

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年5月2日(02.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/090408 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 222/40 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)  
B32B 5/28 (2006.01) C08K 3/016 (2018.01)  
B32B 15/08 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)  
B32B 15/088 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)  
B32B 27/34 (2006.01) C08L 71/00 (2006.01)  
C08F 2/44 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)  
C08F 290/06 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)  
C08F 299/02 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)  
C08J 5/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038270

(22) 国際出願日: 2023年10月24日(24.10.2023)

(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 2022-171863 2022年10月26日(26.10.2022) JP  
特願 2022-207665 2022年12月23日(23.12.2022) JP  
特願 2023-004510 2023年1月16日(16.01.2023) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 宇志 (KOBAYASHI Takashi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).  
▲徳▼永直也(TOKUNAGA Naoya); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯

化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 山本克哉(YAMAMOTO Katsuya); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 長谷部 恵一(HASEBE Keiichi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, PREPREG, METAL FOIL-CLAD LAMINATE, RESIN COMPOSITE SHEET, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、および、プリント配線板

(57) Abstract: The present invention provides a resin composition, a cured product, a prepreg, a metal foil-clad laminate, a resin composite sheet, and a printed wiring board. Provided is a resin composition comprising: a poly maleimide compound (A); and a compound (B) having two or more carbon-carbon unsaturated double bonds which is polymerizable, wherein reaction raw materials (1) of the poly maleimide compound (A) are an aromatic amine compound (a1) having 1-3 alkyl groups in an aromatic ring thereof, an aromatic divinyl compound (a2) having two ethenyl groups, and maleic anhydride.

(57) 要約: 樹脂組成物、ならびに、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、および、プリント配線板の提供。ポリマレイミド化合物 (A) と重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物 (B) とを含み、前記ポリマレイミド化合物 (A) が、芳香環にアルキル基を1以上3以下有する芳香族アミン化合物 (a1) と、エチニル基を2つ有する芳香族ジビニル化合物 (a2) と、無水マレイン酸とを反応原料 (1) とする、樹脂組成物。

WO 2024/090408 A1

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、および、プリント配線板

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、および、プリント配線板に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、通信機器、通信機、パーソナルコンピューター等に用いられる半導体の高集積化、微細化が進んでおり、これに伴い、これらに用いられるプリント配線板に用いられる半導体パッケージ用積層板（例えば、金属箔張積層板等）に求められる諸特性はますます厳しいものとなっている。求められる主な特性としては、例えば、ピール強度、低吸水性、耐薬品性、耐デスミア性、耐燃性、低誘電性（低誘電率および／または低誘電正接）、低熱膨張性、耐熱性等が挙げられる。

[0003] これらの各特性が向上したプリント配線板を得るために、プリント配線板の材料として用いられる樹脂組成物について検討が行われている。例えば、特許文献1には、所定のポリフェニレンエーテル骨格を含有する2官能性ビニルベンジル化合物（a）と、所定のマレイミド化合物（b）と、所定のシアン酸エステル樹脂（c）と、所定のエポキシ樹脂（d）とを含むプリント配線板用樹脂組成物が開示されている。

[0004] また、特許文献2には、所定のシアン酸エステル化合物（A）と、所定のポリマレイミド化合物（B）と、充填材（C）とを構成成分とを含む樹脂組成物が開示されている。

さらに、特許文献3には、所定のポリマレイミド化合物（A）、炭素-炭素不飽和二重結合を含有する置換基により末端変性された変性ポリフェニレンエーテル（B）、および充填材（C）を含有する樹脂組成物が開示されてい

る。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2010-138364号公報  
特許文献2：国際公開第2016/072404号  
特許文献3：国際公開第2019/138992号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述の通り、種々のプリント配線板用の樹脂組成物が検討されている。そして、近年の技術革新および需要拡大に伴い、低誘電性の硬化物を提供できる新規な樹脂組成物が求められている。

本発明は、かかる課題を解決することを目的とするものであって、低誘電性の硬化物を提供できる新規な樹脂組成物、ならびに、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、および、プリント配線板を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、所定のマレイミド化合物と重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物を併用することにより、低誘電性の硬化物を提供できる新規な樹脂組成物が得られることを見出した。

具体的には、下記手段により、上記課題は解決された。

<1>ポリマレイミド化合物(A)と重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)とを含み、

前記ポリマレイミド化合物(A)が、芳香環にアルキル基を1以上3以下有する芳香族アミン化合物(a1)と、エテニル基を2つ有する芳香族ジビニル化合物(a2)と、無水マレイン酸とを反応原料(1)とする、樹脂組成物。

<2>前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記ポリマレイミド化合物(A)の含有量が1~90質量部である、<1>に記載の樹脂組成物。

<3>前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の含有量が1~90質量部である、<1>または<2>に記載の樹脂組成物。

<4>さらに、前記ポリマレイミド化合物(A)以外のマレイミド化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、シアン酸エステル化合物、および、熱可塑性エラストマーからなる群より選択される1種以上の他の樹脂成分(C)を含む、<1>~<3>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<5>さらに、充填材(D)を含む、<1>~<4>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<6>前記充填材(D)が、シリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フォルステライト、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、および、チタン酸カルシウムからなる群より選択される1種以上を含む、<5>に記載の樹脂組成物。

<7>前記樹脂組成物における、前記充填材(D)の含有量が、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1~1600質量部である、<5>または<6>に記載の樹脂組成物。

<8>前記重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)が、ビニルアリール基を含む化合物、(メタ)アクリロイル基を含む化合物、および、(メタ)アリール基を含む化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む、<1>~<7>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<9>さらに、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーを、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.5~30質量部含む、<1>~<8>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<10>さらに、難燃剤を含み、前記難燃剤が、リン系難燃剤を含む、<1

>~<9>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<11>前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記ポリマレイミド化合物(A)の含有量が1~90質量部であり、

前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の含有量が1~90質量部であり、

さらに、充填材(D)を含み、

前記充填材(D)が、シリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フォルステライト、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、および、チタン酸カルシウムからなる群より選択される1種以上を含み、

前記樹脂組成物における、前記充填材(D)の含有量が、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1~1600質量部であり、

前記重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)が、ビニルアリール基を含む化合物、(メタ)アクリロイル基を含む化合物、および、(メタ)アリール基を含む化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む、<1>に記載の樹脂組成物。

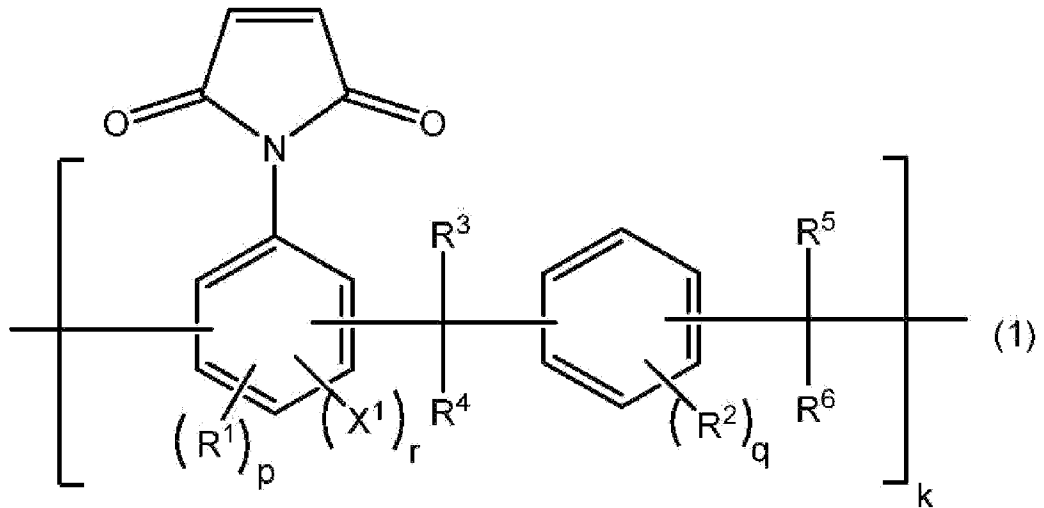
<12>前記ポリマレイミド化合物(A)は、前記芳香族アミン化合物(a1)同士が前記芳香族ジビニル化合物(a2)を介して連結された中間体アミン化合物(C)と、前記無水マレイン酸とを反応原料(3)とする、<1>~<11>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<13>前記中間体アミン化合物(C)のアミン当量が172~400g/当量の範囲である、<12>に記載の樹脂組成物。

<14>前記反応原料(1)は、エテニル基を1つ有する芳香族モノビニル化合物(a3)をさらに含む、<1>~<13>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<15>前記ポリマレイミド化合物(A)は、以下の式(1)で表される構造単位を有する、<1>~<14>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[化1]

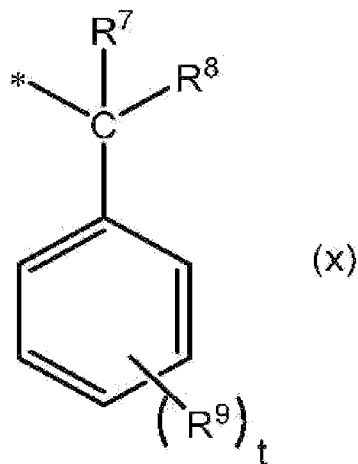


(上記式(1)中、 $R^1$ はそれぞれ独立して、炭素数1~10のアルキル基を表し、 $R^2$ はそれぞれ独立して、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数6~10のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数3~10のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ $R^3$ および $R^4$ の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $R^5$ および $R^6$ の一方が水素原子、他方がメチル基であり、

$X^1$ は、以下の式(x)：

[化2]



(式 (x) 中、 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ  $R^7$  および  $R^8$  の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $R^9$  はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数 6 ~ 10 のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、 $t$  は 0 ~ 4 の整数を表す。)

で表される置換基を表し、 $r$  は、 $X^1$  が結合されたベンゼン環 1 つ当たりの  $X^1$  の置換数の平均値であり、0 ~ 4 の数を表し、 $p$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $q$  は 0 ~ 4 の整数を表し、 $k$  は 1 ~ 100 の整数を表す。)

<16> プリント配線板用である、<1> ~ <15> のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

<17> <1> ~ <16> のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物の硬化物。

<18> 基材と、<1> ~ <16> のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物から形成されたプリプレグ。

<19> 少なくとも 1 枚の <18> に記載のプリプレグと、前記プリプレグの片面または両面に配置された金属箔とを含む、金属箔張積層板。

<20> 支持体と、前記支持体の表面に配置された <1> ~ <16> のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物から形成された層を含む樹脂複合シート。

<21> 絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、

前記絶縁層が、<1> ~ <16> のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物から形成された層を含むプリント配線板。

## 発明の効果

[0008] 本発明により、低誘電性の硬化物を提供できる新規な樹脂組成物、ならびに、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、および、プリント配線板を提供可能になった。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という）

について詳細に説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書において、各種物性値および特性値は、特に述べない限り、23℃におけるものとする。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。「ビニル基」についても同様に、置換基を有さないビニル基（無置換ビニル基）のみならず、置換基を有するビニル基（置換ビニル基）をも包含する。本明細書では、置換および無置換を記していない表記は、無置換の方が好ましい。

本明細書において、（メタ）アリルは、アリルおよびメタリルの双方、または、いずれかを表し、アリルが好ましい。（メタ）アクリロイルは、アクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、いずれかを表し、メタアクリロイルが好ましい。

本明細書において、比誘電率とは、物質の真空の誘電率に対する誘電率の比を示す。また、本明細書においては、比誘電率を単に「誘電率」ということがある。

なお、本明細書における「質量部」とは成分の相対量を示し、「質量%」とは成分の絶対量を示す。

[0010] 本明細書において、樹脂固形分とは、充填材および溶媒を除く成分をいい、ポリマレイミド化合物（A）、および、重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）、ならびに、必要に応じ配合される、他の樹脂成分（C）、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマー、シランカップリング剤、およびその他の成分（分散剤、難燃剤等の添加剤等）

を含む趣旨である。

本明細書で示す規格で説明される測定方法等が年度によって異なる場合、特に述べない限り、2022年1月1日時点における規格に基づくものとする。

ポリマレイミド化合物(A)は、マレイミド基を1つ以上有する化合物を含むが、マレイミド基を好ましくは2つ以上含む化合物である。

[0011] 本実施形態の樹脂組成物は、ポリマレイミド化合物(A)と重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)とを含み、前記ポリマレイミド化合物(A)が、芳香環にアルキル基を1以上3以下有する芳香族アミン化合物(a1)と、エテニル基を2つ有する芳香族ジビニル化合物(a2)と、無水マレイン酸とを反応原料(1)とすることを特徴とする。このような構成とすることにより、低誘電性の硬化物を提供できる新規な樹脂組成物が得られる。

[0012] <ポリマレイミド化合物(A)>

本実施形態の樹脂組成物は、芳香環にアルキル基を1以上3以下有する芳香族アミン化合物(a1)と、エテニル基を2つ有する芳香族ジビニル化合物(a2)と、無水マレイン酸とを反応原料(1)とする、ポリマレイミド化合物(A)を含む。ポリマレイミド化合物(A)を含むことにより、低誘電性に優れた硬化物を提供できる。特に、例えば、後述する式(M1-3)で表される化合物を用いる場合よりも、低誘電性(特に低誘電正接)に優れた樹脂組成物が得られる。

[0013] 本実施形態にかかるポリマレイミド化合物(A)は、アルキル基を1以上3以下有する芳香族アミン化合物(a1)(以下、「芳香族アミン化合物(a1)」とも称する。)と、エテニル基を2つ有する芳香族ジビニル化合物(a2)(以下、芳香族ジビニル化合物(a2)とも称する。)と、無水マレイン酸とを反応原料(1)とする化合物である。これにより、硬化時において、寸法変化率が小さく(または優れた寸法安定性を示し)、かつ硬化物の低吸湿率および低誘電正接性を高次に両立することができる。

本実施形態において、エテニル基を1つ有する芳香族モノビニル化合物（a 3）（以下、芳香族モノビニル化合物（a 3）とも称する。）をさらに前記反応原料（1）に含有させてもよい。また、本実施形態のポリマレイミド化合物（A）は、アルキル基を1以上3以下有する芳香族アミン化合物（a 1）同士がエテニル基を2つ有する芳香族ジビニル化合物（a 2）を介して架橋された中間体アミン化合物（C）と、無水マレイン酸とを反応原料（3）とするポリマレイミド化合物であることが好ましい。さらには、前記中間体アミン化合物（C）は、アルキル基を1以上3以下有する芳香族アミン化合物（a 1）と、エテニル基を2つ有する芳香族ジビニル化合物（a 2）と、必要により添加されるエテニル基を1つ有する芳香族モノビニル化合物（a 3）とを反応原料（2）とする化合物であることが好ましい。

換言すると、本実施形態における中間体アミン化合物（C）は、アミノ基（アミノ基の水素原子がさらに炭素数1～6のアルキル基で置換された置換アミノ基も含む。）が結合された芳香環および前記芳香環にアルキル基を1以上3以下有する芳香族アミン化合物（a 1）の構造単位と、エテニル基を2つ有する芳香族ジビニル化合物（a 2）の構造単位とが化学結合により連結され、かつ必要により芳香族モノビニル化合物（a 3）の構造単位が前記芳香族アミン化合物（a 1）の構造単位中の前記芳香環に化学結合された構造を有することが好ましい。そして、本実施形態におけるポリマレイミド化合物（A）は、前記中間体アミン化合物（C）の芳香環に結合したアミノ基（ $-NH_2$ および置換アミノ基を含む。）がN-置換マレイミド環に置換された構造を有する。

したがって、本実施形態における「ポリマレイミド化合物（A）」と、当該「ポリマレイミド化合物（A）」の前駆体である「中間体アミン化合物（C）」とは、芳香環に結合したアミノ基（ $-NH_2$ および置換アミノ基を含む。）がN-置換マレイミド環に置き換わっている点異なる重合体化合物である。

なお、上記芳香族アミン化合物（a 1）の構造単位とは、芳香族アミン化

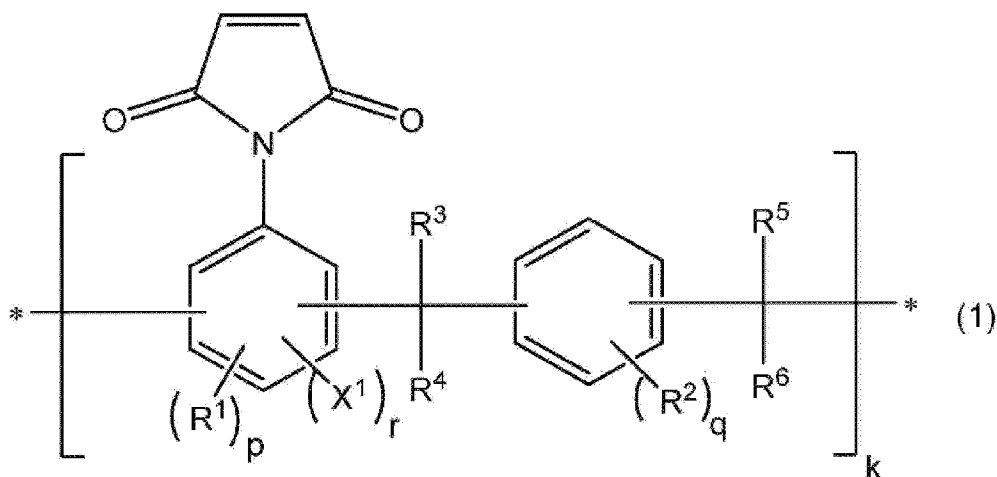
合物 (a 1) の芳香環から2つの水素原子を取り除いた基をいう。例えば、芳香族アミン化合物 (a 1) が後述の式 (a) で表される場合、式 (a) のベンゼン環から2つの水素原子を取り除いた基を芳香族アミン化合物 (a 1) の構造単位という。また、上記芳香族ジビニル化合物 (a 2) の構造単位とは、芳香族ジビニル化合物 (a 2) の2つのエテニル基の不飽和結合が開裂した基をいう。

本実施形態において、特定の芳香環構造を有する芳香族アミン化合物 (a 1) を反応原料としていることから、後述の芳香族ジビニル化合物 (a 2) との反応部位を制御しやすくなるため、均一な化学構造または鎖長のポリマレイミド化合物 (A) が得られやすくなり、その結果、硬化時における低吸湿率および低誘電正接性を示すポリマレイミド化合物 (A) を提供しうる。

[0014] <<ポリマレイミド化合物 (A) の好ましい形態>>

本実施形態におけるポリマレイミド化合物 (A) は、以下の式 (1) :

[化3]



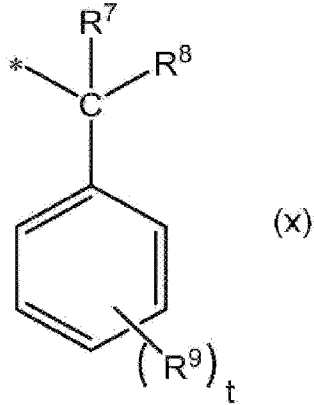
(上記式 (1) 中、 $R^1$  はそれぞれ独立して、アルキル基を表し、 $R^2$  はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数 6 ~ 10 のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を

表し、かつ  $R^3$  および  $R^4$  の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $R^5$  および  $R^6$  の一方が水素原子、他方がメチル基であり、

$X^1$  は、以下の式 (x) :

[化4]



(式 (x) 中、 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ  $R^7$  および  $R^8$  の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $R^9$  はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数 6 ~ 10 のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、 $t$  は 0 ~ 4 の整数を表す。なお、式 (1) 中の \* は他の原子との結合を表す。)

で表される置換基を表し、 $r$  は、 $X^1$  が結合されたベンゼン環 1 つ当たりの  $X^1$  の置換数の平均値であり、0 ~ 4 の数を表し、 $p$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $q$  は 0 ~ 4 の整数を表し、 $k$  は 1 ~ 100 の整数を表す。) で表される構造単位を有することが好ましい。

また、上記式 (1) において、 $p$  が 2 以上の整数である場合、複数存在する  $R^1$  は互いに同一であっても、または異なってもよい。 $q$  が 2 以上の整数である場合、複数存在する  $R^2$  は互いに同一であっても、または異なってもよい。 $t$  が 2 以上の整数である場合、複数存在する  $R^9$  は互いに同一であっても、または異なってもよい。

[0015] 上記式 (1) 中、 $R^1$  はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を

表すことが好ましく、炭素数1～6のアルキル基を表すことがより好ましく、炭素数1～3のアルキル基であることがさらに好ましく、炭素数1～2のアルキル基であってもよい。また、 $p$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^1$ は互いに同一であっても、または異なってもよい。式(1)中の好ましい $R^1$ としては、メチル基、エチル基または $n$ -プロピル基であり、メチル基および／またはエチル基であってもよい。なお、式(1)中の $R^1$ が結合したベンゼン環は、芳香族アミン化合物(a1)のベンゼン環でありうる。

上記式(1)中、 $p$ は1または2を表すことが好ましく、1であることがより好ましい。 $p$ が1であることにより、得られるポリマレイミド化合物(A)の分子量分布を大きくすることができ、得られる硬化物の吸湿率および寸法変化率を小さくすることができる傾向にある。

なお、式(1)中の $R^1$ が結合されたベンゼン環において、マレイミド基に対して2位、3位、4位、5位または6位の少なくとも1つに $R^1$ が結合されていることが好ましく、2位、3位、4位または6位の少なくとも1つに $R^1$ が結合されていることがより好ましく、2位または6位の少なくとも1つに $R^1$ が結合されていることがさらに好ましい。マレイミド基に対して2位または6位の少なくとも1つに $R^1$ が結合されていることにより低誘電特性(低誘電率および／または低誘電正接)に優れる傾向がある。 $p$ が2の場合、マレイミド基に対して2位と6位、または、2位と3位に $R^1$ が結合されていることが好ましい。具体例としては、例えば、マレイミド基に対して2位と6位にメチル基が結合された態様が挙げられる。また、 $p$ が1の場合、マレイミド基に対して2位に $R^1$ が結合されていることが好ましい。具体例としては、例えば、マレイミド基に対して2位にエチル基が結合された態様が挙げられる。

上記式(1)中、 $R^2$ はそれぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基；炭素数6～10のアリール基；炭素数3～10のシクロアルキル基；ハロゲン原子；または水酸基を表すことが好まし

く、炭素数1～10のアルキル基を表すことがより好ましく、炭素数1～6のアルキル基を表すことがさらに好ましい。また、 $q$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^2$ は互いに同一であっても、または異なってもよい。式(1)中の好ましい $R^2$ としては、メチル基、エチル基または $n$ -プロピル基である。なお、式(1)中の $R^2$ が結合したベンゼン環は、芳香族ジビニル化合物(a2)のベンゼン環でありうる。また、上記式(1)中、 $q$ は0、1または2を表すことが好ましい。

上記式(1)中、 $R^3$ および $R^4$ の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $R^5$ および $R^6$ の一方が水素原子、他方がメチル基である。これにより、ポリマレイミド化合物(A)自体が有する不飽和結合の反応性を高い水準に維持することができる。上記式(1)中の $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ において、アルキル基の占める割合が多くなるとその立体的障害により、ポリマレイミド化合物(A)自体が有する不飽和結合の反応性が低下しうる傾向が見受けられる。そのため、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が全てアルキル基であると、ポリマレイミド化合物(A)自体が有する不飽和結合の反応性が低下し、効率よく硬化物を形成できず、結果として、寸法変化率の悪化等の原因になりうる。

上記式(1)中、 $X^1$ は上記の式(x)で表され、かつ当該式(x)において、 $R^7$ は水素原子、 $R^8$ はメチル基を表すことが好ましい。また、上記式(x)中、 $R^9$ は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基；炭素数6～10のアリール基；炭素数3～10のシクロアルキル基；ハロゲン原子；または水酸基を表すことが好ましく、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表すことがより好ましく、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表すことがさらに好ましく、炭素数1～10のアルキル基を表すことが一層好ましく、炭素数1～6のアルキル基を表すことがより一層好ましい。また、上記式(x)中、 $t$ は0～4の整数を表し、0～3の整数を表すことが好ましく、0～2の整数を表すことがより好ましい。なお、 $t$ が2以上の整

数である場合、複数存在する  $R^9$  は互いに同一であっても、または異なってもよい。

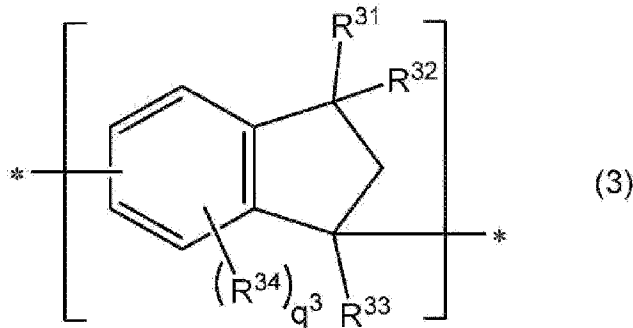
上記式 (1) 中、 $r$  は、 $X^1$  が結合されたベンゼン環 1 つ当たりの  $X^1$  の置換数の平均値を意味し、0~4 の範囲の数であり、0~3 の範囲の数であることがさらに好ましく、0~2 の範囲の数であってもよい。

上記式 (1) 中、 $k$  は繰り返し単位数を表し、1~100 の整数であり、1~90 の整数であることが好ましく、1~80 の整数であることがより好ましく、1~50 の整数、1~20 の整数であってもよい。

[0016] 本実施形態におけるポリマレイミド化合物 (A) は、ポリマレイミド化合物 (A) の総量 (100 質量%) に対して、インダン骨格 (またはインダン骨格を有する構造単位) を 10 質量% 以下含有することが好ましく、5 質量% 以下含有することが好ましく、3 質量% 以下含有することがさらに好ましく、2 質量% 以下含有することがよりさらに好ましく、0.9 質量% 以下含有することが特に好ましい。

上記インダン骨格を有する構造単位は、以下の式 (3) で表されることが好ましい。

[化5]



(上記式 (3) 中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  および  $R^{33}$  はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1~3 のアルキル基を表し、 $R^{34}$  はそれぞれ独立して、炭素数 1~10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数 6~10 のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数 3~10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し

、 $q^3$ は、0～3の整数を表し、 $q^3$ が2以上の整数の場合、複数存在する $R^{34}$ は、互いに同一であっても、あるいは異なってもよい。また、\*は他の原子との結合を表す。)

上記式(3)中、 $R^{34}$ はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基を表すことが好ましく、炭素数1～3のアルキル基を表すことがより好ましい。また、上記式(3)中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ および $R^{33}$ は水素原子またはメチル基であることが好ましい。

[0017] 以下、ポリマレイミド化合物(A)の反応原料(1)の構成成分である、アルキル基を1以上3以下有する芳香族アミン化合物(a1)、エテニル基を2つ有する芳香族ジビニル化合物(a2)、任意成分でありうるエテニル基を1つ有する芳香族モノビニル化合物(a3)および無水マレイン酸について説明した後、ポリマレイミド化合物(A)の別の好ましい形態およびポリマレイミド化合物(A)の製造方法について説明する。

[0018] <<芳香族アミン化合物(a1)>>

本実施形態における芳香族アミン化合物(a1)は、アミノ基( $-NH_2$ または置換アミノ基)が結合された芳香環を有し、かつ前記芳香環にはアルキル基が1以上3以下結合されている。そのため、芳香族アミン化合物(a1)はアミン系化合物でありうる。また、芳香族アミン化合物(a1)の中心構造を形成する芳香環は、単環式であることが好ましく、芳香族炭化水素環および芳香族複素環を含む。芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環であることが好ましい。芳香族複素環としては、例えば、ピラン環またはピリジン環などのヘテロ六員環が挙げられる。また、本実施形態における芳香族アミン化合物(a1)は、置換アミノ基を含まない $-NH_2$ が結合された芳香環を有し、かつ前記芳香環にはアルキル基が1以上3以下結合されていることがより好ましい。

[0019] 本実施形態の芳香族アミン化合物(a1)において、芳香族アミン化合物(a1)の芳香環の1以上3以下の水素原子に置換されるアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、炭素数1～6のアルキル基が

好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、炭素数1～2のアルキル基であってもよい。前記アルキル基は、直鎖型、分岐型または環状型のいずれでもよい。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-ブチル基等が挙げられる。前記アルキル基の分子量が小さくなるほど、本発明が奏する効果（低寸法変化率）が一層顕著なものとなる。また、前記アルキル基の分子量が高くなるほど、本発明が奏する効果（低吸湿）が一層顕著なものとなる。

[0020] 芳香族アミン化合物（a1）におけるアミノ基（ $-NH_2$ および置換アミノ基を含む。）を有する芳香環に結合されるアルキル基の数の上限は、前記芳香環がアミノ基（ $-NH_2$ および置換アミノ基を含む。）を有し、かつ2本の結合手が重合に用いられる観点から、無置換状態の前記芳香環における置換可能な環構成原子の数から3を引いた数であればよい。例えば、前記芳香環がベンゼン環である場合、前記アルキル基の数は、3以下である。

また、芳香族アミン化合物（a1）の芳香環に置換されるアルキル基の数を2以上にすることにより、後述の芳香族ジビニル化合物（a2）と反応部位を制御しやすくなるため、均一な化学構造または鎖長のポリマレイミド化合物（A）が得られやすくなる。その結果、ポリマレイミド化合物（A）の硬化物において、低吸湿性および優れた高周波電気特性を発揮しやすくなる。

[0021] 本実施形態における芳香族アミン化合物（a1）の芳香環がベンゼン環である場合を一例として、芳香族アミン化合物（a1）の好ましい形態について説明する。

本実施形態において、芳香族アミン化合物（a1）を構成するベンゼン環中の炭素原子のうち、最も大きいHOMOの電子密度（ヒュッケル係数）を有する炭素原子が1以上無置換である（または水素原子に置換されている）ことが好ましい。

これにより、後述の芳香族ジビニル化合物（a2）から形成されるカチオン試剤によるA<sub>r</sub>S<sub>E</sub>反応および分子設計を制御しやすくなる。より詳細

に説明すると、芳香族アミン化合物 (a 1) を構成するベンゼン環中の炭素原子のうち、最も大きいHOMOの電子密度 (ヒュッケル係数) を有する炭素原子が無置換であると、当該最も大きいHOMOの電子密度を有する炭素原子に対して、カチオノイド試剤である芳香族ジビニル化合物 (a 2) のカルボカチオンが反応しやすい。そのため、ベンゼン環の炭素原子に結合するアルキル基の数および位置等を制御することにより、芳香族ジビニル化合物 (a 2) との結合部位または結合数等を調整できる。そのため、得られるポリマレイミド化合物 (A) の化学構造または分子鎖長を設計しやすくなると推測している。

例えば、芳香族アミン化合物 (a 1) が1つのベンゼン環と1つのアミノ基とを有するアニリン骨格を有する場合、当該アニリン核の2位, 4位および6位のうち少なくとも1つの炭素原子が水素原子に置換されていることが好ましい。これにより、アニリン核の電子密度の高いオルト位およびパラ位である2位, 4位および6位のうち少なくとも1つの炭素原子に対して、後述の芳香族ジビニル化合物 (a 2) から形成されるカチオノイド試剤が攻撃しやすくなる。特に、特定の位置にアルキル基が置換されたアニリン核を有する芳香族アミン化合物 (a 1) を使用すると、芳香族ジビニル化合物 (a 2) との結合部位を概ね制御できるため、均一な化学構造または鎖長のポリマレイミド化合物 (A) が得られやすくなる。例えば、芳香族アミン化合物 (a 1) として2, 6-ジアルキルアミンを使用すると、4位に芳香族ジビニル化合物 (a 2) と結合したポリマレイミド化合物 (A) を多く得られると考えられる。

[0022] 本実施形態の芳香族アミン化合物 (a 1) の具体例としては、例えば、ジメチルアニリン (2, 3-キシリジン、2, 4-キシリジン、2, 6-キシリジン、3, 4-キシリジンまたは3, 5-キシリジン)、ジエチルアニリン (2, 3-ジエチルアニリン、2, 4-ジエチルアニリン、2, 6-ジエチルアニリン、3, 4-ジエチルアニリン若しくは3, 5-ジエチルアニリン)、ジイソプロピルアニリン (2, 3-ジイソプロピルアニリン、2, 4-

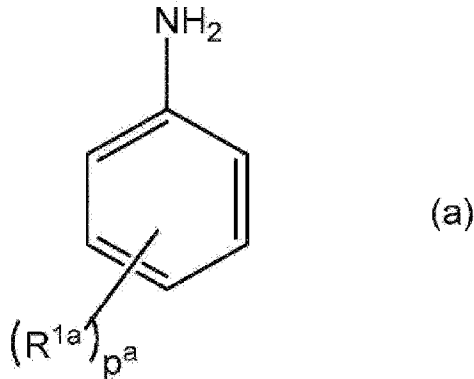
ージイソプロピルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、3, 4-ジイソプロピルアニリン若しくは3, 5-ジイソプロピルアニリン)、エチルメチルアニリン(例えば、2, 3位、2, 4位、2, 6位、3, 4位若しくは3, 5位のいずれか一方がメチル基であり、他方がエチル基であるエチルメチルアニリン)、シクロブチルアニリン、シクロペンチルアニリン、シクロヘキシルアニリン、o, m, 若しくはp-トルイジン、o, m, 若しくはp-エチルアニリン、o, m, 若しくはp-イソプロピルアニリン、o, m, 若しくはp-プロピルアニリン、o, m, 若しくはp-ブチルアニリン、メチルイソプロピルアニリン(例えば、2, 3位、2, 4位、2, 6位、3, 4位若しくは3, 5位のいずれか一方がメチル基であり、他方がイソプロピル基であるメチルイソプロピルアニリン)、あるいはエチルブチルアニリン(例えば、2, 3位、2, 4位、2, 6位、3, 4位若しくは3, 5位のいずれか一方がエチル基であり、他方がブチル基であるエチルブチルアニリン)等を用いることができる。また前記ブチルは、n-ブチル、tert-ブチルおよびsec-ブチルを含む。なお、本実施形態における芳香族アミン化合物(a1)は、単独で用いても、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 例えば、N-フェニルマレイミドのように、無置換のベンゼン環にマレイミド基が直接結合する化学構造の場合、ベンゼン環とマレイミドの5員環が、同一平面上に並んだ状態が安定なため、スタッキングしやすくなり、高い結晶性が発現してしまう。そのため、溶剤溶解性が劣る原因となる。これに対して、本実施形態の場合、例えば、2, 6-ジメチルアニリンのように、ベンゼン環に対する置換基として、アルキル基(例えば、メチル基)を有する場合、メチル基の立体障害からベンゼン環とマレイミドの5員環とがねじれた配座をとり、スタッキングしにくくなることから結晶性が低下し、溶剤溶解性が向上し、好ましい態様となる。但し、立体障害が大きすぎると、マレイミドの合成時における反応性を阻害する場合も懸念されるため、例えば、炭素数1~6のアルキル基を有する芳香族アミン化合物(a1)を使用す

ることが好ましい。

[0024] 本実施形態における反応原料(1)の必須である芳香族アミン化合物(a1)は、例えば、下記式(a)で表すことができる。

[化6]



(上記式(a)中、 $R^{1a}$ はそれぞれ独立して、アルキル基を表し、 $p^a$ は、1～3の整数を表す。複数存在する $R^{1a}$ は同一であっても、あるいは異なってもよい。)

[0025] 上記式(a)中、アルキル基は、炭素数1～10のアルキル基を表すことが好ましく、炭素数1～6のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1～3のアルキル基であることがさらに好ましく、炭素数1～2のアルキル基であってもよい。当該炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～3のアルキル基および炭素数1～2のアルキル基の例示は、上記と同様である。

上記式(a)中、 $p^a$ は、1または2であることが好ましい。なお、 $R^{1a}$ が複数存在する場合、互いに同一のアルキル基であっても、あるいは異なるアルキル基であってもよい。

なお、本実施形態において、上記式(a)で表される芳香族アミン化合物(a1)は、単独で用いても、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0026] <<芳香族ジビニル化合物(a2)>>

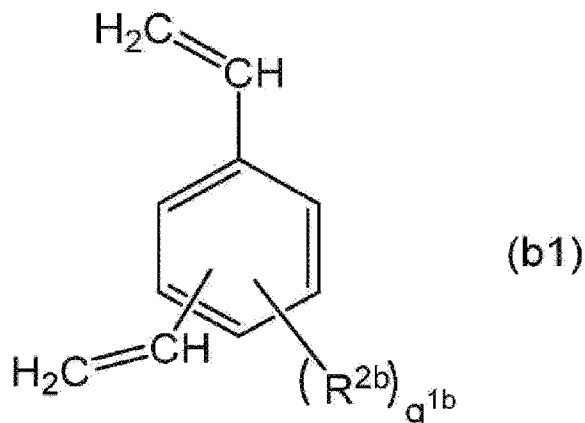
本実施形態における芳香族ジビニル化合物(a2)は、芳香環上の置換基として2つのエテニル基( $CH_2=CH-$ ) (ビニル基とも称する。)を有し

、前記芳香族アミン化合物（a 1）と反応できれば、特に制限なく使用できる。また、本実施形態において、芳香族ジビニル化合物（a 2）と芳香族モノビニル化合物（a 3）との混合物を反応原料（1）に含むことが好ましい。

芳香族ジビニル化合物（a 2）としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、およびこれらの芳香環上に炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数6～10のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数3～10のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基等の置換基が1以上置換した各種の化合物等が挙げられる。当該置換基の好ましい形態としては、上記式（1）中の $R^2$ と同様である。また、前記アルキル基は、直鎖型および分岐型のいずれでもよい。中でも、高耐熱性の効果を示す観点から、前記アルキル基またはアルコキシ基の炭素数は、1～4であることが好ましい。前記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。前記アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

[0027] 本実施形態におけるポリマレイミド化合物（A）の反応原料（1）である芳香族ジビニル化合物（a 2）は、下記式（b 1）で表すことが好ましい。

[化7]



(上記式 (b 1) 中、 $R^{2b}$ はそれぞれ独立して、炭素数 1～10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数 6～10 のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数 3～10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、 $q^{1b}$ は 0～4 の整数を表す。なお、 $q^{1b}$ が 2 以上の整数の場合、複数存在する  $R^{2b}$ は互いに同一であっても、あるいは異なってもよい。)

[0028] 上記式 (b 1) 中の  $R^{2b}$ は、式 (1) 中の  $R^2$ に対応しうる。したがって、上記式 (b 1) 中の  $R^{2b}$ は、式 (1) 中の  $R^2$ と同様に、それぞれ独立して、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基；炭素数 6～10 のアリール基；炭素数 3～10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；または水酸基を表すことが好ましく、炭素数 1～10 のアルキル基を表すことがより好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基を表すことがさらに好ましい。

上記式 (b 1) 中、 $q^{1b}$ は、0～2 の整数であることが好ましい。なお、 $q^{1b}$ が 2 以上の整数である場合、複数存在する  $R^{b1}$ は、互いに同一の基であっても、あるいは異なる基であってもよい。

[0029] 本実施形態の芳香族ジビニル化合物 (a 2) の具体例としては、例えば、1, 2-ジビニルベンゼン、1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、2, 5-ジメチル-1, 4-ジビニルベンゼン、2, 5-ジエチル-1, 4-ジビニルベンゼン、*cis, cis,  $\beta, \beta'$* -ジエトキシ-*m-m*-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニル-2, 5-ジブチルベンゼン、1, 4-ジビニル-2, 5-ジヘキシルベンゼン、1, 4-ジビニル-2, 5-ジメトキシベンゼンおよびこれらの誘導体からなる化合物等のジビニルベンゼン類、並びに、1, 3-ジビニルナフタレン、1, 4-ジビニルナフタレン、1, 5-ジビニルナフタレン、1, 6-ジビニルナフタレン、1, 7-ジビニルナフタレン、2, 3-ジビニルナフタレン、2, 6-ジビニルナフタレン、2, 7-ジビニルナフタレン、3, 4-ジビニルナフタレン、1, 8-ジビニルナフタレン、1, 5-ジメトキシ-4, 8-ジビニルナフタレンおよびこれらの誘導体からなる化合物等のジビニルナフタレン類が

挙げられるが、これらに限定されない。

なお、本実施形態における芳香族ジビニル化合物（a 2）は、単独で用いても、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

特に、流動性の観点から、芳香族ジビニル化合物（a 2）として、ジビニルベンゼンおよびその芳香環上に置換基を有する化合物が好ましく、ジビニルベンゼンがより好ましい。また、本実施形態において、ジビニルベンゼンのビニル基の置換位置は、特に限定されないが、メタ体を主成分とすることが好ましい。ジビニルベンゼン中のメタ体の含有量は、ジビニルベンゼンの総量に対して40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上あることがより好ましい。

本実施形態において、ポリマレイミド化合物（A）の総量（100質量%）に対して、芳香族ジビニル化合物（a 2）の構造単位は10～90質量%含有することが好ましく、20～90質量%含有することがより好ましい。上記芳香族ジビニル化合物（a 2）の構造単位とは、芳香族ジビニル化合物（a 2）の2つのエテニル基から水素原子をそれぞれ2つ（合計水素原子を4つ）取り除いた基をいう。

[0030] <<芳香族モノビニル化合物（a 3）>>

本実施形態におけるポリマレイミド化合物（A）は、芳香族アミン化合物（a 1）、芳香族ジビニル化合物（a 2）および無水マレイン酸の他、さらに、その他の化合物を反応原料として用いてもよい。当該その他の化合物としては、例えば、エテニル基を一つ有する芳香族モノビニル化合物（a 3）等が挙げられる。すなわち、本実施形態において、芳香族アミン化合物（a 1）と、芳香族ジビニル化合物（a 2）と、芳香族モノビニル化合物（a 3）と、無水マレイン酸とを反応原料（1）とすることが好ましい。本実施形態におけるポリマレイミド化合物（A）が、その反応原料として芳香族アミン化合物（a 1）、芳香族ジビニル化合物（a 2）および無水マレイン酸に加えて、芳香族モノビニル化合物（a 3）を用いることにより、最終的に得られるポリマレイミド化合物（A）の硬化物が低誘電正接の点に優れること

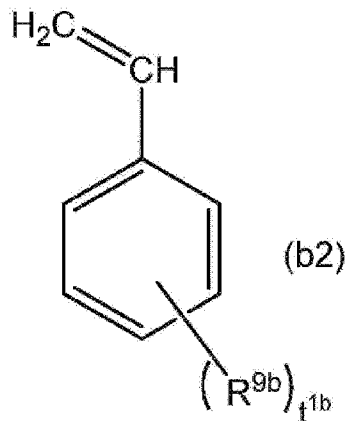
から好ましい。

また、芳香族モノビニル化合物 (a 3) も芳香族ジビニル化合物 (a 2) と同様にカルボカチオンを生成するため、芳香族アミン化合物 (a 1) を構成する芳香族炭化水素環中の炭素原子のうち、最も大きいHOMOの電子密度 (ヒュッケル係数) を有する炭素原子に対して反応しやすい。

[0031] 本実施形態における芳香族モノビニル化合物 (a 3) は、例えば、ビニルベンゼン (スチレン)、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン、およびこれらの芳香環上に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数 6 ~ 10 のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基等の置換基が 1 以上置換した各種の化合物等が挙げられる。前記アルキル基は、直鎖型および分岐型のいずれでもよく、構造中に不飽和結合を有していてもよい。中でも、低吸湿性を重視する場合、前記アルキル基または前記アルコキシ基は、炭素数 1 ~ 4 であることが好ましい。前記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。前記アルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

[0032] 本実施形態において、ポリマレイミド化合物 (A) の反応原料 (1) となり得る芳香族モノビニル化合物 (a 3) は、下記式 (b 2) で表すことができる。

[化8]



(上記式 (b 2) 中、 $R^{9b}$ はそれぞれ独立して、炭素数 1～10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数 6～10 のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数 3～10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、 $t^{1b}$ は 0～5 の整数を表す。なお、 $t^{1b}$ が 2 以上の整数の場合、複数存在する  $R^{9b}$ は互いに同一であっても、あるいは異なってもよい。)

[0033] 上記式 (b 2) 中の  $R^{9b}$ は、式 (x) 中の  $R^9$ に対応しうる。したがって、上記式 (b 1) 中の  $R^{9b}$ は、式 (x) 中の  $R^9$ と同様に、それぞれ独立して、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基；炭素数 6～10 のアリール基；炭素数 3～10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；または水酸基を表すことが好ましく、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 6～10 のアリール基を表すことがより好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基または炭素数 6～10 のアリール基を表すことがさらに好ましく、炭素数 1～10 のアルキル基を表すことが一層好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基を表すことがより一層好ましい。

上記式 (b 1) 中、 $t^{1b}$ は、1～4 であることが好ましい。なお、 $t^{1b}$ が 2 以上の場合、複数存在する  $R^{9b}$ は、互いに同一の基であっても、あるいは異なる基であってもよい。

[0034] 本実施形態の芳香族モノビニル化合物 (a 3) の具体例としては、例えば、スチレン、フルオロスチレン、ビニル塩化ベンジル、アルキルビニルベン

ゼン（*o*-, *m*-, *p*-メチルスチレン、*o*-, *m*-, *p*-エチルビニルベンゼン）、*o*-, *m*-, *p*-（クロロメチル）スチレンおよびこれらの誘導体からなる化合物等のビニルベンゼン類；4-ビニルビフェニル、4-ビニル-*p*-ターフェニルおよびこれらの誘導体からなる化合物等のビフェニル化合物；並びに、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンおよびこれらの誘導体からなる化合物等のビニルナフタレン類が挙げられるが、これらに限定されない。

特に、原料入手の観点から、アルキルビニルベンゼンおよびその芳香環上に置換基を有する化合物が好ましく、エチルビニルベンゼンがより好ましい。

また、エチルビニルベンゼンのビニル基およびエチル基の置換位置は、特に限定されないが、メタ体を主成分とすることが好ましく、エチルビニルベンゼン中のメタ体の含有量は、エチルビニルベンゼンの総量に対して40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましい。

[0035] 本実施形態におけるポリマレイミド化合物（A）の反応原料（1）として、芳香族モノビニル化合物（a3）を用いる場合、前記反応原料（1）中の芳香族ジビニル化合物（a2）に対する芳香族モノビニル化合物（a3）のモル比（ $(a2) / (a3)$ ）が、 $99 / 1 \sim 50 / 50$ であることが好ましく、より好ましくは、 $98 / 2 \sim 70 / 30$ である。

本実施形態において、ポリマレイミド化合物（A）の総量（100質量%）に対して、芳香族モノビニル化合物（a3）の構造単位は0~40質量%含有することが好ましく、0~30質量%含有することがより好ましい。上記芳香族モノビニル化合物（a3）の構造単位とは、芳香族モノビニル化合物（a3）の1つのビニル基から水素原子を2つ取り除いた基をいう。

[0036] 芳香族ジビニル化合物（a2）および芳香族モノビニル化合物（a3）を含む反応原料としては、市販品を用いることができ、例えば、日鉄ケミカル & マテリアル社製、「DVB-810（ジビニルベンゼン/エチルスチレン

の混合物（ジビニルベンゼン／エチルスチレン＝８１／１９（ｍｏｌ％））、  
「ＤＶＢ－５７０（ジビニルベンゼン／エチルスチレンの混合物（ジビニルベンゼン／エチルスチレン＝５７／４３（ｍｏｌ％）」が挙げられる。

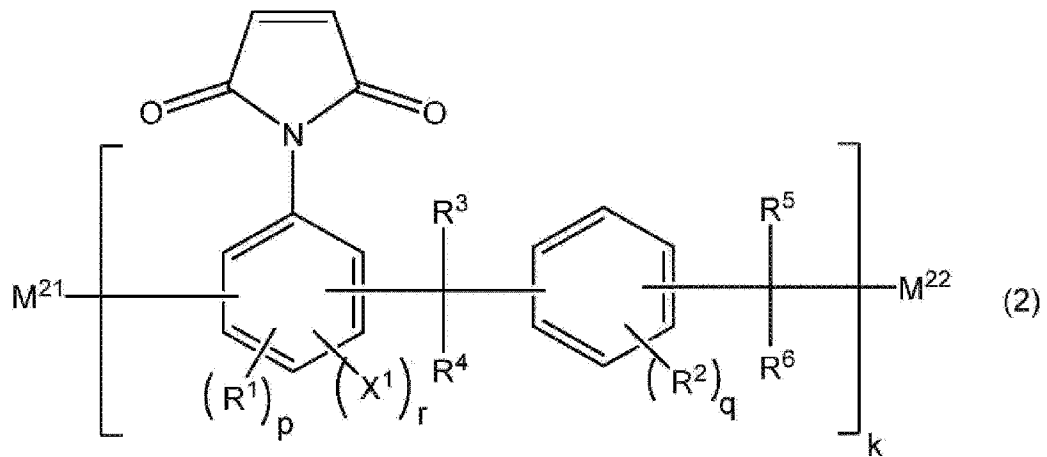
[0037] <<無水マレイン酸>>

本実施形態において、無水マレイン酸は、ポリマレイミド化合物（Ａ）の反応原料（１）の必須成分であり、後述のポリマレイミド化合物（Ａ）の製造方法の欄で説明する通り、芳香族アミン化合物（ａ１）に由来するアミノ基（－ＮＨ<sub>２</sub>および置換アミノ基を含む。）をマレイミド化する反応に使用される。

[0038] <<ポリマレイミド化合物（Ａ）の好ましい形態>>

本実施形態において、ポリマレイミド化合物（Ａ）は、以下の式（２）で表されることが好ましい。

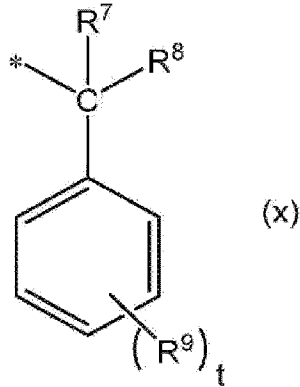
[化9]



（上記式（２）中、 $R^1$ はそれぞれ独立して、アルキル基を表し、 $R^2$ はそれぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基；炭素数６～１０のアリール基；炭素数３～１０のシクロアルキル基；ハロゲン原子；または水酸基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ $R^3$ および $R^4$ の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $R^5$ および $R^6$ の一方が水素原子、他方がメチル基であり、

X<sup>1</sup>は、以下の式 (x) :

[化10]

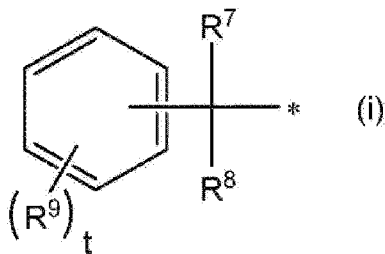


(式 (x) 中、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつR<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>の一方が水素原子、他方がメチル基であり、R<sup>9</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基；炭素数6~10のアリール基；炭素数3~10のシクロアルキル基；ハロゲン原子；または水酸基を表し、tは0~4の整数を表す。)

で表される置換基を表し、

M<sup>21</sup>は水素原子または下記式 (i) で表される基を表し、M<sup>22</sup>は、水素原子、下記式 (i i) で表される基または下記式 (i i i) で表される基を表し、

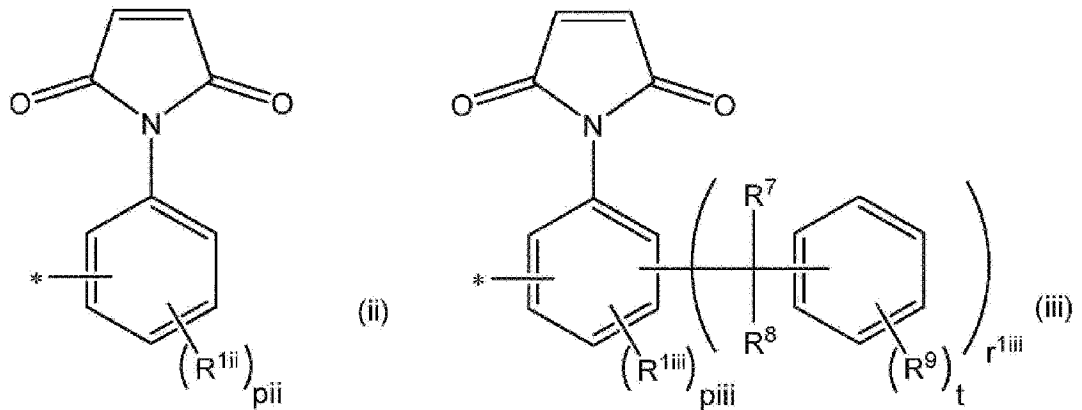
[化11]



(上記式 (i) 中、R<sup>9</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基；炭素数6~10のアリール基；炭素数3~10のシクロアルキル基；ハロゲン原子；または水酸基を表し、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつR<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>の

一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $t$ は0～4の整数を表し、\*は他の原子との結合を表す。なお、 $t$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^9$ は互いに同一であっても、または異なってもよい。）

[化12]



(上記式 (ii) 中、 $R^{1iii}$ はアルキル基を表し、 $p^{iii}$ は0～4の整数を表す。なお、 $p^{iii}$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^{1iii}$ は互いに同一であっても、または異なってもよい。上記式 (iii) 中、 $R^{1iii}$ はアルキル基を表し、 $R^9$ はそれぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基；炭素数6～10のアリール基；炭素数3～10のシクロアルキル基；ハロゲン原子；または水酸基を表し、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ $R^7$ および $R^8$ の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $p^{iii}$ は0～3の整数を表し、 $t$ は0～4の整数を表し、 $r^{1iii}$ は、 $X^1$ が結合されたベンゼン環1つ当たりの置換数の平均値であり、1～4の数を表し、\*は他の原子との結合を表す。なお、 $p^{iii}$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^{1iii}$ は互いに同一であっても、または異なってもよく、 $t$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^9$ は互いに同一であっても、または異なってもよい。 $r$ は、 $X^1$ が結合されたベンゼン環1つ当たりの $X^1$ の置換数の平均値であり、0～4の数を表し、 $p$ は1～3の整数を表し、 $q$ は0～4の整数を表し、 $k$ は1～100の整数を表す。)

上記式 (2) 中、 $p$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^1$ は互いに

同一であっても、または異なってもよく、 $q$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^2$ は互いに同一であっても、または異なってもよく、 $t$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^9$ は互いに同一であっても、または異なってもよい。)で表されることが好ましい。

なお、上記式(2)中の $R^1 \sim R^9$ 、 $X^1$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $t$ および $k$ の好ましい形態は、上記式(1)と同様である。さらには、上記式(i)は上記式(x)に対応し、上記式(i i)中の $R^{1 i i}$ は上記式(1)中の $R^1$ に対応し、上記式(i i i)中の $R^{1 i i i}$ は上記式(1)中の $R^1$ に対応する。

[0039] 以下、本実施形態の好適なポリマレイミド化合物(A)の態様について説明する。本実施形態のポリマレイミド化合物(A)としては、例えば、以下の第一～第三の実施形態が挙げられる。下記実施形態において、芳香族ジビニル化合物(a 2)の好ましい例は、ジビニルベンゼンであり、芳香族ビニル化合物(a 3)の好ましい例は、エチルビニルベンゼンである。アリールマレイミド構造単位の好ましい例は、は、2-エチルアニリンおよび無水マレイン酸由来の構造単位である。

ポリマレイミド化合物(A)の第一の実施形態は、芳香族ジビニル化合物(a 2)および/または芳香族ビニル化合物(a 3)由来の構造単位の合計と、アリールマレイミド構造単位のモル比率が、 $n : n + 1$ である化合物を含むことである。

芳香族ジビニル化合物(a 2)および/または芳香族ビニル化合物(a 3)由来の構造単位の合計と、アリールマレイミド構造単位のモル比率が、 $n : n + 1$ である化合物としては、

アリールマレイミド構造単位-芳香族ジビニル化合物(a 2)由来の構造単位-アリールマレイミド構造単位；

アリールマレイミド構造単位-芳香族ジビニル化合物(a 2)由来の構造単位-アリールマレイミド構造単位-芳香族ジビニル化合物(a 2)由来の構造単位-アリールマレイミド構造単位；

の化合物が例示される。

[0040] ポリマレイミド化合物（A）の第二の実施形態は、芳香族ジビニル化合物（a 2）および／または芳香族モノビニル化合物（a 3）由来の構造単位の合計と、アリールマレイミド構造単位のモル比率が、 $n : n$ である化合物を含むことである。

芳香族ジビニル化合物（a 2）および／または芳香族モノビニル化合物（a 3）由来の構造単位の合計と、アリールマレイミド構造単位のモル比率が、 $n : n$ である化合物としては、

アリールマレイミド構造単位－芳香族モノビニル化合物（a 3）由来の構造単位；

アリールマレイミド構造単位－芳香族ジビニル化合物（a 2）由来の構造単位－アリールマレイミド構造単位－芳香族モノビニル化合物（a 3）由来の構造単位；

の化合物が例示される。

[0041] ポリマレイミド化合物（A）の第三の実施形態は、芳香族ジビニル化合物（a 2）由来の構造単位と芳香族モノビニル化合物（a 3）由来の構造単位の合計と、アリールマレイミド構造単位のモル比率が、 $n + 1 : n$ である化合物を含むことである。

芳香族ジビニル化合物（a 2）由来の構造単位と芳香族モノビニル化合物（a 3）由来の構造単位の合計と、アリールマレイミド構造単位のモル比率が、 $n + 1 : n$ である化合物としては、

芳香族モノビニル化合物（a 3）由来の構造単位－アリールマレイミド構造単位－芳香族モノビニル化合物（a 3）由来の構造単位；

芳香族モノビニル化合物（a 3）－アリールマレイミド構造単位－芳香族ジビニル化合物（a 2）由来の構造単位－アリールマレイミド構造単位－芳香族モノビニル化合物（a 3）単位；

の化合物が例示される。

[0042] 本実施形態のポリマレイミド化合物（A）は、上記第一～第三の実施形態の化合物の少なくとも2つの実施形態に相当する化合物を含むことが好まし

く、少なくとも第一の実施形態に相当する化合物と、第二の実施形態に相当する化合物および／または第三の実施形態に相当する化合物とを含むことがより好ましく、第一～第三の実施形態に相当する化合物の全てを含むことがさらに好ましい。

なお、芳香族モノビニル化合物（a 3）由来は、アリアルマレイミド構造単位の末端封止剤としての役割を果たしやすいと推測される。

[0043] 以下の実施形態においては、各芳香環がベンゼン環である場合を例に取り説明する。以下の化学構造式は、本開示を例示的に説明するためのものであり、本開示の範囲は、以下の化学構造式に限定されることはない。

[0044] 本実施形態において、ポリマレイミド化合物（A）の数平均分子量（ $M_n$ ）は、350以上であることが好ましく、400以上であることがより好ましく、また、2,000以下であることが好ましく、1,500以下であることがより好ましい。また、ポリマレイミド化合物（A）の重量平均分子量（ $M_w$ ）は400以上であることが好ましく、450以上であることがより好ましく、1000以上であってもよく、また、500,000以下であることが好ましく、400,000以下であることがより好ましく、100,000以下、10,000以下であってもよい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の吸湿率や寸法変化率を小さくすることができる。さらに、耐熱性および耐薬品性も向上する傾向にある。

本実施形態において、ポリマレイミド化合物（A）は、低誘電率および低誘電正接に優れる点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）測定から算出される分子量分布（重量平均分子量（ $M_w$ ）／数平均分子量（ $M_n$ ））が1.001以上であることが好ましく、より好ましくは1.01以上であり、また、500以下であることが好ましく、より好ましくは400以下である。なお、GPC測定から得られるGPCチャートより、分子量分布が広範囲にわたり、高分子量成分が多い場合には、可撓性に寄与する高分子量成分の割合が多くなるため、従来のマレイミドを使用した硬化物と比較して、脆性が抑えられ、可撓性や柔軟性に優れた硬化物を得ることがで

き、好ましい態様となる。さらには、前記分子量分布の下限値以上とすることにより、得られる硬化物の吸湿率や寸法変化率を小さくすることができる。さらに、耐熱性および耐薬品性も向上する傾向にある。

なお、本実施形態におけるポリマレイミド化合物（A）の数平均分子量（ $M_n$ ）、重量平均分子量（ $M_w$ ）および分子量分布（重量平均分子量（ $M_w$ ）／数平均分子量（ $M_n$ ））は、特許第7160151号公報の段落0072の記載に従って測定され、この記載は本明細書に組み込まれる。

[0045] <<ポリマレイミド化合物（A）の製造方法>>

以下、本開示のポリマレイミド化合物（A）の製造方法について説明する。

本実施形態におけるポリマレイミド化合物（A）は、その製法は特に限定されず、芳香族アミン化合物（a1）と、芳香族ジビニル化合物（a2）と、無水マレイン酸とを反応原料（1）として使用する、あるいは、上記式（1）で表される構造単位を有する限りどのように製造されたものでもよい。本開示のポリマレイミド化合物（A）の製造方法の一例としては、例えば、以下の工程（1）および（2）を含む製造方法が挙げられる。

工程（1）：反応原料（2）として、芳香族アミン化合物（a1）と、芳香族ジビニル化合物（a2）とを反応させて、本実施形態における中間体アミン化合物（C）を得る工程；

工程（2）：反応原料（3）として、上記工程（1）で得られた中間体アミン化合物（C）と、無水マレイン酸とを反応させて、本開示のポリマレイミド化合物（A）を得る工程。

具体的には、本実施形態におけるポリマレイミド化合物（A）の製造方法は、芳香族アミン化合物（a1）と、芳香族ジビニル化合物（a2）とを固体酸触媒下で反応させる工程（1）（架橋工程とも称する。）と、前記工程（1）により生成した中間体アミン化合物（C）と無水マレイン酸とを縮合させる工程（2）（縮合工程とも称する。）を有することが好ましい。

以下、本開示のポリマレイミド化合物（A）を製造する方法の各工程につ

いて順に説明する。

[0046] <<<工程（１）：中間体アミン化合物（Ｃ）の製造工程>>>

以下に、本実施形態における中間体アミン化合物（Ｃ）の製造工程について説明する。

本実施形態における工程（１）は、特に制限されないが、例えば、上述した芳香族アミン化合物（a 1）と、上述した芳香族ジビニル化合物（a 2）（例えば、ジビニルベンゼン）と、さらに必要に応じて、芳香族モノビニル化合物（a 3）（例えば、エチルビニルベンゼン）等のその他の化合物を、酸触媒の存在下で反応させる工程である。これにより、中間体アミン化合物（Ｃ）が生成されうる。

[0047] 前記芳香族アミン化合物（a 1）と、前記芳香族ジビニル化合物（a 2）の配合割合としては、得られる硬化物の製造時の成形性、硬化性の物性バランスを考慮すると、前記芳香族アミン化合物（a 1）１モルに対して、前記芳香族ジビニル化合物（a 2）のモル割合として、0. 1～1 0モルが好ましく、0. 2～3モルがより好ましい。また、前記芳香族モノビニル化合物（a 3）を併用する場合には、前記芳香族アミン化合物（a 1）１モルに対して、前記芳香族ジビニル化合物（a 2）と前記芳香族モノビニル化合物（a 3）との合計のモル割合として、0. 1～1 0モルが好ましく、0. 2～3モルがより好ましい。

また、上記反応を実施する具体的方法としては、全原料を一括装入し、そのまま所定の温度で反応させるか、または、芳香族アミン化合物（a 1）と酸触媒とを装入し、所定の温度に保ちつつ、芳香族ジビニル化合物（a 2）やその他の化合物（例えば、芳香族モノビニル化合物（a 3））等を滴下させながら反応させる方法が一般的である。この際、滴下時間は、通常、0. 1～1 2時間であり、6時間以下が好ましい。反応後、溶媒を使用した場合は、必要により、溶媒と未反応物を留去させて、前記中間体アミン化合物（Ｃ）を得ることができ、溶媒を使用しない場合は、未反応物を留去することによって目的物である前記中間体アミン化合物（Ｃ）を得ることができる。

[0048] 本実施形態の工程（１）に用いる酸触媒には、例えば、リン酸、塩酸、硫酸のような無機酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フルオロメタンスルホン酸等の有機酸、活性白土、酸性白土、シリカアルミナ、ゼオライト、強酸性イオン交換樹脂のような固体酸、ヘテロポリ塩酸等を挙げることができるが、反応後、ろ過により簡便に触媒除去が可能な固体酸がハンドリング性の観点からも好ましく、他の酸を用いるときは、反応後、塩基による中和と水による洗浄を行うことが好ましい。

前記酸触媒の配合量は、仕込む原料（芳香族ジビニル化合物（a 2）または芳香族ジビニル化合物（a 2）および芳香族モノビニル化合物（a 3）の混合物、および、芳香族アミン化合物（a 1））の総量１００質量部に対して、酸触媒を１～１００質量部の範囲で配合されるが、ハンドリング性と経済性の点から、１～６０質量部が好ましい。反応温度は、通常１００～２７０℃の範囲であればよいが、異性体構造の生成を抑制し、熱分解等の副反応を避けるためには１００～２２０℃が好ましい。

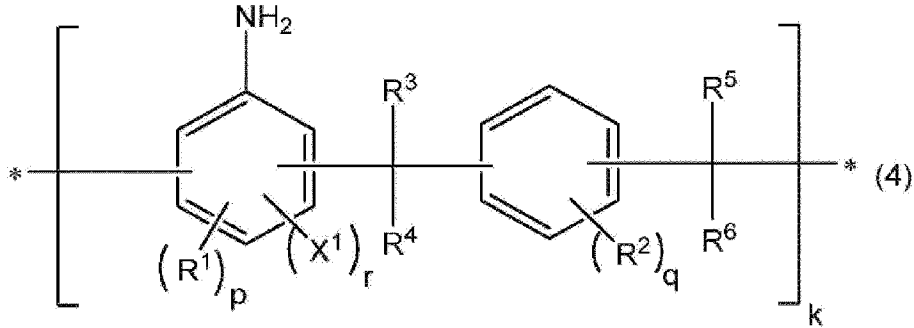
[0049] 本実施形態の工程（１）において、芳香族ジビニル化合物（a 2）または芳香族ジビニル化合物（a 2）および芳香族モノビニル化合物（a 3）の混合物と、芳香族アミン化合物（a 1）との混合物反応時間、すなわち架橋反応の時間としては、短時間では反応が完全に進行せず、また長時間にすると生成物の熱分解反応等の副反応が起こることから、前記反応温度条件下で、通常は、のべ１～４８時間の範囲であるが、好ましくは、のべ１～３０時間の範囲である。

本実施形態における中間体アミン化合物（C）の製造方法においては、アニリンまたはその誘導体が溶剤を兼ねるため、必ずしも他の溶剤は用いなくても良いが、溶剤を用いることも可能である。例えば、ジビニルベンゼンを原料として反応させる場合には、トルエン、キシレン、またはクロロベンゼン等の共沸脱水可能な溶剤を用いて、必要により触媒等に含まれる水分を共沸脱水させた後、溶媒を留去してから、上記反応温度の範囲で反応を行う方

法を採用してもよい。

[0050] 上記工程（１）により得られる中間体アミン化合物（Ｃ）は、例えば、以下の式（４）で表されることが好ましい。

[化13]

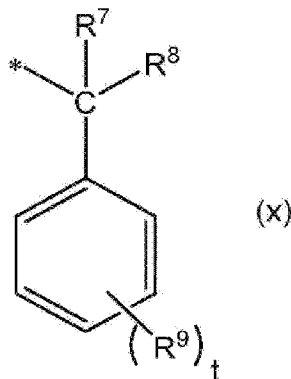


（上記式（４）中、 $R^1$ はそれぞれ独立して、アルキル基を表し、 $R^2$ はそれぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数６～１０のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数３～１０のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基またはメルカプト基を表し、

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ $R^3$ および $R^4$ の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $R^5$ および $R^6$ の一方が水素原子、他方がメチル基であり、

$X^1$ は、以下の式（ $x$ ）：

[化14]



（式（ $x$ ）中、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ $R^7$ および $R^8$ の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $R^9$ は

それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数6～10のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数3～10のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、 $t$ は0～4の整数を表す。）

で表される置換基を表し、 $r$ は、 $X^1$ が結合されたベンゼン環1つ当たりの $X^1$ の置換数の平均値であり、0～4の数を表し、 $p$ は1～3の整数を表し、 $q$ は0～4の整数を表し、 $k$ は1～100の整数を表す。）で表される構造単位を有することが好ましい。

[0051] また、上記式(4)において、 $p$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^1$ は互いに同一であっても、または異なってもよい。 $q$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^2$ は互いに同一であっても、または異なってもよい。 $t$ が2以上の整数である場合、複数存在する $R^9$ は互いに同一であっても、または異なってもよい。

[0052] なお、上記式(4)中の $R^1$ ～ $R^9$ 、 $X^1$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $t$ および $k$ の好ましい形態は、上記式(1)と同様である。また、上記工程(1)により得られる中間体アミン化合物(C)の別の好ましい形態としては、ポリマレイミド化合物(A)の好ましい形態でもある上記式(2)中のN-置換マレイミド基をアミノ基(−NH<sub>2</sub>および置換アミノ基を含む。)に置換した構造が挙げられる。

[0053] 本実施形態において、中間体アミン化合物(C)のアミン当量としては、172～400g/当量であることが好ましく、より好ましくは172～350g/当量である。

なお、本明細書における中間体アミン化合物(C)のアミン当量の測定は、JIS K 0070(1992)に規定される中和滴定法に準拠した方法で測定した値とする。

[0054] <<<工程(2)：マレイミド化>>>

本実施形態における工程(2)は、工程(1)で得られた中間体アミン化合物(C)と、無水マレイン酸とを反応させる工程である。中間体アミン化

合物（C）のアミノ基（ $-NH_2$ および置換アミノ基を含む。）がマレイミド化反応により、前記アミノ基がN-置換マレイミド環に置換された化学構造を形成することができるため、本開示のポリマレイミド化合物（A）が得られる。

本実施形態において、工程（1）により得られた上記式（4）で表される中間体アミン化合物（C）を反応器に仕込み、適当な溶媒に溶解した後、触媒の存在下で無水マレイン酸と反応させる。そして反応後、水洗等により未反応の無水マレイン酸または他の不純物を除去し、減圧によって溶媒を除くことにより目的物であるポリマレイミド化合物（A）を得ることができる。また、必要により反応時に脱水剤を用いてもよい。

[0055] 本実施形態の工程（2）において使用される有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、スルホラン等の非プロトン性溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒等が挙げられ、またこれらは単独で用いても混合して用いてもよい。

[0056] 本実施形態の工程（2）において、中間体アミン化合物（C）と無水マレイン酸との混合比率としては、中間体アミン化合物（C）のアミノ当量に対する無水マレイン酸の当量比を、1～5の範囲に配合することが好ましく、より好ましくは1～3で仕込み、中間体アミン化合物（C）と無水マレイン酸との合計量に対して、0.1～1.0の質量比、好ましくは0.2～5の質量比の有機溶媒中で反応させることが好ましい態様となる。

[0057] 本実施形態の工程（2）において使用可能な触媒としては、ニッケル、コバルト、ナトリウム、カルシウム、鉄、リチウム、マンガン等の酢酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩等の無機塩、リン酸、塩酸、硫酸のような無機酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホ

ン酸、フルオロメタンスルホン酸等の有機酸、活性白土、酸性白土、シリカアルミナ、ゼオライト、強酸性イオン交換樹脂のような固体酸、ヘテロポリ塩酸等を挙げることができるが、特にトルエンスルホン酸が好ましく用いられる。

[0058] 本実施形態の工程（２）に用いる脱水剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸のような低級脂肪族カルボン酸無水物、五酸化リン、酸化カルシウム、酸化バリウム等の酸化物、硫酸等の無機酸、モレキュラーシーブ等の多孔性セラミック等が挙げられるが、好ましくは無水酢酸を用いることができる。

本実施形態の工程（２）において使用される触媒、脱水剤の使用量の制限は特にないが、通常、中間体アミン化合物（Ｃ）のアミノ基（ $-NH_2$ ）１当量に対し、触媒は０．０００１～１．０モル、好ましくは０．０１～０．３モル、脱水剤は１～３モル、好ましくは１～１．５モルで使用することができる。

本実施形態の工程（２）において、マレイミド化の反応条件としては、上記中間体アミン化合物（Ｃ）と無水マレイン酸を仕込み、１０～１００℃、好ましくは３０～６０℃の温度範囲で、０．５～１２時間、好ましくは１～４時間反応させた後、前記触媒を加えて、９０～１３０℃、好ましくは１０５～１２０℃の温度範囲で、１～２４時間、好ましくは１～１０時間反応させることができる。

[0059] 本実施形態のポリマレイミド化合物（Ａ）（好ましくは式（１）で表される構造単位を有するマレイミド化合物、より好ましくは式（２）で表される構造単位を有するマレイミド化合物）は、市販品を用いることもでき、例えば、DIC社製「NE-X-9500」が挙げられる。

[0060] また、本実施形態で用いるポリマレイミド化合物（Ａ）は、その硬化物が低誘電性に優れることが好ましい。

例えば、本実施形態で用いるポリマレイミド化合物（Ａ）の硬化物は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数１０GHzにおける誘電率（ $D_k$ ）

が3.0以下であることが好ましく、2.8以下であることがより好ましく、2.6以下であることがさらに好ましい。また、前記誘電率の下限値は、例えば、2.0以上が実際的である。また、本実施形態で用いるポリマレイミド化合物(A)の硬化物は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電正接(Df)が0.010以下であることが好ましく、0.007以下であることがより好ましい。また、前記誘電正接の下限値は、例えば、0.0001以上が実際的である。比誘電率、誘電正接は、例えば、実施例に記載の方法(硬化条件、測定条件)に準じて測定することができる。

[0061] また、本実施形態で用いるポリマレイミド化合物(A)は、その硬化物の耐熱性が高いことが好ましい。本実施形態で用いるポリマレイミド化合物(A)の硬化物は、JIS C6481動的粘弾性測定に従って測定したガラス転移温度が180℃以上であることが好ましく、200℃以上であることがより好ましく、230℃以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、より耐熱性に優れた硬化物が得られる。また、前記ガラス転移温度の上限値は、400℃以下であることが実際的である。

[0062] その他、本実施形態で用いるポリマレイミド化合物(A)の詳細は、特許7160151号の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0063] また、ポリマレイミド化合物(A)の説明において、「アルキル基」は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、(n-)ヘプチル基、(n-)オクチル基、(n-)ノニル基、(n-)デシル基、(n-)ウンデシル基、(n-)ドデシル基、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基またはシクロノニル基が挙げられる。

さらに、ポリマレイミド化合物（A）の説明において、「シクロアルキル基」は、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ノルボルニル基またはアダマンチル基等が挙げられる。

ポリマレイミド化合物（A）の説明において、「アルキルチオ基」は、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、オクチルチオ基または2-エチルヘキシルチオ基が挙げられる。

ポリマレイミド化合物（A）の説明において、「アルケニル基」は、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ビニル基、アリル基またはイソプロペニル基等が挙げられる。

ポリマレイミド化合物（A）の説明において、「アルコキシ基」は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基またはノニルオキシ基等が挙げられる。

ポリマレイミド化合物（A）の説明において、「アリール基」は、フェニル基、1-ナフチル基または2-ナフチル基等が挙げられる。

[0064] また、本実施形態の樹脂組成物は、ポリマレイミド化合物（A）の含有量が、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、18質量部以上であることが一層好ましく、用途等に応じて、20質量部以上、30質量部以上、35質量部以上、40質量部以上、50質量部以上、60質量部以上、65質量部以上、71質量部以上であってもよい。ポリマレイミド化合物（A）の含有量を前記下限値以上とすることにより、低誘電性（低誘電率および／または低誘電正接）がより向上する傾向にある。また、ポリマレイミド化合物（A）の含有量の上限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、90質量部以下であることが好ましく、88質量部以下であることがより好ましく、86質

量部以下であることがさらに好ましく、84質量部以下であることが一層好ましく、82質量部以下であることがより一層好ましく、用途等に応じて80質量部以下、70質量部以下、65質量部以下、50質量部以下、40質量部以下であってもよい。ポリマレイミド化合物(A)の含有量を前記上限値以下とすることにより、低吸水性、耐薬品性、耐デスマミア性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、ポリマレイミド化合物(A)を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0065] <重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)>

本実施形態の樹脂組成物は、重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)(以下、本明細書では、単に、「炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)」ということがある)を含む。本実施形態では、ポリマレイミド化合物(A)と炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)と併用することにより、従来から用いられているマレイミド化合物と炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)を併用する場合に比べ、より優れた低誘電性を達成できる。炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)は、通常、熱硬化性化合物である。

[0066] 本実施形態で用いる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)としては、プリント配線板に通常用いられる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物を広く用いることができる。

具体的には、本実施形態で用いる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)が有する炭素-炭素不飽和二重結合の数の上限は、2000以下であることが好ましく、10以下であってもよく、さらには、5以下であってもよく、特には、2であってもよい。前記上限以下とすることにより、吸湿耐熱性がより向上する傾向にある。

[0067] また、本実施形態で用いる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)は、その硬化物が低誘電性に優れることが好ましい。例えば、本実施

形態で用いる炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）の硬化物は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電率（ $D_k$ ）が3.0以下であることが好ましく、2.6以下であることがより好ましい。また、前記誘電率の下限値は、例えば、2.0以上が実際的である。また、本実施形態で用いる炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）の硬化物は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電正接（ $D_f$ ）が0.010以下であることが好ましく、0.007以下であることがより好ましい。また、前記誘電正接の下限値は、例えば、0.0001以上が実際的である。誘電率、誘電正接は、例えば、実施例に記載の方法（硬化条件、測定条件）に準じて測定することができる。

[0068] また、本実施形態で用いる炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）は、その硬化物の耐熱性が高いことが好ましい。本実施形態で用いる炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）の硬化物は、JIS C6481動的粘弾性測定に従って測定したガラス転移温度が100℃以上であることが好ましく、130℃以上であることがより好ましく、150℃以上であることがさらに好ましく、180℃以上であることが一層好ましく、200℃以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、耐熱性に優れた硬化物が得られる。また、前記ガラス転移温度の上限値は、400℃以下であることが実際的である。

[0069] 炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）は、GPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量 $M_n$ が、195以上であることが好ましく、400以上であることがより好ましく、500以上であることがさらに好ましく、800以上であることが一層好ましく、1000以上、1200以上、1500以上、1800以上であってもよい。前記数平均分子量を上記下限値以上とすることにより、低誘電性がより向上する傾向にある。また、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）の数平均分子量 $M_n$ は、130,000以下であることが好ましく、120,000以下であることがより好ましく、100,000以下であることがさらに好ましく、50,0

00以下、10,000以下、7000以下、5000以下、3500以下、3000以下、2500以下であってもよい。前記数平均分子量を上記上限値以下とすることにより、成形性が良好な樹脂組成物が得られる。

炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)は、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量M<sub>w</sub>が、195以上であることが好ましく、400以上であることがより好ましく、500以上であることがさらに好ましく、800以上であることが一層好ましく、1,000以上、1200以上、1500以上、1800以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、低誘電性がより向上する傾向にある。また、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の重量平均分子量は、160,000以下であることが好ましく、150,000以下であることがより好ましく、140,000以下であることがさらに好ましく、130,000以下であることが一層好ましく、100,000以下であることがより一層好ましく、80,000以下、50,000以下、10,000以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0070] 本実施形態で用いる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)に含まれる炭素-炭素不飽和二重結合は、重合可能な不飽和基であり、通常、何らかの反応性の官能基と反応を起こす炭素-炭素不飽和二重結合である。

また、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)は、末端に炭素-炭素不飽和二重結合を含むことが好ましく、末端に炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むことがより好ましい。

[0071] 本実施形態で用いる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)は、具体的には、ビニルアリアル基を含む化合物、(メタ)アクリロイル基を含む化合物、および、(メタ)アリアル基を含む化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ビニルアリアル基を含む化合物、および、(メタ)アリアル基を含む化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、ビニルアリアル基を含む化合物であ

ることが一層好ましく、ビニルフェニル基を含む化合物であることがより一層好ましく、ビニルベンジル基を含む化合物であることがさらに一層好ましい。

また、(メタ)アクリロイル基を含む化合物は、メタクリレート基を含む化合物が好ましく、(メタ)アリル基を含む化合物は、アリル基を含む化合物が好ましい。

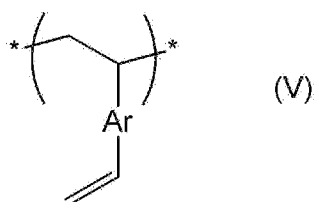
本実施形態の樹脂組成物は、アリル基を含む化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、アリル基を含む化合物の含有量が、他の樹脂成分(C)の合計100質量部に対し、1質量部未満であることをいい、0.1質量部未満であることが好ましい。

特に、本実施形態の樹脂組成物は、ジアリルビスフェノールおよびその誘導体を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、ジアリルビスフェノールおよびその誘導体の含有量が、他の樹脂成分(C)の合計100質量部に対し、1質量部未満であることをいい、0.1質量部未満であることが好ましい。

[0072] より具体的には、本実施形態で用いる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の一実施形態は、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物であり、特に、ビニルアリール基を有するポリフェニレンエーテル化合物および/または(メタ)アクリロイル基を有するポリフェニレンエーテル化合物が好ましく、ビニルアリール基を有するポリフェニレンエーテル化合物がより好ましい。

[0073] また、本実施形態で用いる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の他の一実施形態は、式(V)で表される構造単位を有する重合体である。

[化15]



(式(V)中、Arは芳香族炭化水素連結基を表す。\*は、結合位置を表す。)

[0074] また、本実施形態で用いる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の他の一実施形態は、(メタ)アリル基を含む化合物であり、アリル基置換ナジイミド化合物であることが好ましい。

これらの好ましい実施形態の詳細は後述する。

[0075] 本実施形態で用いる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)は、また、無水マレイン酸由来の構造単位を含んでいてもよい。このような樹脂の詳細は、国際公開第2017/209108号の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

さらには、前記炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)は、酸基および酸無水物基を有する化合物由来の構造単位を含んでいてもよい。

[0076] 本実施形態で用いる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)は、また、末端に炭素-炭素不飽和二重結合を有するインダン骨格を有する化合物であってもよい。このような化合物としては、国際公開第2023/176766号の段落0011~0025の記載、国際公開第2023/176764号の段落0012~0033の記載、国際公開第2023/176763号の段落0012~0033の記載、国際公開第2023/176765号の段落0026~0043を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0077] また、本実施形態の樹脂組成物は、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の含有量(総量)が、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、18質量部以上であることが一層好ましく、用途等に応じて、20質量部以上、30質量部以上、35質量部以上、40質量部以上、50質量部以上、60質量部以上、65質量部以上、71質量部以上であってもよい。前記化合物(B)の含有量を上記下限値以上とすることにより、低吸水性、低誘電性(低誘電

率および／または低誘電正接)、耐薬品性、耐デスマミア性がより向上する傾向にある。また、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の含有量(総量)の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、90質量部以下であることが好ましく、85質量部以下であることがより好ましく、用途等に応じて、80質量部以下、70質量部以下、65質量部以下、50質量部以下、40質量部以下であってもよい。前記化合物(B)の含有量を上記上限値以下とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0078] 本実施形態の樹脂組成物は、ポリマレイミド化合物(A)と炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の合計量が、樹脂組成物中の樹脂固形分の20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることが一層好ましく、60質量%以上であることがより一層好ましく、70質量%以上であることがさらに一層好ましく、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上であってもよい。ポリマレイミド化合物(A)と炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の合計量を上記下限値以上とすることにより、低吸水性、低誘電性(低誘電率および／または低誘電正接)、耐薬品性、耐デスマミア性がより向上する傾向にある。また、前記合計量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分の99.9質量%以下であることが好ましい。ポリマレイミド化合物(A)と炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の合計量を上記上限値以下とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0079] 本実施形態の樹脂組成物においては、ポリマレイミド化合物(A)と炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の質量比率が、9:1~1:19であることが好ましく、9:1~1:9であることがより好ましく、

9 : 1 ~ 1 : 7 であることがさらに好ましい。このようなブレンド比とすることにより、低誘電性を維持しつつ、耐熱性、低熱膨張性、低吸水性、耐薬品性、耐デスマミア性を向上させることが可能になる。

[0080] <<炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)は、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物を含むことが好ましい。さらに、本実施形態の樹脂組成物に含まれる炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物(B)の90質量%以上(より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは99質量%以上)が、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物であることが好ましい。炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物はビニルベンジル基を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物であることが好ましい。

また、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、末端に炭素-炭素不飽和二重結合を含むことが好ましく、末端にビニルベンジル基を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物であることが好ましい。

[0081] 炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、下記式(X1)で表されるフェニレンエーテル骨格を含む化合物が例示される。

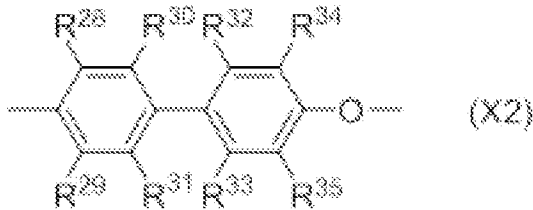
[0082] [化16]



(式(X1)中、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、および、R<sup>27</sup>は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基、アリール基、ハロゲン、または、水素原子を表す。)

[0083] 炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、式(X2)：

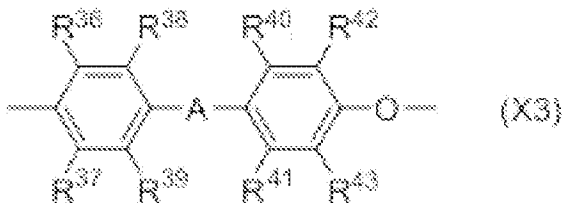
[化17]



(式(X2)中、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{34}$ 、および、 $R^{35}$ は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を表す。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、および、 $R^{33}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。)

で表される繰り返し単位、および/または、式(X3)：

[化18]



(式(X3)中、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$ 、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、および、 $R^{43}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。-A-は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素である。)で表される繰り返し単位をさらに含んでもよい。

[0084] 炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、末端の一部または全部を、エチレン性不飽和基で官能基化された変性ポリフェニレンエーテル化合物(以下、「変性ポリフェニレンエーテル化合物(g)」ということがある)であることが好ましく、末端に、(メタ)アクリロイル基、マレイミド基、(メタ)アリル基、ビニルベンジル基からなる群より選択される基を2以上有する変性ポリフェニレンエーテル化合物である

ことがより好ましく、（メタ）アクリロイル基およびビニルベンジル基からなる群より選択される基を2以上有する変性ポリフェニレンエーテル化合物であることがさらに好ましく、耐薬品性、耐デスマミア性に優れる点からビニルベンジル基を2以上有する変性ポリフェニレンエーテル化合物であることが一層好ましい。このような変性ポリフェニレンエーテル化合物（g）を採用することにより、樹脂組成物の硬化物の誘電正接（Df）をより小さくすることが可能になる。これらは1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。このような変性ポリフェニレンエーテル化合物（g）を採用することにより、よりDfを小さくし、かつ、ピール強度を高めることが可能になる。これらは1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

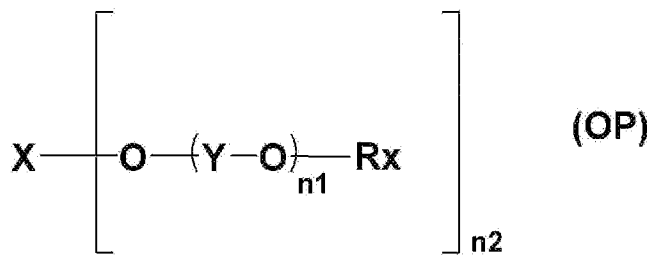
[0085] 変性ポリフェニレンエーテル化合物（g）の製造方法は本発明の効果が得られるものであれば特に限定されない。例えば、エチレン性不飽和基（具体的には、ビニルベンジル基等）で官能基化されたものは、2官能フェニレンエーテルオリゴマーとビニルベンジルクロライドを溶剤に溶解させ、加熱攪拌下で塩基を添加して反応させた後、樹脂を固形化することで製造できる。カルボキシ基で官能基化されたものは、例えばラジカル開始剤の存在下または非存在下において、ポリフェニレンエーテル化合物に不飽和カルボン酸やその官能基化された誘導体を溶融混練し、反応させることによって製造される。あるいは、ポリフェニレンエーテル化合物と不飽和カルボン酸やその官能的誘導体とをラジカル開始剤存在下または非存在下で有機溶剤に溶かし、溶液下で反応させることによって製造される。

[0086] 変性ポリフェニレンエーテル化合物（g）に含まれるエチレン性不飽和基は、エテニル基、アリル基、メタアリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基およびオクテニル基等のアルケニル基、シクロペンテニル基およびシクロヘキセニル基等の環状アルケニル基、ビニルフェニル基およびビニルナフチル基等のビニルアリール基が挙げられ、メタクリロイル基および／またはビニルベンジル基であることが好ましく、耐薬品性、耐デスマミア性に優れる点からビニルベンジル基である

ことがより好ましい。ビニルベンジル基としては、4-ビニルベンジル基、3-ビニルベンジル基等が挙げられる。変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) 中、2つ以上あるエチレン性不飽和基は、同一の官能基であってもよいし、異なる官能基であってもよい。このような変性ポリフェニレンエーテル化合物を採用することにより、よりDfを小さくし、かつ、ピール強度を高めることが可能になる。

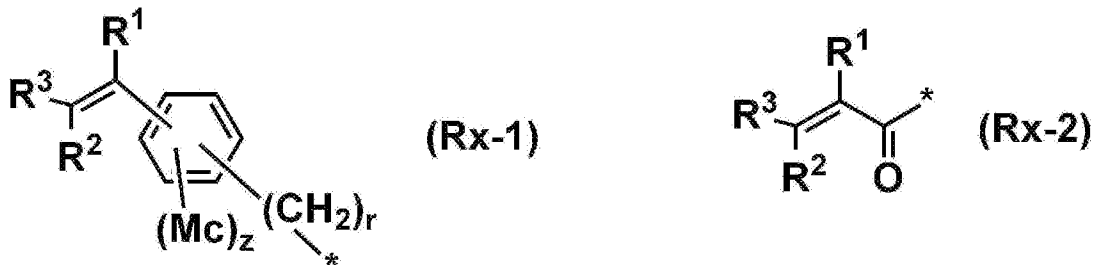
[0087] 変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) としては、式 (OP) で表されるポリフェニレンエーテル化合物が挙げられる。

[化19]



(式 (OP) 中、Xは芳香族基を表し、-(Y-O)<sub>n1</sub>-はポリフェニレンエーテル構造を表し、n1は1~100の整数を表し、n2は1~4の整数を表す。Rxは、式 (Rx-1) または式 (Rx-2) で表される基である。)

[化20]



(式 (Rx-1) および式 (Rx-2) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、および、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。\*は、酸素原子との結合部位である。Mcは、それぞれ独立に炭素数1~12の炭化水素基を表す。zは0~4の整数を表す。rは0~6の整数を表す。)

[0088] 前記Xで表される芳香族基は、ベンゼン環に置換基を有していてもよいし、有していなくてもよいが、有していることが好ましい。置換基を有する場合、上述の置換基Zが例示できるが、炭素数6以下のアルキル基、アール基、およびハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、炭素数3以下のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

また、前記—(Y—O) $n_1$ —で表されるポリフェニレンエーテル構造は、ベンゼン環に置換基を有していてもよいし、有していなくてもよいが、有していることが好ましい。置換基を有する場合、上述の置換基Zが例示できるが、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基であることが好ましく、炭素数3以下のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

$n_1$ および/または $n_2$ が2以上の整数の場合、 $n_1$ 個の構成単位(Y—O)および/または $n_2$ 個の構成単位は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $n_2$ は、2以上が好ましく、より好ましくは2である。

[0089] 式(R $x$ —1)および式(R $x$ —2)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、および、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。

R<sup>1</sup>は、水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、および、R<sup>3</sup>としての、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基の炭素数は、それぞれ、5以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。

[0090] 式(R $x$ —1)における、rは0~6の整数を表し、1以上の整数であってもよく、また、5以下の整数であることが好ましく、4以下の整数であることがより好ましく、3以下の整数であることがさらに好ましく、1または

2であることが一層好ましく、1であることがより一層好ましい。

[0091] 式 (R<sub>x</sub>-1) における、M<sub>c</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~12の炭化水素基を表し、炭素数1~10の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1~10の直鎖または分岐のアルキル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、オクチル基、またはノニル基であることがさらに好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、または*t*-ブチル基であることが一層好ましい。

式 (R<sub>x</sub>-1) における、*z*は0~4の整数を表し、0~3の整数が好ましく、0~2の整数がより好ましく、0または1がさらに好ましく、0が一層好ましい。

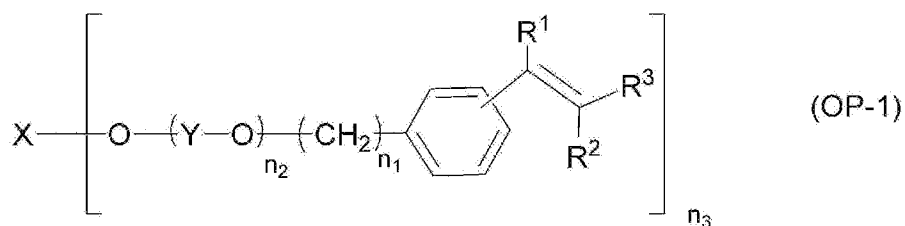
[0092] 式 (R<sub>x</sub>-1) で表される基の具体例は、ビニルベンジル基であり、式 (R<sub>x</sub>-2) で表される基の具体例は、(メタ)アクリロイル基である。

R<sub>x</sub>は、式 (R<sub>x</sub>-2) で表される基であることが好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、末端に炭素-炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物として、式 (OP) で表される化合物であって、式 (R<sub>x</sub>-1) で表される基を有するポリフェニレンエーテル化合物と、式 (R<sub>x</sub>-2) で表される基を有するポリフェニレンエーテル基を有する化合物の両方を含むことも好ましい。

[0093] 変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) としては、式 (OP-1) で表される化合物が挙げられる。

[化21]



(式 (OP-1) 中、Xは芳香族基を表し、-(Y-O)<sub>n<sub>2</sub></sub>-はポリフェニレンエーテル構造を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、および、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水

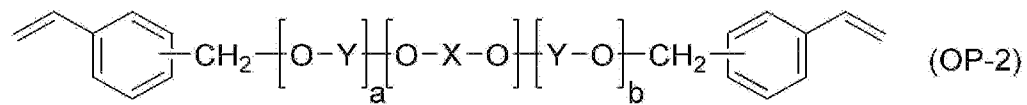
素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 $n_1$ は1～6の整数を表し、 $n_2$ は1～100の整数を表し、 $n_3$ は2～4の整数を表す。

)

$n_2$ および/または $n_3$ が2以上の整数の場合、 $n_2$ 個の構造単位(Y-O)および/または $n_3$ 個の構造単位は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。 $n_3$ は、2以上が好ましく、より好ましくは2である。

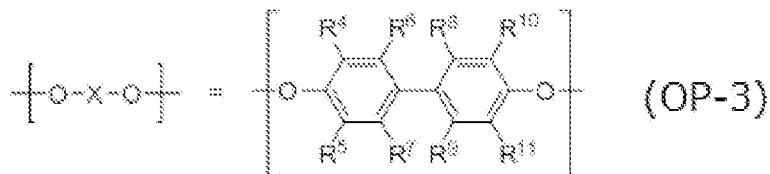
[0094] 本実施形態における変性ポリフェニレンエーテル化合物(g)は、式(OP-2)で表されることが好ましい。

[化22]



ここで、-(O-X-O)-は、式(OP-3)：

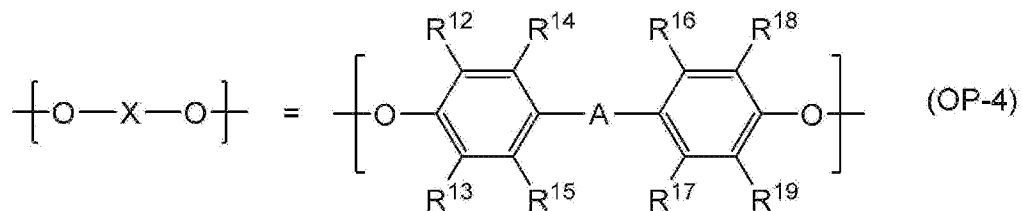
[化23]



(式(OP-3)中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{10}$ 、および、 $\text{R}^{11}$ は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、および、 $\text{R}^9$ は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。)

および/または式(PO-4)：

[化24]

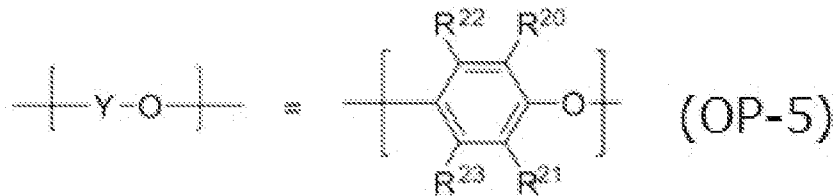


(式(OP-4)中、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、およ

び、 $R^{19}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $-A-$ は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素基である。)で表されることが好ましい。

[0095] また、 $-(Y-O)-$ は、式(OP-5)：

[化25]



(式(OP-5)中、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。)で表されることが好ましい。

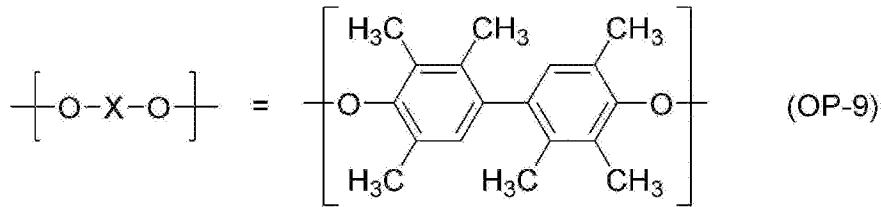
式(OP-2)において、 $a$ 、 $b$ は、少なくともいずれか一方が0でない、0~100の整数を表し、0~50の整数であることが好ましく、1~30の整数であることがより好ましい。 $a$ および/または $b$ が2以上の整数の場合、2以上の $-(Y-O)-$ は、それぞれ独立に、1種の構造が配列したものであってよく、2種以上の構造がブロックまたはランダムに配列していてもよい。

[0096] 式(OP-4)における $-A-$ としては、例えば、メチレン基、エチリデン基、1-メチルエチリデン基、1,1-プロピリデン基、1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)基、1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)基、シクロヘキシリデン基、フェニルメチレン基、ナフチルメチレン基、1-フェニルエチリデン基等の2価の有機基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

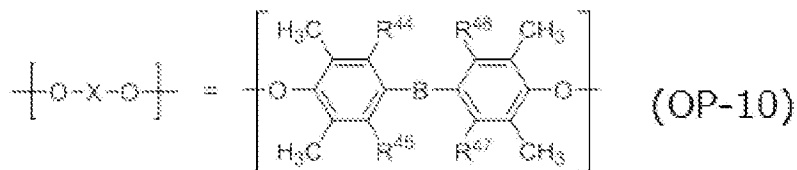
[0097] 上記変性ポリフェニレンエーテル化合物(g)のなかでは、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{20}$ 、および、 $R^{21}$ が炭素数3以下のアルキル基であり、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{22}$

、および、 $R^{23}$ が水素原子または炭素数3以下のアルキル基であるポリフェニレンエーテル化合物が好ましく、特に式(OP-3)または式(OP-4)で表される $-(O-X-O)-$ が、式(OP-9)、式(OP-10)、および/または式(OP-11)であり、式(OP-5)で表される $-(Y-O)-$ が、式(OP-12)または式(OP-13)であることがより好ましく、さらには、前記 $-(O-X-O)-$ が式(OP-9)であり、 $-(Y-O)-$ が式(OP-12)であることが一層好ましい。aおよび/またはbが2以上の整数の場合、2以上の $-(Y-O)-$ は、それぞれ独立に、式(OP-12)および/または式(OP-13)が2以上配列した構造であるか、あるいは式(OP-12)と式(OP-13)がブロックまたはランダムに配列した構造であってよい。

[0098] [化26]



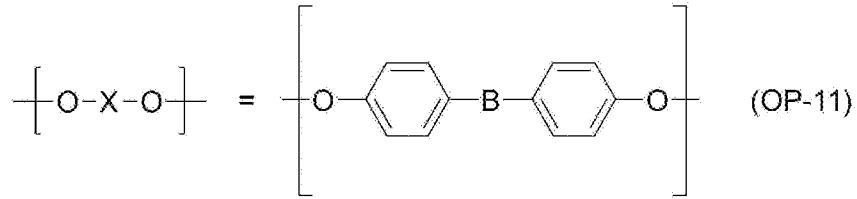
[化27]



(式(OP-10)中、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ 、および、 $R^{47}$ は、同一または異なってもよく、水素原子またはメチル基である。 $-B-$ は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素基である。)

$-B-$ は、式(OP-4)における $-A-$ の具体例と同じものが具体例として挙げられる。

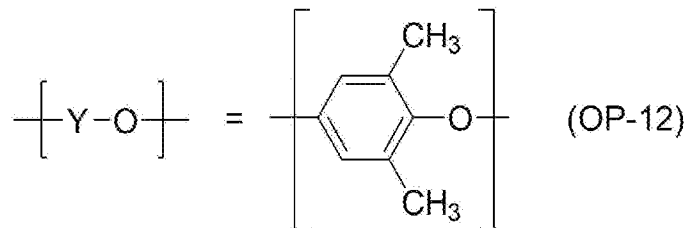
[化28]



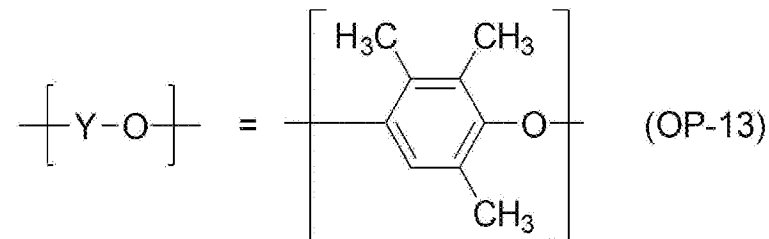
(式(OP-11)中、-B-は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素基である。)

-B-は、式(OP-4)における-A-の具体例と同じものが具体例として挙げられる。

[化29]

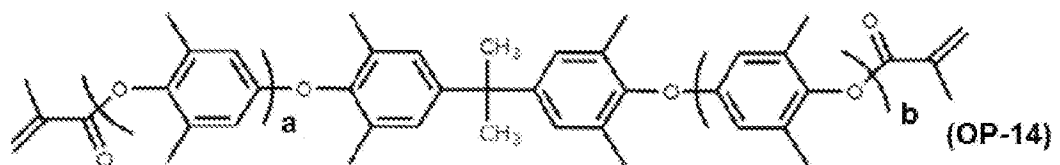


[化30]



[0099] 変性ポリフェニレンエーテル化合物(g)は、式(OP-14)で表される化合物および/または式(OP-15)で表される化合物であることがさらに好ましく、式(OP-15)で表される化合物であることが一層好ましい。

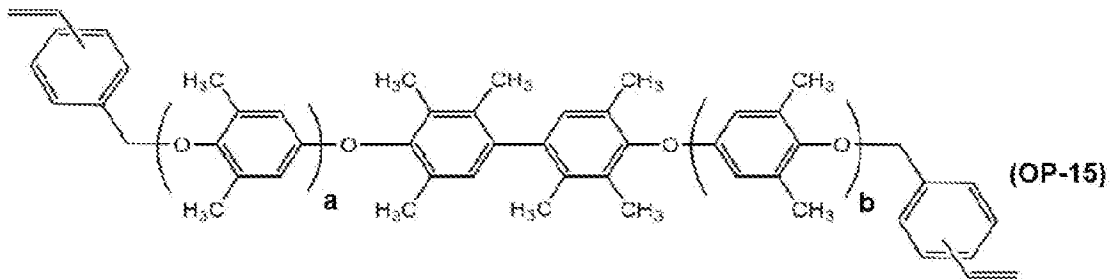
[化31]



(式(OP-14)中、aおよびbは、それぞれ独立に、0~100の整数を表し、aおよびbの少なくとも一方は、1~100の整数である。)

式(OP-14)におけるaおよびbは、それぞれ独立に、式(OP-2)におけるaおよびbと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[化32]



(式(OP-15)中、aおよびbは、それぞれ独立に、0~100の整数を表し、aおよびbの少なくとも一方は、1~100の整数である。)

式(OP-15)におけるaおよびbは、それぞれ独立に、式(OP-2)におけるaおよびbと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0100] 炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、公知の方法で製造してもよく、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、末端がメタクリロイル基である変性ポリフェニレンエーテル化合物として、SABICイノベティブプラスチックス社製「SA9000」が挙げられる。また、末端がビニルベンジル基である変性ポリフェニレンエーテル化合物として、三菱ガス化学製「OPE-2St1200」、「OPE-2St2200」が挙げられる。また、末端がビニルベンジル基である変性ポリフェニレンエーテル化合物として、SABICイノベティブプラスチックス社製「SA90」のような末端が水酸基であるポリフェニレンエーテル化合物を、ビニルベンジルクロリド等を用いてビニルベンジル基に変性したものを用いることもできる。

[0101] その他、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物の詳細は、特開2006-028111号公報、特開2018-131519号公報、国際公開第2019-138992号、国際公開第202

2-054303号の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0102] 炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物（好ましくは、変性ポリフェニレンエーテル化合物（g））のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法によるポリスチレン換算の数平均分子量（詳細は後述する実施例に記載の方法に従う）は、500以上3,000以下であることが好ましい。数平均分子量が500以上であることにより、本実施形態の樹脂組成物を塗膜状にする際にべたつきがより一層抑制される傾向にある。また、数平均分子量が3,000以下であることにより、溶剤への溶解性がより一層向上する傾向にある。

また、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物（好ましくは、変性ポリフェニレンエーテル化合物（g））のGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量（詳細は後述する実施例に記載の方法に従う）は、800以上10,000以下であることが好ましく、800以上5,000以下であることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の硬化物の比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）がより低くなる傾向にあり、上記上限値以下とすることにより、後述するワニス等を作製する際の溶剤への樹脂組成物の溶解性、低粘度性および成形性がより向上する傾向にある。

さらに、変性ポリフェニレンエーテル化合物（g）である場合の、末端の炭素-炭素不飽和二重結合当量は、炭素-炭素不飽和二重結合1つあたり400~5000gであることが好ましく、400~2500gであることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の硬化物の比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）がより低くなる傾向にある。上記上限値以下とすることにより、溶剤への樹脂組成物の溶解性、低粘度性および成形性がより向上する傾向にある。

[0103] 末端に炭素-炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物中の官能基当量（炭素-炭素不飽和二重結合の当量）は、赤外分光測定装置

による測定結果から、二重結合量を求め、その逆数から算出する。

二重結合当量 [g / eq.] は、下記のように求めた。

ポリフェニレンエーテル化合物の粉体を秤量して重量を記録する。この粉体をメスフラスコに入れた後、二硫化炭素で所定量までメスアップすることで測定サンプルを調製する。このサンプル液を測定用セルに入れ、赤外分光光度計 (FT / IR - 4600、日本分光株式会社製) にセットする。続いてサンプル液の赤外分光測定を行う。ポリフェニレンエーテル化合物中のビニル基の場合、 $905\text{ cm}^{-1}$  付近のスペクトルのピーク面積を記録する。炭素-炭素不飽和二重結合がメタクリル基の場合、 $1640\text{ cm}^{-1}$  付近のスペクトルのピーク面積を記録する。この面積値と検量線とから、二重結合濃度 [mol / L] が測定値として求められる。

続いて、二重結合当量を以下の式により算出する。

二重結合当量 [g / eq.] = 測定サンプル中の粉体重量 [g] / 二重結合濃度 [mol / L] × 測定サンプル液量 [L]

他の化合物の官能基当量も上記方法に倣って測定することができる。ただし、単一の分子量で表すことができる化合物(モノマー)においては、(理論分子量 ÷ 官能基数) によって官能基当量を求めた値を優先的に採用するものとする。

[0104] 本実施形態の樹脂組成物が、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物を含む場合、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物の含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、15質量部以上であることが一層好ましく、20質量部以上であることがより一層好ましく、25質量部以上であることがさらに一層好ましい。前記含有量を上記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の耐熱性、低吸水性、低誘電性(低誘電率および/または低誘電正接)がより向上する傾向にある。また、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレン

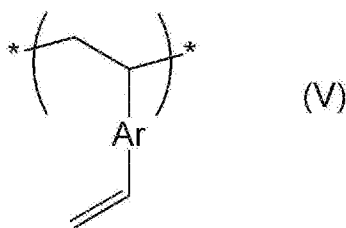
エーテル化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、70質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましく、40質量部以下であることが一層好ましく、35質量部以下であってもよい。前記含有量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の吸湿耐熱性、金属箔ピール強度（好ましくは銅箔ピール強度）がより向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0105] <<式(V)で表される構造単位を有する重合体>>

本実施形態の樹脂組成物は、式(V)で表される構造単位を有する重合体を含むことが好ましい。式(V)で表される構造単位を有する重合体は、2つ以上の炭素-炭素不飽和二重結合を含む重合体であり、式(V)で表される構造単位を2つ以上有する重合体であることが好ましい。式(V)で表される構造単位を有する重合体を含むことにより、より低誘電性（低誘電率、低誘電正接）に優れた樹脂組成物が得られる。

[化33]



(式(V)中、Arは芳香族炭化水素連結基を表す。\*は、結合位置を表す。)

芳香族炭化水素連結基とは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素のみからなる基であってもよいし、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素と他の連結基の組み合わせからなる基であってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素のみからなる基であることが好ましい。なお、芳香族

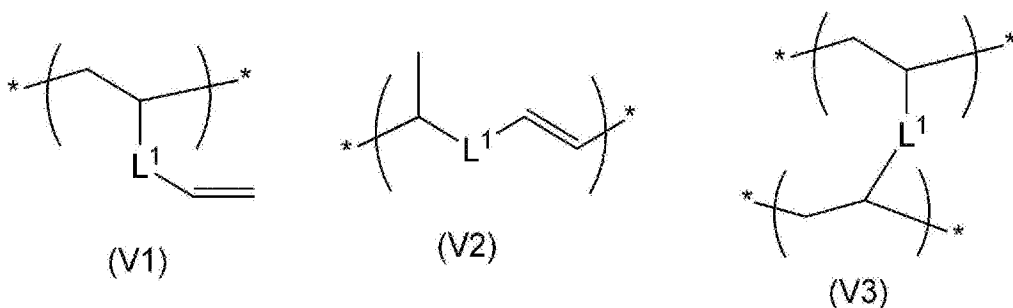
炭化水素が有していてもよい置換基は、置換基 Z（例えば、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、ハロゲン原子等）が挙げられる。また、上記芳香族炭化水素は、置換基を有さない方が好ましい。

芳香族炭化水素連結基は、通常、2 価の連結基である。

[0106] 芳香族炭化水素連結基は、具体的には、置換基を有していてもよい、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ピフェニルジイル基、フルオレンジイル基が挙げられ、中でも置換基を有していてもよいフェニレン基が好ましい。置換基は、上述の置換基 Z が例示されるが、上述したフェニレン基等の基は置換基を有さない方が好ましい。

[0107] 式 (V) で表される構造単位は、下記式 (V1) で表される構造単位、下記式 (V2) で表される構造単位、および、下記式 (V3) で表される構造単位の少なくとも 1 つを含むことがより好ましい。なお、下記式中の\*は結合位置を表す。また、以下、式 (V1)～(V3) で表される構造単位をまとめて、「構造単位 (a)」ということがある。

[0108] [化34]



式 (V1)～(V3) 中、L<sup>1</sup>は芳香族炭化水素連結基（炭素数 6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～10 がさらに好ましい）である。具体的には、置換基を有していてもよい、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ピフェニルジイル基、フルオレンジイル基が挙げられ、中でも置換基を有していてもよいフェニ

レン基が好ましい。置換基は、上述の置換基Zが例示されるが、上述したフェニレン基等の基は置換基を有さない方が好ましい。

構造単位 (a) を形成する化合物としては、ジビニル芳香族化合物であることが好ましく、例えば、ジビニルベンゼン、ビス(1-メチルビニル)ベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセン、ジビニルビフェニル、ジビニルフェナントレンなどが挙げられる。中でもジビニルベンゼンが特に好ましい。これらのジビニル芳香族化合物は、1種を用いてもよく、必要に応じて2種以上を用いてもよい。

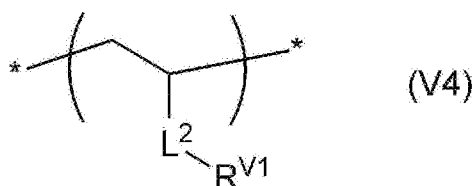
[0109] 式(V)で表される構造単位を有する重合体は、上述のとおり、構造単位(a)の単独重合体であってもよいが、他のモノマー由来の構造単位との共重合体であってもよい。

式(V)で表される構造単位を有する重合体は、共重合体であるとき、その共重合比は、構造単位(a)が5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、15モル%以上であることがさらに好ましい。上限値としては、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましく、80モル%以下であることがさらに好ましく、70モル%以下であることが一層好ましく、60モル%以下であることがより好ましく、50モル%以下であることがさらに一層好ましく、40モル%以下であることがさらによりさらに一層好ましく、30モル%以下であることが特に一層好ましく、25モル%以下であってもよい。

[0110] 他のモノマー由来の構造単位としては、1つのビニル基を有する芳香族化合物(モノビニル芳香族化合物)に由来する構造単位(b)が例示される。

[0111] モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位(b)は、下記式(V4)で表される構造単位であることが好ましい。

[0112] [化35]



式(V4)中、 $L^2$ は芳香族炭化水素連結基であり、好ましいものの具体例としては、上記 $L^1$ の例が挙げられる。

$R^{V1}$ は水素原子または炭素数1~12の炭化水素基(好ましくはアルキル基)である。 $R^{V1}$ が炭化水素基であるとき、その炭素数は1~6が好ましく、1~3がより好ましい。 $R^{V1}$ および $L^2$ は上述の置換基Zを有していてもよい。

[0113] 式(V)で表される構造単位を有する重合体が、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位(b)を含む共重合体であるとき、モノビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニルなどのビニル芳香族化合物；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*、*p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルビニルベンゼン、*m*-エチルビニルベンゼン、*p*-エチルビニルベンゼン、メチルビニルビフェニル、エチルビニルビフェニルなどの核アルキル置換ビニル芳香族化合物などが挙げられる。ここで例示したモノビニル芳香族化合物は適宜上述の置換基Zを有していてもよい。また、これらのモノビニル芳香族化合物は、1種を用いても2種以上を用いてもよい。

[0114] 式(V)で表される構造単位を有する重合体が構造単位(b)を含む共重合体であるとき、構造単位(b)の共重合比は、10モル%以上であることが好ましく、15モル%以上であることがさらに好ましく、さらには、20モル%以上、30モル%以上、40モル%以上、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、75モル%以上であってもよい。上限値としては、98モル%以下であることが好ましく、90モル%以下であることがより好ましく、85モル%以下であることがさらに好ましい。

[0115] 式(V)で表される構造単位を有する重合体は、構造単位(a)および構造単位(b)以外のその他の構造単位を有していてもよい。その他の構造単位としては、例えば、シクロオレフィン化合物に由来する構造単位(c)などが挙げられる。シクロオレフィン化合物としては、環構造内に二重結合を有する炭化水素類が挙げられる。具体的に、シクロブテン、シクロペンテン

、シクロヘキセン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィンの他、ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどのノルボルネン環構造を含む化合物、インデン、アセナフチレンなどの芳香族環が縮合したシクロオレフィン化合物などを挙げるができる。ノルボルネン化合物の例としては、特開2018-39995号公報の段落0037~0043に記載のものが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。なお、ここで例示したシクロオレフィン化合物はさらに上述の置換基Zを有していてもよい。

[0116] 式(V)で表される構造単位を有する重合体が構造単位(c)を含む共重合体であるとき、構造単位(c)の共重合比は、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることがさらに好ましい。上限値としては、90モル%以下であることが好ましく、80モル%以下であることがより好ましく、70モル%以下であることがさらに好ましく、50モル%以下であってもよく、30モル%以下であってもよい。

[0117] 式(V)で表される構造単位を有する重合体にはさらに異なる重合性化合物(以下、他の重合性化合物ともいう)に由来する構造単位(d)が組み込まれていてもよい。他の重合性化合物(単量体)としては、例えば、ビニル基を3つ含む化合物が挙げられる。具体的には、1,3,5-トリビニルベンゼン、1,3,5-トリビニルナフタレン、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが挙げられる。あるいは、エチレングリコールジアクリレート、ブタジエン(例えば、1,3-ブタジエン、)イソプレン等が挙げられる。他の重合性化合物に由来する構造単位(d)の共重合比は、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。

[0118] 式(V)で表される構造単位を有する重合体の一実施形態として、構造単位(a)を必須とし、構造単位(b)~(d)の少なくとも1種を含む重合体が例示される。さらには、構造単位(a)~(d)の合計が、全構造単位の95モル%以上、さらには98モル%以上を占める態様が例示される。

式（V）で表される構造単位を有する重合体の他の一実施形態として、構造単位（a）を必須とし、末端を除く全構造単位のうち、芳香族環を含む構造単位が90モル%以上のものであることが好ましく、95モル%以上のものであることがより好ましく、100モル%のものであってもよい。

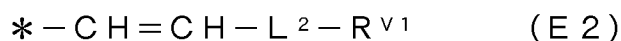
なお、全構造単位当たりのモル%を算出するにあたり、1つの構造単位とは、式（V）で表される構造単位を有する重合体の製造に使用する単量体（例えば、ジビニル芳香族化合物、モノビニル芳香族化合物など）1分子に由来するものとする。

[0119] 式（V）で表される構造単位を有する重合体の製造方法は特に限定されず常法によればよいが、例えば、ジビニル芳香族化合物を含む原料を（必要により、モノビニル芳香族化合物、シクロオレフィン化合物等を共存させ）、ルイス酸触媒の存在下で重合させることが挙げられる。ルイス酸触媒としては、三フッ化ホウ素等の金属フッ化物またはその錯体を用いることができる。

[0120] 式（V）で表される構造単位を有する重合体の鎖末端の構造は特に限定されないが、上記ジビニル芳香族化合物に由来する基について言うと、以下の式（E1）の構造を取ることが挙げられる。なお、式（E1）中のL<sup>1</sup>は上記式（V1）で規定したものと同一である。\*は結合位置を表す。



[0121] モノビニル芳香族化合物に由来する基が鎖末端となったときには、下記式（E2）の構造を取ることが挙げられる。式中のL<sup>2</sup>およびR<sup>v1</sup>はそれぞれ前記の式（V4）で定義したものと同一意味である。\*は結合位置を表す。



[0122] 式（V）で表される構造単位を有する重合体の分子量は、数平均分子量M<sub>n</sub>で、300以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、1,000以上であることがさらに好ましく、1,500以上であることが一層好ましい。数平均分子量M<sub>n</sub>の上限としては、130,000以下であることが好ましく、120,000以下であることがより好ましく、

110,000以下であることがさらに好ましく、100,000以下であることが一層好ましく、30,000以下、10,000以下、5,000以下であってもよい。

式(V)で表される構造単位を有する重合体の分子量は、重量平均分子量 $M_w$ で、1,000以上であることが好ましく、2,000以上であることがより好ましく、3,000以上であることがさらに好ましい。重量平均分子量を上記下限値以上とすることにより、式(V)で表される構造単位を有する重合体を持つ優れた低誘電性、特に $D_f$ や吸湿後の低誘電性を、樹脂組成物の硬化物に効果的に発揮させることができる。重量平均分子量 $M_w$ の上限としては160,000以下であることが好ましく、150,000以下であることがより好ましく、140,000以下であることがさらに好ましく、130,000以下であることが一層好ましく、80,000以下、50,000以下であってもよい。重量平均分子量を上記上限値以下とすることにより、プリプレグもしくは樹脂複合シートを回路形成基板に積層した際、埋め込み不良が起こりにくい傾向にある。

重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ の比で表される単分散度( $M_w/M_n$ )は、100以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましく、20以下であることがさらに好ましく、15以下であってもよく、12以下であってもよい。下限値としては、1.1以上であることが実際のであり、2.0以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましく、5以上であることがさらに好ましく、7以上であることが一層好ましく、8以上であることがより一層好ましい。上記 $M_w$ および $M_n$ は後述する実施例の記載に従って測定される。

本実施形態の樹脂組成物が式(V)で表される構造単位を有する重合体を2種以上含む場合、混合物の $M_w$ 、 $M_n$ ならびに $M_w/M_n$ が上記範囲を満たすことが好ましい。

[0123] 式(V)で表される構造単位を有する重合体のビニル基の当量は、200g/eq.以上であることが好ましく、230g/eq.以上であることが

より好ましく、 $250\text{ g/e q.}$  以上であることがさらに好ましく、 $300\text{ g/e q.}$  以上、 $350\text{ g/e q.}$  以上であってもよい。また、前記ビニル基の当量は、 $1200\text{ g/e q.}$  以下であることが好ましく、 $1000\text{ g/e q.}$  以下であることがより好ましく、さらには、 $800\text{ g/e q.}$  以下、 $600\text{ g/e q.}$  以下、 $400\text{ g/e q.}$  以下、 $300\text{ g/e q.}$  以下であってもよい。前記ビニル基の当量を上記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の保存安定性が向上し、樹脂組成物の流動性が向上する傾向にある。そのため、成形性が向上し、プリプレグ等の形成時にボイドが発生しにくくなり、より信頼性の高いプリント配線板が得られる傾向にある。一方、前記ビニル基の当量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の吸湿耐熱性が向上する傾向にある。

[0124] また、本実施形態で用いる式 (V) で表される構造単位を有する重合体は、その硬化物が低誘電性に優れることが好ましい。例えば、本実施形態で用いる式 (V) で表される構造単位を有する重合体の硬化物は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数  $10\text{ GHz}$  における比誘電率 ( $D_k$ ) が  $2.80$  以下であることが好ましく、 $2.60$  以下であることがより好ましく、 $2.50$  以下であることがさらに好ましく、 $2.40$  以下であることが一層好ましい。また、前記比誘電率の下限値は、例えば、 $1.80$  以上が実際的である。また、本実施形態で用いる式 (V) で表される構造単位を有する重合体の硬化物は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数  $10\text{ GHz}$  における誘電正接 ( $D_f$ ) が  $0.0030$  以下であることが好ましく、 $0.0020$  以下であることがより好ましく、 $0.0010$  以下であることがさらに好ましい。また、前記誘電正接の下限値は、例えば、 $0.0001$  以上が実際的である。

誘電正接 ( $D_f$ ) は、後述する実施例に記載の方法に従って測定される。比誘電率 ( $D_k$ ) も実施例の  $D_f$  の測定方法に準じて測定される。

[0125] 本明細書において式 (V) で表される構造単位を有する重合体については、国際公開第  $2017/115813$  号の段落  $0029\sim0058$  に記載の

化合物およびその合成反応条件等、特開2018-039995号公報の段落0013~0058に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2018-168347号公報の段落0008~0043に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2006-070136号公報の段落0014~0042に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2006-089683号公報の段落0014~0061に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2008-248001号公報の段落0008~0036に記載の化合物およびその合成反応条件等を参照することができ、本明細書に組み込まれる。

[0126] 本実施形態の樹脂組成物が式(V)で表される構造単位を有する重合体を含む場合、式(V)で表される構造単位を有する重合体の含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、15質量部以上であることがさらに好ましく、20質量部以上であることが一層好ましく、用途等に応じて、25質量部以上、30質量部以上、40質量部以上、50質量部以上であってもよい。式(V)で表される構造単位を有する重合体の含有量を上記下限値以上とすることで、低誘電性、特に、低誘電正接を効果的に達成できる。また、低吸水性、耐薬品性(特に耐アルカリ性)に優れる傾向にある。他方、式(V)で表される構造単位を有する重合体の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、90質量部以下であることが好ましく、80質量部以下であることがより好ましく、用途等に応じて、70質量部以下、60質量部以下、50質量部以下、40質量部以下、35質量部以下であってもよい。また、前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の金属箔ピール強度を効果的に高めることができる。

式(V)で表される構造単位を有する重合体は、樹脂組成物中に、1種のみ含まれていても、2種以上含まれていてもよい。2種以上含まれる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

## [0127] &lt;&lt; (メタ) アリル基を含む化合物 &gt;&gt;

本実施形態の樹脂組成物は、(メタ)アリル基を含む化合物を含むことが好ましく、アリル基を含む化合物を含むことがより好ましい。

また、(メタ)アリル基を含む化合物は、(メタ)アリル基を2以上含む化合物であることが好ましく、アリル基を2以上含む化合物であることがより好ましい。

(メタ)アリル基を含む化合物としては、アリルイソシアヌレート化合物、アリル基置換ナジイミド化合物、グリコールウリル構造を有するアリル化合物、および、ジアリルフタレートからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、アリルイソシアヌレート化合物、アリル基置換ナジイミド化合物、および、グリコールウリル構造を有するアリル化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、アリル基置換ナジイミド化合物を含むことがさらに好ましい。

[0128] 本実施形態の樹脂組成物が、(メタ)アリル基を含む化合物を含む場合、その分子量は、195以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましく、500以上であることが一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、低誘電性、耐熱性がより向上する傾向にある。(メタ)アリル基を含む化合物の分子量は、また、3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることが一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、低熱膨張性がより向上する傾向にある。

[0129] 本実施形態の樹脂組成物が(メタ)アリル基を含む化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。(メタ)アリル基を含む化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、成形性に優れ、耐熱性がより向上する傾向にある。また、(メタ)アリル基を含

む化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、40 質量部以下であることが好ましく、30 質量部以下であることがより好ましく、20 質量部以下であることがさらに好ましい。(メタ)アリル基を含む化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、低熱膨張性がより向上する傾向にある。

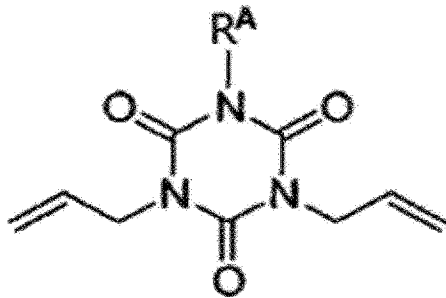
本実施形態の樹脂組成物は、(メタ)アリル基を含む化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0130] <<<アリルイソシアヌレート化合物>>>

アリルイソシアヌレート化合物としては、アリル基を 2 つ以上有し、かつ、イソシアヌレート環(ヌレート骨格)を有する化合物である限り、特に定めるものではないが、式(TA)で表される化合物が好ましい。

式(TA)

[化36]



(式(TA)中、RAは、置換基を表す)。

[0131] 式(TA)中、RAは、置換基を表し、式量15~500の置換基であることがより好ましい。

[0132] RAの第一の例は、炭素数1~22のアルキル基、または、炭素数2~22のアルケニル基である。炭素数1~22のアルキル基、または、炭素数2~22のアルケニル基を有するアリル化合物を使用することによって、架橋性に優れ、かつ、高靱性を有する硬化物を得ることができる樹脂組成物を提供することができる。それにより、樹脂組成物にガラスクロスなどの基材を含めない場合であっても、エッチング処理などの際に割れたりすることを抑制

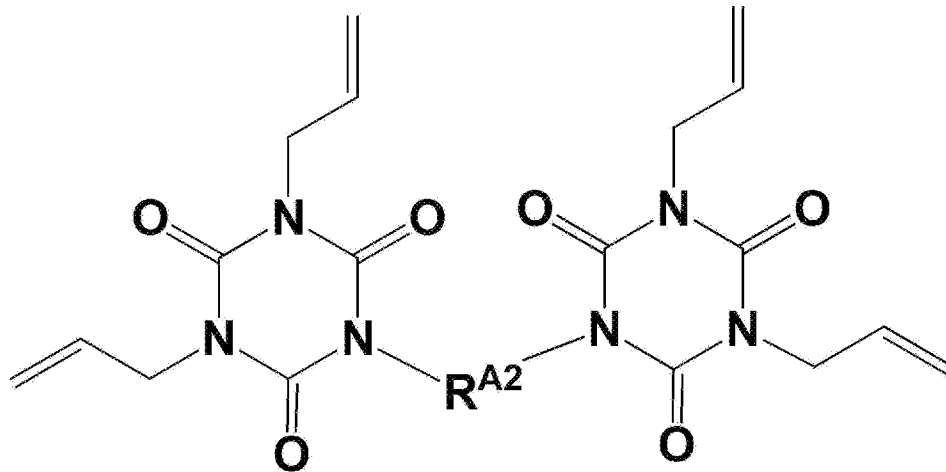
できる。

前記アルキル基および／またはアルケニル基の炭素数は、ハンドリング性向上の観点から、3以上が好ましく、8以上がより好ましく、12以上であってもよく、18以下であることが好ましい。それにより樹脂組成物の樹脂流れ性が良好となり、本実施形態の樹脂組成物を用いて多層回路基板などを作成する際の回路充填性などにより優れるようになると考えられる。

[0133]  $R^A$ の第二の例は、アリルイソシアヌレート基を含む基である。 $R^A$ がアリルイソシアヌレート基を含む場合、式(TA)で表される化合物は、式(TA-1)で表される化合物であることが好ましい。

式(TA-1)

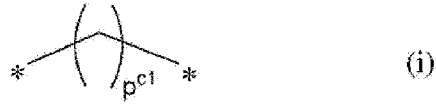
[化37]



(式(TA-1)中、 $R^{A2}$ は、2価の連結基である。)

[0134] 式(TA-1)中、 $R^{A2}$ は、式量が54~250の2価の連結基であることが好ましく、式量が54~250で、両末端が炭素原子である2価の連結基であることがより好ましく、炭素数2~20の脂肪族炭化水素基であることがさらに好ましい(但し、脂肪族炭化水素基中にエーテル基を含んでもよく、また、水酸基を有していてもよい)。より具体的には、 $R^{A2}$ は、下記式(i)~(iii)のいずれかで表される基であることが好ましい。

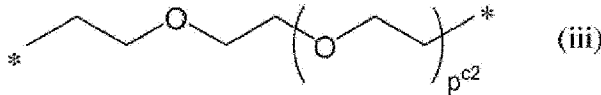
[化38]



(i)



(ii)



(iii)

(式中 (i) ~ (iii) 中、 $p^{c1}$  はメチレン基の繰り返し単位数を表し、2 ~ 18 の整数である。 $p^{c2}$  はオキシエチレン基の繰り返し単位数を表し、0 または 1 である。\* は結合部位である。)

前記  $p^{c1}$  は、好ましくは 2 ~ 10 の整数、より好ましくは 3 ~ 8 の整数、さらに好ましくは 3 ~ 5 の整数である。

前記  $p^{c2}$  は、0 であってもよいし、1 であってもよいが、好ましくは 1 である。

[0135]  $R^{A2}$  は第一の例であることが好ましい。

[0136] 本実施形態では、式 (TA) で表される化合物の反応基 (アリル基) 当量が 1000 以下であることが望ましい。前記当量が 1000 以下であれば、高い  $T_g$  をより確実に得ることができると考えられる。

前記炭素数 1 ~ 22 のアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。また、前記炭素数 2 ~ 22 のアルケニル基としては、例えば、アリル基、デセニル基等が挙げられる。

[0137] 式 (TA) で表される化合物の具体例としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート、5-オクチル-1, 3-ジアリルイソシアヌレート、5-ドデシル-1, 3-ジアリルイソシアヌレート、5-テトラデシル-1, 3-

ジアリルイソシアヌレート、5-ヘキサデシル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-オクタデシル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-エイコシル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-ドコシル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-デセニル-1,3-ジアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよく、プレポリマーとして使用してもよい。

[0138] 式(TA)で表される化合物の製造方法は、特に限定はされないが、例えば、ジアリルイソシアヌレートとアルキルハライドとをN, N'-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶剤中において、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミンなどの塩基性物質の存在下で、60℃~150℃程度の温度で反応させることにより、得ることができる。

[0139] また、式(TA)で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、四国化成工業(株)製L-D A I C、リン系置換基を有する四国化成工業(株)P-D A I C、が挙げられる。トリアリルイソシアヌレートとしては、例えば、(株)新菱製T A I Cが挙げられる。式(TA-1)で表される化合物としては、例えば、四国化成工業(株)製D D - 1が挙げられる。

[0140] アリルイソシアヌレート化合物(好ましくは、式(TA)で表される化合物)の分子量は、200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましく、500以上であることが一層好ましい。前記分子量を上記下限値以上とすることにより、低誘電性、耐熱性がより向上する傾向にある。また、アリルイソシアヌレート化合物(好ましくは、式(TA)で表される化合物)の分子量は、3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることが一層好ましい。前記分子量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。

[0141] 本実施形態の樹脂組成物がアリルイソシアヌレート化合物を含む場合、そ

の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。アリルイソシアヌレート化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、樹脂組成物が成形性に優れ、得られる硬化物の耐熱性および低吸水性がより向上する傾向にある。また、アリルイソシアヌレート化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましい。アリルイソシアヌレート化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。

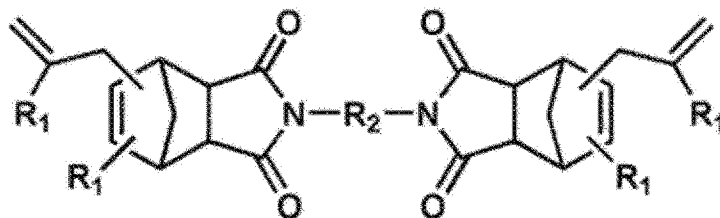
本実施形態の樹脂組成物は、アリルイソシアヌレートを1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0142] <<<アリル基置換ナジイミド化合物>>>

アリル基置換ナジイミド化合物としては、分子中に2個以上のアリル基置換ナジイミド基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては下記式(A N)で表される化合物が挙げられる。

式(A N)

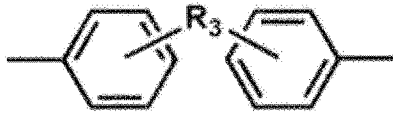
[化39]



(式(A N)中、R<sub>1</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、または、炭素数1~6のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>は、炭素数1~6のアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、または、式(A N-2)または(A N-3)で表される基を表す。

式 (AN-2)

[化40]



(式 (AN-2) 中、 $R_3$  は、メチレン基、イソプロピリデン基、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または、 $-S(=O)_2-$  で表される基を表す。)

式 (AN-3)

[化41]

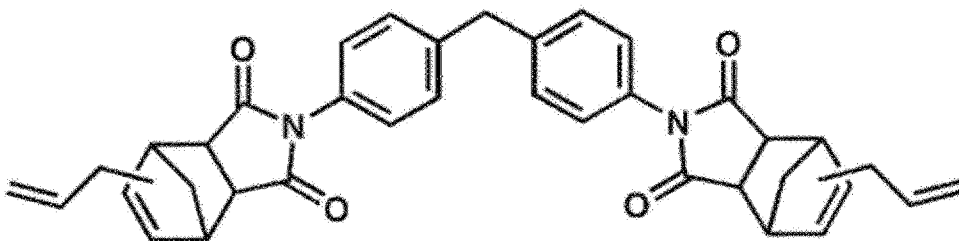


(式 (AN-3) 中、 $R_4$  は、それぞれ独立に、炭素数 1~4 のアルキレン基、または、炭素数 5~8 のシクロアルキレン基を表す。)

[0143] また、式 (AN) で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、式 (AN-4) で表される化合物 (BAN I-M (丸善石油化学 (株) 製))、式 (AN-5) で表される化合物 (BAN I-X (丸善石油化学 (株) 製)) などが挙げられる。これらは 1 種または 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

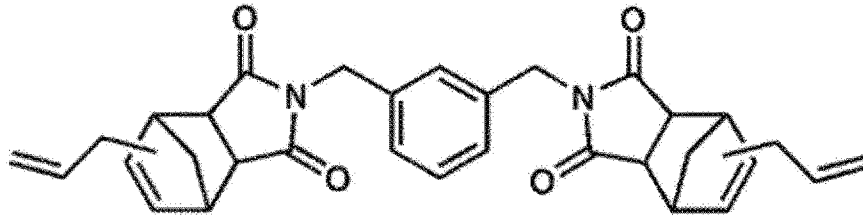
式 (AN-4)

[化42]



式 (AN-5)

[化43]



[0144] アリル基置換ナジイミド化合物（好ましくは式（AN）で表される化合物）の分子量は、400以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、550以上であってもよい。アリル基置換ナジイミド化合物の分子量を上記下限値以上とすることにより、低誘電性、低熱膨張性、耐熱性がより向上する傾向にある。アリル基置換ナジイミド化合物（好ましくは式（AN）で表される化合物）の分子量は、また、1500以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましく、800以下であることがさらに好ましく、700以下、600以下であってもよい。アリル基置換ナジイミド化合物の分子量を上記上限値以下とすることにより、成形性、ピール強度がより向上する傾向にある。

[0145] 本実施形態の樹脂組成物がアリル基置換ナジイミド化合物（好ましくは式（AN）で表される化合物）を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。アリル基置換ナジイミド化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、成形性に優れ、低誘電性、低熱膨張性、耐熱性がより向上する傾向にある。また、アリル基置換ナジイミド化合物（好ましくは式（AN）で表される化合物）の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、25質量部以下であることがさらに好ましく、20質量部以下であってもよい。アリル基置換ナジイミド化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、成形性、ピール強度がより向上する傾向にある。

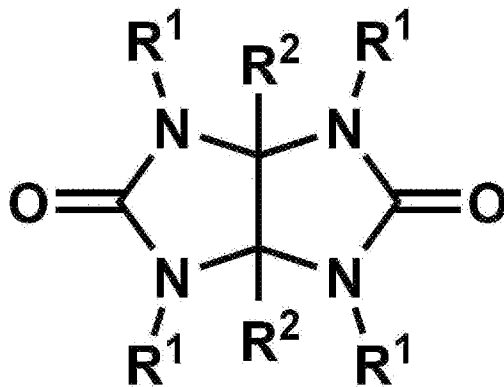
本実施形態の樹脂組成物は、アリル基置換ナジイミド化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0146] <<<グリコールウリル構造を有するアリル化合物>>>

グリコールウリル構造を有するアリル化合物としては、グリコールウリル構造とアリル基を2つ以上含む化合物であれば、特に定めるものではなく、式(GU-O)で表される化合物が好ましく、式(GU)で表される化合物がより好ましい。

式(GU-O)

[0147] [化44]



(式(GU-O)中、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または置換基であり、R<sup>1</sup>の少なくとも2つは、(メタ)アリル基を含む基である。)

式(GU-O)中、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~5のアリル基、または、炭素数2~5のアリル基であることが好ましく、炭素数2~5のアリル基であることが好ましく、(メタ)アリル基であることがより好ましく、アリル基であることがさらに好ましい。

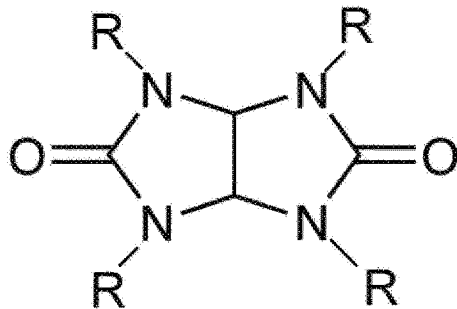
式(GU-O)中、R<sup>1</sup>は、3つまたは4つが(メタ)アリル基を含む基であることが好ましく、4つが(メタ)アリル基を含む基であることがより好ましい。

式(GU-O)中、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~4のアリル基、またはフェニル基であることが好ましく、水素原子またはメチル

基であることがより好ましい。

[0148] 式 (GU)

[化45]



(式 (GU) 中、R は、それぞれ独立に、水素原子または置換基であり、R の少なくとも 2 つは、アリル基を含む基である。)

式 (GU) 中、R は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、または、炭素数 2～5 のアルケニル基であることが好ましく、炭素数 2～5 のアルケニル基であることが好ましく、アリル基であることが好ましい。

式 (GU) 中、R は、3 つまたは 4 つがアリル基を含む基であることが好ましく、4 つがアリル基を含む基であることがより好ましい。

[0149] 式 (GU) で表される化合物の具体例としては、1, 3, 4, 6-テトラアリルグリコールウリル (式 (GU) において、R が全てアリル基である化合物) が挙げられる。

[0150] また、式 (GU) で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、四国化成工業社製 TA-G が挙げられる。

[0151] グリコールウリル構造を有するアリル化合物 (好ましくは式 (GU-0) で表される化合物、より好ましくは式 (GU) で表される化合物) の分子量は、195 以上であることが好ましく、220 以上であることがより好ましく、250 以上であることがさらに好ましく、300 以上、400 以上であってもよい。グリコールウリル構造を有するアリル化合物の分子量を上記下

限值以上とすることにより、低誘電性、耐熱性がより向上する傾向にある。グリコールウリル構造を有するアリル化合物（好ましくは式（GU-0）で表される化合物、より好ましくは式（GU）で表される化合物）の分子量は、また、1500以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましく、800以下であることがさらに好ましく、700以下、600以下であってもよい。グリコールウリル構造を有するアリル化合物の分子量を上記上限値以下とすることにより、低熱膨張性がより向上する傾向にある。

[0152] 本実施形態の樹脂組成物がグリコールウリル構造を有するアリル化合物（好ましくは式（GU-0）で表される化合物、より好ましくは式（GU）で表される化合物）を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。グリコールウリル構造を有するアリル化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、低誘電性、耐熱性、低吸水性がより向上する傾向にある。また、グリコールウリル構造を有するアリル化合物（好ましくは式（GU-0）で表される化合物、より好ましくは式（GU）で表される化合物）の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、25質量部以下であることがさらに好ましく、20質量部以下であってもよい。グリコールウリル構造を有するアリル化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、低熱膨張性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、グリコールウリル構造を有するアリル化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0153] <<多官能（メタ）アクリレート化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、多官能（メタ）アクリレート化合物を含んで

いてもよい。ただし、多官能（メタ）アクリレート化合物であって、末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物にも該当する化合物については、末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物に区分されるものとする。

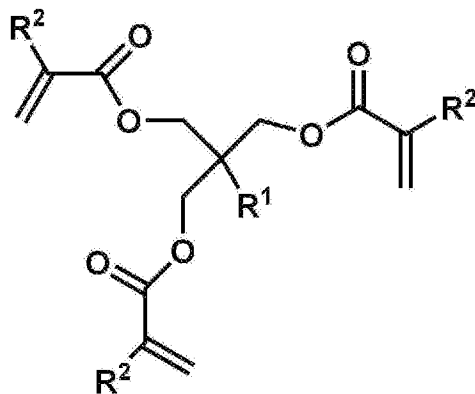
多官能（メタ）アクリレート化合物とは、一分子内に（メタ）アクリロイルオキシ基を2つ以上含む化合物を意味し、一分子内に（メタ）アクリロイルオキシ基を3つ以上含むことが好ましい。

多官能（メタ）アクリレート化合物は、（メタ）アクリロイルオキシ基を3つから5つ有している化合物であることが好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基を3つまたは4つ有している化合物であることがより好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基を3つ有している化合物であることがさらに好ましい。多官能（メタ）アクリレート化合物は、メタアクリロイルオキシ基を有する化合物であることが好ましい。

多官能（メタ）アクリレート化合物は、架橋点となる（メタ）アクリレート基の数が多いため、マレイミド化合物（A）等と強固に硬化し、低誘電特性（Dkおよび/またはDf）、および、耐熱性に優れた硬化物が得られる。多官能（メタ）アクリレート化合物としては、式（MA）で表される化合物が好ましい。

式（MA）

[化46]



（式（MA）中、R<sup>1</sup>は、水素原子または置換基を表し、R<sup>2</sup>は、それぞれ独

立に水素原子またはメチル基を表す。)

[0154] 式 (MA) 中、R<sup>1</sup>は、水素原子または置換基を表し、式量 15~500 の置換基であることがより好ましく、式量 15~300 の置換基であることがより好ましく、式量 15~100 の置換基であることがさらに好ましく、式量 15~50 の置換基であることが一層好ましい。

[0155] R<sup>1</sup>は、好ましくは炭化水素基または(メタ)アクリロイルオキシ基であり、より好ましくは炭素数 22 以下の炭化水素基であり、さらに好ましくは炭素数 1~22 のアルキル基、または、炭素数 2~22 のアルケニル基である。炭素数 1~22 のアルキル基、または、炭素数 2~22 のアルケニル基を有する化合物を使用することによって、架橋性に優れ、かつ、高靱性を有する硬化物を得ることができる樹脂組成物を提供することができる。それにより、樹脂組成物にガラスクロスなどの基材を含めない場合であっても、エッチング処理などの際に割れたりすることを抑制できる。

前記アルキル基および/またはアルケニル基の炭素数は、ハンドリング性向上の観点から、2以上が好ましく、8以上であってもよく、さらには、12以上であってもよく、18以下であってもよい。それにより樹脂組成物の樹脂流れ性が良好となり、本実施形態の樹脂組成物を用いて多層回路基板などを作製する際の回路充填性などにより優れるようになると考えられる。

[0156] 本実施形態では、式 (MA) で表される化合物の(メタ)アクリル基当量が 1000 g/eq. 以下であることが好ましい。前記当量が 1000 g/eq. 以下であれば、高い T<sub>g</sub> をより確実に得ることができる傾向にある。(メタ)アクリル基当量の下限値は、例えば、99 g/eq. 以上である。

[0157] 前記炭素数 1~22 のアルキル基としては、炭素数 1~22 の直鎖状、または、炭素数 3~22 の分岐鎖状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。また、前記炭素数 2~22 のアルケニル基としては、炭素数 2~15 のアル

ケニル基が好ましく、例えば、アリル基、デセニル基等が挙げられる。

[0158] 式 (MA) で表される化合物の具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよく、プレポリマーとして使用してもよい。

[0159] また、式 (MA) で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、トリメチロールプロパントリメタクリレートとして、新中村化学工業株式会社製「NKエステルTMP T」が挙げられる。

[0160] 多官能 (メタ) アクリレート化合物の分子量は、200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、330以上、400以上、500以上であってもよい。前記分子量を上記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性 (Dk および / または Df)、耐熱性がより向上する傾向にある。また、多官能 (メタ) アクリレート化合物 (好ましくは、式 (MA) で表される化合物) の分子量は、3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることが一層好ましい。前記分子量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。

[0161] 多官能 (メタ) アクリレート化合物は、上記の他、国際公開第2022/210095号に記載の (メタ) アクリル基を有する樹脂 (例えば、同公報の合成例5、21に記載の化合物) および特許第6962507号の (メタ) アクリル基を有する樹脂 (例えば、実施例1~9に記載の化合物)、特開2019-194312号公報の段落0049に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0162] 本実施形態の樹脂組成物が多官能 (メタ) アクリレート化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部

以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。多官能（メタ）アクリレート化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、樹脂組成物が成形性に優れ、得られる硬化物の耐熱性、低熱膨張性がより向上する傾向にある。また、多官能（メタ）アクリレート化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であってもよい。多官能（メタ）アクリレート化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性、低誘電特性（ $D_k$  および / または  $D_f$ ）がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、多官能（メタ）アクリレート化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0163] <他の樹脂成分（C）>

本実施形態の樹脂組成物は、前記ポリマレイミド化合物（A）以外のマレイミド化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、シアン酸エステル化合物、熱可塑性エラストマー、アリールシクロブテン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ペルフルオロビニルエーテル樹脂、および、石油樹脂からなる群より選択される1種以上の他の樹脂成分（C）を含むことが好ましく、前記ポリマレイミド化合物（A）以外のマレイミド化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、シアン酸エステル化合物、および、熱可塑性エラストマーからなる群より選択される1種以上の他の樹脂成分（C）を含むことがより好ましい。このような成分を含むことにより、プリント配線板に求められる他の所望の性能をより効果的に発揮させることができる。他の樹脂成分（C）は、通常、熱硬化性化合物である。

[0164] 上記他の樹脂成分（C）は、それぞれ、その硬化物が低誘電性に優れることが好ましい。例えば、他の樹脂成分（C）は、それぞれ、硬化物の空洞共

振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電率(Dk)が、4.0以下であることが好ましく、3.5以下であることがより好ましい。また、前記誘電率(Dk)の下限値は、例えば、2.0以上が実際的である。また、他の樹脂成分(C)は、それぞれ、硬化物の空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電正接(Df)が、0.03以下であることが好ましく、0.002以下であることがより好ましい。また、前記誘電正接(Df)の下限値は、例えば、0.0001以上が実際的である。誘電率、誘電正接は、例えば、実施例に記載の方法(硬化条件、測定条件)に準じて測定することができる。

[0165] また、他の樹脂成分(C)は、その硬化物の耐熱性が高いことが好ましい。例えば、他の樹脂成分(C)は、それぞれ、硬化物のJIS C6481動的粘弾性測定に従って測定したガラス転移温度が、150℃以上であることが好ましく、180℃以上であることがより好ましく、200℃以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、より耐熱性に優れた硬化物が得られる。また、前記ガラス転移温度の上限値は、400℃以下であることが実際的である。

[0166] 本実施形態の樹脂組成物が、他の樹脂成分(C)を含む場合、その合計含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、20質量部以上であることが一層好ましく、30質量部以上であってもよい。他の樹脂成分(C)の含有量を上記下限値以上とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。また、他の樹脂成分(C)の合計含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、70質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましく、40質量部以下であってもよい。他の樹脂成分(C)の含有量を上記上限値以下とすることにより、低誘電性がより向上する傾向にある。

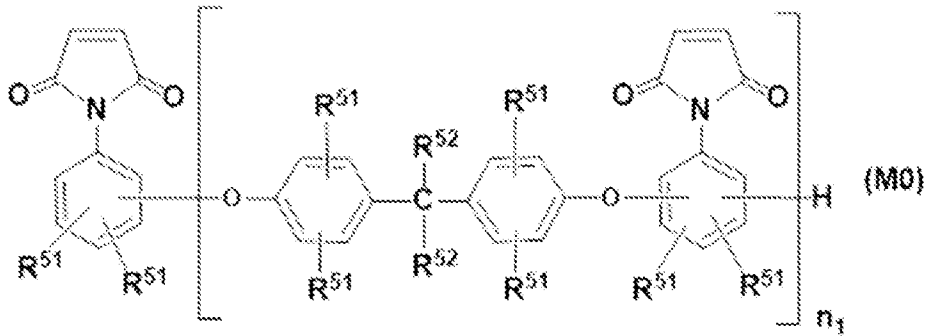
[0167] <<ポリマレイミド化合物(A)以外のマレイミド化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、ポリマレイミド化合物（A）以外のマレイミド化合物（以下、単に、「他のマレイミド化合物」ということがある）を含んでいてもよい。

他のマレイミド化合物は、分子中に1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）のマレイミド基を含む化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

本実施形態においては、他のマレイミド化合物は、式（M0）で表される化合物、式（M1）で表される化合物、式（M2）で表される化合物、式（M3）で表される化合物、式（M4）で表される化合物、式（M5）で表される化合物、および、マレイミド化合物（M6）からなる群より選択される1種以上を含むことが好ましく、式（M0）で表される化合物、式（M1）で表される化合物、式（M3）で表される化合物、式（M4）で表される化合物、式（M5）で表される化合物、および、マレイミド化合物（M6）からなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましく、式（M1）で表される化合物、式（M3）で表される化合物、式（M4）で表される化合物、および、式（M5）で表される化合物からなる群より選択される1種以上を含むことがさらに好ましく、式（M1）で表される化合物、式（M3）で表される化合物、および、式（M5）で表される化合物からなる群より選択される1種以上を含むことが一層好ましく、式（M1）で表される化合物および／または式（M3）で表される化合物を含むことがより一層好ましい。これらの他のマレイミド化合物を、プリント配線板用材料（例えば、金属箔張積層板）等に用いると、優れた耐熱性を付与できる。

[化47]



(式 (M0) 中、 $R^{51}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基またはフェニル基を表し、 $R^{52}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 $n_1$ は 1 以上の整数を表す。)

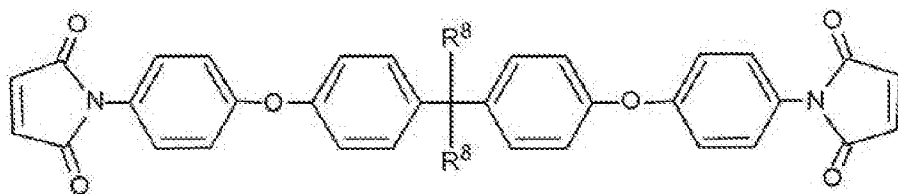
$R^{51}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、およびフェニル基からなる群より選択される 1 種であることが好ましく、水素原子および／またはメチル基あることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

$R^{52}$ は、メチル基であることが好ましい。

$n_1$ は 1～10 の整数が好ましく、1～5 の整数がより好ましく、1～3 の整数がさらに好ましく、1 または 2 であることが一層好ましく、1 であることがより一層好ましい。

具体的には、以下の化合物が式 (M0) の好ましい例として挙げられる。

[化48]

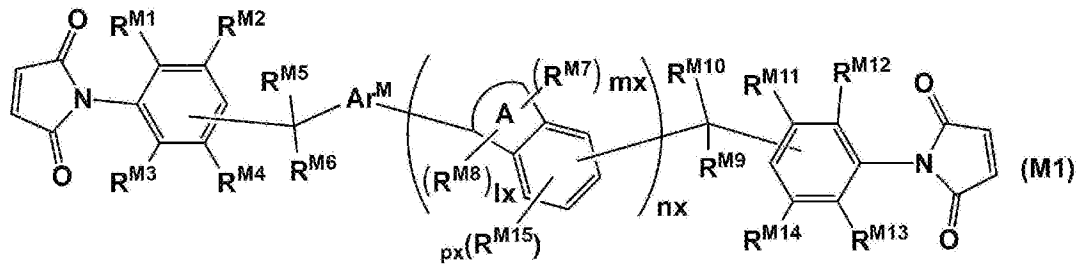


上記式中、 $R^8$ は各々独立に水素原子、メチル基またはエチル基を表し、メチル基が好ましい。

[0168] 式 (M0) で表される化合物は、1 種のみ他、2 種以上の混合物であつ

てもよい。混合物の例としては、 $n_1$ が異なる化合物の混合物、 $R^{51}$ および/または $R^{52}$ の置換基の種類が異なる化合物の混合物、ベンゼン環に対するマレイミド基と酸素原子の結合位置（メタ位、パラ位、オルト位）が異なる化合物の混合物、ならびに、前記の2つ以上の異なる点が組み合わされた化合物の混合物などが挙げられる。以下、式（M1）～（M6）で表される化合物についても同様である。

[化49]



（式（M1）中、 $R^{M1}$ 、 $R^{M2}$ 、 $R^{M3}$ 、および $R^{M4}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M5}$ および $R^{M6}$ はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $Ar^M$ は2価の芳香族基を表す。 $A$ は、4～6員環の脂環基である。 $R^{M7}$ および $R^{M8}$ は、それぞれ独立に、アルキル基である。 $m_x$ は1または2であり、 $l_x$ は0または1である。 $R^{M9}$ および $R^{M10}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{M11}$ 、 $R^{M12}$ 、 $R^{M13}$ 、および $R^{M14}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M15}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルキルオキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基またはメルカプト基を表す。 $p_x$ は0～3の整数を表す。 $n_x$ は1～20の整数を表す。）

[0169] 式中の $R^{M1}$ 、 $R^{M2}$ 、 $R^{M3}$ 、および $R^{M4}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基がより好ましく、炭素数1～6のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、

中でもメチル基が特に好ましい。R<sup>M1</sup>およびR<sup>M3</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基が好ましく、R<sup>M2</sup>およびR<sup>M4</sup>は、水素原子が好ましい。

R<sup>M5</sup>およびR<sup>M6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

A<sup>rM</sup>は2価の芳香族基を表し、好ましくはフェニレン基、ナフタレンジイル基、フェナントレンジイル基、アントラセンジイル基であり、より好ましくはフェニレン基であり、さらに好ましくはm-フェニレン基である。A<sup>rM</sup>は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基が好ましく、炭素数1～12のアルキル基がより好ましく、炭素数1～6のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。しかしながら、A<sup>rM</sup>は無置換であることが好ましい。

Aは、4～6員環の脂環基であり、5員環の脂環基（好ましくはベンゼン環と合せてインダン環となる基）がより好ましい。R<sup>M7</sup>およびR<sup>M8</sup>はそれぞれ独立に、アルキル基であり、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

m<sub>x</sub>は1または2であり、2であることが好ましい。

l<sub>x</sub>は0または1であり、1であることが好ましい。

R<sup>M9</sup>およびR<sup>M10</sup>はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基がより好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

R<sup>M11</sup>、R<sup>M12</sup>、R<sup>M13</sup>、およびR<sup>M14</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素

数 1 ~ 12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。R<sup>M12</sup>およびR<sup>M13</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基が好ましく、R<sup>M11</sup>およびR<sup>M14</sup>は、水素原子が好ましい。

R<sup>M15</sup>は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルオキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオ基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 6 ~ 10 のアリーロキシ基、炭素数 6 ~ 10 のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基またはメルカプト基を表し、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、または、炭素数 6 ~ 10 のアリール基であることが好ましい。

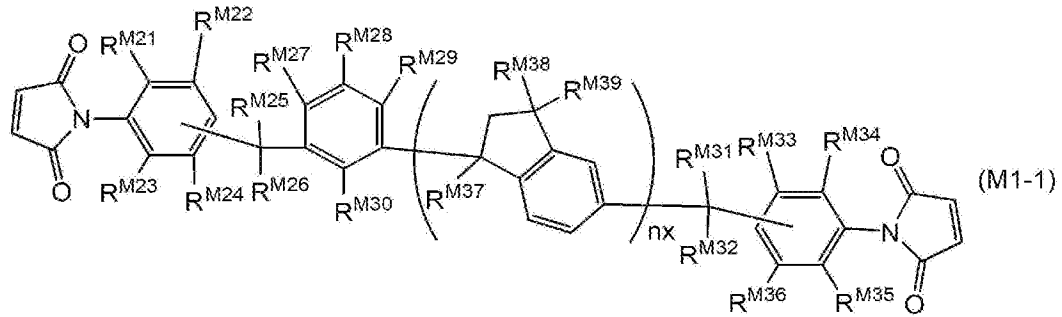
p x は 0 ~ 3 の整数を表し、0 ~ 2 の整数が好ましく、0 または 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

n x は 1 ~ 20 の整数を表す。n x は 10 以下の整数であってもよい。

尚、本実施形態の樹脂組成物は、式 (M1) で表される化合物であって、少なくとも n x の値が異なる化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、樹脂組成物中の式 (M1) で表される化合物における n x の平均値 (平均繰返単位数) n は、低い融点 (低軟化点) で、かつ溶融粘度が低く、ハンドリング性に優れたものとするため、0.92 以上であることが好ましく、0.95 以上であることがより好ましく、1.0 以上であることがさらに好ましく、1.1 以上であることが一層好ましい。また、n は、10.0 以下であることが好ましく、8.0 以下であることがより好ましく、7.0 以下であることがさらに好ましく、6.0 以下であることが一層好ましく、5.0 以下であってもよい。後述する式 (M1-1) 等についても同様である。

[0170] 式 (M1) で表される化合物は、下記の式 (M1-1) で表される化合物であることが好ましい。

[化50]



(式 (M1-1) 中、 $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、および $R^{M24}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M25}$ および $R^{M26}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、および $R^{M30}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M31}$ および $R^{M32}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 、および $R^{M36}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、および $R^{M39}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $n_x$ は1以上20以下の整数を表す。)

[0171] 式中の $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、および $R^{M24}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数1~12のアルキル基がより好ましく、炭素数1~6のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。 $R^{M21}$ および $R^{M23}$ は、アルキル基が好ましく、 $R^{M22}$ および $R^{M24}$ は、水素原子が好ましい。

$R^{M25}$ および $R^{M26}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数1~12のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

$R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、および $R^{M30}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表し、水素原子が好ましい。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数1~12のアルキル基がより好ましく、炭素数1~

6のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。

$R^{M31}$ および $R^{M32}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数1~12のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

$R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 、および $R^{M36}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数1~12のアルキル基がより好ましく、炭素数1~6のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。

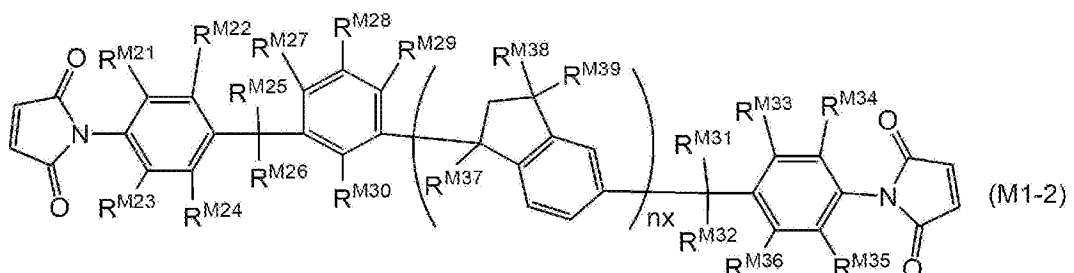
$R^{M33}$ および $R^{M36}$ は、水素原子が好ましく、 $R^{M34}$ および $R^{M35}$ はアルキル基が好ましい。

$R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、および $R^{M39}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数1~12のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

$n \times$ は1以上20以下の整数を表す。 $n \times$ は10以下の整数であってもよい。

[0172] 式(M1-1)で表される化合物は、下記式(M1-2)で表される化合物であることが好ましい。

[化51]

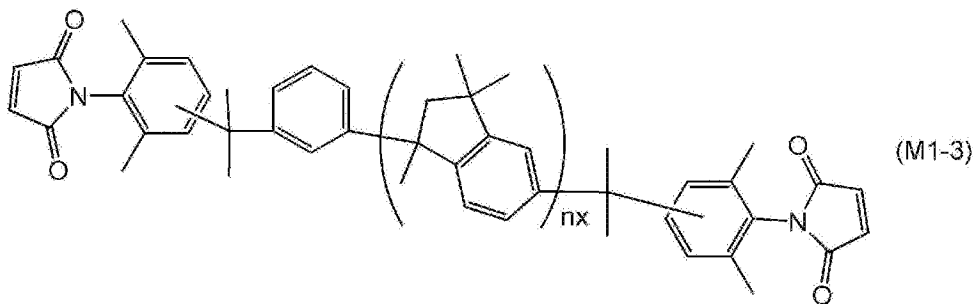


(式 (M1-2) 中、 $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、および $R^{M24}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M25}$ および $R^{M26}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、および $R^{M30}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M31}$ および $R^{M32}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 、および $R^{M36}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、および $R^{M39}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $n \times$ は1以上20以下の整数を表す。)

[0173] 式 (M1-2) 中、 $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、 $R^{M24}$ 、 $R^{M25}$ 、 $R^{M26}$ 、 $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、 $R^{M30}$ 、 $R^{M31}$ 、 $R^{M32}$ 、 $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 、 $R^{M36}$ 、 $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、 $R^{M39}$ 、および、 $n \times$ は、それぞれ、式 (M1-1) における $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、 $R^{M24}$ 、 $R^{M25}$ 、 $R^{M26}$ 、 $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、 $R^{M30}$ 、 $R^{M31}$ 、 $R^{M32}$ 、 $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 、 $R^{M36}$ 、 $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、 $R^{M39}$ 、および、 $n \times$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0174] 式 (M1-1) で表される化合物は、下記式 (M1-3) で表される化合物であることが好ましく、下記式 (M1-4) で表される化合物であることがより好ましい。

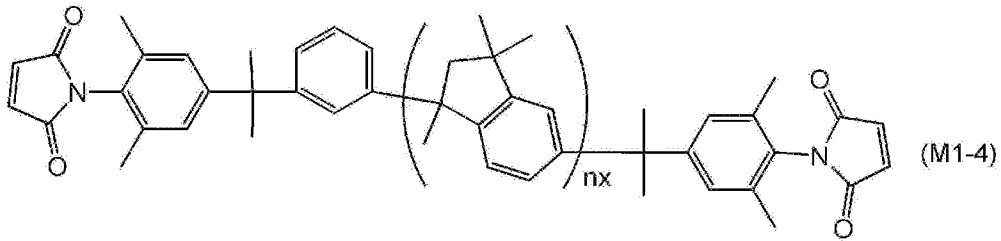
[化52]



(式 (M1-3) 中、 $n \times$ は1以上20以下の整数を表す。)

$n \times$ は10以下の整数であってもよい。

[化53]



(式 (M1-4) 中、 $n_x$  は 1 以上 20 以下の整数を表す。)

$n_x$  は 10 以下の整数であってもよい。

[0175] 式 (M1) で表される化合物の分子量は、500 以上であることが好ましく、600 以上であることがより好ましく、700 以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電性および低吸水性がより向上する傾向にある。また、式 (M1) で表される化合物の分子量は、10000 以下であることが好ましく、9000 以下であることがより好ましく、7000 以下であることがさらに好ましく、5000 以下であることが一層好ましく、4000 以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

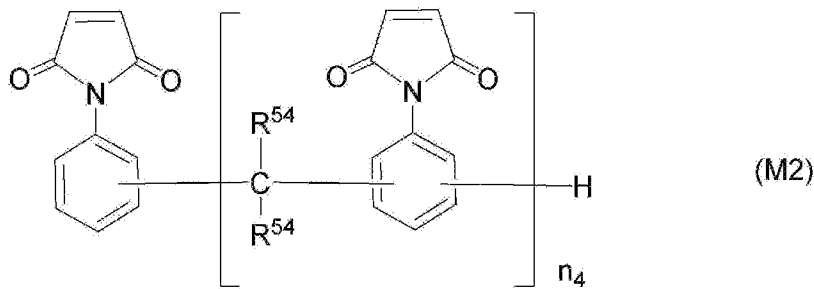
[0176] 式 (M1) で表される化合物は、マレイミド基当量が、50 g/e q. 以上であることが好ましく、100 g/e q. 以上であることがより好ましく、200 g/e q. 以上であることがさらに好ましい。前記マレイミド当量の上限值は、2000 g/e q. 以下であることが好ましく、1000 g/e q. 以下であることがより好ましく、800 g/e q. 以下であることがさらに好ましい。ここで、マレイミド基当量は、マレイミド基 1 当量あたりのマレイミド化合物の質量を表す。式 (M1) で表される化合物のマレイミド基当量が上記範囲にある場合、得られる硬化物の低誘電性、低吸水性、耐熱性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

[0177] 式 (M1) で表される化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 測定から算出される分子量分布  $M_w/M_n$  が、1.0~4.0 であることが好ましく、1.1~3.8 であることがより好ましく、1.2~

3. 6であることがさらに好ましく、1. 3～3. 4であることが一層このましい。式 (M1) で表される化合物の  $M_w/M_n$  が上記範囲にある場合、得られる硬化物の低誘電性、低吸水性、耐熱性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

[0178] その他、式 (M1) で表される化合物の詳細は、国際公開第2020-217679号の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0179] [化54]

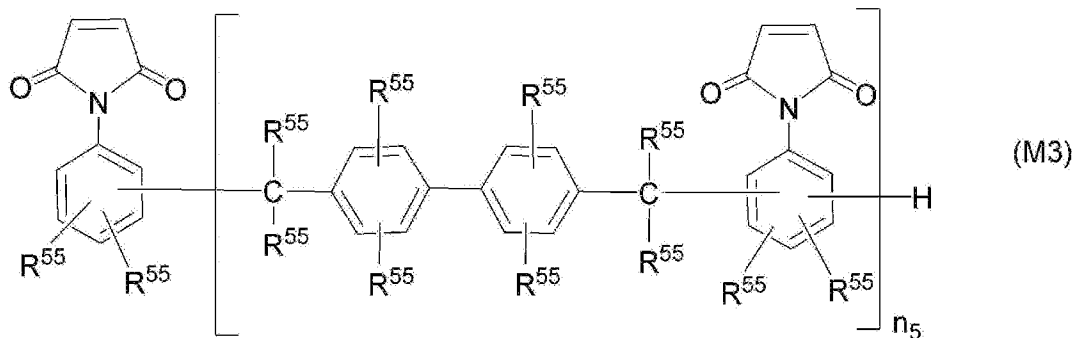


(式 (M2) 中、 $R^{54}$  はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 $n_4$  は1以上の整数を表す。)

$n_4$  は1～10の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1～3の整数がさらに好ましく、1または2であることが一層好ましく、1であってもよい。

式 (M2) で表される化合物は、 $n_4$  が異なる化合物の混合物であってもよく、混合物であることが好ましい。また、式 (M0) で表される化合物の所で述べたように、他の部分が異なる化合物の混合物であってもよい。

[化55]



(式 (M3) 中、 $R^{55}$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキ

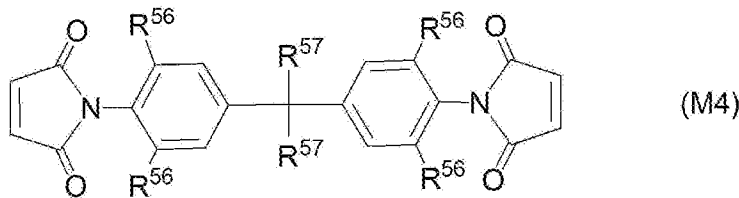
ル基またはフェニル基を表し、 $n_5$ は1以上10以下の整数を表す。)

$R^{55}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、および、フェニル基からなる群より選択される1種であることが好ましく、水素原子および/またはメチル基であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

$n_5$ は1以上5以下の整数であることが好ましく、1~3の整数がさらに好ましく、1または2であることが一層好ましい。

式(M3)で表される化合物は、 $n_5$ が異なる化合物の混合物であってもよく、混合物であることが好ましい。また、式(M0)で表される化合物の所で述べたように、他の部分が異なる化合物の混合物であってもよい。

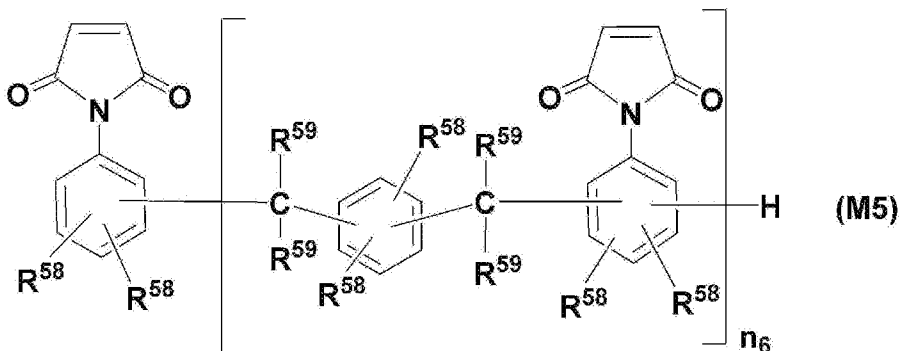
[化56]



(式(M4)中、 $R^{56}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 $R^{57}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す。)

$R^{56}$ は、それぞれ独立にメチル基またはエチル基であることが好ましく、2つあるベンゼン環のそれぞれにおいてメチル基およびエチル基であることがより好ましく、 $R^{57}$ は、メチル基が好ましい。

[0180] [化57]



(式 (M5) 中、 $R^{58}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基またはフェニル基を表し、 $R^{59}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 $n_6$ は 1 以上の整数を表す。)

$R^{58}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、および、フェニル基からなる群より選択される 1 種であることが好ましく、水素原子および/またはメチル基であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

$R^{59}$ は、メチル基であることが好ましい。

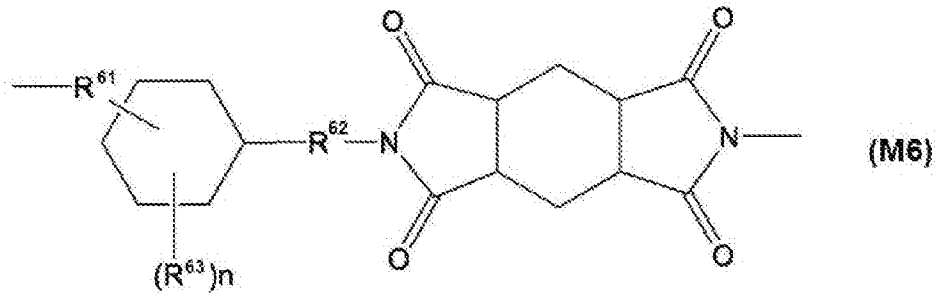
$n_6$ は 1～10 の整数が好ましく、1～5 の整数がより好ましく、1～3 の整数がさらに好ましく、1 または 2 であることが一層好ましく、1 であってもよい。

式 (M5) で表される化合物は、 $n_6$ が異なる化合物の混合物あってもよく、混合物であることが好ましい。また、式 (M0) で表される化合物の所で述べたように、他の部分が異なる化合物の混合物であってもよい。

[0181] マレイミド化合物は、公知の方法で製造してもよく、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、式 (M0) で表される化合物として、ケイ・アイ化成社製「BMI-80」、式 (M1) で表される化合物として、DIC社製「NE-X-9470S」、「NE-X-9480S」、式 (M2) で表される化合物として大和化成工業社製「BMI-2300」、式 (M3) で表される化合物として、日本化薬株式会社製「MIR-3000-70MT」、式 (M4) で表される化合物としてケイ・アイ化成社製「BMI-70」、式 (M5) で表される化合物として、日本化薬社製「MIR-5000」が挙げられる。

[0182] マレイミド化合物 (M6) は、式 (M6) 表される構造単位と、分子鎖の両末端にマレイミド基とを有する化合物である。

[化58]



(式 (M6) 中、R<sup>61</sup>は、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または炭素数2～16の直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基を表す。R<sup>62</sup>は、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または炭素数2～16の直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基を表す。R<sup>63</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数2～16の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表す。nは、それぞれ独立に、0～10の整数を表す。)

[0183] マレイミド化合物 (M6) の重量平均分子量は、100以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、また、5000以下であることが好ましく、4500以下であることがより好ましい。重量平均分子量を上記範囲とすることにより、好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇が抑制できる。なお、マレイミド化合物 (M6) の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法による、ポリスチレンスタンダード換算の質量平均分子量を意味する。

[0184] 次に、マレイミド化合物 (M6) の詳細について説明する。

マレイミド化合物 (M6) の式 (M6) 中、R<sup>61</sup>は、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または炭素数2～16の直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基を表す。R<sup>61</sup>としては、好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇が制御できる点から、直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であることが好ましく、直鎖状のアルキレン基であることがより好ましい。

アルキレン基の炭素数としては、より好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇をより制御できる点から、2～14であることが好ましく、4～12で

あることがより好ましい。

直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、ウンデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、およびヘキサデシレン基、ネオペンチレン基、ジメチルブチレン基、メチルヘキシレン基、エチルヘキシレン基、ジメチルヘキシレン基、トリメチルヘキシレン基、メチルヘプチレン基、ジメチルヘプチレン基、トリメチルヘプチレン基、テトラメチルヘプチレン基、エチルヘプチレン基、メチルオクチレン基、メチルノニレン基、メチルデシレン基、メチルドデシレン基、メチルウンデシレン基、メチルトリデシレン基、メチルテトラデシレン基、メチルペンタデシレン基、メチルヘキサデシレン基が挙げられる。

アルケニレン基の炭素数としては、より好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇をより制御できる点から、2～14であることが好ましく、4～12であることがより好ましい。

直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、1-メチルビニレン基、アリレン基、プロペニレン基、イソプロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、1-ペンテニレン基、2-ペンテニレン基、イソペンチレン基、シクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基、およびジシクロペンタジエニレン基等が挙げられる。

[0185] 式 (M6) 中、 $R^{62}$  は、炭素数 1～16 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または炭素数 2～16 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基を表す。 $R^{62}$  としては、好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇が制御できる点から、直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であることが好ましく、直鎖状のアルキレン基であることがより好ましい。

アルキレン基の炭素数としては、より好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇をより制御できる点から、2～14であることが好ましく、4～12であることがより好ましい。

直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、前記の $R^{61}$ で述べたものと同じものが挙げられる。

アルケニレン基の炭素数としては、より好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇をより制御できる点から、2～14であることが好ましく、4～12であることがより好ましい。

直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基としては、前記の $R^{61}$ で述べたものと同じものが挙げられる。

[0186] 式(M6)において、 $R^{61}$ と、 $R^{62}$ とは、同一であっても異なってもよいが、マレイミド化合物(M6)をより容易に合成できる点から、同一であることが好ましい。

[0187] 式(M6)中、 $R^{63}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数2～16の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表す。 $R^{63}$ は、好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇が制御できる点から、それぞれ独立に、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基であることが好ましく、 $R^{63}$ のうち、1つ～5つが炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基であることが好ましく、1つ～3つが炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基であることがより好ましい。なお、本実施形態において、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基以外の部分は、水素原子であることが好ましい。

アルキル基の炭素数としては、より好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇がより制御できる点から、2～14であることが好ましく、4～12であることがより好ましい。

直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、および

2-メチルペンタン-3-イル基が挙げられる。

アルケニル基の炭素数としては、より好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇がより制御できる点から、2~14であることが好ましく、4~12であることがより好ましい。

直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、4-ペンテニル基、イソプロペニル基、およびイソペンチル基が挙げられる。

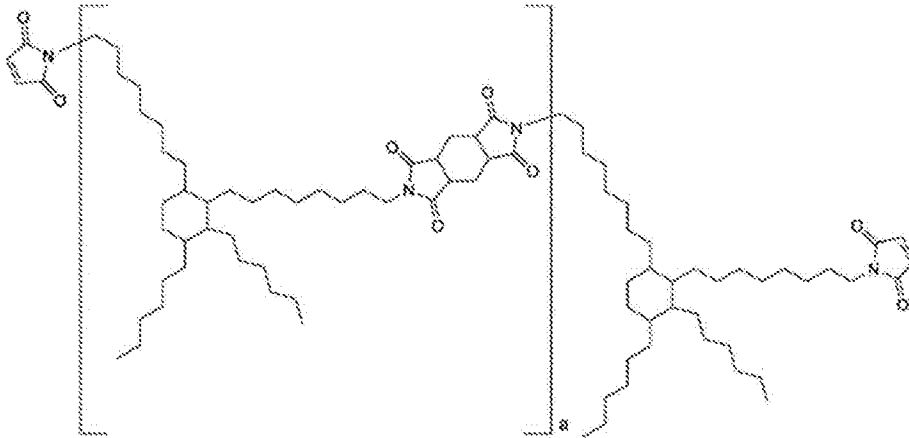
[0188] 式(M6)中、nは、それぞれ独立に、0~10の整数を表し、1以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、また、9以下であることが好ましく、7以下であることがより好ましい。

[0189] マレイミド化合物(M6)は、分子鎖の両末端にマレイミド基を有する。本実施形態において、両末端とは、マレイミド化合物(M6)の分子鎖において両方の末端を意味し、例えば、式(M6)で表される構造単位が、マレイミド化合物(M6)の分子鎖の末端にある場合には、マレイミド基は、R<sup>6</sup><sub>1</sub>の分子鎖の末端に有するか、マレイミド環のN原子における分子鎖の末端に有するか、または両方の末端に有することを意味する。マレイミド化合物(M6)は、分子鎖の両末端以外に、マレイミド基を有していてもよい。

本実施形態において、マレイミド化合物(M6)に結合されるマレイミド基は、同一であっても異なってもよいが、分子鎖の両末端のマレイミド基は同一であることが好ましい。

[0190] このようなマレイミド化合物(M6)としては、例えば、下記式(M6-1)で表されるマレイミド化合物が挙げられる。これらは、1種単独または2種以上を適宜混合して使用することも可能である。

[化59]



(M6-1)

(式 (M6-1) 中、 $a$  は、1~10の整数を表す。)

$a$  は、より好適な粘度が得られ、ワニスの粘度上昇がより制御できる点から、1~6の整数であることが好ましい。

[0191] マレイミド化合物 (M6) は、市販品を利用することもできる。市販品としては、例えば、日本化薬 (株) 製 MIZ-001 が挙げられる。

マレイミド化合物 (M6) の製造方法は、国際公開第 2020/262577 号の段落 0061~0066 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0192] また、上記以外の他のマレイミド化合物としては、例えば、 $N$ -フェニルマレイミド、 $N$ -シクロヘキシルマレイミド、フェニルメタンマレイミドのオリゴマー、 $m$ -フェニレンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、およびこれらのプレポリマー、これらのマレイミドとアミンのプレポリマー等が挙げられる。

[0193] 中でも、 $N$ -フェニルマレイミド、 $N$ -シクロヘキシルマレイミド等の単官能のマレイミド化合物は、上記式 (V) で表される構造単位を有する重合

体と併用することにより、より低誘電性に優れた硬化物を提供可能な樹脂組成物が得られる傾向にある。

[0194] 本実施形態の樹脂組成物が他のマレイミド化合物（好ましくは、式（M1）で表される化合物）を含む場合、その含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、20質量部以上であってもよい。他のマレイミド化合物の含有量が上記下限値以上であることにより、得られる硬化物の低誘電性、耐燃性、低吸水性、耐薬品性が向上する傾向にある。また、他のマレイミド化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、70質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましく、用途等に応じて、40質量部以下、30質量部以下であってもよい。他のマレイミド化合物の含有量が上記上限値以下であることにより、金属箔ピール強度、低吸水性が向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、他のマレイミド化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0195] <<エポキシ化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、エポキシ化合物を含んでいてもよい。

エポキシ化合物は、1分子中に1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）のエポキシ基を有する化合物または樹脂であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

エポキシ化合物は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノー

ルAノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、アララルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアララルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアララルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアララルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジリアミン、グリシジルエステル、ブタジエン等の二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロロヒドリンとの反応により得られる化合物等が挙げられる。これらの中でも、難燃性および耐熱性をより一層向上する観点から、ビフェニルアララルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂であることが好ましく、ビフェニルアララルキル型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

[0196] 本実施形態の樹脂組成物は、エポキシ化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。成形性、密着性の観点から、本実施形態の樹脂組成物がエポキシ化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。エポキシ化合物の含有量が0.1質量部以上であることにより、金属箔ピール強度、靱性が向上する傾向にある。エポキシ化合物の含有量の上限値は、本実施形態の樹脂組成物がエポキシ化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが一層好ましく、8質量部以下であることがより一層好ましく、5質量部以下であることがさらに一層好ましい。エポキシ化合物の含有量が50質量部以下であることにより、電気特性が

向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、エポキシ化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、エポキシ化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、エポキシ化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

[0197] <<フェノール化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、フェノール化合物を含んでいてもよい。

フェノール化合物は、1分子中に1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）のフェノール性ヒドロキシ基を有するフェノール化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

フェノール化合物は、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラックフェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、水酸基含有シリコン樹脂類等が挙げられる。これらの中でも、耐燃性をより一層向上する観点から、ビフェニルアラルキル型フェノール

ル樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、および水酸基含有シリコン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

また、フェノール化合物としては、国際公開第2023/176765号の段落0012~0025の記載も参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0198] 本実施形態の樹脂組成物は、フェノール化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がフェノール化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、また、50質量部以下であることが好ましい。

本実施形態における樹脂組成物は、フェノール化合物を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、フェノール化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、フェノール化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

[0199] <<オキセタン樹脂>>

本実施形態の樹脂組成物は、オキセタン樹脂を含んでもよい。

オキセタン樹脂は、オキセタニル基を1以上（好ましくは2~12、より好ましくは2~6、さらに好ましくは2~4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）有する化合物であれば、特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

オキセタン樹脂としては、例えば、オキセタン、アルキルオキセタン（例えば、2-メチルオキセタン、2,2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキセタン等）、3-メチルー3-メトキシメチルオキセタン、3,3-ジ（トリフルオロメチル）パーフルオキセタン、

2-クロロメチルオキセタン、3, 3-ビス(クロロメチル)オキセタン、ビフェニル型オキセタン、OXT-101(東亜合成社製)、OXT-121(東亜合成社製)等が挙げられる。

[0200] 本実施形態の樹脂組成物は、オキセタン樹脂を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物が、オキセタン樹脂を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。オキセタン樹脂の含有量が0.1質量部以上であることにより、金属箔ピール強度および靱性が向上する傾向にある。オキセタン樹脂の含有量の上限値は、本実施形態の樹脂組成物が、オキセタン樹脂を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが一層好ましく、8質量部以下であることがより一層好ましい。オキセタン樹脂の含有量が50質量部以下であることにより、電気特性が向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、オキセタン樹脂を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、オキセタン樹脂を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、オキセタン樹脂の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

[0201] <<ベンゾオキサジン化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を含んでいてもよい。

ベンゾオキサジン化合物としては、1分子中に2以上(好ましくは2~12、より好ましくは2~6、さらに好ましくは2~4、一層好ましくは2ま

たは3、より一層好ましくは2)のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

ベンゾオキサジン化合物としては、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンBA-BXZ(小西化学社製)、ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ(小西化学社製)、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ(小西化学社製)等が挙げられる。

[0202] 本実施形態の樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がベンゾオキサジン化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、50質量部以下であることが好ましい。

本実施形態における樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、ベンゾオキサジン化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

[0203] <<シアン酸エステル化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物を含んでいてもよい。

シアン酸エステル化合物は、シアネート基(シアナト基)を分子内に1以上(好ましくは2~12、より好ましくは2~6、さらに好ましくは2~4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2)含む化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

[0204] シアン酸エステル化合物は、プリント配線板に通常用いられる少なくとも

1つのシアナト基により置換された芳香族部分を分子内に2つ以上有するシアン酸エステル化合物が好ましい。

具体的には、シアン酸エステル化合物が有するシアナト基の数の下限は、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましい。上記下限値以上とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。また、シアナト基の数の上限は、100以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましい。

また、シアン酸エステル化合物は、その硬化物が低誘電性に優れることが好ましい。例えば、シアン酸エステル化合物の硬化物は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電率(Dk)が4.0以下であることが好ましく、3.5以下であることがより好ましい。また、前記誘電率の下限値は、例えば、2.0以上が实际的である。また、シアン酸エステル化合物(B)の硬化物は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電正接(Df)が0.02以下であることが好ましく、0.015以下であることがより好ましい。また、前記誘電正接の下限値は、例えば、0.0001以上が实际的である。誘電率、誘電正接は、例えば、実施例に記載の方法(硬化条件、測定条件)に準じて測定することができる。

[0205] また、シアン酸エステル化合物は、その硬化物の耐熱性が高いことが好ましい。シアン酸エステル化合物の硬化物は、JIS C6481動的粘弾性測定に従って測定したガラス転移温度が150℃以上であることが好ましく、180℃以上であることがより好ましく、200℃以上であることがさらに好ましい。ガラス転移温度を前記下限値以上とすることにより、耐熱性に優れた硬化物が得られる。

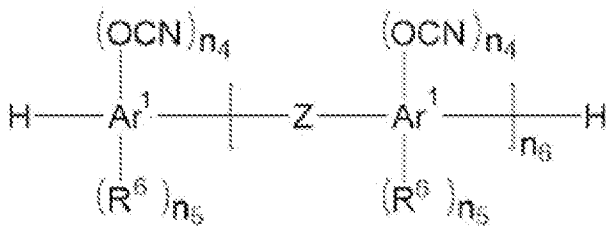
[0206] シアン酸エステル化合物は、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が、200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましい。重量平均分子量を前記下限値以上とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。また、シ

アン酸エステル化合物の重量平均分子量は、1000以下であることが好ましく、900以下であることがより好ましく、800以下であることがさらに好ましい。重量平均分子量を前記上限値以下とすることにより、成形性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

[0207] シアン酸エステル化合物としては、例えば、式(B1)で表される化合物が挙げられる。

式(B1)

[化60]



(式(B1)中、Ar<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基または置換基を有してもよいピフェニレン基を表す。R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~6のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~6のアルキル基と炭素数6~12のアリール基とが結合した置換基を有してもよいアラルキル基または炭素数1~6のアルキル基と炭素数6~12のアリール基とが結合した置換基を有してもよいアルキルアリール基のいずれか1種から選択される。n<sub>4</sub>はAr<sup>1</sup>に結合するシアナト基の数を表し、1~3の整数である。n<sub>5</sub>はAr<sup>1</sup>に結合するR<sup>6</sup>の数を表し、Ar<sup>1</sup>がフェニレン基の場合は4-n<sub>4</sub>、ナフチレン基の場合は6-n<sub>4</sub>、ピフェニレン基の場合は8-n<sub>4</sub>である。n<sub>6</sub>は平均繰り返し数を表し、0~50の整数である。式(B1)で表される化合物は、n<sub>5</sub>および/またはn<sub>6</sub>が異なる化合物の混合物であってもよい。Zは、それぞれ独立に、単結合、炭素数1~50の2価の有機基(水素原子がヘテロ原子に置換されていてもよい)および窒素数1~10の2価の有機基(-N-R-N-など)のいずれか1種から選択される。)

上記式 (B 1) における置換基は非極性基であることが好ましい。

[0208] 式 (B 1) の R<sup>6</sup>におけるアルキル基は、直鎖構造、分岐構造および環状構造 (シクロアルキル基等) の少なくとも1つを有していてもよい。また、式 (B 1) におけるアルキル基および R<sup>6</sup>におけるアリアル基中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-エチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

アリアル基の具体例としては、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、*o*-, *m*-または *p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、*o*-, *m*-または *p*-トリル基等が挙げられる。

アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

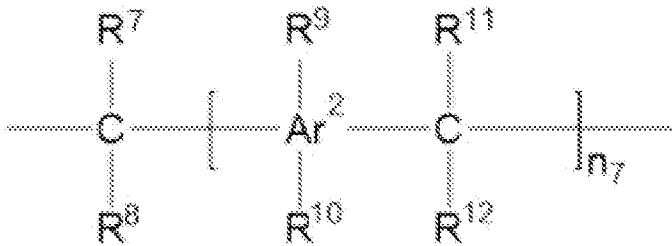
式 (B 1) の Z における2価の有機基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、トリメチルシクロヘキシレン基、ビフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレン-フェニレン-ジメチルメチレン基、フルオレンジイル基、フタリドジイル基等が挙げられる。前記2価の有機基中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。式 (B 1) の Z における窒素数1~10の2価の有機基としては、イミノ基、ポリイミド基等が挙げられる。

[0209] また、式 (B 1) 中の Z としては、下記式 (B 2) 表される構造または下

記式 (B 3) で表される構造が挙げられる。

式 (B 2)

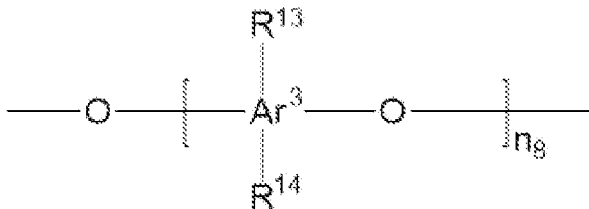
[化61]



(式 (B 2) 中、 $\text{Ar}^2$ はフェニレン基、ナフチレン基およびビフェニレン基のいずれか1種から選択される。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、ならびに、トリフルオロメチル基およびフェノール性水酸基の少なくとも1つにより置換されたアリール基のいずれか1種から選択される。 $\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~4のアルコキシ基およびヒドロキシ基のいずれか1種から選択される。 $n_7$ は0~5の整数を表すが、式 (B 1) で表される化合物は、 $n_7$ が異なる化合物の混合物であってもよい。)

式 (B 3)

[化62]

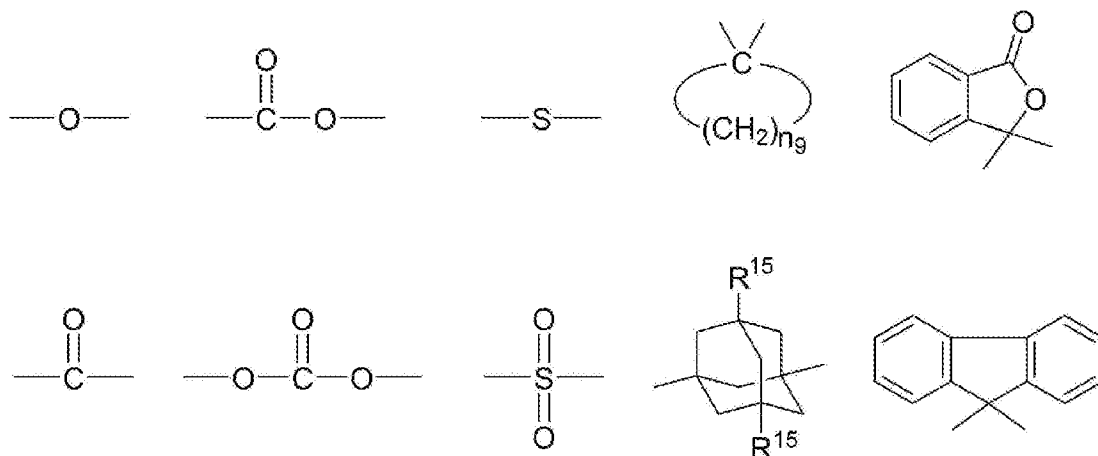


(式 (B 3) 中、 $\text{Ar}^3$ はフェニレン基、ナフチレン基およびビフェニレン基のいずれか1種から選択される。 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、ベンジル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ならびに、ヒドロキシ基、トリフルオロメチル基およびシアナト基の少なくとも1つにより置換されたアリール基のい

れか1種から選択される。 $n_8$ は0~5の整数を表すが、式(B1)で表される化合物は、 $n_8$ が異なる化合物の混合物であってもよい。)

[0210] さらに、式(B1)中のZとしては、下記式で表される2価の基が挙げられる。

[化63]



(式中、 $n_9$ は4~7の整数を表す。 $R^{15}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表す。)

式(B2)の $Ar^2$ および式(B3)の $Ar^3$ の具体例としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、2,4'-ビフェニレン基、2,2'-ビフェニレン基、2,3'-ビフェニレン基、3,3'-ビフェニレン基、3,4'-ビフェニレン基、2,6-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、1,6-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、1,4-ナフチレン基等が挙げられる。式(B2)の $R^7 \sim R^{12}$ 、ならびに、式(B3)の $R^{13}$ および $R^{14}$ におけるアルキル基およびアリール基は式(B1)に記載したものと同様である。

[0211] シアン酸エステル化合物の具体例としては、1,2-ジシアナトベンゼン、1,3-ジシアナトベンゼン、1,4-ジシアナトベンゼン、1,4-ジシアナト-2-tert-ブチルベンゼン、1,4-ジシアナト-2,4-ジメチルベンゼン、1,4-ジシアナト-2,3,4-トリメチルベンゼン、1,3-ジシアナト-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3-ジシア

ナト-5-メチルベンゼン、2, 2'-ジシアナト-1, 1'-ビナフチル、1, 3-, 1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 3-, 2, 6-または2, 7-ジシアナトナフタレン、2, 2'-または4, 4'-ジシアナトビフェニル、4, 4'-ジシアナトオクタフルオロビフェニル、2, 4'-または4, 4'-ジシアナトジフェニルメタン、ビス(4-シアナト-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アリル-4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-シアナト-5-ビフェニルイル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-シアナト-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)イソブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-3-メチルブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-2, 2-ジメチルプロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)ヘプタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)オクタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルペンタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2, 2-ジメチルペンタン、4, 4-ビス(4-シアナトフェニル)-3-メチルヘプタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルヘプタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-

2, 2-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2, 4-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-シアナトフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-シアナトフェニル)ビフェニルメタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-シアナト-3-イソプロピルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-シアナトフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-シアナトフェニル)-2, 2-ジクロロエチレン、1, 3-ビス[2-(4-シアナトフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(4-シアナトフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、4-[ビス(4-シアナトフェニル)メチル]ビフェニル、4, 4-ジシアナトベンゾフェノン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2-プロペナー1-オン、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルフィド、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、4-シアナト安息香酸-4-シアナトフェニルエステル(4-シアナトフェニル-4-シアナトベンゾエート)、ビス-(4-シアナトフェニル)カーボネート、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)アダマンタン、1, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)イソベンゾフラン-1(3H)-オン(フェノールフタレインのシアネート)、3, 3-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)イソベンゾフラン-1(3H)-オン(o-クレゾールフタレインのシアネート)、9, 9-ビス(4-シアナトフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2-シアナト-5-ビフェニル)フルオレン、トリス(4-シアナトフェニル)

ル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-シアナトフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(4-シアナトフェニル)プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -トリス(4-シアナトフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-シアナトフェニル)エタン、テトラキス(4-シアナトフェニル)メタン、2, 4, 6-トリス(N-メチル-4-シアナトアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(N-メチル-4-シアナトアニリノ)-6-(N-メチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ビス(N-4-シアナト-2-メチルフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-3-シアナト-4-メチルフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-4-シアナトフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-4-シアナト-2-メチルフェニル)-4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタルイミド、トリス(3, 5-ジメチル-4-シアナトベンジル)イソシアヌレート、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)フタルイミジン、2-(4-メチルフェニル)-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)フタルイミジン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)フタルイミジン、1-メチル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)インドリン-2-オン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)インドリン-2-オン、フェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂(公知の方法により、フェノール、アルキル置換フェノールまたはハロゲン置換フェノールと、ホルマリンやパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド化合物を、酸性溶液中で反応させたもの)、トリスフェノールノボラック樹脂(ヒドロキシベンズアルデヒドとフェノールとを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フルオレンノボラック樹脂(フルオレノン化合物と9, 9-ビス(ヒドロキシアリール)フルオレン類とを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂やビフェニルアラルキル樹脂(公知の方法により、 $Ar^4-(CH_2Z')_2$ で表されるようなビスハロゲノメチル化合物とフェノー

ル化合物とを酸性触媒若しくは無触媒で反応させたもの、 $Ar^4-(CH_2OR)_2$ で表されるようなビス(アルコキシメチル)化合物や $Ar^4-(CH_2OH)_2$ で表されるようなビス(ヒドロキシメチル)化合物とフェノール化合物を酸性触媒の存在下に反応させたもの、または、芳香族アルデヒド化合物、アラルキル化合物、フェノール化合物とを重縮合させたもの)、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂(公知の方法により、キシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール化合物を酸性触媒の存在下に反応させたもの)、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂(公知の方法により、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂とヒドロキシ置換芳香族化合物を酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノール変性ジシクロペンタジエン樹脂、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂(公知の方法により、フェノール性ヒドロキシ基を1分子中に2つ以上有する多価ヒドロキシナフタレン化合物を、塩基性触媒の存在下に脱水縮合させたもの)等のフェノール樹脂をシアン酸エステル化したもの等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのシアン酸エステル化合物は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

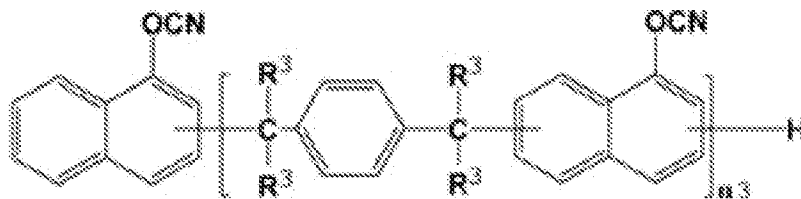
[0212] 好ましいシアン酸エステル化合物としては、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物(ナフトールアラルキル型シアネート)、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、トリスフェノールメタン型シアン酸エステル化合物、アダマンタン骨格型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールM型シアン酸エステル化合物、および、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。これらの中でも、低吸水性をより一層向上させる観点から、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、および、ビスフェノールM型シアン酸エステル化合物、ビスフェ

ノールA型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物、および、ビスフェノールM型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、および、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがさらに好ましく、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物および／またはビスフェノールA型シアン酸エステル化合物であることが一層好ましく、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物であることがより一層好ましい。

[0213] ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物としては、式(N1)で表される化合物がより好ましい。

[0214] 式(N1)

[化64]



(式(N1)中、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、n<sub>3</sub>は、1以上の整数を表す。)

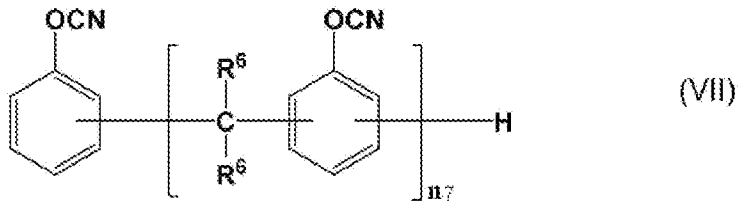
[0215] 式(N1)中、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、この中でも水素原子が好ましい。

式(N1)中、n<sub>3</sub>は、1以上の整数であり、1～50の整数であることが好ましく、1～20の整数であることがより好ましく、1～10の整数であることがさらに好ましく、1～6の整数であることが一層好ましい。

[0216] また、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物としては、特に限

定されないが、例えば、式 (V I I) で表される化合物が好ましい。

[化65]



(式 (V I I) 中、 $R^6$  は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、 $n_7$  は 1 以上の整数を表す。)

[0217] 式 (V I I) 中、 $R^6$  は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、この中でも水素原子が好ましい。

式 (V I I) 中、 $n_7$  は 1 以上の整数であり、1 ~ 20 の整数であることが好ましく、1 ~ 10 の整数であることがより好ましく、1 ~ 6 の整数であることがさらに好ましい。

[0218] ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物としては、2、2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン、および、2、2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパンのプレポリマーからなる群より選ばれる 1 種以上を用いてもよい。

[0219] これらのシアン酸エステル化合物は、公知の方法により調製してもよく、市販品を用いてもよい。なお、ナフトールアラルキル骨格、ナフチレンエーテル骨格、キシレン骨格、トリスフェノールメタン骨格、またはアダマンタン骨格を有するシアン酸エステル化合物は、比較的、官能基当量数が大きく、未反応のシアン酸エステル基が少なくなるため、これらを用いた樹脂組成物は低吸水性がより一層優れる傾向にある。また、芳香族骨格またはアダマンタン骨格を有することに主に起因して、めっき密着性がより一層向上する傾向にある。

[0220] 本実施形態の樹脂組成物が、シアン酸エステル化合物を含む場合、その含有量の下限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、1 質量部以上であることが好ましく、5 質量部以上であることがより好ましく、10

質量部以上であることがさらに好ましく、20質量部以上であってもよい。シアン酸エステル化合物の含有量が上記下限値以上であることにより、耐熱性、耐燃焼性、耐薬品性、低誘電率、低誘電正接、絶縁性が向上する傾向にある。シアン酸エステル化合物の含有量の上限値は、本実施形態の樹脂組成物がシアン酸エステル化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、70質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましく、40質量部以下、30質量部以下であってもよい。

本実施形態における樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0221] <<熱可塑性エラストマー>>

本実施形態の樹脂組成物は、熱可塑性エラストマーを含んでいてもよい。

本実施形態における熱可塑性エラストマーは、特に限定されず、例えば、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレンブタジエン、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、スチレンブタジエンエチレン、スチレンブタジエンスチレン、スチレンイソプレンスチレン、スチレンエチレンブチレンスチレン、スチレンプロピレンスチレン、スチレンエチレンプロピレンスチレン、フッ素ゴム、シリコーンゴム、それらの水添化合物、それらのアルキル化合物、およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0222] 本実施形態で用いる熱可塑性エラストマーの数平均分子量は、5万以上であることが好ましい。数平均分子量を、5万以上とすることにより、得られる硬化物の誘電特性（低誘電正接性）がより優れる傾向にある。数平均分子量は、6万以上であることが好ましく、7万以上であることがより好ましく、8万以上であることがさらに好ましい。熱可塑性エラストマーの数平均分子量の上限は、40万以下であることが好ましく、35万以下であることがより好ましく、30万以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下と

することにより、熱可塑性エラストマー成分の樹脂組成物への溶解性が向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物が2種以上の熱可塑性エラストマーを含む場合、それらの混合物の数平均分子量が上記範囲を満たすことが好ましい。

[0223] 本実施形態において、熱可塑性エラストマーは、スチレン単量体単位と、共役ジエン単量体単位を含む熱可塑性エラストマー（以下、「熱可塑性エラストマー（E）」と称する）が好ましい。このような熱可塑性エラストマー（E）を用いることにより、得られる硬化物の誘電特性（低誘電正接性）がより優れる。

[0224] 上記熱可塑性エラストマー（E）は、スチレン単量体単位を含む。スチレン単量体単位を含むことにより、熱可塑性エラストマー（E）の樹脂組成物への溶解性が向上する。スチレン単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン（ビニルスチレン）、N,N-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン等が例示され、これらの中でも、入手性および生産性の観点から、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチルスチレンが好ましい。これらの中でもスチレンが特に好ましい。

上記熱可塑性エラストマー（E）におけるスチレン単量体単位の含有量は、全単量体単位の10～50質量%の範囲が好ましく、13～45質量%の範囲がより好ましく、15～40質量%の範囲がさらに好ましい。スチレン単量体単位の含有量が50質量%以下であれば、基材等との密着性、粘着性がより良好になる。また、10質量%以上であれば、粘着昂進を抑制でき、糊残りやストップマークが生じにくく、粘着面同士の易剥離性が良好になる傾向にあるため好ましい。

熱可塑性エラストマー（E）はスチレン単量体単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲であることが好ましい。

本実施形態の熱可塑性エラストマー（E）中のスチレン単量体単位の含有

量の測定方法は、国際公開第2017/126469号の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。後述する、共役ジエン単量体単位等についても同様である。

[0225] 上記熱可塑性エラストマー（E）は、共役ジエン単量体単位を含む。共役ジエン単量体単位を含むことにより、熱可塑性エラストマー（E）の樹脂組成物への溶解性が向上する。共役ジエン単量体としては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンである限り、特に限定されない。共役ジエン単量体は、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-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、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、および、ファルネセンが挙げられ、1,3-ブタジエン、および、イソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。

熱可塑性エラストマー（E）は共役ジエン単量体単位を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

[0226] 上記熱可塑性エラストマー（E）においては、スチレン単量体単位と共役ジエン単量体単位との質量比率が、スチレン単量体単位/共役ジエン単量体単位=5/95~80/20の範囲であることが好ましく、7/93~77/23の範囲であることがより好ましく、10/90~70/30の範囲であることがさらに好ましい。スチレン重合体単位と共役ジエン単量体単位の質量比率が、5/95~80/20の範囲であれば、粘着昂進を抑制し粘着力を高く維持でき、粘着面同士の易剥離性が良好になる。

[0227] 上記熱可塑性エラストマー（E）は、熱可塑性エラストマーの共役ジエン結合の全部が水素添加されていてもよいし、一部水素添加されていてもよいし、水素添加されていなくてもよい。

[0228] 上記熱可塑性エラストマー（E）は、スチレン単量体単位および共役ジエン単量体単位に加え、他の単量体単位を含んでもよいし、含んでいなくてもよい。他の単量体単位としては、スチレン単量体単位以外の芳香族ビニル化合物単位などが例示される。

上記熱可塑性エラストマー（E）は、スチレン単量体単位および共役ジエン単量体単位の合計が全単量体単位の90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、97質量%以上であることがさらに好ましく、99質量%以上であることが一層好ましい。

上述の通り、熱可塑性エラストマー（E）は、スチレン単量体単位および共役ジエン単量体単位を、それぞれ、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0229] 本実施形態で用いる熱可塑性エラストマー（E）は、ブロック重合体であっても、ランダム重合体であってもよい。また、共役ジエン単量体単位が水素添加された水添エラストマーであっても、水素添加されていない未水添エラストマーであっても、部分的に水素添加された部分水添エラストマーであってもよく、未水添エラストマーまたは部分水添エラストマーであることが好ましい。

本実施形態の一実施形態においては、熱可塑性エラストマー（E）は、水添エラストマーである。ここで、水添エラストマーは、例えば、熱可塑性エラストマー中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合が水素添加されているものを意味し、水素添加率（水添率）が100%のもののほか、80%以上のものを含む趣旨である。水添エラストマーにおける水添率は、85%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上がさらに好ましい。本実施形態において、水添率は<sup>1</sup>H-NMRスペクトル測定の測定結果から算出される。

本実施形態の一実施形態においては、熱可塑性エラストマー（E）は、未水添エラストマーである。ここで、未水添エラストマーとは、エラストマー中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合のうち、水素添加されているものの割合、すなわち、水素添加率（水添率）が20%以下のものをいう。水添率は、15%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。

一方、部分水添エラストマーは、熱可塑性エラストマー中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の一部が水素添加されているものを意味し、通常、水素添加率（水添率）が80%未満、20%超であるものをいう。

[0230] 本実施形態で用いる熱可塑性エラストマー（E）の市販品としては、株式会社クラレ製のSEPTON（登録商標）2104、V9461、S8104、旭化成株式会社製のS.O.E.（登録商標）S1606、S1613、S1609、S1605、旭化成株式会社製のタフテック（登録商標）のH1041、H1043、P2000、MP10、JSR株式会社製、DYNARON（登録商標）9901P、TR2250、等が例示される。

[0231] 本実施形態で用いるエラストマーは、また、液状ジエンであってもよい。液状ジエンとは、共役ジエン単量体単位を含む液状のエラストマーを意味する。共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-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、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、および、ファルネセンが挙げられ、1,3-ブタジエン、および、イソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。

本実施形態で用いる液状ジエンとしては、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状ポリブタジエンの変性物、液状ポリイソプレンの変性物、液状アクリロニトリル-ブタジエンの共重合体、液状スチレン-ブタジエン共重合体が挙げられる。

また、液状ジエンの数平均分子量については、20℃において液状である限り、特に限定されないが、好ましくは500以上10,000以下である。

[0232] 本実施形態の樹脂組成物が熱可塑性エラストマー（好ましくは、熱可塑性エラストマー（E））を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、8質量部以上であることがさらに好ましく、用途等に応じて、10質量部以上、12質量部以上であってもよい。前記下限

値以上とすることにより、誘電特性（低誘電正接性）、低吸水性、耐薬品性がより向上する傾向にある。また、熱可塑性エラストマーの含有量の上限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、45質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましく、35質量部以下であることがさらに好ましく、32質量部以下であることが一層好ましく、28質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、熱可塑性エラストマーを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0233] また、アリールシクロブテン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ペルフルオロビニルエーテル樹脂、および、石油樹脂の詳細は、国際公開第2023/176765号の段落0198~0200、0232~0242の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0234] <充填材(D)>

本実施形態の樹脂組成物は、充填材(D)を含むことが好ましい。充填材(D)を含むことにより、樹脂組成物およびその硬化物の低誘電性（低誘電率性、低誘電正接性等）、耐燃性、および低熱膨張性等の物性をより向上させることができる。

また、本実施形態で用いる充填材(D)は、低誘電性に優れることが好ましい。例えば、本実施形態で用いる充填材(D)は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける比誘電率(Dk)が8.0以下であることが好ましく、6.0以下であることがより好ましく、4.0以下であることがさらに好ましい。また、前記比誘電率の下限值は、例えば、2.0以上が実際的である。また、本実施形態で用いる充填材(D)は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電正接(Df)が0.05以下であることが好ましく、0.01以下であることがより好ましい。また、前記誘電正接の下限值は、例えば、0.0001以上が実際的であ

る。

[0235] 本実施形態で使用される充填材（D）としては、その種類は特に限定されず、当業界において一般に使用されているものを好適に用いることができる。具体的には、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ等のシリカ、アルミナ、ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、フォルステライト、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等の複合酸化物、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ベーマイト、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物（水和物を含む）、酸化モリブデンやモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、硫酸バリウム、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、Eーガラス、Aーガラス、NEーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、Sーガラス、MーガラスG20、ガラス短繊維（Eガラス、Tガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラスなど無機系の充填材の他、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型などのゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーン複合パウダーなど有機系の充填材などが挙げられる。

本実施形態において、充填材（D）は、無機充填材を含むことが好ましく、シリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フォルステライト、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、および、チタン酸カルシウムからなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましく、低誘電性の観点からは、シリカ、および、水酸化アルミニウム、からなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましく、シリカを含むことがさらに好ましい。これらの充填材を使用することで、樹脂組成物の硬化物の耐熱性、低誘電性、熱膨張特性、寸法安定性、難燃性などの特性

がより向上する。

[0236] 本実施形態の樹脂組成物における充填材（D）の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、30質量部以上であることが一層好ましく、50質量部以上であることがより一層好ましく、80質量部以上であることがさらに一層好ましく、100質量部以上であることがよりさらに一層好ましく、120質量部以上であってもよい。充填材（D）の含有量を上記下限値以上とすることにより、低熱膨張性、低誘電正接性がより向上する傾向にある。また、充填材（D）の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1600質量部以下であることが好ましく、1200質量部以下であることがより好ましく、800質量部以下であることがさらに好ましく、500質量部以下であることが一層好ましく、300質量部以下であることがより一層好ましく、200質量部以下であることがさらに一層好ましい。充填材（D）の含有量を上記上限値以下とすることにより、成形性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物において、好ましい実施形態の一例として、充填材（D）の含有量が溶剤を除く成分の1～95質量%である態様が例示され、30質量%～80質量%であることが好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、充填材（D）を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0237] 本実施形態の樹脂組成物において、充填材（D）、特に無機充填材を用いる際、シランカップリング剤をさらに含んでもよい。シランカップリング剤を含むことにより、充填材（D）の分散性、樹脂成分と、充填材（D）および後述する基材との接着強度がより向上する傾向にある。

シランカップリング剤としては特に限定されず、一般に無機物の表面処理

に使用されるシランカップリング剤が挙げられ、アミノシラン系化合物（例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等）、エポキシシラン系化合物（例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等）、ビニルシラン系化合物（例えば、ビニルトリメトキシシラン等）、スチリルシラン系化合物（例えば、 $p$ -スチリルトリメトキシシラン等）、アクリルシラン系化合物（例えば、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等）、カチオンシラン系化合物（例えば、 $N$ - $\beta$ -（ $N$ -ビニルベンジルアミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等）、フェニルシラン系化合物等が挙げられる。シランカップリング剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いられる。

特にシランカップリング剤として、ビニルシラン系化合物、アクリルシラン系化合物、およびスチリルシラン系化合物からなる群より選択される少なくとも1種を用い、かつ、ビニルアリアル基を含む化合物（特には、式（V）で表される構造単位を有する重合体）を用いることにより、低誘電性をより向上させることができる傾向にある。さらに、ビニルシラン系化合物、アクリルシラン系化合物、およびスチリルシラン系化合物からなる群より選択される少なくとも1種を用い、かつ、ビニルアリアル基を含む化合物（特には、式（V）で表される構造単位を有する重合体）と熱可塑性エラストマーを併用することにより、低誘電性をさらに向上させることができる傾向にある。

シランカップリング剤の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、0.1～5.0質量部であってよい。

[0238] <エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマー>

本実施形態の樹脂組成物には、熱硬化性および活性エネルギー線による硬化性（例えば紫外線による光硬化性等）を高めるために、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーを併用することも可能である。本実施形態に用いるエチレン性不飽和基を有するオリゴマーまたはモノマーは、1

分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するオリゴマーまたはモノマーであれば、特に限定されないが、例えば、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、ビニレン基等を有するモノマーまたはオリゴマーが挙げられ、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基等を有するモノマーまたはオリゴマーが好ましく、ビニル基を有するモノマーまたはオリゴマーがより好ましい。

尚、本明細書においては、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーに該当する化合物であって、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物にも該当する化合物は、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物とする。

[0239] より具体的には、エチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、分子量が1,000未満であり、かつ、分子内にエチレン性不飽和結合を含む有機基を1つ含む化合物(F1)(化合物(F1))が挙げられる。

前記エチレン性不飽和結合を含む有機基を構成するエチレン性不飽和結合は、芳香環の一部として含まれるものは含まない趣旨である。一方、非芳香環の一部として含まれるエチレン性不飽和結合は含む趣旨である。非芳香環の一部として含まれるエチレン性不飽和結合の例としては、分子中のシクロヘキセニル基などが挙げられる。また、直鎖または分岐鎖の有機基の末端以外の部分、すなわち、直鎖または分岐鎖中に含まれるエチレン性不飽和結合も含む趣旨である。

前記エチレン性不飽和結合を含む有機基は、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリル基、および、ビニレン基からなる群より選択される1つであることがより好ましく、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、および、メタクリル基からなる群より選択される1つであることがより好ましく、ビニル基であることがさらに好ましい。

また、本明細書においては、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーに該当する化合物であって、シランカップリング剤に該当も該当

する化合物は、シランカップリング剤とする。

[0240] 本実施形態で用いる化合物（F 1）は、また、炭素原子、水素原子、酸素原子およびケイ素原子から選択される原子のみで構成されていることが好ましく、炭素原子、水素原子、および、酸素原子から選択される原子のみで構成されていることがより好ましい。

本実施形態で用いる化合物（F 1）は、また、極性基を有していてもよいし、有していなくてもよい。本実施形態で用いる化合物（F 1）は、極性基を有していない方が好ましい。極性基としては、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ニトロ基が例示される。

[0241] 本実施形態において、化合物（F 1）の分子量は70以上であることが好ましく、80以上であることがより好ましく、90以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、本実施形態の樹脂組成物やその硬化物等からの化合物（F 1）の揮発を抑制できる傾向にある。前記化合物（F 1）の分子量の上限は、500以下であることが好ましく、400以下であることがより好ましく、300以下であることがさらに好ましく、200以下であることが一層好ましく、150以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、他の熱可塑性樹脂成分との反応性を高める効果がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物が化合物（F 1）を2種以上含む場合、化合物（F 1）の平均分子量値が上記範囲に含まれることが好ましく、それぞれの化合物の分子量が上記好ましい範囲に含まれることがより好ましい。

[0242] 本実施形態において、化合物（F 1）は沸点が110℃以上であることが好ましく、115℃以上であることがより好ましく、120℃以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物を熱硬化させる際の化合物（F 1）の揮発が抑制され、熱硬化性樹脂（C）と化合物（F 1）とを反応させることができる。前記化合物（F 1）の沸点は、300℃以下であることが好ましく、250℃以下であることがより好ましく、200℃以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、

より、硬化物中に残溶剤として残りにくくすることができる。

本実施形態の樹脂組成物が化合物（F1）を2種以上含む場合、沸点の平均値が上記範囲に入ればよいが、それぞれの化合物の沸点が上記好ましい範囲に含まれることが好ましい。

[0243] 化合物（F1）としては、（メタ）アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物（好ましくはスチレン系化合物）、飽和脂肪酸ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和カルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル、エチレン性不飽和カルボン酸アミド、などが例示され、（メタ）アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物、および飽和脂肪酸ビニル化合物、からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、芳香族ビニル化合物がより好ましい。

[0244] 化合物（F1）が芳香族ビニル化合物である場合の具体例としては、メチルスチレン（例えば、4-メチルスチレン）、エチルビニルベンゼン、ジエチル4-ビニルベンジルホスホネート、4-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,2-ビス（4-ビニルフェニル）エタン（BVPE）、および、ビニルベンジルエーテルが挙げられ、メチルスチレン（例えば、4-メチルスチレン）、エチルビニルベンゼン、ジエチル4-ビニルベンジルホスホネート、4-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -メチルスチレン、等が例示される。

また、化合物（F1）の具体例として、特開2019-194312号公報の段落0046および段落0049の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

化合物（F1）がビニレン基を有する場合の具体例としては、アセナフチレン、ピラシレンが好ましく、アセナフチレンがより好ましい。

本明細書において、後述するイミダゾール化合物のように、ビニレン基を有する化合物にも相当する化合物であって、ビニレン基を有する化合物以外

の成分（例えば、硬化促進剤）として明示されている化合物は、ビニレン基を有する化合物には該当しないものとする。

[0245] 一方、本実施形態に係る樹脂組成物は、低誘電率性および低誘電正接性向上のために、スチレンオリゴマー（F2）を含むことも好ましい。本実施形態に係るスチレンオリゴマー（F2）とは、スチレンおよび上記スチレン誘導体、ビニルトルエンからなる群より選択される少なくとも1種を重合してなることが好ましい。スチレンオリゴマー（F2）の数平均分子量は、178以上であることが好ましく、また、1600以下であることが好ましい。また、スチレンオリゴマー（F2）は、平均の芳香環数が2～14、芳香環数の2～14の総量が50質量%以上、沸点が300℃以上である分岐構造のない化合物であることが好ましい。

[0246] 本実施形態に用いられるスチレンオリゴマー（F2）としては、例えば、スチレン重合体、ビニルトルエン重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン重合体、ビニルトルエン- $\alpha$ -メチルスチレン重合体、スチレン- $\alpha$ -スチレン重合体等が挙げられる。スチレン重合体としては、市販品を用いてもよく、例えばピコラスチックA5（イーストマンケミカル社製）、ピコラスチックA-75（イーストマンケミカル社製）、ピコテックス75（イーストマンケミカル社製）、FTR-8100（三井化学（株）製）、FTR-8120（三井化学（株）製）が挙げられる。また、ビニルトルエン- $\alpha$ -メチルスチレン重合体としては、ピコテックスLC（イーストマンケミカル社製）が挙げられる。また、 $\alpha$ -メチルスチレン重合体としてはクリスタレックス3070（イーストマンケミカル社製）、クリスタレックス3085（イーストマンケミカル社製）、クリスタレックス（3100）、クリスタレックス5140（イーストマンケミカル社製）、FMR-0100（三井化学（株）製）、FMR-0150（三井化学（株）製）が挙げられる。また、スチレン- $\alpha$ -スチレン重合体としてはFTR-2120（三井化学（株）製）が挙げられる。これらのスチレンオリゴマーは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

本実施形態の樹脂組成物においては、 $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマーが、良好に熱硬化し、良好な微細配線の埋め込み性および半田耐熱性、低比誘電率、低誘電正接に優れることから好ましい。

[0247] また、本実施形態に係る樹脂組成物は、低誘電率性および低誘電正接性向上のために、エチレン性不飽和基を有するモノマーとして、ジビニル化合物（F3）を含むことも好ましい。

ジビニル化合物は、ビニル基を2つ有する低分子化合物である。ビニル基が2つであることにより、高まり過ぎない程度の良い架橋密度となり、その結果、分子の自由体積が大きくなるため、得られる硬化物の誘電正接（Df）を小さく抑えることができる。さらに、ジビニル化合物（F3）は、ポリマレイミド化合物（A）および重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）、ならびに、他の樹脂成分（C）の一部の代わりとして使用されるため、極性基を有する成分の含有量が低減されること自体も誘電正接（Df）の低減に寄与すると考えられる。また、ジビニル化合物が有する官能基2つがいずれもビニル基であることによって、ポリマレイミド化合物（A）および重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）との反応性が良好なものとなり、その結果、耐熱性が向上し易くなる傾向があると考えられる。

なお、ここでのジビニル化合物（F3）は、分子量が195未満のものをいい、分子量の下限値は54が実際的である。ジビニル化合物（F3）としては、ジビニルベンゼン、1,3-ビニルテトラメチルシロキサンが挙げられる。

[0248] その他、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーの詳細は、国際公開第2017/135168号の段落0069~0087の記載、および、国際公開第2019/230945号の段落0065~0067を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0249] 特に、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーを用い、かつ、他の樹脂成分（C）として、エラストマーを用いることにより、優れた

低誘電性を維持しつつ、吸湿耐熱性に優れた樹脂組成物が得られる。

また、特に、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーを用い、かつ、ビニルアリール基を含む化合物（特には、式（V）で表される構造単位を有する重合体）を用いることにより、優れた低誘電性を維持しつつ、吸湿耐熱性に優れた樹脂組成物が得られる。

[0250] 本実施形態の樹脂組成物がエチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーを含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.5質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましく、3質量部以上であることが一層好ましく、さらには、5質量部以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、低誘電性がより向上する傾向にある。また、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーの含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、30質量部以下であることが好ましく、25質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、15質量部以下であることが一層好ましく、10質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。また、低誘電率性、低誘電正接性および耐薬品性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0251] <活性エステル化合物>

本実施形態の樹脂組成物は、活性エステル化合物を含んでいてもよい。

活性エステル化合物としては、特に限定されず、例えば、1分子中に2以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）の活性エステル基を有する化合物が挙げられる。

活性エステル化合物は、直鎖もしくは分岐または環状の化合物であっても

よい。これらの中でも、得られる硬化物の耐熱性を一層向上させる点から、カルボン酸化合物および／またはチオカルボン酸化合物と、ヒドロキシ化合物および／またはチオール化合物とを反応させることにより得られる活性エステル化合物が好ましく、カルボン酸化合物と、フェノール化合物、ナフトール化合物、およびチオール化合物からなる群より選択される1種以上の化合物とを反応させることにより得られる活性エステル化合物がより好ましく、カルボン酸化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させることにより得られ、1分子中に2以上の活性エステル基を有する芳香族化合物がさらに好ましく、2以上のカルボン酸を1分子中に有する化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させることにより得られ、1分子中に2以上の活性エステル基を有する芳香族化合物が特に好ましい。

上記のカルボン酸化合物としては、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、およびピロメリット酸からなる群より選択される1種以上が挙げられ、これらの中でも、得られる硬化物の耐熱性をより一層向上させる観点から、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸からなる群より選択される1種以上が好ましく、イソフタル酸およびテレフタル酸からなる群より選択される1種以上がより好ましい。

上記のチオカルボン酸化合物としては、チオ酢酸およびチオ安息香酸より選択される1種以上が挙げられる。

上記のフェノール化合物またはナフトール化合物としては、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキ

シベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、およびフェノールノボラックからなる群より選択される1種以上が挙げられ、得られる硬化物の耐熱性および溶剤溶解性をより一層向上させる観点から、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、カテコール、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラックが好ましく、カテコール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、およびフェノールノボラックからなる群より選択される1種以上がより好ましく、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ジシクロペンタジエニルジフェノール、およびフェノールノボラックからなる群より選択される1種以上がさらに好ましく、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ジシクロペンタジエニルジフェノール、およびフェノールノボラックからなる群より選択される1種以上（好ましくは、ジシクロペンタジエニルジフェノールおよびフェノールノボラックからなる群より選択される1種以上、より好ましくはジシクロペンタジエニルジフェノール）であることが特に好ましい。

上記のチオール化合物としては、ベンゼンジチオールおよびトリアジンジチオールからなる群より選択される1種以上が挙げられる。

また、活性エステル化合物は、エポキシ化合物との相溶性を一層向上させる観点から、2以上のカルボン酸を1分子中に有し、かつ脂肪族鎖を含む化合物であることが好ましく、耐熱性を一層向上させる観点から、芳香環を有する化合物であることが好ましい。より具体的な活性エステル化合物としては、特開2004-277460号公報に記載の活性エステル化合物が挙げられる。

[0252] 活性エステル化合物は市販品を用いてもよく、公知の方法により調製してもよい。市販品としては、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む化合物（例えば、EXB9451、EXB9460、EXB9460S、HPC-8000-65T（いずれもDIC社製）等）、フェノールノボラックのアセチル化物（例えば、DC808（三菱ケミカル社製））、およびフェノールノボラックのベンゾイル化物（例えば、YLH1026、YLH1030、YLH1048（いずれも三菱ケミカル社製））が挙げられ、ワニスの保存安定性、樹脂組成物を硬化させたとき（硬化物）の低熱膨張性をより一層向上させる観点から、EXB9460Sが好ましい。

[0253] 活性エステル化合物は、公知の方法により調製でき、例えば、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物との縮合反応によって得ることができる。具体例としては、(a)カルボン酸化合物またはそのハライド、(b)ヒドロキシ化合物、(c)芳香族モノヒドロキシ化合物を、(a)のカルボキシ基または酸ハライド基1モルに対して、(b)のフェノール性水酸基0.05~0.75モル、(c)0.25~0.95モルの割合で反応させる方法が挙げられる。

[0254] 活性エステル化合物は、本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物が活性エステル化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、また、50質量部以下であることが好ましい。

本実施形態における樹脂組成物は、活性エステル化合物を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上

記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、活性エステル化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、活性エステル化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部未満であることいい、0.1質量部未満であることが好ましく、0.01質量部未満であることがさらに好ましい。

[0255] <分散剤>

本実施形態の樹脂組成物は、分散剤を含んでいてもよい。分散剤としては、一般に塗料用に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。分散剤は、好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が使用され、その具体例としては、ビックケミー・ジャパン（株）製のDISPERBYK（登録商標）-110、111、161、180、2009、2152、2155、BYK（登録商標）-W996、W9010、W903、W940などが挙げられる。

[0256] 本実施形態の樹脂組成物が分散剤を含む場合、その含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.01質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.3質量部以上であってもよい。また、分散剤の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、3質量部以下であることがさらに好ましい。

分散剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

[0257] <硬化促進剤>

本実施形態の樹脂組成物は、硬化促進剤をさらに含んでもよい。硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール等のイミダゾール類；過酸化ベンゾイル、ビス（1-メチル-1-フェニルエチル）パーオキサイド）、ジ-tert-

チルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルジパーフタレート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジ(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3などの有機過酸化物；アゾビスニトリル（例えば、アゾビスイソブチロニトリル）などのアゾ化合物；N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルトルイジン、2-N-エチルアニリノエタノール、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、N-メチルピペリジンなどの第3級アミン類；フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなどのフェノール類；2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンなどの高温分解型ラジカル発生剤；ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マンガン、オレイン酸錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、アセチルアセトン鉄などの有機金属塩；これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノールなどの水酸基含有化合物に溶解してなるもの；塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどの無機金属塩；ジオクチル錫オキサイド、その他のアルキル錫、アルキル錫オキサイドなどの有機錫化合物などが挙げられる。

硬化促進剤は、イミダゾール類、有機過酸化物、および有機金属塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、イミダゾール類および有機金属塩からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、イミダゾール類がさらに好ましい。

また、本実施形態においては、有機過酸化物、アゾ化合物などの重合開始剤を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、重合開始剤の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

[0258] 本実施形態の樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、その含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.005質量部以上であることが好ましく、0.01質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上であることがさらに好ましい。また、硬化促進剤の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、3質量部以下であることがさらに好ましく、32質量部以下であることが一層好ましい。

硬化促進剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

[0259] <難燃剤>

本実施形態の樹脂組成物は、難燃剤を含んでいてもよい。難燃剤としては、リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤およびシリコーン系難燃剤が例示され、リン系難燃剤が好ましい。

難燃剤としては、公知のものが使用でき、例えば、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリスチレン、臭素化スチレン、臭素化フタルイミド、テトラブロモビスフェノールA、ペンタブロモベンジル（メタ）アクリレート、ペンタブロモトルエン、トリブロモフェノール、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエーテル、ビス-1,2-ペンタブロモフェニルエタン、塩素化ポリスチレン、塩素化パラフィン等のハロゲン系難燃剤、赤リン、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリアルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、ホスファゼン、1,3-フェニレンビス（2,6-ジキシレニルホスフェート）、10-（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のリン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、部分ペーサイト、ペーサイト、ホウ酸亜鉛、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤、シリコーンゴム、シ

リコーンレジン等のシリコーン系難燃剤が挙げられる。

本実施形態においては、これらの中でも、1, 3-フェニレンビス(2, 6-ジキシレニルホスフェート)が低誘電性を損なわないことから好ましい。

[0260] 本実施形態の樹脂組成物が難燃剤を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましい。また、難燃剤の含有量の下限値は、25質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましい。

難燃剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

[0261] <溶剤>

本実施形態の樹脂組成物は、溶剤を含有してもよく、有機溶剤を含むことが好ましい。溶剤を含有する場合、本実施形態の樹脂組成物は、上述した各種樹脂固形分の少なくとも一部、好ましくは全部が溶剤に溶解または相溶した形態（溶液またはワニス）である。溶剤としては、上述した各種樹脂固形分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解または相溶可能な極性有機溶剤または無極性有機溶剤であれば特に限定されず、極性有機溶剤としては、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、セロソルブ類（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、エステル類（例えば、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等）、アミド類（例えば、ジメトキシアセトアミド、ジメチルホルムアミド類等）が挙げられ、無極性有機溶剤としては、芳香族炭化水素（例えば、トルエン、キシレン等）が挙げられる。

溶剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

## [0262] &lt;その他の成分&gt;

本実施形態の樹脂組成物は、上記の成分以外に、熱可塑性樹脂、およびそのオリゴマー等の種々の高分子化合物、各種添加剤を含有してもよい。添加剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、流動調整剤、滑剤、消泡剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

## [0263] &lt;用途&gt;

本実施形態の樹脂組成物は、硬化物として用いられる。具体的には、本実施形態の樹脂組成物は、低比誘電率材料および／または低誘電正接材料として、プリント配線板の絶縁層、半導体パッケージ用材料等、電子材料用樹脂組成物として好適に用いることができる。本実施形態の樹脂組成物は、プリプレグ、プリプレグを用いた金属箔張積層板、樹脂複合シート、およびプリント配線板用の材料として好適に用いることができる。

本実施形態の樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層となる、プリプレグ、樹脂複合シート等の層状（フィルム状、シート状等を含む趣旨である）の材料として用いられるが、かかる層状の材料としたとき、その厚さは、5  $\mu\text{m}$  以上であることが好ましく、10  $\mu\text{m}$  以上であることがより好ましい。厚さの上限値としては、200  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、180  $\mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。尚、上記層状の材料の厚さは、例えば、本実施形態の樹脂組成物をガラスクロス等に含浸させたものである場合、ガラスクロスを含む厚さを意味する。

本実施形態の樹脂組成物から形成される材料は、露光現像してパターンを形成する用途に用いてもよいし、露光現像しない用途に用いてもよい。特に、露光現像しない用途に適している。

## [0264] &lt;&lt;プリプレグ&gt;&gt;

本実施形態のプリプレグは、基材（プリプレグ基材）と、本実施形態の樹脂組成物とから形成される。本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形

態の樹脂組成物を基材に適用（例えば、含浸および／または塗布）させた後、加熱（例えば、120～220℃で2～15分乾燥させる方法等）によって半硬化させることにより得られる。この場合、基材に対する樹脂組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する樹脂組成物量（充填材（D）を含む）は、20～99質量%の範囲であることが好ましく、20～80質量%の範囲であることがより好ましい。

[0265] 基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている基材であれば特に限定されない。基材の材質としては、例えば、ガラス繊維（例えば、Eーガラス、Dーガラス、Lーガラス、Sーガラス、Tーガラス、Qーガラス、UNーガラス、NEーガラス、球状ガラス等）、ガラス以外の無機繊維（例えば、クォーツ等）、有機繊維（例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン等）が挙げられる。基材の形態としては、特に限定されず、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等が挙げられる。これらの基材は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの基材の中でも、寸法安定性の観点から、超開織処理、目詰め処理を施した織布が好ましく、強度と低吸水性の観点から、基材は、厚み200 $\mu$ m以下、質量250g/m<sup>2</sup>以下のガラス織布が好ましく、吸湿耐熱性の観点から、エポキシシラン、アミノシランなどのシランカップリング剤等により表面処理されたガラス織布が好ましい。電気特性の観点から、LーガラスやNEーガラス、Qーガラス等の低比誘電率、低誘電正接を示すガラス繊維からなる、低誘電ガラスクロスがより好ましい。

低比誘電率性の基材とは、例えば、比誘電率が5.0以下（好ましくは、3.0～4.9）の基材が例示される。低誘電正接性の基材とは、例えば、誘電正接が0.006以下（好ましくは、0.001～0.005）の基材が例示される。比誘電率および誘電正接は、摂動法空洞共振器により、周波数10GHzで測定した値とする。

[0266] <<金属箔張積層板>>

本実施形態の金属箔張積層板は、本実施形態のプリプレグから形成された少なくとも1つの層と、前記プリプレグから形成された層の片面または両面に配置された金属箔とを含む。本実施形態の金属箔張積層板の作製方法としては、例えば、本実施形態のプリプレグを少なくとも1枚配置し（好ましくは2枚以上重ね）、その片面または両面に金属箔を配置して積層成形する方法が挙げられる。より詳細には、プリプレグの片面または両面に銅、アルミニウム等の金属箔を配置して積層成形することにより作製できる。プリプレグの枚数としては、1～10枚が好ましく、2～10枚がより好ましく、2～9枚がさらに好ましい。

金属箔としては、プリント配線板用材料に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔が挙げられる。金属箔（好ましくは、銅箔）の厚さは、特に限定されず、1.5～70 $\mu\text{m}$ 程度であってもよい。また、金属箔として銅箔を用いる場合、銅箔としては、JIS B0601:2013に従って測定した銅箔表面の粗度 $R_z$ が、0.2～4.0 $\mu\text{m}$ に調整されていることが好ましい。銅箔表面の粗度 $R_z$ を0.2 $\mu\text{m}$ 以上とすることにより、銅箔表面の粗度が適度な大きさとなり、銅箔ピール強度がより向上する傾向にある。一方、銅箔表面の粗度 $R_z$ を4.0 $\mu\text{m}$ 以下とすることにより、銅箔表面の粗度が適度な大きさとなり、得られる硬化物の誘電正接特性がより向上する傾向にある。銅箔表面の粗度 $R_z$ は、銅箔ピール強度および誘電正接特性の観点から、より好ましくは0.5 $\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは0.6 $\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは0.7 $\mu\text{m}$ 以上であり、また、より好ましくは3.5 $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは3.0 $\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは2.0 $\mu\text{m}$ 以下である。

[0267] 積層成形の方法としては、プリント配線板用積層板および多層板を成形する際に通常用いられる方法が挙げられ、より詳細には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機等を使用して、温度180～350 $^{\circ}\text{C}$ 程度、加熱時間100～300分程度、面圧20～100 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度または1～10 $\text{MPa}$ 程度で積層成形する方法が挙げられる。また

、本実施形態のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせ、積層成形することにより、多層板とすることもできる。多層板の製造方法としては、例えば、本実施形態のプリプレグ1枚の両面に $35\mu\text{m}$ 程度の銅箔を配置し、上記の成形方法にて積層形成した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成し、この後、この内層回路板と本実施形態のプリプレグとを交互に1枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形することにより、多層板を作製することができる。本実施形態の金属箔張積層板は、プリント配線板として好適に使用することができる。

[0268] また、本実施形態の金属箔張積層板は、金属箔をエッチングにより除去した積層板を用いて測定した比誘電率 ( $D_k$ ) が低いことが好ましい。具体的には、金属箔張積層板から金属箔をエッチングにより除去したサンプルを用いて、JIS C 2138 : 2007 に準じて、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数  $10\text{GHz}$  における比誘電率 ( $D_k$ ) が  $3.50$  以下であることが好ましく、 $3.39$  以下であることがより好ましく、 $3.37$  以下であることがさらに好ましく、 $3.35$  以下であることが一層好ましく、 $3.32$  以下であることがより一層好ましい。前記比誘電率 ( $D_k$ ) の下限値については、特に定めるものではないが、例えば、 $0.1$  以上が実際的である。

比誘電率の測定は、後述する実施例の記載に従う。

また、本実施形態の金属箔張積層板は、金属箔をエッチングにより除去した積層板を用いて測定した誘電正接 ( $D_f$ ) が低いことが好ましい。具体的には、金属箔張積層板から金属箔をエッチングにより除去したサンプルを用いて、JIS C 2138 : 2007 に準じて、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数  $10\text{GHz}$  における誘電正接 ( $D_f$ ) が  $0.00350$  以下であることが好ましく、 $0.00300$  以下であることがより好ましく、 $0.0029$  以下であることがさらに好ましく、 $0.00270$  以下であることが一層好ましく、 $0.00255$  以下であることがより一層好ましく、 $0$

、0.0230以下であることが特に好ましい。前記誘電正接（Df）の下限値については、特に定めるものではないが、例えば、0.0001以上が実際的である。

誘電正接の測定は、後述する実施例の記載に従う。

[0269] また、本実施形態の金属箔張積層板は、金属箔ピール強度（好ましくは、銅箔ピール強度）が大きいことが好ましい。具体的には、JIS C6481：1996に準じて求められる測定値が、0.4kN/m以上であることが好ましく、0.5kN/m以上であることがより好ましい。金属箔ピール強度の上限値については、特に定めるものではないが、例えば、1.4kN/m以下が実際的である。

[0270] また、本実施形態の金属箔張積層板は、吸水率が低いことが好ましい。金属箔張積層板30mm×30mmにカットしたサンプルを、JIS C6481に準拠して、プレッシャークッカー（PCT）試験機を用いて、121℃、2気圧で5時間処理した前後の重量変化から算出した吸水率が、0.80質量%以下であることが好ましく、0.75質量%以下であることがより好ましく、0.70質量%以下であることがさらに好ましく、0.60質量%以下が一層好ましく、0.50質量%以下がより一層好ましい。また、下限値については、0が理想であるが、0.1質量%以上が実際的である。

吸水率の測定は、後述する実施例の記載に従う。

[0271] 以上のように、本実施形態の樹脂組成物（特定成分の組合せからなる樹脂組成物）を用いて得られる電子材料用樹脂組成物は、その硬化物が、低誘電性（低誘電正接）、吸湿耐熱性のほか、耐クラック性、硬化物の外観、低熱膨張性に優れる特性を有するものとすることができる。

[0272] <<プリント配線板>>

本実施形態のプリント配線板は、絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、本実施形態の樹脂組成物から形成された層および本実施形態のプリプレグから形成された層の少なくとも一方を含む。このようなプリント配線板は、常法に従って製造

でき、その製造方法は特に限定されない。以下、プリント配線板の製造方法の一例を示す。まず上述した銅箔張積層板等の金属箔張積層板を用意する。次に、金属箔張積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述したプリプレグを所要枚数重ね、さらにその外側に外層回路用の金属箔を積層し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材および樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやバイアホール用の穴あけ加工を施した後、この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、さらに外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

[0273] 上記の製造例で得られるプリント配線板は、絶縁層と、この絶縁層の表面に形成された導体層とを有し、絶縁層が上述した本実施形態の樹脂組成物および／またはその硬化物を含む構成となる。すなわち、上述した本実施形態のプリプレグ（例えば、基材およびこれに含浸または塗布された本実施形態の樹脂組成物から形成されたプリプレグ）、上述した本実施形態の金属箔張積層板の樹脂組成物から形成された層が、本実施形態の絶縁層となる。

また、本実施形態は、前記プリント配線板を含む半導体装置にも関する。半導体装置の詳細は、特開2021-021027号公報の段落0200～0202の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0274] また、本実施形態の樹脂組成物の硬化物で形成された絶縁層は、その絶縁層の粗化処理後の表面粗さを小さくすることが好ましい。具体的には、粗化処理後の絶縁層の表面の算術平均粗さ $R_a$ は、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下、特に好ましくは100nm以下である。算術平均粗さ $R_a$ の下限値は、特に限定されないが、例えば、10nm以上でありうる。絶縁層の表面の算術平均粗さ $R_a$ の測定は、非接触型表面粗さ計

を用いて、V S Iモード、50倍レンズを用いて測定して求める。

非接触型表面粗さ計は、ビーコインストルメンツ社製WYKONT3300を用いる。

[0275] <<樹脂複合シート>>

本実施形態の樹脂複合シートは、支持体と、前記支持体の表面に配置された本実施形態の樹脂組成物から形成された層を含む。樹脂複合シートは、ビルドアップ用フィルムまたはドライフィルムソルダーレジストとして使用することができる。樹脂複合シートの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体に塗布（塗工）し乾燥することで樹脂複合シートを得る方法が挙げられる。

[0276] ここで用いる支持体としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、ならびに、これらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅箔、アルミ箔等の導体箔、ガラス板、SUS (Steel Use Stainless) 板、FRP (Fiber-Reinforced Plastics) 等の板状のものが挙げられるが、特に限定されるものではない。

[0277] 塗布方法（塗工方法）としては、例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリケーションター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、乾燥後に、支持体と樹脂組成物が積層された樹脂複合シートから支持体を剥離またはエッチングすることで、単層シートとすることもできる。なお、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、シート状のキャビティを有する金型内に供給し乾燥する等してシート状に成形することで、支持体を用いることなく単層シートを得ることもできる。

[0278] なお、本実施形態の単層シートまたは樹脂複合シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから

、20℃～200℃の温度で1～90分間が好ましい。また、単層シートまたは樹脂複合シートは溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態を使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。さらに、本実施形態の単層シートまたは樹脂複合シートにおける樹脂層の厚みは、塗布（塗工）に用いる本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布厚みが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、0.1～500μmが好ましい。

### 実施例

[0279] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

実施例で用いた測定機器等が廃番等により入手困難な場合、他の同等の性能を有する機器を用いて測定することができる。

[0280] <合成例1 変性ポリフェニレンエーテル化合物の合成>

<<2官能フェニレンエーテルオリゴマーの合成>>

攪拌装置、温度計、空気導入管、および、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr<sub>2</sub> 9.36g (42.1mmol)、N,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン1.81g (10.5mmol)、n-ブチルジメチルアミン67.77g (671.0mmol)、トルエン2,600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、予め2,300gのメタノールに溶解させた2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェノール)-4,4'-ジオール129.32g (0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール878.4g (7.2mol)、N,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン1.22g (7.2mmol)、n-ブチルジメチルアミン26.35g (260.9mmol)の混合溶液を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8体積%に調整した混合ガスを5.2L/分の流速で

バブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム48.06g(126.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで50質量%に濃縮し、2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体(樹脂「A」)のトルエン溶液を1981g得た。樹脂「A」のGPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量は1975、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は3514、水酸基当量は990であった。

[0281] <<変性ポリフェニレンエーテル化合物の合成>>

攪拌装置、温度計、および還流管を備えた反応器に樹脂「A」のトルエン溶液833.4g、ビニルベンジルクロライド(AGCセイミケミカル社製、「CMS-P」)76.7g、塩化メチレン1,600g、ベンジルジメチルアミン6.2g、純水199.5g、30.5質量%のNaOH水溶液83.6gを仕込み、反応温度40℃で攪拌を行った。24時間攪拌を行った後、有機層を1Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、濾過により固体を回収、真空乾燥して変性ポリフェニレンエーテル化合物450.1gを得た。変性ポリフェニレンエーテル化合物のGPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量は2250、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は3920、ビニル基当量は1189g/ビニル基であった。

[0282] <合成例2 式(V)で表される構造単位を有する重合体(va)の合成>

ジビニルベンゼン2.25モル(292.9g)、エチルビニルベンゼン1.32モル(172.0g)、スチレン11.43モル(1190.3g)、酢酸n-プロピル15.0モル(1532.0g)を反応器内に投入し、70℃で600ミリモルの三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体を添加し、4時間反応させた。重合反応を炭酸水素ナトリウム水溶液で停止させた後、純水で3回油層を洗浄し、60℃で減圧脱揮し、式(V)で表される構造単位を有する重合体(va)を回収した。得られた式(V)で表される構

造単位を有する重合体 (v a) を秤量して、式 (V) で表される構造単位を有する重合体 (v a) 860.8 g が得られたことを確認した。

[0283] 得られた式 (V) で表される構造単位を有する重合体 (v a) の数平均分子量  $M_n$  は 2,060、重量平均分子量  $M_w$  は 30,700、単分散度  $M_w/M_n$  は 14.9 であった。 $^{13}\text{C}$ -NMR および  $^1\text{H}$ -NMR 分析を行うことにより、式 (V) で表される構造単位を有する重合体 (v a) には、原料として用いた各単量体単位に由来する共鳴線が観察された。NMR 測定結果、および、GC 分析結果に基づき、式 (V) で表される構造単位を有する重合体 (v a) における各単量体単位 (各原料に由来する構造単位) の割合は以下のように算出された。

ジビニルベンゼン由来の構造単位：20.9モル% (24.3質量%)

エチルビニルベンゼン由来の構造単位：9.1モル% (10.7質量%)

スチレンに由来する構造単位：70.0モル% (65.0質量%)

また、ジビニルベンゼン由来の残存ビニル基をもつ構造単位は、16.7モル% (18.5質量%) であった。ビニル基当量は  $241\text{ g/eq.}$  であった。

[0284] <重量平均分子量および数平均分子量の測定>

重量平均分子量 ( $M_w$ ) および数平均分子量 ( $M_n$ ) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法によって測定した。送液ポンプ (島津製作所社製、LC-20AD)、示差屈折率検出器 (島津製作所社製、RID-10A)、GPCカラム (昭和電工社製、GPC KF-801、802、803、804) を使用し、溶媒にテトラヒドロフラン、流量  $1.0\text{ ml/min}$ 、カラム温度  $40^\circ\text{C}$ 、単分散ポリスチレンによる検量線を用いて行った。

[0285] 実施例 1

上記合成例 1 で得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物 20 質量部、ポリマレイミド化合物 (DIC 社製、NE-X-9500、上記式 (1) で表される構造単位を有するポリマレイミド化合物に相当する) 80 質量部、

分散剤として、DISPERBYK（登録商標）-2009（ビックケミー・ジャパン社製）0.3質量部、および、DISPERBYK（登録商標）-161（ビックケミー・ジャパン社製）1.0質量部）、溶融シリカ（アドマテックス社製、SC2050-MNU、平均粒子径0.5 $\mu$ m）150質量部、TPIZ（2,4,5-トリフェニルイミダゾール、触媒）0.5質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。なお、各成分の配合量は、固形分量を示す。

[0286] このワニスを、厚さ0.1mmのNEガラス織布（日東紡績株式会社製、2013 S101S）に含浸塗工し、165 $^{\circ}$ Cで5分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量60質量%のプリプレグ（厚さ0.1mm）を得た。なお、使用したNEガラス織布の特性は、以下のとおりである。

IPC該当品種 : 2013  
密度（本/25mm）タテ : 46  
密度（本/25mm）ヨコ : 44.1  
厚さ（mm） : 0.070  
質量（g/m<sup>2</sup>） : 80.7

得られたプリプレグを8枚重ね、両面に12 $\mu$ m厚の電解銅箔（3EC-M3-VLP、三井金属鉱業（株）製）を配置し、圧力30kgf/cm<sup>2</sup>、温度220 $^{\circ}$ Cで120分間真空プレスを行い、金属箔張積層板として、絶縁層厚さ0.8mmの銅箔張積層板を得た。

[0287] 得られた銅箔張積層板について、誘電率（Dk）、誘電正接（Df）、吸水率、耐薬品性、および、耐デスマリア性の評価を行った。

[0288] （1）誘電率（Dk）および誘電正接（Df）：

上記で得られた銅箔張積層板の銅箔をエッチングにより除去して、積層板Aを得た。

前記積層板Aを、120 $^{\circ}$ Cで、60分間乾燥させた後、摂動法空洞共振器を用いて、周波数10GHzにおける乾燥後の誘電率（Dk）および誘電正接（Df）を測定した。測定温度は23 $^{\circ}$ Cとした。

摂動法空洞共振器は、アジレントテクノロジー社製、Agilent 8722ESを用いた。

以下の通り評価した。

<Dk>

S : 3.35以下

A : 3.35超3.39以下

B : 3.39超3.50以下

C : 3.50超

<Df>

S : 0.00255以下

A : 0.00255超0.00300以下

B : 0.00300超0.00350以下

C : 0.00350超

[0289] (2) 吸水率 :

前記積層板Aを30mm×30mmにカットしたサンプルを、JIS C6485 : 2008に準拠して、プレッシャークッカー試験機により、121℃、2気圧で1時間、および、5時間処理した後の吸水率を測定した。

プレッシャークッカー試験機は、平山製作所社製、PC-3型を用いた。

以下の通り評価した。

S : 0.50質量%以下

A : 0.50質量%超0.60質量%以下

B : 0.60質量%超0.80質量%以下

C : 0.80質量%超

[0290] (3) 耐薬品性 :

前記積層板Aを50mm×50mmにカットしたサンプルを、4Nに調整した60℃の塩酸水溶液に120分間浸漬した。浸漬前後の積層板Aの質量から、質量減少量(質量%)を算出した。絶対値が低いほど、耐薬品性(耐酸性)に優れることを示す。

また、前記積層板Aを50mm×50mmにカットしたサンプルを、1Nに調整した70℃の水酸化ナトリウム水溶液に120分間浸漬した。浸漬前後の張積層板Aの質量から、質量減少量（質量%）を算出した。絶対値が低いほど、耐薬品性（耐アルカリ性）に優れることを示す。

以下の通り評価した。

A：-1.0質量%以下

B：-1.0質量%超-4.0質量%以下

C：-4.0質量%超

[0291] (4) 耐デスマミア性：

前記積層板Aについて、以下の浸漬処理を行った。まず、積層板Aを膨潤液（アトテックジャパン社製、スウェリングディップセキュリガントP）に80℃で10分間浸漬した。次に、浸漬した積層板Aを粗化液（アトテックジャパン社製、コンセントレートコンパクトCP）に80℃で5分間浸漬した。次に、浸漬した積層板Aを中和液（アトテックジャパン社製、リダクションコンディショナーセキュリガントP500）に45℃で10分間浸漬した。この浸漬処理を1回行った後の積層板Aの質量減少率（質量%）を測定した。

以下の通り評価した。

A：-0.5質量%以下

B：-0.5質量%超-3.0質量%以下

C：-3.0質量%超

[0292] 実施例2

実施例1において、上記合成例1で得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物の配合量を60質量部に変更し、ポリマレイミド化合物（DIC社製、NE-X-9500、上記式（1）で表される構造単位を有するポリマレイミド化合物に相当する）の配合量を40質量部に変更し、他は同様に行った。

[0293] 実施例3

実施例 1 において、上記合成例 1 で得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物に代えて、同量の上記合成例 2 で得られた式 (V) で表される構造単位を有する重合体 (v a) を用い、他は同様に行った。

[0294] 実施例 4

実施例 1 において、上記合成例 1 で得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物に代えて、同量のメタクリル酸変性ポリフェニレンエーテル化合物 (S A B I C イノベータープラスチック社製、S A 9 0 0 0、Mw 1 7 0 0、末端官能基数 2) を用い、他は同様に行った。

[0295] 比較例 1

実施例 1 において、ポリマレイミド化合物 (D I C 社製、N E - X - 9 5 0 0、上記式 (1) で表される構造単位を有するポリマレイミド化合物に相当する) に代えて、同量の B M I - 2 3 0 0 (大和化成工業社製、フェニルメタンマレイミド) を用い、他は同様に行った。

[0296] 比較例 2

実施例 1 において、ポリマレイミド化合物 (D I C 社製、N E - X - 9 5 0 0、上記式 (1) で表される構造単位を有するポリマレイミド化合物に相当する) に代えて、同量の B M I - 7 0 (ケイ・アイ化成社製、ビス (3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニル) メタン) を用い、他は同様に行った。

[0297] 実施例 5

実施例 1 において、合成例 1 で得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物に代えて、同量のアリル化合物 (丸善石油化学社、B A N I - M、式 (A N - 4) で表される化合物) を用い、さらに、触媒として、オクチル酸マンガ (日本化学産業 (株) 製) 0. 1 質量部を配合し、他は同様に行った。

[0298] 実施例 6

実施例 1 において、合成例 1 で得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物に代えて、同量のアリル化合物 (T A I C、トリアリルイソシアヌレート、三菱ケミカル (株) 製、) を用い、他は同様に行った。

## [0299] 実施例 7

実施例 1 において、合成例 1 で得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物 20 質量部を、合成例 2 で得られた式 (V) で表される構造単位を有する重合体 (va) 80 質量部に変更し、ポリマレイミド化合物 (DIC 社製、NE-X-9500、上記式 (1) で表される構造単位を有するポリマレイミド化合物に相当する) の配合量を 80 質量部から 20 質量部に変更し、他は同様に行った。

## [0300] 実施例 8

実施例 1 において、合成例 1 で得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物を、同量の合成例 2 で得られた式 (V) で表される構造単位を有する重合体 (va) に変更し、ポリマレイミド化合物 (DIC 社製、NE-X-9500、上記式 (1) で表される構造単位を有するポリマレイミド化合物に相当する) の配合量を 80 質量部から 70 質量部に変更し、さらに、ポリマレイミド化合物 (DIC 社製、NE-X-9470X、上記式 (1) で表される構造単位を有するポリマレイミド化合物に相当する) 10 質量部を配合し、他は同様に行った。

## [0301] 実施例 9

実施例 8 において、ポリマレイミド化合物 (DIC 社製、NE-X-9470X、上記式 (M1) で表される構造単位を有するポリマレイミド化合物に相当する) を、同量の熱可塑性エラストマー (JSR 株式会社製、TR2250) に変更し、他は同様に行った。

## [0302] 実施例 10

実施例 1 において、合成例 1 で得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物に代えて、同量の合成例 2 で得られた式 (V) で表される構造単位を有する重合体 (va) を用い、さらに、溶融シリカ (アドマテックス社製、SC2050-MNU、平均粒子径 0.5  $\mu\text{m}$ ) の配合量を 150 質量から 50 質量部に変更し、他は同様に行った。

## [0303] 実施例 11

実施例7において、溶融シリカ（アドマテックス社製、SC2050-MNU、平均粒子径0.5 $\mu$ m）の配合量を150質量から50質量部に変更し、他は同様に行った。

[0304] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
Dk (-)		S	S	S	A	B	S
Df (-)		S	A	S	S	B	C
吸水率 (%)	PCT5h	S	S	A	B	B	B
耐薬品性 (%)	4N-HCl 120 min 処理	A	A	A	A	A	A
	1N-NaOH120 min 処理	B	B	C	C	B	B
耐デスマミア性 (%)	2回	B	A	B	C	B	B

[0305] [表2]

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
Dk (-)		A	A	S	S	S	S	S
Df (-)		A	S	S	S	S	S	S
吸水率 (%)	PCT5h	A	S	S	S	S	A	S
耐薬品性 (%)	4N-HCl 120 min 処理	A	A	A	A	A	A	A
	1N-NaOH120 min 処理	C	C	B	B	B	B	B
耐デスマミア性 (%)	2回	B	C	B	B	B	B	B

## 請求の範囲

- [請求項1] ポリマレイミド化合物（A）と重合可能な炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）とを含み、  
前記ポリマレイミド化合物（A）が、芳香環にアルキル基を1以上3以下有する芳香族アミン化合物（a1）と、エテニル基を2つ有する芳香族ジビニル化合物（a2）と、無水マレイン酸とを反応原料（1）とする、  
樹脂組成物。
- [請求項2] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記ポリマレイミド化合物（A）の含有量が1～90質量部である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記重合可能な炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）の含有量が1～90質量部である、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] さらに、前記ポリマレイミド化合物（A）以外のマレイミド化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、シアン酸エステル化合物、および、熱可塑性エラストマーからなる群より選択される1種以上の他の樹脂成分（C）を含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] さらに、充填材（D）を含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記充填材（D）が、シリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フォルステライト、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、および、チタン酸カルシウムからなる群より選択される1種以上を含む、請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記樹脂組成物における、前記充填材（D）の含有量が、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1～1600質量部である、請求項5に記載の樹脂組成物。

- [請求項8] 前記重合可能な炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）が、ビニルアリール基を含む化合物、（メタ）アクリロイル基を含む化合物、および、（メタ）アリル基を含む化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] さらに、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーを、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.5～30質量部含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] さらに、難燃剤を含み、前記難燃剤が、リン系難燃剤を含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記ポリマレイミド化合物（A）の含有量が1～90質量部であり、前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記重合可能な炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）の含有量が1～90質量部であり、さらに、充填材（D）を含み、前記充填材（D）が、シリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フォルステライト、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、および、チタン酸カルシウムからなる群より選択される1種以上を含み、前記樹脂組成物における、前記充填材（D）の含有量が、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1～1600質量部であり、前記重合可能な炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含む化合物（B）が、ビニルアリール基を含む化合物、（メタ）アクリロイル基を含む化合物、および、（メタ）アリル基を含む化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 前記ポリマレイミド化合物（A）は、前記芳香族アミン化合物（a1）同士が前記芳香族ジビニル化合物（a2）を介して連結された中間

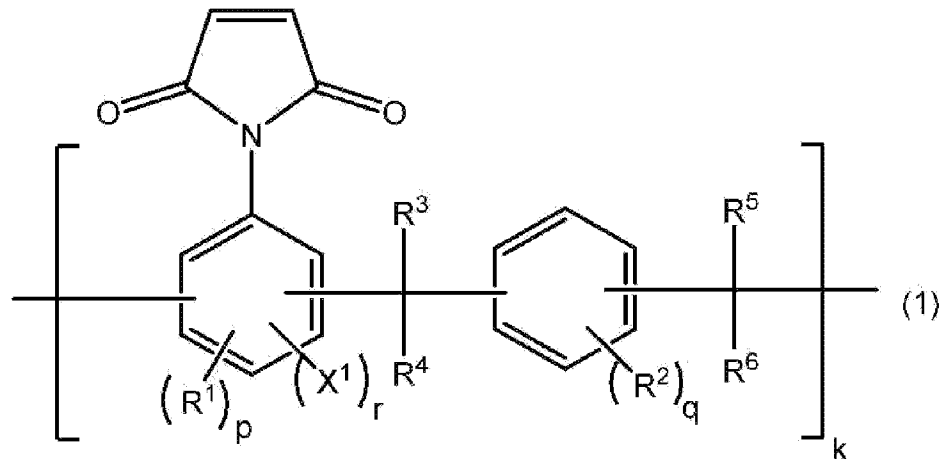
体アミン化合物 (C) と、前記無水マレイン酸とを反応原料 (3) とする、請求項 1、2 または 11 に記載の樹脂組成物。

[請求項 13] 前記中間体アミン化合物 (C) のアミン当量が 172~400 g/当量の範囲である、請求項 12 に記載の樹脂組成物。

[請求項 14] 前記反応原料 (1) は、エテニル基を 1 つ有する芳香族モノビニル化合物 (a3) をさらに含む、請求項 1、2 または 11 に記載の樹脂組成物。

[請求項 15] 前記ポリマレイミド化合物 (A) は、以下の式 (1) で表される構造単位を有する、請求項 1、2 または 11 に記載の樹脂組成物。

[化 1]

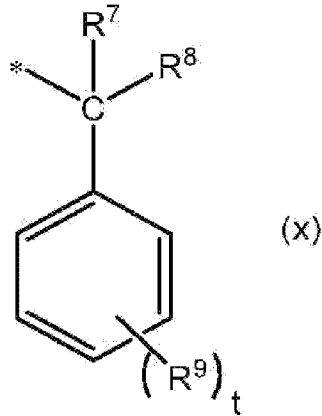


(上記式 (1) 中、 $R^1$  はそれぞれ独立して、炭素数 1~10 のアルキル基を表し、 $R^2$  はそれぞれ独立して、炭素数 1~10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数 6~10 のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数 3~10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ  $R^3$  および  $R^4$  の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $R^5$  および  $R^6$  の一方が水素原子、他方がメチル基であり、

$X^1$  は、以下の式 (x) :

[化2]



(式 (x) 中、 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ  $R^7$  および  $R^8$  の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 $R^9$  はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数 6 ~ 10 のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、 $t$  は 0 ~ 4 の整数を表す。)

で表される置換基を表し、 $r$  は、 $X^1$  が結合されたベンゼン環 1 つ当たりの  $X^1$  の置換数の平均値であり、0 ~ 4 の数を表し、 $p$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $q$  は 0 ~ 4 の整数を表し、 $k$  は 1 ~ 100 の整数を表す。)

[請求項16] プリント配線板用である、請求項 1、2 または 11 に記載の樹脂組成物。

[請求項17] 請求項 1、2 または 11 に記載の樹脂組成物の硬化物。

[請求項18] 基材と、請求項 1、2 または 11 に記載の樹脂組成物から形成されたプリプレグ。

[請求項19] 少なくとも 1 枚の請求項 18 に記載のプリプレグと、前記プリプレグの片面または両面に配置された金属箔とを含む、金属箔張積層板。

[請求項20] 支持体と、前記支持体の表面に配置された請求項 1、2 または 11 に記載の樹脂組成物から形成された層を含む樹脂複合シート。

- [請求項21] 絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、  
前記絶縁層が、請求項1、2または11に記載の樹脂組成物から形成された層を含むプリント配線板。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038270

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08F 222/40</i>(2006.01)i; <i>B32B 5/28</i>(2006.01)i; <i>B32B 15/08</i>(2006.01)i; <i>B32B 15/088</i>(2006.01)i; <i>B32B 27/34</i>(2006.01)i; <i>C08F 2/44</i>(2006.01)i; <i>C08F 290/06</i>(2006.01)i; <i>C08F 299/02</i>(2006.01)i; <i>C08J 5/24</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/013</i>(2018.01)i; <i>C08K 3/016</i>(2018.01)i; <i>C08K 5/49</i>(2006.01)i; <i>C08L 65/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 71/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 79/08</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/00</i>(2006.01)i; <i>H05K 1/03</i>(2006.01)i</p> <p>FI: C08F222/40; C08L65/00; C08K3/016; C08K3/013; B32B15/08 105Z; B32B27/34; H05K1/03 610N; H05K1/03 630H; C08L79/08 Z; C08K5/49; C08J5/24 CER; B32B5/28 Z; C08F2/44 C; C08L71/00 B; B32B15/088; C08F299/02; C08L101/00; C08F290/06</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08F222/40; B32B5/28; B32B15/08; B32B15/088; B32B27/34; C08F2/44; C08F290/06; C08F299/02; C08J5/24; C08K3/013; C08K3/016; C08K5/49; C08L65/00; C08L71/00; C08L79/08; C08L101/00; H05K1/03		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7160151 B1 (DIC CORPORATION) 25 October 2022 (2022-10-25) claims, paragraphs [0010]-[0052], [0057]-[0085]	1-21
X	WO 2020/004211 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 02 January 2020 (2020-01-02) claims, paragraphs [0038]-[0060], [0066]-[0067], [0073], [0077]-[0087]	1-13, 15-21
A		14
X	WO 2021/149733 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 29 July 2021 (2021-07-29) claims, paragraphs [0015]-[0016], [0024]-[0069], [0074]-[0085]	1-13, 15-21
A		14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 December 2023		09 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038270

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	WO 2023/171553 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 14 September 2023 (2023-09-14) claims, paragraphs [0013]-[0020], [0056]-[0112], [0114]-[0136], [0145]-[0161]	1-13, 15-21 14
P, X P, A	WO 2023/171554 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 14 September 2023 (2023-09-14) claims, paragraphs [0013]-[0020], [0058]-[0120], [0123]-[0125], [0127]-[0149], [0158]-[0175]	1-13, 15-21 14
P, A	WO 2023/176763 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 21 September 2023 (2023-09-21)	1-21
P, A	WO 2023/176764 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 21 September 2023 (2023-09-21)	1-21
P, A	WO 2023/176766 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 21 September 2023 (2023-09-21)	1-21
A	WO 2020/054601 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 19 March 2020 (2020-03-19)	1-21
A	CN 113121999 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 July 2021 (2021-07-16)	1-21
A	WO 2019/230945 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 05 December 2019 (2019-12-05)	1-21

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/038270**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 7160151 B1	25 October 2022	JP 2023-7239 A CN 115558104 A KR 10-2023-0005730 A TW 202311346 A	
WO 2020/004211 A1	02 January 2020	CN 112313265 A KR 10-2021-0025526 A TW 202000784 A	
WO 2021/149733 A1	29 July 2021	US 2023/0098357 A1 claims, paragraphs [0033]- [0040], [0049]-[0114], [0120]- [0131] EP 4094940 A1 CN 115003716 A KR 10-2022-0132535 A TW 202138463 A	
WO 2023/171553 A1	14 September 2023	(Family: none)	
WO 2023/171554 A1	14 September 2023	(Family: none)	
WO 2023/176763 A1	21 September 2023	(Family: none)	
WO 2023/176764 A1	21 September 2023	(Family: none)	
WO 2023/176766 A1	21 September 2023	(Family: none)	
WO 2020/054601 A1	19 March 2020	US 2021/0261736 A1 CN 112334513 A KR 10-2021-0056996 A TW 202012486 A	
CN 113121999 A	16 July 2021	(Family: none)	
WO 2019/230945 A1	05 December 2019	US 2021/0214547 A1 EP 3805316 A1 KR 10-2020-0139837 A CN 112204105 A TW 202003691 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 222/40(2006.01)i; B32B 5/28(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08F 299/02(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/016(2018.01)i; C08K 5/49(2006.01)i; C08L 65/00(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i</p> <p>FI: C08F222/40; C08L65/00; C08K3/016; C08K3/013; B32B15/08 105Z; B32B27/34; H05K1/03 610N; H05K1/03 630H; C08L79/08 Z; C08K5/49; C08J5/24 CER; B32B5/28 Z; C08F2/44 C; C08L71/00 B; B32B15/088; C08F299/02; C08L101/00; C08F290/06</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F222/40; B32B5/28; B32B15/08; B32B15/088; B32B27/34; C08F2/44; C08F290/06; C08F299/02; C08J5/24; C08K3/013; C08K3/016; C08K5/49; C08L65/00; C08L71/00; C08L79/08; C08L101/00; H05K1/03</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 7160151 B1 (D I C株式会社) 25.10.2022 (2022-10-25) 特許請求の範囲, 段落0010-0052, 0057-0085</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2020/004211 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 02.01.2020 (2020-01-02) 請求の範囲, 段落0038-0060, 0066-0067, 0073, 0077-0087</td> <td>1-13, 15-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/149733 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 29.07.2021 (2021-07-29) 請求の範囲, 段落0015-0016, 0024-0069, 0074-0085</td> <td>1-13, 15-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>14</td> </tr> </tbody> </table>			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 7160151 B1 (D I C株式会社) 25.10.2022 (2022-10-25) 特許請求の範囲, 段落0010-0052, 0057-0085	1-21	X	WO 2020/004211 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 02.01.2020 (2020-01-02) 請求の範囲, 段落0038-0060, 0066-0067, 0073, 0077-0087	1-13, 15-21	A		14	X	WO 2021/149733 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 29.07.2021 (2021-07-29) 請求の範囲, 段落0015-0016, 0024-0069, 0074-0085	1-13, 15-21	A		14
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 7160151 B1 (D I C株式会社) 25.10.2022 (2022-10-25) 特許請求の範囲, 段落0010-0052, 0057-0085	1-21																		
X	WO 2020/004211 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 02.01.2020 (2020-01-02) 請求の範囲, 段落0038-0060, 0066-0067, 0073, 0077-0087	1-13, 15-21																		
A		14																		
X	WO 2021/149733 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 29.07.2021 (2021-07-29) 請求の範囲, 段落0015-0016, 0024-0069, 0074-0085	1-13, 15-21																		
A		14																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>21.12.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>09.01.2024</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>内田 靖恵 4J 9553</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																			

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X P, A	WO 2023/171553 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 14.09.2023 (2023 - 09 - 14) 請求の範囲, 段落0013-0020, 0056-0112, 0114-0136, 0145-0161	1-13, 15-21 14
P, X P, A	WO 2023/171554 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 14.09.2023 (2023 - 09 - 14) 請求の範囲, 段落0013-0020, 0058-0120, 0123-0125, 0127-0149, 0158-0175	1-13, 15-21 14
P, A	WO 2023/176763 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 21.09.2023 (2023 - 09 - 21)	1-21
P, A	WO 2023/176764 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 21.09.2023 (2023 - 09 - 21)	1-21
P, A	WO 2023/176766 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 21.09.2023 (2023 - 09 - 21)	1-21
A	WO 2020/054601 A1 (日本化薬株式会社) 19.03.2020 (2020 - 03 - 19)	1-21
A	CN 113121999 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 16.07.2021 (2021 - 07 - 16)	1-21
A	WO 2019/230945 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05)	1-21

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/038270

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 7160151 B1	25.10.2022	JP 2023-7239 A CN 115558104 A KR 10-2023-0005730 A TW 202311346 A	
WO 2020/004211 A1	02.01.2020	CN 112313265 A KR 10-2021-0025526 A TW 202000784 A	
WO 2021/149733 A1	29.07.2021	US 2023/0098357 A1 特許請求の範囲, 段落 0033-0040, 0049-0114, 0120-0131 EP 4094940 A1 CN 115003716 A KR 10-2022-0132535 A TW 202138463 A	
WO 2023/171553 A1	14.09.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/171554 A1	14.09.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/176763 A1	21.09.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/176764 A1	21.09.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/176766 A1	21.09.2023	(ファミリーなし)	
WO 2020/054601 A1	19.03.2020	US 2021/0261736 A1 CN 112334513 A KR 10-2021-0056996 A TW 202012486 A	
CN 113121999 A	16.07.2021	(ファミリーなし)	
WO 2019/230945 A1	05.12.2019	US 2021/0214547 A1 EP 3805316 A1 KR 10-2020-0139837 A CN 112204105 A TW 202003691 A	