(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
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/151815 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/20 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058056

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 18 日(18.03.2015)

(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 2014-076513 2014 年 4 月 2 日(02.04.2014) JP
特願 2014-076514 2014 年 4 月 2 日(02.04.2014) JP
特願 2014-076518 2014 年 4 月 2 日(02.04.2014) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町３番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 中谷晃司(NAKATANI, Kohji); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 竹内秀一(TAKEUCHI, Hidekazu); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 坂本勝利(SAKAMOTO, Katsutoshi); 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 田口吉昭(TAGUCHI, Yoshiaki); 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町２番１８号南森町共同ビル２階 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, 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, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/151815 A1

(54) **Title**: THERMOSETTING AROMATIC POLYESTER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 熱硬化性芳香族ポリエステル組成物及びその製造方法

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a production method with which it is possible to easily obtain a uniform thermosetting aromatic polyester composition suitable for molding such as transfer molding, and with which it is possible to suppress an increase in viscosity of the thermosetting aromatic polyester composition by adjusting the order of mixing additives, etc., at the time of melt-mixing an aromatic polyester and a thermosetting agent. This method for producing a thermosetting aromatic polyester composition is a method for producing a thermosetting polyester composition that includes an aromatic polyester and a cross-linking compound, the method comprising: a step (I) for melt-mixing an aromatic polyester (A) and an additive; and a step (II) for adding a cross-linking compound (B) to the mixture obtained at step (I), and melt-mixing the same.

(57) 要約: 本発明の目的は、芳香族ポリエステルと熱硬化剤を溶融混合させる際、添加物などの混合順序を工夫することで、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑制することができ、均一で且つトランスファー成形等の成形に適した熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を簡易に得ることができる製造方法を提供することである。 本発明の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法は、芳香族ポリエステルと架橋性化合物とを含有する熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法であって、下記芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤とを溶融混合する工程Ｉ、及び前記工程Ｉで得られた混合物に下記架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合する工程ＩＩを含む。

明　細　書

発明の名称 ：

熱硬化性芳香族ポリエステル組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物（芳香族ポリエステルを含む熱硬化性液晶樹脂組成物）及びその製造方法に関する。本願は、２０１４年４月２日に日本に出願した、特願２０１４－０７６５１３号、特願２０１４－０７６５１４号、及び特願２０１４－０７６５１８号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 液晶ポリエステルに代表される液晶ポリマーは、耐熱性、成形性、耐薬品性、機械強度等の各種特性に優れるため、電気・電子部品、自動車部品等の様々な用途に使用されている。近年、特に、加熱により硬化させることによって非常に高い耐熱性を有する硬化物を形成できる熱硬化性液晶ポリマー材料に注目が集められている。

[0003] 液晶ポリエステルの製造方法としては、モノマーをアセチル化及び脱アセチル化を伴う、エステル交換反応による方法が知られている。また、熱硬化性液晶ポリエステルの製造方法として、液晶ポリエステルに熱硬化剤などの硬化剤を加えて、溶融混合する方法が知られている。半導体の封止技術として、トランスファー成形が知られている。

[0004] 熱硬化性液晶ポリマー材料としては、例えば、主鎖サーモトロピック液晶エステル等の液晶オリゴマーをフェニルアセチレン、フェニルマレイミド、ナジイミド反応性末端基でエンドキャップした材料が知られている（特許文献１～３参照）。また、主鎖に一つ以上の可溶性構造単位を有し且つ主鎖の末端の一つ以上に熱硬化性基を有する熱硬化性液晶オリゴマーと特定のフッ素化合物とを反応させて得られる材料（特許文献４参照）、上記熱硬化性液晶オリゴマーとアルコキシド金属化合物で表面を置換したナノ充填剤とを反

応させて得られる材料が知られている（特許文献５参照）。

[0005] 熱硬化性液晶ポリマー材料としては、例えば、液晶ポリマーの末端にスペーサー単位を介して架橋性基が結合した材料も知られている（特許文献６参照）。また、液晶ポリエステルの両末端に、無置換又は置換マレイミド、無置換又は置換ナジイミド、エチニル、ベンゾシクロブテンなどのラジカル重合性基を有する材料も知られている（特許文献７参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表２００４－５０９１９０号公報

特許文献2：米国特許第６９３９９４０号明細書

特許文献3：米国特許第７５０７７８４号明細書

特許文献4：特開２０１１－１１１６１９号公報

特許文献5：特開２０１１－０８４７０７号公報

特許文献6：特表２００２－５２１３５４号公報

特許文献7：米国特許第５１１４６１２号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、液晶ポリエステル等の芳香族ポリエステルは、熱硬化剤等との相溶性が非常に悪い。そのため、芳香族ポリエステルと熱硬化剤、いずれも液体状態で高温かつ長時間混合する必要がある。しかし、芳香族ポリエステルに熱硬化剤を加え、融点以上の高温にて長時間加熱、混合する際に、熱重合性官能基の架橋反応が進行することにより、熱硬化性ポリエステル組成物の粘度が上昇し、高粘度となることがある。そのため、トランスファー成形等の成形が困難となる場合がある。

[0008] 従って、本発明の目的は、芳香族ポリエステルと熱硬化剤を溶融混合させる際、添加物などの混合順序を工夫することで、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑制することができ、均一で且つトランスファー成形

等の成形に適した熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を簡易に得ることができる製造方法を提供することである。

[0009] また、本発明の他の目的は、熱硬化剤として、低融点及び／又は融点と発熱開始温度の差が大きいマレイミド誘導体を配合することで、架橋反応が進行しない温度領域（例えば、８０～２００℃）で熱硬化性芳香族ポリエステルにマレイミド誘導体を混合し、低粘度かつ均一に分散することができる熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供することにある。

[0010] さらに、芳香族ポリエステルは、熱可塑性樹脂であり、成形温度以上の温度にさらされる用途では、変形するため使用できない。そのため、芳香族ポリエステルに架橋性を有する熱硬化性官能基を導入し、熱硬化性樹脂とする必要がある。上記のような架橋性基を有する熱硬化性芳香族ポリエステルを得る方法としては、溶液法が用いられることが多く、一般的に生産性が悪い。生産性良く熱硬化性芳香族ポリエステルを得るためには、芳香族ポリエステルと架橋性基を有する化合物を芳香族ポリエステルの融点以上の温度にて長時間加熱、混練する方法（溶融混合）が採られている。しかしながら、芳香族ポリエステルは、一般的に融点が非常に高く（例えば、２８０℃以上）、溶融混合時に架橋反応の進行により粘度が上昇し、トランスファー成形等の成形が困難となる場合がある。

[0011] 従って、本発明の他の目的は、比較的低温（例えば、２００℃以下）にて、芳香族ポリエステルを溶融混合でき、溶融混合時に架橋反応の進行により粘度が上昇せず、トランスファー成形等の成形性に優れた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造の芳香族ポリエステルと熱硬化剤を溶融混合する際、無機フィラーなどの添加剤を先に配合し、その後に熱硬化剤（架橋性化合物）を配合すると、系内の芳香族ポリエステルが希釈され、熱硬化剤添加後に生成する熱硬化性芳香族ポリエステルの濃度が低下するとともに、熱硬化剤や熱硬化性芳香族ポリエス

テルの加熱を受ける時間を低減でき、硬化反応（架橋反応）による粘度の上昇を抑制でき、均一で且つトランスファー成形可能な熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を簡易に製造できることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] また、本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造の熱硬化性芳香族ポリエステルと低融点及び／又は融点と発熱開始温度の差が大きいマレイミド誘導体を配合することで、架橋反応が進行しない温度領域（例えば、８０～２００℃）で芳香族ポリエステルとマレイミド誘導体を混合でき、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑え、均一な組成物が得られることを発見し本発明を完成させた。

[0014] さらに、本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、芳香族ポリエステルの軟化温度が架橋性基を有する化合物の硬化温度よりも３０℃以上低い、特定の芳香族ポリエステルを用いることにより、架橋反応が進行しない比較的低い温度領域（例えば、１００～２００℃）で混練し、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を得ることできることを見出し、本発明を完成させた。

[0015] すなわち、本発明は、芳香族ポリエステルと架橋性化合物とを含有する熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法であって、下記芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤とを溶融混合する工程Ｉ、及び前記工程Ｉで得られた混合物に下記架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合する工程ＩＩを含む熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

芳香族ポリエステル（Ａ）：分子鎖末端に水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種の基又は構造を有する芳香族ポリエステル

架橋性化合物（Ｂ）：水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、又は共役ジエン構造と反応する官能基であって、芳香族ポリエステル（Ａ）が有する基又は構造と反応する官能基、並びに熱重合性官能基を分子内に有する架橋性化合物

[0016] さらに、本発明は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して

、前記添加剤の配合量が１０～４０００重量部であり、前記架橋性化合物（Ｂ）の配合量が１０～４００重量部である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0017] さらに、本発明は、前記工程Ｉにおいて、前記芳香族ポリエステル（Ａ）と前記添加剤とを溶融混合する際の混合温度が８０～３００℃である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0018] さらに、本発明は、前記工程ＩＩにおいて、前記架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合する際の混合温度が８０～２００℃、混合時間が３０～６００分である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0019] さらに、本発明は、前記添加剤が、無機フィラーである前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0020] さらに、本発明は、前記無機フィラーが、シリカフィラーである前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0021] また、本発明は、下記芳香族ポリエステル（Ａ）に下記マレイミド誘導体（Ｂ’）を加え、混合する工程を含むことを特徴とする熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

芳香族ポリエステル（Ａ）：分子鎖末端に水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種の基又は構造を有する芳香族ポリエステル

マレイミド誘導体（Ｂ’）：融点が１５０℃以下及び／又は前記融点とマレイミド誘導体の発熱開始温度の差が３０℃以上であり、分子内に、前記芳香族ポリエステル（Ａ）と反応するマレイミド基と、熱重合性官能基であるマレイミド基とを有するマレイミド誘導体

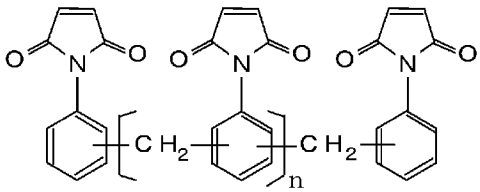
[0022] さらに、本発明は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、前記マレイミド誘導体（Ｂ’）の配合量が１０～４００重量部である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0023] さらに、本発明は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）に前記マレイミド誘導体（Ｂ’）を加え、混合する際の混合温度が８０～２００℃、混合時間が３

０～６００分である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0024] さらに、本発明は、前記マレイミド誘導体（Ｂ’）が、下記式（ｉ）で表される化合物及び式（ｉｉ）で表される化合物から選択された少なくとも１種の化合物である前記の熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

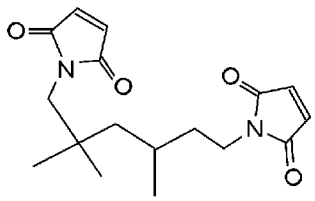
[化1]



（ｉ）

［上記式（ｉ）中のｎは、０～１０の整数を表す］

[化2]



（ｉｉ）

[0025] さらに、本発明は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）が、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及び芳香族ジオールからなる群より選択された少なくとも１種の芳香族化合物由来の構成単位Ｕを含む芳香族ポリエステルであって、芳香族ポリエステル（Ａ）を構成する全構成単位に対する前記構成単位Ｕの割合（前記構成単位が２種以上の場合は、それらの総量の割合）が、６０～１００重量％である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0026] さらに、本発明は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）の融点が、２５０℃以下である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0027] さらに、本発明は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）の分子量が、３００～２００００である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0028] さらに、本発明は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）の分子鎖末端の末端基全体に対して、前記水酸基の割合が５～１００％であり、前記アシルオキシ基の割合が０～９０％であり、前記水酸基及び前記アシルオキシ基以外の基の割合が０～９０％である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

[0029] また、本発明は、前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法で得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を提供する。

[0030] また、本発明は、下記芳香族ポリエステル（Ａ）と下記架橋性化合物（Ｂ）を含み、前記芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度が前記架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度よりも３０℃以上低いことを特徴とする熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を提供する。

芳香族ポリエステル（Ａ）：分子鎖末端に水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種の基又は構造を有する芳香族ポリエステル

架橋性化合物（Ｂ）：水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、又は共役ジエン構造と反応する官能基であって、芳香族ポリエステル（Ａ）が有する基又は構造と反応する官能基、並びに熱重合性官能基を分子内に有する架橋性化合物

[0031] さらに、本発明は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度が４０～２００℃である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を提供する。

[0032] さらに、本発明は、前記架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度が７０～２５０℃である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を提供する。

[0033] さらに、本発明は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）の平均重合度が３～３０である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を提供する。

[0034] さらに、本発明は、前記架橋性化合物（Ｂ）がマレイミド誘導体である前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を提供する。

[0035] さらに、本発明は、前記架橋性化合物（Ｂ）の配合量が、前記芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、１０～３００重量部である前記の熱

硬化性芳香族ポリエステル組成物を提供する。

[0036] また、本発明は、前記の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を硬化させることにより得られる硬化物を提供する。

[0037] さらに、本発明は、昇温速度１０℃／分（空気中）で測定される５％重量減少速度が３５０℃以上であり、空気中における熱分解反応の活性化エネルギーが１５０ｋＪ／ｍｏｌ以上である前記の硬化物を提供する。

[0038] すなわち、本発明は以下に関する。

［１］ 芳香族ポリエステルと架橋性化合物とを含有する熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法であって、芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤とを溶融混合する工程Ｉ、及び前記工程Ｉで得られた混合物に架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合する工程ＩＩを含む熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［２］ 前記芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、前記添加剤の配合量が１０～４０００重量部であり、前記架橋性化合物（Ｂ）の配合量が１０～４００重量部である［１］に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［３］ 前記工程Ｉにおいて、前記芳香族ポリエステル（Ａ）と前記添加剤とを溶融混合する際の混合温度が８０～３００℃である［１］又は［２］に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［４］ 前記工程ＩＩにおいて、前記架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合する際の混合温度が８０～２００℃、混合時間が３０～６００分である［１］～［３］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［５］ 前記添加剤が、無機フィラーである［１］～［４］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［６］ 前記無機フィラーが、シリカフィラーである［５］に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［７］ 前記工程ＩＩにおいて、前記架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合

後の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の溶融粘度（初期複素粘度）が、２００℃以下において、１０００Ｐａ・ｓ以下である［１］～［６］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［８］　前記芳香族ポリエステル（Ａ）にマレイミド誘導体（Ｂ’）を加え、混合する工程を含むことを特徴とする熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［９］　前記芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、前記マレイミド誘導体（Ｂ’）の配合量が１０～４００重量部である［８］に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［１０］　前記芳香族ポリエステル（Ａ）に前記マレイミド誘導体（Ｂ’）を加え、混合する際の混合温度が８０～２００℃、混合時間が３０～６００分である［８］又は［９］に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［１１］　前記マレイミド誘導体（Ｂ’）が、式（ｉ）で表される化合物及び式（ｉｉ）で表される化合物から選択された少なくとも１種の化合物である［８］～［１０］の何れか１項に記載の熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法。

［１２］　前記マレイミド誘導体（Ｂ’）の分子量が、２００～１０００である［８］～［１１］の何れか１項に記載の熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法。

［１３］　前記マレイミド誘導体（Ｂ’）の融点が、１５０℃以下である［８］～［１２］の何れか１項に記載の熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法。

［１４］　前記マレイミド誘導体（Ｂ’）の発熱開始温度が、２５０℃以下である［８］～［１３］の何れか１項に記載の熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法。

［１５］　前記芳香族ポリエステル（Ａ）が、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及び芳香族ジオールからなる群より選択された少な

くとも１種の芳香族化合物由来の構成単位Ｕを含む芳香族ポリエステルであって、芳香族ポリエステル（Ａ）を構成する全構成単位に対する前記構成単位Ｕの割合（前記構成単位が２種以上の場合は、それらの総量の割合）が、６０～１００重量％である［１］～［１４］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［１６］　前記芳香族ポリエステル（Ａ）の融点が、２５０℃以下である［１］～［１５］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［１７］　前記芳香族ポリエステル（Ａ）の分子量が、３００～２００００である［１］～［１６］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［１８］　前記芳香族ポリエステル（Ａ）の分子鎖末端の末端基全体に対して、前記水酸基の割合が５～１００％であり、前記アシルオキシ基の割合が０～９０％であり、前記水酸基及び前記アシルオキシ基以外の基の割合が０～９０％である［１］～［１７］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

［１９］［１］～［１８］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法で得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

［２０］　芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）を含み、前記芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度が前記架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度よりも３０℃以上低いことを特徴とする熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

［２１］　前記芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度が４０～２００℃である［２０］に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

［２２］　前記架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度が７０～２５０℃である［２０］又は［２１］に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

［２３］　前記芳香族ポリエステル（Ａ）の平均重合度が３～３０である［２０］～［２２］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

［２４］　前記架橋性化合物（Ｂ）がマレイミド誘導体である［２０］～［２３］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

［２５］　前記架橋性化合物（Ｂ）の配合量が、前記芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、１０～３００重量部である［２０］～［２４］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

［２６］　［１９］～［２５］の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を硬化させることにより得られる硬化物。

［２７］　昇温速度１０℃／分（空気中）で測定される５％重量減少速度が３５０℃以上であり、空気中における熱分解反応の活性化エネルギーが１５０ｋＪ／ｍｏｌ以上である［２６］に記載の硬化物。

発明の効果

[0039]　第１の製造方法は、上記構成を有するため、芳香族ポリエステルと熱硬化剤（架橋性化合物）の硬化反応の進行による熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑制することができ、均一な熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を簡易に得ることができる。

[0040]　第２の製造方法は、上記構成を有するため、架橋反応が進行しない温度領域（例えば、８０～２００℃）で混合することができ、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑え、均一な組成物が得られる。

[0041]　本発明の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物は、上記構成を有するため、加熱混練時に架橋反応の進行により粘度が上昇せず、トランスファー成形等の成形性に優れた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を得ることができる。また、芳香族ポリエステルを必須の構成要素として含むため、得られる硬化物は、加工性、寸法安定性、低線膨張、高熱伝導、低吸湿性及び誘電特性にも優れる。

発明を実施するための形態

[0042]［熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法］

本発明の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法（「本発明の製造方法」と称する場合がある）は、「第１の製造方法」又は「第２の製造方法

」のことである。第１の製造方法と第２の製造方法は、それぞれ独立した製造方法であるが、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑制することができ、均一な組成物を得ることができるという共通の効果を有する。

[0043] 第１の製造方法は、芳香族ポリエステルと架橋性化合物と添加剤とを含有する熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法であって、下記芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤とを溶融混合する工程Ｉ、及び前記工程Ｉで得られた混合物に下記架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合する工程ＩＩを含む。

芳香族ポリエステル（Ａ）：分子鎖末端に水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種の基又は構造（特に、水酸基及び／又はアシルオキシ基）を有する芳香族ポリエステル

架橋性化合物（Ｂ）：水酸基、アシルオキシ基、芳香族環、又は共役ジエン構造と反応する官能基（特に、水酸基及び／又はアシルオキシ基と反応する官能基）であって、芳香族ポリエステル（Ａ）が有する基又は構造と反応する官能基、並びに熱重合性官能基を分子内に有する架橋性化合物

なお、上記「水酸基及び／又はアシルオキシ基」とは、「水酸基及びアシルオキシ基のいずれか一方又は両方」を意味し、他についても同様である。

[0044] 第２の製造方法は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）に下記マレイミド誘導体（Ｂ’）を加え、混合する工程を含むことを特徴とする。

マレイミド誘導体（Ｂ’）：融点が１５０℃以下及び／又は前記融点とマレイミド誘導体の発熱開始温度の差が３０℃以上であり、分子内に、前記芳香族ポリエステル（Ａ）と反応するマレイミド基と、熱重合性官能基であるマレイミド基とを有するマレイミド誘導体。

上記の「融点が１５０℃以下及び／又は前記融点とマレイミド誘導体の発熱開始温度の差が３０℃以上」とは、マレイミド誘導体の融点が１５０℃以下のみであってもよく、マレイミド誘導体の融点と発熱開始温度の差が３０℃以上のみであってもよく、融点が１５０℃以下、且つ融点と発熱開始温度の差が３０℃以上であってもよいという意味である。

[0045] ［芳香族ポリエステル（Ａ）］

芳香族ポリエステル（Ａ）は、上述のように、分子鎖末端に水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種の基又は構造（「反応性官能基（ａ）」と称する場合がある）を有する芳香族ポリエステルである。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）は、ポリエステル構造を有する重合体（ポリマー又はオリゴマー）であって、その溶融体（例えば、４５０℃以下における溶融体）が光学的異方性を示す液晶ポリエステル（サーモトロピック液晶ポリマー）である場合が多い。

[0046] 芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に水酸基を有する場合、特に限定されないが、分子鎖の一方の末端（片末端）のみに水酸基を有していてもよいし、分子鎖の両方の末端（両末端）に水酸基を有していてもよい。また、芳香族ポリエステル（Ａ）は、分子鎖末端以外の部分に水酸基を有するものであってもよい。

[0047] 芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に有する水酸基は、フェノール性水酸基であってもよいし、アルコール性水酸基であってもよい。中でも、硬化物の耐熱性の観点で、芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に有する水酸基は、フェノール性水酸基であることが好ましい。なお、本明細書における「フェノール性水酸基」には、置換又は無置換ベンゼン環に結合した水酸基に加え、その他の芳香族環（ナフタレン環、アントラセン環など）に結合した水酸基も含まれるものとする。

[0048] 芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端にアシルオキシ基を有する場合、特に限定されないが、分子鎖の一方の末端（片末端）のみにアシルオキシ基を有していてもよいし、分子鎖の両方の末端（両末端）にアシルオキシ基を有していてもよい。また、芳香族ポリエステル（Ａ）は、分子鎖末端以外の部分にアシルオキシ基を有するものであってもよい。

[0049] 芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に有するアシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基（アセトキシ基）、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基などが挙げられる。中でも、使用する原料の汎用性と反応性

の観点で、芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に有するアシルオキシ基は、アセトキシ基であることが好ましい。

[0050] 芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に芳香族環式基を有する場合、特に限定されないが、分子鎖の一方の末端（片末端）のみに芳香族環式基を有していてもよいし、分子鎖の両方の末端（両末端）に芳香族環式基を有していてもよい。また、芳香族ポリエステル（Ａ）は、分子鎖末端以外の部分に芳香族環式基を有するものであってもよい。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に有する芳香族環式基には、環１個あたり１以上の置換基が結合していてもよい。上記置換基としては、公知乃至慣用の置換基が挙げられ、特に限定されないが、例えば、後述の芳香族ヒドロキシカルボン酸が有していてもよい置換基として例示したものなどが挙げられる。

[0051] 芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端にフェノール性水酸基を有する場合、該芳香族ポリエステル（Ａ）は、分子鎖末端に水酸基を有する芳香族ポリエステルでもあるし、分子鎖末端に芳香族環を有する芳香族ポリエステルでもある。

[0052] 芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に共役ジエン構造を有する場合、特に限定されないが、分子鎖の一方の末端（片末端）のみに共役ジエン構造を有していてもよいし、分子鎖の両方の末端（両末端）に共役ジエン構造を有していてもよい。また、芳香族ポリエステル（Ａ）は、分子鎖末端以外の部分に共役ジエン構造を有するものであってもよい。

[0053] 芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に有する共役ジエン構造としては、例えば、鎖状共役ジエン構造、環状共役ジエン構造などが挙げられる。上記鎖状共役ジエン構造としては、例えば、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエンなどに由来する構造などが挙げられる。上記環状共役ジエン構造としては、例えば、１，３－シクロペンタジエン、１，３－シクロヘキサジエン、フラン及びその誘導体、チオフェン及びその誘導体などに由来する構造などが挙げられる。

[0054] 芳香族ポリエステル（Ａ）は、分子鎖末端に、水酸基、アシルオキシ基、芳香族環、及び共役ジエン構造からなる群より選択された２種以上を有するものであってもよい。例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）は、分子鎖末端に水酸基とアシルオキシ基の両方を有するものであってもよく、具体的には、分子鎖の一方の末端に水酸基を有し、他方の末端にアシルオキシ基を有するものであってもよい。

[0055] 芳香族ポリエステル（Ａ）における分子鎖末端の末端基全体に対して、水酸基の割合が５～１００％、アシルオキシ基の割合が０～９０％、水酸基及びアシルオキシ基以外の基の割合が０～９０％であることが好ましく、水酸基の割合が１０～９０％、アシルオキシ基の割合が１０～９０％、水酸基及びアシルオキシ基以外の基の割合が０～８０％であることがより好ましい。

[0056] 芳香族ポリエステル（Ａ）としては、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及び芳香族ジオールからなる群より選択された少なくとも１種の芳香族化合物由来の構成単位（繰り返し構成単位）を少なくとも含む芳香族ポリエステルであることが好ましい。

[0057] 上記芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、４－ヒドロキシ安息香酸、３－ヒドロキシ安息香酸、１－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、３－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、５－ヒドロキシ－１－ナフトエ酸、４’－ヒドロキシ［１，１’－ビフェニル］－４－カルボン酸、及びこれらの誘導体などが挙げられる。上記誘導体としては、例えば、上記芳香族ヒドロキシカルボン酸の芳香環（芳香族環）に、炭素数０～２０（好ましくは炭素数０～１０）の置換基が置換した化合物等が挙げられる。上記置換基としては、例えば、アルキル基［例えば、メチル基、エチル基など］；アルケニル基［例えば、ビニル基、アリル基など］；アルキニル基［例えば、エチニル基、プロピニル基など］；ハロゲン原子［例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など］；ヒドロキシル基；アルコキシ基［例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等のC_{1-6}アルコキシ基（好ましくはC_{1-4}アル

コキシ基）など］；アルケニルオキシ基［例えば、アリルオキシ基等のC$_{2-6}$アルケニルオキシ基（好ましくはC$_{2-4}$アルケニルオキシ基）など］；アリールオキシ基［例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の、芳香環にC$_{1-4}$アルキル基、C$_{2-4}$アルケニル基、ハロゲン原子、C$_{1-4}$アルコキシ基等の置換基を有していてもよいC$_{6-14}$アリールオキシ基など］；アラルキルオキシ基［例えば、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のC$_{7-18}$アラルキルオキシ基など］；アシルオキシ基［例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のC$_{1-12}$アシルオキシ基など］；メルカプト基；アルキルチオ基［例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等のC$_{1-6}$アルキルチオ基（好ましくはC$_{1-4}$アルキルチオ基）など］；アルケニルチオ基［例えば、アリールチオ基等のC$_{2-6}$アルケニルチオ基（好ましくはC$_{2-4}$アルケニルチオ基）など］；アリールチオ基［例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等の、芳香環にC$_{1-4}$アルキル基、C$_{2-4}$アルケニル基、ハロゲン原子、C$_{1-4}$アルコキシ基等の置換基を有していてもよいC$_{6-14}$アリールチオ基など］；アラルキルチオ基［例えば、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基等のC$_{7-18}$アラルキルチオ基など］；カルボキシル基；アルコキシカルボニル基［例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のC$_{1-6}$アルコキシ－カルボニル基など］；アリールオキシカルボニル基［例えば、フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のC$_{6-14}$アリールオキシ－カルボニル基など］；アラルキルオキシカルボニル基［例えば、ベンジルオキシカルボニル基などのC$_{7-18}$アラルキルオキシ－カルボニル基など］；アミノ基；モノ又はジアルキルアミノ基［例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のモノ又はジ－C$_{1-6}$アルキルアミノ基など］；モノ又はジフェニルアミノ基［例えば、フェニルアミノ基など］；アシルアミノ基［例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等のC$_{1-11}$アシルアミノ基など］；エポキシ基含有基［例えば、グリシジル基、グリシジルオキ

シ基、３，４－エポキシシクロヘキシル基など］；オキセタニル基含有基［例えば、エチルオキセタニルオキシ基など］；アシル基［例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基など］；オキソ基；イソシアネート基；これらの２以上が必要に応じてC_{1-6}アルキレン基を介して結合した基などが挙げられる。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）は、芳香族ヒドロキシカルボン酸由来の構成単位の１種を有するものであってもよいし、２種以上を有するものであってもよい。

[0058] 上記芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジカルボン酸、４，４’－オキシビス（安息香酸）、４，４’－チオビス（安息香酸）、４－［２－（４－カルボキシフェノキシ）エトキシ］安息香酸、及びこれらの誘導体などが挙げられる。上記誘導体としては、例えば、上記芳香族ジカルボン酸の芳香環に、炭素数０～２０（好ましくは炭素数０～１０）の置換基が置換した化合物などが挙げられる。上記置換基としては、芳香族ヒドロキシカルボン酸における置換基と同様のものが例示される。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）は、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位の１種を有するものであってもよいし、２種以上を有するものであってもよい。

[0059] 上記芳香族ジオールとしては、例えば、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、レゾルシノール、２，６－ナフタレンジオール、１，５－ナフタレンジオール、［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジオール、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタノン、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、（フェニルスルホニル）ベンゼン、［１，１’－ビフェニル］－２，５－ジオール、及びこれらの誘導体などが挙げられる。上記誘導体としては、例えば、上記芳香族ジオールの芳香環に、炭素数０～２０（好ましくは炭素数０～１０）の置換基が置換した化合物などが挙げられる。上記置換基としては、芳香族ヒドロキシカルボン酸における置換基と同様のものが例示される。なお、芳

香族ポリエステル（Ａ）は、芳香族ジオール由来の構成単位の１種を有するものであってもよいし、２種以上を有するものであってもよい。

[0060] 芳香族ポリエステル（Ａ）が、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及び芳香族ジオールからなる群より選択された少なくとも１種の芳香族化合物由来の構成単位Ｕを含む芳香族ポリエステルであって、前記構成単位Ｕの、芳香族ポリエステル（Ａ）を構成する全構成単位に対する割合（前記構成単位が２種以上の場合は、それらの総量の割合）は、６０～１００重量％が好ましく、８０～１００重量％がより好ましく、９０～１００重量％がさらに好ましい。特に、芳香族ポリエステル（Ａ）が実質的に上述の芳香族化合物（芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール）由来の構成単位のみからなることが好ましい。割合が上記範囲であると、導入される他の単量体由来の構成単位により、芳香族ポリエステル（Ａ）が溶融状態で液晶性を発現しにくくなることがなく、硬化物の耐熱性や耐湿性（耐加水分解性）の低下が起きにくい。

[0061] 芳香族ポリエステル（Ａ）は、上述の構成単位（芳香族ヒドロキシカルボン酸由来の構成単位、芳香族ジカルボン酸由来の構成単位、芳香族ジオール由来の構成単位）以外の構成単位（「その他の構成単位」と称する場合がある）を有していてもよく、上記その他の構成単位としては、例えば、芳香族ジアミン由来の構成単位、フェノール性水酸基を有する芳香族アミン又は芳香族アミド由来の構成単位などが挙げられる。

[0062] 上記芳香族ジアミンとしては、例えば、１，４－ベンゼンジアミン、１，３－ベンゼンジアミン、４－メチル－１，３－ベンゼンジアミン、４－（４－アミノベンジル）フェニルアミン、４－（４－アミノフェノキシ）フェニルアミン、３－（４－アミノフェノキシ）フェニルアミン、４’－アミノ－３，３’－ジメチル［１，１’－ビフェニル］－４－イルアミン、４’－アミノ－３，３’－ビス（トリフルオロメチル）［１，１’－ビフェニル］－４－イルアミン、４－アミノ－Ｎ－（４－アミノフェニル）ベンズアミド、４－［（４－アミノフェニル）スルホニル］フェニルアミン、ビス（４－アミノフェ

ニル）メタノン、及びこれらの誘導体などが挙げられる。上記誘導体としては、例えば、上記芳香族ジアミンの芳香環に、炭素数０～２０（好ましくは炭素数０～１０）の置換基が置換した化合物などが挙げられる。上記置換基としては、芳香族ヒドロキシカルボン酸における置換基と同様のものが例示される。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）は、芳香族ジアミン由来の構成単位の１種を有するものであってもよいし、２種以上を有するものであってもよい。

[0063] 上記フェノール性水酸基を有する芳香族アミン又は芳香族アミドとしては、例えば、４－アミノフェノール、４－アセトアミドフェノール、３－アミノフェノール、３－アセトアミドフェノール、６－アミノ－２－ナフトール、５－アミノ－１－ナフトール、４’－ヒドロキシ－［１，１’－ビフェニル］－４－アミン、４－アミノ－４’－ヒドロキシジフェニルメタン、及びこれらの誘導体などが挙げられる。上記誘導体としては、例えば、上記フェノール性水酸基を有する芳香族アミンの芳香環に、炭素数０～２０（好ましくは炭素数０～１０）の置換基が置換した化合物などが挙げられる。上記置換基としては、芳香族ヒドロキシカルボン酸における置換基と同様のものが例示される。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）は、フェノール性水酸基を有する芳香族アミン又は芳香族アミド由来の構成単位の１種を有するものであってもよいし、２種以上を有するものであってもよい。

[0064] 上述の芳香族化合物（芳香族ジアミン、フェノール性水酸基を有する芳香族アミン又は芳香族アミド）の、芳香族ポリエステル（Ａ）を構成する全構成単位に対する割合（前記構成単位が２種以上の場合は、それらの総量の割合）は、特に限定されないが、３０重量％以下（例えば、０～３０重量％）が好ましく、１０重量％以下がより好ましく、５重量％以下がさらに好ましい。上記割合が３０重量％以下であると、硬化物の耐吸湿性（耐加水分解性）が低下しにくい。

[0065] 芳香族ポリエステル（Ａ）は、上述の芳香族化合物（単量体）を公知乃至慣用の方法により重合することにより製造でき、その製造方法は特に限定さ

れない。具体的には、例えば、上述の芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジオール、フェノール性水酸基を有する芳香族アミン、芳香族ジアミン等のヒドロキシル基やアミノ基を有する芳香族化合物を過剰量の脂肪酸無水物によりアシル化し、得られたアシル化物と、芳香族ヒドロキシカルボン酸や芳香族ジカルボン酸などのカルボキシル基を有する芳香族化合物とを反応（エステル交換反応、アミド交換反応）させることにより製造できる。より具体的には、例えば、特開２００７－１１９６１０号公報に記載の方法などにより製造できる。また、芳香族ポリエステル（Ａ）としては、市販品を使用することもできる。

[0066] 分子鎖末端に水酸基を有する芳香族ポリエステル（Ａ）を生成させる方法としては、例えば、水酸基が過剰となるように単量体組成を制御する方法（例えば、単量体成分として芳香族ジオールを過剰に使用する方法など）などが挙げられる。具体的には、芳香族ポリエステル（Ａ）を製造する際に使用する芳香族ポリエステル（Ａ）を構成する単量体における、水酸基と該水酸基と縮合反応する官能基（カルボキシル基、カルボキシル基より誘導される基（エステル基、酸無水物基、酸ハロゲン化物基など）、アミノ基など）との割合は、特に限定されないが、水酸基と縮合反応する官能基１モルに対して水酸基は１．０２モル以上（例えば、１．０２～１００モル）が好ましく、１．０５モル以上がより好ましく、１．１０モル以上がさらに好ましい。水酸基が１．０２モル以上であると、分子量が高くなりすぎず、熱硬化反応に要する時間を抑えることができる。より具体的には、芳香族ポリエステル（Ａ）を構成する単量体の全量（１００モル％）に対する芳香族ジオールの割合は、特に限定されないが、３～２５モル％が好ましく、４～２５モル％がより好ましい。

[0067] また、分子鎖末端にアシルオキシ基を有する芳香族ポリエステル（Ａ）を生成させる方法としては、例えば、分子鎖末端に水酸基を有する芳香族ポリエステル（Ａ）の当該水酸基を公知乃至慣用のアシル化剤（例えば、無水酢酸等の脂肪酸無水物、酸ハロゲン化物など）を用いてアシル化する方法など

が挙げられる。

[0068] 分子鎖末端に芳香族環式基を有する芳香族ポリエステル（Ａ）を生成させる方法としては、例えば、単量体として実質的に芳香族化合物（例えば、上述の芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールなど）のみを使用する方法や、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの反応性官能基を分子鎖末端に有する芳香族ポリエステルの末端の当該反応性官能基に対して、芳香族化合物を反応（例えば、付加反応）させて分子鎖末端に芳香族環を形成する方法などが挙げられる。

[0069] 分子鎖末端に共役ジエン構造を有する芳香族ポリエステル（Ａ）を生成させる方法としては、例えば、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの反応性官能基を末端に有する芳香族ポリエステルの当該反応性官能基に対して、共役ジエン構造を有し、かつ上記反応性官能基に反応させることが可能な化合物（例えば、（１－メチル－２，４－シクロペンタジエン－１－イル）メタノールなど）を反応させる方法などが挙げられる。

[0070] 芳香族ポリエステル（Ａ）の平均重合度は、特に限定されないが、３～３０が好ましく、４～２５がより好ましく、５～２０がさらに好ましい。平均重合度が上記範囲であると、硬化反応性が低下しにくく、硬化時の反応温度が高くなり過ぎない。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）の平均重合度は、例えば、特開平５－２７１３９４号公報に記載のアミン分解ＨＰＬＣ法により求めることができる。

[0071] 芳香族ポリエステル（Ａ）の分子量は、特に制限されないが、３００～２００００であることが好ましく、４００～１５０００がより好ましく、５００～１５０００がさらに好ましい。分子量が、上記範囲であると、芳香族ポリエステルの融点が高くなりすぎず、熱硬化剤との混合時に、架橋反応が起こりにくい温度領域で混合できる。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）の分子量は、例えば、ＧＰＣ測定により求めることができる。

[0072] 芳香族ポリエステル（Ａ）のガラス転移温度（Ｔｇ）は、特に限定されないが、３０～１５０℃が好ましく、４０～１２０℃がより好ましく、５０～

１００℃がさらに好ましい。ガラス転移温度が上記範囲であると、硬化物の耐熱性に劣りにくく、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の溶融混合を比較的低温（２００℃以下）で実施することができ、溶融混合時に架橋性化合物（Ｂ）の熱重合性官能基の重合反応が起こりにくい。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）のガラス転移温度は、例えば、ＤＳＣ、ＴＧＡ等の熱分析や動的粘弾性測定により測定できる。

[0073] 芳香族ポリエステル（Ａ）の融点（Ｔｍ）は、特に限定されないが、２５０℃以下（例えば、８０～２５０℃）が好ましく、２２０℃以下がより好ましく、２００℃以下がさらに好ましく、１８０℃以下が特に好ましい。融点が２５０℃以下であると、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の溶融混合を比較的低温（２００℃以下）で実施することができ、熱重合反応による急激な粘度上昇を起こしにくい。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）の融点は、例えば、ＤＳＣ、ＴＧＡ等の熱分析や動的粘弾性測定により測定できる。

[0074] ［架橋性化合物（Ｂ）］

架橋性化合物（Ｂ）は、熱硬化剤として働き、上述のように、分子内（一分子中）に、芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に有する反応性官能基（ａ）（水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種）と反応する官能基（「反応性官能基（ｂ）」と称する場合がある）と、熱重合性官能基（熱硬化性官能基）とを少なくとも有する化合物である。

[0075] 上記反応性官能基（ｂ）としては、芳香族ポリエステル（Ａ）の反応性官能基（ａ）と反応し得る官能基であればよく、特に限定されないが、上記反応が進行する温度の観点で、例えば、α，β－不飽和カルボニル基（例えば、カルボニル炭素のα位とβ位の間に炭素－炭素不飽和結合を有するケトン基、カルボニル炭素のα位とβ位の間に炭素－炭素不飽和結合を有するエステル基、カルボニル炭素のα位とβ位の間に炭素－炭素不飽和結合を有するアミド基、カルボニル炭素のα位とβ位の間に炭素－炭素不飽和結合を有す

るイミド基など）；エポキシ基；マレイミド基；エステル基；酸無水物基（例えば、マレイン酸無水物基など）；カルボキシル基などが挙げられる。なお、架橋性化合物（Ｂ）は、上記反応性官能基（ｂ）の１種を有するものであってもよいし、２種以上を有するものであってもよい。

[0076] なお、上記で例示した反応性官能基（ｂ）のうち、α，β－不飽和カルボニル基、エポキシ基、マレイミド基、エステル基、酸無水物基、カルボキシル基は、水酸基と反応する反応性官能基（対水酸基反応性官能基）である。また、上記で例示した反応性官能基（ｂ）のうち、カルボキシル基は、アシルオキシ基と反応する反応性官能基（対アシルオキシ基反応性官能基）である。さらに、上記で例示した反応性官能基（ｂ）のうち、マレイミド基、酸無水物基（特に、マレイン酸無水物基）は、芳香族環と反応（例えば、環化付加反応）する反応性官能基、及び／又は、共役ジエン構造と反応（例えば、環化付加反応）する反応性官能基である。

[0077] 架橋性化合物（Ｂ）における反応性官能基（ｂ）の数は、１個以上であればよく、特に限定されないが、１～１０個が好ましく、１～５個がより好ましい。

[0078] 上記熱重合性官能基としては、加熱により重合し得る官能基であればよく、特に限定されないが、重合反応が進行する温度の観点で、例えば、マレイミド基、ナジイミド基、フタルイミド基、シアネート基、ニトリル基、フタロニトリル基、スチリル基、エチニル基、プロパルギルエーテル基、ベンゾシクロブテン基、ビフェニレン基、及びこれらの置換体又は誘導体などが挙げられる。なお、上記置換体又は誘導体としては、上記熱重合性官能基に置換基（例えば、上述の芳香族ヒドロキシカルボン酸における置換基等）が結合した熱重合性官能基などが挙げられる。中でも、構造の一部又は全部が上記反応性官能基（ｂ）としても機能する点で、マレイミド基が好ましい。なお、架橋性化合物（Ｂ）は、上記熱重合性官能基の１種を有するものであってもよいし、２種以上を有するものであってもよい。

[0079] 架橋性化合物（Ｂ）における熱重合性官能基の数は、１個以上であればよ

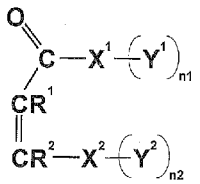
く、特に限定されないが、１～１０個が好ましく、１～５個がより好ましい。

[0080] なお、架橋性化合物（Ｂ）は、反応性官能基（ｂ）を１個以上と熱重合性官能基を１個以上有する必要がある。例えば、架橋性化合物（Ｂ）が反応性官能基（ｂ）としても熱重合性官能基としても機能するマレイミド基を有する場合には、マレイミド基を２個以上有する必要がある。当該マレイミド基におけるα炭素－β炭素二重結合は、芳香族ポリエステル（Ａ）の水酸基、芳香族環式基、又は共役ジエン構造と反応することにより消失し、もはや熱重合性官能基としては機能できなくなるためである。

[0081] 架橋性化合物（Ｂ）としては、例えば、分子内に１以上の反応性官能基（ｂ）と１以上の熱重合性官能基とを有し、かつ炭素数が１００以下（好ましくは１０～５０）の化合物が挙げられる。このような架橋性化合物（Ｂ）としては、例えば、炭化水素基、複素環式基、又はこれらの２以上が連結基（１以上の原子を有する２価の基）の１以上を介して結合した基により形成された化合物等が挙げられる。上記炭化水素基、複素環式基、これらの２以上が連結基の１以上を介して結合した基としては、例えば、下記式（ｉ）中のX^1、X^2として例示した基（有機基）などが挙げられる。

[0082] 具体的には、架橋性化合物（Ｂ）としては、下記式（ｉ）で表される化合物（α，β－不飽和カルボニル基（不飽和基が二重結合の場合）及び熱重合性官能基を有する化合物）が挙げられる。

[化3]



（ｉ）

[0083] 上記式（ｉ）中のX^1、X^2は、同一又は異なって有機基を示す。上記有機基としては、特に限定されないが、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換の複素環式基、これらの基の２以上が１以上の連結基を介して結合した

基などが挙げられる。

[0084] 上記炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、これらが２以上結合した基が挙げられる。上記脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基及びこれらに対応する２価以上の基が挙げられる。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、ドデシル基などのC_{1-20}アルキル基（好ましくはC_{1-10}アルキル基、さらに好ましくはC_{1-4}アルキル基）などが挙げられる。上記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、１－プロペニル基、イソプロペニル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、１－ペンテニル基、２－ペンテニル基、３－ペンテニル基、４－ペンテニル基、５－ヘキセニル基などのC_{2-20}アルケニル基（好ましくはC_{2-10}アルケニル基、さらに好ましくはC_{2-4}アルケニル基）などが挙げられる。上記アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基などのC_{2-20}アルキニル基（好ましくはC_{2-10}アルキニル基、さらに好ましくはC_{2-4}アルキニル基）などが挙げられる。

[0085] 上記脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基などのC_{3-12}のシクロアルキル基及び対応する２価以上の基；シクロヘキセニル基などのC_{3-12}のシクロアルケニル基及び対応する２価以上の基；ビシクロヘプタニル基、ビシクロヘプテニル基、及びこれらに対応する２価以上の基などのC_{4-15}の架橋環式炭化水素基などが挙げられる。

[0086] 上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のC_{6-14}アリール基（特に、C_{6-10}アリール基）及び対応する２価以上の基などが挙げられる。

[0087] また、上記炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基、及びこれらに対応する２価以上の基などの脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した基；ベンジル基、フェネチル基等の

C_{7-18}アラルキル基（特に、C_{7-10}アラルキル基）、シンナミル基等のC_{6-10}アリール－C_{2-6}アルケニル基、トリル基等のC_{1-4}アルキル置換アリール基、スチリル基等のC_{2-4}アルケニル置換アリール基、及びこれらに対応する２価以上の基などの脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。上記炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、上述の芳香族ヒドロキシカルボン酸における置換基と同様の基が挙げられる。

[0088] 上記複素環式基としては、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基、及びこれらに対応する２価以上の基などが挙げられる。上記複素環式基が有していてもよい置換基としては、例えば、上述の芳香族ヒドロキシカルボン酸における置換基と同様の基が挙げられる。

[0089] 上記炭化水素基としては、例えば、２以上の炭化水素基が１以上の連結基［１以上の原子を有する２価の基；例えば、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、アミド結合、チオエーテル結合、チオエステル結合、－ＮＲ－（Ｒは水酸基又はアルキル基を示す）、イミド結合、これらの２以上が結合した基など］で連結された基なども挙げられる。また、上記複素環式基としては、２以上の複素環式基が直接結合した基なども挙げられる。また、上記有機基（X^1、X^2）は、上記炭化水素基の１以上と上記複素環式基の１以上とが、直接及び／又は１以上の連結基を介して結合した基であってもよい。

[0090] 上記式（ｉ）中のX^1、X^2は、互いに結合して式中に示される３つの炭素原子とともに環を形成していてもよい。具体的には、X^1及びX^2と式中に示される３つの炭素原子とで形成される環構造としては、例えば、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、フランジオン環（マレイン酸無水物環）、ピロールジオン環（マレイミド環）、カルボニル炭素のα位とβ位の間に炭素－炭素不飽和結合を有するラクトン環、カルボニル炭素のα位とβ位の間に炭素－炭素不飽和結合を有するラクタム環などが挙げられる。

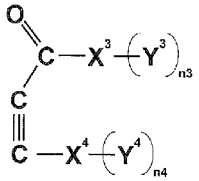
[0091] 上記式（ｉ）中のR^1、R^2は、同一又は異なって、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。上記アルキル基としては、例えば、メチ

ル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基などの炭素数１～２０の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基などが挙げられる。上記アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、上述の芳香族ヒドロキシカルボン酸における置換基と同様の基（但し、アルキル基は除く）が挙げられる。

[0092] 上記式（ｉ）中のY^1、Y^2は、同一又は異なって、熱重合性官能基を示す。上記熱重合性官能基としては、上述の熱重合性官能基が例示される。また、上記式（ｉ）中のｎ１、ｎ２は、同一又は異なって、０以上の整数を示す。但し、ｎ１とｎ２の合計（ｎ１＋ｎ２）は１以上の整数を示す（即ち、上記式（ｉ）で表される化合物は、分子内に１以上の熱重合性官能基を有する）。ｎ１とｎ２の合計としては、例えば、１～１０の整数（より好ましくは１～５の整数）が好ましい。また、Y^1、Y^2のX^1、X^2に対する結合位置は、特に限定されない。なお、ｎ１（又はｎ２）が２以上の整数である場合、複数のY^1（又はY^2）は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0093] また、架橋性化合物（Ｂ）としては、下記式（ｉｉ）で表される化合物（α，β－不飽和カルボニル基（不飽和基が三重結合の場合）及び熱重合性官能基を有する化合物）が挙げられる。

[化4]



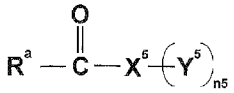
（ii）

[0094] 上記式（ｉｉ）中のX^3、X^4は、同一又は異なって有機基を示す。上記有機基としては、式（ｉ）中のX^1、X^2として例示したものと同様の有機基が挙げられる。また、上記式（ｉ）中のX^1、X^2と同様に、上記式（ｉｉ）中のX^3、X^4は、互いに結合して式中に示される３つの炭素原子とともに環を形成していてもよい。

[0095] 上記式（ｉｉ）中のＹ^{3}、Ｙ^{4}は、同一又は異なって、熱重合性官能基を示す。上記熱重合性官能基としては、上述の熱重合性官能基が例示される。また、上記式（ｉｉ）中のｎ３、ｎ４は、同一又は異なって、０以上の整数を示す。但し、ｎ３とｎ４の合計（ｎ３＋ｎ４）は１以上の整数を示す（即ち、上記式（ｉｉ）で表される化合物は、分子内に１以上の熱重合性官能基を有する）。ｎ３とｎ４の合計としては、例えば、１～１０の整数（より好ましくは１～５の整数）が好ましい。また、Ｙ^{3}、Ｙ^{4}のＸ^{3}、Ｘ^{4}に対する結合位置は、特に限定されない。なお、ｎ３（又はｎ４）が２以上の整数である場合、複数のＹ^{3}（又はＹ^{4}）は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0096] また、架橋性化合物（Ｂ）としては、下記式（ｉｉｉ）で表される化合物（熱重合性官能基を有するカルボン酸又はその誘導体）が挙げられる。

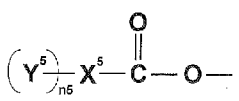
[化5]



（iii）

[0097] 上記式（ｉｉｉ）中のＲ^{a}は、水酸基（－ＯＨ）、アルコキシ基、ハロゲン原子、又はアシルオキシ基を示す。上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの炭素数１～２０のアルコキシ基、及びその誘導体などが挙げられる。上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。上記アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、下記式で表される基などが挙げられる。なお、下記式におけるＸ^{5}、Ｙ^{5}、ｎ５は、上記式（ｉｉｉ）におけるものと同じである。

[化6]

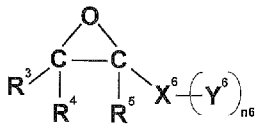


[0098] 上記式（ｉｉｉ）中のＸ^{5}は有機基を示す。上記有機基としては、式（ｉ）中のＸ^{1}、Ｘ^{2}として例示したものと同様の有機基が挙げられる。上記式（ｉｉ

ｉ）中のＹ[5]は熱重合性官能基を示す。上記熱重合性官能基としては、上述の熱重合性官能基が例示される。また、上記式（ｉｉｉ）中のｎ５は１以上の整数を示す。ｎ５としては、例えば、１～１０の整数（より好ましくは１～５の整数）が好ましい。また、Ｙ[5]のＸ[5]に対する結合位置は、特に限定されない。なお、ｎ５が２以上の整数である場合、複数のＹ[5]は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0099] また、架橋性化合物（Ｂ）としては、下記式（ｉｖ）で表される化合物（熱重合性官能基を有するエポキシ化合物）が挙げられる。

[化7]



（ｉｖ）

[0100] 上記式（ｉｖ）中のＸ[6]は有機基を示す。上記有機基としては、式（ｉ）中のＸ[1]、Ｘ[2]として例示したものと同様の有機基が挙げられる。上記式（ｉｖ）中のＹ[6]は熱重合性官能基を示す。上記熱重合性官能基としては、上述の熱重合性官能基が例示される。また、上記式（ｉｖ）中のｎ６は１以上の整数を示す。ｎ６としては、例えば、１～１０の整数（より好ましくは１～５の整数）が好ましい。また、Ｙ[6]のＸ[6]に対する結合位置は、特に限定されない。なお、ｎ６が２以上の整数である場合、複数のＹ[6]は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0101] 上記式（ｉｖ）中のＲ[3]～Ｒ[5]は、同一又は異なって、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。上記置換基を有していてもよいアルキル基としては、上記式（ｉ）中のＲ[1]、Ｒ[2]として例示したものと同様の基が挙げられる。

[0102] 架橋性化合物（Ｂ）としては、より具体的には、例えば、４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、ｍ－フェニレンビスマレイミド、２，２’－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン、エチレンビスマレイミド、ｏ－フェニレンビスマレイミド、ｐ－フェニレンビスマレイミド

、ｍ－トルイレンビスマレイミド、４，４’－ビフェニレンビスマレイミド、４，４’－［３，３’－ジメチル－ビフェニレン］ビスマレイミド、４，４’－［３，３’－ジメチルジフェニルメタン］ビスマレイミド、４，４’－［３，３’－ジエチルジフェニルメタン］ビスマレイミド、４，４’－ジフェニルプロパンビスマレイミド、４，４’－ジフェニルエーテルビスマレイミド、３，３’－ジフェニルスルホンビスマレイミド、４，４’－ジフェニルスルホンビスマレイミドなどのビスマレイミド化合物；４－マレイミド安息香酸；４－マレイミド安息香酸メチル；４－マレイミド安息香酸エチルなどが挙げられる。

[0103] 架橋性化合物（Ｂ）の融点（Ｔｍ）は、特に制限されないが、２５０℃以下（６０～２５０℃）が好ましく、２３０℃以下がより好ましく、２１０℃以下がさらに好ましい。融点が２５０℃以下であるため、芳香族ポリエステル（Ａ）が溶融する温度で、架橋性化合物（Ｂ）も溶融させることができる。なお、上記融点は、ＤＳＣの吸熱ピークを示す。

[0104] 架橋性化合物（Ｂ）の発熱開始温度は、特に制限されないが、３００℃以下（１００～３００℃）が好ましく、２８０℃以下がより好ましく、２６０℃以下がさらに好ましい。発熱開始温度が３００℃以下であると、芳香族ポリエステル（Ａ）と溶融混合し得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の発熱開始温度が比較的低く、硬化させる温度（硬化温度）が高くなり過ぎない。なお、上記発熱開始温度は、ＤＳＣにて、曲線がベースラインから立ち上がり始める温度を示す。

[0105] 架橋性化合物（Ｂ）の上記発熱開始温度と融点（Ｔｍ）との差は、特に制限されないが、５０℃以下が特に有用（４０℃以下がより有用、３０℃以下がさらに有用）である。発熱開始温度と融点（Ｔｍ）との差が、５０℃以下であると、架橋性化合物（Ｂ）を溶融させてから硬化反応が開始し粘度上昇が始まるまでの溶融混合できる時間が短く、特に粘度上昇が起きやすい。このため、本発明の製造方法により、粘度上昇を抑える効果が大きい。なお、一般的に発熱開始温度の方が融点（Ｔｍ）よりも高い。

[0106] ［マレイミド誘導体（Ｂ’）］

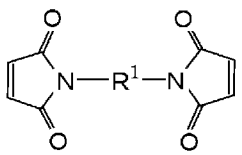
マレイミド誘導体（Ｂ’）は、融点が１５０℃以下及び／又は融点とマレイミド誘導体の発熱開始温度の差が３０℃以上であり、分子内（一分子中）に、芳香族ポリエステル（Ａ）が分子鎖末端に有する反応性官能基（ａ）（水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種）と反応するマレイミド基と、熱重合性官能基であるマレイミド基を有し、少なくとも２個のマレイミド基を有する。なお、マレイミド誘導体（Ｂ’）は、前記架橋性化合物（Ｂ）に含まれ、架橋性化合物（Ｂ）としてマレイミド誘導体（Ｂ’）を用いてもよい。

[0107] マレイミド誘導体（Ｂ’）におけるマレイミド基の数は、２個以上であればく、特に限定されないが、２～１０個が好ましく、より好ましくは２～５個である。

[0108] なお、マレイミド誘導体（Ｂ’）は、反応性官能基（ａ）と反応するマレイミド基を１個以上と熱重合性官能基を１個以上有する必要がある。例えば、マレイミド誘導体（Ｂ’）が反応性官能基としても熱重合性官能基としても機能するマレイミド基は、マレイミド基を２個以上有する必要がある。当該マレイミド基におけるα炭素－β炭素二重結合は、芳香族ポリエステル（Ａ）の水酸基、芳香族環、又は共役ジエン構造と反応することにより消失し、もはや熱重合性官能基としては機能できなくなるためである。

[0109] マレイミド誘導体（Ｂ’）としては、例えば、炭素数が１００以下（好ましくは１０～５０）の化合物が挙げられる。中でも、マレイミド誘導体（Ｂ’）としては、特に制限されないが、芳香族ポリエステル（Ａ）との相溶性の点から、下記式（１）で表される化合物である化合物が好ましい。

[化8]



（１）

［式（１）中のＲ[1]は、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、

炭素数３～８のシクロアルキレン基、炭素数６～１５のアリーレン基又はこれらが２以上、連結基を介して、又は介することなく結合した基を表す]

[0110] 上記連結基としては、特に限定されないが、エーテル結合（－Ｏ－）、チオエーテル結合（－Ｓ－）、スルホニル結合（－SO_2－）、アミド結合（－ＮＨＣＯ－）、エステル結合（－ＣＯＯ－）、アシル結合（－ＣＯ－）などが挙げられる。前記式（１）中のアルキレン基は、炭素数が１～１２が好ましく、炭素数が２～８がより好ましい。前記式（１）中のシクロアルキレン基は、炭素数４～６が好ましい。前記式（１）中のアリーレン基は、炭素数６（フェニレン基）が好ましい。

[0111] マレイミド誘導体（Ｂ’）としては、具体的には、１分子中に芳香環（フェニレン基）を３個以上含む芳香族ビスマレイミド化合物として、２，２－ビス[４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル]プロパン、ビス［４－マレイミド（４－フェノキシフェニル）］スルホン、１，１’－［１，４－フェニレンビス（オキシ－４，１－フェニレン）］ビスマレイミド、１，１’－［スルホニルビス（４，１－フェニレンオキシ－３，１－フェニレン）］ビスマレイミド、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］ケトン、１，３－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、１，１’－［オキシビス（４，１－フェニレンチオ－４，１-フェニレン）］ビスマレイミド、１，１’－［（２，２’，３，３’，５，５’，６，６’－オクタフルオロ［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジイル）ビス（オキシ－３，１－フェニレン）］ビスマレイミドなどが挙げられる。中でも、２，２－ビス[４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル]プロパン、ビス［４－マレイミド（４－フェノキシフェニル）］スルホン、１，３－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ベンゼンが好ましい。

[0112] マレイミド誘導体（Ｂ’）としては、具体的には、１分子中に芳香環（フェニレン基）を２個含む芳香族ビスマレイミド化合物としては、Ｎ，Ｎ’－（４，４’－ビフェニレン）ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（スルホニルジ－

ｐ－フェニレン）ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（オキシジ－ｐ－フェニレン）ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（３，３’－ジメチル－４，４’－ビフェニリレン）ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（ベンジリデンジ－ｐ－フェニレン）ビスマレイミド、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、３，３’－ジメチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、４，４’－ジフェニルスルフィドビスマレイミド、４，４’－ジフェニルエーテルビスマレイミド、３，３’－ベンゾフェノンビスマレイミド、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、１，１’－[１，４－ブタンジイルビス（オキシ－ｐ－フェニレン）]ビスマレイミドなどが挙げられる。中でも、４，４’－ジフェニルスルフィドビスマレイミド、４，４’－ジフェニルエーテルビスマレイミドが好ましい。

[0113] マレイミド誘導体（Ｂ’）としては、具体的には、１分子中に芳香環（フェニレン基）を１個含む芳香族ビスマレイミド化合物としては、４－メチル－１，３－フェニレンビスマレイミド、１，３－フェニレンビスマレイミド、１，４－フェニレンビスマレイミド、１，２－フェニレンビスマレイミド、ナフタレン－１，５－ジマレイミド、４－クロロ－１，3-フェニレンビスマレイミドなどが挙げられる。

[0114] マレイミド誘導体（Ｂ’）としては、具体的には、脂肪族ビスマレイミド化合物として、１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン、１，６－ビスマレイミド－（２，４，４－トリメチル）ヘキサン、Ｎ，Ｎ’－デカメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－デカメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－オクタメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ヘプタメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ペンタメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－テトラメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－トリメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（オキシジメチレン）ビスマレイミド、１，１３－ビスマ

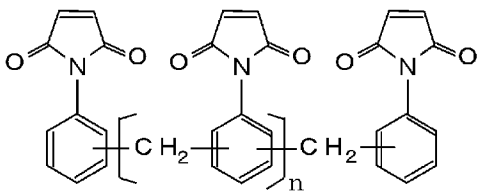
レイミド－４，７，１０－トリオキサトリデカン、１，１１－ビス（マレイミド）－３，６，９－トリオキサウンデカンなどが挙げられる。中でも、下記式（ｉｉ）で表される化合物である１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビスマレイミドが好ましい。

[0115] また、上記以外にも下記式（ｉ）で表される化合物であるポリフェニルメタンマレイミドが挙げられる。これらのマレイミド誘導体（Ｂ’）は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0116] マレイミド誘導体（Ｂ’）は、市販品を用いることができ、商品名「ＢＭＩ－１０００」、商品名「ＢＭＩ－１１００」、商品名「ＢＭＩ－２０００」、商品名「ＢＭＩ－２３００」、商品名「ＢＭＩ－ＴＭＨ」（以上、大和化成（株）社製）、商品名「ＢＭＩ－３０００」、商品名「ＢＭＩ－６８９」、商品名「ＢＭＩ－１５００」（以上、エア・ブラウン（株）社製）などが挙げられる。

[0117] 特に、融点が低く、芳香族ポリエステル（Ａ）と低温で混合しやすい点から、下記式（ｉ）で表される化合物であるポリフェニルメタンマレイミド、下記式（ｉｉ）で表される化合物である１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサンが好ましい。

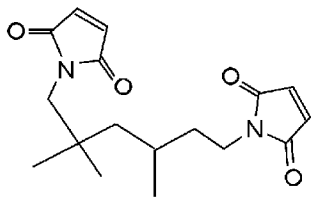
[化1]



（ｉ）

［上記式（ｉ）中のｎは、０～１０の整数を表す］

[化2]



（ｉｉ）

[0118] 前記式（ｉ）におけるｎは、溶融流動性の点で０～５の整数が好ましい。ｎの値が異なるマレイミド誘導体（Ｂ’）を用いてもよく、ｎの値に分布をもつマレイミド誘導体（Ｂ’）を用いてもよい。

[0119] マレイミド誘導体（Ｂ’）の分子量は、特に制限されないが、２００～１００００が好ましく、２００～８０００がより好ましく、２５０～６０００がさらに好ましい。分子量が上記範囲であると、芳香族ポリエステル（Ａ）と低温で混合しやすく、均一に混合しやすい。

[0120] マレイミド誘導体（Ｂ’）の融点（Ｔｍ）は、１５０℃以下（６０～１５０℃）が好ましく、１３０℃以下がより好ましく、１１０℃以下がさらに好ましく、９０℃以下が特に好ましい。融点が１５０℃以下であると、架橋反応が進行しない温度領域で混合することができ、均一な組成物が得られる。なお、上記融点は、ＤＳＣの吸熱ピークを示す。

[0121] マレイミド誘導体（Ｂ’）の融点（Ｔｍ）は、具体的には、上記式（ｉ）で表される化合物であるポリフェニルメタンマレイミド（商品名「ＢＭＩ－２３００」、大和化成（株）社製）が６３℃、上記式（ｉｉ）で表される化合物である１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン（商品名「ＢＭＩ－ＴＭＨ」、大和化成（株）社製）が８１℃であり、ｍ－フェニレンビスマレイミド（商品名「ＢＭＩ－３０００」、エア・ブラウン（株）社製）が６２℃である。

[0122] マレイミド誘導体（Ｂ’）の発熱開始温度は、特に制限されないが、２５０℃以下（９０～２５０℃）が好ましく、２３０℃以下がより好ましく、２１０℃以下がさらに好ましい。発熱開始温度が２５０℃以下であると、芳香族ポリエステル（Ａ）と混合し得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物

の発熱開始温度が比較的低く、硬化させる温度（硬化温度）が高くなり過ぎない。なお、上記発熱開始温度は、ＤＳＣにて、曲線がベースラインから立ち上がり始める温度を示す。

[0123] マレイミド誘導体（Ｂ’）の発熱開始温度は、具体的には、上記式（ｉ）で表される化合物であるポリフェニルメタンマレイミド（商品名「ＢＭＩ－２３００」、大和化成（株）社製）が１２０℃、上記式（ｉｉ）で表される化合物である１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン（商品名「ＢＭＩ－ＴＭＨ」、大和化成（株）社製）が１９０℃であり、ｍ－フェニレンビスマレイミド（商品名「ＢＭＩ－３０００」、エア・ブラウン（株）社製）が２３０℃である。

[0124] マレイミド誘導体（Ｂ’）の上記発熱開始温度と融点（Ｔｍ）との差は、３０℃以上（３０～１２０℃）である場合が特に有用（４０℃以上がより有用、５０℃以上がさらに有用）である。融点と発熱開始温度の差が、３０℃以上であると、マレイミド誘導体（Ｂ’）を溶融させてから硬化反応が開始し粘度上昇が始まるまでの、混合できる時間を長く保ちやすい。なお、一般的に発熱開始温度の方が融点（Ｔｍ）よりも高い。中でも、マレイミド誘導体（Ｂ’）は、融点が１５０℃以下、且つ融点と発熱開始温度の差が３０℃以上であることが好ましい。

[0125] マレイミド誘導体（Ｂ’）の上記発熱開始温度と融点（Ｔｍ）との差は、具体的には、上記式（ｉ）で表される化合物であるポリフェニルメタンマレイミド（商品名「ＢＭＩ－２３００」、大和化成（株）社製）が５７℃、上記式（ｉｉ）で表される化合物である１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン（商品名「ＢＭＩ－ＴＭＨ」、大和化成（株）社製）が１０９℃であり、ｍ－フェニレンビスマレイミド（商品名「ＢＭＩ－３０００」、エア・ブラウン（株）社製）が１６８℃である。

[0126] ［添加剤］

本発明における熱硬化性芳香族ポリエステル組成物は、芳香族ポリエステル（Ａ）の濃度を下げて、組成物調整時における硬化反応を抑制するため、

また、硬化物の性能を目的（用途）に応じて調整するため、無機フィラーなどの添加剤を添加する。中でも、添加剤としては、無機フィラーが好ましく用いられる。

[0127] 上記無機フィラーとしては、公知乃至慣用の無機フィラーを使用することができ、特に限定されないが、例えば、シリカ（例えば、天然シリカ、合成シリカなど）、酸化アルミニウム（例えば、α－アルミナなど）、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素などの窒化物；水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物；マイカ、タルク、カオリン、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ウォラストナイト、セピオライト、ゾノライト、ゼオライト、ハイドロタルサイト、フライアッシュ、脱水汚泥、ガラスビーズ、ガラスファイバー、ケイ藻土、ケイ砂、カーボンブラック、センダスト、アルニコ磁石、各種フェライト等の磁性粉、水和石膏、ミョウバン、三酸化アンチモン、マグネシウムオキシサルフェイト、シリコンカーバイド、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、燐酸マグネシウム、銅、鉄などが挙げられる。上記無機フィラーは、中実構造、中空構造、多孔質構造等のいずれの構造を有していてもよい。また、上記無機フィラーは、例えば、オルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物などの周知の表面処理剤により表面処理されたものであってもよい。なお、本発明の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法において無機フィラーは、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。中でも、特に、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を半導体封止材用に使用する場合には、シリカ（シリカフィラー）等を使用すること

が好ましく、硬化物の熱伝導性や放熱特性を調整する場合には、アルミナ（アルミナ微粒子）等を使用することが好ましい。

[0128] 上記無機フィラー以外の添加剤としては、特に限定されないが、例えば、ジアミノ化合物［例えば、ジアミノジフェニルメタンなど］、ジアリル化合物［ジアリルビスフェノールＡなど］、トリアジン類［例えば、１，３，５－トリ－２－プロペニル－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、１，３，５－トリス(２－メチル－２－プロペニル)－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、１，３，５－トリス（２，３－エポキシプロピル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオンなど］などが挙げられる。

[0129] 上記無機フィラー以外の添加剤としては、他にも本発明の効果を損なわない範囲で、公知乃至慣用の添加剤を使用でき、例えば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂；溶剤；安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定化剤など）；難燃剤（リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤など）；難燃助剤；補強材；核剤；カップリング剤；滑剤；ワックス；可塑剤；離型剤；耐衝撃性改良剤；色相改良剤；流動性改良剤；着色剤（染料、顔料など）；分散剤；消泡剤；脱泡剤；抗菌剤；防腐剤；粘度調整剤；増粘剤などが使用できる。なお、上記添加剤は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0130] ［硬化促進剤］

本発明の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法では、硬化反応を促進し、熱硬化開始温度を下げるために、硬化促進剤を用いてもよい。硬化促進剤には、後述するラジカル発生剤も含まれるものとする。

[0131] 上記硬化促進剤としては、硬化反応を促進する機能を有する化合物であれば、特に制限されないが、ラジカル発生剤、イミダゾール誘導体、有機塩基及びその塩などが挙げられる。これらの硬化促進剤は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。ラジカ

ル発生剤としては、光又は熱ラジカル発生剤として下記のものを用いることができる。

[0132] 上記光ラジカル発生剤としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノンベンジル、ベンジルジメチルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジメトキシアセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、ジフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、ジフェニルジサルファイト、オルトベンゾイル安息香酸メチル、４－ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬（株）製 カヤキュアＥＰＡ等）、２，４－ジエチルチオキサンソン（日本化薬（株）製 カヤキュアＤＥＴＸ等）、２－メチル－１－［４－（メチル）フェニル］－２－モルホリノプロパノン－１（チバガイギー（株）製 イルガキュア９０７等）、２－ジメチルアミノ－２－（４－モルホリノ）ベンゾイル－１－フェニルプロパン等の２－アミノ－２－ベンゾイル－１－フェニルアルカン化合物、テトラ（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、ベンジル、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、４，４－ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゼン誘導体、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，５，４’，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール（保土谷化学（株）製 Ｂ－ＣＩＭ等）等のイミダゾール化合物、２，６－ビス（トリクロロメチル）－４－（４－メトキシナフタレン－１－イル）－１，３，５－トリアジン等のハロメチル化トリアジン化合物、２－トリクロロメチル－５－（２－ベンゾフラン２－イル－エテニル）－１，３，４－オキサジアゾール等のハロメチルオキサジアゾール化合物などが挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤は単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。また、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、光増感剤を加えることができる。上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ジフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシドのように、波長４００ｎ

m付近の光で活性化するものが好ましい。

[0133] 上記熱ラジカル発生剤としては、例えば、有機過酸化物類などが挙げられる。上記有機過酸化物類としては、例えば、ジアルキルパーオキサイド、アシルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシエステル等を使用することができる。有機過酸化物の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサネート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイル）パーオキシヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジブチルパーオキシヘキサン、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシ－ジイソプロピルベンゼン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、メチルエチルケトンパーオキシド、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート等が挙げられる。その他のラジカル発生剤としては、２，３－ジメチル－２，３－ジフェニルブタンが挙げられる。中でも、ジクミルパーオキサイド、２，３－ジメチル－２，３－ジフェニルブタンが好ましい。これらのラジカル発生剤は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0134] さらに、上記熱ラジカル発生剤とともに、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸亜鉛、オクテン酸コバルト等のナフテン酸やオクテン酸のコバルト、マンガン、鉛、亜鉛、バナジウムなどの金属塩を併用することができる。同様に、ジメチルアニリン等の３級アミンも使用することができる。

[0135] 上記イミダゾール誘導体としては、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチル

イミダゾールなどが挙げられる。これらのイミダゾール誘導体は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0136] 上記有機塩基及びその塩としては、例えば、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７（ＤＢＵ）、及びその塩（例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、ｐ－トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩）；１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノネン－５（ＤＢＮ）、及びその塩（例えば、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、４級アンモニウム塩、ヨードニウム塩）；ベンジルジメチルアミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミンなどの３級アミン；２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール；リン酸エステル、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラ（ｐ－トリル）ボレートなどのホスホニウム化合物などが挙げられる。これらの有機塩基及びその塩は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0137] また、上記有機塩基及びその塩としては、Ｕ－ＣＡＴ ＳＡ ５０６、Ｕ－ＣＡＴ ＳＡ １０２、Ｕ－ＣＡＴ ５００３、Ｕ－ＣＡＴ １８Ｘ（以上、サンアプロ（株）製）、ＴＰＰ－Ｋ、ＴＰＰ－ＭＫ（以上、北興化学工業（株）製）、ＰＸ－４ＥＴ（日本化学工業（株）製）などの市販品を使用することもできる。

[0138] 上記硬化促進剤の配合量は、特に制限されないが、芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、０．０１～１０重量部が好ましく、０．０５～５重量部がより好ましい。

[0139] ［第１の製造方法］

第１の製造方法は、上述のように、芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤とを溶融混合する工程Ｉ、及び前記工程Ｉで得られた混合物に架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合する工程ＩＩを含む限り特に制限されない。添加剤と

しては、上記添加剤（特に、無機フィラー）が挙げられる。芳香族ポリエステル（Ａ）と前記工程Ｉで得られた混合物に架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合することにより、主に芳香族ポリエステル（Ａ）の反応性官能基（ａ）（水酸基、アシルオキシ基、芳香族環、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種）と、架橋性化合物（Ｂ）の反応性官能基（ｂ）との反応（例えば、付加反応）が主に進行し、熱硬化性を有する芳香族ポリエステル組成物が得られる。なお、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を製造するにあたり、芳香族ポリエステル（Ａ）は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。同様に、架橋性化合物（Ｂ）は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0140] 芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤（特に、無機フィラー）の配合量（配合割合）は、添加剤の種類等により異なり、特に限定されない。添加剤（特に、無機フィラー）の配合量は、芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、１０～４０００重量部が好ましく、３０～３０００重量部がより好ましく、５０～２０００重量部がさらに好ましく、１００～１５００重量部が特に好ましい。添加剤の配合量が上記範囲であると、芳香族ポリエステル（Ａ）を十分に希釈することができ、硬化反応の進行を抑え、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑えることができ、また、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物中に架橋剤が多量に残存しすぎることがなく、硬化物の物性に悪影響が及びにくい。

[0141] 上記配合する添加剤（特に、無機フィラー）の少なくとも５０重量％以上（より好ましくは８０重量％以上、さらに好ましくは９０重量％、特に好ましくは１００重量％）を工程Ｉで添加することが好ましい。

[0142] 芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の配合量（配合割合）は、芳香族ポリエステル（Ａ）や架橋性化合物（Ｂ）の種類等により異なり、特に限定されない。架橋性化合物（Ｂ）の配合量は、芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、１０～４００重量部が好ましく、２０～３００

重量部がより好ましく、３０～２５０重量部がさらに好ましい。架橋性化合物（Ｂ）の配合量が上記範囲であると、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の硬化性が低下しにくく、組成物中に架橋性化合物（Ｂ）が多量に残存しすぎることがなく、硬化物の物性に悪影響が及びにくい。

[0143] 上記配合する架橋性化合物（Ｂ）は、全量を工程ＩＩで加えることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲で、一部（例えば、全配合量の１０重量％以下、好ましくは５重量％以下）を工程Ｉで加えてもよい。

[0144] 本発明における熱硬化性芳香族ポリエステル組成物中の、芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対する、添加剤（特に、無機フィラー）及び架橋性化合物（Ｂ）のそれぞれの配合量は、添加剤が１０～４０００重量部、架橋性化合物（Ｂ）が１０～４００重量部が好ましく、添加剤が３０～３０００重量部、架橋性化合物（Ｂ）が２０～３００重量部がより好ましい。

[0145] 工程Ｉにおいて、上記芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤（特に、無機フィラー）とを溶融混合する際の混合温度は、芳香族ポリエステル（Ａ）を溶融させることができる温度であればよく、特に限定されないが、３００℃以下（例えば、８０～３００℃）が好ましく、２５０℃以下がより好ましく、２００℃以下がさらに好ましい。なお、溶融混合の温度は、溶融混合する間一定となるように制御することもできるし、段階的又は連続的に変動するように制御することもできる。

[0146] 工程Ｉにおいて、上記芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤（特に、無機フィラー）とを溶融混合する時間は、特に限定されないが、４～１２０分が好ましく、６～６０分がより好ましく、８～３０分がさらに好ましい。溶融混合の時間が上記範囲であると、硬化物の生産性が低下せず、添加剤をより均一に分散させることができる。

[0147] 工程ＩＩにおいて、上記架橋性化合物（Ｂ）と溶融混合する際の混合温度は、芳香族ポリエステル（Ａ）及び架橋性化合物（Ｂ）を溶融させることができる温度（特に、芳香族ポリエステル（Ａ）の融点以上）であればよく、特に限定されないが、２００℃以下（例えば、８０～２００℃）が好ましく

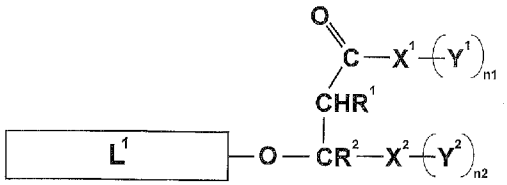
、１９０℃以下がより好ましく、１８０℃以下がさらに好ましい。溶融混合の温度が２００℃以下であると、架橋性化合物（Ｂ）に由来する熱重合性官能基の重合反応を抑制でき、粘度の急激な上昇を抑えることができる。なお、溶融混合する際の温度は、溶融混合する間一定となるように制御することもできるし、段階的又は連続的に変動するように制御することもできる。

[0148] 工程ＩＩにおいて、上記架橋性化合物（Ｂ）と溶融混合する時間は、特に限定されないが、３０～６００分が好ましく、より好ましくは４０～４００分であり、さらに好ましくは５０～２００分である。溶融混合の時間が上記範囲であると、硬化物の生産性が低下せず、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の反応を進行させることができる。

[0149] 特に、第１の製造方法では、工程Ｉにおいて、芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤（特に、無機フィラー）を溶融混合する際の混合温度が８０～３００℃、工程ＩＩにおいて、架橋性化合物（Ｂ）を加え溶融混合する際の混合温度が８０～２００℃、混合時間が３０～６００分であることが好ましい。

[0150] 第１の製造方法では、工程ＩＩにおいて、架橋性化合物（Ｂ）を加え溶融混合後、均一な熱硬化性芳香族ポリエステル組成物が得られたときの熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の溶融粘度（初期複素粘度）は、２００℃以下（例えば、１８０℃）において、１０００Ｐａ・ｓ以下が好ましく、５００Ｐａ・ｓ以下がより好ましく、２００Ｐａ・ｓ以下がさらに好ましく、１００Ｐａ・ｓ以下が特に好ましい。初期複素粘度が、１０００Ｐａ・ｓ以下であると、トランスファー成形等の成形がしやすくなる。なお、溶融粘度（初期複素粘度）は、レオメーター（粘弾性測定装置）（商品名「ＭＣＲ－３０２」、アントンパール社製）を用いて測定できる。

[0151] なお、上記無機フィラー以外の添加剤は、工程Ｉの芳香族ポリエステル（Ａ）と無機フィラーを溶融混合する際にともに配合することができ、工程ＩＩの架橋性化合物（Ｂ）とともに溶融混合する際にも配合することもできる。



（1）

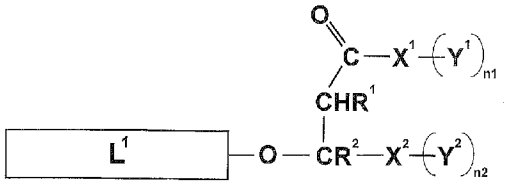
[0152] 工程Ｉ及び工程ＩＩにおいて、上記溶融混合は、常圧下で行うこともできるし、減圧下又は加圧下で行うこともできる。また、上記溶融混合は、一段階で行うこともできるし、二段階以上の多段階に分けて行うこともできる。

[0153] 工程Ｉ及び工程ＩＩにおいて、上記溶融混合は、公知乃至慣用の装置（溶融混合装置）を使用して実施することができる。上記溶融混合装置としては、特に限定されないが、一軸押出機、二軸押出機などの押出機；パドルミキサー、高速流動式ミキサー、リボンミキサー、バンバリーミキサー、ハーケミキサー、スタティックミキサーなどのミキサー；ニーダーなどが挙げられる。

[0154] 芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）とを溶融混合することにより、本発明における熱硬化性芳香族ポリエステル組成物が得られる。本発明における熱硬化性芳香族ポリエステル組成物は、芳香族ポリエステル（Ａ）の分子鎖末端の反応性官能基（ａ）と、架橋性化合物（Ｂ）の反応性官能基（ｂ）とが溶融混合時に反応することにより形成される反応物を必須成分として含む組成物である。上記反応物は、芳香族ポリエステル（Ａ）の１以上と架橋性化合物（Ｂ）の１以上とが上述の反応（例えば、付加反応）により結合したものである。

[0155] 具体的には、上述の芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤と、架橋性化合物（Ｂ）の反応物は、例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）が反応性官能基（ａ）として水酸基を有する場合であって、架橋性化合物（Ｂ）として上記式（ｉ）で表される化合物を用いた場合には、下記式（１）で表される。

[化9]



（１）

[0156] 上記式（１）におけるL^1は、芳香族ポリエステル骨格を示す。当該芳香族ポリエステル骨格としては、例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）から１つの水酸基（分子鎖末端の水酸基）を除いた骨格、２以上の芳香族ポリエステル（Ａ）が１以上の架橋性化合物（Ｂ）（式（ｉ）で表される化合物）と反応して連結することにより形成されたもの（反応物）から１つの水酸基（分子鎖末端の水酸基）を除いた骨格などが挙げられる。

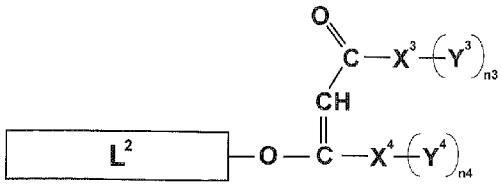
[0157] 上記式（１）におけるX^1、X^2、R^1、R^2、Y^1、Y^2、ｎ１、ｎ２は、上記式（ｉ）におけるものと同じである。

[0158] また、上記反応物は、例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）が反応性官能基（ａ）として芳香族環式基を有する場合であって、架橋性化合物（Ｂ）として上記式（ｉ）で表される化合物を用いた場合には、芳香族ポリエステル（Ａ）の芳香族環と架橋性化合物（Ｂ）の炭素－炭素二重結合とが環化反応（例えば、環化付加反応）して形成される反応物であってもよい。

[0159] また、上記反応物は、例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）が反応性官能基（ａ）として共役ジエン構造を有する場合であって、架橋性化合物（Ｂ）として上記式（ｉ）で表される化合物を用いた場合には、芳香族ポリエステル（Ａ）の共役ジエン構造と架橋性化合物（Ｂ）の炭素－炭素二重結合とが環化反応（例えば、環化付加反応）して形成される反応物であってもよい。

[0160] また、上述の芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の反応物は、例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）が反応性官能基（ａ）として水酸基を有する場合であって、架橋性化合物（Ｂ）として上記式（ｉｉ）で表される化合物を用いた場合には、下記式（２）で表される。

[化10]

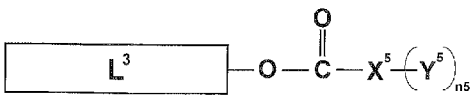


（２）

[0161] 上記式（２）におけるL^2は、芳香族ポリエステル骨格を示す。当該芳香族ポリエステル骨格としては、例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）から１つの水酸基（分子鎖末端の水酸基）を除いた骨格、２以上の芳香族ポリエステル（Ａ）が１以上の架橋性化合物（Ｂ）（式（ｉｉ）で表される化合物）と反応して連結することにより形成されたもの（反応物）から１つの水酸基（分子鎖末端の水酸基）を除いた骨格などが挙げられる。また、上記式（２）におけるX^3、X^4、Y^3、Y^4、ｎ３、ｎ４は、上記式（ｉｉ）におけるものと同じである。

[0162] また、上述の芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の反応物は、例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）が反応性官能基（ａ）として水酸基又はアシルオキシ基を有する場合であって、架橋性化合物（Ｂ）として上記式（ｉｉｉ）で表される化合物を用いた場合には、下記式（３）で表される。

[化11]



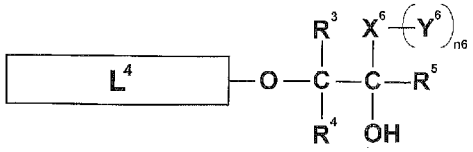
（３）

[0163] 上記式（３）におけるL^3は、芳香族ポリエステル骨格を示す。当該芳香族ポリエステル骨格としては、例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）から１つの水酸基（分子鎖末端の水酸基）又はアシルオキシ基（分子鎖末端のアシルオキシ基）を除いた骨格、２以上の芳香族ポリエステル（Ａ）が１以上の架橋性化合物（Ｂ）（式（ｉｉｉ）で表される化合物）と反応して連結することにより形成されたもの（反応物）から１つの水酸基（分子鎖末端の水酸基）又はアシルオキシ基（分子鎖末端のアシルオキシ基）を除いた骨格などが挙

げられる。また、上記式（３）におけるX^5、Y^5、ｎ５は、上記式（ｉｉｉ）におけるものと同じである。

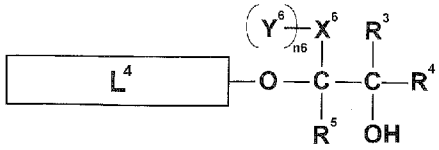
[0164] また、上述の芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の反応物は、例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）が反応性官能基として水酸基を有する場合であって、架橋性化合物（Ｂ）として上記式（ｉｖ）で表される化合物を用いた場合には、下記式（４）又は下記式（５）で表される。

[化12]



（４）

[化13]



（５）

[0165] 上記式（４）及び式（５）におけるL^4は、芳香族ポリエステル骨格を示す。当該芳香族ポリエステル骨格としては、例えば、芳香族ポリエステル（Ａ）から１つの水酸基（分子鎖末端の水酸基）を除いた骨格、２以上の芳香族ポリエステル（Ａ）が１以上の架橋性化合物（Ｂ）（式（ｉｖ）で表される化合物）と反応して連結することにより形成されたもの（反応物）から１つの水酸基（分子鎖末端の水酸基）を除いた骨格などが挙げられる。また、上記式（４）及び式（５）におけるX^6、Y^6、R^3～R^5、ｎ６は、上記式（ｉｖ）におけるものと同じである。

[0166] 第１の製造方法において、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の発熱開始温度は、特に制限されないが、２５０℃以下（例えば、１００～２５０℃）が好ましく、２３０℃以下がより好ましく、２１０℃以下がさらに好ましい。発熱開始温度が２５０℃以下であると、硬化させる温度（硬化温度）が高くなり過ぎない。なお、上記発熱開始温度は、ＤＳＣにて、曲線がベースラ

インから立ち上がり始める温度を示す。

[0167] 上述のように、第１の製造方法は、芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤とを溶融混合する工程Ｉ、及び前記工程Ｉで得られた混合物に架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合する工程ＩＩを含むことにより、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の溶融混合時の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物における、芳香族ポリエステル（Ａ）の相対的な割合が低くなり、希釈されることにより架橋反応（熱重合反応）の反応速度が低下し、また、架橋性化合物（Ｂ）の受ける加熱時間が少なくなり、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑えることができる。

[0168] ［第２の製造方法］

第２の製造方法は、上述のように、芳香族ポリエステル（Ａ）にマレイミド誘導体（Ｂ’）を加え、混合する工程を含む限り、特に制限されない。上記混合は、芳香族ポリエステル（Ａ）とマレイミド誘導体（Ｂ’）の少なくとも一部を溶融させた状態で行ってもよく、また、芳香族ポリエステル（Ａ）とマレイミド誘導体（Ｂ’）の少なくとも一部を溶媒に溶解させた状態で行ってもよい。上記混合により、芳香族ポリエステル（Ａ）の反応性官能基（ａ）（水酸基、アシルオキシ基、芳香族環、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種）と、マレイミド誘導体（Ｂ’）のマレイミド基との反応（例えば、付加反応）が主に進行し、反応物（例えば、付加物）を形成してもよい。なお、本発明の製造方法では、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を製造するにあたり、芳香族ポリエステル（Ａ）は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。同様に、マレイミド誘導体（Ｂ’）は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0169] 第２の製造方法において、芳香族ポリエステル（Ａ）とマレイミド誘導体（Ｂ’）の配合割合（配合量）は、芳香族ポリエステル（Ａ）やマレイミド誘導体（Ｂ’）の種類等により異なり、特に限定されない。マレイミド誘導体（Ｂ’）の配合量は、芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、

１０～４００重量部が好ましく、２０～３００重量部がより好ましく、３０～２５０重量部がさらに好ましい。マレイミド誘導体（Ｂ’）の配合量が上記範囲であると、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の硬化性が低下せず、また、組成物中にマレイミド誘導体（Ｂ’）が多量に残存しすぎることがなく、硬化物の物性に悪影響が及びにくい。

[0170] 芳香族ポリエステル（Ａ）にマレイミド誘導体（Ｂ’）を混合する際の混合温度は、芳香族ポリエステル（Ａ）とマレイミド誘導体（Ｂ’）を溶融、又は溶媒に溶解させることができる温度であればよく、特に限定されないが、２００℃以下（８０～２００℃）が好ましく、１６０℃以下がより好ましい。混合の温度が２００℃以下であると、架橋反応が進行せず、組成物の粘度の上昇を抑えることができる。なお、混合する際の温度は、混合する間一定となるように制御することもできるし、段階的又は連続的に変動するように制御することもできる。

[0171] 芳香族ポリエステル（Ａ）にマレイミド誘導体（Ｂ’）を混合する時間は、特に限定されないが、３０～６００分が好ましく、５０～４８０分がより好ましい。混合の時間が上記範囲であると、硬化物の生産性が低下せず、芳香族ポリエステル（Ａ）とマレイミド誘導体（Ｂ’）の反応進行を十分に進行させることができる。

[0172] 第２の製造方法では、芳香族ポリエステル（Ａ）にマレイミド誘導体（Ｂ’）を加え、混合後、均一な熱硬化性芳香族ポリエステル組成物が得られたときの熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の溶融粘度（初期複素粘度）は、２００℃以下（例えば、１８０℃）において、８０Ｐａ・ｓ以下が好ましく、５０Ｐａ・ｓ以下がより好ましく、２０Ｐａ・ｓ以下がさらに好ましく、１０Ｐａ・ｓ以下が特に好ましい。初期複素粘度が、８０Ｐａ・ｓ以下であると、トランスファー成形等の成形がしやすくなる。なお、溶融粘度（初期複素粘度）は、レオメーター（粘弾性測定装置）（商品名「ＭＣＲ－３０２」、アントンパール社製）を用いて測定できる。

[0173] 第２の製造方法において、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の発熱開始

温度は、特に制限されないが、２５０℃以下（１００～２５０℃）が好ましく、２３０℃以下がより好ましく、２１０℃以下がさらに好ましい。発熱開始温度が２５０℃以下であると、硬化させる温度（硬化温度）が高くなり過ぎない。なお、上記発熱開始温度は、ＤＳＣにて、曲線がベースラインから立ち上がり始める温度を示す。

[0174] 上記熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の発熱開始温度は、具体的には、マレイミド誘導体（Ｂ’）として、上記式（ｉ）で表される化合物であるポリフェニルメタンマレイミド（商品名「ＢＭＩ－２３００」、大和化成（株）社製）を用いた場合、１８０℃であり、上記式（ｉｉ）で表される化合物である１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン（商品名「ＢＭＩ－ＴＭＨ」、大和化成（株）社製）を用いた場合、２００℃である。マレイミド誘導体（Ｂ’）単独よりも、芳香族ポリエステル（Ａ）とマレイミド誘導体（Ｂ’）を混合した当該組成物の方が発熱開始温度は高くなっており、熱的により安定化された組成物となっている。

[0175] 上記混合は、常圧下で行うこともできるし、減圧下又は加圧下で行うこともできる。また、上記混合は、一段階で行うこともできるし、二段階以上の多段階に分けて行うこともできる。

[0176] 上記混合は、公知乃至慣用の装置（混合装置）を使用して実施することができる。上記混合装置としては、特に限定されないが、一軸押出機、二軸押出機などの押出機；パドルミキサー、高速流動式ミキサー、リボンミキサー、バンバリーミキサー、ハーケミキサー、スタティックミキサーなどのミキサー；ニーダーなどが挙げられる。

[0177] 上記混合は、溶媒存在下で行うこともできる。溶媒の具体例としては、特に限定されないが、ペンタフルオロフェノール（ＰＦＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡ）、ｏ－ジクロロベンゼン等が挙げられる。

[0178] 上記溶媒の使用量は、特に制限されないが、芳香族ポリエステル（Ａ）とマレイミド誘導体（Ｂ’）の合計量（１００重量部）に対して、５～１００

０重量部が好ましく、１０～８００重量部がより好ましい。

[0179] 本発明における熱硬化性芳香族ポリエステル組成物は、芳香族ポリエステル（Ａ）の分子鎖末端の反応性官能基（ａ）と、マレイミド誘導体（Ｂ’）のマレイミド基とが混合時に反応物（例えば、付加物）を形成してもよいし、芳香族ポリエステル（Ａ）とマレイミド誘導体（Ｂ’）が、分散している状態でもよい。上記反応物は、芳香族ポリエステル（Ａ）の１以上とマレイミド誘導体（Ｂ’）の１以上とが反応（例えば、付加反応）により結合したものである。

[0180] 第２の製造方法では、硬化物の性能を目的（用途）に応じて調整するため、無機フィラーなどの上記添加剤を含めることができる。中でも、上記添加剤としては、無機フィラーが好ましく用いられる。また、第２の製造方法では、硬化反応を促進し、熱硬化開始温度を下げるために、上記硬化促進剤を用いてもよい。

[0181] ［熱硬化性芳香族ポリエステル組成物］

本発明の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物（「本発明の組成物」と称する場合もある）は、前記芳香族ポリエステル（Ａ）と前記架橋性化合物（Ｂ）を含み、芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度が架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度よりも３０℃以上低いことを特徴とする。本発明の組成物は、本発明の製造方法（第１の製造方法又は第２の製造方法）により得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物に限定されない。なお、本発明の組成物における芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度とは、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）を混練して組成物を作製できる温度を意味し、例えば、ホットステージを取り付けた偏光顕微鏡を用いて実施例記載の方法で測定することができる。また、架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度とは、ＤＳＣ測定による発熱ピーク温度のことである。

[0182] 本発明の組成物における芳香族ポリエステル（Ａ）の平均重合度は、特に限定されないが、３～３０が好ましく、３～２５がより好ましく、３～２０がさらに好ましい。平均重合度が上記範囲であると、軟化温度を適度に調整

しやすくなる。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）の平均重合度は、例えば、特開平５－２７１３９４号公報に記載のアミン分解ＨＰＬＣ法により求めることができる。

[0183] 本発明の組成物における芳香族ポリエステル（Ａ）の分子量は、特に制限されないが、５００～２００００であることが好ましく、５００～１００００がより好ましく、５００～５０００がさらに好ましい。分子量が、上記範囲であると、硬化反応性が低下しにくく、軟化温度を適度に調整しやすくなる。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）の分子量は、例えば、ＧＰＣ測定により求めることができる。

[0184] 本発明の組成物における芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度は、特に限定されないが、４０～２００℃が好ましく、５０～１８０℃がより好ましく、８０～１６０℃がさらに好ましい。軟化温度が上記範囲であると、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の溶融混合を比較的低温（例えば、２００℃以下）で実施することができ、溶融混合時に架橋性化合物（Ｂ）の架橋反応が起こりにくい。なお、芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度とは、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）を混練して組成物を作製できる温度であり、例えば、ホットステージを取り付けた偏光顕微鏡を用いて実施例記載の方法で測定することができる。

[0185] 本発明の組成物における芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度は、芳香族ポリエステルの組成や重合度を変更することにより制御できる。芳香族ポリエステルの組成としては、上記の芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及び芳香族ジオールのうち、芳香族ジオールの割合が高くなると軟化温度が低くなり、芳香族ジカルボン酸の割合が高くなると軟化温度が高くなる傾向がある。また、芳香族ポリエステル骨格中において、ナフタレンやアントラセンなどの多環式芳香族環の割合が多くなると、軟化温度が高くなる傾向がある。芳香族ポリエステルの重合度としては、重合度が増すにつれて軟化温度が高くなる傾向があり、例えば、５量体の場合の軟化温度は、９０～１００℃であり、１０量体の場合の軟化温度は、１４０～１５０℃で

あり、２０量体の場合の軟化温度は、１７０～１８０℃である。

[0186] 本発明の組成物における前記架橋性化合物（Ｂ）としては、特に制限されないが、マレイミド誘導体が好ましい。中でもマレイミド誘導体としては、前記マレイミド誘導体（Ｂ’）で挙げた化合物が特に好ましい。

[0187] 本発明の組成物における架橋性化合物（Ｂ）（特に、上記マレイミド誘導体）の分子量は、特に制限されないが、２００～１００００が好ましく、２００～８０００がより好ましく、２５０～６０００がさらに好ましい。分子量が上記範囲であると、芳香族ポリエステル（Ａ）と低温で溶融混合しやすく、均一に混合しやすい。

[0188] 本発明の組成物における架橋性化合物（Ｂ）（特に、上記マレイミド誘導体）の融点（Ｔｍ）は、２００℃以下（例えば、６０～２００℃）が好ましく、１８０℃以下がより好ましく、１６０℃以下がさらに好ましい。融点が２００℃以下であると、架橋反応が進行しない温度領域で溶融混合することができ、均一な組成物が得られる。なお、上記融点は、ＤＳＣ測定の吸熱ピーク温度を示す。

[0189] 本発明の組成物における架橋性化合物（Ｂ）（特に、上記マレイミド誘導体）の発熱開始温度は、特に制限されないが、２５０℃以下（例えば、９０～２５０℃）が好ましく、２３０℃以下がより好ましく、２１０℃以下がさらに好ましい。発熱開始温度が２５０℃以下であると、芳香族ポリエステル（Ａ）と溶融混合し得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の発熱開始温度が比較的低く、硬化させる温度（硬化温度）が高くなり過ぎない。なお、上記発熱開始温度は、ＤＳＣ測定にて、曲線がベースラインから立ち上がり始める温度を示す。

[0190] 本発明の組成物における架橋性化合物（Ｂ）（特に、上記マレイミド誘導体）の硬化温度は、特に制限されないが、７０～２５０℃が好ましく、８０～２４０℃がより好ましく、９０～２３０℃がさらに好ましい。硬化温度が上記範囲であると、溶融混合時に架橋反応による粘度上昇を起こしにくい。なお、マレイミド誘導体の硬化温度は、ＤＳＣ測定の発熱ピーク温度より測

定できる。

[0191] 本発明の組成物における架橋性化合物（Ｂ）（特に、上記マレイミド誘導体）の硬化温度は、１分子中に芳香環を３個以上含む芳香族ビスマレイミド化合物として、２，２－ビス[４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル]プロパンの場合、２４０℃であり、芳香環を２個含む芳香族ビスマレイミド化合物として、４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミドの場合、２０２℃であり、芳香環を１個含む芳香族ビスマレイミド化合物として、４－メチル－１，３－フェニレンビスマレイミドの場合、２１０℃であり、また、上記式（２）で表される化合物であるポリフェニルメタンマレイミドの場合、２２６℃であり、上記式（３）で表される化合物である１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサンの場合、２８５℃である。

[0192] 本発明の組成物では上記マレイミド誘導体を含め、架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度は、分子内で芳香環式基の割合が高くなると高くなる傾向があり、特にナフタレンやアントラセンなどの多環式芳香族環の割合が多くなると硬化温度は高くなりやすい。また、分子中でアルキル基などの脂肪族炭化水素鎖の割合が高くなると硬化温度は低くなる傾向があり、特に炭素数６以上の長鎖脂肪族炭化水素鎖の割合が高くなると硬化温度は低くなりやすく、上記式（３）のような長鎖脂肪族鎖を有する化合物では、硬化温度が高くなる傾向がある。

[0193] 本発明の組成物における架橋性化合物（Ｂ）が上記マレイミド誘導体である場合の配合量（配合割合）は、特に限定されないが、芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、１０～３００重量部が好ましく、１０～２５０重量部がより好ましく、２０～２００重量部がさらに好ましい。マレイミド誘導体の配合量が上記範囲であると、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の硬化性が低下しにくく、組成物中に架橋性化合物（Ｂ）が多量に残存しすぎることがなく、硬化物の物性に悪影響が及びにくい。

[0194] 本発明の組成物における架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度は、特に制限されないが、７０～２５０℃が好ましく、８０～２４０℃がより好ましく、９０

～２３０℃がさらに好ましい。架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度が上記範囲であると、溶融混合時に架橋反応による粘度上昇を起こしにくい。なお、架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度は、ＤＳＣ（示差走査熱量分析装置、「ＤＳＣ６２００」、セイコーインスツル（株）製）にて、２０℃／分の昇温条件（窒素気流下）での発熱ピークトップ温度より測定できる。

[0195] 特に、本発明の組成物は、芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度が、架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度よりも３０℃以上低いことを特徴とする。上記軟化温度が硬化温度より、４０℃以上低いことが好ましく、５０℃以上低いことがより好ましい。上記軟化温度が硬化温度より３０℃以上低いため、溶融混合時に架橋反応による粘度上昇を起こしにくい。上記軟化温度と硬化温度の差は、特に制限されないが、芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度が１４０～１５０℃であり、架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度２００～２５０℃であることから生じることが好ましい。

[0196] 本発明の組成物における芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の配合量（配合割合）は、芳香族ポリエステル（Ａ）や架橋性化合物（Ｂ）の種類等により異なり、特に限定されない。架橋性化合物（Ｂ）の配合量は、芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、１０～３００重量部が好ましく、１５～２５０重量部がより好ましく、２０～２００重量部がさらに好ましい。架橋性化合物（Ｂ）の配合量が上記範囲であると、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の硬化性が低下しにくく、組成物中に架橋性化合物（Ｂ）が多量に残存しすぎることがなく、硬化物の物性に悪影響が及びにくい。

[0197] 本発明の組成物は、芳香族ポリエステル（Ａ）の濃度を下げて、組成物調整時における硬化反応を抑制するため、また、硬化物の性能を目的（用途）に応じて調整するため、無機フィラーなどの前記添加剤を含有することが好ましい。中でも、前記添加剤としては、無機フィラーが好ましく用いられる。

[0198] 本発明の組成物における前記添加剤（無機フィラーを含む）は、本発明の

熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を調製する際（芳香族ポリエステル（Ａ）及び架橋性化合物（Ｂ）を溶融混合する際）にともに配合することもできるし、本発明の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物をいったん調製した後に配合することもできる。

[0199] 本発明の組成物は、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）を含む限り特に制限されないが、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）、その他前記添加剤を加えて溶融混合することが好ましい。

[0200] 本発明の組成物における芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）と溶融混合する際の混合温度は、芳香族ポリエステル（Ａ）及び架橋性化合物（Ｂ）を溶融させることができる温度（特に、芳香族ポリエステル（Ａ）の融点以上）であればよく、特に限定されないが、２００℃以下（例えば、８０～２００℃）が好ましく、１９０℃以下がより好ましく、１８０℃以下がさらに好ましい。溶融混合の温度が２００℃以下であると、架橋性化合物（Ｂ）に由来する熱重合性官能基の重合反応を抑制でき、粘度の急激な上昇を抑えることができる。なお、溶融混合する際の温度は、溶融混合する間一定となるように制御することもできるし、段階的又は連続的に変動するように制御することもできる。

[0201] 本発明の組成物における芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）と溶融混合する時間は、特に限定されないが、３～６００分が好ましく、より好ましくは４～４００分であり、さらに好ましくは５～２００分である。溶融混合の時間が上記範囲であると、硬化物の生産性が低下せず、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）の反応を進行させることができる。

[0202] 本発明の組成物における溶融粘度（初期複素粘度）は、２００℃以下（例えば、１８０℃）において、１０００Ｐａ・ｓ以下が好ましく、５００Ｐａ・ｓ以下がより好ましく、２００Ｐａ・ｓ以下がさらに好ましく、１００Ｐａ・ｓ以下が特に好ましい。初期複素粘度が、１０００Ｐａ・ｓ以下であると、トランスファー成形等の成形がしやすくなる。なお、溶融粘度（初期複素粘度）は、レオメーター（粘弾性測定装置）（商品名「ＭＣＲ－３０２」

、アントンパール社製）を用いて測定できる。

[0203] 上記溶融混合は、公知乃至慣用の装置（溶融混合装置）を使用して実施することができる。上記溶融混合装置としては、特に限定されないが、一軸押出機、二軸押出機などの押出機；パドルミキサー、高速流動式ミキサー、リボンミキサー、バンバリーミキサー、ハーケミキサー、スタティックミキサーなどのミキサー；ニーダーなどが挙げられる。

[0204] 本発明の組成物は、硬化物としたときにより高い性能（耐熱性や機械特性など）が得られる点で、芳香族ポリエステル（Ａ）の分子鎖末端の反応性官能基（ａ）と、架橋性化合物（Ｂ）の反応性官能基（ｂ）とが溶融混合時に反応することにより形成される付加物を組成物の一部として含むことが好ましい。上記付加物は、芳香族ポリエステル（Ａ）の１以上と架橋性化合物（Ｂ）の１以上とが上述の反応（例えば、付加反応）により結合したものである。

[0205] 上述のように本発明の組成物は、芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度が、架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度よりも３０℃以上低いため、架橋性化合物（Ｂ）の架橋反応が進行しない温度で、芳香族ポリエステル（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）を溶融混合することができる。そのため、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物は、粘度上昇を抑えることができ、トランスファー成形などの成形性に優れる。

[0206] ［硬化物］

本発明の製造方法（第１又は第２の製造方法）で得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物、又は本発明の組成物を加熱によって硬化させる（硬化反応を進行させる）ことにより、硬化物（「本発明の硬化物」と称する場合がある）が得られる。加熱によって主に架橋性化合物（Ｂ）（若しくは、マレイミド誘導体（Ｂ’））に起因する熱重合性官能基同士の反応（重合反応）が進行し、硬化物が形成される。加熱の手段としては、公知乃至慣用の手段を利用することができ、特に限定されない。

[0207] 熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を硬化させる際の加熱温度（硬化温度

）は、特に限定されないが、１７０～２５０℃が好ましく、２１０～２５０℃がより好ましく、２２０～２５０℃がさらに好ましい。硬化温度が上記範囲であると、生産性が低下せず、硬化反応の進行が十分に進行し、物性の良い硬化物が得られる。なお、硬化温度は、硬化させる間一定となるように制御することもできるし、段階的又は連続的に変動するように制御することもできる。

[0208] 上記熱硬化性芳香族ポリエステルを硬化させる際の加熱時間（硬化時間）は、特に限定されないが、３０～６００分が好ましく、５０～４８０分がより好ましく、６０～３６０分がさらに好ましい。硬化時間が上記範囲であると、硬化物の生産性が低下せず、硬化反応が十分に進行し、硬化物の物性が低下しにくい。

[0209] 上記熱硬化性芳香族ポリエステルの硬化は、常圧下で行うこともできるし、減圧下又は加圧下で行うこともできる。また、上記硬化は、一段階で行うこともできるし、二段階以上の多段階に分けて行うこともできる。

[0210] 本発明の硬化物の、昇温速度１０℃／分（空気中）で測定される５％重量減少温度（T_{d5}）は、特に限定されないが、３５０℃以上（例えば、３５０～５００℃）が好ましく、３８０℃以上がより好ましく、４００℃以上がさらに好ましい。５％重量減少温度が３５０℃未満であると、用途によっては耐熱性が不十分となる場合がある。上記５％重量減少温度は、例えば、ＴＧ／ＤＴＡ（示差熱・熱重量同時測定）などにより測定できる。

[0211] 本発明の硬化物の空気中における熱分解反応の活性化エネルギーは、特に限定されないが、１５０ｋＪ／ｍｏｌ以上（例えば、１５０～３５０ｋＪ／ｍｏｌ）が好ましく、１８０ｋＪ／ｍｏｌ以上がより好ましく、２００ｋＪ／ｍｏｌ以上がさらに好ましい。上記活性化エネルギーが１５０ｋＪ／ｍｏｌ未満であると、用途によっては耐熱性が不十分となる場合がある。なお、上記活性化エネルギーは、例えば、小沢法により算出することができる。小沢法とは、３種類以上の昇温速度でＴＧ測定（熱重量測定）を行い、得られた熱重量減少のデータから熱分解反応の活性化エネルギーを算出する方法で

ある。

[0212] 本発明の硬化物は、本発明の製造方法により得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を硬化させることにより得られる硬化物であるため、優れた耐熱性を有し、また、優れた加工性、寸法安定性、低線膨張、高熱伝導性、低吸湿性、誘電特性を有する。さらに、本発明の硬化物は、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を２５０℃以下の比較的低温で加熱することによって得られるため、生産性にも優れる。

[0213] 本発明の硬化物は、各種部材や各種構造材等の種々の用途に使用することができる。特に、上述の各種特性に優れるため、フィルム、プリプレグ、プリント配線板、半導体封止材などの用途に好ましく使用できる。即ち、本発明の製造方法により得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物は、特に、フィルム用熱硬化性組成物、プリプレグ用熱硬化性組成物、プリント配線板用熱硬化性組成物、半導体封止材用熱硬化性組成物などとして好ましく使用することができる。

実施例

[0214] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0215] ［ガラス転移温度（Ｔｇ）・融点（Ｔｍ）・発熱開始温度］

上記実施例及び比較例で使用したマレイミド誘導体の融点（Ｔｍ）及び発熱開始温度は、示差走査熱量分析装置（「ＤＳＣ６２００」、セイコーインスツル（株）製）にて、２０℃／分の昇温条件（窒素気流下）で測定した。

[0216] ［軟化温度］

ホットステージ（商品名「ＭＥＴＴＬＥＲ　ＴＯＬＥＤＯ　ＦＰ８２ＨＴ」、メトラー・トレド社製）を取り付けた偏光顕微鏡（商品名「Ｌｅｉｃａ　ＤＭ４０００Ｂ」、Ｌｅｉｃａ社製）を用い、乾燥させた紛体の試料（１０ｍｇ）をスライドガラス２枚に挟んで、ホットステージ上に置き１０℃／ｍｉｎで昇温した。試料をクロスニコルで観察し、暗視野に光が見えた温度（液晶性が発現した温度）を軟化温度とした。

[0217] ［初期複素粘度］

レオメーター（粘弾性測定装置）（商品名「ＭＣＲ－３０２」、アントンパール社製）を用い、試料を昇温温度２０℃／分で加熱しながら溶融させ、溶融後、粘度が最低となったときの粘度［Ｐａ・ｓ］を測定した。

[0218] ［硬化物の５％重量減少温度（T_{d5}）］

上記実施例１及び比較例１にて得られた硬化物の５％重量減少温度（T_{d5}）は、ＴＧ／ＤＴＡ（「ＴＧ／ＤＴＡ６３００」、セイコーインスツル（株）製）にて、１０℃／分の昇温条件（空気中）で測定した。

[0219] 製造例１

［芳香族ポリエステルＥ（１０量体）の製造］

コンデンサーと攪拌機を取り付けた５００ｍＬのフラスコに、表１に示すように、４－ヒドロキシ安息香酸９４．３ｇ（０．６８２ｍｏｌ）、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸１０２．７ｇ（０．５４６ｍｏｌ）、４，４’－ジヒドロキシビフェニル２５．４ｇ（０．１３６ｍｏｌ）、無水酢酸１５６．３ｇ（１．５３ｍｏｌ）、及び酢酸カリウム１０．０ｍｇ（０．１０ｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気下で１４０℃まで徐々に温度を上げた後、温度を維持しながら３時間反応させてアセチル化反応を完結させた。次いで、０．８℃／分の速度で３４０℃まで昇温しながら酢酸及び未反応の無水酢酸を留去した。その後、フラスコ内を徐々に１Ｔｏｒｒまで減圧して揮発成分を留去することで、芳香族ユニット（芳香族化合物に由来する構成単位）のみからなる分子鎖の両末端に水酸基を有する芳香族ポリエステルＥを得た。得られた芳香族ポリエステルＥの熱分析結果［ガラス転移温度（Ｔｇ）、融点（Ｔｍ）］は、表１に示す通りであった。なお、得られた芳香族ポリエステルＥは、芳香族ポリエステルＥの末端数の算出（特開平５－２７１３９４号公報に記載のアミン分解ＨＰＬＣ法による）、及びＧＰＣ測定の結果、単量体の１０量体であると見積もられた。

[0220] 製造例２

［芳香族ポリエステルＦ（５量体）の製造］

表１に示すように、４－ヒドロキシ安息香酸の使用量を８１．４ｇ（０．５８９ｍｏｌ）、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸の使用量を８８．９ｇ（０．４７２ｍｏｌ）、４，４’－ジヒドロキシビフェニルの使用量を４９．４ｇ（０．２６５ｍｏｌ）、無水酢酸の使用量を１６５．８ｇ（１．６２ｍｏｌ）、酢酸カリウムの使用量を１０．０ｍｇ（０．１０ｍｏｌ）としたこと以外は製造例１と同様の操作を行い、芳香族ユニット（芳香族化合物に由来する構成単位）のみからなる分子鎖の両末端に水酸基を有する芳香族ポリエステルＦを得た。得られた芳香族ポリエステルＦの熱分析結果は、表１に示す通りであった。なお、得られた芳香族ポリエステルＦは、芳香族ポリエステルＦの末端数の算出（特開平５－２７１３９４号公報に記載のアミン分解ＨＰＬＣ法による）、及びＧＰＣ測定の結果、単量体の５量体であると見積もられた。

[0221] 製造例３

［芳香族ポリエステルＧ（２０量体）の合成］

表１に示すように、４－ヒドロキシ安息香酸の使用量を１００．９ｇ（０．７３１ｍｏｌ）、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸の使用量を１１０．０ｇ（０．５８５ｍｏｌ）、４，４’－ジヒドロキシビフェニルの使用量を１２．９ｇ（０．０６９ｍｏｌ）、無水酢酸の使用量を１５１．４ｇ（１．４８ｍｏｌ）、酢酸カリウムの使用量を１０．０ｍｇ（０．１０ｍｏｌ）としたこと以外は合成例１と同様の操作を行い、芳香族ユニット（芳香族化合物に由来する構成単位）のみからなる分子鎖の両末端に水酸基を有する芳香族ポリエステルＧを得た。得られた芳香族ポリエステルＧの熱分析結果及び軟化温度は、表１に示す通りであった。なお、得られた芳香族ポリエステルＧは、芳香族ポリエステルＧの末端数の算出、及びＧＰＣ測定の結果、単量体の２０量体であると見積もられた。

[0222] 製造例４

［芳香族ポリエステルＨ（１００量体）の合成］

表１に示すように、４－ヒドロキシ安息香酸の使用量を１０６．５ｇ（０

．７７１ｍｏｌ）、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸の使用量を１１８．７ｇ（０．６３１ｍｏｌ）、無水酢酸の使用量を１４６．０ｇ（１．４３ｍｏｌ）、酢酸カリウムの使用量を１０．０ｍｇ（０．１０ｍｏｌ）としたこと以外は合成例１と同様の操作を行い、芳香族ユニット（芳香族化合物に由来する構成単位）のみからなる分子鎖の両末端に水酸基を有する芳香族ポリエステルＨを得た。得られた芳香族ポリエステルＨの熱分析結果及び軟化温度は、表１に示す通りであった。なお、得られた芳香族ポリエステルＨは、芳香族ポリエステルＨの末端数の算出、及びＧＰＣ測定の結果、単量体の１００量体であると見積もられた。

[0223] [表1]

（ 表1 ）

		モノマー仕込み量			熱分析		軟化温度
		HBA	HNA	BP	Tg	Tm	
製造例1	芳香族ポリエステルE	94.3g	102.7g	25.4g	69.6℃	164.1℃	150℃
製造例2	芳香族ポリエステルF	81.4g	88.9g	49.4g	62.8℃	ND	100℃
製造例3	芳香族ポリエステルG	100.9g	110.0g	12.9g	86.7℃	186.7℃	180℃
製造例4	芳香族ポリエステルH	106.5g	118.7g	—	93.0℃	270.0℃	265℃

[0224] 表１における略語の意味は、以下の通りである。

ＨＢＡ　：　４－ヒドロキシ安息香酸

ＨＮＡ　：　６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸

ＢＰ　：　４，４’－ジヒドロキシビフェニル

[0225] 実施例１

製造例１で得られた芳香族ポリエステルＥ４．６１ｇと添加剤としてシリカフィラー（商品名「ＦＢ－５ＳＤＣ」、電気化学工業（株）製）４．６１ｇとを１９０℃で１５分間溶融混合し、溶融物を得た（工程Ｉ）。その後、得られた溶融物９．２２ｇと４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド２．５０ｇとを、１７０℃で６０分間溶融混合し、均一な溶融物（熱硬化性芳香族ポリエステル組成物）を得た（工程ＩＩ）。その後、得られた溶融物をガラス板に挟んでホットプレートで２４０℃に加熱し、６時間硬化反応を進行させて、均一な硬化物を得た。得られた溶融物の１８０℃での初期複素粘度及び上記硬化物の５％重量減少温度（T_{d5}）は、表２に示す通りであった。

[0226] 実施例２

製造例２で得られた芳香族ポリエステルＦ４．６１ｇと添加剤としてシリカフィラー（商品名「ＦＢ－５ＳＤＣ」、電気化学工業（株）製）４．６１ｇとを１９０℃で１５分間溶融混合し、溶融物を得た（工程Ｉ）。その後、得られた溶融物９．２２ｇと４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド２．５０ｇとを、１７０℃で６０分間溶融混合し、均一な溶融物（熱硬化性芳香族ポリエステル組成物）を得た（工程ＩＩ）。その後、得られた溶融物をガラス板に挟んでホットプレートで２４０℃に加熱し、６時間硬化反応を進行させて、均一な硬化物を得た。得られた溶融物の１８０℃での初期複素粘度及び上記硬化物の５％重量減少温度（T_{d5}）は、表２に示す通りであった。

[0227] 比較例１

製造例１で得られた芳香族ポリエステルＥ３．９４ｇと４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド２．１３ｇとを、１７０℃で６０分間溶融混合し、溶融物を得た（工程ＩＩ）。その後、得られた溶融物６．０７ｇと添加剤としてシリカフィラー（商品名「ＦＢ－５ＳＤＣ」、電気化学工業（株）製）３．９３ｇとを１９０℃で１０分間溶融混合し、均一な溶融物（熱硬化性芳香族ポリエステル組成物）を得た（工程Ｉ）。その後、得られた溶融物をガラス板に挟んでホットプレートで２４０℃に加熱し、６時間硬化反応を進行させて、均一な硬化物を得た。得られた溶融物の１８０℃での初期複素粘度及び上記硬化物の５％重量減少温度（T_{d5}）は、表２に示す通りであった。

[0228] [表2]

（表２）

	芳香族ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ(A)		添加剤		架橋性化合物(B)		工程順序	溶融混合の条件(工程Ⅱ)		初期複素粘度[Pa･s]	5%重量減少温度(T_{d5})
	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量		温度	時間		
実施例1	芳香族ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙE	4.61g	ｼﾘｶﾌｨﾗｰ	4.61g	4,4'-ｼﾞﾌｪﾆﾙﾒﾀﾝﾋﾞｽﾏﾚｲﾐﾄﾞ	2.50g	工程Ⅰ→工程Ⅱ	170℃	60分間	107	470℃
実施例2	芳香族ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙF	4.61g	ｼﾘｶﾌｨﾗｰ	4.61g	4,4'-ｼﾞﾌｪﾆﾙﾒﾀﾝﾋﾞｽﾏﾚｲﾐﾄﾞ	2.50g	工程Ⅰ→工程Ⅱ	170℃	60分間	30	—
比較例1	芳香族ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙE	3.94g	ｼﾘｶﾌｨﾗｰ	3.93g	4,4'-ｼﾞﾌｪﾆﾙﾒﾀﾝﾋﾞｽﾏﾚｲﾐﾄﾞ	2.13g	工程Ⅱ→工程Ⅰ	170℃	60分間	3380	470℃

[0229] 実施例３

製造例１で得られた芳香族ポリエステルＥ２９．１２ｇとポリフェニルメタンマレイミド（商品名「ＢＭＩ－２３００」、大和化成（株）社製）４３．７８ｇとを、１５０℃で１時間溶融混合し、均一な溶融物（熱硬化性芳香族ポリエステル組成物）を得た。その後、得られた溶融物をガラス板に挟ん

でホットプレートで２４０℃に加熱し、６時間硬化反応を進行させて、均一な硬化物を得た。上記得られた溶融物の１８０℃での初期複素粘度及び上記硬化物の５％重量減少温度（T_{d5}）は、表２に示す通りであった。使用したマレイミド誘導体（Ｂ）であるポリフェニルメタンマレイミドの融点（Ｔｍ）、発熱開始温度は、融点と発熱開始温度の差は、表２に示す通りであった。

[0230] 実施例４～６、比較例２～３

芳香族ポリエステル（Ａ）の種類及び量、マレイミド誘導体の種類及び量、混合の条件を表３に示すように変更したこと以外は実施例１と同様にして、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を得た。これらの溶融物（熱硬化性芳香族ポリエステル組成物）の１８０℃での初期複素粘度、及び硬化物の５％重量減少温度（T_{d5}）は、表３に示す通りであった。使用したポリフェニルメタンマレイミド及び４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミドの融点（Ｔｍ）、発熱開始温度は、融点と発熱開始温度の差は、表３に示す通りであった。なお、比較例２においては、芳香族ポリエステルとマレイミド誘導体を均一に分散できず、相分離していたため、初期複素粘度を測定することはできなかった。

[0231] [表3]

（表３）

	芳香族ポリエステル（A）		マレイミド誘導体					溶融混合の条件		初期複素粘度 [Pa・s]	5%重量減少温度 T_{d5}
	種類	配合量	種類	融点（Tm）	発熱開始温度	融点と発熱開始温度の差	配合量	温度	時間		
実施例3	芳香族ポリエステルE	29.12g	ポリフェニルメタンマレイミド	63℃	120℃	57℃	43.78g	150℃	60分間	4	460℃
実施例4	芳香族ポリエステルF	29.12g	ポリフェニルメタンマレイミド	63℃	120℃	57℃	43.78g	150℃	60分間	3	—
実施例5	芳香族ポリエステルE	38.60g	ポリフェニルメタンマレイミド	63℃	120℃	57℃	31.40g	160℃	60分間	10	—
実施例6	芳香族ポリエステルE	47.00g	ポリフェニルメタンマレイミド	63℃	120℃	57℃	23.00g	160℃	60分間	19	—
比較例2	芳香族ポリエステルE	52.00g	4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド	160℃	170℃	10℃	28.00g	170℃	60分間	98	450℃
比較例3	芳香族ポリエステルE	52.00g	4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド	160℃	170℃	10℃	28.00g	150℃	60分間	相分離	—

[0232] 実施例７

製造例１で得られた芳香族ポリエステルＥ２９．１ｇを１５０℃で溶融させ、マレイミド誘導体として、ポリフェニルメタンマレイミド（商品名「ＢＭＩ－２３００」大和化成（株）製）４３．８ｇと１時間溶融混合し、溶融物（熱硬化性芳香族ポリエステル組成物）を得た。

[0233] 実施例８

製造例２で得られた芳香族ポリエステルＦ３０．１ｇを１００℃で溶融さ

せ、マレイミド誘導体として、ポリフェニルメタンマレイミド（商品名「ＢＭＩ－２３００」大和化成（株）製）４８．０ｇと１時間溶融混合し、溶融物（熱硬化性芳香族ポリエステル組成物）を得た。

[0234] 実施例９

製造例３で合成した芳香族ポリエステルＧ４４．０gを１７０℃で溶融させ、マレイミド誘導体として、ポリフェニルメタンマレイミド（商品名「ＢＭＩ－２３００」大和化成（株）製）３０．５ｇと１時間溶融混合し、溶融物（熱硬化性芳香族ポリエステル組成物）を得た。

[0235] 比較例４

製造例４で合成した芳香族ポリエステルＨ４４．０ｇを２６５℃で溶融させ、マレイミド誘導体として、ポリフェニルメタンマレイミド（商品名「ＢＭＩ－２３００」大和化成（株）製）３０．１ｇと１時間溶融混合し、溶融物（熱硬化性芳香族ポリエステル組成物）を得た。得られた溶融物は不均一で、マレイミド誘導体の単独硬化が顕著に進んだものであった。

[0236] 実施例７～９及び比較例４で得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の１８０℃での初期複素粘度及び硬化物の５％重量減少温度（T_{d5}）は、表４に示す通りであった。

[0237] [表4]

（表４）

	芳香族ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ(A)		架橋性化合物(B)			[(B)の硬化温度]－[(A)の軟化温度]	溶融混合の条件		初期複素粘度 [Pa･s]	5%重量減少温度 (T_{d5})
	種類	配合量	種類	硬化温度	配合量		温度	時間		
実施例7	芳香族ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙE	29.1g	ﾎﾟﾘﾌｪﾆﾙﾒﾀﾝﾏﾚｲﾐﾄﾞ	226℃	43.8g	126℃	150℃	60分間	4.3	462℃
実施例8	芳香族ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙF	30.1g	ﾎﾟﾘﾌｪﾆﾙﾒﾀﾝﾏﾚｲﾐﾄﾞ	226℃	48.0g	76℃	100℃	60分間	1.5	453℃
実施例9	芳香族ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙG	44.0g	ﾎﾟﾘﾌｪﾆﾙﾒﾀﾝﾏﾚｲﾐﾄﾞ	226℃	30.5g	46℃	170℃	60分間	23.0	471℃
比較例4	芳香族ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙH	44.0g	ﾎﾟﾘﾌｪﾆﾙﾒﾀﾝﾏﾚｲﾐﾄﾞ	226℃	30.1g	−39℃	265℃	60分間	−	−

[0238] 表２に示すように、実施例の方法（第１の製造方法）で得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物は、比較例の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物と比較して、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の初期複素粘度が低く、架橋性化合物（Ｂ）を溶融混合し均一に分散させる際の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑制することができた。また、得られた硬化物は、５％重量減少温度が高く、非常に優れた耐熱性を有していた。

[0239] 表３に示すように、低融点及び／又は融点と発熱開始温度の差が大きいマ

レイミド誘導体（Ｂ）を用いた場合（第２の製造方法の場合）、架橋反応が進行しない温度領域で芳香族ポリエステル（Ａ）との混合ができ、芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑えることができた。よって、第２の製造方法で得られる熱硬化性芳香族ポリエステル組成物は、芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑えることにより、トランスファー成形等の成形が容易となる。また、得られた硬化物は、５％重量減少温度が高く、非常に優れた耐熱性を有していた。

[0240] 表４に示すように、実施例で得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物（本発明の組成物）は、比較的低い温度で溶融混合することができ、初期複素粘度が小さく、熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の粘度上昇を抑制することができた。なおかつ得られた硬化物は、５％重量減少温度が高く、非常に優れた耐熱性を有していた。

産業上の利用可能性

[0241] 本発明の製造方法（第１の製造方法又は第２の製造方法）で得られる熱硬化性芳香族ポリエステル組成物、及び本発明の組成物を硬化させた硬化物は、各種部材や各種構造材等の種々の用途に使用することができる。特に、加工性、寸法安定性、低線膨張、高熱伝導性、低吸湿性、誘電特性等の各種特性に優れるため、フィルム、プリプレグ、プリント配線板、半導体封止材などの用途に好ましく使用できる。即ち、本発明における熱硬化性芳香族ポリエステル組成物は、特に、フィルム用熱硬化性組成物、プリプレグ用熱硬化性組成物、プリント配線板用熱硬化性組成物、半導体封止材用熱硬化性組成物などとして好ましく使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族ポリエステルと架橋性化合物とを含有する熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法であって、下記芳香族ポリエステル（Ａ）と添加剤とを溶融混合する工程Ｉ、及び前記工程Ｉで得られた混合物に下記架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合する工程ＩＩを含む熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

芳香族ポリエステル（Ａ）：分子鎖末端に水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種の基又は構造を有する芳香族ポリエステル

架橋性化合物（Ｂ）：水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、又は共役ジエン構造と反応する官能基であって、芳香族ポリエステル（Ａ）が有する基又は構造と反応する官能基、並びに熱重合性官能基を分子内に有する架橋性化合物

[請求項2] 前記芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、前記添加剤の配合量が１０～４０００重量部であり、前記架橋性化合物（Ｂ）の配合量が１０～４００重量部である請求項１に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項3] 前記工程Ｉにおいて、前記芳香族ポリエステル（Ａ）と前記添加剤とを溶融混合する際の混合温度が８０～３００℃である請求項１又は２に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項4] 前記工程ＩＩにおいて、前記架橋性化合物（Ｂ）を加えて溶融混合する際の混合温度が８０～２００℃、混合時間が３０～６００分である請求項１～３の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項5] 前記添加剤が、無機フィラーである請求項１～４の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項6] 前記無機フィラーが、シリカフィラーである請求項５に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項7] 下記芳香族ポリエステル（Ａ）に下記マレイミド誘導体（Ｂ’）を加え、混合する工程を含むことを特徴とする熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

芳香族ポリエステル（Ａ）：分子鎖末端に水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種の基又は構造を有する芳香族ポリエステル

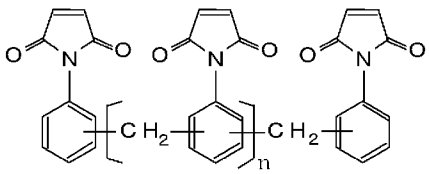
マレイミド誘導体（Ｂ’）：融点が１５０℃以下及び／又は前記融点とマレイミド誘導体の発熱開始温度の差が３０℃以上であり、分子内に、前記芳香族ポリエステル（Ａ）と反応するマレイミド基と、熱重合性官能基であるマレイミド基とを有するマレイミド誘導体

[請求項8] 前記芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、前記マレイミド誘導体（Ｂ’）の配合量が１０～４００重量部である請求項７に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項9] 前記芳香族ポリエステル（Ａ）に前記マレイミド誘導体（Ｂ’）を加え、混合する際の混合温度が８０～２００℃、混合時間が３０～６００分である請求項７又は８に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項10] 前記マレイミド誘導体（Ｂ’）が、下記式（ｉ）で表される化合物及び式（ｉｉ）で表される化合物から選択された少なくとも１種の化合物である請求項７～９の何れか１項に記載の熱硬化性ポリエステル組成物の製造方法。

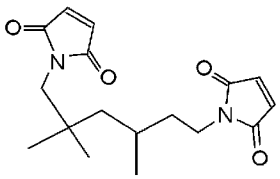
[化1]



（ｉ）

［上記式（ｉ）中のｎは、０～１０の整数を表す］

[化2]



（ｉｉ）

[請求項11] 前記芳香族ポリエステル（Ａ）が、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及び芳香族ジオールからなる群より選択された少なくとも１種の芳香族化合物由来の構成単位Ｕを含む芳香族ポリエステルであって、芳香族ポリエステル（Ａ）を構成する全構成単位に対する前記構成単位Ｕの割合（前記構成単位が２種以上の場合は、それらの総量の割合）が、６０～１００重量％である請求項１～１０の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項12] 前記芳香族ポリエステル（Ａ）の融点が、２５０℃以下である請求項１～１１の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項13] 前記芳香族ポリエステル（Ａ）の分子量が、３００～２００００である請求項１～１２の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項14] 前記芳香族ポリエステル（Ａ）の分子鎖末端の末端基全体に対して、前記水酸基の割合が５～１００％であり、前記アシルオキシ基の割合が０～９０％であり、前記水酸基及び前記アシルオキシ基以外の基の割合が０～９０％である請求項１～１３の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法。

[請求項15] 請求項１～１４の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物の製造方法で得られた熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

[請求項16] 下記芳香族ポリエステル（Ａ）と下記架橋性化合物（Ｂ）を含み、前記芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度が前記架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度よりも３０℃以上低いことを特徴とする熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

芳香族ポリエステル（Ａ）：分子鎖末端に水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、及び共役ジエン構造からなる群より選択された少なくとも１種の基又は構造を有する芳香族ポリエステル

架橋性化合物（Ｂ）：水酸基、アシルオキシ基、芳香族環式基、又は共役ジエン構造と反応する官能基であって、芳香族ポリエステル（Ａ）が有する基又は構造と反応する官能基、並びに熱重合性官能基を分子内に有する架橋性化合物

[請求項17] 前記芳香族ポリエステル（Ａ）の軟化温度が４０～２００℃である請求項１６に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

[請求項18] 前記架橋性化合物（Ｂ）の硬化温度が７０～２５０℃である請求項１６又は１７に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

[請求項19] 前記芳香族ポリエステル（Ａ）の平均重合度が３～３０である請求項１６～１８の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

[請求項20] 前記架橋性化合物（Ｂ）がマレイミド誘導体である請求項１６～１９の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

[請求項21] 前記架橋性化合物（Ｂ）の配合量が、前記芳香族ポリエステル（Ａ）１００重量部に対して、１０～３００重量部である請求項１６～２０の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物。

[請求項22] 請求項１５～２１の何れか１項に記載の熱硬化性芳香族ポリエステル組成物を硬化させることにより得られる硬化物。

[請求項23] 昇温速度１０℃／分（空気中）で測定される５％重量減少速度が３５０℃以上であり、空気中における熱分解反応の活性化エネルギーが１５０ｋＪ／ｍｏｌ以上である請求項２２に記載の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/058056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/20(2006.01)i, *C08K3/36*(2006.01)i, *C08L67/00*(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)
C08J3/20, C08K3/36, C08L67/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-504452 A (UCB, S.A.), 04 February 2003 (04.02.2003), claims; paragraphs [0037] to [0058]; examples & WO 2001/002504 A1	1,3,11-19, 21-23
X	WO 2004/056497 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), claims; examples & US 2006/0062908 A1	15-19,21-23
X	JP 61-252267 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 10 November 1986 (10.11.1986), claims; page 3, upper left column; page 5, upper left column; examples (Family: none)	7-8,10-23

☒ 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
29 May 2015 (29.05.15)	09 June 2015 (09.06.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/058056

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3-95258 A (Tosoh Corp.), 19 April 1991 (19.04.1991), claims; page 3, lower right column; examples (Family: none)	7-8,10-23 1-23
Y	JP 2006-528991 A (Polymers Australia Pty. Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), claims; examples & US 2006/0293416 A1	1-23
P,X	WO 2014/050850 A1 (Daicel Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims; examples & TW 001422667 A	7-23

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５８０５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J3/20(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L67/00(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.　C08J3/20, C08K3/36, C08L67/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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）

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 2003-504452 A（ユセベ, ソシエテ　アノニム）2003.02.04 請求の範囲、段落 0037-0058、実施例　& WO 2001/002504 A1	1,3,11-19,21-23
X	WO 2004/056497 A1（関西ペイント株式会社）2004.07.08 請求の範囲、実施例　& US 2006/0062908 A1	15-19,21-23
X	JP 61-252267 A（三菱レイヨン株式会社）1986.11.10 請求の範囲、3頁左上欄、5頁左上欄、実施例　（ファミリーなし）	7-8,10-23

☑　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
２９．０５．２０１５	０９．０６．２０１５

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）　４Ｆ　９８４３
加賀　直人
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

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
X Y	JP 3-95258 A（東ソー株式会社）1991.04.19 請求の範囲、3頁右下欄、実施例　（ファミリーなし）	7-8,10-23 1-23
Y	JP 2006-528991 A（ポリマーズ　オーストラリア　プロプライアタリー　リミティド）2006.12.28 請求の範囲、実施例　＆ US 2006/0293416 A1	1-23
Ｐ、Ｘ	WO 2014/050850 A1（株式会社ダイセル）2014.04.03 請求の範囲、実施例　＆ TW 001422667 A	7-23