

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7152839号
(P7152839)

(45)発行日 令和4年10月13日(2022.10.13)

(24)登録日 令和4年10月4日(2022.10.4)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 222/40 (2006.01)

C 0 8 F 222/40

C 0 8 G 73/10 (2006.01)

C 0 8 G 73/10

C 0 8 J 5/24 (2006.01)

C 0 8 J 5/24

C F G

C 0 8 L 35/00 (2006.01)

C 0 8 L 35/00

請求項の数 8 (全32頁)

(21)出願番号 特願2022-548413(P2022-548413)
 (86)(22)出願日 令和4年3月25日(2022.3.25)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2022/014705
 審査請求日 令和4年8月9日(2022.8.9)
 (31)優先権主張番号 特願2021-56834(P2021-56834)
 (32)優先日 令和3年3月30日(2021.3.30)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号
 (72)発明者 土方 大地
 日本国東京都北区志茂3-31-12
 日本化薬株式会社内
 (72)発明者 橋本 昌典
 日本国東京都北区志茂3-31-12
 日本化薬株式会社内
 (72)発明者 関 允諭
 日本国東京都北区志茂3-31-12
 日本化薬株式会社内
 審査官 古妻 泰一

最終頁に続く

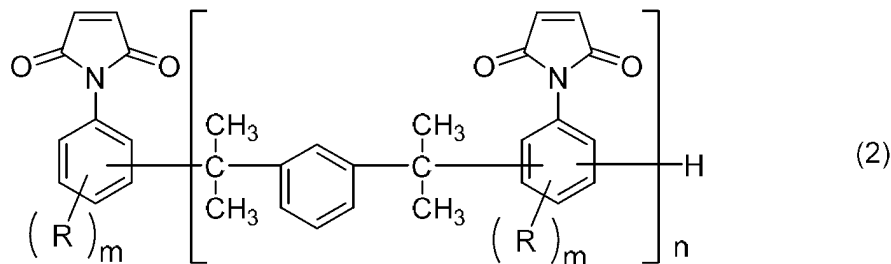
(54)【発明の名称】 マレイミド樹脂混合物、硬化性樹脂組成物、プリプレグおよびその硬化物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(2)で表されるマレイミド樹脂(A)と、ジアミン(b)と、マレイン酸無水物とを反応させて得られた、マレイミド樹脂(B)を含むマレイミド樹脂混合物であって、前記成分(A)と前記成分(B)の重量比率が99/1~60/40であり、前記成分(b)が炭素数4~60のジアミン(b-1)と、テトラカルボン酸二無水物(b-2)とを反応させて得られたものであり、前記成分(b-1)がダイマー酸から誘導されたジアミン(b-1a)である、マレイミド樹脂混合物。

【化1】



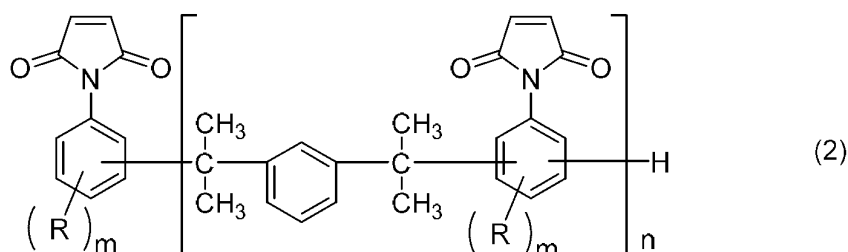
(式(2)中、複数存在するRはそれぞれ独立して水素原子、または炭素数1~5のアルキル基を表す。mは0~3の整数を表す。nは繰り返し数であり、その平均値は $1 < n < 5$ である。)

【請求項2】

下記式(2)で表されるマレイミド樹脂(A)と、ジアミン(b)と、マレイン酸無水物とを反応させて得られた、マレイミド樹脂(B)を含むマレイミド樹脂混合物であって、前記成分(A)と前記成分(B)の重量比率が70/30~50/50であり、前記成分(b)が炭素数4~60のジアミン(b-1)と、テトラカルボン酸二無水物(b-2)とを反応させて得られたものであり、前記成分(b-1)がダイマー酸から誘導されたジアミン(b-1a)である、マレイミド樹脂混合物。

10

【化2】



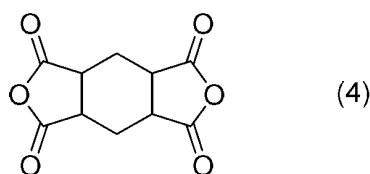
20

(式(2)中、複数存在するRはそれぞれ独立して水素原子、または炭素数1~5のアルキル基を表す。mは0~3の整数を表す。nは繰り返し数であり、その平均値は $1 < n < 5$ である。)

【請求項3】

前記成分(b-2)が、下記式(4)で表される、請求項1または2に記載のマレイミド樹脂混合物。

【化3】

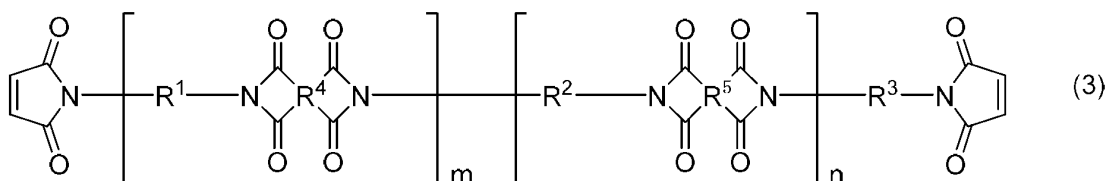


30

【請求項4】

前記成分(B)が下記式(3)で表される、請求項1から3のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂混合物。

【化5】



40

(式(3)中、R¹は、ダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)を示し、R²は、ダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)以外の2価の有機基(d)を示し、R³は、ダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)、及びダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)以外の2価の有機基(d)からなる群から選択されるいずれか1種を示し、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に単環式または縮合多環式の脂環構造を有する炭素数4~

50

40の4価の有機基、単環式の脂環構造を有する有機基が直接または架橋構造を介して相互に連結された炭素数8～40の4価の有機基、および脂環構造と芳香環を両方有する半脂環構造を有する炭素数8～40の4価の有機基から選択される1以上の有機基を示す。mは1～30の整数であり、nは0～30の整数であり、R⁴及びR⁵はそれぞれ同-でも異なってもよい。)

【請求項5】

請求項1から4のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂混合物を含有する硬化性樹脂組成物。

【請求項6】

さらに硬化促進剤を含有する請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。

10

【請求項7】

請求項1から4のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂混合物、または請求項5もしくは6に記載の硬化性樹脂組成物をシート状の繊維基材に保持したプリプレグ。

【請求項8】

請求項1から4のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂混合物、請求項5もしくは6に記載の硬化性樹脂組成物、または請求項7に記載のプリプレグを硬化して得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マレイミド樹脂混合物、硬化性樹脂組成物、プリプレグおよびその硬化物に関するものであり、半導体封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品、炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチックなどの軽量高強度材料、3Dプリンティング用途に好適に使用される。

20

【背景技術】

【0002】

近年、電気・電子部品を搭載する積層板はその利用分野の拡大により、要求特性が広範かつ高度化している。従来、半導体チップは金属製のリードフレームに搭載することが主流であったが、CPUなどの高度な処理能力のある半導体チップは高分子材料で作られる積層板に搭載されることが多くなっている。CPU等の素子の高速化が進みクロック周波数が高くなるにつれて、信号伝搬遅延や伝送損失の問題が重要視されてきており、高分子材料で作られる積層板には低誘電率化や低誘電正接化が求められている。

30

【0003】

また、通信技術の発達の観点から、近年5Gの機運が高まり、Sub6だけでなく10GHz以上、特に28GHz以上の準ミリ波、ミリ波を用いた通信デバイスが爆発的に増加することが予想されており、基地局、アンテナ、通信デバイスにおいて、高周波に対応する基板材料が必要となっている。これら基板材料などにおいては伝送速度を低下させないようするために高度な誘電特性（特に誘電正接）を重要視しており、これらの領域で安定して使用できる材料が求められている。

【0004】

さらに、携帯電話などのモバイル電子機器の普及により、精密電子機器が屋外環境や人体の極近傍で使用・携帯されるようになってきているため、基板材料には外的環境（特に耐湿熱環境）に対する耐性が必要とされている。更に自動車分野においては急速に電子化が進み、エンジンの近くに精密電子機器が配置されることもあり、耐熱・耐湿性がより高いレベルで要求されている。

40

【0005】

特許文献1に開示されるビスフェノールA型シアネートエステル化合物とビスマレイミド化合物を併用した樹脂であるBTレジンを使用した配線板は耐熱性や耐薬品、誘電特性などに優れているため、従来、高性能配線板として幅広く使用されてきたが、上記のような更なる高性能化に対応するために改善が必要となっている。

【0006】

50

このような中、市場で入手可能なマレイミド樹脂は、上述の用途に従来使用されてきたエポキシ樹脂等に比べて大幅に耐熱性が向上し、高周波領域で優れた誘電特性を発揮する。しかしながら、高い耐熱性を有したマレイミド樹脂は、耐湿性が低く、また剛直である故に脆く、銅箔に対する接着力も低いといった欠点がある。

【0007】

これに対して、特許文献2、3のようなマレイミド樹脂も開発されているがいまだ十分とは言えない。

【0008】

また、特許文献4のようなマレイミド樹脂とプロペニル基含有フェノール樹脂を含む組成物が提案されているが、硬化反応時に反応に関与しないフェノール性水酸基が残存してしまうため誘電特性が十分でないのに加え、吸水率が高いといった問題がある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】日本国特公昭54-30440号公報

日本国特開平03-100016号公報

日本国特許第5030297号公報

日本国特開平04-359911号公報

日本国特公平04-75222号公報

日本国特公平06-37465号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、このような状況を鑑みてなされたものであり、優れた耐熱性、機械特性、吸湿後の誘電特性を示すマレイミド樹脂混合物、硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は以下の[1]～[11]に関する。

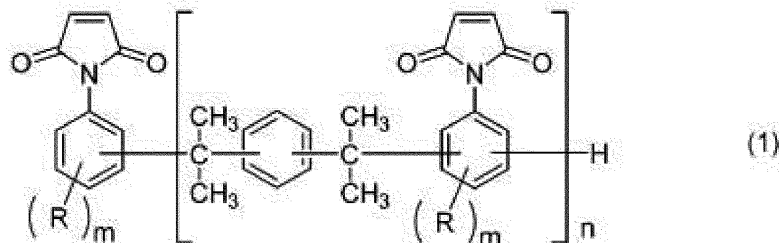
30

[1]

下記式(1)で表されるマレイミド樹脂(A)と、ジアミン(b)と、マレイン酸無水物とを反応させて得られた、マレイミド樹脂(B)を含むマレイミド樹脂混合物。

【0012】

【化1】



40

(式(1)中、複数存在するRはそれぞれ独立して水素原子、または炭素数1～5のアルキル基を表す。mは0～3の整数を表す。nは繰り返し数であり、その平均値は $1 < n < 5$ である。)

[2]

前記成分(b)が炭素数4～60のジアミン(b-1)と、テトラカルボン酸二無水物(b-2)を反応させて得られたものである、前項[1]に記載のマレイミド樹脂混合物。

50

[3]

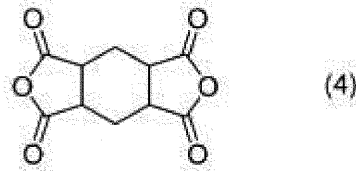
前記成分 (b - 1) がダイマー酸から誘導されたジアミン (b - 1 a) である、前項 [2] に記載のマレイミド樹脂混合物。

[4]

前記成分 (b - 2) が、下記式 (4) で表される、前項 [2] または [3] に記載のマレイミド樹脂混合物。

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



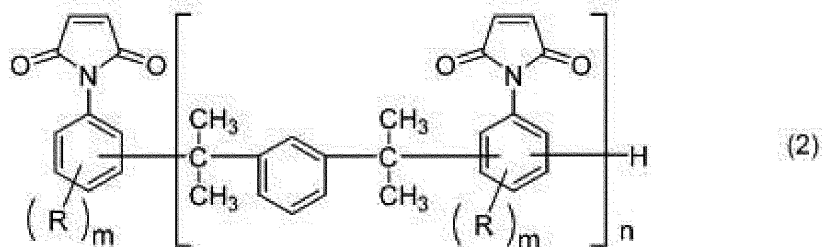
10

[5]

前記成分 (A) が下記式 (2) で表される、前項 [1] から [4] のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂混合物。

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



20

【 0 0 1 5 】

(式 (2) 中、複数存在する R はそれぞれ独立して水素原子、または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。 m は 0 ~ 3 の整数を表す。 n は繰り返し数であり、その平均値は $1 < n < 5$ である。)

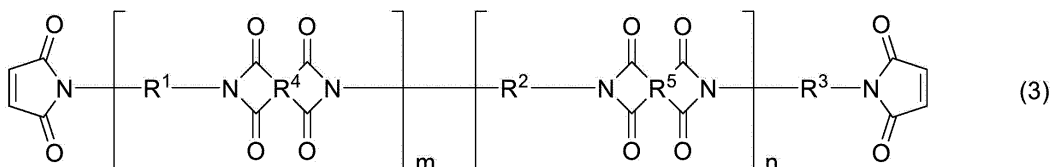
30

[6]

前記成分 (B) が下記式 (3) で表される、前項 [1] から [5] のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂混合物。

【 0 0 1 6 】

【 化 4 】



40

【 0 0 1 7 】

(式 (3) 中、 R^1 は、ダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c) を示し、 R^2 は、ダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c) 以外の 2 価の有機基 (d) を示し、 R^3 は、ダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c)、及びダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c) 以外の 2 価の有機基 (d) からなる群から選択されるいずれか 1 種を示し、

50

R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ独立に単環式または縮合多環式の脂環構造を有する炭素数 4 ~ 40 の 4 価の有機基、単環式の脂環構造を有する有機基が直接または架橋構造を介して相互に連結された炭素数 8 ~ 40 の 4 価の有機基、および脂環構造と芳香環を両方有する半脂環構造を有する炭素数 8 ~ 40 の 4 価の有機基から選択される 1 以上の有機基を示す。m は 1 ~ 30 の整数であり、n は 0 ~ 30 の整数であり、R⁴ 及び R⁵ はそれぞれ同 - でも異なってもよい。)

【0018】

[7]

前記成分 (A) と前記成分 (B) の重量比率が 99 / 1 ~ 60 / 40 である、前項 [1] から [6] のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂混合物。

10

[8]

前項 [1] から [7] のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂混合物を含有する硬化性樹脂組成物。

[9]

さらに硬化促進剤を含有する前項 [8] に記載の硬化性樹脂組成物。

[10]

前項 [1] から [7] のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂混合物、または前項 [8] もしくは [9] に記載の硬化性樹脂組成物をシート状の繊維基材に保持したプリプレグ。

[11]

前項 [1] から [7] のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂混合物、前項 [8] もしくは [9] に記載の硬化性樹脂組成物、または前項 [10] に記載のプリプレグを硬化して得られる硬化物。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明のマレイミド樹脂混合物、硬化性樹脂組成物の硬化物は耐熱性、機械特性、吸湿後の誘電特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】合成例1のGPCチャートである。

【図2】合成例2のGPCチャートである。

30

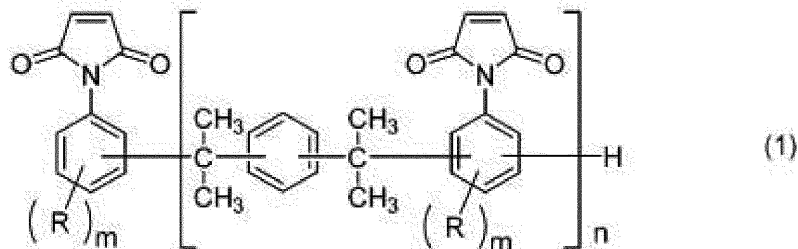
【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明のマレイミド樹脂混合物は、下記式 (1) で表されるマレイミド樹脂 (以下、成分 (A) とも称する。) と、ジアミン (b) と、マレイン酸無水物とを反応させて得られたマレイミド樹脂 (B) (以下、成分 (B) とも称する。) を含有する。

【0022】

【化5】



40

【0023】

(式 (1) 中、複数存在する R はそれぞれ独立して水素原子、または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。m は 0 ~ 3 の整数を表す。n は繰り返し数であり、その平均値は 1 < n < 5 である。)

50

【0024】

前記式(1)中、mは通常0～3であり、好ましくは0～2、さらに好ましくは0である。Rは通常水素原子、または炭素数1～5のアルキル基であるが、水素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。mが3より大きい場合またはRが炭素数6以上のアルキル基である場合、アルキル基が高周波にさらされた際の分子振動により、電気特性が低下するおそれがある。

【0025】

前記式(1)中、nの値はマレイミド樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、検出器:RI)の測定により求められた数平均分子量の値、あるいは分離したピークの各々の面積比から算出することが出来る。

10

【0026】

前記式(1)中、n=1の場合、溶剤への溶解性が低く、またnが5以上の場合、成型時のフロー性が悪くなり、硬化物としての特性が十分発揮できない。

【0027】

成分(A)は分子量分布を有することが好ましく、前記式(1)中、n=1体のGPC分析(RI)による含有量は98面積%以下であることが好ましく、より好ましくは20～90面積%、さらに好ましくは30～80面積%、特に好ましくは40～80面積%の範囲である。n=1体の含有量が98面積%以下であると、耐熱性が良好となる。また結晶性が低下し、溶剤溶解性が良好となる。一方、n=1体の下限値が20面積%以上であると樹脂溶液の粘度が低下し、含浸性が良好となる。また固体として取り出す際に低温で溶剤を除去できるため、自己重合が起こりづらく取り扱いが容易となる。

20

【0028】

成分(A)はマレイミド基に対する配向性が異なる非対称構造の割合を多くすることで溶剤溶解性が良好となり、またその硬化物において誘電特性を向上させることができる。前記式(1)のn=1体中の配向比はHPLC分析(225nm)から求めることができ、オルト-パラ体はn=1体総量中30面積%以上60面積%未満であることが好ましく、35面積%以上55面積%未満であることがさらに好ましく、40面積%以上55面積%未満が特に好ましい。

【0029】

成分(A)の軟化点は50～150であることが好ましく、より好ましくは80～120であり、更に好ましくは90～120、特に好ましくは95～120である。また、150での溶融粘度は0.05～100Pa・s、好ましくは0.1～40Pa・sである。

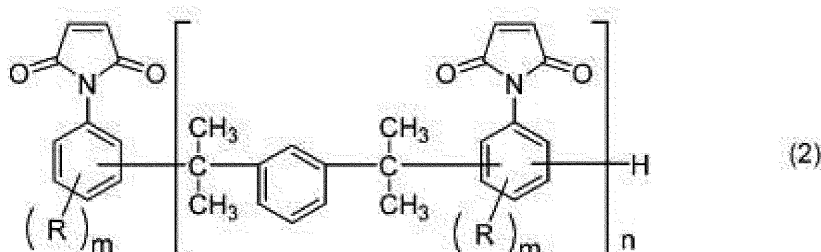
30

【0030】

前記式(1)で表される化合物は、下記式(2)で表されるときがより好ましい。式(1)においてマレイミド基が結合していないベンゼン環に対するプロピル基の置換位置がパラ位のとときと比べて結晶性が低下するからである。

【0031】

【化6】



40

【0032】

(式(2)中、複数存在するRはそれぞれ独立して水素原子、または炭素数1～5のアル

50

キル基を表す。mは0～3の整数を表す。nは繰り返し数であり、その平均値は $1 < n < 5$ である。))

【0033】

前記式(2)中のR、mの好ましい範囲は前記式(1)と同様である。

【0034】

以下、成分(A)の製造方法について説明するが、本製法に限定されるものではない。

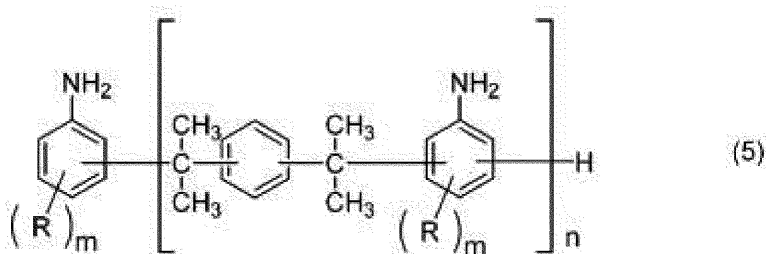
【0035】

[芳香族アミン樹脂の製造方法]

成分(A)は、前駆体として下記式(5)で表される芳香族アミン樹脂を用いることができる。

【0036】

【化7】



10

20

【0037】

(式(5)中、複数存在するRはそれぞれ独立して水素原子、または炭素数1～5のアルキル基を表す。mは0～3の整数を表し、nは繰り返し数であり、その平均値は $1 < n < 5$ である。)

【0038】

前記式(5)中のR、mの好ましい範囲は前記式(1)と同様である。

【0039】

前記式(5)で表される芳香族アミン樹脂の製法は特に限定されるものではなく、例えば、特許文献5では、アニリンとm-ジイソプロピルベンゼンまたはm-ジ(-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼンとを、酸性触媒の存在下で180～250 で反応させることにより前記式(5)におけるn=1体が主成分として得られる。n=1体の中には1,3-ビス(p-アミノクミル)ベンゼン、1,3-ビス(o-アミノクミル)ベンゼンのようなアニリン2分子に対する配向性が同じである対称構造の化合物や、1-(o-アミノクミル)-3-(p-アミノクミル)ベンゼンのようなアニリン2分子に対する配向性が異なった非対称構造の化合物の3つの異性体が含まれている。さらに、副成分としてn=2～5体も生成されるが、特許文献5ではこれらを晶析により精製して純度98%の1,3-ビス(p-アミノクミル)ベンゼンを得ている。また、特許文献6では1,3-ビス(p-アミノクミル)ベンゼンをマレイミド化してN,N'-(1,3-フェニレン-ジ-(2,2-プロピリデン))-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミドを合成して結晶の生成物を得ているが、これを溶剤に溶解するためには加熱が必要であり、加熱後に室温で放置すると数時間で結晶が析出してしまふ。そのため、樹脂組成物を調整する場合も結晶が析出する可能性があり、N,N'-(1,3-フェニレン-ジ-(2,2-プロピリデン))-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミドの濃度が高まるほど結晶化の可能性が高くなる。プリント配線板や複合材を作成するために、ガラスクロスや炭素繊維をワニスに含浸させて樹脂を付着させるが、結晶が析出してしまふと含浸作業が不可能となり、一方溶解状態を保つために温度を上げると組成物の反応が早まってしまふ、ワニスの可使用時間が短くなってしまう。

30

40

【0040】

前記式(5)で表される芳香族アミン樹脂を合成する際、用いられる酸性触媒は、塩酸

50

、燐酸、硫酸、蟻酸、塩化亜鉛、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、p - トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の酸性触媒等が挙げられる。本発明においては塩酸、p - トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などのプロトン酸が好ましい。これらは単独でも二種以上併用しても良い。触媒の使用量は、使用されるアニリン100重量%に対して、好ましくは1～12重量%、さらに好ましくは1～10重量%、特に好ましくは1～7重量%であり、12重量%より多いと目的とする非対称構造の化合物が少なく、対称構造を有する化合物が優先してできてしまう。一方、1%未満であると反応の進行が遅くなるだけでなく、反応が完結できない場合もあることから好ましくない。

【0041】

反応は必要によりトルエン、キシレンなどの有機溶剤を使用しても、無溶剤で行っても良い。例えば、アニリンと溶剤の混合溶液に酸性触媒を添加した後、触媒が水を含む場合は共沸により水を系内から除くことが好ましい。しかる後にジイソプロピルベンゼンまたはジ(- ヒドロキシイソプロピル)ベンゼンを添加し、その後溶剤を系内から除きながら昇温して140～190、好ましくは160～190で5～50時間、好ましくは5～30時間反応を行う。反応温度が高すぎる場合、非対称構造が生成後に再結合し、対称構造が優先してできてしまうことで、目的とする溶剤溶解性、電気特性を発揮できない。ジ(- ヒドロキシイソプロピル)ベンゼンを使用した時には水が副生されるため、昇温時に溶剤と共沸させながら系内から除去する。反応終了後、アルカリ水溶液で酸性触媒を中和後、油層に非水溶性有機溶剤を加えて廃水が中性になるまで水洗を繰り返したのち、溶剤および過剰のアニリン誘導体を加熱減圧下において除去する。活性白土やイオン交換樹脂を用いた場合は、反応終了後に反応液を濾過して触媒を除去する。

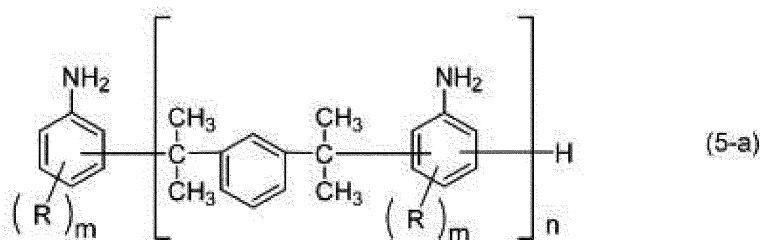
また、反応温度や触媒の種類によってはジフェニルアミンが副生するため必要に応じて除去することは好ましい。高温・高真空下で、もしくは水蒸気蒸留等の手段を用いて、ジフェニルアミン誘導体を1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.2重量%以下まで除去する。

【0042】

なお、前記式(5)で表される化合物は、下記式(5-a)で表される構造であるときがより好ましい。

【0043】

【化8】



【0044】

(式(5-a)中、複数存在するRはそれぞれ独立して水素原子、または炭素数1～5のアルキル基を表す。mは0～3の整数を表し、nは繰り返し数であり、その平均値は1 < n < 5である。)

【0045】

前記式(5-a)中のR、mの好ましい範囲は前記式(1)と同様である。

【0046】

[マレイミド樹脂の製造方法]

成分(A)は、上記工程により得られる前記式(5)で表される芳香族アミン樹脂と、マレイン酸または無水マレイン酸(以下、「マレイン酸無水物」ともいう。)を溶剤、触媒の存在下に付加もしくは脱水縮合反応させることで得られる。

10

20

30

40

50

【0047】

反応で使用する溶剤は反応中に生成する水を系内から除去する必要があるため、非水溶性の溶剤を使用することが好ましい。例えばトルエン、キシレンなどの芳香族溶剤、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンなどの脂肪族溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、2種以上を併用しても良い。

【0048】

また、前記非水溶性溶剤に加えて非プロトン性極性溶剤を併用することもできる。例えば、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、*N*-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられ、2種以上を併用しても良い。非プロトン性極性溶剤を使用する場合は、併用する非水溶性溶剤よりも沸点の高いものを使用することが好ましい。

10

【0049】

また、反応で使用する触媒は酸性触媒であり、特に限定されないが、例えば、*p*-トルエンスルホン酸、ヒドロキシ-*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。酸触媒の使用量は、芳香族アミン樹脂に対して通常0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%である。

【0050】

例えば、トルエンと*N*-メチル-2-ピロリドンに前記式(5)で表される芳香族アミン樹脂を溶解し、そこへマレイン酸無水物を添加してアミック酸を生成し、その後*p*-トルエンスルホン酸を加えて、還流条件下で生成する水を系内から除去しながら反応を行う。

20

【0051】

または、マレイン酸無水物をトルエンに溶解し、攪拌下で前記式(5)で表される芳香族アミン樹脂の*N*-メチル-2-ピロリドン溶液を添加してアミック酸を生成し、その後*p*-トルエンスルホン酸を加えて、還流条件下で生成する水を系内から除去しながら反応を行う。

【0052】

または、マレイン酸無水物をトルエンに溶解し、*p*-トルエンスルホン酸を加え、攪拌・還流状態において前記式(5)で表される芳香族アミン樹脂の*N*-メチル-2-ピロリドン溶液を滴下しながら、途中で共沸してくる水は系外へ除き、トルエンは系内へ戻しながら反応を行う(以上、第一段反応)。

30

【0053】

いずれの方法においても、マレイン酸無水物は前記式(5)で表される芳香族アミン樹脂のアミノ基に対して、通常1.0~3.0倍当量、好ましくは1.2~2.0倍当量使用する。

【0054】

未閉環のアミック酸を少なくするためには、上記に列記したマレイミド化反応後に反応溶液に水を加え、樹脂溶液層と水層に分離させ、過剰のマレイン酸や無水マレイン酸、非プロトン性極性溶媒、触媒などは水層側に溶解しているので、これを分液除去し、さらに同様の操作を繰り返して過剰のマレイン酸や無水マレイン酸、非プロトン性極性溶媒、触媒の除去を徹底する。過剰のマレイン酸や無水マレイン酸、非プロトン性極性溶媒、触媒が除去された有機層のマレイミド樹脂溶液に触媒を再度添加して加熱還流条件下での残存アミック酸の脱水閉環反応を再度行うことにより酸価が低いマレイミド樹脂溶液が得られる(以上、第二段反応)。

40

【0055】

再脱水閉環反応の時間は通常1~5時間、好ましくは1~3時間であり、必要により前述の非プロトン性極性溶剤を添加しても良い。反応終了後、冷却して、水洗水が中性になるまで水洗を繰り返す。その後、加熱減圧下において水を共沸脱水で除いてから、溶剤を留去したり、別の溶剤を加えたりして所望の濃度の樹脂溶液に調整しても良いし、溶剤を

50

完全に留去して固形の樹脂として取り出しても良い。

【0056】

次に、成分(B)について説明する。

成分(B)は、ジアミン(b)と、マレイン酸無水物とを反応させることにより得ることができる。

成分(b)としては、直鎖又は分岐の脂肪族ジアミン、脂肪族エーテルジアミンや、環状の脂肪族ジアミン、又は芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、1種のみ用いてもよいし、2種類以上用いてもよい。

上記直鎖又は分岐鎖脂肪族ジアミンとしては、例えば、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、1,20-エイコサンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、2-メチル-1,9-ノナンジアミン、2,7-ジメチル-1,8-オクタンジアミン等が挙げられる。また、引張弾性率がより低い硬化物が得られるという観点から、ジアミンの炭素数は6~60が好ましく、ダイマー酸から誘導されたジアミンであることがなお好ましい。

上記脂肪族エーテルジアミンとしては、例えば、2,2'-オキシビス(エチルアミン)、3,3'-オキシビス(プロピルアミン)、1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン等が挙げられる。

上記環状の脂肪族ジアミンとしては、例えば、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。

上記芳香族ジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(アミノメチル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、2,4-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン；4,4'-ジアミノジフェニルスルホン；3,3'-ジアミノジフェニルスルホン；4,4-ジアミノベンゾフェノン；4,4-ジアミノジフェニルスルフィド；2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが挙げられる。

【0057】

前記成分(b)は炭素数4~60のジアミン(b-1)と、テトラカルボン酸二無水物(b-2)とを反応して得られる場合がさらに好ましく、成分(b-1)はダイマー酸から誘導されたジアミン(b-1a)である場合が特に好ましい。この場合、成分(B)は、ダイマー酸から誘導されたジアミン(b-1a)と、テトラカルボン酸二無水物(b-2)と、マレイン酸無水物とを反応させることにより得ることができ、成分(B)はダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)と環状イミド結合とを有する。

【0058】

前記ダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)とは、ダイマー酸に含有されるジカルボン酸から2つのカルボキシル基を除いた2価の残基を指す。本発明において、このようなダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)は、ダイマー酸に含有されるジカルボン酸が有する2つのカルボキシル基をアミノ基に置換することにより得られるジアミン(b-1a)と、後述するテトラカルボン酸二無水物(b-2)及びマレイン酸無水物とを反応させてイミド結合を形成させることによりマレイミド樹脂中に導入することができるものが挙げられる。

【0059】

本発明において、前記ダイマー酸は、炭素数20~60のジカルボン酸であることが好ましい。前記ダイマー酸の具体例としては、リノール酸、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和カルボン酸の不飽和結合を2量化させ、その後に蒸留精製して得られるものが挙げら

10

20

30

40

50

れる。上記具体例に係るダイマー酸は、炭素数36個のジカルボン酸を主として含有しており、通常、炭素数54個のトリカルボン酸を約5質量%を限度として、モノカルボン酸を約5質量%を限度としてそれぞれ含んでいる。本発明に係るダイマー酸から誘導されたジアミン(b-1a)(以下、場合によりダイマー酸由来ジアミン(b-1a)という)は、前記ダイマー酸に含有される各ジカルボン酸が有する2つのカルボキシル基をアミノ基に置換することにより得られるジアミンであり、通常は混合物である。本発明において、このようなダイマー酸由来ジアミン(b-1a)としては、例えば、[3,4-ビス(1-アミノヘプチル)6-ヘキシル-5-(1-オクテニル)]シクロヘキサン等のジアミンや、これらのジアミンにさらに水素添加することで不飽和結合を飽和させたジアミンが含有されているものが挙げられる。

10

【0060】

このようなダイマー酸由来ジアミン(b-1a)を用いてマレイミド樹脂中に導入される、本発明に係るダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)としては、前記ダイマー酸由来ジアミン(b-1a)から2つのアミノ基を除いた残基であることが好ましい。また、前記ダイマー酸由来ジアミン(b-1a)を用いて本発明に係るマレイミド樹脂(B)を得る際には、前記ダイマー酸由来ジアミン(b-1a)として1種を単独で用いても組成の異なる2種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、このようなダイマー酸由来ジアミン(b-1a)としては、例えば、「PRIAMINE 1074」(クローダジャパン株式会社製)等の市販品を用いてもよい。

【0061】

本発明において、テトラカルボン酸二無水物(b-2)とは、無水物基に隣接して脂環構造を有するものであり、反応後マレイミド樹脂とした際に、イミド環隣接部位が脂環構造となるような構造を有するテトラカルボン酸二無水物である。イミド環隣接部位が脂環構造となればその他に芳香環をその構造内に含んでいても良い。

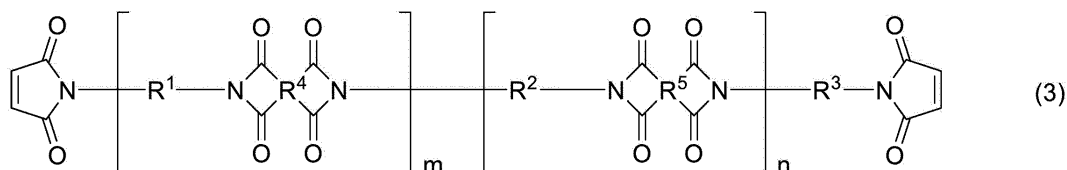
20

【0062】

本発明において、成分(B)は下記式(3)で表されることが好ましい。下記式(3)中、R⁴及びR⁵は、テトラカルボン酸二無水物(b-2)に由来する構造である。

【0063】

【化9】



30

【0064】

(式(3)中、R¹は、ダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)を示し、R²は、ダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)以外の2価の有機基(d)を示し、R³は、ダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)、及びダイマー酸に由来する2価の炭化水素基(c)以外の2価の有機基(d)からなる群から選択されるいずれか1種を示し、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に単環式または縮合多環式の脂環構造を有する炭素数4~40(好ましくは炭素数6~40)の4価の有機基、単環式の脂環構造を有する有機基が直接または架橋構造を介して相互に連結された炭素数8~40の4価の有機基、および脂環構造と芳香環を両方有する半脂環構造を有する炭素数8~40の4価の有機基から選択される1以上の有機基を示す。mは1~30の整数であり、nは0~30の整数であり、R⁴及びR⁵はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。)

40

【0065】

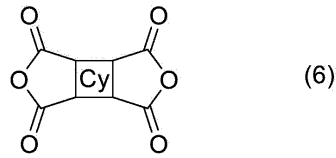
本発明において、テトラカルボン酸二無水物(b-2)は、下記式(6)で示される脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物(b-2)であることが好ましい。下記式(6)で示される脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物(b-2)は、無水物基に隣接

50

して脂環構造を有する。

【 0 0 6 6 】

【 化 1 0 】



【 0 0 6 7 】

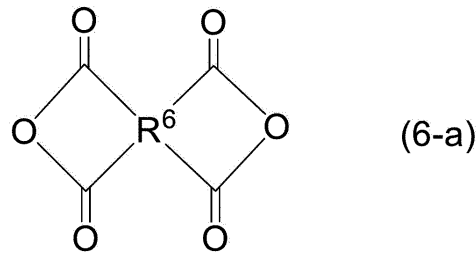
(式(6)中、Cyは、炭化水素環を含む炭素数4～40の4価の有機基であり、当該有機基は、芳香族環を含むこともできる。)

【 0 0 6 8 】

上記式(6)で示される脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物(b-2)は、具体的には下記式(6-a)として表すことができる。

【 0 0 6 9 】

【 化 1 1 】



【 0 0 7 0 】

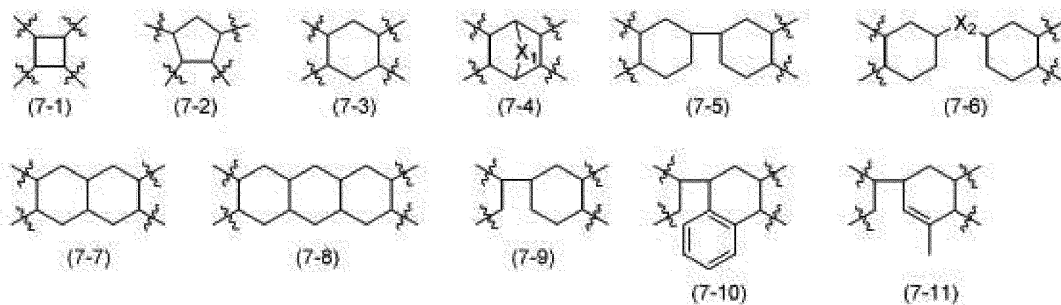
(式(6-a)中、R⁶は、炭化水素環を含む炭素数4～40の4価の有機基であり、当該有機基は、芳香族環を含むこともできる。)

【 0 0 7 1 】

本発明において、テトラカルボン酸二無水物(b-2)は、下記式(7-1)～(7-11)で示される脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物(b-2)であることが好ましい。式(7-1)～(7-11)で示されるテトラカルボン酸二無水物(b-2)は、単環式または縮合多環式の脂環構造を有する炭素数4～40(好ましくは炭素数6～40)の4価の有機基、単環式の脂環構造を有する有機基が直接または架橋構造を介して相互に連結された炭素数8～40の4価の有機基、または脂環構造と芳香環とを両方有する半脂環構造を有する炭素数8～40の4価の有機基を含む構造を有する。

【 0 0 7 2 】

【 化 1 2 】



【 0 0 7 3 】

(式(7-4)中、X₁は、直接結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基もしくは炭素

10

20

30

40

50

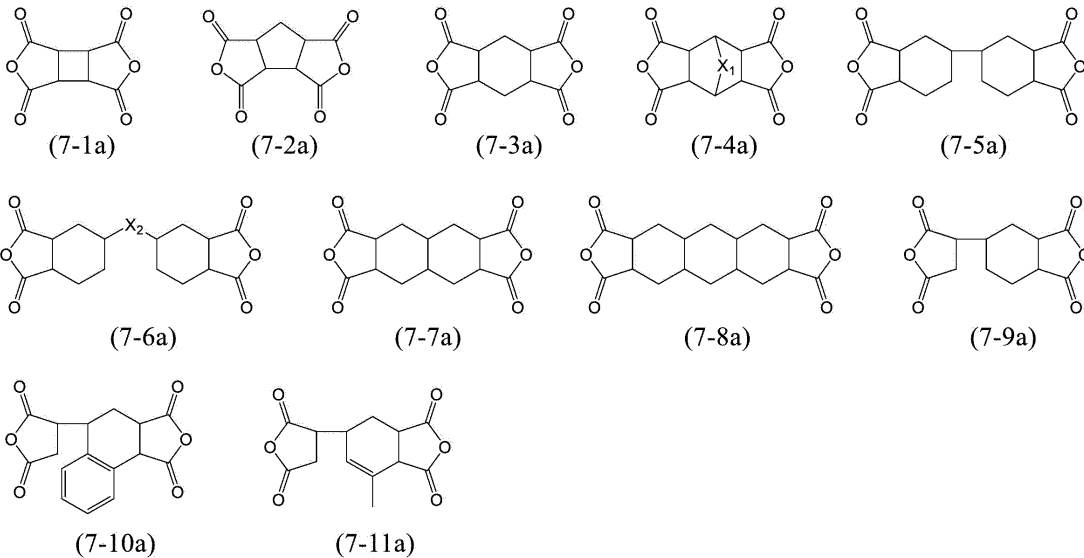
数 1 ~ 3 の 2 価の有機基である。式 (7 - 6) 中、 X_2 は直接結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、炭素数 1 ~ 3 の 2 価の有機基もしくはアリーレン基である。)

【 0 0 7 4 】

上記式 (7 - 1) ~ (7 - 1 1) で示される脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物 (b - 2) は、具体的には下記式 (7 - 1 a) ~ (7 - 1 1 a) として表すことができる。

【 0 0 7 5 】

【 化 1 3 】



10

20

【 0 0 7 6 】

(式 (7 - 4 a) 中、 X_1 は、直接結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基もしくは炭素数 1 ~ 3 の 2 価の有機基である。式 (7 - 6 a) 中、 X_2 は直接結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、炭素数 1 ~ 3 の 2 価の有機基もしくはアリーレン基である。)

【 0 0 7 7 】

本発明に使用されるテトラカルボン酸二無水物 (b - 2) は、単環式または縮合多環式の脂環構造を有する炭素数 4 ~ 4 0 (好ましくは炭素数 6 ~ 4 0) の 4 価の有機基、単環式の脂環構造を有する有機基が直接または架橋構造を介して相互に連結された炭素数 8 ~ 4 0 の 4 価の有機基、または脂環構造と芳香環とを両方有する半脂環構造を有する炭素数 8 ~ 4 0 の 4 価の有機基を有する。脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物 (b - 2) としては、具体的には、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (C B D A)、1, 2 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 (H - P M D A)、1, 1' - ビシクロヘキサン - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸 - 3, 4 : 3', 4' - 二無水物 (H - B P D A)、4 - 40 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、ピシクロ [2 . 2 . 2] オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - ノルボルナン酢酸二無水物の様な脂環式テトラカルボン酸二無水物あるいはこれらの芳香族環をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5 (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオンの様な半脂環式テトラカルボン酸二無水物あるいはこれらの芳香族環の水素原子をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物を挙げることができる。

30

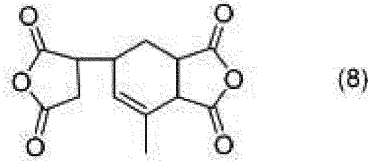
50

【 0 0 7 8 】

本発明において、テトラカルボン酸二無水物（b - 2）は、下記式（8）で示される脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物（b - 2）であることが好ましい。

【 0 0 7 9 】

【 化 1 4 】



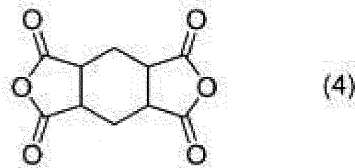
10

【 0 0 8 0 】

本発明において、テトラカルボン酸二無水物（b - 2）は、下記式（4）で示される脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物（b - 2）であることが好ましい。

【 0 0 8 1 】

【 化 1 5 】



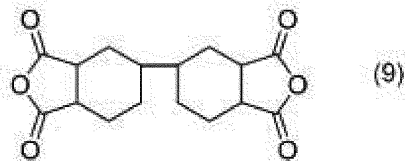
20

【 0 0 8 2 】

本発明において、テトラカルボン酸二無水物（b - 2）は、下記式（9）で示される脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物（b - 2）であることが好ましい。

【 0 0 8 3 】

【 化 1 6 】



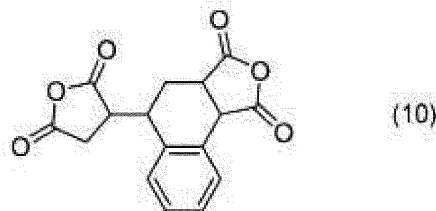
30

【 0 0 8 4 】

本発明において、テトラカルボン酸二無水物（b - 2）は、下記式（10）で示される脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物（b - 2）であることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

【 化 1 7 】



40

【 0 0 8 6 】

本発明において、脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物（b - 2）の他に、脂環構造を有しない酸二無水物や、無水物基に隣接して芳香環を含む酸二無水物を加えても良

50

い。酸二無水物総量中、テトラカルボン酸二無水物 (b - 2) の下限値は 40 モル% 以上であることが好ましく、80 モル% 以上であることがさらに好ましく、90 モル% 以上であることが特に好ましい。上限は 100 モル% 以下でよい。酸二無水物総量中のテトラカルボン酸二無水物 (b - 2) の含有量が 40 モル% 未満である場合、芳香環構造が増え、誘電特性が低下するおそれがある。

【 0087 】

前記テトラカルボン酸二無水物 (b - 2) 以外の無水物基に隣接して芳香環を含む酸二無水物としては具体的には、ピロメリット酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンソフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ベンソフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2 - ビス (2, 3 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 1 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1, 1 - ビス (2, 3 - ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (2, 3 - ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6 - ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物や、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物あるいはこれらの化合物の芳香族環をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物、およびアミド基を有する酸二無水物などの芳香族酸二無水物を挙げることができる。これらは炭素数が 4 ~ 40 の脂環構造、または半脂環構造を含有する酸二無水物と 2 種以上組み合わせ使用することができる。

【 0088 】

前記成分 (b - 1) としては、前記ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) に限定されず、前記ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) 以外のジアミン (b - 1 b) と、前記テトラカルボン酸二無水物 (b - 2) と、前記マレイン酸無水物とを反応させて得られたマレイミド樹脂であってもよく、また、前記ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) と、前記ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) 以外のジアミン (b - 1 b) と、前記テトラカルボン酸二無水物 (b - 2) と、前記マレイン酸無水物とを反応させて得られたマレイミド樹脂であってもよい。前記ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) 以外のジアミン (b - 1 b) を共重合せしめることにより、得られる硬化物の引張弾性率をさらに低下させるというような必要に応じた要求物性の制御が可能となる。

【 0089 】

前記ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) 以外のジアミン (b - 1 b) (以下、場合により単にジアミン (b - 1 b) という) とは、本発明において、前記ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) に含まれるジアミン以外のジアミンを指す。このようなジアミン (b - 1 b) としては、特に制限されず、例えば、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン；1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン等の脂環式ジアミン；4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (アミノメチル) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ジアミノベンゼン、1, 3 - ジアミノベンゼン、2, 4 - ジアミノトルエン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミン；4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン；3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン；4, 4' - ジアミノベンソフェノン；4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド；2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパンが挙げられる。これらの中でも、引張弾性率がより低い硬化物が得られるという観点からは、1, 6 - ヘキサメチレン

ジアミン等の炭素数 6 ~ 12 個の脂肪族ジアミン； 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン等のジアミノシクロヘキサン； 2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン等の芳香族骨格中に炭素数 1 ~ 4 個の脂肪族構造を有する芳香族ジアミンであることがより好ましい。また、これらのジアミン (b - 1 b) を用いて本発明に係るマレイミド樹脂 (B) を得る際には、これらのジアミン (b - 1 b) のうちの 1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 9 0 】

前記ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) と、前記脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物 (b - 2) と、前記マレイン酸無水物とを反応させる方法、又は、前記ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) と、前記ジアミン (b - 1 b) と、前記脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物 (b - 2) と、前記マレイン酸無水物とを反応させる方法としては、特に制限されず、適宜公知の方法を採用することができる。例えば、先ず、前記ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) と、前記テトラカルボン酸二無水物 (b - 2) と、必要に応じて前記ジアミン (b - 1 b) とを、トルエン、キシレン、テトラリン、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン等の溶媒又はこれらの混合溶媒等の溶媒中で室温 (23 程度) において 30 ~ 60 分間攪拌することでポリアミド酸を合成し、次いで、得られたポリアミド酸にマレイン酸無水物を加えて室温 (23 程度) において 30 ~ 60 分間攪拌することで両末端にマレイン酸が付加したポリアミド酸を合成する。このポリアミド酸にトルエン等の水と共沸する溶媒をさらに加え、イミド化に伴って生成する水を除去しながら温度 100 ~ 160 において 3 ~ 6 時間還流することで目的とするマレイミド樹脂を得ることができる。また、このような方法においては、ピリジン、メタンスルホン酸等の触媒をさらに添加してもよい。

【 0 0 9 1 】

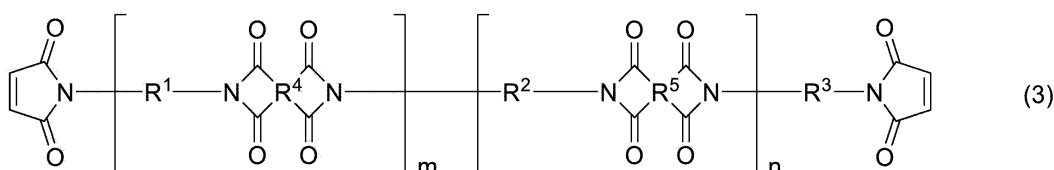
前記反応における原料の混合比としては、(ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) に含まれる全ジアミン及びジアミン (b - 1 b) の合計モル数) : (脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物 (b - 2) の合計モル数 + マレイン酸無水物のモル数の 1 / 2) が 1 : 1 となるようにすることが好ましい。また、前記ジアミン (b - 1 b) を併用する場合には、ダイマー酸に由来する柔軟性が発現し、より低弾性率の硬化物が得られる傾向にあるという観点から、(ジアミン (b - 1 b) のモル数) / (ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) に含まれる全ジアミンのモル数) が 1 以下となることが好ましく、0.4 以下となることがより好ましい。なお、前記ジアミン (b - 1 b) を併用する場合には、ダイマー酸由来ジアミン (b - 1 a) 及び脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物 (b - 2) からなるアミド酸単位と、ジアミン (b - 1 b) 及び脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物 (b - 2) からなるアミド酸単位との重合形態はランダム重合であってもブロック重合であってもよい。

【 0 0 9 2 】

このようにして得られる成分 (B) は、下記式 (3) で表されるときが好ましい。

【 0 0 9 3 】

【 化 1 8 】



【 0 0 9 4 】

(式 (3) 中、R¹ は、ダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c) を示し、R² は、ダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c) 以外の 2 価の有機基 (d) を示し、R³ は、ダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c)、及びダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c) 以外の 2 価の有機基 (d) からなる群から選択されるいずれか 1 種を示し、

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に単環式または縮合多環式の脂環構造を有する炭素数 4 ~ 40 の 4 価の有機基、単環式の脂環構造を有する有機基が直接または架橋構造を介して相互に連結された炭素数 8 ~ 40 の 4 価の有機基、および脂環構造と芳香環を両方有する半脂環構造を有する炭素数 8 ~ 40 の 4 価の有機基から選択される 1 以上の有機基を示す。 m は 1 ~ 30 の整数であり、 n は 0 ~ 30 の整数であり、 R^4 及び R^5 はそれぞれ同 - でも異なってもよい。)

【0095】

前記式 (3) 中の前記ダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c) としては、前述のとおりである。また、本発明において、前記式 (2) 中のダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c) 以外の 2 価の有機基 (d) とは、前記ジアミン (b-1b) から 2 つのアミノ基を除いた 2 価の残基を指す。但し、同一化合物において、前記ダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c) と前記 2 価の有機基 (d) とは同一ではない。さらに、前記式 (2) 中の前記 4 価の有機基とは、前記テトラカルボン酸二無水物から -CO-O-CO- で表わされる基を 2 つ除いた 4 価の残基を指す。

10

【0096】

前記式 (3) において、 m は、前記ダイマー酸に由来する 2 価の炭化水素基 (c) を含む繰り返し単位 (以下、場合によりダイマー酸由来構造という) の数であり、1 ~ 30 の整数を示す。 m の値が前記上限を超える場合には溶媒への溶解性が低下し、特に後述する現像時の現像液への溶解性が低下する傾向にある。また、 m の値としては、現像時の現像液への溶解性が好適になるという観点から、3 ~ 10 であることが特に好ましい。

20

【0097】

前記式 (3) において、 n は、前記 2 価の有機基 (d) を含む繰り返し単位 (以下、場合により有機ジアミン由来構造という) の数であり、0 ~ 30 の整数を示す。 n の値が前記上限を超える場合には、得られる硬化物の柔軟性が悪化し、硬くもろい樹脂となる傾向にある。また、 n の値としては、低弾性率の硬化物を得ることができる傾向にあるという観点から、0 ~ 10 であることが特に好ましい。

【0098】

さらに、前記式 (3) 中の m が 2 以上の場合には R^1 及び R^4 はそれぞれの繰り返し単位間において同一でも異なってもよい。また、前記式 (3) 中の n が 2 以上の場合には R^2 及び R^5 はそれぞれの繰り返し単位間において同一でも異なってもよい。さらに、前記式 (3) で表わされるマレイミド樹脂としては、前記ダイマー酸由来構造及び前記有機ジアミン由来構造がランダムであってもブロックであってもよい。

30

【0099】

また、前記ダイマー酸由来ジアミン (b-1a)、前記マレイン酸無水物、前記テトラカルボン酸二無水物 (b-2) 及び必要に応じて前記有機ジアミン (f) から本発明のマレイミド樹脂 (B) を得る場合において、反応率が 100% であるときには、前記 n 及び m は、前記ダイマー酸由来ジアミン (b-1a) に含まれる全ジアミン、前記ジアミン (b-1b)、前記マレイン酸無水物及び前記テトラカルボン酸二無水物 (b-2) の混合モル比により表すことができる。すなわち、 $(m+n) : (m+n+2)$ は (ダイマー酸由来ジアミン (b-1a) に含まれる全ジアミン及びジアミン (b-1b) の合計モル数) : (マレイン酸無水物及びテトラカルボン酸二無水物 (b-2) の合計モル数) で表わされ、 $m : n$ は (ダイマー酸由来ジアミン (b-1a) に含まれる全ジアミンのモル数) : (ジアミン (b-1b) のモル数) で表わされ、 $2 : (m+n)$ は (マレイン酸無水物のモル数) : (テトラカルボン酸二無水物 (b-2) のモル数) で表わされる。

40

【0100】

さらに、成分 (B) において、前記 m と n との和 ($m+n$) としては、より低弾性率の硬化物が得られる傾向にあるという観点から、2 ~ 30 であることが好ましい。また、前記 m と n との比率 (n/m) としては、ダイマー酸に由来する柔軟性が発現し、より低弾性率の硬化物が得られる傾向にあるという観点から、1 以下であることが好ましく、0.4 以下であることがより好ましい。

50

【0101】

本発明の硬化性樹脂組成物は、成分(B)として1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0102】

本発明の硬化性樹脂組成物中の成分(A)と成分(B)の重量比率は99/1~60/40であることが好ましく、より好ましくは97/3~60/40であり、さらに好ましくは95/5~70/30である。成分(B)の重量比率が1以上であるとき、吸水特性が良好になる。一方、成分(B)の重量比率が40以下であるとき、耐熱性が良好となる。

【0103】

本発明の硬化性樹脂組成物には、成分(A)と成分(B)以外にも公知のいかなる樹脂材料も用いることができる。具体的には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アミン樹脂、活性アルケン含有樹脂、イソシアネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、プロペニル樹脂、メタリル樹脂、活性エステル樹脂などが挙げられ、1種類で用いても、複数併用してもよい。また成分(A)、成分(B)以外のマレイミド樹脂を併用してもかまわない。

10

【0104】

フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アミン樹脂、活性アルケン含有樹脂、イソシアネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、活性エステル樹脂としては、それぞれ以下に例示するものを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0105】

フェノール樹脂：フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)と各種アルデヒド(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シナムアルデヒド、フルフラール等)との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物(ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルピフェニル、ジイソプロペニルピフェニル、ブタジエン、イソプレン等)との重合物、フェノール類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等)との重縮合物、フェノール類と置換ビフェニル類(4,4'-ビス(クロルメチル)-1,1'-ビフェニル及び4,4'-ビス(メトキシメチル)-1,1'-ビフェニル等)、もしくは置換フェニル類(1,4-ビス(クロルメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン及び1,4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン等)等との重縮合により得られるフェノール樹脂、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、ポリフェニレンエーテル。

30

【0106】

エポキシ樹脂：前記のフェノール樹脂、アルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、4-ビニル-1-シクロヘキセンジエポキシドや3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシラートなどを代表とする脂環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM)やトリグリシジル-p-アミノフェノールなどを代表とするグリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂。

40

【0107】

アミン樹脂：ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ナフタレンジアミン、アニリンノボラック、オルソエチルアニリンノボラック、アニリンとキシリレンクロライドとの反応により得られるアニリン樹脂、日本国特許第6429862号公報に記載のアニリンと置換ビフェニル類(4,4'-ビス(クロルメチ

50

ル) - 1, 1' - ビフェニル及び 4, 4' - ビス(メトキシメチル) - 1, 1' - ビフェニル等)、もしくは置換フェニル類(1, 4 - ビス(クロロメチル)ベンゼン、1, 4 - ビス(メトキシメチル)ベンゼン及び 1, 4 - ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン等)。

【0108】

活性アルケン含有樹脂：前記のフェノール樹脂と活性アルケン含有のハロゲン系化合物(クロロメチルスチレン、アリルクロライド、メタリルクロライド、アクリル酸クロリド、アリルクロライド等)の重縮合物、活性アルケン含有フェノール類(2 - アリルフェノール、2 - プロペニルフェノール、4 - アリルフェノール、4 - プロペニルフェノール、オイゲノール、イソオイゲノール等)とハロゲン系化合物(4, 4' - ビス(メトキシメチル) - 1, 1' - ビフェニル、1, 4 - ビス(クロロメチル)ベンゼン、4, 4' - ジフルオロベンゾフェノン、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン、4, 4' - ジプロモベンゾフェノン、塩化シアヌル等)の重縮合物、エポキシ樹脂もしくはアルコール類と置換もしくは非置換のアクリレート類(アクリレート、メタクリレート等)の重縮合物、マレイミド樹脂(4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、m - フェニレンビスマレイミド、2, 2' - ビス〔4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、3, 3' - ジメチル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド、4 - メチル - 1, 3 - フェニレンビスマレイミド、4, 4' - ジフェニルエーテルビスマレイミド、4, 4' - ジフェニルスルホンビスマレイミド、1, 3 - ビス(3 - マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - マレイミドフェノキシ)ベンゼン)。

【0109】

イソシアネート樹脂：p - フェニレンジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネート、p - キシレンジイソシアネート、m - キシレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類；イソシアネートモノマーの一種類以上のピュレット体又は、上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアネート体等のポリイソシアネート；上記イソシアネート化合物とポリオール化合物とのウレタン化反応によって得られるポリイソシアネート。

【0110】

ポリアミド樹脂：アミノ酸(6 - アミノカブロン酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸等)、ラクタム(ε - カプロラクタム、ε - ウンデカンラクタム、γ - ラウロラクタム)およびジアミン(エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカンジアミン、ウンデカンジアミン、ドデカンジアミン、トリデカンジアミン、テトラデカンジアミン、ペンタデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、ヘプタデカンジアミン、オクタデカンジアミン、ノナデカンジアミン、エイコサンジアミン、2 - メチル - 1, 5 - ジアミノペンタン、2 - メチル - 1, 8 - ジアミノオクタンなどの脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、ビス - (4 - アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3 - メチル - 4 - アミノシクロヘキシル)メタンなどの脂環式ジアミン；キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン等)とジカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、スクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、2 - クロロテレフタル酸、2 - メチルテレフタル酸、5 - メチルイソフタル酸、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸；これらジカルボン酸のジアルキルエステル、およびジクロリド)との混合物から選ばれた1種以上を主たる原料とした重合物。

【0111】

10

20

30

40

50

ポリイミド樹脂：前記のジアミンとテトラカルボン酸二無水物（４，４′ -（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、５ -（２，５ - ジオキソテトラヒドロ - ３ - フラニル） - ３ - メチル - シクロヘキセン - １，２ジカルボン酸無水物、ピロメリット酸二無水物、１，２，３，４ - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′ - ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、２，２′，３，３′ - ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′ - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′ - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、２，２′，３，３′ - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、メチレン - ４，４′ - ジフタル酸二無水物、１，１ - エチリデン - ４，４′ - ジフタル酸二無水物、２，２′ - プロピリデン - ４，４′ - ジフタル酸二無水物、１，２ - エチレン - ４，４′ - ジフタル酸二無水物、１，３ - トリメチレン - ４，４′ - ジフタル酸二無水物、１，４ - テトラメチレン - ４，４′ - ジフタル酸二無水物、１，５ - ペンタメチレン - ４，４′ - ジフタル酸二無水物、４，４′ - オキシジフタル酸二無水物、チオ - ４，４′ - ジフタル酸二無水物、スルホニル - ４，４′ - ジフタル酸二無水物、１，３ - ビス（３，４ - ジカルボキシフェニル）ベンゼン二無水物、１，３ - ビス（３，４ - ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物、１，４ - ビス（３，４ - ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物、１，３ - ビス〔２ -（３，４ - ジカルボキシフェニル） - ２ - プロピル〕ベンゼン二無水物、１，４ - ビス〔２ -（３，４ - ジカルボキシフェニル） - ２ - プロピル〕ベンゼン二無水物、ビス〔３ -（３，４ - ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕メタン二無水物、ビス〔４ -（３，４ - ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕メタン二無水物、２，２ - ビス〔３ -（３，４ - ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン二無水物、２，２ - ビス〔４ -（３，４ - ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン二無水物、ビス（３，４ - ジカルボキシフェノキシ）ジメチルシラン二無水物、１，３ - ビス（３，４ - ジカルボキシフェニル） - １，１，３，３ - テトラメチルジシロキサン二無水物、２，３，６，７ - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８ - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，５，６ - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０ - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７ - アントラセンテトラカルボン酸二無水物、１，２，７，８ - フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、エチレントテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４ - プタレントテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４ - シクロプタレントテトラカルボン酸二無水物）、シクロペンタレントテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン - １，２，３，４ - テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン - １，２，４，５ - テトラカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′ - ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、カルボニル - ４，４′ - ビス（シクロヘキサン - １，２ - ジカルボン酸）二無水物、メチレン - ４，４′ - ビス（シクロヘキサン - １，２ - ジカルボン酸）二無水物、１，２ - エチレン - ４，４′ - ビス（シクロヘキサン - １，２ - ジカルボン酸）二無水物、１，１ - エチリデン - ４，４′ - ビス（シクロヘキサン - １，２ - ジカルボン酸）二無水物、２，２ - プロピリデン - ４，４′ - ビス（シクロヘキサン - １，２ - ジカルボン酸）二無水物、オキシ - ４，４′ - ビス（シクロヘキサン - １，２ - ジカルボン酸）二無水物、チオ - ４，４′ - ビス（シクロヘキサン - １，２ - ジカルボン酸）二無水物、スルホニル - ４，４′ - ビス（シクロヘキサン - １，２ - ジカルボン酸）二無水物、ビスシクロ〔２，２，２〕オクト - ７ - エン - ２，３，５，６ - テトラカルボン酸二無水物、rel -〔１S，５R，６R〕 - ３ - オキサビシクロ〔３，２，１〕オクタン - ２，４ - ジオン - ６ - スピロ - ３′ -（テトラヒドロフラン - ２′，５′ - ジオン）、４ -（２，５ - ジオキソテトラヒドロフラン - ３ - イル） - １，２，３，４ - テトラヒドロナフタレン - １，２ - ジカルボン酸無水物、エチレングリコール - ビス -（３，４ - ジカルボン酸無水物フェニル）エーテル、４，４′ - ビフェニルビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、９，９′ - ビス（３，４ - ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物）との重縮合物。

【 0 1 1 2 】

シアネートエステル樹脂：フェノール樹脂をハロゲン化シアンと反応させることにより得られるシアネートエステル化合物であり、具体例としては、ジシアネートベンゼン、ト

10

20

30

40

50

リシアナートベンゼン、ジシアナートナフタレン、ジシアナートビフェニル、2、2'-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、ビス(4-シアナートフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-シアナートフェニル)メタン、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-シアナートフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-シアナートフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-シアナートフェニル)ヘキサフロプロパン、ビス(4-シアナートフェニル)スルホン、ビス(4-シアナートフェニル)チオエーテル、フェノールノボラックシアナート、フェノール・ジシクロペンタジエン共縮合物の水酸基をシアネート基に変換したもの等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

また、特開2005-264154号公報に合成方法が記載されているシアネートエステル化合物は、低吸湿性、難燃性、誘電特性に優れているためシアネートエステル化合物として特に好ましい。

10

シアネート樹脂は、必要に応じてシアネート基を三量化させてsym-トリアジン環を形成するために、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、鉛アセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート等の触媒を含有させることもできる。触媒は、硬化性樹脂組成物の合計質量100質量部に対して通常0.0001~0.10質量部、好ましくは0.00015~0.0015質量部使用する。

【0113】

活性エステル樹脂：エポキシ樹脂等、硬化性樹脂の硬化剤として1分子中に1個以上の活性エステル基を有する化合物を必要に応じて用いることができる。活性エステル系硬化剤としては、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましい。当該活性エステル系硬化剤は、カルボン酸化合物及びチオカルボン酸化合物の少なくともいずれかの化合物と、ヒドロキシ化合物及びチオール化合物の少なくともいずれかの化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に、耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル系硬化剤が好ましく、カルボン酸化合物とフェノール化合物及びナフトール化合物の少なくともいずれかの化合物とから得られる活性エステル系硬化剤が好ましい。

20

カルボン酸化合物としては、例えば、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

30

フェノール化合物又はナフトール化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、カテコール、-ナフトール、-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物、フェノールノボラック等が挙げられる。ここで、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物」とは、ジシクロペンタジエン1分子にフェノール2分子が縮合して得られるジフェノール化合物をいう。

40

活性エステル系硬化剤の好ましい具体例としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのアセチル化合物を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのベンゾイル化合物を含む活性エステル化合物が挙げられる。中でも、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物がより好ましい。「ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造」とは、フェニレン-ジシクロペンチレン-フェニレンからなる2価の構造単位を表す。

活性エステル系硬化剤の市販品としては、例えば、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として、「EXA9451」、「EXA9460」、「EXA9460S」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM

50

」、**「EXA-8000L-65TM」**、**「EXA-8150-65T」**（DIC社製）；ナフタレン構造を含む活性エステル化合物として**「EXA9416-70AK」**（DIC社製）；フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物として**「DC808」**（三菱化学社製）；フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物として**「YLH1026」**、**「YLH1030」**、**「YLH1048」**（三菱化学社製）；フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル系硬化剤として**「DC808」**（三菱化学社製）；リン原子含有活性エステル系硬化剤としてDIC社製の**「EXA-9050L-62M」**；等が挙げられる。

【0114】

本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに硬化促進剤（硬化触媒）を併用して硬化性を向上させることもできる。用い得る硬化促進剤の具体例としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール及び2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノールや1,8-ジアザ-ビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラブチルアンモニウム塩、トリイソプロピルメチルアンモニウム塩、トリメチルデカニルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩、トリフェニルベンジルフォスフォニウム塩、トリフェニルエチルフォスフォニウム塩、テトラブチルフォスフォニウム塩などの4級フォスフォニウム塩（4級塩のカウンターイオンはハロゲン、有機酸イオン、水酸化物イオンなど、特に指定は無いが、特に有機酸イオン、水酸化物イオンが好ましい。）、オクチル酸スズ、カルボン酸亜鉛（2-エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、ミスチリン酸亜鉛）やリン酸エステル亜鉛（オクチルリン酸亜鉛、ステアリンリン酸亜鉛等）等の亜鉛化合物等の遷移金属化合物（遷移金属塩）等が挙げられる。硬化促進剤の配合量は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して0.01~5.0重量部が必要に応じて用いられる。

【0115】

本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じてラジカル重合開始剤の硬化促進剤を添加、または併用しても差し支えない。ラジカル重合開始剤としては、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、1,3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン等のジアルキルパーオキシド類、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン等のパーオキシケタール類、*t*-クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルベルオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1,6-ビス(*t*-ブチルパーオキシカルボニルオキシ)ヘキサン等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物の公知の硬化促進剤が挙げられるが、これらに特に限定されるものではない。ケトンパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、ハイドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーカーボネート類等が好ましく、ジアルキルパーオキシド類がより好ましい。ラジカル重合開始剤の添加量としては、硬化性樹脂組成物の100質量部に対して0.01~5質量部が好ましく、0.01~3質量部が特に好ましい。用いるラジカル

10

20

30

40

50

重合開始剤の量が多いと硬化物の誘電特性が悪化する。

【0116】

さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、リン含有化合物を難燃性付与成分として含有させることもできる。リン含有化合物としては反応型のものでも添加型のものでもよい。リン含有化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2,6-ジキシリレニルホスフェート、1,3-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、1,4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4,4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)等のリン酸エステル類; 9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類; エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ化合物、赤リン等が挙げられるが、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ化合物が好ましく、1,3-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、1,4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4,4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)またはリン含有エポキシ化合物が特に好ましい。リン含有化合物の含有量は(リン含有化合物)/硬化性樹脂組成物中の樹脂成分が0.1~0.6(重量比)の範囲であることが好ましい。0.1以下では難燃性が不十分であり、0.6以上では硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす懸念がある。

【0117】

さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて光安定剤を添加しても構わない。光安定剤としては、ヒンダートアミン系の光安定剤、特にHALS等が好適である。HALSとしては特に限定されるものではないが、代表的なものとしては、ジブチルアミン・1,3,5-トリアジン・N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-1,6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[{3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル}メチル]ブチルマロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、等が挙げられる。HALSは1種のみが用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0118】

さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じてバインダー樹脂を配合することも出来る。バインダー樹脂としてはブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ-ナイロン系樹脂、NAR-フェノール系樹脂、エポキシ-NAR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、樹脂成分100質量部に対して0.05~50質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.05~20質量部が必要に応じて用いられる。

【0119】

さらに、本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて溶融シリカ、結晶シリカ、多孔質シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、石英粉、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、ジルコニア、窒化アルミニウム、グラファイト、フォスフェイト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア、タルク、クレイ、酸化鉄アスベスト

、ガラス粉末等の粉体、またはこれらを球形状あるいは破砕状にした無機充填材を添加することができる。また、特に半導体封止用の硬化性樹脂組成物を得る場合、上記の無機充填材の使用量は硬化性樹脂組成物中、通常80～92質量%、好ましくは83～90質量%の範囲である。

【0120】

さらに、本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて公知の添加剤を配合することが出来る。用いる添加剤の具体例としては、ポリブタジエン及びこの変性物、アクリロニトリル共重合体の変性物、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、フッ素樹脂、シリコーンゲル、シリコーンオイル、シランカップリング剤のような充填材の表面処理剤、離型剤、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色剤が挙げられる。これら添加剤の配合量は、樹脂成分100質量部に対して好ましくは1,000質量部以下、より好ましくは700質量部以下の範囲である。

10

【0121】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で均一に混合することにより得られ、通常130～180で30～500秒の範囲で予備硬化し、更に、150～200で2～15時間、後硬化することにより十分な硬化反応が進行し、本発明の硬化物が得られる。又、硬化性樹脂組成物の成分を溶剤等に均一に分散または溶解させ、溶媒を除去した後硬化させることもできる。

【0122】

こうして得られる本発明の硬化性樹脂組成物は、耐熱性や機械特性、吸水後でも良好な誘電特性を有する。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、耐湿性、耐熱性、低誘電率、低誘電正接の要求される広範な分野で用いることが出来る。具体的には、絶縁材料、積層板（プリント配線板、AGA用基板、ビルドアップ基板など）、封止材料、レジスト等あらゆる電気・電子部品用材料として有用である。又、成形材料、複合材料の他、塗料材料、接着剤、3Dプリンティング等の分野にも用いることが出来る。特に半導体封止においては、耐ハンダリフロー性が有益なものとなる。

20

【0123】

半導体装置は本発明の硬化性樹脂組成物で封止されたものを有する。半導体装置としては、例えばDIP（デュアルインラインパッケージ）、QFP（クワッドフラットパッケージ）、AGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）、SOP（スモールアウトラインパッケージ）、TSOP（シンスモールアウトラインパッケージ）、TQFP（シンクワッドフラットパッケージ）等が挙げられる。

30

【0124】

本発明の硬化性樹脂組成物の調製方法は特に限定されないが、前記記載のように各成分を溶剤等に分散または溶解させ、均一に混合し、必要に応じて溶剤を留去することで調製してもよいし、あるいはプレポリマー化してもよい。例えば成分(A)と成分(B)を触媒の存在下または非存在下、溶剤の存在下または非存在下において加熱することによりプレポリマー化する。同様に、成分(A)と成分(B)の他、エポキシ樹脂、アミン化合物、マレイミド系化合物、シアネートエステル化合物、フェノール樹脂、酸無水物化合物などの硬化剤及びその他添加剤を追加してプレポリマー化してもよい。各成分の混合またはプレポリマー化は溶剤の非存在下では例えば押出機、ニーダ、ロールなどを用い、溶剤の存在下では攪拌装置付きの反応釜などを使用する。

40

【0125】

溶剤等を使用しないで均一に混合する手法としては50～100の範囲内の温度でニーダ、ロール、プラネタリーミキサー等の装置を用いて練りこむように混合し、均一な硬化性樹脂組成物とする。得られた硬化性樹脂組成物は粉碎後、タブレットマシン等の成型機で円柱のタブレット状に成型、もしくは顆粒状の紛体、もしくは粉状の成型体とする、もしくはこれら組成物を表面支持体の上で溶融し0.05mm～10mmの厚みのシート状に成型し、硬化性樹脂組成物成型体とすることもできる。得られた成型体は0～20

50

でべたつきのない成型体となり、 $-25 \sim 0$ で1週間以上保管しても流動性、硬化性がほとんど低下しない。

得られた成型体はトランスファー成型機、コンプレッション成型機にて硬化物に成型することができる。

【0126】

本発明の硬化性樹脂組成物に有機溶剤を添加してワニス状の組成物（以下、単にワニスともいう。）とすることもできる。本発明の硬化性樹脂組成物を必要に応じてトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させてワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。この範囲よりも溶剤量が少ないと、ワニス粘度が高くなり作業性が悪化し、溶剤量が多いと、硬化物にボイドを発生させる原因になる。また液状組成物であれば、そのまま例えば、RTM方式でカーボン繊維を含有する樹脂硬化物を得ることもできる。

【0127】

また、本発明の硬化性樹脂組成物をフィルム型組成物の改質剤としても使用できる。具体的にはA-ステージにおけるフレキシ性を向上させる場合に用いることができる。このようなフィルム型の硬化性樹脂組成物は、本発明の硬化性樹脂組成物を前記硬化性樹脂組成物ワニスとして剥離フィルム上に塗布し、加熱下で溶剤を除去した後、A-ステージ化を行うことによりシート状の接着剤として得られる。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することが出来る。

【0128】

本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱溶融し、低粘度化してガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維などの強化繊維に含浸させることによりプリプレグを得ることができる。その具体例としては、例えば、Eガラスクロス、Dガラスクロス、Sガラスクロス、Qガラスクロス、球状ガラスクロス、NEガラスクロス、及びTガラスクロス等のガラス繊維、更にガラス以外の無機物の繊維やポリパラフェニレンテレフタラミド（ケブラー（登録商標）、デュポン株式会社製）、全芳香族ポリアミド、ポリエステル；並びに、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール、ポリイミド及び炭素繊維などの有機繊維が挙げられるが、これらに特に限定されない。基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマットなどが挙げられる。また、織布の織り方としては、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られており、これら公知のものから目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。また、織布を開織処理したものやシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さは、特に限定されないが、好ましくは0.01～0.4mm程度である。また、前記ワニスを、強化繊維に含浸させて加熱乾燥させることによりプリプレグを得ることもできる。

【0129】

本実施形態の積層板は、上記プリプレグを1枚以上備える。積層板はプリプレグを1枚以上備えるものであれば特に限定されず、他のいかなる層を有していてもよい。積層板の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができ、上記プリプレグ同士を積層し、加熱加圧成形することで積層板を得ることができる。このとき、加熱する温度は、特に限定されないが、65～300が好ましく、120～270がより好ましい。また、加圧する圧力は、特に限定されないが、加圧が大きすぎると積層板の樹脂の固形分調整が難しく品質が安定せず、また、圧力が小さすぎると、気泡や積層間の密着性が悪くなるため2.0～5.0MPaが好ましく、2.5～4.0MPaがより好ましい。本実施形態の積層板は、金属

10

20

30

40

50

箔からなる層を備えることにより、後述する金属箔張積層板として好適に用いることができる。

上記プリプレグを所望の形に裁断、必要により銅箔などと積層後、積層物にプレス成形法やオートクレーブ成形法、シートワインディング成形法などで圧力をかけながら硬化性樹脂組成物を加熱硬化させることにより電気電子用積層板（プリント配線板）や、炭素繊維強化材を得ることができる。

【0130】

本発明の硬化物は成型材料、接着剤、複合材料、塗料など各種用途に使用できる。本発明記載の硬化性樹脂組成物の硬化物は優れた耐熱性と誘電特性を示すため、半導体素子用封止材、液晶表示素子用封止材、有機EL素子用封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板等の電気・電子部品や炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチック等の軽量高強度構造材用複合材料に好適に使用される。

【実施例】

【0131】

以下、実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。軟化点及び熔融粘度は下記の方法で測定した。

【0132】

・GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）分析

メーカー：Waters

カラム：SHODEX GPC KF - 601（2本）、KF - 602、KF - 602.5、KF - 603

流速：0.5 ml/min.

カラム温度：40

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：RI（示差屈折検出器）

【0133】

・HPLC（高速液体クロマトグラフィー）分析

カラム：Inertsil ODS - 2

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40

使用溶剤：アセトニトリル・水

検出器：フォトダイオードアレイ（225 nm）

【0134】

・アミン当量

JIS K - 7236 付属書A（グリシジルアミンの補正法）に準拠し、得られた値をアミン当量とした。

【0135】

・DMA分析

メーカー：TAインスツルメント

装置：DMA Q800

測定モード：引張

昇温速度：2 /min.

測定温度範囲：25 ~ 350

測定周波数：10 Hz

tan の値が最大となった温度をTgとした。

【0136】

・機械強度

メーカー：島津製作所

装置：オートグラフAGS - X

10

20

30

40

50

引張速度：0.5 mm/min

試験片の長さが5 cmになるように挟み、180°方向に上記の試験速度で引っ張り測定した。

【0137】

・吸水率試験

水中に24時間浸漬した後取り出し、25～30%の環境下で24時間放置した後の重量を測定し算出した。

【0138】

・誘電率試験、誘電正接試験

メーカー：株式会社AET

装置：10GHz空洞共振器

幅2.5 mm、長さ5 cmの試験片を、乾燥機で120～2時間乾燥させたのちに測定を行った。さらに、試験片を水中に24時間浸漬した後取り出し、25～30%の環境下で24時間放置した後、再度測定を行った。

【0139】

[合成例1：芳香族アミン樹脂(A-1)の合成]

温度計、冷却管、ディーンスターク共沸蒸留トラップ、攪拌機を取り付けたフラスコにアニリン192部とトルエン112部、1,3-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン100部を仕込み、35%塩酸21.5部を10分かけて滴下した。系内を160℃に昇温し、水、トルエンを留去しながら同温度で17時間反応を行った。その後80℃まで冷却したのち、トルエン124部を加え、30%水酸化ナトリウム水溶液30部を10分かけて滴下した。その後同温度で2時間攪拌し、30分静置した。分離した下層の水層を除去し、反応液の水洗を洗浄液が中性になるまで繰り返した。次いでロータリーエバポレーターで油層から加熱減圧下において過剰のアニリンとトルエンを留去することにより前記式(2)で表される芳香族アミン樹脂(A-1)158部を得た。芳香族アミン樹脂(A-1)のアミン当量は186.1 g/eq、軟化点は58.8℃であった。GPC分析(RI)により、n=1体は62.5面積%であった。GPCチャートは図1に記す。

【0140】

[合成例2：マレイミド樹脂(M-1)の合成]

温度計、冷却管、ディーンスターク共沸蒸留トラップ、攪拌機を取り付けたフラスコに無水マレイン酸73.5部とトルエン126部、メタンスルホン酸1.86部、N-メチル-2-ピロリドン12.6部を仕込み、加熱還流状態とした。次に、芳香族アミン樹脂(A-1)93部をトルエン55.8部に溶解した樹脂溶液を、還流状態を保ちながら4時間かけて滴下した。この間、還流条件で共沸してくる縮合水とトルエンをディーンスターク共沸蒸留トラップ内で冷却・分液した後、有機層であるトルエンは系内に戻し、水は系外へ排出した。樹脂溶液の滴下終了後、還流状態を保ち、脱水操作をしながら10時間反応を行った。

反応終了後、水洗を4回繰り返してメタンスルホン酸及び過剰の無水マレイン酸を除去し、70℃以下の加熱減圧下においてトルエンと水の共沸により、水を系内から除去した。次いで、メタンスルホン酸0.93部を加え、加熱還流状態で4時間反応を行った。反応終了後、水洗水が中性になるまで4回水洗を繰り返したのち、70℃以下の加熱減圧下においてトルエンと水の共沸により、水を系内から除去したのち、トルエンを加熱減圧下において約70～80%程度の樹脂濃度になるまで溶剤を留去した後、トルエンを追加して樹脂濃度60%に調製した。これによりマレイミド樹脂(M-1)を含有するマレイミド溶液(V-1)を得た。得られたマレイミド樹脂(M-1)のn=1体はGPC分析(RI)により57.4面積%、n=2体は21.3面積%、n=3体以上は21.3面積%であった。n=1体中の配向比(オルト-オルト体/パラ-パラ体/オルト-パラ体)は、HPLC分析(225 nm)から、32.0%/25.4%/42.6%であった。また、軟化点は115.5℃、粘度は6.0 Pa·sであった。GPCチャートは図2に

10

20

30

40

50

記す。

【0141】

[合成例3：マレイミド樹脂(B-1)の合成]

テフロン(登録商標)コーティングされた攪拌バーを装備した500mlの丸底フラスコに、110gのトルエンと36gのN-メチルピロリドンを投入した。次にPRIAMINE 1074(クロージャパン株式会社製)の85.6g(0.16mol)を加え、ついで無水メタンスルホン酸15.4g(0.16mol)をゆっくりと加え、塩を形成した。ほぼ10分間攪拌して混合し、ついで1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(24.5g、0.08mol)を、攪拌された混合物にゆっくり加えた。ディーンスタークトラップとコンデンサーをフラスコに取り付けた。混合物を6時間還流に熱し、アミン末端のジイミドを形成した。この縮合からの生成水の理論量は、この時までには得られた。反応混合物は、室温以下に冷却され、無水マレイン酸の18.8g(0.19mol)がフラスコに加えられた。混合物は、さらに8時間還流され、期待された量の生成水を得た。室温に冷却された後、さらにトルエン200mlがフラスコに加えられた。次に、希釈された有機層を水(100ml×3)で洗浄し、塩や未反応の原料を除去した。その後、溶剤を真空下で除去し、琥珀色ワックス状のマレイミド樹脂(B-1)108g(収率90%、Mw=3,600)を得た。

10

【0142】

[実施例1~5、比較例1~8]

各種マレイミド樹脂と熱可塑性樹脂(セプトン2104)を表1に示す割合で測り取り、樹脂固形分50重量%になるようにアセトンを加えたのち混合することでワニスを作製した。さらに、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ、四国化成工業社製)をワニスに溶解させた。硬化促進剤が溶解したワニスを真空乾燥機にて60で30分、150で1時間加熱することで硬化性樹脂組成物を調製した。得られた硬化性樹脂組成物を銅箔で挟み、真空下で1MPaの圧力をかけ220で2時間硬化させた。このときの硬化性を確認して、物性評価した。得られた硬化物について各種測定した結果は表1に示す。

20

【0143】

- ・M-1(成分(A)、合成例2で得られたものの溶剤を加熱減圧により留去したもの)
- ・B-1(成分(B)、合成例3で得られたもの)
- ・MIR-3000(MIR-3000-70MT(日本化薬株式会社製)の溶剤を加熱減圧により留去したもの)
- ・セプトン2104(熱可塑性樹脂、クラレ社製)
- ・2E4MZ(硬化促進剤、四国化成工業社製)

30

【0144】

40

50

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	
M-1	95	90	70	60	50	100	95	90	70	-	-	-	-	
MIR-3000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	95	90	-	
B-1	5	10	30	40	50	-	-	-	-	-	5	10	100	
セプトン2104	-	-	-	-	-	-	5	10	30	-	-	-	-	
2E4MZ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
耐熱特性	Tg(°C)	287	278	232	240	184	283	104	106	107	269	266	261	54
機械特性	引張弾性率 (MPa)	2.3	2.5	1.7	2.2	1.5	2.7	2.1	1.9	1.5	2.5	2.2	1.9	0.03
	最大点応力 (MPa)	42	52	44	50	25	28	18	19	34	56	49	54	40
	最大点伸度 (%)	2.2	2.3	3.1	2.9	2.0	1.0	0.8	1.2	1.7	3.1	2.6	3.1	161.5
耐水特性	吸水率 (%)	0.52	0.76	0.11	0.39	0.26	0.60	0.65	0.60	0.46	0.82	0.68	0.68	0.13
誘電特性	初期誘電率 (10GHz)	2.63	2.58	2.47	2.50	2.49	2.50	2.46	2.44	2.40	2.76	2.79	2.67	2.32
	吸水後誘電率 (10GHz)	2.72	2.64	2.51	2.53	2.53	2.67	2.53	2.51	2.45	2.88	2.86	2.75	2.33
	吸水後誘電率変化率 (%)	103	103	102	101	102	107	103	103	102	104	102	103	100
	初期誘電正接 (10GHz)	0.0019	0.0018	0.0017	0.0017	0.0018	0.0019	0.0019	0.0016	0.0013	0.0027	0.0031	0.0028	0.0014
	吸水後誘電正接 (10GHz)	0.0049	0.0044	0.0029	0.0029	0.0028	0.0056	0.0048	0.0043	0.0035	0.0063	0.0059	0.0053	0.0018
	吸水後誘電正接変化率 (%)	264	243	175	175	157	300	251	272	272	230	192	190	128

10

20

【0145】

実施例 1 ~ 5 は耐熱性、機械特性、吸水性、誘電特性のいずれの特性も良好な結果であった。また、実施例 1 ~ 4 は Tg が 200 以上であり耐熱性がさらに良好であった。一方、比較例 1 は吸水後の誘電特性、比較例 2 ~ 4 は耐熱性、比較例 5 ~ 7 は誘電特性、比較例 8 は耐熱性と弾性率において悪い結果となり、全ての特性を満足できなかった。

【0146】

本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本願は、2021年3月30日付で出願された日本国特許出願（特願2021-056834）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

30

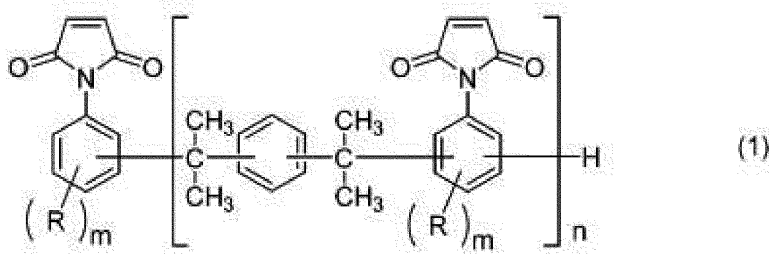
40

50

【要約】

下記式(1)で表されるマレイミド樹脂(A)と、ジアミン(b)と、マレイン酸無水物とを反応させて得られた、マレイミド樹脂(B)を含むマレイミド樹脂混合物。

【化1】

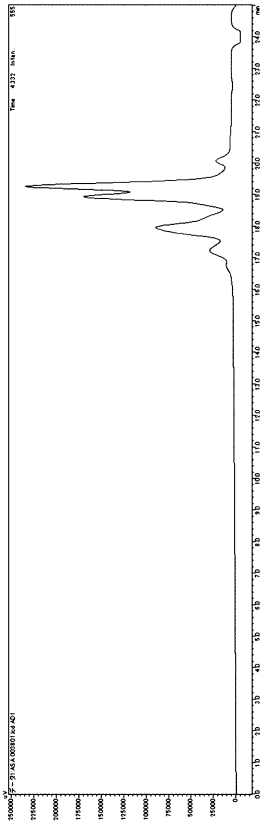


10

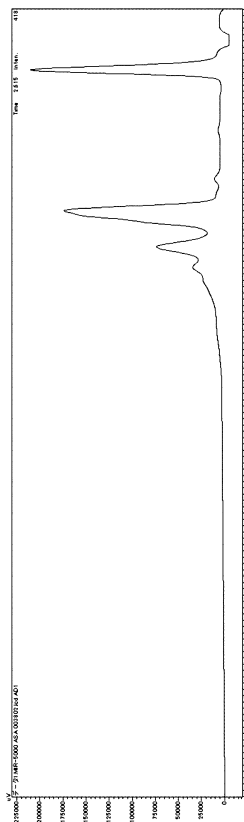
(式(1)中、複数存在するRはそれぞれ独立して水素原子、または炭素数1~5のアルキル基を表す。mは0~3の整数を表す。nは繰り返し数であり、その平均値は $1 < n < 5$ である。)

【図面】

【図1】



【図2】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-316429(JP,A)
国際公開第2020/054601(WO,A1)
国際公開第2020/203834(WO,A1)
特開2021-25053(JP,A)
国際公開第2021/020563(WO,A1)
特開2021-116423(JP,A)
国際公開第2021/149733(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 222/40
C08G 73/10
C08J 5/24
C08L 35/00
WPI
CAplus/REGISTRY(STN)