

## 明 細 書

発明の名称：共重合体、組成物、ワニス、及びそれらの硬化体

### 技術分野

[0001] 本発明は、共重合体、組成物、ワニス、及びそれらの硬化体である絶縁材料に関する。

### 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もない、低誘電特性を有する絶縁材料を含むＣＣＬやＦＣＣＬからなる多層基板に対するニーズが高まっている。パーフルオロエチレン等のフッ素系樹脂は優れた低誘電率、低誘電損失と耐熱性に優れた特徴を有するが成形加工性、膜成形性に難があり、また、配線の銅箔との接着性にも課題があるため、多層基板への適用が難しい。一方、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂等の後硬化樹脂を用いた基板、絶縁材料はその耐熱性、易取り扱い性から広く用いられてきているが、誘電率、誘電損失が比較的高く、高周波用の絶縁材料としては改善が望まれている（特許文献１）。

[0003] そこで本質的に低誘電特性を有する炭化水素系樹脂に注目が集まっている。本来は熱可塑性樹脂である炭化水素系樹脂を硬化性樹脂とするためには官能基を導入する必要があるが、一般的にラジカル、又は熱に反応する官能基は極性を有し、そのため低誘電特性が悪化してしまう。炭化水素からのみ構成される官能基、例えば芳香族ビニル基を導入しようとする、高価な炭化水素系単量体間の分子間反応を利用する場合が多く（特許文献２）、経済的ではない場合が多い。特許文献３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－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、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２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。同様な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、及び副原料等との組成物から得られる硬化体は低誘電率、低誘電正接という特徴を有している（特許文献4、5）が、具体的に記載されている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は比較的軟質であり、硬質化するためには他の硬質副原料や無機フィラーを多く配合する必要がある。

- [0004] 公知の硬質な架橋性の原料はその低誘電特性が十分ではなく、多く配合すると硬化体の低誘電特性が悪化してしまうという課題がある。無機フィラーを比較的多く配合すると、一般的に無機フィラーは誘電率が高いために得られる硬化体の誘電率が高くなってしまう。また、カチオン重合により得られる低誘電かつ硬化性の芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体が知られている（特許文献6）が、この従来技術に係る共重合体はそのデンドリック（樹状）な構造故にポリマー末端構造が多く、その含まれるカチオン重合特有の末端構造故に、耐熱性、耐久性を高めるための分子設計が複雑である。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平6－192392号公報  
特許文献2：特開2004－087639号公報  
特許文献3：特開2007－217706号公報  
特許文献4：国際公開第2021／112087号  
特許文献5：国際公開第2021／112088号  
特許文献6：国際公開第2018／181842号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 上記の公開特許文献に記載されている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は比較的軟質であり、かつトルエン、エチルベンゼン

、リモネン等の溶媒には良好な溶解性を示すが、他の副原料に用いられる場合が多いメチルエチルケトン（MEK）等の溶剤への溶解性が不十分であり、これらの副原料を含むワニスを作成することが困難であるという課題を有している。

### 課題を解決するための手段

[0007] 上述した従来技術が解決できなかった課題に対し、本発明においては、得られる硬化体がより硬質な硬化体を与えることができ、かつ溶剤に対する溶解性が高い芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体を提供する。また芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体を含む、より硬質な硬化体を提供する。

[0008] 本発明ではすなわち以下の態様を提供できる。

[0009] 態様1.

下記（１）～（４）の条件をすべて満たす、芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体。

（１）共重合体の数平均分子量が５００以上１０万未満である。

（２）芳香族ビニル化合物単量体が、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％を超える。

（３）芳香族ポリエンが、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２個以上３０個未満である。

（４）炭素数２以上２０以下のオレフィン単量体単位から選ばれる単数又は複数が含まれていてもよく、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と存在する場合に前記オレフィン単量体単位との合計が１００質量％である。

[0010] 態様2.

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と存在する場合

にオレフィン単量体単位との合計 100 質量%に対して、オレフィン単量体単位の含有量が 0 質量%以上 30 質量%未満である、態様 1 に記載の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体。

[0011] 態様3.

オレフィン単量体単位を含まない、態様 2 に記載の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体。

[0012] 態様4.

態様 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体と、以下の (a) ～ (d) から選ばれる単数又は複数とを含む組成物。

(a) 硬化剤

(b) 炭化水素系エラストマー、ポリフェニレンエーテル系樹脂、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、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 万未満である。

(ii) 芳香族ビニル化合物単量体が、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%以下である。

(iii) 芳香族ポリエンが、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 個未満である。

(iv) オレフィンが炭素数 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。

[0013] 態様5.

態様 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の共重合体、又は態様 4 に記載の組成物と、（h）溶剤とを含むワニス。

[0014] 態様6.

溶剤がMEK（メチルエチルケトン）である、態様 5 に記載のワニス。

[0015] 態様7.

態様 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体の硬化体。

[0016] 態様8.

態様 4 に記載の組成物の硬化体。

[0017] 態様9.

態様 5 又は 6 に記載のワニスの硬化体。

[0018] 態様10.

電気絶縁材料である態様 7 ～ 9 のいずれか一項に記載の硬化体。

[0019] 態様11.

態様 7 ～ 9 のいずれか一項に記載の硬化体を含む、CCL基板、FCCCL基板、層間絶縁材、ボンディングシート、又はカバーレイ。

### 発明の効果

[0020] 本発明の実施形態に係る芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体、若しくはそれを含む組成物、又はそれからなる硬化体若しくはワニスにより、硬化体が硬質であり、かつ溶剤に対する溶解性が高い低誘電材料が得られる。

### 発明を実施するための形態

[0021] 本発明に係る組成物を以下にさらに詳細に説明する。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、ワニスを包含する概念である。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

間絶縁材はボンディングシート又は層間接着剤の概念を含む。

[0022] 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。

[0023] <芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体>

本発明の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体は下記（１）～（４）の条件をすべて満たす芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体である。

（１）共重合体の数平均分子量が５００以上１０万未満である。

（２）芳香族ビニル化合物単量体が、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％を超える。好ましくは７１質量％以上、より好ましくは８０質量％以上である。

（３）芳香族ポリエンが、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２個以上３０個未満、好ましくは３個以上３０個未満である。

（４）炭素数２以上２０以下のオレフィン単量体単位から選ばれる単数又は複数が含まれていても良く、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と存在する場合にオレフィン単量体単位との合計が１００質量％である。

[0024] ここで含まれても良いオレフィン単量体とは、炭素数２以上２０以下の $\alpha$ 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である。炭素数２以上２０以下の $\alpha$ -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－デカン、１－ドデカン、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。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。オレフィンとして

好ましく使用できるのは、エチレンとエチレン以外の $\alpha$ -オレフィンや環状オレフィンとの組み合わせか、又はエチレン単独である。

[0025] 芳香族ビニル化合物単量体は、炭素数8以上20以下の芳香族ビニル化合物であり、例えばスチレン、パラメチルスチレン、エチルスチレン（エチルビニルベンゼン）、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が例示できる。

[0026] 芳香族ポリエン単量体としては、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以下のポリエンであり、好ましくはその分子内にビニル基を複数有する炭素数5以上20以下のポリエンであり、さらに好ましくは、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である。また、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）を用いることもできる。この中で好ましくは、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、最も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が用いられる。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。

[0027] 以上のオレフィン、芳香族ビニル化合物、芳香族ポリエンの各単量体としては、他に極性基、例えば酸素原子、窒素原子等を含むオレフィン、酸素原子や窒素原子等を含む芳香族ビニル化合物、又は、酸素原子や窒素原子等を含む芳香族ポリエンを含んでいてもよいが、これら極性基を含む単量体の総質量は、本樹脂組成物の総質量の10質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、極性基を含む単量体を含まないことが最も好ましい。10質量%以下にすることにより、本樹脂組成物を硬化して得られる硬化体の誘電

特性（低誘電率／低誘電損失）を向上できる。

[0028] 本芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体は、好ましくはさらに下記（５）の条件を満たしてもよい。

（５）オレフィン単量体単位の含量が１質量％以上であり、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。

[0029] 共重合体の数平均分子量（ $M_n$ ）は５００以上１０万未満である。本発明において数平均分子量が５００以上１０万未満であるということは、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がその範囲に入る値であるということである。

[0030] 当該共重合体の数平均分子量は、好ましくは１０００以上８０００以下であってよく、さらに好ましくは１０００以上５０００以下、より好ましくは１０００以上４０００以下であってよい。

[0031] 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と、必要に応じて存在するオレフィン単量体単位との合計を１００質量％としたときに、本共重合体に含まれる芳香族ビニル化合物単量体単位の含量は７０質量％を超え、好ましくは７１質量％以上であり、さらに好ましくは８０質量％以上である。芳香族ビニル化合物単量体単位の含量が７０質量％を超えることで、最終的に得られる本芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体単体の硬化体の２５℃における引張弾性率が１０００MPa以上とすることが可能で、本芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体を主体とする組成物の硬化体の２５℃における引張弾性率が１００MPa以上とすることが容易となる。さらに本芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体はメチルエチルケトン（MEK）等の溶剤に対する溶解性が高くなり、例えばメチルエチルケトンを溶媒とするワニス製造することが容易になる。

[0032] また、本共重合体に含まれる芳香族ビニル化合物単量体単位の含量は、上記基準に対して９８質量％以下、９５質量％以下、９２質量％以下、若しくは

90質量%以下であってよい。芳香族ビニル化合物単量体単位が98質量%以下であると、硬化体の硬度を適切な程度に調整しやすくなる。

[0033] 本共重合体において、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、好ましくビニル基の含有量は数平均分子量あたり2個以上30個未満であり、好ましくは3個以上30個未満である。当該ビニル基及び／又はビニレン基の含有量が2個未満では架橋効率が低く、十分な架橋密度の硬化体を得ることが難しくなる。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、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0.88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（ $M_n$ ）が38300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336となり、これをビニル基の式量27で割ることで、12.5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12.5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。さら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から組成を求めることもできる。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 個に由来するビニル基として、ジビニルベンゼン単位の含量を求めている。

[0034] 本共重合体において、好ましいオレフィン単量体単位の含量は 0 質量%以上若しくは 1 質量%以上であってよく、より好ましくは 0 質量%以上 30 質量%未満若しくは 1 質量%以上 30 質量%未満、さらに好ましくは 1 質量%以上 20 質量%以下であってよい。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は 100 質量%である。オレフィン単量体単位の含量が 1 質量%以上であると、最終的に得られる硬化体の靱性（伸び）や耐衝撃性が向上し、硬化途中での割れや、硬化体のヒートサイクル試験中での割れが発生しづらくなる。特に硬化体の靱性（伸び）や耐衝撃性の一層の向上の観点からは、オレフィン単量体単位の含量は 5 質量%より多く 30 質量%未満であることが好ましい。別の実施形態では、本共重合体がオレフィン単量体単位を含まなくてもよい。

[0035] <芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体の製造方法>

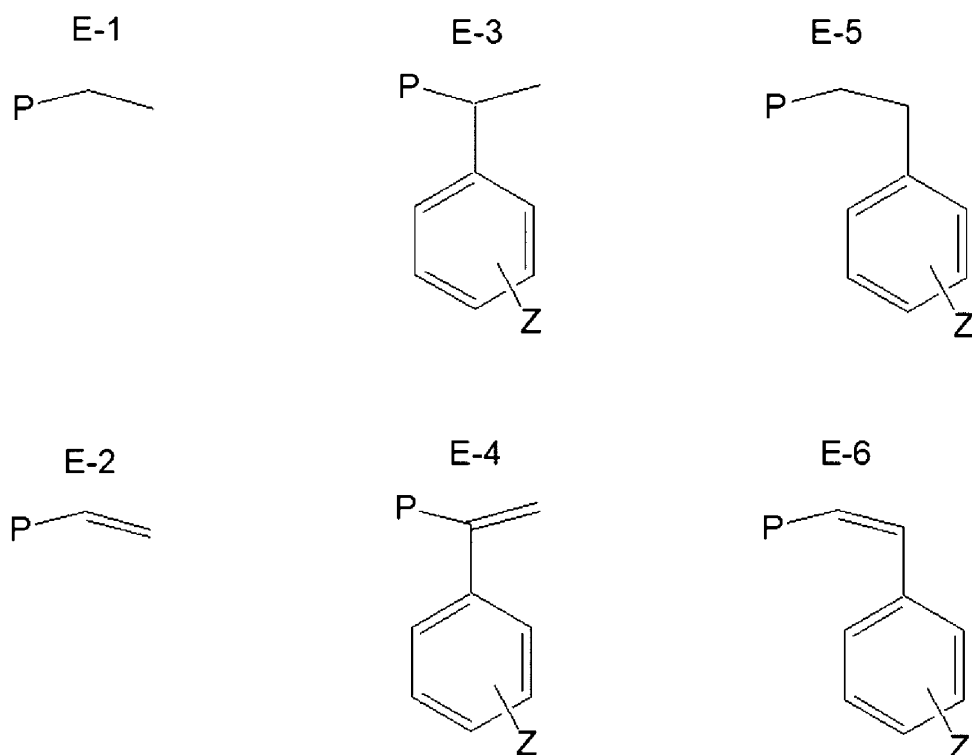
本発明の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体は、芳香族ビニル化合物、芳香族ポリエン、必要に応じて用いるオレフィンの各単量体を配位重合により共重合することで製造できる。例えば特開 2009-161743 号公報、特開 2010-280771 号公報、国際公開第 00/037517 号に記載されている遷移金属化合物と助触媒とから構成されるシングルサイト配位重合触媒を用いると効率よく芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体を製造できるため好ましい。

[0036] 遷移金属化合物と助触媒の組み合わせからなる配位重合触媒を用いて得られる本共重合体の化学構造は、特定の構造が含まれていないという特徴がある。すなわち、従来技術に係るカチオン重合法によって得られる共重合体は、例えば上記で国際公開第 2018/181842 号に記載されているような脂環を含むポリマー末端構造を有しているが、本発明の実施形態に係る共重合体は、そのような構造を有していないという顕著な相違がある。この相違

により、本発明では、分子設計が容易であるという効果が得られる。

[0037] 本発明の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体に含まれるポリマー末端構造は、 $^1\text{H}$ －NMR、 $^{13}\text{C}$ －NMRを用いた公知の方法により定性的、又は定量的に明らかにすることができる。本発明の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体において一般的な芳香族ビニル化合物としてスチレン、芳香族ポリエンとしてジビニルベンゼンからなるスチレン－ジビニルベンゼン共重合体に含まれるポリマー末端構造は以下のE－1～E－6で表される構造のうちの一つ、又はそれらの任意の組み合わせである。また本発明の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体において一般的な芳香族ビニル化合物としてスチレン、芳香族ポリエンとしてジビニルベンゼン、その他成分としてのオレフィンとしてエチレンからなるエチレン－スチレン－ジビニルベンゼン共重合体に含まれるポリマー末端構造は以下の化学式E－1～E－6で表される構造のうちの一つ、又はそれらの任意の組み合わせである。

[0038] [化1]



- [0039] 上記式中、Pは芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体のポリマー構造残基を示し、Zは水素又はビニル基若しくはビニレン基を示す。
- [0040] ポリマー末端構造の約半数を占める重合開始末端は、一般的に上記のE-1及びE-3が多く、実質的にほとんどがE-1及びE-3である。またさらにE-5が含まれる場合も有る。これら構造は飽和構造を有する末端であり、それ故、本発明の芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体は本質的に耐熱性等の耐久性が高い特長を有している。重合開始末端の構造は、金属ー水素結合に対し最初のモノマー挿入が起こるのか、金属ーアルキル基構造に対し最初のモノマー挿入が起こるのか、最初のモノマー挿入がエチレン、スチレン、ジビニルベンゼンのいずれかにより起こるのか、最初のモノマーがスチレン、ジビニルベンゼンの場合、2, 1挿入か1, 2挿入か等の要因によりこれら構造の割合は変化する。
- [0041] ポリマー末端構造のポリマー成長鎖の連鎖移動末端（重合終了末端）の構造は一般的にE-2、E-6が多く、残りのE-5、E-4、E-1、E-3も含まれる。連鎖移動末端の構造は、連鎖移動が、ベータ位の水素引き抜きで起こるのか、他の配位モノマーへの連鎖移動で起こるのか、助触媒成分であるアルキルアルミニウムへの連鎖移動で起こるのか、水素等の連鎖移動剤への連鎖移動で起こるのかにより、その割合は変化する。つまり、本発明に係る、オレフィンを含んでいてもよい芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体のポリマー末端構造は、飽和型であるE-1、E-3、E-5が多く、不飽和型であるE-4、E-6の割合は少ない。エチレン以外のオレフィン、スチレン以外の芳香族ビニル化合物、ジビニルベンゼン以外の芳香族ポリエンを使用した場合も、上記E-1～E-6の末端構造のそれぞれのエチレン、スチレン、ジビニルベンゼンの各ユニットをそれ以外のモノマーに置き換えた構造となる。
- [0042] 本発明の、オレフィンを含んでいてもよい芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体のポリマー末端構造はいずれにせよ上記E-1～E-6の構造のうちの一つ以上からなり、他の構造は実質的に含まれない。本発明に係る

オレフィンを含んでいてもよい芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体は、特定の配位重合により得られるため、ポリマー鎖分岐度が比較的少ない直鎖性が高い共重合体であって、ポリマー末端構造の含まれる割合自体も比較的少なく、前記理由により不飽和型の末端構造の含まれる割合はさらに少ない。

[0043] 一方、カチオン重合で得られるポリマーの例として、従来技術に係る国際公開第2018/181842号に記載されている、ポリマー成長末端の炭素カチオンの芳香族系モノマーの芳香族環への求電子置換反応等の連鎖移動により形成される、脂環を含んだ末端構造は、本発明に係る共重合体には含まれていない。一方、国際公開第2018/181842号に記載の芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体にはそのデンドリックな、多分岐な構造故にポリマー分子あたりに末端構造が非常に多く含まれ、記載されているその末端構造は、カチオン重合故の多様な構造のビニル基やビニレン基の不飽和構造がほとんどであり耐熱安定性に課題があり、特に比較的多く含まれるビニレン基は、硬化反応後も硬化体中に多く残存するために硬化後の耐熱安定性を悪化させるという課題を有している。硬化体中にビニレン基等の不飽和基が多く存在すると、空気中の酸素と結合や反応を起こし結果として硬化体の誘電率や誘電正接の値を増加させてしまうため好ましくない。

[0044] 本共重合体において、芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体（オレフィンを含みうる）としては、スチレンージビニルベンゼン共重合体、エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体、エチレンープロピレンースチレンージビニルベンゼン共重合体、エチレンー1ーヘキセンースチレンージビニルベンゼン共重合体、エチレンー1ーオクテンースチレンージビニルベンゼン共重合体が例示できる。

[0045] 本発明の組成物は、前記本共重合体の他にさらに、（a）硬化剤、（b）炭化水素系エラストマー、ポリフェニレンエーテル系樹脂、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、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むことができる。

(i) 共重合体の数平均分子量が500以上10万未満である。

(ii) 芳香族ビニル化合物単量体が、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%以下である。

(iii) 芳香族ポリエンが、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個未満である。

(iv) オレフィンが炭素数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。

[0046] 上記の任意付加成分としての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は、その芳香族ビニル化合物単量体単位の含量についての条件を除き、本共重合体と同様の特徴を有してよい。

[0047] <硬化剤>

本発明の組成物に用いることができる硬化剤としては、従来の芳香族ポリエン、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。さらに好ましくは、有機過酸化化物系（パーオキサイド）、アゾ系重合開始剤等であり、用途、条件に応じて自由に選択できる。有機過酸化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/chemical/chemical-product01>

からダウンロード可能である。また有機過酸化化物は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。本発明に用いられる硬

化剤はこれらの会社より入手できる。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。

[0048] 硬化剤の使用量に特に制限はないが、一般的には樹脂組成物 100 質量部に対し、0.01～10 質量部が好ましい。樹脂組成物は、硬化剤や溶剤を除くことが好ましい。過酸化物系（パーオキサイド）、アゾ系重合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℃程度の温度範囲が適当である。

[0049] 本発明の実施形態に係る組成物又はワニスは、(b) 成分こと「炭化水素系エラストマー、ポリフェニレンエーテル系樹脂、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」及び (d) 成分こと「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」の合計を、好ましくは共重合体 100 質量部に対し 1～200 質量部の範囲で含むことができる。これら (b) 成分又は (d) 成分の添加により、本ワニスから得られる硬化体の、各種使用目的に必要な力学物性が向上する効果が得られる。

[0050] <炭化水素系エラストマー>

本発明の実施形態に係る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、本共重合体 100 質量部（すなわち、任意付加成分である別のオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体は除いて考える）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。本発明の組成物に好適に用いることができる炭化水素系エラストマーは、数平均分子量が 100 以上 100000 以下であることが好ましく、500 以上 100000 以下であることがより好ましく

、1000以上4500以下であることがさらに好ましい。本発明の組成物に好適に用いることができる炭化水素系エラストマーとしては、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-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である。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- $\alpha$ オレフィン共重合体、EP R、EPDM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- $\alpha$ オレフィン共重合体が挙げられる。これらの炭化水素系エラストマーには、無水マレイン酸その他の化合物で官能基を導入する等の変性がされていてもよい。

[0051] 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。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、SBS、SI S、SEBS、SEPS、SEEPS、SEEB S等が例示できる。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、TOTAL CRAY VALLEY社の「Ric on 100」が例示できる。これらの共役ジエン系重合体やその水素化物には、無水マレイン酸や他の化合物で官能基を導入する等の変性がされていてもよい。共役ジエン系重合体の中では、主鎖中にビニレン基を含まない、又はビニレン基がより少ない重合体が好ましい。これは、主鎖中のビニレン基は硬化後においても硬化体中に残留し易く、ビニレン基は空気中の酸素と反応し酸素を含む極性基を生成し誘電率や誘電損失の値が上昇しやすいのに対し、ビニル基は硬化体の高温耐久性試験（例えば空气中125℃）後において、誘電率や誘電正接の値を低く維持しやすい傾向があるからである。本観点

から共役ジエン系重合体としては、1，4-ポリブタジエン系の共重合体は好適ではなく、好ましくは1，2-ポリブタジエン構造を含む、1，2-ポリブタジエン系の重合体又は共重合体を使用できる。さらに本観点から好ましくは、ビニレン基が水素添加されその含量が大きく減少している各種の水素添加重合体を使用できる。共役ジエン系重合体の水素添加重合体としては、水素化SBR、SEBS、SEPS、SEEPS、SEEBsが挙げられ、好ましくはメチル置換スチレンを有する共役ジエン系重合体の水素添加重合体であってよい。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30000mPa・s以下）の場合、本発明の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、共重合体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質量部の範囲である。

[0052] <ポリフェニレンエーテル>

ポリフェニレンエーテル（「ポリフェニレンエーテル系樹脂」とも称する）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る。ポリフェニレンエーテルの数平均分子量は任意であり、組成物の成形加工性を考慮すると数平均分子量は好ましくは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以上である。

[0053] また、本発明の組成物の硬化を目的とした添加の場合、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、本発明の組成物の硬化を目的とした添加の場合、一分子内に複数の官能基を有していることが好ましい。例えば、変性ポリフェニレンエーテルとすることが好ましい。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、本発明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。このような好ましいポリフェニレンエーテルとしてはS A B I C社のN o r y l (商標) S A 9 0 0 0 (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2 2 0 0) 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 (O P E - 2 S t、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1 2 0 0) 等が挙げられる。また、旭化成社のアリル化PPEや、J S R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。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 (O P E - 2 S t) を用いることができる。本発明の組成物に用いるポリフェニレンエーテルの使用量は、共重合体1 0 0質量部に対し、1 ~ 2 0 0質量部が好ましく、1 ~ 1 0 0質量部がより好ましい。

[0054] <芳香族ポリエン系樹脂>

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 (P D V) を包含する。このようなP D V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I P N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 p 1 2 5、V o l . 1 2 N o . 2 (2 0 0 9)) に記載されている。本発明の組成物に用いる芳香族ポリエン系樹脂の使用量は、共重合体1 0 0質量部に対し、1 ~ 2 0 0質量部が好ましく、1 ~ 1 0 0質量部がより好ましく、1 ~ 5 0質量部が最も好ましい。芳香族ポリエン系樹脂のこれら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。

[0055] <単量体>

本発明の組成物が含んでよい単量体は、好ましくは共重合体1 0 0質量部に対し1 0 0質量部以下である。なお本樹脂組成物は実質的に単量体を含まなくても良い。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く、前記「芳香族ビニル化合物」や「芳香族ポリエン」を含み、また「芳香族ビニレン化合物」も適宜含んでもよい。芳香族ビニレン化合物は、炭素数9～30の単数の芳香族環又は複数の縮合した芳香族環とビニレン基を共に有する化合物である。このような芳香族ビニレン化合物の例としては、インデン類、ベータ置換スチレン類、アセナフチレン類が挙げられる。前記インデン類としては、インデン、各種アルキル置換インデンやフェニル置換インデン類が挙げられる。ベータ置換スチレン類では、 $\beta$ -メチルスチレン等の $\beta$ -アルキル置換スチレン、又はフェニル置換スチレンが挙げられる。アセナフチレン類としては、アセナフチレン、各種アルキル置換アセナフチレン、各種フェニル置換アセナフチレン類が挙げられる。前記芳香族ビニレン類は、前記例示の化合物を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。前記芳香族ビニレン類は、常圧で175℃以上の沸点を有するものが好ましい。工業的な入手性やラジカル重合性の観点からはアセナフチレンが最も好ましい。単量体として好ましくは、「芳香族ビニル化合物」、「芳香族ポリエン」、又は「芳香族ビニレン」から選択できる。好ましくは前記「芳香族ビニル化合物」や「芳香族ポリエン」である。またより好ましくは、単量体は下記「極性単量体」であってよい。

[0056] <極性単量体>

本発明の組成物が含んでよい極性単量体は、好ましくは共重合体100質量部に対し100質量部以下である。なお本樹脂組成物は実質的に極性単量体を含まなくても良い。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り、好適に用いることができる極性単量体は、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。本発明の樹脂組成物に好適に用いることができる極性単量体は、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。本発明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、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られる。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、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）アクリレートが例示できる。本発明の樹脂組成物に用いる極性単量体の量は、共重合体100質量部に対し、0.1～20質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましい。この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、例えば誘電率は4.0以下、好ましくは3.0以下に、誘電正接は0.005以下、好ましくは0.002以下に抑えることが可能となる。

[0057] <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>

本発明の組成物は、（d）下記（i）～（iv）の条件をすべて満たす、上記の本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から選ばれる単数又は複数を含むことができる。

(i) 共重合体の数平均分子量が500以上10万未満である。

(ii) 芳香族ビニル化合物単量体が、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%以下である。

(iii) 芳香族ポリエンが、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個未満である。

(iv) オレフィンが炭素数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。

このような、別の特定の条件をすべ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号に記載されている。このような別の特定の条件をすべ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は、軟質でかつ低誘電率、低誘電正接を示すので、本発明の芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と組み合わせ、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ができるため好適である。

[0058] 例えば具体的には、本発明の芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体100質量部に対し、前記別のオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体を好ましくは1～200質量部、特に好ましくは50～200質量部の範囲で含む組成物は、未硬化の状態でタック性（自己粘着性）が少ないという効果をさらに示すことができる。本明細書において未硬化とは半硬化の概念を包含する。本明細書において未硬化の組成物とは、それ自体が熱可塑性（すなわち硬化を起こさない成形条件においてシート化等の成形加工が可能である性質）を示す状態にあり、成形加工後の適切な硬化条件（加熱

、加圧等）を施すことで硬化が可能な状態を示す。そのため、特に未硬化の状態では保管、輸送する必要がある層間絶縁材シートやボンディングシートとして有用である。本発明の芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体のガラス転移温度は、公知の測定方法により30℃～100℃の範囲に存在することを確認できる。上述した別のオレフィン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体は同様の測定方法により-100～30℃の範囲にガラス転移温度が存在することを確認できる。よって上述したような組成物においては、未硬化の状態では30℃～100℃の範囲及び-100～30℃の範囲に共に複数のガラス転移温度を有することになる。ここで公知の測定方法としては、示差走査熱量測定法（DSC）や動的粘弾性測定法（DMA）等が挙げられる。

[0059] さらに、本発明の組成物は、以下の（e）～（g）から選ばれる単数又は複数を含んでもよい。

（e）充填剤

（f）難燃剤

（g）表面変性剤

[0060] <充填剤>

必要に応じて公知の無機、あるいは有機充填剤を添加することができる。これら充填剤は、熱膨張率コントロール、熱伝導性のコントロール、低価格化を目的として添加され、その使用量は目的により任意である。特に無機充填剤の添加の際には、公知の表面変性剤、例えばシランカップリング剤等を用いることが好ましい。特に、本発明の目的の一つである、低誘電率、低誘電損失性に優れた樹脂組成物を目的とする場合、無機充填剤としてはボロンナイトライド（BN）又はシリカからなる一種以上が好ましく、シリカがより好ましい。シリカとしては、溶融シリカが好ましい。低誘電特性という観点からは、好ましくは共重合体100質量部に対して500質量部以下、500質量部未満、さらに好ましくは400質量部以下、400質量部未満の充填剤を用いる。さらには低誘電特性（低誘電率、低誘電損失正接）を改善、

向上させるために中空の充填剤や空隙の多い形状の充填剤を添加しても良い。

[0061] また、無機充填剤の代わりに、高分子量ポリエチレン又は超高分子量ポリエチレン等の有機充填剤を用いることも可能である。有機充填剤はそれ自身架橋していることが耐熱性の観点からは好ましく、微粒子あるいは粉末の状態で配合されるのが好ましい。これら有機充填剤は、誘電率、誘電正接の上昇を抑えることができる。

[0062] 一方、本発明の樹脂組成物に1GHzにおける誘電率が好ましくは4～10000、より好ましくは5～10000の高誘電率絶縁体充填剤を混合し分散することによって誘電正接（誘電損失）の増大を抑制しつつ、誘電率が好ましくは4～20の高誘電率絶縁層を有する絶縁硬化体を作成できる。絶縁硬化体からなるフィルムの誘電率を高くすることによって回路の小型化、コンデンサの高容量化が可能となり高周波用電気部品の小型化等に寄与できる。高誘電率、低誘電正接絶縁層はキャパシタ、共振回路用インダクタ、フィルター、アンテナ等の用途に適する。本発明に用いる高誘電率絶縁体充填剤としては、無機充填剤、又は、絶縁処理を施した金属粒子が挙げられる。具体的な例は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等公知の高誘電率無機充填剤であり、他の例は例えば特開2004-087639号公報に具体的に記載されている。

[0063] <難燃剤>

本発明の組成物には難燃剤を使用できる。好ましい難燃剤は、低誘電率、低誘電正接を保持する観点からは、リン酸エステル又はこれらの縮合体等の公知の有機リン系や公知の臭素系難燃剤や赤リンである。特にリン酸エステルの中でも、分子内にキシレニル基を複数有する化合物が、難燃性と低誘電正接性の観点から好ましい。

[0064] さらに難燃剤以外に難燃助剤として三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等のアンチモン系化合物又はメラミン、トリアリル-1, 3, 5-トリアジン-2, 3, 4-(1H, 3H, 5

H) ートリオン、2, 4, 6 ートリアリロキシ1, 3, 5 ートリアジン等の含窒素化合物を添加しても良い。これら難燃剤、難燃助剤の合計は、樹脂組成物100質量部に対して通常は1～100質量部が好ましい。また、前記ポリフェニレンエーテル（PPE）系の低誘電率かつ難燃性に優れる樹脂を難燃剤100質量部に対し、30～200質量部使用してもよい。

[0065] <表面変性剤>

本発明の組成物は、配線用の銅箔との接着性向上を目的に、表面変性剤を含む。特に銅箔の平滑面との接着強度（剥離強度）を高めることが目的である。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100質量部に対して表面変性剤の使用量は0.001～10質量部の範囲であり、0.01～5質量部の範囲がより好ましく、0.01～1質量部の範囲が最も好ましい。表面変性剤の使用量が10質量部以下だと、組成物から得られる硬化体の誘電率や誘電正接が低くなる。本発明においては、公知の表面変性剤を用いることができる。このような表面変性剤としては、シラン系表面変性剤（別名シランカップリング剤）、チタネート系表面変性剤、イソシアネート系表面変性剤が挙げられるが、好ましくはシラン系表面変性剤を用いる。これら表面変性剤は単数、又は複数を用いても良い。このようなシラン系表面変性剤は信越化学工業社やダウコーニング社、エボニック社から入手することができる。

[0066] 本発明の組成物は、さらに、（h）溶剤を含むことができる。また、本発明の組成物のうち、溶剤を含むことで特に液状であるものをワニスと呼ぶ。

[0067] <溶剤>

本発明の組成物に対し、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、本発明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。好ましい沸点は大気圧下で概ね75℃以上、さ

らに好ましくは130℃以上300℃以下である。溶剤としては例えば、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。本発明の組成物に用いる溶剤の使用量は任意であるが、共重合体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。

[0068] 本発明の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。その場合、本発明の芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体はメチルエチルケトンに対する溶解性が高いため好ましい。

[0069] 本発明の組成物やワニスは、本発明の効果、目的を阻害しない範囲で、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、帯電防止材等を含むことができる。本発明の組成物やワニス、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。

[0070] 本発明の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。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で混合させることができる。

[0071] <ワニス>

本発明のワニスは、用いる共重合体の組成や分子量の調整や本発明の範囲内での液状単量体や溶剤の一定量以上の添加、あるいは液状の難燃剤の添加により室温、又は100℃以下の加温により粘稠な液状を示すことが可能で、例えば室温で数十万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、好適には10000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下若しくは2000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好適には1000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、最も好適には500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。具体的に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、又はスピンコートでシート、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。また、本発明の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体を共重合する際に得られる重合液（一般的には本共重合体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ができる。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。すなわち本発明のワニスは、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。

[0072] <成形体>

本発明の組成物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る。或る実施形態では成形体に自己粘着性（タック性）が少ないという効果を得ることができる。そして成形体はその後に架橋（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。多孔性の基材や織布、不織布に、本発明の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。

[0073] <硬化>

本発明の組成物やワニス、これら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。

[0074] <組成物から得られた硬化体、成形体の硬化体>

本発明の組成物から得られた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は90質量%以上が好ましく、90質量%を超えることがより好ましい。また硬化体の10～50GHzの測定範囲において、特に好ましくは10GHzにおいて、誘電率は3.0以下2.0以上が好ましく、2.8以下2.0以上がより好ましく、2.5以下2.0以上が最も好ましい。誘電正接は0.003以下0.0005以上が好ましく、0.002以下0.0005以上がより好ましい。また、得られた硬化体の体積抵抗率は、好ましくは $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、吸水率は、好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.1質量%未満であることが、電気絶縁材料として好ましい。これらの値は、例えば、3GHz以上の高周波用電気絶縁材料として特に好ましい値である。

[0075] 本発明の共重合体や組成物から得られる硬化体は、特に高周波信号の電気絶縁材料として好適であり、これら硬化体はCCL基板、FCC基板、層間絶縁材（ボンディングシート）又はカバーレイに好適に用いることが可能である、また本発明は、本共重合体やこれを含む組成物からなる、CCL基板、FCC基板、層間絶縁材（ボンディングシート）又はカバーレイである。

## 実施例

[0076] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定して

解釈されるものではない。

[0077] 合成例、比較合成例で得られた共重合体の分析は以下の手段によって実施した。

[0078] 共重合体中のエチレン、スチレン、ジビニルベンゼン由来のビニル基単位の含有量の決定は、 $^1\text{H}$ -NMRで、それぞれに帰属されるピーク面積強度から行った。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、80～130℃で行った。

[0079] 分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて標準ポリスチレン換算の数平均分子量（ $M_n$ ）を求めた。測定は以下の条件で行った。

[0080] カラム：TSK-GEL Multipore HXL-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

送液流量：1.0 ml/min.

検出器：RI検出器

[0081] <ゲル分>

ASTM D2765-84に従い、沸騰トルエン不溶分としてのゲル分を求めた。

[0082] <吸水率>

ASTM D570-98に準拠し、純水中に23℃、24時間浸漬後の吸水率を測定した。

[0083] <誘電率及び誘電損失（誘電正接）>

誘電率、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、関東電子応用開発社製空洞共振器）を使用し、シートから切り出した1 mm×1.5 mm×80 mmのサンプルを用い、23℃、10 GHzでの値を測定した。

[0084] <引張弾性率>

J I S K-6251:2017に準拠し、各実施例・比較例に係る組成物の硬化体を厚さ約1mmフィルムシートに成形して、2号ダンベル1/2号型テストピース形状にカットし、オリエンテック社製テンシロンUCT-1T型を用い、25℃、引張速度500mm/minにて測定し、引張弾性率を求めた。

[0085] <貯蔵弾性率>

動的粘弾性測定装置（TAインスツルメント社、旧レオメトリックス社RSA-G2）を使用し、周波数1Hzの条件下、室温から昇温しながら測定し、280℃の貯蔵弾性率を測定した。厚み約0.1~0.3mmのフィルムから測定用サンプル（3mm×40mm）を切り出して測定し、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 10mm

歪み 0.1%

[0086] <CTE（線膨張率）>

CTEはJPCA規格「電子回路基板規格 第3版」第16項プリント配線板用材料規格を参考に、熱機械的分析装置（TMA: Thermomechanical Analyzer、BRUKER AXS社製、現ネッチ・ジャパン社製）を使用し、幅3~5mm、厚さ0.5~0.6mm、チャック間15~20mm、引張り加重10g、昇温速度: 10℃/分の条件で測定し、-30℃~150℃の間の平均値を求めた。

[0087] <共重合体の製造>

特開2009-161743号公報、特開2010-280771号公報記載の製造方法を参考に、触媒として、Rac-ジメチルメチレンビス（4,5-ベンゾ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド（構造は下記式（1）参照）、助触媒としてモディファイドメチルアルミノキサン（東ソー・ファインケム社製、MMAO-3Aトルエン溶液）、溶媒としてシクロヘキ

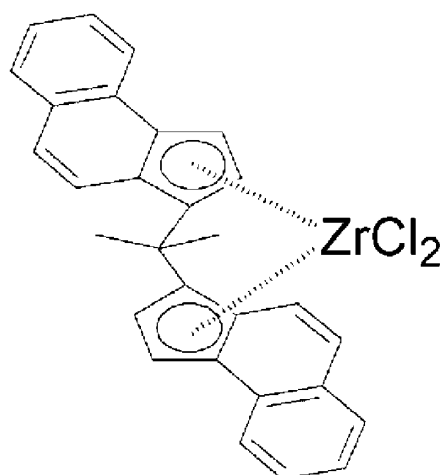
サン、原料としてスチレン、ジビニルベンゼン、エチレン、必要に応じて1-ヘキセンを用いた。ジビニルベンゼンは、日鉄ケミカル&マテリアル社製の商品名「ジビニルベンゼン（96%）」（メタ体とパラ体の混合物でジビニルベンゼンを96質量%含む）を用いた。容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付の重合缶を使用して重合を行った。

[0088] 合成例P-1

重合缶にトルエン870g、スチレン4530g、ジビニルベンゼン（メタパラ混合品、日鉄ケミカル&マテリアルズ社製純度80%）130gを仕込み、液温40℃で露点-50℃以下の窒素を液中にバブリングさせながら内部を十分に窒素で置換した。さらにガスをエチレンに切替え、約0.5MPaに加圧し常圧へ放圧することを5回繰り返し、内部をエチレンガスで置換した。内部の液温を80℃で安定させ、モディファイドメチルアルミノキサン（東ソー・ファインケム社製、MMAO-3Aトルエン溶液）をアルミニウム分として50mmol加え、エチレンガスを導入し圧力をゲージで0.02MPa（ゲージで0.2気圧）で安定したら、触媒タンクよりRac-Jメチルメチレンビス（4,5-ベンゾ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド（構造は下記式（1）参照）を50μmol、トリイソブチルアルミニウム1mmolを含むトルエン溶液30mlを加えることで重合を開始した。重合中は内温を80℃に維持し、内圧を0.02MPaに維持するようにエチレンを供給した。約3時間後、所定のエチレン消費量に達したのちにエチレンガスを放圧し、重合液に少量のイソプロパノールを投入し重合を停止させた。その後、得られた重合液に、十分に大量のメタノールを投入して共重合体を回収した。この共重合体を風乾し、さらに30℃で1昼夜真空乾燥し共重合体P-1を約930g得た。表1に共重合体の組成、数平均分子量を示す。

[0089] 式（1）

[化2]



## [0090] 合成例 P-2

前記 P-1 と同様に、ただし重合缶内圧をゲージで 0.00 MPa（ゲージで 0.0 気圧）、重合中の内部温度を 100℃ に維持して重合を実施した。共重合体 P-2 を約 600 g 得た。表 1 に共重合体の組成、数平均分子量を示す。

## [0091] 合成例 P-3

特開平 9-309925 号公報、特開 2009-161743 号公報、及び特開 2010-280771 号公報記載の製造方法を参考に、触媒として Racc-ジメチルメチレンビス（4,5-ベンゾ-1-インデン）ジルコニウムジクロライド（構造は前記式（1）参照）を用い、同様に重合を行った。表 1 に共重合体 P-3 の組成、数平均分子量を示す。

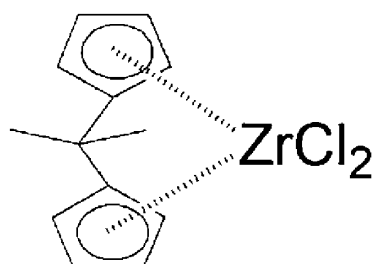
## [0092] 合成例 P-4

特開平 9-40709 号公報、特開平 9-309925 号公報、特開 2009-161743 号公報、及び特開 2010-280771 号公報記載の製造方法を参考に、触媒として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（構造は下記式（2）参照）を用い、同様に重合を

行った。表 1 に共重合体 P-4 の組成、数平均分子量を示す。

[0093] 式 (2)

[化3]



[0094] 得られた共重合体 P-1 から P-4 のメチルエチルケトンに対する溶解性を以下のようにして調べた。25℃において、電子天秤上に設置した攪拌機を備えた容器に共重合体の細粒を 3 g 精秤し、メチルエチルケトンを 3 g 加え 15 分間攪拌し、未溶解であればその後 3 g 単位でメチルエチルケトンを加えながら同様の操作を実施し、完全に溶解させるまでのメチルエチルケトンの質量を測定し溶解度を用いた。25℃における溶解度がメチルエチルケトン 100 g に換算して 40 g 以上であれば excellent、20 g 以上 40 g 未満であれば fair、20 g 未満であれば NG として表 1 に記載した。

[0095] また、他の原料は以下の通りである。

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) は、三菱ガス化学社製のトルエン溶液製品を、さらにトルエンで希釈し、さらに大量のメタノールを加えてメタノール析出を行い、風乾後、減圧乾燥することで、粉末状のポリフェニレンエーテルオリゴマーを得て用いた。

[0096] 1, 2-ポリブタジエン (PBd) : 液状ポリブタジエン、日本曹達社製「B-3000」、数平均分子量 3200、粘度 210 Poise (45℃)

[0097] SEBS : 水添スチレン系熱可塑性エラストマー、旭化成社製「タフテック

H1041」、数平均分子量58000

[0098] 硬化剤は、日油社製パーブチルP ( $\alpha$ ,  $\alpha'$  -ジ (t -ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン) を用いた。

[0099] [表1]

|                      | エチレン<br>含量 | 1-ヘキセン<br>含量 | スチレン<br>含量 | ジビニルベンゼン<br>ビニル基 | 数平均<br>分子量 | MEKに対す<br>る溶解性 |
|----------------------|------------|--------------|------------|------------------|------------|----------------|
| 共重合オリゴマー、<br>またはポリマー | 質量%        | 質量%          | 質量%        | (個<br>／数平均分子量)   | Mn         |                |
| P-1                  | 15         | 0            | 81         | 12.5             | 38300      | excellent      |
| P-2                  | 9          | 0            | 86         | 8.8              | 21000      | excellent      |
| P-3                  | 46         | 0            | 52         | 6.0              | 33000      | NG             |
| P-4                  | 44         | 0            | 46         | 3.8              | 4800       | NG             |

[0100] [表2]

|                 | 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   |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| P-1             | 100    | —      | 100    | 100    | 100    | 100    | —      | —      | —      |
| P-2             | —      | 100    | —      | —      | —      | —      | —      | —      | —      |
| P-3             | —      | —      | —      | —      | —      | 100    | 100    | —      | 100    |
| P-4             | —      | —      | 100    | —      | —      | —      | —      | 100    | 100    |
| 1,2-ポリブタジエン     | —      | —      | —      | 50     | —      | —      | —      | —      | —      |
| SEBS            | —      | —      | —      | 30     | —      | —      | —      | —      | —      |
| OPE-2St         | —      | —      | —      | —      | 100    | —      | —      | —      | —      |
| 溶媒(トルエン)        | 200    | 200    | 200    | 200    | 200    | 300    | 200    | 200    | 200    |
| 硬化剤パーブチルP       | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      |
| ワニスの状態          | Good   | Good   | Good   | Good   | Good   | Good   | Good   | Good   | Good   |
| ゲル分             | >90%   | >90%   | >90%   | >90%   | >90%   | >90%   | >90%   | >90%   | >90%   |
| 引張弾性率(25℃)/MPa  | 3580   | 3700   | 248    | 350    | 2870   | 210    | 8      | 10     | 10     |
| 貯蔵弾性率(280℃)/MPa | 2.1    | 2.3    | 2.4    | 2.7    | 2.5    | 2.0    | 1.3    | 3.2    | 3.3    |
| 誘電率(10GHz)      | 2.4    | 2.4    | 2.3    | 2.5    | 2.5    | 2.4    | 2.3    | 2.3    | 2.3    |
| 誘電正接(10GHz)     | 0.0008 | 0.0009 | 0.0010 | 0.0017 | 0.0015 | 0.0009 | 0.0009 | 0.0010 | 0.0009 |
| CTE(-30~150℃)   | 75     | 83     | 114    | 190    | 190    | 160    | 未測定    | 未測定    | 未測定    |
| 吸水率(質量%)        | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   |

※硬化剤は、溶媒と硬化剤以外の原料の合計100質量部に対し1質量部添加した

[0101] 実施例1

加熱、冷却ジャケット、攪拌翼付きの容器を用い、合成例で得られたP-1 (エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体) と溶剤 (トルエン) を約60℃に加熱して攪拌し共重合体を溶解した。さらに、硬化剤を、硬化剤、溶剤を除く樹脂成分100質量部に対して1質量部加えて溶解し攪拌混合

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PETシート上のテフロン(登録商標)製型枠(枠部分長さ7cm、幅7cm、厚さ0.2mm、0.5mm、又は1.0mm)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5MPaの荷重下、テフロンシートとテフロン型枠を設置し、120℃30分、150℃30分、その後200℃120分加熱処理し、テフロンシートとテフロン型枠を除いて硬化シートを得た。

[0102] 実施例2～6

実施例1と同様の手順で、表2の配合(表中の単位は質量部)で硬化性樹脂組成物を調製し、同様の手順で、実施例の組成物の未硬化シート及び硬化シートを得た。

[0103] 比較例1～3

実施例1と同様の手順で、表2の配合(表中の単位は質量部)で硬化性樹脂組成物を調製し、同様の手順で、比較例の組成物の未硬化シート及び硬化シートを得た。

[0104] 各実施例及び比較例で得られた硬化シートのゲル分、25℃における引張弾性率、280℃における貯蔵弾性率、誘電率、誘電正接、線膨張率(CTE)、吸水率を表2に示す。

[0105] また表2には、ワニスとしての状態の良(Good)、不良(NG)を目視で確認した結果も記載した。

[0106] P-1、P-2樹脂の単独の硬化体(実施例1、2)とP-3、P-4樹脂単独の硬化体(比較例1、2)を比較することで、本発明の共重合体の硬化体は何れも本発明の条件を満たす高い引張弾性率(25℃、すなわち室温)を示すことが分かる。さらに、硬質の単独硬化体を与えるOPE-2StとP-1との組成物(実施例5)の硬化体、軟質の単独硬化体を与えるP-4とP-1との組成物の硬化体(実施例3)や、1,2-ポリブタジエンとSEBSとP-1との組成物の硬化体(実施例4)も同様に高い引張弾性率を示す。本発明の組成物の硬化体は容易に室温で100MPa以上の高い引張

弾性率を示すことができる。さらに本発明の共重合体、及び本発明の共重合体を含む組成物からなる硬化シートは、低い誘電率と誘電正接を示すことが確かめられた。

[0107] さらなる試験として、各実施例、比較例で得られた未硬化シートのタック性を手による感触で評価した。まず実施例 1、2、及び 5 の未硬化シートは硬質でタック性（自己粘着性）は全く感じられなかった。実施例 3、4、及び 6 の未硬化シートは多少タック性があったが自立したシートとしての取扱が可能であった。比較例 1、2、及び 3 の未硬化シートのタック性はその他の各実施例（特に実施例 3 及び 6）の未硬化シートと比較して高かった。特に比較例 2、3 の未硬化シートのタック性は著しく高く、各比較例のシート同士を密着させると剥がすのが困難であった。この結果から、本発明の共重合体、及び本発明の共重合体を含む組成物からなる未硬化のシートはタック性を相対的に低減できるという効果を示すことが確認できた。

### 請求の範囲

- [請求項1] 下記（１）～（４）の条件をすべて満たす、芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体。
- （１）共重合体の数平均分子量が５００以上１０万未満である。
- （２）芳香族ビニル化合物単量体が、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％を超える。
- （３）芳香族ポリエンが、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２個以上３０個未満である。
- （４）炭素数２以上２０以下のオレフィン単量体単位から選ばれる単数又は複数が含まれていてもよく、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と存在する場合に前記オレフィン単量体単位との合計が１００質量％である。
- [請求項2] 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と存在する場合にオレフィン単量体単位との合計１００質量％に対して、オレフィン単量体単位の含有量が０質量％以上３０質量％未満である、請求項１に記載の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体。
- [請求項3] オレフィン単量体単位を含まない、請求項２に記載の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体。
- [請求項4] 請求項１～３のいずれか一項に記載の芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体と、以下の（ａ）～（ｄ）から選ばれる単数又は複数を含む組成物。
- （ａ）硬化剤
- （ｂ）炭化水素系エラストマー、ポリフェニレンエーテル系樹脂、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、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

(i) 共重合体の数平均分子量が 500 以上 10 万未満である。

(ii) 芳香族ビニル化合物単量体が、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%以下である。

(iii) 芳香族ポリエンが、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 個未満である。

(iv) オレフィンが炭素数 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。

[請求項5] 請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の共重合体、又は請求項 4 に記載の組成物と、(h) 溶剤とを含むワニス。

[請求項6] 溶剤が MEK (メチルエチルケトン) である、請求項 5 に記載のワニス。

[請求項7] 請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の硬化体。

[請求項8] 請求項 4 に記載の組成物の硬化体。

[請求項9] 請求項 5 又は 6 に記載のワニスの硬化体。

[請求項10] 電気絶縁材料である請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の硬化体。

[請求項11] 請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の硬化体を含む、CCL 基板、FCL 基板、層間絶縁材、ボンディングシート、又はカバーレイ。