

明 細 書

発明の名称：

新規の（メタ）アクリルアミド系ポリマー及びそれを含む樹脂組成物とその成形体

技術分野

[0001] 本発明は、優れた耐熱性、誘電特性を有し、且つ、有機溶媒に高濃度で溶解することができ、他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂への相溶性に優れる（メタ）アクリルアミド系ポリマー及びそれを含む樹脂組成物とその成形体に関するものである。

本願は、２０２１年７月１４日に出願された日本国特許出願第２０２１－１１６３５０号および２０２２年３月３１日に出願された日本国特許出願第２０２２－５８９５７号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 携帯電話及びスマートフォン等のモバイル型通信機器やその基地局装置、サーバー・ルーター等のネットワーク関連電子機器、大型コンピュータ等に含まれるプリント配線板等を製造するために各種公知の樹脂が使用されている。

近年、上記ネットワーク関連電子機器では、大容量の情報を低損失かつ高速で伝送・処理する必要があり、それら製品のプリント配線板で扱う電気信号も高周波化が進んでいる。高周波の電気信号は減衰しやすいため、プリント配線板における伝送損失を一層低くする必要がある。そのため、プリント配線板を製造する際に用いられる樹脂には、低誘電率且つ低誘電正接であることが求められる。

[0003] また、プリント配線板を製造する際に用いられる樹脂について、耐熱性が高い（ガラス転移点が高い）ことと、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）やトルエン、シクロヘキサノンといった一般的なワニス用有機溶媒に高濃度で溶解

すること、他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂と均一に相溶することが求められている。

[0004] 特許文献1には、N, N- [4, 4'-ビス (α , α -ジメチルベンジル)ジフェニル] アクリルアミドのポリマーを用いた接着性組成物が、接着性及び密着性に優れたコーティング剤となることが記載されている。

特許文献2には、N, N-ビス (4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェニル) アクリルアミドのポリマーが、接着性及び密着性に優れた接着性組成物であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1: WO 2018/070079号パンフレット

特許文献2: WO 2020/071456号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 誘電特性、及び耐熱性と有機溶媒に対する溶解性、熱硬化性樹脂に対する相溶性は、反比例の関係にある物性であるため、上記の物性を両立することは大変困難であった。

本発明は、低誘電率で低誘電正接であり、かつガラス転移点が高く、有機溶媒に対する高い溶解性と熱硬化性樹脂に対する高い相溶性を示すポリアクリルアミド系ポリマー及びそれを含む樹脂組成物とその成形体を提供することを目的とする。

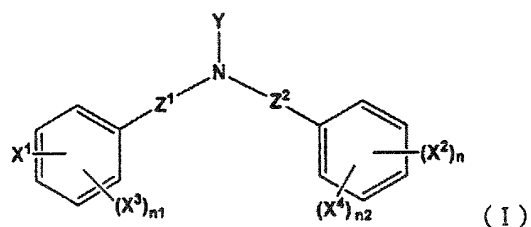
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は鋭意検討の結果、所定の (メタ) アクリルアミド系ポリマーによって、上記課題が解決されることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は以下の発明に関する。

(1) 式 (1)

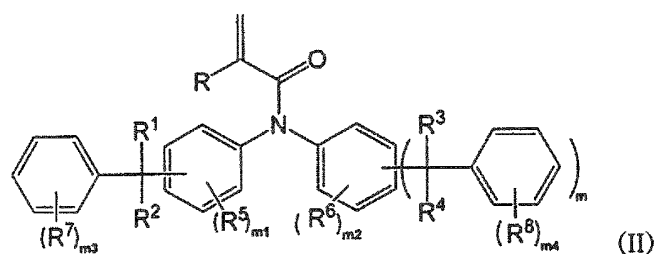
[化1]



(式 (I) 中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキル基又は $C_7 \sim C_{20}$ アルコキシ基を表し、 n は0又は1を表し、 Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立に、単結合又は $C_1 \sim C_3$ アルキレン基を表し、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立に、有機基又はハロゲノ基を表し、 n_1 、 n_2 はそれぞれ0～4いずれかの整数を表し、 Y は、重合可能な官能基を表す。) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位と、

式 (II)

[化2]



(式 (II) 中、 R は水素原子又はメチル基を示し、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基のいずれかを示し、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、有機基又はハロゲノ基を表し、 $m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立に、0～4いずれかの整数を表し、 m は0又は1を表す。) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位とを有する、ポリマー。

(2) 式 (I) 中、 Y がアクリロイル基又はメタクリロイル基である、(1) に記載のポリマー。

(3) (1) に記載のポリマーを含有する、樹脂組成物。

(4) 更に、(1) に記載のポリマー以外の樹脂を含有する、(3) に記載の樹脂組成物。

(5) (1) に記載のポリマー以外の樹脂が熱硬化性樹脂である、(4) に記載の樹脂組成物。

(6) 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である、(5) に記載の樹脂組成物。

(7) 更に、硬化剤として活性エステル系化合物を含有する、(6) に記載の樹脂組成物。

(8) 熱硬化性樹脂が、

マレイミド基を一つ以上有するマレイミド化合物、

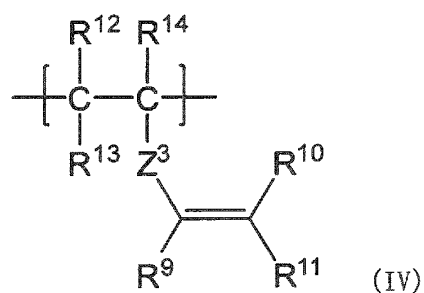
ポリフェニレンエーテル化合物、

1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるポリブタジエン、

ブタジエンブロック中の 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、及び

分子中に式 (IV)

[化3]

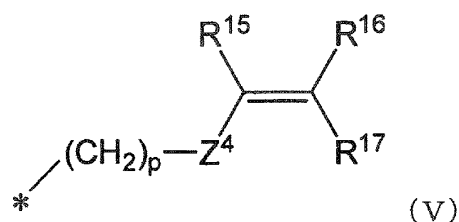


(式 (IV) 中、 Z^3 は、C6 ~ C12 アリーレン基を示し、 $R^9 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は C1 ~ C6 のアルキル基を示し、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は C1 ~ C6 のアルキル基を示す。) で表される繰り返し単位を有する重合体

から選択される少なくとも1種以上である、(5)に記載の樹脂組成物。

(9) ポリフェニレンエーテル化合物が、式(V)で表される基、アクリロイル基又はメタクリロイル基により末端変性されたポリフェニレンエーテル化合物である、(8)に記載の樹脂組成物。

[化4]



(式(V)中、*は、結合位置を示し、pは、0～10の整数を示し、Z⁴は、C₆～C₁₂アリーレン基を示し、R¹⁵～R¹⁷は、それぞれ独立に、水素原子又はC₁～C₆のアルキル基を示す。)

(10) (3)～(9)のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物を用いた、成形体。

(11) プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物である、(3)～(9)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(12) (3)～(9)のいずれかに記載の樹脂組成物を含有する樹脂ワニス。

(13) (3)～(9)のいずれかに記載の樹脂組成物が基材に含侵されたプリプレグ。

(14) (3)～(9)のいずれかに記載の樹脂組成物を含有する樹脂組成物層を支持フィルム上に有することを特徴とする、接着フィルム。

(15) (13)に記載のプリプレグの硬化物からなるプリント配線板用絶縁体。

(16) (14)に記載の接着フィルムの硬化物からなるプリント配線板用絶縁体。

(17) (15)に記載のプリント配線板用絶縁体からなる層と、金属箔か

らなる層と、を備える金属箔付き積層物。

(18) (16)に記載のプリント配線板用絶縁体からなる層と、金属箔からなる層と、を備える金属箔付き積層物。

発明の効果

[0009] 本発明の(メタ)アクリルアミド系ポリマーは、低誘電率で低誘電正接であり、かつガラス転移点が高く、有機溶媒に高い溶解性と熱硬化性樹脂に対する高い相溶性を示す。

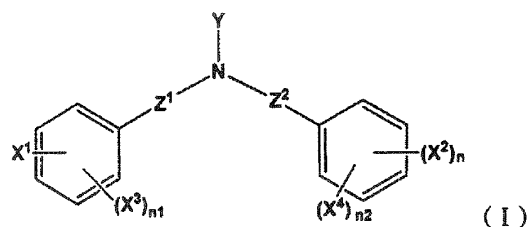
発明を実施するための最良の形態

[0010] 1 式(I)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位及び式(II)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位を有するポリマー

本発明のポリマーは、式(I)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位と式(II)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位を有する。

(式(I)で表される重合性化合物)

[化5]



[0011] 式(I)中、

X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、C7～C20アルキル基又はC7～C20アルコキシ基を表す。

[0012] X^1 及び X^2 における、C7～C20アルキル基としては、直鎖のC7～C20アルキル基および分枝鎖のC7～C20アルキル基が挙げられる。

「直鎖のC7～C20アルキル基」としては、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、n-エ

イコシル基等が挙げられる。

「分岐鎖のC 7～C 20アルキル基」としては、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基、1-エチルペンチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、2, 2, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 2, 4-トリメチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基、2, 2, 4-トリメチルペンチル基、1-エチル-4-メチルペンチル基、3-エチル-3-メチルペンチル基、3-エチル-4-メチルペンチル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキシル基、4, 4-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、6-メチルヘプチル基、1, 3, 5-トリメチルヘキシル基、1, 1, 3-トリメチルヘキシル基、1-ブチル-1-メチルヘプチル基、1-メチルヘプチル基、1-メチル-1-オクタイルウンデシル基等が挙げられる。

X¹及びX²における、C 7～C 20アルコキシ基としては、直鎖のC 7～C 20アルコキシ基および分岐鎖のC 7～C 20アルコキシ基が挙げられる。

「直鎖のC 7～C 20アルコキシ基」としては、n-ヘプチルオキシ基、n-オクタイルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-トリデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基、n-オクタデシルオキシ基、n-エイコシルオキシ基等が挙げられる。

「分岐鎖のC 7～C 20アルコキシ基」としては、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピルオキシ基、1, 1, 3-トリメチルブチルオキシ基、1-エチルペンチルオキシ基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルオキシ基、2, 2, 3, 3-テトラメチルブチルオキシ基、1, 2, 4-トリメチルペンチルオキシ基、2, 4, 4-トリメチルペンチルオキシ基、2, 2, 4-トリメチルペンチルオキシ基、1-エチル-4-メチルペンチルオキシ基、3-エチル-3-メチルペンチルオキシ基、3-エチル-4-メチルペンチ

ルオキシ基、1-エチル-1-メチルペンチルオキシ基、1, 1-ジメチルヘキシルオキシ基、3, 3-ジメチルヘキシルオキシ基、4, 4-ジメチルヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3-エチルヘキシルオキシ基、6-メチルヘプチルオキシ基、1, 3, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、1, 1, 3-トリメチルヘキシルオキシ基、1-ブチル-1-メチルヘプチルオキシ基、1-メチルヘプチルオキシ基、1-メチル-1-オクチルウンデシルオキシ基等が挙げられる。

[0013] X^1 及び X^2 は、C 7 ~ C 20 アルキル基であることが好ましく、分岐鎖の C 7 ~ C 20 アルキル基であることがより好ましく、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基、1-エチルペンチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、2, 2, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 2, 4-トリメチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基、2, 2, 4-トリメチルペンチル基、1-エチル-4-メチルペンチル基、3-エチル-3-メチルペンチル基、3-エチル-4-メチルペンチル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキシル基、4, 4-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、6-メチルヘプチル基、1, 3, 5-トリメチルヘキシル基、1, 1, 3-トリメチルヘキシル基、1-ブチル-1-メチルヘプチル基、1-メチルヘプチル基又は1-メチル-1-オクチルウンデシル基であることが更に好ましく、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基であることが特に好ましい。

[0014] 式(1)中、 n は0又は1を表す。

[0015] n は、1であることが好ましい。

[0016] 式(1)中、 Z^1 、 Z^2 は、それぞれ独立に、単結合又はC 1 ~ C 3 アルキレン基を表す。

Z^1 、 Z^2 におけるC 1 ~ C 3 アルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロパン-1, 3-ジイル等が挙げられる。

[0017] Z^1 及び Z^2 は、単結合であることが好ましい。

[0018] 式(1)中、 X^3 、 X^4 は、それぞれ独立に、有機基又はハロゲノ基を表す。

「有機基」としては、化学的に許容され、本発明の効果を有する限りにおいて特に制限されない。有機基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などのC1～6アルキル基や、フェニル基、ナフチル基などのC6～10アリール基や、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのC1～6アルコキシ基や、クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1,2-ジクロロ-*n*-プロピル基、1-フルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基などのC1～6ハロアルキル基等が挙げられる。

「ハロゲノ基」としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基が挙げられる。

[0019] 式(1)中、 n_1 、 n_2 は、それぞれ独立に、0～4いずれかの整数を表す。

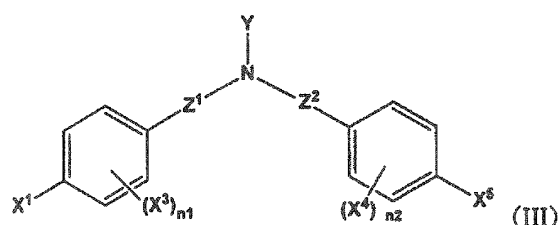
[0020] n_1 及び n_2 は、0であることが好ましい。

[0021] 式(1)中、Yは、重合可能な官能基を表す。「重合可能な官能基」としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルオキシカルボニル基、プロプ-1-エン-2-イルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基等の重合可能な炭素-炭素二重結合を有する基等が挙げられる。

本発明においては、Yとしては、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましく、アクリロイル基がより好ましい。

[0022] 上記式(1)は、以下の式(III)で表される化合物を包含する。

[化6]



式(III)中、Y、Z¹、Z²、X¹、X³、X⁴、n¹、n²は、式(1)において説明したものと同一のものである。

[0023] 式中、X⁵は、C₇～C₂₀アルキル基、C₇～C₂₀アルコキシ基、水素原子又は有機基を表し、これらのうち、C₇～C₂₀アルキル基、C₇～C₂₀アルコキシ基が好ましい。

X⁵における「C₇～C₂₀アルキル基」は、式(1)中のX¹、X²におけるC₇～C₂₀アルキル基と同じものを挙げることができる。

X⁵における「C₇～C₂₀アルコキシ基」は、式(1)中のX¹、X²におけるC₇～C₂₀アルコキシ基と同じものを挙げることができる。

X⁵における有機基は、式(1)のX³、X⁴における有機基と同じものを挙げることができる。

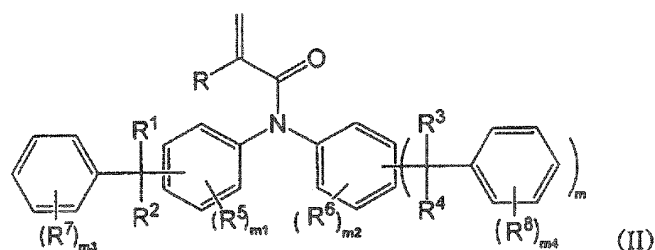
[0024] X⁵は、C₇～C₂₀アルキル基であることがより好ましく、分岐鎖のC₇～C₂₀アルキル基であることがより一層好ましく、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基、1-エチルペンチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、2, 2, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 2, 4-トリメチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基、2, 2, 4-トリメチルペンチル基、1-エチル-4-メチルペンチル基、3-エチル-3-メチルペンチル基、3-エチル-4-メチルペンチル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキシル基、4, 4-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、6-メチルヘプチル基、1, 3, 5-トリメチルヘキシル基、1, 1, 3-トリメチルヘキシル基、1-ブ

チル-1-メチルヘプチル基、1-メチルヘプチル基又は1-メチル-1-オクチルウンデシル基であることが更に好ましく、1,1,3,3-テトラメチルブチル基であることが特に好ましい。

[0025] 本発明に用いる式(I)又は式(III)で表される重合性化合物のうち、好ましくは、N,N-ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)アクリルアミド、N,N-ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)メタクリルアミド、N-フェニル-N-(4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル)アクリルアミド、N-フェニル-N-(4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル)メタクリルアミド、N,N-ビス(4-オクチルフェニル)アクリルアミド、N,N-ビス(4-オクチルフェニル)メタクリルアミド、N-(4-オクチルフェニル)-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-オクチルフェニル)-N-フェニルメタクリルアミドが挙げられ、より好ましくは、N,N-ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)アクリルアミド、N,N-ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)メタアクリルアミドが挙げられ、更に好ましくは、N,N-ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)アクリルアミドが挙げられる。

[0026] (式(II)で表される重合性化合物)

[化7]



[0027] 式(II)中、Rは、水素原子又はメチル基を示す。

[0028] 式(II)中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して、水素原子、置換基としてハロゲノ基を有していてもよいC₁~C₆アルキル基、又は置換基としてハロゲノ基を有していてもよいC₁~C₆アルコキシ基を示す。

「ハロゲノ基」としては、クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨードなどを挙げることができる。

[0029] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 における、「置換基としてハロゲノ基を有していてもよいC 1～C 6アルキル基」の「C 1～C 6アルキル基」としては、直鎖のC 1～C 6アルキル基、分岐のC 1～C 6アルキル基、環状のC 3～C 6アルキル基が挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 における、「置換基としてハロゲノ基を有していてもよい直鎖のC 1～C 6アルキル基」としては、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 における、「置換基としてハロゲノ基を有していてもよい分岐のC 1～C 6アルキル基」としては、イソプロピル基、1-トリフルオロメチルエチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、1-エチルプロピル基、tert-ペンチル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基等が挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 における、「置換基としてハロゲノ基を有していてもよい環状のC 3～6アルキル基」としては、シクロプロピル基、2,2-ジフルオロシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 における、「置換基としてハロゲノ基を有していてもよいC 1～C 6アルコキシ基」の「C 1～C 6アルコキシ基」としては、直鎖のC 1～C 6アルコキシ基、分岐のC 1～C 6アルコキシ基、環状のC 1～C 6アルコキシ基が挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 における、「置換基としてハロゲノ基を有していてもよい直鎖のC 1～C 6アルコキシ基」としては、メチルオキシ基、トリフルオロメチルオキシ基、エチルオキシ基、n-プロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

R¹、R²、R³、R⁴における、「置換基としてハロゲノ基を有していてもよい分岐のC 1～C 6アルコキシ基」としては、イソプロピルオキシ基、1-トリフルオロメチルエチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、1-エチルプロピルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、2,2-ジメチルブチルオキシ基、2,3-ジメチルブチルオキシ基等が挙げられる。

R¹、R²、R³、R⁴における、「置換基としてハロゲノ基を有していてもよい環状のC 1～C 6アルコキシ基」としては、シクロプロピルオキシ基、2,2-ジフルオロシクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

[0030] R¹、R²、R³及びR⁴は、水素原子又は置換基としてハロゲノ基を有していてもよい直鎖のC 1～C 6アルキル基であることが好ましく、水素原子又は直鎖のC 1～C 6アルキル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0031] 式(II)中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は、それぞれ独立に、有機基又はハロゲノ基を表す。

「有機基」としては、化学的に許容され、本発明の効果を有する限りにおいて特に制限されない。有機基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などのC 1～6アルキル基や、フェニル基、ナフチル基などのC 6～10アリール基や、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基などのC 1～6アルコキシ基や、クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1,2-ジクロロ-n-プロピル基、1-フルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基などのC 1～6ハロアルキル基等が挙げられる。

「ハロゲノ基」としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基が

挙げられる。

[0032] 式(II)中、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 は、それぞれ独立に、0～4いずれかの整数を表す。

[0033] m_1 、 m_2 、 m_3 及び m_4 は、0であることが好ましい。

[0034] 式(II)中、 m は、0又は1を表す。

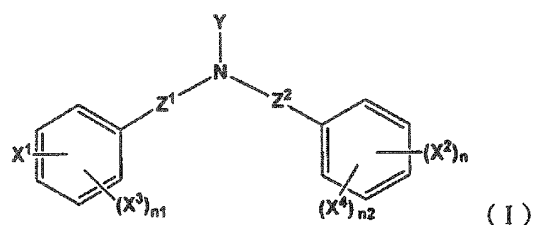
[0035] m は、1であることが好ましい。

[0036] 式(II)で表される重合性化合物は、N,N-[4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニル]アクリルアミド、N,N-[4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニル]メタアクリルアミド、N,N-ビス(4-ベンジルフエニル)アクリルアミド又はN,N-ビス(4-ベンジルフエニル)メタアクリルアミドであることが好ましく、N,N-[4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニル]アクリルアミドであることがより好ましい。

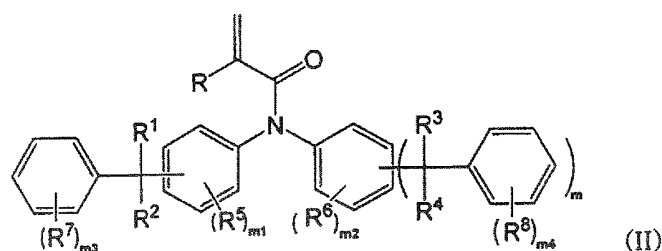
[0037] (ポリマー)

本発明で使用する式(I)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位と式(II)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位を有するポリマーは、下記式(I)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位の少なくとも1種と、式(II)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位の少なくとも1種とからなるポリマー、又は、当該繰り返し単位の少なくとも1種ずつと他のラジカル重合性化合物由来の繰り返し単位の少なくとも1種とからなるポリマーである。

[化8]



[化9]



すなわち、本発明のポリマーは、具体的には、たとえば以下のポリマーを包含する。

i) 式 (I) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種と式 (II) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種とからなるコポリマー

ii) 式 (I) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 2 種以上と式 (II) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 2 種以上とからなるコポリマー

iii) 式 (I) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種と式 (II) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種と、他のラジカル重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種とからなるコポリマー、及び

iv) 式 (I) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 2 種以上と、式 (II) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 2 種以上と、他のラジカル重合性化合物由来の繰返し単位の 2 種以上とからなるコポリマー

本発明のポリマーは、i) 式 (I) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種と式 (II) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種とからなるコポリマー、または、iii) 式 (I) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種と式 (II) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種と、他のラジカル重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種とからなるコポリマーであることが好ましく、i) 式 (I) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種と式 (II) で表される重合性化合物由来の繰返し単位の 1 種とからなるコポリマーであることがより好ましい。

上記ポリマーのうち、i)～iv)のコポリマーは、各繰返し単位が、ランダ

ム配列されているもの、交互配列されているもの、ブロック配列されているもののいずれでもよい。

i)～iv)のコポリマーは、各繰り返し単位が、ランダム配列されているものが好ましい。

また、本発明のコポリマーの場合は、分子鎖が、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよい。分岐鎖は、一点で分岐してなる分岐鎖（スター型）、複数点で分岐してなる分岐鎖（グラフト型）などが挙げられる。

[0038] 本発明のポリマーの重量平均分子量は、制限はなく、例えば、1,000～5,000,000、5,000～1,000,000、10,000～500,000、10,000～200,000、20,000～100,000などの範囲内の重量平均分子量のコポリマーを挙げることができる。

また、本発明に係るポリマーの分子量分布（PDI）は、重量平均分子量／数平均分子量（ M_w/M_n ）の比で、好ましくは1.0～5.0、より好ましくは1.0～4.0、最も好ましくは1.0～3.0である。

なお、重量平均分子量及び数平均分子量は、THFを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）にて測定したデータを、標準として使用するポリメタクリル酸メチルの分子量に基づいて換算した値である。

[0039]（他のラジカル重合性化合物）

「他のラジカル重合性化合物」とは、式（I）で表わされる重合性化合物由来の繰り返し単位及び式(II)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位を有する化合物以外のラジカル重合性化合物であり、融点、粘度又は屈折率などの目的とする物性に応じて適宜選定すればよく、特に限定されるものではないが、（メタ）アクリル酸類、（メタ）アクリロニトリル、スチレン類、ビニル系化合物、オレフィン化合物、不飽和カルボン酸無水物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用することができる。

「他のラジカル重合性化合物」としては、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸類、不飽和ジカルボン酸無水物、スチレン類が好ましい。

[0040] (メタ) アクリレートとしては、アルキル (メタ) アクリレート、脂環式炭化水素基を有するアクリレート、エーテル骨格を有する (メタ) アクリレート、環状エーテル骨格を有する (メタ) アクリレート、芳香族基を有する (メタ) アクリレートなどがある。

[0041] アルキル (メタ) アクリレートとしては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

脂環式炭化水素基を有する (メタ) アクリレートとしては、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン (メタ) アクリレートが挙げられる。

エーテル骨格を有する (メタ) アクリレートとしては、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレートが挙げられる。

環状エーテル骨格を有する (メタ) アクリレートとしては、グリシジル (メタ) アクリレート、フルフリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、3-エチル-3-オキセタニルメチル (メタ) アクリレート、(2-メチル-エチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル) メチル (メタ) アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール (メタ) アクリレート、 γ -ブチロラクトン (メタ) アクリレート、ジオキソラン (メタ) アクリレート、オキセタン (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルモルフォリン等が挙げられる。

芳香族基を有する (メタ) アクリレートとしては、フェニル (メタ) アク

リレート、ベンジル（メタ）アクリレート、メチルベンジル（メタ）アクリレート、エチルベンジル（メタ）アクリレート、プロピルベンジル（メタ）アクリレート、メトキシベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、クロロベンジル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0042] （メタ）アクリルアミドとしては、メチル（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、エチル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、*n*-プロピル（メタ）アクリルアミド、ジプロピル（メタ）アクリルアミド、ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、*n*-ブチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

不飽和ジカルボン酸無水物としては、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物等が挙げられる。

スチレン類としては、スチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシカルボニルスチレン等が挙げられる。

その他としては、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、アクロレイン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン化合物等が挙げられる。

[0043] （繰り返し単位の組成割合）

本発明に用いるポリマー中、式（I）で表される重合性化合物と、式（II）で表される重合性化合物の含有量は特に制限されない。式（I）で表される重合性化合物と、式（II）で表される重合性化合物は、重量比で、99.5 : 0.5 ~ 0.5 : 99.5、99.5 : 0.5 ~ 30 : 70、99 : 1 ~ 73 : 70、90 : 10 ~ 30 : 70、70 : 30 ~ 30 : 70、70 : 30 ~ 40 : 60等の範囲を選択することができる。

[0044] 本発明のポリマーは、式(I)で表わされる重合性化合物由来の繰り返し単位及び式(II)で表わされる重合性化合物由来の繰り返し単位の合計が、ポリマー中30重量%以上であることが好ましい。より好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上、特に好ましくは80重量%以上である。

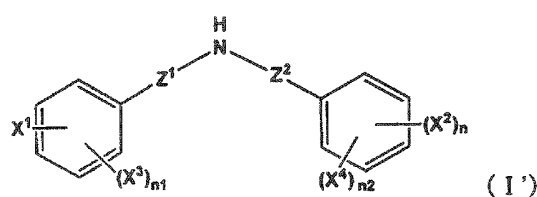
[0045] (式(I)及び式(II)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位有するポリマーの製法)

本発明に用いる式(I)及び式(II)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位を有するポリマーは、実施例の方法や他の公知の方法により合成することができる。

たとえば、式(I)のYがアクリル基又はメタクリル基の場合は、以下の方法により製造することができる。

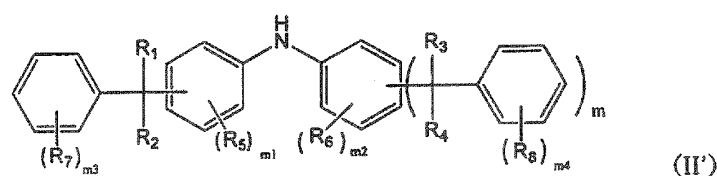
i) 式(I)及び式(II)で表される重合性化合物(モノマー)の合成

[化10]



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 n 、 Z^1 、 Z^2 、 n_1 、 n_2 は、式(I)における定義と同じである。)

[化11]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 、 m は、式(II)における定義と同じである。)

上記式 (I')、式 (II') で表される第2級アミン及び(メタ)アクリル酸クロライド等の(メタ)アクリル酸ハライドとを、溶媒中、塩基の存在下で反応させる。

溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、テトラヒドロフラン (THF)、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、メチルセルソルブ等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン、ベンゾニトリル等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸2-メトキシ-1-メチルエチル等のエステル系溶媒等が挙げられ、これらの1種又は2種以上の混合溶媒を使用することができる。

塩基としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン、ピリジン、N-エチルピリジン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチルアミノピリジン等の芳香族アミン、ナトリウムエチラート、ナトリウムメチラート等の金属アルコキシド等の有機塩基や、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩等の無機塩基を用いることができる。

反応温度は、 -50°C ～ 200°C である。

[0046] ii) ポリマーの重合方法

本発明に用いるポリマーは、式 (I) で表される重合性化合物の少なくとも1種と式 (II) で表される重合性化合物の少なくとも1種を重合、又は当該化合物と他の重合性化合物とを重合したものであれば、特に制限なく使用

することができる。重合反応は、特に制限されず、ポリアクリレート等を合成する公知の方法であってもよく、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、開環重合、配位重合等を挙げることができる。実施例にその一例を示す。

たとえば、式（I）又は（II）のYがアクリル基又はメタクリル基である化合物と（メタ）アクリレートをラジカル重合する場合は、式（I）と式（II）で表される重合性化合物と（メタ）アクリレートを溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下で、加熱又は光照射して重合反応を行う。

重合溶媒は、重合反応に関与せず、かつ重合体と相溶性のある溶媒であれば特に制限されず、具体的には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、トリオキサンなどのエーテル系化合物や、酢酸エチルなどのエステル系化合物や、メチルエチルケトンやシクロヘキサノンなどのケトン系化合物や、ヘキサンやトルエンなどの脂肪族、芳香族又は脂環式炭化水素化合物などの非極性溶媒又は低極性溶媒を例示することができる。これらの溶媒は、1種単独で、又は2種以上の混合溶媒として用いることができる。

ラジカル重合開始剤としては、たとえば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサニルボニトリル、アゾビス-2-アミジノプロパン・塩酸塩、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ジ-*t*-ブチルクメンヒドロペルオキシド、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどが挙げられる。

[0047] 2 樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、上記の式（I）で表される重合性化合物由来の繰り返し単位及び式（II）で表わされる重合性化合物由来の繰り返し単位を含有するポリマー（以下、「（A）成分」ともいう）を含有する。

本発明の樹脂組成物は、更に、（A）成分以外の成分として、電離放射線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂などの硬化性樹脂（以下、「（B）成分」ともい

う)やその他の成分を含有することができる。

[0048] (1) 硬化性樹脂

硬化性樹脂としては、(メタ)アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、アリル系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド酸系樹脂、ポリイミド系樹脂、スチレンマレイン酸系樹脂、スチレン無水マレイン酸系樹脂、マレイミド系樹脂、シアネート系樹脂などを使用することができる。ここで、「電離放射線硬化性樹脂」とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線などのすべての電磁波を包含する電離放射線のいずれかの照射により硬化する樹脂をいう。

[0049] 上記電離放射線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂としては、特に限定されないが、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、又はオキセタニル基、マレイミド基を有するモノマー、プレポリマー、オリゴマー、ポリマーなどを用いることができる。なかでも多官能樹脂を用いることが好ましい。なお、本発明において、「(メタ)アクリロイル基」は、「アクリロイル基」及び/又は「メタクリロイル基」を意味する。

以下に、本発明の樹脂組成物として用いられる熱硬化性樹脂の例を具体的に説明する。

[0050] 1) エポキシ樹脂(以下、「(B-1)成分」ともいう)

エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、tert-ブチル-カテコール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環

式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂等が挙げられる。エポキシ樹脂は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0051] エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を含むことが好ましい。エポキシ樹脂の不揮発成分を100質量%とした場合に、少なくとも50質量%以上は1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であるのが好ましい。中でも、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、温度20℃で液状のエポキシ樹脂（以下「液状エポキシ樹脂」という。）と、1分子中に3個以上のエポキシ基を有し、温度20℃で固体状のエポキシ樹脂（以下「固体状エポキシ樹脂」という。）とを含むことが好ましい。エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを併用することで、優れた可撓性を有する樹脂組成物が得られる。また、樹脂組成物の硬化物の破断強度も向上する。

[0052] 液状エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、及びブタジエン構造を有するエポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、及びナフタレン型エポキシ樹脂がより好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及びビスフェノールAF型エポキシ樹脂がさらに好ましく、硬化物の物性バランスに優れるという観点から、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂が特に好ましい。

[0053] 固体状エポキシ樹脂としては、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキ

シ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂が好ましく、ナフタレン型 4 官能エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、及びビフェニル型エポキシ樹脂がより好ましく、ビフェニル型エポキシ樹脂が特に好ましい。

[0054] (硬化剤)

(B) 成分である熱硬化性樹脂として、上記 (B-1) を用いる場合、硬化剤を含有させることができる。

エポキシ樹脂の硬化剤としては、特に限定されないが、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、活性エステル系硬化剤、ベンゾオキサジン系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられ、誘電正接を低下させるという観点から、シアネートエステル系硬化剤、活性エステル系硬化剤が好ましい。これらは 1 種又は 2 種以上組み合わせて使用してもよい。

[0055] フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤としては、特に限定されない、ノボラック構造を有するフェノール系硬化剤やノボラック構造を有するナフトール系硬化剤が挙げられ、フェノールノボラック樹脂、トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールアラールキル型樹脂、トリアジン骨格含有ナフトール樹脂、ビフェニルアラールキル型フェノール樹脂が好ましい。

[0056] 活性エステル系硬化剤としては、1 分子中に活性エステル基を 2 個以上有する化合物が好ましく、例えば、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物が好ましく用いられる。活性エステル化合物は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] 耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物及び／又はチオカルボン酸化合物と、ヒドロキシ化合物及び／又はチオール化合物との縮合反応によって得られる活性エステル化合物が好ましい。中でも、カルボン酸化合物と、フェ

ノール化合物、ナフトール化合物及びチオール化合物から選択される1種以上とを反応させて得られる活性エステル化合物がより好ましく、カルボン酸化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させて得られる、1分子中に2個以上の活性エステル基を有する芳香族化合物がさらに好ましく、少なくとも2個以上のカルボキシ基を1分子中に有するカルボン酸化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させて得られる芳香族化合物であって、1分子中に2個以上の活性エステル基を有する芳香族化合物がさらにより好ましい。活性エステル化合物は、直鎖状であってよく、分岐状であってもよい。

[0058] カルボン酸化合物としては、例えば、炭素原子数1～20（好ましくは2～10、より好ましくは2～8）の脂肪族カルボン酸、炭素原子数7～20（好ましくは7～10）の芳香族カルボン酸が挙げられる。脂肪族カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。中でも、耐熱性の観点から、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸がより好ましい。

[0059] チオカルボン酸化合物としては、特に限定されないが、例えば、チオ酢酸、チオ安息香酸等が挙げられる。

[0060] フェノール化合物としては、例えば、炭素原子数6～40（好ましくは6～30、より好ましくは6～23、さらに好ましくは6～22）のフェノール化合物が挙げられ、好適な具体例としては、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼン

トリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール等が挙げられる。フェノール化合物としてはまた、フェノールノボラック、特開2013-40270号公報記載のフェノール性水酸基を有するリン原子含有オリゴマーを使用してもよい。

[0061] ナフトール化合物としては、例えば、炭素原子数10～40（好ましくは10～30、より好ましくは10～20）のナフトール化合物が挙げられ、好適な具体例としては、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。ナフトール化合物としてはまた、ナフトールノボラックを使用してもよい。

[0062] 中でも、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール、フェノールノボラック、フェノール性水酸基を有するリン原子含有オリゴマーが好ましく、カテコール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール、フェノールノボラック、フェノール性水酸基を有するリン原子含有オリゴマーがより好ましく、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ジシクロペンタジエン型ジフェノール、フェノールノボラック、フェノール性水酸基を有するリン原子含有オリゴマーがさらに好ましく、1,5-ジヒドロキシナフタレン、

1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジシクロペンタジエン型ジフェノール、フェノールノボラック、フェノール性水酸基を有するリン原子含有オリゴマーがさらにより好ましく、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジシクロペンタジエン型ジフェノール、フェノール性水酸基を有するリン原子含有オリゴマーが殊更好ましく、ジシクロペンタジエン型ジフェノールが特に好ましい。

[0063] チオール化合物としては、特に限定されないが、例えば、ベンゼンジチオール、トリアジンジチオール等が挙げられる。

[0064] 活性エステル化合物の好適な具体例としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物、芳香族カルボン酸とフェノール性水酸基を有するリン原子含有オリゴマーとを反応させて得られる活性エステル化合物が挙げられ、中でもジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、芳香族カルボン酸とフェノール性水酸基を有するリン原子含有オリゴマーとを反応させて得られる活性エステル化合物がより好ましい。なお本発明において、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造」とは、フェニレン-ジシクロペンチレン-フェニレンからなる2価の構造単位を表す。

[0065] 活性エステル化合物としては、特開2004-277460号公報、特開2013-40270号公報に開示されている活性エステル化合物を用いてもよく、また市販の活性エステル化合物を用いることもできる。市販されている活性エステル化合物としては、例えば、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として、EXB9451、EXB9460、EXB9460S、HPC-8000-65T（DIC（株）製）、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物としてEXB9416-70BK

(D I C (株) 製)、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物として D C 8 0 8 (三菱化学 (株) 製)、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物として Y L H 1 0 2 6 (三菱化学 (株) 製)、リン原子含有活性エステル化合物として E X B 9 0 5 0 L - 6 2 M (D I C (株)) が挙げられる。

[0066] シアネートエステル系硬化剤としては、特に限定されないが、ノボラック型 (フェノールノボラック型、アルキルフェノールノボラック型など) シアネートエステル系硬化剤、ジシクロペンタジエン型シアネートエステル系硬化剤、ビスフェノール型 (ビスフェノール A 型、ビスフェノール F 型、ビスフェノール S 型など) シアネートエステル系硬化剤、及びこれらが一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。シアネートエステル系硬化剤の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、500~4500 が好ましく、600~3000 がより好ましい。シアネートエステル系硬化剤の具体例としては、例えば、ビスフェノール A ジシアネート、ポリフェノールシアネート (オリゴ (3-メチレン-1, 5-フェニレンシアネート)、4, 4'-メチレンビス (2, 6-ジメチルフェニルシアネート)、4, 4'-エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノール A ジシアネート、2, 2-ビス (4-シアネート) フェニルプロパン、1, 1-ビス (4-シアネートフェニルメタン)、ビス (4-シアネート-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、1, 3-ビス (4-シアネートフェニル-1-(メチルエチリデン)) ベンゼン、ビス (4-シアネートフェニル) チオエーテル、ビス (4-シアネートフェニル) エーテル等の 2 官能シアネート樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ジシクロペンタジエン構造含有フェノール樹脂等から誘導される多官能シアネート樹脂、これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上組み合わせて使用してもよい。

[0067] 酸無水物系硬化剤としては、特に限定されないが、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水

フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンソフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、3,3'-4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリート)、スチレンとマレイン酸が共重合したスチレン・マレイン酸樹脂などのポリマー型の酸無水物などが挙げられる。

[0068] (硬化促進剤)

さらに硬化促進剤を含有させることにより、エポキシ樹脂と硬化剤を効率的に硬化させることができる。硬化促進剤としては、特に限定されないが、アミン系硬化促進剤、グアニジン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、金属系硬化促進剤、ホスホニウム系硬化促進剤等が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0069] アミン系硬化促進剤としては、特に限定されないが、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(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(以下、DBUと略記する。)などのアミン化合物などが挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0070] グアニジン系硬化促進剤としては、特に限定されないが、ジシアンジアミド、1-メチルグアニジン、1-エチルグアニジン、1-シクロヘキシルグアニジン、1-フェニルグアニジン、1-(o-トリル)グアニジン、ジメチルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トリメチルグアニジン、テトラメ

チルグアニジン、ペンタメチルグアニジン、1, 5, 7-トリアザビシクロ
 [4. 4. 0] デカ-5-エン、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ
 [4. 4. 0] デカ-5-エン、1-メチルビグアニド、1-エチルビグ
 アニド、1-n-ブチルビグアニド、1-n-オクタデシルビグアニド、1
 , 1-ジメチルビグアニド、1, 1-ジエチルビグアニド、1-シクロヘキ
 シルビグアニド、1-アリルビグアニド、1-フェニルビグアニド、1-（
 ートリル）ビグアニド等が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合
 わせて使用してもよい。

[0071] イミダゾール系硬化促進剤としては、特に限定されないが、2-メチルイ
 ミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール
 、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、
 1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-
 フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベン
 ジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾー
 ル、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-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、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチ
 ル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-
 フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-
 -メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジア
 ミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-
 トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダ
 ザリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[
 2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌ
 ル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニ
 ル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル
 -5ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1
 , 2-a] ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジル

イミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等のイミダゾール化合物及びイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0072] 金属系硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、コバルト、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン、スズ等の金属の、有機金属錯体又は有機金属塩が挙げられる。有機金属錯体の具体例としては、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート等の有機コバルト錯体、銅(II)アセチルアセトナート等の有機銅錯体、亜鉛(II)アセチルアセトナート等の有機亜鉛錯体、鉄(III)アセチルアセトナート等の有機鉄錯体、ニッケル(II)アセチルアセトナート等の有機ニッケル錯体、マンガン(II)アセチルアセトナート等の有機マンガン錯体などが挙げられる。有機金属塩としては、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸スズ、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0073] ホスホニウム系硬化促進剤（リン系硬化促進剤）としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン、ジフェニル（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（アルキルアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン等の有機ホスフィン類； ホスホニウムボレート化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート等の有機ホスフィン類と有機ボロン類との錯体；（4-メチルフェニル）トリフェニルホスホニウムチオシアネート、テトラフェニルホ

スホニウムチオシアネート、ブチルトリフェニルホスホニウムチオシアネート、テトラブチルホスホニウムデカン酸塩等の芳香族ホスホニウム塩及び第三級ホスフィンとキノン類との付加物などが挙げられる。

第三級ホスフィンとしては、特に限定されないが、例えば、トリ-*n*-ブチルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（4-メチルフェニル）ホスフィン、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン等が挙げられる。また、キノン類としては、例えば、*o*-ベンゾキノン、*p*-ベンゾキノン、ジフェノキノン、1, 4-ナフトキノン、アントラキノン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

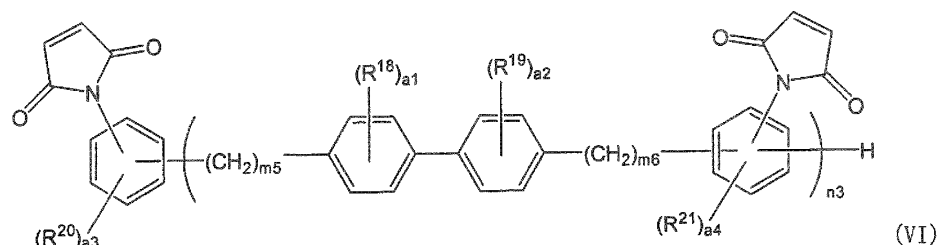
[0074] 本発明の樹脂組成物に用いられる硬化促進剤は、アミン系硬化促進剤であることが好ましい。

[0075] 2) マレイミド基を一つ以上有するマレイミド化合物（以下、「(B-2)成分」ともいう)

本発明に用いるマレイミド化合物は、分子中に一個以上のマレイミド基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては、例えば、*N*-フェニルマレイミド、*N*-ヒドロキシフェニルマレイミド、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン、2, 2-ビス〔4-（4-マレイミドフェノキシ）-フェニル〕プロパン、ビス（3, 5-ジメチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ビス（3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ビス（3, 5-ジエチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ポリテトラメチレンオキシド-ビス（4-マレイミドベンゾエート）、2, 2-ビス〔4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン、下記式（VI）で表されるマレイミド化合物、下記式（VIII）で表されるマレイミド化合物、これらマレイミド化合物のプレポリマー、及びマレイミド化合物とアミン化合物とのプレポリマーが挙げられる。これらは一種又は二種以上を適宜混合して使用することも可能である。

[0076]

[化12]



式 (VI) 中、

R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立して、ハロゲノ基、C 1～C 6 アルキル基、水酸基、C 1～C 6 アルコキシ基、ホルミル基、カルボキシ基、C 1～C 6 アルコシカルボニル基、C 6～C 10 アリール基、アミノ基、C 1～C 6 アルキル基置換アミノ基、シアノ基、またはニトロ基を示し、

a_1 及び a_2 は、それぞれ独立して、0～4 の整数を示し、 a_1 が 2 以上のとき R^{18} は互いに同じでも異なってもよく、 a_2 が 2 以上のとき R^{19} は互いに同じでも異なってもよく、

m_5 及び m_6 は、それぞれ独立して、1～10 の整数を示し、

R^{20} 及び R^{21} は、それぞれ独立して、C 1～C 6 アルキル基、または C 6～C 10 アリール基であり、

a_3 は、0～3 の整数を示し、 a_3 が 2 以上のとき R^{20} は互いに同じでも異なってもよく、

a_4 は、0～2 の整数を示し、 a_4 が 2 のとき R^{21} は互いに同じでも異なってもよく、

n_3 は、1～100 の整数を示す。

[0077] R^{18} 及び R^{19} におけるハロゲノ基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基等が挙げられる。

R^{18} 及び R^{19} における C 1～C 6 アルキル基としては、は、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよい。C 1～C 6 アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*

ーペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、i-ヘキシル基などを挙げることができる。

R¹⁸及びR¹⁹におけるC 1～C 6アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基等を挙げることができる。

R¹⁸及びR¹⁹におけるC 1～C 6アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

R¹⁸及びR¹⁹におけるC 6～C 10アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

R¹⁸及びR¹⁹におけるC 1～C 6アルキル基置換アミノ基は、モノ置換体、ジ置換体のいずれかであってよい。C 1～C 6アルキル基置換アミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基等を挙げることができる。

[0078] a 1 及び a 2 は、0 であることが好ましい。

[0079] m 5 及び m 6 は、好ましくは 1～6、より好ましくは 1～3、更に好ましくは 1～2 であり、1 であることが特に好ましい。

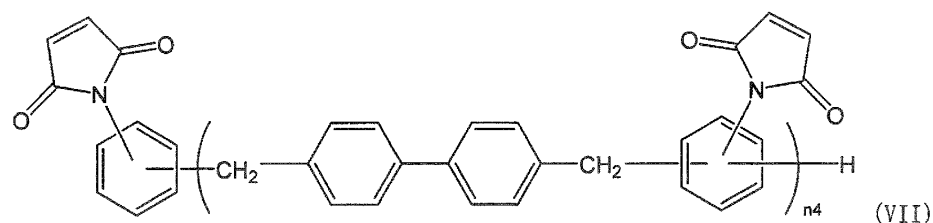
[0080] R²⁰ 及び R²¹ における C 1～C 6 アルキル基、C 6～C 10 アリール基としては、R¹⁸ 及び R¹⁹ において例示したそれと同じものを挙げることができる。

[0081] a 3 および a 4 は、0 であることが好ましい。

[0082] n 3 は、1～50 であることが好ましく、1～20 であることがより好ましく、1～5 であることが更に好ましい。

[0083] 式 (VI) で表される化合物としては、具体的には、式 (VII) で表される化合物を挙げることができる。

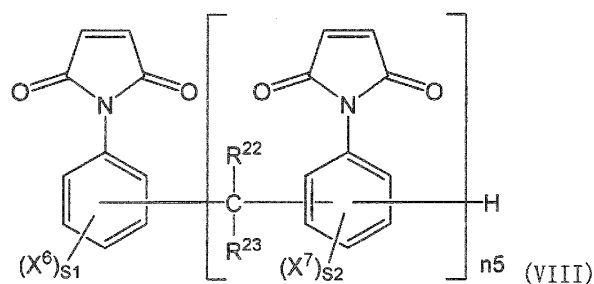
[化13]



式 (VII) 中、 n_4 は、1～100いずれかの整数を示す。

n_4 は、1～50であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～5であることが更に好ましい。

[0084] [化14]



式 (VIII) 中、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ独立して、水素原子、または C1～C6アルキル基を示し、 n_5 は、1～10の整数を示し、 X^6 および X^7 は、それぞれ独立して、C1～C6アルキル基を示し、 S_1 および S_2 は、それぞれ独立して、0～2のいずれかの整数を示し、 S_1 が2のとき X^6 は互いに同じでも異なってもよく、 S_2 が2のとき X^7 は互いに同じでも異なってもよい。

R^{22} および R^{23} における C1～C6アルキル基としては、 R^{18} 及び R^{19} において例示したそれと同じものを挙げることができる。

R^{22} および R^{23} は、水素原子またはメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

n_5 は、1～7の整数であることが好ましく、1～3の整数であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

X⁶およびX⁷におけるC 1～C 6アルキル基としては、R¹⁸及びR¹⁹において例示したそれと同じものを挙げるができる。

X⁶およびX⁷は、メチル基またはエチル基であることが好ましい。

式(VIII)で表される化合物は、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、またはビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタンであることが好ましい。

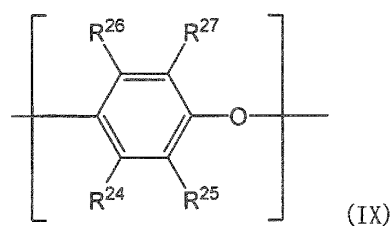
[0085] 本発明に用いられるマレイミド化合物は、式(VI)で表されるマレイミド化合物、又は式(VIII)で表されるマレイミド化合物であることが好ましく、式(VII)で表される化合物、又は式(VIII)で表されるマレイミド化合物であることがより好ましい。

[0086] マレイミド化合物は、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、MIR-3000(日本化薬社製)、MIR-3000-70MT(日本化薬社製)、BMI(ケイ・アイ化成社製)、BMI-70(ケイ・アイ化成社製)、BMI-80(ケイ・アイ化成社製)等を挙げるができる。

[0087] 3) ポリフェニレンエーテル化合物(以下、「(B-3)成分」ともいう)

本発明に用いるポリフェニレンエーテル化合物は、下記式(IX)で表される繰り返し単位を有するポリマーである限り特に限定されない。

[化15]



式(IX)中、R²⁴～R²⁷は、それぞれ独立に、水素原子、C 1～C 6アルキル基、C 2～C 6アルケニル基、C 2～C 6アルキニル基、C 1～C 6アルキルカルボニル基、又はC 2～C 6アルケニルカルボニル基を示す。

[0088] R²⁴～R²⁷におけるC 1～C 6アルキル基としては、R¹⁸及びR¹⁹におい

て例示したそれと同じものを挙げるができる。

$R^{24} \sim R^{27}$ におけるC 2～C 6アルケニル基としては、ビニル基、アリル基等を挙げるができる。

$R^{24} \sim R^{27}$ におけるC 2～C 6アルキニル基としては、エチニル、2-プロピニル等を挙げるができる。

$R^{24} \sim R^{27}$ におけるC 1～C 6アルキルカルボニル基としては、アセチル基等を挙げるができる。

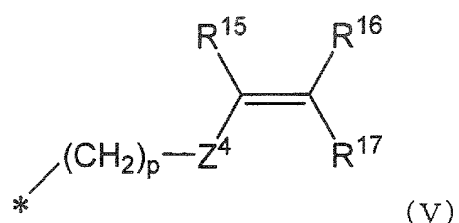
$R^{24} \sim R^{27}$ におけるC 2～C 6アルケニルカルボニル基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基等を挙げるができる。

$R^{24} \sim R^{27}$ は、水素原子、C 1～C 6アルキル基、またはC 2～C 6アルケニル基であることが好ましく、水素原子、メチル基、またはアリル基であることがより好ましく、水素原子、またはメチル基であることが更に好ましい。

[0089] 本発明に用いるポリフェニレンエーテル化合物は、その末端が変性されていてもよい。末端が変性されたポリフェニレンエーテル化合物としては、末端が水酸基で変性されたポリフェニレンエーテル化合物や、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基で変性されたポリフェニレンエーテル化合物を挙げるができる。

[0090] 前記炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基としては、式(V)で表される基、アクリロイル基またはメタクリロイル基を挙げるができる。

[0091] [化16]



式(V)中、*は、結合位置を示し、pは、0～10の整数を示し、 Z^4 は、アリーレン基を示し、 $R^{15} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または

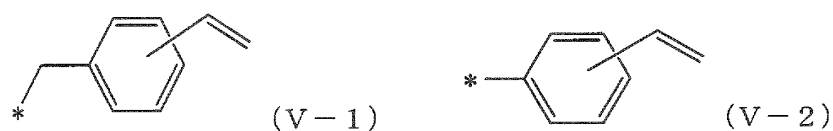
C 1 ～ C 6 のアルキル基を示す。

Z⁴におけるC 6 ～ C 1 2 アリーレン基としては、フェニレン基を挙げることができる。

R¹⁵ ～ R¹⁷における、C 1 ～ C 6 アルキル基としては、R¹⁸及びR¹⁹において例示したそれと同じものを挙げることができる。

[0092] 式 (IV) で表される基としては、具体的には、式 (V-1) や式 (V-2) で表される基を挙げることができる。

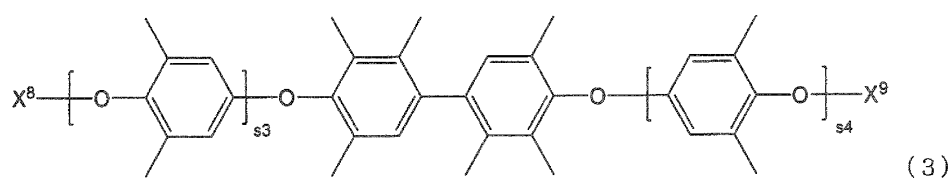
[化17]



式 (V-1) および式 (V-2) 中、*は結合位置を示す。

[0093] 炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基で変性されたポリフェニレンエーテル化合物としては、具体的には、式 (3) または式 (4) で表される化合物が挙げられる。

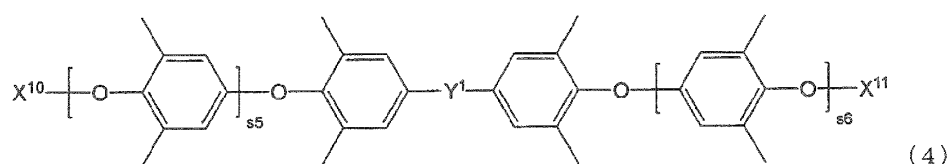
[0094] [化18]



式 (3) 中、X⁸及びX⁹は、それぞれ独立して、式 (V) で表される基、アクリロイル基またはメタクリロイル基を示し、s 3 及び s 4 は、それぞれ独立して、0 ～ 2 0 の整数を示す。X⁸及びX⁹における式 (V) で表される基は、前記した通りである。

[0095]

[化19]



式(4)中、 X^{10} 及び X^{11} は、それぞれ独立して、式(V)で表される基、アクリロイル基またはメタクリロイル基を示し、 $s5$ 及び $s6$ は、それぞれ独立して、0～20の整数を示し、 Y^1 は、C1～C6アルキレン基を示す。 X^{10} 及び X^{11} における式(V)で表される基は、前記した通りである。 Y^1 における「C1～C6アルキレン基」としては、メチレン基、エチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基等を挙げることができる。

[0096] 使用されるポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量(M_n)は、特に限定されないが、1,000～7,000、1,000～5,000、1,000～3,000などを挙げることができる。なお、数平均分子量(M_n)は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定したデータを標準ポリスチレンの分子量に基づいて換算した値である。

また、本発明で用いるポリフェニレンエーテル化合物の固有粘度は、0.03～0.12 dl/g、0.04～0.11 dl/g、0.06～0.095 dl/gなどを挙げることができる。固有粘度は、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度である。より具体的には、0.18 g/45 mlの塩化メチレン溶液(液温25℃)を、粘度計で測定した値である。

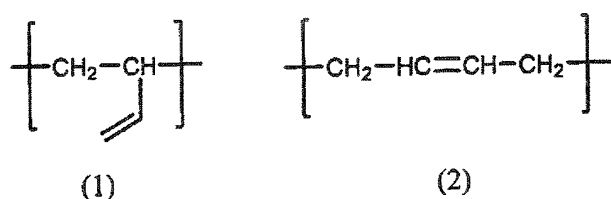
[0097] 本発明で用いるポリフェニレンエーテル化合物は、公知のものや、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、SA90(SABIC社製)、SA9000(SABIC社製)、OPE-2st(三菱ガス化学社製)等を挙げることができる。

合成する場合は、WO2014/203511号などに記載された方法およびそれに準ずる方法により合成することができる。

[0098] 4) 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるポリブタジエン（以下、「(B-4) 成分」ともいう）

本発明に用いられるポリブタジエンは、式 (1) で表される 1, 2 結合構造のみ、又は、式 (1) で表される 1, 2 結合構造と式 (2) で表される 1, 4 結合構造とからなる。

[化20]



ポリブタジエン中に含まれる式 (1) で表される 1, 2 結合構造と式 (2) で表される 1, 4 結合構造との割合は特に限定されないが、ポリブタジエンの全繰返し単位中、式 (1) で表される 1, 2 結合構造のモル比は、80 : 20 ~ 100 : 0 であるのが好ましい。

用いるポリブタジエンの分子量は特に限定されないが、重量平均分子量 (Mw) が、500 ~ 10,000、500 ~ 8,000、500 ~ 6,000、500 ~ 5,000 の範囲を選択することができる。なお、重量平均分子量 (Mw) は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定したデータを標準ポリスチレンの分子量に基づいて換算した値である。

ポリブタジエンは、主鎖および末端が変性されたポリブタジエンであってもよいし、主鎖および末端が変性されていないポリブタジエンであってもよい。それらのうち、高い絶縁性を有する硬化物を得るという観点からは、主鎖および末端が変性されていないポリブタジエンを用いるのが好ましい。

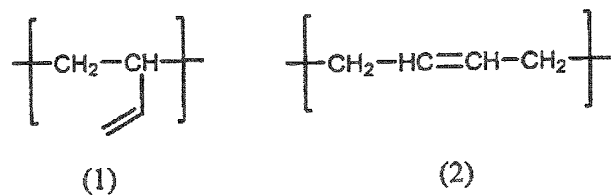
ポリブタジエンとしては、市販品を用いることができる。市販品のポリブタジエンとしては、NISSO-PB B-1000 (日本曹達 (株) 製)、NISSO-PB B-2000 (日本曹達 (株) 製)、NISSO-P

B B-3000（日本曹達（株）製）などを挙げることができる。これらのポリブタジエンは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0099] 5) ブタジエンブロック中の1, 2結合構造と1, 4結合構造のモル比が80 : 20 ~ 100 : 0であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）（以下、「（B-5）成分」ともいう）

本発明に用いられるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）中のスチレンブロックは、スチレンを重合したブロックであり、ブタジエンブロックはブタジエンを重合したブロックである。ブタジエンブロックは、式（1）で表される1, 2結合構造のみ、又は、式（1）で表される1, 2結合構造と、式（2）で表される1, 4結合構造とからなる。

[化21]



本発明に用いられるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体に含まれる、式（1）で表される1, 2結合構造と、式（2）で表される1, 4結合構造とのモル比は、80 : 20 ~ 100 : 0である。

スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体中のスチレンブロックとブタジエンブロックとの重量比は、特に限定されないが、10 : 90 ~ 80 : 20、10 : 90 ~ 70 : 30、10 : 90 ~ 60 : 40、20 : 80 ~ 80 : 20、30 : 70 ~ 80 : 20、40 : 60 ~ 80 : 20を挙げることができる。

スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の重量平均分子量（M_w）は、特に限定されないが、2,000 ~ 100,000、2,000 ~ 80,000、2,000 ~ 60,000などを挙げることができる。スチレン

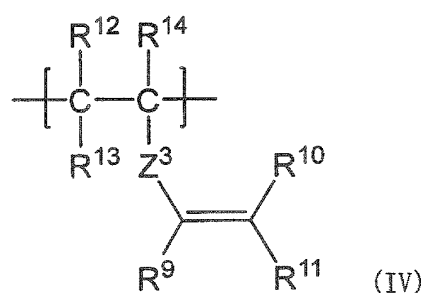
ーブタジエンスチレンブロック共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は特に限定されないが、1.00～3.00、1.00～2.00などを挙げることができる。前記重量平均分子量 (M_w) や分子量分布 (M_w/M_n) は、ポリスチレンを標準物質として、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) で測定したものである。その測定条件は、移動相 THF (テトラヒドロフラン)、移動相流量 1 mL/分、カラム温度 40℃、試料注入量 40 μ L、試料濃度 2 重量%である。

用いるスチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体の製造方法は特に限定されない。例えば、特開平 6-192502 号公報、特表 2000-514122 号公報、特開 2007-302901 号公報、WO 2021/024679 などに記載された方法およびそれに準ずる方法により製造することができる。

[0100] 6) 分子中に式 (IV) で表される繰り返し単位を有する重合体 (以下、「(B-6) 成分」ともいう)

本発明の樹脂組成物は、分子中に式 (IV) で表される繰り返し単位を有する重合体を含む。

[化22]



式 (IV) 中、 Z^3 は、C6～C12 アリーレン基を示し、 $R^9 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または C1～C6 のアルキル基を示す。

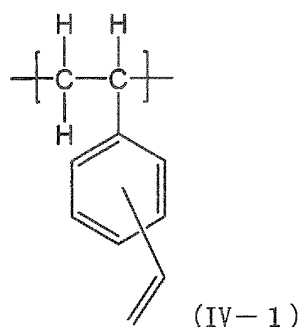
[0101] Z^3 における「C6～C12 アリーレン基」としては、 Z^4 において例示したそれと同じものを挙げることができる。

$R^9 \sim R^{14}$ における「C1～C6 アルキル基」としては、 R^{18} 及び R^{19} に

において例示したそれと同じものを挙げるができる。

[0102] 式 (IV) としては、具体的には、式 (IV-1) を挙げるができる。

[化23]



[0103] 分子中に式 (IV) で表される繰り返し単位を有する重合体は、式 (X) で表される構造単位を分子中にさらに有する重合体であってもよい。

また、さらに、式 (IV) で表される繰り返し単位と式 (X) で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を有していてもよい。

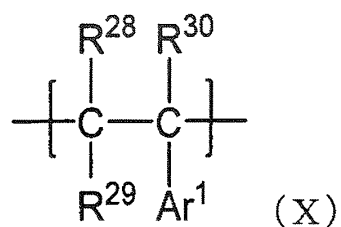
すなわち、(B-6) 成分の分子中に式 (IV) で表される繰り返し単位を有する重合体は、以下の重合体を包含する。

- i) 式 (IV) で表される繰り返し単位の 1 種または 2 種以上からなる重合体
- ii) 式 (IV) で表される繰り返し単位の 1 種または 2 種以上と、式 (X) で表される繰り返し単位の 1 種または 2 種以上とからなる重合体
- iii) 式 (IV) で表される繰り返し単位の 1 種または 2 種以上と、式 (X) で表される繰り返し単位の 1 種または 2 種以上と、これら以外の繰り返し単位とからなる重合体

これらの重合体のうち、共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

[0104]

[化24]



式(X)中、 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{30}$ は、それぞれ独立して、水素原子、またはC1～C6アルキル基を示し、 Ar^1 は、C1～C6アルキル基置換若しくは無置換のC6～C12アリール基を示す。

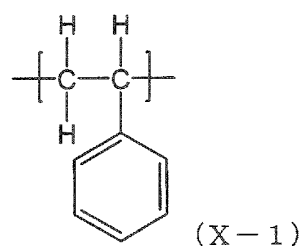
$\text{R}^{28} \sim \text{R}^{30}$ における「C1～C6アルキル基」としては、 R^{18} 及び R^{19} において例示したそれと同じものを挙げることができる。

Ar^1 における「C6～C12アリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、またはビフェニル基等を挙げることができる。

Ar^1 上の置換基であるC1～C6アルキル基としては、 R^{18} 及び R^{19} において例示したそれと同じものを挙げることができる。

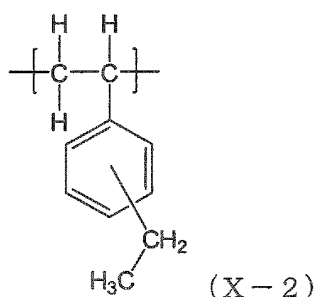
[0105] 式(X)としては、具体的には、式(X-1)、式(X-2)等を挙げることができる。

[0106] [化25]



[0107]

[化26]



[0108] 分子中に式(IV)で表される繰り返し単位を有する重合体の具体例としては、分子中に式(IV-1)で表される繰り返し単位を含み、式(X-1)で表される繰り返し単位及び式(X-2)で表される繰り返し単位のうちの少なくとも一方をさらに含む重合体が挙げられる。この重合体は、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

[0109] 分子中に式(IV)で表される繰り返し単位を有する重合体の重量平均分子量は、1,200～40,000であることが好ましく、1,200～35,000であることがより好ましい。また、前記重量平均分子量が高すぎると、成形性等が低下する傾向がある。よって、前記樹脂組成物の重量平均分子量が上記範囲内であると、耐熱性及び成形性に優れたものとなる。なお、ここで、重量平均分子量は、一般的な分子量測定で測定したものであればよく、具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)を用いて測定した値等が挙げられる。

[0110] 分子中に式(IV)で表される繰り返し単位を有する重合体において、分子中に式(IV)で表される繰り返し単位を有する重合体における繰り返し単位の合計を100モル%とすると、前記式(IV)で表される繰り返し単位のモル含有率は、2～95モル%であることが好ましく、8～81モル%であることがより好ましい。

また、分子中に式(IV)で表される繰り返し単位を有する重合体が、前記式(IV)で表される繰り返し単位と式(X)で表される繰り返し単位とを分子中に有する重合体の場合、前記式(IV)で表される繰り返し単位のモル含

有率は、2～95モル%であることが好ましく、8～81モル%であることがより好ましく、前記式(X)で表される繰り返し単位のモル含有率は、5～98モル%であることが好ましく、19～92モル%であることがより好ましい。

[0111] 7) (メタ)アクリレート樹脂(以下、「(B-7)成分」ともいう)

(メタ)アクリレート樹脂としては、単官能(メタ)アクリレートモノマー又は(メタ)アクリレートオリゴマーなどを用いることができる。なかでも重合可能な不飽和基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレートなどを含んでいることが好ましい。

[0112] 単官能(メタ)アクリレートモノマーは、分子中に(メタ)アクリレート基を1つ有するモノマーであり、アルキル(メタ)アクリレート、脂環式炭化水素基を有するアクリレート、エーテル骨格を有する(メタ)アクリレート、環状エーテル骨格を有する(メタ)アクリレート、芳香族基を有する(メタ)アクリレートなどがある。

[0113] アルキル(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0114] 脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリレートとしては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0115] エーテル骨格を有する(メタ)アクリレートとしては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、ジエ

チレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0116] 環状エーテル骨格を有する（メタ）アクリレートとしては、グリシジル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、3-エチル-3-オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、（2-メチル-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、γ-ブチロラクトン（メタ）アクリレート、ジオキソラン（メタ）アクリレート、オキセタン（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルフォリン等が挙げられる。

[0117] 芳香族基を有する（メタ）アクリレートとしては、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、メチルベンジル（メタ）アクリレート、エチルベンジル（メタ）アクリレート、プロピルベンジル（メタ）アクリレート、メトキシベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、クロロベンジル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0118] 多官能（メタ）アクリレートは、分子中に（メタ）アクリレート基を2つ以上有する化合物であり、例えばネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルジアクリレート、ジ（メタ）アクリロイルイソシアヌレート、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス（4-（メタ）アクリロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（メタ）アクリロキシエトキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（メタ）アクリロキシプロポキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（メタ）アクリロキシテトラエトキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパンなどの2官能（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロ

イルオキシエチル) イソシアヌレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ (メタ) アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等の3官能以上の (メタ) アクリレート、ポリブタジエン骨格の (メタ) アクリレート、水添ポリブタジエン骨格の (メタ) アクリレート、ポリカーボネート骨格の (メタ) アクリレート、ポリエーテル骨格の (メタ) アクリレート、ポリエステル骨格の (メタ) アクリレート、ひまし油骨格の (メタ) アクリレート、イソプレン系 (メタ) アクリレート、水添イソプレン系 (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート、ポリフェニレンエーテル骨格の (メタ) アクリレートなどがあげられる。

[0119] (メタ) アクリレートオリゴマーとしては、例えば、ポリブタジエン骨格のウレタン (メタ) アクリレート、水添ポリブタジエン骨格のウレタン (メタ) アクリレート、ポリカーボネート骨格のウレタン (メタ) アクリレート、ポリエーテル骨格のウレタン (メタ) アクリレート、ポリエステル骨格のウレタン (メタ) アクリレート、ひまし油骨格のウレタン (メタ) アクリレート、イソプレン系 (メタ) アクリレート、水添イソプレン系 (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート、ポリフェニレンエーテル骨格の (メタ) アクリレートオリゴマーなどがあげられる。

[0120] 8) ビニル系樹脂 (以下、「(B-8) 成分」ともいう)

ビニル化合物類としては、スチレン等や、トリアリルイソシアヌレート (TAIC) 等のトリアルケニルイソシアヌレート化合物、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、両末端にビニル基を含有する変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、全炭素-炭素二重結合を全量として、1, 2体の合計量が50%以上であるポリブタジエン、全炭素-炭素二重結合を全量として、1, 2体の合計量が50%以上であるポリブタジエンを有するスチレン-ブタジエン共重合体等のように分子中にビニル基を2個以上

有するビニル化合物（多官能ビニル化合物）、及び両末端にビニルベンジル基を含有する変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリジビニルベンゼン、ポリジビニルベンゼン樹脂、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体等のように分子中にビニルベンジル基を2個以上有するビニルベンジル化合物等が挙げられる。ビニル化合物類としては、上記した分子中に不飽和二重結合を2個以上有する化合物と、分子中に不飽和二重結合を1個有する化合物とを併用してもよい。分子中に不飽和二重結合を1個有する化合物としては、具体的には、分子中にビニル基を1個有する化合物（モノビニル化合物）等が挙げられる。

[0121] (B)成分である熱硬化性樹脂としては、(B-3)～(B-5)から選択される少なくとも1種以上であることが好ましい。

[0122] (架橋剤)

(B)成分である熱硬化性樹脂として、上記(B-2)～(B-8)から選択される少なくとも1種以上を用いる場合、本発明の樹脂組成物は、更に架橋剤を含むことができる。架橋剤は、(B)成分に含まれる不飽和炭素結合と反応し、3次元架橋を形成するものである。

[0123] 架橋剤としては、ジビニルベンゼンやジビニルナフタレンやジビニルビフェニルなどの多官能ビニル化合物；フェノールとビニルベンジルククロライドの反応から合成されるビニルベンジルエーテル系化合物；スチレンモノマー、フェノールとアリルククロライドの反応から合成されるアリルエーテル系化合物；トリアリルイソシアヌレート（T A I C（登録商標））、トリアリルシアヌレート（T A C）等のトリアルケニルイソシアヌレート；トリメチロールプロパン等の（メタ）アクリレート化合物（メタクリレート化合物およびアクリレート化合物）；アセナフチレン骨格を有する化合物などが挙げられる。これらの架橋剤を用いると耐熱性を高めることができる。架橋剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0124] 前記アセナフチレン骨格を有する化合物としては、アセナフチレン；3-ヒドロキシアセナフチレン、4-ヒドロキシアセナフチレン、5-ヒドロ

キシアセナフチレン、5, 6-ジヒドロキシアセナフチレン等のヒドロキシアセナフチレン化合物； 3-メチルアセナフチレン、3-エチルアセナフチレン、3-プロピルアセナフチレン、4-メチルアセナフチレン、4-エチルアセナフチレン、4-プロピルアセナフチレン、5-メチルアセナフチレン、5-エチルアセナフチレン、5-プロピルアセナフチレン、3, 8-ジメチルアセナフチレン、5, 6-ジメチルアセナフチレン等のアルキルアセナフチレン化合物、3-メトキシアセナフチレン、3-エトキシアセナフチレン、3-ブトキシアセナフチレン、4-メトキシアセナフチレン、4-エトキシアセナフチレン、4-ブトキシアセナフチレン、5-メトキシアセナフチレン、5-エトキシアセナフチレン、5-ブトキシアセナフチレン等のアルコキシアセナフチレン化合物； 3-クロロアセナフチレン、3-ブロモアセナフチレン、4-クロロアセナフチレン、4-ブロモアセナフチレン、5-クロロアセナフチレン、5-ブロモアセナフチレン等のハロゲン化アセナフチレン化合物等が挙げられる。

[0125] (重合開始剤)

(B) 成分である熱硬化性樹脂として (B-2) ~ (B-8) から選択される少なくとも1種以上を用いる場合、本発明の樹脂組成物は、重合開始剤を含むことができる。

本発明の樹脂組成物に用いられる重合開始剤には、アゾ系の重合開始剤及び過酸化物系の重合開始剤等がある。

[0126] アゾ系の重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス[2-(2-イ

ミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロシエチル]プロピオンアミド}などを例示することができる。

[0127] 過酸化物系の重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3, ジ- t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド、ジ- t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキシド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンもラジカル重合開始剤(又は重合触媒)として使用できる。しかし、本発明の樹脂組成物の硬化に用いられる重合開始剤は、これらの例に限定されない。

[0128] 本発明の樹脂組成物に用いられる重合開始剤は、過酸化物系の重合開始剤であることが好ましい。

[0129] (樹脂組成物の組成比)

(B)成分として(B-1)エポキシ樹脂を用いる場合、本発明の樹脂組成物中の(A)成分の含有量は特に制限されないが、(B)成分の量に対し、1~99重量%、1~50重量%、1~30重量%等を挙げることができる。

(B)成分として(B-2)~(B-8)から選択される少なくとも1種以上を用いる場合、本発明の樹脂組成物中の(A)成分の含有量はとくに制

限されないが、(B)成分と架橋剤とを合わせた量に対して、1～99重量%、10～70重量%、10～50重量%等を挙げることができる。

本発明の樹脂組成物中の(B)成分と架橋剤の含有比は特に制限されないが、重量比で、(B)成分：架橋剤＝99：1～1：99、90：10～30：70、90：10～50：50等を挙げることができる。

また、本発明の樹脂組成物中の重合開始剤の含有量は、特に制限されないが、(B)成分と架橋剤とを合わせた量に対して、0.1～10重量%となる量を挙げることができる。

[0130] (2) その他の成分

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、その他の成分を含有しても良い。その他の成分としては、有機溶媒、熱可塑性樹脂、無機充填剤、有機充填剤、難燃剤、その他添加剤等を挙げることができる。

[0131] 1) 有機溶媒

有機溶媒としては、アミド系、エーテル系、エステル系、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系、ケトン系、有機ハロゲン化合物系等が挙げられる。

アミド系の有機溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N，N-ジメチルアセトアミド；エーテル系の有機溶媒としてはジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、テトラヒドロフラン；エステル系の有機溶媒としてはエチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、アミルアセテート、ヘプチルアセテート、エチルブチレート、イソアミルイソバリレート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート；脂肪族系炭化水素系の有機溶媒としてはノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、シクロヘキサン；芳香族炭化水素系の有機溶媒としてはトルエン、キシレン；ケトン系の有機溶媒としてはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン；有機ハロゲン化合物系の有機溶媒としてはトリクロロエタン、トリクロロエチレン；等が挙げられる。さらには、プロピレングリコールモノメチルエーテルやプロピレング

リコールモノエチルエーテルなどの比較的無活性な有機溶媒も使用可能である。

[0132] 2) 熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアクリレート樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリシクロペンタジエン樹脂、ポリシクロオレフィン樹脂、ポリシクロオレフィンコポリマー樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂、液晶ポリエステル樹脂、フッ素樹脂等や、既知の熱可塑性エラストマー、例えば、スチレンーエチレンープロピレン共重合体、スチレンーエチレンーブチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、水添スチレンーブタジエン共重合体、水添スチレンーイソプレン共重合体、(メタ)アクリロニトリルーブタジエンー(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリロニトリルーブタジエンーメチル(メタ)アクリレート共重合体、メチル(メタ)アクリレートーブタジエンースチレン共重合体(MBS)、並びに、(メタ)アクリロニトリルーブタジエンゴム(NBR)、線状ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、フッ素系ゴム、エチレンープロピレンージエンゴム等を挙げることができる。

[0133] 3) 無機充填剤

無機充填剤の材料は特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、ガラス、コーディエライト、シリコン酸化物、硫酸バリウム、炭酸バリウム、タルク、クレイ、雲母粉、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト、ペーサイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マンガン、ホ

ウ酸アルミニウム、炭酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、及びリン酸タングステン酸ジルコニウム等が挙げられる。これらの中でもシリカが特に好適である。またシリカとしては球形シリカが好ましい。無機充填剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0134] 無機充填剤は、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物、チタネート系カップリング剤、ビニルシラン系カップリング剤、メタクリロキシシラン系カップリング剤、アクリロキシシラン系カップリング剤、及びスチリルシラン系カップリング剤等の1種以上の表面処理剤で処理されていることが好ましい。

[0135] 4) 有機充填剤

有機充填剤としては、ゴム粒子、フッ素樹脂粒子（フッ素系ポリマー粒子）、ポリアミド微粒子、シリコーン粒子等が挙げられる。

[0136] ゴム粒子としては、市販品を用いてもよく、例えば、ダウ・ケミカル日本（株）製の「EXL-2655」、アイカ工業（株）製の「AC3816N」等が挙げられる。

フッ素樹脂粒子（フッ素系ポリマー粒子）としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシアリカン（PFA）、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー（FEP）、エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマー（ETFE）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロジオキソールコポリマー（TFE/PDD）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレンークロロトリフルオロエチレンコポリマー（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）が挙げられる。これらの樹脂は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0137] フッ素樹脂粒子（フッ素系ポリマー粒子）は、市販品を用いてもよい。市販のフッ素系ポリマー粒子であるPTFE粒子の具体例としては、ダイキン工業（株）製「ルブロン（登録商標）L-2」、ダイキン工業（株）製「ルブロンL-5」、ダイキン工業（株）製「ルブロンL-5F」、旭硝子（株）製「Fluon（登録商標）PTFE L-170JE」、旭硝子（株）製「FluonPTFE L-172JE」、旭硝子（株）製「FluonPTFE L-173JE」、（株）喜多村製「KTL-500F」、（株）喜多村製「KTL-2N」、（株）喜多村製「KTL-1N」、三井・デュポン フロロケミカル（株）製「TLP10F-1」が挙げられる。

[0138] 表面処理された粒子を含んでもよい。表面処理としては例えば、表面処理剤での表面処理が挙げられる。表面処理剤は、特に限定されない。表面処理剤には、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤等の界面活性剤の他、無機微粒子等も含まれる。親和性の観点から、表面処理剤としては、フッ素系の界面活性剤を用いることが好ましい。フッ素系の界面活性剤の具体例としては、AGCセイミケミカル（株）製「サーフロン（登録商標）S-243」（パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物）、DIC（株）製「メガファック（登録商標）F-251」、DIC（株）製「メガファックF-477」、DIC（株）製「メガファックF-553」、DIC（株）製「メガファックR-40」、DIC（株）製「メガファックR-43」、DIC（株）製「メガファックR-94」、ネオス（株）製「FTX-218」、ネオス（株）製「フタージェント（登録商標）610FM」、ネオス（株）製「フタージェント73OLM」が挙げられる。

[0139] 5) 難燃剤

難燃剤は特に限定されないが公知の難燃剤を使用することができる。

具体的には、臭素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤を使用する分野では、例えば、融点が300℃以上のエチレンジペンタブロモベンゼン、エチレンビステトラブロモイミド、デカブロモジフェニルオキサイド、及びテトラデカ

ブロモジフェノキシベンゼンが好ましい。ハロゲン系難燃剤を使用することにより、高温時におけるハロゲンの脱離が抑制でき、耐熱性の低下を抑制できると考えられる。また、ハロゲンフリーが要求される分野では、リン酸エステル系難燃剤、ホスファゼン系難燃剤、及びホスフィン酸塩系難燃剤等のリン系の難燃剤が挙げられる。リン酸エステル系難燃剤の具体例としては、ジキシレニルホスフェートの縮合リン酸エステルが挙げられる。ホスファゼン系難燃剤の具体例としては、フェノキシホスファゼンが挙げられる。ホスフィン酸塩系難燃剤の具体例としては、例えば、ジアルキルホスフィン酸アルミニウム塩のホスフィン酸金属塩が挙げられる。例示した各難燃剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0140] 6) その他添加剤

その他添加剤としては、例えば、シリコーン系消泡剤及びアクリル酸エステル系消泡剤等の消泡剤、有機銅化合物、有機亜鉛化合物及び有機コバルト化合物等の有機金属化合物、レベリング剤、シランカップリング剤等の接着助剤、タッキファイヤー等の粘着付与剤、熱安定剤、帯電防止剤、BHT等の保存安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、染料や顔料、滑剤、湿潤分散剤、重金属不活性剤、イオントラップ剤、乳化剤、水分散安定剤、離型剤、ワックス、レオロジーコントロール剤、界面活性剤等が挙げられる。

[0141] (3) 樹脂組成物の使用態様

本発明の樹脂組成物は、ソルダーレジスト、アンダーフィル材、ダイボンディング材、半導体封止材、穴埋め樹脂、部品埋め込み樹脂、プリント配線板の絶縁材等、樹脂組成物が必要とされる用途の広範囲に使用できる。本発明の樹脂組成物は、好ましくは、プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物である。プリント配線板とは、片面プリント基板、両面プリント基板、多層プリント基板、フレキシブルプリント基板、ビルドアップ基板用等が挙げられる。また、本発明の樹脂組成物の形態としては、特に限定されないが、接着フィルム、プリプレグ等のシート状積層材料、プリント配線板に適用すること

が出来る。本発明の樹脂組成物は、ワニス状態でプリント配線板に塗布して絶縁層を形成することもできるが、工業的には一般に、接着フィルム、プリプレグ等のシート状積層材料の形態として絶縁層形成に用いられる。

[0142] 3 硬化物（成形体）

本発明の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、成型物、プリント配線板用絶縁体、金属箔付き積層物、注型物、接着剤、塗膜、フィルムとして使用できる。例えば、半導体封止材料の硬化物は注型物または成型物であり、かかる用途の硬化物を得る方法としては、硬化性樹脂組成物を注型、或いはトランスファー成形機、射出成形機などを用いて成形し、さらに80～230℃で0.5～10時間に加熱することにより硬化物を得ることができる。

[0143] 4 樹脂ワニス

本発明の樹脂組成物は、プリプレグを形成するための基材（繊維質基材）に含浸する目的、接着フィルムを形成するための支持フィルムに塗布をする目的、あるいはプリント配線板を形成する目的でワニス状に調製して、樹脂ワニスとすることができる。

この樹脂ワニスは、特に、プリント配線板用に適し、プリント配線板用ワニスとして使用できる。

[0144] 樹脂ワニスは、例えば、以下のようにして調製される。

各成分を、有機溶媒に投入して溶解させる。この際、必要に応じて、加熱してもよい。その後、必要に応じて、無機充填材等の有機溶媒に溶解しない成分を添加して、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、ロールミル等を用いて、分散させることにより、ワニス状の硬化性樹脂組成物が調製される。

[0145] チタン酸バリウム等の無機の高誘電体粉末、あるいはフェライト等の無機磁性体を硬化性樹脂組成物又は樹脂ワニス中に配合することにより、電子部品用材料、特に高周波電子部品材料としてより優れたものとなる。

[0146] 5 シート状積層材料

本発明の樹脂組成物は、シート状積層材料に用いることができる。シート状積層材料としては、プリプレグ、接着フィルム等が挙げられる。

[0147] 6 プリプレグ

本発明のプリプレグは、本発明の樹脂組成物が基材に含浸されていることを特徴としている。

基材としては、ガラスクロス、アラミドクロス、ポリエステルクロス、ガラス不織布、アラミド不織布、ポリエステル不織布、パルプ紙、及びリントー紙等の繊維質基材が挙げられる。

本発明のプリプレグは、公知の方法で製造することができる。例えば、本発明の樹脂ワニスを経基材に含浸させた後、乾燥する方法が挙げられる。

樹脂ワニスを経含浸された基材を、所望の加熱条件、例えば、80～170℃で1～10分間加熱して溶媒を除去することにより半硬化状態（Bステージ）のプリプレグを得ることができる。

[0148] 7 接着フィルム

本発明の接着フィルムは、本発明の樹脂組成物を含有する樹脂組成物層を支持フィルム上に有することを特徴としている。本発明の接着フィルムは、公知の方法により製造することができる。例えば、本発明の樹脂ワニスを、ダイコーダーなどを用いて、支持フィルムに塗布し、さらに加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

[0149] 乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層への有機溶剤の含有量が10質量%以下、好ましくは5質量%以下となるように乾燥させる。ワニス中の有機溶剤量、有機溶剤の沸点によっても異なるが、例えば30～60質量%の有機溶剤を含むワニスを50～150℃で3～10分程度乾燥させることにより、樹脂組成物層を形成することができる。

[0150] 接着フィルムにおいて形成される樹脂組成物層の厚さは、導体層の厚さ以上とするのが好ましい。回路基板が有する導体層の厚さは通常5～70μmの範囲であるので、樹脂組成物層は10～100μmの厚さを有するのが好

ましい。薄膜化の観点から、 $15 \sim 80 \mu\text{m}$ がより好ましい。

- [0151] 支持フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィンのフィルム、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルムなどの各種プラスチックフィルムが挙げられる。また離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを使用してもよい。中でも、汎用性の点から、プラスチックフィルムが好ましく、ポリエチレンテレフタレートフィルムがより好ましい。支持体及び後述する保護フィルムには、マッド処理、コロナ処理等の表面処理が施してあってもよい。また、シリコーン樹脂系離型剤、アルキッド樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤等の離型剤で離型処理が施してあってもよい。

- [0152] 支持フィルムの厚さは特に限定されないが、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ が好ましく、 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。

- [0153] 樹脂組成物層の支持体が密着していない面には、支持体に準じた保護フィルムをさらに積層することができる。保護フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、 $1 \sim 40 \mu\text{m}$ である。保護フィルムを積層することにより、樹脂組成物層の表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。接着フィルムは、ロール状に巻きとって貯蔵することもできる。

- [0154] 8 プリント配線板用絶縁体

本発明のプリント配線板用絶縁体は、本発明のプリプレグ及び本発明の接着フィルムのいずれかの硬化物よりなるものである。本発明のプリント配線板用絶縁体の製造方法は特に限定されないが、例えば、シート状積層材料を一枚または複数枚重ね、これを加熱加圧成形する方法が挙げられる。本発明の本発明のプリント配線板用絶縁体は、片面プリント基板、両面プリント基板、多層プリント基板、フレキシブルプリント基板、ビルドアップ基板用の絶縁層として好適である。

- [0155] 9 金属箔付き積層物

本発明の金属箔付き積層物は、本発明のプリント配線板用絶縁体の層と金属箔の層とを備えるものである。ここで用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 105 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0156] 本発明の金属箔付き積層物を製造する方法としては、例えば上で説明した本発明のシート状積層材料と、金属箔とを目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。本発明の金属箔付き積層物においては、プリント配線板用絶縁体と金属箔とが任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。

[0157] 金属箔との接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、本発明の樹脂組成物を接着剤として用いることもできる。上記の積層成形と硬化は、本発明のプリント配線板用絶縁体の製造と同様の条件で行うことができる。

産業上の利用可能性

[0158] 本発明のポリマーを含む樹脂組成物は、成形材、シート又はフィルムに加工することができ、電気産業、宇宙・航空機産業、自動車等の分野において低誘電率、低吸水性、高耐熱性等の特性を満足できる低誘電材料、絶縁材料、耐熱材料、構造材料等に用いることができる。特に片面、両面、多層プリント基板、フレキシブルプリント基板、ビルドアップ基板等として用いることができる。さらに、半導体関連材料又は光学用材料、更には、塗料、感光性材料、接着剤、汚水処理剤、重金属捕集剤、イオン交換樹脂、帯電防止剤、酸化防止剤、防曇剤、防錆剤、防染剤、殺菌剤、防虫剤、医用材料、凝集剤、界面活性剤、潤滑剤、固体燃料用バインダー、導電処理剤、樹脂改質材、アスファルト改質材可塑剤、焼結バインダー等への適用が可能である。

[0159] 本発明のポリマーは、低誘電率且つ低誘電正接であり、かつガラス転移点

が高く、有機溶媒に対する高い溶解性と熱硬化性樹脂に対する高い相溶性を示す樹脂である。そのため、電気・電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において、誘電材料、絶縁材料、耐熱材料、構造材料等として、近年、強く求められている小型・薄型化に対応して反り等の成形不良現象のない硬化成形品を提供することができる。更に、配線埋め込み平坦性と異種材料との密着性に優れることに由来して、信頼性に優れる硬化性樹脂組成物、硬化物又はこれを含む材料を実現できる。

以下に実施例を示すが、本発明の技術的範囲は実施例に限定されない。

実施例

[0160] (1) 重量平均分子量 (M_w) 及び分散度 (M_w/M_n)

実施例において得られたポリマーの重量平均分子量の測定は、以下の装置及び条件で行った。

[装置]

サンプル注入装置 : Waters 2695 アライアンス

分離カラム : Shodex KF-G、805 L、804 L、804 L

検出器 : Waters 2414 示差屈折 (RI) 検出器

2998 フォトダイオードアレイ (PDA) 検出器

カラムオープン : Waters社製カラムオープン

[条件]

カラムオープン温度 : 40℃

RI 検出器温度 : 40℃

移動相 : テトラヒドロフラン

流量 : 1.0 mL/min

標準注入量 : 200 μ L

PDA 検出器抽出波 : 254.0 nm

定量計算 : 標準ポリメタクリル酸メチル換算

[0161] (2) ガラス転移温度

ポリアクリルアミド 10 mg をサンプルとして用いて、DSC (示差走査

熱量測定)装置(TAインスツルメント社製Q2000)を用いて昇温速度0.1℃/分の条件で昇温し、昇温曲線中のガラス転移に由来する2つの折曲点温度の中間値をガラス転移温度とした。

[0162] (3) 溶解性

ポリアクリルアミド50重量部に有機溶媒50重量部を加えて、室温で2時間攪拌した。静置1日後の樹脂溶液の状態を下の基準で評価した。なお、有機溶媒として、MEK、トルエン、シクロヘキサノンを用いた。

○：樹脂溶液は流動性を有しており、透明であった。

△：樹脂溶液は流動性を有してはいたが、白濁していた。

×：樹脂溶液が流動性を有しておらず、樹脂が全く溶解していなかった。

[0163] (4) 比誘電率及び誘電正接

ポリアクリルアミドの粉体を用いて共振法にて以下の条件で測定した。

装置：株式会社エーイーティー社製、円筒型空洞共振器

周波数：1GHz

測定温度：23℃

[0164] (5) 相溶性

ポリアクリルアミド50重量部に熱硬化性樹脂50重量部とトルエン100重量部を加えて、室温で2時間攪拌した。静置1日後の樹脂溶液の状態を下の基準で評価した。なお、熱硬化性樹脂として、YD-128(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、日鉄ケミカル&マテリアル社製)、JER154(フェノールノボラック型エポキシ樹脂、三菱ケミカル社製)、2021P(脂環式セロキサイド型エポキシ樹脂、ダイセル社製)、SA9000(両末端メタクリル化ポリフェニレンエーテルオリゴマー、サビック社製)を用いた。

○：樹脂溶液は流動性を有しており、透明であった。

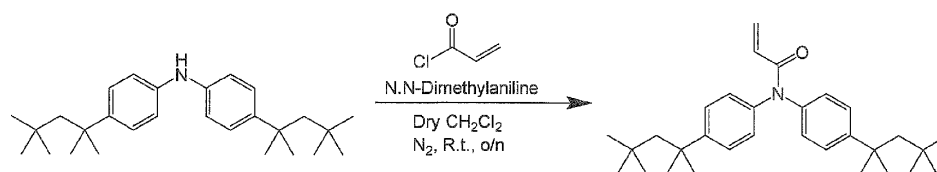
△：樹脂溶液は流動性を有してはいたが、白濁していた。

×：樹脂溶液が流動性を有しておらず、樹脂が全く溶解していなかった。

測定結果を表1及び2に示す。

[0165] (合成実施例 1) N, N-ビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル)アクリルアミド (DODPA m) の合成

[化27]

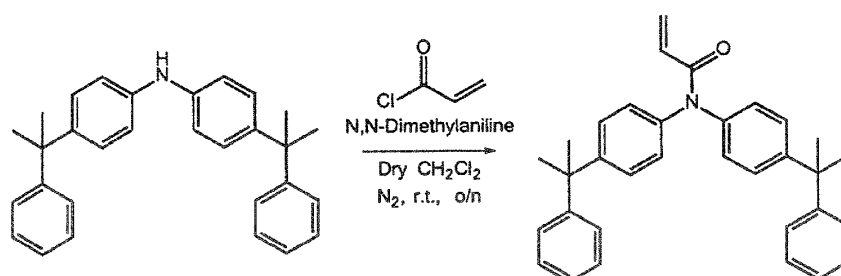


窒素置換した 1 L の四ツ口フラスコに、ビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル]アミン(50.00g, 0.127 mol)、N, N-ジメチルアニリン(46.17g, 0.381 mol)、及び超脱水ジクロロメタン 477 mL を仕込み、均一に溶解するまで攪拌した。次に、反応溶液を氷／エタノールバスで 0℃以下に冷却し、アクリル酸クロライド(22.99g, 0.254 mol)をゆっくり滴下し、30 分間攪拌した。その後、反応液を室温まで昇温し、24 時間反応を行った。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去し、粗生成物を酢酸エチル 250 mL に溶解した。その後、1 N 塩酸水溶液、飽和重曹水、食塩水で水洗した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、その後濾液をエバポレーターで留去した。得られた粗生成物をヘキサンで再結晶精製することで、DODPA(38.67g, 収率 68%)を得た。質量分析の結果を以下に示す。

High Resolution ESI-TOF-MS m/z Calcd. for $[C_{31}H_{45}NO([M+Na]^+)]$: 470.3393
found 470.3317.

[0166] (合成実施例 2) N, N-[4, 4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニル]アクリルアミド (DBzDPA m) の合成

[化28]



窒素置換した500mLの四つ口フラスコに、4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(25.00g, 0.061mol)、N,N-ジメチルアニリン(14.90g, 0.123mol)、及び超脱水ジクロロメタン200mLを仕込み、均一に溶解するまで攪拌した。次に、反応溶液を氷／エタノールバスで0℃以下に冷却し、アクリル酸クロライド(6.69g, 0.074mol)をゆっくり滴下し、30分間攪拌した。その後、反応液を室温まで昇温し、24時間反応を行った。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去し、粗生成物を酢酸エチル250mLに溶解した。その後、1N塩酸水溶液、飽和重曹水、食塩水で水洗した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、その後濾液をエバポレーターで留去した。得られた粗生成物をヘキサンで再結晶精製することで、N,N'-[4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニル]アクリルアミド(22.95g, 収率81%)を得た。質量分析の結果を以下に示す。

High Resolution ESI-TOF-MS m/z Calcd. for $[C_{31}H_{45}NO([M+Na]^+)]$: 482.2454
found 482.2411.

[0167] (合成実施例3)

ポリアクリルアミドA(DODPAm/DBzDPAm=90/10(重量比))の作製

500mL四つ口フラスコにDODPAm 50.00g、DBzDPAm 5.56g、AIBN 0.25gを仕込み、トルエン 55gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、24時間加

熱攪拌した。その後、AIBN 0.10 gを加え、80℃で2時間攪拌した。加熱攪拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール1 L中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量50.2 g、 $M_w=38,000$ 、 $M_w/M_n=2.09$

[0168] (合成実施例4)

ポリアクリルアミドB(DODPAm/DBzDPAm=80/20重量比)の作製

500 mL四つ口フラスコにDODPAm 50.00 g、DBzDPAm 12.50 g、AIBN 0.29 gを仕込み、トルエン 94 gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、24時間加熱攪拌した。その後、AIBN 0.10 gを加え、80℃で2時間攪拌した。加熱攪拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール1 L中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量58.8 g、 $M_w=25,000$ 、 $M_w/M_n=2.11$

[0169] (合成実施例5)

ポリアクリルアミドC(DODPAm/DBzDPAm=70/30(重量比))の作製

500 mL四つ口フラスコにDODPAm 50.00 g、DBzDPAm 21.45 g、AIBN 0.33 gを仕込み、トルエン 107 gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、24時間加熱攪拌した。その後、AIBN 0.10 gを加え、80℃で2時間攪拌した。加熱攪拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール1 L中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて

60℃、減圧による乾燥を行った。収量64.9g、 $M_w = 28,000$ 、 $M_w/M_n = 2.16$

[0170] (合成実施例6)

ポリアクリルアミドD(DODPA_m/DBzDPA_m=60/40(重量比))の作製

500mL四つ口フラスコにDODPA_m 50.00g、DBzDPA_m 33.33g、AIBN 0.38gを仕込み、トルエン 125gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気酸化で65℃、24時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10gを加え、80℃で2時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール1L中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量78.3g、 $M_w = 29,000$ 、 $M_w/M_n = 2.05$

[0171] (合成実施例7)

ポリアクリルアミドE(DODPA_m/DBzDPA_m=40/60(重量比))の作製

500mL四つ口フラスコにDODPA_m 30.00g、DBzDPA_m 45.00g、AIBN 0.34gを仕込み、トルエン 112gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気酸化で65℃、24時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10gを加え、80℃で2時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール1L中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量68.2g、 $M_w = 27,000$ 、 $M_w/M_n = 2.16$

[0172] (合成実施例8)

ポリアクリルアミドF(DODPA_m/DBzDPA_m=30/70(重量比))の作製

))の作製

500 mL 四つ口フラスコに DODPA m 20.00 g、DBzDPA m 46.70 g、AIBN 0.20 g を仕込み、トルエン 100 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、24 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃で2時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 1 L 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。収量 60.0 g、 $M_w = 28,000$ 、 $M_w/M_n = 1.98$

[0173] (合成実施例 9)

ポリアクリルアミド I (DODPA m / DBzDPA m = 60 / 40 (重量比)) の作製

500 mL 四つ口フラスコに DODPA m 50.00 g、DBzDPA m 33.33 g、AIBN 0.25 g を仕込み、トルエン 55.56 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 60℃、24 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃で2時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 1 L 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。収量 80.0 g、 $M_w = 55,000$ 、 $M_w/M_n = 1.98$

[0174] (合成比較例 1)

ポリアクリルアミド G (DODPA m / DBzDPA m = 100 / 0 (重量比)) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DODPA m 50.00 g、AIBN 0.15 g を仕込み、トルエン 50 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、24 時間加熱撹拌した。その後、AIBN

0.10 gを加え、80℃で2時間攪拌した。加熱攪拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール1 L中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量47.1 g、 $M_w = 27,000$ 、 $M_w/M_n = 2.14$

[0175] (合成比較例2)

ポリアクリルアミドH(DODPA m/DBzDPA m=0/100 (重量比))の作製

300 mL四つ口フラスコにDBzDPA m 50.00 g、AIBN 0.11 gを仕込み、トルエン 50 gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、24時間加熱攪拌した。その後、AIBN 0.10 gを加え、80℃で2時間攪拌した。加熱攪拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール1 L中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量45.6 g、 $M_w = 26,220$ 、 $M_w/M_n = 1.98$

[0176]

[表1]

		実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
ポリアクリルアミド		A	B	C	D	E	F	G	H
共重合 組成比 (wt 比)	DODPAm	90	80	70	60	40	30	100	0
	DBzDPAm	10	20	30	40	60	70	0	100
T _g	℃	171	169	285	307	298	178	177	188
比誘電率	1 GHz	2.25	2.27	2.29	2.30	2.31	2.32	2.21	2.34
誘電正接	1 GHz	0.0010	0.0012	0.0014	0.0007	0.0014	0.0013	0.0013	0.0021
溶解性	MEK	△	△	○	○	○	○	×	○
	トルエン	○	○	○	○	○	○	○	○
	シクロ ヘキサノン	○	○	○	○	○	○	○	○
相溶性	YD-128	△	△	○	○	○	○	×	○
	jER154	△	○	○	○	○	○	×	○
	2021P	○	○	○	○	○	○	○	○
	SA9000	○	○	○	○	○	○	○	△

[0177]

[表2]

		実施例 9
ポリアクリルアミド樹脂		I
共重組成比 (wet 比)	DODPAm	6 0
	DBzDPAm	4 0
T g	℃	298
比誘電率	1 G H z	2.23
誘電正接	1 G H z	0.0006
溶解性	ME K	○
	トルエン	○
	シクロヘキサノン	○
相溶性	YD-128	○
	jER154	○
	2021P	○
	SA9000	○

[0178] この試験結果から、本発明のポリアクリルアミドが、優れた耐熱性、誘電特性を有し、且つ、有機溶媒に高濃度で溶解することができ、他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂への相溶性に優れることがわかる。

[0179] (実施例 10・11、比較例 3・4)

各試薬を表 3 の組成（重量部）で、固形分濃度が 50 重量%となるように、トルエンに添加し、混合させた。その後、得られた液体のトルエンをエバポレーターで除去することで粉末状の樹脂組成物を得た。樹脂組成物を 200℃で 90 分間、熱プレスすることで、硬化させた。得られた硬化物の物性を下記項目について測定し、結果を表 3 に示す。

<ガラス転移温度(T g)>

I P C T M 6 5 0 に準拠して、TMA 法によるガラス転移温度 (T g) を評価した。測定には、熱機械分析 (TMA) 装置 (ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社製の Discovery TMA450 EM) を用い、0～20

0℃の範囲で測定した。

<誘電率試験(Dk)・誘電正接試験(Df)>

株式会社エーイーティー社製の円筒型空洞共振器（TEモード共振器）を用いて10GHzで測定を行った。

<吸水率>

JIS K 7209に準拠して行った。硬化物を室温で24時間浸水させ、試験前後での重量変化から吸水率（％）を算出した。

[0180] [表3]

Run		実施例 1 0	実施例 1 1	比較例 3	比較例 4
組成 (重量部)	NC3000	8.00	8.00	8.00	8.00
	HPC-8000-65T	12.00	12.00	12.00	12.00
	DMAP	0.02	0.02	0.02	0.02
	ポリアクリアミド D	1.00	2.00	-	-
	ルブロン L-5	-	-	-	4.00
T_g	°C	150	150	150	150
D_k	10 GHz	2.43	2.33	2.63	2.58
D_f	10 GHz	0.0041	0.0038	0.0045	0.0042
吸水率	%	0.31	0.41	1.05	0.54

NC3000：日本化薬社製 ビフェニル型エポキシ樹脂

HPC 8000-65T：DIC 社製 活性エステル樹脂

DMAP：ジメチルアミノピリジン

ルブロン（登録商標） L-5：ダイキン工業社製 フッ素樹脂フィラー

[0181] （実施例 1 2～1 4、比較例 5～7）

各試薬を表 4 の組成（重量部）で、固形分濃度が 50 重量％となるように、トルエンに添加し、混合させた。その後、得られた液体のトルエンをエバポレーターで除去することで粉末状の樹脂組成物を得た。樹脂組成物を 200℃で120分間、熱プレスすることで、硬化させた。得られた硬化物の物性を下記項目について測定し、結果を表 4 に示す。

<ガラス転移温度(T_g)>

動的粘弾性測定（DMA）を行い、昇温速度 5℃／分の条件で室温から 270℃まで昇温した際の $\tan \delta$ が最大値のときの温度を T_g とした。装置は、TA インストルメント株式会社製の RAS-G2 を用いた。

＜吸水試験前の誘電正接試験＞

株式会社エーイーティー社製の円筒型空洞共振器（TEモード共振器）を用いて10GHzで測定を行った。

＜吸水処理後の誘電正接＞

前記吸水処理前の誘電正接の測定で用いた硬化物を、JIS K7209に準拠して、硬化物を室温で24時間浸水させた。吸水処理した後、硬化物上の水分を、乾燥した清浄な布で十分にふき取った。この吸水処理させた硬化物の誘電正接（吸水後の誘電正接）を、前記吸水処理前の誘電正接の測定と同様の方法で測定した。

＜誘電正接の変化量（吸水処理後－吸水処理前）＞

吸水処理前の誘電正接と吸水処理後の誘電正接の差（吸水処理後の誘電正接－吸水処理前の誘電正接）を算出した。

[0182] [表4]

		実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
組成 (重量部)	SA9000	65	65	80	65	65	80
	アセナフチレン	35	-	20	35	-	20
	TAIC	-	35	-	-	35	-
	α, α'-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン	30	30	40	-	-	-
	パーブチルP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	Tg(°C)(DMA)	202	186	200	214	157	200
	吸水前の誘電正接	0.0026	0.0026	0.0020	0.0030	0.0029	0.0028
	吸水後の誘電正接	0.0035	0.0054	0.0027	0.0041	0.0059	0.0039
	誘電正接の変化量 (吸水処理後-吸水処理前)	0.0009	0.0028	0.0007	0.0011	0.0030	0.0011

SA9000：SABIC イノバーティブプラスチックス社製 メタクリル変性ポリフェニレンエーテル化合物

アセナフチレン：東京化成工業株式会社製品

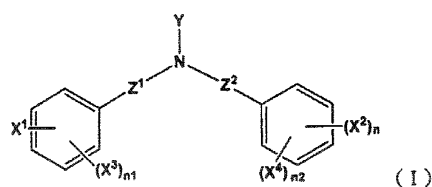
TAIC：トリアリルイソシアヌレート、東京化成工業株式会社製品

パーブチル（登録商標）P：日油株式会社製 α, α'-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン

請求の範囲

[請求項1] 式 (I)

[化1]

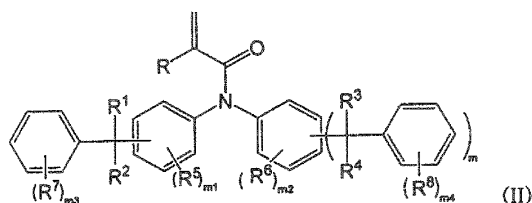


(式 (I) 中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、C 7～C 20のアルキル基又はC 7～C 20のアルコキシ基を表し、 n は0又は1を表し、 Z^1 、 Z^2 はそれぞれ独立に、単結合又はC 1～C 3アルキレン基を表し、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立に、有機基又はハロゲノ基を表し、 n_1 、 n_2 はそれぞれ0～4いずれかの整数を表し、 Y は、重合可能な官能基を表す。) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位と

、

式 (II)

[化2]



(式 (II) 中、 R は水素原子又はメチル基を示し、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、C 1～C 6のアルキル基、又はC 1～C 6のアルコキシ基のいずれかを示し、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、有機基又はハロゲノ基を表し、 $m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立に、0～4いずれかの整数を表し、 m は0又は1を表す。) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位とを有する、ポリマー。

[請求項2] 式 (I) 中、 Y がアクリロイル基又はメタクリロイル基である、請求

項 1 に記載のポリマー。

[請求項3] 請求項 1 に記載のポリマーを含有する、樹脂組成物。

[請求項4] 更に、請求項 1 に記載のポリマー以外の樹脂を含有する、請求項 3 に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 請求項 1 に記載のポリマー以外の樹脂が熱硬化性樹脂である、請求項 4 に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である、請求項 5 に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 更に、硬化剤として活性エステル系化合物を含有する、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 熱硬化性樹脂が、

マレイミド基を一つ以上有するマレイミド化合物、

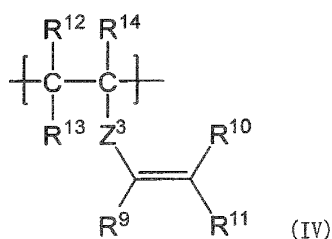
ポリフェニレンエーテル化合物、

1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるポリブタジエン、

ブタジエンブロック中の 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、及び

分子中に式 (IV)

[化3]

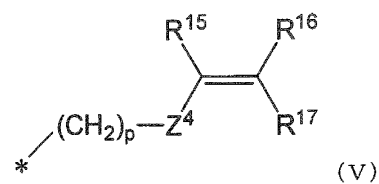


(式 (IV) 中、 Z^3 は、C6 ~ C12 アリーレン基を示し、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は C1 ~ C6 のアルキル基を示し、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は C1 ~ C6 のアルキル基を示す。) で表される繰り返し単位を有する重合体

から選択される少なくとも１種以上である、請求項５に記載の樹脂組成物。

[請求項９] ポリフェニレンエーテル化合物が、式（Ｖ）で表される基、アクリロイル基又はメタクリロイル基により末端変性されたポリフェニレンエーテル化合物である、請求項８に記載の樹脂組成物。

[化４]



（式（Ｖ）中、＊は、結合位置を示し、 p は、０～１０の整数を示し、 Z^4 は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリーレン基を示し、 $R^{15} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を示す。）

[請求項１０] 請求項３～９のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物を用いた、成形体。

[請求項１１] プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物である、請求項３～９のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項１２] 請求項３～９のいずれかに記載の樹脂組成物を含有する樹脂ワニス。

[請求項１３] 請求項３～９のいずれかに記載の樹脂組成物が基材に含侵されたプリプレグ。

[請求項１４] 請求項３～９のいずれかに記載の樹脂組成物を含有する樹脂組成物層を支持フィルム上に有することを特徴とする、接着フィルム。

[請求項１５] 請求項１３に記載のプリプレグの硬化物からなるプリント配線板用絶縁体。

[請求項１６] 請求項１４に記載の接着フィルムの硬化物からなるプリント配線板用絶縁体。

[請求項１７] 請求項１５に記載のプリント配線板用絶縁体からなる層と、金属箔からなる層と、

を備える金属箔付き積層物。

- [請求項18] 請求項16に記載のプリント配線板用絶縁体からなる層と、
金属箔からなる層と、
を備える金属箔付き積層物。