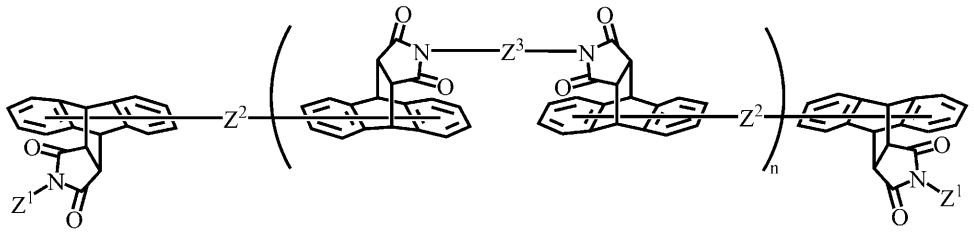
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第２区分
【発行日】令和6年7月18日(2024.7.18)

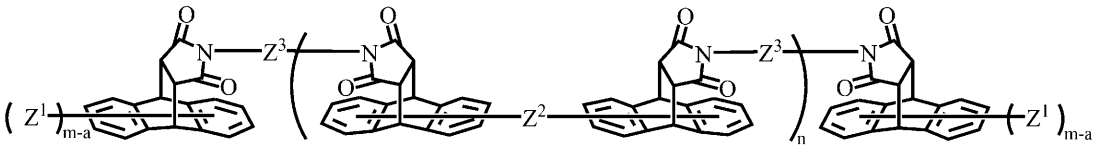
【国際公開番号】WO2023/223924
【出願番号】特願2024-521706(P2024-521706)
【国際特許分類】
C07D303/34(2006.01)
C07D405/14(2006.01)
C08G 59/02(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)
【FI】
C07D303/34 CSP
C07D405/14
C08G 59/02
C08L 63/00 C

【手続補正書】
【提出日】令和6年5月14日(2024.5.14)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
グリシジルエーテル基を１つ以上有する構造単位Ａと、前記Ａと異なる構造単位Ｂとが、Ａ－Ｂ－Ａで連結してなるグリシジルエーテル基含有化合物であり、前記構造単位Ａと前記構造単位Ｂとが、解離温度が１２０℃以上の、Ｄｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ反応による付加型構造、エステル結合、ボロン酸エステル結合、ヘミアミナール結合、イミン結合、アシルヒドラゾン結合、オレフィンメタセシス反応、アルコキシアミン骨格、アミド結合の何れかである可逆結合で結合してなることを特徴とするグリシジルエーテル基含有化合物。
【請求項２】
前記可逆結合が、アントラセン型のＤｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ反応による付加型構造である請求項１記載のグリシジルエーテル基含有化合物。
【請求項３】
前記構造単位Ｂが、アルキレン鎖又はアルキレンエーテル鎖を有するものである請求項１記載のグリシジルエーテル基含有化合物。
【請求項４】
前記アルキレン鎖の炭素原子数が４～１６である請求項３記載のグリシジルエーテル基含有化合物。
【請求項５】
前記構造単位Ｂ中に、更に構造単位Ａと構造単位Ｂとの連結部位である解離温度が１２０℃以上の可逆結合と同じ可逆結合をさらに有するものである請求項１記載のグリシジルエーテル基含有化合物。
【請求項６】
下記一般式で表されるグリシジルエーテル基含有化合物。

【化１】



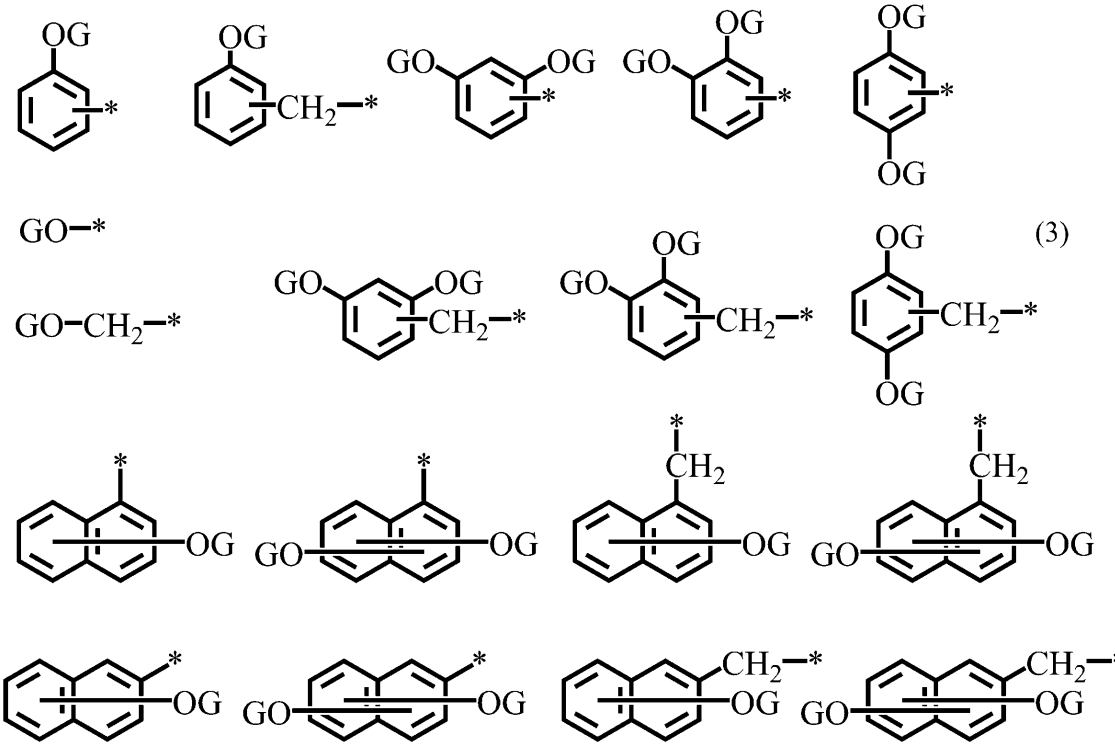
(1-1)



(1-2)

〔式（１－１）（１－２）中のアントラセン由来構造には、ハロゲン原子、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミド基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を置換基として有していてもよい。式中、ｎは繰り返し数の平均値で０～１０である。Ｚ^{1}は下記式（３）、Ｚ^{2}は下記式（４）、Ｚ^{3}は下記式（５）で表される構造の何れかであり、１分子中に複数あるそれぞれは同一でも異なっていてもよい。

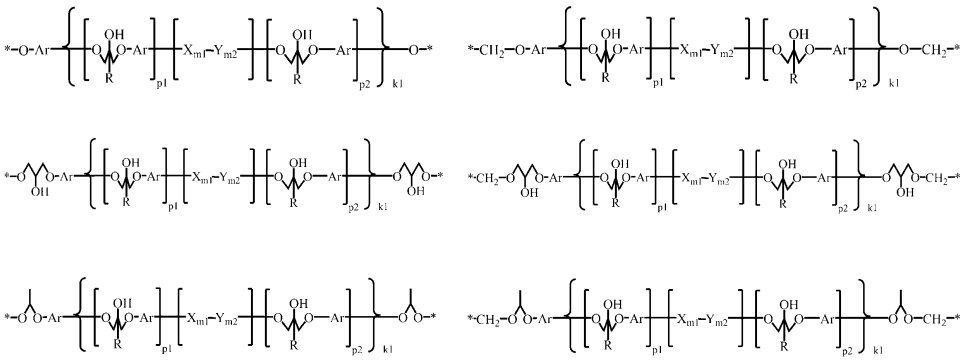
【化２】



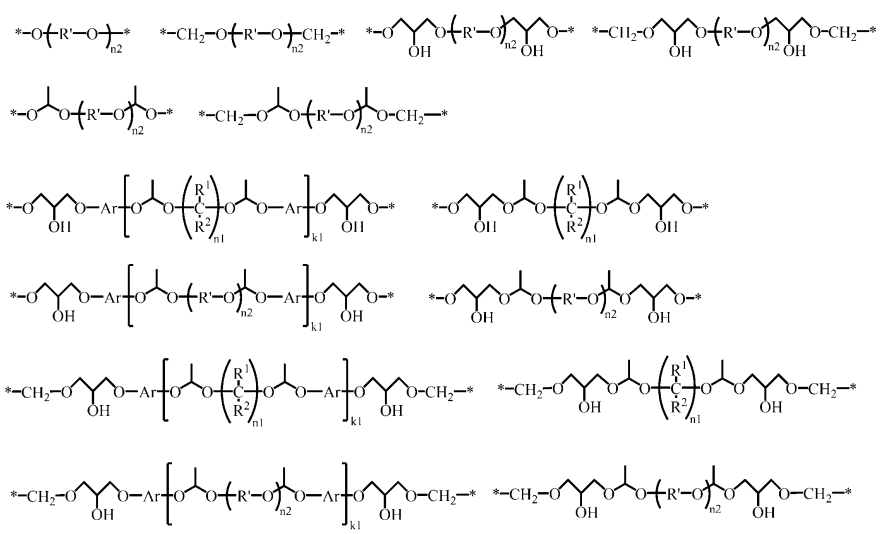
(3)

〔式（３）中の芳香環は置換又は無置換であってよく、＊は結合点を表す。Ｇはグリシジル基又は２－メチルグリシジル基であり、式中のナフタレン環上の－ＯＧは、いずれの箇所に結合されていてもよいことを示す。〕

【化３】



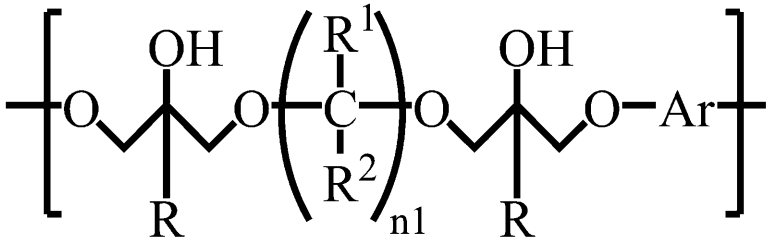
(4)



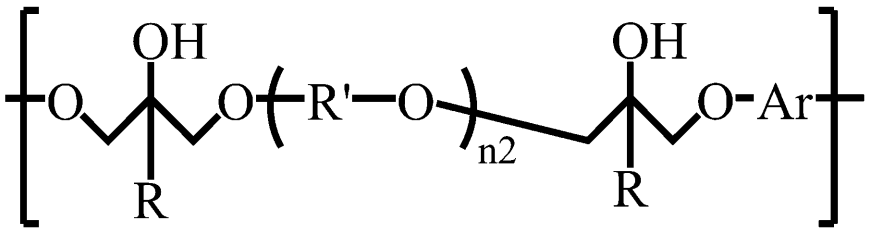
〔式（４）中、
Ａｒはそれぞれ独立して、無置換又は置換基を有する芳香環を有する構造であり、
Ｒ^{1}、Ｒ^{2}はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基であり、
Ｒは水素原子又はメチル基であり、
Ｒ’は炭素原子数２～１２の２価の炭化水素基であり、
ｎ１は２～１６の整数であり、ｎ２は繰り返し単位の平均値で２～３０であり、
ｋ１は繰り返し数の平均であって０．５～１０の範囲であり、
ｐ１、ｐ２はそれぞれ独立して０～５であり、
Ｘは下記式（４－１）で表される構造単位であり、Ｙは下記式（４－２）で表される構

造単位であり、

【化４】



(4-1)



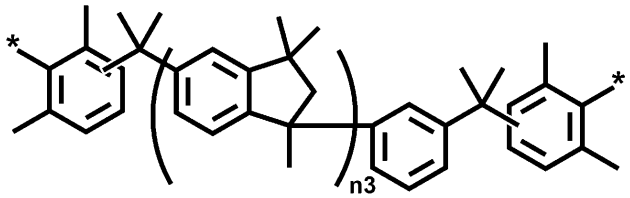
(4-2)

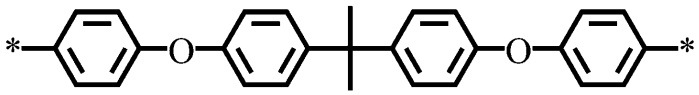
［式（４－１）（４－２）中、Ａｒ、Ｒ、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ’、ｎ１、ｎ２は前記と同じである。］

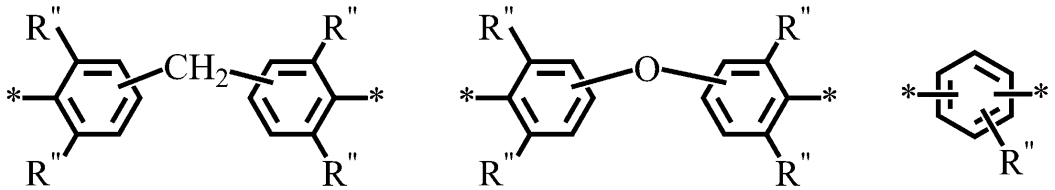
ｍ１、ｍ２は繰り返しの平均値であり、それぞれ独立して０～２５であり、且つ、ｍ１＋ｍ２≧１である。

ただし、前記式（４－１）で表される構造単位Ｘと前記式（４－２）で表される構造単位Ｙとの結合は、ランダムであってもブロックであってもよく、１分子中に存在する各構造単位Ｘ、Ｙの数の総数がそれぞれｍ１、ｍ２である。〕

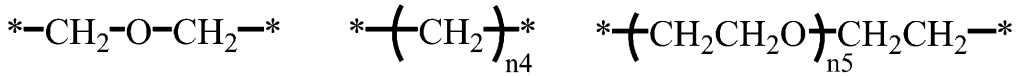
【化５】

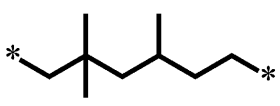






(5)





〔式（５）中、ｎ３、ｎ５は繰り返し数の平均値であって、それぞれ０．５～１０であり

、ｎ４は１～１６の整数であり、Ｒ”はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基である。〕

【請求項７】

請求項１～６の何れか１項記載のグリシジルエーテル基含有化合物と、グリシジルエーテル基含有化合物と反応性を有する化合物（Ｉ）とを必須成分とする硬化性樹脂組成物。

【請求項８】

前記グリシジルエーテル基含有化合物と反応性を有する化合物（Ｉ）が、水酸基含有化合物である請求項７記載の硬化性樹脂組成物。

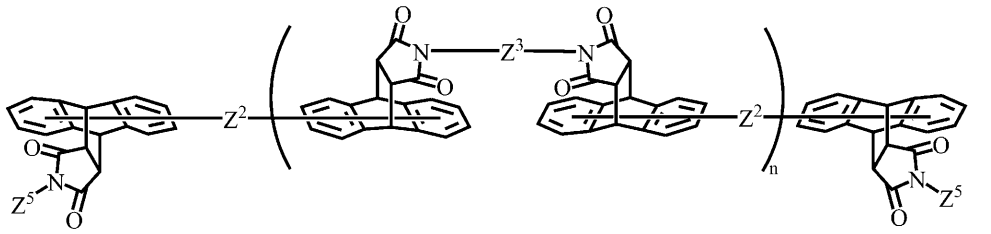
【請求項９】

前記グリシジルエーテル基含有化合物と反応性を有する化合物（Ｉ）が、可逆結合を有する水酸基含有化合物である請求項８記載の硬化性樹脂組成物。

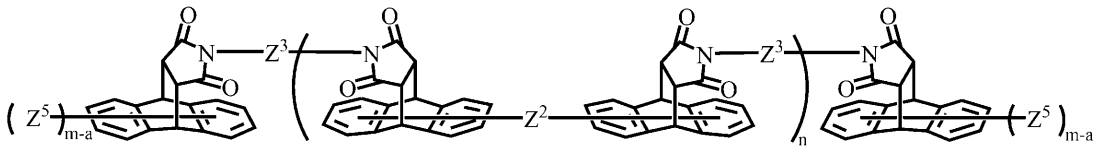
【請求項１０】

前記可逆結合を有する水酸基含有化合物が、下記一般式で表される水酸基含有化合物である請求項９記載の硬化性樹脂組成物。

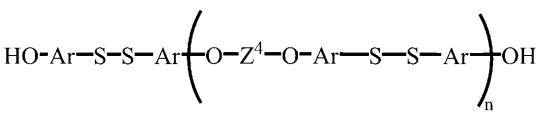
【化６】



(8-1)



(8-2)

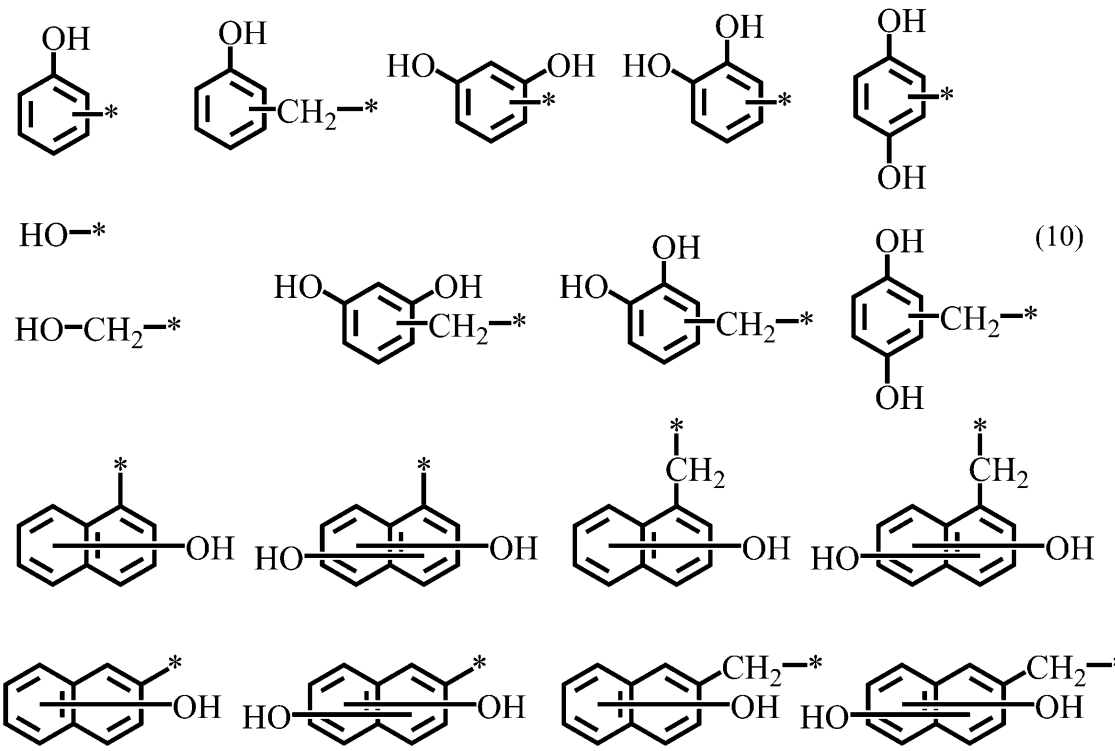


(9)

〔式（９）中のＡｒはそれぞれ独立して、無置換又は置換基を有する芳香環を含有する構造であり、式（８－１）（８－２）中のアントラセン由来構造には、ハロゲン原子、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミド基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を置換基として有していてもよい。

式中、ｍ－ａは１～１０の整数、ｎは繰り返し数の平均値で０～１０である。Z^5は下記式（１０）、Z^2は下記式（１１）、Z^3は下記式（１２）、Z^4は下記式（１３）又は（１４）で表される構造の何れかであり、１分子中に複数あるそれぞれは同一でも異なっていてもよい。

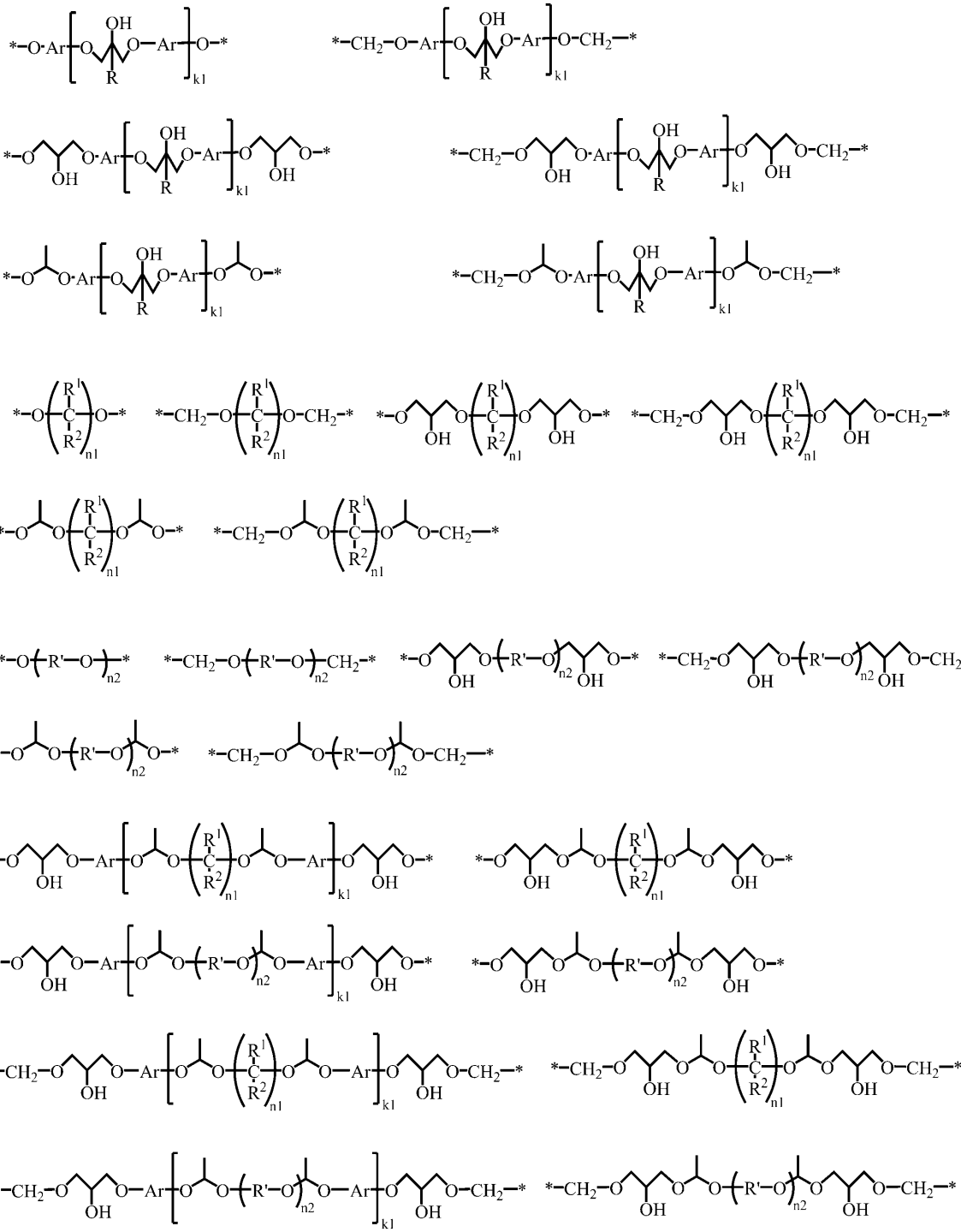
【化７】



(10)

〔式（１０）中の芳香環は置換又は無置換であってよく、＊は結合点を表す。式中のナフタレン環上の水酸基は、いずれの箇所に結合されていてもよいことを示す。〕

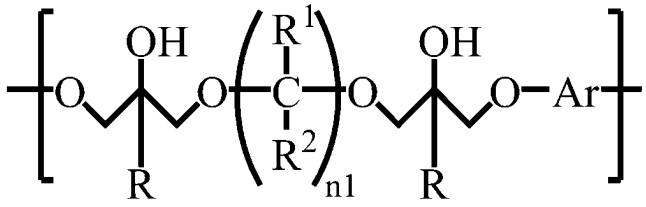
【化８】



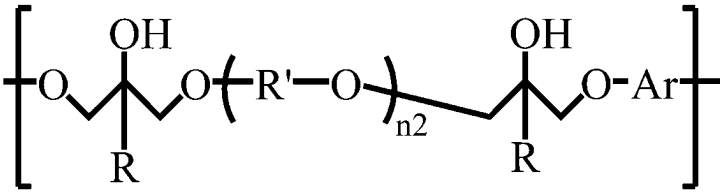
(11)

〔式（１１）中、Ａｒは前記と同じであり、
Ａｒはそれぞれ独立して、無置換又は置換基を有する芳香環を有する構造であり、
Ｒ^{1}、Ｒ^{2}はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基であり、
Ｒは水素原子又はメチル基であり、
Ｒ’は炭素原子数２～１２の２価の炭化水素基であり、
ｎ１は２～１６の整数であり、ｎ２は繰り返し単位の平均値で２～３０であり、
ｋ１は繰り返し数の平均であって０．５～１０の範囲であり、
ｐ１、ｐ２はそれぞれ独立して０～５であり、
Ｘは下記式（１１－１）で表される構造単位であり、Ｙは下記式（１１－２）で表される構造単位であり、

【化９】



(11-1)



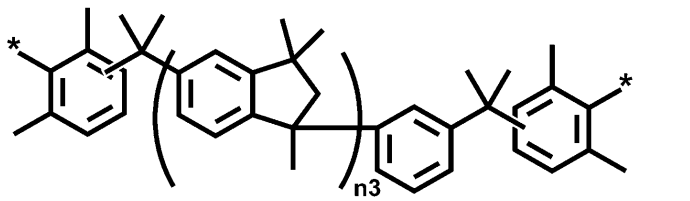
(11-2)

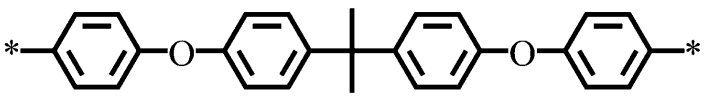
［式（１１－１）、（１１－２）中、Ａｒ、Ｒ、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ’、ｎ１、ｎ２は前記と同じである。］

ｍ１、ｍ２、は繰り返しの平均値であり、それぞれ独立して０～２５であり、且つ、ｍ１＋ｍ２≧１である。

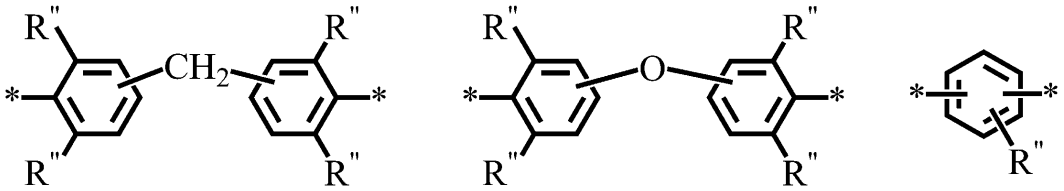
ただし、前記式（１１－１）で表される構造単位Ｘと前記式（１１－２）で表される構造単位Ｙとの結合は、ランダムであってもブロックであってもよく、１分子中に存在する各構造単位Ｘ、Ｙの数の総数がそれぞれｍ１、ｍ２である。〕

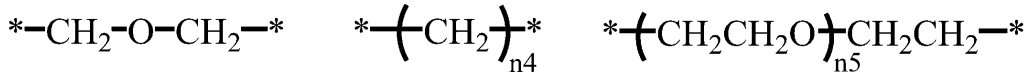
【化１０】

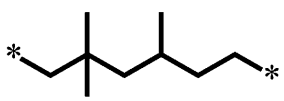




(12)

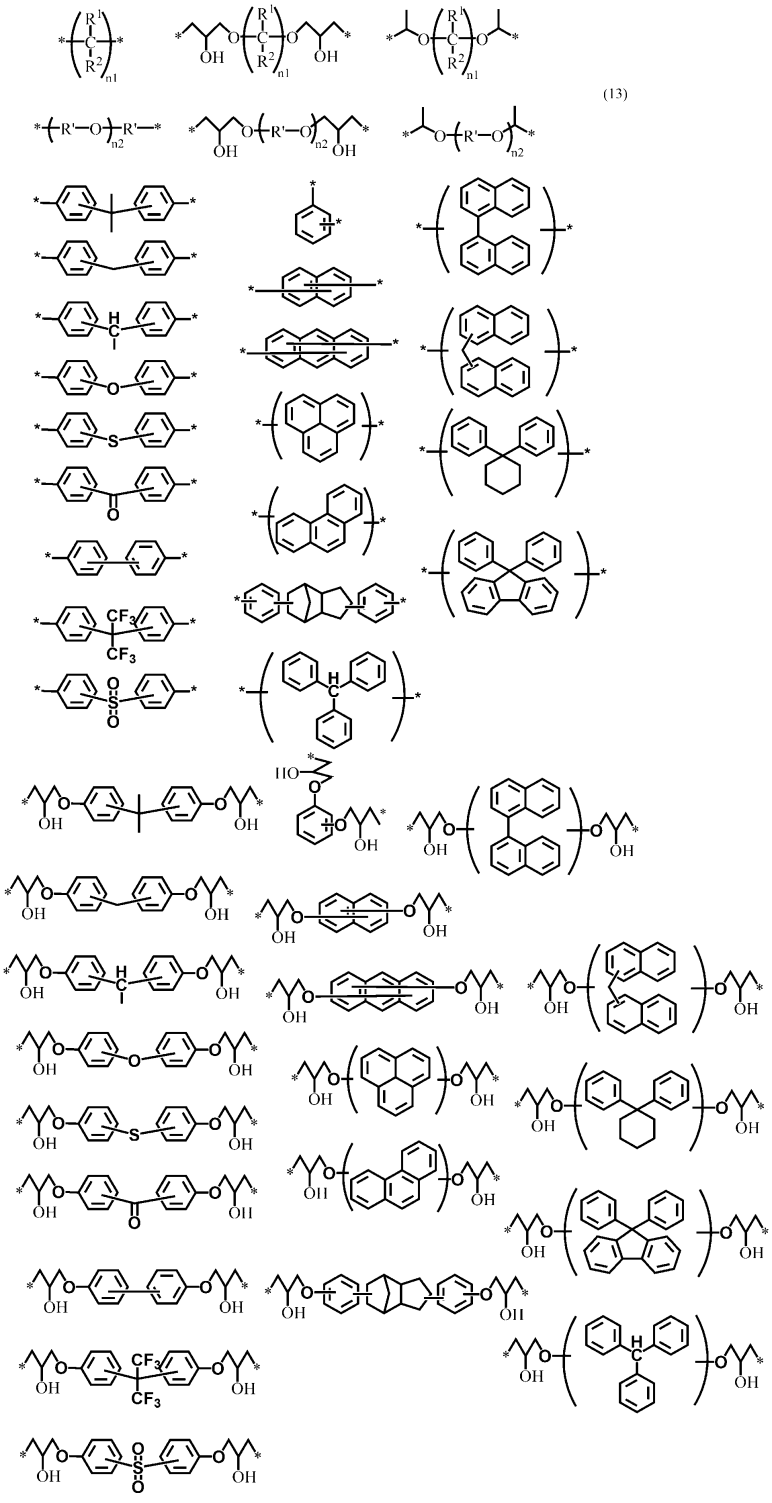




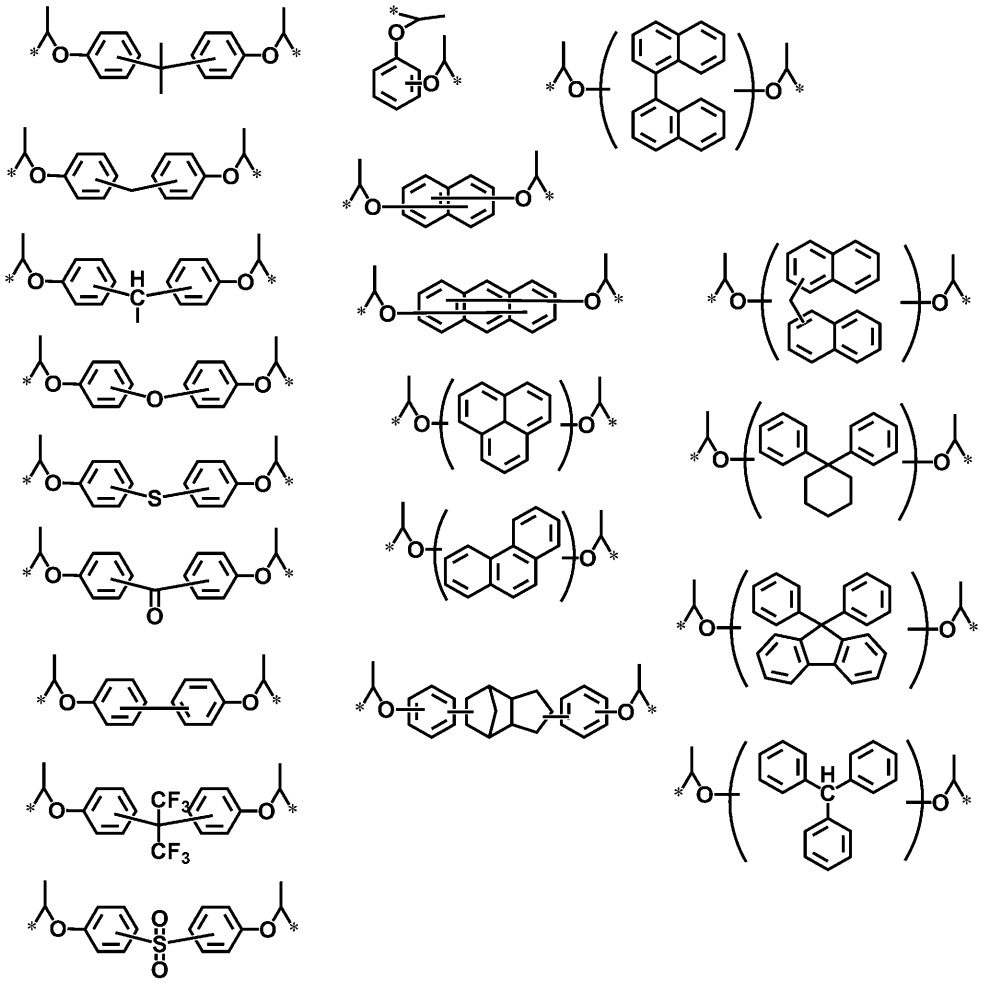


〔式（１２）中、ｎ３、ｎ５は繰り返し数の平均値であって、ぞれぞれ０．５～１０であり、ｎ４は１～１６の整数であり、Ｒ”はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基である。〕

【化１１】



【化１２】



(14)

〔式（１３）、（１４）中、R^1、R^2、Ｒ’、ｎ１、ｎ２は前記と同じである。〕

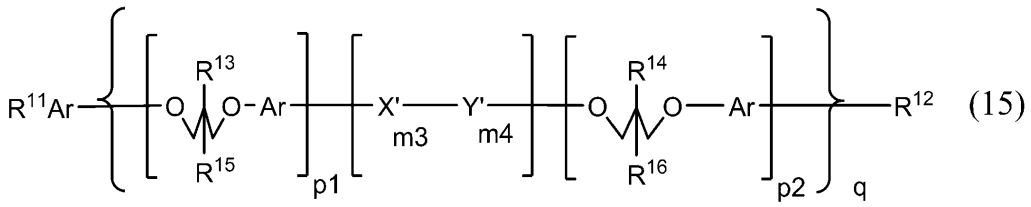
【請求項１１】

さらに、請求項１～６の何れか１項記載のグリシジルエーテル基含有化合物以外の、エポキシ当量が１００～１０，０００ｇ／ｅｑのエポキシ樹脂を含む、請求項７記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項１２】

前記エポキシ樹脂が、下記式（１５）で表され、且つ、エポキシ当量が５００～１００００ｇ／ｅｑである請求項１１記載の硬化性樹脂組成物。

【化１３】

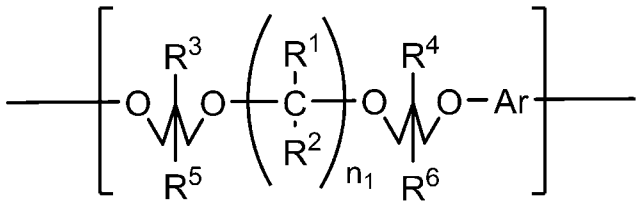


(15)

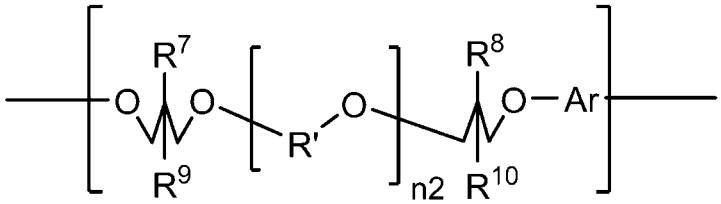
〔式（１５）中、Ａｒはそれぞれ独立して、無置換又は置換基を有する芳香環を有する構造であり、

Ｘ’は下記式（１５－１）で表される構造単位であり、Ｙ’は下記式（１５－２）で表される構造単位であり、

【化１４】



(15-1)



(15-2)

［式（１５－１）、（１５－２）中、Ａｒは前記と同じであり、
Ｒ[1]、Ｒ[2]はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基であり、
Ｒ’は炭素原子数２～１２の２価の炭化水素基であり、
Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[7]、Ｒ[8]はそれぞれ独立して水酸基、グリシジルエーテル基又は２－メチルグリシジルエーテル基であり、
Ｒ[5]、Ｒ[6]、Ｒ[9]、Ｒ[10]はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、
ｎ[1]は４～１６の整数であり、
ｎ[2]は繰り返し単位の平均値で２～３０である。］
Ｒ[11]、Ｒ[12]はそれぞれ独立して、グリシジルエーテル基又は２－メチルグリシジルエーテル基であり、
Ｒ[13]、Ｒ[14]はそれぞれ独立して水酸基、グリシジルエーテル基又は２－メチルグリシジルエーテル基であり、
Ｒ[15]、Ｒ[16]は水素原子又はメチル基であり、
ｍ３、ｍ４、ｐ１、ｐ２、ｑは繰り返しの平均値であって、
ｍ３、ｍ４は、それぞれ独立して０～２５であり、且つｍ３＋ｍ４≧１であり、
ｐ１、ｐ２はそれぞれ独立して０～５であり、
ｑは０．５～５である。
ただし、前記式（１５－１）で表される構造単位Ｘ’と前記式（１５－２）で表される構造単位Ｙ’との結合は、ランダムであってもブロックであってもよく、１分子中に存在する各構造単位Ｘ、Ｙの数の総数がそれぞれｍ３、ｍ４であることを示す。）

【請求項１３】
硬化性樹脂組成物中の硬化性成分の合計質量に対する、可逆結合の濃度が、０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以上である請求項７記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項１４】
請求項７記載の硬化性樹脂組成物が、自己修復性組成物又は再成形材料用組成物である硬化性樹脂組成物。

【請求項１５】
請求項７記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

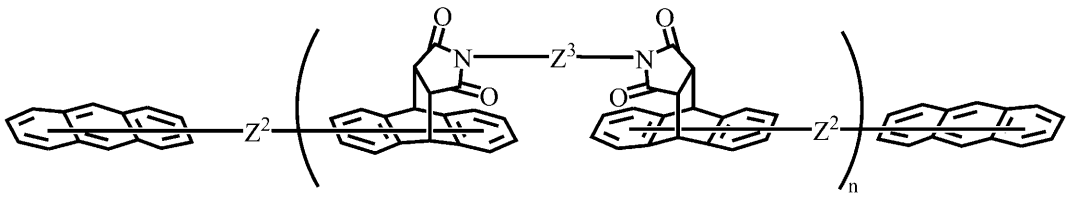
【請求項１６】
基材と、請求項１５に記載の硬化物を含む層と、を有する積層体。

【請求項１７】
請求項１５に記載の硬化物を含有する耐熱部材。

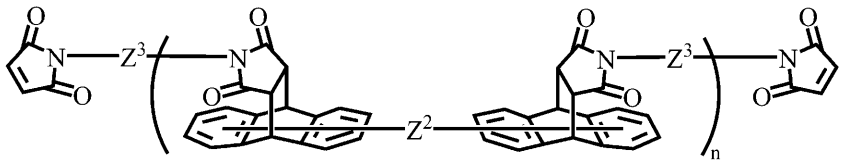
【請求項１８】
前記式（１－１）、（１－２）で表されるグリシジルエーテル基含有化合物を、下記一般式（１－１）’、（１－２）’で表される共役ジエンの中間体又は親ジエン中間体を用いて前記グリシジルエーテル基含有化合物と反応性を有する化合物（Ｉ）と硬化する過程で

、ｉｎ　ｓｉｔｕで合成する、グリシジルエーテル基含有化合物の製造方法。

【化１５】



(1-1)'



(1-2)'

〔式中、ｎ、Ｚ^{2}、Ｚ^{3}は、前記と同じである。〕

【請求項１９】

前記式（１－１）’と、グリシジルエーテル基を有するマレイミドと、前記グリシジルエーテル基含有化合物と反応性を有する化合物（Ｉ）と、を必須の原料として硬化反応させて得られる硬化物。

【請求項２０】

前記式（１－２）’と、グリシジルエーテル基を有するアントラセンと、前記グリシジルエーテル基含有化合物と反応性を有する化合物（Ｉ）と、を必須の原料として硬化反応させて得られる硬化物。