

(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9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190862 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 210/00 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009967

(22) 国際出願日: 2024年3月14日(14.03.2024)

(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 2023-042178 2023年3月16日(16.03.2023) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大貫 俊 (ONUKI, Suguru); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 菅藤 諒介 (KANTO, Ryosuke); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 石垣 雄平 (ISHIGAKI, Yuhei); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 T M I 総合法律事務所 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, 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))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、及びその硬化体

(57) Abstract: The purpose of the present disclosure is to suppress an increase in molecular weight at an undesired time without inhibiting the curability of a composition. A composition according to the present disclosure contains: (A) an olefin-aromatic vinyl compound-aromatic polyene copolymer, (B) a compound containing one or more elements selected from the group consisting of boron, aluminum, zirconium, and hafnium, and (C) a polymerization inhibitor that is a nitroxyl radical compound.

(57) 要約: 本開示は、組成物の硬化性を阻害することなく、望まざるタイミングでの分子量増加を抑制することを目的とする。本開示の組成物は、(A) オレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と、(B) ホウ素、アルミニウム、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群から選択される一種以上の元素を含んだ化合物と、(C) ニトロキシラジカル化合物である重合禁止剤と、を含有する。

WO 2024/190862 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物、及びその硬化体

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性の組成物、及びその硬化体に関する。

背景技術

[0002] 通信周波数がギガヘルツ帯及びそれ以上の高周波帯に移行することにともない、低誘電特性を有する絶縁材料を含むCCLやFCCCLからなる、多層基板や伝送ライン、アンテナ等に対するニーズが高まっている。パーフルオロエチレン等のフッ素系樹脂は優れた低誘電率、低誘電損失性と耐熱性に優れた特徴を有するが、成形加工性、膜成形性が困難であり、また、配線の銅箔との接着性にも課題があるため、多層基板等への適用が難しい。一方、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂等の後硬化樹脂を用いた基板、絶縁材料は、その耐熱性、易取り扱い性から広く用いられてきているが、誘電率、誘電損失が比較的高く、高周波用の絶縁材料としては改善が望まれている（特許文献1）。

[0003] そこで本質的に低誘電特性を有する炭化水素系樹脂に注目が集まっている。本来は熱可塑性樹脂である炭化水素系樹脂を硬化性樹脂とするためには、官能基を導入する必要がある。しかしながら、一般的にラジカル、又は熱で架橋反応する官能基は極性を有するため、これらの官能基を炭化水素系樹脂に導入すると誘電特性が悪化してしまう。炭化水素からのみ構成される官能基、例えば芳香族ビニル基を導入しようとする、高価な炭化水素系単量体間の分子間反応を利用する場合が多く（特許文献2）、経済的ではない場合が多い。特許文献3には、特定の配位重合触媒から得られ、特定の組成と配合を有するエチレンーオレフィン（芳香族ビニル化合物）ー芳香族ポリエン共重合体、非極性ビニル化合物共重合体からなる硬化体が示されている。本技術の場合、芳香族ポリエン（ジビニルベンゼン）の二つのビニル基のうち一つのみが選択的に共重合され残りのビニル基が保存されるため、容易に芳

香族ビニル基の官能基を有する、架橋性の炭化水素系共重合体マクロモノマーを得ることができる。同様なオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体、及び副原料等との組成物から得られる硬化体は、低誘電率、低誘電正接という特徴を有している（特許文献4、5）。しかしながら、具体的に記載されているオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体は、比較的軟質であり、硬質化するためには他の硬質副原料や無機フィラーを多く配合する必要がある。

[0004] 公知の硬質な架橋性の原料はその低誘電特性が十分ではなく、多く配合すると硬化体の低誘電特性が悪化してしまうという課題がある。無機フィラーを比較的多く配合すると、一般的に無機フィラーは誘電率が高いために得られる硬化体の特に誘電率が高くなってしまう。また、カチオン重合により得られる低誘電かつ硬化性の芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体が知られている（特許文献6）。しかしながら、この従来技術に係る共重合体は、そのデンドリック（樹状）な構造故にポリマー末端構造が多く、その含まれるカチオン重合特有の末端構造故に、耐熱性、耐久性を高めるための分子設計が複雑である。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平06－192392号公報
特許文献2：特開2004－087639号公報
特許文献3：特開2007－217706号公報
特許文献4：国際公開第2021／112087号
特許文献5：国際公開第2021／112088号
特許文献6：国際公開第2018／181842号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] こうした組成物は、使用時に硬化させるものであるため、保管時・流通時

・調製下処理時には、硬化前の状態（液体、粘稠性液体、又はワニス等）であることが通常である。しかしながら、調製のために加熱・濃縮といった処理をしていくと、高分子量成分が増加する（ $\Delta M_w / M_n$ の増加）という現象の発生が問題となっていた。これはおそらく、本来意図していないタイミングで重合が起きているためと推察される。

[0007] しかし、そうした望まざる重合を抑制するために、従来技術の重合禁止剤を添加することも検討されたが、今度は硬化させる際、すなわち本来望んでいるタイミングでの重合が阻害されてしまうという問題が発生する。

[0008] だが従来技術においてはそうした重合タイミングを制御しようとしても困難であった。そこで、上述した課題の解決手段が希求されている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の助触媒と重合禁止剤との組み合わせにより、上述した課題を解決できることに想到し、本発明を完成させた。すなわち本発明は、以下に示す種々の具体的態様を提供する。

[0010] 態様１．

- （Ａ）オレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体と、
 - （Ｂ）ホウ素、アルミニウム、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群から選択される一種以上の元素を含んだ化合物と、
 - （Ｃ）ニトロキシラジカル化合物である重合禁止剤と、
- を含有する組成物。

[0011] 態様２．

オレフィン単量体、芳香族ビニル化合物単量体、及び芳香族ポリエン単量体からなる群から選択される一種以上をさらに含む、態様１に記載の組成物。

[0012] 態様３．

前記（Ａ）オレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体が、下記（１）～（４）の条件を満たす、態様１又は２に記載の組成物。

(1) 共重合体の数平均分子量が5000以上10万以下である。

(2) 芳香族ビニル化合物単量体単位が、炭素数8以上20以下の芳香族ビニル化合物であり、芳香族ビニル化合物単量体単位の含量が0質量%以上70質量%以下である。

(3) 芳香族ポリエン単量体単位が、分子内にビニル基及び／又はビニレン基を複数有する炭素数5以上20以下のポリエンから選ばれる一種以上であり、かつ芳香族ポリエン単量体単位に由来するビニル基及び／又はビニレン基の含有量が数平均分子量あたり1.5個以上20個未満である。

(4) オレフィン単量体単位が炭素数2以上20以下のオレフィンから選ばれる単数又は複数であり、オレフィン単量体単位と芳香族ビニル化合物単量体単位と芳香族ポリエン単量体単位の合計が100質量%である。

[0013] 態様4.

前記(B)成分の質量が、前記(A)成分の質量の1%以下である、態様1～3のいずれかに記載の組成物。

[0014] 態様5.

前記(B)成分が助触媒を含む、態様1～4のいずれかに記載の組成物。

[0015] 態様6.

前記(B)成分が触媒を含む、態様1～5のいずれかに記載の組成物。

[0016] 態様7.

前記(B)成分が、ホウ素及びアルミニウムからなる群から選択される一種以上の元素を含んだ化合物を含む、態様1～6のいずれかに記載の組成物。

[0017] 態様8.

前記(A)成分に対する前記(C)成分の濃度が、10ppm以上10000ppm以下である、態様1～7のいずれかに記載の組成物。

[0018] 態様9.

前記(C)成分が、脂環式ニトロキシラジカル化合物を含む、態様1～8のいずれかに記載の組成物。

[0019] 態様 1 0.

態様 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の組成物の硬化体。

[0020] 態様 1 1.

態様 1 0 に記載の硬化体を含む、C C L 基板、F C C L 基板、層間絶縁材、又はカバーレイ。

[0021] 態様 1 2.

オレフィン単量体と、芳香族ビニル化合物単量体と、芳香族ポリエン単量体とを含んだ原料を用意するステップと、

下記の一般式 (I) で表される遷移金属化合物であって、

[化1]



(ここで式中のMはジルコニウム又はハフニウムであり、

C p 1、C p 2 は置換基を有しないシクロペンタジエニル基であるか、又は環状構造を有しないアルキル置換基を 1 個又は 2 個有するシクロペンタジエニル基である。C p 1 と C p 2 は互いに同一であっても異なってもよく、また C p 1、C p 2 基のうちひ一つは置換基を有しないインデニル基であるか、又は環状構造を有しないアルキル置換基を 1 個又は 2 個有するインデニル基であってもよく、

また Y は、C p 1、C p 2 と結合を有し、水素原子若しくは置換基を有する炭素、珪素、ゲルマニウム、又はホウ素であり、置換基は互いに異なっても同一でもよく、環状構造を有していてもよく、

X はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、アルキル基、及びアリール基からなる群から選択されるか、又は、2 つの X が結合してジエン基を構成する。

という触媒と、有機アルミニウム化合物及びホウ素化合物からなる群から選択される一種以上を含む助触媒と、を用意するステップと、

前記原料、前記触媒、前記助触媒、及び、ニトロキシラジカル化合物である前記重合禁止剤を混合し、前記触媒及び前記助触媒からなる活性種を形成し、前記原料のシングルサイト配位重合反応を開始するステップと、を含む、組成物の製造方法。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、組成物の硬化性を阻害することなく、望まざるタイミングでの分子量増加を抑制することができるという効果等が得られる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。但し、以下の実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はこれらに限定されるものではない。すなわち本発明は、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。なお、本明細書において、例えば「1～100」との数値範囲の表記は、その下限値「1」及び上限値「100」の双方を包含するものとする。また、他の数値範囲の表記も同様である。

本明細書においてシートとは、フィルムの概念をも包含するものとする。また、本明細書においてフィルムと記載されていても、シートの概念をも包含するものとする。本明細書において、組成物とは、ワニスを含む概念である。すなわち、組成物のうち特に液状であるものをワニスと記載している。本明細書において、層間絶縁材は層間接着剤の概念を含む。本明細書において、数値範囲は、別段の断わりが無い限りはその下限値及び上限値を含むものとする。

[0024] 本発明のある実施形態により提供される組成物は、（A）オレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体（以下、単に「共重合体」とも称する）と、（B）ホウ素、アルミニウム、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群から選択される一種以上の元素を含んだ化合物と、（C）ニトロキシラジカル化合物である重合禁止剤とを含有することを特徴とする。

[0025] 本組成物はさらに、オレフィン単量体、芳香族ビニル化合物単量体、芳香族ポリエン単量体、及び／又はそれらの重合体若しくは共重合体を含んでよ

い。これらの単量体は、硬化性（架橋性）である、すなわち重合性官能基（（メタ）アクリロイル基、ビニル基、ビニレン基等）を有するものが好ましい。

[0026] 好ましい実施形態では（A）成分が、下記の条件のうち的一种以上を満たすオレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体を含んでよく、より好ましくは下記の条件の全てを満たしてよい。

（１）共重合体の数平均分子量が５０００以上１０万以下である。

（２）芳香族ビニル化合物単量体単位が、炭素数８以上２０以下の芳香族ビニル化合物であり、芳香族ビニル化合物単量体単位の含量が０質量％以上７０質量％以下、好ましくは０質量％を超え７０質量％以下である。

（３）芳香族ポリエンが、分子内にビニル基及び／又はビニレン基を複数有する炭素数５以上２０以下のポリエンから選ばれる一種以上であり、かつ芳香族ポリエン単量体単位に由来するビニル基及び／又はビニレン基の含有量が数平均分子量あたり１．５個以上２０個未満である。

（４）オレフィン単量体単位が炭素数２以上２０以下のオレフィンから選ばれる単数又は複数であり、オレフィン単量体単位と芳香族ビニル化合物単量体単位と芳香族ポリエン単量体単位の合計が１００質量％である。

[0027] こうした共重合体としては、芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体（オレフィンを含みうる）が挙げられる。芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体としては、スチレン－ジビニルベンゼン共重合体、エチレン－スチレン－ジビニルベンゼン共重合体、エチレン－プロピレン－スチレン－ジビニルベンゼン共重合体、エチレン－１－ヘキセン－スチレン－ジビニルベンゼン共重合体、エチレン－１－オクテン－スチレン－ジビニルベンゼン共重合体が例示できる。

[0028] （Ｂ）成分は、ホウ素、アルミニウム、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群から選択される一種以上の元素を含む任意の化合物であってよく、好ましくは触媒及び／又は助触媒であってよい。好ましい実施形態においては、（Ｂ）成分は触媒量の助触媒であってよい。好ましい実施形態では（Ｂ

）成分の量は、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、（Ａ）成分の質量の好ましくは１％以下であってよく、より好ましくは０．５％以下であってよく、さらに好ましくは０．１％以下であってよい。（Ｂ）成分の下限量は特に限定されないが、例えば（Ａ）成分の質量の０．００１％以上又は０．０１％以上であってよい。

[0029] 好ましい実施形態では、（Ｂ）成分が助触媒であって、その助触媒の質量が（Ａ）成分の質量の好ましくは１％以下であってよく、より好ましくは０．５％以下であってよく、さらに好ましくは０．１％以下であってよい。

[0030] （Ｂ）成分の例としては、助触媒として使用できる有機ホウ素化合物が挙げられる。そうした有機ホウ素化合物としては、トリス（パーフルオロフェニル）ボラン（ＦＡＢ）、トリチウムテトラ（パーフルオロフェニル）ボラート（ＴＲＩ－ＦＡＢＡ、別名：トリフェニルメチリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート）等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0031] また別の（Ｂ）成分の例としては、有機アルミニウム化合物が挙げられる。有機アルミニウム化合物としては、例えばメチルアルミノキサン（メチルアルモキサン又はＭＡＯとも呼ぶ）、変性メチルアルミノキサン（修飾ＭＡＯ、ＭＭＡＯとも呼ぶ）、固体ポリメチルアルミノキサン（ＳＭＡＯとも呼ぶ）等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、東ソー・ファインケム社より商品名ＴＭＡＯ－３１２、ＴＭＡＯ－２１１、ＴＭＡＯ－２１２、ＭＭＡＯ－３Ａ、ＴＭＡＯ－３４１、固体ＭＡＯとして市販されている。さらには、トリイソブチルアルミニウムやトリエチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム化合物もこうした助触媒に含まれうる。

[0032] また別の（Ｂ）成分の例又は触媒の例としては、下記の一般式（１）で表される遷移金属化合物も挙げられる。

[化2]



上式中のMはジルコニウム又はハフニウムから選択される元素である。

C p 1、C p 2は置換基を有しないシクロペンタジエニル基であるか、又は環状構造を有しないアルキル置換基（好ましくは炭素数が1～3個）を1個又は2個有するシクロペンタジエニル基である。C p 1とC p 2は互いに同一であっても異なってもよい。またC p 1、C p 2基のうちひとつは置換基を有しないインデニル基であるか、又は環状構造を有しないアルキル置換基（好ましくは炭素数が1～3個）を1個又は2個有するインデニル基であってもよい。

Yは、C p 1、C p 2と結合を有し、水素原子若しくは置換基を有する炭素、珪素、ゲルマニウム、又は硼素から選択される元素であり、置換基（好ましくはアルキル基若しくはフェニル基等）は互いに異なっても同一でもよく、環状構造（シクロヘキシル構造等）を有していてもよい。

Xはそれぞれ独立に水素、ハロゲン、アルキル基、及びアリアル基からなる群から選択されるか、又は、2つのXが結合してジエン基を構成するものである。

[0033] このような遷移金属化合物としては、例えば、ジメチルメチレンビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン（シクロペンタジエニル）（1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（1-インデニル）ジルコニウムジクロライド等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0034] さらにこれらの触媒又は助触媒の例としては、欧州特許出願公開第0872492A2号明細書、特開平11-130808号公報、特開平9-309925号公報、国際公開第00/20426号、欧州特許出願公開第0985689号明細書、特開平6-184179号公報等に記載されているものも含まれる。

[0035] （B）成分の含有量は、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、好ましくは（A）成分と（B）成分の合計100質量部に

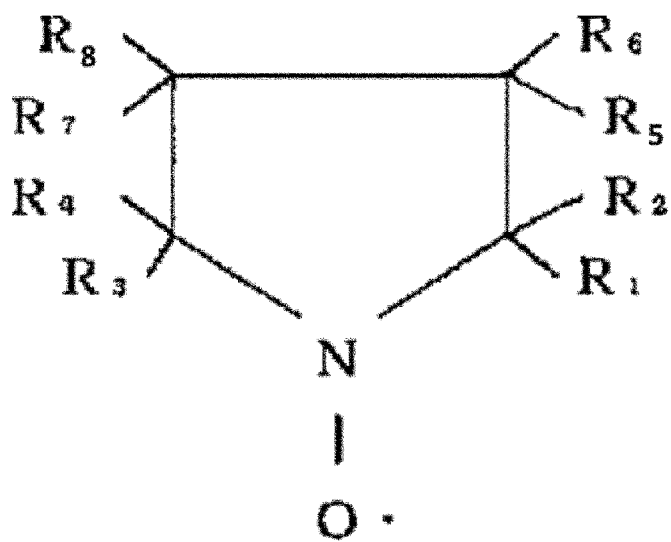
対して、1質量部以下であってよく、より好ましくは0.1質量部以下であってよく、さらに好ましくは0.0001～0.1質量部の範囲であってよく、なおも好ましくは0.001～0.1質量部の範囲であってよい。(B)成分のうち、触媒の含有量については、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、好ましくは0.00001～0.1質量部の範囲であってよく、さらに好ましくは0.0001～0.01質量部の範囲であってよい。(B)成分のうち、助触媒の含有量については、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、好ましくは0.00001～0.1質量部の範囲であってよく、さらに好ましくは0.0001～0.01質量部の範囲であってよく、なおも好ましくは0.005～0.05質量部の範囲であってよい。

[0036] (C)成分は、重合禁止剤として使用できるような、ニトロキシラジカル化合物である。本明細書においてニトロキシラジカル化合物とは、例えば分子内の $=N-O-X$ 基から誘導された構造として、室温又は重合反応温度条件下では単独で安定な $=N-O\cdot$ フリーラジカルを有する化合物である。この $=N-O\cdot$ フリーラジカルが原料モノマーと反応して、再解離可能な結合を形成することにより、望まざる重合反応を抑止できる。なお、本明細書においては、ニトロキシラジカル化合物はニトロソ化合物(分子内に $R-N=O$ 構造を有する化合物)とは区別されることに留意されたい。すなわち、室温又は重合反応温度条件下において $=N-O\cdot$ フリーラジカルを有さない化合物は、ニトロキシラジカル化合物とは区別される。ここで室温とは、JIS Z 8703:1983に定義される常温、すなわち $20\pm 15^{\circ}C$ のことを言う。また重合反応温度条件は、使用する原料に依るが、例えば $100\sim 300^{\circ}C$ の範囲、好ましくは $200^{\circ}C$ 近傍の温度のことを言う。

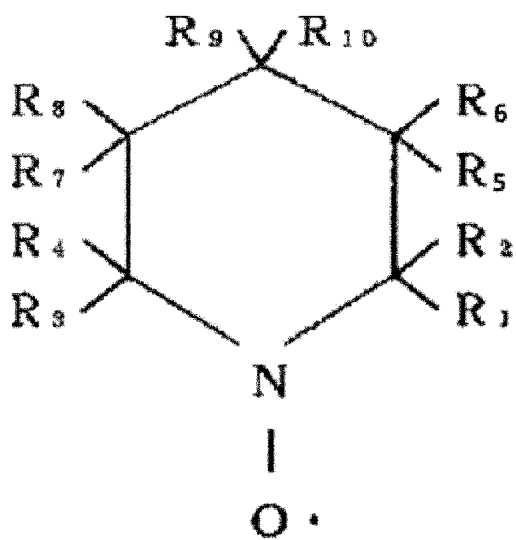
[0037] (C)成分の例としては、例えば下記構造式のいずれかを有するものが挙げられる。

[0038]

[化3]

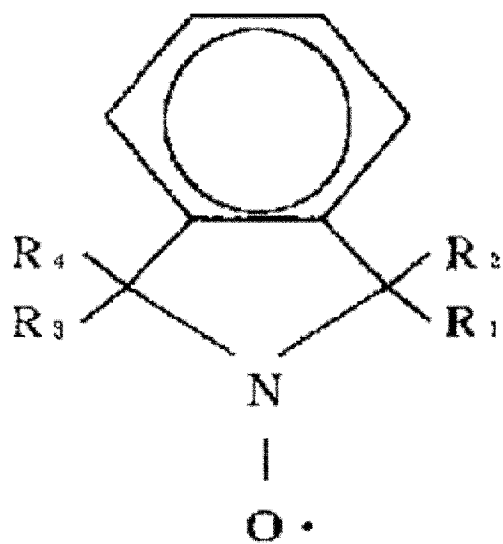


[0039] [化4]



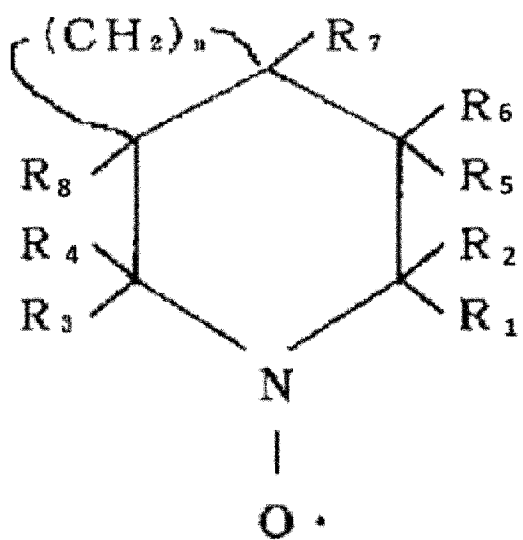
[0040]

[化5]



(3)

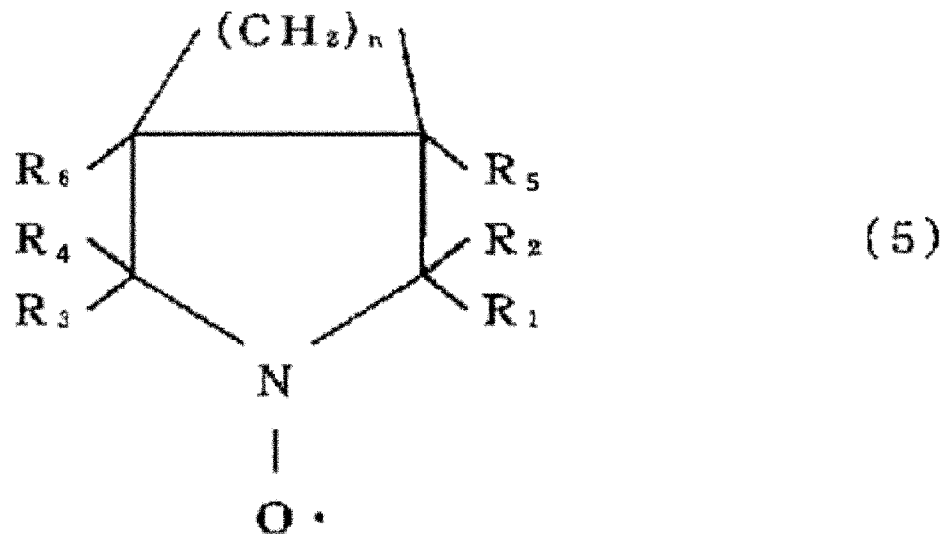
[0041] [化6]



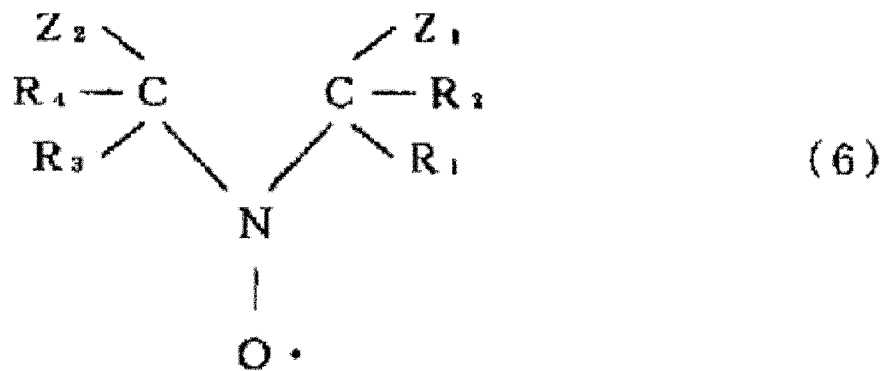
(4)

[0042]

[化7]



[0043] [化8]



[0044] 上記一般式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 Z_1 、及び Z_2 は、それぞれ独立に、炭素数が1～12の飽和又は不飽和の、直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基、炭素数が1～12のエステル基（ $-\text{COOR}$ ）、炭素数が1～12のアルコキシ基（ $-\text{OR}$ ）から選ばれた一種であってよく、同一でも異なってもよい。また、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、及び R_{10} は、それぞれ独立に、炭素数が1～12の飽和又は不飽和の、直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基、炭素数が1～12のエステル基（ $-\text{COOR}$ ）、炭素数が1～12のアルコキシ基（ $-\text{OR}$ ）、水素、ヒドロキシ基（ $-\text{OH}$ ）、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）から選ばれた一種であってよく、同一でも異なってもよい。一般式（4）、（5）中の n は、1～10、好ましくは1～6であってよい。 $=\text{N}-\text{O}-\text{X}$ 基の X は H ・又は下

記化学式（７）で表されるアルキルラジカルである。

[0045] [化9]



ここで、R、R'、R'' は、各々、炭素数が１～１２の飽和又は不飽和の、直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基、炭素数が１～１２のエステル基（－COOR）、炭素数が１～１２のアルコキシ基（－OR）、水素、ヒドロキシ基（－OH）、カルボン酸基（－COOH）、シアノ基（－CN）から選ばれた一種であってよく、同一でも異なってもよい。

[0046] （C）成分の具体例としては、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル フリーラジカル（H－TEMPO）、４－アミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル フリーラジカル（N－TEMPO）、４－オキソ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル フリーラジカル（O－TEMPO）、４－メトキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル フリーラジカル（M－TEMPO）、２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジニルオキシフリーラジカル、２，２，５，５－テトラメチル－１－ピロリジニルオキシフリーラジカル、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジニルオキシフリーラジカル、３－カルバモイル－２，２，５，５－テトラメチルピロリジン－１－イルオキシフリーラジカル、ジ－t e r t－ブチルニトロキシフリーラジカル、２，６－ジ－t e r t－ブチル－α－（３，５－ジ－t e r t－ブチル－４－オキソ－２，５－シクロヘキサジエン－１－イリデン）－p－トリルオキシフリーラジカル、２，２－ジ（４－t e r t－オクチルフェニル）－１－ピクリルヒドラジルフリーラジカル等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

- [0047] (C) 成分の含量は、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、(A) 成分に対する濃度として、好ましくは10 ppm以上10000 ppm以下であってよく、より好ましくは100 ppm以上5000 ppm以下であってよい。
- [0048] 特定の理論に束縛されることを望むものではないが、仮説として下記が考えられる。ニトロキシラジカル化合物はニトロソ基から誘導される構造の安定ラジカルを有しており、水素ラジカルのトラップ効果は、ニトロソ化合物やその他の重合禁止剤に比べて高く、従来であれば過少量と思われる量（例えば(A) 成分に対する濃度として10～100 ppm程度の量）で添加したとしても、重合抑制効果が発揮され则认为られる。その一方で、ニトロキシラジカル化合物は高温下（例えば200℃近傍）ではトラップした炭素ラジカルとの結合が開裂するため、従来であれば過剰量と思われる量（例えば(A) 成分に対する濃度として2000 ppm～10000 ppmといった量）で添加したとしても、重合反応が起こる温度（例えば200℃近傍）で揮発し、本来望まれるタイミングでの重合を阻害しないという顕著な効果が得られると认为られる。
- [0049] 好ましい実施形態では、(C) 成分が芳香族ではないニトロキシラジカル化合物であってよく、より好ましくは脂環式ニトロキシラジカル化合物、すなわち飽和ヘテロ環を有する化合物であってよい。(C) 成分が芳香環を有しないと、上述した高温下での開裂による効果をより発揮しやすいと认为られる。また脂環式ニトロキシラジカル化合物は、その嵩高い構造によって、ニトロキシラジカル化合物の中でも上述した効果が一層大きくなると认为られる。
- [0050] こうした本実施形態の効果は、(B) 成分と(C) 成分の特定の組み合わせから得られる相乗効果である。
- [0051] 本明細書において、オレフィン単量体単位とは、炭素数2以上20以下の α -オレフィン及び炭素数5以上20以下の環状オレフィンから選ばれる一種以上であり、実質的に酸素や窒素、ハロゲンを含まず、炭素と水素から構

成される化合物（単位）を指すものとする。炭素数2以上20以下の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン等が例示できるが、これらに特に限定されない。炭素数5以上20以下の環状オレフィンとしては、ノルボルネン、シクロペンテン等が例示できるが、これらに特に限定されない。好ましいオレフィン単量体単位としては、エチレンとエチレン以外の α -オレフィンや環状オレフィンとの組み合わせであってよい。好ましい実施形態では、オレフィン単量体単位がエチレン及び炭素数3以上の α -オレフィンからなる群の1種以上を含んでいてよい。

[0052] 本明細書において、芳香族ビニル化合物単量体単位とは、炭素数8以上20以下の芳香族ビニル化合物（単位）を指す。芳香族ビニル化合物単量体単位としては、スチレン、パラメチルスチレン、パライソブチルスチレン、各種ビニルナフタレン、各種ビニルアントラセン等を例示できるが、これらに特に限定されない。

[0053] 本明細書において、芳香族ポリエン単量体単位とは、その分子内にビニル基及び／又はビニレン基を複数有する炭素数5以上20以下のポリエン化合物（単位）を指す。芳香族ポリエン単量体単位としては、好ましくは、オルト、メタ、パラの各種ジビニルベンゼン又はこれらの混合物、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセン、p-2-プロペニルスチレン、p-3-ブテニルスチレン等の芳香族ビニル構造を有し、実質的に酸素や窒素、ハロゲンを含まず、炭素と水素から構成される化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。また芳香族ポリエン単量体単位としては、特開2004-087639号公報に記載されている二官能性芳香族ビニル化合物、例えば1,2-ビス（ビニルフェニル）エタン（略称：BVPE）を芳香族ポリエン単量体として用いることもできる。これらの中で好ましくは、オルト、メタ、パラの各種ジビニルベンゼン、又はこれらの混合物が用いられ、好ましくはメタジビニルベンゼン及びパラジビニルベンゼンの混合物を用いてよ

い。本明細書では、これらジビニルベンゼンをジビニルベンゼン類と記す。芳香族ポリエンとしてジビニルベンゼン類を用いた場合、硬化処理を行う際に硬化効率が高く、硬化が容易であるため好ましい。

[0054] 本共重合体において、芳香族ポリエン単量体単位に由来するビニル基及び／又はビニレン基（好ましくビニル基）の含有量は数平均分子量あたり1.5個以上20個未満であってよく、好ましくは2個以上7個未満であってよい。当該ビニル基及び／又はビニレン基の含有量が1.5個以上だと、架橋効率が高くなり、十分な架橋密度の硬化体を得られ易い傾向にある。共重合体中の数平均分子量あたりの芳香族ポリエン単位（ジビニルベンゼン単位）に由来するビニル基含有量は、例えば、当業者に公知のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により求める標準ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）と、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により得られる芳香族ポリエン単位に由来するビニル基含有量とを比較することで得ることができる。例として、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により得られる各ピーク面積の強度比較により、共重合体中の芳香族ポリエン単位（ジビニルベンゼン単位）に由来するビニル基含有量が0.6質量%であり、GPC測定による標準ポリスチレン換算数平均分子量が49000の場合、本数平均分子量中の芳香族ポリエン単位に由来するビニル基の分子量は、これらの積である299となり、これをビニル基の式量130で割ることで、2.3となる。すなわち、本共重合体中の数平均分子量あたりの芳香族ポリエン単位に由来するビニル基含有量は2.3個であると求められる。共重合体の $^1\text{H-NMR}$ 測定で得られるピークの帰属は文献により公知である。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定で得られるピーク面積の比較から共重合体の組成を求める方法も公知である。さらに本 $^1\text{H-NMR}$ 測定による方法に、公知の定量モードで測定した $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルのピーク面積やその比率のデータを加えて、組成の精度を向上させることも可能である。また本明細書では共重合体中のジビニルベンゼン単位の含量をジビニルベンゼン単位に由来するビニル基のピーク強度（ $^1\text{H-NMR}$ 測定による）から求めている。すなわちジビニルベンゼン単位に由来するビニル基含有量から

、当該ビニル基 1 個は共重合体中のジビニルベンゼンユニット 1 個に由来するとしてジビニルベンゼン単位の含量を求めている。

[0055] 本明細書における数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー; ゲル浸透クロマトグラフィー) 法により得られる、標準ポリスチレン換算の分子量として計算されるものとする。

[0056] 本発明のある実施形態においては、本組成物がさらに下記のうちの一種以上を含んでいてもよい。

(a) 硬化剤

(b) 炭化水素系エラストマー、ポリエーテル系樹脂、芳香族ポリエン系樹脂から選ばれる単数又は複数の樹脂

(c) 単量体

(d) 下記 (i) ~ (iv) の条件をすべて満たす、上記の共重合体とは別のオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体

(i) 共重合体の数平均分子量が 500 以上 10 万未満である。

(ii) 芳香族ビニル化合物単量体単位が、炭素数 8 以上 20 以下の芳香族ビニル化合物であり、芳香族ビニル化合物単量体単位の含量が 70 質量%以下、好ましくは 0 質量%を超え 70 質量%以下である。

(iii) 芳香族ポリエンが、分子内にビニル基及び/又はビニレン基を複数有する炭素数 5 以上 20 以下のポリエンから選ばれる一種以上であり、かつ芳香族ポリエン単量体単位に由来するビニル基及び/又はビニレン基の含有量が数平均分子量あたり 1.5 個以上 20 個未満である。

(iv) オレフィン単量体単位が炭素数 2 以上 20 以下のオレフィンから選ばれる単数又は複数であり、オレフィン単量体単位の含量が 30 質量%以上であり、前記オレフィン単量体単位と芳香族ビニル化合物単量体単位と芳香族ポリエン単量体単位の合計が 100 質量%である。

[0057] <硬化剤>

本組成物が含んでよい硬化剤としては、従来から芳香族ポリエン、芳香族

ビニル化合物の重合、又は硬化に使用できる公知の硬化剤を用いることが可能である。このような硬化剤には、ラジカル重合開始剤（ラジカル発生剤）、カチオン重合開始剤、アニオン重合開始剤が例示できるが、好ましくはラジカル重合開始剤を用いることができるが、その種類は特に限定されない。さらに好ましくは、有機過酸化物系（パーオキサイド）、アゾ系重合開始剤等であり、用途、条件に応じて自由に選択できる。有機過酸化物が掲載されたカタログは日油社ホームページ、例えば<https://www.nof.co.jp/business/chemical/chemical-product01>からダウンロード可能である。また、富士フィルム和光純薬社や東京化成工業社のカタログ等にも記載されている有機過酸化物も使用可能である。また公知の光、紫外線、放射線を用いる光重合開始剤を硬化剤として用いることもできる。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、又は光アニオン重合開始剤が挙げられる。このような光重合開始剤は例えば東京化成工業社から入手できる。さらに、放射線あるいは電子線そのものによる硬化も可能である。また、硬化剤を含まず、含まれる原料の熱重合による架橋、硬化を行うことも可能である。

[0058] 硬化剤の使用量に特に制限はないが、例えば共重合体である本化合物 100 質量部に対し、硬化剤を 0.01～10 質量部含めてよい。過酸化物系（パーオキサイド）、アゾ系重合開始剤等の硬化剤を用いる場合には、その半減期を考慮し、適切な温度、時間で硬化処理を行う。この場合の条件は、硬化剤に合わせて任意であるが、一般的には 50℃から 200℃程度の温度範囲が適当である。

[0059] <炭化水素系エラストマー>

本組成物が含んでよい炭化水素系エラストマーの使用量は、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、共重合体である本化合物 100 質量部に対し、1～200 質量部が好ましく、1～100 質量部がより好ましく、1～50 質量部が最も好ましい。炭化水素系エラストマーとしては、数平均分子量が 100 以上 100000 以下であることが好ましく

、１０００以上４５００以下であることがより好ましい。炭化水素系エラストマーとして好ましくは、エチレン系やプロピレン系のエラストマー、共役ジエン系重合体や芳香族ビニル化合物ー共役ジエン系のブロック共重合体又はランダム共重合体、及びこれらの水素化物（水添物）から選ばれる単数又は複数のエラストマー等が例示できるが、これらに特に限定されない。エチレン系エラストマーとしては、エチレンーオクテン共重合体やエチレンー１ーヘキセン共重合体等のエチレンー α オレフィン共重合体、ＥＰＲ、ＥＰＤＭ等が挙げられ、プロピレン系エラストマーとしては、アタクティックポリプロピレン、低立体規則性のポリプロピレン、プロピレンー１ーブテン共重合体等のプロピレンー α オレフィン共重合体等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0060] 共役ジエン系重合体としては、ポリブタジエンや１，２ーポリブタジエンが挙げられるが、これらに特に限定されない。芳香族ビニル化合物ー共役ジエン系のブロック共重合体又はランダム共重合体、及びこれらの水素化物（水添物）としては、ＳＢＳ、ＳＩＳ、ＳＥＢＳ、ＳＥＰＳ、ＳＥＥＰＳ、ＳＥＥＢＳ等が例示できるが、これらに特に限定されない。好適に用いることができる１，２ーポリブタジエンは、例えば、日本曹達社から、液状ポリブタジエン：製品名Ｂー１０００、２０００、３０００の製品名で入手できる。また、好適に用いることができる１，２ーポリブタジエン構造を含む共重合体としては、TOTAL CRAY VALLEY社の製品名「Ricon 100」が例示できる。これら炭化水素系エラストマーから選ばれる単数又は複数の樹脂が、特に室温（２５℃）で液状（概ね３０００００ｍＰａ・ｓ以下）の場合、本組成物の未硬化状態での取扱性や成形加工性（熱可塑性樹脂としての取り扱い性）の観点から、その使用量は、共重合体である本化合物１００質量部に対し、好ましくは１５０質量部以下、より好ましくは１～３０質量部、最も好ましくは１～２０質量部の範囲であってよい。

[0061] ＜ポリエーテル系樹脂＞

本組成物が含んでよいポリエーテル系樹脂としては、例えばポリフェニレ

ンエーテルやポリエーテルが挙げられる。ポリフェニレンエーテルとしては、市販の公知のポリフェニレンエーテルを用いることができ、その種類は特に限定されない。ポリフェニレンエーテルの数平均分子量は任意であり、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、組成物の成形加工性を考慮すると、数平均分子量（ M_n ）は好ましくは1万以下、最も好ましくは5000以下である。数平均分子量は好ましくは500以上であってよい。

[0062] また本組成物の硬化を目的とした添加の場合、ポリフェニレンエーテル等のポリエーテル系樹脂の分子末端が官能基で変性されていることが好ましい。また、本組成物の硬化を目的とした添加の場合、ポリフェニレンエーテル等のポリエーテル系樹脂が一分子内に複数の官能基を有していることが好ましく、例えばポリエーテル系樹脂は変性ポリフェニレンエーテルであってよい。官能基としては、ラジカル重合性の官能基、エポキシ基等の官能基が挙げられ、好ましくは、ラジカル重合性の官能基である。ラジカル重合性の官能基としては、ビニル基が好ましい。ビニル基としては、アリル基、（メタ）アクリロイル基、芳香族ビニル基からなる群の一種以上が好ましく、（メタ）アクリロイル基、芳香族ビニル基からなる群の一種以上がより好ましく、芳香族ビニル基が最も好ましい。つまり、本実施形態の組成物においては、分子鎖の両末端がラジカル重合性の官能基で変性されている二官能性ポリフェニレンエーテルが特に好ましい。このようなポリフェニレンエーテルとしてはSABIC社のNoryl（商標）SA9000（両末端にメタクリロイル基を有する変性ポリフェニレンエーテル、数平均分子量2200）や三菱ガス化学社製二官能ポリフェニレンエーテルオリゴマー（OPE-2St、両末端にビニルベンジル基を有する変性ポリフェニレンエーテル、数平均分子量1200）等が挙げられる。また、旭化成社のアリル化PPEも用いることができる。これらの中で好ましくは三菱ガス化学社製二官能ポリフェニレンエーテルオリゴマー（OPE-2St）を用いることができる。

[0063] ポリエーテル系樹脂としては、JSR社の芳香族ポリエーテル（ELPA

C H C - F シリーズ) 等も用いることができる。本組成物におけるポリフェニレンエーテル等のポリエーテル系樹脂の使用量は、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、(A) 成分 100 質量部に対し、1 ~ 200 質量部が好ましく、1 ~ 100 質量部がより好ましい。

[0064] <芳香族ポリエン系樹脂>

本組成物が含んでよい芳香族ポリエン系樹脂とは、日鉄ケミカル&マテリアル社製、ジビニルベンゼン系反応性多分岐共重合体(PDV)を包含する。このようなPDVは、例えば文献「多官能芳香族ビニル共重合体の合成とそれを用いた新規IPN型低誘電損失材料の開発」(川辺 正直、エレクトロニクス実装学会誌 p125、Vol. 12 No. 2 (2009))等に記載されている。本組成物に用いる芳香族ポリエン系樹脂の使用量は、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、共重合体である本化合物 100 質量部に対し、1 ~ 200 質量部が好ましく、1 ~ 100 質量部がより好ましく、1 ~ 50 質量部が最も好ましい。芳香族ポリエン系樹脂のこれら好ましい数値範囲内の量の使用は、他の部材との接着性の低下や靱性の低下を防ぐために好ましい。

[0065] <単量体>

本組成物が含んでよい単量体の使用量は、上記の共重合体 100 質量部に対し、好ましくは 100 質量部以下であってよく、また本組成物は実質的に単量体を含まなくてもよい。本明細書において単量体とは、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合のいずれかで重合可能な単量体で有り、好ましくはラジカル重合可能な単量体である。その分子量は 5000 以下が好ましく、5000 未満が好ましく、1000 以下がより好ましく、1000 未満がより好ましく、500 以下がさらに好ましく、500 未満がさらに好ましい。単量体としては上述した「芳香族ビニル化合物」や「芳香族ポリエン」の単量体単位と同じ構造の単量体を含んでもよい。また好ましくは、単量体は下記の極性単量体を含んでもよい。本組成物が含んでよい単量体の含有量について、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが

、上記の共重合体である（A）成分１００質量部に対して、好ましくは５０質量部以下であってよく、より好ましくは５０～３００質量部であってよく、さらに好ましくは１００～２００質量部の範囲であってよい。

[0066] ＜極性単量体＞

本組成物が含んでよい極性単量体の使用量は、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、上記共重合体１００質量部に対し、好ましくは１００質量部以下であってよく、より好ましくは０．１～２０質量部であってよく、さらに好ましくは０．１～１０質量部の範囲であってよい。この好ましい数値範囲の量の使用により、得られる硬化体の誘電率や誘電正接が高くなりすぎない効果が得られる傾向にある。本明細書において極性単量体とは、分子内に酸素、窒素、リン、硫黄から選ばれる単数又は複数の原子を有する単量体である。好適に用いることができる極性単量体としては、分子量５０００未満が好ましく、１０００未満がより好ましく、５００未満がさらに好ましい。極性単量体としては、ラジカル重合開始剤により重合させることが可能な極性単量体が好ましい。極性単量体としては、各種のマレイミド類、ビスマレイミド類、無水マレイン酸、トリアリルイソシアヌレート、グリシジル（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等が挙げられるが、これらに特に限定されない。本実施形態に使用可能なマレイミド類、ビスマレイミド類は、例えば国際公開第２０１６／１１４２８７号や特開２００８－２９１２２７号等に記載されており、例えば大和化成工業社、日本化薬社、Designer molecules inc社から購入できる。また信越化学工業社製ビスマレイミド系樹脂「SLK」も用いることができる。これらマレイミド基含有化合物は、有機溶剤への溶解性、高周波特性、導体との高接着性、プリプレグの成形性等の観点から、ビスマレイミド類が好ましい。これらマレイミド基含有化合物は、有機溶媒への溶解性、高周波特性、導体との高接着性、プリプレグの成形性等の観点から、ポリアミノビスマレイミド化合物として用いてもよい。ポリアミノビスマレイミド化合物は、例えば、末端に２

個のマレイミド基を有する化合物と分子中に２個の一級アミノ基を有する芳香族ジアミン化合物とをマイケル付加反応させることにより得ることができる。少量の添加で高い架橋効率を得ようとする場合、二官能基以上の多官能基を有する極性単量体の使用が好ましく、そのような極性単量体としては、ビスマレイミド類、トリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等が例示できる。

[0067] <別のオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体>

本組成物は、上述した共重合体とは別のオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体から選ばれる単数又は複数を含んでもよく、下記条件のいずれかを満たしてよい。

（ｉ）共重合体の数平均分子量が５００以上１０万未満である。

（ｉｉ）芳香族ビニル化合物単量体単位が、炭素数８以上２０以下の芳香族ビニル化合物であり、芳香族ビニル化合物単量体単位の含量が７０質量％以下、好ましくは０質量％を超え７０質量％以下である。

（ｉｉｉ）芳香族ポリエン単量体単位が、分子内にビニル基及び／又はビニレン基を複数有する炭素数５以上２０以下のポリエンから選ばれる一種以上であり、かつ芳香族ポリエン単量体単位に由来するビニル基及び／又はビニレン基の含有量が数平均分子量あたり１．５個以上２０個未満である。

（ｉｖ）オレフィン単量体単位が炭素数２以上２０以下のオレフィンから選ばれる単数又は複数であり、前記オレフィン単量体単位の含量が３０質量％以上であり、前記オレフィン単量体単位と芳香族ビニル化合物単量体単位と芳香族ポリエン単量体単位の合計が１００質量％である。

[0068] このような別の共重合体は、例えば、国際公開第２０２１／１１２０８７号、国際公開第２０２１／１１２０８８号、及び国際公開第２０２２／０１４５９９号等に記載されているものであってよい。このような上述した特定の条件をすべて満たす、別のオレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体は、軟質でかつ低誘電率、低誘電正接を示す傾向にあるので、上述した共重合体である本化合物と組み合わせ、組成物とすることで、幅広

い物性をカバーする低誘電率、低誘電正接の硬化体を与えることも可能である。

[0069] <製造方法>

本組成物は、公知の製法を適用して製造することができ、その製造方法は特に限定されない。例えば特開2009-161743号公報、特開2010-280771号公報、国際公開第00/37517号等に記載されている方法に基づいて製造可能である。また、遷移金属化合物と助触媒とから構成されるシングルサイト配位重合触媒を用いると、効率よくオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を製造できるため好ましい。当該製造方法では、オレフィン単量体と、芳香族ビニル化合物単量体と、芳香族ポリエン単量体とを含んだ原料に対して、下記の一般式(1)で表される遷移金属化合物を触媒として添加できる。

[化10]



ここで式中のMはジルコニウム又はハフニウムであり、

Cp1、Cp2は置換基を有しないシクロペンタジエニル基であるか、又は環状構造を有しないアルキル置換基を1個又は2個有するシクロペンタジエニル基である。Cp1とCp2は互いに同一であっても異なってもよく、またCp1、Cp2基のうちひとは置換基を有しないインデニル基であるか、又は環状構造を有しないアルキル置換基を1個又は2個有するインデニル基であってもよく、

またYは、Cp1、Cp2と結合を有し、水素原子若しくは置換基を有する炭素、珪素、ゲルマニウム、又はホウ素であり、置換基は互いに異なっても同一でもよく、環状構造を有していてもよく、

Xはそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、アルキル基、及びアリアル基からなる群から選択されるか、又は、2つのXが結合してジエン基を構成する。

[0070] さらに、有機アルミニウム化合物及びホウ素化合物からなる群から選択される一種以上を含む助触媒と、上記の重合禁止剤を添加することで、触媒及び助触媒からなる活性種を形成し、原料のシングルサイト配位重合反応を開始することで組成物を製造できる。

[0071] <ワニス>

本発明に係るある実施形態では、上述した組成物と、溶剤と、を含んだワニスも提供できる。なお、本明細書では、溶剤を含むことで特に液状となるものをワニスと称する。

[0072] 上記ワニスは、上述した通り適切な粘度を有し、粘稠な液状を示す。当該ワニスは、適当な方法で他の素材に塗布、含浸、充填、あるいは滴下し、溶剤を除くことで、成形体とすることができる。さらに熱や光により硬化させて目的の硬化体を得ることができる。このような性状は、各種トランスファー成形（圧入成形）したり、基板や半導体デバイス材料の上又は間に塗布したり、押出ラミネーション、又はスピコートでシート、フィルムに成形し、その後に硬化したりして絶縁皮膜や絶縁層を形成できるため、有用である。また、共重合体である本化合物の製造に使用される重合液（一般的には共重合体である本化合物の他にトルエンやエチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の重合に用いられる溶媒と、スチレン、ジビニルベンゼン等の残留モノマーやオレフィンモノマー等の残留モノマー、触媒や助触媒成分を含む）をそのままワニスとして用いることもできる。あるいは、本重合液から溶媒や残留モノマーの一部、又は全部を減圧で留去し、必要に応じて前記溶剤で希釈することでもワニスを得ることができる。すなわち、本ワニスは、重合の際の残留モノマーや重合に用いられた溶媒を含んでいてもよい。

[0073] <溶剤>

本組成物に対し、必要に応じて適切な溶剤（溶媒）を添加してもよい。また、その使用量は、特に限定されない。溶剤は、組成物の粘度、流動性を調節するために用いる。特に、本実施形態の樹脂組成物がワニス状の場合、溶

剤が好ましく使用される。溶剤としては、大気圧下での沸点が高いと、すなわち揮発性が低いと、塗布した膜の厚さが均一になるため、ある程度以上の沸点を有する溶剤が好ましい。沸点は、大気圧下で概ね75℃以上が好ましく、より好ましくは100℃以上300℃以下、さらに好ましくは130℃以上300℃以下である。溶剤としては、当業界で公知のものを用いることができ、特に限定されないが、例えば、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン（MEK）、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン、アセトン、リモネン、混合アルカン、混合芳香族系溶媒等が用いられる。本実施形態の組成物に用いる溶剤の使用量は、所望性能に応じて適宜設定することができ、任意であるが、（A）成分100質量部に対し、5～500質量部が好ましく、10～400質量部がより好ましく、50～370質量部が最も好ましい。

[0074] 本組成物の構成成分として、トルエンやその他の芳香族系溶媒に溶解性が低い原料、例えば特定のビスマレイミドを用いる場合、溶媒としてメチルエチルケトン（MEK）を用いることができる。

[0075] 本組成物やワニスは、所望する効果や目的を阻害しない範囲で、当業界で通常樹脂に用いられる添加剤、例えば酸化防止剤、耐候剤、光安定剤、滑剤、相溶化剤、帯電防止剤等を含んでもよい。本実施形態の組成物やワニスは、前記の各種添加物を混合・溶解又は溶融して得られるが、混合、溶解、溶融の方法は任意の公知の方法が採用できる。

[0076] 本組成物は、公知の混練法、例えば二軸混練機や各種ロール、各種ニーダー等により混合することができる。また、組成物がワニスである場合には、ワニスへ添加し攪拌することにより混合させてもよい。

[0077] 本発明に係るある実施形態では、上述した組成物、又はワニスの硬化体も提供できる。当該硬化体は、CCL基板、FCCCL基板、層間絶縁材、又はカバーレイの製造に使用できる。すなわち本組成物は、特に高周波信号の電気絶縁材料として好適である。

[0078] <成形体>

本組成物等から得られる成形体の形状は任意である。これら組成物は、熱可塑性樹脂の性状を示すことができる。そのため、架橋を起こさない条件下、熱可塑性樹脂としての公知の成形加工方法、例えば押出成形、射出成形、プレス成形、インフレーション成形等により、実質的に未硬化の状態でシート、チューブ、短冊、ペレット等の形状に成形でき、その後架橋（硬化）させることができる。例えば組成物がワニスの場合、基材上に塗布した後に溶剤を加熱、減圧、風乾等により除去することにより、一般にシートやフィルム状の成形体となる。これらの方法で未硬化のシート、フィルムを得ることができる。また、多孔性の基材や織布、不織布に、本ワニスを含浸させ溶剤を除去し、複合体を得ることもできる。基材上に滴下し、溶剤を除去することで例えば半球状の形状とすることもできる。シートは、シート形状を維持できる程度に未硬化（半硬化）であるか、又は完全硬化後のものであってもよい。組成物の硬化の程度は、公知の動的粘弾性測定法（DMA、Dynamic Mechanical Analysis）により定量的に測定可能である。

[0079] <硬化>

本組成物等から得られる成形体の硬化は、含まれる原料や硬化剤の硬化条件（温度、時間、圧力）を参考に、公知の方法で硬化を行うことができる。用いられる硬化剤が過酸化物の場合は、過酸化物ごとに開示されている半減期温度等を参考に硬化条件を決定することができる。

[0080] 本組成物等から得られる成形体の硬化体は、十分に硬化しており、ASTMに準拠して測定したゲル分（ゲル分率）は、特に限定されないが、90質量%以上であってよい。また硬化体の10～50GHzの測定範囲において、特に好ましくは40GHzにおいて、誘電正接は、特に限定されないが、0.003以下、より好ましくは0.002以下、さらに好ましくは0.001以下が好ましい。さらに具体的には、当該誘電正接は0.00063以下であってよい。

[0081] 本発明のある実施形態では、上記硬化体を含んだCCL基板、FCC基板、層間絶縁材、カバーレイ等の提供も可能である。

実施例

[0082] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらによりなんら限定されるものではない。すなわち、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。また、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における好ましい上限値又は好ましい下限値としての意味をもつものであり、好ましい数値範囲は前記の上限値又は下限値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

[0083] (実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 8)

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 8 は、下記表に記載の原料配合（表中に質量部で記載）に基づいて調製した。

[0084] 特開 2009-161743 号公報、特開 2010-280771 号公報に記載の製造方法に基づいて、各共重合体の製造を行った。触媒としてジメチルメチレンビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド（表中では「Zr 触媒」と記載）を用いた。助触媒としてトリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート（東ソー・ファインケム社製「TRIFABA」）を使用した。

[0085] 重合禁止剤として、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル フリーラジカル（H-TEMPO、東京化成工業社製）、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル フリーラジカル（N-TEMPO、東京化成工業社製）、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル フリーラジカル（O-TEMPO、東京化成工業社製）、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル フリーラジカル（M-TEMPO、東京化成工業社製）、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアセタート（住友化学社製「スミライザーGS」）、N-ニトロソフェニルヒドロキシルア

ミン-アルミニウム塩（富士フィルム和光純薬社製「Q-1301」）を使用した。

[0086] また溶媒としてトルエンを用いた。原料モノマーとしてスチレン（St）、ジビニルベンゼン（DVB）、エチレン（Et）を用い、容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付の重合缶を使用して、上記触媒と助触媒を添加して重合を行い、重合液を得た。重合液の内訳は表に記載の通りである。重合液に重合禁止剤を添加し、表に示す時間を掛けて80℃で加熱し、攪拌しながら濃縮した。各例について、加熱による濃縮時間を変更してMwの増加率をそれぞれ比較した。

[0087]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
重合液(以下内訳)	質量部	100	100	100	100	100	100
共重合体	質量部	17.9	15.3	15.3	17.9	15.3	15.3
トルエン	質量部	50.8	54.3	54.3	50.8	54.3	54.3
スチレン	質量部	27	26.2	26.2	27	26.2	26.2
ジビニルベンゼン	質量部	4.3	4.2	4.2	4.3	4.2	4.2
Zn塩	質量部	0.0006	0.0011	0.0011	0.0006	0.0011	0.0011
助触媒	質量部	0.0021	0.0035	0.0035	0.0021	0.0035	0.0035
重合禁止剤1 (H-TEMPO)	質量部	0.00179	0.00765	0.0153	0.0895	-	-
重合禁止剤2 (N-TEMPO)	質量部	-	-	-	-	0.00765	-
重合禁止剤3 (O-TEMPO)	質量部	-	-	-	-	-	-
重合禁止剤4 (M-TEMPO)	質量部	-	-	-	-	-	0.00765
重合禁止剤5 (スミライザー-GS)	質量部	-	-	-	-	-	-
重合禁止剤6 (Q-1301)	質量部	-	-	-	-	-	-
共重合体に対する重合禁止剤添加量	ppm	100	500	1000	5000	500	500
結果							
加熱濃縮時間	分	55	50	45	35	50	45
Mw増加率	%	0	0	0	0	0	0
加熱濃縮時間	分	135	145	130	135	130	135
Mw増加率	%	0	0	0	0	0	0
加熱濃縮時間	分	-	425	-	-	-	-
Mw増加率	%	-	0	-	-	-	-
硬化物特性							
25℃貯蔵弾性率	MPa	-	-	3.2	5.5	4.1	4.2
誘電率		-	-	2.4	2.4	2.3	2.4
誘電正接		-	-	0.00078	0.00077	0.00071	0.00075

[0088]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
重合液(以下略)								
共重合体	質量部	100	100	100	100	100	100	100
トルエン	質量部	16.7	16.7	13.3	17.9	17.9	16.7	13.3
スチレン	質量部	53.9	53.9	50.9	50.8	50.8	53.9	50.9
ジビニルベンゼン	質量部	27.3	27.3	30.6	27	27	27.3	30.6
Zn粉	質量部	2.1	2.1	5.2	4.3	4.3	2.1	5.2
助触媒	質量部	0.0003	0.0003	0.0008	0.0006	0.0006	0.0003	0.0008
重合禁止剤1 (H-TEMPO)	質量部	0.0011	0.0011	0.0028	0.0021	0.0021	0.0011	0.0028
重合禁止剤2 (M-TEMPO)	質量部	-	-	-	-	-	-	-
重合禁止剤3 (O-TEMPO)	質量部	-	-	-	-	-	-	-
重合禁止剤4 (M-TEMPO)	質量部	-	-	-	-	-	-	-
重合禁止剤5 (スミタサイザー-GS)	質量部	-	-	0.0665	-	-	-	-
重合禁止剤6 (Q-1301)	質量部	-	-	-	0.00179	0.00895	0.0167	0.0665
共重合体に対する重合禁止剤添加量 ppm		無し	1000	5000	100	500	1000	5000
結果								
加熱時間	分	60	60	55	55	45	60	65
Mw増加率	%	130	53	76	0	0	38	4
加熱開始時間	分	185	140	145	125	130	145	140
Mw増加率	%	318	186	436	47	41	82	28
加熱開始時間	分	-	-	-	-	-	-	340
Mw増加率	%	-	-	-	-	-	-	26
硬化特性								
25℃貯蔵弾性率	MPa	3.8	1.8	-	-	-	-	0.5
誘電率		2.5	2.3	-	-	-	-	測定不可
誘電正接		0.00077	0.00074	-	-	-	-	測定不可

[0089] 上記で得られた共重合体である本化合物及び組成物の分析は以下の手段に

よって実施した。

[0090] <分子量の測定>

共重合体の分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法を用いて標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）を求め、そこからその増加率を求めた。測定は以下の条件で行った。

カラム：TSK-GEL MultiporeHXL-M $\phi 7.8 \times 300$ mm（東ソー社製）を2本直列に繋いで用いた。

カラム温度：40℃

溶媒：THF（テトラヒドロフラン）

送液流量：1.0 ml/min

検出器：RI検出器

[0091] 実施例1～7に係る組成物では、いずれの加熱濃縮時間を行った場合であっても、Mwが増加せず、最終的な重合の前段階において望まざる重合が抑制されていたことが確かめられた。

[0092] 一方、重合禁止剤を使用しなかった比較例1では、短い加熱濃縮時間であってもMw増加率が大きく、不適であった。

[0093] ニトロキシラジカル化合物ではない重合禁止剤を用いた比較例2～8では、条件に依っては短い加熱濃縮時間であれば然程Mw増加率が大きくならない場合もあったものの、加熱濃縮時間が長くなるといずれもMw増加率が大きくなってしまい、やはり不適であった。

[0094] さらに多面的に評価をするため、実施例3～7、並びに比較例1、2、8で得られた濃縮液をトルエンで60%まで希釈し、さらに重合開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ビス（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3（日油社製パーヘキシン25B）を、本重合液中の共重合体100質量部に対して1質量部とする量で添加して、溶解し攪拌混合しワニス状の組成物を得た。得られた組成物をガラス板上に設置したテフロン（登録商標）シート上のシリコン製型枠（枠部分長さ7cm、幅7cm、厚さ0.5mm、1.0mm、又は2.0mm）に流し込み、風乾後、さらに真空乾燥機中に

て60℃で3時間以上乾燥させ、未硬化のシートを得た。さらにプレス機にて5MPaの荷重下、テフロンシートとSUS型枠を設置し、120℃30分、150℃30分、その後200℃120分の加熱処理を行い、テフロンシートとSUS型枠を取り除いて硬化シートを得た。

[0095] <誘電率及び誘電損失（誘電正接）>

誘電正接は空洞共振器摂動法（アジレント・テクノロジー社製8722ES型ネットワークアナライザー、キーサイト・テクノロジー株式会社製スプリットシリンダ共振器 40GHz）を使用し、シートから切り出した0.2mm×25mm×30mmのサンプルを用い、23℃、40GHzでの値を測定した。

[0096] <貯蔵弾性率>

動的粘弾性測定装置（レオメトリックス社RSA-III）を使用し、周波数1Hz、温度領域20℃～+300℃の範囲で測定した。厚み約0.2mmのフィルムから測定用サンプル（3mm×40mm）を切り出し測定し、25℃における貯蔵弾性率を求めた。測定に関わる主要測定パラメーターは以下の通りである。

測定周波数 1 Hz

昇温速度 3℃／分

サンプル測定長 13mm

Test Type = Dynamic Temperature Ramp (DTempRamp)

Initial Static Force 5.0g

Auto Tension Sensitivity 1.0g

Max Auto Tension Rate 0.033mm/s

Max Applied Strain 1.5%

Min Allowed Force 1.0g

歪み 0.1%

[0097] 上記実施例及び比較例について、上記の測定方法で得られたパラメータを硬化物特性として表中に記載した。実施例3～7に係る組成物では、硬化体

の25℃貯蔵弾性率はいずれも高い値を示した。また誘電率、誘電正接は十分に低く、低誘電材料としての性能が優れていることが確認された。この性能は重合禁止剤を使用しなかった比較例1と同程度以上であって、本実施形態で用いている重合禁止剤は、低誘電特性に悪影響を及ぼさないことが確認された。なお、比較例1にはMw増加率に問題があることは上述したとおりである。

[0098] 一方、ニトロキシラジカル化合物ではない重合禁止剤を用いた比較例2、8は、25℃貯蔵弾性率が劣化した。特に比較例8は、硬化シートが柔らかく誘電率、誘電正接の測定が不可能であった。

請求の範囲

- [請求項1] (A) オレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体と、
- (B) ホウ素、アルミニウム、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群から選択される一種以上の元素を含んだ化合物と、
- (C) ニトロキシラジカル化合物である重合禁止剤と、
- を含有する組成物。
- [請求項2] オレフィン単量体、芳香族ビニル化合物単量体、及び芳香族ポリエン単量体からなる群から選択される一種以上をさらに含む、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記 (A) オレフィンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体が、下記 (1) ～ (4) の条件を満たす、請求項1に記載の組成物。
- (1) 共重合体の数平均分子量が5 0 0 0以上1 0万以下である。
- (2) 芳香族ビニル化合物単量体単位が、炭素数8以上2 0以下の芳香族ビニル化合物であり、芳香族ビニル化合物単量体単位の含量が0質量%以上7 0質量%以下である。
- (3) 芳香族ポリエン単量体単位が、分子内にビニル基及び／又はビニレン基を複数有する炭素数5以上2 0以下のポリエンから選ばれる一種以上であり、かつ芳香族ポリエン単量体単位に由来するビニル基及び／又はビニレン基の含有量が数平均分子量あたり1．5個以上2 0個未満である。
- (4) オレフィン単量体単位が炭素数2以上2 0以下のオレフィンから選ばれる単数又は複数であり、オレフィン単量体単位と芳香族ビニル化合物単量体単位と芳香族ポリエン単量体単位の合計が1 0 0質量%である。
- [請求項4] 前記 (B) 成分の質量が、前記 (A) 成分の質量の1 %以下である、請求項1に記載の組成物。

- [請求項5] 前記（Ｂ）成分が助触媒を含む、請求項１に記載の組成物。
- [請求項6] 前記（Ｂ）成分が触媒を含む、請求項１に記載の組成物。
- [請求項7] 前記（Ｂ）成分が、ホウ素及びアルミニウムからなる群から選択される一種以上の元素を含んだ化合物を含む、請求項１に記載の組成物。
- [請求項8] 前記（Ａ）成分に対する前記（Ｃ）成分の濃度が、１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下である、請求項１に記載の組成物。
- [請求項9] 前記（Ｃ）成分が、脂環式ニトロキシラジカル化合物を含む、請求項１に記載の組成物。
- [請求項10] 請求項１～９のいずれか一項に記載の組成物の硬化体。
- [請求項11] 請求項１０に記載の硬化体を含む、ＣＣＬ基板、ＦＣＣＬ基板、層間絶縁材、又はカバーレイ。
- [請求項12] オレフィン単量体と、芳香族ビニル化合物単量体と、芳香族ポリエン単量体とを含んだ原料を用意するステップと、
下記の一般式（１）で表される遷移金属化合物であって、
[化1]



（ここで式中のMはジルコニウム又はハフニウムであり、
Cp1、Cp2は置換基を有しないシクロペンタジエニル基であるか、又は環状構造を有しないアルキル置換基を１個又は２個有するシクロペンタジエニル基である。Cp1とCp2は互いに同一であっても異なってもよく、またCp1、Cp2基のうちひとつは置換基を有しないインデニル基であるか、又は環状構造を有しないアルキル置換基を１個又は２個有するインデニル基であってもよく、
またYは、Cp1、Cp2と結合を有し、水素原子若しくは置換基を有する炭素、珪素、ゲルマニウム、又はホウ素であり、置換基は互

いに異なっても同一でもよく、環状構造を有していてもよく、

Xはそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、アルキル基、及びアリール基からなる群から選択されるか、又は、2つのXが結合してジエン基を構成する。)

という触媒と、有機アルミニウム化合物及びホウ素化合物からなる群から選択される一種以上を含む助触媒と、を用意するステップと、

前記原料、前記触媒、前記助触媒、及び、ニトロキシラジカル化合物である前記重合禁止剤を混合し、前記触媒及び前記助触媒からなる活性種を形成し、前記原料のシングルサイト配位重合反応を開始するステップと、

を含む、組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 210/00 (2006.01)i; C08F 4/6592 (2006.01)i FI: C08F210/00; C08F4/6592 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) C08F210/00; C08F4/6592 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/014599 A1 (DENKA CO., LTD.) 20 January 2022 (2022-01-20) claims, examples	1-12
A	JP 2018-080248 A (DENKA CO., LTD.) 24 May 2018 (2018-05-24) claims, examples	1-12
A	JP 2014-507533 A (NALCO CO.) 27 March 2014 (2014-03-27) claims, examples	1-12
A	JP 2009-114186 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 28 May 2009 (2009-05-28) claims, examples	1-12
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 01 May 2024		Date of mailing of the international search report 21 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2024/009967

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/014599	A1	20 January 2022	US	2023/0287222	A1	
				claims, examples			
				EP	4183843	A1	
				CN	115698200	A	
				KR	10-2023-0038413	A	

JP	2018-080248	A	24 May 2018	(Family: none)			

JP	2014-507533	A	27 March 2014	US	2012/0203020	A1	
				claims, examples			
				WO	2012/106410	A2	
				EP	2670800	A2	
				CN	103339179	A	
KR	10-2013-0119969	A					

JP	2009-114186	A	28 May 2009	US	2009/0114878	A1	
				claims, examples			
				EP	2055691	A1	
				CN	101423449	A	
				KR	10-2009-0045871	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08F 210/00(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i
FI: C08F210/00; C08F4/6592

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））
C08F210/00; C08F4/6592

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2022/014599 A1（デンカ株式会社）20.01.2022（2022 - 01 - 20） 請求の範囲，実施例	1-12
A	JP 2018-080248 A（デンカ株式会社）24.05.2018（2018 - 05 - 24） 特許請求の範囲，実施例	1-12
A	JP 2014-507533 A（ナルコ カンパニー）27.03.2014（2014 - 03 - 27） 特許請求の範囲，実施例	1-12
A	JP 2009-114186 A（エボニック デグサ ゲーエムベーハー）28.05.2009（2009 - 05 - 28） 特許請求の範囲，実施例	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
01.05.2024

国際調査報告の発送日
21.05.2024

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）
佐藤 貴浩 4W 5811
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/JP2024/009967

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/014599	A1	20.01.2022	US 2023/0287222 A1 請求の範囲, 実施例 EP 4183843 A1 CN 115698200 A KR 10-2023-0038413 A	
JP	2018-080248	A	24.05.2018	(ファミリーなし)	
JP	2014-507533	A	27.03.2014	US 2012/0203020 A1 請求の範囲, 実施例 WO 2012/106410 A2 EP 2670800 A2 CN 103339179 A KR 10-2013-0119969 A	
JP	2009-114186	A	28.05.2009	US 2009/0114878 A1 請求の範囲, 実施例 EP 2055691 A1 CN 101423449 A KR 10-2009-0045871 A	