



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117304488 A

(43) 申请公布日 2023.12.29

(21) 申请号 202310775262.4

C08J 5/24 (2006.01)

(22) 申请日 2023.06.28

H05K 1/03 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01L 23/29 (2006.01)

2022-104042 2022.06.28 JP

B32B 15/20 (2006.01)

(71) 申请人 DIC株式会社

B32B 15/12 (2006.01)

地址 日本东京都

B32B 29/00 (2006.01)

(72) 发明人 青山和贤 桥本慎太郎 冈本竜也  
下野智弘

B32B 15/14 (2006.01)

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

B32B 17/02 (2006.01)

专利代理人 刘新宇 李恩华

B32B 17/12 (2006.01)

B32B 15/088 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

(51) Int.Cl.

C08G 73/12 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

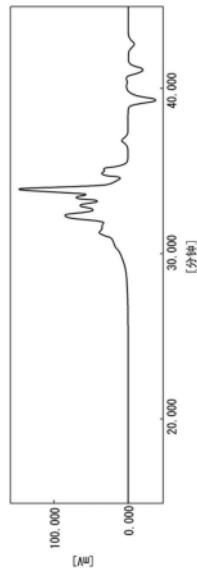
权利要求书3页 说明书27页 附图19页

(54) 发明名称

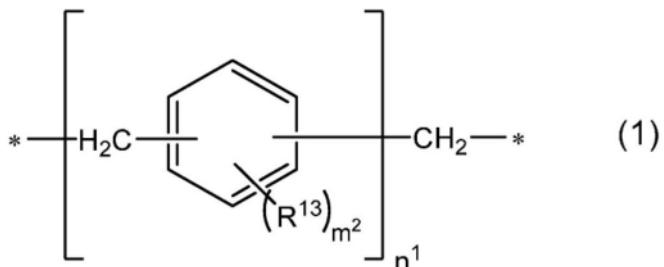
聚马来酰亚胺树脂、固化性组合物、固化物、  
预浸料、电路板、和积层薄膜

(57) 摘要

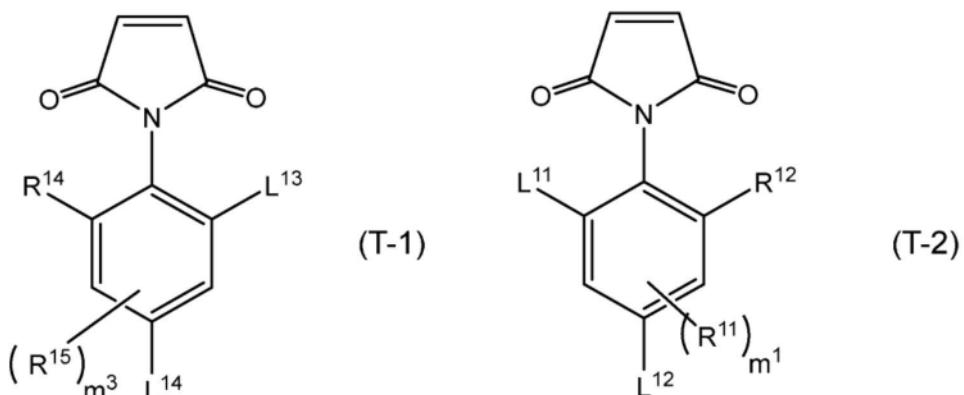
本发明涉及聚马来酰亚胺树脂、固化性组合物、固化物、预浸料、电路板、和积层薄膜。本公开提供：具有对溶剂的高溶解性、且在固化时示出低介电损耗角正切和高耐热性的聚马来酰亚胺树脂、含有该聚马来酰亚胺树脂的固化性组合物和其固化物、预浸料、电路板、积层薄膜、半导体封装材料以及半导体装置。本公开为一种聚马来酰亚胺树脂，其具有：通式(1)所示的部分结构、与前述通式(1)所示的部分结构化学键合的通式(T-1)所示的部分结构、以及与前述通式(1)所示的部分结构化学键合的通式(T-2)所示的部分结构。



1. 一种聚马来酰亚胺树脂, 其具有: 下述通式(1)所示的部分结构、与所述通式(1)所示的部分结构化学键合的通式(T-1)所示的部分结构、以及与所述通式(1)所示的部分结构化学键合的通式(T-2)所示的部分结构,



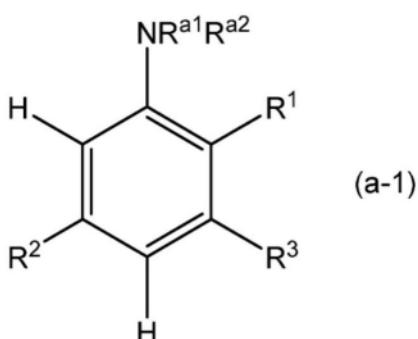
所述通式(1)中, R<sup>13</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烷基, m<sup>2</sup>表示0以上且4以下的整数, n<sup>1</sup>表示平均重复单元数, 2个\*分别表示原子键, 表示其中一个原子键在下述通式(T-1)中的L<sup>13</sup>或L<sup>14</sup>的位置进行化学键合、另一个原子键在下述通式(T-2)中的L<sup>11</sup>或L<sup>12</sup>的位置进行化学键合,



所述通式(T-1)或(T-2)中, R<sup>11</sup>和R<sup>15</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基, R<sup>12</sup>和R<sup>14</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烃基, L<sup>11</sup>~L<sup>14</sup>各自独立地表示原子键或氢原子, 其中, 在L<sup>11</sup>或L<sup>12</sup>的位置与通式(1)所示的部分结构进行化学键合, 且在L<sup>13</sup>或L<sup>14</sup>的位置与通式(1)所示的部分结构进行化学键合, 另外, 未与通式(1)所示的部分结构化学键合的L<sup>11</sup>~L<sup>14</sup>为氢原子,

m<sup>1</sup>和m<sup>3</sup>分别表示2。

2. 根据权利要求1所述的聚马来酰亚胺树脂, 其将以下的通式(a-1)所示的芳香族胺化合物(A)、具有苄基醚骨架的化合物(B)和马来酸酐作为反应原料(1),



所述通式(a-1)中, Ra1和Ra2各自独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基, R<sup>1</sup>表示碳原

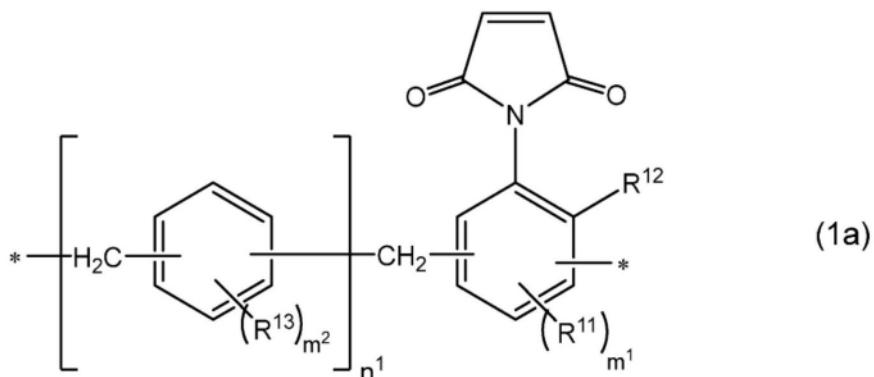
子数1~18的烃基,R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基。

3.一种聚马来酰亚胺树脂混合物,其含有:

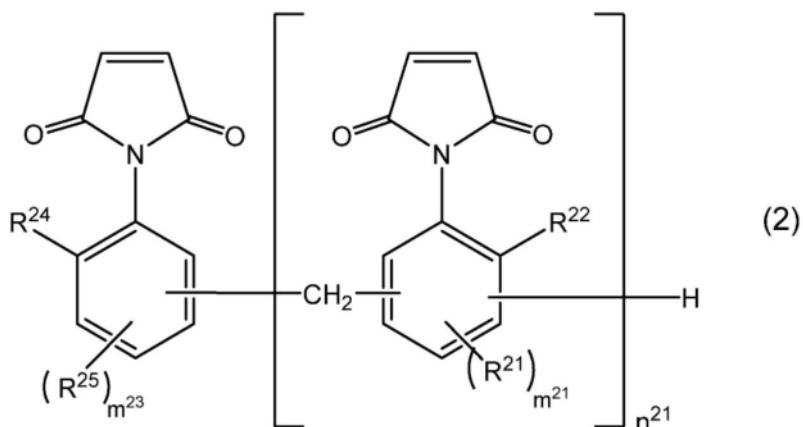
具有下述通式(1a)所示的部分结构单元的聚马来酰亚胺树脂成分、和下述通式(2)所示的马来酰亚胺多聚体化合物,

其中,相对于所述聚马来酰亚胺树脂成分的总量,含有1~99质量%的权利要求1或2所述的聚马来酰亚胺树脂,

相对于聚马来酰亚胺树脂混合物的总量,含有80质量%以下的所述马来酰亚胺多聚体化合物,



所述通式(1a)中,R<sup>11</sup>表示氢原子或碳原子数1~18的烃基,R<sup>12</sup>表示碳原子数1~18的烃基,R<sup>13</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烃基,m<sup>1</sup>表示2,m<sup>2</sup>表示0以上且4以下的整数,n<sup>1</sup>表示平均重复单元数,



所述通式(2)中,R<sup>21</sup>和R<sup>25</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基,R<sup>22</sup>和R<sup>24</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烃基,m<sup>21</sup>表示2,m<sup>23</sup>表示3,n<sup>21</sup>表示1以上且5以下的整数。

- 4.一种固化性组合物,其含有权利要求1或2所述的聚马来酰亚胺树脂。
- 5.一种固化性组合物,其含有权利要求3所述的聚马来酰亚胺树脂混合物。
- 6.一种固化物,其为权利要求4所述的固化性组合物的固化物。
- 7.一种固化物,其为权利要求5所述的固化性组合物的固化物。
- 8.一种预浸料,其具有:增强基材、和浸渗于所述增强基材的权利要求4所述的固化性组合物。
- 9.一种预浸料,其具有:增强基材、和浸渗于所述增强基材的权利要求5所述的固化性组合物。

10. 一种电路板，其为具有权利要求8所述的预浸料和铜箔的层叠体。
11. 一种电路板，其为具有权利要求9所述的预浸料和铜箔的层叠体。
12. 一种积层薄膜，其含有权利要求4所述的固化性组合物。
13. 一种积层薄膜，其含有权利要求5所述的固化性组合物。
14. 一种半导体封装材料，其含有权利要求4所述的固化性组合物。
15. 一种半导体封装材料，其含有权利要求5所述的固化性组合物。
16. 一种半导体装置，其包含权利要求14所述的半导体封装材料的固化物。
17. 一种半导体装置，其包含权利要求15所述的半导体封装材料的固化物。

## 聚马来酰亚胺树脂、固化性组合物、固化物、预浸料、电路板、和积层薄膜

### 技术领域

[0001] 本公开涉及聚马来酰亚胺树脂、固化性组合物、固化物、预浸料、电路板、积层薄膜、半导体封装材料和半导体装置。

### 背景技术

[0002] 使环氧系树脂或BT(双马来酰亚胺-三嗪)系树脂等热固性树脂浸渗于玻璃布并加热干燥而得到的预浸料、将该预浸料加热固化而得到的层叠板、和组合该层叠板与该预浸料并加热固化而得到的多层板被广泛用作电子设备用的电路板材料。其中,对于作为发挥用于安装半导体的中介层的作用的印刷电路板的一种的封装基板,由于薄型化推进,安装时的封装基板的翘曲成为问题,因此,为了抑制安装时的封装基板的翘曲,要求体现高耐热性的材料。

[0003] 另外,近年来,信号的高速化和高频化推进,期望提供在这些环境下能够形成维持充分低的介电常数、且体现充分低的介电损耗角正切的固化物的热固性组合物。特别是最近,正在寻求在各种电气材料用途、尤其是尖端材料用途中的以耐热性、介电特性为代表的性能的改善、和兼具这些的材料、组合物。

[0004] 针对这种要求,作为兼具耐热性、低介电特性的材料,马来酰亚胺树脂备受关注。特别是,作为印刷电路板用材料中使用的马来酰亚胺树脂,要求涉及精细图案加工性、尺寸稳定性、耐热性或高频电特性的性能改善。例如专利文献1和2中公开了如下技术:使用了新型的马来酰亚胺树脂的固化性树脂组合物的固化物示出耐热性和低介电常数。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2020-176190号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2020-176191号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 通常,频率越升高,传输损耗越增大,因此,要求高频区域中的传输损耗减少。然而,专利文献1和2的技术中,仅研究了目前已经利用的频带(几百MHz~3GHz的范围)内的介电特性,未研究是否能应对利用所谓Sub6的频带的第5代移动通信系统(5G)用的技术。

[0011] 另外,对于示出耐热性和低介电常数的马来酰亚胺树脂,还要求作为热固性树脂的操作容易性(作业性),因此,变得特别需要对主要的溶剂的优异的溶解性。上述专利文献1的马来酰亚胺树脂使用无取代的苯胺,因此,源自该苯胺的芳香环的电子密度低,与二甲苯甲醛树脂的反应性容易变低。另外,上述专利文献1的技术使用无取代的苯胺。在苯胺芳香环上,在氨基的邻位和对位具有3个反应位点,因此,三维的键合形成反应容易进行,分子量控制容易变得困难。进而,形成有三维的键的马来酰亚胺树脂的马来酰亚胺基附近的空

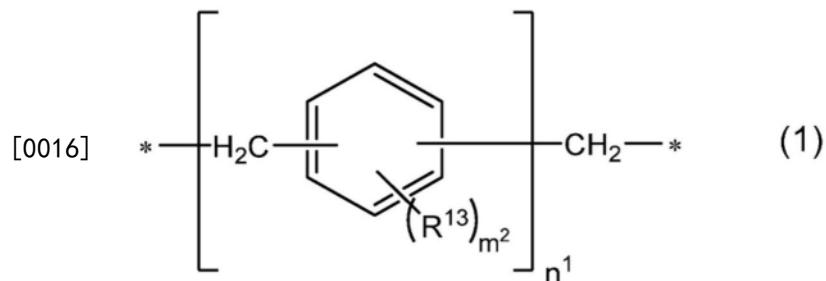
间位阻容易变大,担心在固化反应中残留未反应的马来酰亚胺基。实际上,使用了无取代的苯胺的专利文献1的马来酰亚胺树脂中,耐热性不充分。另外,专利文献2的芳香族胺树脂中的苯胺环为2位和6位被烷基取代的结构,因此,生成芳香族胺树脂时作为副产物产生亚甲基双(2,6-二烷基苯胺)。源自亚甲基双(2,6-二烷基苯胺)的马来酰亚胺化物为低分子量体且有结晶性高的倾向,因此,产生降低对溶剂的溶解性这样新的问题。然而,专利文献2的技术中,关于对溶剂的溶解性,完全没有研究。

[0012] 因此,本公开要解决的技术的课题在于,提供:具有对溶剂的高溶解性、且在固化时示出低介电损耗角正切和高耐热性的聚马来酰亚胺树脂、含有该聚马来酰亚胺树脂的固化性组合物和其固化物、预浸料、电路板、积层薄膜、半导体封装材料以及半导体装置。

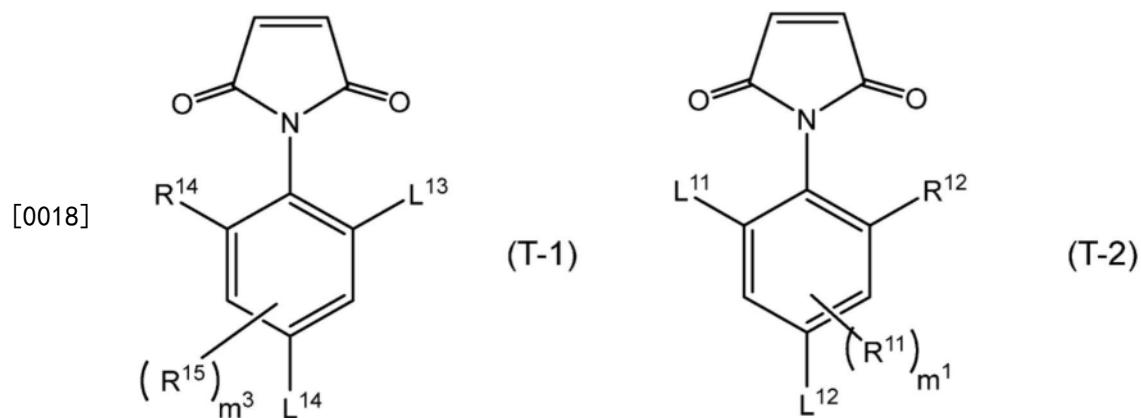
[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人等为了解决上述课题反复进行了深入研究,结果发现:通过使用具有规定化学结构的聚马来酰亚胺树脂,从而可得到具有对溶剂的高溶解性、且在固化时示出低介电损耗角正切和高耐热性的聚马来酰亚胺树脂、含有该聚马来酰亚胺树脂的固化性组合物和其固化物,至此完成了以下的聚马来酰亚胺树脂。

[0015] 本公开为一种聚马来酰亚胺树脂,其具有:下述通式(1)所示的部分结构、与前述通式(1)所示的部分结构化学键合的通式(T-1)所示的部分结构、以及与前述通式(1)所示的部分结构化学键合的通式(T-2)所示的部分结构。



[0017] (上述通式(1)中,R<sup>13</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烃基,m<sup>2</sup>表示0以上且4以下的整数,n<sup>1</sup>表示平均重复单元数,2个\*分别表示原子键,表示其中一个原子键在下述通式(T-1)中的L<sup>13</sup>或L<sup>14</sup>的位置进行化学键合、另一个原子键在下述通式(T-2)中的L<sup>11</sup>或L<sup>12</sup>的位置进行化学键合。)



[0019] (上述通式(T-1)或(T-2)中,R<sup>11</sup>和R<sup>15</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基,

- [0020] R<sup>12</sup>和R<sup>14</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烃基，
- [0021] L<sup>11</sup>~L<sup>14</sup>各自独立地表示原子键或氢原子，在L<sup>11</sup>或L<sup>12</sup>的位置与通式(1)所示的部分结构进行化学键合，且在L<sup>13</sup>或L<sup>14</sup>的位置与通式(1)所示的部分结构进行化学键合，另外，未与通式(1)所示的部分结构化学键合的L<sup>11</sup>~L<sup>14</sup>为氢原子，
- [0022] m<sup>1</sup>和m<sup>3</sup>分别表示2。)
- [0023] 发明的效果
- [0024] 根据本公开，可以提供：具有对溶剂的高溶解性、且在固化时示出低介电损耗角正切和高耐热性的聚马来酰亚胺树脂、含有该聚马来酰亚胺树脂的固化性组合物和其固化物、预浸料、电路板、积层薄膜、半导体封装材料以及半导体装置。

## 附图说明

- [0025] 图1示出中间体胺化合物(c-1)的FD-MS谱图。
- [0026] 图2示出中间体胺化合物(c-1)的<sup>13</sup>C-NMR谱图。
- [0027] 图3示出聚马来酰亚胺树脂(A-1)的GPC谱图。
- [0028] 图4示出聚马来酰亚胺树脂(A-1)的FD-MS谱图。
- [0029] 图5示出聚马来酰亚胺树脂(A-1)的<sup>13</sup>C-NMR谱图。
- [0030] 图6示出中间体胺化合物(c-2)的FD-MS谱图。
- [0031] 图7示出中间体胺化合物(c-2)的<sup>13</sup>C-NMR谱图。
- [0032] 图8示出聚马来酰亚胺树脂(A-2)的GPC谱图。
- [0033] 图9示出聚马来酰亚胺树脂(A-2)的FD-MS谱图。
- [0034] 图10示出聚马来酰亚胺树脂(A-2)的<sup>13</sup>C-NMR谱图。
- [0035] 图11示出比较用中间体胺化合物(c1)的FD-MS谱图。
- [0036] 图12示出比较用中间体胺化合物(c1)的<sup>13</sup>C-NMR谱图。
- [0037] 图13示出比较用马来酰亚胺化合物(1)的GPC谱图。
- [0038] 图14示出比较用马来酰亚胺化合物(1)的FD-MS谱图。
- [0039] 图15示出比较用马来酰亚胺化合物(1)的<sup>13</sup>C-NMR谱图。
- [0040] 图16示出比较用中间体胺化合物(c2)的FD-MS谱图。
- [0041] 图17示出比较用中间体胺化合物(c2)的<sup>13</sup>C-NMR谱图。
- [0042] 图18示出比较用马来酰亚胺化合物(2)的FD-MS谱图。
- [0043] 图19示出比较用马来酰亚胺化合物(2)的<sup>13</sup>C-NMR谱图。

## 具体实施方式

- [0044] 以下，对本发明的实施方式(称为“本实施方式”)详细地进行说明，但本公开不限定于以下的记载，在其主旨的范围内可以进行各种变形而实施。
- [0045] <术语>
- [0046] 本说明书中只要无特殊记载就可以应用以下的术语。
- [0047] 本说明书中的“反应原料”是指，用于通过化学合成或分解之类的化学反应而得到目标化合物，部分地构成目标化合物的化学结构的化合物，溶剂、催化剂之类的承担化学反应的助剂的作用的物质不包括在内。本说明书中，“反应原料”特别是指，用于通过化学反应

得到目标聚马来酰亚胺树脂或其前体化合物(例如,芳香族胺化合物(A)彼此借助源自具有苯基醚骨架的化合物(B)的结构单元连接而成的中间体胺化合物(C))的前体。

[0048] 本说明书中的“结构单元”是指,反应或聚合时形成的化学结构的单元,换言之,是指由反应或聚合形成的生成化合物中参与该反应或聚合的化学键的结构以外的部分结构,是指所谓的残基。另外,聚合的情况下,也称为重复单元。

[0049] 本说明书中的“芳香族基团”优选具有碳原子数3~30的芳香族环,更优选具有碳原子数4~26的芳香族环。而且,对于本说明书中的“芳香族基团”,该芳香族基团中的芳香族环的氢原子任选被取代基、例如碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子所取代。另外,“芳香族基团”包含杂环芳香族,以“芳香族基团”中的-CH<sub>2</sub>-或-CH=彼此不相邻的方式,任选被-O-、-S-或-N=所取代。

[0050] 该芳香族环的种类例如可以举出单环芳香族环、稠环芳香族环或环集合芳香族环等。作为前述单环芳香族环,例如可以举出苯、呋喃、吡咯、噻吩、咪唑、吡唑、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、三嗪等。作为前述稠环芳香族环,例如可以举出萘、蒽、菲那烯、菲、喹啉、异喹啉、喹唑啉、酞嗪、蝶啶、香豆素、吲哚、苯并咪唑、苯并呋喃、吖啶等。作为前述环集合芳香族环,例如可以举出联苯、联萘、联吡啶、联噻吩、苯基吡啶、苯基噻吩、三联苯、二苯基噻吩、四联苯等。另外,该芳香族基团中的芳香族环的氢原子任选被例如碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子所取代。需要说明的是,一价的芳香族基团是指,去掉1个“芳香族基团”中的氢原子而得到的基团。

[0051] 本说明书中的“烷基”可以为直链状、支链状或环状的任意者,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、正己基、异己基、(正)庚基、(正)辛基、(正)壬基、(正)癸基、(正)十一烷基、(正)十二烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、降冰片基或金刚烷基。

[0052] 本说明书中的“环烷基”可以举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、降冰片基或金刚烷基等。

[0053] 本说明书中的“烷基硫基”可以举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、辛硫基或2-乙基己硫基。

[0054] 本说明书中的“烯基”可以举出乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、2-丁炔基、戊炔基、己炔基、乙烯基、烯丙基或异丙烯基等。需要说明的是,“亚烯基”可以举出从前述“烯基”去掉1个任意的氢原子而得到的二价的基团。

[0055] 本说明书中的“烷氧基”例如可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、2-乙基己氧基、辛氧基或壬氧基等。

[0056] 本说明书中的“芳基”例如可以举出苯基、萘基、非那烯基、菲基、蒽基、薁基、茚基、茚满基、四氢化萘基等。另外,对于该“芳基”,该芳基中的芳香族环的氢原子任选被例如碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子所取代。

[0057] 作为本说明书中的“芳烷基”,例如可以举出苄基、二苯基甲基、联苯基、萘基甲基等。该芳烷基中的芳香族环的氢原子任选被例如碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基或卤素原子所取代。

[0058] 本说明书中的“芳氧基”可以举出苯氧基、萘基氧基、蒽基氧基、菲基氧基或芘基氧

基等。

[0059] 本说明书中的“芳基硫基”可以举出苯基硫基、萘基硫基、蒽基硫基、菲基硫基或芘基硫基等芳基硫基。

[0060] 本说明书中的“卤素原子”例如可以举出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子等。

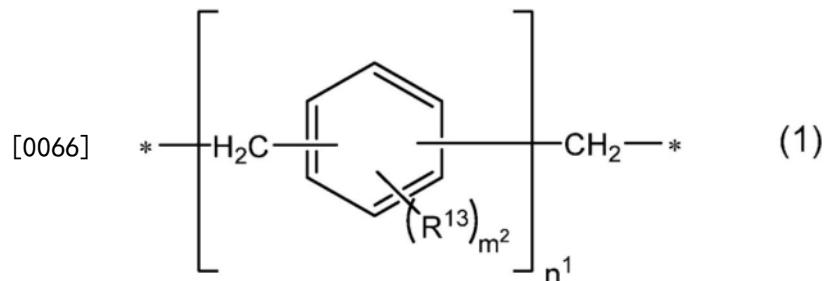
[0061] 本说明书中的“亚烷基”例如可以举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、1-甲基亚甲基、1,1-二甲基亚甲基、1-甲基亚乙基、1,1-二甲基亚乙基、1,2-二甲基亚乙基、亚丙基、亚丁基、1-甲基亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基等。

[0062] 本说明书中的“亚烷基氧基”例如可以举出氧亚甲基、氧亚乙基、氧亚丙基、氧(1-甲基亚甲基)基、氧(1,1-二甲基亚甲基)基、氧(1-甲基亚乙基)基、氧(1,1-二甲基亚乙基)基、氧(1,2-二甲基亚乙基)基、氧亚丁基、氧(1-甲基亚丙基)基、氧(2-甲基亚丙基)基、氧亚戊基、氧亚己基、氧亚庚基、氧亚辛基、氧亚壬基、氧亚癸基、氧亚十一烷基、氧亚十二烷基等。

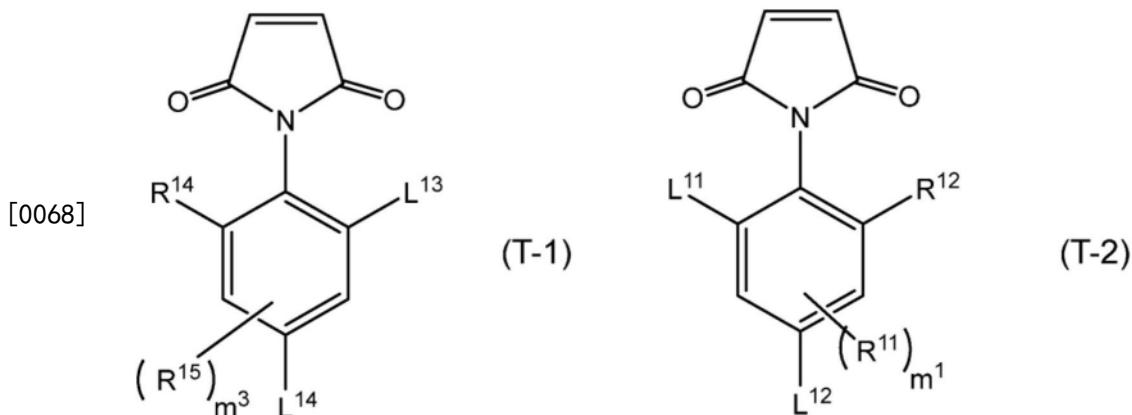
[0063] 本说明书中的“烃基”为一价的基团，包含直链状、支链状或环状的饱和烃、不饱和烃、或者芳香族基团。例如“烃基”为选自由烷基(例如，上述烷基)、烯基(例如，上述烯基)、芳基(例如，上述芳基)、芳氧基(例如，上述芳氧基)、芳烷基(例如，上述芳烷基)和烷氧基(例如，上述烷氧基)组成的组中的1种基团，且以该基团中的1个以上的-CH<sub>2</sub>-彼此不相邻的方式任选被-O-、-C(=O)-或-S-所取代，或者以该烷基中的1个以上的-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-彼此不相邻的方式任选被-CH=CH-所取代。

[0064] <聚马来酰亚胺树脂>

[0065] 本实施方式所涉及的聚马来酰亚胺树脂为具有下述通式(1)所示的部分结构、与前述通式(1)所示的部分结构化学键合的通式(T-1)所示的部分结构、以及与前述通式(1)所示的部分结构化学键合的通式(T-2)所示的部分结构的聚马来酰亚胺树脂。



[0067] (上述通式(1)中，R<sup>13</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烃基，m<sup>2</sup>表示0以上且4以下的整数，n<sup>1</sup>表示平均重复单元数，2个\*分别表示原子键，表示其中一个原子键在下述通式(T-1)中的L<sup>13</sup>或L<sup>14</sup>的位置进行化学键合、另一个原子键在下述通式(T-2)中的L<sup>11</sup>或L<sup>12</sup>的位置进行化学键合。)



[0069] (上述通式 (T-1) 或 (T-2) 中,  $R^{11}$  和  $R^{15}$  各自独立地表示氢原子或碳原子数 1~18 的烃基,

[0070]  $R^{12}$  和  $R^{14}$  各自独立地表示碳原子数 1~18 的烃基,

[0071]  $L^{11}$ ~ $L^{14}$  各自独立地表示原子键或氢原子, 其中, 在  $L^{11}$  或  $L^{12}$  的位置与通式 (1) 所示的部分结构进行化学键合, 且在  $L^{13}$  或  $L^{14}$  的位置与通式 (1) 所示的部分结构进行化学键合, 另外, 未与通式 (1) 所示的部分结构化学键合的  $L^{11}$ ~ $L^{14}$  为氢原子,

[0072]  $m^1$  表示 2,  $m^3$  表示 2。)

[0073] 由此, 具有对溶剂的高溶解性, 且在固化时示出低介电损耗角正切和高耐热性。本实施方式的聚马来酰亚胺树脂的化学结构在键合有马来酰亚胺基的苯环的邻位和对位分别仅具有 1 个键合位点, 因此, 得到链以直链状伸长的聚马来酰亚胺树脂, 因而, 分子量控制容易, 能兼顾耐热性、低介电特性与溶剂溶解性。

[0074] 上述通式 (1) 中, 2 个 \* 分别表示原子键。而且, 2 个原子键中的一个原子键在上述通式 (T-1) 中的  $L^{13}$  或  $L^{14}$  的位置进行化学键合。另外, 另一个原子键在上述通式 (T-2) 中的  $L^{11}$  或  $L^{12}$  的位置进行化学键合。因此, 本实施方式的聚马来酰亚胺树脂具有通式 (T-1) 所示的部分结构与通式 (T-2) 所示的部分结构由通式 (1) 所示的部分结构连接而成的结构单元, 在通式 (T-1) 和通式 (T-2) 中的苯环上的相对于马来酰亚胺基的对位或 1 个邻位上, 通式 (1) 所示的部分结构进行化学键合。

[0075] 需要说明的是, 上述通式 (1) 中,  $n^1$  为 2 以上的情况下, 多个存在的  $R^{13}$  任选彼此相同或不同。 $m^2$  为 2 以上的情况下, 多个存在的  $R^{13}$  任选彼此相同或不同。

[0076] 上述通式 (1) 中,  $R^{13}$  各自独立地表示碳原子数 1~18 的烃基, 优选表示碳原子数 1~12 的烃基, 更优选表示碳原子数 1~6 的烃基。另外,  $m^2$  为 2 以上的整数的情况下, 多个存在的  $R^{13}$  任选彼此相同或不同。作为通式 (1) 中的优选的  $R^{13}$ , 优选直链状的烷基, 更优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基或新戊基。

[0077] 需要说明的是, 通式 (1) 中的  $R^{13}$  所键合的苯环可以为具有芳基醚骨架的化合物 (B) 的苯环。

[0078] 上述通式 (1) 中,  $m^2$  表示 0 以上且 4 以下的整数, 优选 2 以下的整数, 进一步优选 2。需要说明的是, 通式 (1) 中的  $R^{13}$  所键合的苯环中, 1 位和 3 位由亚甲基键合的情况下, 优选  $R^{13}$  分别键合在 4 位和 6 位上。

[0079] 上述通式 (1) 中,  $n^1$  表示平均重复单元数, 从得到的聚马来酰亚胺树脂的粘度的观点出发, 优选 0 以上且 50 以下, 优选 0 以上且 30 以下, 优选 0 以上且 15 以下。该平均重复单元数

如后述的实施例栏所示,可以由投入比或NMR等算出。

[0080] 对于本实施方式中的聚马来酰亚胺树脂,相对于该聚马来酰亚胺树脂的总量(100质量%),优选含有通式(1)所示的部分结构1~99质量%,更优选含有3~97质量%,进一步优选含有5~95质量%。

[0081] 上述通式(T-1)中, $R^{15}$ 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基,优选表示氢原子或碳原子数1~12的烃基,更优选表示氢原子或碳原子数1~6的烃基。作为特别优选的 $R^{15}$ ,可以为氢原子或碳原子数1~6的直链状的烷基。 $m^3$ 为2,因此,2个 $R^{15}$ 任选彼此相同或不同。

[0082] 上述通式(T-1)中, $R^{14}$ 各自独立地表示碳原子数1~18的烃基,优选表示碳原子数1~12的烃基,更优选表示碳原子数1~6的烃基。作为特别优选的 $R^{14}$ ,可以为碳原子数1~6的直链状的烷基。

[0083] 在上述通式(T-1)或上述通式(T-2)的苯环的邻位(6位)上,通过允许与通式(1)所示的部分结构的键合部位,从而具有对溶剂的更高的溶解性,且在固化时示出更优异的低介电损耗角正切和高耐热性。需要说明的是,通式(T-1)中的 $R^{14}$ 所键合的苯环可以为芳香族胺化合物(A)的苯环。

[0084] 上述通式(T-1)中, $L^{13}$ 或 $L^{14}$ 各自独立地表示原子键或氢原子。其中,在 $L^{13}$ 或 $L^{14}$ 中的至少一个位置处,通式(1)所示的部分结构与通式(T-1)所示的部分结构进行化学键合。另外,未与通式(1)所示的部分结构化学键合的 $L^{13}$ 或 $L^{14}$ 为氢原子。需要说明的是,可以对 $L^{13}$ 和 $L^{14}$ 的2处分别化学键合通式(1)所示的部分结构。

[0085] 上述通式(T-2)中, $R^{11}$ 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基,优选表示氢原子或碳原子数1~12的烃基,更优选表示氢原子或碳原子数1~6的烃基。作为优选的 $R^{11}$ ,可以为氢原子或碳原子数1~6的直链状的烷基。 $m^1$ 为2,因此,2个 $R^{11}$ 任选彼此相同或不同。

[0086] 上述通式(T-2)中, $R^{12}$ 各自独立地表示碳原子数1~18的烃基,优选表示碳原子数1~12的烃基,更优选表示碳原子数1~6的烃基。作为优选的 $R^{12}$ ,表示碳原子数1~6的直链状的烷基。

[0087] 需要说明的是,通式(T-2)中的 $R^{12}$ 所键合的苯环可以为芳香族胺化合物(A)的苯环。

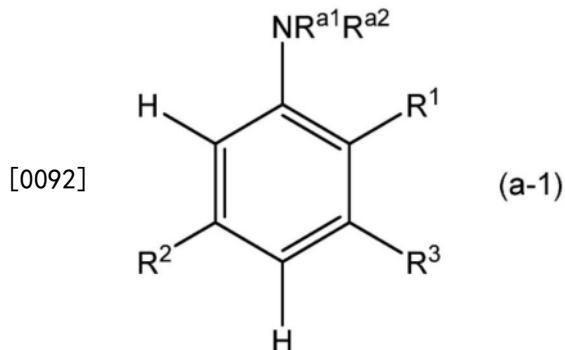
[0088] 上述通式(T-2)中, $L^{11}$ 或 $L^{12}$ 各自独立地表示原子键或氢原子。其中,在 $L^{11}$ 或 $L^{12}$ 中的至少一个位置处,通式(1)所示的部分结构与通式(T-2)所示的部分结构进行化学键合。另外,未与通式(1)所示的部分结构化学键合的 $L^{11}$ 或 $L^{12}$ 为氢原子。需要说明的是,可以对 $L^{11}$ 和 $L^{12}$ 的2处分别化学键合通式(1)所示的部分结构。

[0089] 对于本实施方式中的聚马来酰亚胺树脂,相对于该聚马来酰亚胺树脂的总量(100质量%),优选含有通式(T-1)所示的部分结构1~99质量%,更优选含有3~97质量%,进一步优选含有5~95质量%。

[0090] 对于本实施方式中的聚马来酰亚胺树脂,相对于该聚马来酰亚胺树脂的总量(100质量%),优选含有通式(T-2)所示的部分结构1~99质量%,更优选含有3~97质量%,进一步优选含有5~95质量%。

[0091] 本实施方式的聚马来酰亚胺树脂优选将下述通式(a-1)所示的芳香族胺化合物

(A) (以下,也简称为芳香族胺化合物(A))、具有苄基醚骨架的化合物(B)和马来酸酐作为反应原料(1)。



[0093] (上述通式(a-1)中,R<sup>a1</sup>和R<sup>a2</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,R<sup>1</sup>表示碳原子数1~18的烃基,R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基。)

[0094] 另外,本实施方式的聚马来酰亚胺树脂优选将芳香族胺化合物(A)彼此借助源自具有苄基醚骨架的化合物(B)的结构单元连接而成的中间体胺化合物(C)、和马来酸酐作为反应原料(2)。进而,前述中间体胺化合物(C)优选为将芳香族胺化合物(A)和具有苄基醚骨架的化合物(B)作为反应原料(3)的化合物。

[0095] 换言之,本实施方式中的中间体胺化合物(C)优选具备:具有键合有氨基的芳香环的芳香族胺化合物(A)的结构单元与源自具有苄基醚骨架的化合物(B)的结构单元通过化学键连接而成的结构单元。而且,本实施方式中的聚马来酰亚胺树脂具有前述中间体胺化合物(C)的芳香环上键合的氨基被N-取代马来酰亚胺环所替换的结构。需要说明的是,本说明书中的“氨基”还包含-NH<sub>2</sub>的氢原子进一步被碳原子数1~6的烷基所取代而成的取代氨基。

[0096] 因此,本实施方式中的“聚马来酰亚胺树脂”和作为该“聚马来酰亚胺树脂”的前体的“中间体胺化合物(C)”是在芳香环上键合的氨基被N-取代马来酰亚胺环所替换的方面不同的聚合物化合物。

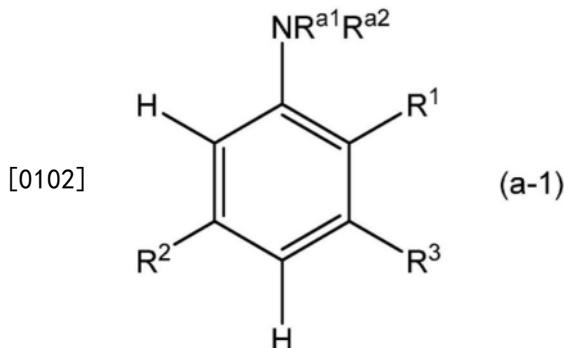
[0097] 需要说明的是,上述芳香族胺化合物(A)的结构单元是指,从芳香族胺化合物(A)的芳香环去掉至少1个氢原子而得到的基团。例如,芳香族胺化合物(A)由后述的通式(a-1)所示的情况下,将从通式(a-1)的苯环去掉至少1个氢原子而得到的基团称为芳香族胺化合物(A)的结构单元。另外,上述源自具有苄基醚骨架的化合物(B)的结构单元是指,具有苄基醚骨架的化合物(B)中的末端基团以外的-(CH<sub>2</sub>O)-被-(CH<sub>2</sub>)-所替换、且直接键合于苯环的-(CH<sub>2</sub>O)-R<sup>b</sup>全部被-(CH<sub>2</sub>)-所替换的基团。需要说明的是,前述R<sup>b</sup>表示氢原子或碳原子数1~18的烃基。

[0098] 本实施方式中,将具备在特定位置具有取代基的芳香环结构的芳香族氨基化合物(A)作为反应原料,因此,变得容易控制与后述的具有苄基醚骨架的化合物(B)的反应部位,从而变得容易得到均质的化学结构、且链状的聚马来酰亚胺树脂,其结果,可以提供对溶剂的优异的溶解性、固化时示出高耐热性和低介电损耗角正切性的聚马来酰亚胺树脂。

[0099] 以下,对作为聚马来酰亚胺树脂的反应原料(1)的构成成分的、通式(a-1)所示的芳香族胺化合物(A)、具有苄基醚骨架的化合物(B)和马来酸酐进行说明后,对聚马来酰亚胺树脂的另一优选方式和聚马来酰亚胺树脂的制造方法进行说明。

[0100] -通式(a-1)所示的芳香族胺化合物(A)-

[0101] 本实施方式中的芳香族胺化合物(A)如以下的通式(a-1)所示,必须为具有键合有氨基的芳香环、且在前述芳香环的邻位的一者上键合有碳原子数1~18的烃基的结构。



[0103] (上述通式(a-1)中,R<sup>a1</sup>和R<sup>a2</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,R<sup>1</sup>表示碳原子数1~18的烃基,R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基。)

[0104] 本实施方式的芳香族胺化合物(A)中,作为该芳香族胺化合物(A)的芳香环的任选取代为1个以上且2个以下的氢原子的烃基(R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup>),可以举出直链、支链状或环状的碳原子数1~18的烃基,优选直链或支链状的碳原子数1~12的烃基,更优选直链或支链状的碳原子数1~6的烃基。如上述通式(a-1)记载,在芳香环的邻位和对位的各1者上具有与具有苄基醚骨架的化合物(B)的键合部位。

[0105] 上述通式(a-1)中,R<sup>1</sup>表示碳原子数1~18的烃基,优选碳原子数1~12的烃基,更优选碳原子数1~6的烃基。

[0106] 上述通式(a-1)中,R<sup>2</sup>表示氢原子或碳原子数1~18的烃基,优选碳原子数1~12的烃基,更优选碳原子数1~6的烃基。

[0107] 上述通式(a-1)中,R<sup>3</sup>表示氢原子或碳原子数1~18的烃基,优选碳原子数1~12的烃基,更优选碳原子数1~6的烃基。

[0108] 另外,通过使芳香族胺化合物(A)的芳香环上取代的烃基(例如烷基)的数量为1以上,从而变得容易控制与后述的具有苄基醚骨架的化合物(B)的反应部位,因此,变得容易得到具有特定化学结构的聚马来酰亚胺树脂。其结果,聚马来酰亚胺树脂的固化物变得容易发挥溶剂溶解性、耐热性和优异的高频电特性。

[0109] 特别是,认为,对芳香族胺化合物(A)的邻位(邻近位)导入取代基(R<sup>1</sup>),因此,使源自该芳香族胺化合物(A)的氨基进行马来酰亚胺化后,由苯胺骨架的芳香环平面与马来酰亚胺的含氮五元环平面所形成的二面角变大,由此,源自马来酰亚胺基的结晶性变得容易崩解,溶解性改善。

[0110] 本实施方式中,优选构成芳香族胺化合物(A)的苯环中的碳原子中、具有最大的HOMO的电子密度(huckel系数)的碳原子为1个以上无取代(被氢原子所取代)。因此,作为本实施方式的通式(a-1)所示的芳香族胺化合物(A),优选2、4、6位的任意2者被氢原子所取代。作为本实施方式的通式(a-1)所示的芳香族胺化合物(A)的特别优选的方式,2位被烷基所取代、且4位和6位为氢原子。

[0111] 由此,变得容易控制由后述的具有苄基醚骨架的化合物(B)形成的类阳离子试剂引起的ArS<sub>E</sub>反应和分子设计。其结果,聚马来酰亚胺树脂的固化物变得容易发挥溶剂溶解

性、耐热性和优异的高频电特性。特别是，通过将通式(a-1)的苯环的4,6位用氢原子取代，从而可以得到分子以直链状伸长的聚马来酰亚胺树脂(或中间体胺树脂)。

[0112] 作为本实施方式的芳香族胺化合物(A)的具体例，例如可以使用：邻甲苯胺、2-乙基苯胺、2-丙基苯胺、2-丁基苯胺、2-环丁基苯胺、2-环戊基苯胺、2-环己基苯胺、二甲基苯胺(2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺或2,5-二甲基苯胺)、二乙基苯胺(2,3-二乙基苯胺、2,4-二乙基苯胺或2,5-二乙基苯胺)、二异丙基苯胺(2,3-二异丙基苯胺、2,4-二异丙基苯胺或2,5-二异丙基苯胺)、乙基甲基苯胺(例如2,3位、2,4位或2,5位中的任一者为甲基、另一者为乙基的乙基甲基苯胺)、甲基异丙基苯胺(例如2,3位、2,4位或2,5位中的任一者为甲基、另一者为异丙基的甲基异丙基苯胺)、或者乙基丁基苯胺(例如2,3位、2,4位或2,5位中的任一者为乙基、另一者为丁基的乙基丁基苯胺)等。另外，前述丁基包含正丁基、叔丁基和仲丁基。需要说明的是，本实施方式中的芳香族胺化合物(A)可以单独使用，或者组合2种以上而使用。

[0113] 例如，如N-苯基马来酰亚胺那样在无取代的苯环上直接键合马来酰亚胺基的化学结构的情况下，苯环与马来酰亚胺的5元环在相同平面上排列的状态稳定，因此，变得容易堆垛，会体现高的结晶性。因此，成为溶剂溶解性差的原因。与此相对，本公开的情况下，例如，如2-乙基苯胺那样，具有烷基(例如乙基)作为相对于苯环的取代基的情况下，由于乙基的空间位阻而苯环与马来酰亚胺的5元环呈扭曲的构象，变得不易堆垛，因此，结晶性降低，溶剂溶解性改善，成为优选方式。其中，还担心空间位阻过大的情况下或者根据烷基的取代位置而妨碍马来酰亚胺化的合成时的反应性、制作固化物时马来酰亚胺基的固化性恶化，因此，例如优选使用具有碳原子数1~6的烃基的芳香族胺化合物(A)。

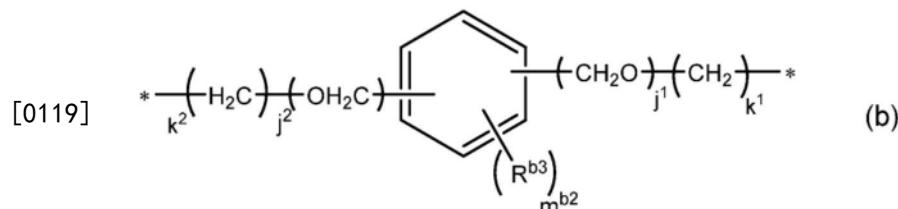
[0114] 需要说明的是，本实施方式中，上述通式(a-1)所示的芳香族胺化合物(A)可以单独使用，或者组合2种以上而使用。

[0115] -具有苄基醚骨架的化合物(B) -

[0116] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)可以为单一的化合物，也可以为混合物。本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)为单一的化合物的情况下，优选具有后述的式(b)所示的部分结构的化合物，更优选为后述的式(b-1)所示的化合物，进一步优选为后述的式(b-2)所示的化合物。

[0117] 另一方面，本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)为混合物的情况下，优选不仅为包含具有下述的式(b)所示的部分结构的化合物和/或具有下述的式(b-1)所示的苄基醚骨架的化合物的混合物，还为具有下述通式(b-3)所示的部分结构的成分占整体的95质量%以上且100质量%以下的混合物。

[0118] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)优选为具有下述的式(b)所示的苄基醚骨架的化合物。



[0120] (上述通式(b)中，R<sup>b3</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烷基，m<sup>b2</sup>表示0以上且4以

下的整数,  $j^1$  和  $j^2$  各自独立地为0以上且4以下的整数,  $j^1+j^2 \geq 1$ ,  $k^1$  和  $k^2$  各自独立地为0或1, \* 表示与其他原子的键合。)

[0121] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)优选为使烷基苯与甲醛在酸催化剂下反应而得到的产物。

[0122] --具有苄基醚骨架的化合物(B)的物性--

[0123] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)优选具有上述式(b)所示的苄基醚骨架、且满足至少1种以下的物性值。由此,可以合成能发挥更优异的溶剂溶解性、耐热性和介电特性的树脂。

[0124] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)的数均分子量(Mn)的上限优选为1200以下、更优选为800以下、进一步优选为500以下。具有苄基醚骨架的化合物(B)的数均分子量(Mn)的下限为优选200以上、更优选为240以上、进一步优选为250以上。

[0125] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)的含氧率的上限优选为15质量%以下、更优选为13质量%以下、进一步优选为12质量%以下。具有苄基醚骨架的化合物(B)的含氧率的下限优选为4质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为7质量%以上。

[0126] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)的比重的上限优选低于1.2、更优选低于1.15、进一步优选低于1.10。该具有苄基醚骨架的化合物(B)的比重的下限优选为1.0以上、更优选为1.01以上、进一步优选为1.02以上。

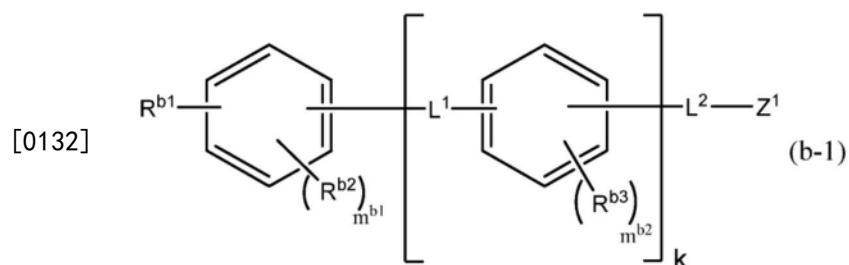
[0127] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)的粘度(75℃)的上限优选为1500mPa·s以下、更优选为1000mPa·s以下、进一步优选为900mPa·s以下。具有苄基醚骨架的化合物(B)的粘度(75℃)的下限优选为30mPa·s以上、更优选为50mPa·s以上、进一步优选为70mPa·s以上。

[0128] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)的间接粘度(20℃)的上限优选为1000mPa·s以下、更优选为800mPa·s以下、进一步优选为500mPa·s以下。具有苄基醚骨架的化合物(B)的间接粘度(20℃)的下限优选为10mPa·s以上、更优选为20mPa·s以上、进一步优选为30mPa·s以上。

[0129] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)的羟值优选为16~50(mgKOH/g)、更优选为18~40(mgKOH/g)、进一步优选为22~35(mgKOH/g)。

[0130] --具有苄基醚骨架的化合物(B)的优选方式--

[0131] 作为本公开的聚马来酰亚胺树脂的反应原料(1)的具有苄基醚骨架的化合物(B)的一例优选为具有下述式(b-1)所示的结构单元的化合物。



[0133] (上述通式(b-1)中,  $R^{b1}$  各自独立地表示氢原子或碳原子数1~11的烷基, 该烷基中的1个以上的- $CH_2$ -以彼此不相邻的方式任选被-0-或-C(=O)-所替换,

[0134]  $R^{b2}$  和  $R^{b3}$  各自独立地表示碳原子数1~18的烃基,

[0135]  $L^1$ 各自独立地表示碳原子数1~11的亚烷基,该亚烷基中的1个以上的- $\text{CH}_2-$ 以彼此不相邻的方式任选被- $\text{O}-$ 所替换,

[0136]  $L^2$ 表示单键或碳原子数1~11的亚烷基,该亚烷基中的1个以上的- $\text{CH}_2-$ 以彼此不相邻的方式任选被- $\text{O}-$ 或-( $\text{C}=\text{O}$ )-所替换,

[0137]  $Z^1$ 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~11的烃基,

[0138]  $k$ 表示0以上且20以下的整数,

[0139]  $m^{b1}$ 和 $m^{b2}$ 各自独立地表示0以上且4以下的整数,

[0140]  $R^{b1}$ 或 $L^2$ 的至少任一者中具有- $\text{CH}_2\text{O}-$ 基。)

[0141] 上述通式(b-1)中的 $R^{b1}$ 优选表示氢原子或碳原子数1~11的烃基,更优选表示氢原子或碳原子数1~9的烃基,该烃基中的1个以上的- $\text{CH}_2-$ 以彼此不相邻的方式任选被- $\text{O}-$ 所替换。优选的 $R^{b1}$ 优选为选自由氢原子、碳原子数1~9的烷基、碳原子数1~9的烷氧基、碳原子数1~9的羟基烷基、- $(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{b4}$ 、- $(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-\text{R}^{b4}$ 、- $(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-(\text{CH}_2)_{p2}-\text{R}^{b4}$ 、- $(\text{CH}_2)_{p3}-(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-(\text{CH}_2)_{p2}-\text{R}^{b4}$ 、- $(\text{OCH}_2)_{q1}-\text{R}^{b4}$ 、- $(\text{OCH}_2)_{q1}-(\text{CH}_2)_{q2}-\text{R}^{b4}$ 和- $(\text{CH}_2)_{q3}-(\text{OCH}_2)_{q1}-(\text{CH}_2)_{q2}-\text{R}^{b4}$ 组成的组中的1种。此处前述 $R^{b4}$ 表示氢原子或碳原子数1~5的烷基。另外,前述 $p1 \sim p3$ 和前述 $q1 \sim q3$ 各自独立地优选表示1~11的整数,更优选为1~6的整数、进一步优选为1~3的整数、特别优选为1~2的整数。

[0142] 进而,优选 $R^{b1}$ 或 $L^2$ 的至少任一者中具有- $\text{CH}_2\text{O}-$ 基,更优选在 $R^{b1}$ 和 $L^2$ 这两者中具有- $\text{CH}_2\text{O}-$ 基。

[0143] 上述通式(b-1)中的 $R^{b2}$ 和 $R^{b3}$ 能各自独立地与通式(1)中的 $R^{13}$ 对应。因此,上述通式(b-1)中的 $R^{b2}$ 和 $R^{b3}$ 与通式(1)同样地各自独立地优选表示碳原子数1~18的烷基,更优选表示碳原子数1~12的烷基,进一步优选表示碳原子数1~6的烷基。另外, $m^{b1}$ 为2以上的整数的情况下,2个以上的 $R^{b2}$ 任选彼此相同,或者分别为不同的基团。同样地, $m^{b2}$ 为2以上的整数的情况下,2个以上的 $R^{b3}$ 任选彼此相同,或者分别为不同的基团。

[0144] 上述通式(b-1)中, $L^1$ 各自独立地优选表示碳原子数1~11的亚烷基,更优选表示碳原子数1~9的亚烷基,该亚烷基中的1个以上的- $\text{CH}_2-$ 以彼此不相邻的方式任选被- $\text{O}-$ 所替换。具体而言, $L^1$ 优选为选自由碳原子数1~11的亚烷基、碳原子数1~11的亚烷基氧基、- $(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{b4}$ 、- $(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-\text{R}^{b4}$ 、- $(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-(\text{CH}_2)_{p2}-$ 、- $(\text{CH}_2)_{p3}-(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-(\text{CH}_2)_{p2}-$ 、- $(\text{OCH}_2)_{q1}-$ 、- $(\text{OCH}_2)_{q1}-(\text{CH}_2)_{q2}-$ 和- $(\text{CH}_2)_{q3}-(\text{OCH}_2)_{q1}-(\text{CH}_2)_{q2}-$ 组成的组中的1种。另外,前述 $p1 \sim p3$ 和前述 $q1 \sim q3$ 各自独立地优选表示1~11的整数,更优选为1~6的整数、进一步优选为1~3的整数、特别优选为1~2的整数。

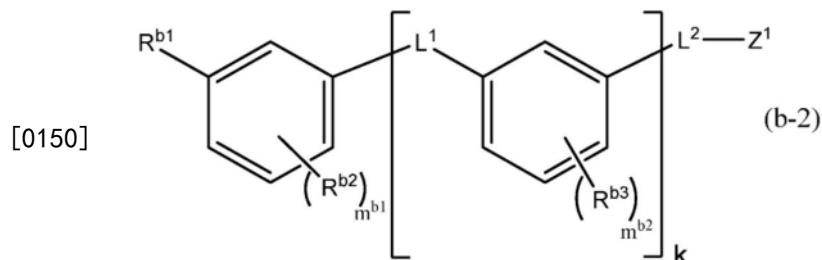
[0145] 上述通式(b-1)中, $L^2$ 各自独立地优选表示单键或碳原子数1~11的亚烷基,更优选表示单键或碳原子数1~9的亚烷基,该亚烷基中的1个以上的- $\text{CH}_2-$ 以彼此不相邻的方式任选被- $\text{O}-$ 所替换。具体而言, $L^2$ 优选为选自由单键、碳原子数1~11的亚烷基、碳原子数1~11的亚烷基氧基、- $(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-\text{C}(=\text{O})-$ 、- $(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-$ 、- $(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-(\text{CH}_2)_{p2}-$ 、- $(\text{CH}_2)_{p3}-(\text{CH}_2\text{O})_{p1}-(\text{CH}_2)_{p2}-$ 、- $(\text{OCH}_2)_{q1}-$ 、- $(\text{OCH}_2)_{q1}-(\text{CH}_2)_{q2}-$ 和- $(\text{CH}_2)_{q3}-(\text{OCH}_2)_{q1}-(\text{CH}_2)_{q2}-$ 组成的组中的1种。另外,前述 $p1 \sim p3$ 和前述 $q1 \sim q3$ 各自独立地优选表示1~11的整数,更优选为1~6的整数、进一步优选为1~3的整数、特别优选为1~2的整数。

[0146] 进而,优选 $R^{b1}$ 或 $L^2$ 的至少任一者中具有- $\text{CH}_2\text{O}-$ 基,更优选在 $R^{b1}$ 和 $L^2$ 这两者中具有- $\text{CH}_2\text{O}-$ 基。

[0147] 上述通式(b-1)中的Z<sup>1</sup>优选表示氢原子或碳原子数1~11的烷基,更优选表示氢原子或碳原子数1~9的烷基。

[0148] 上述通式(b-1)中,k优选0~20的整数、更优选0~15的整数、进一步优选0~10的整数。需要说明的是,k为2以上的情况下,多个存在的L<sup>1</sup>任选彼此为相同的基团,或者为不同的基团。

[0149] 作为本实施方式的具有苄基醚骨架的化合物(B)的优选方式,可以为具有以下的通式(b-2)所示的结构单元的化合物。



[0151] (上述通式(b-2)中,R<sup>b1</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~11的烷基,该烷基中的1个以上的-CH<sub>2</sub>-以彼此不相邻的方式任选被-O-或-C(=O)-所替换,

[0152] R<sup>b2</sup>和R<sup>b3</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烷基,

[0153] L<sup>1</sup>各自独立地表示碳原子数1~11的亚烷基,该亚烷基中的1个以上的-CH<sub>2</sub>-以彼此不相邻的方式任选被-O-所替换,

[0154] L<sup>2</sup>表示单键或碳原子数1~11的亚烷基,该亚烷基中的1个以上的-CH<sub>2</sub>-以彼此不相邻的方式任选被-O-或-(C=O)-所替换,

[0155] Z<sup>1</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~11的烷基,

[0156] k表示0以上且20以下的整数,

[0157] m<sup>b1</sup>和m<sup>b2</sup>各自独立地表示0以上且4以下的整数,

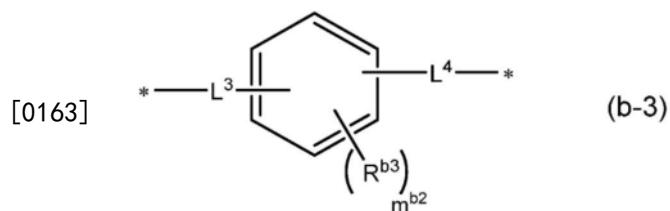
[0158] R<sup>b1</sup>或L<sup>2</sup>的至少任一者中具有-CH<sub>2</sub>O-基。)

[0159] 上述通式(b-2)中,R<sup>b1</sup>、R<sup>b2</sup>和R<sup>b3</sup>、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup>、k,以及m<sup>b1</sup>和m<sup>b2</sup>的优选方式与上述通式(b-1)同样。

[0160] 本实施方式中的具有苄基醚骨架的化合物(B)可以单独使用,或者组合2种以上而使用,另外,也可以为含有2种以上彼此不同的具有苄基醚骨架的化合物(B)的混合物。

[0161] 需要说明的是,本说明书中,为了便于说明,将术语“具有苄基醚骨架的化合物(B)”中含有2种以上彼此不同的具有苄基醚骨架的化合物(B)的混合物称为具有苄基醚骨架的混合物(B)。因此,“具有苄基醚骨架的化合物(B)”不仅包含表示仅1种化合物的情况,还包含具有苄基醚骨架的混合物(B)。

[0162] 对于本实施方式的具有苄基醚骨架的混合物(B),优选具有以下的通式(b-3)所示的部分结构的成分占具有苄基醚骨架的混合物(B)整体的95质量%以上且100质量%以下:



[0164] (上述通式(b-3)中,L<sup>3</sup>和L<sup>4</sup>为连接基团,各自独立地为选自由-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-和-(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-组成的组中的1种基团,\*表示与其他原子的键合。)。

[0165] 对于本实施方式的具有苄基醚骨架的混合物(B),优选具有上述通式(b-3)所示的部分结构的成分占具有苄基醚骨架的混合物(B)整体的95质量%以上且100质量%以下、且满足以下的(I)或(II)的特征。

[0166] (I) 构成具有上述通式(b-3)所示的部分结构的成分的每一分子的连接基团的数量(L<sup>3</sup>和L<sup>4</sup>的总数)为1.1以上且2.4以下。

[0167] (II) 与构成具有上述通式(b-3)所示的部分结构的成分的分子的末端键合的末端基团的数量相对于每1个前述分子为0.5以上且1.5以下。

[0168] 本实施方式中,作为构成具有上述通式(b-3)所示的部分结构的成分的分子的连接基团(L<sup>3</sup>和L<sup>4</sup>),可以举出选自由-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-和-(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-组成的组中的1种基团。

[0169] 具有苄基醚骨架的混合物(B)整体中,具有上述通式(b-3)所示的苄基醚骨架的每一分子的以下的连接基团(L<sup>3</sup>和L<sup>4</sup>的总数)的数量优选为以下的(1)~(4)的组成。

[0170] (1) 连接基团“-CH<sub>2</sub>-”的数量优选为0.65以上且1.4以下。

[0171] (2) 连接基团“-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>-”的数量优选为0.07以上且0.2以下、更优选为0.08以上且0.14以下。

[0172] (3) 连接基团“-(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-”的数量优选为0.10以上且0.8以下、更优选为0.2以上且0.8以下。另一方式中,优选超过0.41且为0.8以下。

[0173] (4) 连接基团“-(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-”的数量优选为0.05以上且0.65以下、优选为0.09以上且0.6以下、进一步优选为0.10以上且0.55以下。

[0174] 本实施方式的具有苄基醚骨架的混合物(B)中,优选具有选自由-CH<sub>2</sub>-OH、-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>和-(CH<sub>2</sub>O)-COH组成的组中的1种以上的基团作为与构成具有上述通式(b-3)所示的部分结构的成分的分子的末端键合的末端基团。

[0175] 而且,具有苄基醚骨架的混合物(B)整体中,优选具有上述通式(b-3)所示的苄基醚骨架、且每一分子的末端基团的数量为0.5以上且1.5以下。

[0176] 具有苄基醚骨架的混合物(B)整体中,具有苄基醚骨架的每一分子的以下的末端基团的数量优选为以下的(5)~(10)的组成。

[0177] (5) 末端基团“-CH<sub>2</sub>-OH”的数量优选为0.17以上且0.4以下、更优选为0.18以上且0.25以下。

[0178] (6) 末端基团“-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>”的数量优选为0.17以上且0.7以下、更优选为0.18以上且0.44以下。

[0179] (7) 末端基团“-(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>”的数量优选为0.08以上且0.6以下、优选为0.09以上且0.3以下。

[0180] (8) 对于末端基团“-(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>”的数量,优选实质上不含有,更优选为0.3以下、进一步优选为0.2以下。

[0181] (9) 末端基团“-(CH<sub>2</sub>O)-COH”的数量优选为0以上且0.1以下、更优选为0.01以上且0.1以下。

[0182] 本实施方式的具有苄基醚骨架的混合物(B)中,连接基团的化学结构和其数量、以

及末端基团的化学结构和其数量如后述的实施例栏所示,可以由NMR算出、或者参照制造商的目录。

[0183] 本实施方式中,具有苄基醚骨架的化合物(B)可以为合成品也可以为市售品,作为市售的具有苄基醚骨架的化合物(B),例如优选Fudow株式会社制的二甲苯树脂(商标名:Nikanol(Y-50、Y-100、Y-300、Y-1000、LLL、LL、L或H))。

[0184] 本实施方式中,相对于聚马来酰亚胺树脂的总量(100质量%),具有苄基醚骨架的化合物(B)的结构单元优选含有1~99质量%,更优选含有5~95质量%。上述具有苄基醚骨架的化合物(B)的结构单元是指,上述通式(1)所示的基团。

[0185] - 马来酸酐 -

[0186] 本实施方式中,马来酸酐是聚马来酰亚胺树脂的反应原料(1)的必须成分,如后述的聚马来酰亚胺树脂的制造方法栏中说明,被用于使源自芳香族胺化合物(A)的氨基进行马来酰亚胺化的反应。

[0187] <聚马来酰亚胺树脂的物性>

[0188] 本公开的聚马来酰亚胺树脂的数均分子量(Mn)优选为200~1500的范围、更优选为300~800的范围。另外,聚马来酰亚胺树脂的重均分子量(Mw)优选为280~2000的范围、更优选为330~1200的范围。

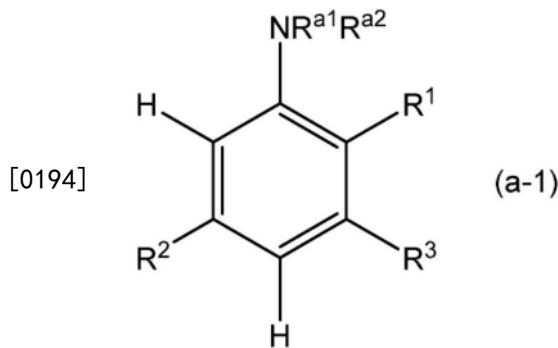
[0189] 对于本公开的聚马来酰亚胺树脂,从溶剂溶解性、耐热性和低介电损耗角正切优异的方面出发,由凝胶渗透色谱法(GPC)测定算出的分子量分布(重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn))优选为1.01~4.0的范围、更优选为1.05~2.0、进一步优选为1.10~1.8。需要说明的是,根据由GPC测定得到的GPC谱图,分子量分布遍及广范围,高分子量成分多的情况下,有助于挠性的高分子量成分的比例变多,因此,与使用现有的马来酰亚胺的固化物相比,脆性被抑制,可以得到挠性、柔软性优异的固化物,成为优选方式。

[0190] 需要说明的是,本实施方式的聚马来酰亚胺树脂的数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和分子量分布(重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn))用凝胶渗透色谱法(以下,简记作“GPC”)、在后述的实施例中记载的测定条件下测定。

[0191] <聚马来酰亚胺树脂的制造方法>

[0192] 以下,对本公开的聚马来酰亚胺树脂的制造方法进行说明。

[0193] 本实施方式的聚马来酰亚胺树脂对其制法没有特别限定,只要具有上述通式(1)所示的部分结构、与前述通式(1)所示的部分结构化学键合的上述通式(T-1)所示的部分结构、以及与前述通式(1)所示的部分结构化学键合的上述通式(T-2)所示的部分结构就可以任意制造。作为本实施方式的聚马来酰亚胺树脂的制造方法的优选方式,优选使用下述通式(a-1)所示的芳香族胺化合物(A)(以下,也简称为芳香族胺化合物(A))、具有苄基醚骨架的化合物(B)和马来酸酐作为反应原料(1)。



[0195] (上述通式(a-1)中, R<sup>a1</sup>和R<sup>a2</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,R<sup>1</sup>表示碳原子数1~18的烃基,R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基。)

[0196] 作为本公开的聚马来酰亚胺树脂的制造方法的具体方式,例如可以举出包括以下的工序(1)和(2)的制造方法。

[0197] 工序(1):使上述通式(a-1)所示的芳香族胺化合物(A)与具有苯基醚骨架的化合物(B)作为反应原料(2)进行反应,得到本实施方式中的中间体胺化合物(C)的工序;

[0198] 工序(2):使上述工序(1)中得到的中间体胺化合物(C)与马来酸酐作为反应原料(3)进行反应,得到本公开的聚马来酰亚胺树脂的工序。

[0199] 具体而言,本实施方式的聚马来酰亚胺树脂的制造方法优选具备如下工序:使上述通式(a-1)所示的芳香族胺化合物(A)与具有苯基醚骨架的化合物(B)在固体酸催化剂下进行反应的工序(1)(也称为交联工序);和,使由前述工序(1)生成的中间体胺化合物(C)与马来酸酐进行缩合的工序(2)(也称为缩合工序)。

[0200] 以下,对制造本公开的聚马来酰亚胺树脂的方法的各工序依次进行说明。

[0201] <<工序(1):中间体胺化合物(C)的制造工序>>

[0202] 以下,对本实施方式中的中间体胺化合物(C)的制造工序进行说明。

[0203] 本实施方式中的工序(1)没有特别限制,例如为使上述芳香族胺化合物(A)、上述具有苯基醚骨架的化合物(B)(例如Nikanol等)、和根据需要添加的其他化合物在酸催化剂的存在下进行反应的工序。由此,可以生成中间体胺化合物(C)。

[0204] 作为前述芳香族胺化合物(A)与前述具有苯基醚骨架的化合物(B)的配混比例,如果考虑得到的固化物的制造时的成型性、固化的物性均衡性,则相对于前述芳香族胺化合物(A)1摩尔,作为前述具有苯基醚骨架的化合物(B)的摩尔比例,优选0.001~1摩尔、更优选0.1~0.5摩尔。

[0205] 另外,使用上述具有苯基醚骨架的混合物(B)等混合物作为具有苯基醚骨架的化合物(B)的情况下,与芳香族胺化合物(A)的反应位点可以为该混合物中所含的具有苯基醚骨架的化合物(B)中的亚甲基氧部(例如苯基醚部(Ph-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>-)、苯基醇部(Ph-CH<sub>2</sub>O-H)或亚甲基氧部(-CH<sub>2</sub>-O-))。另外,将这些各反应位点的总数设为1的情况下,芳香族胺化合物(A)的配混量优选为等量以上且10倍以下,例如,相对于前述各反应位点的总数1摩尔,芳香族胺化合物(A)的配混量优选1~10摩尔。

[0206] 另外,作为实施上述反应的具体方法,通常为如下方法:一次性装入全部原料,直接在规定温度下进行反应,或装入芳香族胺化合物(A)或具有苯基醚骨架的化合物(B)的一者以及酸催化剂,保持为规定的温度,且边滴加芳香族胺化合物(A)或具有苯基醚骨架的化

合物(B)的另一者边进行反应的方法。此时,滴加时间通常为0.1~12小时,优选6小时以下。反应后,使用溶剂的情况下,根据需要,使溶剂和未反应物蒸馏去除,可以得到前述中间体胺化合物(C),不使用溶剂的情况下,将未反应物蒸馏去除,从而可以得到作为目标物的前述中间体胺化合物(C)。

[0207] 作为本实施方式的工序(1)中使用的酸催化剂,可以使用有机酸、无机酸或固体酸中的任意者。作为上述有机酸,例如可以举出甲磺酸或氟甲磺酸等脂肪族磺酸;3-吗啉代丙磺酸、哌嗪-1,4-双(2-乙磺酸)、10-樟脑磺酸、4-氯苯磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸或三氟甲磺酸等芳香族磺酸;磷酸二甲酯或磷酸二乙酯等烷基磷酸酯;硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、硫酸月桂酯等烷基硫酸酯;硫酸苯酯、氟化硫酸苯酯等芳香族硫酸酯;草酸等各种酸。

[0208] 作为上述无机酸,可以举出磷酸、盐酸、硫酸、硝酸或硼酸等。作为上述固体酸,可以举出活性白土、酸性白土、氧化铝、二氧化硅氧化铝、沸石、层状硅酸盐、杂多盐酸或强酸性离子交换树脂等。作为该层状硅酸盐,可以举出迪开石、珍珠高岭石、高岭石、钙长石(anorthite)、变埃洛石(metahalloysite)、埃洛石(halloysite)等高岭土族、纤维蛇纹石(chrysotile)、利蛇纹石(lizardite)、叶蛇纹石(antigorite)等蛇纹石族、蒙脱石、锌蒙脱石(sauconite)、贝得石(beidellite)、绿脱石(nontronite)、皂石(saponite)、带云母(Taeniolite)、水辉石(hectorite)、硅镁石(stevensite)等蒙脱石族、蛭石等蛭石族、云母、伊利石、绢云母、海绿石等云母族、凹凸棒石(attapulgite)、海泡石(sepiolite)、坡缕石(palygorskite)、膨润土、叶蜡石、滑石、绿泥石群。这些层状硅酸盐也可以形成混合层。另外,上述酸催化剂可以单独使用1种,或者组合2种以上而使用。

[0209] 上述工序(1)中的反应后,从操作性的观点出发,也优选通过过滤能简便地去除催化剂的固体酸,使用其他酸时,反应后,优选进行基于碱的中和和基于水的清洗。

[0210] 需要说明的是,作为上述碱,没有特别限制,可以为有机碱或者无机盐。作为该有机碱,可以举出甲醇钠、甲醇锂、乙醇钠、乙醇锂、叔丁醇钠、叔丁醇钾等碱金属醇盐类;三乙胺、乙基二异丙胺等三烷基胺;N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等具有碳数1~4的烷基的苯胺衍生物;吡啶、2,6-二甲基吡啶等任选具有碳原子数1~4的烷基取代基的吡啶衍生物;1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯等含氮杂环化合物等。另一方面,作为上述无机碱,可以举出氢化钠、氢化锂等碱金属氢化物;氢化钙等碱土金属氢化物;氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物;碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾等碱金属或碱土金属的碳酸盐或碳酸氢盐;氟化钾、氟化铯、碘化钾等碱金属或碱土金属的卤代化合物。这些碱可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

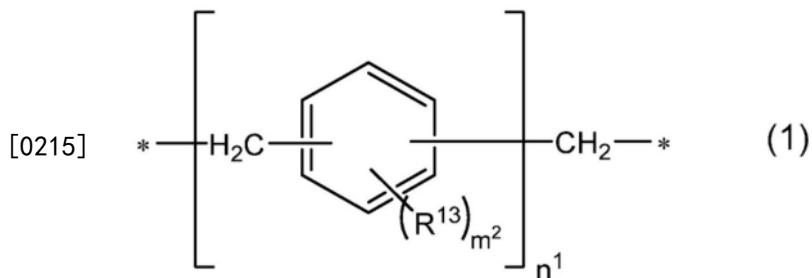
[0211] 本实施方式中,酸催化剂的配混量相对于投入的原料(具有苄基醚骨架的化合物(B)和芳香族胺化合物(A))的总量100质量份,以0.1~50质量份的范围配混酸催化剂,出于操作性和经济性的方面,优选1~20质量份的范围。反应温度只要为通常的100~300℃的范围即可,但为了抑制异构体结构的生成、避免热裂解等副反应,优选120~250℃的范围。

[0212] 本实施方式的工序(1)中,作为具有苄基醚骨架的化合物(B)与芳香族胺化合物(A)的混合物反应时间,即交联反应的时间,在短时间内反应不会完全进行、而且如果设为长时间则引起产物的热裂解反应等副反应,因此,在前述反应温度条件下,通常总计为1~60小时的范围,优选总计为1~20小时的范围。

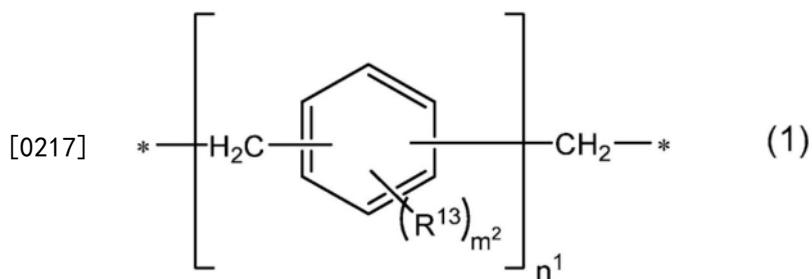
[0213] 本实施方式中的中间体胺化合物(C)的制造方法中,芳香族胺化合物(A)或其衍生

物兼作溶剂,因此,不使用其他溶剂也可以,但也可以使用溶剂。例如,将作为具有苄基醚骨架的化合物(B)的Nikanol L作为原料进行反应的情况下,可以采用如下方法:使用甲苯、二甲苯、或氯苯等能共沸脱水的溶剂,根据需要使催化剂等中所含的水分共沸脱水后,将溶剂蒸馏去除后,在上述反应温度的范围内进行反应。

[0214] 通过上述工序(1)得到的中间体胺化合物(C)优选具有下述通式(1)所示的部分结构、与前述通式(1)所示的部分结构化学键合的通式(t-1)所示的部分结构、以及与前述通式(1)所示的部分结构化学键合的通式(t-2)所示的部分结构。



[0216] (上述通式(1)中,R<sup>13</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烃基,m<sup>2</sup>表示0以上且4以下的整数,n<sup>1</sup>表示平均重复单元数,2个\*分别表示原子键,表示其中一个原子键在下述通式(T-1)中的L<sup>13</sup>或L<sup>14</sup>的位置进行化学键合、另一个原子键在下述通式(T-2)中的L<sup>11</sup>或L<sup>12</sup>的位置进行化学键合。)



[0218] (上述通式(t-1)或(t-2)中,R<sup>11</sup>和R<sup>15</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基,

[0219] R<sup>12</sup>和R<sup>14</sup>各自独立地表示碳原子数1~18的烃基,

[0220] L<sup>11</sup>~L<sup>14</sup>各自独立地表示原子键,在L<sup>11</sup>或L<sup>12</sup>的位置与通式(1)所示的部分结构进行化学键合,且在L<sup>13</sup>或L<sup>14</sup>的位置与通式(1)所示的部分结构进行化学键合,

[0221] m<sup>1</sup>表示0以上且2以下的整数,m<sup>3</sup>表示0以上且2以下的整数。)

[0222] 上述通式(1)中的“R<sup>13</sup>、m<sup>2</sup>和n<sup>1</sup>”与上述通式(1)中的“R<sup>13</sup>、m<sup>2</sup>和n<sup>1</sup>”含义相同。另外,通式(t-1)和通式(t-2)中的“L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、L<sup>13</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、m<sup>1</sup>和m<sup>3</sup>”与通式(T-1)和(T-2)中的“L<sup>11</sup>、L<sup>12</sup>、L<sup>13</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、m<sup>1</sup>和m<sup>3</sup>”含义相同。

[0223] 本实施方式中,作为中间体胺化合物(C)的胺当量,优选为160~1200g/当量、更优选为180~600g/当量。

[0224] 需要说明的是,对于本说明书中的中间体胺化合物(C)的胺当量的测定,设为依据JIS K 0070(1992)中规定的中和滴定法的方法而测得的值。

[0225] <<工序(2):马来酰亚胺化>>

[0226] 本实施方式中的工序(2)为使工序(1)中得到的中间体胺化合物(C)与马来酸酐反

应的工序。中间体胺化合物(C)的氨基通过进行马来酰亚胺化反应,可以形成前述氨基被N-取代马来酰亚胺环所替换的化学结构,因此,可得到本公开的聚马来酰亚胺树脂。

[0227] 本实施方式中,在反应器中投入通过工序(1)得到的、具有上述通式(1)所示的部分结构、通式(t-1)所示的部分结构和通式(t-2)所示的部分结构的中间体胺化合物(C),溶解于适当的溶剂后,在催化剂的存在下与马来酸酐进行反应。然后,反应后,通过水洗等,将未反应的马来酸酐或其他杂质去除,通过减压去除溶剂,从而可以得到作为目标物的聚马来酰亚胺树脂。另外,根据需要反应时也可以使用脱水剂。

[0228] 作为本实施方式的工序(2)中使用的有机溶剂,可以举出丙酮、甲乙酮(MEK)、甲基异丁基酮、环己酮、苯乙酮等酮类、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮、乙腈、环丁砜等非质子性溶剂、二氧杂环己烷、四氢呋喃等环状醚类、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类、苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂等,而且它们可以单独使用,也可以混合而使用。

[0229] 本实施方式的工序(2)中,作为中间体胺化合物(C)与马来酸酐的混合比率,优选以马来酸酐的当量相对于中间体胺化合物(C)的氨基当量的当量比在1~5的范围内配混,更优选以1~3投入,在相对于中间体胺化合物(C)与马来酸酐的总计量为0.1~10的质量比、优选0.2~5的质量比的有机溶剂中进行反应成为优选的方式。

[0230] 作为本实施方式的工序(2)中能使用的催化剂,可以举出:镍、钴、钠、钙、铁、锂、锰等的乙酸盐、氯化物、溴化物、硫酸盐、硝酸盐等无机盐、磷酸、盐酸、硫酸那样的无机酸、草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等有机酸、活性白土、酸性白土、二氧化硅氧化铝、沸石、强酸性离子交换树脂那样的固体酸、杂多盐酸等,特别优选使用甲苯磺酸。

[0231] 作为本实施方式的工序(2)中使用的脱水剂,可以举出乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐那样的低级脂肪族羧酸酐、五氧化磷、氧化钙、氧化钡等氧化物、硫酸等无机酸、分子筛等多孔性陶瓷等,优选可以使用乙酸酐。

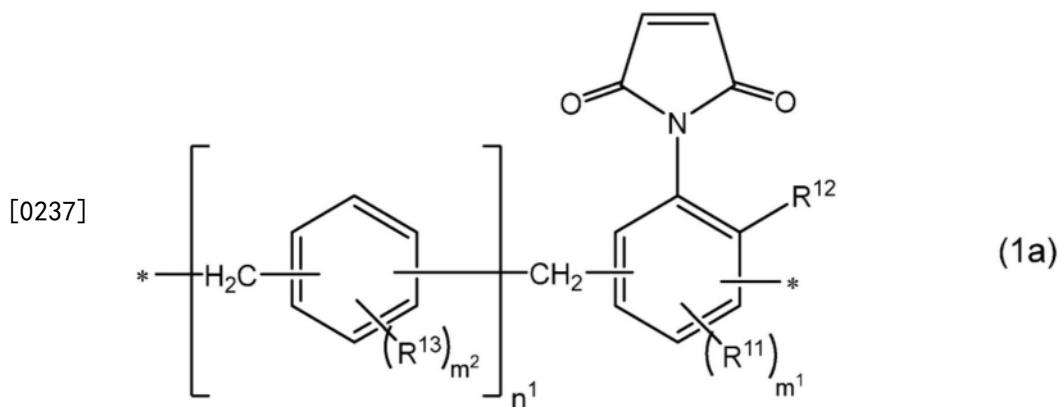
[0232] 本实施方式的工序(2)中使用的催化剂、脱水剂的用量没有特别限制,通常,相对于中间体胺化合物(C)的氨基(-NH<sub>2</sub>)1当量,可以以催化剂0.0001~1摩尔、优选0.01~0.3摩尔、脱水剂1~3摩尔、优选1~1.5摩尔来使用。

[0233] 本实施方式的工序(2)中,作为马来酰亚胺化的反应条件,可以如下:投入上述中间体胺化合物(C)和马来酸酐,在10~100℃、优选30~60℃的温度范围内,反应0.5~12小时、优选反应1~4小时后,加入前述催化剂,在90~130℃、优选105~120℃的温度范围内,反应1~24小时、优选1~10小时。

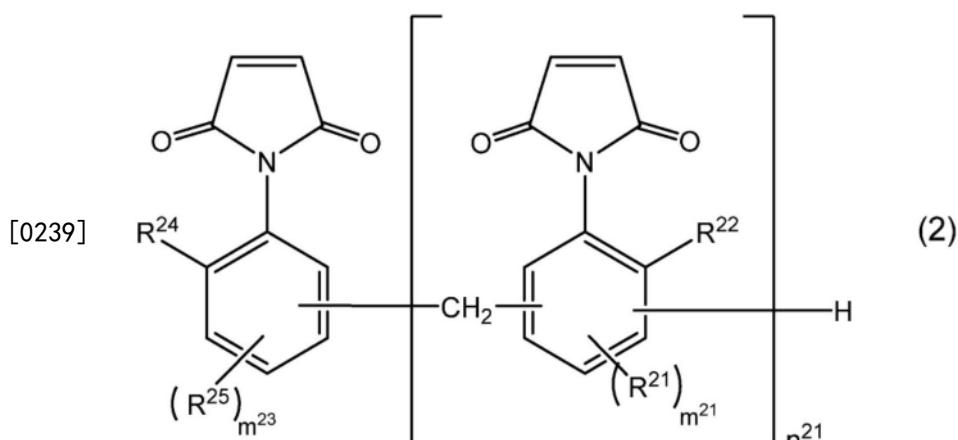
[0234] <聚马来酰亚胺树脂混合物>

[0235] 本公开为一种聚马来酰亚胺树脂混合物,其含有:具有下述通式(1a)所示的部分结构单元的聚马来酰亚胺树脂成分、和下述通式(2)所示的马来酰亚胺多聚体化合物,其中,相对于前述聚马来酰亚胺树脂成分的总量,含有1~99质量%的上述聚马来酰亚胺树脂,

[0236] 且相对于聚马来酰亚胺树脂混合物的总量,含有80质量%以下的前述马来酰亚胺多聚体化合物。



[0238] (上述通式(1a)中,  $R^{11}$ 表示氢原子或碳原子数1~18的烃基,  $R^{12}$ 表示碳原子数1~18的烃基,  $R^{13}$ 各自独立地表示碳原子数1~18的烷基,  $m^1$ 表示0以上且2以下的整数,  $m^2$ 表示0以上且4以下的整数,  $n^1$ 表示平均重复单元数。)



[0240] (上述通式(2)中,  $R^{21}$ 和 $R^{25}$ 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~18的烃基,  $R^{22}$ 和 $R^{24}$ 各自独立地表示碳原子数1~18的烃基,  $m^{21}$ 表示2,  $m^{23}$ 表示3,  $n^{21}$ 表示1以上且5以下的整数。)

[0241] 由此,具有对溶剂的高溶解性,且在固化时示出低介电损耗角正切和高耐热性。另外,通式(2)所示的马来酰亚胺多聚体化合物中,  $n^{21}$ 为1的二聚体的结晶性高,随着成为 $n^{21}$ 为2以上的三聚体、四聚体,示出溶解性改善的倾向。需要说明的是,通过将通式(T-1)或通式(T-2)所示的部分结构中的取代基( $R^{11}$ 或 $R^{15}$ 、 $R^{12}$ 或 $R^{14}$ )的数量和位置如本申请发明那样进行设定,从而可以增加溶解性优异的三聚体、四聚体的比例。

[0242] 上述通式(1a)中的“ $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $n^1$ 、 $m^1$ 和 $m^2$ ”与上述通式(1)或通式(T-1)中的“ $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $n^1$ 、 $m^1$ 和 $m^2$ ”含义相同。

[0243] 另外,通式(2)中的“ $R^{21}$ 和 $R^{25}$ ”各自独立地与通式(T-1)和通式(T-2)中的“ $R^{11}$ 或 $R^{15}$ ”含义相同。通式(2)中的“ $R^{22}$ 和 $R^{24}$ ”各自独立地与通式(T-1)和通式(T-2)中的“ $R^{12}$ 或 $R^{14}$ ”含义相同。

#### [固化性组合物的制备]

[0245] 本公开的固化性组合物优选含有上述聚马来酰亚胺树脂。本实施方式的聚马来酰亚胺树脂的溶剂溶解性、介电损耗角正切和耐热性优异,进而,可以有助于加热熔融时的流动性、操作性、尺寸稳定性、低吸湿性、耐脆性和低介电常数,因此,由含有前述聚马来酰亚

胺树脂的固化性组合物得到的固化物的溶剂溶解性、介电特性和耐热性优异。

[0246] 本公开的固化性组合物可以进一步根据需要添加固化促进剂、硅烷偶联剂、脱模剂、颜料、乳化剂、非卤素系阻燃剂、无机填充材料等各种配混剂。

[0247] [固化物]

[0248] 本公开的固化物优选由前述固化性组合物得到。前述固化物可以通过使前述固化性组合物进行固化反应而得到。前述固化性组合物可以通过将上述各成分均匀混合而得到,可以与以往已知的方法同样的方法容易地形成固化物。作为前述固化物,可以举出层叠物、浇铸物、粘接层、涂膜、薄膜等成型固化物。

[0249] [半导体封装材料]

[0250] 本公开为一种半导体封装材料,其含有本实施方式的固化性组合物。使用本实施方式的固化性组合物而得到的半导体封装材料通过使用本公开的聚马来酰亚胺化合物,从而吸湿性、低介电损耗角正切性率或尺寸稳定性得到改善,因此,制造工序中的加工性、成型性、耐回流焊性优异,成为优选的方式。

[0251] 前述半导体封装材料中使用的本实施方式的固化性组合物中可以含有无机填充剂。需要说明的是,作为前述无机填充剂的填充率,相对于本实施方式的固化性组合物100质量份,例如可以以0.5~1200质量份的范围使用无机填充剂。另外,作为该无机填充剂,例如可以举出硫酸钡、钛酸钡、无定形二氧化硅、结晶性二氧化硅、诺易堡硅土、熔融二氧化硅、球状二氧化硅、滑石、粘土、碳酸镁、碳酸钙、氧化铝、氢氧化铝、氮化硅、氮化铝等。

[0252] 作为得到前述半导体封装材料的方法,可以举出:在本实施方式的固化性组合物中根据需要用挤出机、捏合机、辊等对进而作为任意成分的添加剂进行充分熔融混合直至均匀的方法等。

[0253] [半导体装置]

[0254] 本公开为一种半导体装置,其包含前述半导体封装材料的固化物。利用使用本实施方式的固化性组合物得到的半导体封装材料而得到的半导体装置由于使用本公开的聚马来酰亚胺化合物,因此,为低粘度且流动性优异,进而吸湿性、热时弹性模量或与金属材料的粘接性得到改善,因此,制造工序中的加工性、成型性、耐回流焊性优异,成为优选的方式。

[0255] 作为得到前述半导体装置的方法,可以举出:将前述半导体封装材料进行浇铸成型,或用传递成型机、注射成型机等进行成型,进一步在室温(20℃)~250℃的温度范围内进行加热固化的方法。

[0256] [预浸料]

[0257] 本公开为一种预浸料,其具有:增强基材、和浸渗于前述增强基材的本实施方式的固化性组合物。作为由上述固化性组合物得到预浸料的方法,可以举出如下方法:配混后述的有机溶剂,使清漆化后的固化性组合物浸渗于增强基材(纸、玻璃布、玻璃无纺布、芳族聚酰胺纸、芳族聚酰胺布、玻璃毡、玻璃粗纱布等)后,在与所使用的溶剂种类相应的加热温度、优选50~170℃下进行加热,从而将溶剂去除,得到预浸料。作为此时使用的固化性组合物与增强基材的质量比例,没有特别限定,通常,优选以预浸料中的树脂成分成为20~60质量%的方式进行制备。

[0258] 本实施方式中,可以使预浸料中的固化性组合物进行半固化而使用。固化性组合

物的半固化物可以通过调整加热温度和加热时间、在中途停止而不使固化反应完成,从而得到。另外,例如,半固化物例如可以为5%以上且85%以下的固化度。另一方面,本实施方式中的固化物可以具有高于半固化物的固化度。

[0259] 需要说明的是,对于该半固化物的固化度,利用DSC测定加热固化性组合物时的固化放热量和其半固化物的固化放热量,根据以下式算出。

[0260] 固化度(%) = [1 - (半固化物的固化放热量/固化性组合物的固化放热量)] × 100

[0261] 作为预浸料的制造中使用的有机溶剂,例如可以举出甲乙酮、丙酮、二甲基甲酰胺、甲基异丁基酮、甲氧基丙醇、环己酮、甲基溶纤剂、乙基二乙二醇乙酸酯(ethyldiglycolacetate)、丙二醇单甲醚乙酸酯等,其选择、合适的用量可以根据用途而适宜选择,例如,如下所述由预浸料进一步制造印刷电路板的情况下,优选使用甲乙酮、丙酮、二甲基甲酰胺等沸点为160℃以下的极性溶剂,另外,优选以不挥发成分成为40~80质量%的比例使用。

[0262] [电路板]

[0263] 本公开为作为前述预浸料和铜箔的层叠体的电路板。作为由本实施方式的固化性组合物得到印刷电路板的方法,可以举出如下方法:通过常规方法将上述预浸料层叠,适宜重叠铜箔,在1~10MPa的加压下、以170~300℃进行加热压接10分钟~3小时。

[0264] [积层薄膜]

[0265] 本公开为一种积层薄膜,其含有本实施方式的固化性组合物。作为制造本实施方式的积层薄膜的方法,可以举出如下方法:将上述固化性组合物涂布于支撑薄膜上,形成固化性组合物层从而形成多层印刷电路板用的粘接薄膜,从而制造。

[0266] 由固化性组合物制造积层薄膜的情况下,该薄膜重要的是显示出能在真空层压法中的层压的温度条件(通常70~140℃)下软化、在电路板的层压的同时进行存在于电路板的导通孔或者通孔内的树脂填充的流动性(树脂流动),优选配混上述各成分使其体现这种特性。

[0267] 此处,多层印刷电路板的通孔的直径通常为0.1~0.5mm,深度通常为0.1~1.2mm,优选通常在该范围内能进行树脂填充。需要说明的是,对电路板的两面进行层压的情况下,期望填充通孔的1/2左右。

[0268] 制造上述粘接薄膜的方法具体而言如下:制备清漆状的上述固化性组合物后,在支撑薄膜(Y)的表面涂布该清漆状的组合物,进一步通过加热、或者热风吹送等,使有机溶剂干燥,形成由固化性组合物形成的组合物层(X),从而可以制造。

[0269] 形成的组合物层(X)的厚度通常优选设为导体层的厚度以上。电路板所具有的导体层的厚度通常为5~70μm的范围,因此,树脂组合物层的厚度优选具有10~100μm的厚度。

[0270] 需要说明的是,本实施方式中的组合物层(X)可以用后述的保护薄膜保护。通过用保护薄膜保护,从而可以防止灰尘等对树脂组合物层表面的附着、刮痕。

[0271] 上述支撑薄膜(Y)和保护薄膜可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下有时简称为“PET”)、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、进而脱模纸、铜箔、铝箔等金属箔等。需要说明的是,除对支撑薄膜和保护薄膜实施消光处理、电晕处理之外,还可以实施脱模处理。

[0272] 支撑薄膜的厚度没有特别限定,通常以10~150μm的范围使用,优选以25~50μm的

范围使用。而且，保护薄膜的厚度优选设为1~40μm。

[0273] 上述支撑薄膜(Y)层压于电路板后、或者通过加热固化形成绝缘层后被剥离。如果将粘接薄膜加热固化后剥离支撑薄膜(Y)，则可以防止固化工序中的灰尘等的附着。固化后剥离的情况下，通常对支撑薄膜预先实施脱模处理。

[0274] <耐热材料和电子材料>

[0275] 由含有本公开的聚马来酰亚胺树脂的固化性组合物得到的固化物体现低吸湿性，且耐热性和介电特性优异，因此，可以适合用于耐热构件或电子构件。可以特别适合用于预浸料、电路板、半导体封装材料、半导体装置、积层薄膜、积层基板、使用了导电性糊剂的粘接剂、抗蚀材料等。另外，还可以适合用于纤维增强树脂的基质树脂，特别适合作为高耐热性的预浸料。另外，前述固化性组合物中所含的前述具有茚满骨架的马来酰亚胺显示出对各种溶剂的优异的溶解性，因此，能进行涂料化。如此得到的耐热构件、电子构件可以适合用于各种用途，例如可以举出：产业用机械部件、一般机械部件、汽车/铁道/车辆等部件、宇宙/航空相关部件、电子/电气部件、建筑材料、容器/包装构件、生活用品、运动/休闲用品、风力发电用壳体构件等，但不限定于这些。

[0276] 实施例

[0277] 根据实施例、比较例对本发明具体进行说明。需要说明的是，合成后的聚马来酰亚胺树脂的物性测定如下实施，示于表1。

[0278] (1) 胺当量

[0279] 通过以下的测定法，测定中间体胺化合物(c-1)~(c-2)和中间体胺化合物(c1)~(c2)的胺当量。

[0280] 在500mL带有塞子的三角烧瓶中，精密称量作为试样的上述各中间体胺化合物约2.5g、吡啶7.5g、乙酸酐2.5g、三苯基膦7.5g后，安装冷凝管，在设定为120℃的油浴中加热回流150分钟。

[0281] 冷却后，加入蒸馏水5.0mL、丙二醇单甲醚100mL、四氢呋喃75mL，用0.5mol/L氢氧化钾-乙醇溶液通过电位差滴定法进行滴定。以同样的方法进行空白试验并校正。

[0282] 胺当量(g/当量) = (S×2000) / (Blank-A)

[0283] S: 试样的量(g)

[0284] A: 0.5mol/L氢氧化钾-乙醇溶液的消耗量(mL)

[0285] Blank: 空白试验中的0.5mol/L氢氧化钾-乙醇溶液的消耗量(mL)

[0286] (2) GPC测定

[0287] 使用以下的测定装置、测定条件，算出关于实施例和比较例中得到的聚马来酰亚胺树脂的数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)、和分子量分布(Mw/Mn)。

[0288] “测定装置”

[0289] 东曹株式会社制“HLC-8320GPC”

[0290] “测定条件”

[0291] 柱：东曹株式会社制保护柱“HXL-L”+东曹株式会社制“TSK-GEL G2000HXL”+东曹株式会社制“TSK-GEL G2000HXL”+东曹株式会社制“TSK-GEL G3000HXL”+东曹株式会社制“TSK-GEL G4000HXL”

[0292] 检测器：RI(差示折光计)

- [0293] 数据处理:东曹株式会社制“GPC工作站EcoSEC-WorkStation”
- [0294] 测定条件:柱温40℃
- [0295] 展开溶剂四氢呋喃
- [0296] 流速1.0ml/分钟
- [0297] 标准:依据前述“GPC工作站EcoSEC-WorkStation”的测定手册、使用分子量已知的下述的单分散聚苯乙烯。
- [0298] (使用的聚苯乙烯)
- [0299] 东曹株式会社制“A-500”
- [0300] 东曹株式会社制“A-1000”
- [0301] 东曹株式会社制“A-2500”
- [0302] 东曹株式会社制“A-5000”
- [0303] 东曹株式会社制“F-1”
- [0304] 东曹株式会社制“F-2”
- [0305] 东曹株式会社制“F-4”
- [0306] 东曹株式会社制“F-10”
- [0307] 东曹株式会社制“F-20”
- [0308] 东曹株式会社制“F-40”
- [0309] 东曹株式会社制“F-80”
- [0310] 东曹株式会社制“F-128”
- [0311] 试样:用微滤器将合成例中得到的以聚马来酰亚胺树脂的树脂固体成分换算计为1.0质量%的四氢呋喃溶液过滤而成者(50μl)。
- [0312] (3)NMR测定
- [0313] <1H-NMR测定>
- [0314]  $^1\text{H}$ -NMR:JEOL RESONANCE制“JNM-ECA600”
- [0315] 磁场强度:600MHz
- [0316] 累积次数:32次
- [0317] 溶剂:DMSO-d<sub>6</sub>
- [0318] < $^{13}\text{C}$ -NMR测定>
- [0319]  $^{13}\text{C}$ -NMR:JEOL RESONANCE制“JNM-ECA600”
- [0320] 磁场强度:125MHz
- [0321] 累积次数:1000次
- [0322] 溶剂:CDCl<sub>3</sub>
- [0323] 试样浓度:12质量%
- [0324] 由前述 $^{13}\text{C}$ -NMR谱图的结果,可以确认源自目标产物的峰,确认得到了各反应中的目标产物。
- [0325] (4)聚马来酰亚胺树脂的合成
- [0326] <实施例1>聚马来酰亚胺树脂(A-1)的合成
- [0327] (I)中间体胺化合物(c-1)的合成
- [0328] 在安装有温度计、冷凝管、迪安-斯达克榻分水器和搅拌机的烧瓶中,投入2-乙基

苯胺400g(3.3mol)、具有苄基醚骨架的化合物(B)(Nikanol L、Fudow株式会社制)127g、甲苯193g和活性白土53g,边搅拌边升温至120℃,保持30分钟。之后,升温至150℃并保持3小时。保持结束后,用30分钟升温至200℃,保持10小时。保持结束后,用甲苯193g稀释,通过过滤将活性白土滤除。对于滤液,通过加热减压将溶剂和过剩的2-乙基苯胺蒸馏去除,得到中间体胺化合物(c-1)(胺当量209g/当量)。将得到的中间体胺化合物(c-1)的MS和<sup>13</sup>C-NMR示于图1和图2。

[0329] (II) 马来酰亚胺化

[0330] 在安装有温度计、冷凝管、迪安-斯达克榻分水器和搅拌机的2L烧瓶中,投入马来酸酐73.2g(126mol、1.3当量)、甲苯461g,在室温下搅拌。然后,用1小时滴加中间体胺化合物(c-1)209g(1当量)与DMF57.7g的混合溶液,之后反应2小时。在该反应液中加入对甲苯磺酸一水合物9.72g,将反应液加热,将在回流下共沸出的水和甲苯冷却/分离后,加热至115℃,将在回流下共沸出的水和甲苯冷却/分离后,仅使甲苯回到体系内,进行脱水反应5小时。空气冷却至室温后,减压浓缩,使褐色溶液溶解于乙酸乙酯600g,用离子交换水200g清洗3次、用2质量%碳酸氢钠水溶液150g清洗3次,加入硫酸钠并干燥后,减压浓缩,对得到的反应物,在80℃下进行4小时真空干燥,得到含有聚马来酰亚胺树脂(A-1)的产物。

[0331] 将该聚马来酰亚胺树脂(A-1)的GPC谱图示于图3、FD-MS谱图示于图4、<sup>13</sup>C-NMR谱图结果示于图5。

[0332] <实施例2>聚马来酰亚胺树脂(A-2)的合成

[0333] 代替实施例1的2-乙基苯胺,变更为2,3-二甲基苯胺400g(3.3mol),除此之外,与实施例1的(I)同样地进行反应,制备中间体胺化合物(c-2)后,与实施例1的(II)同样地进行反应,使该中间体胺化合物(c-2)进行马来酰亚胺化,得到作为目标物的聚马来酰亚胺树脂(A-2)。另外,中间体胺化合物(c-2)的胺当量为216(g/当量)。将得到的中间体胺化合物(c-1)的MS和<sup>13</sup>C-NMR示于图6和图7。另外,将该聚马来酰亚胺树脂(A-2)的GPC谱图示于图8、FD-MS谱图示于图9、<sup>13</sup>C-NMR谱图结果示于图10。

[0334] <比较例1>比较用马来酰亚胺化合物(1)的合成

[0335] 代替实施例1的2-乙基苯胺,变更为2-乙基-6-甲基苯胺447.0g(3.3mol),除此之外,与实施例1的(I)同样地进行反应,制备比较用中间体胺化合物(c1)后,与实施例1的(II)同样地进行反应,使该比较用中间体胺化合物(c1)进行马来酰亚胺化,得到作为目标物的比较用马来酰亚胺化合物(1)(胺当量210g/当量)。

[0336] 将得到的比较用中间体胺化合物(c1)的MS和<sup>13</sup>C-NMR示于图11和图12。另外,将该比较用马来酰亚胺化合物(1)的GPC谱图示于图13、FD-MS谱图示于图14、<sup>13</sup>C-NMR谱图结果示于图15。

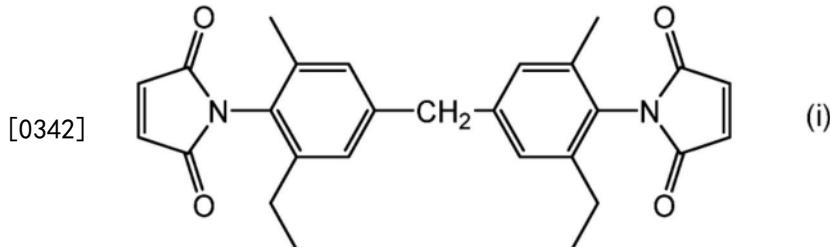
[0337] <比较例2>比较用马来酰亚胺化合物(2)的合成

[0338] 代替实施例1的2-乙基苯胺,变更为苯胺307.4g(3.3mol),除此之外,与实施例1的(I)同样地进行反应,制备比较用中间体胺化合物(c2)后,与实施例1的(II)同样地进行反应,使该比较用中间体胺化合物(c2)进行马来酰亚胺化,得到作为目标物的比较用马来酰亚胺化合物(2)。另外,比较用中间体胺化合物(c2)的胺当量为201(g/当量)。将得到的比较用中间体胺化合物(c2)的MS和<sup>13</sup>C-NMR示于图16和图17。另外,将该比较用马来酰亚胺化合物(2)的FD-MS谱图示于图18、<sup>13</sup>C-NMR谱图结果示于图19。

[0339] <实施例3～4和比较例3～5>

[0340] <<固化性组合物的制备和固化物的制作>>

[0341] 将上述实施例1～2中得到的聚马来酰亚胺树脂(A-1)～(A-2)、上述比较例1～2中得到的比较用马来酰亚胺化合物(1)～(2)、以下的式(i)：



[0343] 所示的比较用马来酰亚胺化合物(3) (“BMI-5100”大和化成工业株式会社制)、具有反应性双键的聚苯醚化合物(1) (“SA-9000”、SABIC公司制、Mw:1700)、和作为催化剂的DCP0 (“Percumyl D”、日油株式会社制、过氧化二枯基(Dicumyl Peroxide))用以下的表1所示的比例进行配混，制备实施例3～4和比较例3～5的固化性组合物。

[0344] 接着，利用以下的固化条件使实施例3～4和比较例3～5的固化性组合物固化，从而制作实施例3～4和比较例3～5的固化物。然后，根据下述方法，进行介电损耗角正切、耐热性和溶剂溶解性的物性评价。将其结果示于表1。

[0345] <<固化条件>>

[0346] 使用真空加压，以200℃加热固化2小时后，以250℃加热固化2小时

[0347] 成型后板厚：1.3mm

[0348] <<介电损耗角正切的测定>>

[0349] 依据JIS-C-6481，使用Agilent Technologies, Inc.制网络分析仪“E8362C”，以空腔谐振法，测定绝干后在23℃、湿度50%的室内保管24小时后的试验片的10GHz下的介电损耗角正切。

[0350] 需要说明的是，对于介电损耗角正切的值，将0.0025以下记作良好。

[0351] 《耐热性(DMATg)的测定》

[0352] 使用粘弹性测定装置(Rheometric Scientific公司制“固体粘弹性测定装置RSAII”、矩形张力法：频率1Hz、升温速度3℃/分钟)，将实施例3～4和比较例3～5的固化物的弹性模量变化率成为最大(Tanδ变化率最大)的温度作为玻璃化转变温度(Tg)进行评价。需要说明的是，对于Tg的值，从耐热性的观点出发，将230℃以上记作良好。

[0353] 《溶剂溶解性》

[0354] 对于聚马来酰亚胺化合物(A-1)～(A-2)、比较用马来酰亚胺化合物(1)～(3)，以不挥发成分成为60质量%的方式，制备甲乙酮(MEK)溶液，测定直至析出的天数。另外，从与DMF(二甲基甲酰胺)等相比，为低沸点且可以抑制溶解残留的观点出发，选择MEK作为电路板用途中通常使用的溶剂。需要说明的是，对于维持未析出的状态的天数，将30天以上记作良好。

[0355] [表1]

[0356]

表1	实施例3	实施例4	比较例3	比较例4	比较例5
聚马来酰亚胺化合物(A-1)	50				

聚马来酰亚胺化合物(A-2)		50			
比较用马来酰亚胺化合物(1)			50		
比较用马来酰亚胺化合物(2)				50	
比较用马来酰亚胺化合物(3)					50
聚苯醚化合物(1)	50	50	50	50	50
DCP0(phr)	1	1	1	1	1
介电损耗角正切(10GHz)	0.0023	0.0024	0.0027	0.0029	0.0029
DMA Tg(℃)	246	250	260	220	267
溶剂溶解性(天)	>30天	>30天	14天	>30天	未溶解

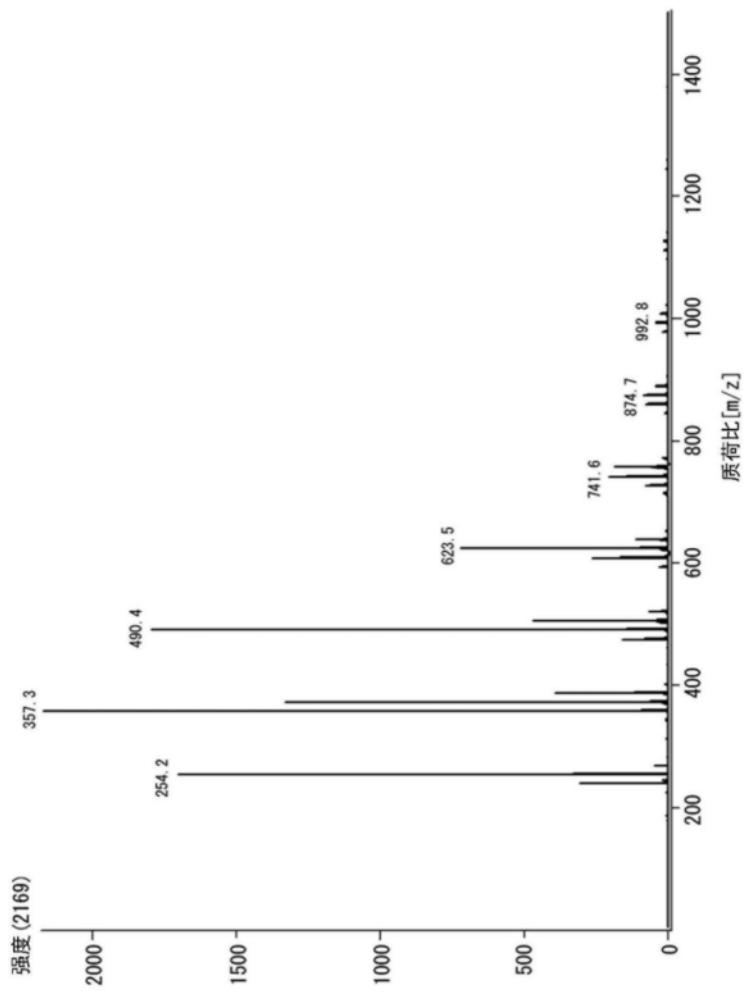


图1

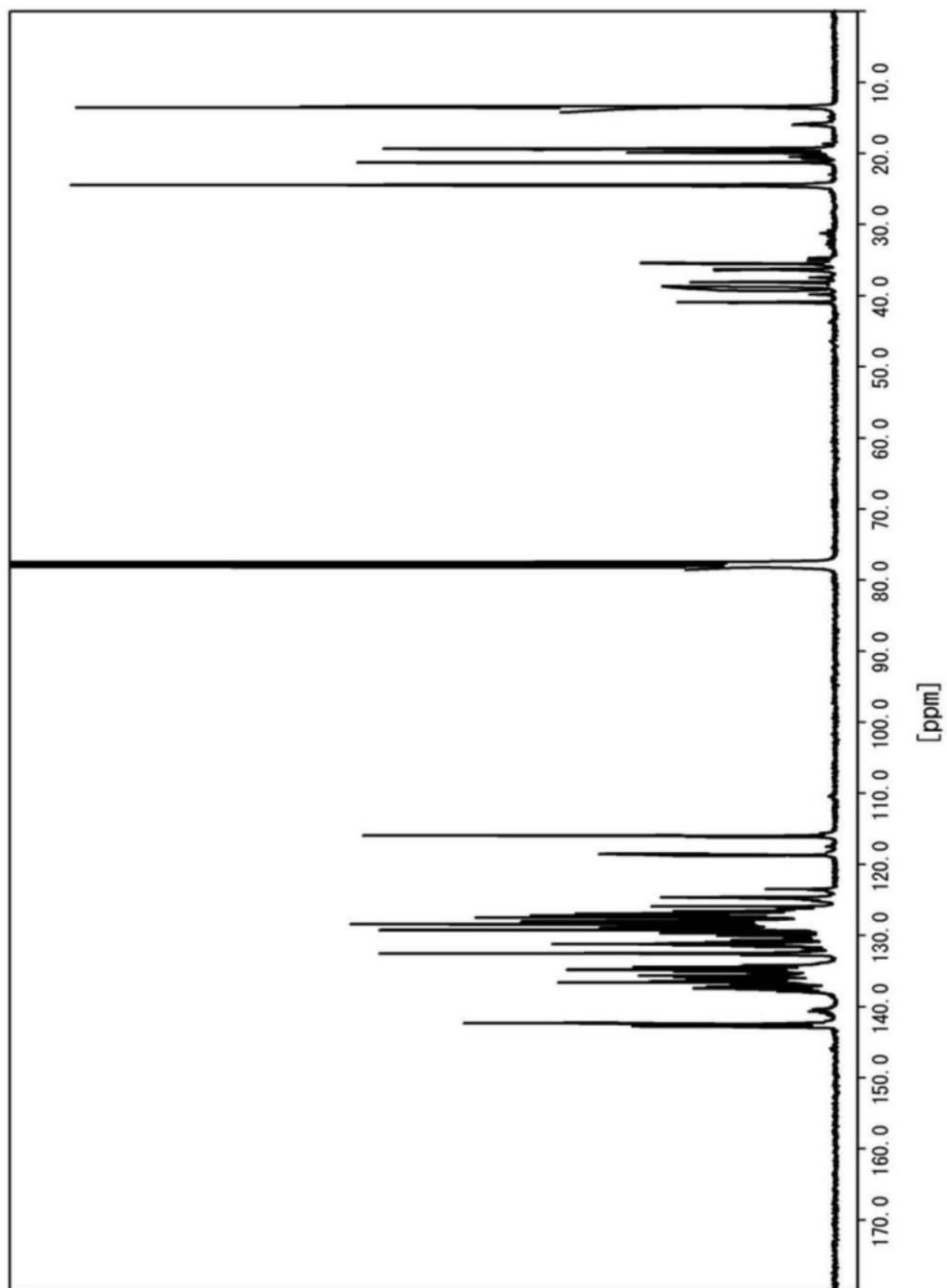


图2

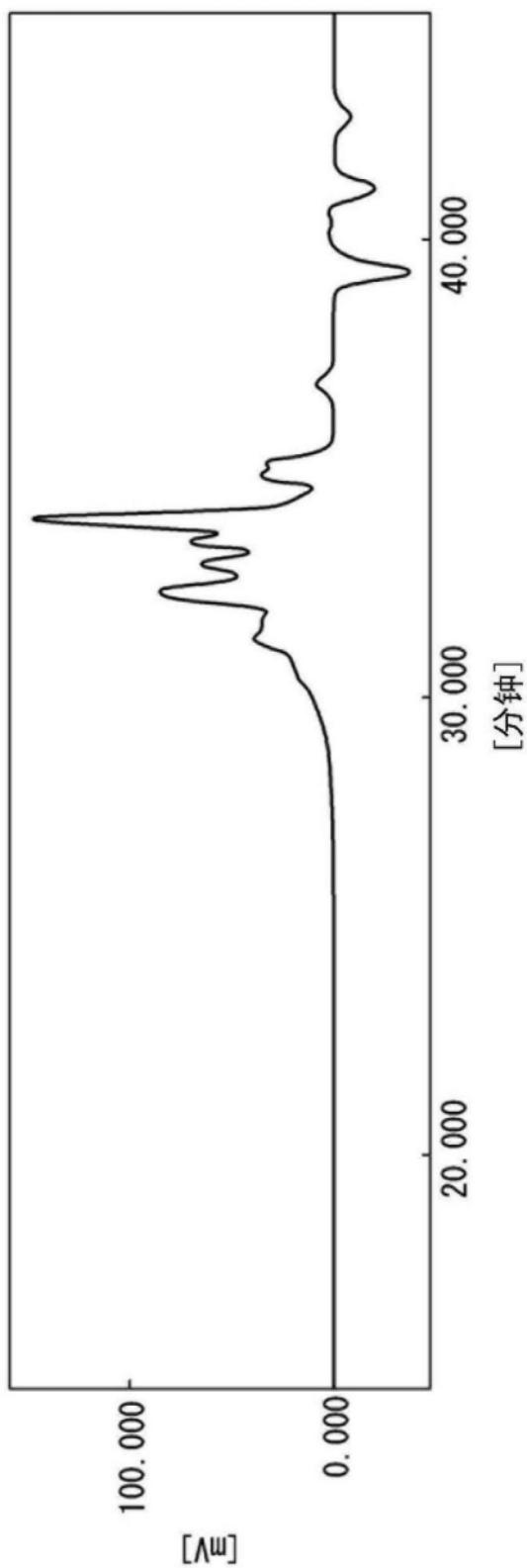


图3

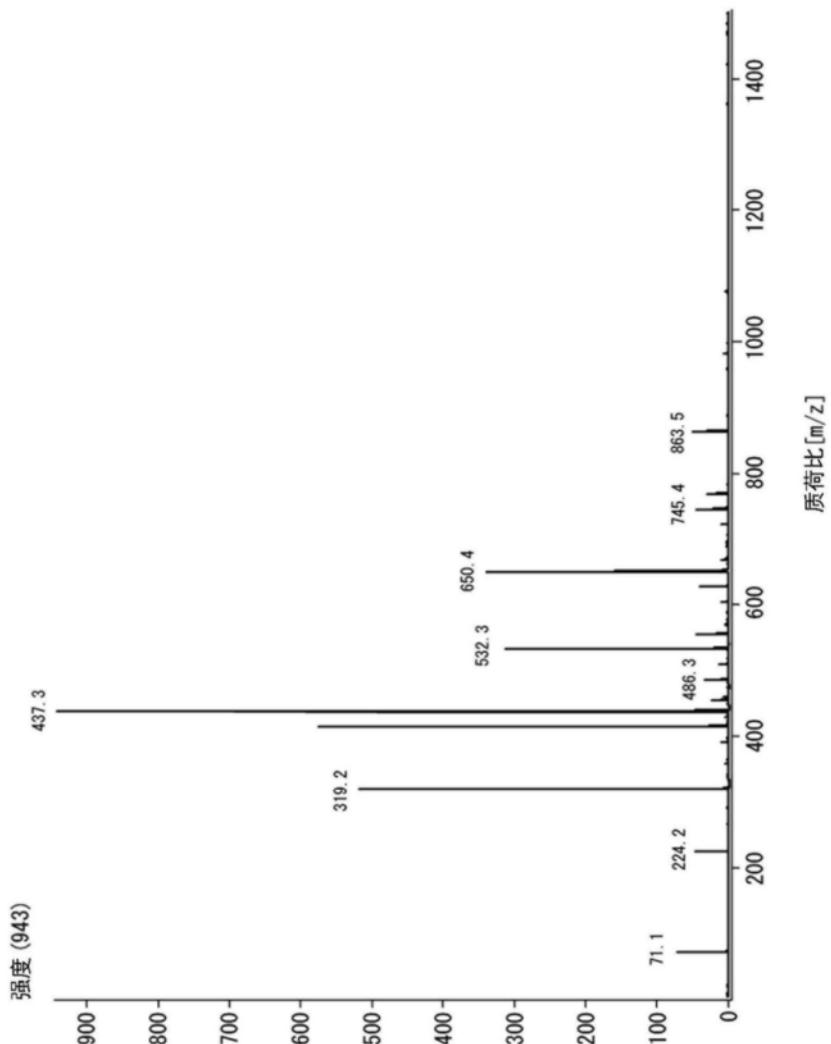


图4

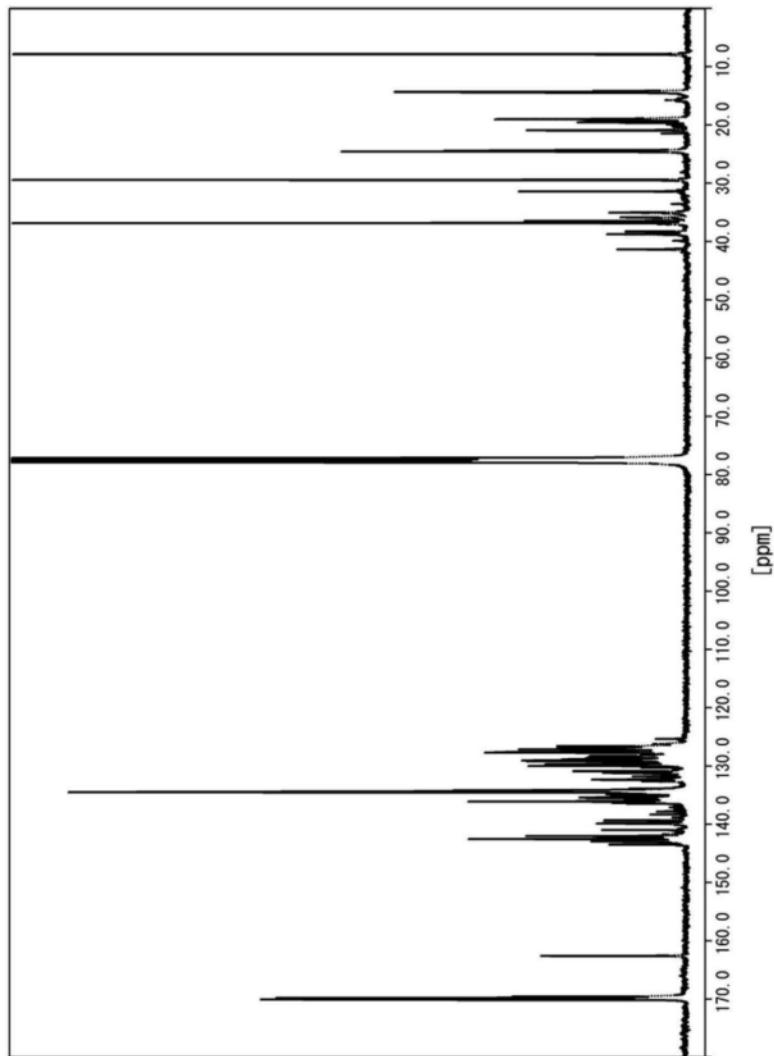


图5

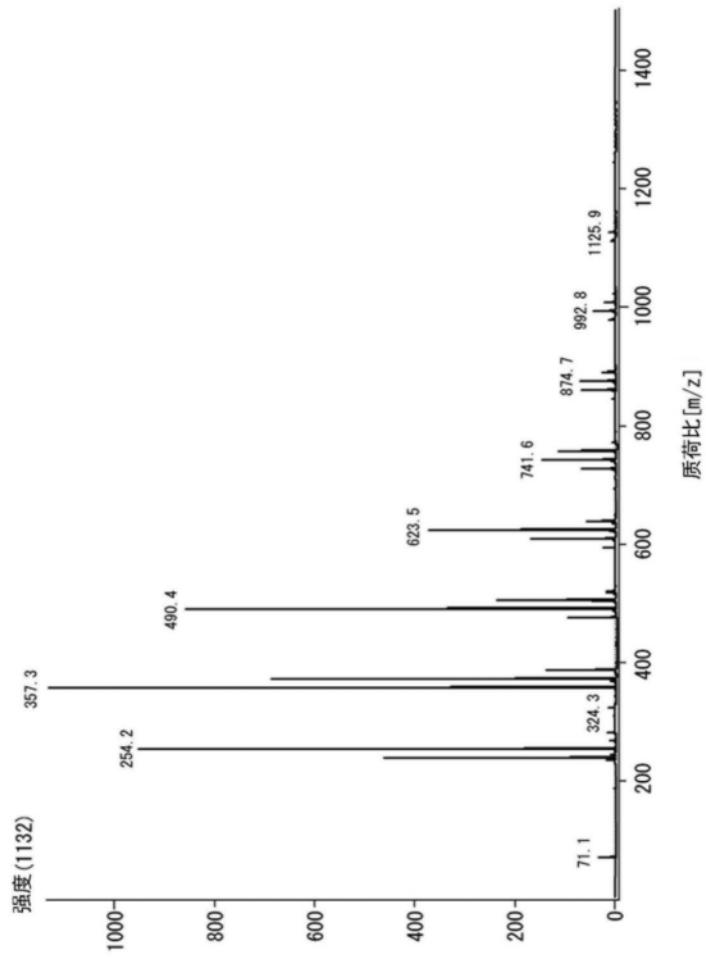


图6

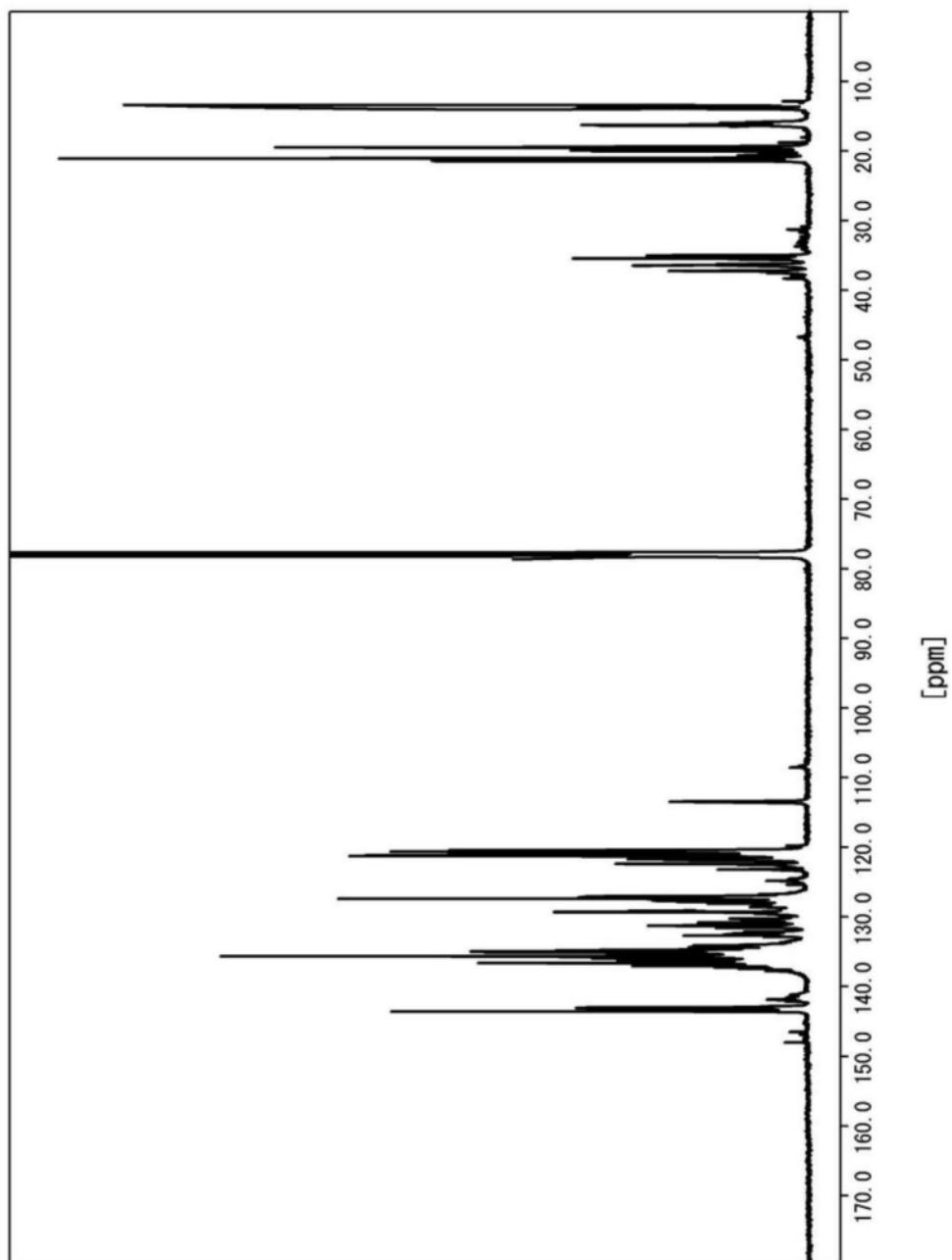


图7

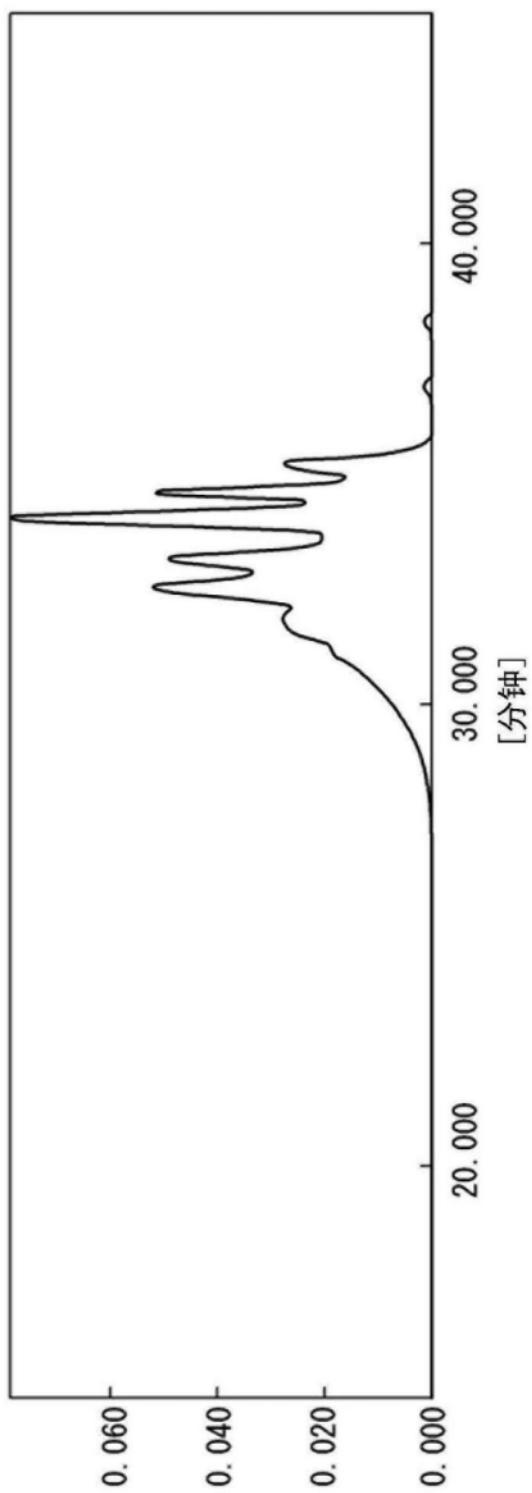


图8

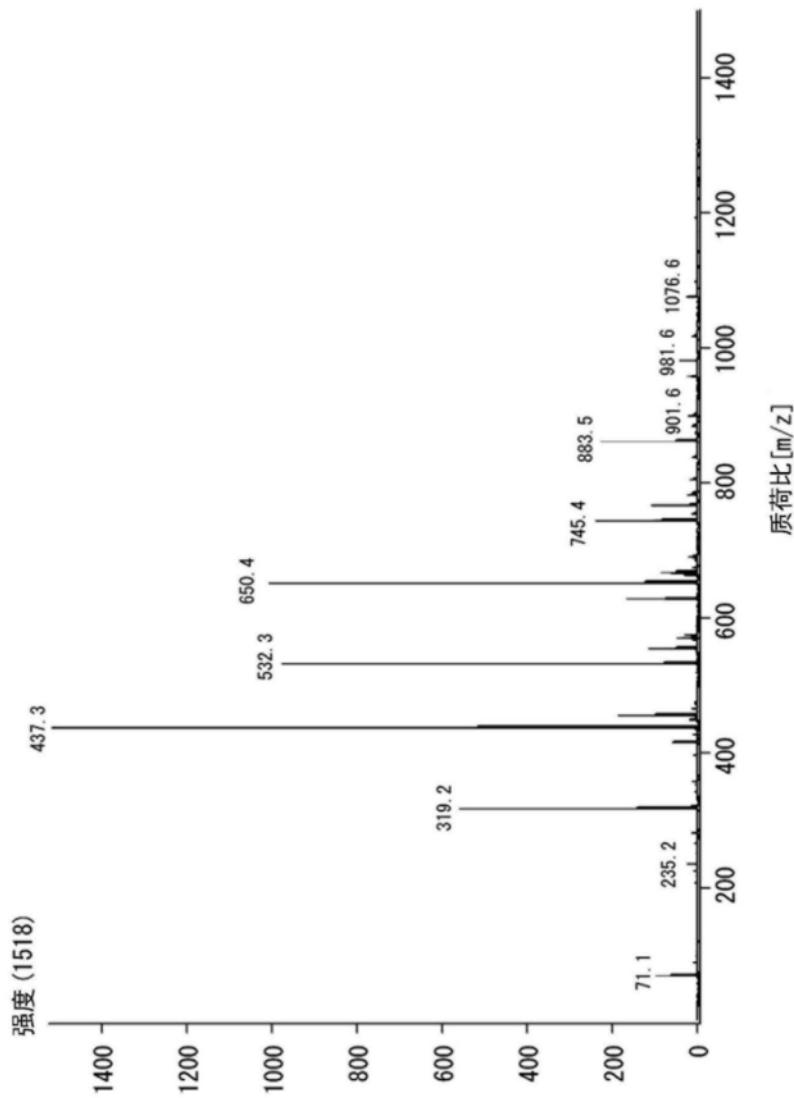


图9

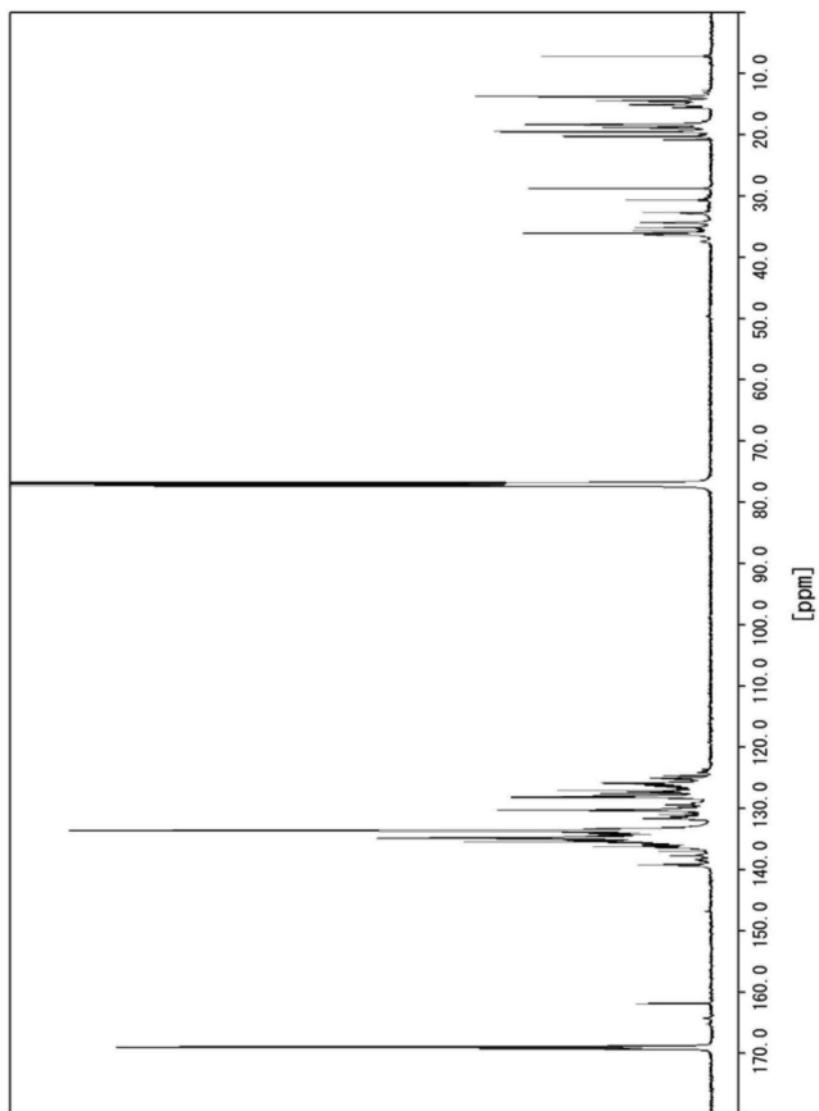


图10

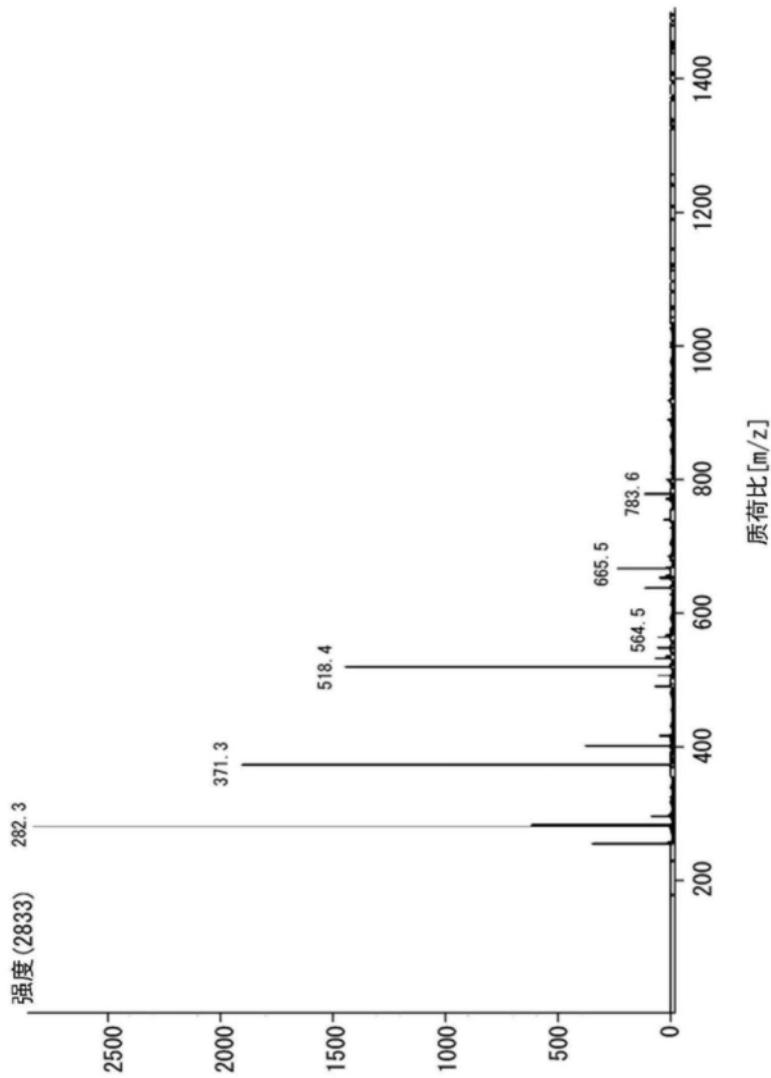


图11

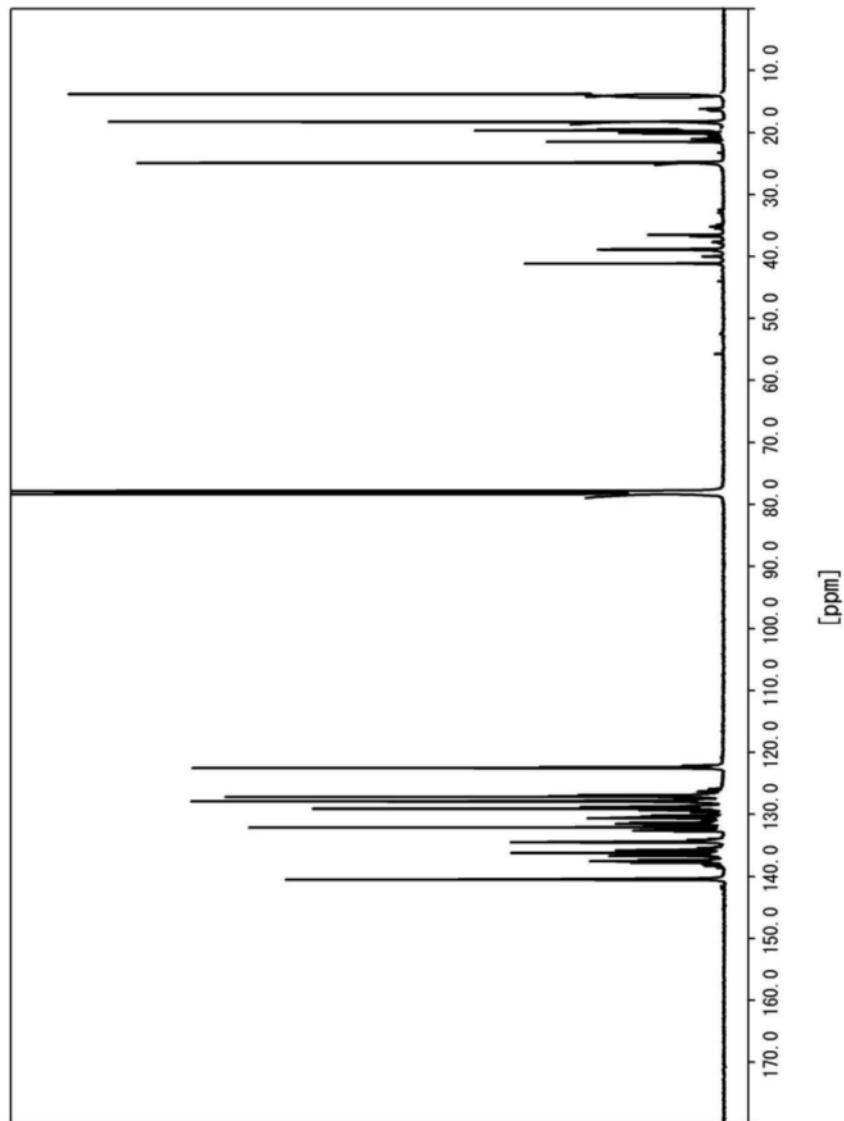


图12

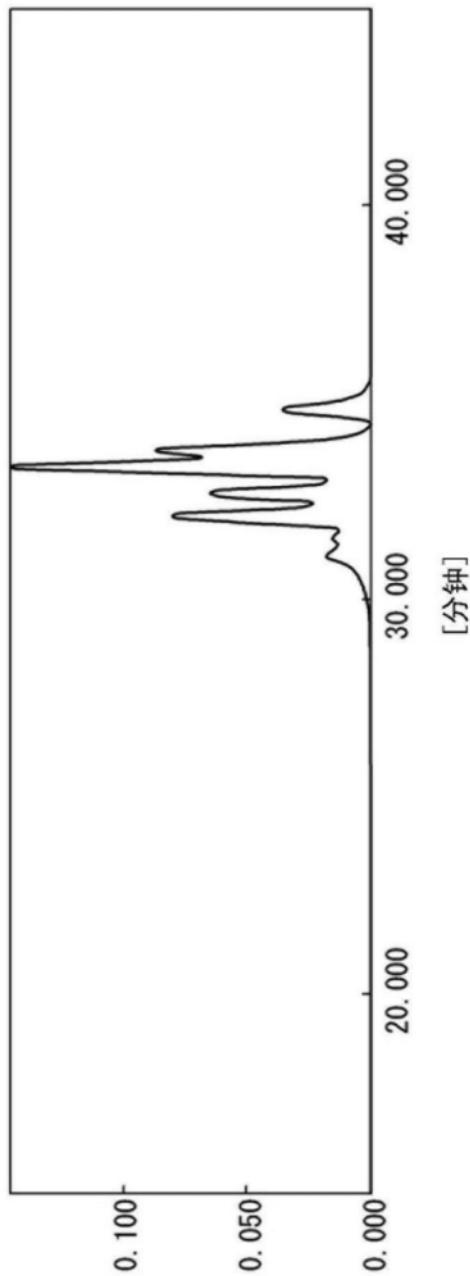


图13

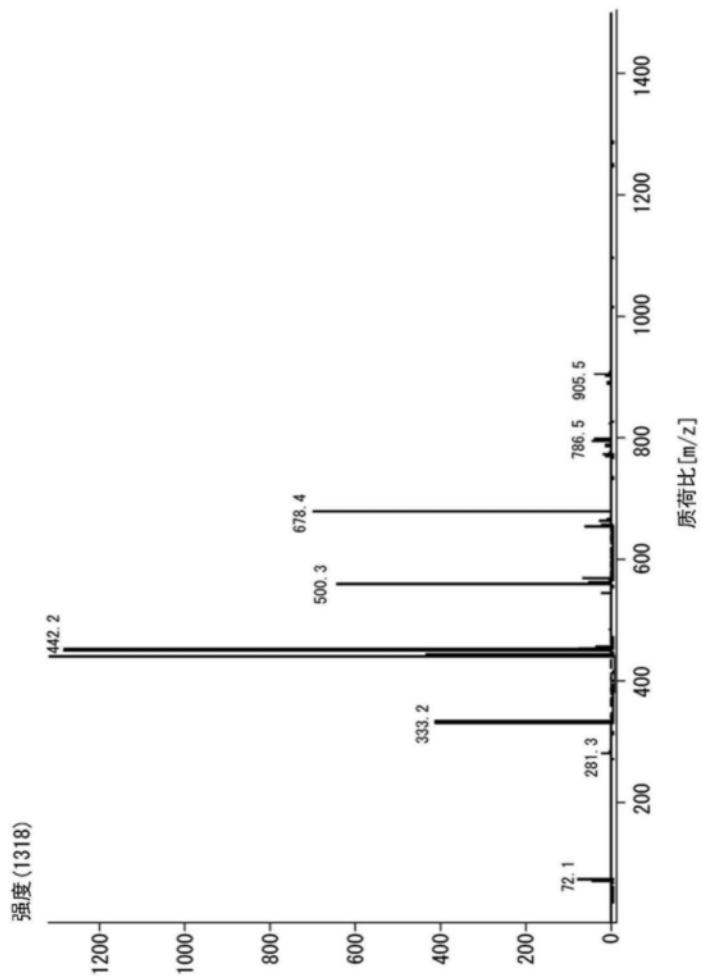


图14

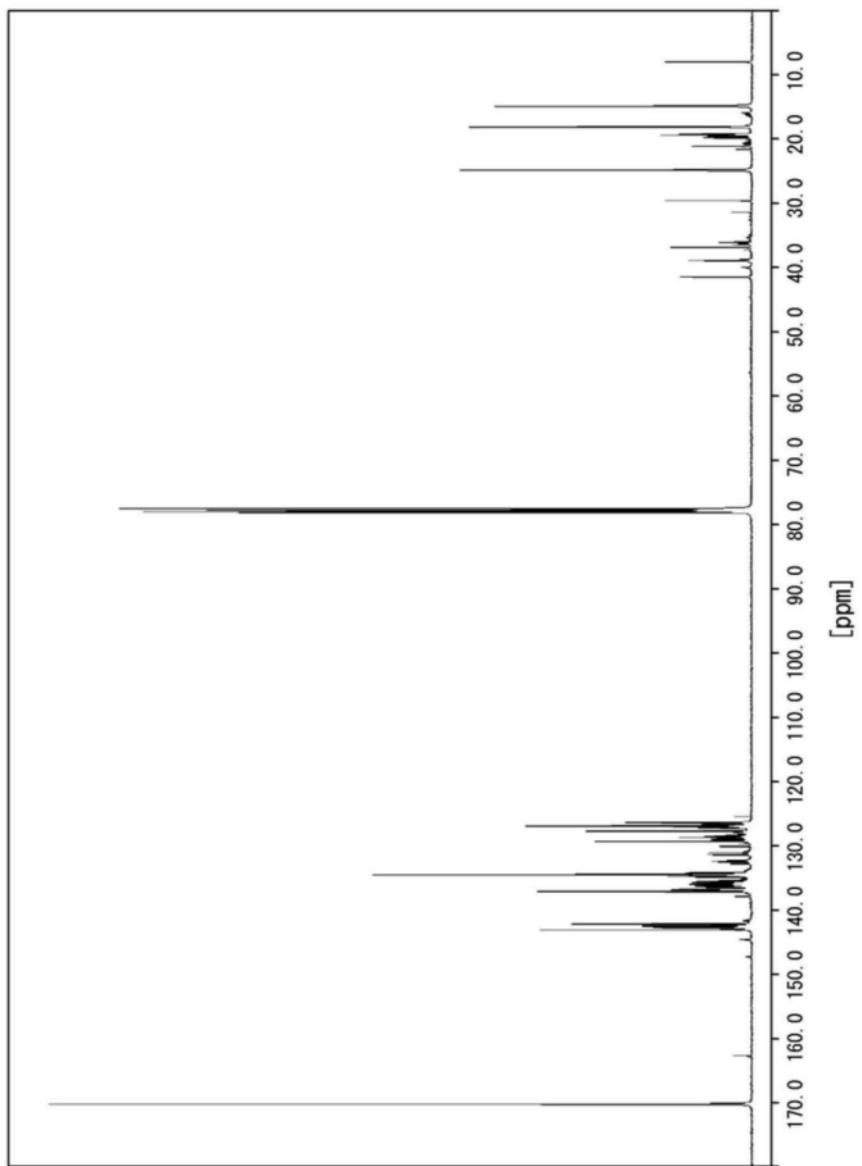


图15

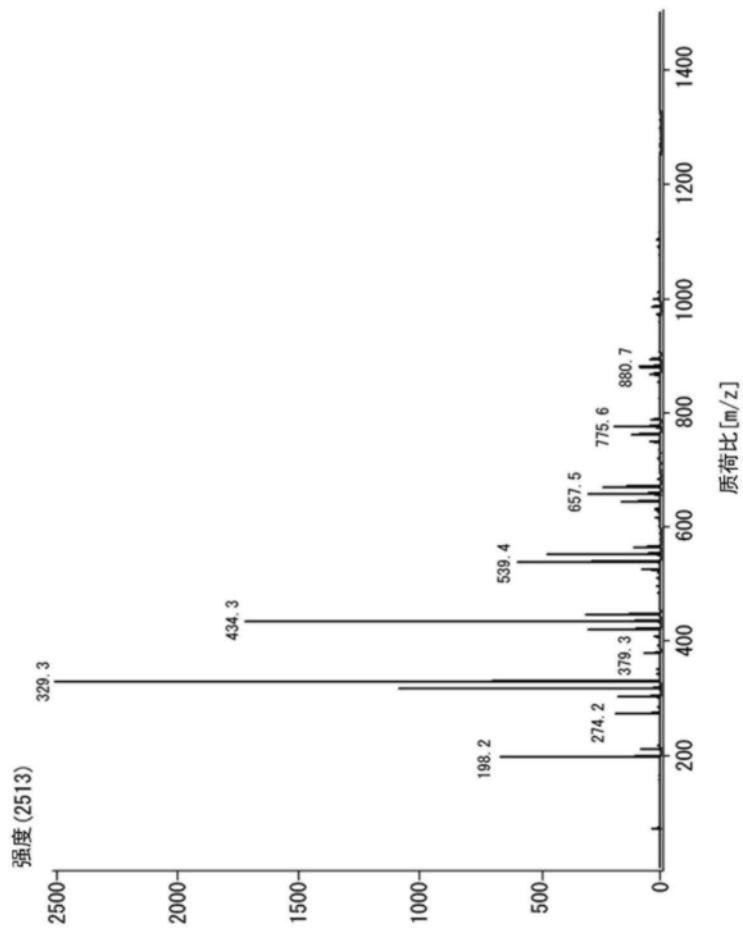


图16

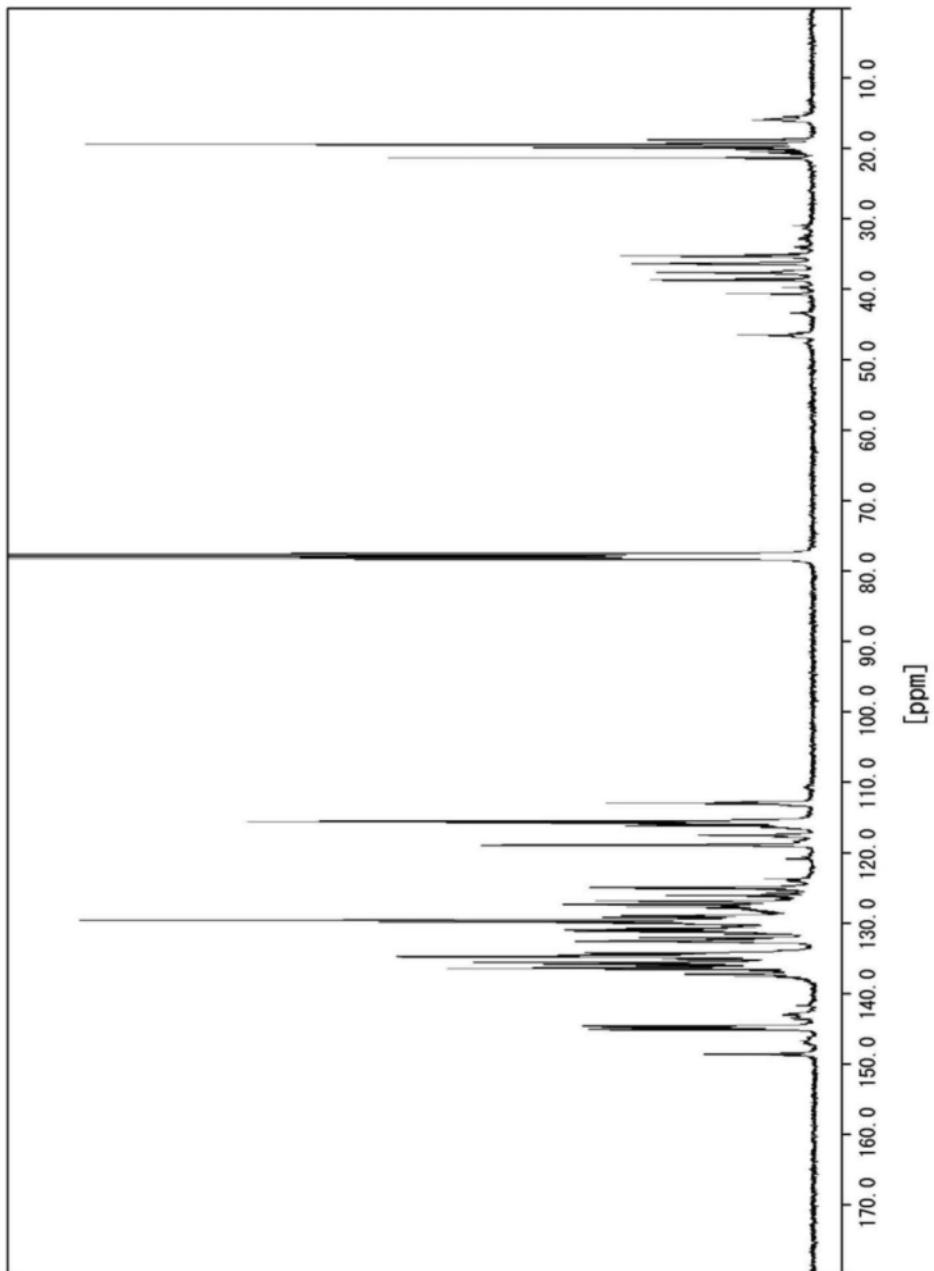


图17

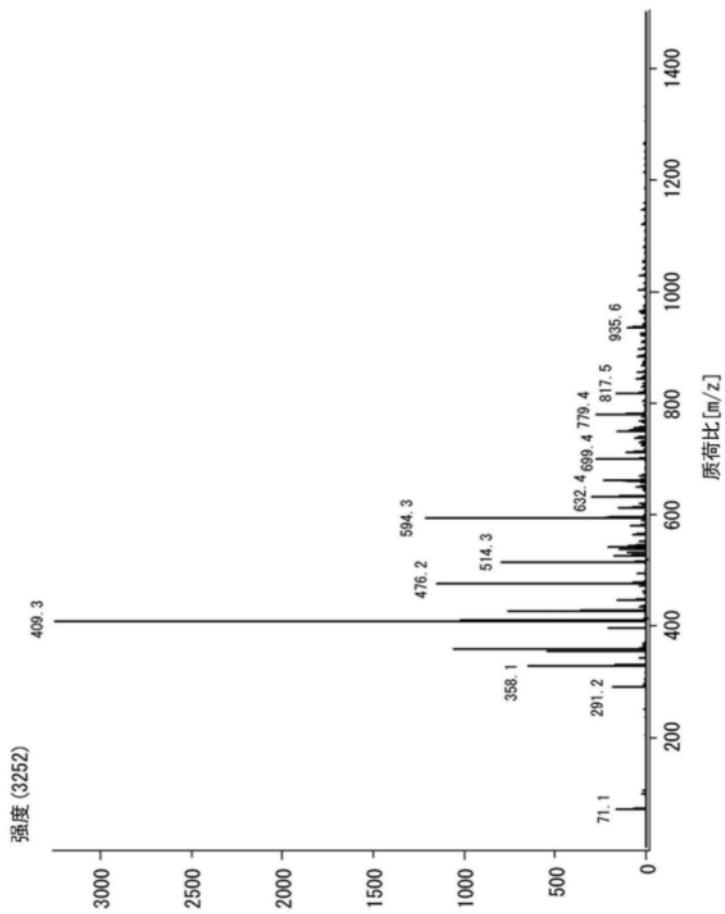


图18

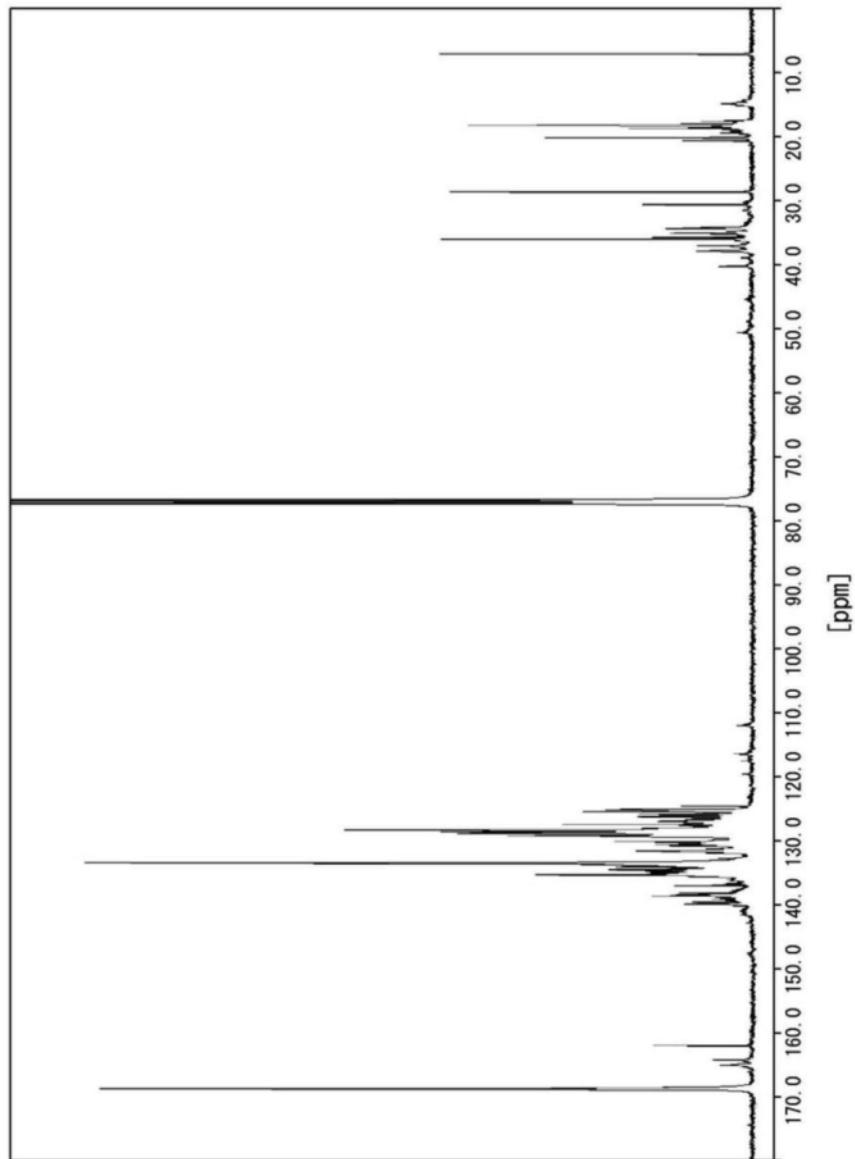


图19