

(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
2022年4月21日(21.04.2022)



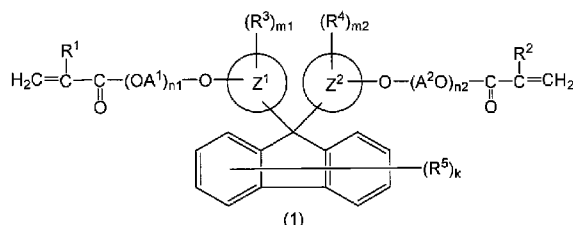
(10) 国際公開番号

WO 2022/080403 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 71/12 (2006.01) C08K 5/3477 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) C08L 71/00 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/037857
- (22) 国際出願日: 2021年10月13日(13.10.2021)
- (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 2020-174699 2020年10月16日(16.10.2020) JP
- (71) 出願人: 大阪ガスケミカル株式会社 (OSAKA GAS CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 安田 祐一郎 (YASUDA Yuichiro); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP). 光實 真哉人 (MITSUZANE Mayato); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP). 宮内 信輔 (MIYAUCHI Shinsuke); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 阪中 浩, 外 (SAKANAKA Hiroshi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番17号 みなと梅田ビル6階 みらい特許事務所 Osaka (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,

(54) Title: HEAT CURABLE COMPOSITION AND USES THEREFOR

(54) 発明の名称: 熱硬化性組成物およびその用途



(57) Abstract: Provided is a heat curable composition that can be used to easily and efficiently produce a molded body having excellent heat resistance and mechanical characteristics as well as low dielectric characteristics. The heat curable composition is prepared by combining a heat curable polyarylene ether-based resin and a fluorene compound represented by formula (1). (In the formula, ring Z¹ and ring Z² are the same or different from each other and each represent an arene ring; A¹ and A² are the same or different from each other and each represent an alkylene group; n₁ and n₂ are the same or different from each other and each represent an integer that is equal to or greater than 0; R¹ and R² are the same or different from each other and each represent a hydrogen atom or a methyl group; R³ and R⁴ are the same or different from each other and each represent a substituent; m₁ and m₂ are the same or different from each other and each represent an integer that is equal to or greater than 0; R⁵ represents a substituent; and k represents an integer from 0-8.)

(57) 要約: 耐熱性および機械的特性に優れ、かつ誘電特性も低い成形体を簡便にかつ効率良く製造できる熱硬化性組成物を提供する。熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂と、下記式(1)で表されるフルオレン化合物とを組み合わせる熱硬化性組成物を調製する。(式中、環Z¹および環Z²は、互いに同一でまたは異なって、アリーレン環を示し、A¹およびA²は、互いに同一でまたは異なって、アルキレン基を示し、n₁およびn₂は、互いに同一でまたは異なって、0以上の整数を示し、R¹およびR²は、互いに同一でまたは異なって、水素原子またはメチル基を示し、R³およびR⁴は、互いに同一でまたは異なって、置換基を示し、m₁およびm₂は、互いに同一でまたは異なって、0以上の整数を示し、R⁵は、置換基を示し、kは、0~8の整数を示す)

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

明 細 書

発明の名称：熱硬化性組成物およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂を含む熱硬化性組成物およびその用途に関する。

背景技術

[0002] 各種電気機器に用いられるプリント配線板用の積層板においては、電子機器の進歩に伴い、信号伝達速度の向上を目的として、低誘電特性を有する材料が要求されている。また、はんだ付のリフロー処理などの高熱処理に耐え得る、より高い耐熱性も求められている。従来、このような用途には、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が用いられていたが、ポリマーネットワーク内に水酸基を含み、分子内の分極が起きるため、信号伝搬遅延や伝送損失が大きくなる。

[0003] そのため、近年では、信号伝搬遅延や伝送損失が小さく、配線板の低誘電率化、低誘電正接化が可能な材料として、誘電特性が優れたポリフェニレンエーテル骨格を有する樹脂が利用されている。例えば、炭素－炭素二重結合を有する置換基により末端変性された変性ポリフェニレンエーテル化合物と、トリアルケニルイソシアヌレート化合物、分子中にアクリル基を2個以上有する多官能メタクリレート化合物および分子中にビニル基を2個以上有する多官能ビニル化合物からなる群より選択された少なくとも1種の架橋型硬化剤と、難燃剤とを含む樹脂組成物が開示されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-86330号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1の樹脂組成物において、架橋型硬化剤として、多官能

メタクリレート化合物および多官能ビニル化合物を用いた場合は、誘電特性が低下する。近年は、Wi-Fiルータやスマートフォンの第4世代移動通信システム（4G）の普及により、高速通信により低誘電特性を要求される。特に、次世代（第5世代）移動通信システム（5G）以降の用途の半導体電子材料では、より一層高度な低誘電特性が求められる。しかし、特許文献1の樹脂組成物では、近年の高速通信に必要な用途として十分な低誘電特性を実現できない。一方、架橋型硬化剤として、トリアルケニルイソシアヌレート化合物を用いた場合は、反応温度が高くなる上に、硬化剤が揮発するため、製造設備が煩雑となる上に、硬化剤を過剰に配合する必要があり、生産性も低い。

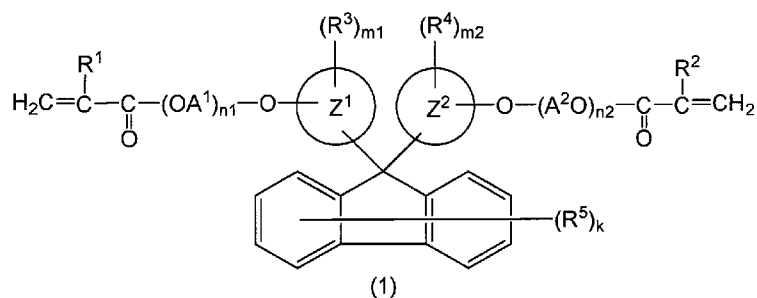
[0006] 従って、本発明の目的は、耐熱性および機械的特性に優れ、かつ誘電特性も低い成形体を簡便にかつ効率良く製造できる熱硬化性組成物およびその用途を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂と、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有する2官能（メタ）アクリレートとを組み合わせることにより、耐熱性および機械的特性に優れ、かつ誘電特性も低い成形体を簡便にかつ効率良く製造できることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明の熱硬化性組成物は、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂と、下記式（1）で表されるフルオレン化合物とを含む。

[0009] [化1]



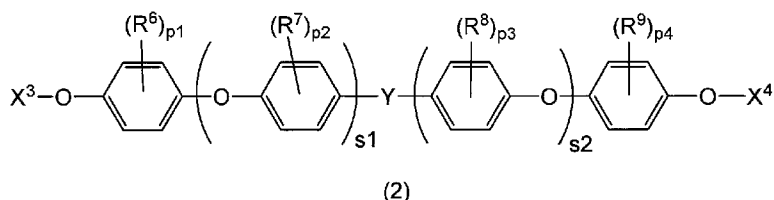
[0010] (式中、

環 Z^1 および環 Z^2 は、互いに同一でまたは異なって、アレーン環を示し、
 A^1 および A^2 は、互いに同一でまたは異なって、アルキレン基を示し、
 n^1 および n^2 は、互いに同一でまたは異なって、0以上の整数を示し、
 R^1 および R^2 は、互いに同一でまたは異なって、水素原子またはメチル基を示し、

R^3 および R^4 は、互いに同一でまたは異なって、置換基を示し、
 m^1 および m^2 は、互いに同一でまたは異なって、0以上の整数を示し、
 R^5 は、置換基を示し、
 k は、0～8の整数を示す)。

[0011] 前記熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂は、アリーレンエーテル基を繰り返し単位として有する樹脂であって、なかでも、例えば末端に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル系樹脂が好ましく、特に、下記式(2)で表される樹脂であってもよい。

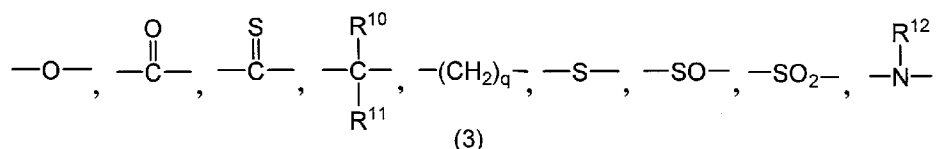
[0012] [化2]



[0013] [式中、

X^3 および X^4 は、互いに同一でまたは異なって、重合性基を示し、
 $R^6 \sim R^9$ は、それぞれ、同一でまたは異なって、アルキル基を示し、
 $p^1 \sim p^4$ は、それぞれ、同一でまたは異なって、0～4の整数を示し、
 s^1 および s^2 は、互いに同一でまたは異なって、1以上の整数を示し、
 Y は、下記式(3)の群から選択される連結基を示す

[0014] [化3]



[0015] (式中、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一でまたは異なって、水素原子またはアルキル基を示し、

q は、1以上の整数を示し、

R^{12} は、水素原子またはアルキル基を示す)]。

[0016] 本発明の熱硬化性組成物は、さらに、重合性基およびイソシアヌレート環を有するイソシアヌレート化合物を含んでいてもよい。前記フルオレン化合物と前記イソシアヌレート化合物との質量割合は、前者／後者＝90／10～10／90であってもよい。前記フルオレン化合物および前記イソシアヌレート化合物の合計割合は、前記熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂100質量部に対して10～100質量部であってもよい。

[0017] 本発明には、前記熱硬化性組成物の硬化物も含まれる。

[0018] 本発明には、135℃以下の温度で加熱して製造する前記硬化物の製造方法も含まれる。

[0019] なお、本明細書および請求の範囲において、置換基の炭素原子の数を C_1 、 C_6 、 C_{10} などで示すことがある。例えば、「 C_1 アルキル基」は炭素数が1のアルキル基を意味し、「 C_{6-10} アリール基」は炭素数が6～10のアリール基を意味する。

[0020] また、本明細書および請求の範囲において、「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基の双方を含む意味に用いる。

[0021] さらに、本明細書および請求の範囲において、「重合性基」とは、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する基を意味する。

発明の効果

[0022] 本発明では、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂と、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有する2官能(メタ)アクリレートとを組み合わせているため、硬化温度を低温化できる。そのため、耐熱性および機械的特性に優れ、かつ誘電特性も低いポリアリーレンエーテル骨格を有する樹脂を用いても、成形体を簡便にかつ効率良く製造できる。特に、本発明では、硬化剤として、前記2官能(メタ)アクリレートと重合性基およびイソシアヌレ

ート環を有するイソシアヌレート化合物とを組み合わせることにより、架橋密度を向上できるため、硬化物の耐熱性および機械的特性をさらに向上できる。

図面の簡単な説明

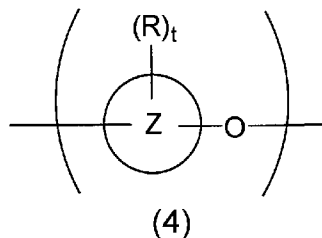
[0023] [図1] 図1は、実施例1～2および比較例1で得られた熱硬化性組成物を示差走査熱量計（DSC）によって昇温速度10℃/分で測定したDSC曲線である。

発明を実施するための形態

[0024] [熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂]

熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂における繰り返し単位（アリーレンエーテル基）としては、例えば、下記式（4）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0025] [化4]



[0026] （式中、Zはアレーン環を示し、Rはアルキル基を示し、tは0以上の整数を示す）。

[0027] 当該熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂の好適態様としての前記式（4）で表される繰り返し単位において、環Zで表されるアレーン環（または芳香族炭化水素環）としては、ベンゼン環などの単環式芳香族炭化水素環（単環式アレーン環）、多環式芳香族炭化水素環（多環式アレーン環）に大別される。多環式芳香族炭化水素環としては、縮合多環式芳香族炭化水素環（縮合多環式アレーン環）、環集合芳香族炭化水素環（環集合アレーン環）などが挙げられる。

[0028] 縮合多環式アレーン環としては、縮合二環式アレーン環、縮合三環式アレーン環

ーン環などの縮合二ないし四環式アレーン環などが挙げられる。縮合二環式アレーン環としては、ナフタレン環、インデン環などの縮合二環式 C_{10-16} アレーン環などが挙げられる。縮合三環式アレーン環としては、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、アントラセン環、フェナントレン環などが挙げられる。縮合四環式アレーン環としては、ピレン環、ナフタセン環などが挙げられる。

[0029] 環集合アレーン環としては、ビ C_{6-12} アレーン環などのピアレーン環、テル C_{6-12} アレーン環などのテルアレーン環などが挙げられる。ビ C_{6-12} アレーン環としては、ビフェニル環；ビナフチル環；1-フェニルナフタレン環、2-フェニルナフタレン環などのフェニルナフタレン環などが挙げられる。テル C_{6-12} アレーン環としては、テルフェニル環（ターフェニル環）などが挙げられる。

[0030] なお、本明細書および請求の範囲において、「環集合アレーン環」とは、2つ以上の環系（アレーン環系）が一重結合（単結合）か二重結合で直結し、環を直結する結合の数が環系の数より1つだけ少ないものを意味し、例えば、上述のように、フェニルナフタレン環、ビナフチル環などは縮合多環式アレーン環骨格を有していても環集合アレーン環に分類され、ナフタレン環（非環集合アレーン環）などの「縮合多環式アレーン環」と明確に区別される。

[0031] これらのアレーン環は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらのアレーン環のうち、ベンゼン環、ビフェニル環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。環Zがベンゼン環であるフェニレン基は、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基のいずれであってもよいが、少なくとも1,4-フェニレン基を含むのが好ましく、直鎖型ポリフェニレンエーテル系樹脂を形成して機械的特性を向上できる点から、1,4-フェニレン基であるのが特に好ましい。

[0032] 環Zがベンゼン環である場合、1,4-フェニレン基（p-フェニレンエーテル基）の割合は、前記式（4）で表される単位中50モル%以上であって

もよく、好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上であり、最も好ましくは100モル%である。

[0033] Rで表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基などの直鎖状または分岐鎖状C₁₋₆アルキル基などが挙げられる。これらのアルキル基は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、メチル基などのC₁₋₄アルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0034] Rの置換数tは、0以上の整数であればよく、環Zの種類に応じて適宜選択でき、例えば0~8の整数であってもよく、環Zがベンゼン環である場合、好ましくは0~3、さらに好ましくは1~3、より好ましくは2である。Rの置換位置は、-O-基（エーテル基）のオルト位が好ましい。

[0035] 熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂において、前記式（4）で表される繰り返し単位の割合は、全構成単位中50モル%以上であってもよく、好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。

[0036] 熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂は、分子内に1個以上の重合性基を含み、重合性基としては、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられる。これらのうち、（メタ）アクリロイル基が好ましく、メタアクリロイル基が特に好ましい。重合性基は、分子内に1個以上あればよいが、2個以上有するのが好ましく、2個の重合性基を有するのが特に好ましい。分子内に2個の重合性基を有する場合、2個の重合性基は、それぞれポリフェニレンエーテル系樹脂などのポリアリーレンエーテル系樹脂の両末端に有するのが好ましい。

[0037] 熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂は、機械的特性および耐熱性などの点から、熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂が好ましく、前記式（2）で表される熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂が好ましい。

[0038] 前記式（2）において、X³およびX⁴の重合性基は、ビニル基、アリル基であってもよいが、熱硬化性の点から、（メタ）アクリロイル基が好ましく、メタアクリロイル基が特に好ましい。

[0039] $R^6 \sim R^9$ のアルキル基は、好ましい態様も含めて、前記式(4)のRとして例示されたアルキル基と同一である。 $R^6 \sim R^9$ のアルキル基は、それぞれ異なる種類のアルキル基であってもよいが、同一であるのが好ましく、全てメチル基であるのが好ましい。

[0040] $R^6 \sim R^9$ の置換数 $p_1 \sim p_4$ も、好ましい態様も含めて、前記式(4)のRの置換数 t と同一である。置換数 $p_1 \sim p_4$ は、それぞれ異なる置換数であってもよいが、全て同一の置換数が好ましい。さらに、 $p_1 \sim p_4$ が2である場合、 R^6 および R^9 は、 X^3-O- 基または X^4-O- 基の置換位置を1位とした場合、2位および6位に置換するのが好ましく、 R^7 および R^8 は、連結基Yの置換位置を1位とした場合、3位および5位に置換するのが好ましい。

[0041] フェニレンエーテル基の置換数 s_1 および s_2 は、それぞれ1以上であればよく、例えば1～100程度の範囲から選択でき、好ましい範囲としては、以下段階的に、1～50、2～30、3～20、4～15、5～12であり、最も好ましくは5～10である。置換数 s_1 は、置換数 s_2 と異なってもよいが、同一であるのが好ましい。

[0042] 連結基Yの R^{10} および R^{11} におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基などが挙げられる。好ましい R^{10} および R^{11} は、水素原子、メチル基、エチル基などの C_{1-3} アルキル基である。 R^{10} は、 R^{11} と異なってもよいが、同一であるのが好ましい。

[0043] 連結基Yの $-(CH_2)_q-$ における q は1以上の整数であればよいが、好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6、より好ましくは2～4である。

[0044] 連結基Yの R^{12} におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基などが挙げられる。好ましい R^{12} は、水素原子、メチル基、エチル基などの C_{1-3} アルキル基である。

[0045] これらの連結基Yのうち、プリント配線板などに利用された場合の電氣的

安定性などの点から、エーテル基（ $-\text{O}-$ 基）、 $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}$ 基、 $-(\text{CH}_2)_q-$ 基、 $-\text{NR}^{12}-$ 基が好ましく、エーテル基、 R^{10} および R^{11} が水素原子または C_{1-3} アルキル基である連結基（ $-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}-$ 基）がさらに好ましく、 R^{10} および R^{11} がメチル基である連結基（ $-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}-$ 基）が特に好ましい。

[0046] 熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、例えば1000～100000、好ましくは1200～10000、さらに好ましくは1500～5000、より好ましくは1600～3000、最も好ましくは1800～2500である。分子量が小さすぎると、熱硬化性組成物の機械的特性および耐熱性が低下する虞があり、逆に大きすぎても、反応性および機械的特性が低下する虞がある。前記数平均分子量の範囲は、熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂の数平均分子量の範囲であってもよい。

[0047] なお、本明細書および請求の範囲において、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（基準樹脂：ポリスチレン）を用いて測定できる。

[0048] 熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂のガラス転移温度は、例えば80～250℃、好ましくは100～200℃、さらに好ましくは130～190℃、より好ましくは140～180℃、最も好ましくは145～170℃である。ガラス転移温度が低すぎると、耐熱性が低下する虞があり、逆に高すぎると、生産性が低下する虞がある。前記ガラス転移温度の範囲は、熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂のガラス転移温度の範囲であってもよい。

[0049] なお、本明細書および請求の範囲において、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定できる。

[0050] 熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂の割合は、硬化物中10質量%以上であってもよく、例えば10～99質量%、好ましくは30～95質量%、さらに好ましくは40～90質量%、より好ましくは50～85質量%、

最も好ましくは60～80質量%である。熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂の割合が少なすぎると、機械的特性が低下する虞がある。前記割合は、熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂の割合であってもよい。

[0051] [硬化剤]

本発明の熱硬化性組成物は、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂に対する硬化剤として前記式(1)で表されるフルオレン化合物を含む。硬化剤が前記フルオレン化合物を含むことにより、熱硬化性組成物の硬化温度を低温化できるため、成形体の生産性を向上できる。硬化系における硬化剤の種類による硬化温度は予測が困難であるが、本発明では、意外なことに、3官能以上の多官能性ではなく、2官能性であるにも拘わらず、低温効果が実現できた。さらに、前記フルオレン化合物自体も耐熱性および機械的特性に優れるため、耐熱性および機械的特性をさらに向上できる。

[0052] (フルオレン化合物)

前記式(1)において、環 Z^1 および Z^2 で表されるアレーン環（または芳香族炭化水素環）としては、ベンゼン環などの単環式アレーン環、多環式アレーン環に大別される。多環式アレーン環としては、縮合多環式アレーン環、環集合アレーン環などが挙げられる。

[0053] 縮合多環式アレーン環および環集合アレーン環としては、前記式(4)において環 Z として例示された縮合多環式アレーン環および環集合アレーン環などが挙げられる。

[0054] 環 Z^1 の種類は、環 Z^2 の種類と異なってもよいが、同一であるのが好ましい。前記アレーン環のうち、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環などの C_{6-24} アレーン環が好ましく、誘電特性および成形体の生産性に優れる点から、ベンゼン環などの単環式 C_{6-12} アレーン環、ビフェニル環などの C_{12-24} 環集合アレーン環がさらに好ましく、ベンゼン環、ビフェニル環がより好ましい。

[0055] 前記式(1)において、アルキレン基 A^1 および A^2 としては、エチレン基、プロピレン基(1,2-プロパンジイル基)、トリメチレン基、1,2-

ブタンジイル基、テトラメチレン基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{2-6} アルキレン基などが挙げられる。これらのうち、直鎖状または分岐鎖状 C_{2-4} アルキレン基が好ましく、直鎖状または分岐鎖状 C_{2-3} アルキレン基がさらに好ましく、エチレン基が最も好ましい。アルキレン基 A^1 は、アルキレン基 A^2 と異なってもよいが、同一であるのが好ましい。

[0056] オキシアルキレン基 (OA^1) およびオキシアルキレン基 (OA^2) の繰返し数 (付加モル数) n_1 および n_2 は、それぞれ 0 以上の整数であればよく、0~20 程度の範囲の整数から選択でき、例えば 0~15 の整数であってもよいが、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂との相溶性や硬化物の耐熱性および機械的特性などの点から、好ましい繰返し数 n_1 および n_2 の範囲は、以下段階的に、それぞれ 1~10、1~5、1~3、1~2 の整数であり、最も好ましくは 1 である。繰返し数 n_1 および n_2 が大きすぎると、硬化物の耐熱性および機械的特性が低下する虞がある。さらに、 n_1 または n_2 が 2 以上の場合、2 以上のオキシアルキレン基 (OA^1) またはオキシアルキレン基 (OA^2) は、それぞれ異なってもよいが、同一であるのが好ましい。

[0057] なお、本明細書および請求の範囲において、「繰返し数 (付加モル数)」は、平均値 (算術平均値、相加平均値) または平均付加モル数であってもよく、好ましい態様は、好ましい整数の範囲と同様である。

[0058] 前記式 (1) において、基 R^1 および R^2 は、水素原子およびメチル基のいずれであってもよいが、低誘電特性を低減できる点から、メチル基が好ましい。基 R^1 は、基 R^2 と異なってもよいが、同一であるのが好ましい。

[0059] (メタ) アクリロイル含有基の置換位置は特に制限されず、環 Z^1 および環 Z^2 の適当な位置に置換できる。例えば、環 Z^1 および環 Z^2 がベンゼン環であるとき、置換位置は、2~6 位のいずれであってもよく、2 位、3 位、4 位などが挙げられ、3 位または 4 位に置換しているのが好ましく、4 位に置換しているのが特に好ましい。また、環 Z^1 および環 Z^2 がナフタレン環である場合には、置換位置は、ナフチル基の 5~8 位である場合が多く、フルオレ

ン環の9位に対して、ナフタレン環の1位または2位が置換し（1-ナフチルまたは2-ナフチルの関係で置換し）、この置換位置に対して、1, 5位、2, 6位の関係で置換しているのが好ましく、2, 6位の関係で置換しているのが特に好ましい。また、環 Z^1 および環 Z^2 がビフェニル環であり、ビフェニル環の3位がフルオレン環に結合している場合、ビフェニル環の2位、4位、5位、6位、2'位、3'位、4'位などが挙げられ、6位、4'位のいずれかの位置で置換しているのが好ましく、6位に置換しているのが特に好ましい。

[0060] 前記式(1)において、基 R^3 および R^4 で表される置換基としては、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、アシル基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。

[0061] これらの置換基のうち、代表的には、ハロゲン原子；アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基などの炭化水素基；アルコキシ基；アシル基；ニトロ基；シアノ基；置換アミノ基などが挙げられる。好ましい R^3 および R^4 としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基などが挙げられ、アルキル基としては、メチル基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基などが挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などの C_{5-8} シクロアルキル基などが挙げられ、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などの C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基などの C_{6-14} アリール基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-4} アルコキシ基などが挙げられる。置換基 R^3 の種類は、置換基 R^4 の種類と異なってもよいが、同一であるのが好ましい。これらのうち、アルキル基が好ましく、メチル基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基が特に好ましい。

[0062] R^3 および R^4 の置換数 m_1 および m_2 は、0以上の整数であればよく、環

Z^1 および環 Z^2 の種類に応じて適宜選択でき、それぞれ、例えば0～8の整数であってもよく、好ましい置換数 m_1 および m_2 は、以下段階的に、0～4の整数、0～3の整数、0～2の整数、0または1であり、0が最も好ましい。置換数 m_1 と置換数 m_2 とは、異なる置換数であってもよいが、同一の置換数が好ましい。また、置換数 m_1 および m_2 が2以上である場合、2以上の R^3 または R^4 の種類は、異なってもよいが、同一であるのが好ましい。また、 R^3 および R^4 の置換位置は特に制限されず、環 Z^1 および環 Z^2 と、(メタ)アクリロイル含有基と、フルオレンとの結合位置以外の位置に置換していればよい。

[0063] 前記式(1)において、 R^5 で表される置換基としては、炭化水素基、シアノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。炭化水素基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基などが挙げられる。アリール基としては、フェニル基などの C_{6-10} アリール基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。これらの置換基は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。

[0064] これらの置換基 R^5 のうち、アルキル基、シアノ基、ハロゲン原子が好ましく、アルキル基がさらに好ましく、メチル基などの直鎖状または分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基がより好ましく、 C_{1-2} アルキル基が最も好ましい。

[0065] 置換基 R^5 の置換数 k は、0～8の整数であればよく、好ましい範囲としては、以下段階的に、0～6の整数、0～5の整数、0～4の整数、0～3の整数、0～2の整数、0または1であり、0が最も好ましい。なお、フルオレン環を構成する2つの異なるベンゼン環において、それぞれの置換数は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、前記異なるベンゼン環に置換する置換基 R^5 の種類は、互いに異なってもよいが、同一が好ましい。 k が2以上である場合、同一のまたは異なるベンゼン環に置換する2以上の基 R^5 の種類は、互いに同一または異なってもよい。また、置換

基 R⁵ の置換位置は、特に制限されず、例えば、フルオレン環の 2 ～ 7 位から選択される置換位置であってもよく、2 位、3 位および 7 位から選択される置換位置が好ましい。

[0066] 具体的なフルオレン化合物には、9, 9-ビス (4- (メタ) アクリロイルオキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-メチル-4- (メタ) アクリロイルオキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (6- (メタ) アクリロイルオキシ-2-ナフチル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (メタ) アクリロイルオキシ-3-フェニルフェニル) フルオレンなどの 9, 9-ビス ((メタ) アクリロイルオキシアリール) フルオレン類; 9, 9-ビス [4- (2- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン、9, 9-ビス [3-メチル-4- (2- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン、9, 9-ビス [6- (2- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) -2-ナフチル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) -3-フェニルフェニル] フルオレンなどの 9, 9-ビス ((メタ) アクリロイルオキシ (ポリ) C₂₋₄ アルコキシ-C₆₋₁₂ アリール) フルオレン類などが挙げられる。

[0067] 前記フルオレン化合物は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。前記フルオレン化合物のうち、9, 9-ビス [4- (2- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレンなどの 9, 9-ビス [(メタ) アクリロイルオキシモノないしトリエトキシフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) -3-フェニルフェニル] フルオレンなどの 9, 9-ビス ((メタ) アクリロイルオキシモノないしトリエトキシ-フェニルフェニル) フルオレンが好ましく、誘電特性の点から、9, 9-ビス (メタクリロイルオキシモノないしトリエトキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-メタクリロイルオキシモノないしトリエトキシ) -3-フェニルフェニル] フルオレンがさらに好ましい。

[0068] 前記フルオレン化合物のガラス転移温度 (T_g) は、例えば 150 ～ 30

0℃程度の範囲から選択でき、例えば170～250℃、好ましくは180～230℃、さらに好ましくは190～220℃、最も好ましくは200～215℃である。ガラス転移温度 T_g が高すぎると、取り扱い性が低下する虞があり、低すぎると成形体の生産性が低下する虞がある。

[0069] なお、本明細書および請求の範囲において、フルオレン化合物のガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定できる。

[0070] 前記フルオレン化合物は、熱分解温度も高く、自身の硬化物の5%質量減少温度は、350℃以上であってもよく、例えば350～500℃、好ましくは380～450℃、さらに好ましくは390～430℃、最も好ましくは400～420℃である。

[0071] なお、本明細書および請求の範囲において、フルオレン化合物の硬化物の5%質量減少温度は、熱重量測定－示差熱分析装置（TG-DTA）を用いて、慣用の方法で測定できる。

[0072] 前記フルオレン化合物の割合は、硬化剤中10質量%以上であってもよく、例えば10～90質量%程度の範囲から選択でき、好ましくは20～80質量%、さらに好ましくは30～70質量%、より好ましくは40～60質量%である。前記フルオレン化合物の割合が少なすぎると、成形体の生産性が低下する虞がある。

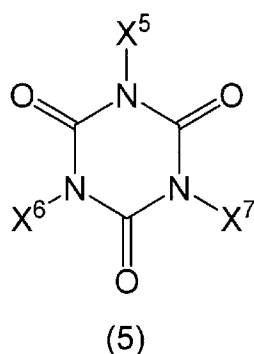
[0073] （イソシアヌレート化合物）

本発明の熱硬化性組成物は、硬化剤として、前記フルオレン化合物と、重合性基およびイソシアヌレート環を有するイソシアヌレート化合物とを組み合わせることにより、硬化物の機械的特性、耐熱性および誘電特性をバランス良く向上できるとともに、意外なことに、反応性および硬化反応における熱流量（熱容量）を大きくすることができる。すなわち、前記フルオレン化合物と前記イソシアヌレート化合物とを組み合わせると、前記フルオレン化合物および前記イソシアヌレート化合物をそれぞれ単独で硬化剤として使用する場合よりも熱流量の増加に伴う架橋反応の進行を促進でき、硬化物の架橋密度を向上できる。その結果、硬化物の機械的特性および耐熱性をさらに

向上できる。さらに、前記イソシアヌレート化合物は、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂の硬化温度に対して、十分に高い熱分解温度を有していないため、前記イソシアネート化合物を単独で硬化剤として用いると、硬化反応における硬化剤の揮発が激しく、硬化物（成形体）の生産性が低下するが、前記フルオレン化合物と組み合わせることにより、硬化物の生産性も向上できる。

[0074] 前記イソシアヌレート化合物は、下記式（5）で表されるイソシアヌレート化合物であってもよい。

[0075] [化5]



[0076] （式中、 $X^5 \sim X^7$ は、それぞれ、同一でまたは異なって、水素原子、アルキル基、アリール基または重合性基を示し、 $X^5 \sim X^7$ の少なくとも1つは、重合性基である）。

[0077] 前記式（5）において、 $X^5 \sim X^7$ のアルキル基としては、メチル、エチル基などの C_{1-3} アルキルなどが挙げられ、 $X^5 \sim X^7$ のアリール基としては、フェニル基などの C_{6-10} アリール基などが挙げられる。 $X^5 \sim X^7$ の重合性基としては、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられる。好ましい重合性基は、アリル基である。

[0078] $X^5 \sim X^7$ において、少なくとも1つが重合性基であればよいが、2以上が重合性基であるのが好ましく、 $X^5 \sim X^7$ の全てが重合性基であるのがさらに好ましく、 $X^5 \sim X^7$ の全てがアリル基であるのが最も好ましい。

[0079] 前記イソシアヌレート化合物は、前記式（5）において、 $X^5 \sim X^7$ の全てが重合性基であるイソシアヌレート化合物が重合したオリゴマーであっても

よい。

[0080] 前記イソシアヌレート化合物のうち、前記式(5)において $X^5 \sim X^7$ の全てがアリル基であるイソシアヌレート化合物またはそのオリゴマーが好ましく、前記式(5)において $X^5 \sim X^7$ の全てがアリル基であるイソシアヌレート化合物が特に好ましい。

[0081] 前記フルオレン化合物と前記イソシアヌレート化合物との質量割合は、前者／後者＝100／0～5／95程度の範囲から選択でき、好ましくは90／10～10／90、さらに好ましくは80／20～20／80、より好ましくは70／30～30／70、最も好ましくは60／40～40／60である。前記イソシアヌレート化合物の割合が多すぎると、成形体の生産性が低下する虞がある。

[0082] (他の硬化剤)

本発明の熱硬化性組成物は、前記フルオレン化合物および前記イソシアヌレート化合物に加えて、ラジカル重合で利用される慣用の硬化剤を使用できる。慣用の硬化剤としては、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの単官能性(メタ)アクリレート；スチレン、 α -ブチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル系化合物；ビニルピロリドンなどの複素環式ビニル系化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの2官能性(メタ)アクリレート；グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの3～8官能性(メタ)アクリレート；スチレン-ブタジエン-ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリブタジエンなどのジエン系重合体などが挙げられる。

これら他の硬化剤は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。なお、単官能性（メタ）アクリレートや芳香族ビニル類などの硬化剤は、取り扱い性を向上させるための溶媒（希釈剤）としての機能も兼ねて使用してもよい。

[0083] 他の硬化剤の割合は、硬化剤中30質量%以下であってもよく、好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%、より好ましくは5質量%以下である。他の硬化剤の割合が多すぎると、成形体の生産性が低下する虞がある。

[0084] （硬化剤の割合）

硬化剤の割合は、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂100質量部に対して1～200質量部程度の範囲が選択でき、例えば10～100質量部、好ましくは20～80質量部、さらに好ましくは30～70質量部、より好ましくは35～60質量部、最も好ましくは40～50質量部である。硬化剤の割合が少なすぎると、成形体の生産性、硬化物の耐熱性および機械的特性が低下する虞があり、逆に多すぎると、硬化物の機械的特性が低下する虞がある。前記硬化剤の割合は、前記フルオレン化合物および前記イソシアヌレート化合物の合計割合であってもよい。さらに、前記熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂は、熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂であってもよい。

[0085] [熱重合開始剤]

本発明の熱硬化性組成物は、熱重合開始剤をさらに含んでもよい。熱重合開始剤には、有機過酸化物、アゾ化合物などが含まれる。有機過酸化物としては、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジ(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類；ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド（過酸化ベンゾイル）、ビス-(1,1-ジメチルベンゾイル)過酸化物などのジアシルパーオキシド類；*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酢酸*t*-ブチルなどの過酸（ま

たは過酸エステル)類;ケトンパーオキシド類;パーオキシカーボネート類;パーオキシケタール類などが挙げられる。アゾ化合物としては、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)などのアゾニトリル化合物;アゾアミド化合物;アゾアミジン化合物などが挙げられる。これらの熱重合開始剤は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、低温硬化を促進できる点から、過酸化ベンゾイルなどのジアシルパーオキシド類が好ましい。

[0086] 熱重合開始剤の割合は、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂および硬化剤の合計100質量部に対して、例えば0.1~15質量部、好ましくは0.5~10質量部、さらに好ましくは1~5質量部、最も好ましくは1.5~3質量部である。前記熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂は、熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂であってもよい。

[0087] [溶媒]

本発明の熱硬化性組成物は、必要に応じて、溶媒をさらに含んでもよい。溶媒としては、特に限定されず、メチルエチルケトン(MEK)、ジイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトンなどのジアルキルケトン;シクロヘキサノンなどの環状ケトン;ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどの鎖状エーテル;テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサンなどの環状エーテル;メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル類;アセトニトリルなどのニトリル類;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類;スルホキシド類;ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類;シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類;トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アニソールなどの芳香族炭化水素類;塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上組み合わせて混合溶媒として使

用することもできる。これらのうち、トルエンなどの芳香族炭化水素類を含むのが好ましく、芳香族炭化水素類単独、芳香族炭化水素類と、MEKなどのジアルキルケトンおよび／またはTHFなどの環状エーテルとの混合溶媒が特に好ましい。

[0088] 溶媒の割合は、熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂および硬化剤の合計100質量部に対して、例えば1～1000質量部（例えば1～100質量部）程度の範囲から選択でき、好ましくは10～500質量部、さらに好ましくは30～300質量部、さらに好ましくは50～200質量部である。溶媒の割合が少なすぎると、熱硬化性組成物の取り扱い性が低下する虞があり、逆に多すぎると、成形性が低下する虞がある。前記熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂は、熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂であってもよい。

[0089] [他の成分]

本発明の熱硬化性組成物は、他の成分として、慣用の添加剤をさらに含んでもよい。慣用の添加剤としては、硬化促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、粒状または繊維状の充填剤または補強剤、シランカップリング剤、着色剤（染顔料）、難燃剤、難燃助剤、可塑剤、滑剤、離型剤、分散剤、流動調整剤、レベリング剤、消泡剤、表面改質剤、低応力化剤、核剤、結晶化促進剤などが挙げられる。これらの添加剤は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらの添加剤の合計割合は、熱硬化性組成物中50質量%以下であってもよく、好ましくは30質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%、より好ましくは10質量%以下であり、例えば0.1～10質量%であってもよい。

[0090] [硬化物およびその製造方法]

本発明の熱硬化性組成物は、熱エネルギーを付与することで容易に硬化する。加熱温度としては、例えば50～200℃程度の範囲から選択できるが、135℃以下の低温であってもよく、例えば80～135℃、好ましくは90～130℃、さらに好ましくは100～125℃、より好ましくは10

5～120℃、最も好ましくは105～115℃である。本発明では、このような低温で硬化できるため、硬化剤の揮発も抑制でき、硬化物（成形体）の生産性を向上できる。硬化反応は、大気雰囲気または不活性ガス雰囲気で行ってもよく、常圧下、加圧下または減圧下で行ってもよい。不活性ガス雰囲気としては、窒素雰囲気、ヘリウム、アルゴンなどの希ガス雰囲気などが挙げられる。

[0091] 本発明の熱硬化性組成物は、前記加熱温度に対応した発熱ピーク温度を有している。本明細書および請求の範囲において、発熱ピーク温度は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。

[0092] 本発明の好適な態様の一つである硬化物は、高い生産性で製造できる上に、低誘電特性を有している。硬化物の周波数1GHzにおける誘電率(ϵ)は3以下であってもよく、例えば2～3、好ましくは2.1～2.8、さらに好ましくは2.3～2.7、最も好ましくは2.5～2.65である。硬化物の周波数10GHzにおける誘電率は2.8以下であってもよく、例えば1.8～2.8、好ましくは1.9～2.6、さらに好ましくは2～2.5、最も好ましくは2.1～2.4である。

[0093] さらに、硬化物の周波数1GHzにおける誘電正接($\tan \delta$)は0.01以下であってもよく、例えば0.007以下、好ましくは0.006以下、さらに好ましくは0.0055以下である。硬化物の周波数10GHzにおける誘電正接($\tan \delta$)は0.008以下であってもよく、例えば0.006以下、好ましくは0.005以下、さらに好ましくは0.004以下である。

[0094] 本発明では、誘電特性と硬化物の生産性とは、目的に応じて、硬化剤として前記フルオレン化合物と前記イソシアヌレート化合物との比率を調整することにより制御できる。例えば、低誘電特性が重要な用途では、前記イソシアヌレート化合物の比率を大きく調整してもよく、逆に硬化物の生産性が重要な用途では前記フルオレン化合物の比率を大きく調整してもよい。

[0095] なお、本明細書および請求の範囲において、誘電率(ϵ)および誘電正接

($\tan \delta$) は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。

[0096] 本発明の好適な態様の一つである成形体は、前記熱硬化性組成物の硬化物で形成されており、慣用の成形方法で成形できる。慣用の成形方法としては、支持体の上に流延塗布して硬化させる方法、型に注入して硬化させる注型法などが挙げられる。得られた成形体の形状は、特に限定されず、用途に応じて選択でき、線状または糸状などの一次元的構造体；フィルム状、シート状、板状などの二次元的構造体；ブロック状、棒状、管状またはチューブ状、中空状などの三次元的構造体などが挙げられる。これらのうち、シート状などの二次元的構造体が汎用される。

実施例

[0097] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。また、発熱ピーク温度の評価方法および使用した原料の略号および詳細を下記に示す。

[0098] [発熱ピーク温度]

発熱ピーク温度は、DSC測定装置 [エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 製「DSC 6220」] を用い、温度30～220℃、昇温速度10℃/分で測定した。

[0099] [誘電率 (ϵ) および誘電正接 ($\tan \delta$)]

誘電率 (ϵ) および誘電正接 ($\tan \delta$) は、PNA-L ネットワークアナライザ [アジレント・テクノロジー (株) 製「N5230A」] を用いて、IEC 62810 に準拠し空洞共振器摂動法 (周波数1GHz、10GHz) で測定できる。

[0100] [原料]

熱硬化性PPE：ノリル (登録商標) SA-9000 (SABIC社製)

TAIC：トリアリルイソシアヌレート、三菱ケミカル (株) 製「タイク (登録商標)」

熱重合開始剤：過酸化ベンゾイル

BPEF-A：以下の合成例で得られた9,9-ビス [4- (2-アクリ

ロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン

BOPPEF-MA: 以下の合成例で得られた9, 9-ビス[4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)-3-フェニルフェニル]フルオレン

BNEF-A: 以下の合成例で得られた9, 9-ビス[6-(2-アクリロイルオキシエトキシ)-2-ナフチル]フルオレン

[0101] (BPEF-Aの合成例)

9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(大阪ガスケミカル(株)製、BPEF) 100 g、アクリル酸43 g、p-トルエンスルホン酸4.9 g、トルエン223 g、p-メトキシフェノール0.5 gを仕込み、100~115℃で還流しながら理論脱水量を得るまで脱水エステル化反応を行った。その後、反応液をアルカリ中和し、10質量%食塩水で洗浄した。洗浄後トルエンを除去し、9, 9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEFのジアクリレート体)を得た。

[0102] (BOPPEF-MAの合成例)

9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル]フルオレン(大阪ガスケミカル(株)製、BOPPEF) 100 g、メタクリル酸38 g、p-トルエンスルホン酸8 g、トルエン108 g、p-メトキシフェノール0.9 gを仕込み、100~115℃で還流しながら理論脱水量を得るまで脱水エステル化反応を行った。その後、反応液をアルカリ中和し、20質量%食塩水で洗浄した。洗浄後トルエンを除去し、9, 9-ビス[4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)-3-フェニルフェニル]フルオレン(BOPPEFのジメタクリレート体)を得た。

[0103] (BNEF-Aの合成例)

9, 9-ビス[6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル]フルオレン、(大阪ガスケミカル(株)製、BNEF) 100 g、アクリル酸107 g、p-トルエンスルホン酸9 g、トルエン108 g、p-メトキシフェノール0.3 gを仕込み、100~115℃で還流しながら理論脱水量を得

るまで脱水エステル化反応を行った。その後、反応液をアルカリ中和し、20質量%食塩水で洗浄した。洗浄後トルエンを除去し、9,9-ビス〔6-(2-アクリロイルオキシエトキシ)-2-ナフチル〕フルオレン(BNEFのジアクリレート体)を得た。

[0104] [実施例1～4および比較例1]

原料を表1に示す質量割合で、室温で混合し、溶剤を減圧留去することで熱硬化性組成物を調製した。実施例1～2および比較例1で得られた熱硬化性組成物のDSC曲線を図1に示し、実施例1～4および比較例1で得られた熱硬化性組成物の発熱ピーク温度を測定した結果を表1に示す。

[0105] 別途熱硬化性組成物の原料を表1に示す質量割合で、室温で混合し、溶剤をホットプレート上で80℃10分加熱し溶剤を留去した後に、120℃1時間真空プレス後にて80mm×1.8mm×0.1mm切削加工し、誘電率(ϵ)および誘電正接($\tan \delta$)を測定した結果も表1に示す。

[0106] [表1]

表1

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
組成 (質量部)	熱硬化性 PPE	7	7	7	7	7
	BPEF-A	3	—	1.5	—	—
	BOPPEF-MA	—	—	—	1.5	—
	BNEF-A	—	—	—	—	3
	TAIC	—	3	1.5	1.5	—
	熱重合開始剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	トルエン	10	10	10	6	6
	MEK	—	—	—	4	—
	THF	—	—	—	—	4
発熱ピーク温度(℃)		109.5	136.3	125.4	125.6	126.1
1 GHz 誘電率		2.53	2.52	2.56	2.56	2.64
1 GHz 誘電正接		0.00696	0.00280	0.00523	0.00359	0.00754
10 GHz 誘電率		2.14	2.30	2.21	2.30	2.24
10 GHz 誘電正接		0.00524	0.00254	0.00390	0.00324	0.00780

[0107] 表1の結果から明らかなように、実施例1～4の熱硬化性組成物は、比較

例 1 の熱硬化性組成物に比べて、発熱ピーク温度が低く、反応性が高いため、低温での反応が可能である。

[0108] 実施例 1 と実施例 2 とを比較すると、硬化剤として B P E F - A を単独で用いた実施例 1 に対して、硬化剤として B P E F - A と T A I C とを組み合わせた実施例 2 では、発熱ピーク温度は若干上昇したものの、誘電特性は改善した。

[0109] さらに、実施例 2 の熱硬化性組成物では、発熱ピークが実施例 1 および比較例 1 よりも大きいことに加えて、発熱ピークの積分値も、実施例 1 および比較例 1 に比べて大きい。そのため、実施例 2 の熱硬化性組成物は、実施例 1 および比較例 1 に比べて架橋が進行していることが確認できる。そのため、実施例 2 の硬化物は、耐熱性および機械的特性が優れることも容易に理解できる。

[0110] 実施例 2 と実施例 3 とを比較すると、発熱ピーク温度は同等であるものの、B P E F - A の代わりに B O P P E F - M A を用いた実施例 3 の方が、誘電特性が向上した。

[0111] 実施例 1 と実施例 4 とを比較すると、硬化剤として B P E F - A を用いた実施例 1 は、B N E F - A を用いた実施例 4 に比べて、低温での反応性および誘電特性のいずれについても優れることが確認できる。

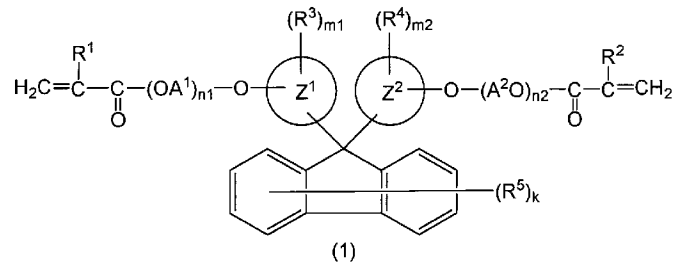
産業上の利用可能性

[0112] 本発明の熱硬化性組成物は、機械的特性、耐熱性および低誘電特性に優れるため、電気用積層板、絶縁ワニスなどの電気・電子分野の成形体、層間絶縁膜、異方性導電膜などの絶縁膜、透明プラスチック基板、光導波路などの光学材料、樹脂改質剤、封止剤、接着剤、フィルム、基地局アンテナ用材料などに利用でき、W i - F i 通信や 4 G または 5 G 通信用途のプリント配線板用材料としても有用である。

請求の範囲

[請求項1] 熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂と、下記式（1）で表されるフルオレン化合物とを含む熱硬化性組成物。

[化1]



（式中、

環 Z^1 および環 Z^2 は、互いに同一でまたは異なって、アリーレン環を示し、

A^1 および A^2 は、互いに同一でまたは異なって、アルキレン基を示し、

n_1 および n_2 は、互いに同一でまたは異なって、0以上の整数を示し、

R^1 および R^2 は、互いに同一でまたは異なって、水素原子またはメチル基を示し、

R^3 および R^4 は、互いに同一でまたは異なって、置換基を示し、

m_1 および m_2 は、互いに同一でまたは異なって、0以上の整数を示し、

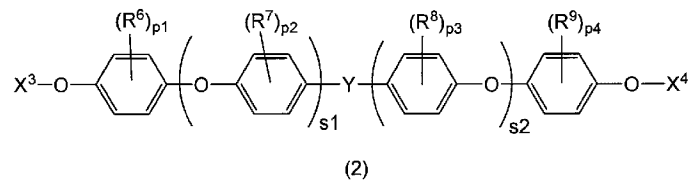
R^5 は、置換基を示し、

k は、0～8の整数を示す）

[請求項2] 前記熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂が、熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂である請求項1記載の熱硬化性組成物。

[請求項3] 前記熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂が、下記式（2）で表される樹脂である請求項2記載の熱硬化性組成物。

[化2]



[式中、

X^3 および X^4 は、互いに同一でまたは異なって、重合性基を示し

、

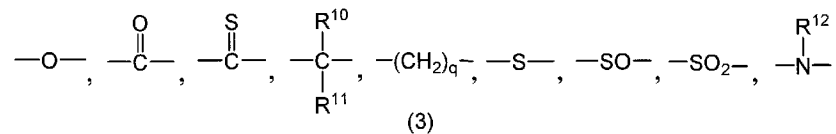
$\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ、同一でまたは異なって、アルキル基を示し、

$p1 \sim p4$ は、それぞれ、同一でまたは異なって、0～4の整数を示し、

$s1$ および $s2$ は、互いに同一でまたは異なって、1以上の整数を示し、

Y は、下記式(3)の群から選択される連結基を示す

[化3]



(式中、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一でまたは異なって、水素原子またはアルキル基を示し、

q は、1以上の整数を示し、

R^{12} は、水素原子またはアルキル基を示す)]

[請求項4]

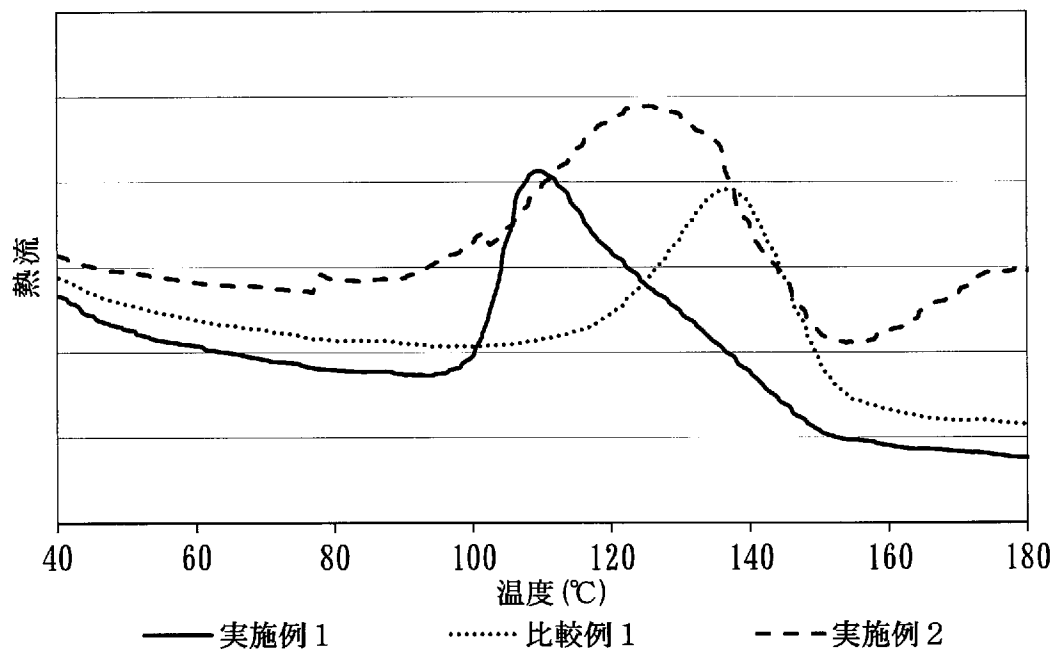
さらに、重合性基およびイソシアヌレート環を有するイソシアヌレート化合物を含む請求項1～3のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

[請求項5]

前記フルオレン化合物と前記イソシアヌレート化合物との質量割合が、前者／後者＝90／10～10／90である請求項4記載の熱硬化性組成物。

- [請求項6] 前記フルオレン化合物および前記イソシアヌレート化合物の合計割合が、前記熱硬化性ポリアリーレンエーテル系樹脂 100 質量部に対して 10～100 質量部である請求項 4 または 5 記載の熱硬化性組成物。
- [請求項7] 請求項 1～6 のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物の硬化物。
- [請求項8] 135℃以下の温度で加熱して製造する請求項 7 記載の硬化物の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/037857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 71/12(2006.01)i; **C08F 290/06**(2006.01)i; **C08K 5/103**(2006.01)i; **C08K 5/3477**(2006.01)i; **C08L 71/00**(2006.01)i
 FI: C08L71/12; C08F290/06; C08K5/103; C08K5/3477; C08L71/00 B

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)

C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C08F2/00-299/08

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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	JP 2020-136546 A (PANASONIC IP MAN CORP) 31 August 2020 (2020-08-31) claims (for example, claims 2-3), paragraph [0073], column "examples", etc.	1-8
X	CN 106633035 A (QUZHOU PUXIN NEW MATERIAL CO., LTD.) 10 May 2017 (2017-05-10) claims, column "examples", etc.	1-8
X	JP 2014-218659 A (OSAKA GAS CO LTD) 20 November 2014 (2014-11-20) claims (for example, claims 2, 8), column "examples", etc.	1-8
X	JP 2005-162785 A (OSAKA GAS CO LTD) 23 June 2005 (2005-06-23) claims, paragraphs [0047]-[0048], [0057], column "examples", etc.	1-8
P, X	JP 2021-31530 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 01 March 2021 (2021-03-01) claims, column "examples" (for example, paragraph [0070]), etc.	1-8
P, A	WO 2021/153315 A1 (KYOCERA CORP) 05 August 2021 (2021-08-05)	1-8
P, A	JP 2021-127438 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 02 September 2021 (2021-09-02)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 2021

Date of mailing of the international search report

28 December 2021

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/JP2021/037857**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2021/166847 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 26 August 2021 (2021-08-26)	1-8
A	JP 2007-501876 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 01 February 2007 (2007-02-01)	1-8
A	CN 107163244 A (JIANGSU HECHENG ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 15 September 2017 (2017-09-15)	1-8
A	US 2017/0174835 A1 (ELITE ELECTRONIC MATERIAL (KUNSHAN) CO., LTD.) 22 June 2017 (2017-06-22)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/037857

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-136546	A	31 August 2020	WO 2020/170846 A1	
CN	106633035	A	10 May 2017	(Family: none)	
JP	2014-218659	A	20 November 2014	(Family: none)	
JP	2005-162785	A	23 June 2005	(Family: none)	
JP	2021-31530	A	01 March 2021	US 2021/0054152 A1 claims, column "examples" (for example, paragraph [0107]), etc.	
WO	2021/153315	A1	05 August 2021	(Family: none)	
JP	2021-127438	A	02 September 2021	(Family: none)	
WO	2021/166847	A1	26 August 2021	(Family: none)	
JP	2007-501876	A	01 February 2007	US 2005/0032979 A1 WO 2005/017036 A1	
CN	107163244	A	15 September 2017	(Family: none)	
US	2017/0174835	A1	22 June 2017	CN 106893092 A TW 201723020 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 71/12(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08K 5/103(2006.01)i; C08K 5/3477(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i FI: C08L71/12; C08F290/06; C08K5/103; C08K5/3477; C08L71/00 B		
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）） C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C08F2/00-299/08		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利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	JP 2020-136546 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）31.08.2020（2020-08-31） 特許請求の範囲（例えば請求項2〜3）, [0073], 実施例欄等	1-8
X	CN 106633035 A（QUZHOU PUXIN NEW MATERIAL CO., LTD.）10.05.2017（2017-05-10） 特許請求の範囲, 実施例欄等	1-8
X	JP 2014-218659 A（大阪瓦斯株式会社）20.11.2014（2014-11-20） 特許請求の範囲（例えば請求項2, 請求項8）, 実施例欄等	1-8
X	JP 2005-162785 A（大阪瓦斯株式会社）23.06.2005（2005-06-23） 特許請求の範囲, [0047]〜[0048], [0057], 実施例欄等	1-8
P, X	JP 2021-31530 A（信越化学工業株式会社）01.03.2021（2021-03-01） 特許請求の範囲, 実施例欄（例えば[0070]）等	1-8
P, A	WO 2021/153315 A1（京セラ株式会社）05.08.2021（2021-08-05）	1-8
P, A	JP 2021-127438 A（信越化学工業株式会社）02.09.2021（2021-09-02）	1-8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 15.12.2021		国際調査報告の発送日 28.12.2021
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） 前田 孝泰 4J 9456 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
P, A	WO 2021/166847 A1 (パナソニック IP マネジメント株式会社) 26.08.2021 (2021 - 08 - 26)	1-8
A	JP 2007-501876 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 01.02.2007 (2007 - 02 - 01)	1-8
A	CN 107163244 A (JIANGSU HECHENG ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 15.09.2017 (2017 - 09 - 15)	1-8
A	US 2017/0174835 A1 (ELITE ELECTRONIC MATERIAL (KUNSHAN) CO., LTD.) 22.06.2017 (2017 - 06 - 22)	1-8

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/JP2021/037857

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-136546	A	31.08.2020	WO 2020/170846 A1	
CN	106633035	A	10.05.2017	(ファミリーなし)	
JP	2014-218659	A	20.11.2014	(ファミリーなし)	
JP	2005-162785	A	23.06.2005	(ファミリーなし)	
JP	2021-31530	A	01.03.2021	US 2021/0054152 A1 特許請求の範囲, 実施例欄 (例えば[0107])等	
WO	2021/153315	A1	05.08.2021	(ファミリーなし)	
JP	2021-127438	A	02.09.2021	(ファミリーなし)	
WO	2021/166847	A1	26.08.2021	(ファミリーなし)	
JP	2007-501876	A	01.02.2007	US 2005/0032979 A1 WO 2005/017036 A1	
CN	107163244	A	15.09.2017	(ファミリーなし)	
US	2017/0174835	A1	22.06.2017	CN 106893092 A TW 201723020 A	