



(21)申請案號：113127817

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl. :

C07D209/58 (2006.01)

C08G59/50 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

B32B27/38 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

(30)優先權：2023/08/10 日本

2023-131566

(71)申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：鈴木悅子 SUZUKI, ETSUKO (JP)；有田和郎 ARITA, KAZUO (JP)

(74)代理人：賴碧宏；蔡淑美

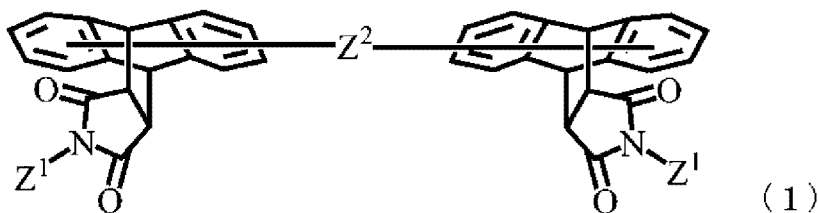
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

含有胺基之化合物、硬化性樹脂組成物、硬化物及積層體

(57)摘要

[課題]提供一種雖為硬化性樹脂但在硬化物中可輕易實現修復性/再成形性的化合物、及使用該化合物而成的硬化性樹脂組成物與其硬化物。[解決手段]本發明的含有胺基之化合物係以下述通式(1)表示且分子量小於 1000 的含有胺基之化合物。



[通式(1)中，源自蔥之結構中，亦可具有鹵素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、醯胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、烷基、環烷基、芳烷基或芳基作為取代基； Z^1 為本文式(2)表示之結構的任一者]。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含有胺基之化合物、硬化性樹脂組成物、硬化物及積層體

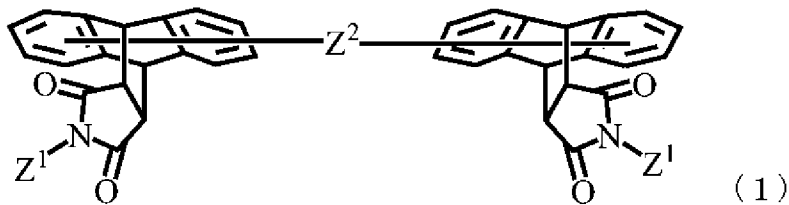
【中文】

[課題]

提供一種雖為硬化性樹脂但在硬化物中可輕易實現修復性/再成形性的化合物、及使用該化合物而成的硬化性樹脂組成物與其硬化物。

[解決手段]

本發明的含有胺基之化合物係以下述通式(1)表示且分子量小於 1000 的含有胺基之化合物。



[通式(1)中，源自蔥之結構中，亦可具有鹵素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、醯胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、烷基、環烷基、芳烷基或芳基作為取代基；

Z¹ 為本文式(2)表示之結構的任一者]。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有胺基之化合物、硬化性樹脂組成物、硬化物及積層體

【技術領域】

【0001】本發明係關於具有特定結構的含有胺基之化合物、含有該化合物的硬化性樹脂組成物、硬化物、以及含有由該硬化物構成之層的積層體。

【先前技術】

【0002】由環氧樹脂所得之硬化物，其耐熱性及機械強度、電特性、接著性等優良，係電氣/電子、塗料、接著劑等各種領域中不可或缺的材料。

【0003】另一方面，對於使用了環氧樹脂等熱硬化性樹脂的硬化物而言，可舉出長期可靠的低落，例如若環氧樹脂的硬化物氧化劣化，則可能產生裂縫。

【0004】又，使環氧樹脂等熱硬化性樹脂一度硬化而得的硬化物，無法溶解於溶劑(不溶)而且在高溫亦不熔解(不熔)，因而缺乏再生性及再使用性，使用後的硬化物成為廢棄物，因此實現減少廢棄物及減輕環境負擔成為課題。

【0005】於是對於使用了環氧樹脂等硬化物要求解決延長壽命及減少廢棄物這樣的課題，為了解決此等課題，據認為對於硬化物賦予易解體性及修復性、再成形性係為有效。

【0006】基於這樣的背景，已有人揭示了一種方法，其係藉由預先將具有熱分解性的化合物摻合至反應系接著成分，並在使用後進行一定程度的加熱，藉此降低接著強度而能夠進行解體(例如參照專利文獻 1)。

【0007】另外有人揭示了一種形成密封材的手法，即便是在使用了環氧樹脂等的密封材中產生裂縫或剝離的情況，該密封材亦可藉由使用第 1 熱硬化性樹脂與內包第 2 熱硬化性樹脂前驅物質的微膠囊粒子進行自我修復(例如參照專利文獻 2)。

【0008】除了上述以外，為了賦予修復性/再成形性，利用向硬化物中的動態共價鍵或超分子鍵等可逆鍵的研究亦正在積極地進行。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻 1]日本特開 2013-256557 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2017-041496 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0010】前述專利文獻 1 提供的技術中，係將解體後的接著劑廢棄，作為被接著劑的基材雖可再生，但仍具有整體的再生性不足的課題。又在前述專利文獻 2 的技術雖具有一定程度的自我修復性，但從再利用的觀點來看並非為解決手段，仍殘留有在不必要時成為廢棄物的問題。又，在前述可逆鍵相關的使用原料中，因為必

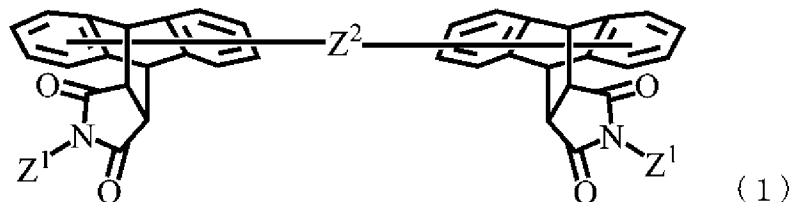
須確保其分子運動性，因此具有僅限於使用缺乏機械強度之膠狀物質作為使用原料的問題，就現狀而言，對於任一者皆要求進行改良。因此，本發明的課題係提供一種雖為硬化性樹脂但可在硬化物中輕易實現修復性/再成形性的化合物、以及使用該化合物而成的硬化性樹脂組成物與其硬化物。

[用以解決課題之手段]

【0011】本發明人等詳細研究，結果發現藉由使用具有特定結構的含有胺基之化合物，並作為硬化性樹脂組成物使用，可解決前述課題，進而完成發明。

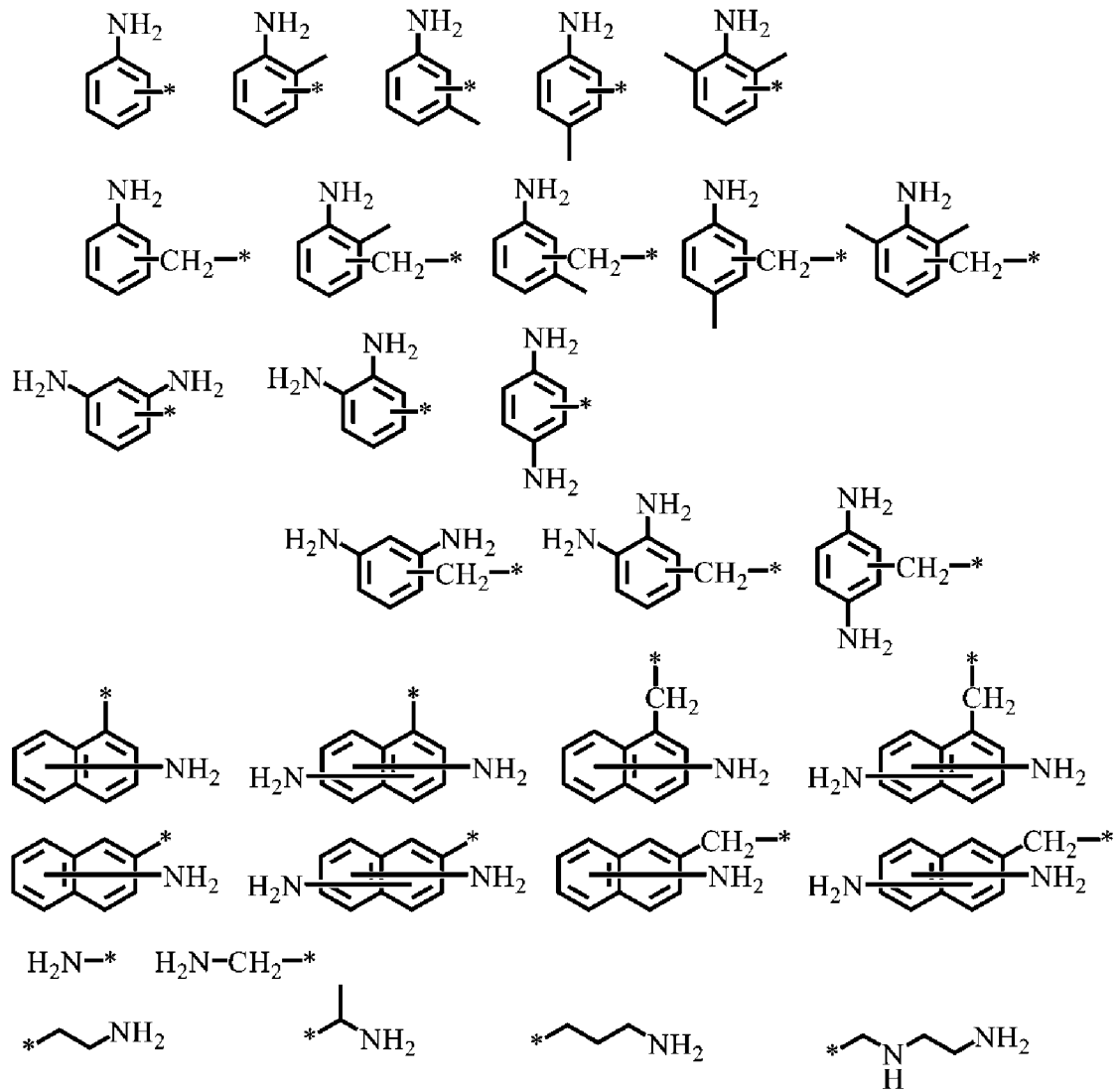
【0012】亦即本發明包含以下的態樣。

[1]一種含有胺基之化合物，其係以下述通式(1)表示且分子量小於 1000。



[通式(1)中，源自蔥之結構中，亦可具有鹵素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、醯胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、烷基、環烷基、芳烷基或芳基作為取代基；

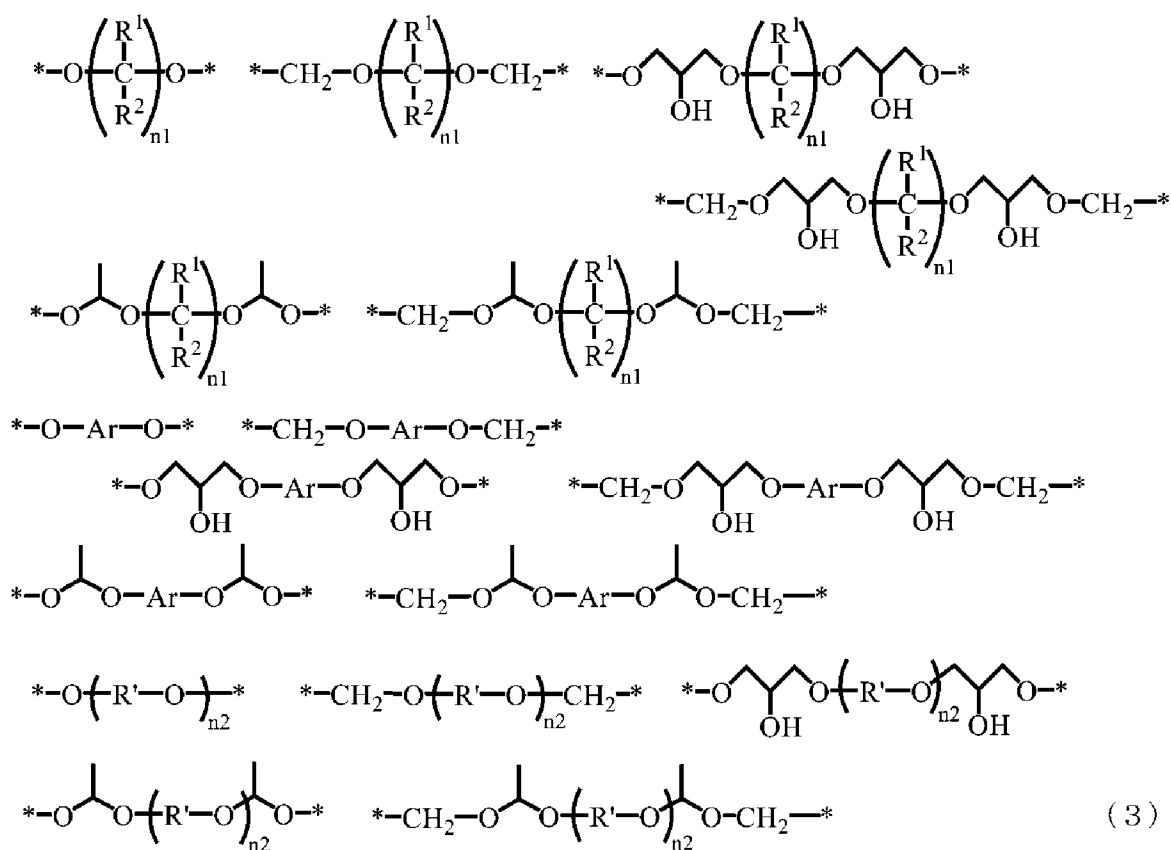
Z^1 為下式(2)表示之結構的任一者；



(2)

(式(2)中的芳香環可為經取代或未經取代；*表示鍵結點；式中的萘環上的胺基表示亦可鍵結於任一處)；

Z² 為下式(3)表示之結構的任一者；



(式(3)中，Ar 與前述相同；

R¹、R² 各自獨立地為氫原子、甲基或乙基；

R' 為碳原子數 2~12 的 2 價烴基；

n₁ 為 4~16 的整數；n₂ 為重複單元的平均值且為 2~30)。

【0013】

[2]一種硬化性樹脂組成物，其係以如前述[1]記載之含有胺基之化合物與和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)作為必要成分。

[3]如前述[2]記載之硬化性樹脂組成物，其中，相對於前述硬化性樹脂組成物中的硬化性成分之合計質量，前述含有胺基之化合物中的可逆鍵之濃度為 0.10mmol/g 以上。

R^1 、 R^2 各自獨立地為氫原子、甲基或乙基；

R^3 為碳原子數 2~12 的 2 價烴基；

R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 各自獨立地為羥基、環氧丙醚基或 2-甲基環氧丙醚基；

R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 各自獨立地為氫原子或甲基；

n_1 為 4~16 的整數；

n_2 為重複單元的平均值且為 2~30]。

R^{11} 、 R^{12} 各自獨立地為環氧丙醚基或 2-甲基環氧丙醚基；

R^{13} 、 R^{14} 各自獨立地為羥基、環氧丙醚基或 2-甲基環氧丙醚基；

R^{15} 、 R^{16} 為氫原子或甲基；

m_3 、 m_4 、 p_1 、 p_2 、 q 為重複的平均值；

m_3 、 m_4 各自獨立地為 0~25，且 $m_3+m_4 \geq 1$ ；

p_1 、 p_2 各自獨立地為 0~5；

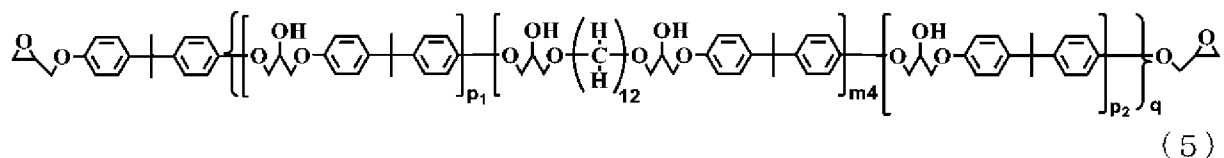
q 為 0.5~5。

惟前述通式(4-1)表示的 X' 與前述通式(4-2)表示的 Y' 之鍵結可為無規亦可為嵌段，其表示一分子中存在的各結構單元 X' 、 Y' 之數量的總數分別為 m_3 、 m_4]。

【 0017 】

[7]如前述[6]記載之硬化性樹脂組成物，其中，前述環氧樹脂係以下式(5)表示。

【 0018 】



[式(5)中， p_1 、 p_2 、 q 、 m_4 為重複的平均值，其各自獨立， p_1 為 0~5， p_2 為 0~5， q 為 0.5~5， m_4 為 0~25]。

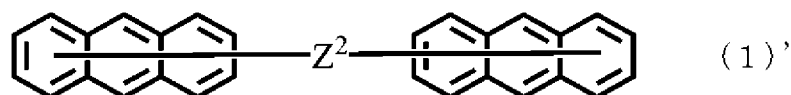
[8]如前述[2]至[7]中任一項記載之硬化性樹脂組成物，其係自我修復性組成物或再成形材料用組成物。

[9]一種硬化物，其係使如前述[2]至[8]中任一項記載之硬化性樹脂組成物硬化而成。

[10]一種積層體，其具有基材與包含如前述[9]記載之硬化物的層。

[11]一種耐熱構件，其含有如前述[9]記載之硬化物。

[12]一種含有胺基之化合物之製造方法，其係使用下述通式(1)'表示的共軛二烯之中間體，在與前述和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)進行硬化的過程中，以原位(in situ)合成前述式(1)表示的含有胺基之化合物。



[13]一種硬化物，其係以前述式(1)'、具有胺基之馬來醯亞胺、與前述和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)作為必要原料並使其進行硬化反應而得。

[發明之效果]

【0019】根據本發明，可對於由硬化性樹脂組成物構成之硬化物賦予修復性、再成形性，而有助於延長硬化物本身的壽命以及減少廢棄物。

【圖式簡單說明】

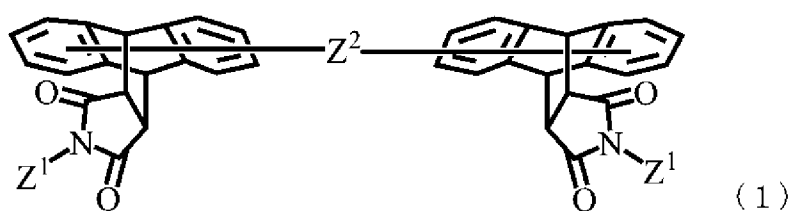
無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

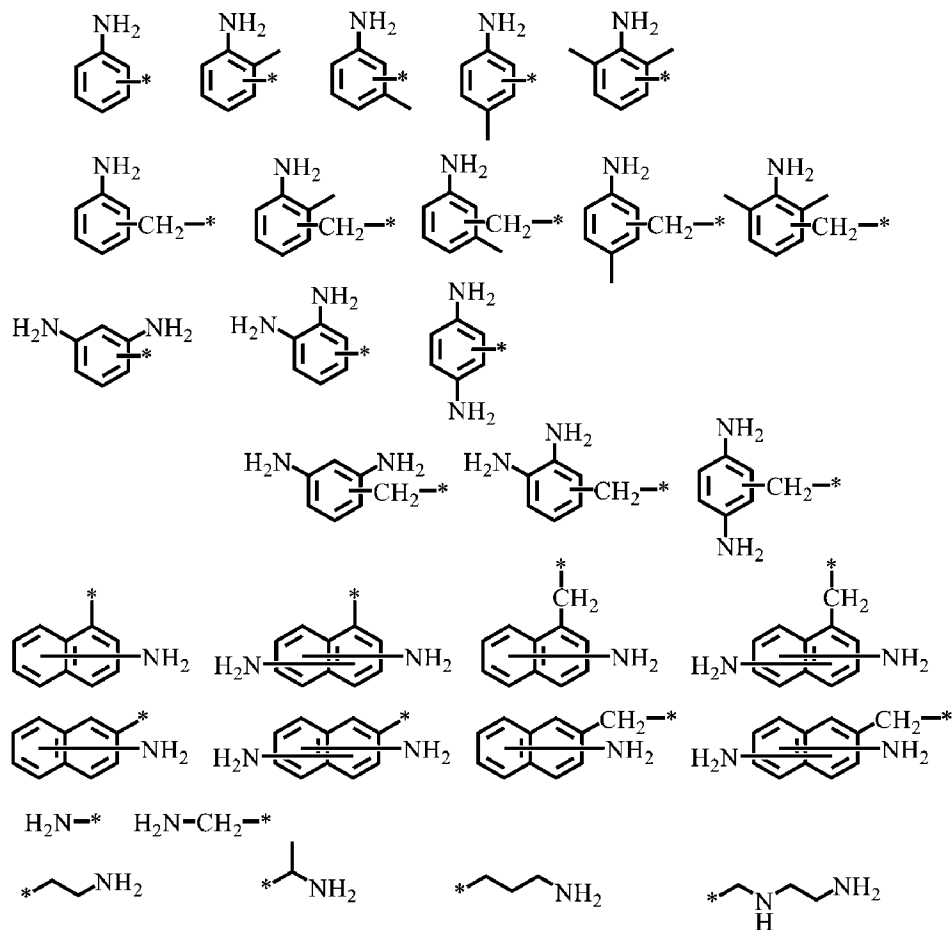
【0020】其次詳細說明用以實施本發明的形態。本發明不限於以下的實施形態，應理解為在不脫離本發明主旨的範圍內，可根據本領域從業者的通常知識適當進行設計的變更、改良等。

【0021】作為本發明之一形態的含有胺基之化合物，係以下述通式(1)表示且分子量小於 1000 的含有胺基之化合物。



[通式(1)中，源自蔥之結構中，亦可具有鹵素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、醯胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、烷基、環烷基、芳烷基或芳基具有取代基；

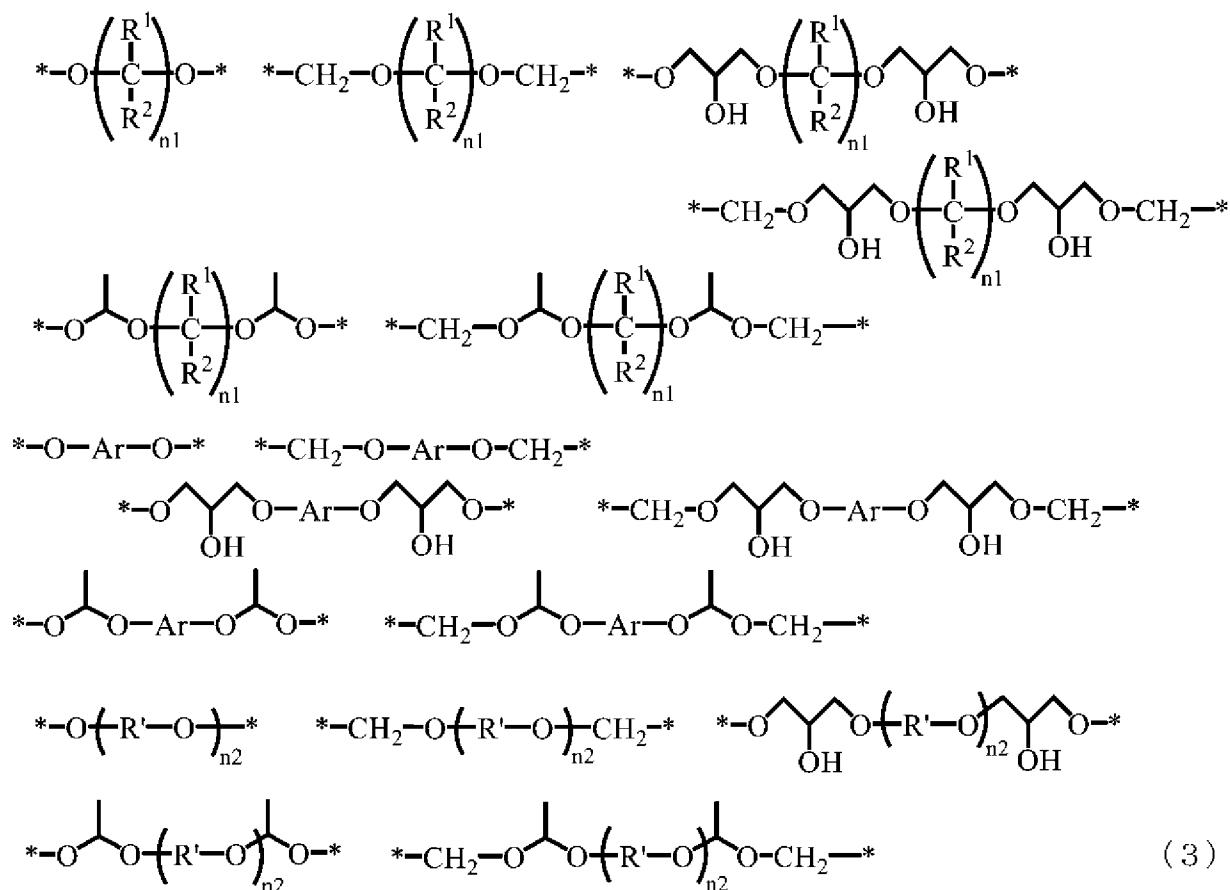
Z^1 為下式(2)表示之結構的任一者；



(2)

(式(2)中的芳香環可為經取代或未經取代；*表示鍵結點；式中的萘環上的胺基表示亦可鍵結於任一處)；

Z^2 為下式(3)表示之結構的任一者；



(式(3)中，Ar 與前述相同；

R¹、R² 各自獨立地為氫原子、甲基或乙基；

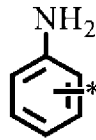
R' 為碳原子數 2~12 的 2 價烴基；

n₁ 為 4~16 的整數；n₂ 為重複單元的平均值且為 2~30)。

【0022】前述通式(1)，在末端具有蔥結構與馬來醯亞胺結構形成的可逆鍵。通式(1)中的末端之馬來醯亞胺結構中，具有一個以上的前述通式(2)表示之任一結構即 Z¹，其胺基在後述硬化性樹脂組成物中有助於硬化反應。

【0023】式中的 Z¹ 較佳為下述結構式。

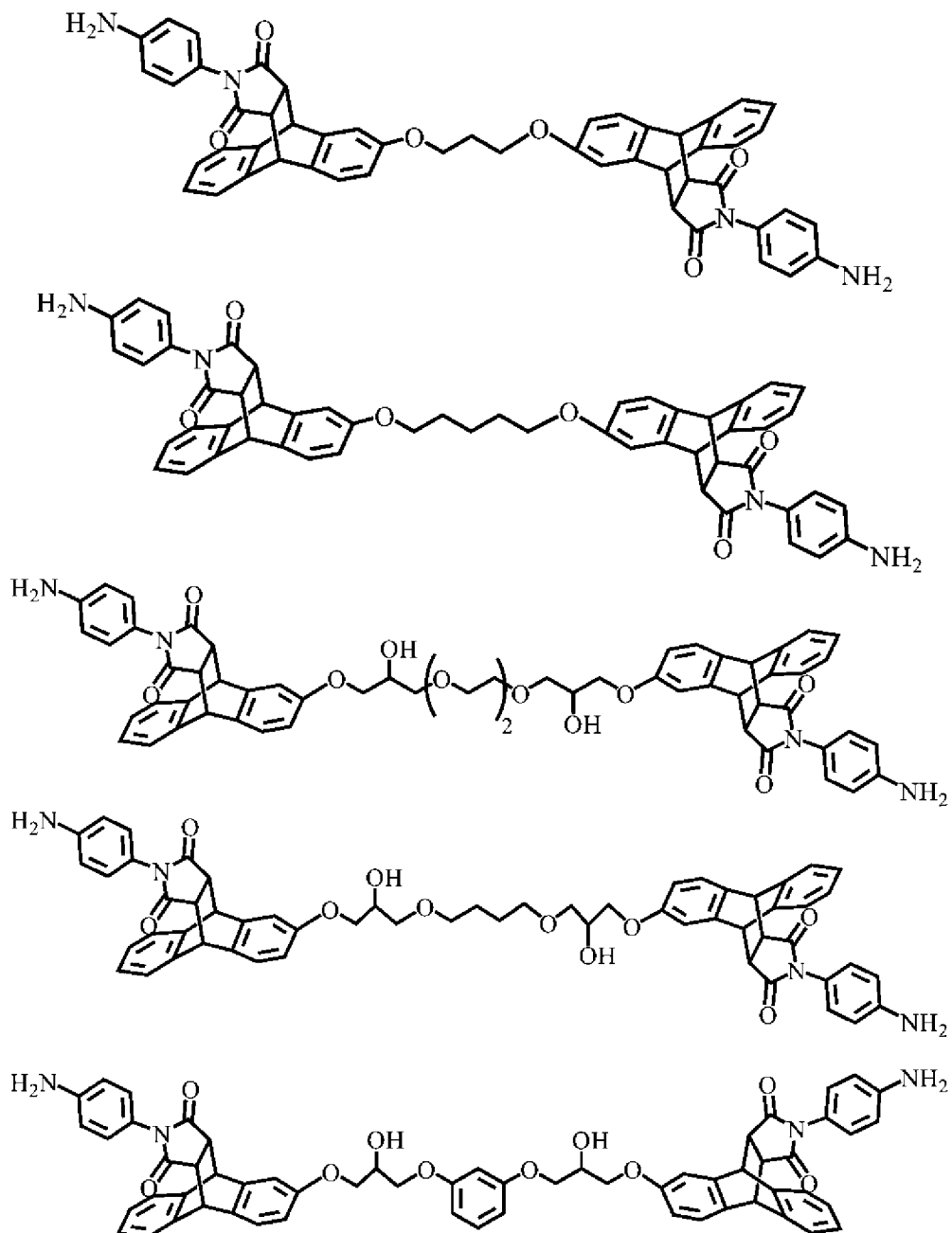
【0024】



【0025】 前述通式(1)中，將源自蔥之結構連結的部位為 Z^2 ，其為前述通式(3)表示的任一結構。

【0026】 本發明的含有胺基之化合物可列舉例如以下所示者，但不限於此等。

【0027】



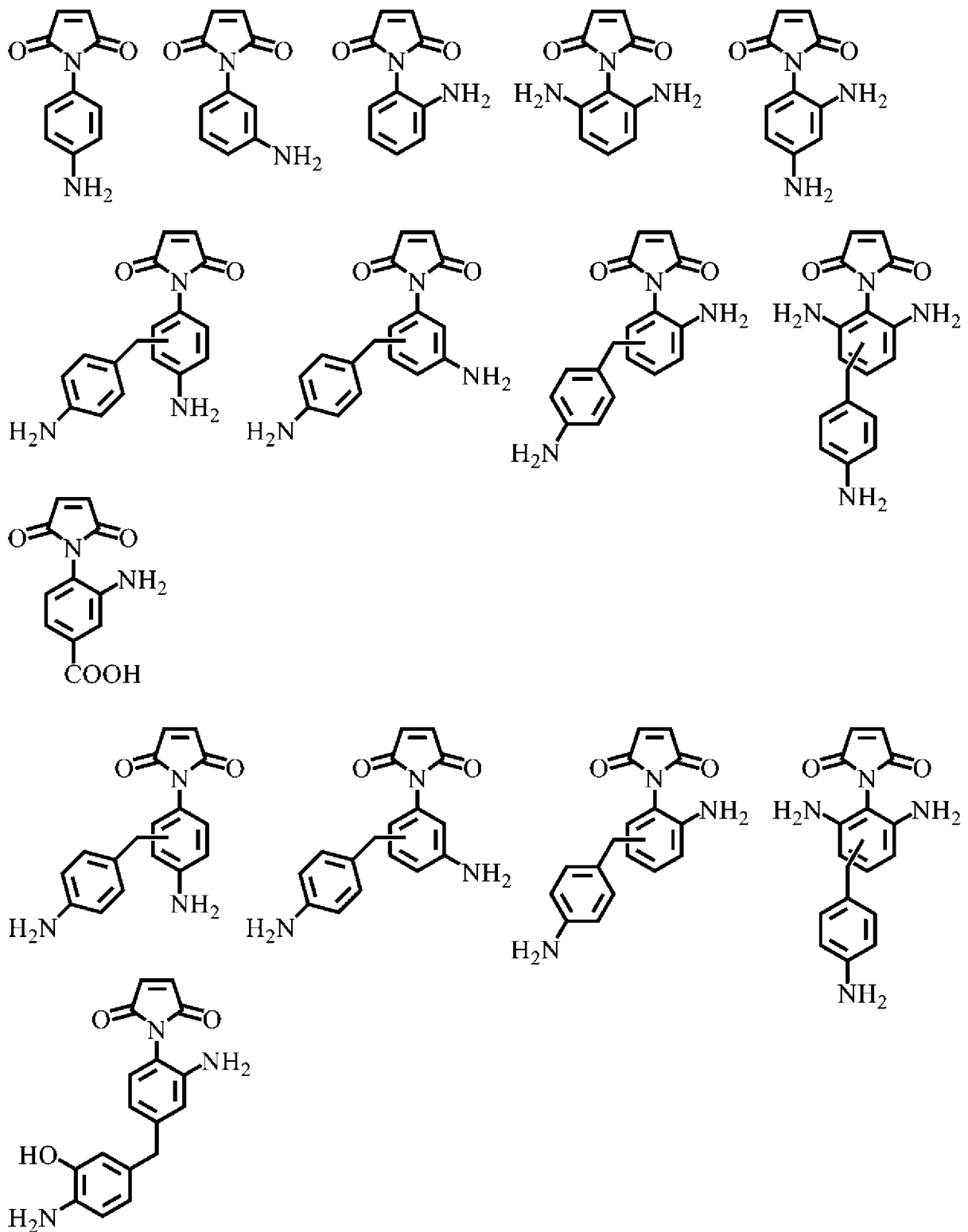
【0028】本發明之一實施形態的含有胺基之化合物之製造方法並未特別限定，只要根據目標結構階段性地使用公知反應製造即可，另外亦可藉由適當組合市售產品做為原料而得。以下記載代表性的合成方法。

【0029】前述通式(1)中，在分子內具有兩個狄耳士-阿德爾反應單元作為可逆鍵，該狄耳士-阿德爾反應單元係由蔥結構及馬來醯亞胺結構所構成，其係經由狄耳士-阿德爾反應所形成的加成反應部，且在通式(1)中，可藉由使用具有 Z1 之結構的馬來醯亞胺化合物而得。

【0030】蔥結構等共軛二烯與馬來醯亞胺結構等親二烯進行加成反應而形成 6 員環的所謂狄耳士-阿德爾反應為平衡反應，在比加成反應進行之溫度更高的溫度中，會進行加成反應部解離而回到原來的共軛二烯與親二烯的逆反應即逆狄耳士-阿德爾 (retro-Diels-Alder) 反應，此已廣為人知。

【0031】具有該 Z1 之結構的馬來醯亞胺化合物，可舉出下式中列舉之化合物中的任一者。此等之中，就硬化性而言，較佳為胺基苯基馬來醯亞胺，就反應性與硬化物物性、以及修復性、再成形性之平衡而言，特佳為單胺基苯基馬來醯亞胺。單胺基苯基馬來醯亞胺之中，從耐熱性的觀點來看，特佳為對胺基苯基馬來醯亞胺。

【0032】



【0033】另外，上述馬來醯亞胺化合物各自彼此獨立地包含具有氫原子、鹵素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、醯胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、烷基、環烷基、芳烷基或芳基作為取代基者。又，上述

式中列舉的化合物之結構中，烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、烷基、環烷基、芳烷基及芳基亦包含在此等所具有的碳原子上進一步鍵結有各種取代基者。

【0034】該狄耳士-阿德爾反應只要使用已知的方法即可。例如，亦可將共軛二烯化合物與親二烯化合物進行等莫耳混合，視情況使一成分過剩而混合，再進行加熱熔融或將其溶解於溶媒，在室溫~200°C的溫度攪拌1~24小時，不進行純化而直接藉由過濾或溶媒餾除而獲得，亦可藉由再結晶、再沉澱及層析等一般使用的單離純化方法而獲得。

【0035】關於可逆鍵以外之部位的合成，可藉由已知的方法合成。例如，使二羥基化合物的二環氧丙醚或二乙烯基化合物與芳香族系羥基蔥化合物反應而得到在末端具有蔥結構的化合物之後，依照前述，與具有胺基之馬來醯亞胺化合物進行狄耳士-阿德爾反應，藉此可得到前述通式(1)表示的化合物。

【0036】或者，在得到在末端具有羥基的化合物之後，將其進行環氧化而使末端成為環氧丙醚基，之後使其與羥基蔥等反應，藉此將蔥結構導入至末端，再依照前述，與具有胺基之馬來醯亞胺化合物進行狄耳士-阿德爾反應，藉此可得到前述通式(1)表示的化合物。

【0037】或者，使羥基蔥等與二鹵化伸烷基化合物或二鹵化芳烷基化合物反應而得到在末端具有蔥結構的化合物之後，依照前述，與具有胺基之馬來醯亞胺化合

物進行狄耳士-阿德爾反應，藉此可得到前述通式(1)表示的化合物。

【0038】作為前述脂肪族系二羥基化合物的二環氧丙醚，並未特別限定，可列舉例如：1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇二環氧丙醚、1,12-十二烷二醇二環氧丙醚、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇二環氧丙醚、1,15-十五烷二醇二環氧丙醚、1,16-十六烷二醇二環氧丙醚、2-甲基-1,11-十一烷二醇二環氧丙醚、3-甲基-1,11-十一烷二醇二環氧丙醚、2,6,10-三甲基-1,11-十一烷二醇二環氧丙醚等，可單獨使用，亦可併用兩種以上。另一方面，作為芳香族系二羥基化合物的二環氧丙醚，可列舉：氫醌、間苯二酚、兒茶酚等二羥基苯類的二環氧丙醚、1,6-二羥萘、2,7-二羥萘、1,4-二羥萘、1,5-二羥萘、2,3-二羥萘及2,6-二羥萘等二羥萘類的二環氧丙醚、雙(4-羥苯基)甲烷、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷、及1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯基乙烷、及雙(4-羥苯基)砒等雙酚類的二環氧丙醚、2,2'-聯苯酚、4,4'-聯苯酚、(1,1'-聯苯基)-3,4-二醇、3,3'-二甲基-(1,1'-聯苯基)-4,4'-二醇、3-甲基-(1,1'-聯苯基)-4,4'-二醇、3,3',5,5'-四甲基聯苯基-2,2'-二醇、3,3',5,5'-四甲基聯苯基-4,4'-二醇、5-甲基-(1,1'-聯苯基)-3,4'-二醇、3'-甲基-(1,1'-聯苯基)-3,4'-二醇、4'-甲基-(1,1'-聯苯基)-3,4'-二醇等聯苯酚類的二環氧丙醚、

苯酚與二環戊二烯的複加成物(重付加物)、及苯酚與萘烯系化合物的複加成物等含有脂環式結構的酚類的二環氧丙醚、雙(2-羥基 1-萘基)甲烷、及雙(2-羥基 1-萘基)丙烷等萘酚類的二環氧丙醚、苯酚與伸苯基二甲基氯化物或伸聯苯基二甲基氯化物的縮合反應生成物即所謂Xylok(ザイロック)型酚樹脂的二環氧丙醚等，可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0039】此等之中，從所得之硬化物的柔軟性與耐熱性的平衡優良的觀點來看，較佳為碳數 4~6 之伸烷基鏈的兩末端透過醚基連結有環氧丙基之結構的化合物，最佳為使用 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇二環氧丙醚。另一方面，從所得之硬化物的剛直性與耐熱性之平衡優良的觀點來看，較佳為使用氫醌、間苯二酚、兒茶酚等二羥基苯類的二環氧丙醚等。

【0040】作為前述脂肪族系二乙烯基化合物，並未特別限定，可列舉例如：聚乙二醇二乙烯醚、聚丙二醇二乙烯醚、聚四亞甲基二醇二乙烯醚、1,3-丁二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、1,6-己二醇二乙烯醚、1,9-壬二醇二乙烯醚、1,10-癸二醇二乙烯醚等直鏈狀伸烷基的二乙烯醚、及新戊二醇二乙烯醚等分支狀伸烷基的二乙烯醚、1,4-環己二醇二乙烯醚、1,4-環己烷二甲醇二乙烯醚、三環癸二醇二乙烯醚、三環癸烷二甲醇二乙烯醚、五環十五烷二甲醇二乙烯醚、五環十五烷二醇二乙烯醚等含有環烷結構的二乙烯醚等。另一方面，作為芳香族二乙烯基化合物，可列舉：雙酚 A 二乙烯醚、

雙酚 F 二乙烯醚、氫醌二乙烯醚等，可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0041】此等之中，從所得之硬化物的柔軟性與韌性之平衡優良的觀點來看，較佳為聚醚結構或碳數 2~5 的直鏈狀伸烷基鏈的二乙烯醚，最佳為使用聚乙二醇二乙烯醚、聚丙二醇二乙烯醚、聚四亞甲基二醇二乙烯醚。另一方面，從所得之硬化物的剛直性與耐熱性之平衡優良的觀點來看、較佳為使用氫醌二乙烯醚、二乙烯苯等。

【0042】前述脂肪族系二羥基化合物的二環氧丙醚或芳香族系二羥基化合物的二環氧丙醚與前述羥基蒽化合物的反應較佳係在觸媒的存在下進行。前述觸媒可使用各種觸媒，可列舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化鈣等鹼(土)金屬氫氧化物、碳酸鈉、碳酸鉀等鹼金屬碳酸鹽、三苯基膦等磷系化合物、DMP-30、DMAP、四甲基銨、四乙基銨、四丁基銨、苄基三丁基銨等的氯化物、溴化物、碘化物、四甲基鎘、四乙基鎘、四丁基鎘、苄基三丁基鎘等的氯化物、溴化物、碘化物等四級銨鹽、三乙胺、N,N-二甲基苄胺、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷等三級胺類、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑類等。此等之中，併用兩種以上的觸媒亦無妨。其中，從反應迅速進行以及減少雜質量之效果優良的觀點來看，較佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀、三苯基膦、DMP-30。此等觸媒的使用量並未特別限定，相對於前述羥基蒽化合

物的酚性羥基 1 莫耳，較佳係使用 0.0001~0.01 莫耳。此等觸媒的形態亦無特別限定，可以水溶液的形態使用，以固體形態使用亦無妨。

【0043】又，前述脂肪族系二羥基化合物的二環氧丙醚或芳香族系二羥基化合物的二環氧丙醚與前述羥基蔥化合物的反應可在無溶劑下或是有機溶劑的存在下進行。作為可使用的有機溶劑，可列舉例如：甲基賽路蘇、乙基賽路蘇、甲苯、二甲苯、甲基異丁基酮、二甲基亞砷、丙醇、丁醇等。就有機溶劑的使用量而言，相對於置入原料的總質量，通常為 50~300 質量%，較佳為 100~250 質量%。此等的有機溶劑可單獨使用，或是可將多種混合使用。為了使反應迅速進行，較佳為無溶媒，另一方面，從可減少最終生成物之雜質的觀點來看，較佳係使用二甲基亞砷。

【0044】進行前述反應時的反應溫度通常為 50~180℃，反應時間通常為 1~10 小時。從可減少最終生成物之雜質的觀點來看，反應溫度較佳為 100~160℃。又，所得之化合物的著色程度大時，為了抑制此情況，亦可添加抗氧化劑、還原劑。抗氧化劑並無特別限定，可列舉例如：2,6-二烷基酚衍生物等受阻酚系化合物、2 價的硫系化合物、3 價的含磷原子之亞磷酸酯系化合物等。還原劑並無特別受到限定，可列舉例如：次磷酸、亞磷酸、硫代硫酸、亞硫酸、亞硫酸氫鹽或該等之鹽等。

【0045】前述反應結束後，可進行中和或水洗處理直到反應混合物的 pH 值成為 3~7，較佳為 5~7。中和處理及水洗處理只要依照常法進行即可。例如使用鹼性觸媒的情況，可使用鹽酸、磷酸二氫鈉、對甲苯磺酸、草酸等酸性物質作為中和劑。進行中和或水洗處理後，必要時可在減壓加熱下將溶劑餾除以進行生成物的濃縮而得到化合物。

【0046】就前述脂肪族系二乙烯基化合物或芳香族系二乙烯基化合物與前述羥基蒽化合物的反應比率而言，較佳係在前者/後者為 1.0/1.01~1.0/5.0(莫耳比)的範圍內使其反應，從所得之硬化物的柔軟性與耐熱性得以均衡地兼備的觀點來看，較佳係 (a1)/(a2) 為 1.0/1.02~1.0/3.0(莫耳比)。

【0047】前述脂肪族系二羥基化合物的二環氧丙醚或芳香族系二羥基化合物的二環氧丙醚與前述羥基蒽化合物的反應即便不使用觸媒，反應亦可充分進行，但從原料的選擇及提高反應速度的觀點來看，可適當使用。作為此處可使用的觸媒，可列舉：硫酸、鹽酸、硝酸、磷酸等無機酸、甲苯磺酸、甲烷磺酸、二甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸、草酸、甲酸、三氯乙酸、三氟乙酸等有機酸、氯化鋁、氯化鐵、氯化錫、氯化鎳、氯化鈦、溴化鋁、溴化鎳、三氟化硼醚錯合物、三氟化硼酚錯合物等路易斯酸等。相對於二乙烯基化合物的質量，觸媒的使用量通常為 10ppm~1 重量%的範圍。此時，為了避免乙烯基對於芳香環發生核加成反應，較佳係選擇其種類及使用量。

【0048】又，前述脂肪族系二乙烯基化合物或芳香族系二乙烯基化合物與前述羥基蒽化合物的反應可在無溶劑下或是有機溶劑的存在下進行。可列舉：苯、甲苯、二甲苯等芳香族性有機溶媒、丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系有機溶劑、甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇等醇系有機溶媒等。就有機溶媒的使用量而言，相對於置入原料的總質量，通常為 50~300 質量%，較佳為 100~250 質量%。此等的有機溶劑可單獨使用，或是可將多種混合使用。

【0049】進行前述反應時的反應溫度通常為 50~150℃，反應時間通常為 0.5~10 小時。此時，為了防止乙烯基的自我聚合，較佳係在氧氣環境下進行反應。

【0050】前述反應結束後，使用有機溶媒的情況，在減壓加熱下將其去除，使用觸媒的情況，因應需求以失活劑等使其失去活性，並藉由水洗及過濾操作將其去除，而得到化合物。

【0051】作為前述二鹵化伸烷基化合物，並未特別限定，可列舉例如：1,4-二氯丁烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、1,7-二氯庚烷、1,8-二氯辛烷、1,9-二氯壬烷、1,10-二氯癸烷、1,11-二氯十一烷、1,12-二氯十二烷、1,4-二溴丁烷、1,5-二溴戊烷、1,6-二溴己烷、1,7-二溴庚烷、1,8-二溴辛烷、1,9-二溴壬烷、1,10-二溴癸烷、1,11-二溴十一烷、1,12-二溴十二烷等，可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0052】作為前述二鹵化芳烷基化合物，並未特別限定，可列舉例如：二氯二甲苯、二氯甲基聯苯、二溴二甲苯、二溴甲基聯苯等，可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0053】就前述羥基蒽化合物與二鹵化伸烷基化合物或二鹵化芳烷基化合物的反應比率而言，較佳係在前者/後者為 1.0/1.01~1.0/5.0(莫耳比)的範圍內使其反應，從所得之硬化物的柔軟性與耐熱性得以均衡地兼備的觀點來看，較佳係(a1)/(a2)為 1.0/1.02~1.0/3.0(莫耳比)。

【0054】前述羥基蒽化合物與二鹵化伸烷基化合物或二鹵化芳烷基化合物的反應較佳係在觸媒的存在下進行。前述觸媒可使用各種觸媒，可列舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化鈣等鹼(土)金屬氫氧化物、碳酸鈉、碳酸鉀等鹼金屬碳酸鹽等。此等之中，併用兩種以上的觸媒亦無妨。其中，從反應迅速進行以及減少雜質量之效果優良的觀點來看，較佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鉀。此等觸媒的使用量並未特別限定，相對於前述羥基蒽化合物的酚性羥基 1 莫耳，較佳係使用 0.0001~10 莫耳。此等觸媒的形態亦無特別限定，可以水溶液的形態使用、以固體形態使用亦無妨。

【0055】又，前述羥基蒽化合物與二鹵化伸烷基化合物或二鹵化芳烷基化合物的反應可在無溶劑下或是有機溶劑的存在下進行。作為可使用的有機溶劑，可列舉例如：甲苯、丙酮、甲乙酮(MEK)、甲基異丁基酮、乙

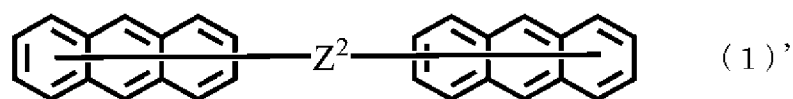
睛、二甲基甲醯胺等。就有機溶劑的使用量而言，相對於置入原料的總質量，通常為 50~300 質量%，較佳為 100~1000 質量%。此等的有機溶劑可單獨使用，或是可將多種混合使用。

【0056】進行前述反應時的反應溫度通常為室溫~150°C，反應時間通常為 1~24 小時。從可減少最終生成物之雜質的觀點來看，反應溫度較佳為室溫~100°C。

【0057】如此而得到目標化合物。與此化合物對應的狄耳士-阿德爾反應如前所述。

【0058】進行狄耳士-阿德爾反應之前的共軛二烯之中間體可以下述通式(1)'表示。

【0059】



【0060】本發明的含有胺基之化合物，藉由併用和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)，可形成硬化性樹脂組成物。硬化性樹脂組成物可理想地用於接著劑、塗料、光阻、印刷配線基板、半導體密封材料等各種電氣/電子構件用途。本發明的硬化性樹脂組成物係以本發明的含有胺基之化合物與和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)作為必要成分的硬化性樹脂組成物。

【0061】作為前述和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)，可列舉例如：經選自羥甲基、烷氧甲基、醯氧甲基中的至少一個基團取代的三聚氰胺化合物、胍

胺化合物、乙炔脲化合物、脲化合物、可溶酚醛(レゾール)樹脂、環氧樹脂、異氰酸酯化合物、疊氮化合物、包含烯醚基等雙鍵的化合物、酸酐、六亞甲基四胺、其改質物、嘔啞啉化合物等。

【0062】前述三聚氰胺化合物可列舉例如：六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺的1~6個羥甲基進行甲氧基甲基化而成的化合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺的1~6個羥甲基進行醯氧基甲基化而成的化合物等。

【0063】前述胍胺化合物可列舉例如：四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四甲氧基甲基苯胍啉、四羥甲基胍胺的1~4個羥甲基進行甲氧基甲基化而成的化合物、四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺的1~4個羥甲基進行醯氧基甲基化而成的化合物等。

【0064】前述乙炔脲化合物可列舉例如：1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-肆(丁氧基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-肆(羥基甲基)乙炔脲等。

【0065】前述脲化合物可列舉例如：1,3-雙(羥基甲基)脲、1,1,3,3-肆(丁氧基甲基)脲及1,1,3,3-肆(甲氧基甲基)脲等。

【0066】前述可溶酚醛樹脂可列舉例如：使苯酚、甲酚或二甲酚等烷基酚、苯基酚、間苯二酚、聯苯、雙酚A或雙酚F等雙酚、萘酚、二羥萘等含有酚性羥基之化合物與醛化合物在鹼性觸媒條件下反應所得之聚合物。

【0067】前述環氧樹脂可列舉例如：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、多羥基苯型環氧樹脂、多羥基萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂等液態環氧樹脂、溴化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等溴化環氧樹脂、固態雙酚 A 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、二環戊二烯-酚加成反應型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、仲苯醚型環氧樹脂、仲萘醚型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚-苯酚共縮酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚-甲酚共縮酚醛清漆型環氧樹脂、芳香族烴甲醛樹脂改質酚樹脂型環氧樹脂、聯苯改質酚醛清漆型環氧樹脂等，可單獨使用，亦可併用兩種以上，較佳係因應作為目標的用途、硬化物的物性等進行各種選擇以使用。

【0068】前述異氰酸酯化合物可列舉例如：甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、二異氰酸六亞甲酯、環己烷二異氰酸酯等。

【0069】前述疊氮化合物可列舉例如：1,1'-聯苯基-4,4'-雙疊氮化物、4,4'-亞甲基雙疊氮化物、4,4'-氧基雙疊氮化物等。

【0070】前述包含烯醚基等雙鍵的化合物可列舉例如：乙二醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、1,2-丙二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、四亞甲基二醇二乙烯

醚、新戊二醇二乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚、己二醇二乙烯醚、1,4-環己二醇二乙烯醚、新戊四醇三乙烯醚、新戊四醇四乙烯醚、山梨糖醇四乙烯醚、山梨糖醇五乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚等。

【0071】前述酸酐可列舉例如：鄰苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、焦蜜石酸酐、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸二酐、聯苯四甲酸二酐、4,4'-(異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐、4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐等芳香族酸酐；四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐等脂環式羧酸酐等。

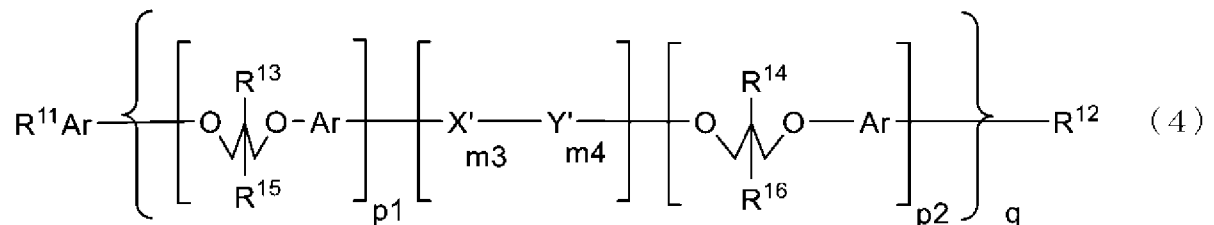
【0072】本發明的硬化性樹脂組成物中的可逆鍵之濃度，相對於硬化性樹脂組成物中的硬化性成分的合計質量，較佳為 0.10mmol/g 以上。根據這樣的構成，從硬化性樹脂組成物所得之硬化物的修復性及再成形性皆變得更加良好。前述可逆鍵之濃度更佳為 0.10~3.00mmol/g，再佳為 0.15~2.00mmol/g。另外，本發明的可逆鍵之濃度可藉由目標硬化物以動態黏彈性測定器(DMA)之 $\tan\delta$ 峰頂所定義的玻璃轉移溫度等適當選定。例如，以玻璃轉移溫度作為參考的情況，硬化物的玻璃轉移溫度只要在室溫附近，即使在較佳範圍的低濃度側，亦容易展現出充分的修復性及再成形性功能。另一方面，若目標硬化物的玻璃轉移溫度超過作為參考的 100°C，則容易在較佳範圍的高濃度側展現出功能。然

而，在超過由 DMA 測定之玻璃轉移溫度的溫度區域中，一般而言分子運動性高，即使含有胺基之化合物的濃度低，亦容易展現出充分的修復性及再成形性功能，例如，亦可藉由適時調整用於修復的老化溫度以及用於再成形的加熱溫度來調整修復性及再成形性功能的呈現效果。如此，硬化物的玻璃轉移溫度與可逆鍵的濃度的關係不限於此等。

【0073】作為前述和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)，從成為硬化性、硬化物中的機械強度、耐熱性等優良的硬化性樹脂組成物來看，特佳係使用環氧樹脂。

【0074】作為前述環氧樹脂，亦可使用下式(4)表示且環氧當量為 500~10000g/eq 的環氧樹脂。

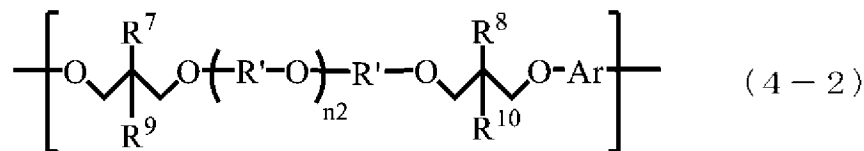
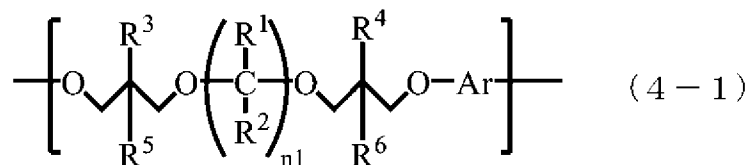
【0075】



[式(4)中，Ar 各自獨立地為具有未經取代或具取代基之芳香環的結構；

X' 為下述通式(4-1)表示之結構單元，Y' 為下述通式(4-2)表示之結構單元；

【0076】



【 0077 】

[式(4-1)、(4-2)中，Ar與前述相同；

R¹、R²各自獨立地為氫原子、甲基或乙基；

R'為碳原子數2~12的2價烴基；

R³、R⁴、R⁷、R⁸各自獨立地為羥基、環氧丙醚基或2-甲基環氧丙醚基；

R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰各自獨立地為氫原子或甲基；

n₁為2~16的整數；

n₂為重複單元的平均值且為2~30]；

R¹¹、R¹²各自獨立地為環氧丙醚基或2-甲基環氧丙醚基；

R¹³、R¹⁴各自獨立地為羥基、環氧丙醚基或2-甲基環氧丙醚基；

R¹⁵、R¹⁶為氫原子或甲基；

m₃、m₄、p₁、p₂、q為重複的平均值；

m₃、m₄各自獨立地為0~25，且m₃+m₄≥1；

p₁、p₂各自獨立地為0~5；

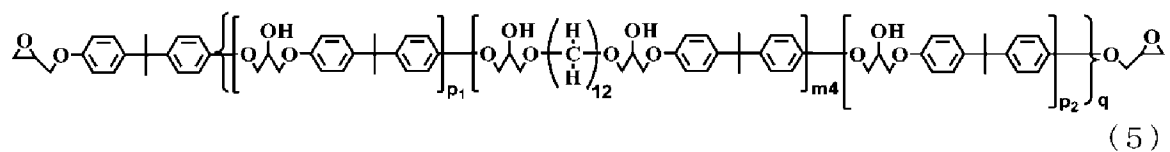
q為0.5~5。

惟前述通式(4-1)表示的X'與前述通式(4-2)表示的

Y'之鍵結可為無規亦可為嵌段，其表示一分子中存在的各結構單元 X'、Y'之數量的總數分別為 m3、m4]。

【0078】就前述環氧樹脂而言，亦可使用下式(5)表示的環氧樹脂。藉由使用這樣的環氧樹脂，環氧樹脂硬化物的修復性、再成形性的效果提升，柔軟性與強韌性的平衡變得良好。

【0079】



[式(5)中，p1、p2、q、m4為重複的平均值，其各自獨立，p1為0~5，p2為0~5，q為0.5~5，m4為0~25]。

【0080】前述通式(4)或(5)表示的環氧樹脂，可將其單獨與本發明的含有胺基之化合物組合而形成硬化性樹脂，但從更進一步賦予硬化物柔軟性而輕易展現出修復性/再成形性的觀點來看，進一步併用環氧當量為100~300g/eq的環氧樹脂亦較佳。

【0081】作為前述可併用的環氧樹脂，其環氧當量只要在100~300g/eq的範圍即可，其結構並未限定。可列舉例如：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚AD型環氧樹脂、多羥基苯型環氧樹脂、多羥基萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂等液態環氧樹脂、溴化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等溴化環氧樹脂、固態雙酚A型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、

三苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、二環戊二烯-酚加成反應型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、仲苯醚型環氧樹脂、仲萘醚型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚-苯酚共縮酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚-甲酚共縮酚醛清漆型環氧樹脂、芳香族烴甲醛樹脂改質酚樹脂型環氧樹脂、聯苯改質酚醛清漆型環氧樹脂等，可單獨使用，亦可併用兩種以上，較佳係因應作為目標的用途、硬化物的物性等進行各種選擇以使用。

【0082】此等之中，較佳係使用雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、多羥基苯型環氧樹脂、多羥基萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂等液態環氧樹脂之中環氧當量為 100~300g/eq 的環氧樹脂，特佳為使用雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂之中環氧當量為 100~300g/eq 的環氧樹脂。

【0083】前述通式(4)或(5)表示的環氧樹脂與前述環氧當量為 100~300g/eq 的環氧樹脂之使用比例並未特別限定，從在硬化物中容易相分離的觀點來看，前者與後者的質量比為 97：3~3：97，較佳為 10：90~90：10，特佳為 80：20~20：80。藉由在硬化物中進行相分離，成為海島結構而兼具硬化物的接著性與應力緩和能力，尤其是在廣大範圍的溫度區域發揮高的接著力，且具有降低樹脂組成物在加熱硬化前後之成形收縮率的效果。

【0084】再者，在本發明的含有胺基之化合物中組合環氧樹脂而形成硬化性樹脂組成物的情況，亦可摻合本發明的含有胺基之化合物以外的環氧樹脂用硬化劑。

【0085】作為此處可使用的硬化劑，可列舉例如：胺化合物、酸酐、醯胺化合物、含酚性羥基之化合物、羧酸系化合物、硫醇化合物等各種公知的環氧樹脂用的硬化劑。

【0086】作為前述胺化合物，可列舉例如：三亞甲基二胺、伸乙二胺、N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺、五甲基二伸乙三胺、三伸乙二胺、二伸丙二胺、N,N,N',N'-四甲基伸丙二胺、四亞甲基二胺、戊二胺、六亞甲基二胺、三甲基六亞甲基二胺、N,N,N',N'-四甲基六亞甲基二胺、N,N-二甲基環己胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺、二甲胺基丙胺、二乙胺基丙胺、二丁胺基丙胺、1,4-二氮雜雙環(2,2,2)辛烷(三伸乙二胺)、聚氧基伸乙二胺、聚氧基伸丙二胺、雙(2-二甲胺基乙基)醚、二甲胺基乙氧基乙氧基乙醇、三乙醇胺、二甲胺基己醇、苜基甲胺、二甲基苜胺、間二甲苯二胺、 α -甲基苜基甲胺等脂肪族胺化合物；

【0087】哌啶、哌啶、薄荷烷二胺、異佛爾酮二胺、甲基咪啉、乙基咪啉、N,N',N''-參(二甲胺基丙基)六氮-s-三咪啉、3,9-雙(3-胺基丙基)-2,4,8,10-四氧基螺(5,5)十一烷加成物、N-胺基乙基哌啶、三甲胺基乙基哌啶、雙(4-胺基環己基)甲烷、N,N'-二甲基哌啶、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-十一烯(DBU)等脂環式及雜環式胺化合物；

【0088】鄰苯二胺、間苯二胺、對苯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒、吡啶、甲吡啶等芳香族胺化合物；

【0089】環氧化合物加成多胺、麥可加成多胺、曼尼希加成多胺、硫脲加成多胺、酮封鏈多胺、二氰二胺、胍、有機酸醯肼，二胺基順丁烯二腈、胺醯亞胺、三氟化硼-吡啶錯合物、三氟化硼-單乙胺錯合物等改質胺化合物等。

【0090】作為前述酸酐，可列舉：鄰苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、焦蜜石酸酐、馬來酸酐、馬來酸酐聚丙二醇、四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基納迪克酸酐(無水メチルナジック酸)、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐等。

【0091】作為前述含酚性羥基之化合物，可列舉：雙(4-羥苯基)甲烷、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷及1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯基乙烷及雙(4-羥苯基)砒等雙酚類、苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、芳香族羥甲醛樹脂改質酚樹脂、二環戊二烯酚加成型樹脂、苯酚芳烷基樹脂(Xylok 樹脂)、萘酚芳烷基樹脂、三羥甲基甲烷樹脂、四苯酚基乙烷樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂、萘酚-苯酚共縮酚醛清漆樹脂、萘酚-甲酚共縮酚醛清漆樹脂、聯苯改質苯酚樹脂(酚核經由雙亞甲基連結而成的多元酚化合物)、聯苯改質萘酚樹脂(酚核經由雙亞甲基連結而成的多元萘酚化合物)、胺基三吡改質酚樹脂(酚核經

由三聚氰胺、苯并胍胺(ベンゾグアナミン)等連結而成的多元酚化合物)或含有烷氧基之芳香環改質酚醛清漆樹脂(酚核及含有烷氧基之芳香環經由甲醛連結而成的多元酚化合物)等多元酚化合物。

【0092】作為前述醯胺系化合物，可列舉例如：二氰二胺或多醯胺基胺(ポリアミドアミン)等。前述多聚醯胺基胺可列舉例如：使琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸等脂肪族二羧酸或是脂肪酸、二聚物酸等羧酸化合物與脂肪族多胺或具有聚氧基伸烷基鏈的多胺等反應而得者。

【0093】作為前述羧酸化合物，可列舉：羧酸末端聚酯、聚丙烯酸、馬來酸改質聚丙二醇等羧酸聚合物等。

【0094】作為前述硫醇化合物，較佳為一分子中含有兩個以上之硫醇基者。可列舉例如：3,3'-二硫代二丙酸、三羥甲基丙烷參(氫硫乙酸酯)、新戊四醇肆(氫硫乙酸酯)、乙二醇二氫硫乙酸酯、1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷、參[(3-巰基丙醯氧基)-乙基]-三聚異氰酸酯、三羥甲基丙烷參(3-巰基丙酸酯)、新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)、新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)、二新戊四醇陸(3-巰基丙酸酯)、1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)乙炔脛、4-丁二硫醇、1,6-己二硫醇、1,10-癸二硫醇等。

【0095】使用此等硬化劑的情況，硬化劑可僅為一種，亦可將兩種以上混合。此外，在底部填充材等用途或一般塗料用途中，較佳係使用該胺系化合物、羧酸系

化合物及/或酸酐系化合物。又，在接著劑、可撓性配線基板用途中，從作業性、硬化性、長期穩定性的觀點來看，較佳為胺系化合物，特佳為二氰二胺。又，在半導體密封材料用途中，從硬化物的耐熱性之觀點來看，較佳為固態型酚系化合物。又，電池用途中，從低溫硬化的觀點來看，較佳為脂肪族胺、硫醇化合物。

【0096】環氧樹脂與硬化劑的使用量並未特別限制，從所得之硬化物的機械物性等良好的觀點來看，相對於樹脂組成物中的環氧基之合計 1 當量，包含本發明的含有胺基之化合物在內之可與環氧基反應的活性基較佳係成為 0.4~1.5 當量的量。

【0097】又，使用環氧樹脂的情況，亦可包含硬化促進劑。作為前述硬化促進劑，可使用各種硬化促進劑，可列舉例如：脲化合物、磷化合物、三級胺、咪唑、咪唑啉、有機酸金屬鹽、路易士酸、胺錯鹽等。作為接著劑用途使用的情況，從作業性、低溫硬化性優良的觀點來看，較佳為脲化合物，特佳為 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(DCMU)。作為半導體密封材料用途使用的情況，從硬化性、耐熱性、電氣特性、耐濕可靠度等優良的觀點來看，磷系化合物中較佳為三苯基磷，三級胺中較佳為 1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-十一烯。

【0098】作為前述磷化合物，可列舉例如：乙基磷、丁基磷等烷基磷、苯基磷等一級磷；二甲基磷、二丙基磷等二烷基磷；二苯基磷、甲基乙基磷等二級磷；三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷等三級磷等。

【0099】作為前述咪唑，可列舉例如：咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、4-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙基咪唑、5-乙基咪唑、1-正丙基咪唑、2-正丙基咪唑、1-異丙基咪唑、2-異丙基咪唑、1-正丁基咪唑、2-正丁基咪唑、1-異丁基咪唑、2-異丁基咪唑、2-十一烷基-1H-咪唑、2-十七烷基-1H-咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苯基咪唑、2-苯基-1H-咪唑、4-甲基-2-苯基-1H-咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2-苯基咪唑異三聚氰酸加成物、2-甲基咪唑異三聚氰酸加成物、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑、氯化1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑鎊、1-苄基-2-苯基咪唑鹽酸鹽等。

【0100】前述咪唑啉化合物可列舉例如：2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等。

【0101】作為前述脲化合物，可列舉例如：對氯苯基-N,N-二甲基脲、3-苯基-1,1-二甲基脲、3-(3,4-二氯苯基)-N,N-二甲基脲、N-(3-氯-4-甲基苯基)-N',N'-二甲基脲等。

【0102】又，本發明的硬化性樹脂組成物，在不阻礙本發明之效果的範圍內，亦可與其他熱硬化性樹脂或熱塑性樹脂併用。

【0103】作為其他熱硬化性樹脂，可列舉例如：氰酸酯樹脂、具有苯并噁吡結構的樹脂、活性酯樹脂、乙烯基苄基化合物、丙烯酸化合物、苯乙烯與馬來酸酐的共聚物等。併用前述其他熱硬化性樹脂的情況，只要不阻礙本發明之效果，則其使用量並未特別限制，在 100 質量份的硬化性樹脂組成物中，較佳為 1~50 質量份的範圍。

【0104】作為前述氰酸酯樹脂，可列舉例如：雙酚 A 型氰酸酯樹脂、雙酚 F 型氰酸酯樹脂、雙酚 E 型氰酸酯樹脂、雙酚 S 型氰酸酯樹脂、雙酚硫醚型氰酸酯樹脂、伸苯醚型氰酸酯樹脂、伸萘醚型氰酸酯樹脂、聯苯型氰酸酯樹脂、四甲基聯苯型氰酸酯樹脂、多羥基萘型氰酸酯樹脂、苯酚酚醛清漆型氰酸酯樹脂、甲酚酚醛清漆型氰酸酯樹脂、三苯基甲烷型氰酸酯樹脂、四苯基乙烷型氰酸酯樹脂、二環戊二烯-酚加成反應型氰酸酯樹脂、酚芳烷基型氰酸酯樹脂、萘酚酚醛清漆型氰酸酯樹脂、萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂、萘酚-苯酚共縮酚醛清漆型氰酸酯樹脂、萘酚-甲酚共縮酚醛清漆型氰酸酯樹脂、芳香族烴甲醛樹脂改質酚樹脂型氰酸酯樹脂、聯苯改質酚醛清漆型氰酸酯樹脂、蔥型氰酸酯樹脂等。此等可各自單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0105】此等的氰酸酯樹脂之中，尤其在可得到耐熱性優良之硬化物的觀點之中，較佳係使用雙酚 A 型氰酸酯樹脂、雙酚 F 型氰酸酯樹脂、雙酚 E 型氰酸酯樹脂、多羥基萘型氰酸酯樹脂、伸萘醚型氰酸酯樹脂、酚

醛清漆型氰酸酯樹脂，在可得到介電特性優良之硬化物的觀點之中，較佳為二環戊二烯-酚加成反應型氰酸酯樹脂。

【0106】作為具有苯并呔吡結構的樹脂，並無特別限制，可列舉例如：雙酚 F 與福馬林與苯胺的反應生成物(F-a 型苯并呔吡樹脂)、二胺基二苯基甲烷與福馬林與酚的反應生成物(P-d 型苯并呔吡樹脂)、雙酚 A 與福馬林與苯胺的反應生成物、二羥基二苯醚與福馬林與苯胺的反應生成物、二胺基二苯醚與福馬林與酚的反應生成物、二環戊二烯-酚加成型樹脂與福馬林與苯胺的反應生成物、酚酞與福馬林與苯胺的反應生成物、二苯硫醚與福馬林與苯胺的反應生成物等。此等可各自單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0107】作為前述活性酯樹脂，並無特別限制，一般而言，較佳係使用酚酯類、硫酚酯類、N-羥胺酯類、雜環羥基化合物的酯類等一分子中具有兩個以上反應活性高之酯基的化合物。前述活性酯樹脂較佳為藉由羧酸化合物及/或硫代羧酸化合物與羥基化合物及/或硫醇化合物的縮合反應所得者。尤其從耐熱性提升的觀點來看，較佳為由羧酸化合物或其鹵化物與羥基化合物所得之活性酯樹脂，更佳為由羧酸化合物或其鹵化物與酚化合物及/或萘酚化合物所得之活性酯樹脂。作為羧酸化合物，可列舉例如：苯甲酸、乙酸、琥珀酸、馬來酸、伊康酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、焦蜜石酸等，或其鹵化物。作為酚化合物或萘酚化合物，可

列舉：氫醌、間苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S，二羥基二苯醚、酚酞，甲基化雙酚 A、甲基化雙酚 F、甲基化雙酚 S、苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、兒茶酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羥萘、1,6-二羥萘、2,6-二羥萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、根皮三酚、苯三酚(ベンゼントリオール)、二環戊二烯-酚加成型樹脂等。

【0108】作為活性酯樹脂，具體而言，較佳為包含二環戊二烯-酚加成結構的活性酯系樹脂、包含萘結構的活性酯樹脂、屬於苯酚酚醛清漆之乙醯基化物的活性酯樹脂、屬於苯酚酚醛清漆之苯甲醯基化物的活性酯樹脂等，其中從可優良地提升剝落強度這樣的觀點來看，更佳為包含二環戊二烯-酚加成結構的活性酯樹脂、包含萘結構的活性酯樹脂。

【0109】再者，亦可併用各種酚醛清漆樹脂、二環戊二烯等脂環式二烯化合物與酚化合物的加成聚合樹脂、含有酚性羥基之化合物與含有烷氧基之芳香族化合物的改質酚醛清漆樹脂、苯酚芳烷基樹脂(Xylok 樹脂)、萘酚芳烷基樹脂、三羥甲基甲烷樹脂、四苯酚基乙烷樹脂、聯苯改質苯酚樹脂、聯苯改質萘酚樹脂、胺基三吡改質酚樹脂及各種乙烯基聚合物。

【0110】前述各種酚醛清漆樹脂，更具體可列舉：使酚、苯基酚、間苯二酚、聯苯、雙酚 A 或雙酚 F 等雙酚、萘酚、二羥萘等含有酚性羥基之化合物與醛化合物在酸觸媒條件下反應所得之聚合物。

【0111】前述各種乙烯基聚合物可列舉：多羥基苯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯基萘、聚乙烯基蔥、聚乙烯基呋啶、聚茛、聚茛、聚降莖烯、聚環癸烯、聚四環十二烯、聚三環[2.2.1.0(2,6)]庚烷(ポリノルトリシクレン)、聚(甲基)丙烯酸酯等乙烯基化合物的均聚物或此等的共聚物。

【0112】熱塑性樹脂係指可藉由加熱進行熔融成形的樹脂。作為其具體例，可列舉：聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、橡膠改質聚苯乙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)樹脂、丙烯腈-苯乙烯(AS)樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、乙烯乙炔醇樹脂、乙酸纖維素樹脂、離子聚合物樹脂、聚丙烯腈樹脂、聚醯胺樹脂、聚縮醛樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、聚乳酸樹脂、聚伸苯醚樹脂、改質聚伸苯醚樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚砜樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚醯醯亞胺樹脂、聚醯砜樹脂、聚芳酯樹脂、熱塑性聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯醯酮樹脂、聚酮樹脂、液晶聚酯樹脂、氟樹脂、間規聚苯乙烯樹脂、環狀聚烯烴樹脂等。此等的熱塑性樹脂可併用一種或兩種以上。

【0113】使用該等其他樹脂的情況，本發明的含有胺基之化合物與其他樹脂的摻合比例可因應用途任意設定，從不阻礙本發明所發揮之修復性及再成形性的觀點來看，相對於本發明的含有胺基之化合物 100 質量份，其他樹脂較佳係成為 0.5~100 質量份的比例。

【0114】又，本發明的硬化性樹脂組成物中，亦可併用硬化促進劑。作為硬化促進劑，可列舉：咪唑、二甲胺基吡啶等三級胺化合物；三苯基磷等磷系化合物；三氟化硼、三氟化硼單乙胺錯合物等三氟化硼胺錯合物；硫代二丙酸等有機酸化合物；硫代二酚苯并噁吡、磺醯基苯并噁吡等苯并噁吡化合物；磺醯基化合物等。此等可各自單獨使用，亦可併用兩種以上。此等觸媒的添加量在 100 質量份的硬化性樹脂組成物中，較佳為 0.001~15 質量份的範圍。

【0115】又，在使用於對於本發明之硬化性樹脂組成物要求高阻燃性的用途時，亦可摻合實質上不含鹵素原子的非鹵素系阻燃劑。

【0116】前述非鹵素系阻燃劑可列舉例如：磷系阻燃劑、氮系阻燃劑、聚矽氧系阻燃劑、無機系阻燃劑、有機金屬鹽系阻燃劑等，此等在使用時並無任何限制，可單獨使用，亦可使用多種同系的阻燃劑，另外亦可將不同系的阻燃劑組合使用。

【0117】前述磷系阻燃劑可使用無機系、有機系的任一種。作為無機系化合物，可列舉例如：紅磷、磷酸一銨、磷酸二銨、磷酸三銨、多磷酸銨等磷酸銨類、磷酸醯胺等無機系含氮磷化合物。

【0118】又，以防止水解等為目的，前述紅磷較佳係實施表面處理，作為表面處理方法，可列舉例如：(i) 以氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋅、氫氧化鈦、氧化鈹、氫氧化鈹、硝酸鈹或此等混合物等無機化合物進行

被覆處理的方法；(ii)以氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋅、氫氧化鈦等無機化合物及酚樹脂等熱硬化性樹脂的混合物進行被覆處理的方法；(iii)以酚樹脂等熱硬化性樹脂在氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋅、氫氧化鈦等無機化合物的被膜上進行雙重被覆處理的方法等。

【0119】作為前述有機磷系化合物，例如，除了磷酸酯化合物、磷酸化合物、亞磷酸化合物、氧化磷化合物、磷烷(ホスホラン)化合物、有機系含氮磷化合物等通用有機磷系化合物以外，可列舉：9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、10-(2,5-二羥苯基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、10-(2,7-二羥萘基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物等環狀有機磷化合物及使其與環氧樹脂或酚樹脂等化合物反應所得之衍生物等。

【0120】作為此等磷系阻燃劑的摻合量，可根據磷系阻燃劑的種類、樹脂組成物的其他成分、預期的阻燃性程度而適當選擇，例如，在摻合了非鹵素系阻燃劑及其他填充材、添加劑等所有成分的樹脂組成物 100 質量份中，在使用紅磷作為非鹵素系阻燃劑的情況中，較佳係在 0.1 質量份~2.0 質量份的範圍內進行摻合，在使用有機磷化合物的情況中，同樣較佳係在 0.1 質量份~10.0 質量份的範圍內進行摻合，更佳係在 0.5 質量份~6.0 質量份的範圍內進行摻合。

【0121】另外，使用前述磷系阻燃劑的情況，亦可對於該磷系阻燃劑併用水滑石、氫氧化鎂、硼化合物、氧化鋯、黑色染料、碳酸鈣、沸石、鋁酸鋅、活性碳等。

【0122】前述氮系阻燃劑可列舉例如：三吡化合物、三聚氰酸化合物、異三聚氰酸化合物、酚噻吡等，較佳為三吡化合物、三聚氰酸化合物、異三聚氰酸化合物。

【0123】前述三吡化合物，例如，除了三聚氰胺、乙脲胺、苯脲吡(ベンゾグアナミン)、三聚二氰胺(メロン)、蜜白胺(メロン)、琥珀醯脲胺(サクシノグアナミン)、乙二三聚氰胺、三聚氰胺聚磷酸鹽、三脲胺等以外，可列舉例如：(1)硫酸甲脒基三聚氰胺、硫酸蜜勒胺、硫酸蜜白胺等硫酸胺基三吡化合物、(2)酚、甲酚、二甲酚、丁基酚、壬基酚等酚類與三聚氰胺、苯脲吡、乙脲胺、甲脲胺(ホルムグアナミン)等三聚氰胺類及甲醛的共縮合物、(3)前述(2)的共縮合物與酚甲醛縮合物等酚樹脂類的混合物、(4)進一步以桐油、異構化亞麻籽油等對於前述(2)、(3)進行改質而成者等。

【0124】前述三聚氰酸化合物可列舉例如：三聚氰酸、三聚氰酸三聚氰胺等。

【0125】作為前述氮系阻燃劑的摻含量，可根據氮系阻燃劑的種類、樹脂組成物的其他成分、預期的阻燃性程度適當選擇，例如，在摻合了非鹵素系阻燃劑及其他填充材、添加劑等所有成分的樹脂組成物 100 質量份中，較佳係在 0.05~10 質量份的範圍內進行摻合，更佳係在 0.1 質量份~5 質量份的範圍內進行摻合。

【0126】又，使用前述氮系阻燃劑時，亦可併用金屬氫氧化物、鋁化合物等。

【0127】前述聚矽氧系阻燃劑只要是含有矽原子的有機化合物則未特別限制而皆可使用，可列舉例如：聚矽氧油、聚矽氧橡膠、聚矽氧樹脂等。作為前述聚矽氧系阻燃劑的摻合量，可根據聚矽氧系阻燃劑的種類、樹脂組成物的其他成分、預期的阻燃性之程度適當選擇，例如，在摻合了非鹵素系阻燃劑及其他填充材、添加劑等所有成分的樹脂組成物 100 質量份中，較佳係在 0.05~20 質量份的範圍內進行摻合。又，使用前述聚矽氧系阻燃劑時，亦可併用鋁化合物、三氧化二鋁等。

【0128】前述無機系阻燃劑可列舉例如：金屬氫氧化物、金屬氧化物、金屬碳酸鹽化合物、金屬粉、硼化合物、低熔點玻璃等。

【0129】前述金屬氫氧化物可列舉例如：氫氧化鋁、氫氧化鎂、白雲石、水滑石、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化銻等。

【0130】前述金屬氧化物可列舉例如：鉬酸鋅、三氧化鉬、錫酸鋅、氧化錫、氧化鋁、氧化鐵、氧化鈦、氧化錳、氧化銻、氧化鋅、氧化鉬、氧化鈷、氧化鉍、氧化鉻、氧化鎳、氧化銅、氧化鎢等。

【0131】前述金屬碳酸鹽化合物可列舉例如：碳酸鋅、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇、鹼性碳酸鎂、碳酸鋁、碳酸鐵、碳酸鈷、碳酸鈦等。

【0132】前述金屬粉可列舉例如：鋁、鐵、鈦、錳、鋅、鉬、鈷、鉍、鉻、鎳、銅、鎢、錫等。

【0133】前述硼化合物可列舉例如：硼酸鋅、偏硼酸鋅、偏硼酸鋇、硼酸、硼砂等。

【0134】前述低熔點玻璃可列舉例如：Ceepree(シープリー)(Bokusui-Brown(ボクスイ・ブラウン)公司)、水合玻璃 $\text{SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ 系、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MgO}$ 系、 P-Sn-O-F 系、 $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系、硼矽酸鉛系等玻璃狀化合物。

【0135】作為前述無機系阻燃劑的摻含量，可根據無機系阻燃劑的種類、樹脂組成物的其他成分、預期的阻燃性程度適當選擇，例如，在摻合了非鹵素系阻燃劑及其他填充材、添加劑等所有成分的樹脂組成物 100 質量份中，較佳係在 0.05 質量份~20 質量份的範圍內進行摻合，更佳係在 0.5 質量份~15 質量份的範圍內進行摻合。

【0136】前述有機金屬鹽系阻燃劑可列舉例如：二茂鐵，乙醯丙酮金屬錯合物、有機金屬羰基化合物、有機鈷鹽化合物、有機磺酸金屬鹽、金屬原子與芳香族化合物或雜環化合物進行離子鍵結或配位鍵結而成的化合物等。

【0137】作為前述有機金屬鹽系阻燃劑的摻含量，可根據有機金屬鹽系阻燃劑的種類、樹脂組成物的其他成分、預期的阻燃性之程度適當選擇，例如，在摻合了非鹵素系阻燃劑及其他填充材、添加劑等所有成分的樹脂組成物 100 質量份中，較佳係在 0.005 質量份~10 質量份的範圍內進行摻合。

【0138】本發明的硬化性樹脂組成物亦可含有填料。作為填料，可列舉：無機填料與有機填料。作為無機填料，可列舉例如：無機微粒子。

【0139】作為無機微粒子，例如，就耐熱性優良者而言，係三氧化二鋁、鎂氧、二氧化鈦、二氧化鋯、二氧化矽(石英、氣相二氧化矽、沉降性二氧化矽、矽酸酐、熔融二氧化矽、結晶性二氧化矽、超微粉無定型二氧化矽等)等；作為熱傳導優良者，係氮化硼、氮化鋁、氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋅、氧化矽、鑽石等；作為導電性優良者，係使用了金屬單體或合金(例如鐵、銅、鎂、鋁、金、銀、鉑、鋅、錳、不銹鋼等)的金屬填料及/或金屬被覆填料；作為屏障性優良者，係雲母、黏土、高嶺土、滑石、沸石、矽灰石、綠土等礦物等或鈦酸鉀、硫酸鎂、海泡石、硬矽鈣石、硼酸鋁、碳酸鈣、氧化鈦、硫酸鋇、氧化鋅、氫氧化鎂；作為折射率為高者，係鈦酸鋇、氧化鋯、氧化鈦等；作為顯示光觸媒性者，係鈦、鈷、鋅、銅、鋁、錫、銮、磷、碳、硫、鈺、鎳、鐵、鈷、銀、鉬、鋁、鎳、鉻、鋇、鉛等光觸媒金屬、前述金屬的複合物、此等的氧化物等；作為耐磨耗性優良者，係二氧化矽、三氧化二鋁、二氧化鋯、氧化鎂等金屬及此等複合物及氧化物等；作為導電性優良者，係銀、銅等金屬、氧化錫、氧化銮等；作為絕緣性優良者，係二氧化矽等；作為紫外線遮蔽優良者，係氧化鈦、氧化鋅等。此等的無機微粒子，只要根據用途適當選擇即可，可單獨使用，組合多種使

用亦無妨。又，上述無機微粒子，除了所列舉的特性以外還具有各種特性，因此適時配合用途選擇即可。

【0140】例如使用二氧化矽作為無機微粒子的情況，並未特別限定，可使用粉末狀的二氧化矽或膠態二氧化矽等公知的二氧化矽微粒子。作為市售的粉末狀的二氧化矽微粒子，可列舉例如：Nippon Aerosil(日本アエロジル)(股)製 AEROSIL(アエロジル)50、200、旭硝子(股)製 SILDEX(シルデックス) H31、H32、H51、H52、H121、H122、Nihon Silica Kogyo(日本シリカ工業)(股)製 E220A、E220、FUJI SILYSIA(富士シリシア)(股)製 SYLYSIA470、日本板硝子(股)製 SGFLAKE(フ레이크)等。

【0141】又，作為市售的膠態二氧化矽，可列舉例如：日產化學工業(股)製甲醇二氧化矽溶膠、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL 等。

【0142】亦可使用經過表面修飾的二氧化矽微粒子，可列舉例如：以具有疏水性基的反應性矽烷偶合劑對於前述二氧化矽微粒子進行表面處理而成者、或是以具有(甲基)丙烯酸醯基的化合物對於前述二氧化矽微粒子進行修飾而成者。作為經由具有(甲基)丙烯酸醯基的化合物修飾的市售粉末狀二氧化矽，可列舉：Nippon Aerosil(股)製 AEROSILRM50、R711 等，作為經由具有(甲基)丙烯酸醯基的化合物修飾的市售膠態二氧化矽，可列舉：日產化學工業(股)製 MIBK-SD 等。

【0143】前述二氧化矽微粒子的形狀並未特別限定，可使用球狀、中空狀、多孔質狀、棒狀、板狀、纖維狀或不規則形。另外，一次粒徑較佳係在 5~200nm 的範圍。

【0144】作為氧化鈦微粒子，不僅是體質顏料，亦可使用紫外光響應型光觸媒，例如可使用銳鈦礦型氧化鈦、金紅石型氧化鈦、板鈦礦型氧化鈦等。再者，亦可使用以在氧化鈦的結晶結構中摻雜不同種類的元素而響應可見光的方式設計的粒子。作為摻雜至氧化鈦的元素，可理想地使用氮、硫、碳、氟、磷等陰離子元素、或是鉻、鐵、鈷、錳等陽離子元素。又，作為形態，可使用粉末、分散於有機溶媒中或水中而成的凝膠或漿液。作為市售的粉末狀的氧化鈦微粒子，可列舉例如：Nippon Aerosil(股)製 AEROSILP-25、TAYCA(テイカ)(股)製 ATM-100 等。又，作為市售的漿液狀的氧化鈦微粒子，可列舉例如：TAYCA(股)TKD-701 等。

【0145】本發明的硬化性樹脂組成物亦可進一步含有纖維質基質。前述纖維質基質並未特別限定，較佳為纖維強化樹脂中所使用者，可列舉無機纖維、有機纖維。

【0146】作為無機纖維，除了碳纖維、玻璃纖維、硼纖維、三氧化二鋁纖維(アルミナ纖維)、碳化矽纖維等無機纖維以外，可列舉：碳纖維、活性碳纖維、石墨纖維、碳化鎢纖維、碳化矽纖維(silicon carbide fiber)、陶瓷纖維、天然纖維、玄武岩等礦物纖維、氮

化硼纖維、碳化硼纖維、及金屬纖維等。上述金屬纖維，可列舉例如：鋁纖維、銅纖維、黃銅纖維、不銹鋼纖維、鋼纖維。

【0147】作為有機纖維，可列舉：由聚吡啶(ポリピベンザゾール)、聚芳醯胺、PBO(聚對伸苯基苯并雙噁唑)、聚苯硫醚、聚酯、丙烯酸、聚醯胺、聚烯烴、聚乙烯醇、聚芳酯等樹脂材料構成的合成纖維、或是纖維素、紙漿、棉、羊毛、絹之類的天然纖維、蛋白質、多醣、海藻酸等再生纖維等。

【0148】其中，碳纖維與玻璃纖維在產業上利用範圍廣泛，因而較佳。此等之中，可僅使用一種，亦可同時使用多種。

【0149】前述纖維質基質可為纖維的集合體，纖維可連續亦可為不連續狀，可為織布狀，係不織布狀亦無妨。又，亦可為使纖維在一方向上整齊排列而成的纖維束，亦可為將纖維束並排而成的片狀。又，係使纖維的集合體具有厚度而形成的立體形狀亦無妨。

【0150】本發明的硬化性樹脂組成物中，以調整樹脂組成物的固體分量、黏度為目的，亦可使用分散媒。作為分散媒，只要是無損本發明效果的液態介質即可，可列舉各種有機溶劑、液態有機聚合物等。

【0151】作為前述有機溶劑，可列舉例如：丙酮、甲乙酮(MEK)、甲基異丁基酮(MIBK)等酮類、四氫呋喃(THF)、二氧雜環戊環等環狀醚類、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類、甲苯、二甲苯等芳香族類、卡必

醇、賽路蘇、甲醇、異丙醇、丁醇、丙二醇單甲醚等醇類，可將此等單獨使用或併用，其中從塗敷時的揮發性、溶媒回收方面來看，較佳為甲乙酮。

【0152】前述液態有機聚合物係對於硬化反應無直接貢獻的液態有機聚合物，可列舉例如：丙烯酸聚合物(FLOREN(フローレン)WK-20：共榮社)、特殊改質磷酸酯的胺鹽(HIPLAAD ED-251：楠本化成)、改質丙烯酸系嵌段共聚物(DISPERBYK2000；BYK)等。

【0153】本發明的樹脂組成物中具有其他摻合物亦無妨。可列舉例如：觸媒、聚合起始劑、無機顏料、有機顏料、體質顏料、黏土礦物、蠟、界面活性劑、穩定劑、流動調整劑、偶合劑、染料、調平劑、流變控制劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、阻燃劑、塑化劑、反應性稀釋劑等。

本發明的樹脂組成物亦可為屬於自我修復性組成物或再成形材料用組成物的硬化性樹脂組成物。

【0154】藉由使本發明的樹脂組成物硬化，可得到硬化物。使其硬化的情況，只要在常溫或藉由加熱進行硬化即可。進行熱硬化的情況，可以一次的加熱使其硬化，經由多階段的加熱步驟使其硬化亦無妨。

【0155】又，本發明的硬化性樹脂組成物亦可藉由活性能量線使其硬化。此時只要使用光陽離子聚合起始劑作為聚合起始劑即可。活性能量線可使用可見光線、紫外線、X光、電子束等。

【0156】作為光陽離子聚合起始劑，可列舉：芳基-銻鹽、芳基-碘鎘鹽等，具體可使用芳基銻六氟磷酸鹽、芳基銻六氟銻酸鹽、芳基銻肆(五氟)硼酸鹽、三(烷基苯基)銻六氟磷酸鹽等。光陽離子聚合起始劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0157】本發明的硬化性樹脂組成物，只要將前述各成分均勻混合即可，就其方法而言並未特別限定。例如可藉由使用鍋磨機(pot mill)、球磨機、珠磨機、輾研磨機、均質機、超磨機、均質分散器(homodisper)、萬能混合機、班布里混合機、揉合機等均勻地混合而製備。

【0158】本發明的硬化性樹脂組成物，係將前述本發明的含有胺基之化合物及前述和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)、進一步因應需求將前述可併用之硬化劑、填料、纖維質基質、分散媒、前述各種化合物以外的樹脂溶解於前述有機溶劑等分散媒。溶解後將溶媒餾除，藉由真空烘箱等減壓乾燥，藉此可得到硬化性樹脂組成物。又，本發明的硬化性樹脂組成物亦可為將前述構成材料均勻混合之狀態者。此時，較佳係以混合器等均勻地混合。各構成材料的摻合比例可因應預期的硬化物的機械強度、耐熱性、修復性及再成形性等特性適當調整。又，硬化性樹脂組成物的製作中，具體的構成材料之混合順序並未特別限定。

【0159】本發明的硬化物，係藉由本發明的含有胺基之化合物，使前述和含有胺基之化合物具有反應性的

化合物(I)硬化而成。硬化方法係根據所使用的前述和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)之性質適當選用公知的方法。

【0160】本發明的硬化物，如上所述，係藉由本發明的含有胺基之化合物進行硬化，因此展現出適當的交聯密度，藉此可維持良好的機械強度。又，在對於本發明的硬化物施加傷痕、施加外力等機械能量時，可逆鍵會被切斷，但是平衡係朝向鍵結方向移動，因此認為會再次形成加成物，而可進行傷痕的修復或再成形。

【0161】所得之硬化物的結構可藉由使用了傅立葉轉換型紅外分光(FT-IR)等的紅外線吸收(IR)光譜法、元素分析法、X光散射法等確認。

【0162】本發明之一實施形態的硬化物，如前所述，可藉由使用本發明的含有胺基之化合物作為硬化性樹脂組成物的一成分而得，但亦可使用為含有胺基之化合物的中間體之前述共軛二烯的中間體，並且將其與可藉由狄耳士-阿德爾反應而進行加成反應的化合物併用，在硬化的過程中，一方面形成該含有胺基之化合物(一方面以原位(in situ)進行合成)，一方面形成硬化物。

【0163】例如，若以該式(1)'、具有胺基的馬來醯亞胺、與前述和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)作為必要原料以進行硬化反應，在硬化反應的過程中，可得到前述式(1)表示的含有胺基之化合物，再伴隨硬化反應的進行，可得到硬化物。此時可使用的具有胺基之馬來醯亞胺與前述相同。

【0164】本發明的硬化性樹脂組成物及藉由該硬化性樹脂組成物所製作的硬化物，耐熱性及修復性兩者優良，且具有再成形性，可用於以下的用途。

【0165】本發明的硬化性樹脂硬化物可藉由與基材積層而作為積層體。作為積層體的基材，只要根據用途適時使用金屬、玻璃等無機材料、或是塑膠、木材之類的有機材料等即可，可為積層體的形狀，亦可具有平板、片狀或三維結構，亦可為立體狀。亦可為整個面或一部分具有曲率者等因應目的之任意形狀。又，基材的硬度、厚度等亦無限制。又，亦可為第一基材、由本發明的硬化性樹脂組成物之硬化物構成的層、第二基材依照此順序積層而成的多層積層體。本實施形態的硬化性樹脂組成物其接著性優良，因此可理想地用作將第一基材與第二基材接著的接著劑。又，亦可將本發明的硬化性樹脂硬化物作為基材，再進一步積層本發明的硬化物。

【0166】又，本發明的硬化性樹脂硬化物可緩和應力，因此特別適用於不同種材料之接著。例如，即便是基材為金屬及/或金屬氧化物且第2基材為塑膠層之類的不同種材料之積層體，亦可由於本發明之硬化物的應力緩和和能力來維持接著力。

【0167】將本發明之硬化物與基材積層而成的積層體中，包含硬化物的層，可藉由對於基材直接塗敷、成形而形成，將已成形者積層亦無妨。直接塗敷的情況，塗敷方法並無特別限定，可列舉：噴霧法、旋塗法、浸

漬式法、輥塗法、刮刀塗法、刮刀輥法、刮刀片法、簾塗法、狹縫塗法、網版印刷法、噴墨法等。直接成形的情况，可列舉：模內成形、插入成形、真空成形、擠出層壓成形、壓製成形等。將已成形之組成物積層的情况，可將未硬化或半硬化的組成物層積層後再使其硬化，亦可將包含使組成物完全硬化而成之硬化物的層對於基材進行積層。又，亦可對於本發明之硬化物塗敷可成為基材的前驅物並使其硬化而藉此積層，亦可將可成為基材之前驅物或本發明的組成物在未硬化或半硬化的狀態下接著後再使其硬化。可成為基材的前驅物並未特別限定，可列舉各種硬化性樹脂組成物等。

【0168】使用本發明之硬化性樹脂組成物所得之硬化物，對於金屬及/或金屬氧化物的接著性特別高，因此可特別良好地用作金屬用的底漆。作為金屬，可列舉：銅、鋁、金、銀、鐵、鉑、鉻、鎳、錫、鈦、鋅、各種合金及將此等複合而成的材料，作為金屬氧化物，可列舉此等金屬的單獨氧化物及/或複合氧化物。尤其是對於鐵、銅、鋁的接著力優良，因此可良好地用作鐵、銅、鋁用的接著劑。

【0169】本發明的硬化性樹脂組成物可理想地用作汽車、電車、土木建築、電子設備、飛機、航太產業領域之結構構件的接著劑。該接著劑，例如即使在用於金屬-非金屬之間這種不同材料之接著的情况，亦可不受溫度環境變化影響而維持高程度之接著性，不易發生剝離等。又，該接著劑除了結構構件用途以外，亦可用作

一般事務用、醫療用、碳纖維、蓄電池的電池單元、模組或殼體用等的接著劑，亦可用作光學零件接合用接著劑、光碟貼合用接著劑、印刷配線板安裝用接著劑、晶粒接合接著劑、底部填料等半導體用接著劑、BGA補強用底部填料、異向性導電性膜、異向性導電性糊等安裝用接著劑。

【0170】本發明的硬化性樹脂組成物具有纖維質基質且該纖維質基質為強化纖維的情況，含有纖維質基質的硬化性樹脂組成物可用作纖維強化樹脂。使組成物含有纖維質基質的方法，只要是無損本發明之效果的範圍，則未特別限定，可列舉藉由混練、塗布、含浸、注入、壓接等方法將纖維質基質與組成物複合化的方法，可根據纖維的形態及纖維強化樹脂的用途適當選擇。

【0171】使纖維強化樹脂成形的的方法並未特別限定。若是製造板狀製品，則一般為擠製成形法，但亦可藉由平面壓製來製造。此外亦可使用擠製成形法、吹氣成形法、壓縮成形法、真空成形法、射出成形法等。又，若是製造膜狀製品，除了熔融擠出法以外，亦可使用溶液澆鑄法，使用熔融成形方法的情況，可列舉：吹塑薄膜成形、澆鑄成形、擠出層壓成形、壓延成形、片成形、纖維成形、吹氣成形、射出成形、旋轉成形、被覆成形等。又，以活性能量線硬化之樹脂的情況，可藉由使用活性能量線的各種硬化方法製造硬化物。尤其是以熱硬化性樹脂作為基質樹脂之主成分的情況，可列舉：使成形材料預浸體化並藉由壓製或高壓釜進行加壓

加熱的成形法，此外亦可列舉：樹脂轉注成形 (RTM, Resin Transfer Molding)、真空輔助樹脂轉注成形 (VaRTM, Vacuum assist Resin Transfer Molding)、積層成形、手積層成形 (Hand lay-up Molding) 等。

【0172】本發明的硬化性樹脂組成物，使用其所得之硬化物的耐熱性及修復性皆良好，而且具有再成形性，因此可用於大型殼體、馬達外罩、殼體內部的注模材料、齒輪或滑輪等的成形材料。此等可為樹脂單獨的硬化物，亦可為經由玻璃片等纖維強化的硬化物。

【0173】纖維強化樹脂可形成所謂的未硬化或半硬化之預浸體的狀態。亦可在預浸體的狀態下使製品流通後，進行最終硬化而形成硬化物。形成積層體的情況，在形成預浸體後積層其他層，然後進行最終硬化，藉此可形成各層密合的積層體，因而較佳。此時使用的組成物與纖維質基質的質量比例並無特別限定，通常較佳係以預浸體中的樹脂成分成為 20~60 質量% 的方式製備。

【0174】本發明的硬化物，耐熱性及修復性皆為良好，且具有再成形性，因此可用作耐熱材料及電子材料。尤其適合用於半導體密封材、電路基板、增層膜、增層基板等、接著劑、光阻材料。又，亦可理想地用於纖維強化樹脂的基質樹脂，作為高耐熱性的預浸體特別合適。如此所得之耐熱構件及電子構件可用於各種用途，可列舉例如：產業用機械零件、一般機械零件、汽車/鐵路/車輛等零件、航太相關零件、電子/電氣零件、建築材料、容器/包裝構件、生活用品、運動/休閒用品、風力發電用框體構件等，但不限於此等。

【0175】其中，可發揮硬化物中的柔軟性優良之特徵而適合用作汽車、電車、土木建築、電子設備、飛機、航太產業領域之結構構件的接著劑。作為本發明的接著劑，例如即便是用於金屬-非金屬間之類的不同種材料之接著的情況，亦可不受溫度環境變化影響而維持高程度之接著性，不易發生剝離等。又，本發明的接著劑，除了結構構件用途以外，亦可用作一般事務用、醫療用、碳纖維、蓄電池的電池單元、模組或殼體用等的接著劑，可列舉：光學零件接合用接著劑、光碟貼合用接著劑、印刷配線板安裝用接著劑、晶粒接合接著劑、底部填料等半導體用接著劑、BGA補強用底部填料、異向性導電性膜、異向性導電性糊等安裝用接著劑等。

【0176】以下舉例說明代表性的製品。

【0177】

1. 半導體密封材料

作為從本發明的樹脂組成物得到半導體密封材料的方法，可列舉：因應需求使用擠出機、捏合機、輥等將前述樹脂組成物及硬化促進劑以及無機填充劑等摻合劑充分熔融混合至均勻的方法。此時，通常係使用熔融二氧化矽作為無機填充劑，但用作功率電晶體、功率 IC 用高熱傳導半導體密封材時，亦可使用導熱率比熔融二氧化矽更高的結晶二氧化矽、三氧化二鋁、氮化矽等的高填充化或熔融二氧化矽、結晶性二氧化矽、三氧化二鋁、氮化矽等。就其填充率而言，在每 100 質量份的硬化性樹脂組成物中，較佳係在 30~95 質量%的範圍內使

用無機填充劑，其中，為了達成提升阻燃性、耐濕性、耐焊接裂縫性、降低線膨脹係數，較佳為 70 質量份以上，更佳為 80 質量份以上。

【 0178 】

2.半導體裝置

作為從本發明的硬化性樹脂組成物得到半導體裝置的半導體封裝成形，可列舉：將上述半導體密封材料注模，或是使用轉注成形機、射出成形機等進行成形，再於 50~250°C 加熱 2~10 小時之間的方法。

【 0179 】

3.印刷電路基板

作為從本發明的組成物得到印刷電路基板的方法，可列舉：藉由常法積層上述預浸體，適當重疊銅箔，在 1~10MPa 的加壓下於 170~300°C 使其加熱壓接 10 分鐘~3 小時的方法。

【 0180 】

4.可撓性基板

作為從本發明的交聯性樹脂組成物製造可撓性基板的方法，可列舉：藉由以下述 3 個步驟構成的方法所製造者。第 1 步驟係使用反向輥塗布機、點塗布機等塗布機將摻合了樹脂成分及有機溶劑等而成的交聯性樹脂組成物塗布於電絕緣性膜的步驟，第 2 步驟係使用加熱器將塗有交聯性樹脂組成物的電絕緣性膜於 60~170°C 加熱 1~15 分鐘之間，使溶劑從電絕緣性膜揮發，而使交聯性樹脂組成物 B-階段(stage)化的步驟，第 3 的步驟係對於

交聯性樹脂組成物已 B-階段化的電絕緣性膜使用加熱輥等將金屬箔熱壓接(較佳係壓接壓力為 2~200N/cm、壓接溫度為 40~200°C)於接著劑的步驟。另外，只要經由上述 3 個步驟得到充分的接著性能，在此處結束亦無妨，但在需要完全接著性能的情況中，較佳係再以 100~200°C、1~24 小時的條件使其後硬化。最終硬化後的樹脂組成物層之厚度較佳為 5~100 μ m 的範圍。

【 0181 】

5. 增層基板

從本發明之組成物得到增層基板的方法，可列舉例如下述步驟。首先使用噴塗法、簾塗法等將適當摻合有橡膠、填料等的上述組成物塗布於形成有電路的電路基板上之後，再使其硬化的步驟(步驟 1)。之後，因應需求進行既定之穿孔部等的開孔後，藉由粗化劑進行處理，以熱水清洗其表面而藉此形成凹凸，再進行鍍銅等金屬之處理的步驟(步驟 2)。視需求依序重複這樣的操作，將樹脂絕緣層及既定電路圖案之導體層交互增層而形成的步驟(步驟 3)。另外，穿孔部的開孔係在最外層的樹脂絕緣層的形成之後進行。又，本發明的增層基板，亦可將使該樹脂組成物半硬化在銅箔上而成的附有樹脂之銅箔於 170~300°C 加熱壓接於形成有電路的配線基板上，藉以省略形成粗化面、鍍覆處理的步驟而製作增層基板。

【 0182 】

6. 增層膜

就從本發明的組成物得到增層膜的方法而言，可藉由如下製造：在作為基材的支撐膜(Y)表面上塗布上述組成物，再藉由加熱或吹附熱風等使有機溶劑乾燥以形成組成物的層(X)。

【0183】就此處使用的有機溶劑而言，例如較佳係使用丙酮、甲乙酮、環己酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、賽路蘇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯類；賽路蘇、丁基卡必醇等卡必醇類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等，又較佳係以非揮發成分成為30~60質量%的比例使用。

【0184】所形成之層(X)的厚度通常係設為導體層的厚度以上。電路基板所具有的導體層的厚度通常為5~70 μm 的範圍，因此樹脂組成物層的厚度較佳為具有10~100 μm 的厚度。另外，本發明中的上述組成物的層(X)，亦可由後述保護膜進行保護。藉由以保護膜進行保護，可防止髒污附著於樹脂組成物層表面或傷痕。

【0185】前述支撐膜及保護膜可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烴、聚對苯二甲酸乙二酯(以下有時簡稱「PET」)、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺，進一步可列舉離型紙或銅箔、鋁箔等金屬箔等。另外，支撐膜及保護膜除了消光處理、電暈處理之外，亦可實施離型處理。支撐膜的厚度並無特別限定，通常係在10~150 μm ，較佳為25~50 μm 的範圍內使用。又，保護膜的厚度較佳為1~40 μm 。

【0186】上述支撐膜(Y)在層壓於電路基板之後、或是藉由加熱硬化形成絕緣層之後被剝離。若在構成增層膜的硬化性樹脂組成物層加熱硬化後再將支撐膜(Y)剝離，則可防止在硬化步驟中髒污等附著。硬化後剝離的情況，通常會預先對於支撐膜實施離型處理。

【0187】可使用如上述所得之增層膜來製造多層印刷電路基板。例如，層(X)經由保護膜保護的情況，係將此等剝離之後，例如藉由真空層壓法以使層(X)直接接觸電路基板的方式層壓於電路基板的單面或兩面。層壓的方法可為批次式亦可為以輥所進行的連續式。另外亦可因應需求，在進行層壓之前因應需求預先將增層膜及電路基板加熱(預熱)。層壓的條件係壓接溫度(層壓溫度)較佳為 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，壓接壓力較佳為 $1\sim 11\text{kgf/cm}^2(9.8\times 10^4\sim 107.9\times 10^4\text{N/m}^2)$ ，較佳係在空氣壓力 $20\text{mmHg}(26.7\text{hPa})$ 以下的減壓下進行層壓。

【0188】

7. 導電糊

從本發明的組成物得到導電糊的方法，可列舉例如：使導電性粒子分散於該組成物中的方法。上述導電糊可根據所使用之導電性粒子的種類而作為電路連接用糊樹脂組成物、異向性導電接著劑。

[實施例]

【0189】其次藉由實施例、比較例具體說明本發明，下述之中，「份」及「%」若未特別說明則為質量基準。本發明並未因此而受到限定。

【0190】¹H 及 ¹³C-NMR、FD-MS 光譜、GPC 係以下述條件測定。

【0191】

¹H-NMR：JEOL RESONANCE 製「JNM-ECA600」

磁場強度：600MHz

累積次數：32 次

溶媒：DMSO-d₆

試料濃度：30 質量%

【0192】

¹³C-NMR：JEOL RESONANCE 製「JNM-ECA600」

磁場強度：150MHz

累積次數：320 次

溶媒：DMSO-d₆

試料濃度：30 質量%

【0193】

FD-MS：日本電子股份有限公司製「JMS-T100GC
AccuTOF」

測定範圍：m/z=50.00~2000.00

變化率：25.6mA/min

最終電流值：40mA

陰極電壓：-10kV

【0194】

GPC：東曹股份有限公司製「HLC-8320GPC」

管柱：東曹股份有限公司製「TSK-GEL G2000HXL」
+「TSK-GEL G3000HXL」+「TSK-GEL G4000HXL」

檢測器：RI(示差折射率計)

測定條件：40°C

移動相：四氫呋喃

流速：1ml/min

標準：東曹股份有限公司製「PStQuick A」
「PStQuick B」 「PStQuick E」 「PStQuick F」

【0195】針對所合成之環氧樹脂的環氧當量，依照 JIS K7236 進行測定，算出環氧當量(g/eq)。

【0196】作為重複單元數的計算方法，可例示：從 GPC 分子量測定或是 FD-MS、NMR 等適當的各種設備分析之結果進行計算。

【0197】

(合成例 1)

製作 N-(4-胺基苯基)馬來醯亞胺(APM)。亦即，在 300mL 的茄型燒瓶中加入 5.35g(49.5mmol)的對苯二胺及 97mL 的四氫呋喃(THF)，一邊攪拌，一邊在室溫下歷時 1 小時滴入 4.85g(49.5mmol)的溶解於 36mL 之 THF 的馬來酸酐。滴入結束後進行攪拌(r.t./12h)，藉由吸引過濾將所生成的沉澱物回收並進行減壓乾燥(r.t./12h)，藉此得到 9.49g 的 APMA(黃色固體)。

然後，在 200mL 的雙頸燒瓶中加入 9.47g(45.9mmol)的 APMA，對於系統內進行氫氣置換之後，加入 36mL 的 N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、9.60mL(68.9mmol)的三乙胺(NEt₃)，在室溫進行攪拌/溶解。將燒瓶冰凍冷卻，加入 10.6mL(46.0mmol)的二碳酸

二第三丁酯(Boc_2O)，攪拌 15 分鐘後，在室溫下攪拌 17 小時。將所得之溶液投入 257mL 的純水(0°C)後，以稀鹽酸將 pH 調整為 4.5~5.5，藉此生成沉澱物。藉由吸引過濾回收該沉澱物，並進行減壓乾燥($70^\circ\text{C}/12\text{h}$)，藉此得到 13.5g 的淡黃色固體。

將此淡黃色固體之中的 13.2g 與 133mL 的乙酸酐(Ac_2O)一起加入 1000mL 茄型燒瓶中，升溫至 95°C 後，加入 3.88g(47.3mmol)的乙酸鈉(AcONa)並進行攪拌($95^\circ\text{C}/2\text{h}$)。攪拌結束後於室溫靜置 12h 而析出淡黃色固體，對其加入 800mL 的純水並進行攪拌(r.t./10 分鐘)後，進行吸引過濾以及以飽和碳酸氫鈉水溶液及純水的清洗，藉此進行回收。將所得之固體溶解於二氯甲烷，以純水及飽和食鹽水進行清洗後，進行以硫酸鈉的乾燥/過濾/溶媒餾除及減壓乾燥(r.t./12h)，藉此得到 10.2g 的 Boc-APM(淡黃色固體)。

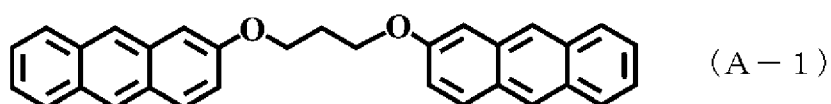
然後，在放入有 10.1g(35.0mmol)之 Boc-APM 的 500mL 茄型燒瓶中加入 56mL 的二氯甲烷(CH_2Cl_2)，在冰浴下加入 68.5g(0.601mol)的三氟乙酸(CF_3COOH)後進行攪拌(r.t./2h)。反應結束後將溶媒餾除之後，使殘留物溶解於純水，利用二氯甲烷/飽和碳酸氫鈉水溶液進行萃取操作三次。以純水及飽和食鹽水清洗所得之有機層之後，進行以硫酸鈉的乾燥/過濾/溶媒餾除及減壓乾燥(r.t./12h)，藉此得到 APM 的粗製物(5.84g)。藉由矽膠管柱層析(展開溶媒：氯仿/乙酸乙酯=20/1)將此粗製物純化，得到 4.66g 的 APM(紅色固體)。產率在 4 階段中為 52%。

【 0198 】

(合成例 2)

在安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的燒瓶中置入 10.1g(0.05 莫耳)的 1,3-二溴丙烷、19.4g(0.1 莫耳)的 2-羟基蒽、143g 的脫水丙酮、55.2g 的微粉碳酸鉀，進行氮氣置換後，於 55°C使其反應 24 小時。冷卻至室溫並進行過濾，添加 210g 的甲苯，將不溶解物過濾去除。添加 210g 的水，進行三次分液。以硫酸鈉將有機層脫水後，藉由蒸發器將甲苯減壓餾除，得到 20.2g 的蒽化合物(A-1)。

【 0199 】

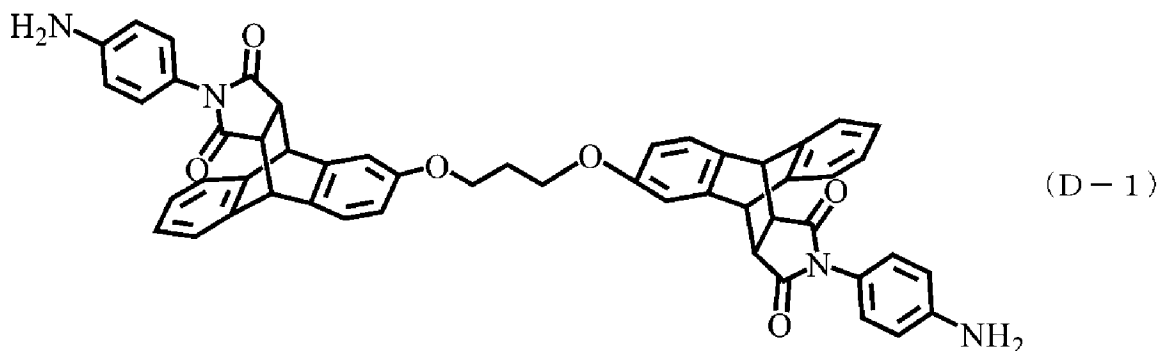


【 0200 】

(實施例 1)

在安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中置入 10.7g(0.025 莫耳)的合成例 2 中所得之蒽化合物(A-1)、9.4g(0.050 莫耳)的合成例 1 的方法中所得之 APM、85g 的甲苯，進行氮氣置換後，於 80°C使其反應 10 小時。之後升溫至 140°C，將甲苯減壓餾除，冷卻至室溫，得到 19.7g 的狄耳士-阿德爾反應產物(D-1)。此狄耳士-阿德爾反應產物(D-1)在質譜中得到 $M^+=805$ 的峰值，確認目標化合物的生成。

【 0201 】

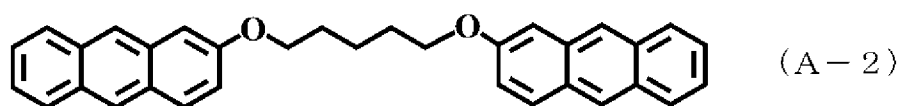


【 0202 】

(合成例 3)

在安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的燒瓶中置入 11.5g(0.05 莫耳)的 1,5-二溴戊烷、19.4g(0.1 莫耳)的 2-羥基蒽、124g 的脫水丙酮、55.2g 的微粉碳酸鉀，進行氮氣置換後，於 55°C 使其反應 24 小時。冷卻至室溫並進行過濾，添加 230g 的甲苯，將不溶解物過濾去除。添加 230g 的水，進行三次分液。以硫酸鈉將有機層脫水後，藉由蒸發器將甲苯減壓餾除，得到 22.3g 的蒽化合物(A-2)。

【 0203 】



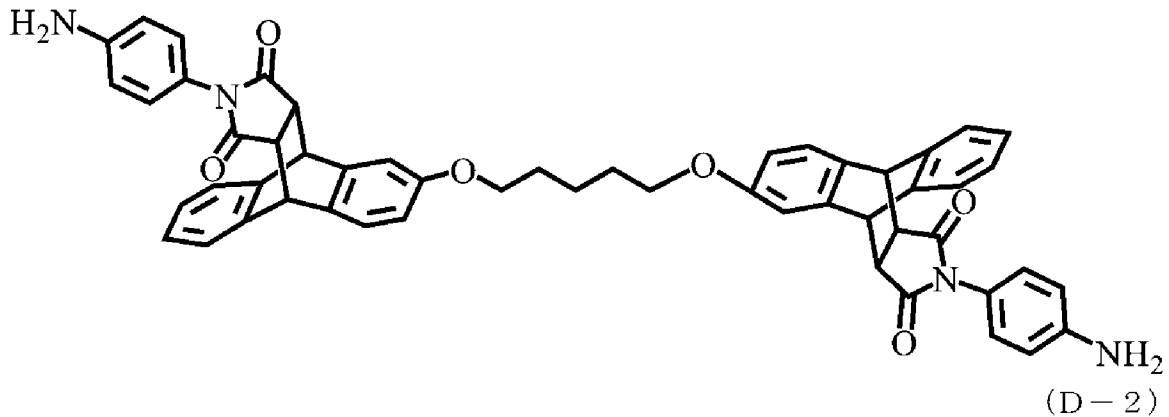
【 0204 】

(實施例 2)

在安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中置入 11.4g(0.025 莫耳)的合成例 3 中所得之蒽化合物(A-2)、9.4g(0.050 莫耳)的合成例 1 的方法中所得之 APM、103g 的甲苯，進行氮氣置換後，於 80°C 使其反應 18 小時。之後，升溫至 140°C，將甲苯減壓餾除，冷卻至室溫，

得到 20.4g 的狄耳士-阿德爾反應產物(D-2)。此狄耳士-阿德爾反應產物(D-2)在質譜中得到 $M^+=833$ 的峰值，確認目標化合物的生成。

【 0205 】

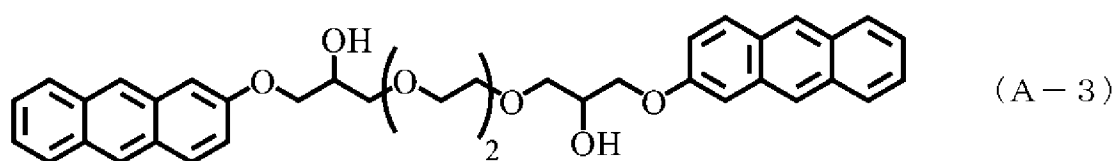


【 0206 】

(合成例 4)

在安裝有溫度計及攪拌機的燒瓶中加入 12.2g(0.05 莫耳)的聚乙二醇的二環氧丙醚(Nagase ChemteX(ナガセケムテックス)製「Denacol(デナコール)EX-850」：環氧當量 122g/eq)、19.4g(0.1 莫耳)的 2-羟基蒽，歷時 30 分鐘升溫至 140°C後，加入 1.3g 的 4%氫氧化鈉水溶液。之後歷時 30 分鐘升溫至 150°C，再於 150°C使其反應 12 小時。之後添加中和量的磷酸鈉，得到 30.0g 的蒽化合物(A-3)。

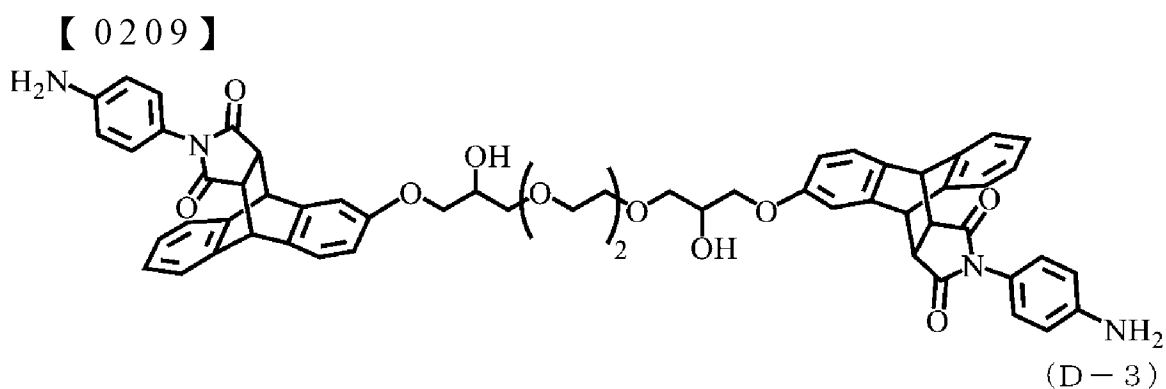
【 0207 】



【 0208 】

(實施例 3)

在安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中置入 15.2g(0.025 莫耳)的合成例 4 中所得之蔥化合物(A-3)、9.4g(0.050 莫耳)的合成例 1 的方法中所得之 APM、142g 的甲苯，進行氮氣置換後，於 80°C使其反應 20 小時。之後，升溫至 140°C，將甲苯減壓餾除，冷卻至室溫，得到 23.9g 的狄耳士-阿德爾反應產物(D-3)。此狄耳士-阿德爾反應產物(D-3)在質譜中得到 $M^+=983$ 的峰值，確認目標化合物的生成。

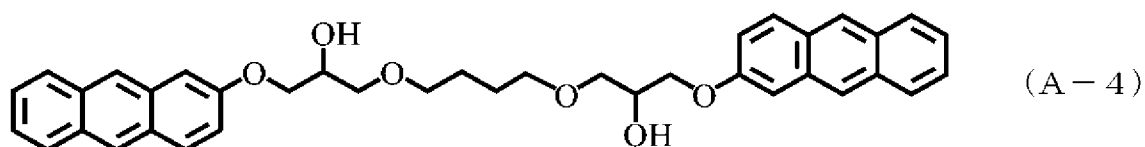


【 0210 】

(合成例 5)

在安裝有溫度計及攪拌機的燒瓶中加入 10.1g(0.05 莫耳)的 1,4-丁二醇的二環氧丙醚、19.4g(0.1 莫耳)的 2-羟基蔥，歷時 30 分鐘升溫至 140°C後，加入 1.5g 的 4% 氫氧化鈉水溶液。之後歷時 30 分鐘升溫至 150°C，再於 150°C使其反應 20 小時。之後添加中和量的磷酸鈉，得到 28.9g 的蔥化合物(A-4)。

【 0211 】

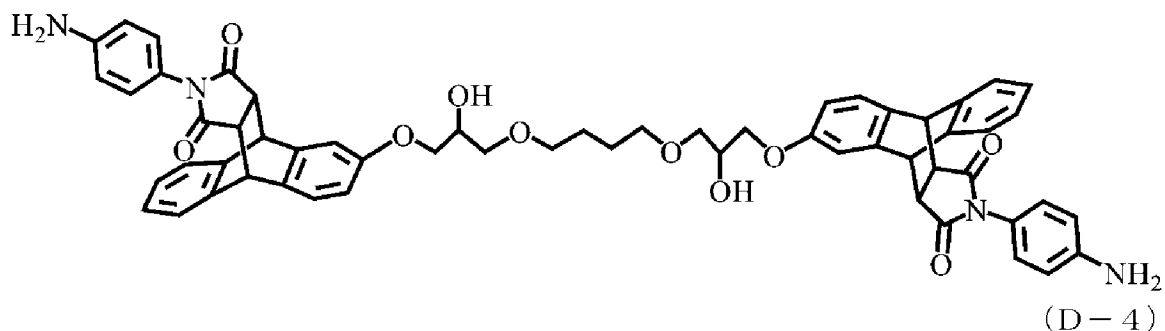


【 0212 】

(實施例 4)

在安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中置入 14.8g(0.025 莫耳)的合成例 5 中所得之蒽化合物(A-4)、9.4g(0.050 莫耳)的合成例 1 的方法中所得之 APM、133g 的甲苯，進行氮氣置換後，於 80°C 使其反應 24 小時。之後，升溫至 140°C，將甲苯減壓餾除，冷卻至室溫，得到 23.5g 的狄耳士-阿德爾反應產物(D-4)。此狄耳士-阿德爾反應產物(D-4)在質譜中得到 $M^+=967$ 的峰值，確認目標化合物的生成。

【 0213 】



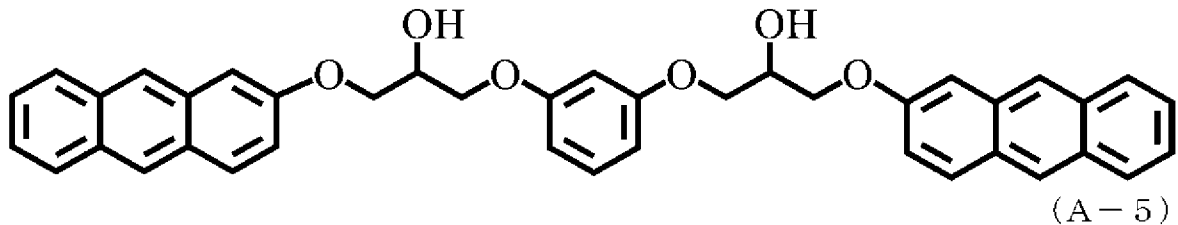
【 0214 】

(合成例 6)

在安裝有溫度計及攪拌機的燒瓶中加入 11.7g(0.05 莫耳)的間苯二酚二環氧丙醚(Nagase ChemteX 製「DenacolEX-201」：環氧當量 117g/eq)、19.4g(0.1 莫耳)的 2-羥基蒽，歷時 30 分鐘升溫至 140°C 後，加入 1.2g

的 4% 氫氧化鈉水溶液。之後歷時 30 分鐘升溫至 150°C，再於 150°C 使其反應 15 小時。之後添加中和量的磷酸鈉，得到 30.5g 的蔥化合物 (A-5)。

【 0215 】

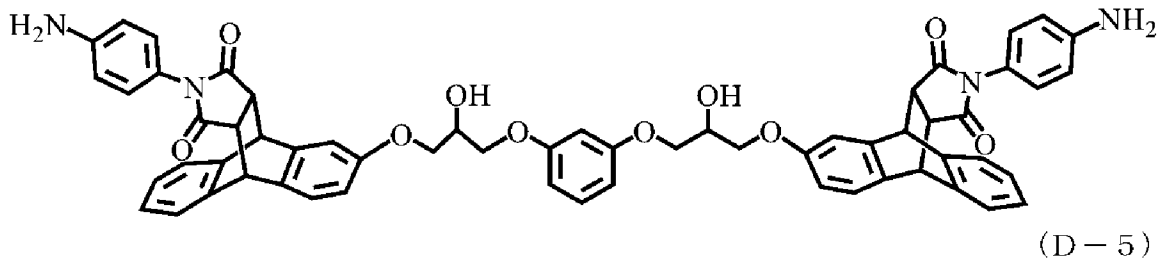


【 0216 】

(實施例 5)

在安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中置入 15.3g (0.025 莫耳) 的合成例 6 中所得之蔥化合物 (A-5)、9.4g (0.050 莫耳) 的合成例 1 之方法中所得之 APM、138g 的甲苯，進行氮氣置換後，於 80°C 使其反應 20 小時。之後升溫至 140°C，將甲苯減壓餾除，冷卻至室溫，得到 24.0g 的狄耳士-阿德爾反應產物 (D-5)。此狄耳士-阿德爾反應產物 (D-5) 在質譜中得到 $M^+ = 987$ 的峰值，確認目標化合物的生成。

【 0217 】



【 0218 】

(合成例 7)

在安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中置入 19.3g(0.1 莫耳)的 2-胺基蒽、18.8g(0.1 莫耳)的合成例 1 之方法中所得之 APM、174g 的甲苯，進行氮氣置換後，於 100°C使其反應 10 小時。之後升溫至 150°C，將甲苯減壓餾除，再冷卻至室溫，得到 37.0g 的狄耳士-阿德爾反應產物(D-6)。

【 0219 】

(合成例 8)

在安裝有溫度計、攪拌機的燒瓶中置入 210g(0.5 莫耳)的 1,12-十二烷二醇的二環氧丙醚(四日市合成股份有限公司製：環氧當量 210g/eq)與 119.7g(0.53 莫耳)的雙酚 A(羥基當量 114g/eq)，歷時 30 分鐘升溫至 140°C後，置入 3.2g 的 20%氫氧化鈉水溶液。之後歷時 30 分鐘升溫至 150°C，再於 150°C使其反應 16 小時。之後添加中和量的磷酸鈉，得到 320g 的羥基化合物(Ph-1)。

【 0220 】

(合成例 9)

在安裝有溫度計、滴液漏斗、冷卻管、攪拌機的燒瓶中，一邊實施氮氣沖淨，一邊置入 200g 的合成例 6 中所得之羥基化合物 Ph-1、437g(4.72 莫耳)的環氧氯丙烷、118g 的正丁醇，並使其溶解。升溫至 65°C後，減壓至共沸的壓力，歷時 5 小時滴入 6.66g(0.08 莫耳)的 49%氫氧化鈉水溶液。之後，在相同條件下持續攪拌 0.5 小時。在此期間，以迪安-斯塔克分離器(ディーンスタークトラップ)將藉由共沸餾出的餾出成分分離，將水層

去除，一邊使油層回到反應系統內，一邊進行反應。之後，藉由減壓蒸餾將未反應的環氧氯丙烷餾除。對於由此所得之粗環氧樹脂加入 150g 的甲基異丁基酮與 150g 的正丁醇並進行溶解。再對於此溶液添加 10g 的 10% 氫氧化鈉水溶液，於 80°C 使其反應 2 小時後，以 50g 的水重複水洗三次，直到清洗液的 PH 成為中性。然後藉由共沸使系統內脫水，經過精密過濾之後，在減壓下將溶媒餾除，得到 190g 的環氧化合物 Ep-1。所得之環氧化合物 Ep-1 的環氧當量為 2320g/eq。

【0221】

「組成物及硬化物的製作」

(實施例 6~14、比較例 1)

在 300mL 的茄型燒瓶中依照表 1 的摻合(表中的數字為質量基準)加入各化合物與丙酮，並進行攪拌(室溫/30 分鐘)。之後，藉由蒸發進行濃縮，進行減壓乾燥(室溫/一晚)，藉此得到硬化性樹脂組成物。然後將各硬化性樹脂組成物在真空壓製中以既定的條件進行加熱硬化，得到厚度 0.5mm 的硬化物。

【0222】

(比較例 2)

依照表 1 的摻合(表中的數字為質量基準)使用各化合物、以混合機(THINKY(シンキー)股份有限公司製「Awatori Rentaro(あわとり練太郎) ARV-200」)均勻混合，得到硬化性樹脂組成物。以矽膠管作為間隔件，將此硬化性樹脂組成物夾入鋁鏡面板(Engineering Test

Service(エンジニアリングテストサービス)股份有限公司製「JIS H 4000 A1050P」)，以既定條件進行加熱硬化，得到厚度 0.5mm 的硬化物。

【 0223 】

(比較例 3)

依照表 1 的摻合(表中的數字為質量基準)使用各化合物並進行熔融混練，藉此得到硬化性樹脂組成物。將此硬化性樹脂組成物在真空壓製中以 150°C、10 分鐘的條件使其硬化後，於 175°C 進行後硬化 5 小時，藉此得到 0.5mm 的硬化物。

【 0224 】

<再成形前後的目視觀察>

將所製作之硬化物進行冷凍粉碎。將粉碎後的硬化物 0.07g 放入 10mm 見方、厚度 0.5mm 的模框，以既定的條件進行真空壓製。以目視觀察所得之硬化物的外觀。判斷基準如以下所述。

A：接縫消失，硬化物已一體化。

B：可經由目視確認到一部分的接縫，但硬化物已一體化。

C：成為結塊的形狀，若稍微施力則散開。

【 0225 】

<再成形前後的拉伸試驗>

以沖裁刀將所製作的硬化物沖切成啞鈴狀(JIS K 7161-2-1BA)，以此作為試片。使用拉伸試驗機(島津製作所股份有限公司製「Autograph(オートグラフ) AG-

IS」)，依照 JIS K 7162-2，評價測定環境 23℃中的斷裂應力、拉伸伸長率(試驗速度：2mm/分鐘)。將冷凍粉碎後的硬化物在既定的條件下進行真空壓製，以沖裁刀將製成的硬化物沖切成啞鈴狀，相同地進行拉伸試驗，並進行評價。

針對所得之斷裂應力及拉伸伸長率，根據(回復後的數值/初期的數值) $\times 100\%$ 的算式算出回復率(%)。

【0226】[表 1]

		實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
環氧樹脂	EPICLON850S	48.3			48.4	48.3	47.5	43.5	43.7	43.2	66.4	79.1	64.4	
	Denacol EX-201		36.8											
	合成例 9 中合成的化合物(EP-1)			92.0										
硬化劑	實施例 1 中合成的化合物(D-1)	51.7	63.2	8.0	25.8									
	實施例 2 中合成的化合物(D-2)						52.5							
	實施例 3 中合成的化合物(D-3)							56.5						
	實施例 4 中合成的化合物(D-4)								56.3					
	實施例 5 中合成的化合物(D-5)									56.8				
	合成例 7 中合成的化合物(D-6)										33.6			
	4,4'-二胺基二苯基甲烷				25.8								20.9	
	TD-2131												35.6	
蔥化合物	合成例 2 中合成的化合物(A-1)					27.5								
胺基化合物	合成例 1 中合成的化合物(APM)					24.2								
硬化促進劑	TPP												1.00	
硬化條件	溫度/時間	130°C/30 分鐘+140°C/1 小時+180°C/2 小時+200°C/3 小時+220°C/3 小時										170°C/2 小時	150°C/10 分鐘+ 175°C/5 小時	
狄耳士-阿德爾加 成結構物之濃度	單位：mmol/g	1.28	1.57	0.19	0.64	1.28	1.26	1.16	1.16	1.15	1.75	0.00	0.00	
再成形試驗	真空壓製條件 溫度/時間	250°C/3 小時										220°C/3 小時	180°C/3 小時	
	判定	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C
拉伸試驗	最大點應力(MPa)	初期	68.8	60.4	12.5	70.1	65.8	75.1	65.9	71.1	82.2	12.2	72.4	51.2
		再成形後	63.9	57.1	10.2	65.3	62.2	71.5	64.1	68.5	81.1	無法成形	無法成形	無法成形
	最大點應變率(%)	初期	3.82	2.54	120	7.11	3.44	3.33	4.11	8.23	5.41	0.42	6.92	2.28
		再成形後	3.77	2.33	105	7.00	3.33	3.14	3.99	7.98	5.05	無法成形	無法成形	無法成形
回復率	最大點應力	%	92.9	94.5	81.6	93.2	94.5	95.2	97.2	96.3	98.7	-	-	-
	最大點應變率		98.7	91.7	87.5	98.5	96.8	94.3	97.0	97.0	93.3	-	-	-

【0227】另外，表中所示的各摻合物如下。

EPICLON-850S：雙酚 A 型液態環氧樹脂(DIC 股份有限公司製，環氧當量 188g/eq)

DenacolEX-201：(Nagase ChemteX 股份有限公司製，環氧當量 117g/eq)

TD-2131：苯酚酚醛清漆型酚樹脂(DIC 股份有限公司製，羥基當量 104g/eq)

4,4'-二胺基二苯基甲烷(關東化學股份有限公司製)

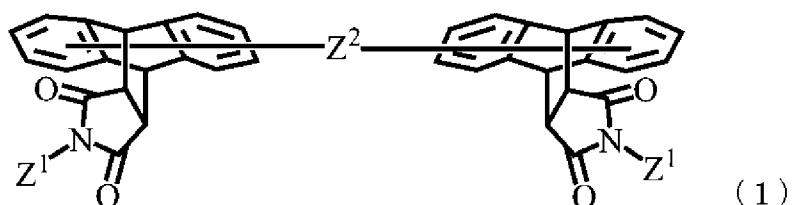
TPP：三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)

【符號說明】

無。

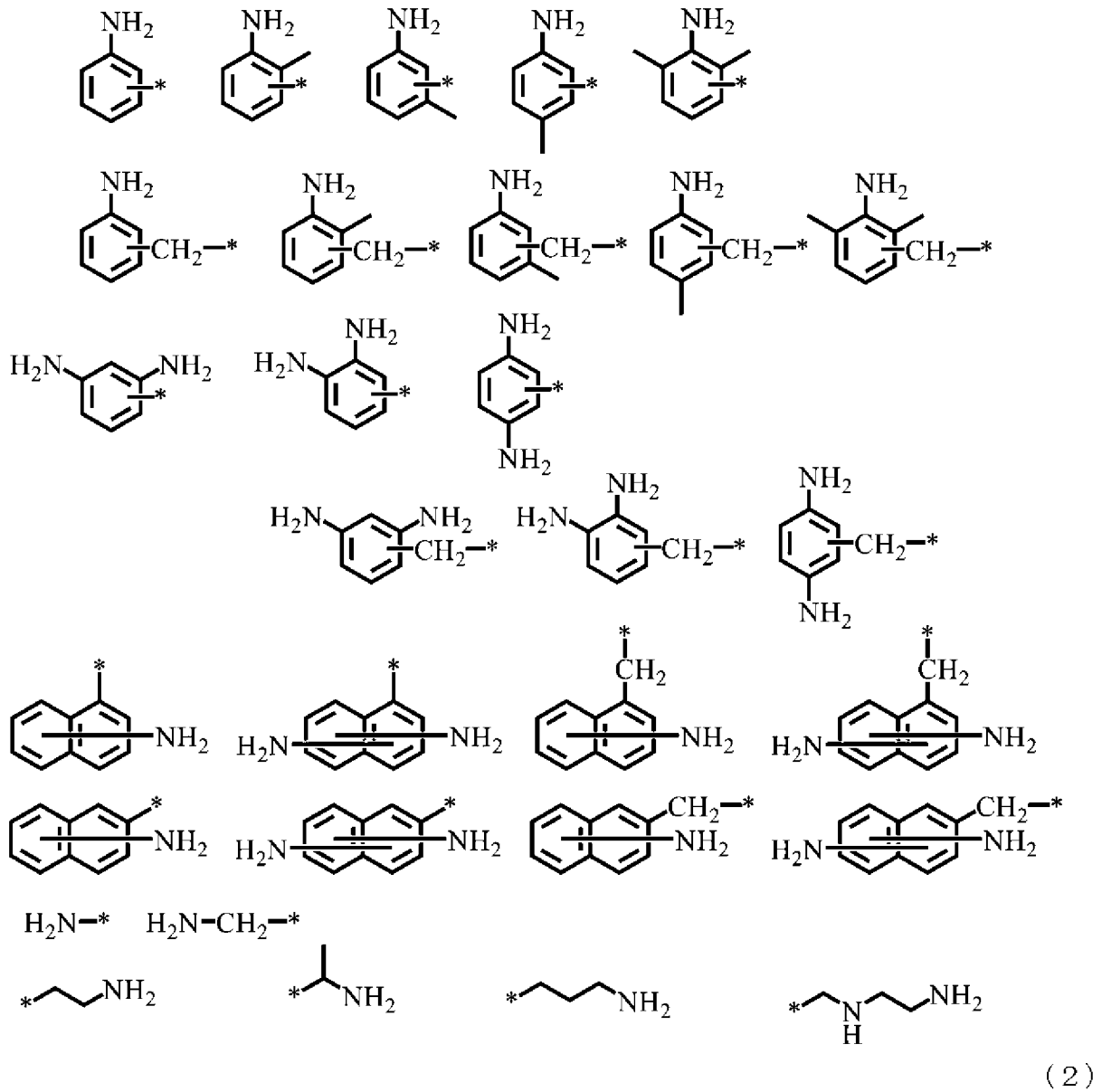
【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種含有胺基之化合物，其係以下述通式(1)表示且分子量小於 1000；



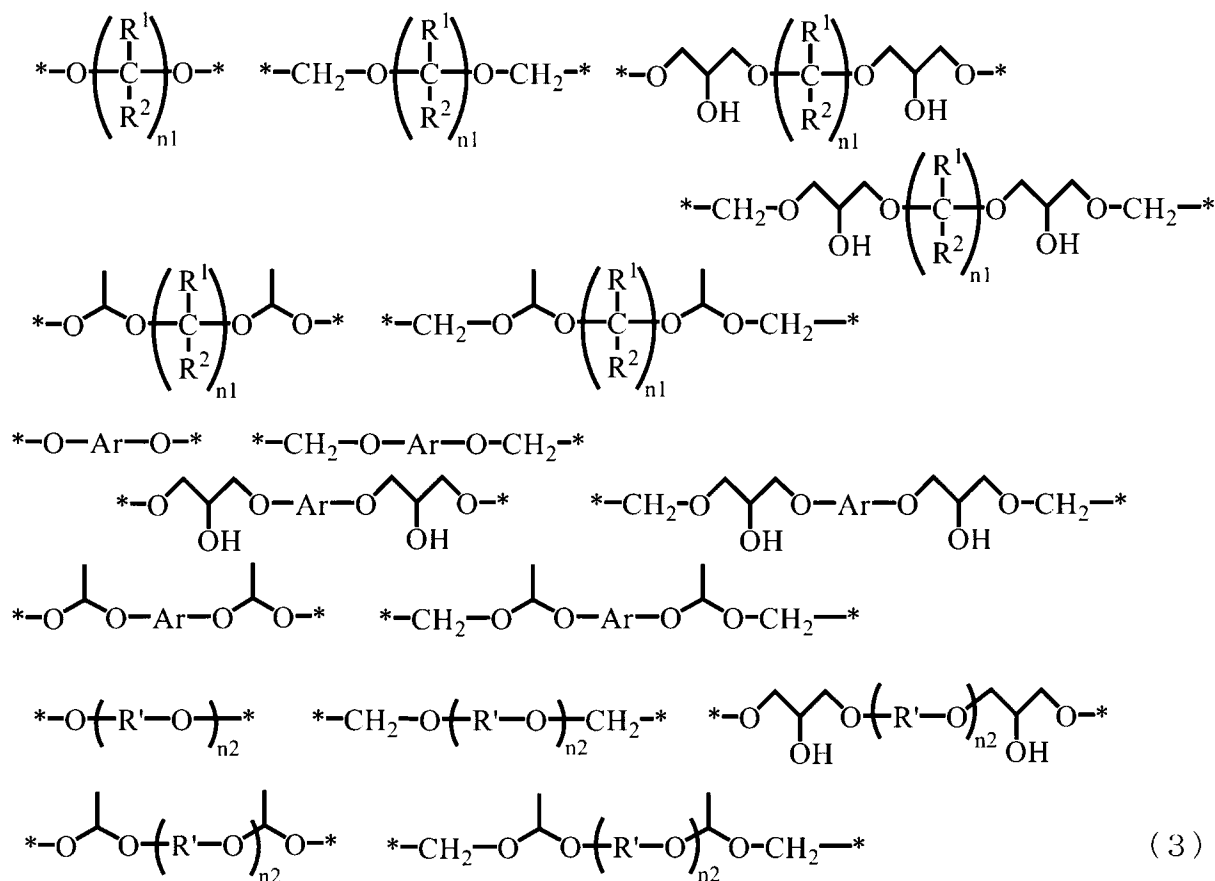
[通式(1)中，源自蔥之結構中，亦可具有鹵素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、醯胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、烷基、環烷基、芳烷基或芳基作為取代基；

Z^1 為下式(2)表示之結構的任一者；



(式(2)中的芳香環可為經取代或未經取代；*表示鍵結點；式中的萘環上的胺基表示亦可鍵結於任一處)；

Z² 為下式(3)表示之結構的任一者；



(式(3)中，Ar 與前述相同；

R¹、R² 各自獨立地為氫原子、甲基或乙基；

R' 為碳原子數 2~12 的 2 價烴基；

n₁ 為 4~16 的整數；n₂ 為重複單元的平均值且為 2~30)。

【請求項 2】一種硬化性樹脂組成物，其係以如請求項 1 之含有胺基之化合物與和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)作為必要成分。

【請求項 3】如請求項 2 之硬化性樹脂組成物，其中，相對於該硬化性樹脂組成物中的硬化性成分之合計質量，該含有胺基之化合物中的可逆鍵之濃度為 0.10mmol/g 以上。

R^1 為碳原子數 2~12 的 2 價烴基；

R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 各自獨立地為羥基、環氧丙醚基或 2-甲基環氧丙醚基；

R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 各自獨立地為氫原子或甲基；

n_1 為 4~16 的整數；

n_2 為重複單元的平均值且為 2~30]；

R^{11} 、 R^{12} 各自獨立地為環氧丙醚基或 2-甲基環氧丙醚基；

R^{13} 、 R^{14} 各自獨立地為羥基、環氧丙醚基或 2-甲基環氧丙醚基；

R^{15} 、 R^{16} 為氫原子或甲基；

m_3 、 m_4 、 p_1 、 p_2 、 q 為重複的平均值；

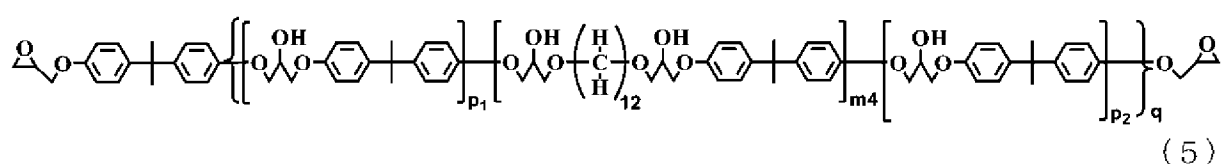
m_3 、 m_4 各自獨立地為 0~25，且 $m_3+m_4 \geq 1$ ；

p_1 、 p_2 各自獨立地為 0~5；

q 為 0.5~5；

惟該通式(4-1)表示的 X' 與該通式(4-2)表示的 Y' 之鍵結可為無規亦可為嵌段，其表示一分子中存在的各結構單元 X' 、 Y' 之數量的總數分別為 m_3 、 m_4]。

【請求項 7】如請求項 6 之硬化性樹脂組成物，其中，該環氧樹脂係以下式(5)表示；



[式(5)中， p_1 、 p_2 、 q 、 m_4 為重複的平均值，其各自獨立， p_1 為 0~5， p_2 為 0~5， q 為 0.5~5， m_4 為 0~25]。

【請求項 8】如請求項 2 之硬化性樹脂組成物，其係自我修復性組成物或再成形材料用組成物。

【請求項 9】一種硬化物，其係使如請求項 2 之硬化性樹脂組成物硬化而成。

【請求項 10】一種積層體，其具有基材與包含如請求項 9 之硬化物的層。

【請求項 11】一種耐熱構件，其含有如請求項 9 之硬化物。

【請求項 12】一種含有胺基之化合物之製造方法，其係使用下述通式(1)'表示的共軛二烯之中間體，在與該和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)進行硬化的過程中，以原位(in situ)合成該式(1)表示的含有胺基之化合物；



【請求項 13】一種硬化物，其係以該式(1)'、具有胺基之馬來醯亞胺、與該和含有胺基之化合物具有反應性的化合物(I)作為必要原料並使其進行硬化反應而得。