

明 細 書

発明の名称：ポリマー

技術分野

- [0001] 本発明の一実施形態は新規ポリマーに関する。
- [0002] 近年、スマートフォン、タブレットパソコン等の高機能モバイル端末の処理データの高速化・大容量化に対応するためにデジタル信号の高周波化が進んでいる。このような高周波電子部品の高性能化のためには、伝送するプリント配線の設計が重要であり、高次の高周波を含む高速なデジタル信号の品質を損なうことなく、信号伝播速度を高速化させる必要がある。
- [0003] 例えば、プリント配線基板を構成する基材等に各電子部品材料を設ける際には、重合体を用いて基材に各電子部品材料を貼り合わせることが行われている。
- このように各電子部品材料を貼り合わせるために用いられる重合体の種類には様々なものがあるが、該重合体には、低誘電正接・誘電率以外にも、基材に対する高い密着性や製造工程に適した性能が求められている。
- [0004] 前記重合体として、特許文献1には、ピリミジン単位を含有する重合体が開示されており、特許文献2には、ポリアリレートが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2017-197725号公報
特許文献2：国際公開第2016/152295号

発明の概要

- [0006] しかしながら、前記特許文献に記載されている重合体などの従来の重合体は、溶媒への溶解性には改良の余地があり、該重合体を用いた場合に、塗布性に優れる溶液を容易に得ること（以下単に「塗布性」ともいう。）や、該重合体から得られる層の基材への密着性（以下単に「基材への密着性」ともいう。）にも更なる改良の余地があった。

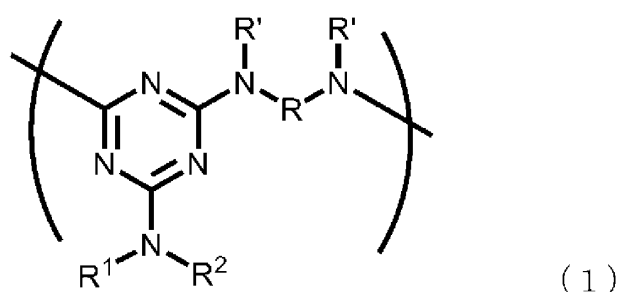
[0007] 本発明の一実施形態は、汎用の溶媒に可溶であり、かつ、耐熱性、機械的特性、塗布性および基材への密着性にバランスよく優れるポリマーを提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、特定構造のポリマーによれば、前記課題を解決できることを見出した。本発明の態様例は、以下〔１〕～〔２〕に示すことができる。

[0009] 〔１〕 繰り返し単位が下記式（１）で表される繰り返し単位のみからなるポリマー。

[0010] [化1]



〔式（１）中、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{R}-\text{N}(\text{R}')-$ は、非置換または置換基によって置換されたダイマージアミンに由来する構造である。 R' 、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数１～２０の炭化水素基、または、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数３～２０の複素環式芳香族基である。〕

[0011] 〔２〕 ポリスチレン換算の重量平均分子量（ Mw ）が１，０００～４０，０００である、〔１〕に記載のポリマー。

発明の効果

[0012] 本発明の一実施形態によれば、汎用の溶媒に可溶であり、かつ、耐熱性、機械的特性（特に、引張弾性率、引張伸びおよび引張強度）、塗布性および基材への密着性にバランスよく優れるポリマーを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例1で得られたポリマーの ^1H -NMRスペクトルである。

[図2]図2は、実施例2で得られたポリマーの ^1H -NMRスペクトルである。

[図3]図3は、実施例3で得られたポリマーの ^1H -NMRスペクトルである。

[図4]図4は、実施例4で得られたポリマーの ^1H -NMRスペクトルである。

[図5]図5は、実施例1～4で得られたポリマーのDSC曲線である。

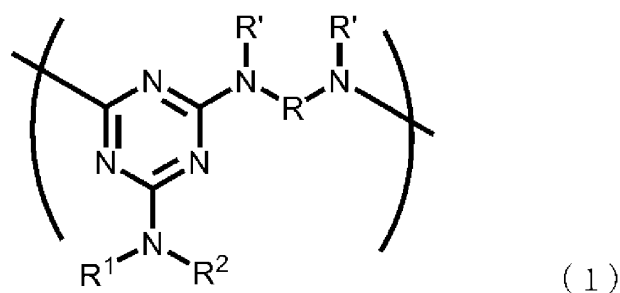
発明を実施するための形態

[0014] 《ポリマー》

本発明の一実施形態に係るポリマー（以下「本ポリマー」ともいう。）は、繰り返し単位が下記式（1）で表される繰り返し単位のみからなる。

なお、該ポリマーは、繰り返し単位が下記式（1）で表される繰り返し単位のみからなるポリマーのことをいい、その末端は特に制限されないが、例えば、以下のように、下記式（A）で表される化合物と、下記式（B）で表される化合物とを反応させて、ポリマーを合成する際には、下記式（A）で表される化合物や下記式（B）で表される化合物由来の末端であることが好ましい。

[0015] [化2]



〔式（1）中、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{R}-\text{N}(\text{R}')-$ は、非置換または置換基によって置換されたダイマージアミンに由来する構造である。 R' 、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数1～20の炭化水素基、または、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数3～20の複素環式芳香族基である。〕

[0016] 非置換または置換基によって置換されたダイマージアミンに由来する構造

としては、例えば、ダイマー酸型ジアミンから誘導される２価のダイマー酸型ジアミン残基または該２価のダイマー酸型ジアミン残基の少なくとも一部が置換基で置換された基を挙げることができる。

[0017] ダイマー酸型ジアミンとは、ダイマー酸（不飽和脂肪酸（炭素数１８）の二量体として得られる環式および非環式ダイマー酸（炭素数３６を主成分とする。））の二つの末端カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）が、１級のアミノメチル基（ $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ）またはアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）等で置換されてなるジアミンのことをいう。

[0018] 前記ダイマー酸型ジアミンは、オレイン酸等の不飽和脂肪酸の二量体であるダイマー酸から誘導される化合物であり（特開平９－１２７１２号公報等参照）、各種公知のダイマージアミンを特に制限なく使用できる。

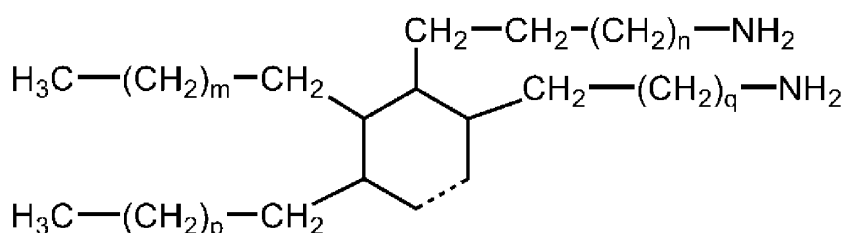
[0019] ダイマー酸は、不飽和脂肪酸の分子間重合反応によって得られる既知の二塩基酸であり、その工業的製造プロセスは業界でほぼ標準化されており、通常、炭素数が１１～２２の不飽和脂肪酸を粘土触媒等にて二量化して得られる。工業的に得られるダイマー酸は、通常、オレイン酸やリノール酸などの炭素数１８の不飽和脂肪酸を二量化することによって得られる炭素数３６の二塩基酸が主成分であるが、精製の度合いに応じ、任意量のモノマー酸（炭素数１８）、トリマー酸（炭素数５４）、炭素数２０～５４の他の重合脂肪酸を含有する。本発明の一実施形態では、ダイマー酸は分子蒸留によってダイマー酸含有量を９０重量％以上にまで高めたものを使用することが好ましい。また、前記二量化反応後に二重結合が残存する場合、本発明の一実施形態では、さらに水素添加反応して不飽和度を低下させたものもダイマー酸に含めるものとする。

[0020] 本ポリマーがダイマー酸型ジアミン由来の構造を有することで、本ポリマーに、ダイマー酸の骨格に由来する特性、具体的には以下の特性を付与することができる。ダイマー酸型ジアミンは、分子量約５００～６２０の巨大分子の複数の異性体構造を含む脂肪族であるので、本ポリマーのモル体積を大きくし、本ポリマー中の極性基量を相対的に減らすことができる。このよう

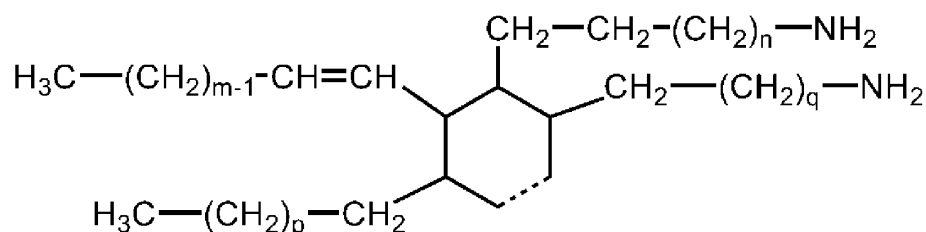
なダイマー酸型ジアミンの特徴により、本ポリマーの耐熱性の低下を抑制しつつ、誘電特性を向上させることに寄与すると考えられる。また、ダイマー酸型ジアミンが、2つの自由に動く炭素数4～9の疎水鎖と、炭素数8～10に近い長さを持つ2つの鎖状の脂肪族アミノ基とを有する場合、該ダイマー酸型ジアミン由来の構造は、本ポリマーに柔軟性を与えるのみならず、本ポリマーを非対象的な化学構造や非平面的な化学構造とすることができる。このため、本ポリマーの溶解性を向上することができると考えられる。

[0021] 以下、ダイマージアミンの非限定的な構造式を示す。以下の各式において、 $m + n = 6 \sim 17$ であり、 $p + q = 8 \sim 19$ であり、波線部は炭素－炭素単結合または炭素－炭素二重結合を意味する。

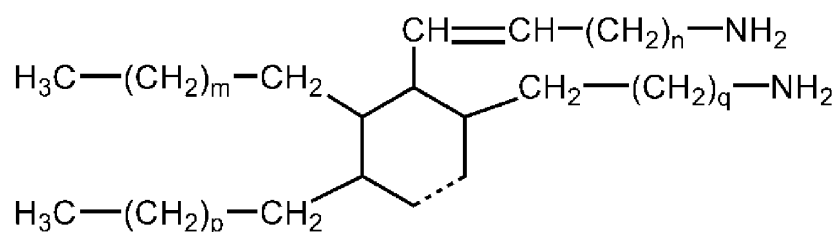
[0022] [化3]



[0023] [化4]

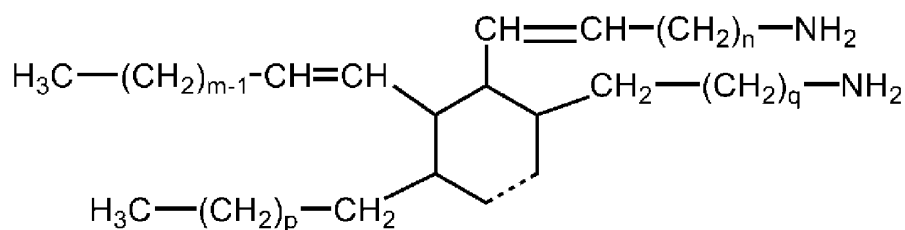


[0024] [化5]

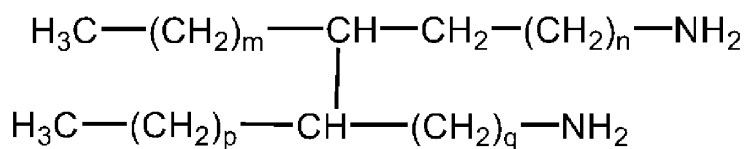


[0025]

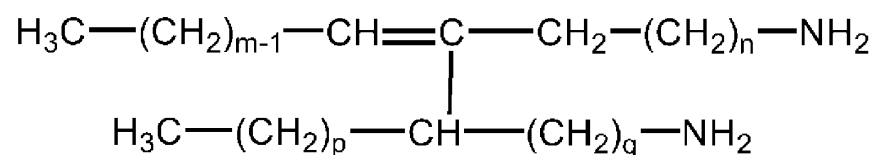
[化6]



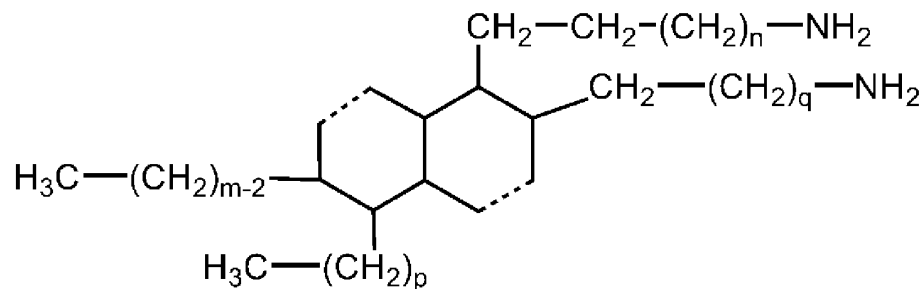
[0026] [化7]



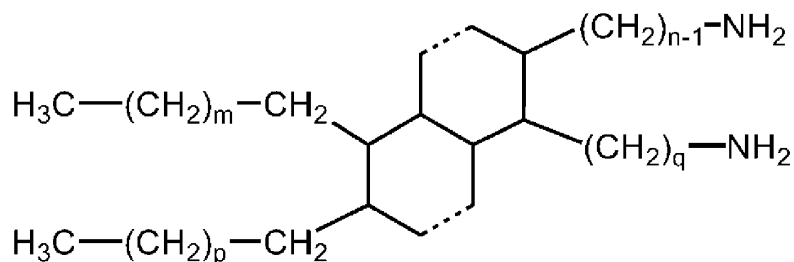
[0027] [化8]



[0028] [化9]



[0029] [化10]



[0030] 前記ダイマージアミンとしては、活性水素当量が130～140であり、アミン価が180～220である化合物が好ましい。

- [0031] ダイマー酸型ジアミンの市販品としては、例えば、バーサミン551（BASFジャパン（株）製）、バーサミン552（コグニクスジャパン（株）製；バーサミン551の水添物）、Priamine 1075、Priamine 1074（いずれもクロダジャパン（株）製）が挙げられる。
- [0032] R' 、 R^1 および R^2 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。
- [0033] R' 、 R^1 および R^2 における炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば、1価の鎖状炭化水素基、1価の脂環式炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、またはこれらの基を組み合わせた基が挙げられ、 R' 、 R^1 および R^2 における炭素数3～20の複素環式芳香族基としては、1価の複素環式芳香族基が挙げられる。これら炭化水素基および複素環式芳香族基は、置換基によって置換されていてもよい。
- [0034] 前記1価の鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基が挙げられる。
- [0035] 前記1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、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の単環のシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基；ノルボルネニル基等の多環のシクロアルケニル基が挙げられる。
- [0036] 前記1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基が挙げられる。
- [0037] 前記これらの基を組み合わせた基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基が挙げられる。

- [0038] 前記 1 価の複素環式芳香族基としては、例えば、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、プリン、インダゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、フラン、ベンゾフラン（1-ベンゾフラン）、イソベンゾフラン（2-ベンゾフラン）、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾチアゾール等の複素環由来の 1 価の複素環式芳香族基が挙げられる。
- [0039] 前記ダイマージアミンに由来する構造における置換基、ならびに、 R^1 および R^2 における炭素数 1～20 の炭化水素基および炭素数 3～20 の複素環式芳香族基における置換基としては特に制限されないが、例えば、アリル基、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1～20 の 1 価のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 1～20 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1～20 のアルキルチオ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、ヒドロキシ基、1～3 級アミノ基、カルボキシ基の塩、スルホン酸基の塩、ホスホン酸基の塩、リン酸基の塩、ヒドロキシ基の塩、1～3 級アミノ基の塩が挙げられる。
- [0040] R^1 としては水素原子が好ましい。
- [0041] R^1 または R^2 が水素原子である場合、該水素原子と、この水素原子が結合している窒素原子以外のヘテロ原子部位やトリアジン環部位との水素結合による相互作用が生じ、相対的に基材への密着性に優れるポリマーとなりやすいため好ましい。
- [0042] 前記式（1）で表される繰り返し単位の繰り返し単位数は特に制限されないが、例えば 2～10,000 であり、好ましくは 3～8,000、より好ましくは 3～5,000 である。
- [0043] 本ポリマーが、下記式（A）で表される化合物に由来する構造単位と、下記式（B）で表される化合物に由来する構造単位とを有する場合、これらの

割合は、下記式（A）で表される化合物に由来する構造単位と下記式（B）で表される化合物に由来する構造単位の合計を100モル%とした場合に、下記式（A）で表される化合物に由来する構造単位が好ましくは40モル%以上60モル%以下、より好ましくは43モル%以上57モル%以下、さらに好ましくは45モル%以上55モル%以下であり、下記式（B）で表される化合物に由来する構造単位が好ましくは40モル%以上60モル%以下、より好ましくは43モル%以上57モル%以下、さらに好ましくは45モル%以上55モル%以下である。

本ポリマーが、下記式（A）で表される化合物に由来する構造単位と、下記式（B）で表される化合物に由来する構造単位とを有する場合、本ポリマー中における、下記式（A）で表される化合物に由来する構造単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。また、本ポリマー中における、下記式（B）で表される化合物に由来する構造単位も、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0044] <本ポリマーの物性等>

汎用有機溶剤への溶解性を有し、基材への塗布性に優れ、耐熱性に優れるポリマーとなる等の点から、本ポリマーのポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは1,000～200,000、より好ましくは3,000～100,000、さらに好ましくは3,000～70,000である。

[0045] 本ポリマーの示差走査熱量計（DSC）で測定されたガラス転移温度（T_g）は、好ましくは-50～200℃、より好ましくは-0℃～150℃である。

該T_gは、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0046] 本ポリマーの熱重量分析法（TGA）で測定された5%重量減少温度（Td₅）は、好ましくは300～600℃、より好ましくは350～600℃、さらに好ましくは400～500℃である。

T d 5 が前記範囲にある本ポリマーは、耐熱性に優れるポリマーといえる。

該T d 5 は、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0047] 本ポリマーの引張伸びは、好ましくは30～700%、より好ましくは160～500%、さらに好ましくは170～500%である。

引張伸びが前記範囲にある本ポリマーは、機械的特性に優れるポリマーといえる。

該引張伸びは、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0048] 本ポリマーの誘電正接は、本ポリマーを用いた時の伝送損失を低減できる等の点から、好ましくは0.0060以下、より好ましくは0.0050以下であり、その下限は特に制限されないが、好ましくは0.0005以上である。

該誘電正接は、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0049] 本ポリマーは、汎用の溶媒に可溶であり、汎用の溶媒への溶解性に優れる。

ここで、該汎用の溶媒としては、例えば、大気圧下での沸点が180℃以下である溶媒が挙げられ、具体例としては、シクロヘキサノン、シクロペンタノンが挙げられる。

なお、25℃において、溶媒100gに対し、本ポリマーが1g以上溶解する場合、本ポリマーは、溶媒に可溶であるといえる。溶解するか否かは、沈殿物の有無で判断することができる。

本ポリマーが溶媒に可溶であると、該溶媒に本ポリマーを溶解させた溶液とすることができ、該溶液は、塗布性、乾燥性に優れるため好ましい。

[0050] 本ポリマー（該ポリマーから得られた層）は、基材への密着性に優れる。
該基材としては特に制限されないが、好ましくは、金、銀、銅、ステンレ

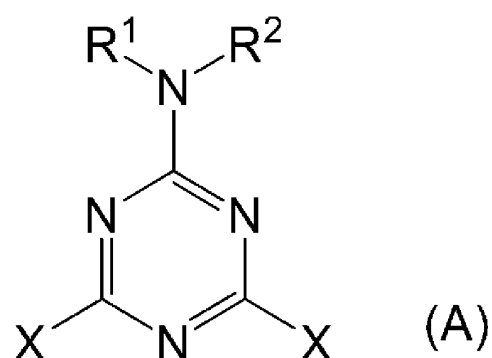
ス、鉄、ニッケル、ベリリウム、アルミニウム、亜鉛、インジウム、スズ、ジルコニウム、タンタル、チタン、鉛、マグネシウム、マンガンおよびこれらの合金等の金属製基材；これらの金属および／または合金の層（例：配線）が設けられた、ポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリエステル樹脂フィルム、ポリエチレンフィルムおよびポリプロピレンフィルム等のオレフィン樹脂フィルム、シクロオレフィン樹脂フィルム、ならびに、ポリイミド樹脂フィルム等の基材；が挙げられる。

[0051] <本ポリマーの合成方法>

本ポリマーは、例えば、従来公知のジハロゲン化トリアジン化合物と、ダイマージアミンとの縮合反応を利用して製造することができる。具体的には実施例に記載する通りであるが、その一例を示す。

[0052] 本ポリマーは、例えば、下記式（A）で表される化合物と下記式（B）で表されるダイマージアミンとを炭酸カリウムなどのアルカリ金属化合物の存在下、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）やN,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）などの適当な有機溶媒中で加熱して重合することによって合成することができる。

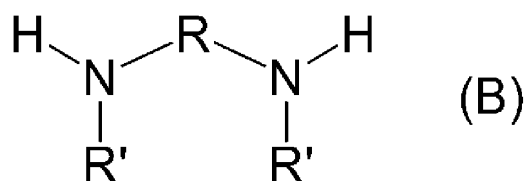
[0053] [化11]



〔式（A）中、 R^1 および R^2 はそれぞれ、式（1）中の R^1 および R^2 と同義であり、 X はハロゲン原子である。〕

[0054]

[化12]



〔式（B）中、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{R}-\text{N}(\text{R}')-$ は、非置換または置換基によって置換されたダイマージアミンに由来する構造であり、 R' は独立に、式（1）中の R' と同義である。〕

[0055] 前記加熱の条件としては、重合反応が進行する限り特に制限されないが、副反応を抑制する等の点から、加熱温度は、好ましくは $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 130^\circ\text{C}$ であり、加熱時間は、好ましくは $0.5 \sim 100$ 時間、より好ましくは $1 \sim 24$ 時間である。

[0056] 特に、着色の少ない本ポリマーが得られる等の点から、加熱温度は、好ましくは約 $40 \sim 110^\circ\text{C}$ 、加熱時間は、 $4 \sim 24$ 時間であり、さらに、低分子量成分の少ない高分子量の本ポリマーが得られる等の点から、加熱温度は、より好ましくは約 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ である。

[0057] 前記式（A）で表される化合物と式（B）で表される化合物との使用割合は、式（A）で表される化合物と式（B）で表される化合物の合計を 100 モル％とした場合に、式（A）で表される化合物が好ましくは 40 モル％以上 60 モル％以下、より好ましくは 43 モル％以上 57 モル％以下、さらに好ましくは 45 モル％以上 55 モル％以下であり、式（B）で表される化合物が好ましくは 40 モル％以上 60 モル％以下、より好ましくは 43 モル％以上 57 モル％以下、さらに好ましくは 45 モル％以上 55 モル％以下である。

前記式（A）で表される化合物は、 1 種を用いてもよく、 2 種以上を用いてもよい。また、前記式（B）で表される化合物も、 1 種を用いてもよく、 2 種以上を用いてもよい。

[0058] 前記アルカリ金属化合物としては、例えば、リチウム、カリウム、ナトリ

ウムなどのアルカリ金属；水素化リチウム、水素化カリウム、水素化ナトリウムなどの水素化アルカリ金属；水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの水酸化アルカリ金属；炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩；ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド；酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどのアルカリ金属酢酸塩；酸化リチウムなどの酸化アルカリ金属；リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウムなどのアルカリ金属リン酸塩；フッ化セシウムなどのアルカリ金属フッ化物が挙げられる。これらの中でも、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムエトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、酢酸カリウム、リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、フッ化セシウムなどが好ましい。

前記アルカリ金属化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0059] また、前記反応の際には、有機塩基を用いてもよく、具体的には、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-N-メチルピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルモルホリン等が挙げられる。

該有機塩基は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0060] アルカリ金属化合物の使用量としては、前記式(B)で表される化合物中の1つの-NH-R'に対し、アルカリ金属化合物中のアルカリ金属原子の量が、通常1.0~3.0倍当量、好ましくは1.0~2.5倍当量、より好ましくは1.0~2.0倍当量となる量で使用される。

実施例

[0061] 以下、本発明の一実施形態を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。なお、以下における％は、特に断らない

限り、重量基準である。

[0062] < ^1H -NMRスペクトル>

ポリマーの ^1H -NMRスペクトルは、核磁気共鳴装置（日本電子（株）製の「ECX400P」）を使用し、測定溶媒として重クロロホルムを用いて得た。

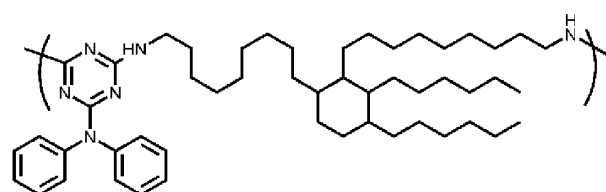
[0063] [実施例1]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、4, 6-ジクロロ-N, N-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-アミン（PDCT）（16.3 g）、ダイマージアミン（Priamine 1075、クロダジャパン（株）製）（27.5 g）、および、炭酸カリウム（7.8 g）を量り入れ、そこに、N-メチル-2-ピロリドン（71.4 g）および水（30.6 g）を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、メタノール凝固、濾過、メタノール洗浄を行い、下記式で表される繰り返し単位からなる目的のポリマー32 g（収量80%）を得た。

なお、ダイマージアミンは前述の通り、単一物質ではないため、下記式中で示されるダイマージアミンに由来する構造は、その代表的な構造を表す。以下の実施例に記載の式も同様である。

得られたポリマーの ^1H -NMRスペクトルを図1に示す。

[0064] [化13]



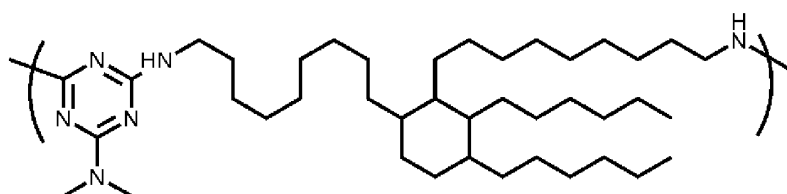
[0065] [実施例2]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、4, 6-ジクロロ-N, N-ジメチル-1, 3, 5-トリアジン-2-アミン（MDCT）（11.8 g）、ダイマージアミン（Priamine 1075）（32.7 g）、および、炭酸カリウム（9.3 g）を量り入れ、そこに、N-メチル-2

ーピロリドン（72.6 g）および水（31.1 g）を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、メタノール凝固、濾過、メタノール洗浄を行い、下記式で表される繰り返し単位からなる目的のポリマー35 g（収量88%）を得た。

得られたポリマーの¹H-NMRスペクトルを図2に示す。

[0066] [化14]

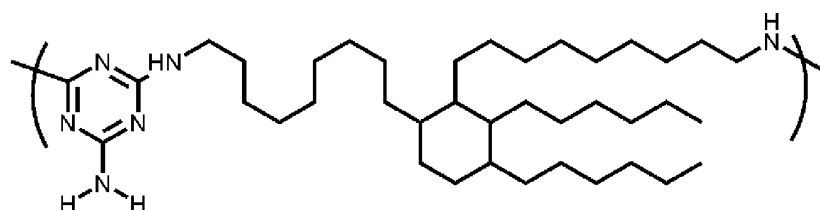


[0067] [実施例3]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン-2-アミン（ADCT）（10.5 g）、ダイマージアミン（Priamine 1075）（34.1 g）、および、炭酸カリウム（9.7 g）を量り入れ、そこに、N-メチル-2-ピロリドン（72.9 g）および水（31.3 g）を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、メタノール凝固、濾過、メタノール洗浄を行い、下記式で表される繰り返し単位からなる目的のポリマー30 g（収量75%）を得た。

得られたポリマーの¹H-NMRスペクトルを図3に示す。

[0068] [化15]



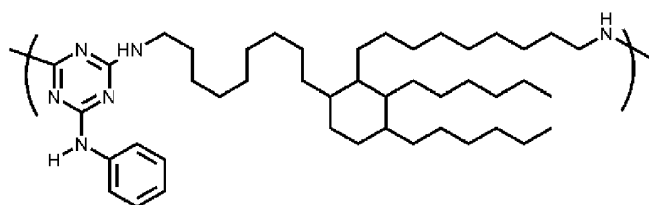
[0069] [実施例4]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン（AnDCT）（13.2 g）、ダイマ-

ジアミン (Priamine 1075) (30.8 g)、および、炭酸カリウム (8.7 g) を量り入れ、そこに、N-メチル-2-ピロリドン (71.9 g) および水 (30.8 g) を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、メタノール凝固、濾過、メタノール洗浄を行い、下記式で表される繰り返し単位からなる目的のポリマー31 g (収量76%) を得た。

得られたポリマーの¹H-NMRスペクトルを図4に示す。

[0070] [化16]



[0071] [実施例5]

仕込み量を、2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン (AnDCT) (13.5 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (30.6 g)、炭酸カリウム (8.7 g)、N-メチル-2-ピロリドン (72.0 g)、水 (30.9 g) に変更した以外は実施例4と同様の操作を行うことにより、目的のポリマー35 g (収量88%) を得た。

[0072] [実施例6]

仕込み量を、2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン (AnDCT) (13.6 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (30.5 g)、炭酸カリウム (8.7 g)、N-メチル-2-ピロリドン (72.0 g)、水 (30.9 g) に変更した以外は実施例4と同様の操作を行うことにより、目的のポリマー37 g (収量93%) を得た。

[0073] [実施例7]

仕込み量を、2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン (AnDCT) (13.7 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (30.4 g)、炭酸カリウム (8.6 g)、N-メチル-2-ピロリドン (72.0 g)、水 (30.9 g) に変更した以外は実施例4と同様の操作を行うことにより、目的のポリマー39 g (収量95%) を得た。

リドン（72.1 g）、水（30.9 g）に変更した以外は実施例4と同様の操作を行うことにより、目的のポリマー38 g（収量95%）を得た。

[0074] [実施例8]

仕込み量を、2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン（AnDCT）（11.9 g）、ダイマージアミン（Priamine 1075）（31.7 g）、炭酸カリウム（9.0 g）、N-メチル-2-ピロリドン（71.2 g）、水（30.5 g）に変更した以外は実施例4と同様の操作を行うことにより、目的のポリマー29 g（収量73%）を得た。

[0075] [比較例1]

柔軟性のあるビスマレイミドオリゴマーである、市販のULTIMID 3000A（ABC Nanotech., LTD. 製）を比較例1とした。

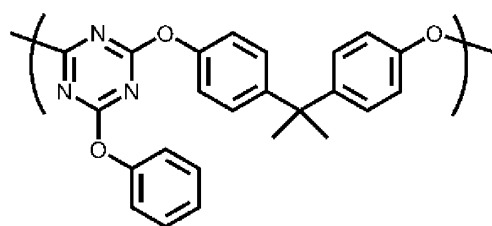
[0076] [比較例2]

柔軟性のあるビスフェノールA型エポキシ樹脂である、市販のJE872（三菱ケミカル（株）製）を比較例2とした。

[0077] [比較例3]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、2,4-ジクロロ-6-フェノキシ-1,3,5-トリアジン（24.3 g）、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（23.0 g）、および、炭酸カリウム（15.3 g）を量り入れ、そこに、N-メチル-2-ピロリドン（77.3 g）および水（33.1 g）を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、メタノール凝固、濾過、メタノール洗浄を行い、下記式で表される繰り返し単位からなる目的のポリマー31 g（収量78%）を得た。

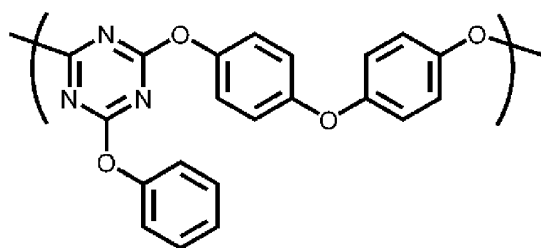
[0078] [化17]



[0079] [比較例 4]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、2, 4-ジクロロ-6-フェノキシ-1, 3, 5-トリアジン (26.1 g)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル (21.8 g)、および、炭酸カリウム (16.4 g) を量り入れ、そこに、N-メチル-2-ピロリドン (78.1 g) および水 (33.5 g) を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、メタノール凝固、濾過、メタノール洗浄を行い、目的のポリマー30 g (収量75%) を得た。

[0080] [化18]



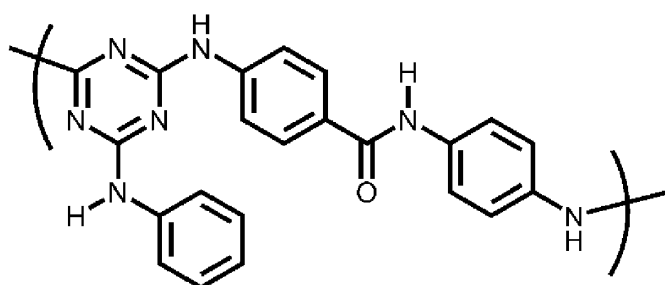
[0081] [比較例 5]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、2-フェニルアミノ-4, 6-ジクロロ-s-トリアジン (AnDCT) (24.4 g)、4, 4'-ジアミノベンズアニリド (23.0 g)、および、炭酸カリウム (15.4 g) を量り入れ、そこに、N-メチル-2-ピロリドン (77.4 g) および水 (33.2 g) を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、メタノール凝固、濾過、メタノール洗浄を行い、下記式で表される繰り返し単位からなる目的のポリマー30 g (収量75%) を得た。

。

[0082]

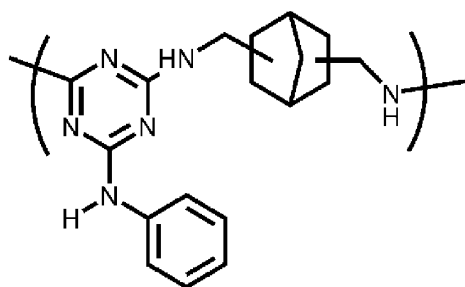
[化19]



[0083] [比較例 6]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン (AnDCT) (29.9 g)、ビス(アミノメチル)ノルボルナン (19.1 g)、および、炭酸カリウム (18.9 g) を量り入れ、そこに、N-メチル-2-ピロリドン (80.1 g) および水 (34.3 g) を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、メタノール凝固、濾過、メタノール洗浄を行い、下記式で表される繰り返し単位からなる目的のポリマー29 g (収量73%) を得た。

[0084] [化20]

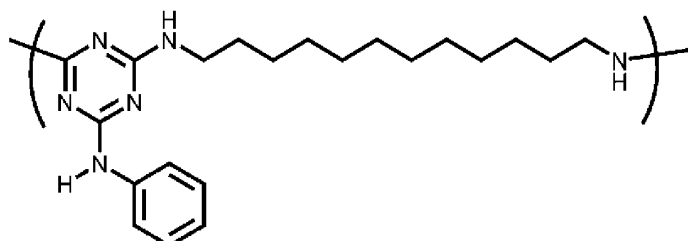


[0085] [比較例 7]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン (AnDCT) (26.2 g)、1,12-ジアミノドデカン (21.7 g)、および、炭酸カリウム (16.5 g) を量り入れ、そこに、N-メチル-2-ピロリドン (78.3 g) および水 (33.5 g) を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反

応終了後、メタノール凝固、濾過、メタノール洗浄を行い、下記式で表される繰り返し単位からなる目的のポリマー 31 g（収量 78%）を得た。

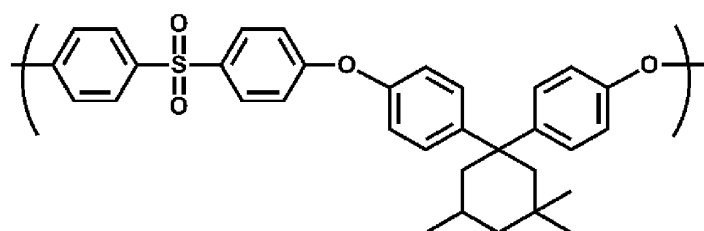
[0086] [化21]



[0087] [比較例 8]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに 1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン（15.5 g）、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン（14.4 g）、および、炭酸カリウム（9.3 g）を量り入れ、そこに、N-メチルピロリドン（128 g）およびトルエン（50 g）を加え攪拌した。窒素下でトルエンを数時間還流させた後、トルエンを留去し、さらに 190℃で 6 時間反応させた。反応終了後、N-メチルピロリドン（398 g）を加えて希釈し、濾紙で塩を濾過した後、濾液をメタノール（10.5 kg）で凝固した。凝固した粉体を濾別し、該粉体を少量のメタノールで再洗浄した後、濾別し、濾物を真空乾燥機を用いて減圧下 120℃で 12 時間乾燥することで、下記式で表される繰り返し単位からなる目的のポリマー 23 g（収率 89%）を得た。

[0088] [化22]

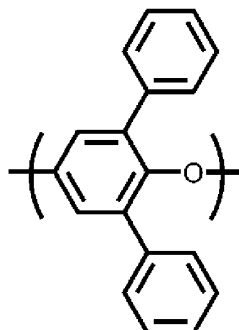


[0089] [比較例 9]

Macromolecules, 3, 533-535 (1970) に記載の方法に従って、下記式で表される繰り返し単位からなる目的のポリマ

ーを得た。

[0090] [化23]



[0091] [ポリマーの物性評価]

前記のようにして得られた各ポリマーを用い、下記方法に従い、重量平均分子量（ M_w ）、ガラス転移温度（ T_g ）、5%重量減少温度（ T_d5 ）、汎用有機溶媒に対する溶解性、塗布性、機械特性（引張弾性率、引張伸び、引張強度）、基材への密着性、および、誘電正接を評価した。この評価結果を表1に示す。

なお、表1中における「ー」は、該当する評価項目について測定していないことを意味する。

[0092] <重量平均分子量（ M_w ）>

各ポリマーの重量平均分子量（ M_w ）は、GPC装置（東ソー（株）製の「HLC-8320型、8420型」）を使用し、得られたポリマーがテトラヒドロフラン（THF）に溶解する場合（実施例1～8）には、下記THF条件に基づいて測定し、得られたポリマーがTHFに不溶な場合（比較例3～9）は、下記N-メチル-2-ピロリドン条件に基づいて測定した。なお、比較例7については、一部N-メチル-2-ピロリドンに不溶であったが、可溶部を用いて M_w の測定を行った。

[0093] ・THF条件

カラム：東ソー（株）製の「TSK gel α -M」と、東ソー（株）製の「TSK gel guard column α 」とを連結したもの

展開溶媒：THF

カラム温度：40℃

流速：1.0 mL/分

試料濃度：0.75 重量%

試料注入量：50 μL

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0094] ・N-メチル-2-ピロリドン条件

カラム：東ソー（株）製の「TSK gel α-M」と、東ソー（株）製の「TSK gel guard column α」とを連結したもの

展開溶媒：N-メチル-2-ピロリドン（LiBr 10 mM添加）

カラム温度：40℃

流速：1.0 mL/分

試料濃度：0.75 重量%

試料注入量：50 μL

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0095] <ガラス転移温度（T_g）>

各ポリマーのガラス転移温度（T_g）は、示差走査熱量測定装置（（株）リガク製のDSC装置「Thermo Plus DSC8230」）を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/分で得られたサーモグラムのDSC昇温曲線において、ベースラインと変曲点での接線との交点に対応する温度とした。前記変曲点は、DSC昇温曲線の微分曲線であるDDSC曲線におけるピークに対応する温度とした。また、DSCのベースラインの確認には、適宜DDSC曲線を参照した。

実施例1～4で得られたポリマーのDSC曲線を図5に示す。

[0096] <軟化点：TMA変曲点>

前記ガラス転移温度（T_g）による測定が困難であるか、またはガラス転移温度が不明瞭であったポリマーについては、TMA変曲点より軟化点を求

めた。軟化点は、熱機械分析装置（（株）日立ハイテクサイエンス製の「TMA7100」）を用いて、昇温速度5℃/分で得られたサーモグラムの熱変位曲線において、ベースラインの接線とポリマーがある温度で大きく変形した後のグラフが示すライン（変曲後ライン）の接線との交点に対応する温度とした。

[0097] <5%重量減少温度（Td5）>

各ポリマーの5%重量減少温度（Td5）は、差動型示差熱天秤（NETZSCH社製「TG209F1 Libra」）を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分の条件で得られた熱重量曲線から、ポリマーの重量が累計で5重量%減少した時の温度とした。なお、Td5は、耐熱性の指標の1つであり、その値が大きいほど耐熱性に優れると評価できる。

[0098] <汎用有機溶媒に対する溶解性>

各ポリマーの有機溶媒に対する溶解性は、シクロヘキサノン（CHN）またはシクロペンタノン（CPN）に、各ポリマーをそれぞれ濃度が1重量%となるように加え、攪拌した後、目視で沈殿物を確認できなかった場合を「○」、目視で沈殿物が確認された場合、または膨潤して溶解しなかった場合を「×」として評価した。

[0099] <フィルム作製方法>

以下のようにして評価用フィルムを作製し、以下の引張弾性率、引張伸び、引張強度および誘電正接の測定に用いた。

各ポリマー2gをN-メチル-2-ピロリドン8gに溶解した溶液を銅箔に塗布後、70℃で3分間、次いで130℃で3分間予備乾燥し、さらに150℃で30分間、次いで250℃で3時間、窒素雰囲気下で溶媒を蒸発させることで銅箔付き塗膜を形成した。形成した銅箔付き塗膜を、40%塩化鉄（III）溶液に浸漬することで銅箔を除去し、純水で洗浄した後、80℃で乾燥することで評価用フィルムを作製した。

[0100] <塗布性>

塗布性は、前記フィルムの作製方法において、銅箔上に形成された塗膜の

外観を目視で観察し、以下の基準で評価した。

「○」：銅箔上ではじきがなく、厚みのムラなく均一な膜が形成され、銅箔からの剥離がない塗膜が形成できている

「×」：銅箔上ではじきが生じる、銅箔から塗膜が剥離している、および／または、厚みのムラがある等の不均一な塗膜が形成されている

[0101] <引張弾性率、引張伸びおよび引張強度>

引張弾性率、引張伸びおよび引張強度は、作製した評価用フィルムを、JIS K 6251:2017に記載のダンベル状7号形に切り出し、小型卓上試験機（（株）島津製作所製、「E Z-L X」）を使用して、室温、5.0 mm/minの条件で引張り試験を実施して測定した。

[0102] <銅箔密着性>

各ポリマー2 gをN-メチル-2-ピロリドン8 gに溶解した溶液を銅箔（CF-T9DA-SV [福田金属箔粉工業（株）製]）に塗布後、70℃で3分間、次いで130℃で3分間予備乾燥し、さらに150℃で30分間、次いで250℃で3時間、窒素雰囲気下で溶媒を蒸発させることで、ポリマー層と銅箔とからなる積層体を得た。得られた積層体を幅5 mm×長さ10 cmに切り出し、インストロン社製「Instron 5567」を用い、500 mm/分の条件で90度方向に引張り、「IPC-TM-650 2.4.9」に準拠して、ポリマー層と銅箔との間の密着強度を評価した。

密着強度が0.3 N/mm以上の場合を「○」、0.3 N/mm未満の場合を「×」として評価した。

[0103] <金基材密着性>

各ポリマー2 gをN-メチル-2-ピロリドン8 gに溶解した溶液を、金スパッタウェハ上にスピンコートにて製膜し、70℃で5分間、次いで150℃で5分間予備乾燥し、さらに250℃で1時間、窒素雰囲気下で溶媒を蒸発させることで塗膜を形成した。該塗膜表面に、エポキシ樹脂を付着させたスタッドピンを、形成した塗膜とエポキシ樹脂とが接するように固定し、160℃で1時間硬化し、薄膜密着強度測定機（Quad Group社製）

を用いて20N/sの測定条件で金スパッタウェハと形成した塗膜との密着性を評価した。

スタッドピンのエポキシ樹脂が破壊した場合を「○」、塗膜が金スパッタウェハとの界面で剥離した場合を「×」として評価した。

[0104] <誘電正接>

作製した評価用フィルムから試験片（幅：6cm×長さ：6cm）を切り出し、空洞共振器法（（株）エーイーティー製、誘電率測定システム TEモード共振器）を用いて、該試験片の10GHzにおける誘電正接を測定した。

[0105]

[表1]

	Mw	T _g (°C)	TMA変曲点 (°C)	Td5 (°C)	CHN 溶解性	CPN 溶解性	塗布性	引張弾性率 (GPa)	引張伸び (%)	引張強度 (MPa)	銅箔 密着性	金基材 密着性	誘電正接 (10GHz)
実施例1	24,000	23	—	450	○	○	○	0.2	170	16	—	○	0.0029
実施例2	24,000	3	—	440	○	○	○	—	—	—	—	○	0.0024
実施例3	12,000	26	—	403	○	○	○	0.2	180	23	○	○	0.0040
実施例4	15,000	26	—	470	○	○	○	0.2	220	19	○	○	0.0023
実施例5	22,000	26	—	480	○	○	○	0.2	300	30	○	○	0.0028
実施例6	32,000	28	—	470	○	○	○	0.2	220	18	○	○	0.0027
実施例7	45,000	27	—	480	○	○	○	0.2	450	38	○	○	0.0025
実施例8	8,000	26	—	401	○	○	○	0.2	190	23	—	—	0.0030
比較例1	架橋のため測定不可	—	38	410	○	○	×	0.2	150	20	×	×	0.0018
比較例2	架橋のため測定不可	—	35	370	○	○	×	0.2	60	30	×	○	0.0170
比較例3	57,000	198	—	367	×	×	×	3.6	3.2	98	—	—	0.0071
比較例4	38,000	181	—	—	×	×	×	2.9	3	80	—	—	0.0074
比較例5	63,000	241	—	426	×	×	○	4	8	135	—	○	0.0110
比較例6	17,000	185	—	411	×	×	×	—	—	—	—	—	—
比較例7	26,000(可溶部)	—	—	—	×	×	×	—	—	—	—	—	—
比較例8	43,000	233	—	475	×	×	○	—	—	—	×	×	—
比較例9	157,000	240	—	519	×	×	×	3.2	2	57	×	×	0.0011

[0106] 表1から明らかなように、実施例で得られたポリマーは、耐熱性および機械的特性に優れ、かつ、汎用有機溶媒への溶解性、基材への塗布性に優れることがわかった。

特に、実施例 1、3～7 で得られたポリマーは、T d 5 が 4 0 3 ～ 4 8 0 °C であり、1 7 0 ～ 4 5 0 % の伸び（引張伸び）を示し、シクロヘキサノンに可溶（○評価）であり、かつ、基材への塗布性および金基材や銅基材等の基材への密着性に優れることがわかった。

これらの結果から、本ポリマーは、高い熱分解温度を有し、機械特性（特に引張伸び）、有機溶媒への溶解性および金基材や銅基材等の基材への密着性に優れることが確認できた。このような本ポリマーは、各種電子部材用途に好適に用いることができる。

[0107] 一方、比較例 1 で得られたポリマーは、T d 5 が 4 1 0 °C であるものの、引張伸びは 1 5 0 % と低く、かつ、塗布性が悪く、基材への密着性に劣るものであった。

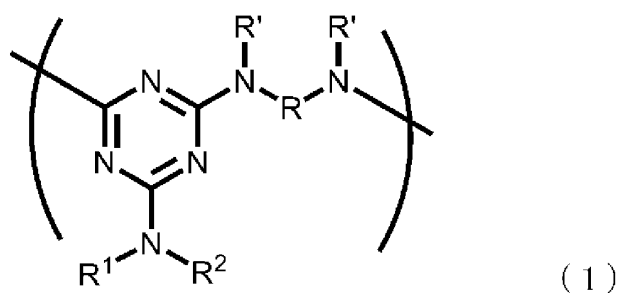
比較例 2 で得られたポリマーは、引張伸びが 6 0 % と低く、塗布性が悪く、金基材への密着性には優れるものの、銅基材への密着性は劣っていた。

比較例 3 ～ 9 で得られたポリマーは、シクロヘキサノンやシクロペンタノン等の汎用有機溶媒への溶解性に劣っていた。

請求の範囲

〔請求項1〕 繰り返し単位が下記式（1）で表される繰り返し単位のみからなるポリマー：

〔化1〕



式（1）中、 $-N(R')-R-N(R')-$ は、非置換または置換基によって置換されたダイマージアミンに由来する構造であり、 R' 、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数1～20の炭化水素基、または、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数3～20の複素環式芳香族基である。

〔請求項2〕 ポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）が1,000～400,000である、請求項1に記載のポリマー。