおよびｑは独立して０または１であり、Ｒ^{1}は二価のＣ$_{2}$～$_{8}$脂肪族基であり、出現毎のＭは独立して、ハロゲン、シアノ、ニトロ、Ｃ$_{1}$～$_{8}$アルキルチオ、Ｃ$_{1}$～$_{8}$アルキル、Ｃ$_{1}$～$_{8}$アルコキシ、Ｃ$_{2}$～$_{8}$アルケニル、Ｃ$_{2}$～$_{8}$アルケニルオキシ、Ｃ$_{3}$～$_{8}$シクロアルキル、Ｃ$_{3}$

～８シクロアルコキシ、Ｃ６～１０アリール、Ｃ６～１０アリールオキシ、Ｃ７～１２アラルキル、Ｃ７～１２アラルコキシ、Ｃ７～１２アルキルアリール、またはＣ７～１２アルキルアリールオキシであって、それぞれのｎは独立して、０、１、２、３、または４である。望ましくは、構造式４において、Ｅは５～６０であり、出現毎のＲは独立して、Ｃ１～６アルキル、Ｃ３～６シクロアルキル、またはＣ６～１４アリール、より望ましくはメチルであり、ｐおよびｑはそれぞれ１であり、Ｒ^{1}は二価のＣ２～８脂肪族基であり、Ｍは、ハロゲン、シアノ、Ｃ１～４アルキル、Ｃ１～４アルコキシ、Ｃ６～１０アリール、Ｃ７～１２アラルキル、またはＣ７～１２アルキルアリール、より望ましくはメチルまたはメトキシであり、それぞれのｎは独立して、０、１、または２である。

【００３８】

一部の態様において、Ｌは、構造式（４ａ）で示されるものであり、

【化３１】



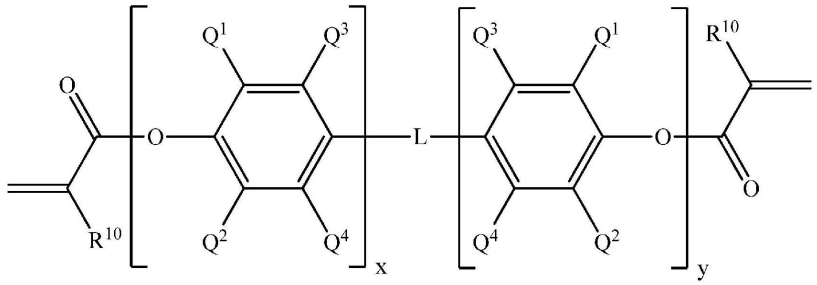
（４ａ）

式中、ｎの平均値は、５～１００、１０～８０、または１０～６０である。

【００３９】

ある実施形態において、フェニレンエーテルオリゴマは、次の構造式で示される二官能フェニレンエーテルオリゴマを含み、

【化３２】



式中、Ｑ^{1}、Ｑ^{2}、Ｑ^{3}、Ｑ^{4}、Ｌ、ｘ、およびｙは先に定義したとおりであり、Ｒ^{10}はメチルまたは水素である。

【００４０】

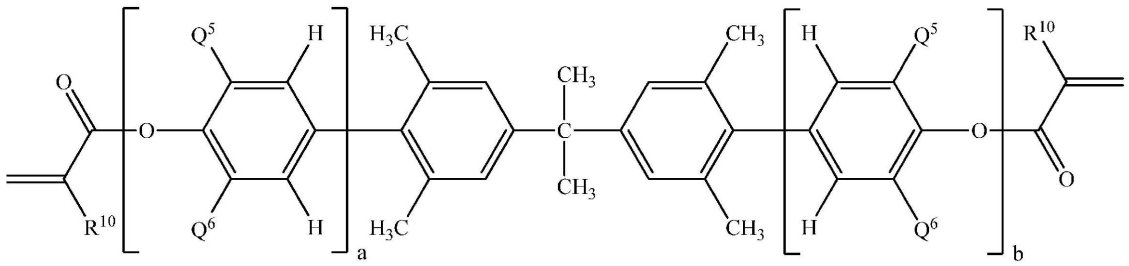
上記の（メタ）アクリラート末端化フェニレンエーテル構造では、二官能フェニレンエーテルオリゴマの２つの異なる位置のフェニレンエーテル繰返し単位の数に対応する変数ｘおよびｙに制限がある。この構造において、ｘおよびｙは独立して、０から３０、詳細には０から２０、より詳細には０から１５、更に詳細には０から１０、また更に詳細には０から８である。ｘとｙの合計は少なくとも２、詳細には少なくとも３、より詳細には少なくとも４である。フェニレンエーテルオリゴマは、プロトン核磁気共鳴分光法（proton nuclear magnetic resonance spectroscopy：^{1}Ｈ　ＮＭＲ）での分析により、平均がこの範囲内にあるかどうかを調べることができる。具体的には、^{1}Ｈ　ＮＭＲは、内部および末端フェニレンエーテル基、多価フェノールの内部および末端残基、更には、末端残基のプロトンを判別することができる。これにより、１分子当たりのフェニレンエ

ーテル繰返し単位の平均数を求め、また、二価フェノールから誘導した内部および末端残基の相対存在量を求めることが可能である。

【００４１】

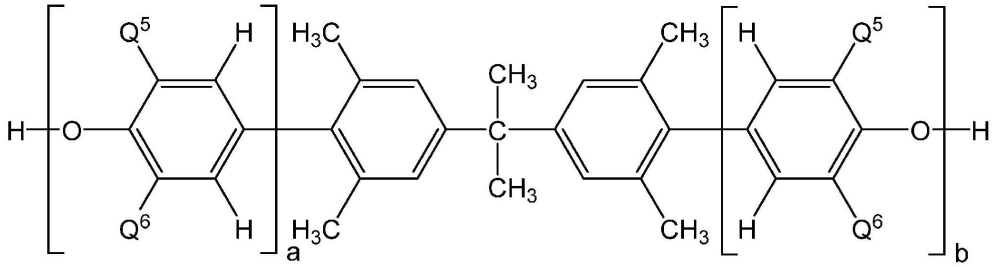
一部の実施形態において、フェニレンエーテルオリゴマは、次の構造を持つ二官能フェニレンエーテルオリゴマを含み、

【化３３】



式中、出現毎のＱ^{5}およびＱ^{6}は独立して、メチル、ジ－ｎ－ブチルアミノメチル、またはモルホリノメチルを含み、出現毎のａおよびｂは独立して０から２０（但し、ａとｂの合計は少なくとも２）であり、出現毎のＲ^{10}はメチルまたは水素である。一部の実施形態において、フェニレンエーテルオリゴマは、次の構造を持つ二官能フェニレンエーテルオリゴマを含み、

【化３４】

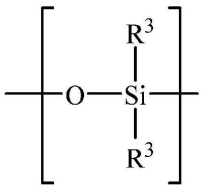


式中、出現毎のＱ^{5}およびＱ^{6}は独立して、メチル、ジ－ｎ－ブチルアミノメチル、またはモルホリノメチルを含み、出現毎のａおよびｂは独立して０から２０（但し、ａとｂの合計は少なくとも２）である。

【００４２】

ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマは更に、先の構造式（１）で示される単位を含むポリ（フェニレンエーテル）ブロックと、構造式（２）に示されている末端基Ｚと、構造式（５）で示される繰返しシロキサン単位を含むアリールオキシ末端化ポリシロキサンブロックとを含む、ブロック共重合体であっても良く、

【化３５】

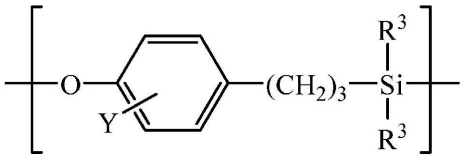


（５）

式中、出現毎のＲ^{3}は独立して、Ｃ$_{1}$～$_{12}$ヒドロカルビルまたはＣ$_{1}$～$_{12}$ハロヒドロ

カルビルであり、ポリシロキサンブロックは更に、構造式（６）で示される末端単位を含み、

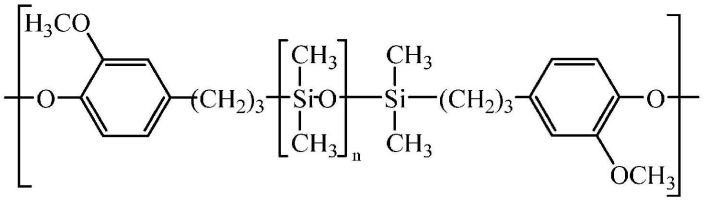
【化３６】



（６）

式中、Ｙは、水素、ハロゲン、Ｃ１～１２ヒドロカルビル、またはＣ１～１２ヒドロカルビルオキシであり、出現毎のＲ３は独立して、水素、Ｃ１～１２ヒドロカルビル、またはＣ１～１２ハロヒドロカルビルである。望ましくは、Ｙは、水素、ハロゲン、Ｃ１～６ヒドロカルビル、またはＣ１～６ヒドロカルビルオキシであり、出現毎のＲ３は独立して、水素、Ｃ１～６ヒドロカルビル、またはＣ１～６ハロヒドロカルビルである。更に望ましくは、Ｙは、水素、メチル、またはメトキシであり、それぞれのＲ３はメチルである。一部の態様において、ポリシロキサンブロックは構造式（７）で示されるものであり、

【化３７】



（７）

式中、ｎの平均値は５～８０または１０～６０である。ある態様において、ブロック共重合体は、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）ブロック、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル－コ－２，３，６－トリメチル－１，４－フェニレンエーテル）ブロック、またはこれらの組み合わせと、平均して１０～１００の、構造式（７）のシロキサン繰返し単位を含む構造式のポリシロキサンブロックと、構造式（２）に示されている末端Ｚ基、望ましくは、（メタ）アクリラート基とを含む。ヒドロキシル末端化ブロック共重合体の製造は、例えば、米国特許第８，７２２，８３７号に記載されている。当該技術で公知の方法により、末端ヒドロキシル基の一方または両方を誘導体化して基Ｚを生成することができる。

【００４３】

一部の態様において、ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマは本質的にジフェノキノン残基を含まない。この文脈で、“本質的に含まない（essentially free）”は、ジフェノキノンの残基を含むポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマ分子が１質量％未満であることを意味する。Hayによる米国特許第３，３０６，８７４号に述べられているように、一価フェノールの酸化重合によるポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマの合成では、所望のポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマだけでなく、副生成物としてジフェノキノンも生成する。例えば、一価フェノールが２，６－ジメチルフェノールであると、３，３’，５，５’－テトラメチルジフェノキノンが生じる。一般に、重合反応混合物を加熱すると、ジフェノキノンはポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマ内に“再平衡化（reequilibrated）”し（即ち、ジフェノキノンがポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマ構造内に組み込まれる）、末端または内部にジフェノキノン残基を含むポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマが生成する。例えば、２，６－ジメチルフェノールを酸化

重合してポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマを調製する場合、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）と３，３’，５，５’－テトラメチルジフェノキノンとが生成し、反応混合物の再平衡化によって、末端および内部残基としてジフェノキノンを組み込んだポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマを生成することができる。しかし、このような再平衡化はポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマの分子量を低下させる。従って、高分子量のポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマが望まれる場合、ジフェノキノンをポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマ鎖内に再平衡化するよりも、ジフェノキノンとポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマとを分けた方が良いと考えられる。このような分離は、例えば、ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマは不溶であるがジフェノキノンは可溶であるような溶媒または溶媒混合物中で、ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマを沈殿させて行うことができる。例えば、トルエン中で、２，６－ジメチルフェノールを酸化重合させ、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）と３，３’，５，５’－テトラメチルジフェノキノンとを含むトルエン溶液を生成させてポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマを調製する場合、１容量のトルエン溶液を、１～４容量のメタノールまたはメタノール／水混合物と混ぜ合わせることで、ジフェノキノンを本質的に含まないポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）を得ることができる。または、酸化重合の際に生じるジフェノキノン副生成物の量を減らすことができ（例えば、１０質量％未満の一価フェノールの存在下で酸化重合を開始し、少なくとも９５質量％の一価フェノールを、少なくとも５０分間に亘って加えることで）、および／または、ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマ鎖内へのジフェノキノンの再平衡化を減らすことができる（例えば、酸化重合の終了後、２００分以内に、ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマを分離することで）。これらの方法は、Delsmanほかによる国際公開第２００９／１０４１０７Ａ１号に記載されている。別の方法では、トルエンに対するジフェノキノンの溶解性の温度依存を利用し、ジフェノキノンとポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマとを含むトルエン溶液の温度を２５℃（この温度では、ジフェノキノンは溶けにくいが、ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマは溶け易い）に調節し、固－液分離（例えば、濾過）を行って不溶なジフェノキノンを除くことができる。

【００４４】

本願において有用なポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマは低分子量ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマである。ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマは、ゲル浸透クロマトグラフィによる、ポリスチレン標準を用いた測定で、５００～７，０００ｇ／モルの数平均分子量と、５００～１５，０００ｇ／モルの質量平均分子量を持つことができる。一部の態様において、ゲル浸透クロマトグラフィによる、ポリスチレン標準を用いた測定で、数平均分子量は７５０～４，０００ｇ／モル、質量平均分子量は１，５００～９，０００ｇ／モルとすることができる。

【００４５】

一部の態様において、ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマは０．０３～１ｄＬ／ｇの固有粘度を持つ。例えば、ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマは、ウベローデ型粘度計を用いた、クロロホルム中２５℃での測定で、０．２５～１ｄＬ／ｇ、０．２５～０．７ｄＬ／ｇ、０．３５～０．５５ｄＬ／ｇ、または０．３５～０．５０ｄＬ／ｇの固有粘度を持つことができる。別の態様において、ポリ（ポリフェニレンエーテル）オリゴマは、ウベローデ型粘度計を用いた、クロロホルム中２５℃での測定で、０．０３～０．１３ｄＬ／ｇ、０．０５～０．１ｄＬ／ｇ、または０．１～０．１５ｄＬ／ｇの固有粘度を持つことができる。ポリ（フェニレンエーテル）－ポリシロキサンブロック共重合体は、ウベローデ型粘度計による、クロロホルム中２５℃での測定で、少なくとも０．１ｄＬ／ｇの固有粘度を持つことができる。一部の実施形態において、固有粘度は０．１～０．５ｄＬ／ｇである。

【００４６】

酸化重合は、有機溶媒の存在下で行うことができる。適当な有機溶媒として、アルコール、ケトン、脂肪族および芳香族炭化水素、クロロ炭化水素、ニトロ炭化水素、エーテル

、エステル、アミド、エーテル－エステル混合物、スルホキシドなど（但し、これらは酸化反応を妨害または反応に介入しないものである）を挙げることができる。高分子量ポリ（フェニレンエーテル）は反応混合物の粘度を非常に高めることがある。このため、これらを沈殿させる一方で、分子量の低いポリマが分子量の高いポリマとなるまで、低分子量ポリマを溶液中に残存させておくような溶媒系の使用が望ましいことがある。有機溶媒は、例えば、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、トリクロロエチレン、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、またはこれらの組み合わせを含むことができる。好ましい溶媒として芳香族炭化水素が挙げられる。ある態様において、有機溶媒は、トルエン、ベンゼン、キシレン、クロロホルム、クロロベンゼン、またはこれらの組み合わせ、望ましくはトルエンを含む。

【００４７】

酸化重合は更に、銅－アミン触媒の存在下で行われる。銅－アミン触媒の銅源は、銅（ＩＩ）または銅（Ｉ）イオンの塩（ハロゲン化物、酸化物、炭酸塩など）を含むことができる。または、銅を、予めアルキレンジアミン配位子の塩としておいた形で加えても良い。好ましい銅塩として、ハロゲン化銅（Ｉ）、ハロゲン化銅（ＩＩ）、およびこれらの組み合わせが挙げられる。特に好ましいものは、臭化銅（Ｉ）、臭化銅（ＩＩ）、およびこれらの組み合わせである。

【００４８】

好ましい銅－アミン触媒は、第二級アルキレンジアミン配位子を含む。適した第二級アルキレンジアミン配位子は、Ｈａｙによる米国特許第４，０２８，３４１号に記載されており、次の構造式で表され、

$$R^b-NH-R^a-NH-R^c$$

式中、R^aは、置換または非置換の二価残基であって、２または３個の脂肪族炭素原子が２つのジアミン窒素原子の間で、最も近い結合を形成しており、R^bおよびR^cはそれぞれ独立して、イソプロピル、または置換または非置換$C_{4\sim8}$第三級アルキル基である。R^aの例として、エチレン、１，２－プロピレン、１，３－プロピレン、１，２－ブチレン、１，３－ブチレン、２，３－ブチレン、様々なペンチレン異性体（２から３個の炭素原子を含み、残りの炭素原子が２つの部分となっている（having from two to three carbon atoms separating the two free valances））、フェニルエチレン、トリルエチレン、２－フェニル－１，２－プロピレン、シクロヘキシルエチレン、１，２－シクロヘキシレン、１，３－シクロヘキシレン、１，２－シクロプロピレン、１，２－シクロブチレン、１，２－シクロペンチレンなどが挙げられる。望ましくは、R^aはエチレンである。R^bおよびR^cの例として、イソプロピル、ｔ－ブチル、２－メチルブタン－２－イル、２－メチルペンタン－２－イル、３－メチルペンタン－３－イル、２，３－ジメチルブタン－２－イル、２，３－ジメチルペンタン－２－イル、２，４－ジメチルペンタン－２－イル、１－メチルシクロペンチル、１－メチルシクロヘキシルなどを挙げることができる。特に好ましいR^bおよびR^cの例はｔ－ブチルである。第二級アルキレンジアミン配位子の例は、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルエチレンジアミン（ＤＢＥＤＡ）である。銅と第二級アルキレンジアミンとの適切なモル比は、１：１から１：５、望ましくは１：１から１：３、より望ましくは１：１．５から１：２である。

【００４９】

第二級アルキレンジアミン配位子を含む、好ましい銅－アミン触媒は、第二級モノアミンを更に含むことができる。適した第二級モノアミン配位子は、同一出願人による、Ｂｅｎｎｅｔｔほかによる米国特許第４，０９２，２９４号に記載されており、次の構造式で表され、

$$R^d-NH-R^e$$

式中、R^dおよびR^eはそれぞれ独立して、置換または非置換$C_{1\sim12}$アルキル基、望ましくは置換または非置換$C_{3\sim6}$アルキル基である。第二級モノアミンの例として、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｓｅｃ－ブチルアミン、ジ－ｔ－ブチルアミン、Ｎ－イソプロピル－ｔ－ブチルアミン、Ｎ－ｓｅ

ｃ－ブチル－ｔ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ペンチルアミン、ビス（１，１－ジメチルプロピル）アミンなどが挙げられる。特に好ましい第二級モノアミンはジ－ｎ－ブチルアミン（ＤＢＡ）である。銅と第二級モノアミンとの適切なモル比は、１：１から１：１０、望ましくは１：３から１：８、より望ましくは１：４から１：７である。

【００５０】

第二級アルキレンジアミン配位子を含む、好ましい銅－アミン触媒は、第三級モノアミンを更に含むことができる。適した第三級モノアミン配位子は、前述の、Hayによる米国特許第４，０２８，３４１号およびBennettによる米国特許第４，０９２，２９４号に記載されているもので、複素環アミン、および、断面積の小さい少なくとも２つの基に結合したアミン窒素を持つことを特徴とする、ある種のトリアルキルアミンが挙げられる。トリアルキルアミンの場合、アルキル基の少なくとも２つがメチルで、３つ目が第一級Ｃ$_{1～8}$アルキル基または第二級Ｃ$_{3～8}$アルキル基であるものが好ましい。３つ目の置換基が４個以下の炭素原子を持つものが特に好ましい。非常に好ましい第三級アミンはジメチルブチルアミン（ＤＭＢＡ）である。銅と第三級アミンとの適切なモル比は、１：２０未満、望ましくは１：１５未満、望ましくは１：１から１：１５未満、より望ましくは１：１から１：１２である。

【００５１】

銅－アミン触媒（金属のモル数で測定）とポリ（フェニレンエーテル）オリゴマ開始材料との適切なモル比は、１：５０から１：４００、望ましくは１：１００から１：２００、より望ましくは１：１００から１：１８０である。

【００５２】

銅－アミン触媒の存在下で行う反応は、必要に応じて、臭化物イオンの存在下で行うことができる。臭化物イオンを臭化銅（Ｉ）または臭化銅（ＩＩ）塩として供給できることは既に述べた。臭化物イオンは、４－ブロモフェノール（２，６－ジメチル－４－ブロモフェノールなど）の添加によって供給することもできる。追加の臭化物イオンは、臭化水素酸、アルカリ金属臭化物、またはアルカリ土類金属臭化物の形で供給することができる。臭化ナトリウムおよび臭化水素酸は非常に好ましい臭化物源である。臭化物イオンと銅イオンとの適切な比は、２から２０、望ましくは３から２０、より望ましくは４から７である。

【００５３】

ある態様では、銅－アミン触媒の上記の成分のそれぞれを同時に酸化重合反応に加える。

【００５４】

酸化重合は、必要に応じて更に、１つ以上の追加の成分（低級アルカノールまたはグリコール、少量の水、相間移動試剤など）の存在下で行うことができる。通常、反応の際に、反応副生物である水を除く必要はない。

【００５５】

ある態様では、相間移動試剤が存在する。適切な相間移動試剤として、例えば、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物、第三級スルホニウム化合物、またはこれらの組み合わせを挙げることができる。望ましくは、相間移動試剤は、構造式（R^3）$_4Q^+X$　（式中、それぞれのR^3は同じまたは異なるもので、Ｃ$_{1～10}$アルキルであり、Ｑは窒素またはリン原子であり、Ｘは、ハロゲン原子、Ｃ$_{1～8}$アルコキシ、またはＣ$_{6～18}$アリールオキシ）で示されるものとすることができる。相間移動触媒の例として、（ＣＨ$_3$（ＣＨ$_2$）$_3$）$_4$ＮＸ、（ＣＨ$_3$（ＣＨ$_2$）$_3$）$_4$ＰＸ、（ＣＨ$_3$（ＣＨ$_2$）$_5$）$_4$ＮＸ、（ＣＨ$_3$（ＣＨ$_2$）$_6$）$_4$ＮＸ、（ＣＨ$_3$（ＣＨ$_2$）$_4$）$_4$ＮＸ、ＣＨ$_3$（ＣＨ$_3$（ＣＨ$_2$）$_3$）$_3$ＮＸ、およびＣＨ$_3$（ＣＨ$_3$（ＣＨ$_2$）$_2$）$_3$ＮＸ（式中、Ｘは、Ｃｌ$^-$、Ｂｒ$^-$、Ｃ$_{1～8}$アルコキシ、またはＣ$_{6～18}$アリールオキシ）が挙げられる。相間移動試剤の効果的な量は、反応混合物の質量に対して、０．１から１０質量％または０．５から２質量％とすることができる。ある態様において、相間移動試剤が存在し、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－ジデシルジメチルアンモニウム＝クロリドを含む。

【００５６】
酸化重合は、２０から７０℃、望ましくは３０から６０℃、より望ましくは４５から５５℃の温度で行うことができる。選択した正確な反応条件に応じて、合計重合反応時間、つまり、酸化重合の開始から酸化重合の終了までの経過時間は変化することがあるが、概ね１００から２５０分間、より詳細には１４５から２１０分間である。
【００５７】
この方法は、酸化重合を終了させて、反応終了後混合物（post-termination reaction mixture）を生成する工程を更に含む。反応槽への酸素の流れを止めると反応は終了する。酸素を含まない、窒素などの気体を流し入れて、反応槽のヘッドスペース中の残留酸素を除去する。
【００５８】
重合反応の終了後、重合触媒の銅イオンを反応混合物から分離する。これは、反応終了後混合物にキレート剤を加えてキレート化混合物を生成することで行われる。キレート剤は、アミノポリカルボン酸のアルカリ金属塩、望ましくはアミノ酢酸のアルカリ金属塩、より望ましくは、ニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩、エチレンジアミン四酢酸のアルカリ金属塩、またはこれらの組み合わせ、更に望ましくは、ニトリロ三酢酸のナトリウム塩、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩、またはこれらの組み合わせを含む。ある態様において、キレート剤は、ニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩を含む。ある態様において、キレート剤はニトリロ三酢酸のナトリウムまたはカリウム塩、具体的には、ニトリロ三酢酸三ナトリウムである。キレート化混合物を撹拌後、この混合物は、キレート化した銅イオンを含む水相と、溶解したポリ（フェニレンエーテル）を含む有機相とを含んでいる。二酸化硫黄、亜硫酸、重亜硫酸ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム（sodium thionite）、塩化スズ（II）、硫酸鉄（II）、硫酸クロム（II）、塩化チタン（III）、ヒドロキシルアミンおよびその塩、リン酸塩、グルコース、およびこれらの混合物を含んでいるキレート化混合物から、二価フェノールを除外（Cooperほかによる米国特許第４，１１０．３１１号で必要）、芳香族アミンを除外（Cooperほかによる米国特許第４，１１６，９３９号で必要）、および穏やかな還元剤を除外（Cooperほかによる米国特許第４，１１０，３１１号）することができる。キレート化混合物は、４０から５５℃、より詳細には４５から５０℃の温度で、５から１００分間、より詳細には１０から６０分間、更に詳細には１５から３０分間保つ。この温度と時間の組み合わせは、銅金属イオン封鎖に効果的である一方で、ポリ（フェニレンエーテル）の分子量の低下も抑えることができる。キレート化ステップは、キレート化混合物の水相と有機相を分離する工程を含む（また、この工程で終了する）。この分離ステップは、４０から５５℃、より詳細には４５から５０℃の温度で行う。反応終了後混合物に最初にキレート剤を混合してから、水相と有機相との分離が完了するまでの時間は、キレート化混合物を４０～５５℃に保ちながら、５から１００分間かかる。
【００５９】
本共重合体を含む、硬化可能な熱硬化性組成物も提示する。例えば、硬化可能な熱硬化性組成物中における本共重合体の存在量は、硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して、１から９５質量％、５から９５質量％、１０から８５質量％、２０から８０質量％、３０から７０質量％、５から３０質量％、または５から１５質量％とすることができる。
【００６０】
硬化可能な熱硬化性組成物は、橋かけ剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはこれらの組み合わせの１つ以上を更に含むことができる。ある態様において、硬化可能な熱硬化性組成物は、難燃剤、充填剤、カップリング剤、またはこれらの組み合わせの１つ以上を更に含むことができる。例えば、硬化可能な熱硬化性組成物は、橋かけ剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはこれらの組み合わせの１つ以上を含むことができ、更に、難燃剤、充填剤、カップリング剤、またはこれらの組み合わせの１つ以上を含むことができる。
【００６１】

熱硬化性樹脂と橋かけ剤とカップリング剤とはかなり重なりあっている。文中で使用する用語“橋かけ剤（crosslinking agent）”には、熱硬化性樹脂、橋かけ剤（crosslinkers）、カップリング剤、またはこれらの組み合わせとして使用可能な化合物が含まれる。例えば、一部の例では、熱硬化性樹脂である化合物も、橋かけ剤、カップリング剤、またはその両方として使用できると考えられる。

【００６２】

熱硬化性樹脂は特に限定されず、熱硬化性樹脂は単独で、または２つ以上の熱硬化性樹脂を組み合わせて（例えば、１つ以上の補助的な熱硬化性樹脂を含む）使用できる。熱硬化性樹脂の例として、エポキシ樹脂、シアナートエステル樹脂、（ビス）マレイミド樹脂、（ポリ）ベンゾオキサジン樹脂、ビニル樹脂（例えば、ビニルベンジルエーテル樹脂）、フェノール樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリールシクロブテン樹脂、パーフルオロビニルエーテル樹脂、硬化可能な不飽和基（例えば、ビニル官能基）を持つモノマ、オリゴマ、もしくはポリマなど、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【００６３】

エポキシ樹脂は一般に、熱硬化性樹脂での使用に適していればどのようなエポキシ樹脂であっても良い。この文脈において、用語“エポキシ樹脂”は、例えば、C. A. May, Epoxy Resins, 2.sup.nd Edition, (New York & Basle： Marcel Dekker Inc.), 1988 に記載されているような、オキシラン環を含む化合物の硬化性組成物を指す。エポキシ樹脂として、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（ビスフェノールＡから得られたもの、また、ビスフェノールＡの２位置、３位置、および５位置の少なくとも１つの位置をハロゲン原子、６個以下の炭素原子を含むアルキル基、またはフェニル基で置換して得られた樹脂など）；ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（ビスフェノールＦから得られたもの、また、ビスフェノールＦの２位置、３位置、および５位置の少なくとも１つの位置をハロゲン原子、６個以下の炭素原子を含むアルキル基、またはフェニル基で置換して得られた樹脂など）；グリシジルエーテル化合物（２価、３価、またはそれ以上のフェノール類（ヒドロキノン、レゾルシノール、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタンなど）から誘導したもの）；ノボラック型エポキシ樹脂（フェノール類（フェノール、ｏ－クレゾールなど）とホルムアルデヒドとの反応生成物であるノボラック樹脂から誘導したもの）（ビスフェノールＡ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など）；環状脂肪族エポキシ化合物（２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス［４－（２，３－エポキシプロピル）シクロヘキシル］プロパン、ビニルシクロヘキセンジオキシド、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシラートなど）；ジシクロペンタジエンを含むポリエポキシド；アミン型エポキシ樹脂（アニリン、ｐ－アミノフェノール、ｍ－アミノフェノール、４－アミノ－ｍ－クレゾール、６－アミノ－ｍ－クレゾール、４，４’－ジアミノジフェニルエタン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２－ビス（４－アミノフェノキシフェニル）プロパン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、２，４－トルエンジアミン、２，６－トルエンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、１，４－シクロヘキサンビス（メチルアミン）、５－アミノ－１－（４’－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチルインダン、６－アミノ－１－（４’－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチルインダンなどから誘導したもの）；複素環式エポキシ化合物、および、グリシジルエステル型エポキシ化合物（例えば、芳香族カルボン酸（ｐ－オキシ安息香酸、ｍ－オキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸など）のグリシジルエステルから誘導したもの）を挙げることができる。“エポキシ樹脂”はまた、２つ以上のエポキシ基を含む化合物と、芳香族ジヒドロキシ化合物との反応生成物も含むことができ、これは、必要に応じてハロゲンで置換されていても良く、また、単独で、または２つ以上を

組み合わせて使用しても良い。

【００６４】

シアナートエステルに制限はなく、重合して、複数のシアナートエステル（－ＯＣＮ）官能基を含むポリマを生成する、シアナートエステルモノマから成るものであれば、どのような樹脂を使用しても良い。シアナートエステルモノマ、プレポリマ（即ち、部分的に重合したシアナートエステルモノマ、またはシアナートエステルモノマの混合物）、ホモポリマ、シアナートエステル前駆物質を使用して製造した共重合体、およびこれらの化合物の組み合わせが使用できる。例えば、シアナートエステルは、“Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins”, by Ian Hamerton, Blackie Academic and Professional；米国特許第３，５５３，２４４号、および特開平７－５３４９７号に開示されている方法などに従って調製可能である。シアナートエステル樹脂の例として、２，２－ビス（４－シアナトフェニル）プロパン、ビス（４－シアナトフェニル）エタン、ビス（３，５－ジメチル－４－シアナトフェニル）メタン、２，２－ビス（４－シアナトフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、α，α’－ビス（４－シアナトフェニル）－ｍ－ジイソプロピルベンゼン、ジシクロペンタジエン－フェノール共重合体から調製したシアナートエステル樹脂、および、これらのモノマから調製したプレポリマが挙げられる。プレポリマの一例は、PRIMASET BA-230S（Lonza）である。シアナートエステルプレポリマはホモポリマであっても良く、または、他のモノマを組み入れた共重合体であっても良い。このような共重合体の例として、三菱ガス化学（株）より入手可能なＢＴ樹脂（BT 2160、BT 2170など）が挙げられ、これらは、シアナートエステルモノマとビスマレイミドモノマとから製造したプレポリマである。その他のシアナートエステルポリマ、モノマ、プレポリマ、および、シアナートエステルモノマとシアナートエステルではない別のモノマとの混合物は、米国特許第７，３９３，９０４号、米国特許第７，３８８，０５７号、米国特許第７，２７６，５６３号、および米国特許第７，１９２，６５１号に開示されている。

【００６５】

ビスマレイミド樹脂は、モノマ状ビスマレイミドと求核試薬（ジアミン、アミノフェノール、アミノベンズヒドラジドなど）との反応により、または、ビスマレイミドとジアリルビスフェノールＡとの反応により製造することができる。例示的なビスマレイミド樹脂は、１，２－ビスマレイミドエタン、１，６－ビスマレイミドヘキサン、１，３－ビスマレイミドベンゼン、１，４－ビスマレイミドベンゼン、２，４－ビスマレイミドトルエン、４，４’－ビスマレイミドジフェニルメタン、４，４’－ビスマレイミドジフェニルエーテル、３，３’－ビスマレイミドジフェニルスルホン、４，４’－ビスマレイミドジフェニルスルホン、４，４’－ビスマレイミドジシクロヘキシルメタン、３，５－ビス（４－マレイミドフェニル）ピリジン、２，６－ビスマレイミドピリジン、１，３－ビス（マレイミドメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（マレイミドメチル）ベンゼン、１，１－ビス（４－マレイミドフェニル）シクロヘキサン、１，３－ビス（ジクロロマレイミド）ベンゼン、４，４’－ビス（シトラコンイミド）ジフェニルメタン、２，２－ビス（４－マレイミドフェニル）プロパン、１－フェニル－１，１－ビス（４－マレイミドフェニル）エタン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－マレイミドフェニル）トルエン、３，５－ビスマレイミド－１，２，４－トリアゾール、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、Ｎ，Ｎ’－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－４，４’－ジフェニルエーテルビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－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’－α，α’－４，４’－ジメチレンシクロヘキサンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ｍ－メタ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ビスマレイミド、およびＮ，Ｎ’－メチレンビス（３－クロロ－ｐ－フェニレン）ビスマレイミドを含み、更に、米国特許第３，５６２，２２３号、米国特許第４，２１１，８６０号、および米国特許第４，２１１，８６１号に開示されているもの、または、例えば、米国特許第３，０１

８，２９０号に記載されている方法で調製したものも含まれる。

【００６６】

ベンゾオキサジン化合物は、分子内にベンゾオキサジン環を持つ。代表的なベンゾオキサジンモノマは、アルデヒドとフェノール類と第一級アミンとの、溶媒を用いた、または用いない反応から調製することができる。ベンゾオキサジン類を生成するためのフェノール系化合物として、フェノール類およびポリフェノール類が挙げられる。ベンゾオキサジン類の生成において反応する、２つ以上のヒドロキシル基を持つポリフェノール類を使用すると、分枝生成物、架橋生成物、または、分枝および架橋生成物の組み合わせを生じることができる。フェノール性の基をフェノールに結合する基は、ポリベンゾオキサジン中の分枝点または結合基となることができる。

【００６７】

ベンゾオキサジンモノマの調製に使用するフェノール類の例として、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、２－アリルフェノール、３－アリルフェノール、４－アリルフェノール、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２－（ジフェニルホスホリル）ヒドロキノン、２，２’－ビフェノール、４，４’－ビフェノール、４，４’－イソプロピリデンジフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス（２－メチルフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２－アリルフェノール）、４，４’－（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール（ビスフェノールＭ）、４，４’－イソプロピリデンビス（３－フェニルフェノール）、４，４’－（１，４－フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’－エチリデンジフェノール、４，４’－オキシジフェノール、４，４’－チオジフェノール、４，４’－スルホニルジフェノール、４，４’－スルフィニルジフェノール、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’－（１－フェニルエチリデン）ビスフェノール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジクロロエチレン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４’－（シクロペンチリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロヘキシリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロドデシリデン）ジフェノール、４，４’－（ビシクロ［２．２．１］ヘプチリデン）ジフェノール、４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ジフェノール、イソプロピリデンビス（２－アリルフェノール）、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）イソベンゾフラン－１（３Ｈ）－オン、１－（４－ヒドロキシフェニル）－３，３－ジメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－オール、３，３，３’，３’－テトラメチル－２，２’，３，３’－テトラヒドロ－１，１’－スピロビ［インデン］－５，６’－ジオール、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、トリス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、ジシクロペンタジエニルビス（２，６－ジメチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビス（ｏ－クレゾール）、ジシクロペンタジエニルビスフェノールなどが挙げられる。

【００６８】

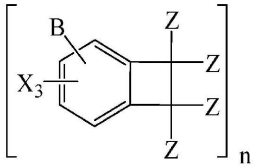
ベンゾオキサジンの生成に使用するアルデヒドは、１から１０個の炭素原子を含むアルデヒドなど、どのようなアルデヒドであっても良い。例えば、アルデヒドは、ホルムアルデヒドであっても良い。ベンゾオキサジンの生成に使用するアミンは、芳香族アミン、脂肪族アミン、アルキル置換芳香族アミン、または芳香族置換アルキルアミンとすることができる。アミンは、例えば、架橋のための多官能ベンゾオキサジンモノマを調製するため、ポリアミンであっても良い。

【００６９】

ベンゾオキサジン類を生成するためのアミンは、芳香族環を含む場合（このとき、６から４０個の炭素原子を含むことができる）を除いて、１から４０個の炭素原子を含む。二官能または多官能のアミンは、１つのポリベンゾオキサジンを他のものと繋ぐ分枝点になることができる。

【００７０】
一部の実施例において、ベンゾオキサジンモノマの重合には、１５０から３００℃での熱重合が使用できる。重合は、バルクで、溶液中で、またはその他の方法で行うことができる。触媒（カルボン酸など）を用いて重合温度を下げ、または、同じ温度での重合速度を上げることができる。
【００７１】
ビニルベンジルエーテル樹脂は、フェノールとハロゲン化ビニルベンジル（塩化ビニルベンジルなど）との縮合により調製できる。架橋した熱硬化性樹脂の製造に使用できるポリ（ビニルベンジルエーテル）を製造するには、ビスフェノールＡとトリスフェノール類とポリフェノール類が一般的に使用される。ビニルベンジルエーテル類の例として、ハロゲン化ビニルベンジルと、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２－（ジフェニルホスホリル）ヒドロキノン、ビス（２，６－ジメチルフェノール）、２，２’－ビフェノール、４，４’－ビフェノール、２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、２，２’，３，３’，６，６’－ヘキサメチルビフェノール、３，３’，５，５’－テトラブロモ－２，２’６，６’－テトラメチルビフェノール、３，３’－ジブロモ－２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、２，２’，６，６’－テトラメチル－３，３’，５－ジブロモビフェノール、４，４’－イソプロピリデンジフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス（２，６－ジブロモフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２，６－ジメチルフェノール）（テトラ（tera）メチルビスフェノールＡ）、４，４’－イソプロピリデンビス（２－メチルフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２－アリルフェノール）、４，４’－（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス（３－フェニルフェノール）、４，４’－（１，４－フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’－エチリデンジフェノール、４，４’－オキシジフェノール、４，４’－チオジフェノール、４，４’－チオビス（２，６－ジメチルフェノール）、４，４’－スルホニルジフェノール、４，４’－スルホニルビス（２，６－ジメチルフェノール）、４，４’－スルフィニルジフェノール、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’－（１－フェニルエチリデン）ビスフェノール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジクロロエチレン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（２，６－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４’－（シクロペンチリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロヘキシリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロドデシリデン）ジフェノール、４，４’－（ビシクロ［２．２．１］ヘプチリデン）ジフェノール、４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ジフェノール、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）イソベンゾフラン－１（３Ｈ）－オン、１－（４－ヒドロキシフェニル）－３，３－ジメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－オール、１－（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－１，３，３，４，６－ペンタメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－オール、３，３，３’，３’－テトラメチル－２，２’，３，３’－テトラヒドロ－１，１’－スピロビ［インデン］－５，６’－ジオール、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、トリス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、テトラキス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）エタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）フェニルホスフィンオキシド、ジシクロペンタジエニルビス（２，６－ジメチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビスフェノールなどとの反応から生成した、ビニルベンジルエーテル類を挙げることができる。
【００７２】
アリールシクロブテン類として、次の構造式で示される化合物から誘導されたものが挙げられ、

【化３８】



式中、Ｂは、原子価ｎの有機または無機ラジカル（カルボニル、スルホニル、スルフィニル、スルフィド、オキシ、アルキルホスホニル（alkyl phosphonyl）、アリールホスホニル、イソアルキリデン、シクロアルキリデン、アリールアルキリデン、ジアリールメチリデン、メチリデン、ジアルキルシラニル（silanyl）、アリールアルキルシラニル、ジアリールシラニル、Ｃ$_{6\sim20}$フェノール系化合物など）であり、出現毎のＸは独立して、ヒドロキシまたはＣ$_{1\sim24}$ヒドロカルビル（線状および分枝アルキル、シクロアルキルなど）であり、出現毎のＺは独立して、水素、ハロゲン、またはＣ$_{1\sim12}$ヒドロカルビルであり、ｎは１から１０００もしくは１から８であり、または、ｎは、２、３、もしくは４である。その他のアリールシクロブテン類およびアリールシクロブテン合成法の例は、米国特許第４，７４３，３９９号、米国特許第４，５４０，７６３号、米国特許第４，６４２，３２９号、米国特許第４，６６１，１９３号、米国特許第４，７２４，２６０号、および米国特許第５，３９１，６５０号に見ることができる。

【００７３】

パーフルオロビニルエーテル類は、通常、フェノール類とブロモテトラフルオロエタンとから、亜鉛触媒を用いた還元脱離により、ＺｎＦＢｒと所望のパーフルオロビニルエーテルを生成することで合成される。この反応経路では、ビス、トリス、およびその他のポリフェノール類からビス、トリス、およびポリ（パーフルオロビニルエーテル）類が製造できる。これらの合成に有用なフェノール類として、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２－（ジフェニルホスホリル）ヒドロキノン、ビス（２，６－ジメチルフェノール）、２，２’－ビフェノール、４，４’－ビフェノール、２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、２，２’，３，３’，６，６’－ヘキサメチルビフェノール、３，３’，５，５’－テトラブロモ－２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、３，３’－ジブロモ－２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、２，２’，６，６’－テトラメチル－３，３’，５－ジブロモビフェノール、４，４’－イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールＡ）、４，４’－イソプロピリデンビス（２，６－ジブロモフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２，６－ジメチルフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２－メチルフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２－アリルフェノール）、４，４’－（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス（３－フェニルフェノール）、４，４’－（１，４－フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’－エチリデンジフェノール、４，４’－オキシジフェノール、４，４’－チオジフェノール、４，４’－チオビス（２，６－ジメチルフェノール）、４，４’－スルホニルジフェノール、４，４’－スルホニルビス（２，６－ジメチルフェノール）、４，４’－スルフィニルジフェノール、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’－（１－フェニルエチリデン）ビスフェノール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジクロロエチレン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（２，６－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４’－（シクロペンチリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロヘキシリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロドデシリデン）ジフェノール、４，４’－（ビシクロ［２．２．１］ヘプチリデン）ジフェノール、４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ジフェノール、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）イソベンゾフラン－１（３Ｈ）－オン、１－（４－ヒドロキシフェニル）－３，３－ジメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデ

ン－５－オール、１－（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－１，３，３，４，６－ペンタメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－オール、３，３，３’，３’－テトラメチル－２，２’，３，３’－テトラヒドロ－１，１’－スピロビ［インデン］－５，６’－ジオール（スピロビインダン）、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、トリス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、テトラキス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）エタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）フェニルホスフィンオキシド、ジシクロペンタジエニルビス（２，６－ジメチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビス（２－メチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビスフェノールなどが挙げられる。

【００７４】

橋かけ剤（補助的な橋かけ剤も含む）は特に制限されない。橋かけ剤は単独で使用しても、２つ以上の異なる橋かけ剤を組み合わせて使用しても良い。橋かけ剤および補助的な橋かけ剤の例として、硬化可能なビニル官能基を備えたオリゴマまたはポリマが挙げられる。このような材料には、架橋可能な不飽和部分を持つオリゴマおよびポリマが含まれる。その例として、ブタジエンに由来する不飽和結合を持った、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、およびニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）；イソプレンに由来する不飽和結合を持った、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、およびハロゲン化ブチルゴム；ジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）、エチリデンノルボルネン（ＥＮＢ）、または１，４－ジヘキサジエン（１，４－ＨＤ）に由来する不飽和結合を持ったエチレン－α－オレフィン共重合体エラストマ（例えば、エチレンとα－オレフィンとジエンとの共重合によって得られるエチレン－α－オレフィン共重合体で、エチレン－プロピレン－ジエンターポリマ（ＥＰＤＭ）、エチレン－ブテン－ジエンターポリマ（ＥＢＤＭ）など）が挙げられる。例としてはまた、水素化ニトリルゴム、フルオロカーボンゴム（フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロペン共重合体、フッ化ビニリデン－ペンタフルオロプロペン共重合体など）、エピクロロヒドリンホモポリマ（ＣＯ）、エピクロロヒドリンとエチレンオキシドとから調製した共重合体ゴム（ＥＣＯ）、エピクロロヒドリン－アリルグリシジル共重合体、プロピレンオキシド－アリルグリシジルエーテル共重合体、プロピレンオキシド－エピクロロヒドリン－アリルグリシジルエーテルターポリマ、アクリルゴム（ＡＣＭ）、ウレタンゴム（Ｕ）、シリコーンゴム（Ｑ）、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（ＣＳＭ）、ポリスルフィドゴム（Ｔ）、およびエチレン－アクリルゴムが挙げられる。更なる例として、様々な液状ゴム、例えば、何種類かの液状ブタジエンゴム、液状アタクチックブタジエンゴム（即ち、アニオンリビング重合で調製した、１，２－ビニル結合を持つブタジエンポリマ）が挙げられる。液状スチレンブタジエンゴム、液状ニトリル－ブタジエンゴム（宇部興産（株）製、ＣＴＢＮ、ＶＴＢＮ、ＡＴＢＮなど）、液状クロロプレンゴム、液状ポリイソプレン、ジシクロペンタジエン型炭化水素ポリマ、およびポリノルボルネン（例えば、Elf Atochemより市販のもの）も使用可能である。

【００７５】

１，２－付加の割合の高いポリブタジエン樹脂は熱硬化性マトリクスとして望ましい。その例として、官能化ポリブタジエンおよびポリ（ブタジエン－スチレン）ランダム共重合体（Ricon Resins, Inc.より、RICON、RICACRYL、およびRICOBOND樹脂の商標名で市販）が挙げられる。このようなものとして、ビニル含量の低いポリブタジエン（RICON 130、131、134、142など）、ビニル含量の高いポリブタジエン（RICON 150、152、153、154、156、157、P30Dなど）、スチレンとブタジエンとのランダム共重合体（RICON 100、181、184など）、および、無水マレイン酸グラフト化ポリブタジエンおよびそれから誘導したアルコール縮合物（RICON 130MA8、RICON MA13、RICON 130MA20、RICON 131MAS、RICON 131MA10、RICON MA17

、RICON MA20、RICON 184MA6、RICON 156MA17など）が挙げられる。更に挙げられるものとして、接着性を改善するために使用するポリブタジエン（RICOBOND 1031、RICOBOND 1731、RICOBOND 2031、RICACRYL 3500、RICOBOND 1756、RICACRYL 3500）；ポリブタジエン RICON 104（２５％ポリブタジエン／ヘプタン）、RICON 257（３５％ポリブタジエン／スチレン）、および、RICON 257（３５％ポリブタジエン／スチレン）；（メタ）アクリル官能化ポリブタジエン（ポリブタジエンジアクリラート、ポリブタジエンジメタクリラートなど）がある。これらの材料は、RICACRYL 3100、RICACRYL 3500、および RICACRYL 3801の商標名で市販されている。また、官能性ポリブタジエン誘導体の粉末分散物、例えば、RICON 150D、152D、153D、154D、P30D、RICOBOND 0 1731 HS、および RICOBOND 1756HSなども挙げられる。更にその他のブタジエン樹脂として、ポリ（ブタジエン－イソプレン）ブロックおよびランダム共重合体（分子量が３，０００から５０，０００ｇ／モルのものなど）、ポリブタジエンホモポリマ（分子量が３，０００から５０，０００ｇ／モル）が挙げられる。更に挙げられるものとして、無水マレイン酸官能基、２－ヒドロキシエチルマレイン酸官能基、またはヒドロキシル化官能基で官能化した、ポリブタジエン、ポリイソプレン、およびポリブタジエン－イソプレン共重合体がある。

【００７６】

硬化可能なビニル官能基を備えたオリゴマおよびポリマの更にその他の例として、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、およびシトラコン酸を材料とする不飽和ポリエステル樹脂、アクリロイル基またはメタクリロイル基を含む不飽和エポキシ（メタ）アクリラート樹脂、ビニルまたはアリル基を含む不飽和エポキシ樹脂、ウレタン（メタ）アクリラート樹脂、ポリエーテル（メタ）アクリラート樹脂、ポリアルコール（メタ）アクリラート樹脂、アルキドアクリラート樹脂、ポリエステルアクリラート樹脂、スピロアセタールアクリラート樹脂、ジアリルフタラート樹脂、ジアリルテトラブロモフタラート樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカルボナート樹脂、およびポリエチレンポリチオール樹脂が挙げられる。例えば、橋かけ剤。その他の橋かけ剤の例としては更に、モノマ分子１個当たり２つ以上の（メタ）アクリラート部分を持つ（メタ）アクリラートモノマなど、多官能架橋モノマが挙げられる。多官能モノマの例として、ジ（メタ）アクリラート類（１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリラート、１，４－シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリラート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリラート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリラート、ネオペンチルグリコールプロポキシラートジ（メタ）アクリラート、ネオペンチルグリコールエトキシラートジ（メタ）アクリラート、ネオペンチルグリコールプロポキシラートジ（メタ）アクリラート、ネオペンチルグリコールエトキシラートジ（メタ）アクリラート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリラート、グリセロールジ（メタ）アクリラートなど）；トリ（メタ）アクリラート類（トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリラート、１，２，４－ブタントリオールトリ（メタ）アクリラート、トリメチロールプロパンエトキシラートトリ（メタ）アクリラートなど）；トリ（メタ）アリル類（シアヌル酸トリ（メタ）アリル、イソシアヌル酸トリ（メタ）アリル、クエン酸のトリ（メタ）アリルエステル、リン酸のトリ（メタ）アリルエステル、ペンタエリトリトールトリ（メタ）アクリラート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌラートトリ（メタ）アクリラートなど）；テトラ（メタ）アクリラート類（ペンタエリトリトールテトラ（メタ）アクリラートなど）；ペンタ（メタ）アクリラート類（ジペンタエリトリトールペンタ（メタ）アクリラートなど）；ヘキサ（メタ）アクリラート類（ジペンタエリトリトールヘキサ（メタ）アクリラート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリラートなど）；グリシジル化合物（（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アリルグリシジルエーテル、（メタ）アクリル酸１－クロロ－２，３－エポキシプロピル、（メタ）アクリル酸２－ブロモ－３，４－エポキシブチル、（メタ）アクリル酸２－（エポキシエチルオキシ）エチル、（メタ）アクリル酸２－（３，４－エポキシブチルオキシ）エチルなど）；ポリチオール化合物（トリメチロールプロパントリス（メルカプトプロピオナート）、ペンタエリトリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオナート）など）

；シラン類（テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラ－ｎ－ブトキシシラン、ビニルトリス（メチルエチルオキシイミノ）シラン、ビニルトリス（アセトキシム）シラン、メチルトリス（メチルエチルオキシイミノ）シラン、メチルトリス（アセトキシム）シラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリス（イソプロペノキシ）シラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジ－ｔ－ブトキシジアセトキシシラン、メチルトリス（エチルラクタート）シラン、ビニルトリス（エチルラクタート）シランなど）；カルボジイミド類（Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）－Ｎ’－エチルカルボジイミドヒドロクロリド、ジシクロヘキシルカルボジイミドなど）；またはこれらの組み合わせが挙げられる。硬化可能な熱硬化性組成物は、必要に応じて、橋かけ触媒（カルボン酸塩など）を含むことができる。

【００７７】

硬化可能な熱硬化性組成物が橋かけ剤を含む場合、橋かけ剤の含有量は、硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して、１から６０質量％、５から４５質量％、または１０から３０質量％とすることができる。

【００７８】

硬化可能な熱硬化性組成物は、１つ以上の硬化剤を含むことができる。文中で使用する用語“硬化剤”には、硬化剤（curing agents、hardeners）など、またはその両方として、様々な表記をされている化合物が含まれる。

【００７９】

硬化剤の例として、アミン、アルコール、フェノール類、カルボン酸、酸無水物などが挙げられる。例えば、フェノール系硬化剤として、ノボラック型フェノール樹脂、クレゾール（resole）型フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、ビフェニル変性フェノールアラルキル樹脂、ビスフェノール類、トリフェニルメタン型フェノール樹脂、テトラフェニルオールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール－フェノール共縮合（co-condensed）ノボラック樹脂、ナフトール－クレゾール共縮合ノボラック樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、またはこれらの組み合わせが挙げられる。無水物硬化剤の例として、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（ＭＨＨＰＡ）、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、スチレン－無水マレイン酸共重合体（ＳＭＡ）、およびオレフィン－無水マレイン酸共重合体（無水マレイン酸グラフト化ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン、またはこれらの組み合わせなど）が挙げられる。その他の硬化剤として、ジシアンジアミド、ポリアミド、アミドアミン、フェナルカミン（phenalkamines）、マンニッヒ塩基、無水物、フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、アミン－ホルムアルデヒド樹脂、フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、カルボン酸官能ポリエステル、ポリスルフィド、ポリメルカプタン、イソシアナート、シアナートエステル化合物、またはこれらの任意の組み合わせなどの化合物が挙げられる。その他の硬化剤の例として、第三級アミン、ルイス酸、および不飽和基を持つオリゴマまたはポリマが挙げられる。

【００８０】

硬化可能な熱硬化性組成物が硬化剤を含む場合、硬化剤の含有量は、硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して、０．０１から５０質量％、０．１から３０質量％、または０．１から２０質量％とすることができる。

【００８１】

硬化可能な熱硬化性組成物は硬化触媒を含むことができる。文中で使用する用語“硬化触媒”には、硬化促進剤（curing accelerators、curing promoters）、硬化触媒、および硬化共触媒など、様々な表記をされている化合物が含まれる。

【００８２】

硬化促進剤の例として、複素環促進剤（１から４個の環ヘテロ原子を含み、それぞれの

ヘテロ原子が独立して、同じまたは異なるもので、窒素、酸素、リン、ケイ素、または硫黄である、置換または非置換のC$_{3}$～$_{6}$複素環など）が挙げられる。複素環促進剤として、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ピペラジン類（アミノエチルピペラジン、Ｎ－（３－アミノプロピル）ピペラジンなど）、イミダゾール類（１－メチルイミダゾール、２－メチルイミダゾール、３－メチルイミダゾール、４－メチルイミダゾール、５－メチルイミダゾール、１－エチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、３－エチルイミダゾール、４－エチルイミダゾール、５－エチルイミダゾール、１－ｎ－プロピルイミダゾール、２－ｎ－プロピルイミダゾール、１－イソプロピルイミダゾール、２－イソプロピルイミダゾール、１－ｎ－ブチルイミダゾール、２－ｎ－ブチルイミダゾール、１－イソブチルイミダゾール、２－イソブチルイミダゾール、２－ウンデシル－１Ｈ－イミダゾール、２－ヘプタデシル－１Ｈ－イミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、１，３－ジメチルイミダゾール、２，４－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－フェニルイミダゾール、２－フェニル－１Ｈ－イミダゾール、４－メチル－２－フェニル－１Ｈ－イミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニル－４，５－ジ（２－シアノエトキシ）メチルイミダゾールなど）、環状アミジン（４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、ジアザビシクロウンデセン、２－フェニルイミダゾリンなど）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン、スルファミダート（sulfamidate）、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【００８３】

アミン硬化促進剤として、イソホロンジアミン、トリエチレンテトラアミン、ジエチレントリアミン、１，２－および１，３－ジアミノプロパン、２，２－ジメチルプロピレンジアミン、１，４－ジアミノブタン、１，６－ジアミノヘキサン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、１，９－ジアミノノナン、１，１２－ジアミノドデカン、４－アザヘプタメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）ブタン－１，４－ジアミン、ジシアンアミド（dicyanamide）、ジアミドジフェニルメタン、ジアミドジフェニルスルホン酸（アミン付加物）、４，４’－メチレンジアニリン、ジエチルトルエンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、メラミン－ホルムアルデヒド樹脂、尿素－ホルムアルデヒド樹脂、テトラエチレンペンタミン、３－ジエチルアミノプロピルアミン、３，３’－イミノビスプロピルアミン、２，４－ビス（ｐ－アミノベンジル）アニリン、テトラエチレンペンタミン、３－ジエチルアミノプロピルアミン、２，２，４－および２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、１，２－および１，３－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－３，６－ジエチルシクロヘキサン、１，２－ジアミノ－４－エチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－３，６－ジエチルシクロヘキサン、１－シクロヘキシル－３，４－ジアミノ（dimino）シクロヘキサン、４，４’－ジアミノ（diaminon）ジシクロヘキシルメタン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルプロパン、２，２－ビス（４－アミノシクロヘキシル）プロパン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、３－アミノ－１－シクロヘキサンアミノプロパン、１，３－および１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ｍ－およびｐ－キシリレンジアミン、もしくはジエチルトルエンジアミン；または、第三級アミン硬化促進剤（トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ベンジルジメチルアミン（ＢＤＭＡ）、α－メチルベンジルジメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノクレゾール、もしくはトリス（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチル）フェノールなど）；または、これらの組み合わせが挙げられる。

【００８４】

硬化促進剤は潜在的なカチオン硬化触媒であっても良く、例えば、ジアリールヨードニウム塩、ホスホン酸エステル、スルホン酸エステル、カルボン酸エステル、ホスホン酸イリド（phosphonic ylides）、トリアリールスルホニウム塩、ベンジルスルホニウム塩、アリールジアゾニウム塩、ベンジルピリジニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、イソオキサゾリウム塩など、またはこれらの組み合わせが挙げられる。ジアリールヨードニウム塩は、式［（R^{10}）（R^{11}）I］$^+X^-$（式中、R^{10}およびR^{11}はそれぞれ独立して$C_{6\sim14}$一価芳香族炭化水素ラジカルであって、必要に応じて、$C_{1\sim20}$アルキル、$C_{1\sim20}$アルコキシ、ニトロ、およびクロロより選ばれる、１から４個の一価ラジカルで置換されており、X^-はアニオンである）で表すことができる。追加の硬化促進剤は、式［（R^{10}）（R^{11}）I］$^+SbF_6^-$（式中、R^{10}およびR^{11}はそれぞれ独立して$C_{6\sim14}$一価芳香族炭化水素であって、必要に応じて、１から４個の$C_{1\sim20}$アルキル、$C_{1\sim20}$アルコキシ、ニトロ、またはクロロで置換されている）で表すことができ、例えば、４－オクチルオキシフェニルフェニルヨードニウム＝ヘキサフルオロアンチモナートである。

【００８５】

硬化促進剤は、金属塩錯体（脂肪族または芳香族カルボン酸の銅（II）、アルミニウム（III）、亜鉛、コバルト、スズ塩など）であっても良く、酢酸、ステアリン酸、グルコン酸、クエン酸、安息香酸の銅（II）、スズ（II）、およびアルミニウム（III）塩、およびこれらの混合物から選ぶことができる。例えば、硬化促進剤は、β－ジケトナート（diketonates）の銅（II）もしくはアルミニウム（III）塩；アセチルアセトナート（acetylacetonates）の銅（II）、鉄（II）、鉄（III）、コバルト（II）、コバルト（III）、もしくはアルミニウム（III）塩；オクトアート（octoates）の亜鉛（II）、クロム（II）、もしくはマンガン（II）塩；またはこれらの組み合わせとすることができる。

【００８６】

硬化可能な熱硬化性組成物が硬化触媒を含む場合、硬化触媒の含有量は、硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して、０．０１から５質量％、０．０５から５質量％、または０．１から５質量％とすることができる。

【００８７】

硬化可能な熱硬化性組成物は、必要に応じて、ペルオキシド化合物などの硬化開始剤を含むことができる。ペルオキシド硬化開始剤の例として、過酸化ベンゾイル、ジクミルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ラウリルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ｔ－ブチルヒドロペルオキシド、ｔ－ブチルベンゼンヒドロペルオキシド、ｔ－ブチルペルオクトアート（peroctoate）、ペルオキシ安息香酸ｔ－ブチル、ｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキシルカルボナート、２，４－ジクロロベンゾイルペルオキシド、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジヒドロペルオキシド、ブチル－４，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルジオキシ）バレラート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサ－３－イン、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、ｔ－ブチルクミルペルオキシド、α，α’－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、ジクミルペルオキシド、ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）イソフタラート、ペルオキシ安息香酸ｔ－ブチル、２，２－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）ブタン、２，２－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）オクタン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、１，１－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ジ（トリメチルシリル）ペルオキシド、トリメチルシリルフェニルトリフェニルシリルペルオキシドなど、またはこれらの組み合わせを挙げることができる。

【００８８】

硬化可能な熱硬化性組成物が硬化開始剤を含む場合、硬化開始剤の含有量は、硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して、０．１から５質量％、０．５から５質量％、または１から５質量％とすることができる。

【００８９】

難燃剤として、例えば、リン、臭素、または塩素を含む有機化合物が挙げられる。特定の用途においては、規制があるために、例えば、有機リン酸エステルおよびリン－窒素結合を含む有機化合物といった、非臭素化および非塩素化リン含有難燃剤が推奨されることがある。

【００９０】

リン含有難燃剤の例として、リン酸エステル、ホスファゼン、亜リン酸エステル、ホスフィン、ホスフィン酸塩またはエステル（phosphinates）、ポリリン酸塩またはエステル（polyphosphates）、およびホスホニウム塩が挙げられる。リン酸エステルとして、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、イソプロピル化リン酸トリフェニル、リン酸フェニルビス（ドデシル）、リン酸フェニルビス（ネオペンチル）、リン酸フェニルビス（３，５，５’－トリメチルヘキシル）、リン酸エチルジフェニル、リン酸２－エチルヘキシルジ（ｐ－トリル）、リン酸ビス（２－エチルヘキシル）－ｐ－トリル、リン酸トリトリル、リン酸ビス（２－エチルヘキシル）フェニル、リン酸トリス（ノニルフェニル）、リン酸ビス（ドデシル）－ｐ－トリル、リン酸ジブチルフェニル、リン酸２－クロロエチルジフェニル、リン酸ｐ－トリルビス（２，５，５’－トリメチルヘキシル）、リン酸２－エチルヘキシルジフェニル、リン酸キシレニルジフェニル、リン酸クレジルジフェニル、１，３－フェニレンビス（ジ－２，６－キシレニルホスファート）、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド（ＤＯＰＯ）、テトラフェニルジホスファート（ＲＤＰ）、縮合リン酸塩化合物（芳香族縮合リン酸塩化合物など）、および、環状リン酸塩化合物、ヒドロキノンのビス（ジフェニル）リン酸エステル、ビスフェノールＡのビス（ジフェニル）リン酸エステルなど、もしくは、これらのオリゴマ状またはポリマ状物、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【００９１】

ホスファゼン化合物の例として、環状および鎖状ホスファゼン化合物が挙げられる。環状ホスファゼン化合物（シクロホスファゼン）は、分子内に、リン－窒素二重結合が存在する環状構造を持つ。ホスフィン酸化合物の例として、ジアルキルホスフィン酸アルミニウム、トリス（ジエチルホスフィン酸）アルミニウム、トリス（メチルエチルホスフィン酸）アルミニウム、トリス（ジフェニルホスフィン酸）アルミニウム、ビス（ジエチルホスフィン酸）亜鉛、ビス（メチルホスフィン酸）亜鉛、ビス（ジフェニルホスフィン酸）亜鉛、ビス（ジエチルホスフィン酸）チタン、ビス（メチルエチルホスフィン酸）チタン、およびビス（ジフェニルホスフィン酸）チタンが挙げられる。ポリリン酸化合物の例として、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、およびポリリン酸メレムが挙げられる。ホスホニウム塩化合物の例として、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボラートが挙げられる。亜リン酸エステル化合物の例として、亜リン酸トリメチルおよび亜リン酸トリエチルが挙げられる。リン－窒素結合を含む難燃剤化合物としては、塩化ホスホニトリル（phosphonitrilic chloride）、リンエステルアミド（phosphorus ester amides）、リン酸アミド、ホスホン酸アミド、ホスフィン酸アミド、およびトリス（アジリジニル）ホスフィンオキシドが挙げられる。

【００９２】

ハロゲン化した材料も難燃剤として使用でき、例えば、２，２－ビス（３，５－ジクロロフェニル）プロパン、ビス（２－クロロフェニル）メタン、ビス（２，６－ジブロモフェニル）メタン、１，１－ビス（４－ヨードフェニル）エタン、１，２－ビス（２，６－ジクロロフェニル）エタン、１，１－ビス（２－クロロ－４－ヨードフェニル）エタン、１，１－ビス（２－クロロ－４－メチルフェニル）エタン、１，１－ビス（３，５－ジクロロフェニル）エタン、２，２－ビス（３－フェニル－４－ブロモフェニル）エタン、２，６－ビス（４，６－ジクロロナフチル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－ブロモ－４－ヒドロキシフェニル）プロパンなどのビスフェノール類が挙げられる。その他のハロゲン化材料としては、１，３－ジクロロベンゼン、１，４－ジブロモベンゼン、１，３－ジクロロ－４－ヒドロキシベンゼン、およびビフェニル類（２，２’－ジクロロビフェニル、ポリブロモ化１，

４－ジフェノキシベンゼン、２，４’－ジブロモビフェニル、２，４’－ジクロロビフェニルなど）、更に、デカブロモビフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエタン、また更に、オリゴマ状およびポリマ状ハロゲン化芳香族化合物（臭素化スチレン、４，４－ジブロモビフェニル、エチレンビス（テトラブロモフタルイミド）、または、ビスフェノールＡおよびテトラブロモビスフェノールＡとカルボナート前駆物質（例えば、ホスゲン）とのコポリカルボナートなど）が挙げられる。金属相乗剤、例えば、酸化アンチモンを難燃剤と共に使用しても良い。

【００９３】

無機難燃剤、例えば、Ｃ$_{1}$～$_{16}$アルキルスルホン酸の塩（パーフルオロブタンスルホン酸カリウム（Rimar塩）、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、ジフェニルスルホンスルホン酸カリウムなど）、塩類（Na_2CO_3、K_2CO_3、$MgCO_3$、$CaCO_3$、$BaCO_3$など）、またはフッ素アニオン錯体（Li_3AlF_6、$BaSiF_6$、KBF_4、K_3AlF_6、$KAlF_4$、K_2SiF_6、Na_3AlF_6など）も使用可能である。

【００９４】

硬化可能な熱硬化性組成物が難燃剤を含む場合、難燃剤の含有量は、硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して、１質量％よりも多く、または１から２０質量％、または５から２０質量％とすることができる。

【００９５】

硬化可能な熱硬化性組成物は更に、無機または有機充填剤（粒子状充填剤、繊維状充填剤など、またはこれらの組み合わせ）を含むことができる。当業者に知られているものを含む、どのような無機および有機充填剤も限定されることなく使用できる。

【００９６】

代表的な充填剤として、例えば、粘土、タルク、カオリン、珪灰石、雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、チオ尿素、ガラス粉末、ＢまたはＳｎ含有充填剤（ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛など）、金属酸化物（酸化亜鉛、酸化スズなど）、アルミナ、シリカ（溶融シリカ、フュームドシリカ、球状シリカ、結晶シリカなど）、窒化ホウ素（球状窒化ホウ素など）、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、マグネシア、ケイ酸マグネシウム、三酸化アンチモン、ガラス繊維（チョップド、ミルド、または織物）、ガラスマット、泡状ガラス、中空ガラス微小球、アラミド繊維、石英など、またはこれらの組み合わせが挙げられる。その他の無機充填剤の例としては、粉末化したチタンセラミック（バリウム、鉛、ストロンチウム、カルシウム、ビスマス、マグネシウム等のチタン酸塩のいずれかなど）が挙げられる。無機充填剤としてはまた、水和物（水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ゼオライト、ハイドロタルサイトなど）が挙げられる。ある態様では、充填剤を、文中に開示されているようなカップリング剤で処理することができる。

【００９７】

ガラス繊維としては、Ｅ、Ａ、Ｃ、ＥＣＲ、Ｒ、Ｓ、Ｄ、およびＮＥガラスや、石英を材料とするものが挙げられる。ガラス繊維は、適当であればどのような直径（２から３０マイクロメートル（μｍ）、５から２５μｍ、５から１５μｍなど）のものでも良い。混ぜ合わせる前のガラス繊維の長さに制限はなく、２から７ミリメートル（ｍｍ）または１．５から５ｍｍとすることができる。または、より長いガラス繊維または連続的なガラス繊維を使用しても良い。適当なガラス繊維は、Owens Corning、日本電気硝子（株）、PPG、Johns Manvilleなどの供給者から市販されている。

【００９８】

有機充填剤は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン粉末、ポリフェニレンスルフィド粉末、ポリ（エーテルスルホン）粉末、ポリ（フェニレンエーテル）粉末、ポリスチレン、ジビニルベンゼン樹脂など、またはこれらの組み合わせとすることができる。

【００９９】

充填剤は、熱膨張係数（ＣＴＥ）および熱伝導率の要件に基づいて選ぶことができる。

例えば、熱伝導率の高い電子モジュールには、Al_2O_3、ＢＮ、ＡｌＮ、またはこれらの組み合わせが使用できる。例えば、熱伝導率を高く、ＣＴＥを高くするには、ＭｇＯが使用できる。例えば、ＣＴＥが低く、誘電率の小さい軽量のモジュールには、SiO_2（例えば、非晶質SiO_2）が使用できる。

【０１００】

硬化可能な熱硬化性組成物が充填剤を含む場合、充填剤の含有量は、硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して、１質量％よりも多く、または１から５０質量％、１から３０質量％、または１０から３０質量％とすることができる。

【０１０１】

カップリング剤（接着促進剤とも呼ばれる）として、クロム錯体、シラン類、チタン酸塩、ジルコンアルミン酸塩、オレフィン－無水マレイン酸共重合体、反応性セルロースエステルなどが挙げられる。オレフィン－無水マレイン酸共重合体の例として、無水マレイン酸グラフト化ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン、またはこれらの組み合わせを挙げることができる。シラン類の例としては、エポキシシラン化合物、アミノシラン化合物、メタクリルオキシシラン化合物、ビニルシラン化合物、またはこれらの組み合わせを挙げることができる。

【０１０２】

アミノシランカップリング剤の例は、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、およびＮ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリエトキシシランである。代表的なエポキシシランカップリング剤として、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、およびγ－グリシドキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。メタクリルオキシシランカップリング剤の例として、γ－メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリルオキシプロピルジエトキシシラン、およびγ－メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

【０１０３】

その他のシランカップリング剤の例として、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（２－トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、２－メルカプトエチルトリメトキシシラン、２－メルカプトエチルトリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、２－トリエトキシシリルエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルベンゾリルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルメタクリラートモノスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルメタクリラートモノスルフィド、ビス（３－ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、３－メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドなど、またはこれらの組み合わせが挙げられる。シランカップリング剤は、ポリスルフィド橋を形成している２から４個の硫黄原子を含む、ポリスルフィドシランカップリング剤であっても良い。例えば、カップリング剤は、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジ、トリ、またはテトラスルフィドとすることができる。

【０１０４】

硬化可能な熱硬化性組成物がカップリング剤を含む場合、カップリング剤の含有量は、

硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して、０．０１から５質量％、０．０５から５質量％、または０．１から５質量％とすることができる。

【０１０５】

硬化可能な熱硬化性組成物は、必要に応じて、溶媒を含むことができる。溶媒は、例えば、$C_{3\sim8}$ケトン、$C_{3\sim8}$Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミド、$C_{4\sim16}$ジアルキルエーテル、$C_{6\sim12}$芳香族炭化水素、$C_{1\sim3}$塩素化炭化水素、$C_{3\sim6}$アルカン酸アルキル、$C_{2\sim6}$シアン化アルキル、またはこれらの組み合わせとすることができる。具体的なケトン溶媒として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、またはこれらの組み合わせが挙げられる。具体的な$C_{3\sim8}$Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミド溶媒として、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、またはこれらの組み合わせが挙げられる。具体的なジアルキルエーテル溶媒として、例えば、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、またはこれらの組み合わせが挙げられる。具体的な芳香族炭化水素溶媒として、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、ジビニルベンゼン、またはこれらの組み合わせが挙げられる。芳香族炭化水素溶媒はハロゲン化されていなくても良い。具体的な$C_{3\sim6}$アルカン酸アルキルとして、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、またはこれらの組み合わせが挙げられる。具体的な$C_{2\sim6}$シアン化アルキルとして、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、またはこれらの組み合わせが挙げられる。具体的な$C_{2\sim6}$シアン化アルキルとして、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、またはこれらの組み合わせが挙げられる。例えば、溶媒は、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメトキシアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－シクロヘキシルピロリジノン、Ｎ－メチルカプロラクタム、１，３－ジメチル－２－イミダゾリドン、１，２－ジメトキシエタン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン、γ－ブチロラクトン、γ－カプロラクトン、ジメチルスルホキシド、ベンゾフェノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレン尿素、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピレン尿素、テトラメチル尿素、プロピレングリコールフェニルエーテル、アニソール、ベラトロール、ｏ－ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、トリクロロエタン、塩化メチレン、クロロホルム、ピリジン、ピコリン、乳酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸ブチルカルビトール、酢酸エチルセロソルブ、酢酸エチルカルビトール、炭酸プロピレン、スルホラン、イオン液体、またはこれらの組み合わせとすることができる。

【０１０６】

溶媒を使用する場合、硬化可能な熱硬化性組成物は、硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して２から９９質量％の溶媒を含むことができる。例えば、溶媒量は、硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して、５から８０質量％、１０から６０質量％、または２０から５０質量％とすることができる。溶媒は、一部において、硬化可能な熱硬化性組成物の粘度を調整するために選ぶことができる。つまり、溶媒量は、共重合体の種類、他の成分（硬化添加剤など）の種類と量、何らかの補助的熱硬化性樹脂の種類と量、および、硬化可能な熱硬化性組成物の、後の何らかの処理（例えば、複合材料を調製するための、硬化可能な熱硬化性組成物による補強構造物の含浸）で使用される処理温度などの変数に応じて変わることがある。溶媒は無水であっても良い。例えば、溶媒に含まれる水は、溶媒の総質量に対して、１００百万分率（parts per million：ｐｐｍ）未満、５０ｐｐｍ未満、または１０ｐｐｍ未満とすることができる。

【０１０７】

硬化可能な熱硬化性組成物は硬化性不飽和モノマ組成物を更に含むことができ、このようなものとして、例えば、単官能スチレン化合物（例えば、スチレン）、単官能（メタ）アクリル化合物など、またはこれらの組み合わせを挙げることができる。例えば、硬化性不飽和モノマ組成物は、アルケンを含むモノマまたはアルキンを含むモノマとすることが

できる。アルケンおよびアルキン含有モノマの例としては、Yeagerほかによる米国特許第６，６２７，７０４号に記載されているものが挙げられ、また、Heilmanほかによる米国特許第４，３０４，７０５号に開示されているような、（メタ）アクリラート類、（メタ）アクリルアミド類、Ｎ－ビニルピロリドン、およびビニルアザラクトン類が挙げられる。単官能モノマの例として、モノ（メタ）アクリラート類（（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルなど）、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルピロリドン、（メタ）アクリロニトリルなど、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【０１０８】

硬化可能な熱硬化性組成物は、必要に応じて、１つ以上の追加的な添加剤を更に含むことができる。追加的添加剤として、例えば、染料、顔料、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、可塑剤、消泡剤、潤滑剤、分散剤、流動性調節剤、ドリップ遅延剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、流動促進剤、加工助剤、基材接着剤、離型剤、強化剤、ロープロファイル（low-profile）添加剤、応力緩和（stress-relief）添加剤など、またはこれらの組み合わせが挙げられる。追加的添加剤が存在する場合、その含有量は、任意の効果的な量、例えば、硬化可能な熱硬化性組成物の総質量に対して、０．０１から２０質量％、０．０１から１０質量％、０．０１から５質量％、または０．０１から１質量％とすることができる。

【０１０９】

硬化可能な熱硬化性組成物は、本共重合体と、文中に開示されている他の必要に応じた成分とを、任意の適当な方法を用いて混ぜ合わせることで調製可能である。

【０１１０】

更に、この硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含む、硬化した熱硬化組成物も提示する。硬化可能な熱硬化性組成物を硬化させる方法に特に制限はない。硬化性組成物は、例えば、熱によって、または照射技術（ＵＶ照射または電子線照射を含む）を用いて硬化させることができる。例えば、文中に定義されている硬化可能な熱硬化性組成物を、溶媒を蒸発させ、硬化させるのに十分な時間と温度で加熱することにより、硬化した生成物を得ることができる。熱硬化を用いる場合、温度は、３０から４００℃、５０から２５０℃、または１００から２５０℃とすることができる。加熱は、１分間から２４時間、１分間から６時間、または３時間から５時間行うことができる。部分的に硬化した、しばしば粘着性のない樹脂（その後、これを前述の範囲内の、より長い時間または温度で加熱して完全に硬化させる）を製造するため、硬化を段階的に行っても良い。文中で使用する用語“硬化した（cured）”には、部分的に硬化した、または完全に硬化した生成物が含まれる。

【０１１１】

硬化した熱硬化組成物は、１つ以上の望ましい特性を備えることができる。例えば、本熱硬化組成物は、１６５℃以上、望ましくは１７０℃以上、より望ましくは１６５から１８０℃のガラス転移温度を持つことができる。本熱硬化組成物は、有利なことに、低い誘電率（Ｄｋ）、低い散逸率（Ｄｆ）、およびより少ない吸湿性も示すことができる。例えば、本熱硬化組成物は、１０ＧＨｚの周波数において、３．０未満、望ましくは２．７５未満、より望ましくは２．６未満の誘電率を持つことができる。本熱硬化組成物は、１０ＧＨｚの周波数において、０．０１未満、または０．００５未満の散逸率を持つことができる。このように、本願に開示の共重合体を含む熱硬化組成物は、エレクトロニクスの用途での使用に特に良く適していると考えられる。

【０１１２】

硬化可能な熱硬化性組成物および硬化した熱硬化組成物は、従来の熱硬化性組成物が使われている全ての用途を含む、様々な用途および用法に使用することができる。例えば、硬化可能な熱硬化性組成物または硬化した熱硬化組成物を含む有用な物品は、複合材料、

発泡体、繊維、層、コーティング、封止剤（encapsulant）、接着剤、シーラント、鋳造構成部品（molded component）、プリプレグ、ケーシング、積層品、メタルクラッド積層板、電子部品用複合材料、構造用複合材料、またはこれらを組み合わせた形にすることができる。用法および用途の例として、コーティング（保護被膜、シーラント、耐候性被膜、傷防止被膜、電気絶縁性被膜など）、接着剤、結合剤、接着剤（glues）、複合材料（炭素繊維およびガラス繊維強化材を使用したものなど）が挙げられる。コーティングとして使用する場合、開示の化合物および組成物は、様々な下地基材の表面に被覆することができる。例えば、本組成物は、金属、プラスチック、ガラス、ファイバサイジング（fiber sizings）、セラミックス、石材、木材、またはこれらを任意に組み合わせたものの表面に被覆することができる。開示の組成物は、金属容器（例えば、アルミニウムまたはスチール製で、塗料および表面被覆産業で包装や収納に通常用いられているものなど）の表面のコーティングとして使用できる。硬化可能な熱硬化性組成物と、それから誘導した硬化した熱硬化組成物はまた、電子部品およびコンピュータ部品の製造での使用に、特に良く適していると考えられる。

【０１１３】

複合材料の製造法は、補強構造体を硬化可能な熱硬化性組成物で含浸する工程と、硬化可能な熱硬化性組成物を部分的に硬化させてプリプレグを作る工程と、複数のプリプレグを積層する工程とを含むことができる。補強構造体は、多孔性基材（繊維プリフォームまたは基材など）、または、他の多孔性材料（セラミック、ポリマ、ガラス、炭素、またはこれらの組み合わせを含む）とすることができる。例えば、多孔性基材は、ガラス織物または不織布、ガラス繊維織物、または炭素繊維とすることができる。物品が繊維プリフォームを含む場合、物品の製造法は、プリフォームに硬化性組成物を塗布または含浸して、硬化可能な熱硬化性組成物から物品を形成する工程を含むことができる。含浸した繊維プリフォームは、必要に応じて、溶媒を除く前、または除いた後に造形することができる。一部の態様において、硬化可能な熱硬化性組成物の層は、ガラス織物または不織布を更に含むことができる。例えば、ガラス織物に硬化性組成物を含浸する工程と、含浸したガラス織物から溶媒を除去する工程とから、硬化性の層を調製することができる。補強構造体の例は、例えば、著者不明 (Hexcel Corporation), "Prepreg Technology", March 2005, Publication No. FGU 017b; 著者不明 (Hexcel Corporation), "Advanced Fibre Reinforced Matrix Products for Direct Processes", June 2005, Publication No. ITA 272;および Bob Griffiths, "Farnborough Airshow Report 2006", Composites World.com, September 2006に記載されている。補強構造体の質量および厚さは、この複合材料の使用目的に従い、繊維強化樹脂複合材料の製造に詳しい当業者に良く知られている基準を用いて選択する。強化した構造体は、硬化可能な熱硬化性組成物の熱硬化性成分に適した、様々な仕上げ剤（finishes）を含むことができる。

【０１１４】

硬化可能な熱硬化性組成物から物品を製造する方法は、硬化可能な熱硬化性組成物を部分的に硬化させてプリプレグを作る工程、または、硬化可能な熱硬化性組成物を完全に硬化させて複合品を作る工程を含むことができる。“硬化した組成物”の特性に関する文中での言及は、ほぼ完全に硬化した組成物についてである。例えば、プリプレグから製造した積層品中の樹脂は、通常、ほぼ完全に硬化している。熱硬化技術に詳しい当業者であれば、ある試料が部分的に硬化したものか、ほぼ完全に硬化したものかを、必要以上の実験を行わずに判別できる。硬化は、硬化性組成物から溶媒を除去する前、または除去後に行うことができる。更に、溶媒の除去前または溶媒の除去後、硬化前、部分硬化後、または完全硬化後に、例えば、熱成形によって、物品を更に造形することができる。ある態様では、物品を生成し、溶媒を除く；物品を部分硬化する（Ｂステージ（B-staged））；必要に応じて造形する；その後、更に硬化する。

【０１１５】

複合材料の商業規模での製造法は当該技術で知られており、文中に述べられている硬化

可能な熱硬化性組成物は、既存の製造工程および装置に容易に適応可能である。例えば、プリプレグは含浸乾燥装置（トリータ：treaters）で製造されることが多い。含浸乾燥装置の主な構成要素には、供給ローラ、樹脂含浸タンク、トリータオーブン、および巻き取りローラが含まれる。補強構造体（例えば、Ｅガラス）は通常、大きなスプールに巻かれている。次に、このスプールを供給ローラに載せ、回転させて、ゆっくりと補強構造体を巻き出す。次に、硬化可能な熱硬化性組成物を入れた樹脂含浸タンクに補強構造体を通す。硬化性組成物が補強構造体に浸透する。タンクから取り出した後、被覆した補強構造体を上向きに、通常１７５から２００℃の温度の垂直トリータオーブンに通して溶媒を蒸発させる。この時点で樹脂が重合し始める。塔から出てきた時には、ウェブが濡れておらず、または粘着しないように、複合材料は十分に硬化している。しかし、積層品を作る際に追加の硬化が起きるよう、完全に硬化する前に硬化工程を止める。次に、ウェブでプリプレグを巻き取りロールに巻く。

【０１１６】

硬化可能な熱硬化性組成物を含む、またはそれから誘導した電気および電子的物品も提示する。物品としては、医療または航空宇宙産業で使用されるような、プリント回路を含むものが挙げられる。その他の物品として、アンテナおよび同様の物品が挙げられる。プリント回路板などの物品は、例えば、照明、ソーラーエネルギー、ディスプレイ、カメラ、オーディオおよびビデオ装置、パソコン、携帯電話、電子手帳などのデバイス、またはＯＡ機器に使用される。例えば、積層品を含むプリント回路板上に電気部品を載せることができる。硬化性組成物から調製した、様々な用途のための物品のその他の例として、銅張積層板（copper clad laminates：ＣＣＬ）、例えば、メタルコア銅張積層板（metal core copper clad laminates：ＭＣＣＣＬ）、複合品、および被覆品、例えば、多層品を挙げることができる。

【０１１７】

硬化可能な熱硬化性組成物から調製できる誘電体層は、回路アセンブリ、例えば、銅張積層板などのメタルクラッド積層板において有用と考えられる。例えば、積層板は、誘電体層、誘電体層の上に設けた伝導性金属回路層、および、必要に応じて、誘電体層の、伝導性金属層とは反対の側に設けた熱放散金属マトリクス層を含むことができる。誘電体層は必要に応じて、繊維プリフォーム（例えば、織物層）を含むことができる。例えば、誘電体層は、ガラス織物層を更に含むことができる。

【０１１８】

伝導性金属層は回路の形にすることができ、銅、亜鉛、スズ、黄銅、クロム、モリブデン、ニッケル、コバルト、アルミニウム、ステンレススチール、鉄、金、銀、白金、チタンなど、またはこれらの組み合わせとすることができる。その他の金属として、銅－モリブデン合金、ニッケル－コバルト－鉄合金（Carpenter Technology Corporationから入手可能なKOVARなど）、ニッケル－鉄合金（National Electronic Alloys, Inc.から入手可能なINVARなど）、バイメタル、トリメタル、２層の銅と１層のINVARから作ったトリメタル、および、２層の銅と１層のモリブデンから作ったトリメタルが挙げられる。代表的な金属層は銅または銅合金を含む。または、鍛造した（wrought）銅箔を使用しても良い。伝導性金属層の厚さは２から２００μｍ、５から５０μｍ、または５から４０μｍとすることができる。

【０１１９】

熱放散金属マトリクス層は、アルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、銅、鉄、鋼など、またはこれらを組み合わせた熱伝導性金属とすることができる。その金属が金属回路層から電気的に絶縁しているならば、熱伝導性、電気伝導性金属が使用できる。好ましい支持金属マトリクス層の厚さは、０．１から２０ｍｍ、０．５から１０ｍｍ、または０．８から２ｍｍとすることができる。

【０１２０】

伝導性金属層および支持金属マトリクス層は、誘電体層との接着性を高めるため、表面粗さが高くなるよう前処理を行っても良い。処理法としては、例えば、金属層の接着性を

高めるための、洗浄、火炎処理、プラズマ放電、コロナ放電などが挙げられる。誘電体層は、接着剤を使わずに、伝導性金属層もしくは熱放散層にしっかりと接着させることができ、または接着剤を用いて、伝導性金属層または熱放散層と誘電体層との接着性を高めることができる。複合材シートと金属を接着するために使用する接着剤の例として、ポリイミド接着剤、アクリル接着剤、エポキシ樹脂など、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【０１２１】

銅張積層板は、熱硬化性接着剤を使用せず、加圧下で、１つ以上の誘電体層と、１つ以上の伝導性金属層と、支持金属マトリクス層とを熱積層することによって製造できる。誘電体層は、硬化可能な熱硬化性組成物から調製でき、また、熱積層ステップの前に溶媒キャスト法で層を形成することによって調製できる。例えば、接着剤を使用しない方法で、加圧下、誘電体層と伝導性金属層と熱放散層とを共に熱積層して、積層板とすることができる。導電性金属層は、必要に応じて、積層の前に回路の形にしても良く、または、伝導性金属層は、必要に応じて、エッチングによって電気回路の形とした後、積層を行っても良い。積層はホットプレスまたはロールカレンダー法、例えば、ロールツーロール法で行うことができる。銅張積層板の伝導性金属層に更にパターンを付け、プリント回路板を作ることができる。更に、銅張積層板を造形して、シート、管、または棒状の回路板を作ることができる。

【０１２２】

または、溶媒キャスト法で、硬化可能な熱硬化性組成物を導電性金属層上に直接流した（ｃａｓｔ）後、熱放散金属マトリクス層に積層して、回路アセンブリ用の積層板を製造することができる。例えば、硬化可能な熱硬化性組成物を熱放散金属マトリクス層上に直接流した後、導電性金属層に積層しても良い。

【０１２３】

追加の層を含む多層積層板も、ホットプレスまたはロールカレンダー加工法などの熱積層法により、１ステップで、または連続する２つ以上のステップで製造することができる。例えば、積層板中に、７層以下または１６層以下が存在することがある。ある態様において、積層板を、１ステップで製造し、または、何らかの金属箔の層と何らかの織物の層の間に熱硬化性樹脂フィルムの層が含まれている積層板（織物－熱硬化性樹脂－金属－熱硬化性樹脂－織物－熱硬化性樹脂－金属箔、もしくはより少ない層の組み合わせから成る連続した層）となるように、２つ以上の連続的なステップで製造することができる。別の態様において、第１の積層板を、１ステップで製造し、または、２層の熱硬化性樹脂の間に織物の層（２層の熱硬化性樹脂の間にあるガラス織物の層など）となるように、２つ以上の連続的なステップで製造することができる。次に、第１積層板の熱硬化性樹脂の側に金属箔を被せて、第２の積層板を製造することができる。

【０１２４】

硬化可能な熱硬化性組成物から製造したプリント回路板の全体の厚さは、０．１から２０ｍｍ、より詳細には０．５から１０ｍｍとすることができる。このとき、全体の厚さとは、誘電体層、導電性金属層、および支持金属マトリクス層の各層を含むアセンブリを指す。回路アセンブリの全体的な厚さは、０．５から２ｍｍ、より詳細には０．５から１．５ｍｍとすることができる。誘電体層の厚さには特に制限はなく、５から１５００μｍ、５から７５０μｍ、１０から１５０μｍ、または１０から１００μｍとすることができる。例えば、このプリント回路板は、発光ダイオード（ＬＥＤ）の用途に使用される金属コアプリント回路板（ＭＣＰＣＢ）とすることができる。

【０１２５】

硬化可能な熱硬化性組成物は、コーティングとして、例えば、多層品の製造に使用できる。コーティングの製造法は、硬化可能な熱硬化性組成物と、必要に応じてフルオロポリマとを混合する工程と、基材上にコーティングを形成する工程とを含むことができる。例えば、多層品は、硬化可能な熱硬化性組成物を含む層を形成する工程と、層から溶媒を除去し、必要に応じて硬化して、プライマ層を生成する工程と、セラミック（例えば、Ａｌ

$_2O_3$、TiO_2、ZrO_2、Cr_2O_3、SiO_2、MgO、BeO、Y_2O_3、Al_2O_3－SiO_2、MgO－ZrO_2、SiC、WC、B_4C、TiC、Si_3N_4、TiN、BN、AlN、TiB、ZrB_2など）、熱可塑性ポリマ、フルオロポリマ（例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン－エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンなど）、またはこれらの組み合わせを含む第２の層をプライマ層の上に形成して、多層品を生成する工程と、必要に応じて多層品を熱処理して、硬化可能な熱硬化性組成物を硬化する工程とによって製造することができる。一部の態様において、第２層は更に、硬化可能な熱硬化性組成物を含むことができる。

【０１２６】

硬化可能な熱硬化性組成物のその他の用途としては、例えば、酸浴槽；中和槽；航空機構成部品；橋桁；橋敷板；電解槽；排気筒；スクラバー；スポーツ用品；階段室；通路；自動車外装パネル（フード、トランクの蓋など）；フロアパン；エアースクープ；パイプおよびダクト（ヒータダクトなど）；工業用送風機、ファンハウジング、およびブロワー；工業用ミキサ；ボートの船体およびデッキ；海上ターミナル防舷材；タイルおよびコーティング；建築用パネル；事務機器ハウジング；トレイ（ケーブルトレイなど）；コンクリート調整剤；食洗機および冷蔵庫部品；電気封止剤；電気パネル；タンク（電気精錬槽、軟水化タンク、燃料タンク、様々なフィラメント巻タンクおよびタンクライニングなど）；家具；ガレージドア；格子；防具；旅行鞄；屋外自動車；圧力タンク；光導波路；レーダードーム；柵；鉄道部品（タンク車など）；ホッパー車カバー；車ドア；トラック荷台ライナー；衛星放送受信用パラボラアンテナ；標識；太陽エネルギーパネル；電話開閉装置ハウジング；トラクター部品；変圧器カバー；トラック部品（フェンダー、フード、車体、運転台、ベッドなど）；回転機械用絶縁材（接地絶縁、ターン絶縁、相分離絶縁（phase separation insulation）など）；整流子；心線絶縁材およびコードおよび結紮テープ；ドライブシャフトカップリング；プロペラ羽根；ミサイル構成部品；ロケットモーターケース；翼セクション；吸引管；胴体セクション；翼外皮およびフレア；エンジンナセル；カーゴドア；テニスラケット；ゴルフクラブシャフト；釣り竿；スキーおよびスキーストック；自転車部品；横向リーフスプリング；ポンプ（自動車排ガスポンプなど）；電気部品、埋設剤、および工具（電気ケーブルジョイントなど）；巻線および高密度（densely packed）多素子アセンブリ；電気機械装置のシーリング；バッテリケース；抵抗器；ヒューズおよびサーマルカットオフ装置；プリント配線板用コーティング；注型品（casting items）（コンデンサ、変圧器、クランクケースヒータなど）；小型成形電子部品（コイル、コンデンサ、抵抗器、半導体など）；化学処理、パルプおよび紙、発電、および廃水処理における鋼の代替品；スクラブ塔；構造用の引抜成形品（構造部材、格子、安全柵など）；スイミングプール、スイミングプール滑り台、温水浴槽、およびサウナ；ボンネット下で使用されるドライブシャフト；コピー機用ドライトナー樹脂；海で使用する工具および複合材料；遮熱材；潜水艦船体；プロトタイプ生成；実験モデルの作成；積層したトリム；ドリル加工用固定具；ボンディングジグ；検査用固定具；工業用メタルフォーミングダイ；航空機ストレッチブロックおよびハンマーフォーム；真空成形工具；床張り材（製造および組み立てエリア、クリーンルーム、機械工場、制御室、実験室、駐車場、冷凍室、冷却室、屋外荷積所などの床張り材）；帯電防止用導電性組成物；装飾用床張り材；橋の伸縮ジョイント；構造用コンクリートのひびを塞ぎ、補修するための注入用モルタル；タイル用グラウト材；機械装置レール；金属ダボ；ボルトおよびポスト；油および燃料貯蔵タンクの修理、およびその他非常に多くの用途が挙げられる。

【０１２７】

これらの物品および材料の製造に有用な方法として、熱硬化性樹脂を加工処理するための技術において一般的に知られている方法が挙げられる。このような方法は、例えば、Engineered Materials Handbook, Volume 1, Composites, ASM International Metals Park, Ohio, copyright 1987 Cyril A. Dostal Senior Ed, pp. 105-

168 and 497-533、および “Polyesters and Their Applications" by Bjorksten Research Laboratories, Johan Bjorksten (pres.) Henry Tovey (Ch. Lit. Ass.), Betty Harker (Ad. Ass.), James Henning (Ad. Ass.), Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956などの文献に記載されている。加工技術としては、樹脂トランスファー成形；シート成形；バルク成形；引抜成形；射出成形（反応射出成形（ＲＩＭ）など）；大気圧成形（ＡＰＭ）；キャスティング（遠心および静動キャスティング、オープンモールドキャスティングなど）；積層法（湿式または乾式積層およびスプレー積層など）；更に、接触圧成形（contact molding）（円筒状接触圧成形など）；圧縮成形（吸引式（vacuum assisted）樹脂トランスファー成形および化学促進式（chemically assisted）樹脂トランスファー成形など）；マッチドツール成形（matched tool molding）；オートクレーブ硬化；空気中での熱硬化；バキュームバギング；引抜成形；Seeman式複合材樹脂注入製造法（Seeman's Composite Resin Infusion Manufacturing Processing：ＳＣＲＩＭＰ）；樹脂とガラスを連続的に組み合わせたオープンモールド成形；および、フィラメントワインディング（円筒状フィラメントワインディングなど）が挙げられる。例えば、樹脂トランスファー成形法で物品を製造することができる。

【０１２８】

硬化可能な熱硬化性組成物から誘導した物品も提示され、この物品は、複合材料、発泡体、繊維、層、コーティング、封止剤、接着剤、シーラント、鋳造構成部品、プリプレグ、ケーシング、注型品（cast article）、積層品、もしくはこれらの組み合わせであり、または、この物品は、メタルクラッド積層板、電子部品用複合材料、構造用複合材料、もしくはこれらの組み合わせである。物品は、文中に開示されているように、例えば、流し込み（casting）、鋳造（molding）、押し出しなどを行い、成形した物品から溶媒を除くことで製造できる。ある態様では物品が１枚の層であって、硬化性組成物を基材上に流してキャスト層を作ることで成形できる。溶媒はどのような方法で除去しても良く、キャスト層を加熱して、加熱および加圧下でキャスト層を加熱して、例えば、キャスト層を別の基材に被覆することで、除去できる。ある態様において、上記の方法で製造される物品として、接着剤、包装材料、キャパシタフィルム、または回路基板層を挙げることができる。ある態様において、硬化性組成物から調製される物品は、誘電体層、または、基材に被覆したコーティング、例えば、ワイヤまたはケーブルコーティングであっても良い。例えば、物品は、例えば、照明または通信の用途に使用される、回路材料中の、例えば、プリント回路板中の誘電体層であっても良い。硬化性組成物から調製される物品のその他の例は、１つ以上の塗装層であっても良い。本硬化性組成物を用いて、他の硬化可能な熱硬化性組成物のための、文中に開示されているような物品を製造することができる。

【実施例】

【０１２９】

本願の開示内容について以下の実施例で更に詳しく説明するが、これらに限定するものではない。

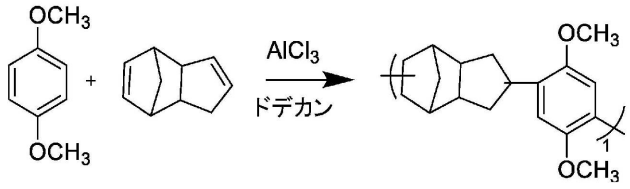
【０１３０】

［実施例１：ジシクロペンタジエン－ジメトキシベンゼン共重合体の合成］

撹拌機、凝縮器、および窒素流入装置を取り付けた１００ｍＬの３つ口丸底フラスコを窒素でパージした。６．２８ｇ（０．０４５モル）の１，４－ジメトキシベンゼンと、２０ｍＬのｏ－ジクロロベンゼン（ＯＤＣＢ）と、１．３３ｇ（０．０１モル）の塩化アルミニウムを反応フラスコに入れた。中身の反応混合物を１００℃に加熱した。反応フラスコの内容物が平衡に達したら、１０ｍＬのＯＤＣＢに溶解した、６．６ｇ（０．０５モル）のジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）を、添加漏斗から滴下してフラスコに加えた。全てのＤＣＰＤ溶液を２～３時間で加えられるよう、ＤＣＰＤの添加速度を保った。内容物を１６時間反応させた後、試料を取り出し、ＧＰＣを用いて分子量を測定した。反応物の分子量を上げるため、$AlCl_3$触媒を少しずつ加えた。フラスコの内容物に、１００ｍＬの５質量％ＮａＯＨ溶液を加えてカチオンを止め、１時間撹拌した。次に、反応内容物

をメタノール中で沈殿させた。オリゴマを、５０：５０（ｖ／ｖ）のメタノール／水で３０分間洗浄し（実験室の震とう機で震とう）、濾過した。同様に、ポリマをメタノールで３回洗い、乾燥すると、明灰色の粉末が得られた。このオリゴマをＮＭＲで特性分析した（図１参照）。

【化３９】



スキーム１：交互共重合体の合成

【０１３１】

【表１】

表１　スキーム１で合成したポリマの特性

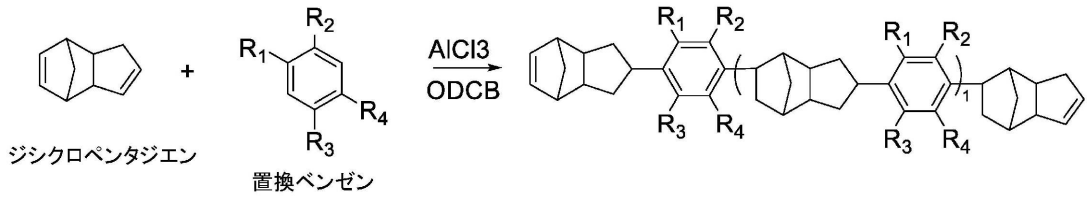
M_w（g/モル）	3300
M_n（g/モル）	1105
PDI	2.98
T_g（° C）	153
$T_{d,5}$（° C）（N_2）	342
$T_{d,50}$（° C）（N_2）	427

【０１３２】

［予想的実施例２］

実施例１に述べた手順を用いて、スキーム２に示すように、ＤＣＰＤと置換ベンゼンモノマから誘導した、別の共重合体を調製することができる。

【化４０】



ジシクロペンタジエン

置換ベンゼン

スキーム２：ジシクロペンタジエン－置換ベンゼン共重合体の合成

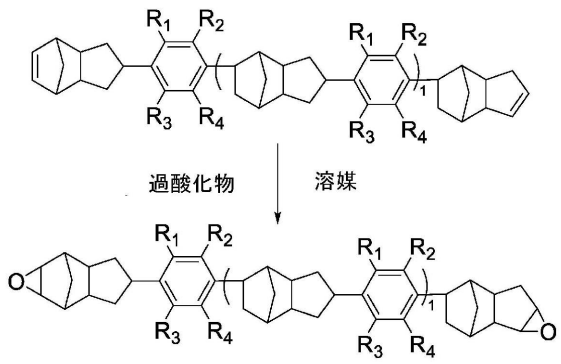
【０１３３】

［予想的実施例３：末端ＤＣＰＤ基のエポキシ化］

エポキシ化反応をスキーム３に示す。ＤＣＰＤと置換ベンゼンモノマとから誘導した共重合体をクロロホルムに溶解させる。この溶液に、ｍ－クロロペルオキシ安息香酸を加える。反応混合物を数時間撹拌する。副生成物のｍ－クロロ安息香酸を、濾過または中和に

より除去する。メタノール中で沈殿させて、エポキシ化交互共重合体を得る。生成物を、真空オーブン中、窒素気流下、周囲温度で更に乾燥させる。

【化４１】



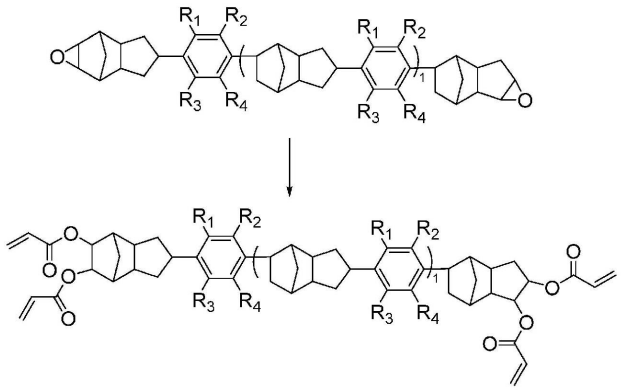
スキーム３：エポキシキャップド共重合体の合成

【０１３４】

[予想的実施例４：エポキシキャップド共重合体の開環および誘導体化]

エポキシ基を、酸、無水物、アミン、チオールと更に反応させて、末端基を更に官能化することができる。エポキシキャップド交互共重合体とアクリル酸無水物とからのテトラアクリラート官能化共重合体の合成を、下のスキーム４に示す。

【化４２】



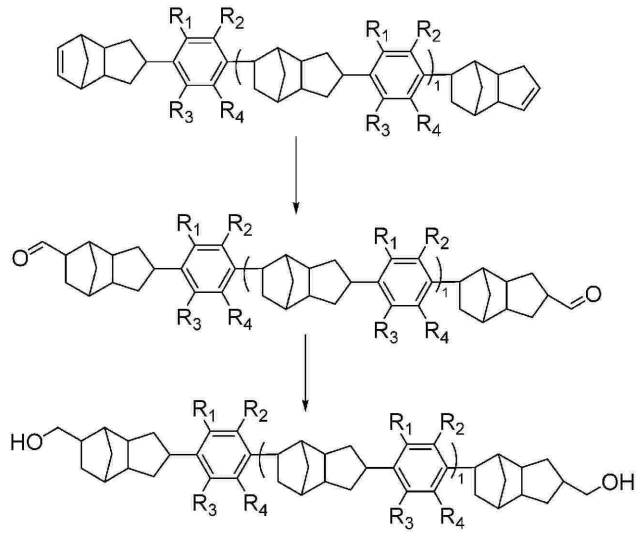
スキーム４：アクリラート官能化オリゴマの合成

【０１３５】

[予想的実施例５：ヒドロキシル末端基の導入]

ＤＣＰＤと置換ベンゼンモノマとから誘導した共重合体は、米国特許出願公開第２０１３／０１０８７６１Ａ１号に述べられているように、また下のスキーム５に示すように、ヒドロホルミル化を行うことができる。

【化４３】



スキーム５：アルコールキャップド共重合体の合成

【０１３６】

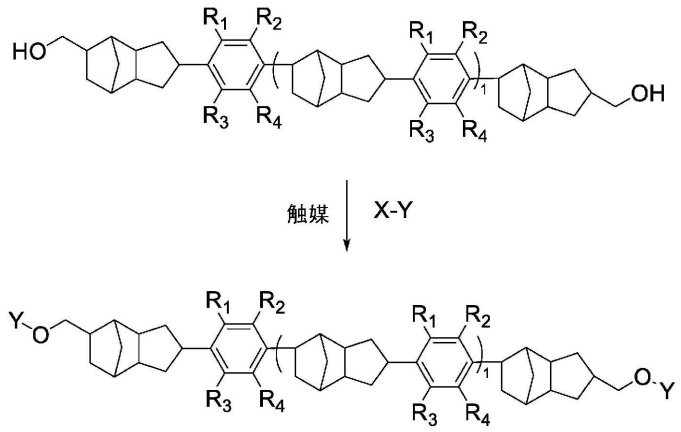
または、ＤＣＰＤと置換ベンゼンモノマとから誘導した共重合体のＤＣＰＤ末端基を臭素化した後、当業者に知られている標準的合成法に従って、アルコール官能基に変換することができる。

【０１３７】

［予想的実施例６］

ヒドロキシルキャップド交互共重合体からのエーテル、エステル、またはアミン官能化共重合体の合成を、下のスキーム６に示す。

【化４４】



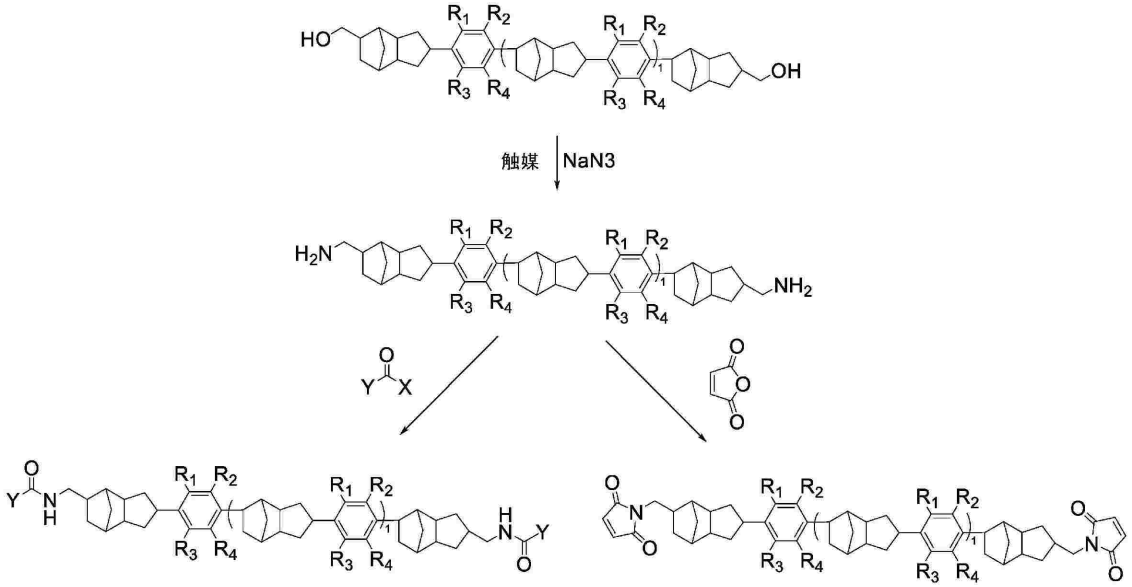
スキーム６：エーテルキャップド共重合体の合成

【０１３８】

［予想的実施例７］

ヒドロキシルキャップド交互共重合体は、Synthetic Communications 30(12), 2233-2237 (2000)に述べられているように、また下のスキーム７に示すように、NaN_3を用いてアミンに変換することができる。または、アンモニアを用いて、ＯＨをNH_2に変換することができる。

【化４５】



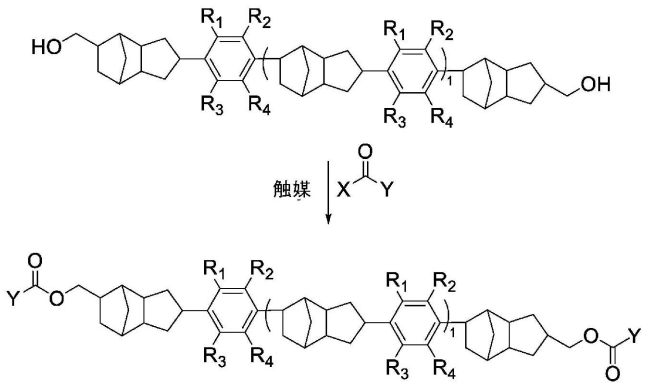
スキーム７：アミン、アミド、マレイミドキャップド共重合体の合成

【０１３９】

［予想的実施例８］

ヒドロキシルキャップド交互共重合体は、下のスキーム８に示すように、エステルに変換することができる。

【化４６】

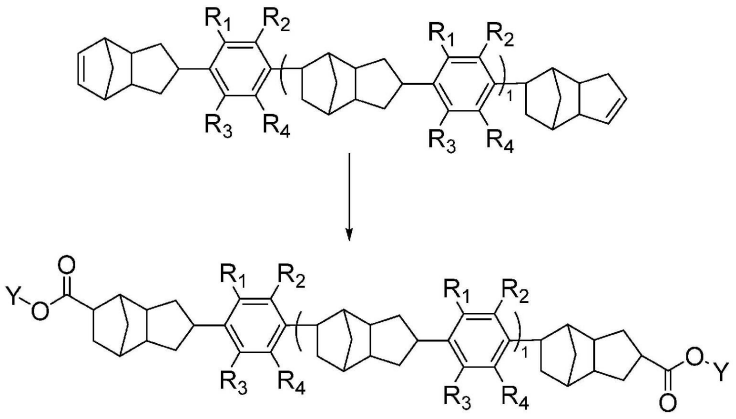


スキーム８：（メタ）アクリラートキャップド共重合体の合成

【０１４０】

または、ＤＣＰＤ末端化交互共重合体は、欧州特許第２，４９２，２５８Ａ１号に述べられている、スキーム９に示すように、ワンポット反応で、エステルキャップド共重合体に変換することができる。室温で、ＤＣＰＤ末端化交互共重合体とギ酸メチルとを触媒系（内部体積５０ｍＬのステンレススチール製高圧反応装置内で、ルテニウム化合物として［Ｒｕ（ＣＯ）$_3$Ｃｌ$_2$］$_2$、コバルト化合物としてＣｏ$_2$（ＣＯ）$_8$、およびハロゲン化物塩としてブチルメチルピロリジニウム＝クロリドを混合する）に加えた。次に、反応装置を０．５ＭＰａの窒素ガスでパージし、１２０℃で８時間保った。その後、反応装置の内部を室温まで冷まして減圧した。

【化４７】



スキーム９：エステルキャップド共重合体の合成

【０１４１】

本願の開示内容は更に、以下の態様を包含する。

【０１４２】

態様１ａ：ジシクロペンタジエンからそれぞれ誘導した、繰返し単位および末端単位を含む共重合体。

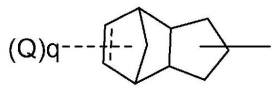
【０１４３】

態様１ｂ：第１モノマ、第２モノマ、および末端単位モノマから誘導した共重合体であって、第１モノマおよび末端単位モノマはそれぞれジシクロペンタジエンである。

【０１４４】

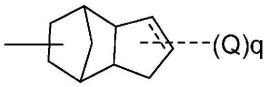
態様１ｃ：態様１ａまたは１ｂの共重合体であって、末端単位は、構造式Ｅ－１、構造式Ｅ－２、またはこれらの組み合わせで表され、

【化４８】



構造式Ｅ－１、

【化４９】



構造式Ｅ－２

式中、

【化５０】

は、単結合または二重結合である結合を示し、出現した１つの

【化５１】

が単結合であるならばｑは２であり、出現毎のＱは、単結合、水素、または末端官能基を

含み、出現した両方のＱがそれぞれ単結合であるならば、Ｑは連結してエポキシド環またはアジリジン環を形成している。

【０１４５】

態様１ｄ：第１モノマ、第２モノマ、および末端単位モノマから誘導した、態様１ａ、１ｂ、もしくは１ｃの共重合体であって、第１モノマはジシクロペンタジエンを含み、第２モノマはベンゼン（必要に応じて、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、もしくはこれらの組み合わせで置換されている）を含み、末端単位モノマはジシクロペンタジエンであり、末端単位は必要に応じて、エポキシド環もしくはアジリジン環と縮合しており、または、必要に応じて、少なくとも１つの末端官能基で置換されている。

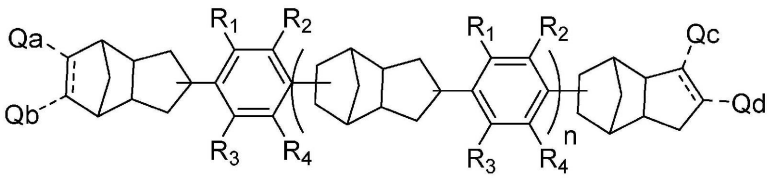
【０１４６】

態様１ｅ：態様１ａ、１ｂ、もしくは１ｃの共重合体であって、末端単位は必要に応じて、エポキシド環またはアジリジン環と縮合しており、または、必要に応じて、少なくとも１つの末端官能基で置換されている。

【０１４７】

態様２：構造式Ａ１で示される構造のものを含む、態様１ａから１ｅのいずれかの共重合体であって、

【化５２】



構造式Ａ１

式中、出現毎のＲ$_1$からＲ$_4$は独立して、水素、Ｃ$_1$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビル、またはＣ$_1$～Ｃ$_{12}$ヒドロカルビルオキシを含み、ｎは少なくとも１から１００であり、

【化５３】

は、単結合または二重結合である結合を示し、出現した１つの

【化５４】

が単結合であるならば、Ｑ$_a$およびＱ$_b$またはＱ$_c$およびＱ$_d$が存在し、出現毎の

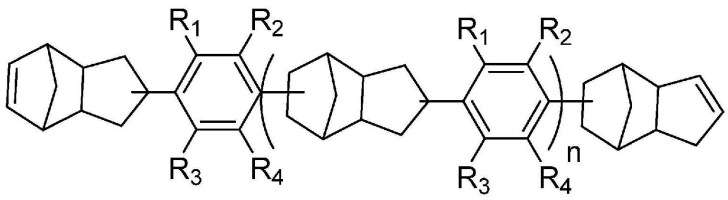
【化５５】

が単結合であるならば、Ｑ$_a$からＱ$_d$が存在し、Ｑ$_a$からＱ$_d$はそれぞれ独立して、単結合、水素、または末端官能基を含み、Ｑ$_a$およびＱ$_b$がそれぞれ単結合であるならば、Ｑ$_a$とＱ$_b$は連結してエポキシド環またはアジリジン環を形成し、Ｑ$_c$およびＱ$_d$がそれぞれ単結合であるならば、Ｑ$_c$とＱ$_d$は連結してエポキシド環またはアジリジン環を形成している。

【０１４８】

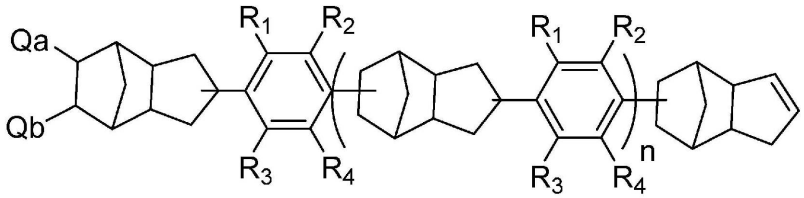
態様３：態様２の共重合体であって、構造式Ａ１で示される共重合体は構造式Ａ１－１からＡ１－９で示されるものを含み、

【化５６】



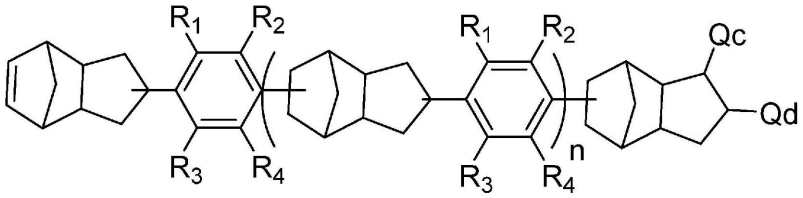
構造式Ａ１－１、

【化５７】



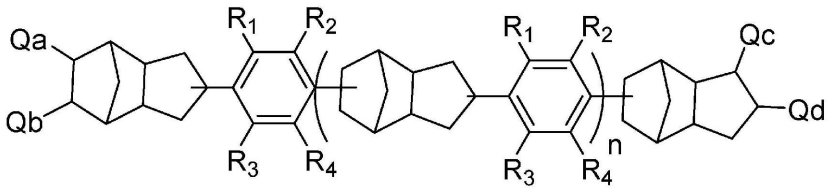
構造式Ａ１－２、

【化５８】



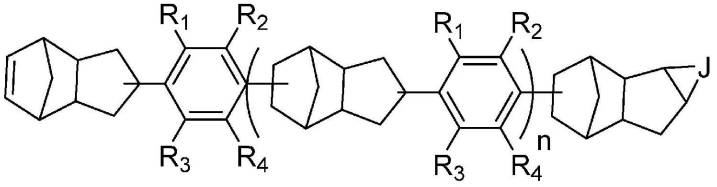
構造式Ａ１－３、

【化５９】



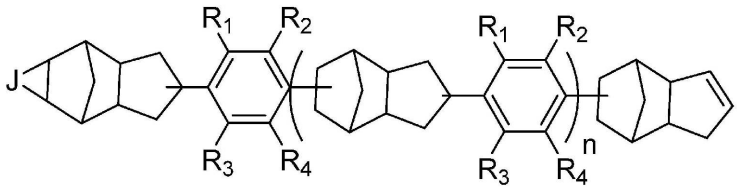
構造式Ａ１－４、

【化６０】



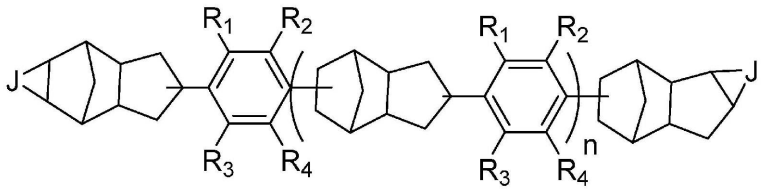
構造式Ａ１－５、

【化６１】



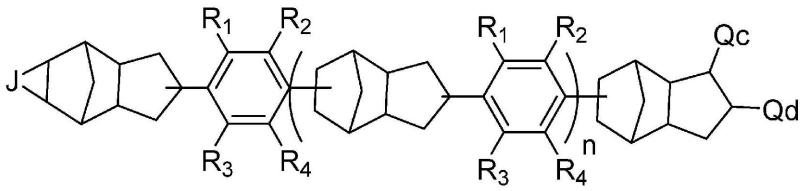
構造式Ａ１－６、

【化６２】



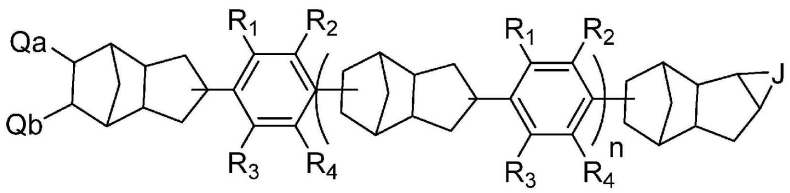
構造式Ａ１－７、

【化６３】



構造式Ａ１－８、

【化６４】



構造式Ａ１－９

式中、ＪはＯまたはＮである。

【０１４９】

態様４：態様３の共重合体であって、構造式Ａ１－２からＡ１－９で示される共重合体は、構造式Ａ１－１で示されるものからそれぞれ誘導される。

【０１５０】

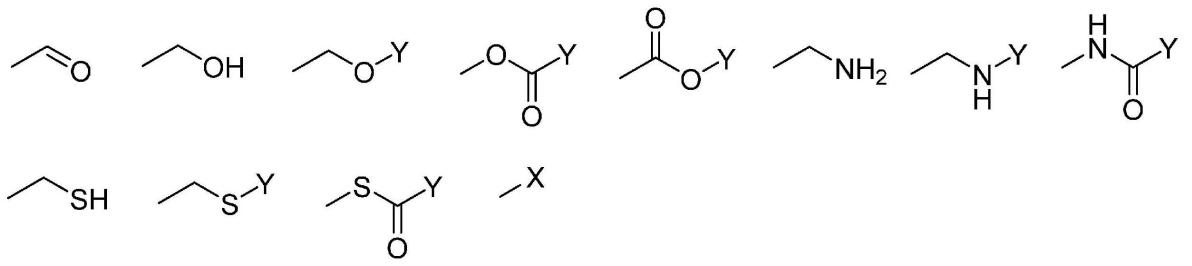
態様５：前記態様のいずれかの共重合体であって、末端官能基は、ビニルベンゼンエーテル末端官能基、メタクリラート末端官能基、アクリラート末端官能基、エポキシ末端官能基、ヒドロキシル末端官能基、シアナートエステル末端官能基、アミン末端官能基、マレイミド末端官能基、アリル末端官能基、スチレン末端官能基、活性化エステル末端官能

基、または無水物末端官能基を含む。

【０１５１】

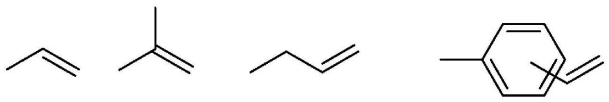
態様６：前記態様のいずれかの共重合体であって、末端官能基は、次の構造のものを含み、

【化６５】



式中、Ｘはハロゲンであり、出現毎のＹは独立して、次の構造のものを含む。

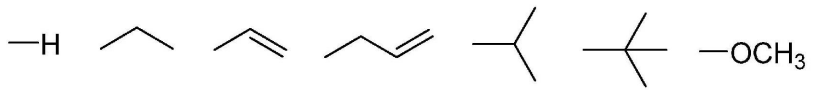
【化６６】



【０１５２】

態様７：前記態様のいずれかの共重合体であって、出現毎のＲ$_1$からＲ$_4$は独立して、次の構造のものを含む。

【化６７】



【０１５３】

態様８：態様２～７のいずれかの共重合体を製造する方法であって、この製造法は、構造式Ａ１のジシクロペンタジエンの二重結合を試薬と反応させて、構造式Ａ１－２から構造式Ａ１－９で示される少なくとも１つの共重合体への合成前駆物質、または、構造式Ａ１－２から構造式Ａ１－９で示される少なくとも１つの共重合体を生成する工程を含む。

【０１５４】

態様９：態様８の共重合体を製造する方法であって、この製造法は更に、構造式Ａ１で示される共重合体（dicyclopentadiene）を調製する工程を含み、この製造法は、ジシクロペンタジエンを、Ｒ$_1$からＲ$_4$で置換されたベンゼンモノマと反応させる工程を含む。

【０１５５】

態様１０：態様１ａから１ｄおよび２から７のいずれかの共重合体を含む、硬化可能な熱硬化性組成物。

【０１５６】

態様１１：態様１０の硬化可能な熱硬化性組成物であって、この組成物は、ポリ（フェニレンエーテル）；橋かけ剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはこれらの組み合わせの１つ以上；難燃剤、充填剤、カップリング剤、もしくはこれらの組み合わせの１つ以上；または、これらの組み合わせを含む。

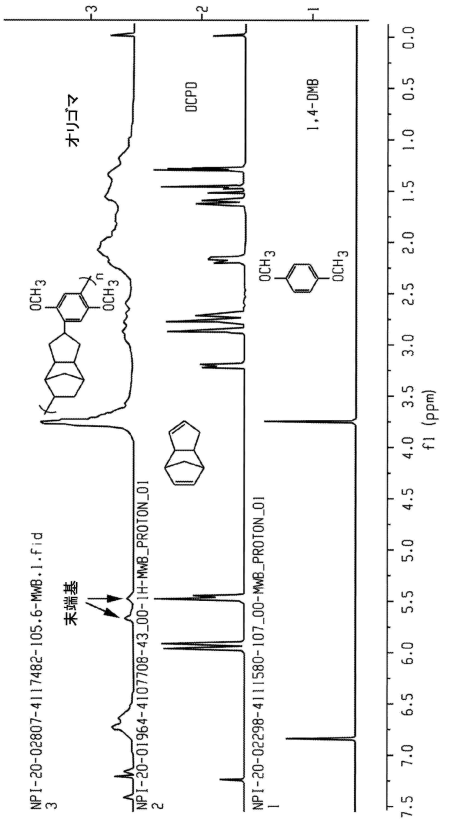
【０１５７】
態様１２：態様１０または１１の硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含む、硬化した熱硬化組成物。
【０１５８】
態様１３：態様１２の硬化した熱硬化組成物を含む物品であって、この物品は、複合材料、発泡体、繊維、層、コーティング、封止剤、接着剤、シーラント、鋳造構成部品、または、この物品は、メタルクラッド積層板、電子部品用複合材料、構造用複合材料、もしくはこれらの組み合わせである。
【０１５９】
態様１４：態様１０または１１の硬化可能な熱硬化性組成物と溶媒とを含むワニス組成物。
【０１６０】
態様１５：態様１４のワニス組成物から製造した物品であって、望ましくは、この物品は、繊維、層、コーティング、注型品、プリプレグ、複合材料、もしくは積層品であり、または、この物品はメタルクラッド積層板である。
【０１６１】
本組成物、方法、および物品は、選択的に、文中に開示されている任意の適当な材料、ステップ、または構成要素を含む（comprise）、から成る（consist of）、または本質的に～から成る（consist essentially of）ことができる。本組成物、方法、および物品は、付加的に、または選択的に、本組成物、方法、および物品の機能または目的の達成に必ずしも必要ではない任意の材料（または種）、ステップ、または構成要素を除いて、または実質的に含まないように構成することができる。
【０１６２】
文中に開示されている全ての範囲は終点を含んでおり、終点は独立して互いに組み合わせ可能である（例えば、“２５質量％以下、またはより詳細には５質量％から２０質量％”の範囲は、終点と、“５質量％から２５質量％”など、この範囲内にある全ての値を含む）。“組み合わせ（combinations）”は、混合物（blends、mixtures）、合金、反応生成物などを含む。用語“第１（first）”、“第２（second）”などは、順番、数量、または重要度を何ら示すものではなく、ある要素と別の要素とを区別するために使用する。用語“a”、“an”、および“the”は、数量の限定を示すものではなく、別途指示のない限りまたは文脈によって明らかに否定されない限り、単数形と複数形の両方を含むと解釈すべきである。“または（or）”は、別に明示されない限り、“および／または（and/or）”を意味する。明細書中における“一部の（some）実施形態”、“ある（an）実施形態”などでの言及は、その実施形態に関連して述べられているある特定の要素が、文中に記載されている少なくとも１つの実施形態には含まれているが、他の実施形態中には存在してもしていなくても良いことを意味する。更に、記載されている要素は、様々な実施形態において、任意の適当な方法で組み合わせ可能であることは当然である。“これらの組み合わせ（combination thereof）”は非限定（open）であって、挙げられている構成要素または特性の少なくとも１つを含み、必要に応じて、挙げられていない類似または同等の構成要素または特性を共に含む、任意の組み合わせを含んでいる。
【０１６３】
文中にそうでないことが明記されていない限り、全ての試験基準は、本願の出願日、または、優先権が主張されている場合、その試験基準が記載されている最も早い優先権出願の出願日時点で有効な、最も新しい基準である。
【０１６４】
別途定義のない限り、文中で使用する技術および科学用語は、本願の属する技術分野の当業者に一般的に理解されているものと同じ意味を持つ。引用されている全ての特許、特許出願、その他の参考文献は、その内容を全て本件に引用して援用する。しかし、本願中の用語が援用する参考文献の用語と矛盾する、または相反する場合は、援用する参考文献からの矛盾する用語よりも本願の用語を優先する。

【０１６５】
化合物は標準命名法を用いて記述する。例えば、指示された何らかの基で置換されていない位置は、指示された結合で、または水素原子で満たされたその原子価を持つものとする。２つの文字または記号に挟まれていないダッシュ（“－”）は、置換基が結合している位置を示すために使用する。例えば、－ＣＨＯは、カルボニル基の炭素で結合している。
【０１６６】
文中で使用する用語“ヒドロカルビル”は、“置換されたヒドロカルビル”であると特に明示されていなければ、単独で、または、他の用語の接頭辞、接尾辞、もしくは一部として使用される場合であっても、炭素と水素だけを含む残基を指す。ヒドロカルビル残基は、脂肪族または芳香族、直鎖、環式、二環式、分枝、飽和、または不飽和とすることができる。また、脂肪族、芳香族、直鎖、環式、二環式、分枝、飽和、および不飽和炭化水素基の組み合わせも含むことができる。ヒドロカルビル残基が置換されていると述べられている場合、炭素および水素の他に、ヘテロ原子を含むことができる。
【０１６７】
用語“アルキル”は、分枝または直鎖、飽和（unsaturated）脂肪族炭化水素基、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｓ－ペンチル、ｎ－およびｓ－ヘキシルを意味する。“アルケニル”は、少なくとも１つの炭素－炭素二重結合を含む、分枝または直鎖、一価炭化水素基（例えば、エテニル（－ＨＣ＝ＣＨ$_2$））を意味する。“アルコキシ”は、酸素を経て結合しているアルキル基（即ち、アルキル－Ｏ－）、例えば、メトキシ、エトキシ、ｓｅｃ－ブチルオキシ基を意味する。“アルキレン”は、分枝または直鎖、飽和二価脂肪族炭化水素基（例えば、メチレン（－ＣＨ$_2$－）、プロピレン（－（ＣＨ$_2$）$_3$－））を意味する。“シクロアルキレン”は、二価の環式アルキレン基－C_nH_{2n-x}（式中、ｘは、環化によって置き換わった水素の数）を意味する。“シクロアルケニル”は、１つ以上の環と、環内に１つ以上の炭素－炭素二重結合とを含み、全ての環員が炭素である一価基（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル）を意味する。“アリール”は、指定した数の炭素原子を含む芳香族炭化水素基（フェニル、トロポン、インダニル、ナフチルなど）を意味する。“アリーレン”は、二価のアリール基を意味する。“アルキルアリーレン”は、アルキル基で置換されたアリーレン基を意味する。“アリールアルキレン”は、アリール基で置換されたアルキレン基（例えば、ベンジル）を意味する。接頭辞“ハロ”は、フルオロ、クロロ、ブロモ、またはヨード置換基の１つ以上を含む基または化合物を意味する。異なるハロ基の組み合わせ（例えば、ブロモとフルオロ）、またはクロロ基のみが存在していても良い。接頭辞“複素（ヘテロ：hetero）”は、ヘテロ原子である少なくとも１つの環員（例えば、１、２、または３個のヘテロ原子）を含む化合物または基を意味し、このときヘテロ原子は、それぞれ独立して、Ｎ、Ｏ、Ｓ、Ｓｉ、またはＰである。“置換された”は、その化合物または基が、置換されている原子の通常の原子価を超えないという条件で、水素の代わりに、少なくとも１つ（例えば、１、２、３、または４個）の置換基（それぞれ独立して、Ｃ$_{1～9}$アルコキシ、Ｃ$_{1～9}$ハロアルコキシ、ニトロ（－ＮＯ$_2$）、シアノ（－ＣＮ）、Ｃ$_{1～6}$アルキルスルホニル（－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－アルキル）、Ｃ$_{6～12}$アリールスルホニル（－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－アリール）、チオール（－ＳＨ）、チオシアノ（－ＳＣＮ）、トシル（ＣＨ$_3$Ｃ$_6$Ｈ$_4$ＳＯ$_2$－）、Ｃ$_{3～12}$シクロアルキル、Ｃ$_{2～12}$アルケニル、Ｃ$_{5～12}$シクロアルケニル、Ｃ$_{6～12}$アリール、Ｃ$_{7～13}$アリールアルキレン、Ｃ$_{4～12}$ヘテロシクロアルキル、およびＣ$_{3～12}$ヘテロアリールとすることができる）で置換されていることを意味する。ある基について示されている炭素原子の数は置換基を含んでいない。例えば、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＮは、ニトリルで置換されたＣ$_2$アルキル基である。
【０１６８】
特定の実施形態について述べてきたが、現時点で予想されていない、または予想されていないと考えられる、代替（alternatives）、変更（modifications）、変化（variations）、改善（improvements）、および実質的同等物が、出願者や他の当業者によ

って考案されることがある。従って、出願時の、および修正の可能性のある添付請求項は、これらの代替、変更、変化、改善、および実質的同等物を全て包含するものとする。

【図面】

【図１】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2023/051868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G61/02 C08L65/00 C08L71/10
ADD.

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)
C08G C09J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 992 971 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 19 November 2008 (2008-11-19) abstract claims	1-4,13
X	WO 2018/042259 A1 (ITA INT PTY LTD [AU]) 8 March 2018 (2018-03-08) abstract page 2	1-4,8

☐ 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
24 May 2023	02/06/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Meier, Stefan

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2023/051868

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1992971 A1	19-11-2008	CN 101441299 A	27-05-2009
		EP 1992971 A1	19-11-2008
		JP 4939301 B2	23-05-2012
		JP 2008287014 A	27-11-2008
		KR 20080101730 A	21-11-2008
		US 2008285931 A1	20-11-2008
WO 2018042259 A1	08-03-2018	CN 106916432 A	04-07-2017
		US 2019248950 A1	15-08-2019
		WO 2018042259 A1	08-03-2018

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者　タス フセイン
アメリカ合衆国 ニューヨーク セルカーク ノリル アベニュー 1
(72)発明者　バナッハ ティモシー エドワード
アメリカ合衆国 ニューヨーク セルカーク ノリル アベニュー 1

Ｆターム（参考）　4J002　CE00W CH07X FD019 FD138 FD146 FD157 GF00 GH00 GH02 GJ01 GJ02 GK01 GQ00 HA03 HA09
4J032　CA04 CA25 CB04 CD01 CE03 CF05 CG06