

(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
2018年11月1日(01.11.2018)



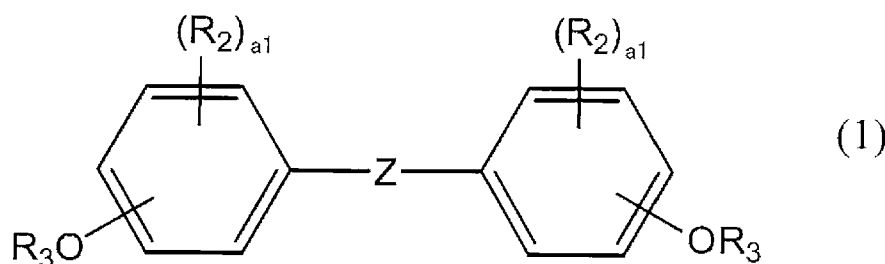
(10) 国際公開番号

WO 2018/199157 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 222/40 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/016785
- (22) 国際出願日: 2018年4月25日(25.04.2018)
- (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 2017-090437 2017年4月28日(28.04.2017) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU 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: 松浦 一貴(MATSUURA Kazuki); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 中西 政隆(NAKANISHI Masataka); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 窪木 健一(KUBOKI Kenichi); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング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, 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, JP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: MALEIMIDE RESIN COMPOSITION, PREPREG AND CURED PRODUCT OF SAME

(54) 発明の名称: マレイミド樹脂組成物、プリプレグ及びその硬化物



(57) Abstract: Provided are: a maleimide resin composition, a cured product of which exhibits excellent electrical characteristics and the like; a prepreg; and a cured product of the prepreg. A maleimide resin composition according to the present invention contains a maleimide resin that has N maleimide groups (N is an integer and the average thereof is more than 2) and a specific methallyl group-containing compound that is represented by formula (1) or the like. (In the formula, each of R₂ and R₃ represents a methallyl group, a hydrogen atom or the like; Z has a specific structure; and a 1 represents an integer of 1-4.)

(57) 要約: 硬化物とした場合、優れた電気特性等を示すマレイミド樹脂組成物、プリプレグ及びその硬化物を提供する。マレイミド樹脂組成物は、N個のマレイミド基を有するマレイミド樹脂(Nは整数でありその平均値は2より大きい)と、下記式(1)等で表される特定のメタリル基含有化合物とを含有する。(式中、R₂及びR₃は、メタリル基又は水素原子等を表し、Zは特定の構造を有し、a 1は1~4の整数を表す。)

[続葉有]

WO 2018/199157 A1

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：マレイミド樹脂組成物、プリプレグ及びその硬化物 技術分野

[0001] 本発明は、マレイミド樹脂組成物、プリプレグ及びその硬化物に関する。
詳しくは、高信頼性半導体封止材用途、電気・電子部品絶縁材料用途、及び積層板（プリント配線ガラス繊維強化複合材料）やCFRP（炭素繊維強化複合材料）を始めとする各種複合材料用途、各種接着剤用途、各種塗料用途、構造用部材等に有用なマレイミド樹脂組成物、プリプレグ及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 一般に電気・電子機器用プリント配線基板、特に銅箔を積層する基板として従来は主に紙を基材とした紙－フェノール樹脂、ガラス布を基材としたガラス布－エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が用いられている。これらの熱硬化性樹脂は特有な架橋構造により高い耐熱性や寸法安定性等の特性を発現するため、高度な信頼性を有することが知られている。一方でプリント配線板の高密度実装、高多層化構成にともなう耐熱性向上、および高速通信需要にともなう低誘電率化、低誘電正接化など、熱硬化性樹脂に対する要求が高度化しており、新しい架橋構造が必要とされ始めている。

[0003] 特に、近年、M2M市場において、機械同士の通信はもちろん、人と人との通信量が格段に増えていく中、情報量は膨大に肥大化している。その一方で基地局がユーザに割当て可能なリソースには限界があるため、通信系のインフラ整備およびその高機能化が進んでいる。例えばスモールセルなどが挙げられる。スモールセル等の設備が増えればその分だけ通信用の基板が必要になるほか、使用される情報量も格段にアップできるようになるため、スマートフォン等の通信機器に対しても非常に高い特性が求められる（非特許文献1）。

これらの用途においては、低誘電正接、かつ低吸水性、また駆動温度で変

化がし難いといった信頼性が求められるため、高い耐熱性が必要となる。特に誘電正接においては、0.010以下、特に0.007以下の特性が必要とされる。また、同時に水分は誘電特性を大幅に悪化させる要因の一つであるため、より低い吸水率が求められる（非特許文献2）。

[0004] さらに高機能の通信用半導体パッケージの基板に使用される場合には170℃以上の耐熱性、特に近年においては半田リフロー以上の耐熱性をクリアすることが好ましく、リフロー温度以上のT_gが求められるようになってきており、本市場の要求特性は非常に高くなってきている（非特許文献3）。

[0005] 繊維強化複合材料においては、マトリックス樹脂と、炭素繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維やアラミド繊維などの強化繊維とから成り、一般に軽量かつ高強度の特徴を有する。このような繊維強化複合材料は、電気電子部品用絶縁材料及び積層板（プリント配線板、ビルドアップ基板など）、旅客機の機体や翼などの航空宇宙材料、ロボットハンドアームに代表される工作機械部材や、建築・土木補修材としての用途、さらにはゴルフシャフトやテニスラケットなどのレジャー用品用途などに幅広く用いられている。特に旅客機の機体や翼などの航空宇宙材料、ロボットハンドアームに代表される工作機械部材において炭素繊維強化複合材料（以下CFRPと称す）には、室温から約200℃までの温度範囲で剛性を保つ耐熱性、機械特性、長期信頼性、即ち熱分解温度が十分高く高温での弾性率が高い事が要求されている。繊維強化複合材料のマトリックス樹脂としては、従来エポキシ系樹脂が広く使用されているが、エポキシ系樹脂は、耐熱性が低く航空宇宙材料や工作機械部材用途には不適である。

[0006] 耐熱性が高く、200℃以上の使用環境にも耐えうるマトリックス樹脂としては、マレイミド樹脂が広く知られている。マレイミド樹脂の主剤としては、ビスマレイミド化合物が使用されているが、成型品が脆くなるため、これを改善するために各種変性剤が開発されている。その解決策として、種々の変性が行われており、例えばシアン酸エステル系樹脂組成物にメタ（アクリロイル）基を導入した変性ブタジェン系樹脂を配合するもの（特許文献1

）、ブタジエン－アクリロニトリル共重合体を添加するもの（特許文献２）、あるいはこれらにさらにエポキシ樹脂を加えたもの（特許文献３）などが知られている。しかしながら、これらの方法では脆さは軽減するものの、いずれも耐熱、機械強度の低下が避けられない問題があった。

[0007] さらに、マレイミド樹脂をマレイミド樹脂の反応性希釈剤、架橋剤、難燃剤などの添加剤として知られるアリル化合物で変性する方法も公知である。例えば、特許文献４は、４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミドに常温で液状であるο，ο’－ジアリルビスフェノールＡを加熱溶融混合して得られる樹脂であり、無溶剤で炭素繊維シートに含浸させることが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１：日本国特開昭５７－１５３０４５号公報
特許文献２：日本国特開昭５７－１５３０４６号公報
特許文献３：日本国特開昭５６－１５７４２４号公報
特許文献４：日本国特開平０９－０８７４６０号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献１：日経エレクトロニクス、２０１３年６月１０日号、ｐｐ．３０－３２
非特許文献２：パナソニック電工技報 Ｖｏｌ．５９ Ｎｏ．１
非特許文献３：日立化成テクニカルレポートＮｏ．３９（２００２－７）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献４は得られるプリプレグがο，ο’－ジアリルビスフェノールＡで変性しても、電気特性は不十分である。

そこで、本発明は、その硬化物において電気特性、特に優れた低吸湿性（低吸水性）、耐熱性を示すマレイミド樹脂組成物、プリプレグ及びその硬化物を提供することにある。

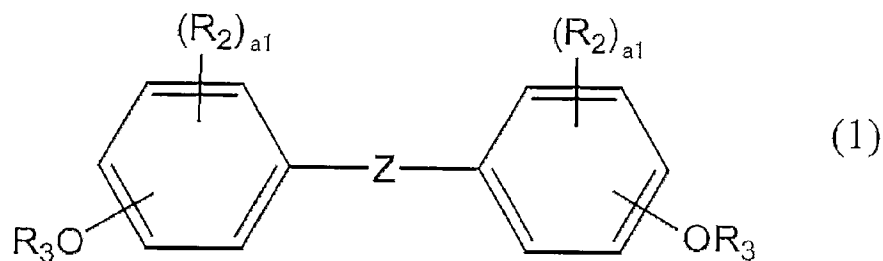
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは前記したような実状に鑑み、鋭意検討した結果、二官能を超える官能基を有するマレイミド樹脂とメタリル基を有する化合物を含有するマレイミド樹脂組成物が、その硬化物において電気特性、特に優れた低吸湿性（低吸水性）、耐熱性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] 即ち本発明は、

[1] N個のマレイミド基を有するマレイミド樹脂（Nは整数でありその平均値は2より大きい）と、下記式（1）で表される化合物及び下記式（3-1）～（3-7）のいずれかで表される化合物の少なくともいずれかとを含有するマレイミド樹脂組成物、

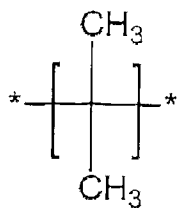
[0013] [化1]



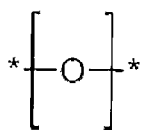
[0014] （式中、 R_2 はそれぞれ独立してメタリル基又は水素原子を表す。 R_3 はそれぞれ独立してメタリル基、水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は芳香族基を表す。 Z は下記式（2-1）～（2-11）のいずれかで表される構造を有する。 a_1 は1～4の整数を表す。）

[0015]

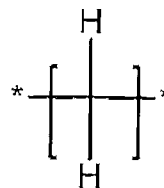
[化2]



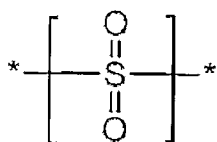
(2-1)



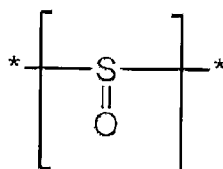
(2-2)



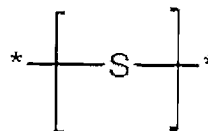
(2-3)



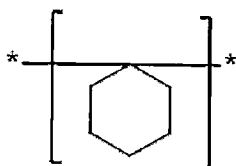
(2-4)



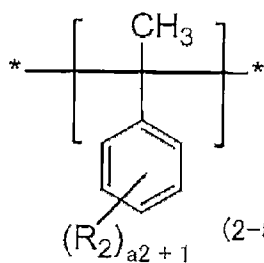
(2-5)



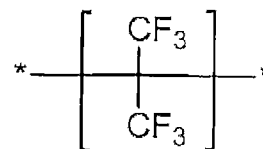
(2-6)



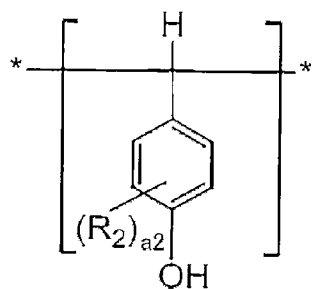
(2-7)



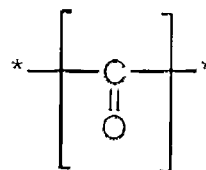
(2-8)



(2-9)



(2-10)

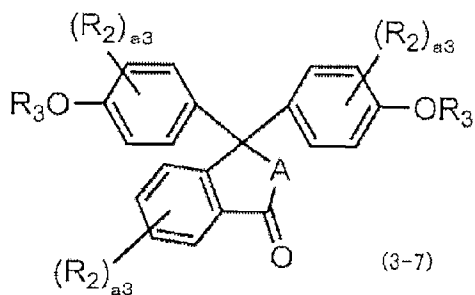
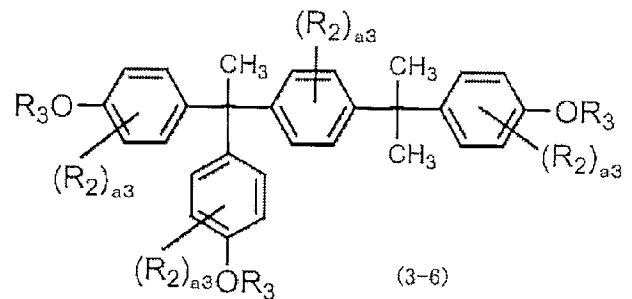
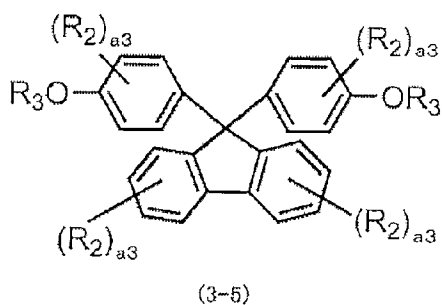
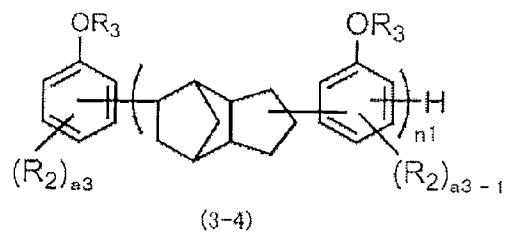
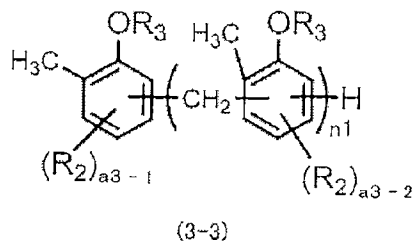
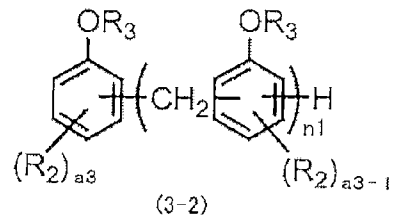
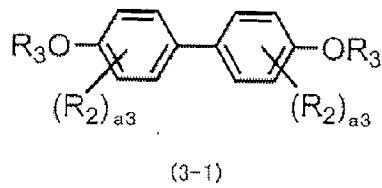


(2-11)

[0016] (式中、 R_2 は式(1)中の R_2 と同じものを表す。 a_2 は1~4の整数を表わす。 a_2+1 は1~5の整数を表す。*は結合位置を表す。)

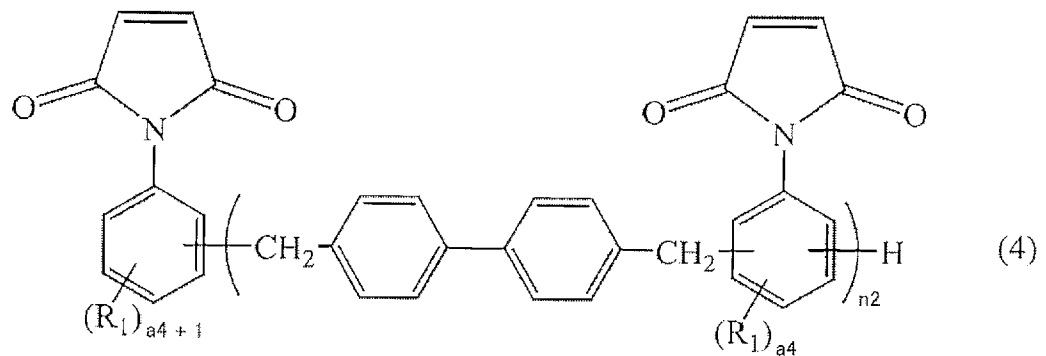
[0017]

[化3]



[0018] (式中、 R_2 はそれぞれ独立してメタリル基又は水素原子を表す。 R_3 はそれぞれ独立してメタリル基、水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は芳香族基を表す。 A は $-O-$ 、 $>NR_4$ 又は $-C(R_4)_2-$ を表し、 R_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は芳香族基を表す。 a_3 は1～4の整数を表す。 a_3-1 は1～3の整数を表す。 a_3-2 は1～2の整数を表す。 n_1 は整数でありその平均値は $1 < n_1 \leq 5$ を表す。)

〔2〕前記マレイミド樹脂が、下記式（4）で表される構造である前項〔1〕に記載のマレイミド樹脂組成物、
 [0019] [化4]



[0020]（式（4）中、複数存在する R_1 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは芳香族基を表す。 a_4 は1～3を表す。 n_2 は整数でありその平均値は $1 < n_2 \leq 5$ を表す。）

〔3〕ラジカル重合開始剤を含有する前項〔1〕又は〔2〕に記載のマレイミド樹脂組成物、

〔4〕難燃剤、フィラー及び添加剤のいずれか一種以上を含有する前項〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂組成物、

〔5〕前項〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂組成物をシート状の繊維基材に保持し、半硬化状態にあるプリプレグ、

〔6〕前項〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂組成物の硬化物、

〔7〕前項〔5〕に記載のプリプレグの硬化物、
 に関する。

発明の効果

[0021] 本発明のマレイミド樹脂組成物は、その硬化物において電気特性、特に優れた低吸湿性（低吸水性）、耐熱性を有するため電気電子部品用絶縁材料及び積層板（プリント配線板、ビルドアップ基板など）やCFRPを始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に有用である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明のマレイミド樹脂組成物について、以下に説明する。

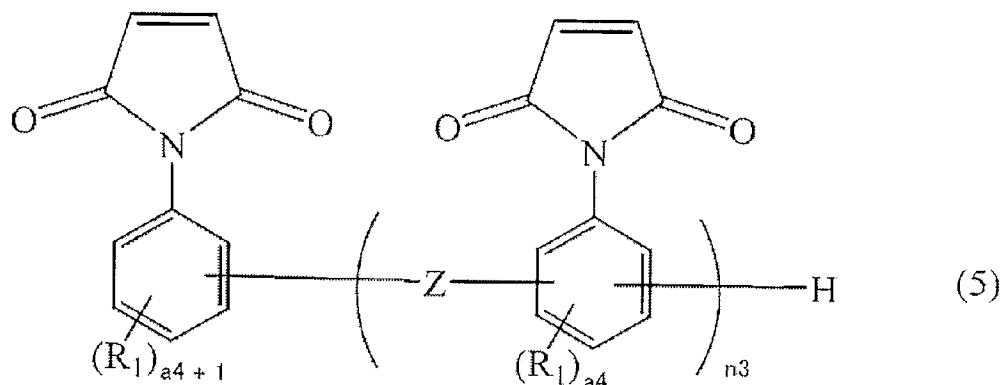
本発明のマレイミド樹脂組成物は、N個（Nは整数でありその平均値は2より大きい）のマレイミド基を有するマレイミド樹脂（以下、単に「マレイミド樹脂」とも表す）を含有する。

本発明において使用できるマレイミド樹脂は、平均でマレイミド基を1分子内に2を超える個数有するマレイミド樹脂であればよく、特に限定されない。

当該マレイミド樹脂の具体例としては、3, 4, 4'-トリアミノジフェニルメタン、トリアミノフェノールなどと無水マレイン酸との反応で得られる多官能マレイミド化合物、トリス（4-アミノフェニル）-ホスフェート、トリス（4-アミノフェニル）-ホスフェート、トス（4-アミノフェニル）-チオホスフェートと無水マレイン酸との反応で得られるマレイミド化合物、トリス（4-マレイミドフェニル）メタン等のトリスマレイミド化合物、ビス（3, 4-ジマレイミドフェニル）メタン、テトラマレイミドベンゾフェノン、テトラマレイミドナフタレン、トリエチレンテトラミンと無水マレイン酸との反応で得られるマレイミド等のテトラマレイミド化合物、フェノールノボラック型マレイミド樹脂、イソプロピリデンビス（フェノキシフェニルマレイミド）フェニルマレイミドアラルキル樹脂、ビフェニレン型フェニルマレイミドアラルキル樹脂、式（5）で表されるポリマレイミド、ベンゼンジアルデヒドとアニリンとの縮合により得られるポリアニリンのポリマレイミド等である。また、これらのポリマレイミドに芳香族のジアミンを付加させたポリアミノポリマレイミド樹脂を用いることもできる。更にノボラック型のマレイミド樹脂は分子量分布を有するためワニス安定性が高いため、メタリル樹脂との混練に適している。これらは市販のものを使用してもよく、公知の方法も用いて製造することもできる。

[0023]

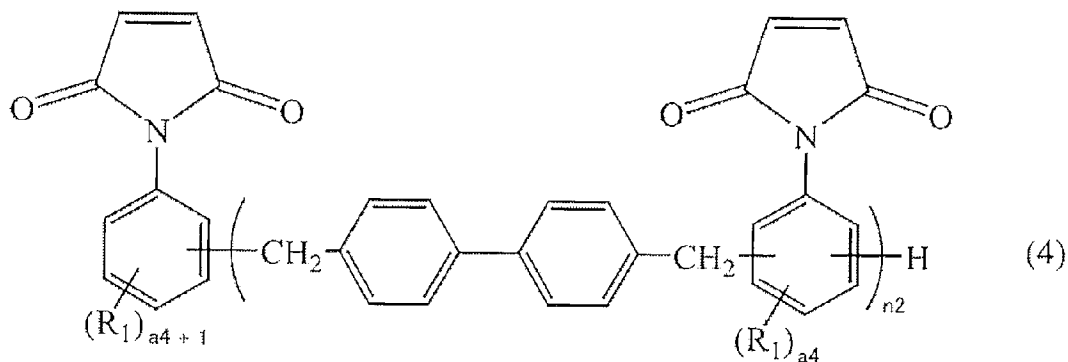
[化5]



[0024] (式(5)中、複数存在する R_1 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 ~ 10 のアルキル基もしくは芳香族基を表す。 a_4 は $1\sim 3$ を表す。 $a_4 + 1$ は $1\sim 4$ を表す。 n_3 は整数でありその平均値は $1 < n_3 \leq 8$ を表す。 Z は前記式(2-1)～(2-11)のいずれかで表される構造を表す。)

[0025] 好ましくは、下記式(4)で表されるマレイミド樹脂又は前記式(5)で表されるポリマレイミド樹脂が挙げられる。

[0026] [化6]



[0027] (式(4)中、複数存在する R_1 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基もしくは芳香族基を表す。 a_4 は $1\sim 3$ を表す。 $a_4 + 1$ は $1\sim 4$ を表す。 n_2 は整数でありその平均値は $1 < n_2 \leq 5$ を表す。)

[0028] 前記式(4)及び式(5)中の R_1 における炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i so-プロピル基、 n -ブチル基、 i so-ブチル基、 t ert-ブチル基、 s ec-ブチル基、 n

ーペンチル基、iーペンチル基、アミル基、nーヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2ーエチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。その中でもメチル基が好ましい。

前記式(4)及び式(5)中の R_1 における芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、インデニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等の芳香族炭化水素基、フラニル基、チエニル基、チエノチエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、キノリル基、インドリル基及びカルバゾリル基等が挙げられる。

[0029] また、式(4)の n_2 の値は整数であり、 $1 < n$ の平均値 ≤ 5 を表す。 n_2 は1～10であることが好ましく、2～8であることがより好ましく、2～4であることが特に好ましい。なお、 n_2 の値はマレイミド樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定により求められた重量平均分子量の値から算出することが出来るが、近似的には原料である化合物のGPCの測定結果から算出した n_2 の値とほぼ同等と考えることができる。

[0030] 本発明において用いられるマレイミド樹脂は融点、軟化点を有するものを用いることができる。特に融点を有する場合は200℃以下が好ましく、また軟化点を有する場合は150℃以下であることが好ましい。融点や軟化点が高すぎる場合、混合の際にゲル化の可能性が高くなるため好ましくない。

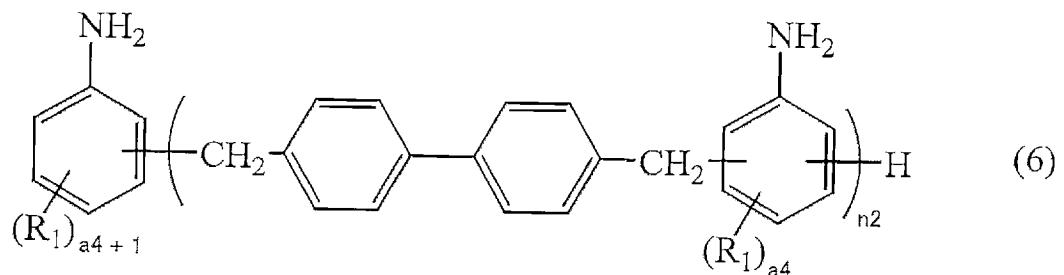
[0031] これらのマレイミド樹脂は、市販のものを使用してもよく、公知の方法で合成することもできる。以下に、前記式(4)で表されるマレイミド樹脂の製造方法について説明する。

[0032] 前記式(4)で表されるマレイミド樹脂の製造方法は特に限定されず、マレイミド化合物の合成方法として知られる公知の如何なる方法で製造してもよい。

式(4)のポリマレイミド樹脂を製造する場合、その前駆体として下記式(6)の化合物が必要になるが、例えば特許文献(日本国特開平3-100

０１６号公報）及び特許文献（日本国特公平８－１６１５１号公報）にはアニリン類とジハロゲノメチル化合物やジアルコキシメチル化合物との反応が記載されているが、これらと同様の方法を採用してアニリン類とビスハロゲノメチルビフェニル類又はビスアルコキシメチルビフェニル類とを反応させることにより式（６）の化合物が得られる。

[0033] [化7]



[0034] （式（６）中、複数存在する R_1 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数１～１０のアルキル基もしくは芳香族基を表す。 a_4 は１～３を表す。 $a_4 + 1$ は１～４を表す。 n_2 は整数でありその平均値は $1 < n_2 \leq 5$ を表す。）

[0035] 前記式（６）中 R_1 における炭素数１～１０のアルキル基及び芳香族基としては、それぞれ、前記式（４）及び式（５）中の R_1 として挙げたものと同じものが挙げられる。

[0036] 式（６）の化合物の製造に使用されるアニリン類としては、アニリン、２－メチルアニリン、３－メチルアニリン、４－メチルアニリン、２－エチルアニリン、３－エチルアニリン、４－エチルアニリン、２，３－ジメチルアニリン、２，４－ジメチルアニリン、２，５－ジメチルアニリン、２，６－ジメチルアニリン、３，４－ジメチルアニリン、３，５－ジメチルアニリン、２－プロピルアニリン、３－プロピルアニリン、４－プロピルアニリン、２－イソプロピルアニリン、３－イソプロピルアニリン、４－イソプロピルアニリン、２－エチル－６－メチルアニリン、２－*sec*－ブチルアニリン、２－*tert*－ブチルアニリン、４－ブチルアニリン、４－*sec*－ブチルアニリン、４－*tert*－ブチルアニリン、２，６－ジエチルアニリン、２－イソプロピル－６－メチルアニリン、４－ペンチルアニリン等の炭素数

1～5のアルキル基を単数又は複数有するアルキル置換アニリン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル等のフェニル基を有するフェニルアニリンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

使用されるビスハロゲノメチルビフェニル類またはビスアルコキシメチルビフェニル類としては、4, 4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル、4, 4'-ビス(ブロモメチル)ビフェニル、4, 4'-ビス(フルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ビス(ヨードメチル)ビフェニル、4, 4'-ジメトキシメチルビフェニル、4, 4'-ジエトキシメチルビフェニル、4, 4'-ジプロポキシメチルビフェニル、4, 4'-ジイソプロポキシメチルビフェニル、4, 4'-ジイソブトキシメチルビフェニル、4, 4'-ジtert-ブトキシメチルビフェニルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。ビスハロゲノメチルビフェニル類またはビスアルコキシメチルビフェニル類の使用量は、使用されるアニリン類1モルに対して0.05～0.8モル、好ましくは0.1～0.6モルである。

[0037] 反応の際、必要により塩酸、リン酸、硫酸、蟻酸、塩化亜鉛、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の酸性触媒を使用しても良い。これらは単独でも二種以上併用しても良い。触媒の使用量は、使用されるアニリン類1モルに対して通常0.1～0.8モル、好ましくは0.5～0.7モルであり、0.8モル以下であると反応溶液の粘度が高くなりすぎず攪拌が容易になり、0.1以上であると反応の進行が遅くならない。

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、アニリン類と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40～100℃、好ましくは50～80℃でビスハロゲノメチルビフェニル類またはビスアルコキシメチルビフェニル類を1～5時間、好ましくは

2～4時間かけて添加し、その後溶剤を系内から除きながら昇温して180～240℃、好ましくは190～220℃で5～30時間、好ましくは10～20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し、加熱減圧下で過剰のアニリン類や有機溶剤を留去することにより式(6)の化合物が得られる。日本国特公平8-16151号公報や日本国特許第5030297号公報においては言及されていないが、この段階で副生成物であるジフェニルアミンは、触媒量・原料使用比率・温度・時間等により異なるが、通常樹脂中に2～10質量%含まれる。ジフェニルアミンは、アニリンを留去する条件では除去できない。少なくともアニリンの沸点以上の温度での加熱減圧下での水蒸気や、大量の窒素ガス等の不活性ガスの吹き込みを行うことでジフェニルアミンを除去することができる。

[0038] 本発明のマレイミド樹脂組成物にジフェニルアミンが含まれていると、例えばマレイミド樹脂との硬化反応に使用する場合、分子鎖の終末端となってしまう、含量が多いと硬化網目が十分に形成されず、機械強度を著しく落としてしまう可能性がある。また、式(6)で表される芳香族アミン樹脂中にジフェニルアミンが含まれると、マレイミド化後もジフェニルアミンがそのまま残存し、反応に寄与せずにそのまま硬化物中に残るため、長期使用中にブリードアウトをし、耐熱分解性が低下する可能性がある。したがって、ジフェニルアミン含量は通常1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.2質量%以下にすることが求められる。

[0039] 前記式(6)で表される芳香族アミン樹脂の軟化点は65℃以下が好ましく、60℃以下がより好ましい。軟化点が65℃以下であるとマレイミド化した樹脂の粘度が高くなり、炭素繊維やガラス繊維へ含浸し易くなる。なお、希釈溶剤を増やして粘度を下げれば、樹脂が十分に付着しない可能性がある。

[0040] 前記式(4)のマレイミド樹脂は、前記式(6)の化合物に無水マレイン酸を溶剤、触媒の存在下に反応させて得られるが、例えば特許文献(日本国

特開平 3-100016 号公報) や特許文献 (日本国特開昭 61-229863 号公報) に記載の方法等を採用すればよい。

反応で使用する溶剤は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、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。

触媒は酸性触媒で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。

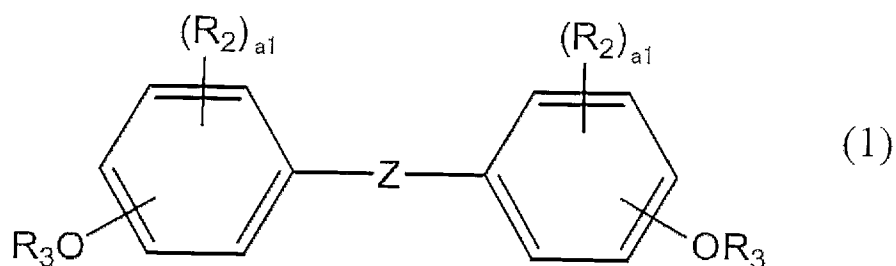
例えばマレイン酸をトルエンに溶解し、攪拌下で式 (6) の化合物の *N*-メチルピロリドン溶液を添加し、その後 *p*-トルエンスルホン酸を加えて、還流条件下で生成する水を系内から除去しながら反応を行う。

[0041] 本発明のマレイミド樹脂組成物においては、マレイミド樹脂の配合量は、前記マレイミド樹脂組成物中の樹脂総量に対して、5~50 質量%含有するものが好ましい。より好ましくは 10~50 質量%であり、特に好ましくは 20~50 質量%である。上記範囲の場合、硬化物の物性において機械強度及びピール強度が高く、誘電正接も低く、さらに耐熱性も高くなる傾向がある。

[0042] 本発明のマレイミド樹脂組成物は、下記式 (1) で表される化合物及び下

記式 (3-1) ~ (3-7) のいずれかで表される化合物 (以下、単に「メタリル基含有化合物」と表す) の少なくともいずれかを含有する。

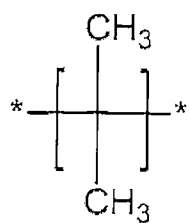
[0043] [化8]



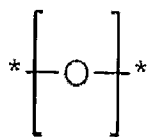
[0044] (式中、 R_2 はそれぞれ独立してメタリル基又は水素原子を表す。 R_3 はそれぞれ独立してメタリル基、水素原子、炭素数1~10のアルキル基又は芳香族基を表す。 Z は下記式(2-1)~(2-11)のいずれかで表される構造を有する。 a_1 は1~4の整数を表す。)

[0045]

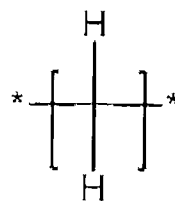
[化9]



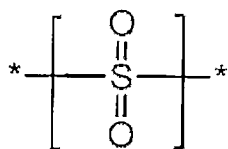
(2-1)



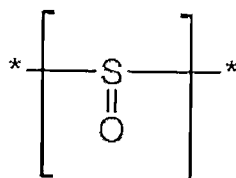
(2-2)



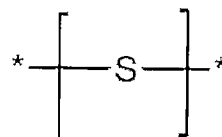
(2-3)



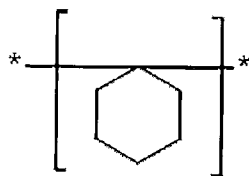
(2-4)



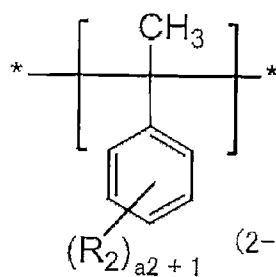
(2-5)



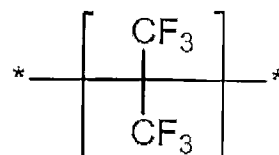
(2-6)



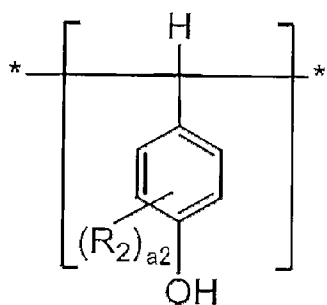
(2-7)



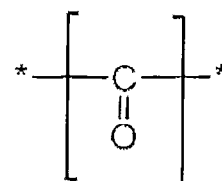
(2-8)



(2-9)



(2-10)

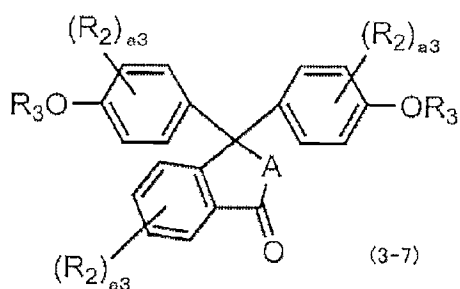
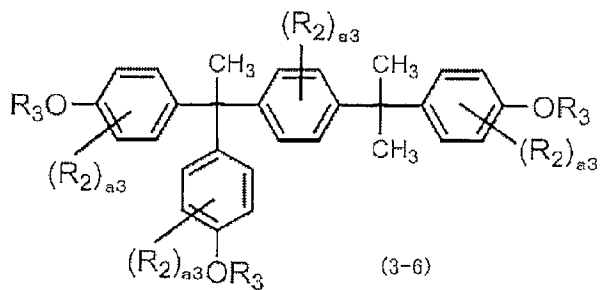
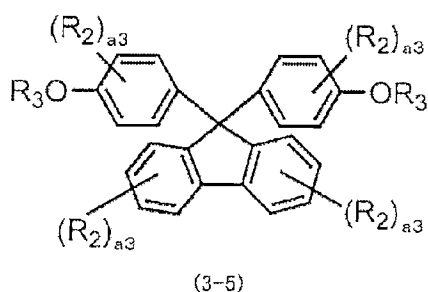
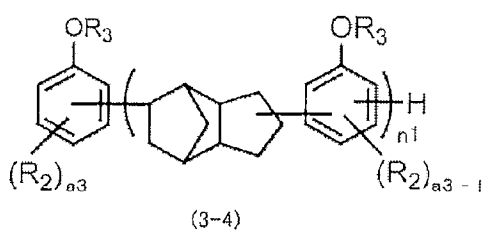
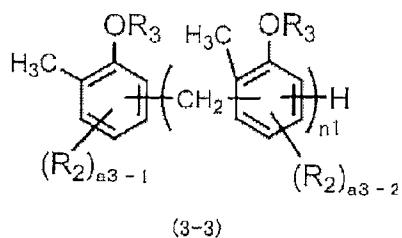
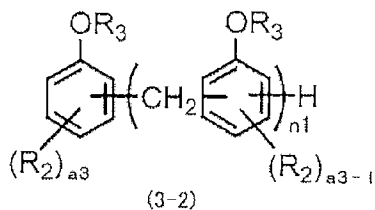
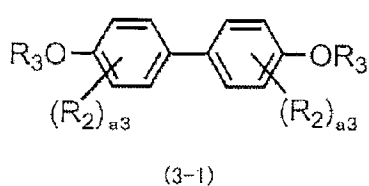


(2-11)

[0046] (式中、 R_2 は式(1)中の R_2 と同じものを表す。 a_2 は1~4の整数を表す。 a_2+1 は1~5の整数を表す。*は結合位置を表す。)

[0047]

[化10]



[0048] (式中、 R_2 はそれぞれ独立してメタリル基又は水素原子を表す。 R_3 はそれぞれ独立してメタリル基、水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は芳香族基を表す。 A は $-O-$ 、 $>NR_4$ 又は $-C(R_4)_2-$ を表し、 R_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は芳香族基を表す。 a_3 は1～4の整数を表す。 a_3-1 は1～3の整数を表す。 a_3-2 は1～2の整数を表す。 n_1 は整数でありその平均値は $1 < n_1 \leq 5$ を表す。)

[0049] 本発明において用いられるメタリル基含有樹脂は、マレイミド基と混合した場合、同じ骨格のアリル基含有樹脂やプロペニル基含有樹脂よりも、吸湿性が低く、誘電特性の良い硬化物を得ることができる。また、エポキシ基の反応と異なり極性基が発生しないため、耐熱性の向上に伴う吸水（湿）性の増加が抑えることができる。

[0050] 前記式（１）及び（３－１）～（３－７）において、 R_3 は、その総数の内の２０％以上がメタリル基であることが好ましい。この場合、該当する化合物の１分子単位の規定ではなく、該当する化合物の複数の分子における平均を意味するものである。

前記メタリル基の割合は、高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）等の分析装置により確認することができる。

[0051] 前記式（１）及び（３－１）～（３－７）中の R_3 における炭素数１～１０のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、*i*ｓｏ－*i*ｓoproピル基、*n*－ブチル基、*i*ｓｏ－*i*ｓobutyl基、*t*ert－*t*ertbutyl基、*s*ec－*s*ecbutyl基、*n*－ペンチル基、*i*－ペンチル基、アミル基、*n*－ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。メチル基が好ましい。

前記式（１）及び（３）中の R_3 における芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、インデニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等の芳香族炭化水素基、フラニル基、チエニル基、チエノチエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、キノリル基、インドリル基及びカルバゾリル基等が挙げられる。

[0052] また、式（１）及び式（３－１）～（３－７）中の a_2 及び a_3 の値は整数であり、それぞれ１～４である。なお、 n_1 の値はメタリル基含有化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）の測定により求められた重量平均分子量の値から算出することが出来るが、近似的には原料である化合物のＧＰＣの測定結果から算出した n の値とほぼ同等と考えることができる。

- [0053] 前記メタリル基含有化合物の全塩素量としては500ppm以下が好ましく、より好ましくは300ppm以下、特に100ppm以下であることが好ましい。
- [0054] 前記メタリル基含有化合物の軟化点は120℃以下であることが好ましい。軟化点が120℃以下であると溶剤への相溶性が良好であるため、洗浄等により塩を除くことが容易であり、電気信頼性の必要な分野においては腐食の懸念がなく好ましい。
- [0055] 本発明のマレイミド樹脂組成物において、前記式(1)で表される化合物又は式(3-1)～(3-7)のいずれかで表される化合物の製造方法は特に限定されず、メタリルエーテル化合物の合成方法として知られる公知の如何なる方法で製造してもよい。例えば、日本国特開2003-104923号公報には多価フェノール化合物にアルカリ金属水酸化物等の塩基を用いて塩化アリルや臭化アリル、メチルアリルクロライド等のハロゲン化アリルを反応させてアリルエーテルを得る方法が開示されている。
- [0056] 例えば、フェノール樹脂とメタリルハライドとの反応によって得られる。原料となるフェノール樹脂としては、例えばフェノールと4,4'-ビス(クロルメチル)-1,1'-ビフェニルとの反応物、フェノールと4,4'-ビス(メトキシメチル)-1,1'-ビフェニルとの反応物、フェノールとヒドロキシベンズアルデヒドとの反応物、フェノールとサリチルアルデヒドまたはパラヒドロアルデヒドとの反応物、フェノールと1,4'-ビスクロルメチルベンゼンとの反応物、フェノールと1,4'-ビスメトキシメチルベンゼンとの反応物、フェノールとジシクロペンタジエンとの反応物、フェノールとホルムアルデヒドの反応物、クレゾールとホルムアルデヒドとの反応物が好適に挙げられるが、これらに限られるものではない。
- [0057] 本発明に用いるメタリルハライド(例えば、メタリルクロライド)はその重合物が少ないものを用いることが好ましい。例えば、メタリルクロライドはそれ同士が重合し、ポリメタリルクロライドになる傾向がある。

このポリメタリルクロライドの残留は全塩素量を押し上げる要因になるば

かりか、メタリルエーテル化合物の分子量の増加に寄与し、製品化の際に微量なゲル物を残すことがある。またこの塩素量を低下させるためには相当量の塩基性物質の追加が必要となり、産業上好ましくないばかりか、系内に毒性の高いメタリルアルコールを生成してしまう。

これらポリメタリルクロライド化合物はガスクロマトグラフィー等で容易に確認が可能であり、具体的な量としてはその面積比でそのメタリルクロライドモノマーに対し、1.0面積%以下の重合物であることが好ましく、より好ましくは0.5面積%以下、さらに好ましくは0.2面積%以下、特に好ましくは0.05面積%以下である。

また、メタリルクロライドの純度としては、90面積%以上が好ましく、97面積%以上がより好ましく、99面積%以上が特に好ましい。

メタリルクロライドの使用量は原料であるフェノール樹脂（以下、単に原料フェノール樹脂とも称する）の水酸基1モルに対して通常1.0～1.15モルであり、好ましくは1.0～1.10モル、より好ましくは1.0～1.05モルである。

[0058] 本発明においてメタリルクロライドをエーテル化する際に使用しうる塩基としてはアルカリ金属水酸化物が好ましく、その具体的な例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、固形物を利用してもよく、その水溶液を使用してもよいが、本発明においては特に、溶解性、ハンドリングの面からフレーク状に成型された固形物の使用が好ましい。

アルカリ金属水酸化物の使用量は原料フェノール樹脂の水酸基1モルに対して通常1.0～1.15モルであり、好ましくは1.0～1.10モル、より好ましくは1.0～1.05モルである。

[0059] 反応を促進するためにテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加してもかまわない。4級アンモニウム塩の使用量としては原料フェノール混合物の水酸基1モルに対し通常0.1～1.5gであり、好ましくは0.2～1.0gである。

[0060] 本反応においては、ジメチルスルホキシド（以下、「DMSO」と表す）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の非プロトン極性溶媒が好ましく、特にジメチルスルホキシドを溶剤として用いることが好ましい。

非プロトン極性溶媒の使用量としてはフェノール樹脂の総質量に対し、20～300質量%が好ましく、より好ましくは25～250質量%、特に好ましくは25～200質量%である。非プロトン極性溶媒は水洗等の精製に有用ではなく、大量に使用するのは好ましくない。また沸点が高く、溶剤の除去が困難であるため、多大なエネルギーを消費してしまうため多すぎることは好ましくない。

[0061] 本反応においては他の溶剤を使用することも可能である。使用する場合に、炭素数1～5のアルコールを併用することが好ましい。炭素数1～5のアルコールとしてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類である。また、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン等の非水系の溶剤を併用することもできるがジメチルスルホキシドに対し、100質量%以下の使用が好ましい。特に好ましくは0.5～50質量%である。過剰にメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン等の非水系の溶剤を用いると反応時にクライゼン転移が起こりだし、新たにフェノール性水酸基が発生し、系内のメタリルクロライドを増加させることで、更にメタリル及び、メタリルエーテルを有する生成物を有することができる。

[0062] 反応温度は通常30～90℃であり、好ましくは35～80℃である。特に本発明においては、より高純度なエーテル化のために2段階以上に分けて反応温度を上昇させることが好ましい。1段階目は35～50℃、2段階目は45℃～70℃が特に好ましい。反応時間は通常0.5～10時間であり、好ましくは1～8時間、特に好ましくは1～5時間である。反応時間0.5時間以上であると反応が十分に進み、反応時間が10時間以下であると副生成物ができないから好ましい。

[0063] 本発明のマレイミド樹脂組成物中におけるメタリル基を有する化合物の含有量は、使用する化合物の種類に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。マレイミド樹脂組成物の流動性及びこれを硬化して得られる硬化物の耐熱性の観点から、組成物の総量に対して、メタリル基を有する化合物の含有割合は5～30質量%であることが好ましく、7～25質量%であることがより好ましい。メタリル基を有する化合物の含有割合を組成物の総量に対して5～30質量%とすることで、比較的低温成形が可能で、粘度を有する熱硬化性樹脂組成物が得られ易く、また、高い耐熱性を有する硬化物が得られ易い傾向にある。

[0064] 本発明のマレイミド樹脂組成物は、必要に応じてラジカル重合開始剤（以下、単に「触媒」とも表す）を含有することもできる。

ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチル等のベンゾイン系化合物、アセトフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物、4, 4'-ジアジドカルボン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドベンゾフェノン等のビスアジド化合物、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスプロパン、ヒドラゾン等のアゾ化合物、2, 5-ジメチル-2, 6-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5'-ジメチル-2, 5'-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジクミルパーオキサイド等のなど有機過酸化物が挙げられる。

[0065] マレイミド樹脂組成物中におけるラジカル重合開始剤の含有量は、使用するラジカル重合開始剤の種類に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。硬化促進効果と硬化物の耐熱性とを両立させる観点から、マレイミド樹脂組成物100質量部に対して0.01～5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.05～4質量部、さらに好ましくは0.1～3質量部である。ラジカル重合開始剤は少なすぎると硬化不良の原因になり、多すぎると樹脂組成物の硬化物性に悪影響を及ぼす恐れがある。

[0066] 本発明のマレイミド樹脂組成物は、必要に応じてラジカル重合開始剤の他に硬化促進剤を併用することができる。用い得る硬化促進剤としては、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、１，８－ジアザ－ビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン等のアミン類、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのホスフィン類及びオクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛、ジブチルスズジマレエート、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オレイン酸スズ等の有機金属塩、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化スズなどの金属塩化物などの有機金属化合物などがあり、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ｔ－ブチルパーベンゾエートなど有機過酸化物がある。硬化促進剤は少なすぎると硬化不良の原因になり、多すぎると樹脂組成物の硬化物性に悪影響を及ぼす恐れがある。そのためマレイミド樹脂に対し好ましくは０．０１～２０質量％、より好ましくは０．０１～１０質量％添加する。

[0067] 本発明のマレイミド樹脂組成物には、シアネートエステル化合物を配合することもできる。本発明のマレイミド樹脂組成物に配合し得るシアネートエステル化合物としては従来公知のシアネートエステル化合物を使用することができる。シアネートエステル化合物の具体例としては、フェノール類と各種アルデヒドとの重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物との重合物、フェノール類とケトン類との重縮合物及びビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物など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が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく２種以上を用いてもよい。

また、日本国特開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。

[0068] 更に本発明のマレイミド樹脂組成物には、必要に応じて難燃剤及びフィラー、添加剤のいずれか一種以上を配合することができる。

フィラーとしては、特に限定されるものではないが、金属複合塩、活性炭、層状粘土鉱物、金属酸化物から選択される充填剤等が挙げられる。

金属複合塩としてはハイドロタルサイト様化合物が好ましい。ハイドロタルサイト様化合物とは、一般式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$ で表される化合物であり、 M^{2+} と M^{3+} は、2価および3価の金属イオンを、 $A^{n-}_{x/n}$ は層間陰イオンを表す。具体的には代表的なハイドロタルサイトは $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ のように表される化合物である。市販品としては協和化学工業（株）の製品であるキョーワードシリーズが有効である。キョーワード500、キョーワード1000、キョーワード700、キョーワード600、キョーワード200、キョーワード2000等が挙げられる。本発明においては特に含有される成分中、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化珪素の量比において酸化マグネシウム>酸化アルミニウム、また酸化マグネシウム>二酸化珪素である構成が好ましい。具体的にはキョーワード500や、キョーワード1000などが好ましい。

[0069] 使用できる活性炭としては、薬品賦活性炭が好ましい。薬品賦活性炭としては例えば塩化亜鉛、燐酸などで処理を施したものであれば特に制限はないが、塩化亜鉛で賦活された物は塩素を製品に導入してしまう恐れがあるため、特に好ましくは燐酸賦活性炭である。なお、水蒸気や空気、二酸化炭素などで多孔質化する物理法により得られた活性炭も、処理する条件によっては薬品賦活性炭と併用することも可能であり、その比率は少なくとも薬品賦活性炭が全活性炭の量に対し、50質量%を超える割合が好ましい。

原料としては木質（おが屑等）、石炭（亜炭、ピート、コール等）、ヤシガラ、フェノール樹脂などが挙げられるが、本発明では特に木質系が好ましい。市販品としてはフタムラ化学（株）製、太閤シリーズ（CG, CW, G

、QW、S、ACFなどのシリーズ)、味の素ファインテクノ製 ホクエツシリーズ(SD、BA、F、ZN、Y-180C、H-10CL、H-8CL、G-10F、CL-Kなどのシリーズ)、日本エンバイロケミカルズ(株)製 白鷹(C、LGK-400、Gシリーズ、DOシリーズ、Wc、Sx、WHAなど)、カルボラフィン、など、NORIT(株)製 PKシリーズ、PKDAシリーズ、ELORIT、AZO、DARCOシリーズ、HYDRODARCOシリーズ、PETRODARCO、GAC、シリーズ、GCN、C GRAN、ROW、ROY、ROX、RO、RB、R、R. EXTRA、SORBNORIT、GFシリーズ、CNR、ROZ、RBAA、RBHG、RZN、RGM、SX、SA、D 10、VETERINAIR、PN、ZN、SA-SW、W、GL、SAM、HB PLUS、EUR、USP、CA、CG、GB、CAP SUPER、CGP SUPER、S-51シリーズ、HDB、HDC、HDR、HDW、GRO SAFE、FM-1、PACシリーズなど、クラレ(株)製、RP-20、YP-17Dなどが挙げられる。

[0070] 粘土鉱物としてはスメクタイト系の層状粘土鉱物が好ましく、ベントナイト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、合成スメクタイトなどが挙げられる。市販品としてはクニミネ工業(株)製;スメクトン(合成スメクタイト)、ベントナイト(ナトリウム塩タイプ、カルシウム塩タイプ)、クニピアF(モンモリロナイト)、(株)ホーゲン製;ベンゲルシリーズ、ベンゲルWシリーズ、ベンゲルブライトシリーズ、ベンゲルSH、ベンゲルA、コープケミカル(株)製;ルーセントタイトシリーズが挙げられる。

[0071] 金属酸化物としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、石英粉、アルミニウム粉末、グラファイト、タルク、クレイ、酸化鉄、酸化チタン、窒化アルミニウム、アスベスト、マイカ、ガラス粉末等の無機充填材が挙げられる。

[0072] 用いうる添加剤の具体例としては、エポキシ樹脂用硬化剤、ポリアミド樹脂

脂、シリコン樹脂、ポリテトラフロロエチレン等のフッ素樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ベンゾグアナミンやメラミンとホルムアルデヒドとの架橋物、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、マレイミド系化合物、シアネートエステル系化合物、シリコンゲル、シリコンオイル、並びに、シランカップリング剤のような無機充填材の表面処理剤、離型剤、カーボンブラック、フタロシアニンプルー、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。

[0073] 本発明のマレイミド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。例えば本発明で用いられるメタリル基含有化合物とマレイミド樹脂を触媒の存在下または不存在下、溶剤の存在下または不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、本発明で用いられるメタリル基含有化合物と、マレイミド樹脂、必要により、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不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槽などを使用する。

[0074] 本発明のマレイミド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）とすることができる。本発明のマレイミド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、マレイミド樹脂組成物ワニスとし、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、本発明のマレイミド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、本発明のマレイミド樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10～70質量%、好ましくは15～70質量%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マレイミド樹脂の硬化物を得ることもできる。

[0075] また、本発明のマレイミド樹脂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ブル性等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、本発明のマレイミド樹脂組成物を前記マレイミド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。

[0076] 本発明のマレイミド樹脂組成物を加熱溶融し、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本発明のプリプレグを得ることができる。

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本発明のプリプレグを得ることもできる。

上記の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積層板用マレイミド樹脂組成物を加熱硬化させることにより積層板を得ることができる。

更に、表面に銅箔を重ねてできた積層板に回路を形成し、その上にプリプレグや銅箔等を重ねて上記の操作を繰り返して多層の回路基板を得ることができる。

[0077] 本発明のマレイミド樹脂組成物を加熱硬化させることにより、硬化物（熱硬化性樹脂成形体）が得られる。マレイミド樹脂組成物の硬化方法は、特に限定されない。例えば、前記マレイミド樹脂組成物を80℃に加熱して1.5mm厚みのスペーサーを用いて離型処理された2枚のガラス板間にキャストし、170～200℃2時間の一次硬化を行い、その後、ガラス板

から一次硬化物を取り外し、230～260℃で2時間後硬化を行うことで、硬化物（マレイミド樹脂成形体）を得ることができる。

[0078] 本発明のマレイミド樹脂組成物は、種々の用途に適用可能であり、その用途は特に限定されない。とりわけ、本発明のマレイミド樹脂組成物は、耐熱性及び強度並びに取扱性及び製造効率に優れるので、そのような性能が要求される用途、例えば、繊維強化複合材料用マトリックス樹脂や、電気電子部品の封止剤等の分野において、殊に有用である。

実施例

[0079] 次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り「質量部」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。

[0080] 吸収液：0.1%過酸化水素水20mL

得られた吸水液をイオンクロマトにて測定した。

- ・水酸基当量：JIS K0070に準拠。
- ・エポキシ当量：JIS K 7236 (ISO 3001) に準拠
- ・アミン当量：JIS K-7236 付属書Aに記載された方法に準拠
- ・ジフェニルアミン含量：ガスクロマトグラフィーで測定
- ・ICI 溶融粘度：JIS K 7117-2 (ISO 3219) に準拠
- ・軟化点：JIS K 7234 に準拠
- ・全塩素：JIS K 7243-3 (ISO 21672-3) に準拠

[0081] ・ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) :

解析条件

カラム (Shodex KF-603、KF-602.5、KF-602、KF-601x2)

連結溶離液はテトラヒドロフラン、流速は0.5ml/min.

カラム温度は40℃、検出：RI（示差屈折検出器）

・高速液体クロマトグラフィー（HPLC）：

解析条件

カラム ODS2 溶離液はアセトニトリル-水のグラジエント、

カラム温度40℃ 検出UV 274nm、流速 1.0ml/min.

・ガスクロマトグラフィー（GC）：

解析条件

カラム HP-5 30m×0.32mm×0.25μm

キャリアガス ヘリウム 1.0mL/min Split 1/50

インジェクター温度 300℃

ディテクター温度 300℃

オープン温度プログラム 50℃で5分保持後、50℃～300℃まで10℃/minで昇温 300℃でそのまま5分間保持。

・硬化発熱：MDSC測定による硬化開始温度、硬化発熱ピークトップ温度及び発熱終了温度の測定

解析条件

解析モード：MDSC測定

測定器：Q2000 TA-instruments社製

昇温速度：3℃/min

[0082]（合成例1）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、ジメチルスルホキシド720質量部、ビスフェノールA（水酸基当量120g/eq. 軟化点65℃）510質量部、メタリルクロライド（純度99% 純正化学製）486質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで46.3質量%水酸化ナトリウム水溶液134質量部を内温35℃を超えないようにゆっくり加え、その後にフレーク状の苛性ソーダ（純度99% 東ソー製）70.0質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を60分かけて添

加した。そのまま30～35℃で4時間、40～45℃で1時間、55～60℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、酢酸（純度99.5% 東京化成工業（株）製）30質量部を加えて中和し、メチルイソブチルケトン700質量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリル基を有する化合物（以下、「MEP1」と表す）750質量部を得た。

[0083]（合成例2）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、ジメチルスルホキシド720質量部、フェノール樹脂（テトラメチルビフェノール 水酸基当量122g/eq.）330質量部、メタリルクロライド（純度99% 東京化成工業製）300質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで46.3質量%水酸化ナトリウム水溶液134質量部を内温35℃を超えないようにゆっくり加え、その後にフレーク状の苛性ソーダ（純度99% 東ソー製）70.0質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を60分かけて添加した。そのまま30～35℃で4時間、40～45℃で1時間、55～60℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、酢酸（純度99.5% 東京化成工業（株）製）30質量部を加えて中和し、メチルイソブチルケトン700質量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリル基を有する化合物（以下、「MEP2」と表す）470質量部を得た。

[0084]（合成例3）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、ジメチルスルホキシド 720 質量部、フェノール樹脂（フェノールージシクロペンタジエン型 水酸基当量 178 g / e q. 軟化点 106℃） 535 質量部、メタリルクロライド（純度 99% 東京化成工業製） 272 質量部（フェノール樹脂の水酸基 1 モル当量に対し、1.1 モル当量）を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで 46.3 質量%水酸化ナトリウム水溶液 134 質量部を内温 35℃を超えないようにゆっくり加え、その後にフレーク状の苛性ソーダ（純度 99% 東ソー製） 70.0 質量部（フェノール樹脂の水酸基 1 モル当量に対し、1.1 モル当量）を 60 分かけて添加した。そのまま 30～35℃で 4 時間、40～45℃で 1 時間、55～60℃で 1 時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて 120℃以下で加熱減圧下、水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、酢酸（純度 99.5% 東京化成工業（株）製） 30 質量部を加えて中和し、メチルイソブチルケトン 700 質量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリル基を有する化合物（以下、「MEP3」と表す） 690 質量部を得た。

[0085]（合成例 4）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、ジメチルスルホキシド 720 質量部、クレゾール樹脂 OCN-100℃（水酸基当量 120 g / e q. 軟化点 105℃、明和化成工業製） 360 質量部、メタリルクロライド（純度 99% 東京化成工業製） 299 質量部（クレゾール樹脂の水酸基 1 モル当量に対し、1.1 モル当量）を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで苛性ソーダ（純度 99% 東ソー製） 132.0 質量部（クレゾール樹脂の水酸基 1 モル当量に対し、1.1 モル当量）と水 72 質量部を 60 分間かけて添加した。そのまま 30～35℃で 4 時間、40～45℃で 1 時間、60～65℃で 1 時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて 120℃以下で加熱減圧下、水

やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、メチルイソブチルケトン 600 質量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリル基を有する化合物（以下、「MEP4」と表す）523 質量部を得た。

[0086]（合成例 5）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、ジメチルスルホキシド 720 質量部、フェノールノボラック樹脂 550 PL（水酸基当量 97 g / eq. 軟化点 114℃、明和化成工業製）291 質量部、アリルクロライド（純度 99% 純正化学製）253 質量部（フェノールノボラック樹脂の水酸基 1 モル当量に対し、1.1 モル当量）を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで苛性ソーダ（純度 99% 東ソー製）132.0 質量部（フェノールノボラック樹脂の水酸基 1 モル当量に対し、1.1 モル当量）と水 72 質量部を 60 分かけて添加した。そのまま 30～35℃で 4 時間、40～45℃で 1 時間、60～65℃で 1 時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて 120℃以下で加熱減圧下、水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、メチルイソブチルケトン 600 質量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリル基を有する化合物（以下、「MEP5」と表す）440 質量部を得た。

[0087]（合成例 6）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、ジメチルスルホキシド 720 質量部、2-フェニル-3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタリイミド（水酸基当量 201 g / eq. 軟化点 65℃）590 質量部、メタリルクロライド（純度 99% 純正化学製）420 質量部（フェノール樹脂の水酸基 1 モル当量に対し、1.1 モル当量）を加え、27℃に昇温し溶

解させた。次いで46.3質量%水酸化ナトリウム水溶液134質量部を内温35℃を超えないようにゆっくり加え、その後にフレーク状の苛性ソーダ（純度99% 東ソー製）70.0質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を60分かけて添加した。そのまま30～35℃で4時間、40～45℃で1時間、55～60℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、酢酸（純度99.5% 東京化成工業（株）製）30質量部を加えて中和し、メチルイソブチルケトン700質量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリル基を有する化合物（以下、「MEP6」と表す）710質量部を得た。

[0088]（合成例7）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、ジメチルスルホキシド720質量部、4,4'-(1-{4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-2-イル]フェニル}エタン-1,1-ジイル)ジフェノール（水酸基当量150g/eq）370質量部、メタリルクロライド（純度99% 純正化学製）420質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで46.3質量%の水酸化ナトリウム水溶液134質量部を内温35℃を超えないようにゆっくり加え、その後にフレーク状の苛性ソーダ（純度99% 東ソー製）70.0質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を60分かけて添加した。そのまま30～35℃で4時間、40～45℃で1時間、55～60℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、酢酸（純度99.5% 東京化成工業（株）製）30質量部を加えて中和し、メチルイソブチルケトン700質量部を加え、水洗を

繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリル基を有する化合物（以下、「MEP7」と表す）510質量部を得た。

[0089]（合成例8）

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、ジメチルスルホキシド720質量部、ビスフェノールA（水酸基当量120g/eq、軟化点65℃）510質量部、アリルクロライド（純度99% 純正化学製）298.8質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで46.3質量%水酸化ナトリウム水溶液134質量部を内温35℃を超えないようにゆっくり加え、その後にフレーク状の苛性ソーダ（純度99% 東ソー製）70.0質量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を60分かけて添加した。そのまま30～35℃で4時間、40～45℃で1時間、55～60℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、酢酸（純度99.5% 東京化成工業（株）製）30質量部を加えて中和し、メチルイソブチルケトン700質量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、アリル基を有する化合物（以下、「AEP1」と表す）750質量部を得た。

[0090]（合成例9）

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372部とトルエン200部を仕込み、室温で35%塩酸146部を1時間で滴下した。滴下終了後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。次いで4,4'-ビス（クロロメチル）ビフェニル125部を6

0～70℃に保ちながら1時間かけて添加し、更に同温度で2時間反応を行った。反応終了後、昇温をしながらトルエンを留去して系内を195～200℃とし、この温度で15時間反応をした。その後冷却しながら30%水酸化ナトリウム水溶液330部を系内が激しく還流しないようにゆっくりと滴下し、80℃以下で昇温時に留去したトルエンを系内に戻し、70℃～80℃で静置した。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で油層から加熱減圧下（200℃、0.6kPa）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芳香族アミン樹脂（a1）173部を得た。芳香族アミン樹脂（a1）中のジフェニルアミンは2.0%であった。

得られた樹脂（a1）を、再びロータリーエバポレータで加熱減圧下（200℃、4kPa）において水蒸気吹き込みの代わりに水を少量ずつ滴下した。その結果、芳香族アミン樹脂（A1）166部を得た。得られた芳香族アミン樹脂（A1）の軟化点は56℃、熔融粘度は0.035Pa・s、ジフェニルアミンは0.1%以下であった。

[0091]（合成例10）

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147部とトルエン300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、合成例9で得られた芳香族アミン樹脂（A1）195部をN-メチル-2-ピロリドン195部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3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、トルエンを120部追加し、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（以下、「M11」と

表す)を70%含有する樹脂溶液を得た。

[0092] (合成例11)

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、ジメチルスルホキシド720質量部、2,2'-ジアリル-4,4'-スルホニルジフェノール(TGSH 水酸基当量263g/eq. 軟化点65℃)540質量部、メタリルクロライド(純度99% 東京化成工業製)299質量部(フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量)を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで46.3質量%水酸化ナトリウム水溶液134質量部を、内温35℃を超えないようにゆっくり加え、その後にフレーク状の苛性ソーダ(純度99% 東ソー製)70.0質量部(フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量)を60分かけて添加した。そのまま30~35℃で4時間、40~45℃で1時間、55~60℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、酢酸(純度99.5% 東京化成工業(株)製)30質量部を加えて中和し、メチルイソブチルケトン700質量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリル基を有する化合物(以下、「MEP8」と表す)630質量部を得た。

[0093] (実施例1)

合成例1で得られたメタリル基を有する化合物(MEP1)35質量部、合成例10で得られたマレイミド樹脂(MI1)65質量部を配合し、150℃の条件で均一に攪拌し、その後100℃でジクミルパーオキサイド(触媒1、化薬アクゾ(株)製)を0.5質量部配合し、攪拌し、均一溶解させ、本発明のマレイミド樹脂組成物を得た。このマレイミド樹脂組成物を硬化条件200℃×2時間 230℃×2時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。硬化物の物性の測定結果を表1に示す。

[0094] (実施例 2)

合成例 2 で得られたメタリル基を有する化合物 (MEP 2) 38 質量部、合成例 10 で得られたマレイミド樹脂 (MI 1) 62 質量部を配合し、150℃の条件で均一に攪拌し、その後100℃でジクミルパーオキサイド（触媒 1、化薬アクゾ（株）製）を0.5 質量部配合し、攪拌し、均一溶解させ、本発明のマレイミド樹脂組成物を得た。このマレイミド樹脂組成物を硬化条件 200℃×2 時間 230℃×2 時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。硬化物の物性の測定結果を表 1 に示す。

[0095] (実施例 3)

合成例 3 で得られたメタリル基を有する化合物 (MEP 3) 45 質量部、合成例 10 で得られたマレイミド樹脂 (MI 1) 55 質量部を配合し、150℃の条件で均一に攪拌し、その後100℃でジクミルパーオキサイド（触媒 1、化薬アクゾ（株）製）を0.5 質量部配合し、攪拌し、均一溶解させ、本発明のマレイミド樹脂組成物を得た。このマレイミド樹脂組成物を硬化条件 200℃×2 時間 230℃×2 時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。硬化物の物性の測定結果を表 1 に示す。

[0096] (実施例 4)

合成例 4 で得られたメタリル基を有する化合物 (MEP 4) 38 質量部、合成例 10 で得られたマレイミド樹脂 (MI 1) 62 質量部を配合し、150℃の条件で均一に攪拌し、その後100℃でジクミルパーオキサイド（触媒 1、化薬アクゾ（株）製）を0.5 質量部配合し、攪拌し、均一溶解させ、本発明のマレイミド樹脂組成物を得た。このマレイミド樹脂組成物を硬化条件 200℃×2 時間 230℃×2 時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。硬化物の物性の測定結果を表 1 に示す。

[0097] (実施例 5)

合成例 5 で得られたメタリル基を有する化合物 (MEP 5) 35 質量部、合成例 10 で得られたマレイミド樹脂 (MI 1) 65 質量部を配合し、150℃の条件で均一に攪拌し、その後100℃でジクミルパーオキサイド（触

媒 1、化薬アクゾ（株）製）を 0.5 質量部配合し、攪拌し、均一溶解させ、本発明の熱硬化性樹脂組成物を得た。このマレイミド樹脂組成物を硬化条件 200℃×2 時間 230℃×2 時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。硬化物の物性の測定結果を表 1 に示す。

[0098]（実施例 6）

合成例 6 で得られたメタリル基を有する化合物（MEP 6）47 質量部、合成例 10 で得られたマレイミド樹脂（MI 1）53 質量部を配合し、150℃の条件で均一に攪拌し、その後 100℃でジクミルパーオキサイド（触媒 1、化薬アクゾ（株）製）を 0.5 質量部配合し、攪拌し、均一溶解させ、本発明の熱硬化性樹脂組成物を得た。このマレイミド樹脂組成物を硬化条件 200℃×2 時間 230℃×2 時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。硬化物の物性の測定結果を表 1 に示す。

[0099]（実施例 7）

合成例 7 で得られたメタリル基を有する化合物（MEP 7）39 質量部、合成例 10 で得られたマレイミド樹脂（MI 1）61 質量部を配合し 150℃の条件で均一に攪拌し、その後 100℃でジクミルパーオキサイド（触媒 1、化薬アクゾ（株）製）を 0.5 質量部配合し、攪拌し、均一溶解させ、本発明のマレイミド樹脂組成物を得た。このマレイミド樹脂組成物を硬化条件 200℃×2 時間 230℃×2 時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。硬化物の物性の測定結果を表 1 に示す。

[0100]（比較例 1）

合成例 8 で得られたアリル基を有する化合物（AEP 1）46 質量部、マレイミド化合物（4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン BMI-1000、大和化成工業(株)製 以下「MI 2」と略す。）54 質量部を配合し 150℃の条件で均一に攪拌し、その後 100℃でジクミルパーオキサイド（触媒 1、化薬アクゾ（株）製）を 0.5 質量部配合し、攪拌し、均一溶解させ、比較例のマレイミド樹脂組成物を得た。このマレイミド樹脂組成物を硬化条件 200℃×2 時間 230℃×2 時間で硬化させ、比較例の硬化物

を得た。硬化物の物性の測定結果を表 1 に示す。

[0101] (比較例 2)

合成例 8 で得られたアリル基を有する化合物 (AEP 1) 38 重量部、合成例 10 で得られたマレイミド樹脂 (MI 1) 62 重量部を配合し 150℃ の条件で均一に攪拌し、その後 100℃ でジクミルパーオキサイド (触媒 1、化薬アクゾ (株) 製) を 0.5 重量部配合し、攪拌し、均一溶解させ、本発明のマレイミド樹脂組成物を得た。このマレイミド樹脂組成物を硬化条件 200℃×2 時間 230℃×2 時間で硬化させ、本発明の硬化物を得た。硬化物の物性の測定結果を表 1 に示す。

[0102] <耐熱性>

・ T_g : DMA 測定に於ける $\tan \delta$ のピーク点 ($\tan \delta_{MAX}$) を T_g とした。

解析条件 動的粘弾性測定器 : TA-instruments 製、Q-800 測定温度範囲 : 30℃~350℃ 温速度 : 2℃/min 試験片サイズ : 5mm×50mm に切り出した物を使用した (厚みは約 800 μ m)。

<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。

<吸水率>

・ 吸水率 : 100℃×24h 浸漬させた硬化物の重量増加%。

[0103]

[表1]

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	比較例 1	比較例 2
組成									
MI1	65	62	55	62	65	53	61		62
MI2								54	
MEP1	35								
MEP2		38							
MEP3			45						
MEP4				38					
MEP5					35				
MEP6						47			
MEP7							39		
AEP1								46	38
触媒 1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化物性									
Tg	232	243	245	329	313	234	276	259	293
誘電率	2.81	2.77	2.75	2.73	2.8	2.85	2.83	2.82	2.84
誘電正接	0.007	0.007	0.007	0.005	0.006	0.005	0.007	0.009	0.008
吸水率	1.0	0.9	0.9	1.1	0.8	0.9	0.9	1.6	1.4

[0104] 表1より本発明のマレイミド樹脂組成物の硬化物は、高い耐熱性、低吸水性、低誘電特性を示すことが確認できる。

[0105] (実施例8)

合成例1で得られたメタリル基を有する化合物(MEP1)35質量部、合成例10で得られたマレイミド樹脂(MI1)65質量部、メチルエチルケトン(MEK)100質量部加えてワニスを作成した。得られたワニスを25℃×72h放置したあとに析出物の有無を確認した。結果を表2に示す。

[0106] (実施例9)

合成例1で得られたメタリル基を有する化合物(MEP1)55質量部、マレイミド樹脂(BMI-2300、大和化成工業(株)製 以下「MI3」と略す。)45質量部、MEK100質量部加えてワニスを作成した。得られたワニスを25℃×72h放置したあとに析出物の有無を確認した。結果を表2に示す。

[0107] (比較例3)

合成例1で得られたメタリル基を有する化合物(MEP1)47質量部、マレイミド化合物(MI2)53質量部、MEK100質量部加えてワニスを作成した。得られたワニスを25℃×72h放置したあとに析出物の有無を確認した。結果を表2に示す。

[0108] [表2]

表2

	実施例8	実施例9	比較例3
析出物の有無	無	無	有

[0109] 表2により、本発明においてN個(Nは整数でありその平均値は2より大きい)のマレイミド基を有するマレイミド樹脂を用いた組成物は、結晶性の高いN個のマレイミド基を有するマレイミド樹脂を用いるより、ワニスとしての安定性が高いことが確認できる。

[0110] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を

離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2017年4月28日付で出願された日本国特許出願（特願2017-090437）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

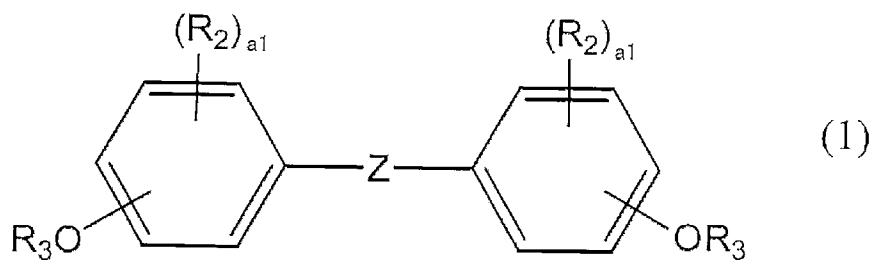
産業上の利用可能性

[0111] 本発明のマレイミド樹脂組成物は、その硬化物において電気特性、特に優れた低吸湿性（低吸水性）、耐熱性を有するため電気電子部品用絶縁材料及び積層板（プリント配線板、ビルドアップ基板など）やCFRPを始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に有用である。

請求の範囲

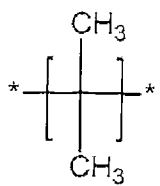
[請求項1] N個のマレイミド基を有するマレイミド樹脂（Nは整数でありその平均値は2より大きい）と、下記式（1）で表される化合物及び下記式（3-1）～（3-7）のいずれかで表される化合物の少なくともいずれかとを含有するマレイミド樹脂組成物。

[化1]

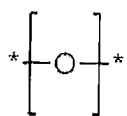


（式中、 R_2 はそれぞれ独立してメタリル基又は水素原子を表す。 R_3 はそれぞれ独立してメタリル基、水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は芳香族基を表す。 Z は下記式（2-1）～（2-11）のいずれかで表される構造を有する。 a_1 は1～4の整数を表す。）

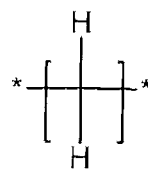
[化2]



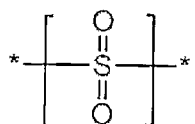
(2-1)



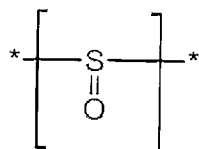
(2-2)



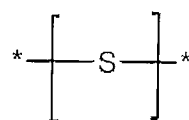
(2-3)



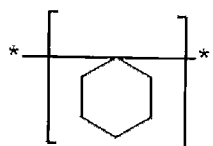
(2-4)



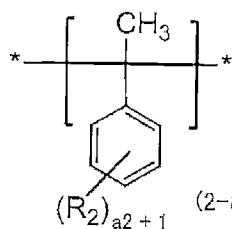
(2-5)



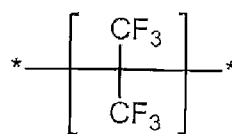
(2-6)



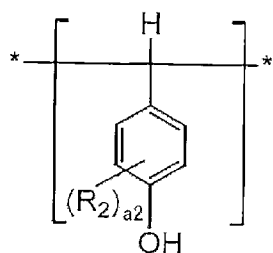
(2-7)



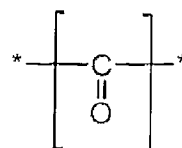
(2-8)



(2-9)



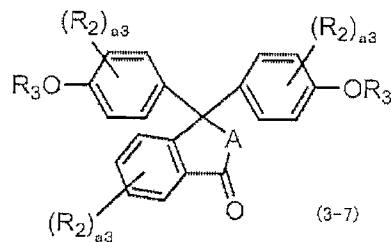
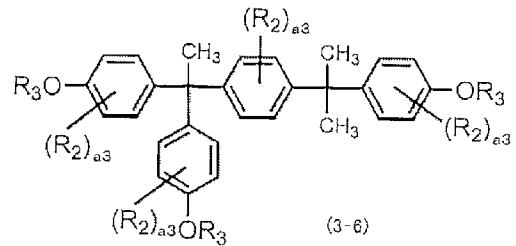
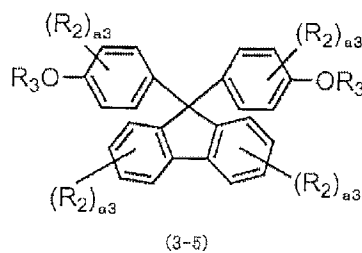
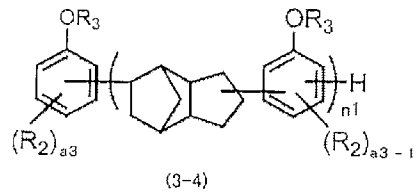
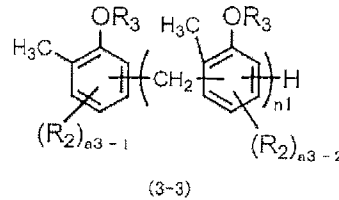
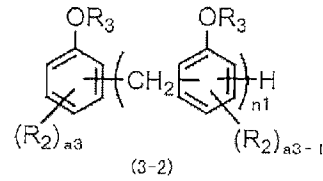
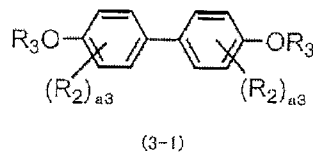
(2-10)



(2-11)

(式中、 R_2 は式(1)中の R_2 と同じものを表す。 a_2 は1~4の整数を表す。 a_2+1 は1~5の整数を表す。*は結合位置を表す。)

[化3]

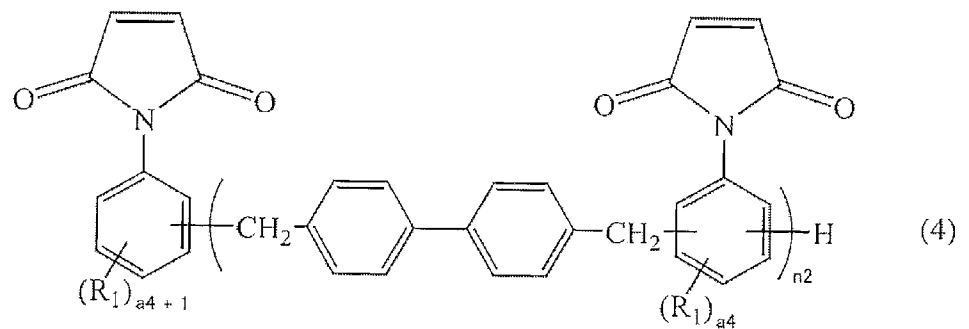


(式中、 R_2 はそれぞれ独立してメタリル基又は水素原子を表す。 R_3 はそれぞれ独立してメタリル基、水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は芳香族基を表す。 A は $-O-$ 、 $>NR_4$ 又は $-C(R_4)_2-$ を表し、 R_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は芳香族基を表す。 a_3 は1～4の整数を表す。 $a_3 - 1$ は1～3の整数を表す。 $a_3 - 2$ は1～2の整数を表す。 n_1 は整数でありその平均値は $1 < n_1 \leq 5$ を表す。)

[請求項2]

前記マレイミド樹脂が、下記式(4)で表される構造である請求項1に記載のマレイミド樹脂組成物。

[化4]



(式(4)中、複数存在する R_1 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは芳香族基を表す。 a_4 は1～3を表す。 n_2 は整数でありその平均値は $1 < n_2 \leq 5$ を表す。)

[請求項3] ラジカル重合開始剤を含有する請求項1又は請求項2に記載のマレイミド樹脂組成物。

[請求項4] 難燃剤、フィラー及び添加剤のいずれか一種以上を含有する請求項1～請求項3のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1～請求項4のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂組成物をシート状の繊維基材に保持し、半硬化状態にあるプリプレグ。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載のマレイミド樹脂組成物の硬化物。

[請求項7] 請求項5に記載のプリプレグの硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/016785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F222/40 (2006.01) i, C08F216/12 (2006.01) i, C08J5/24 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08F222/40, C08F216/12, C08J5/24

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-201816 A (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 22 October 2012, claims, paragraph [0081] (Family: none)	1, 3-7 2
Y	WO 2016/208667 A1 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 29 December 2016, claims, paragraph [0010] & CN 107614567 A & TW 201706357 A	1-7
Y	JP 5-186382 A (TOA-GOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 27 July 1993, claims, paragraph [0023] (Family: none)	1-7
A	JP 2-212554 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 23 August 1990, claims, examples (Family: none)	1-7
A	JP 2009-1783 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 08 January 2009, claims, examples (Family: none)	1-7

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
18 July 2018 (18.07.2018)

Date of mailing of the international search report
31 July 2018 (31.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F222/40(2006.01)i, C08F216/12(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F222/40, C08F216/12, C08J5/24

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

CA/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
X A	JP 2012-201816 A（三菱樹脂株式会社）2012.10.22, 特許請求の範囲, [0081]（ファミリーなし）	1, 3-7 2
Y	WO 2016/208667 A1（日本化薬株式会社）2016.12.29, 請求の範囲, [0010] & CN 107614567 A & TW 201706357 A	1-7
Y	JP 5-186382 A（東亜合成化学工業株式会社）1993.07.27, 特許請求の範囲, [0023]（ファミリーなし）	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.07.2018

国際調査報告の発送日

31.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松元 洋

4 J

4166

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2-212554 A (三井東圧化学株式会社) 1990. 08. 23, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-1783 A (日本化薬株式会社) 2009. 01. 08, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7