(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/157615 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 5/05 (2006.01) *C08G 65/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059111

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014)

(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 2013-069937 2013 年 3 月 28 日(28.03.2013) JP

(71) 出願人: 新日鉄住金化学株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大村　昌己(OMURA Masaki); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜４６－８０　新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 佐々木　一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋２丁目１１番５号 ＴＫＫ西新橋ビル５階 Tokyo (JP).

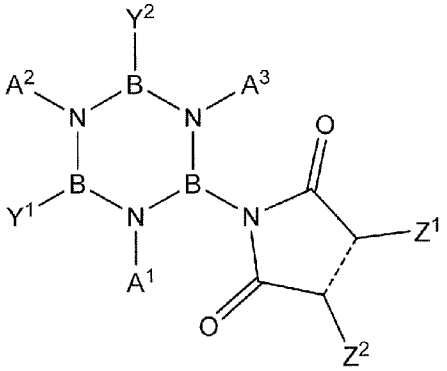
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: BORAZINE COMPOUND, BORAZINE COMPOSITION, AND CROSS-LINKED BORAZINE STRUCTURE

(54) 発明の名称 : ボラジン化合物、ボラジン組成物、ボラジン架橋体



（１）

(57) **Abstract**: Provided are borazine compounds and cross-linked structure thereof, which not only have excellent stability and workability but also excellent heat resistance, transparency, dielectric characteristics, thermal conductivity, gas barrier properties, hardness, chemical resistance, weather resistance, insulating properties and low refractivity, and are suitable for electronic materials such as laminates, inter-layer insulating films, sealing materials, etc. The present invention is borazine compounds represented by general formula (1). Here, $A^1 \sim A^3$ are hydrogen atoms or monovalent substituting groups. Y^1 and Y^2 are hydrogen atoms or monovalent substituting groups and can also be cyclic imide groups. Z^1 and Z^2 represent hydrogen atoms or monovalent substituting groups and can bind with each other to form a ring. The dotted line represents a single bond or a double bond.

(57) 要約:　安定性、加工性に優れているだけでなく、耐熱性、透明性、誘電特性、熱伝導性、ガスバリア性、硬度、耐薬品性、耐候性、絶縁性及び低屈折性に優れ、積層板、層間絶縁膜、封止材等の電子材料用に適するボラジン化合物及びその架橋体を提供する。　下記一般式（１）で表わされるボラジン化合物である。ここで、A^1～A^3は、水素原子または一価の置換基であり、Y^1及びY^2は、水素原子または一価の置換基であるが、環状イミド基であることができる。Z^1及びZ^2は、水素原子または一価の置換基を表し、互いに結合して環を形成しても良い。破線部は、単結合または二重結合を表す。

WO 2014/157615 A1

明　細　書

発明の名称 ： ボラジン化合物、ボラジン組成物、ボラジン架橋体

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、透明性、誘電特性、熱伝導性、ガスバリア性、硬度、耐薬品性、耐候性、絶縁性及び低屈折性に優れた新規なボラジン化合物、ボラジン組成物、ボラジン架橋体及びそれらを用いた電子材料に関するものである。このボラジン化合物は、それ自体を架橋させるか、又は、各種の架橋剤と反応させることにより、耐熱性、透明性、誘電特性、熱伝導性、ガスバリア性、硬度、耐薬品性、耐候性、絶縁性及び低屈折性に優れた材料を与えることができ、積層板、層間絶縁膜、封止材等の電子材料、塗料、接着剤等各種用途に使用できる。

背景技術

[0002] ボラジン化合物は耐熱性、透明性、誘電特性、熱伝導性、ガスバリア性、硬度、耐薬品性、耐候性、電荷輸送性、に優れ、高耐熱材料、低誘電材料、高放熱材料及び低屈折材料として期待されている。例えば、無置換及びハロゲノ基を有する化合物（特許文献１）、アミノボラジン（特許文献２及び３）、ポリアミノボラジン（特許文献４）、アルキルボラジン（特許文献５）、メチレン基又はアセチレン基を有する化合物（特許文献６）、多環芳香族基を有する化合物（特許文献７）等の様々な検討が行われている。しかしながら、上記無置換体及びハロゲノ基を有する化合物は、加水分解し易い。上記アミノボラジン、アルキルボラジン及び多環芳香族を有する化合物は、加水分解性は改善されているが、昇華性があり溶剤溶解性も低いために取り扱いが困難である。上記ポリアミノボラジン及びメチレン基又はアセチレン基を有する化合物は取り扱い性が向上されているが、溶剤溶解性が不十分であり、製膜性に欠点を有する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭６１－１００９０号公報

特許文献2：特開平１－２９０５１０号公報

特許文献3：特開平７－２９２１２０号公報

特許文献4：特開２００８－２３９７９６号公報

特許文献5：特開２００５－１０４８６９号公報

特許文献6：特開２００５－８５９６２号公報

特許文献7：特開２００５－１７０８５７号公報

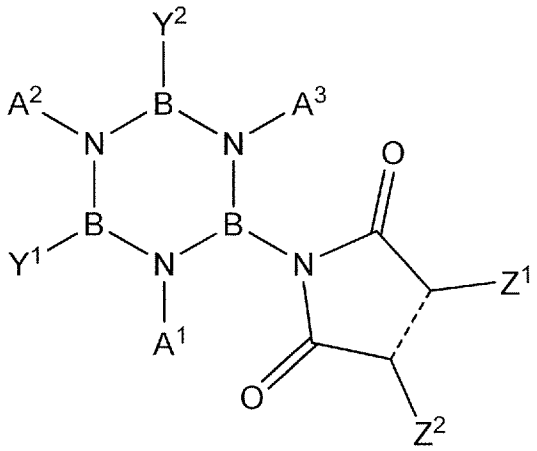
発明の概要

[0004] 上記のように、従来のボラジン化合物は、耐加水分解性等の安定性または取扱い性、製膜性等の加工性に問題があった。

[0005] 本発明者等は、上記の従来技術における実状に鑑みて、環状イミド基を有するボラジン化合物及び上記ボラジン化合物と架橋剤との架橋体を発明した。

[0006] すなわち、本発明は下記一般式（１）で表されるボラジン化合物に関する。

[化1]



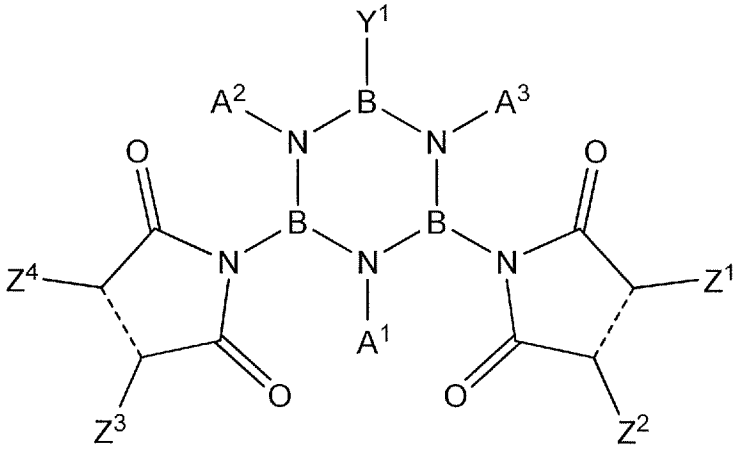
（１）

式中、Ａ[1]～Ａ[3]はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表す。Ｙ[1]及びＹ[2]はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表す。Ｚ[1]及びＺ[2]はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表し、互いに結合

して環を形成しても良い。破線部は、単結合または二重結合を表す。

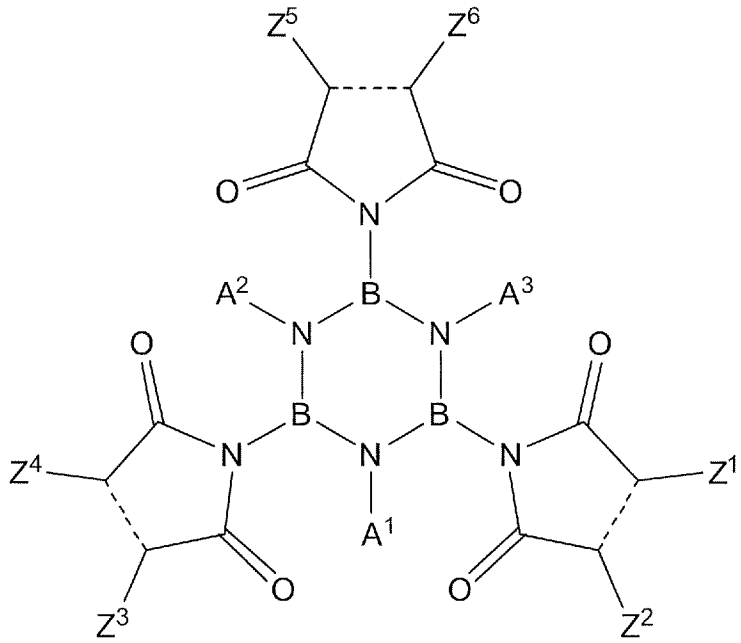
[0007] また、本発明は、下記一般式（２）又は一般式（３）で表されるボラジン化合物に関する。

[化2]



（２）

[化3]



（３）

[0008] 式中、A^1～A^3、Y^1～Y^2、Z^1～Z^2は、一般式（１）と同意である。Z^3～Z^6はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表し、互いに結合して環を形成しても良い。破線部は、単結合または二重結合を表す。

[0009] また、本発明は、上記のボラジン化合物と架橋剤を含有することを特徴と

するボラジン組成物に関する。

[0010] また、本発明は、上記のボラジン組成物を架橋させてなることを特徴とするボラジン架橋体に関する。

[0011] 上記のボラジン化合物は電子材料用として適する。

[0012] 本発明のボラジン化合物は、イミド基を有するため、安定性、加工性に優れているだけでなく、耐熱性、透明性、誘電特性、熱伝導性、ガスバリア性、硬度、耐薬品性、耐候性、絶縁性及び低屈折性に優れる。また、各種の架橋剤と反応させることにより、耐熱性、透明性、誘電特性、熱伝導性、ガスバリア性、硬度、耐薬品性、耐候性、絶縁性及び低屈折性に優れた材料を与えることができ、積層板、層間絶縁膜、封止材等の電子材料、塗料、接着剤等各種用途に使用できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明のボラジン化合物a-4の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図2]本発明のボラジン化合物a-5の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0014] まず、本発明のボラジン化合物について説明する。

[0015] 本発明のボラジン化合物は、上記一般式（１）で表される。好ましいボラジン化合物としては、上記一般式（２）～（３）で表される化合物がある。

ここで、Ａ^1～Ａ^{3}はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表す。Ｙ^{1}及びＹ^{2}はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表す。Ｚ^1～Ｚ^{6}はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表し、互いに結合して環を形成しても良い。なお、一般式（１）～（３）において、共通の記号は、同じ意味を有する。

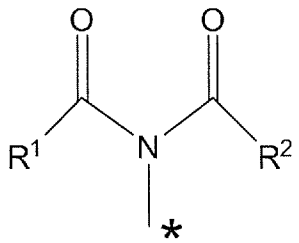
[0016] Ａ^1～Ａ^{3}が一価の置換基である場合、この置換基には、特に制限はないが、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、ビニル基等が挙げられる。好ましくは、Ａ^1～Ａ^{3}は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアミノ基であり、より好ましくは、Ｃ$_1$～Ｃ$_6$のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、

フェニルメチル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基又はアミノ基であり、さらに好ましくは、フェニル基又はナフチル基である。これらの一価の置換基には、さらに一価の置換基が結合されても良く、好ましくはC_1～C_{12}のアルキル基又はフェニル基であり、さらに好ましくはC_1～C_6のアルキル基又はフェニル基である。

[0017] Y^1及びY^2が一価の置換基である場合、この置換基には特に制限はないが、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、ビニル基、イミド基等が挙げられる。好ましくは、Y^1及びY^2は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、イミド基であり、より好ましくは、C_1～C_6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、フェニルメチル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、アミノ基又はイミド基であり、さらに好ましくは、イミド基である。イミド基の場合は、イミド基自体が環構造を形成することが特に好ましい。

ここで、イミド基とは、下記式（ｂ）で示される構造である。

[化4]

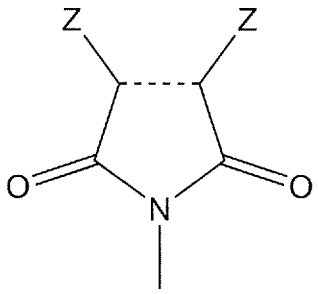


（ｂ）

R^1及びR^2は、それぞれ独立に、水素原子、C_1～C_{12}のアルキル基、フェニル基またはナフチル基である。また、R^1、R^2及びＮ原子が環を形成してもよい。好ましくは、R^1とR^2が結合して、Ｎ原子を含む５員環を形成する構造である。

[0018] 好ましい環構造を有するイミド基は、下記式（ａ）で示される。以下、式（ａ）で示される環構造を有するイミド基を、環状イミド基（ａ）という。

[化5]



（ａ）

式中、Ｚは、独立して、水素原子または一価の置換基を表し、互いに結合して環を形成しても良い。破線部は、単結合または二重結合を表す。このＺは、上記一般式（１）～（３）のＺ[1]～Ｚ[6]のいずれかに対応すると理解され、Ｚ[1]～Ｚ[6]と同じ意味を有する。一般式（１）～（３）のボラジン化合物は、環状イミド基（ａ）を１、２又は３個有する。

[0019] 一般式（１）～（３）中のＺ[1]～Ｚ[6]は、それぞれ独立して、水素または一価の置換基であるが、これらが結合して環を形成しても良い。また、Ｚ[1]～Ｚ[6]の複数によって縮合環を形成しても良い。一価の置換基は好ましくはアルキル基又はフェニル基であり、さらに好ましくはＣ$_1$～Ｃ$_6$のアルキル基又はフェニル基である。縮合環を形成する場合は、この縮合環は好ましくはベンゼン環、シクロヘキセン環、ノルボルネン環、又はメチルノルボルネン環が、環状イミド基のイミド環と縮合した構造の縮合環である。

[0020] 一般式（１）～（３）中のＺ[1]～Ｚ[6]が置換する環状イミド基において、破線は単結合または二重結合を示す。単結合の場合は、Ｚ[1]～Ｚ[6]が結合する炭素は、１個の水素原子とも結合している。

[0021] イミド基自体が環構造を形成する場合、下記の構造が好ましく例示される。マレイミド基、フタル酸イミド基、シトラコン酸イミド基、ナジック酸イミド基、又はメチルナジック酸イミド基である。これらの構造にさらに一価の置換基を有しても良い。これらの一価の置換基は好ましくはアルキル基又はフェニル基であり、さらに好ましくはＣ$_1$～Ｃ$_6$のアルキル基又はフェニル基である。

[0022] 本発明のボラジン組成物は、上記ボラジン化合物と任意の架橋剤を含む。

特に、上記ボラジン化合物の環状イミド基（ａ）が炭素－炭素不飽和結合（二重結合又は三重結合）を有する場合、任意の架橋剤と反応してオリゴマーを形成する。炭素－炭素不飽和結合は、環状イミド基自体が有してもよく、これに置換する置換基Ｚ[1]～Ｚ[6]が有してもよい。

[0023] ここで、架橋剤は、例えば、アミノ基、イミド基、フェノール性水酸基、シアネート基を有する化合物である。また、架橋剤は複数の種類を併用しても良い。架橋剤として、二官能以上のアミノ基、イミド基、フェノール性水酸基、シアネート基を有する化合物、または炭素－炭素不飽和結合を２以上有する化合物を用いた場合は、ボラジン架橋体はオリゴマーになる。ここで、架橋剤として二官能以上のアミノ基、炭素－炭素不飽和結合を２以上有する環状イミド基、二官能以上のフェノール性水酸基、シアネート基を有する化合物を用いた場合では、上記ボラジン化合物の炭素－炭素不飽和結合と反応する。したがって、この場合は、ボラジン化合物はこれらの官能基と反応性の炭素－炭素不飽和結合を有する。

[0024] また、上記ボラジン組成物には、トリフェニルホスフィン、２－エチル－４メチルイミダゾール、オクチル酸亜鉛等の架橋促進剤（以下、「促進剤」ともいう。）を含んでも良い。

[0025] また、本発明のボラジン化合物単独または上記ボラジン組成物を架橋させたボラジン架橋体とすることができる。架橋方法としては、熱硬化、光硬化が挙げられる。

[0026] また、上記のボラジン化合物及びボラジン架橋体は、ポリマーマトリックス中に分散させることができる。

[0027] 本発明のボラジン化合物の製造方法の一例について以下に説明する。

[0028] 本発明のイミド基含有ボラジン化合物は、例えば、下記反応式（４）に示すように、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロボラジン（ａ－１）をイミド化することで製造できる。このＢ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロボラジン（ａ－１）は、三塩化ホウ素とアミノ化合物の縮合反応により製造される。この場合、”Organoboron-nitrogen Compounds. I. The Reaction of Boron Chloride with Ani

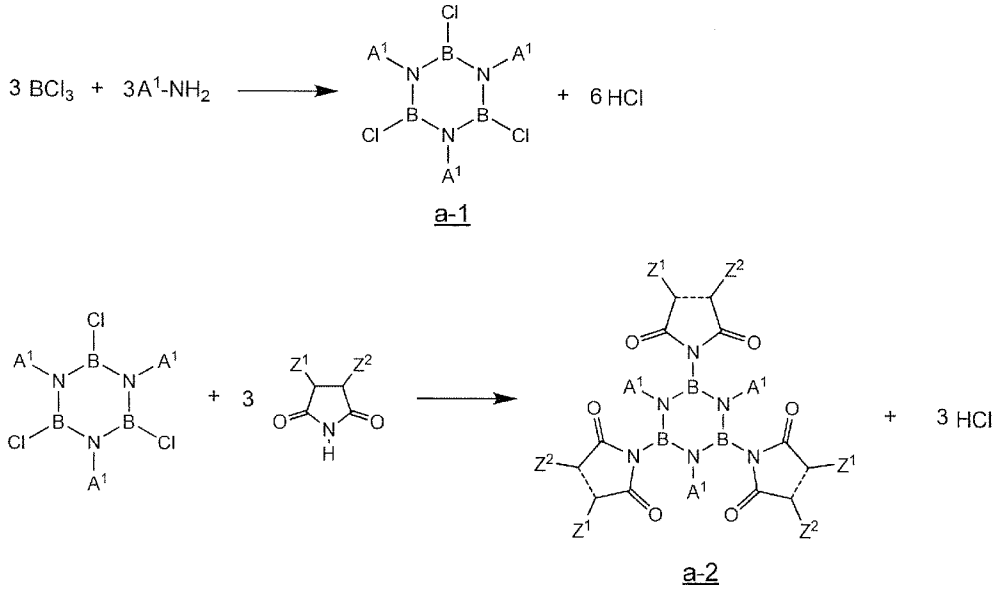
line”, Reuben G. Jones, Corliss R. Kinney; Journal of the American Chemical Society, 61, p1378-1381(1939)またはE. L. Muetterties ed., K. Niedenzu et al., Inorg. Synth., 10, 142 (1967)といった文献を適宜参酌して製造することができる。

[0029] さらに、B，B’，B”－トリクロロボラジン（a－１）とイミド化合物を反応させてイミド基含有ボラジン化合物（a－２）が得られる。

反応式（４）はボラジン環にイミド基が３分子置換し、かつボラジン環のホウ素原子に結合する置換基が全て同じであるイミド基含有ボラジン化合物について例示したが、アミノ化合物等のイミド基を有しない混合物を反応させることで、ボラジン環にイミド基が１分子または２分子置換したイミド基含有ボラジン化合物を製造することができる。また、イミド基が複数の種類の混合物として反応させることで、ボラジン環のホウ素原子に結合する３分子の置換基がそれぞれ異なるイミド基含有ボラジン化合物とすることができる。

B，B’，B”－トリクロロボラジンの合成とそのイミド化反応は、二段階の工程に分けても、連続して反応しても良い。

[0030] [化6]



（４）

式中、A^1はそれぞれ独立して、一般式（１）におけるA^1～A^3と同様であ

り、Z^1及びZ^2は、それぞれ独立して、一般式（１）におけるZ^1及びZ^2と同様である。破線部は、単結合または二重結合を表す。

[0031] 上記反応式（４）において、三塩化ホウ素の代わりに三フッ化ホウ素、三臭化ホウ素または三ヨウ化ホウ素を用いて反応させることができる。その場合、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロボラジンの代わりに、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリフルオロボラジン、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリブロモボラジンまたはＢ，Ｂ’，Ｂ”－トリヨードボラジンが得られる。これらをイミド化反応してもイミド基含有ボラジン化合物（ａ－２）を製造できる。ただし、ハロゲノボラジン合成時において、溶液状態での取り扱い易さ、反応中に発生する廃ガス（未反応の塩化ホウ素及び塩化水素）を系外で容易に処理可能である理由から、三塩化ホウ素を用いたＢ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロボラジンが好ましい。以下、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロボラジンで代表して説明する。

[0032] Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロボラジンと反応するイミド化合物としては、以下のものが挙げられる。マレイミド、シトラコン酸イミド、イタコン酸イミド、フタル酸イミド、ナジック酸イミド、ナジック酸イミド、メチルナジック酸イミド、ｃｉｓ－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸イミド、ｃｉｓ－１，２－シクロヘキサンジカルボン酸イミド、アリルナジック酸イミド等のモノイミド化合物。また、ピロメリット酸ジイミドのような、ジカルボン酸無水物をイミド化したジイミド化合物や、末端にイミド基を有する化合物でも良い。架橋体を容易に得るという観点から、イミド化合物は重合性の不飽和結合を有することが好ましく、かかる不飽和イミド化合物としてはマレイミドやノルボルネン構造を有するイミド化合物がある。

[0033] 上記イミド化合物は、１種のみを用いてもよく、また、２種以上を混合して用いても良いが、溶解性や架橋反応の制御の観点からすると、１種のみを使用することが好ましい。

[0034] Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロボラジンとイミド化合物の反応の際に用いる溶媒としては、原料と反応しない溶媒であれば特に限定されないが、ヘキサン、トルエン、ヘプタン、ベンゼン、キシレン等の炭化水素溶媒、ジクロロ

メタン、クロロホルム、四塩化炭素等の含塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒等を用いることができる。好ましくは、トルエン、クロロベンゼンである。溶媒は脱水したものが推奨される。これらの溶媒は単独で用いても、二種以上適宜組み合わせて用いても良い。反応器は予め乾燥された不活性ガスで置換することが好ましい。

[0035] 反応は、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロボラジンを溶媒にて加熱溶解後、イミド化合物を添加することで行われる。添加後は溶媒の沸点にて還流をさせる。また、反応時には塩化水素ガスが発生するので、系外にて純水へのトラップ等の廃ガスの処理が必要である。

[0036] 反応温度は溶媒等によって異なるが、通常０～２００℃、より好ましくは１００～１５０℃で行うことが好ましい。反応温度が高すぎると反応の制御が困難になり、低すぎると反応速度が遅くなるため好ましくない。

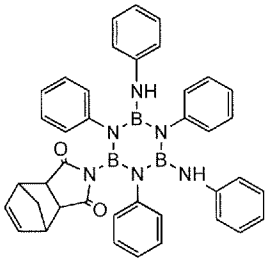
[0037] 反応時間は、原料や溶媒等により異なるが、通常３～２４時間。好ましくは、３～１０時間である。

[0038] 精製工程は、溶解度の差を利用して、再沈殿を行うことが好ましい。更に精製が必要な場合には、再結晶化、昇華精製を行うことが望ましい。

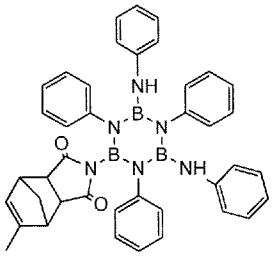
[0039] 本発明のイミド基含有ボラジンの例として以下の構造が挙げられる。ただし、これらに限定されるわけではない。

[0040]

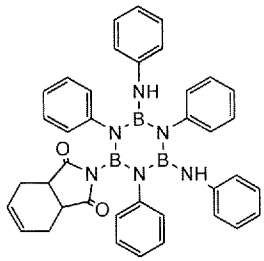
[化7]



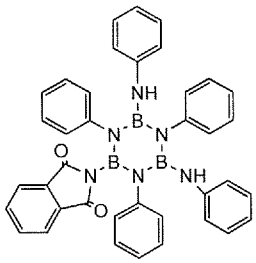
b-1



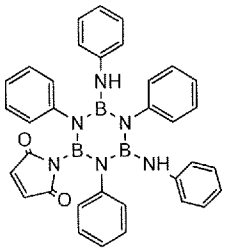
b-2



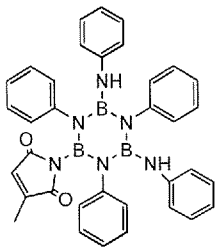
b-3



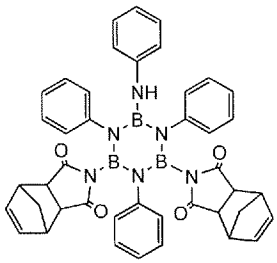
b-4



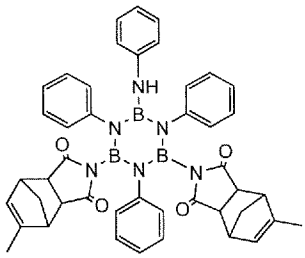
b-5



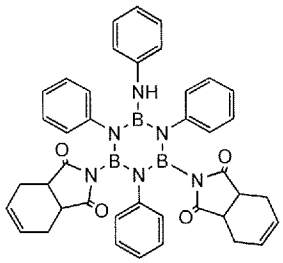
b-6



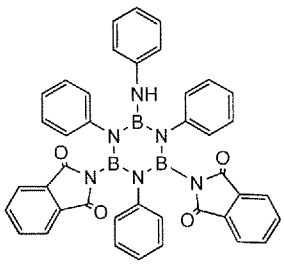
b-7



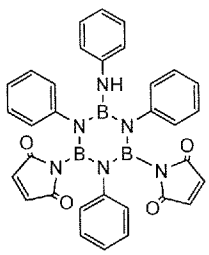
b-8



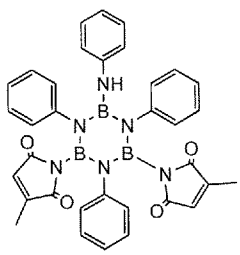
b-9



b-10

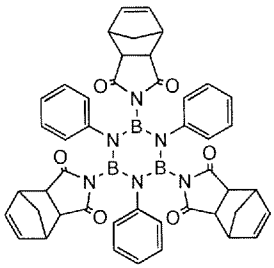


b-11

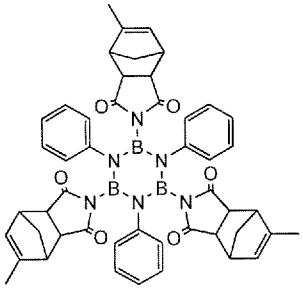


b-12

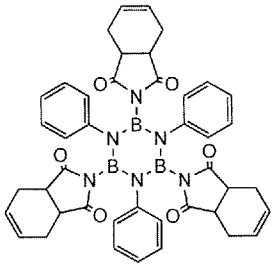
[化8]



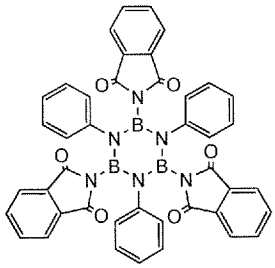
b-13



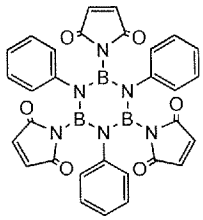
b-14



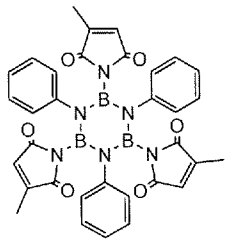
b-15



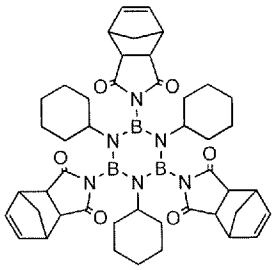
b-16



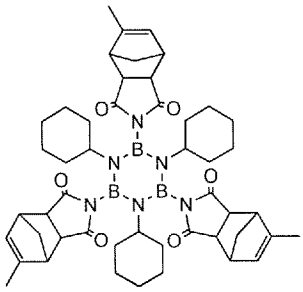
b-17



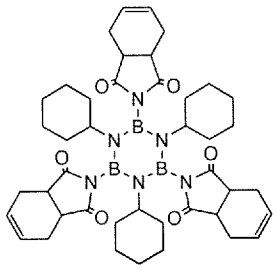
b-18



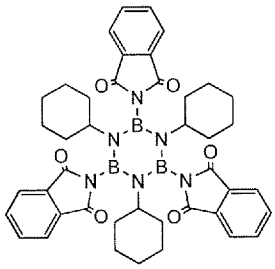
b-19



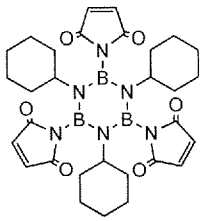
b-20



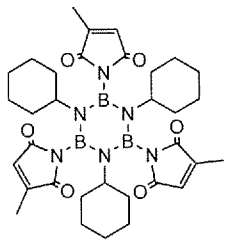
b-21



b-22

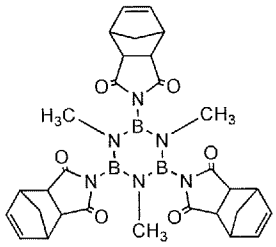


b-23

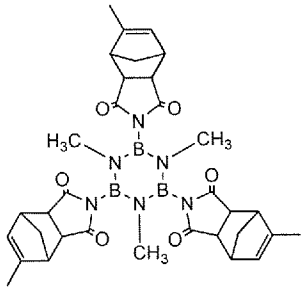


b-24

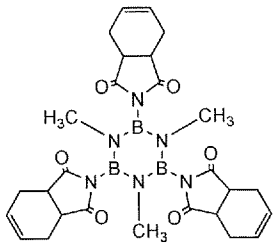
[化9]



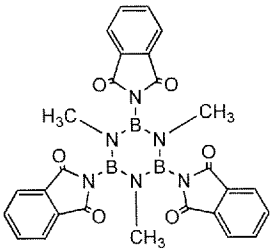
b-25



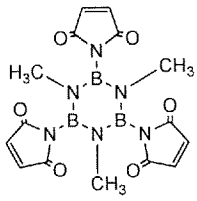
b-26



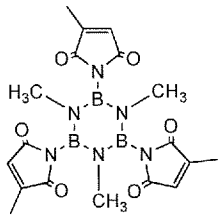
b-27



b-28



b-29



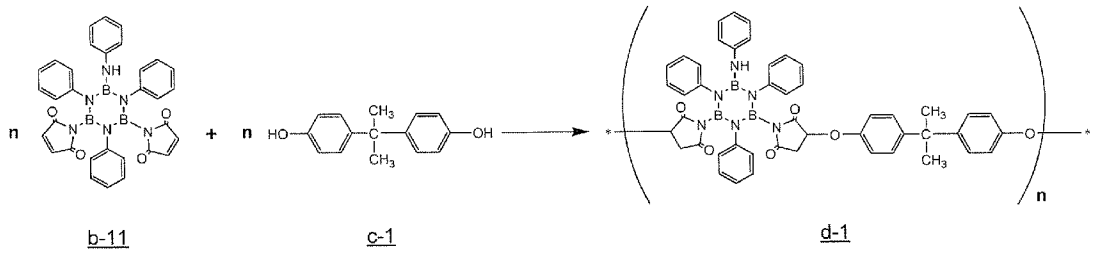
b-30

[0041] 本発明のボラジン架橋体の製造方法の一例について以下に説明する。ただし、これらに限定されるわけではない。

二官能性のマレイミド基含有ボラジン化合物（ｂ－１１）が、二官能性のフェノール性水酸基であるビスフェノールＡ（ｃ－１）と組成物を形成する場合、１５０～２５０℃で熱硬化を行うことで、下式の反応によりボラジン架橋体（ｄ－１）が得られる。この際、トリフェニルホスフィンを促進剤として添加してもよい。このようにして得られたボラジン架橋体は、ボラジン化合物よりも耐加水分解性等の安定性、耐熱性、靭性に優れるので好ましい。そのため、積層板、層間絶縁膜、封止材等の電子材料、塗料、接着剤等各種用途に使用できる。また、ボラジン化合物と同様に低誘電性、高熱伝導性も期待できる。

[0042]

[化10]



b-11 c-1 d-1

[0043] このようにして得られたボラジン化合物及びボラジン架橋体は、イミド基を有することから、従来のボラジン化合物と比較して、耐加水分解性等の安定性または取扱い性、製膜性等の加工性、耐熱性、難燃性に優れ、積層板、層間絶縁膜、封止材等の電子材料、塗料、接着剤等各種用途に使用できる。また、従来のボラジン化合物と同様に低誘電性、高熱伝導性も期待できる。

実施例

[0044] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明の実施の形態をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は下記の形態のみには制限されない。なお、「%」は重量基準を示す。

[0045] 実施例１

（ナジック酸イミド基含有のボラジン化合物の合成）

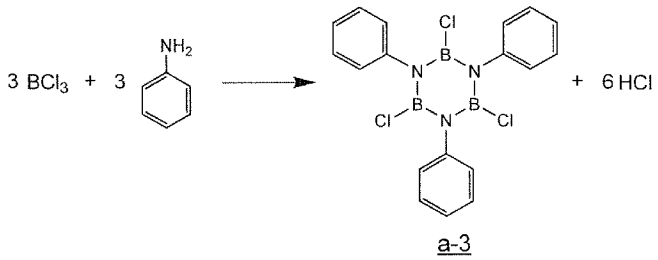
冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器に、窒素置換しながら、脱水トルエン１００ｇを加えて０℃に冷却した。０℃を保持したまま攪拌し、三塩化ホウ素（１．０Ｍトルエン溶液）１００ｍＬをシリンジにてゆっくりと加えて溶解させた。その後、脱水処理したアニリン９．３１ｇをシリンジにて極めてゆっくりと３時間ほどかけて滴下した。滴下後、１１０℃まで徐々に温度を上げていき、窒素気流下、２０時間加熱還流させた。反応液をトルエンにて再結晶化後、昇華精製して、白色固体の結晶である、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロ－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジン（ａ－３）を調製した。収量１６．０g、収率９０％であった。

[0046] 次に、冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器に、窒素置換しながら、脱水クロロベンゼン１００ｇを加えて０℃に冷却した。Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－ト

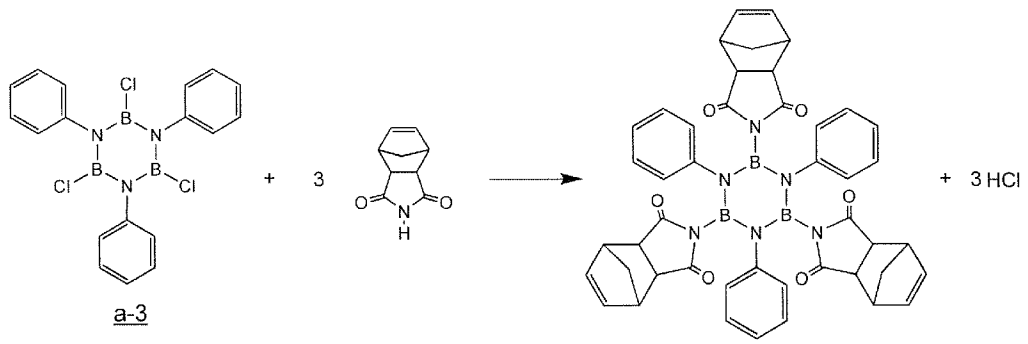
リクロロ－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジン（ａ－３）５．００ｇとナジック酸イミド５．９４ｇを加えた後、１３０℃まで徐々に温度を上げながら攪拌した。窒素気流下、２０時間加熱還流させた。反応による塩化水素ガスの発生が治まったことを確認後、室温まで冷却した。沈殿物をろ過し、脱水トルエンで洗浄後、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロ－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジン（ａ－３）の３つのクロル基のうち１つがナジック酸イミド基に置換されたボラジン化合物、２つがナジック酸イミド基に置換されたボラジン化合物および３つがナジック酸イミド基に置換されたボラジン化合物の混合物が得られた。この混合物を昇華精製して、上記３つがナジック酸イミド基に置換されたボラジン化合物、つまり、白色固体のナジック酸イミド基含有のボラジン化合物（ａ－４）を得た。収量７．２ｇ、収率７４．９％であった。

生成物の同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲ測定、元素分析で行い、ナジック酸イミド基含有のボラジン化合物を確認した。

[0047] [化11]



a-3 （６）



a-3 a-4 （７）

[0048] （樹脂組成物の製造）

上記ボラジン化合物(ａ－４)を２５．０重量部、エポキシ樹脂（ｏ-クレゾ

ールノボラック型エポキシ樹脂；ＯＣＮＥ、エポキシ当量２００、軟化点６５℃）を６５．２重量部、架橋剤（フェノールノボラック樹脂；ＰＮ、ＯＨ当量１０７、軟化点８０℃）を３４．８重量部、促進剤としてトリフェニルホスフィンを１重量部配合して、樹脂組成物を作製した。さらにこの樹脂組成物を１７５℃にてトランスファー成型し、ポストキュアを２５０℃にて３時間、ポストキュアを行い、架橋体試験片を得た後、各種物性測定を行った。

[0049] 実施例２

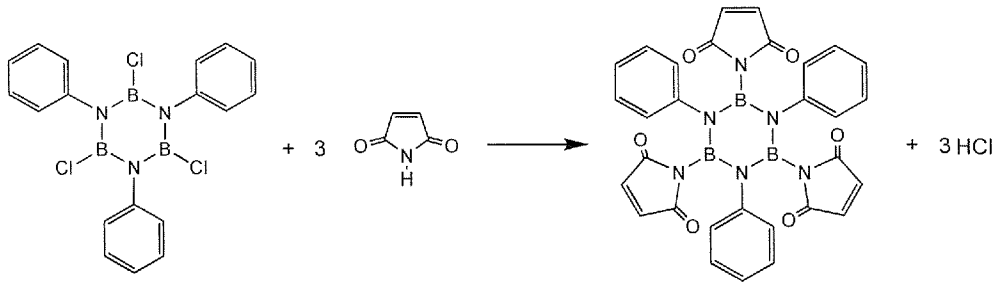
（マレイミド基含有ボラジンの合成）

冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器に、窒素置換しながら、脱水クロロベンゼン１００ｇを加えて０℃に冷却した。Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロ－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジン（ａ－３）５．００ｇとマレイミド３．５４ｇを加えた後、１３０℃まで徐々に温度を上げながら攪拌した。窒素気流下、２０時間加熱還流させた。反応による塩化水素ガスの発生が治まったことを確認後、室温まで冷却した。沈殿物をろ過し、脱水トルエンで洗浄後、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロ－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジン（ａ－３）の３つのクロル基のうち１つがマレイミ基に置換されたボラジン化合物、２つがマレイミド基に置換されたボラジン化合物および３つがマレイミド基に置換されたボラジン化合物の混合物が得られた。この混合物を昇華精製して、上記３つがマレイミド基に置換されたボラジン化合物、つまり、白色固体のマレイミド基含有のボラジン化合物（ａ－５）を得た。収量５．１ｇ、収率７０．８％。

生成物の同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲ測定、元素分析で行い、マレイミド基含有のボラジン化合物（ａ－５）を確認した。

[0050]

[化12]



a-3 a-5 （８）

[0051] また、ボラジン化合物（ａ－４）の代わりに、上記ボラジン化合物（ａ－５）を用いる以外は実施例１と同様の条件で樹脂組成物および架橋体を製造した。

[0052] 実施例３

（シトラコン酸イミド基含有ボラジンの合成）

冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器に、窒素置換しながら、脱水クロロベンゼン１００ｇを加えて０℃に冷却した。Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロ－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジン（ａ－３）５．００ｇとシトラコン酸イミド４．０４ｇを加えた後、１３０℃まで徐々に温度を上げながら攪拌した。窒素気流下、２０時間加熱還流させた。反応による塩化水素ガスの発生が治まったことを確認後、室温まで冷却した。沈殿物をろ過し、脱水トルエンで洗浄後、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロ－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジン（ａ－３）の３つのクロル基のうち１つがシトラコン酸イミド基に置換されたボラジン化合物、２つがシトラコン酸イミド基に置換されたボラジン化合物および３つがシトラコン酸イミド基に置換されたボラジン化合物の混合物が得られた。この混合物を昇華精製して、上記３つがシトラコン酸イミド基に置換されたボラジン化合物、つまり、白色固体のシトラコン酸イミド基含有のボラジン化合物（ｂ－１８）を得た。収量６．９ｇ、収率７０．５％。

生成物の同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲ測定、元素分析で行い、マレイミド基含有のボラジン化合物を確認した。

[0053] また、ボラジン化合物（ａ－４）の代わりに、上記ボラジン化合物（ｂ－１８）を用いる以外は実施例１と同様の条件で樹脂組成物および架橋体を製造した。

[0054] 比較例１

（Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリ（ジシクヘキシルアミノ）－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジンの合成）

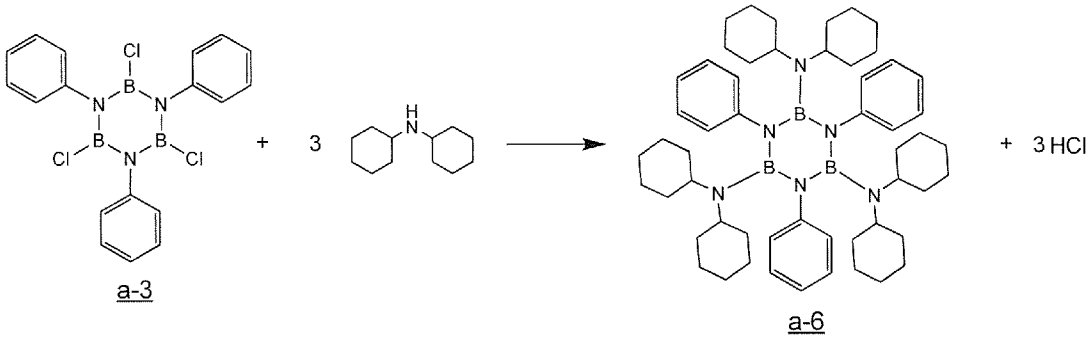
冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器に、窒素置換しながら、脱水クロロベンゼン１００ｇを加えて０℃に冷却した。Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロ－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－フェニルボラジン（ａ－３）５．００ｇ（０．０１２１ｍｏｌ）とジシクロヘキシルアミン６．６１ｇ（０．０３６４ｍｏｌ）を加えた後、１３０℃まで徐々に温度を上げながら攪拌した。窒素気流下、２０時間加熱還流させた。反応による塩化水素ガスの発生が治まったことを確認後、室温まで冷却した。沈殿物をろ過し、脱水トルエンで洗浄後、Ｂ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロ－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジン（ａ－３）の３つのクロル基のうち１つがジシクロヘキシルアミノ基に置換されたボラジン化合物、２つがジシクロヘキシルアミノ基に置換されたボラジン化合物および３つがジシクロヘキシルアミノ基に置換されたボラジン化合物の混合物が得られた。この混合物を昇華精製して、上記３つがジシクロヘキシルアミノ基に置換されたボラジン化合物、つまり、昇華精製して、白色固体のＢ，Ｂ’，Ｂ”－トリ（ジシクヘキシルアミノ）－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジン（ａ－６）を得た。収量９．４ｇ、収率９１．５％。

生成物の同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲ測定、元素分析で行い、ジシクヘキシルアミノ基含有のボラジン化合物を確認した。

また、ボラジン化合物（ａ－４）の代わりに、上記ボラジン化合物（ａ－６）を用いる以外は実施例１と同様の条件で樹脂組成物および架橋体を製造した。

[0055]

[化13]



a-3 a-6

[0056] 比較例２

実施例１で合成されるボラジン化合物（ａ－４）の中間生成物であるＢ，Ｂ’，Ｂ”－トリクロロ－Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリフェニルボラジン（ａ－３）をボラジン化合物（ａ－３）とした。

また、ボラジン化合物（ａ－４）の代わりに、上記ボラジン化合物（ａ－３）を用いる以外は実施例１と同様の条件で樹脂組成物および架橋体を製造した。

[0057] 以上の実施例及び比較例で得られたボラジン化合物について、耐熱性、溶解性及びその他の特性を測定した。

[0058] 耐熱性評価は、示差熱熱重量同時測定装置（装置名：エスアイアイ・ナノテクノロジー製ＴＧ／ＤＴＡ７３００）を用いて、２００ｍＬ／ｍｉｎの窒素気流下、１０℃／ｍｉｎの昇温速度の条件で、１０％重量減少温度（T_d^{10}）及び９００℃における重量減少（残炭率）を測定した。

[0059] 溶解性の判定は、溶媒（ＴＨＦ及びトルエン）１ｇ中に上記のボラジン化合物５０ｍｇ投入し、室温下で十分に撹拌した後、不溶分を確認した。目視で確認し、不溶分ある場合を×とし、ない場合を○とした。

耐加水分解性評価は、純水１０ｍｇを含む溶媒中（トルエン）１ｇに上記のボラジン化合物を５０ｍｇ投入し、室温下で十分に撹拌した後、加水分解成分のアミン化合物であるアニリンを^{1}Ｈ－ＮＭＲにて分析し、アミン化合物を検出した場合を×とした。

[0060] 透過率は、上記ボラジン化合物のトルエン溶液を、紫外可視分光光度計（

Ｖ－６５０，日本分光株式会社製）を用いて測定し、４００ｎｍでの透過率が８０％以上の場合を○とし、８０％未満の場合は×とした。

[0061] また、ボラジン架橋体の特性を評価した。

ガラス転移点（Ｔｇ）は、ボラジン架橋体を、熱機械測定装置（ＴＭＡ／ＳＳ７１００、エスアイアイ・ナノテクノロジー製）を用いて、２００ｍＬ／ｍｉｎの窒素気流下、５℃／ｍｉｎの昇温速度の条件で測定した。

誘電率は、誘電率測定装置（Ｎ２７４，エーイーティー製）を用いて、同軸共振法にて２ＧＨｚ、２５℃の条件で測定した。

[0062] 樹脂組成物の成型性の判定は、トランスファー成型機にて１７５℃で曲げ試験片を作製した際に、膨れやクラックのない均一な試験片が作製可能の場合を○とし、作製不可の場合を×とした。

[0063] これら測定により得られた結果を表１に示した。

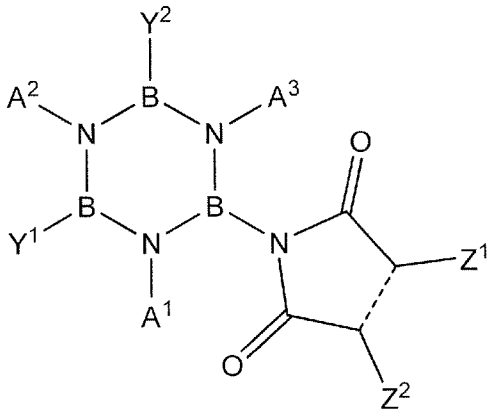
[0064] [表1]

	実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２
	a-4	a-5	b-18	a-6	a-3
耐熱性 T_{d}^{10} （℃）	151	458	440	140	129
残炭率 （wt％）	20.6	82.6	80.3	15.0	12.1
溶解性 ＴＨＦ	○	○	○	×	×
トルエン	○	○	○	×	×
耐加水分解性	○	○	○	○	×
透過率	○	○	○	×	×
Tg （℃）	150	163	160	110	120
誘電率	3.12	3.21	3.15	3.58	3.62
成型性	○	○	○	×	×

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるボラジン化合物。

[化1]

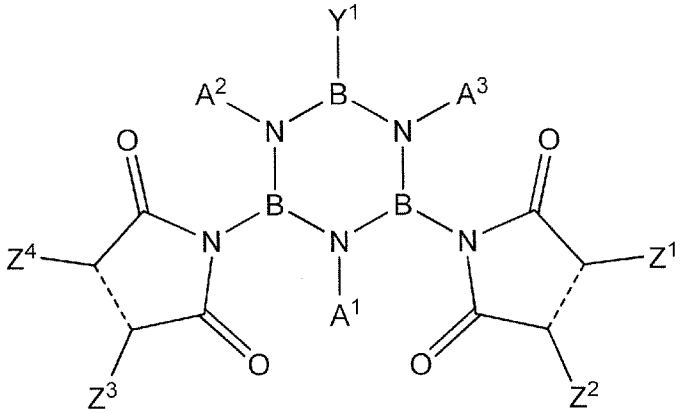


（１）

式中、Ａ[1]～Ａ[3]はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表す。Ｙ[1]及びＹ[2]はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表す。Ｚ[1]及びＺ[2]はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表し、互いに結合して環を形成しても良い。破線部は、単結合または二重結合を表す。

[請求項2] 下記一般式（２）で表される請求項1に記載のボラジン化合物。

[化2]



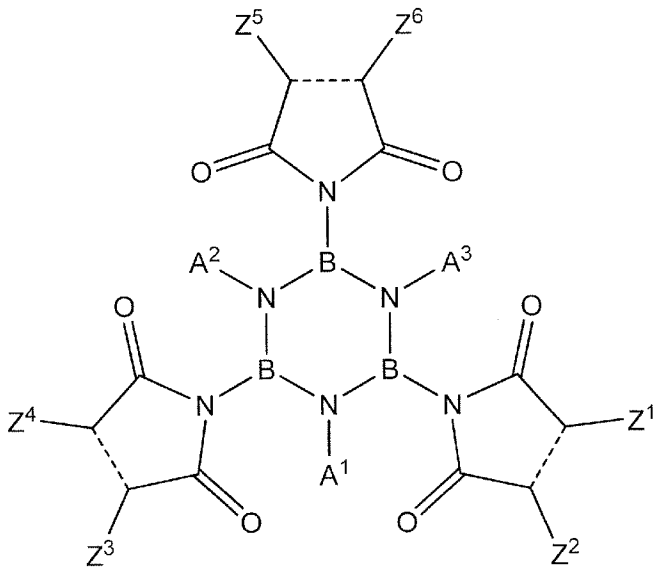
（２）

式中、Ａ[1]～Ａ[3]はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表す。Ｙ[1]は水素原子または一価の置換基を表す。Ｚ[1]～Ｚ[4]はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表し、互いに結合して

環を形成しても良い。破線部は、単結合または二重結合を表す。

[請求項3] 下記一般式（３）で表される請求項1に記載のボラジン化合物。

[化3]



（３）

式中、Ａ[1]～Ａ[3]はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表す。Ｚ[1]～Ｚ[6]はそれぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を表し、互いに結合して環を形成しても良い。破線部は、単結合または二重結合を表す。

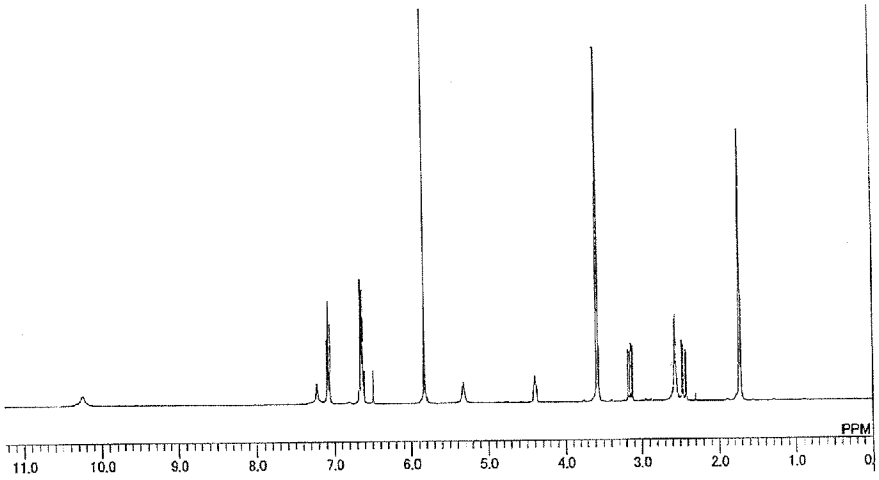
[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載のボラジン化合物と架橋剤を含有することを特徴とするボラジン組成物。

[請求項5] 請求項４に記載のボラジン組成物を架橋反応させてなることを特徴とするボラジン架橋体。

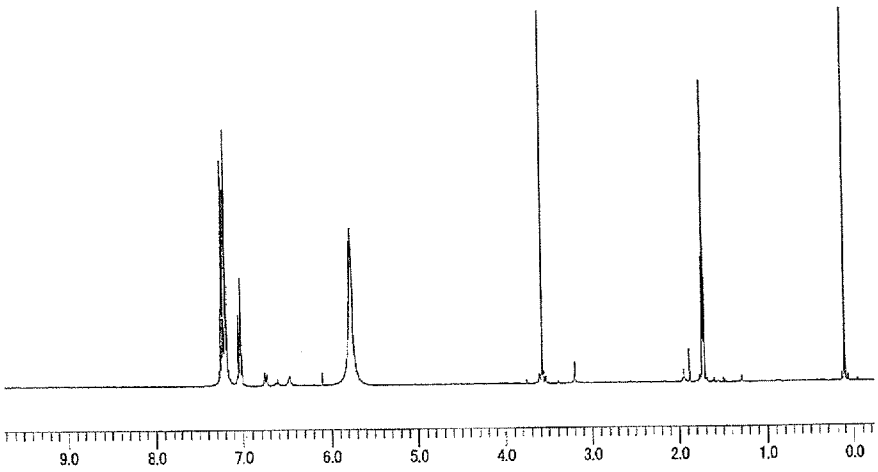
[請求項6] 請求項１～３のいずれかに記載のボラジン化合物が電子材料用であることを特徴とするボラジン化合物。

[請求項7] 請求項５に記載のボラジン架橋体が電子材料用であることを特徴とするボラジン架橋体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F5/05(2006.01)i, *C08G65/40*(2006.01)i

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)
C07F5/05, C08G65/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/126832 A1 (FACULTES UNIVERSITAIRES NOTRE-DAME DE LA PAIX), 27 September 2012 (27.09.2012), & US 2014/0088324 A1 & EP 2686327 A1	1-7
A	JP 2010-280637 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), (Family: none)	1-7
A	WO 2010/073864 A1 (Pioneer Corp.), 01 July 2010 (01.07.2010), & US 2011/0253991 A1 & EP 2378584 A1	1-7
A	JP 2005-170857 A (Central Glass Co., Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), (Family: none)	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
23 May, 2014 (23.05.14)	03 June, 2014 (03.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059111

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4347348 A (CHERNIKHOV, Alexei Y.), 31 August 1982 (31.08.1982), (Family: none)	1-7
A	US 3052686 A (KOPPERS CO., INC.), 04 September 1962 (04.09.1962), (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５９１１１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F5/05(2006.01)i, C08G65/40(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F5/05, C08G65/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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(STN), 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
A	WO 2012/126832 A1 (FACULTES UNIVERSITAIRES NOTRE-DAME DE LA PAIX) 2012.09.27, & US 2014/0088324 A1 & EP 2686327 A1	1-7
A	JP 2010-280637 A (株式会社日本触媒) 2010.12.16, (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2010/073864 A1 (パイオニア株式会社) 2010.07.01, & US 2011/0253991 A1 & EP 2378584 A1	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２３．０５．２０１４	０３．０６．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　４５０８
上村　直子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-170857 A (セントラル硝子株式会社) 2005.06.30, (ファミリーなし)	1-7
A	US 4347348 A (CHERNIKHOV, Alexei Y.) 1982.08.31, (ファミリーなし)	1-7
A	US 3052686 A (KOPPERS COMPANY, INC.) 1962.09.04, (ファミリーなし)	1-7