(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-545847
(P2024-545847A)
(43)公表日　令和6年12月13日(2024.12.13)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C08G 65/38 (2006.01)		C08G	65/38	4J002
C08L 53/02 (2006.01)		C08L	53/02	4J005

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全41頁）

(21)出願番号　特願2024-523696(P2024-523696)
(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5月8日(2024.5.8)
(86)国際出願番号　PCT/IB2022/059792
(87)国際公開番号　WO2023/067442
(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　21204234.5
(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】　直鎖ブロックコポリマーおよび直鎖ブロックコポリマーを含む硬化可能な熱硬化性組成物

(57)【要約】
直鎖ブロックコポリマーは、置換または非置換一価フェノールから誘導され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含む少なくとも１つのブロックＡと、炭化水素樹脂を含む少なくとも１つのブロックＢとを含む。直鎖ブロックコポリマーは、硬化可能な組成物、熱硬化組成物、およびそれらから形成された物品において特に有用となり得る。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ウベローデ粘度計により、クロロホルム中２５℃で決定された０．１５デシリットル／グラム以下の固有粘度を有し、置換または非置換一価フェノールから誘導され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含む、少なくとも１つのブロックＡと、
炭化水素樹脂を含む少なくとも１つのブロックＢと、
を含む、直鎖ブロックコポリマー。
【請求項２】
前記コポリマーは直鎖Ａ－Ｂジブロックコポリマーである、請求項１に記載の直鎖ブロックコポリマー。
【請求項３】
前記コポリマーは、
少なくとも２つのＡブロックであって、好ましくは前記コポリマーは直鎖Ａ－Ｂ－Ａトリブロックコポリマーである、Ａブロック、または、
少なくとも２つのＢブロックであって、好ましくは前記コポリマーは直鎖Ｂ－Ａ－Ｂトリブロックコポリマーである、Ｂブロック、
を含む、直鎖マルチブロックコポリマーである、請求項１に記載の直鎖ブロックコポリマー。
【請求項４】
前記フェニレンエーテルオリゴマーは、核磁気共鳴分光法により決定すると、１０，０００未満、より好ましくは６００から４，５００グラム／モルの数平均分子量を有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の直鎖ブロックコポリマー。
【請求項５】
前記置換または非置換一価フェノールは、２，６－（ジ－Ｃ$_{1-18}$アルキル）フェノール、または２，６－ジフェニルフェノール、２－フェニル－６－（Ｃ$_{1-18}$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－－（Ｃ$_{1-18}$アルキル）－６－（シクロアルキル）フェノール、またはそれらの組み合わせを含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の直鎖ブロックコポリマー。
【請求項６】
前記炭化水素樹脂は不飽和を含み、好ましくは、前記炭化水素樹脂は、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$_{4-12}$炭化水素のコポリマーまたはそれらの組み合わせ、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－コ－ブタジエン）、ポリ（スチレン－コ－イソプレン）、またはそれらの組み合わせ、さらにいっそう好ましくはポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、ポリイソプレン、またはそれらの組み合わせを含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の直鎖ブロックコポリマー。
【請求項７】
２，６－ジメチルフェノールから誘導され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含む少なくとも１つのブロックＡと、
不飽和を含む直鎖炭化水素樹脂を含む少なくとも１つのブロックＢと、
を含む、請求項１に記載の直鎖ブロックコポリマー。
【請求項８】
２，６－ジメチルフェノールから誘導され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含む少なくとも２つのブロックＡと、
不飽和を含む直鎖炭化水素樹脂を含むブロックＢと、
を含み、
前記直鎖ブロックコポリマーはＡ－Ｂ－Ａトリブロックコポリマーである、請求項１に記載の直鎖ブロックコポリマー。
【請求項９】

２，６－ジメチルフェノールから誘導され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含むブロックＡと、
不飽和を含む直鎖炭化水素樹脂を含む少なくとも２つのブロックＢと、
を含み、前記直鎖ブロックコポリマーはＢ－Ａ－Ｂトリブロックコポリマーである、請求項１に記載の直鎖ブロックコポリマー。
【請求項１０】
前記直鎖ブロックコポリマーの少なくとも１つの末端基は、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、請求項１に記載の直鎖ブロックコポリマー。
【請求項１１】
請求項１～１０のいずれか一項に記載の直鎖ブロックコポリマーを製造する方法であって、
フェノール末端炭化水素樹脂由来の置換もしくは非置換一価フェノールを酸化重合させ、前記直鎖ブロックコポリマーを提供する工程、または、
フェニレンエーテル高分子開始剤由来のエチレン性不飽和モノマーを重合させ、前記直鎖ブロックコポリマーを提供する工程、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によりカップリングさせる工程であって、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は相補的な反応基を含む、工程、
を含む、方法。
【請求項１２】
請求項１～１０のいずれか一項に記載の直鎖ブロックコポリマーを含む硬化可能な熱硬化性組成物であって、任意で、
架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組み合わせ、または、
難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組み合わせの１つ以上、
をさらに含む、硬化可能な熱硬化性組成物。
【請求項１３】
請求項１２に記載の硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含む、硬化された熱硬化組成物。
【請求項１４】
請求項１３に記載の硬化された熱硬化組成物を含む物品であって、
前記物品は複合物、フォーム、繊維、層、コーティング、封止材、接着剤、シーラント、成型部品、プリプレグ、ケーシング、注型品、積層板、またはそれらの組み合わせであり、または、
前記物品はメタルクラッド積層板、電子複合物、構造複合物、またはそれらの組み合わせである、物品。
【請求項１５】
請求項１２記載の硬化可能な熱硬化性組成物と溶媒とを含むワニス組成物から製造された物品であって、好ましくは、前記物品は繊維、層、コーティング、注型品、プリプレグ、複合物、または積層板であり、または、前記物品はメタルクラッド積層板である、物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この開示は直鎖ブロックコポリマー、これを形成する方法、これを含む硬化可能な熱硬化性組成物、およびこれから誘導された物品に関する。
【０００２】
（関連出願への相互参照）

本出願は、２０２１年１０月２２日に出願された欧州特許出願第２１２０４２３４．５号（その内容は参照により本明細書にその全体として組み込まれる）の優先権および恩典を主張する。

【背景技術】

【０００３】

熱硬化性樹脂は硬化して、超硬質プラスチックを形成する材料である。これらの材料は、多種多様の消費者製品および工業製品において使用できる。例えば、熱硬化性物質は保護コーティング、接着剤、電子積層板（例えば、コンピュータ回路基板の作製において使用されるもの）、フローリング、および舗装用途、ガラス繊維強化パイプ、および自動車部品（板バネ、ポンプ、および電気部品を含む）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材料の誘電性能、耐熱性、難燃性および吸湿を改善することができ、それらは、様々な用途、特にエレクトロニクス用途に特によく適したものとされる。炭化水素樹脂はまた、優れた誘電性能で知られているが、接着、難燃性および熱性能の限界に苦しんでいる。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されてきたが、しかしながら、材料の適合性には技術的限界が残る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

そのため、硬化可能な熱硬化性組成物において使用するために、改善された適合性を有するポリ（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は有利となるであろう。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

直鎖ブロックコポリマーは、置換または非置換一価フェノールから誘導され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含む少なくとも１つのブロックＡと、炭化水素樹脂を含む少なくとも１つのブロックＢとを含む。

【０００７】

直鎖ブロックコポリマーを製造する方法は、フェノール末端炭化水素樹脂由来の置換もしくは非置換一価フェノールを酸化重合させ、直鎖ブロックコポリマーを提供する工程、または、フェニレンエーテル高分子開始剤由来のエチレン性不飽和モノマーを重合させ、直鎖ブロックコポリマーを提供する工程、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によりカップリングさせる工程であって、炭化水素樹脂およびフェニレンエーテルオリゴマーは相補的な反応基を含む、工程を含む。

【０００８】

硬化可能な熱硬化性組成物は、ウベローデ粘度計により、クロロホルム中２５℃で決定された０．１５デシリットル／グラム以下の固有粘度を有する直鎖ブロックコポリマーを含み、任意でさらに、架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組み合わせの１つ以上、難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組み合わせの１つ以上、または両方を含む。

【０００９】

硬化された熱硬化組成物は、硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含む。

【００１０】

物品は、硬化された熱硬化組成物を含む。

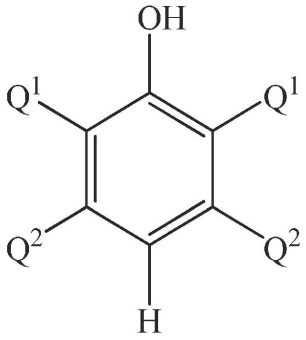
【００１１】

物品は、硬化可能な熱硬化性組成物と溶媒とを含むワニス組成物から製造することができる。

【００１２】

上記および他の特徴は下記図および詳細な説明により例示される。

【００１３】
下記図は例示的な実施形態である。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】フェニレンエーテル－ポリブタジエン－フェニレンエーテル（ＡＢＡ）トリブロックコポリマーの調製方法の化学スキームを示す。
【図２】メタクリレートキャップフェニレンエーテル－ポリブタジエン－フェニレンエーテル（ＡＢＡ）トリブロックコポリマーの調製方法の化学スキームを示す。
【図３】ポリイソプレン－フェニレンエーテル－ポリイソプレン（ＢＡＢ）トリブロックコポリマーの調製方法の化学スキームを示す。
【図４】メタクリレートキャップフェニレンエーテル－ブチルゴム（ＡＢ）ブロックコポリマーの調製方法の化学スキームを示す。
【図５】フェニレンエーテル－ブチルゴム（ＡＢ）ブロックコポリマーの調製方法の化学スキームを示す。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
本発明者らは、直鎖ブロックコポリマーは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することができることを発見した。直鎖ブロックコポリマーは便宜的に、フェニレンエーテルオリゴマーと炭化水素樹脂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み合わせを提供することができる。直鎖ブロックコポリマーは特に、硬化可能な熱硬化性組成物において有用となり得る。
【００１６】
したがって、本開示の一態様は直鎖ブロックコポリマーである。本明細書では、「直鎖ブロックコポリマー」という用語は、ブロックが端と端をつないで、直鎖配列で連結されるコポリマーを示す。例えば、本開示の直鎖ブロックコポリマーは、ＡＢ直鎖ジブロックコポリマー、ＡＢＡ直鎖トリブロックコポリマー、ＢＡＢ直鎖トリブロックコポリマー、などを含むことができる。一態様では、追加のＡおよびＢブロックが存在することができ、例えば、ＡＢＡＢＡ直鎖ペンタブロックコポリマーが提供される。一態様では、ＡおよびＢブロックは規則的に交互配列で連結される。ブロックコポリマーの末端位置はＡブロック、Ｂブロック、またはＡとＢブロックで占有され得る。他のブロック配列および組成（例えば、ＡＢＣトリブロックコポリマーを提供するための、例えば、フェニレンエーテルおよび炭化水素樹脂とは異なる第３のモノマーから誘導されるブロックＣ）もまた、本開示により企図される。
【００１７】
本開示の直鎖ブロックコポリマーは、フェニレンエーテルオリゴマーを含む少なくとも１つのブロックＡ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から誘導され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、下記構造を有することができ、
【化１】

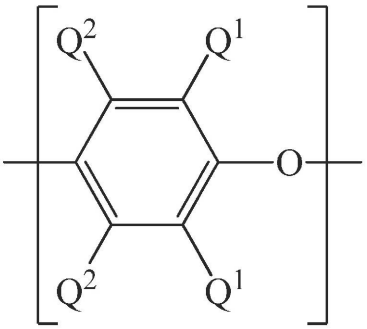


式中、Q^1の各事象は独立してハロゲン、非置換もしくは置換C_{1-12}一級もしくは二級ヒドロカルビル、C_{1-12}ヒドロカルビルチオ、C_{1-12}ヒドロカルビルオキシ、またはC_{2-12}ハロヒドロカルビルオキシ（少なくとも２つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離する）であり、および、Q^2の各事象は独立して水素、ハロゲン、非置換もしくは置換C_{1-12}一級もしくは二級ヒドロカルビル、C_{1-12}ヒドロカルビルチオ、C_{1-12}ヒドロカルビルオキシ、またはC_{2-12}ハロヒドロカルビルオキシ（少なくとも２つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離する）である。一態様では、置換または非置換一価フェノールは、２，６－（ジ－C_{1-6}アルキル）フェノールを含む。一態様では、Q^1の各事象はメチルであり、Q^2の各事象は水素であり、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」とも呼ばれる）である。

【００１８】

そのため、フェニレンエーテルオリゴマーブロックＡは、下記式の繰り返し単位を含み、

【化２】



式中、Q^1およびQ^2は以上で記載される通りとすることができる。一態様では、フェニレンエーテルオリゴマーは、２，６－（ジ－C_{1-18}アルキル）フェノール、または２，６－ジフェニルフェノール、２－フェニル－６－（C_{1-18}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－－（C_{1-18}アルキル）－６－（シクロアルキル）フェノール、またはそれらの組み合わせを含む一価フェノールから誘導される繰り返し単位を含むことができる。一態様では、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から誘導される繰り返し単位を含む。

【００１９】

フェニレンエーテルオリゴマーは１０，０００グラム／モル未満、または５，０００グラム／モル未満、または６００から４，５００グラム／モルの数平均分子量を有することができる。分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によりポリスチレン標準に対して決定することができる。当業者は、フェニレンエーテルオリゴマーの分子量キャラクタリゼーションは、直鎖ブロックコポリマーが、炭化水素樹脂由来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り調製される場合、ＧＰＣを使用して実行できないことを認識している。そのような場合、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る重合度から計算することができる。

【００２０】

フェニレンエーテルオリゴマーは０．１５デシリットル／グラム以下、好ましくは０．０２から０．１５デシリットル／グラム、より好ましくは０．１２から０．１３デシリットル／グラムの固有粘度を有する。固有粘度は、ウベローデ粘度計により、クロロホルム中２５℃で決定することができる。固有粘度は、炭化水素樹脂とカップリングする前のフェニレンエーテルオリゴマーの固有粘度を示す。分子量決定と同様に、当業者は、フェニレンエーテルオリゴマーの固有粘度キャラクタリゼーションは、直鎖ブロックコポリマー

が、炭化水素樹脂由来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り調製される場合、実行できないことを認識している。

【００２１】

フェニレンエーテルオリゴマーＡブロックに加えて、直鎖ブロックコポリマーは炭化水素樹脂を含む少なくとも１つのブロックＢを含む。炭化水素樹脂は炭素原子および水素原子を含み、炭素および水素以外の原子を排除する。炭化水素樹脂は飽和または不飽和とすることができる。一態様では、炭化水素樹脂は、例えば、炭素－炭素二重結合の形態の不飽和を含む。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、炭化水素樹脂に沿ったペンダント基として、またはそれらの組み合わせで存在することができる。一態様では、炭化水素樹脂は芳香族基または飽和または不飽和環状炭化水素を含まない。

【００２２】

一態様では、炭化水素樹脂は不飽和C_{4-12}炭化水素、好ましくはC_{4-6}炭化水素から誘導される繰り返し単位を含む。一態様では、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み合わせから誘導される。そのような炭化水素の代表例としては、下記が挙げられるが、それらに限定されない：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）。一態様では、炭化水素樹脂は置換もしくは非置換ジエン、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、またはそれらの組み合わせを含む。一態様では、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、またはそれらの組み合わせを含むことができる。

【００２３】

一態様では、炭化水素樹脂は不飽和C_{4-12}炭化水素およびC_{4-12}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から誘導される繰り返し単位を含むコポリマーとすることができる。例示的なアルケニル芳香族モノマーはスチレンである。よって、一態様では、炭化水素樹脂はアルケニル芳香族炭化水素および不飽和C_{4-12}炭化水素のコポリマーとすることができる。例えば、炭化水素樹脂はポリ（スチレン－コ－ブタジエン）、ポリ（スチレン－コ－イソプレン）、などを含むことができる。一態様では、炭化水素樹脂はスチレンおよびブタジエン（例えば、１，２－ブタジエン、１，４－ブタジエン、またはそれらの組み合わせ）のブロックコポリマーを含むことができる。

【００２４】

一態様では、直鎖ブロックコポリマーは、２，６－ジメチルフェノールから誘導され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含む少なくとも１つのブロックＡと、不飽和を含む直鎖炭化水素樹脂、好ましくはポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、またはそれらの組み合わせを含む少なくとも１つのブロックＢとを含む。

【００２５】

一態様では、直鎖ブロックコポリマーはマルチブロックコポリマーとすることができる。例えば、直鎖ブロックコポリマーは、例えば２，６－ジメチルフェノールから誘導され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含む少なくとも２つのブロックＡと、不飽和を含む直鎖炭化水素樹脂、好ましくはポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、またはそれらの組み合わせを含むブロックＢとを含むことができ、直鎖ブロックコポリマーはＡ－Ｂ－Ａトリブロックコポリマーである。一態様では、直鎖ブロックコポリマーは少なくとも２つのＢブロックを含むことができ、好ましくは、コポリマーは直鎖Ｂ－Ａ－Ｂトリブロックコポリマーであり、ＡおよびＢブロックは以上で記載される通りとすることができる。

【００２６】

一態様では、直鎖ブロックコポリマーの少なくとも１つの末端位置は、フェニレンエーテルオリゴマーを含むＡブロックにより占有させることができ、直鎖ブロックコポリマーの少なくとも１つの末端基は、直鎖ブロックコポリマーのＡブロックに共有結合により結合された、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ことができる。一態様では、直鎖ブロックコポリマーの少なくとも１つの末端基はＡブロックに共有結合により付着されたメタクリレート基を含むことができる。

【００２７】

一態様では、直鎖ブロックコポリマーの少なくとも１つの末端位置は、炭化水素樹脂を含むＢブロックにより占有させることができ、直鎖ブロックコポリマーの少なくとも１つの末端基は、直鎖ブロックコポリマーのＢブロックに共有結合により結合された、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ことができる。

【００２８】

一態様では、直鎖ブロックコポリマーは、例えば図１に示される様に、フェノール末端炭化水素樹脂由来の置換または非置換一価フェノールを酸化重合させ、直鎖ブロックコポリマーを提供する工程を含む方法により製造することができる。

【００２９】

酸化重合は有機溶媒の存在下で実施することができる。好適な有機溶媒としては、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、などが挙げられ、ただし、それらが、酸化反応を妨害しない、または、それに関与しないことを条件とする。高分子量ポリ（フェニレンエーテル）は、反応混合物の粘度を著しく増加させ得る。そのため、それらを沈殿させ、一方、低分子量ポリマーを、それらが高分子量ポリマーを形成するまで溶液中に残すことができる溶媒系を使用することが時として望ましい。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、またはそれらの組み合わせを含むことができる。好ましい溶媒としては、芳香族炭化水素が挙げられる。一態様では、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、またはそれらの組み合わせ、好ましくはトルエンを含む。

【００３０】

一価フェノールは酸化重合反応混合物中、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することができる。フェノール末端炭化水素樹脂が酸化重合反応混合物中、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、１５から９０重量パーセントの量で存在することができる。一価フェノール対フェノール末端炭化水素樹脂のモル比は、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することができる。例えば、一価フェノール対フェノール末端炭化水素樹脂のモル比は、１：１から５０：１とすることができる。

【００３１】

酸化重合はさらに、銅－アミン触媒の存在下で実施される。銅アミン触媒のための銅源は第二銅または第一銅イオンの塩を含むことができ、ハロゲン化物、酸化物および炭酸塩が挙げられる。あるいは、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することができる。好ましい銅塩としては、ハロゲン化第一銅、ハロゲン化第二銅、およびそれらの組み合わせが挙げられる。臭化第一銅、臭化第二銅、およびそれらの組み合わせがとりわけ好ましい。

【００３２】

好ましい銅－アミン触媒は二級アルキレンジアミンリガンドを含む。好適な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号において記載され、下記式により表され、

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

式中、R^{a}は置換または非置換二価残基であり、２または３つの脂肪族炭素原子が２つのジアミン窒素原子の間で最も近い結合を形成し、ならびに、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_{4-8}三級アルキル基である。R^{a}の例としては、下記が挙げられる：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つの自由原子価を分離する２から３個の炭素原子を有する様々なペンチレン異性体、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、など。好ましくは、R^{a}はエチレンである。R^{b}およびR^{c}の例としては、下記が挙げられる：イソプロピル、ｔ－ブチル、２－メチル－ブト－２－イル、２－メチル－ペント－２－イル、３－メチル－ペント－３－イル、２，３－ジメチル－ブト－２－イル、２，３－ジメチルペント－２－イル、２，４－ジメチル－ペント－２－イル、１－メチルシクロペンチル、１－メチルシクロヘキシルなど。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。銅対二級アルキレンジアミンの好適なモル比は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である。

【００３３】

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、二級モノアミンをさらに含むことができる。好適な二級モノアミンリガンドは本願の譲受人に譲渡された米国特許第４，０９２，２９４号（Ｂｅｎｎｅｔｔら）において記載され、下記式により表され、

$$R^{d}-NH-R^{e}$$

式中、R^{d}およびR^{e}はそれぞれ独立して、置換または非置換C_{1-12}アルキル基、好ましくは置換または非置換C_{3-6}アルキル基である。二級モノアミンの例としては、下記が挙げられる：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、など。非常に好ましい二級モノアミンはジ－ｎ－ブチルアミン（ＤＢＡ）である。銅対二級モノアミンの好適なモル比は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である。

【００３４】

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、三級モノアミンをさらに含むことができる。好適な三級モノアミンリガンドは上記Ｈａｙの米国特許第４，０２８，３４１号およびＢｅｎｎｅｔｔの米国特許第４，０９２，２９４号の特許において記載され、複素環式アミン、および、小さな断面積を有する、少なくとも２つの基に結合されたアミン窒素を有することにより特徴付けられる、ある一定のトリアルキルアミンが挙げられる。トリアルキルアミンの場合、アルキル基の少なくとも２つがメチルであることが好ましく、第３は、一級C_{1-8}アルキル基または二級C_{3-8}アルキル基である。第３の置換基は４以下の炭素原子を有することが、とりわけ好ましい。非常に好ましい三級アミンはジメチルブチルアミン（ＤＭＢＡ）である。銅対三級アミンの好適なモル比は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。

【００３５】

銅－アミン触媒対ポリ（フェニレンエーテル）オリゴマー開始材料の好適なモル比（金属のモルとして測定される）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。

【００３６】

銅－アミン触媒の存在下で実施される反応は任意で、臭化物イオンの存在下で実施することができる。臭化物イオンは臭化第一銅または臭化第二銅塩として供給することができることはすでに、言及されている。臭化物イオンはまた、４－ブロモフェノール、例えば２，６－ジメチル－４－ブロモフェノールの添加により供給することができる。追加の臭化物イオンは臭化水素酸、アルカリ金属臭化物、またはアルカリ土類金属臭化物の形態で供給することができる。臭化ナトリウムおよび臭化水素酸が非常に好ましい臭化物源である。臭化物イオン対銅イオンの好適な比は２対２０、好ましくは３対２０、より好ましくは４対７である。

【００３７】

一態様では、銅－アミン触媒の上記成分の各々は酸化重合反応物に同時に添加される。

【００３８】

酸化重合は任意でさらに、１つ以上の追加の成分、例えば、低級アルカノールまたはグリコール、少量の水、または相間移動剤の存在下で実施することができる。一般に、反応中に反応副産物の水を除去する必要はない。

【００３９】

一態様では、相間移動剤が存在する。好適な相間移動剤としては、例えば、四級アンモニウム化合物、四級ホスホニウム化合物、三級スルホニウム化合物、またはそれらの組み合わせが挙げられる。好ましくは、相間移動剤は式（R^3）$_4Q^+X$を有することができ、式中、各R^3は同じか、または、異なり、C_{1-10}アルキルであり、Ｑは窒素またはリン原子であり、および、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。例示的な相間移動触媒としては、（$CH_3(CH_2)_3)_4NX$、（$CH_3(CH_2)_3)_4PX$、（$CH_3(CH_2)_5)_4NX$、（$CH_3(CH_2)_6)_4NX$、（$CH_3(CH_2)_4)_4NX$、$CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$、および$CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$が挙げられ、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、各々、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％とすることができる。一態様では、相間移動剤が存在し、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－ジデシルジメチルアンモニウムクロリドを含む。

【００４０】

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℃の温度で実施することができる。選択した正確な反応条件によって、総重合反応時間－すなわち、酸化重合開始と酸化重合終了の間で経過した時間－は変動する可能性があるが、典型的には１００から２５０分、特定的には１４５から２１０分である。

【００４１】

方法は、酸化重合を終了させて、終了後反応混合物を形成させる工程をさらに含む。反応は反応槽への酸素の流れが停止されると終了される。反応槽ヘッドスペースにおける残留酸素は、酸素を含まないガス、例えば窒素によるフラッシングにより除去される。

【００４２】

重合反応が終了された後、重合触媒の銅イオンが反応混合物から分離される。これは、キレート剤を終了後反応混合物と合わせて、キレート混合物を形成させることにより達成される。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のアルカリ金属塩、エチレンジアミン四酢酸、またはそれらの組み合わせ、さらにいっそう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、またはそれらの組み合わせを含む。一態様では、キレート剤はニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩を含む。一態様では、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、特定的にはニトリロ三酢酸三ナトリウムである。キレート混合物のかくはん後、その混合物は、キレートされた銅イオンを含む水相および溶解されたポリ（フェニレンエーテル）を含む有機相を含む。キレート混合

物は、Ｃｏｏｐｅｒらの米国特許第４，１１０．３１１号により必要とされる二価フェノール、Ｃｏｏｐｅｒらの米国特許第４，１１６，９３９号により必要とされる芳香族アミン、およびＣｏｏｐｅｒらの米国特許第４，１１０．３１１号の弱還元剤（それらは、二酸化硫黄、亜硫酸、亜硫酸水素ナトリウム、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、およびそれらの混合物を含む）を排除することができる。キレート混合物は４０から５５℃、特定的には４５から５０℃の温度で、５から１００分、特定的には１０から６０分、より特定的には１５から３０分の間維持される。温度と時間のこの組み合わせは銅隔離に有効であり、一方、ポリ（フェニレンエーテル）の分子量分解も最小に抑えられる。キレート化工程は、キレート混合物の水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）。この分離工程は４０から５５℃、特定的には４５から５０℃の温度で実施される。キレート混合物を４０－５５℃で維持するための５から１００分の時間間隔が、終了後反応混合物が最初にキレート剤と合わせられる時間から、水相と有機相の分離が完了した時間まで測定される。

【００４３】

一態様では、直鎖ブロックコポリマーは、フェニレンエーテル高分子開始剤由来のエチレン性不飽和モノマーを重合させ、直鎖ブロックコポリマーを提供する工程を含む方法により製造することができる。フェニレンエーテル高分子開始剤は、不飽和炭化水素の重合を開始することができる官能基を含む少なくとも１つの鎖末端を含む。例えば、フェニレンエーテルオリゴマーは、ニトロキシド媒介重合（ＮＭＰ）を使用して不飽和炭化水素モノマーを重合することができる、２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル基を含む少なくとも１つの鎖末端を含むことができる。他の重合技術もまた、本開示により企図され、例えば、フリーラジカル重合、原子移動ラジカル重合（ＡＴＲＰ）、などである。フェニレンエーテル高分子開始剤のために好適な鎖末端官能基は、本開示により案内されて使用される重合技術によって、当業者により選択することができる。

【００４４】

一態様では、直鎖ブロックコポリマーは、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によりカップリングさせる工程を含む方法により製造することができ、炭化水素樹脂およびフェニレンエーテルオリゴマーは相補的な反応基を含む。例えば、炭化水素樹脂の少なくとも１つの鎖末端に少なくとも１つの反応基（例えば、トシル基）を含む炭化水素樹脂は、ヒドロキシル末端フェニレンエーテルオリゴマーのアルカリ金属（例えば、ナトリウム）塩と所望のブロックコポリマーを提供するのに好適な条件下で反応することができる。一態様では、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性不飽和を有する末端基を含むことができ、クロスメタセシス反応を使用して、炭化水素樹脂とフェニレンエーテルオリゴマーをカップリングさせて、ＡＢ型直鎖ブロックコポリマーを形成させることができる。

【００４５】

直鎖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り単離することができる。

【００４６】

直鎖ブロックコポリマーを製造する方法は、ブロックコポリマーの末端位置を占有する少なくとも１つのＡブロックを有するブロックコポリマー（例えば、ヒドロキシル末端フェニレンエーテルオリゴマー）を、ブロックコポリマーの鎖末端で所望の官能基、例えばメタクリレート基を提供するように選択された化合物と反応させる工程をさらに含むことができる。所望の官能基およびヒドロキシル末端フェニレンエーテルオリゴマーに対して反応性の基を含む好適な化合物は当業者により容易に決定できる。反応は溶媒中で実施することができる。一態様では、直鎖ブロックコポリマーは粉末として得ることができ、これは、その後、所望の官能基を含む化合物および溶媒と合わせられる。一態様では、直鎖

ブロックコポリマーは重合またはカップリング反応から溶媒を除去せずに溶液として得ることができ、直鎖ブロックコポリマーは反応を実施する前に単離されない。例示的な合成が下記実施例においてさらに記載される。

【００４７】

直鎖ブロックコポリマーの製造のための様々な方法が下記実施例においてさらに記載される。

【００４８】

直鎖ブロックコポリマーを含む硬化可能な熱硬化性組成物もまた提供される。例えば、直鎖ブロックコポリマーは硬化可能な熱硬化性組成物中、硬化可能な熱硬化性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。

【００４９】

硬化可能な熱硬化性組成物は、架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組み合わせの１つ以上をさらに含むことができる。一態様では、硬化可能な熱硬化性組成物は、難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組み合わせの１つ以上をさらに含むことができる。例えば、硬化可能な熱硬化性組成物は、架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組み合わせの１つ以上を含むことができ、および、難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組み合わせの１つ以上をさらに含むことができる。

【００５０】

熱硬化性樹脂、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。本明細書では、「架橋剤」という用語は熱硬化性樹脂、架橋剤、カップリング剤、またはそれらの組み合わせとして使用することができる化合物を含む。例えば、場合によっては、熱硬化性樹脂である化合物はまた、架橋剤、カップリング剤、または両方として使用することができるであろう。

【００５１】

熱硬化性樹脂は特に制限されず、熱硬化性樹脂は、単独で、または２つ以上の熱硬化性樹脂の組み合わせ（例えば、１つ以上の補助熱硬化性樹脂を含む）で使用することができる。例示的な熱硬化性樹脂としては、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、モノマー、オリゴマーまたはポリマー（硬化可能な不飽和（例えば、ビニル官能基）を有する）、など、またはそれらの組み合わせが挙げられる。

【００５２】

エポキシ樹脂は一般に、熱硬化性樹脂において使用するのに好適な任意のエポキシ樹脂とすることができる。「エポキシ樹脂」という用語はこの状況では、例えば、Ｃ．Ａ．Ｍａｙ，Ｅｐｏｘｙ Ｒｅｓｉｎｓ，第２版補遺，（Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ & Ｂａｓｌｅ：Ｍａｒｃｅｌ Ｄｅｋｋｅｒ Ｉｎｃ．），１９８８において記載されるオキシラン環含有化合物の硬化可能な組成物を示す。エポキシ樹脂としては、下記が挙げられる：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールＡから得られたものおよびビスフェノールＡの２－位、３－位および５－位の少なくとも１つの位置をハロゲン原子、６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り得られた樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、例えばビスフェノールＦから得られたものおよびビスフェノールＦの２－位、３－位および５－位の少なくとも１つの位置をハロゲン原子、６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り得られた樹脂、二価または三価またはそれ以上の価のフェノールから誘導されるグリシジルエーテル化合物、例えばヒドロキノン、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、フェ

ノールおよびｏ－クレゾールなどのフェノールとホルムアルデヒドの間の反応生成物であるノボラック樹脂から誘導されるノボラック型エポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールＡノボラック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、環状脂肪族エポキシ化合物、例えば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ーテル、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）－ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）－ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２－ビス（４－アミノ－フェノキシフェニル）プロパン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、２，４－トルエンジアミン、２，６－トルエンジアミン、ｐ－キシリレン－ジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、１，４－シクロヘキサン－ビス（メチルアミン）、５－アミノ－１－（４’－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチルインダン、６－アミノ－１－（４’－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチル－インダンなどから誘導され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、例えば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から誘導されるもの。「エポキシ樹脂」はまた、２つ以上のエポキシ基を含む化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の反応生成物を含むことができ、これは任意でハロゲン－置換させることができ、単独で、または、２つ以上の組み合わせで使用することができる。

【００５３】

シアン酸エステルは制限されず、重合して複数のシアン酸エステル（－ＯＣＮ）官能基を含むポリマーを形成する、シアン酸エステルモノマーからなる任意の樹脂が使用できる。シアン酸エステルモノマー、プレポリマー（すなわち、部分的に重合された、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ブレンド）、ホモポリマー、およびシアン酸エステル前駆体から製造されるコポリマー、およびこれらの化合物の組み合わせである。例えば、シアン酸エステルは、Ｉａｎ Ｈａｍｅｒｔｏｎによる「シアン酸エステル樹脂の化学および技術（Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ｏｆ Ｃｙａｎａｔｅ Ｅｓｔｅｒ Ｒｅｓｉｎｓ”）」、Ｂｌａｃｋｉｅ Ａｃａｄｅｍｉｃ ａｎｄ Ｐｒｏｆｅｓｓｉｏｎａｌ、米国特許第３，５５３，２４４号、およびＪＰ－Ａ－７－５３４９７号で開示される方法に従い調製することができる。例示的なシアン酸エステル樹脂としては、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る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るプレポリマーが挙げられる。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とすることができ、または、他のモノマーを組み込むコポリマーとすることができる。そのようなコポリマーの例としては、Ｍｉｔｓｕｂｉｓｈｉ Ｇａｓ Ｃｈｅｍｉｃａｌから入手可能なＢＴ樹脂、例えば、ＢＴ２１６０およびＢＴ２１７０が挙げられ、それらは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製造されたプレポリマーである。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ブレンドが、ＵＳ７３９３９０４号、ＵＳ７３８８０５７号、ＵＳ７２７６５６３号、およびＵＳ７１９２６５１号で開示される。

【００５４】
ビスマレイミド樹脂は、モノマービスマレイミドの求核剤、例えばジアミン、アミノフェノール、またはアミノベンズヒドラジドとの反応により、または、ビスマレイミドのジアリルビスフェノールＡとの反応により生成させることができる。例示的なビスマレイミド樹脂としては、下記が挙げられる：１，２－ビスマレイミドエタン、１，６－ビスマレイミドヘキサン、１，３－ビスマレイミドベンゼン、１，４－ビスマレイミド－ベンゼン、２，４－ビスマレイミドトルエン、４，４’－ビスマレイミドジフェニルメタン、４，４’－ビスマレイミド－ジフェニルエーテル、３，３’－ビスマレイミドジフェニルスルホン、４，４’－ビスマレイミド－ジフェニルスルホン、４，４’－ビスマレイミドジシクロヘキシルメタン、３，５－ビス（４－マレイミドフェニル）ピリジン、２，６－ビスマレイミド－ピリジン、１，３－ビス（マレイミドメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（マレイミドメチル）ベンゼン、１，１－ビス（４－マレイミドフェニル）シクロヘキサン、１，３－ビス（ジクロロマレイミド）ベンゼン、４，４’－ビス（シトラコン－イミド）ジフェニルメタン、２，２－ビス（４－マレイミドフェニル）プロパン、１－フェニル－１，１－ビス（４－マレイミド－フェニル）エタン、Ｎ，Ｎ－ビス（４－マレイミドフェニル）トルエン、３，５－ビスマレイミド－１，２，４－トリアゾールＮ，Ｎ’－エチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ｍ－フェニレン－ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ｐ－フェニレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－４，４’－ジフェニル－エーテルビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－４，４’－ジフェニルスルホンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－４，４’－ジシクロヘキシルメタン－ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－α，α’－４，４’－ジメチレンシクロヘキサンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ｍ－メタキシレン－ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－４，４’－ジフェニルシクロヘキサンビスマレイミド、およびＮ，Ｎ’－メチレン－ビス（３－クロロ－ｐ－フェニレン）ビスマレイミド、ならびにＵＳ３，５６２，２２３号、ＵＳ４，２１１，８６０号、およびＵＳ４，２１１，８６１号で開示されるもの、または、例えば、ＵＳ３，０１８，２９０号において記載される方法により調製されるもの。
【００５５】
ベンゾキサジン化合物は分子内にベンゾキサジン環を有する。例示的なベンゾキサジンモノマーはアルデヒド、フェノール、および一級アミンの溶媒あり、または、なしでの反応から調製することができる。ベンゾキサジンを形成するためのフェノール化合物としては、フェノールおよびポリフェノールが挙げられる。ベンゾキサジンの形成における、反応性の２つ以上のヒドロキシル基を有するポリフェノールの使用は、分枝生成物、架橋生成物、または分枝および架橋生成物の組み合わせという結果になる可能性がある。フェノール基をフェノール中に連結させる基は、ポリベンゾキサジンにおいて分岐点または連結基とすることができる。
【００５６】
ベンゾ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としては、下記が挙げられる：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－ジヒドロオキシナフタレン、２－（ジフェニル－ホスホリル）ヒドロキノン、２，２’－ビフェノール、４，４－ビフェノール、４，４’－イソプロピリデンジフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス（２－メチル－フェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２－アリルフェノール）、４，４’（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール（ビスフェノールＭ）、４，４’－イソプロピリデンビス（３－フェニルフェノール）４，４’－（１，４－フェニレンジイソプロイリデン）－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’－スルホニルジフェノール、４，４’－スルフィニルジフェノール、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’（１－フェニルエチリデン）－ビスフェノール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジクロロエチレン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４’－

（シクロペンチリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロヘキシリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロドデシリデン）ジフェノール、４，４’－（ビシクロ［２．２．１］ヘプチリデン）ジフェノール、４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ジフェノール、イソプロピリデン－ビス（２－アリルフェノール）、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）イソベンゾフラン－１（３Ｈ）－オン、１－（４－ヒドロキシフェニル）－３，３－ジメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－オール、３，３，３’，３’－テトラメチル－２，２’，３，３’－テトラヒドロ－１，１’－スピロビ－［インデン］５，６’－ジオール、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（４－ヒドロキシ－フェニル）エタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、トリス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタンジシクロペンタジエニルビス（２，６－ジメチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビス（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、など。

【００５７】

ベンゾキサジンを形成するために使用されるアルデヒドは任意のアルデヒドとすることができ、例えば１から１０個の炭素原子を有するアルデヒドである。例えば、アルデヒドはホルムアルデヒドとすることができる。ベンゾ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とすることができる。アミンは、例えば、架橋のための多官能性ベンゾキサジンモノマーを調製するために、ポリアミンとすることができる。

【００５８】

ベンゾキサジンを形成するためのアミンは芳香環を含まなければ、１から４０個の炭素原子を有し、そうすると、それらは６から４０個の炭素原子を有することができる。二または多官能性のアミンは、１つのポリベンゾキサジンを別のものに連結するための分岐点とすることができる。

【００５９】

いくつかの実施例では、１５０から３００℃での熱重合が、ベンゾキサジンモノマーを重合するために使用できる。重合はバルクで、溶液から、または別様に実施することができる。触媒、例えばカルボン酸が、重合温度を低減する、または、同じ温度での重合速度を加速するために使用できる。

【００６０】

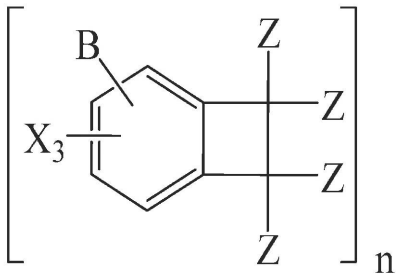
ビニルベンジルエーテル樹脂は、フェノールのビニルベンジルハライド、例えばビニルベンジルクロリドとの縮合から調製することができる。ビスフェノール－Ａおよびトリスフェノールおよびポリフェノールが一般に使用されて、ポリ（ビニルベンジルエーテル）が生成され、これは、架橋熱硬化性樹脂を生成するために使用することができる。例示的なビニルベンジルエーテルとしては、ビニルベンジルハライドの下記との反応から生成されるそれらのビニルベンジルエーテルが挙げられる：レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２－（ジフェニル－ホスホリル）ヒドロキノン、ビス（２，６－ジメチルフェノール）２，２’－ビフェノール、４，４－ビフェノール、２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、２，２’，３，３’，６，６’－ヘキサメチルビフェノール、３，３’，５，５’－テトラブロモ－２，２’６，６’－テトラメチルビフェノール、３，３’－ジブロモ－２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、２，２’，６，６’－テトラメチル－３，３’５－ジブロモビフェノール、４，４’－イソ－プロピリデンジフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス（２，６－ジブロモフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２，６－ジメチルフェノール）（テトラメチルビスフェノールＡ）、４，４’－イソプロピリデンビス（２－メチルフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２－アリルフェノール）、４，４’（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス（３－フェニルフェノール）４，４’－（１，４－フェニレンジイソプロイリデン）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’－スルホニルジフェノール、４，４’－スルホニルビス（２，６－ジメチルフェノール）４，４’－スルフィニル－ジフェノール、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’（１－フェニルエチリデン）ビスフェノール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジクロロ－エチレン、ビス（４－ヒドロキシ－フェニル）メタン、ビス（２，６－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４’－（シクロペンチリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロヘキシリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロドデシリデン）ジフェノール４，４’－（ビシクロ［２．２．１］ヘプチリデン）ジフェノール、４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ジフェノール、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－イソベンゾフラン－１（３Ｈ）－オン、１－（４－ヒドロキシフェニル）－３，３－ジメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－オール、１－（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－１，３，３，４，６－ペンタメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－オール、３，３，３’，３’－テトラメチル－２，２’，３，３’－テトラヒドロ－１，１’－スピロビ［インデン］－５，６’－ジオール、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）－プロパン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、トリス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシ－フェニル）メタン、テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、テトラキス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－エタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）フェニルホスフィンオキシド、ジシクロペンタジエニルビス（２，６－ジメチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビスフェノール、など。

【００６１】

アリールシクロブテンとしては下記構造の化合物から誘導されるものが挙げられ、

【化３】



式中、Ｂは価数ｎの有機または無機ラジカルであり（カルボニル、スルホニル、スルフィニル、スルフィド、オキシ、アルキルホスホニル、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Ｃ$_{6-20}$フェノール化合物が含まれる）、Ｘの各事象は独立してヒドロキシまたはＣ$_{1-24}$ヒドロカルビルであり（直鎖および分枝アルキルおよびシクロアルキルが含まれる）、および、Ｚの各事象は独立して、水素、ハロゲン、またはＣ$_{1-12}$ヒドロカルビルであり、およびｎは１から１０００、または１から８であり、またはｎは２、３、もしくは４である。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、ＵＳ４，７４３，３９９号、ＵＳ４，５４０，７６３号、ＵＳ４，６４２，３２９号、ＵＳ４，６６１，１９３号、ＵＳ４，７２４，２６０号、および３９１，６５０号において見出すことができる。

【００６２】

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が生成される。この経路によりビス、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）を生成させることができる。それらの合成において有用なフェノールとしては、下記が挙げられる：レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２－（ジフェニル－ホスホリル）ヒドロキノン、ビス（２，６－ジメチルフェノール）２，２’－ビフェノール、４，４－ビフェノール、２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、２，２’，３，３’，６，６’－ヘキサメチルビフェノール、３，３’，５，５’－テトラブロモ－２，２’６，６’－テトラメチルビフェノール、３，３’－ジブロモ－２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、２，２’，６，６’－テトラメチル－３，３’５－ジブロモビフェノール、４，４’－イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールＡ）、４，４’－イソプロピリデンビス（２，６－ジブロモフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２，６－ジメチルフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２－メチルフェノール）、４，４’－イソプロピリデンビス（２－アリルフェノール）、４，４’（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）－ビスフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス（３－フェニルフェノール）４，４’－（１，４－フェニレンジイソプロイリデン）－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’－スルホニルジフェノール、４，４’－スルホニルビス（２，６－ジメチルフェノール）４，４’－スルフィニルジフェノール、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロイリデン（ｉｓｏｐｒｏｙｌｉｄｅｎｅ））ビスフェノール、４，４’（１－フェニルエチリデン）－ビスフェノール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジクロロエチレン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－メタン、ビス（２，６－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４’－（シクロペンチリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロヘキシリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロドデシリデン）ジフェノール４，４’－（ビシクロ［２．２．１］ヘプチリデン）－ジフェノール、４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ジフェノール、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）イソベンゾフラン－１（３Ｈ）－オン、１－（４－ヒドロキシフェニル）－３，３－ジメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－オール、１－（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－１，３，３，４，６－ペンタメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－オール、３，３，３’，３’－テトラメチル－２，２’，３，３’－テトラヒドロ－１，１’－スピロビ［インデン］－５，６’－ジオール（スピロビインダン）、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、トリス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、テトラキス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）エタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－フェニルホスフィンオキシド、ジシクロペンタジエニルビス（２，６－ジメチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビス（２－メチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビスフェノール、など。

【００６３】

架橋剤は、また、補助架橋剤を含み、特に制限されない。架橋剤は、単独で、または２つ以上の異なる架橋剤の組み合わせで使用することができる。例示的な架橋剤および補助架橋剤としては、硬化可能なビニル官能基を有するオリゴマーまたはポリマーが挙げられる。そのような材料として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が挙げられる。例としては、下記が挙げられる：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）（ブタジエンに基づく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（イソプレンに基づく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（ジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）、エチリデンノルボルネン（ＥＮＢ）、または１，４－ジヘキサジエン（１，４－ＨＤ）に基づく不飽和結合を有する）（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り得られるエチレン－α－オレフィンコポリマー、例えばエチレン－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））。例としてはまた、下記が挙げられる：水素化ニトリルゴム、フルオロカーボンゴム、例えばフッ化ビニリデン－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、エピクロロヒドリンホモポリマー（ＣＯ）、エピクロロヒドリンおよびエチレンオキシドから調製されたコポリマーゴム（ＥＣＯ）、エピクロロ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ロ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）、ポリスルフィドゴム（Ｔ）およびエチレンアクリルゴム。さらなる例としては、下記が挙げられる：様々な液体ゴム、例えばいくつかの型の液体ブタジエンゴム、および、アニオンリビング重合により調製された１，２－ビニル連結を有するブタジエンポリマーである液体アタクチックブタジエンゴム。液体スチレンブタジエンゴム、液体ニトリルブタジエンゴム（ＣＴＢＮ、ＶＴＢＮ、ＡＴＢＮ、など、Ｕｂｅ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ、Ｌｔｄ．による）、液体クロロプレンゴム、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により販売）を使用することもまた可能である。

【００６４】

高レベルの１，２付加を含むポリブタジエン樹脂が熱硬化性マトリクスには望ましい。例としては、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（Ｒｉｃｏｎ　Ｒｅｓｉｎｓ，　Ｉｎｃ．により、商標名ＲＩＣＯＮ、ＲＩＣＡＣＲＹＬ、およびＲＩＣＯＢＯＮＤ樹脂で販売）が挙げられる。これらには、下記が含まれる：低ビニル含量を含むブタジエン、例えばＲＩＣＯＮ　１３０、１３１、１３４、１４２、高ビニル含量を含むポリブタジエン、例えばＲＩＣＯＮ　１５０、１５２、１５３、１５４、１５６、１５７、およびＰ３０Ｄ、スチレンとブタジエンのランダムコポリマー、例えばＲＩＣＯＮ　１００、１８１、１８４、および無水マレイン酸グラフトポリブタジエンおよびそれから誘導されるアルコール縮合物、例えばＲＩＣＯＮ　１３０ＭＡ８、ＲＩＣＯＮ　ＭＡ１３、ＲＩＣＯＮ　１３０ＭＡ２０、ＲＩＣＯＮ　１３１ＭＡＳ、ＲＩＣＯＮ　１３１ＭＡ１０、ＲＩＣＯＮ　ＭＡ１７、ＲＩＣＯＮ　ＭＡ２０、ＲＩＣＯＮ　１８４ＭＡ６およびＲＩＣＯＮ　１５６ＭＡ１７。接着を改善するために使用することができるポリブタジエンもまた含まれ、下記が挙げられる：ＲＩＣＯＢＯＮＤ　１０３１、ＲＩＣＯＢＯＮＤ　１７３１、ＲＩＣＯＢＯＮＤ　２０３１、ＲＩＣＡＣＲＹＬ３５００、ＲＩＣＯＢＯＮＤ　１７５６、ＲＩＣＡＣＲＹＬ　３５００、ポリブタジエンＲＩＣＯＮ１０４（２５％ポリブタジエンを含むヘプタン）、ＲＩＣＯＮ　２５７（３５％ポリブタジエンを含むスチレン）、およびＲＩＣＯＮ　２５７（３５％ポリブタジエンを含むスチレン）、（メタ）アクリル官能化ポリブタジエン、例えば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。これらの材料は、商標名ＲＩＣＡＣＲＹＬ　３１００、ＲＩＣＡＣＲＹＬ　３５００、およびＲＩＣＡＣＲＹＬ　３８０１で販売される。官能性ポリブタジエン誘導体の粉末分散物もまた、含まれ、例えば、ＲＩＣＯＮ　１５０Ｄ、１５２Ｄ、１５３Ｄ、１５４Ｄ、Ｐ３０Ｄ、ＲＩＣＯＢＯＮＤ　０１７３１　ＨＳ、およびＲＩＣＯＢＯＮＤ　１７５６ＨＳが挙げられる。さらなるブタジエン樹脂としては、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、例えば３，０００から５０，０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有するものおよび３，０００から５０，０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有するポリブタジエンホモポリマーが挙げられる。無水マレイン酸官能基、２－ヒドロキシエチルマレイン酸官能基、またはヒドロキシル化官能基で官能化された、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また含まれる。

【００６５】

硬化可能なビニル官能基を有するオリゴマーおよびポリマーのさらなる例としては下記

が挙げられる：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に基づく不飽和ポリエステル樹脂、アクリロイル基、またはメタクリロイル基を含む不飽和エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ビニルまたはアリル基を含む不飽和エポキシ樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、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。例えば、架橋剤。他の例示的な架橋剤としてはさらに、多官能性架橋モノマー、例えば、１モノマー分子あたり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が挙げられる。例示的な多官能性モノマーとしては下記が挙げられる：ジ（メタ）アクリレート、例えば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、など、トリ（メタ）アクリレート、例えば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、など、トリ（メタ）アリル、例えばトリ（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、など、テトラ（メタ）アクリレート、例えばペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなど、ペンタ（メタ）アクリレート、例えばジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、など、ヘキサ（メタ）アクリレート、例えば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、など、グリシジル化合物、例えばグリシジル（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、など、ポリチオール化合物、例えば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）、など、シラン、例えば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ミノ）シラン、メチルトリス（アセトキシム）シラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリス（イソプロペノキシ）シラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジ－ｔ－ブトキシ－ジアセトキシシラン、メチルトリス（エチルラクテート）シラン、ビニルトリス（エチルラクテート）シラン、など、カルボジイミド、例えば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、など、またはそれらの組み合わせ。硬化可能な熱硬化性組成物は任意で、架橋触媒、例えばカルボン酸塩を含むことができる。

【００６６】

硬化可能な熱硬化性組成物が架橋剤を含む場合、架橋剤は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、１から６０ｗｔ％、または５から４５ｗｔ％、または１０から３０ｗｔ％の量で含めることができる。

【００６７】

硬化可能な熱硬化性組成物は、１つ以上の硬化剤を含むことができる。本明細書では、

「硬化剤」という用語は、硬化剤、ハードナー、など、または両方として様々に記載される化合物を含む。

【００６８】

例示的な硬化剤およびハードナーとしては、アミン、アルコール、フェノール、カルボン酸、酸無水物、などが挙げられる。例えば、フェノールハードナーとしては、下記が挙げられる：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、またはそれらの組み合わせ。無水物ハードナーの例としては、下記が挙げられる：メチルヘキサヒドロフタル酸無水物（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、例えば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、またはそれらの組み合わせ。他の硬化剤およびハードナーとしては、下記などの化合物が挙げられる：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、カルボン酸官能性ポリエステル、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み合わせ。他の例示的な硬化剤としては、三級アミン、ルイス酸、および不飽和を有するオリゴマーまたはポリマーが挙げられる。

【００６９】

硬化可能な熱硬化性組成物が硬化剤を含む場合、硬化剤は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、０．０１から５０ｗｔ％、または０．１から３０ｗｔ％、または０．１から２０ｗｔ％の量で含めることができる。

【００７０】

硬化可能な熱硬化性組成物は、硬化触媒を含むことができる。本明細書では、「硬化触媒」という用語は、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載される化合物を含む。

【００７１】

例示的な硬化加速剤としては、複素環式加速剤、例えば、１から４個の環ヘテロ原子を含む置換または非置換C_{3-6}複素環が挙げられ、各ヘテロ原子は独立して、同じかまたは異なり、窒素、酸素、リン、ケイ素、または硫黄である。複素環式加速剤としては、下記が挙げられる：ベンゾトリアゾール、トリアジン、ピペラジン、例えばアミノエチルピペラジン、Ｎ－（３－アミノプロピル）ピペラジン、など、イミダゾール、例えば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、例えば４－ジアザビシクロ（２，２，２）オクタン、ジアザビシクロウンデセン、２－フェニルイミダゾリン、など、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン、スルファミデート（ｓｕｌｆａｍｉｄａｔｅ）、またはそれらの組み合わせ。

【００７２】

アミン硬化加速剤としては下記が挙げられる：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’－ジアミノン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、またはジエチルトルエンジアミン、または三級アミン硬化加速剤、例えばトリエチルアミン、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、またはトリ（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチル）フェノール、またはそれらの組み合わせ。

【００７３】

硬化加速剤は潜在性カチオン性硬化触媒とすることができ、例えば、下記が挙げられる：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、イソキサゾリウム（ｉｓｏｘａｚｏｌｉｕｍ）塩、など、またはそれらの組み合わせ。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、式中、Ｒ^{10}およびＲ^{11}はそれぞれ独立して、任意で、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個の一価ラジカルで置換されたＣ$_{6-14}$一価芳香族炭化水素ラジカルであり、ならびに、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、式中、Ｒ^{10}およびＲ^{11}はそれぞれ独立して、任意で、１から４個のＣ$_{1-20}$アルキル、Ｃ$_{1-20}$アルコキシ、ニトロ、またはクロロで置換されたＣ$_{6-14}$一価芳香族炭化水素であり、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。

【００７４】

硬化加速剤は、金属塩錯体、例えば、酢酸、ステアリン酸、グルコン酸、クエン酸、安息香酸、およびそれらの混合物の銅（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（ＩＩ

Ｉ）、亜鉛、コバルト、スズ塩とすることができる。例えば、硬化加速剤は、β－ジケトネートの銅（ＩＩ）またはアルミニウム（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）、またはアルミニウム（ＩＩＩ）塩、オクトエートの亜鉛（ＩＩ）、クロム（ＩＩ）、またはマンガン（ＩＩ）塩、またはそれらの組み合わせとすることができる。

【００７５】

硬化可能な熱硬化性組成物が硬化触媒を含む場合、硬化触媒は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて０．０１から５ｗｔ％、または０．０５から５ｗｔ％、または０．１から５ｗｔ％の量で含めることができる。

【００７６】

硬化可能な熱硬化性組成物は任意で、硬化開始剤、例えば過酸化物化合物を含むことができる。例示的な過酸化物硬化開始剤としては、下記が挙げられる：過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、メチルエチルケトンペルオキシド、ラウリルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ｔ－ブチルヒドロペルオキシド、ｔ－ブチルベンゼンヒドロペルオキシド、ｔ－ブチルパーオクトエート、ｔ－ブチルパー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）バレレート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）－ヘキシ－３－イン、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、ｔ－ブチルクミルペルオキシド、α，α’－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、ジクミルペルオキシド、ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）イソフタレート、ｔ－ブチルパー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（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、１，１－ジ－（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ジ（トリメチルシリル）ペルオキシド、トリメチルシリルフェニルトリフェニルシリルペルオキシド、など、またはそれらの組み合わせ。

【００７７】

硬化可能な熱硬化性組成物が硬化開始剤を含む場合、硬化開始剤は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、０．１から５ｗｔ％、または０．５から５ｗｔ％、または１から５ｗｔ％の量で含めることができる。

【００７８】

難燃剤としては、例えば、リン、臭素、または塩素を含む有機化合物が挙げられる。非臭素化および非塩素化リン含有難燃剤が、ある一定の適用では規制上の理由から好ましい可能性があり、例えば有機リン酸塩およびリン－窒素結合を含む有機化合物である。

【００７９】

リン系難燃剤の例としては、下記が挙げられる：ホスフェート、ホスファゼン、亜リン酸エステル、ホスフィン、ホスフィナート、ポリリン酸塩、およびホスホニウム塩。ホスフェートとしては、下記が挙げられる：リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、イソプロピル化トリフェニルホスフェート、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（ＲＤ

Ｐ）、縮合リン酸化合物、例えば芳香族縮合リン酸化合物、ならびに環状リン酸化合物、ヒドロキノンのビス（ジフェニル）リン酸塩、ビスフェノールＡのビス（ジフェニル）リン酸塩、など、またはそれらのオリゴマーまたはポリマー対応物、またはそれらの組み合わせ。

【００８０】

ホスファゼン化合物の例としては、環状および鎖状ホスファゼン化合物が挙げられる。環状ホスファゼン化合物（シクロホスファゼン）は、リン－窒素二重結合が分子内に存在する環状構造を有する。ホスフィナート化合物の例としては、下記が挙げられる：アルミニウムジアルキルホスフィナート、アルミニウムトリス－（ジエチルホスフィナート）、アルミニウムトリス－（メチルエチルホスフィナート）、アルミニウムトリス－（ジフェニルホスフィナート）、ビス－（ジエチルホスフィン酸）亜鉛、ビス－（メチルホスフィン酸）亜鉛、ビス－（ジフェニルホスフィン酸）亜鉛、ビス－（ジエチルホスフィン酸）チタニル、ビス－（メチルエチルホスフィン酸）チタニル、およびビス－（ジフェニルホスフィン酸）チタニル。ポリリン酸化合物の例としては、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が挙げられる。ホスホニウム塩化合物の例としては、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートが挙げられる。亜リン酸エステル化合物の例としては、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が挙げられる。リン－窒素結合を含む難燃剤化合物としては、下記が挙げられる：塩化ホスホニトリル、リンエステルアミド、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。

【００８１】

ハロゲン化材料はまた難燃剤として使用することができ、例えばビスフェノール、例えば２，２－ビス－（３，５－ジクロロフェニル）－プロパン、ビス－（２－クロロフェニル）－メタン、ビス（２，６－ジブロモフェニル）－メタン、１，１－ビス－（４－ヨードフェニル）－エタン、１，２－ビス－（２，６－ジクロロフェニル）－エタン、１，１－ビス－（２－クロロ－４－ヨードフェニル）エタン、１，１－ビス－（２－クロロ－４－メチルフェニル）－エタン、１，１－ビス－（３，５－ジクロロフェニル）－エタン、２，２－ビス－（３－フェニル－４－ブロモフェニル）－エタン、２，６－ビス－（４，６－ジクロロナフチル）－プロパン、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）－プロパンである。他のハロゲン化材料としては、下記が挙げられる：１，３－ジクロロベンゼン、１，４－ジブロモベンゼン、１，３－ジクロロ－４－ヒドロキシベンゼン、およびビフェニル、例えば２，２’－ジクロロビフェニル、ポリ臭素化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およびポリマーハロゲン化芳香族化合物、例えば臭素化スチレン、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。金属共力剤、例えば、酸化アンチモンもまた、難燃剤と共に使用することができる。

【００８２】

無機難燃剤もまた使用することができ、例えば、C_{1-16}アルキルスルホン酸塩、例えばパーフルオロブタンスルホン酸カリウム（Ｒｉｍａｒ塩）、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、およびジフェニルスルホンスルホン酸カリウムの塩、Na_2CO_3、K_2CO_3、$MgCO_3$、$CaCO_3$、および$BaCO_3$などの塩、またはフルオロ－アニオン錯体、例えばLi_3AlF_6、$BaSiF_6$、KBF_4、K_3AlF_6、$KAlF_4$、K_2SiF_6、またはNa_3AlF_6である。

【００８３】

硬化可能な熱硬化性組成物が難燃剤を含む場合、難燃剤は、硬化可能な熱硬化性組成物

の総重量に基づいて、１ｗｔ％超、または１から２０ｗｔ％、または５から２０ｗｔ％の量で含めることができる。

【００８４】

硬化可能な熱硬化性組成物は、無機または有機フィラー、例えば、微粒子フィラー、繊維状フィラー、など、またはそれらの組み合わせをさらに含むことができる。任意の無機および有機フィラーには、当技術分野で知られているものが含まれ、制限なく使用することができる。

【００８５】

例示的なフィラーとしては、例えば、下記が挙げられる：粘土、タルク、カオリン、ウォラストナイト、雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、チオ尿素、ガラス粉末、Ｂ－またはＳｎ－系フィラー、例えばホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛およびヒドロキシスズ酸亜鉛、金属酸化物、例えば酸化亜鉛および酸化スズ、アルミナ、シリカ（融解石英、ヒュームドシリカ、球状シリカ、および結晶シリカを含む）、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（刻んだもの、粉砕したもの、または布）、ガラスマット、ガラス球、中空ガラス微小球、アラミド繊維、石英、など、またはそれらの組み合わせ。他の例示的な無機フィラーとしては下記が挙げられる：粉末チタンセラミック、例えば、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、などのチタン酸塩のいずれか一つ。無機フィラーはまた、水和物、例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ゼオライト、およびヒドロタルサイトを含む。一態様では、フィラーは本明細書で開示されるカップリング剤で処理することができる。

【００８６】

ガラス繊維としては、Ｅ、Ａ、Ｃ、ＥＣＲ、Ｒ、Ｓ、Ｄ、およびＮＥガラス、ならびに石英に基づくものが挙げられる。ガラス繊維は任意の好適な直径、例えば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を有することができる。コンパウンディング前のガラス繊維の長さは制限されず、２から７ミリメートル（ｍｍ）、または１．５から５ｍｍとすることができる。あるいは、より長いガラス繊維または連続ガラス繊維が使用できる。好適なガラス繊維は、Ｏｗｅｎｓ　Ｃｏｒｎｉｎｇ、Ｎｉｐｐｏｎ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ　Ｇｌａｓｓ、ＰＰＧ、およびＪｏｈｎｓ　Ｍａｎｖｉｌｌｅなどの供給元から市販されている。

【００８７】

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、など、またはそれらの組み合わせとすることができる。

【００８８】

フィラーは、熱膨張係数（ＣＴＥ）および熱伝導率要求に基づいて選択することができる。例えば、Al_2O_3、ＢＮ、ＡｌＮ、またはそれらの組み合わせが、高い熱伝導率を有するエレクトロニクスモジュールのために使用できる。例えば、ＭｇＯが、増加した熱伝導率および増加したＣＴＥのために使用できる。例えば、SiO_2（例えば、アモルファスSiO_2）が、低いＣＴＥおよび小さな比誘電率を有する軽量モジュールのために使用できる。

【００８９】

硬化可能な熱硬化性組成物がフィラーを含む場合、フィラーは、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、１ｗｔ％超、または１から５０ｗｔ％、または１から３０ｗｔ％、または１０から３０ｗｔ％の量で含めることができる。

【００９０】

カップリング剤は、接着促進剤とも呼ばれ、クロム錯体、シラン、チタン酸塩、ジルコン－アルミン酸塩、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、反応性セルロースエステル、などが含まれる。例示的なオレフィン－無水マレイン酸コポリマーとしては、下記が挙

げられる：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、またはそれらの組み合わせ。例示的なシランとしては、下記が挙げられる：エポキシシラン化合物、アミノシラン化合物、メタクリルオキシシラン化合物、ビニルシラン化合物、またはそれらの組み合わせ。

【００９１】

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

【００９２】

他の例示的なシランカップリング剤としては下記が挙げられる：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、など、またはそれらの組み合わせ。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とすることができる。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とすることができる。

【００９３】

硬化可能な熱硬化性組成物がカップリング剤を含む場合、カップリング剤は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、０．０１から５ｗｔ％、または０．０５から５ｗｔ％、または０．１から５ｗｔ％の量で含めることができる。

【００９４】

硬化可能な熱硬化性組成物は任意で、溶媒を含むことができる。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}アルキルアルカノエート、C_{2-6}アルキルシアニド、またはそれらの組み合わせとすることができる。特定のケトン溶媒としては、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、またはそれらの組み合わせが挙げられる。特定のC_{4-8}Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミド溶媒としては、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、またはそれらの組み合わせが挙げられる。特定のジアルキルエーテル溶媒としては、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

はそれらの組み合わせが挙げられる。特定の芳香族炭化水素溶媒としては、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、またはそれらの組み合わせが挙げられる。芳香族炭化水素溶媒は非ハロゲン化とすることができる。特定のC_{3-6}アルキルアルカノエートとしては、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、またはそれらの組み合わせが挙げられる。特定のC_{2-6}アルキルシアニドとしては、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、またはそれらの組み合わせが挙げられる。特定のC_{2-6}アルキルシアニドとしては、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、またはそれらの組み合わせが挙げられる。例えば、溶媒は、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメトキシアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－シクロヘキシルピロリジノン、Ｎ－メチルカプロラクタム、１，３－ジメチル－２－イミダゾリドン、１，２－ジメトキシエタン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン、γ－ブチロラクトン、γ－カプロラクトン、ジメチルスルホキシド、ベンゾフェノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレン尿素、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピレン尿素、テトラメチル尿素、プロピレングリコールフェニルエーテル、アニソール、ベラトロール、ｏ－ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、トリクロロエタン、塩化メチレン、クロロホルム、ピリジン、ピコリン、乳酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート、プロピレンカーボネート、スルホラン、イオン性液体、またはそれらの組み合わせとすることができる。

【００９５】

溶媒が使用される場合、硬化可能な熱硬化性組成物は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、２から９９ｗｔ％の溶媒を含むことができる。例えば、溶媒量は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、５から８０ｗｔ％、または１０から６０ｗｔ％、または２０から５０ｗｔ％とすることができる。溶媒は、一部、硬化可能な熱硬化性組成物の粘度を調整するように選択することができる。よって、溶媒量は、変数、例えば、直鎖ブロックコポリマーの型および量、他の成分、例えば硬化添加物の型および量、任意の補助熱硬化性樹脂（複数可）の型および量、および、硬化可能な熱硬化性組成物の任意のその後の処理、例えば、強化構造の、複合物の調製のための硬化可能な熱硬化性組成物での含浸のために使用される処理温度に依存する可能性がある。溶媒は無水とすることができる。例えば、溶媒は溶媒の総重量に基づいて、１００パーツ・パー・ミリオン（ｐｐｍ）未満、または５０ｐｐｍ未満、または１０ｐｐｍ未満の水を含むことができる。

【００９６】

硬化可能な熱硬化性組成物は、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、例えば、単官能性スチレン化合物（例えば、スチレン）、単官能性（メタ）アクリル化合物、など、またはそれらの組み合わせが挙げられる。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とすることができる。例示的なアルケンおよびアルキン含有モノマーには、Ｙｅａｇｅｒらの米国特許第６，６２７，７０４号で記載されるものが含まれ、Ｈｅｉｌｍａｎらの米国特許第４，３０４，７０５号で開示される（メタ）アクリレート、（メト）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が含まれる。例示的な単官能性モノマーとしては、下記が挙げられる：モノ（メタ）アクリレート、例えばメチル（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、など、またはそれらの組み合わせ。

【００９７】

硬化可能な熱硬化性組成物は任意で、１つ以上の追加の添加物をさらに含むことができ

る。追加の添加物としては、例えば、下記が挙げられる：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、潤滑剤、分散剤、流動改質剤、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、基材接着剤、離型剤、強化剤、低収縮剤、応力緩和添加物、など、またはそれらの組み合わせ。存在する場合、追加の添加物は任意の有効量で、例えば硬化可能な熱硬化性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％の量で含めることができる。

【００９８】

硬化可能な熱硬化性組成物は、直鎖ブロックコポリマーと本明細書で開示される他の任意的な成分を、任意の好適な方法を使用して合わせることにより調製することができる。

【００９９】

硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含む硬化された熱硬化組成物もまた提供される。硬化可能な熱硬化性組成物を硬化させることができる方法に特別な制限はない。硬化可能な組成物は、例えば、熱的に、または、照射技術、例えば、ＵＶ照射または電子ビーム照射を使用することにより硬化させることができる。例えば、硬化生成物は、本明細書で規定される硬化可能な熱硬化性組成物を、溶媒を蒸発させ、硬化を実行するのに十分な時間および温度で加熱することにより得ることができる。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℃とすることができる。加熱は、１分から２４時間、または１分から６時間、または３時間から５時間の間とすることができる。硬化は段階的に行うことができ、部分的に硬化された、しばしば、タックフリー樹脂が生成され、これが、次いで、前記範囲内のより長い期間または温度で加熱することにより完全に硬化される。本明細書では、「硬化された」という用語は、部分的に硬化された、または、完全に硬化された生成物を包含する。

【０１００】

硬化された熱硬化組成物は１つ以上の望ましい特性を有することができる。例えば、熱硬化組成物は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することができる。熱硬化組成物はまた、便宜的に、低い比誘電率（Ｄｋ）、低い誘電正接（Ｄｆ）、および低減した吸湿性を示すことができる。例えば、熱硬化組成物は、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未満の比誘電率を有することができる。熱硬化組成物は、１０ＧＨｚの周波数で０．０１未満、または０．００５未満の誘電正接を有することができる。よって、本開示の直鎖ブロックコポリマーを含む熱硬化組成物はエレクトロニクス用途で使用するのに特によく適したものとすることができる。

【０１０１】

硬化可能な熱硬化性組成物および硬化された熱硬化組成物は様々な用途および使途、例えば、従来の熱硬化性組成物が使用される任意の用途において使用することができる。例えば、硬化可能な熱硬化性組成物または硬化された熱硬化組成物を含む有用な物品は、複合物、フォーム、繊維、層、コーティング、封止材、接着剤、シーラント、成型部品、プリプレグ、ケーシング、積層板、メタルクラッド積層板、電子複合物、構造複合物、またはそれらの組み合わせの形態とすることができる。例示的な使途および用途としては、下記が挙げられる：コーティング、例えば保護コーティング、シーラント、耐候性コーティング、耐擦傷性コーティング、および電気絶縁コーティング、接着剤、バインダ、グルー、複合材料、例えば炭素繊維およびガラス繊維強化を使用したもの。コーティングとして使用される場合、開示された化合物および組成物は様々な下部基材の表面上に堆積させることができる。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、木材、またはそれらの任意の組み合わせの表面上に堆積させることができる。開示された組成物は、金属容器（例えば、アルミニウムまたは鋼）、例えば、塗料および表面被覆業界におけるパッケージングおよび封じ込めのために一般的に使用されるものの表面上のコーティングとして使用することができる。硬化可能な熱硬化性組成物およびそれから誘導される硬化された熱硬化組成物はまた、電気部品およびコンピュータ部品を形

成する際の使用に特によく適し得る。

【０１０２】

複合物を形成する方法は、強化構造に硬化可能な熱硬化性組成物を含浸させる工程、硬化可能な熱硬化性組成物を部分的に硬化させ、プリプレグを形成させる工程、および複数のプリプレグをラミネートする工程を含むことができる。強化構造は多孔性ベース材料、例えば繊維プリフォームまたは基材、または、セラミック、ポリマー、ガラス、炭素、またはそれらの組み合わせを含む他の多孔性材料とすることができる。例えば、多孔性ベース材料は織または不織ガラス布、ガラス繊維布、または炭素繊維とすることができる。物品が繊維プリフォームを含む場合、物品を製造する方法は、プリフォームを硬化可能な組成物でコーティングまたは含浸させることにより、硬化可能な熱硬化性組成物から物品を形成する工程を含むことができる。含浸させた繊維プリフォームは任意で、溶媒を除去する前または後に成形することができる。いくつかの態様では、硬化可能な熱硬化性組成物層は、織または不織ガラス布をさらに含むことができる。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浸させ、溶媒を含浸させたガラス布から除去することにより調製することができる。例示的な強化構造は、例えば、匿名（Ｈｅｘｃｅｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ），“Ｐｒｅｐｒｅｇ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ”，２００５年３月、出版Ｎｏ．ＦＧＵ ０１７ｂ、匿名（Ｈｅｘｃｅｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ），“Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｆｉｂｒｅ Ｒｅｉｎｆｏｒｃｅｄ Ｍａｔｒｉｘ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ ｆｏｒ Ｄｉｒｅｃｔ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ”、２００５年６月、出版Ｎｏ．ＩＴＡ ２７２、およびＢｏｂ Ｇｒｉｆｆｉｔｈｓ，“Ｆａｒｎｂｏｒｏｕｇｈ Ａｉｒｓｈｏｗ Ｒｅｐｏｒｔ ２００６”，ＣｏｍｐｏｓｉｔｅｓＷｏｒｌｄ．ｃｏｍ，２００６年９月において記載される。強化構造の重量および厚さは、複合物の使用目的に従い、繊維強化樹脂複合物の作製における当業者によく知られた判断基準を使用して選択される。強化構造は硬化可能な熱硬化性組成物の熱硬化性成分に好適な様々な仕上げを含むことができる。

【０１０３】

硬化可能な熱硬化性組成物から物品を製造する方法は、硬化可能な熱硬化性組成物を部分的に硬化させ、プリプレグを形成する工程、または硬化可能な熱硬化性組成物を完全に硬化させて、複合品を形成する工程を含むことができる。本明細書における「硬化された組成物」の特性についての言及は、実質的に完全に硬化された組成物を示す。例えば、プリプレグから形成された積層板における樹脂は典型的には実質的に完全に硬化される。熱硬化技術分野における当業者は、サンプルが部分的に硬化されたのか、または、実質的に完全に硬化されたのかを、必要以上の実験をせずに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または後とすることができる。加えて、物品は溶媒の除去前または溶媒の除去後、硬化前、部分硬化後、または完全硬化後、例えば、熱成形により、さらに成形することができる。一態様では、物品が形成され、溶媒が除去され、物品が部分的に硬化され（Ｂステージ）、任意で成形され、次いで、さらに硬化される。

【０１０４】

複合物を形成する商業規模の方法が当技術分野で知られており、本明細書で記載される硬化可能な熱硬化性組成物は既存のプロセスおよび装置に容易に適合可能である。例えば、プリプレグはしばしばトリーターで生成される。トリーターの主構成要素としては、フィーダーローラー、樹脂含浸タンク、トリーターオーブン、およびレシーバローラーが挙げられる。強化構造（例えば、Ｅ－ガラス）は通常、大きなスプールに巻かれる。次いで、スプールはフィーダーローラー上に置かれ、これが回転し、徐々に強化構造を広げる。次いで、強化構造は、硬化可能な熱硬化性組成物を含む樹脂含浸タンクを通って移動する。硬化可能な組成物は強化構造に含浸する。タンクから出てきた後、コートされた強化構造は、典型的には１７５から２００℃の温度である垂直トリーターオーブンを通って上方に移動し、溶媒が蒸発される。樹脂はこの時点で重合し始める。複合物が塔から出てくる時、それは十分硬化されており、そのため、ウェブは湿性でも粘着性でもない。しかしながら、硬化プロセスは完了手前で停止され、そのため、追加の硬化が、積層板が製造され

る時に起こり得る。次いで、ウェブはプリプレグをレシーバロール上に巻き取る。

【０１０５】

硬化可能な熱硬化性組成物を含む、または、これから誘導される電気および電子物品もまた提供される。物品としては、医療または航空宇宙業界で使用されるプリント回路を含むものが挙げられる。さらなる他の物品としてはアンテナおよび同様の物品が挙げられる。プリント回路基板などの物品は、例えば、照明、太陽エネルギー、ディスプレイ、カメラ、音響および映像機器、パーソナルコンピューター、携帯電話、電子手帳、および同様の装置、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、電気部品は、積層板を含むプリント回路基板上に載置することができる。様々な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としては、銅張積層板（ＣＣＬ）、例えば、メタルコア銅張積層板（ＭＣＣＣＬ）、複合品、およびコート物品、例えば多層物品が挙げられる。

【０１０６】

誘電体層は硬化可能な熱硬化性組成物から調製することができ、回路アセンブリ、例えば、銅張積層板などのメタルクラッド積層板において有用となり得る。例えば、積層板は誘電体層、誘電体層上に配置された導電性金属回路層、および任意で、誘電体層上に、導電性金属層の反対側で配置された放熱金属マトリクス層を含むことができる。誘電体層は任意で、繊維プリフォーム（例えば、布層）を含むことができる。例えば、誘電体層は、ガラス布層をさらに含むことができる。

【０１０７】

導電性金属層は回路の形態とすることができ、銅、亜鉛、スズ、黄銅、クロム、モリブデン、ニッケル、コバルト、アルミニウム、ステンレス鋼、鉄、金、銀、白金、チタン、など、またはそれらの組み合わせとすることができる。他の金属としては、銅モリブデン合金、ニッケル－コバルト鉄合金、例えば、Ｃａｒｐｅｎｔｅｒ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから入手可能なＫＯＶＡＲ、ニッケル－鉄合金、例えば、Ｎａｔｉｏｎａｌ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ Ａｌｌｏｙｓ，Ｉｎｃ．から入手可能なＩＮＶＡＲ、バイメタル、トリメタル、２層の銅および１層のＩＮＶＡＲから誘導されるトリメタル、ならびに２層の銅および１層のモリブデンから誘導されるトリメタルが挙げられる。例示的な金属層は銅または銅合金を含む。あるいは、鍛造銅箔が使用できる。導電性金属層は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。

【０１０８】

放熱金属マトリクス層は熱伝導性金属、例えばアルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、銅、鉄、鋼、など、またはそれらの組み合わせとすることができる。熱伝導性、導電性金属が使用できるが、ただし、金属が金属回路層から電気的に絶縁されていることを条件とする。好ましい支持金属マトリクス層は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。

【０１０９】

導電性金属層および支持金属マトリクス層は、誘電体層への接着を増強するために高い表面粗さを有するように前処理することができる。処理方法としては、例えば、金属層の接着を増強するための、洗浄、火炎処理、プラズマ放電、コロナ放電、などが挙げられる。誘電体層は導電性金属層または熱放散層に、接着剤を使用せずにしっかりと接着することができ、または、導電性金属層または熱放散層への誘電体層の接着を改善するために接着剤を使用することができる。複合物シートを金属に接着させるために使用される例示的な接着剤としては、ポリイミド接着剤、アクリル接着剤、エポキシ、など、またはそれらの組み合わせが挙げられる。

【０１１０】

銅張積層板は、１つ以上の誘電体層、１つ以上の導電性金属層、および支持金属マトリクス層の、加圧下での、熱硬化性接着剤の使用なしでの熱ラミネーションにより製造することができる。誘電体層は硬化可能な熱硬化性組成物から調製することができ、熱ラミネ

ーション工程前に、層を形成するための溶液流延プロセスにより調製することができる。例えば、誘電体層、導電性金属層、および熱放散層は、接着剤を含まないプロセスにより加圧下で熱的に一緒にラミネートすることができ、積層板が形成される。導電性金属層は任意で、ラミネート前に回路の形態とすることができ、または導電性金属層は任意で、ラミネーション後に、エッチングすることができ、電気回路が形成される。ラミネートは、ホットプレスまたはロールカレンダー法、例えば、ロールツーロール法によるものとすることができる。銅張積層板における導電性金属層はさらにパターニングすることができ、プリント回路基板が提供される。さらに、銅張積層板は成形することができ、シート、チューブ、またはロッドの形状を有する回路基板が提供される。

【０１１１】

あるいは、回路アセンブリのための積層板は溶液流延法により製造することができ、この場合、硬化可能な熱硬化性組成物が、導電性金属層上に直接流延され、続いて、放熱金属マトリクス層へのラミネーションが実施される。例えば、硬化可能な熱硬化性組成物は放熱金属マトリクス層上に直接流延することができ、続いて、導電性金属層へのラミネーションが実施される。

【０１１２】

追加の層を含む多層積層板もまた、熱ラミネーションにより１工程で、または、２つ以上の連続工程で、ホットプレスまたはロールカレンダー法などのプロセスにより製造することができる。例えば、７層以下が、または１６層以下が積層板において存在することができる。一態様では、積層板は１工程で、または、２つ以上の連続工程で、布－熱硬化物－金属－熱硬化物－布－熱硬化－金属箔の連続層またはより少ない層を有するそれらの部分的組み合わせを用いて形成させることができ、そのため、積層板は、金属箔のいずれかの層と布のいずれかの層の間に熱硬化フィルムの層を含む。別の態様では、第１の積層板は１工程で、または、２つ以上の連続工程で、熱硬化物の２つの層の間の布の層、例えば、熱硬化物の２つの層の間の織ガラス布の層を用いて形成できる。次いで、第２の積層板は、金属箔を第１の積層板の熱硬化物側へラミネートすることにより調製することができる。

【０１１３】

硬化可能な熱硬化性組成物から調製されたプリント回路基板は、０．１から２０ｍｍ、特定的には０．５から１０ｍｍの全厚を有することができ、全厚は層、誘電体層、導電性金属層、および支持金属マトリクス層の各々を含むアセンブリを示す。回路アセンブリは０．５から２ｍｍ、特定的には０．５から１．５の全厚を有することができる。誘電体層の厚さに特別な制限はなく、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とすることができる。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）とすることができる。

【０１１４】

硬化可能な熱硬化性組成物は、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することができる。コーティングを製造する方法は、硬化可能な熱硬化性組成物および任意でフルオロポリマーと合わせ、基材上でコーティングを形成する工程を含むことができる。例えば、多層物品は、硬化可能な熱硬化性組成物を含む層を形成し、層から溶媒を除去し、任意で硬化させてプライマー層を提供し、セラミック（例えば、Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、Cr_2O_3、SiO_2、ＭｇＯ、ＢｅＯ、Y_2O_3、Al_2O_3－SiO_2、ＭｇＯ－ZrO_2、ＳｉＣ、ＷＣ、B_4C、ＴｉＣ、Si_3N_4、ＴｉＮ、ＢＮ、ＡｌＮ、ＴｉＢ、ZrB_2、など）、熱可塑性ポリマー、フルオロポリマー（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、など）、またはそれらの組み合わせを含む第２の層をプライマー層上で形成して多層物品を提供し、任意で多層物品を熱処理して硬化可能な熱硬化性組成物を硬化

させることにより、製造することができる。いくつかの態様では、第２の層は、硬化可能な熱硬化性組成物をさらに含むことができる。

【０１１５】

硬化可能な熱硬化性組成物のための追加の用途としては、例えば、下記が挙げられる：酸浴容器、中和槽、航空機部材、橋桁、橋床、電解槽、排気筒、スクラバー、スポーツ用品、階段、歩道、自動車外装パネル、例えばボンネットおよびトランクリッド、フロアパン、エアスクープ、パイプおよびダクト、例えばヒーターダクト、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、艇体およびデッキ、マリンターミナル防舷材、タイルおよびコーティング、羽目、事務機ハウジング、トレー、例えばケーブルトレイ、コンクリート改質材、食洗機および冷蔵庫部品、電気封止材、電気パネル、タンク、例えば電解精錬タンク、硬水軟化装置タンク、燃料タンク、および様々なフィラメント巻きタンクおよびタンクライニング、家具、ガレージドア、格子、防護服、旅行かばん、屋外用自動車両、圧力タンク、光導波管、レドーム、手すり、鉄道部品、例えばタンク車、ホッパ車カバー、車のドア、トラックの荷台ライナー、衛星テレビ受信用アンテナ、標識、太陽エネルギーパネル、電話スイッチギヤハウジング、トラクター部品、変圧器カバー、トラック部品、例えばフェンダー、ボンネット、車体、運転台、および荷台、回転機のための絶縁、例えば、対地絶縁、ターン絶縁、および相分離絶縁、整流子、心線絶縁およびコードおよびレーシングテープ、駆動軸継手、プロペラ羽根、飛しょう体構造要素、ロケットモータケース、翼部、サッカーロッド、胴体部、翼外板およびフレア、エンジンナセル（ｅｎｇｉｎｅ　ｎａｒｃｅｌｌｅ）、貨物口、テニスラケット、ゴルフクラブシャフト、釣竿、スキーおよびスキーストック、自転車部品、横向板バネ、ポンプ、例えば自動車スモッグポンプ、電気部品、埋込み、および工具、例えば電気ケーブル継手、巻線および高密度実装多素子アセンブリ、電気機械装置のシーリング、電池ケース、抵抗器、ヒューズおよびサーマル・カットオフ装置、プリント配線板のためのコーティング、鋳造品、例えばコンデンサ、トランス、クランクケースヒータ、小型成形電子部品、例えばコイル、コンデンサ、抵抗器、および半導体、化学処理、パルプおよび紙、発電、および廃水処理における鋼の代替品として、スクラブ塔、構造用途のための引抜成形部品、例えば構造部材、格子、およびガードレール、水泳プール、水泳プール滑り台、温水浴槽、およびサウナ、ボンネット内用途のためのドライブシャフト、複写機用乾式トナー樹脂、船舶用工具および複合物、熱シールド、潜水艦船体、プロトタイプ作製、実験モデルの開発、ラミネートトリム、穴あけ治具、接着治具、検査具、工業用金属成形型、航空機用ストレッチブロックおよびハンマー型、真空成形型、フローリング、例えば、生産および組立てエリア、クリーンルーム、機械工場、制御室、研究所、駐車場、冷凍庫、冷却装置、および屋外用搬出口のためのフローリング、帯電防止のための導電性組成物、装飾用フローリング、橋梁のための伸縮継手、構造用コンクリートにおけるクラックの継ぎ当ておよび修復のための注入モルタル、タイル用グラウト、機械用レール、金属ダボ、ボルトおよび支柱、油および燃料貯蔵タンクの修復、ならびに多くの他の用途。

【０１１６】

物品および材料を調製するのに有用なプロセスとしては、熱硬化性樹脂の処理のための技術分野で一般に知られているものが挙げられる。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　Ｃｙｒｉｌ　Ａ．　Ｄｏｓｔａｌ　Ｓｅｎｉｏｒ　Ｅｄ，　ｐｐ．　１０５－１６８および４９７－５３３ならびに「ポリエステルおよびそれらの用途（“Ｐｏｌｙｅｓｔｅｒｓ　ａｎｄ　Ｔｈｅｉｒ　Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ”）」、Ｂｊｏｒｋｓｔｅｎ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ，　Ｊｏｈａｎ　Ｂｊｏｒｋｓｔｅｎ（ｐｒｅｓ．）　Ｈｅｎｒｙ　Ｔｏｖｅｙ（Ｃｈ．　Ｌｉｔ．　Ａｓｓ．），　Ｂｅｔｔｙ　Ｈａｒｋｅｒ（Ａｄ．　Ａｓｓ．），　Ｊａｍｅｓ　Ｈｅｎｎｉｎｇ（Ａｄ．　Ａｓｓ．），　Ｒｅｉｎｈｏｌｄ　Ｐｕｂｌｉｓｈｉｎｇ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，　Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ，　１９５６におけるように、文献

に記載されている。処理技術としては、下記が挙げられ：樹脂トランスファ成形、シート成形、バルクモールディング、引抜成形、射出成形、例えば、反応射出成形（ＲＩＭ）、大気圧成形（ＡＰＭ）、鋳造、例えば遠心および静的鋳造オープンモールド鋳造、ラミネーション、例えばウェットまたはドライレイアップおよびスプレーレイアップ、下記もまた含まれる：接触成形、例えば、円筒形接触成形、圧縮成形、例えば、真空アシスト樹脂トランスファ成形および化学アシスト樹脂トランスファ成形、マッチドツール成形（ｍａｔｃｈｅｄ　ｔｏｏｌ　ｍｏｌｄｉｎｇ）、オートクレーブ硬化、空気中熱硬化、バキュームバギング、引抜成形、シーマン複合樹脂注入製造加工（ＳＣＲＩＭＰ）、樹脂とガラスの連続組み合わせオープンモールディング、ならびにフィラメントワインディング、例えば円筒形フィラメントワインディング。例えば、物品は樹脂トランスファ成形プロセスにより調製することができる。

【０１１７】

硬化可能な熱硬化性組成物から誘導される物品もまた提供され、物品は複合物、フォーム、繊維、層、コーティング、封止材、接着剤、シーラント、成型部品、プリプレグ、ケーシング、注型品、積層板、またはそれらの組み合わせであり、または、物品はメタルクラッド積層板、電子複合物、構造複合物、またはそれらの組み合わせである。物品は、本明細書で開示されるように、例えば、鋳造、成形、押出、などにより、および、溶媒を形成された物品から除去することにより、製造することができる。一態様では、物品は１つの層とすることができ、硬化可能な組成物を基材上に鋳造し、キャスト層を形成することにより形成できる。溶媒は任意の数の手段により、例えば、キャスト層を加熱する、キャスト層を熱および圧力下で加熱する、例えばキャスト層を別の基材にラミネートすることにより除去することができる。一態様では、上記方法により調製された物品は、接着剤、パッケージング材料、コンデンサフィルム、または回路基板層を含むことができる。一態様では、硬化可能な組成物から調製された物品は、誘電体層、または基材上に配置されたコーティング、例えば、ワイヤまたはケーブルコーティングとすることができる。例えば、物品は、例えば、照明または通信用途において使用される、回路材料、例えばプリント回路基板における誘電体層とすることができる。硬化可能な組成物から調製された他の例示的な物品は、１つ以上の塗装層とすることができる。硬化可能な組成物は、他の硬化可能な熱硬化性組成物について本明細書で開示される物品を調製するために使用することができる。

【実施例】

【０１１８】

この開示は非限定的である下記実施例により、さらに説明される。

【０１１９】

＜予言的実施例１：フェニレンエーテル－ポリブタジエン－フェニレンエーテル（ＡＢＡ）トリブロックコポリマーの調製＞

フェニレンエーテル－ポリブタジエン－フェニレンエーテル（ＡＢＡ）トリブロックコポリマーを、図１に従い調製する。

【０１２０】

ヒドロキシル－官能化ポリブタジエン樹脂（Ｋｒａｓｏｌ　２０００、Ｃｒａｙ　Ｖａｌｌｅｙ）をオーバーヘッドかくはん器、熱電対、および凝縮器が備えられた４ッ口丸底フラスコ中のトルエンに溶解する。水酸化ナトリウム水溶液（５０％）を溶液に添加し、水を１２０－１６６℃での共沸蒸留により除去する。温度を２５℃まで減少させ、４－（２－ブロモエチル）フェノールを反応混合物に添加する。温度を１００℃まで増加させ、４時間維持する。溶液を、ＨＣｌ（３．５％）水溶液を用いて中和し、続いて、脱イオン水洗浄を実施する。トルエン相を分離し、蒸発させて、フェノール末端ポリブタジエンを単離する。

【０１２１】

フェノール末端ポリブタジエンを、２，６－ジメチルフェノールと酸化カップリング重合により重合させる。フェノール末端ポリブタジエンおよび２，６－ジメチルフェノール

を５００ｍｌ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）およびＣｕ$_2$ＯとＨＢｒ（ａｑ）の混合物を添加する。酸素を反応物に、２時間、２５－４０℃の温度でバブリングさせる。酸素流を停止させ、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℃まで増加させ、２時間維持する。トルエン相を分離し、ＰＰＥ－ＰＢＤ－ＰＰＥブロックコポリマーをメタノール中への沈殿により単離する。生成物を真空および窒素下で乾燥させる。

【０１２２】

＜予言的実施例２：メタクリレートキャップＰＰＥ－ＰＢＤ－ＰＰＥトリブロックコポリマーの調製＞

メタクリレートキャップＰＰＥ－ＰＢＤ－ＰＰＥトリブロックコポリマーを、図２に従い調製する。

【０１２３】

ＰＰＥ－ＰＢＤ－ＰＰＥブロックコポリマーをトルエンに溶解する。温度を１２０℃まで増加させ、共沸蒸留を実施する。温度を７５℃まで低減させ、ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）を反応混合物に添加する。ＤＭＡＰが溶解するとすぐに、無水メタクリル酸を反応混合物中に徐々に添加する（例えば、２０分にわたり）。添加後、温度を穏やかな還流のために１１０℃まで上昇させる。メタクリレートキャップＰＰＥ－ＰＢＤ－ＰＰＥトリブロックコポリマーをメタノール中への沈殿により単離する。

【０１２４】

＜予言的実施例３：ポリイソプレン－フェニレンエーテル－ポリイソプレン（ＢＡＢ）トリブロックコポリマーの調製＞

ポリイソプレン－フェニレンエーテル－ポリイソプレン（ＢＡＢ）トリブロックコポリマーを、図３に従い調製する。

【０１２５】

二官能性低分子量ポリ（フェニレンエーテル）をトルエンに溶解する。この溶液にＮａＯＨ（５０％）水溶液および相間移動触媒としてのＡｄｏｇｅｎ３２６を添加する。１－（１－（４－（クロロメチル）フェニル）エトキシ）－２，２，６，６－テトラメチルピペリジンを徐々に添加し、温度を７５℃まで増加させる。反応の完了後、反応混合物を、ＨＣｌ水溶液（３．５％）で中和し、続いて、脱イオン水で洗浄する。トルエン相を分離し、ＰＰＥ高分子開始剤をメタノール中への沈殿により単離する。あるいは、ジエチル（１－（ｔｅｒｔ－ブチル（１－（４－（クロロメチル）フェニル）エトキシ）アミノ）－２，２－ジメチルプロピル）ホスホネートおよびＮ－（ｔｅｒｔ－ブチル）－Ｏ－（１－（４－（クロロメチル）フェニル）エチル）－Ｎ－（２－メチル－１－フェニルプロピル）ヒドロキシルアミンを使用して、ＰＰＥ高分子開始剤を合成する。

【０１２６】

ＰＰＥ高分子開始剤からのイソプレンのニトロキシド媒介重合をバルクで実施し、ＰＩ－ＰＰＥ－ＰＩトリブロックコポリマーを得る。以上で調製したＰＰＥ高分子開始剤およびイソプレンをシュレンクフラスコに添加する。混合物を複数の凍結－解凍サイクルにより脱ガスし、続いて、１２０℃で、反応混合物が標的変換に達するまで撹拌する。得られた溶液を冷却し、その後、クロロホルムで希釈し、メタノール中に沈殿させ、トリブロックコポリマーを単離する。

【０１２７】

＜予言的実施例４：ブチルゴム－フェニレンエーテル（ＡＢ）コポリマーの調製＞

クロスメタセシス反応を使用するブチルゴム－フェニレンエーテル（ＡＢ）コポリマーの調製を図４に示す。

【０１２８】

交差メタセシス反応によるフェノール－官能化ブチルゴム（Ｉ）の合成：ブチルゴムを含むクロロホルムの溶液に、オイゲノールおよびグラブス触媒を室温で添加する。反応混合物を３時間還流させ、生成物をメタノール中への沈殿により得る。

【０１２９】
ブチルゴム－フェニレンエーテル（ＡＢ）ブロックコポリマー（ＩＩ）の合成：オイゲノールグラフトブチルゴムを、２，６－ジメチルフェノールと酸化カップリング重合により重合させる。オイゲノールグラフトブチルゴムおよび２，６－ジメチルフェノールを５００ｍｌ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、ｊｔｅｒｔ－ブチルエチルアミン、Ｍａｑｕａｔ（商標）ならびにCu_2OおよびＨＢｒ（ａｑ）の混合物を添加する。酸素を反応物に２時間、２５－４０℃間の温度でバブリングさせる。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℃まで増加させ、２時間維持する。トルエン相を分離し、ＰＰＥ－ブロック－ブチルゴムコポリマーをメタノール中への沈殿により単離する。生成物を真空および窒素下で乾燥させる。

【０１３０】
メタクリレートキャップブチルゴム－フェニレンエーテル（ＡＢ）コポリマー（ＩＩＩ）の合成：ＰＰＥ－ブロック－ブチルゴムコポリマーをトルエンに溶解する。温度を１２０℃まで増加させ、共沸蒸留を実施する。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が溶解するとすぐに、無水メタクリル酸を反応混合物中に徐々に添加する（２０分）。添加後、温度を穏やかな還流のために１１０℃まで上昇させる。材料をメタノール中への沈殿により単離する。

【０１３１】
＜予言的実施例５：ブチルゴム－ポリフェニレンエーテルコポリマーの調製＞
クロスメタセシスアプローチを使用するブチルゴム－ポリフェニレンエーテル（ＡＢ）コポリマーの調製を図５に示す。

【０１３２】
アリルキャップポリフェニレンエーテル（Ｉ）の合成：単官能性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（ａｑ）溶液および相間移動剤を添加する。臭化アリルを１滴ずつ室温で添加する。撹拌を、８時間室温で維持する。溶液を抽出漏斗に移し、０．１Ｎ　ＨＣｌ水溶液で中和し、続いて、ＤＩ水洗浄を実施する。有機相を分離し、生成物をメタノール中への沈殿により単離する。粒子を真空および窒素下、室温で乾燥させる。あるいは、アクリレート、アリルまたはスチレンキャップポリフェニレンエーテルを合成し、（Ｉ）として使用できる。交差メタセシス反応によるポリフェニレンエーテルブチルゴム（ＡＢ）ブロックコポリマー（ＩＩ）の合成：ブチルゴムを含むクロロホルムの溶液に、アリル－またはオイゲノールキャップＰＰＥおよびグラブス触媒を室温で添加する。反応混合物を３時間還流させ、生成物をメタノール中への沈殿により得る。

【０１３３】
この開示はさらに下記態様を包含する。

【０１３４】
態様１：ウベローデ粘度計により、クロロホルム中２５℃で決定された０．１５デシリットル／グラム以下の固有粘度を有する、置換または非置換一価フェノールから誘導され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含む少なくとも１つのブロックＡと、炭化水素樹脂を含む少なくとも１つのブロックＢとを含む直鎖ブロックコポリマー。

【０１３５】
態様２：態様１の直鎖ブロックコポリマーであって、コポリマーは直鎖Ａ－Ｂジブロックコポリマーである、直鎖ブロックコポリマー。

【０１３６】
態様３：態様１の直鎖ブロックコポリマーであって、コポリマーは少なくとも２つのＡブロックを含む直鎖マルチブロックコポリマーであり、好ましくは、コポリマーは直鎖Ａ－Ｂ－Ａトリブロックコポリマーであり、または、少なくとも２つのＢブロックを含み、好ましくは、コポリマーは直鎖Ｂ－Ａ－Ｂトリブロックコポリマーである、直鎖ブロックコポリマー。

【０１３７】
態様４：態様１～３のいずれかの直鎖ブロックコポリマーであって、フェニレンエーテルオリゴマーは、核磁気共鳴分光法により決定すると、１０，０００未満、より好ましくは６００から４，５００グラム／モルの分子量を有する、直鎖ブロックコポリマー。
【０１３８】
態様５：態様１～４のいずれかの直鎖ブロックコポリマーであって、置換または非置換一価フェノールは、２，６－（ジ－Ｃ$_{1-18}$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－（Ｃ$_{1-18}$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－－（Ｃ$_{1-18}$アルキル）－６－（シクロアルキル）フェノール、またはそれらの組み合わせを含む、直鎖ブロックコポリマー。
【０１３９】
態様６：態様１～５のいずれかの直鎖ブロックコポリマーであって、炭化水素樹脂は不飽和を含み、好ましくは、炭化水素樹脂はポリブタジエン、ポリイソプレン、アルケニル芳香族および不飽和Ｃ$_{4-12}$炭化水素のコポリマーまたはそれらの組み合わせ、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－コ－ブタジエン）、ポリ（スチレン－コ－イソプレン）、またはそれらの組み合わせ、さらにいっそう好ましくはポリ（１，２－ブタジエン）、ポリ（１，４－ブタジエン）、ポリイソプレン、またはそれらの組み合わせを含む、直鎖ブロックコポリマー。
【０１４０】
態様７：態様１～６のいずれかの直鎖ブロックコポリマーであって、２，６－ジメチルフェノールから誘導され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含む少なくとも１つのブロックＡと、不飽和を含む直鎖炭化水素樹脂を含む少なくとも１つのブロックＢとを含む、直鎖ブロックコポリマー。
【０１４１】
態様８：態様１の直鎖ブロックコポリマーであって、２，６－ジメチルフェノールから誘導され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含む少なくとも２つのブロックＡと、不飽和を含む直鎖炭化水素樹脂を含むブロックＢとを含み、直鎖ブロックコポリマーはＡ－Ｂ－Ａトリブロックコポリマーである、直鎖ブロックコポリマー。
【０１４２】
態様９：態様１の直鎖ブロックコポリマーであって、２，６－ジメチルフェノールから誘導され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含むブロックＡと、不飽和を含む直鎖炭化水素樹脂を含む少なくとも２つのブロックＢとを含み、直鎖ブロックコポリマーはＢ－Ａ－Ｂトリブロックコポリマーである、直鎖ブロックコポリマー。
【０１４３】
態様１０：請求項１の直鎖ブロックコポリマーであって、直鎖ブロックコポリマーの少なくとも１つの末端基は、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、直鎖ブロックコポリマー。
【０１４４】
態様１１：態様１～１０のいずれかの直鎖ブロックコポリマーを製造する方法であって、方法は、フェノール末端炭化水素樹脂由来の置換もしくは非置換一価フェノールを酸化重合させ、直鎖ブロックコポリマーを提供する工程、または、フェニレンエーテル高分子開始剤由来のエチレン性不飽和モノマーを重合させ、直鎖ブロックコポリマーを提供する工程、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によりカップリングさせる工程であって、炭化水素樹脂およびフェニレンエーテルオリゴマーは相補的な反応基を含む、工程、を含む、方法。
【０１４５】

態様１２：態様１～１０のいずれかの直鎖ブロックコポリマーを含み、任意で、架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組み合わせの１つ以上、難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組み合わせの１つ以上、またはそれらの組み合わせをさらに含む、硬化可能な熱硬化性組成物。

【０１４６】

態様１３：態様１２の硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含む硬化された熱硬化組成物。

【０１４７】

態様１４：態様１３の硬化された熱硬化組成物を含む物品であって、物品は複合物、フォーム、繊維、層、コーティング、封止材、接着剤、シーラント、成型部品、プリプレグ、ケーシング、注型品、積層板、またはそれらの組み合わせであり、または、物品はメタルクラッド積層板、電子複合物、構造複合物、またはそれらの組み合わせである、物品。

【０１４８】

態様１５：態様１２の硬化可能な熱硬化性組成物と溶媒とを含むワニス組成物から製造された物品であって、好ましくは、物品は繊維、層、コーティング、注型品、プリプレグ、複合物、または積層板であり、または、物品はメタルクラッド積層板である、物品。

【０１４９】

組成物、方法、および物品は、選択的に、本明細書で開示される任意の適切な材料、工程、または構成要素を含み、これから構成され、またはこれから本質的に構成され得る。組成物、方法、および物品は、加えて、またはその代わりに、組成物、方法、および物品の機能または目的の達成に別段必要とされない、任意の材料（または種）、工程、または構成要素を欠く、または実質的に含まないように策定することができる。

【０１５０】

本明細書で開示される全ての範囲は終点を含み、終点は独立して、互いに組み合わせ可能である。「組み合わせ」はブレンド、混合物、合金、反応生成物、などを含む。「第１の」、「第２の」などという用語は順序、量、または重要性を示さず、むしろ、１つの要素を別の要素と識別するために使用される。「１つの（ａ、ａｎ）」および「その（ｔｈｅ）」という用語は量の制限を示さず、本明細書で別記されない限り、または、文脈により明確に否定されない限り、単数形および複数形の両方を包含すると解釈されるべきである。「または」は、別段の明確な規定がない限り、「および／または」を意味する。明細書を通して、「一態様」への言及は、その態様との関連で記載される特定の要素が、本明細書で記載される少なくとも１つの態様に含まれ、他の態様では存在しても、しなくてもよいことを意味する。「それらの組み合わせ」という用語は、本明細書では列挙された要素の１つ以上を含み、限定されておらず、指名されていない１つ以上の同様の要素の存在を認める。加えて、記載される要素は様々な態様において任意の好適な様式で組み合わせることができることが理解されるべきである。

【０１５１】

本明細書で反対のことが特定されない限り、全ての試験標準は本出願の出願日、または、優先権が主張されている場合、試験標準が現れる最先の優先権出願の出願日の時点で効力のある最新の標準である。

【０１５２】

別に規定されない限り、本明細書で使用される技術および科学用語は、本出願が属する分野の当業者により普通に理解されるものと同じ意味を有する。引用される全ての特許、特許出願、および他の参考文献は、それらの全体が参照により本明細書に組み込まれる。しかしながら、本出願内の用語が、組み込まれる参考文献内の用語と矛盾または対立する場合、本出願の用語が、組み込まれる参考文献の対立する用語に優先する。

【０１５３】

化合物は、標準命名法を用いて記載される。例えば、任意の示された基により置換されていないいずれの位置も、示された結合、または水素原子により満たされたその原子価を有すると理解される。２つの文字または記号間にないダッシュ（「－」）は、置換基のた

めの結合点を示すために使用される。例えば、－ＣＨＯはカルボニル基の炭素を介して結合される。

【０１５４】

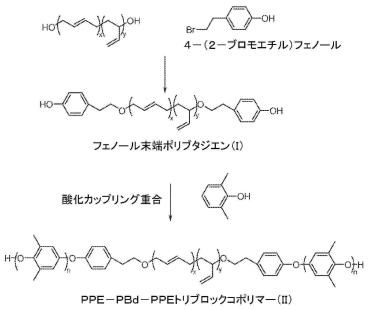
本明細書では、「ヒドロカルビル」という用語は、それだけで使用されるか、あるいは、別の用語の接頭辞、添え字、または断片として使用されるかに関係なく、炭素および水素のみを含有する残基を示す。残基は脂肪族もしくは芳香族、直鎖、環状、二環式、分枝、飽和、または不飽和とすることができる。それはまた、脂肪族、芳香族、直鎖、環状、二環式、分枝、飽和、および不飽和炭化水素部分の組み合わせを含有することができる。しかしながら、ヒドロカルビル残基が置換されたと記載される場合、それは、置換残基の炭素および水素メンバーに加えて任意で、ヘテロ原子を含有してもよい。よって、置換されたと特定的に記載される場合、ヒドロカルビル残基はまた、１つ以上のカルボニル基、アミノ基、ヒドロキシル基、などを含有することができ、または、ヒドロカルビル残基の骨格内にヘテロ原子を含有することができる。「アルキル」という用語は、分枝または直鎖、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、一価炭化水素基を意味する（例えば、エテニル（－ＨＣ＝ＣＨ$_2$））。「アルコキシ」は、酸素を介して連結されるアルキル基（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、飽和、二価脂肪族炭化水素基を意味する（例えば、メチレン（－ＣＨ$_2$－）または、プロピレン（－（ＣＨ$_2$）$_3$－））。「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、式中、ｘは環化（複数可）にとって代わられる水素の数である。「シクロアルケニル」は、１つ以上の環および環内の１つ以上の炭素－炭素二重結合を有する一価基を意味し、全ての環員は炭素である（例えば、シクロペンチルおよびシクロヘキシル）。「アリール」は特定数の炭素原子を含む芳香族炭化水素基、例えばフェニル、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たアリーレン基を意味する。「アリールアルキレン」は、アリール基で置換されたアルキレン基（例えば、ベンジル）を意味する。接頭辞「ハロ」は、１つ以上のフルオロ、クロロ、ブロモ、またはヨード置換基を含む基または化合物を意味する。異なるハロ原子（例えば、ブロモおよびフルオロ）の組み合わせ、またはクロロ原子のみが存在することができる。接頭辞「ヘテロ」は、化合物または基がヘテロ原子である少なくとも１つの環員（例えば、１、２、または３つのヘテロ原子）を含むことを意味し、ヘテロ原子（複数可）は各々、独立してＮ、Ｏ、Ｓ、Ｓｉ、またはＰである。「置換された」は、化合物または基が、水素の代わりに、各々、独立して、Ｃ$_{1-9}$アルコキシ、Ｃ$_{1-9}$ハロアルコキシ、ニトロ（－ＮＯ$_2$）、シアノ（－ＣＮ）、Ｃ$_{1-6}$アルキルスルホニル（－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－アルキル）、Ｃ$_{6-12}$アリールスルホニル（－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－アリール）、チオール（－ＳＨ）、チオシアノ（－ＳＣＮ）、トシル（ＣＨ$_3$Ｃ$_6$Ｈ$_4$ＳＯ$_2$－）、Ｃ$_{3-12}$シクロアルキル、Ｃ$_{2-12}$アルケニル、Ｃ$_{5-12}$シクロアルケニル、Ｃ$_{6-12}$アリール、Ｃ$_{7-13}$アリールアルキレン、Ｃ$_{4-12}$ヘテロシクロアルキル、およびＣ$_{3-12}$ヘテロアリールとすることができる少なくとも１つの（例えば、１、２、３、または４つの）置換基で置換されたことを意味し、ただし、置換された原子の標準原子価を超えないことを条件とする。基内で示される炭素原子の数はいずれの置換基も除外する。例えば、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＮ基はニトリルで置換されたＣ$_2$アルキル基である。

【０１５５】

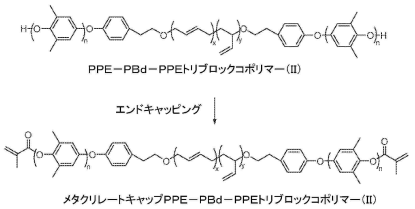
特定の実施形態について記載してきたが、現在のところ、予期されない、または、予期され得ない代替、改変、変更、改善および実質的な等価物について、出願人または当業者は、思い着くことができる。したがって、出願された、補正される可能性のある添付の特許請求の範囲は、そのような代替、改変、変更、改善および実質的な等価物を全て包含することが意図される。

【図面】

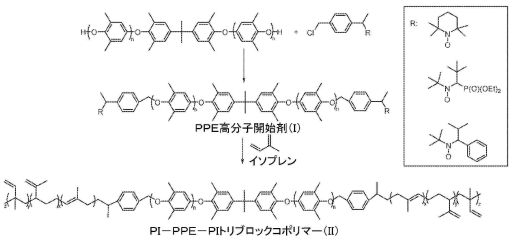
【図１】



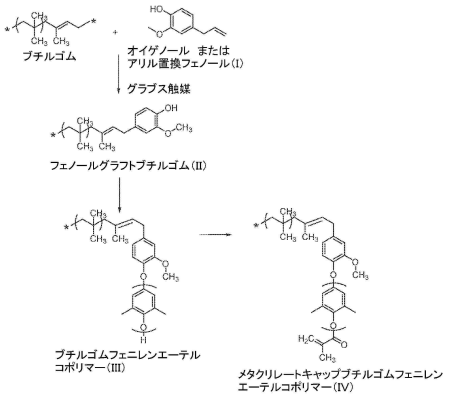
【図２】



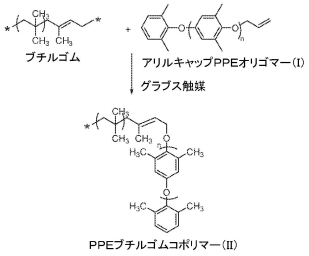
【図３】



【図４】



【図５】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2022/059792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/44 C08G65/48 C08G81/02 C08F293/00 C09J187/00
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)
C08F C09J 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 226 951 A (WHITE DWAIN M) 7 October 1980 (1980-10-07) examples I-IV claims 1-14	1-15
A	GB 2 265 625 A (ASAHI CHEMICAL IND [JP]) 6 October 1993 (1993-10-06) claims 1-18 Examples	1-15
A	WO 2021/193772 A1 (ASAHI CHEMICAL IND [JP]) 30 September 2021 (2021-09-30) claims 1-11 Examples	1-15
A	KR 2019 0040286 A (CIRCUIT FOIL LUXEMBOURG SARL [LU]) 17 April 2019 (2019-04-17) claims 1-17 Examples	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
11 January 2023	20/01/2023

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	Pouilley, Delphine

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2022/059792

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4226951 A	07-10-1980	GR 71999 B	26-08-1983
		US 4226951 A	07-10-1980
GB 2265625 A	06-10-1993	DE 4209881 A1	30-09-1993
		GB 2265625 A	06-10-1993
		JP 3025820 B2	27-03-2000
		JP 3025821 B2	27-03-2000
		JP H04136034 A	11-05-1992
		JP H04136035 A	11-05-1992
		US 5262477 A	16-11-1993
WO 2021193772 A1	30-09-2021	DE 112021001889 T5	05-01-2023
		JP WO2021193772 A1	30-09-2021
		TW 202144464 A	01-12-2021
		WO 2021193772 A1	30-09-2021
KR 20190040286 A	17-04-2019	CN 109601025 A	09-04-2019
		CN 114786330 A	22-07-2022
		JP 2020508231 A	19-03-2020
		KR 20190040286 A	17-04-2019
		TW 201910123 A	16-03-2019
		US 2021368628 A1	25-11-2021
		WO 2019024974 A1	07-02-2019

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 BP011 FD010 FD130 FD140 FD150 FD200 GF00 GG01 GH01 GJ01 GJ02 GK02 GQ01 GQ05
4J005 AA23