

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7689705号
(P7689705)

(45)発行日 令和7年6月9日(2025.6.9)

(24)登録日 令和7年5月30日(2025.5.30)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 7 D 209/58 (2006.01) C 0 7 D 209/58 C S P
 C 0 8 G 59/50 (2006.01) C 0 8 G 59/50
 C 0 8 G 59/06 (2006.01) C 0 8 G 59/06

請求項の数 13 (全43頁)

(21)出願番号	特願2024-568739(P2024-568739)	(73)特許権者	000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(86)(22)出願日	令和6年7月23日(2024.7.23)	(73)特許権者	504182255 国立大学法人横浜国立大学 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号
(86)国際出願番号	PCT/JP2024/026257	(74)代理人	100161207 弁理士 西澤 和純
審査請求日	令和6年11月19日(2024.11.19)	(74)代理人	100215935 弁理士 阿部 茂輝
(31)優先権主張番号	特願2023-131568(P2023-131568)	(74)代理人	100189337 弁理士 宮本 龍
(32)優先日	令和5年8月10日(2023.8.10)	(74)代理人	100188673 弁理士 成田 友紀
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

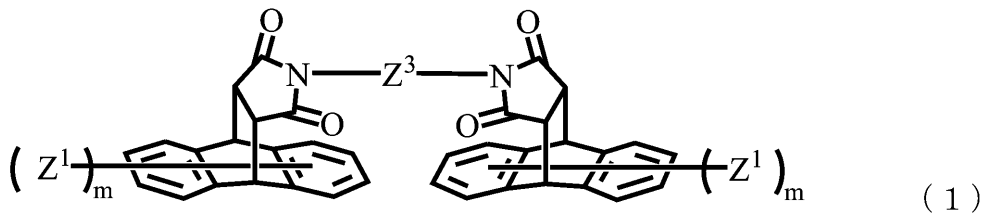
(54)【発明の名称】 アミノ基含有化合物、硬化性樹脂組成物、硬化物及び積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表され、分子量が1000未満であるアミノ基含有化合物。

【化1】



10

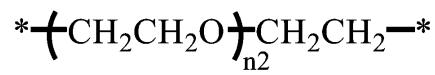
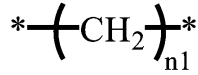
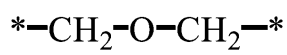
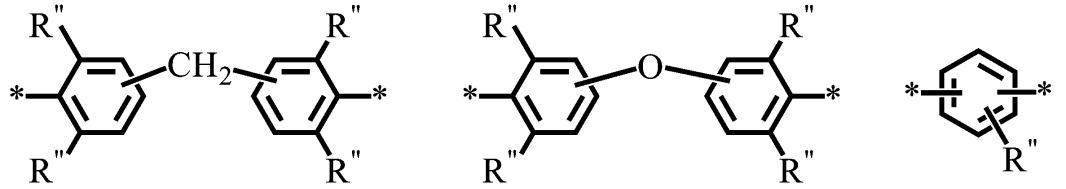
〔一般式(1)中、mは1~10の整数である。〕

Z¹はそれぞれ独立して水素原子、アミノ基、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、又はアリール基であり、かつ、Z¹の少なくとも一つはアミノ基であるか、アミノ基を置換基として有している基である。

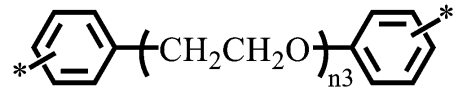
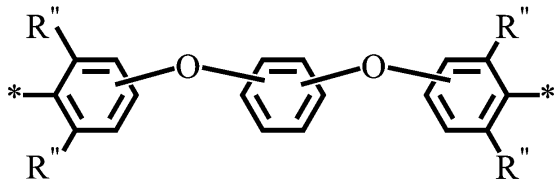
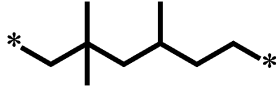
Z³は下記式(2)で表される構造の何れかである。

20

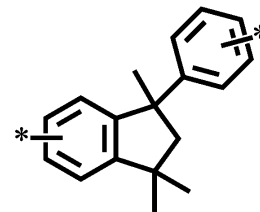
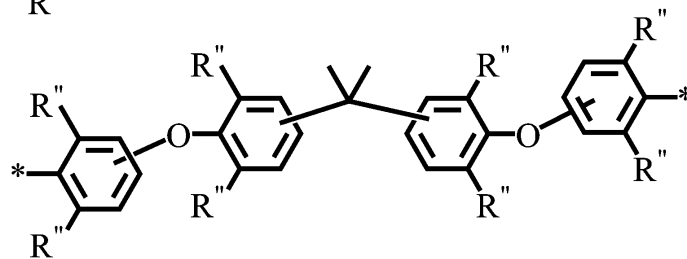
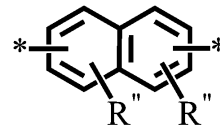
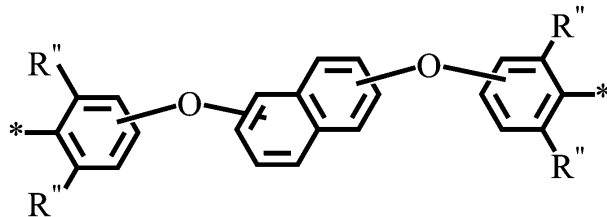
【化 2】



10



20



30

(2)

(式(2)中、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り、n1は1~30の整数であり、n2は繰り返し数の平均値であって、0.5~8であり、n3は繰り返し数の平均値であって、0.5~6であり、*は結合点を表す。)

【請求項 2】

請求項 1 に記載のアミノ基含有化合物と、アミノ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。

40

【請求項 3】

前記硬化性樹脂組成物中の硬化性成分の合計質量に対する、前記アミノ基含有化合物中の可逆結合の濃度が、0.10 mmol/g 以上である請求項 2 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記アミノ基含有化合物と反応性を有する化合物 (I) が、エポキシ樹脂である請求項 2 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

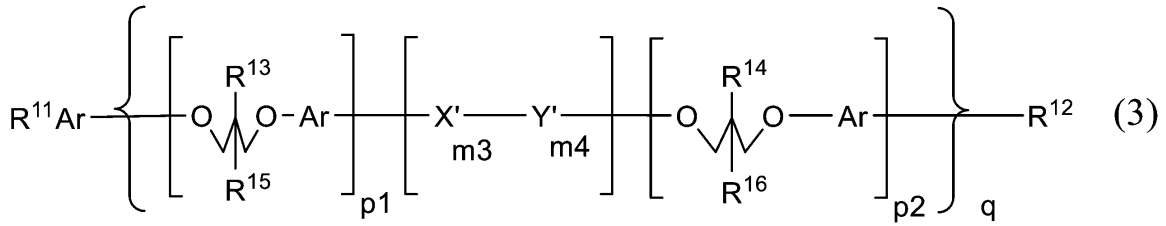
更に、前記アミノ基含有化合物以外のエポキシ樹脂用硬化剤を含有する請求項 4 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

50

前記エポキシ樹脂が、下記式(3)で表され、且つ、エポキシ当量が500~10000g/eqである請求項4記載の硬化性樹脂組成物。

【化3】

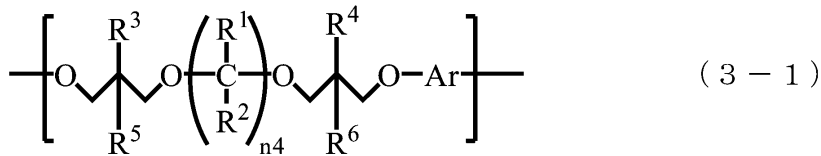


10

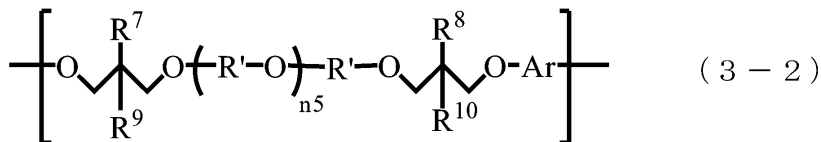
〔式(3)中、Arはそれぞれ独立して、無置換又は置換基を有する芳香環を有する構造であり、

X'は下記一般式(3-1)で表される構造単位であり、Y'は下記一般式(3-2)で表される構造単位であり、

【化4】



20



〔式(3-1)、(3-2)中、Arは前記と同じであり、

R¹、R²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、

R³、R⁴、R⁷、R⁸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、

30

R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、

n₄は2~16の整数であり、

n₅は繰り返し単位の平均値で2~30である。]

R¹¹、R¹²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、

R¹³、R¹⁴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、

R¹⁵、R¹⁶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、

40

p₁、p₂はそれぞれ独立して0~5であり、

qは0.5~5である。

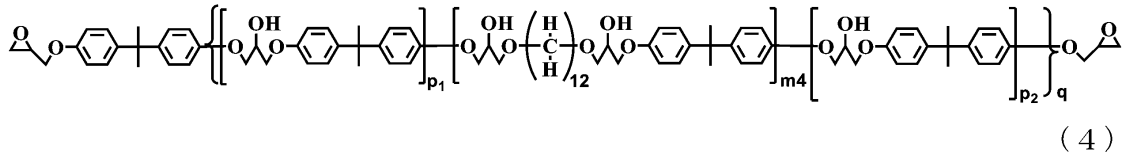
ただし、前記一般式(3-1)で表されるX'と前記一般式(3-2)で表されるY'との結合は、ランダムであってもブロックであってもよく、1分子中に存在する各構造単位X'、Y'の数の総数がそれぞれm₃、m₄であることを示す。]

【請求項7】

前記エポキシ樹脂が、下記式(4)で表される請求項6記載の硬化性樹脂組成物。

50

【化5】



〔式(4)中、 p_1 、 p_2 、 q 、 m_4 は繰り返しの平均値であり、それぞれ独立して、 p_1 は0~5、 p_2 は0~5、 q は0.5~5、 m_4 は0~25である。〕

【請求項8】

請求項2に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9】

請求項2に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項10】

基材と、請求項9に記載の硬化物を含む層と、を有する積層体。

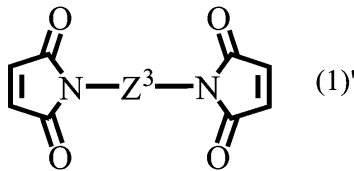
【請求項11】

請求項9に記載の硬化物を含有する耐熱部材。

【請求項12】

請求項1中の式(1)で表されるアミノ基含有化合物を、下記一般式(1)'で表される親ジエン中間体を用いて、前記アミノ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、アミノ基含有化合物の製造方法。

【化6】



【請求項13】

請求項12中の式(1)'で表される親ジエン中間体と、アミノ基を有するアントラセンと、請求項1に記載のアミノ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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定構造を有するアミノ基含有化合物、それを含有する硬化性樹脂組成物、硬化物、及びその硬化物からなる層を含有する積層体に関する。

本願は、2023年8月10日に、日本に出願された特願2023-131568号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂より得られる硬化物は、耐熱性や機械的強度、電気特性、接着性等に優れ、電気・電子、塗料、接着剤などの様々な分野において必要不可欠な材料である。

【0003】

一方で、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を用いた硬化物には、長期信頼性の低さが挙げられ、例えば、エポキシ樹脂の硬化物が酸化劣化すると、クラックが発生する場合がある。

【0004】

また、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を一旦硬化させて得られる硬化物は、溶剤に溶

10

20

30

40

50

解することができず（不溶）、また高温でも溶融しない（不融）。このことから、リサイクル性やリユース性に乏しく、使用後の硬化物が廃棄物となるため、この廃棄物の削減や環境への負荷軽減を実現することが課題となっている。

【0005】

そこで、エポキシ樹脂などを用いた硬化物には、長寿命化や廃棄物の削減という課題解決が求められており、これらの解決には、硬化物に易解体性や修復性・再成形性の付与が有効と考えられる。

【0006】

このような背景のもと、あらかじめ熱分解性を有する化合物を反応系接着成分に配合しておくことにより、使用後、一定の加熱をすることで接着強度を低下させ、解体可能とする方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

10

【0007】

また、エポキシ樹脂などを用いた封止材に、クラックや剥離が生じた場合であっても、第1熱硬化性樹脂と、第2熱硬化性樹脂前駆物質を内包するマイクロカプセル粒子を用いることで、自己修復可能な封止材とする手法が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【0008】

上記以外にも、修復性・再成形性を付与するために、硬化物中への動的共有結合や超分子結合等の可逆結合を利用した研究も盛んに行われている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0009】

【文献】特開2013-256557号公報

【文献】特開2017-041496号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前記特許文献1で提供されている技術では、解体後の接着剤は廃棄することになり、被接着剤である基材はリサイクル可能ではあるものの、全体としてのリサイクル性が不足する課題がある。また前記特許文献2での技術では、自己修復性を一定程度有するものであるが、リユースといった観点での解決手段ではなく、不要になった際の廃棄物の問題は残されている。また、前記可逆結合に関与する使用原料においては、その分子運動性を担保させる必要があるため、使用原料として、機械的強度に乏しいゲル状の物質の使用に限られる問題があり、いずれにおいても、改良が求められているのが現状である。したがって、本発明の課題は、硬化性樹脂でありながら、硬化物において、修復性・再成形性を容易に実現することが可能な化合物、及びそれを用いてなる硬化性樹脂組成物とその硬化物を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造を有するアミノ基含有化合物を用い、硬化性樹脂組成物として用いることによって、前記課題を解決できることを見出し、発明を完成した。

40

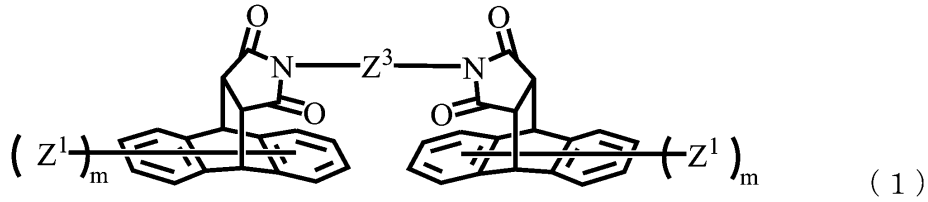
【0012】

すなわち本発明は、以下の態様を包含するものである。

〔1〕下記一般式で表される、分子量が1000未満であるアミノ基含有化合物。

50

【化 1】

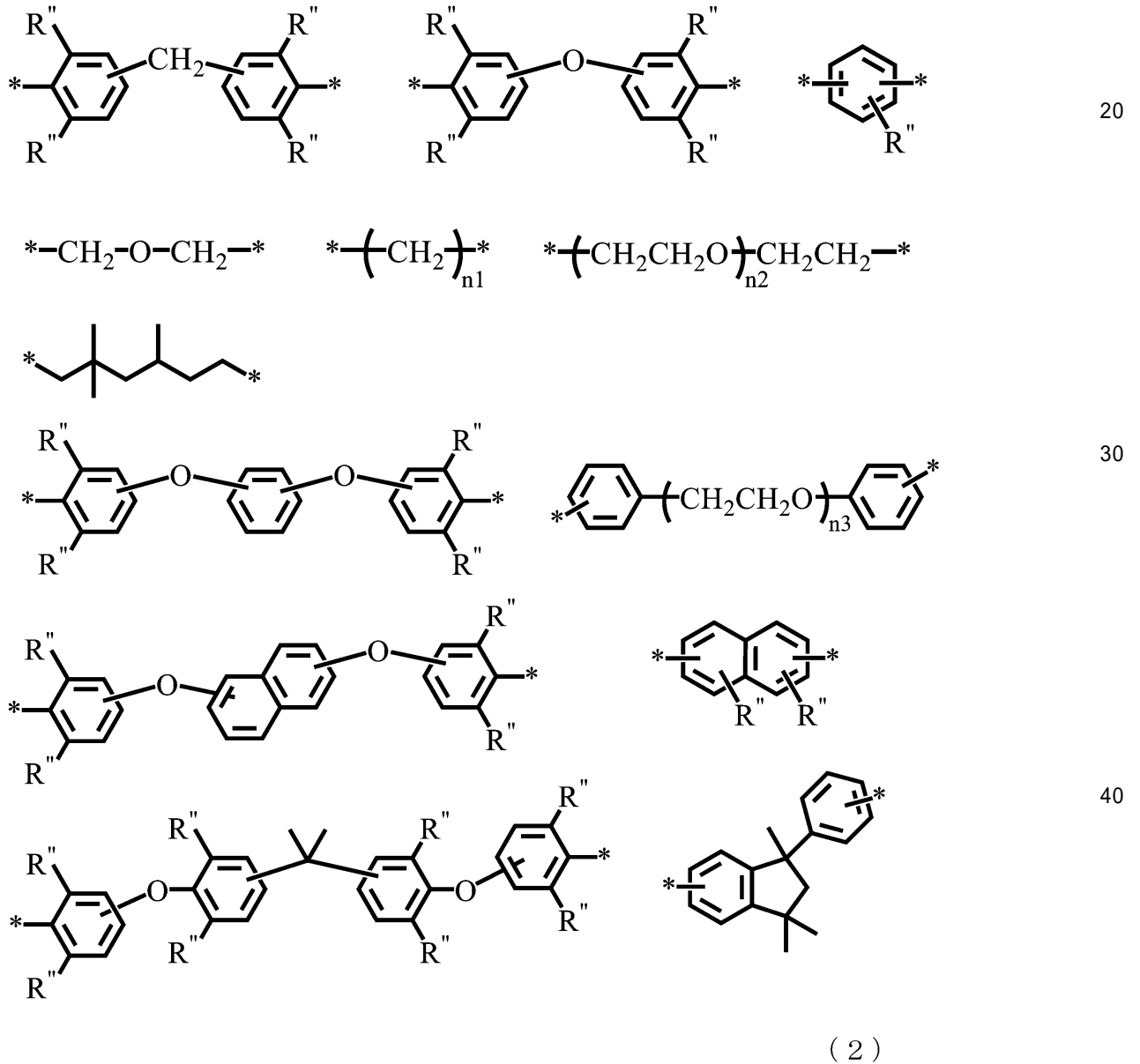


〔一般式(1)中、 m は1～10の整数である。

Z^1 はそれぞれ独立して水素原子、アミノ基、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、又はアリール基であり、かつ、 Z^1 の少なくとも一つはアミノ基であるか、アミノ基を置換基として有している基である。

Z^3 は下記式(2)で表される構造の何れかである。

【化 2】



〔式(2)中、 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り、 n_1 は

10

20

30

40

50

1 ~ 30 の整数であり、 n_2 は繰り返し数の平均値であって、0.5 ~ 8 であり n_3 は繰り返し数の平均値であって、0.5 ~ 6 であり、* は結合点を表す。)

【0013】

〔2〕前記〔1〕記載のアミノ基含有化合物と、アミノ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。

〔3〕前記硬化性樹脂組成物中の硬化性成分の合計質量に対する、前記アミノ基含有化合物中の可逆結合の濃度が、0.10 mmol/g 以上である前記〔2〕記載の硬化性樹脂組成物。

〔4〕前記アミノ基含有化合物と反応性を有する化合物 (I) が、エポキシ樹脂である前記〔2〕又は〔3〕記載の硬化性樹脂組成物。

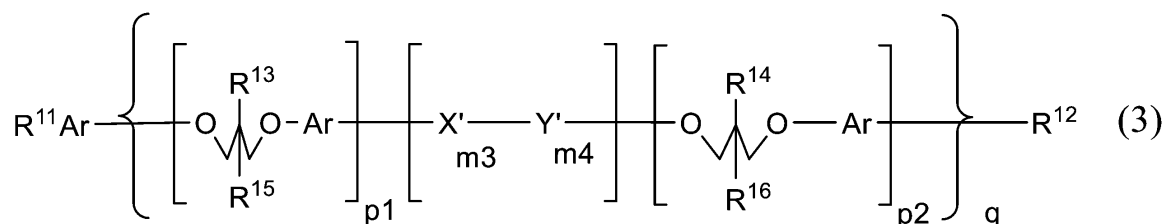
10

〔5〕更に、前記アミノ基含有化合物以外のエポキシ樹脂用硬化剤を含有する前記〔4〕記載の硬化性樹脂組成物。

〔6〕前記エポキシ樹脂が、下記式 (3) で表され、且つ、エポキシ当量が 500 ~ 1000 g/eq である前記〔4〕又は〔5〕記載の硬化性樹脂組成物。

【0014】

【化3】



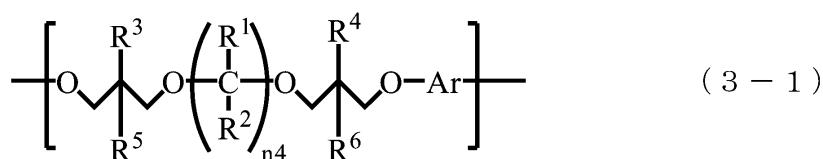
20

〔式 (3) 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、

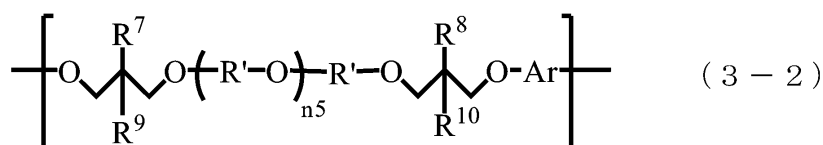
X' は下記一般式 (3-1) で表される構造単位であり、Y' は下記一般式 (3-2) で表される構造単位であり、

【0015】

【化4】



30



【0016】

〔式 (3-1)、(3-2) 中、Ar は前記と同じであり、

R¹、R² 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、

R³、R⁴、R⁷、R⁸ 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、

R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、

n_4 は 2 ~ 16 の整数であり、

n_5 は繰り返し単位の平均値で 2 ~ 30 である。]

R¹¹、R¹² 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、

50

R¹³、R¹⁴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、

R¹⁵、R¹⁶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、前記一般式(3-1)で表されるX'と前記一般式(3-2)で表される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。]

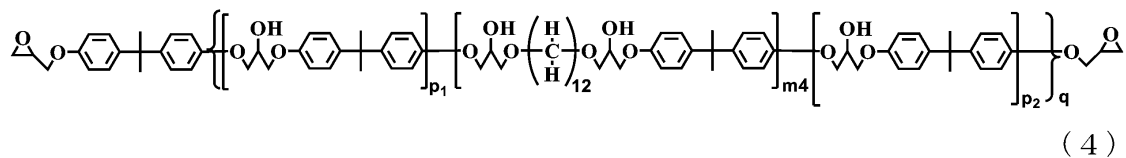
10

【0017】

〔7〕前記エポキシ樹脂が、下記式(4)で表される前記〔6〕記載の硬化性樹脂組成物。

【0018】

【化5】



20

〔式(4)中、p₁、p₂、q、m₄は繰り返しの平均値であり、それぞれ独立して、p₁は0~5、p₂は0~5、qは0.5~5、m₄は0~25である。〕

〔8〕前記〔2〕~〔7〕の何れかに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。

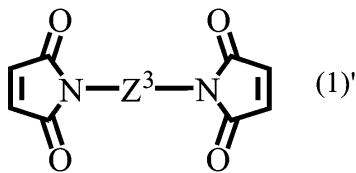
〔9〕前記〔2〕~〔7〕の何れかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。〔10〕基材と、前記〔9〕に記載の硬化物を含む層と、を有する積層体。

〔11〕前記〔9〕に記載の硬化物を含有する耐熱部材。

〔12〕前記式(1)で表されるアミノ基含有化合物を、下記一般式(1)'で表される親ジエン中間体を用いて、前記アミノ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、アミノ基含有化合物の製造方法。

30

【化6】



〔13〕前記式(1)'と、アミノ基を有するアントラセンと、前記アミノ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。

【発明の効果】

40

【0019】

本発明によれば、硬化性樹脂組成物からなる硬化物に、修復性や再成形性を付与することができ、硬化物自体の長寿命化や廃棄物の削減に貢献することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施例1で得たアミノ基含有化合物の¹H-NMRスペクトルである。

【図2】実施例4及び5でそれぞれ得たエポキシ樹脂硬化物「DGEBA/ABA」及び「DGEBA/AA/BMI」の熱重量測定(TGA)の結果である。

【図3】実施例4及び5でそれぞれ得たエポキシ樹脂硬化物「DGEBA/ABA」及び「DGEBA/AA/BMI」の動的粘弾性測定(DMA)の結果である。

50

【発明を実施するための形態】

【0021】

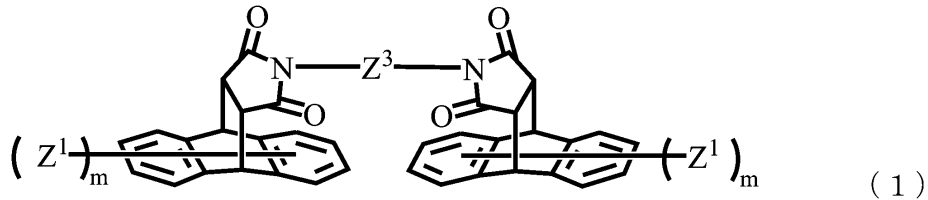
次に本発明を実施するための形態を詳細に説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0022】

本発明の一形態としてのアミノ基含有化合物は、下記一般式で表される、分子量が1000未満である化合物である。

【0023】

【化7】



〔一般式(1)中、mは1～10の整数である。〕

Z¹はそれぞれ独立して水素原子、アミノ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリーロキシ基、ニトロ基、アミド基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基であり、かつ、Z¹の少なくとも一つはアミノ基であるか、アミノ基を置換基として有している基である。

Z³は下記式(2)で表される構造の何れかである。

10

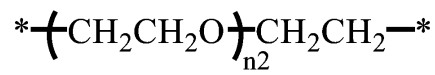
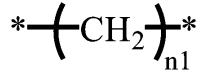
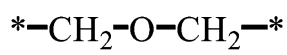
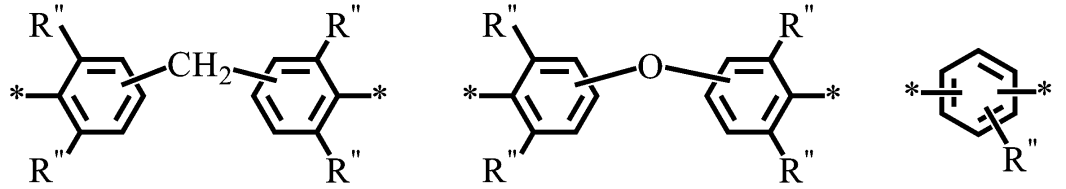
20

30

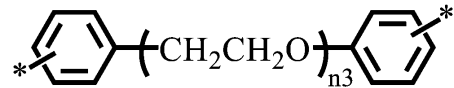
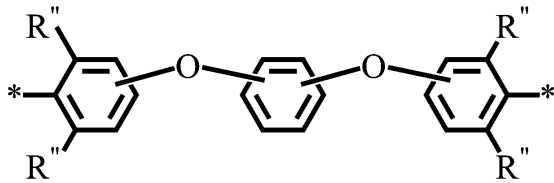
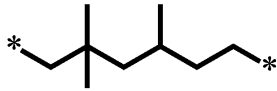
40

50

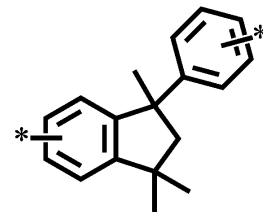
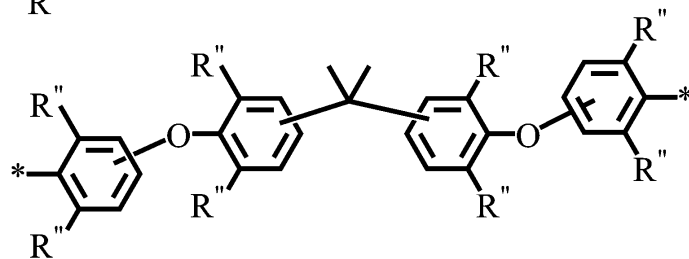
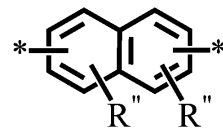
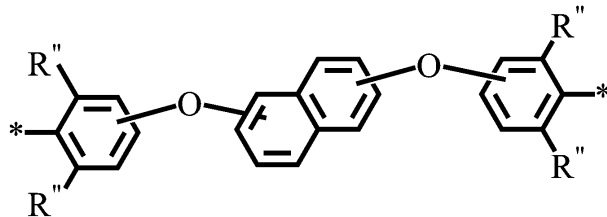
【化 8】



10



20



30

(2)

【0024】

(式(2)中、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り、n1は1~30の整数であり、n2は繰り返し数の平均値であって、0.5~8であり、n3は繰り返し数の平均値であって、0.5~6であり、*は結合点を表す。)

【0025】

前記一般式(1)は、分子末端に、アントラセン構造とマレイミド構造とが形成する可逆結合を有する。一般式(1)中の末端のアントラセン構造に、Z¹を1個以上有するものであり、このアミノ基は後述する硬化性樹脂組成物において、硬化反応に寄与する。mはアントラセン由来構造中におけるZ¹の数であり、1~10の整数であるが、工業的原料の入手容易性、硬化反応の制御容易性等の観点から、1~4の範囲であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

40

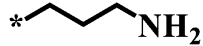
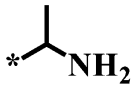
【0026】

式中のZ¹は、下記構造式のものが好ましい。

【0027】

50

【化 9】



【0028】

上記構造式中、*は結合点を表す。

【0029】

前記一般式(1)において、マレイミド由来構造を連結する部位がZ3であり前記一般式(2)で表される何れかの構造である。

【0030】

前記一般式(2)中のn1は1~30の整数であって、1~12の範囲であることが好ましい。n2は繰り返し数の平均値であって、0.5~8であり、2~3の範囲であることが好ましい。n3は繰り返し数の平均値であって、0.5~6であって2~4の範囲であることが好ましい。

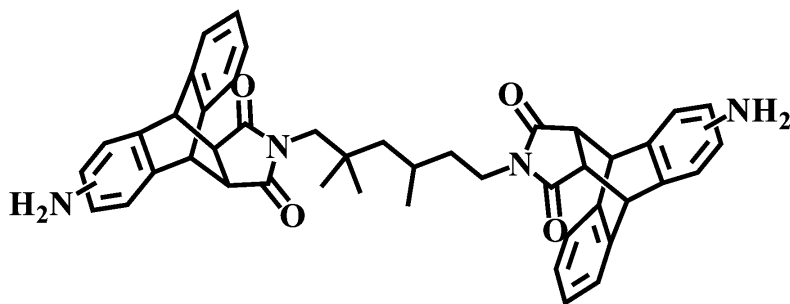
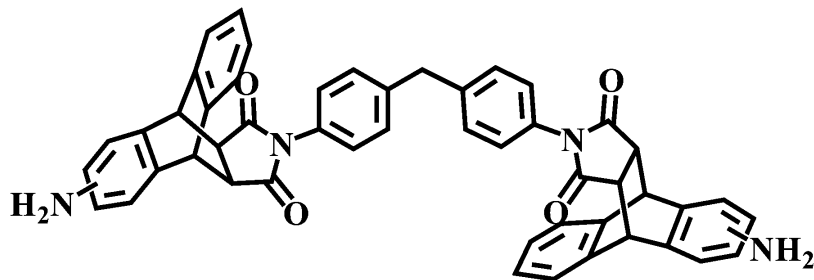
【0031】

本発明のアミノ基含有化合物としては、例えば、以下で表されるものを挙げる事が出来るが、限定されるものではない。

これらの中でも、4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン骨格を有するものは修復性や再成形性の観点から特に好ましい。

【0032】

【化10】



【0033】

本発明の一実施形態であるアミノ基含有化合物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、目的の構造によって、段階的に、公知の反応を用いて製造すればよく、また原料としても市販のものを適宜組み合わせることによって得ることが出来る。以下、代表的な合成方法について記載する。

10

20

30

40

50

【0034】

前記一般式(1)は、Diels-Alder反応ユニットを分子内に2つ有する。上記Diels-Alder反応ユニットは、可逆結合として、アントラセン構造及びマレイミド構造からなるDiels-Alder反応によって形成される付加反応部である。且つ、一般式(1)においては、Z¹の構造を有するアントラセン化合物を用いることによって得ることが出来る。

【0035】

アントラセン構造などの共役ジエンと、マレイミド構造などの親ジエンとが付加反応して6員環を形成するいわゆるDiels-Alder反応は平衡反応である。上記付加反応が進行する温度よりも、さらに高温では、付加反応部が解離して、元の共役ジエンと親ジエンに戻る逆反応である、retro-Diels-Alder反応が進行する。これらのことは広く知られている。

10

【0036】

前記Z¹の構造を有するアントラセン化合物としては、下記式に列挙される化合物のいずれかを挙げる事ができる。これらの中でも、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、9-アミノアントラセンは硬化性が良好である点より好ましく、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセンは反応性と硬化物物性、及び修復性や再成形性のバランスのうえで特に好ましい。この中でも工業的原料の入手容易性の観点から、1-アミノアントラセンがより好ましい。

【0037】

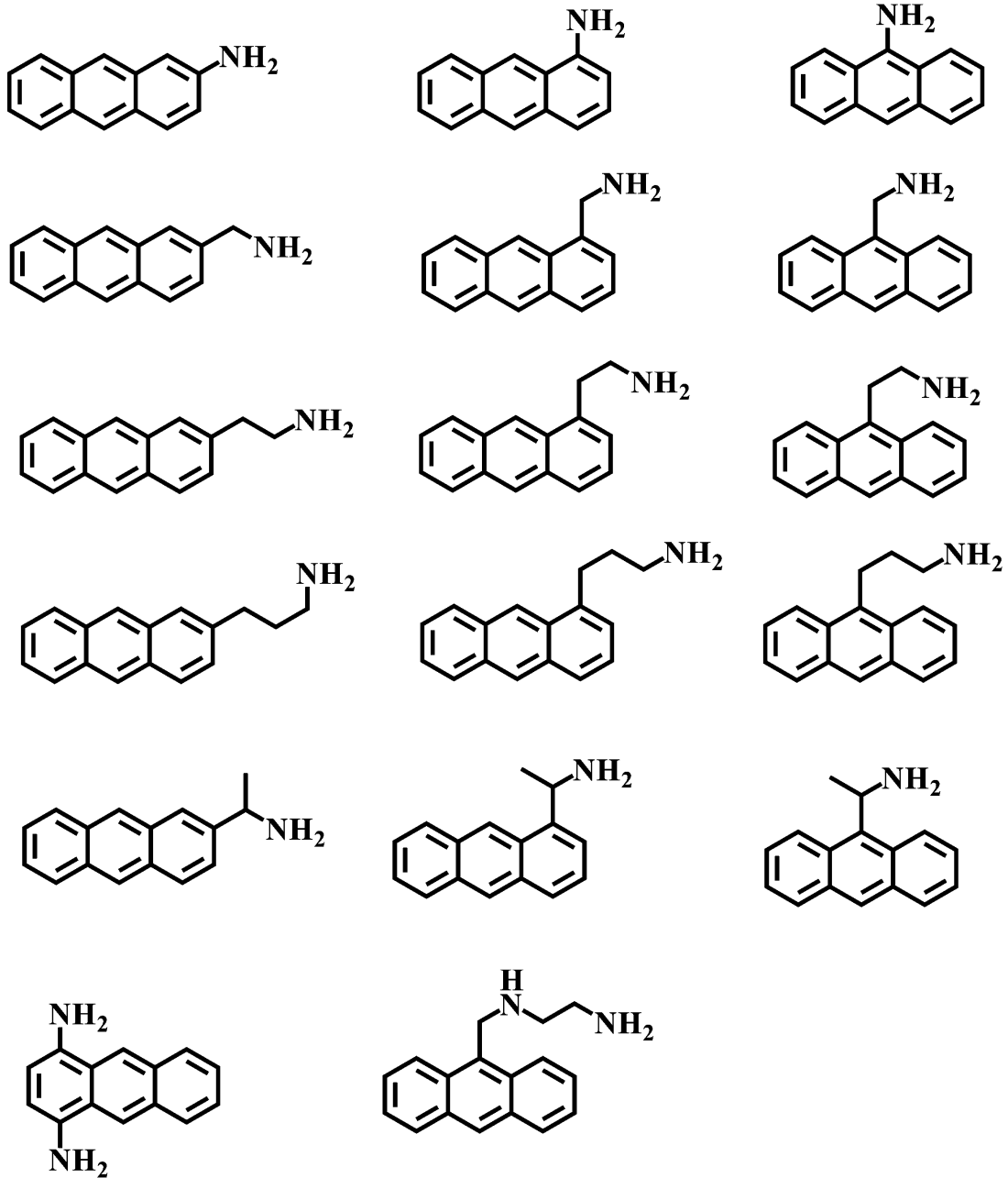
20

30

40

50

【化 1 1】



【0038】

なお、上記マレイミド化合物、アントラセン化合物の構造は、それぞれ、互いに独立して水素原子、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、アラルキル基またはアリール基を置換基として有しているものを含む。また、上記式に列挙される化合物の構造において、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、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、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基及びアリール基は、それらが有する炭素原子にさらに種々の置換基が結合したものも含む。

【0039】

当該 Diels - Alder 反応は既知の方法を用いればよい。例えば、共役ジエン化合物と親ジエン化合物を等モルに混合し、場合によっては一方の成分を過剰に混合する。そして、加熱溶融または溶媒に溶解して、室温～200 の温度で1～24時間攪拌する。その後、そのまま精製することなく濾別や溶媒留去で得ることもできる。あるいは、再

10

20

30

40

50

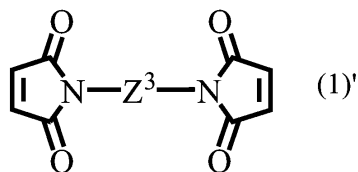
結晶、再沈殿及びクロマトグラフィーなどの、通常用いられる単離精製方法によって得ることもできる。

【0040】

Diels-Alder反応を行う前の親ジエン中間体は、以下の一般式(1)'で表すことができる。

【0041】

【化12】



10

【0042】

本発明のアミノ基含有化合物は、アミノ基含有化合物と反応性を有する化合物(I)を併用することで、硬化性樹脂組成物とすることができる。硬化性樹脂組成物は、接着剤や塗料、フォトレジスト、プリント配線基板、半導体封止材料等の各種の電気・電子部材用途に好適に用いることができる。

【0043】

前記アミノ基含有化合物と反応性を有する化合物(I)としては、例えば、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、レゾール樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基等の2重結合を含む化合物、酸無水物、ヘキサメチレンテトラミンやその変性物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。

20

【0044】

前記メラミン化合物は、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1~6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~6個がアシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

30

【0045】

前記グアナミン化合物は、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

【0046】

前記グリコールウリル化合物は、例えば、1,3,4,6-テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル、1,3,4,6-テトラキス(ブトキシメチル)グリコールウリル、1,3,4,6-テトラキス(ヒドロキシメチル)グリコールウリル等が挙げられる。

40

【0047】

前記ウレア化合物は、例えば、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)尿素、1,1,3,3-テトラキス(ブトキシメチル)尿素及び1,1,3,3-テトラキス(メトキシメチル)尿素等が挙げられる。

【0048】

前記レゾール樹脂は、例えば、フェノール、クレゾールやキシレノール等のアルキルフェノール、フェニルフェノール、レゾルシノール、ピフェニル、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール性水酸基含有化合物と、アルデヒド化合物とをアルカリ性触媒条件下で反応させて得られる重合体が挙げられる。

50

【 0 0 4 9 】

前記エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等の液状エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の臭素化エポキシ樹脂、固形ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン - フェノール付加反応型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、フェニレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール - フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール - クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられ、単独でも、2 種以上を併用してもよく、目的とする用途や硬化物の物性等に応じて種々選択して用いることが好ましい。

10

【 0 0 5 0 】

前記イソシアネート化合物は、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられる。

20

【 0 0 5 1 】

前記アジド化合物は、例えば、1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ビスアジド、4, 4' - メチリデンビスアジド、4, 4' - オキシビスアジド等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

前記アルケニルエーテル基等の 2 重結合を含む化合物は、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2 - プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4 - シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等が挙げられる。

30

【 0 0 5 3 】

前記酸無水物は例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - (イソプロピリデン)ジフタル酸無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物等の芳香族酸無水物；無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水ドデセニルコハク酸、無水トリアルキルテトラヒドロフタル酸等の脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。

40

【 0 0 5 4 】

本発明の硬化性樹脂組成物中における可逆結合の濃度は、硬化性樹脂組成物における硬化性成分の合計質量に対して 0.10 mmol / g 以上が好ましい。このような構成によれば、硬化性樹脂組成物から得られる硬化物の修復性及び再成形性がいずれも更に良好となる。前述の可逆結合の濃度は、0.10 ~ 3.00 mmol / g であるのがより好ましく、0.15 ~ 2.00 mmol / g であるのが更に好ましい。なお、本発明の可逆結合の濃度は、目的とする硬化物の動的粘弾性測定 (DMA) により得られる tan 曲線のピークトップで定義されるガラス転移温度等により適宜選定することができる。例えば、ガラス転移温度を目安とする場合、硬化物のガラス転移温度が室温付近のものであれば、好ましい範囲の低濃度側でも、十分な修復性及び再成形性機能が発現されやすくなる

50

。一方、目的とする硬化物のガラス転移温度が目安として100 を超えるものであれば、好ましい範囲の高濃度側で機能が発現されやすくなる。ただし、DMAより測定されたガラス転移温度を超える温度領域では、一般的に分子運動性が高く、アミノ基含有化合物の濃度が低くとも十分な修復性及び再成形性機能が発現されやすくなる。このことから、例えば、修復のためのエージング温度や、再成形のための加熱温度を適時調整することでも、修復性及び再成形性機能の発現効果は調整可能である。このように、硬化物のガラス転移温度と可逆結合の濃度との関係は、これらに限定されるものではない。

【0055】

前記アミノ基含有化合物と反応性を有する化合物(I)としては、硬化性や硬化物における機械強度、耐熱性等に優れる硬化性樹脂組成物となることから、エポキシ樹脂を用いることが特に好ましい。

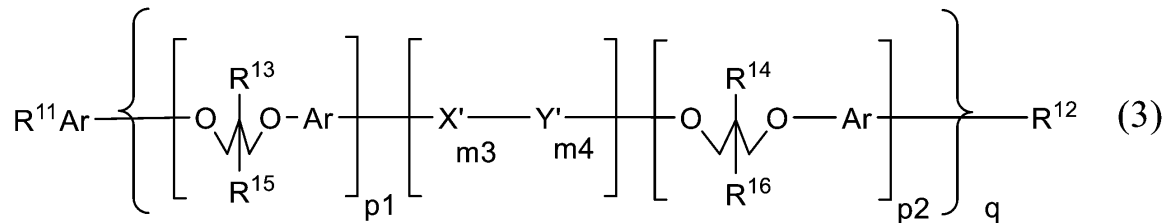
10

【0056】

前記エポキシ樹脂として、下記式(3)で表され、且つ、エポキシ当量が500~10000g/eqであるエポキシ樹脂を用いてもよい。

【0057】

【化13】



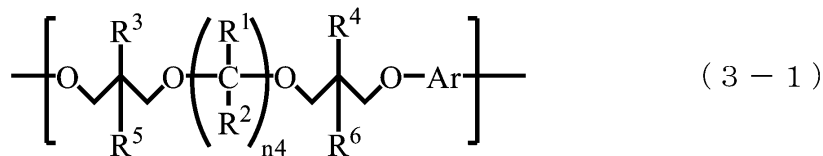
20

〔式(3)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、

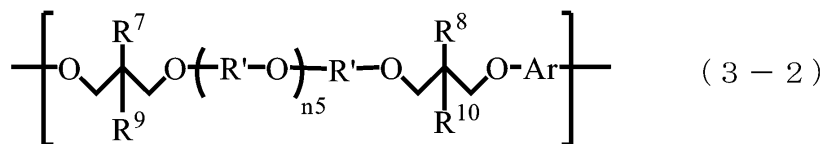
X'は下記一般式(3-1)で表される構造単位であり、Y'は下記一般式(3-2)で表される構造単位であり、

【0058】

【化14】



30



【0059】

〔式(3-1)、(3-2)中、Arは前記と同じであり、

R¹、R²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、

R³、R⁴、R⁷、R⁸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、

R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、

n₄は2~16の整数であり、

n₅は繰り返し単位の平均値で2~30である。]

R¹¹、R¹²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、

50

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、

m_3 、 m_4 、 p_1 、 p_2 、 q は繰り返しの平均値であって、

m_3 、 m_4 は、それぞれ独立して0~25であり、且つ $m_3 + m_4 = 1$ であり、

p_1 、 p_2 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、前記一般式(3-1)で表される X' と前記一般式(3-2)で表される 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 m_3 、 m_4 であることを示す。]

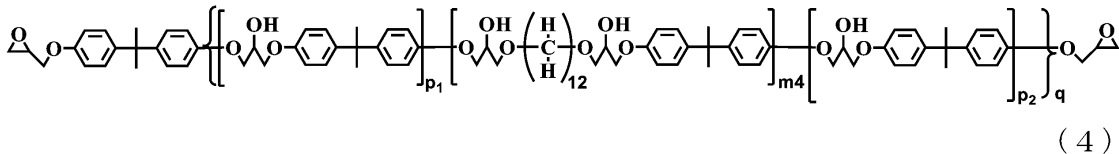
10

【0060】

前記エポキシ樹脂としては、下記式(4)で表されるエポキシ樹脂を用いてもよい。このようなエポキシ樹脂を用いることで、エポキシ樹脂硬化物の修復性や再成形性の効果が向上し、柔軟性と強靭性とのバランスが良好となる。

【0061】

【化15】



20

[式(4)中、 p_1 、 p_2 、 q 、 m_4 は繰り返しの平均値であり、それぞれ独立して、 p_1 は0~5、 p_2 は0~5、 q は0.5~5、 m_4 は0~25である。]

【0062】

前記一般式(3)又は(4)で表されるエポキシ樹脂は、これを単独で本発明のアミノ基含有化合物と組み合わせて硬化性樹脂としてもよい。より一層、硬化物への柔軟性を付与させて修復性・再成形性を容易に発現させられる観点より、更にエポキシ当量が100~300 g/e qのエポキシ樹脂を併用することも好ましいものである。

【0063】

前記の併用できるエポキシ樹脂としては、そのエポキシ当量が100~300 g/e qの範囲であればよく、その構造としては限定されない。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等の液状エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の臭素化エポキシ樹脂、固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、フェニレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられ、単独でも、2種以上を併用してもよく、目的とする用途や硬化物の物性等に応じて種々選択して用いることが好ましい。

30

40

【0064】

これらの中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エ

50

ポキシ樹脂、テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂等の液状エポキシ樹脂のうちエポキシ当量が100～300 g / eqであるエポキシ樹脂を用いることが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂のうちエポキシ当量が100～300 g / eqであるエポキシ樹脂を用いることが特に好ましい。

【0065】

前記一般式(3)又は(4)で表されるエポキシ樹脂と前記エポキシ当量が100～300 g / eqであるエポキシ樹脂との使用割合としては、特に限定はないが、硬化物中で相分離しやすい観点から、前者と後者との質量比率が97：3～3：97であり、好ましくは90：10～10：90、特に好ましくは80：20～20：80である。硬化物中で相分離することで、海島構造となり、硬化物の接着性と応力緩和能が両立され、特に広い温度領域で高い接着力を発揮し、且つ、樹脂組成物の加熱硬化前後における成形収縮率を低減する効果を有する。

10

【0066】

更に本発明のアミノ基含有化合物にエポキシ樹脂を組み合わせる場合には、前記アミノ基含有化合物以外のエポキシ樹脂用硬化剤を配合してもよい。

【0067】

ここで用いることのできる硬化剤としては、例えばアミン化合物、酸無水物、アミド化合物、フェノール性水酸基含有化合物、カルボン酸系化合物、チオール化合物などの各種の公知のエポキシ樹脂用の硬化剤が挙げられる。

20

【0068】

前記アミン化合物としては、例えば、トリメチレンジアミン、エチレンジアミン、N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、ジプロピレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルプロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、1, 4 - ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン(トリエチレンジアミン)、ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ビス(2 - ジメチルアミノエチル)エーテル、ジメチルアミノエトキシエトキシエタノール、トリエタノールアミン、ジメチルアミノヘキサノール、ベンジルメチルアミン、ジメチルベンジルアミン、m - キシレンジアミン、 - メチルベンジルメチルアミン等の脂肪族アミン化合物；

30

【0069】

ピペリジン、ピペラジン、メンタレンジアミン、イソホロレンジアミン、メチルモルホリン、エチルモルホリン、N, N', N'' - トリス(ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ - s - トリアジン、3, 9 - ビス(3 - アミノプロピル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキスピロ(5, 5)ウンデカンアダクト、N - アミノエチルピペラジン、トリメチルアミノエチルピペラジン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン、N, N' - ジメチルピペラジン、1, 8 - ジアザビシクロ - [5.4.0] - ウンデセン(DBU)等の脂環式及び複素環式アミン化合物；

40

【0070】

o - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ピリジン、ピコリン等の芳香族アミン化合物；

【0071】

エポキシ化合物付加ポリアミン、マイケル付加ポリアミン、マンニッヒ付加ポリアミン、チオ尿素付加ポリアミン、ケトン封鎖ポリアミン、ジシアンジアミド、グアニジン、有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル、アミンイミド、三フッ化ホウ素 - ピペリジン

50

錯体、三フッ化ホウ素 - モノエチルアミン錯体等の変性アミン化合物等が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

前記酸無水物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、無水マレイン酸ポリプロピレングリコール、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。

【 0 0 7 3 】

前記フェノール性水酸基含有化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、及び1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、及びビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等のビスフェノール類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂(ザイロック樹脂)、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂(ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物)、ビフェニル変性ナフトール樹脂(ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物)、アミノトリアジン変性フェノール樹脂(メラミン、ベンゾグアナミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物)やアルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂(ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール化合物)等の多価フェノール化合物が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

前記アミド系化合物としては、例えばジシアンジアミドやポリアミドアミン等が挙げられる。前記ポリアミドアミンは、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸や、脂肪酸、ダイマー酸等のカルボン酸化合物と、脂肪族ポリアミンやポリオキシアルキレン鎖を有するポリアミン等を反応させて得られるものが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

前記カルボン酸化合物としては、カルボン酸末端ポリエステル、ポリアクリル酸、マレイン酸変性ポリプロピレングリコール等のカルボン酸ポリマ等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

前記チオール化合物としては、1分子中に2個以上のチオール基を含有するものであることが好ましい。例えば、3,3'-ジチオジプロピオン酸、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、エチレングリコールジチオグリコレート、1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、トリス[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エチル]-イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、1,3,4,6-テトラキス(2-メルカプトエチル)グリコールウリル、4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,10-デカンジチオールなどが挙げられる。

【 0 0 7 7 】

これらの硬化剤を用いる場合、硬化剤は1種類のみで用いてもよく、2種以上を混合してもよい。尚、アンダーフィル材等の用途や一般塗料用途においては、前記アミン系化合物、カルボン酸系化合物、及びまたは酸無水物系化合物を用いることが好ましい。また、接着剤やフレキシブル配線基板用途においてはアミン系化合物、特にジシアンジアミドが作業性、硬化性、長期安定性の点から好ましい。また、半導体封止材料用途においては硬

10

20

30

40

50

化物の耐熱性の点から固形タイプのフェノール系化合物が好ましい。また、バッテリー用途においては、脂肪族アミンやチオール化合物が低温硬化の点から好ましい。

【0078】

エポキシ樹脂と硬化剤との使用量としては、特に制限されるものではないが、得られる硬化物の機械的物性等が良好である点から、樹脂組成物中のエポキシ基の合計1当量に対して、本発明のアミノ基含有化合物を含む、エポキシ基と反応可能な活性基が0.4~1.5当量になる量が好ましい。

【0079】

また、エポキシ樹脂を用いる場合には、硬化促進剤を含んでいてもよい。前記硬化促進剤としては種々のものを使用できるが、例えば、ウレア化合物、リン化合物、第3級アミン、イミダゾール、イミダゾリン、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。接着剤用途として使用する場合には、作業性、低温硬化性に優れる点から、ウレア化合物、特に3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア(DCMU)が好ましい。半導体封止材料用途として使用する場合には、硬化性、耐熱性、電気特性、耐湿信頼性等に優れる点から、リン系化合物ではトリフェニルホスフィン、第3級アミンでは1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-ウンデセンが好ましい。

10

【0080】

前記リン化合物としては、例えば、エチルホスフィン、ブチルホスフィン等のアルキルホスフィン、フェニルホスフィン等の第1ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジプロピルホスフィン等のジアルキルホスフィン；ジフェニルホスフィン、メチルエチルホスフィン等の第2ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の第3ホスフィン等が挙げられる。

20

【0081】

前記イミダゾールとしては、例えば、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、3-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、5-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、3-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、5-エチルイミダゾール、1-n-プロピルイミダゾール、2-n-プロピルイミダゾール、1-イソプロピルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-n-ブチルイミダゾール、2-n-ブチルイミダゾール、1-イソブチルイミダゾール、2-イソブチルイミダゾール、2-ウンデシル-1H-イミダゾール、2-ヘプタデシル-1H-イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,3-ジメチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、2-フェニル-1H-イミダゾール、4-メチル-2-フェニル-1H-イミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4,5-ジ(2-シアノエトキシ)メチルイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール塩酸塩等が挙げられる。

30

40

【0082】

前記イミダゾリン化合物は、例えば、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等が挙げられる。

【0083】

前記ウレア化合物としては、例えば、p-クロロフェニル-N,N-ジメチル尿素、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-N,N-ジメチル尿素、N-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-N',N'-ジメチル尿素等が挙げ

50

られる。

【0084】

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、その他の熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を、本発明の効果を阻害しない範囲で併用しても良い。

【0085】

その他の熱硬化性樹脂としては、例えば、シアネートエステル樹脂、ベンゾオキサジン構造を有する樹脂、活性エステル樹脂、ビニルベンジル化合物、アクリル化合物、スチレンとマレイン酸無水物の共重合体などが挙げられる。前記した他の熱硬化性樹脂を併用する場合、その使用量は本発明の効果を阻害しなければ特に制限をうけないが、硬化性樹脂組成物100質量部中1～50質量部の範囲であることが好ましい。

10

【0086】

前記シアネートエステル樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型シアネートエステル樹脂、ビスフェノールF型シアネートエステル樹脂、ビスフェノールE型シアネートエステル樹脂、ビスフェノールS型シアネートエステル樹脂、ビスフェノールスルフィド型シアネートエステル樹脂、フェニレンエーテル型シアネートエステル樹脂、ナフチレンエーテル型シアネートエステル樹脂、ビフェニル型シアネートエステル樹脂、テトラメチルビフェニル型シアネートエステル樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型シアネートエステル樹脂、フェノールノボラック型シアネートエステル樹脂、クレゾールノボラック型シアネートエステル樹脂、トリフェニルメタン型シアネートエステル樹脂、テトラフェニルエタン型シアネートエステル樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型シアネートエステル樹脂、フェノールアラルキル型シアネートエステル樹脂、ナフトールノボラック型シアネートエステル樹脂、ナフトールアラルキル型シアネートエステル樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型シアネートエステル樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型シアネートエステル樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型シアネートエステル樹脂、ビフェニル変性ノボラック型シアネートエステル樹脂、アントラセン型シアネートエステル樹脂等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

20

【0087】

これらのシアネートエステル樹脂の中でも、特に耐熱性に優れる硬化物が得られる点においては、ビスフェノールA型シアネートエステル樹脂、ビスフェノールF型シアネートエステル樹脂、ビスフェノールE型シアネートエステル樹脂、ポリヒドロキシナフタレン型シアネートエステル樹脂、ナフチレンエーテル型シアネートエステル樹脂、ノボラック型シアネートエステル樹脂を用いることが好ましく、誘電特性に優れる硬化物が得られる点においては、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型シアネートエステル樹脂が好ましい。

30

【0088】

ベンゾオキサジン構造を有する樹脂としては、特に制限はないが、例えば、ビスフェノールFとホルマリンとアニリンの反応生成物(F-a型ベンゾオキサジン樹脂)やジアミノジフェニルメタンとホルマリンとフェノールの反応生成物(P-d型ベンゾオキサジン樹脂)、ビスフェノールAとホルマリンとアニリンの反応生成物、ジヒドロキシジフェニルエーテルとホルマリンとアニリンの反応生成物、ジアミノジフェニルエーテルとホルマリンとフェノールの反応生成物、ジシクロペンタジエン-フェノール付加型樹脂とホルマリンとアニリンの反応生成物、フェノールフタレインとホルマリンとアニリンの反応生成物、ジフェニルスルフィドとホルマリンとアニリンの反応生成物などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

40

【0089】

前記活性エステル樹脂としては、特に制限はないが、一般にフェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましく用いられる。前記活性エステル樹脂は、カルボン酸化合物及び/又はチオカルボン酸化合

50

物と、ヒドロキシ化合物及びノ又はチオール化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物又はそのハライドとヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル樹脂が好ましく、カルボン酸化合物又はそのハライドと、フェノール化合物及びノ又はナフトール化合物とから得られる活性エステル樹脂がより好ましい。カルボン酸化合物としては、例えば安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等、又はそのハライドが挙げられる。フェノール化合物又はナフトール化合物としては、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシジフェニルエーテル、フェノールフタレイン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン-フェノール付加型樹脂等が挙げられる。

【0090】

活性エステル樹脂として、具体的にはジシクロペンタジエン-フェノール付加構造を含む活性エステル系樹脂、ナフタレン構造を含む活性エステル樹脂、フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル樹脂、フェノールノボラックのベンゾイル化物である活性エステル樹脂等が好ましく、なかでもピール強度の向上に優れるという点で、ジシクロペンタジエン-フェノール付加構造を含む活性エステル樹脂、ナフタレン構造を含む活性エステル樹脂がより好ましい。

【0091】

更に、各種のノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン等の脂環式ジエン化合物とフェノール化合物との付加重合樹脂、フェノール性水酸基含有化合物とアルコキシ基含有芳香族化合物との変性ノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂（ザイロック樹脂）、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂、ビフェニル変性ナフトール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、及び各種のビニル重合体を併用してもよい。

【0092】

前記各種のノボラック樹脂は、より具体的には、フェノール、フェニルフェノール、レゾルシノール、ビフェニル、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のフェノール性水酸基含有化合物と、アルデヒド化合物とを酸触媒条件下で反応させて得られる重合体が挙げられる。

【0093】

前記各種のビニル重合体は、ポリヒドロキシスチレン、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルカルバゾール、ポリインデン、ポリアセナフチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロデセン、ポリテトラシクロドデセン、ポリノルトリシクレン、ポリ(メタ)アクリレート等のビニル化合物の単独重合体或いはこれらの共重合体が挙げられる。

【0094】

熱可塑性樹脂とは、加熱により溶融成形可能な樹脂を言う。その具体例としてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ゴム変性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)樹脂、アクリロニトリル-スチレン(AS)樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、酢酸セルロース樹脂、アイオノマー樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルサルフォ

10

20

30

40

50

ン樹脂、ポリアリレート樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリケトン樹脂、液晶ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種または2種以上を併用して用いることができる。

【0095】

これらその他の樹脂を用いる場合、本発明のアミノ基含有化合物とその他の樹脂との配合割合は、用途に応じて任意に設定することが出来る。本発明が奏する修復性や再成形性を阻害しない観点から、本発明のアミノ基含有化合物100質量部に対し、その他の樹脂が0.5～100質量部となる割合であることが好ましい。

【0096】

又、本発明の硬化性樹脂組成物には、硬化促進剤を併用してもよい。硬化促進剤としてはイミダゾール、ジメチルアミノピリジンなどの3級アミン化合物；トリフェニルホスフィンなどの燐系化合物；3フッ化ホウ素、3フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体などの3フッ化ホウ素アミン錯体；チオジプロピオン酸等の有機酸化合物；チオジフェノールベンズオキサジン、スルホニルベンズオキサジン等のベンズオキサジン化合物；スルホニル化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これら触媒の添加量は、硬化性樹脂組成物100質量部中0.001～15質量部の範囲であることが好ましい。

【0097】

また、本発明の硬化性樹脂組成物に高い難燃性が求められる用途に用いる場合には、実質的にハロゲン原子を含有しない非ハロゲン系難燃剤を配合してもよい。

【0098】

前記非ハロゲン系難燃剤は、例えば、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤、有機金属塩系難燃剤等が挙げられる。それらの使用に際しても何等制限されるものではなく、単独で使用しても、同一系の難燃剤を複数用いても良く、また、異なる系の難燃剤を組み合わせ用いることも可能である。

【0099】

前記リン系難燃剤は、無機系、有機系のいずれも使用することができる。無機系化合物としては、例えば、赤リン、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム類、リン酸アミド等の無機系含窒素リン化合物が挙げられる。

【0100】

また、前記赤リンは、加水分解等の防止を目的として表面処理が施されていることが好ましく、表面処理方法としては、例えば、以下の(i)～(iii)の方法等が挙げられる。

(i)水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、硝酸ビスマス又はこれらの混合物等の無機化合物で被覆処理する方法。

(ii)水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等の無機化合物、及びフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂の混合物で被覆処理する方法。

(iii)水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等の無機化合物の被膜の上にフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂で二重に被覆処理する方法。

【0101】

前記有機リン系化合物は、例えば、リン酸エステル化合物、ホスホン酸化合物、ホスフィン酸化合物、ホスフィンオキシド化合物、ホスホラン化合物、有機系含窒素リン化合物等の汎用有機リン系化合物の他、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2,7-ジヒドロキシナフチル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド等の環状有機リン化合物及びそれをエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の化合物と反応させた

10

20

30

40

50

誘導体等が挙げられる。

【0102】

これらリン系難燃剤の配合量としては、リン系難燃剤の種類、樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものである。例えば、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した樹脂組成物100質量部中、赤リンを非ハロゲン系難燃剤として使用する場合には0.1質量部～2.0質量部の範囲で配合することが好ましい。有機リン化合物を用いる場合には同様に0.1質量部～10.0質量部の範囲で配合することが好ましく、0.5質量部～6.0質量部の範囲で配合することがより好ましい。

【0103】

また前記リン系難燃剤を使用する場合、該リン系難燃剤にハイドロタルサイト、水酸化マグネシウム、ホウ素化合物、酸化ジルコニウム、黒色染料、炭酸カルシウム、ゼオライト、モリブデン酸亜鉛、活性炭等を併用してもよい。

【0104】

前記窒素系難燃剤は、例えば、トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、フェノチアジン等が挙げられ、トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物が好ましい。

【0105】

前記トリアジン化合物は、例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メロン、メラム、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、ポリリン酸メラミン、トリグアナミン等の他、例えば、(1)硫酸グアニルメラミン、硫酸メレム、硫酸メラムなどの硫酸アミノトリアジン化合物、(2)フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール類と、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ホルムグアナミン等のメラミン類及びホルムアルデヒドとの共縮合物、(3)前記(2)の共縮合物とフェノールホルムアルデヒド縮合物等のフェノール樹脂類との混合物、(4)前記(2)、(3)を更に桐油、異性化アマニ油等で変性したものが挙げられる。

【0106】

前記シアヌル酸化合物は、例えば、シアヌル酸、シアヌル酸メラミン等を挙げることができる。

【0107】

前記窒素系難燃剤の配合量としては、窒素系難燃剤の種類、樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものである。例えば、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した樹脂組成物100質量部中、0.05～1.0質量部の範囲で配合することが好ましく、0.1質量部～5質量部の範囲で配合することがより好ましい。

【0108】

また前記窒素系難燃剤を使用する際、金属水酸化物、モリブデン化合物等を併用してもよい。

【0109】

前記シリコン系難燃剤は、ケイ素原子を含有する有機化合物であれば特に制限がなく使用でき、例えば、シリコンオイル、シリコンゴム、シリコン樹脂等が挙げられる。前記シリコン系難燃剤の配合量としては、シリコン系難燃剤の種類、樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものである。例えば、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した樹脂組成物100質量部中、0.05～2.0質量部の範囲で配合することが好ましい。また前記シリコン系難燃剤を使用する際、モリブデン化合物、アルミナ等を併用してもよい。

【0110】

前記無機系難燃剤は、例えば、金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩化合物、金属粉、ホウ素化合物、低融点ガラス等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0111】

前記金属水酸化物は、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

【0112】

前記金属酸化物は、例えば、モリブデン酸亜鉛、三酸化モリブデン、スズ酸亜鉛、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等を挙げることができる。

【0113】

前記金属炭酸塩化合物は、例えば、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸鉄、炭酸コバルト、炭酸チタン等を挙げることができる。

【0114】

前記金属粉は、例えば、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ等を挙げることができる。

【0115】

前記ホウ素化合物は、例えば、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸、ホウ砂等を挙げることができる。

【0116】

前記低融点ガラスは、例えば、シープリー（ボクスイ・ブラウン社）、水和ガラス $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$ 系、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{MgO}$ 系、 $\text{P} - \text{Sn} - \text{O} - \text{F}$ 系、 $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系、ホウ珪酸鉛系等のガラス状化合物を挙げることができる。

【0117】

前記無機系難燃剤の配合量としては、無機系難燃剤の種類、樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものである。例えば、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した樹脂組成物100質量部中、0.05質量部～20質量部の範囲で配合することが好ましく、0.5質量部～15質量部の範囲で配合することがより好ましい。

【0118】

前記有機金属塩系難燃剤は、例えば、フェロセン、アセチルアセトナート金属錯体、有機金属カルボニル化合物、有機コバルト塩化合物、有機スルホン酸金属塩、金属原子と芳香族化合物又は複素環化合物がイオン結合又は配位結合した化合物等が挙げられる。

【0119】

前記有機金属塩系難燃剤の配合量としては、有機金属塩系難燃剤の種類、樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものである。例えば、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した樹脂組成物100質量部中、0.005質量部～10質量部の範囲で配合することが好ましい。

【0120】

本発明の硬化性樹脂組成物には、フィラーを含有してもよい。フィラーとしては、無機フィラーと有機フィラーが挙げられる。無機フィラーとしては、例えば無機微粒子が挙げられる。

【0121】

無機微粒子としては、例えば、耐熱性に優れるものとしては、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、シリカ（石英、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ等）等；熱伝導に優れるものとしては、窒化ホウ素、窒化アルミ、酸化アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、ダイヤモンド等；導電性に優れるものとしては、金属単体又は合金（例えば、鉄、銅、マグネシウム、アルミニウム、金、銀、白金、亜鉛、マンガン、ステンレスなど

10

20

30

40

50

を用いた金属フィラー及び/又は金属被覆フィラー、酸化錫、酸化インジウム等；バリア性に優れるものとしては、マイカ、クレイ、カオリン、タルク、ゼオライト、ウォラストナイト、スメクタイト等の鉱物等やチタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、セピオライト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム；屈折率が高いものとしては、チタン酸バリウム、酸化ジルコニア、酸化チタン等；光触媒性を示すものとしては、チタン、セリウム、亜鉛、銅、アルミニウム、錫、インジウム、リン、炭素、イオウ、ルテニウム、ニッケル、鉄、コバルト、銀、モリブデン、ストロンチウム、クロム、バリウム、鉛等の光触媒金属、前記金属の複合物、それらの酸化物等；耐摩耗性に優れるものとしては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化マグネシウム等の金属、及びそれらの複合物及び酸化物等；絶縁性に優れるものとしては、シリカ等；紫外線遮蔽に優れるものとしては、酸化チタン、酸化亜鉛等である。これらの無機微粒子は、用途によって適時選択すればよく、単独で使用しても、複数種組み合わせて使用してもかまわない。また、上記無機微粒子は、例に挙げた特性以外にも様々な特性を有することから、適時用途に合わせて選択すればよい。

10

【0122】

例えば無機微粒子としてシリカを用いる場合、特に限定はなく粉末状のシリカやコロイダルシリカなど公知のシリカ微粒子を使用することができる。市販の粉末状のシリカ微粒子としては、例えば、日本アエロジル（株）製アエロジル50、200、旭硝子（株）製シルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122、日本シリカ工業（株）製E220A、E220、富士シリシア（株）製SYLYSIA470、日本板硝子（株）製SGフレック等を挙げることができる。

20

【0123】

また、市販のコロイダルシリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製メタノールシリカゾル、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等を挙げることができる。

【0124】

表面修飾をしたシリカ微粒子を用いてもよく、例えば、前記シリカ微粒子を、疎水性基を有する反応性シランカップリング剤で表面処理したものや、（メタ）アクリロイル基を有する化合物で修飾したものがあげられる。（メタ）アクリロイル基を有する化合物で修飾した市販の粉末状のシリカとしては、日本アエロジル（株）製アエロジルRM50、R711等、（メタ）アクリロイル基を有する化合物で修飾した市販のコロイダルシリカとしては、日産化学工業（株）製MIBK-SD等が挙げられる。

30

【0125】

前記シリカ微粒子の形状は特に限定はなく、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、または不定形状のものを用いることができる。また一次粒子径は、5～200nmの範囲が好ましい。

【0126】

酸化チタン微粒子としては、体質顔料のみならず紫外光応答型光触媒が使用でき、例えばアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタンなどが使用できる。更に、酸化チタンの結晶構造中に異種元素をドーピングさせて可視光に应答させるように設計された粒子についても用いることができる。酸化チタンにドーピングさせる元素としては、窒素、硫黄、炭素、フッ素、リン等のアニオン元素や、クロム、鉄、コバルト、マンガン等のカチオン元素が好適に用いられる。また、形態としては、粉末、有機溶媒中もしくは水中に分散させたゾルもしくはスラリーを用いることができる。市販の粉末状の酸化チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル（株）製アエロジルP-25、テイカ（株）製ATM-100等を挙げることができる。また、市販のスラリー状の酸化チタン微粒子としては、例えば、テイカ（株）TKD-701等が挙げられる。

40

【0127】

本発明の硬化性樹脂組成物は、更に繊維質基質を含有してもよい。前記繊維質基質は、

50

特に限定はないが、繊維強化樹脂に用いられるものが好ましく、無機繊維や有機繊維が挙げられる。

【0128】

無機繊維としては、カーボン繊維、ガラス繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維等の無機繊維のほか、炭素繊維、活性炭繊維、黒鉛繊維、タングステンカーバイド繊維、シリコンカーバイド繊維（炭化ケイ素繊維）、セラミックス繊維、天然繊維、玄武岩などの鉱物繊維、窒化ホウ素繊維、炭化ホウ素繊維、及び金属繊維等を挙げることができる。上記金属繊維としては、例えば、アルミニウム繊維、銅繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維を挙げることができる。

【0129】

有機繊維としては、ポリベンザゾール、アラミド、PBO（ポリパラフェニレンベンズオキサゾール）、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、アクリル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリアリレート等の樹脂材料からなる合成繊維や、セルロース、パルプ、綿、羊毛、絹といった天然繊維、タンパク質、ポリペプチド、アルギン酸等の再生繊維等を挙げる事ができる。

【0130】

中でも、カーボン繊維とガラス繊維は、産業上利用範囲が広いいため、好ましい。これらのうち、一種類のみ用いてもよく、複数種を同時に用いてもよい。

【0131】

前記繊維質基質は、繊維の集合体であってもよく、繊維が連続していても、不連続状でもかまわず、織布状であっても、不織布状であってもかまわない。また、繊維を一方方向に整列した繊維束でもよく、繊維束を並べたシート状であってもよい。また、繊維の集合体に厚みを持たせた立体形状であってもかまわない。

【0132】

本発明の硬化性樹脂組成物は、樹脂組成物の固形分量や粘度を調整する目的として、分散媒を使用してもよい。分散媒としては、本発明の効果を損ねることのない液状媒体であればよく、各種有機溶剤、液状有機ポリマー等が挙げられる。

【0133】

前記有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキソラン等の環状エーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族類、カルピトール、セロソルブ、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類が挙げられ、これらを単独又は併用して使用可能であるが、中でもメチルエチルケトンが塗工時の揮発性や溶媒回収の面から好ましい。

【0134】

前記液状有機ポリマーとは、硬化反応に直接寄与しない液状有機ポリマーであり、例えば、アクリルポリマー（フローレンWK-20：共栄社）、特殊変性燐酸エステルのアミン塩（HIPLAAD ED-251：楠本化成）、変性アクリル系ブロック共重合体（DISPERBYK 2000；ビッケミー）などが挙げられる。

【0135】

本発明の樹脂組成物は、その他の配合物を有していてもかまわない。例えば、触媒、重合開始剤、無機顔料、有機顔料、体質顔料、粘土鉱物、ワックス、界面活性剤、安定剤、流動調整剤、カップリング剤、染料、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、反応性希釈剤等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物が、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であってもよい。

【0136】

本発明の樹脂組成物を硬化させることで、硬化物を得ることができる。硬化させる場合には、常温または加熱による硬化をおこなえばよい。熱硬化を行う場合、1回の加熱で硬

10

20

30

40

50

化させてもよいし、多段階の加熱工程を経て硬化させてもかまわない。

【0137】

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、活性エネルギー線にて硬化させることも可能である。その際には、重合開始剤として光カチオン重合開始剤を用いればよい。活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、X線、電子線等を用いることができる。

【0138】

光カチオン重合開始剤としては、アリール-スルホニウム塩、アリール-ヨードニウム塩等が挙げられ、具体的には、アリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、アリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、アリールスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロ)ホウ酸塩、トリ(アルキルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート等を用いることができる。光カチオン重合開始剤は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

【0139】

本発明の硬化性樹脂組成物は、前述の各成分を均一に混合すればよく、その方法として特に限定されるものではない。例えば、ポットミル、ボールミル、ビーズミル、ロールミル、ホモジナイザー、スーパーミル、ホモディスペー、万能ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー等を用いて均一に混合することにより調製することができる。

【0140】

本発明の硬化性樹脂組成物は、前述の本発明のアミノ基含有化合物及び前記アミノ基含有化合物と反応性を有する化合物(I)、更に必要に応じて前述の併用可能な硬化剤、フィラー、繊維質基質、分散媒、前述の各種化合物以外の樹脂を、前述の有機溶剤等の分散媒に溶解する。溶解後は溶媒を留去し、真空オープン等により減圧乾燥することで硬化性樹脂組成物を得ることができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、前述の構成材料を均一混合した状態のものであってもよい。このとき、混合器等で均一に混合することが好ましい。各構成材料の配合割合は、所望する硬化物の機械的強度、耐熱性、修復性及び再成形性等の特性に応じて適宜調製することができる。また、硬化性樹脂組成物の作製において、具体的な構成材料の混合順としては特に限定されるものではない。

【0141】

本発明の硬化物は、本発明のアミノ基含有化合物によって、前記アミノ基含有化合物と反応性を有する化合物(I)を硬化してなる。硬化方法は、用いる前記アミノ基含有化合物と反応性を有する化合物(I)の性質によって公知の方法を適宜選択して採用できる。

【0142】

本発明の硬化物は、上述のように本発明のアミノ基含有化合物によって硬化されているため、適度な架橋密度を発現させることにより、良好な機械的強度を維持することができる。また、本発明の硬化物に傷や外力などの機械エネルギーを与えた場合には、可逆結合が切断されるが、結合方向に平衡が移動するため、再び付加体を形成し、傷の修復や再成形が可能になると考えられる。

【0143】

得られた硬化物の構造は、フーリエ変換型赤外分光(FT-IR)等を用いた赤外線吸収(IR)スペクトル法、元素分析法、X線散乱法等により確認することができる。

【0144】

本発明の一実施形態である硬化物は、前述のように、本発明のアミノ基含有化合物を硬化性樹脂組成物の一成分として用いることによって得ることが出来る。アミノ基含有化合物の中間体である、前述の親ジエン中間体を用い、これにDiels-Alder反応による付加反応可能な化合物を併用して、硬化の過程で、当該アミノ基含有化合物を形成しながら(in situで合成しながら)硬化物とすることも出来る。

【0145】

例えば、前記式(1)'と、アミノ基を有するアントラセンと、前記アミノ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を行うと、硬化反応の過程において、前記式(1)で表されるアミノ基含有化合物を得ることが出来、更に硬化反

10

20

30

40

50

応の進行に伴って、硬化物を得ることが出来る。この時使用できるアミノ基を有するアントラセンは、前記と同じである。

【0146】

本発明の硬化性樹脂組成物及び当該硬化性樹脂組成物によって作製される硬化物は、耐熱性及び修復性の両方に優れ、且つ再成形性を有しており、以下の用途に有用である。

【0147】

本発明の硬化性樹脂硬化物は基材と積層することで積層体とすることができる。積層体の基材としては、金属やガラス等の無機材料や、プラスチックや木材といった有機材料等、用途によって適時使用すればよく、積層体の形状であってもよく、平板、シート状、あるいは三次元構造を有していてもよく、立体状であってもよい。全面にまたは一部に曲率を有するもの等、目的に応じた任意の形状であってもよい。また、基材の硬度、厚み等にも制限はない。また、第一の基材、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物からなる層、第二の基材の順に積層されてなる多層積層体としてもよい。本実施形態の硬化性樹脂組成物は接着性に優れるため、第一の基材と第二の基材とを接着させる接着剤として好適に使用可能である。また、本発明の硬化性樹脂硬化物を基材とし、更に本発明の硬化物を積層してもよい。

10

【0148】

また、本発明の硬化性樹脂硬化物は、応力を緩和することができることから、特に異種素材の接着に好適に利用可能である。例えば、基材が金属及び/または金属酸化物であって、第2基材がプラスチック層のような異種素材での積層体であっても、本発明の硬化物の応力緩和能力から接着力が維持される。

20

【0149】

本発明の硬化物と基材とを積層してなる積層体において、硬化物を含む層は、基材に対し直接塗工や成形により形成してもよく、すでに成形したものを積層させてもかまわない。直接塗工する場合、塗工方法としては特に限定は無く、スプレー法、スピコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、ドクターブレード法、カーテンコート法、スリットコート法、スクリーン印刷法、インクジェット法等が挙げられる。直接成形する場合は、インモールド成形、インサート成形、真空成形、押出ラミネート成形、プレス成形等が挙げられる。成形された組成物を積層する場合、未硬化または半硬化された組成物層を積層してから硬化させてもよいし、組成物を完全硬化した硬化物を含む層を基材に対し積層してもよい。また、本発明の硬化物に対して、基材となり得る前駆体を塗工して硬化させることで積層させてもよく、基材となり得る前駆体または本発明の組成物が未硬化あるいは半硬化の状態に接着させた後に硬化させてもよい。基材となり得る前駆体としては特に限定は無く、各種硬化性樹脂組成物等が挙げられる。

30

【0150】

本発明の硬化性樹脂組成物を用いて得られる硬化物は、金属及び/または金属酸化物に対する接着性が特に高いため、金属用のプライマーとして特に良好に使用可能である。金属としては銅、アルミ、金、銀、鉄、プラチナ、クロム、ニッケル、錫、チタン、亜鉛、各種合金、及びこれらを複合した材料が挙げられ、金属酸化物としてはこれら金属の単独酸化物及び/または複合酸化物が挙げられる。特に鉄、銅、アルミに対しての接着性に優れるため、鉄、銅、アルミ用の接着剤として良好に使用可能である。

40

【0151】

本発明の硬化性樹脂組成物は、自動車、電車、土木建築、エレクトロニクス、航空機、宇宙産業分野の構造部材の接着剤として好適に用いることができる。当該接着剤は、例えば、金属-非金属間のような異素材の接着に用いた場合にも、温度環境の変化に影響されず高い接着性を維持することができ、剥がれ等が生じ難い。また、当該接着剤は、構造部材用途の他、一般事務用、医療用、炭素繊維、蓄電池のセルやモジュールやケース用などの接着剤としても使用でき、光学部品接合用接着剤、光ディスク貼り合わせ用接着剤、プリント配線板実装用接着剤、ダイボンディング接着剤、アンダーフィルなどの半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム、異方性導電性ペーストなど

50

の実装用接着剤として使用することができる。

【0152】

本発明の硬化性樹脂組成物が繊維質基質を有し、当該繊維質基質が強化繊維の場合、繊維質基質を含有する硬化性樹脂組成物は、繊維強化樹脂として用いることができる。組成物に対し繊維質基質を含有させる方法は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されず、繊維質基質と組成物とを、混練、塗布、含浸、注入、圧着等の方法で複合化する方法が挙げられる。これらの方法は、繊維の形態及び繊維強化樹脂の用途によって適時選択することができる。

【0153】

繊維強化樹脂を成形する方法については、特に限定されない。板状の製品を製造するのであれば、押し出し成形法が一般的であるが、平面プレスによっても可能である。この他に、押し出し成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、真空成形法、射出成形法等を用いることが可能である。またフィルム状の製品を製造するのであれば、熔融押出法その他、溶液キャスト法を用いることができる。熔融成形方法を用いる場合、インフレーションフィルム成形、キャスト成形、押出ラミネーション成形、カレンダー成形、シート成形、繊維成形、ブロー成形、射出成形、回転成形、被覆成形等が挙げられる。また、活性エネルギー線硬化する樹脂の場合、活性エネルギー線を用いた各種硬化方法を用いて硬化物を製造することができる。特に、熱硬化性樹脂をマトリクス樹脂の主成分とする場合には、成形材料をプリプレグ化してプレスやオートクレーブにより加圧加熱する成形法が挙げられる。この他にもRTM(Resin Transfer Molding)成形、VaRTM(Vacuum assist Resin Transfer Molding)成形、積層成形、ハンドレイアップ成形等が挙げられる。

【0154】

本発明の硬化性樹脂組成物は、それを用いた硬化物が、耐熱性及び修復性のいずれも良好であり、且つ再成形性を有しているため、大型ケースやモーターハウジング、ケース内部の注型材、ギアやプーリー等の成形材料に使用することができる。これらは樹脂単独の硬化物でもよく、ガラスチップなどの繊維強化された硬化物でもよい。

【0155】

繊維強化樹脂は、未硬化あるいは半硬化のプリプレグと呼ばれる状態を形成することができる。プリプレグの状態を流通させた後、最終硬化をおこなって硬化物を形成してもよい。積層体を形成する場合は、プリプレグを形成した後、その他の層を積層してから最終硬化を行うことで、各層が密着した積層体を形成できるため、好ましい。このとき用いる組成物と繊維質基質の質量割合としては、特に限定されないが、通常、プリプレグ中の樹脂分が20～60質量%となるように調製することが好ましい。

【0156】

本発明の硬化物は、耐熱性及び修復性のいずれも良好であり、且つ再成形性を有しており、耐熱材料及び電子材料として使用可能である。特に、半導体封止材、回路基板、ビルドアップフィルム、ビルドアップ基板等や、接着剤やレジスト材料に好適に使用可能である。また、繊維強化樹脂のマトリクス樹脂にも好適に使用可能であり、高耐熱性のプリプレグとして特に適している。こうして得られる耐熱部材や電子部材は、各種用途に好適に使用可能である。例えば、産業用機械部品、一般機械部品、自動車・鉄道・車両等部品、宇宙・航空関連部品、電子・電気部品、建築材料、容器・包装部材、生活用品、スポーツ・レジャー用品、風力発電用筐体部材等が挙げられる。また、これらに限定される物ではない。

【0157】

中でも、硬化物における柔軟性に優れる特徴を生かし、自動車、電車、土木建築、エレクトロニクス、航空機、宇宙産業分野の構造部材の接着剤として好適に用いることができる。本発明の接着剤は、例えば、金属-非金属材料のような異素材の接着に用いた場合にも、温度環境の変化に影響されず高い接着性を維持することができ、剥がれ等が生じ難い。また、本発明の接着剤は、構造部材用途の他、一般事務用、医療用、炭素繊維、蓄電池の

10

20

30

40

50

セルやモジュールやケース用などの接着剤としても使用できる。本発明の接着剤としては、例えば、光学部品接合用接着剤、光ディスク貼り合わせ用接着剤、プリント配線板実装用接着剤、ダイボンディング接着剤、アンダーフィルなどの半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム、異方性導電性ペーストなどの実装用接着剤などが挙げられる。

【0158】

以下、代表的な製品について例を挙げて説明する。

【0159】

1. 半導体封止材料

本発明の樹脂組成物から半導体封止材料を得る方法としては、前記樹脂組成物、及び硬化促進剤、及び無機充填剤等の配合剤とを必要に応じて押出機、ニ - ダ、ロ - ル等を用いて均一になるまで十分に熔融混合する方法が挙げられる。その際、無機充填剤としては、通常、熔融シリカが用いられるが、パワートランジスタ、パワーIC用高熱伝導半導体封止材として用いる場合は、熔融シリカよりも熱伝導率の高い結晶シリカ、アルミナ、窒化ケイ素などの高充填化、または熔融シリカ、結晶性シリカ、アルミナ、窒化ケイ素などを用いるとよい。その充填率は硬化性樹脂組成物100質量部当たり、無機充填剤を30～95質量%の範囲で用いることが好ましい。中でも、難燃性や耐湿性や耐ハンダクラック性の向上、線膨張係数の低下を図るためには、70質量部以上がより好ましく、80質量部以上であることがさらに好ましい。

【0160】

2. 半導体装置

本発明の硬化性樹脂組成物から半導体装置を得る半導体パッケージ成形としては、上記半導体封止材料を注型、或いはトランスファー成形機、射出成形機などを用いて成形し、さらに50～250 で2～10時間の間、加熱する方法が挙げられる。

【0161】

3. プリント回路基板

本発明の組成物からプリント回路基板を得る方法としては、上記プリプレグを、常法により積層し、適宜銅箔を重ねて、1～10MPaの加圧下に170～300 で10分～3時間、加熱圧着させる方法が挙げられる。

【0162】

4. フレキシブル基板

本発明の架橋性樹脂組成物からフレキシブル基板を製造する方法としては、以下に示す3つの工程からなる方法で製造されるものが挙げられる。

第1の工程は、樹脂成分や有機溶剤等を配合した架橋性樹脂組成物を、リバースロールコータ、コンマコータ等の塗布機を用いて、電気絶縁性フィルムに塗布する工程である。

第2の工程は、加熱機を用いて60～170 で1～15分間の間、架橋性樹脂組成物が塗布された電気絶縁性フィルムを加熱し、電気絶縁性フィルムから溶剤を揮発させて、架橋性樹脂組成物をB - ステージ化する工程である。

第3の工程は、架橋性樹脂組成物がB - ステージ化された電気絶縁性フィルムに、加熱ロール等を用いて、接着剤に金属箔を熱圧着（圧着圧力は2～200N/cm、圧着温度は40～200 が好ましい）する工程である。

なお、上記3つの工程を経ることで、十分な接着性能が得られれば、ここで終えても構わないが、完全接着性能が必要な場合は、さらに100～200 で1～24時間の条件で後硬化させることが好ましい。最終的に硬化させた後の樹脂組成物層の厚みは、5～1000μmの範囲が好ましい。

【0163】

5. ビルドアップ基板

本発明の組成物からビルドアップ基板を得る方法は、例えば以下の工程が挙げられる。まず、ゴム、フィラーなどを適宜配合した上記組成物を、回路を形成した回路基板にスプレーコーティング法、カーテンコーティング法等を用いて塗布した後、硬化させる工程（

工程 1)。その後、必要に応じて所定のスルーホール部等の穴あけを行った後、粗化剤により処理し、その表面を湯洗することによって凹凸を形成させ、銅などの金属をめっき処理する工程（工程 2）。このような操作を所望に応じて順次繰り返し、樹脂絶縁層及び所定の回路パターンの導体層を交互にビルドアップして形成する工程（工程 3）。なお、スルーホール部の穴あけは、最外層の樹脂絶縁層の形成後に行う。また、本発明のビルドアップ基板は、銅箔上で当該樹脂組成物を半硬化させた樹脂付き銅箔を、回路を形成した配線基板上に、170～300 で加熱圧着することで、粗化面を形成、メッキ処理の工程を省き、ビルドアップ基板を作製することも可能である。

【0164】

6. ビルドアップフィルム

本発明の組成物からビルドアップフィルムを得る方法としては、基材である支持フィルム（Y）の表面に、上記組成物を塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて組成物の層（X）を形成させることにより製造することができる。

【0165】

ここで用いる有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を用いることが好ましく、また、不揮発分30～60質量%となる割合で使用することが好ましい。

【0166】

形成される層（X）の厚さは、通常、導体層の厚さ以上とする。回路基板が有する導体層の厚さは通常5～70μmの範囲であるので、樹脂組成物層の厚さは10～100μmの厚みを有するのが好ましい。なお、本発明における上記組成物の層（X）は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。

【0167】

前記した支持フィルム及び保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマット処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常10～150μmであり、好ましくは25～50μmの範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さは1～40μmとするのが好ましい。

【0168】

上記した支持フィルム（Y）は、回路基板にラミネートした後に、或いは加熱硬化することにより絶縁層を形成した後に、剥離される。ビルドアップフィルムを構成する硬化性樹脂組成物層が加熱硬化した後に支持フィルム（Y）を剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができる。硬化後に剥離する場合、通常、支持フィルムには予め離型処理が施される。

【0169】

上記のようにして得られたビルドアップフィルムを用いて多層プリント回路基板を製造することができる。例えば、層（X）が保護フィルムで保護されている場合はこれらを剥離した後、層（X）を回路基板に直接接するように回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はパッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。また必要により、ラミネートを行う前にビルドアップフィルム及び回路基板を必要により加熱（プレヒート）しておいてもよい。ラミネートの条件は、圧着温度（ラミネート温度）を70～140 とすることが好ましく、圧着圧力を1～1

10

20

30

40

50

1 kgf/cm² (9 . 8 × 10⁴ ~ 107 . 9 × 10⁴ N/m²) とすることが好ましく、空気圧を 20 mmHg (26 . 7 hPa) 以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

【0170】

7. 導電ペースト

本発明の組成物から導電ペーストを得る方法としては、例えば、導電性粒子を該組成物中に分散させる方法が挙げられる。上記導電ペーストは、用いる導電性粒子の種類によって、回路接続用ペースト樹脂組成物や異方性導電接着剤とすることができる。

【実施例】

【0171】

次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、以下において「部」及び「%」は特に断わりのない限り質量基準である。本発明はこれにより限定されるものではない。

【0172】

「薄層クロマトグラフィー」

アズワン(株)で購入したシリカゲルプレートを用いた。

品番 4 - 2547 - 01、型番 G2020、200 nm × 200 nm、厚さ 250 μm
測定条件(展開溶媒):ヘキサン/ジクロロメタン = 1/3

【0173】

「シリカゲルカラムクロマトグラフィー」

富士シリシア株式会社のクロマトグラフィー用シリカゲル「クロマトレックス(登録商標) PSQ60B」を用いた。

展開溶媒:ジクロロメタン/酢酸エチル = 3/1

【0174】

¹Hおよび¹³C-NMR、FD-MSスペクトル、GPCは以下の条件にて測定した。

【0175】

¹H-NMR: JEOL RESONANCE 製 ECA 500

磁場強度: 500 MHz

積算回数: 16回

溶媒: 重ジクロロメタン

【0176】

¹³C-NMR: JEOL RESONANCE 製「JNM-ECA600」

磁場強度: 150 MHz

積算回数: 320回

溶媒: DMSO-d₆

試料濃度: 30質量%

【0177】

FD-MS: 日本電子株式会社製「JMS-T100GC AccuTOF」

測定範囲: m/z = 50.00 ~ 2000.00

変化率: 25.6 mA/min

最終電流値: 40 mA

カソード電圧: -10 kV

【0178】

GPC: 東ソー株式会社製「HLC-8320GPC」

カラム: 東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」+「TSK-GEL G3000HXL」+「TSK-GEL G4000HXL」

検出器: RI(示差屈折率計)

測定条件: 40

移動相: テトラヒドロフラン

流速: 1 ml/min

標準: 東ソー株式会社製「PStQuick A」「PStQuick B」「PS

10

20

30

40

50

t Quick E」 「PSt Quick F」

【0179】

合成したエポキシ樹脂のエポキシ当量については、JIS K7236に則って測定を行ない、エポキシ当量 (g/eq) を算出した。

【0180】

繰り返し単位数の算出方法としては、GPC分子量測定や、FD-MS、NMR等の適切な各種の機器分析結果からの算出が例示できる。

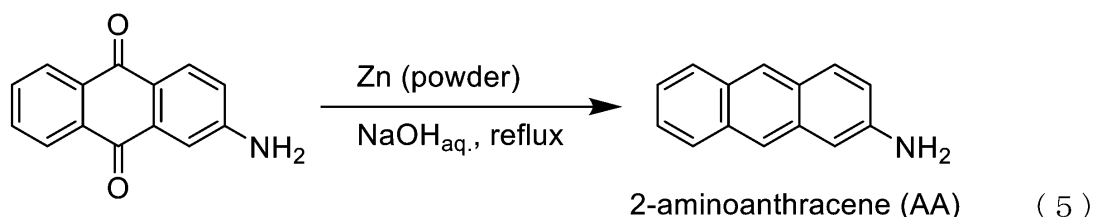
【0181】

<合成例1>

「2-アミノアントラセン (AA) の合成」

【0182】

【化16】



【0183】

上記式 (5) に示すスキームに従い、2-アミノアントラセン (AA) を合成した。すなわち、500 mL三口フラスコに2-アミノアントラキノン (富士フィルム和光純薬 (株) 製) を10.0 g (44.8 mmol)、Zn (powder、東京化成株式会社製) を8.42 g (0.129 mol)、及び、10%水酸化ナトリウム水溶液を105 mL加え、攪拌 (室温/30分) を行った。続いて、Zn (powder) を5.26 g (80.4 mmol) を加えた後にオイルバスを用いて100 に昇温し、30分間攪拌した。さらに、Zn (powder) を5.26 g (80.4 mmol) 加えてオイルバス温度115 で24時間の還流を行った。薄層クロマトグラフィーを用いて原料の消失を確認したのちに室温に冷却し、吸引濾過によって固相を回収した。この固相を純水で洗浄した後に、60 で一晩減圧乾燥を行った。得られた固体にアセトン1 Lを加えた後にアセトン不溶部を吸引濾過により除去し、可溶部を回収した。この可溶部のアセトンを減圧留去した後に減圧乾燥 (室温/一晩) を行い、得られた固体を再結晶 (溶媒: トルエン) により精製し、2-アミノアントラセン (AA) (緑色固体) 4.87 gを得た (収率56%)。

【0184】

<実施例1>

「本実施形態のアミノ基含有化合物 (ABA) の合成」

【0185】

10

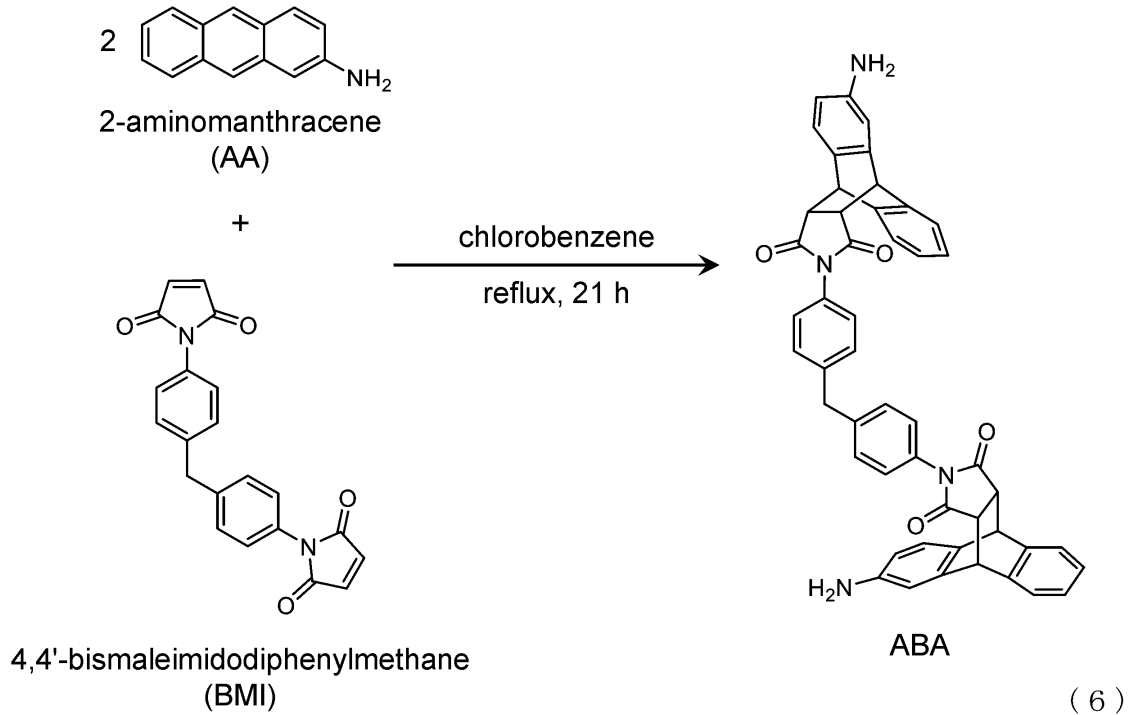
20

30

40

50

【化 1 7】



10

20

【0186】

上記式(6)に示すスキームに従い、Diels-Alder反応ユニットを有する本実施形態のアミノ基含有化合物ABAを合成した。すなわち300mL三口フラスコに、上記合成例1の方法で得た2-アミノアントラセン(AA)5.00g(25.87mmol、2.2eq.)および4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン(東京化成株式会社製)4.21g(11.75mmol)を加え、系内をアルゴン(Ar)により置換した後に、クロロベンゼン(富士フィルム和光純薬(株)製)125mL(Arバブリングにより脱気)を加えた。得られた溶液を21時間加熱還流させた後に溶媒除去・減圧乾燥(70℃/一晩)を行うことにより、粗生成物を得た。続いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン/酢酸エチル=3/1)による精製を行い、薄橙色固体8.49g(収率97.0%)を得た。当該薄橙色固体について、上記¹H-NMR測定方法を用いて測定した¹H-NMRスペクトルを図1に示す。図1によれば、ディールスアルダー反応によりAA-BMI間に生成する結合に由来するピークが3.30ppm及び4.69ppmに観測されており、目的とする化合物(ABA)の生成が確認された。(D-1)

30

【0187】

<実施例2>

実施例1における4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン4.21gを1,6'-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン(大和化成工業株式会社製BMI-THM)3.74gに変えた以外は実施例1と同様に反応し、Diels-Alder反応物(D-2)を8.04g得た。(収率97.0%)

40

【0188】

<合成例2>

合成例1における2-アミノアントラキノン10.0gを1-アミノアントラキノン10.0gに変えた以外は合成例1と同様に反応し、1-アミノアントラセン6.72gを得た。(収率78.0%)

【0189】

<実施例3>

実施例1における2-アミノアントラセン5.00gを合成例2の方法で得た1-アミ

50

ノアントラセン 5.00 g に変えた以外は実施例 1 と同様に反応し、Diels-Alder 反応物 (D-3) 7.79 g を得た。(収率 89.0%)

【0190】

<合成例 3>

N-(4-アミノフェニル)マレイミド (APM) を作製した。すなわち、300 mL ナスフラスコに p-フェニレンジアミンを 5.35 g (49.5 mmol) 及びテトラヒドロフラン (THF) を 97 mL 加え、攪拌しながら、THF 36 mL に溶解した無水マレイン酸を 4.85 g (49.5 mmol)、室温で 1 時間かけて滴下した。滴下完了後に攪拌 (r.t./12 h) を行い、吸引濾過により生成した沈殿を回収し減圧乾燥 (r.t./12 h) を行うことで APMA (黄色固体) を 9.49 g 得た。

10

【0191】

続いて、200 mL ニ口フラスコに APMA を 9.47 g (45.9 mmol) 加え、系内をアルゴン置換した後に N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を 36 mL、トリエチルアミン (NEt₃) を 9.60 mL (68.9 mmol) 加え、室温で攪拌・溶解した。フラスコを氷冷し、二炭酸ジ-tert-ブチル (Boc₂O) を 10.6 mL (46.0 mmol) 加え 15 分間攪拌した後、室温で 17 時間攪拌した。得られた溶液を 257 mL の純水 (0) に投入した後に、希塩酸で pH を 4.5 ~ 5.5 に調整することで沈殿を生成させた。この沈殿を吸引濾過により回収し、減圧乾燥 (70 / 12 h) を行うことにより薄黄色固体を 13.5 g 得た。

この薄黄色固体のうち 13.2 g を無水酢酸 (Ac₂O) 133 mL とともに 1000 mL ナスフラスコに加えて 95 に昇温した後に、酢酸ナトリウム (AcONa) を 3.88 g (47.3 mmol) 加えて攪拌 (95 / 2 h) を行った。攪拌終了後に室温で 12 h 静置することにより析出した薄黄色固体について、純水 800 mL を加えて攪拌 (r.t./10 分) を行った後に、吸引濾過及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び純水での洗浄を行うことにより回収した。得られた固体をジクロロメタンに溶解し、純水及び飽和食塩水で洗浄した後に、硫酸ナトリウムでの乾燥・ろ過・溶媒留去及び減圧乾燥 (r.t./12 h) を行うことで Boc-APM (薄黄色固体) を 10.2 g 得た。

20

【0192】

続いて、Boc-APM が 10.1 g (35.0 mmol) 入った 500 mL ナスフラスコにジクロロメタン (CH₂Cl₂) を 56 mL 加え、氷浴下でトリフルオロ酢酸 (CF₃COOH) を 68.5 g (0.601 mol) 加えた後に攪拌 (r.t./2 h) を行った。反応終了後に溶媒を留去した後、残留物を純水に溶解し、ジクロロメタン/飽和炭酸水素ナトリウム水溶液による抽出操作を 3 回行った。得られた有機層を純水及び飽和食塩水で洗浄した後に、硫酸ナトリウムでの乾燥・ろ過・溶媒留去及び減圧乾燥 (r.t./12 h) を行うことで、APM の粗生成物 (5.84 g) を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/酢酸エチル = 20/1) により精製し、APM (赤色固体) を 4.66 g 得た。収率は 4 段階で 52% であった。

30

【0193】

<合成例 4>

実施例 1 における 4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン 4.21 g を合成例 3 の方法で得た APM 5.36 g に変えた以外は実施例 1 と同様に反応し、Diels-Alder 反応物 (D-4) を 9.57 g 得た。

40

【0194】

<合成例 5>

温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに 1,12-ドデカンジオールのジグリシジルエーテル (四日市合成株式会社製: エポキシ当量 210 g/eq) 210 g (0.5 モル) とビスフェノール A (水酸基当量 114 g/eq) 119.7 g (0.53 モル) を仕込み、140 まで 30 分間要して昇温した後、20% 水酸化ナトリウム水溶液 3.2 g を仕込んだ。その後、30 分間要して 150 まで昇温し、さらに 150 で 16 時間反応させた。その後、中和量のリン酸ソーダを添加し、ヒドロキシ化合物 (Ph-1) を 32

50

0 g 得た。

【0195】

<合成例6>

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに、窒素ガスパージを施しながら、合成例4で得られたヒドロキシ化合物 Ph-1 を 200 g、エピクロルヒドリン 437 g (4.72 モル)、n-ブタノール 118 g を仕込み溶解させた。65 に昇温した後、共沸する圧力まで減圧して、49%水酸化ナトリウム水溶液 6.66 g (0.08 モル) を 5 時間かけて滴下した。その後、同条件で 0.5 時間攪拌を続けた。この間、共沸によって留出てきた留出分をディーンスタークトラップで分離し、水層を除去し、油層を反応系内に戻しながら、反応を行った。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留によって留去させた。それで得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン 150 g と n-ブタノール 150 g とを加え溶解した。更にこの溶液に 10%水酸化ナトリウム水溶液 10 g を添加して 80 で 2 時間反応させた後に洗浄液の PH が中性となるまで水 50 g で水洗を 3 回繰り返した。次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去して、エポキシ化合物 Ep-1 を 190 g 得た。得られたエポキシ化合物 Ep-1 のエポキシ当量は 2320 g / eq であった。

10

【0196】

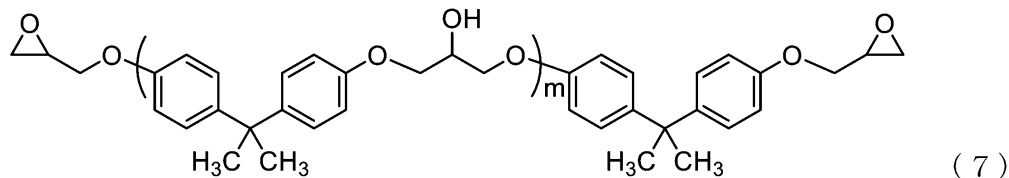
<実施例4>

「本実施形態のアミノ基含有化合物 (ABA) を硬化剤としたエポキシ樹脂硬化物の作製」

【0197】

20

【化18】



【0198】

300 mL ナスフラスコに、上記式 (7) で表されるエポキシ樹脂 (DGEBA) 2.00 g (EEW = 190 g / eq.)、ABA 1.96 g (活性水素当量 = 186.21 g / eq.) とアセトンを加え、攪拌 (室温 / 30 分) を行った。その後、エバポレーションで濃縮し、減圧乾燥 (室温 / 一晚) を行うことで薄桃色固体を得た。次に、当該薄桃色固体の約半量をシリコン注型枠に注型し、真空オープン内で 130 / 5 分間溶融させた。続いて、残りの薄桃色固体をシリコン注型枠に注型し、真空オープン内で 130 / 5 分間溶融させた。その後、脱気 (130 / 20 分) を行った後に、140 で 1 時間、180 で 2 時間、200 で 3 時間および 220 で 3 時間の加熱硬化処理をこの順で行うことにより、茶色透明硬化物 (DGEBA / ABA) を得た。

30

【0199】

<実施例5>

「AA / BMI / DGEBA の混合によるエポキシ樹脂硬化物の作製」

40

300 mL ナスフラスコに、上記式 (7) で表されるエポキシ樹脂 (DGEBA) 5.00 g (EEW = 190 g / eq.)、AA 2.54 g (活性水素当量 = 96.63 g / eq.) (13.14 mm l)、BMI 2.36 g (6.586 mm l) とアセトンを加え、攪拌 (室温 / 30 分) を行った。その後、エバポレーションで濃縮し、減圧乾燥 (室温 / 一晚) を行うことで緑色粘性固体を得た。次に、当該緑色粘性固体を、シリコン注型枠に注型し、真空オープン内で 130 / 5 分間溶融させた。続いて、脱気 (130 / 10 分) した後に、140 で 1 時間、180 で 2 時間、200 で 3 時間および 220 で 3 時間の加熱硬化処理をこの順で行うことにより、茶色透明硬化物 (DGEBA / AA / BMI) を得た。

【0200】

50

< 比較例 1 >

300 mL ナスフラスコに上記式(7)で表されるエポキシ樹脂(DGEBA) 2.20 g (EEW = 190 g / eq.)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM) 0.57 g (活性水素当量 = 49.6 g / eq.) とアセトンを加え、攪拌(室温 / 30分)を行った。その後、エバポレーションで濃縮し、減圧乾燥(室温 / 4時間)を行うことで硬化性樹脂組成物を得た。次に、当該硬化性樹脂組成物を、シリコン注型枠に注型し、真空オープン内で100℃で溶解させた。続いて、脱気(100℃ / 15分)した後に、100℃で1時間、160℃で2時間、180℃で3時間および200℃で3時間の加熱硬化処理をこの順で行うことにより、黄色透明硬化物(DGEBA / DDM)を得た。

【0201】

< 実施例 6 >

「硬化物の耐熱性の評価」

実施例4及び5でそれぞれ得たエポキシ樹脂硬化物「DGEBA / ABA」及び「DGEBA / AA / BMI」について、島津製作所製TGA-50によって熱重量測定(TGA)を実施した。加熱速度(Heating rate)は10℃/分とし、N₂ガス雰囲気中で測定した。得られたエポキシ樹脂硬化物のTGAの結果を図2に示す。いずれのエポキシ樹脂硬化物についても350℃を超える5%重量減少温度(Td5)を有しており(DGEBA / ABA : 351℃, DGEBA / AA / BMI : 359℃)、化学的耐熱性に優れていることが明らかとなった。さらに、800℃の残炭率が20%前後と高い値となっており(DGEBA / ABA : 19.7%, DGEBA / AA / BMI : 20.9%)、優れた難燃性が期待できる。

また、実施例4及び5でそれぞれ得たエポキシ樹脂硬化物「DGEBA / ABA」及び「DGEBA / AA / BMI」について、SIIナノテクノロジー社製DMS6100を用いた動的粘弾性測定(DMA)を実施することにより、ガラス転移温度(Tg)を測定した。測定は、加熱速度5℃/分、周波数1.0 Hzにて行った。得られたエポキシ樹脂硬化物のDMAの結果を図3に示す。いずれのエポキシ樹脂硬化物についても、200℃を超えるTgを有しており(DGEBA / ABA : 226℃, DGEBA / AA / BMI : 224℃)、物理的耐熱性にも優れることが明らかとなった。

【0202】

< 比較例 2 >

比較例1で得たエポキシ樹脂硬化物「DGEBA / DDM」について、実施例6と同様に熱重量測定(TGA)を実施した。800℃の残炭率は16.1%であった。

また、動的粘弾性測定(DMA)を実施することにより、ガラス転移温度(Tg)を測定した。Tgは173℃であった。

【0203】

< 実施例 7 ~ 13、比較例 3 >

「組成物及び硬化物の作製」

300 mL ナスフラスコに、表1に従った配合(表中の数字は質量基準)で、各化合物とアセトンを加え、攪拌(室温 / 30分)を行った。その後、エバポレーションで濃縮し、減圧乾燥(室温 / 一晚)を行うことで硬化性樹脂組成物を得た。次に、各硬化性樹脂組成物を、真空プレス中で所定の条件にて加熱硬化を行い、厚さ0.5 mmの硬化物を得た。

【0204】

< 比較例 4 >

表1に従った配合(表中の数字は質量基準)で、各化合物を用い、混合機(株式会社シンキー製「あわとり練太郎ARV-200」)にて均一混合して、硬化性樹脂組成物を得た。この硬化性樹脂組成物を、シリコンチューブをスペーサーとしてアルミニウム鏡面板(株式会社エンジニアリングテストサービス製「JIS H 4000 A1050P」)にて挟み込み、所定条件で加熱硬化を行い、厚さ0.5 mmの硬化物を得た。

【0205】

< 比較例 5 >

10

20

30

40

50

表 1 に従った配合（表中の数字は質量基準）で、各化合物を用い、熔融混練をすることにより、硬化性樹脂組成物を得た。この硬化性樹脂組成物を、真空プレス中で 150、10 分間の条件で硬化させた後、アフターキュアを 175、5 時間することで厚さ 0.5 mm の硬化物を得た。

【0206】

<再成形前後の目視観察>

作製した硬化物を凍結粉碎した。粉碎した硬化物 0.2 g を 10 mm 角、厚さ 0.5 mm の型枠に入れて所定の条件で真空プレスを行った。得られた硬化物の外観を目視で観察した。判断基準は下記のとおりである。その結果を表 1 に示す。

A：継ぎ目が消失し、硬化物が一体化した。

B：継ぎ目が一部目視で確認できるが、硬化物が一体化した。

C：固まった形状をしており、軽い力を加えるとバラバラになった。

【0207】

<再成形前後の引張試験>

作製した硬化物を打抜き刃にてダンベル形状（JIS K 7161-2-1BA）に打ち抜き、これを試験片とした。引張試験機（株式会社島津製作所製「オートグラフ AG-IS」）を用いて、JIS K 7162-2 に従い、測定環境 23 における破断応力、引張伸び率を評価した（試験速度：2 mm/分）。凍結粉碎した硬化物を所定の条件で真空プレスを行い、作成した硬化物を打抜き刃にてダンベル形状に打ち抜き、同様に引張試験を行い、評価した。

得られた破断応力及び引張伸び率に関し、（回復後の数値 / 初期の数値）× 100% の式に基づいて、回復率（%）を算出した。

【0208】

10

20

30

40

50

【表 1】

実施例	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例3	比較例4	比較例5		
											50.3	51.7
エポキシ樹脂	EPICLON850S	50.3	51.7	50.3	38.6		70.4	66.4	79.1	64.4		
	デナコールEX-201					92.6						
	合成例6で合成した化合物(Ep-1)											
	実施例1で合成した化合物(D-1)	49.7										
硬化剤	実施例2で合成した化合物(D-2)		48.3									
	実施例3で合成した化合物(D-3)			49.7	61.4	7.4	14.8					
	合成例4で合成した化合物(D-4)							33.6				
	4,4'-ジアミノジフェニルメタン						14.8		20.9			
マレイミド化合物									1.00			
アミノ化合物		25.6										
硬化促進剤		23.7										
硬化条件	130℃/30分+140℃/1時間+180℃/2時間 +200℃/3時間+220℃/3時間											
Diels-Alder付加構造物の濃度	単位:mmol/g		1.34	1.34	1.37	1.34	1.65	0.20	0.40	1.75	0.00	0.00
再成形試験	真空プレス条件		250℃/3時間									
	判定		A	A	A	A	A	A	A	B	C	C
引張試験	最大点応力(MPa)	初期	24.9	24.6	27.7	24.4	20.9	15.0	70.2	12.2	72.4	51.2
		再成形後	26.0	23.3	26.1	25.8	22.3	12.3	63.3	成形不可	成形不可	成形不可
回復率	最大点歪み率(%)	初期	0.77	0.84	0.94	0.79	0.74	102.3	5.72	0.42	6.92	2.28
		再成形後	0.91	0.80	0.87	0.96	0.78	81.9	5.18	成形不可	成形不可	成形不可
回復率	最大点応力		104.4	94.7	94.2	105.7	106.7	82.0	90.2	-	-	-
	最大点歪み率		118.2	95.2	92.6	108.9	105.4	80.1	90.6	-	-	-

10

20

30

40

【0209】

なお、表中に示した各配合物は以下の通りである。

EPICLON-850S：ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（DIC株式会社製、エポキシ当量188g/eq）

デナコールEX-201：（ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量117g/eq）

TD-2131：フェノールノボラック型フェノール樹脂（DIC株式会社製、水酸基当量104g/eq）

4,4'-ジアミノジフェニルメタン（関東化学株式会社製）

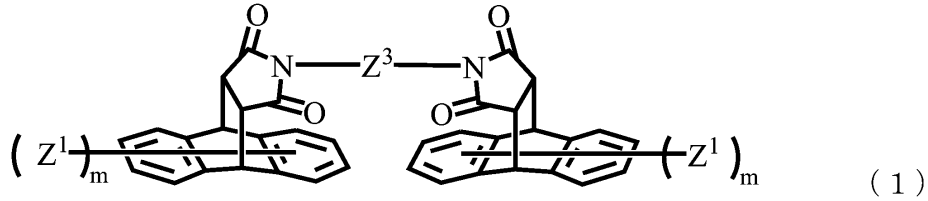
50

TPP：トリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製）

【要約】

硬化性樹脂でありながら、硬化物において、修復性・再成形性を容易に実現することが可能な化合物、及びそれを用いてなる硬化性樹脂組成物とその硬化物を提供すること。本発明のアミノ基含有化合物は、下記一般式（１）で表され、分子量が１０００未満であるアミノ基含有化合物。

[化１]



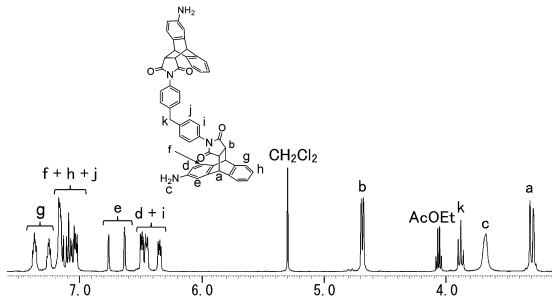
〔一般式（１）中、 m は１～１０の整数である。

Z^1 はそれぞれ独立して水素原子、アミノ基、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、又はアリール基であり、かつ、 Z^1 の少なくとも一つはアミノ基であるか、アミノ基を置換基として有している基である。

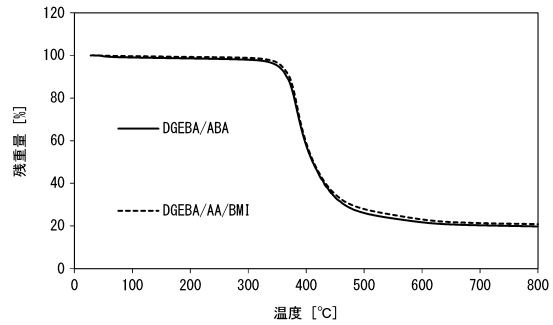
Z^3 は本文式（２）で表される構造の何れかである。

【図面】

【図１】



【図２】




10

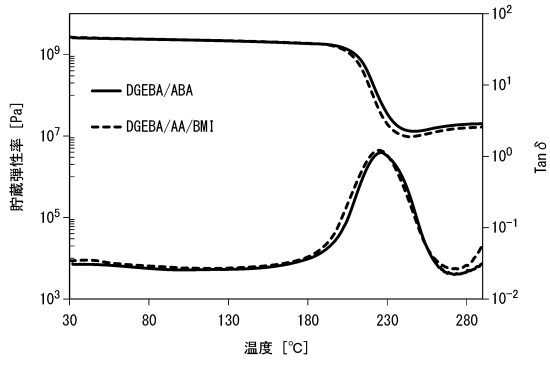
20

30

40

50

【 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 大山 俊幸
神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
- (72)発明者 木村 莉沙
神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
- (72)発明者 鈴木 悦子
千葉県佐倉市坂戸631番地 DIC株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 有田 和郎
千葉県佐倉市坂戸631番地 DIC株式会社 総合研究所内
- 審査官 土橋 敬介
- (56)参考文献 特開2023-069539(JP,A)
国際公開第2013/170313(WO,A1)
WU, Pan et al., "Synthesis of Diels Alder Reaction Based Remendable Epoxy Matrix and Corresponding Self healing, Macromolecular Materials and Engineering, 2020年, Vol. 305, No. 10, 2000359, p.1-10, DOI: 10.1002/mame.202000359
BAI, Nan et al., "Synthesis of a diamine cross-linker containing Diels-Alder adducts to produce self-healing thermos, Polymer Chemistry, 2013年, Vol. 4, No. 3, p.724-730, DOI: 10.1039/C2PY20611K
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07D
C08G
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)
CAplus/REGISTRY(STN)