

明 細 書

発明の名称：重合体、組成物、硬化物、積層体および電子部品

技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、重合体、組成物、硬化物、積層体または電子部品に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化、多機能化、通信高速化等の追求に伴い、近年、フレキシブルプリント配線板には、さらなる薄型化、フレキシブル化が求められている。このため、多層プリント配線板の製造方法として、樹脂フィルムを積層して多層プリント配線板を構成する技術が注目されている。樹脂フィルムを積層してなる多層プリント配線板は、ガラスクロス等を用いて製造されるプリプレグを用いる場合に比して、機械的強度や耐熱性、難燃性、熱伝導性に弱点を有することが知られており、近年、この弱点を改良する技術が報告されている（例えば、特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平11-129399号公報

特許文献2：国際公開第2001/097582号

特許文献3：国際公開第2005/025857号

発明の概要

[0004] 前記機械的強度や耐熱性、難燃性、熱伝導性を改良するために、エポキシ化合物、シアネート化合物、アクリル化合物などの硬化剤や、シリカ、アルミナなどの無機フィラーの添加が試みられているが、これらの添加でも改良の効果は十分ではなかった。

また、多層プリント配線板を製造する工程では、各電子部品材料を、重合体（を含む組成物）を用いて貼り合せることが求められる場合があり、この場合、重合体または重合体を含む組成物を基材に均質に塗布できる（塗布性

に優れる) ことや、該重合体や該重合体を含む組成物から得られる層の基材に対する高い密着性も要求されている。

[0005] 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、汎用溶媒への溶解性が十分ではなかったり、該重合体または該重合体を含む組成物を基材に均質に塗布できなかったり（塗布性に劣っている）、該重合体や該重合体を含む組成物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。）が十分ではなかった。

[0006] 本発明の一実施形態は、耐熱性に優れ、汎用溶媒に可溶で基材への塗布性および密着性に優れる重合体を提供し、また、耐熱性に優れ、基材への塗布性および密着性に優れる硬化物（硬化物層）を形成可能な組成物を提供する。

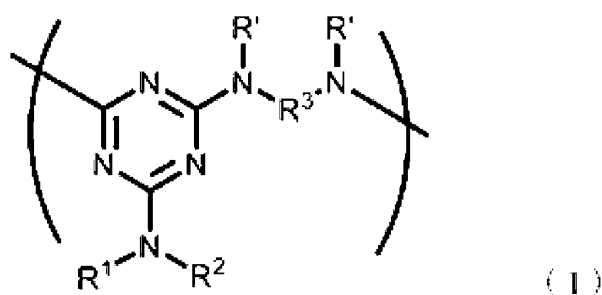
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、下記構成例によれば前記課題を解決できることを見出した。

本発明の構成例は以下の通りである。

[0008] [1] 下記式(1)で表される繰り返し単位を含有する重合体を含む組成物。

[0009] [化1]

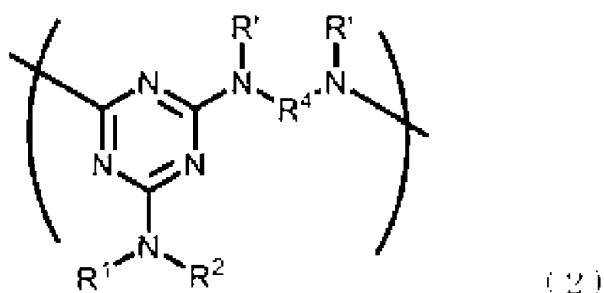


〔式(1)中、 $-N(R')-R^3-N(R')$ は、非置換または置換基によって置換されたダイマージアミンに由来する構造であり、 R' 、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数1～20の炭化水素基、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数3～20の複素環式脂肪族基、または、非置換もしくは置

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り、 $-NR^1R^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成原子数5～20の含窒素複素環基であつてもよい。]

[0010] [2] 前記重合体が、下記式(2)で表される繰り返し単位をさらに含有する、[1]に記載の組成物。

[0011] [化2]



〔式(2)中、 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、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数3～20の複素環式脂肪族基、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り、 R^4 は、炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～20の2価の脂環式炭化水素基、炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基、 $-(R^{41}-O)_m-$ で表される2価の基、2価のケイ素含有基、これらの基から選ばれた2つ以上が組み合わされた基、これらの基の少なくとも一部が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1つで置換された基、または、これらの基の一部が置換基によって置換された基であり、 R^{41} は独立に炭素数2～4のアルキレンであり、 m は1～70の整数であり、 $-NR^1R^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成原子数5～20の含窒素複素環基であつてもよく、 $-N(R')-R^4-$ は、 R' と R^4 とが互いに結合した、環構成原子数5～20の2価の単環式含窒素複素環基であつてもよく、 $-N(R')-R^4-N(R')-$ は、2つの R' が互いに結合した、環構成原子数5～20の2価の単環式含窒素複素環基であつてもよい。〕

[0012] [3] 硬化性化合物 (C) をさらに含有する、[1] または [2] に記載の組成物。

[4] 硬化助剤 (D) をさらに含有する、[1] ～ [3] のいずれかに記載の組成物。

[5] 溶剤をさらに含有する、[1] ～ [4] のいずれかに記載の組成物。

[0013] [6] 前記硬化性化合物 (C) が、エポキシ化合物、シアネートエステル化合物、ビニル化合物、シリコン化合物、オキサジン化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、オキセタン化合物、メチロール化合物、(メタ) アクリル化合物、オキサゾリン化合物およびプロパルギル化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、[3] に記載の組成物。

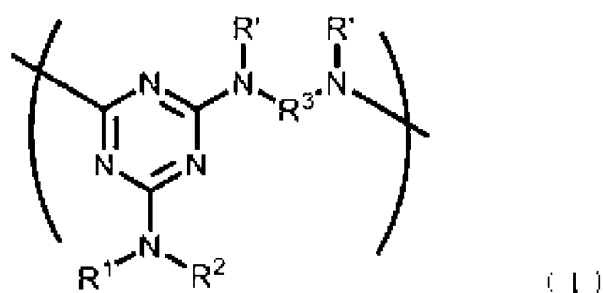
[0014] [7] [1] ～ [6] のいずれかに記載の組成物を硬化してなる硬化物。

[8] 基材と、[1] ～ [6] のいずれかに記載の組成物を用いて形成された硬化物層と、を有する積層体。

[9] [8] に記載の積層体を有する電子部品。

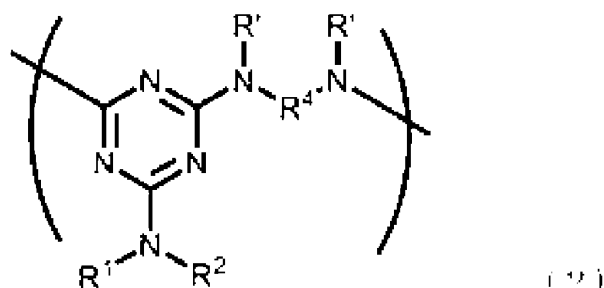
[0015] [10] 下記式 (1) で表される繰返し単位、および、下記式 (2) で表される繰返し単位を含有する重合体。

[0016] [化3]



[0017]

[化4]



〔式（１）および（２）中、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{R}^3-\text{N}(\text{R}')$ 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' 、 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、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数３～２０の複素環式脂肪族基、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り、 R^4 は、炭素数６～３０の２価の芳香族炭化水素基、炭素数５～２０の２価の脂環式炭化水素基、炭素数１～２０の２価の鎖状炭化水素基、 $-(\text{R}^{41}-\text{O})_m-$ で表される２価の基、２価のケイ素含有基、これらの基から選ばれた２つ以上が組み合わされた基、これらの基の少なくとも一部が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも１つで置換された基、または、これらの基の一部が置換基によって置換された基であり、 R^{41} は独立に炭素数２～４のアルキレンであり、 m は１～７０の整数であり、 $-\text{N}\text{R}^1\text{R}^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成原子数５～２０の含窒素複素環基であってもよく、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{R}^4-$ は、 R' と R^4 とが互いに結合した、環構成原子数５～２０の２価の単環式含窒素複素環基であってもよく、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{R}^4-\text{N}(\text{R}')$ は、２つの R' が互いに結合した、環構成原子数５～２０の２価の単環式含窒素複素環基であってもよい。〕

[0018] [1 1] [1 0] に記載の重合体を成形してなる成形体。

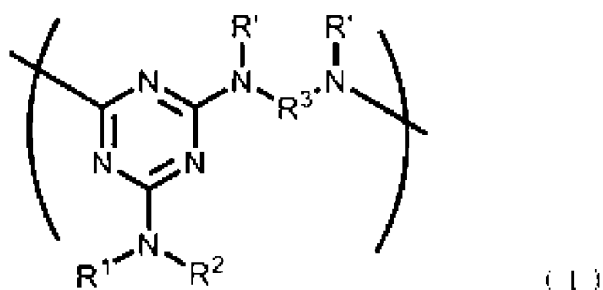
[1 2] 基材と、[1 0] に記載の重合体を用いて形成された層と、を有する積層体。

〔13〕 〔12〕に記載の積層体を有する電子部品。

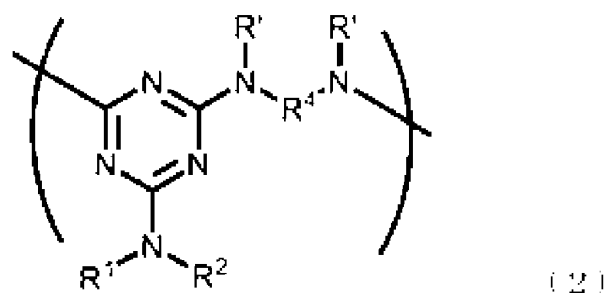
〔0019〕 〔14〕 下記式（1）で表される繰り返し単位を含有する重合体、または、下記式（1）で表される繰り返し単位および下記式（2）で表される繰り返し単位を含有し、かつ、

末端に、フェノール性水酸基、アリル基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、マレイミド基、プロパルギル基、エチニル基、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、または、複素環式基から選ばれる少なくとも1種の基を有する重合体。

〔0020〕〔化5〕



〔0021〕〔化6〕



〔式（1）および（2）中、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{R}^3-\text{N}(\text{R}')$ 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' 、 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、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数3～20の複素環式脂肪族基、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り、 R^4 は、炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～20の

2価の脂環式炭化水素基、炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基、 $-(R^{41}-O)_m-$ で表される2価の基、2価のケイ素含有基、これらの基から選ばれた2つ以上が組み合わされた基、これらの基の少なくとも一部が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1つで置換された基、または、これらの基の一部が置換基によって置換された基であり、 R^{41} は独立に炭素数2～4のアルキレンであり、 m は1～70の整数であり、 $-NR^1R^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成原子数5～20の含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')-R^4-$ は、 R' と R^4 とが互いに結合した、環構成原子数5～20の2価の単環式含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')-R^4-N(R')-$ は、2つの R' が互いに結合した、環構成原子数5～20の2価の単環式含窒素複素環基であってもよい。]

発明の効果

[0022] 本発明の一実施形態によれば、耐熱性に優れ、汎用溶媒に可溶で、銅基材や金基材等の基材への塗布性および密着性に優れる重合体を提供することができる。

また、本発明の一実施形態によれば、耐熱性に優れ、銅基材や金基材等の基材への塗布性および密着性に優れる硬化物（硬化物層）を形成可能な組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、実施例2で得られた重合体の ^1H-NMR スペクトルである。
 [図2]図2は、実施例5で得られた重合体の ^1H-NMR スペクトルである。
 [図3]図3は、実施例6で得られた重合体の ^1H-NMR スペクトルである。
 [図4]図4は、実施例8で得られた重合体の ^1H-NMR スペクトルである。
 [図5]図5は、実施例9で得られた重合体の ^1H-NMR スペクトルである。
 [図6]図6は、実施例10で得られた重合体の ^1H-NMR スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の

要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。

本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味である。

[0025] 1. 重合体および組成物

本発明の一実施形態に係る組成物（以下「本組成物」ともいう。）は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する重合体（以下「重合体（１）」ともいう。）を含有する。

本組成物中に含まれる重合体（１）は、１種でもよく、２種以上でもよい。

[0026] 本発明の一実施形態に係る重合体（以下「重合体（２）」ともいう。）は、下記式（１）で表される繰り返し単位、および、下記式（２）で表される繰り返し単位を含有する。

重合体（２）は、式（１）で表される繰り返し単位、および、下記式（２）で表される繰り返し単位以外の他の構造単位を有していてもよい。

[0027] 本発明の一実施形態に係る重合体（以下「重合体（３）」ともいう。）は、重合体（１）または重合体（２）の末端に、フェノール性水酸基、アリル基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、マレイミド基、プロパルギル基、エチニル基、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、または、複素環式基から選ばれる少なくとも１種の基（以下「末端基」ともいう。）を有する重合体である。

重合体（３）は、式（１）で表される繰り返し単位、下記式（２）で表される繰り返し単位、および、末端基以外の他の構造単位を有していてもよい。

なお、本発明において、「末端」とは、重合体の主鎖（最も長い鎖）の少なくとも一方の末端のことをいい、例えば、下記式（１）における $-NR^1R^2$ は末端とは言わない。

以下、重合体（１）～（３）を総称して、「本重合体」ともいう。

[0028] 下記式（１）で表される繰り返し単位は、例えば、下記他の構造単位、または、末端構造と結合する。該末端構造としては、下記式（１）で表される繰り返し単位を構成する原料（例：下記式（Ａ）または（Ｂ）で表される化合物）由来の構造または下記末端封止剤由来の構造が挙げられ、好ましくは前記末端基である。

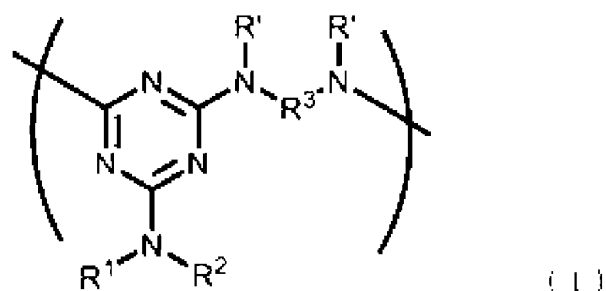
下記式（２）で表される繰り返し単位は、例えば、下記式（１）で表される繰り返し単位、または、末端構造と結合する。該末端構造としては、下記式（２）で表される繰り返し単位を構成する原料（例：下記式（Ａ）または（Ｃ）で表される化合物）由来の構造または下記末端封止剤由来の構造が挙げられ、好ましくは前記末端基である。

[0029] 《本重合体》

本重合体は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する重合体である。本重合体が下記式（１）で表される繰り返し単位を有することで、溶媒への溶解性に優れる重合体を得ることが可能であり、基材への塗布性などを向上させることが可能である。

本重合体は、下記溶剤への溶解性や他の成分との溶解性、組成物各種の各種物性を調整する目的で２種以上を用いることができる。

[0030] [化7]



〔式（１）中、 $-N(R^1)-R^3-N(R^1)-$ 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^1 、 R^2 および R^3 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、非置換もしくは置換基によって

置換された炭素数3～20の複素環式脂肪族基、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り、 $-NR^1R^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成原子数5～20の含窒素複素環基であってもよい。]

[0031] 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。

[0032] 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（ $-COOH$ ）が、1級のアミノメチル基（ $-CH_2-NH_2$ ）またはアミノ基（ $-NH_2$ ）等で置換されてなるジアミンのことをいう。

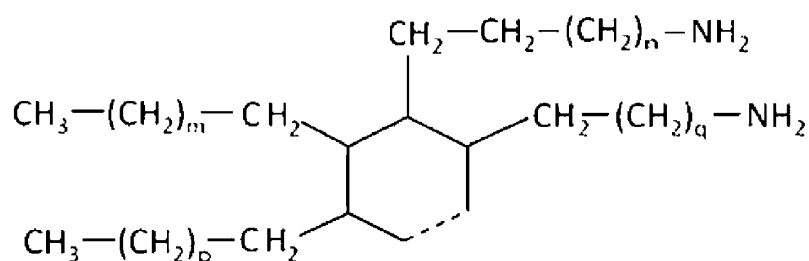
前記ダイマー酸型ジアミンは、オレイン酸等の不飽和脂肪酸の二量体であるダイマー酸から誘導される化合物であり（特開平9-12712号公報等参照）、各種公知のダイマージアミンを特に制限なく使用できる。

[0033] 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質量%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。

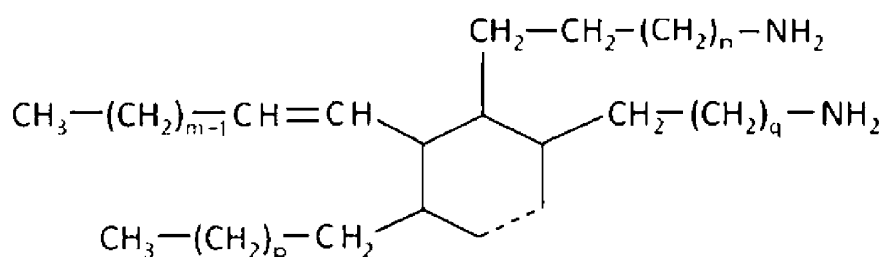
[0034] 本重合体がダイマー酸型ジアミン由来の構造を有することで、本重合体に、ダイマー酸の骨格に由来する特性、具体的には以下の特性を付与することができる。ダイマー酸型ジアミンは、分子量約500～620の巨大分子の複数の異性体構造を含む脂肪族であるので、本重合体のモル体積を大きくし、本重合体中の極性基量を相対的に減らすことができる。このようなダイマー酸型ジアミンの特徴により、本重合体の耐熱性の低下を抑制しつつ、誘電特性を向上させることに寄与すると考えられる。また、ダイマー酸型ジアミンが、2つの自由に動く炭素数4～9の疎水鎖と、炭素数8～10に近い長さを持つ2つの鎖状の脂肪族アミノ基とを有する場合、該ダイマー酸型ジアミン由来の構造は、本重合体に柔軟性を与えるのみならず、本重合体を非対称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、本重合体の溶解性を向上することができると考えられる。

[0035] 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。

[0036] [化8]

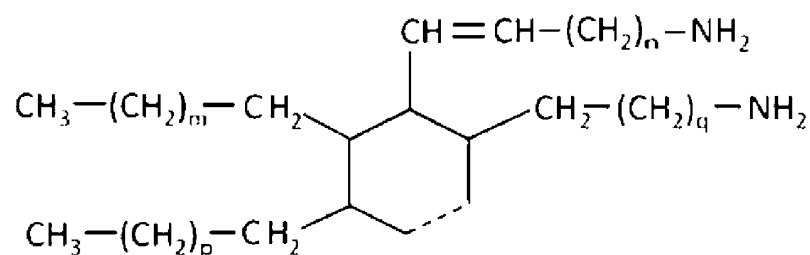


[0037] [化9]

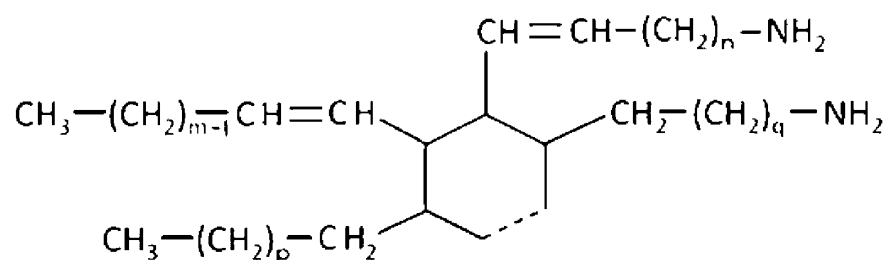


[0038]

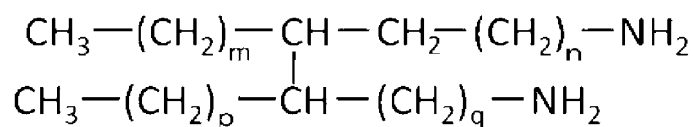
[化10]



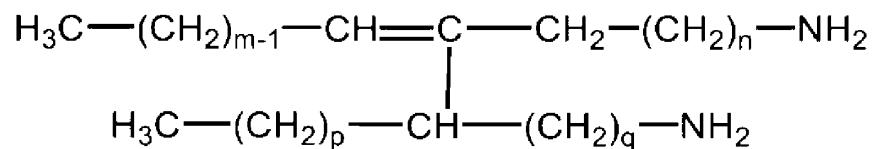
[0039] [化11]



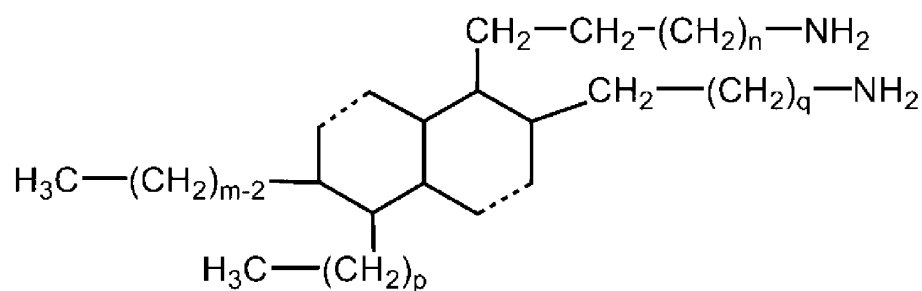
[0040] [化12]



[0041] [化13]

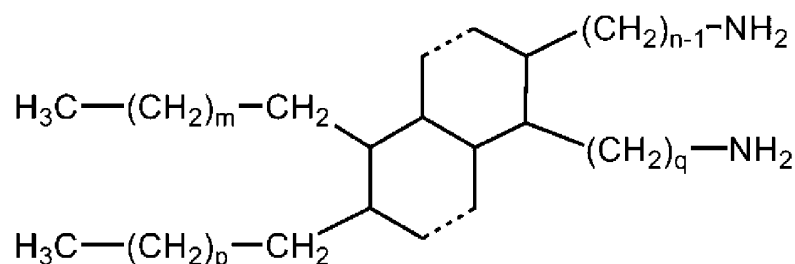


[0042] [化14]



[0043]

[化15]



- [0044] 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。
- [0045] 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。
- [0046] 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。
- [0047] 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る。 R' 、 R^1 および R^2 における炭素数3～20の複素環式脂肪族基としては、1価の複素環式脂肪族基が挙げられる。 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、複素環式脂肪族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。
- [0048] 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。
- [0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 前記1価の複素環式脂肪族基としては、例えば、アジリジン、オキシラン、チイラン、アゼチジン、オキセタン、チエタン、ピロリジン、ピロリン、ピペリジン、ピペリدين、ピラゾリジン、イミダゾリジン、イミダゾリン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、テトラヒドロチオフェン、ピペラジン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、モルホリン等の複素環由来の1価の複素環式脂肪族基が挙げられる。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] R'としては水素原子が好ましい。

[0056] R¹またはR²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重合体となりやすいため好ましい。

[0057] 前記式(1)で表される繰返し単位の繰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。

[0058] 本重合体における前記式(1)で表される繰返し単位の含有割合の下限としては、5モル%が好ましく、15モル%がより好ましく、25モル%がさらに好ましく、40モル%が特に好ましい。前記含有割合の上限としては、95モル%が好ましく、90モル%がより好ましく、85モル%がさらに好ましく、80モル%が特に好ましい。

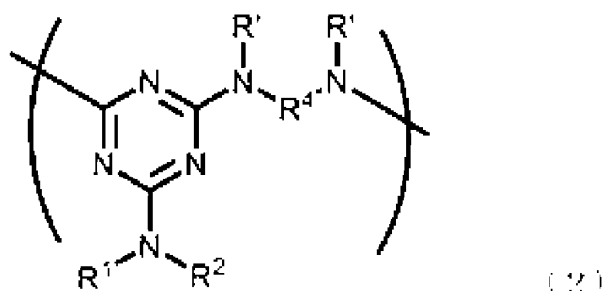
前記式(1)で表される繰返し単位の含有割合が前記範囲にある本重合体は、溶媒への溶解性に優れ、基材への塗布性に優れる。

[0059] 重合体(1)は、前記式(1)で表される繰返し単位以外の他の構造単位を含有していてもよい。

該他の構造単位は、本発明の効果を損なわないものであれば特に限定されないが、特に下記式(2)で表される繰返し単位を含有することが好ましい。

また、重合体(2)は、前記式(1)で表される繰返し単位および下記式(2)で表される繰返し単位を含有する。

[0060] [化16]



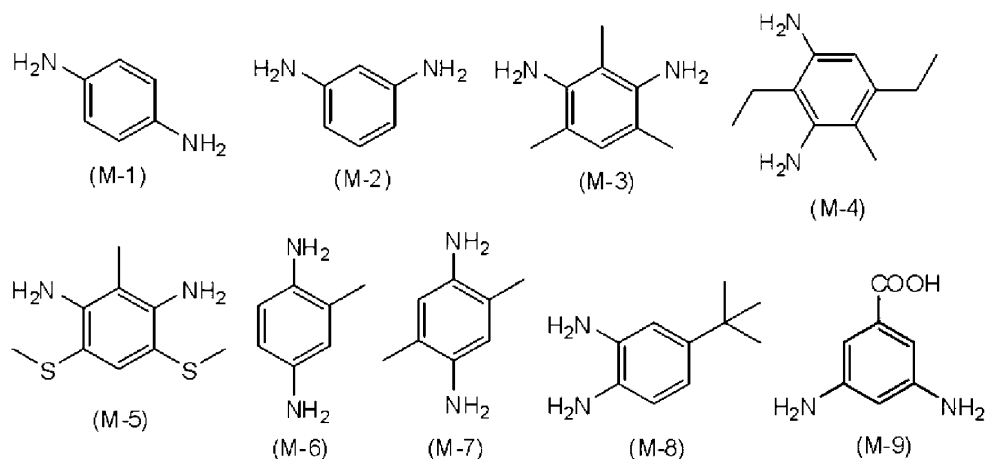
〔式（２）中、 R' 、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数１～２０の炭化水素基、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数３～２０の複素環式脂肪族基、または、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数３～２０の複素環式芳香族基であり、 R^4 は、炭素数６～３０の２価の芳香族炭化水素基、炭素数５～２０の２価の脂環式炭化水素基、炭素数１～２０の２価の鎖状炭化水素基、 $-(R^{41}-O)_m-$ で表される２価の基、２価のケイ素含有基、これらの基から選ばれた２つ以上が組み合わされた基、これらの基の少なくとも一部が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも１つで置換された基、または、これらの基の一部が置換基によって置換された基であり、 R^{41} は独立に炭素数２～４のアルキレンであり、 m は１～７０の整数であり、 $-NR^1R^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成原子数５～２０の含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')-R^4-$ は、 R' と R^4 とが互いに結合した、環構成原子数５～２０の２価の単環式含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')-R^4-N(R')-$ は、２つの R' が互いに結合した、環構成原子数５～２０の２価の単環式含窒素複素環基であってもよい。〕

[0061] 式（２）における R' 、 R^1 および R^2 の具体例としては、前記式（１）における R' 、 R^1 および R^2 の具体例と同様である。

[0062] R^4 が、炭素数６～３０の２価の芳香族炭化水素基、該芳香族炭化水素基と１つ以上の他の基が組み合わされた基、これらの基の少なくとも一部が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも１つで置換された

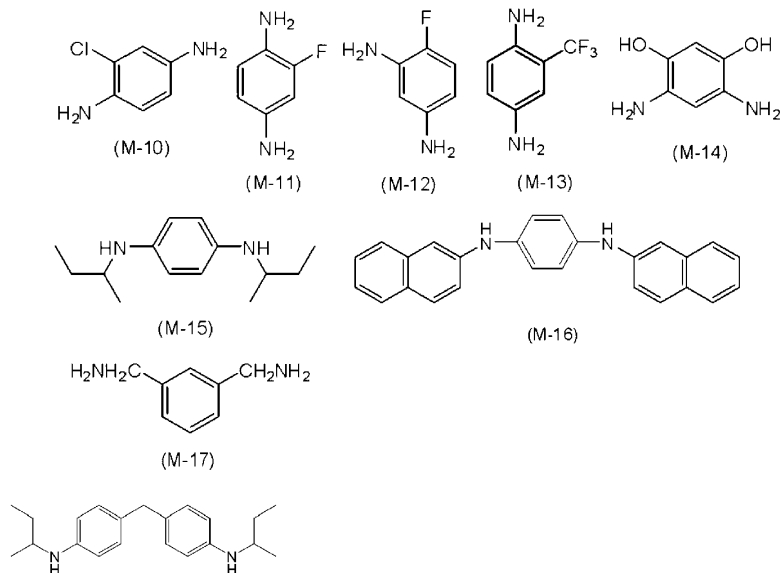
基、または、これらの基の一部が置換基によって置換された基である場合、式(2)における $-NR'-R^4-NR'-$ 部分の構造としては、例えば、以下に示す化合物由来の構造が挙げられる。

[0063] [化17]



〔前記式中の結合先が記載されていない「-」はメチル基を表す。〕

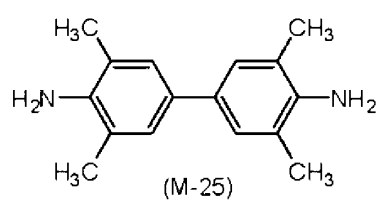
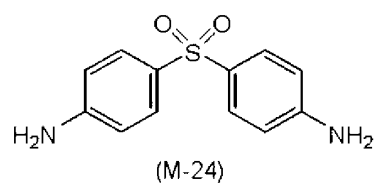
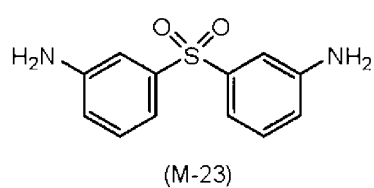
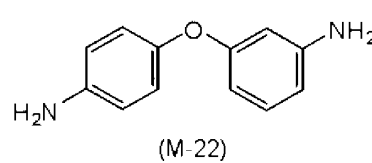
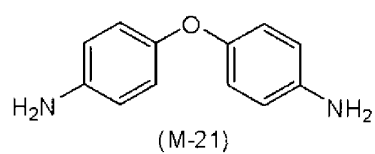
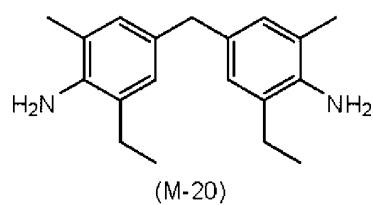
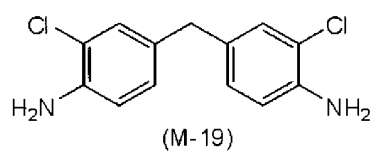
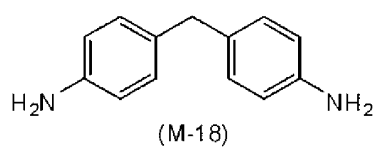
[0064] [化18]



〔前記式中の結合先が記載されていない「-」はメチル基を表す。〕

[0065]

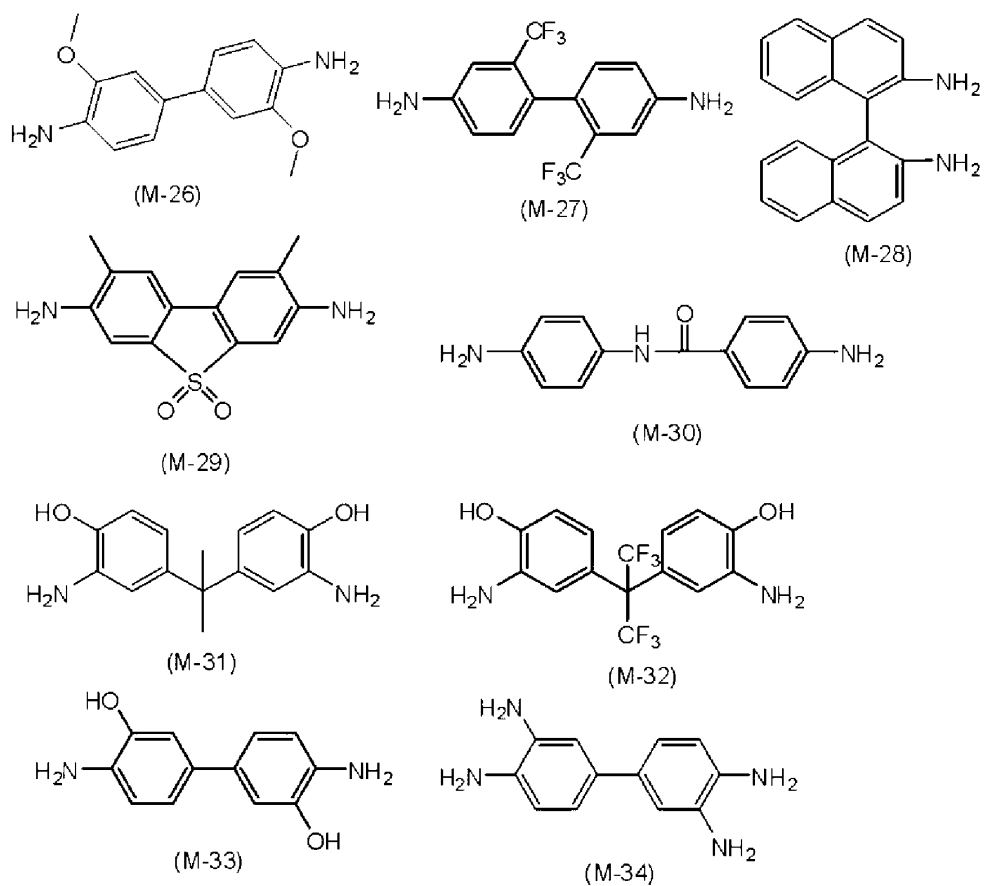
[化19]



〔前記式中の結合先が記載されていない「-」はメチル基を表す。〕

[0066]

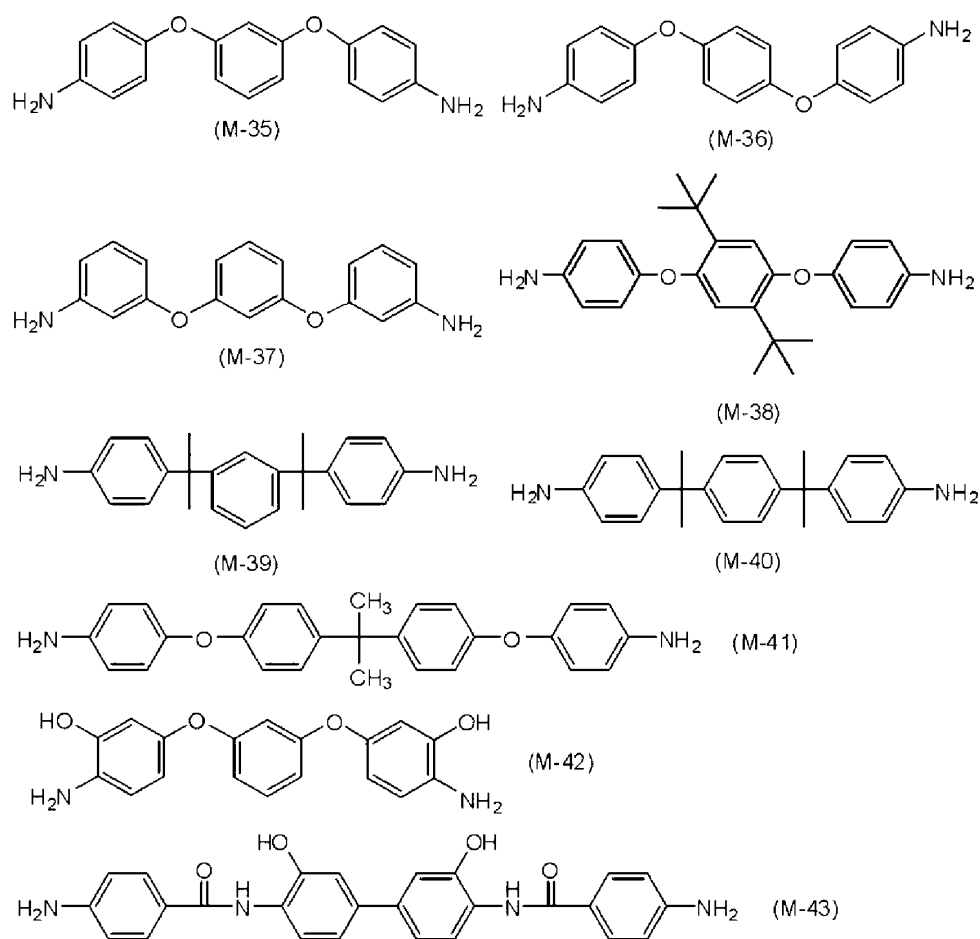
[化20]



〔前記式中の結合先が記載されていない「-」はメチル基を表す。〕

[0067]

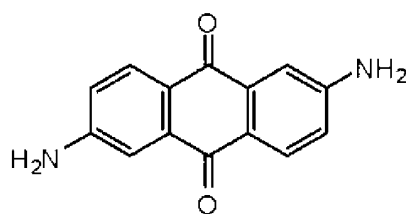
[化21]



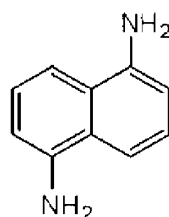
〔前記式中の結合先が記載されていない「-」はメチル基を表す。〕

[0068]

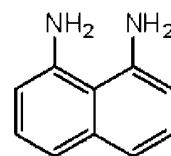
[化22]



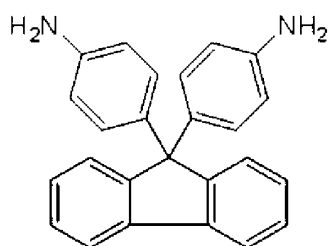
(M-44)



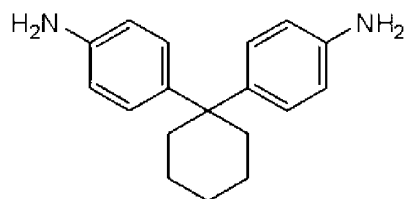
(M-45)



(M-46)



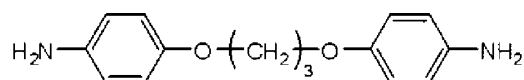
(M-47)



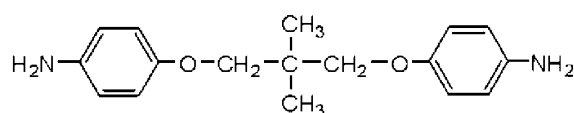
(M-48)

〔前記式中の結合先が記載されていない「—」はメチル基を表す。〕

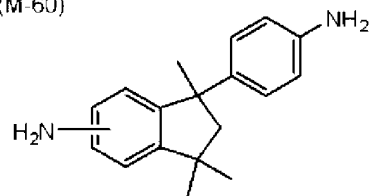
[0069] [化23]



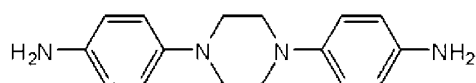
(M-60)



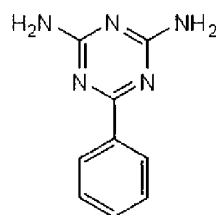
(M-61)



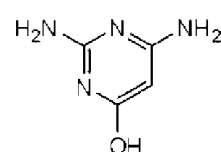
(M-62)



(M-63)



(M-64)



(M-65)

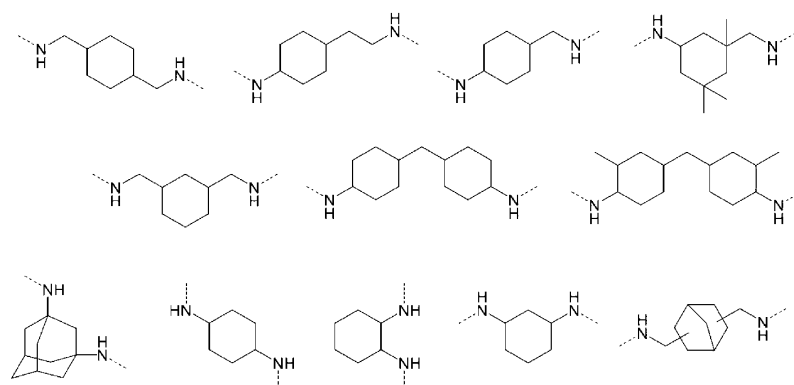
〔前記式中の結合先が記載されていない「—」はメチル基を表す。〕

[0070] R^4 が、炭素数5～20の2価の脂環式炭化水素基、該脂環式炭化水素基と1つ以上の他の基が組み合わされた基、これらの基の少なくとも一部が、酸

素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1つで置換された基、または、これらの基の一部が置換基によって置換された基である場合、式(2)における $-NR'-R^4-NR'-$ 部分の構造としては、例えば、以下に示す構造が挙げられる。

なお、下記構造における点線は、式（２）の－NR'における窒素原子の、R⁴およびR'とは異なる基と結合する結合手を意味する。

[0071] [化,24]



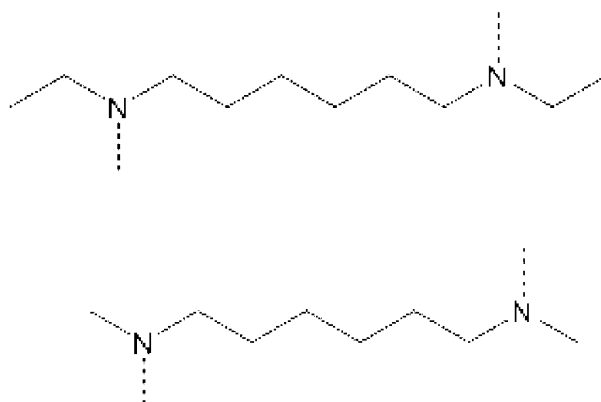
[0072] R⁴における炭素数 1 ～ 20 の 2 価の鎖状炭化水素基としては、例えば、前記前記 1 価の鎖状炭化水素基から水素原子を 1 つ取り除いた 2 価の基が挙げられる。

[0073] R⁴が、炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基、該鎖状炭化水素基と1つ以上の他の基が組み合わされた基、これらの基の少なくとも一部が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1つで置換された基、または、これらの基の一部が置換基によって置換された基である場合、式(2)における-NR'-R⁴-NR'一部分の構造としては、例えば、以下に示す構造が挙げられる。

なお、下記構造における点線は、式（２）の－NR'における窒素原子の、R⁴およびR'とは異なる基と結合する結合手を意味する。

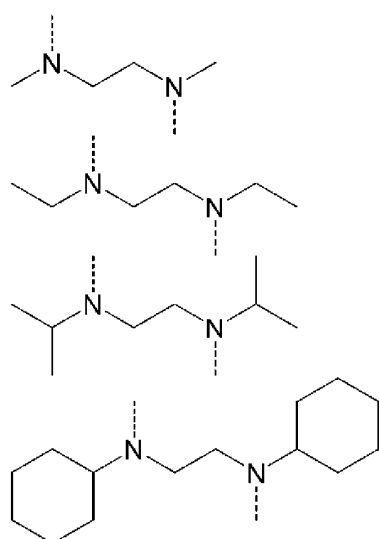
[0074]

[化25]



〔前記式中の結合先が記載されていない「－」はメチル基を表す。〕

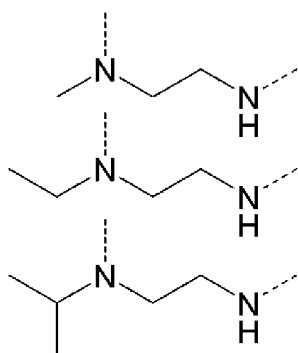
[0075] [化26]



〔前記式中の結合先が記載されていない「－」はメチル基を表す。〕

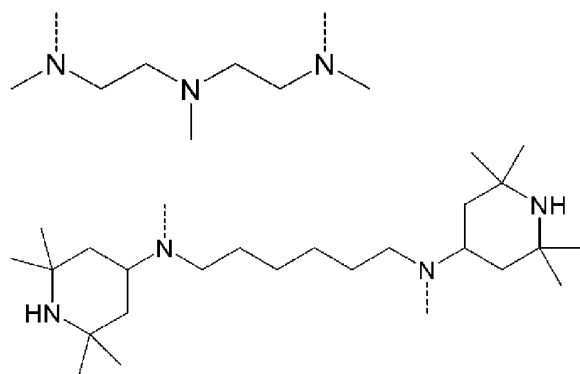
[0076]

[化27]



〔前記式中の結合先が記載されていない「—」はメチル基を表す。〕

[0077] [化28]



〔前記式中の結合先が記載されていない「—」はメチル基を表す。〕

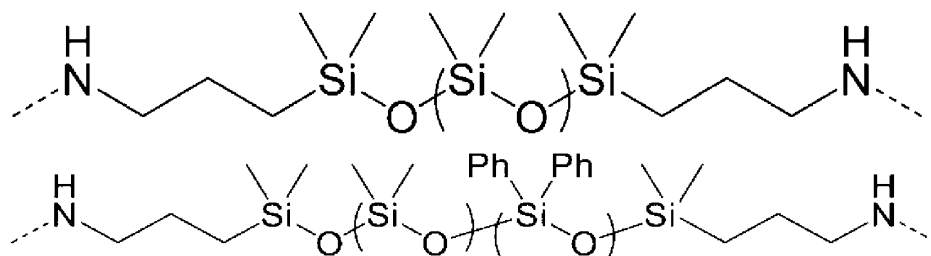
[0078] —(R⁴¹—O)_m—で表される2価の基における、R⁴¹は独立に炭素数2～4のアルキレンであり、mは1～70の整数であり、好ましくは1～40の整数である。

[0079] R⁴が、2価のケイ素含有基である場合、式(2)における—NR′—R⁴—NR′—部分の構造としては、例えば、信越化学工業(株)製の、KF-8010、X-22-161A、X-22-161B、KF-8012、KF-8008、X-22-1660B-3、X-22-9409由来の構造が挙げられる。

[0080] R⁴が、2価のケイ素含有基である場合、式(2)における—NR′—R⁴—NR′—部分の構造としては、例えば、以下に示す構造が好ましい。

なお、下記構造における点線は、式（２）の $-NR'$ における窒素原子の、 R^4 および R' とは異なる基と結合する結合手を意味する。

[0081] [化29]



〔前記式中の結合先が記載されていない「-」はメチル基を表す。〕

[0082] 前記式で表されるケイ素含有基を与える単量体として入手可能な市販品としては、X-22-161A、X-22-161B、KF-8010、X-22-1660B-3およびKF-8012（以上いずれも信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

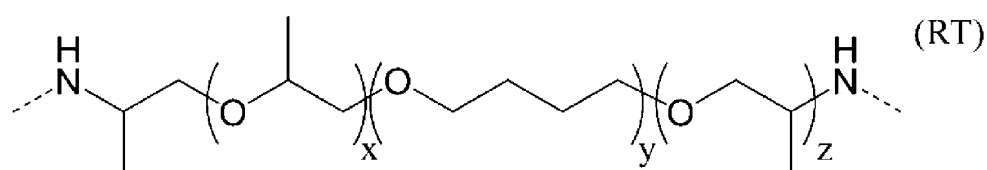
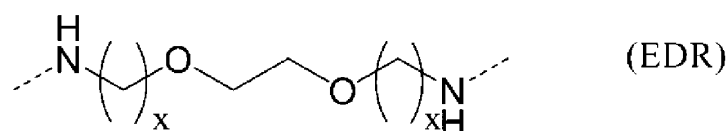
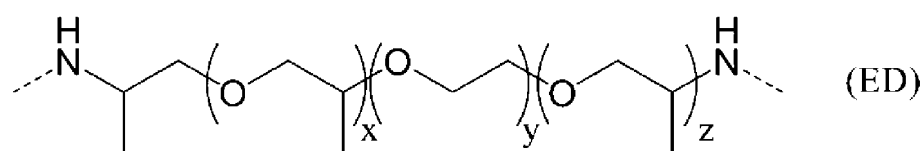
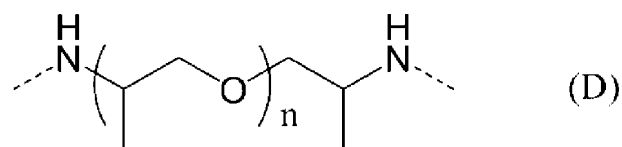
[0083] 炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～20の2価の脂環式炭化水素基、炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基、 $-(R^{41}-O)_n-$ で表される2価の基、2価のケイ素含有基、または、これらの基から選ばれた2つ以上が組み合わされた基の少なくとも一部が酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1つで置換された基としては、具体的には、前記芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基、鎖状炭化水素基、オキシアルキレン基、ケイ素含有基の一部が、 $-O-$ 、 $-OO-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SS-$ 、 $-SO_2-$ 、 $=N-$ 、 $-N-C(=O)-$ 、3級アミノ基等で置換された基が挙げられる。

[0084] R^4 が、炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基の一部が $-O-$ で置換された基である場合または $-(R^{41}-O)_n-$ で表される2価の基である場合、式（２）における $-NR'-R^4-NR'$ 部分の構造としては、例えば、ハンツマン社製の、JEFFAMINE-Dシリーズ、JEFFAMINE-EDシリーズ、JEFFAMINE-EDRシリーズ、JEFFAMINE-RTシリーズ、などのポリオキシアルキレンアミン類由来の構造が挙げられる。

[0085] R^4 が、炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基の一部が－O－で置換された基である場合または－(R^{41} －O) $_m$ －で表される2価の基である場合、式(2)における－NR'－ R^4 －NR'一部分の構造としては、例えば、以下に示す構造が好ましい。

なお、下記構造における点線は、式(2)の－NR'における窒素原子の、 R^4 および R' とは異なる基と結合する結合手を意味する。

[0086] [化30]



〔前記式中の結合先が記載されていない「－」はメチル基を表す。〕

[0087] 前記式で表される炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基の一部が－O－で置換された基または－(R^{41} －O) $_m$ －で表される2価の基を与える単量体としては、ハンツマン社製の、JEFFAMINE D-230 ($n \sim 2$, 5, $M_w = 230$)、同D-400 ($n \sim 6$, 1, $M_w = 430$)、同D

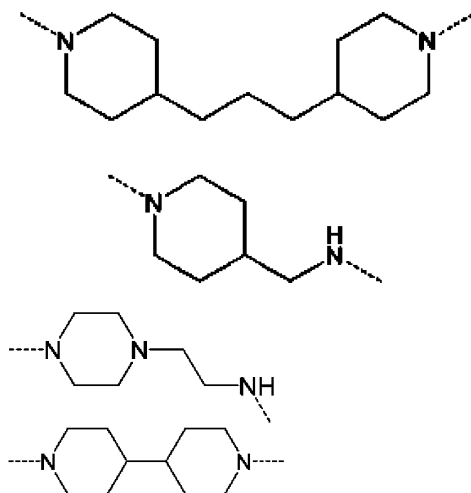
—2000 ($n \sim 33$, $M_w = 2000$)、同D—4000 ($n \sim 68$ 、 $M_w = 4000$)、同ED—600 ($y \sim 9.0$ 、 $x + z \sim 3.6$ 、 $M_w = 600$)、同ED—900 ($y \sim 12.5$ 、 $x + z \sim 6.0$ 、 $M_w = 900$)、同ED—2003 ($y \sim 39$ 、 $x + z \sim 6.0$ 、 $M_w = 2000$)、同EDR—148 ($x \sim 2.0$ 、 $M_w = 148$)、同RT—1000 ($M_w = 1000$)等が挙げられ、中でも前記式(D)で表されるJEFFAMINE D—230、同D—400、同D—2000、同D—4000が好ましい。

[0088] 前記炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～20の2価の脂環式炭化水素基、炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基、—($R^{41}-O$)—で表される2価の基、2価のケイ素含有基、これらの基から選ばれた2つ以上が組み合わされた基、または、これらの基の少なくとも一部が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1つで置換された基の一部が置換基によって置換された基における置換基としては特に制限されないが、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、オキシ基、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級アミノ基の塩等が挙げられる。

[0089] 式(2)において、—N(R')— R^4 —は、 R' と R^4 とが互いに結合した、環構成原子数5～8の2価の単環式含窒素複素環基であってもよく、—N(R')— R^4 —が、このような単環式含窒素複素環基である場合、式(2)における—N R' — R^4 —N R' —部分の構造としては、例えば、以下に示す構造が挙げられる。

なお、下記構造における点線は、式(2)の—N R' —における窒素原子の、 R^4 および R' とは異なる基と結合する結合手を意味する。

[0090] [化31]



[0091] 式(2)において、 $-N(R')-R^4-N(R')-$ は、2つの R' が互いに結合した、環構成原子数5～20の2価の単環式含窒素複素環基であってもよく、この場合、式(2)における $-NR'-R^4-NR'-$ 部分の構造としては、例えば、以下に示す構造が挙げられる。

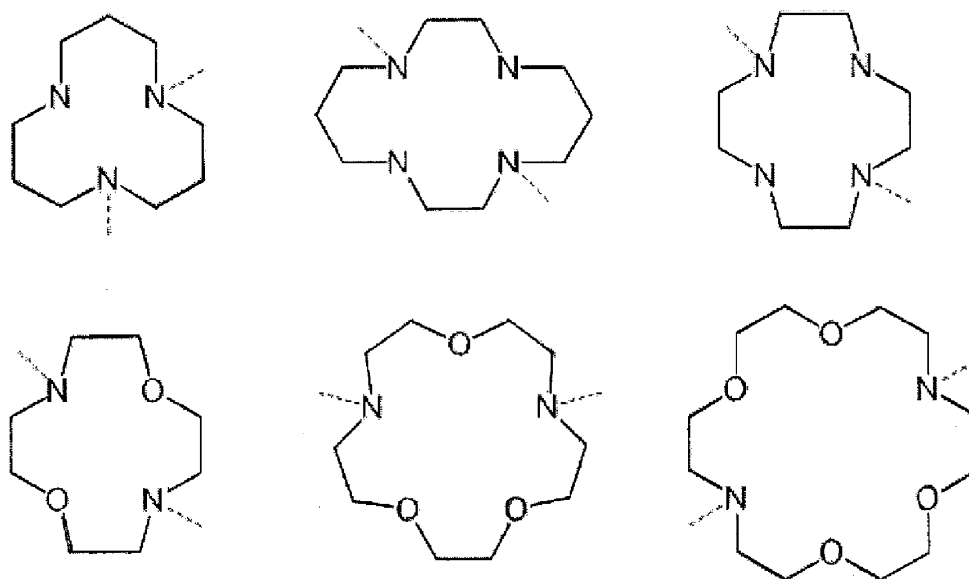
なお、下記構造における点線は、式(2)の $-NR'$ における窒素原子の、 R^4 および R' とは異なる基と結合する結合手を意味する。

[0092] [化32]



[0093]

[化33]



[0094] 前記式(2)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。

[0095] 本重合体における前記式(2)で表される繰り返し単位の含有割合の下限としては、5モル%が好ましく、15モル%がより好ましく、25モル%がさらに好ましく、40モル%が特に好ましい。前記含有割合の上限としては、95モル%が好ましく、85モル%がより好ましく、80モル%がさらに好ましく、75モル%が特に好ましい。

前記式(2)で表される繰り返し単位の含有割合が前記範囲にある本重合体は、各種溶剤への溶解性や、また後述する硬化性化合物等の他の成分との相容性を制御することができる。

[0096] 重合体(1)および(2)は、前記式(1)で表される繰り返し単位および前記式(2)で表される繰り返し単位以外の他の構造単位を含有しているもよい。

該他の構造単位は、本発明の効果を損なわないものであれば特に限定されないが、例えば、前記末端基が挙げられる。

また、重合体（３）は、重合体（１）または重合体（２）の末端に、前記末端基を有する。

[0097] 前記末端基としては、例えば、フェノール性水酸基、アリル基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、マレイミド基、プロパルギル基およびエチニル基から選ばれる反応性基、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、複素環式基が挙げられる。

本重合体における主鎖末端の２つの基は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。

[0098] 前記末端基としては、としては、以下に示す末端封止剤由来の基が挙げられる。

末端封止剤としては、例えば、４－（２－アミノエチル）フェノール、アミノフェノール等のアミノフェノール化合物；アリルアミン、ジアリルアミン、４－アリルフェノール等のアリル化合物；クロロメチルスチレン、４－アミノスチレン、４－ビニルフェノール、４－イソプロペニルフェノール等のビニル化合物；（メタ）アクリロイルクロリド、無水（メタ）アクリル酸等の（メタ）アクリル化合物；４－ヒドロキシフェニルマレイミド等のマレイミド化合物；プロパルギルアミンなどのプロパギル化合物；４－エチニルアニリンなどのエチニル化合物；芳香族炭化水素基含有化合物（例：２－フェニルフェノールなどのモノフェノール化合物、アニリン、４－*tert*-ブチルアニリンなどの芳香族モノアミノ化合物）、脂肪族炭化水素基含有化合物（例：２－エチルヘキシルアミン、ジ（２－エチルヘキシル）アミンなどの脂肪族モノアミノ化合物）、複素環式基含有化合物（例：４－メチルピペリジン、１－メチルピペラジン、モルホリンなどの環状アミン化合物）が挙げられる。

[0099] 前記末端基としては、エポキシ樹脂等と反応することができる熱硬化性組成物を容易に得ることができる等の点から、アミノフェノール化合物、アリル化合物、ビニル化合物および（メタ）アクリル化合物から選ばれる末端封止剤由来の反応性基が好ましい。

また、前記末端基としては、熱可塑性材料として使用する等の点からは、モノフェノール化合物、芳香族モノアミノ化合物、脂肪族モノアミノ化合物および環状アミン化合物から選ばれる末端封止剤由来の基が好ましい。

[0100] <本重合体の物性等>

前記本重合体は、耐熱性に優れる重合体となる等の点から、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 1,000~400,000、より好ましくは 3,000~200,000 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは 1.5~12.0、より好ましくは 1.7~9.0 である。

該 M_w 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。

[0101] 本重合体の示差走査熱量計 (DSC) で測定されたガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは $-50\sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-50^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 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。

[0102] 本重合体の熱重量分析法 (TGA) で測定された 5% 質量減少温度 (T_d5) は、好ましくは $200\sim 600^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $250\sim 600^\circ\text{C}$ である。

T_d5 が前記範囲にある本重合体は、耐熱性に優れる重合体といえる。

該 T_d5 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。

[0103] 本重合体は、汎用溶媒に可溶であり、汎用溶媒への溶解性に優れる。

ここで、該汎用溶媒としては、例えば、大気圧下での沸点が 180°C 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°C において、汎用溶媒 100 g に対し、本重合体が 1 g 以上溶解する場合、本重合体は、汎用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。

本重合体が汎用溶媒に可溶であると、該汎用溶媒に本重合体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。

[0104] 本重合体の誘電正接 ($\tan \delta$) は、本重合体を含む組成物とし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。

[0105] <本重合体の合成方法>

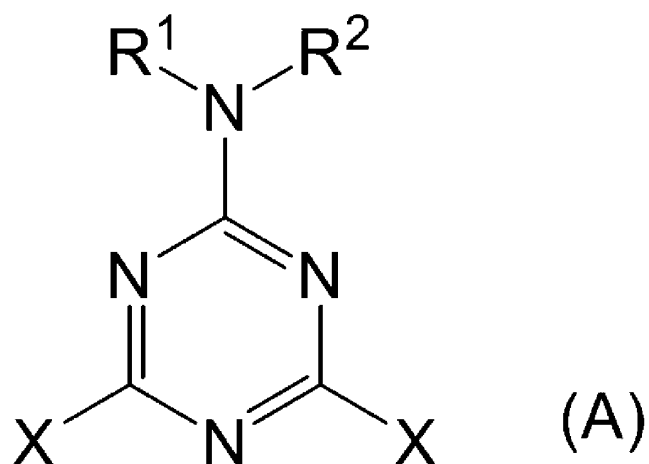
本重合体は、例えば、従来公知のジハロゲン化トリアジン化合物と、ジアミン化合物に代表される求核性官能基を有する化合物の縮合反応を利用して製造することができる。具体的には実施例に記載する通りであるが、その一例を以下に示す。

[0106] 重合体(1)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、シクロヘキサノン、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させることによって合成することができる。

重合体(2)は、例えば、下記式(A)で表される化合物と、下記式(B)で表される化合物と、下記式(C)で表される化合物とを、炭酸カリウムなどのアルカリ金属化合物の存在下、シクロヘキサノン、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させることによって合成することができる。

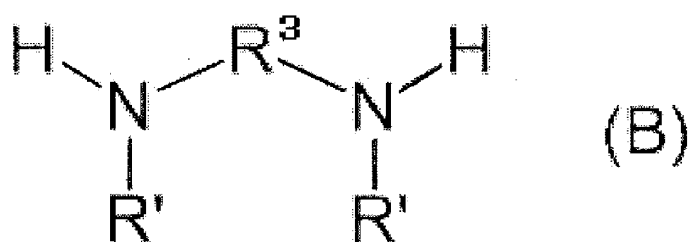
また、これらの合成の際には、前記末端封止剤を存在させて反応を行ってもよく、重合体(3)は、これらの合成の際に、前記末端封止剤を用いることで合成することができる。

[0107] [化34]



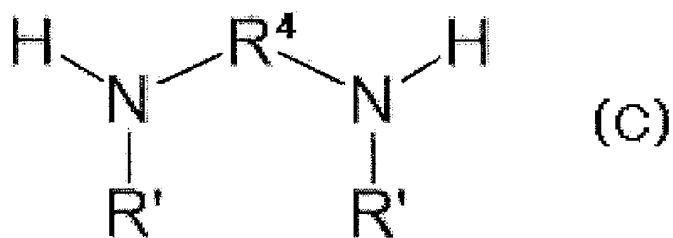
〔式（A）中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、式（1）中の R^1 および R^2 と同義であり、 X はハロゲン原子である。 $-NR^1R^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成原子数5～20の含窒素複素環基であってもよい。〕

[0108] [化35]



〔式（B）中、 $-N(R')-R^3-N(R')-$ 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' は独立に、式（1）中の R' と同義である。〕

[0109] [化36]



〔式（C）中、 R^4 および R' はそれぞれ独立に、式（2）中の R^4 および R' と

同義であり、 $-N(R')-R^4-$ は、 R' と R^4 とが互いに結合した、環構成原子数5～20の2価の単環式含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')-R^4-N(R')-$ は、2つの R' が互いに結合した、環構成原子数5～20の2価の単環式含窒素複素環基であってもよい。]

[0110] 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0～150℃、より好ましくは10～130℃であり、加熱時間は、好ましくは0.5～100時間、より好ましくは1～24時間である。

[0111] 特に、着色の少ない本重合体を得られる等の点から、加熱温度は、好ましくは約40～110℃、加熱時間は、4～24時間であり、さらに、低分子量成分の少ない高分子量の本重合体を得られる等の点から、加熱温度は、より好ましくは50～100℃である。

[0112] 前記式(A)で表される化合物と、前記式(B)および(C)で表される化合物の合計との使用割合は、式(A)で表される化合物、式(B)で表される化合物および式(C)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30モル%以上70モル%以下、より好ましくは35モル%以上60モル%以下、さらに好ましくは35モル%以上55モル%以下であり、式(B)および(C)で表される化合物が、好ましくは30モル%以上70モル%以下、より好ましくは40モル%以上65モル%以下、さらに好ましくは40モル%以上65モル%未満である。

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く、前記式(C)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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] アルカリ金属化合物の使用量としては、前記式(B)および(C)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1～3倍当量、好ましくは1～2.5倍当量、より好ましくは1.1～2.0倍当量となる量で使用される。

[0116] 《他の成分》

本組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに重合体(1)以外の他の成分を含有していてもよい。

該他の成分としては、例えば、硬化性化合物(C)、硬化助剤(D)、反応性希釈剤、溶剤、フィラー、酸化防止剤、強化剤、滑剤、難燃剤、抗菌剤

、着色剤、離型剤、発泡剤、重合体（１）および硬化性化合物（Ｃ）以外のその他の重合体（例：ポリイミド、ポリアリール、エステル樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、水添スチレンブタジエンスチレン共重合体、水添スチレンイソプレンスチレン共重合体等のゴム状樹脂等の公知の重合体）が挙げられる。

これらの他の成分はそれぞれ、１種単独で使用してもよいし、２種以上を使用してもよい。

[0117] ＜硬化性化合物（Ｃ）＞

本組成物は、硬化性化合物（Ｃ）（以下「化合物（Ｃ）」ともいう。）を含んでいてもよく、耐薬品性に優れる硬化物を容易に形成できる等の点から、化合物（Ｃ）を含むことが好ましい。なお、化合物（Ｃ）は、本重合体以外の化合物である。

前記本重合体は、化合物（Ｃ）との相容性に優れるため、沈殿や相分離のない本組成物を容易に得ることができる。

本組成物が化合物（Ｃ）を含む場合、本組成物中に含まれる化合物（Ｃ）は、１種でもよく、２種以上でもよい。

[0118] 硬化性化合物（Ｃ）は、熱や光（例：可視光、紫外線、近赤外線、遠赤外線、電子線）の照射により硬化する化合物であり、後述する硬化助剤（Ｄ）を必要とするものであってもよい。このような化合物（Ｃ）としては、例えば、エポキシ化合物、シアネートエステル化合物、ビニル化合物、シリコン化合物、オキサジン化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、オキセタン化合物、メチロール化合物、（メタ）アクリル化合物、オキサゾリン化合物、ウレタン化合物、プロパルギル化合物が挙げられる。これらの中でも、重合体（１）との相容性、耐熱性等の特性上の点から、特に、エポキシ化合物、シアネートエステル化合物、ビニル化合物、シリコン化合物、オキサジン化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、オキセタン化合物、メチロール化合物、（メタ）アクリル化合物、オキサゾリン化合物およびプロパルギル化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

なお、（メタ）アクリル化合物は、アクリル化合物および／またはメタクリル化合物のことをいう。

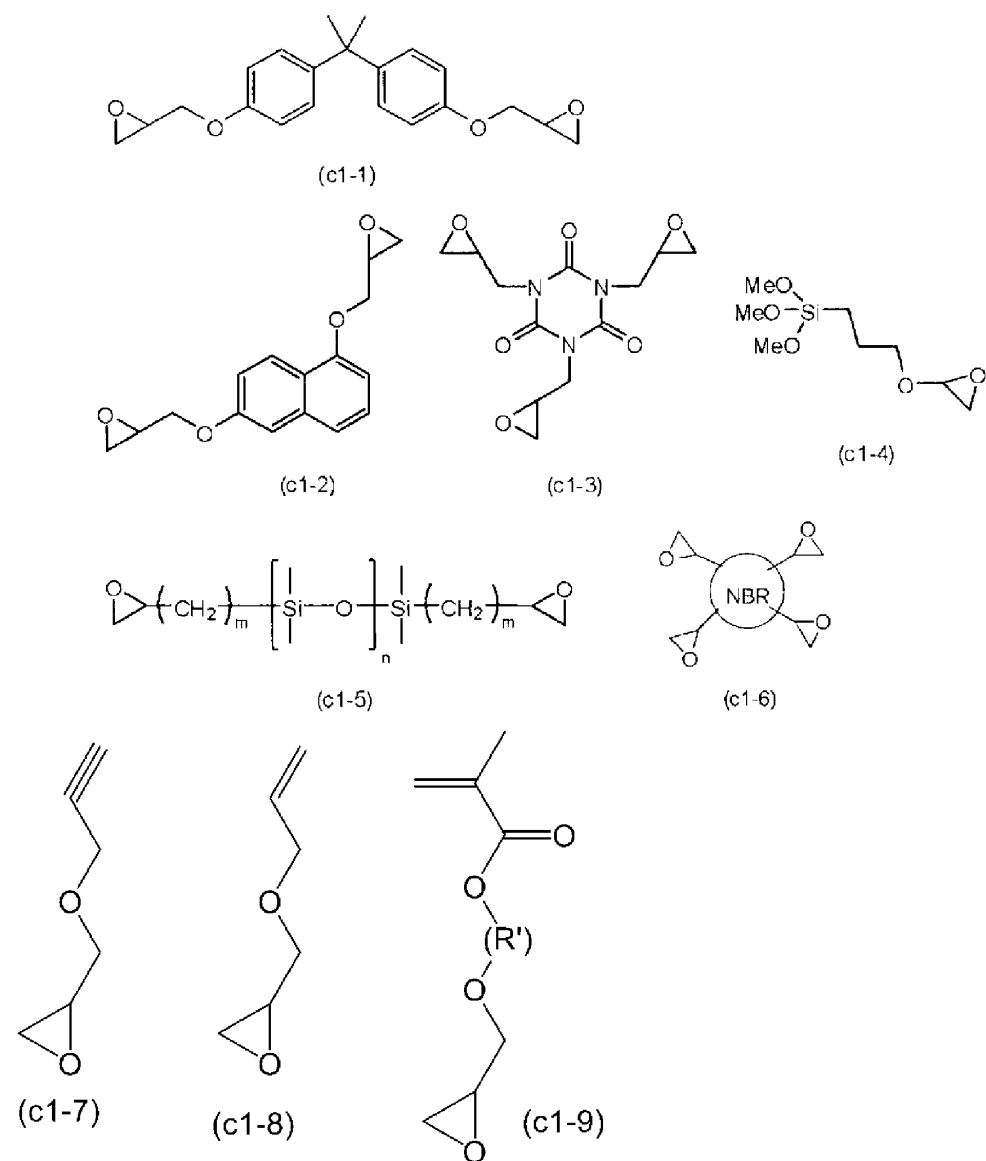
[0119] 前記エポキシ化合物としては、エポキシ基を有する化合物であって、エポキシ基を2つ以上有するか、またはエポキシ基と他の反応性基とを合計で2つ以上有する2官能以上の多官能エポキシ化合物が挙げられ、具体例としては、下記式（c 1－1）～（c 1－9）で表されるエポキシ化合物が挙げられる。前記他の反応性基としては、例えば、アルコキシシリル基、プロパルギル基、（メタ）アクリル基が挙げられる。

なお、下記式（c 1－6）で表される化合物としては、例えば、J S R（株）製のエポキシ基含有NBR粒子「X E R－8 1」が挙げられる。

前記エポキシ化合物としては更に、ジシクロペンタジエン・フェノール重合物のポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック型液状エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、スチレン－ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化物、3', 4'－エポキシシクロヘキシルメチル－3, 4－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等も挙げられる。

[0120]

[化37]

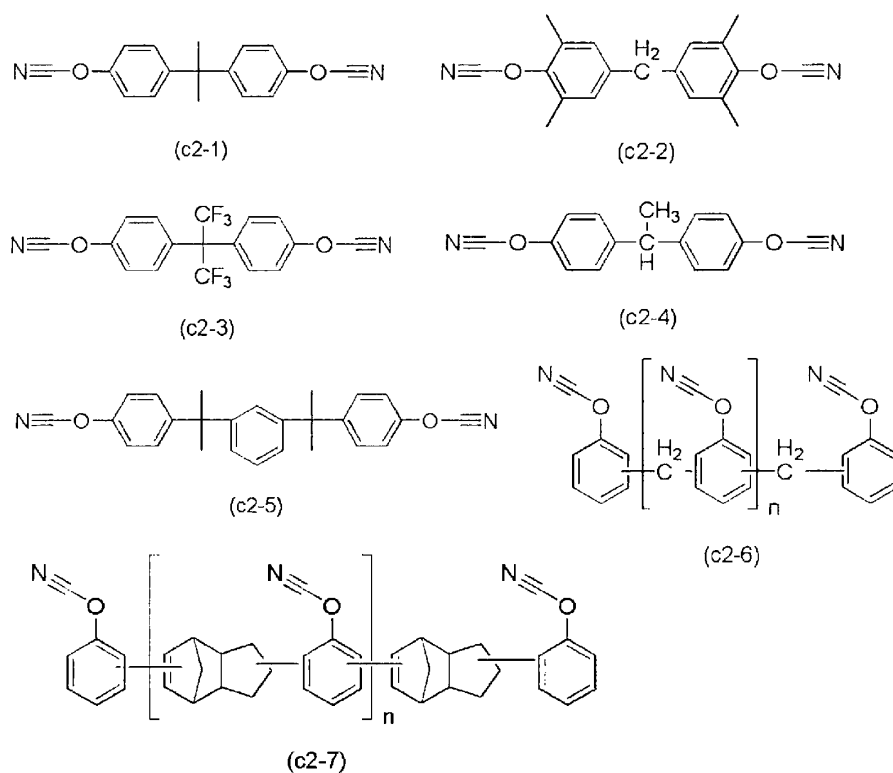


〔式(c1-5)中、 n は0～5000であり、 m は独立して、0～5000である。式(c1-9)中、 R' は炭素数2～10のアルキレン基である。〕

[0121] 前記シアネートエステル化合物としては、例えば、下記式(c2-1)～(c2-7)で表される化合物が挙げられる。

[0122]

[化38]



〔式(c2-6)および(c2-7)中、 n は独立して、0～30である。

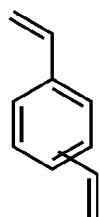
〕

[0123] 前記ビニル化合物としては、例えば、下記式(b-1-1)～(b-1-5)で表される化合物が挙げられる。

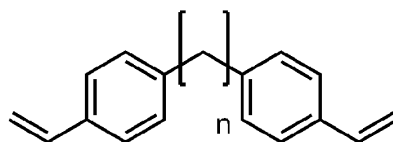
前記ビニル化合物としては更に、スチレン系熱可塑性エラストマーとして、スチレンブタジエンスチレン共重合体(SBS)、スチレンイソプレンスチレン共重合体(SIS)、スチレンブタジエンエラストマー(SBR)、*tert*-ブチルスチレン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジンなどのビニル基を含有する化合物、TA100(三菱ガス化学(株)製)、ULL-950S(LONZA社製)等も挙げられる。

[0124]

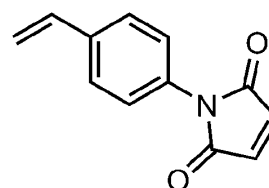
[化39]



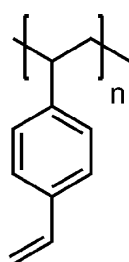
b-1-1



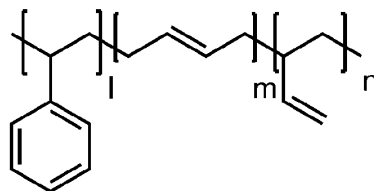
b-1-2



b-1-3



b-1-4

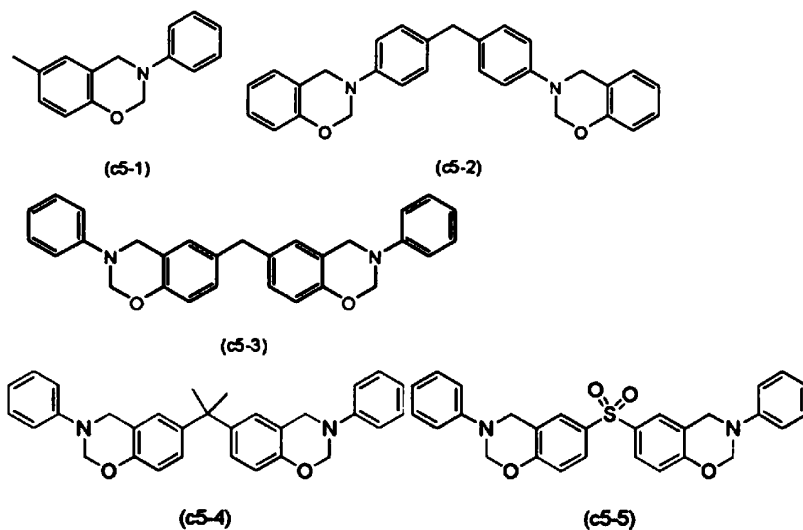


b-1-5

〔式（b-1-2）および（b-1-4）中、 n は独立して、1～5000である。式（b-1-5）中、 l 、 m および n はそれぞれ独立して、1～5000である。〕

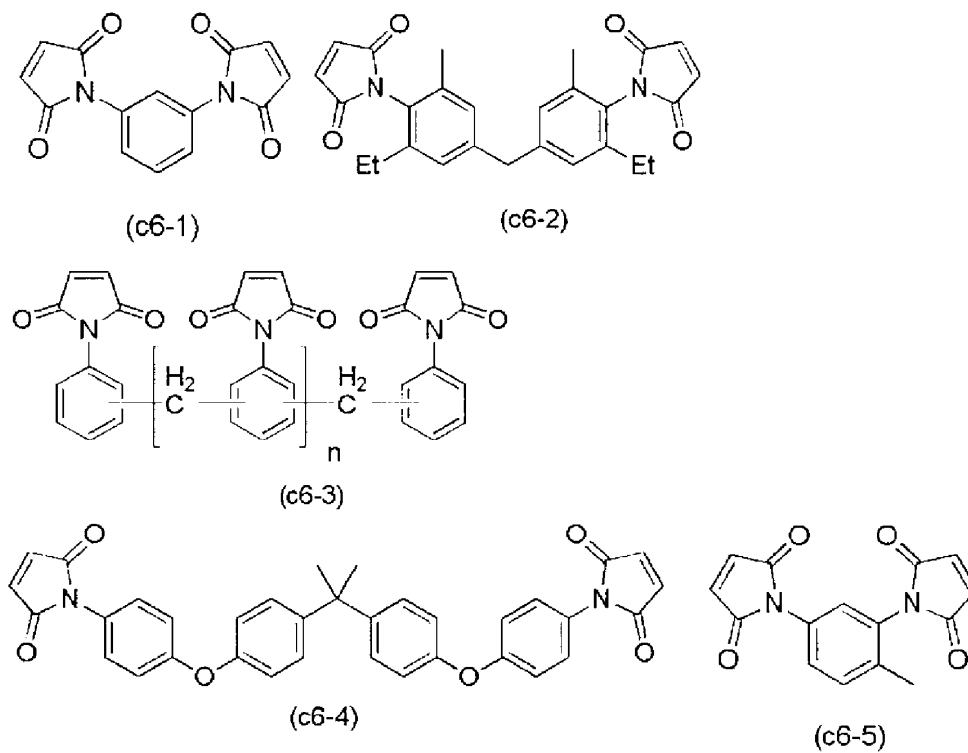
[0125] 前記シリコン化合物としては、例えば、下記式（c4-1）～（c4-16）で表される化合物が挙げられる。なお、式（c4-1）におけるRとしては、下記のいずれかが選択され、アクリロイル基を有する基が選択される場合には、前記アクリル化合物として取り扱うこともでき、メタクリロイル基を有する基が選択される場合には、前記メタクリル化合物として取り扱うこともでき、オキセタン基を有する基が選択される場合には、前記オキセタン化合物として取り扱うこともできる。また、式（c4-2）～（c4-16）において、Rはそれぞれ独立して、アルキル基、脂環式飽和炭化水素基、アリール基、およびアルケニル基から選ばれる有機基であり、 n は0～1000の整数（好ましくは0～100の整数）である。前記アルキル基、脂環式飽和炭化水素基、アリール基、およびアルケニル基としては、それぞ

[0128] [化41]



[0129] 前記マレイミド化合物としては、例えば、下記式 (c 6 - 1) ~ (c 6 - 5) で表される化合物が挙げられる。

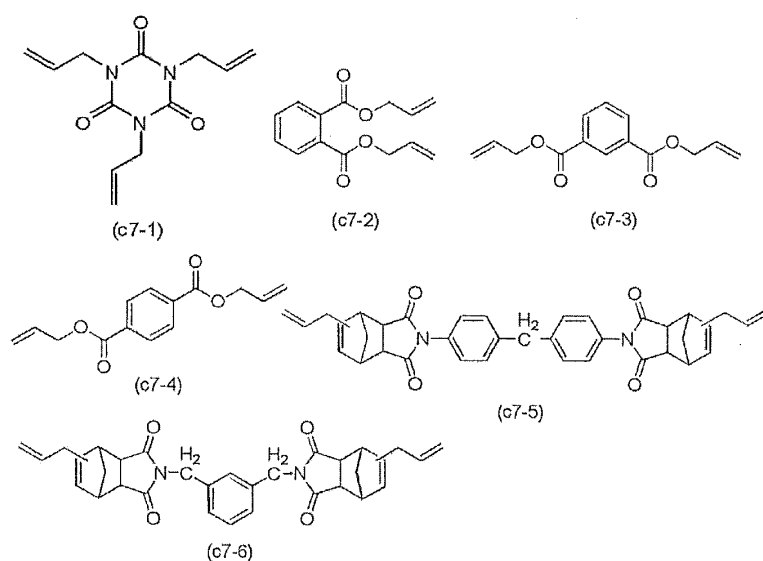
[0130] [化42]



〔式 (c 6 - 2) 中、E t はエチル基であり、式 (c 6 - 3) 中、n は 0 ～ 3 0 である。〕

[0131] 前記アリル化合物としては、例えば、下記式 (c 7 - 1) ～ (c 7 - 6) で表される化合物が挙げられる。特に、このアリル化合物としては、2 つ以上 (特に 2 ～ 6、更には 2 ～ 3) のアリル基を有する化合物が好ましい。

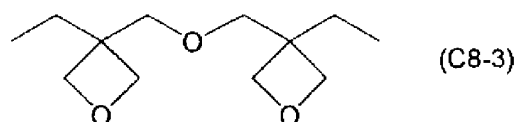
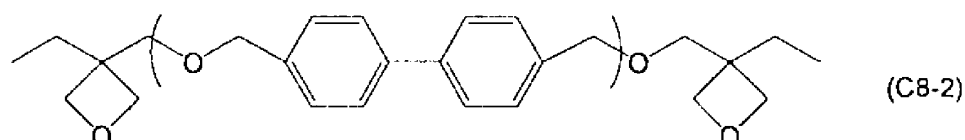
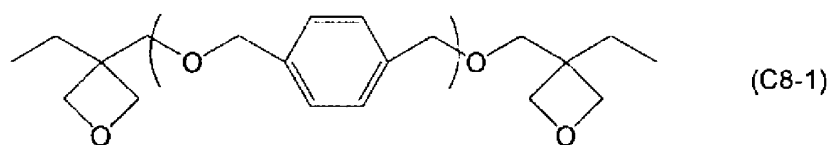
[0132] [化43]



[0133] 前記オキセタン化合物としては、例えば、下記式 (c 8 - 1) ～ (c 8 - 3) で表される化合物、メタクリル酸 (3 - エチルオキセタン - 3 - イル) メチルが挙げられる。

[0134]

[化44]



〔式（c 8－1）および（c 8－2）中、括弧で括った繰り返し単位の繰り返し単位数はそれぞれ独立に、0～30である。〕

[0135] 前記メチロール化合物としては、例えば、特開2006-178059号公報および特開2012-226297号公報に記載のメチロール化合物が挙げられる。具体的には、例えば、ポリメチロール化メラミン、2,4,6-トリス〔ビス（メトキシメチル）アミノ〕-1,3,5-トリアジン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等のメラミン系メチロール化合物；ポリメチロール化グリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリル等のグリコールウリル系メチロール化合物；3,9-ビス〔2-（3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアザフェニル）エチル〕-2,4,8,10-テトラオキソスピロ〔5.5〕ウンデカン、3,9-ビス〔2-（3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアザフェニル）プロピル〕-2,4,8,10-テトラオキソスピロ〔5.5〕ウンデカン等のグアナミンをメチロール化した化合物、および当該化合物中の活性メチロール基の全部または一部をアルキルエーテル化した化合物等のグアナミン系メチロール化合物が挙げられる。

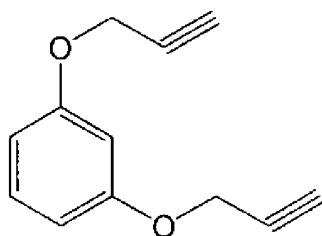
[0136] 前記（メタ）アクリル化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンPO（propylene oxide）変性トリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリス（2－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリス（2－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに（メタ）アクリル酸を付加させたエポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ（メタ）アクリロイルオキシメチルエチルエーテル、ビスフェノールAジ（メタ）アクリロイルオキシエチルオキシエチルエーテル、ペンタエリスリトールトリ（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ペンタ（メタ）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、1，9－ビス（（メタ）アクリロイルオキシ）ノナン、ポリエステル（メタ）アクリレート（三官能以上）が挙げられる。

[0137] 前記オキサゾリン化合物としては、2，2'－ビス（2－オキサゾリン）、1，4－ビス（4，5－ジヒドロ－2－オキサゾリル）ベンゼン、1，3－ビス（4，5－ジヒドロ－2－オキサゾリル）ベンゼンが挙げられる。

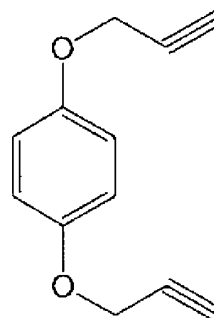
[0138] 前記プロパギル化合物としては、例えば、下記式（c 9－1）～（c 9－2）で表される化合物が挙げられる。

[0139]

[化45]



(C9-1)



(C9-2)

[0140] 本組成物が化合物（C）を含有する場合、化合物（C）の含有割合は、化合物（C）および本重合体の合計100質量%に対し、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、好ましくは99質量%以下、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは90質量%以下である。

化合物（C）の含有割合が前記範囲にあると、本組成物の硬化物の靱性、耐熱性、耐薬品性をより向上させることができる等の点から好ましい。

[0141] <硬化助剤（D）>

本組成物は、必要に応じて硬化助剤（D）を含有していてもよい。

硬化助剤（D）としては、例えば、硬化剤、熱反応開始剤（例：熱ラジカル発生剤、熱酸発生剤、熱塩基発生剤）、光反応開始剤（例：光ラジカル発生剤、光酸発生剤、光塩基発生剤）等の重合開始剤が挙げられる。

硬化助剤（D）は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0142] 化合物（C）としてエポキシ化合物を用いる場合における硬化助剤（D）としては、例えば、アミン系硬化剤、酸系または酸無水物系硬化剤、塩基性活性水素化合物、イミダゾール類、ポリメルカプタン系硬化剤、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート系硬化剤、ルイス酸等の硬化剤が挙げられる。

[0143] 前記アミン系硬化剤としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、1, 3, 6-トリシアミノメチルヘキサン等のポリアミン；メンセンジアミン（MDA）、イソホロンジアミン（IPDA）、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、3, 9-ビス（3-アミノプロピル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン、三井化学（株）製のNBDAに代表されるノルボルナン骨格のジアミン等の環状脂肪族ポリアミン；メタキシリレンジアミン（MXDA）等の芳香環を含む脂肪族ポリアミン；メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン、およびこれらの誘導体が挙げられる。

[0144] 更に、他のアミン系硬化剤として、例えば、ポリアミンにアルデヒドおよび／またはフェノール類を反応させることにより得られるマンニッヒ変性アミン；アミンアダクト（ポリアミンエポキシ樹脂アダクト）、ポリアミン-エチレンオキシドアダクト、ポリアミン-プロピレンオキシドアダクト、シアノエチル化ポリアミン、脂肪族ポリアミンとケトンとの反応物であるケチミン；テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、ピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、ピコリン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルアミノフェノール、ジメチルアミノ-p-クレゾール、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、2, 4, 6-トリ（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〕-7-ウンデセン等の第二級アミン類または第三級アミン類；ダイマー酸と、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミンとを反応させてなる液体ポリアミドが挙げられる。

- [0145] 前記酸系または酸無水物系硬化剤としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸等のポリカルボン酸；無水フタル酸、無水トリメリット酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）、無水ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の芳香族酸無水物；無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、アルケニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、無水メチルハイミック酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物等の環状脂肪族酸無水物；ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ドデセニル無水コハク酸、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物等の脂肪族酸無水物；クロレンド酸無水物、テトラブロモ無水フタル酸等のハロゲン化酸無水物等が挙げられる。
- [0146] 前記塩基性活性水素化合物としては、例えば、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジドが挙げられる。
- [0147] 前記イミダゾール類としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、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-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2, 4-ジアミノ-6-〔2-メチルイミダゾリン-（1）〕-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-〔2-エチル-4-メチルイミダゾリン-（1）〕-エチル-S-トリアジンが挙げられる。
- [0148] 前記ポリメルカプタン系硬化剤としては、例えば、2, 2'-ビスメルカプトエチルエーテルの部分エポキシ付加物；ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ジペンタエリスリトールヘキサチオグリコレート、トリメチ

ロールプロパントリスチオグリコレート等のチオグリコール酸のエステル；末端にメルカプト基を有するポリスルフィドゴム等のメルカプト基を含む化合物が挙げられる。

[0149] 前記イソシアネート系硬化剤としては、例えば、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；イソシアネート基を、フェノール、アルコール、カプロラクタム等のブロック化剤と反応させてマスクしてなるブロックイソシアネート化合物が挙げられる。

[0150] 前記ルイス酸としては、例えば、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられる。

[0151] また、化合物（C）としてエポキシ化合物を用いる場合における硬化助剤（D）としては、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物、トリアジン化合物、ニトロベンジル化合物の他、有機ハロゲン化合物類、ジスルホン等の光酸発生剤を用いることもできる。

[0152] 更に、化合物（C）としてエポキシ化合物を用いる場合における硬化助剤（D）としては、（Z）－{〔ビス（ジメチルアミノ）メチリデン〕アミノ}－N－シクロヘキシル（シクロヘキシルアミノ）メタンイミニウム＝テトラキス（3－フルオロフェニル）ボレート、1，2－ジシクロヘキシル－4，4，5，5－テトラメチルビグアニジウム＝n－ブチルトリフェニルボレート、9－アントリルメチル＝N，N－ジエチルカルバメート、（E）－1－〔3－（2－ヒドロキシフェニル）－2－プロペノイル〕ピペリジン、1－（アントラキノン－2－イル）エチル＝イミダゾールカルボキシレート、2－ニトロフェニルメチル－4－メタクリロイルオキシピペリジン－1－カルボキシレート、1，2－ジイソプロピル－3－〔ビス（ジメチルアミノ）メチレン〕グアニジウム＝2－（3－ベンゾイルフェニル）プロピオナート等の光塩基発生剤等を用いることもできる。

[0153] 化合物（C）としてシアネートエステル化合物を用いる場合における硬化助剤（D）としては、例えば、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、アセチルアセトン鉄、オクチル酸ニッケル、オクチル酸マンガン等の有機金属塩類、フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール化合物、1-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、2-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、1-ベンジル-2-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-エチル-4-メチルイミダゾール、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等のイミダゾール類およびこれらのイミダゾール類のカルボン酸もしくはは無水物類の付加体等の誘導体、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン類、ホスフィン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物等のリン化合物を用いることができる。

更には、前記エポキシ化合物を用いる場合における硬化助剤（D）として説明した、光酸発生剤や光塩基発生剤を用いることもできる。

[0154] 化合物（C）としてビニル化合物を用いる場合における硬化助剤（D）としては、カチオンまたはラジカル活性種を、熱または光により発生する化合物（重合剤）等が挙げられる。カチオン重合剤としては、例えば、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられる。ラジカル重合剤としては、例えば、ベンゾインアセトフェノン等のベンゾイン系化合物、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物、2,4-ジエチルチオキサントン等の硫黄系化合物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられる。

[0155] また、化合物（C）としてビニル化合物を用いる場合における硬化助剤（

D) としては、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントン、3, 9-ジクロロキサントン、3-クロロ-8-ノニルキサントン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントン等の光ラジカル発生剤を用いることもできる。

[0156] 化合物(C)としてシリコン化合物を用いる場合における硬化助剤(D)としては、例えば、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒；パラジウム系触媒；ロジウム系触媒；などの白金族金属触媒、安息香酸亜鉛、オクチル酸亜鉛を用いることができる。

[0157] また、化合物(C)としてシリコン化合物を用いる場合における硬化助剤(D)としては、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントン、3, 9-ジクロロキサントン、3-クロロ-8-ノニルキサントン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、

ビス（４－ジメチルアミノフェニル）ケトン、ベンジルメトキシケタール、２－クロロチオキサントン、ジエチルアセトフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－メチル－１－{４－（メチルチオ）フェニル}－２－モルホリノ－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１－オン、１－{４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル}－２－メチル－１－プロパン－１－オン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、シクロヘキシルフェニルケトン等の光反応開始剤を用いることもできる。

[0158] 化合物（Ｃ）としてオキサジン化合物を用いる場合における硬化助剤（Ｄ）としては、例えば、フェノールおよびその誘導体、シアン酸エステル、ｐ－トルエンスルホン酸等のブレンステッド酸、アジピン酸、ｐ－トルエンスルホン酸エステル、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、メラミン等の芳香族アミン化合物、２－エチル－４－メチルイミダゾール等の塩基、三フッ化ホウ素、ルイス酸等の硬化剤を用いることができる。

更には、前記エポキシ化合物を用いる場合における硬化助剤（Ｄ）として説明した、光酸発生剤や光塩基発生剤を用いることもできる。

[0159] 化合物（Ｃ）としてマレイミド化合物を用いる場合における硬化助剤（Ｄ）としては、例えば、イミダゾール、１－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、２－メチルイミダゾリン、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルエチルアミン、１，４－ジメチルピペラジン、キノリン、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ＤＢＵ等の塩基、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、アゾビスイソブチロニトリル等の硬化剤、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物を用いることができる。

更には、前記エポキシ化合物を用いる場合における硬化助剤（Ｄ）として説明した、光酸発生剤や光塩基発生剤を用いることもできる。

[0160] 化合物（Ｃ）としてアリル化合物やプロパルギル化合物を用いる場合にお

ける硬化助剤（D）としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ開始剤、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、2，5-ジメチル-2，5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイド等の過酸化物、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリノプロパン-1，1'-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾイン系、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、アシルホスフィンオキサイド等のリン系、チオキサントン等の硫黄系、ベンジル、9，10-フェナンスレンキノン等のベンジル系、パーオキシカーボネート系等の硬化剤を用いることができる。

更には、前記エポキシ化合物を用いる場合における硬化助剤（D）として説明した、光酸発生剤や光塩基発生剤を用いることもできる。

[0161] 化合物（C）としてオキセタン化合物やメチロール化合物を用いる場合における硬化助剤（D）としては、例えば、光または熱カチオン発生剤を用いることができる。

[0162] 光カチオン発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物が挙げられる。

前記オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物およびジアゾメタン化合物の具体例としては、例えば、特開2014-186300号公報の段落[0074]～[0079]に記載された化合物が挙げられる。

[0163] ハロゲン含有化合物について具体例を挙げると、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物が挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、1，10-ジブromo-n-デカン、1，1-ビス（4-クロロフェニル）-2，2，2-トリクロロエタ

ン；フェニルービス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－メトキシフェニルービス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、スチリルービス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、ナフチルービス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－[2－（5－メチルフラン－2－イル）エテニル]－4，6－ビス－（トリクロロメチル）－1，3，5－トリアジン等のs－トリアジン誘導体が挙げられる。

[0164] 前記熱カチオン発生剤としては、例えば、ベンジル（4－ヒドロキシフェニル）（メチル）スルホニウム＝テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、（4－ヒドロキシフェニル）（ジメチル）スルホニウム＝テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4－アセトキシフェニル（ジメチル）スルホニウム＝テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、（4－ヒドロキシフェニル）メチル（4－メチルベンジル）スルホニウム＝テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ベンジル（4－ヒドロキシフェニル）（メチル）スルホニウム＝ヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

[0165] 本組成物が硬化助剤（D）を含有する場合、該硬化助剤（D）の含有割合は、本組成物が良好に硬化して、硬化物が得られる範囲であることが好ましい。硬化助剤（D）の含有割合は、具体的には、本重合体および化合物（C）の合計100質量部に対して、通常0.1質量部以上30質量部以下、好ましくは0.1質量部以上20質量部以下、より好ましくは0.1質量部以上15質量部以下である。

[0166] <溶剤>

本組成物は、必要に応じて溶剤を含有していてもよい。

前記溶剤としては、例えば、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチル－2－ピロリドン、N－エチル－2－ピロリドン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン等のアミド系溶剤；γ－ブチロラクトン、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ベンゾフェノン等のケトン系溶剤、1

、 2-メトキシエタン、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、4-メチルテトラヒドロピラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の多官能性溶剤；スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、ジフェニルスルホン等のスルホン系溶剤；塩化メチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジアルコキシベンゼン（アルコキシ基の炭素数；1～4）、トリアルコキシベンゼン（アルコキシ基の炭素数；1～4）が挙げられる。

これらの溶剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0167] 本組成物中の溶剤の含有割合は特に限定されないが、例えば、本重合体および化合物（C）の合計100質量部に対して、好ましくは0質量部以上2000質量部以下、より好ましくは0質量部以上1000質量部以下である。

[0168] <フィラー>

本組成物は、必要に応じてフィラーを含有していてもよい。

本組成物に含まれる本重合体はトリアジン環構造を有するため、平面的かつπ電子相互作用が強い構造を有する。このことにより、本重合体はフィラー等への配位能力が高いと考えられる。また、主鎖の一部にダイマージアミンに由来する構造を有しており、柔軟な長い主鎖がフィラー等の粒子表面や粒子間隙に追従することができると考えられるため、本組成物がフィラーを含む場合、該フィラーの分散性に優れる組成物を容易に得ることができると考えられる。このように、本重合体は、配位能と分散性に優れ、分散安定性にも優れると考えられるため、良好な分散剤としても機能すると考えられる。

[0169] 前記フィラーとしては、従来公知のフィラーを用いることができ、本組成物の用途に応じて、従来公知のフィラーから適宜選択すればよい。

フィラーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0170] 前記フィラーとしては、例えば、金属、炭素、金属炭化物、金属酸化物お

よび金属窒化物からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、金属酸化物、金属窒化物が好ましい。

金属酸化物の例としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ケイ素（中実シリカ、中空シリカ）、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化イッテルビウム、サイアロン（ケイ素、アルミニウム、酸素、窒素からなるセラミックス）が挙げられる。

金属窒化物の例としては、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素が挙げられる。

[0171] フィラーの形状については特に制限されず、粒子状、ウィスカ状、繊維状、板状、またはこれらの凝集体であってもよい。

[0172] フィラーの市販品としては、（株）アドマテックス製アドマファインSC2500-SQなどの末端にシラノール基（ -SiOH ）を有するシリカ、同社製アドマファインSC2500-SXJなどのアミノフェニル基を有するシリカ、同社製アドマファインSC2500-SPJなどのフェニル基を有するシリカ、デンカ（株）製XGP、SGP、MGP等の窒化ホウ素粉、昭和電工（株）製UHP-1K、UHP-2K等の窒化ホウ素粉、デンカ（株）製DAW-01、DAW-01DC、DAW-03、DAW-05等の球状アルミナ粉、昭和電工（株）製CB-P02、CB-P05、CB-P07等の球状アルミナ粉等が挙げられ、これらの中でもアドマファインSC2500-SQ、アドマファインSC2500-SPJを好ましく用いることができる。

[0173] 本組成物がフィラーを含有する場合、該フィラーの含有割合は、本組成物の用途に応じて適宜選択すればよいが、本重合体100質量部に対し、好ましくは0.1～10000質量部、より好ましくは10～9000質量部である。

[0174] <反応性希釈剤>

本組成物は、必要に応じて反応性希釈剤を含有していてもよい。該反応性

希釈剤としては、前記硬化性化合物（C）と反応する液状の化合物であって、組成物とした時に他の成分を溶解するものであるか、または均一に混ざるものであることが好ましい。このような反応性希釈剤としては、本組成物の硬化性化合物（C）の種類に応じて、従来公知の反応性希釈剤から適宜選択すればよい。

反応性希釈剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0175] 前記反応性希釈剤としては、例えば、硬化性化合物（C）がエポキシ化合物であれば、エポキシと容易に反応しうる単官能の液状エポキシ化合物、液状の酸無水物等を用いることができる。

[0176] 本組成物が反応性希釈剤を含有する場合、該反応性希釈剤の含有割合は、本組成物の用途に応じて適宜選択すればよいが、硬化性化合物（C）100質量部に対し、好ましくは20～150質量部、より好ましくは50～120質量部である。

[0177] <酸化防止剤>

前記酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、硫黄系化合物、金属系化合物、ヒンダードアミン系化合物が挙げられる。これらの中でも、ヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

酸化防止剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0178] ヒンダードフェノール系化合物としては、分子量500以上の化合物が好ましい。分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物としては、例えば、トリエチレングリコールービス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-3,5-トリアジン、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,1,3-トリス[2-メチル-4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-

t-ブチルフェニル]ブタン、2,2-チオージエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、3,9-ビス[2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンが挙げられる。

[0179] 本組成物が酸化防止剤を含有する場合、該酸化防止剤の含有割合は、例えば、本重合体および化合物(C)の合計100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上10質量部以下である。

[0180] 《本組成物の調製方法》

本組成物の調製方法は特に限定されないが、例えば、重合体(1)、および、必要に応じて前記他の成分を均一に混合することによって調製することができる。また、本組成物の形態は、液状、ペースト状等とすることができる。特に、本重合体は化合物(C)との相容性に優れるため、液状の化合物(C)に溶解させることで、無溶剤系の組成物とすることができる。

[0181] 2. 硬化物

本発明の一実施形態に係る硬化物は、前述の本組成物の硬化物であり、前述の本組成物を硬化させて得られる。

該硬化物の形状は特に限定されず、用途や目的等に応じて適宜の形状とすればよい。

[0182] 本組成物の硬化方法は特に限定されないが、通常、加熱により熱硬化させる方法や、光の照射により光硬化させる方法が用いられる。なお、これらの方法は併用することもできる。

熱硬化させる場合、加熱温度は、好ましくは50~350℃、より好まし

くは100～300℃、更に好ましくは100～280℃である。加熱時間は、好ましくは0.5～36時間、より好ましくは0.5～24時間である。

光硬化させる場合、照射する光としては、例えば、可視光、紫外線、近赤外線、遠赤外線、電子線が挙げられる。

[0183] 前記硬化物の一実施形態としては、例えば、フィルムが挙げられる。該フィルムは、例えば、本組成物を溶融成形またはキャスト成形することによってフィルム形状の硬化物として得ることができる。

[0184] 前記フィルムの用途は特に限定されないが、光学フィルムとして好適に使用することができ、具体的には、液晶表示素子基板、導光板、偏光フィルム、位相差フィルム等として好適に使用することができる。

[0185] 前記フィルムの厚みは特に制限されず、所望の用途に応じて適宜選択すればよいが、例えば0.5μm～3mm、好ましくは1μm～1mmである。

[0186] 3. 成形体

本発明の一実施形態に係る成形体は、前記重合体(2)を成形してなる。

該成形体の一実施形態としては、例えば、フィルムが挙げられる。該フィルムは、例えば、重合体(2)を溶融成形またはキャスト成形することによってフィルム形状の成形体として得ることができる。

該フィルムの用途や厚みは、前記硬化物の欄と同様である。

[0187] 4. 積層体

本発明の一実施形態に係る積層体は、基材と、前記本組成物を用いて形成された硬化物層、または、基材と、前記重合体(2)を用いて形成された層(以下「重合体層」ともいう。)とを有する。該積層体は、2層以上の基材を有していてもよく、2層以上の硬化物層や重合体層を有していてもよく、基材と硬化物層や重合体層以外の従来公知の他の層等を有していてもよい。該積層体が、2層以上の基材、硬化物層や重合体層、他の層を有する場合、これらはそれぞれ同一の層(板)であってもよく、異なる層(板)であってもよい。

[0188] 前記基材としては、接着性や実用上の観点から、金属基材、無機基材（金属基材以外の基材）、樹脂基材等が挙げられる。

前記金属基材としては、例えば、銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム等を成分として有する金属基材が挙げられる。

前記無機基材としては、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、窒化シリコン、アルミナ、ガラス、窒化ガリウム等を成分として有する無機基材が挙げられる。

前記樹脂基材としては、例えば、液晶ポリマー、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド（ナイロン）、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリオレフィン等を成分として有する樹脂基材が挙げられる。

[0189] 前記硬化物層は、例えば、基材上に本組成物を塗布した後、該組成物を熱硬化および／または光硬化させることにより形成することができる。

前記重合体層は、例えば、基材上に重合体（2）を配置した後、該重合体（2）を溶融させることにより形成することができる。

前記硬化物層や重合体層の厚みは特に限定されないが、例えば、1 μm ～ 3 mmである。

[0190] <用途>

本重合体、本組成物、前記硬化物、前記成形体および前記積層体は、航空機産業や自動車産業等の輸送機産業で用いられる構造用材料、電気電子産業で用いられる電気電子材料等に好適に用いることができる。具体的には、例えば、電気電子部品の封止材、層間絶縁膜、応力緩和・粘着・接着・絶縁等各種プライマー；積層板（例：プリント配線基板、層間接着剤、ソルダーレジスト、ソルダーペースト）；接着剤（例：熱伝導性接着剤、接着シート）；粘着剤（例：絶縁テープ、導電テープ）；各種構造材料に用いる構造接着剤・プリプレグ；各種コーティング剤；光学部品（例：波長板、位相差板等の光学フィルム、円錐レンズ、球面レンズ、円筒レンズ等の各種特殊レンズ、レンズアレイ）；プリント配線板用絶縁性フィルム等に好適に利用するこ

とができる。

[0191] 5. 電子部品

本発明の一実施形態に係る電子部品は、前述の積層体を有する。該電子部品は、2つ以上の積層体を有していてもよい。2つ以上の積層体を有する場合、これらはそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0192] 前記電子部品としては、回路基板、半導体パッケージまたは表示基板等が挙げられる。

前記積層体における硬化物層や重合体層は、これら電子部品の、表面保護膜、再配線層または平坦化膜として用いることができる。前記硬化物層や重合体層は高温高湿下であっても絶縁性を維持できることから、前記電子部品は、埃、熱、湿気などの外部環境から回路パターンを保護できるとともに回路パターン間の絶縁信頼性に優れ、長年にわたって安定して動作させることが可能となる。

[0193] 例えば、前記硬化物層や重合体層のパターン間にメッキ等により金属を充填し、必要に応じて、さらに硬化物層や重合体層を積層し、金属を充填することを繰り返して再配線層を形成することができ、これにより、基材と、金属配線および絶縁膜を含む再配線層とを有する電子部品を製造することができる。

実施例

[0194] 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。

[0195] [1] 重合体の合成

(実施例1)

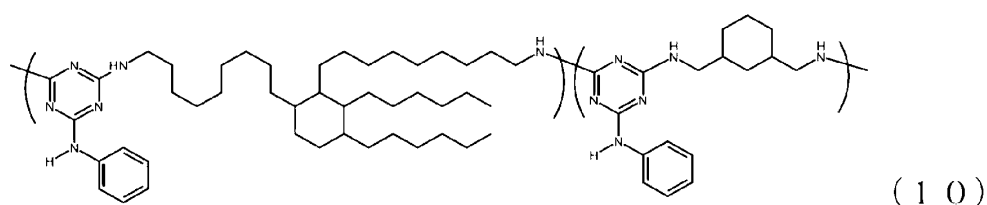
攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン(ANDCT)(19.0g)、ダイマージアミン(Priamine 1075(クロダジャパン(株)製))(21.1g)、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(5.6g)、および、炭酸カリウム(12.0g)を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン

(74.7 g) および水 (32.0 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、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(10)で表される重合体(10)の溶液を得た。

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。

[0196] [化46]



[0197] (実施例2)

実施例1で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例1と同様の方法で、固形分量30質量%の目的の重合体(11)の溶液を得た。

2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン(24.8g)、Priamine 1075(11.0g)、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(11.7g)、炭酸カリウム(15.6g)、シクロヘキサノン(88.7g)、水(22.1g)

[0198] 得られた重合体(11)の¹H-NMRスペクトルを図1に示す。

該¹H-NMRスペクトルの1.5 ppmおよび0.5 ppm付近のピークより、得られた重合体(11)が、前記式(10)で表される構造を有する重合体であることを確認した。

なお、¹H-NMRは、以下のようにして測定した。以下の重合体の¹H-NMRについても同様にして測定した。

[0199] <¹H-NMR測定>

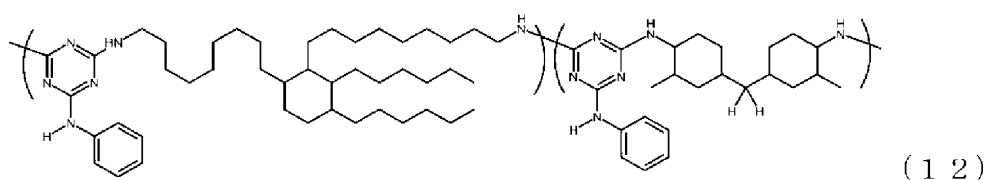
重合体の¹H-NMR測定は、核磁気共鳴装置(日本電子(株)製の「ECX400P」)を使用し、測定溶媒として重クロロホルムを用いて行った。

[0200] (実施例3)

実施例1で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例1と同様の方法で、固形分量30質量%の下記式(12)で表される目的の重合体(12)の溶液を得た。

2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン(17.4g)、Priamine 1075(19.3g)、4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)(異性体混合物)(8.6g)、炭酸カリウム(11.0g)、シクロヘキサノン(73.9g)、水(31.7g)

[0201] [化47]



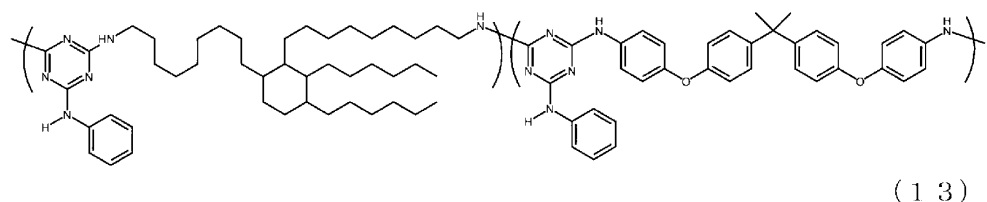
[0202] $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより、得られた重合体(12)が、前記式(12)で表される構造を有する重合体であることを確認した。

[0203] (実施例4)

実施例1で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例1と同様の方法で、固形分量30質量%の下記式(13)で表される目的の重合体(13)の溶液を得た。

2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン(15.0g)、Priamine 1075(16.7g)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(12.8g)、炭酸カリウム(17.3g)、シクロヘキサノン(117.6g)、水(60.6g)

[0204] [化48]



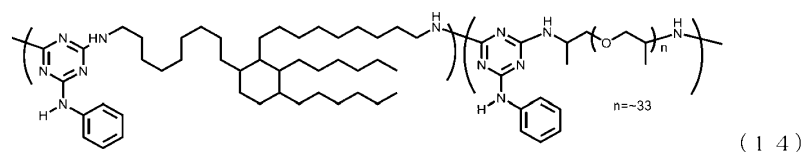
[0205] ^1H -NMRスペクトルより、得られた重合体（13）が、前記式（13）で表される構造を有する重合体であることを確認した。

[0206] （実施例5）

実施例1で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例1と同様の方法で、固形分量30質量%の下記式（14）で表される目的の重合体（14）の溶液を得た。

2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン（8.4g）、Priamine 1075（13.1g）、ポリ（プロピレングリコール）ジアミン（JEFFAMINE-D2000 [ハンツマン社製]）（21.0g）、炭酸カリウム（5.3g）、シクロヘキサノン（69.5g）、水（29.8g）

[0207] [化49]



[0208] 得られた重合体（14）の ^1H -NMRスペクトルを図2に示す。

該 ^1H -NMRスペクトルより、得られた重合体（14）が、前記式（14）で表される構造を有する重合体であることを確認した。

[0209] （実施例6）

実施例5で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例5と同様の方法で、固形分量30質量%の目的の重合体（15）の溶液を得た。

2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン（6.6g）、Priamine 1075（7.5g）、ポリ（プロピレングリコール）ジアミン（JEFFAMINE-D2000）（27.9g）、炭酸カリウム（4.2g）、シクロヘキサノン（68.6g）、水（29.4g）

[0210] 得られた重合体（15）の ^1H -NMRスペクトルを図3に示す。

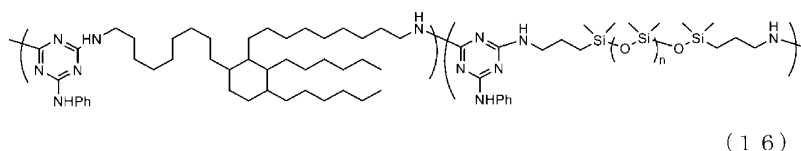
該 ^1H -NMRスペクトルより、得られた重合体（15）が、前記式（14）で表される構造を有する重合体であることを確認した。

[0211] (実施例 7)

実施例 1 で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、固形分量 30 質量%の下記式 (16) で表される目的の重合体 (16) の溶液を得た。

2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン (10.2 g)、Priamine 1075 (20.3 g)、両末端アミノ変性シリコンオイル (X-22-161B [信越化学工業 (株) 製]) (12.6 g)、炭酸カリウム (6.4 g)、シクロヘキサノン (70.4 g)、水 (30.2 g)

[0212] [化50]



[0213] (実施例 8)

実施例 7 で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例 7 と同様の方法で、固形分量 30 質量%の目的の重合体 (17) の溶液を得た。

2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン (8.1 g)、Priamine 1075 (14.3 g)、両末端アミノ変性シリコンオイル (X-22-161B) (20.1 g)、炭酸カリウム (5.1 g)、シクロヘキサノン (69.3 g)、水 (29.7 g)

[0214] 得られた重合体 (17) の¹H-NMRスペクトルを図4に示す。

該¹H-NMRスペクトルの、0 ppm付近 (—Si—CH₃、0.13 ppm、国立研究開発法人産業技術総合研究所：有機化合物のスペクトルデータベース参照) のピークより、得られた重合体 (17) が、前記式 (16) で表される構造を有する重合体であることを確認した。

[0215] (実施例 9)

実施例 7 で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例 7 と同様の方法で、固形分量 30 質量%の目的の重合体 (18) の溶液を得た。

2-フェニルアミノ-4, 6-ジクロロ-s-トリアジン (10.0 g)、Priamine 1075 (16.5 g)、両末端アミノ変性シリコンオイル (X-22-161A [信越化学工業 (株) 製]) (16.5 g)、炭酸カリウム (6.3 g)、シクロヘキサノン (70.3 g)、水 (30.1 g)

[0216] 得られた重合体 (18) の¹H-NMRスペクトルを図5に示す。

該¹H-NMRスペクトルの、0 ppm付近 (—Si—CH₃、0.13 ppm、国立研究開発法人産業技術総合研究所：有機化合物のスペクトルデータベース参照) のピークより、得られた重合体 (18) の構造を確認した。

[0217] (実施例10)

実施例7で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例7と同様の方法で、固形分量30質量%の目的の重合体 (19) の溶液を得た。

2-フェニルアミノ-4, 6-ジクロロ-s-トリアジン (11.6 g)、Priamine 1075 (15.4 g)、両末端アミノ変性シリコンオイル (KF-8010 [信越化学工業 (株) 製]) (16.5 g)、炭酸カリウム (7.3 g)、シクロヘキサノン (71.1 g)、水 (30.4 g)

[0218] 得られた重合体 (19) の¹H-NMRスペクトルを図6に示す。

該¹H-NMRスペクトルの、0 ppm付近 (—Si—CH₃、0.13 ppm、国立研究開発法人産業技術総合研究所：有機化合物のスペクトルデータベース参照) のピークより、得られた重合体 (19) の構造を確認した。

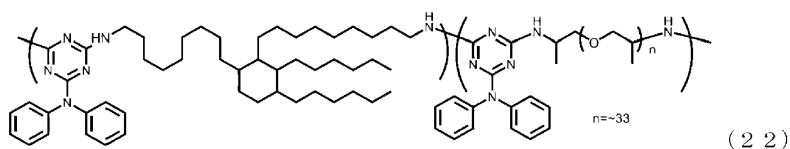
[0219] (実施例11)

実施例5で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例5と同様の方法で、固形分量30質量%の下記式 (22) で表される目的の重合体 (22) の溶液を得た。

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) (10.4 g)、Priamine 1075 (12.3 g)、ポリ (プロピレングリコール) ジアミン (JEFFAMINE-D

2000) (19.7 g)、炭酸カリウム (5.0 g)、シクロヘキサノン (69.2 g)、水 (29.7 g)

[0220] [化51]

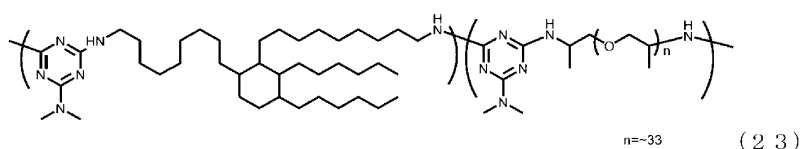


[0221] (実施例12)

実施例5で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例5と同様の方法で、固形分量30質量%の下記式(23)で表される目的の重合体(23)の溶液を得た。

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) (7.1 g)、Priamine 1075 (13.7 g)、ポリ(プロピレングリコール)ジアミン (JEFFAMINE-D2000) (21.9 g)、炭酸カリウム (5.6 g)、シクロヘキサノン (69.7 g)、水 (29.9 g)

[0222] [化52]

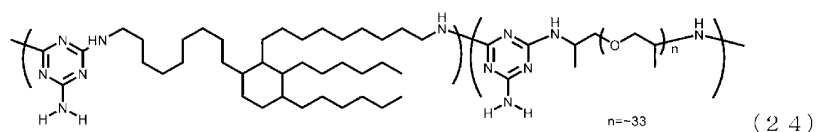


[0223] (実施例13)

実施例5で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例5と同様の方法で、固形分量30質量%の下記式(24)で表される目的の重合体(24)の溶液を得た。

4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン-2-アミン (ADCT) (6.2 g)、Priamine 1075 (14.0 g)、ポリ(プロピレングリコール)ジアミン (JEFFAMINE-D2000) (22.5 g)、炭酸カリウム (5.7 g)、シクロヘキサノン (69.8 g)、水 (29.9 g)

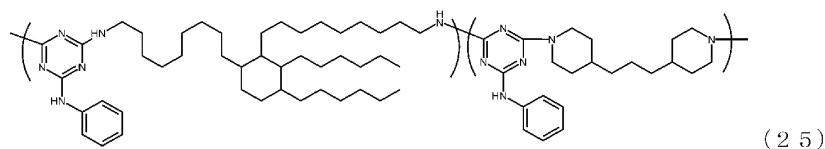
[0224] [化53]



[0225] (実施例 80)

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) (17.8 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (19.8 g)、1,3-ビス(4-ピペリジル)プロパン (7.8 g)、および、炭酸カリウム (10.4 g) を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン (60.0 g) および水 (25.7 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、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(25)で表される重合体(25)の溶液を得た。

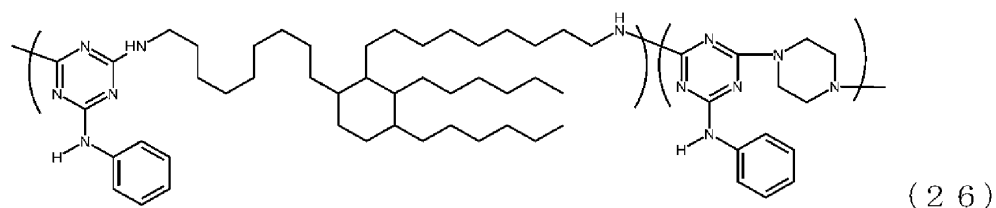
[0226] [化54]



[0227] (実施例 81)

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) (20.1 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (22.4 g)、ピペラジン (3.6 g)、および、炭酸カリウム (11.8 g) を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン (60.0 g) および水 (25.7 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、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(26)で表される重合体(26)の溶液を得た。

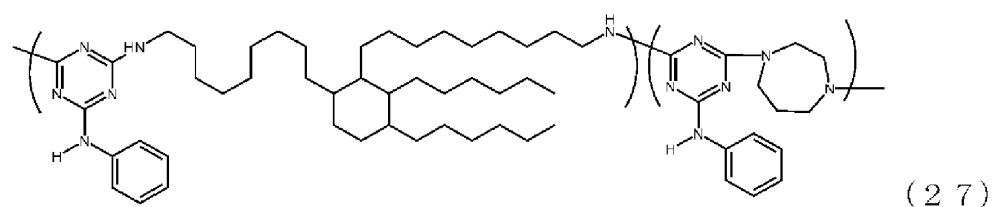
[0228] [化55]



[0229] (実施例 8 2)

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) (19.9 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (22.0 g)、ホモピペラジン (4.1 g)、および、炭酸カリウム (11.6 g) を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン (60.0 g) および水 (25.7 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、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式 (27) で表される重合体 (27) の溶液を得た。

[0230] [化56]

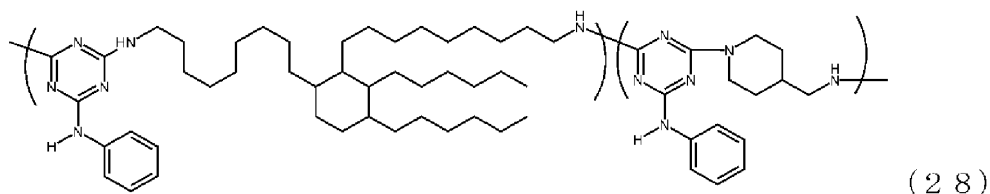


[0231] (実施例 8 3)

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) (19.6 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (21.7 g)、4-(アミノメチル) ピペリジン (4.6 g)、および、炭酸カリウム (11.4 g) を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン (60.0 g) および水 (25.7 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、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、

溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(28)で表される重合体(28)の溶液を得た。

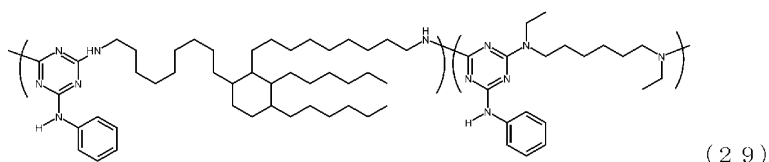
[0232] [化57]



[0233] (実施例84)

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(AMDC T)(18.5g)、ダイマージアミン(Priamine 1075)(20.5g)、N,N'-ジエチル-1,6-ジアミノヘキサン(6.6g)、および、炭酸カリウム(10.8g)を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン(60.0g)および水(25.7g)を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(29)で表される重合体(29)の溶液を得た。

[0234] [化58]

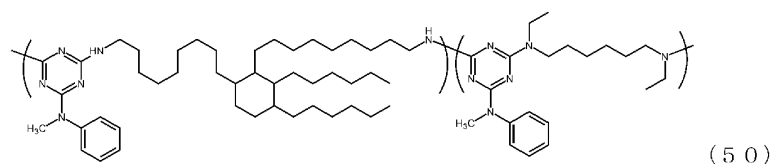


[0235] (実施例85)

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、2-メチル-2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン(AMDC T)(19.0g)、ダイマージアミン(Priamine 1075)(20.0g)、N,N'-ジエチル-1,6-ジアミノヘキサン(6.4g)、および、炭酸カリウム(10.5g)を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン(60.0g)および水(25.7g)を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応

させた。反応終了後、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(50)で表される重合体(50)の溶液を得た。

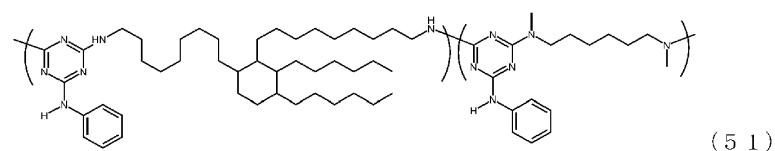
[0236] [化59]



[0237] (実施例86)

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)(19.0g)、ダイマージアミン(Priamine 1075)(21.1g)、N,N'-ジメチル-1,6-ジアミノヘキサン(5.9g)、および、炭酸カリウム(11.1g)を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン(60.0g)および水(25.7g)を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(51)で表される重合体(51)の溶液を得た。

[0238] [化60]

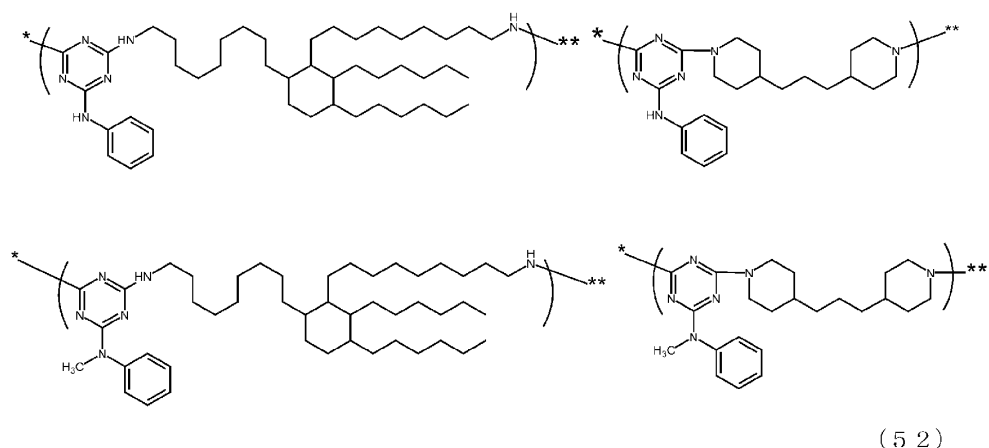


[0239] (実施例87)

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)(8.8g)、2-メチル-2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン(AMDCT)(9.3g)、ダイマージアミン(Priamine 1075)(19.5g)、1,3-ビス(4-ピペリジル)プロパン(7.7g)、および、炭酸カリウム(11.1g)を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン(60

． 0 g) および水 (25.7 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、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(52)で表される各構造単位を有する重合体(52)の溶液を得た。

[0240] [化61]



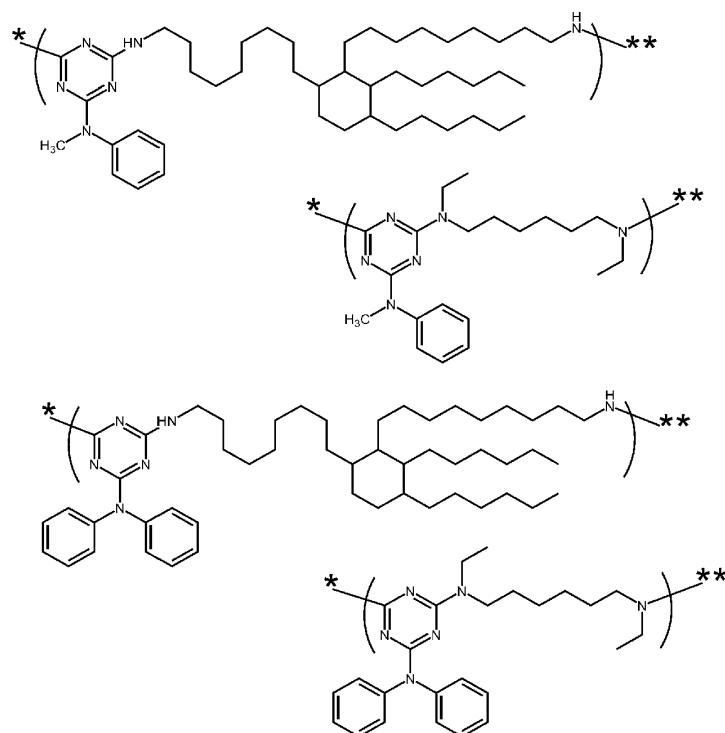
[式(52)中、*は**と結合していることを表す。]

[0241] (実施例88)

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)(11.2g)、2-メチル-2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン(AMDC T)(9.0g)、ダイマージアミン(Priamine 1075)(18.9g)、N,N'-ジエチル-1,6-ジアミノヘキサン(6.1g)、および、炭酸カリウム(10.7g)を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン(60.0g)および水(25.7g)を加え、窒素雰囲気下、100℃で20時間反応させた。反応終了後、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(53)で表される各構造単位を有する重合体(53)の溶液を得た。

[0242]

[化62]



(53)

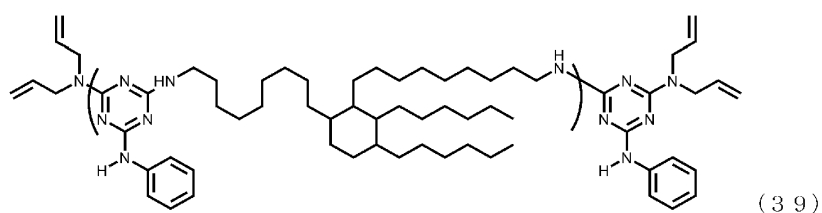
〔式（５３）中、*は**と結合していることを表す。〕

[0243] (实施例 A 1)

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) (13.6 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (30.1 g)、ジアリルアミン (0.44 g) および、炭酸カリウム (7.9 g) を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン (60.0 g) および水 (25.7 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、水相部分を分液ポートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(39)で表される重合体(39)の溶液を得た。

[0244]

[化63]

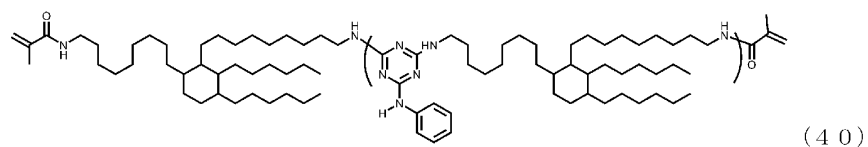


[0245] (実施例 A 2)

実施例 A 1 で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例 A 1 と同様の方法で、固形分量 30 質量%の下記式 (40) で表される目的の重合体 (40) の溶液を得た。

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) (29.9 g)、無水メタクリル酸 (0.69 g)、炭酸カリウム (7.9 g)

[0246] [化64]

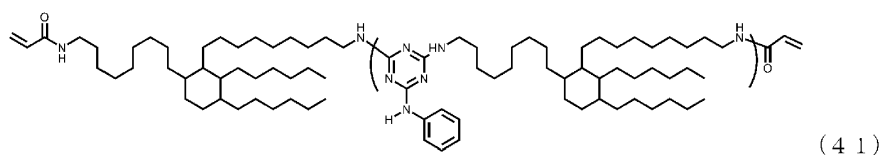


[0247] (実施例 A 3)

実施例 A 1 で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例 A 1 と同様の方法で、固形分量 30 質量%の下記式 (41) で表される目的の重合体 (41) の溶液を得た。

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) (30.1 g)、アクリロイルクロリド (0.41 g)、炭酸カリウム (7.9 g)

[0248] [化65]

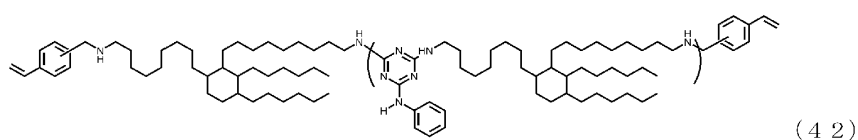


[0249] (実施例 A 4)

実施例 A 1 で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例 A 1 と同様の方法で、固形分量 30 質量%の下記式 (42) で表される目的の重合体 (42) の溶液を得た。

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) (30.1 g)、クロロメチルスチレン (m-, p-混合物) (0.43 g)、炭酸カリウム (7.9 g)

[0250] [化66]

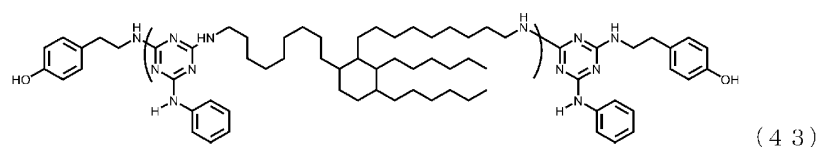


[0251] (実施例 A 5)

実施例 A 1 で用いた各成分を、下記のように変更した以外は実施例 A 1 と同様の方法で、固形分量 30 質量%の下記式 (43) で表される目的の重合体 (43) の溶液を得た。

2-フェニルアミノ-4,6-ジクロロ-s-トリアジン (AnDCT) (13.9 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (30.2 g)、4-(2-アミノエチル)フェノール (0.16 g)、炭酸カリウム (8.1 g)

[0252] [化67]

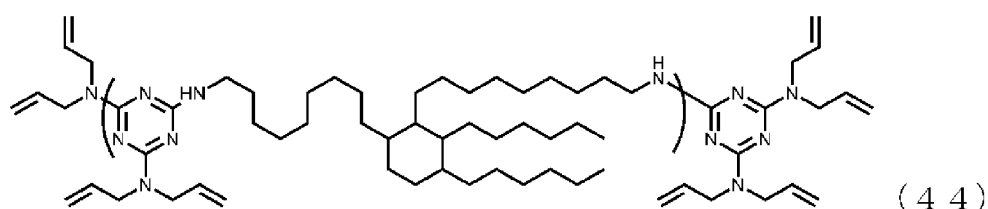


[0253] (実施例 A 6)

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、トリクロロトリアジン (11.0 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (30.1 g)、および、炭酸カリウム (7.9 g) を量り入れ、そこに、シクロヘ

キサノン（60.0 g）および水（25.7 g）を加え、窒素雰囲気下、60℃で2時間反応させた。反応終了後、ジアルルアミン（9.0 g）、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルの1質量%シクロヘキサン溶液（5.2 g）を加え、さらに100℃で13時間反応させた。反応終了後、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式（44）で表される重合体（44）の溶液を得た。

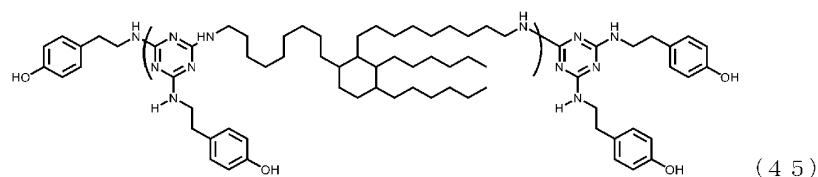
[0254] [化68]



[0255] （実施例 A 7）

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、トリクロロトリアジン（10.0 g）、ダイマージアミン（Priamine 1075）（24.8 g）、および、炭酸カリウム（11.5 g）を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン（60.0 g）および水（25.7 g）を加え、窒素雰囲気下、60℃で2時間反応させた。反応終了後、4-（2-アミノエチル）フェノール（11.7 g）、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルの1質量%シクロヘキサン溶液（5.2 g）を加え、さらに100℃で13時間反応させた。反応終了後、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式（45）で表される重合体（45）の溶液を得た。

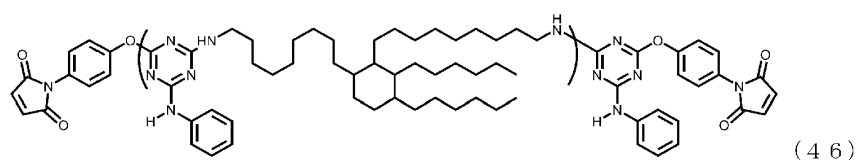
[0256] [化69]



[0257] (実施例 A 8)

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) (13.4 g)、ダイマージアミン (Priamine 1075) (29.8 g)、4-ヒドロキシフェニルマレイミド (0.84 g) および、炭酸カリウム (8.5 g) を量り入れ、そこに、シクロヘキサノン (40.0 g) および水 (25.7 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、水相部分を分液ロートで分離し、有機相を脱イオン水で中性になるまで洗浄後、溶媒を濃縮することで、固形分量30質量%の下記式(46)で表される重合体(46)の溶液を得た。

[0258] [化70]



[0259] (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 (重合体(30))とした。

[0260] (比較例 2)

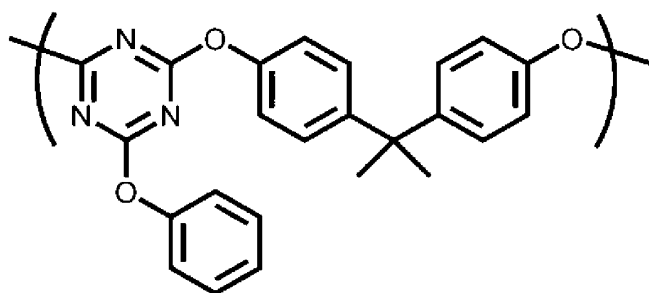
柔軟性のあるビスフェノール A 型エポキシ樹脂である、市販のJER 872 (三菱ケミカル(株) 製) を比較例2 (重合体(31))とした。

[0261] (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(32)で表される繰り返し単位からなる目的の重合体(32) 31 g (収量78%)を得た。

[0262] [化71]

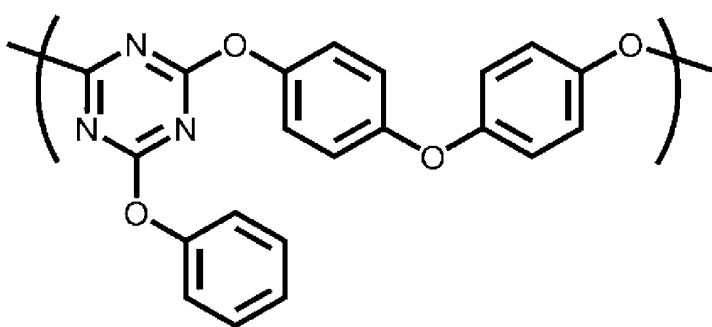


(32)

[0263] (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(26.1g)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル(21.8g)、および、炭酸カリウム(16.4g)を量り入れ、そこに、N-メチル-2-ピロリドン(78.1g)および水(33.5g)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(33)で表される繰り返し単位からなる目的の重合体(33) 30 g (収量75%)を得た。

[0264] [化72]



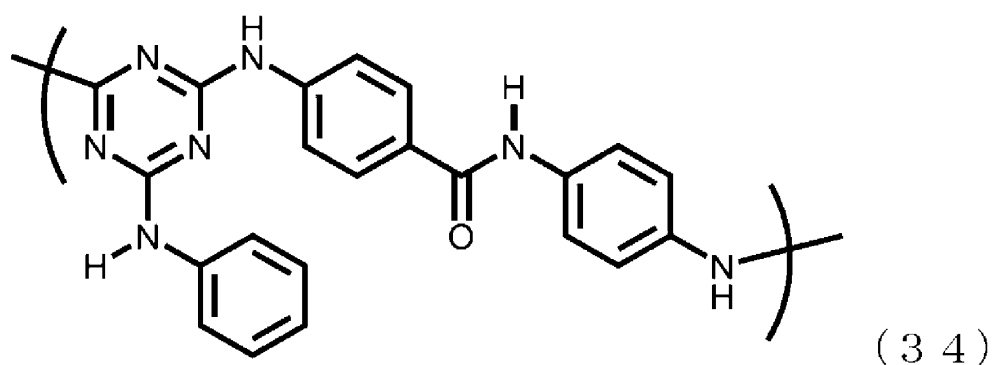
(33)

[0265] (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)(24.4g)、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（34）で表される繰り返し単位からなる目的の重合体（34）30 g（収量75%）を得た。

[0266] [化73]

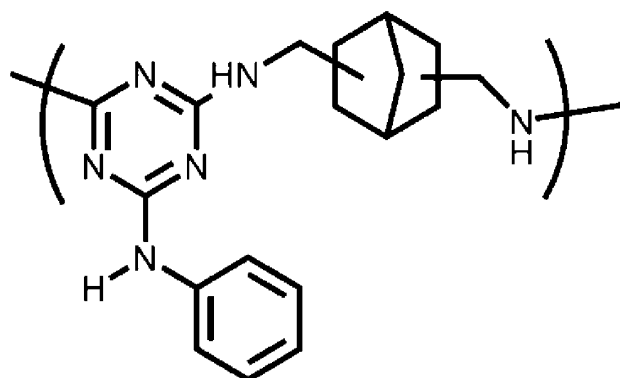


[0267] (比較例6)

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（35）で表される繰り返し単位からなる目的の重合体（35）29 g（収量73%）を得た。

[0268]

[化74]

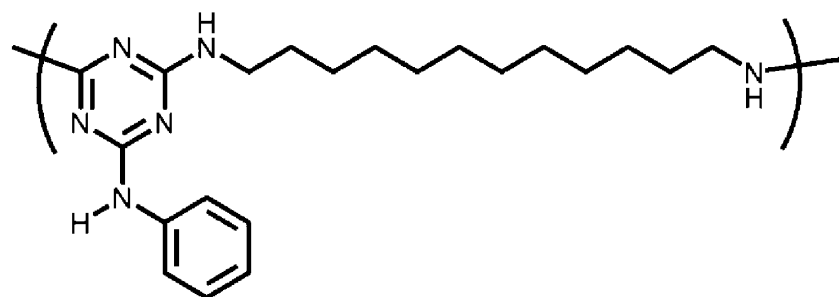


(35)

[0269] (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(26.2g)、1,12-ジアミノドデカン(21.7g)、および、炭酸カリウム(16.5g)を量り入れ、そこに、N-メチル-2-ピロリドン(78.3g)および水(33.5g)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(36)で表される繰り返し単位からなる目的の重合体(36)31g(収量78%)を得た。

[0270] [化75]



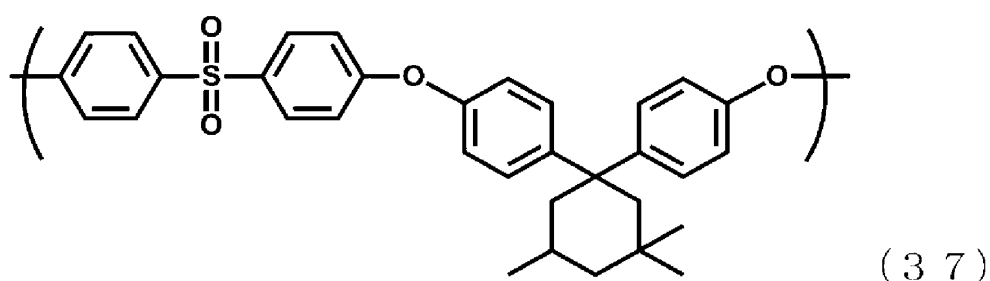
(36)

[0271] (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(15.5g)、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン(14.4g)、および、炭酸カリウム(9.3g)を量り入れ、そこに、N-メチルピロリドン(128g)

およびトルエン（５０ｇ）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（３９８ｇ）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１０．５ｋｇ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（３７）で表される繰り返し単位からなる目的の重合体（３７）２３ｇ（収率８９％）を得た。

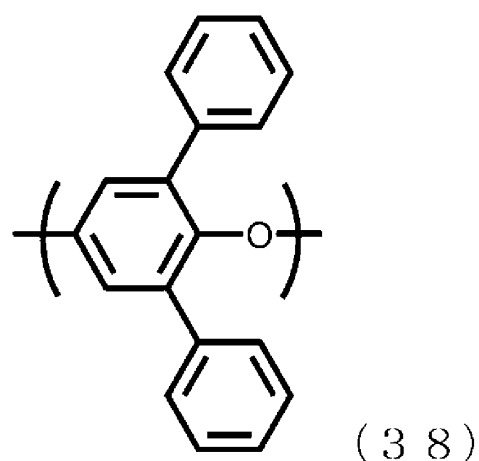
[0272] [化76]



[0273] （比較例 9）

Macromolecules, 3, 533-535 (1970) に記載の方法に従って、下記式（３８）で表される繰り返し単位からなる目的の重合体（３８）を得た。

[0274] [化77]



[0275] [2] 重合体の物性評価

前記のようにして得られた各重合体を用い、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) または軟化点、5%質量減少温度 (T_d5)、誘電正接 (D_f)、シクロヘキサノンに対する溶解性、塗布性、基材への密着性 (銅箔密着性および金基材密着性)、および、室温タック性を評価した。なお、各重合体を溶液状態で得た場合 (実施例 1~13、実施例 80~88 および実施例 A1~A8) における M_w 、 T_g 、軟化点および T_d5 は、下記方法に従い単独膜を得てから下記評価を行った。これらの評価結果を表 1 に示す。

なお、表中における「—」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。

[0276] <重合体単独膜の作製>

各重合体の溶液を銅箔 (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℃で乾燥することで重合体単独膜を作製した。

[0277] <重量平均分子量 (M_w) >

各重合体の重量平均分子量 (M_w) は、GPC装置 (東ソー (株) 製の「HLC-8320型、8420型」) を使用し、得られた重合体がテトラヒドロフラン (THF) に溶解する場合 (実施例 1~13、実施例 80~88 および実施例 A1~A8) には、下記 THF 条件に基づいて測定し、得られた重合体が 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。

[0278] ・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質量%

試料注入量：50 μ L

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0279] ・N-メチル-2-ピロリドン条件

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質量%

試料注入量：50 μ L

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0280] <ガラス転移温度（T_g）>

各重合体のガラス転移温度（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。

[0281] <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重合体については、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重合体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。

[0282] <5%質量減少温度（Td5）>

各重合体の5%質量減少温度（Td5）は、差動型示差熱天秤（NETZSCH社製の「G209 F1 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質量曲線から、重合体の質量が累計で5質量%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。

[0283] <誘電正接（Df）>

作製した重合体単独膜から試験片（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（Df）を測定した。

[0284] <溶解性>

実施例1～13、実施例80～88および実施例A1～A8で得られた重合体のシクロヘキサノン溶液を目視で確認し、沈殿物を確認できなかった場合を「A」、目視で沈殿物が確認された場合を「B」として評価した。

比較例1～9の各重合体のシクロヘキサノンに対する溶解性は、シクロヘキサノンに、各重合体をそれぞれ濃度が1質量%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「A」、目視で沈殿物が確認された場合を「B」として評価した。

[0285] <塗布性>

実施例1～13、実施例80～88および実施例A1～A8で得られた重合体のシクロヘキサノン溶液を、得られる塗膜の厚みが20～30μmとな

るようにアプリケーションで銅箔（CF-T9DA-SV〔福田金属箔粉工業（株）製〕）に塗布し、70℃で3分間、次いで130℃で3分間予備乾燥し、塗布ムラを目視で確認することで評価した。

比較例1～9の各重合体は、N-メチルピロリドンに濃度が表1の「重合体溶液の濃度」に示す濃度となるように溶解させた溶液を、得られる塗膜の厚みが20～30μmとなるようにアプリケーションで銅箔（CF-T9DA-SV〔福田金属箔粉工業（株）製〕）に塗布し、70℃で3分間、次いで130℃で3分間予備乾燥した時の塗布ムラを目視で確認し下記の基準で評価した。

「A」：銅箔上ではじきがなく、厚みのムラが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

「B」：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不均一な塗膜が形成されている

[0286] ＜銅箔密着性＞

実施例1～13、実施例80～88および実施例A1～A8で得られた重合体のシクロヘキサノン溶液を、得られる重合体層の厚みが20～30μmとなるように銅箔（CF-T9DA-SV〔福田金属箔粉工業（株）製〕）に塗布し、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、重合体層と銅箔とからなる積層体を得た。

比較例1～9の各重合体2gをN-メチルピロリドン8gに溶解した溶液を、得られる重合体層の厚みが20～30μmとなるように銅箔（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、重合体層と銅箔とからなる積層体を得た。

得られた積層体を幅5mm×長さ10cmに切り出し、インストロン社製「Instron5567」を用い、500mm/分の条件で90度方向に

引張り、「I P C - T M - 6 5 0 2. 4. 9」に準拠して、重合体層と銅箔との間の密着強度を評価した。密着強度が 0.2 N/mm 以上の場合を「A」、 0.2 N/mm 未満の場合を「B」として評価した。

[0287] <金基材密着性>

実施例1～13、実施例80～88および実施例A1～A8で得られた重合体のシクロヘキサノン溶液を、得られる塗膜の厚みが $10 \sim 20 \mu\text{m}$ となるように金スパッタウェハ上にスピンコートし、 70°C で5分間、次いで 150°C で5分間予備乾燥し、さらに 250°C 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。

比較例1～9の各重合体2gをN-メチル-2-ピロリドン8gに溶解した溶液を、得られる塗膜の厚みが $10 \sim 20 \mu\text{m}$ となるように金スパッタウェハ上にスピンコートし、 70°C で5分間、 150°C で5分間予備乾燥し、さらに 250°C 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°C で1時間硬化し、薄膜密着強度測定機（Q u a d G r o u p社製）を用いて 20 N/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「A」、塗膜が金スパッタウェハとの界面で剥離した場合を「B」として評価した。

[0288] <室温タック性>

実施例5、6、11、12、A6およびA7で得られた重合体のシクロヘキサノン溶液を、得られる塗膜の厚みが $10 \sim 20 \mu\text{m}$ となるようにポリイミドフィルムに塗布し、 70°C で5分間、次いで 150°C で5分間予備乾燥し、さらに 250°C で1時間、窒素雰囲気下で溶媒を蒸発させることで、塗膜付きポリイミドフィルム積層体を形成した。

比較例1～9の各重合体2gをN-メチル-2-ピロリドン8gに溶解した溶液を、得られる塗膜の厚みが $10 \sim 20 \mu\text{m}$ となるようにポリイミドフ

フィルム上にアプリケーションで塗布し、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、塗膜付きポリイミドフィルム積層体を形成した。

各塗膜付きポリイミドフィルム積層体の該塗膜面がSUS板に接するように、塗膜付きポリイミドフィルムとSUS板とを配置した積層体を、手動のローラーを用いて圧着することによりサンプルを作製した。塗膜付きポリイミドフィルムがSUS板に粘着するか否かを目視により判断し、SUS板に粘着した場合を「A」、粘着しなかった場合を「B」として評価した。

[0289] [表1]

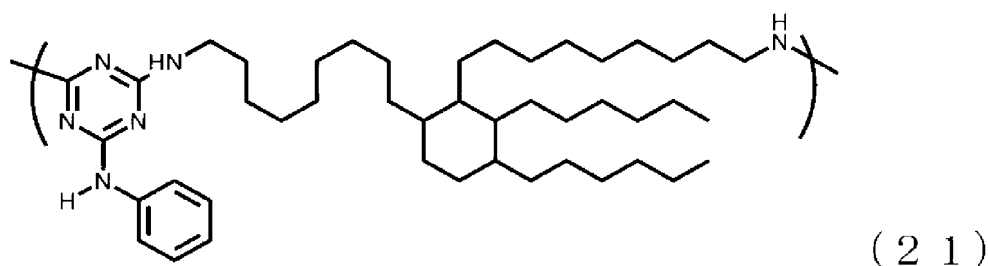
	重合体 種	重合体 溶液の 濃度[wt%]	Mw	Tg [°C]	軟化点 [°C]	Td5 [°C]	Df [10GHz]	溶解 性	塗布 性	銅箔 密着性	金基材 密着性	室温 タック性
実施例1	(10)	30	47,000	—	60	430	0.0025	A	A	A	A	—
実施例2	(11)	30	20,000	—	110	—	0.0031	A	A	A	B	—
実施例3	(12)	30	27,000	—	90	410	0.0027	A	A	A	A	—
実施例4	(13)	30	20,000	—	85	—	0.0045	A	A	A	A	—
実施例5	(14)	30	23,000	-36	—	340	0.0121	A	A	A	A	A
実施例6	(15)	30	19,000	-48	—	370	0.0132	A	A	A	A	A
実施例7	(16)	30	14,000	14	—	420	0.0141	A	A	A	A	—
実施例8	(17)	30	23,000	30、-50	—	405	0.0136	A	A	A	A	—
実施例9	(18)	30	6,100	12、-35	—	380	0.0152	A	A	A	A	—
実施例10	(19)	30	5,200	11、-37	—	410	0.0123	A	A	A	A	—
実施例11	(22)	30	18,000	-34	—	430	0.0119	A	A	A	A	A
実施例12	(23)	30	16,000	-18	—	425	0.0105	A	A	A	A	A
実施例13	(24)	30	10,000	-1	—	440	0.0184	A	A	A	A	—
実施例80	(25)	30	28,000	83	—	451	0.0026	A	A	A	A	—
実施例81	(26)	30	26,000	54	—	420	0.0032	A	A	A	A	—
実施例82	(27)	30	21,000	62	—	425	0.0035	A	A	A	A	—
実施例83	(28)	30	24,000	59	—	430	0.0042	A	A	A	A	—
実施例84	(29)	30	19,000	62	—	440	0.0025	A	A	A	A	—
実施例85	(50)	30	20,000	50	—	430	0.0021	A	A	A	A	—
実施例86	(51)	30	21,000	55	—	425	0.0027	A	A	A	A	—
実施例87	(52)	30	18,000	73	—	423	0.0029	A	A	A	A	—
実施例88	(53)	30	15,000	62	—	431	0.0024	A	A	A	A	—
実施例A1	(39)	30	26,000	18	—	420	0.0036	A	A	A	A	—
実施例A2	(40)	30	10,000	21	—	421	0.0029	A	A	A	A	—
実施例A3	(41)	30	17,000	25	—	414	0.0032	A	A	A	A	—
実施例A4	(42)	30	13,000	23	—	410	0.0027	A	A	A	A	—
実施例A5	(43)	30	16,000	22	—	413	0.0032	A	A	A	A	—
実施例A6	(44)	30	11,000	-15	—	430	0.0041	A	A	A	A	A
実施例A7	(45)	30	12,000	-10	—	423	0.0039	A	A	A	A	A
実施例A8	(46)	30	21,000	29	—	421	0.0029	A	A	A	A	—
比較例1	(30)	30	架橋のため測定不可	—	38	410	0.0023	A	B	B	B	B
比較例2	(31)	30	架橋のため測定不可	—	35	370	0.0170	A	B	B	A	B
比較例3	(32)	15	57,000	198	—	367	0.0061	B	B	—	—	B
比較例4	(33)	15	38,000	181	—	—	0.0073	B	B	—	—	B
比較例5	(34)	15	63,000	241	—	426	0.0125	B	A	—	—	A
比較例6	(35)	15	17,000	185	—	411	—	B	B	—	—	B
比較例7	(36)	15	26000(可溶部)	—	—	—	—	B	B	—	—	B
比較例8	(37)	30	43,000	233	—	475	—	B	A	B	B	B
比較例9	(38)	10	157,000	240	—	519	—	B	B	B	B	B

[0290] (合成例1)

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) (13.2g)、ダイマー

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 (21) で表される繰り返し単位からなる目的の重合体 (21) 31 g (収量76%) を得た。

[0291] [化78]



[0292] [2] 組成物 (1)

(実施例20)

ガラス瓶中に、固形分濃度が30質量%となるように重合体 (21) とシクロヘキサノンとを入れて、重合体 (21) を溶解した。得られた重合体溶液を16.7 g (重合体 (21) の量: 5 g)、硬化性化合物として2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン (東京化成工業 (株) 製) を5 g、硬化助剤としてオクチル酸亜鉛 (富士フィルム和光純薬 (株) 製) 0.5 g、追加溶剤として固形分濃度が35質量%となるようにシクロヘキサノン を添加し、ミックスローターで十分攪拌することで、相分離なく均一に混合した組成物を調製した。

調製した組成物をバーコーターで銅箔 (CF-T9DA-SV [福田金属箔粉工業 (株) 製]) 上に塗布し、オーブンを用い、250℃で3時間、窒素下で加熱することで、硬化物付き銅箔を得た。得られた硬化物付き銅箔を、塩化鉄 (III) 40%水溶液に浸漬することで銅箔を除去し、得られた硬化物をイオン交換水にて4回洗浄し、厚み30±5 μmの評価用フィルムサンプルを作製した。

[0293] (実施例 21～33、40～43 および比較例 20～23)

表 2 に示す各成分を、表 2 に示す質量比（重合体と硬化性化合物との質量比）で使用した以外は、実施例 20 と同様の方法で組成物を調製し、評価用フィルムサンプルを作製した。

なお、実施例 25 および比較例 23 では、硬化性化合物として、シアネート化合物 A とエポキシ化合物 D とを 50 : 50 の質量比で用いた。

[0294] (実施例 34)

ガラス瓶中に、実施例 1 で得られた重合体 (10) の重合体溶液を 16.7 g (重合体 (10) の量 : 5 g)、硬化性化合物として 2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン (東京化成工業 (株) 製) を 5 g、硬化助剤としてオクチル酸亜鉛 (富士フィルム和光純薬 (株) 製) 0.5 g、追加溶剤として固形分濃度が 35 質量% となるようにシクロヘキサノン を添加し、ミックスローターで十分攪拌することで、相分離なく均一に混合した組成物を調製した。

調製した組成物をバーコーターで銅箔 (CF-T9DA-SV [福田金属箔粉工業 (株) 製]) 上に塗布し、オーブンを 250℃ で 3 時間、窒素下で加熱することで、硬化物付き銅箔を得た。得られた硬化物付き銅箔を、塩化鉄 (III) 40% 水溶液に浸漬することで銅箔を除去し、得られた硬化物をイオン交換水にて 4 回洗浄し、厚み $30 \pm 5 \mu\text{m}$ の評価用フィルムサンプルを作製した。

[0295] (実施例 35～39、実施例 44～49 および実施例 90～109)

表 2 に示す各成分を、表 2 に示す質量比（重合体と硬化性化合物との質量比）で使用した以外は、実施例 34 と同様の方法で組成物を調製し、評価用フィルムサンプルを作製した。

[0296] [3] 組成物 (I)

(実施例 50)

ガラス瓶中に、固形分濃度が 30 質量% となるように重合体 (21) とシクロヘキサノンとを入れて、重合体 (21) を溶解した。得られた重合体溶

液を 9.3 g (重合体 (21) の量 : 2.79 g)、フィラーとして、アドマファイン SC2500-SQ ((株) アドマテックス製) を 1.2 g、追加溶剤として固形分濃度が 35 質量%となるようにシクロヘキサノン添加して、ミックスローターで十分攪拌することで、相分離なく均一に混合した組成物を調製した。

調製した組成物をバーコーターで銅箔 (CF-T9DA-SV [福田金属箔粉工業 (株) 製]) 上に塗布し、オーブンを用い、250℃で 3 時間、窒素下で加熱することで、硬化物付き銅箔を得た。得られた硬化物付き銅箔を、塩化鉄 (III) 40%水溶液に浸漬することで銅箔を除去し、得られた硬化物をイオン交換水にて 4 回洗浄し、厚み $30 \pm 5 \mu\text{m}$ の評価用フィルムサンプルを作製した。

[0297] (実施例 51～59 および比較例 30～34)

表 4 に示す各成分を、表 4 に示す質量比で使用した以外は、実施例 50 と同様の方法で組成物を調製し、評価用フィルムサンプルを作製した。

[0298] (実施例 60)

ガラス瓶中に、実施例 5 で得られた重合体 (14) の溶液を 9.3 g (重合体 (14) の量 : 2.79 g)、フィラーとして、アドマファイン SC2500-SQ ((株) アドマテックス製) を 1.2 g、追加溶剤として固形分濃度が 35 質量%となるようにシクロヘキサノン添加して、ミックスローターで十分攪拌することで、相分離なく均一に混合した組成物を調製した。

調製した組成物をバーコーターで銅箔 (CF-T9DA-SV [福田金属箔粉工業 (株) 製]) 上に塗布し、オーブンを用い、250℃で 3 時間、窒素下で加熱することで、硬化物付き銅箔を得た。得られた硬化物付き銅箔を、塩化鉄 (III) 40%水溶液に浸漬することで銅箔を除去し、得られた硬化物をイオン交換水にて 4 回洗浄し、厚み $30 \pm 5 \mu\text{m}$ の評価用フィルムサンプルを作製した。

[0299] (実施例 61～72)

表4に示す各成分を、表4に示す質量比（重合体とフィラーとの質量比）で使用した以外は、実施例60と同様の方法で組成物を調製し、評価用フィルムサンプルを作製した。

[0300] [4] 組成物 (111)

(実施例B1)

ガラス瓶中に、固形分濃度が30質量%となるように、重合体(21)およびシクロヘキサノンを入れて、重合体(21)を溶解することで、重合体(21)の溶液を得た。重合体(21)の溶液(0.63g、重合体(21)0.19g)、および、硬化性化合物として2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン(東京化成工業(株)製)(10.1g)をガラス瓶中でミックスローターを用いて十分攪拌することで、溶液Xを得た。

また、反応性希釈剤として4-メチルシクロヘキサノール, 2-ジカルボン酸無水物(cis-, trans-混合物)(8.9g)と、硬化助剤として1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(東京化成工業(株)製)(0.10g)とをガラス瓶中でミックスローターを用いて十分攪拌することで、溶液Yを得た。

得られた溶液Xと溶液Yとをミックスローターで混合し組成物Zを調製した。

調製した組成物Zをバーコーターで銅箔(CF-T9DA-SV[福田金属箔粉工業(株)製])上に塗布し、オーブンを用い、200℃で3時間、窒素下で加熱することで、硬化膜付き銅箔を得た。得られた硬化膜付き銅箔を、塩化鉄(111)40%水溶液に浸漬することで銅箔を除去し、得られた硬化膜をイオン交換水にて4回洗浄し、厚み $30 \pm 5 \mu\text{m}$ の評価用フィルムサンプルを作製した。

[0301] (実施例B2～B3)

各成分を、表5に示す種類と質量比（重合体／硬化性化合物／反応性希釈剤／硬化助剤の質量比）で使用した以外は、実施例B1と同様の方法で組成物を調製し、評価用フィルムサンプルを作製した。

[0302] (実施例 B 4)

重合体 (39) の溶液 (0.63 g)、および硬化性化合物として 2, 2-ビス (4-グリシジルオキシフェニル) プロパン (東京化成工業 (株) 製) (10.1 g) をガラス瓶中でミックスローターを用いて十分攪拌することで、溶液 X を得た。

また、反応性希釈剤として 4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (cis-, trans-混合物) (8.9 g) と、硬化助剤として 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール (東京化成工業 (株) 製) (0.10 g) とをガラス瓶中でミックスローターを用いて十分攪拌することで、溶液 Y を得た。

得られた溶液 X と溶液 Y とをミックスローターで混合し組成物 Z を調製した。

調製した組成物 Z をバーコーターで銅箔 (CF-T9DA-SV [福田金属箔粉工業 (株) 製]) 上に塗布し、オーブンを用い、200℃で3時間、窒素下で加熱することで、硬化膜付き銅箔を得た。得られた硬化膜付き銅箔を、塩化鉄 (III) 40%水溶液に浸漬することで銅箔を除去し、得られた硬化膜をイオン交換水にて4回洗浄し、厚み $30 \pm 5 \mu\text{m}$ の評価用フィルムサンプルを作製した。

[0303] (実施例 B 5 ~ B 8)

各成分を、表 5 に示す種類と質量比 (重合体/硬化性化合物/反応性希釈剤/硬化助剤の質量比) で使用した以外は、実施例 B 4 と同様の方法で組成物を調製し、評価用フィルムサンプルを作製した。

[0304] (実施例 B 9)

重合体 (43) (0.26 g)、硬化性化合物として 2, 2-ビス (4-グリシジルオキシフェニル) プロパン (東京化成工業 (株) 製) (4.18 g)、および、DAW-01DC (デンカ (株) 製) (12.0 g) をガラス瓶中でミックスローターを用いて十分攪拌することで、溶液 X を得た。

また、反応性希釈剤として 4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボ

ン酸無水物（*c i s*－，*t a r n s*－混合物）（3.7 g）と、硬化助剤として1－ベンジル－2－メチルイミダゾール（東京化成工業（株）製）（0.042 g）とをガラス瓶中でミックスローターを用いて十分攪拌することで、溶液Yを得た。

得られた溶液Xと溶液Yとをミックスローターで混合し組成物Zを調製した。

調製した組成物Zをバーコーターで銅箔（CF－T9DA－SV〔福田金属箔粉工業（株）製〕）上に塗布し、オーブンを用い、200℃で3時間、窒素下で加熱することで、硬化膜付き銅箔を得た。得られた硬化膜付き銅箔を、塩化鉄（*I I I*）40％水溶液に浸漬することで銅箔を除去し、得られた硬化膜をイオン交換水にて4回洗浄し、厚み $30 \pm 5 \mu\text{m}$ の評価用フィルムサンプルを作製した。

[0305] （実施例B10）

各成分を、表5に示す種類と質量比（重合体／硬化性化合物／反応性希釈剤／硬化助剤／フィラーの質量比）で使用した以外は、実施例B9と同様の方法で組成物を調製し、評価用フィルムサンプルを作製した。

[0306] [5] 組成物（*I V*）

（実施例D1）

ガラス瓶中に、重合体（21）、硬化性化合物、フィラー、硬化助剤、および、その他の重合体を表5に記載の質量比となるように入れ、追加溶剤として固形分濃度が65質量％となるようにトルエン／メチルエチルケトン＝1／1（質量比）を添加して、ミックスローターで十分混合攪拌することで、組成物を調製した。

調製した組成物をバーコーターで銅箔（CF－T9DA－SV〔福田金属箔粉工業（株）製〕）上に塗布し、オーブンを用い、200℃で3時間、窒素下で加熱することで、硬化膜付き銅箔を得た。得られた硬化膜付き銅箔を、塩化鉄（*I I I*）40％水溶液に浸漬することで銅箔を除去し、得られた硬化膜をイオン交換水にて4回洗浄し、厚み $30 \pm 5 \mu\text{m}$ の評価用フィルム

サンプルを作製した。

[0307] (実施例D 2～D 20および比較例35～36)

表5に示す各成分を、表5に示す質量比(重合体と、硬化性化合物と、硬化助剤と、フィラーと、その他の重合体との質量比)で使用した以外は、実施例D 1と同様の方法で組成物を調製し、評価用フィルムサンプルを作製した。

[0308] <組成物外観>

前記組成物(1)で調製した組成物の外観を目視により観察した。組成物の調製に用いた各成分が相容しており、沈殿や相分離が観察されなかった場合を「A」、沈殿や相分離が観察された場合を「B」として評価した。結果を表2に示す。

[0309] <反応性>

前記組成物(1)および組成物(111)で調製した組成物を、得られる硬化膜の厚みが20～30 μm となるようにベーカー式アプリータ(隙間: 125 μm)で銅箔(CF-T9DA-SV[福田金属箔粉工業(株)製])上に塗工した後、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硬化膜を得た。得られた銅箔付き硬化膜を、メチルエチルケトン(MEK)1.5L中に室温で10分間浸漬した後、120℃で3時間真空乾燥させた。以下の式により、質量変化率を算出し、該質量変化率が80%以上の場合を「A」、質量変化率が80%未満の場合を「B」とした。重合体と硬化性化合物との反応が進行するほど前記質量変化率は大きい値を示す。結果を表2および表6に示す。

質量変化率(%) = 真空乾燥後の銅箔付き硬化膜の質量 / MEKに浸漬前の銅箔付き硬化膜の質量 $\times 100$

[0310] <5%質量減少温度(Td5)>

前記組成物(1)および組成物(111)で作製した各評価用フィルムサンプルの5%質量減少温度(Td5)は、差動型示差熱天秤(NETZSC

HT社製の「G209 F1 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質量曲線から、評価用フィルムサンプルの質量が累計で5質量%減少した時の温度とした。結果を表2および表4に示す。

[0311] <引張伸び>

引張伸びは、前記組成物(1)および組成物(11)で作製した評価用フィルムサンプルを、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、「EZX」)を使用して、室温、5.0mm/minの条件で引張り試験を実施して測定した。結果を表2および表4に示す。

なお、比較例30および31で得られた評価用フィルムサンプルを用いた場合には、引張伸びの測定中に膜が崩壊(膜崩壊)してしまい、引張伸びの測定ができなかった。

[0312] <金基材密着性>

前記組成物(1)で調製した組成物を、得られる塗膜の厚みが10~20μmとなるように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「A」、塗膜が金スパッタウェハとの界面で剥離した場合を「B」として評価した。結果を表2に示す。

[0313] <接着性>

前記組成物(1)で調製した組成物のうち、実施例38~39、実施例44~45、実施例104~106および比較例21~22で得られた組成物を、得られる塗膜の厚みが20~30μmとなるように、銅箔(CF-T9

D A - S V [福田金属箔粉工業(株)製])上にアプリケーションを用いて塗布し、70℃で5分間、次いで150℃で5分間予備乾燥し、さらに220℃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。塗膜付き銅箔の塗膜側に、厚み50μmのポリイミドフィルム(東レ・デュポン(株)製、「カプトン200H」)を、樹脂製手動ローラーで室温(実施例38~39、実施例44~45、実施例104~105)または80℃(実施例106、比較例21、22)でラミネートしてサンプルを作製した。その後、作製したサンプルからポリイミドフィルムを剥離することで接着性を評価した。ラミネートにより接着性を有する、すなわち、粘着性があり粘着テープのように仮接着可能な場合を「A」、粘着性が無く、仮接着できず剥離した場合を「B」として評価した。結果を表3に示す。

[0314] <分散性>

前記組成物(ⅠⅠ)~(ⅠⅤ)を、該組成物を調製してから3時間静置し、目視でフィラーの沈殿が見られなかった場合を「A」、フィラーの沈殿が見られた場合を「B」として分散性を評価した。結果を表4および表6に示す。

なお、比較例33および34では、組成物を調製する際に、重合体がシクロヘキサノンに溶解せず、不溶(重合体不溶)であった。

[0315] <自立膜>

前記組成物(ⅠⅠ)を用いて得られた硬化物付き銅箔から評価用フィルムサンプルを作製する際に、硬化物付き銅箔から銅箔を除去することで得られた評価用フィルムサンプルが、ハンドリング可能な膜であった場合を「A」、該評価用フィルムサンプルが脆く崩れやすい膜であった場合を「B」、該評価用フィルムサンプルが崩壊して膜が得られなかった場合を「膜崩壊」として評価した。結果を表4に示す。

なお、比較例33および34で調製した組成物を用いた場合には、製膜ができず(製膜不可)、硬化物付き銅箔自体を得ることができなかった。

[0316] <銅箔密着性>

調製した組成物（ⅠⅠ）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、重合体層（厚み：30±5μm）と銅箔とからなる積層体を得た。得られた積層体を、幅5mm×長さ10cmに切り出し、インストロン社製「Instron5567」を用い、500mm／分の条件で90度方向に引張り、「IPC-TM-650 2.4.9」に準拠して、重合体層と銅箔との間の密着強度を評価した。密着強度が0.2N／mm以上の場合を「A」、0.2N／mm未満の場合を「B」として評価した。

[0317] <分散安定性>

実施例B9およびB10で調製した組成物、ならびに、組成物（ⅠⅤ）を、3日静置後、目視でフィラーの沈殿が見られず溶液に流動性がある場合を「A」、フィラーの沈殿が見られ、溶液に流動性がない場合を「B」として分散安定性を評価した。

[0318]

[表2]

	重合体 種	硬化性化合物	硬化助剤	重合体と 硬化性化合物 との質量比	組成物 外観	反応 性	Td5 [°C]	引張 伸び [%]	金基材 密着性
実施例20	(21)	シアネート化合物A	オクチル酸亜鉛	50/50	A	A	343	24	A
実施例21	(21)	シアネート化合物B	オクチル酸亜鉛	50/50	A	A	351	30	A
実施例22	(21)	エポキシ化合物A	イミダゾール	50/50	A	A	343	11	A
実施例23	(21)	エポキシ化合物B	イミダゾール	50/50	A	A	347	16	A
実施例24	(21)	エポキシ化合物C	イミダゾール	50/50	A	A	370	8	A
実施例25	(21)	シアネート化合物A/エポキシ化合物D (質量比=50/50)	イミダゾール	50/50	A	A	347	100	A
実施例26	(21)	マレイミド化合物	有機過酸化化物	50/50	A	A	352	9	A
実施例27	(21)	アクリル化合物	有機過酸化化物	50/50	A	A	340	12	A
実施例28	(21)	アリル化合物	有機過酸化化物	50/50	A	A	346	9	A
実施例29	(21)	ビニル化合物A	有機過酸化化物	50/50	A	A	360	5	A
実施例30	(21)	メチロール化合物	ボレート塩	50/50	A	A	371	7	A
実施例31	(21)	オキサゾリン化合物	—	50/50	A	A	353	8	A
実施例32	(21)	オキサジン化合物	—	50/50	A	A	358	7	A
実施例33	(21)	オキセタン化合物	ボレート塩	50/50	A	A	370	6	A
実施例34	(10)	シアネート化合物A	オクチル酸亜鉛	50/50	A	A	342	31	A
実施例35	(11)	シアネート化合物A	オクチル酸亜鉛	50/50	A	A	354	28	A
実施例36	(12)	シアネート化合物A	オクチル酸亜鉛	50/50	A	A	348	5	A
実施例37	(14)	シアネート化合物A	オクチル酸亜鉛	50/50	A	A	352	13	A
実施例38	(14)	エポキシ化合物A	イミダゾール	50/50	A	A	361	15	A
実施例39	(14)	マレイミド化合物A	有機過酸化化物	50/50	A	A	352	27	A
実施例40	(21)	エポキシ化合物A	イミダゾール	90/10	A	A	353	21	A
実施例41	(21)	エポキシ化合物A	イミダゾール	70/30	A	A	343	16	A
実施例42	(21)	エポキシ化合物A	イミダゾール	30/70	A	A	332	9	A
実施例43	(21)	エポキシ化合物A	イミダゾール	10/90	A	A	337	8	A
実施例44	(14)	エポキシ化合物A	イミダゾール	90/10	A	A	351	27	A
実施例45	(14)	エポキシ化合物A	イミダゾール	10/90	A	A	361	7	A
実施例46	(13)	エポキシ化合物B	イミダゾール	80/20	A	A	356	10	A
実施例47	(13)	シアネート化合物A	オクチル酸亜鉛	90/10	A	A	373	5	A
実施例48	(16)	エポキシ化合物B	イミダゾール	80/20	A	A	355	23	A
実施例49	(16)	シアネート化合物A	オクチル酸亜鉛	90/10	A	A	381	11	A
実施例90	(39)	エポキシ化合物A	イミダゾール	80/20	A	A	361	15	—
実施例91	(39)	マレイミド化合物A	—	80/20	A	A	385	14	—
実施例92	(40)	エポキシ化合物A	イミダゾール	80/20	A	A	356	15	—
実施例93	(40)	マレイミド化合物A	—	80/20	A	A	369	8	—
実施例94	(40)	アクリル化合物	—	80/20	A	A	370	15	—
実施例95	(41)	エポキシ化合物A	イミダゾール	80/20	A	A	386	7	—
実施例96	(41)	マレイミド化合物A	—	80/20	A	A	356	13	—
実施例97	(41)	アクリル化合物	—	80/20	A	A	361	13	—
実施例98	(42)	マレイミド化合物A	有機過酸化化物	80/20	A	A	378	12	—
実施例99	(42)	アクリル化合物	有機過酸化化物	80/20	A	A	360	13	—
実施例100	(42)	アリル化合物	有機過酸化化物	80/20	A	A	363	13	—
実施例101	(42)	ビニル化合物A	有機過酸化化物	80/20	A	A	365	14	—
実施例102	(43)	エポキシ化合物A	イミダゾール	80/20	A	A	358	15	—
実施例103	(43)	メチロール化合物	ボレート塩	80/20	A	A	354	9	—
実施例104	(44)	エポキシ化合物A	イミダゾール	80/20	A	A	375	14	—
実施例105	(44)	マレイミド化合物A	—	80/20	A	A	375	8	—
実施例106	(45)	エポキシ化合物A	イミダゾール	80/20	A	A	358	14	—
実施例107	(45)	メチロール化合物	ボレート塩	80/20	A	A	388	11	—
実施例108	(46)	エポキシ化合物A	イミダゾール	80/20	A	A	382	11	—
実施例109	(46)	マレイミド化合物A	—	80/20	A	A	386	9	—
比較例20	—	シアネート化合物A	オクチル酸亜鉛	0/100	A	A	360	4	B
比較例21	—	エポキシ化合物A	イミダゾール	0/100	A	A	332	3	B
比較例22	—	マレイミド化合物A	有機過酸化化物	0/100	A	A	341	6	B
比較例23	—	シアネート化合物A/エポキシ化合物D (質量比=50/50)	イミダゾール	0/100	A	A	337	5	B

[0319]

[表3]

	重合体種	硬化性化合物	硬化助剤	重合体と硬化性化合物との質量比	接着性
実施例38	(14)	エポキシ化合物A	イミダゾール	50/50	A
実施例39	(14)	マレイミド化合物A	有機過酸化物	50/50	A
実施例44	(14)	エポキシ化合物A	イミダゾール	90/10	A
実施例45	(14)	エポキシ化合物A	イミダゾール	10/90	A
実施例104	(44)	エポキシ化合物A	イミダゾール	80/20	A
実施例105	(44)	マレイミド化合物A	—	80/20	A
実施例106	(45)	エポキシ化合物A	イミダゾール	80/20	A
比較例21	—	エポキシ化合物A	イミダゾール	0/100	B
比較例22	—	マレイミド化合物A	有機過酸化物	0/100	B

[0320] [表4]

	重合体種	質量比	フィラー	質量比	硬化性化合物	質量比	硬化助剤	質量比	分散性	自立膜	Td5 [°C]	引張伸び [%]	銅箔密着性
実施例50	(21)	70	シリカA	30	—	—	—	—	A	A	421	205	A
実施例51	(21)	30	シリカA	70	—	—	—	—	A	A	424	45	A
実施例52	(21)	70	シリカB	30	—	—	—	—	A	A	417	198	A
実施例53	(21)	30	シリカB	70	—	—	—	—	A	A	441	47	A
実施例54	(21)	70	シリカC	30	—	—	—	—	A	A	413	187	A
実施例55	(21)	30	シリカC	70	—	—	—	—	A	A	413	39	A
実施例56	(21)	15	シリカA	70	シアネート化合物A	15	オクチル酸亜鉛	2.5	A	A	386	21	A
実施例57	(21)	15	シリカA	70	エポキシ化合物E	15	イミダゾール	2.0	A	A	362	16	A
実施例58	(21)	70	窒化ホウ素	30	—	—	—	—	A	A	425	186	A
実施例59	(21)	50	窒化ホウ素	50	—	—	—	—	A	A	433	4	A
実施例60	(14)	70	シリカA	30	—	—	—	—	A	A	353	203	A
実施例61	(14)	30	シリカA	70	—	—	—	—	A	A	308	8	A
実施例62	(14)	10	シリカA	90	—	—	—	—	A	A	312	3	A
実施例63	(14)	70	シリカB	30	—	—	—	—	A	A	321	210	A
実施例64	(14)	30	シリカB	70	—	—	—	—	A	A	332	51	A
実施例65	(14)	10	シリカB	90	—	—	—	—	A	A	341	11	A
実施例66	(14)	70	シリカC	30	—	—	—	—	A	A	305	202	A
実施例67	(14)	30	シリカC	70	—	—	—	—	A	A	344	35	A
実施例68	(14)	10	シリカC	90	—	—	—	—	A	A	329	19	A
実施例69	(10)	70	シリカA	30	—	—	—	—	A	A	401	11	A
実施例70	(12)	70	シリカA	30	—	—	—	—	A	A	402	14	A
実施例71	(13)	70	シリカA	30	—	—	—	—	A	A	398	10	A
実施例72	(16)	70	シリカA	30	—	—	—	—	A	A	397	176	A
比較例30	—	—	シリカA	30	エポキシ化合物E	70	イミダゾール	2.0	B	膜崩壊	343	膜崩壊	B
比較例31	—	—	シリカB	30	エポキシ化合物E	70	イミダゾール	2.0	B	膜崩壊	351	膜崩壊	B
比較例32	—	—	シリカB	30	マレイミド化合物B	70	有機過酸化物	2.0	B	B	344	3	B
比較例33	(32)	70	シリカB	30	—	—	—	—	重合体不溶	製膜不可	—	—	—
比較例34	(34)	70	シリカB	30	—	—	—	—	重合体不溶	製膜不可	—	—	—

[0321]

[表5]

		重合体	硬化性化合物	反応性希釈剤	硬化助剤	フィラー	その他の重合体	溶媒
実施例	B1	種類 (21)	エポキシ化合物A	反応性希釈剤A	イミダゾール	—	—	—
		質量比	0.98	52.25	46.25	0.52	—	—
	B2	種類 (21)	エポキシ化合物A	反応性希釈剤A	イミダゾール	—	—	—
		質量比	0.10	52.71	46.66	0.53	—	—
	B3	種類 (21)	エポキシ化合物A	反応性希釈剤B	イミダゾール	—	—	—
		質量比	0.98	52.84	45.66	0.52	—	—
	B4	種類 (39)	エポキシ化合物A	反応性希釈剤A	イミダゾール	—	—	—
		質量比	0.98	52.36	46.14	0.52	—	—
	B5	種類 (43)	エポキシ化合物A	反応性希釈剤A	イミダゾール	—	—	—
		質量比	0.98	52.50	46.25	0.52	—	—
	B6	種類 (44)	エポキシ化合物A	反応性希釈剤A	イミダゾール	—	—	—
		質量比	0.98	52.50	46.25	0.52	—	—
	B7	種類 (45)	エポキシ化合物A	反応性希釈剤A	イミダゾール	—	—	—
		質量比	0.98	52.50	46.25	0.52	—	—
	B8	種類 (45)	エポキシ化合物A	反応性希釈剤B	イミダゾール	—	—	—
		質量比	0.98	52.84	45.66	0.52	—	—
	B9	種類 (43)	エポキシ化合物A	反応性希釈剤A	イミダゾール	アルミナA	—	—
		質量比	0.39	20.90	18.50	0.21	60.00	—
	B10	種類 (45)	エポキシ化合物A	反応性希釈剤B	イミダゾール	アルミナA	—	—
		質量比	0.39	20.90	18.50	0.21	60.00	—
	D1	種類 (21)	エポキシ化合物A	—	DMAP	アルミナA	エステル樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	90.00	0.18
	D2	種類 (21)	エポキシ化合物A	—	DMAP	アルミナB	エステル樹脂	S1
		質量比	1.05	9.27	—	0.02	89.47	0.19
	D3	種類 (21)	エポキシ化合物A	—	DMAP	シリカA/アルミナA(1/9質量比)	エステル樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	90.00	0.18
	D4	種類 (21)	エポキシ化合物A	—	DMAP	シリカA/窒化ホウ素(1/9質量比)	エステル樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	90.00	0.18
	D5	種類 (21)	エポキシ化合物A	—	DMAP	アルミナA/窒化ホウ素(1/9質量比)	エステル樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	90.00	0.18
	D6	種類 (21)	エポキシ化合物A	—	イミダゾール	アルミナA	フェノール樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	90.00	0.18
	D7	種類 (21)	エポキシ化合物A	—	イミダゾール	アルミナB	フェノール樹脂	S1
		質量比	1.00	9.27	—	0.02	89.47	0.19
	D8	種類 (39)	エポキシ化合物A	—	DMAP	シリカA/窒化ホウ素(1/9質量比)	エステル樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	90.00	0.18
	D9	種類 (43)	エポキシ化合物A	—	DMAP	シリカA/窒化ホウ素(1/9質量比)	エステル樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	90.00	0.18
	D10	種類 (44)	エポキシ化合物A	—	DMAP	シリカA/窒化ホウ素(1/9質量比)	エステル樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	90.00	0.18
	D11	種類 (45)	エポキシ化合物A	—	DMAP	シリカA/窒化ホウ素(1/9質量比)	エステル樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	90.00	0.18
	D12	種類 (39)	エポキシ化合物F	—	イミダゾール	アルミナA	フェノール樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	89.99	0.19
	D13	種類 (39)	エポキシ化合物G	—	イミダゾール	アルミナA	フェノール樹脂	S1
		質量比	1.00	8.81	—	0.01	89.99	0.19
	D14	種類 (39)	エポキシ化合物A	—	イミダゾール	アルミナA	フェノール樹脂	S1
		質量比	1.00	7.16	—	0.50	89.56	1.79
	D15	種類 (39)	エポキシ化合物E	—	イミダゾール	アルミナA	フェノール樹脂	S1
		質量比	1.00	7.16	—	0.50	89.56	1.79
	D16	種類 (39)	エポキシ化合物A	—	イミダゾール	アルミナA	ゴムA	S1
		質量比	1.00	7.16	—	0.50	89.56	1.79
	D17	種類 (39)	エポキシ化合物A	—	イミダゾール	アルミナA	ゴムB	S1
		質量比	1.00	7.16	—	0.50	89.56	1.79
	D18	種類 (39)	エポキシ化合物A/ ビニル化合物B	—	イミダゾール	アルミナA	—	S1
		質量比	1.00	7.16/1.79	—	0.50	89.56	—
	D19	種類 (43)	エポキシ化合物A	—	イミダゾール	アルミナA	—	S1
		質量比	1.00	8.99	—	0.10	89.91	—
	D20	種類 (43)	エポキシ化合物A	—	イミダゾール	シリカA/窒化ホウ素(1/9質量比)	—	S1
		質量比	1.00	8.99	—	0.10	89.91	—
比較例	35	種類	—	エポキシ化合物A	イミダゾール	アルミナA	フェノール樹脂	S1
		質量比	—	9.37	—	0.02	90.42	0.20
	36	種類	—	エポキシ化合物A	DMAP	シリカA/窒化ホウ素(1/9質量比)	エステル樹脂	S1
		質量比	—	9.37	—	0.02	90.42	0.20

* 固形分濃度が65質量%になるように調整

[0322]

[表6]

		分散性	分散安定性	反応性
実施例	B1	—	—	A
	B2	—	—	A
	B3	—	—	A
	B4	—	—	A
	B5	—	—	A
	B6	—	—	A
	B7	—	—	A
	B8	—	—	A
	B9	A	A	A
	B10	A	A	A
	D1	A	A	—
	D2	A	A	—
	D3	A	A	—
	D4	A	A	—
	D5	A	A	—
	D6	A	A	—
	D7	A	A	—
	D8	A	A	—
	D9	A	A	—
	D10	A	A	—
	D11	A	A	—
	D12	A	A	—
	D13	A	A	—
	D14	A	A	—
	D15	A	A	—
	D16	A	A	—
	D17	A	A	—
	D18	A	A	—
	D19	A	A	—
	D20	A	A	—
比較例	35	B	B	—
	36	B	B	—

[0323] なお、表2～表5中の硬化性化合物、硬化助剤、反応希釈剤、フィラー、その他の重合体、および、溶媒の略称は、それぞれ以下のとおりである。

[0324] <硬化性化合物>

・シアネート化合物A：2，2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン（

東京化成工業（株）製）

・シアネート化合物B：1，3－ビス〔2－（4－シアナトフェニル）プロパン－2－イル〕ベンゼン

・エポキシ化合物A：2，2－ビス（4－グリシジルオキシフェニル）プロパン（東京化成工業（株）製）

・エポキシ化合物B：j E R 8 7 2（三菱ケミカル（株）製）

・エポキシ化合物C：X D－1 0 0 0（日本化薬（株）製）

・エポキシ化合物D：デナコールE X－9 9 1 L（ナガセケムテックス（株）製）

・エポキシ化合物E：j E R 6 0 4（三菱ケミカル（株）製）

・エポキシ化合物F：テイサンレジンS G－P 3（ナガセケムテック（株）製）

・エポキシ化合物G：テイサンレジンS G－8 0 H（ナガセケムテック（株）製）

・マレイミド化合物A：ビス（3－エチル－5－メチル－4－マレイミドフェニル）メタン（東京化成工業（株）製）

・マレイミド化合物B：U L T I M I D 3 0 0 0 A（A B C N A N O T E C H.， L T D製）

・アクリル化合物：1，9－ビス（アクリロイルオキシ）ノナン（東京化成工業（株）製）

・アリル化合物：トリアリルイソシアヌレート（東京化成工業（株）製）

・ビニル化合物A：ジビニルベンゼン（東京化成工業（株）製、m－，p－混合物）

・ビニル化合物B：R I C O N 1 0 0（C R A Y V A L L Y社製）

・メチロール化合物：2，4，6－トリス〔ビス（メトキシメチル）アミノ〕－1，3，5－トリアジン（東京化成工業（株）製）

・オキサゾリン化合物：1，3－ビス（4，5－ジヒドロ－2－オキサゾリル）ベンゼン（東京化成工業（株）製）

・オキサジン化合物：2，2-ビス（3，4-ジヒドロ-3-メチル-2H-1，3-ベンゾオキサジン）プロパン（Macromolecules 2003、36、8320-8329を参考に合成した化合物）

・オキセタン化合物：メタクリル酸（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル（東京化成工業（株）製）

[0325] <硬化助剤>

・オクチル酸亜鉛：オクチル酸亜鉛（日本化学産業（株）製）

・イミダゾール：1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（東京化成工業（株）製）

・有機過酸化物：ジクミルパーオキサイド（日油（株）製）

・ボレート塩：4-アセトキシフェニル（ジメチル）スルホニウム=テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（三新化学工業（株）製）

・DMAP：4-ジメチルアミノピリジン（東京化成工業（株）製）

[0326] <反応希釈剤>

・反応性希釈剤A：4-メチルシクロヘキサン-1，2-ジカルボン酸無水物（cis，trans-混合物）（東京化成工業（株）製）

・反応性希釈剤B：o-クレジルグリシジルエーテル（四日市合成（株）製）

[0327] <フィラー>

・シリカA：アドマファインSC2500-SQ（（株）アドマテックス製）

・シリカB：アドマファインSC2500-SXJ（（株）アドマテックス製）

・シリカC：アドマファインSC2500-SQ-SPJ（（株）アドマテックス製）

・窒化ホウ素：窒化ホウ素UHP-1K（昭和電工（株）製）

・アルミナA：DAW-01DC（デンカ（株）製）

・アルミナB：CB-P02（昭和電工（株）製）

[0328] <その他の重合体>

- ・ エステル樹脂：HPC-8000-65T (DIC (株) 製)
- ・ フェノール樹脂：PHENOLITE TD-2090 (DIC (株) 製)
- ・ ゴムA：タフテックM1913 (旭化成 (株) 製)
- ・ ゴムB：タフテックMP10 (旭化成 (株) 製)

[0329] <溶媒>

S1：トルエン／メチルエチルケトン＝1／1（質量比）

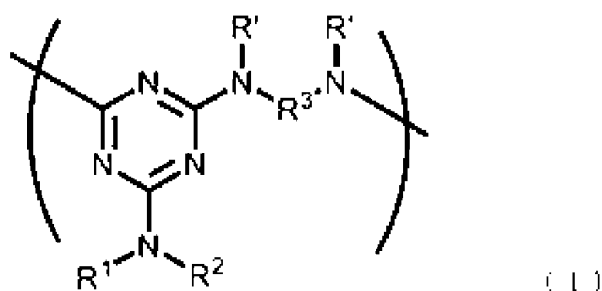
[0330] 本重合体は、耐熱性に優れ、汎用溶媒に可溶で、銅基材や金基材等の基材への塗布性および密着性に優れる。また、本重合体と、種々の硬化性化合物やフィラー等とを適宜組み合わせることにより得られる本組成物によれば、耐熱性に優れ、銅基材や金基材等の基材への塗布性および密着性に優れる硬化物（硬化物層）を形成することができる。

このため、本重合体や本組成物は、航空機産業や自動車産業等の輸送機産業で用いられる構造用材料、電気電子産業で用いられる電気電子材料等の幅広い分野で好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される繰り返し単位を含有する重合体を含む組成物：

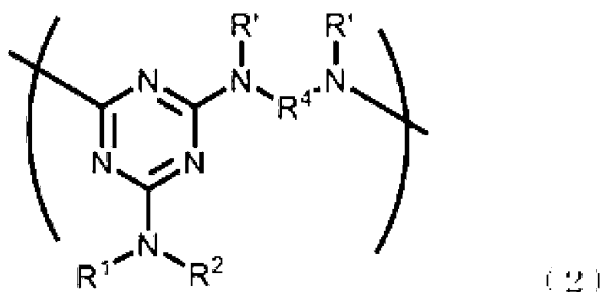
[化1]



式（１）中、 $-N(R')-R^3-N(R')-$ 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、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数３～２０の複素環式脂肪族基、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り、 $-NR^1R^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成原子数５～２０の含窒素複素環基であってもよい。

[請求項2] 前記重合体が、下記式（２）で表される繰り返し単位をさらに含有する、請求項１に記載の組成物：

[化2]



式(2)中、 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、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数3～20の複素環式脂肪族基、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り、 R^4 は、炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～20の2価の脂環式炭化水素基、炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基、 $-(R^{41}-O)_m-$ で表される2価の基、2価のケイ素含有基、これらの基から選ばれた2つ以上が組み合わされた基、これらの基の少なくとも一部が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1つで置換された基、または、これらの基の一部が置換基によって置換された基であり、 R^{41} は独立に炭素数2～4のアルキレンであり、 m は1～70の整数であり、 $-NR^1R^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成原子数5～20の含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')$ $-R^4-$ は、 R' と R^4 とが互いに結合した、環構成原子数5～20の2価の単環式含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')-R^4-N(R')$ は、2つの R' が互いに結合した、環構成原子数5～20の2価の単環式含窒素複素環基であってもよい。

[請求項3] 硬化性化合物(C)をさらに含有する、請求項1または2に記載の組成物。

[請求項4] 硬化助剤(D)をさらに含有する、請求項1または2に記載の組成物。

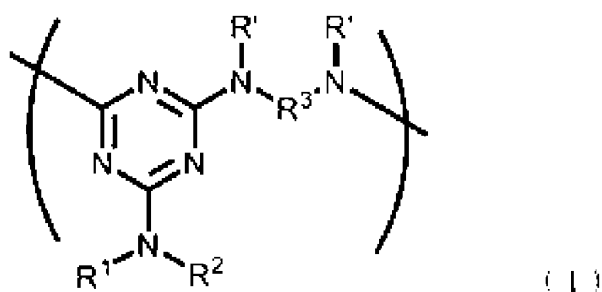
[請求項5] 溶剤をさらに含有する、請求項1または2に記載の組成物。

[請求項6] 前記硬化性化合物(C)が、エポキシ化合物、シアネートエステル化合物、ビニル化合物、シリコン化合物、オキサジン化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、オキセタン化合物、メチロール化合物、(メタ)アクリル化合物、オキサゾリン化合物およびプロパルギル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項3に記載の組成物。

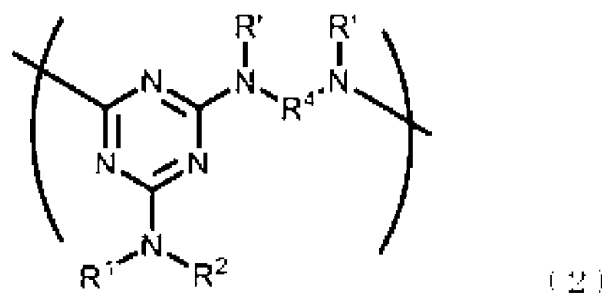
載の組成物。

- [請求項7] 請求項1または2に記載の組成物を硬化してなる硬化物。
- [請求項8] 基材と、請求項1または2に記載の組成物を用いて形成された硬化物層と、を有する積層体。
- [請求項9] 請求項8に記載の積層体を有する電子部品。
- [請求項10] 下記式(1)で表される繰り返し単位、および、下記式(2)で表される繰り返し単位を含有する重合体：

[化3]



[化4]

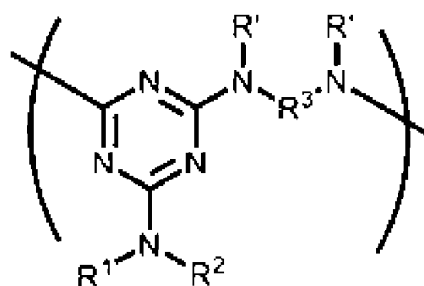


式(1)および(2)中、 $-N(R')-R^3-N(R')$ は、非置換または置換基によって置換されたダイマージアミンに由来する構造であり、 R' 、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数1～20の炭化水素基、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数3～20の複素環式脂肪族基、または、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数3～20の複素環式芳香族基であり、 R^4 は、炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～20の2価の脂環式炭

化水素基、炭素数 1 ～ 20 の 2 価の鎖状炭化水素基、 $-(R^{41}-O)_m-$ で表される 2 価の基、2 価のケイ素含有基、これらの基から選ばれた 2 つ以上が組み合わされた基、これらの基の少なくとも一部が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも 1 つで置換された基、または、これらの基の一部が置換基によって置換された基であり、 R^{41} は独立に炭素数 2 ～ 4 のアルキレンであり、 m は 1 ～ 70 の整数であり、 $-NR^1R^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成原子数 5 ～ 20 の含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')-R^{4-}$ は、 R' と R^{4-} とが互いに結合した、環構成原子数 5 ～ 20 の 2 価の単環式含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')-R^{4-}N(R')$ は、2 つの R' が互いに結合した、環構成原子数 5 ～ 20 の 2 価の単環式含窒素複素環基であってもよい。

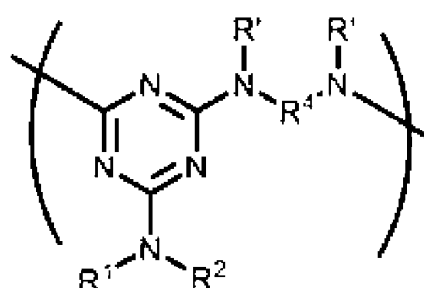
- [請求項11] 請求項 10 に記載の重合体を成形してなる成形体。
- [請求項12] 基材と、請求項 10 に記載の重合体を用いて形成された層と、を有する積層体。
- [請求項13] 請求項 12 に記載の積層体を有する電子部品。
- [請求項14] 下記式 (1) で表される繰り返し単位を含有する重合体、または、下記式 (1) で表される繰り返し単位および下記式 (2) で表される繰り返し単位を含有し、かつ、
 末端に、フェノール性水酸基、アリル基、ビニル基、(メタ) アクリロイル基、マレイミド基、プロパルギル基、エチニル基、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、または、複素環式基から選ばれる少なくとも 1 種の基を有する重合体：

[化5]



(1)

[化6]



(2)

式(1)および(2)中、 $-\text{N(R}^1\text{)}-\text{R}^3-\text{N(R}^1\text{)}-$ 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^1 、 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、非置換もしくは置換基によって置換された炭素数3～20の複素環式脂肪族基、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り、 R^4 は、炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～20の2価の脂環式炭化水素基、炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基、 $-(\text{R}^{41}-\text{O})_m-$ で表される2価の基、2価のケイ素含有基、これらの基から選ばれた2つ以上が組み合わされた基、これらの基の少なくとも一部が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1つで置換された基、または、これらの基の一部が置換基によって置換された基であり、 R^{41} は独立に炭素数2～4のアルキレンであり、 m は1～70の整数であり、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ は、 R^1 と R^2 とが互いに結合した環構成

原子数 5 ～ 20 の含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')-R^4-$ は、 R' と R^4 とが互いに結合した、環構成原子数 5 ～ 20 の 2 価の単環式含窒素複素環基であってもよく、 $-N(R')-R^4-N(R')-$ は、2 つの R' が互いに結合した、環構成原子数 5 ～ 20 の 2 価の単環式含窒素複素環基であってもよい。