

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-517111
(P2024-517111A)

(43)公表日 令和6年4月19日(2024.4.19)

(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 1 0 0
C 0 8 L 71/12 (2006.01)	C 0 8 L 71/12	4 J 0 0 2
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 1 0 3	4 J 0 0 5

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全36頁)			
(21)出願番号	特願2023-564204(P2023-564204)	(71)出願人	521198963
(86)(22)出願日	令和4年4月26日(2022.4.26)		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5年10月19日(2023.10.19)		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/IB2022/053860		ャップ
(87)国際公開番号	WO2022/229842		オランダ国 4 6 1 2 ピーエックス ベ
(87)国際公開日	令和4年11月3日(2022.11.3)		ルゲン オブ ゾーム プラスティクスラ
(31)優先権主張番号	21170719.5		ーン 1
(32)優先日	令和3年4月27日(2021.4.27)	(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,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,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(72)発明者	バナッハ ティモシー エドワード
			アメリカ合衆国 ニューヨーク セルカー
			ク ノリル アベニュー 1
		(72)発明者	ターキンータス アイレム
			アメリカ合衆国 ニューヨーク セルカー
			ク ノリル アベニュー 1
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基材への接着性を向上させる二官能性サイジング剤

(57)【要約】

シリル含有末端基、シリル含有ペンダント基、又はそれらの組合せを含むシリル含有基を含み、任意にシリル含有末端基でも水素でもない末端官能基を含む二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を含むサイジング剤を含む組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリル含有末端基、シリル含有ペンダント基、又はそれらの組合せを含むシリル含有基を含み、かつ、

任意にシリル含有末端基でも水素でもない末端官能基を含む、

二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を含むサイジング剤を含む組成物。

【請求項 2】

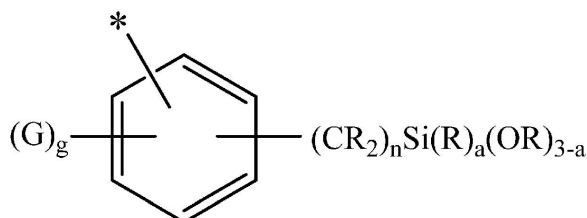
シリル含有末端基でも水素でもない少なくとも 1 つの末端官能基を任意に含む補助的な単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記シリル含有末端基は、式

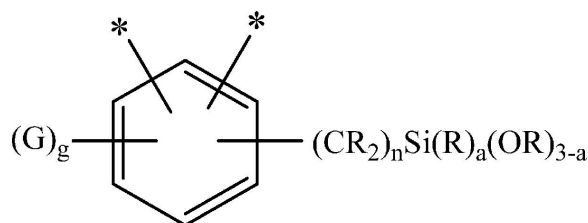
【化 1】



20

を含み、前記シリル含有ペンダント基は、式 $(CR_2)_nSi(R)_a(OR)_{3-a}$ を含み、ここで、前記シリル含有ペンダント基は、式

【化 2】



30

を含む繰返単位から誘導され、

式中、R は、それぞれの場合に独立して、ヒドロカルビルであり、a は、0 ～ 2 であり、n は、2 ～ 13 であり、g は、0 ～ 4 であり、G は、それぞれの場合に独立して、ハロゲン、非置換若しくは置換された $C_{1 \sim 15}$ 第一級若しくは第二級ヒドロカルビル、 $C_{1 \sim 15}$ ヒドロカルビルチオ、 $C_{1 \sim 15}$ ヒドロカルビルオキシ、又は少なくとも 2 個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てている $C_{2 \sim 15}$ ハロヒドロカルビルオキシであり、* は、炭素－酸素結合を介した前記ポリ（アリーレンエーテル）への結合を示す、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

40

【請求項 4】

前記サイジング剤の前記二官能性のポリ（アリーレンエーテル）の末端官能基、及び前記補助的な単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）の少なくとも 1 つの末端官能基は、それぞれ独立して、（メタ）アクリレート、スチレン、 $-CH_2-(C_6H_4)-CH=CH_2$ 、アリル、シアン酸エステル、グリシジルエーテル、無水物、アニリン、マレイミド、又は活性化エステルを含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

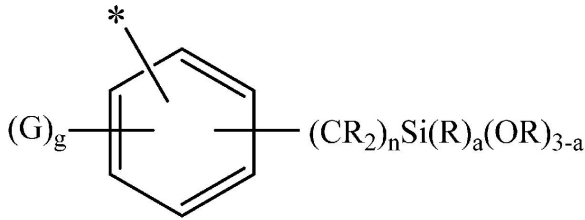
【請求項 5】

シリル含有末端基、シリル含有ペンダント基、又はそれらの組合せを含むシリル含有基と、

50

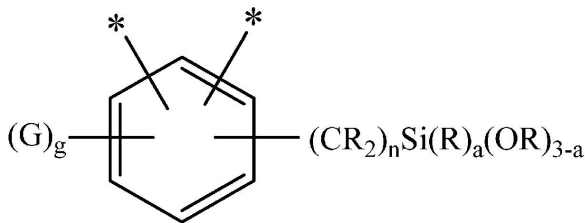
任意にシリル含有末端基でも水素でもない少なくとも1つの末端官能基と、
 を有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）、及び、
 シリル含有末端基でも水素でもない少なくとも1つの末端官能基を有する補助的な単官
 能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）、
 を含むサイジング剤を含み、ここで、
 前記シリル含有末端基は、式

【化3】



10

を含み、かつ、
 前記シリル含有ペンダント基は、式 $(CR_2)_nSi(R)_a(OR)_{3-a}$ を含み、
 ここで、前記シリル含有ペンダント基は、式
 【化4】



20

を含む繰返単位から誘導され、
 式中、Rは、それぞれの場合に独立して、ヒドロカルビルであり、aは、0～2であり
 、nは、2～13であり、gは、0～4であり、Gは、それぞれの場合に独立して、ハロ
 ゲン、非置換若しくは置換されたC₁～₁₅第一級若しくは第二級ヒドロカルビル、C₁
 ～₁₅ヒドロカルビルチオ、C₁～₁₅ヒドロカルビルオキシ、又は少なくとも2個の炭
 素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているC₂～₁₅ハロヒドロカルビルオキシで
 あり、かつ*は、炭素－酸素結合を介した前記ポリ（アリーレンエーテル）への結合を示
 す、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載のサイジング剤を作製する方法であって、
 一価フェノール、アルケニル置換された一価フェノール、及び任意に二価フェノールを
 酸化重合させて、アルケニルペンダント基、アルケニル置換されたフェノール末端官能基
 、又はそれらの組合せを有するサイジング剤前駆体、及び少なくとも1つのヒドロキシル
 末端を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることと、
 前記サイジング剤前駆体のアルケニル基をシラン試薬と反応させて、シリル含有末端基
 、シリル基含有ペンダント基、又はそれらの組合せと、少なくとも1つのヒドロキシル末
 端とを有するサイジング剤を得ることと、

40

任意に前記サイジング剤の少なくとも1つのヒドロキシル末端を反応させて、シリル含
 有末端基、シリル含有ペンダント基、又はそれらの組合せと、シリル含有末端基でも水素
 でもない末端官能基とを有するサイジング剤を得ることと、

任意に前記単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）の少なくとも1つのヒ
 ドロキシル末端を反応させて、前記少なくとも1つの末端官能基を有する単官能性又は二
 官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることと、

50

を含む、方法。

【請求項 7】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載のサイジング剤を作製する方法であって、

アルケニル置換された一価フェノール及び少なくとも 1 つのヒドロキシル末端を有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）前駆体を含む反応混合物に再分配触媒を添加して、アルケニル置換されたフェノール末端官能基を有するサイジング剤オリゴマ前駆体、及びヒドロキシル末端を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることと、

前記サイジング剤オリゴマ前駆体のアルケニル基をシラン試薬と反応させて、ヒドロキシル末端と、シリル含有末端基とを有するサイジング剤を得ることと、

任意に前記サイジング剤オリゴマ前駆体のヒドロキシル末端を反応させて、シリル含有末端基と、シリル含有末端基でも水素でもない末端官能基とを有するサイジング剤を得ることと、

任意に前記単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）のヒドロキシル末端を反応させて、末端官能基を有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることと、を含む、方法。

【請求項 8】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載のサイジング剤を作製する方法であって、

シリル置換された一価フェノール及びヒドロキシル末端を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）前駆体を含む反応混合物に再分配触媒を添加して、シリル置換されたフェノール末端官能基を有するサイジング剤オリゴマ前駆体、及びヒドロキシル末端を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることと、

任意に前記シリル置換されたフェノール末端官能基を有するサイジング剤オリゴマ前駆体のヒドロキシル末端を反応させて、シリル含有末端基と、シリル含有末端基でも水素でもない末端官能基とを有するサイジング剤を得ることと、

任意に前記単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）のヒドロキシル末端を反応させて、末端官能基を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることと、

を含む、方法。

【請求項 9】

硬化性組成物であって、

前記サイジング剤の前記二官能性のポリ（アリーレンエーテル）及び前記補助的な単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）は、それぞれ末端官能基を含み、

任意に硬化促進剤を含む、請求項 2～6 のいずれか一項に記載の組成物を含む硬化性組成物。

【請求項 10】

補助的な硬化性樹脂、硬化性不飽和モノマ若しくはポリマ、又はそれらの組合せをさらに含む、請求項 9 に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 に記載の硬化性組成物を含む、熱硬化組成物。

【請求項 12】

コーティングされた基材を形成する方法であって、

基材を準備することと、

前記基材を請求項 9 又は 10 に記載の硬化性組成物でコーティングして、コーティングされた基材を得ることと、

前記硬化性組成物を硬化させることと、

を含み、ここで、前記硬化は、湿気硬化、熱的硬化、又は UV 硬化を含む、方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の熱硬化組成物を含む物品であって、前記物品は、複合材、フォーム、繊維、層、コーティング、封入剤、接着剤、シーラント、成形コンポーネント、プリブ

10

20

30

40

50

レグ、ケーシング、ラミネート、金属張積層板、エレクトロニクス用複合材、又は構造用複合材、好ましくは、接着剤、プリプレグ、ラミネート、又は金属張積層板である、物品。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の組成物でサイジングされた補強剤。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の組成物でコーティングされた金属箔。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

(関連出願の相互参照)

本 PCT 出願は、2021 年 4 月 27 日に提出された欧州特許出願 21170719.5 号に対する優先権を主張するものであり、その内容全体を参照により本明細書に援用する。

【0002】

本開示は、サイジング剤、特に二官能性サイジング剤、サイジング剤を含む組成物、製造方法、及びそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0003】

20

熱硬化性樹脂は、硬化して非常に硬質なプラスチックを形成する材料である。これらの材料は、多岐にわたる民生品及び工業製品において使用され得る。例えば、熱硬化性樹脂は、保護コーティング、接着剤、電子ラミネート（コンピュータ回路基板の作製において使用されるものなど）、床材及び舗装用途、ガラス繊維強化パイプ、並びに自動車部品（重ね板ばね、ポンプ、及び電気コンポーネントを含む）において使用される。ポリ（アリーレンエーテル）は、一般に良好な誘電特性を有する。特にプリント回路基板用のラミネートなどの電子用途におけるそれらの幅広い使用のため、多層ラミネートの銅箔基材などの基材に対する接着性が向上したポリ（アリーレンエーテル）を含む組成物を提供することが望ましい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0004】

したがって、当該技術分野において、多層ラミネートの銅箔基材などの基材に対する接着性が向上したポリ（アリーレンエーテル）組成物が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

当該技術分野の上記の欠点及び他の欠点は、シリル含有末端基、シリル含有ペンダント基、又はそれらの組合せを含むシリル含有基を含み、任意にシリル含有末端基でも水素でもない末端官能基を含む二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を含むサイジング剤を含む組成物によって対処される。

【0006】

40

別の態様において、製造方法は、上記の成分を合わせてサイジング剤を形成することを含む。

【0007】

別の態様において、硬化性組成物は上記の組成物を含む。

【0008】

別の態様において、熱硬化物は硬化性組成物を含む。

【0009】

別の態様において、コーティングされた基材を形成する方法は、基材を上記の組成物でコーティングすることを含む。

【0010】

50

さらに別の態様において、物品は熱硬化物を含む。

【0011】

また別の態様において、物品の製造方法は、上記のポリ（アリーレンエーテル）を物品へと成形、押出、又は賦形することを含む。

【0012】

また別の態様において、上記の組成物でサイジングされた補強剤が開示される。

【0013】

また別の態様において、上記の組成物でコーティングされた金属箔が開示される。

【0014】

上記の特徴及び他の特徴を以下の詳細な説明、実施例、及び特許請求の範囲によって例示する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

ポリ（アリーレンエーテル）は、エレクトロニクス用途向けの熱硬化性材料の誘電性能を向上させることが知られている。ビッグデータの保存及びより高い周波数での高速データ伝送の需要により、エレクトロニクス用途における高密度かつ多層のプリント回路基板の使用に対する必要性が高まっている。基板の複雑さの増大、無線ユニットの導入に伴う設計スペースの縮小により、高性能材料に対する需要が高まっている。

【0016】

プリント回路基板（PCB）は、基材に積層された熱硬化樹脂のシート及び銅箔の層を含み得る。PCBは多重銅層を備え得る。例えば、2層基板は熱硬化樹脂の層の両面に銅を備えている場合があり、多層基板は熱硬化樹脂の層間に追加の銅層を挟み込んでいる場合がある。高周波では、電流は導体（例えば、銅箔）の表面の輪郭をたどる傾向があることから、信号損失が引き起こされる（すなわち、「表皮効果」）。したがって、全体の挿入損失又は導体による損失を低減するには、「低粗度」表面とも呼ばれる、より滑らかな導体（例えば、金属）表面が好ましい。多層プリント回路基板における滑らかな金属箔に接着し得る高性能材料は、誘電損失の低下により伝送速度を高め得る可能性がある。しかしながら、従来のポリ（アリーレンエーテル）ラミネートは、低粗度の銅箔の表面などの滑らかな金属表面に容易に接着しない場合がある。有利なことに、本発明者らは、滑らかな金属表面への接着を促進することができ、すなわちポリ（アリーレンエーテル）マトリックス中に可溶であり、かつ架橋に関与し得る二官能性サイジング剤を見出した。二官能性サイジング剤をポリ（アリーレンエーテル）組成物中に含めることにより、製造後の表面改質を回避することができる可能性があり、こうして製造コストが削減される。サイジング剤は、シリル含有基と、任意にシリル含有基も水素も除く末端官能基とを含む二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を含む。シリル含有基は、末端官能基、ペンダント基、又は末端官能基とペンダント基との組合せとして存在し得る。したがって、シリル含有基は、ペンダント基であるか又は末端基であるかにかかわらず、表面への接着性を促進する。シリル含有基がペンダント基としてのみ存在する場合、両方のヒドロキシル末端が官能化及び架橋に利用可能である。シリル含有基が末端基として存在し、任意にペンダント基として存在する場合、一方のヒドロキシル末端が官能化及び架橋に利用可能である。これは、本アプローチでは一方の末端が架橋に利用可能であるため、ポリ（アリーレンエーテル）の両末端にシリル含有基が含まれるシリル含有末端基を有する従来のポリ（アリーレンエーテル）とは異なる。上記組成物は、任意の末端官能基を有する補助的な二官能性のポリ（アリーレンエーテル）をさらに含み得る。二官能性サイジング剤を、基材、例えば、ガラス繊維、アルミナ繊維、玄武岩繊維、石英繊維、無機充填剤、及び金属箔の表面処理に使用することができる。

【0017】

上記組成物は、サイジング剤と、任意に補助的な二官能性のポリ（アリーレンエーテル）とを含む。

【0018】

10

20

30

40

50

上記組成物のサイジング剤は、シリル含有基と、任意に末端官能基とを含む二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を含む。シリル含有基は、シリル含有末端基、シリル含有ペンダント基、又はシリル含有末端基とシリル含有ペンダント基との組合せを含み得る。任意の末端官能基は、シリル含有末端基でも水素でもない。

【００１９】

上記組成物は、サイジング剤の二官能性のポリ（アリーレンエーテル）に加えて、補助的な二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を含み得る。補助的な二官能性のポリ（アリーレンエーテル）は、末端官能基を含み得る。二官能性のポリ（アリーレンエーテル）の任意の末端官能基は、シリル含有末端基でも水素でもない。

【００２０】

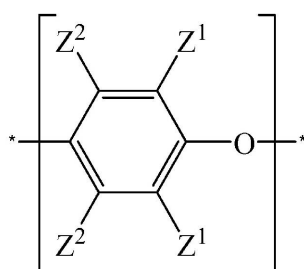
組成物の個々の成分を、以下でより詳細に論ずる。

【００２１】

サイジング剤のポリ（アリーレンエーテル）及び／又は補助的な二官能性のポリ（アリーレンエーテル）は、一価フェノールから誘導される繰返単位を含み得る。一価フェノールから誘導される繰返単位は、式（１）

【００２２】

【化１】



(1)

【００２３】

（式中、 Z^1 は、それぞれの場合に独立して、ハロゲン、非置換若しくは置換された $C_{11} \sim C_{12}$ ヒドロカルビル（ただし、ヒドロカルビル基は、第三級ヒドロカルビルではない）、 $C_{11} \sim C_{12}$ ヒドロカルビルチオ、 $C_{11} \sim C_{12}$ ヒドロカルビルオキシ、又は少なくとも２個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てている $C_{21} \sim C_{12}$ ハロヒドロカルビルオキシを含み、かつ Z^2 は、それぞれの場合に独立して、水素、ハロゲン、非置換若しくは置換された $C_{11} \sim C_{12}$ ヒドロカルビル（ただし、ヒドロカルビル基は、第三級ヒドロカルビルではない）、 $C_{11} \sim C_{12}$ ヒドロカルビルチオ、 $C_{11} \sim C_{12}$ ヒドロカルビルオキシ、又は少なくとも２個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てている $C_{21} \sim C_{12}$ ハロヒドロカルビルオキシを含む）を含む。本明細書において使用される場合、「ヒドロカルビル」という用語は、それ自体で使用されるか、又は接頭辞、接尾辞、若しくは別の用語の断片として使用されるかにかかわらず、炭素及び水素のみを含む残基を指す。残基は、脂肪族若しくは芳香族、直鎖状、環式、二環式、分岐状、飽和、又は不飽和であり得る。残基は、脂肪族、芳香族、直鎖状、環式、二環式、分岐状、飽和、及び不飽和の炭化水素部分の組合せも含み得る。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ている場合、ヒドロカルビル残基は、任意に、置換基残基の炭素員及び水素員の他にヘテロ原子を含み得る。したがって、置換されたと具体的に記載されている場合、ヒドロカルビル残基は、１つ以上のカルボニル基、アミノ基、ヒドロキシル基なども含み得るか、又はヒドロカルビル残基の主鎖内にヘテロ原子を含み得る。一例として、 Z^1 は、末端 3, 5-ジメチル-1, 4-フェニル基と、酸化重合触媒のジ- n -ブチルアミン成分との反応によって形成されるジ- n -ブチルアミノメチル基であり得る。

【００２４】

サイジング剤のポリ（アリーレンエーテル）及び／又は補助的な単官能性又は二官能性

のポリ（アリーレンエーテル）は、２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル単位、２，３，６－トリメチル－１，４－フェニレンエーテル単位、又はそれらの組合せを含み得る。幾つかの態様において、ポリ（アリーレンエーテル）はポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）である。幾つかの態様において、ポリ（アリーレンエーテル）は、０．０３デシリットル毎グラム～１デシリットル毎グラムの固有粘度を有するポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）を含む。例えば、ポリ（アリーレンエーテル）は、ウベローデ粘度計を使用してクロロホルム中で２５℃にて測定して、０．２５デシリットル毎グラム～１デシリットル毎グラム、具体的には０．２５デシリットル毎グラム～０．７デシリットル毎グラム、より具体的には０．３５デシリットル毎グラム～０．５５デシリットル毎グラム、さらにより具体的には０．３５デシリットル毎グラム～０．５０デシリットル毎グラムの固有粘度を有し得る。

10

【００２５】

サイジング剤のポリ（アリーレンエーテル）及び／又は補助的な二官能性のポリ（アリーレンエーテル）は、典型的にはヒドロキシ基に対してオルト位に位置するアミノアルキル含有末端基（複数を含む）を有する分子を含み得る。テトラメチルジフェノキノン副生成物が存在する２，６－ジメチルフェノール含有反応混合物から典型的に得られる、テトラメチルジフェノキノン（ＴＭＤＱ）末端基も頻繁に存在する。ポリ（アリーレンエーテル）は、ホモポリマ、コポリマ、グラフトコポリマ、イオノマ、ブロックコポリマ、又はオリゴマ、及びそれらの組合せの形態であり得る。

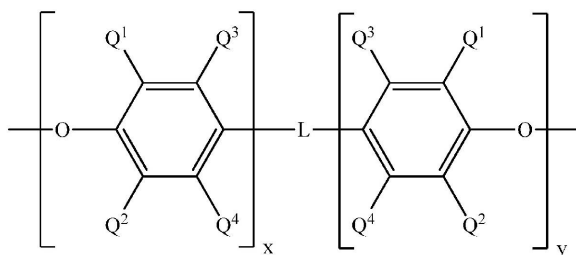
20

【００２６】

サイジング剤のポリ（アリーレンエーテル）及び／又は補助的な二官能性のポリ（アリーレンエーテル）は、式（２）

【００２７】

【化２】



(2)

30

【００２８】

（式中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれの場合に独立して、ハロゲン、非置換若しくは置換された $C_{1\sim15}$ 第一級若しくは第二級ヒドロカルビル、 $C_{1\sim12}$ ヒドロカルビルチオ、 $C_{1\sim12}$ ヒドロカルビルオキシ、又は少なくとも２個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てている $C_{2\sim12}$ ハロヒドロカルビルオキシを含み、 Q^3 及び Q^4 は、それぞれの場合に独立して、水素、ハロゲン、非置換若しくは置換された $C_{1\sim15}$ 第一級若しくは第二級ヒドロカルビル、 $C_{1\sim12}$ ヒドロカルビルチオ、 $C_{1\sim12}$ ヒドロカルビルオキシ、又は少なくとも２個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てている $C_{2\sim12}$ ハロヒドロカルビルオキシを含み、 x 及び y は平均値を有し、それぞれ独立して ０～３０又は ０～２０、好ましくは ０～１５、さらにより好ましくは ０～１０、なおもより好ましくは ０～８であるが、但し、 x 及び y の合計は、少なくとも ２、好ましくは少なくとも ３、より好ましくは少なくとも ４であり、ここで、 $Q^1\sim Q^4$ の少なくとも １つ、又はそれらの組合せは、非置換又は置換された $C_{1\sim15}$ 第一級又は第二級ヒドロカルビルである）のポリ（アリーレンエーテル）を含み得る。一態様において、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、又は Q^4 は、水素、メチル、シクロヘキシル、フェニル、ジ－ n －ブチルアミノメチル、若しくはモルホリノメチル、又はそれらの組合せである。

40

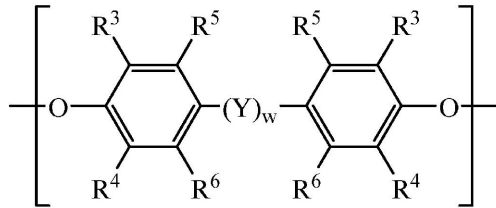
50

【 0 0 2 9 】

さらに、式（２）において、Lは下記の式（３）又は式（４）のものである。Lは式（３）

【 0 0 3 0 】

【化３】



(3)

10

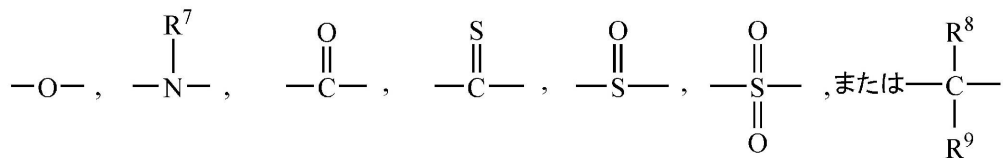
【 0 0 3 1 】

（式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれの場合に独立して、水素、ハロゲン、非置換若しくは置換された $\text{C}_{1\sim 12}$ 第一級若しくは第二級ヒドロカルビル、 $\text{C}_{1\sim 12}$ ヒドロカルビルチオ、 $\text{C}_{1\sim 12}$ ヒドロカルビルオキシ、又は少なくとも２個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てている $\text{C}_{2\sim 12}$ ハロヒドロカルビルオキシを含み、かつwは、0又は1であり、かつYは、

20

【 0 0 3 2 】

【化４】



30

【 0 0 3 3 】

であり、

ここで、 R^7 は、それぞれの場合に独立して、水素又は $\text{C}_{1\sim 12}$ ヒドロカルビルを含み、 R^8 及び R^9 は、それぞれの場合に独立して、水素、 $\text{C}_{1\sim 12}$ ヒドロカルビルを含むか、又は R^8 及び R^9 は一緒になって炭素原子とともに $\text{C}_{4\sim 12}$ シクロヒドロカルビレンを形成する）のものであり得る。式（３）の一態様において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、非置換又は置換された $\text{C}_{1\sim 6}$ 第一級又は第二級ヒドロカルビルを含み、かつwは、0又は1である。

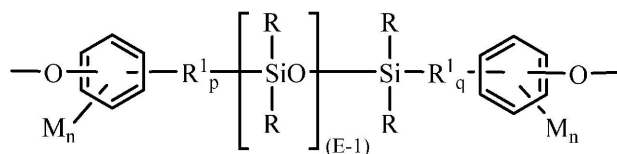
【 0 0 3 4 】

別の態様において、式（２）中のLは、式（４）

40

【 0 0 3 5 】

【化５】



(4)

50

【0036】

(式中、Eは、6～100、又は11～80、又は11～60であり、かつRは、それぞれの場合に独立して、非置換若しくは置換されたC₁～₁₃アルキル、C₁～₁₃アルコキシ、C₃～₆シクロアルキル、C₃～₆シクロアルコキシ、C₆～₁₄アリール、C₆～₁₀アリールオキシ、C₇～₁₃アリールアルキレン、又はC₇～₁₃アルキルアリーレンを含む)のものである。上述の基は、フッ素、塩素、臭素、若しくはヨウ素、又はそれらの組合せで完全又は部分的にハロゲン化されていてもよい。さらに、式(4)において、p及びqは、それぞれ独立して、0又は1であり、R¹は、二価のC₂～₈脂肪族基であり、Mは、それぞれの場合に独立して、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C₁～₈アルキルチオ、C₁～₈アルキル、C₁～₈アルコキシ、C₂～₈アルケニル、C₂～₈アルケニルオキシ、C₃～₈シクロアルキル、C₃～₈シクロアルコキシ、C₆～₁₀アリール、C₆～₁₀アリールオキシ、C₇～₁₂アラルキル、C₇～₁₂アラルコキシ、C₇～₁₂アルキルアリール、又はC₇～₁₂アルキルアリールオキシであり、ここで、nは、それぞれ独立して、0、1、2、3、又は4を含む。好ましくは、式4において、Eは、5～60であり、Rは、それぞれの場合に独立して、C₁～₆アルキル、C₃～₆シクロアルキル、又はC₆～₁₄アリール、より好ましくはメチルを含み、p及びqは、それぞれ1であり、R¹は、二価のC₂～₈脂肪族基であり、Mは、ハロゲン、シアノ、C₁～₄アルキル、C₁～₄アルコキシ、C₆～₁₀アリール、C₇～₁₂アラルキル、又はC₇～₁₂アルキルアリール、より好ましくはメチル又はメトキシであり、nは、それぞれ独立して、0、1、又は2を含む。

10

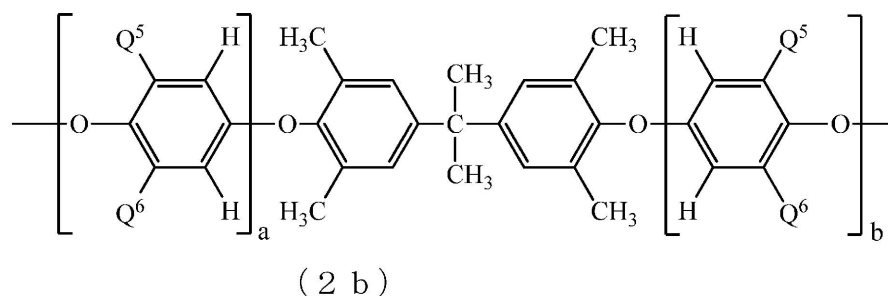
20

【0037】

幾つかの態様において、サイジング剤のポリ(アリーレンエーテル)及び／又は補助的なポリ(アリーレンエーテル)は、式(2b)

【0038】

【化6】



30

【0039】

(式中、Q⁵及びQ⁶は、それぞれの場合に独立して、メチル、ジ-n-ブチルアミノメチル、又はモルホリノメチルを含み、かつa及びbは、それぞれの場合に独立して、0～20であるが、但し、a及びbの合計は、少なくとも2である)のポリ(アリーレンエーテル)を含む。

40

【0040】

式(2)のポリ(アリーレンエーテル)は、少なくとも1つの一価フェノールを、任意に少なくとも1つの二価フェノール又は多価フェノールと組み合わせて、触媒金属イオン及び触媒アミン配位子を含む重合触媒、酸素、及び溶剤の存在下で酸化重合させることによって調製されるヒドロキシル末端ポリ(アリーレンエーテル)の誘導体化によって調製され得る。重合触媒は、触媒金属イオンと触媒アミン配位子とを混合することによって*in situ*で調製され得る。溶剤は、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロホルム、又はそれらの組合せであり得る。幾つかの態様において、溶剤はトルエンを含む。分子状酸素は、例えば、精製された形態で、又は空気として提供され得る。

50

【0041】

本明細書において使用される場合、「ポリ（アリーレンエーテル）」という用語はまた、低分子量のポリ（アリーレンエーテル）も指し得る。幾つかの態様において、ポリ（アリーレンエーテル）は、2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル単位、2，3，6-トリメチル-1，4-フェニレンエーテル単位、又はそれらの組合せを含む。幾つかの態様において、ポリ（アリーレンエーテル）は、ウベローデ粘度計を使用してクロロホルム中で25℃にて測定して、0.03デシリットル毎グラム～0.13デシリットル毎グラム、又は0.05デシリットル毎グラム～0.1デシリットル毎グラム、又は0.1デシリットル毎グラム～0.15デシリットル毎グラムの固有粘度を有し得る。ポリ（アリーレンエーテル）は、ポリスチレン標準を使用してゲル浸透クロマトグラフィによって決定して、500グラム毎モル～7000グラム毎モルの数平均分子量、及び500グラム毎モル～15000グラム毎モルの重量平均分子量を有し得る。幾つかの態様において、ポリスチレン標準を使用してゲル浸透クロマトグラフィによって決定して、数平均分子量は、750グラム毎モル～4000グラム毎モルであり得て、重量平均分子量は、1500グラム毎モル～9000グラム毎モルであり得る。

10

【0042】

幾つかの態様において、ポリ（アリーレンエーテル）は、組み込まれたジフェノキノン残基を本質的に含まない。この文脈において、「本質的に含まない」とは、ポリ（アリーレンエーテル）分子の1重量パーセント（重量%）未満がジフェノキノンの残基を含むことを意味する。ヘイ（Hay）の米国特許第3，306，874号明細書に記載されるように、一価フェノールの酸化重合によるポリ（アリーレンエーテル）の合成は、所望のポリ（アリーレンエーテル）だけでなく、副生成物としてジフェノキノンも生成する。例えば、一価フェノールが2，6-ジメチルフェノールである場合、3，3'，5，5'-テトラメチルジフェノキノンが生成される。典型的には、重合反応混合物を加熱することによって、ジフェノキノンをポリ（アリーレンエーテル）へと「再平衡化」（すなわち、ジフェノキノンをポリ（アリーレンエーテル）構造に組み込む）して、末端ジフェノキノン残基又は内部ジフェノキノン残基を含むポリ（アリーレンエーテル）を得る。例えば、ポリ（アリーレンエーテル）が、2，6-ジメチルフェノールを酸化重合させてポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）及び3，3'，5，5'-テトラメチルジフェノキノンを得ることによって調製される場合、反応混合物の再平衡化により、組み込まれたジフェノキノンの末端残基及び内部残基を有するポリ（アリーレンエーテル）が生成され得る。しかしながら、そのような再平衡化は、ポリ（アリーレンエーテル）の分子量を低下させる。したがって、より高分子量のポリ（アリーレンエーテル）が望ましい場合、ジフェノキノンをポリ（アリーレンエーテル）鎖へと再平衡化するのではなく、ポリ（アリーレンエーテル）からジフェノキノンを分離することが望ましい場合がある。このような分離は、例えば、ポリ（アリーレンエーテル）が不溶であり、かつジフェノキノンが可溶である溶剤又は溶剤混合物中でポリ（アリーレンエーテル）を沈殿させることによって達成され得る。例えば、ポリ（アリーレンエーテル）が、トルエン中で2，6-ジメチルフェノールを酸化重合させてポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）及び3，3'，5，5'-テトラメチルジフェノキノンを含むトルエン溶液を得ることによって調製される場合、1容量のトルエン溶液を1容量～4容量のメタノール又はメタノール／水混合物と混合することによって、ジフェノキノンを本質的に含まないポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）を得ることができる。代替的には、酸化重合中に生成されるジフェノキノン副生成物の量を（例えば、10重量%未満の一価フェノールの存在下で酸化重合を開始し、少なくとも95重量%の一価フェノールを少なくとも50分間かけて添加することによって）最小限に抑えることができ、及び／又は（例えば、酸化重合の終了後200分以内にポリ（アリーレンエーテル）を単離することによって）ジフェノキノンのポリ（アリーレンエーテル）鎖への再平衡化を最小限に抑えることができる。これらのアプローチは、デルスマンら（De l s m a n e t a l .）の国際公開第2009／104107号の国際特許出願公開公報に記載されている。トルエン中のジ

20

30

40

50

フェノキノンの温度依存性溶解度を使用する代替的なアプローチにおいては、ジフェノキノン及びポリ（アリーレンエーテル）を含むトルエン溶液を、ジフェノキノンが難溶性であるが、ポリ（アリーレンエーテル）が可溶である 25℃ の温度に調整することができ、不溶性のジフェノキノンを固-液分離（例えば、濾過）によって除去することができる。

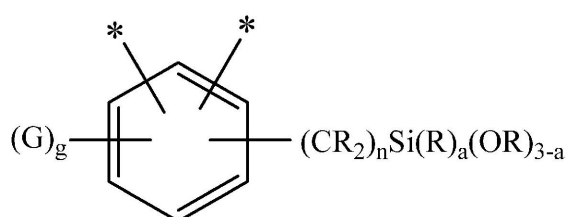
【0043】

サイジング剤のポリ（アリーレンエーテル）は、シリル含有基と、任意にシリル含有基又は水素ではない末端官能基とを含む。サイジング剤のシリル含有基は、シリル含有末端基、シリル含有ペンダント基を含み得るか、又はサイジング剤のシリル含有基は、シリル含有末端基及びシリル含有ペンダント基の両方として存在し得る。ペンダント基であるシリル含有基としては、式 $(CR_2)_n Si(R_a)(OR)_{3-a}$ が挙げられる。幾つかの実施形態において、ペンダント基であるシリル含有基としては、式 $*-(CR_2)_n Si(R_a)(OR)_{3-a}$ が挙げられ、ここで、シリル含有ペンダント基は、式

10

【0044】

【化7】



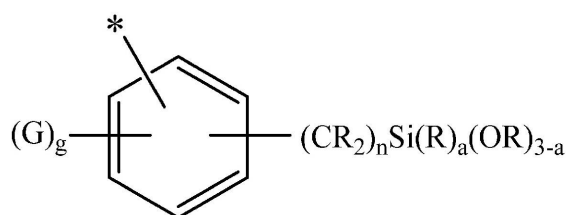
20

【0045】

を含む繰返単位から誘導される（式中、「*」は、ポリ（アリーレンエーテル）の骨格（すなわち、主鎖）へのペンダント基の結合を示す）。末端官能基であるシリル含有基としては、以下の式

【0046】

【化8】



30

【0047】

（式中、「*」は、ポリ（アリーレンエーテル）への末端官能基の結合を示す）が挙げられる。サイジング剤のシリル含有ペンダント基及びシリル含有末端基に関して、R は、それぞれの場合に独立して、ヒドロカルビルであり、a は、0～2 であり、n は、2～13 であり、g は、0～4 であり、G は、それぞれの場合に独立して、ハロゲン、非置換若しくは置換された C₁～15 第一級若しくは第二級ヒドロカルビル、C₁～15 ヒドロカルビルチオ、C₁～15 ヒドロカルビルオキシ、又は少なくとも 2 個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てている C₂～15 ハロヒドロカルビルオキシである。シリル含有基は同一であっても、又は異なってもよい。

40

【0048】

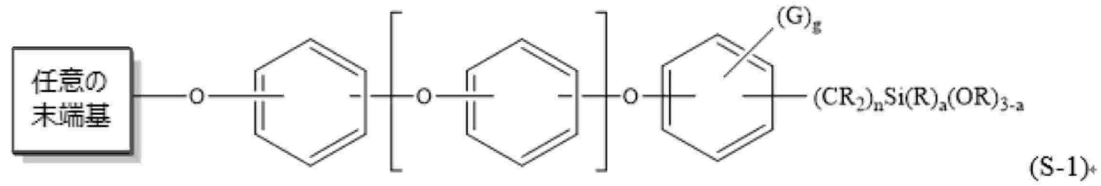
シリル含有基が末端官能基である場合、式 S-1 に示されるようにシリル含有基が組み込まれ得る。シリル含有基がペンダント基である場合、式 S-2 に示されるようにシリル

50

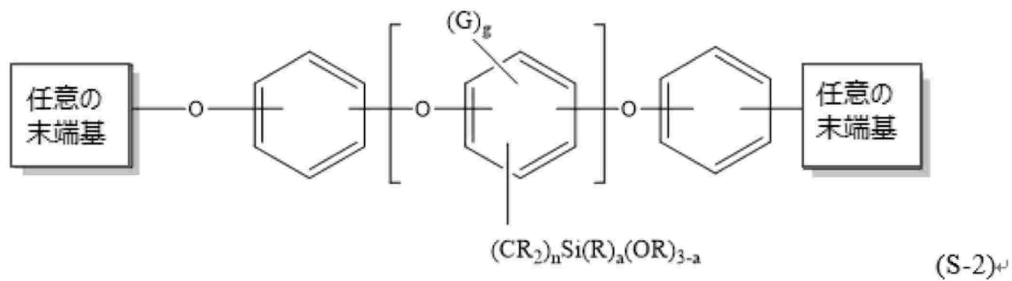
含有基が組み込まれ得る。シリル含有基がペンダント基及び末端官能基である場合、式 S-3 に示されるようにシリル含有基が組み込まれ得る。以下に示されるポリ（アリーレンエーテル）はこのように限定されるのではなく、例示の目的でのみ挙げられるにすぎない。

【0049】

【化9】

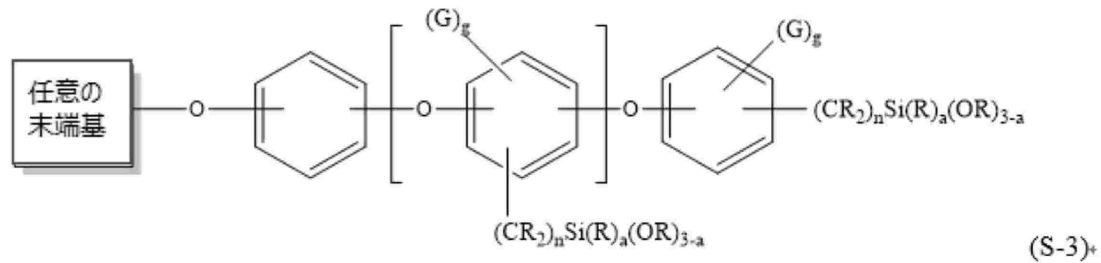


10



(S-2)*

20



(S-3)*

【0050】

式 S-1 ～式 S-3 に関して、G、g、R、a、及び n は、それぞれの場合に上記の通りである。G、g、R、a、及び n は、それぞれの場合に、同一であっても、又は異なってもよい。

30

【0051】

サイジング剤の二官能性のポリ（アリーレンエーテル）及び補助的な単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）のそれぞれは、末端官能基を含み得る。サイジング剤のポリ（アリーレンエーテル）の末端官能基は、シリル含有末端基も水素も除く基である。同様に、補助的なポリ（アリーレンエーテル）は、シリル含有基又は水素ではない少なくとも 1 つの末端官能基を含み得る。

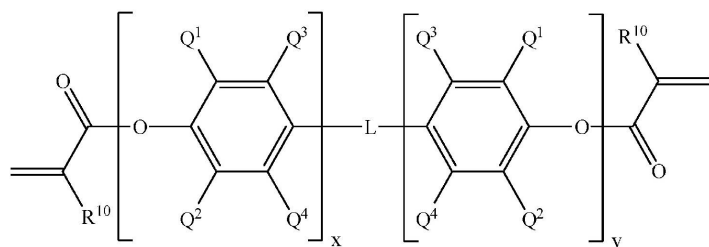
【0052】

一態様において、補助的なポリ（アリーレンエーテル）は、構造

40

【0053】

【化10】



50

【0054】

(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 L 、 x 、及び y は、上記で定義した通りであり、 R^{10} は、メチル又は水素である)を有する二官能性のポリ(アリーレンエーテル)を含む。

【0055】

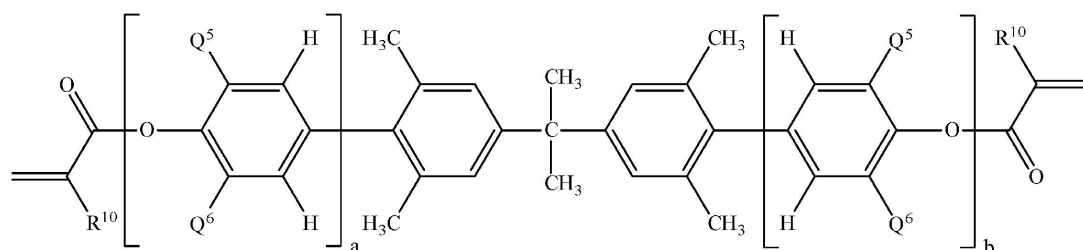
上記の(メタ)アクリレート末端のポリ(アリーレンエーテル)構造において、二官能性のポリ(アリーレンエーテル)中の2つの異なる場所にあるフェニレンエーテル繰返単位の数に対応する変数 x 及び y には制限がある。この構造において、 x 及び y は、独立して0~30、具体的には0~20、より具体的には0~15、なおもより具体的には0~10、さらにより具体的には0~8である。 x 及び y の合計は、少なくとも2、具体的には少なくとも3、より具体的には少なくとも4である。ポリ(アリーレンエーテル)を、
10
プロトン核磁気共鳴分光法(1H NMR)によって分析して、平均してこれらの限定が満たされているかどうかを判定することができる。具体的には、 1H NMRは、内部フェニレンエーテル基及び末端フェニレンエーテル基に関連するプロトンと、多価フェノールの内部残基及び末端残基に関連するプロトンと、同様に末端残基に関連するプロトンとの間を識別することができる。したがって、1分子当たりのフェニレンエーテル繰返単位の平均数、並びに二価フェノールから誘導される内部残基及び末端残基の相対存在量を決定することが可能である。

【0056】

幾つかの態様において、補助的なポリ(アリーレンエーテル)は、構造

【0057】

【化11】



【0058】

(式中、 Q^5 及び Q^6 は、それぞれの場合に独立して、メチル、ジ-n-ブチルアミノメチル、又はモルホリノメチルを含み、かつ a 及び b は、それぞれの場合に独立して、0~20であるが、但し、 a 及び b の合計は、少なくとも2であり、かつ R^{10} は、それぞれの場合に、メチル又は水素である)を有する二官能性のポリ(アリーレンエーテル)を含む。

【0059】

サイジング剤の二官能性のポリ(アリーレンエーテル)及び／又は補助的な単官能性又は二官能性のポリ(アリーレンエーテル)は、末端官能基を含み得る。末端官能基としては、(メタ)アクリレート、スチレン、 $-CH_2-(C_6H_4)-CH=CH_2$ 、アリル、シアン酸エステル、グリシジルエーテル、無水物、アニリン、マレイミド、活性化エステル、又はそれらの組合せを挙げることができる。

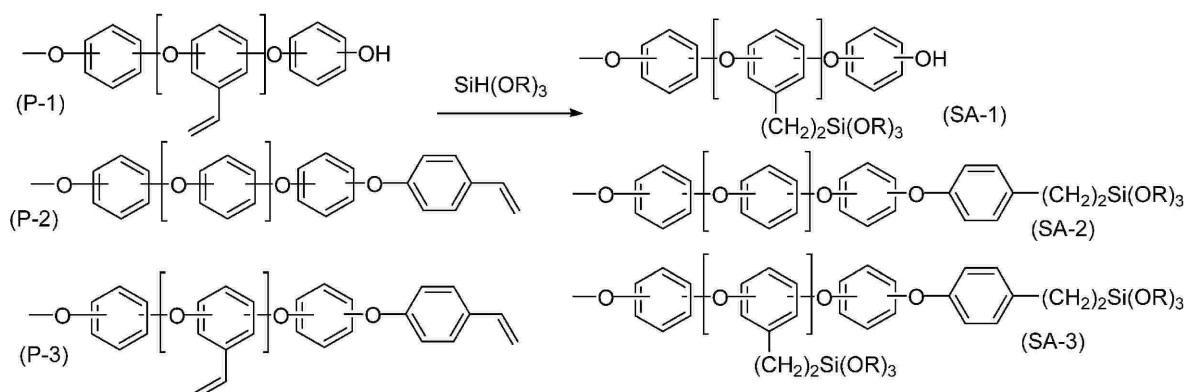
【0060】

サイジング剤を、以下の工程：一価フェノール、アルケニル置換された一価フェノール、及び任意に二価フェノールを酸化重合させて、アルケニルペンダント基、アルケニル置換されたフェノール末端官能基、又はそれらの組合せを有するサイジング剤前駆体、及びヒドロキシル末端を有する二官能性のポリ(アリーレンエーテル)を得る工程と、サイジング剤前駆体のアルケニル基をシラン試薬と反応させて、シリル含有末端基、シリル基含有ペンダント基、又はそれらの組合せと、少なくとも1つのヒドロキシル末端とを有するサイジング剤を得る工程と、任意にサイジング剤の少なくとも1つのヒドロキシル末端を
50

反応させて、シリル含有末端基、シリル含有ペンダント基、又はそれらの組合せと、シリル含有末端基でも水素でもない末端官能基とを有するサイジング剤を得る工程と、任意に二官能性のポリ（アリーレンエーテル）の少なくとも1つのヒドロキシル末端を反応させて、少なくとも1つの末端官能基を有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得る工程とを含む方法に従って調製することができる。以下のスキームは、アルケニル置換された一価フェノールがポリ（アリーレンエーテル）の骨格に組み込まれているか、末端官能基として組み込まれているか、又はその両方であるサイジング剤前駆体の例（P-1～P-3）を示す。以下の構造及びスキームは例示のみを目的としており、本開示の組成物及び方法をそのように限定するものではない。

【0061】

【化12】



【0062】

サイジング剤を、再分配法を使用して調製することができる。再分配法において使用されるポリ（アリーレンエーテル）は、単官能性であっても、又は二官能性であってもよい。シリル含有基を、再分配の前又は後に組み込むことができる。例えば、アルケニル置換された一価フェノールを再分配反応混合物に添加することができ、再分配が完了した後に、アルケニル基をシリル含有基に変換することができる。代替的には、アルケニル置換された一価フェノールのアルケニル基を再分配の前にシリル基に変換することができる。

【0063】

再分配法は、以下の工程：アルケニル置換された一価フェノール及びヒドロキシル末端を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）前駆体を含む反応混合物に再分配触媒を添加して、アルケニル置換されたフェノール末端官能基を有するサイジング剤オリゴマ前駆体、及びヒドロキシル末端を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得る工程と、サイジング剤オリゴマ前駆体のアルケニル基をシラン試薬と反応させて、ヒドロキシル末端と、シリル含有末端基とを有するサイジング剤を得る工程と、任意にサイジング剤オリゴマ前駆体のヒドロキシル末端を反応させて、シリル含有末端基と、シリル含有末端基でも水素でもない末端官能基とを有するサイジング剤を得る工程と、任意に単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）のヒドロキシル末端を反応させて、末端官能基を有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得る工程とを含む。

【0064】

再分配法は、以下の工程：シリル置換された一価フェノール及びヒドロキシル末端を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）前駆体を含む反応混合物に再分配触媒を添加して、シリル置換されたフェノール末端官能基を有するサイジング剤オリゴマ前駆体、及びヒドロキシル末端を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得る工程と、任意にサイジング剤オリゴマ前駆体のヒドロキシル末端を反応させて、シリル含有末端基と、シリル含有末端基でも水素でもない末端官能基とを有するサイジング剤を得る工程と、任意に単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）のヒ

ドロキシル末端を反応させて、末端官能基を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得る工程とを含み得る。

【0065】

上記で開示したように、サイジング剤の二官能性のポリ（アリーレンエーテル）及び補助的な単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）は、少なくとも1つの末端官能基を有していてもよく、各ポリ（アリーレンエーテル）の作製方法は、末端ヒドロキシル基を有するポリ（アリーレンエーテル）と化合物とを反応させて、少なくとも1つの（メタ）アクリレート、スチレン、 $-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、アリル、シアノ酸エステル、グリシジルエーテル、無水物、アニリン、マレイミド、又は活性化エステルの末端官能基を有するポリ（アリーレンエーテル）を得ることをさらに含む。例えば、少なくとも1つのビニルベンジルエーテル末端基を有するポリ（アリーレンエーテル）が望ましい場合、この方法は、ヒドロキシル末端ポリ（アリーレンエーテル）とハロゲン化ビニルベンジル（例えば、塩化ビニルベンジル）とを反応させることを含み得る。少なくとも1つの（メタ）アクリル末端基を有する官能性フェニレンエーテルが望ましい場合、この方法は、ヒドロキシル末端ポリ（アリーレンエーテル）と、（メタ）アクリル酸ハロゲン化物又は（メタ）アクリル酸無水物とを反応させることを含み得る。所望の官能基及び末端ヒドロキシル基を有するポリ（アリーレンエーテル）に対して反応性の基を含む適切な化合物は、当業者によって容易に決定され得る。

10

【0066】

本開示のポリ（アリーレンエーテル）は、硬化性組成物中の反応性成分であり得る。硬化性組成物において、サイジング剤の二官能性のポリ（アリーレンエーテル）及び補助的な単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）は、それぞれ末端官能基を含む。サイジング剤及び補助的な二官能性のポリ（アリーレンエーテル）に加えて、硬化性組成物は硬化促進剤を含み得る。硬化促進剤は、ポリ（アリーレンエーテル）及び存在する場合には補助的な硬化性樹脂又は硬化性不飽和モノマ組成物上に存在する官能基に基づいて選択され得る。例えば、硬化促進剤は、アミン、ジシアンジアミド、ポリアミド、アミドアミン、マンニヒ塩基、無水物、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、シアノ酸エステル、又はそれらの組合せを含み得る。

20

【0067】

幾つかの態様において、硬化性組成物は、補助的な硬化性樹脂、硬化性不飽和モノマ組成物若しくはポリマ組成物、又はその両方をさらに含んでもよい。補助的な硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂、例えば、エポキシ樹脂、シアノ酸エステル樹脂、イソシアネート樹脂、マレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ビニルベンジルエーテル樹脂、アリアルシクロブテン樹脂、ペルフルオロビニルエーテル樹脂、硬化性ビニル官能価を有するオリゴマ若しくはポリマ、又はそれらの組合せであり得る。

30

【0068】

補助的な硬化性樹脂として有用なエポキシ樹脂は、フェノール又はポリフェノールとエピクロロヒドリンとを反応させてポリグリシジルエーテルを形成することによって製造され得る。エポキシ樹脂の製造に有用なフェノールの例としては、置換されたビスフェノールA、ビスフェノールF、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、及びフェノール又はオークレゾールから誘導されるノボラック樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂を、p-アミノフェノール又はメチレンジアニリンなどの芳香族アミンとエピクロロヒドリンとを反応させてポリグリシジリアミンを形成することによって製造することもできる。エポキシ樹脂を、しばしば硬化剤又はハードナーと呼ばれる架橋剤で硬化させることによって、固形の、不融性の、及び不溶性の三次元網目構造に変換することができる。硬化剤は触媒性であるか、又は共反応性である。共反応性の硬化剤は、エポキシ樹脂のエポキシ基と反応して架橋された樹脂を形成し得る活性水素原子を有する。活性水素原子は、第一級アミン若しくは第二級アミン、フェノール、チオール、カルボン酸、又はカルボン酸無水物を含む官能基中に存在し得る。エポキシ樹脂用の共反応性

40

50

の硬化剤の例としては、脂肪族アミン及び脂環式アミン、並びにエポキシ樹脂とのアミン官能性付加物、マンニヒ塩基、芳香族アミン、ポリアミド、アミドアミン、フェナルカミン、ジシアンジアミド、ポリカルボン酸官能性ポリエステル、カルボン酸無水物、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、ポリスルフィド、ポリメルカプタン、又はそれらの共反応性の硬化剤の組合せが挙げられる。触媒性の硬化剤は、エポキシ樹脂の単独重合用の開始剤として、又は共反応性の硬化剤用の促進剤として機能する。触媒性の硬化剤の例としては、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどの第三級アミン、三フッ化ホウ素などのルイス酸、及びジアリールヨードニウム塩などの潜在カチオン性硬化触媒が挙げられる。

【0069】

補助的な硬化性樹脂はシアン酸エステルであってもよい。シアン酸エステルは、酸素原子を介して炭素に結合したシアネート基 ($-O-C\equiv N$) を有する化合物、すなわち $C-O-C\equiv N$ 基を有する化合物である。補助的な硬化性樹脂として有用なシアン酸エステルは、ハロゲン化シアンとフェノール又は置換されたフェノールとの反応によって製造され得る。有用なフェノールの例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、及びフェノール又はo-クレゾールを基礎とするノボラック樹脂などのエポキシ樹脂の製造に利用されるビスフェノールが挙げられる。シアン酸エステルプレポリマは、シアン酸エステルの重合／環化三量化によって調製される。シアン酸エステル及びジアミンから調製されたプレポリマを使用することもできる。

【0070】

補助的な硬化性樹脂はビスマレイミド樹脂であってもよい。ビスマレイミド樹脂は、単量体ビスマレイミドと、ジアミン、アミノフェノール、又はアミノベンズヒドラジドなどの求核試薬との反応、又はビスマレイミドとジアリルビスフェノールAとの反応によって製造され得る。ビスマレイミド樹脂の非限定的な例としては、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(シトラコニミド)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ビスマレイミド、及び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、並びにバーゲンら(Bargain et al.)の米国特許第3, 562, 223号明細書、並びにシュテンツェンベルガー(Stenzenberger)の米国特許第4, 211, 860号明細書及び米国特許第4, 211, 861号明細書において開示されるマレイミド樹脂を挙げることができる。ビスマレイミド樹脂は、例えば、ザウターズら(Sauters et al.)の米国特許第3, 018, 290号明細書において記載されるように、当該技術分野において知られる方法によって調製され得る。幾つかの態様において、ビスマレイミド樹脂はN, N'-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドである。

10

20

30

40

50

【0071】

補助的な硬化性樹脂はベンゾオキサジン樹脂であってもよい。よく知られるように、ベンゾオキサジンモノマは、溶剤を用いて又は用いずに3つの反応物、つまりアルデヒド、フェノール、及び第一級アミンの反応から作製される。イシダ (Ishida) の米国特許第5, 543, 516号明細書には、ベンゾオキサジンモノマを形成する無溶剤法が記載されている。ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス、ケミストリーエディション、第32巻、第1121頁 (1994年) (Journal of Polymer Science, Chemistry Edition, vol. 32, page 1121 (1994)) におけるニン及びイシダ (Ning and Ishida) による論文には、溶剤を使用する手順が記載されている。溶剤を使用する手順は、一般的にベンゾオキサジンモノマの文献に共通している。

10

【0072】

ベンゾオキサジンを形成するのに好ましいフェノール化合物としては、フェノール及びポリフェノールが挙げられる。ベンゾオキサジンを形成する際に反応性である2つ以上のヒドロキシル基を有するポリフェノールの使用は、分岐した生成物又は架橋した生成物をもたらす得る。フェノール基をフェノールへと接続する基は、ポリベンゾオキサジン内の分岐点又は接続基であり得る。

【0073】

ベンゾオキサジンモノマの調製において使用される例示的なフェノールとしては、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 (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 (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ピリデン)ビスフェノール (ビスフェノールP)、4, 4'-エチリデンジフェノール (ビスフェノールE)、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 (ビスフェノールAF)、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール (ビスフェノールAP)、ビス (4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-ジクロロエチレン (ビスフェノールC)、ビス (4-ヒドロキシフェニル)メタン (ビスフェノールF)、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 (ビスフェノールZ)、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 [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 (ビスフェノールK)、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が挙げられる。

20

30

40

【0074】

ベンゾオキサジンを形成するのに使用されるアルデヒドは、あらゆるアルデヒドであってもよい。幾つかの態様において、アルデヒドは1個~10個の炭素原子を有する。幾つ

50

かの態様において、アルデヒドはホルムアルデヒドである。ベンゾオキサジンを形成するの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アミン、又は芳香族置換されたアルキルアミンであり得る。アミンはポリアミンであってもよいが、状況によってはポリアミンを使用すると、多官能性ベンゾオキサジンモノマが得られることになる。多官能性ベンゾオキサジンモノマは、単官能性ベンゾオキサジンよりも分岐及び／又は架橋したポリベンゾオキサジンを生ずる可能性が高く、これにより熱可塑性ポリベンゾオキサジンが得られることが予想される。

【0075】

ベンゾオキサジンを形成するためのアミンは一般に、これらが芳香族環を含むことで6個～40個の炭素原子を有し得る場合でなければ、1個～40個の炭素原子を有する。二官能性又は多官能性のアミンは、1つのポリベンゾオキサジンを別のポリベンゾオキサジンに接続する分岐点としても働き得る。熱的重合は、ベンゾオキサジンモノマを重合するのに好ましい方法である。熱的重合を誘導する温度は、典型的には150℃から300℃まで様々である。重合は、典型的には塊状で行われるが、溶液から又はその他の方法で行うことも可能である。カルボン酸などの触媒は、重合温度を僅かに下げるか、又は同じ温度で重合速度を加速させることが知られている。

【0076】

補助的な硬化性樹脂はビニルベンジルエーテル樹脂であってもよい。ビニルベンジルエーテル樹脂は、フェノールと塩化ビニルベンジルなどのハロゲン化ビニルベンジルとを縮合させてビニルベンジルエーテルを生成することで容易に調製され得る。ビスフェノールA及びトリスフェノール及びポリフェノールを一般に使用してポリ（ビニルベンジルエーテル）を製造し、これを使用して、架橋した熱硬化性樹脂を製造することができる。本組成物において有用なビニルベンジルエーテルとしては、塩化ビニルベンジル又は臭化ビニルベンジルと、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'-テトラプロモ-2,2',6,6'-テトラメチルビフェノール、3,3'-ジプロモ-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-ジプロモビフェノール、4,4'-イソプロピルジフェノール（ビスフェノールA）、4,4'-イソプロピルジビス（2,6-ジプロモフェノール）（テトラプロモビスフェノールA）、4,4'-イソプロピルジビス（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'-イソプロピルジビス（2-メチルフェノール）、4,4'-イソプロピルジビス（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'-イソプロピルジビス（3-フェニルフェノール）4,4'-（1,4-フェニレンジイソプロピリデン）ビスフェノール（ビスフェノールP）、4,4'-エチリレンジフェノール（ビスフェノールE）、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'-スルホニルジフェノール、4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ビスフェノール（ビスフェノールAF）、4,4'-（1-フェニルエチリデン）ビスフェノール（ビスフェノールAP）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2,2-ジクロロエチレン（ビスフェノールC）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン（ビスフェノールF）、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（ビスフェノールZ）、4,4'-（シクロドデシリデン）ジフェノール4,4'-（ビスクロ[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

ージヒドロ-1 H-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-1 H-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(ビスフェノールK)、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(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との反応から製造されるビニルベンジルエテルを挙げることができる。

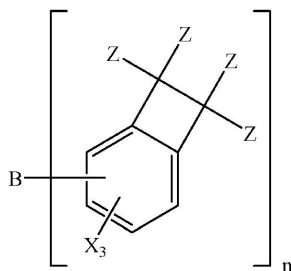
10

【0077】

補助的な硬化性樹脂はアリアルシクロブテン樹脂であってもよい。アリアルシクロブテンとしては、一般構造

【0078】

【化13】



20

【0079】

(式中、Bは、原子価nの有機基又は無機基(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、アリアルホスホニル、イソアルキリデン、シクロアルキリデン、アリアルアルキリデン、ジアリアルメチリデン、メチリデンジアリアルキルシラニル、アリアルアルキルシラニル、ジアリアルシラニル、及びC₆~20フェノール化合物を含む)であり、Xは、それぞれの場合に独立して、ヒドロキシ又はC₁~24ヒドロカルビル(直鎖状及び分岐状のアルキル及びシクロアルキルを含む)を含み、Zは、それぞれの場合に独立して、水素、ハロゲン、又はC₁~12ヒドロカルビルを含み、かつnは、1~1000、若しくは1~8であり、又は2、3、若しくは4である)の化合物から誘導されるアリアルシクロブテンが挙げられる。他の有用なアリアルシクロブテン、及びアリアルシクロブテンの合成方法は、キルヒホッフら(Kirchhoff et al.)の米国特許第4,743,399号明細書、米国特許第4,540,763号明細書、米国特許第4,642,329号明細書、米国特許第4,661,193号明細書、及び米国特許第4,724,260号明細書、並びにブレナンら(Brennan et al.)の米国特許第5,391,650号明細書において見出され得る。

30

40

【0080】

補助的な硬化性樹脂としては、イソシアネート樹脂を挙げることができる。例としては、限定されるものではないが、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、水素化1,3-キシリレンジイソシアネート、及び水素化1,4-キシリレンジイソシアネートが挙げられる。

【0081】

50

補助的な硬化性樹脂はペルフルオロビニルエーテル樹脂であってもよい。ペルフルオロビニルエーテルは、典型的には、フェノール及びプロモテトラフルオロエタンから、続いて亜鉛で触媒される還元的脱離により $ZnFBr$ 及び所望のペルフルオロビニルエーテルを生成することで合成される。この経路によって、ビスフェノール、トリスフェノール、及び他のポリフェノールは、ビス（ペルフルオロビニルエーテル）、トリス（ペルフルオロビニルエーテル）、及びポリ（ペルフルオロビニルエーテル）を生成し得る。これらの合成において有用なフェノールの非限定的な例としては、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'-テトラプロモ-2, 2', 6, 6'-テトラメチルビフェノール、3, 3'-ジプロモ-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（ビスフェノールA）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2, 6-ジプロモフェノール）（テトラプロモビスフェノールA）、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（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ピリデン）ビスフェノール（ビスフェノールP）、4, 4'-エチリデンジフェノール（ビスフェノールE）、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（ビスフェノールAF）、4, 4'-（1-フェニルエチリデン）ビスフェノール（ビスフェノールAP）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2, 2-ジクロロエチレン（ビスフェノールC）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン（ビスフェノールF）、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（ビスフェノールZ）、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, 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（ビスフェノールK）、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（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が挙げられる。

【0082】

硬化性組成物は、硬化性ビニル官能価を有するオリゴマ又はポリマを含んでいてもよい。このような材料としては、架橋可能な不飽和を有するオリゴマ及びポリマが挙げられる。例としては、ブタジエンに基づく不飽和結合を有するスチレンブタジエンゴム（SBR

）、ブタジエンゴム（BR）、及びニトリルブタジエンゴム（NBR）、イソプレンに基づく不飽和結合を有する天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（イソブチレン及びイソプレンのコポリマ、IIR）、及びハロゲン化ブチルゴム、ジシクロペンタジエン（DCPD）、エチリデンノルボルネン（ENB）、又は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エラストマ（すなわち、エチレン、 α -オレフィン、及びジエンを共重合させることによって得られるエチレン- α -オレフィンコポリマ、例えば、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマ（EPDM）及びエチレン-ブテン-ジエンターポリマ（EBDM））が挙げられる。幾つかの態様において、EBDMが使用される。例としては、水素化ニトリルゴム、フルオロカーボンゴム、例えばフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペンコポリマ及びフッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロペンコポリマ、エピクロロヒドリンホモポリマ（CO）、エピクロロヒドリン及びエチレンオキシドから調製されるコポリマゴム（ECO）、エピクロロヒドリンアリルグリシジルコポリマ、プロピレンオキシドアリルグリシジルーエテルコポリマ、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ルーエテルターポリマ、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）、並びにエチレンアクリルゴムも挙げられる。さらなる例としては、様々な液状ゴム、例えば、様々な種類の液状ブタジエンゴム、及びアニオンリビング重合によって調製される1，2-ビニル接続を有するブタジエンポリマである液状アタクチックブタジエンゴムが挙げられる。液状スチレンブタジエンゴム、液状ニトリルブタジエンゴム（宇部興産株式会社（Ube Industries, Ltd.）によるCTBN、VTBN、ATBNなど）、液状クロロプレンゴム、液状ポリイソプレン、ジシクロペンタジエン型炭化水素ポリマ、及びポリノルボルネン（例えば、エルフ・アトケム（Elf Atochem）社によって販売される）を使用することも可能である。

10

20

【0083】

ポリブタジエン樹脂、一般に高レベルの1，2付加を含むポリブタジエンが、硬化性組成物において望ましい場合がある。例としては、RICON樹脂、RICACRYL樹脂、及びRICOBOND樹脂という商品名でリコン・レジンス（RICON RESINS）社によって販売されている官能化されたポリブタジエン及びポリ（ブタジエン-スチレン）ランダムコポリマが挙げられる。これらの樹脂としては、RICON 130、RICON 131、RICON 134、RICON 142などの両方の低いビニル含有量を有するブタジエン、RICON 150、RICON 152、RICON 153、RICON 154、RICON 156、RICON 157、及びRICON P30Dなどの高いビニル含有量を有するポリブタジエン、RICON 100、RICON 181、RICON 184を含むスチレン及びブタジエンのランダムコポリマ、並びに無水マレイン酸グラフト化ポリブタジエン及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、及びRICON 156MA17が挙げられる。また、RICOBOND 1031、RICOBOND 1731、RICOBOND 2031、RICACRYL 3500、RICOBOND 1756、RICACRYL 3500を含む接着性を改善するのに使用され得るポリブタジエン、ポリブタジエンRICON 104（ヘプタン中25%のポリブタジエン）、RICON 257（スチレン中35%のポリブタジエン）、及びRICON 257（スチレン中35%のポリブタジエン）、（メタ）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及びポリブタジエンジメタクリレートも挙げられる。これらの材料は、RICACRYL 3100、RICACRYL 3500、及びRICACRYL 3801という商品名で販売されている。また、例えば、RICON 150D、RICON 152D、RICON 153D、RICON 154D、RICON P30D、RICOBOND 01731 HS、及びRICOBOND 1756 HSを含

30

40

50

む官能性ポリブタジエン誘導体の粉末分散体も挙げられる。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）ブロック及びランダムコポリマ、例えば、3000グラム毎モル～50000グラム毎モルの分子量を有するコポリマ、及び3000グラム毎モル～50000グラム毎モルの分子量を有するポリブタジエンホモポリマが挙げられる。また、無水マレイン酸官能、2-ヒドロキシエチルマレイン酸官能、又はヒドロキシル化された官能価で官能化されたポリブタジエン、ポリイソプレン、及びポリブタジエン-イソプレンコポリマも挙げられる。

【0084】

硬化性ビニル官能価を有するオリゴマ及びポリマのさらなる例としては、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びシトラコン酸に基づく不飽和ポリエステル樹脂、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有する不飽和エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ビニル基又はアリル基を有する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、並びにポリエチレンポリチオール樹脂が挙げられる。

10

【0085】

幾つかの態様において、硬化性組成物は、硬化性不飽和モノマ組成物又はポリマ組成物を含む。硬化性不飽和モノマ組成物としては、例えば、単官能性スチレン系化合物（例えば、スチレン）、単官能性（メタ）アクリル系化合物、多官能性アリル系化合物、多官能性（メタ）アクリレート、多官能性（メタ）アクリルアミド、多官能性スチレン系化合物、又はそれらの組合せを挙げることができる。例えば、幾つかの態様において、硬化性不飽和モノマ組成物は、アルケン含有モノマ又はアルキン含有モノマであり得る。例示的なアルケン含有モノマ及びアルキン含有モノマとしては、イエーガーら（Yeager et al.）の米国特許第6,627,704号明細書に記載されるものが挙げられる。アルケン含有モノマの非限定的な例としては、フリーラジカル重合を受けることができるアクリレート、メタクリレート、及びビニルエステルで官能化された材料が挙げられる。特に使用されるのは、アクリレート材料及びメタクリレート材料である。これらの材料は、ハイルマンら（Heilman et al.）の米国特許第4,304,705号に開示される（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、及びビニルアザラクトンなどのモノマ及び／又はオリゴマであり得る。このようなモノマとしては、モノアクリレート、ジアクリレート、及びポリアクリレート、並びにモノメタクリレート、ジメタクリレート、及びポリメタクリレート、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、アクリル酸、n-ヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、ステアリルアクリレート、アリルアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ビス[1-(2-アクリルオキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、2,2-ビス[1-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシ)]プロポキシフェニルプロパン、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリメタクリレート、分子量平均200グラム毎モル～500グラム毎モルのポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスメタクリレート、分

20

30

40

50

子量平均 1000 グラム毎モル～10000 グラム毎モルのポリブタジエンのビスアクリレート及びビスメタクリレート、ベッチャーら (Boettcher et al.) の米国特許第 4,652,274 号明細書に開示されるものなどのアクリル化モノマ及びザドルら (Zador et al.) の米国特許第 4,642,126 号明細書に開示されるものなどのアクリル化オリゴマの共重合可能な混合物が挙げられる。

【0086】

アルケン含有モノマ又はアルキン含有モノマを架橋させることが望ましい場合がある。架橋剤化合物として特に有用であるのは、アリルアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ビス[1-(2-アクリルオキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、2,2-ビス[1-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシ)]プロポキシフェニルプロパン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリメタクリレートなどのアクリレート、並びに分子量平均 200 グラム毎モル～500 グラム毎モルのポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスメタクリレートである。

【0087】

また、アリル系樹脂及びスチレン系樹脂、例えばトリアリルイソシアヌレート及びトリメタリルイソシアヌレート、トリメタリルシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン及びジプロモスチレン、並びにイエーガーら (Yeager et al.) の米国特許第 6,627,704 号明細書に記載される他のものも挙げられる。

【0088】

ポリ(アリーレンエーテル)、硬化促進剤、及び存在する場合には補助的な樹脂又は不飽和モノマ組成物に加えて、硬化性組成物は任意に溶剤を含み得る。溶剤は 50℃～250℃の大気圧沸点を有し得る。この範囲内の沸点は、硬化性組成物からの溶剤の除去を容易にすると同時に、溶剤の除去に際しての起泡の効果を最小限に抑えるか又は排除する。

【0089】

溶剤は、例えば、C₃～8 ケトン、C₃～8 N, N-ジアルキルアミド、C₄～16 ジアルキルエーテル、C₆～12 芳香族炭化水素、C₁～3 塩素化炭化水素、C₃～6 アルキルアルカノエート、C₂～6 アルキルシアニド、又はそれらの組合せであり得る。炭素数の範囲は、溶剤分子内の炭素原子の総数を指す。例えば、C₄～16 ジアルキルエーテルは 4 個～16 個の総炭素原子を有し、2つのアルキル基は同じであっても、又は異なってもよい。他の例として、「N, N-ジアルキルアミド」中の 3 個～8 個の炭素原子には、アミド基中の炭素原子が含まれ、「C₂～6 アルキルシアニド」中の 2 個～6 個の炭素原子には、シアニ化物基中の炭素原子が含まれる。具体的なケトン溶剤としては、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、又はそれらの組合せが挙げられる。具体的な C₄～8 N, N-ジアルキルアミド溶剤としては、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、又はそれらの組合せが挙げられる。具体的なジアルキルエーテル溶剤としては、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、又はそれらの組合せが挙げられる。幾つかの態様において、C₄～16 ジアルキルエーテルとしては、テトラヒドロフラン及びジオキサンなどの環状エーテルが挙げられる。幾つかの態様において、C₄～16 ジアルキルエーテルは非環状である。ジアルキルエーテルはさらに、任意に、アルキル基内の 1 つ以上のエーテル酸素原子及びアルキル基上の 1 つ以上のヒドロキシ基置換基を含み得る。芳香族炭化水素溶剤は、エチレン性不飽和溶剤を含み得る。例示的な芳香族炭化水素溶剤としては、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、又はそれらの組合せが挙げられる。芳香族炭化水素溶剤は、好ましくは、非ハロゲン化物である。本明細書において使用される場合、「非ハロゲン化」という用語は、溶剤がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を一切含まないことを意味する。具体的な $C_3 \sim 6$ 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、又はそれらの組合せが挙げられる。具体的な $C_2 \sim 6$ 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、又はそれらの組合せが挙げられる。幾つかの態様において、溶剤はアセトンである。幾つかの態様において、溶剤はメチルエチルケトンである。幾つかの態様において、溶剤はメチルイソブチルケトンである。幾つかの態様において、溶剤はN-メチル-2-ピロリドンである。幾つかの態様において、溶剤はジメチルホルムアミドである。幾つかの態様において、溶剤はエチレングリコールモノメチルエーテルである。

10

【0090】

溶剤を利用する場合、硬化性組成物は、ポリ（アリーレンエーテル）、硬化促進剤、及び補助的な樹脂又は不飽和モノマ組成物（存在する場合）の合計100重量部に対して、2重量部～100重量部の溶剤を含み得る。例えば、溶剤の量は、ポリ（アリーレンエーテル）、硬化促進剤、及びあらゆる補助的な樹脂の合計100重量部に対して、5重量部～80重量部、又は10重量部～60重量部、又は20重量部～40重量部であり得る。溶剤を部分的に選択して、硬化性組成物の粘度を調整することができる。したがって、溶剤量は、ポリ（アリーレンエーテル）の種類及び量、硬化促進剤の種類及び量、補助的な樹脂の種類及び量、並びに硬化性組成物のあらゆる後続の加工、例えば、補強する構造物に硬化性組成物を含浸させて複合材を調製するのに使用される加工温度を含む変量に依存し得る。

20

【0091】

硬化性組成物は、任意に、1つ以上の添加剤をさらに含み得る。例示的な添加剤としては、例えば、溶剤、染料、顔料、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、可塑剤、滑沢剤、流動性改良剤、ドリップ遅延剤、難燃剤、粘着防止剤、帯電防止剤、流動促進剤、加工助剤、基材接着剤、離型剤、靱性化剤、低収縮添加剤、応力緩和添加剤、無機充填剤、又はそれらの組合せが挙げられる。

【0092】

硬化性組成物は、本明細書に記載されるポリ（アリーレンエーテル）、硬化促進剤、溶剤、及び補助的な樹脂、硬化性不飽和モノマ組成物若しくはポリマ組成物、又はそれらの組合せを含み得る。幾つかの態様において、補助的な硬化性樹脂及び／又は硬化性不飽和モノマ組成物又はポリマ組成物は存在しない。

30

【0093】

硬化性組成物は、それぞれ硬化性組成物の総重量に対して、1重量%～99重量%の補助的な硬化性樹脂、硬化性不飽和モノマ組成物若しくはポリマ組成物、又はその両方と、1重量%～99重量%のポリ（アリーレンエーテル）とを含み得る。例えば、この組成物は、20重量%～99重量%の補助的な硬化性樹脂、硬化性不飽和モノマ組成物若しくはポリマ組成物、又はその両方と、1重量%～80重量%のポリ（アリーレンエーテル）とを含み得る。

40

【0094】

熱硬化組成物（すなわち、硬化した組成物）を、当該技術分野において知られるあらゆる硬化方法、例えば湿気硬化、熱的硬化、及び／又はUV硬化を使用して得ることができる。幾つかの態様において、本明細書において定義される硬化性組成物を、溶剤を蒸発させ、硬化を行うのに十分な時間及び温度で加熱することによって、熱硬化物を得ることができる。例えば、硬化性組成物を50℃～250℃の温度に加熱して組成物を硬化させ、熱硬化組成物を得ることができる。硬化中に、架橋した三次元ポリマ網目構造が形成される。特定の熱硬化性樹脂、例えば（メタ）アクリレート樹脂の場合、十分な波長及び時間で化学線を照射することによって硬化を行うこともできる。幾つかの態様において、組成物の硬化は、硬化性組成物を型内に注入し、注入された組成物を型内で150℃～250

50

℃にて硬化させることを含み得る。

【0095】

本明細書に記載される熱硬化組成物は、様々な物品の形成に使用するのに特に十分に適用している可能性もある。例えば、有用な物品は、複合材、フォーム、繊維、層、コーティング、封入剤、接着剤、シーラント、成形コンポーネント、プリプレグ、ケーシング、ラミネート、金属張積層板、エレクトロニクス用複合材、構造用複合材、又はそれらの組合せの形態であり得る。幾つかの態様において、物品は、多岐にわたる用途、例えばプリント回路基板において使用することができる複合材の形態であり得る。

【0096】

サイジング剤を、補強剤用の、例えばサイジングされた補強剤用のコーティングとして使用することもできる。可能なサイジングされた補強剤は、例えば、雲母、粘土、長石、石英、珪岩、パーライト、トリポリ石、珪藻土、ケイ酸アルミニウム（ムライト）、合成ケイ酸カルシウム、溶融シリカ、フュームドシリカ、砂、窒化ホウ素粉末、ケイ酸ホウ素粉末、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム（白亜、石灰石、大理石、及び合成沈降炭酸カルシウムなど）、タルク（繊維状タルク、モジュラータルク（modular talc）、針状タルク、及び層状タルクを含む）、ウォラストナイト、中空又は中実のガラス球、ケイ酸塩球、セノスフィア、アルミノケイ酸塩又は（アルモスフェア（armosphere））、カオリン、炭化ケイ素、アルミナ、炭化ホウ素、鉄、ニッケル、又は銅のウイスキー、連続及びチョブド炭素繊維又はガラス繊維、硫化モリブデン、硫化亜鉛、チタン酸バリウム、バリウムフェライト、硫酸バリウム、重晶石、 TiO_2 、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、粒子状又は繊維状のアルミニウム、青銅、亜鉛、銅、又はニッケル、ガラスフレーク、フレーク状炭化ケイ素、フレーク状ニホウ化アルミニウム、フレーク状アルミニウム、銅フレーク、木粉などの天然充填剤、繊維状セルロース、綿、サイザル麻、ジュート、デンプン、リグニン、粉碎されたナッツの殻、又は米穀の籾殻、ポリ（エーテルケトン）、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリエステル、ポリエチレン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリテトラフルオロエチレン、及びポリ（ビニルアルコール）などの補強用有機繊維状充填剤、並びにそれらの組合せを含む。充填剤及び補強剤を金属材料の層でコーティングして導電性を促すことができ、又はシランで表面処理してポリママトリックスとの接着及び分散を向上させることができる。

【0097】

サイジング剤を、金属箔用、例えば銅箔用のコーティングとして使用することもできる。金属箔を、表面粗さ（ R_z ）によって特徴付けることができる。 R_z は、5つの基準長さ内で最も高い山から最も低い谷までの垂直距離を測定し、その距離を平均する。 R_z を、ASTM D7127、ISO 25178、又はそれらの組合せに従って接触式プロフィロメータ又は光干渉法を使用して測定することができる。

【0098】

金属箔は標準表面を含み得る。箔の粗さは、 $35\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する箔の場合、 R_z ISOに従って決定して約 $10.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は R_z JISに従って決定して約 $8.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり得る。

【0099】

金属箔は、IPC-4562によって分類される滑らかな表面を有し得る。金属箔としては、低粗度の金属箔を挙げることができる。箔の粗さは、 $35\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する箔の場合、 R_z ISOに従って決定して約 $5.1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $10.2\text{ }\mu\text{m}$ 、又は R_z JISに従って決定して約 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ ～ $8.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であり得る。金属箔としては、非常に低粗度の金属箔を挙げることができる。箔の粗さは、 $35\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する箔の場合、 R_z ISOに従って決定して約 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $5.1\text{ }\mu\text{m}$ 、又は R_z JISに従って決定して約 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であり得る。金属箔は、超平坦プロファイルの金属箔を含み得る。箔の粗さは、 $35\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する箔の場合、 R_z ISOに従って決定して約 $1.25\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $10.2\text{ }\mu\text{m}$ 、又は R_z JISに従って決定して約4

・ $2\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $8.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であり得る。金属箔は、ほぼノープロファイルの金属箔を含み得る。箔の粗さは、 $35\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する箔の場合、Rz ISO に従って決定して約 $0\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $1.25\text{ }\mu\text{m}$ 、又は Rz JIS に従って決定して約 $0\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $1.25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であり得る。

【0100】

金属箔は、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $75\text{ }\mu\text{m}$ 、又は約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有し得る。幾つかの態様において、金属箔は、約 $15\text{ }\mu\text{m}$ ～ $40\text{ }\mu\text{m}$ 超の厚さを有する。

【実施例】

【0101】

本開示を以下の実施例によってさらに説明するが、これらは限定するものではない。

【0102】

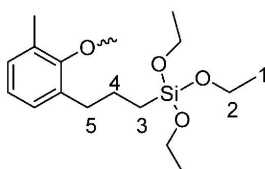
2-アリル-6-メチルフェノールのポリ(フェニレンエーテル)への再分配：120グラムのポリ(フェニレンエーテル)を、凝縮器、熱電対、加熱マントル、オーバーヘッド攪拌機、及び添加口を備えた1Lの4つ口丸底フラスコに加えた。170mLのトルエンを反応フラスコに加え、 N_2 雰囲気下で攪拌しながらポリ(フェニレンエーテル)を溶解した。この溶液に6.61gの2-アリル-6-メチルフェノールを加え(44.6 mmol)、温度を 100°C に設定した。 60°C ～ 80°C で、3.81gの過酸化ベンゾイル(15.8 mmol)を加えた。反応温度を 100°C で3.5時間維持した。反応混合物を N_2 下で周囲温度まで冷却した。

【0103】

2-アリル-6-メチルフェノール含有ポリ(フェニレンエーテル)のヒドロシリル化：上記反応フラスコに60mLのトルエンを加えた。ディーン・スタークトラップをフラスコに取り付け、温度を上げて激しい還流を達成した。60mLの共沸混合物を除去した後に、反応溶液を 100°C まで冷却した。7.33gのトリエトキシシラン(44.6 mmol)及び0.66gのカルステッド触媒(0.69 mmol)を反応溶液に加え、4.5時間還流した。ロータリーエバポレータを使用して溶剤を除去し、生成物をさらに真空オープン内で 90°C にて一晩乾燥させた。生成物を ^1H NMR分光法により分析したところ、シリル含有基の存在が確認された。 ^1H NMR(600 MHz , CDCl_3)：(1) δ 1.18 (9H, t)；(2) δ 3.9 (6H, q)；(3) δ 0.9 (2H, t)；(4) δ 1.6 (2H, m)；(5) δ 2.5 (2H, t)。

【0104】

【化14】



【0105】

オイゲノールのポリ(フェニレンエーテル)への再分配：120グラムのポリ(フェニレンエーテル)を、凝縮器、熱電対、加熱マントル、オーバーヘッド攪拌機、及び添加口を備えた2Lの3つ口丸底フラスコに加えた。170mLのトルエンを反応フラスコに加え、 N_2 雰囲気下で攪拌しながらポリ(フェニレンエーテル)を溶解した。この溶液に7.3gのオイゲノール(44.6 mmol)を加え、温度を 100°C に設定した。 60°C ～ 80°C で、3.81gの過酸化ベンゾイル(15.8 mmol)を加えた。反応温度を 100°C で3.5時間維持した。反応混合物を N_2 下で周囲温度まで冷却した。

【0106】

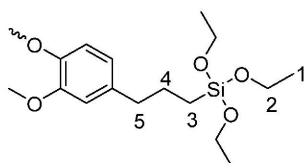
オイゲノール含有ポリ(フェニレンエーテル)のヒドロシリル化：上記反応フラスコに

60 mL のトルエンを加えた。ディーン・スタークトラップをフラスコに取り付け、温度を上げて激しい還流を達成した。60 mL の共沸混合物を除去した後に、反応溶液を 100 °C まで冷却した。7.33 g のトリエトキシシラン (44.6 mmol) 及び 0.66 g のカルステッド触媒 (0.69 mmol) を反応溶液に加え、4.5 時間還流した。ロータリーエバポレータを使用して溶剤を除去し、生成物をさらに真空オーブン内で 90 °C にて一晩乾燥させた。生成物を ^1H NMR 分光法により分析したところ、シリル含有基の存在が確認された。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): (1) δ 1.18 (9H, t); (2) δ 3.9 (6H, q); (3) δ 0.9 (2H, t); (4) δ 1.6 (2H, m); (5) δ 2.5 (2H, t)。

【0107】

10

【化15】



【0108】

本開示は、以下の態様をさらに包含する。

20

【0109】

態様 1. シリル含有末端基、シリル含有ペンダント基、又はそれらの組合せを含むシリル含有基を含み、任意にシリル含有末端基でも水素でもない末端官能基を含む二官能性のポリ(アリーレンエーテル)を含むサイジング剤を含む組成物。

【0110】

態様 2. シリル含有末端基でも水素でもない少なくとも 1 つの末端官能基を任意に含む補助的な単官能性又は二官能性のポリ(アリーレンエーテル)をさらに含む、態様 1 に記載の組成物。

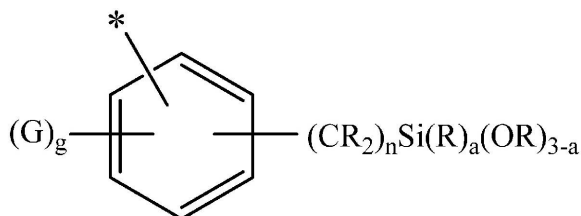
【0111】

態様 3. シリル含有末端基は、式

30

【0112】

【化16】



40

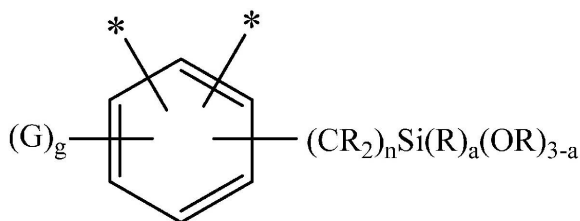
【0113】

を含み、シリル含有ペンダント基は、式 $(\text{CR}_2)_n\text{Si}(\text{R}_a)(\text{OR})_{3-a}$ を含み、ここで、シリル含有ペンダント基は、式

【0114】

50

【化 1 7】



10

【0 1 1 5】

を含む繰返単位から誘導され、

式中、R は、それぞれの場合に独立して、ヒドロカルビルであり、a は、0 ～ 2 であり、n は、2 ～ 13 であり、g は、0 ～ 4 であり、G は、それぞれの場合に独立して、ハロゲン、非置換若しくは置換された C₁ ～ C₁₅ 第一級若しくは第二級ヒドロカルビル、C₁ ～ C₁₅ ヒドロカルビルチオ、C₁ ～ C₁₅ ヒドロカルビルオキシ、又は少なくとも 2 個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てている C₂ ～ C₁₅ ハロヒドロカルビルオキシであり、かつ * は、炭素－酸素結合を介したポリ（アリーレンエーテル）への結合を示す、態様 1 又は 2 に記載の組成物。

20

【0 1 1 6】

態様 4．サイジング剤の二官能性のポリ（アリーレンエーテル）の末端官能基、及び補助的な単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）の少なくとも 1 つの末端官能基は、それぞれ独立して、（メタ）アクリレート、スチレン、 $-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、アリル、シアノ酸エステル、グリシジルエーテル、無水物、アニリン、マレイミド、又は活性化エステルを含む、態様 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

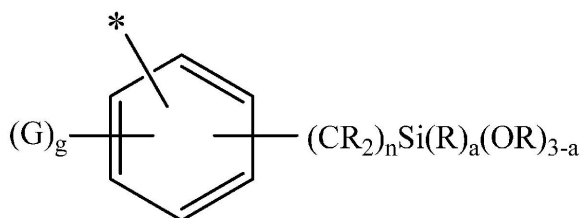
【0 1 1 7】

態様 5．シリル含有末端基、シリル含有ペンダント基、又はそれらの組合せを含むシリル含有基と、任意にシリル含有末端基でも水素でもない少なくとも 1 つの末端官能基とを有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）、及びシリル含有末端基でも水素でもない少なくとも 1 つの末端官能基を有する補助的な単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を含むサイジング剤を含み、ここで、シリル含有末端基は、式

30

【0 1 1 8】

【化 1 8】



40

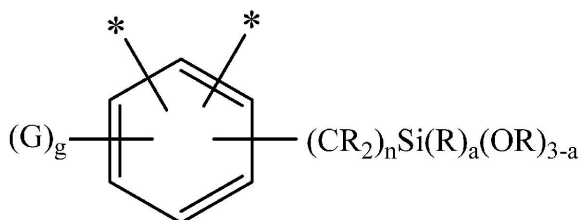
【0 1 1 9】

を含み、かつシリル含有末端基は、式 $(\text{CR}_2)_n\text{Si}(\text{R})_a(\text{OR})_{3-a}$ を含み、ここで、シリル含有ペンダント基は、式

【0 1 2 0】

50

【化 19】



10

【0121】

を含む繰返単位から誘導され、

式中、Rは、それぞれの場合に独立して、ヒドロカルビルであり、aは、0～2であり、nは、2～13であり、gは、0～4であり、Gは、それぞれの場合に独立して、ハロゲン、非置換若しくは置換されたC₁～15第一級若しくは第二級ヒドロカルビル、C₁～15ヒドロカルビルチオ、C₁～15ヒドロカルビルオキシ、又は少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているC₂～15ハロヒドロカルビルオキシであり、かつ*は、炭素－酸素結合を介したポリ（アリーレンエーテル）への結合を示す、態様1～4のいずれかに記載の組成物。

20

【0122】

態様6．態様1～5のいずれかに記載のサイジング剤を作製する方法であって、一価フェノール、アルケニル置換された一価フェノール、及び任意に二価フェノールを酸化重合させて、アルケニルペンダント基、アルケニル置換されたフェノール末端官能基、又はそれらの組合せを有するサイジング剤前駆体、及び少なくとも1つのヒドロキシル末端を有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることと、サイジング剤前駆体のアルケニル基をシラン試薬と反応させて、シリル含有末端基、シリル基含有ペンダント基、又はそれらの組合せと、少なくとも1つのヒドロキシル末端とを有するサイジング剤を得ることと、任意に、サイジング剤の少なくとも1つのヒドロキシル末端を反応させて、シリル含有末端基、シリル含有ペンダント基、又はそれらの組合せと、シリル含有末端基でも水素でもない末端官能基とを有するサイジング剤を得ることと、任意に、二官能性のポリ（アリーレンエーテル）の少なくとも1つのヒドロキシル末端を反応させて、少なくとも1つの末端官能基を有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることを含む、方法。

30

【0123】

態様7．態様1～5のいずれかに記載のサイジング剤を作製する方法であって、アルケニル置換された一価フェノール及び少なくとも1つのヒドロキシル末端を有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）前駆体を含む反応混合物に再分配触媒を添加して、アルケニル置換されたフェノール末端官能基を有するサイジング剤オリゴマ前駆体、及びヒドロキシル末端を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることと、サイジング剤オリゴマ前駆体のアルケニル基をシラン試薬と反応させて、ヒドロキシル末端と、シリル含有末端基とを有するサイジング剤を得ることと、任意に、サイジング剤オリゴマ前駆体のヒドロキシル末端を反応させて、シリル含有末端基と、シリル含有末端基でも水素でもない末端官能基とを有するサイジング剤を得ることと、任意に、単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）のヒドロキシル末端を反応させて、末端官能基を有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることを含む、方法。

40

【0124】

態様8．態様1～5のいずれかに記載のサイジング剤を作製する方法であって、シリル置換された一価フェノール及びヒドロキシル末端を有する二官能性のポリ（アリーレンエーテル）前駆体を含む反応混合物に再分配触媒を添加して、シリル置換されたフェノール末端官能基を有するサイジング剤オリゴマ前駆体、及びヒドロキシル末端を有する二官能

50

性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることと、任意に、シリル置換されたフェノール末端官能基を有するサイジング剤オリゴマ前駆体のヒドロキシル末端を反応させて、シリル含有末端基と、シリル含有末端基でも水素でもない末端官能基とを有するサイジング剤を得ることと、任意に、二官能性のポリ（アリーレンエーテル）のヒドロキシル末端を反応させて、末端官能基を有する単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）を得ることを含む、方法。

【0125】

態様9．態様2～6のいずれかに記載の組成物を含む硬化性組成物であって、サイジング剤の二官能性のポリ（アリーレンエーテル）及び補助的な単官能性又は二官能性のポリ（アリーレンエーテル）はそれぞれ末端官能基を含み、任意に硬化促進剤を含む、硬化性組成物。

10

【0126】

態様10．補助的な硬化性樹脂、硬化性不飽和モノマ若しくはポリマ、又はそれらの組合せをさらに含む、態様9に記載の硬化性組成物。

【0127】

態様11．態様9又は態様10に記載の硬化性組成物を含む、熱硬化組成物。

【0128】

態様12．コーティングされた基材を形成する方法であって、基材を準備することと、基材を態様8又は9に記載の硬化性組成物でコーティングして、コーティングされた基材を得ることと、硬化性組成物を硬化させることとを含み、ここで、硬化は、湿気硬化、熱的硬化、又はUV硬化を含む、方法。

20

【0129】

態様13．態様12に記載の熱硬化組成物を含む物品であって、物品は、複合材、フォーム、繊維、層、コーティング、封入剤、接着剤、シーラント、成形コンポーネント、プリプレグ、ケーシング、ラミネート、金属張積層板、エレクトロニクス用複合材、又は構造用複合材、好ましくは、接着剤、プリプレグ、ラミネート、又は金属張積層板である、物品。

【0130】

態様14．態様1～10のいずれかに記載の組成物でサイジングされた補強剤。

【0131】

態様15．態様1～10のいずれかに記載の組成物でコーティングされた金属箔。

30

【0132】

組成物、方法、及び物品は、代替的に、本明細書において開示されるあらゆる適切な材料、工程、又は成分を含むか、それらからなるか、又はそれらから本質的になることができる。組成物、方法、及び物品は、追加的に又は代替的に、組成物、方法、及び物品の機能又は目的の達成に必要なではないあらゆる材料（又は種）、工程、又は成分を欠くか、或いは実質的に含まないように作り上げられ得る。

【0133】

本開示において開示されるすべての範囲は端点を含み、端点は互いに独立して組み合わせ可能である（例えば、「最大25重量%、又はより具体的には5重量%～20重量%」の範囲には端点と、「5重量%～25重量%」の範囲のすべての中間値とが含まれるなどである）。「組合せ」には、ブレンド、混合物、合金、反応生成物などが含まれる。「第1」、「第2」などの用語は、何らかの順序、量、又は重要性を示すものではなく、ある要素を別の要素と区別するのに使用される。「a」及び「an」及び「the」という用語は、量の限定を示すものではなく、本明細書に別段の定めがない限り、又は明らかに文脈上矛盾しない限り、単数及び複数の両方を含むと解釈されるべきである。「又は」は、別段の明示がない限り、「及び／又は」を意味する。明細書全体での「幾つかの態様」、「一態様」などについての言及は、その態様に関連して記載された特定の要素が、本明細書において記載された少なくとも1つの態様に含まれ、他の態様において存在する場合も又は存在しない場合もあるということを意味する。さらに、記載された要素を、様々な態

40

50

様において、あらゆる適切な様式で組み合わせることができると理解されるべきである。

「それらの組合せ」は非限定的であり、列記された構成要素又は特性の少なくとも1つと一緒に、任意に列挙されていない同様又は同等の構成要素又は特性を含むあらゆる組合せを含む。

【0134】

本明細書において相反する指定がない限り、すべての試験規格は、本出願の出願日時点、又は優先権が主張されている場合には、試験規格が出てくる最先の優先出願の出願日時点で有効である最も最近の規格である。

【0135】

別段の規定がない限り、本明細書において使用される技術用語及び科学用語は、本出願が属する技術分野における当業者によって通常理解されるのと同じ意味を有する。すべての引用される特許、特許出願、及び他の参考文献は、これらの内容全体を参照により本明細書に援用する。しかしながら、本出願における用語が、援用した参考文献における用語と矛盾するか、又は対立する場合に、援用した参考文献からの対立する用語よりも本出願からの用語を優先する。

10

【0136】

化合物は、標準的な命名法を使用して記載される。例えば、任意の示された基によって置換されていないどの位置も、示された結合によって又は水素原子によって満たされた価数を有すると理解される。2つの文字又は記号の間にはダッシュ（「-」）を使用して、置換基についての結合点が示される。例えば、-CHOは、カルボニル基の炭素を介して結合される。

20

【0137】

「アルキル」という用語は、分岐鎖又は直鎖の不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、並びにn-ヘキシル及び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又は分岐鎖の一価の炭化水素基（例えば、エテニル（-HC=CH₂））を意味する。「アルコキシ」は、酸素を介して連結されたアルキル基（すなわち、アルキル-O-）、例えば、メトキシ基、エトキシ基、及びsec-ブチルオキシ基を意味する。「アルキレン」は、直鎖又は分岐鎖の飽和の二価の脂肪族炭化水素基（例えば、メチレン（-CH₂-）、又はプロピレン（-(CH₂)₃-））を意味する。「シクロアルキレン」は、二価の環状アルキレン基-C_nH_{2n-x}を意味し、ここで、xは、環化（複数を含む）によって置き換えられた水素の数である。「シクロアルケニル」は、1つ以上の環及び環内の1つ以上の炭素-炭素二重結合を有し、すべての環員が炭素である一価の基（例えば、シクロペンチル及びシクロヘキシル）を意味する。「アリール」は、指定された炭素原子数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、又はナフチルを意味する。「アリーレン」は、二価のアリール基を意味する。「アルキルアリーレン」は、アルキル基で置換されたアリーレン基を意味する。「アリールアルキレン」は、アリール基で置換されたアルキレン基（例えば、ベンジル）を意味する。「ハロ」という接頭辞は、1つ以上のフルオロ置換基、クロロ置換基、プロモ置換基、又はヨード置換基を含む基又は化合物を意味する。異なるハロ基の組合せ（例えば、プロモ及びフルオロ）、又はクロロ基のみが存在し得る。「ヘテロ」という接頭辞は、化合物又は基が、ヘテロ原子である少なくとも1個の環員（例えば、1個、2個、又は3個のヘテロ原子）を含むことを意味し、ここで、ヘテロ原子（複数を含む）は、それぞれ独立して、N、O、S、Si、又はPである。「置換された」は、置換された原子の通常の価数を超えないことを条件として、化合物又は基が、水素の代わりに、それぞれ独立して、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アリールスルホニル（-S(=O)₂-アリール）、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アリール、C₇~

30

40

50

$1\sim 3$ アリールアルキレン、 $C_4\sim 12$ ヘテロシクロアルキル、及び $C_3\sim 12$ ヘテロアリールであり得る少なくとも1つ（例えば、1つ、2つ、3つ、又は4つ）の置換基で置換されていることを意味する。基において示される炭素原子の数は、あらゆる置換基を除いたものである。例えば、 $-CH_2CH_2CN$ は、ニトリルで置換された C_2 アルキル基である。

【0138】

特定の態様が記載されているが、現在予見される若しくは予見され得る選択肢、変更、変形形態、改善、及び実質的な均等物を、出願人若しくは他の当業者が想起する可能性がある。したがって、出願時及び補正され得る添付の特許請求の範囲は、すべてのこのような選択肢、変更、変形形態、改善、及び実質的な均等物を包含することが意図される。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2022/053860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/48 C08L71/12 C09D171/12
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)
C09J C08G C08L C09D

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	JP H05 163344 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 29 June 1993 (1993-06-29)	1, 3, 6, 14
A	claims	2, 4, 5,
	examples	7-13, 15

X	CN 110 423 342 A (GUANGDONG TONGYU ADVANCED MAT CO LTD)	1-3, 5,
	8 November 2019 (2019-11-08)	9-15
A	claims 1-3, 7	4, 6-8
	examples	

☐ 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

30 June 2022

Date of mailing of the international search report

08/07/2022

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2022/053860

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP H05163344	A	29-06-1993	NONE	

CN 110423342	A	08-11-2019	NONE	

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,J
P,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,N
A,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) 4F100 AB00B AB33 AK54A AT00B BA02 EH462 EH46A EJ082 EJ08A EJ422
 EJ542 JB12A JB13A JB14A
 4J002 CH07W CH07X GF00 GH01 GH02 GJ01 GJ02
 4J005 AA23 BD03 BD08