

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和5年1月27日(2023.1.27)

【国際公開番号】WO2022/181758

【出願番号】特願2022-541780(P2022-541780)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2 9 9 / 0 2 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 8 J 5 / 2 4 (2 0 0 6 . 0 1)

【 F I 】

C 0 8 F 2 9 9 / 0 2

C 0 8 J 5 / 2 4 C E R

C 0 8 J 5 / 2 4 C E Z

10

【手続補正書】

【提出日】令和4年7月6日(2022.7.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

20

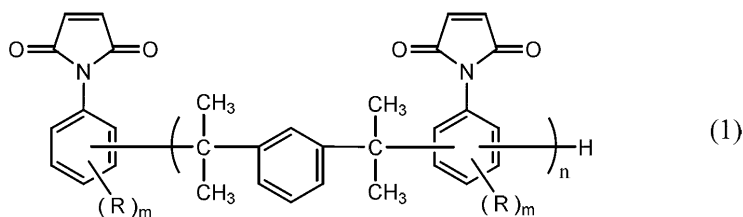
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表されるマレイミド化合物(A)と、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(B)とを含有し、成分(A)1当量に対して成分(B)が0.5~4.2当量である硬化性樹脂組成物。

【化1】



30

(式(1)中、Rは水素原子又はメチル基を表す。mは0~3の整数を表す。nは繰り返し数であり、その平均値は $1 < n < 5$ である。)

【請求項2】

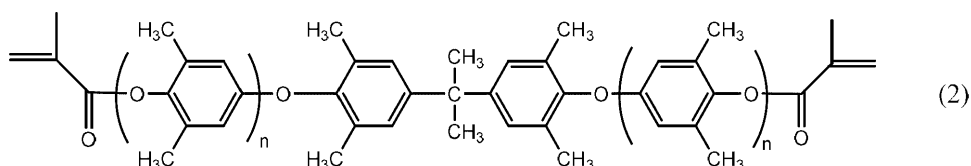
前記成分(B)が(メタ)アクリル基を有するポリフェニレンエーテル化合物である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

40

【請求項3】

前記成分(B)が下記式(2)で表される化合物又は下記式(4)で表される化合物である請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

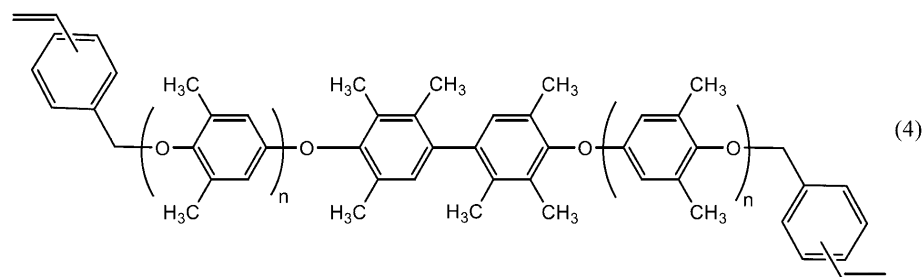
【化2】



50

(式(2)中、 n は繰り返し数であり、その平均値は $1 < n < 10$ である。)

【化3】



10

(式(4)中、 n は繰り返し数であり、その平均値は $1 < n < 10$ である。)

【請求項4】

さらに硬化促進剤を含有する請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物をシート状の繊維基材に保持したプリプレグ。

【請求項6】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物、又は請求項5に記載のプリプレグを硬化して得られる硬化物。

20

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0100】

[合成例1]

芳香族アミン樹脂(A-1)の合成

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アニリン192部とトルエン112部、1,3-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン100部を仕込み、35%塩酸21.5部を10分かけて滴下した。系内を160に昇温し、水、トルエンを留去しながら同温度で17時間反応を行った。その後80まで冷却したのち、トルエン124部を加え、30%水酸化ナトリウム水溶液30部を10分かけて滴下した。その後同温度で2時間攪拌し、30分静置した。分離した下層の水層を除去し、反応液の水洗を洗浄液が中性になるまで繰り返した。次いでロータリーエバポレーターで油層から加熱減圧下において過剰のアニリンとトルエンを留去することにより前記式(3)で表される芳香族アミン樹脂(A-1)158部を得た。芳香族アミン樹脂(A-1)のアミン当量は186.1g/eq、軟化点は58.8であった。GPC分析(RI)により、 $n=1$ 体は62.5面積%であった。GPCチャートは図1に記す。

30

40

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0102】

[参考例1、実施例2~5、比較例1~6]

マレイミド化合物と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を表1に示

50

す割合で測り取り、樹脂固形分50%になるようにトルエンを加えたのち、70℃で1時間加熱混合することでワニスを作製した。このときの樹脂の溶解性と相溶性を目視で確認して、後述の条件にて評価した。結果は表1に示す。

さらに、硬化促進剤としてDCP（ジクミルパーオキサイド、化薬ヌーリオン社製）をワニスに溶解させた。硬化促進剤が溶解したワニスを真空乾燥機にて80℃で30分、120℃で1時間加熱することで硬化性樹脂組成物を調製した。得られた硬化性樹脂組成物を銅箔で挟み、真空下で1MPaの圧力をかけ220℃で2時間硬化させた。このときの硬化性を確認して、後述の条件にて評価した。得られた硬化物について各種測定した結果は表1に示す。

【**手続補正4**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】0105

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【**0105**】

【**表1**】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
マレイミド化合物	M-1	50	25	10	5	50	75	100				
	MIR-3000									50		
	BMI-70										50	
	BMI-2300											50
ポリフェニレンエーテル構造を有する化合物	SA-9000-111	50	75	90	95		25		100	50	50	50
	OPE-2st 1200					50						
M-11当量に対するSA-9000-111の当量		0.2	0.7	2	4.2	0.5	0.1	-	-	-	-	-
硬化促進剤	DCP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
溶剤溶解性	トルエン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
相溶性		○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
220℃硬化性		○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
耐熱性	Tg[℃]	255.9	237.9	211.9	209.3	283.3	276.6	280.3	-	213.6	257.1	235.5
	弾性率低下温度[℃]	191.8	192.2	159.0	151.3	233.6	204.4	158.1	-	191.0	218.5	210.4
機械強度	引張強性率[GPa]	2.12	1.77	1.92	1.96	1.83	2.64	2.98	-	1.96	1.94	2.1
	最大点応力[MPa]	64.1	71.8	60.8	32.3	73	46.3	36.4	-	58.1	41.6	36.3
	最大点伸び[%]	3.69	4.79	4.02	2.47	1.67	1.99	1.92	-	3.20	2.56	2.05
	銅箔ピール強度[N/mm]	0.45	0.54	0.51	0.35	0.38	0.33	0.24	-	0.38	0.51	0.32
吸水特性	吸水率[%]	0.33	0.05	0.11	0.08	0.22	0.51	0.65	-	0.21	0.78	0.88
	誘電率Dk[-]	2.657	2.475	2.479	2.487	2.524	2.697	2.573	-	2.717	2.595	2.727
誘電特性(10GHz)	24h吸水後誘電率Dk[-]	2.692	2.493	2.492	2.501	2.554	2.733	2.672	-	2.753	2.666	2.838
	誘電正接Df[-]	0.0026	0.0029	0.0028	0.0030	0.0028	0.0023	0.0017	-	0.0029	0.0026	0.0022
	24h吸水後誘電正接Df[-]	0.0038	0.0036	0.0032	0.0033	0.0040	0.0045	0.0043	-	0.0043	0.0062	0.0074

【**手続補正5**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】0106

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【**0106**】

実施例2~5はいずれも溶剤溶解性、相溶性が良好であり、220℃2時間で硬化反応が良好に進行し、耐熱性、銅箔ピール強度、耐湿性、誘電特性に優れることが確認された。比較例1はマレイミド化合物(M-1)を多く用いているため、吸水率、誘電特性が高い(悪い)ことが確認された。比較例2のようにマレイミド化合物(M-1)単独の場合、耐熱性、誘電正接は良好であるが、銅箔ピール強度が低く、さらに吸水率が高いため吸水後の誘電正接も悪化することが確認された。比較例3のように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単独では、220℃2時間の硬化条件では硬化しなかった。比較例4~6のように他のマレイミド樹脂を用いた場合は、溶剤溶解性や相溶性が悪く、誘電特性及び吸水後の誘電特性が高い(悪い)結果となった。