

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-504805
(P2025-504805A)

(43)公表日 令和7年2月19日(2025.2.19)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 8 G	65/48 (2006.01)	C 0 8 G	65/48	4 F 0 7 2	
C 0 8 L	71/12 (2006.01)	C 0 8 L	71/12	4 J 0 0 2	
C 0 8 J	5/10 (2006.01)	C 0 8 J	5/10	C E R	4 J 0 0 5
C 0 8 G	65/38 (2006.01)	C 0 8 J	5/10	C E Z	
		C 0 8 G	65/38		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全43頁)					
(21)出願番号	特願2024-541731(P2024-541731)	(71)出願人	521198963		
(86)(22)出願日	令和4年11月10日(2022.11.10)		エスエイチピーピー グローバル テクノ		
(85)翻訳文提出日	令和6年9月3日(2024.9.3)		ロジーズ ペスローテン フェンノートシ		
(86)国際出願番号	PCT/IB2022/060838		ヤップ		
(87)国際公開番号	WO2023/135460		オランダ国 4 6 1 2 ピーエックス ベ		
(87)国際公開日	令和5年7月20日(2023.7.20)		ルゲン オブ ゾーム プラスティクスラ		
(31)優先権主張番号	22151118.1		ーン 1		
(32)優先日	令和4年1月12日(2022.1.12)	(74)代理人	110001210		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士法人 Y K I 国際特許事務所		
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV	(72)発明者	ターキンータス アイレム		
	最終頁に続く		アメリカ合衆国 ニューヨーク デルマーセルカーク エヌワイ		
		F ターム (参考)	4F072	AA07 AD03 AD11 AD23	
				AF25 AG03 AL11	
			4J002	AA022 BE042 BK002 CC	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 キャップポリ（フェニレンエーテル）およびこれを含む硬化可能な熱硬化性組成物

(57)【要約】

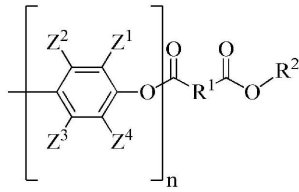
活性化エステル末端基および本明細書でさらに規定される構造を有するキャップポリ（フェニレンエーテル）が本明細書で開示される。キャップポリ（フェニレンエーテル）は硬化可能な組成物、熱硬化組成物、およびこれから形成された物品において特に有用となり得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記構造を有するキャップポリ（フェニレンエーテル）であって：

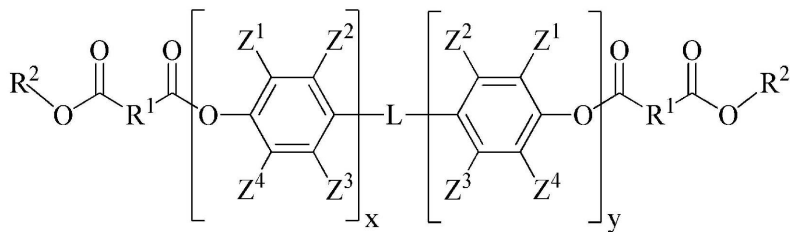
【化 1】



10

または

【化 2】



式中、

20

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、および Z^4 は各々独立して、水素、ハロゲン、非置換もしくは置換 C_{1-12} 一級もしくは二級ヒドロカルビル、 C_{1-12} ヒドロカルビルチオ、 C_{1-12} ヒドロカルビルオキシ、および C_{2-12} ハロヒドロカルビルオキシを含み、ここで少なくとも 2 つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離し、

R^1 は置換もしくは非置換フェニレン基であり、

R^2 は置換もしくは非置換 C_{6-20} 芳香族炭化水素基であり、

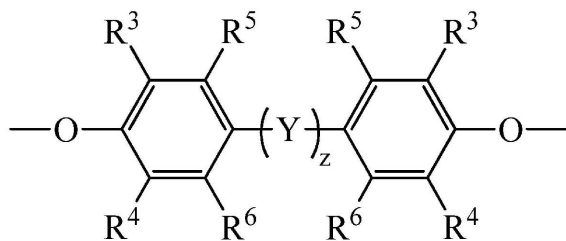
n は 4 から 50 の整数であり、

x および y は各々独立してゼロから 50 であり、ただし、 x と y の合計が 2 から 53 であることを条件とし、ならびに

L は下記式の基であり：

30

【化 3】



式中、

40

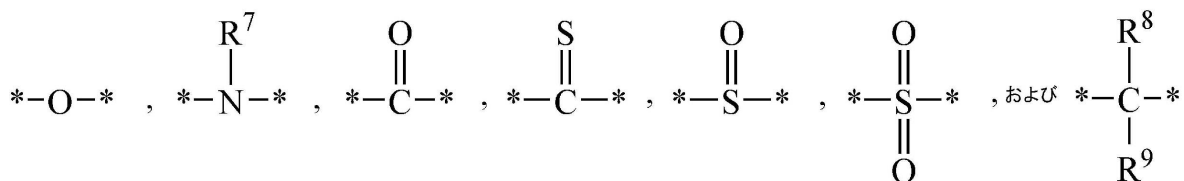
R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 の各事象は、独立して、水素、ハロゲン、非置換もしくは置換 C_{1-12} 一級もしくは二級ヒドロカルビル、 C_{1-12} ヒドロカルビルチオ、 C_{1-12} ヒドロカルビルオキシ、または C_{2-12} ハロヒドロカルビルオキシを含み、ここで少なくとも 2 つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離し、

z は 0 または 1 であり、ならびに

Y は下記を含む構造を有し：

50

【化 4】



式中、

R^7 の各事象は独立して、水素および C_{1-12} ヒドロカルビルを含み、 R^8 および R^9 の各事象は各々独立して水素、 C_{1-12} ヒドロカルビル、もしくは C_{1-6} ヒドロカルビレンであり、ここで、 R^8 および R^9 は集合的に C_{4-12} アルキレン基を形成し、または

Y はヒドロキシアリール二末端ポリシロキサンから誘導される構造を有する、キャップポリ（フェニレンエーテル）。

【請求項 2】

前記キャップポリ（フェニレンエーテル）は 2, 6-ジメチルフェノールから誘導される繰り返し単位を含む、請求項 1 に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【請求項 3】

R^3 および R^4 の各事象はメチルであり、 R^5 および R^6 の各事象は水素であり、 z は 1 であり、 Y はイソプロピリデン基である、請求項 1 または 2 に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【請求項 4】

Z^2 および Z^3 は各々、水素であり、 Z^1 および Z^4 は各々、非置換または置換 C_{1-12} 一級ヒドロカルビル、好ましくはメチルである、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【請求項 5】

R^1 は非置換フェニレン基である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【請求項 6】

R^1 は、テレフタル酸またはイソフタル酸から誘導される、請求項 5 に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【請求項 7】

R^2 は、フェニル基、メチル置換フェニル基、ジメチル置換フェニル基、フェニル置換フェニル基、ベンジル置換フェニル基、クミル置換フェニル基、またはナフチル基を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

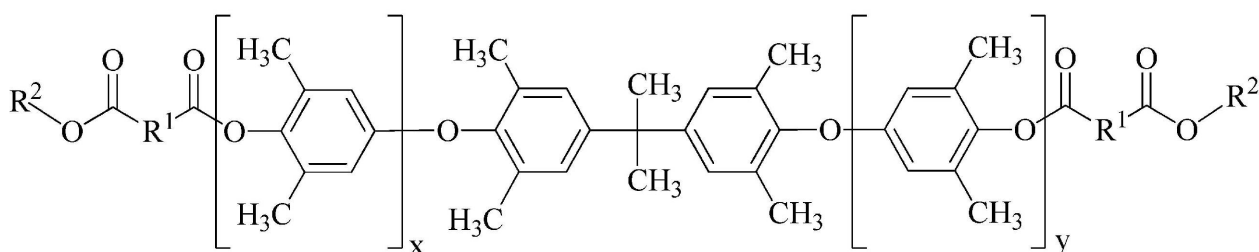
【請求項 8】

R^2 はフェニル基、またはナフチル基を含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【請求項 9】

前記キャップポリ（フェニレンエーテル）は下記構造を有する、請求項 1 に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【化 5】



10

20

30

40

50

【請求項 10】

R^1 は二価フェニレン基であり、および R^2 はフェニル基またはナフチル基である、請求項 9 に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【請求項 11】

前記キャップポリ（フェニレンエーテル）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン標準に対して決定された、500 から 20,000 g/mol、または 500 から 10,000 g/mol、または 500 から 7,500 g/mol の数平均分子量を有する、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）を製造する方法であって、

前記一価フェノールを触媒の存在下で、任意で二価フェノールを酸化重合させ、フェノール末端基を有するポリ（フェニレンエーテル）を提供する工程、および

前記ポリ（フェニレンエーテル）をキャッピング剤と、前記キャップポリ（フェニレンエーテル）を提供するのに有効な条件下で反応させる工程を含む、方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載のキャップポリ（フェニレンエーテル）を含む硬化可能な熱硬化性組成物。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含む、硬化された熱硬化組成物。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の硬化された熱硬化組成物を含む物品であって、前記物品は複合物、フォーム、繊維、層、コーティング、封止剤、接着剤、シーラント、成型品、プリプレグ、ケーシング、注型品、ラミネート、またはそれらの組み合わせであり、または

前記物品はメタルクラッド積層板、電子複合物、構造複合物、またはそれらの組み合わせである、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この開示はキャップポリ（フェニレンエーテル）、これを含む硬化可能な熱硬化性組成物、およびこれから誘導される物品に関する。

【0002】

（関連出願の相互参照）

本出願は 2022 年 1 月 12 日に提出された欧州特許出願第 22151118.1 号（その内容は参照により全体として本明細書に組み込まれる）の優先権およびその恩典を主張する。

【背景技術】

【0003】

熱硬化性樹脂は硬化して超硬質プラスチックを形成する材料である。これらの材料は多種多様の消費者製品および工業製品において使用することができる。例えば、熱硬化性物質は、保護コーティング、接着剤、電子積層板（例えば、コンピュータ回路基板の作製において使用されるもの）、床、および舗装用途、ガラス繊維強化パイプ、および自動車部品（リーフスプリング、ポンプ、および電装品を含む）において使用される。

【0004】

ポリ（フェニレンエーテル）は熱硬化材料の誘電性能、耐熱性、難燃性および吸湿性を改善することができ、様々な用途、特に電子用途に特によく適したものにする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

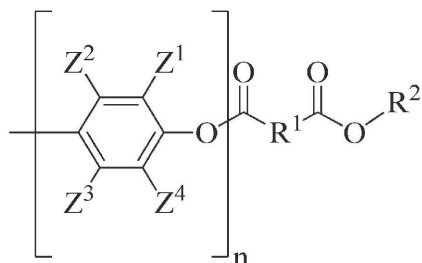
そのため、硬化可能な熱硬化性組成物における使用のためにポリ（フェニレンエーテル）を提供することは有利となるであろう。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

キャップポリ（フェニレンエーテル）は、下記構造を有し：

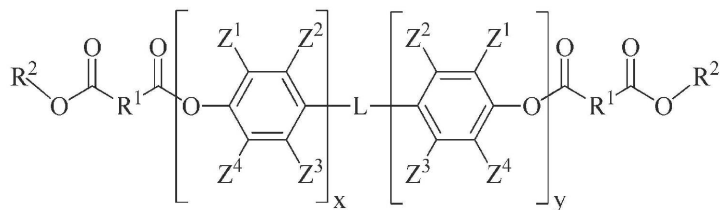
【化１】



10

または

【化２】

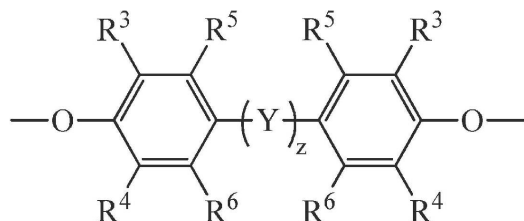


20

式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、および Z^4 は各々独立して、水素、ハロゲン、非置換もしくは置換 C_{1-12} 一級もしくは二級ヒドロカルビル、 C_{1-12} ヒドロカルビルチオ、 C_{1-12} ヒドロカルビルオキシ、および C_{2-12} ハロヒドロカルビルオキシを含み、ここで少なくとも2つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離し、 R^1 は置換もしくは非置換フェニレン基であり、 R^2 は置換もしくは非置換 C_{6-20} 芳香族炭化水素基であり、 n は4から50の整数であり、 x および y は各々独立してゼロから50であり、ただし、 x と y の合計が2から53であることを条件とし、ならびに、 L は下記式の基であり：

30

【化３】

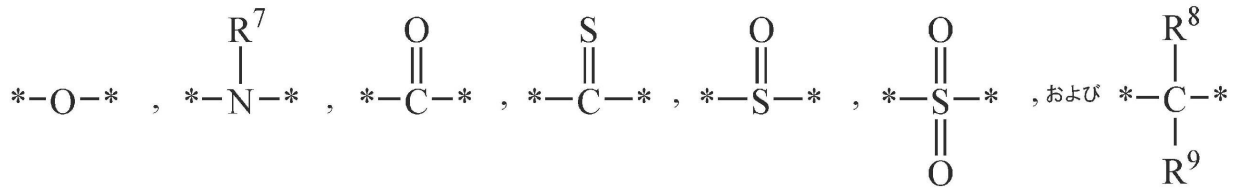


40

式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 の各事象は、独立して、水素、ハロゲン、非置換もしくは置換 C_{1-12} 一級もしくは二級ヒドロカルビル、 C_{1-12} ヒドロカルビルチオ、 C_{1-12} ヒドロカルビルオキシ、または C_{2-12} ハロヒドロカルビルオキシを含み、ここで少なくとも2つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離し、 z は0または1であり、ならびに、 Y は下記を含む構造を有し：

50

【化 4】



、式中、 R^7 の各事象は独立して、水素および C_{1-12} ヒドロカルビルを含み、 R^8 および R^9 の各事象は各々独立して水素、 C_{1-12} ヒドロカルビル、または C_{1-6} ヒドロカルビレンであり、ここで、 R^8 および R^9 は集合的に C_{4-12} アルキレン基を形成し、または Y はヒドロキシアリール-二末端ポリシロキサンから誘導される構造を有する。

10

【0007】

硬化可能な熱硬化性組成物はキャップポリ（フェニレンエーテル）を含む。

【0008】

硬化された熱硬化組成物は硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含む。

【0009】

物品は硬化された熱硬化組成物を含む。

【0010】

上記および他の特徴は下記詳細な説明により例示される。

【発明を実施するための形態】

20

【0011】

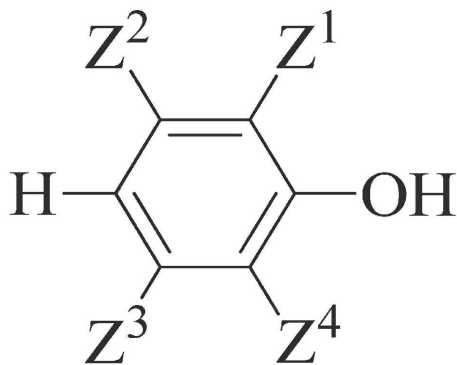
本発明者は、活性化エステル末端基を有するキャップポリ（フェニレンエーテル）は、調製できることを発見した。キャップポリ（フェニレンエーテル）を便宜的に使用して、誘電特性、難燃性、および熱性能の望ましい組み合わせを有する硬化可能な熱硬化性組成物を提供することができる。

【0012】

したがって、本開示の一態様はキャップポリ（フェニレンエーテル）である。キャップポリ（フェニレンエーテル）は置換または非置換一価フェノールから誘導される繰り返し単位を含む。置換または非置換一価フェノールは下記構造を有することができ：

【化 5】

30



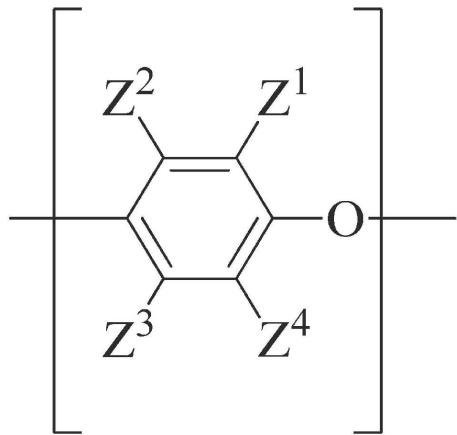
40

式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、および Z^4 は各々独立して、水素、ハロゲン、非置換または置換 C_{1-12} 一級または二級ヒドロカルビル、 C_{1-12} ヒドロカルビルチオ、 C_{1-12} ヒドロカルビルオキシ、および C_{2-12} ハロヒドロカルビルオキシを含み、ここで少なくとも2つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離する。一態様では、置換または非置換一価フェノールは、2, 6-（ジ- C_{1-6} アルキル）フェノールを含む。一態様では、 Z^1 および Z^4 は各々メチルであり、 Z^2 および Z^3 は各々水素であり、一価フェノールは2, 6-キシレノール（2, 6-ジメチルフェノールまたは「DMP」とも呼ばれる）である。

【0013】

50

そのため、キャップポリ（フェニレンエーテル）は、下記式の繰り返し単位を含み：
【化 6】



10

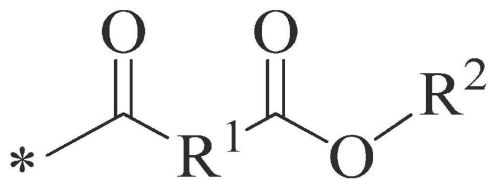
式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、および Z^4 は以上で記載される通りとすることができる。一態様では、キャップポリ（フェニレンエーテル）は、2，6－（ジ－ C_{1-18} アルキル）フェノール、または2，6－ジフェニルフェノール、2－フェニル－6－（ C_{1-18} アルキル）フェノール、2－フェニル－6－（シクロアルキル）フェノール、2，6－（ジシクロアルキル）フェノール、2－（ C_{1-18} アルキル）－6－（シクロアルキル）フェノール、またはそれらの組み合わせを含む一価フェノールから誘導される繰り返し単位を含むことができる。一態様では、キャップポリ（フェニレンエーテル）は2，6－ジメチルフェノールから誘導される繰り返し単位を含む。

20

【0014】

キャップポリ（フェニレンエーテル）は下記式の少なくとも1つの活性化エステル末端基を含み：

【化 7】



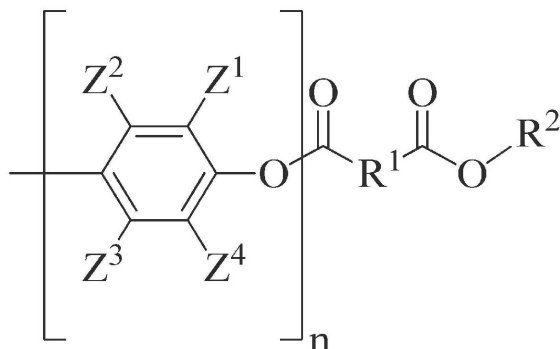
30

式中、 R^1 は置換または非置換フェニレン基であり、 R^2 は置換または非置換 C_{6-20} 芳香族炭化水素基であり、「*」は活性化エステル末端基のポリ（フェニレンエーテル）への結合点を示す。

【0015】

一態様では、キャップポリ（フェニレンエーテル）は、下記構造を有し：

【化 8】



40

50

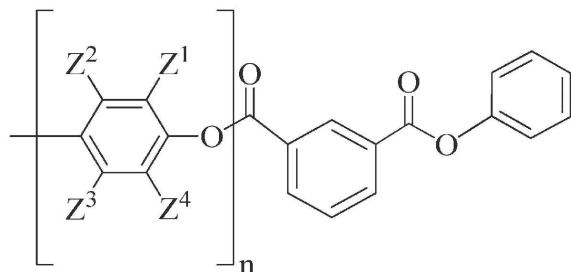
式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 R^1 および R^2 は以上で記載される通りとすることができ、 n は4から50の整数である。一態様では、 Z^2 および Z^3 は各々、水素であり、 Z^1 および Z^4 は各々、非置換または置換 C_{1-12} 一級ヒドロカルビルである。一態様では、 Z^1 および Z^4 は各々、 C_{1-6} アルキル基、例えばメチル基である。一態様では、 R^1 は非置換フェニレン基である。一態様では、 R^1 は、テレフタル酸またはイソフタル酸から誘導される。一態様では、 R^2 はフェニル基、メチル置換フェニル基、ジメチル置換フェニル基、フェニル置換フェニル基、ベンジル置換フェニル基、クミル置換フェニル基、またはナフチル基、好ましくはフェニル基またはナフチル基を含む。

【0016】

一態様では、キャップポリ（フェニレンエーテル）は下記構造を有することができ：

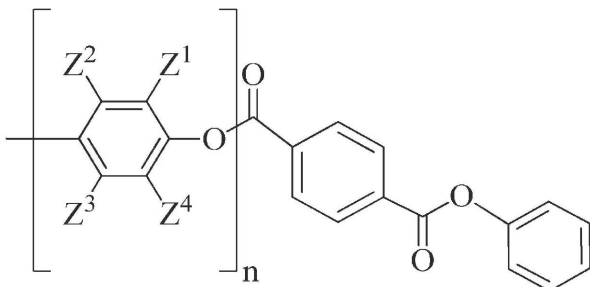
10

【化9】



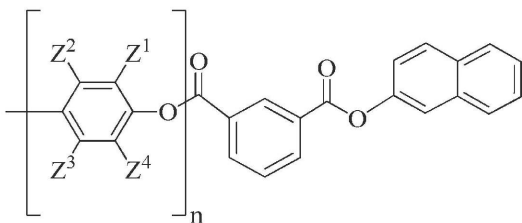
20

【化10】



30

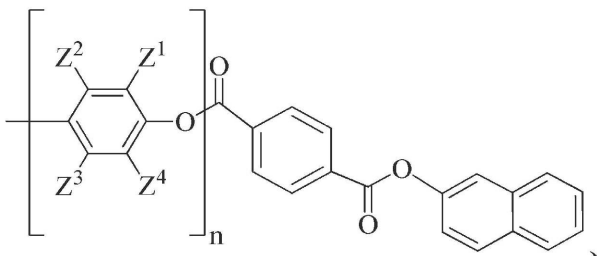
【化11】



40

、または

【化12】



50

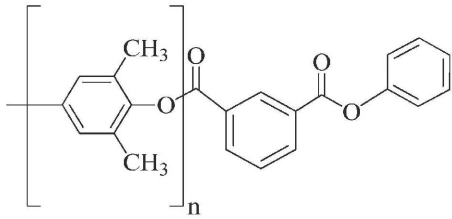
、式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 および n は以上で記載される通りとすることができ、 n

は 4 から 50 の整数である。

【0017】

一態様では、キャップポリ（フェニレンエーテル）は下記構造を有することができ：

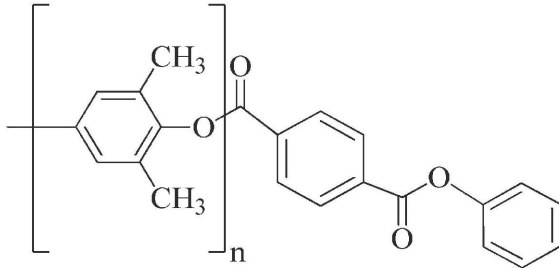
【化13】



10

、

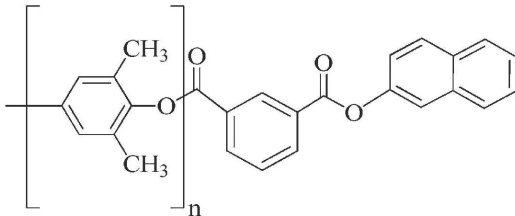
【化14】



20

、

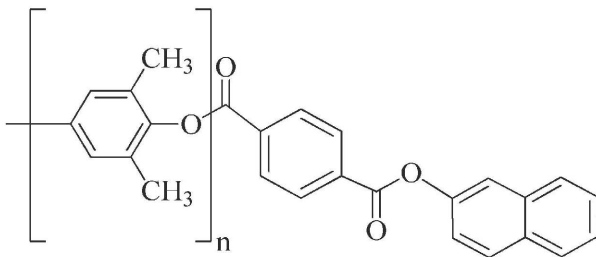
【化15】



30

、または

【化16】



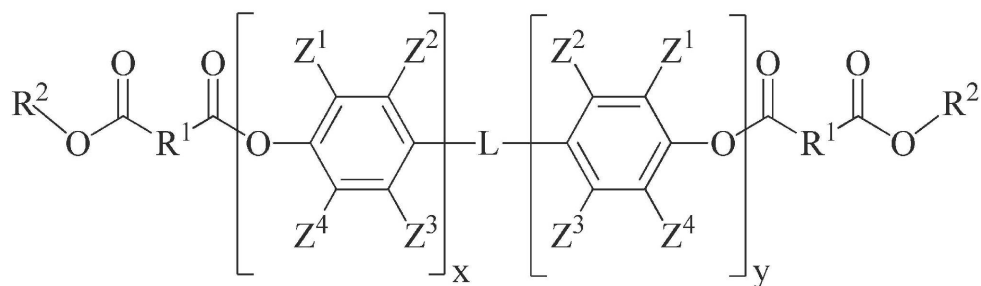
40

、式中、nは4から50の整数である。

【0018】

一態様では、キャップポリ（フェニレンエーテル）は、下記構造を有し：

【化 1 7】



10

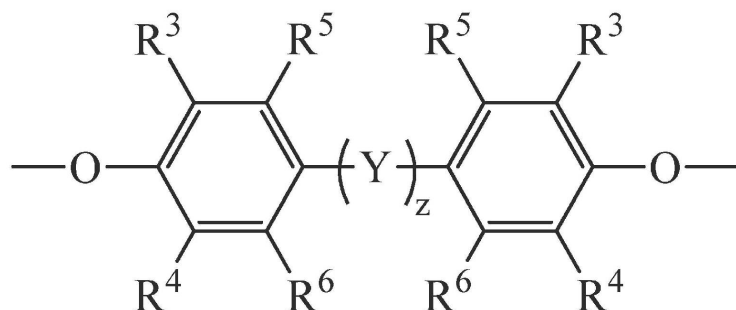
式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 R^1 および R^2 は以上で記載される通りとすることができ、 x および y は各々独立してゼロから50であり、ただし、 x と y の合計が2から53であることを条件とする。一態様では、 Z^2 および Z^3 は各々、水素であり、 Z^1 および Z^4 は各々、非置換または置換 C_{1-12} 一級ヒドロカルビルである。一態様では、 Z^1 および Z^4 は各々、 C_{1-6} アルキル基、例えばメチル基である。一態様では、 R^1 は非置換フェニレン基である。一態様では、 R^1 は、テレフタル酸またはイソフタル酸から誘導される。一態様では、 R^2 はフェニル基、メチル置換フェニル基、ジメチル置換フェニル基、フェニル置換フェニル基、ベンジル置換フェニル基、クミル置換フェニル基、またはナフチル基、好ましくはフェニル基またはナフチル基を含む。

20

【0019】

Lは下記式の基とすることができ：

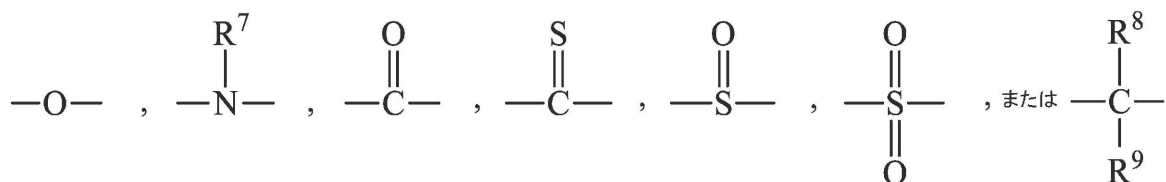
【化 1 8】



30

式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 の各事象は、独立して、水素、ハロゲン、非置換もしくは置換 C_{1-12} 一級もしくは二級ヒドロカルビル、 C_{1-12} ヒドロカルビルチオ、 C_{1-12} ヒドロカルビルオキシ、または C_{2-12} ハロヒドロカルビルオキシを含み、ここで少なくとも2つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離し、 z は0または1であり、ならびに、 Y は下記を含む構造を有し：

【化 1 9】



40

、式中、 R^7 の各事象は独立して、水素および C_{1-12} ヒドロカルビルを含み、 R^8 および R^9 の各事象は各々独立して水素、 C_{1-12} ヒドロカルビル、または C_{1-6} ヒドロカルビレンであり、ここで、 R^8 および R^9 は集合的に C_{4-12} アルキレン基を形成する。例えば、 R^8 および R^9 は集合的に、シクロヘキシリデン基を形成することができる。

【0020】

一態様では、Lは、ヒドロキシアリアル二末端ポリシロキサンから誘導される基とする

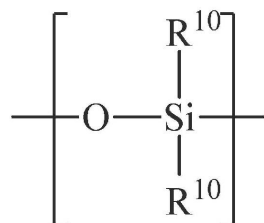
50

ことができる。Lが、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンから誘導される場合、ポリ（フェニレンエーテル）は、少なくとも1つのポリ（フェニレンエーテル）ブロックおよび少なくとも1つのポリシロキサンプロックを有するポリ（フェニレンエーテル）-シロキサンプロックコポリマーと呼ぶことができる。

【0021】

ヒドロキシアリール二末端ポリシロキサンは、下記構造を有する複数の繰り返し単位を含むことができ：

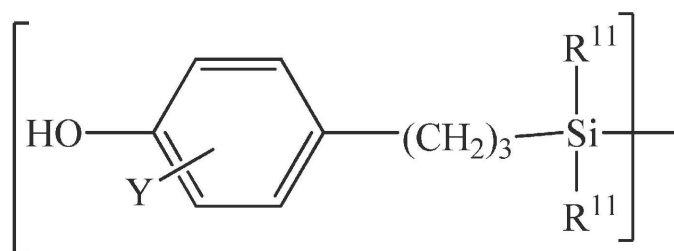
【化20】



10

式中、 R^{10} の各事象は独立して水素、 C_{1-12} ヒドロカルビルまたは C_{1-12} ハロヒドロカルビルである。ヒドロキシアリール二末端ポリシロキサンは、下記構造を有する2つの末端単位をさらに含み：

【化21】



20

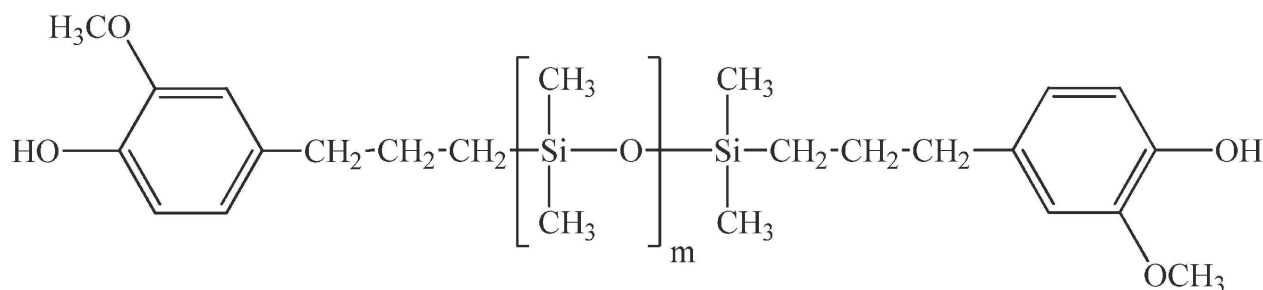
式中、Yは水素、 C_{1-12} ヒドロカルビル、 C_{1-12} ヒドロカルビルオキシ、またはハロゲンであり、 R^{11} の各事象は独立して水素、 C_{1-12} ヒドロカルビルまたは C_{1-12} ハロヒドロカルビルである。一態様では、 R^{10} および R^{11} の各事象はメチルであり、Yはメトキシである。

30

【0022】

一態様では、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、下記構造を有し：

【化22】



40

式中、mは、平均して、5から100、または5から45、または30から60である。

【0023】

一態様では、 R^3 および R^4 は水素ではない。一態様では、 R^3 および R^4 は各々、 C_{1-6} アルキル基、好ましくはメチル基であり、 R^5 および R^6 は各々、水素である。特定の態様では、 R^3 および R^4 の各事象はメチルであり、 R^5 および R^6 の各事象は水素であり、zは1であり、Yはイソプロピリデン基である。一態様では、 R^3 および R^4 の

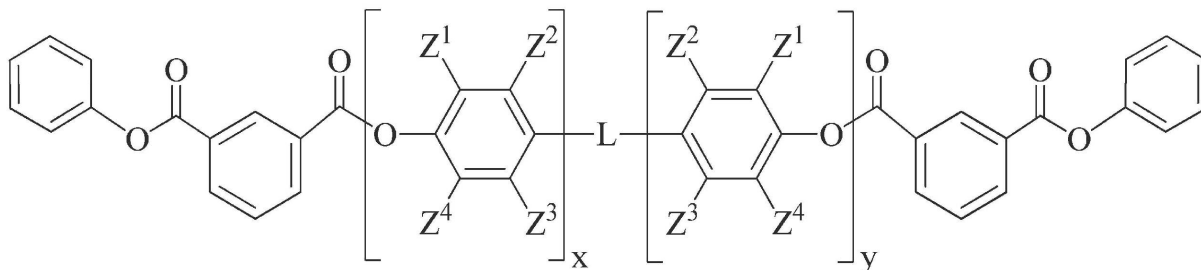
50

各事象はメチルであり、 R^5 および R^6 の各事象は水素であり、 z は 1 であり、 Y はイソプロピリデン基であり、 Z^2 および Z^3 は各々、水素であり、 Z^1 および Z^4 は各々、非置換または置換 C_{1-12} 一級ヒドロカルビル、好ましくはメチルである。

【0024】

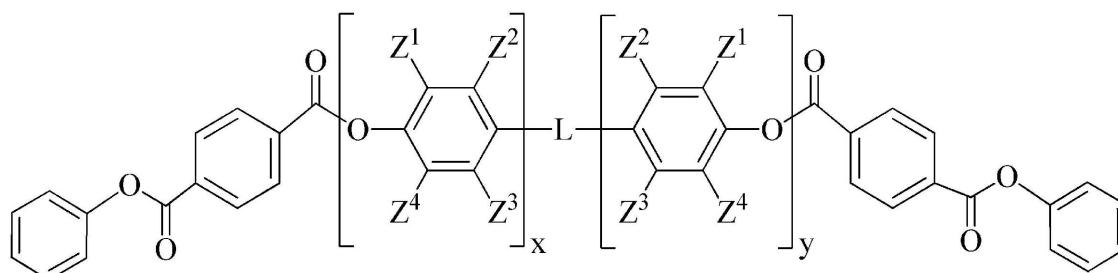
一態様では、キャップポリ（フェニレンエーテル）は下記構造を有することができ：

【化23】



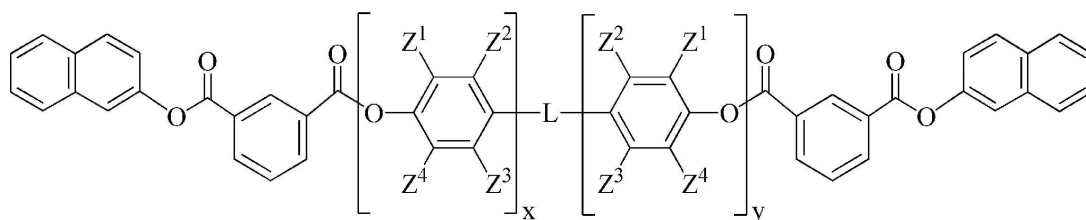
10

【化24】



20

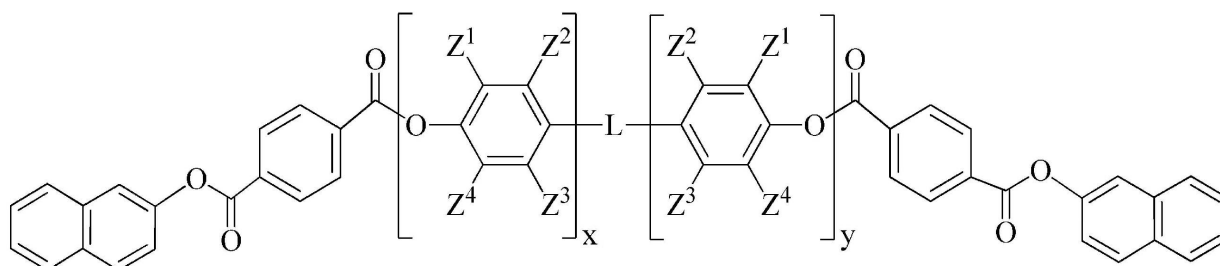
【化25】



30

、または

【化26】



40

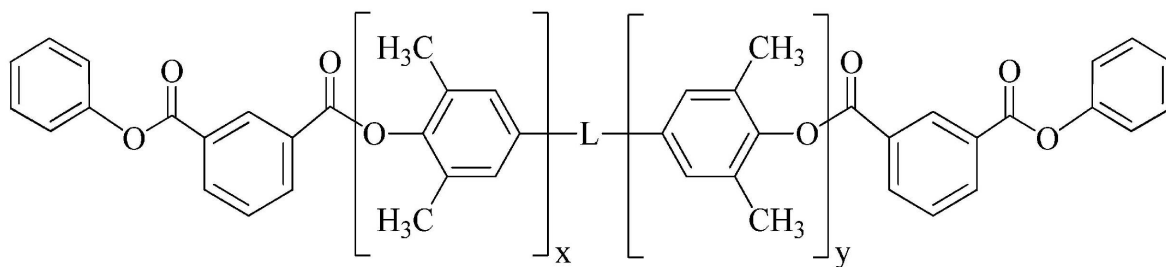
、式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 L 、 x および y は以上で規定される通りとすることができる。

【0025】

一態様では、キャップポリ（フェニレンエーテル）は下記構造を有することができ

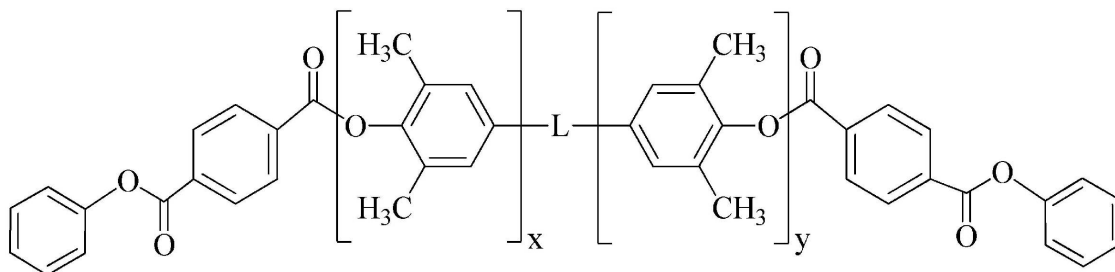
50

【化 2 7】



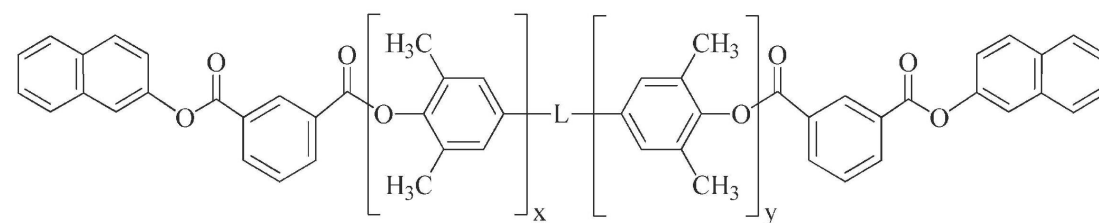
10

【化 2 8】



20

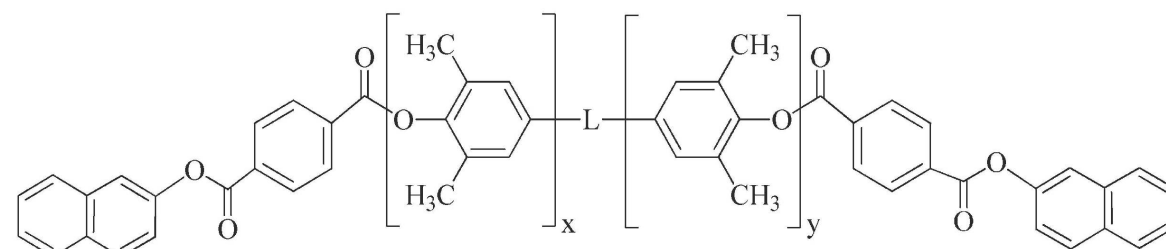
【化 2 9】



30

、または

【化 3 0】



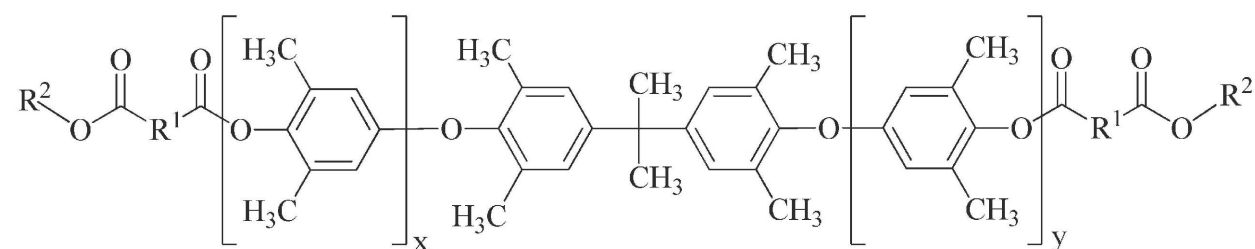
、式中、L、x および y は以上で規定される通りとすることができる。

40

【0026】

一態様では、キャップポリ（フェニレンエーテル）は下記構造を有することができ：

【化 3 1】



50

、式中、 x 、 y 、 R^1 および R^2 は以上で規定される通りとすることができる。一態様では、 R^1 は二価フェニレン基であり、 R^2 はフェニル基またはナフチル基である。

【0027】

ポリ（フェニレンエーテル）は20,000グラム／モル未満、または10,000グラム／モル未満、または7,500グラム／モル未満の数平均分子量を有することができる。例えば、ポリ（フェニレンエーテル）は500から20,000 g/mol、または500から10,000 g/mol、または500から7,500 g/molの数平均分子量を有することができる。分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、ポリスチレン標準に対して決定することができ、または、核磁気共鳴（NMR）分光法を使用して決定した重合度から計算することができる。

10

【0028】

ポリ（フェニレンエーテル）は、0.15デシリットル／グラム以下、好ましくは0.02から0.15デシリットル／グラム、より好ましくは0.12から0.13デシリットル／グラムの固有粘度を有することができる。固有粘度は25℃でクロロホルム中、ウベローデ粘度計により決定することができる。

【0029】

キャップポリ（フェニレンエーテル）は、一価フェノールを触媒の存在下で、任意で二価フェノールを酸化重合させ、フェノール末端基を有するポリ（フェニレンエーテル）を提供する工程を含む方法により製造することができる。酸化重合は有機溶媒の存在下で実施することができる。好適な有機溶媒としては、アルコール、ケトン、脂肪族および芳香族炭化水素、クロロ炭化水素、ニトロ炭化水素、エーテル、エステル、アミド、混合エーテル-エステル、スルホキッド、などが挙げられ、ただし、それらが酸化反応を妨害しない、またはこれに関与しないことを条件とする。高分子量ポリ（フェニレンエーテル）は、反応混合物の粘度を著しく増加させる可能性がある。そのため、それらを沈殿させるが、高分子量ポリマーを形成するまで低分子量ポリマーを溶液中に残すことができる溶媒系を使用することが時として望ましい。有機溶媒は、例えば、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、オルト-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、トリクロロエチレン、二塩化エチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、またはそれらの組み合わせを含むことができる。好ましい溶媒としては、芳香族炭化水素が挙げられる。一態様では、有機溶媒はトルエン、ベンゼン、キシレン、クロロホルム、クロロベンゼン、またはそれらの組み合わせ、好ましくはトルエンを含む。

20

30

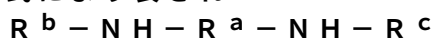
【0030】

酸化重合はさらに銅-アミン触媒の存在下で実施される。銅アミン触媒のための銅源は第二銅または第一銅イオンの塩、例えば、ハロゲン化物、酸化物および炭酸塩を含むことができる。あるいは、銅はアルキレンジアミンリガンドの予め形成された塩の形態で提供することができる。好ましい銅塩としてはハロゲン化第一銅、ハロゲン化第二銅、およびそれらの組み合わせが挙げられる。臭化第一銅、臭化第二銅、およびそれらの組み合わせがとりわけ好ましい。

【0031】

好ましい銅-アミン触媒は、二級アルキレンジアミンリガンドを含む。好適な二級アルキレンジアミンリガンドがHayの米国特許第4,028,341号において記載され、下記式により表され：

40



式中、 R^a は置換または非置換二価残基であり、2または3つの脂肪族炭素原子が、2つのジアミン窒素原子間で最近接結合を形成し、 R^b および R^c は各々、独立してイソプロピルまたは置換もしくは非置換 C_{4-8} 三級アルキル基である。 R^a の例としては、エチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、1,2-ブチレン、1,3-ブチレン、2,3-ブチレン、2つの自由価電子（valance）を分離する2から3つの炭素原子を有する様々なペンチレン異性体、フェニルエチレン、トリルエチレン、2-フェニル-1,2-プロピレン、シクロヘキシルエチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,

50

3-シクロヘキシレン、1,2-シクロプロピレン、1,2-シクロブチレン、1,2-シクロペンチレン、などが挙げられる。好ましくは、 R^a はエチレンである。 R^b および R^c の例としては、イソプロピル、 t -ブチル、2-メチルブト-2-イル、2-メチルペント-2-イル、3-メチルペント-3-イル、2,3-ジメチルブト-2-イル、2,3-ジメチルペント-2-イル、2,4-ジメチルペント-2-イル、1-メチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシルなどが挙げられる。 R^b および R^c の非常に好ましい例は t -ブチルである。例示的な二級アルキレンジアミンリガンドはN,N'-ジ- t -ブチルエチレンジアミン(DBEDA)である。銅対二級アルキレンジアミンの好適なモル比は1:1から1:5、好ましくは1:1から1:3、より好ましくは1:1.5から1:2である。

10

【0032】

二級アルキレンジアミンリガンドを含む好ましい銅-アミン触媒は、二級モノアミンをさらに含むことができる。好適な二級モノアミンリガンドが本願の譲受人に譲渡された、Bennettらの米国特許第4,092,294号において記載され、下記式により表され:



式中、 R^d および R^e は各々、独立して置換または非置換 C_{1-12} アルキル基、好ましくは置換または非置換 C_{3-6} アルキル基である。二級モノアミンの例としては、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジ- t -ブチルアミン、N-イソプロピル- t -ブチルアミン、N-sec-ブチル- t -ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ビス(1,1-ジメチルプロピル)アミン、などが挙げられる。非常に好ましい二級モノアミンはジ-n-ブチルアミン(DBA)である。銅対二級モノアミンの好適なモル比は1:1から1:10、好ましくは1:3から1:8、より好ましくは1:4から1:7である。

20

【0033】

二級アルキレンジアミンリガンドを含む好ましい銅-アミン触媒は、三級モノアミンをさらに含むことができる。好適な三級モノアミンリガンドが上記Hay米国特許第4,028,341号およびBennett米国特許第4,092,294号の特許において記載され、小さな断面積を有する、少なくとも2つの基に結合されたアミン窒素を有することにより特徴付けられる、複素環式アミンおよびある一定のトリアルキルアミンが挙げられる。トリアルキルアミンの場合、アルキル基の少なくとも2つはメチルであり、第3のアルキル基は一級 C_{1-8} アルキル基または二級 C_{3-8} アルキル基であることが好ましい。第3の置換基は4以下の炭素原子を有することがとりわけ好ましい。非常に好ましい三級アミンはジメチルブチルアミン(DMBA)である。銅対三級アミンの好適なモル比は1:20未満、好ましくは1:15未満、好ましくは1:1から1:15未満、より好ましくは1:1から1:12である。

30

【0034】

銅-アミン触媒(金属のモルとして測定される)対ポリ(フェニレンエーテル)開始材料の好適なモル比は1:50から1:400、好ましくは1:100から1:200、より好ましくは1:100から1:180である。

40

【0035】

銅-アミン触媒の存在下で実施される反応は、任意で、臭化物イオンの存在下で実施することができる。臭化物イオンは臭化第一銅または臭化第二銅塩として供給できることがすでに言及されている。臭化物イオンはまた、2,6-ジメチル-4-ブromoフェノールなどの4-ブromoフェノールの添加により供給することができる。追加の臭化物イオンは臭化水素酸、アルカリ金属臭化物、またはアルカリ土類金属臭化物の形態で供給することができる。臭化ナトリウムおよび臭化水素酸は非常に好ましい臭化物源である。臭化物イオン対銅イオンの好適な比は2対20、好ましくは3対20、より好ましくは4対7である。

【0036】

50

一態様では、銅－アミン触媒の上記成分の各々は、酸化重合反応に同時に添加される。

【0037】

酸化重合は任意でさらに、1つ以上の追加の成分、例えば低級アルカノールまたはグリコール、少量の水、または相間移動剤の存在下で実施することができる。一般に、反応中に反応副産物の水を除去する必要はない。

【0038】

一態様では、相間移動剤が存在する。好適な相間移動剤としては、例えば、四級アンモニウム化合物、四級ホスホニウム化合物、三級スルホニウム化合物、またはそれらの組み合わせが挙げられる。好ましくは、相間移動剤は、式 $(R^3)_4Q^+X^-$ を有することができ、ここで R^3 は同じか、または異なり、 C_{1-10} アルキルであり、 Q は窒素またはリン原子であり、および、 X はハロゲン原子または C_{1-8} アルコキシまたは C_{6-18} アリールオキシである。例示的な相間移動触媒としては、 $(CH_3(CH_2)_3)_4NX$ 、 $(CH_3(CH_2)_3)_4PX$ 、 $(CH_3(CH_2)_5)_4NX$ 、 $(CH_3(CH_2)_6)_4NX$ 、 $(CH_3(CH_2)_4)_4NX$ 、 $CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$ 、および $CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$ が挙げられ、ここで、 X は Cl^- 、 Br^- 、 C_{1-8} アルコキシまたは C_{6-18} アリールオキシである。相間移動剤の有効量は、各々、反応混合物の重量に基づいて、0.1から10wt%、または0.5から2wt%とすることができる。一態様では、相間移動剤が存在し、 N 、 N 、 N' 、 N' －ジデシルジメチルアンモニウムクロリドを含む。

【0039】

酸化重合は20から70℃、好ましくは30から60℃、より好ましくは45から55℃の温度で実施することができる。選択した正確な反応条件によって、総重合反応時間－すなわち、酸化重合開始と酸化重合終了の間の経過時間－は変動する可能性があるが、典型的には100から250分、特定的には145から210分である。

【0040】

方法は、酸化重合を終了して、終了後反応混合物を形成させる工程をさらに含む。反応は反応槽への酸素の流れが停止された時に終了される。反応槽ヘッドスペース内の残留酸素が無酸素ガス、例えば窒素でフラッシングすることにより除去される。

【0041】

重合反応が終了された後、重合触媒の銅イオンが反応混合物から分離される。これは、キレート剤を終了後反応混合物と合わせて、キレート化混合物を形成することにより達成される。キレート剤は、アミノポリカルボン酸のアルカリ金属塩、好ましくはアミノ酢酸のアルカリ金属塩、より好ましくはニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩、エチレンジアミン四酢酸、またはそれらの組み合わせ、さらにいっそう好ましくはニトリロ三酢酸のナトリウム塩、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩、またはそれらの組み合わせを含む。一態様では、キレート剤は、ニトリロ三酢酸のアルカリ金属塩を含む。一態様では、キレート剤はニトリロ三酢酸のナトリウムまたはカリウム塩、特定的にはニトリロ三酢酸三ナトリウムである。キレート化混合物のかくはん後、その混合物は、キレート銅イオンを含む水相および溶解されたポリ(フェニレンエーテル)を含む有機相を含む。キレート化混合物はCooperらの米国特許第4,110,311号により必要とされる二価フェノール、Cooperらの米国特許第4,116,939号により必要とされる芳香族アミン、およびCooperらの米国特許第4,110,311号の穏やかな還元剤(二酸化硫黄、亜硫酸、亜硫酸水素ナトリウム、ナトリウムチオナイト(sodium thionite)、塩化スズ(II)、硫酸鉄(II)、硫酸クロム(II)、塩化チタン(III)、ヒドロキシルアミンおよびそれらの塩、リン酸塩、グルコース、およびそれらの混合物が含まれる)を排除することができる。キレート化混合物は40から55℃、特定的には45から50℃の温度で、5から100分、特定的には10から60分、より特定的には15から30分の間維持される。温度と時間のこの組み合わせは、銅隔離に有効であり、一方、ポリ(フェニレンエーテル)の分子量低下も最小に抑えられる。キレート化工程はキレート化混合物の水相および有機相を分離する工程を含む(および、これで完了す

る)。この分離工程は40から55℃、特定的には45から50℃の温度で実施することができる。キレート化混合物を40-55℃で維持するための5から100分の時間間隔は、終了後反応混合物が最初にキレート剤と合わせられた時から、水相と有機相の分離が完了した時まで測定される。

【0042】

方法は、ポリ(フェニレンエーテル)をキャッピング剤と、キャップポリ(フェニレンエーテル)を提供するのに有効な条件下で反応させる工程をさらに含む。好適なキャッピング剤は所望のキャップポリ(フェニレンエーテル)を提供するように必要以上の実験をせずに選択でき、本開示により案内できる。キャップポリ(フェニレンエーテル)を製造するための例示的な方法が下記実施例において提供される。

10

【0043】

キャップポリ(フェニレンエーテル)を含む硬化可能な熱硬化性組成物もまた提供される。例えば、キャップポリ(フェニレンエーテル)は硬化可能な熱硬化性組成物中に、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、1から95重量パーセント(wt%)、または5から95wt%、または10から85wt%、または20から80wt%、30から70wt%、または5から30wt%、または5から15wt%の量で存在することができる。

【0044】

硬化可能な熱硬化性組成物は、架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組み合わせの1つ以上をさらに含むことができる。一態様では、硬化可能な熱硬化性組成物は、難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組み合わせの1つ以上をさらに含むことができる。例えば、硬化可能な熱硬化性組成物は、架橋剤、硬化剤、硬化触媒、硬化開始剤、またはそれらの組み合わせの1つ以上を含むことができ、および、難燃剤、フィラー、カップリング剤、またはそれらの組み合わせの1つ以上をさらに含むことができる。

20

【0045】

熱硬化性樹脂、架橋剤、およびカップリング剤の間にはかなりの重なりがある。本明細書では、「架橋剤」という用語は、熱硬化性樹脂、架橋剤、カップリング剤、またはそれらの組み合わせとして使用することができる化合物を含む。例えば、場合によっては、熱硬化性樹脂である化合物はまた、架橋剤、カップリング剤、または両方として使用することができるであろう。

30

【0046】

熱硬化性樹脂は特に制限されず、熱硬化性樹脂は、単独で、または、2つ以上の熱硬化性樹脂(例えば、1つ以上の補助熱硬化性樹脂を含む)の組み合わせで使用することができる。例示的な熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂、(ビス)マレイミド樹脂、(ポリ)ベンゾキサジン樹脂、ビニル樹脂(例えば、ビニルベンジルエーテル樹脂)、フェノール樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリールシクロブテン樹脂、パーフルオロビニルエーテル樹脂、硬化可能な不飽和性(例えば、ビニル官能基)を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー、など、またはそれらの組み合わせが挙げられる。

40

【0047】

一態様では、硬化可能な熱硬化性組成物はキャップポリ(フェニレンエーテル)およびエポキシ樹脂を含む。

【0048】

エポキシ樹脂は一般に、熱硬化性樹脂における使用に好適である任意のエポキシ樹脂とすることができる。「エポキシ樹脂」という用語はこの状況では、例えば、C. A. May, Epoxy Resins, 第2補遺版, (New York & Basle: Marcel Dekker Inc.), 1988において記載されるオキシラン環含有化合物の硬化可能な組成物を示す。エポキシ樹脂としては、下記が挙げられる:ビスフェノールA型エポキシ樹脂、例えばビスフェノールAから得られたものおよび

50

ビスフェノール A の 2 位、3 位および 5 位の少なくとも 1 つの位置をハロゲン原子、6 個以下の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基で置換することにより得られた樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、例えばビスフェノール F から得られたものおよびビスフェノール F の 2 位、3 位および 5 位の少なくとも 1 つの位置をハロゲン原子、6 個以下の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基で置換することにより得られた樹脂、二価または三価またはそれ以上の価のフェノール、例えばヒドロキノン、レゾルシノール、トリス-4-(ヒドロキシフェニル)メタンおよび 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンから誘導されるグリシジルエーテル化合物、フェノールおよび o-クレゾールなどのフェノールとホルムアルデヒドの間の反応生成物であるノボラック樹脂から誘導されるノボラック型エポキシ樹脂、例えばビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ化合物、例えば 2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス[4-(2, 3-エポキシプロピル)シクロヘキシル]プロパン、ビニルシクロヘキサジエンオキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキササンカルボキシレート、ジシクロペンタジエン含有ポリエポキシド、アニリン、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、4-アミノ-m-クレゾール、6-アミノ-m-クレゾール、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)-ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、1, 4-シクロヘキササン-ビス(メチルアミン)、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダンなどから誘導されるアミン型エポキシ樹脂、複素環エポキシ化合物、およびグリシジルエステル型エポキシ化合物、例えば、芳香族カルボン酸、例えば p-オキシ安息香酸、m-オキシ安息香酸、テレフタル酸、およびイソフタル酸のグリシジルエステルから誘導されるもの。「エポキシ樹脂」はまた、2 つ以上のエポキシ基を含む化合物および芳香族ジヒドロキシ化合物(任意でハロゲン置換させることができ、単独で、または、2 つ以上の組み合わせで使用することができる)の反応生成物を含むことができる。

10

20

30

40

50

【0049】

シアン酸エステルは制限されず、シアン酸エステルモノマー(重合して、複数のシアン酸エステル(-OCN)官能基を含むポリマーを形成する)から構成される任意の樹脂が使用できる。シアン酸エステルモノマー、プレポリマー(すなわち、部分的に重合されたシアン酸エステルモノマーまたはシアン酸エステルモノマーのブレンド)、ホモポリマー、およびシアン酸エステル前駆体を使用してできたコポリマー、およびこれらの化合物の組み合わせ。例えば、シアン酸エステルは、Ian Hamerton による「シアン酸エステル樹脂の化学および技術」(“Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins”, by Ian Hamerton,), Blackie Academic and Professional、米国特許第 3, 553, 244 号、および JP-A-7-53497 号において開示される方法に従い調製することができる。例示的なシアン酸エステル樹脂としては下記が挙げられる: 2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピル-ベンゼン、ジシクロペンタジエン-フェノールコポリマーから調製されたシアン酸エステル樹脂、およびこれらのモノマーから調製されたプレポリマー。プレポリマーの一例は PRIMASET BA-230S (Lonza) である。シアン酸エステルプレポリマーはホモポリマーとすることができ、または、他のモ

ノマーを組み込んだコポリマーとすることができる。そのようなコポリマーの例としては、Mitsubishi Gas Chemicalから入手可能なBT樹脂、例えば、BT2160およびBT2170が挙げられ、それらはシアン酸エステルモノマーとビスマレイミドモノマーでできたプレポリマーである。他のシアン酸エステルポリマー、モノマー、プレポリマー、およびシアン酸エステルモノマーの他の非シアン酸エステルモノマーとのブレンドがUS7393904号、US7388057号、US7276563号、およびUS7192651号において開示される。

【0050】

ビスマレイミド樹脂は、モノマービスマレイミドの、求核剤、例えばジアミン、アミノフェノール、またはアミノベンズヒドラジドとの反応により、またはビスマレイミドのジアリルビスフェノールAとの反応により、生成させることができる。例示的なビスマレイミド樹脂としては、下記が挙げられる：1,2-ビスマレイミドエタン、1,6-ビスマレイミドヘキサン、1,3-ビスマレイミドベンゼン、1,4-ビスマレイミドベンゼン、2,4-ビスマレイミドトルエン、4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン、4,4'-ビスマレイミドジフェニルエーテル、3,3'-ビスマレイミドジフェニルスルホン、4,4'-ビスマレイミドジフェニルスルホン、4,4'-ビスマレイミドジシクロヘキシルメタン、3,5-ビス(4-マレイミドフェニル)ピリジン、2,6-ビスマレイミドピリジン、1,3-ビス(マレイミドメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(マレイミドメチル)ベンゼン、1,1-ビス(4-マレイミドフェニル)シクロヘキサン、1,3-ビス(ジクロロマレイミド)ベンゼン、4,4'-ビス(シトラコン-イミド)ジフェニルメタン、2,2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、1-フェニル-1,1-ビス(4-マレイミドフェニル)エタン、N,N-ビス(4-マレイミドフェニル)トルエン、3,5-ビスマレイミド-1,2,4-トリアゾールN,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-p-フェニレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N,N'- α , α' -4,4'-ジメチレンシクロヘキサンビスマレイミド、N,N'-m-メタキシレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルシクロヘキサンビスマレイミド、およびN,N'-メチレンビス(3-クロロ-p-フェニレン)ビスマレイミド、ならびにUS3,562,223号、US4,211,860号、およびUS4,211,861号において開示されるもの、または、例えば、US3,018,290号において記載される方法により調製されるもの。

【0051】

ベンゾキサジン化合物は分子内にベンゾキサジン環を有する。例示的なベンゾキサジンモノマーは、アルデヒド、フェノール、および一級アミンの溶媒ありまたはなしの反応から調製することができる。ベンゾキサジンを形成するためのフェノール化合物には、フェノールおよびポリフェノールが含まれる。ベンゾキサジンを形成する際に反応性の2つ以上のヒドロキシル基を有するポリフェノールを使用することにより、分枝生成物、架橋生成物、または分枝および架橋生成物の組み合わせが得られ得る。フェノール基をフェノール中に連結させる基は、ポリベンゾキサジンにおける分枝点または連結基となり得る。

【0052】

ベンゾキサジンモノマーの調製において使用するための例示的なフェノールとしては下記が挙げられる：フェノール、クレゾール、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、2-アリルフェノール、3-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2-(ジフェニル-ホスホリル)ヒドロキノン、2,2'-ビフェノール、4,4'-ビフェノール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-アリルフェノール)、4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスフェノール(ビスフェノールM)、4,4'-イソプロピリ

デンビス（３－フェニルフェノール）４，４’－（１，４－フェニレンジイソプロイリデン（*proylidene*））－ビスフェノール、４，４’－エチリデンジフェノール、４，４’－オキシジフェノール、４，４’－チオジフェノール、４，４’－スルホニルジフェノール、４，４’－スルフィニルジフェノール、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ビスフェノール、４，４’－（１－フェニルエチリデン）－ビスフェノール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジクロロエチレン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４’－（シクロペンチリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロヘキシリデン）ジフェノール、４，４’－（シクロドデシリデン）ジフェノール、４，４’－（ビシクロ〔２．２．１〕ヘプチリデン）ジフェノール、４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ジフェノール、イソプロピリデン－ビス（２－アリルフェノール）、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）イソベンゾフラン－１（３Ｈ）－オン、１－（４－ヒドロキシフェニル）－３，３－ジメチル－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－オール、３，３，３’，３’－テトラメチル－２，２’，３，３’－テトラヒドロ－１，１’－スピロビー〔インデン〕５，６’－ジオール、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、トリス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタンジシクロペンタジエニルビス（２，６－ジメチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビス（オルト－クレゾール）、ジシクロペンタジエニルビスフェノール、など。

10

ース

20

【００５３】
ベンゾキサジン形成のために使用されるアルデヒドは任意のアルデヒド、例えば１から１０個の炭素原子を有するアルデヒドとすることができる。例えば、アルデヒドはホルムアルデヒドとすることができる。ベンゾキサジン形成のために使用されるアミンは芳香族アミン、脂肪族アミン、アルキル置換された芳香族、または芳香族置換されたアルキルアミンとすることができる。アミンは、例えば架橋のために多官能性ベンゾキサジンモノマーを調製するためには、ポリアミンとすることができる。

【００５４】
ベンゾキサジン形成のためのアミンはそれらが芳香環を含まない限り１から４０個の炭素原子を有し、そうすると、それらは６から４０個の炭素原子を有することができる。二または多官能性のアミンは１つのポリベンゾキサジンを別のものに連結するための分枝点となることができる。

30

【００５５】
いくつかの実施例では、１５０から３００℃での熱重合がベンゾキサジンモノマーを重合するために使用できる。重合はバルクで、溶液から、または別様に実施することができる。触媒、例えばカルボン酸を使用して、重合温度を低減させ、または、同じ温度で重合速度を加速することができる。

【００５６】

ビニルベンジルエーテル樹脂は、フェノールのビニルベンジルハライド、例えばビニルベンジルクロリドとの縮合から調製することができる。ビスフェノール－Ａおよびトリスフェノールおよびポリフェノールが、架橋熱硬化性樹脂を生成させるために使用することができるポリ（ビニルベンジルエーテル）を生成させるために一般に使用される。例示的なビニルベンジルエーテルとしては、ビニルベンジルハライドの、下記との反応から生成されるビニルベンジルエーテルが挙げられる：レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２－（ジフェニル－ホスホリル）ヒドロキノン、ビス（２，６－ジメチルフェノール）２，２’－ビフェノール、４，４－ビフェノール、２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、２，２’，３，３’，６，６’－ヘキサメチルビフェノール、３，３’，５，５’－テトラブプロモ－２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、３，３’－ジブプロモ－２，２’，６，６’－テトラメチルビフェノール、２，２’，６，６’－テトラメチル－３，３’５－ジブプロモビフェノール、４，４’－イソプロピリデンジフェノール、４，４’－イソプロピリデンビス

40

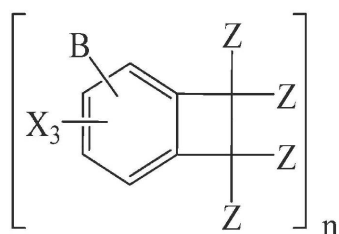
50

(2, 6-ジブロモフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジメチルフェノール) (テトラメチルビスフェノールA)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-アリルフェノール)、4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(3-フェニルフェノール) 4, 4'-(1, 4-フェニレンジイソプロイリデン (proy lidene)) ビスフェノール、4, 4'-エチリレンジフェノール、4, 4'-オキシジフェノール、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-チオビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4'-スルホニルジフェノール、4, 4'-スルホニルビス(2, 6-ジメチルフェノール) 4, 4'-スルフィニルジフェノール、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビスフェノール、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-ジクロロ-エチレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-(シクロペンチリデン)ジフェノール、4, 4'-(シクロヘキシリデン)ジフェノール、4, 4'-(シクロドデシリデン)ジフェノール 4, 4'-(ビシクロ[2.2.1]ヘプチリデン)ジフェノール、4, 4'-(9H-フルオレン-9, 9-ジイル)ジフェノール、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-イソベンゾフラン-1(3H)-オン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチル-2, 3-ジヒドロ-1H-インデン-5-オール、1-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-1, 3, 3, 4, 6-ペンタメチル-2, 3-ジヒドロ-1H-インデン-5-オール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-2, 2', 3, 3'-テトラヒドロ-1, 2'-スプロビ[インデン]-5, 6'-ジオール、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルホスフィンオキシド、ジシクロペンタジエニルビス(2, 6-ジメチルフェノール)、ジシクロペンタジエニルビスフェノール、など。

【0057】

アリールシクロブテンとしては下記構造の化合物から誘導されるものが挙げられ：

【化32】



式中、Bは価数nの有機または無機ラジカルであり（カルボニル、スルホニル、スルフィニル、スルフィド、オキシ、アルキルホスホニル、アリールホスホニル、イソアルキリデン、シクロアルキリデン、アリールアルキリデン、ジアリールメチリデン、メチリデンジアルキルシラニル、アリールアルキルシラニル、ジアリールシラニルおよびC₆₋₂₀フェノール化合物が含まれる）、Xの各事象は独立してヒドロキシまたはC₁₋₂₄ヒドロカルビルであり（直鎖および分枝アルキルおよびシクロアルキルが含まれる）、ならびに、Zの各事象は独立して水素、ハロゲン、またはC₁₋₁₂ヒドロカルビルであり、ならびにnは1から1000、または1から8であり、またはnは2、3、または4である。他の例示的なアリールシクロブテンおよびアリールシクロブテン合成の方法はUS 4, 743, 399号、US 4, 540, 763号、US 4, 642, 329号、US 4, 661, 193号、US 4, 724, 260号、および5391, 650号において見出すことができる。

【0058】

パーフルオロビニルエーテルは典型的にはフェノールおよびブロモテトラフルオロエタンから合成され、続いて亜鉛触媒還元的脱離により、 $ZnFBr$ および所望のパーフルオロビニルエーテルが生成される。この経路によりビス、トリス、および他のポリフェノールは、ビスー、トリスーおよびポリ（パーフルオロビニルエーテル）を生成させることができる。それらの合成において有用なフェノールとしては、下記が挙げられる：レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2-（ジフェニル-ホスホリル）ヒドロキノン、ビス（2,6-ジメチルフェノール）2,2'-ビフェノール、4,4'-ビフェノール、2,2',6,6'-テトラメチルビフェノール、2,2',3,3',6,6'-ヘキサメチルビフェノール、10
3,3',5,5'-テトラブromo-2,2',6,6'-テトラメチルビフェノール、3,3'-ジブromo-2,2',6,6'-テトラメチルビフェノール、2,2',6,6'-テトラメチル-3,3',5-ジブromoビフェノール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）、4,4'-イソプロピリデンビス（2,6-ジブromoフェノール）、4,4'-イソプロピリデンビス（2,6-ジメチルフェノール）、4,4'-イソプロピリデンビス（2-メチルフェノール）、4,4'-イソプロピリデンビス（2-アリルフェノール）、4,4'（1,3-フェニレンジイソプロピリデン）-ビスフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス（3-フェニルフェノール）4,4'-（1,4-フェニレンジイソプロイリデン（proy lidene））-ビスフェノール、4,4'-エチリデンジフェノール、4,4'オキシジフェノール、4,4'チオジフェノール、4,4' 20
チオビス（2,6-ジメチルフェノール）、4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-スルホニルビス（2,6-ジメチルフェノール）4,4'-スルフィニルジフェノール、4,4'-（ヘキサフルオロイソプロイリデン（proy lidene））ビスフェノール、4,4'（1-フェニルエチリデン）-ビスフェノール、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2,2-ジクロロエチレン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-メタン、ビス（2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、4,4'-（シクロペンチリデン）ジフェノール、4,4'-（シクロヘキシリデン）ジフェノール、4,4'-（シクロドデシリデン）ジフェノール4,4'-（ビシクロ[2.2.1]ヘプチリデン）-ジフェノール、4,4'-（9H-フルオレン-9,9-ジイル）ジフェノール、3,3-ビス（4-ヒドロキシフェニル）イソベンゾフラン-1（3H）-オン、1-（4-ヒドロキシフェニル）-3,3-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-5-オール、30
1-（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-1,3,3,4,6-ペンタメチル-2,3-ジヒドロ-1H-インデン-5-オール、3,3,3',3'-テトラメチル-2,2',3,3'-テトラヒドロ-1,1'-スピロビ[インデン]-5,6'-ジオール（スピロビインダン）、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、トリス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、テトラキス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-フェニルホスフィン 40
オキシド、ジシクロペンタジエニルビス（2,6-ジメチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビス（2-メチルフェノール）、ジシクロペンタジエニルビスフェノール、など。

【0059】

架橋剤（補助架橋剤もまた含む）は特に制限されない。架橋剤は、単独で、または、2つ以上の異なる架橋剤の組み合わせで使用することができる。例示的な架橋剤および補助架橋剤には、硬化可能なビニル官能基を有するオリゴマーまたはポリマーが含まれる。そのような材料には、架橋可能な不飽和を有するオリゴマーおよびポリマーが含まれる。例としては、下記が挙げられる：スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、およびニトリルブタジエンゴム（NBR）（ブタジエンに基づく不飽和結合を有す 50

る)、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、クロロプレングム(CR)、ブチルゴム(IIR)、およびハロゲン化ブチルゴム(イソプレンに基づく不飽和結合を有する)、ジシクロペンタジエン(DCPD)、エチリデンノルボルネン(ENB)、または1,4-ジヘキサジエン(1,4-HD)に基づく不飽和結合を有するエチレン- α -オレフィンコポリマーエラストマー(例えば、エチレン、 α -オレフィン、およびジエンを共重合することにより得られるエチレン- α -オレフィンコポリマー、例えばエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)およびエチレン-ブテン-ジエンターポリマー(EBDM))。例としてはまた、下記が挙げられる:水素化ニトリルゴム、フルオロカーボンゴム、例えばビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロペンコポリマーおよびビニリデンフルオリド-ペンタフルオロプロペンコポリマー、エピクロロヒドリンホモポリマー(CO)、エピクロロヒドリンおよびエチレンオキシドから調製されたコポリマーゴム(ECO)、エピクロロヒドリンアリルグリシジルコポリマー、プロピレンオキシドアリルグリシジールエーテルコポリマー、プロピレンオキシドエピクロロヒドリンアリルグリシジールエーテルターポリマー、アクリルゴム(ACM)、ウレタンゴム(U)、シリコンゴム(Q)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム(CSM)、ポリスルフィドゴム(T)およびエチレンアクリルゴム。さらなる例としては、様々な液体ゴム、例えばいくつかの型の液体ブタジエンゴム、および液体アタクチックブタジエンゴム(アニオンリビング重合により調製された1,2-ビニル連結を有するブタジエンポリマーである)が挙げられる。液体スチレンブタジエンゴム、液体ニトリルブタジエンゴム(CTBN、VTBN、ATBN、など、Ube Industries, Ltd. 製)、液体クロロプレングム、液体ポリイソプレン、ジシクロペンタジエン型炭化水素ポリマー、およびポリノルボルネン(例えば、Elf Atochemにより販売)を使用することもまた可能である。

10

20

30

40

50

【0060】

1,2付加のレベルが上昇したポリブタジエン樹脂が、熱硬化性マトリクスには望ましい。例としては、Ricon Resins, Inc. により商標名RICON、RICACRYL、およびRICOBOND樹脂で販売される官能化ポリブタジエンおよびポリ(ブタジエン-スチレン)ランダムコポリマーが挙げられる。これらとしては、下記が挙げられる:両方の低いビニル含量を含むブタジエン、例えばRICON 130、131、134、142、高いビニル含量を含むポリブタジエン、例えばRICON 150、152、153、154、156、157、およびP30D、スチレンおよびブタジエンのランダムコポリマー、例えばRICON 100、181、184、および無水マレイン酸グラフトポリブタジエンおよびそれらから誘導されるアルコール縮合物、例えばRICON 130MA8、RICON MA13、RICON 130MA20、RICON 131MAS、RICON 131MA10、RICON MA17、RICON MA20、RICON 184MA6およびRICON 156MA17。接着を改善するために使用することができるポリブタジエンもまた、含まれ、例えば、RICOBOND 1031、RICOBOND 1731、RICOBOND 2031、RICACRYL 3500、RICOBOND 1756、RICACRYL 3500、ポリブタジエンRICON 104(25%ポリブタジエンを含むヘプタン)、RICON 257(35%ポリブタジエンを含むスチレン)、およびRICON 257(35%ポリブタジエンを含むスチレン)、(メト)アクリル官能化ポリブタジエン、例えばポリブタジエンジアクリレートおよびポリブタジエンジメタクリレートが挙げられる。これらの材料は商標名RICACRYL 3100、RICACRYL 3500、およびRICACRYL 3801で販売されている。官能性ポリブタジエン誘導体の粉末分散物もまた含まれ、例えば、RICON 150D、152D、153D、154D、P30D、RICOBOND 0 1731 HS、およびRICOBOND 1756 HSが挙げられる。さらなるブタジエン樹脂としては、ポリ(ブタジエン-イソプレン)ブロックおよびランダムコポリマー、例えば3,000から50,000 g/molの分子量を有するもの、および、3,000から50,000 g/molの分子量を有するポリブタジエン

ホモポリマーが挙げられる。無水マレイン酸官能基、2-ヒドロキシエチルマレイン酸官能基、またはヒドロキシル化官能基で官能化されたポリブタジエン、ポリイソプレン、およびポリブタジエン-イソプレンコポリマーもまた、含まれる。

【0061】

硬化可能なビニル官能基を有するオリゴマーおよびポリマーのさらなる例としては下記が挙げられる：無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびシトラコン酸に基づく不飽和ポリエステル樹脂、アクリロイル基、またはメタクリロイル基を含む不飽和エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ビニルまたはアリル基を含む不飽和エポキシ樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、ポリエーテル（メタ）アクリレート樹脂、ポリアルコール（メタ）アクリレート樹脂、アルキドアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、スピロアセタールアクリレート樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ジアリルトetraブromofタレート樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂、およびポリエチレンポリチオール樹脂。例えば、架橋剤。他の例示的な架橋剤としてはさらに、多官能性架橋モノマー、例えば1モノマー分子あたり2つ以上の（メタ）アクリレート部分を有する（メタ）アクリレートモノマーが挙げられる。例示的な多官能性モノマーとしては、下記が挙げられる：ジ（メタ）アクリレート、例えば1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールプロポキシレートジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールエトキシレートジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールプロポキシレートジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールエトキシレートジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、など、トリ（メタ）アクリレート、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリ（メタ）アクリレート、など、トリ（メタ）アリル、例えばトリ（メタ）アリルシアヌレート、トリ（メタ）アリルイソシアヌレート、クエン酸のトリ（メタ）アリルエステル、リン酸のトリ（メタ）アリルエステル、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、など、テトラ（メタ）アクリレート、例えばペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなど、ペンタ（メタ）アクリレート、例えばジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、など、ヘキサ（メタ）アクリレート、例えばジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート、など、グリシジル化合物、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテル、1-クロロ-2, 3-エポキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ブromo-3, 4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、2-（エポキシエチルオキシ）-エチル（メタ）アクリレート、2-（3, 4-エポキシブチルオキシ）-エチル（メタ）アクリレート、など、ポリチオール化合物、例えばトリメチロールプロパントリス（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）、など、シラン、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、ビニルトリス（メチルエチルオキシミノ）シラン、ビニルトリス（アセトキシム）シラン、メチルトリス（メチルエチルオキシミノ）シラン、メチルトリス（アセトキシム）シラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリス（イソプロペノキシ）シラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジ-tert-ブトキシジアセトキシシラン、メチルトリス（エチルラクテート）シラン、ビニルトリス（エチルラクテート）シラン、など、カルボジイミド、例えばN-（3-ジメチルアミノプロピル）-N'-エチルカルボジイミド塩酸塩、ジシクロヘキシルカルボジイミド、など、またはそれらの組み合わせ。硬化可能な熱硬化性組成物は任意で、架橋触媒、例えばカルボン酸塩を含むことができる。

【0062】

10

20

30

40

50

硬化可能な熱硬化性組成物が架橋剤を含む場合、架橋剤は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、1から60wt%、または5から45wt%、または10から30wt%の量で含まれ得る。

【0063】

硬化可能な熱硬化性組成物は、1つ以上の硬化剤を含むことができる。本明細書では、「硬化剤」という用語は、硬化剤、ハードナー、など、または両方として様々に記載される化合物を含む。

【0064】

例示的な硬化剤およびハードナーとしては、アミン、アルコール、フェノール、カルボン酸、酸無水物、などが挙げられる。例えば、フェノールハードナーとしては、下記が挙げられる：ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、ビフェニル変性フェノールアラルキル樹脂、ビスフェノール、トリフェニルメタン型フェノール樹脂、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合ノボラック樹脂、ナフトールクレゾール共縮合ノボラック樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、またはそれらの組み合わせ。無水物ハードナーの例としては下記が挙げられる：メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(MHHPA)、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、スチレン無水マレイン酸コポリマー(SMA)、およびオレフィン無水マレイン酸コポリマー、例えば無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、またはそれらの組み合わせ。他の硬化剤およびハードナーとしては、化合物、例えばジシアジアミド、ポリアミド、アミドアミン、フェナルカミン、マンニツヒ塩基、無水物、フェノールホルムアルデヒド樹脂、アミンホルムアルデヒド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、カルボン酸官能性ポリエステル、ポリスルフィド、ポリメルカプタン、イソシアネート、シアン酸エステル化合物、またはそれらの任意の組み合わせが挙げられる。他の例示的な硬化剤としては、三級アミン、ルイス酸、および不飽和を有するオリゴマーまたはポリマーが挙げられる。

【0065】

硬化可能な熱硬化性組成物が硬化剤を含む場合、硬化剤は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、0.01から50wt%、または0.1から30wt%、または0.1から20wt%の量で含まれ得る。

【0066】

硬化可能な熱硬化性組成物は、硬化触媒を含むことができる。本明細書では、「硬化触媒」という用語は、硬化加速剤、硬化促進剤、硬化触媒、および硬化共触媒として様々に記載される化合物を含む。

【0067】

例示的な硬化加速剤としては、複素環加速剤、例えば、1から4個の環ヘテロ原子を含む置換または非置換C₃₋₆複素環が挙げられ、各ヘテロ原子は独立して同じかまたは異なり、窒素、酸素、リン、ケイ素、または硫黄である。複素環加速剤としては下記が挙げられる：ベンゾトリアゾール、トリアジン、ピペラジン、例えばアミノエチルピペラジン、N-(3-アミノプロピル)ピペラジン、など、イミダゾール、例えば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

10

20

30

40

50

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-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、環状アミジン、例えば4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン、ジアザビシクロウンデセン、2-フェニルイミダゾリン、など、N, N-ジメチルアミノピリジン、スルファミデート、またはそれらの組み合わせ。

10

【0068】

アミン硬化加速剤としては下記が挙げられる：イソホロンジアミン、トリエチレントトラアミン、ジエチレントリアミン、1, 2-および1, 3-ジアミノプロパン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 12-ジアミノドデカン、4-アザヘプタメチレンジアミン、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)ブタン-1, 4-ジアミン、ジシアナミド、ジアミドジフェニルメタン、ジアミドジフェニルスルホン酸(アミン付加物)、4, 4'-メチレンジアニリン、ジエチルトルエンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、テトラエチレンペンタミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3, 3'-イミノビスプロピルアミン、2, 4-ビス(p-アミノベンジル)アニリン、テトラエチレンペンタミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、2, 2, 4-および2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 2-および1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-3, 6-ジエチルシクロヘキサン、1, 2-ジアミノ-4-エチルシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-3, 6-ジエチルシクロヘキサン、1-シクロヘキシル-3, 4-ジミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルプロパン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3-アミノ-1-シクロヘキサナミノプロパン、1, 3-および1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、m-およびp-キシリレンジアミン、またはジエチルトルエンジアミン、または三級アミンハードニング加速剤、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ベンジルジメチルアミン(BDMA)、 α -メチルベンジルジメチルアミン、N, N-ジメチルアミノピリジン、N, N-ジメチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノクレゾール、またはトリ(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、またはそれらの組み合わせ。

20

30

【0069】

硬化加速剤は潜在性カチオン性硬化触媒とすることができ、例えば、下記が挙げられる：ジアリールヨードニウム塩、ホスホン酸エステル、スルホン酸エステル、カルボン酸エステル、ホスホン酸イリド、トリアリールスルホニウム塩、ベンジルスルホニウム塩、アリールジアゾニウム塩、ベンジルピリジニウム塩、ベンジリアンモニウム塩、イソキサゾリウム塩、など、またはそれらの組み合わせ。ジアリールヨードニウム塩は構造 $[(R^{10})(R^{11})I]^+X^-$ を有することができ、式中、 R^{10} および R^{11} は各々、独立して、任意で、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、ニトロ、およびクロロから選択される1から4個の一価ラジカルで置換された、 C_{6-14} 一価芳香族炭化水素ラジカルであり、ならびに、 X^- はアニオンである。追加の硬化加速剤は構造 $[(R^{10})(R^{11})I]^+SbF_6^-$ を有することができ、式中、 R^{10} および R^{11} は各々、独立して、任意で、1から4個の C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、ニトロ、またはクロロで置換された C_{6-14} 一価芳香族炭化水素であり、例えば、4-オクチルオキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートである。

40

50

【0070】

硬化加速剤は、金属塩錯体、例えば酢酸、ステアリン酸、グルコン酸、クエン酸、安息香酸、およびそれらの混合物の銅（ⅠⅠ）、スズ（ⅠⅠ）、およびアルミニウム（ⅠⅠⅠ）塩から選択される、脂肪族または芳香族カルボン酸の銅（ⅠⅠ）、アルミニウム（ⅠⅠⅠ）、亜鉛、コバルト、スズ塩とすることができる。例えば、硬化加速剤は、β-ジケトネートの銅（ⅠⅠ）またはアルミニウム（ⅠⅠⅠ）塩、アセチルアセトネートの銅（ⅠⅠ）、鉄（ⅠⅠ）、鉄（ⅠⅠⅠ）、コバルト（ⅠⅠ）、コバルト（ⅠⅠⅠ）、またはアルミニウム（ⅠⅠⅠ）塩、オクトエートの亜鉛（ⅠⅠ）、クロム（ⅠⅠ）、またはマンガン（ⅠⅠ）塩、またはそれらの組み合わせとすることができる。

【0071】

硬化可能な熱硬化性組成物が硬化触媒を含む場合、硬化触媒は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、0.01から5wt%、または0.05から5wt%、または0.1から5wt%の量で含まれ得る。

【0072】

硬化可能な熱硬化性組成物は任意で、硬化開始剤、例えば過酸化物化合物を含むことができる。例示的な過酸化物硬化開始剤としては、下記が挙げられる：過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、メチルエチルケトンパーオキシド、過酸化ラウリル、シクロヘキサノンパーオキシド、ｔ-ブチルヒドロパーオキシド、ｔ-ブチルベンゼンヒドロパーオキシド、ｔ-ブチルパーオクトエート、ｔ-ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサ-2,5-ジヒドロパーオキシド、ブチル-4,4-ビス（ｔ-ブチルジオキシ）バレレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ｔ-ブチルペルオキシ）-ヘクス-3-イン、ジ-ｔ-ブチルペルオキシド、ｔ-ブチルクミルパーオキシド、α,α'-ビス（ｔ-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ｔ-ブチルペルオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキシド、ジ（ｔ-ブチルペルオキシ）イソフタレート、ｔ-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス（ｔ-ブチルペルオキシ）ブタン、2,2-ビス（ｔ-ブチルペルオキシ）オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、1,1-ジ（ｔ-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ（トリメチルシリル）パーオキシド、トリメチルシリルフェニルトリフェニルシリルパーオキシド、など、またはそれらの組み合わせ。

【0073】

硬化可能な熱硬化性組成物が硬化開始剤を含む場合、硬化開始剤は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、0.1から5wt%、または0.5から5wt%、または1から5wt%の量で含まれ得る。

【0074】

難燃剤としては、例えば、リン、臭素、または塩素を含む有機化合物が挙げられる。非臭素化および非塩素化リン含有難燃剤がある一定の用途では規制上の理由のため好ましい場合があり、例えば有機ホスフェートおよびリン-窒素結合を含む有機化合物である。

【0075】

リン難燃剤の例としては、ホスフェート、ホスファゼン、亜リン酸エステル、ホスフィン、ホスフィナート、ポリホスフェート、およびホスホニウム塩が挙げられる。ホスフェートとしては、下記が挙げられる：トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、イソプロピル化トリフェニルホスフェート、フェニルビス（ドデシル）ホスフェート、フェニルビス（ネオペンチル）ホスフェート、フェニルビス（3,5,5'-トリメチルヘキシル）ホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジ（*p*-トリル）ホスフェート、ビス（2-エチルヘキシル）*p*-トリルホスフェート、トリトリルホスフェート、ビス（2-エチルヘキシル）フェニルホスフェート、トリ（*n*-ニルフェニル）ホスフェート、ビス（ドデシル）*p*-トリルホスフェート、ジブチルフェニルホスフェート、2-クロロエチルジフェニルホスフェート、*p*-トリルビス（2,5,5'

10

20

30

40

50

ートリメチルヘキシル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、キシレニル-ジフェニルホスフェート、クレシル-ジフェニルホスフェート、1,3-フェニレンビス(ジ-2,6-キシレニルホスフェート)、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(DOPPO)、テトラフェニルジホスフェート(RDP)、縮合ホスフェート化合物、例えば芳香族縮合ホスフェート化合物、および環状ホスフェート化合物、ヒドロキノンのビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAのビス(ジフェニル)ホスフェート、など、またはそれらのオリゴマーまたはポリマー対応物、またはそれらの組み合わせ。

【0076】

ホスファゼン化合物の例としては、環状および鎖状ホスファゼン化合物が挙げられる。環状ホスファゼン化合物(シクロホスファゼン)は環状構造を有し、この場合、リン-窒素二重結合が分子内に存在する。ホスフィナート化合物の例としては、下記が挙げられる：アルミニウムジアルキルホスフィナート、アルミニウムトリス-(ジエチルホスフィナート)、アルミニウムトリス-(メチルエチルホスフィナート)、アルミニウムトリス-(ジフェニルホスフィナート)、亜鉛ビス-(ジエチルホスフィナート)、亜鉛ビス-(メチルホスフィナート)、亜鉛ビス-(ジフェニルホスフィナート)、チタニルビス-(ジエチルホスフィナート)、チタニルビス-(メチルエチルホスフィナート)、およびチタニルビス-(ジフェニルホスフィナート)。ポリリン酸化合物の例としては、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、およびポリリン酸メレムが挙げられる。ホスホニウム塩化合物の例としては、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートが挙げられる。リン酸エステル化合物の例としては、トリメチルホスファイトおよびトリエチルホスファイトが挙げられる。リン-窒素結合を含む難燃剤化合物としては、塩化ホスホニトリル、リンエステルアミド、リン酸アミド、ホスホン酸アミド、ホスフィン酸アミド、およびトリス(アジリジニル)ホスフィンオキシドが挙げられる。

【0077】

ハロゲン化材料もまた、難燃剤として使用することができ、例えばビスフェノール、例えば2,2-ビス-(3,5-ジクロロフェニル)-プロパン、ビス-(2-クロロフェニル)-メタン、ビス(2,6-ジブromoフェニル)-メタン、1,1-ビス-(4-ヨードフェニル)-エタン、1,2-ビス-(2,6-ジクロロフェニル)-エタン、1,1-ビス-(2-クロロ-4-ヨードフェニル)エタン、1,1-ビス-(2-クロロ-4-メチルフェニル)-エタン、1,1-ビス-(3,5-ジクロロフェニル)-エタン、2,2-ビス-(3-フェニル-4-ブromoフェニル)-エタン、2,6-ビス-(4,6-ジクロロナフチル)-プロパン、および2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン2,2-ビス-(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンである。他のハロゲン化材料としては、下記が挙げられる：1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジブromoベンゼン、1,3-ジクロロ-4-ヒドロキシベンゼン、およびビフェニル、例えば2,2'-ジクロロビフェニル、ポリ臭素化1,4-ジフェノキシベンゼン、2,4'-ジブromoビフェニル、および2,4'-ジクロロビフェニルならびにデカブromoビフェニルエーテル、デカブromoジフェニルエタン、ならびにオリゴマーおよびポリマーハロゲン化芳香族化合物、例えば臭素化スチレン、4,4'-ジブromoビフェニル、エチレン-ビス(テトラブromoフタルイミド)、またはビスフェノールAおよびテトラブromoビスフェノールAのコポリカーボネートおよびカーボネート前駆体、例えば、ホスゲン。金属共力剤、例えば、酸化アンチモンもまた、難燃剤と使用することができる。

【0078】

無機難燃剤もまた使用することができ、例えば、下記である：C₁₋₁₆アルキルスルホン酸塩の塩、例えばパーフルオロブタンスルホン酸カリウム(Rimar塩)、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、およびジフェニルスルホンスルホン酸カリウム、Na₂CO₃、K₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、およびBaCO₃などの塩、またはフルオロ-アニオン錯体、

例えば Li_3AlF_6 、 BaSiF_6 、 KBF_4 、 K_3AlF_6 、 KAlF_4 、 K_2SiF_6 、または Na_3AlF_6 。

【0079】

硬化可能な熱硬化性組成物が、難燃剤を含む場合、難燃剤は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、1wt%超、または1から20wt%、または5から20wt%の量で含まれ得る。

【0080】

硬化可能な熱硬化性組成物は、無機または有機フィラー、例えば微粒子フィラー、繊維性フィラー、など、またはそれらの組み合わせをさらに含むことができる。当技術分野で知られているものを含む、任意の無機および有機フィラーが、制限なく、使用できる。

10

【0081】

例示的なフィラーとしては、例えば、下記が挙げられる：粘土、タルク、カオリン、ウォラストナイト、雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、チオ尿素、ガラス粉末、BまたはSn系フィラー、例えばホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛およびヒドロキシスズ酸亜鉛、金属酸化物、例えば酸化亜鉛および酸化スズ、アルミナ、シリカ（融解石英、ヒュームドシリカ、球状シリカ、および結晶シリカが含まれる）、窒化ホウ素（球状窒化ホウ素が含まれる）、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、マグネシア、ケイ酸マグネシウム、三酸化アンチモン、ガラス繊維（刻んだもの、粉碎したもの、布状のもの）、ガラスマット、ガラス球、中空ガラスマイクロスフェア、アラミド繊維、石英、など、またはそれらの組み合わせ。他の例示的な無機フィラーとしては、粉末チタンセラミック、例えば、バリウム、鉛、ストロンチウム、カルシウム、ビスマス、マグネシウム、などのチタン酸塩のいずれか一つが挙げられる。無機フィラーとしてはまた、水和物、例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ゼオライト、およびヒドロタルサイトが挙げられる。一態様では、フィラーは本明細書で開示されるカップリング剤で処理することができる。

20

【0082】

ガラス繊維としては、E、A、C、ECR、R、S、D、およびNEガラス、ならびに石英に基づくものが挙げられる。ガラス繊維は任意の好適な直径、例えば2から30マイクロメートル (μm)、または5から25 μm 、または5から15 μm を有することができる。コンパウンディング前のガラス繊維の長さは制限されず、2から7ミリメートル (mm)、または1.5から5mmとすることができる。あるいは、より長いガラス繊維または連続ガラス繊維が使用できる。好適なガラス繊維は、供給元、例えばOwens Corning、Nippon Electric Glass、PPG、およびJohns Manvilleから市販されている。

30

【0083】

有機フィラーは、例えば、ポリテトラフルオロエチレン粉末、ポリフェニレンスルフィド粉末、およびポリ（エーテルスルホン）粉末、ポリ（フェニレンエーテル）粉末、ポリスチレン、ジビニルベンゼン樹脂、など、またはそれらの組み合わせとすることができる。

【0084】

フィラーは熱膨張係数 (CTE) および熱伝導率要求に基づいて選択することができる。例えば、 Al_2O_3 、BN、AlN、またはそれらの組み合わせが、高い熱伝導率を有するエレクトロニクスモジュールのために使用できる。例えば、MgOは増加した熱伝導率および増加したCTEのために使用できる。例えば、 SiO_2 （例えば、アモルファス SiO_2 ）は低いCTEおよび小さな比誘電率を有する軽量モジュールのために使用できる。

40

【0085】

硬化可能な熱硬化性組成物が、フィラーを含む場合、フィラーは、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、1wt%超、または1から50wt%、または1から30wt%、または10から30wt%の量で含まれ得る。

【0086】

50

接着促進剤とも呼ばれるカップリング剤には、クロム錯体、シラン、チタネート、ジルコニアルミネート、オレフィン-無水マレイン酸コポリマー、反応性セルロースエステル、などが含まれる。例示的なオレフィン-無水マレイン酸コポリマーとしては、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。例示的なシランとしては、エポキシシラン化合物、アミノシラン化合物、メタクリルオキシシラン化合物、ビニルシラン化合物、またはそれらの組み合わせが挙げられる。

【0087】

アミノシランカップリング剤の例は、下記である： γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、および $N-\beta$ （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン。例示的なエポキシシランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、および γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。メタクリルオキシシランカップリング剤の例としては、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルジエトキシシラン、および γ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

【0088】

他の例示的なシランカップリング剤としては下記が挙げられる：ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス（3-ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、など、またはそれらの組み合わせ。シランカップリング剤は、ポリスルフィド架橋を形成する2から4個の硫黄原子を有するポリスルフィドシランカップリング剤とすることができる。例えば、カップリング剤は、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジ-、トリ-、またはテトラスルフィドとすることができる。

【0089】

硬化可能な熱硬化性組成物が、カップリング剤を含む場合、カップリング剤は、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、0.01から5wt%、または0.05から5wt%、または0.1から5wt%の量で含まれ得る。

【0090】

硬化可能な熱硬化性組成物は任意で、溶媒を含むことができる。溶媒は、例えば、 C_3-8 ケトン、 C_3-8N ， N -ジアルキルアミド、 C_4-16 ジアルキルエーテル、 C_6-12 芳香族炭化水素、 C_1-3 塩素化炭化水素、 C_3-6 アルキルアルカノエート、 C_2-6 アルキルシアニド、またはそれらの組み合わせとすることができる。特定のケトン溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。特定の C_4-8N ， N -ジアルキルアミド溶媒としては

、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。特定のジアルキルエーテル溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。特定の芳香族炭化水素溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、ジビニルベンゼン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。芳香族炭化水素溶媒は非ハロゲン化とすることができる。特定のC₃-6アルキルアルカノエートとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、またはそれらの組み合わせが挙げられる。特定のC₂-6アルキルシアニドとしては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、またはそれらの組み合わせが挙げられる。特定のC₂-6アルキルシアニドとしては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、またはそれらの組み合わせが挙げられる。例えば、溶媒は、下記とすることができる：N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシルピロリジノン、N-メチルカプロラクタム、1，3-ジメチル-2-イミダゾリドン、1，2-ジメトキシエタン、1，3-ジオキサン、1，4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、γ-カプロラクトン、ジメチルスルホキシド、ベンゾフェノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、N，N-ジメチルエチレン尿素、N，N-ジメチルプロピレン尿素、テトラメチル尿素、プロピレングリコールフェニルエーテル、アニソール、ベラトロール、o-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、トリクロロエタン、塩化メチレン、クロロホルム、ピリジン、ピコリン、乳酸エチル、酢酸n-ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート、炭酸プロピレン、スルホラン、およびイオン性液体、またはそれらの組み合わせ。

【0091】

溶媒が使用される場合、硬化可能な熱硬化性組成物は、硬化可能な熱硬化性組成物の重量合計に基づいて、2から99wt%の溶媒を含むことができる。例えば、溶媒量は、硬化可能な熱硬化性組成物の重量合計に基づいて、5から80wt%、または10から60wt%、または20から50wt%とすることができる。溶媒は、一部、硬化可能な熱硬化性組成物の粘度を調整するように選択することができる。よって、溶媒量は型および直鎖ブロックコポリマー、硬化添加物などの他の成分の型および量、任意の補助熱硬化性樹脂（複数可）の型および量、および硬化可能な熱硬化性組成物の任意のその後の加工処理、例えば、複合物の調製のための補強構造の硬化可能な熱硬化性組成物での含浸のために使用される加工処理温度を含む変数に依存する可能性がある。溶媒は無水とすることができる。例えば、溶媒は、溶媒の総重量に基づいて、100パート・パー・ミリオン（ppm）未満、または50ppm未満、または10ppm未満の水を含むことができる。

【0092】

硬化可能な熱硬化性組成物は、硬化可能な不飽和モノマー組成物をさらに含むことができ、例えば、単官能性スチレン化合物（例えば、スチレン）、単官能性（メタ）アクリル化合物、など、またはそれらの組み合わせが挙げられる。例えば、硬化可能な不飽和モノマー組成物はアルケン含有モノマーまたはアルキン含有モノマーとすることができる。例示的なアルケンおよびアルキン含有モノマーとしては、Yeagerらの米国特許第6，627，704号に記載されるものが挙げられ、および、Heilmanらの米国特許第4，304，705号において開示される（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、およびビニルアザラクトンが挙げられる。例示的な単官能性モノマーとしては、モノ（メタ）アクリレート、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、（メタ）アクリロニトリル、など、またはそれらの

組み合わせが挙げられる。

【0093】

硬化可能な熱硬化性組成物は、任意で、1つ以上の追加の添加物をさらに含むことができる。追加の添加物としては、例えば、染料、顔料、着色剤、抗酸化剤、熱安定剤、光安定剤、可塑剤、消泡剤、潤滑剤、分散剤、流動改質剤、ドリップ防止剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、流動促進剤、加工助剤、基材接着剤、離型剤、強化剤、ロープロファイル添加物、応力除去添加物、など、またはそれらの組み合わせが挙げられる。存在する場合、追加の添加物は任意の有効量で、例えば、硬化可能な熱硬化性組成物の総重量に基づいて、0.01から20wt%、または0.01から10wt%、または0.01から5wt%、または0.01から1wt%の量で含めることができる。

10

【0094】

硬化可能な熱硬化性組成物は、キャップポリ（フェニレンエーテル）および本明細書で開示される他の任意的な成分を、任意の好適な方法を使用して合わせることにより調製することができる。

【0095】

硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含む硬化された熱硬化組成物もまた提供される。硬化可能な熱硬化性組成物を硬化させることができる方法に特別な制限はない。硬化可能な組成物は、例えば熱的に、または、照射技術、例えばUV照射または電子ビーム照射を使用することにより、硬化させることができる。例えば、硬化生成物は、本明細書で規定される硬化可能な熱硬化性組成物を、溶媒を蒸発させ、硬化を実行するのに十分な時間および温度で加熱することにより得ることができる。熱硬化が使用される場合、温度は30から400℃、または50から250℃、または100から250℃とすることができる。加熱は1分から24時間、または1分から6時間、または3時間から5時間の間とすることができる。硬化は段階的なものとすることができ、部分硬化された、しばしば、タックフリーの樹脂が生成され、これは次いで、前記範囲内のより長い期間、または、温度で加熱することにより完全に硬化される。本明細書では、「硬化された」という用語は、部分硬化された、または、完全に硬化された生成物を包含する。

20

【0096】

硬化された熱硬化組成物は1つ以上の望ましい特性を有することができる。例えば、熱硬化組成物は165℃以上、好ましくは170℃以上、より好ましくは165から180℃のガラス転移温度を有することができる。熱硬化組成物はまた便宜的に、低い比誘電率（Dk）、低い誘電正接（Df）、および低減した吸湿性を示すことができる。例えば、熱硬化組成物は10GHzの周波数で3.0未満、好ましくは2.75未満、より好ましくは2.6未満の比誘電率を有することができる。熱硬化組成物は10GHzの周波数で0.01未満、または0.005未満の誘電正接を有することができる。よって、本開示の直鎖ブロックコポリマーを含む熱硬化組成物は、エレクトロニクス用途での使用に特によく適したものとすることができる。

30

【0097】

硬化可能な熱硬化性組成物および硬化された熱硬化組成物は様々な用途および用途、例えば、従来の熱硬化性組成物が使用される任意の用途において使用できる。例えば、硬化可能な熱硬化性組成物または硬化された熱硬化組成物を含む有用な物品は、複合物、フォーム、繊維、層、コーティング、封止剤、接着剤、シーラント、成型品、プリプレグ、ケーシング、ラミネート、メタルクラッド積層板、電子複合物、構造複合物、またはそれらの組み合わせの形態とすることができる。例示的な用途および用途としては、コーティング、例えば保護コーティング、シーラント、耐候性コーティング、耐擦傷性コーティング、および電気絶縁性コーティング、接着剤、バインダ、グルー、複合材料、例えば炭素繊維およびガラス繊維補強を使用するものが挙げられる。コーティングとして使用される場合、開示された化合物および組成物は、様々な下部基材の表面上に堆積させることができる。例えば、組成物は、金属、プラスチック、ガラス、ファイバーサイジング、セラミック、石、木材、またはそれらの任意の組み合わせの表面上に堆積させることができる。開

40

50

示された組成物は、金属容器の表面（例えば、アルミニウムまたは鋼）上のコーティング、例えば、塗料および表面被覆業界におけるパッケージングおよび封じ込めのために一般的に使用されるものとして使用することができる。硬化可能な熱硬化性組成物およびそれから誘導される硬化された熱硬化組成物は、電装品およびコンピュータ部品の形成の際の使用に特によく適したものとなり得る。

【0098】

複合物を形成する方法は、補強構造を硬化可能な熱硬化性組成物に含浸させる工程、硬化可能な熱硬化性組成物を部分的に硬化させ、プリプレグを形成させる工程、および複数のプリプレグを積層させる工程を含むことができる。補強構造は、多孔性ベース材料、例えば繊維性プリフォームまたは基材、またはセラミック、ポリマー、ガラス、炭素、またはそれらの組み合わせを含む他の多孔性材料とすることができる。例えば、多孔性ベース材料は織または不織ガラス布、繊維ガラス布、または炭素繊維とすることができる。物品が繊維性プリフォームを含む場合、物品を製造する方法は、プリフォームを硬化可能な組成物でコートまたは含浸させることにより硬化可能な熱硬化性組成物から物品を形成する工程を含むことができる。含浸された繊維性プリフォームは任意で溶媒を除去する前または後に成形することができる。いくつかの態様では、硬化可能な熱硬化性組成物層は、織または不織ガラス布をさらに含むことができる。例えば、硬化可能な層は、ガラス布を硬化可能な組成物に含浸させ、溶媒を含浸させたガラス布から除去することにより調製することができる。例示的な補強構造は、例えば、匿名（Hexcel Corporation）、“Prepreg Technology”、2005年3月、公開番号FGUO 17b、匿名（Hexcel Corporation）、“Advanced Fibre Reinforced Matrix Products for Direct Processes”、2005年6月、公開番号IT272、およびBob Griffiths、“Farnborough Airshow Report 2006”、CompositesWorld.com、2006年9月に記載される。補強構造の重量および厚さは、複合物の使用目的に従い、繊維強化樹脂複合物の生成における当業者によく知られている判断基準を使用して選択される。強化構造は、硬化可能な熱硬化性組成物の熱硬化性成分に好適な様々な仕上がりを含むことができる。

【0099】

硬化可能な熱硬化性組成物から物品を製造する方法は、硬化可能な熱硬化性組成物を部分的に硬化させ、プリプレグを形成させる工程、または硬化可能な熱硬化性組成物を完全に硬化させ、複合品を形成させる工程を含むことができる。本明細書での「硬化された組成物」の特性への言及は、実質的に完全に硬化された組成物を示す。例えば、プリプレグから形成されたラミネートにおける樹脂は典型的には実質的に完全に硬化されている。熱硬化技術分野における当業者は、部分硬化されているか、または実質的に完全に硬化されているかを、必要以上の実験をせずに決定することができる。硬化は、硬化可能な組成物から溶媒を除去する前または後とすることができる。加えて、物品はさらに、溶媒の除去前または溶媒の除去後、硬化前、部分硬化後、または完全硬化後、例えば、熱成形により成形することができる。一態様では、物品が形成され、および、溶媒が除去され、物品が部分硬化され（Bステージ）、任意で成形され、次いで、さらに硬化される。

【0100】

複合物を形成させる商業規模の方法は当技術分野で知られており、本明細書で記載される硬化可能な熱硬化性組成物は既存のプロセスおよび機器に容易に適合可能である。例えば、プリプレグはしばしば、トリーター上で生成される。トリーターの主構成要素には、フィーダーローラー、樹脂含浸タンク、トリーターオープン、およびレシーバローラーが含まれる。補強構造（例えば、E-ガラス）は、通常、大きなスプールに巻き取られる。スプールは次いで、フィーダーローラー上に置かれ、それらが回転し、徐々に補強構造が繰り出される。次いで、補強構造は、硬化可能な熱硬化性組成物を含む樹脂含浸タンクを通して移動する。硬化可能な組成物が補強構造に含浸する。タンクから出た後、コートされた補強構造は垂直トリーターオープンを通して上方に移動し、これは典型的には175

から200℃の温度であり、溶媒が蒸発させられる。樹脂がこの時点で重合し始める。複合物が塔から出てくると、それは十分硬化されており、そのため、ウェブは湿性でも粘着性でもない。しかしながら、硬化プロセスは完了手前で中止され、そのため、ラミネートが作製される場合追加の硬化が起こり得る。次いで、ウェブはプリプレグをレシーバロールに巻き取る。

【0101】

硬化可能な熱硬化性組成物は、例えば、多層物品の調製において、コーティングとして使用することができる。コーティングを製造する方法は、硬化可能な熱硬化性組成物および任意でフルオロポリマーを合わせる工程、および、基材上でコーティングを形成する工程を含むことができる。例えば、多層物品は、硬化可能な熱硬化性組成物を含む層を形成し、溶媒を層から除去し、任意で硬化させ、プライマー層を提供し、セラミック（例えば、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BeO 、 Y_2O_3 、 $Al_2O_3-SiO_2$ 、 $MgO-ZrO_2$ 、 SiC 、 WC 、 B_4C 、 TiC 、 Si_3N_4 、 TiN 、 BN 、 AlN 、 TiB 、 ZrB_2 、など）、熱可塑性ポリマー、フルオロポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-エチレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、など）、またはそれらの組み合わせを含む第2の層をプライマー層上で形成させ、多層物品を提供し、および、任意で多層物品を熱処理し、硬化可能な熱硬化性組成物を硬化させることにより製造させることができる。いくつかの態様では、第2の層は、硬化可能な熱硬化性組成物をさらに含むことができる。

【0102】

硬化可能な熱硬化性組成物のための追加の用途としては、例えば、下記が挙げられる：酸浴容器、中和槽、航空機部材、橋桁、橋床、電解槽、排気筒、スクラバー、スポーツ用品、階段、歩道、自動車外装パネル、例えばボンネットおよびトランクリッド、フロアパン、エアスクープ、パイプとダクト、例えばヒーターダクト、工業用ファン、ファンハウジング、およびブLOWER、工業用ミキサ、船体とデッキ、海上ターミナルフェンダー、タイルおよびコーティング、羽目、事務機ハウジング、トレイ、例えばケーブルトレイ、コンクリート改質材、食洗機および冷蔵庫部品、電気封止剤、電気パネル、タンク、例えば、電解精錬タンク、硬水軟化装置タンク、燃料タンクおよび様々なフィラメント巻きタンクおよびタンクライニング、家具、ガレージドア、格子、防護具、旅行鞆、屋外用自動車両、加圧タンク、光導波路、レドーム、手すり、鉄道部品、例えばタンク車、ホッパ車カバー、車両ドア、トラックの荷台ライナー、衛星テレビ受信用アンテナ、標識、太陽エネルギーパネル、電話開閉装置ハウジング、トラクター部品、変圧器カバー、トラック部品、例えばフェンダー、ボンネット、ボディ、運転室、および荷台、回転機のための絶縁、例えば、対地絶縁、ターン絶縁、および相分離絶縁、整流子、心線絶縁およびコード、レーシングテープ、駆動軸継手、プロペラ羽根、飛しょう体構造要素、ロケットモータケース、翼形、サッカーロッド、胴体部分、翼の表皮およびフレア、エンジンナルセル（engine nacelle）、貨物口、テニスラケット、ゴルフクラブシャフト、釣竿、スキーおよびスキーストック、自転車部品、横向リーフスプリング、ポンプ、例えば自動車スモッグポンプ、電装品、埋め込み、および工具、例えば電気ケーブル継手、ワイヤーワインディングおよび高密度マルチエレメントアセンブリ、電気機械装置のシーリング、電池ケース、抵抗器、ヒューズおよび熱カットオフ装置、プリント配線板のためのコーティング、鋳造品、例えばコンデンサー、トランス、クランクケースヒータ、小型成型電子部品、例えばコイル、コンデンサー、抵抗器、および半導体、化学処理、パルプおよび紙、発電、および廃水処理における鋼の代わりとして、スクラブ塔、構造用途のための引抜成形部品、例えば、構造部材、格子、およびガードレール、水泳プール、水泳プール滑り台、温水浴槽、およびサウナ、ボンネット用途内のドライブシャフト、複写機のための乾式トナー樹脂、船舶用工具および複合物、熱シールド、潜水艦船体、プロトタイプ作成、実験モデルの開発、積層トリム、穴開け治具、接着治具、検査具、工業用金属成形型、

航空機用ストレッチブロックおよびハンマーフォーム、真空成形型、床、例えば、生産および組立エリア、クリーンルーム、機械工場、制御室、研究所、駐車場、冷凍庫、冷却装置、屋外搬入口のための床、帯電防止用途のための導電性組成物、装飾用床、橋用伸縮継手、構造用コンクリートにおけるひび割れのパッチおよび修復のための注入モルタル、タイル用グラウト、機械用レール、金属ダボ、ボルトおよび支柱、石油および燃料貯蔵タンクの修復、ならびに多くの他の用途。

【0103】

物品および材料を調製するのに有用なプロセスとしては、熱硬化性樹脂の加工処理のための技術分野で一般に知られているものが挙げられる。そのようなプロセスは、例えば、Engineered Materials Handbook, Volume 1, Composites, ASM International Metals Park, Ohio, copyright 1987 Cyril A. Dostal Senior 編, 105-168および497-533ページ, ならびに“Polyesters and Their Applications”, Bjorksten Research Laboratories, Johan Bjorksten (pres.) Henry Tovey (Ch. Lit. Ass.), Betty Harker (Ad. Ass.), James Henning (Ad. Ass.), Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956のような文献において記載されている。加工処理技術としては、下記が挙げられ：樹脂トランスファ成形、シート成形、バルクモールドイング、引抜成形、射出成形、例えば、反応射出成形(RIM)、大気圧成形(APM)、鑄造、例えば遠心および静的鑄造オープンモールド鑄造、積層、例えばウェットまたはドライレイアップおよびスプレーレイアップ、下記もまた、含まれる：接触成形、例えば円筒接触成形、圧縮成形、例えば、真空補助樹脂トランスファ成形および化学的補助樹脂トランスファ成形、整合ツール成形、オートクレーブ硬化、空气中熱硬化、バキュームバギング、引抜成形、シーマンコンポジット樹脂注入製造プロセス(SCRIMP)、オープン成形、樹脂とガラスの連続組み合わせ、ならびに、フィラメントワインディング、例えば円筒フィラメントワインディング。例えば、物品は、樹脂トランスファ成形プロセスにより調製することができる。

【0104】

硬化可能な熱硬化性組成物から誘導された物品もまた提供され、物品は複合物、フォーム、繊維、層、コーティング、封止剤、接着剤、シーラント、成型品、プリプレグ、ケーシング、注型品、ラミネート、またはそれらの組み合わせであり、または、物品はメタルクラッド積層板、電子複合物、構造複合物、またはそれらの組み合わせである。物品は、本明細書で開示されるように、例えば、鑄造、成形、押出など、および形成した物品からの溶媒の除去により製造することができる。一態様では、物品は、一層とすることができ、硬化可能な組成物を基材上に鑄造し、鑄造層を形成させることにより形成させることができる。溶媒はいくつもの手段により除去することができ、鑄造層を加熱する、鑄造層を熱および圧力下で加熱する、例えば鑄造層を別の基材に積層することが挙げられる。一態様では、上記方法により調製された物品としては、接着剤、パッケージング材料、コンデンサフィルム、または回路基板層が挙げられる。一態様では、硬化可能な組成物から調製された物品は、誘電体層、または基材上に配置されたコーティング、例えばワイヤまたはケーブルコーティングとすることができる。例えば、物品は、例えば、照明または通信用途において使用される回路材料における、例えば、プリント回路基板における誘電体層とすることができる。硬化可能な組成物から調製された他の例示的な物品は、1つ以上の塗装された層とすることができる。硬化可能な組成物は、他の硬化可能な熱硬化性組成物のために本明細書で開示される物品を調製するために使用できる。

【実施例】

【0105】

この開示は、下記実施例（これらは非限定的である）によりさらに説明される。

【0106】

<予言的实施例1：キャップポリ（フェニレンエーテル）の調製>

熱電対、添加漏斗、凝縮器およびオーバーヘッドかくはん器が取り付けられた丸底フラスコにおいて、イソフタル酸塩化物またはテレフタル酸塩化物およびトルエンを窒素下で添加する。酸塩化物が溶解すると、ナフトールおよび二官能性ヒドロキシ末端ポリ（フェニレンエーテル）を添加し、続いて、臭化テトラブチルアンモニウムを窒素下で添加する。温度を50–60℃まで上昇させ、水酸化ナトリウム水溶液を1滴ずつ数時間にわたって添加する。添加が完了した後、反応を完了についてモニタする。脱イオン水を添加し、反応混合物を15–30分間攪拌する。有機層を分離し、活性化エステル–キャップポリ（フェニレンエーテル）をトルエンの除去により単離する。あるいは、活性化エステル–キャップポリ（フェニレンエーテル）は好適な非溶媒、例えばメタノール中に沈殿させることができる。生成物を真空および窒素下で乾燥させる。活性化エステル–キャップポリ（フェニレンエーテル）の構造は、例えば、核磁気共鳴（NMR）分光法を使用して確認することができる。活性化エステル–キャップポリ（フェニレンエーテル）の分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を使用してポリスチレン標準に対して決定することができる。その代わりに、または、加えて、数平均分子量は、核磁気共鳴分光法を使用して決定した重合度から計算することができる。

10

【0107】

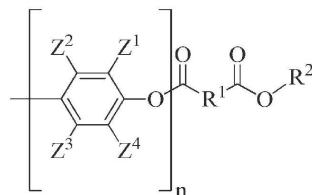
この開示は下記態様をさらに包含する。

20

【0108】

態様1：下記構造を有するキャップポリ（フェニレンエーテル）であって：

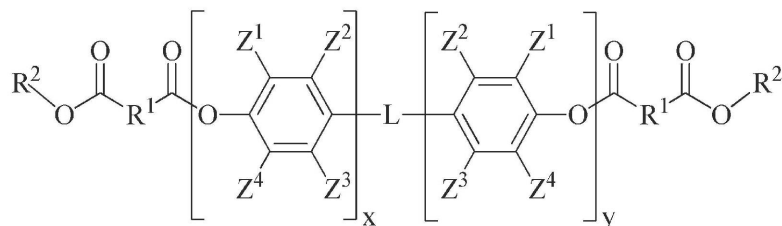
【化33】



または

【化34】

30

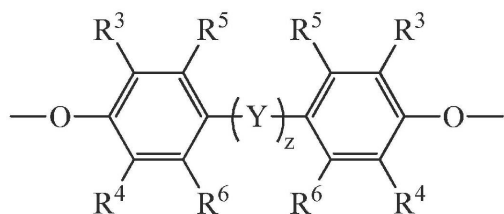


式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、および Z^4 は各々独立して、水素、ハロゲン、非置換もしくは置換 C_{1-12} 一級もしくは二級ヒドロカルビル、 C_{1-12} ヒドロカルビルチオ、 C_{1-12} ヒドロカルビルオキシ、および C_{2-12} ハロヒドロカルビルオキシを含み、ここで少なくとも2つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離し、 R^1 は置換もしくは非置換フェニレン基であり、 R^2 は置換もしくは非置換 C_{6-20} 芳香族炭化水素基であり、 n は4から50の整数であり、 x および y は各々独立してゼロから50であり、ただし、 x と y の合計が2から53であることを条件とし、ならびに、 L は下記式の基であり：

40

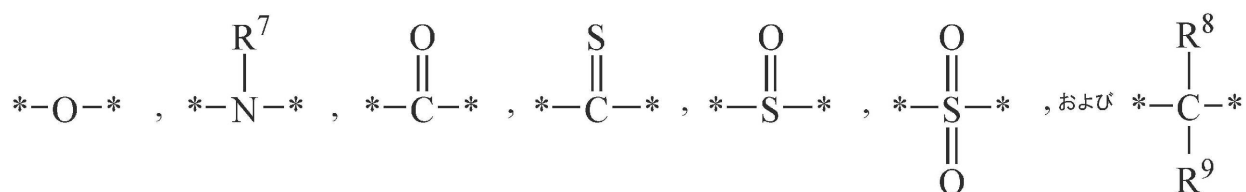
50

【化 3 5】



式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 の各事象は、独立して、水素、ハロゲン、非置換もしくは置換 C_{1-12} 一級もしくは二級ヒドロカルビル、 C_{1-12} ヒドロカルビルチオ、 C_{1-12} ヒドロカルビルオキシ、または C_{2-12} ハロヒドロカルビルオキシを含み、ここで少なくとも 2 つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を分離し、 z は 0 または 1 であり、ならびに、 Y は下記を含む構造を有し：

【化 3 6】



、式中、 R^7 の各事象は独立して、水素および C_{1-12} ヒドロカルビルを含み、 R^8 および R^9 の各事象は各々独立して水素、 C_{1-12} ヒドロカルビル、もしくは C_{1-6} ヒドロカルビレンであり、ここで、 R^8 および R^9 は集合的に C_{4-12} アルキレン基を形成し、または Y はヒドロキシアリール-二末端ポリシロキサンから誘導される構造を有する、キャップポリ（フェニレンエーテル）。

【0109】

態様 2：キャップポリ（フェニレンエーテル）は 2，6-ジメチルフェノールから誘導される繰り返し単位を含む、態様 1 のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【0110】

態様 3： R^3 および R^4 の各事象はメチルであり、 R^5 および R^6 の各事象は水素であり、 z は 1 であり、 Y はイソプロピリデン基である、態様 1 または 2 のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【0111】

態様 4： Z^2 および Z^3 は各々、水素であり、 Z^1 および Z^4 は各々、非置換または置換 C_{1-12} 一級ヒドロカルビル、好ましくはメチルである、態様 1 から 3 のいずれかのキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【0112】

態様 5： R^1 は非置換フェニレン基である、態様 1 から 4 のいずれかのキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【0113】

態様 6： R^1 は、テレフタル酸またはイソフタル酸から誘導される、態様 5 のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【0114】

態様 7： R^2 は、フェニル基、メチル置換フェニル基、ジメチル置換フェニル基、フェニル置換フェニル基、ベンジル置換フェニル基、クミル置換フェニル基、またはナフチル基を含む、態様 1 から 6 のいずれかのキャップポリ（フェニレンエーテル）。

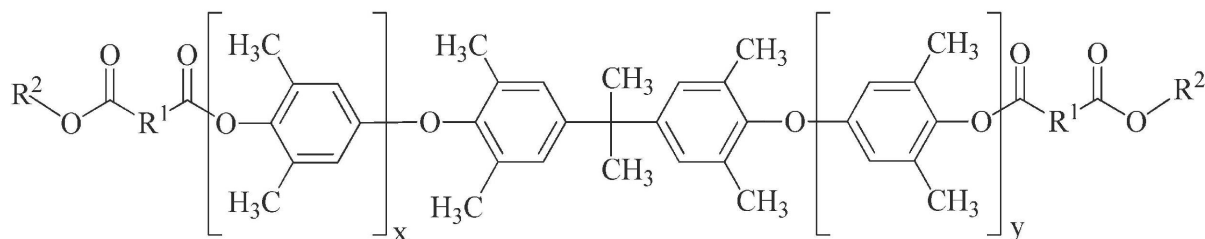
【0115】

態様 8： R^2 はフェニル基、またはナフチル基を含む、態様 1 から 7 のいずれかのキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【0116】

態様 9：キャップポリ（フェニレンエーテル）は下記構造を有する、態様 1 のキャップポリ（フェニレンエーテル）：

【化 3 7】



10

。

【0 1 1 7】

態様 1 0：R¹ は二価フェニレン基であり、および R² はフェニル基またはナフチル基である、態様 9 のキャップポリ（フェニレンエーテル）。

【0 1 1 8】

態様 1 1：キャップポリ（フェニレンエーテル）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン標準に対して決定された、500 から 20,000 g/mol、または 500 から 10,000 g/mol、または 500 から 7,500 g/mol の数平均分子量を有する、態様 1 から 1 0 のいずれかのキャップポリ（フェニレンエーテル）。

20

【0 1 1 9】

態様 1 2：態様 1 から 1 1 のいずれかのキャップポリ（フェニレンエーテル）を製造する方法であって、一価フェノールを触媒の存在下で、任意で二価フェノールを酸化重合させ、フェノール末端基を有するポリ（フェニレンエーテル）を提供する工程、および、ポリ（フェニレンエーテル）をキャッピング剤と、キャップポリ（フェニレンエーテル）を提供するのに有効な条件下で反応させる工程を含む、方法。

【0 1 2 0】

態様 1 3：態様 1 から 1 1 のいずれかのキャップポリ（フェニレンエーテル）を含む硬化可能な熱硬化性組成物。

30

【0 1 2 1】

態様 1 4：態様 1 3 の硬化可能な熱硬化性組成物の硬化生成物を含む、硬化された熱硬化組成物。

【0 1 2 2】

態様 1 5：態様 1 4 の硬化された熱硬化組成物を含む物品であって、物品は複合物、フォーム、繊維、層、コーティング、封止剤、接着剤、シーラント、成型品、プリプレグ、ケーシング、注型品、ラミネート、またはそれらの組み合わせであり、または、物品はメタルクラッド積層板、電子複合物、構造複合物、またはそれらの組み合わせである、物品。

。

【0 1 2 3】

組成物、方法、および物品は、選択的に、本明細書で開示される任意の適切な材料、工程、または構成要素を含み、これから構成され、またはこれから本質的に構成され得る。組成物、方法、および物品は、加えて、またはその代わりに、組成物、方法、および物品の機能または目的の達成に別段必要とされない、任意の材料（または種）、工程、または構成要素を欠く、または実質的に含まないように策定することができる。

40

【0 1 2 4】

本明細書で開示される全ての範囲は終点を含み、終点は独立して、互いに組み合わせ可能である。「組み合わせ」はブレンド、混合物、合金、反応生成物、などを含む。「第 1 の」、「第 2 の」などという用語は順序、量、または重要性を示さず、むしろ、1 つの要素を別の要素と識別するために使用される。「1 つの（a、an）」または「その（th

50

e)」という用語は量の制限を示さず、本明細書で別記されない限り、または、文脈により明確に否定されない限り、単数形および複数形の両方を包含すると解釈されるべきである。「または」は、別段の明確な規定がない限り、「および／または」を意味する。明細書を通して、「一態様」への言及は、態様との関連で記載される特定の要素が、本明細書で記載される少なくとも1つの態様に含まれ、他の態様では存在しても、しなくてもよいことを意味する。「それらの組み合わせ」という用語は本明細書では、列挙された要素の1つ以上を含み、限定されておらず、指名されていない1つ以上の同様の要素の存在が可能である。加えて、記載される要素は様々な態様において任意の好適な様式で組み合わせることができることが理解されるべきである。

【0125】

本明細書で反対のことが特定されない限り、全ての試験標準は本出願の出願日、または、優先権が主張されている場合、試験標準が現れる最先の優先権出願の出願日の時点で効力のある最新の標準である。

【0126】

別に規定されない限り、本明細書で使用される技術および科学用語は、本出願が属する分野の当業者により普通に理解されるものと同じ意味を有する。引用される全ての特許、特許出願、および他の参考文献は、参照により全体として本明細書に組み込まれる。しかしながら、本出願内の用語が、組み込まれる参考文献内の用語と矛盾または対立する場合、本出願の用語が、組み込まれる参考文献の対立する用語に優先する。

【0127】

化合物は、標準命名法を用いて記載される。例えば、任意の示された基により置換されていないいずれの位置も、示された結合、または水素原子により満たされたその原子価を有すると理解される。2つの文字または記号間がないダッシュ（「-」）は、置換基のための結合点を示すために使用される。例えば、 -CHO はカルボニル基の炭素を介して結合される。

【0128】

本明細書では、「ヒドロカルビル」という用語は、それだけで使用されるか、あるいは、別の用語の接頭辞、添え字、または断片として使用されるかに関係なく、炭素および水素のみを含有する残基を示す。残基は脂肪族もしくは芳香族、直鎖、環状、二環式、分枝、飽和、または不飽和とすることができる。それはまた、脂肪族、芳香族、直鎖、環状、二環式、分枝、飽和、および不飽和炭化水素部分の組み合わせを含有することができる。しかしながら、ヒドロカルビル残基が置換されたと記載される場合、それは、置換残基の炭素および水素メンバーに加えて任意で、ヘテロ原子を含有してもよい。よって、置換されたと特定の記載される場合、ヒドロカルビル残基はまた、1つ以上のカルボニル基、アミノ基、ヒドロキシル基、などを含有することができ、または、ヒドロカルビル残基の骨格内にヘテロ原子を含有することができる。「アルキル」という用語は、分枝または直鎖、飽和脂肪族炭化水素基、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 s -ペンチル、ならびに n -および s -ヘキシルを意味する。「アルケニル」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する直鎖または分枝鎖、一価炭化水素基を意味する（例えば、エテニル（ -HC=CH_2 ））。「アルコキシ」は、酸素を介して連結されるアルキル基（すなわち、アルキル- O -）、例えばメトキシ、エトキシ、および s - e - c -ブチルオキシ基を意味する。「アルキレン」は、直鎖または分枝鎖、飽和、二価脂肪族炭化水素基を意味する（例えば、メチレン（ $\text{-CH}_2\text{-}$ ）または、プロピレン（ $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$ ））。「シクロアルキレン」は、二価環状アルキレン基、 $\text{-C}_n\text{H}_{2n-x}$ を意味し、式中、 x は環化（複数可）によって代わられる水素の数である。「シクロアルケニル」は、1つ以上の環および環内の1つ以上の炭素-炭素二重結合を有する一価基を意味し、全ての環員は炭素である（例えば、シクロペンチルおよびシクロヘキシル）。「アリール」は特定数の炭素原子を含む芳香族炭化水素基、例えばフェニル、トロポン、インダニル、またはナフチルを意味する。「アリーレン」は二価アリール基を意味する。「アルキルアリーレン」は、アルキル基で置換

10

20

30

40

50

されたアリーレン基を意味する。「アリーールアルキレン」は、アリーール基で置換されたアルキレン基を意味する（例えば、ベンジル）。接頭辞「ハロ」は、1つ以上のフルオロ、クロロ、ブロモ、またはヨード置換基を含む基または化合物を意味する。異なるハロ原子（例えば、ブロモおよびフルオロ）の組み合わせ、またはクロロ原子のみが存在することができる。接頭辞「ヘテロ」は、化合物または基がヘテロ原子である少なくとも1つの環員（例えば、1、2、または3つのヘテロ原子）を含むことを意味し、ヘテロ原子（複数可）は各々、独立してN、O、S、Si、またはPである。「置換された」は、化合物または基が、水素の代わりに、各々、独立して、C₁₋₉アルコキシ、C₁₋₉ハロアルコキシ、ニトロ（-NO₂）、シアノ（-CN）、C₁₋₆アルキルスルホニル（-S(=O)₂-アルキル）、C₆₋₁₂アリーールスルホニル（-S(=O)₂-アリーール）、チオール（-SH）、チオシアノ（-SCN）、トシル（CH₃C₆H₄SO₂-）、C₃₋₁₂シクロアルキル、C₂₋₁₂アルケニル、C₅₋₁₂シクロアルケニル、C₆₋₁₂アリーール、C₇₋₁₃アリーールアルキレン、C₄₋₁₂ヘテロシクロアルキル、およびC₃₋₁₂ヘテロアリーールとすることができる少なくとも1つの（例えば、1、2、3、または4つの）置換基で置換されたことを意味し、ただし、置換された原子の標準原子価を超えないことを条件とする。基内で示される炭素原子の数はいずれの置換基も除外する。例えば、-CH₂CH₂CN基はニトリルで置換されたC₂アルキル基である。

10

【0129】

特定の実施形態について記載してきたが、現在のところ、予期されない、または、予期され得ない代替、改変、変更、改善および実質的な等価物について、出願人または当業者は、思い着くことができる。したがって、出願された、補正される可能性のある添付の特許請求の範囲は、そのような代替、改変、変更、改善および実質的な等価物を全て包含することが意図される。

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2022/060838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G65/44 C08G65/48 C08G59/42 C08L63/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 988 775 A (SIVAVEC TIMOTHY M [US] ET AL) 29 January 1991 (1991-01-29) claims 1,2 examples column 3, lines 47-52 -----	1, 2, 4, 11-15
A	WO 2017/087094 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV [NL]; PETERS EDWARD NORMAN [US]) 26 May 2017 (2017-05-26) claims examples -----	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 February 2023		Date of mailing of the international search report 13/02/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schlicke, Benedikt

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No PCT/IB2022/060838	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4988775	A	29-01-1991	NONE		

WO 2017087094	A1	26-05-2017	CN 108290386 A		17-07-2018
			EP 3377315 A1		26-09-2018
			US 2018319930 A1		08-11-2018
			WO 2017087094 A1		26-05-2017

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,
ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX
,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,
SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

Fターム (参考) 032 CC282 CD002 CF212 CH002 CH071 CM002 CM022 CM042
4J005 AA23 AA24 BD00 BD02