(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-539196
(P2024-539196A)
(43)公表日　令和6年10月28日(2024.10.28)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C08G 65/44	*(2006.01)*	C08G	65/44	4J002
C08F 283/06	*(2006.01)*	C08F	283/06	4J005
C08G 81/02	*(2006.01)*	C08G	81/02	4J026
C08L 101/00	*(2006.01)*	C08L	101/00	4J031

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全42頁）

(21)出願番号　特願2024-523791(P2024-523791)
(86)(22)出願日　令和4年10月12日(2022.10.12)
(85)翻訳文提出日　令和6年6月12日(2024.6.12)
(86)国際出願番号　PCT/IB2022/059793
(87)国際公開番号　WO2023/067443
(87)国際公開日　令和5年4月27日(2023.4.27)
(31)優先権主張番号　21204237.8
(32)優先日　令和3年10月22日(2021.10.22)
(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,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,MC,
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 デルマーセルカーク エヌワイ
(72)発明者　タス フセイン
アメリカ合衆国 ニューヨーク デルマーセルカーク エヌワイ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　グラフトコポリマーおよびそれを含む硬化可能な熱硬化型組成物

(57)【要約】
グラフトコポリマーは、炭化水素骨格からグラフト化されたフェニレンエーテルオリゴマーを有する炭化水素骨格を含む。グラフトコポリマーは、硬化可能な組成物、熱硬化型組成物、およびそれらから形成される物品において特に有用となりうる。

10

20

【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭化水素骨格からグラフト化された置換または非置換一価フェノールに由来する繰り返し単位を含むフェニレンエーテルオリゴマーを有する炭化水素骨格を含むグラフトコポリマーであって、
前記グラフトコポリマーが、前記炭化水素骨格と前記フェニレンエーテルオリゴマーとの間に連結基－L^1－（Ｒ）$_n$－L^2－
［式中、
L^1は、置換もしくは非置換$C_{1\sim6}$アルキレン基、置換もしくは非置換フェニレン基または－（Ｃ＝Ｏ）－であり、
Ｒは、置換もしくは非置換フェニレン基または－（Ｃ＝Ｏ）－であり、
ｎは、０または１であり、
L^2は、単結合または$C_{1\sim6}$アルキレン基、好ましくは単結合またはメチレン基であり、
ただし、L^1が置換または非置換フェニレン基である場合、ｎは０である。］
を含むことを特徴とするグラフトコポリマー。
【請求項２】
請求項１に記載のグラフトコポリマーであって、構造
Ａ（－L^1－（Ｒ）$_n$－L^2－Ｂ）$_m$
［式中、
Ａは、炭化水素骨格であり、
L^1は、$C_{1\sim6}$アルキレン基または－Ｃ（Ｏ）－、好ましくは$C_{1\sim2}$アルキレン基であり、
ｎは、０または１であり、
Ｒは、置換または非置換フェニレン基であり、
L^2は、単結合または$C_{1\sim6}$アルキレン基、好ましくは単結合またはメチレン基であり、
Ｂは、フェニレンエーテルオリゴマーであり、
ｍは、１から５０、好ましくは１から２５、最も好ましくは１から１０である。］
のものであることを特徴とするグラフトコポリマー。
【請求項３】
請求項１または２に記載のグラフトコポリマーであって、前記フェニレンエーテルオリゴマーが、核磁気共鳴分光法によって測定された際に、１モル当たり２０，０００グラム未満、好ましくは１０，０００未満、より好ましくは１モル当たり６００から４，５００グラムの数平均分子量を有することを特徴とするグラフトコポリマー。
【請求項４】
請求項１から３のいずれか１項に記載のグラフトコポリマーであって、前記フェニレンエーテルオリゴマーが、２，６－（ジ－$C_{1\sim18}$アルキル）フェノール、もしくは２，６－ジフェニルフェノール、２－フェニル－６－（$C_{1\sim18}$アルキル）フェノール、２－フェニル－６－（シクロアルキル）フェノール、２，６－（ジシクロアルキル）フェノール、２－（$C_{1\sim18}$アルキル）－６－（シクロアルキル）フェノール、またはそれらの組合せに由来する繰り返し単位を含むことを特徴とするグラフトコポリマー。
【請求項５】
請求項１から４のいずれか１項に記載のグラフトコポリマーであって、前記炭化水素骨格が、不飽和を含む、好ましくは、炭化水素樹脂が、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アルケニル芳香族および不飽和$C_{4\sim12}$炭化水素のコポリマー、またはそれらの組合せ、より好ましくはポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、ポリイソプレン、ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）、ポリ（スチレン－ｃｏ－イソプレン）、またはそれらの組合せ、さらに一層好ましくはポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、ポリイソプレン、またはそれらの組合せを含むことを特徴とするグラ

フトコポリマー。
【請求項６】
請求項１から５のいずれか１項に記載のグラフトコポリマーであって、ビニルベンゼンエーテル末端基、メタクリレート末端基、アクリレート末端基、エポキシ末端基、ヒドロキシル末端基、シアン酸エステル末端基、アミン末端基、マレイミド末端基、アリル末端基、スチレン系末端基、活性化エステル末端基、または無水物末端基を含む少なくとも１つの末端基を含むことを特徴とするグラフトコポリマー。
【請求項７】
請求項１に記載のグラフトコポリマーであって、
直鎖状の炭化水素骨格と、
前記炭化水素骨格の鎖末端にグラフト化されたフェニレンエーテルオリゴマーと、
を含むことを特徴とするグラフトコポリマー。
【請求項８】
請求項７に記載のグラフトコポリマーであって、
前記炭化水素骨格が、ポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、ポリイソプレン、アルケニル芳香族および不飽和Ｃ$_{4\sim12}$炭化水素のコポリマー、ブチルゴム、またはそれらの組合せを含み、
前記フェニレンエーテルオリゴマーが、２，６－ジメチルフェノールに由来する繰り返し単位を含み、１モル当たり６，０００グラム未満の重量平均分子量を有することを特徴とするグラフトコポリマー。
【請求項９】
請求項１から８のいずれか１項に記載のグラフトコポリマーを作製する方法であって、
フェノール官能化炭化水素樹脂から置換または非置換一価フェノールを酸化重合させて、前記グラフトコポリマーを得るステップ；または
炭化水素樹脂および前記フェニレンエーテルオリゴマーを共有結合的にカップリングするステップであり、前記炭化水素樹脂および前記フェニレンエーテルオリゴマーが相補的な反応基を含むステップ；または
エチレン系不飽和モノマーおよび重合可能なフェニレンエーテルオリゴマーを共重合させるステップであり、前記重合可能なフェニレンエーテルオリゴマーが、メタクリレート末端基、アクリレート末端基、アリル末端基、スチレン系末端基、またはビニルベンゼンエーテル末端基を含むステップ、
を含むことを特徴とする方法。
【請求項１０】
請求項１から８のいずれか１項に記載のグラフトコポリマーを含むことを特徴とする硬化可能な熱硬化型組成物。
【請求項１１】
請求項１０に記載の硬化可能な熱硬化型組成物であって、架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組合せをさらに含むことを特徴とする硬化可能な熱硬化型組成物。
【請求項１２】
請求項１０または１１に記載の硬化可能な熱硬化型組成物であって、難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組合せのうちの１つ以上をさらに含むことを特徴とする硬化可能な熱硬化型組成物。
【請求項１３】
請求項１０から１２のいずれか１項に記載の硬化可能な熱硬化型組成物の硬化した生成物を含むことを特徴とする硬化した熱硬化型組成物。
【請求項１４】
請求項１３に記載の硬化した熱硬化型組成物を含む物品であって、複合材、発泡体、繊維、層、コーティング、カプセル材、接着剤、封止剤、鋳造構成部品、プリプレグ、ケーシング、キャスト物品、積層板、もしくはそれらの組合せである；

または、メタルクラッド積層板、電子複合材、構造用複合材、もしくはそれらの組合せであることを特徴とする物品。

【請求項１５】

請求項１０から１２のいずれか１項に記載の硬化可能な熱硬化型組成物と、溶媒とを含むワニス組成物から製造される物品であって、好ましくは、繊維、層、コーティング、キャスト物品、プリプレグ、複合材、もしくは積層板である；または、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】

本開示は、グラフトコポリマー、それを含む硬化可能な熱硬化型組成物、およびそれに由来する物品に関する。

【０００２】

（関連出願の相互参照）

本出願は、２０２１年１０月２２日に出願された欧州特許出願第２１２０４２３７．８号の優先権および利益を主張し、その内容を本願に引用してその全体を援用する。

【背景技術】

【０００３】

熱硬化型樹脂は、硬化して極めて硬いプラスチックを形成する材料である。これらの材料は、多種多様な消費者向製品および工業製品において使用されうる。例えば、熱硬化物は、保護コーティング、接着剤、電子積層板（コンピューター回路基板の製作において使用されるもの等）、床材および舗装用途、ガラス繊維強化パイプ、ならびに自動車部品（重ね板ばね、ポンプおよび電気構成部品を含む）において使用される。

【０００４】

ポリ（フェニレンエーテル）オリゴマーは、熱硬化型材料の誘電性能、耐熱性、難燃性および吸湿を改善して、それらを様々な用途、特に電子用途に特によく適したものとすることができる。炭化水素樹脂は優れた誘電性能でも公知であるが、接着、難燃性および熱性能の制限に悩まされている。ポリ（フェニレンエーテル）オリゴマーは炭化水素樹脂と組み合わせられてきたが、材料の適合性は、技術的な制限を残したままである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

したがって、硬化可能な熱硬化型組成物における使用のために適合性が改善されたポリ（フェニレンエーテル）オリゴマー／炭化水素組成物を提供することが有利であろう。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

グラフトコポリマーは、炭化水素骨格からグラフト化された置換または非置換一価フェノールに由来する繰り返し単位を含むフェニレンエーテルオリゴマーを有する炭化水素骨格を含み、グラフトコポリマーは、炭化水素骨格とフェニレンエーテルオリゴマーとの間に連結基－L^1－（R）$_n$－L^2－［式中、L^1は、置換もしくは非置換$C_{1\sim6}$アルキレン基、置換もしくは非置換フェニレン基または－（C＝O）－であり、Rは、置換もしくは非置換フェニレン基または－（C＝O）－であり、nは、０または１であり、L^2は、単結合または$C_{1\sim6}$アルキレン基、好ましくは単結合またはメチレン基であり；ただし、L^1が置換または非置換フェニレン基である場合、nは０である。］を含む。

【０００７】

グラフトコポリマーを作製する方法は、本開示の別の態様を表す。

【０００８】

硬化可能な熱硬化型組成物は、グラフトコポリマーを含む。

【０００９】

硬化した熱硬化型組成物は、硬化可能な熱硬化型組成物の硬化した生成物を含む。

【００１０】
物品は、硬化した熱硬化型組成物を含む。
【００１１】
上述したおよび他の特色は、以下の図および詳細な記述によって例示される。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
以下の図は、例示的な実施形態である。
【００１３】
【図１】グラフトコポリマーの調製方法の化学スキームを示す図である。
【図２】グラフトコポリマーの調製方法の化学スキームを示す図である。
【図３】グラフトコポリマーの調製方法の化学スキームを示す図である。
【図４】グラフトコポリマーの調製方法の化学スキームを示す図である。
【図５】グラフトコポリマーの調製方法の化学スキームを示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
本発明者らは、グラフトコポリマーがフェニレンエーテルオリゴマーおよび炭化水素樹脂から調製されうることを発見した。グラフトコポリマーは、有利なことに、フェニレンエーテルオリゴマーと炭化水素樹脂との間の適合性を維持しながら、誘電特性、難燃性および熱性能の望ましい組合せを有する硬化可能な熱硬化型組成物を提供するために使用されうる。
【００１５】
したがって、本開示の態様は、グラフトコポリマーである。本明細書で使用される場合、用語「グラフトコポリマー」は、直鎖状主ポリマー鎖がそれに結合されている１つ以上のポリマー側鎖を有する、分枝鎖状コポリマー構造を指す。ポリマー側鎖は、化学的性質において主ポリマー鎖と異なる。ポリマー側鎖は、主鎖に沿って無作為に分布しうる。主ポリマー鎖Ａおよび１つ以上のポリマー側鎖Ｂを有するグラフトコポリマーは、Ａ（Ｂ）$_m$［式中、ｍは、１つの主ポリマー鎖Ａ当たりのポリマー側鎖Ｂの数を表す。］として表示できる。ある態様では、少なくとも１つのポリマー側鎖Ｂは、末端繰り返し単位ではない主ポリマー鎖Ａの（すなわち、主ポリマー鎖Ａの鎖末端の）繰り返し単位にグラフト化される。
【００１６】
本開示のグラフトコポリマーは、炭化水素骨格からグラフト化された１つ以上のフェニレンエーテルオリゴマーを有する炭化水素骨格を含む。フェニレンエーテルオリゴマーは、構造－Ｌ^1－（Ｒ）$_n$－Ｌ^2－を有する連結基を経由して炭化水素骨格にグラフト化されており、Ｌ^{1}が炭化水素鎖に直接結合され、Ｌ^{2}がフェニレンエーテルオリゴマーに直接結合されるように位置付けられる。連結基のＬ^{1}は、置換もしくは非置換Ｃ$_{1～6}$アルキレン基、置換もしくは非置換フェニレン基または－（Ｃ＝Ｏ）－でありうる。ある態様では、Ｌ^{1}は、Ｃ$_{1～2}$アルキレン基または－（Ｃ＝Ｏ）－、好ましくはＣ$_{1～2}$アルキレン基である。連結基のＲは、置換もしくは非置換フェニレン基または－（Ｃ＝Ｏ）－であり、ｎは、０または１である。ある態様では、ｎは０であり、Ｒは存在しない。Ｌ^{1}が置換または非置換フェニレン基である場合、ｎは０である。ある態様では、ｎは１であり、Ｒは、置換フェニレン基、好ましくはジメチル置換フェニル基である。ある態様では、Ｒは、２－メトキシフェノールに由来する置換フェニレン基でありうる。連結基のＬ^{2}は、単結合またはＣ$_{1～6}$アルキレン基、例えば二価エチレンまたはメチレン基である。Ｌ^{2}が単結合である場合、Ｒ（存在する場合）またはＬ^1（Ｒが存在しない場合）は単一の共有結合によってフェニレンエーテルオリゴマーに直接結合されることが理解されるであろう。
【００１７】
種々の例示的な連結基が記述される。ある態様では、Ｌ^{1}はエチレン基であることができ、ｎは０であり、Ｌ^{2}は単結合である（すなわち、Ｌ^{1}基の－ＣＨ$_2$－は、フェニレン

エーテルオリゴマーと直接結合している）。そのような連結基は、図１に見ることができる。ある態様では、L^1はエチレン基であることができ、ｎは１であり、Ｒは非置換フェニレン基であり、L^2はメチレン基である。そのような連結基は、図２ａに見ることができる。ある態様では、L^1はエチレン基（例えば、好ましくはメチル基置換基を含む置換エチレン基）であることができ、ｎは１であり、Ｒは－（Ｃ＝Ｏ）－であり、L^2は単結合である。そのような連結基は、図２ｂに見ることができる。ある態様では、L^1は、置換または非置換フェニレン基、好ましくは非置換フェニレン基であることができ、ｎは０であり、L^2はメチレン基である。そのような連結基は、図３ａに見ることができる。ある態様では、L^1は－（Ｃ＝Ｏ）－であることができ、ｎは０であり、L^2は単結合である。そのような連結基は、図３ｂに見ることができる。ある態様では、L^1は、置換または非置換エチレン基（例えば、ヒドロキシル置換エチレン基）であることができ、ｎは０であり、L^2は単結合である。そのような連結基は、図４に見ることができる。ある態様では、L^1は、置換または非置換エチレン基（例えば、カルボン酸置換エチレン基）であることができ、ｎは０であり、L^2は単結合である。そのような連結基は、図５に見ることができる。本開示は前述の例示的な連結基に限定されないこと、ならびに$-L^1-(R)_n-L^2-$の広義内の任意の連結基を使用することができ、以下の例においてさらに説明するようにグラフトコポリマーを作製する方法に依存することとなることが理解されよう。

【００１８】

したがって、グラフトコポリマーは、構造Ａ（$-L^1-(R)_n-L^2-B)_m$［式中、L^1、L^2、Ｒおよびｎは上記で定義されている通りであり、Ａは炭化水素骨格であり、Ｂはフェニレンエーテルオリゴマーであり、ｍは、１から５０、好ましくは１から２５、最も好ましくは１から１０である。］のものであってもよい。

【００１９】

グラフトコポリマーの炭化水素樹脂骨格は、炭素および水素原子を含み、炭素および水素以外の原子を除外する。炭化水素樹脂は、飽和または不飽和でありうる。ある態様では、炭化水素樹脂は、不飽和を、例えば炭素－炭素二重結合の形態で含む。ある態様では、グラフトコポリマーを調製するために使用される炭化水素樹脂は、最初は不飽和を含むことができ、フェニレンエーテルオリゴマーをグラフト化した後、炭化水素樹脂は、低減された量の不飽和を有しうるか、またはフェニレンエーテルオリゴマーとの反応により完全飽和されうる。不飽和は、炭化水素樹脂の主鎖（すなわち、ポリマー骨格）中に（例えば、ポリ（１，４－ブタジエン）繰り返し単位のように）、炭化水素樹脂に沿ってペンダント（pendent）基として（例えば、ポリ（１，２－ブタジエン）繰り返し単位のように）、炭化水素樹脂の鎖末端に、またはそれらの組合せにありうる。炭化水素樹脂は、好ましくは、芳香族基も環状炭化水素も含まない。

【００２０】

ある態様では、炭化水素樹脂は、不飽和$C_{4\sim12}$炭化水素、好ましくは$C_{4\sim6}$炭化水素に由来する繰り返し単位を含む。ある態様では、炭化水素樹脂の繰り返し単位は、ジエン含有炭化水素およびそれらの組合せに由来する。そのような炭化水素の代表例は、置換または非置換ブテン（例えば、２－メチル－１－ブテン、２，３－ジメチル－１－ブテン、２，３－ジメチル－２－ブテン、３，３－ジメチル－１－ブテン）；置換または非置換ペンテン（例えば、１－ペンテン、２－ペンテン、２－メチル－１－ペンテン、２－メチル－２－ペンテン、３－メチル－２－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、４－メチル－２－ペンテン）；置換または非置換ヘキセン（例えば、２－ヘキセン）；置換または非置換ジエン（例えば、１，３－ブタジエンおよびイソプレン）を含みうるがこれらに限定されない。ある態様では、炭化水素樹脂は、ポリブタジエン、ポリイソプレン、またはそれらの組合せ等の置換または非置換ジエンに由来する繰り返し単位を含む。ある態様では、炭化水素樹脂は、ポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、ポリイソプレン、またはそれらの組合せを含みうる。

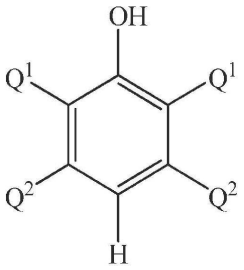
【００２１】

ある態様では、炭化水素樹脂は、不飽和Ｃ４～１２炭化水素と、Ｃ４～１２炭化水素とは異なるモノマー、例えばアルケニル芳香族モノマーとに由来する、繰り返し単位を含むコポリマーでありうる。例示的なアルケニル芳香族モノマーは、スチレンである。故に、ある態様では、炭化水素樹脂は、アルケニル芳香族および不飽和Ｃ４～１２炭化水素のコポリマーでありうる。例えば、炭化水素樹脂は、ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）、ポリ（スチレン－ｃｏ－イソプレン）等を含みうる。ある態様では、炭化水素樹脂は、スチレンおよびブタジエンのブロックコポリマー（例えば、１，２－ブタジエン、１，４－ブタジエン、またはそれらの組合せ）を含みうる。

【００２２】

炭化水素ポリマー骨格に加えて、グラフトコポリマーは、炭化水素ポリマー骨格にグラフト化された少なくとも１つのフェニレンエーテルオリゴマーを含む。フェニレンエーテルオリゴマーは、置換または非置換一価フェノールに由来する繰り返し単位を含む。置換または非置換一価フェノールは、構造

【化１】

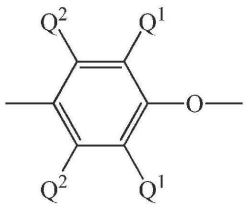


［式中、Q^1の各出現は、独立して、ハロゲン、非置換もしくは置換Ｃ１～１２第一級もしくは第二級ヒドロカルビル、Ｃ１～１２ヒドロカルビルチオ、Ｃ１～１２ヒドロカルビルオキシまたはＣ２～１２ハロヒドロカルビルオキシであり、少なくとも２個の炭素原子は、ハロゲンおよび酸素原子を隔てており；Q^2の各出現は、独立して、水素、ハロゲン、非置換もしくは置換Ｃ１～１２第一級もしくは第二級ヒドロカルビル、Ｃ１～１２ヒドロカルビルチオ、Ｃ１～１２ヒドロカルビルオキシまたはＣ２～１２ハロヒドロカルビルオキシであり、少なくとも２個の炭素原子は、ハロゲンおよび酸素原子を隔てている。］を有しうる。ある態様では、置換または非置換一価フェノールは、２，６－（ジ－Ｃ１～６アルキル）フェノールを含む。ある態様では、Q^1の各出現はメチルであり、Q^2の各出現は水素であり、一価フェノールは２，６－キシレノール（２，６－ジメチルフェノールまたは「ＤＭＰ」とも称される）である。

【００２３】

したがって、フェニレンエーテルオリゴマーは、式

【化２】



［式中、Q^1およびQ^2は、上述した通りであることができる。］の繰り返し単位を含む。ある態様では、フェニレンエーテルオリゴマーは、２，６－（ジ－Ｃ１～１８アルキル）フェノールもしくは２，６－ジフェニルフェノール、２－フェニル－６－（Ｃ１～１８アルキル）フェノール、２－フェニル－６－（シクロアルキル）フェノール、２，６－（ジシクロアルキル）フェノール、２－－（Ｃ１～１８アルキル）－６－（シクロアルキル）フェノール、またはそれらの組合せを含む一価フェノールに由来する繰り返し単位を含

みうる。ある態様では、フェニレンエーテルオリゴマーは、２，６－ジメチルフェノールに由来する繰り返し単位を含む。

【００２４】

フェニレンエーテルオリゴマーは、１モル当たり２０，０００グラム未満、または１モル当たり１０，０００グラム未満、または１モル当たり５，０００グラム未満、または１モル当たり６００から４，５００グラムの数平均分子量を有しうる。分子量は、ポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって決定されうる。当業者は、直鎖状ブロックコポリマーが、炭化水素樹脂からのフェニレンエーテルオリゴマーの酸化重合を含む方法によって調製される場合、ＧＰＣを使用するフェニレンエーテルオリゴマーの分子量特徴付けは不可能であろうことを認識している。そのような事例では、数平均分子量は、核磁気共鳴（ＮＭＲ）分光法を使用して決定された重合度から算出することができる。

【００２５】

フェニレンエーテルオリゴマーは、１つの自由鎖末端を含む。本明細書で使用される場合、用語「自由鎖末端」は、炭化水素骨格に結合されていない鎖末端を指す。自由鎖末端は、官能基、例えば、ビニルベンゼンエーテル末端基、メタクリレート末端基、アクリレート末端基、エポキシ末端基、ヒドロキシル末端基、シアン酸エステル末端基、アミン末端基、マレイミド末端基、アリル末端基、スチレン系末端基、活性化エステル末端基、または無水物末端基を含みうる。ある態様では、フェニレンエーテルオリゴマーの鎖末端は、メタクリレート基を含む。ある態様では、グラフトコポリマーは、炭化水素樹脂と共有結合している、ビニルベンゼンエーテル末端基、メタクリレート末端基、アクリレート末端基、エポキシ末端基、ヒドロキシル末端基、シアン酸エステル末端基、アミン末端基、マレイミド末端基、アリル末端基、スチレン系末端基、活性化エステル末端基、または無水物末端基を含みうる。

【００２６】

ある態様では、グラフトコポリマーは、好ましくは、ポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、ブチルゴム、ポリイソプレン、またはそれらの組合せに由来する直鎖状炭化水素樹脂を含む骨格と、２，６－ジメチルフェノールに由来する繰り返し単位を含む少なくとも１つのグラフト化フェニレンエーテルオリゴマーとを含む。

【００２７】

グラフトコポリマーは、種々の方法によって調製されうる。ある態様では、グラフトコポリマーは、フェノール官能化炭化水素樹脂から置換または非置換一価フェノールを酸化重合させてグラフトコポリマーを得ることによって調製されうる。

【００２８】

酸化重合は、有機溶媒の存在下で行われうる。好適な有機溶媒は、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、混合エーテル－エステル、スルホキシド等を含みうるが、ただし、それらは酸化反応に干渉することも参入することもない。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大幅に増大させることができる。したがって、より低分子量のポリマーがより高分子量のポリマーを形成するまで溶液中に留まることを可能にしながらそれらを沈殿させるであろう溶媒系を使用することが時に望ましい。有機溶媒は、例えば、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、オルト－ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、トリクロロエチレン、二塩化エチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、またはそれらの組合せを含みうる。好ましい溶媒は、芳香族炭化水素を含む。ある態様では、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、またはそれらの組合せ、好ましくはトルエンを含む。

【００２９】

一価フェノールは、酸化重合反応混合物中に、一価フェノール、炭化水素樹脂および溶媒の総重量に基づき、５から９０重量パーセント、または１０から８５重量パーセント、または４０から６０重量パーセントの量で存在しうる。一価フェノールのフェノール終端

炭化水素樹脂に対するモル比は、フェニレンエーテルオリゴマーの所望の分子量に基づき決定されうる。例えば、一価フェノールのフェノール終端炭化水素樹脂に対するモル比は、１：１から５０：１でありうる。

【００３０】

酸化重合は、銅－アミン触媒の存在下でさらに行われる。銅アミン触媒のための銅供給源は、ハロゲン化物、酸化物および炭酸塩を含む第二銅または第一銅イオンの塩を含みうる。代替的に、銅は、アルキレンジアミンリガンドの予め形成された塩の形態で提供されうる。好ましい銅塩は、ハロゲン化第一銅、ハロゲン化第二銅、およびそれらの組合せを含む。とりわけ好ましいのは、臭化第一銅、臭化第二銅、およびそれらの組合せである。

【００３１】

好ましい銅－アミン触媒は、第二級アルキレンジアミンリガンドを含む。好適な第二級アルキレンジアミンリガンドは、Ｈａｙの米国特許第４，０２８，３４１号において記述されており、式

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

［式中、R^aは、２個または３個の脂肪族炭素原子が２個のジアミン窒素原子間に最も近い連結を形成している置換または非置換二価残基であり；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もしくは非置換$C_{4\sim8}$第三級アルキル基である。］によって表される。R^aの例は、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、２つの自由原子価を隔てている２個から３個までの炭素原子を有する種々のペンチレン異性体、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－シクロペンチレン等を含む。好ましくは、R^aはエチレンである。R^bおよびR^cの例は、イソプロピル、ｔ－ブチル、２－メチル－ブタ－２－イル、２－メチル－ペンタ－２－イル、３－メチル－ペンタ－３－イル、２，３－ジメチル－ブタ－２－イル、２，３－ジメチルペンタ－２－イル、２，４－ジメチル－ペンタ－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等を含みうる。R^bおよびR^cの非常に好ましい例は、ｔ－ブチルである。例示的な第二級アルキレンジアミンリガンドは、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブチルエチレンジアミン（ＤＢＥＤＡ）である。銅の第二級アルキレンジアミンに対する好適なモル比は、１：１から１：５、好ましくは１：１から１：３、より好ましくは１：１．５から１：２までである。

【００３２】

第二級アルキレンジアミンリガンドを含む好ましい銅－アミン触媒は、第二級モノアミンをさらに含みうる。好適な第二級モノアミンリガンドは、Ｂｅｎｎｅｔｔらの同一出願人による米国特許第４，０９２，２９４号において記述されており、式

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

［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、および好ましくは置換または非置換$C_{3\sim6}$アルキル基である。］によって表される。第二級モノアミンの例は、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－ｓｅｃ－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）アミン等を含む。非常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。銅の第二級モノアミンに対する好適なモル比は、１：１から１：１０、好ましくは１：３から１：８、より好ましくは１：４から１：７までである。

【００３３】

第二級アルキレンジアミンリガンドを含む好ましい銅－アミン触媒は、第三級モノアミンをさらに含みうる。好適な第三級モノアミンリガンドは、前述のＨａｙ米国特許第４，０２８，３４１号およびＢｅｎｎｅｔｔ米国特許第４，０９２，２９４号特許において記述されており、小さい断面積を有する少なくとも２つの基に結合されているアミン窒素を

有することによって特徴付けられる複素環式アミンおよびある特定のトリアルキルアミンを含む。トリアルキルアミンの事例では、アルキル基のうちの少なくとも２つがメチルであり、３つ目は第一級$C_{1～8}$アルキル基または第二級$C_{3～8}$アルキル基であることが好ましい。第３の置換基が４個を超える炭素原子を有さないことがとりわけ好ましい。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。銅の第三級アミンに対する好適なモル比は、１：２０未満、好ましくは１：１５未満、好ましくは１：１から１：１５未満、より好ましくは１：１から１：１２である。

【００３４】

銅－アミン触媒のポリ（フェニレンエーテル）オリゴマー出発材料に対する好適なモル比（金属のモル数として測定される）は、１：５０から１：４００、好ましくは１：１００から１：２００、より好ましくは１：１００から１：１８０である。

【００３５】

銅－アミン触媒の存在下で行われる反応は、場合により臭化物イオンの存在下で行われうる。臭化物イオンが臭化第一銅または臭化第二銅塩として供給されうることには既に言及されている。２，６－ジメチル－４－ブロモフェノール等の４－ブロモフェノールの添加によって臭化物イオンを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、臭化アルカリ金属または臭化アルカリ土類金属の形態で供給されうる。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供給源である。臭化物イオンの銅イオンに対する好適な比は、２から２０、好ましくは３から２０、より好ましくは４から７である。

【００３６】

ある態様では、銅－アミン触媒の上述した成分のそれぞれは、酸化重合反応物に同時に添加される。

【００３７】

酸化重合は、場合によりさらに、低級アルカノールもしくはグリコール、少量の水、または相間移動剤を含む１つ以上の追加の成分の存在下で行われうる。一般的に、反応中に反応副生水を除去することを必要としない。

【００３８】

ある態様では、相間移動剤が存在する。好適な相間移動剤は、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、またはそれらの組合せを含みうる。好ましくは、相間移動剤は、式$(R^3)_4Q^+X$［式中、各R^3は、同じであるかまたは異なっており、$C_{1～10}$アルキルであり；Ｑは、窒素またはリン原子であり；Ｘは、ハロゲン原子または$C_{1～8}$アルコキシまたは$C_{6～18}$アリールオキシである。］のものであることができる。例示的な相間移動触媒は、$(CH_3(CH_2)_3)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_3)_4PX$、$(CH_3(CH_2)_5)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_6)_4NX$、$(CH_3(CH_2)_4)_4NX$、$CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$および$CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$を含み、式中、Ｘは、Cl^-、Br^-、$C_{1～8}$アルコキシまたは$C_{6～18}$アリールオキシである。相間移動剤の有効量は、それぞれ反応混合物の重量に基づき、０．１から１０ｗｔ％、または０．５から２ｗｔ％でありうる。ある態様では、相間移動剤が存在し、塩化Ｎ，Ｎ，Ｎ’Ｎ’－ジデシルジメチルアンモニウムを含む。

【００３９】

酸化重合は、２０から７０℃、好ましくは３０から６０℃、より好ましくは４５から５５℃の温度で行われうる。選択される厳密な反応条件に応じて、総重合反応時間－すなわち、酸化重合を開始してから酸化重合を終了するまでの間の経過時間－は変動しうるが、典型的には１００から２５０分、具体的には１４５から２１０分である。

【００４０】

方法は、酸化重合を終了させて終了後反応混合物を形成するステップをさらに含む。反応は、反応ベッセルへの酸素の流れが停止されると終了する。反応ベッセルヘッドスペース内の残留酸素は、窒素等の無酸素ガスでフラッシュすることによって除去される。

【００４１】

重合反応が終了した後、重合触媒の銅イオンを反応混合物から分離する。これは、キレート剤を終了後反応混合物と組み合わせてキレート化混合物を形成することによって遂行される。キレート剤は、アミノポリカルボン酸のアルカリ金属塩、好ましくはアミノ酢酸のアルカリ金属塩、より好ましくはニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸のアルカリ金属塩、またはそれらの組合せ、さらに一層好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、またはそれらの組合せを含む。ある態様では、キレート剤は、ニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩を含む。ある態様では、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。キレート化混合物のかき混ぜ後、その混合物は、キレート化された銅イオンを含む水性相と溶解したポリ（フェニレンエーテル）を含む有機相とを含む。キレート化混合物は、Ｃｏｏｐｅｒらの米国特許第４，１１０．３１１号によって要求される二価のフェノール、Ｃｏｏｐｅｒらの米国特許第４，１１６，９３９号によって要求される芳香族アミン、およびＣｏｏｐｅｒらの米国特許第４，１１０．３１１号の穏やかな還元剤を除外することができ、これらは、二酸化硫黄、亜硫酸、重亜硫酸ナトリウム、亜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、ならびにそれらの混合物を含む。キレート化混合物は、４０から５５℃、具体的には４５から５０℃の温度に、５から１００分間、具体的には１０から６０分間、より具体的には１５から３０分間にわたって維持される。この温度および時間の組合せは、ポリ（フェニレンエーテル）の分子量劣化も最小化しながら、銅隔離に有効である。キレート化ステップは、キレート化混合物の水性相および有機相を分離することを含む（およびこれで完結する）。この分離ステップは、４０から５５℃、具体的には４５から５０℃の温度で行われる。キレート化混合物を４０～５５℃に維持するための５から１００分間の時間間隔は、終了後反応混合物がキレート剤と最初に組み合わせられる時間から水性および有機相の分離が完了する時間までで測定される。

【００４２】

ある態様では、グラフトコポリマーは、炭化水素樹脂およびフェニレンエーテルオリゴマーを共有結合的にカップリングするステップであり、炭化水素樹脂およびフェニレンエーテルオリゴマーが相補的な反応基を含むステップを含む方法によって作製されうる。ある態様では、炭化水素樹脂は、少なくとも１つの末端炭素－炭素二重結合を含むことができ、フェニレンエーテルオリゴマーは、エチレン系不飽和を有する末端基を含むことができ、交差メタセシス反応を使用して、炭化水素樹脂およびフェニレンエーテルオリゴマーをカップリングすることができる。

【００４３】

ある態様では、グラフトコポリマーは、不飽和炭化水素モノマーと、鎖末端の重合可能な基、例えば、メタクリレート末端基、アクリレート末端基、アリル末端基、スチレン系末端基、またはビニルベンゼンエーテル末端基を含むフェニレンエーテルオリゴマーとを共重合させるステップを含む方法によって作製されうる。

【００４４】

グラフトブロックコポリマーは、例えば、ブロックコポリマーのための好適な非溶媒中、例えばメタノール中への沈殿によって単離されうる。

【００４５】

グラフトコポリマーを作製する方法は、少なくとも１つのグラフト化フェニレンエーテルオリゴマー（例えば、ヒドロキシル終端フェニレンエーテルオリゴマー）を含むブロックコポリマーを、選択された化合物と反応させて、フェニレンエーテルオリゴマーグラフトの鎖末端で所望の官能基、例えば、ビニルベンゼンエーテル末端基、メタクリレート末端基、アクリレート末端基、エポキシ末端基、ヒドロキシル末端基、シアン酸エステル末端基、アミン末端基、マレイミド末端基、アリル末端基、スチレン系末端基、活性化エステル末端基、または無水物末端基を得るステップをさらに含みうる。所望の官能基およびヒドロキシル終端フェニレンエーテルオリゴマーに対して反応的な基を含む好適な化合物

は、当業者によって容易に決定されうる。反応は、溶媒中で行われうる。ある態様では、グラフトコポリマーは粉末として取得することができ、その後、所望の官能基を含む化合物および溶媒と組み合わせられる。ある態様では、グラフトコポリマーは、溶媒を除去することなく重合からの溶液として取得することができ、グラフトコポリマーは反応を行う前に単離されない。

【００４６】

グラフトコポリマーの製造のための種々の方法について、以下の実施例においてさらに記述する。

【００４７】

グラフトコポリマーを含む硬化可能な熱硬化型組成物も提供される。例えば、グラフトコポリマーは、硬化可能な熱硬化型組成物中に、硬化可能な熱硬化型組成物の総重量に基づき、１から９５重量パーセント（ｗｔ％）、または５から９５ｗｔ％、または１０から８５ｗｔ％、または２０から８０ｗｔ％、３０から７０ｗｔ％、または５から３０ｗｔ％、または５から１５ｗｔ％の量で存在することができる。

【００４８】

グラフトコポリマーに加えて、本開示の硬化可能な熱硬化型組成物は、架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組合せのうちの１つ以上をさらに含みうる。ある態様では、硬化可能な熱硬化型組成物は、難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組合せのうちの１つ以上をさらに含みうる。例えば、硬化可能な熱硬化型組成物は、架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組合せのうちの１つ以上をさらに含むことができ、難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組合せのうちの１つ以上をさらに含みうる。

【００４９】

熱硬化型樹脂、架橋剤およびカップリング剤の間にはかなりの重複がある。本明細書で使用される場合、用語「架橋剤」は、熱硬化型樹脂、架橋剤、カップリング剤、またはそれらの組合せとして使用されうる化合物を含む。例えば、一部の事例において、熱硬化型樹脂である化合物は、架橋剤、カップリング剤、または両方としても使用されうる。

【００５０】

熱硬化型樹脂は特に限定されず、熱硬化型樹脂は、単独でまたは２つ以上の熱硬化型樹脂（例えば、１つ以上の補助的な熱硬化型樹脂を含む）の組合せで使用されうる。例示的な熱硬化型樹脂は、エポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂、（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（例えば、ビニル官能基）を持つモノマー、オリゴマーもしくはポリマー等、またはそれらの組合せを含む。

【００５１】

エポキシ樹脂は、一般的に熱硬化型樹脂において使用するのに好適である任意のエポキシ樹脂でありうる。この文脈における用語「エポキシ樹脂」は、例えば、シー・エー・メイ（Ｃ．Ａ．Ｍａｙ），Ｅｐｏｘｙ　Ｒｅｓｉｎｓ，２．ｓｕｐ．ｎｄ　Ｅｄｉｔｉｏｎ，（Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ＆Ｂａｓｌｅ：Ｍａｒｃｅｌ　Ｄｅｋｋｅｒ　Ｉｎｃ．），１９８８において記述されている通りのオキシラン環含有化合物の硬化可能な組成物を指す。エポキシ樹脂は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、例を挙げると、ビスフェノールＡから取得されたもの、ならびにビスフェノールＡの２位、３位および５位のうちの少なくとも１つの位置を、ハロゲン原子、６個以下の炭素原子を有するアルキル基、またはフェニル基で置換することによって取得された樹脂；ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、例を挙げると、ビスフェノールＦから取得されたもの、ならびにビスフェノールＦの２位、３位および５位のうちの少なくとも１つの位置を、ハロゲン原子、６個以下の炭素原子を有するアルキル基、またはフェニル基で置換することによって取得された樹脂；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）メタンおよび１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン等の二価または三価以上のフェノールに由来

する、グリシジルエーテル化合物；ビスフェノールＡノボラック（ｎｏｖｏｌａｋ）型エポキシ樹脂およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を含む、フェノールおよびｏ－クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドとの間の反応生成物であるノボラック樹脂に由来するノボラック型エポキシ樹脂；環状脂肪族エポキシ化合物、例を挙げると、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レート；ジシクロペンタジエン含有ポリエポキシド；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－インダン等に由来する、アミン型エポキシ樹脂；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、例を挙げると、ｐ－オキシ安息香酸、ｍ－オキシ安息香酸、テレフタル酸およびイソフタル酸のグリシジルエステルに由来するものを含みうる。「エポキシ樹脂」は、２つ以上のエポキシ基を含有する化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物との反応生成物を含むこともでき、これは、場合によりハロゲン置換されていてよく、単独であっても２つ以上の組合せであってもよい。

【００５２】

シアン酸エステルは限定されず、重合して複数のシアン酸エステル（－ＯＣＮ）官能基を含有するポリマーを形成するシアン酸エステルモノマーで構成される任意の樹脂が使用されうる。シアン酸エステル前駆体を使用して作製された、シアン酸エステルモノマー、プレポリマー（すなわち、部分的に重合したシアン酸エステルモノマーまたはシアン酸エステルモノマーの混和物）、ホモポリマーおよびコポリマー、ならびにこれらの化合物の組合せ。例えば、シアン酸エステルは、“Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ｏｆ Ｃｙａｎａｔｅ Ｅｓｔｅｒ Ｒｅｓｉｎｓ，”ｂｙ イアン・ハマートン（Ｉａｎ Ｈａｍｅｒｔｏｎ），Ｂｌａｃｋｉｅ Ａｃａｄｅｍｉｃ ａｎｄ Ｐｒｏｆｅｓｓｉｏｎａｌ；米国特許第３，５５３，２４４号および特開平第７－５３４９７号において開示されている方法に従って調製されうる。例示的なシアン酸エステル樹脂は、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－フェノールコポリマーから調製されたシアン酸エステル樹脂、およびこれらのモノマーから調製されたプレポリマーを含む。プレポリマーの一例は、ＰＲＩＭＡＳＥＴ ＢＡ－２３０Ｓ（Ｌｏｎｚａ）である。シアン酸エステルプレポリマーは、ホモポリマーでありうるか、または他のモノマーを組み込んだコポリマーでありうる。そのようなコポリマーの例は、三菱ガス化学株式会社から入手可能なＢＴ樹脂、例を挙げると、シアン酸エステルモノマーおよびビスマレイミドモノマーで作製されたプレポリマーであるＢＴ２１６０およびＢＴ２１７０を含む。他のシアン酸エステルポリマー、モノマー、プレポリマー、およびシアン酸エステルモノマーの他の非シアン酸エステルモノマーとの混和物は、米国特許第７３９３９０４号、米国特許第７３８８０５７号、米国特許第７２７６５６３号および米国特許第７１９２６５１号において開示されている。

【００５３】

ビスマレイミド樹脂は、モノマーのビスマレイミドの、ジアミン、アミノフェノールもしくはアミノベンズヒドラジド等の求核試薬との反応によって、またはビスマレイミドのジアリルビスフェノールＡとの反応によって、生成されうる。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、ならびに、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号において開示されているもの、または例えば米国特許第３，０１８，２９０号において記述されている通りの方法によって調製されるものを含む。

【００５４】

ベンゾオキサジン化合物は、分子中にベンゾオキサジン環を有する。例示的なベンゾオキサジンモノマーは、溶媒を用いるまたは用いない、アルデヒド、フェノールおよび第一級アミンの反応により調製されうる。ベンゾオキサジンを形成するためのフェノール化合物は、フェノールおよびポリフェノールを含む。ベンゾオキサジンを形成する際に反応性である２つ以上のヒドロキシル基を持つポリフェノールの使用により、分枝鎖状、架橋された、または分枝鎖状および架橋された生成物の組合せをもたらすことができる。フェノール基をフェノールに接続している基は、ポリベンゾオキサジン中の分枝点または接続基でありうる。

【００５５】

ベンゾオキサジンモノマーの調製において使用するための例示的なフェノール類は、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－ジヒドロオキシナプタレン、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イリデン）－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（オルト－クレゾール）、ジシクロペンタジエニルビスフェノール等を含む。

【００５６】

ベンゾオキサジンを形成するために使用されるアルデヒドは、１から１０個の炭素原子を有するアルデヒド等の任意のアルデヒドでありうる。例えば、アルデヒドは、ホルムアルデヒドでありうる。ベンゾオキサジンを形成するために使用されるアミンは、芳香族アミン、脂肪族アミン、アルキル置換芳香族または芳香族置換アルキルアミンでありうる。アミンは、例えば架橋のために多官能ベンゾオキサジンモノマーを調製するための、ポリアミンでありうる。

【００５７】

ベンゾオキサジンを形成するためのアミンは、１から４０個の炭素原子を含み、芳香族環を含むのでない限り、６から４０個の炭素原子を含みうる。二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別のものと接続するための分枝点でありうる。

【００５８】

一部の例では、ベンゾオキサジンモノマーを重合するために１５０から３００℃の熱重合を使用することができる。重合は、バルクで、溶液から、または他の方法で行うことができる。カルボン酸等の触媒を使用して、重合温度を低減させるまたは同じ温度で重合速度を加速させることができる。

【００５９】

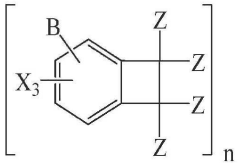
ビニルベンジルエーテル樹脂は、フェノールの、塩化ビニルベンジル等のビニルベンジルハロゲン化物との縮合により調製することができる。ビスフェノール－Ａおよびトリスフェノールおよびポリフェノールを一般的に使用して、架橋された熱硬化型樹脂を生成するために使用されうるポリ（ビニルベンジルエーテル）を生成する。例示的なビニルベンジルエーテルは、ビニルベンジルハロゲン化物の、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２－（ジフェニル－ホスホリル）ヒドロキノン、ビス（２，６－ジメチルフェノール）　２，２’－ビフェノール、４，４－ビフェノール、２，２’，６，６’－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）（テラ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（ｉｓｐｒｏｐｙｌｉｄｅｎｅｂｉｓ）（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イリデン）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等との反応により生成された、それらのビニルベンジルエーテルを含みうる。

【００６０】

アリールシクロブテンは、構造

【化３】



［式中、Ｂは、価数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、硫化物、オキシ、アルキルホスホニル、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、アリールアルキルシラニル、ジアリールシラニルおよびＣ６～２０フェノール化合物を含む。）であり；Ｘの各出現は、独立して、ヒドロキシまたはＣ１～２４ヒドロカルビル（直鎖状および分枝鎖状アルキルおよびシクロアルキルを含む）であり；Ｚの各出現は、独立して、水素、ハロゲンまたはＣ１～１２ヒドロカルビルであり；ｎは、１から１０００もしくは１から８であるか、またはｎは、２、３または４である。］の化合物に由来するものを含む。他の例示的なアリールシクロブテンおよびアリールシクロブテン合成の方法は、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号および同第５３９１，６５０号において見ることができる。

【００６１】

パーフルオロビニルエーテルは、典型的には、フェノールおよびブロモテトラフルオロエタンから合成され、続いて、亜鉛触媒による還元的脱離により、ＺｎＦＢｒおよび所望のパーフルオロビニルエーテルを生成する。このルートにより、ビス、トリスおよび他のポリフェノールは、ビス、トリスおよびポリ（パーフルオロビニルエーテル）を生成することができる。これらの合成において有用なフェノール類は、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（dihydroxynapthalene）、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イリデン）－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イリデン）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等を含む。

【００６２】

補助的な架橋剤も含む架橋剤は、特に限定されない。架橋剤は、単独でまたは２つ以上の異なる架橋剤と組み合わせて使用されうる。例示的な架橋剤および補助的な架橋剤は、硬化可能なビニル官能基を持つオリゴマーまたはポリマーを含む。そのような材料は、架橋可能な不飽和を有するオリゴマーおよびポリマーを含む。例は、ブタジエンをベースとする不飽和結合を有する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）；イソプレンをベースとする不飽和結合を有する天然ゴム（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）をベースとする不飽和結合を有するエチレン－α－オレフィンコポリマーエラストマー（例えば、エチレン、α－オレフィンおよびジエンを共重合することによって取得されるエチレン－α－オレフィンコポリマー、例を挙げると、エチレン－プロピレン－ジエンターポリマー（ＥＰＤＭ）およびエチレン－ブテン－ジエンターポリマー（ＥＢＤＭ））を含む。例は、水素化ニトリルゴム、フルオロカーボンゴム、例を挙げると、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロペンコポリマーおよびフッ化ビニリデン－ペンタフルオロプロペンコポリマー、

エピクロルヒドリンホモポリマー（ＣＯ）、エピクロルヒドリンおよびエチレンオキシドから調製されるコポリマーゴム（ＥＣＯ）、エピクロルヒドリンアリルグリシジルコポリマー、プロピレンオキシドアリルグリシジルエーテルコポリマー、プロピレンオキシドエピクロルヒドリンアリルグリシジルエーテルターポリマー、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）、多硫化ゴム（Ｔ）ならびにエチレンアクリルゴムも含む。さらなる例は、種々の液状ゴム、例えば数種類の液状ブタジエンゴム、およびアニオンリビング重合によって調製された１，２－ビニル接続を持つブタジエンポリマーである液状アタクチックブタジエンゴムを含む。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（Ｕｂｅ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，Ｌｔｄ．製のＣＴＢＮ、ＶＴＢＮ、ＡＴＢＮ等）、液状クロロプレンゴム、液体ポリイソプレン、ジシクロペンタジエン型炭化水素ポリマー、およびポリノルボルネン（例えばＥｌｆ　Ａｔｏｃｈｅｍによって販売されているような）を使用することも可能である。

【００６３】

１，２付加のレベル上昇を含有するポリブタジエン樹脂は、熱硬化型マトリックスに望ましい。例は、Ｒｉｃｏｎ　Ｒｅｓｉｎｓ，Ｉｎｃ．によって商標名ＲＩＣＯＮ、ＲＩＣＡＣＲＹＬおよびＲＩＣＯＢＯＮＤ樹脂で販売されている、官能化ポリブタジエンおよびポリ（ブタジエン－スチレン）ランダムコポリマーを含む。これらは、いずれも低いビニル含有量を含有するブタジエン、例を挙げると、ＲＩＣＯＮ　１３０、１３１、１３４、１４２；高いビニル含有量を含有するポリブタジエン、例を挙げると、ＲＩＣＯＮ　１５０、１５２、１５３、１５４、１５６、１５７およびＰ３０Ｄ；ＲＩＣＯＮ１００、１８１、１８４を含むスチレンおよびブタジエンのランダムコポリマー、ならびに、無水マレイン酸グラフトポリブタジエンおよびそれに由来するアルコール縮合物、例を挙げると、ＲＩＣＯＮ　１３０ＭＡ８、ＲＩＣＯＮ　ＭＡ１３、ＲＩＣＯＮ　１３０ＭＡ２０、ＲＩＣＯＮ　１３１ＭＡＳ、ＲＩＣＯＮ　１３１ＭＡ１０、ＲＩＣＯＮ　ＭＡ１７、ＲＩＣＯＮ　ＭＡ２０、ＲＩＣＯＮ　１８４ＭＡ６およびＲＩＣＯＮ　１５６ＭＡ１７を含む。ＲＩＣＯＢＯＮＤ　１０３１、ＲＩＣＯＢＯＮＤ　１７３１、ＲＩＣＯＢＯＮＤ　２０３１、ＲＩＣＡＣＲＹＬ　３５００、ＲＩＣＯＢＯＮＤ　１７５６、ＲＩＣＡＣＲＹＬ　３５００を含む接着を改善するために使用されうるポリブタジエン；ポリブタジエンＲＩＣＯＮ　１０４（ヘプタン中２５％ポリブタジエン）、ＲＩＣＯＮ　２５７（スチレン中３５％ポリブタジエン）およびＲＩＣＯＮ　２５７（スチレン中３５％ポリブタジエン）；（メタ）アクリル官能化ポリブタジエン、例を挙げると、ポリブタジエンジアクリレートおよびポリブタジエンジメタクリレートも含まれる。これらの材料は、商標名ＲＩＣＡＣＲＹＬ　３１００、ＲＩＣＡＣＲＹＬ　３５００およびＲＩＣＡＣＲＹＬ　３８０１で販売されている。例えば、ＲＩＣＯＮ　１５０Ｄ、１５２Ｄ、１５３Ｄ、１５４Ｄ、Ｐ３０Ｄ、ＲＩＣＯＢＯＮＤ　０　１７３１　ＨＳおよびＲＩＣＯＢＯＮＤ　１７５６ＨＳを含む、官能ポリブタジエン誘導体の粉末分散体も含まれる。さらなるブタジエン樹脂は、３，０００から５０，０００ｇ／ｍｏｌまでの分子量を持つもの等のポリ（ブタジエン－イソプレン）ブロックおよびランダムコポリマー、ならびに３，０００から５０，０００ｇ／ｍｏｌまでの分子量を有するポリブタジエンホモポリマーを含む。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水酸化官能基で官能化された、ポリブタジエン、ポリイソプレンおよびポリブタジエン－イソプレンコポリマーも含まれる。

【００６４】

硬化可能なビニル官能基を持つオリゴマーおよびポリマーのさらなる例は、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ベース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有する不飽和エポキシ（メタ）アクリレート樹脂；ビニルまたはアリル基を含有する不飽和エポキシ樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、ポリエーテル（メタ）アクリレート樹脂、ポリアルコール（メタ）アクリレート樹脂、アルキドアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、スピロアセタールアクリレート樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ジアリルテトラブロモフタレート樹脂、

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂およびポリエチレンポリチオール樹脂を含む。例えば、架橋剤。他の例示的な架橋剤は、モノマー１分子当たり２つ以上の（メタ）アクリレート部分を有する（メタ）アクリレートモノマー等の多官能架橋モノマーをさらに含む。例示的な多官能モノマーは、ジ（メタ）アクリレート、例を挙げると、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールプロポキシレートジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールエトキシレートジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールプロポキシレートジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールエトキシレートジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート等；トリ（メタ）アクリレート、例を挙げると、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、１，２，４－ブタントリオールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリ（メタ）アクリレート等；トリ（メタ）アリル、例を挙げると、トリ（メタ）アリルシアヌレート、トリ（メタ）アリルイソシアヌレート、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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート等；テトラ（メタ）アクリレート、例を挙げると、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等；ペンタ（メタ）アクリレート、例を挙げると、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等；ヘキサ（メタ）アクリレート、例を挙げると、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート等；グリシジル化合物、例を挙げると、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテル、１－クロロ－２，３－エポキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ブロモ－３，４－エポキシブチル（メタ）アクリレート、２－（エポキシエチルオキシ）－エチル（メタ）アクリレート、２－（３，４－エポキシブチルオキシ）－エチル（メタ）アクリレート等；ポリチオール化合物、例を挙げると、トリメチロールプロパントリス（メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）等；シラン、例を挙げると、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（乳酸エチル）シラン、ビニルトリス（乳酸エチル）シラン等；カルボジイミド、例を挙げると、Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）－Ｎ’－エチルカルボジイミド塩酸塩、ジシクロヘキシルカルボジイミド等；またはそれらの組合せを含む。硬化可能な熱硬化型組成物は、カルボン酸塩等の架橋触媒を場合により含みうる。

【００６５】

硬化可能な熱硬化型組成物が架橋剤を含む場合、架橋剤は、硬化可能な熱硬化型組成物の総重量に基づき、１から６０ｗｔ％、または５から４５ｗｔ％、または１０から３０ｗｔ％の量で含まれうる。

【００６６】

硬化可能な熱硬化型組成物は、１つ以上の硬化剤を含みうる。本明細書で使用される場合、用語「硬化剤」は、硬化剤、硬膜剤等としてまたは両方として様々に記述される化合物を含む。

【００６７】

例示的な硬化剤および硬膜剤は、アミン、アルコール、フェノール、カルボン酸、酸無水物等を含む。例えば、フェノール系硬膜剤は、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、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、トリフェニルメタン型フェノール樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、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、またはそれらの組合せを含む。無水物硬膜剤の例は、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フタル酸無水物、スチレン－無水マレイン酸コポリマー（ＳＭＡ）およびオレフィン－無水マレイン酸コポリマー、例を挙げると、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、またはそれらの組合せを含む。他の硬化剤および硬膜剤は、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、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、イソシアネート、シアン酸エステル化合物、またはそれらの任意の組合せ等の化合物を含む。他の例示的な硬化剤は、第三級アミン、ルイス酸、および不飽和を持つオリゴマーまたはポリマーを含む。

【００６８】

硬化可能な熱硬化型組成物が硬化剤を含む場合、硬化剤は、硬化可能な熱硬化型組成物の総重量に基づき、０．０１から５０ｗｔ％、または０．１から３０ｗｔ％、または０．１から２０ｗｔ％の量で含まれうる。

【００６９】

硬化可能な熱硬化型組成物は、硬化触媒を含みうる。本明細書で使用される場合、用語「硬化触媒」は、硬化加速剤、硬化促進剤、硬化触媒および硬化共触媒として様々に記述される化合物を含む。

【００７０】

例示的な硬化加速剤は、１から４個の環ヘテロ原子を含む置換または非置換Ｃ$_{3\sim6}$複素環等の複素環式加速剤を含み、各ヘテロ原子は、独立して、同じであるかまたは異なっており、窒素、酸素、リン、ケイ素または硫黄である。複素環式加速剤は、ベンゾトリアゾール；トリアジン；ピペラジン、例を挙げると、アミノエチルピペラジン、Ｎ－（３－アミノプロピル）ピペラジン等；イミダゾール、例を挙げると、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；環状アミジン、例を挙げると、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等；Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン；スルファミデート；またはそれらの組合せを含む。

【００７１】

アミン硬化加速剤は、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、ジシアナミド、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－ジミノシクロヘキサン、４，４’－ジアミノ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膜加速剤（hardening accelerator）、例を挙げると、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（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチル）フェノール；またはそれらの組合せを含む。

【００７２】

硬化加速剤は、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、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等、またはそれらの組合せを含む、潜在性カチオン硬化触媒でありうる。ジアリールヨードニウム塩は、構造［（Ｒ^{10}）（Ｒ^{11}）Ｉ］$^{+}$Ｘ$^{-}$を有することができ、Ｒ^{10}およびＲ^{11}は、それぞれ独立して、Ｃ$_{1}$～$_{20}$アルキル、Ｃ$_{1}$～$_{20}$アルコキシ、ニトロおよびクロロから選択される１から４つまでの一価ラジカルで場合により置換されている、Ｃ$_{6}$～$_{14}$一価芳香族炭化水素ラジカルであり；Ｘ－は、アニオンである。追加の硬化加速剤は、構造［（Ｒ^{10}）（Ｒ^{11}）Ｉ］$^{+}$ＳｂＦ$_{6}^{-}$を有することができ、Ｒ^{10}およびＲ^{11}は、それぞれ独立して、１から４つまでのＣ$_{1}$～$_{20}$アルキル、Ｃ$_{1}$～$_{20}$アルコキシ、ニトロまたはクロロで場合により置換されているＣ$_{6}$～$_{14}$一価芳香族炭化水素；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ネートである。

【００７３】

硬化加速剤は、酢酸塩、ステアリン酸塩、グルコン酸塩、クエン酸塩、安息香酸塩の銅（ＩＩ）、スズ（ＩＩ）およびアルミニウム（ＩＩＩ）塩から選択される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、ならびにそれらの混合物等の金属塩錯体でありうる。例えば、硬化加速剤は、β－ジケトネートの銅（ＩＩ）もしくはアルミニウム（ＩＩＩ）塩；アセチルアセトネートの銅（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；オクトエートの亜鉛（ＩＩ）、クロム（ＩＩ）もしくはマンガン（ＩＩ）塩；またはそれらの組合せでありうる。

【００７４】

硬化可能な熱硬化型組成物が硬化触媒を含む場合、硬化触媒は、硬化可能な熱硬化型組

成物の総重量に基づき、０．０１から５ｗｔ％、または０．０５から５ｗｔ％、または０．１から５ｗｔ％の量で含まれうる。

【００７５】

硬化可能な熱硬化型組成物は、過酸化物化合物等の硬化開始剤を場合により含みうる。例示的な過酸化物硬化開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、過酸化メチルエチルケトン、過酸化ラウリル、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－ブチルペルオクトエート、ｔ－ブチルペルオキシベンゾエート、ｔ－ブチルペルオキシ２－エチルヘキシルカーボネート、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）吉草酸塩、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、過酸化ジクミル、ジ（ｔ－ブチルペルオキシイソフタレート）、ｔ－ブチルペルオキシベンゾエート、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（過酸化ベンゾイル）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等、またはそれらの組合せを含みうる。

【００７６】

硬化可能な熱硬化型組成物が硬化開始剤を含む場合、硬化開始剤は、硬化可能な熱硬化型組成物の総重量に基づき、０．１から５ｗｔ％、または０．５から５ｗｔ％、または１から５ｗｔ％の量で含まれうる。

【００７７】

難燃剤は、例えば、リン、臭素または塩素を含む、有機化合物を含む。非臭素化および非塩素化リン含有難燃剤、例えばリン－窒素結合を含有する有機リン酸塩および有機化合物は、規制上の理由によりある特定の用途において好ましいことがある。

【００７８】

リン難燃剤の例は、リン酸塩、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、ポリリン酸塩およびホスホニウム塩を含む。リン酸塩は、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、イソプロピル化リン酸トリフェニル、フェニルビス（ドデシル）ホスフェート、フェニルビス（ネオペンチル）ホスフェート、フェニルビス（３，５，５’－トリメチルヘキシル）ホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、２－エチルヘキシルジ（ｐ－トリル）ホスフェート、ビス（２－エチルヘキシル）ｐ－トリルホスフェート、リン酸トリトリル、ビス（２－エチルヘキシル）フェニルホスフェート、トリ（ノニルフェニル）ホスフェート、ビス（ドデシル）ｐ－トリルホスフェート、ジブチルフェニルホスフェート、２－クロロエチルジフェニルホスフェート、ｐ－トリルビス（２，５，５’－トリメチルヘキシル）ホスフェート、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェート、キシレニル－ジフェニルホスフェート；クレシル－ジフェニルホスフェート；１，３－フェニレンビス（ジ－２，６－キシレニルホスフェート）；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ェート（ＲＤＰ）、縮合リン酸塩化合物、例を挙げると、芳香族縮合リン酸塩化合物；および環状リン酸エステル化合物、ヒドロキノンのビス（ジフェニル）ホスフェート、ビスフェノールＡのビス（ジフェニル）ホスフェート等、またはそれらのオリゴマーのもしくはポリマーの対応物、またはそれらの組合せを含む。

【００７９】

ホスファゼン化合物の例は、環状および鎖状ホスファゼン化合物を含む。環状ホスファゼン化合物（シクロホスファゼン）は、リン－窒素二重結合が分子中に存在する環状構造を有する。ホスフィン酸塩化合物の例は、ジアルキルホスフィン酸アルミニウム、アルミニウムトリス－（ジエチルホスフィネート）、アルミニウムトリス－（メチルエチルホス

フィネート）、アルミニウムトリス－（ジフェニルホスフィネート）、亜鉛ビス－（ジエチルホスフィネート）、亜鉛ビス－（メチルホスフィネート）、亜鉛ビス－（ジフェニルホスフィネート）、チタニルビス－（ジエチルホスフィネート）、チタニルビス－（メチルエチルホスフィネート）およびチタニルビス－（ジフェニルホスフィネート）を含む。ポリリン酸塩化合物の例は、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を含む。ホスホニウム塩化合物の例は、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートを含む。亜リン酸エステル化合物の例は、トリメチルホスファイトおよびトリエチルホスファイトを含む。リン－窒素結合を含有する難燃剤化合物は、塩化ホスホニトリル、リン酸エステルアミド、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を含む。

【００８０】

ハロゲン化材料、例えば、ビスフェノール、例を挙げると、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、および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）－プロパンも、難燃剤として使用されうる。他のハロゲン化材料は、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、ならびにビフェニル類、例を挙げると、２，２’－ジクロロビフェニル、ポリ臭化１，４－ジフェノキシベンゼン、２，４’－ジブロモビフェニルおよび２，４’－ジクロロビフェニル、ならび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、ならびにオリゴマーのおよびポリマーのハロゲン化芳香族化合物、例を挙げると、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のコポリカーボネート、およびカーボネート前駆体、例えばホスゲンを含む。金属共力剤、例えば酸化アンチモンも、難燃剤とともに使用されうる。

【００８１】

無機難燃剤、例えば、例を挙げると、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム（ライマー（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およびジフェニルスルホンスルホン酸カリウム等の$C_{1\sim16}$アルキルスルホン酸塩の塩；Na_2CO_3、K_2CO_3、$MgCO_3$、$CaCO_3$および$BaCO_3$等の塩、またはLi_3AlF_6、$BaSiF_6$、KBF_4、K_3AlF_6、$KAlF_4$、K_2SiF_6もしくはNa_3AlF_6等のフルオロ－アニオン錯体も、使用されうる。

【００８２】

硬化可能な熱硬化型組成物が難燃剤を含む場合、難燃剤は、硬化可能な熱硬化型組成物の総重量に基づき、１ｗｔ％より大きい、または１から２０ｗｔ％、または５から２０ｗｔ％の量で含まれうる。

【００８３】

硬化可能な熱硬化型組成物は、無機または有機フィラー、例を挙げると、粒子状フィラー、繊維状フィラー等、またはそれらの組合せをさらに含みうる。限定されないが、当技術分野において公知であるものを含む任意の無機および有機フィラーが使用されうる。

【００８４】

例示的なフィラーは、例えば、粘土、タルク、カオリン、珪灰石、マイカ、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ベースのフィラー、例を挙げると、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛およびヒドロキシスズ酸亜鉛；金属酸化物、例を挙げると、酸化亜鉛および酸化スズ、アルミナ、シリカ（溶融シリカ、ヒュームド

シリカ、球状シリカおよび結晶質シリカを含む）、窒化ホウ素（球状窒化ホウ素を含む）、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、ミルドまたはクロス）、ガラスマット、小さなガラス球、中空ガラス微小球、アラミド繊維、石英等、またはそれらの組合せを含む。他の例示的な無機フィラーは、粉末チタンセラミック、例を挙げると、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１つを含む。無機フィラーは、水和物、例を挙げると、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ゼオライトおよびハイドロタルサイトも含む。ある態様では、フィラーは、本明細書で開示される通りのカップリング剤で処理されうる。

【００８５】

ガラス繊維は、Ｅ、Ａ、Ｃ、ＥＣＲ、Ｒ、Ｓ、ＤおよびＮＥガラス、ならびに石英をベースとするものを含む。ガラス繊維は、２から３０マイクロメートル（μｍ）、または５から２５μｍ、または５から１５μｍまで等の任意の好適な直径を有することができる。化合物化前のガラス繊維の長さは、限定されず、２から７ミリメートル（ｍｍ）、または１．５から５ｍｍでありうる。代替的に、より長いガラス繊維または連続したガラス繊維が使用されうる。好適なガラス繊維は、Ｏｗｅｎｓ　Ｃｏｒｎｉｎｇ、日本電気硝子株式会社、ＰＰＧおよびＪｏｈｎｓ　Ｍａｎｖｉｌｌｅ等の供給業者から市販されている。

【００８６】

有機フィラーは、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、およびポリ（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等、またはそれらの組合せでありうる。

【００８７】

フィラーは、熱膨張係数（ＣＴＥ）および熱伝導性の要件に基づいて選択されうる。例えば、Al_2O_3、ＢＮ、ＡｌＮ、またはそれらの組合せは、高い熱伝導性を持つ電子モジュールに使用されうる。例えば、ＭｇＯは、熱伝導性の増大およびＣＴＥの増大のために使用されうる。例えば、SiO_2（例えば、非晶質SiO_2）は、低いＣＴＥおよび小さい誘電率を有する軽量モジュールに使用される。

【００８８】

硬化可能な熱硬化型組成物がフィラーを含む場合、フィラーは、硬化可能な熱硬化型組成物の総重量に基づき、１ｗｔ％より大きい、または１から５０ｗｔ％、または１から３０ｗｔ％、または１０から３０ｗｔ％の量で含まれうる。

【００８９】

接着促進剤とも称されるカップリング剤は、クロム錯体、シラン、チタン酸塩、ジルコアルミネート（zircon-aluminates）、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、反応性セルロースエステル等を含む。例示的なオレフィン－無水マレイン酸コポリマーは、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、またはそれらの組合せを含みうる。例示的なシランは、エポキシシラン化合物、アミノシラン化合物、メタクリロキシシラン化合物、ビニルシラン化合物、またはそれらの組合せを含みうる。

【００９０】

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－ベータ（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－ベータ（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－ベータ（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。例証的なエポキシシランカップリング剤は、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ガンマ－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を含む。メタクリロキシシランカップリング剤の例は、γ－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピル－トリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルジエトキシシラン、およびγ－メタクリロキシプロピルトリエトキシシランを含む。

【００９１】
他の例示的なシランカップリング剤は、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レ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レ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等、またはそれらの組合せを含む。シランカップリング剤は、ポリスルフィド架橋を形成する２から４個の硫黄原子を有するポリスルフィドシランカップリング剤でありうる。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でありうる。

【００９２】
硬化可能な熱硬化型組成物がカップリング剤を含む場合、カップリング剤は、硬化可能な熱硬化型組成物の総重量に基づき、０．０１から５ｗｔ％、または０．０５から５ｗｔ％、または０．１から５ｗｔ％の量で含まれうる。

【００９３】
硬化可能な熱硬化型組成物は、溶媒を場合により含みうる。溶媒は、例えば、Ｃ$_{3}$～$_{8}$ケトン、Ｃ$_{3}$～$_{8}$Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミド、Ｃ$_{4}$～$_{16}$ジアルキルエーテル、Ｃ$_{6}$～$_{12}$芳香族炭化水素、Ｃ$_{1}$～$_{3}$塩素化炭化水素、Ｃ$_{3}$～$_{6}$アルカン酸アルキル、Ｃ$_{2}$～$_{6}$シアン化アルキル、またはそれらの組合せでありうる。具体的なケトン溶媒は、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、またはそれらの組合せを含む。具体的なＣ$_{4}$～$_{8}$Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミド溶媒は、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、またはそれらの組合せを含む。具体的なジアルキルエーテル溶媒は、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、またはそれらの組合せを含む。具体的な芳香族炭化水素溶媒は、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、またはそれらの組合せを含む。芳香族炭化水素溶媒は、非ハロゲン化でありうる。具体的なＣ$_{3}$～$_{6}$アルカン酸アルキルは、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、またはそれらの組合せを含む。具体的なＣ$_{2}$～$_{6}$シアン化アルキルは、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、またはそれらの組合せを含む。具体的なＣ$_{2}$～$_{6}$シアン化アルキルは、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、またはそれらの組合せを含む。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

ージクロロベンゼン、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、イオン性液体、またはそれらの組合せでありうる。

【００９４】

溶媒が利用される場合、硬化可能な熱硬化型組成物は、硬化可能な熱硬化型組成物の総重量に基づき、２から９９ｗｔ％の溶媒を含みうる。例えば、溶媒量は、硬化可能な熱硬化型組成物の総重量に基づき、５から８０ｗｔ％、または１０から６０ｗｔ％、または２０から５０ｗｔ％でありうる。溶媒は、１つには、硬化可能な熱硬化型組成物の粘度を調整するために選択されうる。故に、溶媒量は、グラフトブロックコポリマーの種類および量、硬化添加剤等の他の成分の種類および量、任意の補助的な熱硬化型樹脂の種類および量、ならびに、硬化可能な熱硬化型組成物の任意のその後の加工、例えば、複合材の調製のための補強構造の硬化可能な熱硬化型組成物による含浸に使用される加工温度を含む変数によって決まりうる。溶媒は無水でありうる。例えば、溶媒は、溶媒の総重量に基づき、１００パーツ・パー・ミリオン（ｐｐｍ）未満、または５０ｐｐｍ未満、または１０ｐｐｍ未満の水を含みうる。

【００９５】

硬化可能な熱硬化型組成物は、硬化可能な不飽和モノマー組成物をさらに含むことができ、これは、例えば、単官能スチレン系化合物（例えば、スチレン）、単官能（メタ）アクリル化合物等、またはそれらの組合せを含みうる。例えば、硬化可能な不飽和モノマー組成物は、アルケン含有モノマーまたはアルキン含有モノマーでありうる。例示的なアルケンおよびアルキン含有モノマーは、Ｙｅａｇｅｒらの米国特許第６，６２７，７０４号において記述されているものを含み、Ｈｅｉｌｍａｎらの米国特許第４，３０４，７０５号において開示されている通りの（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニルピロリドンおよびビニルアザラクトンを含む。例示的な単官能モノマーは、モノ（メタ）アクリレート、例を挙げると、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルピロリドン、（メタ）アクリロニトリル等、またはそれらの組合せを含む。

【００９６】

硬化可能な熱硬化型組成物は、場合により、１つ以上の追加の添加剤をさらに含みうる。追加の添加剤は、例えば、染料、顔料、着色剤、抗酸化剤、熱安定剤、光安定剤、可塑剤、消泡剤、滑沢剤、分散剤、流動性改良剤、防滴剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、流動促進剤、加工助剤、基板接着剤、離型剤、強化剤、低収縮添加剤、応力緩和添加剤等、またはそれらの組合せを含む。存在する場合、追加の添加剤は、任意の有効な量で、例えば、硬化可能な熱硬化型組成物の総重量に基づき、０．０１から２０ｗｔ％、または０．０１から１０ｗｔ％、または０．０１から５ｗｔ％、または０．０１から１ｗｔ％の量で含まれうる。

【００９７】

硬化可能な熱硬化型組成物は、任意の好適な方法を使用してグラフトコポリマーおよび本明細書で開示される他の任意選択の成分を組み合わせることによって調製されうる。

【００９８】

硬化可能な熱硬化型組成物の硬化した生成物を含む、硬化した熱硬化型組成物も提供される。硬化可能な熱硬化型組成物を硬化しうる方法に対して特定の制限はない。硬化可能な組成物は、例えば、熱的にまたはＵＶ照射もしくは電子ビーム照射を含む照射技術を使用することによって硬化されうる。例えば、硬化した生成物は、本明細書で定義されている硬化可能な熱硬化型組成物を、溶媒を蒸発させ、硬化を達成するために十分な時間および温度で加熱することによって取得されうる。加熱硬化が使用される場合、温度は、３０から４００℃、または５０から２５０℃、または１００から２５０℃でありうる。加熱は

、１分間から２４時間、または１分間から６時間、または３時間から５時間にわたるものでありうる。硬化は、部分的に硬化したおよび多くの場合タックフリー樹脂を生成し、次いでこれを、より長期間にわたってまたは先述の範囲内の温度で加熱することによって完全に硬化するように、段階分けされうる。本明細書で使用される場合、用語「硬化した」は、部分的に硬化したまたは完全に硬化した生成物を包括する。

【００９９】

硬化した熱硬化型組成物は、１つ以上の望ましい特性を有しうる。例えば、熱硬化型組成物は、１６５℃以上、好ましくは１７０℃以上、より好ましくは１６５から１８０℃のガラス転移温度を有しうる。熱硬化型組成物は、有利なことに、低い誘電率（Ｄｋ）、低い散逸率（Ｄｆ）および低減された吸湿を呈することもできる。例えば、熱硬化型組成物は、１０ＧＨｚの周波数で、３．０未満、好ましくは２．７５未満、より好ましくは２．６未満の誘電率を有しうる。熱硬化型組成物は、１０ＧＨｚの周波数で、０．０１未満、または０．００５未満の散逸率を有しうる。故に、本開示の直鎖状ブロックコポリマーを含む熱硬化型組成物は、電子技術応用における使用のために特によく適している場合がある。

【０１００】

硬化可能な熱硬化型組成物および硬化した熱硬化型組成物は、従来の熱硬化型組成物が使用される任意の用途を含む様々な用途および使用において使用されうる。例えば、硬化可能な熱硬化型組成物または硬化した熱硬化型組成物を含む有用な物品は、複合材、発泡体、繊維、層、コーティング、カプセル材、接着剤、封止剤、鋳造構成部品、プリプレグ、ケーシング、積層板、メタルクラッド積層板、電子複合材、構造用複合材、またはそれらの組合せの形態でありうる。例示的な使用および用途は、保護コーティング、封止剤、耐候性コーティング、傷防止コーティングおよび電気絶縁コーティング等のコーティング；接着剤；バインダー；膠；炭素繊維およびガラス繊維強化材を使用するもの等の複合材料を含む。コーティングとして利用される場合、開示されている化合物および組成物は、様々な下地基板の表面上に堆積しうる。例えば、組成物は、金属、プラスチック、ガラス、繊維サイジング、セラミック、石材、木材、またはそれらの任意の組合せの表面上に堆積しうる。開示されている組成物は、塗装および表面被覆産業において梱包および格納に一般的に使用されるもの等の金属容器（例えば、アルミニウムまたは鋼）の表面上にコーティングとして使用されうる。硬化可能な熱硬化型組成物およびそれに由来する硬化した熱硬化型組成物は、電気構成部品およびコンピューター構成部品を形成する際に使用するためにも特によく適している場合がある。

【０１０１】

複合材を形成する方法は、補強構造に硬化可能な熱硬化型組成物を含侵すること；硬化可能な熱硬化型組成物を部分的に硬化させてプリプレグを形成すること；および複数のプリプレグを積層させることを含みうる。補強構造は、多孔質基材、例を挙げると、繊維プリフォームもしくは基板、またはセラミック、ポリマー、ガラス、炭素を含む他の多孔質材料、またはそれらの組合せでありうる。例えば、多孔質基材は、ガラス織布もしくは不織布、ガラス繊維布、または炭素繊維でありうる。物品が繊維プリフォームを含む場合、物品を製造する方法は、プリフォームに硬化可能な組成物をコーティングするまたは含侵することによって、硬化可能な熱硬化型組成物から物品を形成することを含みうる。含浸した繊維プリフォームは、場合により、溶媒を除去する前または後に形作られうる。ある態様では、硬化可能な熱硬化型組成物層は、ガラス織布または不織布をさらに含みうる。例えば、硬化可能な層は、ガラス布に硬化可能な組成物を含侵し、含浸したガラス布から溶媒を除去することによって調製されうる。例示的な補強構造は、例えば、Ａｎｏｎｙｍｏｕｓ（Ｈｅｘｃｅｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ），“Ｐｒｅｐｒｅｇ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ”，Ｍａｒｃｈ ２００５，Ｐｕｂｌｉｃａｔｉｏｎ Ｎｏ．ＦＧＵ ０１７ｂ；Ａｎｏｎｙｍｏｕｓ（Ｈｅｘｃｅｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ），“Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｆｉｂｒｅ Ｒｅｉｎｆｏｒｃｅｄ Ｍａｔｒｉｘ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ ｆｏｒ Ｄｉｒｅｃｔ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ”，Ｊｕｎｅ ２００５，Ｐｕｂｌｉｃａｔｉｏｎ Ｎｏ．

ＩＴＡ　２７２；およびボブ・グリフィス（Ｂｏｂ　Ｇｒｉｆｆｉｔｈｓ），“Ｆａｒｎｂｏｒｏｕｇｈ　Ａｉｒｓｈｏｗ　Ｒｅｐｏｒｔ　２００６”，ＣｏｍｐｏｓｉｔｅｓＷｏｒｌｄ．ｃｏｍ，Ｓｅｐｔｅｍｂｅｒ　２００６において記述されている。補強構造の重量および厚さは、繊維強化樹脂複合材の生成における当業者に周知の基準を使用し、複合材の意図される使用に従って選択される。強化構造は、硬化可能な熱硬化型組成物の熱硬化型成分に好適である種々の仕上げ剤を含有することができる。

【０１０２】

硬化可能な熱硬化型組成物から物品を製造する方法は、硬化可能な熱硬化型組成物を部分的に硬化させてプリプレグを形成すること、または硬化可能な熱硬化型組成物を完全に硬化させて複合材物品を形成することを含みうる。「硬化した組成物」の特性への本明細書における言及は、実質的に完全に硬化している組成物を指す。例えば、プリプレグから形成された積層板中の樹脂は、典型的には、実質的に完全に硬化している。熱硬化技術分野の当業者ならば、試料が必要以上の実験をすることなく部分的に硬化するかまたは実質的に完全に硬化するかを決定することができる。硬化は、硬化可能な組成物から溶媒を除去する前であっても後であってもよい。加えて、物品は、溶媒の除去前もしくは溶媒の除去後に、硬化前に、部分的硬化後に、または完全硬化後に、例えば熱成形によってさらに形作られうる。ある態様では、物品が形成され、溶媒が除去される；物品が部分的に硬化する（Ｂ段階）；場合により形作られる；次いでさらに硬化する。

【０１０３】

複合材を形成する商業規模の方法は当技術分野において公知であり、本明細書において記述される硬化可能な熱硬化型組成物は、既存のプロセスおよび機器に容易に適応可能である。例えば、プリプレグは、多くの場合、トリータで生成される。トリータの主要な構成部品は、フィーダーローラー、樹脂含浸タンク、トリータオーブンおよびレシーバーローラーを含む。補強構造（例えば、Ｅガラス）は、通常、大型スプールに巻き取られる。次いで、スプールがフィーダーローラー上に置かれ、これが回転して、補強構造をゆっくりと圧延する。次いで、補強構造は、硬化可能な熱硬化型組成物を含有する樹脂含浸タンクを通って移動する。硬化可能な組成物が補強構造に含浸する。タンクから浮上した後、コーティングされた補強構造は、典型的には１７５から２００℃の温度である縦型のトリータオーブンを通って上方へ移動し、溶媒が蒸発する。樹脂は、この時点で重合し始める。複合材が塔から出てくる際、ウェブが湿っても粘ついてもいないように十分に硬化している。しかしながら、硬化プロセスは、積層板が作製された際に追加の硬化が起こりうるように完成手前で停止される。次いで、ウェブはプリプレグをレシーバーロールに巻き付ける。

【０１０４】

硬化可能な熱硬化型組成物を含むまたはそれに由来する電気および電子物品も提供される。物品は、医療または航空宇宙産業において使用されるようなプリント回路を含むものを含む。また他の物品は、アンテナおよび類似物品を含む。プリント回路基板等の物品は、例えば、照明、太陽エネルギー、ディスプレイ、カメラ、オーディオおよびビデオ機器、パーソナルコンピューター、携帯電話、電子メモ帳、ならびに同様のデバイス、またはオフィスオートメーション機器において使用される。例えば、電気部品を、積層板を含むプリント回路基板に載置することができる。種々の用途のために硬化可能な組成物から調製された他の例示的な物品は、銅クラッド積層板（ＣＣＬ）、例えば、メタルコア銅クラッド積層板（ＭＣＣＣＬ）、複合材物品、およびコーティングされた物品、例えば多層物品を含みうる。

【０１０５】

誘電体層は硬化可能な熱硬化型組成物から調製することができ、回路アセンブリ、例えば、銅クラッド積層板等のメタルクラッド積層板において有用となりうる。例えば、積層板は、誘電体層、誘電体層上に配置された伝導性金属回路層、および場合により、伝導性金属層の反対側の誘電体層上に配置された熱を放散する金属マトリックス層を含みうる。誘電体層は、繊維プリフォーム（例えば、布層）を場合により含みうる。例えば、誘電体

層は、ガラス布層をさらに含みうる。

【０１０６】

伝導性金属層は、回路の形態であることができ、銅、亜鉛、スズ、真鍮、クロム、モリブデン、ニッケル、コバルト、アルミニウム、ステンレス鋼、鉄、金、銀、白金、チタン等、またはそれらの組合せでありうる。他の金属は、銅モリブデン合金、Ｃａｒｐｅｎｔｅｒ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから入手可能なＫＯＶＡＲ等のニッケルコバルト鉄合金、Ｎａｔｉｏｎａｌ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ Ａｌｌｏｙｓ，Ｉｎｃ．から入手可能なＩＮＶＡＲ等のニッケル鉄合金、バイメタル、トリメタル、２層の銅および１層のＩＮＶＡＲに由来するトリメタル、ならびに２層の銅および１層のモリブデンに由来するトリメタルを含む。例示的な金属層は、銅または銅合金を含む。代替的に、圧延銅箔が使用されうる。伝導性金属層は、２から２００マイクロメートル（μｍ）、または５から５０μｍ、または５から４０μｍの厚さを有することができる。

【０１０７】

熱を放散する金属マトリックス層は、熱伝導性金属、例を挙げると、アルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、銅、鉄、鋼等、またはそれらの組合せでありうる。金属が金属回路層から電気的に絶縁されているという条件で、熱伝導性、導電性金属が使用されうる。好ましい支持金属マトリックス層は、０．１から２０ミリメートル（ｍｍ）、または０．５から１０ｍｍ、または０．８から２ｍｍの厚さを有することができる。

【０１０８】

伝導性金属層および支持金属マトリックス層は、誘電体層への接着増強のために高い表面粗さを有するように前処理されうる。処理方法は、例えば金属層の接着を増強するために、洗浄、火炎処理、プラズマ放電、コロナ放電等を含む。誘電体層は、接着剤を使用することなく伝導性金属層もしくは放熱層（heat dissipation layer）と堅固に接着することができるか、または接着剤を使用して、伝導性金属層もしくは放熱層への誘電体層の接着を改善することができる。複合材シートを金属に接合するために使用される例示的な接着剤は、ポリイミド接着剤、アクリル接着剤、エポキシ等、またはそれらの組合せを含む。

【０１０９】

銅クラッド積層板は、圧力下での１つ以上の誘電体層、１つ以上の伝導性金属層および支持金属マトリックス層の熱積層により、熱硬化型接着剤を使用せずに作製されうる。誘電体層は、硬化可能な熱硬化型組成物から調製することができ、熱積層ステップの前に、溶媒キャスティングプロセスによって調製されて層を形成することができる。例えば、誘電体層、伝導性金属層および熱放散層は、圧力下での接着剤不使用プロセスによって一緒に熱的に積層されて、積層板を形成することができる。導電性金属層は、場合により、積層化前の回路の形態でありうるか、または伝導性金属層は、場合により、積層後にエッチングされて電気回路を形成することができる。積層化は、ホットプレスまたはロールカレンダリング法、例えば、ロールツーロール法によるものでありうる。銅クラッド積層板中の伝導性金属層をさらにパターン化して、プリント回路基板を得ることができる。さらに、銅クラッド積層板を形作って、シート、チューブまたは棒の形状を有する回路基板を得ることができる。

【０１１０】

代替的に、回路アセンブリ用の積層板は、硬化可能な熱硬化型組成物を導電性金属層に直接キャスティングし、続いて、熱を放散する金属マトリックス層への積層を行う、溶液キャスティング法によって作製されうる。例えば、硬化可能な熱硬化型組成物は、熱を放散する金属マトリックス層に直接キャストされ、続いて、導電性金属層への積層が行われうる。

【０１１１】

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リング法のようなプロセスによる１つのステップまたは２つ以上の連続的なステップでの熱積層によって作製されうる。例えば、積層板中には、７層以下、または１６層以下が存在しうる。ある態様

では、積層板は、１つのステップまたは２つ以上の連続的なステップで、布－熱硬化物（thermoset）－金属－熱硬化物－布－熱硬化物－金属箔の逐次層またはより少ない層を持つそのサブ組合せを持ち、積層板が金属箔のいずれかの層と布のいずれかの層との間に熱硬化型フィルムの層を含むように形成されうる。別の態様では、第１の積層板は、１つのステップまたは２つ以上の連続的なステップで、２層の熱硬化物の間に布の層、例を挙げると、２層の熱硬化物の間にガラス織布の層を持って形成されうる。次いで、第１の積層板の熱硬化物側に金属箔を積層することにより、第２の積層板が調製されうる。

【０１１２】

硬化可能な熱硬化型組成物から調製されたプリント回路基板は、０．１から２０ｍｍ、具体的には０．５から１０ｍｍの全厚を有することができ、全厚は、誘電体層、導電性金属層および支持金属マトリックス層のそれぞれの層を含むアセンブリを指す。回路アセンブリは、０．５から２ｍｍ、具体的には０．５から１．５の全厚を有することができる。誘電体層の厚さに対して特定の制限はなく、５から１５００μｍ、または５から７５０μｍ、または１０から１５０μｍ、または１０から１００μｍでありうる。例えば、プリント回路基板は、発光ダイオード（ＬＥＤ）用途において使用するためのメタルコアプリント回路基板（ＭＣＰＣＢ）でありうる。

【０１１３】

硬化可能な熱硬化型組成物は、例えば多層物品の調製において、コーティングとして使用されうる。コーティングを製造する方法は、硬化可能な熱硬化型組成物および場合によりフッ素ポリマーを合わせること、ならびに基板上にコーティングを形成することを含みうる。例えば、多層物品は、硬化可能な熱硬化型組成物を含む層を形成すること、層から溶媒を除去し、場合により硬化させて下塗層を得ること、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等）、熱可塑性ポリマー、フッ素ポリマー（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コポリマー、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、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－エチレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン等）、またはそれらの組合せを含む第２の層を下塗層上に形成して多層物品を得ること、および場合により多層物品を熱的に処理して硬化可能な熱硬化型組成物を硬化させることによって、製造されうる。ある態様では、第２の層は、硬化可能な熱硬化型組成物をさらに含みうる。

【０１１４】

硬化可能な熱硬化型組成物の追加の用途は、例えば、酸浴容器；中和タンク；航空機構成部品；橋桁；橋の床板；電解槽；排気筒；気体洗浄装置；運動用具；階段；歩道；フードおよびトランクの蓋等の自動車用外板パネル；フロアパン；空気取り入れ口；ヒーターダクトを含むパイプおよびダクト；工業用ファン、ファンハウジングおよび送風機；工業用ミキサー；船体および甲板；海上ターミナル用フェンダー；タイルおよびコーティング；建築パネル；事務機ハウジング；ケーブルトレイを含むトレイ；コンクリート改質剤；食器洗い機および冷蔵庫の部品；電気カプセル材；電気パネル；電解精製タンク、軟水器タンク、燃料タンクおよび種々のフィラメント巻きタンクを含むタンクならびにタンクライニング；家具；ガレージのドア；格子；保護ボディギア；旅行かばん；屋外用自動車；圧力タンク；光導波路；レドーム；手すり；タンク車等の鉄道部品；ホッパー車のカバー；車のドア；トラックの荷台ライナー；衛星放送受信アンテナ；看板；太陽エネルギーパネル；電話交換機ハウジング；トラクター部品；変圧器カバー；フェンダー、フード、車体、運転台および寝台等のトラック部品；接地面絶縁体、ターン絶縁体および相分離絶縁体を含む回転機用の絶縁体；整流子；心線絶縁体およびコードならびにレーシングテープ；ドライブシャフトカップリング；プロペラブレード；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；吸盤ロッド；胴体セクション；翼外皮およびフレアリング；エンジンナセル；貨物ドア；テニスラケット；ゴルフクラブシャフト；釣り竿；スキー板

およびスキーストック；自転車部品；横向き板バネ；自動車用スモッグポンプ等のポンプ；電力ケーブル接続部等の電気構成部品、埋め込みおよびツーリング；ワイヤー巻線および高密度に充填された多素子アセンブリ；電気機械装置の封止；電池ケース；抵抗器；ヒューズおよび熱カットオフデバイス；プリント配線板用のコーティング；蓄電器、変圧器、クランクケースヒーター等のキャスティングアイテム；コイル、蓄電器、抵抗器および半導体を含む小型成型電子部品；化学加工、パルプおよび紙、発電ならびに廃水処理における鋼の置きかえとして；気体洗浄塔；構造部材、格子および安全レールを含む構造用途のための引抜成形部品；水泳用プール、水泳用プールの滑り台、温水浴槽およびサウナ；フード下用途のための駆動軸；複写機用乾式トナー樹脂；海上ツーリングおよび複合材；熱シールド；潜水艦の船体；プロトタイプ生成；実験モデルの開発；積層トリム；穴あけ治具；接合ジグ；検査治具；工業用金属成形金型；航空機用ストレッチブロックおよびハンマー型枠；真空造型ツール；生成および組立エリア、クリーンルーム、機械工場、制御室、研究室、駐車場、冷凍庫、クーラーならびに屋外荷積みドック用の床材を含む床材；帯電防止用途のための導電性組成物；装飾床材のため；橋用の伸縮継手；構造用コンクリートにおけるひび割れの修繕および修理用の注入可能なモルタル；タイルのグラウト注入；機械レール；金属ダボ；ボルトおよび支柱；油および燃料の貯蔵タンクの修理、ならびに多数の他の用途を含む。

【０１１５】

物品および材料を調製するために有用なプロセスは、熱硬化型樹脂の加工のために当技術分野において一般的に公知であるものを含む。そのようなプロセスは、例えば、Ｅｎｇｉｎｅｅｒｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ，Ｖｏｌｕｍｅ　１，Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ，ＡＳＭ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｍｅｔａｌｓ　Ｐａｒｋ，Ｏｈｉｏ，ｃｏｐｙｒｉｇｈｔ　１９８７シリル・エー・ドスタル（Ｃｙｒｉｌ　Ａ．Ｄｏｓｔａｌ）Ｓｅｎｉｏｒ　Ｅｄ，ｐｐ．１０５－１６８　ａｎｄ　４９７－５３３、および“Ｐｏｌｙｅｓｔｅｒｓ　ａｎｄ　Ｔｈｅｉｒ　Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ”ｂｙ　Ｂｊｏｒｋｓｔｅｎ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ，ヨハン・ビヨルクステン（Ｊｏｈａｎ　Ｂｊｏｒｋｓｔｅｎ）（ｐｒｅｓ．）ヘンリー・トービー（Ｈｅｎｒｙ　Ｔｏｖｅｙ）（Ｃｈ．Ｌｉｔ．Ａｓｓ．），ベティ・ハーカー（Ｂｅｔｔｙ　Ｈａｒｋｅｒ）（Ａｄ．Ａｓｓ．），ジェームズ・ヘニング（Ｊａｍｅｓ　Ｈｅｎｎｉｎｇ）（Ａｄ．Ａｓｓ．），Ｒｅｉｎｈｏｌｄ　Ｐｕｂｌｉｓｈｉｎｇ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ，１９５６のような文献において記述されている。加工技術は、樹脂トランスファー成形；シート成形；バルク成形；引抜；反応射出成形（ＲＩＭ）を含む射出成形；大気圧成形（ＡＰＭ）；遠心および静的キャスティング、開放鋳型によるキャスティングを含むキャスティング；湿式または乾式レイアップおよびスプレーレイアップを含む積層を含み；円筒接触成形を含む接触成形；圧縮成形；真空補助樹脂トランスファー成形および化学的に補助された樹脂トランスファー成形を含む；適合ツール成形；オートクレーブ硬化；空気中での熱硬化；真空バギング；引抜；ゼーマンの複合材樹脂注入成形加工（Ｓｅｅｍａｎ’ｓ　Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅ　Ｒｅｓｉｎ　Ｉｎｆｕｓｉｏｎ　Ｍａｎｕｆａｃｔｕｒｉｎｇ　Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ）（ＳＣＲＩＭＰ）；開放成形、樹脂およびガラスの連続した組合せ；ならびに円筒状フィラメント巻線を含むフィラメント巻線も含まれる。例えば、物品は、樹脂トランスファー成形プロセスによって調製されうる。

【０１１６】

硬化可能な熱硬化型組成物に由来する物品であって、複合材、発泡体、繊維、層、コーティング、カプセル材、接着剤、封止剤、鋳造構成部品、プリプレグ、ケーシング、キャスト物品、積層板、もしくはそれらの組合せであるか；または物品は、メタルクラッド積層板、電子複合材、構造用複合材、またはそれらの組合せである、物品が提供される。物品は、本明細書で開示される通り、例えば、キャスティングすること、成形すること、押出すること等、および形成された物品から溶媒を除去することによって製造されうる。ある態様では、物品は層であることができ、硬化可能な組成物を基板上にキャスティングして、キャスト層を形成することによって形成されうる。溶媒は、キャスト層を加熱するこ

と、キャスト層を熱および圧力下で加熱することによって、例えば、キャスト層を別の基板に積層することによって、を含む、任意の数の手段によって除去されうる。一部の態様では、上述した方法によって調製される物品は、接着剤、包装材料、蓄電器フィルムまたは回路基板層を含みうる。一部の態様では、硬化可能な組成物から調製される物品は、誘電体層、または基板上に配置されたコーティング、例えばワイヤーもしくはケーブルコーティングでありうる。例えば、物品は、例えば照明または通信用途で使用される、回路材料中、例えばプリント回路基板中の誘電体層でありうる。硬化可能な組成物から調製される他の例示的な物品は、１つ以上の塗装層でありうる。硬化可能な組成物を使用して、他の硬化可能な熱硬化型組成物について本明細書で開示される通りの物品を調製することができる。

【実施例】

【０１１７】

非限定的である以下の実施例によって、本開示をさらに例証する。

【０１１８】

＜予言的実施例１： ポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエン（ＰＰＥ－ｇ－ＰＢＤ）の調製＞

グラフティングフロム（grafting from）アプローチを使用するポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンの調製を、図１に例証する。

【０１１９】

２，６－ジメチルフェノールグラフト化ポリブタジエン（Ｉ）の合成：

ポリブタジエンによる２，６－ジメチルフェノールのアルキル化は、$AlCl_3$等のルイス酸触媒を使用して実現する。使用されうる他の触媒は、三フッ化ホウ素フェノール錯体、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、カチオン交換触媒、硫酸、リン酸等を含みうる。ポリブタジエンを過剰な２，６－ジメチルフェノールに溶解し、触媒を添加する。反応温度を１４０～１５０℃まで増大させ、４～６時間にわたって維持する。メタノール中への沈殿によって材料を単離する。

【０１２０】

ポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエン（ＩＩ）の合成：

２，６－ジメチルフェノールグラフト化ポリブタジエン（Ｉ）を、酸化カップリング重合によって２，６－ジメチルフェノールと重合させる。２，６－ジメチルフェノールグラフト化ポリブタジエンおよび２，６－ジメチルフェノールを、５００ｍｌのガラス反応器内のトルエンに溶解する。この溶液に、ジメチルブチルアミン、ジブチルアミン、ジｔｅｒｔ－ブチルエチルアミン、Ｍａｑｕａｔ（商標）ならびにCu_2OおよびＨＢｒの混合物（水溶液）を添加する。２５～４０℃の温度で２時間にわたって酸素を反応物に通して発泡させる。酸素流を停止させた後、トリニトリロ酢酸の三ナトリウム塩の水溶液を添加する。温度を６０℃まで増大させ、２時間にわたって維持する。トルエン相を分離し、メタノール中への沈殿によってＰＰＥ－ｇ－ＰＢＤコポリマーを単離する。生成物を真空および窒素下で乾燥させる。

【０１２１】

メタクリレートキャップドポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエン（ＩＩＩ）の合成：

ＰＰＥ－ｇ－ＰＢＤコポリマーをトルエンに溶解する。温度を１２０℃まで増大させて、共沸蒸留を行う。温度を７５℃まで低減させ、ジメチルアミノピリジンを反応溶液に添加する。ＤＭＡＰが溶解したら、無水メタクリル酸を反応混合物にゆっくりと（２０分）添加する。添加後、穏やかな還流のために温度を１１０℃に上昇させる。メタノール中への沈殿によって材料を単離する。

【０１２２】

代替的に、ＰＰＥ－ｇ－ＰＢＤコポリマーを、強塩基触媒の存在下、塩化ビニルベンジルまたは臭化アリルでキャップすることができる。

【０１２３】

＜予言的実施例２：　ポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエン（ＰＰＥ－ｇ－ＰＢＤ）の調製＞

グラフティングトゥー（grafting to）アプローチを使用するポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンの調製を、図２に示す。

【０１２４】

スチレンキャップドポリフェニレンエーテルの合成（Ｉａ）：

単官能低分子量ポリフェニレンエーテルコポリマーをトルエンに溶解する。この溶液に、５０％　ＮａＯＨ（水）溶液および相間移動剤を添加する。塩化ビニルベンジルを室温で滴下添加する。温度を７５℃に上昇させ、４時間にわたって維持する。室温まで冷却した後、溶液を抽出漏斗に移し、０．１Ｎ　ＨＣｌ水溶液で中和し、続いて、ＤＩ水で洗浄する。有機相を分離し、メタノール中への沈殿によって生成物を単離する。生成物を、真空および窒素下、室温で乾燥させる。

【０１２５】

フリーラジカルカップリングを介するポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエン（ＩＩａ）の合成：

スチレンキャップドポリフェニレンエーテルおよびポリブタジエンをトルエンに溶解する。反応温度を圧力下で１４０℃に上昇させ、５時間にわたって維持する。生成物をメタノール中に沈殿させ、濾過し、乾燥させる。

【０１２６】

代替的に、アクリレート、メタクリレートまたはアリルキャップドポリフェニレンエーテルを合成し、（Ｉ）として使用することができる。例えば、ポリブタジエンにグラフト化するために使用されるメタクリレートキャップドフェニレンエーテルオリゴマーを、図２ｂに示す。

【０１２７】

＜予言的実施例３：　ポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエン（ＰＰＥ－ｇ－ＰＢＤ）の調製＞

共重合を使用するポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンの調製を、図３ａに示す。

【０１２８】

スチレンキャップドポリフェニレンエーテル（Ｉａ）の合成：

単官能低分子量ポリフェニレンエーテルコポリマーをトルエンに溶解する。この溶液に、５０％　ＮａＯＨ（水）溶液および相間移動剤を添加する。塩化ビニルベンジルを室温で滴下添加する。温度を７５℃に上昇させ、４時間にわたって維持する。室温まで冷却した後、溶液を抽出漏斗に移し、０．１Ｎ　ＨＣｌ水溶液で中和し、続いて、ＤＩ水で洗浄する。有機相を分離し、メタノール中への沈殿によって生成物を単離する。生成物を、真空および窒素下、室温で乾燥させる。

【０１２９】

ポリフェニレンエーテルグラフト化コポリマー（ＩＩａ）の合成：

スチレンキャップドポリフェニレンエーテル（Ｉａ）およびブタジエンのアニオン共重合は、三方弁が装備されたガラス管中、乾燥窒素下、５０℃で異なる組成にて実施する。精製されたブタジエンを、必要な量のＴＨＦを加えた乾燥トルエン中のスチレンキャップドポリフェニレンエーテル（Ｉ）の５～１０ｗｔ％溶液に添加する。次いで、得られた混合物に必要な量のｓ－ＢｕＬｉ溶液を添加することによって共重合を開始し、その後、標的とされる変換に応じて異なる反応時間にわたって重合混合物を撹拌する。少量のメタノールを添加することによって共重合を終了させ、重合混合物を過剰なメタノール中に沈殿させ、次いで真空オーブン内で乾燥させることによって、最終生成物を単離する。

【０１３０】

代替的に、アクリレート、メタクリレートまたはアリルキャップドポリフェニレンエーテルを合成し、（Ｉ）として使用することができる。イソプレンをコモノマーとして使用することができ、フリーラジカルまたはニトロキシド媒介重合を使用して、共重合反応を

行うことができる。ブタジエンとの共重合に使用されるメタクリレートキャップドフェニレンエーテルオリゴマーの例を、図３ｂに示す。

【０１３１】

＜予言的実施例４：　グラフティングトゥーアプローチを使用するポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンの調製＞

エポキシ化ポリブタジエンからのポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンの調製を、図４に示す。

【０１３２】

ポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンの合成：

エポキシ化ポリブタジエンおよびポリフェニレンエーテルオリゴマー（単官能または二官能のいずれか）を溶媒（トルエン、クロロホルム）に溶解する。この溶液に、触媒を室温で添加する。反応は還流下で４時間にわたって行う。非溶媒（例えば、メタノール）中への沈殿によってポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンを単離する。

【０１３３】

＜予言的実施例５：　グラフティングトゥーアプローチを使用するポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンの調製＞

無水マレイン酸官能化ポリブタジエンからのポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンの調製を、図５に示す。

【０１３４】

ポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンの合成：

無水マレイン酸グラフト化ポリブタジエンおよびポリフェニレンエーテルオリゴマー（単官能または二官能のいずれか）を溶媒（トルエン、クロロホルム）に溶解する。この溶液に、触媒を室温で添加する。反応は還流下で４時間にわたって行う。非溶媒（メタノール）中への沈殿によってポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエンを単離する。

【０１３５】

本開示は、以下の態様をさらに包括する。

【０１３６】

態様１：　炭化水素骨格からグラフト化された置換または非置換一価フェノールに由来する繰り返し単位を含むフェニレンエーテルオリゴマーを有する炭化水素骨格を含むグラフトコポリマーであって、グラフトコポリマーが、炭化水素骨格とフェニレンエーテルオリゴマーとの間に連結基－L^1－（Ｒ）$_n$－L^2－［式中、L^1は、置換もしくは非置換$C_{1\sim6}$アルキレン基、置換もしくは非置換フェニレン基または－（Ｃ＝Ｏ）－であり、Ｒは、置換もしくは非置換フェニレン基または－（Ｃ＝Ｏ）－であり、ｎは、０または１であり、L^2は、単結合または$C_{1\sim6}$アルキレン基、好ましくは単結合またはメチレン基であり；ただし、L^1が置換または非置換フェニレン基である場合、ｎは０である。］を含むグラフトコポリマー。

【０１３７】

態様２：　態様１のグラフトコポリマーであって、構造Ａ（－L^1－（Ｒ）$_n$－L^2－Ｂ）$_m$［式中、Ａは、炭化水素骨格であり、L^1は、$C_{1\sim6}$アルキレン基または－Ｃ（Ｏ）－、好ましくは$C_{1\sim2}$アルキレン基であり、ｎは、０または１であり、Ｒは、置換または非置換フェニレン基であり、L^2は、単結合または$C_{1\sim6}$アルキレン基、好ましくは単結合またはメチレン基であり、Ｂは、フェニレンエーテルオリゴマーであり；ｍは、１から５０、好ましくは１から２５、最も好ましくは１から１０である。］のものであるグラフトコポリマー。

【０１３８】

態様３：　態様１または２のグラフトコポリマーであって、フェニレンエーテルオリゴマーが、核磁気共鳴分光法によって測定された際に、１モル当たり２０，０００グラム未満、好ましくは１０，０００未満、より好ましくは１モル当たり６００から４，５００グラムの重量平均分子量を有するグラフトコポリマー。

【０１３９】

態様４：　態様１から３のいずれかのグラフトコポリマーであって、フェニレンエーテルオリゴマーが、２，６－（ジ－Ｃ１～１８アルキル）フェノール、もしくは２，６－ジフェニルフェノール、２－フェニル－６－（Ｃ１～１８アルキル）フェノール、２－フェニル－６－（シクロアルキル）フェノール、２，６－（ジシクロアルキル）フェノール、２－－（Ｃ１～１８アルキル）－６－（シクロアルキル）フェノール、またはそれらの組合せに由来する繰り返し単位を含むグラフトコポリマー。

【０１４０】

態様５：　態様１から４のいずれかのグラフトコポリマーであって、炭化水素樹脂が、不飽和を含む、好ましくは、炭化水素樹脂が、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アルケニル芳香族および不飽和Ｃ４～１２炭化水素のコポリマー、またはそれらの組合せ、より好ましくはポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、ポリイソプレン、ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）、ポリ（スチレン－ｃｏ－イソプレン）、またはそれらの組合せ、さらに一層好ましくはポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、ポリイソプレン、またはそれらの組合せを含むグラフトコポリマー。

【０１４１】

態様６：　態様１から５のいずれかのグラフトコポリマーであって、ビニルベンゼンエーテル末端基、メタクリレート末端基、アクリレート末端基、エポキシ末端基、ヒドロキシル末端基、シアン酸エステル末端基、アミン末端基、マレイミド末端基、アリル末端基、スチレン系末端基、活性化エステル末端基、または無水物末端基を含む少なくとも１つの末端基を含むグラフトコポリマー。

【０１４２】

態様７：　態様１のグラフトコポリマーであって、直鎖状炭化水素骨格と；炭化水素骨格の鎖末端にグラフト化されたフェニレンエーテルオリゴマーとを含むグラフトコポリマー。

【０１４３】

態様８：　態様７のグラフトコポリマーであって、炭化水素骨格が、ポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、ポリイソプレン、アルケニル芳香族および不飽和Ｃ４～１２炭化水素のコポリマー、ブチルゴム、またはそれらの組合せを含み；フェニレンエーテルオリゴマーが、２，６－ジメチルフェノールに由来する繰り返し単位を含み、１モル当たり６，０００グラム未満の重量平均分子量を有するグラフトコポリマー。

【０１４４】

態様９：　態様１から８のいずれかのグラフトコポリマーを作製する方法であって、フェノール官能化炭化水素樹脂から置換または非置換一価フェノールを酸化重合させて、グラフトコポリマーを得るステップ；または炭化水素樹脂およびフェニレンエーテルオリゴマーを共有結合的にカップリングするステップであり、炭化水素樹脂およびフェニレンエーテルオリゴマーが相補的な反応基を含むステップ；またはエチレン系不飽和モノマーおよび重合可能なフェニレンエーテルオリゴマーを共重合させるステップであり、重合可能なフェニレンエーテルオリゴマーが、メタクリレート末端基、アクリレート末端基、アリル末端基、スチレン系末端基、またはビニルベンゼンエーテル末端基を含むステップを含む方法。

【０１４５】

態様１０：　態様１から８のいずれかのグラフトコポリマーを含む硬化可能な熱硬化型組成物。

【０１４６】

態様１１：　態様１０の硬化可能な熱硬化型組成物であって、架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組合せをさらに含む硬化可能な熱硬化型組成物。

【０１４７】

態様１２：　態様１０または１１の硬化可能な熱硬化型組成物であって、難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組合せのうちの１つ以上をさらに含む硬化可能な熱硬化型組成物。

【０１４８】
態様１３：　態様１０から１２のいずれかの硬化可能な熱硬化型組成物の硬化した生成物を含む硬化した熱硬化型組成物。
【０１４９】
態様１４：　態様１３の硬化した熱硬化型組成物を含む物品であって、複合材、発泡体、繊維、層、コーティング、カプセル材、接着剤、封止剤、鋳造構成部品、プリプレグ、ケーシング、キャスト物品、積層板、もしくはそれらの組合せである；または、メタルクラッド積層板、電子複合材、構造用複合材、もしくはそれらの組合せである物品。
【０１５０】
態様１５：　態様１０から１２のいずれかの硬化可能な熱硬化型組成物と、溶媒とを含むワニス組成物から製造される物品であって、好ましくは、繊維、層、コーティング、キャスト物品、プリプレグ、複合材、もしくは積層板である；または、メタルクラッド積層板である物品。
【０１５１】
組成物、方法および物品は、代替的に、本明細書で開示される任意の適切な材料、ステップまたは成分を含む、それらからなるまたは本質的になることができる。組成物、方法および物品は、付加的にまたは代替的に、そうでなければ組成物、方法および物品の機能または目的の実現を必要としない、任意の材料（または種）、ステップまたは成分を欠いているまたはそれらが実質的にないように、配合されうる。
【０１５２】
本明細書で開示されるすべての範囲は、エンドポイントも含めたものであり、エンドポイントは、互いに独立して組合せ可能である。「組合せ」は、混和物、混合物、合金、反応生成物等も含めたものである。用語「第１の」、「第２の」等は、任意の順序、分量または重要性を表示するものではなく、むしろ、１つの要素を別のものから区別するために使用される。用語「ａ」および「ａｎ」および「ｔｈｅ」は、分量の限定を表示せず、本明細書において別段の指示がない限りまたは文脈上明らかに矛盾しない限り、単数および複数の両方を網羅すると解釈されるべきである。「または」は、別段の明確な記載がない限り、「および／または」を意味する。明細書全体を通して「態様」への言及は、その態様に関連して記述される特定の要素が、本明細書において記述される少なくとも１つの態様に含まれ、他の態様において存在してもしなくてもよいことを意味する。用語「それらの組合せ」は、本明細書で使用される場合、収載されている要素のうちの１つ以上を含み、オープンであり、名前が挙げられていない１つ以上の類似要素の存在を許している。加えて、記述されている要素を種々の態様において任意の好適な方式で組み合わせてよいことを理解されたい。
【０１５３】
本明細書においてそれに反する定めがない限り、すべての試験基準は本願の出願日時点で有効な最新の基準であるか、または、優先権が主張されている場合、その試験基準が出現する最先の優先出願の出願日である。
【０１５４】
別段の定義がない限り、本明細書で使用される技術的および科学的用語は、本願が属する技術分野の当業者によって一般的に理解されているのと同じ意味を有する。すべての引用特許、特許出願および他の参考文献は、その全体を本願に引用して援用する。しかしながら、本願中の用語が援用される参考文献中の用語と矛盾するまたは相反する場合、本願からの用語が、援用される参考文献からの矛盾する用語より優先する。
【０１５５】
化合物は、標準命名法を使用して記述される。例えば、いかなる指示されている基によっても置換されていない任意の位置は、その原子価が、指示されている通りの結合または水素原子によって満たされていると理解される。２つの文字または記号の間にあるのではないダッシュ（「－」）は、置換基の結合点を指示するために使用される。例えば、－ＣＨＯは、カルボニル基の炭素を介して結合されている。

【０１５６】

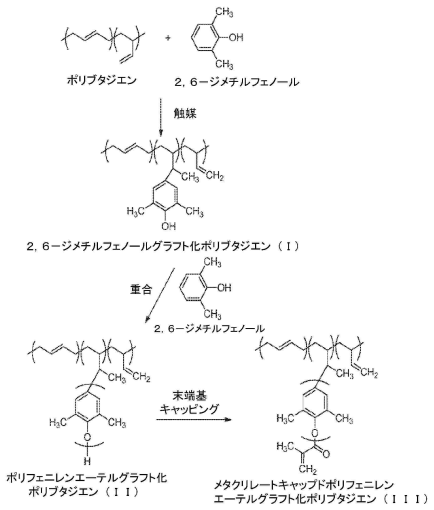
本明細書で使用される場合、用語「ヒドロカルビル」は、それ自体または別の用語の接頭辞、接尾辞もしくは断片として使用されるかにかかわらず、炭素および水素のみを含有する残基を指す。残基は、脂肪族または芳香族、直鎖、環式、二環式、分枝鎖状、飽和または不飽和でありうる。これは、脂肪族、芳香族、直鎖、環式、二環式、分枝鎖状、飽和および不飽和炭化水素部分の組合せを含有することもできる。しかしながら、ヒドロカルビル残基が置換されているとして記述されている場合、これは、場合により、置換残基の炭素および水素員の他に、ヘテロ原子を含有しうる。故に、置換されているとして具体的に記述されている場合、ヒドロカルビル残基は、１つ以上のカルボニル基、アミノ基、ヒドロキシル基等を含有することもでき、ヒドロカルビル残基の骨格内にヘテロ原子を含有することができる。用語「アルキル」は、分枝鎖または直鎖の、飽和脂肪族炭化水素基、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、ならびに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－炭素二重結合を有する直鎖または分枝鎖の、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、酸素を介して連結しているアルキル基（すなわち、アルキル－Ｏ－）、例えば、メトキシ、エトキシおよびｓｅｃ－ブチルオキシ基を意味する。「アルキレン」は、直鎖または分枝鎖の、飽和、二価脂肪族炭化水素基（例えば、メチレン（－ＣＨ$_2$－）またはプロピレン（－（ＣＨ$_2$）$_3$－））を意味する。「シクロアルキレン」は、二価環状アルキレン基、－Ｃ$_n$Ｈ$_{2n-x}$を意味し、ｘは、環化によって置きかえられた水素の数である。「シクロアルケニル」は、１つ以上の環および環中に１つ以上の炭素－炭素二重結合を有し、すべての環員が炭素である一価基（例えば、シクロペンチルおよびシクロヘキシル）を意味する。「アリール」は、指定数の炭素原子を含有する芳香族炭化水素基、例を挙げると、フェニル、トロポン、インダニルまたはナフチルを意味する。「アリーレン」は、二価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ている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ているアルキレン基（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うちの１つ以上を含む基または化合物を意味する。異なるハロ原子の組合せ（例えば、ブロモおよびフルオロ）、またはクロロ原子のみが存在しうる。接頭辞「ヘテロ」は、化合物または基が、ヘテロ原子（例えば、１、２または３個のヘテロ原子）である少なくとも１つの環員を含むことを意味し、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。「置換されている」は、化合物または基が、水素の代わりに、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$_{3～12}$ヘテロアリールでありうる少なくとも１つの（例えば、１、２、３または４つの）置換基で置換されていることを意味し、ただし、置換されている原子の通常の原子価を超えない。基において指示されている炭素原子の数は、いかなる置換基も除外している。例えば、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＮは、ニトリルで置換されているＣ$_2$アルキル基である。

【０１５７】

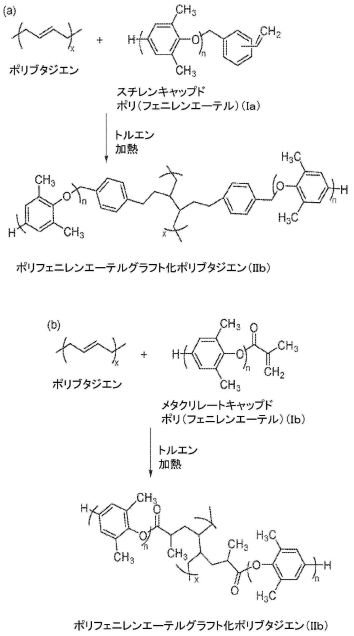
特定の実施形態について記述してきたが、現時点では予見できないまたは予見できない可能性がある代替、変形、変動、改善および実質的な等価物が、出願人らまたは他の当業者に明らかとなりうる。したがって、添付の請求項は、出願された通りおよび修正されうる通り、すべてのそのような代替、変形、変動、改善および実質的な等価物を内包するように意図されている。

【図面】

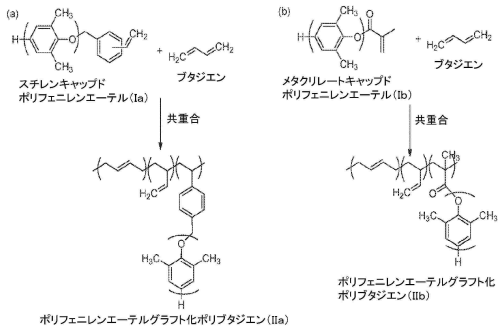
【図１】


ポリブタジエン
2，6－ジメチルフェノール
触媒
2，6－ジメチルフェノールグラフト化ポリブタジエン（Ｉ）
重合
2，6－ジメチルフェノール
末端基
キャッピング
ポリフェニレンエーテルグラフト化
ポリブタジエン（ＩＩ）
メタクリレートキャップドポリフェニレン
エーテルグラフト化ポリブタジエン（ＩＩＩ）

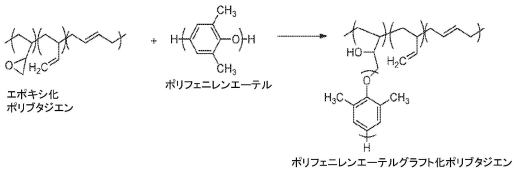
【図２】


(a)
ポリブタジエン
スチレンキャップド
ポリ（フェニレンエーテル）（Ia）
トルエン
加熱
ポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエン（IIb）
(b)
ポリブタジエン
メタクリレートキャップド
ポリ（フェニレンエーテル）（Ib）
トルエン
加熱
ポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエン（IIb）

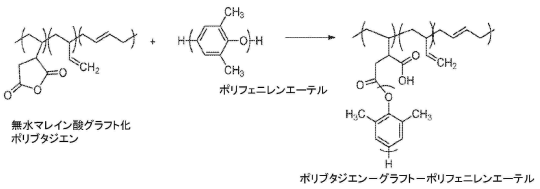
【図３】


(a)
スチレンキャップド
ポリフェニレンエーテル（Ia）
ブタジエン
共重合
ポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエン（IIa）
(b)
メタクリレートキャップド
ポリフェニレンエーテル（Ib）
ブタジエン
共重合
ポリフェニレンエーテルグラフト化
ポリブタジエン（IIb）

【図４】


エポキシ化
ポリブタジエン
ポリフェニレンエーテル
ポリフェニレンエーテルグラフト化ポリブタジエン

【図５】


無水マレイン酸グラフト化
ポリブタジエン
ポリフェニレンエーテル
ポリブタジエン－グラフト－ポリフェニレンエーテル

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2022/059793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F290/06 C08F299/00 C08G81/02
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)
C09J C08F C08G

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	US 2020/165446 A1 (LIAO TE-CHAO [TW] ET AL) 28 May 2020 (2020-05-28) claims 1-11; examples 2,8; table 1	1-15
X	US 8 568 891 B2 (MIZUNO YASUYUKI [JP]; FUJIMOTO DAISUKE [JP] ET AL.) 29 October 2013 (2013-10-29) claims 1-17	1-15
A	US 2001/053820 A1 (YEAGER GARY WILLIAM [US] ET AL) 20 December 2001 (2001-12-20) claims 1-49	1-15

☐ 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 January 2023	03/02/2023

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	Madalinski, Maciej

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2022/059793

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2020165446 A1	28-05-2020	NONE	
US 8568891 B2	29-10-2013	CN 101370866 A	18-02-2009
		CN 102336935 A	01-02-2012
		CN 102993491 A	27-03-2013
		EP 1985654 A1	29-10-2008
		EP 2407503 A1	18-01-2012
		EP 2546287 A1	16-01-2013
		HK 1163725 A1	14-09-2012
		KR 20080092938 A	16-10-2008
		TW I441866 B	21-06-2014
		US 2010233495 A1	16-09-2010
		US 2012214009 A1	23-08-2012
		US 2013000843 A1	03-01-2013
		WO 2007094359 A1	23-08-2007
US 2001053820 A1	20-12-2001	NONE	

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

フロントページの続き

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,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(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 エバンズビル マウント バーノン アイエヌ
(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 スコティア セルカーク エヌワイ

Ｆターム（参考）　4J002 AA021 BN181 CA001 CH071
4J005 AA26 BA00 BD00 BD05
4J026 AB24 AC22 BA46 BA47 CA02 DB02 DB18 GA01
4J031 AA29 AA53 AB01 AC01 AC03 AC04 AD01 AF10 AF12 AF13
AF15 AF24