

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月12日(12.09.2024)



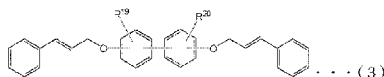
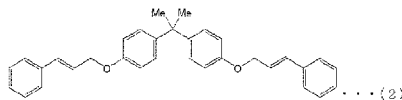
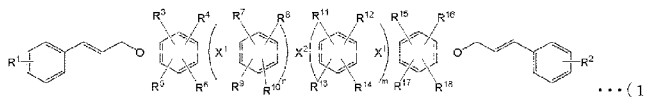
(10) 国際公開番号

WO 2024/185781 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 16/32 (2006.01) *C08K 5/13* (2006.01)
C08F 12/34 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/008330
- (22) 国際出願日: 2024年3月5日(05.03.2024)
- (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 2023-034038 2023年3月6日(06.03.2023) JP
特願 2023-034066 2023年3月6日(06.03.2023) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
- [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉村 凌(YOSHIMURA, Ryo); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人秀和特許事務所 (IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス 21ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: COMPOUND, RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT AND ELECTRICAL/ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 化合物、樹脂組成物、硬化物及び電気・電子部品



(57) Abstract: Provided are: a compound which has excellent heat resistance, low dielectric characteristics and low thermal expansion characteristics, and is industrially advantageous; a resin composition; a cured product using the resin composition; and an electrical/electronic component which comprises a cured product formed of the resin composition. The problem is solved by a compound represented by formula (1). (In formula (1), X¹ and X² each independently represent a group that is selected from the group consisting of a direct bond, a divalent

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

hydrocarbon group having 1 to 13 carbon atoms, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CF₃)₂- and -CO-; R¹ and R² each independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group having 1 to 12 carbon atoms, an alkoxy group having 1 to 12 carbon atoms or an aryl group having 6 to 12 carbon atoms; R³ to R¹⁸ each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 12 carbon atoms, an alkoxy group having 1 to 12 carbon atoms, an aryl group having 6 to 12 carbon atoms, an alkenyl group having 2 to 12 carbon atoms or an alkynyl group having 2 to 12 carbon atoms; n and m each independently represent an integer of 0 to 50; and compounds represented by formulae (2) and (3) are excluded.) (In formula (3), R¹⁹ and R²⁰ each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group having 3 carbon atoms or an alkenyl group.)

(57) 要約: 優れた耐熱性、低誘電特性及び低熱膨張特性を有し、工業的にも有利な化合物、樹脂組成物、それを用いた硬化物及び樹脂組成物からなる硬化物を含む電気・電子部品を提供する。下記式(1)で表される化合物によって、課題を解決する。(式(1)中、X¹及びX²は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数1~13の2価の炭化水素基、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-及び-CO-からなる群より選ばれる基である。R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、又は炭素数6~12のアリール基である。R³~R¹⁸は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリール基、炭素数2~12のアルケニル基又は炭素数2~12のアルキニル基である。n及びmはそれぞれ独立に0~50の整数を表す。ただし、下記式(2)、(3)で表される化合物は除く。) (式(3)中、R¹⁹及びR²⁰は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数3のアルキル基、アルケニル基を表す。)

明 細 書

発明の名称：化合物、樹脂組成物、硬化物及び電気・電子部品
技術分野

[0001] 本発明は、優れた耐熱性、誘電特性を有する硬化物を与える化合物、樹脂組成物、該樹脂組成物の硬化物及び該硬化物を含む電気・電子部品に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気・電子機器に使用される多層回路基板は、機器の小型化、軽量化及び高機能化が進んでおり、更なる多層化、高密度化、薄型化、軽量化と信頼性及び成形加工性の向上等が要求されている。

[0003] 電気・電子回路用積層板等の電気・電子部品の材料となる硬化性樹脂に要求される性能は多岐に渡るが、中でも重要な性能の一つとして、低誘電特性が挙げられる。

近年、情報伝達量、速度の向上のため、通信周波数の高周波化が進んでおり、その中で、伝送損失 (α) の増大が大きな課題となっている。この伝送損失 (α) の値が低いほど、情報信号の減衰が少なく、通信の高い信頼性が確保できることを意味する。 α は周波数 (f) に比例するため、高周波数領域での通信では α が大きくなり、信頼性の低下につながる。伝送損失 (α) を抑える手法として、周波数 (f) と同じく、 α が比例する誘電正接 ($\tan \delta$) を低減する方法が挙げられる。通信信号の高速伝送のためには、誘電正接 ($\tan \delta$) の低い材料、即ち、低誘電特性を有する材料が求められ、特に、高周波での低誘電特性が重要である。

[0004] また、電気・電子回路用積層板等の電気・電子部品には高い信頼性が求められ、材料となる硬化性樹脂には、低誘電特性の他、耐熱性、難燃性など、様々な特性とのバランスが求められる。特に、半導体パッケージ（以下、PKGと表す）基板の薄型化に伴い、PKG基板をマザーボードに半田実装する際の加熱によって、大きな反りが発生するといった問題が生じる。この課

題を解決するため、より優れた耐熱性や、低熱膨張特性を有する材料が求められている。

- [0005] 特許文献1には、シンナミルエーテル基含有化合物とビスマレイミド樹脂を用いた変性ビスマレイミド樹脂が提案されている。また、特許文献2には、耐熱性と低誘電特性に優れたシンナミルエーテル基含有硬化性樹脂組成物が提案されている

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：米国特許第8308892号明細書
特許文献2：特開2020-90610号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献1、特許文献2に記載の化合物を含む硬化性樹脂組成物を用いた硬化物は、ガラス転移温度（ T_g ）に代表される物理的耐熱性と1GHzにおける低誘電特性に優れた硬化性樹脂組成物であるが、耐熱分解性に代表される化学的耐熱性、より高周波な環境（10GHz）における低誘電特性という観点では不十分であることが判明した。

- [0008] また、工業的規模で硬化性樹脂組成物を硬化させ、電気・電子部品に適用する際には、材料の粘度を調整するため溶剤に溶解させニスとして使用する必要がある。そのため、材料は優れた溶剤溶解性を有する必要がある。

本発明は、上記の問題に鑑みなされたものであり、優れた耐熱性及び低誘電特性を有し、工業的にも有利な化合物、樹脂組成物、それを用いた硬化物及び樹脂組成物からなる硬化物を含む電気・電子部品を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

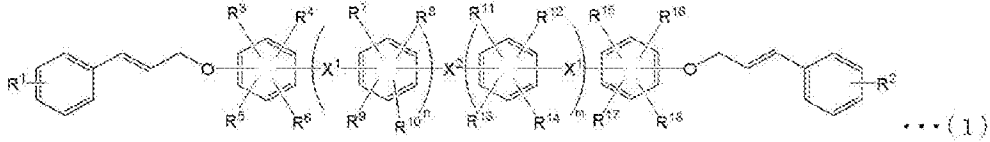
- [0009] 本発明者らは、前記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、ある特定の構造を有する化合物を含む樹脂組成物が、上記課題を解決し得ることを見

出し、本発明の完成に至った。

[0010] 即ち本発明の要旨は、次の [1] ~ [9] に存する。

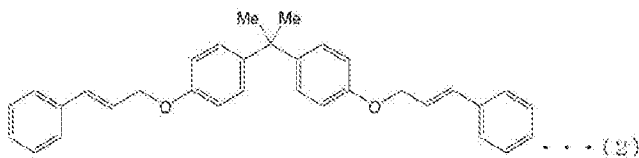
[1] 下記式 (1) で表される化合物。

[化1]

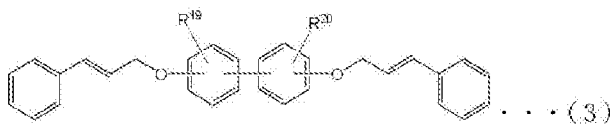


(式 (1) 中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数 1 ~ 13 の 2 価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる基である。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基である。 $R^3 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基又は炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基である。 n 及び m はそれぞれ独立に 0 ~ 50 の整数を表す。ただし、下記式 (2)、(3) で表される化合物は除く。)

[化2]



[化3]



(式 (3) 中、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 3 のアルキル基、アルケニル基を表す。)

[2] [1] に記載の化合物と、前記式 (1) で表される化合物とは構造が

異なる硬化性樹脂と、を含有する樹脂組成物。

[3] 前記式(1)で表される化合物とは構造が異なる硬化性樹脂がラジカル重合性樹脂を含有する[2]に記載の樹脂組成物。

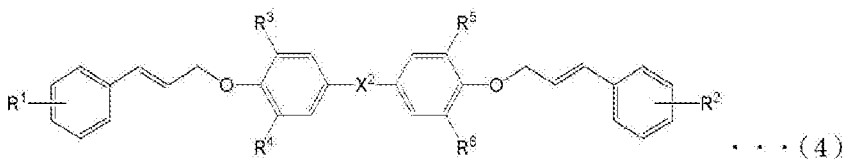
[4] 前記ラジカル重合性樹脂が、マレイミド基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニル基、プロペニル基、及びブタジエン基、からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を含有する[3]に記載の樹脂組成物。

[5] [1]に記載の化合物及び硬化促進剤を含有する、樹脂組成物。

[6] さらに硬化促進剤を含有する、[2]又は[3]に記載の樹脂組成物。

[7] 前記式(1)で表される化合物が下記式(4)で表される化合物である、[1]に記載の化合物。

[化4]



(式(4)中、 X^2 は、直接結合、炭素数1~13の2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる基である。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、又は炭素数6~12のアリール基である。 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリール基、炭素数2~12のアルケニル基又は炭素数2~12のアルキニル基である。)

[8] [2]~[6]のいずれか1つに記載の樹脂組成物の硬化物。

[9] [8]に記載の樹脂組成物の硬化物を含む、電気・電子部品。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、優れた耐熱性及び低誘電特性を有する硬化物を与える化

合物、樹脂組成物、該樹脂組成物の硬化物及び該硬化物を含む電気・電子部品を得ることができる。また、本発明の化合物は優れた溶剤溶解性を有することから、工業的に有利な樹脂組成物を得ることができる。また、一部の実施形態において、さらに優れた低熱膨張特性を有する硬化物を与える化合物、樹脂組成物、該樹脂組成物の硬化物及び該硬化物を含む電気・電子部品を得ることができる。本発明の樹脂組成物は、接着剤、塗料、土木用建築材料、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）を始めとする各種複合材料、電気・電子部品の絶縁材料等、様々な分野に適用可能であり、特に電気・電子分野における絶縁注型、積層材料、封止材料等として有用である。

[0012] また、本発明の樹脂組成物は、多層プリント配線基板、キャパシタ等の電気・電子回路用積層板、フィルム状接着剤、液状接着剤等の接着剤、半導体封止材料、アンダーフィル材料、3D-LSI用インターチップフィル、絶縁シート、プリプレグ、放熱基板等に好適に用いることができる。

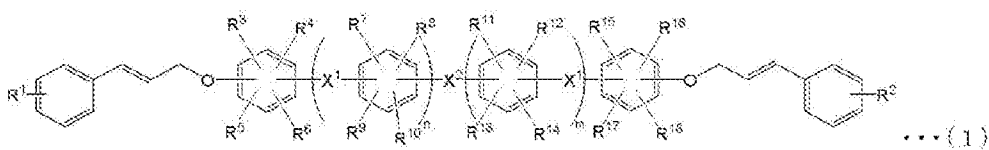
発明を実施するための形態

[0013] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下の説明は本発明の実施の形態の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載内容に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」という表現を用いる場合、その前後の数値又は物性値を含む表現として用いるものとする。

[0014] [化合物(1)]

本実施形態に係る化合物は、下記式(1)で表される化合物(以下、「化合物(1)」と称する場合がある。)であることを特徴とする。

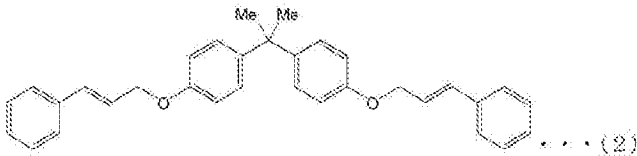
[化1]



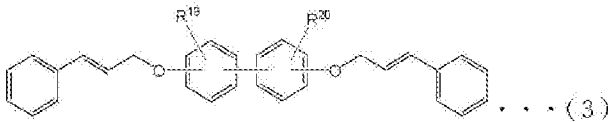
[0015] 上記式(1)中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数1～13の2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる基である。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立

に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、又は炭素数 6～12 のアリール基である。R³～R¹⁸は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～12 のアルケニル基又は炭素数 2～12 のアルキニル基である。n 及び m はそれぞれ独立に 0～50 の整数を表す。ただし、下記式 (2)、(3) で表される化合物は除く。

[0016] [化2]



[化3]



(式 (3) 中、R¹⁹ 及び R²⁰ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 3 のアルキル基、アルケニル基を表す。)

[0017] 本実施形態に係る化合物は、優れた溶剤溶解性を有し、且つ該化合物を含む樹脂組成物及びそれを使った硬化物は、耐熱性、低誘電特性及び低熱膨張特性を有するという効果がある。その理由としては、剛直な芳香族エーテル骨格（シンナミルエーテル）が存在することにより分子運動が抑制され、優れた耐熱性、低誘電特性及び低熱膨張特性が発現し、芳香環上又は芳香族間に適切な置換基を導入することにより優れた溶剤溶解性が発現すると推定される。

[0018] 式 (1) 中、X¹ 及び X² は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数 1～13 の 2 価の炭化水素基、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂- 及び -CO- からなる群より選ばれる基である。

[0019] 炭素数 1～13 の 2 価の炭化水素基の例としては、メチレン基、1, 1-

エチレン基、イソプロピリデン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基等の鎖状脂肪族炭化水素基、1, 1-シクロプロピレン基、1, 1-シクロブチレン基、1, 1-シクロペンチレン基、1, 1-シクロヘキシレン基、3, 3, 5-トリメチル-1, 1-シクロヘキシレン基、1, 1-シクロドデシレン基、1, 2-シクロプロピレン基、1, 2-シクロブチレン基、1, 2-シクロペンチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロブチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基等の環状脂肪族炭化水素基、-CHPh-, -C(CH₃)Ph-, -CPh₂-, 9, 9-フルオレニレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基等の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0020] X¹及びX²は、溶剤溶解性及び、硬化物とした時の優れた耐熱性、低誘電特性の観点から、好ましくは、-O-、又は炭素数1~13の2価の炭化水素基である。炭素数1~13の2価の炭化水素基として、好ましくは炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、より好ましくはメチレン基、1, 1-エチレン基、イソプロピリデン基、-CHPh-, -C(CH₃)Ph-, -CPh₂-, 9, 9-フルオレニレン基、1, 1-シクロヘキシレン基、3, 3, 5-トリメチル-1, 1-シクロヘキシレン基、1, 1-シクロドデシレン基、が挙げられる。

[0021] X¹として、特に好ましくは-O-、メチレン基、又はイソプロピリデン基であり、最も好ましくは-O-である。

X²として、特に好ましくは-O-、メチレン基、又はイソプロピリデン基であり、最も好ましくはメチレン基、又はイソプロピリデン基である。なお、式(1)中にX¹が複数存在する場合、複数のX¹は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0022] 式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、又は炭素数6~12のアリール基である。

[0023] アルキル基としては次のようなものが挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘキシル基、*n*-オクチル基、シクロオクチル基、*n*-ノニル基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル基、*n*-デシル基、シクロデシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、シクロドデシル基、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基、2-フェニルイソプロピル基等である。

[0024] アルコキシ基としては次のようなものが挙げられる。例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、イソペントキシ基、ネオペントキシ基、*tert*-ペントキシ基、シクロペントキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、イソヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基、*n*-ヘプトキシ基、シクロヘプトキシ基、メチルシクロヘキシロキシ基、*n*-オクチロキシ基、シクロオクチロキシ基、*n*-ノニロキシ基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシロキシ基、*n*-デシロキシ基、シクロデシロキシ基、*n*-ウンデシロキシ基、*n*-ドデシロキシ基、シクロドデシロキシ基、ベンジロキシ基、メチルベンジロキシ基、ジメチルベンジロキシ基、トリメチルベンジロキシ基、ナフチルメトキシ基、フェネチロキシ基、2-フェニルイソプロポキシ基等である。

[0025] アリール基としては、次のようなものが挙げられる。例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、エチルフェニル基、スチリル基、キシリル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、メシチル基、エチニルフェニル基、ナフチル基、ビニルナフチル基等である。

[0026] R^1 及び R^2 として、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~12のアルキル基であり、より好ましくは、それぞれ独立に、水素原子又

は炭素数 1～6 のアルキル基である。

[0027] 式 (1) 中、 $R^3 \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～12 のアルケニル基又は炭素数 2～12 のアルキニル基である。

[0028] アルキル基としては次のようなものが挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘキシル基、*n*-オクチル基、シクロオクチル基、*n*-ノニル基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル基、*n*-デシル基、シクロデシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、シクロドデシル基、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基、2-フェニルイソプロピル基等である。

[0029] アルコキシ基としては次のようなものが挙げられる。例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、イソペントキシ基、ネオペントキシ基、*tert*-ペントキシ基、シクロペントキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、イソヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基、*n*-ヘプトキシ基、シクロヘプトキシ基、メチルシクロヘキシロキシ基、*n*-オクチロキシ基、シクロオクチロキシ基、*n*-ノニロキシ基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシロキシ基、*n*-デシロキシ基、シクロデシロキシ基、*n*-ウンデシロキシ基、*n*-ドデシロキシ基、シクロドデシロキシ基、ベンジロキシ基、メチルベンジロキシ基、ジメチルベンジロキシ基、トリメチルベンジロキシ基、ナフチルメトキシ基、フェネチロキシ基、2-フェニルイソプロポキシ基等である。

[0030] アリール基としては次のようなものが挙げられる。例えば、フェニル基、

o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、エチルフェニル基、スチリル基、キシリル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、メシチル基、エチニルフェニル基、ナフチル基、ビニルナフチル基等である。

[0031] アルケニル基としては次のようなものが挙げられる。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチルビニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、シクロヘキサニル基、シクロヘキサジエニル基、シンナミル基、ナフチルビニル基等である。

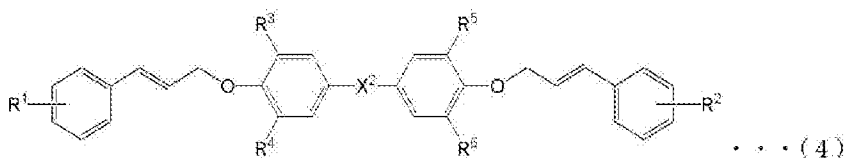
[0032] アルキニル基としては次のようなものが挙げられる。例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1,3-ブタンジエニル基、フェニルエチニル基、ナフチルエチニル基等である。

[0033] $R^3 \sim R^{18}$ として、原料が入手しやすく、工業的に有利という理由から、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12のアリール基であり、より好ましくは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~12のアルキル基であり、さらにより好ましくは、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~6のアルキル基である。

[0034] 式(1)中のn及びmはそれぞれ独立に0~50の整数を表すが、硬化物とした時の耐熱性の観点から、好ましくは0~30、より好ましくは0~10である。

[0035] 前記式(1)で表される化合物としては、分子量が小さく、硬化物とした時の架橋密度が高くなり、耐熱性や低誘電特性が優れる観点から、下記式(4)で表される化合物であることが好ましい。

[0036] [化4]



[0037] 上記式(4)中、 X^2 は、直接結合、炭素数1~13の2価の炭化水素基、

—O—、—S—、—SO₂—、—C(CF₃)₂—及び—CO—からなる群より選ばれる基である。R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、又は炭素数6～12のアリール基である。R³～R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～12のアルケニル基又は炭素数2～12のアルキニル基である。ただし、前記式(2)で表される化合物は除く。

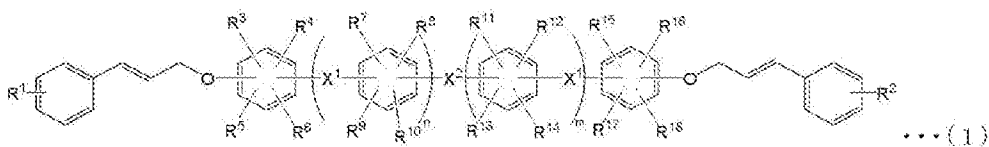
[0038] 上記式(4)中、X²、R¹及びR²のそれぞれの好ましいものについては同様である。

[0039] R³～R⁶として、原料が入手しやすく、工業的に有利という理由から、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリール基であり、より好ましくは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基であり、さらにより好ましくは、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基である。優れた溶剤溶解性や、硬化物としたときの低誘電特性の観点から、最も好ましくは、炭素数1～6のアルキル基である。

[0040] <化合物(1)の製造方法>

本実施形態に係る樹脂組成物に用いる下記式(1)で表される化合物の製造方法については特に制限はないが、例えば、ハロゲン化シナミル化合物と、任意のフェノール化合物を原料として用い、塩基性触媒存在下で反応させることにより製造することができる。

[0041] [化5]

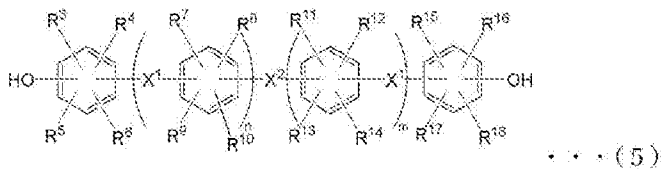


[0042] (式(1)中、X¹及びX²は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数1～13の2価の炭化水素基、—O—、—S—、—SO₂—、—C(CF₃)₂—及び—CO—からなる群より選ばれる基である。R¹及びR²は、それぞれ独立に

、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、又は炭素数 6～12 のアリール基である。R³～R¹⁸は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～12 のアルケニル基又は炭素数 2～12 のアルキニル基である。n 及び m はそれぞれ独立に 0～50 の整数を表す。ただし、前記式 (2)、(3) で表される化合物は除く。))

[0043] この反応において原料となるフェノール化合物としては、複数のフェノール骨格を有する化合物であれば特に限定されないが、好ましくは、下記式 (5) で表されるものである。

[0044] [化6]



[0045] 上記式 (5) 中、X¹、X²、R³～R¹⁸、n 及び m は前記式 (1) のものと同義である。なお、X¹、X²、R³～R¹⁸、n 及び m のそれぞれの好ましいものについても同様である。

[0046] ハロゲン化シンナミル化合物は、原料フェノール化合物の水酸基 1 モルに対して 1.0～4.0 倍モル、特に 1.0～3.0 倍モル用いることが、反応を効率的に進めつつ、生産コストを抑える観点から好ましい。なお、この反応におけるハロゲン化シンナミル化合物としては、通常、シンナミルクロライド又はシンナミルプロマイドが用いられる。

[0047] 本反応は、塩基性触媒の存在下で行うことが好ましい。塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属水酸化物、及びアルカリ金属塩類、ジアザビシクロノネン、ジアザビシクロウンデセン、トリエチルアミン等のアミン類、ナトリウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ブトキシド、リチウムジイソプロピルアミド、ケイ素-塩基性アミン、リチウムテトラメチルピペリジン等が挙げられ

る。これらの中でも、比較的安価であり、副反応が起こりにくい点で、アルカリ金属類、ジアザビシクロウンデセン、カリウム *tert*-ブトキシドが好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムが特に好ましい。触媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの塩基性触媒は、水又はアルコール溶液として滴下してもよい。

[0048] 塩基性触媒の使用量は、原料フェノール化合物の水酸基1モルに対して、0.7~2.0倍モルが好ましく、0.8~1.5倍モルがより好ましい。触媒の使用量が少なすぎると、反応速度が遅く、使用量が多すぎると、余剰のアルカリを除去しなくてはならなくなり、生産性が低下する。

[0049] また、本反応は、溶剤の存在下で行うことが好ましく、溶剤種としては、以下のような極性溶剤等が挙げられる。

[0050] 極性溶剤としては、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、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、メタノール、エタノール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルジグリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラヒドロフランが挙げられる。これらの中でも、比較的安価であり、反応性が良好な点で、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミドが好ましい。溶剤としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよく、また、トルエン、キシレンなどの低極性溶剤を併用してもよい。また、水の共存下で反応を行ってもよい。

[0051] 水共存下、非水溶性溶剤中で反応を行う場合、相間移動触媒を共存させることもできる。例えば第四級アンモニウム塩が挙げられ、テトラメチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、トリプロピルメチルアンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモ

ニウム、ジアリルジメチルアンモニウム、*n*-オクチルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム、セチルジメチルエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、 β -メチルコリン及びフェニルトリメチルアンモニウム等の臭化塩、塩化塩、ヨウ化塩、硫酸水素塩及び水酸化物等を挙げることができる。

[0052] より詳細には、フェノール化合物を前記の溶剤に溶解後、炭酸カリウム等の塩基性触媒を添加する。その後ハロゲン化シンナミル化合物を0.5~10時間で添加し、1~20時間反応させる。この時の反応温度は、原料フェノール化合物の水酸基とハロゲン化シンナミル化合物とが反応する温度であれば特に限定されないが、10~150℃が好ましく、40~130℃が好ましい。

[0053] 反応後、水洗等の方法で無機成分を除去し、蒸留等による未反応の原料の除去、濃縮、精製（再結晶、再沈殿、洗浄、カラムクロマトグラフィー等）等の処理を行って、本実施形態の化合物を得ることができる。水洗を行う回数は特に限定されないが、好ましくは1~6回であり、より好ましくは1~4回である。

[0054] [樹脂組成物]

本実施形態に係る化合物は、化合物（1）とは構造が異なる硬化性樹脂を含有し、樹脂組成物とすることが好ましい。化合物（1）とは構造が異なる硬化性樹脂としては、特に制限はないが、具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミン樹脂、酸無水物樹脂、活性エステル樹脂、シアネートエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ラジカル重合性樹脂などが挙げられる。誘電特性、耐熱性、その他物性のバランスから、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、ラジカル重合性樹脂を含有することが好ましく、ラジカル重合性樹脂がより好ましい。化合物（1）とは構造が異なる硬化性樹脂は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0055] 本実施形態に係る樹脂組成物において、化合物（1）とは構造が異なる硬

化性樹脂は、化合物（１）１００重量部に対して、１～１０００重量部含むことが好ましく、より好ましくは、５～８００重量部である。さらに好ましくは、１０～５００重量部である。含有割合が上記下限値以上であれば、耐熱性、誘電特性に優れた硬化物が得られる。硬化成分の含有割合が上記上限以下であれば均一で硬化性に優れた硬化物が作製可能である。

[0056] <エポキシ樹脂>

エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、*tert*-ブチル-カテコール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等が挙げられる。また、エポキシ樹脂として、高分子エポキシ樹脂やフェノキシ樹脂を含有していてもよい。これらは１種又は２種以上併用して使用してもよい。

[0057] <フェノール樹脂>

フェノール樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＡＤ、ヒドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、チオジフェノール類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、トリスフェノールメタン型樹脂、ナフトールノボラック樹

脂、臭素化ビスフェノールA、臭素化フェノールノボラック樹脂等の種々の多価フェノール類や、種々のフェノール類とベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキサール等の種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類、キシレン樹脂とフェノール類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂類、重質油又はピッチ類とフェノール類とホルムアルデヒド類との共縮合樹脂、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジメトキサイド重縮合物、フェノール・ベンズアルデヒド・キシリレンジハライド重縮合物、フェノール・ベンズアルデヒド・4, 4'-ジメトキサイドビフェニル重縮合物、フェノール・ベンズアルデヒド・4, 4'-ジハライドビフェニル重縮合物等の各種のフェノール樹脂類等が挙げられる。これらは1種又は2種以上併用して使用してもよい。

[0058] <アミン樹脂>

アミン樹脂の具体例としては、脂肪族アミン類、ポリエーテルアミン類、脂環式アミン類、芳香族アミン類等が挙げられる。

[0059] 脂肪族アミン類としては、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-ヒドロキシアチルエチレンジアミン、テトラ(ヒドロキシアチル)エチレンジアミン等が挙げられる。

[0060] ポリエーテルアミン類としては、トリエチレングリコールジアミン、テトラエチレングリコールジアミン、ジエチレングリコールビス(プロピルアミン)、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン類等が挙げられる。

[0061] 脂環式アミン類としては、イソホロンジアミン、メタセンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 9-ビス(3-アミ

ノプロピル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、ノルボルネンジアミン等が挙げられる。

[0062] 芳香族アミン類としては、テトラクロロ-p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノアニソール、2, 4-トルエンジアミン、2, 4-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、2, 4-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-アミノフェノール、m-アミノベンジルアミン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエタノールアミン、メチルベンジルアミン、 α -(m-アミノフェニル)エチルアミン、 α -(p-アミノフェニル)エチルアミン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、 α, α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。

[0063] 以上で挙げたアミン系樹脂は1種のみで用いても2種以上を併用して使用してもよい。

[0064] <酸無水物樹脂>

酸無水物樹脂の具体例としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ(エチルオクタデカン二酸)無水物、ポリ(フェニルヘキサデカン二酸)無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルハイミック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリート二無水物、ヘット酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチ

ルー3-シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、1-メチル-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。以上で挙げたアミン系樹脂は1種のみで用いても2種以上を併用して使用してもよい。

[0065] <活性エステル樹脂>

活性エステル樹脂としては、特に制限はないが、一般にフェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましく用いられる。活性エステル樹脂は、カルボン酸化合物及び／又はチオカルボン酸化合物とヒドロキシ化合物及び／又はチオール化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル樹脂が好ましく、カルボン酸化合物とフェノール化合物及び／又はナフトール化合物とから得られる活性エステル樹脂がより好ましい。

[0066] 該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。

該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、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン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である。

[0067] 具体的には、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樹脂、ナフタレン構造を含む活性エステル樹脂、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル樹脂、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル樹脂が好ましく、中でもナフタレン構造を含む活性エステル樹脂、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樹脂がより好ましい。ここで、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造」とは、フェニレンーシシクロペンタレンーフェニレンからなる2価の構造単位を表す。活性エステル樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] <シアネートエステル樹脂>

シアネートエステル樹脂としては、例えば、ビスフェノールAジシアネート、ポリフェノールシアネート（オリゴ（3-メチレン-1, 5-フェニレンシアネート））、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジメチルフェニルシアネート）、4, 4'-エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、2, 2-ビス（4-シアネート）フェニルプロパン、1, 1-ビス（4-シアネートフェニルメタン）、ビス（4-シアネート-3, 5-ジメチルフェニル）メタン、1, 3-ビス（4-シアネートフェニル-1-（メチルエチリデン））ベンゼン、ビス（4-シアネートフェニル）チオエーテル、及びビス（4-シアネートフェニル）エーテル等の2官能シアネート樹脂、フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等から誘導される多官能シアネート樹脂、これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。シアネートエステル樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0069] <イソシアネート樹脂>

イソシアネート樹脂としては、分子中に1個以上のイソシアネート基を有する樹脂が挙げられる。イソシアネート樹脂は、分子中にイソシアネート基

を2個以上有することが好ましい。イソシアネート樹脂としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。イソシアネート樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0070] <ベンゾオキサジン樹脂>

ベンゾオキサジン樹脂としては、例えば、6, 6-(1-メチルエチリデン)ビス(3, 4-ジヒドロ-3-フェニル-2H-1, 3-ベンゾオキサジン)、6, 6-(1-メチルエチリデン)ビス(3, 4-ジヒドロ-3-メチル-2H-1, 3-ベンゾオキサジン)等が挙げられる。ベンゾオキサジン樹脂は、そのオキサジン環が開環重合した構造を含んでもよい。ベンゾオキサジン樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0071] <ラジカル重合性樹脂>

ラジカル重合性樹脂成分としては、熱又は光により生じたラジカルによって重合し得る化合物、即ちラジカル重合性置換基を有する化合物を用いることができる。ラジカル重合性置換基としては、例えば、活性エネルギー線の照射により硬化性を示すエチレン性二重結合を有する基が挙げられる。このようなラジカル重合性置換基としては、マレイミド基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエン基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、マレイミド基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、スチリル基、アリル基及びブタジエン基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。ラジカル重合性樹脂は、ラジカル重合性置換基を1個以上有することが好ましく、2個以上有することがより好ましい。上限については特に制限はないが、10個以下等とし得る。

[0072] ラジカル重合性置換基を有する化合物としては、マレイミド基を含有するラジカル重

合性化合物（マレイミド系ラジカル重合性化合物）、（メタ）アクリロイル基を含有するラジカル重合性化合物（（メタ）アクリル系ラジカル重合性化合物）、スチリル基を含有するラジカル重合性化合物（スチリル系ラジカル重合性化合物）、アリル基を含有するラジカル重合性化合物（アリル系ラジカル重合性化合物）、ブタジエン骨格を含有するラジカル重合性化合物（ブタジエン系ラジカル重合性化合物）から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、マレイミド系ラジカル重合性化合物、（メタ）アクリル系ラジカル重合性化合物、スチリル系ラジカル重合性化合物及びアリル系ラジカル重合性化合物の少なくともいずれかを含むことがより好ましく、マレイミド系ラジカル重合性化合物、（メタ）アクリル系ラジカル重合性化合物及びスチリル系ラジカル重合性化合物を含むことがさらに好ましい。

[0073] <マレイミド系ラジカル重合性化合物>

マレイミド系ラジカル重合性化合物は、マレイミド基を分子中に少なくとも1つ有する化合物である。マレイミド系ラジカル重合性化合物は、1分子あたり1個以上のマレイミド基を有することが好ましく、2個以上のマレイミド基を有することがより好ましい。下限は特に制限されないが、好ましくは10個以下、より好ましくは5個以下である。

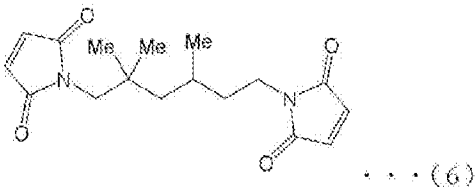
[0074] マレイミド系ラジカル重合性化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2, 2'-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1, 3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1, 6-ビスマレイミド(2, 2, 4-トリメチル)ヘキサン等が挙げられる。

ポリフェニルメタンマレイミドは、マレイミド基が置換した3以上のベンゼン環がメチレン基を介して結合した重合体である。

マレイミド系ラジカル重合性化合物としては、耐熱性及び低誘電特性に優れた硬化物を得る観点から、好ましくは、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、1, 6-ビスマレイミド(2, 2, 4-トリメチル)ヘキサンである。より好ましくは、ポリフェニルメタンマレイミド、1, 6-ビスマレイミド(2, 2, 4-トリメチル)ヘキサンである。

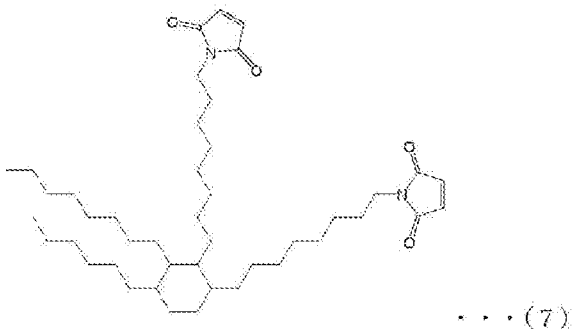
[0075] マレイミド系ラジカル重合性化合物は、市販品を用いてもよい。マレイミド系ラジカル重合性化合物の市販品としては、例えば、大和化成工業社製の「BMI-1100」(4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド)、「BMI-2300」(ポリフェニルメタンマレイミド)、下記式(6)で表される、「BMI-TMH」(1, 6-ビスマレイミド(2, 2, 4-トリメチル)ヘキサン)、下記式(7)で表される、Designer Molecules社製の「BMI-689」、下記式(8)で表される、「BMI-1500」、下記式(9)で表される、「BMI-1700」、下記式(10)で表される、「BMI-3000」、「BMI-5000」、下記式(11)で表される、「BMI-6100」、下記式(12)で表される、日本化薬社製「MIR-3000」、下記式(13)で表される、「MIR-5000」、下記式(14)で表される、ケイアイ化成社製「BMI-70」、下記式(15)で表される、「BMI-80」等が挙げられる。

[0076] [化7]

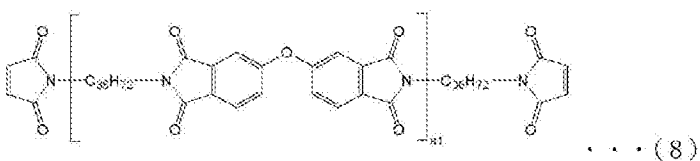


[0077]

[化8]

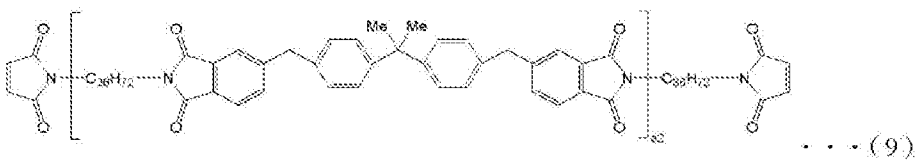


[0078] [化9]



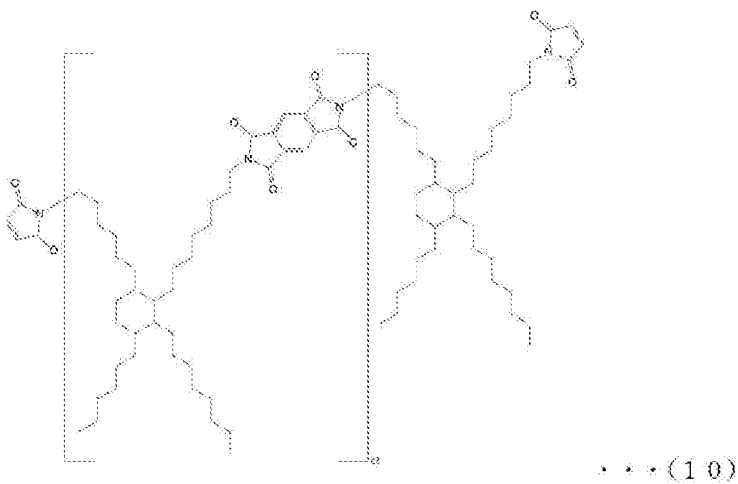
[0079] 上記式 (8) 中、a 1は1～10の整数である。

[0080] [化10]



[0081] 上記式 (9) 中、a 2は1～10の整数である。

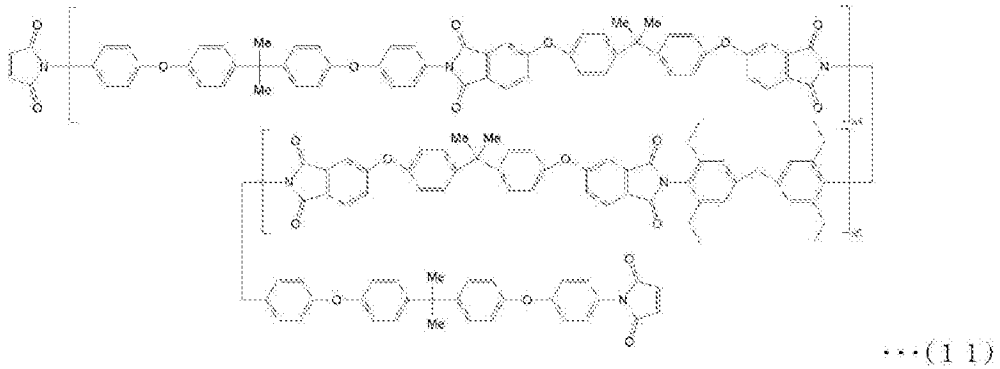
[0082] [化11]



[0083] 上記式 (10) 中、a 3は1～10の整数である。

[0084]

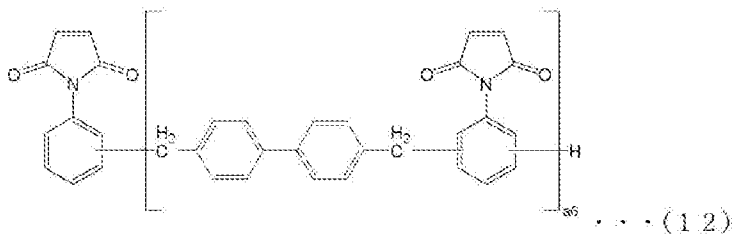
[化12]



[0085] 上記式 (11) 中、a 4, a 5 はそれぞれ独立に 10 ~ 35 の整数である

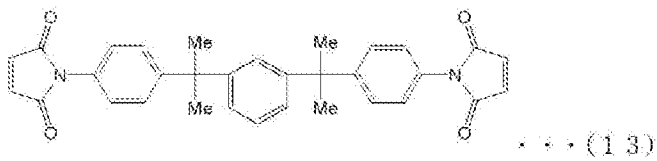
。

[0086] [化13]

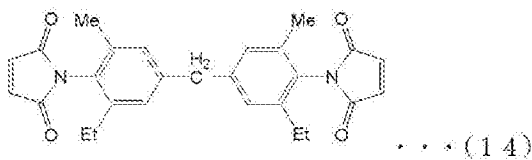


[0087] 上記式 (12) 中、a 6 は 1 ~ 10 の整数である。

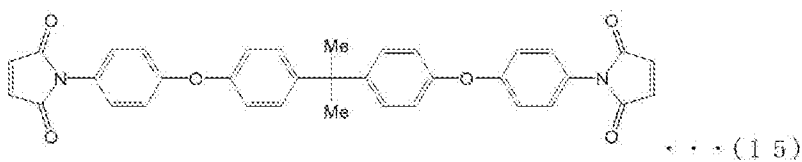
[0088] [化14]



[0089] [化15]



[0090] [化16]

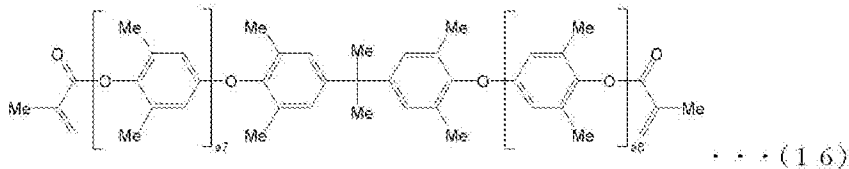


[0091] < (メタ) アクリル系ラジカル重合性化合物 >

(メタ) アクリル系ラジカル重合性化合物とは、アクリロイル基及びメタアクリロイル基を含む化合物である。(メタ) アクリル系ラジカル重合性化合物は、1分子あたり1個、アクリロイル基及びメタアクリロイル基を有することが好ましく、2個以上の、アクリロイル基及びメタアクリロイル基を有することがより好ましい。下限は特に制限されないが、好ましくは10個以下、より好ましくは5個以下である。

[0092] (メタ) アクリル系ラジカル重合性化合物は、市販品を用いてもよく、例えば、下記式(16)で表される、SABIC社製の「SA9000」、新中村化学工業社製の「A-DOG」、共栄社化学社製の「DCP-A」、日本化薬社製「NPDGA」、「FM-400」、「R-687」、「THE-330」、「PET-30」、「DPHA」、新中村化学工業社製の「NKエステルDCP」等が挙げられる。

[0093] [化17]

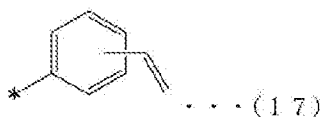


[0094] 上記式(16)中、 a_7 、 a_8 はそれぞれ独立に0~300の整数である。

[0095] < スチリル系ラジカル重合性化合物 >

スチリル系ラジカル重合性化合物とは、下記式(17)で表されるスチリル基を分子中に少なくとも1つ有する化合物である。スチリル系ラジカル重合性化合物は、1分子あたり1個以上のスチリル基を有することが好ましく、2個以上のスチリル基を有することがより好ましい。下限は特に制限されないが、好ましくは10個以下、より好ましくは5個以下である。

[0096] [化18]

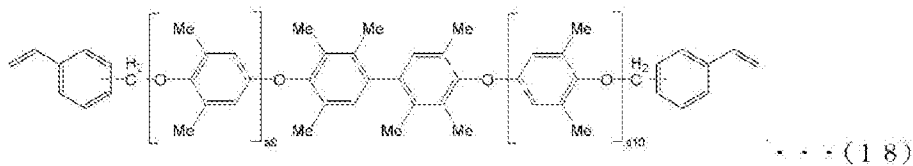


*は結合手を表す。

[0097] スチリル系ラジカル重合性化合物としては、特に制限はないが、例えば、前記フェノール樹脂とクロロメチルスチレンの重縮合物が挙げられる。

[0098] スチリル系ラジカル重合性化合物としては、市販品を用いてもよく、例えば、下記式(18)で表される、三菱ガス化学社製の「OPE-2St」等が挙げられる。スチリル系ラジカル重合性化合物は、1種類単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0099] [化19]



[0100] 上記式(18)中、 a_9 、 a_{10} はそれぞれ独立に、0~300の整数を表す。

[0101] <アリル系ラジカル重合性化合物>

アリル系ラジカル重合性化合物とは、アリル基を分子中に少なくとも1つ有する化合物である。アリル系ラジカル重合性化合物は、1分子あたり1個以上のアリル基を有することが好ましく、2個以上のアリル基を有することがより好ましい。下限は特に制限されないが、好ましくは10個以下、より好ましくは5個以下である。

[0102] アリル系ラジカル重合性化合物としては、フェノール性水酸基含有アリル系ラジカル重合性化合物、カルボキシ基含有アリル系ラジカル重合性化合物、エポキシ基含有アリル系ラジカル重合性化合物、ベンゾオキサジン環含有アリル系ラジカル重合性化合物、イソシアヌル環含有アリル系ラジカル重合性化合物、エステル基含有アリル系ラジカル重合性化合物からなる群から選択される1種以上の樹脂がより好ましい。

[0103] アリル系ラジカル重合性化合物は、市販品を用いてもよく、例えば、明和化成社製「MEH-8000H」、「MEH-8005」、大和化成社製「DABPA」(フェノール性水酸基含有アリル系ラジカル重合性化合物)、

日本化薬社製「RE-810NM」（エポキシ基含有アリル系ラジカル重合性化合物）、四国化成工業社製「ALP-d」（ベンゾオキサジン環含有アリル系ラジカル重合性化合物）、四国化成工業社製「L-DALC」、日産化学社製「TAIC」（イソシアヌル環含有アリル系ラジカル重合性化合物）、大阪ソーダ社製「MDAC」、日触テクノファインケミカル社製「DAD」、大阪ソーダ社製「ダイソーダップモノマー」（エステル基含有アリル系ラジカル重合性化合物）等が挙げられる。

[0104] <ブタジエン系ラジカル重合性化合物>

ブタジエン系ラジカル重合性化合物は、ブタジエン骨格を分子中に少なくとも1つ有する化合物である。ブタジエン構造は主鎖に含まれていても側鎖に含まれていてもよい。なお、ブタジエン構造は、一部又は全てが水素添加されていてもよい。ブタジエン系ラジカル重合性化合物としては、水素化ポリブタジエン骨格含有樹脂、ヒドロキシ基含有ブタジエン樹脂、フェノール性水酸基含有ブタジエン樹脂、カルボキシ基含有ブタジエン樹脂、酸無水物基含有ブタジエン樹脂、エポキシ基含有ブタジエン樹脂、イソシアネート基含有ブタジエン樹脂及びウレタン基含有ブタジエン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂がより好ましい。

[0105] ブタジエン系ラジカル重合性化合物の具体例としては、日本曹達社製の「JP-100」、CRAYVALLEY社製の「Ricon100」、「Ricon150」、「Ricon130MA8」、「Ricon130MA13」、「Ricon130MA20」、「Ricon131MA5」、「Ricon131MA10」、「Ricon131MA17」、「Ricon131MA20」、「Ricon184MA6」等が挙げられる。

[0106] <エラストマー>

本実施形態に係る樹脂組成物は、エラストマーを含有していてもよい。エラストマーとしては、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー及びシリコン系エラストマー等が挙

げられる。これらのエラストマーは、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分から成り立っており、一般的に、ハードセグメント成分が耐熱性及び強度に寄与しており、ソフトセグメント成分が柔軟性及び強靱性に寄与している。エラストマーは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0107] 前記エラストマーとしては、誘電正接 ($\tan \delta$) の観点から、スチレン系エラストマーが好ましく、スチレン系熱可塑性エラストマーがより好ましい。スチレン系エラストマーとしては、スチレン系化合物由来の構造単位を有していればよく、誘電正接 (D_f)、導体との接着性、耐熱性及び低熱膨張性の観点からは、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEBS、SBBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEPS) 及びスチレン-無水マレイン酸共重合体 (SMA) からなる群から選択される1種以上が好ましく、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEBS) 及びスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEPS) からなる群から選択される1種以上がより好ましく、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEBS) がさらに好ましい。

[0108] <硬化促進剤>

本実施形態に係る樹脂組成物は、硬化促進剤を含むことが好ましい。硬化促進剤を含むことにより、硬化時間の短縮、硬化温度の低温化が可能となり、所望の硬化物を得やすくすることができる。また、同様の観点から、本実施形態に係る化合物は、硬化促進剤を含有し樹脂組成物とすることが好ましい。

[0109] 硬化促進剤は特に制限されないが、具体例としては、ラジカル重合開始剤、イミダゾール化合物、ホスフィン類、ホスホニウム塩等のリン系化合物、アミン類、アンモニウム塩等のアミン系化合物、遷移金属化合物等が挙げられる。

[0110] ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、シクロヘキサノンパーオ

キサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、tert-ブチルクミルパーオキシサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジ-tert-アミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシサイド、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン等が挙げられる。

[0111] イミダゾール化合物の具体例としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、1-プロピル-2-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノメチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール等が挙げられる。

[0112] リン系化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、トリフェニルベンジルホスホニウム塩、トリフェニルエチルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩などの4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

[0113] アミン化合物の具体例としては、例えば、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3級アミン類、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級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0114] 遷移金属化合物の具体例としては、例えば、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、ステアリルリン酸亜鉛等) 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。

[0115] 以上に挙げた硬化促進剤の中でもラジカル重合開始剤、イミダゾール化合物、リン系化合物が好ましく、ラジカル重合開始剤が最も好ましい。また、硬化促進剤は、上記に挙げたもののうち、1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0116] 硬化促進剤は、樹脂組成物100重量部に対して0.01重量部以上10重量部以下の範囲で用いることが好ましい。より好ましくは0.05重量部以上、さらに好ましくは0.1重量部以上であり、一方、より好ましくは5重量部以下、さらに好ましくは3重量部以下である。硬化促進剤の含有量が上記下限値以上であると、良好な硬化促進効果を得ることができ、一方、上記上限値以下であると、所望の硬化物性が得られやすいために好ましい。

[0117] <溶剤>

本実施形態に係る樹脂組成物には、粘度を適度に調整するために任意の溶剤を配合し、希釈してもよい。本実施形態に係る樹脂組成物において溶剤は、エポキシ樹脂組成物の成形における取り扱い性、作業性を確保するために用いられ、その使用量には特に制限がない。なお、本発明においては「溶剤」という語と前述の「溶媒」という語をその使用形態により区別して用いるが、それぞれ独立して同種のものを用いても異なるものを用いてもよい。

[0118] 溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン (MEK)、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ヘキサン、シクロヘキサン等のアルカン類、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族類等が挙げられる。以上に挙げた溶剤は、1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

[0119] <その他の成分>

本実施形態に係る樹脂組成物には、その機能性の更なる向上を目的として、以上で挙げたもの以外の成分（本発明において「その他の成分」と称することがある。）を含んでいてもよい。このようなその他の成分としては、紫外線防止剤、酸化防止剤、カップリング剤、可塑剤、フラックス、難燃剤、着色剤、分散剤、乳化剤、低弾性化剤、希釈剤、消泡剤、イオントラップ剤、無機フィラー、有機フィラー等が挙げられる。

[0120] [硬化物]

本実施形態に係る樹脂組成物を硬化してなる硬化物は、耐熱性と低誘電特性のバランスに優れ、良好な硬化物性を示すものである。ここでいう「硬化」とは熱及び／又は光等により樹脂組成物を意図的に硬化させることを意味するものであり、その硬化の程度は所望の物性、用途により制御すればよい。進行の程度は完全硬化であっても、半硬化の状態であってもよい。

[0121] 本実施形態に係る樹脂組成物の硬化方法は、樹脂組成物中の配合成分や配合量によっても異なるが、通常、80～280℃で1～360分の加熱条件が挙げられる。この加熱は80～180℃で1～90分の一次加熱と、120～220℃で60～300分の二次加熱との二段処理を行うことが好ましい。このように二次加熱を行うことは硬化不良や溶剤の残留を低減する観点から好ましい。

[0122] 樹脂半硬化物を作製する際には、加熱等により形状が保てる程度に樹脂組成物の硬化反応を進行させることが好ましい。樹脂組成物が溶剤を含んでいる場合には、通常、加熱、減圧、風乾等の手法で大部分の溶剤を除去するが、樹脂半硬化物中に5重量部以下の溶剤を残留させてもよい。

[0123] [用途]

本実施形態に係る樹脂組成物は、耐熱性と低誘電特性に優れた硬化物を与えるという効果を奏する。このため、接着剤、塗料、土木建築用材料、電気・電子部品の絶縁材料等、様々な分野に適用可能であり、特に、電気・電子分野における絶縁注型、積層材料、封止材料等として有用である。本発明の

樹脂組成物の用途の一例としては、多層プリント配線基板、キャパシタ等の電気・電子回路用積層板、フィルム状接着剤、液状接着剤等の接着剤、半導体封止材料、アンダーフィル材料、3D-LSI用インターチップフィル、絶縁シート、プリプレグ、放熱基板等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。これらの中でも特に電気・電子部品に有用である。

[0124] <電気・電子回路用積層板>

本実施形態に係る樹脂組成物は前述したように電気・電子回路用積層板の用途に好適に用いることができる。本実施形態に係る樹脂組成物を用いる電気・電子回路用積層板としては、本発明の樹脂組成物を含む層と導電性金属層とを積層したものであり、本発明の樹脂組成物を含む層と導電性金属層とを積層したものであれば、電気・電子回路ではなくとも、例えばキャパシタも含む概念として用いられる。なお、電気・電子回路用積層板中には2種以上の樹脂組成物からなる層が形成されていてもよく、少なくとも1つの層において本発明の樹脂組成物を用いられていればよい。また、2種以上の導電性金属層が形成されていてもよい。電気・電子回路用積層板における樹脂組成物からなる層の厚みは通常10～200 μ m程度である。また、導電性金属層の厚みは通常0.2～70 μ m程度である。

[0125] <導電性金属>

電気・電子回路用積層板における導電性金属としては、銅、アルミニウム等の金属や、これらの金属を含む合金が挙げられる。本実施形態に係る電気・電子回路用積層板の導電性金属層においては、これらの金属の金属箔、あるいはメッキやスパッタリングで形成された金属層を用いることができる。

[0126] <電気・電子回路用積層板の製造方法>

本実施形態に係る樹脂組成物を用いる電気・電子回路用積層板の製造方法としては、例えば次のような方法が挙げられる。

(1) ガラス繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維、セルロース、ナノファイバーセルロース等の無機及び／又は有機の繊維材料を用いた不織布やクロス等に、本発明の樹脂組成物を含浸させてプリプレグとし、導電性金属箔

及び／又はメッキにより導電性金属層を設けた後、フォトレジスト等を用いて回路を形成し、こうした層を必要数重ねて積層板とする。

(2) 上記(1)のプリプレグを心材とし、その上(片面又は両面)に、樹脂組成物からなる層と導電性金属層を積層する(ビルドアップ法)。この樹脂組成物からなる層は有機及び／又は無機のフィラーを含んでいてもよい。

(3) 心材を用いず、樹脂組成物からなる層と導電性金属層のみを交互に積層して電気・電子回路用積層板とする。

実施例

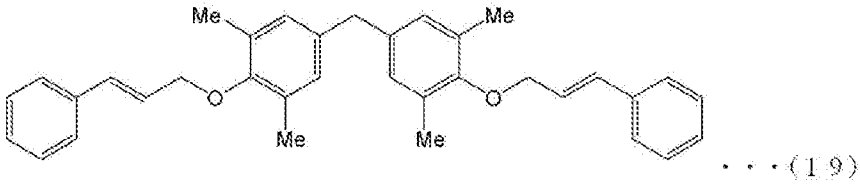
[0127] 以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限又は下限の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は上記の上限又は下限の値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

[0128] [実施例1]

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量500mLの四口フラスコにテトラメチルビスフェノールF(Deepak社製)35.0g、炭酸カリウム34.0g、N,N-ジメチルホルムアミド100gを仕込み、反応温度を125℃に昇温した後、シンナミルクロライド50.0gを3時間かけて加え、1時間反応を行った。80℃まで放冷した後、トルエン58.1gを加え、水100gを用いて4回洗浄した。その後、イソプロピルアルコールを174g加え、10℃まで冷却した後、析出した固体を濾過で分取した。得られた結晶を、イソプロピルアルコール100gを用いて3回洗浄し、乾燥させることにより、下記式(19)で表される化合物(以下、「化合物(1-1)」)と称す。)を36.8g(収率55%)得た。

[0129]

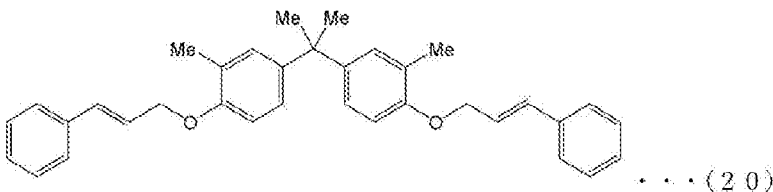
[化20]



[0130] [実施例 2]

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量 500 mL の四口フラスコにビスフェノール C（本州化学社製）30.0 g、炭酸カリウム 29.1 g、N, N-ジメチルホルムアミド 85.4 g を仕込み、反応温度を 125℃ に昇温した後、シンナミルクロライド 42.9 g を 3 時間かけて加え、1 時間反応を行った。80℃ まで放冷した後、トルエン 49.8 g を加え、水 100 g を用いて 4 回洗浄した。その後、イソプロピルアルコールを 149 g 加え、10℃ まで冷却した後、析出した固体を濾過で分取した。得られた結晶を、イソプロピルアルコール 100 g を用いて 3 回洗浄し、乾燥させることにより、下記式 (20) で表される化合物（以下、「化合物 (1-2)」と称す。）を 46.2 g（収率 81%）得た。

[0131] [化21]

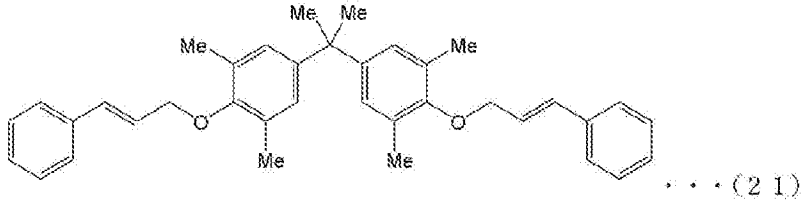


[0132] [実施例 3]

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量 500 mL の四口フラスコにテトラメチルビスフェノール A（東京化成工業社製）25.0 g、炭酸カリウム 22.2 g、N, N-ジメチルホルムアミド 71.2 g を仕込み、反応温度を 125℃ に昇温した後、シンナミルクロライド 32.7 g を 3 時間かけて加え、1 時間反応を行った。80℃ まで放冷した後、トルエン 40.1 g を加え、水 100 g を用いて 4 回洗浄した。その後、イソプロピルアルコールを 120 g 加え、10℃ まで冷却した後、析出した固体を濾過で分取した

。得られた結晶を、イソプロピルアルコール100gを用いて3回洗浄し、乾燥させることにより、下記式(21)で表される化合物(以下、「化合物(1-3)」)と称す。)を29.8g(収率65%)得た。

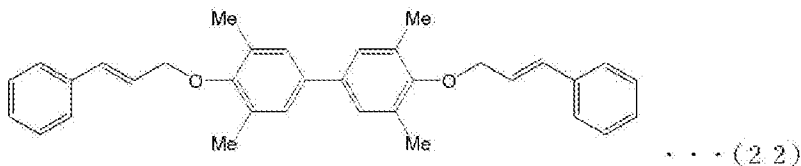
[0133] [化22]



[0134] [実施例4]

温度計、攪拌装置、及び冷却管を備えた内容量500mLの四口フラスコにテトラメチルピフェノール(三菱ケミカル社製)36.0g、炭酸カリウム37.0g、及びN,N-ジメチルホルムアミド205gを仕込み、反応温度を125℃に昇温した後、シンナミルクロライド49.9gを3時間かけて加え、1時間反応を行った。80℃まで放冷した後、水100gを加え、析出した固体を濾過で分取した。得られた結晶を、水100gを用いて3回洗浄し、乾燥させることにより、下記式(22)で表される化合物(以下、「化合物(1-4)」)と称す。)を65.3g(収率93%)得た。

[0135] [化23]

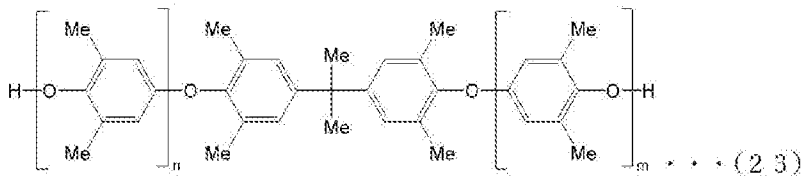


[0136] [実施例5]

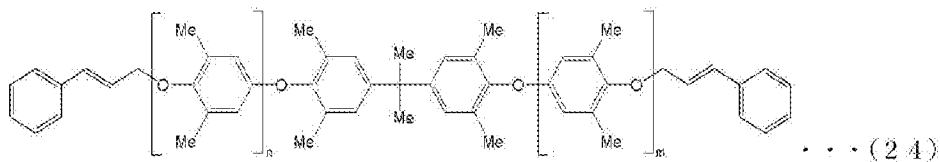
温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量1000mLの四口フラスコに下記式(23)で表されるポリフェニレンエーテル(SABIC社製、商品名「SA90」)温度計、攪拌装置、水酸化ナトリウム水溶液(48.5wt%)8.1g、トルエン100g、テトラブチルアンモニウムブロマイド1.0gを仕込み、反応温度を80℃に昇温した後、シンナミルクロライド10.9gを3時間かけて加え、3時間反応を行った。水100gを用いて

4回洗浄した。その後、イソプロピルアルコールを300g加え、10℃まで冷却した後、析出した固体を濾過で分取した。得られた固体を、イソプロピルアルコール100gを用いて3回洗浄し、乾燥させることにより、下記式(24)で表される化合物(以下、「化合物(1-5)」と称す。)を40.9g(収率76%)得た。

[0137] [化24]



[0138] [化25]



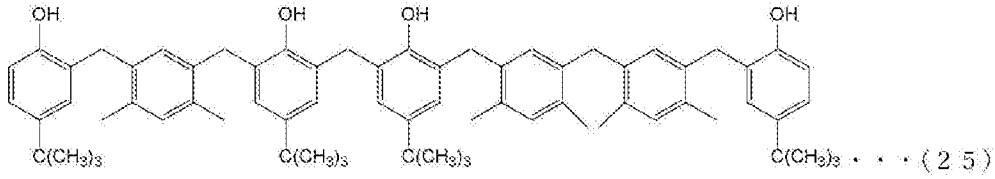
[0139] 式(23)及び式(24)中、n及びmの平均値は5.2である。

[0140] [実施例6]

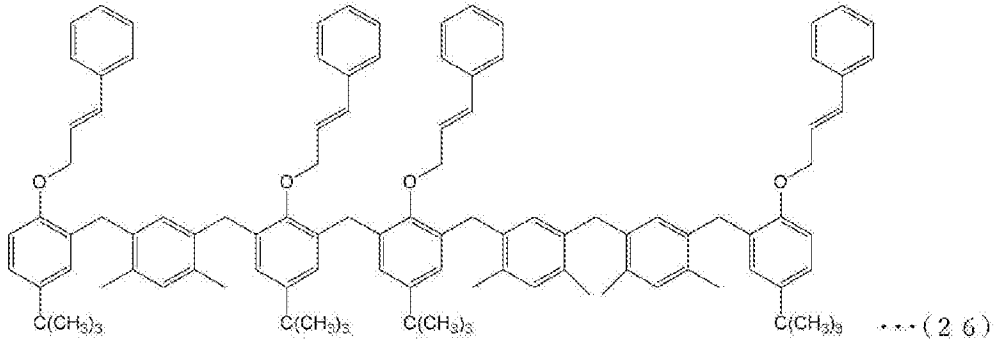
温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量500mLの四口フラスコに下記式(25)で表されるキシレン変性フェノールノボラック樹脂(フドー社製、商品名「HP-100」)53.4g、水酸化ナトリウム水溶液(48.5wt%)22.0g、トルエン40.1g、テトラブチルアンモニウムブロマイド5.5gを仕込み、反応温度を80℃に昇温した後、シナミルクロライド40.7gを3時間かけて加え、3時間反応を行った。水100gを用いて4回洗浄した。その後、イソプロピルアルコールを300g加え、10℃まで冷却した後、析出した固体を濾過で分取した。得られた固体を、イソプロピルアルコール100gを用いて3回洗浄し、乾燥させることにより、下記式(26)で表される化合物(以下、「化合物(1-6)」と称す。)を56.5g(収率82%)得た。

[0141]

[化26]



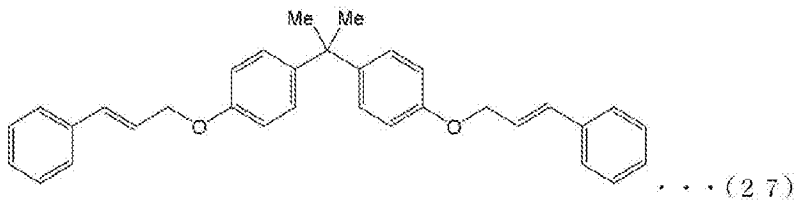
[0142] [化27]



[0143] [比較例 1]

温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量500mLの四口フラスコにビスフェノールA（東京化成工業社製）25.0g、炭酸カリウム27.2g、N,N-ジメチルホルムアミド71.2gを仕込み、反応温度を125℃に昇温した後、シンナミルクロライド40.1gを3時間かけて加え、1時間反応を行った。80℃まで放冷した後、水100gを加え、析出した固体を濾過で分取した。得られた結晶を、水100gを用いて3回洗浄し、乾燥させることにより、下記式(27)で表される化合物（以下、「化合物(2)」）と称す。）を47.0g（収率93%）得た。

[0144] [化28]

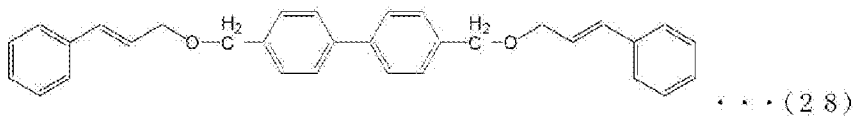


[0145] [比較例 2]

温度計、攪拌装置、及び冷却管を備えた内容量500mLの四口フラスコに、4,4'-ビスクロロメチレンビフェニル56.0g、シンナミルアル

コール59.9g、及びテトラブチルアンモニウムブロミド3.6g、トルエン100gを加え攪拌を開始した。40%水酸化ナトリウム水溶液67.1gを滴下し、内温を80℃まで昇温した後、80℃で9時間反応を行った。水100gを加え、析出した固体を濾過で分取した。得られた結晶を、水100gを用いて3回洗浄し、乾燥させることにより、下記式(28)で表される化合物(以下、「化合物(3)」と称す。)を66g(収率66%)を得た。

[0146] [化29]



[0147] [測定・評価方法]

実施例1～6で製造した化合物の分子構造の同定は以下のように実施した。

[0148] <NMR分析による化合物(1-1)～(1-6)の分子構造の同定>

実施例で製造した化合物を重クロロホルムに溶解して、BRUKER社製AVANCE NEO分光計を使用し、¹H-NMR分析を行い、各ピークを帰属することで、化合物(1-1)～(1-6)の分子構造を同定した。

[0149] <溶剤溶解性の評価>

実施例1～3、5、6、比較例1、2で製造した化合物(1-1)～(1-3)、(1-5)、(1-6)、(2)及び(3)の濃度が50重量%となるように、トルエン又はシクロヘキサノンに化合物(1-1)～(1-3)、(1-5)、(1-6)、(2)及び(3)を添加して試験液を調製し、20mLのバイアル瓶に計量した。その後、60℃にて加温して完全に溶解し、5分間室温にて放置後、結晶の析出が無いものを溶剤溶解性良「○」、完全に溶解した後、5分以内に結晶の析出があったものを溶剤溶解性「△」、完全に溶解しなかったものを不良「×」と評価した。

[0150]

[表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
溶解溶解性	トルエン	○	○	○	○	○	△	△
	シクロヘキサノン	○	○	○	○	○	×	○

[0151] [実施例7～15、比較例3、4]

実施例1～5又は比較例1、2で製造した化合物、マレイミド樹脂として1,6-ビスマレイミド(2,2,4-トリメチル)ヘキサン(大和化成社製、商品名「BMI-TMH」)、フェニルメタン型マレイミド(大和化成社製、商品名「BMI-2300」)及び硬化促進剤としてジ-tert-アミルパーオキシド(DTAP)、ジクミルパーオキシド(DCP)、2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成社製、商品名「2E4MZ」)を表2の通り配合し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について、180℃で2時間、その後220℃で2時間加熱することで硬化物を得た。

得られた硬化物について、下記で示される方法で $T_g(\tan\delta)$ 、誘電率、誘電正接及び5%重量減少温度の測定を行った結果を表2に示す。

[0152] < $T_g(\tan\delta)$ の評価>

硬化物を縦5cm、横1cm、厚さ4mmに切削し、得られた試験片について、動的粘弾性測定装置(DMA:日立ハイテクサイエンス社製 DMA7100)を用いて、3点曲げモードで測定を行った(周波数:1GHz、昇温速度:5℃/分、測定温度範囲:30℃から300℃)。弾性率の $\tan\delta$ のピークトップでの温度を $T_g(\tan\delta)$ とした。 $T_g(\tan\delta)$ の値が高いほど、物理的耐熱性に優れたものであると評価した。

[0153] <誘電率、誘電正接の評価>

硬化物を縦2cm、横2cm、厚さ2mmに切削し、得られた試験片について、ネットワークアナライザーを用いて、同軸共振器法により測定周波数(10GHz)での誘電率及び誘電正接を測定した。これらの値が低いほど、低誘電特性に優れたものであると評価した。

[0154] <5%重量減少温度の評価>

熱分析装置（TG/DTA：日立ハイテクサイエンス社製 EXSTAR 7200）を用いて、熱分析を行った（昇温速度：10℃/分、測定温度範囲：30℃から600℃、空気：流量200mL/分）。硬化物の重量が5%減少した時点の温度を測定し、5%重量減少温度とした。この値が高いほど、化学的耐熱性に優れたものであると評価した。

[0155]

[表2]

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例1.0	実施例1.1	実施例1.2	実施例1.3	実施例1.4	実施例1.5	比較例3	比較例4
化合物(1-1)	重量部	30	—	—	—	—	20	20	20	20	—	—
化合物(1-2)	重量部	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物(1-3)	重量部	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物(1-4)	重量部	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
化合物(1-5)	重量部	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
化合物(2)	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—
化合物(3)	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
BM1-TMH	重量部	70	70	70	70	70	80	80	80	—	70	70
BM1-2300	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	80	—	—
DTAP	重量部	2	2	2	2	2	—	—	—	2	2	2
DGP	重量部	—	—	—	—	—	0.5	—	—	0.5	—	—
2E4MZ	重量部	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
Tg	tan δ	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
誘電率	10GHz	2.7	2.7	2.6	2.8	2.8	2.6	2.7	2.7	2.6	2.8	2.8
誘電正接	10GHz	0.0054	0.0058	0.0067	0.0058	0.0061	0.0049	0.0045	0.0047	0.0047	0.0063	0.0070
5%重量減少温度	—	425	428	426	432	432	434	430	434	447	393	388

表2

[0156] [実施例16、17、比較例5]

実施例6で製造した化合物、又はメタアクリル系ラジカル重合性化合物（SABIC社製、商品名「SA9000」）、マレイミド樹脂としてフェニ

ルメタン型マレイミド（大和化成社製、商品名「BMI-2300」）、又は1,6-ビスマレイミド（2,2,4-トリメチル）ヘキサン（大和化成社製、商品名「BMI-TMH」）、及び硬化促進剤としてジクミルパーオキサイド（DCP）を表3に記載の配合割合で、固形分濃度が50重量%となるように、トルエンを添加し、混合させ、ワニス状の樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について、アプリケーションを用いてセパレータ（シリコーン処理下ポリエチレンテレフタレートフィルム）状に塗布して塗膜を形成し、120℃で1時間、その後200℃で2時間加熱することでフィルム状の硬化物を得た。

得られた硬化物について、下記で示される方法でT_g（DSC）の測定を行った結果を表3に示す。

[0157] <T_g（DSC）の評価>

SIIナノテクノロジー（株）製示差走査熱量計「DSC7020」を使用し、30～280℃まで10℃/minで昇温してガラス転移温度を測定した。なお、ここでいうガラス転移温度は、JIS K7121「プラスチックの転移温度測定法」に記載されているうちの「中点ガラス転移温度：T_{mg}」に基づいて測定した。T_g（DSC）の値が高いほど、物理的耐熱性に優れたものであると評価した。

[0158] [表3]

表3

		実施例16	実施例17	比較例5	
化合物(1-6)	重量部	70	70	—	
SA9000	重量部	—	—	70	
BMI-2300	重量部	30	—	—	
BMI-TMH	重量部	—	30	30	
DCP	重量部	1	1	1	
T _g	DSC	°C	191	193	178

[0159] [実施例18、比較例6]

実施例1で製造した化合物、マレイミド系ラジカル重合性化合物として1,6-ビスマレイミド（2,2,4-トリメチル）ヘキサン（大和化成社

製、商品名「BMI-TMH」)及び硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成社製、商品名「2E4MZ」)を表4の通り配合し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を120℃で2時間、その後200℃で6時間加熱することで硬化物を得た。

得られた硬化物について、前記の方法でTg(tanδ)、下記の方法で線膨張係数の測定を行った結果を表4に示す。

[0160] <線膨張係数の評価>

硬化物を直径約7mm厚さ4mmの円柱状試験片に切削し、得られた試験片について、熱機械分析装置(TMA:日立ハイテクサイエンス社製 TMA7100)を用いて、圧縮モードで熱機械分析を行った(測定加重:30mN、昇温速度:5℃/分で2回、測定温度範囲:30℃から300℃)。2回目の測定結果から、50℃から250℃の温度範囲における線膨張係数を求めた。この値が低いほど、低熱膨張性に優れたものであると評価した。

[0161] [表4]

表4

			実施例18	比較例6
化合物(1-1)		重量部	51	—
BMI-TMH		重量部	100	100
2E4MZ		重量部	1	1
線膨張係数	50-250℃	ppm	74	122
Tg	tanδ	℃	254	126

[0162] [結果の評価]

表1の結果より、本発明の実施例1~3、5~6の化合物は、優れた溶剤溶解性を有することがわかる。

表2の結果より、本発明の実施例1~5の化合物を用いた実施例7~15の硬化物は、高い耐熱性と優れた低誘電特性を有することがわかる。

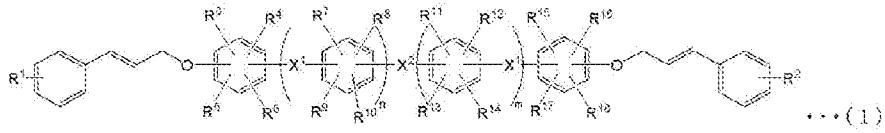
表3の結果より、本発明の実施例6の化合物を用いた実施例16~17の硬化物は、高い耐熱性を有することがわかる。

表4の結果より、本発明の実施例1の化合物を用いた実施例18の硬化物は、高い耐熱性と優れた低熱膨張特性を有することがわかる。

請求の範囲

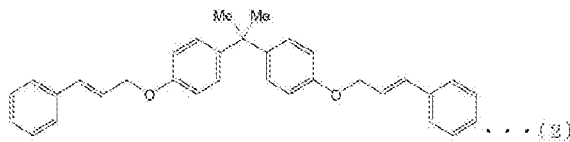
[請求項1] 下記式（1）で表される化合物。

[化1]

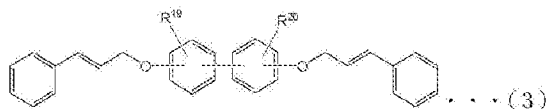


（式（1）中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数1～13の2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる基である。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、又は炭素数6～12のアリール基である。 $R^3\sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～12のアルケニル基又は炭素数2～12のアルキニル基である。 n 及び m はそれぞれ独立に0～50の整数を表す。ただし、下記式（2）、（3）で表される化合物は除く。）

[化2]



[化3]



（式（3）中、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数3のアルキル基、アルケニル基を表す。）

[請求項2] 請求項1に記載の化合物と、前記式（1）で表される化合物とは構造が異なる硬化性樹脂と、を含有する樹脂組成物。

[請求項3] 前記式(1)で表される化合物とは構造が異なる硬化性樹脂がラジカル重合性樹脂を含有する請求項2に記載の樹脂組成物。

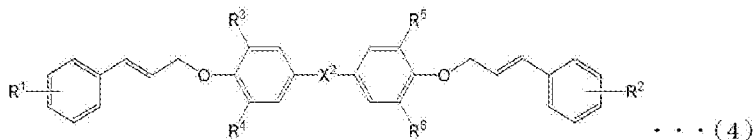
[請求項4] 前記ラジカル重合性樹脂が、マレイミド基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニル基、プロペニル基、及びブタジエン基、からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を含有する請求項3に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1に記載の化合物及び硬化促進剤を含有する、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2に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記式(1)で表される化合物が下記式(4)で表される化合物である、請求項1に記載の化合物。

[化4]



(式(4)中、 X^2 は、直接結合、炭素数1~13の2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる基である。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、又は炭素数6~12のアリール基である。 R^3 ~ R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリール基、炭素数2~12のアルケニル基又は炭素数2~12のアルキニル基である。)

[請求項8] 請求項2~6のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物。

[請求項9] 請求項8に記載の樹脂組成物の硬化物を含む、電気・電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 16/32</i> (2006.01)i; <i>C08F 12/34</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/13</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i FI: C08F16/32; C08F12/34; C08L101/00; C08K5/13		
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) C08F16/32; C08F12/34; C08K5/13; C08L101/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BUU-HOI, NG. PH. et al., THE REACTION OF α -HALOGENATED ARYLALKANES WITH METAL POWDERS IN HYDROXYLATED MEDIA, Journal of Organic Chemistry, 1949, vol. 14, pp. 1023-1035 table 1	1,7
A		2-6, 8-9
A	LI, H. et al., Selective Synthesis of Z-Cinnamyl Ethers and Cinnamyl Alcohols through Visible Light-Promoted Photocatalytic E to Z Isomerization, Chemistry - An Asian Journal, 2020, vol. 15, no. 5, pp. 555-559 scheme 2	1-9
A	CHANG, M. et al., Synthesis of 5,5'-bis-benzofurans and 5-arylbenzofurans, Tetrahedron, 2013, vol. 69, no. 14, pp. 2933-2940 Equation 1	1-9
A	US 2009/0288768 A1 (DERSHEM STEPHEN M) 26 November 2009 (2009-11-26) compound 9	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 08 May 2024		Date of mailing of the international search report 21 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008330

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-90610 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 11 June 2020 (2020-06-11) entire text	1-9
A	JP 2004-161990 A (NATL. STARCH & CHEM INVESTMENT HOLDING CORP.) 10 June 2004 (2004-06-10) compound 14	1-9
A	JP 7-207020 A (TOMOEGAWA PAPER CO., LTD.) 08 August 1995 (1995-08-08) synthesis example 2, examples 4-6	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/008330

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2009/0288768 A1	26 November 2009	(Family: none)	
JP 2020-90610 A	11 June 2020	(Family: none)	
JP 2004-161990 A	10 June 2004	US 2003/0232926 A1 paragraph [0019] US 2005/0137340 A1 US 2006/0030672 A1 EP 1362901 A2 KR 10-2004-0030203 A TW 200406477 A	
JP 7-207020 A	08 August 1995	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 16/32(2006.01)i; C08F 12/34(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i FI: C08F16/32; C08F12/34; C08L101/00; C08K5/13		
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）） C08F16/32; C08F12/34; C08K5/13; C08L101/00 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 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (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 請求項の番号
X A	BUU-HOI, NG, PH. et al., THE REACTION OF α -HALOGENATED ARYLALKANES WITH METAL POWDERS IN HYDROXYLATED MEDIA, Journal of Organic Chemistry, 1949, vol.14, pp.1023-1035 TABLE 1	1, 7 2-6, 8-9
A	LI, H. et al., Selective Synthesis of Z-Cinnamyl Ethers and Cinnamyl Alcohols through Visible Light-Promoted Photocatalytic E to Z Isomerization, Chemistry - An Asian Journal, 2020, Vol.15, No.5, pp.555-559 Scheme 2	1-9
A	CHANG, M. et al., Synthesis of 5,5'-bis-benzofurans and 5-arylbenzofurans, Tetrahedron, 2013, Vol.69, No.14, pp.2933-2940 Equation 1	1-9
A	US 2009/0288768 A1 (DERSHEM STEPHEN M) 26.11.2009 (2009 - 11 - 26) Compound 9	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 08.05.2024	国際調査報告の発送日 21.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 尾立 信広 4W 8380 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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 請求項の番号
A	JP 2020-90610 A (日本化薬株式会社) 11.06.2020 (2020 - 06 - 11) 全文	1-9
A	JP 2004-161990 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホー ルディング コーポレイション) 10.06.2004 (2004 - 06 - 10) 化14	1-9
A	JP 7-207020 A (株式会社巴川製紙所) 08.08.1995 (1995 - 08 - 08) 合成例2, 実施例4-6	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/008330

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2009/0288768	A1	26.11.2009	(ファミリーなし)			
JP	2020-90610	A	11.06.2020	(ファミリーなし)			
JP	2004-161990	A	10.06.2004	US	2003/0232926	A1	
				[0019]			
				US	2005/0137340	A1	
				US	2006/0030672	A1	
				EP	1362901	A2	
				KR	10-2004-0030203	A	
				TW	200406477	A	
JP	7-207020	A	08.08.1995	(ファミリーなし)			