

(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
2020年10月22日(22.10.2020)



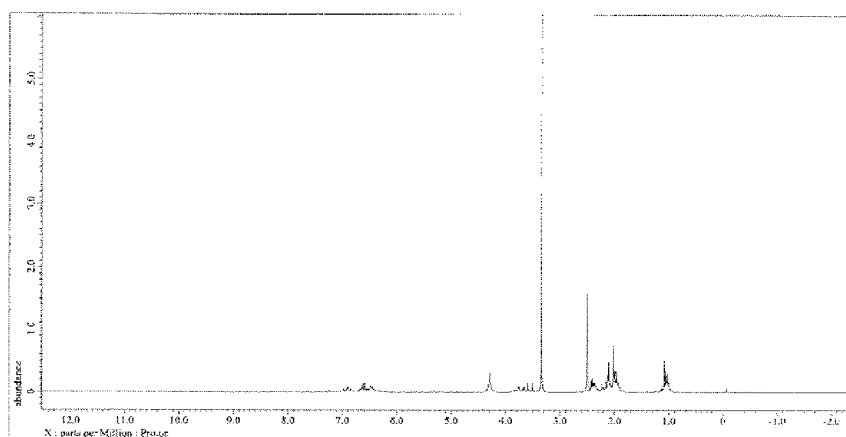
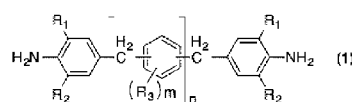
(10) 国際公開番号

WO 2020/213640 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 14/02 (2006.01) *C08L 35/00* (2006.01) 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-1-2 日本
化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/016560 (74) 代理人: 木内 光春, 外 (KIUCHI Mitsuharu et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 6 番 1
3 号 虎ノ門吉荒ビルディング 5 階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2020年4月15日(15.04.2020)
- (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 2019-078504 2019年4月17日(17.04.2019) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社 (NIPPONKAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 遠島 隆行 (TOHJIMA Takayuki); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-1-2 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 長谷川 篤彦 (HASEGAWA Atsuhiko);
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: AROMATIC-AMINE RESIN, MALEIMIDE RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED OBJECT OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: 芳香族アミン樹脂、マレイミド樹脂、硬化性樹脂組成物およびその硬化物



(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide an aromatic-amine resin having excellent solubility in solvents and having a specific structure. Other purpose is to provide: a curable resin composition which includes a maleimide resin derived from an aromatic amine having a specific structure that brings about excellent heat resistance and excellent low-dielectric characteristics and which is suitable for use in encapsulating electrical/electronic components or in circuit boards, carbon fiber composite materials, etc.; and a cured object obtained therefrom. The aromatic-amine resin is represented by formula (1). In formula (1), R1, R2, and R3 each represent a hydrocarbon group having 1-18 carbon atoms. m is an integer of 1-4 and n is an average value satisfying $1 \leq n \leq 20$.

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、溶剤溶解性に優れる特定の構造を有する芳香族アミン樹脂を提供することを目的とする。さらに、電気電子部品の封止や回路基板、炭素繊維複合材などに好適に使用される、高耐熱性、低誘電特性に優れる特定の構造を有する芳香族アミンから誘導されるマレイミド樹脂を含有する硬化性樹脂組成物およびその硬化物を提供することを目的とする。下記式(1)で表される芳香族アミン樹脂。式(1)中、R1、R2、R3は炭素数1~18の炭化水素基を表す。mは1~4の整数を表し、nは平均値であり、 $1 \leq n \leq 20$ を表す。

明 細 書

発明の名称：

芳香族アミン樹脂、マレイミド樹脂、硬化性樹脂組成物およびその硬化物 技術分野

[0001] 本発明は、芳香族アミン樹脂およびこれから誘導されるマレイミド樹脂、これらを用いた硬化性樹脂組成物並びにその硬化物に関するものであり、半導体封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品や、炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチックなどの軽量高強度材料に好適に使用される。

背景技術

[0002] 近年、電気・電子部品を搭載する積層板はその利用分野の拡大により、要求特性が広範かつ高度化している。従来の半導体チップは金属製のリードフレームに搭載することが主流であったが、中央処理装置（以下、CPUと表す。）などの処理能力の高い半導体チップは高分子材料で作られる積層板に搭載されることが多くなってきている。

[0003] 特にスマートフォンなどに使用されている半導体パッケージ（以下、PKGと表す。）では小型化、薄型化および高密度化の要求に応えるために、PKG基板の薄型化が求められているが、PKG基板が薄くなると、剛性が低下するため、PKGをマザーボード（PCB）に半田実装する際の加熱によって、大きな反りが発生するなど不具合が発生する。これを低減するために半田実装温度以上の高T_gのPKG基板材料が求められている。

[0004] 加えて、現在開発が加速している第5世代通信システム「5G」では、さらなる大容量化と高速通信が進むことが予想されている。低誘電正接材料のニーズがますます高まってきており、少なくとも1GHzで0.005以下の誘電正接が求められている。

[0005] 更に、自動車分野においては電子化が進み、エンジン駆動部付近に精密電子機器が配置されることもあるため、より高水準での耐熱・耐湿性が求めら

れる。電車やエアコン等にはS i C半導体が使用され始めており、半導体素子の封止材には極めて高い耐熱性が要求されるため、従来のエポキシ樹脂封止材では対応できなくなっている。

[0006] このような背景を受けて、耐熱性と低誘電正接特性を両立でき得る高分子材料が検討されている。例えば、特許文献1ではマレイミド樹脂とプロペニル基含有フェノール樹脂を含む組成物が提案されている。しかしながら、一方で硬化反応時に反応に関与しないフェノール性水酸基が残存するため、電気特性が十分とは言えない。また特許文献2では水酸基をアリル基で置換したアリルエーテル樹脂が開示されている。しかしながら、190℃においてクライゼン転位が起こることが示されており、一般的な基板の成型温度である200℃においては、硬化反応に寄与しないフェノール性水酸基が生成することから電気特性を満足できるものではない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平04-359911号公報

特許文献2：国際公開2016/002704号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、このような状況を鑑みてなされたものであり、優れた耐熱性と電気特性を示し、良好な硬化性を有する芳香族アミン樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物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

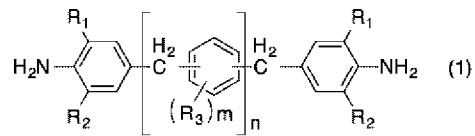
[0009] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、新規な芳香族アミン樹脂を見出した。また、芳香族アミン樹脂から誘導されるマレイミド樹脂を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物が耐熱性、低誘電特性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち本発明は、下記[1]～[9]に関する。

[1]

下記式（１）で表される芳香族アミン樹脂。

[0011] [化1]



[0012] （式（１）中、R １、R ２、R ３は炭素数１～１８の炭化水素基を表す。m は１～４の整数を表し、n は平均値であり、 $1 \leq n \leq 20$ を表す。）

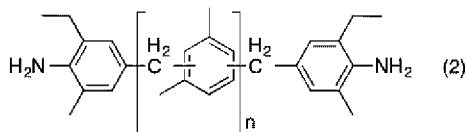
[2]

２，６－位に置換されたアニリン系化合物とアルキルベンゼンホルマリン樹脂とを反応させて得られる前項〔１〕に記載の芳香族アミン樹脂。

[3]

下記式（２）で表される前項〔１〕または〔２〕に記載の芳香族アミン樹脂。

[0013] [化2]



[0014] （式（２）中、n は平均値であり、 $1 \leq n \leq 20$ を表す。）

[4]

２－エチル－６－メチルアニリンとキシレンホルマリン樹脂とを反応させて得られる前項〔３〕に記載の芳香族アミン樹脂。

[5]

軟化点が８０℃以下である前項〔１〕乃至〔４〕のいずれか一項に記載の芳香族アミン樹脂。

[6]

重量平均分子量が３００～７００である前項〔１〕乃至〔５〕のいずれか一項に記載の芳香族アミン樹脂。

[7]

前項 [1] 乃至 [6] のいずれか一項に記載の芳香族アミン樹脂と、マレイン酸またはマレイン酸無水物とを反応させることにより得られるマレイミド樹脂。

[8]

前項 [7] に記載のマレイミド樹脂を含有する硬化性樹脂組成物。

[9]

前項 [8] に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

発明の効果

[0015] 本発明の芳香族アミン樹脂は、シャープな分子量分布を有するため、溶剤溶解性及びハンドリング性に優れ、マレイミド樹脂等の原料としても非常に有用である。

また、本発明の芳香族アミン樹脂から誘導されるマレイミド樹脂を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物は、高耐熱性、低誘電特性に優れた特性を有するものであり、電気電子部品の封止や回路基板、炭素繊維複合材などに有用である。

図面の簡単な説明

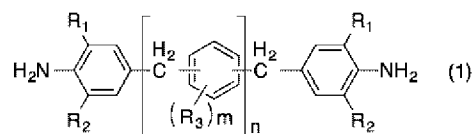
[0016] [図1]実施例 1 の $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す。

[図2]実施例 2 の $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の芳香族アミン樹脂は下記式 (1) で表される。

[0018] [化3]

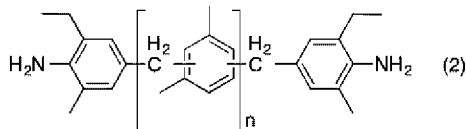


[0019] (式 (1) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基を表す。 m は 1 ～ 4 の整数を表し、 n は平均値であり、 $1 \leq n \leq 20$ を表す。)

[0020] 前記式（１）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数１～３の炭化水素基であるときが好ましく、 m は１または２であるときが好ましい。

[0021] 本発明の芳香族アミン樹脂は、下記式（２）で表されるときが特に好ましい。

[0022] [化４]



[0023] （式（２）中、 n は平均値であり、 $1 \leq n \leq 20$ を表す。）

[0024] また、 n は好ましくは $1 \leq n \leq 10$ 、更に好ましくは $1 \leq n \leq 5$ である。

[0025] 本発明の芳香族アミン樹脂は、重量平均分子量が大きくなりすぎず、分子量分布がシャープである点に特長を有する。本発明の芳香族アミンは２，６－位に置換基を有するアニリンを原料として使用することで分子量分布がシャープとなる。

本発明の芳香族アミンの重量平均分子量は３００～７００であることが好ましく、更に好ましくは、４００～６００である。分子量分布は、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）により測定することができる。重量平均分子量が７００を超えるアミン樹脂を原料とし、マレイミド樹脂を合成した場合、その分子量の大きさ、および極性の高さから、水洗による精製が困難となり、酸触媒等の不純物を取り除くことが困難となる。重量平均分子量が３００未満であるとワニスとした際の溶剤安定性が低下する可能性がある。

[0026] 本発明の芳香族アミン樹脂の製法は特に限定されない。例えば、２，６－位が置換されたアニリン系化合物とアルキルベンゼンホルマリン樹脂を塩酸や活性白土等の酸触媒下反応させても良いし、２，６－位が置換されたアニリン系化合物、ホルマリン、およびアルキルベンゼン類を塩酸や活性白土等の酸触媒下反応させても良い。塩酸を触媒とした場合、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属で中和を行い、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素溶媒で抽出後、排水が中性になるまで水洗し、エバポレータ等

を用いて溶剤を留去することで目的の芳香族アミン樹脂を得ることができる。

[0027] 前記 2, 6-位が置換されたアニリン系化合物としては、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジエチルアニリン、2, 6-ジプロピルアニリン、2, 6-ジイソプロピルプロピルアニリン、2-エチル-6-メチルアニリン、2-メチル-6-プロピルアニリン、2-イソプロピル-6-メチルアニリン、2-エチル-6-プロピルアニリン、2-エチル-6-イソプロピルアニリン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。炭素数が多いと溶剤溶解性は向上するが、耐熱性が低下するため、炭素数 1～3 のアルキル基で置換されていることが好ましく、炭素数 1～2 のアルキル基で置換されていることがより好ましく、2-エチル-6-メチルアニリンが最も好ましい。

[0028] 前記アルキルベンゼンホルマリン樹脂としてはトルエンホルマリン樹脂、*o*-キシレンホルマリン樹脂、*m*-キシレンホルマリン樹脂、*p*-キシレンホルマリン樹脂、1, 2, 3-トリメチルベンゼンホルマリン樹脂、1, 2, 4-トリメチルベンゼンホルマリン樹脂、1, 2, 5-トリメチルベンゼンホルマリン樹脂、1, 3, 5-トリメチルベンゼンホルマリン樹脂、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼンホルマリン樹脂、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼンホルマリン樹脂、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンホルマリン樹脂、1, 3, 5-トリエチルベンゼンホルマリン樹脂、1, 3, 5-トリプロピルベンゼンホルマリン樹脂、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンホルマリン樹脂、1, 3, 5-トリブチルベンゼンホルマリン樹脂、1, 3, 5-トリ-*t*-ブチルベンゼンホルマリン樹脂などが挙げられるがこれに限定されない。これらは単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。誘電特性と耐熱性の観点から炭素数 1～5 の炭化水素基で置換されていることが好ましく、より好ましくは炭素数 1～3 の炭化水素基で置換されていることが好ましく、さらに好ましくはメチル基で置換されていることが好ましい。炭化水素基の炭素数が増えるにつれ分子の剛直性が担保しづら

く、分子が振動しやすくなるため、誘電特性や耐熱性を低下させる原因となる。アルキルベンゼンホルマリン樹脂の使用量は、使用されるアニリン 1 重量%に対して通常 0.05～0.8 重量%であり、好ましくは 0.1～0.6 重量%である。

[0029] 2-エチル-6-メチルアニリンとキシレンホルマリン樹脂との反応の際、必要により塩酸、リン酸、硫酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸のほか、塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のルイス酸、活性白土、酸性白土、ホワイトカーボン、ゼオライト、シリカアルミナ等の固体酸、酸性イオン交換樹脂等が挙げられる。これらは単独でも二種以上併用しても良い。製造工程の簡便さや、経済性の観点から、再利用可能な固体酸（活性白土、酸性白土、ホワイトカーボン、ゼオライト、シリカアルミナ等の固体酸、酸性イオン交換樹脂等）を用いることが好ましい。触媒の使用量は、使用される 2, 6-位が置換されたアニリン系化合物 1 モルに対して通常 0.1～0.8 モルであり、好ましくは 0.2～0.7 モルである。多すぎると反応溶液の粘度が高すぎて攪拌が困難になる恐れがあり、少なすぎると反応の進行が遅くなる恐れがある。（上記再利用可能な固体酸触媒を使用する場合については仕込む 2, 6-位が置換されたアニリン系化合物の量に対して、1～50 wt%、好ましくは 5～40 wt%、より好ましくは 10～30 wt% である。固体酸の使用量が上記範囲より多い場合、反応溶液の流動性の確保が困難になり、固体酸の使用量が上記範囲より少ない場合、反応が十分に進行しない、または、反応時間が長くなる。）。反応は必要によりトルエン、キシレンなどの有機溶剤を使用して行っても、無溶剤で行っても良い。例えば、2, 6-位が置換されたアニリン系化合物、アルキルベンゼンホルマリン樹脂、および溶剤の混合溶液に酸性触媒を添加した後、触媒が水を含む場合は共沸により水を系内から除く。しかる後に、40～180℃、好ましくは 50～170℃で 0.5～20 時間反応を行う。その後、系内で発生する水や低分子量成分等を共沸脱水により除去しながら昇温して 180～300℃、好ましくは 190～250℃、より好ましくは、200℃～240℃

で5～50時間、好ましくは5～20時間反応を行う。反応終了後、アルカリ水溶液で酸性触媒を中和後、油層に非水溶性有機溶剤を加えて廃水が中性になるまで水洗を繰り返す（前述の再利用可能な固体酸触媒を使用した場合は、濾過により触媒を除去する）。

[0030] 本発明の芳香族アミン樹脂の軟化点は80℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましい。軟化点が80℃より高いとマレイミド化した樹脂の粘度が高くなって、炭素繊維やガラス繊維へ含浸し難くなる。希釈溶剤を増やして粘度を下げた場合、含浸工程において樹脂が繊維状材料に対して十分に付着しない可能性がある。

[0031] 本発明のマレイミド樹脂は本発明の芳香族アミン樹脂にマレイン酸またはマレイン酸無水物を溶剤、触媒の存在下に反応させて得られるが、例えば日本国特許第6429862号公報に記載の方法等を採用すればよい。その場合、反応中に生成する水を系内から除去する必要があるため、反応で使用する溶剤は非水溶性の溶剤を使用する。例えばトルエン、キシレンなどの芳香族溶剤、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンなどの脂肪族溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、2種以上を併用しても良い。また、前記非水溶性溶剤に加えて非プロトン性極性溶剤を併用することもできる。例えば、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、*N*-メチルピロリドンなどが挙げられ、2種以上を併用しても良い。非プロトン性極性溶剤を使用する場合は、併用する非水溶性溶剤よりも沸点の高いものを使用することが好ましい。触媒は特に限定されないが、*p*-トルエンスルホン酸、ヒドロキシー-*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸、リン酸等の酸性触媒が挙げられる。例えばマレイン酸をトルエンに溶解し、攪拌下で本発明の芳香族アミン樹脂の*N*-メチルピロリドン溶液を添加し、その後

-トルエンスルホン酸を加えて、還流条

件下で生成する水を系内から除去しながら反応を行う。

[0032] 本発明の硬化性樹脂組成物は本発明のマレイミド樹脂以外の硬化性樹脂として、公知のいかなる材料を用いても良い。具体的には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アミン樹脂、活性アルケン含有樹脂、イソシアネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、プロペニル樹脂、メタリル樹脂、活性エステル樹脂などが挙げられ、耐熱性、密着性、誘電特性のバランスから、エポキシ樹脂、活性アルケン含有樹脂、シアネートエステル樹脂を含有することが好ましい。これらの硬化性樹脂を含有することによって、硬化物の脆さの改善および金属への密着性を向上でき、はんだリフロー時や冷熱サイクルなどの信頼性試験におけるパッケージのクラックを抑制できる。本発明のマレイミド樹脂以外の硬化性樹脂は1種類で用いても、複数併用してもよい。

上記硬化性樹脂の使用量は、本発明のマレイミド樹脂に対して、通常10質量倍未満、好ましくは3質量倍未満、さらに好ましくは2質量倍未満、特に好ましくは1.5質量部未満の質量範囲である。10質量倍以上の場合、本発明のマレイミド樹脂の濃度が低くなり、十分な耐熱性や誘電特性が得られなくなる可能性がある。また、好ましい下限値は0.2質量倍以上、さらに好ましくは0.5質量倍以上である。

[0033] フェノール樹脂：フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）と各種アルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド、フルフラール等）との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物（ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジ

ビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等)との重合物、フェノール類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等)との重縮合物、フェノール類と置換ビフェニル類(4, 4'-ビス(クロルメチル)-1, 1'-ビフェニル及び4, 4'-ビス(メトキシメチル)-1, 1'-ビフェニル等)、若しくは置換フェニル類(1, 4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン及び1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン等)等との重縮合により得られるフェノール樹脂、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、ポリフェニレンエーテル。

[0034] エポキシ樹脂：前記のフェノール樹脂、アルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、4-ビニル-1-シクロヘキセンジエポキシドや3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシラートなどを代表とする脂環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM)やトリグリシジル-p-アミノフェノールなどを代表とするグリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂。

[0035] アミン樹脂：ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ナフタレンジアミン、アニリンノボラック、オルソエチルアニリンノボラック、アニリンとキシリレンクロライドとの反応により得られるアニリン樹脂、日本国特許第6429862号公報に記載のアニリンと置換ビフェニル類(4, 4'-ビス(クロルメチル)-1, 1'-ビフェニル及び4, 4'-ビス(メトキシメチル)-1, 1'-ビフェニル等)、若しくは置換フェニル類(1, 4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン及び1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン等)との反応により得られるアミン樹脂。

[0036] 活性アルケン含有樹脂：前記のフェノール樹脂と活性アルケン含有のハロゲン系化合物(クロロメチルスチレン、アリルクロライド、メタリルクロラ

イド、アクリル酸クロリド等)の重縮合物、活性アルケン含有フェノール類(2-アリルフェノール、2-プロペニルフェノール、4-アリルフェノール、4-プロペニルフェノール、オイゲノール、イソオイゲノール等)とハロゲン系化合物(4,4'-ビス(メトキシメチル)-1,1'-ビフェニル、1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジブromoベンゾフェノン、塩化シアヌル等)の重縮合物、エポキシ樹脂若しくはアルコール類と置換若しくは非置換のアクリレート類(アクリレート、メタクリレート等)の重縮合物、マレイミド樹脂(4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2,2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、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)。

[0037] イソシアネート樹脂：p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類；イソシアネートモノマーの一種類以上のビュレット体又は、上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアネート体等のポリイソシアネート；上記イソシアネート化合物とポリオール化合物とのウレタン化反応によって得られるポリイソシアネート。

[0038] ポリアミド樹脂：アミノ酸（6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸等）、ラクタム（ ϵ -カプロラクタム、 ω -ウンデカンラクタム、 ω -ラウロラクタム）および「ジアミン（エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカンジアミン、ウンデカンジアミン、ドデカンジアミン、トリデカンジアミン、テトラデカンジアミン、ペンタデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、ヘプタデカンジアミン、オクタデカンジアミン、ノナデカンジアミン、エイコサンジアミン、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン、2-メチル-1,8-ジアミノオクタンなどの脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンなどの脂環式ジアミン；キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン等とジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、スクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸；これらジカルボン酸のジアルキルエステル、およびジクロリド）との混合物から選ばれた1種以上を主たる原料とした重合物。

[0039] ポリイミド樹脂：前記のジアミンとテトラカルボン酸二無水物（4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、5-（2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル）-3-メチル-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、ピロメリット酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボ

ン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、メチレン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、1, 1-エチリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、2, 2' -プロピリデン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、1, 2-エチレン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、1, 3-トリメチレン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、1, 4-テトラメチレン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、1, 5-ペンタメチレン-4, 4' -ジフタル酸二無水物、4, 4' -オキシジフタル酸二無水物、チオ-4, 4' -ジフタル酸二無水物、スルホニル-4, 4' -ジフタル酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス[2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン二無水物、1, 4-ビス[2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン二無水物、ビス[3-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、2, 2-ビス[3-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジメチルシラン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテ

トラカルボン酸二無水物)、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビス(シクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、カルボニル-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、メチレン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、1, 2-エチレン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、1, 1-エチリデン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、オキシ-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、チオ-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、rel-[1S, 5R, 6R]-3-オキサビスクロ[3, 2, 1]オクタン-2, 4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2', 5'-ジオン)、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物、エチレングリコール-ビス-(3, 4-ジカルボン酸無水物フェニル)エーテル、4, 4'-ビフェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、9, 9'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物)との重縮合物。

[0040] シアネートエステル樹脂：フェノール樹脂をハロゲン化シアンと反応させることにより得られるシアネートエステル化合物であり、具体例としては、ジシアナートベンゼン、トリシアナートベンゼン、ジシアナートナフタレン、ジシアナートビフェニル、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、ビス(4-シアナートフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナートフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-

4-シアナートフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)ヘキサフロロプロパン、ビス(4-シアナートフェニル)スルホン、ビス(4-シアナートフェニル)チオエーテル、フェノールノボラックシアナート、フェノール・ジシクロペンタジエン共縮合物の水酸基をシアネート基に変換したもの等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

また、特開2005-264154号公報に合成方法が記載されているシアネートエステル化合物は、低吸湿性、難燃性、誘電特性に優れているためシアネートエステル化合物として特に好ましい。

シアネート樹脂は、必要に応じてシアネート基を三量化させてsym-トリアジン環を形成するために、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、鉛アセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート等の触媒を含有させることもできる。触媒は、熱硬化性樹脂組成物の合計質量100質量部に対して通常0.0001~0.10質量部、好ましくは0.00015~0.0015質量部使用する。

[0041] 活性エステル化合物：エポキシ樹脂等、本発明記載の必須成分以外の硬化性樹脂の硬化剤として1分子中に1個以上の活性エステル基を有する化合物を必要に応じて用いることができる。活性エステル系硬化剤としては、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましい。当該活性エステル系硬化剤は、カルボン酸化合物及びチオカルボン酸化合物の少なくともいずれかの化合物と、ヒドロキシ化合物及びチオール化合物の少なくともいずれかの化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に、耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル系硬化剤が好ましく、カルボン酸化合物とフェノール化合物及びナフトール化合物の少なくともいずれかの化合物とから得られる活性エステル系硬化剤

が好ましい。

カルボン酸化合物としては、例えば、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、ピロメリット酸等が挙げられる。

フェノール化合物又はナフトール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、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、 α -ナフトール、 β -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ン型ジフェノール化合物、フェノールノボラック等が挙げられる。ここで、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物」とは、ジシクロペンタジエン1分子にフェノール2分子が縮合して得られるジフェノール化合物をいう。

活性エステル系硬化剤の好ましい具体例としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物が挙げられる。中でも、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物がより好ましい。「ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造」とは、フェニレンージシクロペンチレンーフェニレンからなる2価の構造単位を表す。

活性エステル系硬化剤の市販品としては、例えば、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM」、「EXB-8000L-65T

M」、「EXB-8150-65T」（DIC社製）；ナフタレン構造を含む活性エステル化合物として「EXB9416-70BK」（DIC社製）；フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物として「DC808」（三菱化学社製）；フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物として「YLH1026」、「YLH1030」、「YLH1048」（三菱化学社製）；フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル系硬化剤として「DC808」（三菱化学社製）；リン原子含有活性エステル系硬化剤としてDIC社製の「EXB-9050L-62M」；等が挙げられる。

[0042] 本発明の硬化性樹脂組成物において、マレイミド樹脂等のラジカル重合可能な硬化性樹脂の自己重合やその他の成分とのラジカル重合を促進する目的でラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。用い得るラジカル重合開始剤としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキサイド類、ジクミルパーオキサイド、1,3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン等のジアルキルパーオキサイド類、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン等のパーオキシケタール類、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1,6-ビス(*t*-ブチルパーオキシカルボニルオキシ)ヘキサン等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルハ

イドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物等の公知のラジカル重合開始剤が挙げられるが、これらに特に限定されるものではない。ケトンパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーオキシカーボネート類等が好ましく、ジアルキルパーオキサイド類がより好ましい。ラジカル重合開始剤の添加量としては、硬化性樹脂組成物の質量100質量部に対して0.01~5質量部が好ましく、0.01~3質量部が特に好ましい。用いるラジカル重合開始剤の量が多いと重合反応時に分子量が十分に伸長しない。

[0043] 本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて硬化促進剤（硬化触媒）を併用しても差し支えない。用い得る硬化促進剤の具体例としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール及び2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノールや1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラブチルアンモニウム塩、トリイソプロピルメチルアンモニウム塩、トリメチルデカニルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩、トリフェニルベンジルフォスフォニウム塩、トリフェニルエチルフォスフォニウム塩、テトラブチルフォスフォニウム塩などの4級フォスフォニウム塩（4級塩のカウンターイオンはハロゲン、有機酸イオン、水酸化物イオンなど、特に指定は無いが、特に有機酸イオン、水酸化物イオンが好ましい。）、オクチル酸スズ、カルボン酸亜鉛（2-エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛）やリン酸エステル亜鉛（オクチルリン酸亜鉛、ステアリンリン酸亜鉛等）等の亜鉛化合物等の遷移金属化合物（遷移金属塩）等が挙げ

られる。硬化促進剤の配合量は、エポキシ樹脂 100 重量部に対して 0.01～5.0 重量部が必要に応じ用いられる。

[0044] 本発明の硬化性樹脂組成物には、リン含有化合物を難燃性付与成分として含有させることもできる。リン含有化合物としては反応型のものでも添加型のものでもよい。リン含有化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2,6-ジキシレニルホスフェート、1,3-フェニレンビス（ジキシレニルホスフェート）、1,4-フェニレンビス（ジキシレニルホスフェート）、4,4'-ビフェニル（ジキシレニルホスフェート）等のリン酸エステル類；9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類；エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ化合物、赤リン等が挙げられるが、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ化合物が好ましく、1,3-フェニレンビス（ジキシレニルホスフェート）、1,4-フェニレンビス（ジキシレニルホスフェート）、4,4'-ビフェニル（ジキシレニルホスフェート）またはリン含有エポキシ化合物が特に好ましい。リン含有化合物の含有量は（リン含有化合物）／（全エポキシ樹脂）が0.1～0.6（重量比）の範囲であることが好ましい。0.1以下では難燃性が不十分であり、0.6以上では硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす懸念がある。

[0045] さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて酸化防止剤を添加しても構わない。使用できる酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系、リン系酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。酸化防止剤の使用量は、本発明の硬化性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対して、通常0.008～1重量部、好ましくは0.01～0.5重量部である。これら酸化防止剤はそれぞれ単独で使用でき

るが、2種以上を組み合わせ併用しても構わない。特に本発明においてはリン系の酸化防止剤が好ましい。

[0046] フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、等のモノフェノール類；2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、*N*, *N*'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルスルホン酸エチル)カルシウム等のビスフェノール類；1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ

ー t ーブチルー4'ーヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'ービスー(4'ーヒドロキシー3'ー t ーブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、トリスー(3, 5ージー t ーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ーイソシアヌレート、1, 3, 5ートリス(3', 5'ージー t ーブチルー4'ーヒドロキシベンジル)ー S ートリアジンー2, 4, 6ー(1H, 3H, 5H)トリオン、トコフェロール等の高分子型フェノール類が例示される。

[0047] イオウ系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリルー3, 3'ーチオジプロピオネート、ジミリスチルー3, 3'ーチオジプロピオネート、ジステアリルー3, 3'ーチオジプロピオネート等が例示される。

[0048] リン系酸化防止剤の具体例としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス(2, 4ージー t ーブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ(2, 4ージー t ーブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ(2, 4ージー t ーブチルー4ーメチルフェニル)ホスファイト、ビス[2ー t ーブチルー6ーメチルー4ー{2ー(オクタデシルオキシカルボニル)エチル}フェニル]ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類；9, 10ージヒドロー9ーオキサー10ーホスファフェナントレンー10ーオキサイド、10ー(3, 5ージー t ーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ー9, 10ージヒドロー9ーオキサー10ーホスファフェナントレンー10ーオキサイド、10ーデシロキシー9, 10ージヒドロー9ーオキサー10ーホスファフェナントレンー10ーオキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類などが例示される。

[0049] さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて光安定剤を添加しても構わない。光安定剤としては、ヒンダートアミン系の光安定剤、特にHA

L S等が好適である。H A L Sとしては特に限定されるものではないが、代表的なものとしては、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、等が挙げられる。H A L Sは1種のみが用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

[0050] さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じてバインダー樹脂を配合することも出来る。バインダー樹脂としてはブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ-ナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシ-NBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、樹脂成分100質量部に対して通常0.05~50質量部、好ましくは0.05~20質量部が必要に応じて用いられる。

[0051] さらに、本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて溶融シリカ、結晶

シリカ、多孔質シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、石英粉、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、ジルコニア、窒化アルミニウム、グラファイト、フォスフェライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア、タルク、クレイ、酸化鉄アスベスト、ガラス粉末等の粉体、またはこれらを球形状あるいは破砕状にした無機充填材を添加することができる。また、特に半導体封止用の硬化性樹脂組成物を得る場合、上記の無機充填材の使用量は硬化性樹脂組成物中、通常 80～92 質量%、好ましくは 83～90 質量%の範囲である。

[0052] 本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて公知の添加剤を配合することが出来る。用いうる添加剤の具体例としては、ポリブタジエン及びこの変性物、アクリロニトリル共重合体の変性物、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、フッ素樹脂、シリコーンゲル、シリコーンオイル、シランカップリング剤のような充填材の表面処理剤、離型剤、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色剤が挙げられる。これら添加剤の配合量は、硬化性樹脂組成物 100 質量部に対して好ましくは 1, 000 質量部以下、より好ましくは 700 質量部以下の範囲である。

[0053] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で均一に混合することにより得られ、通常 130～180℃で 30～500 秒の範囲で予備硬化し、更に、150～200℃で 2～15 時間、後硬化することにより充分な硬化反応が進行し、本発明の硬化物が得られる。又、硬化性樹脂組成物の成分を溶剤等に均一に分散または溶解させ、溶媒を除去した後硬化させることもできる。

[0054] こうして得られる本発明の硬化性樹脂組成物は、耐湿性、耐熱性、高接着性を有する。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、耐湿性、耐熱性、高接着性の要求される広範な分野で用いることが出来る。具体的には、絶縁材料、積層板（プリント配線板、BGA用基板、ビルドアップ基板など）、封止材料、レジスト等あらゆる電気・電子部品用材料として有用である。又、成

形材料、複合材料の他、塗料材料、接着剤等の分野にも用いることが出来る。特に半導体封止においては、耐ハンダリフロー性が有益なものとなる。

[0055] 半導体装置は本発明の硬化性樹脂組成物で封止されたものを有する。半導体装置としては、例えばDIP（デュアルインラインパッケージ）、QFP（クワッドフラットパッケージ）、BGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）、SOP（スモールアウトラインパッケージ）、TSOP（シンスモールアウトラインパッケージ）、TQFP（シンクワッドフラットパッケージ）等が挙げられる。

[0056] 本発明の硬化性樹脂組成物の調製方法は特に限定されないが、各成分を均一に混合するだけでも、あるいはプレポリマー化してもよい。例えば本発明の硬化性樹脂を触媒の存在下または非存在下、溶剤の存在下または非存在下において加熱することによりプレポリマー化する。同様に、本発明の硬化性樹脂の他、エポキシ樹脂、アミン化合物、マレイミド系化合物、シアネートエステル化合物、フェノール樹脂、酸無水物化合物などの硬化剤及びその他添加剤を追加してプレポリマー化してもよい。各成分の混合またはプレポリマー化は溶剤の非存在下では例えば押出機、ニーダ、ロールなどを用い、溶剤の存在下では攪拌装置付きの反応釜などを使用する。

[0057] 均一に混合する手法としては50～100℃の範囲内の温度でニーダ、ロール、プラネタリーミキサー等の装置を用いて練りこむように混合し、均一な樹脂組成物とする。得られた樹脂組成物は粉碎後、タブレットマシン等の成型機で円柱のタブレット状に成型、もしくは顆粒状の粉体、もしくは粉状の成型体とする、もしくはこれら組成物を表面支持体の上で溶融し0.05mm～10mmの厚みのシート状に成型し、硬化性樹脂組成物成型体とすることもできる。得られた成型体は0～20℃でべたつきのない成型体となり、-25～0℃で1週間以上保管しても流動性、硬化性をほとんど低下させない。

得られた成型体についてトランスファー成型機、コンプレッション成型機にて硬化物に成型することができる。

[0058] 本発明の硬化性樹脂組成物に有機溶剤を添加してワニス状の組成物（以下、単にワニスという。）とすることもできる。本発明の硬化性樹脂組成物を必要に応じてトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させてワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。また液状組成物であれば、そのまま例えば、RTM方式でカーボン繊維を含有する硬化性樹脂硬化物を得ることもできる。

[0059] また、本発明の硬化性組成物をフィルム型組成物の改質剤としても使用できる。具体的にはBステージにおけるフレキシ性を向上させる場合に用いることができる。このようなフィルム型の樹脂組成物は、本発明の硬化性樹脂組成物を前記硬化性樹脂組成物ワニスとして剥離フィルム上に塗布し、加熱下で溶剤を除去した後、Bステージ化を行うことによりシート状の接着剤として得られる。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することが出来る。

[0060] 本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱溶融し、低粘度化してガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維などの強化繊維に含浸させることによりプリプレグを得ることができる。その具体例としては、例えば、Eガラスクロス、Dガラスクロス、Sガラスクロス、Qガラスクロス、球状ガラスクロス、NEガラスクロス、及びTガラスクロス等のガラス繊維、更にガラス以外の無機物の繊維やポリパラフェニレンテレフタリド（ケブラー（登録商標）、デュポン株式会社製）、全芳香族ポリアミド、ポリエステル；並びに、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール、ポリイミド及び炭素繊維などの有機繊維が挙げられるが、これらに特に限定さ

れない。基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマットなどが挙げられる。また、織布の織り方としては、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られており、これら公知のものから目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。また、織布を開織処理したものやシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さは、特に限定されないが、好ましくは0.01～0.4 mm程度である。また、前記ワニスを、強化繊維に含浸させて加熱乾燥させることによりプリプレグを得ることもできる。

[0061] 本実施形態の積層板は、上記プリプレグを1枚以上備える。積層板はプリプレグを1枚以上備えるものであれば特に限定されず、他のいかなる層を有していてもよい。積層板の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができ、上記プリプレグ同士を積層し、加熱加圧成形することで積層板を得ることができる。このとき、加熱する温度は、特に限定されないが、65～300℃が好ましく、120～270℃がより好ましい。また、加圧する圧力は、特に限定されないが、加圧が大きすぎると積層板の樹脂の固形分調整が難しく品質が安定せず、また、圧力が小さすぎると、気泡や積層間の密着性が悪くなってしまうため2.0～5.0 MPaが好ましく、2.5～4.0 MPaがより好ましい。本実施形態の積層板は、金属箔からなる層を備えることにより、後述する金属箔張積層板として好適に用いることができる。

上記プリプレグを所望の形に裁断、必要により銅箔などと積層後、積層物にプレス成形法やオートクレーブ成形法、シートワインディング成形法などで圧力をかけながら硬化性樹脂組成物を加熱硬化させることにより電気電子用積層板（プリント配線板）や、炭素繊維強化材を得ることができる。

[0062] 本発明の硬化物は成型材料、接着剤、複合材料、塗料など各種用途に使用

できる。本発明記載の硬化性樹脂組成物の硬化物は優れた耐熱性と誘電特性を示すため、半導体素子用封止材、液晶表示素子用封止材、有機EL素子用封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板等の電気・電子部品や炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチック等の軽量高強度構造材用複合材料に好適に使用される。

実施例

[0063] 次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。以下、特に断わりのない限り、部は重量部である。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下に実施例で用いた各種分析方法について記載する。

<アミン当量>

J I S K-7236 付属書A（グリシジルアミンの補正法）に準拠し、得られた値をアミン当量とした。

<軟化点>

J I S K-7234に準拠して測定。

<ICI粘度（150℃）>

J I S K-7117-2に準拠して測定。

<重量平均分子量（Mw）>

ポリスチレン標準液を用いてポリスチレン換算により算出した。

GPC：DGU-20A3R，LC-20AD，SIL-20AHT，RID-20A，SPD-20A，CTO-20A，CBM-20A（いずれも島津製作所製）

カラム：Shodex KF-603、KF-602x2、KF-601x2）

連結溶離液：テトラヒドロフラン

流速：0.5ml/min.

カラム温度：40℃

検出：RI（示差屈折検出器）

[0064] [実施例 1]

温度計、冷却管、ディーンスターク共沸蒸留トラップ、攪拌機を取り付けたフラスコにキシレンホルマリン樹脂（ニカノール G フドー株式会社製）198部、2-エチル-6-メチルアニリン（東京化成社製）622部とトルエン300部、活性白土（日本活性白土社製）82部を仕込み、120℃で1時間反応後、留出物を抜き出しながら150℃まで昇温し、4時間保持した。その後、200℃まで昇温し、200℃で10時間反応を行った。放冷後、トルエン300部で希釈し、濾過で活性白土を除去後、加熱減圧下において溶剤および過剰の2-エチル-6-メチルアニリンを留去することにより芳香族アミン樹脂（A1）315部を得た（軟化点：65℃、熔融粘度は0.13 Pa・s、アミン当量：199 g/eq、Mw：581）。得られたアミン樹脂の¹H-NMRチャートを図1に示す。

¹H-NMR（400 MHz, DMSO-d₆）；δ（ppm）0.92-1.18（m, 221 H），1.88-2.46（m, 611 H），3.48-3.98（m, 124 H），4.21-4.38（m, 127 H），5.33（s, 4 H），6.30-6.70（m, 156 H），6.82-7.02（m, 35 H），7.23（s, 4 H）

[0065] [実施例 2]

温度計、冷却管、ディーンスターク共沸蒸留トラップ、攪拌機を取り付けたフラスコに無水マレイン酸（東京化成社製）221部とトルエン100部を仕込み、加熱して共沸してくる水とトルエンを冷却・分液した後、有機層であるトルエンだけを系内に戻して脱水を行った。次に、実施例1で得られた芳香族アミン樹脂（A1）300部をN-メチル-2-ピロリドン50部とトルエン150部の混合溶剤に溶解した樹脂溶液を、系内を80～85℃に保ちながら1時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間反応を行い、p-トルエンスルホン酸6部を加えて、還流条件で共沸してくる縮合水とトルエンを冷却・分液した後、有機層であるトルエンだけを系内に戻して脱水を行いながら20時間反応を行った。反応終了後、トルエン600部を

追加し、水洗を繰り返してp-トルエンスルホン酸及び過剰の無水マレイン酸を除去し、加熱して共沸により水を系内から除いた。次いで反応溶液を濃縮して、マレイミド樹脂(M1)を70重量%含有する樹脂溶液を得た。マレイミド樹脂(M1)の重量平均分子量(Mw)は827であった。マレイミド樹脂(M1)を減圧濃縮により固形取り出したもの(M1')の¹H-NMRチャートを図2に示す。

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) ; δ (ppm) 0.80-1.10 (m, 7H), 1.75-2.40 (m, 20H), 3.61-4.28 (m, 4H), 6.59-7.18 (m, 6H), 7.25 (d, 4H)

[0066] [比較例1]

温度計、冷却管、ディーンスターク共沸蒸留トラップ、攪拌機を取り付けたフラスコにキシレンホルマリン樹脂(ニカノールG フドー株式会社製)210部、アニリン(東京化成社製)738部とトルエン100部、活性白土95部を仕込み、120℃で1時間反応後、留出物を抜き出しながら150℃まで昇温し、4時間保持した。その後、200℃まで昇温し、200℃で10時間反応を行った。放冷後、トルエン300部で希釈し、濾過で活性白土(日本活性白土社製)を除去後、加熱減圧下において溶剤および過剰のアニリンを留去することにより芳香族アミン樹脂(A2)314部を得た(軟化点:66.6℃、熔融粘度は0.23Pa・s、アミン当量:198g/eq、Mw:734)。

[0067] [比較例2]

温度計、冷却管、ディーンスターク共沸蒸留トラップ、攪拌機を取り付けたフラスコに無水マレイン酸(東京化成社製)186部とトルエン250部を仕込み、加熱して共沸してくる水とトルエンを冷却・分液した後、有機層であるトルエンだけを系内に戻して脱水を行った。次に、比較例1で得られた芳香族アミン樹脂(A2)250部をN-メチル-2-ピロリドン250部とトルエン250部の混合溶剤に溶解した樹脂溶液を、系内を80~85

℃に保ちながら1時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間反応を行い、p-トルエンスルホン酸（東京化成社製）5部を加えて、還流条件で共沸してくる縮合水とトルエンを冷却・分液した後、有機層であるトルエンだけを系内に戻して脱水を行いながら20時間反応を行った。反応終了後、トルエン500部追加し、水洗を実施したところ、分液時に3層に分離してしまい、抽出できなかった。

[比較例3]

比較例2と同様の反応を行い、反応終了後、トルエン3000部、N-メチルー2-ピロリドン300部を追加し、水洗を繰り返してp-トルエンスルホン酸及び過剰の無水マレイン酸を除去し、加熱して共沸により水を系内から除いた。次いで反応溶液を濃縮して、マレイミド樹脂（M2）を70重量%含有する樹脂溶液を得た。マレイミド樹脂（M2）の重量平均分子量（Mw）は1204であった。

[0068] 実施例1で得られた芳香族アミン樹脂A1は、比較例2で得られた芳香族アミン樹脂A2と比較して、重量平均分子量が小さく、分子量分布がシャープであることが確認された。芳香族アミン樹脂A2は重量平均分子量が700を超えるため、芳香族アミン樹脂A2から得られるマレイミド樹脂M2は、その分子量の大きさ及び極性の高さから、比較例2に示す通常の水洗では精製が困難となり、酸触媒等の不純物を取り除くことができなかった。マレイミド樹脂（M2）は、比較例3に示すように、多量の有機溶剤を使用し、さらに高極性高沸点溶剤を併用しなければ水洗することができない。そのため、マレイミド樹脂中に高沸点溶剤が残留してしまう問題があり、産業廃棄物の低減や同一設備における得量の向上、生産工程の簡易化などの観点から芳香族アミン樹脂A1が優れているといえる。

[0069] [実施例3、比較例4、5]

実施例2で得られたマレイミド化合物（M1）を減圧濃縮により固形取り出したもの（M1'）、BMI-2300：アニリンノボラック型マレイミド化合物（大和化成工業社製）、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（

NC-3000-L 日本化薬株式会社製)、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂(KAYAHARD GPH-65 日本化薬株式会社製)、硬化促進剤として2E4MZ(2-エチル-4-メチルイミダゾール 四国化成社製)を表1の割合(質量部)で配合し、金属容器中で加熱溶融混合してそのまま金型に流し込み、220℃で2時間硬化させた。

[0070] [実施例4]

実施例2で得られたマレイミド化合物(M1)を減圧濃縮により固形取り出したもの(M1')およびジクミルパーオキサイド(化薬アクゾ社製)を表1の割合(質量部)で配合し、金属容器中で加熱溶融混合してそのまま金型に流し込み、220℃で2時間硬化させた。

このようにして得られた硬化物の物性を下記項目について測定した結果を表1に示す。

[0071] <耐熱性試験>

・ガラス転移温度:動的粘弾性試験機により測定し、 $\tan \delta$ が最大値のときの温度。

動的粘弾性測定器:TA-instruments製DMA-2980

昇温速度:2℃/分

<誘電率試験・誘電正接試験>

・(株)関東電子応用開発製の1GHz空洞共振器を用いて、空洞共振器振動法にてテストを行った。ただし、サンプルサイズは幅1.7mm×長さ100mmとし、厚さは1.7mmで試験を行った。

[0072] [表1]

配合量		実施例3	実施例4	比較例4	比較例5
マレイミド化合物	M1'	100	100		
	BMI-2300				100
ラジカル重合開始剤	DCP		0.5		0.5
エポキシ樹脂	NC-3000-L	44		48	
フェノール硬化剤	GPH-65	32		35	
イミダゾール	2E-4MZ	2		1.2	
評価試験結果					
ガラス転移温度	℃	248	350以上	141	350以上
誘電率	%	2.8	2.6	3.1	3.0
誘電正接		0.007	0.003	0.018	0.005

M1' : 実施例2に記載のマレイミド樹脂を加熱減圧下溶剤留去し固形取り出したもの

BMI-2300 : アニリンノボラック型マレイミド化合物（大和化成工業社製）

DCP : ジクミルパーオキサイド（化薬アクゾ社製）

NC-3000-L : ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（日本化薬社製）

GPH-65 : ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂（日本化薬社製）

2E-4MZ : 2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成社製）

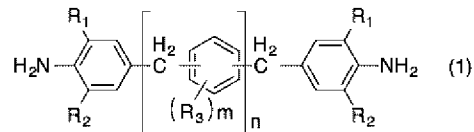
[0073] 表1より、実施例3、4は、高い耐熱性を有し、かつ優れた誘電特性を有することが確認された。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明の硬化性樹脂組成物は、電気電子部品用絶縁材料（高信頼性半導体封止材料など）及び積層板（プリント配線板、BGA用基板、ビルドアップ基板など）、接着剤（導電性接着剤など）やCFRPを始めとする各種複合材料用、塗料等の用途に有用である。

請求の範囲

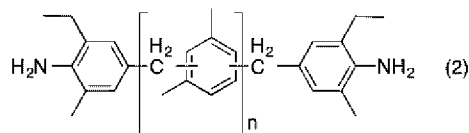
〔請求項1〕 下記式（1）で表される芳香族アミン樹脂。



式（1）中、R1、R2、R3は炭素数1～18の炭化水素基を表す。
mは1～4の整数を表し、nは平均値であり、 $1 \leq n \leq 20$ を表す。

〔請求項2〕 2，6－位に置換されたアニリン系化合物とアルキルベンゼンホルマリン樹脂とを反応させて得られる請求項1に記載の芳香族アミン樹脂。

〔請求項3〕 下記式（2）で表される請求項1または2に記載の芳香族アミン樹脂。



式（2）中、nは平均値であり、 $1 \leq n \leq 20$ を表す。

〔請求項4〕 2－エチル－6－メチルアニリンとキシレンホルマリン樹脂とを反応させて得られる請求項3に記載の芳香族アミン樹脂。

〔請求項5〕 軟化点が80℃以下である請求項1乃至4のいずれか一項に記載の芳香族アミン樹脂。

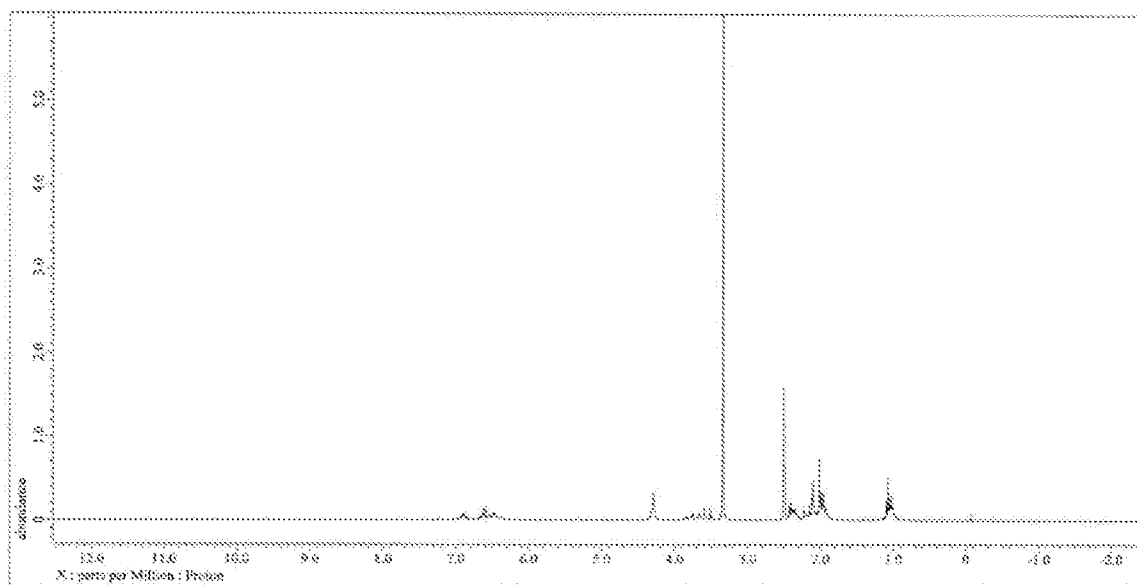
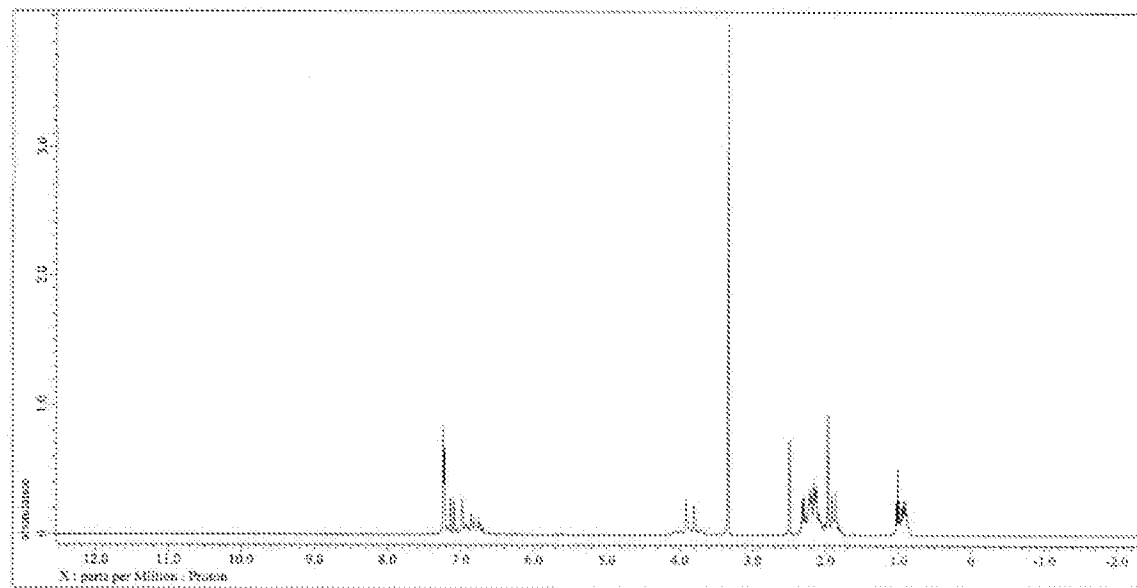
〔請求項6〕 重量平均分子量が300～700である請求項1乃至5のいずれか一項に記載の芳香族アミン樹脂。

〔請求項7〕 請求項1乃至6のいずれか一項に記載の芳香族アミン樹脂と、マレイン酸またはマレイン酸無水物とを反応させることにより得られるマレイミド樹脂。

〔請求項8〕 請求項7に記載のマレイミド樹脂を含有する硬化性樹脂組成物。

〔請求項9〕 請求項8に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

Blank page received at IB

[1][2]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/016560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 14/02 (2006.01) i; C08L 35/00 (2006.01) i

FI: C08G14/02; C08L35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G14/02; C08L35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-190914 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.)	1-2, 5-6
Y	20.08.1991 (1991-08-20) page 98, upper right column, lines 7-15, page 100, upper left column, line 19 to upper right column, line 8, example 2	1-9
Y	WO 2017/170551 A1 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 05.10.2017 (2017-10-05) claims 1-6, paragraph [0026]	1-9

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2020 (30.06.2020)

Date of mailing of the international search report

07 July 2020 (07.07.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/016560

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 3-190914 A	20 Aug. 1991	(Family: none)	
WO 2017/170551 A1	05 Oct. 2017	CN 108884212 A claims 1-6, paragraph [0064] KR 10-2018-0124877 A claims 1-6, paragraph [0047]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 14/02(2006.01)i; C08L 35/00(2006.01)i FI: C08G14/02; C08L35/00														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G14/02; C08L35/00														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの														
<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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 3-190914 A (三井東圧化学株式会社) 20.08.1991 (1991-08-20) p.98 right upper column line.7-15, p.100 left upper column line.19 - right upper column line.8 Example 2	1-2, 5-6												
Y		1-9												
Y	WO 2017/170551 A1 (日本化薬株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05) Claims 1-6, [0026]	1-9												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	"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													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 30.06.2020	国際調査報告の発送日 07.07.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 幸田 俊希 4J 4671 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

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/JP2020/016560

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	3-190914	A	20.08.1991	(ファミリーなし)	
WO	2017/170551	A1	05.10.2017	CN 108884212 A	
				Claims 1-6, [0064]	
				KR 10-2018-0124877 A	
				Claims 1-6, [0047]	