

明 細 書

発明の名称：

N－置換マレイミド基を有するポリフェニレンエーテル誘導体、並びにそれを用いた熱硬化性樹脂組成物、樹脂ワニス、プリプレグ、金属張積層板、及び多層プリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、分子中に少なくとも１個のN－置換マレイミド基を有するポリフェニレンエーテル誘導体、並びにそれを用いた熱硬化性樹脂組成物、樹脂ワニス、プリプレグ、金属張積層板、及び多層プリント配線板に関し、詳しくは、相容性が良好で、特に高周波特性（低誘電率、低誘電正接）、導体との高接着性、優れた耐熱性、低熱膨張特性、高難燃性及び高ガラス転移温度を有する熱硬化性樹脂組成物、樹脂ワニス、プリプレグ、金属張積層板、及び多層プリント配線板、並びにこれらに使用するポリフェニレンエーテル誘導体に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話に代表される移動体通信機器、その基地局装置、サーバー、ルーター等のネットワークインフラ機器、大型コンピュータなどでは使用する信号の高速化、及び大容量化が年々進んでいる。これに伴い、これらの電子機器に搭載されるプリント配線板には高周波化対応が必要となり、伝送損失の低減を可能とする高周波特性（低比誘電率及び低誘電正接）に優れる基板材料が求められている。このような高周波信号を扱うアプリケーションとしては、上述した電子機器や、ITS分野（自動車、交通システム関連）室内の近距離通信分野があげられる。今後、これらの機器に搭載するプリント配線板に対しても、低伝送損失な基板材料が更に要求されると予想される。

また、近年の環境問題から、鉛フリーはんだによる電子部品の実装やハロゲンフリーによる難燃化が要求されるようになってきたため、プリント配線板用材料にはこれまでよりも高い耐熱性や難燃性が必要とされている。

[0003] 従来、低伝送損失が要求されるプリント配線板に使用される樹脂組成物として、ポリフェニレンエーテル（PPO、PPE）と熱硬化性樹脂とを併用するものが提案されてきた。具体的には、ポリフェニレンエーテル及びエポキシ樹脂を含有する樹脂組成物（例えば、特許文献1参照）、ポリフェニレンエーテルと熱硬化性樹脂の中でも比誘電率が低いシアネートエステル樹脂とを併用した樹脂組成物（例えば、特許文献2参照）、熱硬化性樹脂の中でも高耐熱性を示すビスマレイミド化合物をポリフェニレンエーテルと共に併用した樹脂組成物（例えば、特許文献3参照）、ポリフェニレンエーテルにポリブタジエン樹脂等の架橋性ポリマーを併用した樹脂組成物（例えば、特許文献4参照）トリアリルイソシアヌレート等の架橋性モノマーを併用した樹脂組成物（例えば、特許文献5参照）等が挙げられる。

[0004] しかしながら、上記特許文献1～5に記載の樹脂組成物は、GHz領域での高周波特性、導体との接着性、熱膨張特性及び、難燃性が総合的に不十分であった。また、ポリフェニレンエーテルと熱硬化性樹脂との相容性が低いため耐熱性が不十分であった。高周波特性の悪化を抑制するために樹脂組成物中のポリフェニレンエーテル比率を増やすと、上述した耐薬品（溶剤）性、耐熱性及び、成形性が不足する傾向があった。

[0005] また同様にポリフェニレンエーテルと様々なフェノール種との反応により、低分子量化すると同時にポリフェニレンエーテルにアミノ基等の官能基を導入する方法（例えば、特許文献6）が知られている。この方法により得られるポリフェニレンエーテルと熱硬化性樹脂とを併用した樹脂組成物では、上記同様に相容性や成形性が改善されるものの、耐熱性、ガラス転移温度及び、高周波特性も低下する傾向があり、難燃性も十分ではない場合があった。

[0006] 一方、本発明者らも、ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリブタジエン樹脂をベースとして、ワニス（樹脂組成物）の製造段階（Aステージ段階）でセミIPN化することで相容性、耐熱性、熱膨張特性、導体との接着性等を向上できる樹脂組成物（例えば、特許文献7）を提案した。しかしながら、

近年のプリント配線板用基板材料には高周波化対応に加えて、高密度化、高信頼性、環境配慮への適合性への要求から、更に高い導体との接着性、低熱膨張特性、高ガラス転移温度、高難燃性等が要求されている。

[0007] 例えば、高周波特性を維持しつつ（導体の粗さ等による伝送損失悪化の抑制）、微細配線形成性や高いリフロー耐熱性の確保のため、導体との接着性としては、樹脂との接着面側の表面粗さが非常に小さいロープロファイル銅箔（ $R_z : 1 \sim 2 \mu m$ ）使用時の銅箔引き剥がし強さで $0.6 kN/m$ 以上が望まれている。

[0008] また、サーバー、ルーター等ネットワーク関連機器用途で使用するプリント配線板用基板材料には、高密度化に伴い高多層化することも必要であり、高いリフロー耐熱性やスルーホール信頼性が要求されており、それらの指針となるガラス転移温度は $190^\circ C$ 以上、更には $200^\circ C$ 以上であること、また、低熱膨張特性（Z方向、 T_g 以下）は $45 ppm/^\circ C$ 以下、更には $40 ppm/^\circ C$ 以下であることが望まれている。ここで、低熱膨張性の発現には樹脂組成物中に無機充填剤を配合することが有効であるが、高多層プリント配線板では回路充填性のための樹脂フロー性を確保するため、無機充填剤の使用量が制限される。したがって、無機充填剤の配合使用量が樹脂組成物中全体の 25 体積%以下と比較的少ない場合であっても上記要求値を確保することが望ましい。

[0009] もちろん高周波特性としては、一般的なEガラス基材を用いた場合の基板材料の比誘電率は 3.7 以下、更には 3.6 以下であることが望まれており、誘電正接は 0.007 以下、更には 0.006 以下であることが望まれている。しかも、従来の $1 \sim 5 GHz$ での誘電特性値ではなく、より高い周波数帯である $10 GHz$ 帯以上で上記要求値を満たす必要性が高まってきている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開昭58-69046号公報

特許文献2：特公昭61-18937号公報

特許文献3：特開昭56-133355号公報

特許文献4：特開昭59-193929号公報

特許文献5：特開平3-275760号公報

特許文献6：特表2000-509097号公報

特許文献7：特開2008-95061号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、このような現状に鑑み、特に相容性が良好で、かつ高周波特性（低誘電率、低誘電正接）、導体との高接着性、優れた耐熱性、低熱膨張特性、高難燃性及び高ガラス転移温度を有する熱硬化性樹脂組成物、それを用いたプリプレグ、金属張積層板、及び多層プリント配線板を提供することを目的とするものである。また、この熱可塑性樹脂組成物などに用いるポリフェニレンエーテル誘導体およびその製造方法を提供することも目的とする。

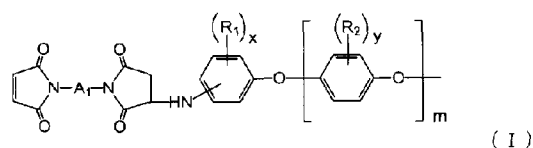
課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の分子構造を有するポリフェニレンエーテル誘導体を含有する熱硬化性樹脂組成物を用いたプリプレグ及び積層板が上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下に記すポリフェニレンエーテル誘導体、並びにそれを用いた熱硬化性樹脂組成物、樹脂ワニス、プリプレグ、金属張積層板、及び多層プリント配線板に関するものである。

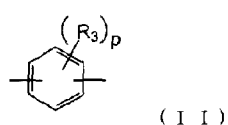
- [0013] 1. 下記一般式（I）で表されるN-置換マレイミド基を、分子中に少なくとも1個有するポリフェニレンエーテル誘導体（A）。

[化1]



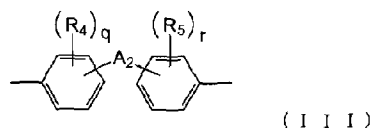
(式中、 R_1 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 R_2 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 A_1 は下記の一般式(ⅠⅠ)、(ⅠⅠⅠ)、(ⅠⅤ)、又は(Ⅴ)で表される残基であり、 m は1以上の整数を示す構造単位数であり、 x 及び y は1～4の整数である。)

[0014] [化2]



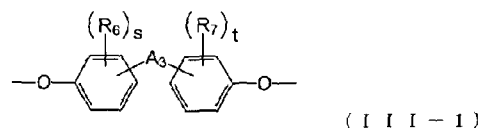
(式中、 R_3 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 p は1～4の整数である。)

[0015] [化3]



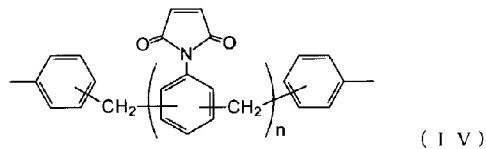
(式中、 R_4 及び R_5 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_2 は炭素数1～5のアルキレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、単結合、又は一般式(ⅠⅠⅠ-1)で表される残基であり、 q 及び r は1～4の整数である。)

[0016] [化4]



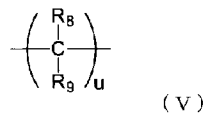
(式中、 R_6 及び R_7 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_3 は炭素数1～5のアルキレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結合であり、 s 及び t は1～4の整数である。)

[0017] [化5]



(式中、 n は1～10の整数である。)

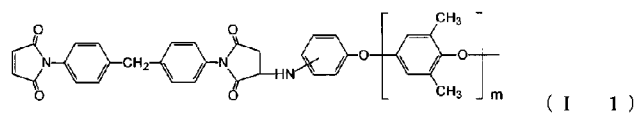
[0018] [化6]



(式中、 R_8 及び R_9 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素基を示し、 u は1～8の整数である。)

[0019] 2. 前記N-置換マレイミド基が、下記式(1-1)、(1-2)、又は(1-3)で表される少なくとも1種類を含む前記1に記載のポリフェニレンエーテル誘導体(A)。

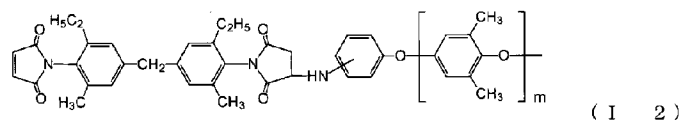
[化7]



(式中、 m は前記一般式(1)のものと同様である。)

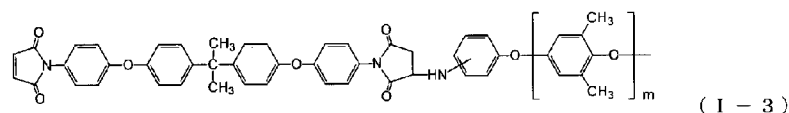
[0020]

[化8]



(式中、mは前記一般式(1)のものと同様である。)

[0021] [化9]



(式中、mは前記一般式(1)のものと同様である。)

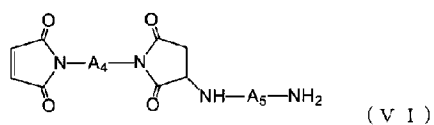
[0022] 3. 前記1又は2に記載のポリフェニレンエーテル誘導体(A)と、熱硬化性樹脂(B)とを含む熱硬化性樹脂組成物。

[0023] 4. 前記ポリフェニレンエーテル誘導体(A)の数平均分子量が5000～12000である前記3に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0024] 5. 熱硬化性樹脂(B)が、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂及びマレイミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、前記3又は4に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0025] 6. 前記熱硬化性樹脂(B)のマレイミド化合物が、分子中に少なくとも2個のN-置換マレイミド基を有するビスマレイミド化合物(a)、又は下記一般式(VI)で表されるポリアミノビスマレイミド化合物(c)を含むものである前記5に記載の熱硬化性樹脂組成物。

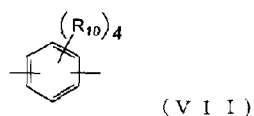
[化10]



(式中、A₄は下記の一般式(VII)、(VIII)、(IX)、又は(X

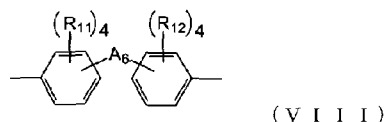
）で表される残基であり、 A_5 は下記の一般式（X I）で表される残基である。）

[0026] [化11]



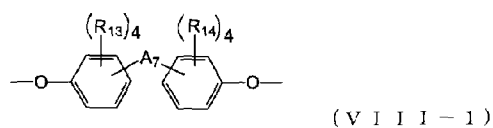
（式中、 R_{10} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示す。）

[0027] [化12]



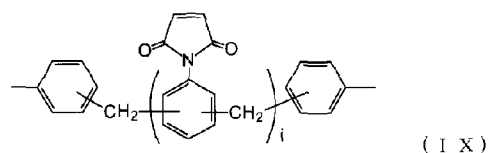
（式中、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_6 は炭素数1～5のアルキレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、単結合、又は下記の一般式（VIII-1）で表される残基である。）

[0028] [化13]



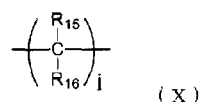
（式中、 R_{13} 及び R_{14} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_7 は炭素数1～5のアルキレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結合である。）

[0029] [化14]



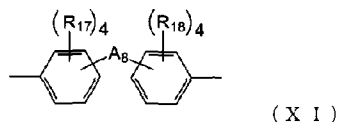
(式中、 i は 1 ～ 10 の整数である。)

[0030] [化15]



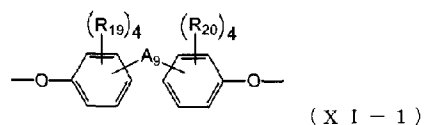
(式中、 R_{15} 及び R_{16} は各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の脂肪族炭化水素基を示し、 j は 1 ～ 8 の整数である。)

[0031] [化16]



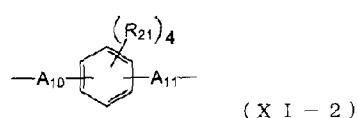
(式中、 R_{17} 及び R_{18} は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 5 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、水酸基、又はハロゲン原子を示し、 A_8 は炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、フルオレニレン基、単結合、下記一般式 (X I - 1)、又は下記一般式 (X I - 2) で表される残基である。)

[0032] [化17]



(式中、 R_{19} 及び R_{20} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_9 は炭素数1～5のアルキレン基、イソプロピリデン基、 m -又は p -フェニレンジイソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結合である。)

[0033] [化18]



(式中、 R_{21} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_{10} 及び A_{11} は炭素数1～5のアルキレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結合である。)

[0034] 7. 前記ポリフェニレンエーテル誘導体(A)と熱硬化性樹脂(B)の含有割合が、(A):(B)=5～80質量%:95～20質量%の範囲である前記3～6のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0035] 8. 更に、無機充填剤(C)を含有する前記3～7のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0036] 9. 更に、難燃剤(D)を含有する請求項前記3～8のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

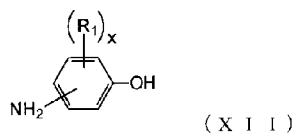
[0037] 10. 更に、硬化促進剤(E)を含有する前記3～9のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0038] 11. 更に、フェノール系酸化防止剤(F)を含有する前記3～10のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0039] 12. 硬化後のガラス転移温度が200℃以上である前記3～11のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

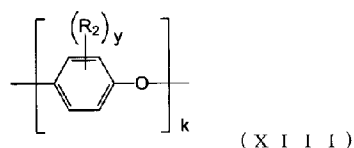
- [0040] 13. 前記3～12のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物と有機溶剤とを用いてなる樹脂ワニス。
- [0041] 14. 前記13に記載の樹脂ワニスを用いてなるプリプレグ。
- [0042] 15. 前記14に記載のプリプレグを用いてなる積層板。
- [0043] 16. 前記14に記載のプリプレグ又は前記15に記載の積層板を用いて形成される多層プリント配線板。
- [0044] 17. 下記一般式(XⅠⅠ)で表される分子中に少なくとも1つの一級アミノ基を有するフェノール化合物と、下記一般式(XⅠⅠⅠ)で表される構造を有する数平均分子量15000～25000のポリフェニレンエーテルとを、有機溶媒中で反応させることにより、一級アミノ基を有するポリフェニレンエーテル化合物を製造する工程と、次いで、得られたポリフェニレンエーテル化合物と、下記一般式(XⅠⅤ)で表される分子中に少なくとも2個のN-置換マレイミド基を有するビスマレイミド化合物とを反応させる工程とを有する、前記1又は2に記載のポリフェニレンエーテル誘導体(A)の製造方法。

[化19]



(式中、 R_1 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 x は1～4の整数である。)

[0045] [化20]

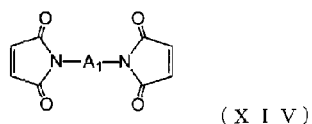


(式中、 R_2 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又は

ハロゲン原子を示し、 y は 1 ～ 4 の整数であり、 k は 1 以上の整数である。

)

[化21]



(式中、 A_1 は、前記一般式 (I) のものと同様である。)

発明の効果

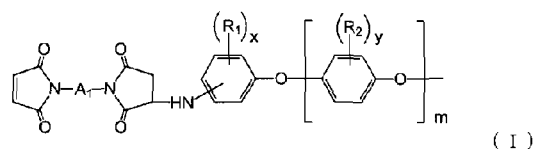
[0046] 本発明の特定構造を有するポリフェニレンエーテル誘導体 (A) は有機溶媒への溶解性に優れ、これを含有する熱硬化性樹脂組成物は、相容性が良好で、特に高周波特性 (低誘電率、低誘電正接)、導体との高接着性、優れた耐熱性、低熱膨張特性、高難燃性及び高ガラス転移温度を有する。したがって、該熱硬化性樹脂組成物を用いてなるプリプレグや積層板は、多層プリント配線板等の電子部品用途に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0047] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0048] まず、本発明の N-置換マレイミド基を分子中に少なくとも 1 個有するポリフェニレンエーテル誘導体 (A) (以下、単にポリフェニレンエーテル誘導体 (A) ともいう) は、下記一般式 (I) で表される N-置換マレイミド基を有する。

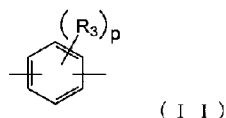
[化22]



(式中、 R_1 は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 5 の脂肪族炭化水素基又は

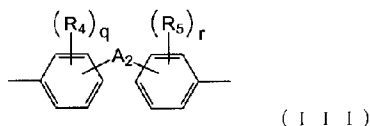
ハロゲン原子を示し、 R_2 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 A_1 は下記の一般式(ⅠⅠ)、(ⅠⅠⅠ)、(ⅠⅤ)、又は(Ⅴ)で表される残基であり、 m は1以上の整数を示す構造単位数であり、 x 及び y は1～4の整数である。)

[0049] [化23]



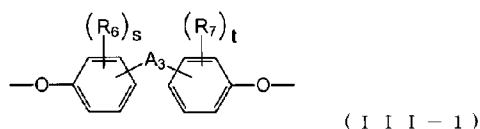
(式中、 R_3 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 p は1～4の整数である。)

[0050] [化24]



(式中、 R_4 及び R_5 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_2 は炭素数1～5のアルキレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、単結合、又は一般式(ⅠⅠⅠ-1)で表される残基であり、 q 及び r は1～4の整数である。)

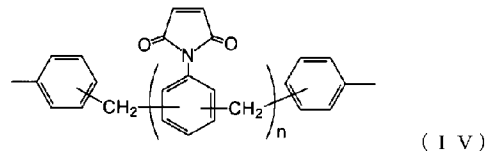
[0051] [化25]



(式中、 R_6 及び R_7 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_3 は炭素数1～5のアルキレン基、イソ

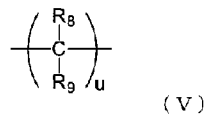
プロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結合であり、s 及び t は 1～4 の整数である。)

[0052] [化26]



(式中、n は 1～10 の整数である。)

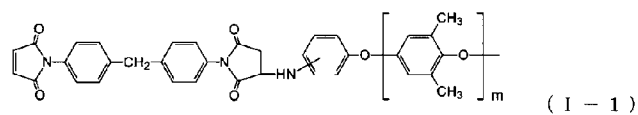
[0053] [化27]



(式中、R₈ 及び R₉ は各々独立に、水素原子又は炭素数 1～5 の脂肪族炭化水素基を示し、u は 1～8 の整数である。)

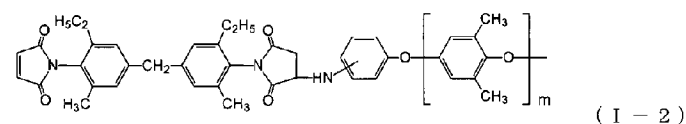
[0054] 本発明のポリフェニレンエーテル誘導体 (A) の N-置換マレイミド基としては、下記式 (I-1)、(I-2)、又は (I-3) で表される少なくとも 1 種類を含むことが好ましい。

[化28]



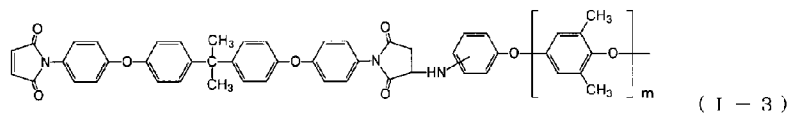
(式中、m は前記一般式 (I) のものと同様である。)

[0055] [化29]



(式中、mは前記一般式(1)のものと同様である。)

[0056] [化30]



(式中、mは前記一般式(1)のものと同様である。)

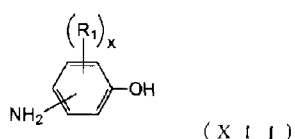
[0057] 上記式(1-1)のN-置換マレイミド基を有するポリフェニレンエーテル誘導体は原材料が安価である点から好ましく、上記式(1-2)のN-置換マレイミド基を有するポリフェニレンエーテル誘導体は誘電特性に優れ、低吸水性である点から好ましく、上記式(1-3)のN-置換マレイミド基を有するポリフェニレンエーテル誘導体は導体との高接着性、伸び、機械特性(破断強度等)に優れる点から好ましい。したがって、目的とする特性に合わせて、これらを単独、又は2種以上を含んだポリフェニレンエーテル誘導体として用いてもよい。

[0058] 上記式(1)中のm値は、1以上の整数を示す構造単位数であり、特に制限されるものではない。本発明のポリフェニレンエーテル誘導体(A)の数平均分子量としては、例えば、5000~12000が好ましく、7000~10000であることがさらに好ましい。数平均分子量が5000以上の場合、本発明の熱硬化性樹脂組成物、それを用いたプリプレグ及び積層板において、さらに良好なガラス転移温度が得られる傾向にある。また、数平均分子量が、12000以下の場合、本発明の熱硬化性樹脂組成物を積層板に用いた際に、さらに良好な成形性が得られる傾向にある。

[0059] 次に、本発明のポリフェニレンエーテル誘導体(A)は、例えば、以下に例示する製造方法によって得ることができる。まず、下記一般式(X11)で表される一級アミノ基含有フェノール化合物(以下、単に、一級アミノ基含有フェノール化合物ということもある)と、下記一般式(X111)で表

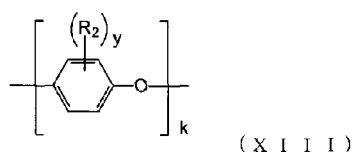
される数平均分子量 15000～25000 のポリフェニレンエーテルとを有機溶媒中で、例えば、前記特許文献 6 に開示されているような再分配反応をさせることにより、ポリフェニレンエーテルの低分子量化を伴いながら分子中に一級アミノ基を有するポリフェニレンエーテル化合物 (A') (以下、単に、ポリフェニレンエーテル化合物 (A') ともいう) を製造する。次いで、前記ポリフェニレンエーテル化合物 (A') と一般式 (XIV) で表されるビスマレイミド化合物とをマイケル付加反応させる。

[0060] [化31]



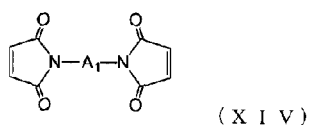
(式中、 R_1 及び x は、前記一般式 (I) のものと同様である。)

[0061] [化32]



(式中、 R_2 及び y は、前記一般式 (I) のものと同様であり、 k は 1 以上の整数を示す繰り返し単位数である。)

[0062] [化33]



(式中、 A_1 は、前記一般式 (I) のものと同様である。)

[0063] 前記一般式 (XIII) で表される一級アミノ基含有フェノール化合物とし

ては、例えば、*o*-アミノフェノール、*m*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール等が挙げられる。一級アミノ基含有フェノール化合物としては、ポリフェニレンエーテル化合物（A'）を製造する際の反応収率や樹脂組成物、プリプレグ及び積層板とした際の耐熱性の観点から、*m*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノールが好ましい。

[0064] ポリフェニレンエーテル化合物（A'）の分子量は、一級アミノ基含有フェノール化合物の配合量等によって制御できる。例えば、一級アミノ基含有フェノール化合物の配合量が多いほどポリフェニレンエーテル化合物（A'）は低分子量化される傾向にある。つまり、最終的に製造される本発明のポリフェニレンエーテル誘導体（A）の分子量が好適な数平均分子量となるように、一級アミノ基含有フェノール化合物の配合量を適宜調整することができる。前記一般式（X I I）で表される一級アミノ基含有フェノール化合物の配合量としては特に制限されるものではないが、例えば、前記一般式（X I I I）で表される数平均分子量15000～25000のポリフェニレンエーテル100質量部に対して0.5～6質量部の範囲で使用してもよい。この範囲で一級アミノ基含有フェノール化合物を使用することで、上述した好適な数平均分子量のポリフェニレンエーテル誘導体（A）が得られる。

[0065] 一般式（X I I I）で表される数平均分子量15000～25000のポリフェニレンエーテルとしては、特に制限されるものではないが、例えば、2,6-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノールの単体重合で得られるポリ（2,6-ジメチルー1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2,3,6-トリメチルー1,4-フェニレン）エーテル、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等があげられる。

[0066] ポリフェニレンエーテル化合物（A'）の製造工程で使用される有機溶媒は特に制限はないが、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン

、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル類、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン等の含窒素類などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。溶解性の観点からは、トルエン、キシレン、メシチレンが好ましい。

[0067] また、前記ポリフェニレンエーテル化合物（A'）の製造工程では必要に応じて反応触媒を使用することができる。この反応触媒としては前記特許文献6等を開示されているような再分配反応時における反応触媒を適用できる。例えば、t－ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート等の有機過酸化物とナフテン酸マンガンのカルボン酸金属塩とを併用して用いることが、再現性良く安定した数平均分子量のポリフェニレンエーテル化合物（A'）を得られる点で好ましい。また、反応触媒の使用量は特に制限はなく、前記特許文献6等における開示例が適用できる。例えば、前記一般式（X111）で表される数平均分子量15000～25000のポリフェニレンエーテル100質量部に対して、有機過酸化物を0.5～5質量部、カルボン酸金属塩を0.05～0.5質量部とすることが、ポリフェニレンエーテル化合物（A'）を製造する際の反応速度やゲル化抑制等の観点から好ましい。

[0068] 上述した合成原料、有機溶媒及び必要により反応触媒等を合成釜に所定量仕込み、加熱、保温、攪拌しながら反応させることによりポリフェニレンエーテル化合物（A'）が得られる。この工程での反応温度、反応時間等の反応条件は、前記特許文献6を開示されているような再分配反応時における反応条件を適用できる。例えば、反応温度は70～110℃、反応時間は1～8時間の範囲で行うことが作業性、ゲル化抑制等の観点から好ましい。

[0069] 以上の様にして製造されたポリフェニレンエーテル化合物（A'）は、合成釜から内容物を取り出すことなく連続的に次工程のポリフェニレンエーテ

ル誘導体（A）の製造工程に供給されてもよい。この際、ポリフェニレンエーテル化合物（A'）の溶液を冷却してもよく、又は次工程の反応温度に設定、調整してもよい。また、この溶液は後述のように必要に応じて濃縮して有機溶媒の一部を除去しても、有機溶媒を追加して希釈してもよい。

[0070] 本発明のポリフェニレンエーテル誘導体（A）を製造する際に用いられる一般式（XⅠV）で表されるビスマレイミド化合物としては、例えば、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン、ポリフェニルメタンマレイミド、ビス（4-マレイミドフェニル）エーテル、ビス（4-マレイミドフェニル）スルホン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2, 2-ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、ビス（4-マレイミドフェニル）スルホン、ビス（4-マレイミドフェニル）スルフィド、ビス（4-マレイミドフェニル）ケトン、2, 2-ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）スルホン、4, 4'-ビス（3-マレイミドフェノキシ）ビフェニル、1, 6-ビスマレイミド-（2, 2, 4-トリメチル）ヘキサン等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、又は2種類以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、及び2, 2-ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパンを用いることが好ましい。ビス（4-マレイミドフェニル）メタンを用いると、前記式（Ⅰ-1）を含むポリフェニレンエーテル誘導体を得られ、安価である点から好ましい。3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドを用いると、前記式（Ⅰ-2）を含むポリフェニレンエーテル誘導体を得られ、誘電特性に優れ、低吸水性である点から好ましい。2, 2-ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパンを用いると、前記式（Ⅰ-3）を含むポリフェニレンエーテル

誘導体を得られ、導体との高接着性、伸びや破断強度等の機械特性に優れる点から好ましい。

[0071] 前記一般式 (X I V) で表されるビスマレイミド化合物の使用量は、一級アミノ基含有フェノール化合物の使用量によって決定される。すなわち、一級アミノ基含有フェノール化合物の $-NH_2$ 基当量 (T a 1) と、一般式 (X I V) で表されるビスマレイミド化合物のマレイミド基当量 (T b 1) との当量比 (T b 1 / T a 1) が 2. 0 ~ 6. 0 の範囲で配合することが好ましく、2. 0 ~ 4. 0 の範囲で配合することがさらに好ましい。上記範囲内でビスマレイミド化合物を使用することにより、さらに本発明の熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、及び積層板において、良好な耐熱性、難燃性、及びガラス転移温度が得られる傾向にある。

[0072] 本発明のポリフェニレンエーテル誘導体 (A) を製造する際のマイケル付加反応には反応触媒を使用しなくてもよいが、必要に応じて使用することもできる。使用する反応触媒としては、特に限定されないが、例えば、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒、トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン等のアミン類、メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン等のリン系触媒などが挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。また反応触媒の配合量は特に限定されないが、例えば、ビスマレイミド化合物100質量部に対して0.01~5.0質量部の範囲で使用する事ができる。

[0073] 前記一般式 (X I V) で表されるビスマレイミド化合物、及び必要により反応触媒等を、ポリフェニレンエーテル化合物 (A') 溶液中に所定量仕込みマイケル付加反応させることにより本発明のポリフェニレンエーテル誘導体 (A) が得られる。この工程では、加熱、保温、攪拌を適宜行ってもよい。この工程での反応条件としては、例えば、反応温度は50~160℃、反応時間は1~10時間の範囲で行うことが作業性、ゲル化抑制等の観点から好ましい。また、この工程では前述のように有機溶媒を追加、又は濃縮して反応濃度 (固形分濃度)、溶液粘度を調整することができる。追加で使

れる有機溶媒としては、ポリフェニレンエーテル化合物（A'）の製造工程で例示した有機溶媒が適用できる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。使用する有機溶媒としては、例えば、溶解性の観点から、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドであってもよい。

[0074] また、ポリフェニレンエーテル誘導体（A）及びポリフェニレンエーテル化合物（A'）の製造工程における反応濃度（固形分濃度）は、特に制限されるものではない。例えば、前記いずれの製造工程においても10～60質量%であることが好ましく、20～50質量%であることがより好ましい。反応濃度が10質量%以上の場合、反応速度が遅くなりすぎない傾向にあり、製造コストの面で有利である。また、反応濃度が60質量%以下の場合、さらに良好な溶解性が得られる傾向にあり、攪拌効率が良く、またゲル化することも少なくなる。

なお、本発明のポリフェニレンエーテル誘導体（A）を製造後は、合成釜から取り出す際の作業性や、ポリフェニレンエーテル誘導体（A）に種々の熱硬化性樹脂を加えて樹脂組成物とする際の使用状況（例えば、プリプレグの製造に適した溶液粘度や溶液濃度）に合せて、適宜、溶液中の有機溶媒の一部又は全部を除去して濃縮してもよく、有機溶媒を追加して希釈してもよい。追加する際の有機溶媒は特に制限はなく、上述した1種類以上の有機溶媒がそのまま適用できる。

[0075] 前記の製造工程によって得られたポリフェニレンエーテル化合物（A'）及び本発明のポリフェニレンエーテル誘導体（A）の生成は、それぞれの工程終了後に少量の試料を取り出し、GPC測定とIR測定により確認できる。まず、ポリフェニレンエーテル化合物（A'）は、GPC測定から数平均分子量15000～25000のポリフェニレンエーテルよりも分子量が低下し、かつ原材料の一級アミノ基含有フェノール化合物のピークが消失していること、またIR測定から3300～3500 cm⁻¹の一級アミノ基の出

現により所望のポリフェニレンエーテル化合物（A'）が製造されていることを確認できる。次いでポリフェニレンエーテル誘導体（A）は、再沈殿により精製後、IR測定から $3300\sim3500\text{ cm}^{-1}$ の一級アミノ基のピークの消失と、 $1700\sim1730\text{ cm}^{-1}$ のマレイミドのカルボニル基のピークの出現を確認することにより所望の誘導体（A）が製造されていることを確認できる。

[0076] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、前記ポリフェニレンエーテル誘導体（A）（以下、（A）成分ということがある）と、熱硬化性樹脂（B）（以下、（B）成分ということもある）とを含有するものである。（B）成分としては、熱硬化性樹脂であれば特に制限はないが、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、及びマレイミド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。（A）成分と、これらの（B）成分とを含有することによって本発明のポリフェニレンエーテル誘導体（A）の製造前に得られるポリフェニレンエーテル化合物（A'）と、上記（B）成分とを含有させただけの樹脂組成物よりも、導体との高接着性、耐熱性、低熱膨張特性、難燃性、加工性（ドリル加工、切削）等を更に向上させることができる。

なお、該マレイミド化合物は、前記ポリフェニレンエーテル誘導体（A）を包含しない。

[0077] （B）成分としてのエポキシ樹脂は、特に制限されるものではない。（B）成分のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂やナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等のナフタレン骨格含有型エポキシ樹脂、2官能ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは1種類を単独で

用いても、2種類以上を併用してもよい。(B)成分のエポキシ樹脂は、高周波特性、耐熱性、熱膨張特性、難燃性、及びガラス移転温度の観点から、ナフタレン骨格含有型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

[0078] また、(B)成分としてエポキシ樹脂を用いる場合、必要に応じ、エポキシ樹脂の硬化剤や硬化助剤を併用することができる。これらは特に制限されるものではないが、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、*m*-フェニレンジアミン、ジシアンジアミド等のポリアミン化合物、ビスフェノールA、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂等のポリフェノール化合物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物、各種カルボン酸化合物、各種活性エステル化合物等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。硬化剤及び硬化助剤の使用量は特に制限されるものではなく、目的に応じ、適宜調整することができる。硬化剤及び硬化助剤としては、耐熱性、ガラス転移温度、熱膨張特性、保存安定性、及び絶縁信頼性等の観点から、各種ポリフェノール系化合物、各種活性エステル系化合物を用いることが好ましい。

[0079] (B)成分としてのシアネートエステル樹脂は、特に限定されるものではない。(B)成分のシアネートエステル樹脂としては、例えば、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3,5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、 α, α' -ビス(4-シアナトフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼン、フェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化合物、フェノールノボラック型シアネートエステル化合物及びクレゾールノボラック型シアネートエステル化合物等が挙げられる。これらは1種類を用いても、2種類以上を併用してもよい。(B)成分のシアネートエステル

樹脂としては、安価である点や高周波特性、及びその他特性の総合バランスを高める観点から、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンを用いることが好ましい。

[0080] また、(B)成分としてシアネートエステル樹脂を用いる場合、必要に応じ、シアネートエステル樹脂の硬化剤や硬化助剤を併用することができる。これらは特に限定されるものではないが、例えば、各種モノフェノール化合物、各種ポリフェノール化合物、各種アミン化合物、各種アルコール化合物、各種酸無水物、各種カルボン酸化合物が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの使用量も特に制限されるものではなく、目的に応じて、適宜調整することができる。これらの中でも、高周波特性、耐熱性、耐吸湿性、及び保存安定性の観点から、各種モノフェノール化合物を用いることが好ましい。

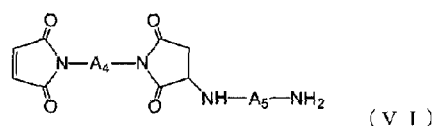
[0081] シアネートエステル樹脂とモノフェノール化合物とを併用する場合、シアネートエステル樹脂とモノフェノール化合物とがゲル化しない程度に予備反応させてフェノール変性シアネートプレポリマーとして用いることが溶媒への溶解性の観点から好ましい。併用するモノフェノール化合物はプレポリマー化時に規定量全てを配合してもよく、又はプレポリマー化前後で規定量を分けて配合してもよいが、分けて配合する方がワニスの保存安定性の観点から好ましい。

[0082] (B)成分としてマレイミド化合物を用いる場合、特に限定されるものではないが、例えば、分子中に少なくとも2個のN-置換マレイミド基を有するビスマレイミド化合物(a) (以下、(a)成分ということがある)、又は下記一般式(VI)で表されるポリアミノビスマレイミド化合物(c) (以下、(c)成分ということがある)を含むことが好ましい。また有機溶媒への溶解性、高周波特性、導体との高接着性、及びプリプレグの成形性の点からポリアミノビスマレイミド化合物(c)として用いることがより好ましい。

ポリアミノビスマレイミド化合物(c)は、例えば、(a)成分と分子中

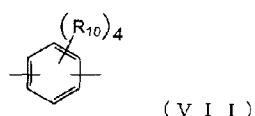
に2個の一級アミノ基を有する芳香族ジアミン化合物 (b) (以下、(b)成分といふことがある) とを有機溶媒中でマイケル付加反応させることにより得られる。

[0083] [化34]



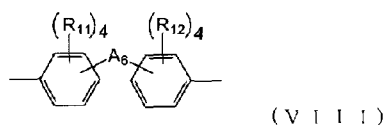
(式中、 A_4 は下記の一般式 (VII)、(VIII)、(IX)、又は(X)で表される残基であり、 A_5 は下記の一般式 (XI) で表される残基である。)

[0084] [化35]



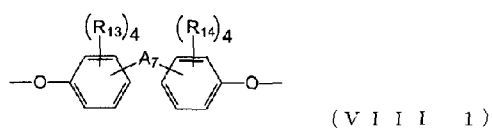
(式中、 R_{10} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示す。)

[0085] [化36]



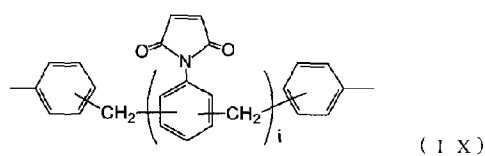
(式中、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_6 は炭素数1～5のアルキレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、単結合、又は下記の一般式 (VIIII-1) で表される残基である。)

[0086] [化37]



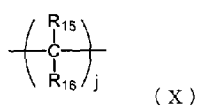
(式中、 R_{13} 及び R_{14} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_7 は炭素数1～5のアルキレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結合である。)

[0087] [化38]



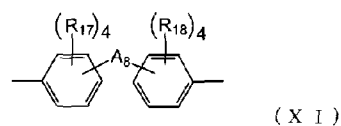
(式中、 i は1～10の整数である。)

[0088] [化39]



(式中、 R_{15} 及び R_{16} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素基を示し、 j は1～8の整数である。)

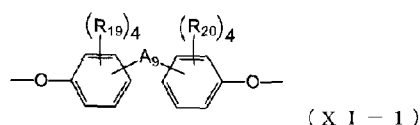
[0089] [化40]



(式中、 R_{17} 及び R_{18} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化

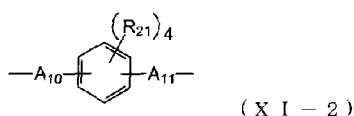
水素基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、水酸基、又はハロゲン原子を示し、
 A_8 は炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、ス
 ルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、フルオレニレン
 基、単結合、下記一般式 (X I - 1)、又は下記一般式 (X I - 2) で表さ
 れる残基である。)

[0090] [化41]



(式中、 R_{19} 及び R_{20} は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 5 の脂肪族炭化
 水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_9 は炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基、イソ
 プロピリデン基、 m - 又は p - フェニレンジイソプロピリデン基、エーテル
 基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結
 合である。)

[0091] [化42]



(式中、 R_{21} は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 5 の脂肪族炭化水素基、
 又はハロゲン原子を示し、 A_{10} 及び A_{11} は炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基、イ
 ソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオ
 キシ基、ケトン基、又は単結合である。)

[0092] 前記 (a) 成分の分子中に少なくとも 2 個の N - 置換マレイミド基を有す
 るビスマレイミド化合物は、特に限定されるものではない。(a) 成分とし
 ては、例えば、本発明の前記ポリフェニレンエーテル誘導体 (A) を製造す
 る際に用いられる一般式 (X I V) で表されるビスマレイミド化合物として

例示したものが同じく適用できる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。また、(a)成分としては、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンを用いると、安価である点から好ましく、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミドを用いると、誘電特性に優れ、低吸水性である点から好ましく、2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパンを用いると、導体との高接着性、伸び、機械特性(破断強度等)に優れる点から好ましい。これらは目的や用途等に合せて1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0093] (B)成分として前記一般式(VI)で表されるポリアミノビスマレイミド化合物(c)を含有させる場合、この(c)成分は、前記(a)成分と分子中に2個の一級アミノ基を有する芳香族ジアミン化合物(b)とを有機溶媒中でマイケル付加反応させることにより得ることができる。

[0094] 前記(b)成分は、特に限定されるものではないが、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルケトン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンジアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1,3-ビス(1-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-1-メチルエチ

ル) ベンゼン、1, 4-ビス(1-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-1-メチルエチル) ベンゼン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、3, 3'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル) スルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル) スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル) フルオレン等が挙げられる。(b) 成分は1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0095] また、(b) 成分は有機溶媒への溶解性が高く、合成時の反応率が高く、かつ耐熱性を高くできる点で、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル) プロパン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、及び4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリンが好ましい。上記の溶解性、反応率、耐熱性に優れるのに加えて、安価であるという点からは、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン及び4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタンが好ましい。また、上記の溶解性、反応率、耐熱性に優れるのに加えて、導体との高接着性を発現できる点からは、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル) プロパン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリン及び4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリンが好ましい。更に、上記の溶解性、反応率、耐熱性、導体との高接着性に優れるのに加えて、優れた高周波特性と低吸湿性を発現できる点からは、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリン及び4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリン

を用いることがより好ましい。これらは目的等に合せて、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0096] 前記ポリアミノビスマレイミド化合物(c)を製造する際に使用される有機溶媒は特に制限はないが、例えば、上記のポリフェニレンエーテル化合物(A')の製造工程で例示した有機溶媒が適用できる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。またこれらの中でも、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド及びN,N-ジメチルアセトアミドが溶解性の観点から好ましい。

[0097] 前記(c)成分を製造する際の(a)成分及び(b)成分の使用量は、(b)成分の-NH₂基当量(Ta2)と、(a)成分のマレイミド基当量(Tb2)との当量比(Tb2/Ta2)を1.0~10.0の範囲とすることが好ましく、2.0~10.0の範囲で配合することがより好ましい。上記範囲内で(a)成分及び(b)成分を使用することにより、本発明の熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、及び積層板において、さらに良好な高周波特性、導体との接着性、耐熱性、難燃性、及びガラス転移温度が得られる傾向にある。

[0098] 前記ポリアミノビスマレイミド化合物(c)を製造する際のマイケル付加反応には反応触媒を使用しなくてもよいが、必要に応じて使用することもできる。反応触媒としては、特に制限されるものではないが、上記の本発明のポリフェニレンエーテル誘導体(A)製造時のマイケル付加反応に使用できる反応触媒を適用することができる。反応触媒の配合量も上記のように、特に限定されるものではない。

[0099] また、(B)成分としてビスマレイミド化合物(a)、ポリアミノビスマレイミド化合物(c)等のマレイミド化合物を用いる場合、マレイミド化合物の硬化剤、架橋剤、硬化助剤を併用することができる。これらは、特に制限されるものではないが、例えば、スチレンモノマー、ジビニルベンゼン及びジビニルビフェニル等の各種ビニル化合物、各種(メタ)アクリレート化

合物、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の各種アリル化合物、ジアミノジフェニルメタン等の各種ポリアミン化合物などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの使用量も特に制限されるものではなく、目的に応じて、適宜調整することができる。これらの中でも、高周波特性、耐熱性等の観点から、各種ビニル化合物及び各種ポリアミン化合物を用いることが好ましい。

[0100] 上記（a）成分、（b）成分、有機溶媒及び必要により反応触媒等を合成釜に所定量仕込み、マイケル付加反応させることによりポリアミノビスマレイミド化合物（c）が得られる。この工程では、加熱、保温、攪拌を適宜行なってもよい。この工程での反応温度、反応時間等の反応条件は、例えば、上記の本発明のポリフェニレンエーテル誘導体（A）製造時のマイケル付加反応時における反応条件を適用できる。反応濃度（固形分濃度）は、特に制限はないが、例えば、10～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であることがより好ましい。反応濃度が10質量%以上の場合、反応速度が遅くなりすぎず、製造コストの面で有利である。また、反応濃度が90質量%以下の場合、良好な溶解性が得られ、攪拌効率が良く、またゲル化することも少ない。なお、ポリアミノビスマレイミド化合物（c）の製造後は、ポリフェニレンエーテル誘導体（A）の製造時と同様に目的に合せて有機溶媒の一部又は全部を除去して濃縮してもよく、有機溶媒を追加して希釈することができる。

[0101] 上記（A）成分と（B）成分の各々の使用量は、特に制限はないが、（A）成分と（B）成分の含有割合（固形分換算）が、（A）：（B）＝5～80質量%：95～20質量%の範囲となるように用いられることが好ましく、（A）：（B）＝5～75質量%：95～25質量%の範囲であることがより好ましく、（A）：（B）＝5～70質量%：95～30質量%の範囲であることが特に好ましい。樹脂組成物中の（A）成分の割合が5質量%以上であれば、さらに良好な高周波特性、及び耐吸湿性が得られる傾向にある。また、80質量%以下であれば、さらに良好な耐熱性、成形性、及び加工

性が得られる傾向にある。

[0102] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、無機充填剤（C）（以下、（C）成分ということがある）、難燃剤（D）（以下、（D）成分ということがある）、硬化促進剤（E）（以下、（E）成分ということがある）、酸化防止剤、特にフェノール系酸化防止剤（F）（以下、（F）成分ということがある）等を用いてもよい。これらを含ませることにより積層板とした際の諸特性を更に向上させることができる。例えば、本発明の熱硬化性樹脂組成物に適切な無機充填剤を含ませることで、低熱膨張特性、高弾性率性、耐熱性、及び難燃性を向上させることができる。また、適切な難燃剤を含ませることで、良好な難燃性を付与することができる。また、適切な硬化促進剤を含ませることで、熱硬化性樹脂組成物の硬化性を向上させ、高周波特性、耐熱性、導体との接着性、高弾性率性及びガラス転移温度を向上させることができる。さらにまた、適切なフェノール系酸化防止剤を含ませることで、誘電特性や耐熱性を損なうことなく、絶縁信頼性を向上させることができる。

[0103] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に使用する（C）成分としては、特に制限されるものではないが、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、マイカ、ベリリア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭酸アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、焼成クレー等のクレー、タルク、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。また、無機充填剤の形状及び粒径についても特に制限はないが、例えば、粒径0.01～20 μm 、好ましくは0.1～10 μm のものが好適に用いられる。ここで、粒径とは、平均粒子径を指し、粒子の全体積を100%として粒子径による累積度数分布曲線を求めた時、体積50%に相当する点の粒子径のことである。レーザ回折散乱法を用いた粒度分布測定装置等で測定すること

ができる。

[0104] (C)成分を用いる場合、その使用量は特に制限されるものではないが、例えば、(C)成分を含む熱硬化性樹脂組成物中の(C)成分の含有割合が3～65体積%であることが好ましく、5～60体積%であることがより好ましい。熱硬化性樹脂組成物中の(C)成分の含有割合が上記の範囲である場合、さらに、良好な硬化性、成形性、及び耐薬品性が得られる傾向にある。また、(C)成分を用いる場合、(C)成分の分散性や(C)成分と熱硬化性樹脂組成物中の有機成分との密着性を向上させる目的で、必要に応じ、カップリング剤を併用することが好ましい。カップリング剤としては特に限定されるものではなく、例えば、各種のシランカップリング剤やチタネートカップリング剤を用いることができる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。また、その使用量も特に限定されるものではなく、例えば、使用する(C)成分100質量部に対して0.1～5質量部とすることが好ましく、0.5～3質量部とすることがより好ましい。この範囲であれば、諸特性の低下が少なく、上記の(C)成分の使用による特長を効果的に発揮できる。カップリング剤を用いる場合、樹脂組成物中に(C)成分を配合した後、カップリング剤を添加する、いわゆるインテグラルブレンド処理方式ではなく、予め無機充填剤にカップリング剤を乾式又は湿式で表面処理した無機充填剤を使用する方式が好ましい。この方法を用いることで、より効果的に上記(C)成分の特長を発現できる。

[0105] 本発明において(C)成分を用いる場合、(C)成分の熱硬化性樹脂組成物への分散性を向上させる目的で、必要に応じ、(C)成分を予め有機溶媒中に分散させたスラリーとして用いてもよい。(C)成分をスラリー化する際に使用される有機溶媒は特に制限はないが、例えば、上述したポリフェニレンエーテル化合物(A')の製造工程で例示した有機溶媒が適用できる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。また、これらの中では、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンが分散性の観点から好ましい。また、スラリーの不揮発分

濃度は特に制限はないが、例えば、無機充填剤の沈降性や分散性の観点から、50～80質量%が好ましく、60～80質量%の範囲とすることがより好ましい。

[0106] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に使用する(D)成分としては、特に制限されるものではないが、例えば、塩素系、臭素系、リン系、及び金属水和物の難燃剤が挙げられる。環境配慮への適合性からは、リン系及び金属水和物系の難燃剤がより好適である。

[0107] リン系難燃剤を用いる場合、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジー2, 6-キシレニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、1, 3-フェニレンビス(ジー2, 6-キシレニルホスフェート)、ビスフェノールA-ビス(ジフェニルホスフェート)、1, 3-フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)等の芳香族リン酸エステル化合物、フェニルホスホン酸ジビニル、フェニルホスホン酸ジアリル及びフェニルホスホン酸ビス(1-ブテニル)等のホスホン酸エステル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸メチル等のホスフィン酸エステル、ビス(2-アリルフェノキシ)ホスファゼン、ジクレジルホスファゼン等のホスファゼン化合物、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、その誘導体である10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシド等、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、リン含有ビニルベンジル化合物、ホスフィン酸化合物の金属塩、赤リン等のリン系難燃剤などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、芳香族リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸エステル、ホスフィン酸化合物の金属塩、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシド及びその誘導体を用いると、高周波特性等の諸特

性と難燃性を両立できるため好ましい。

[0108] 難燃剤がリン系難燃剤である場合、その使用量は特に制限されるものではないが、例えば、固形分換算の熱硬化性樹脂組成物（（C）成分を除くその他成分の総和）中のリン原子の含有量が0.2～5.0質量%であることが好ましく、0.3～3.0質量%であることがより好ましい。リン原子の含有量が0.2質量%以上の場合、さらに良好な難燃性が得られる傾向にある。また、リン原子の含有量が5.0質量%以下である場合、さらに良好な成形性、耐熱性、ガラス転移温度、及び導体との接着性が得られる傾向にある。

[0109] 金属水和物系難燃剤としては、上記の（C）成分において例示した水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。その使用量も上記（C）成分の好適な使用量が適用される。

[0110] 臭素系難燃剤を用いる場合は、例えば、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の臭素化エポキシ樹脂、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエン、エチレンビス（ペンタブロモフェニル）、エチレンビステトラブロモフタルイミド、1,2-ジブロモ-4-（1,2-ジブロモエチル）シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス（トリブロモフェノキシ）エタン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレン、2,4,6-トリス（トリブロモフェノキシ）-1,3,5-トリアジン等の臭素化添加型難燃剤、トリブロモフェニルマレイミド、トリブロモフェニルアクリレート、トリブロモフェニルメタクリレート、テトラブロモビスフェノールA型ジメタクリレート、ペンタブロモベンジルアクリレート、臭素化スチレン等の不飽和二重結合基含有の臭素化反応型難燃剤などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。また、これらの中でも、エチレンビス（ペンタブロモフェニル）、エチレンビステトラブロモフタルイミド、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレン及び2,4,6-トリス（トリブロモフェノキシ）-1,3,5-トリアジン

を用いると、高周波特性、耐熱性、導体との接着性、ガラス転移温度等の優れた諸特性と優れた難燃性とを両立できるため好ましい。

[0111] 難燃剤が臭素系難燃剤である場合、その使用量は、特に制限されるものではないが、例えば、固形分換算の熱硬化性樹脂組成物（（C）成分を除く他成分の総和）中の臭素原子の含有量が3～30質量%であることが好ましく、5～25質量%であることがより好ましい。臭素原子の含有量が3質量%以上の場合、良好な難燃性が得られる。また、臭素原子の含有量が30質量%以下の場合、良好な成形性、耐熱性、ガラス転移温度、及び導体との接着性が得られる。

[0112] また、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、三酸化アンチモン、モリブデン酸亜鉛等の無機系難燃助剤も含有することができる。無機系難燃助剤を使用する場合の使用量は、特に制限されるものではないが、例えば、固形分換算の熱硬化性樹脂組成物（（A）成分と（B）成分の総和）100質量部に対して、0.1～20質量部とすることが好ましく、0.1～10質量部とすることがより好ましい。このような範囲で無機系難燃助剤を用いると、良好な耐薬品性が得られる。

[0113] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に（E）成分を含有させる場合、使用する（B）成分の種類に合せて好適な（E）成分を用いることができる。（B）成分としてエポキシ樹脂を用いる場合の（E）成分としては、例えば、各種イミダゾール化合物及びその誘導体、各種第3級アミン化合物、各種第4級アンモニウム化合物、トリフェニルホスフィン等の各種リン系化合物などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、各種イミダゾール化合物及びその誘導体や各種リン系化合物を用いることが、耐熱性、ガラス転移温度、及び保存安定性等の観点から好ましい。

[0114] （B）成分としてシアネートエステル樹脂を用いる場合の（E）成分としては、例えば、各種イミダゾール化合物及びその誘導体、マンガン、コバルト、亜鉛等のカルボン酸塩、これら遷移金属のアセチルアセトン錯体等の有

機金属化合物などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、有機金属化合物を用いることが、耐熱性、ガラス転移温度、及び保存安定性等の観点から好ましい。

[0115] (B)成分としてマレイミド化合物を用いる場合の(E)成分としては、例えば、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒、トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン等のアミン化合物、メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物、第3級アミン化合物、第4級アンモニウム化合物、トリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジクミルパーオキシaid、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン等の有機過酸化物などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用して用いてもよい。これらの中でも、イミダゾール化合物、有機過酸化物を用いることが、耐熱性、ガラス転移温度、及び保存安定性の観点から好ましく、イミダゾール化合物と有機過酸化物とを併用することが、耐熱性、ガラス転移温度、高弾性率性、及び低熱膨張特性をより高めることができるため特に好ましい。

[0116] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に(E)成分を含有させる場合、その使用量は、特に制限されるものではないが、例えば、本発明の(A)成分及び(B)成分の総和(固形分換算)100質量部に対して0.01~10質量部とすることが好ましく、0.01~5質量部とすることがより好ましい。このような範囲で(E)成分を用いると、さらに良好な耐熱性、及び保存安定性を得られる傾向にある。

[0117] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に使用する(F)成分のフェノール系酸化防止剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ピロガロール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-

t-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ステアリル-β-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-β-(3-tert-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]エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン及び1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンを用いることが、絶縁信頼性の向上効果に特に優れるため好ましい。

[0118] 前記(F)成分の使用量は、特に制限はないが、例えば、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して0.01~5質量部の範囲で配合することによって、誘電特性、耐熱性、ガラス転移温度、金属との接着性等を悪化させることなく、絶縁信頼性を効果的に向上できる。

[0119] 本発明においては、上記(A)成分、(B)成分及び必要に応じて配合される(C)~(F)成分を含有する熱硬化性樹脂組成物を硬化させた際の硬化物のガラス転移温度が200℃以上であることが好ましい。ガラス転移温度が200℃以上であることにより、良好なんだ耐熱性、スルーホール接続信頼性、電子部品等を製造する際の優れた加工性が得られる。

[0120] 本発明の熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、任意に公知の熱可塑性樹脂、エラストマー等の樹脂材料、カップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤

、帯電防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、滑剤等の各種添加剤等を含有させることができる。これらの使用量は特に限定されるものではない。

[0121] 本発明の熱硬化性樹脂組成物、及び樹脂ワニスは、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、必要に応じて併用される（Ｃ）～（Ｆ）成分、及び各種添加剤、並びに、必要に応じ、有機溶媒を公知の方法で混合し、攪拌しながら溶解又は分散させることにより得ることができる。この際、混合順序、混合及び攪拌時の温度及び時間等の条件は、特に限定されず任意に設定することができる。

本発明の樹脂ワニスは、本発明の熱硬化性樹脂組成物と有機溶剤とを用い、該熱硬化性樹脂組成物を有機溶媒に溶解又は分散させて得られるものである。また、樹脂ワニスとする場合、プリプレグを製造する際の適した塗作業性（ワニス粘度、ワニス濃度）に合わせて、必要に応じて有機溶媒を除去又は追加することができる。樹脂ワニスを製造する際又は追加する際に必要に応じて使用される有機溶媒としては、特に限定するものではないが、例えば、上記のポリフェニレンエーテル化合物（Ａ'）の製造時に例示されたものが適用できる。これらは１種類を単独で用いても、２種類以上を併用してもよい。

なお、本明細書において「樹脂ワニス」とは「有機溶媒を含有する樹脂組成物」と組成的には同義である。

[0122] また、樹脂ワニスを調製する際のワニス中の固形分（不揮発分）濃度は、上述したように塗作業性に合わせて設定できるが、例えば、３０～８０質量％の範囲となるように有機溶媒の使用量を調節することが好ましい。この範囲の樹脂ワニスを用いることで、基材への含浸性や製造されるプリプレグの外観が良好で、かつ所望の厚み（後述するプリプレグ中の樹脂含有率）となるようなプリプレグの製造が容易となる。

[0123] 本発明のプリプレグは、本発明の熱硬化性樹脂組成物（樹脂ワニス）を、シート状繊維補強基材に塗工し、乾燥させて得られるものである。乾燥条件としては、乾燥炉中で通常、８０～２００℃の温度で、１～３０分間加熱乾燥し、半硬化（Ｂステージ化）させることにより本発明のプリプレグを製造

することができる。この際、該基材に対する本発明の熱硬化性樹脂組成物の付着量は、乾燥後のプリプレグ中の樹脂含有率として30～90質量%となるように塗工することが好ましい。樹脂含有率を上記の範囲とすることで積層板とした際、良好な成形性が得られる。

[0124] プリプレグのシート状繊維補強基材としては、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている公知のものが用いられる。その材質としては、例えば、Eガラス、NEガラス、Sガラス、Qガラス等の無機繊維、ポリイミド、ポリエステル、テトラフルオロエチレン等の有機繊維などが挙げられ、織布、不織布、チョップドストランドマット等の形状を有するものが使用できる。また、シート状繊維補強基材の厚みは特に制限されず、例えば、約0.02～0.5mmのものをを用いることができる。また、カップリング剤等で表面処理したものや、機械的に開繊処理を施したものが、樹脂ワニスを含浸性、積層板とした際の耐熱性、耐吸湿性、及び加工性の観点から好適に使用できる。

[0125] 本発明の積層板は、本発明のプリプレグを1枚以上重ね、その片面又は両面に金属箔を配置し、加熱加圧成形して得られるものである。金属箔としては、例えば、銅箔及びアルミニウム箔等が挙げられる。加熱加圧成形の条件は特に制限されるものではなく、例えば、温度が100℃～300℃、圧力が0.2～10.0MPa、時間が0.1～5時間の範囲で実施することができる。また加熱加圧成形は真空プレス等を用いて真空状態を0.5～5時間保持することが好ましい。

また、本発明の多層プリント配線板は、本発明のプリプレグ又は金属張積層板を用いて形成されるものである。本発明の多層プリント配線板は、本発明のプリプレグ又は金属張積層板を用いて、公知の方法によって、穴開け加工、金属めっき加工、金属箔のエッチング等による回路形成加工及び多層化接着加工を行うことによって製造することができる。

[0126] 以上、本発明の好適な実施形態を説明したが、これらは本発明の説明のための例示であり、本発明の範囲をこれらの実施形態にのみ限定する趣旨では

ない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で、上記実施形態とは異なる種々の態様で実施することができる。

実施例

[0127] 以下、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0128] [ポリフェニレンエーテル誘導体（A）の製造]

下記手順、表1の配合量に従って、分子中にN-置換マレイミド基を有するポリフェニレンエーテル誘導体（A）を製造した。

[0129] （製造例A-1：ポリフェニレンエーテル誘導体（A-1）の製造）

温度計、還流冷却管、攪拌装置を備えた加熱及び冷却可能な容積2リットルのガラス製フラスコ容器に、トルエン、数平均分子量が約16000のポリフェニレンエーテル、p-アミノフェノールを投入し、フラスコ内の温度を90℃に設定、保温して攪拌しながら溶解した。溶解を目視で確認した後、t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネートとナフテン酸マンガンを添加し、溶液温度90℃で4時間反応させた後、70℃に冷却して分子末端に一級アミノ基を有するポリフェニレンエーテル化合物（A'）を得た。この反応溶液を少量取り出し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、測定を行ったところ、p-アミノフェノールに由来するピークが消失し、かつポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量は約9200であった。また少量取り出した反応溶液をメタノール／ベンゼン混合溶媒（混合質量比：1：1）に滴下、再沈殿させて精製した固形分（反応生成物）のFT-IR測定を行ったところ、3400cm⁻¹付近の一級アミノ基由来ピークの出現が確認された。

数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、標準ポリスチレンを用いた検量線から換算した。検量線は、標準ポリスチレン：TSK standard POLYSTYRENE（Type；A-2500、A-5000、F-1、F-2、F-4、F-10、F-20、F-40）〔東ソー株式会社製、商品名〕を用いて3次式で近似した

。GPCの条件は、以下に示す。

装置：（ポンプ：L-6200型〔株式会社日立ハイテクノロジーズ製〕）、

（検出器：L-3300型RI〔株式会社日立ハイテクノロジーズ製〕）、

（カラムオープン：L-655A-52〔株式会社日立ハイテクノロジーズ製〕）

カラム：ガードカラム；TSK Guardcolumn HHR-L
+ カラム；TSK gel-G4000HHR+TSK gel-G2000HHR（すべて東ソー株式会社製、商品名）

カラムサイズ：6.0×40mm（ガードカラム）、7.8×300mm（カラム）

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：30mg/5mL

注入量：20μL

流量：1.00mL/分

測定温度：40℃

[0130] 次に上記反応溶液に、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン、プロピレングリコールモノメチルエーテルを加えて、攪拌しながら液温を昇温し、120℃で保温しながら4時間反応させた後、冷却及び200メッシュ濾過してポリフェニレンエーテル誘導体（A-1）を製造した。この反応溶液を少量取り出し、上記同様に再沈殿、精製した固形物のFT-IR測定を行い、 3400 cm^{-1} 付近の一級アミノ基由来ピークの消失と、 $1700\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ のマレイミドのカルボニル基のピークの出現が確認された。またこの固形物のGPC（上記と同条件）を測定したところ、数平均分子量は約9400であった。

[0131] （製造例A-2：ポリフェニレンエーテル誘導体（A-2）の製造）

製造例A-1において、ビス（4-マレイミドフェニル）メタンの代わり

に、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドを用い、各成分を表1に示す配合量で用いたこと以外は、製造例A-1と同様にして製造例A-2のポリフェニレンエーテル誘導体(A-2)を製造した。ポリフェニレンエーテル誘導体(A-2)の数平均分子量は約9400であった。

[0132] (製造例A-3: ポリフェニレンエーテル誘導体(A-3)の製造)

製造例A-1において、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンの代わりに、2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパンを用い、各成分を表1に示す配合量で用いたこと以外は、製造例A-1と同様にして製造例A-3のポリフェニレンエーテル誘導体(A-3)を製造した。ポリフェニレンエーテル誘導体(A-3)の数平均分子量は約9500であった。

[0133] (製造例A-4: ポリフェニレンエーテル誘導体(A-4)の製造)

製造例A-1において、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンの代わりに、ポリフェニルメタンマレイミドを用い、各成分を表1に示す配合量で用いたこと以外は、製造例A-1と同様にして製造例A-4のポリフェニレンエーテル誘導体(A-4)を製造した。ポリフェニレンエーテル誘導体(A-4)の数平均分子量は約9400であった。

[0134] (製造例A-5: ポリフェニレンエーテル誘導体(A-5)の製造)

製造例A-1において、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンの代わりに、1, 6-ビスマレイミド-(2, 2, 4-トリメチル)ヘキサンを用い、各成分を表1に示す配合量で用いたこと以外は、製造例A-1と同様にして製造例A-5のポリフェニレンエーテル誘導体(A-5)を製造した。ポリフェニレンエーテル誘導体(A-5)の数平均分子量は約9300であった。

[0135] (製造例A-6: ポリフェニレンエーテル誘導体(A-6)の製造)

製造例A-1において、p-アミノフェノールの代わりに、m-アミノフェノールを用いたこと以外は、製造例A-1と同様にして製造例A-6のポ

リフェニレンエーテル誘導体（A-6）を製造した。ポリフェニレンエーテル誘導体（A-6）の数平均分子量は約9400であった。

[0136]（製造例A-7：ポリフェニレンエーテル誘導体（A-7）の製造）

製造例A-3において、p-アミノフェノール及び2,2-ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン等を用い、各成分を表1に示す配合量で用いたこと以外は、製造例A-3と同様にして製造例A-7のポリフェニレンエーテル誘導体（A-7）を製造した。ポリフェニレンエーテル誘導体（A-7）の数平均分子量は約4000であった。

[0137]（製造例A-8：ポリフェニレンエーテル誘導体（A-8）の製造）

製造例A-3において、p-アミノフェノール及び2,2-ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン等を用い、各成分を表1に示す配合量で用いたこと以外は、製造例A-3と同様にして製造例A-8のポリフェニレンエーテル誘導体（A-8）を製造した。ポリフェニレンエーテル誘導体（A-8）の数平均分子量は約5000であった。

[0138]（製造例A-9：ポリフェニレンエーテル誘導体（A-9）の製造）

製造例A-3において、p-アミノフェノール及び2,2-ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン等を用い、各成分を表1に示す配合量で用いたこと以外は、製造例A-3と同様にして製造例A-9のポリフェニレンエーテル誘導体（A-9）を製造した。ポリフェニレンエーテル誘導体（A-9）の数平均分子量は約12000であった。

[0139]（製造例A-10：ポリフェニレンエーテル誘導体（A-10）の製造）

製造例A-3において、p-アミノフェノール及び2,2-ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン等を用い、各成分を表1に示す配合量で用いたこと以外は、製造例A-3と同様にして製造例A-10のポリフェニレンエーテル誘導体（A-10）を製造した。ポリフェニレンエーテル誘導体（A-10）の数平均分子量は約13000であった。

[0140] [低分子量ポリフェニレンエーテルの製造]

下記手順、表1の配合量に従って、比較材料である低分子量ポリフェニレ

ンエーテル（R-1～2）を製造した。

[0141]（比較製造例 R-1：低分子量ポリフェニレンエーテル（R-1）の製造）

温度計、還流冷却管、攪拌装置を備えた加熱及び冷却可能な容積 2 リットルのガラス製フラスコ容器に、トルエン、数平均分子量が約 16000 のポリフェニレンエーテル、ビスフェノール A を投入した。液温を 80℃ に保温して攪拌、溶解した。溶解を目視で確認した後、*t*-ブチルペルオキシソプロピルモノカーボネート、及びナフテン酸コバルトを配合し、1 時間反応させることによって低分子量ポリフェニレンエーテル（R-1）を得た。この低分子量ポリフェニレンエーテル（R-1）の GPC（ポリスチレン換算、溶離液：テトラヒドロフラン）を測定したところ約 8000 であった。

[0142]（比較製造例 R-2：低分子量ポリフェニレンエーテル（R-2）の製造）

前記製造例 R-1 において、ビスフェノール A を用い、各成分を表 1 に示す配合量で用いたこと以外は比較製造例 R-1 と同様にして低分子量ポリフェニレンエーテル溶液を得た。この溶液に多量のメタノールを加えて低分子量ポリフェニレンエーテルを再沈殿させた後、減圧下 80℃／3 時間で乾燥して有機溶媒を除去して固形の低分子量ポリフェニレンエーテル（R-2'）を得た。次いで、この得られた低分子量ポリフェニレンエーテル（R-2'）、クロロメチルスチレン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、トルエンを温度計、還流冷却管、攪拌装置及び滴下ロートを備えた加熱及び冷却可能な容積 2 リットルのガラス製フラスコ容器に投入した。液温を 75℃ に保温して攪拌、溶解した後、この溶液に水酸化ナトリウム水溶液を 20 分間で滴下し、75℃ で更に 4 時間攪拌し、反応させた。次に、10% 塩酸水溶液でフラスコ内容物を中和した後、多量のメタノールを追加して再沈殿させた後、ろ過した。ろ過物をメタノール 80 と水 20 の比率の混合液で 3 回洗浄した後、減圧下 80℃／3 時間乾燥して、末端をエテニルベンジル化した低分子量ポリフェニレンエーテル（R-2）を得た。この低分子量ポリフェニレンエーテル（R-2）の GPC（ポリスチレン換算、溶離液：テトラヒドロフラン）を測定したところ約 3000 であった。

[0143] [ポリフェニレンエーテル変性ブタジエンプレポリマーの製造]

下記手順、表1の配合量に従って、比較材料であるポリフェニレンエーテル変性ブタジエンプレポリマー（R-3）を製造した。

[0144] （比較製造例R-3：ポリフェニレンエーテル変性ブタジエンプレポリマー（R-3）の製造）

温度計、還流冷却管、減圧濃縮装置、攪拌装置を備えた加熱及び冷却可能な容積2リットルのガラス製フラスコ容器に、トルエン、数平均分子量が約16000のポリフェニレンエーテルを投入し、フラスコ内の温度を90℃に設定して攪拌溶解した。次いで、ポリブタジエン樹脂、ビス（4-マレイミドフェニル）メタンを入れ、攪拌、溶解させた。液温を110℃にした後、反応開始剤として、1, 1-ビス（t-ヘキシルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンを配合し、攪拌しながら1時間反応させて、ポリフェニレンエーテルの存在下でブタジエン樹脂とビスマレイミドを予備反応させた。更に液温を80℃に設定後、攪拌しながら溶液の固形分濃度が45質量%となるように減圧濃縮後、冷却して比較製造例R-3のポリフェニレンエーテル変性ブタジエンプレポリマー溶液を得た。このポリフェニレンエーテル変性ブタジエンプレポリマー（R-3）溶液中のビス（4-マレイミドフェニル）メタンの転化率（100からビス（4-マレイミドフェニル）メタンの未転化分（測定値）を引いた値）をGPC（ポリスチレン換算、溶離液：テトラヒドロフラン）により測定したところ30%であった。

[0145] [ポリアミノビスマレイミド化合物（B-1～4）及びフェノール変性シアネートプレポリマー（B-5）の製造]

下記手順、表2の配合量に従って、ポリアミノビスマレイミド化合物（B-1～4）及びフェノール変性シアネートプレポリマー（B-5）を製造した。

[0146] （製造例B-1：ポリアミノビスマレイミド化合物（B-1）の製造）

温度計、還流冷却管、攪拌装置を備えた加熱及び冷却可能な容積1リットルのガラス製フラスコ容器に、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン、4

、4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-ジフェニルメタン及びプロピレングリコールモノメチルエーテルを投入し、液温を120℃に保ったまま、攪拌しながら3時間反応させた後、冷却及び200メッシュ濾過して製造例B-1のポリアミノビスマレイミド化合物(B-1)を製造した。

[0147] (製造例B-2: ポリアミノビスマレイミド化合物(B-2)の製造)

製造例B-1において、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンと4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-ジフェニルメタンの代わりに、2,2'-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパンと2,2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンを表2に示す配合量で用いたこと以外は、製造例B-1と同様にして製造例B-2のポリアミノビスマレイミド化合物(B-2)を製造した。

[0148] (製造例B-3: ポリアミノビスマレイミド化合物(B-3)の製造)

製造例B-1において、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンと4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-ジフェニルメタンの代わりに、2,2'-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパンと4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリンを表2に示す配合量で用いたこと以外は、製造例B-1と同様にして製造例B-3のポリアミノビスマレイミド化合物(B-3)を製造した。

[0149] (製造例B-4: ポリアミノビスマレイミド化合物(B-4)の製造)

製造例B-1において、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンと4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-ジフェニルメタンの代わりに、2,2'-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド及び4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリンを表2に示す配合量で用いたこと以外は、製造例B-1と同様にして製造例B-4のポリアミノビスマレイミド化合物(B-4)を製造した。

[0150] (製造例B-5: フェノール変性シアネートプレポリマー(B-5)の製造)

)

温度計、還流冷却管、攪拌装置を備えた加熱及び冷却可能な容積 1 リットルのガラス製フラスコ容器に、トルエン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、p-(α -クミル)フェノールを投入し、溶解を目視で確認した後に液温を 110℃に保ったまま、攪拌しながら反応触媒としてナフテン酸亜鉛を投入して 3 時間反応させた後、冷却及び 200 メッシュ濾過して、製造例 B-5 のフェノール変性シアネートプレポリマー溶液 (B-5) を製造した。

[0151] [調製例 1 ~ 20、比較調製例 1 ~ 7 の熱硬化性樹脂組成物 (樹脂ワニス) の調製]

上記で得られた製造例 A-1 ~ 10 のポリフェニレンエーテル誘導体、製造例 B-1 ~ 4 のポリアミノビスマレイミド化合物、製造例 B-5 のフェノール変性シアネートプレポリマー、比較製造例 R-1 ~ 2 の低分子量ポリフェニレンエーテル及び比較製造例 R-3 のポリフェニレンエーテル変性ブタジエンプレポリマー、並びに前記数平均分子量が約 16000 の一般的なポリフェニレンエーテル、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド化合物及びトリアリルイソシアヌレート等の各種熱硬化性樹脂、無機充填剤、難燃剤、硬化促進剤、有機溶媒等を用いて、これらの材料を表 3 ~ 5 の配合量に従って室温又は 50 ~ 80℃で加熱しながら攪拌、混合して、固形分 (不揮発分) 濃度約 40 ~ 60 質量%の熱硬化性樹脂組成物 (樹脂ワニス) を調製した。

ここで、無機充填剤の配合量としては、通常、樹脂組成物 (無機充填材を除く) の密度が 1.20 ~ 1.25 g/cm³であり、用いた無機充填剤の密度が 2.2 ~ 3.01 g/cm³であることから、無機充填剤を樹脂組成物 100 質量部に対して 80 質量部配合した場合、30 ~ 34 体積%程度となる。

[0152] なお、表 1 ~ 5 における各材料の略号等は、以下の通りである。

(1) PPO640 (ポリフェニレンエーテル、数平均分子量 : 約 1600

0、SABICイノベティブプラスチックス社製、商品名)

(2) ビスマレイミド化合物

・BMI-1000: ビス(4-マレイミドフェニル)メタン(大和化成工業株式会社製、商品名)

・BMI-5100: 3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド(大和化成工業株式会社製、商品名)

・BMI-4000: 2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン(大和化成工業株式会社製、商品名)

・BMI-2300: ポリフェニルメタンマレイミド(大和化成工業株式会社製、商品名)

・BMI-TMH: 1, 6-ビスマレイミド-(2, 2, 4-トリメチル)ヘキサン(大和化成工業株式会社製、商品名)

(3) エポキシ樹脂

・NC-3000H: ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、商品名)

・NC-7000L: ナフトールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、商品名)

(4) シアネートエステル樹脂

・BADCY: 2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン(ロンザ社製、商品名)

・BA230S: 2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのプレポリマー(固形分75質量%、ロンザ社製、商品名)

(5) ジアミン化合物

・KAYAHARD-AA: 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-ジフェニルメタン(日本化薬株式会社製、商品名)

・BAPP: 2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(和歌山精化工業株式会社製、商品名)

・ビスアニリン-P: 4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチル

エチリデン)] ビスアニリン (三井化学株式会社製、商品名)

・ビスアニリン-M: 4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)] ビスアニリン (三井化学株式会社製、商品名)

(6) ポリブタジエン樹脂

・B - 3 0 0 0 : ブタジエンホモポリマー (数平均分子量 : 約 3 0 0 0、日本曹達株式会社製、商品名)

(7) トリアリルイソシアヌレート

・T A I C : トリアリルイソシアヌレート (日本化成株式会社製、商品名)

(8) 相容化剤

・タフプレン A : スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名)

(9) クロロメチルスチレン

・C M S : p - クロロメチルスチレン / m - クロロメチルスチレン比 = 5 0 / 5 0 (東京化成工業株式会社製、商品名)

(1 0) 無機充填剤

・S C - 2 0 5 0 K N G : 球状溶融シリカ (平均粒子径 : 0 . 5 μ m、表面処理 : ビニルシランカップリング剤 (1 質量% / 固形分)、分散媒 : メチルイソブチルケトン (M I B K)、固形分濃度 7 0 質量%、密度 2 . 2 g / cm^3 、株式会社アドマテックス製、商品名)

・A I O O H : ベーマイト型水酸化アルミニウム、密度 3 . 0 g / cm^3 (河合石灰工業株式会社製、商品名)

(1 1) 難燃剤

・H C A - H Q : 1 0 - (2 , 5 - ジヒドロキシフェニル) - 9 , 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサー - 1 0 - ホスファフェナントレン - 1 0 - オキシド (リン含有量 : 9 . 6 質量%、三光株式会社製、商品名)

・O P - 9 3 5 : ジアルキルホスフィン酸アルミニウム塩 (リン含有量 : 2 3 . 5 質量%、クラリアント社製、商品名)

・PX-200: 1, 3-フェニレンビス (ジ-2, 6-キシレニルホスフェート) (芳香族縮合型リン酸エステル、リン含有量: 9質量%、大八化学工業株式会社製、商品名)

(12) 反応触媒及び硬化促進剤

・パーブチル-1: t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート (日油株式会社製、商品名)

・パーヘキサTMH: 1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (日油株式会社製、商品名)

・パーブチル-P: α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン (日油株式会社製、商品名)

・G-8009L: イソシアネートマスクイミダゾール (第一工業製薬株式会社製、商品名)

[0153]

[表1]

【表1】

項目	製造例										比較製造例		
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	R-1	R-2	R-3
ポリフェニレンエーテル	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	-	4.8	3.8	0.8	0.65	-	-	-
	-	-	-	-	-	1.35	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フェノール化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	3.8	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ビスフェノールA	4.5	-	-	-	-	4.5	-	-	-	-	-	-	60
	-	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	7.2	-	-	-	25	20	4.3	3.5	-	-	-
	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ビスマレイミド化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリブタジエン樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200
	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.9	2.9	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応触媒	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.027	0.0027	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
有機溶媒	190	190	190	190	190	190	200	200	200	200	305	250	850
	10	12	15	13	9	10	50	40	8	6	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
低分子量 ポリフェニレンエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.25	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	-
相関移動触媒	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
金属水酸化物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
有機溶媒	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(配合量は、質量部)

[0154]

[表2]

【表2】

項目		製造例				
		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
ビスレイシド化合物(a)	BMI-1000	100	-	-	-	-
	BMI-4000	-	100	100	50	-
	BMI-5100	-	-	-	50	-
ジアミン化合物(b)	KAYAHARD-AA	14	-	-	-	-
	BAPP	-	15	-	-	-
	ビスアクリン-P	-	-	12	-	-
	ビスアクリン-M	-	-	-	14	-
シアネートエステル樹脂	BADCY	-	-	-	-	100
フェノール化合物	p-(α -ナイル)フェノール	-	-	-	-	1.55
反応触媒	ナフテン酸亜鉛	-	-	-	-	0.03
有機溶媒	トルエン	-	-	-	-	44
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	50	50	48	50	-

(配合量は、質量部)

[0155] [表3]

【表3】

項目		調製例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリフェニルエーテル誘導体(A)	(A-1) (固形分35質量%)	100	100	100	100	-	-	-	-	-	-
	(A-2) (固形分35質量%)	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	(A-3) (固形分35質量%)	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
	(A-4) (固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	(A-5) (固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	(A-6) (固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
	(A-7) (固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	(A-8) (固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-9) (固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-10) (固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
熱硬化性樹脂(B)	BMI-4000	35	25	-	-	-	-	-	-	-	-
	NC-3000H	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-
	NC-7000L	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
	BA-230S (固形分75質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
	(B-1) (固形分70質量%)	-	-	50	-	-	-	-	-	-	50
	(B-2) (固形分70質量%)	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
	(B-3) (固形分70質量%)	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
	(B-4) (固形分70質量%)	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
無機充填剤(C)	(B-5) (固形分70質量%)	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
	SC-2050KNG (固形分70質量%)	-	35	-	90	90	90	85	80	80	90
難燃剤(D)	AlOOH	-	25	60	-	-	-	-	-	-	-
	OP-935	-	-	-	6	6	6	5	6	8	6
	HCA-HQ	-	-	-	5	5	-	4	2	-	-
	PX-200	-	-	-	-	-	5	-	-	-	5
硬化促進剤(E)	パーブチル-P	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	-	-	-	0.7
	G-8009L (固形分50質量%)	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.1	-	0.7
	ナフテン酸亜鉛	-	-	-	-	-	-	-	0.005	0.007	-
有機溶媒	メチルエチルケトン	-	15	30	20	20	20	15	15	15	15
	シクロヘキサン	5	5	-	-	-	-	-	-	-	-

(配合量は、質量部)

[0156] [表4]

【表4】

項目		調製例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ポリフェニレンエーテル誘導体(A)	(A-1) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	10
	(A-2) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
	(A-3) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
	(A-4) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-5) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-6) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-7) (固形分35質量%)	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-8) (固形分35質量%)	—	100	100	—	—	—	—	—	—	—
	(A-9) (固形分35質量%)	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—
	(A-10) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	100	100	—	—	—
熱硬化性樹脂(B)	BMI-4000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	NC-3000H	15	—	15	—	15	—	15	—	—	—
	NC-7000L	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BA-230S (固形分75質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B-1) (固形分70質量%)	—	50	—	50	—	50	—	—	—	—
	(B-2) (固形分70質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B-3) (固形分70質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B-4) (固形分70質量%)	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
	(B-5) (固形分70質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	12.5	95
無機充填剤(C)	SC-2050KNG (固形分70質量%)	85	90	85	90	85	90	85	90	60	90
	AlOOH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
難燃剤(D)	OP-935	5	6	5	6	5	6	5	6	4	6
	HCA-HQ	4	—	4	—	4	—	4	5	—	—
	PX-200	—	5	—	5	—	5	—	—	2	3
硬化促進剤(E)	ハーフチル-P	—	0.7	—	0.7	—	0.7	—	0.7	—	—
	G-8009L (固形分50質量%)	0.3	0.7	0.3	0.7	0.3	0.7	0.3	0.7	—	—
	ナフテン酸亜鉛	—	—	—	—	—	—	—	—	0.003	0.02
有機溶媒	メチルエチルケトン	15	20	15	35	15	35	15	20	5	30
	シクロヘキサン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(配合量は、質量部)

[0157]

[表5]

【表5】

項目		比較調製例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリフェニレンエーテル	PPO640	35	35	35	35	—	—	—
低分子量 ポリフェニレンエーテル	(R-1) (固形分25質量%)	—	—	—	—	100	—	—
	(R-2)	—	—	—	—	—	70	—
ポリフェニレンエーテル変性 ブタジエンブレポリマー	(R-3) (固形分45質量%)	—	—	—	—	—	—	100
熱硬化性樹脂	BMI-4000	35	—	—	—	—	—	—
	NC-3000H	—	—	15	—	—	—	—
	BA-230S (固形分75質量%)	—	—	—	30	—	—	—
	TAIC	—	—	—	—	37	30	—
	(B-1) (固形分70質量%)	—	50	—	—	—	—	—
相容化剤	タフレンA	—	—	—	—	4	—	—
無機充填剤	SC-2050KNG (固形分70質量%)	—	—	85	80	85	50	50
	AlOOH	—	60	—	—	—	—	—
難燃剤	OP-935	—	—	5	8	9	12	5
	HCA-HQ	—	—	4	—	—	—	4
硬化促進剤	ハーフチルP	0.7	0.7	—	—	2.5	2.5	1.2
	G-8009L (固形分50質量%)	0.7	0.7	0.3	—	—	—	—
	ナフチン酸亜鉛	—	—	—	0.007	—	—	—
有機溶媒	トルエン	70	70	70	70	30	100	20
	メチルエチルケトン	—	40	20	20	—	—	—
	シクロヘキサノン	30	—	—	—	—	—	—

(配合量は、質量部)

[0158] [熱硬化性樹脂組成物及び樹脂ワニスの相容性評価]

上記で得られた樹脂ワニス及びこれを160℃で10分間乾燥して有機溶媒を揮発させた後の熱硬化性樹脂組成物の外観を目視で観察して、それぞれの相容性（巨視的（マクロ）な相分離やムラの有無）を以下の基準に従い評価した。すなわち、巨視的（マクロ）とは目視で観察が可能であることをいう。その評価結果を下記のプリプレグ及び銅張積層板の特性評価結果と共に表6～8に示す。なお、調製例1～20の樹脂ワニスをを用いた評価が実施例1～20に、比較調製例1～7の樹脂ワニスをを用いた評価が比較例1～7にそれぞれ相当する。

○：巨視的（マクロ）な相分離や不均一なムラがない。

×：巨視的（マクロ）な相分離や不均一なムラがある。

[0159] [プリプレグ及び銅張積層板の作製]

上記工程により得られた樹脂ワニスを、厚さ0.1mmのガラス布（Eガラス、日東紡績株式会社製）に塗工した後、160℃で7分間加熱乾燥して、樹脂含有量（樹脂分）約54質量%のプリプレグを作製した。これらのプリプレグ6枚を重ね、その上下に、厚さ18μmのロープロファイル銅箔（FV-WS、M面Rz：1.5μm、古河電気工業株式会社製）をM面が接するように配置し、温度230℃（ただし、比較例調製例5～6は200℃）、圧力3.9MPa、時間180分間の条件で加熱加圧成形して、両面銅張積層板（厚さ：0.8mm）を作製した。なお、調製例1～20の樹脂ワニスを用いて作製したプリプレグ及び銅張積層板が実施例1～20に、比較調製例1～7の樹脂ワニスを用いて作製したプリプレグ及び銅張積層板が比較例1～7にそれぞれ相当する。

[0160] [プリプレグの外観評価]

上記で得られたプリプレグの外観を観察した。外観は目視により評価し、プリプレグ表面に多少なりともムラ、スジ、発泡、相分離等があり、不均一又は表面平滑性に欠けるものを×とし、前記のような外観上の異常がないものを○とした。その評価結果を表6～8に示す。

[0161] [銅張積層板の特性評価]

上記で得られた銅張積層板について、成形性、誘電特性、銅箔引きはがし強さ、ガラス転移温度、熱膨張係数、はんだ耐熱性及び難燃性を評価した。その評価結果を表6～8に示す。銅張積層板の特性評価方法は、以下の通りである。

[0162] (1) 成形性

両面の銅箔をエッチングした積層板の外観を観察して成形性を評価した。成形性は目視により評価し、多少なりともムラ、スジ、カスレ、ボイド等があり、均一性又は表面平滑性に欠けるものを×、前記のような外観上の異常がないものを○とした。

(2) 誘電特性

誘電特性（比誘電率、誘電正接）は、JPCA-TM001（トリプレー

ト共振器法)に準拠して、3GHz帯及び10GHz帯で測定した。

(3) 銅箔引きはがし強さ(導体との接着性)

銅箔引きはがし強さは、JIS-C-6481に準拠して測定した。

(4) はんだ耐熱性

はんだ耐熱性は、両面の銅箔をエッチングした50mm角の試験片を用いて、常態及びプレッシャークッカーテスト(PCT)用装置(条件:121℃、2.2気圧)中に所定時間(1、3及び5時間)処理した後のものを、288℃の溶融はんだ中にそれぞれ3枚ずつ20秒間浸漬した後の試験片の外観を目視で観察した。なお、表中の数字は、はんだ浸漬後の試験片3枚のうち、積層板内に膨れやミーズリングの発生等の異常が認められなかったものの枚数を意味する。

(5) ガラス転移温度(T_g)及び熱膨張係数

T_g及び熱膨張係数(板厚方向、温度範囲:30~150℃)は、両面の銅箔をエッチングした5mm角の試験片を用いて、TMA(TAインスツルメント社製、Q400)により、IPC法に準拠して測定した。

(6) 難燃性

難燃性は、UL-94垂直試験法に準拠して測定した。

[0163]

[0165] [表8]

【表8】

項目		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	
ワニス	相容性(外観)	×	×	×	×	○	○	○	
	樹脂組成物	×	×	×	×	○	○	○	
	ブリブレグ	×	×	×	×	○	○	○	
	成形性(外観)	×	×	×	×	○	○	○	
積層板	比誘電率	3GHz	3.72	3.83	3.84	3.63	3.67	3.63	3.48
		10GHz	3.70	3.81	3.80	3.61	3.64	3.60	3.46
	誘電正接	3GHz	0.0057	0.0046	0.0059	0.0053	0.0065	0.0037	0.0033
		10GHz	0.0073	0.0071	0.0086	0.0076	0.0089	0.0063	0.0059
	銅箔引き剥がし強さ(kN/m)	常態	0.43	0.48	0.43	0.48	0.48	0.53	0.36
		PCT-1h処理後	2	3	3	3	3	3	3
PCT-3h処理後		0	3	3	3	3	3	3	
PCT-5h処理後		0	1	2	2	1	3	3	
Tg(°C)		0	1	1	0	0	3	3	
CTE(ppm/°C)		195	183	144	194	164	183	187	
難燃性		60	54	57	50	62	47	55	
		燃焼	燃焼	燃焼	V-1	燃焼	V-1	燃焼	

[0166] 表6、表7に示した結果から明らかなように、本発明の実施例においては

、樹脂ワニス、熱硬化性樹脂組成物の相容性及びプリプレグの外観（均一性）に優れる。また、これらを用いて作製した銅張積層板は、成形性、高周波特性（誘電特性）、導体との接着性、はんだ耐熱性、ガラス転移温度、熱膨張特性及び難燃性の大半において良好であり、バランスが取れている。なお、実施例 17 では、積層板の成形性（外観）が「×」となっているが、これは、わずかにムラなどが見られたものであり、実用上は何等問題はないものであった。

一方、表 8 が示すように、比較例においては、樹脂ワニス及び樹脂組成物の相容性やプリプレグの外観（均一性）が劣るものがある（比較例 1～4）。また各比較例の銅張積層板は、成形性、誘電特性、導体との接着性、はんだ耐熱性、ガラス転移温度、熱膨張特性及び難燃性の全てにおいて満足するものはなく、いずれかの特性に劣っていることがわかる。

[0167] 次に、添加剤の効果を確認するための一つの実験として、（F）成分のフェノール系酸化防止剤を添加した熱硬化性樹脂組成物について以下の実験を行った。

[0168] [調製例 21～36、比較調製例 8～15 及び実施例 21～36、比較例 8～15]

前述した製造例 A-1～10 のポリフェニレンエーテル誘導体、製造例 B-1～4 のポリアミノビスマレイミド化合物、製造例 B-5 のフェノール変性シアネートプレポリマー、比較製造例 R-1～2 の低分子量ポリフェニレンエーテル及び比較製造例 R-3 のポリフェニレンエーテル変性ブタジエンプレポリマー、並びに前記数平均分子量が約 16000 の一般的なポリフェニレンエーテル、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド化合物及びトリアリルイソシアヌレート等の各種熱硬化性樹脂、無機充填剤、難燃剤、硬化促進剤、フェノール系の酸化防止剤、有機溶媒等を用いて、これらの材料を表 9～11 の配合量に従って室温又は 50～80℃で加熱しながら攪拌、混合して、固形分（不揮発分）濃度約 40～60 質量%の熱硬化性樹脂組成物（樹脂ワニス）を調製した。

ここで、無機充填剤の配合量としては、樹脂組成物（無機充填剤を除く）の密度が $1.20 \sim 1.25 \text{ g/cm}^3$ であり、用いた無機充填剤の密度が $2.2 \sim 3.01 \text{ g/cm}^3$ であることから、無機充填剤を樹脂組成物100質量部に対して80質量部配合した場合、30～34体積%となる。

[0169] なお、表9～11における各材料の略号等は、前述したとおりであるが、この調製例では、さらに、酸化防止剤として、次のフェノール系酸化防止剤を用いている。

（13）フェノール系酸化防止剤

・AO-20： 1, 3, 5-トリス[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン（株式会社ADEKA製、商品名）

・AO-40： 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)（株式会社ADEKA製、商品名）

・AO-330： 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン（株式会社ADEKA製、商品名）

[0170]

[表9]

【表9】

項目		調製例							
		21	22	23	24	25	26	27	28
ポリフェニレンエーテル誘導体(A)	(A-1) (固形分35質量%)	100	100	100	100	—	—	—	—
	(A-2) (固形分35質量%)	—	—	—	—	100	—	—	—
	(A-3) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	100	—	—
	(A-4) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	100	—
	(A-5) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	100
	(A-6) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-7) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-8) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-9) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A-10) (固形分35質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
熱硬化性樹脂(B)	BMI-4000	35	25	—	—	—	—	—	—
	NC-3000H	—	—	—	—	—	—	15	—
	NC-7000L	—	—	—	—	—	—	—	10
	BA-230S (固形分75質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B-1) (固形分70質量%)	—	—	50	—	—	—	—	—
	(B-2) (固形分70質量%)	—	—	—	50	—	—	—	—
	(B-3) (固形分70質量%)	—	—	—	—	50	—	—	—
	(B-4) (固形分70質量%)	—	—	—	—	—	50	—	—
無機充填剤(C)	(B-5) (固形分70質量%)	—	—	—	—	—	—	—	20
	SC-2050KNG (固形分70質量%)	—	35	—	90	90	90	85	80
難燃剤(D)	AlOOH	—	25	60	—	—	—	—	—
	OP-935	—	—	—	6	6	6	5	6
	HCA-HQ	—	—	—	5	5	—	4	2
硬化促進剤(E)	PX-200	—	—	—	—	—	5	—	—
	パーブチル-P	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	—	—
	G-8009L (固形分50質量%)	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.1
酸化防止剤(F)	ナフテン酸亜鉛	—	—	—	—	—	—	—	0.005
	AO-20	0.10	0.09	—	—	—	—	—	—
	AO-40	—	—	0.10	—	0.10	0.10	—	—
有機溶媒	AO-330	—	—	—	0.10	—	—	0.08	0.07
	メチルエチルケトン	—	15	30	20	20	20	15	15
	シクロヘキサノン	5	5	—	—	—	—	—	—

(配合量は、質量部)

[0171]

[表10]

【表10】

項目		調製例							
		29	30	31	32	33	34	35	36
ポリフェニレンエーテル誘導体(A)	(A-1)(固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	100	10
	(A-2)(固形分35質量%)	-	-	-	-	-	50	-	-
	(A-3)(固形分35質量%)	-	-	-	-	-	50	-	-
	(A-4)(固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-5)(固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-6)(固形分35質量%)	100	-	-	-	-	-	-	-
	(A-7)(固形分35質量%)	-	100	-	-	-	-	-	-
	(A-8)(固形分35質量%)	-	-	100	-	-	-	-	-
	(A-9)(固形分35質量%)	-	-	-	100	-	-	-	-
	(A-10)(固形分35質量%)	-	-	-	-	100	-	-	-
熱硬化性樹脂(B)	BMI-4000	-	-	-	-	-	-	-	-
	NC-3000H	-	-	-	-	-	-	-	-
	NC-7000L	-	-	-	-	-	-	-	-
	BA-230S(固形分75質量%)	30	-	-	-	-	-	-	-
	(B-1)(固形分70質量%)	-	50	50	50	50	-	-	-
	(B-2)(固形分70質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B-3)(固形分70質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B-4)(固形分70質量%)	-	-	-	-	-	50	-	-
	(B-5)(固形分70質量%)	-	-	-	-	-	-	12.5	95
無機充填剤(C)	SC-2050KNG(固形分70質量%)	80	90	90	90	90	90	60	90
	AlOOH	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃剤(D)	OP-935	8	6	6	6	6	6	4	6
	HCA-HQ	-	-	-	-	-	5	-	-
	PX-200	-	5	5	5	5	-	2	3
硬化促進剤(E)	ハーフチル-P	-	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-	-
	G-8009L(固形分50質量%)	-	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-	-
	ナフテン酸亜鉛	0.007	-	-	-	-	-	0.003	0.02
酸化防止剤(F)	AO-20	-	0.10	0.10	0.10	0.10	-	-	-
	AO-40	-	-	-	-	-	0.10	-	-
	AO-330	0.08	-	-	0.1	-	-	0.08	0.10
有機溶媒	メチルエチルケトン	15	15	20	35	35	20	5	30
	シクロヘキサノン	-	-	-	-	-	-	-	-

(配合量は、質量部)

[0172]

[表11]

【表11】

項目		比較調製例												
		8	9	10	11	12	13	14	15					
ポリフェニレンエーテル	PPO640	35	35	35	35	-	-	-	-					
低分子量	(R-1) (固形分25質量%)	-	-	-	-	100	-	-	-					
ポリフェニレンエーテル	(R-2)	-	-	-	-	-	70	-	-					
ポリフェニレンエーテル変性 アジエンポリマー	(R-3) (固形分45質量%)	-	-	-	-	-	-	100	-					
ポリフェニレンエーテル誘導体(A)	(A-1) (固形分35質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-					
熱硬化性樹脂	BMI-4000	35	-	-	-	-	-	-	-					
	NC-3000H	-	-	15	-	-	-	-	-					
	BA-230S (固形分75質量%)	-	-	-	30	-	-	-	-					
	TAIC	-	-	-	-	37	30	-	-					
相容化剤	(B-1) (固形分70質量%)	-	50	-	-	-	-	-	-					
	タフレンA	-	-	-	-	4	-	-	-					
無機充填剤	SC-2050KNG (固形分70質量%)	-	-	85	80	85	50	50	-					
	AlOOH	-	60	-	-	-	-	-	60					
難燃剤	OP-935	-	-	5	8	9	12	5	-					
	HCA-HQ	-	-	4	-	-	-	4	-					
硬化促進剤	パーブチル-P	0.7	0.7	-	-	2.5	2.5	1.2	0.7					
	G-8009L (固形分50質量%)	0.7	0.7	0.3	-	-	-	-	0.7					
	ナフチン酸亜鉛	-	-	-	0.007	-	-	-	-					
有機溶媒	トルエン	70	70	70	70	30	100	20	-					
	メチルエチルケトン	-	40	20	20	-	-	-	30					
	シクロヘキサノール	30	-	-	-	-	-	-	-					

(配合量は、質量部)

[0173] 次いで、得られた熱硬化性樹脂組成物及び樹脂ワニスについて、前述と同様にして相容性の評価を行い、結果を表12～14に示した。なお、調製例

21～36の樹脂ワニスを用いての評価が実施例21～36に、比較調製例8～15の樹脂ワニスを用いての評価が比較例8～15にそれぞれ相当する。

[0174] その後、これらの樹脂ワニスを用いて、前述と同様にして、プリプレグ及び銅張積層板を作製し、得られたプリプレグ及び銅張積層板について、前述したとおりの方法により各種特性を評価するとともに、これに加えて絶縁信頼性について評価した。絶縁信頼性の評価は、次のようにして行った。評価した結果について表12～14に示した。

[0175] (7) 絶縁信頼性 (耐CAF性)

絶縁信頼性は、スルーホール加工 (穴あけ、銅めっき) と表面銅箔のエッチングによりデージーチェーン・テストパターン (スルーホール径: 0.4 mm、スルーホール壁間距離: 0.2 mm) を形成した配線板を作製し、HAST条件 (130℃/85%RH) の恒温高湿下で5.5V印加/500時間処理前後のスルーホール間の絶縁抵抗を測定した (槽内連続測定)。表中の数字は評価したn数=5のうち、試験期間中に、抵抗値が $1 \times 10^{10} \Omega$ 未満となった数を示す。なお、カッコ内は、 $1 \times 10^{10} \Omega$ 未満となったもののうち、 $1 \times 10^5 \Omega$ 未満又は短絡に至った数を意味する。

[0176]

[表12]

【表12】

項目		実施例										
		21	22	23	24	25	26	27	28			
積層板	ウニス	○	○	○	○	○	○	○	○			
	樹脂組成物	○	○	○	○	○	○	○	○			
	プリブレグ	○	○	○	○	○	○	○	○			
	成形性(外観)	○	○	○	○	○	○	○	○			
	比誘電率	3.63	3.59	3.68	3.62	3.52	3.56	3.68	3.55			
		10GHz	3.58	3.68	3.60	3.49	3.53	3.66	3.53			
	誘電正接	0.0042	0.0034	0.0037	0.0032	0.0027	0.0028	0.0044	0.0038			
		10GHz	0.0064	0.0058	0.0060	0.0055	0.0052	0.0067	0.0059			
	銅箔引き剥がし強さ(kN/m)	0.61	0.61	0.59	0.66	0.62	0.68	0.61	0.62			
	常態	3	3	3	3	3	3	3	3			
積層板	PCT-1h処理後	3	3	3	3	3	3	3	3			
	PCT-3h処理後	3	3	3	3	3	3	3	3			
	PCT-5h処理後	3	3	3	3	3	3	3	3			
	Tg(°C)	232	212	210	208	212	215	201	208			
	CTE(ppm/°C)	45	44	39	39	38	39	45	40			
	難燃性	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0			
	絶縁信頼性	0	0	0	0	0	0	0	0			
	はんだ耐熱性											
	銅箔引き剥がし強さ(kN/m)											
	常態											

[表13]

【表13】

項目		実施例									
積層板	ウニス		29	30	31	32	33	34	35	36	
	樹脂組成物		○	○	○	○	○	○	○	○	
	相容性(外観)		○	○	○	○	○	○	○	○	
	相容性(外観)		○	○	○	○	○	○	○	○	
	外観		○	○	○	○	○	○	○	○	
	プリプレグ		○	○	○	○	○	○	○	○	
	成形性(外観)		○	○	○	○	○	○	○	○	
	比誘電率	3GHz	3.59	3.63	3.62	3.61	3.60	3.53	3.45	3.64	
		10GHz	3.56	3.61	3.59	3.56	3.57	3.50	3.41	3.59	
	誘電正接	3GHz	0.0040	0.0033	0.0034	0.0031	0.0030	0.0027	0.0032	0.0040	
10GHz		0.0059	0.0057	0.0056	0.0054	0.0053	0.0050	0.0055	0.0065		
銅箔引き剥がし強さ(kN/m)		0.70	0.62	0.62	0.63	0.62	0.63	0.60	0.71		
常態		3	3	3	3	3	3	3	3		
PCT-1h処理後		3	3	3	3	3	3	3	3		
PCT-3h処理後		3	3	3	3	3	3	3	3		
PCT-5h処理後		3	3	3	3	3	3	3	3		
T _g (°C)		208	206	207	211	210	206	204	216		
CTE(ppm/°C)		40	39	40	39	41	39	42	40		
難燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0		
絶縁信頼性		0	0	0	0	0	0	0	0		

[表14]

【表14】

項目	比較例	比較例									
		8	9	10	11	12	13	14	15		
ワニス	相容性(外観)	×	×	×	×	○	○	○	○		
樹脂組成物	相容性(外観)	×	×	×	×	○	○	○	○		
ブリブレグ	外観	×	×	×	×	○	○	○	○		
積層板	成形性(外観)	×	×	×	×	○	○	○	○		
	比誘電率	3.72	3.83	3.84	3.63	3.67	3.63	3.48	3.70		
	3GHz	3.70	3.81	3.80	3.61	3.64	3.60	3.46	3.67		
	10GHz	0.0057	0.0046	0.0059	0.0053	0.0065	0.0037	0.0033	0.0036		
	誘電正接	0.0073	0.0071	0.0086	0.0076	0.0089	0.0063	0.0059	0.0059		
	10GHz	0.43	0.48	0.43	0.48	0.48	0.53	0.36	0.62		
	銅箔引き剥がし強さ(kN/m)	2	3	3	3	3	3	3	3		
	常態	0	3	3	3	3	3	3	3		
	PCT-1h処理後	0	3	3	3	3	3	3	3		
	PCT-3h処理後	0	1	2	2	1	3	3	3		
はんだ耐熱性	PCT-5h処理後	0	1	1	0	0	3	3	3		
	Tg(°C)	195	183	144	194	164	183	187	210		
	CTE(ppm/°C)	60	54	57	50	62	47	55	41		
	難燃性	燃焼	燃焼	燃焼	V-1	燃焼	V-1	燃焼	V-0		
	絶縁信頼性	5(0)	3(0)	5(4)	5(5)	5(4)	5(4)	4(0)	2(0)		

[0179] 表1 2～1 4 に示した結果から明らかなように、本発明のフェノール系酸

化防止剤を含有したものは、フェノール系酸化防止剤を含有しないものと同様、樹脂ワニス、樹脂組成物の相容性及びプリプレグの外観（均一性）に優れ、これらを用いて作製した銅張積層板は、成形性、高周波特性（誘電特性）、導体との接着性、はんだ耐熱性、ガラス転移温度、熱膨張特性、難燃性の全てにおいて良好であり、バランスがとれているとともに、これらに加えて絶縁信頼性にも優れるものであることがわかる。すなわち、フェノール系酸化防止剤の配合は、特に絶縁信頼性の向上を図る上で有効なことがわかる。

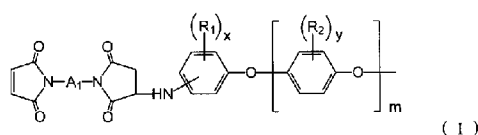
産業上の利用可能性

[0180] 本発明の特定構造を有するポリフェニレンエーテル誘導体を用いることにより、相容性が良好で、特に高周波特性（低誘電率、低誘電正接）、導体との高接着性、優れた耐熱性、低熱膨張特性、 $V-1$ 以上の高難燃性及び高ガラス転移温度を有する熱硬化性樹脂組成物が得られる。また、前記熱硬化性樹脂組成物は、原材料コストや基板材料の製造コストを低く抑えられ、更に作業環境性にも優れるため、この熱硬化性樹脂組成物を用いて提供される樹脂ワニス、プリプレグ、及び積層板は多層プリント配線板等の電子部品用途に好適に使用することができる。

請求の範囲

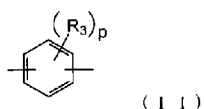
〔請求項1〕 下記一般式（I）で表されるN-置換マレイミド基を、分子中に少なくとも1個有するポリフェニレンエーテル誘導体（A）。

〔化1〕



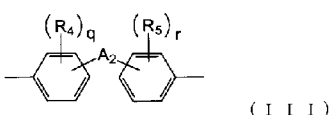
（式中、 R_1 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 R_2 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 A_1 は下記の一般式（I I）、（I I I）、（I V）、又は（V）で表される残基であり、 m は1以上の整数を示す構造単位数であり、 x 及び y は1～4の整数である。）

〔化2〕



（式中、 R_3 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 p は1～4の整数である。）

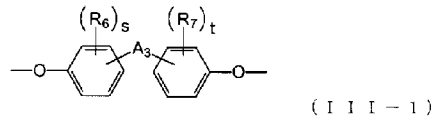
〔化3〕



（式中、 R_4 及び R_5 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_2 は炭素数1～5のアル

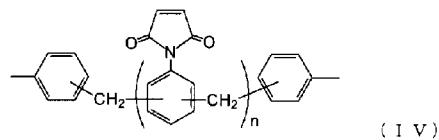
キレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、単結合、又は一般式（ⅠⅠⅠ-1）で表される残基であり、q 及び r は 1～4 の整数である。）

[化4]



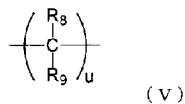
（式中、R₆ 及び R₇ は各々独立に、水素原子、炭素数 1～5 の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、A₃ は炭素数 1～5 のアルキレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結合であり、s 及び t は 1～4 の整数である。）

[化5]



（式中、n は 1～10 の整数である。）

[化6]

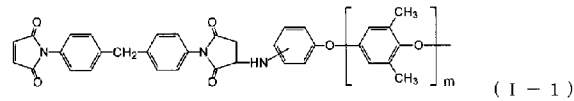


（式中、R₈ 及び R₉ は各々独立に、水素原子又は炭素数 1～5 の脂肪族炭化水素基を示し、u は 1～8 の整数である。）

[請求項2]

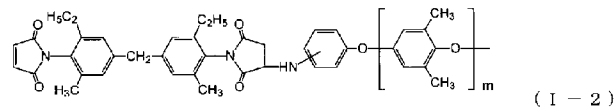
前記 N-置換マレイミド基が、下記式（Ⅰ-1）、（Ⅰ-2）、又は（Ⅰ-3）で表される少なくとも 1 種類を含む請求項 1 に記載のポリフェニレンエーテル誘導体（A）。

[化7]



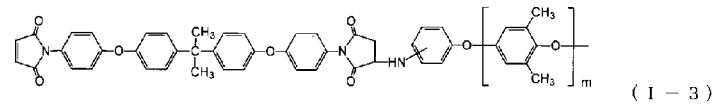
(式中、mは前記一般式(1)のものと同様である。)

[化8]



(式中、mは前記一般式(1)のものと同様である。)

[化9]



(式中、mは前記一般式(1)のものと同様である。)

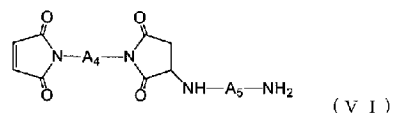
[請求項3] 請求項1又は2に記載のポリフェニレンエーテル誘導体(A)と、熱硬化性樹脂(B)とを含む熱硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記ポリフェニレンエーテル誘導体(A)の数平均分子量が5000～12000である請求項3に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 熱硬化性樹脂(B)が、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂及びマレイミド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又は4に記載の熱硬化性樹脂組成物。

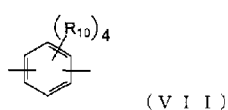
[請求項6] 前記熱硬化性樹脂(B)のマレイミド化合物が、分子中に少なくとも2個のN-置換マレイミド基を有するビスマレイミド化合物(a)、又は下記一般式(V1)で表されるポリアミノビスマレイミド化合物(c)を含むものである請求項5に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化10]



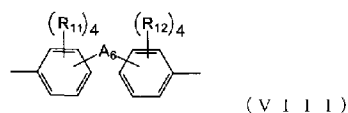
(式中、 A_4 は下記の一般式(VII)、(VII')、(IX)、又は(X)で表される残基であり、 A_5 は下記の一般式(XI)で表される残基である。)

[化11]



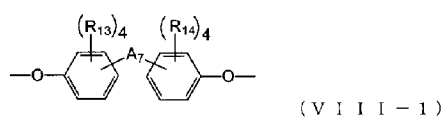
(式中、 R_{10} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示す。)

[化12]



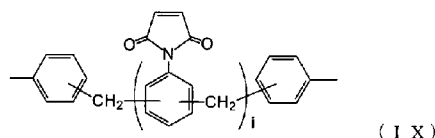
(式中、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_6 は炭素数1～5のアルキレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、単結合、又は下記の一般式(VIII-1)で表される残基である。)

[化13]



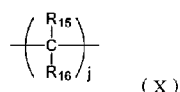
(式中、 R_{13} 及び R_{14} は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 5 の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_7 は炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結合である。)

[化14]



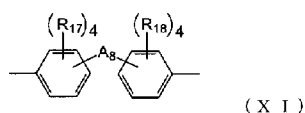
(式中、 i は 1 ～ 10 の整数である。)

[化15]



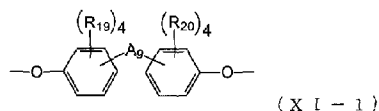
(式中、 R_{15} 及び R_{16} は各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の脂肪族炭化水素基を示し、 j は 1 ～ 8 の整数である。)

[化16]



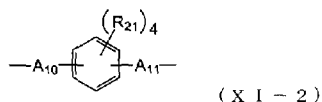
(式中、 R_{17} 及び R_{18} は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 5 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、水酸基、又はハロゲン原子を示し、 A_8 は炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、フルオレニレン基、単結合、下記一般式 (X1-1)、又は下記一般式 (X1-2) で表される残基である。)

[化17]



(式中、 R_{19} 及び R_{20} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_9 は炭素数1～5のアルキレン基、イソプロピリデン基、 m -又は p -フェニレンジイソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結合である。)

[化18]



(式中、 R_{21} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 A_{10} 及び A_{11} は炭素数1～5のアルキレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルフォニル基、カルボオキシ基、ケトン基、又は単結合である。)

[請求項7] 前記ポリフェニレンエーテル誘導体(A)と熱硬化性樹脂(B)の含有割合が、(A) : (B) = 5～80質量% : 95～20質量%の範囲である請求項3～6のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 更に、無機充填剤(C)を含有する請求項3～7のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 更に、難燃剤(D)を含有する請求項3～8のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 更に、硬化促進剤(E)を含有する請求項3～9のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項11] 更に、フェノール系酸化防止剤(F)を含有する請求項3～10の

いずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項12] 硬化後のガラス転移温度が200℃以上である請求項3～11のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項13] 請求項3～12のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物と有機溶媒とを用いてなる樹脂ワニス。

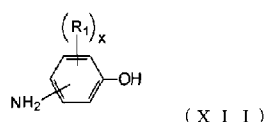
[請求項14] 請求項13に記載の樹脂ワニスを用いてなるプリプレグ。

[請求項15] 請求項14に記載のプリプレグを用いてなる積層板。

[請求項16] 請求項14に記載のプリプレグ又は請求項15に記載の積層板を用いて形成される多層プリント配線板。

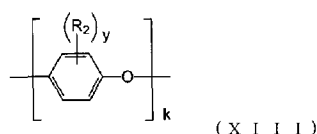
[請求項17] 下記一般式(XII)で表される分子中に少なくとも1つの一級アミノ基を有するフェノール化合物と、下記一般式(XIII)で表される構造を有する数平均分子量15000～25000のポリフェニレンエーテルとを、有機溶媒中で反応させることにより、一級アミノ基を有するポリフェニレンエーテル化合物を製造する工程と、次いで、得られたポリフェニレンエーテル化合物と、下記一般式(XIV)で表される分子中に少なくとも2個のN-置換マレイミド基を有するビスマレイミド化合物とを反応させる工程とを有する、請求項1又は2に記載のポリフェニレンエーテル誘導体(A)の製造方法。

[化19]



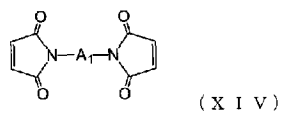
(式中、R₁は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、xは1～4の整数である。)

[化20]



(式中、 R_2 は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 y は1～4の整数であり、 k は1以上の整数である。)

[化21]



(式中、 A_1 は、前記一般式(Ⅰ)のものと同様である。)