

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F299/02

C08L 71/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98101855.6

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1149242C

[22] 申请日 1998.5.12 [21] 申请号 98101855.6

[30] 优先权

[32] 1997.5.12 [33] JP [31] 121350/1997

[71] 专利权人 阿尔卑斯电气株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 田口好弘 渡边正道

审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 3 页 说明书 46 页

[54] 发明名称 固化性树脂组合物、树脂固化物以及电阻体

[57] 摘要

本发明提供一种耐热性、耐药性和耐溶剂性优良、在较低温度下可发生固化反应的，而且电气特性优良的树脂固化物。其含有在通过醚键、甲氧键、酮键、磺酰键中任何 1 种以上键，结合 2~7 个苯环构成的末端上，结合交联基的低分子量化合物和通过醚键、酮键、磺酰键中任何 1 种以上键结合多个苯环结构的单元，进行聚合，在比上述低分子量化合物的分子量大的聚合物末端上，结合交联基的交联聚合物。

ISSN 1008-4274

1. 固化性树脂组合物,其特征是含有末端上结合交联基的低分子量化合物和末端上结合交联基的交联性聚合物,上述的末端上结合交联基的低分子量化合物是2~7个苯环通过醚键、亚甲基键、酮键、磺酰键中任何1种以上的键而结合的结构;上述的末端上结合交联基的交联性聚合物是多个苯环通过醚键、酮键、磺酰键中任何1种以上的键而结合的结构单元进行聚合,成为比上述低分子量化合物的分子量大的聚合物,其中,所述低分子量化合物和交联性聚合物的配合重量比为3:7~7:3。

2. 权利要求1所述的固化性树脂组合物,其特征是上述低分子量化合物的苯环数是2,它们是用醚键结合的。

3. 权利要求1所述的固化性树脂组合物,其特征是上述低分子量化合物的苯环数是3~7,它们是用醚键、酮键结合的。

4. 权利要求1所述的固化性树脂组合物,其特征是上述低分子量化合物的苯环间的结合及末端的苯环和上述交联基结合中的至少1个以上的结合位置是间位或邻位。

5. 权利要求4所述的固化性树脂组合物,其特征是上述低分子量化合物的苯环数是5~7,至少1个以上的苯环具有取代基。

6. 权利要求1所述的固化性树脂组合物,其特征是上述交联性聚合物单元内苯环间是用醚键和酮键结合的。

7. 权利要求6所述的固化性树脂组合物,其特征是上述交联性聚合物单元内苯环间的结合及单元间的结合中,至少1个以上的结合位置是间位或邻位。

8. 权利要求6所述的固化性树脂组合物,其特征是上述交联性聚合物苯环中至少1个具有取代基。

9. 权利要求8所述的固化性树脂组合物,其特征是结合在上述交联性聚合物的苯环上的取代基是烷基。

10. 权利要求6所述的固化性树脂组合物,其特征是结合在上述低分子量化合物和/或交联性聚合物的交联基是热交联性的交联基。

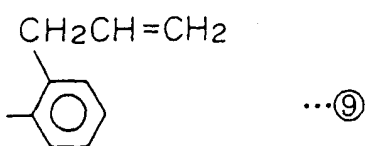
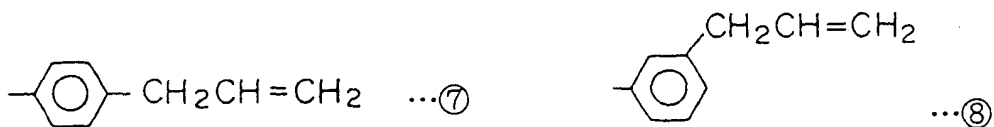
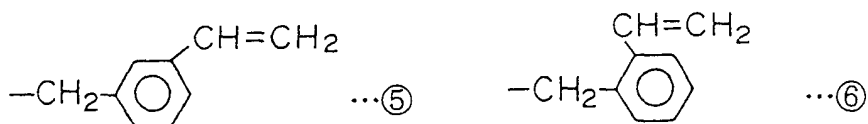
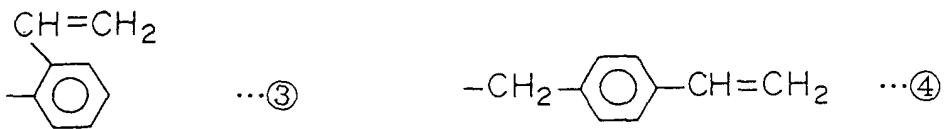
11. 权利要求6所述的固化性树脂组合物,其特征是通过结合在上述低分子量化合物和/或交联性聚合物的交联基的交联,形成三维结构。

12. 权利要求 11 所述的固化性树脂组合物, 其特征是形成上述三维结构的交联基具有乙炔基。

13. 权利要求 6 所述的固化性树脂组合物, 其特征是只在上述低分子量化合物上结合通过交联而形成三维结构的交联基。

14. 权利要求 10 所述的固化性树脂组合物, 其特征是上述低分子量化合物的交联基是通过交联形成三维结构, 上述交联性聚合物的交联基具有乙烯基、烯丙基、用下式①~⑨中表示的任何一种以上的基,

[化 1]



15. 权利要求 6 所述的固化性树脂组合物，其特征是交联性聚合物的数均分子量是 1000~60000。

16. 树脂固化物，其特征是固化权利要求 1~15 中任何 1 项所述的固化性树脂组合物而成的。

17. 电阻体，其特征是含有权利要求 16 所述的树脂固化物。

固化性树脂组合物、树脂固化物以及电阻体

本发明涉及不仅具有耐热性、耐药性、机械特性，而且电气特性优良的，例如作为电阻体和防湿涂层用材料的优良的树脂固化物及其固化性树脂组合物。

作为耐热性和耐药性、机械特性优良的工程塑料，已知有聚醚醚酮。

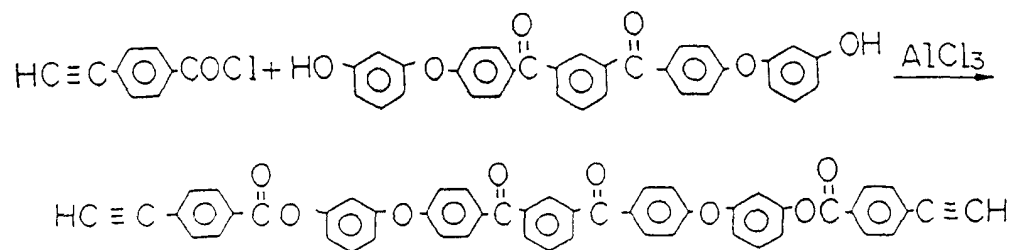
可是，该聚合物的结晶性高，单独难溶于有机溶剂中。为此，将该聚合物用于各种制品时，不适用于挤出成形和压缩成形。因此，使用该聚合物的制品受到了限制。

由此，对于可溶于有机溶剂的物质进行了研究，发现了烷基取代芳香族聚醚醚酮。溶于有机溶剂的烷基取代芳香族聚醚醚酮，可溶于各种有机溶剂后进行使用，也可作为清漆使用，在许多领域内利用。

可是，溶于上述有机溶剂的烷基取代芳香族聚醚醚酮，耐药性、耐溶剂性差，不能使用于要求上述特性的制品上。

作为其耐药性和耐溶剂性高的树脂组合物，J. de. Abajo等在“POLYMER, vol.33, (15), 3286 (1992)”中提出了下述化学式所示的物质。

[化 2]



该生成反应是通过 3-或 4-乙炔基苯甲酰氯和芳香族醚酮的二

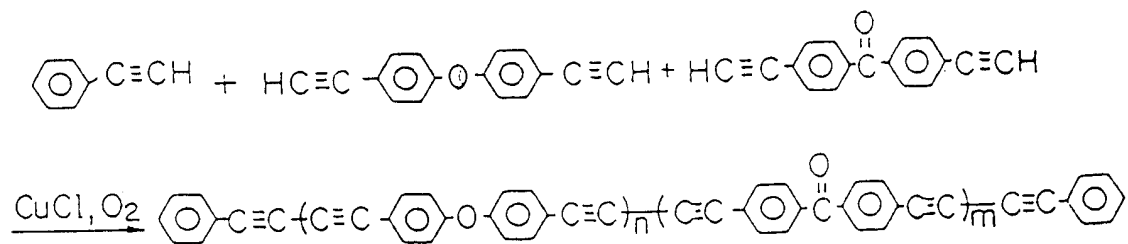
醇的肖-鲍氏反应的酰化反应进行的。

可是，该生成物，对于通用的有机溶剂的溶解性，还不能说十分充分，使用时的成形方法受到限制。

进而，为了导入乙炔基，由于利用了肖-鲍氏反应，所以在生成物中含有酯键。其结果，有吸湿性大、耐湿性差的趋势，并且，由于接触蒸汽，而引起水解。另外，由于不是聚合物，所以不能调节交联密度。

另外，由 T. M. Miller 等发表在“Macromolecules Vol. 26,2395 (1993)”的物质，如下式表示。

[化 3]



该物质是使用四甲基乙二胺和 Cu 催化剂等合成的乙炔末端基·芳香族醚单体和乙炔末端基芳香族酮单体的聚合物。

可是，该聚合物具有随着分子量的增加，对于有机溶剂的溶解性降低，进而难以自由调节分子量等不足之处。

于是，为解决这些不足之处，在日本专利公开第 73548/96 号公报中公开了乙炔末端基可溶性聚醚酮。该乙炔末端基可溶性聚醚酮，其本身，对于有机溶剂显示了良好的可溶性，通过发生交联反应，交联基进行交联后，得到了固化了的树脂固化物，对于有机溶剂不溶，提高了耐溶剂性、耐药性、耐热性。因此，在溶于有机溶剂的状态时，作为各种基质树脂，可用各种成形手段，适用于多种成形物的成形，通用性高，通过成形后交联固化，可发挥非常高的耐溶剂性、耐药性、机械强度，所以可作为优良的树脂材料使用，特

别适于电阻体使用。

可是，电阻体，例如可变电阻器等的碳电阻体是在有机溶剂中溶解碳和粘合树脂(基质树脂)，作成膏状，将其印刷形成在基板上，烧成后使用的。

此时，电阻体的烧成温度，从基板的耐热性观点看受到限制。即作为可变电阻器的电阻体基板，一般使用酚醛基板(电木基板)，但其基板的允许温度在 250℃ 下、15 分钟左右。

可是，上述的乙炔末端基可溶性聚醚酮的固化温度(因 DSC 的发热峰温度)也依赖于分子量，但高到 300℃ 左右(参照：上述公报的表 1)。为此，若在酚酞基板可以耐受的溫度下，进行该聚醚酮的热固化处理，就不能充分地固化，不能发挥树脂固化物本来的耐溶剂性。另外，需要长时间地进行固化处理。因此，存在着这种固化温度高的乙炔末端基可溶性聚醚酮不适用于酚酞树脂基板的问题。

另外，虽然可适用于陶瓷基板类的耐热性极高的基板，但这样的基板价格高。

而且，在适用于这样耐热性高的基板时，即使可避免对于基板的影响，但为了充分烧成，也需要使用耐高温炉。用于烧成电阻体的一般炉是适用于使用酚酞基板，由酚酞树脂和环氧树脂等构成的粘合树脂的，在 200~250℃ 左右的温度下使用的。

因此，在上述聚醚酮进行热固化时，若使用以往用于酚酞树脂和环氧树脂等固化炉，仍存在加热温度不够，不能充分固化，不能发挥树脂固化物本来的耐溶剂性，另外，需要长时间地固化等问题。

另外，作为电阻体，要求电阻体的电气特性和耐湿性，例如温度特性，即电阻值不依赖于温度变化。

本发明就是为了解决上述课题而进行的，它的目的在于提供可溶于有机溶剂、易固化的树脂组合物及将其固化性树脂组合物固化，耐热性和耐药性、耐溶剂性优良，而且可在较低温下固化、电气特性优良的树脂固化物。

本发明的固化性树脂组合物,其特征是含有在通过醚键、甲氧键(即用—OCH₂—表示的特性基)、酮键(即用羰基—CO—表示的特性基)、磺酰键中任何1种以上,结合2~7的苯环的结构末端上,结合交联基的低分子量化合物和在通过醚键、酮键、磺酰键中任何1种以上键,结合多个苯环的结构单元进行聚合,比上述低分子量化合物的分子量大的聚合物的末端上结合交联基的交联性聚合物。

此时,作为低分子量化合物,优选的是苯环数为2、用醚键结合的。

另外,作为低分子量化合物,优选的是苯环数为3~7、用醚键和酮键结合的。

另外,低分子量化合物的各苯环间的结合及末端的苯环和上述交联基的结合中至少1个以上的结合位置,优选的是间位或邻位。

另外,低分子量化合物的苯环数是5~7时,优选的是至少1个以上苯环具有取代基。

另外,交联性聚合物的单元内的苯环间,优选的是用醚键和酮键结合的。

另外,交联性聚合物的单元内的苯环间的结合及单元间结合中至少1个以上的结合位置,优选的是间位或邻位。

另外,优选的是交联性聚合物的苯环中至少1个具有取代基。

作为结合在交联性聚合物的苯环上的取代基,优选的是烷基。

作为结合在低分子量化合物和/或交联性聚合物上的交联基,优选的是热交联性的交联基。

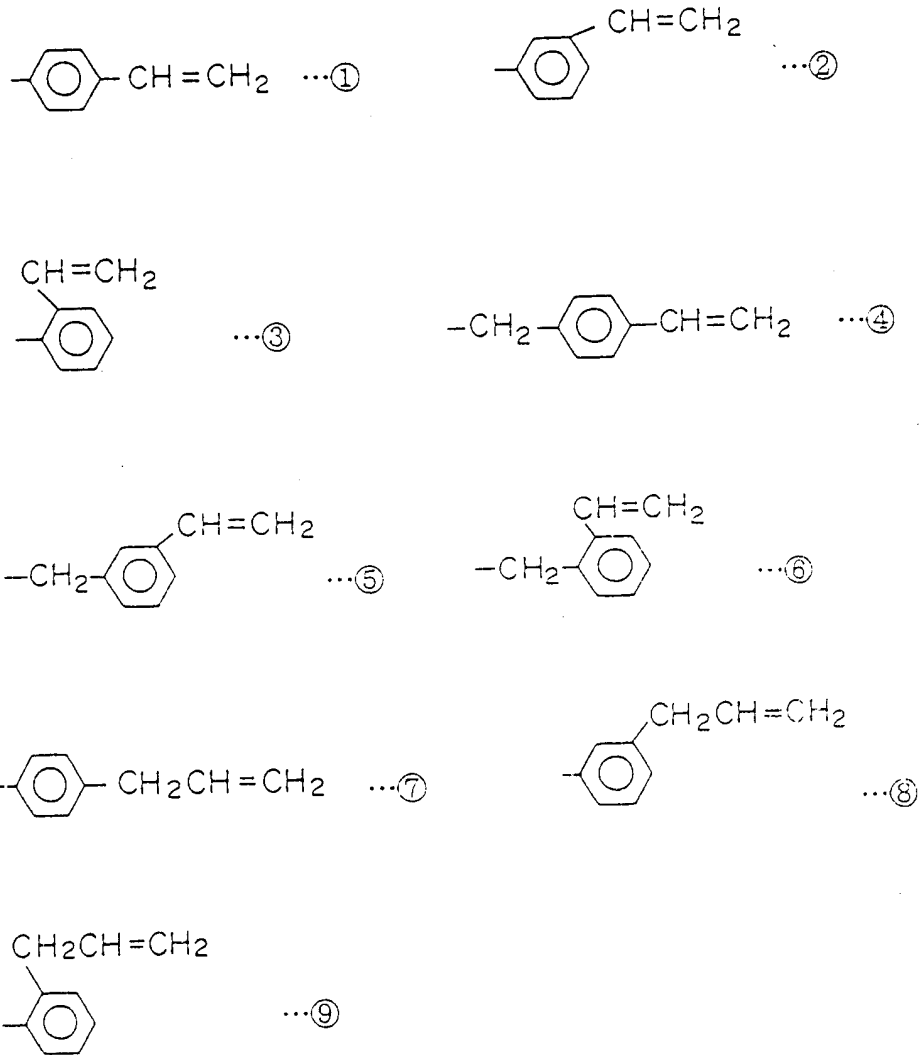
进而,该交联基优选的是通过交联,形成三维结构。

作为这样的交联基,优选的是具有已炔基的。

另外,也可只限于低分子量化合物上,结合由交联形成三维结构的交联基。

其中,低分子量化合物的交联基是由交联形成三维结构的,上述交联性聚合物的交联基,优选的是具有乙烯基、烯丙基、用下式①~⑨表示的基中任何1种以上的基。

[化 4]



交联性聚合物，优选的是其数均分子量是 1000~60000 的。

本发明的树脂固化物是将这些固化性树脂组合物固化而成的。

本发明的电阻体是含有其树脂固化物的。

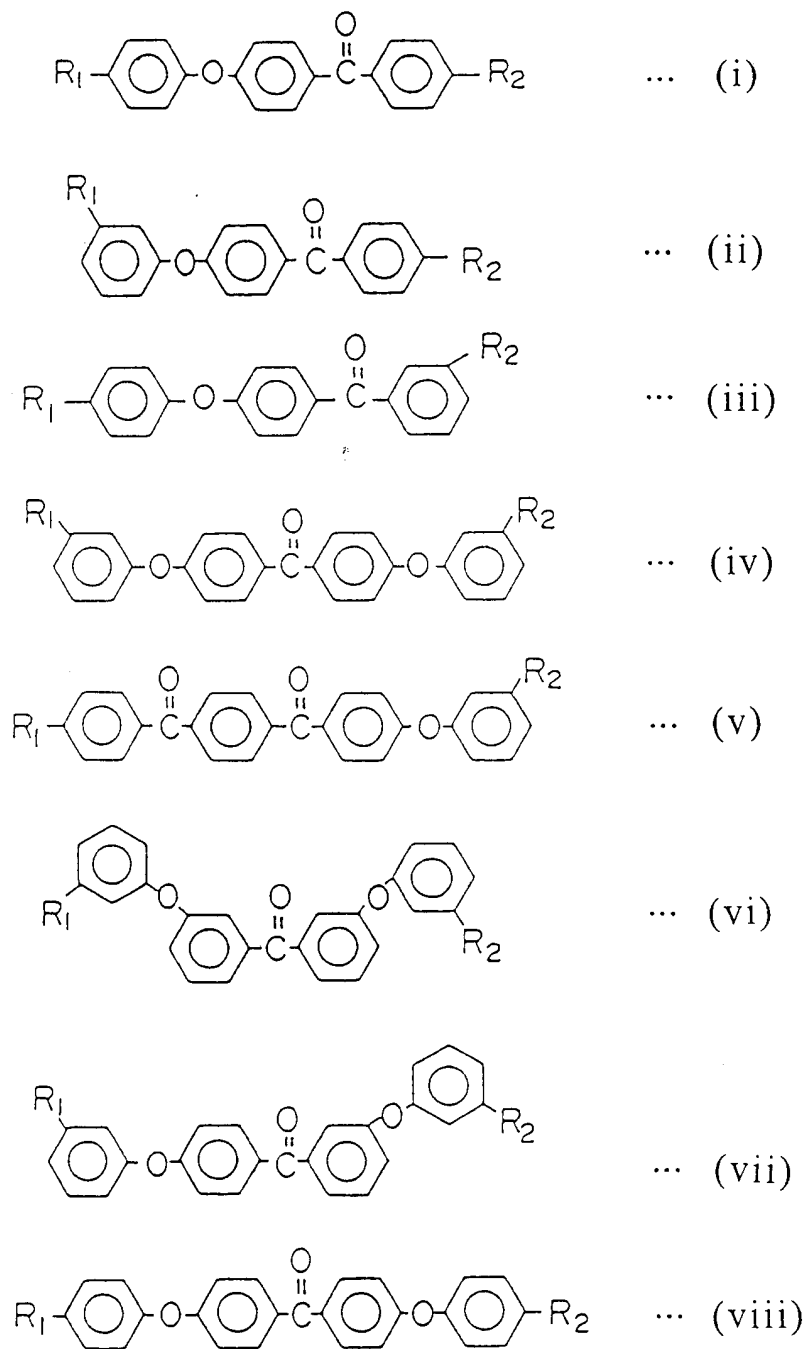
本发明的固化性树脂组合物，其特征是特定的低分子量和交联性聚合体的混合物，其本身对于有机溶剂显示了良好的可溶性，但通过交联反应，做成对于有机溶剂不溶的树脂固化物。

(低分子量化合物)

本发明的低分子量化合物是在通过醚键、亚甲氧键、酮键、磺酰键中任何 1 种以上，结合 2~7 的苯环的结构末端上结合交联基的。

作为这样的物质，例如可举出用下述化学式表示的。

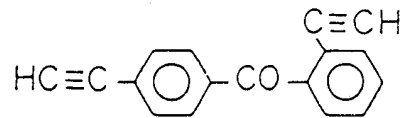
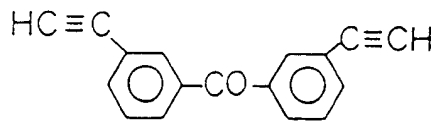
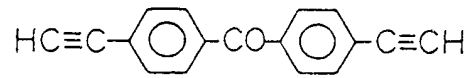
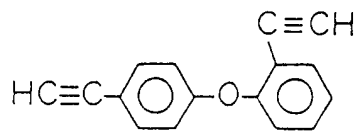
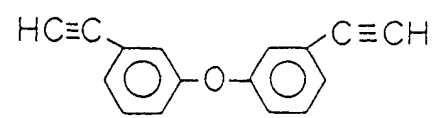
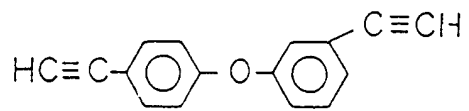
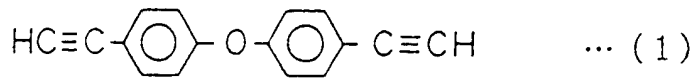
[化 5]



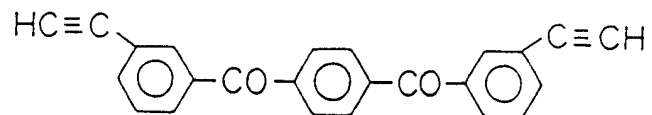
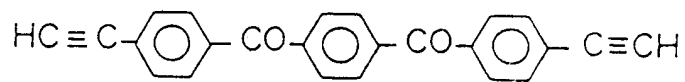
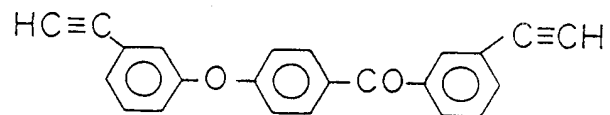
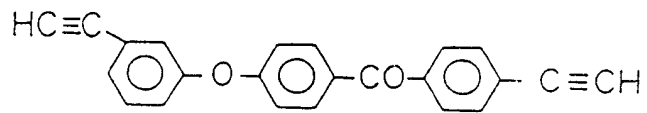
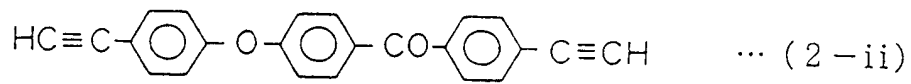
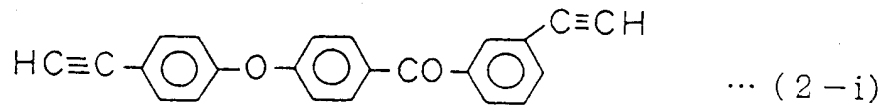
其中， R_1 、 R_2 是交联基。

更具体地，可举出如下所示的。

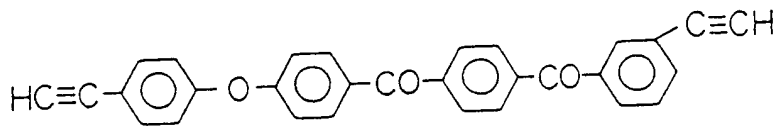
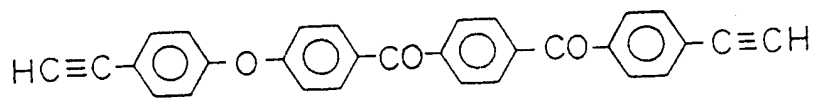
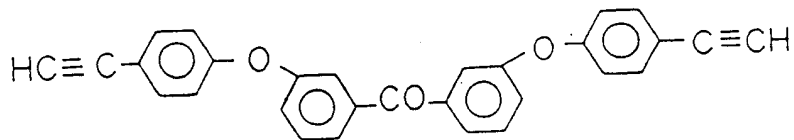
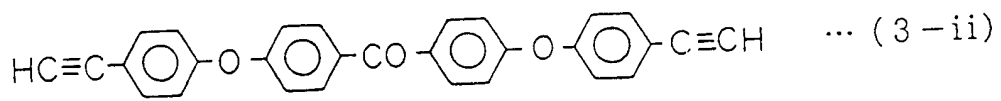
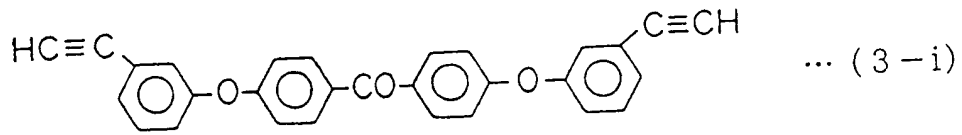
[化 6]



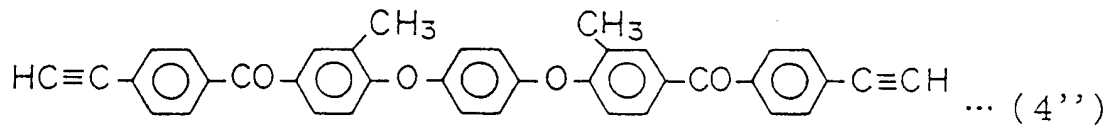
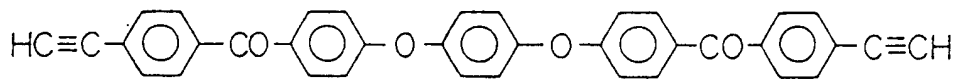
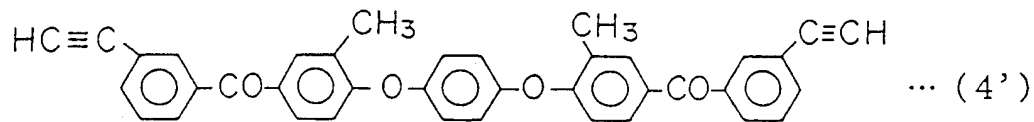
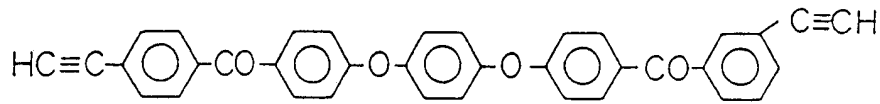
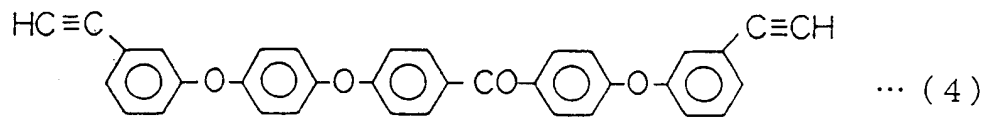
[化 7]



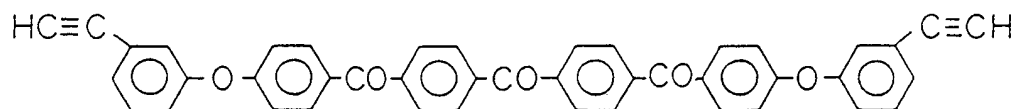
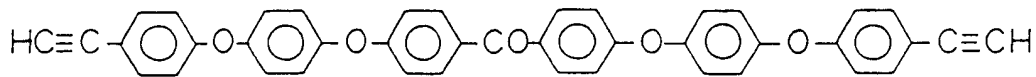
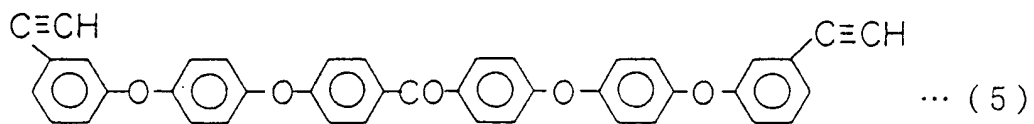
[化 8]



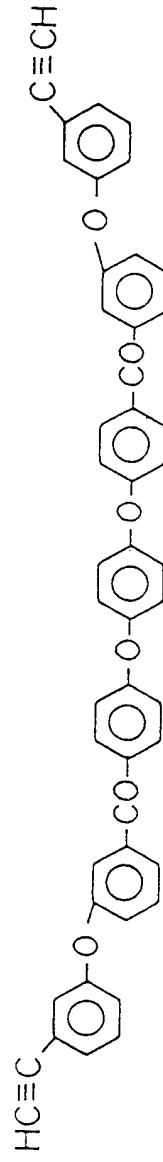
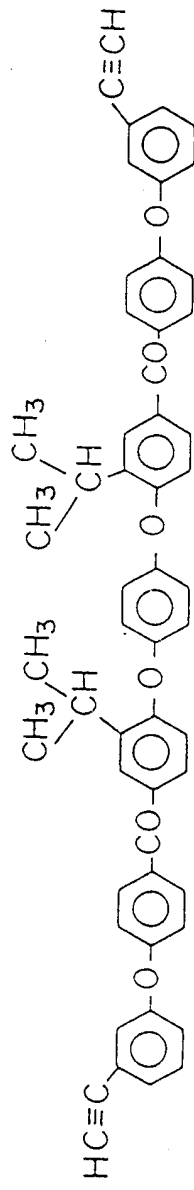
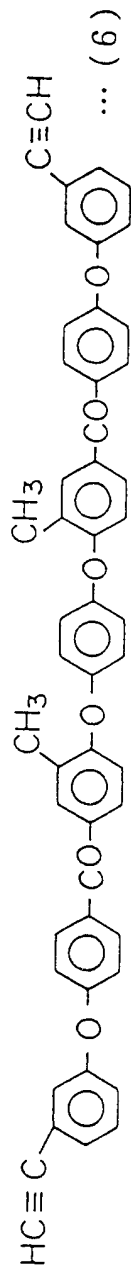
[化 9]



[化 10]

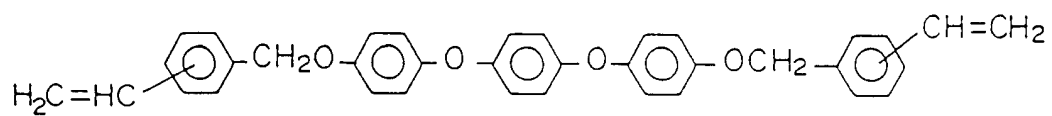
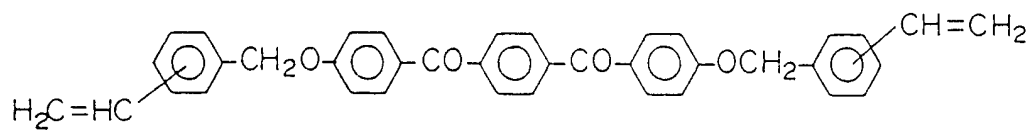
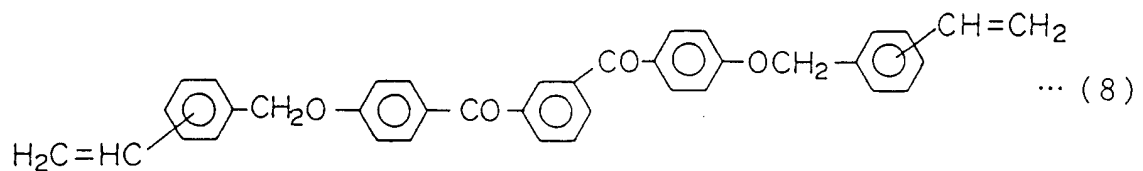
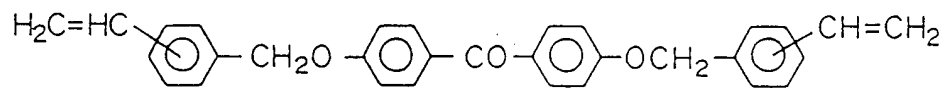
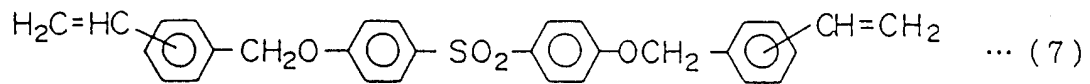


[化 11]



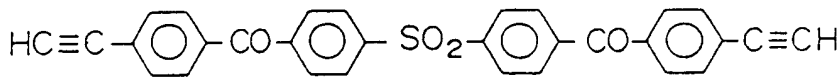
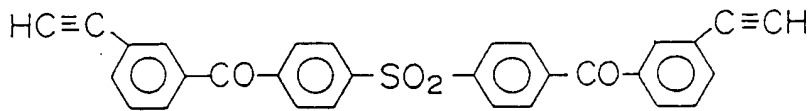
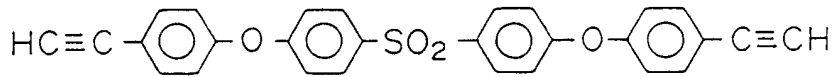
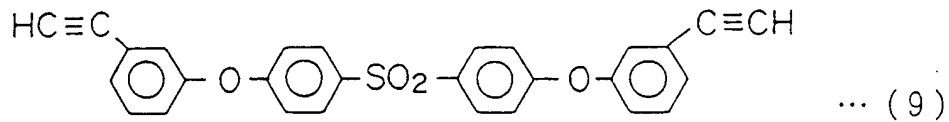
作为由含有至少1个亚甲氧键构成的物质，例如可举出如下所示的。

[化 12]



另外，作为由至少 1 个磺酰键构成的物质，例如可举出化学式 (7) 所示的及如下所示的。

[化 13]



由于这样的低分子量化合物存在，可使固化温度降低。而且，由于分子量小，使固化温度降低之外，对于有机溶剂的溶解性增高。进而，溶解性高可使交联基的移动性变高，硬化温度进一步降低的协合效果。

另外，如下所述，通过在苯环上导入取代基，可使溶解性更高，但若导入取代基，即使在固化后，对于耐溶剂性也是较不利的。因此，通过使分子量变得更小，不导入取代基，使溶解性提高，可使固化物的耐溶剂性优良。

因此，如化学式(1)所示的，对于苯环数为 2 的，可使固化温度

变得极小，使固化物的耐溶剂性优良，而且容易合成。进而，不导入取代基，也容易进一步合成。

该低分子量化合物的各个苯环，优选的是通过醚键、亚甲氧键、酮键、磺酰键中任何1种以上的键进行结合。通过这些键结合，做成固化物时，发挥了优良的耐热性、耐药性、机械特性等。其中，优选的是醚键或酮键。另外，如果为醚键，则容易合成。

在苯环数为3以上时，例如化学式(2-i)和(2-ii)所示的，优选的是含有醚键和酮键所构成的。有酮键时，分子链的填充性优良、结晶性高、吸湿性可变小。而有醚键时，容易合成。

在本发明的低分子量化合物中，在其末端结合有交联基。

作为交联基，可适用于热交联的、光交联的、紫外线交联的、电子线交联的等，例如可举出乙炔基、烯丙基、环氧基、乙烯基、苯乙烯基(上述化学式①~③)、亚甲基苯乙烯基(④~⑥)、亚苯基烯丙基(⑦~⑨)、丙烯酰基等。

其中，在容易处理方面，优选的是容易充分交联的热交联性的。另外，对于进行光交联和电子线交联的，在与无机填充剂混合时，是难以均匀交联的，最好不用。

进而，在进行交联反应时，形成三维结构的，在耐热性和机械强度等上是优选的。作为这样的物质，可举出乙炔基、联苯基、苯并环丁烯等。

另外，在发生交联反应时，若是缩合的交联基，由于产生水等挥发成份，所以有吸湿性变大的危险，但若是乙炔基，就不会这样，可成为致密的固化物，其强度更高。

另外，例如上述化学式(ii~vii)、(2-i)、(3-i)、(4)、(5)、(6)、(9)那样，低分子量化合物的苯环间的键及末端的苯环和交联基的键中至少1个以上的键位置是间位或邻位。

通过具有间位或邻位(即，除了对位以外)的键位的苯环的键，成为弯曲状、结晶性降低、对溶剂的溶解性提高的同时，交联后可

降低硬化时的硬化温度，而且可提高其固化物的耐溶剂性。该效果在苯环数多时特别有效。

另外，苯环数是5~7时，如化学式(4')、(4'')和(6)所示，最好在苯环上结合取代基。

作为取代基，可适用的有甲基、乙基、丙基、异丙基($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、丁基、叔丁基等烷基、苯基、磺酸基、甲氧基和乙氧基等的烷基醚基、烷氧基等。其中，优选的是叔丁基($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)和戊酰基($-\text{C}_5\text{H}_{11}$)。对于1个低分子量化合物，可使用多种上述各取代基。

随着苯环数的增加，溶解性降低，但通过将这样的取代基结合在苯环上，可提高对各种有机溶剂的可溶性。其中，作为取代基，若是疏水性的，可提高对氯仿等疏水性的有机溶剂的溶解性，在这点上，优选的是烷基。

但是，若结合了取代基，结晶性降低，在耐湿性上是不利的。另外，若取代基是磺酸基和羟基等吸湿性的基时，耐湿性降低。可是，若取代基是疏水性的烷基时，可抑制其耐湿性的降低。

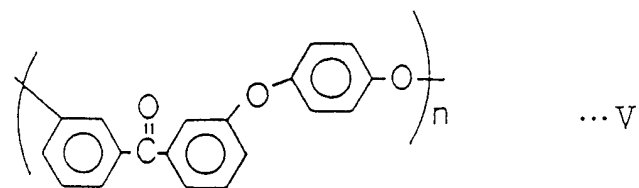
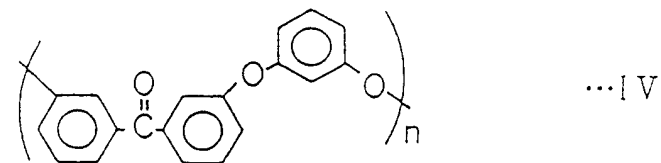
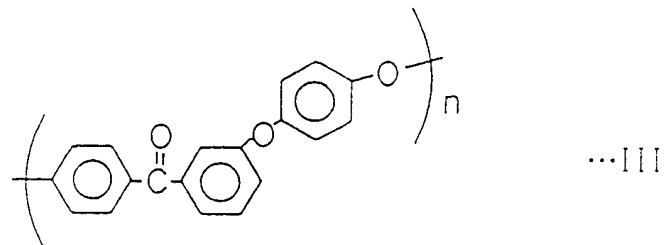
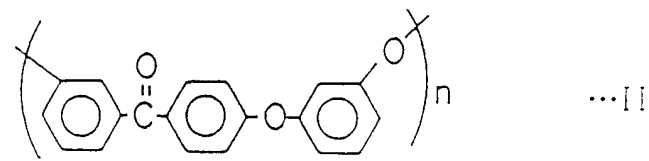
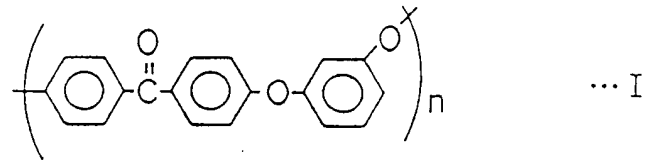
这样的低分子化合物，例如可通过在末端上结合了氟、溴和氯等卤化物的芳香族醚酮、苯二醇和乙炔基苯酚进行反应而得到。

另外，在此例中，作为反应物，使用乙炔基苯酚作为交联基生成结合了乙炔基的固化性组合物，但作为交联基，要结合烯丙基时，代替乙炔基苯酚，只要使用烯丙基苯酚和烯丙醇即可，要结合环氧基时，只要使用缩水甘油即可，要结合乙烯基时，只要使用4-乙烯基苄醇就可以。

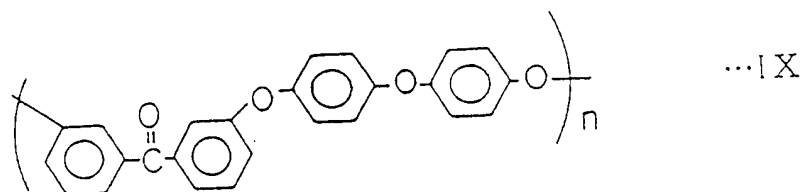
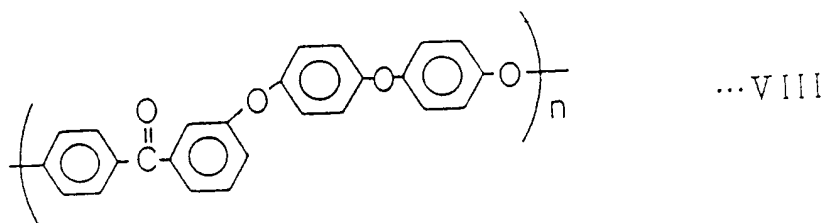
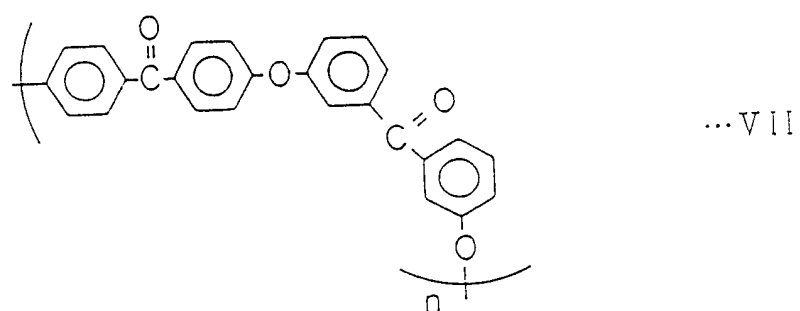
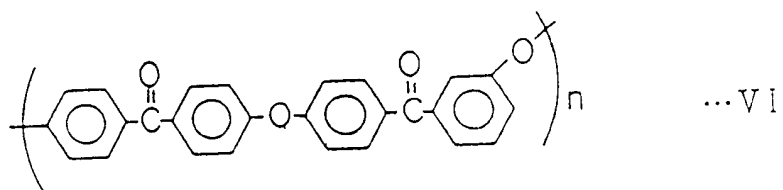
在本发明的固化性树脂组合物中，与上述的低分子量化合物一起，将特定的交联性聚合物作为必要成份。

作为这样的聚合物重复单元，例如可举出用下述化学式表示的。

[化 14]



[化 15]



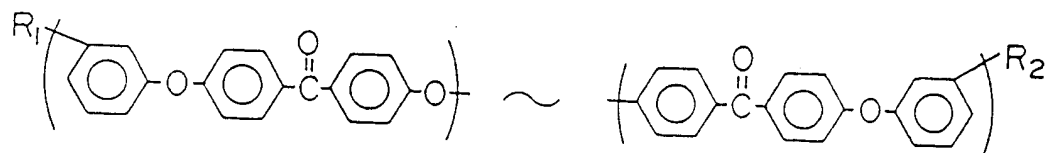
这些聚合物，成为其重复单元的单位是多个苯环，而且这些苯环是通过醚键、酮键、磺酰键中任何1种以上的键结合构成的。

其中，优选的是通过醚键或酮键结合的。

另外，最好苯环数是3以上，并同时含有醚键和酮键。由于有酮键，分子链的填充性高、结晶性高、吸湿性提高。而且若有醚键，容易合成。

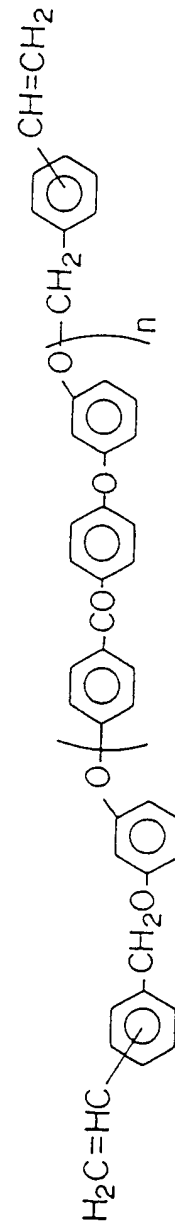
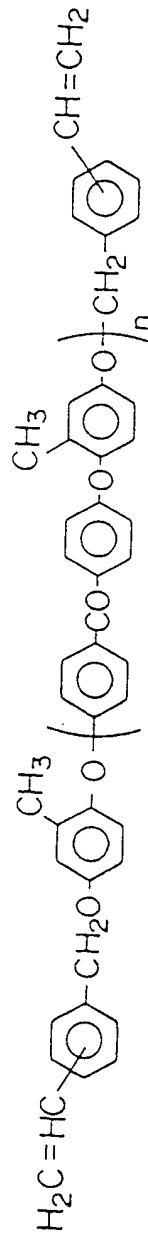
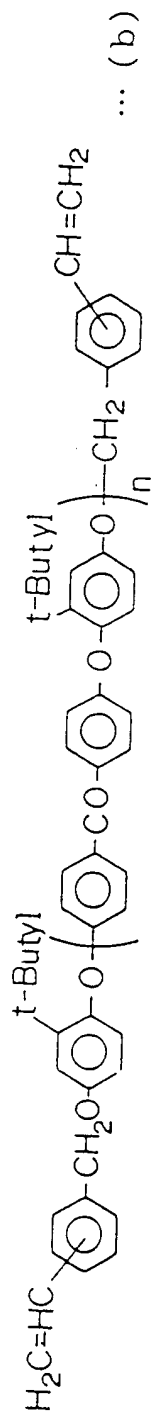
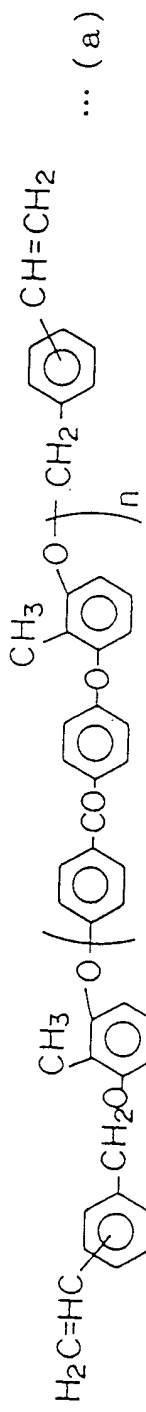
进而，在本发明的聚合物中，如下式所示，在其末端上结合着交联基 R_1 、 R_2 。

[化 16]

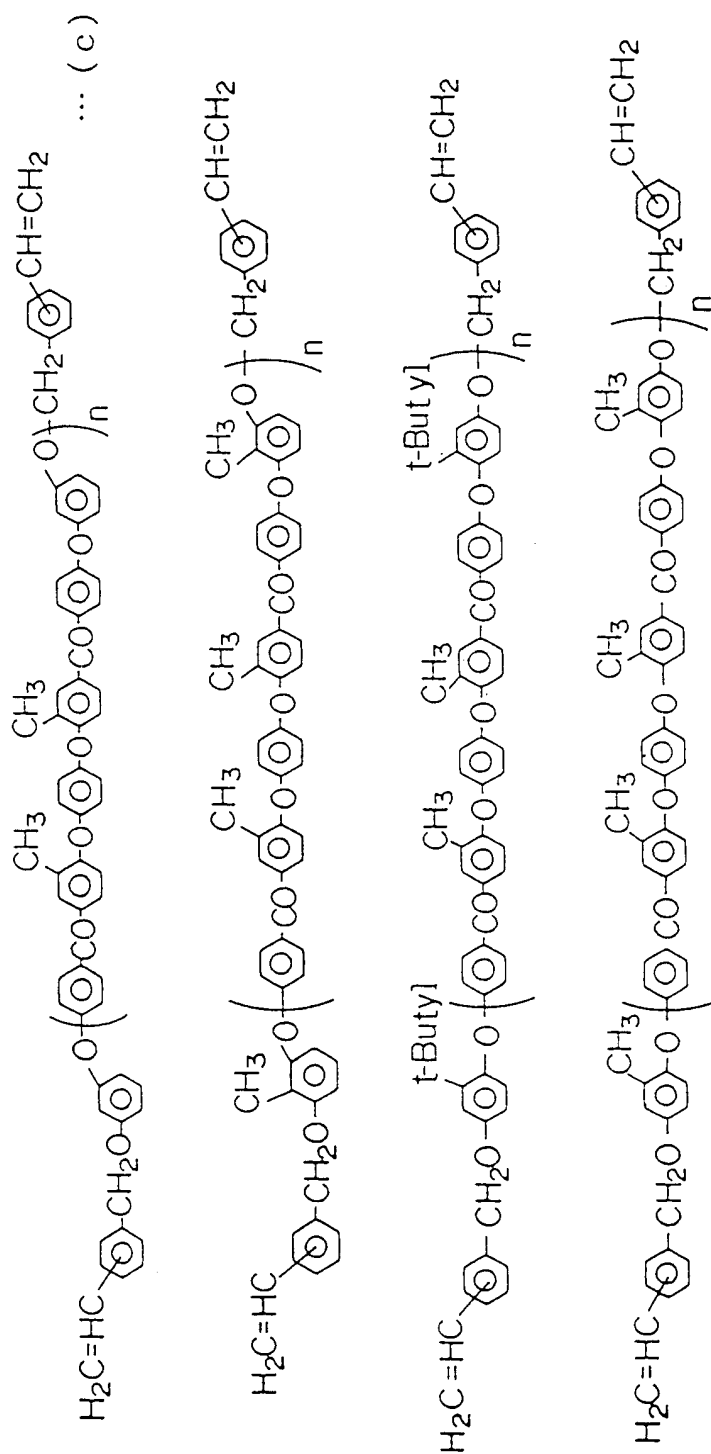


作为这样的交联性聚合物，例如可举出如下例子。

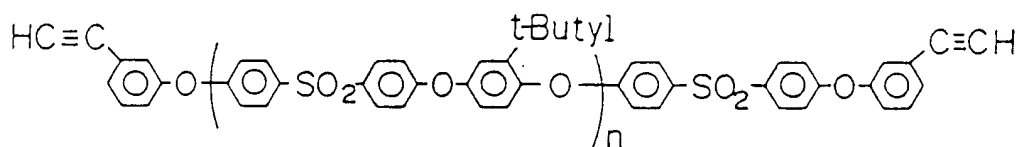
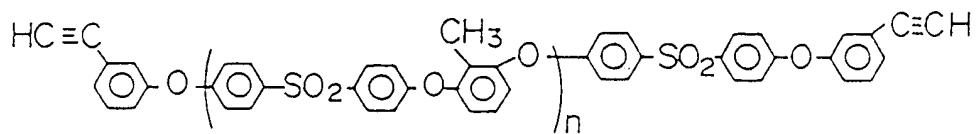
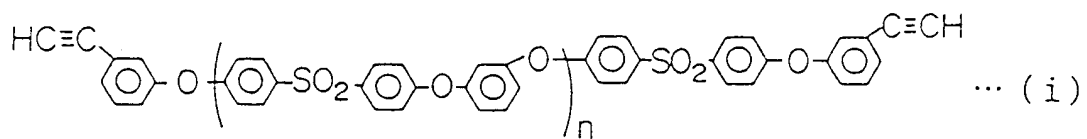
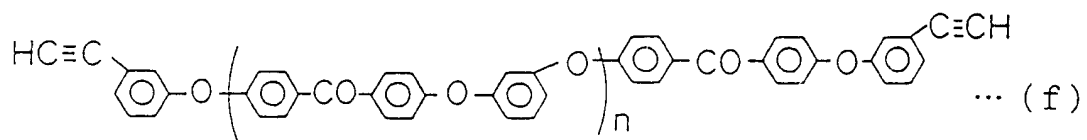
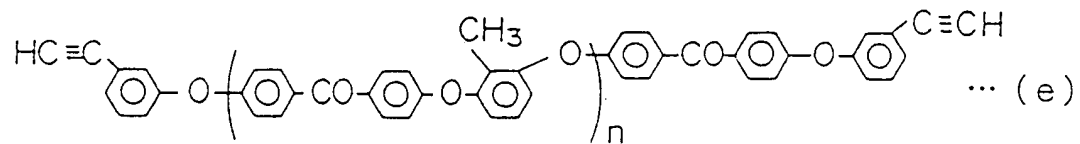
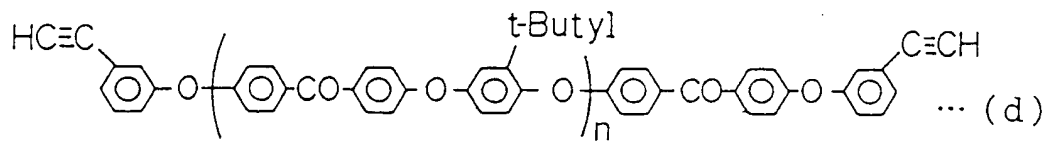
[化 17]



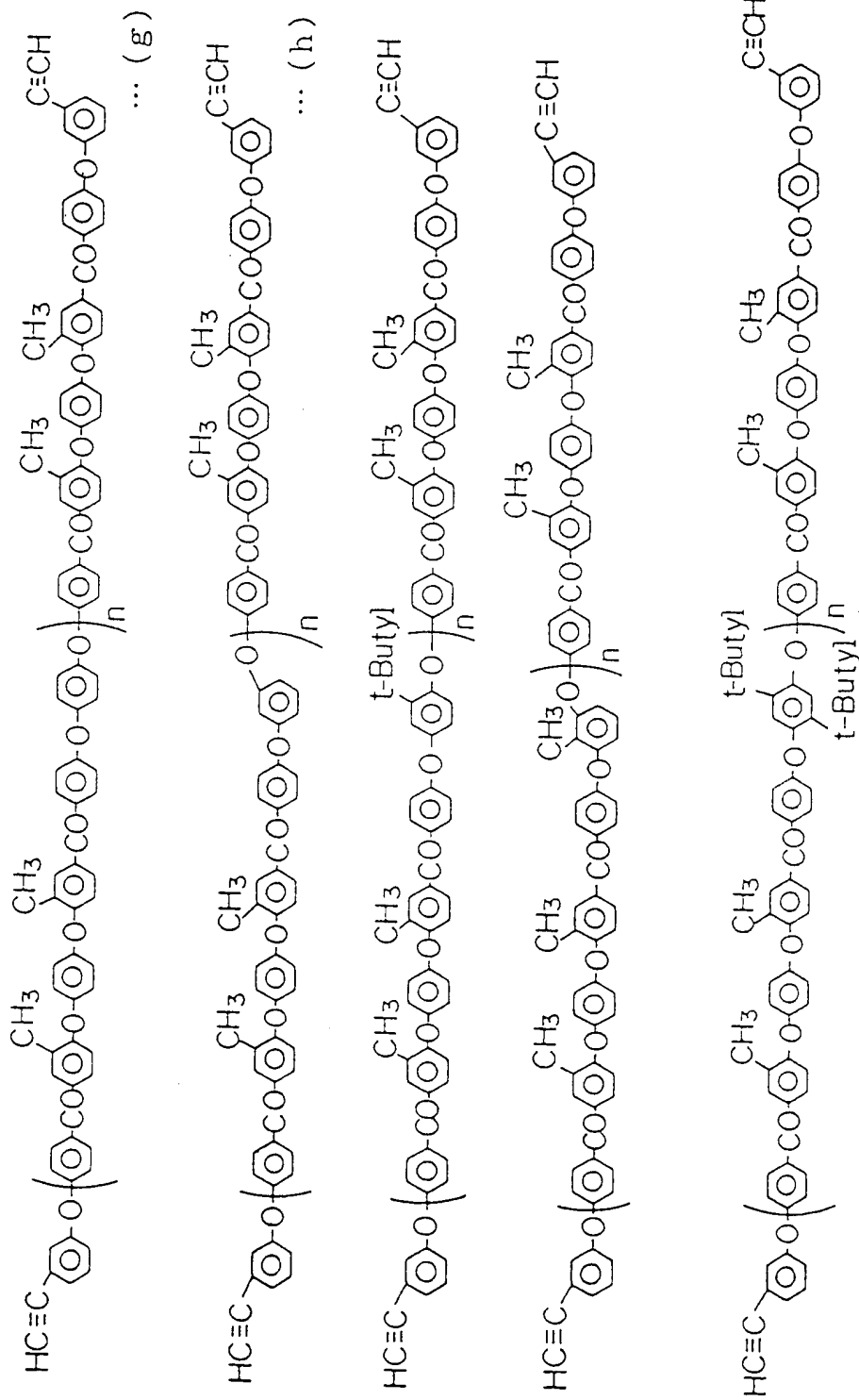
[化 18]



[化 19]



[化 20]



该交联性聚合物的分子量，必须比低分子量化合物的分子量大，由于含有这样的分子量大的交联性聚合物，可提高电气特性。即，只要求降低固化温度，只要使固化性树脂组合物的分子量变小就可以达到一定的程度，但是这样的物质，其电气特性，特别是温度特性有变差的危险。而本发明的固化性树脂组合物，由于同时具有低分子量化合物和比其分子量大的交联聚合物，这样可在不损坏电气特性条件下，能使固化温度降低。

作为交联性聚合物的分子量，优选的是数均分子量是1000~60000。若在该范围，由于对于有机溶剂的溶解性优良，有适度的粘稠性，所以作为油墨时，富于触变性，印刷形成时的图形精度优良，油墨性(印刷性)好。

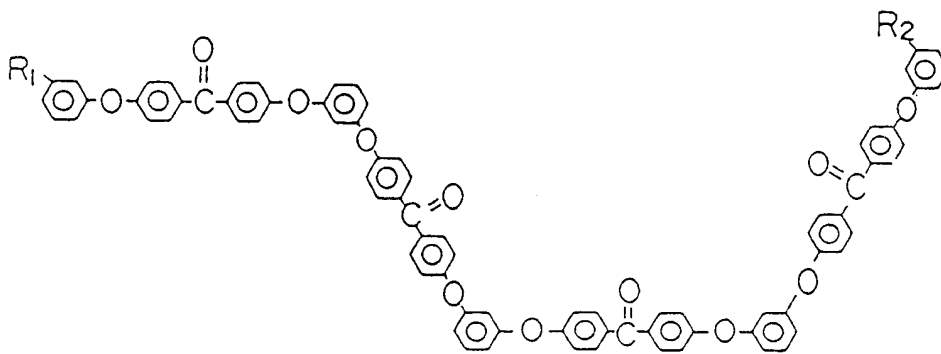
进而，数均分子量，只要是3000~15000就更好。若数均分子量是3000以上，作为电阻体的温度特性更好，由于是15000以下，溶解性更好，可满足作为电阻体所要求的溶解性。

因此，根据目的，调节分子量，可调节溶解性。例如，只是作为涂料的用途时，只要对于常温的氯仿，溶解的固形分浓度是10重量%以上的分子量，就可以了。

聚合度小时，由于结合在其末端的交联基数相对增加，所以经过交联，成为树脂固化物时的耐热性和机械强度等特性提高。另外，聚合度小时，也容易溶于溶剂中。

另外，单位内的苯环间的键及单位间的键中至少1个以上的键位，最好是间位或邻位。如下述化学式所示，由于具有间位或邻位(即，除了对位以外)的键位的键，交联性聚合物呈弯曲状，结晶性降低，对于溶剂的溶解性提高的同时，交联后可降低固化时的固化温度，而且可提高其固化物的耐溶解性。特别是在难溶于溶剂的交联性聚合物中，做成间位或邻位是有效的。

[化 21]



作为结合在聚合物末端的交联基，与上述低分子量化合物相同，可适用于热交联的、光交联的、紫外线交联的、电子线交联的等。例如可举出乙炔基、烯丙基、环氧基、乙烯基、苯乙烯基(①~③)、亚甲基苯乙烯基(④~⑥)、亚苯烯丙基(⑦~⑨)、丙酰基等。

其中，优选的是容易处理的，而且容易充分交联的热交联性的。低分子量化合物的交联基和交联性聚合物的交联，最好都采用热交联性的。

进而，交联反应时，形成三维结构的，在耐热性和机械强度等上是优良的。作为这样的基，可举出乙炔基、联苯基、苯并环丁烯等。

另外，在发生交联反应后，若是缩合的交联基，由于有挥发成份，有吸湿性变大的危险，但若是乙炔基，就不是这样，可成为致密的固化物，其强度更高。

形成三维结构的交联基，结合在低分子量化合物和交联性聚合物两侧上，其交联密度高、耐热性提高，所以好，但只结合在其中任何一方上时，结合在低分子量化合物时，由于可进一步降低固化温度，所以更好。因此，作为在低分子量化合物侧，结合形成三维结构的交联基，交联性聚合物侧的交联基，结合容易交联或受到低分子量化合物侧的交联反应影响，容易引发的乙烯基、烯丙基、用化学式①~⑨表示的基中任何1种以上的基的，从提高机械

特性及耐热性、降低固化温度看，是好的。

另外，对于该交联性聚合物，如化学式(a)~(e)、(g)、(h)所示，优选的是在该苯环上，结合取代基。作为取代基，可适用甲基、乙基、异丙基(—CH(CH₃)₂)等的烷基、苯基、磺酸基、甲氧基和乙氧基等的烷氧基、烷氧基等。其中，优选的是叔丁基(—C(CH₃)₃)和戊酰基(—C₅H₁₁)。对于1个交联性聚合物，可使用多种取代基。

随着分子量增加，溶解性降低，但通过这种取代基结合在苯环上，可提高对各种有机溶剂的可溶性。因此，将取代基结合在苯环多的交联性聚合物上，比结合在低分子量化合物上，可更有效地提高可溶性。

其中，若取代基是疏水性高的烷基，可抑制耐湿性降低，且提高溶解性。

另外，本发明的固化性树脂组合物同时含有上述低分子量化合物和交联性聚合物，但低分子量化合物的交联基和交联性聚合物的交联基都是乙烯基时，在发生交联固化反应时，虽然难以形成三维结构，由于热引起变形等的机械特性不太高，但可大大地降低固化温度。即，通过在固化温度高的交联性聚合物中，混合固化温度低的低分子量化合物，硬化温度不是根据其混合比例而降低，而且反应性高的低分子量化合物的交联基对于交联聚合物的交联基的交联反应有影响，而相乘地降低硬化温度。因此，例如乙烯基的反应性比乙炔基的反应性高，所以在比乙炔基间的交联温度低的温度下，发生交联反应。

另外，低分子量化合物的交联基是乙烯基，交联性聚合物的交联基是乙炔基时，由于硬化温度低的低分子量化合物的乙烯基的活性种，对于交联性聚合物的乙炔基的反应性的影响小，所以固化性树脂组合物的固化温度，很大程度上依存于交联性聚合物的固化温度。为此，为了降低固化性树脂组合物的固化温度，使交联性聚合物的分子量变小，对于降低交联性聚合物的固化温度是有效的。

另外，低分子量化合物的交联基是乙炔基，交联性聚合物的

交联基是乙烯基时(例如,后述的实施例 1~4),若使乙炔基进行交联反应时,作为反应中间体,发生乙烯自由基。由于该自由基引发交联性聚合物的乙烯基的交联反应,所以通过调节低分子量化合物和交联性聚合物的配合比率,可大大地降低固化性树脂组合物的固化温度。

在低分子量化合物和交联性聚合物的交联基都是乙炔基时(例如,后述的实施例 5~10)、由于固化性树脂组合物的固化温度成为低分子量化合物和交联性聚合物的加成性的温度,所以根据其配合比,可降低固化性树脂组合物的固化温度。

本发明的固化性树脂组合物是至少含有上述低分子量化合物和交联性聚合物的混合物,其制造方法没有特别限制。例如,可用众所周知的方法,混炼低分子量化合物和交联性聚合物而得到。对于混炼,可使用单轴挤出机、双轴挤出机、布拉本德机、班伯里混合机、捏合机等。

另外,除了将低分子量化合物粉末和交联性聚合物粉末以各个规定量进行混合后,加入溶剂,进行混炼之外,也可用溶剂将各个粉末溶解后,进行混合。若是后者方法,便于工序间的移送,是方便的。

另外,低分子量化合物和交联性聚合物的配合比,优选的是以重量比,为 3:7~7:3。在该范围内,适当调节配合比,得到要求目的的特性。

另外,对于本发明的固化性树脂组合物,在不损害本发明目的的范围,也可配合一般使用的抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、耐候性稳定剂、防静电剂、防浊剂、阻燃剂、增塑剂、脱膜剂、发泡剂、滑剂、防结块剂、染料、颜料、着色剂、香料、紫外线吸收剂、加工助剂、耐冲击助剂等各种添加剂和碳酸钙、滑石、玻璃纤维、云母、硅酸钙等无机填充剂、有机填充剂、热塑性树脂、各种树脂等。

本发明的固化性树脂组合物,由于对于通用的溶剂的溶解性优良,可通过各种成形技术,成形成多用的成形物。

作为溶剂，例如可举出氯仿、四氢呋喃(THF)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮、三甘醇二甲醚等。

作为成形技术，例如可使用如中空成形法、注射成形法、挤出成形法、压缩成形法等成形方法。

本发明的树脂固化物，是将上述固化性树脂组合物的交联基进行交联反应，通过交联固化，成为对有机溶剂不溶的，除了耐热性、耐药性、机械特性外，电气特性优良，特别是作为电阻体是适合的。

在制造电阻体时，在溶解于溶剂的固化性树脂组合物中，加入碳黑和石墨等电阻材料，以达到规定电阻值的物质，印刷形成基板形，然后，只要加热处理、固化就可以。

实施例

[低分子量化合物(1)的合成例]

将4-溴苯醚6.56克(0.02摩尔)，溶解在50毫升的三乙胺中，在氮气流下，加入3.55克(0.05摩尔)的2-甲基-3-丁炔-2-醇。然后，添加三苯基膦0.12克、碘化铜0.03克、钯催化剂0.03克，在80℃下，氮气流下，反应20小时。然后，将反应液进行过滤，用三乙胺洗涤该过滤物，用蒸发器从滤液中除去溶剂，加入氯仿后，用5% H₂SO₄水溶液洗涤后，进行水洗。然后，除去氯仿，真空干燥，得到黄色粉末状的丁炔加合物。

将得到的丁炔加合物6.9克(0.02摩尔)，溶解在40毫升的甲苯中，进而，加入20毫升的甲醇，完全溶解。在氮气流下，在其中加入2.4克(0.06摩尔)的NaOH，在100℃下，回流30分钟后，将温度提高到120℃，慢慢蒸出甲醇后，一边搅拌2~3小时，一边充分反应。反应后，加入氯仿，水洗后，萃取氯仿层，用硫酸钠干燥后，过滤，用蒸发器除去溶剂，得到黑色液体。在常温下，使该液体进行真空干燥，慢慢地固化，得到茶色的、用化学式(1)表示的二(4-乙炔基苯基)醚。

通过核磁共振谱(NMR: Bruker AM-250)，使用重氯仿，鉴定生成物。¹H-NMR (CDCl₃) : (3.1ppm、乙炔基)、(7.5ppm、

7.4ppm、7.0ppm、6.9ppm、芳香环)

[低分子量化合物(2-i)的合成例]

称量 4-溴二苯基醚 2.49 克(0.01 摩尔)和 3-溴代苯甲酸 2 克(0.01 摩尔), 溶解在 PPMA(甲磺酸 : 五氧化磷 = 9 : 1) 40 毫升中, 在 80 °C 下, 反应 5 小时。将反应液投入到水中, 用碳酸氢钠中和后, 过滤, 水洗数次后, 过滤, 干燥, 得到微褐色粉末。

使用得到的溴末端化合物, 代替上述低分子量化合物(1)合成的丁炔加合物, 用相同方法, 得到用化学式(2-i)表示的化合物。

[低分子量化合物(2-ii)合成例]

在上述低分子量化合物(2-i)的合成例中, 使用 4-溴代苯甲酸, 代替 3-溴代苯甲酸, 用相同的操作, 得到用化学式(2-ii)表示的化合物。

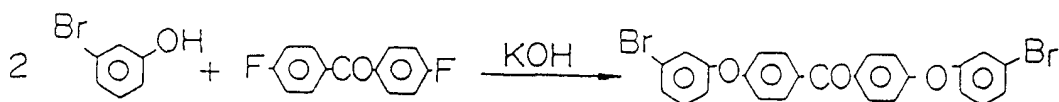
[低分子量化合物(3-i)合成例]

前体的合成例 1

首先, 合成成为前体的 4,4'-双-(3-溴苯氧基)二苯酮。

将 3.8 克(22 毫摩尔)的 3-溴苯酚、20 毫升的甲醇和 20 毫升的苯进行混合, 在反应系中一边通入氮气, 一边添加 1N 的 KOH 20 毫升, 在 100 °C 以下的温度下, 除去甲醇和水。然后, 加入 20 毫升的苯, 在 100 °C 以下的温度下, 蒸出苯后, 加入 4,4'-二氟二苯甲酮 2.18 克(10 毫摩尔)和二甲基亚砜(DMSO)30 毫升, 在 140 °C 下, 反应 4 小时, 得到 4,4'-双-(3-溴苯氧基)二苯酮 3.8 克(收率:约 72%)。

[化 22]



前体的合成例 2

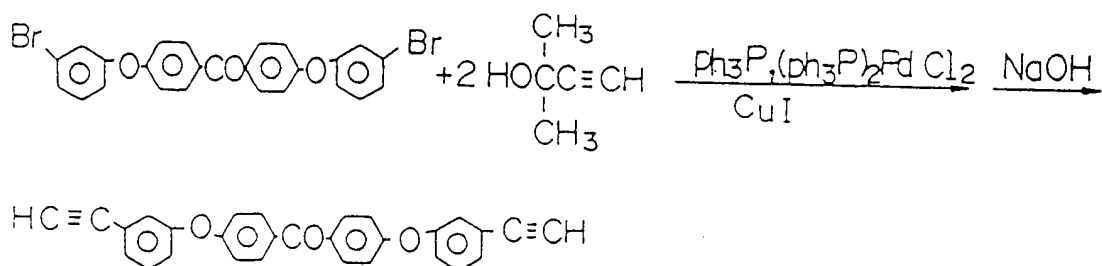
通过以下方法也可合成 4,4'-双-(3-溴苯氧基)二苯甲酮。

将 3.8 克(22 毫摩尔)的 3-溴苯酚、 2.18 克(10 毫摩尔)的 4,4'-二氯二苯甲酮、 10 毫升的二甲基乙酰胺(DMAC)、 15 毫升的甲苯和 4.55 克的 K_2CO_3 进行混合, 一边通入氮气、 一边在 $130^\circ C$ 下反应 1 小时。然后, 将温度提高到 $160^\circ C$, 作为共沸混合物, 除去反应容器内的甲苯和水, 使其反应 2 小时, 得到 4,4'-双-(3-溴苯氧基)二苯甲酮 5.25 克(收率: 约 100%)。

若用此法, 可得到非常高的收率。

将上述合成的 1.4 克(2.7 毫摩尔)的 4,4'-双-(3-溴苯氧基)二苯甲酮和 0.67 克(8 毫摩尔)的 2-甲基-3-丁炔 2-醇, 溶解在 20 毫升的三乙胺中, 在反应系统中通入 20 分钟的氮气。然后, 加入 0.02 克的三苯基膦、 0.005 克的钯催化剂 $(Ph_3P)_2PdCl_2$ 和 0.005 克的碘化铜, 在 $80^\circ C$ 下反应 20 小时。然后, 用水洗涤反应液, 用二氯甲烷萃取反应物, 除去二氯甲烷, 得到反应中间物。进而, 在该反应中间物中, 加入 20 毫升的甲苯、 10 毫升的甲醇和 0.8 克的 NaOH, 在 $100^\circ C$ 下, 蒸出甲醇和一部份甲苯。然后, 用水洗涤, 用二氯甲烷萃取, 除去萃取溶剂, 得到用化学式(3-i)表示的 4,4'-双-(3-乙炔基苯氧基)二苯甲酮 1.3 克(收率: 94%)。

[化 23]

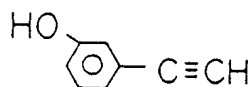


另外, 在该合成例中, 使用叔醇类的一取代基作为乙炔基的 2-甲基-3-丁炔 2-醇, 此外, 也可使用三甲基甲硅烷基乙炔等的甲硅烷基乙炔。



另外,也可利用 3 乙炔基苯酚进行合成。

[化 24]



可是,若是利用 3 乙炔基苯酚的方法,必须在约 170 °C 下进行反应,另外,3-乙炔基苯酚本身价格高,不合算。

可是,若是利用上述 2-甲基-3-丁炔 2-醇的方法,可在约 80 °C 下进行反应,容易生成,而且价廉(约为 3-乙炔基苯酚成本的 0.1%)。

进而,若是利用 3-乙炔基苯酚,由于加成乙炔基的同时,也加成苯环,所以不适合合成苯环少的生成物,但若是利用 2-甲基-3-丁炔 2-醇,可不增加苯环,只加成乙炔基,适合于生成苯环数少的化合物。

[低分子量化合物(3-ii)的合成例]

在上述低分子量化合物(3-i)的合成例中,不用 3-溴苯酚,而使用 4-溴苯酚,用相同的操作,得到用化学式(3-ii)表示的化合物。

[低分子量化合物(4)的合成例]

将 4,4'-二氟二苯甲酮 2.18 克和 4-氟苯酚 1.12 克溶解在二甲基乙酰胺(DMAC)20 毫升、甲苯 40 毫升中,加入碳酸钾 2.76 克,在 130 °C 下,回流 1 小时。然后,升温到 170 °C,一边蒸出甲苯,一边除去,反应 2 小时。然后,向水中再沉淀反应液,过滤,干燥,得到白色粉末。将其溶解在氯仿中,用硅胶分离成-双-(4-氟苯氧基)二苯甲酮和氟末端芳基醚酮(苯环数:3)。

除了使用这样得到的氟末端芳基醚酮代替 4,4'-双-(3-溴苯氧基)二苯酮之外,其它与上述低分子量化合物(3-i)的合成例相同,经由溴末端芳基醚酮(苯环数:5)及加合体,合成用化学式(4)表示的乙炔末端芳基醚酮(苯环数:5)。

[低分子量化合物(5)的合成例]

除了使用双-(4-氟苯氧基)二苯甲酮(苯环数:4), 代替上述低分子量化合物(4)的合成例的 4,4'-二氟二苯甲酮之外, 与上述低分子量化合物(4)的合成例相同, 得到用化学式(5)表示的化合物。

[低分子量化合物(6)的合成例]

称量(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)21.4 克和 3-溴苯酚 15.4 克和碳酸钾 8.5 克, 加入二甲基乙酰胺(DMAC)70 毫升, 在氮气流下, 在 130 °C 下回流 1 小时。然后, 将温度升到 175 °C, 蒸出甲苯, 反应 2~3 小时。

反应后, 向大量水中, 投入反应液后, 加入 NaOH, 作为约 3~5 重量%的 NaOH 水溶液, 搅拌一昼夜。然后, 过滤、水洗, 在 50 °C 下, 真空干燥, 得到白色粉末状的溴末端化合物(收率约 100%)。

$^{13}\text{C-NMR}$ 、160.35、159.37、156.62、152.24ppm。

元素分析: 18.75 (计算值: 19.0)

将上述得到的溴末端化合物 35.7 克(42.47 毫摩尔), 溶解在 100 毫升的吡啶和 100 毫升的三乙胺中, 在氮气流下, 加入 10.72 克的 2-甲基-3-丁炔 2-醇和三苯基膦 0.35 克、钯催化剂 0.089 克、碘化铜 0.089 克, 在 85 °C 下, 反应 20 小时。反应后, 过滤, 用蒸发器从滤液中除去溶剂(吡啶、三乙胺), 加入氯仿, 作成溶液, 将其用约 10% 硫酸水和水洗涤后, 用硫酸钠进行干燥, 除去溶剂, 在 40 °C 下进行真空干燥, 得到黄色粉末状的加合体末端化合物(收率:100%)。

将得到的加合体 34.1 克(40.3 毫摩尔), 溶解到 150 毫升的甲苯(用氯化钙预先干燥了的)中, 在 80 °C 下, 分成数次, 加入氢氧化钠 4.03 克(2.5 倍摩尔/单体)。即, 若加入 NaOH, 由于发生气体, 所以在反应开始后再加入 NaOH。加入 NaOH 后, 在 100 °C 下, 反应 1 小时。反应后, 用 5% 的 NaHCO_3 水洗涤, 回收甲苯层。另外, 用氯仿萃取水层 2 次, 将该氯仿萃取层和甲苯层合并, 用蒸发器除去溶剂, 得到黑色粘液物。在其中, 加入丙酮, 在大量的石油醚中进行再沉淀。石油醚使用丙酮溶液的 20~30 体积倍的量。然后, 将石

油醚倾析，将残留的粘液体，溶解在少量的丙酮中，在大量水中再沉淀。为了很好地分离沉淀物，添加少量的氯化钠，过滤、干燥，得到微黄色固体物的、用化学式(6)表示的乙炔末端低分子量化合物。

[低分子量化合物(8)的合成例]

将 1,3-二-(4 羰基苯甲酰)苯 5.57 克，溶解在 30 毫升的四氢呋喃(THF)中，加入 33%NaOH 水溶液 30 克，进行搅拌。将硫酸氢四丁基铵(TBAH)11.9 克，搅拌后，一边滴下 5.4 克的氯甲基苯乙烯，一边添加，在常温下反应数小时，然后，从反应溶液，用乙醚萃取 2 次，除去乙醚，得到白色固体。进而，用热己烷进行再精制，得到用化学式(8)表示的低分子量化合物。

[低分子量化合物(9)的合成例]

称量 4,4'-二氟二苯基磺酸 6.35 克、3-溴苯酚 9.08 克和碳酸钾 6.9 克，溶解在 DMAC 50 毫升、甲苯 80 毫升中，在 130 °C 下，回流 1 小时后，升温到 160 °C，一边蒸出甲苯，一边反应 2 小时。反应后，在 1.5 升的水中进行再沉淀，过滤、干燥，得到白色粉末状的溴末端化合物。

除了使用该溴末端化合物之外，其它与上述低分子量化合物(3-i)的合成例相同，得到用化学式(9)表示的低分子量化合物。

[交联性聚合物(a¹)的合成例]

将 4,4'-二氟二苯甲酮 5.4553 克和 2-甲基间苯二酚 3.4324 克，加入到反应容器中，进而，用 N,N'-二甲基乙酰胺 40 毫升和甲苯 40 毫升溶解。加入碳酸钾 11.5 克，在氮气流下，在 130 °C 下，一边搅拌 1 小时，一边回流。然后，升温到 170 °C，除去甲苯和水后，在相同温度下，反应 2 小时。

在得到的聚合溶液中，加入适量的 DMAC，投入到 2 升的甲醇水溶液(水:甲醇=1:1)中，生成微茶色的沉淀物。将其过滤，真空干燥，合成 7.4 克的羟基末端聚合物。

将得到的聚合物 2.15 克，溶解在 35 毫升的氯苯中，加入 20% NaOH 水溶液 2.4 克后，加入 TBAH 0.11 克，进行搅拌，一边滴下

溶解了氯甲基苯乙烯 0.05 克的氯苯 5 毫升，一边加入。然后，在常温下反应数小时，加水后，用氯仿萃取。浓缩萃取液，在 1 升的甲醇中进行再沉淀。将其进行抽滤，真空干燥，得到白色粉末状的，用化学式(a)表示的交联聚合物。得到的交联聚合物的数均分子量(Mn)是 21000。

另外，用单体加料比，可调节交联性聚合物的分子量。加料比和交联性聚合物的分子量的实测值的关系，如表 1 所示。分子量的测定，使用凝胶渗透色谱(东曹(株)制「RI-8020」、色谱柱公称 50 万、Hitachi chemical Co., Ltd. 制)、6 万(TOSOH CORPORATION 制)，作为标准试样，使用聚苯乙烯，以氯仿作为溶剂进行。分子量值是数均分子量(Mn)。

表 1

	单体的加料量(g)		苯乙烯基末端聚合物
	氟末端	羟基末端	实测分子量
a ²	36.0	23.8256	8000
a ³	35.0	22.463	17500
a ⁴	4.8006	2.8180	30000

[交联性聚合物(b)的合成例]

除了使用 4,4'-二氟二苯甲酮 2.182 克和叔丁基对苯二酚 2.0362 克之外，其它与上述交联性聚合物(a¹)的合成例相同，得到用化学式(b)表示的分子量 4500 的交联性聚合物。

[交联性聚合物(c¹)的合成例]

除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-氟代苯甲酰基)苯)2.0121 克、间苯二酚 0.4425 克之外，与上述交联性聚合物(a¹)的合成例相同，得到用化学式(c)表示的分子量 4000 的交联性聚合物。

[交联性聚合物(c²)的合成例]

除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯) 1.6768克和间苯二酚 0.4404克之外,与上述交联性聚合物的合成例(c¹)相同,得到分子量 2500 的同交联性聚合物。

[交联性聚合物(c³)的合成例]

除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)2.0127克、间苯二酚 0.4404克之外,其它与上述交联性聚合物的合成例(c¹)相同,得到分子量 8000 的该交联性聚合物。

[交联性聚合物(d)的合成例]

将 4,4'-氟二苯甲酮 1.379克和叔丁基对苯二酚 0.8543克,溶解在 DMAC 15毫升和甲苯 20毫升中,加入碳酸钾 1.74克,在氮气流下,在 130℃下回流 1小时。然后,升温到 170℃,蒸出甲苯,进而,反应 2小时。反应后,在水中再进行再沉淀、过滤、干燥,得到微粉红色粉末状的氟末端聚合物。

将得到的氟末端聚合物 1.7克、3-乙炔基苯酚 0.2克和碳酸钾 0.26克,加入到烧瓶中,加入 DMAC 15毫升、甲苯 20毫升,在氮气流下,在 120℃下,回流 1小时,升温到 165℃,蒸出甲苯后,反应 2小时。反应后,在水中再进行再沉淀,过滤、干燥,得到用化学式(d)表示的分子量 3000 的交联性聚合物。

[交联性聚合物(e)的合成例]

将 4,4'-氟二苯甲酮 1.379克和 2-甲基间苯二酚 0.6394克,溶解到 DMAC 15毫升和甲苯 20毫升中,加入碳酸钾 1.74克,在氮气流下,在 130℃下,回流 1小时。然后,升温到 170℃,蒸出甲苯,进而反应 2小时。反应后,在水中再沉淀,过滤、干燥,得到微粉红色粉末状的氟末端聚合物。

将得到的氟末端聚合物 1.6克、3-乙炔基苯酚 0.2克、碳酸钾 0.26克,加入到烧杯中,加入 DMAC 15毫升、甲苯 20毫升,在氮气流下,在 120℃下,回流 1小时,升温到 165℃,蒸出甲苯后,反应 2小时。反应后,在水中再沉淀,过滤、干燥,得到用化学式(e)表示的分子量 3000 的聚合物。

[交联性聚合物(f)的合成例]

除了使用 4,4'-二氟二苯甲酮 1.7456、间苯二酚 0.8302 克和碳酸钾 1.1 克之外, 其它与上述交联聚合物(d)的合成例相同, 得到氟末端聚合物。

进而, 除了使用该得到的氟末端聚合物 2 克、3-溴苯酚 0.1 克和碳酸钾 0.13 克之外, 其它与上述交联性聚合物(d)的合成例相同, 得到用化学式(f)表示的分子量 4500 的交联性聚合物。

[交联性聚合物(g¹)的合成例]

将(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯) 1.0694 克、对苯二酚 0.2197 克和 3-乙炔基苯酚 0.032 克, 溶解在 DMAC 5.3 克、甲苯 20 毫升中, 加入碳酸钾 0.45 克, 在氮气流下, 在 130 °C 下, 回流 1 小时。然后, 升温到 170 °C, 蒸出甲苯, 进而反应 2 小时。反应后, 在水中再沉淀, 过滤、干燥, 得到微粉红色的粉末状的, 用化学式(g)表示的分子量 9000 的交联性聚合物。

[交联性聚合物(g²)的合成例]

在上述交联性聚合物(g¹)的合成例中, 除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)1.0797 克、对苯二酚 0.2204 克和 3-乙炔基苯酚 0.019 克之外, 其它相同地得到分子量 13000 的交联性聚合物。

[交联性聚合物(g³)的合成例]

在上述交联性聚合物(g¹)的合成例中, 除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)1.0697 克、对苯二酚 0.2204 克和 3-乙炔基苯酚 0.01 克之外, 其它与上述相同地得到分子量 16000 的该交联性聚合物。

[交联性聚合物(h¹)的合成例]

称量(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)2.1383 克、间苯二酚 0.4316 克和碳酸钾 1.1 克, 溶解在 DMAC 10 毫升、甲苯 20 毫升中, 在氮气流下, 在 130 °C 下, 回流 1 小时。然后, 升温到 170 °C, 蒸出甲苯, 进而, 反应 2 小时。反应后, 在水中再沉淀, 过滤、干燥, 得到氟末端聚合物。

将得到的聚合物 2.1 克、3-乙炔基苯酚 0.05 克，溶解在 DMAC 10 毫升和甲苯 20 毫升中，添加碳酸钾 0.37 克，在氮气流下，在 130 °C 下，回流后，升温到 165 °C，蒸出甲苯后，反应 2 小时。反应终了后，在水中再沉淀，过滤、干燥，得到用化学式(h)表示的分子量 34000 的交联性聚合物。

[交联性聚合物(h²)的合成例]

除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)5.0397 克、间苯二酚 0.8479 克、DMAC 20 毫升、甲苯 40 毫升、碳酸钾 2.6 克之外，其它与上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同，合成氟末端聚合物。

进而，除了使用得到的氟末端聚合物 5.02 克、3-乙炔基苯酚 0.73 克、DMAC 20 毫升、甲苯 40 毫升和碳酸钾 1.7 克之外，其它与上述交联性聚合(h¹)的合成例相同，得到分子量 3000 的交联性聚合物。

[交联性聚合物(h³)的合成例]

除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)2.1383 克、间苯二酚 0.4041 克、DMAC 10 毫升、甲苯 20 毫升、碳酸钾 1.1 克之外，其它与上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同，合成氟末端聚合物。

进而，除了使用得到的氟末端聚合物 2 克、3-乙炔基苯酚 0.1 克、DMAC 10 毫升、甲苯 20 毫升、碳酸钾 0.37 克之外，其它与上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同，得到分子量 10000 的该交联性聚合物。

[交联性聚合物(h⁴)的合成例]

除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)2.1382 克、间苯二酚 0.4151 克、DMAC 10 毫升、甲苯 20 毫升和碳酸钾 1.1 克之外，其它与上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同，合成氟末端聚合物。

进而，除了使用得到的氟末端聚合物 2 克、3-乙炔基苯酚 0.1 克、DMAC 10 毫升、甲苯 20 毫升、碳酸钾 0.37 克之外，其它与

上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同,得到分子量 15000 的该交联性聚合物。

[交联性聚合物(h⁵)的合成例]

除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)2.1383克、间苯二酚 0.4390克、DMAC 10毫升、甲苯 20毫升、碳酸钾 1.1克之外,其它与上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同,合成氟末端聚合物。

进而,除了使用得到的氟末端聚合物 2克、3-乙炔基苯酚 0.1克、DMAC 10毫升、甲苯 20毫升、碳酸钾 0.37克之外,其它与上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同,得到分子量 20000 的该交联性聚合物。

[交联性聚合物(h⁶)的合成例]

除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)5.346克、间苯二酚 1.0888克、DMAC 20毫升、甲苯 40毫升、碳酸钾 2.6克之外,其它与上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同,合成氟末端聚合物。

进而,除了使用得到的氟末端聚合物 3.7克、3-乙炔基苯酚 0.7克、DMAC 20毫升、甲苯 40毫升、碳酸钾 0.98克之外,其它与上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同,合成分子量 44000 的该交联性聚合物。

[交联性聚合物(h⁷)的合成例]

除了使用(对苯二氧基)-双-(2-甲基-4-(4-氟代苯甲酰基)苯)2.1383克、间苯二酚 0.4390克、DMAC 10毫升、甲苯 20毫升、碳酸钾 1.1克之外,其它与上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同,合成氟末端聚合物。

进而,除了使用得到的氟末端聚合物 2克、3-乙炔基苯酚 0.07克、DMAC 10毫升、甲苯 20毫升、碳酸钾 0.37克之外,其它与上述交联性聚合物(h¹)的合成例相同,得到分子量 61500 的该交联性聚合物。

[交联性聚合物(i)的合成例]

将 4,4'-氟代二苯基磺酰 2.4104 克和间苯二酚 0.8489 克, 溶解在 DMAC 15 毫升和甲苯 20 毫升中, 加入碳酸钾 2.61 克, 在氮气流下, 在 130 °C 下, 回流 1 小时。然后, 升温到 170 °C, 蒸出甲苯, 进而, 反应 2 小时。反应后, 在水中再沉淀, 过滤、干燥, 得到微粉红色的粉末状的氟末端聚合物。

将得到的氟末端聚合物 3 克、3-乙炔基苯酚 0.47 克、碳酸钾 0.83 克, 加入到烧瓶中, 加入 DMAC 15 毫升、甲苯 20 毫升, 在氮气流下, 在 120 °C 下, 回流 1 小时, 升温到 165 °C, 蒸出甲苯后, 反应 2 小时。反应后, 在水中再沉淀, 过滤、干燥, 得到用化学式(i)表示的分子量 1500 的交联性聚合物。

如表 2 所示, 将上述合成了的低分子量化合物和交联性聚合物进行混合, 制造固化性树脂组合物, 进行热处理, 作为树脂固化物, 制造电阻体(实施例 1~13)。

首先, 低分子量化合物和交联性聚合物的混合, 是按照规定的比例, 将各个粉末树脂加入到一个容器中, 作为溶剂, 加入苯甲酸甲酯, 以达到规定的浓度, 进行搅拌、混合的。

在得到的固化性树脂组合物中添加碳黑, 在基板(聚苯硫树脂(PPS)、苯酚树脂叠层板(电木)、陶瓷(氧化铝)板)上, 以规定的形状, 印刷形成规定膜厚, 在规定温度下, 加热处理 15 分钟, 制造出树脂固化物形成的电阻体。

碳是使用 Ketien Black International Company(株)制的炉黑 EC, 对于干燥状态的涂膜, 在实施例 4、10 中, 含有 2.4 容量%、其它的全部含有 3.6 容量%。

另外, 对于印刷成形在基板上时的印刷适应性的评价结果如表 2 所示。

进而, 将只是低分子量化合物或交联性聚合物的例子, 作为比较例, 如表 3 所示。

另外, 表 2、3 中, 电阻值是表 4 所示的各个试样的最高温度下, 进行热处理, 固化了的值。

表 2

实施 例号	低分子量 化合物	交联性 聚合物	配合比	漆浓度 (重量%)	基板种类	印刷适应性	电阻值 (K Ω)
1	1	a ³	4/6	43	PPS	良好	2000
2	2-i	a ³	5/5	43	PPS	良好	327
3	3-i	a ³	5/5	43	PPS	良好	400
4	3-i	c ³	7/3	43	电木	良好	290
5	3-i	e	7/3	30	电木	可	130
6	3-i	h ³	7/3	60	电木	可	100
7	3-i	d	7/3	57	PPS	可	228
8	6	h ³	7/3	43	陶瓷	良好	120
9	6	h ²	7/3	43	陶瓷	良好	150
10	9	i	7/3	60	电木	可	138
11	3-i	f	7/3	60	电木	良好	106
12	6	h ²	3/7	43	陶瓷	良好	213
13	6	h ³	3/7	43	陶瓷	良好	204

表 3

比较例	低分子量 化合物	交联性 聚合物	漆浓度 (重量%)	基板种类	印刷适应性	电阻值 (K Ω)
1	2-i		50	PPS	不适	137
2	3-i		60	电木	不适	216
3	6		60	陶瓷	可	86
4		h ²	50	PPS	可	250

从表 2 和表 3 表明, 本实施例的固化性树脂组合物, 其易溶于溶剂、具有适当的粘稠性、印刷适应性优良, 反之, 若是只由低分子量化合物构成的比较例 1 和 2, 粘稠性小、不适于印刷形成。另外, 比较例 3 的印刷适应性尚可, 可认为是由于该低分子量化合物, 如化学式(6)所示, 苯环数多到 7, 其分子量也较大, 为 730 的缘故。

[固化温度试验]

对于上述实施例 1~13 及比较例 1~4, 进行了充分交联固化所必要温度的测定。试验是通过对于各电阻体, 进行在各温度下的加热处理, 将其浸渍在焊剂洗涤剂(岛田理化工业制 S-36A)中 15 分钟, 测定其浸渍前后的电阻值的变化。即, 浸渍前后的电阻值的变化率小, 则表示充分地交联固化、发挥了耐溶剂性, 对交联进行了充分温度下的加热处理。实用上, 只要变化率为 10% 以内就是优良的。试验结果如表 4 所示。

表 4

顺序号	硬化温度 (°C)									
	180	190	200	210	220	230	240	250	260	280
实施例										
1		3.4		3.5		3.8				
2			3.3	1.3						
3				∞	5.0		1.8			
4					7.2	11.4				
5				30.0	5.3					
6					28.0	10.0				
7						0.3		0.2		
8						4.2		2.5		
9						3.6		1.7		
10				11.4	7.8					
11				4.8	2.2					
12						∞		6.9		
13						∞		42.4		
比较例										
1	1.0	0.8								
2				14.0	2.0					
3			∞			1.3		1.9		
4								∞	60	7.8

从表 4 表明, 本实施例的固化性树脂组合物, 通过直到 250 °C 为止的热处理, 交联固化, 发挥了优良的耐溶剂性, 但对于只是交联性聚合物构成的比较例 4 不能充分固化, 不发挥耐溶剂性。

特别是, 低分子量化合物的交联基是乙炔基、交联性聚合物的交联基是乙烯基的实施例 1~4, 在低温下, 不能充分地发生交联固化反应。特别是, 若是实施例 1, 至少在 190 °C 的加热处理下, 可充分固化, 在极低的温度下, 完成固化反应。在实施例 2 中, 在 200 °C 下可充分发生固化反应。若是苯环数, 比该实施例 2 的低分子量化合物多 1 个, 苯环数是 4 的实施例 3, 必须在至少 220 °C 下, 进行加热处理。

另外, 低分子量化合物的交联基和交联性聚合物的交联基同时是乙炔基的实施例 5~10, 不象实施例 1~4 那样, 但可在低温下, 充分发生交联固化反应。

如实施例 10 那样, 即使在低分子量化合物和交联聚合物的各个苯环的一部份是磺酰结合, 也具有与其它例相同的性状。

另外, 实施例 9 与实施例 12 比较, 提高了低分子量化合物量的配合比, 实施例 8 与实施例 13 比较, 提高了低分子量化合物的配合比, 但表明低分子量化合物量增多, 固化温度降低。另外, 表明分子量越大, 其效果越大。

[电阻值的温度依存性试验]

对于上述实施例 1~12, 比较例 1~4 进行了电阻值的温度依存性试验。试验是在测定电阻体的初始电阻值(A)后, 将电阻体放入到 85 °C 的烘箱内, 在 30 分钟后, 在烘箱中测定高温电阻值(B)。按照下式, 计算电阻值温度系数(ppm/°C)。

$$((B - A)/A) / (85 - \text{初始电阻值测定时的温度}) \times 10^6$$

电阻值温度系数, 只要是 ± 800ppm/°C 以内就可以, 在 ± 500ppm/°C 以内为最佳。其结果如表 5 所示。

表 5

顺序号	硬化温度 (°C)								
	180	190	200	210	220	230	240	250	280
实施例									
1		-27		-161		-180			
2			-450	-469					
3					-420		-430		
4					-615	-692			
5				-290	-370				
6					-569	-569			
7						-600		-615	
8						-550		-580	
9						-650		-690	
10				-308	-338				
11				-660	-690				
12								-292	
比较例									
1	-608	-620							
2				-938	-1000				
3						-954		-1015	
4									-186

本实施例的树脂固化物，只要加热到 250 °C 进行的交联固化反应，就显示良好的电阻值温度系数，依据温度的电阻值变化也小。

相反地，只由低分子量化合物构成的比较例 1~3 的电阻值温

度系数大、电气特性差。

另外，固化温度越高，电阻值温度系数负值也变大，但可认为越促进固化，树脂的热膨胀率越小，不能抵消碳的负特性的缘故。

[耐湿性试验]

对于上述实施例 1, 5, 6, 8, 9, 11, 比较例 2, 3, 进行耐湿性试验。试验是测定常温(20℃、40~70% RH)下的电阻体初始电阻值(A)后，将电阻体放入到 60℃、90~95% RH 的恒温恒湿槽中，经过 500 小时后，从恒温恒湿槽中取出，立即测定电阻值(B)，用下式计算电阻值的变化率(%)。

$$(B - A) / A \times 100$$

该变化率，只要在±8%以内，就是优良的，只要在±5%以内就是最优良的。

试验结果如表 6 所示。

表 6

顺序号	硬化温度 (°C)				
	190	210	220	230	250
实施例					
1	1.6	1.3		1.8	
5		7.6	1.3		
6			-0.4	-0.4	
8				0.2	6.0
9				2.0	2.6
11		5.3	0.4		
比较例					
2		-3.8	-4.1		
3				4.4	3.7

交联物聚合物(e), 是在交联性聚合物(f)中, 作为取代基, 结合甲基的, 但实施例 5, 与实施例 11 相比较, 未看到耐湿性降低, 在固化温度 220 °C 时, 哪一种都是 ± 5% 以内的优良值。

对于上述中的低分子量化合物、交联性聚合物、固化性树脂组合物, 测定 DSC 发热温度(固化温度)(°C)、吸收峰温度(熔点)(°C)。

DSC 发热温度及吸热峰温度, 使用差示扫描热量计(DSC:精工电子社制「SSC/5200」)、在升温速度 10 °C/分钟、测定温度范围为 30~400 °C 下进行。测定结果如表 7 所示。

表 7

低分子量化合物	交联性聚合物 (分子量)	DSC 发热温度(°C)	吸热峰温度(°C)
1		188	59.9
2-i		222	70.2
2-ii		233	99.1
3-i		238	73.0
3-ii		247	78.7
6		251	51.0
8		202	120.3
9		232	—
	c ³ (8000)	221	
	d (3000)	282	
	g ¹ (9000)	312	
	g ² (13000)	328	
	g ³ (16000)	345	
	h ² (3000)	295	
	h ³ (10000)	307	
3-i	+ a ³ (17500)* ¹	250	
6	+ h ² (3000)* ²	273	

在表 7 中, *1 是相当于上述实施例 3 的, 混合比是(3-i):(a³)=5:5。*2 是相当于上述实施例 12 的, 混合比是(6):(h²) = 3:7。

从表 7 表明, 低分子量化合物, 大致 DSC 发热温度低、交联性聚合物, 大致 DSC 发热温度高。另外, 表明通过在交联性聚合物中, 混入低分子量化合物, 可使发热温度降低。

进而, 一方的交联基结合在间位的低分子量化合物(2-i), 比只在在对位上结合的低分子量化合物(2-ii)DSC 发热温度低, 另外, 交联基结合在间位的分子量化合物(3-i), 比只在在对位上结合的低分子量化合物(3-ii), 其 DSC 发热温度低。

在 高 分 子 化 合 物 中, 进 行 其 溶 剂 溶 解 性 受 分 子 量 影 响 的 试 验。

试验是对于上述交联性聚合物(h¹)~(h⁷), 评价其每个浓度下, 对于苯甲酸甲酯的溶解性。评价结果见表 8。在表 8 中, ○表示有粘稠性、良好; △表示虽是溶解, 但其粘稠性过大; ×表示为了溶解树脂总量, 而溶剂量不足的。

表 8

分子量	溶解苯甲酸甲酯的浓度(重量%)						
	10	20	30	40	50	60	70
h ² 3000	○	○	○	○	○	○	○
h ³ 10000	○	○	○	○	○	○	△
h ⁴ 15000	○	○	○	○	○	△	×
h ¹ 34000	○	○	○	○	△	×	×
h ⁶ 44000	○	○	○	○	△	×	×
h ⁷ 61500	○	○	○	△	×	×	×

从表 8 表明, 随着分子量变大, 对于溶剂的溶解性变差。

本发明的固化性树脂组合物，由于显示了其自身，对于有机溶剂有优良的可溶性，所以可作为各种基质树脂，另外，可适用于涂层材料、粘结剂等，可用各种成形手段，适用于多种成形物的成形，通用性非常高。即，可用压缩成形和挤出成形以外的手段进行利用。

另外，将该固化性树脂组合物进行交联固化的树脂固化物，对有机溶剂不溶，耐溶剂性、耐药性、耐热性、保存性、机械性能优良。因此，通过成形后进行交联固化，可得到各种特性优良的成形物。

而且，由于固化温度也低，即使使用通用的炉，也可在短时间內，进行生产性优良的固化反应。另外，即使对于苯酚基板等耐热性不是很高的基板也可使用。

进而，温度特性和耐湿性等电气特性优良，作为电阻体，特别适用，也适用于电涂层用等使用环境严格的电阻体。