



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202411223 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：112133399

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 04 日

(51) Int. Cl. :

C07D405/14 (2006.01)

C07D491/08 (2006.01)

C08G59/20 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

B32B27/38 (2006.01)

(30) 優先權：2022/09/06

日本

2022-141291

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

日本

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

(74) 代理人：詹富閔；詹東穎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 71 頁

(54) 名稱

含縮水甘油基的化合物、硬化性樹脂組成物、硬化物、積層體及耐熱構件

(57) 摘要

本發明的目的在於提供一種於為硬化性樹脂的同時能夠於硬化物中容易地實現修復性、再成形性、易解體性的化合物、以及使用該化合物而成的硬化性樹脂組成物及其硬化物。具體而言，使用一種含縮水甘油基的化合物，其特徵在於，由具有一個以上縮水甘油基的共軛二烯結構 (A) 與具有一個以上縮水甘油基的親二烯結構 (B) 藉由狄爾斯-阿爾德反應連結而成。較佳為所述共軛二烯結構 (A) 為呋喃來源的結構或蔥來源的結構，所述親二烯結構 (B) 為馬來醯亞胺來源的結構。

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】含縮水甘油基的化合物、硬化性樹脂組成物、硬化物、積層體及耐熱構件

### 【中文】

本發明的目的在於提供一種於為硬化性樹脂的同時能夠於硬化物中容易地實現修復性、再成形性、易解體性的化合物、以及使用該化合物而成的硬化性樹脂組成物及其硬化物。具體而言，使用一種含縮水甘油基的化合物，其特徵在於，由具有一個以上縮水甘油基的共軛二烯結構（A）與具有一個以上縮水甘油基的親二烯結構（B）藉由狄爾斯-阿爾德反應連結而成。較佳為所述共軛二烯結構（A）為呋喃來源的結構或蔥來源的結構，所述親二烯結構（B）為馬來醯亞胺來源的結構。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】含縮水甘油基的化合物、硬化性樹脂組成物、硬化物、積層體及耐熱構件

### 【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種具有特定結構的含縮水甘油基的化合物、含有所述化合物的硬化性樹脂組成物、硬化物、及含有包含所述硬化物的層的積層體。

### 【先前技術】

【0002】由環氧樹脂獲得的硬化物的耐熱性或機械強度、電氣特性、接著性等優異，是於電氣/電子、塗料、接著劑等各種領域中不可或缺的材料。

【0003】另一方面，對於使用了環氧樹脂等熱硬化性樹脂的硬化物，可列舉長期可靠性低，例如若環氧樹脂的硬化物發生氧化劣化，則有時會產生裂紋。

【0004】另外，使環氧樹脂等熱硬化性樹脂暫時硬化而獲得的硬化物無法溶解於溶劑（不溶），且即便於高溫下亦不溶解（不融），因此缺乏循環利用性或再利用性，使用後的硬化物成為廢棄物，因此實現廢棄物的削減或對環境的負荷減輕成為課題。

【0005】因此，對於使用了環氧樹脂等的硬化物，要求解決長壽命化或廢棄物的削減的課題，認為對於解決該些課題而言有效的是對硬化物賦予易解體性或修復性、再成形性。

【0006】 於此種背景下，揭示如下方法：藉由預先將具有熱分解性的化合物調配至反應系接著成分中，使用後進行一定的加熱，從而使接著強度降低而能夠進行解體（例如，參照專利文獻 1）。

【0007】 另外，揭示製成如下密封材的方法，所述密封材即便於使用了環氧樹脂等的密封材中產生裂紋或剝離的情況下，亦能夠藉由使用內包第一熱硬化性樹脂及第二熱硬化性樹脂前驅物質的微膠囊粒子，來進行自修復（例如，參照專利文獻 2）。

【0008】 進而，作為對環氧樹脂硬化物賦予自修復性的方法，亦提供藉由狄爾斯-阿爾德（Diels-Alder）反應組入鍵結部位（例如，參照非專利文獻 1）。

【0009】 除所述以外，為了賦予修復性、再成形性，亦正積極地進行利用向硬化物中的動態共價鍵或超分子鍵等可逆鍵的研究。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0010】 [專利文獻 1]日本專利特開 2013-256557 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2017-041496 號公報

[非專利文獻]

【0011】 [非專利文獻 1]Amendola, E., Iacono, S.D., Pastore, A., Curcio, M., Giordano, M.以及 Iadonisi, A. 「具有自恢復性的環氧熱硬化性樹脂（Epoxy Thermosets with Self-Healing Ability）」，「材料科學與化學工程雜誌（Journal of Materials Science and Chemical Engineering）」，2015，3，p162-167

**【發明內容】****【0012】** [發明所欲解決之課題]

於所述專利文獻 1 中所提供的技術中，解體後的接著劑被廢棄，雖然作為被接著劑的基材能夠循環利用，但存在整體的循環利用性不足的課題。另外，於所述專利文獻 2 的技術中，雖具有一定程度的自修復性，但就再利用的觀點而言並非解決手段，殘留不需要時的廢棄物的問題。於所述非專利文獻 1 中所提供的技術中，逆 (Retro)-狄爾斯-阿爾德反應中產生的低分子化合物有可能自硬化物揮發而質量減少，或者污染再成形時的模具。

**【0013】** 另外，於參與所述可逆鍵的使用原料中，需要保證其分子運動性，因此作為使用原料，存在限於使用缺乏機械強度的凝膠狀物質的問題，現狀是於任一情況中均要求改良。因此，本發明的課題在於提供一種於為硬化性樹脂的同時能夠於硬化物中容易實現修復性、再成形性、易解體性的化合物、以及使用該化合物而成的硬化性樹脂組成物及其硬化物。

**[解決課題之手段]**

**【0014】** 本發明者等人進行了努力研究，結果發現，藉由使用具有特定結構的含縮水甘油基的化合物，並製成硬化性樹脂組成物來使用，可解決所述課題，從而完成了發明。

**【0015】** 即，本發明包含以下的態樣。

[ 1 ] 一種含縮水甘油基的化合物，其特徵在於，由具有一個以上縮水甘油基的共軛二烯結構 (A) 與具有一個以上縮水甘油基

的親二烯結構（B）藉由狄爾斯-阿爾德反應連結而成。

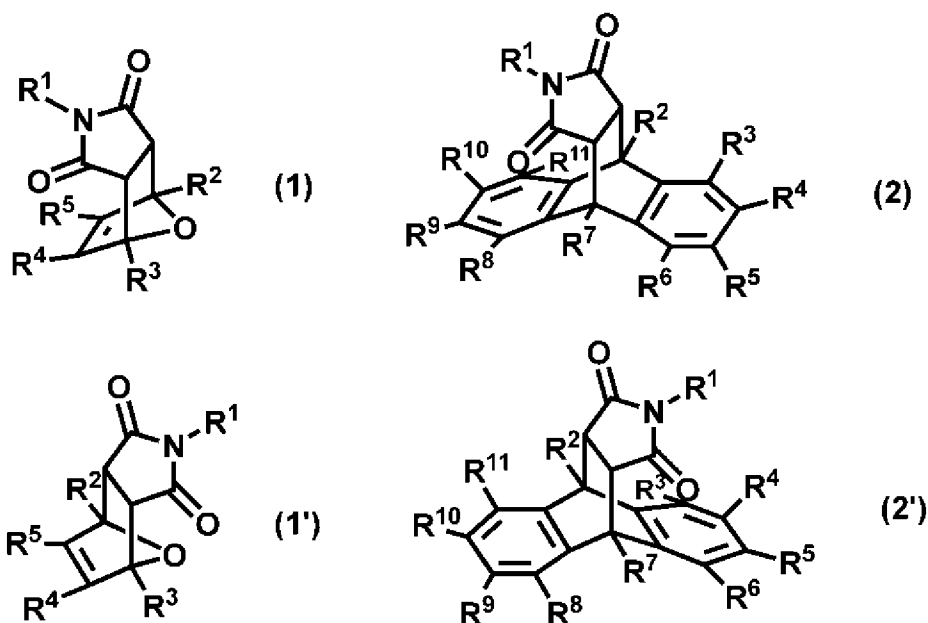
〔2〕如〔1〕所述的含縮水甘油基的化合物，其中藉由所述狄爾斯-阿爾德反應而形成的連結部的解離溫度為 100°C 以上。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述的含縮水甘油基的化合物，其中所述共軛二烯結構（A）為呋喃來源的結構或蔥來源的結構。

〔4〕如〔1〕至〔3〕中任一項所述的含縮水甘油基的化合物，其中所述親二烯結構（B）為馬來醯亞胺來源的結構。

〔5〕一種含縮水甘油基的化合物，由下述通式表示。

【0016】 [化 1]



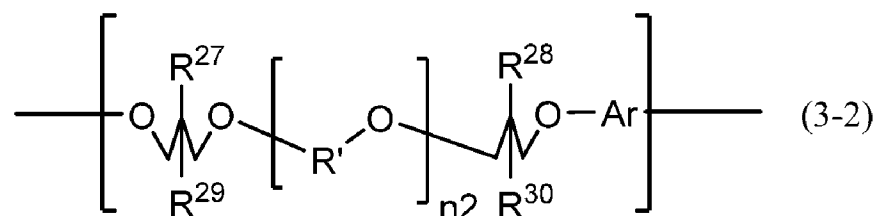
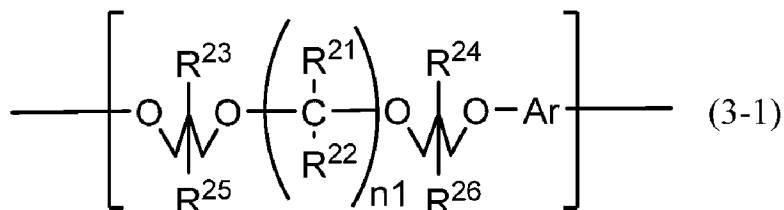
〔式中， $R^1$  為縮水甘油基或具有一個以上縮水甘油基的取代基， $R^2 \sim R^{11}$  分別相互獨立地為氫原子、鹵素原子、羥基、硝基、羧基、氰基、烷氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、胺基、醯胺基、烷基氧基羰基、芳基氧基羰基、烷基、環烷基、芳烷基、芳基或縮水甘油基，



〔式(3)中，Ar 分別獨立地為含有未經取代或具有取代基的芳香環的結構，

X 為下述式(3-1)所表示的結構單元，Y 為下述式(3-2)所表示的結構單元，

【0018】 [化 3]



[式(3-1)、式(3-2)中，Ar 與所述相同，

R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup> 分別獨立地為氫原子、甲基或乙基，

R' 為碳原子數 2~12 的二價烴基，

R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup> 分別獨立地為羥基、縮水甘油醚基或 2-甲基縮水甘油醚基，

R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup> 分別獨立地為氫原子或甲基，

n1 為 4~16 的整數，

n2 為重複單元的平均值且為 2~30]

R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup> 分別獨立地為縮水甘油醚基或 2-甲基縮水甘油醚基，

R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup> 分別獨立地為羥基、縮水甘油醚基或 2-甲基縮水甘油醚基，

$R^{35}$ 、 $R^{36}$  為氫原子或甲基，

$m1$ 、 $m2$ 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q$  為重複單元的平均值，

$m1$ 、 $m2$  分別獨立地為  $0\sim 25$ ，且  $m1+m2\geq 1$ ，

$p1$ 、 $p2$  分別獨立地為  $0\sim 5$ ，

$q$  為  $0.5\sim 5$ 。

其中，所述式 (3-1) 所表示的結構單元 X 與所述式 (3-2) 所表示的結構單元 Y 的鍵結可為無規，亦可為嵌段，存在於一分子中的各結構單元 X、Y 的數量的總數分別為  $m1$ 、 $m2$ ]

[11] 如 [7] 至 [10] 中任一項所述的硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物中的硬化性成分的合計質量而言的、狄爾斯-阿爾德反應單元的濃度為  $0.10\text{ mmol/g}$  以上。

[12] 一種硬化性樹脂組成物，其中如 [7] 至 [11] 中任一項所述的硬化性樹脂組成物為自修復性組成物、再成形材料用組成物或易解體性組成物。

[13] 一種硬化物，是將如 [7] 至 [12] 中任一項所述的硬化性樹脂組成物硬化而成。

[14] 一種積層體，具有基材、以及包含如 [13] 所述的硬化物的層。

[15] 一種耐熱構件，含有如 [13] 所述的硬化物。

[發明的效果]

**【0019】** 藉由本發明，可對包含硬化性樹脂組成物的硬化物賦予修復性、再成形性、易解體性，另外於再成形時亦無質量減少，可

有助於硬化物自身的長壽命化或廢棄物的削減。

### 【實施方式】

【0020】 接下來對用以實施本發明的形態進行詳細說明。應理解，本發明並不限定於以下的實施形態，於不脫離本發明的主旨的範圍內，基於本領域技術人員的通常知識而適宜施加設計的變更、改良等。

【0021】 作為本發明的一形態的含縮水甘油基的化合物的特徵在於：由具有一個以上縮水甘油基的共軛二烯結構（A）與具有一個以上縮水甘油基的親二烯結構（B）藉由狄爾斯-阿爾德反應連結而成。再者，本發明中的縮水甘油基並非僅表示不具有取代基的縮水甘油基，亦包含於碳原子上具有取代基的縮水甘油基。另外，狄爾斯-阿爾德反應不僅包括作為不含氧原子、氮原子、硫原子等雜原子的共軛二烯結構或親二烯結構的反應的狹義的狄爾斯-阿爾德反應，亦包括作為包含氧原子、氮原子、硫原子等雜原子的共軛二烯結構或親二烯結構的反應的雜（Hetero）-狄爾斯-阿爾德反應。

【0022】 藉由所述狄爾斯-阿爾德反應形成的可逆鍵是共軛二烯與親二烯進行加成反應而形成 6 元環的反應。由於狄爾斯-阿爾德反應為平衡反應，因此於規定的溫度下發生逆-狄爾斯-阿爾德反應而解離（解交聯）。由於該可逆性於成為硬化物（三維交聯體）後亦得到維持，因此於對該硬化物賦予損傷或外力等機械能的情況下，與通常的共價鍵相比，狄爾斯-阿爾德反應單元的 C-C 鍵的鍵結能低，從而狄爾斯-阿爾德反應單元的 C-C 鍵優先被切斷。然而，由

於狄爾斯-阿爾德反應單元的 C-C 鍵於低於解離溫度的溫度區域，平衡向鍵結方向移動，因此認為再次形成加成體（狄爾斯-阿爾德反應單元），能夠進行損傷的修復或再成形。

**【0023】** 因此，作為本發明的一形態的含縮水甘油基的化合物藉由基於其縮水甘油基的硬化反應而被組入至交聯結構，但於硬化物受到衝擊而產生裂紋或被粉碎般的情況下，藉由在所述可逆鍵部分被切斷，發揮易解體性。然而，如所述般所述可逆鍵於包含室溫的低溫區域中，亦可逆地使鍵再成形，可發揮修復性或再成形性功能，例如即便於將使用本發明的含縮水甘油基的化合物而成的硬化物粉碎的情況下，亦藉由將其置於包含室溫的低溫或加溫、加熱狀態，基於可逆鍵而容易修復硬化物，而且亦能夠於使硬化物粉碎後將其再成形。此時，被切斷的部位的相反的端部藉由化學鍵與硬化物的交聯結構連結，因此不會產生低分子化合物。由此，即便藉由再成形時的加溫～加熱亦抑制揮發成分的產生，質量不減少，而且可有效果地防止對用於再成形的模具等的污染。

**【0024】** 作為本發明的一形態的含縮水甘油基的化合物是由具有一個以上縮水甘油基的共軛二烯結構（A）與具有一個以上縮水甘油基的親二烯結構（B）連結而成。就原料獲取容易性的觀點而言，所述縮水甘油基較佳為例如作為縮水甘油醚基、二縮水甘油胺基直接或經由芳香環等其他基與後述的具有共軛二烯結構、親二烯結構的化合物連結。另外，亦可於一分子中具有多個縮水甘油醚基與二縮水甘油胺基等不同形態的縮水甘油基。

【0025】 作為所述共軛二烯結構（A），並無特別限定，可例示：1,3-丁二烯骨架等脂肪族烴骨架；蔥等芳香族烴骨架；環戊二烯或二環戊二烯等環式二烯；咪唑環、呋喃環、三嗪環、噻吩環、吡咯環等雜環骨架等。於本發明中，於具有該些骨架或環的化合物中必須具有縮水甘油基，但亦可於不阻礙狄爾斯-阿爾德反應的範圍內具有其他各種取代基。再者，一分子中的縮水甘油基的數量並不限於一個，亦可具有多個，但就化合物的獲取及合成容易、或用作硬化性樹脂組成物時的反應性與硬化物的易解體性、再成形性等的平衡的觀點而言，較佳為一個～三個，更佳為一個～兩個。

【0026】 另外，作為所述親二烯結構（B），亦無特別限定，可例示具有馬來醯亞胺基、丙烯醯基、乙烯基酮基、乙炔基、烯丙基、重氮基、硝基、苯醯骨架等的化合物。於本發明中，於具有該些官能基的化合物中必須具有縮水甘油基，但亦可於不阻礙狄爾斯-阿爾德反應的範圍內具有其他各種取代基。再者，一分子中的縮水甘油基的數量並不限於一個，亦可具有多個，但就化合物的獲取及合成容易、或用作硬化性樹脂組成物時的反應性與硬化物的易解體性、再成形性等的平衡的觀點而言，較佳為一個～三個，更佳為一個～兩個。於包含該些官能基的化合物中，亦可於不阻礙狄爾斯-阿爾德反應的範圍內包含各種取代基或結構。

【0027】 作為本發明的一形態的含縮水甘油基的化合物只要是將所述共軛二烯結構（A）、親二烯結構（B）組合而成者，則並無特別限定，但就製成硬化性樹脂組成物時的反應性、製成硬化物時的

機械強度等觀點而言，該化合物的環氧當量較佳為 100 g/eq ~ 500 g/eq 的範圍。

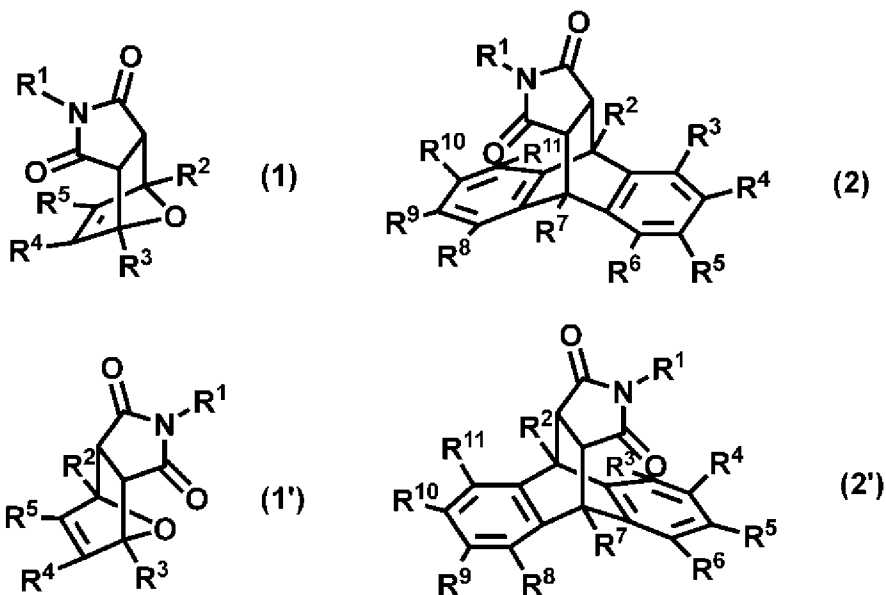
【0028】 另外，就原料獲取及化合物的合成的容易性的觀點、硬化物的機械強度等觀點而言，所述共軛二烯結構（A）較佳為呋喃來源的結構或蔥來源的結構，親二烯結構（B）較佳為馬來醯亞胺來源的結構。

【0029】 另外，特別是將硬化物用於耐熱用途的情況下，較佳為解離溫度為 100°C 以上的組合，特佳為 120°C 以上。於更高溫下使用的情況下，較佳為能夠使解離溫度為 130°C 以上的共軛二烯結構（A）為蔥來源的結構、親二烯結構（B）為馬來醯亞胺來源的結構。

【0030】 為了獲得共軛二烯結構（A）為呋喃來源的結構或蔥來源的結構、親二烯結構（B）為馬來醯亞胺來源的結構的化合物，就製法簡便的方面而言，較佳為使用在環上含有具有縮水甘油基的取代基的呋喃化合物或蔥化合物、以及含有具有縮水甘油基的取代基的馬來醯亞胺化合物的方法。

【0031】 作為本發明的一形態的含縮水甘油基的化合物可由下述結構式表示。

【0032】 [化 4]



【0033】 式中， $R^1$  為縮水甘油基或具有一個以上縮水甘油基的取代基， $R^2 \sim R^{11}$  分別相互獨立地為氫原子、鹵素原子、羥基、硝基、羧基、氰基、烷氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、胺基、醯胺基、烷基氧基羰基、芳基氧基羰基、烷基、環烷基、芳烷基、芳基或縮水甘油基，

亦可於所述的烷氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、胺基、醯胺基、烷基氧基羰基、芳基氧基羰基、烷基、環烷基、芳烷基、芳基、縮水甘油基的碳原子或氮原子上具有取代基。

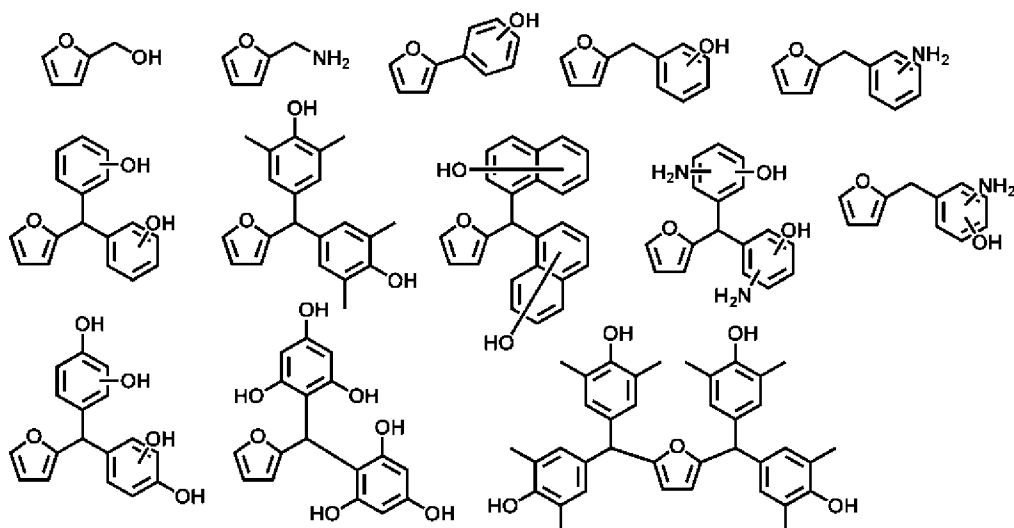
其中，式 (1)、式 (1') 中的  $R^2 \sim R^5$  的至少一個、式 (2)、式 (2') 中的  $R^2 \sim R^{11}$  的至少一個為縮水甘油基、或為具有一個以上縮水甘油基的基。

【0034】 關於作為本發明的一實施形態的含縮水甘油基的化合物的製造方法，並無特別限定。根據目標結構，階段性地使用公知的反應來製造即可，而且作為原料亦可藉由適宜組合市售者來獲得。以下，對代表性的合成方法進行記載。

【0035】 眾所周知，共軛二烯與親二烯進行加成反應而形成 6 元環的狄爾斯-阿爾德反應為平衡反應，於較進行加成反應的溫度更高的溫度下，會進行加成反應部解離而返回原來的共軛二烯與親二烯的逆反應即逆-狄爾斯-阿爾德反應。該狄爾斯-阿爾德反應只要使用已知的方法即可。例如，亦可將共軛二烯化合物與親二烯化合物等莫耳混合，視情況將其中一種成分過量混合，加熱熔融或溶解於溶媒中，於室溫～110°C的溫度下攪拌 1 小時～24 小時，不直接純化而藉由過濾分離或溶媒蒸餾去除來獲得，亦可藉由再結晶、再沈澱及層析法等通常所使用的分離純化方法來獲得。

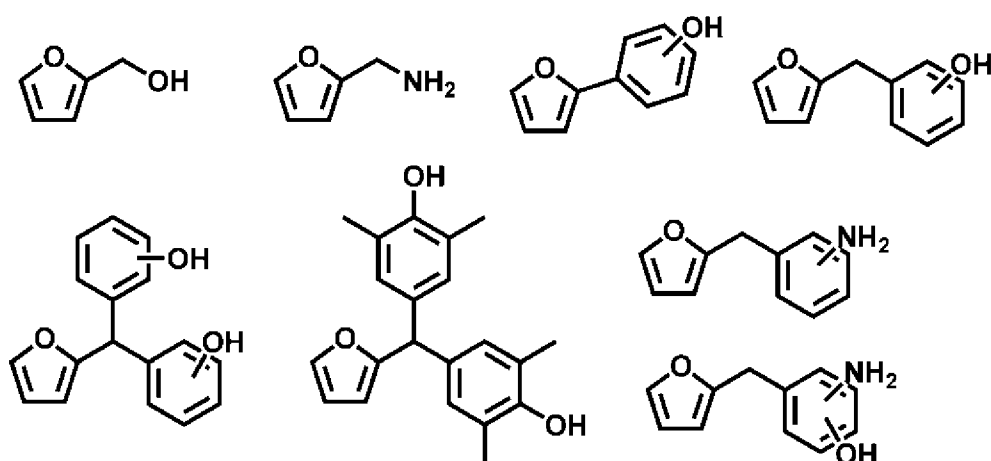
【0036】 為了獲得所述共軛二烯結構 (A) 為呋喃來源的結構的化合物，較佳為使用具有作為縮水甘油基的前驅物的羥基或胺基的呋喃化合物，具體而言，可使用下述式中列舉的化合物中的任一種。化合物中的羥基例如可藉由實施例中記載般的公知的方法設為縮水甘油醚基，而且胺基同樣地可設為二縮水甘油胺基。再者，於具有苯環、萘環的化合物中，羥基或胺基可鍵結於該環上的任一位置。

【0037】 [化 5]



【0038】 於所述式中，特別是就反應性與硬化物物性、及易解體性、修復性或再成形性的平衡的觀點而言，特佳為以下所示的化合物。

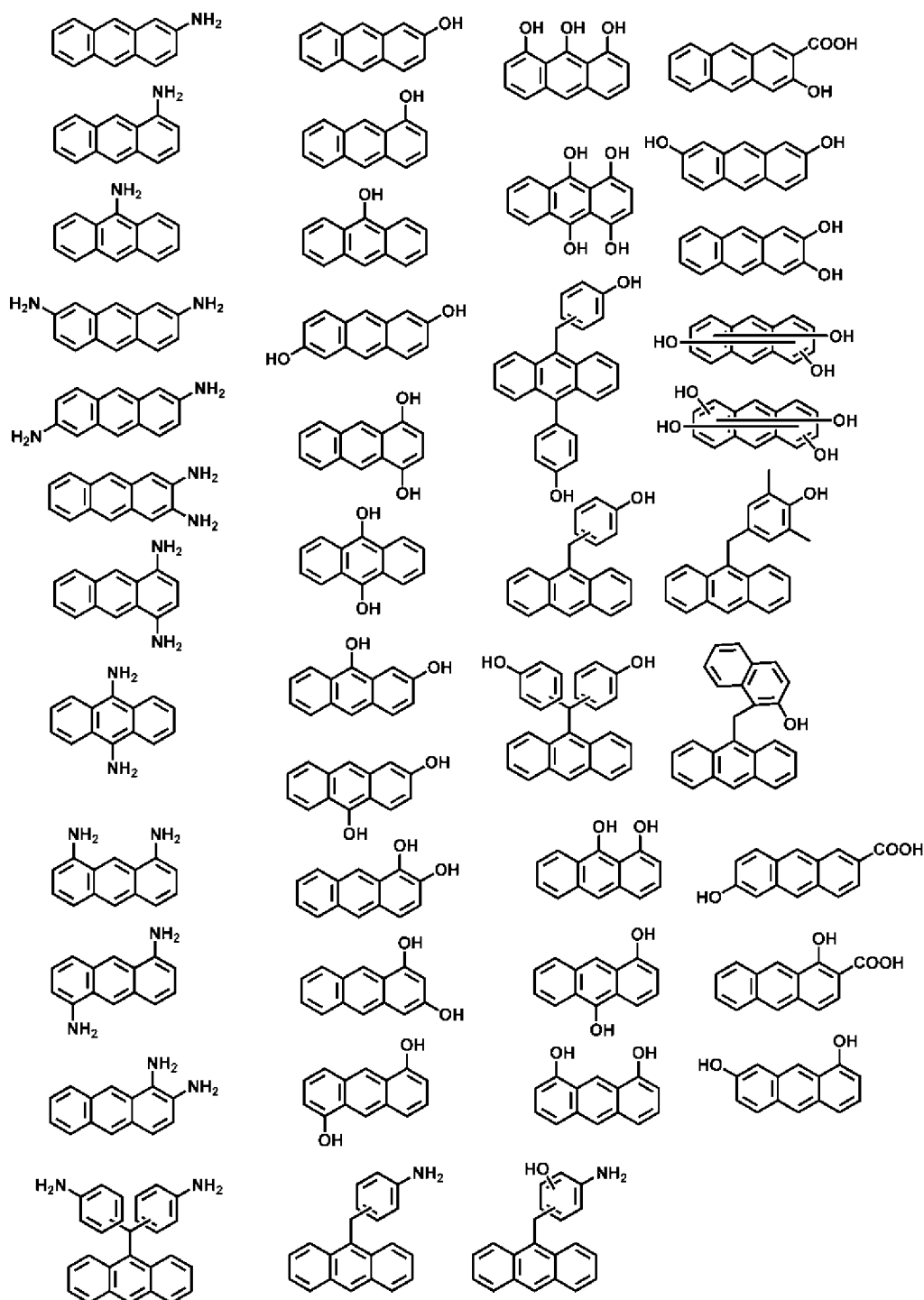
【0039】 [化 6]



【0040】 為了獲得所述共軛二烯結構 (A) 為蔥來源的結構的化合物，較佳為使用具有作為縮水甘油基的前驅物的羥基或胺基的蔥化合物，具體而言，可使用下述式中列舉的化合物中的任一種。該些中，就硬化性良好的方面而言，較佳為 9-(4-羥基苄基)-10-(4-羥基苄基)蔥、羥基蔥，就反應性與硬化物物性、及修復性或再成形性的平衡的方面而言，特佳為 9-(4-羥基苄基)-10-(4-羥基苄基)蔥、單羥基蔥。化合物中的羥基例如可藉由實施例中記載般的公知的

方法設為縮水甘油醚基，胺基同樣地可設為二縮水甘油胺基。

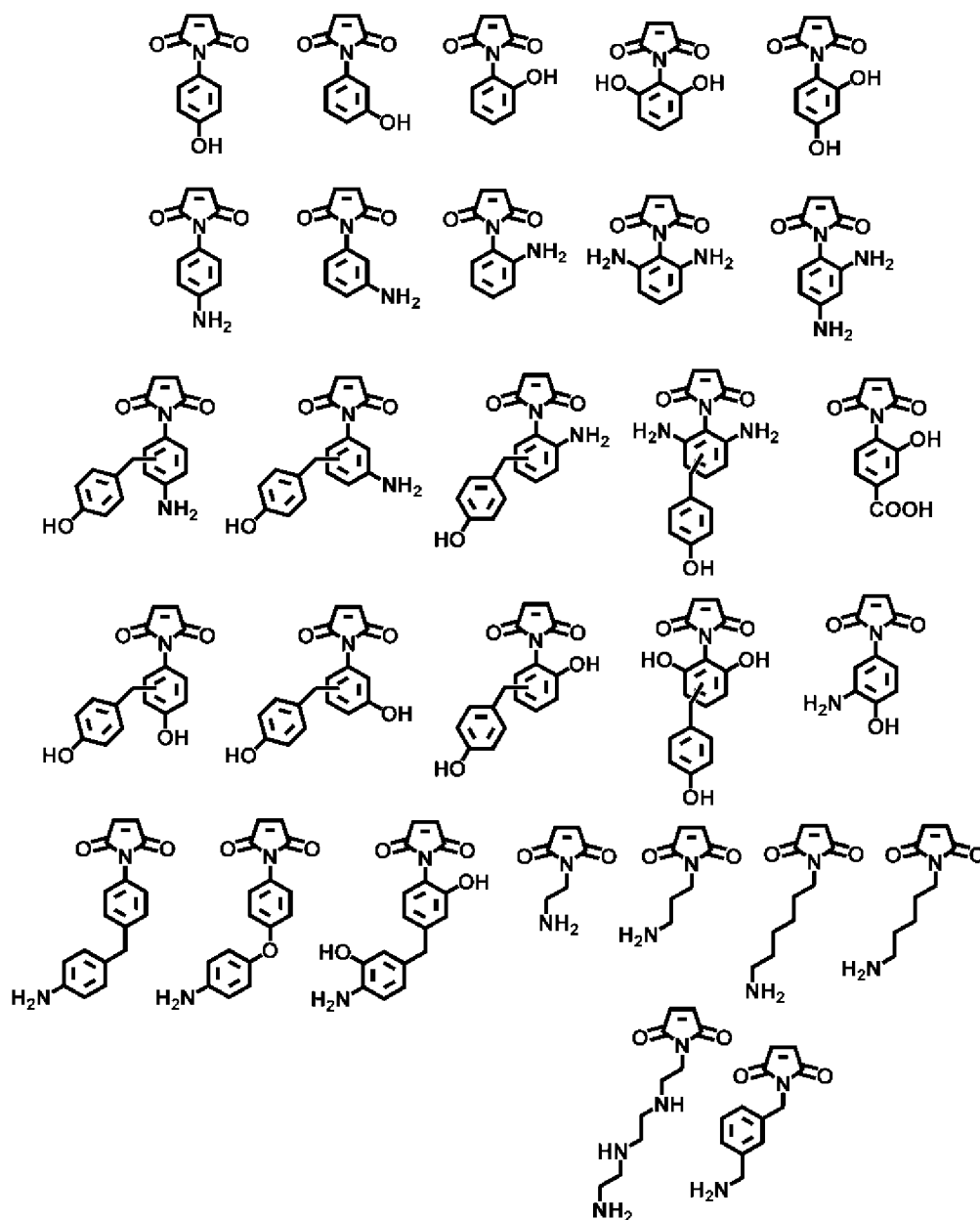
【0041】 [化 7]



【0042】 為了獲得親二烯結構 (B) 為馬來醯亞胺來源的結構的化合物，較佳為使用具有作為縮水甘油基的前驅物的羥基或胺基的馬來醯亞胺化合物作為原料。作為具有所述羥基或胺基的馬來醯

亞胺化合物，可列舉下述式中列舉的化合物中的任一種。該些中，  
羥基苯基馬來醯亞胺於將其縮水甘油醚化的情況下，於硬化性方面較佳，單羥基苯基馬來醯亞胺是於反應性與硬化物物性、及修復性或再成形性的平衡的方面而言特佳的原料。於單羥基苯基馬來醯亞胺中，就硬化物的耐熱性的觀點而言，特佳為對羥基苯基馬來醯亞胺。化合物中的羥基例如可藉由實施例中記載般的公知的方法設為縮水甘油醚基，胺基同樣地可設為二縮水甘油胺基。

【0043】 [化 8]



【0044】 再者，所述咪唑化合物、蔥化合物、馬來醯亞胺化合物的結構分別包含相互獨立地具有氫原子、鹵素原子、烷氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、硝基、醯胺基、烷基氧基羰基、芳基氧基羰基、氰基、烷基、環烷基、芳烷基或芳基作為取代基者。另外，於所述式中列舉的化合物的結構中，烷氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、羧基、烷基氧基羰基、芳基氧基羰基、烷基、環烷基、芳烷基及芳基亦包含於該些所具有的碳原子、氮原子上進而鍵結有各種取代基

者。

【0045】 本發明的含縮水甘油基的化合物藉由併用與含縮水甘油基的化合物具有反應性的化合物(I)，可製成硬化性樹脂組成物。硬化性樹脂組成物可較佳地用於接著劑或塗料、光阻劑、印刷配線基板、半導體密封材料等各種電氣、電子構件用途。

【0046】 作為與所述含縮水甘油基的化合物具有反應性的化合物(I)，例如可列舉：胺化合物、酸酐、醯胺化合物、含酚性羥基的化合物、羧酸系化合物、硫醇化合物等各種公知的環氧樹脂用硬化劑。作為所述硬化劑，可根據目標硬化物的物性適宜選擇，特別是就機械強度或與基材的密接性等觀點而言，較佳為使用含羥基的化合物。

【0047】 作為所述胺化合物，例如可列舉：三亞甲基二胺、伸乙基二胺、N,N,N',N'-四甲基伸乙基二胺、五甲基二伸乙基三胺、三伸乙基二胺、二伸丙基二胺、N,N,N',N'-四甲基伸丙基二胺、四亞甲基二胺、戊二胺、六亞甲基二胺、三甲基六亞甲基二胺、N,N,N',N'-四甲基六亞甲基二胺、N,N-二甲基環己基胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、二甲基胺基丙基胺、二乙基胺基丙基胺、二丁基胺基丙基胺、1,4-二氮雜雙環(2,2,2)辛烷(三伸乙基二胺)、聚氧伸乙基二胺、聚氧伸丙基二胺、雙(2-二甲基胺基乙基)醚、二甲基胺基乙氧基乙氧基乙醇、三乙醇胺、二甲基胺基己醇、苄基甲基胺、二甲基苄基胺、間二甲苯二胺、 $\alpha$ -甲基苄基甲基胺等脂肪族胺化合物；

【0048】 哌啶、哌嗪、薄荷烷二胺、異佛爾酮二胺、甲基嗎啉、乙基嗎啉、N,N',N''-三(二甲基胺基丙基)六氫-均三嗪、3,9-雙(3-胺基丙基)-2,4,8,10-四氧螺環(5,5)十一烷加成物、N-胺基乙基哌嗪、三甲基胺基乙基哌嗪、雙(4-胺基環己基)甲烷、N,N'-二甲基哌嗪、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-十一烯 (DBU) 等脂環式及雜環式胺化合物；

【0049】 鄰苯二胺、間苯二胺、對苯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砜、吡啶、甲吡啶等芳香族胺化合物；

【0050】 環氧化合物加成多胺、邁克爾 (Michael) 加成多胺、曼尼希 (Mannich) 加成多胺、硫脲加成多胺、酮封鏈多胺、二氰二胺、胍、有機酸醯肼、二胺基馬來腈、胺醯亞胺、三氟化硼-哌啶錯合物、三氟化硼-單乙基胺錯合物等改質胺化合物等。

【0051】 作為所述酸酐，可列舉：鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、馬來酸酐、馬來酸酐聚丙二醇、四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基納迪克酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐等。

【0052】 作為所述含酚性羥基的化合物，可列舉：雙(4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、及 1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、及雙(4-羥基苯基)砜等雙酚類、苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、芳香族烴甲醛樹脂改質酚醛樹脂、二環戊二烯苯酚加成型樹脂、苯酚芳烷基樹脂 (新酚樹脂)、萘酚芳烷基樹脂、三羥甲基甲烷樹脂、四羥苯基乙烷樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂、萘酚-苯酚共縮

酚醛清漆樹脂、萘酚-甲酚共縮酚醛清漆樹脂、聯苯改質苯酚樹脂（利用雙亞甲基連結有苯酚核而成的多價苯酚化合物）、聯苯改質萘酚樹脂（利用雙亞甲基連結有苯酚核而成的多價萘酚化合物）、胺基三嗪改質苯酚樹脂（利用三聚氰胺、苯並胍胺等連結有苯酚核而成的多價苯酚化合物）或含烷氧基的芳香環改質酚醛清漆樹脂（利用甲醛連結有苯酚核及含烷氧基的芳香環而成的多價苯酚化合物）等多價苯酚化合物。

**【0053】** 作為所述醯胺系化合物，例如可列舉二氰二胺或聚醯胺胺等。所述聚醯胺胺例如可列舉使琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸等脂肪族二羧酸、或脂肪酸、二聚酸等羧酸化合物與脂肪族多胺或具有聚氧伸烷基鏈的多胺等發生反應而得者。

**【0054】** 作為所述羧酸化合物，可列舉：羧酸末端聚酯、聚丙烯酸、馬來酸改質聚丙二醇等羧酸聚合物等。

**【0055】** 作為所述硫醇化合物，較佳為於 2 分子中含有兩個以上的硫醇基者。例如可列舉：3,3'-二硫代二丙酸、三羥甲基丙烷三(巰基乙酸鹽)、季戊四醇四(巰基乙酸鹽)、乙二醇二巰基乙酸鹽、1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷、三[(3-巰基丙醯氧基)-乙基]-異氰脲酸酯、三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、二季戊四醇六(3-巰基丙酸酯)、1,3,4,6-四(2-巰基乙基)甘脲、4-丁烷二硫醇、1,6-己烷二硫醇、1,10-癸烷二硫醇等。

**【0056】** 於使用該些硬化劑的情況下，硬化劑可僅使用一種，亦可

混合兩種以上。再者，於底部填充材等用途或一般塗料用途中，較佳為使用所述胺系化合物、羧酸系化合物、及/或酸酐系化合物。另外，於接著劑或可撓性配線基板用途中，就作業性、硬化性、長期穩定性的方面而言，較佳為胺系化合物、特別是二氰二胺。另外，於半導體密封材料用途中，就硬化物的耐熱性的方面而言，較佳為固體類型的酚系化合物。另外，於電池用途中，就低溫硬化的方面而言，較佳為脂肪族胺或硫醇化合物。

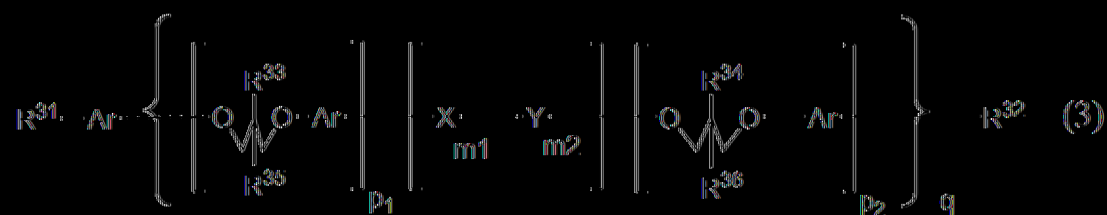
**【0057】** 進而，於本發明的硬化性樹脂組成物中，可於不損及本發明的效果的範圍內併用本發明的含縮水甘油基的化合物以外的其他環氧樹脂。

**【0058】** 所述其他環氧樹脂例如可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、聚羥基苯型環氧樹脂、聚羥基萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂等液狀環氧樹脂、溴化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等溴化環氧樹脂、固體雙酚 A 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、二環戊二烯-苯酚加成反應型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、仲苯基醚型環氧樹脂、仲萘基醚型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚-苯酚共縮酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚-甲酚共縮酚醛清漆型環氧樹脂、芳香族羥甲醚樹脂改質酚醛樹脂型環氧樹脂、聯苯改質酚醛清漆型環氧樹脂等，可單獨使用，亦可併用兩種以上，較佳為根據目標用

途或硬化物的物性等進行各種選擇而使用。

[0059] 該典中，就硬化性與所獲得的硬化物的交聯密度的平衡優異的觀點而言，較佳為併用環氧當量為 100 g/cg~10,000 g/cg 的環氧樹脂，更佳為使用由下述式(3)表示、且環氧當量為 500 g/cg~10000 g/cg 的環氧樹脂。

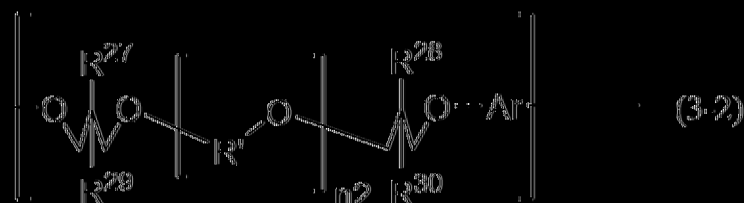
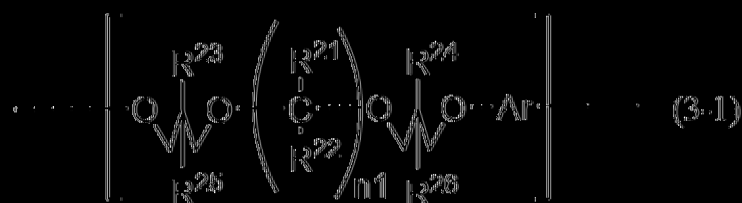
[0060] [化 9]



[式(3)中，Ar 分別獨立地為含有未經取代或具有取代基的芳香環的結構，

X 為下述式(3-1)所表示的結構單元，Y 為下述式(3-2)所表示的結構單元，

[0061] [化 10]



[0062] [式(3-1)、式(3-2)中，Ar 與所述相同，

R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup> 分別獨立地為氫原子、甲基或乙基，

$R'$  為碳原子數 2~12 的二價烴基，

$R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$  分別獨立地為羥基、縮水甘油醚基或 2-甲基縮水甘油醚基，

$R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$  分別獨立地為氫原子或甲基，

$n_1$  為 4~16 的整數，

$n_2$  為重複單元的平均值且為 2~30]

$R^{31}$ 、 $R^{32}$  分別獨立地為縮水甘油醚基或 2-甲基縮水甘油醚基，

$R^{33}$ 、 $R^{34}$  分別獨立地為羥基、縮水甘油醚基或 2-甲基縮水甘油醚基，

$R^{35}$ 、 $R^{36}$  為氫原子或甲基，

$m_1$ 、 $m_2$ 、 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $q$  為重複單元的平均值，

$m_1$ 、 $m_2$  分別獨立地為 0~25，且  $m_1+m_2 \geq 1$ ，

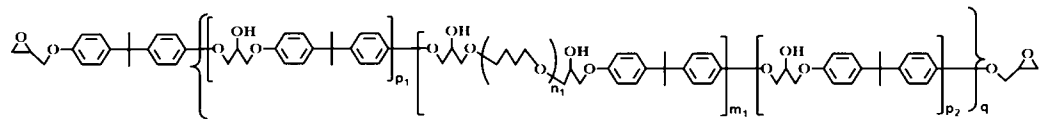
$p_1$ 、 $p_2$  分別獨立地為 0~5，

$q$  為 0.5~5。

其中，所述式 (3-1) 所表示的結構單元 X 與所述式 (3-2) 所表示的結構單元 Y 的鍵結可為無規，亦可為嵌段，存在於一分子中的各結構單元 X、Y 的數量的總數分別為  $m_1$ 、 $m_2$ ]

**【0063】** 作為所述環氧樹脂，例如亦可使用下述式所表示的環氧樹脂。藉由使用此種環氧樹脂，提高環氧樹脂硬化物的修復性或再成形性的效果，柔軟性與強韌性的平衡變良好。

**【0064】** [化 11]



(式(5)中， $p_1$ 、 $p_2$ 、 $q$ 、 $m_1$ 及 $n_1$ 為重複單元的平均值，分別獨立， $p_1$ 為0~5， $p_2$ 為0~5， $q$ 為0.5~5， $m_1$ 為0~25， $n_1$ 為2~30)

【0065】所述通式(3)所表示的環氧樹脂可將其單獨組合而製成硬化性樹脂組成物，但就進一步對硬化物賦予柔軟性而容易表現出易解體性的觀點而言，亦較佳為進而併用環氧當量為100 g/eq~300 g/eq的環氧樹脂。

【0066】作為所述可併用的環氧樹脂，只要其環氧當量為100 g/eq~300 g/eq的範圍即可，作為其結構，並無限定。例如可列舉：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚AD型環氧樹脂、聚羥基苯型環氧樹脂、聚羥基萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂等液狀環氧樹脂、溴化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等溴化環氧樹脂、固體雙酚A型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、二環戊二烯-苯酚加成反應型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、仲苯基醚型環氧樹脂、仲萘基醚型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚-苯酚共縮酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚-甲酚共縮酚醛清漆型環氧樹脂、芳香族羥基甲醚樹脂改質酚醛樹脂型環氧樹脂、聯苯改質酚醛清漆型環氧樹脂等，可單獨使用，亦可併用兩種以上，較佳

為根據目標用途或硬化物的物性等進行各種選擇而使用。

【0067】 該些中，較佳為使用雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、聚羥基苯型環氧樹脂、聚羥基萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂等液狀環氧樹脂中環氧當量為 100 g/eq~300 g/eq 的環氧樹脂，特佳為使用雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂中環氧當量為 100 g/eq~300 g/eq 的環氧樹脂。

【0068】 作為所述通式 (3) 所表示的環氧樹脂與所述環氧當量為 100 g/eq~300 g/eq 的環氧樹脂的使用比例，並無特別限定，就於硬化物中容易相分離的觀點而言，前者與後者的質量比率為 97 : 3~3 : 97，較佳為 10 : 90~90 : 10，特佳為 80 : 20~20 : 80。藉由於硬化物中進行相分離，而成為海島結構，可兼顧硬化物的接著性與應力緩和能力，於特別廣的溫度區域發揮高的接著力，且具有減少樹脂組成物於加熱硬化前後的成形收縮率的效果。

【0069】 相對於硬化性樹脂組成物中的硬化性成分的合計質量，本發明的硬化性樹脂組成物中的可逆鍵的濃度較佳為 0.10 mmol/g 以上。根據此種結構，由硬化性樹脂組成物獲得的硬化物的修復性及再成形性均變得更良好。所述可逆鍵的濃度更佳為 0.10 mmol/g~3.00 mmol/g，進而更佳為 0.15 mmol/g~2.00 mmol/g。再者，可逆鍵的濃度可根據目標硬化物的由動態黏彈性測定器 (Dynamic mechanical analysis, DMA) 的  $\tan\delta$  峰頂定義的玻璃轉移溫度等適

宜選定。例如，於以玻璃轉移溫度為基準的情況下，若硬化物的玻璃轉移溫度為室溫附近，則即便於較佳範圍的低濃度側，亦容易顯現出充分的修復性及再成形性功能。另一方面，若目標硬化物的玻璃轉移溫度超過作為基準的 100°C，則於較佳範圍的高濃度側容易顯現出功能。其中，於超過由 DMA 測定而得的玻璃轉移溫度的溫度區域中，一般而言分子運動性高，即便含縮水甘油基的化合物的濃度低，亦容易顯現出充分的修復性及再成形性功能，因此藉由適時調整例如用於修復的老化溫度、或用於再成形的加熱溫度，亦能夠調整修復性及再成形性功能的顯現效果。如此，硬化物的玻璃轉移溫度與可逆鍵的濃度的關係並不限定於該些。

**【0070】** 作為本發明的硬化性樹脂組成物中的縮水甘油基的合計和能夠與該縮水甘油基反應的活性基的合計的比率，並無特別限制，但就所獲得的硬化物的機械物性等良好的方面而言，相對於樹脂組成物中的縮水甘油基的合計 1 當量，較佳為能夠與縮水甘油基反應的活性基成為 0.4 當量～1.5 當量的量。

**【0071】** 另外，硬化性樹脂組成物中亦可包含硬化促進劑。作為所述硬化促進劑，可使用各種物質，例如可列舉：脲化合物、磷化合物、三級胺、咪唑、咪唑啉、有機酸金屬鹽、路易斯酸、胺錯鹽等。於用作接著劑用途的情況下，就作業性、低溫硬化性優異的方面而言，較佳為脲化合物、特別是 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲 (DCMU)。於用作半導體密封材料用途的情況下，就硬化性、耐熱性、電氣特性、耐濕可靠性等優異的方面而言，磷系化合物較佳

為三苯基磷，三級胺較佳為 1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-十一烯。

【0072】 作為所述磷化合物，例如可列舉：乙基磷、丁基磷等烷基磷、苯基磷等第一磷；二甲基磷、二丙基磷等二烷基磷；二苯基磷、甲基乙基磷等第二磷；三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷等第三磷等。

【0073】 作為所述咪唑，例如可列舉：咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、4-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙基咪唑、5-乙基咪唑、1-正丙基咪唑、2-正丙基咪唑、1-異丙基咪唑、2-異丙基咪唑、1-正丁基咪唑、2-正丁基咪唑、1-異丁基咪唑、2-異丁基咪唑、2-十一烷基-1H-咪唑、2-十七烷基-1H-咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苯基咪唑、2-苯基-1H-咪唑、4-甲基-2-苯基-1H-咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2-苯基咪唑異氰脲酸加成物、2-甲基咪唑異氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑、1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑鎘氯化物、1-苄基-2-苯基咪唑鹽酸鹽等。

【0074】 所述咪唑啉化合物例如可列舉 2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等。

【0075】 作為所述脲化合物，例如可列舉：對氯苯基-N,N-二甲基脲、3-苯基-1,1-二甲基脲、3-(3,4-二氯苯基)-N,N-二甲基脲、N-(3-

氯-4-甲基苯基)-N',N'-二甲基脲等。

【0076】 另外，本發明的硬化性樹脂組成物亦可於不阻礙本發明的效果的範圍內併用其他熱硬化性樹脂或熱塑性樹脂。

【0077】 作為其他熱硬化性樹脂，例如可列舉：氰酸酯樹脂、具有苯並噁嗪結構的樹脂、活性酯樹脂、乙烯基苄基化合物、丙烯酸化合物、苯乙烯與馬來酸酐的共聚物等。於併用所述其他熱硬化性樹脂的情況下，只要不阻礙本發明的效果，則其使用量不受特別限制，但較佳為於硬化性樹脂組成物 100 質量份中為 1 質量份～50 質量份的範圍。

【0078】 作為所述氰酸酯樹脂，例如可列舉：雙酚 A 型氰酸酯樹脂、雙酚 F 型氰酸酯樹脂、雙酚 E 型氰酸酯樹脂、雙酚 S 型氰酸酯樹脂、雙酚硫醚型氰酸酯樹脂、仲苯基醚型氰酸酯樹脂、仲萘基醚型氰酸酯樹脂、聯苯型氰酸酯樹脂、四甲基聯苯型氰酸酯樹脂、聚羥基萘型氰酸酯樹脂、苯酚酚醛清漆型氰酸酯樹脂、甲酚酚醛清漆型氰酸酯樹脂、三苯基甲烷型氰酸酯樹脂、四苯基乙烷型氰酸酯樹脂、二環戊二烯-苯酚加成反應型氰酸酯樹脂、苯酚芳烷基型氰酸酯樹脂、萘酚酚醛清漆型氰酸酯樹脂、萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂、萘酚-苯酚共縮酚醛清漆型氰酸酯樹脂、萘酚-甲酚共縮酚醛清漆型氰酸酯樹脂、芳香族烴甲醛樹脂改質酚醛樹脂型氰酸酯樹脂、聯苯改質酚醛清漆型氰酸酯樹脂、蔥型氰酸酯樹脂等。該些可分別單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0079】 該些氰酸酯樹脂中，就獲得耐熱性特別優異的硬化物的

方面而言，較佳為使用雙酚 A 型氰酸酯樹脂、雙酚 F 型氰酸酯樹脂、雙酚 E 型氰酸酯樹脂、聚羥基萘型氰酸酯樹脂、仲萘基醚型氰酸酯樹脂、酚醛清漆型氰酸酯樹脂，就獲得介電特性優異的硬化物的方面而言，較佳為二環戊二烯-苯酚加成反應型氰酸酯樹脂。

**【0080】** 作為具有苯並噁嗪結構的樹脂，並無特別限制，例如可列舉：雙酚 F 與福馬林和苯胺的反應生成物（F-a 型苯並噁嗪樹脂）或二胺基二苯基甲烷與福馬林和苯酚的反應生成物（P-d 型苯並噁嗪樹脂）、雙酚 A 與福馬林和苯胺的反應生成物、二羥基二苯基醚與福馬林和苯胺的反應生成物、二胺基二苯基醚與福馬林和苯酚的反應生成物、二環戊二烯-苯酚加成型樹脂與福馬林和苯胺的反應生成物、酚酞與福馬林和苯胺的反應生成物、二苯基硫醚與福馬林和苯胺的反應生成物等。該些可分別單獨使用，亦可併用兩種以上。

**【0081】** 作為所述活性酯樹脂，並無特別限制，一般而言可較佳地使用苯酚酯類、硫代苯酚酯類、N-羥基胺酯類、雜環羥基化合物的酯類等在一分子中具有兩個以上反應活性高的酯基的化合物。所述活性酯樹脂較佳為藉由羧酸化合物及/或硫代羧酸化合物與羥基化合物及/或硫醇化合物的縮合反應而獲得者。特別是就耐熱性提高的觀點而言，較佳為由羧酸化合物或其鹵化物與羥基化合物獲得的活性酯樹脂，更佳為由羧酸化合物或其鹵化物與苯酚化合物及/或萘酚化合物獲得的活性酯樹脂。作為羧酸化合物，例如可列舉：苯甲酸、乙酸、琥珀酸、馬來酸、衣康酸、鄰苯二甲酸、間苯

二甲酸、對苯二甲酸、均苯四甲酸等、或其鹵化物。作為苯酚化合物或萘酚化合物，可列舉：對苯二酚、間苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、二羥基二苯基醚、酚酞、甲基化雙酚 A、甲基化雙酚 F、甲基化雙酚 S、苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、鄰苯二酚、 $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、均苯三酚、苯三酚、二環戊二烯-苯酚加成型樹脂等。

**【0082】** 作為活性酯樹脂，具體而言，較佳為包含二環戊二烯-苯酚加成結構的活性酯系樹脂、包含萘結構的活性酯樹脂、作為苯酚酚醛清漆的乙醯化物的活性酯樹脂、作為苯酚酚醛清漆的苯甲醯化物的活性酯樹脂等，其中就剝離強度的提高優異的方面而言，更佳為包含二環戊二烯-苯酚加成結構的活性酯樹脂、包含萘結構的活性酯樹脂。

**【0083】** 進而，亦可併用各種酚醛清漆樹脂、二環戊二烯等脂環式二烯化合物與苯酚化合物的加成聚合樹脂、含酚性羥基的化合物與含烷氧基的芳香族化合物的改質酚醛清漆樹脂、苯酚芳烷基樹脂（新酚樹脂）、萘酚芳烷基樹脂、三羥甲基甲烷樹脂、四羥苯基乙烷樹脂、聯苯改質苯酚樹脂、聯苯改質萘酚樹脂、胺基三嗪改質苯酚樹脂、及各種乙烯基聚合物。

**【0084】** 更具體而言，所述各種酚醛清漆樹脂可列舉：使苯酚、苯基苯酚、間苯二酚、聯苯、雙酚 A 或雙酚 F 等雙酚、萘酚、二羥基萘等含酚性羥基的化合物與醛化合物於酸觸媒條件下反應而獲

得的聚合物。

【0085】 所述各種乙烯基聚合物可列舉：多羥基苯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯基萘、聚乙烯基蒽、聚乙烯基吡啶、聚茛、聚茛、聚降冰片烯、聚環癸烯、聚四環十二烯、聚降三環烯 (polynortricyclene)、聚(甲基)丙烯酸酯等乙烯基化合物的均聚物或者該些的共聚物。

【0086】 所謂熱塑性樹脂，是指藉由加熱而能夠熔融成形的樹脂。作為其具體例，可列舉：聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、橡膠改質聚苯乙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 樹脂、丙烯腈-苯乙烯 (AS) 樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、乙烯基醇樹脂、乙酸纖維素樹脂、離子聚合物樹脂、聚丙烯腈樹脂、聚醯胺樹脂、聚縮醛樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、聚乳酸樹脂、聚伸苯基醚樹脂、改質聚伸苯基醚樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚砜樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚醯醯亞胺樹脂、聚醯砜樹脂、聚芳酯樹脂、熱塑性聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯醯酮樹脂、聚醯醯酮樹脂、液晶聚酯樹脂、氟樹脂、間規聚苯乙烯樹脂、環狀聚烯烴樹脂等。該些熱塑性樹脂可使用一種或將兩種以上併用來使用。

【0087】 於使用該些其他樹脂的情況下，本發明的含縮水甘油基的化合物與其他樹脂的調配比例可根據用途而任意地設定，但就不會阻礙本發明所發揮的修復性或再成形性的觀點而言，較佳為相對於本發明的含縮水甘油基的化合物 100 質量份，其他樹脂成為 0.5 質量份～100 質量份的比例。

【0088】 另外，於用於對本發明的硬化性樹脂組成物要求高的阻燃性的用途的情況下，亦可調配實質上不含有鹵素原子的非鹵素系阻燃劑。

【0089】 所述非鹵素系阻燃劑例如可列舉磷系阻燃劑、氮系阻燃劑、矽酮系阻燃劑、無機系阻燃劑、有機金屬鹽系阻燃劑等，於使用該些時亦無任何限制，可單獨使用，亦可使用多種同一體系的阻燃劑，另外，亦能夠將不同體系的阻燃劑組合使用。

【0090】 所述磷系阻燃劑可使用無機系、有機系的任一種。作為無機系化合物，例如可列舉：紅磷、磷酸一銨、磷酸二銨、磷酸三銨、聚磷酸銨等磷酸銨類、磷醯胺等無機系含氮磷化合物。

【0091】 另外，以防止水解等為目的，所述紅磷較佳為實施表面處理，作為表面處理方法，例如可列舉：(i) 利用氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋅、氫氧化鈦、氧化鈹、氫氧化鈹、硝酸鈹或該些的混合物等無機化合物進行包覆處理的方法；(ii) 利用氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋅、氫氧化鈦等無機化合物、及苯酚樹脂等熱硬化性樹脂的混合物進行包覆處理的方法；(iii) 利用苯酚樹脂等熱硬化性樹脂於氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋅、氫氧化鈦等無機化合物的被膜上進行雙重包覆處理的方法等。

【0092】 所述有機磷系化合物例如除可列舉磷酸酯化合物、膦酸化合物、次膦酸化合物、氧化膦化合物、正膦（phospholan）化合物、有機系含氮磷化合物等通用有機磷系化合物以外，可列舉：9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、10-(2,5-二羥基苯基)-

10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、10-(2,7-二羥基萘基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物等環狀有機磷化合物及使其與環氧樹脂或苯酚樹脂等化合物進行反應而成的衍生物等。

【0093】 作為該些磷系阻燃劑的調配量，根據磷系阻燃劑的種類、樹脂組成物的其他成分、所期望的阻燃性的程度而適宜選擇，例如於調配有非鹵素系阻燃劑及其他填充材或添加劑等全部的樹脂組成物 100 質量份中，在使用紅磷作為非鹵素系阻燃劑的情況下，較佳為於 0.1 質量份～2.0 質量份的範圍內調配，於使用有機磷化合物的情況下，同樣較佳為於 0.1 質量份～10.0 質量份的範圍內調配，更佳為於 0.5 質量份～6.0 質量份的範圍內調配。

【0094】 另外，於使用所述磷系阻燃劑的情況下，亦可於該磷系阻燃劑中併用水滑石 (hydrotalcite)、氫氧化鎂、硼化合物、氧化鋯、黑色染料、碳酸鈣、沸石、鋁酸鋅、活性碳等。

【0095】 所述氮系阻燃劑例如可列舉三嗪化合物、氰脲酸化合物、異氰脲酸化合物、啡噻嗪等，較佳為三嗪化合物、氰脲酸化合物、異氰脲酸化合物。

【0096】 所述三嗪化合物例如除可列舉三聚氰胺、乙醯胍胺、苯並胍胺、三聚二氰乙腈 (mellon)、蜜白胺 (melam)、琥珀醯胍胺、乙二三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、三胍胺等以外，例如可列舉：(1) 硫酸胍基三聚氰胺、硫酸蜜勒胺、硫酸蜜白胺等硫酸胺基三嗪化合物，(2) 苯酚、甲酚、二甲苯酚、丁基苯酚、壬基苯酚等酚類與三聚氰胺、苯並胍胺、乙醯胍胺、甲醯胍胺等三聚氰胺類及甲醛的共

縮合物，(3)所述(2)的共縮合物與苯酚甲醛縮合物等酚樹脂類的混合物，(4)進一步藉由桐油、異構化亞麻籽油等對所述(2)、(3)進行改質而成者等。

**【0097】** 所述氰脲酸化合物例如可列舉氰脲酸、氰脲酸三聚氰胺等。

**【0098】** 作為所述氮系阻燃劑的調配量，根據氮系阻燃劑的種類、樹脂組成物的其他成分、所期望的阻燃性的程度而適宜選擇，例如於調配有非鹵素系阻燃劑及其他填充材或添加劑等全部的樹脂組成物 100 質量份中，較佳為於 0.05 質量份～10 質量份的範圍內調配，更佳為於 0.1 質量份～5 質量份的範圍內調配。

**【0099】** 另外，於使用所述氮系阻燃劑時，亦可併用金屬氫氧化物、鉬化合物等。

**【0100】** 所述矽酮系阻燃劑只要是含有矽原子的有機化合物，則可無特別限制地使用，例如可列舉：矽酮油、矽酮橡膠、矽酮樹脂等。作為所述矽酮系阻燃劑的調配量，根據矽酮系阻燃劑的種類、樹脂組成物的其他成分、所期望的阻燃性的程度而適宜選擇，例如於調配有非鹵素系阻燃劑及其他填充材或添加劑等全部的樹脂組成物 100 質量份中，較佳為於 0.05 質量份～20 質量份的範圍內調配。另外，於使用所述矽酮系阻燃劑時，亦可併用鉬化合物、氧化鋁等。

**【0101】** 所述無機系阻燃劑例如可列舉：金屬氫氧化物、金屬氧化物、金屬碳酸鹽化合物、金屬粉、硼化合物、低熔點玻璃等。

【0102】 所述金屬氫氧化物例如可列舉：氫氧化鋁、氫氧化鎂、白雲石、水滑石、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鋯等。

【0103】 所述金屬氧化物例如可列舉：鉬酸鋅、三氧化鉬、錫酸鋅、氧化錫、氧化鋁、氧化鐵、氧化鈦、氧化錳、氧化鋯、氧化鋅、氧化鉬、氧化鈷、氧化鈹、氧化鉻、氧化鎳、氧化銅、氧化鎢等。

【0104】 所述金屬碳酸鹽化合物例如可列舉：碳酸鋅、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇、鹼性碳酸鎂、碳酸鋁、碳酸鐵、碳酸鈷、碳酸鈦等。

【0105】 所述金屬粉例如可列舉：鋁、鐵、鈦、錳、鋅、鉬、鈷、鈹、鉻、鎳、銅、鎢、錫等。

【0106】 所述硼化合物例如可列舉：硼酸鋅、偏硼酸鋅、偏硼酸鋇、硼酸、硼砂等。

【0107】 所述低熔點玻璃例如可列舉：Seaplea ( Bokusui Brown 公司)、水合玻璃  $\text{SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  系、 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$  系、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-MgO}$  系、 $\text{P-Sn-O-F}$  系、 $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  系、硼矽酸鉛系等玻璃狀化合物。

【0108】 作為所述無機系阻燃劑的調配量，根據無機系阻燃劑的種類、樹脂組成物的其他成分、所期望的阻燃性的程度而適宜選擇，例如於調配有非鹵素系阻燃劑及其他填充材或添加劑等全部的樹脂組成物 100 質量份中，較佳為於 0.05 質量份～20 質量份的範圍內調配，更佳為於 0.5 質量份～15 質量份的範圍內調配。

【0109】 所述有機金屬鹽系阻燃劑例如可列舉：二茂鐵、乙醯丙酮金屬錯合物、有機金屬羰基化合物、有機鈷鹽化合物、有機磺酸金

屬鹽、金屬原子與芳香族化合物或雜環化合物進行離子鍵結或配位鍵結而成的化合物等。

【0110】 作為所述有機金屬鹽系阻燃劑的調配量，根據有機金屬鹽系阻燃劑的種類、樹脂組成物的其他成分、所期望的阻燃性的程度而適宜選擇，例如於調配有非鹵素系阻燃劑及其他填充材或添加劑等全部的樹脂組成物 100 質量份中，較佳為於 0.005 質量份～10 質量份的範圍內調配。

【0111】 本發明的硬化性樹脂組成物亦可含有填料。作為填料，可列舉無機填料與有機填料。作為無機填料，例如可列舉無機微粒子。

【0112】 作為無機微粒子，例如耐熱性優異者為氧化鋁、氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋯、二氧化矽（石英、煙熏二氧化矽、沈降性二氧化矽、矽酸酐、熔融二氧化矽、結晶性二氧化矽、超微粉無定型二氧化矽等）等；導熱優異者為氮化硼、氮化鋁、氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋅、氧化矽、金剛石等；導電性優異者為使用了金屬單體或合金（例如，鐵、銅、鎂、鋁、金、銀、鉑、鋅、錳、不鏽鋼等）的金屬填料及/或金屬被覆填料；阻隔性優異者為雲母、黏土、高嶺土、滑石、沸石、矽灰石、膨潤石等礦物等或鈦酸鉀、硫酸鎂、海泡石、金蛭石、硼酸鋁、碳酸鈣、氧化鈦、硫酸鋇、氧化鋅、氫氧化鎂；折射率高者為鈦酸鋇、氧化鋯、氧化鈦等；顯示光觸媒性者為鈦、鈷、鋅、銅、鋁、錫、銻、磷、碳、硫、鈮、鎳、鐵、鈷、銀、鋁、鋇、鉻、鉍、鉛等光觸媒金屬、所述金屬的複合

物、該些的氧化物等；耐磨耗性優異者為二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氧化鎂等金屬、及該些的複合物及氧化物等；導電性優異者為銀、銅等金屬、氧化錫、氧化銻等；絕緣性優異者為二氧化矽等；紫外線遮蔽優異者為氧化鈦、氧化鋅等。該些無機微粒子只要根據用途適時選擇即可，可單獨使用，亦可組合使用多種。另外，所述無機微粒子除了具有例子中列舉的特性以外，亦具有各種特性，因此只要根據用途適時選擇即可。

**【0113】** 例如於使用二氧化矽作為無機微粒子的情況下，可無特別限定地使用粉末狀的二氧化矽或膠體二氧化矽等公知的二氧化矽微粒子。作為市售的粉末狀的二氧化矽微粒子，例如可列舉日本艾羅西爾（Aerosil）（股）製造的艾羅西爾（Aerosil）50、200、旭硝子（股）製造的思爾德（Sildex）H31、H32、H51、H52、H121、H122、日本二氧化矽工業（股）製造的 E220A、E220、富士矽（Fujisilysia）（股）製造的西麗廈（SYLYSIA）470、日本板硝子（股）製造的 SG 弗萊克（flack）等。

**【0114】** 另外，作為市售的膠體二氧化矽，例如可列舉日產化學工業（股）製造的甲醇二氧化矽溶膠、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL 等。

**【0115】** 可使用進行了表面修飾的二氧化矽微粒子，例如可列舉利用具有疏水性基的反應性矽烷偶合劑對所述二氧化矽微粒子進行表面處理者、或者利用具有(甲基)丙烯醯基的化合物進行修飾者。

作為利用具有(甲基)丙烯酸酯基的化合物修飾的市售的粉末狀的二氧化矽，可列舉日本艾羅西爾 (Aerosil) (股) 製造的艾羅西爾 (Aerosil) RM50、R711 等，作為利用具有(甲基)丙烯酸酯基的化合物修飾的市售的膠體二氧化矽，可列舉日產化學工業 (股) 製造的 MIBK-SD 等。

**【0116】** 所述二氧化矽微粒子的形狀並無特別限定，可使用球狀、中空狀、多孔質狀、棒狀、板狀、纖維狀、或不定形狀者。另外，一次粒子徑較佳為 5 nm~200 nm 的範圍。

**【0117】** 作為氧化鈦微粒子，不僅可使用體質顏料而且可使用紫外光響應型光觸媒，例如可使用銳鈦礦型氧化鈦、金紅石型氧化鈦、板鈦礦型氧化鈦等。進而，關於在氧化鈦的結晶結構中摻雜異種元素使之響應可見光而設計的粒子，亦可使用。作為氧化鈦中摻雜的元素，可較佳地使用氮、硫、碳、氟、磷等陰離子元素或者鉻、鐵、鈷、錳等陽離子元素。另外，作為形態，可使用粉末、於有機溶媒中或水中分散的溶膠或漿液。作為市售的粉末狀的氧化鈦微粒子，例如可列舉日本艾羅西爾 (Aerosil) (股) 製造的艾羅西爾 (Aerosil) P-25、帝化 (Tayca) (股) 製造的 ATM-100 等。另外，作為市售的漿液狀的氧化鈦微粒子，例如可列舉帝化 (Tayca) (股) 的 TKD-701 等。

**【0118】** 本發明的硬化性樹脂組成物亦可更含有纖維質基質。所述纖維質基質並無特別限定，較佳為於纖維強化樹脂中使用者，可列舉無機纖維或有機纖維。

【0119】 作為無機纖維，除可列舉碳纖維、玻璃纖維、硼纖維、氧化鋁纖維、碳化矽纖維等無機纖維以外，可列舉活性碳纖維、石墨纖維、鎢碳化纖維、陶瓷纖維、天然纖維、玄武岩等礦物纖維、氮化硼纖維、碳化硼纖維、及金屬纖維等。作為所述金屬纖維，例如可列舉鋁纖維、銅纖維、黃銅纖維、不鏽鋼纖維、鋼纖維。

【0120】 作為有機纖維，可列舉包含聚吡啶、聚芳醯胺、聚對伸苯基苯並噁唑（PBO）、聚苯硫醚、聚酯、丙烯酸、聚醯胺、聚烯烴、聚乙烯基醇、聚芳酯等樹脂材料的合成纖維、或者纖維素、漿料、棉、羊毛、絹等天然纖維、蛋白質、多肽、海藻酸等再生纖維等。

【0121】 其中，碳纖維與玻璃纖維因於產業上的利用範圍廣，因此較佳。可僅使用該些纖維中的一種，亦可同時使用多種。

【0122】 所述纖維質基質可為纖維的集合體，不論纖維連續還是不連續狀，均可為織布狀，亦可為不織布狀。另外，可為將纖維排列於一個方向上而成的纖維束，亦可為使纖維束並列而成的片狀。另外，亦可為使纖維的集合體具有厚度的立體形狀。

【0123】 以調整樹脂組成物的固體分量或黏度為目的，本發明的硬化性樹脂組成物亦可使用分散介質。作為分散介質，只要為不損及本發明的效果的液狀介質即可，可列舉各種有機溶劑、液狀有機聚合物等。

【0124】 作為所述有機溶劑，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮（MEK）、甲基異丁基酮（MIBK）等酮類、四氫呋喃（THF）、二氧雜環戊烷等環狀醚類、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類、

甲苯、二甲苯等芳香族類、卡必醇、溶纖劑、甲醇、異丙醇、丁醇、丙二醇單甲醚等醇類，能夠將該些單獨使用或併用使用，其中就塗敷時的揮發性或溶媒回收的方面而言，較佳為甲基乙基酮。

【0125】 所述液狀有機聚合物是不直接有助於硬化反應的液狀有機聚合物，例如可列舉丙烯酸聚合物（弗洛蘭（Flowlen）WK-20；共榮社）、特殊改質磷酸酯的胺鹽（海普藍（HIPLAAD）ED-251；楠本化成）、改質丙烯酸系嵌段共聚物（迪斯帕畢克（DISPERBYK）2000；畢克化學（BYK-Chemie））等。

【0126】 本發明的樹脂組成物亦可具有其他調配物。例如可列舉：觸媒、聚合起始劑、無機顏料、有機顏料、體質顏料、黏土礦物、蠟、界面活性劑、穩定劑、流動調整劑、偶合劑、染料、調平劑、流變控制劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、阻燃劑、塑化劑、反應性稀釋劑等。

【0127】 藉由使本發明的樹脂組成物硬化，可獲得硬化物。於進行硬化的情況下，只要進行利用常溫或加熱的硬化即可。於進行熱硬化的情況下，可利用一次加熱進行硬化，亦可經過多階段的加熱步驟進行硬化。

【0128】 另外，本發明的硬化性樹脂組成物亦能夠利用活性能量線進行硬化。此時，作為聚合起始劑，只要使用光陽離子聚合起始劑即可。作為活性能量線，可使用可見光線、紫外線、X射線、電子束等。

【0129】 作為光陽離子聚合起始劑，可列舉芳基-銻鹽、芳基-銲鹽

等，具體而言可使用芳基銻六氟磷酸鹽、芳基銻六氟銻酸鹽、芳基銻四(五氟)硼酸鹽、三(烷基苯基)銻六氟磷酸鹽等。光陽離子聚合起始劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。

**【0130】** 本發明的硬化性樹脂組成物只要將所述各成分均勻地混合即可，作為其方法，並無特別限定。例如，可藉由使用罐磨機、球磨機、珠磨機、輥磨機、均質機、超磨機、均質分散機(homodisper)、萬能混合機、班布瑞混合機、捏合機等均勻地混合而加以製備。

**【0131】** 關於本發明的硬化性樹脂組成物，將所述本發明的含縮水甘油基的化合物及與所述含縮水甘油基的化合物具有反應性的化合物(I)、進而視需要的所述能夠併用的硬化劑、填料、纖維質基質、分散介質、所述各種化合物以外的樹脂溶解於所述有機溶劑等分散介質中。溶解後蒸餾去除溶媒，利用真空烘箱等減壓乾燥，藉此可獲得硬化性樹脂組成物。另外，本發明的硬化性樹脂組成物亦可為將所述結構材料均勻混合的狀態者。此時，較佳為於混合器等中均勻混合。各結構材料的調配比例可根據所期望的硬化物的機械強度、耐熱性、修復性及再成形性等特性適宜調整。另外，於硬化性樹脂組成物的製作中，作為具體的結構材料的混合順序，並無特別限定。

**【0132】** 本發明的硬化物是藉由本發明的含縮水甘油基的化合物，將與所述含縮水甘油基的化合物具有反應性的化合物(I)硬化而成。硬化方法可根據與所使用的所述含縮水甘油基的化合物具有反應性的化合物(I)的性質適宜選擇公知的方法而採用。

【0133】 本發明的硬化物如所述般藉由本發明的含縮水甘油基的化合物硬化，因此藉由表現出適度的交聯密度，可維持良好的機械強度。另外，於對本發明的硬化物賦予損傷或外力等機械能的情況下，認為可逆鍵被切斷，但平衡向鍵結方向移動，因此再次形成加成體，能夠進行損傷的修復或再成形。

【0134】 所獲得的硬化物的結構可藉由使用傅立葉變換型紅外分光（FT-IR）等的紅外線吸收（IR）光譜法、元素分析法、X 射線散射法等來確認。

【0135】 作為本發明的一實施形態的硬化物如所述般，可藉由使用本發明的含縮水甘油基的化合物作為硬化性樹脂組成物的一成分來獲得，但亦可使用作為含縮水甘油基的化合物的中間物的所述的具有一個以上縮水甘油基的共軛二烯與親二烯，於硬化的過程中形成該含縮水甘油基的化合物的同時（原位合成的同時）製成硬化物。

【0136】 本發明的硬化性樹脂組成物及由該硬化性樹脂組成物製作的硬化物具有易解體性、修復性、且再成形性，有效用於以下的用途。

【0137】 本發明的硬化性樹脂硬化物可藉由與基材積層而製成積層體。作為積層體的基材，只要根據用途適時使用金屬或玻璃等無機材料、或者塑膠或木材等有機材料等即可，亦可為積層體的形狀，亦可為平板、片狀、或者具有三維結構，亦可為立體狀。亦可為於整個面或一部分具有曲率者等與目的相應的任意形狀。另外，

基材的硬度、厚度等亦無限制。另外，亦可製成按照第一基材、包含本發明的硬化性樹脂組成物的硬化物的層、第二基材的順序積層而成的多層積層體。由於本實施形態的硬化性樹脂組成物的接著性優異，因此能夠較佳地用作使第一基材與第二基材接著的接著劑。另外，亦可將本發明的硬化性樹脂硬化物作為基材，進一步積層本發明的硬化物。

**【0138】** 另外，本發明的硬化性樹脂硬化物可緩和應力，因此特別是能夠較佳地用於異種原材料的接著。例如即便是基材為金屬及/或金屬氧化物且第二基材為塑膠層般的異種原材料的積層體，亦可自本發明的硬化物的應力緩和和能力維持接著力。

**【0139】** 於將本發明的硬化物與基材積層而成的積層體中，包含硬化物的層可藉由對基材直接塗敷或成形而形成，亦可使已成形者積層。於直接塗敷的情況下，作為塗敷方法，並無特別限定，可列舉：噴霧法、旋塗法、浸漬法、輥塗法、刮塗法、刮刀輥法、刮刀片法、簾塗法、狹縫塗佈法、網版印刷法、噴墨法等。於直接成形的情況下，可列舉模內成形、嵌入成形、真空成形、擠出層壓成形、壓製成形等。於對成形後的組成物進行積層的情況下，可對未硬化或半硬化的組成物層進行積層後硬化，亦可將包含組成物完全硬化而成的硬化物的層相對於基材而積層。另外，針對本發明的硬化物，可藉由塗敷能夠成為基材的前驅物並使其硬化而積層，亦可使能夠成為基材的前驅物或本發明的組成物於未硬化或半硬化的狀態下接著後進行硬化。作為能夠成為基材的前驅物，並無特別

限定，可列舉各種硬化性樹脂組成物等。

**【0140】** 使用本發明的硬化性樹脂組成物而獲得的硬化物由於相對於金屬及/或金屬氧化物的接著性特別高，因此作為金屬用底漆，能夠特別良好地使用。作為金屬，可列舉：銅、鋁、金、銀、鐵、鉑、銻、鎳、錫、鈦、鋅、各種合金、以及將該些複合而成的材料，作為金屬氧化物，可列舉該些金屬的單一氧化物及/或複合氧化物。特別是對於鐵、銅、鋁的接著力優異，因此能夠良好地用作鐵、銅、鋁用的接著劑。

**【0141】** 本發明的硬化性樹脂組成物可較佳地用作汽車、電車、土木建築、電子、飛機、宇宙產業領域的結構構件的接著劑。該接著劑例如即便於用於金屬-非金屬間之類的不同原材料的接著的情況下，亦可不受溫度環境變化的影響而維持高的接著性，不易產生剝離等。另外，該接著劑除了結構構件用途以外，亦可用作一般辦公用、醫療用、碳纖維、蓄電池的單元或模組或殼體用等的接著劑，可用作光學零件接合用接著劑、光碟貼合用接著劑、印刷配線板安裝用接著劑、晶粒結合接著劑、填底膠等半導體用接著劑、BGA 增強用填底膠、各向異性導電性膜、各向異性導電性糊等安裝用接著劑。

**【0142】** 本發明的硬化性樹脂組成物具有纖維質基質，於該纖維質基質為強化纖維的情況下，含有纖維質基質的硬化性樹脂組成物可用作纖維強化樹脂。相對於組成物而含有纖維質基質的方法若為不損及本發明的效果的範圍內，則並無特別限定，可列舉利用

混練、塗佈、含浸、注入、壓接等方法將纖維質基質與組成物複合化的方法，可根據纖維的形態及纖維強化樹脂的用途適時選擇。

【0143】 關於將纖維強化樹脂成形的的方法，並無特別限定。若製造板狀的製品，則一般為擠出成形法，但亦能夠利用平面壓製。除此以外，能夠使用擠出成形法、吹塑成形法、壓縮成形法、真空成形法、射出成形法等。另外，若製造膜狀的製品，則除使用熔融擠出法以外，可使用溶液流延法，於使用熔融成形方法的情況下，可列舉：吹脹膜（inflation film）成形、流延成形、擠出層壓成形、壓延成形、片成形、纖維成形、吹塑成形、射出成形、旋轉成形、被覆成形等。另外，於利用活性能量線進行硬化的樹脂的情況下，可使用利用活性能量線的各種硬化方法來製造硬化物。特別是於將熱硬化性樹脂作為基體樹脂的主成分的情況下，可列舉將成形材料加以預浸體化後藉由壓製或高壓釜來進行加壓加熱的成形法，除此以外，亦可列舉樹脂轉注成形（Resin Transfer Molding, RTM）、真空輔助樹脂轉注成形（Vacuum assist Resin Transfer Molding, VaRTM）、積層成形、手工積層（hand lay-up）成形等。

【0144】 本發明的硬化性樹脂組成物中，由於使用了該硬化性樹脂組成物的硬化物具有修復性、再成形性、易解體性，因此可用於大型殼體或馬達殼體、殼體內部的澆注材料、齒輪或帶輪等成形材料。該些可為樹脂單獨的硬化物，亦可為玻璃晶片等纖維強化而成的硬化物。

【0145】 纖維強化樹脂可形成被稱為未硬化或半硬化的預浸體的

狀態。亦可於在預浸體的狀態下使製品流通後，進行最終硬化而形成硬化物。於形成積層體的情況下，於形成預浸體後，在積層其他層後進行最終硬化，藉此可形成各層密接的積層體，因此較佳。作為此時所使用的組成物與纖維質基質的質量比例，並無特別限定，通常較佳為以預浸體中的樹脂成分成為 20 質量%～60 質量%的方式進行製備。

**【0146】** 本發明的硬化物具有修復性、易解體性且再成形性，特別是於使用解離溫度高的組合的情況下等，能夠用作耐熱材料及電子材料。特別是能夠較佳地用於半導體密封材、電路基板、增層膜、增層基板等或接著劑或抗蝕劑材料中。另外，亦能夠較佳地用於纖維強化樹脂的基體樹脂中，作為高耐熱性的預浸體特別適合。以所述方式獲得的耐熱構件或電子構件能夠較佳地用於各種用途中，例如可列舉：產業用機械零件、一般機械零件、汽車·鐵路·車輛等零件、宇宙·航空相關零件、電子·電氣零件、建築材料、容器·包裝構件、生活用品、運動·休閒用品、風力發電用框體構件等，並不限定於該些。

**【0147】** 其中，有效利用硬化物的易解體性等優異的特徵，可較佳地用作汽車、電車、土木建築、電子、飛機、宇宙產業領域的結構構件的接著劑。本發明的接著劑例如於用於金屬-非金屬間之類的不同原材料的接著的情況下，亦可維持高的接著性。另外，本發明的接著劑除結構構件用途以外，亦可用作一般辦公用、醫療用、碳纖維、蓄電池的單元或模組或殼體用等接著劑，可列舉：光學零件

接合用接著劑、光碟貼合用接著劑、印刷配線板安裝用接著劑、晶粒結合接著劑、填底膠等半導體用接著劑、BGA 增強用填底膠、各向異性導電性膜、各向異性導電性糊等安裝用接著劑等。

【0148】 以下，舉例對代表性的製品進行說明。

#### 【0149】 1.半導體密封材料

作為由本發明的樹脂組成物獲得半導體密封材料的方法，可列舉如下方法：視需要使用擠出機、捏合機、輥等將所述樹脂組成物、及硬化促進劑、及無機填充劑等調配劑充分熔融混合至變為均勻為止。此時，作為無機填充劑，通常使用熔融二氧化矽，於用作功率電晶體、功率 IC 用高導熱半導體密封材的情況下，可使用相較於熔融二氧化矽而言導熱率高的結晶二氧化矽、氧化鋁、氮化矽等高填充化或熔融二氧化矽、結晶性二氧化矽、氧化鋁、氮化矽等。關於其填充率，相對於硬化性樹脂組成物 100 質量份，較佳為於 30 質量份～95 質量份的範圍內使用無機填充劑，其中為了實現阻燃性或耐濕性或耐焊料龜裂性的提高、線膨脹係數的降低，更佳為 70 質量份以上，進而佳為 80 質量份以上。

#### 【0150】 2.半導體裝置

作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得半導體裝置的半導體封裝成形，可列舉如下方法：使用澆注、或轉注成形機、射出成形機等對所述半導體密封材料進行成形，進而於 50°C～250°C 下在 2 小時～10 小時的期間進行加熱。

#### 【0151】 3.印刷電路基板

作為由本發明的組成物獲得印刷電路基板的方法，可列舉如下方法：藉由常用方法使所述預浸體積層，適宜疊加銅箔，於 1 MPa ~ 10 MPa 的加壓下以 170°C ~ 300°C 加熱壓接 10 分鐘 ~ 3 小時。

#### 【0152】 4.可撓性基板

作為由本發明的交聯性樹脂組成物製造可撓性基板的方法，可列舉藉由包括以下所示的三個步驟的方法來製造者。第一步驟是使用反向輥塗佈機、缺角輪塗佈機等塗佈機將調配有樹脂成分或有機溶劑等的交聯性樹脂組成物塗佈於電氣絕緣性膜的步驟，第二步驟是使用加熱機於 60°C ~ 170°C 下在 1 分鐘 ~ 15 分鐘的期間，將塗佈有交聯性樹脂組成物的電氣絕緣性膜加熱，使溶劑自電氣絕緣性膜揮發，將交聯性樹脂組成物加以 B-階段化的步驟，第三步驟是對交聯性樹脂組成物經 B-階段化的電氣絕緣性膜，使用加熱輥等將金屬箔熱壓接（壓接壓力較佳為 2 N/cm ~ 200 N/cm，壓接溫度較佳為 40°C ~ 200°C）於接著劑的步驟。再者，若藉由經過所述三個步驟而可獲得充分的接著性能，則可於此處結束，但於需要完全接著性能的情況下，較佳為進而於 100°C ~ 200°C、1 小時 ~ 24 小時的條件下進行後硬化。最終硬化後的樹脂組成物層的厚度較佳為 5 μm ~ 100 μm 的範圍。

#### 【0153】 5.增層基板

由本發明的組成物獲得增層基板的方法例如可列舉以下步驟。首先，使用噴霧塗佈法、簾塗法等將適宜調配有橡膠、填料等的所述組成物塗佈於形成有電路的電路基板後，使其硬化的步驟（步驟

1)。之後，視需要進行規定的通孔（through hole）部等的開孔後，利用粗化劑進行處理，並利用熱水清洗其表面，藉此形成凹凸，並對銅等金屬進行鍍敷處理的步驟（步驟 2）。對應於所需而依次重複此種操作，使樹脂絕緣層及規定的電路圖案的導體層交替地增層來形成的步驟（步驟 3）。再者，通孔部的開孔於形成最外層的樹脂絕緣層後進行。另外，關於本發明的增層基板，亦能夠藉由將於銅箔上使該樹脂組成物半硬化而成的帶樹脂的銅箔以 170°C～300°C 加熱壓接於形成有電路的配線基板上，形成粗化面，省略鍍敷處理的步驟而製作增層基板。

#### 【0154】 6.增層膜

作為由本發明的組成物獲得增層膜的方法，可藉由以下方式製造：於作為基材的支撐膜（Y）的表面塗佈所述組成物，進而藉由加熱、或吹附熱風等使有機溶劑乾燥而形成組成物的層（X）。

【0155】 作為此處使用的有機溶劑，例如較佳為使用丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯類、溶纖劑、丁基卡必醇等卡必醇類、甲苯、二甲苯等芳香族烴類、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等，另外，較佳為以不揮發成分成為 30 質量%～60 質量%的比例來使用。

【0156】 所形成的層（X）的厚度通常設為導體層的厚度以上。電路基板所具有的導體層的厚度通常為 5  $\mu\text{m}$ ～70  $\mu\text{m}$  的範圍，因此樹脂組成物層的厚度較佳為具有 10  $\mu\text{m}$ ～100  $\mu\text{m}$  的厚度。再者，

本發明中的所述組成物的層 (X) 可利用後述的保護膜保護。藉由利用保護膜進行保護，可防止灰塵等對於樹脂組成物層表面的附著或傷痕。

**【0157】** 所述支撐膜及保護膜可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烴、聚對苯二甲酸乙二酯 (Polyethylene terephthalate) (以下有時略稱為「PET」)、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、以及脫模紙或銅箔、鋁箔等金屬箔等。再者，支撐膜及保護膜除實施消光處理、電暈處理以外，亦可實施脫模處理。支撐膜的厚度並無特別限定，但通常為 10  $\mu\text{m}$  ~ 150  $\mu\text{m}$ ，較佳為於 25  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$  的範圍內使用。另外，保護膜的厚度較佳為設為 1  $\mu\text{m}$  ~ 40  $\mu\text{m}$ 。

**【0158】** 於所述支撐膜 (Y) 層壓於電路基板後，或藉由加熱硬化而形成絕緣層後，進行剝離。若在將構成增層膜的硬化性樹脂組成物層加熱硬化後將支撐膜 (Y) 剝離，則可防止灰塵等在硬化步驟中附著。於硬化後進行剝離的情況下，通常預先對支撐膜實施脫模處理。

**【0159】** 可使用以所述方式獲得的增層膜來製造多層印刷電路基板。例如於層 (X) 利用保護膜進行保護的情況下，將該些剝離後，以使層 (X) 與電路基板直接接觸的方式，例如藉由真空層壓法層壓於電路基板的單面或兩面。層壓的方法可為批次式，亦可為利用輥的連續式。另外，視需要亦可於進行層壓前，對增層膜及電路基板進行加熱 (預熱)。關於層壓的條件，較佳為將壓接溫度 (層壓

溫度) 設為 70°C~140°C, 較佳為將壓接壓力設為 1 kgf/cm<sup>2</sup>~11 kgf/cm<sup>2</sup> (9.8×10<sup>4</sup> N/m<sup>2</sup>~107.9×10<sup>4</sup> N/m<sup>2</sup>), 較佳為於氣壓為 20 mmHg (26.7 hPa) 以下的減壓下進行層壓。

#### 【0160】 7.導電糊

作為由本發明的組成物獲得導電糊的方法, 例如可列舉使導電性粒子分散於該組成物中的方法。所述導電糊可根據所使用的導電性粒子的種類製成電路連接用糊樹脂組成物或各向異性導電接著劑。

#### [實施例]

【0161】 接下來, 藉由實施例、比較例來具體地說明本發明, 以下只要無特別說明, 則「份」及「%」為質量基準。本發明並不受其限定。

【0162】 <sup>1</sup>H-NMR 及 <sup>13</sup>C-NMR、FD-MS 光譜、GPC 是於以下的條件下測定。

【0163】 <sup>1</sup>H-NMR: 捷歐路共振 (JEOL RESONANCE) 製造的「JNM-ECA600」

磁場強度: 600 MHz

累計次數: 32 次

溶媒: CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>

試樣濃度: 30 質量%

【0164】 <sup>13</sup>C-NMR: 捷歐路共振 (JEOL RESONANCE) 製造的「JNM-ECA600」

磁場強度：150 MHz

累計次數：320 次

溶媒：DMSO-d<sub>6</sub>

試樣濃度：30 質量%

**【0165】** FD-MS：日本電子股份有限公司製造的「JMS-T100GC AccuTOF」

測定範圍：m/z=50.00～2000.00

變化率：25.6 mA/min

最終電流值：40 mA

陰極電壓：-10 kV

**【0166】** GPC：東曹股份有限公司製造的「HLC-8320GPC」

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

檢測器：RI（示差折射率計）

測定條件：40°C

流動相：四氫呋喃

流速：1 ml/min

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

**【0167】** 關於合成的環氧樹脂的環氧當量，根據 JIS K7236 進行測定，計算出環氧當量（g/eq）。

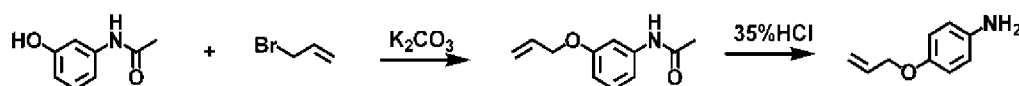
**【0168】** 作為重複單元數的算出方法，可例示 GPC 分子量測定、

或自 FD-MS、NMR 等適當的各種機器分析結果的算出。

**【0169】 合成例 1**

於安裝有溫度計及攪拌機的燒瓶中裝入 4-羥基乙醯苯胺 151 g (1.0 莫耳) 與丙酮 300 g、碳酸鉀 166 g (1.2 莫耳)，升溫至回流溫度為止。之後，滴加溴化烯丙基 144 g (1.2 莫耳)，進而反應 7 小時。冷卻至室溫並藉由過濾去除碳酸鉀，藉由蒸發器減壓蒸餾去除濾液中的丙酮與過量的溴化烯丙基。使所獲得的固體溶解於乙醇 222 g 中，滴加 35% 鹽酸水溶液 417 g (4.0 莫耳)，於 60°C~65°C 下反應 12 小時。冷卻至室溫後，利用 20% 氫氧化鈉水溶液 880 g (4.4 莫耳) 進行中和，利用乙酸乙酯 373 g 進行三次分液。利用硫酸鈉將有機層脫水後，利用蒸發器減壓蒸餾去除乙酸乙酯，從而獲得 4-烯丙基氧基苯胺 113 g (0.76 莫耳，收率 76%)。

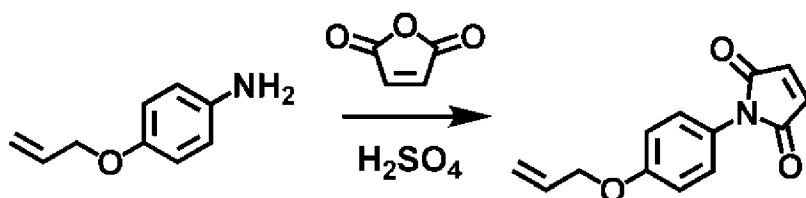
**【0170】 [化 12]**



**【0171】** 於安裝有溫度計及攪拌機的燒瓶中加入馬來酸酐 82 g (0.84 莫耳)，溶解於甲苯 1590 g、DMF 9.0 g 中。於冰浴中保持為 10°C 以下的同時，滴加溶解於 DMF 150 g 中的 4-烯丙基氧基苯胺 113 g (0.76 莫耳) 後，於 25°C 下反應 2 小時。繼而，添加 95% 硫酸 10 g，於 110°C 下反應 5 小時後，減壓蒸餾去除甲苯。加入乙酸乙酯 1200 g 進行三次分液後，利用 2% 碳酸氫鈉水溶液進行兩次分液。利用硫酸鈉將有機層脫水後，利用蒸發器減壓蒸餾去除乙

酸乙酯，從而獲得 N-烯丙基氧基苯基馬來醯亞胺 150 g (0.66 莫耳，收率 87%)。

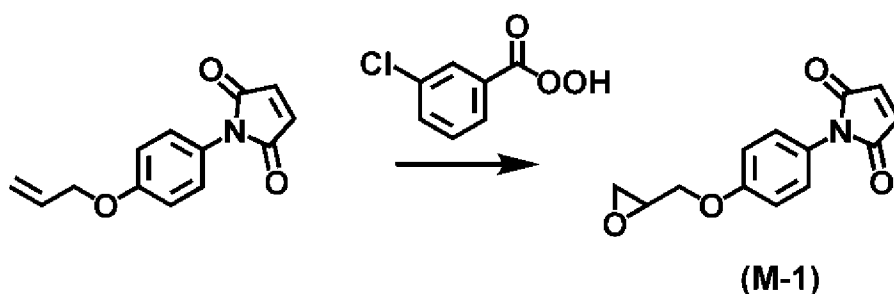
【0172】 [化 13]



【0173】 於安裝有溫度計及攪拌機的燒瓶中裝入 N-烯丙基氧基苯基馬來醯亞胺 150 g (0.66 莫耳) 與二氯甲烷 3390 g 並使其溶解。於冰浴中保持為 10°C 以下的同時，滴加間氯苯甲酸 1200 g，之後於室溫下反應 72 小時。利用飽和碳酸氫鈉水溶液 402 g 進行中和後，滴加飽和亞硫酸鈉水溶液 403 g。將水層去除後，利用 2% 碳酸氫鈉水溶液進行三次分液，並利用水進行四次分液。利用硫酸鈉將有機層脫水後，利用蒸發器減壓蒸餾去除二氯甲烷，從而獲得褐色固體 60 g (0.24 莫耳，收率 37%)。環氧當量為 253 g/eq。藉由 <sup>1</sup>H-NMR 分析，確認獲得 4-縮水甘油氧基苯基馬來醯亞胺 (M-1)。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz): 2.72-2.87 (m, 2H), 3.84-3.90 (m, 1H), 4.36 (dd, 1H), 4.39 (dd, 1H), 7.16 (s, 2H), 7.03-7.30 (m, 4H).

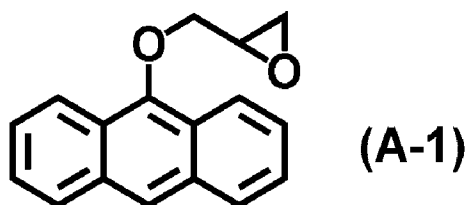
【0174】 [化 14]



## 【0175】 合成例 2

於安裝有溫度計、滴加漏斗、冷卻管及攪拌機的燒瓶中，於氮氣環境下浸於冰水浴中的同時，向 9-蒽酮 38.8 g (0.20 莫耳) 中加入二甲基乙醯胺 180 ml 製成漿液，向其中加入 8.09% 氫氧化鈉水溶液 110 g (0.22 莫耳)。繼而，滴加溶解於二甲基乙醯胺 40 ml 中的表溴醇 27.7 g (0.20 莫耳)。攪拌 1 小時後，除去冰水浴，加入水 70 g，將所析出的固體於過濾分離後減壓乾燥，從而獲得 23.6 g (收率 47%) 的固體。藉由  $^1\text{H-NMR}$  分析，確認獲得 9-(2-縮水甘油氧基)蒽(A-1)。環氧當量為 265 g/eq。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta=2.79-2.96$  (m, 2H), 3.54-3.62 (m, 1H), 4.17 (dd, 1H), 4.50 (dd, 1H), 7.40-7.56 (m, 4H), 7.94-8.05 (m, 2H), 8.24 (s, 1H), 8.30-8.42 (m, 2H).

## 【0176】 [化 15]



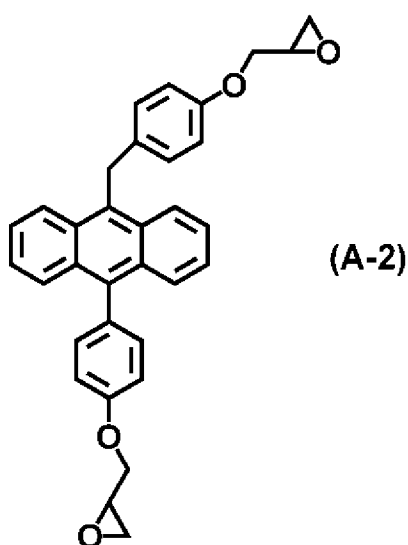
## 【0177】 合成例 3

於安裝有溫度計、滴加漏斗、冷卻管、攪拌機的燒瓶中，於實施氮氣沖洗的同時，裝入 9-(4-羥基苄基)-10-(4-羥基苯基)蒽(旭有機材股份有限公司製造：製品名 BIP-ANT：羥基當量 188 g/eq) 18.8 g、表氯醇 92.5 g (1.0 莫耳)、正丁醇 23 g 並使其溶解。於升溫至 65°C 後，減壓至進行共沸的壓力為止，歷時 5 小時滴加 49% 氫氧化鈉水溶液 7.35 g (0.09 莫耳)。之後，於該條件下持續攪拌

0.5 小時。其間，利用迪恩-斯達克分離器（Dean-Stark trap）將藉由共沸蒸餾出的餾出成分分離，去除水層，於使油層返回至反應系統內的同時進行反應。之後，藉由減壓蒸餾將未反應的表氯醇蒸餾去除。於此時獲得的粗生成物中加入甲基異丁基酮 150 g 及正丁醇 150 g 並進行溶解。進而，於該溶液中添加 10% 氫氧化鈉水溶液 10 g 並於 80°C 下反應 2 小時後，利用水 50 g 重複三次水洗直至清洗液的 pH 為中性。繼而，藉由共沸而將系統內脫水，經過精密過濾後於減壓下將溶媒蒸餾去除，從而獲得 22.0 g 的含縮水甘油基的蔥化合物（A-2）。環氧當量為 257 g/eq。

另外，所述含縮水甘油基的蔥化合物（A-2）利用質譜進行測定，獲得相當於下述結構式中所示的理論結構的  $M^+=488$  的波峰，因此確認到含縮水甘油基的蔥化合物（A-2）含有下述結構式。

【0178】 [化 16]



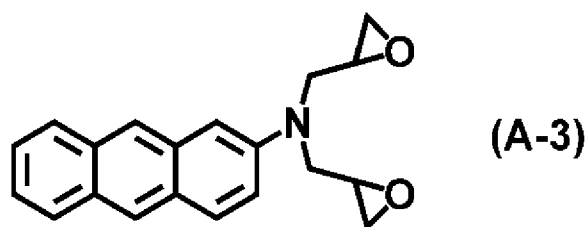
【0179】 合成例 4

將合成例 3 的 9-(4-羥基苄基)-10-(4-羥基苄基)蔥（旭有機材

股份有限公司製造：製品名 BIP-ANT：羥基當量 188 g/eq) 18.8 g 變更為 2-胺基蒽 9.65 g，除此以外進行與合成例 3 相同的操作，從而獲得 12.2 g 的含縮水甘油基的蒽化合物 (A-3)。環氧當量為 183 g/eq。

另外，所述含縮水甘油基的蒽化合物 (A-3) 利用質譜進行測定，獲得相當於下述結構式中所示的理論結構的  $M^+=305$  的波峰，因此確認到含縮水甘油基的蒽化合物 (A-3) 含有下述結構式。

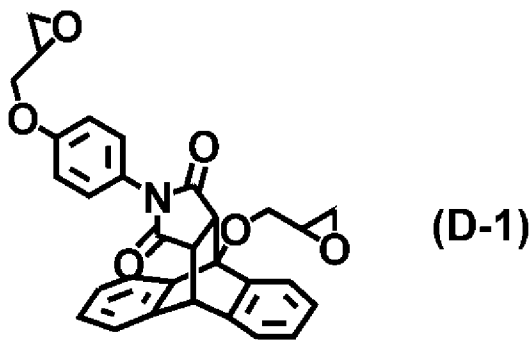
【0180】 [化 17]



【0181】 實施例 1

於安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中裝入 30.4 g (0.12 莫耳) 的合成例 1 中獲得的 (M-1)、26.5 g (0.1 莫耳) 的合成例 2 中獲得的 (A-1)、甲苯 180 g 以及甲基異丁基酮 180 g，於 80°C 下反應 12 小時。之後，冷卻至室溫，藉由抽吸過濾來回收沈澱物，於減壓下乾燥，從而獲得作為狄爾斯-阿爾德反應加成體的含縮水甘油基的化合物 (D-1)。環氧當量為 337 g/eq，收量為 38.9 g，收率為 75%。

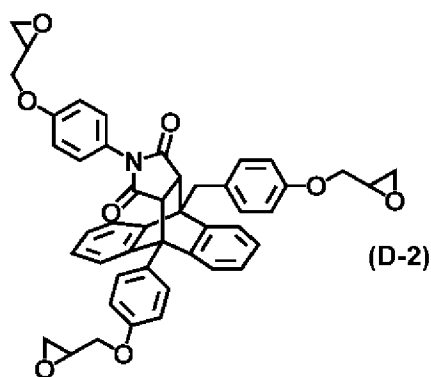
【0182】 [化 18]



【0183】 實施例 2

於安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中裝入 30.4 g (0.12 莫耳) 的合成例 1 中獲得的 (M-1)、51.4 g (0.1 莫耳) 的合成例 3 中獲得的 (A-2)、甲苯 200 g 以及甲基異丁基酮 200 g，於 80°C 下反應 12 小時。之後，冷卻至室溫，藉由抽吸過濾來回收沈澱物，於減壓下乾燥，從而獲得作為狄爾斯-阿爾德反應加成體的含縮水甘油基的化合物 (D-2)。環氧當量為 307 g/eq，收量為 61.4 g，收率為 80%。

【0184】 [化 19]

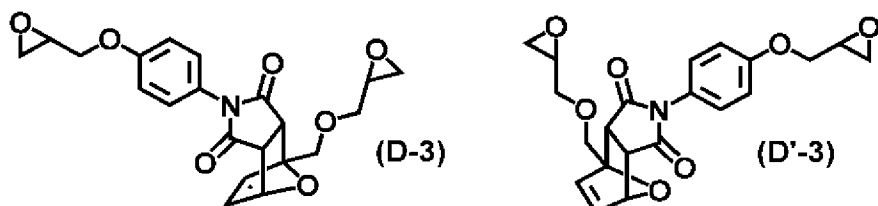


【0185】 實施例 3

於安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中裝入 30.4 g (0.12 莫耳) 的合成例 1 中獲得的 (M-1)、15.4 g (0.1 莫耳) 的糠基縮水甘油醚 (默克 (Merck) 製造的試劑)、甲苯 180 g 以及甲基異丁

基酮 180 g，於 80°C 下反應 12 小時。之後，冷卻至室溫，藉由抽吸過濾來回收沈澱物，於減壓下乾燥，從而獲得作為狄爾斯-阿爾德反應加成體的含縮水甘油基的化合物 (D-3) 及 (D'-3) 的混合物。環氧當量為 224 g/eq，收量為 36.7 g，收率為 90%。

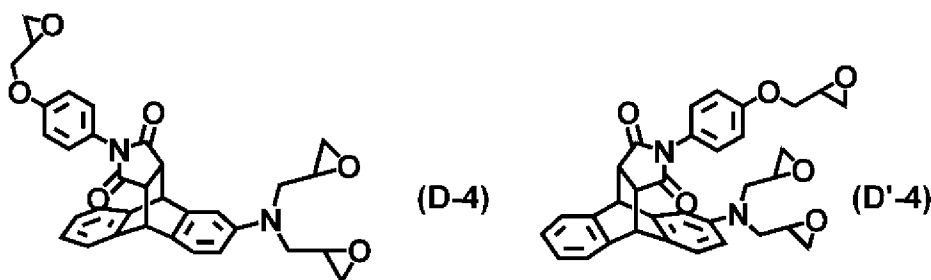
【0186】 [化 20]



【0187】 實施例 4

於安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中裝入 30.4 g (0.12 莫耳) 的合成例 1 中獲得的 (M-1)、36.6 g (0.1 莫耳) 的合成例 4 中獲得的 (A-4)、甲苯 200 g 以及甲基異丁基酮 200 g，於 80°C 下反應 12 小時。之後，冷卻至室溫，藉由抽吸過濾來回收沈澱物，於減壓下乾燥，從而獲得作為狄爾斯-阿爾德反應加成體的含縮水甘油基的化合物 (D-4) 及 (D'-4) 的混合物。環氧當量為 210 g/eq，收量為 57.0 g，收率為 85%。

【0188】 [化 21]

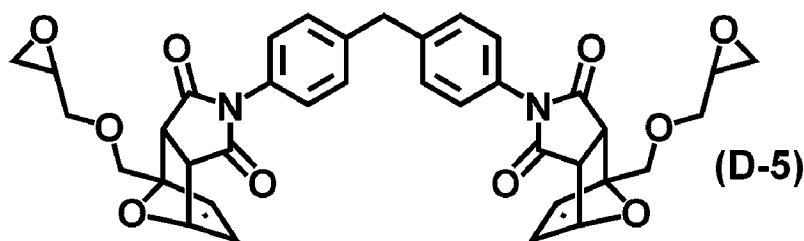


【0189】 比較例 1

於安裝有溫度計、攪拌機、冷卻管的燒瓶中裝入 43.0 g (0.12

莫耳)的 BMI-1000 (大和化成工業製造的 4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺)、30.8 g (0.2 莫耳)的糠基縮水甘油醚 (默克 (Merck) 製造的試劑)、甲苯 200 g 以及甲基異丁基酮 200 g, 於 80°C 下反應 12 小時。之後, 冷卻至室溫, 藉由抽吸過濾來回收沈澱物, 於減壓下乾燥, 從而獲得狄爾斯-阿爾德反應加成體 (D-5)。環氧當量為 400 g/eq, 收量為 40.0 g, 收率為 60%。

【0190】 [化 22]

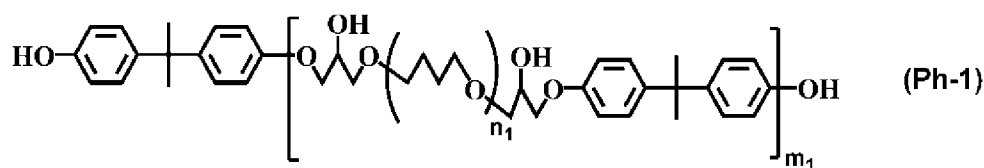


【0191】 合成例 5

於安裝有溫度計及攪拌機的燒瓶中加入聚四亞甲基二醇的二縮水甘油醚 (長瀨化成 (Nagase ChemteX) 製造的「丹納考爾 (Denacol) EX-991L」: 環氧當量 445 g/eq) 445 g (0.5 莫耳) 與雙酚 A (羥基當量 114 g/eq) 171 g (0.75 莫耳), 花費 30 分鐘升溫至 140°C 後, 加入 4% 氫氧化鈉水溶液 3.1 g。之後, 花費 30 分鐘升溫至 150°C, 進而於 150°C 下反應 16 小時。之後, 添加中和量的磷酸鈉, 從而獲得 616 g 的下述式 (Ph-1) 所表示的羥基化合物。根據質譜獲得相當於下述式中的  $m_1=1$ 、 $n_1=11$  的理論結構的  $M^+=1380$  的波峰, 因此確認到該羥基化合物含有聚四亞甲基醚二醇 (PTMG) 型 (BPA: 雙酚 A) 的羥基化合物。該羥基化合物 (Ph-1) 的藉由 GPC 而算出的羥基當量為 1080 g/eq,  $n_1$  的平均值為 10.6,

$m_1$  的平均值為 0.76。

【0192】 [化 23]



【0193】 合成例 6

於安裝有溫度計、滴加漏斗、冷卻管及攪拌機的燒瓶中，於實施氮氣沖洗的同時加入 200 g 的合成例 5 中獲得的羥基化合物 (Ph-1)、表氯醇 437 g (4.72 莫耳)、正丁醇 118 g 並使其溶解。於升溫至 65°C 後，減壓至進行共沸的壓力為止，歷時 5 小時滴加 49% 氫氧化鈉水溶液 6.66 g (0.08 莫耳)。

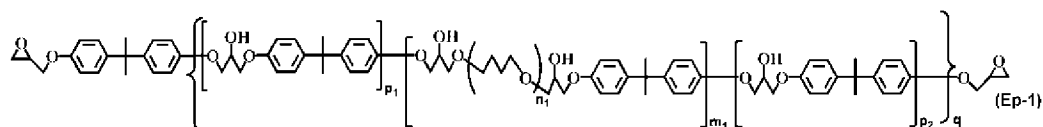
接下來，於該條件下持續攪拌 0.5 小時。其間，利用迪恩-斯達克分離器 (Dean-Stark trap) 將藉由共沸蒸餾出的餾出成分分離，去除水層，於使油層返回至反應系統內的同時進行反應。之後，藉由減壓蒸餾將未反應的表氯醇蒸餾去除。於所獲得的粗環氧樹脂中加入甲基異丁基酮 150 g 及正丁醇 150 g 並進行溶解。

進而，於該溶液中添加 10% 氫氧化鈉水溶液 10 g 並於 80°C 下反應 2 小時後，利用水 50 g 重複三次水洗直至清洗液的 pH 為中性。

接下來，藉由共沸而將系統內脫水，經過精密過濾後於減壓下將溶媒蒸餾去除，從而獲得 190 g 的環氧樹脂 (Ep-1)。所獲得的環氧樹脂 (Ep-1) 的環氧當量為 1192 g/eq。根據質譜獲得相當於下述式中的  $m_1=1$ 、 $n_1=11$ 、 $q=1$ 、 $p_1=0$ 、 $p_2=0$  的理論結構的  $M^+=1492$

的波峰，因此確認到該環氧樹脂（Ep-1）含有 PTMG 型（BPA）的環氧樹脂。

【0194】 [化 24]



【0195】 組成物及硬化物的製作 1

根據表的調配（表中的數字以質量為基準）中，使用各化合物，使用 2 根輥於 100°C 的溫度下熔融混練 10 分鐘，從而獲得硬化性樹脂組成物。將該硬化性樹脂組成物於 180°C 下壓製成形 60 分鐘，之後於 180°C 下進而硬化 5 小時後，獲得厚度 0.7 mm 的硬化物。

【0196】 <再成形試驗-1>

對所製作的硬化物進行冷凍粉碎。將粉碎後的硬化物 0.07 g 放入 10 mm 見方、厚度 0.5 mm 的模具框中，於 150°C 下進行 3 小時真空壓製。目視觀察所獲得的硬化物的外觀與壓製鏡面的污染狀況。判斷基準如下述般。

【0197】 硬化物外觀

- A：接縫消失，硬化物一體化。
- B：可目視確認到接縫的一部分，但硬化物一體化。
- C：形成固定的形狀，當施加輕微的力時變得七零八落。

【0198】 壓製鏡面的污染狀況

- A：無污染

B：有少許污染附著，但處於能夠去除的範圍

C：有污染附著，當不使用溶劑時無法去除

**【0199】** <修復試驗>

利用剃刀切斷所製作的硬化物，使產生的斷裂面接觸後，於乾燥機內在 150°C 下進行 24 小時的老化。自乾燥機取出後，目視確認硬化物的剖面彼此有無接合。判斷基準如下述般。

A：接合，即便將硬化物彎曲 90°，接合部亦不會解離。

B：接合，當彎曲硬化物時接合部解離。

C：沒有接合。

**【0200】** <解體性試驗>

根據表的調配（表中的數字以質量為基準）中，使用各化合物，使用 2 根輥於 100°C 的溫度下熔融混練 10 分鐘，從而獲得硬化性樹脂組成物。將該硬化性樹脂組成物無間隙地均勻散佈於兩張冷軋鋼板（TP 技研股份有限公司製造的「SPCC-SD」，1.0 mm×25 mm×100 mm）中的一張上，添加玻璃珠（普塔斯白洛提（Potters-Ballotini）股份有限公司製造的「J-80」）作為間隔物，貼合另一張 SPCC-SD（接著面積：25 mm×12.5 mm）。於 180°C 下對其進行 60 分鐘加熱硬化，獲得試驗片。將該試驗片懸掛於 120°C 的乾燥機內，利用 500 g 的砝碼對基材的一側施加負荷。於該狀態下靜置 30 min，並評價基材的接著狀態。判斷基準如下述般。

A：接著部分發生偏移，施加負荷的一側的接著基材落下。

B：接著部分發生偏移。

C：基材未發生變化。

#### 【0201】 組成物及硬化物的製作 2

根據表的調配（表中的數字以質量為基準）中，調配各化合物，相對於環氧樹脂與硬化劑的合計質量而加入 0.5 質量%的 2-乙基-4-甲基-咪唑，利用甲基乙基酮將不揮發成分調整為 58 質量%，從而獲得硬化性樹脂組成物。

繼而，使其含浸於玻璃布（日東紡績股份有限公司製造，2116 型，寬度 210 mm×長度 280 mm×厚度 100 μm）後，於 160°C 下乾燥 2 分鐘，從而獲得溶劑揮發後的預浸體。將該預浸體積層 6 張，於 200°C 下壓製成形 90 分鐘，從而獲得積層狀的硬化物。

#### 【0202】 <再成形試驗-2>

將所製作的積層狀的平坦的硬化物放入於中心部分有寬度 100 mm、長度 100 mm、深度 10 mm 的凹陷的模具中，於 180°C 下進行 3 小時真空壓製。目視觀察所獲得的硬化物的外觀。判斷基準如下述般。

#### 【0203】 硬化物外觀

A：無龜裂等，獲得按模具成形而成的硬化物。

B：可目視確認龜裂的一部分，獲得按模具成形而成的硬化物。

C：無法追隨變形而產生龜裂。

#### 【0204】 [表 1]

		實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
環氧樹脂	D-1	94.1				11.4	
	D-2		93.6				31.9

	D-3			91.4			
	D-4				90.9		
	D-5						
	Ep-1					56.2	64.8
	艾比克隆 (EPICLON) 850S					27.6	
硬化劑	戴西 (DICY)	5.9	6.4	8.6	9.1	4.8	3.3
促進劑	DCMU	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
DA 濃度*	mmol/g	1.3	1.5	2	1.4	0.17	0.52
再成形試驗 -1	外觀	A	A	A	A	A	A
	污染狀況	A	A	B	A	A	A
	修復試驗	A	A	A	A	A	A
	解體性試驗	B	B	A	B	B	B

\*相對於硬化性樹脂組成物中的硬化性成分的合計質量而言的狄爾斯-阿爾德反應單元的濃度

【0205】 [表 2]

		比較例 2	比較例 3	比較例 4
環氧樹脂	D-1			
	D-2			
	D-3			
	D-4			
	D-5	95	11.4	
	Ep-1		56.2	63.8
	艾比克隆 (EPICLON) 850S		27.6	31.5
硬化劑	戴西 (DICY)	5	4.8	4.7
促進劑	DCMU	0.85	0.85	0.85
DA 濃度*	mmol/g	1.2	0.14	0
再成形試驗-1	外觀	B	B	C
	污染狀況	C	C	A
	修復試驗	B	B	C
	解體性試驗	B	C	C

【0206】 艾比克隆 (EPICLON) 850-S：BPA 型液狀環氧樹脂，環氧當量 188 g/eq

戴西 (DICY)：二氰二胺

DCMU：3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲

【0207】 [表 3]

		實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16
環氧樹脂	D-1	76.4				9.6	
	D-2		74.7				28.2
	D-3			68.3			

	D-4				66.9		
	D-5						
	Ep-1					47.2	57.3
	艾比克隆 (EPICLON) 850S					23.2	
硬化劑	TD2131	23.6	25.3	31.7	33.1	20	14.5
促進劑	2E4MZ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DA 濃度*	mmol/g	1.1	1.2	1.5	1.1	0.14	0.46
再成形試驗-2	外觀	B	B	A	B	A	A
	污染狀況	A	A	A	A	A	A

【0208】 [表 4]

		比較例 5	比較例 6	比較例 7
環氧樹脂	D-1			
	D-2			
	D-3			
	D-4			
	D-5	79.4	9.6	
	Ep-1		47.2	53.8
	艾比克隆 (EPICLON) 850S		23.2	26.6
硬化劑	TD2131	20.6	20	19.6
促進劑	2E4MZ	0.5	0.5	0.5
DA 濃度*	mmol/g	1	0.12	0
再成形試驗-2	外觀	B	B	C
	污染狀況	C	C	A

【0209】 TD2131：苯酚酚醛清漆樹脂，羥基當量 104 g/eq

2E4MZ：2-乙基-4-甲基-咪唑

## 【發明申請專利範圍】

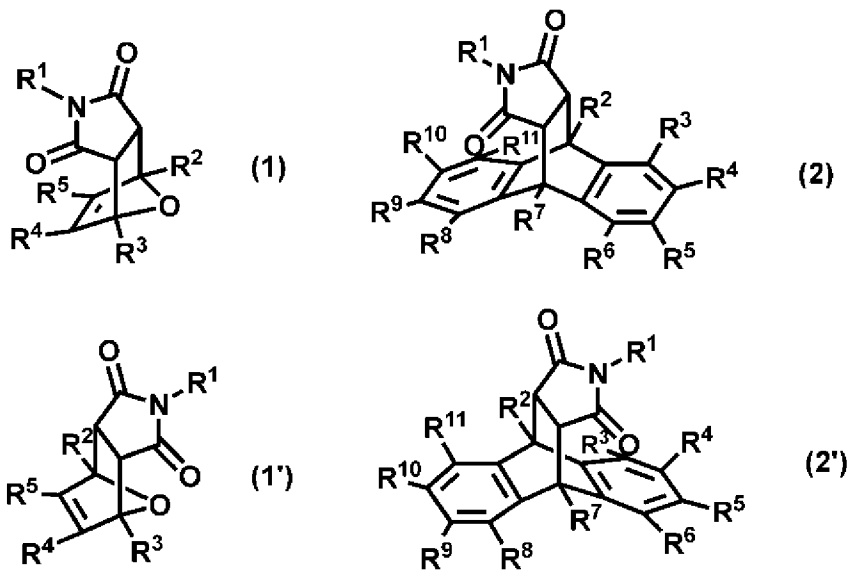
【請求項1】 一種含縮水甘油基的化合物，其特徵在於，由具有一個以上縮水甘油基的共軛二烯結構（A）與具有一個以上縮水甘油基的親二烯結構（B）藉由狄爾斯-阿爾德反應連結而成。

【請求項2】 如請求項 1 所述的含縮水甘油基的化合物，其中藉由所述狄爾斯-阿爾德反應而形成的連結部的解離溫度為 100°C 以上。

【請求項3】 如請求項 1 所述的含縮水甘油基的化合物，其中所述共軛二烯結構（A）為呋喃來源的結構或蔥來源的結構。

【請求項4】 如請求項 1 所述的含縮水甘油基的化合物，其中所述親二烯結構（B）為馬來醯亞胺來源的結構。

【請求項5】 一種含縮水甘油基的化合物，由下述通式表示，



〔式中，R<sup>1</sup> 為縮水甘油基或具有一個以上縮水甘油基的取代基，R<sup>2</sup>~R<sup>11</sup> 分別相互獨立地為氫原子、鹵素原子、羥基、硝基、羧基、氰基、烷氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、胺基、醯胺基、烷

基氧基羰基、芳基氧基羰基、烷基、環烷基、芳烷基、芳基或縮水甘油基，

亦可於所述的烷氧基、芳烷基氧基、芳基氧基、胺基、醯胺基、烷基氧基羰基、芳基氧基羰基、烷基、環烷基、芳烷基、芳基、縮水甘油基的碳原子或氮原子上具有取代基；

其中，式(1)、式(1')中的  $R^2 \sim R^5$  的至少一個、式(2)、式(2')中的  $R^2 \sim R^{11}$  的至少一個為縮水甘油基、或為具有一個以上縮水甘油基的基]。

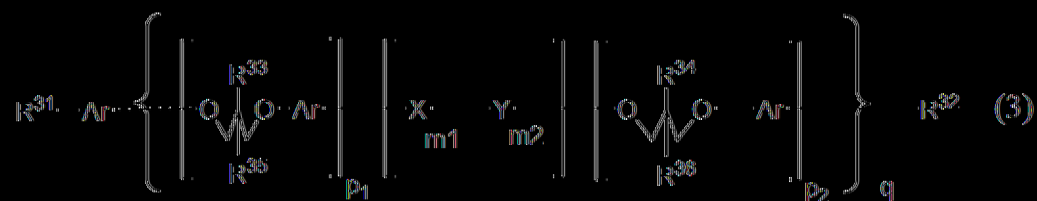
**【請求項6】** 如請求項 1 至 5 中任一項所述的含縮水甘油基的化合物，其中環氧當量為 100 g/eq ~ 500 g/eq 的範圍。

**【請求項7】** 一種硬化性樹脂組成物，以如請求項 1 至 5 中任一項所述的含縮水甘油基的化合物、及與含縮水甘油基的化合物具有反應性的化合物(I)為必需成分。

**【請求項8】** 如請求項 7 所述的硬化性樹脂組成物，其中所述與含縮水甘油基的化合物具有反應性的化合物(I)為含羥基的化合物。

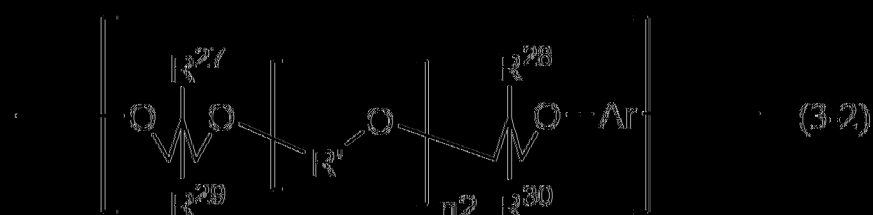
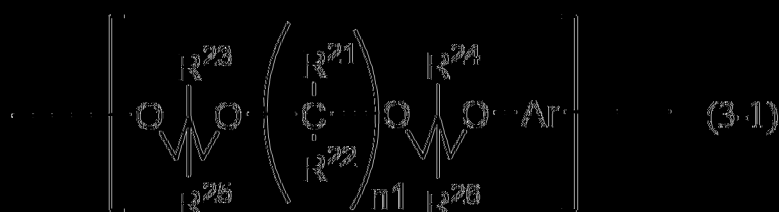
**【請求項9】** 如請求項 7 所述的硬化性樹脂組成物，更包含如請求項 1 至 5 中任一項所述的含縮水甘油基的化合物以外的、環氧當量為 100 g/eq ~ 10,000 g/eq 的環氧樹脂。

**【請求項10】** 如請求項 9 所述的硬化性樹脂組成物，其中所述環氧樹脂由下述式(3)表示，且環氧當量為 500 g/eq ~ 10000 g/eq，



〔式(3)中，Ar分別獨立地為含有未經取代或具有取代基的芳香環的結構，

X為下述式(3.1)所表示的結構單元，Y為下述式(3.2)所表示的結構單元，



〔式(3.1)、式(3.2)中，Ar與所述相同，

R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>分別獨立地為氫原子、甲基或乙基，

R'為碳原子數2~12的二價烴基，

R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>分別獨立地為羥基、縮水甘油醚基或2-甲基縮水甘油醚基，

R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>分別獨立地為氫原子或甲基，

n<sub>1</sub>為4~16的整數，

n<sub>2</sub>為重複單元的平均值且為2~30]

R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>分別獨立地為縮水甘油醚基或2-甲基縮水甘油醚基，

$R^{33}$ 、 $R^{34}$  分別獨立地為羥基、縮水甘油醚基或 2-甲基縮水甘油醚基，

$R^{35}$ 、 $R^{36}$  為氫原子或甲基，

$m1$ 、 $m2$ 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q$  為重複單元的平均值，

$m1$ 、 $m2$  分別獨立地為 0~25，且  $m1+m2 \geq 1$ ，

$p1$ 、 $p2$  分別獨立地為 0~5，

$q$  為 0.5~5；

其中，所述式 (3-1) 所表示的結構單元 X 與所述式 (3-2) 所表示的結構單元 Y 的鍵結可為無規，亦可為嵌段，存在於一分子中的各結構單元 X、Y 的數量的總數分別為  $m1$ 、 $m2$  ]。

**【請求項11】** 如請求項 7 所述的硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物中的硬化性成分的合計質量而言的、狄爾斯-阿爾德反應單元的濃度為 0.10 mmol/g 以上。

**【請求項12】** 一種硬化性樹脂組成物，其中如請求項 7 所述的硬化性樹脂組成物為自修復性組成物、再成形材料用組成物或易解體性組成物。

**【請求項13】** 一種硬化物，是將如請求項 7 所述的硬化性樹脂組成物硬化而成。

**【請求項14】** 一種積層體，具有基材、以及包含如請求項 13 所述的硬化物的層。

**【請求項15】** 一種耐熱構件，含有如請求項 13 所述的硬化物。