

(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 2024/190873 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 212/04 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)
C08F 212/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010017

(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 2023-041092 2023年3月15日(15.03.2023) JP
特願 2023-089033 2023年5月30日(30.05.2023) 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). 前田 雄大(MAEDA, Yuta); 〒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). 吉田 準(YOSHIDA, Jun); 〒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). 荒井 亨(ARAI, Toru);

〒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 TMI 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).

(54) Title: COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 組成物、及びその硬化体

(57) Abstract: The present disclosure provide an approach that does not require the removal of aluminum from inside a system, and that does not compromise the dielectric loss tangent or solution transparency. A composition according to the present disclosure comprises: (A) an olefin-aromatic vinyl compound-aromatic polyene copolymer, (B) 0.2 ppm or more of boron, as measured by ICP emission spectroscopy in conformance with JIS K 0116:2014, and (C) 100 ppm to 2000 ppm of aluminum, as measured by ICP emission spectroscopy in conformance with JIS K 0116:2014, said composition having a number average molecular weight of 40,000 or less.

(57) 要約: 本開示は、アルミニウムを系内から除去する必要が無く、かつ誘電正接と溶液の透明性を損わないようにする手法を提供する。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) JIS K 0116:2014 に準拠した ICP 発光分光分析法により測定される含量が 0.2 ppm 以上であるホウ素と、(C) JIS K 0116:2014 に準拠した ICP 発光分光分析法により測定される含量が 100 ppm 以上 2000 ppm 以下の範囲であるアルミニウムと、を含み、数平均分子量が 4 万以下である。

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：組成物、及びその硬化体

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、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ともに、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。こうした多層基板等への使用にあたっては、絶縁材料には含浸性が求められるため、さらなる低粘度化が必要となってきた。

[0003] 特許文献1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表示されている。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。

[0004] CCL等の多層基板用途のために低粘度を実現しようとするにあたり、分子量を低減する必要があった。特許文献2のように、配位子が小さく比較的重合活性の低いシングルサイト配位重合触媒を用いることで低分子量の共重合体を得られることが知られている。

[0005] 配位重合触媒と硼素助触媒を使用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の製造方法も知られている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-161743号公報

特許文献2：国際公開第2022/014599号

特許文献3：国際公開第2017/122295号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、将来使用信号周波数がより高周波化することが予想され、絶縁材料のより低誘電正接化が望まれている。また、特にパッケージ基板の高周波化と中の配線が微細化する中で、低誘電正接でありながらよりマイクロレベルで均一な組成を有する絶縁材料への期待が高まっている。一般的に本絶縁材料は溶剤を含むワニス状態で供給され、基板を製造する工程で濃縮され（溶媒が除去され）て使用されるが、溶媒除去途中の高濃縮の状態でも透明であること、言い換えれば光の散乱を起こさない程度に均一な組成を有することが重要になると考えられる。本発明者らは、本共重合体中の不純物の含有量に着目し、一定の範囲に不純物量を抑えることで、本共重合体の高濃度溶液中の均一性（透明性）が保持され、かつ得られる硬化体の誘電正接がより低減されることを見だし発明を完成させた。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、組成物中の特定の元素の含有量を制御することにより、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。

[0009] 態様1.

(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) JIS K0116：2014に準拠したICP発光分光分析法により測定される含量が0.2ppm以上であるホウ素と、

(C) JIS K0116：2014に準拠したICP発光分光分析法により測定される含量が100ppm以上2000ppm以下の範囲であるアルミニウムと、

を含み、

数平均分子量が4万以下である、
組成物。

[0010] 態様2.

上記(A)成分が、下記(1)～(4)の条件を満たす、態様1に記載の組成物。

(1) 共重合体の数平均分子量が5000以上4万以下である。

(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。

[0011] 態様3.

上記(3)が、下記(3a)の条件を満たす、態様2に記載の組成物。

(3a) 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個以下である。

[0012] 態様4.

JIS K0116:2014に準拠したICP発光分光分析法により測定される(B)成分の含量が、0.2ppm以上10ppm以下の範囲である、態様1に記載の組成物。

[0013] 態様5.

(C)成分の含量が、100ppm以上1500ppm以下の範囲である、態様1又は2に記載の組成物。

[0014] 態様 6.

(C) 成分の含量が、100 ppm以上1100 ppm以下の範囲である、態様 5 に記載の組成物。

[0015] 態様 7.

数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) の比 M_w/M_n の値が 10 以下である、態様 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物。

[0016] 態様 8.

態様 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物の硬化体。

[0017] 態様 9.

態様 8 に記載の硬化体を含む、CCL 基板、FCCCL 基板、層間絶縁材、又はカバーレイ。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、アルミニウムを系内から除去する必要無しに、誘電正接と溶液の透明性を損なわない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

[0019] 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。

[0020] 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と、(B) J I S K O 1 1 6 : 2 0 1 4 に準拠した I C P 発光分光分析法により測定される含量が 0. 2 p p m 以上であるホウ素と、(C) J I S K O 1 1 6 : 2 0 1 4 に準拠した I C P 発光分光分析法により測定される含量が 1 0 0 p p m 以上 2 0 0 0 p p m 以下の範囲であるアルミニウムと、を含有し、所定の範囲の数平均分子量を有することを特徴とする。(A) 成分は本組成物の主要成分にあたる。(A) 成分に、所定量の (B) 成分及び (C) 成分が混合されていることにより、その相乗効果によって溶液の透明性の損失が抑制され、しかも誘電正接を低くできる。本組成物は当該技術分野における L D M (Low Dielectric Material) 樹脂に分類されるものである。

[0021] (B) 成分は、ホウ素原子を含む任意の分子由来のものであってよく、好ましくは触媒及び／又は助触媒由来のものであってよく、より好ましくは助触媒由来のものであってよい。

[0022] 本組成物における (B) 成分の含量は 0. 2 p p m 以上であり、好ましくは 0. 2 p p m 以上 1 0 p p m 以下であってよく、さらに好ましくは 0. 2 p p m 以上 5. 0 p p m 以下であってよい。なお、本明細書全般において (B) 成分及び後述する (C) 成分の量は、J I S K O 1 1 6 : 2 0 1 4 に準拠した I C P 発光分光分析法により測定されるものとする。

[0023] (B) 成分を含みうる化合物の例としては、有機ホウ素化合物及び無機ホウ素化合物が挙げられる。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(F A B)、トリチウムテトラ(パーフルオロフェニル)ボラート(T R I - F A B A、別名:トリフェニルメチリウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボラート、トリチウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボラート)、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボラート(D A N - F A B A)、トリス(ペントフルオロフェニル)ボラン(T P B)、トリス(ペントフルオロフェニル)ボラン三水和物(T P B - 3 W)、ホウ酸トリエチル等が、これらに特に限定さ

れない。無機ホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ニッケルボロン、ホウ酸マンガン（II）、五ホウ酸アンモニウム、ホウフッ化カリウム等が例示できるが、これらに特に限定されない。好ましくは有機ホウ素化合物を使用できる。

[0024] 好ましくは、（B）成分を含んだ助触媒として、フッ素原子を含有するものを使用できる。特定の理論に束縛されることを望むものではないが、ホウ素原子とフッ素原子を共に含む助触媒は、（C）成分であるアルミニウム原子をトラップし、アルミニウム－ホウ素クラスター化合物のような構造を形成している可能性が考えられ、後述する所定の量の（C）成分による悪影響を抑えやすいと推測される。仮説ではあるが、このようなクラスター化合物が形成されると、有機溶媒中に分子が分散しやすくなり、溶液の透明性が向上しやすいと推測される。なお、（C）成分の量がこの所定の範囲外であると、この効果は得られないと考えられる。

[0025] （C）成分は、アルミニウム原子を含む任意の分子由来のものであってよく、好ましくは触媒、助触媒、及び／又はスカベンジャー由来のものであってよい。なお、本明細書においてスカベンジャー（捕捉剤）とは、重合反応に悪影響を与えうる不純物（水等）を除去するために系へ添加される化合物のことを指す。

[0026] 本組成物における（C）成分の含量は、100ppm以上2000ppm以下であることを要する。（C）成分の量がこの範囲外であると、系の重合反応が不十分になってしまう、誘電特性が劣化する、又は透明性が劣化する等といった問題が発生しやすい傾向にある。好ましくは（C）成分の含量は、100ppm以上1500ppm以下であってよく、より好ましくは100ppm以上1300ppm以下であってよく、さらに好ましくは100ppm以上1100ppm以下の範囲であってよい。

[0027] （C）成分を含みうる化合物の例としては、有機アルミニウム化合物等が挙げられる。有機アルミニウム化合物の例としては、トリイソブチルアルミニウム（TIBAL）、トリエチルアルミニウム（TEA）等の、スカベン

ジャー又は助触媒として使用可能なアルキルアルミニウム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、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）等といった、助触媒として使用可能なアルミニウム化合物等も挙げられるが、これらに特に限定されない。こうした助触媒は、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。好ましい実施形態においては、(C)成分を含みうる化合物としてアルキルアルミニウム化合物を用い、かつアルミノキサン類は用いないようにできる。

[0028] 本組成物は、(B)成分及び(C)成分に加えてさらに、他の金属元素を含んでいてもよく、好ましくは遷移金属元素、より好ましくはジルコニウム及び／又はハフニウム、さらに好ましくはジルコニウムを含んでいてもよい。そうした金属元素をもたらす化合物は、触媒又は助触媒として使用可能な化合物であってよい。そうした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。

[0029] また別の金属元素をもたらす化合物の例としては、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1]



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。

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（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。

[0030] さらにこれらの化合物（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。

[0031] 好ましい実施形態においては、本組成物がジルコニウムを1.0ppm以上1000ppm以下含有してよく、より好ましくは1.0ppm以上100ppm以下含有してよい。好ましくは、本組成物が含有するジルコニウムとアルミニウムの質量比（Zr/AI比）が、0.013以上0.5以下の範囲であってよく、より好ましくは0.013以上0.1以下の範囲であってよい。Zr/AI比がこの範囲内であると、誘電特性と透明性が向上する効果が得られ易い傾向にある。

[0032] 本組成物が含む（A）成分は、下記の条件を全て満たすオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体（以下、単に「共重合体」とも略記する）であることが好ましい。（A）成分は、架橋結合によって本組成物

に硬化性を与える成分である。

(1) 共重合体の数平均分子量が5000以上4万以下である。

(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。

[0033] また上記条件(3)が、下記(3a)の条件を満たすことがさらに好ましい。

(3a) 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個以下である。

[0034] なお本明細書においては、上述した(B)、(C)成分の量の条件を満たしている(つまり(B)、(C)成分が(A)成分に比べて微量である)組成物の平均分子量(M_n 、 M_w)は、その組成物が含む(A)成分の平均分子量(M_n 、 M_w)と実質的に等しくなると考えてよい。

[0035] 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。

[0036] 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例えば、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。

[0037] 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。

[0038] 当該共重合体において、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 個以下若しくは 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が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。

[0039] 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。

[0040] 本組成物の数平均分子量（ M_n ）は4万以下であり、好ましくは5000以上4万以下、より好ましくは5000以上3万以下であってよい、さらに好ましくは5000以上2万以下であってよい。

[0041] 本組成物は、誘電特性向上の観点から、好ましくはその重量平均分子量（ M_w ）が18000以上であってよく、さらに好ましくは M_w が18000以上100000以下であってよい。

[0042] 好ましい実施形態では、本組成物の数平均分子量（ M_n ）と重量平均分子量（ M_w ）の比 M_w/M_n の値は、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10以下であってよく、より好ましくは1以上10以下であってよく、さらに好ましくは2以上10以下であってよい。 M_w/M_n が10以下であると、分子量分布が最適化され、適切な誘電特性が得られる効果がある。

[0043] 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10万以下、好ましくは500以上5000未満又は4万を超え10万以下である。

（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。

(i i i) 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。

(i v) 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。

上記 (i i i) が、下記 (i i i a) の条件を満たすことが好ましい。

(i i i a) 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 個以下である。

[0044] 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-芳香族ビニル化合物-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 (A) 成分の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。

[0045] <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、ジクメン開始剤（例えば 2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン）等であり、用途、条件に応じて自由に選択できる。例えばジクメン開始剤は

反応に高温を必要とするため、硬化体調製の際に副反応が起こりにくく、取り扱いが容易となる傾向にある。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/functional-materials/functional-materials-product09>からダウンロード可能である。また、富士フイ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。

[0046] 硬化剤の使用量に特に制限はないが、例えば（Ａ）成分の本化合物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、ジクメン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、より好ましくは５０℃から３００℃程度の温度範囲が適当である。

[0047] ＜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、（Ａ）成分の本化合物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－オクテン共重合体やエチレン－１－ヘキセン共重合体等のエチレン－ α オレフィン共重合体、E P R、E P D M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－１－ブテン共重合体等のプロピレン－ 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。

[0048] 共役ジエン系重合体としては、ポリブタジエンや１，２－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－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、S B S、S I S、S E B S、S E P S、S E E P S、S E E B S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－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－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－ポリブタジエン構造を含む共重合体としては、T O T A L C R A Y V A L L E Y社の製品名「R i c o n 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３０００００m P a ・ 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、（A）成分の本化合物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。

[0049] ＜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。

[0050] 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。

[0051] 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（ELPAC HC-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。

[0052] <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、（A）成分の本化合物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。

[0053] <単量体>

本組成物が含んでよい単量体の使用量は、（A）成分の本化合物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あり、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。

[0054] <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、（A）成分の本化合物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号公報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。

[0055] <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>

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10万以下、好ましくは500以上5000未満又は4万を超え10万以下である。

(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個以下である。

(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。

[0056] <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ー芳香族ビニル化合物ー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、上述した一般式(1)で表される遷移金属化合物を触媒として添加できる。

[0057] 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してもよい。

[0058] <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。

[0059] 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。

[0060] <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、共重合体である本化合物100質量部に対し、5～500質量部が好ましく、10～300質量部がより好ましく、50～150質量部が最も好ましい。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] <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。

[0066] <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。

[0067] 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。また硬化体の測定周波数40GHz、23℃における誘電正接は、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。

[0068] 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

[0069] 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。

[0070] (実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3)

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 は、下記表に記載の原料配合（表中に mol % 又は ppm で記載）に基づいて調製した。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。

[0071] 触媒として下記を用いた。表中では下記符号を用いて表記した。

触媒 A：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（Zr 触媒）

触媒 B：ジフェニルメチレン（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド

[0072] 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」）、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（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「DAN-FABA」）、修飾メチルアルミノキサラン（東ソー・ファインケム社製「MMAO」）を使用した。表中では製品名を使って記載した。

[0073] スカベンジャーとして、トリイソブチルアルミニウム（東ソー・ファインケム社製「TIBAL」）を使用した。スカベンジャーの添加量は、目標とするアルミニウム量から逆算して調整した。

[0074] また溶媒としてトルエンを用いた。原料モノマーとしてエチレン（Et）、スチレン（St）、ジビニルベンゼン（DVB）、及び一部の例に 1-ヘキセンを用い、容量 10 L、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表に示す重合温度で 2 時間重合を行

い、イソプロパノールを添加し、LDM樹脂液を得た。攪拌しながら減圧状態で80℃、2時間加熱して、濃縮し、各実施例・比較例の組成物を得た。

[0075] [表1]

物質	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		比較例1		比較例2		比較例3	
	樹脂A	樹脂B	樹脂A	樹脂B	樹脂A	樹脂B	樹脂A	樹脂B	樹脂A	樹脂B	樹脂A	樹脂B	樹脂A	樹脂B	樹脂A	樹脂B	樹脂A	樹脂B
重合温度	80		50		60		60		60		60		60		80		80	
Et	80.0		80.1		88.1		79.3		80.2		72.7		79.3		80.5		75.1	
1-ヘキセン	0.0		0.0		4.6		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	
St	18.5		17.8		22.5		20.1		17.8		24.5		18.7		17.7		24.2	
DVB	1.5		2.2		4.8		0.6		2.0		2.8		2.0		1.9		0.7	
Zr含有量	5.5		18.9		8.8		7.2		1.8		70.6		27.6		30.6		15.1	
Al含有量	312		822		241		546		128		1665		2198		2416		1527	
Zr/Al比	0.018		0.023		0.037		0.013		0.015		0.006		0.013		0.013		0.010	
分子量分布	0.7		2.4		1.3		1.0		0.2		9.0		0.0		0.0		0.0	
Mn	5215		7132		9345		14571		7923		7005		5696		4889		18412	
Mw	28797		25435		89553		49741		43101		16614		33059		34379		74593	
Mw/Mn	5.5		3.6		9.6		3.4		5.4		2.7		5.8		7.0		4.1	
誘電率	2.46		2.35		2.32		2.39		2.37		2.49		2.40		2.41		2.43	
	0.00077		0.00059		0.00055		0.00069		0.00074		0.00085		0.00097		0.00090		0.00066	
貯蔵安定性(DNA)	1.82E+09		1.18E+07		5.76E+07		2.98E+06		2.98E+06		2.77E+07		4.07E+05		2.67E+06		3.46E+05	
透明度(50重量%溶液)	Good		Good		Good		Good		Good		Good		NG		NG		NG	

[0076] 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。

[0077] <化合物の化学構造の解析>

表中に各成分の組成比を記載した。

共重合体中のエチレン（Et）、 α -オレフィン（本実施例では1-ヘキセン）、スチレン（St）、及びジビニルベンゼン（DVB）の組成比と、ジビニルベンゼン由来のビニル基単位の含有量と、末端ビニル基と末端ビニリデン基の比との算出は、 $^1\text{H-NMR}$ で、それぞれに帰属されるピーク面積強度から行った（上述した方法を用いた）。サンプルは重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解し、測定は23℃で行った。

[0078] NMRスペクトルピークは下記の通りであった。

0.7~1.02ppm: α -オレフィンのCH₃, 3H

0.5~2.1 ppm: St+DVB+Et+ α -オレフィンのCH₂, 2H

4.5~4.7ppm: 末端ビニリデンCH₂, 2H ... Vd

4.8~5.0ppm: 末端ビニルCH₂, 2H ... Vn(2)

5.12~5.35, 5.6~5.8ppm: DVBビニルCH₂, 2H ... 2Vn

6.6~6.8ppm: DVBビニルCH, 1H

6.8~7.4ppm: St芳香環C₆H₅, 5H、DVB芳香環C₆H₄, 4h

[0079] <（B）成分及び（C）成分の量の測定>

JIS K0116:2014に準拠した下記の条件でICP発光分光分析法により測定した。

組成物0.5gを白金るつぽに秤り取り、ホットプレート、電気コンロ及び電気炉（徐々に昇温し600℃まで加熱）で灰化した。残渣にHCl（1+1）（塩酸と水の体積比1:1混合液）0.5ml及び超純水を加え、加温溶解後5mlに定容し試験液とし、ICP発光分光分析法（Agilent社製5110VDVを使用）にて定量分析を行った。

[0080] <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数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を求め、その比（ M_w/M_n ）も求めた。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

[0081] ＜溶液の透明性＞

各組成物をトルエンに溶解し、60質量%溶液を調製した。JIS R3503：1994に適合する30 mL ガラスビーカーの下に、黒い油性インクでバツ印を書いた白紙を置き、調製した溶液30 mLを当該ビーカーに流し込んだ。ビーカーの上からバツ印が肉眼で見えるものを透明性Good、見えないものをNGとした。

[0082] 各組成物を下記手順により硬化させ、硬化体の物性を下記のように測定した。加熱、冷却ジャケット、攪拌翼付きの容器を用い、上記で製造した組成物と溶剤（トルエン）を約60℃に加熱して攪拌し当該化合物を溶解した。さらに、硬化剤として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）を組成物100質量部に対して1質量部添加して、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7 cm、幅7 cm、厚さ0.2 mm）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5 MPa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。

[0083] <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。

[0084] <貯蔵弾性率>

動的粘弾性測定（DMA）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 1Hz

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%

[0085] 実施例 1～6 に係る組成物はいずれも、誘電特性、貯蔵弾性率、溶液の透明性が揃って優れていた。

[0086] 一方、（B）成分を含有しない比較例 1～3 では、溶液の透明性が劣後した。

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) J I S K O 1 1 6 : 2 0 1 4 に準拠した I C P 発光分光分析法により測定される含量が 0 . 2 p p m 以上であるホウ素と、
- (C) J I S K O 1 1 6 : 2 0 1 4 に準拠した I C P 発光分光分析法により測定される含量が 1 0 0 p p m 以上 2 0 0 0 p p m 以下の範囲であるアルミニウムと、
- を含み、
- 数平均分子量が 4 万以下である、
- 組成物。
- [請求項2] 前記 (A) 成分が、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 4 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3] 前記 (3) が、下記 (3 a) の条件を満たす、請求項 2 に記載の組成物。
- (3 a) 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20個以下である。

- [請求項4] JIS K0116:2014に準拠したICP発光分光分析法により測定される前記(B)成分の含量が、0.2ppm以上10ppm以下の範囲である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項5] 前記(C)成分の含量が、100ppm以上1500ppm以下の範囲である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項6] 前記(C)成分の含量が、100ppm以上1100ppm以下の範囲である、請求項5に記載の組成物。
- [請求項7] 数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)の比 M_w/M_n の値が10以下である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の組成物の硬化体。
- [請求項9] 請求項8に記載の硬化体を含む、CCL基板、FCCCL基板、層間絶縁材、又はカバーレイ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 212/04 (2006.01)i; C08F 210/00 (2006.01)i; C08F 212/34 (2006.01)i; H05K 1/03 (2006.01)i; H05K 3/28 (2006.01)i FI: C08F212/04; C08F210/00; C08F212/34; H05K1/03 610H; H05K3/28 F 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) C08F212/04; C08F210/00; C08F212/34; H05K1/03; H05K3/28 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.
X	WO 2017/122295 A1 (DENKA CO., LTD.) 20 July 2017 (2017-07-20) claims, paragraphs [0038], [0044], examples	1-7
Y		8-9
Y	WO 2022/054885 A1 (DENKA CO., LTD.) 17 March 2022 (2022-03-17) claims	8-9
A	JP 2000-313724 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 14 November 2000 (2000-11-14) entire text	1-9
A	WO 2022/014599 A1 (DENKA CO., LTD.) 20 January 2022 (2022-01-20) entire text	1-9
A	JP 2017-222822 A (DENKA CO., LTD.) 21 December 2017 (2017-12-21) entire text	1-9
A	WO 2015/152343 A1 (DENKA CO., LTD.) 08 October 2015 (2015-10-08) entire text	1-9
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “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 05 April 2024		Date of mailing of the international search report 23 April 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

International application No.

PCT/JP2024/010017

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-167387 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 30 July 2009 (2009-07-30) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/010017

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2017/122295	A1	20 July 2017	KR 10-2018-0102142	A	
				CN 108779206	A	
WO	2022/054885	A1	17 March 2022	US 2023/0365797	A1	
				claims		
				EP 4212562	A1	
				CN 115667393	A	
				KR 10-2023-0065929	A	
				TW 202219151	A	
JP	2000-313724	A	14 November 2000	US 6388031	B1	
				whole document		
				DE 19962991	A1	
				FR 2787795	A1	
				KR 10-2000-0048377	A	
				CN 1266858	A	
WO	2022/014599	A1	20 January 2022	US 2023/0287222	A1	
				whole document		
				EP 4183843	A1	
				CN 115698200	A	
				KR 10-2023-0038413	A	
				TW 202216802	A	
JP	2017-222822	A	21 December 2017	(Family: none)		
WO	2015/152343	A1	08 October 2015	US 2017/0037174	A1	
				whole document		
				DE 112015001658	B4	
				CN 106133016	A	
JP	2009-167387	A	30 July 2009	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08F 212/04(2006.01)i; C08F 210/00(2006.01)i; C08F 212/34(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i;
H05K 3/28(2006.01)i
FI: C08F212/04; C08F210/00; C08F212/34; H05K1/03 610H; H05K3/28 F

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））
C08F212/04; C08F210/00; C08F212/34; H05K1/03; H05K3/28

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
X	WO 2017/122295 A1（デンカ株式会社）20.07.2017（2017-07-20） 請求の範囲，[0038]，[0044]，実施例	1-7
Y		8-9
Y	WO 2022/054885 A1（デンカ株式会社）17.03.2022（2022-03-17） 請求の範囲	8-9
A	JP 2000-313724 A（住友化学工業株式会社）14.11.2000（2000-11-14） 全文	1-9
A	WO 2022/014599 A1（デンカ株式会社）20.01.2022（2022-01-20） 全文	1-9
A	JP 2017-222822 A（デンカ株式会社）21.12.2017（2017-12-21） 全文	1-9
A	WO 2015/152343 A1（デンカ株式会社）08.10.2015（2015-10-08） 全文	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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
05.04.2024

国際調査報告の発送日
23.04.2024

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）
堀内 建吾 4J 7885
電話番号 03-3581-1101 内線 3448

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	JP 2009-167387 A（電気化学工業株式会社）30.07.2009（2009 - 07 - 30） 全文	1-9

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/JP2024/010017

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2017/122295	A1	20.07.2017	KR 10-2018-0102142	A	
				CN 108779206	A	

WO	2022/054885	A1	17.03.2022	US 2023/0365797	A1	
				Claims		
				EP 4212562	A1	
				CN 115667393	A	
				KR 10-2023-0065929	A	
				TW 202219151	A	

JP	2000-313724	A	14.11.2000	US 6388031	B1	
				Whole document		
				DE 19962991	A1	
				FR 2787795	A1	
				KR 10-2000-0048377	A	
				CN 1266858	A	

WO	2022/014599	A1	20.01.2022	US 2023/0287222	A1	
				Whole document		
				EP 4183843	A1	
				CN 115698200	A	
				KR 10-2023-0038413	A	
				TW 202216802	A	

JP	2017-222822	A	21.12.2017	(ファミリーなし)		

WO	2015/152343	A1	08.10.2015	US 2017/0037174	A1	
				Whole document		
				DE 112015001658	B4	
				CN 106133016	A	

JP	2009-167387	A	30.07.2009	(ファミリーなし)		
