



(10) 申请公布号 CN 118871425 A

(43) 申请公布日 2024.10.29

(21) 申请号 202380027091.5

(22) 申请日 2023.05.11

(30) 优先权数据

2022-080767 2022.05.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/017674 2023.05.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/223923 JA 2023.11.23

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 浅野优 铃木悦子 大津理人

有田和郎

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 陈彦 王未东

(51) Int.Cl.

C07D 209/76 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

C07D 303/28 (2006.01)

C08G 59/14 (2006.01)

C08G 59/22 (2006.01)

C08G 59/62 (2006.01)

权利要求书9页 说明书51页

(54) 发明名称

含羟基的化合物、固化性树脂组合物、固化物及层叠体

(57) 摘要

本发明提供一种虽是固化性树脂但为固化物时可容易地实现修复性/再成型性的化合物、及使用该化合物而成的固化性树脂组合物及其固化物。本发明使用含羟基的化合物,其特征在于,其为具有1个以上的羟基的结构单元A与不同于前述A的结构单元B以A-B-A连接而成的含羟基的化合物,前述结构单元A与前述结构单元B以解离温度为120°C以上的可逆键进行键合而成。前述可逆键优选为蒽型的由狄尔斯-阿尔德反应而得的加成型结构、被芳香环夹住的二硫键。

1. 一种含羟基的化合物,其特征不在于,其为具有1个以上的羟基的结构单元A与不同于所述A的结构单元B以A-B-A连接而成的含羟基的化合物,所述结构单元A与所述结构单元B以解离温度为120℃以上的可逆键进行键合而成。

2. 根据权利要求1所述的含羟基的化合物,其中,所述可逆键为共价键系的可逆键。

3. 根据权利要求2所述的含羟基的化合物,其中,所述可逆键为解离温度为120℃以上的下述的任一者:由狄尔斯-阿尔德反应而得的加成型结构、二硫键、酯键、硼酸酯键、半胺缩醛键、亚胺键、酰脲键、烯炔复分解反应、烷氧胺骨架、酰胺键。

4. 根据权利要求3所述的含羟基的化合物,其中,所述可逆键为蒽型的由狄尔斯-阿尔德反应而得的加成型结构或被芳香环夹住的二硫键。

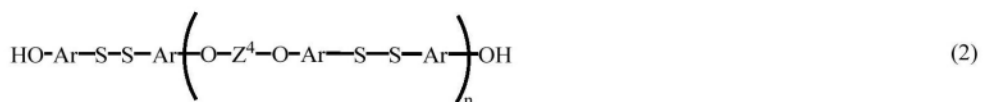
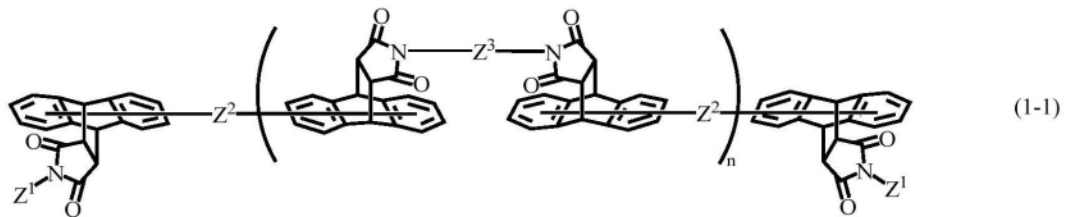
5. 根据权利要求1所述的含羟基的化合物,其中,所述结构单元B具有亚烷基链或亚烷基醚链。

6. 根据权利要求5所述的含羟基的化合物,其中,所述亚烷基链的碳原子数为4~16。

7. 根据权利要求1所述的含羟基的化合物,其中,所述结构单元B中进一步还具有与作为结构单元A和结构单元B的连接部位的解离温度为120℃以上的可逆键相同的可逆键。

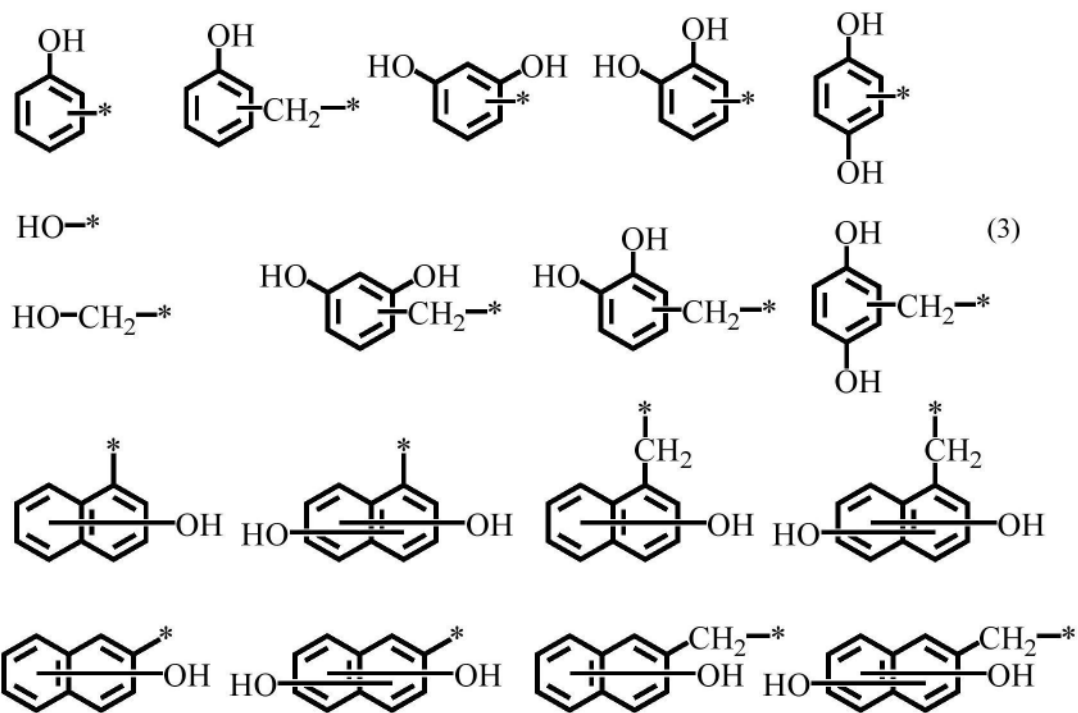
8. 一种含羟基的化合物,其由下述通式表示,

[化1]



式(2)中的Ar各自独立地为含有未经取代或具有取代基的芳香环的结构,式(1-1)、(1-2)中的源自蒽的结构中,也可具有卤素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氰基、烷基、环烷基、芳烷基或芳基作为取代基;式中,m-a为1~10的整数,n为重复数的平均值且为0~10;Z¹为下述式(3)、Z²为下述式(4)、Z³为下述式(5)、Z⁴为下述式(6)或(7)表示的结构任一者,1分子中具有多个,分别可相同也可不同;

[化2]



式(3)中的芳香环可为经取代或未经取代,*表示键合点;式中的萘环上的羟基表示可键合于任一处;

[化3]

R^1 、 R^2 各自独立地为氢原子、甲基或乙基，

R为氢原子或甲基，

R' 为碳原子数2~12的2价烃基，

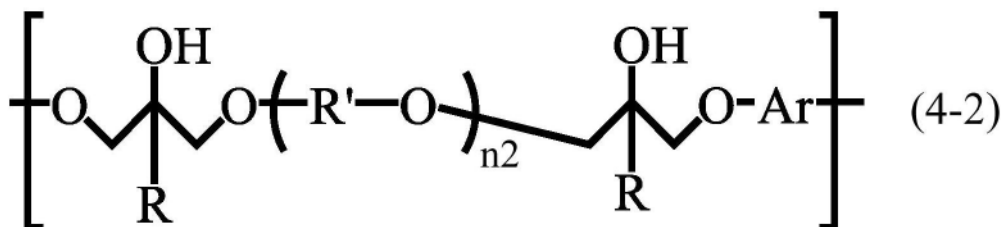
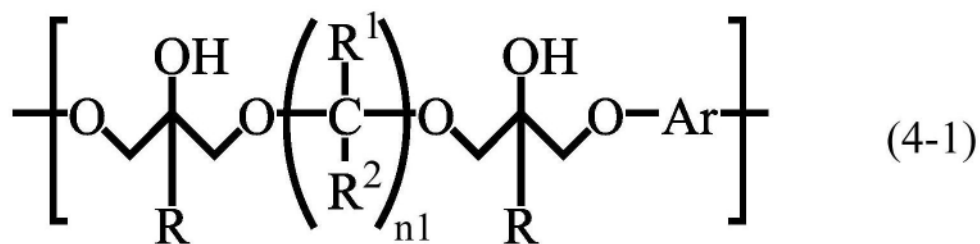
n_1 为2~16的整数， n_2 为重复单元的平均值且为2~30，

k_1 为重复数的平均且为0.5~10的范围，

p_1 、 p_2 各自独立地为0~5，

X为下述式(4-1)表示的结构单元，Y为下述式(4-2)表示的结构单元，

[化4]

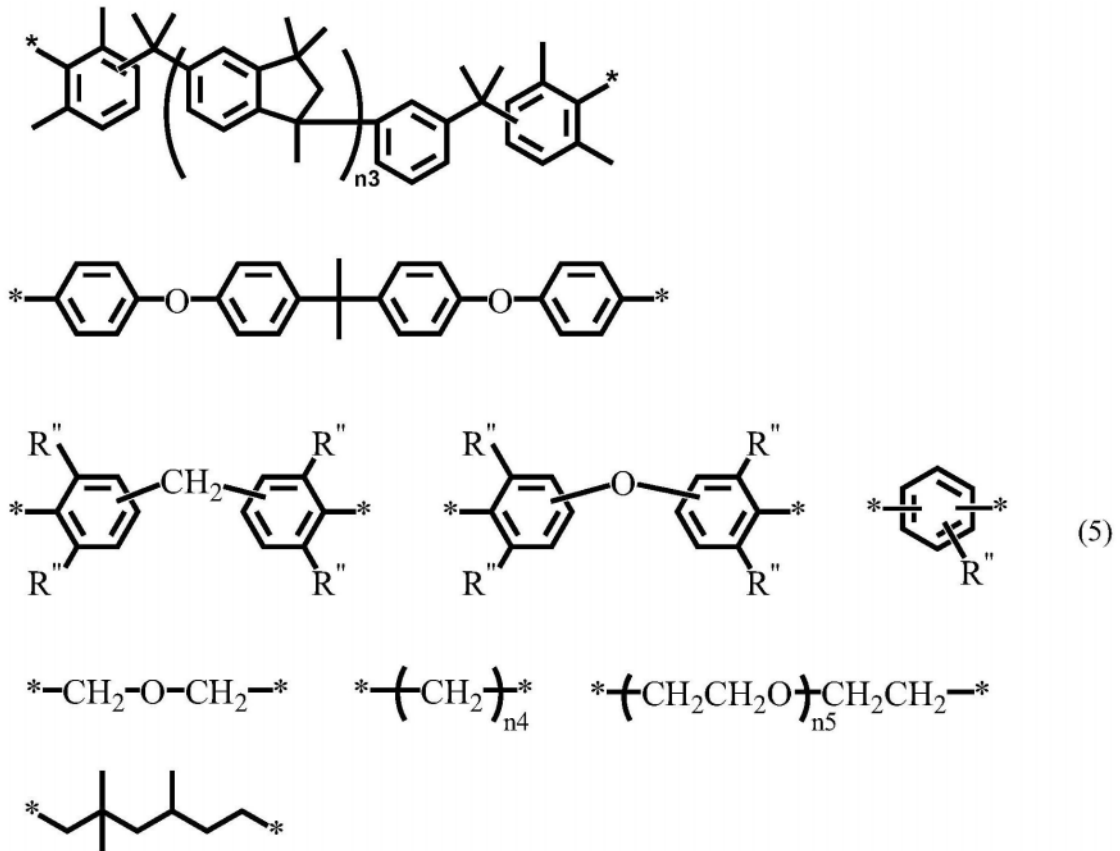


式(4-1)、(4-2)中，Ar、R、 R^1 、 R^2 、 R' 、 n_1 、 n_2 与前述相同；

m_1 、 m_2 为重复数的平均值，各自独立地为0~25，且 $m_1+m_2 \geq 1$ ；

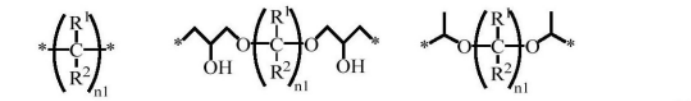
其中，所述式(4-1)表示的结构单元X与所述式(4-2)表示的结构单元Y的键合可为无规
也可为嵌段，1分子中存在的各结构单元X、Y的数量的总数分别为 m_1 、 m_2 ；

[化5]

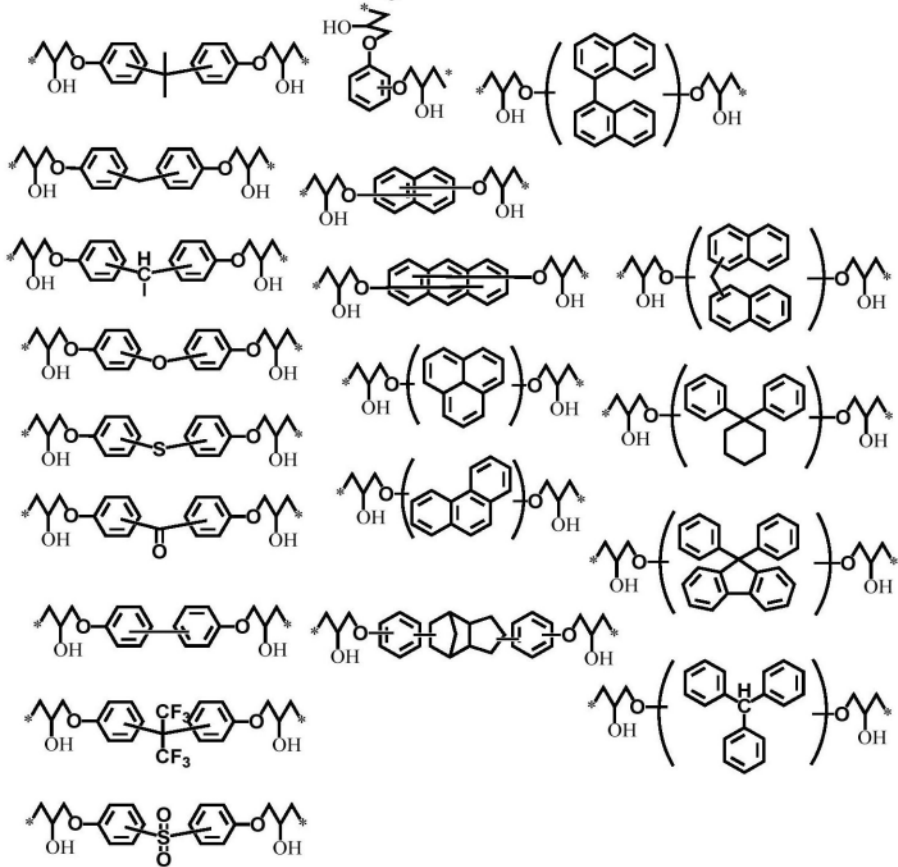
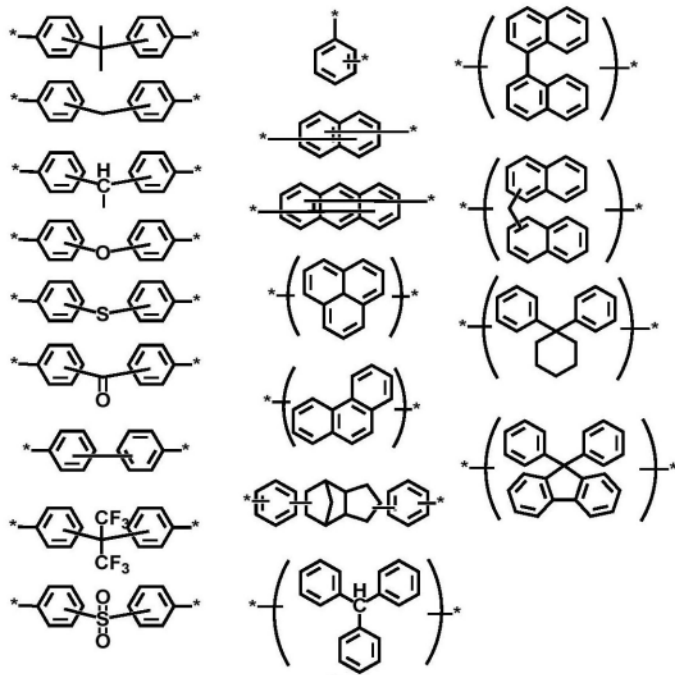
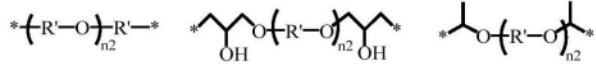


式(5)中, n_3 、 n_5 为重复数的平均值,分别为0.5~10, n_4 为1~16的整数, R'' 各自独立地为氢原子、甲基或乙基;

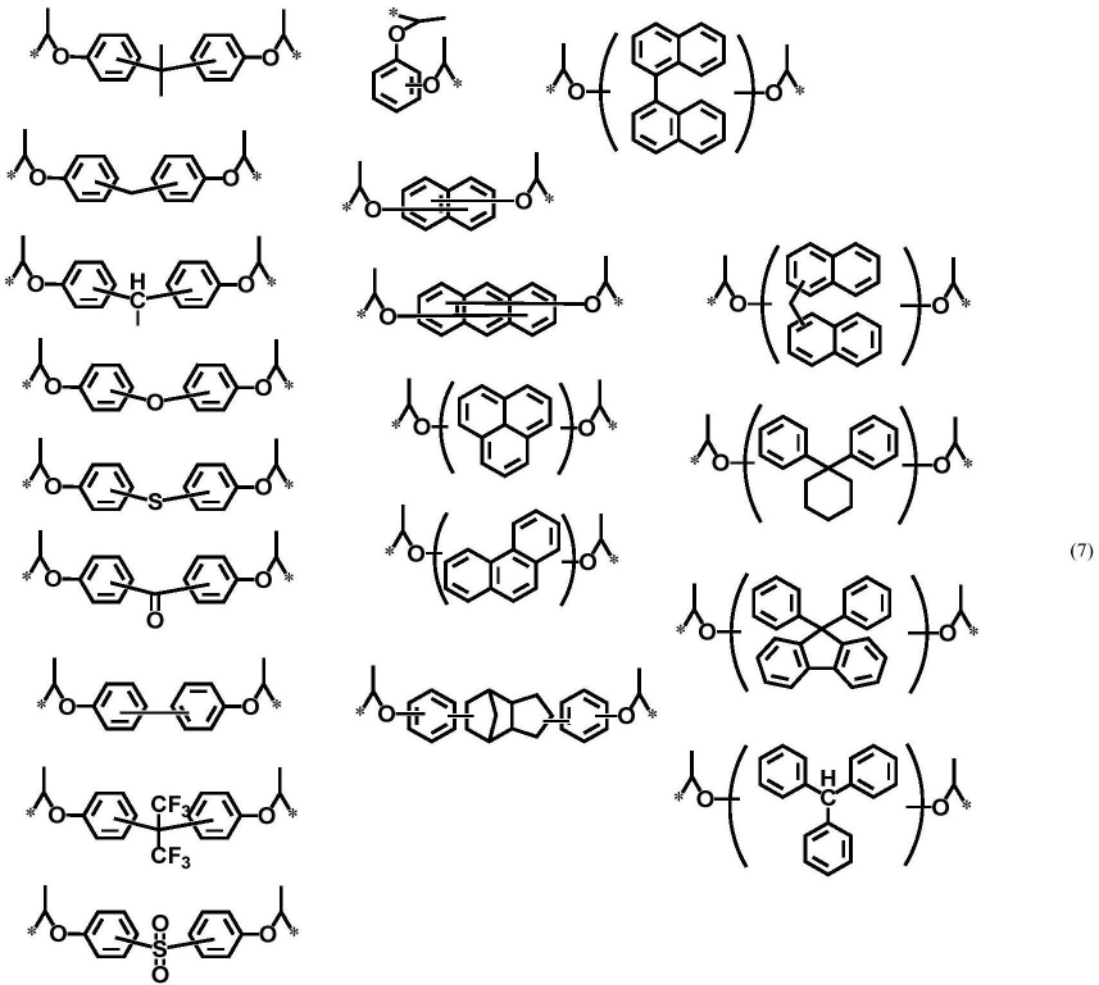
[化6]



(6)



[化7]



式(6)、(7)中, R^1 、 R^2 、 R' 、 n_1 、 n_2 与前述相同。

9. 一种固化性树脂组合物, 其是将权利要求1~8中任一项所述的含羟基的化合物及与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)作为必需成分。

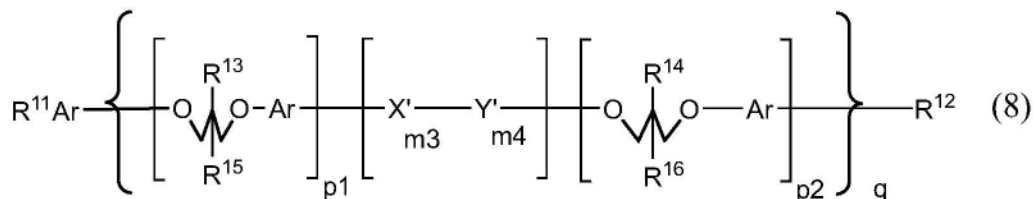
10. 根据权利要求9所述的固化性树脂组合物, 其中, 相对于所述固化性树脂组合物中的固化性成分的合计质量, 所述含羟基的化合物中的可逆键的浓度为0.10mmol/g以上。

11. 根据权利要求9所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)为环氧树脂。

12. 根据权利要求11所述的固化性树脂组合物, 其进一步含有所述含羟基的化合物以外的环氧树脂用固化剂。

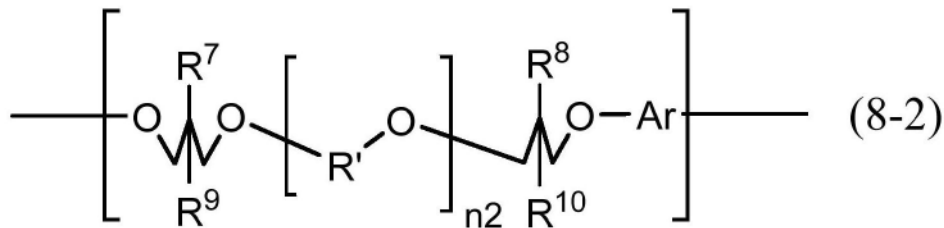
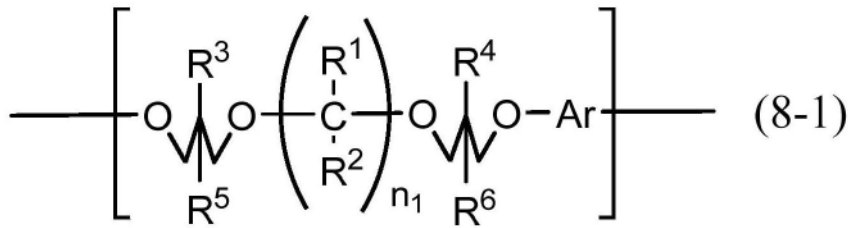
13. 根据权利要求11所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述环氧树脂由下述式(8)表示, 且环氧当量为500~10000g/eq;

[化8]



式(8)中, Ar各自独立地为含有未经取代或具有取代基的芳香环的结构,

X' 为下述通式 (8-1) 表示的结构单元, Y' 为下述通式 (8-2) 表示的结构单元,
[化9]



式 (8-1)、(8-2) 中, Ar 与前述相同,

R¹、R²各自独立地为氢原子、甲基或乙基,

R' 为碳原子数2~12的2价烃基,

R³、R⁴、R⁷、R⁸各自独立地为羟基、缩水甘油醚基或2-甲基缩水甘油醚基,

R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰各自独立地为氢原子或甲基,

n₁为4~16的整数,

n₂为重复单元的平均值且为2~30;

R¹¹、R¹²各自独立地为缩水甘油醚基或2-甲基缩水甘油醚基,

R¹³、R¹⁴各自独立地为羟基、缩水甘油醚基或2-甲基缩水甘油醚基,

R¹⁵、R¹⁶为氢原子或甲基,

m₃、m₄、p₁、p₂、q为重复数的平均值,

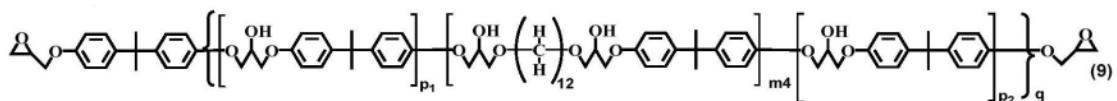
m₃、m₄各自独立地为0~25, 且m₃+m₄≥1,

p₁、p₂各自独立地为0~5,

q为0.5~5;

其中, 所述通式 (8-2) 表示的X' 与所述通式 (8-3) 表示的Y' 的键合可为无规也可为嵌段, 1分子中存在的各结构单元X'、Y' 的数量的总数分别表示m₃、m₄。

14. 根据权利要求13所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述环氧树脂由下述式 (9) 表示:
[化10]



式 (9) 中, p₁、p₂、q、m₄为重复数的平均值, 各自独立地p₁为0~5、p₂为0~5、q为0.5~5、m₄为0~25。

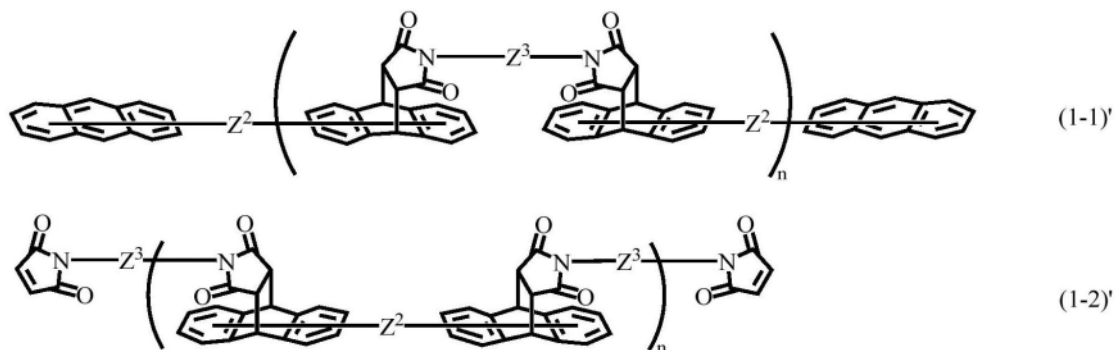
15. 根据权利要求9所述的固化性树脂组合物, 其为自修复性组合物或再成型材料用组合物。

16. 一种固化物, 其是将权利要求9所述的固化性树脂组合物固化而成。

17. 一种层叠体, 其具有基材和包含权利要求16所述的固化物的层。

18. 一种耐热构件,其含有权利要求16所述的固化物。

19. 一种共轭二烯的中间体或亲双烯体中间体,其由下述通式(1-1)'、(1-2)'表示:
[化11]



式中, n 、 Z^2 、 Z^3 与前述相同。

20. 一种含羟基的化合物的制造方法,其为使用所述通式(1-1)'、(1-2)'表示的共轭二烯的中间体或亲双烯体中间体,在与所述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)进行固化的过程中,以原位合成所述式(1-1)、(1-2)表示的含羟基的化合物。

21. 一种固化物,其是将所述式(1-1)'、具有羟基的马来酰亚胺以及所述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)作为必需原料并使其进行固化反应而得。

22. 一种固化物,其是将所述式(1-2)'、具有羟基的蒽以及所述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)作为必需原料并使其进行固化反应而得。

含羟基的化合物、固化性树脂组合物、固化物及层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及具有特定结构的含羟基的化合物、含有其的固化性树脂组合物、固化物及含有由该固化物构成的层的层叠体。

背景技术

[0002] 由环氧树脂所得的固化物的耐热性、机械强度、电气特性、粘接性等优异,是电气/电子、涂料、粘接剂等各种领域中必不可缺的材料。

[0003] 另一方面,对于使用了环氧树脂等热固性树脂的固化物而言,可举出长期可靠性低,例如,如果环氧树脂的固化物氧化劣化,则会有产生裂纹的情况。

[0004] 另外,环氧树脂等热固性树脂一旦固化而得到固化物,则无法溶解(不溶)于溶剂,另外即使在高温下也不会熔解(不熔),因此缺乏可回收性及再利用性,使用后的固化物会变成废弃物,因此,实现减少废弃物、减轻环境负荷成为了课题。

[0005] 于是,对于使用了环氧树脂等固化物,要求解决长寿命化及废弃物的减少这样的课题,在这些解决方法中,赋予固化物易解体性、修复性/再成型性被认为有效。

[0006] 在这样的背景之下,公开了如下方法:通过预先将具有热分解性的化合物配合至反应体系粘接成分,在使用后通过加热至一定的程度,使粘接强度降低而使其能够解体(例如,参照专利文献1)。

[0007] 另外,公开了如下手法:即使在使用了环氧树脂等的密封材料中产生了裂纹、剥离的情况下,也可通过使用第1热固性树脂和内包第2热固性树脂前体物质的微胶囊粒子,来制成可自修复的密封材料(例如,参照专利文献2)。

[0008] 除了上述以外,为了赋予修复性/再成型性,也正在积极地研究利用固化物中的动态共价键及超分子键等可逆键。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2013-256557号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2017-041496号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 前述专利文献1所提供的技术中,解体后的粘接剂废弃,而作为被粘接剂的基材则可回收,但仍有整体可回收性不足的课题。另外在前述专利文献2的技术中,虽具有一定程度的自修复性,但在所谓再利用的观点上,并非解决手段,仍留有在不需要时成为废弃物的问题。另外,在参与前述可逆键的使用原料中,必须确保其分子运动性,因此,有仅能使用缺乏机械强度的凝胶状物质来作为使用原料的问题,现状是,在任一者中都要求进行改良。因此,本发明的课题是,提供一种虽是固化性树脂但为固化物时可容易地实现修复性/再成型性的化合物、及使用该化合物而成的固化性树脂组合物及其固化物。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人等进行了深入的研究,结果发现,通过使用具有特定结构的含羟基的化合物,并将其用作固化性树脂组合物,可解决前述课题,完成了发明。

[0017] 即,本发明包含以下的方式。

[0018] [1]一种含羟基的化合物,其特征在于,其为由具有1个以上的羟基的结构单元A与不同于前述A的结构单元B以A-B-A连接而成的含羟基的化合物,前述结构单元A与前述结构单元B以解离温度120°C以上的可逆键进行键合而成。

[0019] [2]根据前述[1]所述的含羟基的化合物,其中,前述可逆键为共价键系的可逆键。

[0020] [3]根据前述[1]或[2]所述的含羟基的化合物,其中,前述可逆键为解离温度为120°C以上的下述的任一者:由狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应而得的加成型结构、二硫键、酯键、硼酸酯键、半胺缩醛键、亚胺键、酰肼(acylhydrazone)键、烯烃复分解反应、烷氧胺骨架、酰胺键。

[0021] [4]根据前述[1]~[3]中任一项所述的含羟基的化合物,其中,前述可逆键为蒽型的由狄尔斯-阿尔德反应而得的加成型结构或被芳香环夹住的二硫键。

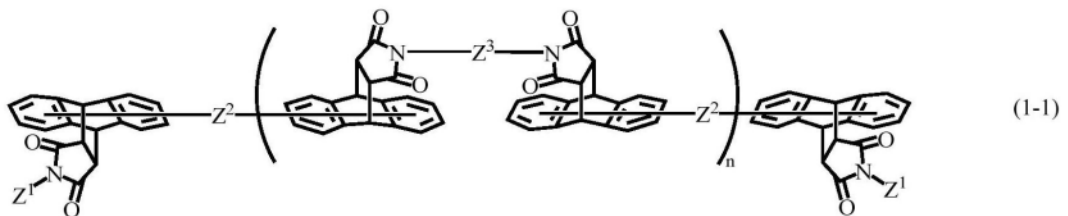
[0022] [5]根据前述[1]~[4]中任一项所述的含羟基的化合物,其中,前述结构单元B具有亚烷基链或亚烷基醚链。

[0023] [6]根据前述[5]所述的含羟基的化合物,其中,前述亚烷基链的碳原子数为4~16。

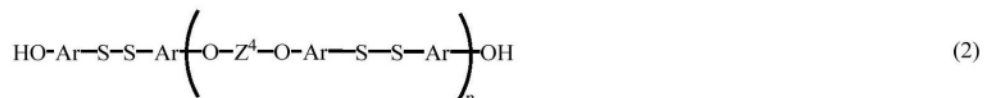
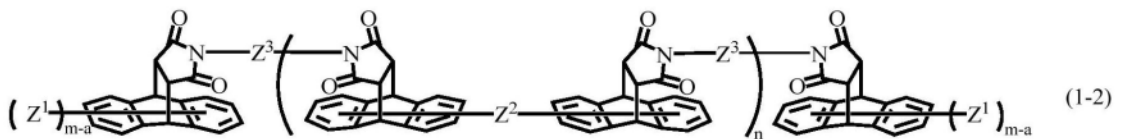
[0024] [7]根据前述[1]~[6]中任一项所述的含羟基的化合物,其中,前述结构单元B中进一步还具有与作为结构单元A和结构单元B的连接部位和解离温度为120°C以上的可逆键相同的可逆键。

[0025] [8]一种含羟基的化合物,其由下述通式表示。

[0026] [化1]



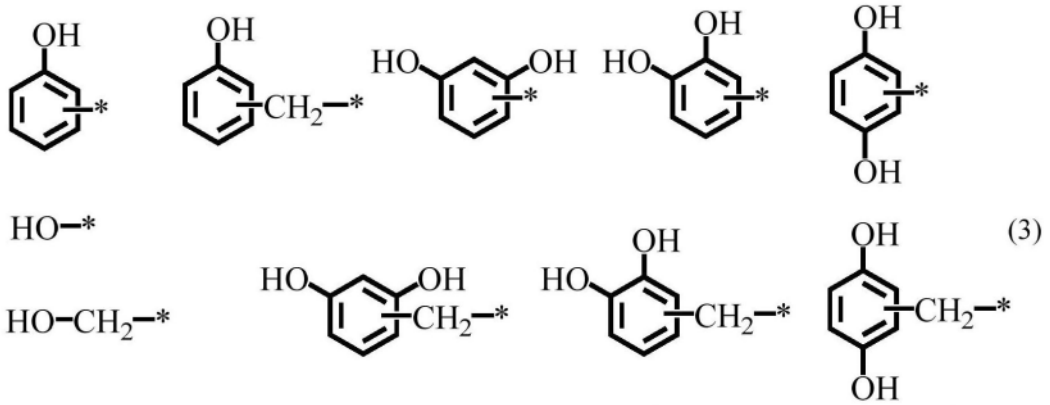
[0027]



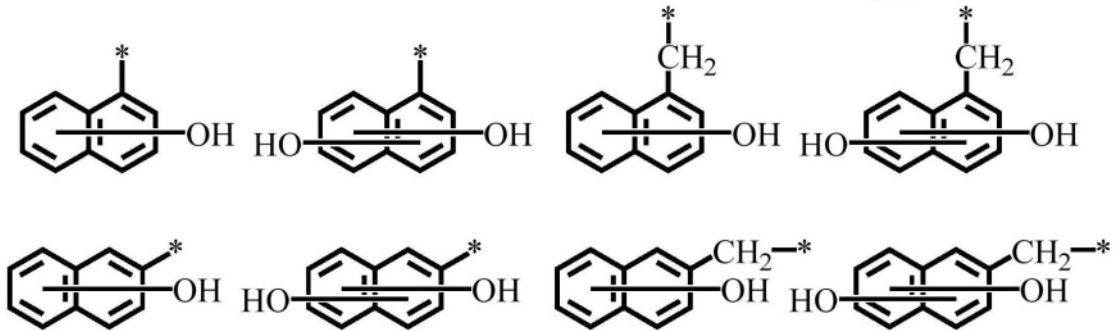
[0028] [式(2)中的Ar各自独立地为含有未经取代或具有取代基的芳香环的结构,式(1-1)、(1-2)中的源自蒽的结构中也可具有卤素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氰基、烷基、环烷基、芳烷基或芳基作为取代基。式中,m-a为1~10的整数,n为重复数的平均值且为0~10。Z¹为下述式(3)、Z²为下述式(4)、Z³为下述式

(5)、Z⁴为下述式(6)或(7)表示的结构任一者,1分子中具有多个,分别可相同也可不同。

[0029] [化2]



[0030]



[0031] [式(3)中的芳香环可为经取代或未经取代,*表示键合点。式中的萘环上的羟基表示也可键合于任一处。]

[0032] [化3]

[0036] R^1 、 R^2 各自独立地为氢原子、甲基或乙基，

[0037] R为氢原子或甲基，

[0038] R' 为碳原子数2~12的2价烃基，

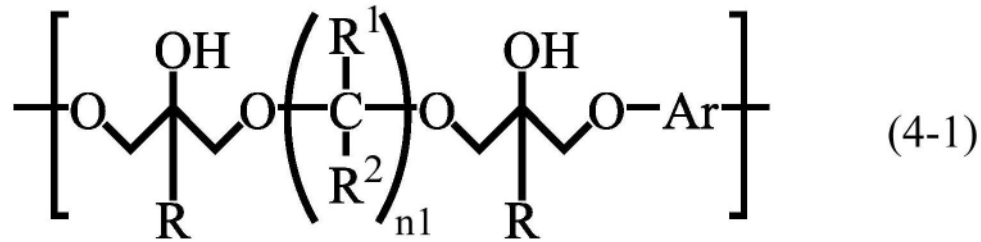
[0039] n_1 为2~16的整数， n_2 为重复单元的平均值且为2~30，

[0040] k_1 为重复数的平均且为0.5~10的范围，

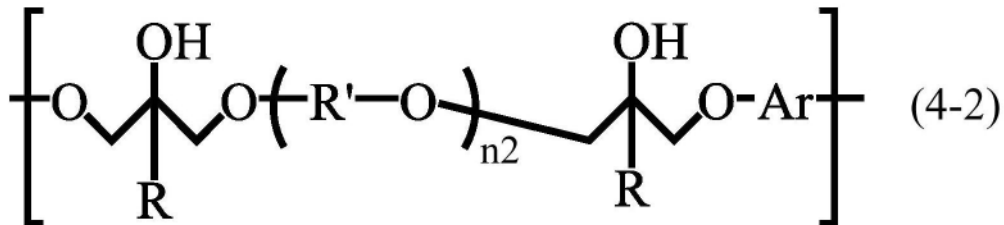
[0041] p_1 、 p_2 各自独立地为0~5，

[0042] X为下述式(4-1)表示的结构单元，Y为下述式(4-2)表示的结构单元，

[0043] [化4]



[0044]

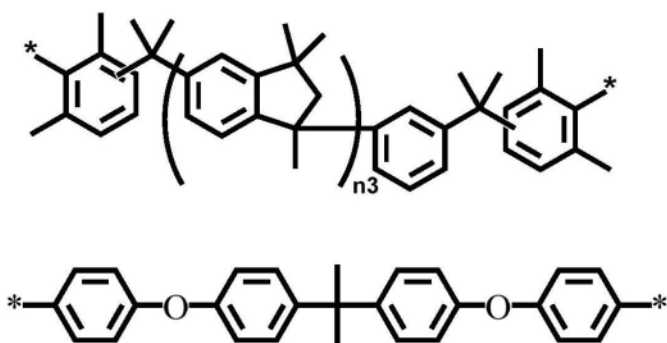


[0045] [式(4-1)、(4-2)中，Ar、R、 R^1 、 R^2 、 R' 、 n_1 、 n_2 与前述相同。]

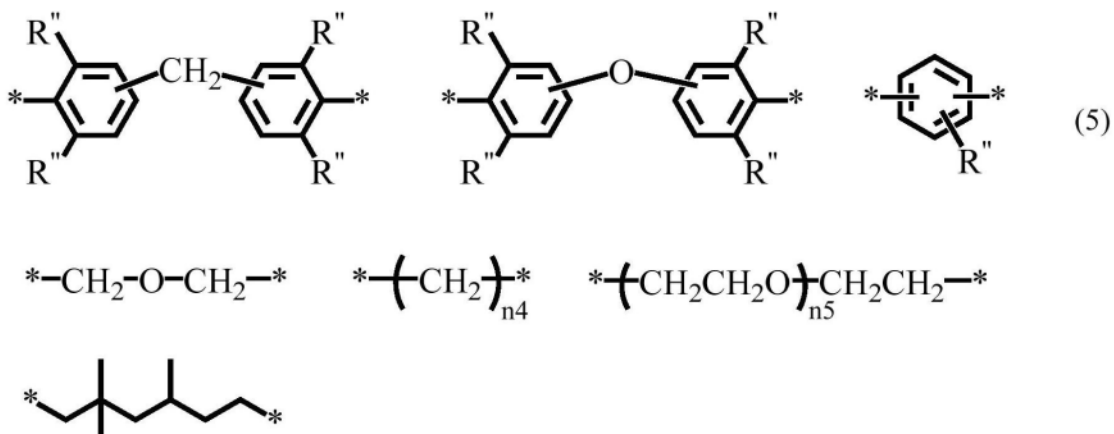
[0046] m_1 、 m_2 为重复数的平均值，各自独立地为0~25，且 $m_1+m_2 \geq 1$ 。

[0047] 其中，前述式(4-1)表示的结构单元X与前述式(4-2)表示的结构单元Y的键合可为无规也可为嵌段，1分子中存在的各结构单元X、Y的数量的总数分别为 m_1 、 m_2 。]

[0048] [化5]

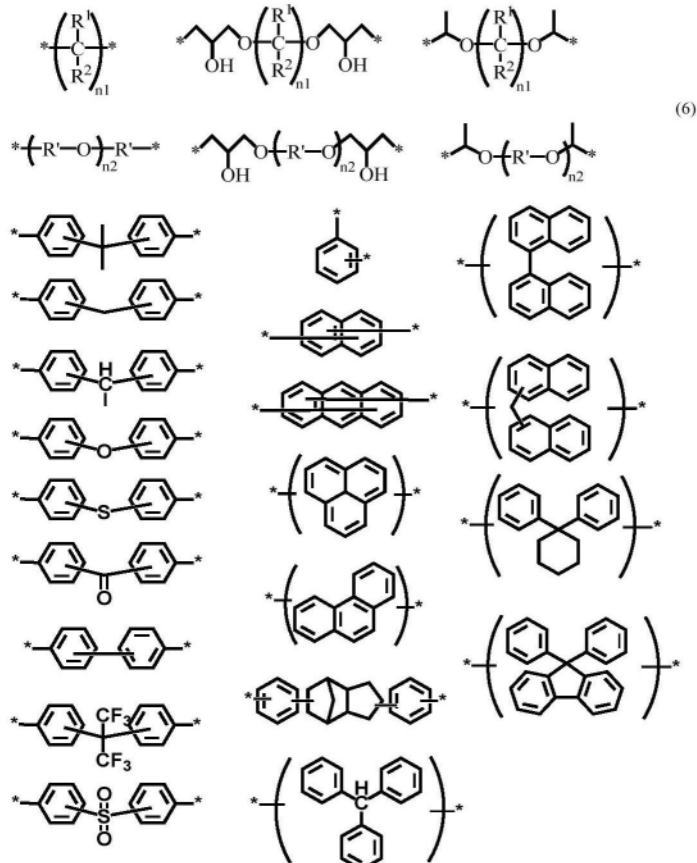


[0049]

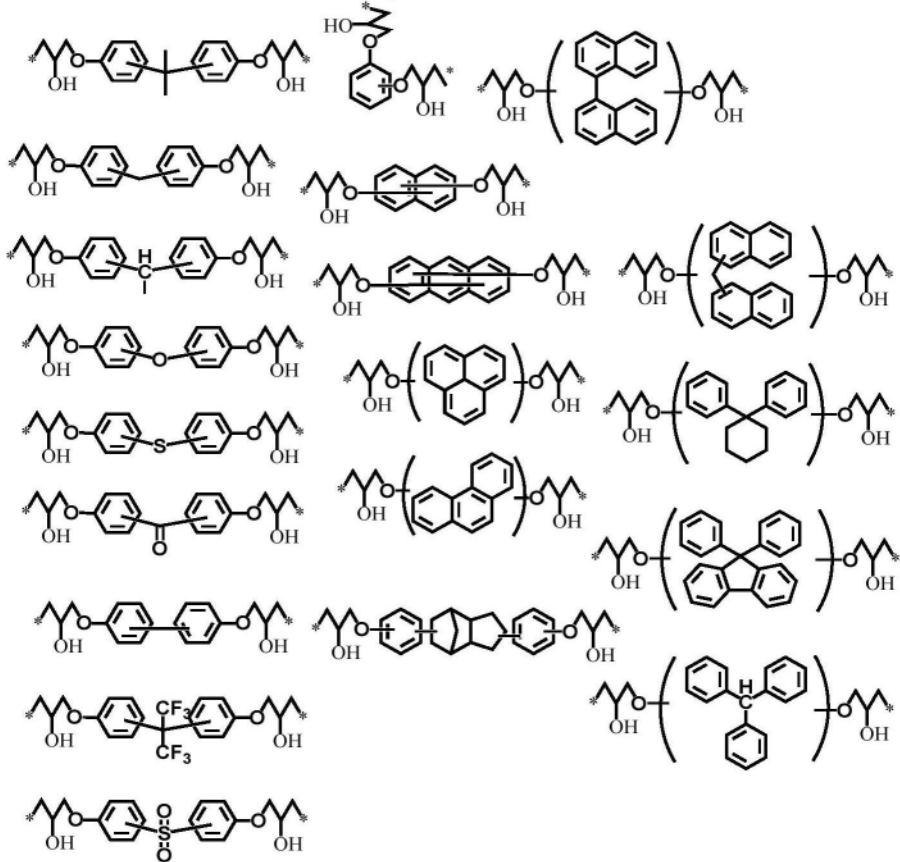


[0050] [式(5)中, n_3 、 n_5 为重复数的平均值,分别为0.5~10, n_4 为1~16的整数, R'' 各自独立地为氢原子、甲基或乙基。]

[0051] [化6]



[0052]



[0053] [化7]

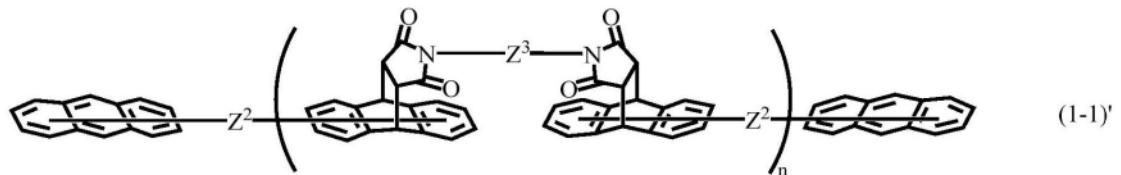
而成。

[0087] [17]一种层叠体,其具有基材及包含前述[16]所述的固化物的层。

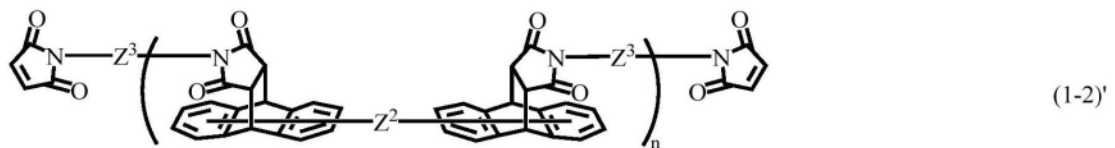
[0088] [18]一种耐热构件,其含有前述[16]所述的固化物。

[0089] [19]一种共轭二烯的中间体或亲双烯体中间体,其由下述通式(1-1)'、(1-2)'表示。

[0090] [化11]



[0091]



[0092] [式中,n、Z²、Z³与前述相同。]

[0093] [20]一种含羟基的化合物的制造方法,其为使用前述通式(1-1)'、(1-2)'表示的共轭二烯的中间体或亲双烯体中间体,在与前述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)进行固化的过程中,以原位(in situ)合成前述式(1-1)、(1-2)表示的含羟基的化合物。

[0094] [21]一种固化物,其是将前述式(1-1)'、具有羟基的马来酰亚胺以及前述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)作为必需原料并使其进行固化反应而得。

[0095] [22]一种固化物,其是将前述式(1-2)'、具有羟基的蒽以及前述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)作为必需原料并使其进行固化反应而得。

[0096] 发明的效果

[0097] 根据本发明,可赋予由固化性树脂组合物所构成的固化物修复性、再成型性,对于固化物本身的长寿命化、废弃物的减少具有贡献。

具体实施方式

[0098] 接着详细说明用于实施本发明的方式。本发明不限于以下的实施方式,应理解,在不脱离本发明的主旨的范围内,根据本领域技术人员的通常知识,可施加适当设计的变更、改良等。

[0099] 作为本发明的一个方式的含羟基的化合物,其特征在于,其为由具有1个以上的羟基的结构单元A与不同于前述A的结构单元B以A-B-A连接而成的含羟基的化合物,前述结构单元A与前述结构单元B由解离温度为120℃以上的可逆键进行键合而成。

[0100] 通过具有这样的构成,含羟基的化合物通过基于其羟基的固化反应而被引入交联结构。另一方面,即使在成为固化物后也具有可逆性,尤其是结构单元B可从该交联结构离开而存在,由此即使在固化物中也具有高度的分子运动性。由此来看,在固化物受到冲击而产生裂纹或被粉碎时,前述可逆键部分容易被切断,另一方面,前述可逆键在包含室温的低温区域中,也能够可逆地再成型为键合,而可发挥修复性、再成型性这样的功能。因为前述结构单元B可从交联结构离开而存在,因此展现特别高的分子运动性,而表现出低温修复

性、低温再成型。例如,即使在将使用本发明的含羟基的化合物而成的固化物粉碎时,通过放置在包含室温的低温、加温/加热状态下,基于可逆键,容易进行固化物的修复,另外在使固化物粉碎后也可使其再成型。

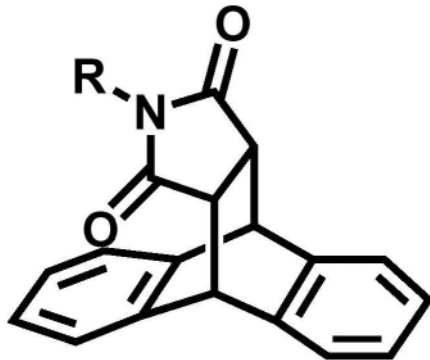
[0101] 作为前述解离温度为120℃以上的可逆键,可列举共价键系、非共价键系的可逆键,从固化物的耐久性的观点来看,优选为共价键系。另一方面,从固化物粉碎后的修复时间、再成型时间较短的观点来看,优选为非共价键系。

[0102] 作为前述共价键系,并无特别限制,但可列举例如:由狄尔斯-阿尔德反应而得的加成型结构、二硫键、酯键、硼酸酯键、半胺缩醛键、亚胺键、酰胺键、烯炔复分解反应、烷氧胺骨架、酰胺键等。其中,从固化物的耐热性、耐水解性等观点来看,优选为蒽型(由蒽结构与马来酰亚胺结构所构成的可逆键)的由狄尔斯-阿尔德反应而得的加成型结构、被芳香环夹住的二硫键。

[0103] 作为前述非共价键系,并无特别限制,但可列举例如:范德华力、离子键、环糊精的包含键、脲基嘧啶酮(ureidopyrimidinone)单元、聚醚硫脲等的氢键等。

[0104] 为了将前述蒽型的由狄尔斯-阿尔德反应而得的加成型结构导入化合物中,从制法简易的观点来看,优选为使用环上具有反应性官能团的蒽与具有反应性官能团的马来酰亚胺的方法。具体的可逆键部分结构可由下述化学式表示。以源自马来酰亚胺的结构中的下述式中的R部分、源自蒽的结构的各种反应性官能团为基础,与其他结构单元键合,由此能够将可逆键导入化合物中。

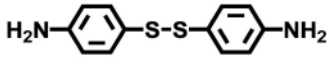
[0105] [化12]



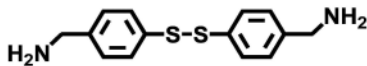
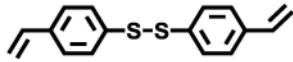
[0107] 狄尔斯-阿尔德反应中,共轭二烯与亲双烯体进行加成反应而形成六元环。狄尔斯-阿尔德反应为平衡反应,因此会在既定温度下发生逆狄尔斯-阿尔德(Retro-Diels-Alder)反应而解离(解交联)。此时,发生逆狄尔斯-阿尔德反应的温度(解离温度)低的情况下,会在高温的温度区域解交联,固化物的交联密度降低,机械强度降低。因此,在本发明中,需要解离温度为120℃以上的热稳定性高的组合的狄尔斯-阿尔德反应单元。例如,由蒽结构及马来酰亚胺结构所构成的狄尔斯-阿尔德反应单元的解离温度高达250℃以上,至少在200℃左右不会解离而维持交联结构,热稳定性优异。因此,可抑制固化物的交联密度的降低,可维持良好的机械强度。另外,在对于所得的固化物造成伤痕、施加外力等机械能时,与通常的共价键相比,狄尔斯-阿尔德反应单元的C-C键的键合能低,因此,狄尔斯-阿尔德反应单元的C-C键会优先被切断。然而,狄尔斯-阿尔德反应单元的C-C键在比解离温度更低的温度区域中,平衡朝向键合的方向移动,因此再次形成加成物(狄尔斯-阿尔德反应单元),认为可进行伤痕的修复、再成型。

[0108] 作为含有前述二硫键的化合物,可列举以下所示的化合物。这也同样地,在二硫键部位以外之处,例如通过羟基、胺基、乙烯基使各种化合物键合,由此可将二硫键部位引入含羟基的化合物中。在该二硫键部位中,也与前述同样地,在固化物因外力而被切断等情况下,二硫键优先被切断,但因为在解离温度以下平衡会朝向键合的方向移动,因此会再次形成S-S键而能够进行伤痕的修复、再成型。

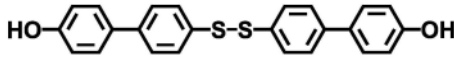
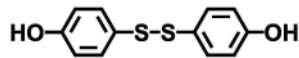
[0109] [化13]



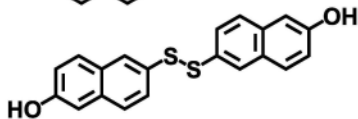
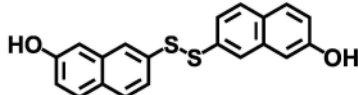
[0110]



[0111] [化14]



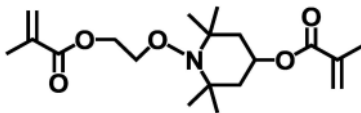
[0112]



[0113] 作为含有前述烷氧胺骨架的化合物,可列举以下所示的化合物。与前述同样地,通过末端的乙烯基(甲基丙烯酰基)与其他化合物键合,由此能够将可逆键引入含羟基的化合物。

[0114] [化15]

[0115]



[0116] 在作为目标的含羟基的化合物中,至少有2处存在前述可逆键,但从可得到分子运动性更高的结构的方面、容易调整固化物的机械强度等物性的方面等观点来看,优选结构单元B中也具有多个与A-B之间的可逆键同种的可逆键。

[0117] 另外,根据与前述同样的理由,作为结构单元B的分子量优选具有一定以上的大小,例如,其平均分子量(Mw)优选为28以上。结构单元B中具有可逆键时,可逆键间的分子量优选为28以上。另外,结构单元B中也可存在与结构单元A中的羟基同样的交联性官能团,但从更容易展现出本发明的效果的观点来看,优选不具有交联性(固化性)的官能团。

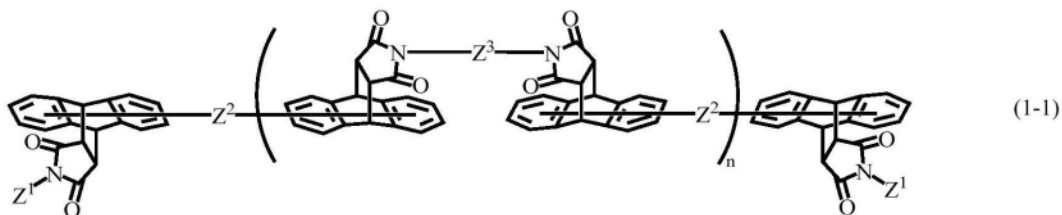
[0118] 前述结构单元B中,从在使用本发明的含羟基的化合物作为例如结构用粘接剂时等,使固化物更能展现出柔软性或对于基材的追随性的观点来看,优选具有亚烷基链或亚烷基醚链,此时作为亚烷基链,碳原子数更优选为2~30,尤其是碳原子数最优选为4~16。作为前述亚烷基醚链,并未特别限定,优选为碳原子数2~12的亚烷基醚链,其重复数的平均值优选为2~30的范围。

[0119] 作为前述结构单元A中的羟基,只要可与其他官能团容易地反应,则可为醇性,也可为芳香族性。例如,在与后述的环氧树脂组合而形成固化性树脂组合物的情况下,一般而言优选为芳香族性的羟基。另外,前述结构单元A中的羟基的数量并未特别限定,从在工业上取得原料的容易性的观点、容易调整形成固化物时的交联密度等观点来看,优选为1~3的范围,更优选为1~2。

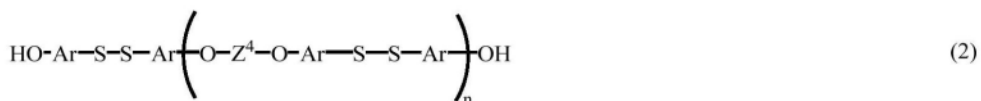
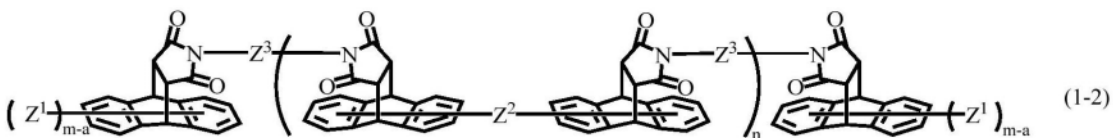
[0120] 作为前述含羟基的化合物的平均分子量(Mw),并未特别限定,从兼具形成固化物时的机械强度、柔软性以及修复/再成型性的观点来看,优选为500以上,优选为50000以下。另外,在A-B之间以外、例如在结构单元B中具有多个可逆键时,从固化物的再成型性等观点来看,每一个可逆键的分子量更优选为300~10000的范围。

[0121] 作为本发明的一个方式的含羟基的化合物为下述通式表示的化合物。

[0122] [化16]

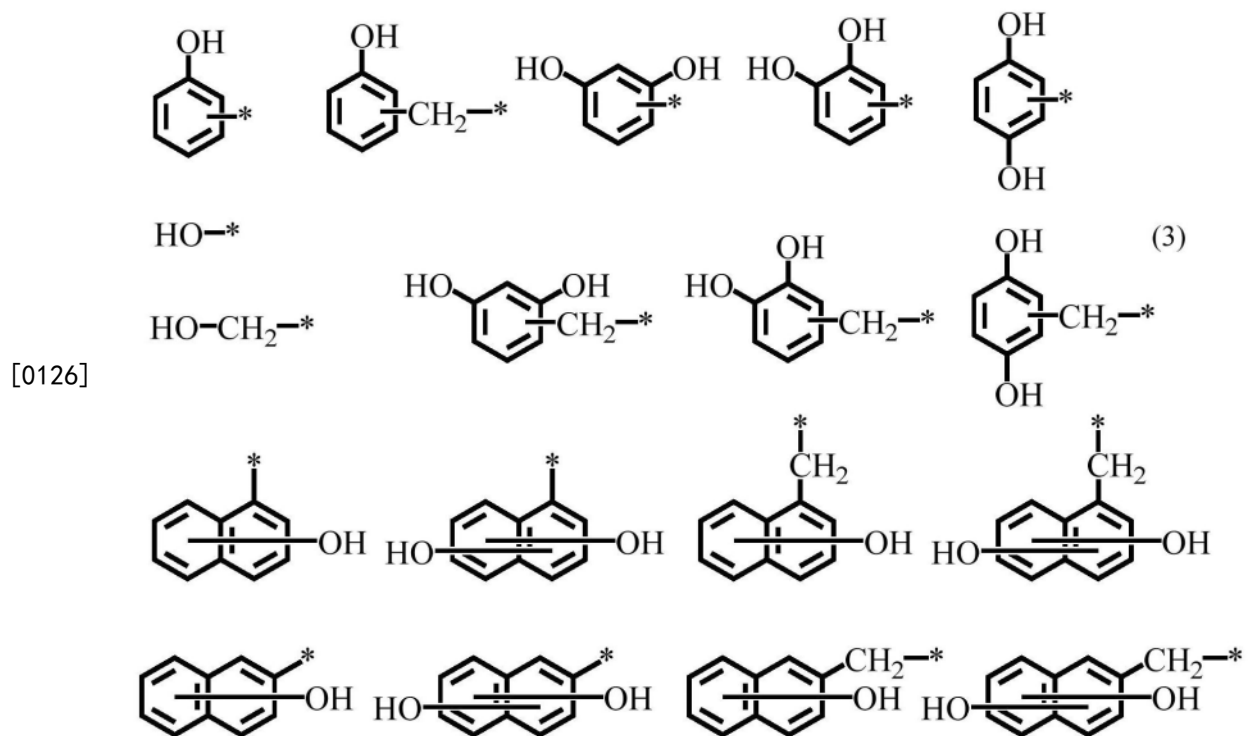


[0123]



[0124] 式(2)中的Ar各自独立地为含有未经取代或具有取代基的芳香环的结构,式(1-1)、(1-2)中的源自蒽的结构中也可具有卤素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氰基、烷基、环烷基、芳烷基或芳基作为取代基。式中,m-a为1~10的整数,n为重复数的平均值且为0~10。 Z^1 为下述式(3)、 Z^2 为下述式(4)、 Z^3 为下述式(5)、 Z^4 为下述式(6)或(7)表示的结构任一者,1分子中具有多个,分别可相同也可不同。

[0125] [化17]



[0132] R^1 、 R^2 各自独立地为氢原子、甲基或乙基，

[0133] R为氢原子或甲基，

[0134] R' 为碳原子数2~12的2价烃基，

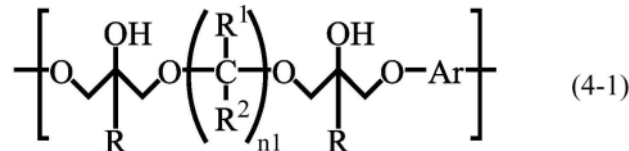
[0135] n_1 为2~16的整数， n_2 为重复单元的平均值且为2~30，

[0136] k_1 为重复数的平均且为0.5~10的范围，

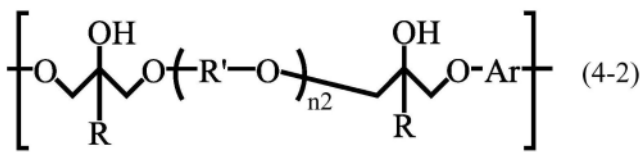
[0137] p_1 、 p_2 各自独立地为0~5，

[0138] X为下述式(4-1)表示的结构单元，Y为下述式(4-2)表示的结构单元，

[0139] [化19]



[0140]

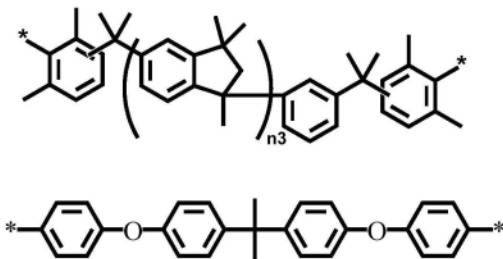


[0141] [式(4-1)、(4-2)中，Ar、R、 R^1 、 R^2 、 R' 、 n_1 、 n_2 与前述相同。]

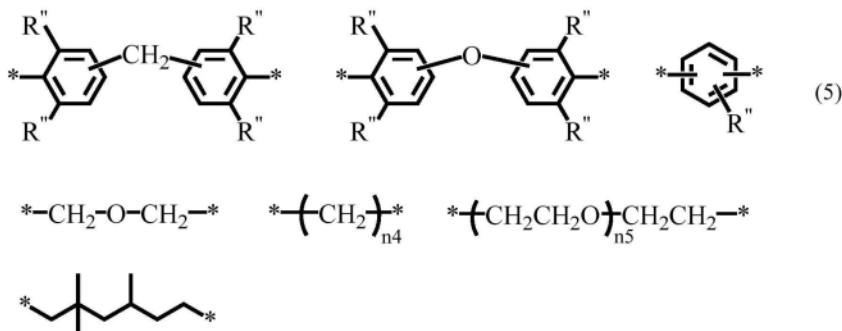
[0142] m_1 、 m_2 为重复数的平均值，各自独立地为0~25，且 $m_1+m_2 \geq 1$ 。

[0143] 其中，前述式(4-1)表示的结构单元X与前述式(4-2)表示的结构单元Y的键合可为无规也可为嵌段，1分子中存在的各结构单元X、Y的数量的总数分别为 m_1 、 m_2 。]

[0144] [化20]

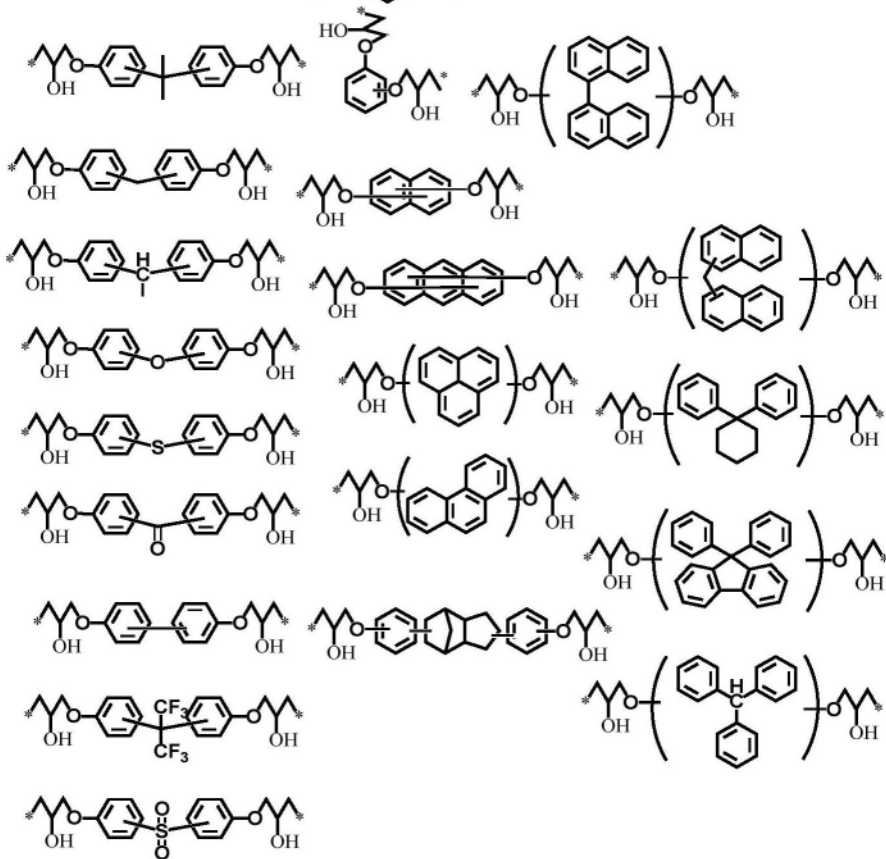
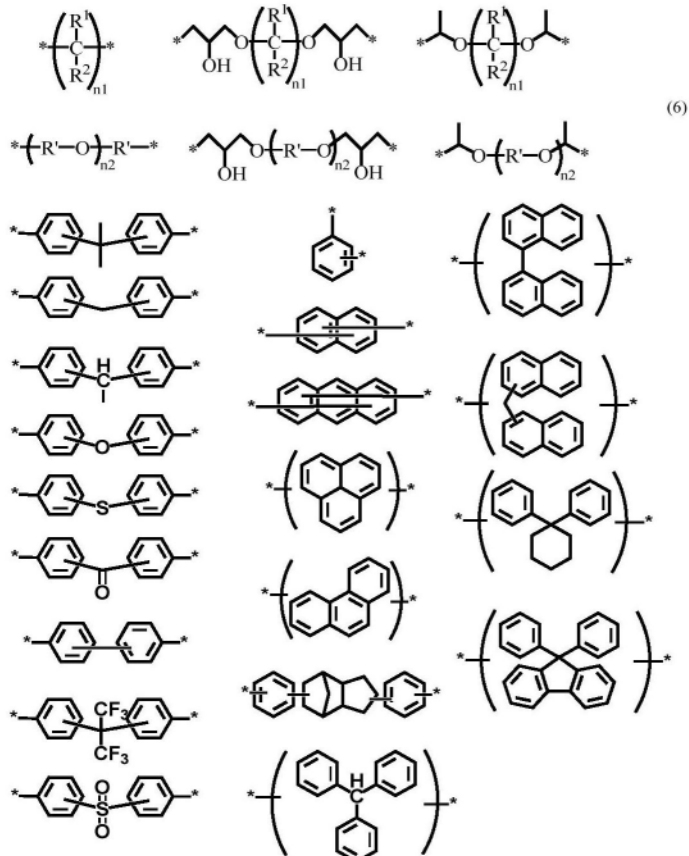


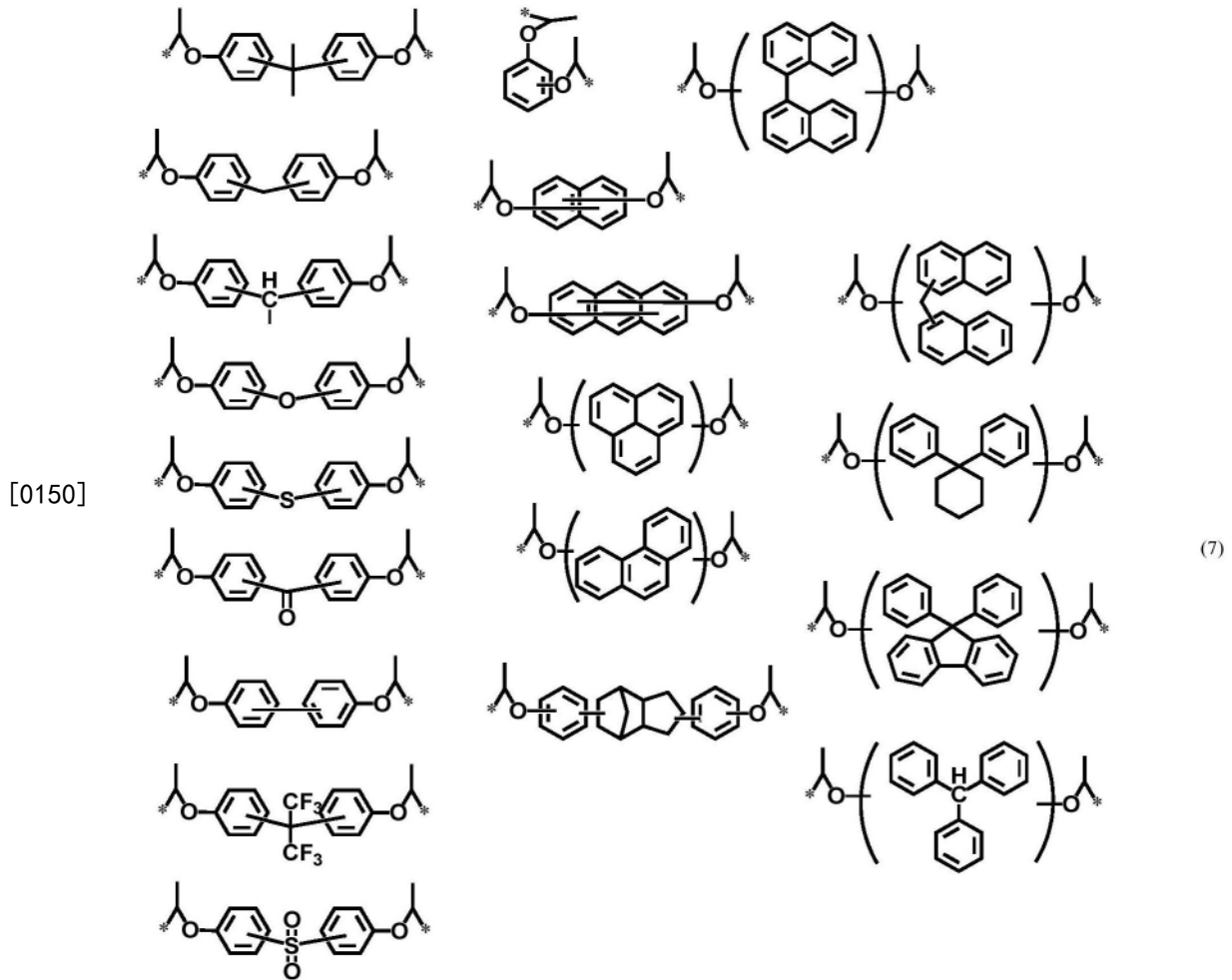
[0145]



[0146] 式(5)中， n_3 、 n_5 为重复数的平均值，分别为0.5~10， n_4 为1~16的整数， R'' 各自独立地为氢原子、甲基或乙基。

[0147] [化21]





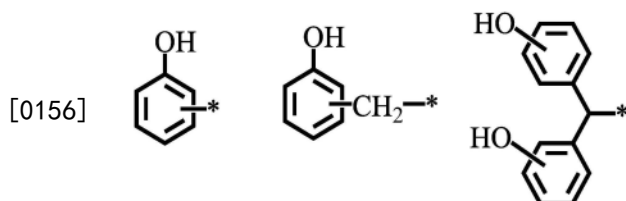
[0151] [式(6)、(7)中, R^1 、 R^2 、 R' 、 $n1$ 、 $n2$ 与前述相同。]

[0152] 前述通式(1-1)及(1-2)在分子内、末端具有蒽结构与马来酰亚胺结构形成的可逆键。通式(1-1)中的末端的马来酰亚胺结构、通式(1-2)中的末端的蒽结构中具有1个以上的作为前述通式(3)表示的任一结构的 Z^1 ,该羟基在后述的固化性树脂组合物中,有助于固化反应。 $m-a$ 为源自蒽的结构中的 Z^1 的数量,为1~10的整数,但从工业上取得原料的容易性、固化反应的控制容易性等观点来看,优选为1~4的范围,更优选为1或2。

[0153] 前述通式(2)在分子内具有二硫键,分子末端成为含有具有1个以上的作为前述通式(3)表示的任一结构的 Z^1 的芳香环的结构。该羟基在后述的固化性树脂组合物中,有助于固化反应。

[0154] 式中的 Z^1 为前述通式(3)表示的芳香族性羟基或醇性羟基,这些之中,从原料取得容易性与反应性的观点来看,优选为下述结构式。

[0155] [化23]



[0157] 前述通式(1-1)、(1-2)中,连接源自马来酰亚胺的结构的部分为 Z^3 ,连接源自蒽的

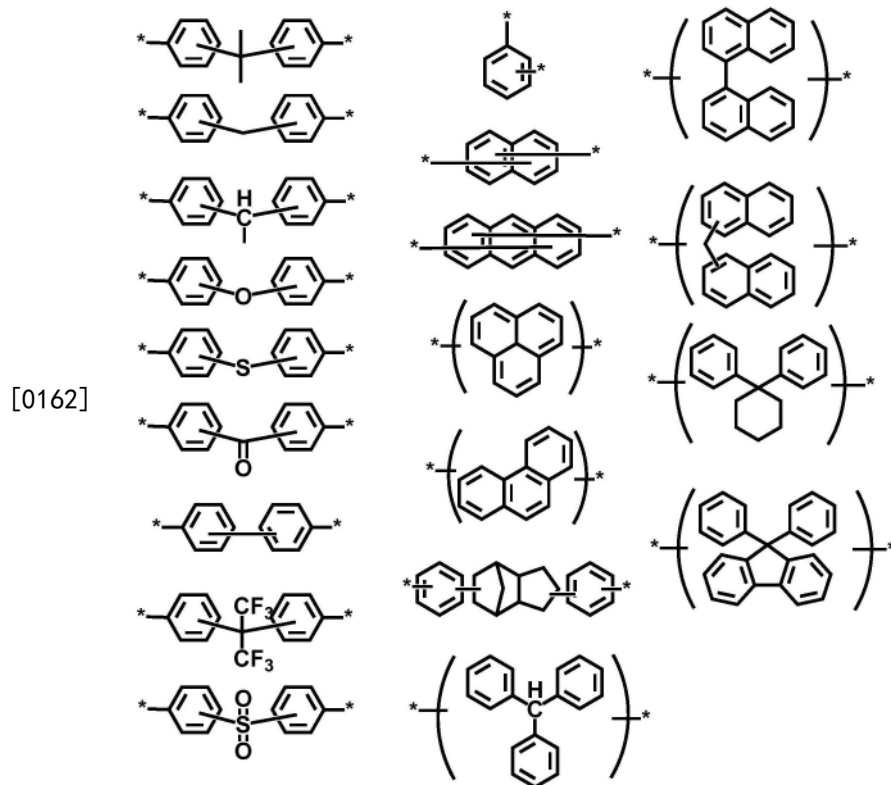
结构的部位为 Z^2 , 前述通式(2)中, 连接氧原子彼此的部位为 Z^4 , 分别为前述通式(4)、(5)、(6)、(7)表示的任一结构。

[0158] 前述通式(1-1)、(1-2)、(2)中的n为重复数的平均值, 优选为0~10、0~5的范围。

[0159] 这些结构式中的Ar为也可具有取代基的芳香环, 并未特别限定。作为芳香环, 可列举例如: 苯环、萘环、蒽环、菲环、芴环。作为取代基, 可列举例如: 卤素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氰基、烷基、环烷基、芳烷基、芳基等。Ar上的取代基优选为在作为后述的固化性树脂组合物使用时不会发生固化反应的取代基, 这是因为其进一步容易展现本发明的效果。

[0160] 这些之中, 作为Ar, 优选为下述结构式表示的任一结构。

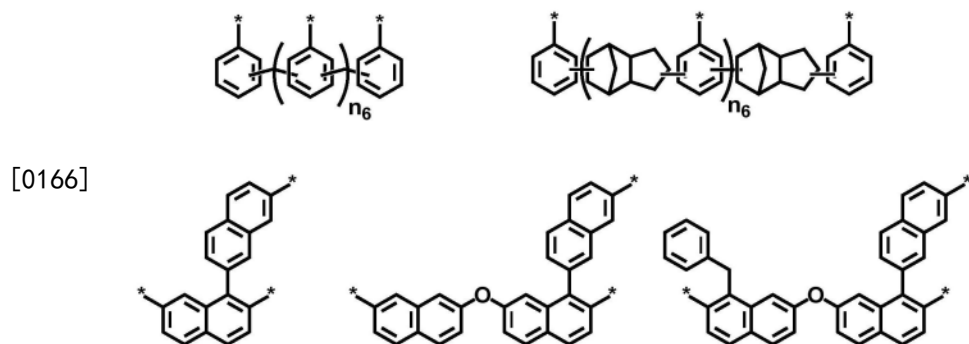
[0161] [化24]



[0163] [式中的芳香环可为经取代或未经取代,*表示键合点。]

[0164] 另外, 也可举出下述式表示的结构作为Ar。

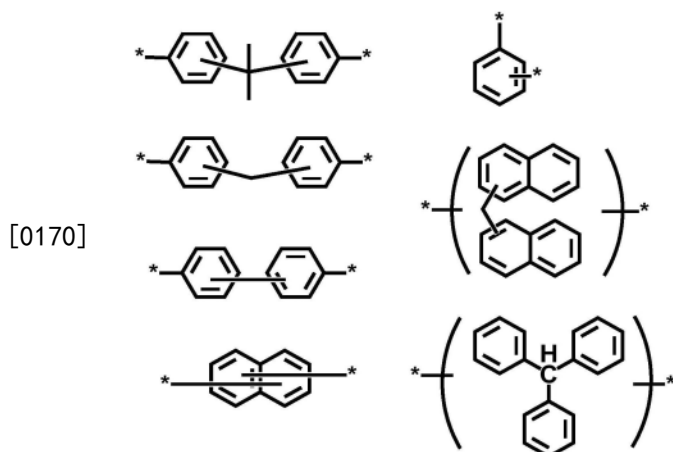
[0165] [化25]



[0167] (式中, 芳香环可为经取代或未经取代, $n_6=1\sim 4$, *表示键合点。)

[0168] 作为前述Ar的结构,特别优选为以下的结构。*表示键合点。

[0169] [化26]



[0171] 前述通式(4)、(4-1)中的重复单元 n_1 为2~16的整数。通过 n_1 为4以上,形成固化物时的变形模式容易成为弹性变形。另外,通过 n_1 为16以下,可抑制交联密度的降低。优选为4~15,进一步优选为6~12。

[0172] 前述通式(4)、(4-1)中的 R^1 、 R^2 各自独立地为氢原子、甲基或乙基, R 各自独立地为氢原子或甲基。这些之中,优选为氢原子。

[0173] 前述通式(4)、(4-2)中的 n_2 为重复单元的平均值,为2~30。如果为该范围,则从含羟基的化合物的粘度与所得的固化物的交联密度的平衡变得良好的方面优选。优选为2~25,进一步优选为4~20。

[0174] 前述通式(4)、(4-2)中的 R' 为碳原子数2~12的2价烃基。如果为该范围,除了粘接力提升以外,固化物的变形模式容易成为弹性变形。优选 R' 为碳原子数2~6的2价烃基。

[0175] 作为前述2价烃基,并无特别限定,可列举:直链状或支链状的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚环烷基、亚芳基、亚芳烷基(具有亚烷基及亚芳基的2价基)等。

[0176] 作为亚烷基,可列举:亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等。作为亚烯基,可列举:亚乙烯基、1-甲基亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基、亚戊烯基等。作为亚炔基,可列举:亚乙炔基、亚丙炔基、亚丁炔基、亚戊炔基、亚己炔基等。作为亚环烷基,可列举:环亚丙基、环亚丁基、环亚戊基、亚环己基等。作为亚芳基,可列举:亚苯基、甲亚苯基、苯二甲基、亚萘基等。

[0177] 这些之中,从原料取得容易性、所得的含羟基的化合物的粘度、形成固化物时的柔软性的平衡的观点来看,优选为亚乙基、亚丙基、四亚甲基。

[0178] 前述通式(4)、(4-2)中的 R 各自独立地为氢原子或甲基。这些之中,优选为氢原子。

[0179] 前述通式(4)中的 m_1 、 m_2 分别为前述结构单元X、结构单元Y的重复数的平均值,各自独立地为0~25,且 $m_1+m_2 \geq 1$ 。优选 m_1 、 m_2 分别为0.5~10的范围。

[0180] 另外,前述通式(4)中的 k_1 为重复数的平均,为0.5~5的范围,优选为0.5~2的范围。

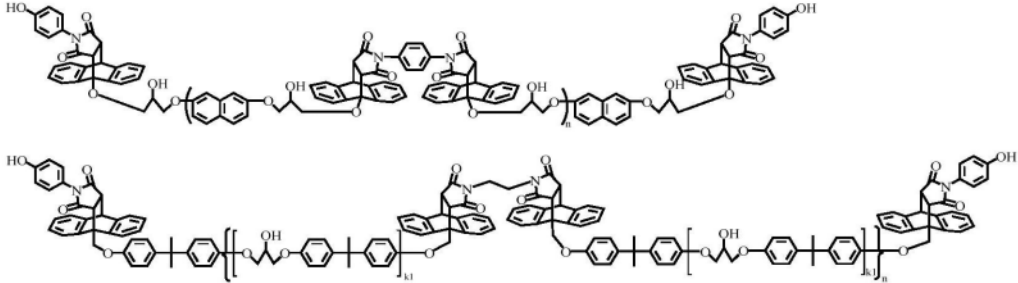
[0181] 前述通式(5)中的 n_3 、 n_5 为重复数的平均值,分别为0.5~10, n_4 为1~16的整数, R'' 各自独立地为氢原子、甲基或乙基。这些之中,从原料取得容易性、所得的固化物的机械物性等观点来看, n_3 优选为0.5~10、 n_5 优选为2~3的范围, n_4 优选为1~8的整数, R'' 优选为氢

原子。

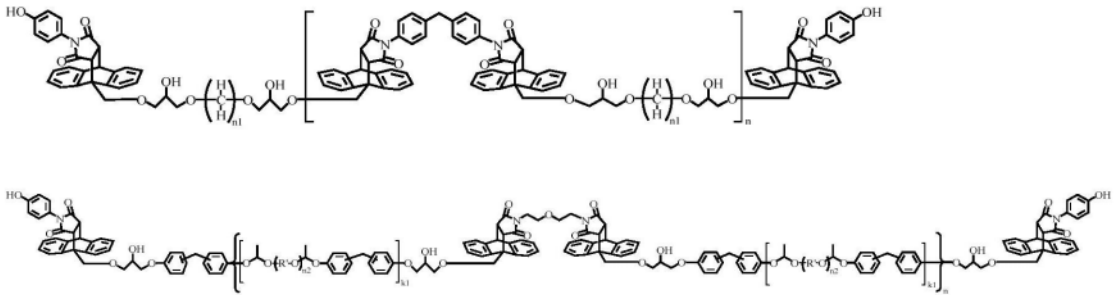
[0182] 前述通式(6)、(7)中的 R^1 、 R^2 、 R' 、 n_1 、 n_2 与前述相同,优选的定义也与前述相同。

[0183] 作为本发明的含羟基的化合物,可列举例如以下表示的含羟基的化合物,但不限于这些。

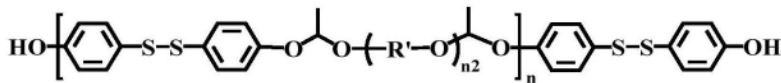
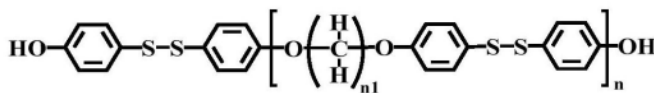
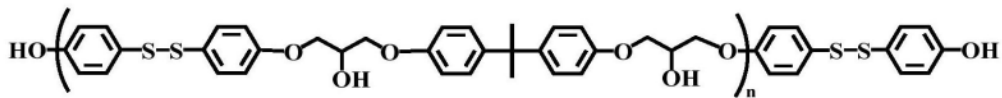
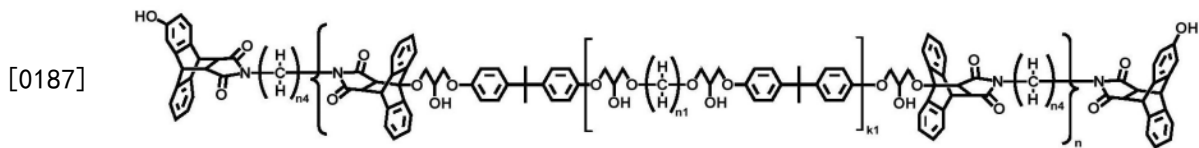
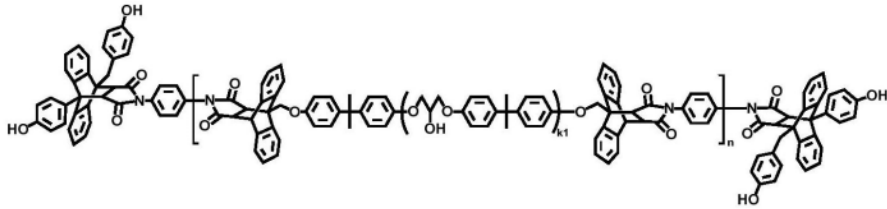
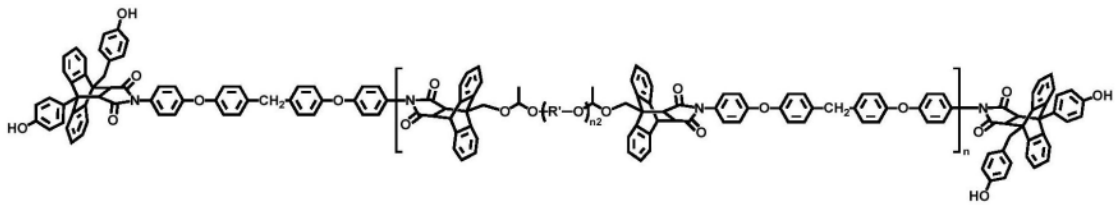
[0184] [化27]



[0185]



[0186] [化28]



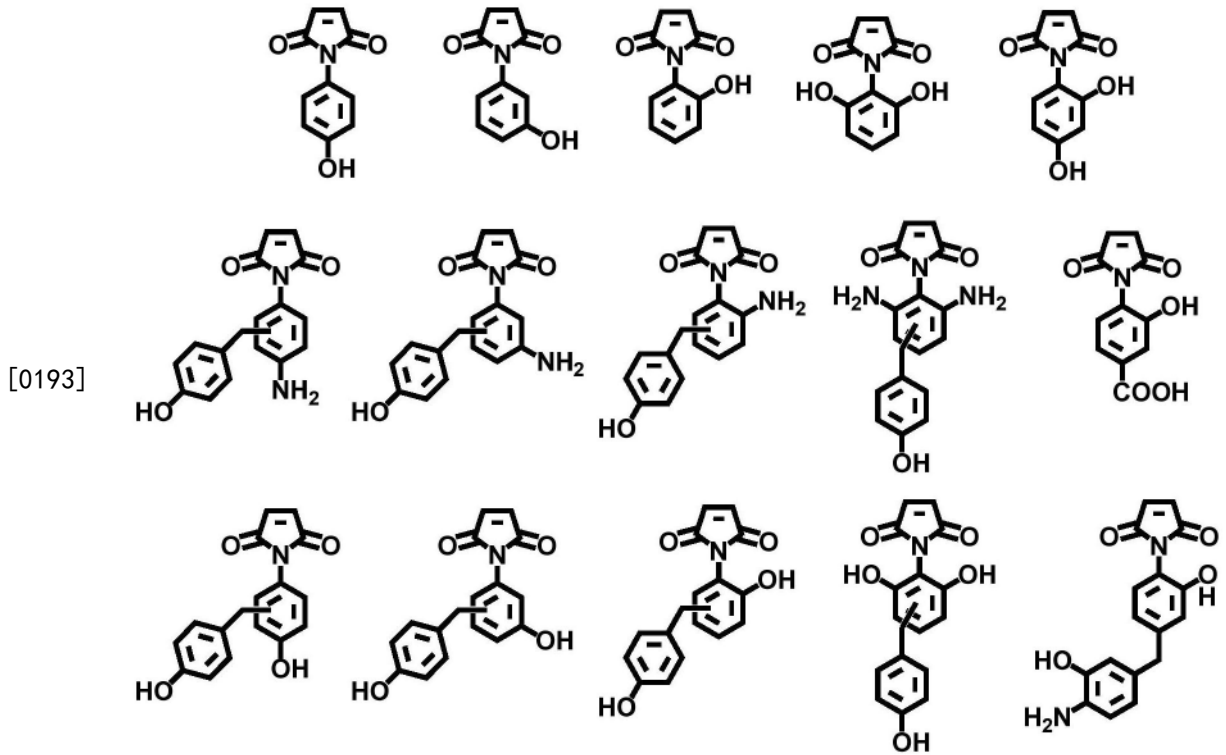
[0188] 作为本发明的一个实施方式的含羟基的化合物的制造方法,并未特别限定,只要根据目标的结构,阶段性地使用公知的反应制造即可,另外,作为原料,也可通过将市售品适当组合而获得。以下记载代表性的合成方法。

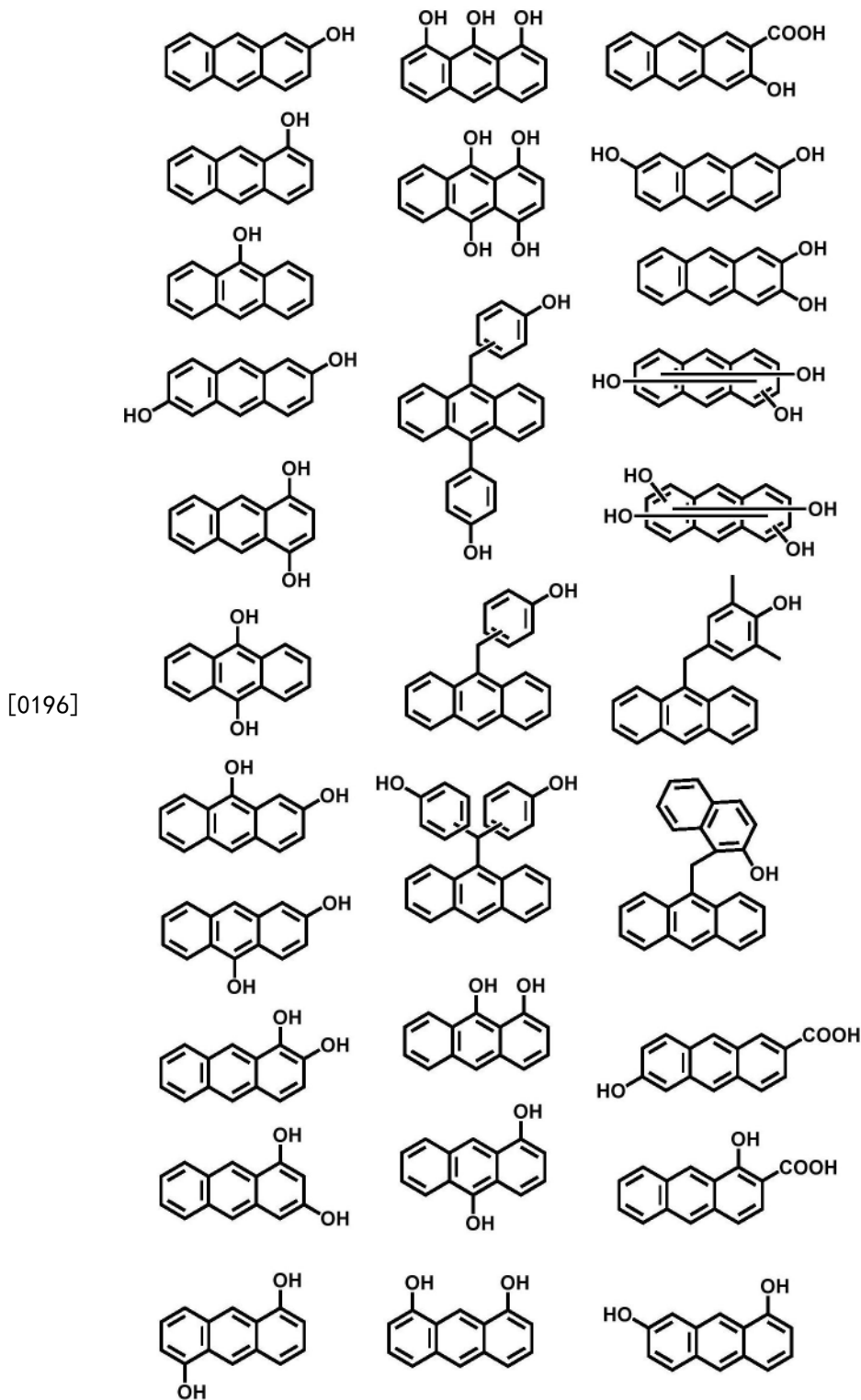
[0189] 前述通式(1-1)及(1-2)在分子内具有2个狄尔斯-阿尔德反应单元作为可逆键,前述狄尔斯-阿尔德反应单元为由蒎结构及马来酰亚胺结构所构成的通过狄尔斯-阿尔德反应形成的加成反应部,且可通过在通式(1-1)中使用具有Z¹的结构马来酰亚胺化合物、在通式(1-2)中使用具有Z¹的结构蒎化合物而获得。

[0190] 广为人知的是,蒎结构等共轭二烯与马来酰亚胺结构等亲双烯体进行加成反应而形成六元环的所谓狄尔斯-阿尔德反应为平衡反应,在比加成反应进行的温度更高的温度下,加成反应部会解离而进行回复到原来的共轭二烯与亲双烯体的逆反应、即逆狄尔斯-阿尔德反应。

[0191] 作为前述具有Z¹的结构马来酰亚胺化合物,可举出下述式中列举的化合物的任一者。这些之中,就固化性而言,优选为羟基苯基马来酰亚胺,就反应性与固化物物性、以及修复性、再成型性的平衡而言,特别优选为单羟基苯基马来酰亚胺。单羟基苯基马来酰亚胺之中,从耐热性的观点来看,特别优选为对羟基苯基马来酰亚胺。

[0192] [化29]





[0197] 另外,上述马来酰亚胺化合物、蒽化合物的结构分别互相独立地包含具有氢原子、卤素原子、烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、硝基、酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氰基、烷基、环烷基、芳烷基或芳基作为取代基的化合物。另外,上述式中列举的化合物的结构中,烷氧基、芳烷氧基、芳氧基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基、环烷基、芳烷基及芳基也包含在它们所具有的碳原子上进一步键合有各种取代基而成的基团。

[0198] 该狄尔斯-阿尔德反应只要使用已知的方法即可。例如,可将共轭二烯化合物与亲双烯体化合物以等摩尔混合,或者视情况使一种成分过量进行混合,并加热熔融或溶解于

溶剂中,在室温~200℃的温度下搅拌1~24小时,不进行纯化而是直接进行过滤、馏除溶剂而获得,也可通过重结晶、再沉淀及色谱等一般使用的分离纯化方法获得。

[0199] 关于可逆键以外的部位的合成,可以公知的方法合成。例如,使脂肪族系二羟基化合物的二缩水甘油醚或脂肪族系二乙烯醚与芳香族系羟基化合物反应而得到末端具有羟基的化合物后,使其与氯甲基蒽、缩水甘油基氧基蒽等反应,由此将蒽结构导入末端,进而依照前述,与具有羟基的马来酰亚胺化合物进行狄尔斯-阿尔德反应,由此可得到前述通式(1-1)表示的化合物。

[0200] 或者在得到末端具有羟基的化合物后,将其环氧化,而使末端成为缩水甘油醚基,之后通过使其与羟基蒽等反应,将蒽结构导入末端,进而依照前述,与具有羟基的马来酰亚胺化合物进行狄尔斯-阿尔德反应,由此可得到前述通式(1-1)表示的化合物。

[0201] 或者使芳香族系二羟基化合物与二卤代烷基化合物或二卤代芳烷基化合物反应,得到末端具有卤代烷基的化合物后,使其与羟基甲基蒽等反应,由此将蒽结构导入末端,进而依照前述,与具有羟基的马来酰亚胺化合物进行狄尔斯-阿尔德反应,由此可得到前述通式(1-1)表示的化合物。

[0202] 作为前述脂肪族系二羟基化合物的二缩水甘油醚,并未特别限定,可列举例如:1,11-十一烷二醇二缩水甘油醚、1,12-十二烷二醇二缩水甘油醚、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇二缩水甘油醚、1,15-十五烷二醇二缩水甘油醚、1,16-十六烷二醇二缩水甘油醚、2-甲基-1,11-十一烷二醇二缩水甘油醚、3-甲基-1,11-十一烷二醇二缩水甘油醚、2,6,10-三甲基-1,11-十一烷二醇二缩水甘油醚等,可单独使用,也可并用2种以上。

[0203] 这些之中,从所得的固化物的柔软性与耐热性的平衡优异的观点来看,优选为碳数12~14的亚烷基链的两末端通过醚基连接有缩水甘油基的结构的化合物,最优选为使用1,12-十二烷二醇二缩水甘油醚、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇二缩水甘油醚。

[0204] 作为前述脂肪族系二乙烯醚,并未特别限定,可列举例如:聚乙二醇二乙烯醚、聚丙二醇二乙烯醚、聚四亚甲基二醇二乙烯醚、1,3-丁二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、1,6-己二醇二乙烯醚、1,9-壬二醇二乙烯醚、1,10-癸二醇二乙烯醚等直链状亚烷基的二乙烯醚、及新戊二醇二乙烯醚等支链状亚烷基的二乙烯醚、1,4-环己二醇二乙烯醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯醚、三环癸二醇二乙烯醚、三环癸烷二甲醇二乙烯醚、五环十五烷二甲醇二乙烯醚、五环十五烷二醇二乙烯醚等含有环烷结构的二乙烯醚、双酚A二乙烯醚、双酚F二乙烯醚、对苯二酚二乙烯醚等,可单独使用,也可并用2种以上。

[0205] 这些之中,从所得的固化物的柔软性与韧性的平衡优异的观点来看,优选为聚醚结构或碳数9~10的直链状亚烷基链的二乙烯醚,最优选为使用聚乙二醇二乙烯醚、聚丙二醇二乙烯醚、聚四亚甲基二醇二乙烯醚、1,12-十二烷二醇二缩水甘油醚、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇二缩水甘油醚。

[0206] 作为前述芳香族系羟基化合物,并未特别限定,可列举例如:对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚等二羟基苯类、邻苯三酚、1,2,4-三羟基苯、1,3,5-三羟基苯等三羟基苯类、4,4',4''-三羟基三苯基甲烷等三苯基甲烷型酚类、1,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、2,3-二羟基萘及2,6-二羟基萘等二羟基萘类、使二羟基萘类进行偶合反应而得的1,1'-亚甲基双-(2,7-萘二醇)、1,1'-联萘-2,2',7,7'-四醇、1,1'-氧基双-(2,7-萘二醇)等4官能酚类、双(4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲基-4-羟

基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷及1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷及双(4-羟基苯基)砜等双酚类、2,2'-联苯酚、4,4'-联苯酚、(1,1'-联苯)-3,4-二醇、3,3'-二甲基-(1,1'-联苯)-4,4'-二醇、3-甲基-(1,1'-联苯)-4,4'-二醇、3,3',5,5'-四甲基联苯-2,2'-二醇、3,3',5,5'-四甲基联苯-4,4'-二醇、5-甲基-(1,1'-联苯)-3,4'-二醇、3'-甲基-(1,1'-联苯)-3,4'-二醇、4'-甲基-(1,1'-联苯)-3,4'-二醇等联苯酚类、酚与二环戊二烯的加聚物及酚与萘烯系化合物的加聚物等含有脂环族结构的酚类、双(2-羟基-1-萘基)甲烷及双(2-羟基-1-萘基)丙烷等萘酚类、酚与亚苯基二甲基氯化物或亚联苯基二甲基氯化物的缩合反应产物即所谓赛洛克(zyloric)型酚树脂,可单独使用,也可并用2种以上。进而,也可列举在上述各化合物的芳香核上取代有作为取代基的甲基、叔丁基或卤素原子的结构的2官能性酚化合物。此外,前述含有脂环式结构的酚类、前述赛洛克型酚树脂不仅可同时存在2官能成分,也可同时存在3官能性以上的成分,可直接使用,另外也可经由柱等纯化工序而仅取出2官能成分来使用。

[0207] 这些之中,从形成固化物时的柔软性与强韧性的平衡优异的观点来看,优选为双酚类,尤其是从赋予韧性的性能显著的方面来看,优选为双(4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。另外,在重视固化物的耐湿性的情况下,优选使用含有脂环式结构的酚类。

[0208] 就前述脂肪族系二羟基化合物的二缩水甘油醚与前述芳香族系羟基化合物的反应比率而言,优选在前者/后者为1/1.01~1/5.0(摩尔比)的范围内使其反应,从所得的固化物平衡良好地兼具柔软性与耐热性的观点来看,(a1)/(a2)优选为1/1.1~1/3.0(摩尔比)。

[0209] 前述脂肪族系二羟基化合物的二缩水甘油醚与前述芳香族系羟基化合物的反应优选在催化剂的存在下进行。作为前述催化剂,可使用各种催化剂,可列举例如:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙等碱(土)金属氢氧化物、碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐、三苯基磷等磷系化合物、DMP-30、DMAP、四甲基铵、四乙基铵、四丁基铵、苄基三丁基铵等的氯化物、溴化物、碘化物、四甲基磷、四乙基磷、四丁基磷、苄基三丁基磷等的氯化物、溴化物、碘化物等季铵盐、三乙胺、N,N-二甲基苄胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷等叔胺类、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑类等。这些也可并用2种以上的催化剂。其中,从反应迅速进行及杂质减少的效果高的方面来看,优选为氢氧化钠、氢氧化钾、三苯基磷、DMP-30。这些催化剂的使用量并未特别限定,相对于前述芳香族系羟基化合物的酚性羟基1摩尔,优选使用0.0001~0.01摩尔。这些催化剂的形态也未特别限定,可以水溶液的形态使用,也可以固体的形态使用。

[0210] 另外,前述脂肪族系二羟基化合物的二缩水甘油醚与前述芳香族系羟基化合物的反应可在无溶剂下或者在有机溶剂的存在下进行。作为可使用的有机溶剂,可列举例如:甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲苯、二甲苯、甲基异丁基酮、二甲基亚砜、丙醇、丁醇等。作为有机溶剂的使用量,相对于加入的原料的总质量,通常为50~300质量%,优选为100~250质量%。这些有机溶剂可单独使用或者将多种混合使用。为了使反应迅速进行,优选为无溶剂,另一方面,从可减少最终产物的杂质的观点来看,优选使用二甲基亚砜。

[0211] 作为进行前述反应时的反应温度,通常为50~180℃,反应时间通常为1~10小时。从可减少最终产物的杂质的方面来看,反应温度优选为100~160℃。另外,所得的化合物的着色程度较大时,为了抑制此情况,也可添加抗氧化剂、还原剂。作为抗氧化剂,并无特别限

定,可列举例如:2,6-二烷基酚衍生物等受阻酚系化合物、2价的硫系化合物、3价的含磷原子的亚磷酸酯系化合物等。作为还原剂,并无特别限定,可列举例如:次亚磷酸、亚磷酸、硫代硫酸、亚硫酸、亚硫酸氢盐或这些盐等。

[0212] 前述反应结束后,也可进行中和或水洗处理至反应混合物的pH值成为3~7、优选为5~7为止。中和处理、水洗处理只要依常法进行即可。例如,在使用碱性催化剂的情况下,可使用盐酸、磷酸二氢钠、对甲苯磺酸、草酸等酸性物质作为中和剂。进行中和或水洗处理后,可在必要时于减压加热下馏除溶剂以进行产物的浓缩,而得到化合物。

[0213] 就前述脂肪族系二乙烯醚与前述芳香族系羟基化合物的反应比率而言,优选在前者/后者为1/1.01~1/5.0(摩尔比)的范围内使其反应,从所得的固化物平衡良好地兼具柔软性与耐热性的方面来看,(a1)/(a2)优选为1/1.02~1/3.0(摩尔比)。

[0214] 前述脂肪族系二羟基化合物的二缩水甘油醚与前述芳香族系羟基化合物的反应即使不使用催化剂,反应也可充分进行,但从原料的选择、提高反应速度的方面来看,可适当使用。作为此处可使用的催化剂,可列举:硫酸、盐酸、硝酸、磷酸等无机酸、甲苯磺酸、甲烷磺酸、二甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸、草酸、甲酸、三氯乙酸、三氟乙酸等有机酸、氯化铝、氯化铁、氯化锡、氯化镓、氯化钛、溴化铝、溴化镓、三氟化硼醚络合物、三氟化硼酚络合物等路易斯酸等。关于催化剂的使用量,一般而言,相对于二乙烯醚化合物的质量为10ppm~1重量%的范围。此时,优选是以避免乙烯基对于芳香环发生核加成反应的方式选择其种类、使用量。

[0215] 另外,前述脂肪族系二乙烯醚与前述芳香族系羟基化合物的反应可在无溶剂下或者在有机溶剂的存在下进行。可列举:苯、甲苯、二甲苯等芳香族性有机溶剂、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系有机溶剂、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇等醇系有机溶剂等。作为有机溶剂的使用量,相对于加入的原料的总质量,通常为50~300质量%,优选为100~250质量%。这些有机溶剂可单独使用或者将多种混合使用。

[0216] 作为进行前述反应时的反应温度,通常为50~150℃,反应时间通常为0.5~10小时。此时,为了防止乙烯醚基的自聚合,优选在氧气环境下进行反应。

[0217] 在前述反应结束后,在使用有机溶剂的情况下,在减压加热下将其去除,而在使用催化剂的情况下,则视需求以失活剂等使其失去活性,再通过水洗、过滤操作将其去除,由此可得到化合物。

[0218] 对于这样所得的末端具有羟基的化合物,使其与氯甲基萘等进行反应。此时,作为催化剂,可使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾等,另外,作为溶剂,也可使用甲苯、丙酮、甲乙酮(MEK)、甲基异丁基酮、乙腈、二甲基甲酰胺等。作为反应温度,为室温~200℃,作为反应时间,为1~24小时。之后通过过滤等去除催化剂,并进行萃取、去除溶剂等,由此可得到目标化合物。对于此化合物的狄尔斯-阿尔德反应如前所述。

[0219] 作为前述脂肪族系羟基化合物,并未特别限定,可列举例如:1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,15-十五烷二醇、1,16-十六烷二醇、2-甲基-1,11-十一烷二醇、3-甲基-1,11-十一烷二醇、2,6,10-三甲基-1,11-十一烷二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚五亚甲基二醇二缩水甘油醚、聚六亚甲基二醇二缩水甘油醚、聚七亚甲基二醇二缩水甘油醚等,可单独使用,也可并用2种以上。

[0220] 这些之中,从所得的固化物的柔软性与耐热性的平衡优异的方面来看,优选使用聚醚结构或碳数12~14的直链状亚烷基链的二羟基化合物,最优选使用聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇。

[0221] 作为前述二卤代烷基化合物,并未特别限定,可列举例如:1,4-二氯丁烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、1,7-二氯庚烷、1,8-二氯辛烷、1,9-二氯壬烷、1,10-二氯癸烷、1,11-二氯十一烷、1,12-二氯十二烷、1,4-二溴丁烷、1,5-二溴戊烷、1,6-二溴己烷、1,7-二溴庚烷、1,8-二溴辛烷、1,9-二溴壬烷、1,10-二溴癸烷、1,11-二溴十一烷、1,12-二溴十二烷等,可单独使用,也可并用2种以上。

[0222] 作为前述二卤代芳烷基化合物,并未特别限定,可列举例如:二氯二甲苯、二氯甲基联苯、二溴二甲苯、二溴甲基联苯等,可单独使用,也可并用2种以上。

[0223] 就前述芳香族系二羟基化合物与二卤代烷基化合物或二卤代芳烷基化合物的反应比率而言,优选在前者/后者为1/1.01~1/5.0(摩尔比)的范围内使其反应,从所得的固化物平衡良好地兼具柔软性与耐热性的方面来看,(a1)/(a2)优选为1/1.02~1/3.0(摩尔比)。

[0224] 前述芳香族系二羟基化合物与二卤代烷基化合物或二卤代芳烷基化合物的反应优选在催化剂的存在下进行。作为前述催化剂,可使用各种催化剂,可列举例如:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙等碱(土)金属氢氧化物、碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐等。这些之中,也可并用2种以上的催化剂。其中,从反应迅速进行及杂质减少的效果高的方面来看,优选为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾。这些催化剂的使用量并未特别限定,相对于前述芳香族系羟基化合物的酚性羟基1摩尔,优选使用0.0001~10摩尔。这些催化剂的形态也未特别限定,可以水溶液的形态使用,也可以固体的形态使用。

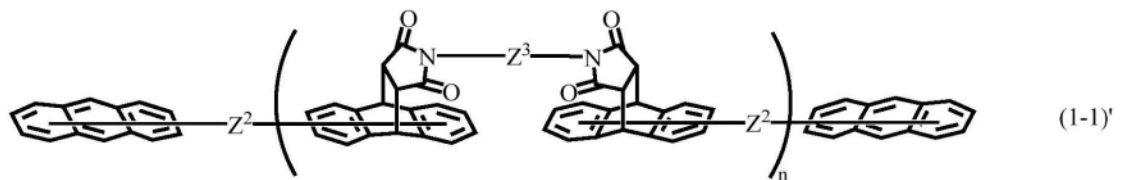
[0225] 另外,前述芳香族系二羟基化合物与二卤代烷基化合物或二卤代芳烷基化合物的反应可在无溶剂下或者在有机溶剂的存在下进行。作为可使用的有机溶剂,可列举例如:甲苯、丙酮、甲乙酮(MEK)、甲基异丁基酮、乙腈、二甲基甲酰胺等。作为有机溶剂的使用量,相对于加入的原料的总质量,通常为50~300质量%,优选为100~1000质量%。这些有机溶剂可单独使用或者将多种混合使用。

[0226] 作为进行前述反应时的反应温度,通常为室温~150℃,反应时间通常为1~24小时。从可减少最终产物的杂质的方面来看,反应温度优选为室温~100℃。

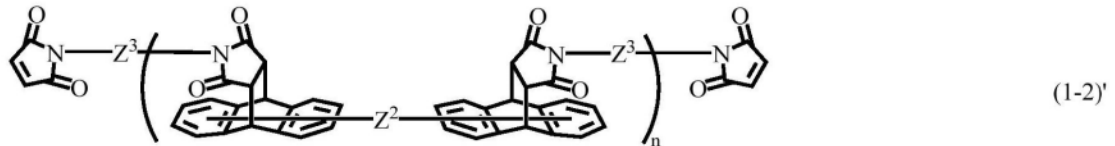
[0227] 对于这样所得的末端具有卤代烷基的化合物,使其与羟基甲基蒽等进行反应。此时,作为催化剂,可使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾等,另外,作为溶剂,也可使用甲苯、丙酮、甲乙酮(MEK)、甲基异丁基酮、乙腈、二甲基甲酰胺等。作为反应温度,为室温~200℃,作为反应时间,为1~24小时。之后通过过滤等去除催化剂,并进行萃取、去除溶剂等,由此可得到目标化合物。对于此化合物的狄尔斯-阿尔德反应如前所述。

[0228] 进行狄尔斯-阿尔德反应之前的共轭二烯的中间体或亲双烯体中间体可由以下通式(1-1)'、(1-2)'表示。

[0229] [化31]



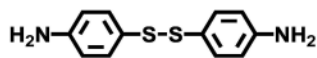
[0230]

[0231] [式中, n、Z²、Z³与前述相同。]

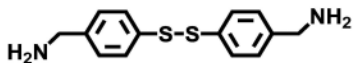
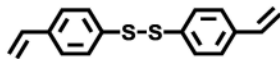
[0232] 作为具有二硫键作为前述通式(3)表示的可逆键的化合物的制法也未特别限定。

[0233] 作为可用作前述具有二硫键的化合物的原料的化合物, 可列举如下。

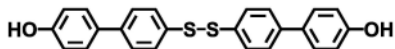
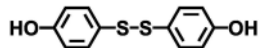
[0234] [化32]



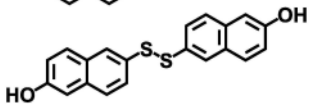
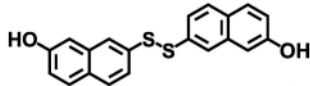
[0235]



[0236] [化33]



[0237]



[0238] 该具有二硫键的化合物只要使用已知的方法即可。例如, 使具有该基团的化合物氧化性地键合。作为氧化剂, 一般使用碘、过氧化氢等。也可进行加热熔融或溶解于溶剂, 在室温~200℃的温度下搅拌1~24小时, 不进行纯化而是直接过滤、馏除溶剂而由此获得, 或者也可通过重结晶、再沉淀及色谱等通常使用的分离纯化方法获得。

[0239] 本发明的含羟基的化合物通过并用与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I), 可形成固化性树脂组合物。固化性树脂组合物可适宜地用于粘接剂、涂料、光阻、印刷配线基板、半导体密封材料等各种电气/电子构件用途。

[0240] 作为前述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I), 可列举例如: 经由选自羟甲基、烷氧基甲基、酰氧基甲基中的至少一种基团取代的三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲(glycoluril)化合物、脲化合物、甲阶酚醛树脂(resole resin)、环氧树脂、异氰酸酯化合物、叠氮化合物、烯醚基等包含双键的化合物、酸酐、六亚甲基四胺及其改性物、噁唑啉化合物等。

[0241] 前述三聚氰胺化合物可列举例如: 六羟甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺的1~6个羟甲基经过甲氧基甲基化而成的化合物、六甲氧基乙基三聚氰

胺、六酰氧基甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺的1~6个羟甲基经过酰氧基甲基化而成的化合物等。

[0242] 前述胍胺化合物可列举例如：四羟甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四甲氧基甲基苯并胍胺(benzoguanamine)、四羟甲基胍胺的1~4个羟甲基经过甲氧基甲基化而成的化合物、四甲氧基乙基胍胺、四酰氧基胍胺、四羟甲基胍胺的1~4个羟甲基经过酰氧基甲基化而成的化合物等。

[0243] 前述甘脲化合物可列举例如：1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羟基甲基)甘脲等。

[0244] 前述脲化合物可列举例如：1,3-双(羟基甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲及1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲等。

[0245] 前述甲阶酚醛树脂可列举例如：使酚、甲酚、二甲酚等烷基酚、苯基酚、间苯二酚、联苯、双酚A、双酚F等双酚、萘酚、二羟基萘等含酚性羟基的化合物、与醛化合物在碱性催化剂条件下反应所得的聚合物。

[0246] 前述环氧树脂可列举例如：双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、多羟基苯型环氧树脂、多羟基萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、四甲基联苯型环氧树脂等液态环氧树脂、溴化苯酚酚醛清漆型环氧树脂等溴化环氧树脂、固态双酚A型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、二环戊二烯-苯酚加成反应型环氧树脂、酚芳烷基型环氧树脂、亚苯醚型环氧树脂、亚萘醚型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、萘酚-苯酚共缩酚醛清漆型环氧树脂、萘酚-甲酚共缩酚醛清漆型环氧树脂、芳香族羟甲醛树脂改性酚树脂型环氧树脂、联苯改性酚醛清漆型环氧树脂等，可单独使用，也可并用2种以上，优选应目标用途、固化物的物性等而进行各种选择以使用。

[0247] 前述异氰酸酯化合物可列举例如：甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二异氰酸六亚甲酯、环己烷二异氰酸酯等。

[0248] 前述叠氮化合物可列举例如：1,1'-联苯-4,4'-双叠氮、4,4'-亚甲基双叠氮、4,4'-氧基双叠氮等。

[0249] 前述烯醚基等包含双键的化合物可列举例如：乙二醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、1,2-丙二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、四亚甲基二醇二乙烯醚、新戊二醇二乙烯醚、三羟甲基丙烷三乙烯醚、己二醇二乙烯醚、1,4-环己二醇二乙烯醚、季戊四醇三乙烯醚、季戊四醇四乙烯醚、山梨糖醇四乙烯醚、山梨糖醇五乙烯醚、三羟甲基丙烷三乙烯醚等。

[0250] 前述酸酐可列举例如：邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、联苯四羧酸二酐、4,4'-(异亚丙基)二邻苯二甲酸酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐等芳香族酸酐；四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐等脂环式羧酸酐等。

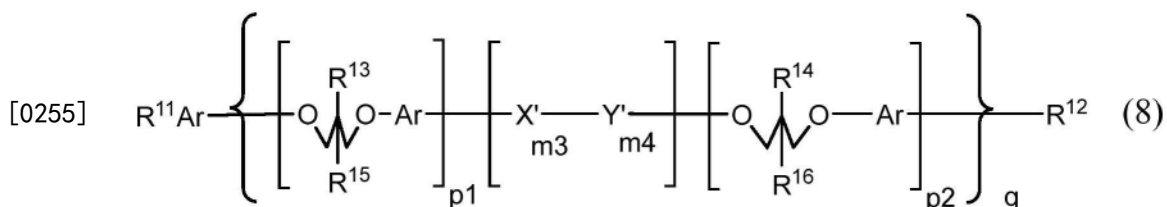
[0251] 相对于固化性树脂组合物中的固化性成分的合计质量，本发明的固化性树脂组合物中的可逆键的浓度优选为0.10mmol/g以上。根据这样的构成，由固化性树脂组合物所得的固化物的修复性、再成型性都变得更加良好。前述可逆键的浓度更优选为0.10~3.00mmol/g，进一步更优选为0.15~2.00mmol/g。另外，本发明的可逆键的浓度可通过目标

固化物的根据动态粘弹性测定器 (DMA) 的 $\tan\delta$ 峰顶所定义的玻璃化转变温度等而适当选定。例如,以玻璃化转变温度作为标准的情况下,如果固化物的玻璃化转变温度在室温附近,即使在优选范围的低浓度侧,也可容易地展现出充分的修复性及再成型性功能。另一方面,如果目标固化物的玻璃化转变温度超过作为标准的 100°C ,则容易在优选范围的高浓度侧展现出功能。然而,在超过由DMA测定的玻璃化转变温度的温度区域中,一般而言分子运动性高,即使含羟基的化合物的浓度低,也可容易地展现出充分的修复性及再成型性功能,因此例如,通过适当调整用于修复的老化温度 (aging temperature)、用于再成型的加热温度,也可调整修复性及再成型性功能的呈现效果。由此,固化物的玻璃化转变温度与可逆键的浓度的关系并不限于这些。

[0252] 作为前述与含羟基的化合物具有反应性的化合物 (I),从成为固化性、固化物中的机械强度、耐热性等优异的固化性树脂组合物来看,特别优选使用环氧树脂。

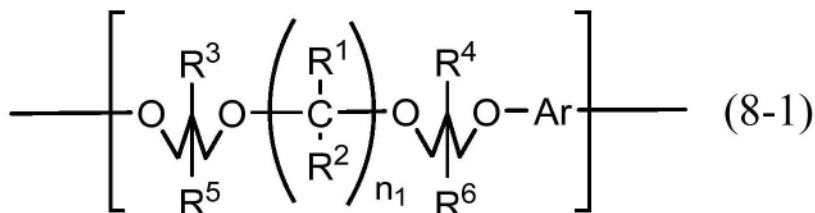
[0253] 作为前述环氧树脂,也可使用由下述式 (8) 表示且环氧当量为 $500 \sim 10000\text{g/eq}$ 的环氧树脂。

[0254] [化34]

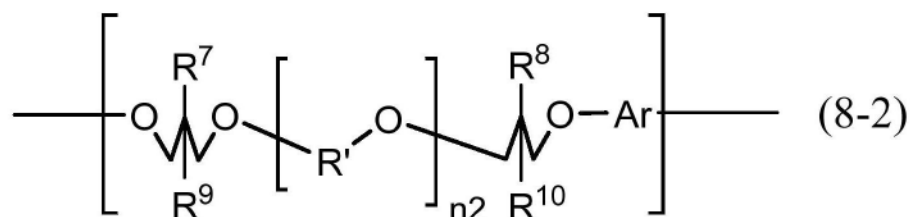


[0256] [式 (8) 中,Ar各自独立地为含有未经取代或具有取代基的芳香环的结构,X'为下述通式 (8-1) 表示的结构单元,Y'为下述通式 (8-2) 表示的结构单元,

[0257] [化35]



[0258]



[0259] [式 (8-1)、(8-2) 中,Ar与前述相同,

[0260] R^1 、 R^2 各自独立地为氢原子、甲基或乙基,

[0261] R' 为碳原子数 $2 \sim 12$ 的2价烃基,

[0262] R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 各自独立地为羟基、缩水甘油醚基或2-甲基缩水甘油醚基,

[0263] R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 各自独立地为氢原子或甲基,

[0264] $n1$ 为 $2 \sim 16$ 的整数,

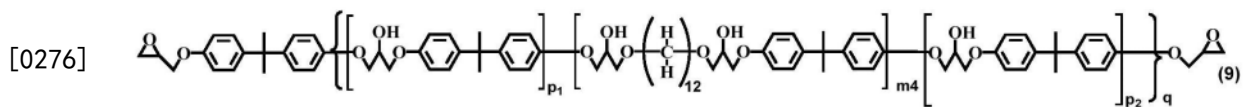
[0265] $n2$ 为重复单元的平均值且为 $2 \sim 30$ 。]

- [0266] R^{11} 、 R^{12} 各自独立地为缩水甘油醚基或2-甲基缩水甘油醚基，
 [0267] R^{13} 、 R^{14} 各自独立地为羟基、缩水甘油醚基或2-甲基缩水甘油醚基，
 [0268] R^{15} 、 R^{16} 为氢原子或甲基，
 [0269] m_3 、 m_4 、 p_1 、 p_2 、 q 为重复数的平均值，
 [0270] m_3 、 m_4 各自独立地为0~25，且 $m_3+m_4 \geq 1$ ，
 [0271] p_1 、 p_2 各自独立地为0~5，
 [0272] q 为0.5~5。

[0273] 其中，前述通式(8-2)表示的 X' 与前述通式(8-3)表示的 Y' 的键合可为无规也可为嵌段，1分子中存在的各结构单元 X' 、 Y' 的数量的总数分别表示 m_3 、 m_4 。]

[0274] 作为前述环氧树脂，也可使用下述式(9)表示的环氧树脂。通过使用这样的环氧树脂，环氧树脂固化物的修复性、再成型性的效果提升，柔软性与强韧性的平衡变得良好。

[0275] [化36]



[0277] [式(9)中， p_1 、 p_2 、 q 、 m_4 为重复数的平均值，各自独立地 p_1 为0~5、 p_2 为0~5、 q 为0.5~5、 m_4 为0~25。]

[0278] 关于前述通式(8)或(9)表示的环氧树脂，也可将其单独与本发明的含羟基的化合物组合而形成固化性树脂，从进一步赋予固化物柔软性并容易地展现出易解体性的观点来看，还优选进一步并用环氧当量为100~300g/eq的环氧树脂。

[0279] 作为前述可并用的环氧树脂，其环氧当量在100~300g/eq的范围内即可，作为其结构，并未限定。可列举例如：双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、多羟基苯型环氧树脂、多羟基萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、四甲基联苯型环氧树脂等液态环氧树脂、溴化苯酚酚醛清漆型环氧树脂等溴化环氧树脂、固态双酚A型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、二环戊二烯-苯酚加成反应型环氧树脂、酚芳烷基型环氧树脂、亚苯醚型环氧树脂、亚萘醚型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、萘酚-苯酚共缩酚醛清漆型环氧树脂、萘酚-甲酚共缩酚醛清漆型环氧树脂、芳香族烃甲醛树脂改性酚树脂型环氧树脂、联苯改性酚醛清漆型环氧树脂等，可单独使用，也可并用2种以上，优选应目标用途、固化物的物性等而进行各种选择以使用。

[0280] 这些之中，优选使用双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、多羟基苯型环氧树脂、多羟基萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、四甲基联苯型环氧树脂等液态环氧树脂之中环氧当量为100~300g/eq的环氧树脂，特别优选使用双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂之中环氧当量为100~300g/eq的环氧树脂。

[0281] 作为前述通式(8)或(9)表示的环氧树脂与前述环氧当量为100~300g/eq的环氧树脂的使用比例，并未特别限定，从在固化物中容易相分离的观点来看，前者与后者的质量比率为97:3~3:97，优选为10:90~90:10，特别优选为80:20~20:80。通过在固化物中进行相分离而成为海岛结构，兼具固化物的粘接性与应力缓和能力，尤其在广泛温度区域发挥

高粘接力,且具有降低树脂组合物在加热固化前后的成型收缩率的效果。

[0282] 进而,将环氧树脂组合至本发明的含羟基的化合物而形成固化性树脂组合物的情况下,也可配合环氧树脂用固化剂。

[0283] 作为此处可使用的固化剂,可列举例如:胺化合物、酸酐、酰胺化合物、含酚性羟基的化合物、羧酸系化合物、硫醇化合物等各种公知的环氧树脂用的固化剂。

[0284] 作为前述胺化合物,可列举例如:三亚甲基二胺、乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺、三乙二胺、二丙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、四亚甲基二胺、戊二胺、六亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺、N,N,N',N'-四甲基六亚甲基二胺、N,N-二甲基环己胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、二甲胺基丙胺、二乙胺基丙胺、二丁胺基丙胺、1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷(三乙二胺)、聚氧基乙二胺、聚氧基丙二胺、双(2-二甲胺基乙基)醚、二甲胺基乙氧基乙氧基乙醇、三乙醇胺、二甲胺基己醇、苄基甲胺、二甲基苄胺、间二甲苯二胺、 α -甲基苄基甲胺等脂肪族胺化合物;

[0285] 哌啶、哌嗪、薄荷烷二胺、异佛尔酮二胺、甲基吗啉、乙基吗啉、N,N',N''-三(二甲胺基丙基)六氢-s-三嗪、3,9-双(3-胺基丙基)-2,4,8,10-四氧基螺(5,5)十一烷加成物、N-胺基乙基哌嗪、三甲胺基乙基哌嗪、双(4-胺基环己基)甲烷、N,N'-二甲基哌嗪、1,8-二氮杂双环-[5.4.0]-十一烯(DBU)等脂环式及杂环式胺化合物;

[0286] 邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砜、吡啶、甲基吡啶等芳香族胺化合物;

[0287] 环氧化物加成多胺、迈克尔加成多胺、曼尼希加成多胺、硫脲加成多胺、酮封链多胺、二氰二酰胺(dicyandiamide)、胍、有机酸酰肼、二胺基马来腈、胺酰亚胺、三氟化硼-哌啶络合物、三氟化硼-单乙胺络合物等改性胺化合物等。

[0288] 作为前述酸酐,可列举:邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、马来酸酐、马来酸酐聚丙二醇、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐等。

[0289] 作为前述含酚性羟基的化合物,可列举:双(4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷及1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷及双(4-羟基苯基)砜等双酚类、苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、芳香族烃甲醛树脂改性酚树脂、二环戊二烯苯酚加成型树脂、酚芳烷基树脂(赛洛克树脂)、萘酚芳烷基树脂、三羟甲基甲烷树脂、四苯酚基乙烷树脂、萘酚酚醛清漆树脂、萘酚-苯酚共缩酚醛清漆树脂、萘酚-甲酚共缩酚醛清漆树脂、联苯改性酚树脂(酚核经由双亚甲基连接而成的多元酚化合物)、联苯改性萘酚树脂(酚核经由双亚甲基连接而成的多元萘酚化合物)、胺基三嗪改性酚树脂(酚核经由三聚氰胺、苯并胍胺等连接而成的多元酚化合物)、含烷氧基的芳香环改性酚醛清漆树脂(酚核及含烷氧基的芳香环经由甲醛连接而成的多元酚化合物)等多元酚化合物。

[0290] 作为前述酰胺系化合物,可列举例如:双氰胺、聚酰胺基胺(polyamidoamine)等。前述聚酰胺基胺可列举例如:使琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸等脂肪族二羧酸、脂肪酸、二聚物酸等羧酸化合物、与脂肪族多胺、具有聚氧基亚烷基链的多胺等反应而得的聚酰胺基胺。

[0291] 作为前述羧酸化合物,可列举:羧酸末端聚酯、聚丙烯酸、马来酸改性聚丙二醇等

羧酸聚合物等。

[0292] 作为前述硫醇化合物,优选为1分子中含有2个以上的硫醇基的硫醇化合物。可列举例如:3,3'-二硫代二丙酸、三羟甲基丙烷三(硫代乙醇酸酯)、季戊四醇四(硫代乙醇酸酯)、乙二醇二硫代乙醇酸酯、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、三[(3-巯基丙酰氧基)-乙基]-异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲、4-丁二硫醇、1,6-己二硫醇、1,10-癸二硫醇等。

[0293] 使用这些固化剂的情况下,固化剂可仅使用1种,也可将2种以上混合。此外,在底部填充材料等用途、一般涂料用途中,优选使用前述胺系化合物、羧酸系化合物及/或酞酰系化合物。另外,在粘接剂、挠性配线基板用途中,从作业性、固化性、长期稳定性的方面来看,优选胺系化合物、尤其是双氰胺。另外,在半导体密封材料用途中,从固化物的耐热性的方面来看,优选为固态型的酚系化合物。另外,在电池用途中,从低温固化的方面来看,优选为脂肪族胺、硫醇化合物。

[0294] 作为环氧树脂与固化剂的使用量,并未特别限制,从所得的固化物的机械物性等良好的方面来看,相对于树脂组合物中的环氧基的合计1当量,优选包含本发明的含羟基的固化物的、可与环氧基反应的活性基成为0.4~1.5当量的量。

[0295] 另外,在使用环氧树脂的情况下,也可包含固化促进剂。作为前述固化促进剂,可使用各种固化促进剂,可列举例如:脲化合物、磷化合物、叔胺、咪唑、咪唑啉、有机酸金属盐、路易斯酸、胺络盐等。在作为粘接剂用途使用的情况下,从作业性、低温固化性优异的方面来看,优选为脲化合物,尤其是3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(DCMU)。在作为半导体密封材料用途使用的情况下,从固化性、耐热性、电气特性、耐湿可靠性等优异的方面来看,磷系化合物中优选为三苯基磷,叔胺中优选为1,8-二氮杂双环-[5.4.0]-十一烯。

[0296] 作为前述磷化合物,可列举例如:乙基磷、丁基磷等烷基磷、苯基磷等伯磷;二甲基磷、二丙基磷等二烷基磷;二苯基磷、甲基乙基磷等仲磷;三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷等叔磷等。

[0297] 作为前述咪唑,可列举例如:咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、4-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙基咪唑、5-乙基咪唑、1-正丙基咪唑、2-正丙基咪唑、1-异丙基咪唑、2-异丙基咪唑、1-正丁基咪唑、2-正丁基咪唑、1-异丁基咪唑、2-异丁基咪唑、2-十一烷基-1H-咪唑、2-十七烷基-1H-咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苯基咪唑、2-苯基-1H-咪唑、4-甲基-2-苯基-1H-咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2-苯基咪唑异氰脲酸加成物、2-甲基咪唑异氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑、1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑氯化鎘、1-苄基-2-苯基咪唑盐酸盐等。

[0298] 前述咪唑啉化合物可列举例如:2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等。

[0299] 作为前述脲化合物,可列举例如:对氯苯基-N,N-二甲基脲、3-苯基-1,1-二甲基脲、3-(3,4-二氯苯基)-N,N-二甲基脲、N-(3-氯-4-甲基苯基)-N',N'-二甲基脲等。

[0300] 另外,在不阻碍本发明的效果的范围内,本发明的固化性树脂组合物也可并用其

他热固性树脂、热塑性树脂。

[0301] 作为其他热固性树脂,可列举例如:氰酸酯树脂、具有苯并噁嗪结构的树脂、活性酯树脂、乙烯基苄基化合物、丙烯酸化合物、苯乙烯与马来酸酐的共聚物等。在并用前述其他热固性树脂的情况下,其使用量只要不阻碍本发明的效果则未特别受到限制,优选为在固化性树脂组合物100质量份中1~50质量份的范围。

[0302] 作为前述氰酸酯树脂,可列举例如:双酚A型氰酸酯树脂、双酚F型氰酸酯树脂、双酚E型氰酸酯树脂、双酚S型氰酸酯树脂、双酚硫醚型氰酸酯树脂、亚苯醚型氰酸酯树脂、亚萘醚型氰酸酯树脂、联苯型氰酸酯树脂、四甲基联苯型氰酸酯树脂、多羟基萘型氰酸酯树脂、苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂、甲酚酚醛清漆型氰酸酯树脂、三苯基甲烷型氰酸酯树脂、四苯基乙烷型氰酸酯树脂、二环戊二烯-苯酚加成反应型氰酸酯树脂、酚芳烷基型氰酸酯树脂、萘酚酚醛清漆型氰酸酯树脂、萘酚芳烷基型氰酸酯树脂、萘酚-苯酚共缩酚醛清漆型氰酸酯树脂、萘酚-甲酚共缩酚醛清漆型氰酸酯树脂、芳香族烃甲醛树脂改性酚树脂型氰酸酯树脂、联苯改性酚醛清漆型氰酸酯树脂、萘型氰酸酯树脂等。这些可分别单独使用,也可并用2种以上。

[0303] 这些氰酸酯树脂之中,尤其是在可得到耐热性优异的固化物的方面中,优选使用双酚A型氰酸酯树脂、双酚F型氰酸酯树脂、双酚E型氰酸酯树脂、多羟基萘型氰酸酯树脂、亚萘醚型氰酸酯树脂、酚醛清漆型氰酸酯树脂,在可得到介电特性优异的固化物的方面中,优选为二环戊二烯-苯酚加成反应型氰酸酯树脂。

[0304] 作为具有苯并噁嗪结构的树脂,并无特别限制,可列举例如:双酚F与福尔马林与苯胺的反应产物(F-a型苯并噁嗪树脂)、二胺基二苯基甲烷与福尔马林与苯酚的反应产物(P-d型苯并噁嗪树脂)、双酚A与福尔马林与苯胺的反应产物、二羟基二苯醚与福尔马林与苯胺的反应产物、二胺基二苯醚与福尔马林与苯酚的反应产物、二环戊二烯-苯酚加成型树脂与福尔马林与苯胺的反应产物、酚酞与福尔马林与苯胺的反应产物、二苯硫醚与福尔马林与苯胺的反应产物等。这些可分别单独使用,也可并用2种以上。

[0305] 作为前述活性酯树脂,并无特别限制,一般而言,优选使用酚酯类、硫代酚酯类、N-羟胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等1分子中具有2个以上反应活性高的酯基的化合物。前述活性酯树脂优选通过羧酸化合物及/或硫代羧酸化合物与羟基化合物及/或硫醇化合物的缩合反应而得。尤其从耐热性提升的观点来看,优选为由羧酸化合物或其卤化物与羟基化合物所得的活性酯树脂,更优选为由羧酸化合物或其卤化物、与酚化合物及/或萘酚化合物所得的活性酯树脂。作为羧酸化合物,可列举例如:苯甲酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯四酸等,或其卤化物。作为酚化合物或萘酚化合物,可列举:对苯二酚、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、二羟基二苯醚、酚酞、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯基酮、三羟基二苯基酮、四羟基二苯基酮、间苯三酚(phloroglucin)、苯三酚(benzenetriol)、二环戊二烯-苯酚加成型树脂等。

[0306] 作为活性酯树脂,具体而言,优选为包含二环戊二烯-苯酚加成结构的活性酯系树脂、包含萘结构的活性酯树脂、为苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯树脂、为苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯树脂等,其中,从剥离强度的提升优异这样的方面来看,更优选

为包含二环戊二烯-苯酚加成结构的活性酯树脂、包含萘结构的活性酯树脂。

[0307] 进而,也可并用各种酚醛清漆树脂、二环戊二烯等脂环式二烯化合物与酚化合物的加成聚合树脂、含酚性羟基的化合物与含烷氧基的芳香族化合物的改性酚醛清漆树脂、酚芳烷基树脂(赛洛克树脂)、萘酚芳烷基树脂、三羟甲基甲烷树脂、四苯酚基乙烷树脂、联苯改性酚树脂、联苯改性萘酚树脂、胺基三嗪改性酚树脂及各种乙烯基聚合物。

[0308] 关于前述各种酚醛清漆树脂,更具体而言,可列举:使苯酚、苯基酚、间苯二酚、联苯、双酚A、双酚F等双酚、萘酚、二羟基萘等含酚性羟基的化合物、与醛化合物在酸催化剂条件下反应而得的聚合物。

[0309] 前述各种乙烯基聚合物可列举:聚羟基苯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯基萘、聚乙烯基蒽、聚乙烯基吡啶、聚茛、聚茛、聚降冰片烯、聚环癸烯、聚四环十二烯、聚降三环烯(polynortricyclene)、聚(甲基)丙烯酸酯等乙烯基化合物的均聚物或它们的共聚物。

[0310] 所谓热塑性树脂,是指可通过加热而熔融成型的树脂。作为其具体例,可列举:聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂、橡胶改性聚苯乙烯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、丙烯腈-苯乙烯(AS)树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、丙烯酸树脂、聚氯乙烯树脂、聚偏氯乙烯树脂、聚对苯二甲酸乙二酯树脂、乙烯乙醇树脂、乙酸纤维素树脂、离子聚合物树脂、聚丙烯腈树脂、聚酰胺树脂、聚缩醛树脂、聚对苯二甲酸丁二酯树脂、聚乳酸树脂、聚亚苯醚树脂、改性聚亚苯醚树脂、聚碳酸酯树脂、聚砜树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚芳酯树脂、热塑性聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚醚酮树脂、聚酮树脂、液晶聚酯树脂、氟树脂、间规聚苯乙烯树脂、环状聚烯烃树脂等。这些热塑性树脂可使用1种或并用2种以上。

[0311] 在使用这些其他树脂的情况下,本发明的含羟基的化合物及其他树脂的配合比例可根据用途任意设定,从不阻碍本发明发挥的修复性、再成型性的观点来看,相对于本发明的含羟基的化合物100质量份,优选其他树脂成为0.5~100质量份的比例。

[0312] 另外,本发明的固化性树脂组合物中,也可并用固化促进剂。作为固化促进剂,可列举:咪唑、二甲胺基吡啶等叔胺化合物;三苯基膦等磷系化合物;三氟化硼、三氟化硼单乙胺络合物等三氟化硼胺络合物;硫代二丙酸等有机酸化合物;硫代二苯酚苯并噁嗪、磺酰基苯并噁嗪等苯并噁嗪化合物;磺酰基化合物等。这些可分别单独使用,也可并用2种以上。这些催化剂的添加量在固化性树脂组合物100质量份中优选为0.001~15质量份的范围。

[0313] 另外,在用于对本发明的固化性树脂组合物要求高阻燃性的用途的情况下,也可配合实质上不含有卤素原子的非卤素系阻燃剂。

[0314] 前述非卤素系阻燃剂可列举例如:磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、有机硅系阻燃剂、无机系阻燃剂、有机金属盐系阻燃剂等,这些在使用时并无任何限制,可单独使用,也可使用多种相同体系的阻燃剂,另外,也可将不同体系的阻燃剂组合使用。

[0315] 前述磷系阻燃剂可使用无机系、有机系的任一种。作为无机系化合物,可列举例如:红磷、磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸三铵、多磷酸铵等磷酸铵类、磷酸酰胺等无机系含氮磷化合物。

[0316] 另外,以防止水解等为目的,优选对于前述红磷实施表面处理,作为表面处理方法,可列举例如:(i)以氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化锌、氢氧化钛、氧化铋、氢氧化铋、硝酸铋或它们的混合物等无机化合物进行被覆处理的方法;(ii)以氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化

锌、氢氧化钛等无机化合物及酚树脂等热固性树脂的混合物进行被覆处理的方法；(iii) 在氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化锌、氢氧化钛等无机化合物的被膜上以酚树脂等热固性树脂进行双重被覆处理的方法等。

[0317] 关于前述有机磷系化合物,例如,除了磷酸酯化合物、磷酸化合物、次磷酸化合物、氧化磷化合物、磷烷(phosphorane)化合物、有机系含氮磷化合物等通用有机磷系化合物以外,还可列举:9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(2,7-二羟基萘基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等环状有机磷化合物及使其与环氧树脂、酚树脂等化合物反应而成的衍生物等。

[0318] 作为这些磷系阻燃剂的配合量,可根据磷系阻燃剂的种类、树脂组合物的其他成分、预期的阻燃性的程度而适当选择,例如,在配合了非卤素系阻燃剂及其他填充材料、添加剂等所有成分的树脂组合物100质量份中,在使用红磷作为非卤素系阻燃剂的情况下,优选在0.1质量份~2.0质量份的范围内进行配合,在使用有机磷化合物的情况下,同样优选在0.1质量份~10.0质量份的范围内进行配合,更优选在0.5质量份~6.0质量份的范围内进行配合。

[0319] 另外在使用前述磷系阻燃剂的情况下,也可对于前述磷系阻燃剂并用水滑石、氢氧化镁、硼化合物、氧化锆、黑色染料、碳酸钙、沸石、钼酸锌、活性碳等。

[0320] 前述氮系阻燃剂可列举例如:三嗪化合物、氰脲酸化合物、异氰脲酸化合物、吩噻嗪等,优选为三嗪化合物、氰脲酸化合物、异氰脲酸化合物。

[0321] 关于前述三嗪化合物,例如,除了三聚氰胺、乙酰胍胺(acetoguanamine)、苯并胍胺、氰尿酸胺(melon)、蜜白胺(melam)、琥珀酰胍胺(succinoguanamine)、乙二三聚氰胺(ethylene dimelamine)、三聚氰胺聚磷酸、三胍胺等以外,可列举例如:(1) 硫酸脒基三聚氰胺、硫酸蜜勒胺、硫酸蜜白胺等硫酸胺基三嗪化合物;(2) 酚、甲酚、二甲酚、丁基酚、壬基酚等酚类、与三聚氰胺、苯并胍胺、乙酰胍胺、甲酰胍胺(formguanamine)等三聚氰胺类及甲醛的共缩合物;(3) 前述(2)的共缩合物与苯酚甲醛缩合物等酚树脂类的混合物;(4) 进一步以桐油、异构化亚麻籽油等对于前述(2)、(3)进行改性而成的三嗪化合物等。

[0322] 前述氰脲酸化合物可列举例如:氰脲酸、氰脲酸三聚氰胺等。

[0323] 作为前述氮系阻燃剂的配合量,可根据氮系阻燃剂的种类、树脂组合物的其他成分、预期的阻燃性的程度适当选择,例如,在配合了非卤素系阻燃剂及其他填充材料、添加剂等所有成分的树脂组合物100质量份中,优选在0.05~10质量份的范围内进行配合,更优选在0.1质量份~5质量份的范围内进行配合。

[0324] 另外使用前述氮系阻燃剂时,也可并用金属氢氧化物、钼化合物等。

[0325] 关于前述有机硅系阻燃剂,只要是含有硅原子的有机化合物,则未特别限制而都可使用,可列举例如:硅油、硅橡胶、硅树脂等。作为前述有机硅系阻燃剂的配合量,可根据有机硅系阻燃剂的种类、树脂组合物的其他成分,预期的阻燃性的程度适当选择,例如,在配合了非卤素系阻燃剂及其他填充材料、添加剂等所有成分的树脂组合物100质量份中,优选在0.05~20质量份的范围内进行配合。另外,在使用前述有机硅系阻燃剂时,也可并用钼化合物、氧化铝等。

[0326] 前述无机系阻燃剂可列举例如:金属氢氧化物、金属氧化物、金属碳酸盐化合物、金属粉,硼化合物、低熔点玻璃等。

[0327] 前述金属氢氧化物可列举例如：氢氧化铝、氢氧化镁、白云石、水滑石、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化锆等。

[0328] 前述金属氧化物可列举例如：钼酸锌、三氧化钼、锡酸锌、氧化锡、氧化铝、氧化铁、氧化钛、氧化锰、氧化锆、氧化锌、氧化钼、氧化钴、氧化铋、氧化铬、氧化镍、氧化铜、氧化钨等。

[0329] 前述金属碳酸盐化合物可列举例如：碳酸锌、碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、碱式碳酸镁、碳酸铝、碳酸铁、碳酸钴、碳酸钛等。

[0330] 前述金属粉可列举例如：铝、铁、钛、锰、锌、钼、钴、铋、铬、镍、铜、钨、锡等。

[0331] 前述硼化合物可列举例如：硼酸锌、偏硼酸锌、偏硼酸钡、硼酸、硼砂等。

[0332] 前述低熔点玻璃可列举例如：Ceepree (Bokusui - Brown公司)、水合玻璃 SiO_2 - MgO - H_2O 、 PbO - B_2O_3 系、 ZnO - P_2O_5 - MgO 系、 P_2O_5 - B_2O_3 - PbO - MgO 系、 P - Sn - O - F 系、 PbO - V_2O_5 - TeO_2 系、 Al_2O_3 - H_2O 系、硼硅酸铅系等玻璃状化合物。

[0333] 作为前述无机系阻燃剂的配合量，可根据无机系阻燃剂的种类、树脂组合物的其他成分，预期的阻燃性的程度适当选择，例如，在配合了非卤素系阻燃剂及其他填充材料、添加剂等所有成分的树脂组合物100质量份中，优选在0.05质量份~20质量份的范围内进行配合，更优选在0.5质量份~15质量份的范围内进行配合。

[0334] 前述有机金属盐系阻燃剂可列举例如：二茂铁、乙酰丙酮金属络合物、有机金属羰基化合物、有机钴盐化合物、有机磺酸金属盐、金属原子与芳香族化合物或杂环化合物进行离子键合或配位键合而成的化合物等。

[0335] 作为前述有机金属盐系阻燃剂的配合量，可根据有机金属盐系阻燃剂的种类、树脂组合物的其他成分，预期的阻燃性的程度适当选择，例如，在配合了非卤素系阻燃剂及其他填充材料、添加剂等所有成分的树脂组合物100质量份中，优选在0.005质量份~10质量份的范围内进行配合。

[0336] 本发明的固化性树脂组合物中，也可含有填料。作为填料，可列举无机填料和有机填料。作为无机填料，可列举例如无机微粒。

[0337] 作为无机微粒，例如，作为耐热性优异的无机微粒，为氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化锆、二氧化硅（石英、气相二氧化硅、沉降性二氧化硅、硅酸酐、熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、超微粉无定型二氧化硅等）等；作为热传导优异的无机微粒，为氮化硼、氮化铝、氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锌、氧化硅、金刚石等；作为导电性优异的无机微粒，为使用了金属单质或合金（例如，铁、铜、镁、铝、金、银、铂、锌、锰、不锈钢等）的金属填料及/或金属被覆填料；作为阻隔性优异的无机微粒，为云母、粘土、高岭土、滑石、沸石、硅灰石、绿土等矿物等、钛酸钾、硫酸镁、海泡石、硬硅钙石、硼酸铝、碳酸钙、氧化钛、硫酸钡、氧化锌、氢氧化镁；作为折射率高的无机微粒，为钛酸钡、氧化锆、氧化钛等；作为展现出光催化剂性的无机微粒，为钛、铈、铈、铜、铝、锡、铟、磷、碳、硫、钨、镍、铁、钴、银、钼、铟、铬、钡、铅等光催化剂金属、前述金属的复合物、它们的氧化物等；作为耐磨耗性优异的无机微粒，为二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁等金属、以及它们的复合物及氧化物等；作为导电性优异的无机微粒，为银、铜等金属、氧化锡、氧化铟等；作为绝缘性优异的无机微粒，为二氧化硅等；作为紫外线遮蔽优异的无机微粒，为氧化钛、氧化锌等。这些无机微粒只要视用途适当选择即可，可单独使用，也可组合多种使用。另外，上述无机微粒除了所列举的特性以外，还具有各种特性，因此

适当配合用途选择即可。

[0338] 例如在使用二氧化硅作为无机微粒的情况下,并未特别限定,可使用粉末状二氧化硅、胶态二氧化硅等公知的二氧化硅微粒。作为市售的粉末状的二氧化硅微粒,可列举例如:日本AEROSIL(株)制AEROSIL50、200、旭硝子(株)制SHIELDEX H31、H32、H51、H52、H121、H122、日本二氧化硅工业(株)制E220A、E220、富士SILYSIA(株)制SYLYSIA470、日本板硝子(株)制SG FLAKE等。

[0339] 另外,作为市售的胶态二氧化硅,可列举例如:日产化学工业(株)制甲醇二氧化硅溶胶、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-0L等

[0340] 也可使用经过表面修饰的二氧化硅微粒,可列举例如:以具有疏水性基的反应性硅烷偶联剂对于前述二氧化硅微粒进行表面处理而成的二氧化硅微粒、以具有(甲基)丙烯酰基的化合物对于前述二氧化硅微粒进行修饰而成的二氧化硅微粒。作为经过具有(甲基)丙烯酰基的化合物修饰的市售的粉末状的二氧化硅,可列举日本AEROSIL(株)制AEROSILRM50、R711等,作为经过具有(甲基)丙烯酰基的化合物修饰的市售的胶态二氧化硅,可列举日产化学工业(株)制MIBK-SD等。

[0341] 前述二氧化硅微粒的形状并未特别限定,可使用球状、中空状、多孔质状、棒状、板状、纤维状或不规则形状的二氧化硅微粒。另外,一次粒径优选为5~200nm的范围。

[0342] 作为氧化钛微粒,不仅可使用体质颜料、也可使用紫外光响应型光催化剂,例如可使用锐钛矿型氧化钛、金红石型氧化钛、板钛矿型氧化钛等。进而,也可用于以在氧化钛的结晶结构中掺杂不同种类的元素而响应可见光的方式设计的粒子。作为掺杂至氧化钛的元素,可适宜地使用氮、硫、碳、氟、磷等阴离子元素、铬、铁、钴、锰等阳离子元素。另外,作为形态,可使用粉末、分散于有机溶剂中或水中而成的凝胶或浆料。作为市售的粉末状的氧化钛微粒,可列举例如日本AEROSIL(株)制AEROSILP-25、TAYCA(株)制ATM-100等。另外,作为市售的浆料状氧化钛微粒,可列举例如TAYCA(株)TKD-701等。

[0343] 本发明的固化性树脂组合物,也可进一步含有纤维质基质。前述纤维质基质并未特别限定,优选为用于纤维强化树脂的纤维质基质,可列举无机纤维、有机纤维。

[0344] 作为无机纤维,除了碳纤维、玻璃纤维、硼纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维等无机纤维以外,还可列举:碳纤维、活性碳纤维、石墨纤维、碳化钨纤维、碳化硅纤维(silicon carbide fiber)、陶瓷纤维、天然纤维、玄武岩等矿物纤维、氮化硼纤维、碳化硼纤维及金属纤维等。作为上述金属纤维,可列举例如:铝纤维、铜纤维、黄铜纤维、不锈钢纤维、钢纤维。

[0345] 作为有机纤维,可列举:由聚吡啶(polybenzazole)、聚芳酰胺、PBO(聚对亚苯基苯并噁唑)、聚苯硫醚、聚酯、丙烯酸、聚酰胺、聚烯烃、聚乙烯醇、聚芳酯等树脂材料所构成的合成纤维、纤维素、纸浆、棉、羊毛、绢那样的天然纤维、蛋白质、多肽、海藻酸等再生纤维等。

[0346] 其中,碳纤维和玻璃纤维因为在产业上利用范围广泛而优选。这些之中,可仅使用一种,也可同时使用多种。

[0347] 前述纤维质基质也可为纤维的集合体,纤维为连续或不连续状都可以,可为织布状,也可为无纺布状。另外,可为使纤维在一个方向上整齐排列而成的纤维束,也可将纤维束排列而成的片状。另外,也可为使纤维的集合体具有厚度而成的立体形状。

[0348] 关于本发明的固化性树脂组合物,以调整树脂组合物的固体分量、粘度为目的,

也可使用分散介质。作为分散介质,只要是无损本发明的效果的液态介质介即可,可列举各种有机溶剂、液态有机聚合物等。

[0349] 作为前述有机溶剂,可列举例如:丙酮、甲乙酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)等酮类、四氢呋喃(THF)、二氧戊环(dioxolane)等环状醚类、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类、甲苯、二甲苯等芳香族类、卡必醇、溶纤剂、甲醇、异丙醇、丁醇、丙二醇单甲醚等醇类、可将它们单独使用或者并用,其中,从涂布时的挥发性、溶剂回收方面来看,优选为甲乙酮。

[0350] 前述液态有机聚合物是对于固化反应无直接贡献的液态有机聚合物,可列举例如:丙烯酸聚合物(FLORENWK-20:共荣社)、特殊改性磷酸酯的胺盐(HIPLAAD ED-251:楠本化成)、改性丙烯酸系嵌段共聚物(DISPERBYK2000;BYK)等。

[0351] 本发明的树脂组合物也可具有其他配合物。可列举例如:催化剂、聚合引发剂、无机颜料、有机颜料、体质颜料、粘土矿物、蜡、表面活性剂、稳定剂、流动调节剂、偶联剂、染料、流平剂、流变控制剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、阻燃剂、塑化剂、反应性稀释剂等。

[0352] 通过使本发明的树脂组合物固化,可得到固化物。在使其固化的情况下,只要在常温下或者通过加热进行固化即可。进行热固化时,可一次加热使其固化,也可经由多阶段的加热工序使其固化。

[0353] 另外,本发明的固化性树脂组合物,也可以活性能量线使其固化。此时,使用光阳离子聚合引发剂作为聚合引发剂即可。作为活性能量线,可使用可见光、紫外线、X射线、电子射线等。

[0354] 作为光阳离子聚合引发剂,可列举:芳基-铈盐、芳基-碘鎓盐等,具体而言,可使用芳基铈六氟磷酸盐、芳基铈六氟锑酸盐、芳基铈四(五氟)硼酸盐、三(烷基苯基)铈六氟磷酸盐等。光阳离子聚合引发剂可单独使用,也可并用2种以上。

[0355] 关于本发明的固化性树脂组合物,只要将前述各成分均匀混合即可,作为其方法,并未特别限定。例如,可使用罐磨机(pot mill)、球磨机、珠磨机、辊磨机、均质机、超磨机、均质分散器(homodisper)、万能混合机、班伯里密炼机(Banbury mixer)、捏合机等均匀地混合,从而制备。

[0356] 关于本发明的固化性树脂组合物,将前述本发明的含羟基的化合物及前述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)、进一步视需求前述可并用的固化剂、填料、纤维质基质、分散介质、前述各种化合物以外的树脂溶解于前述有机溶剂等分散介质。溶解后馏除溶剂,通过真空烘箱等进行减压干燥,由此可得到固化性树脂组合物。另外,本发明的固化性树脂组合物也可为将前述构成材料均匀混合而成的状态。此时,优选以混合器等均匀地混合。各构成材料的配合比例可应预期的固化物的机械强度、耐热性、修复性及再成型性等特性适当制备。另外,在固化性树脂组合物的制作中,作为具体的构成材料的混合顺序,并未特别限定。

[0357] 本发明的固化物通过本发明的含羟基的化合物,使前述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)固化而成。固化方法可根据所使用的前述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)的性质适当选择公知的方法而予以采用。

[0358] 本发明的固化物如上所述通过本发明的含羟基的化合物而固化,因此使其呈现适当的交联密度,由此可维持良好的机械强度。另外,在对于本发明的固化物造成伤痕、施加外力等机械能的情况下,可逆键虽被切断,但因为平衡朝向键合方向移动,因此认为会再次

形成加成物,可进行伤痕的修复、再成型。

[0359] 所得的固化物的结构可通过使用了傅立叶变换型红外分光(FT-IR)等的红外线吸收(IR)光谱法、元素分析法、X射线散射法等确认。

[0360] 本发明的一个实施方式的固化物如上所述可通过使用本发明的含羟基的化合物作为固化性树脂组合物的一种成分而获得,但也可使用作为含羟基的化合物的中间体的前述共轭二烯的中间体或亲双烯体中间体,并在其中并用由狄尔斯-阿尔德反应而成的可进行加成反应的化合物,在固化的过程中,一边形成该含羟基的化合物(一边以原位(in situ)进行合成),一边制成固化物。

[0361] 例如,如果以前述式(1-1)'、具有羟基的马来酰亚胺及前述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)作为必需原料而进行固化反应,在固化反应的过程中,可得到前述式(1-1)表示的含羟基的化合物,进一步伴随着固化反应的进行,可得到固化物。此时可使用的具有羟基的马来酰亚胺与前述相同。

[0362] 另外,如果以前述式(1-2)'、具有羟基的蒽及前述与含羟基的化合物具有反应性的化合物(I)作为必需原料而进行固化反应、在固化反应的过程中,可得到前述式(1-2)表示的含羟基的化合物,进一步伴随着固化反应的进行,可得到固化物。此时可使用的具有羟基的蒽与前述相同。

[0363] 关于本发明的固化性树脂组合物及通过该固化性树脂组合物制作的固化物,耐热性及修复性两者都优异,且具有再成型性,可用于以下的用途。

[0364] 本发明的固化性树脂固化物可通过与基材层叠而形成层叠体。作为层叠体的基材,根据用途适当使用金属、玻璃等无机材料、塑料、木材那样的有机材料等即可,可为层叠体的形状,也可具有平板、片状或三维结构,也可为立体状。也可为整个面或一部分具有曲率等应目的任意形状。另外,基材的硬度、厚度等也无限制。另外,也可形成依照第一基材、由本发明的固化性树脂组合物的固化物所构成的层、第二基材的顺序层叠而成的多层层叠体。本实施方式的固化性树脂组合物因为粘接性优异,因此可适宜地用作将第一基材与第二基材粘接的粘接剂。另外,也可将本发明的固化性树脂固化物作为基材,并进一步层叠本发明的固化物。

[0365] 另外,本发明的固化性树脂固化物可缓和应力,因此尤其可适宜地应用于不同种材料的粘接。例如,即便是基材为金属及/或金属氧化物、第2基材为塑料层那样的不同种材料的层叠体,也可由本发明的固化物的应力缓和能力来维持粘接力。

[0366] 在将本发明的固化物与基材层叠而成的层叠体中,包含固化物的层可通过对基材直接涂布、成型而形成,也可将已成型的组合物层叠。在直接涂布的情况下,作为涂布方法,并无特别限定,可列举:喷雾法、旋涂法、浸渍法、辊涂法、刮刀涂法、刮刀辊(doctor roll)法、刮刀片(doctor blade)法、帘涂法、狭缝涂法、丝网印刷法、喷墨法等。直接成型的情况可列举:模内成型、嵌入成型、真空成型、挤出层压成型、压制成型等。将已成型的组合物层叠的情况下,可在将未固化或半固化的组合物层层叠后再使其固化,也可将包含组合物已完全固化的固化物的层对于基材进行层叠。另外,也可对于本发明的固化物涂布可成为基材的前体物质并使其固化而由此进行层叠,也可在可成为基材的前体物质或本发明的组合物在未固化或半固化的状态下进行粘接后再使其固化。作为可成为基材的前体物质,并未特别限定,可列举各种固化性树脂组合物等。

[0367] 使用本发明的固化性树脂组合物所得的固化物对于金属及/或金属氧化物的粘接性特别高,因此可特别良好地用作金属用的底漆。作为金属,可列举:铜、铝、金、银、铁、铂、铬、镍、锡、钛、锌、各种合金及将它们复合而成的材料,作为金属氧化物,可列举这些金属的单独氧化物及/或复合氧化物。尤其因为对于铁、铜、铝的粘接力优异,因此可良好地用作铁、铜、铝用粘接剂。

[0368] 本发明的固化性树脂组合物可适宜地用作汽车、电车、土木建筑、电子设备(electronics)、飞机、航天产业领域中的结构构件的粘接剂。该粘接剂例如即便用于金属-非金属间那样的不同材料粘接时,也可不受温度环境变化影响而维持高的粘接性,不易发生剥离等。另外,该粘接剂除了结构构件用途以外,也可用作一般事务用、医疗用、碳纤维、蓄电池的单元、模块、壳体用等的粘接剂,也可用作光学部件接合用粘接剂、光盘贴合用粘接剂、印刷配线板安装用粘接剂、芯片接合(die bonding)粘接剂、底部填充剂等半导体用粘接剂、BGA补强用底部填充剂、各向异性导电性膜、各向异性导电性糊等安装用粘接剂。

[0369] 在本发明的固化性树脂组合物具有纤维质基质且该纤维质基质为强化纤维的情况下,含有纤维质基质的固化性树脂组合物可作为纤维强化树脂使用。关于使组合物含有纤维质基质的方法,只要是在无损本发明的效果的范围内,则无特别限定,可列举通过混炼、涂布、含浸、注入、压接等方法将纤维质基质与组合物复合化的方法,可根据纤维的形态及纤维强化树脂的用途而适当选择。

[0370] 关于使纤维强化树脂成型的方法,并无特别限定。如果是制造板状的产品,一般为挤出成型法,但也可通过平面压制。其他可使用挤出成型法、吹制成型法、压缩成型法、真空成型法、注塑成型法等。另外,如果是制造膜状的产品,除了熔融挤出法以外,可使用溶液浇铸法,使用熔融成型方法的情况,可列举:吹塑薄膜成型、浇铸成型、挤出层压成型、压延成型、片材成型、纤维成型、吹制成型、注塑成型、旋转成型、被覆成型等。另外,在以活性能量线固化的树脂的情况下,可使用采用活性能量线的各种固化方法来制造固化物。尤其是在将热固性树脂作为基质树脂的主成分的情况下,可列举将成型材料预浸料化并通过压制、高压釜进行加压加热的成型法,其他还可列举:树脂转注成型(RTM, Resin Transfer Molding)、真空辅助树脂转注成型(VaRTM, Vacuum assist Resin Transfer Molding)、层叠成型、手工层叠成型(Hand lay-up Molding)等。

[0371] 关于本发明的固化性树脂组合物,使用其的固化物的耐热性及修复性都为良好,且具有再成型性,因此可使用于大型壳体、发动机机壳、壳体内部的注塑材料、齿轮、滑轮等成型材料。这些可为树脂单独的固化物,也可为经过玻璃片(glass chip)等纤维强化的固化物。

[0372] 纤维强化树脂可形成未固化或半固化的被称为预浸料的状态。也可在预浸料的状态下使产品流通后,进行最终固化而形成固化物。在形成层叠体的情况下,通过在形成预浸料后,层叠其他层后再进行最终固化,可形成各层密合的层叠体,因而优选。作为此时使用的组合物与纤维质基质的质量比例,并无特别限定,通常优选以预浸料中的树脂成分为20~60质量%的方式制备。

[0373] 本发明的固化物的耐热性及修复性都为良好,且具有再成型性,可用作耐热材料及电子材料。尤其可适宜地用于半导体密封材料、电路基板、增层膜、增层基板等、粘接剂、光阻材料。另外,也可适宜地用于纤维强化树脂的基质树脂,尤其适合作为高耐热性的预浸

料。这样所得的耐热构件、电子构件可适宜地用于各种用途,可列举例如:产业用机械部件、一般机械部件、汽车/铁路/车辆等部件、航天/航天相关部件、电子/电气部件、建筑材料、容器/包装构件、生活用品、运动/休闲用品、风力发电用框体构件等,但并不限于这些物品。

[0374] 其中,发挥固化物中的柔软性优异的特征,可适宜地用作汽车、电车、土木建筑、电子设备、飞机、航天产业领域中的结构构件的粘接剂。本发明的粘接剂例如即便是用于金属-非金属间那样的不同种材料的粘接的情况下,也不会受到温度环境变化影响而可维持高粘接性,不易发生剥离等。另外,本发明的粘接剂除了结构构件用途以外,也可用作一般事务用、医疗用、碳纤维、蓄电池的单元、模块、壳体用等的粘接剂,可列举:光学部件接合用粘接剂、光盘贴合用粘接剂、印刷配线板安装用粘接剂、芯片接合粘接剂、底部填充剂等半导体用粘接剂、BGA补强用底部填充剂、各向异性导电性膜、各向异性导电性糊等安装用粘接剂等。

[0375] 以下,举例说明代表性的制品。

[0376] 1. 半导体密封材料

[0377] 作为由本发明的树脂组合物得到半导体密封材料的方法,可列举:应需求使用挤出机、捏合机、辊等将前述树脂组合物及固化促进剂以及无机填充剂等配合剂充分熔融混合至均匀的方法。此时,作为无机填充剂,通常使用熔融二氧化硅,但在作为功率晶体管、功率IC用高热传导半导体密封材料使用的情况下,可使用热传导率高于熔融二氧化硅的高结晶二氧化硅、氧化铝、氮化硅等高填充化、或者熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、氧化铝、氮化硅等。其填充率优选在固化性树脂组合物每100质量份,于30~95质量%的范围内使用无机填充剂,其中,为了实现阻燃性、耐湿性、耐焊接裂纹性的提升、线膨胀系数的降低,更优选为70质量份以上,进一步优选为80质量份以上。

[0378] 2. 半导体装置

[0379] 作为从本发明的固化性树脂组合物获得半导体装置的半导体封装成型,可列举:将上述半导体密封材料注塑,或者使用转注成型机、注塑成型机等进行成型,进一步在50~250℃加热2~10小时之间的方法。

[0380] 3. 印刷电路板

[0381] 作为从本发明的组合物得到印刷电路板的方法,可列举:通过常法层叠上述预浸料,适当重叠铜箔,在1~10MPa的加压下于170~300℃使其加热压接10分钟~3小时的方法。

[0382] 4. 挠性基板

[0383] 作为从本发明的交联性树脂组合物制造挠性基板的方法,可列举:由下述3个工序所构成的方法进行制造的方法。第1工序为使用反向辊涂机、逗号涂布机等涂布机将配合了树脂成分、有机溶剂等的交联性树脂组合物涂布于电绝缘性膜上的工序;第2工序为使用加热机于60~170℃将涂有交联性树脂组合物的电绝缘性膜加热1~15分钟之间,使溶剂从电绝缘性膜挥发,而使交联性树脂组合物B-阶段化的工序;第3工序为对于交联性树脂组合物经过B-阶段化的电绝缘性膜,使用加热辊等将金属箔热压接于粘接剂(压接压力优选为2~200N/cm,压接温度优选为40~200℃)的工序。另外,如果经由上述3个工序即可得到充分的粘接性能,在此处结束也可以,但在需要完全粘接性能的情况下,优选进一步以100~200℃、1~24小时的条件下使其进行后固化。最终固化后的树脂组合物层的厚度优选为5~100

μm的范围。

[0384] 5. 增层基板

[0385] 从本发明的组合物获得增层基板的方法可列举例如以下的工序。首先,使用喷涂法、帘涂法等将适当配合了橡胶、填料等的上述组合物涂布于形成有电路的电路基板上后,再使其固化的工序(工序1)。之后,应需求进行既定的通孔部等的冲孔后,通过粗化剂进行处理,并通过对其表面进行热水清洗而形成凹凸,再进行镀覆铜等金属的处理的工序(工序2)。视需求依序重复这样的操作,将树脂绝缘层及既定电路图案的导体层交互进行增层而形成的工序(工序3)。另外,通孔部的冲孔在最外层的树脂绝缘层的形成后进行。另外,关于本发明的增层基板,也可通过将铜箔上使前述树脂组合物半固化而成的带树脂的铜箔在形成有电路的配线基板上以170~300℃进行加热压接,由此形成粗化面,省略镀覆处理的工序而制作增层基板。

[0386] 6. 增层膜

[0387] 作为从本发明的组合物得到增层膜的方法,可通过将上述组合物涂布于作为基材的支撑膜(Y)的表面,进一步通过加热或热风吹附等以使有机溶剂干燥,而形成组合物的层(X)来制造。

[0388] 作为此处使用的有机溶剂,例如,优选使用丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯类、溶纤剂、丁基卡必醇等卡必醇类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等,另外,优选以不挥发成分成为30~60质量%的比例使用。

[0389] 所形成的层(X)的厚度通常设为导体层的厚度以上。电路基板所具有的导体层的厚度通常为5~70μm的范围,因此,树脂组合物层的厚度优选具有10~100μm的厚度。另外,本发明中的上述组合物的层(X)也可以后述的保护膜来保护。通过以保护膜进行保护,可防止在树脂组合物层表面上附着脏污、产生伤痕。

[0390] 前述的支撑膜及保护膜可列举:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二酯(以下简称“PET”)、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺,进一步可列举:脱模纸、铜箔、铝箔等金属箔等。另外,支撑膜及保护膜除了消光处理、电晕处理以外,也可实施脱模处理。支撑膜的厚度并无特别限定,通常为10~150μm,优选在25~50μm的范围内使用。另外保护膜的厚度优选设为1~40μm。

[0391] 上述支撑膜(Y)在层压于电路基板之后或者在通过进行加热固化而形成绝缘层之后被剥离。如果在构成增层膜的固化性树脂组合物层经过加热固化之后将支撑膜(Y)剥离,可防止固化工序中的脏污等的附着。在固化后进行剥离的情况下,通常对于支撑膜预先实施脱模处理。

[0392] 可使用如上述所得的增层膜来制造多层印刷电路基板。例如,在层(X)被保护膜保护的情况下,将其剥离后,例如通过真空层压法将层(X)以直接接触电路基板的方式层压于电路基板的单面或两面。层压的方法可为批次式,也可为以滚筒进行的连续式。另外,也可应需求,在进行层压之前应需求预先将增层膜及电路基板加热(预热)。关于层压的条件,优选使压接温度(层压温度)为70~140℃,优选使压接压力为1~11kgf/cm²(9.8×10⁴~107.9×10⁴N/m²),优选在使空气压为20mmHg(26.7hPa)以下的减压下进行层压。

[0393] 7. 导电糊

[0394] 作为从本发明的组合物获得导电糊的方法,可列举例如使导电性粒子分散于该组合物中的方法。上述导电糊可根据所使用的导电性粒子的种类而作为电路连接用糊树脂组合物、各向异性导电粘接剂。

[0395] 实施例

[0396] 接着通过实施例、比较例对本发明进行具体说明,以下如果未特别说明,则“份”及“%”为质量基准。本发明不受此限定。

[0397] ^1H 及 ^{13}C -NMR、FD-MS光谱、GPC通过以下条件测定。

[0398] ^1H -NMR: JEOL RESONANCE制“JNM-ECA600”

[0399] 磁场强度: 600MHz

[0400] 累计次数: 32次

[0401] 溶剂: DMSO- d_6

[0402] 试样浓度: 30质量%

[0403] ^{13}C -NMR: JEOL RESONANCE制“JNM-ECA600”

[0404] 磁场强度: 150MHz

[0405] 累计次数: 320次

[0406] 溶剂: DMSO- d_6

[0407] 试样浓度: 30质量%

[0408] FD-MS: 日本电子株式会社制“JMS-T100GC AccuTOF”

[0409] 测定范围: $m/z = 50.00 \sim 2000.00$

[0410] 变化率: 25.6mA/min

[0411] 最终电流值: 40mA

[0412] 阴极电压: -10kV

[0413] GPC: 东曹株式会社制“HLC-8320GPC”

[0414] 柱: 东曹株式会社制“TSK-GEL G2000HXL”+“TSK-GEL G3000HXL”+“TSK-GEL G4000HXL”

[0415] 检测器: RI (示差折射率计)

[0416] 测定条件: 40°C

[0417] 流动相: 四氢呋喃

[0418] 流速: 1ml/min

[0419] 标准: 东曹株式会社制“PStQuick A”“PStQuick B”“PStQuick E”“PStQuick F”

[0420] 关于所合成的环氧树脂的环氧当量,依照JIS K7236进行测定,算出环氧当量(g/eq)。

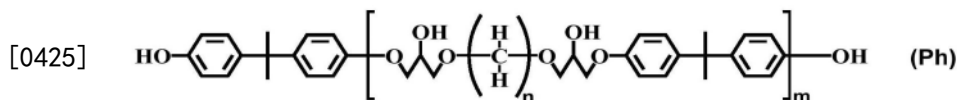
[0421] 作为重复单元数的算出方法,可例示从GPC分子量测定、FD-MS、NMR等适当的各种设备分析结果所进行的计算。

[0422] 合成例1

[0423] 在安装有温度计、冷却管、搅拌机的烧瓶中加入420g (1.0摩尔) 的1,12-十二烷二醇的二缩水甘油醚(四日市合成株式会社制: 环氧当量210g/eq) 和342g (1.5摩尔) 的双酚A (羟基当量114g/eq), 花费30分钟升温至140°C后, 加入3.8g的4%氢氧化钠水溶液。之后, 花费30分钟升温至150°C, 再于150°C使其反应3小时。之后, 冷却至80°C, 添加762g的甲基异丁

基酮和762g的水、中和量的磷酸钠,去除水层。接着,在减压下馏除溶剂,得到750g的羟基化合物(Ph-1)。关于该羟基化合物(Ph-1),由质谱仪确认到 $M^+ = 771$ 的峰,因此确认含有下述结构式(Ph)表示的结构的羟基化合物。该羟基化合物(Ph-1)的由 $^1\text{H-NMR}$ 算出的羟基当量为633g/eq,下述结构式(Ph)中的m的平均值为1.9。

[0424] [化37]



[0426] 合成例2

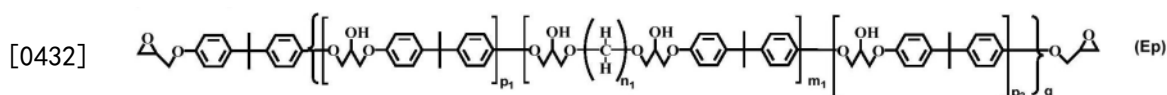
[0427] 在安装有温度计、滴液漏斗、冷却管及搅拌机的烧瓶中,一边实施氮气吹扫,一边加入63.3g(0.10摩尔)的合成例1中所得的羟基化合物(Ph-1)、167g(1.8摩尔)的环氧氯丙烷、55g的正丁醇,并使其溶解。升温至65℃后,减压至共沸的压力,花费5小时滴入16.7g(0.2摩尔)的49%氢氧化钠水溶液。

[0428] 接着,以相同条件继续搅拌0.5小时。期间,将因共沸而馏出的馏出成分通过分水器(Dean-Stark Trap)分离,去除水层,一边使油层回到反应体系内,一边进行反应。之后,通过减压蒸馏将未反应的环氧氯丙烷馏除。在所得的粗环氧树脂中加入20g的甲基异丁基酮和20g的正丁醇,进行溶解。

[0429] 再于该溶液中添加1.0g的10%氢氧化钠水溶液,于80℃使其反应2小时后,以50g的水重复水洗三次至清洗液的PH成为中性。

[0430] 接着,通过共沸使体系内脱水,并经过精密过滤之后,在减压下将溶剂馏除,得到65.0g的下述结构式(Ep)表示的环氧化物(Ep-1)。所得的环氧化物(Ep-1)的环氧当量为670g/eq。关于该环氧化物,通过质谱仪得到与下述结构式(Ep)中的 $m_1 = 1$ 、 $n_1 = 12$ 、 $q = 1$ 、 $p_1 = 0$ 、 $p_2 = 0$ 的理论结构相当的 $M^+ = 883$ 的峰,因此确认包含下述结构式(Ep)表示的化合物。

[0431] [化38]



[0433] 合成例3

[0434] 将合成例1中的双酚A(羟基当量114g/eq)342g(1.5摩尔)变更为240g(1.05摩尔),除此之外,与合成例1同样地进行反应,得到645g的羟基化合物(Ph-2)。关于该羟基化合物(Ph-2),通过质谱仪得到与结构式(Ph)中的 $m_1 = 1$ 、 $n_1 = 12$ 的理论结构相当的 $M^+ = 771$ 的峰,因此确认含有作为目标物的羟基化合物。该羟基化合物(Ph-2)的由GPC算出的羟基当量为2000g/eq,结构式(Ph)的m的平均值为6.9。

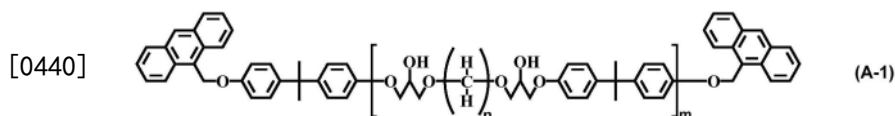
[0435] 合成例4

[0436] 将63.3g的合成例1中所得的羟基化合物变更为63.3g的合成例3中所得的羟基化合物(Ph-2),除此之外,与合成例2同样地进行反应,得到64g的环氧化物(Ep-2)。所得的环氧化物(Ep-2)的环氧当量为2320g/eq。关于该环氧化物(Ep-2),通过质谱仪得到与结构式(Ep)中的 $m_1 = 1$ 、 $n_1 = 12$ 、 $p_1 = 0$ 、 $p_2 = 0$ 、 $q = 1$ 的理论结构相当的 $M^+ = 883$ 的峰,因此确认包含前述结构式(Ep)表示的化合物。

[0437] 实施例1

[0438] 在安装有温度计、冷却管、搅拌机的烧瓶中加入63.3g (0.10摩尔)的合成例1中所得的羟基化合物(Ph-1)、22.7g (0.10摩尔)的9-氯甲基蒽、55.3g (0.40摩尔)的碳酸钾,并进行氮气置换。之后,加入344g的丙酮以使其溶解,在回流温度下使其反应12小时。冷却至室温,通过过滤去除碳酸钾,通过蒸发器将滤液中的丙酮减压馏除。在所得的液体中加入230g的甲苯以进行稀释,加入230g的水,进行三次分液。以硫酸钠将有机层脱水后,通过蒸发器将甲苯减压馏除,得到61.7g的蒽化合物(A-1)。该蒽化合物(A-1)的由¹H-NMR算出的每一摩尔的蒽的分子量为919g/eq。

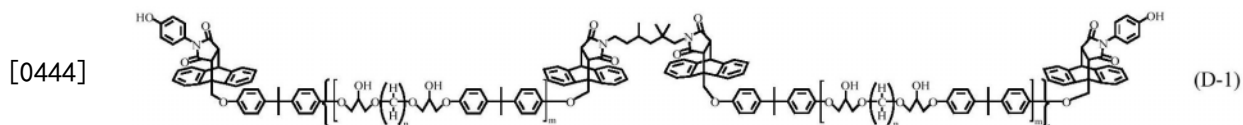
[0439] [化39]



[0441] 实施例2

[0442] 在安装有温度计、搅拌机、冷却管的烧瓶中加入46.0g (0.050摩尔)的实施例1中所得的蒽化合物(A-1)、4.69g (0.015摩尔)的1,6'-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷(大和化成工业株式会社制BMI-THM)及50.7g的甲苯,进行氮气置换后,于60℃使其反应10小时。接着,加入3.78g (0.020摩尔)的4-羟基苯基马来酰亚胺,于80℃使其反应10小时。之后,升温至140℃,将甲苯减压馏除,冷却至室温,得到狄尔斯-阿尔德反应物(D-1)。产量为54.4g。以GPC测定的分子量为 $M_n=2.5 \times 10^3$ 、 $M_w=10.0 \times 10^3$ 。

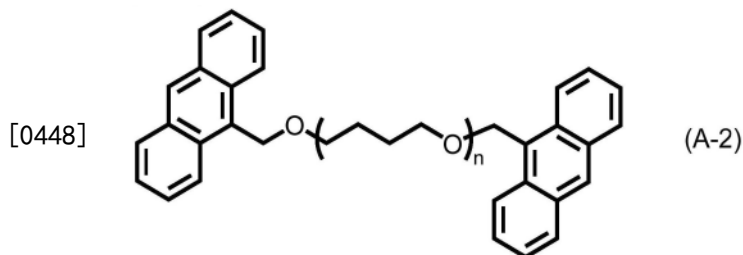
[0443] [化40]



[0445] 实施例3

[0446] 在安装有温度计、冷却管、搅拌机的烧瓶中加入49.8g (0.05摩尔)的聚四甲醛(Poly(tetramethylene Oxide))2,000(富士胶卷和光株式会社制,酸值=56.3mgKOH/g,从酸值算出的n的平均值=27.4)、11.3g (0.05摩尔)的9-氯甲基蒽、14.6g (0.125摩尔)的48%氢氧化钾水溶液、3.22g (0.01摩尔)的溴化四丁基铵及61.1g的甲苯,进行氮气置换。之后,于60℃使其反应14小时。冷却至室温,添加100g的水和中和量的磷酸钠,进行三次分液。以硫酸钠将有机层脱水后,通过蒸发器将甲苯减压馏除,得到48.9g的蒽化合物(A-2)。该蒽化合物(A-2)的由¹H-NMR算出的每一摩尔的蒽的分子量为1684g/eq。

[0447] [化41]

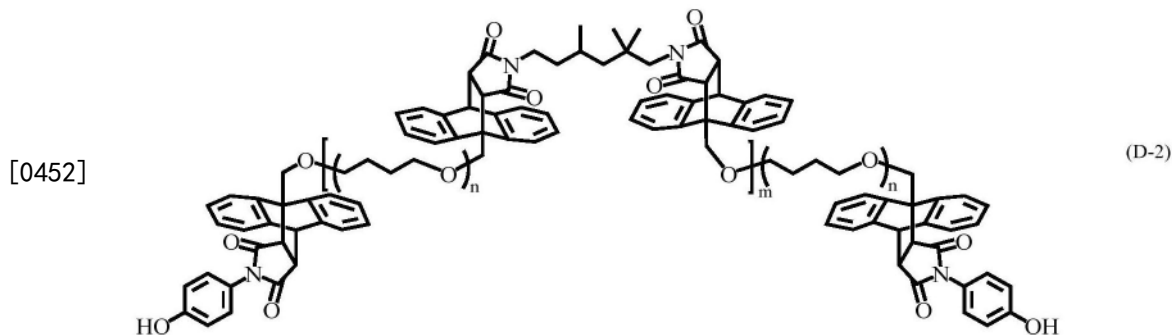


[0449] 实施例4

[0450] 在安装有温度计、搅拌机、冷却管的烧瓶中加入42.1g (0.025摩尔)的实施例3中所

得的蒽化合物(A-2)、2.3g(0.0073摩尔)的1,6'-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷(大和化成工业株式会社制BMI-THM)及44.4g的甲苯,进行氮气置换后,于60℃使其反应10小时。接着,加入1.97g(0.0104摩尔)的4-羟基苯基马来酰亚胺,于80℃使其反应10小时。之后,升温至140℃,将甲苯减压馏除,冷却至室温,得到狄尔斯-阿尔德反应物(D-2)。产量46.3g。以GPC测定的分子量为 $M_n=2.7 \times 10^3$ 、 $M_w=7.6 \times 10^3$ 。

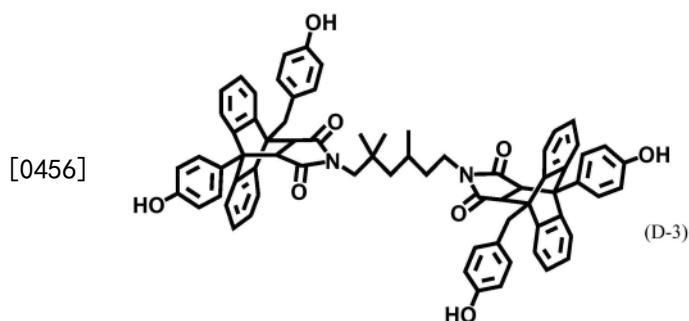
[0451] [化42]



[0453] 实施例5

[0454] 在安装有温度计、搅拌机、冷却管的烧瓶中加入37.6g(0.1摩尔)的9-(4-羟基苄基)-10-(4-羟基苯基)蒽(旭有机材株式会社制BIP-ANT)、15.9g(0.05摩尔)的1,6'-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷(大和化成工业株式会社制BMI-THM)、214.2g的甲基异丁基酮,进行氮气置换后,于110℃使其反应7小时。之后,升温至150℃,减压馏除甲基异丁基酮,冷却至室温,得到52.1g的狄尔斯-阿尔德反应物(D-3)。关于该狄尔斯-阿尔德反应物(D-3),通过质谱仪得到 $M^+=1071$ 的峰,确认目标化合物的生成。

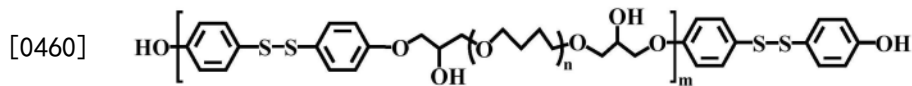
[0455] [化43]



[0457] 实施例6

[0458] 在安装有温度计及搅拌机的烧瓶中加入445g(0.5摩尔)的聚四亚甲基二醇的二缩水甘油醚(Nagase ChemteX制“DenacolEX-991L”:环氧当量445g/eq)、190g(0.76摩尔)的4,4'-二羟基二苯基二硫醚(羟基当量125g/eq),花费30分钟升温至140℃后,加入3.2g的4%氢氧化钠水溶液。之后,花费30分钟升温至150℃,再于150℃使其反应5小时。之后,添加中和量的磷酸钠,得到635g的下述式(S-1)表示的羟基化合物。关于该羟基化合物(S-1),通过质谱仪得到与下述式中的 $m_1=1$ 、 $n_1=11$ 的理论结构相当的 $M^+=1424$ 的峰,因此确认目标化合物的生成。该羟基化合物(S-1)的由GPC算出的羟基当量为750g/eq, n_1 的平均值为10.6, m_1 的平均值为1.09。

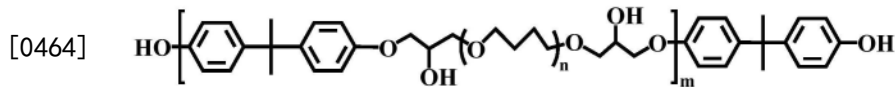
[0459] [化44]



[0461] 合成例5

[0462] 在安装有温度计及搅拌机的烧瓶中加入445g (0.5摩尔)的聚四亚甲基二醇的二缩水甘油醚 (Nagase ChemteX制“DenacolEX-991L”:环氧当量445g/eq)、86g (0.75摩尔)的双酚A (羟基当量114g/eq),花费30分钟升温至140℃后,加入3.4g的4%氢氧化钠水溶液。之后,花费30分钟升温至150℃,再于150℃使其反应16小时。之后,添加中和量的磷酸钠,得到531g的下述式表示的羟基化合物。关于该羟基化合物,通过质谱仪得到与下述式中的 $m_1 = 1$ 、 $n_1 = 11$ 的理论结构相当的 $M^+ = 1380$ 的峰,因此确认目标化合物的生成。该羟基化合物 (Ph-3) 的由GPC算出的羟基当量为1136g/eq, n_1 的平均值为10.6, m_1 的平均值为1.82。

[0463] [化45]



[0465] 组合物及固化物的制作

[0466] 依照表1~4的配方 (表中的数字为质量基准),使用各化合物,通过混合机 (株式会社THINKY制“Awatori Rentaro ARV-200”)均匀混合,得到固化性树脂组合物。以硅胶管 (silicone tube)作为间隔件,将该固化性树脂组合物夹入铝镜面板 (株式会社Engineering Test Service制“JIS H 4000A1050P”),在既定条件下进行加热固化,得到厚度0.7mm的固化物。

[0467] <再成型试验>

[0468] 将所制作的固化物进行冷冻粉碎。将0.07g的已粉碎的固化物放入10mm见方、厚度0.5mm的模框,在既定条件下进行真空压制。以目视观察所得的固化物的外观。判断基准如下所述。

[0469] A:接缝消失,固化物一体化。

[0470] B:可以目视确认到部分接缝,但固化物一体化。

[0471] C:形成结块的形状,稍微施力即散开。

[0472] <修复试验>

[0473] 以冲切刀片对于所制作的固化物进行冲孔而成为哑铃状 (JIS K 7161-2-1BA),将其作为试验片。使用拉伸试验机 (株式会社岛津制作所制“Autograph AG-IS”),依照JIS K 7162-2,评价在测定环境23℃中的断裂应力、拉伸伸长率 (试验速度:2mm/分钟)。

[0474] 关于该拉伸试验的断裂应力及拉伸伸长率,将试验片于150℃进行老化24小时,并进行评价 (初期)。另外,以剃刀将试验片中心切断后,使切断面对接,于150℃进行老化24小时,对其也同样地进行拉伸试验,并进行评价 (修复后)。

[0475] 关于所得的断裂应力及拉伸伸长率,根据 (修复后的数值/初期的数值) × 100%的式,算出修复率 (%)。

[0476] [表1]

[0477]

		实施例 7	实施例 8 (原位)	比较例 1	比较例 2
环氧树脂	EPICLON 850-S	60	60	100	
	合成例 2 中合成的化合物(Ep-1)				100
含羟基的化合物	实施例 2 中合成的化合物(D-1)	40			
末端蒽树脂	实施例 1 中合成的化合物(A-1)		34.1		
双马来酰亚胺	BMI-TMH		3.5		
单马来酰亚胺	4-HPMI		2.4		
固化剂	DICY	6.7	6.7	11.2	3.1
固化促进剂	DCMU	0.85	0.85	0.85	0.85
固化条件	温度/时间	170°C/1 小时			
再成型试验	真空压制条件	150°C/4 小时/10MPa			
	温度/时间/压力				
	真空压制后外观	A	A	C	C

[0478] EPICLON 850-S: BPA型液态环氧树脂, 环氧当量188g/eq

[0479] BMI-TMH: 1,6'-双马来酰亚胺-(2,3,4-三甲基)己烷

[0480] 4-HPMI: 4-羟基苯基马来酰亚胺

[0481] DICY: 双氰胺

[0482] DCMU: 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲

[0483] [表2]

[0484]

		实施例 9	实施例 10 (原位)	比较例 3	比较例 4
环氧树脂	EPICLON 850-S	60	60	100	
	合成例 2 中合成的化合物(Ep-1)				100
含羟基的化合物	实施例 2 中合成的化合物(D-1)	40			
末端蒽树脂	实施例 1 中合成的化合物(A-1)		34.1		
双马来酰亚胺	BMI-TMH		3.5		
单马来酰亚胺	4-HPMI		2.4		
固化剂	4,4'-二胺基二苯基砒	20	20	33	9.2
固化条件	温度/时间	150°C/1 小时+180°C/3 小时			
再成型试验	真空压制条件	150°C/4 小时/10MPa			
	温度/时间/压力				
	真空压制后外观	A	A	C	C

[0485] [表3]

		实施例 11	比较例 5	
环氧树脂	EPICLON 850-S	36.4	36.4	
	合成例 4 中合成的化合物(Ep-2)	54.5	54.5	
含羟基的化合物	实施例 5 中合成的化合物(D-3)	9.1		
	BPF		9.1	
固化剂	DICY	4.5	4.5	
固化促进剂	DCMU	0.85	0.85	
固化条件	温度/时间	170°C/1 小时		
拉伸试验	最大点应力 (MPa)	初期	9.5	19.8
		修复后	6.2	0
	最大点应变率 (%)	初期	29	57
		修复后	18	0
修复率	最大点应力	(%)	65.2	0
	最大点应变率		63.1	0

[0487] BPF:双酚F

[0488] [表4]

		实施例 12	比较例 6	实施例 13	比较例 7
环氧树脂	EPICLON 850-S	32.9	32.9	32.9	32.9
含羟基的化合物	实施例 6 中合成的化合物(S-1)	64.2		64.2	
	合成例 5 中合成的化合物(Ph-3)		64.2		64.2
固化剂	DICY	3.52	3.52		
	4,4'-二氨基二苯基砒			10.6	10.6
固化促进剂	DCMU	0.813	0.813		
固化条件	温度/时间	170°C/1 小时		150°C/1 小时 +180°C/3 小时	
再成型试验	真空压制条件 温度/时间/压力	180°C/20 分钟/20MPa			
	真空压制后外观	A	C	A	C

[0489]