

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年5月15日 (15.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/040133 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 405/14, 417/14, 251/46, 207/416, 403/14, C08G 75/00, 18/38, 59/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11369
- (22) 国際出願日: 2002年10月31日 (31.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-340779 2001年11月6日 (06.11.2001) JP
特願2001-381198 2001年12月14日 (14.12.2001) JP
特願2001-381199 2001年12月14日 (14.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都港区新橋5丁目3番6号11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 崔源文 (CHOI, Wonmun) [KR/JP]; 〒254-8601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE, Mochitoshi et al.); 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2丁目12番5号 早川トナカイビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MALEIC ACID DERIVATIVE AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: マレイン酸誘導体およびそれを含む硬化性組成物

(57) Abstract: A maleic acid derivative obtained by reacting a compound having one or more thiol groups per molecule with a maleic acid compound; and a curable composition containing the maleic acid derivative. The maleic acid derivative is thermally dissociable. The curable composition, which contains this maleic acid derivative as a hardener, is usable as a thermally dissociable material.

(57) 要約:

1分子中に1個以上のチオール基を含有する化合物と、マレイン酸化合物とを反応させて得られるマレイン酸誘導体および該マレイン酸誘導体を含有する硬化性組成物が提供される。本発明のマレイン酸誘導体は、熱解離性を有する。このマレイン酸誘導体を硬化剤として用いた硬化性組成物は、熱解離性材料として利用できる。



WO 03/040133 A1

明 細 書

マレイン酸誘導体およびそれを含む硬化性組成物

5

技術分野

本発明は、新規なマレイン酸誘導体およびそれを含む硬化性組成物に関する。より詳しくは、分子内に1個以上のチオール基を含有する化合物と、マレイン酸とを反応させて得られるマレイン酸誘導体、およびこれらマレイン酸誘導体を含有する熱解離性硬化性組成物に関する。

10

背景技術

硬化剤は熱硬化性樹脂を架橋させたり、硬化反応を促進したり、調節するのに用いられ、硬化条件、製品の応用目的によって同一樹脂でも用いられる硬化剤の種類、使用量が異なる。フェノール樹脂を塗料、接着剤などに応用するときの常
15 温硬化剤には芳香族スルホン酸があり、エポキシ樹脂ではアミン類、ポリアミドなどが硬化剤に用いられる。

また、エポキシ樹脂の硬化剤として、酸無水物は、ポットライフが長く、得られる硬化物の電気的特性、機械的特性、耐薬品性などが非常に優れている。

エポキシ樹脂は、電気絶縁材料を中心にして幅広く使用されていることから、酸
20 無水物を用いた新規な硬化剤が開発できれば、エポキシ樹脂のみならず広く熱硬化性樹脂の硬化剤として用いることができ、得られる硬化物の物性向上も期待されている。

また、分子中に2個以上のチオール基を含む化合物は、金属酸化物やアミン化合物を触媒として用いれば、容易に硬化する。さらに、チオール基はエポキシ基、イソシアネート基等とも容易に反応して高分子量化することから、シーリング材、塗料、接着剤に広く用いられている。

- 5 一方、現在地球環境問題との関連でゴミ公害、特にプラスチック公害が問題となっている。従来のプラスチックにおいては、分解しない耐久性の良い材料としての開発が進み、今日では逆にその点が問題となっている。

前述した硬化剤を用いた硬化性組成物からなる硬化物も例外ではない。そこで生分解性高分子や光分解性高分子などの開発が試みられている。

- 10 しかしながら、硬化物の物性向上が期待でき、硬化物の熱解離が可能な硬化剤は得られていない。また、熱によって分解する高分子では、分解再利用が可能であり、このような熱分解性高分子の利用は望ましい形であると考えられる。そのような観点より、熱可逆反応を利用した高分子の開発を行なった。また、このような熱解離型材料である高分子は、それ以外においても感熱記録材料として、
15 らには熱収支によって蓄熱材料にも利用が可能であると考えられている。

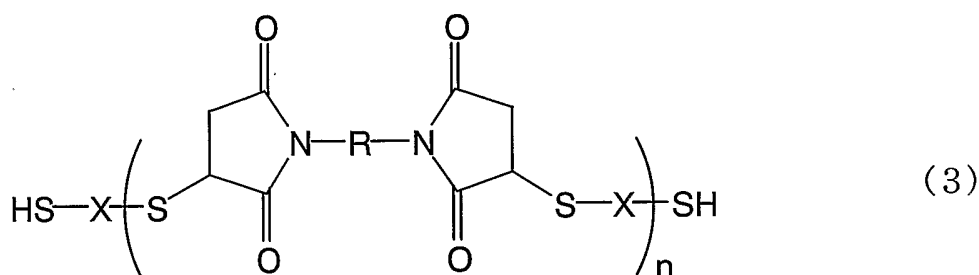
発明の開示

- そこで本発明では、熱解離特性を有する新規な硬化剤、およびこれを用いた熱解離型材料として利用可能な高分子、すなわち熱解離性を有する硬化性組成物の
20 提供を目的とする。

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討するうちに、特定の化合物間の反応により得られるマレイン酸誘導体と、該マレイン酸誘導体と反応可能な基

(3) のチオール化合物は、(4) のチオール化合物であることが好ましい。

(4) 下記式 3 で表されるチオール化合物。



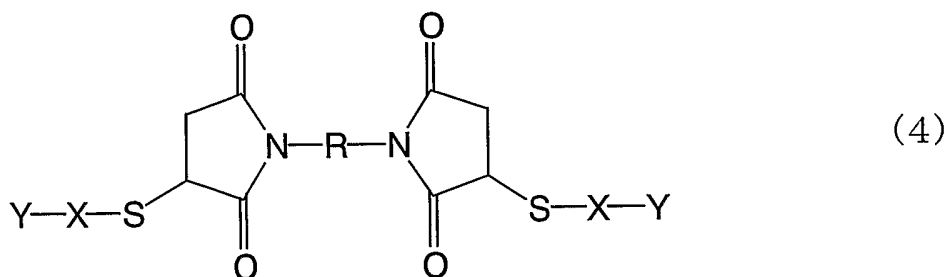
式中、 n は 1 ~ 10 の整数、 R は置換基を有してもよい 1 ~ 24 個の炭素原子を有する非環状脂肪族基、置換基を有してもよい 5 ~ 18 個の炭素原子を有する環状脂肪族基、置換基を有してもよい 6 ~ 18 個の炭素原子を有する芳香族基、および置換基を有してもよい 7 ~ 24 個の炭素原子を有するアルキル芳香族基を示し、 SO_2 、 O 、 N 、 S からなる群より選択される少なくとも 1 種のヘテロ元素を含んでもよい。 X は置換基を有してもよい 2 ~ 24 個の炭素原子を有する有機基である。

本発明は、また、(1) のマレイン酸誘導体の第 3 の好適実施形態として、(5) のマレイミド化合物を提供する。

(5) 1 分子中に 1 個以上のチオール基と、水酸基、アミノ基、カルボキシル基からなる群より選択される少なくとも 1 つの置換基を含有する化合物と、ビスマレイミド化合物とを反応させて得られる活性水素を持つマレイミド化合物。

(5) のマレイミド化合物は、(6) のマレイミド化合物であることが好ましい。

(6) 下記式 4 で表される活性水素を持つマレイミド化合物。



式中、Rは置換基を有してもよい1～24個の炭素原子を有する非環状脂肪族基、置換基を有してもよい5～18個の炭素原子を有する環状脂肪族基、置換基を有してもよい6～18個の炭素原子を有する芳香族基、および置換基を有してもよい7～24個の炭素原子を有するアルキル芳香族基を示し、SO₂、O、N、Sからなる群より選択される少なくとも1種のヘテロ元素を含んでもよい。Xは置換基を有してもよい2～24個の炭素原子を有する有機基であり、Yは水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基である。

本発明は、また、本発明のマレイン酸誘導体を用いた(7)～(10)の硬化性組成物を提供する。

(7) (1)～(2)のマレイン酸誘導体、(3)～(4)のチオール化合物および(5)～(6)のマレイミド化合物のうちいずれか1つと、該マレイン酸誘導体、該チオール化合物または該マレイミド化合物と反応可能な官能基を含有する化合物とを含有する硬化性組成物。

(8) 前記マレイン酸誘導体と反応可能な官能基を含有する化合物が、アミノ基、水酸基、チオール基、エポキシ基からなる群から選択される官能基を少なくとも1つ含有する(7)の硬化性組成物。

(9) 前記マレイン酸誘導体と反応可能な官能基を含有する化合物が、エポキシ基を含有するエポキシ樹脂、またはエポキシ変性化合物である(7)または

(8) の硬化性組成物。

(10) 前記チオール化合物と反応可能な官能基が、イソシアネート基、エポキシ基、カーボネート基、エステル基、ビニル基、オキサゾリン基、マレイン基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基であることを特徴

5 とする(7) の硬化性組成物。

(11) 前記マレイミド化合物と反応可能な官能基が、イソシアネート基、エポキシ基、マレイン基、カーボネート基、シリル基、エステル基、オキサゾリン基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基であることを特徴とする(7) の硬化性組成物。

10 (12) 前記硬化性組成物を硬化させてなる硬化物が熱解離性である(7) ~ (11) のいずれかの硬化性組成物。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。

15 本発明のマレイン酸誘導体は、1分子中に1個以上のチオール基を含有する化合物と、マレイン酸化合物とを反応させて得られる。

ここで、1分子中に1個のチオール基を含有する化合物の例として、具体的には、エタンチオール、1-プロパンチオール、2-メチル-1-プロパンチオール、2-メチル-2-プロパンチオール、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、2-メチル-2-ブタンチオール、2-メチル-1-ブタンチオール、1-ヘキサンチオール、1-ヘプタンチオール、1-デカンチオール、1-ドデカンチオール、n-ヘキサデカンチオール、tert-ヘキサデカンチ

20

オール、*n*-オクタデカンチオール、シクロペンタンチオール、シクロヘキサ
チオール、ベンゼンチオール（チオフェノール）、2, 4-ジメチルベンゼンチ
オール、2, 5-ジメチルベンゼンチオール、2-ナフタレンチオール、
2-ピリジンチオール、4-ピリジンチオール、4-ブロモベンゼンチオール、
5 3-クロロベンゼンチオール、4-クロロベンゼンチオール、2-フルオロベン
ゼンチオール、3-フルオロベンゼンチオール、4-フルオロベンゼンチ
オール、3, 4-ジクロロベンゼンチオール、2, 3-ジクロロベンゼンチオー
ル、2, 6-ジクロロベンゼンチオール、3, 5-ジクロロベンゼンチオール、
2, 4-ジクロロベンゼンチオール、3-メトキシベンゼンチオール、4-
10 メトキシベンゼンチオール、4-ニトロチオフェノールが挙げられる。

水酸基を有するチオール化合物として、2-メルカプトエタノール、1-メル
カプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプ
ト-1, 2-プロパンジオール、ジチオスレイトール、2-メルカプト-3-ブ
タノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、11-メルカプト-1-
15 ウンデカノール、4-メルカプト-フェノール、2, 8-ジメルカプト-6-ヒ
ドロキシプリンが挙げられる。

アミノ基を有するチオール化合物として、2-アミノエタンチオール、2-ア
ミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノール、
2, 4-ジアミノ-6-メルカプトピリミジン、2-アミノ-4-エチルアミノ
20 -6-メルカプトピリミジン、2-アミノ-6-メルカプトプリン、2-
アミノ-9-ブチル-メルカプトプリンが挙げられる。

カルボキシル基を有するチオール化合物として、メルカプト酢酸、2-メルカ

プトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトこはく酸、2-メルカプトニコチン酸、チオサリチル酸（o-メルカプト安息香酸）、11-メルカプトウンデカン酸が挙げられる。

さらに、1分子中に2個以上のチオール基を含有する化合物として、メタンジ
5 チオール、1,3-ブタンジチオール、1,4-ブタンジチオール、2,3-ブ
タンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオール、
1,4-ベンゼンジチオール、1,10-デカンジチオール、1,2-エタンジ
チオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,9-ノナンジチオール、1,8-
オクタンジチオール、1,5-ペンタンジチオール、1,2-プロパンジチオー
10 ル、1,3-プロパジチオール、トルエン-3,4-ジチオール、3,6-ジク
ロロ-1,2-ベンゼンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、1,2-
ベンゼンジメタンチオール、1,3-ベンゼンジメタンチオール、1,4-ベン
ゼンジメタンチオール、4,4'-チオビスベンゼンチオール、1,3,4-チ
アジアゾール-2,5-ジチオール、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサ
15 オクタン、1,5-ジメルカプト-3-チアペンタン、1,3,5-トリアジン
-2,4,6-トリチオール（トリメルカプト-トリアジン）、2-ジ-n-ブ
チルアミノ-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン、トリメチロールプロパン
トリス（ β -チオプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（チオグリ
コレート）、ポリチオール（チオコール、またはチオール変性高分子（樹脂、ゴ
20 ム等））が挙げられる。

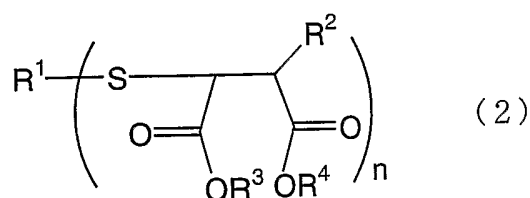
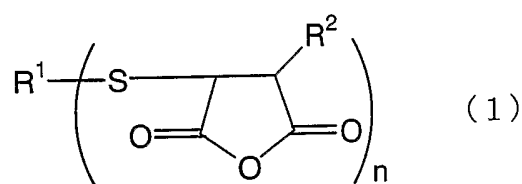
次に、マレイン酸化合物は、前述したチオール基を含有する化合物と反応
する化合物であればよい。具体的には、例えば、マレイン酸、ヒドロキシ

マレイン酸、メチルマレイン酸、ブロモマレイン酸等、アルキル基を有するマレイン酸、マレイン酸モノアミド、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸-n-ブチルエステル、マレイン酸モノ(2-エチルヘキシル)エステル等、マレイン酸モノアルキルエステル、および
5 これらの無水物である無水マレイン酸、無水ヒドロキシマレイン酸、無水メチルマレイン酸などが挙げられる。マレイン酸化合物は、マレイミド化合物であってもよく、マレイミド化合物の場合はビスマレイミド化合物であることが好ましい。ビスマレイミド化合物としては、具体的には、例えば、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、N, N'-1, 2-フェニレンビスマレイミド、N, N'-1, 3-フェニレンビスマレイミド、N, N'-1, 4-フェニレンビスマレイミド、N, N'-1, 4-フェニレン-2-メチルジマレイミド、N, N'-(1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル)ビスマレイミド、N, N'-(3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル)ビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-(メチレンジ(2-クロロ-4, 1-フェニレン))ビスマレイミド、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン(商品名: BMI-70(ケイアイ化成(株)社製))、2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、N, N'-(スルホニルビス(1, 3-フェニレン))ジマレイミド、N, N'-(4, 4'-トリメチレンジリコールジベンゾエート)ビスマレイミドなどが挙げられる。また、マレイミド
15 変性高分子化合物(樹脂、ゴム等)でもよい。

本発明のマレイン酸誘導体は、前述した1分子中に1個以上のチオール基を含

有する化合物と、前述したマレイン酸化合物とを反応させて得られるものを広く含む。

本発明のマレイン酸誘導体の第1の好適実施形態は、前述した1分子中に1個以上のチオール基を含有する化合物、より好ましくは1分子中に2個以上のチオール基を含有する化合物と、前述したマレイン酸化合物のうち水酸基若しくはアルキル基を有するものを含むマレイン酸、マレイン酸モノアミド、マレイン酸モノアルキルエステル、およびこれらの無水物を含んだマレイミド化合物以外のマレイン酸化合物を反応して得られる下記式(1)、(2)で表されるマレイン酸誘導体である。



前述した式(1)、(2)で表されるマレイン酸誘導体は、具体的には例えば以下に説明する反応により得られる。ただし、前述した式(1)、(2)で表されるマレイン酸誘導体は、これらの反応により得られるものには限定されない。

この反応は、前述したチオール基を含有する化合物1分子当りの含有チオール基数と当量になるようにマレイン酸化合物を加え(例えば、チオール基を2個含有する化合物に対してマレイン酸化合物を2当量加える)、無溶媒中、または有

機溶媒中、室温～100℃、2～24時間攪拌させて行うことが好ましい。ここで、有機溶媒は、前述したマレイン酸化合物とチオール基を含有する化合物がともに可溶となるものであれば何れでもよく、メチルエチルケトン、トルエン、N，N-ジメチルホルムアミドであることが好ましい。

- 5 反応終了後、減圧下50～100℃で有機溶剤を濃縮除去することにより前述した式(1)、(2)で表されるマレイン酸誘導体を得られる。

上記例示したマレイン酸化合物のうち、無水物である無水マレイン酸、無水ヒドロキシマレイン酸、無水メチルマレイン酸と前述したチオール基を含有する化合物とを反応させる場合は、前述した式(1)で表されるマレイン酸誘導体
10 が得られ、水酸基またはアルキル基を有するものを含むマレイン酸、マレイン酸モノアミド、マレイン酸モノアルキルエステルと前述したチオール基を含有する化合物とを反応させる場合は、上記式(2)で表されるマレイン酸誘導体を得られる。

なお、前述した反応により上記式(1)、(2)で表されるマレイン酸誘導体
15 を得るためには、上記例示したチオール化合物の中で、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリチオールが好ましく、さらに、芳香族性のチオール基を有する化合物(以下、芳香族性チオールともいう)、またはチオール基を含有する複素環式化合物(以下、複素環式チオールともいう)であることが、後述する熱解離特性を利用する際に有効であるためより好ましい。具体的には、
20 1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジチオール、2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、トリメルカプト-トリアジンが好ましい。

また、1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジチオール、2-ジ- n -ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト- s -トリアジンを用いた場合、この化合物が個体で臭気がないので取り扱い易く、また、無水マレイン酸との反応が速いといった理由から、後述する硬化性組成物としての使用上好ましい。

- 5 また、上記例示したマレイン酸化合物の中でも、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノ- n -ブチルエステルを上記チオール基を含有する化合物と反応させることが経済的な理由から好ましい。

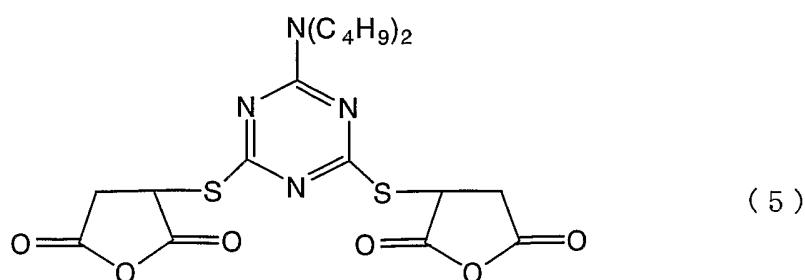
- 上記式(1)、(2)中、 n は1~10の整数であることが好ましく、2~5の整数であることがより好ましい。さらに好ましくは、上記式(1)、(2)は、 n が2で表されるマレイン酸誘導体である。この反応において、 n は前述した1分子中に1個以上のチオール基を含有する化合物の含有チオール基数により決定される。例えば、1分子中に1個のチオール基を含有する化合物である場合、上記式(1)、(2)中の n は1となり、1分子中に2個のチオール基を含有する化合物である場合、 n は2となる。したがって、上記式(1)、(2)中の n が2で表されるマレイン酸誘導体は、1分子中に2個のチオール基を含有する化合物とマレイン酸化合物との反応で得るのが好適である。

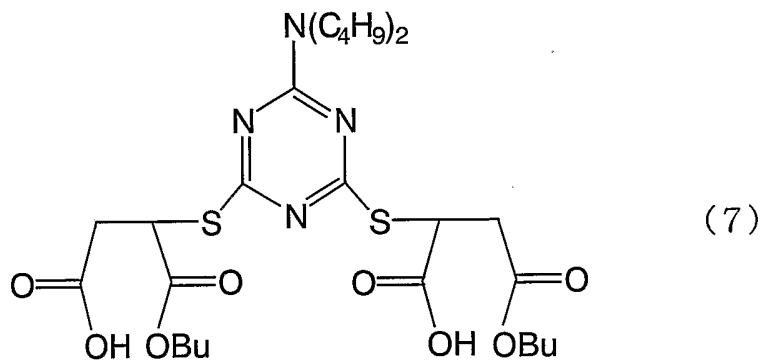
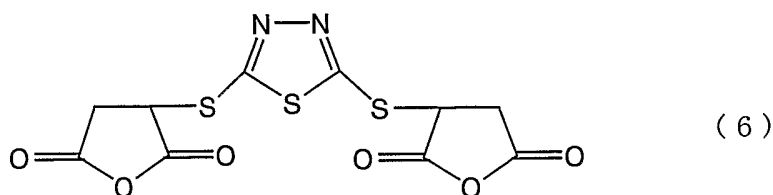
- また、上記式(1)、(2)中、 R^1 は炭素数2~20の置換基を有してもよい有機基であることが好ましく、炭素数2~10の置換基を有してもよい有機基であることがより好ましい。ここで、有機基とは、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルカノイルオキシ基、アラルキルオキシ基およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の原子団で以て置換されていても置換されていなくて

もよい、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基などであり、脂肪族炭化水素基、芳香族基、複素環基であることが好ましく、これらを組み合わせて形成される置換基であってもよい。芳香族基または複素環基であることが、熱解離し易いという理由から好ましい。ここで、この反応において、 R^1 は前述した1分子中に1個以上のチオール基を含有する化合物により決定されるため、上記式(1)、(2)中の R^1 が芳香族基または複素環基であるためには、前述したように、1分子中に1個以上のチオール基を含有する化合物として、芳香族性チオールまたは複素環式チオールを用いる。

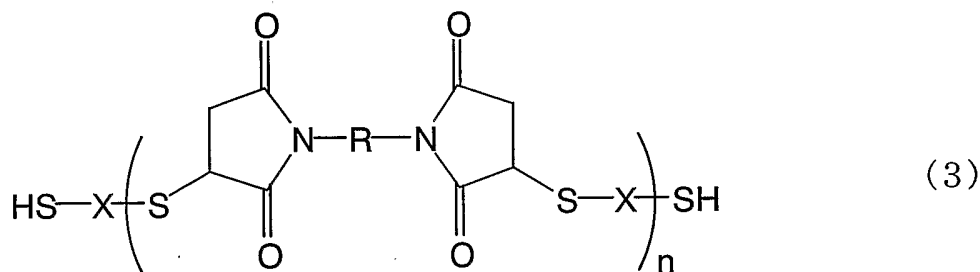
次に、 R^2 は炭素数2~10の置換基を有してもよいアルキル基、水素原子、ハロゲン原子であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。さらに、 R^3 、 R^4 は炭素数2~20の置換基を有してもよいアルキル基、水素原子であることが好ましく、炭素数2~10の置換基を有してもよいアルキル基、水素原子であることがより好ましい。

以上より、上記式(1)および(2)で表されるマレイン酸誘導体としては、例えば、ジチオールの無水マレイン酸付加体、ジチオールのマレイン酸モノエステル付加体などが挙げられ、具体的には、後述する実施例1ないし3で合成する下記式(5)、(6)、および(7)で表される化合物が挙げられる。





本発明のマレイン酸誘導体の第2の好適実施形態は、1分子中に2個以上のチオール基を含有する化合物とビスマレイミド化合物とを反応させて得られる下記式(3)で表されるチオール化合物である。



上記式(3)で表されるチオール化合物は、具体的には例えば以下に説明する反応により得られる。ただし、上記式(3)で表されるチオール化合物は、これらの反応により得られるものには限定されない。

この反応は、ビスマレイミド化合物に対して、1分子中に2個以上のチオール基を含有する化合物を1.5~2.0当量加え、有機溶媒中、室温~150℃、1~24時間攪拌させて行うことが好ましい。ここで、有機溶媒は、上記ビスマレイミド化合物と上記1分子中に2個以上のチオール基を含有する化合物

がともに可溶となるものであれば何れでもよく、アセトン、メチルエチルケトン、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミドが挙げられ、これらのうちメチルエチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミドが高い溶解性を示すことから好ましい。

- 5 反応終了後、減圧下で有機溶剤を濃縮除去することにより上記式(3)で表されるチオール化合物が得られる。

なお、上記の反応により上記式(3)で表されるチオール化合物を得るためには、上記例示した1分子中に2個以上のチオール基を含有する化合物の中でも、1分子中に2個以上のチオール基を含有する芳香族性チオール、または複素環式
10 チオールであることが、後述する熱解離特性を利用する際に有効であるためより好ましく、具体的には、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、トリメルカプト-トリアジンが好ましい。

また、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-ジ-n
15 -ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジンをを用いた場合、この化合物が個体で臭気がないため取り扱い易く、硬化速度が速いといった理由から、後述する硬化性組成物としての使用上好ましい。

一方、ビスマレイミド化合物については、上記例示したビスマレイミド化合物の中でも、1, 6-ビスマレイミドヘキサン、1, 2-ビスマレイミドエタン、
20 4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドを用いることが経済的な理由から好ましい。

上記式(3)中、nは1~5の整数であることが好ましく、1~3の整数であ

ることがより好ましい。さらに好ましくは、上記式(3)は、 n が1または2で表されるチオール化合物であり、最も好ましくは、 $n=1$ で表されるチオール化合物である。この反応において、 n は上記1分子中にチオール基を2個以上含有する化合物とビスマレイミド化合物との混合比(モル比)により決定する。例えば、1分子中にチオール基を2個以上含有する化合物をビスマレイミド化合物に対して等モル加えて反応させた場合、重合反応が生起し、 $n > 10$ となるのに対し、1分子中にチオール基を2個以上含有する化合物をビスマレイミド化合物に対して2倍モル加えて反応させた場合は、 n は1または2となる。したがって、上記式(3)中の n が1または2で表されるチオール化合物は、1分子中にチオール基を2個以上含有する化合物をビスマレイミド化合物に対して2倍モル加えて反応させることで得るのが好適である。

上記式(3)中、 R は置換基を有してもよい1~24個の炭素原子を有する非環状脂肪族基、置換基を有してもよい5~18個の炭素原子を有する環状脂肪族基、置換基を有してもよい6~18個の炭素原子を有する芳香族基、および置換基を有してもよい7~24個の炭素原子を有するアルキル芳香族基を示し、 SO_2 、 O 、 N 、 S からなる群より選択される少なくとも1種のヘテロ元素を含んでもよい。

ここで、置換基を有する場合の置換基は、本発明の反応に影響を及ぼさないものであれば特に限定されない。

この反応において、 R は上記したビスマレイミド化合物の構造により決定される。例えば、ビスマレイミド化合物が、1,6-ビスマレイミドヘキサンである場合、上記式(3)中の R はヘキシル基となり、 $N, N' - 1, 4 -$

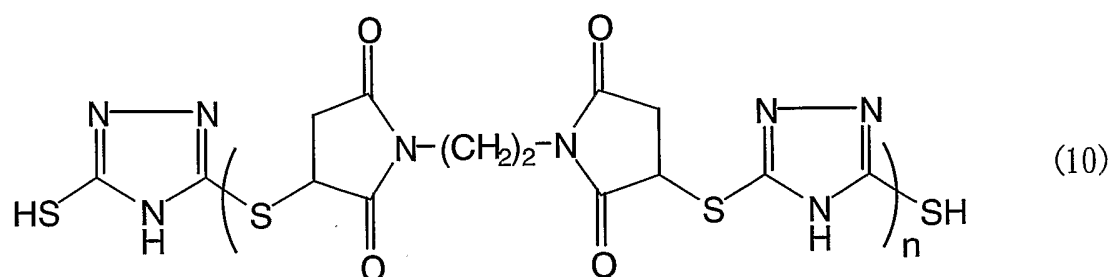
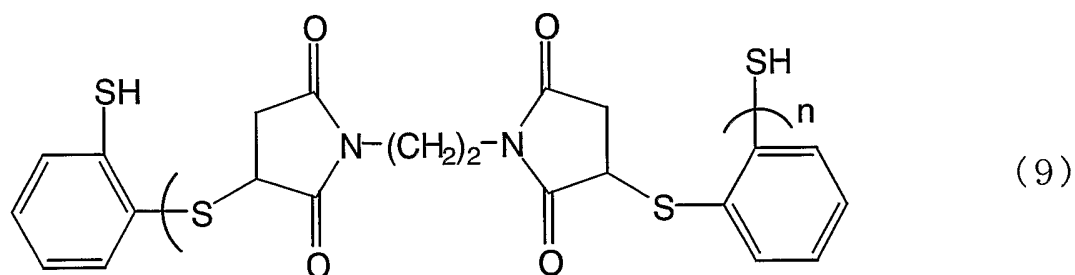
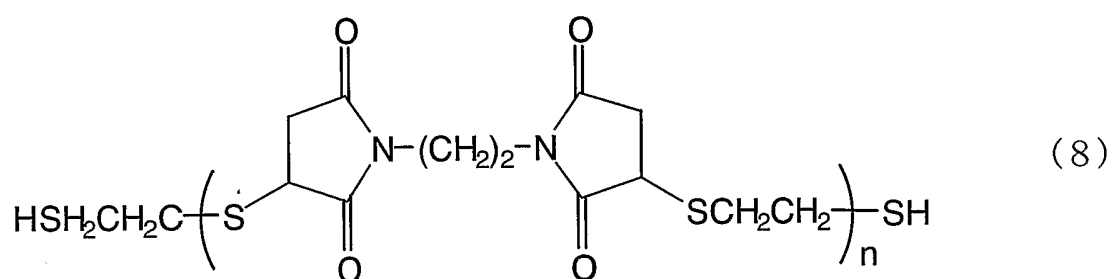
フェニレンジマレイミドである場合、上記式(3)中のRはフェニル基となる。
したがって、上記式(3)中のRが、具体的に前述した基であるマレイミド化合物は、置換基を有してもよい1~24個の炭素原子を有する非環状脂肪族基、置換基を有してもよい5~18個の炭素原子を有する環状脂肪族基、置換基を有してもよい6~18個の炭素原子を有する芳香族基、および置換基を有してもよい7~24個の炭素原子を有するアルキル芳香族基を有するビスマレイミド化合物と前述した1分子中にチオール基を2個以上含有する化合物との反応で得るのが好適である。

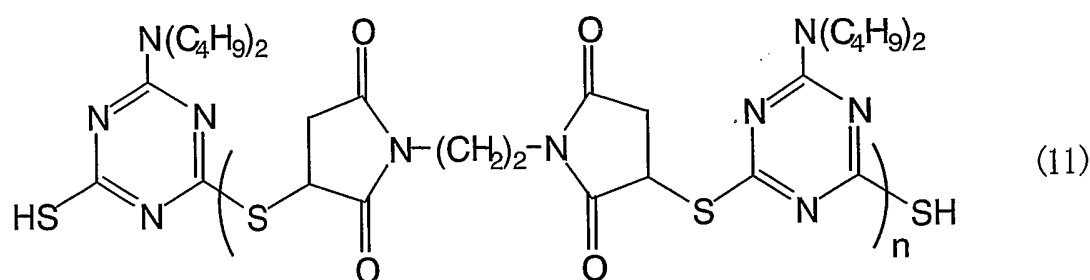
また、上記式(3)中、Xは置換基を有してもよい2~24個の炭素原子を有する有機基であり、SO₂、O、N、Sからなる群より選択される少なくとも1種のヘテロ元素を含んでいることが好ましい。ここで、有機基とは、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルカノイルオキシ基、アラルキルオキシ基およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の原子団で以て置換されていても置換されていなくてもよい、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基などであり、オキシアルキル基、脂肪族炭化水素基、芳香族基、複素環基であることが好ましく、これらを組み合わせて形成される置換基であってもよい。熱解離し易いといった理由から、芳香族基または複素環基であることが好ましい。
また、置換基を有する場合の置換基は、本発明の反応に影響を及ぼさないものであれば特に限定されないが、アルキル基、ハロゲン基が好ましい。

この反応において、Xは、上記した1分子中にチオール基を2個以上含有する化合物により決定される。したがって、上記式(3)中のXが芳香族基または複

素環基であるためには、前述したように、1分子中にチオール基を2個以上含有する化合物として、芳香族性チオールまたは複素環式チオールを用いる。

以上より、上記式(3)で表されるチオール化合物の具体例としては、例えば下記式(8)、(9)、(10)および(11)で表される化合物が挙げられる。なお、下記式(11)で表される化合物は後述の実施例4で合成するものである。これらのうち、式(9)、(10)、(11)で表される化合物が好ましい。



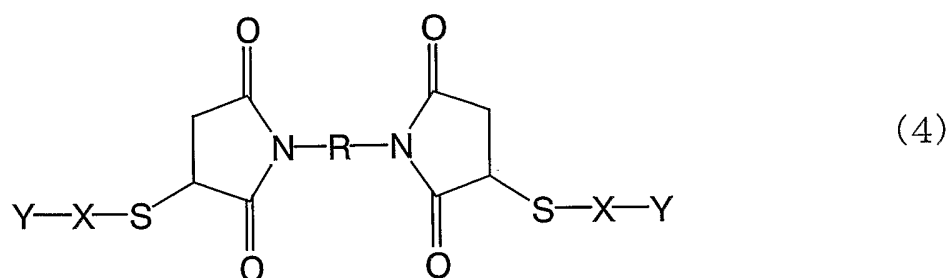


上記式 (8) ~ 式 (11) 中、 n は 1 ~ 10 の整数である。

本発明のマレイン酸誘導体の第 3 の好適実施形態は、1 分子中に 1 個以上のチオール基と、水酸基、アミノ基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基と、を含有する化合物と、ビスマレイミド化合物とを反応させて得られる活性水素を持つマレイミド化合物である。

この活性水素を持つマレイミド化合物は、ビスマレイミド結合を持つ分子の末端または側鎖に、スルフィド ($-S-$) 結合を介して導入された活性水素を 2 個以上含有するもので、活性水素を架橋反応に用いることができ、さらに $-S-$ 結合は熱解離できる特徴を有している。

ビスマレイミド 1 分子で、 $-S-$ 結合が 2 個である場合は、下記式 (4) で表される。



式中、 R は置換基を有してもよい 1 ~ 24 個の炭素原子を有する非環状脂肪族基、置換基を有してもよい 5 ~ 18 個の炭素原子を有する環状脂肪族基、置換基を有してもよい 6 ~ 18 個の炭素原子を有する芳香族基、および置換基を有し

てもよい7～24個の炭素原子を有するアルキル芳香族基を示し、SO₂、O、N、Sからなる群より選択される少なくとも1種のヘテロ元素を含んでもよい。Xは置換基を有してもよい2～24個の炭素原子を有する有機基であり、Yは水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基からなる群より選択される置換基である。ここで、置換基を有する場合の置換基は、本発明の反応に影響を及ぼさないものであれば特に限定されない。

上記活性水素を有するマレイミド化合物を得るには、上記例示した1分子中に1個以上のチオール基と、水酸基、アミノ基、カルボキシル基のうち少なくとも1つの置換基を含有する化合物の中で、2-メルカプトエタノール、2-アミノチオフェノール、チオサリチル酸が取り扱いやすく、安価である理由から好ましく使用される。さらに、1分子中に1個以上のチオール基と、水酸基、アミノ基、カルボキシル基のうち少なくとも1つの置換基を含有する化合物は、前述した置換基を1分子中に1個以上含有する芳香族性チオール、または複素環式チオールであることが、後述する熱解離特性を利用する際に有効であるためより好ましく、具体的には、2-アミノチオフェノール、チオサリチル酸を用いることが好ましい。

一方、ビスマレイミド化合物については、上記例示したビスマレイミド化合物の中で、1,6-ビスマレイミドヘキサン、1,2-ビスマレイミドエタン、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミドを用いることが経済的な理由から好ましい。

上記式(4)で表される活性水素を有するマレイミド化合物は、具体的には例えば以下に説明する1分子中に1個以上のチオール基と、水酸基、

アミノ基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基とを含有する化合物と、ビスマレイミド化合物とを反応することにより得られる。ただし、上記式(4)で表される活性水素を有するマレイミド化合物は、これらの反応により得られるものには限定されない。

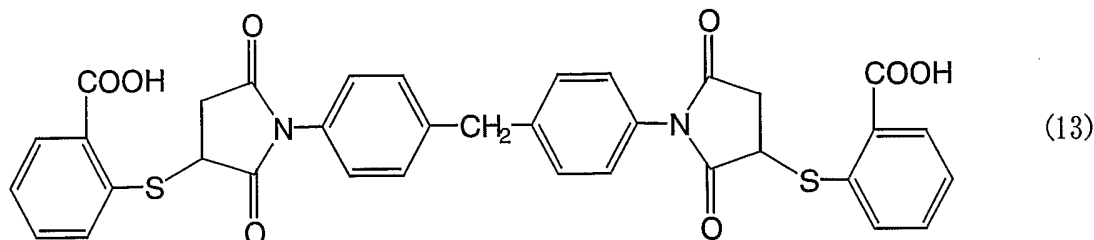
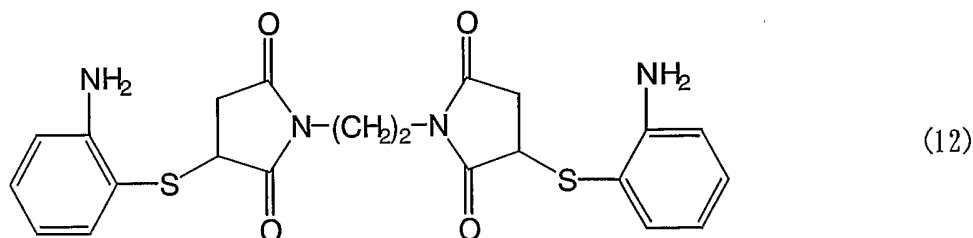
- 5 この反応は、ビスマレイミド化合物に対して、1分子中に1個以上のチオール基と、水酸基、アミノ基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基とを含有する化合物を2当量加え、無溶媒中、または有機溶媒中、室温～100℃、1～24時間攪拌させて行うことが好ましい。ここで、有機溶媒は、前述したビスマレイミド化合物と1分子中に1個以上のチオール基と、水
- 10 酸基、アミノ基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基とを含有する化合物がともに可溶となるものであれば何れでもよく、具体的には前述した第2の好適実施形態について例示した有機溶媒を全て使用することができ、好ましい有機溶媒についても第2の実施形態と同様である。

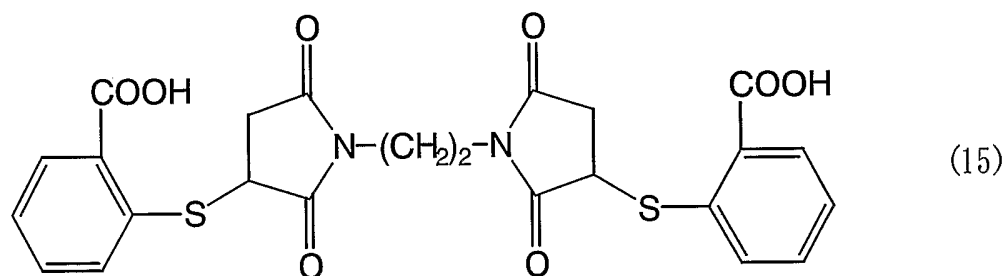
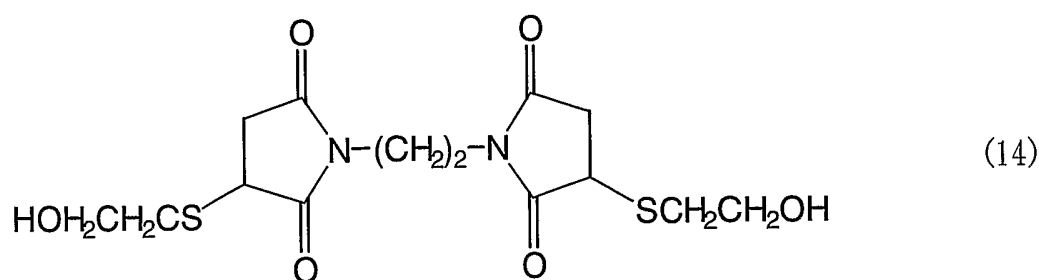
- 反応終了後、減圧下で有機溶剤を濃縮除去することにより上記式(4)で表さ
- 15 れる活性水素を持つマレイミド化合物が得られる。

- この反応において、Rは上記したビスマレイミド化合物の構造により決定される。例えば、ビスマレイミド化合物が、1,6-ビスマレイミドヘキサンである場合、上記式(4)中のRはヘキシル基となり、N,N'-1,4-フェニレンジマレイミドである場合、上記式(4)中のRはフェニル基となる。した
- 20 がって、上記式(4)中のRが、具体的に前述した基であるマレイミド化合物は、置換基を有してもよい1～24個の炭素原子を有する非環状脂肪族基、置換基を有してもよい5～18個の炭素原子を有する環状脂肪族基、置換基を有し

以上のチオール基と、水酸基、アミノ基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基を含有する化合物として、芳香族性チオールおよび複素環式チオールを用い、上記式(4)中のYが、水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基であるためには、前述したように、分子中に1個以上のチオール基と、水酸基、アミノ基、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基を含有する化合物として、水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を含有する化合物を用いる。

以上より、上記式(4)で表されるマレイミド化合物の具体例としては、例えば下記式(12)～(15)で表される化合物などが挙げられ、これらのうち、式(13)、(15)で表される化合物が好ましい。なお、下記式(12)～(15)で表される化合物のうち、式(14)および(15)で表される化合物には、後述の実施例5および6で合成するものである。





本発明は、また、前述したマレイン酸誘導体と、該マレイン酸誘導体と反応可能な基を含有する化合物（ポリマー）とを含有する硬化性組成物を提供する。この硬化性組成物において、本発明のマレイン酸誘導体は硬化剤として用いられている。硬化性組成物に含有されるマレイン酸誘導体は、1分子中にチオール基を1個以上含有する化合物とマレイン酸化合物とを反応させて得られるものを広く含み、前述した第1の好適実施形態である上記式（1）および（2）で表されるマレイン酸誘導体、第2の好適実施形態であるチオール化合物、第3の好適実施形態である活性水素を有するマレイミド化合物を全て含む。

したがって、前述したマレイン酸誘導体と反応可能な官能基は、硬化性組成物に含有されるマレイン酸誘導体によって異なる。具体的には、上記式（1）または（2）で表されるマレイン酸誘導体を含有する場合、該マレイン酸誘導体と反応可能な官能基としては、アミノ基、水酸基、チオール基、エポキシ基、カーボネート基、オキサゾリン基、アルコキシシラン基が挙げられる。したがって、上記式（1）または（2）で表されるマレイン酸誘導体と反応可能な化合物

としては、分子内にアミノ基、水酸基、チオール基、エポキシ基、カーボネート基、オキサゾリン基、アルコキシシラン基からなる群から選択される官能基を少なくとも1つ含有している化合物が挙げられる。

ここで、上記式(1)または(2)で表されるマレイン酸誘導体を含む硬化性組成物は、該マレイン酸誘導体と反応可能な官能基を含有する化合物として、エポキシ基を含有する化合物、アミノ基を含有する化合物、および水酸基を含有する化合物を用いることが好ましい。後述する熱解離特性を利用する際に有効であるため、エポキシ基を含有する化合物、特にエポキシ樹脂を用いることが好ましい。

硬化性組成物が、第2の好適実施形態であるチオール化合物を含有する場合、該チオール化合物と反応可能な官能基としては、イソシアネート基、エポキシ基、カーボネート基、エステル基、ビニル基、オキサゾリン基、マレイン基が挙げられる。したがって、上記チオール化合物と反応可能な化合物としては、分子内に、イソシアネート基、エポキシ基、カーボネート基、エステル基、ビニル基、オキサゾリン基、マレイン基からなる群から選択される官能基を少なくとも1つ含有している化合物が挙げられる。

ここで、チオール化合物と反応可能な官能基を含有する化合物として、エポキシ基を含有する化合物、イソシアネート基を含有する化合物を用いることが後述する熱解離特性を利用する際に有効であるため好ましい。エポキシ基を含有する化合物としてビスA型エポキシ樹脂、イソシアネート基を含有する化合物としてウレタンプレポリマーを用いることが好ましい。

また、硬化性組成物が、第3の好適実施形態であるマレイミド化合物を含有す

る場合、該マレイミド化合物と反応可能な官能基としては、エポキシ基、
イソシアネート基、カーボネート基、シリル基、エステル基、オキサゾリン基が
挙げられる。したがって、上記マレイミド化合物と反応可能な化合物としては、
分子内にエポキシ基、イソシアネート基、カーボネート基、シリル基、エステル
5 基、オキサゾリン基からなる群から選択される官能基を少なくとも1つ含有して
いる化合物が挙げられる。

ここで、マレイミド化合物と反応可能な官能基を含有する化合物として、
エポキシ基を含有する化合物、イソシアネート基を含有する化合物、カーボ
ネート基を含有する化合物、シリル基を含有する化合物、エステル基を含有する
10 化合物、オキサゾリン基を含有する化合物を用いることが後述する熱解離特性を
利用する際に有効であるため好ましい。これらのうち、エポキシ基を含有する化
合物としてビスA型エポキシ樹脂、イソシアネート基を含有する化合物とし
てウレタンプレポリマーを用いることがより好ましい。また、エポキシ基
とアミノ基とを含有する硬化性組成物のようにアミンが2官能性として働く場合
15 は、熱解離性を有しないが、イソシアネート基とアミノ基とを含有する硬化性組
成物は後述する熱解離性を示す。したがって、エポキシ基を含有する化合物の場
合は、上記式(4)中、Yがカルボキシル基であるのが好ましく、ウレタン
プレポリマーを用いる場合は、Yが水酸基、アミノ基であるのが好ましい。

また、上記マレイン酸誘導体、チオール化合物またはマレイミド化合物と反応
20 可能な化合物は、これらを含んだ広義のマレイン酸誘導体と反応することで硬化
する硬化性組成物であるため、重量平均分子量が100~100万であることが
好ましく、100~50万であることがより好ましい。

前述した広義のマレイン酸誘導体と、マレイン酸誘導体と反応可能な化合物とを有する硬化性組成物は、マレイン酸誘導体が硬化剤として働き、無触媒、または3級アミン触媒下で硬化生成物を得ることができる。ただし、マレイン酸誘導体が第1の好適実施形態のマレイン酸誘導体である場合、3級アミン触媒下
5 で反応させる。

ここで硬化温度、硬化時間および、マレイン酸誘導体と該マレイン酸誘導体と反応可能な化合物とを反応させる割合は、使用するマレイン酸誘導体と該マレイン酸誘導体と反応可能な化合物に応じて好適な範囲を選択する。

例えば、マレイン酸誘導体が、第1の好適実施形態のマレイン酸誘導体で
10 あり、該マレイン酸誘導体と反応可能な化合物がエポキシ樹脂である場合、硬化温度は室温～150℃の範囲であることが好ましく、硬化時間は10～120分の範囲であることが好ましい。また、後述する実施例でも示すように、エポキシ樹脂のエポキシ当量に対して、マレイン酸誘導体の官能基当量が0.5～1.5当量になるように反応させることが好ましく、より好ましくは0.7～1.3当
15 量になるように反応させる。

マレイン酸誘導体が、第2の好適実施形態のチオール化合物であり、該チオール化合物と反応可能な化合物がエポキシ樹脂である場合、硬化温度は50～150℃の範囲であることが好ましく、硬化時間は1～100分の範囲であることが好ましい。また、後述する実施例でも示すように、エポキシ樹脂の
20 エポキシ当量に対して、チオール化合物の官能基当量が0.5～1.5当量になるように反応させることが好ましく、より好ましくは0.7～1.3当量になるように反応させる。

マレイン酸誘導体が、第3の好適実施形態のマレイミド化合物であり、該マレイミド化合物と反応可能な化合物がウレタンプレポリマーである場合、硬化温度は室温～160℃の範囲であることが好ましく、硬化時間は10～240分の範囲であることが好ましい。また、後述する実施例でも示すように、ウレタンプレポリマーのイソシアネート当量に対して、マレイミド化合物の活性水素当量が0.5～2.0当量になるように反応させることが好ましく、より好ましくは0.7～1.3当量になるように反応させる。

上記3級アミン触媒としては、モノアミン類、ジアミン類、トリアミン類、ポリアミン類、環状アミン類、アルコールアミン類、エーテルアミン類等があり、具体例としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、N,N,N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、N,N-ジポリオキシエチレンステアリルアミン、N,N-ジポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン、トリエチレンジアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-(2ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)-モルホリン、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2ヒドロキシエチル)-ピペラジン、N-(2ヒドロキシエチル)-モルホリン、

ビスー（2ジメチルアミノエチル）エーテル、エチレングリコールビスー（3ジメチル）ーアミノプロピルエーテル、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等が挙げられる。これら3級アミンは2種以上を用いてよい。

- また、上記硬化生成物は、硬化反応温度より高い温度、マレイン酸誘導体が、
- 5 第1の好適実施形態のマレイン酸誘導体および第3の好適実施形態のマレイミド化合物の場合には、好ましくは150～250℃、第2の好適実施形態のチオール化合物の場合には、好ましくは150～250℃であって、より好ましくは160～200℃、で再加熱することにより、熱解離が生起し、解体が可能になるという効果を有する。熱解離時間は、マレイン酸誘導体の種類に関係
- 10 なく、好ましくは、1～60分であり、より好ましくは、1～30分である。

- これは、上記硬化生成物におけるマレイン酸誘導体からなる部位において、熱解離するために生起するものである。このため、従来、熱解離性を示さないエポキシ樹脂、ポリカーボネート、ウレタンプレポリマー等からなる硬化物の硬化剤として用いると硬化剤に熱解離特性を付与することができ好ましい。特に、
- 15 エポキシ樹脂は、末端が反応性に富むエポキシ基であり適度に水酸基が拡散しているため、これらの官能基により色々な化学反応ができ、また水酸基密度と韌性から付着力も極めて大きくなるため、機械特性の高いエポキシ樹脂に対して、本発明のマレイン酸誘導体を硬化剤に用いることが好ましい。

- 本発明の硬化性組成物をシーリング材や接着性組成物とするためには、本発明
- 20 の硬化性組成物に、無機充填剤、可塑剤を配合してもよい。

無機充填剤の配合の目的は、コスト低下、物性向上、粘度調節にある。イソシアネート基に対し、充填剤の活性、粒子形状、pH、表面処理の有無など

により、貯蔵安定性、硬化速度、物性、発泡に与える影響が大きく、種類、量の決定には注意する必要がある。一般には炭酸カルシウム、タルク、シリカ、カーボンブラックなどが用いられる。可塑剤は粘度、および物性調整に使用される。イソシアネート基に不活性で、ブリードしない相溶性のよい可塑剤はいずれも使用可能である。一般には、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、アジピン酸ジオクチルなどが用いられる。

上記硬化性組成物を含有してなるシーリング剤で、建材または複層ガラス用のシーリング剤として用いることができる。

本発明の組成物は、前述の必須成分の他に本発明の効果を損なわない範囲で、硬化触媒、他の充填剤、チクソトロピー付与剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、接着付与剤、分散剤、溶剤等を、それぞれ硬化性組成物に配合してもよい。

実施例

以下実施例を用いて、本発明について詳細に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

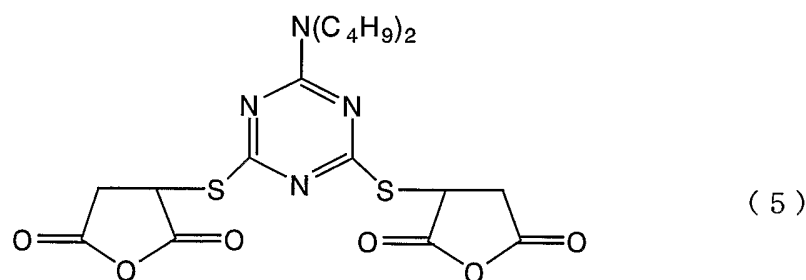
(実施例1～3)

実施例1～3は、第1の好適実施形態のマレイン酸誘導体を含有する硬化性組成物に関する。硬化性組成物における各成分の官能基当量比と、該硬化性組成物の硬化温度と硬化時間および熱解離温度と熱解離時間を表1に示した。

[実施例1]

メチルエチルケトン200g中に、2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6

ージメルカプトー s-トリアジン 27.2 g (0.1 mol) と無水マレイン酸 19.6 g (0.2 mol) を添加して、70℃で3時間反応させた。反応終了後、メチルエチルケトンで90℃で減圧除去し、下記式(5)で示されるマレイン酸誘導体(化合物1)を46.8 g (収率100%)で得た。

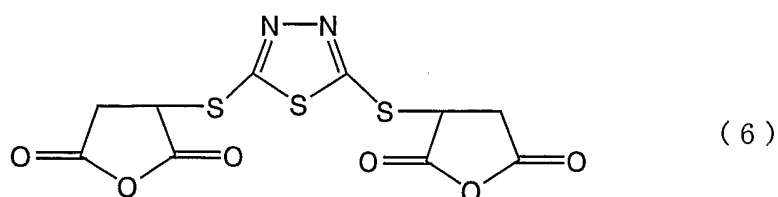


得られたマレイン酸誘導体(化合物1) 2.34 g と、ビスA型エポキシ樹脂 1.9 g とをフラスコ内で混合させた後、3級アミンとして2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(商品名:DMP30(化薬アクゾ社製))を0.04 g 添加した。この組成物は、オーブン中80℃、30分で、表面および内部のタックがなくなり硬化した。

硬化物を得た後に、オーブン中160℃で再加熱することにより、熱解離が生じ、10分で硬化物の解体が可能となった。

[実施例2]

メチルエチルケトン200 g中に、1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジチオール15.0 g (0.1 mol) と無水マレイン酸19.6 g (0.2 mol) を添加して、70℃で3時間反応させた。反応終了後、メチルエチルケトンで90℃で減圧除去し、下記式(6)で示されるマレイン酸誘導体(化合物2)を34.6 g (収率100%)で得た。

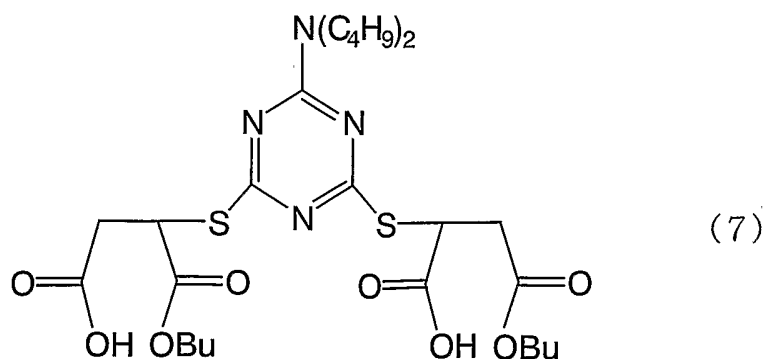


得られたマレイン酸誘導体（化合物2）1.74gと、ビスA型エポキシ樹脂1.9gとをフラスコ内で混合させた後、3級アミンとして2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（商品名：DMP30（化薬アクゾ社製））を0.04g添加した。この組成物は、オープン中100℃、60分で、表面および内部のタックがなくなり硬化した。

硬化物を得た後に、オープン中180℃で再加熱することにより、熱解離が生じ、10分で硬化物の解体が可能となった。

[実施例3]

メチルエチルケトン200g中に、2-ジ-n-ブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン27.2g（0.1mol）とモノブチルマレイン酸34.4g（0.2mol）を添加して、70℃で3時間反応させた。反応終了後、メチルエチルケトンを90℃で減圧除去し、下記式（7）で示されるマレイン酸誘導体（化合物3）を61.6g（収率100%）で得た。



得られたマレイン酸誘導体（化合物3）2.8gと、3官能性のエポキシ樹脂としてトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル（商品名：ED-505R（旭電化工業社製））1.39gとをフラスコ内で混合させた後、3級アミンとして2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（商品名：DMP30（化薬アクゾ社製））を0.04g添加した。この組成物は、オーブン中80℃、30分で、表面および内部のタックがなくなり硬化した。

硬化物を得た後に、オーブン中180℃で再加熱することにより、熱解離が生じ、10分で硬化物の解体が可能となった。

表 1

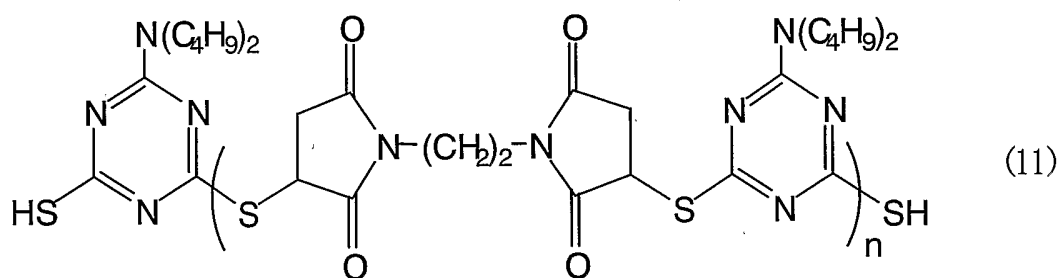
	実施例 1	実施例 2	実施例 3
官能基当量比			
化合物 1	80		
化合物 2		80	
化合物 3			80
ビスA型エポキシ樹脂	100	100	
3官能性エポキシ（ED-505R）			100
3級アミン（DMP-30）	2	2	2
硬化温度／時間	80℃/30分	100℃/60分	80℃30分
熱解離温度／時間	160℃/10分	180℃/10分	180℃10分

（実施例 4、比較例 1）

実施例 4 は、第 2 の好適実施形態のチオール化合物を含有する硬化性組成物に関するものであり、比較例 1 はこれに対する比較例である。硬化性組成物における各成分の官能基当量比と、該硬化性組成物の硬化温度と硬化時間および熱解離温度と熱解離時間を表 2 に示した。

[実施例4]

メチルエチルケトン100g中に、2-ジ-n-ブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン27.2g(0.1mol)と1,2-ビスマレイミドエタン11.1g(0.05mol)を添加して、90℃で5時間反応させた。反応終了後、メチルエチルケトンを90℃で減圧除去し、下記式(11)で示されるマレイミド化合物(化合物4)を20.2g(反応収率100%)で得た。ここで得られた化合物4は、式中のnが1~3の整数で表される化合物の混合物として得られた。



得られたマレイミド化合物(化合物4)3.8gと、3官能性のエポキシ樹脂としてトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル(商品名:ED-505R(旭電化工業社製))1.4gとをフラスコ内で混合させた後、3級アミンとして2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(商品名:DMP-30(ローム&ハース社製))を0.04g添加した。この組成物は、オーブン中100℃、30分で、表面および内部のタックがなくなり硬化した。

硬化物を得た後に、オーブン中、160℃で再加熱することにより、熱解離が生起し、10分で硬化物の解体が可能となった。

[比較例1]

2-ジ-n-ブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン（化合物5）1.4gと、3官能性のエポキシ樹脂としてトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル（商品名：ED-505R（旭電化工業社製））1.4gとをフラスコ内で混合させた後、3級アミンとして2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（商品名：DMP-30（ローム&ハース社製））を0.04g添加した。この組成物は、オープン中120℃、60分で、表面および内部のタックがなくなり硬化した。

硬化物を得た後に、オープン中、160℃で再加熱したが、熱解離は生じなかった。

表 2

	実施例 4	比較例 1
官能基当量比		
化合物 4	100	
化合物 5		100
3 官能性エポキシ (ED-505R)	100	100
3 級アミン (DMP-30)	2	2
硬化温度/時間	100 °C/30 分	120 °C/60 分
熱解離温度/時間	160 °C/10 分	160 °C/30 分 解離しない

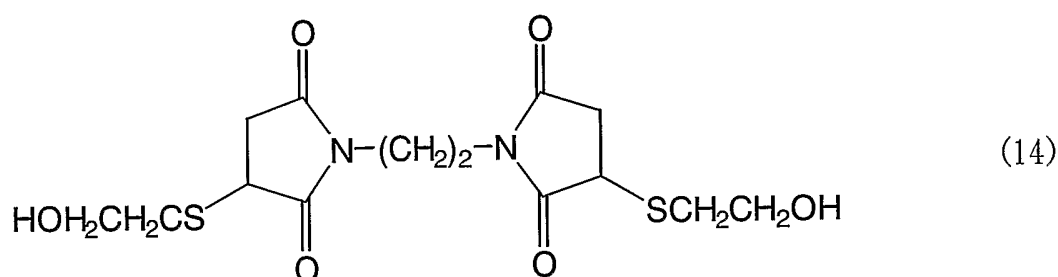
実施例 5、6

実施例 5、6 は、第 3 の好適実施形態のマレイミド化合物を含有する硬化性組成物に関する。硬化性組成物における各成分の官能基当量と、該硬化性組成物の硬化温度と硬化時間および熱解離温度と熱解離時間を表 3 に示した。ここで

用いたウレタンプレポリマーは、3官能性のポリプロピレングリコール (PPG) と、TDIとを (イソシアネート基/水酸基) が2.5になるように配合し、合成したものである。PPGの質量平均分子量は、3,000である。

[実施例5]

メチルエチルケトン100g中に、2-メルカプトエタノール9.2g (0.1mol) と1,2-ビスマレイミドエタン11.0g (0.05mol) を添加して、90℃で5時間反応させた。反応終了後、メチルエチルケトンを90℃で減圧除去し、下記式(14)で示されるマレイミド化合物(化合物6)を20.2g (収率100%)で得た。

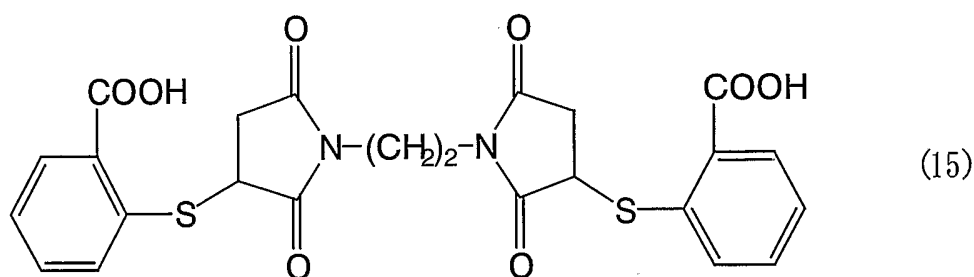


得られたマレイミド化合物(化合物6)3.6gと、ウレタンプレポリマー10gとをフラスコ内で混合させた後、3級アミンとして2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(商品名:DMP-30(ローム&ハース社製))を0.24g添加した。この組成物は、オーブン中100℃、30分で、表面および内部のタックがなくなり硬化した。

硬化物を得た後に、オーブン中180℃で再加熱することにより、熱解離が生じ、10分で硬化物の解体が可能となった。

[実施例6]

メチルエチルケトン100g中に、チオサリチル酸15.4g(0.1mol)と1,2-ビスマレイミドエタン11.0g(0.05mol)を添加して、80℃で2時間反応させた。反応終了後、メチルエチルケトンを80℃で減圧除去し、下記式(15)で示されるマレイミド化合物(化合物7)を26.5g(収率100%)で得た。



得られたマレイミド化合物(化合物7)2.9gと、3官能性のエポキシ樹脂としてトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル(商品名:ED-505R(旭電化工業社製))1.4gとをフラスコ内で混合させた後、3級アミンとして2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(商品名:DMP-30(ローム&ハース社製))を0.028g添加した。この組成物は、オーブン中100℃、60分で、表面および内部のタックがなくなり硬化した。

硬化物を得た後に、オーブン中170℃で再加熱することにより、熱解離が生じ、10分で硬化物の解体が可能となった。

表 3

	実施例 5	実施例 6
官能基当量比		
化合物 6	100	
化合物 7		100
ウレタンプレポリマー	100	
3 官能性エポキシ (ED-505R)		100
3 級アミン (DMP-30)	2	2
硬化温度/時間	100 °C/30 分	100 °C/60 分
熱解離温度/時間	180 °C/10 分	170 °C/10 分

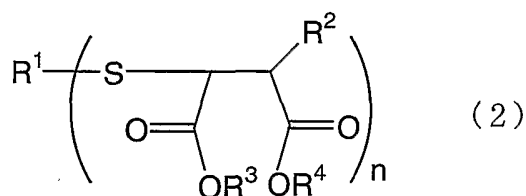
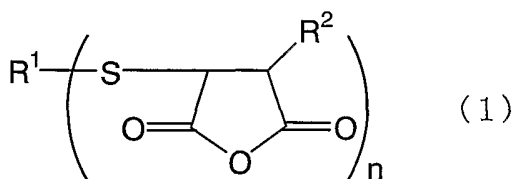
産業上の利用可能性

以上で説明したように、本発明のマレイン酸誘導体を硬化性組成物として用いることにより、マレイン酸誘導体が硬化反応における硬化剤として働き、さらに硬化物の熱解離を制御することが明らかとなった。これにより、硬化物の短時間解体が可能となり、廃棄処理特性の優れたプラスチック材料等として非常に有用である。

請求の範囲

1. 1分子中に1個以上のチオール基を含有する化合物と、マレイン酸化合物とを反応させて得られるマレイン酸誘導体。

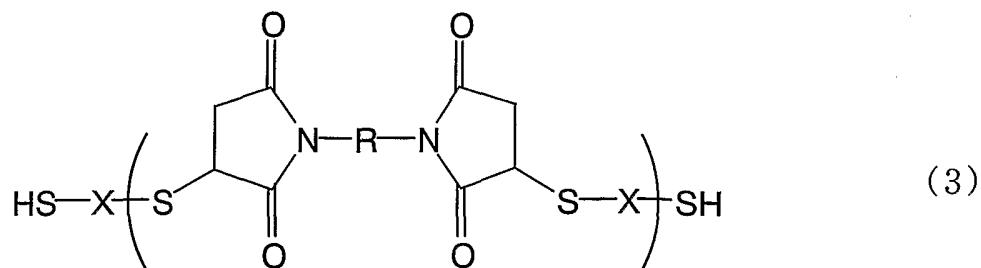
2. 下記式(1)または式(2)で表されるマレイン酸誘導体：



式中、 n は1～10の整数、 R^1 は炭素数2～20の置換基を有してもよい有機基であり、 R^2 は炭素数2～10の置換基を有してもよいアルキル基、水素原子、ハロゲン原子であり、 R^3 、 R^4 は炭素数2～20の置換基を有してもよいアルキル基、水素原子である。

3. 1分子中に2個以上のチオール基を含有する化合物とビスマレイミド化合物とを反応させて得られるチオール化合物。

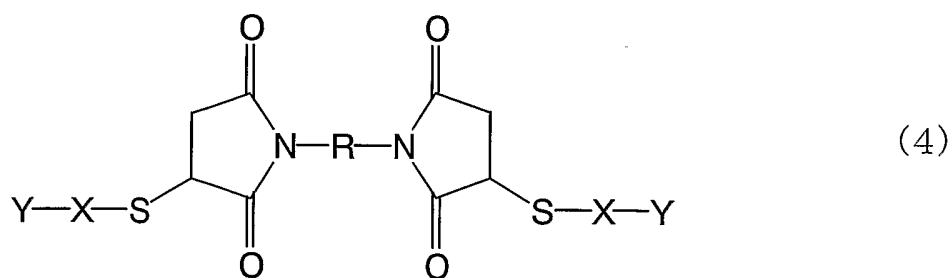
4. 下記式(3)で表されるチオール化合物：



式中、 n は1～10の整数、 R は置換基を有してもよい1～24個の炭素原子を有する非環状脂肪族基、置換基を有してもよい5～18個の炭素原子を有する環状脂肪族基、置換基を有してもよい6～18個の炭素原子を有する芳香族基、および置換基を有してもよい7～24個の炭素原子を有するアルキル芳香族基を示し、 SO_2 、 O 、 N 、 S からなる群より選択される少なくとも1種のヘテロ元素を含んでもよい。 X は置換基を有してもよい2～24個の炭素原子を有する有機基である。

5. 1分子中に1個以上のチオール基と、水酸基、アミノ基、カルボキシル基からなる群より選択される少なくとも1つの置換基を含有する化合物と、ビスマレイミド化合物とを反応させて得られる活性水素を持つマレイミド化合物。

6. 下記式(4)で表される活性水素を持つマレイミド化合物：



式中、 R は置換基を有してもよい1～24個の炭素原子を有する非環状脂肪族基、置換基を有してもよい5～18個の炭素原子を有する環状脂肪族基、置換基を有してもよい6～18個の炭素原子を有する芳香族基、および置換基を有してもよい7～24個の炭素原子を有するアルキル芳香族基を示し、 SO_2 、 O 、 N 、 S からなる群より選択される少なくとも1種のヘテロ元素を含んでもよい。 X は置換基を有してもよい2～24個の炭素原子を有する有機基であり、 Y

は水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基である。

7. 請求項1もしくは2のマレイン酸誘導体、請求項3もしくは4のチオール化合物、または請求項5もしくは6のマレイミド化合物のうちいずれか1つと、該マレイン酸誘導体、該チオール化合物または該マレイミド化合物と反応可能な官能基を含有する化合物とを含有する硬化性組成物。

8. 前記マレイン酸誘導体と反応可能な官能基を含有する化合物が、アミノ基、水酸基、チオール基、エポキシ基からなる群から選択される官能基を少なくとも1つ含有する請求項7の硬化性組成物。

9. 前記マレイン酸誘導体と反応可能な官能基を含有する化合物が、エポキシ基を含有するエポキシ樹脂、またはエポキシ変性化合物である請求項7または8の硬化性組成物。

10. 前記チオール化合物と反応可能な官能基が、イソシアネート基、エポキシ基、カーボネート基、エステル基、ビニル基、オキサゾリン基、マレイン基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基であることを特徴とする請求項7の硬化性組成物。

11. 前記マレイミド化合物と反応可能な官能基が、イソシアネート基、エポキシ基、マレイン基、カーボネート基、シリル基、エステル基、オキサゾリン基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基であることを特徴とする請求項7の硬化性組成物。

12. 前記硬化性組成物を硬化させてなる硬化物が熱解離性である請求項7ないし11のいずれかの硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C07D405/14, 417/14, 251/46, 207/416, 403/14, C08G75/00,
 18/38, 59/40

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)
 Int.Cl⁷ C07D405/14, 417/14, 251/46, 207/416, 403/14, C08G75/00,
 18/38, 59/40

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)
 CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 998973 A (Johnson & Johnson), 21 July, 1965 (21.07.65), Full text (Family: none)	1-2, 7-12
X	Chem.abstr., Vol.70, the Abstracts No.20672u, (1969), Levitskii, L.M.; Dorofeeva, L.I., "Curing of epoxy resins", SU 223313	1-2, 7-12
X	US 3340236 A (CIBA Ltd.), 05 September, 1967 (05.09.67), Full text (Family: none)	1-2, 7-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
 27 November, 2002 (27.11.02)

Date of mailing of the international search report
 10 December, 2002 (10.12.02)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11369

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3197422 A (Ashland Oil & Refining Co.), 27 July, 1965 (27.07.65), Full text (Family: none)	1-2,7-12
X	MORI, Kunio; NAKAMURA, Yoshiro, Study on triazine thiols. II. Curing reaction of unsaturated polyesters by 6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4- dithiol, Journal of Applied Polymer Science (1981), 26(12), 4335-40	1-2,7-12
X	EP 289964 A (Vanderbilt, R.T., Co., Inc.), 05 September, 1967 (05.09.67), Full text & US 5055584 A	1,2
X	JP 6-508116 A (Cortech, Inc.), 14 September, 1994 (14.09.94), Full text & WO 00/34262 A	5,6
X	White, Jerry E.; Snider, Deborah A.; Scaia, Mark D., Synthesis and properties of some new polyimidosulf- ides with highly mobile backbones, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition (1984), 22(3), 589-96	3,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11369

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 1 to 12
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
(See extra sheet)

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The compounds of claims 1 and 2, the compounds of claims 3 and 4, and the compounds of claims 5 and 6 cannot be said to have a novel basic skeleton common thereto. Among the subject matter of claims 1 and 2, that of claims 3 and 4, and that of claims 5 and 6, there is hence no technical relationship involving one or more identical or corresponding special technical features. The three groups cannot be said to be so linked as to form a single general inventive concept. Likewise, the subject matters of claims 7 to 12, which are compositions containing any of the compounds of claims 1 to 6, involve subject matters which are not so linked to each other as to form a single (continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest** The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.I-2 of continuation of first sheet(1)

The terms "compound containing..." "maleic acid compound," "...derivative obtained by reacting..." "bismaleimide compound," and "...compound obtained by reacting..." and the term "organic group" used in the claims are unclear as to what structure is implied, even when the statements in the description are investigated. These terms hence make the scope of compound and composition of the invention unclear.

Consequently, claims 1 to 12 and the description do not comply with the given requirements to such a degree that a meaningful international search can be made.

In this international search report, a search was made through prior art documents with respect to the compounds specified in the description.

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

general inventive concept.

Therefore, this international application does not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D405/14, 417/14, 251/46, 207/416, 403/14, C08G75/00, 18/38, 59/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D405/14, 417/14, 251/46, 207/416, 403/14, C08G75/00, 18/38, 59/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	GB 998973 A (JOHNSON & JOHNSON) 1965. 07. 2 1, 文献全体 (ファミリーなし)	1-2, 7-12
X	Chem. abstr., Vol. 70, the Abstracts No. 20672u, (1969), Levitskii, L. M.; Dorofeeva, L. I., 'Curing of epoxy resins', SU 223313	1-2, 7-12
X	US 3340236 A (CIBA Ltd.) 1967. 09. 05, 文 献全体 (ファミリーなし)	1-2, 7-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 11. 02

国際調査報告の発送日

10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内藤 伸一



4 P

8615

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 3197422 A (ASHLAND OIL & REFINING Co.) 1965. 07. 27, 文献全体 (ファミリーなし)	1-2, 7-12
X	Mori, Kunio; Nakamura, Yoshiro, Study on triazine thiols. II. Curing reaction of unsaturated polyesters by 6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol, Journal of Applied Polymer Science (1981), 26(12), 4335-40	1-2, 7-12
X	EP 289964 A (VANDERBILT, R. T., Co., Inc.) 1967. 09. 05, 文献全体 & US 5055584 A	1, 2
X	JP 6-508116 A (コルテク、インコーポレイテッド) 1994. 09. 14, 文献全体 & WO 00/34262 A	5, 6
X	White, Jerry E.; Snider, Deborah A.; Scaia, Mark D., Synthesis and properties of some new polyimidosulfides with highly mobile backbones, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition (1984), 22(3), 589-96	3, 4

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 1-12 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

別紙参照

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1、2の発明の化合物、同3、4の発明の化合物、及び、同5、6の発明の化合物は、新規な基本骨格が共通しているものとはいえないから、請求の範囲1、2の発明、同3、4の発明、及び、同5、6の発明の間には、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係があるとはいえず、三者が単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとはいえない。同様に、請求項1-6記載の化合物を含有する組成物の発明である請求項7-12の発明にも、互いに単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとはいえない発明が包含されている。

したがって、この国際出願は、発明の単一性の要件を満たしていない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第I欄の2. について

請求の範囲に記載された「・・・を含有する化合物」、「マレイン酸化合物」、「・・・を反応させて得られる・・・誘導体」、「ビスマレイミド化合物」、「・・・を反応させて得られる・・・化合物」なる文言及び「有機基」なる文言は、明細書の記載を検討しても、いかなる構造のものまでを包含するものなのか明確であるとはいえないから、本願発明化合物及び組成物の範囲を不明確にするものである。

したがって、請求の範囲1-12及び明細書は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない。

なお、この国際調査報告では、明細書に具体的に記載された化合物に基づいて先行技術文献調査を行った。