202417542

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202417542 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：112122976 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl.： *C08G61/10 (2006.01)* *C08L65/00 (2006.01)*
C08K5/134 (2006.01) *C08K5/14 (2006.01)*
C08J5/18 (2006.01) *C08J5/24 (2006.01)*
B32B27/00 (2006.01) *H05K1/03 (2006.01)*

(30)優先權：2022/06/30 日本 2022-106378

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：宗正浩 SOH, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

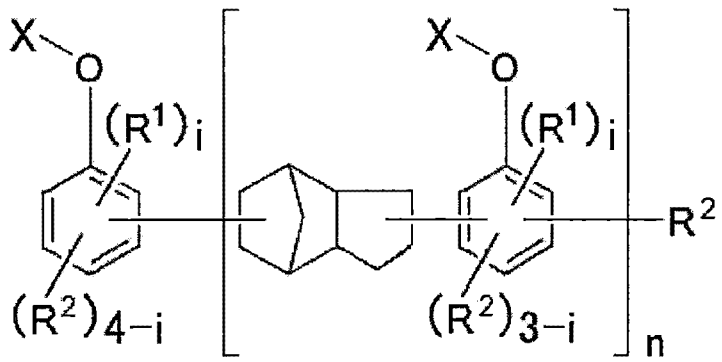
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 49 頁

(54)名稱

多官能乙烯系樹脂及其製造方法

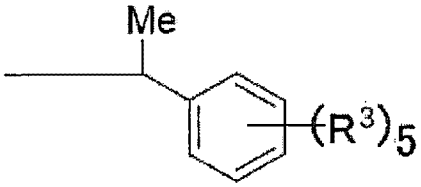
(57)摘要

本發明之課題係提供一種樹脂材料，其為低相對介電常數及介電損耗正切，且為高耐熱性及接著性。本發明解決上述課題之手段係下述通式(1)所示的多官能乙烯系樹脂，

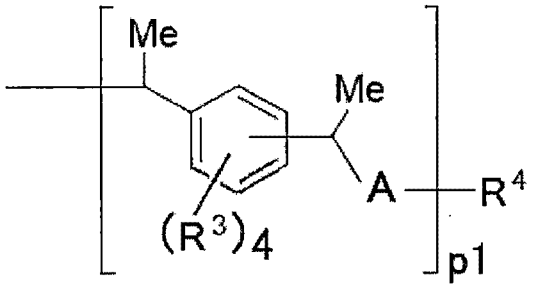


(1)

-CH_2-Ar-CH=CH_2 (1a)



(2)

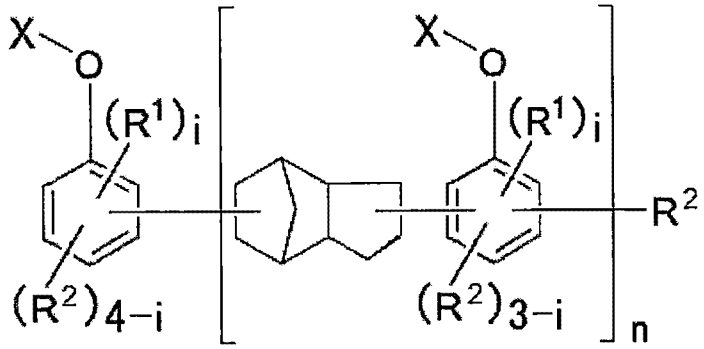


(3)

此處，R^1 表示碳數 1 至 8 的烴基，R^2 表示氫原子、式(2)或式(3)所示之基；X 表示氫原子或上述式(1a)所示的含有乙烯基之芳香族基。

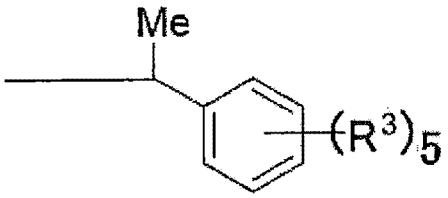
The present invention provides a resin material which is low relative permittivity and dielectric loss tangent, and high heat resistance and adhesive property.

The present invention is the polyfunctional vinyl resin represented by the following general formula (1):

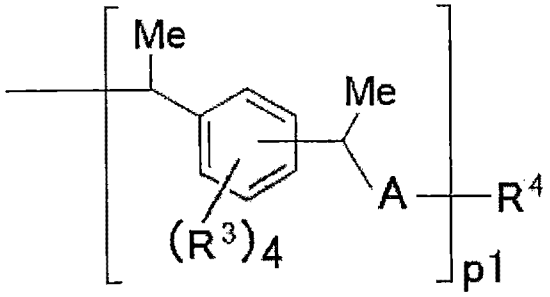


(1)

$-CH_2-Ar-CH=CH_2$ (1a)



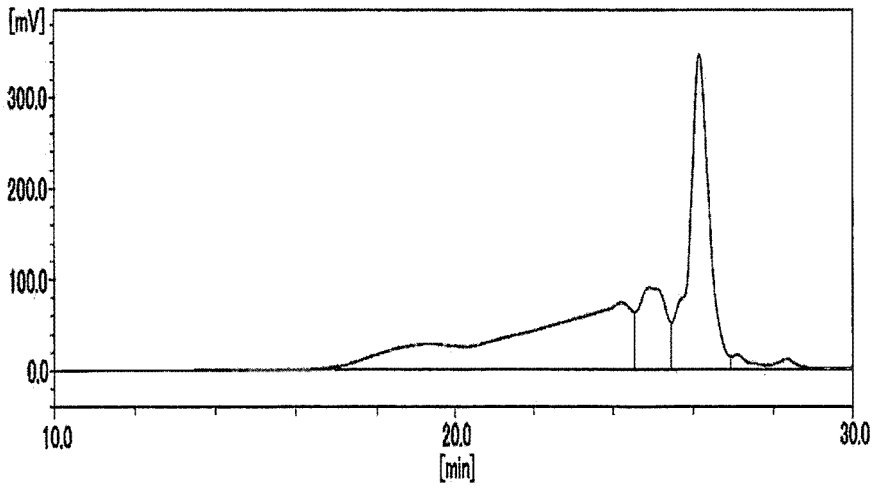
(2)



(3)

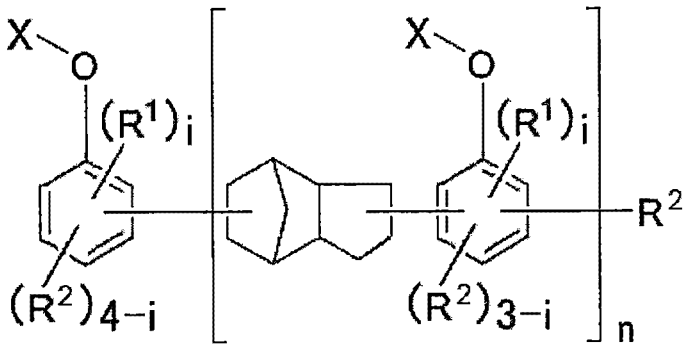
Here, R^1 represents a hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, and R^2 represents a hydrogen atom or a group represented by formula (2) or formula (3). X represents a hydrog en atom or a vinyl group-containing aromatic group represented by the above formula (1a).

指定代表圖：



【圖1】

特徵化學式：



(1)

202417542

【發明摘要】

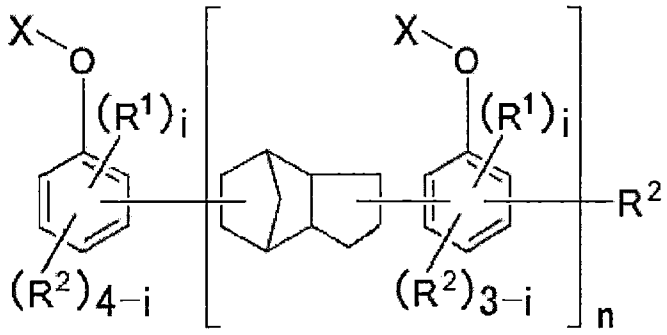
【中文發明名稱】　多官能乙烯系樹脂及其製造方法

【英文發明名稱】　POLYFUNCTIONAL VINYL RESIN AND METHODS FOR MANUFACTURING THE SAME

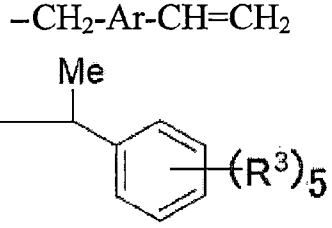
【中文】

本發明之課題係提供一種樹脂材料，其為低相對介電常數及介電損耗正切，且為高耐熱性及接著性。

本發明解決上述課題之手段係下述通式(1)所示的多官能乙烯系樹脂，

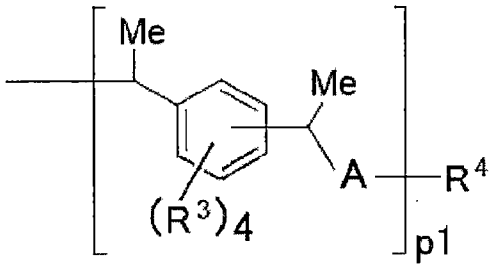


(1)



(1a)

(2)



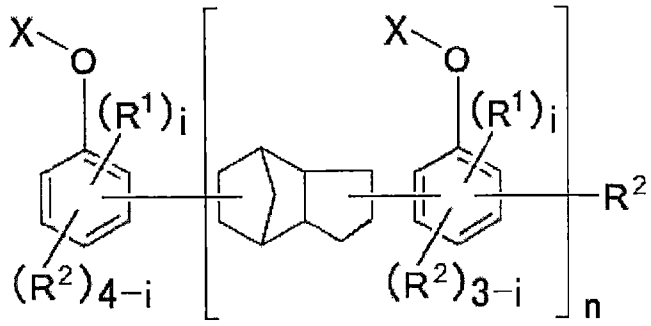
(3)

此處，R^1表示碳數1至8的烴基，R^2表示氫原子、式(2)或式(3)所示之基；X表示氫原子或上述式(1a)所示的含有乙烯基之芳香族基。

【英文】

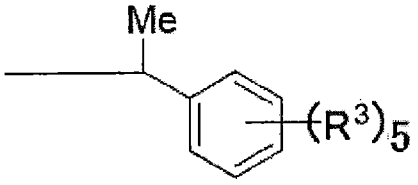
The present invention provides a resin material which is low relative permittivity and dielectric loss tangent, and high heat resistance and adhesive property.

The present invention is the polyfunctional vinyl resin represented by the following general formula (1):

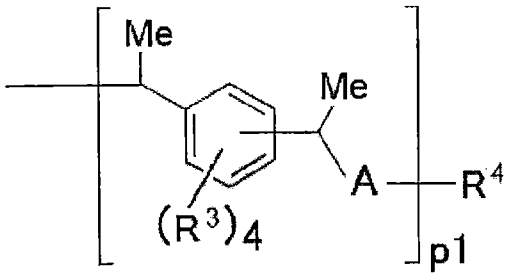


(1)

$-CH_2-Ar-CH=CH_2$ (1a)



(2)



(3)

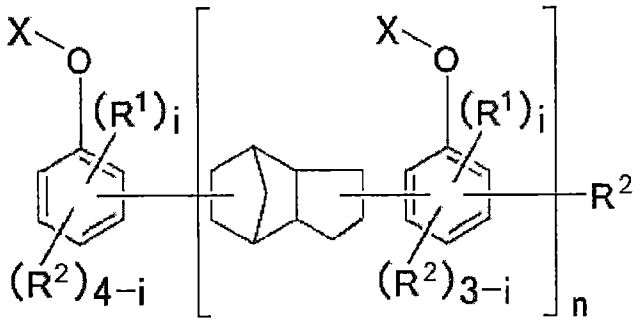
Here, R^1 represents a hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, and R^2 represents a hydrogen atom or a group represented by formula (2) or formula (3). X

represents a hydrogen atom or a vinyl group-containing aromatic group represented by the above formula (1a).

【指定代表圖】　圖1

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】



(1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 多官能乙烯系樹脂及其製造方法

【英文發明名稱】 POLYFUNCTIONAL VINYL RESIN AND METHODS FOR MANUFACTURING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於兼具低介電損耗正切與高耐熱性及接著特性的多官能乙烯系樹脂及多官能乙烯系樹脂組成物、其硬化物，其係有用於作為電子設備的印刷基板、密封材、澆鑄材等。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著資訊通訊量增加而盛行高頻率帶域的資訊通訊，為了達成更優良的電特性，其中又為了減少高頻率帶域中的傳輸損耗，而要求具有低相對介電常數與低介電損耗正切。再者，使用了此等電絕緣材料的印刷基板或電子零件係在安裝時會暴露於高溫回焊中，故期望一種耐熱性高(亦即展現高玻璃轉移溫度)的材料。尤其最近因為環境問題而使用熔點高的無鉛焊料，故使高耐熱性電絕緣材料的需求更為提升。針對此等需求，以往已提出了使用具有各種化學結構之乙烯基苄醚樹脂的硬化樹脂。

【0003】 關於這樣的硬化樹脂，例如已提案了雙酚的二乙烯基苄醚樹脂或酚酚醛(phenol novolac)型的聚乙烯基苄醚樹脂等硬化樹脂(專利文獻1、專利文獻2)。然而，此等乙烯基苄醚樹脂，不僅在初始的介電特性方面無法得到充分的特性，耐熱性亦難謂夠高。

【0004】關於經提升此等特性的乙烯基苄醚化合物或樹脂，已提案了幾種特定結構的乙烯基苄醚化合物或樹脂並嘗試提升耐熱性(專利文獻3、專利文獻4、專利文獻5)。然而，特性的提升仍難謂充分，期望進一步改善特性。因此，就安裝材料而言，其可靠度及加工性係仍不充分。

【0005】另外，已揭示了一種多官能乙烯系樹脂組成物，其含有：將選自由酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂、聯苯型酚酚醛樹脂及聯苯型萘酚酚醛樹脂所成群組中的至少一種的羥基進行乙烯基苄醚化而成的多官能乙烯系樹脂(專利文獻6)。然而，由其揭示之製法而合成的經乙烯基苄醚化的多官能乙烯系樹脂，係因總鹵素含量與殘留乙烯基芳香族鹵甲基化合物量大，所以，其經過嚴苛熱歷程後之介電損耗正切與耐熱性並無法滿足作為對應高頻率的絕緣材料，成形性方面亦容易發生成形不良，而不理想。

【0006】又，已知使「分子內具有3個以上且未達9個的酚性羥基並且在其中至少一個酚性羥基之2,6位具有烷基或伸烷基的多元酚」與一元酚化合物進行反應而得到多官能伸苯醚寡聚物，並將該多官能伸苯醚寡聚物的酚性羥基進行乙烯基苄基化(專利文獻7)。然而，由此技術所得之乙烯基苄醚樹脂，係因黏度高而導致成形加工溫度高，並且有若在空氣環境下暴露於高溫則使介電損耗正切大幅度變差的缺點。又，與導體層的接著力亦無法令人滿足，有改善的必要。

【0007】如此，以往的乙烯基苄醚化合物或樹脂無法賦予能滿足在電絕緣材料用途(尤其是對應高頻率的電絕緣材料用途)所需的耐熱性與低介電損耗正切的硬化物，而且在與導體層的接著特性、可靠度及加工性方面亦不充分。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特開昭63-68537號公報

[專利文獻2]日本特開昭64-65110號公報

[專利文獻3]日本特表平1-503238號公報

[專利文獻4]日本特開平9-31006號公報

[專利文獻5]日本特開2004-323730號公報

[專利文獻6]日本特開2003-306591號公報

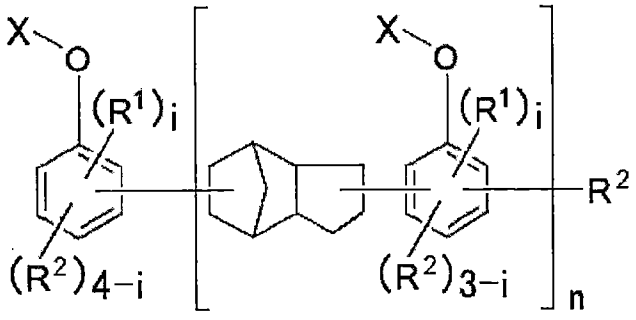
[專利文獻7]日本特開2007-308685號公報

【發明內容】

【0009】 本發明的課題係提供一種乙烯系樹脂及樹脂組成物，其可形成低相對介電常數、低介電損耗正切且具有高玻璃轉移溫度之硬化物，而且與導體層之接著性優異，本發明之目的係提供可在電氣/電子產業、航太產業等領域中作為介電材料、絕緣材料、耐熱材料使用的樹脂組成物、硬化物或包含其之材料。

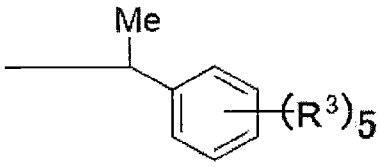
【0010】 為了解決上述課題，本案發明人經詳細研究，結果發現藉由下述通式(1)所示的特定的多官能乙烯系樹脂及含有該多官能乙烯系樹脂的樹脂組成物即可解決上述課題，進而完成本發明。

【0011】 亦即，本發明係一種多官能乙烯系樹脂，其係如下述通式(1)所示，

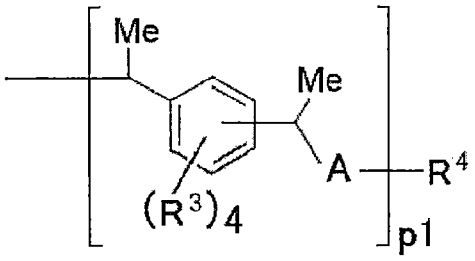


(1)

$-CH_2-Ar-CH=CH_2$ (1a)



(2)



(3)

此處，

R^1獨立地表示碳數1至8的烴基，

R^2獨立地表示氫原子、式(2)所示之基或式(3)所示之基，至少一者為式(2)或式(3)；

R^3獨立地表示氫原子或碳數1至8的烴基，

R^4獨立地表示氫原子或式(2)所示之基；

A係從式(1)去除2個R^2後而成的殘基，殘基中的R^2獨立地為氫原子或式(2)所示之基；

Me表示甲基；

X獨立地表示氫原子或上述式(1a)所示的含有乙烯基之芳香族基，至少一者為含有乙烯基之芳香族基，

Ar表示芳香環；

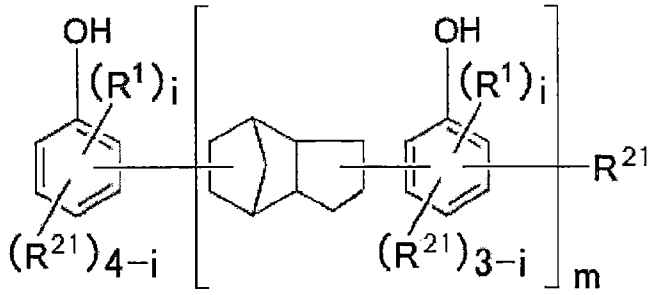
i為0至2的整數；

n及p1分別表示重複數，其平均值為0至5的數值。

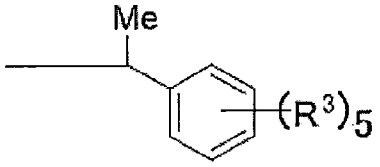
【0012】 上述式(1a)的Ar較佳係選自苯環、萘環及聯苯環之群組中的芳香環，該芳香環Ar係未經取代或具有一個以上的取代基。

【0013】 上述R^1較佳為甲基或苯基，i較佳為1或2。

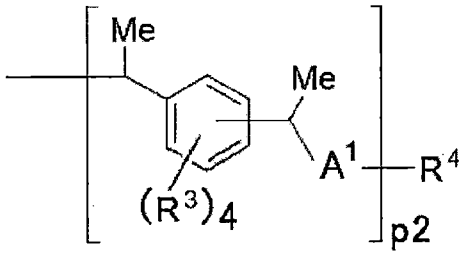
【0014】 又，本發明係將下述通式(4)所示的多羥基樹脂進行乙烯化而成的多官能乙烯系樹脂；



(4)



(5)



(6)

此處，

R^1獨立地表示碳數1至8的烴基，

R^{21}獨立地表示氫原子、式(5)所示之基或式(6)所示之基，至少一者為式(5)或式(6)；

R^3獨立地表示氫原子或碳數1至8的烴基，

R^4獨立地表示氫原子或式(5)所示之基；

A^1係從式(4)去除2個R^{21}後而成的殘基，殘基中的R^{21}獨立地為氫原子或式(5)所示之基；

Me表示甲基；

i為0至2的整數；

m及p2分別表示重複數，其平均值為0至5的數值。

【0015】 又，本發明係含有上述多官能乙烯系樹脂及自由基聚合起始劑作為必要成分的多官能乙烯系樹脂組成物。

【0016】 又，本發明係使上述樹脂組成物硬化而成的硬化物，其係以使用上述樹脂組成物為特徵的電路基板用材料、密封材、預浸體、樹脂片或積層板。

【0017】 又，本發明係上述多官能乙烯系樹脂的製造方法，其特徵係使上述多羥基樹脂與下述通式(10)所示之含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物進行反應，

$$R^5\text{-}CH_2\text{-}Ar\text{-}CH{=}CH_2 \quad (10)$$

此處，Ar表示芳香環，R^5表示鹵素。

【0018】 本發明的多官能乙烯系樹脂及組成物、更進一步使組成物硬化而成的硬化物係，低相對介電常數及低介電損耗正切，而且與導體層的接著力高，可用於作為高速通訊設備的電子材料。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖1係呈示實施例1所得之多官能乙烯系樹脂的GPC圖表。

圖2係呈示實施例1所得之多官能乙烯系樹脂的IR圖表。

圖3係呈示實施例2所得之多官能乙烯系樹脂的GPC圖表。

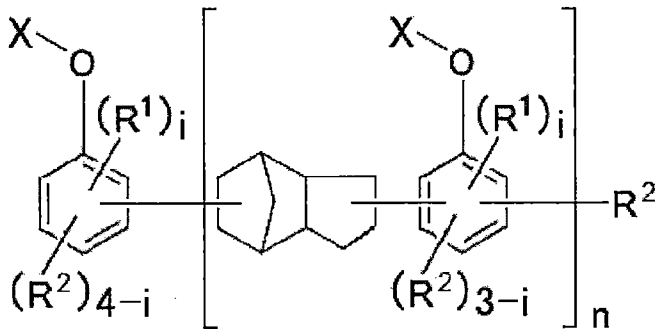
圖4係呈示實施例3所得之多官能乙烯系樹脂的GPC圖表。

圖5係呈示比較例1所得之多官能乙烯系樹脂的GPC圖表。

【實施方式】

【0020】 以下詳細說明本發明。

本發明的多官能乙烯系樹脂係如下述通式(1)表示。

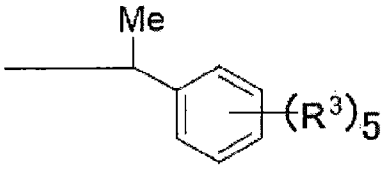


(1)

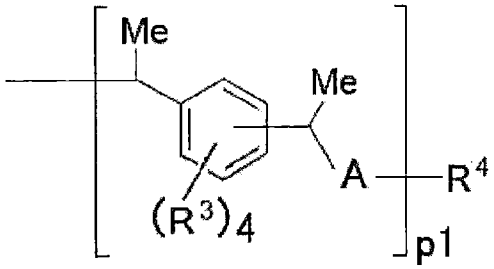
【0021】 通式(1)中，R^1獨立地表示碳數1至8的烴基，較佳為碳數1至8的烷基、碳數6至8的芳基、碳數7至8的芳烷基、或烯丙基。就烷基而言，可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一者，可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、三級丁基、己基、環己基、甲基環己基等。芳基可列舉如苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基等。芳烷基可列舉如苄基、α-甲基苄基等。此等取代基之中，從取得容易性及作成硬化物時之反應性的觀點來看，較佳為苯基、碳數1至3的烷基，特佳為甲基。

相對於芳醚基(-O-X)，R^1的取代位置可為鄰位、間位、對位的任一種，較佳為鄰位。

【0022】 R^2表示氫原子、或是式(2)或式(3)所示之基，至少一者為式(2)或式(3)。R^2係與屬於取代基的R^1不同，其未必僅表示取代基，而亦表示氫原子。



(2)



(3)

【0023】 式(2)所示之基係源自「在製造通式(4)所示之多羥基樹脂(4)時作為原料使用的芳香族乙烯基化合物中之後述通式(8a)所示之芳香族單乙烯基化合物」的基；式(3)所示之基係源自「在芳香族乙烯基化合物中之後述通式(8b)所示之芳香族二乙烯基化合物」的基。

【0024】 X獨立地表示氫原子或下述式(1a)所示的含有乙烯基之芳香族基，至少一者為含有乙烯基之芳香族基，其係源自「原料的含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物」的基。

$$-CH_2\text{-}Ar\text{-}CH{=}CH_2 \qquad (1a)$$

式(1a)的芳香環Ar較佳為選自苯環、萘環及聯苯環之群組中的芳香環，其可未經取代，或亦可具有一個以上的取代基。具有取代基時，較佳為1至4個，取代基較佳為碳數1至10的烷基或芳基，更佳為碳數1至3的烷基或苯基。

【0025】 i為R^1的取代數，其為0至2，較佳為1或2，更佳為2。

【0026】 n為重複數，表示0以上的數值，其平均值(數量平均)為0至5，較佳為1.0至4.0，更佳為1.1至3.0，又更佳為1.2至2.5。

【0027】 式(2)中，R^3表示氫原子或碳數1至8的烴基。碳數1至8的烴基可例示與R^1相同者。R^3亦與R^2同樣地，係與屬於取代基的R^1不同，未必僅表示取代基，而亦表示氫原子。

在使用後述式(8a)所示的芳香族單乙烯基化合物作為「通式(4)所示的多羥基樹脂(4)之原料」時，從取得容易性及硬化物的耐熱性的觀點來看，R^3較佳為氫原子、甲基、乙基，特佳為氫原子、乙基。在使用後述式(8b)所示的芳香族二乙烯基化合物作為原料時，R^3亦可包含乙烯基。又，R^3的取代位置可為鄰位、間位、對位的任一種，較佳為間位與對位。

較佳係R^3中的一者為乙基且其餘為氫原子。

【0028】 式(3)中，A係從式(1)去除2個R^2後而成的殘基，殘基中的R^2為氫原子或式(2)所示之基。換言之，A為具有與通式(1)相同結構的二價基，但其不會成為式(3)所示之基。

R^3係與式(2)中的R^3同義。

R^4表示氫原子或式(2)所示之基。R^4亦與R^2、R^3同樣地，係與屬於取代基的R^1不同，未必僅表示取代基，而亦表示氫原子。

p1為重複數，表示0以上的數值，其平均值(數量平均)為0至5，較佳為0.01至3，更佳為0.1至2.0，又更佳為0.2至1.0，特佳為0.3至0.8。

【0029】 本發明的多官能乙烯系樹脂(1)的重量平均分子量(Mw)較佳為400至5,000，更佳為600至4,500，又更佳為800至4,000。數量平均分子量(Mn)較佳為350至2,000，更佳為500至1,500，又更佳為700至1,200。

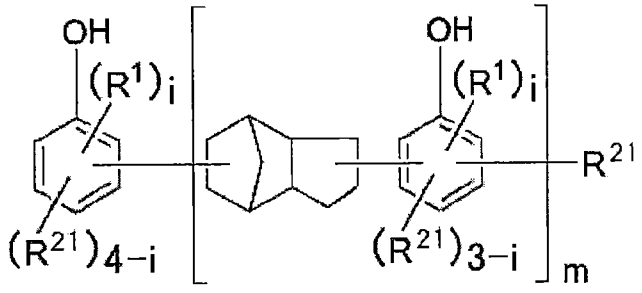
關於由GPC而測定的含量，屬於原料的多羥基樹脂(4)之分子量分布係大致維持原本狀態，通式(1)中，較佳係n=0體為10面積%以下、n=1體為30至90面積%、

n=2體以上為0至70面積%的範圍。更佳係n=0體為1至10面積%、n=1體為30至60面積%、n=2體以上為35至65面積%的範圍。

酚性羥基當量(g/eq.)較佳為5,000以上，更佳為10,000以上，又更佳為16,000以上。超過10,000時，已超過實質上可測定之羥基量，表示原料多羥基樹脂之酚性羥基幾乎已完全乙烯化。

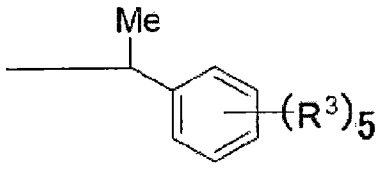
乙烯基當量(g/eq.)較佳為300以上，更佳為350以上，又更佳為400以上。另一方面，乙烯基當量的上限較佳為1,000以下，更佳為700以下，又更佳為500以下。

【0030】 屬於本發明之多官能乙烯系樹脂(1)之原料的多羥基樹脂，係如下述通式(4)所表示。

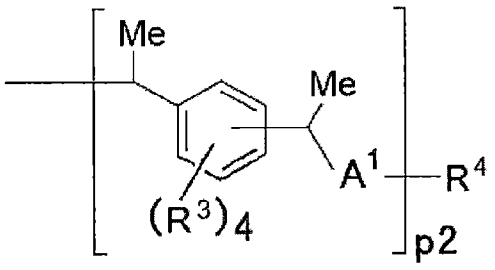


(4)

【0031】 通式(4)中，R^1及i係與通式(1)中的定義為相同意義。m係與通式(1)之n的定義為相同意義，即使在為原料與製品之關係的情況下亦大致相同。R^{21}獨立地表示氫原子、或是下述式(5)或下述式(6)所示之基，至少一者為式(5)或式(6)。R^{21}係與通式(1)的R^2同樣地，未必僅表示取代基，而亦表示氫原子。



(5)



(6)

【0032】 式(5)中，R^3係與式(2)中的定義為相同意義。

【0033】 式(6)中，R^3、R^4及Me係與式(3)中的定義為相同意義。p2係與式(3)中的p1為相同意義，即使在為原料與製品之關係的情況下亦大致相同。A^1係從式(4)去除2個R^{21}後而成的殘基，殘基中的R^{21}為氫原子或式(5)所示之基。換言之，A^1係具有與通式(4)相同結構的二價基，但不會變成式(6)所示之基。

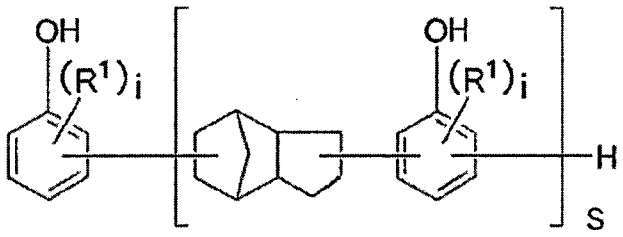
【0034】 通式(4)所示之多羥基樹脂的重量平均分子量(Mw)較佳為400至5,000，更佳為500至3,000，又更佳為600至2,500。數量平均分子量(Mn)較佳為350至2,000，更佳為400至1,500，又更佳為450至1,000。

酚性羥基當量(g/eq.)較佳為190至500，更佳為220至400，又更佳為250至350。

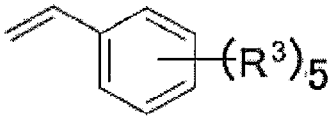
軟化點較佳為50至180℃，更佳為50至120℃。

【0035】 關於通式(4)所示的多羥基樹脂(4)，係藉由在酸觸媒的存在下使「通式(8a)所示的芳香族單乙烯基化合物及/或通式(8b)所示的芳香族二乙烯基化合物」對「下述通式(7)所示的二環戊二烯型的多羥基樹脂(a)」進行芳香族親電子取代反應而獲得。亦將芳香族單乙烯基化合物及芳香族二乙烯基化合物統稱為芳香族乙烯基化合物。此芳香族乙烯基化合物(8a)、(8b)係與含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物(10)不同，並不具有鹵甲基。

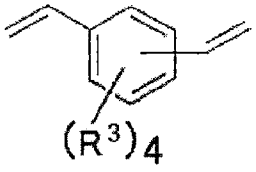
此處，通式(7)所示的多羥基樹脂(a)具有由二環戊二烯將酚類連結而成的結構。



(7)



(8a)



(8b)

【0036】 通式(7)中，R^1及i係與通式(1)中的定義為相同意義，s係與通式(1)之n的定義為相同意義，即使在為原料與製品之關係的情況下亦大致相同。

【0037】 通式(8a)、(8b)中，R^3係與式(2)中的定義為相同意義。R^3為取代基時，其取代位置係相對於乙烯基而可為鄰位、間位、對位的任一種，較佳為間位與對位。

【0038】 通式(8b)所示的芳香族二乙烯基化合物中，相對於乙烯基，另一個乙烯基的取代位置可為鄰位、間位、對位的任一種，較佳為間位與對位，亦可為此等的混合物。

【0039】 作為原料使用的芳香族乙烯基化合物，係以芳香族單乙烯基化合物(8a)與芳香族二乙烯基化合物(8b)為必須者。芳香族二乙烯基化合物的摻合量越多，多羥基樹脂(4)的分子量越增加。因此，為了達成目標分子量，則可考量多羥基樹脂(4)的分子量並調整其摻合量。芳香族單乙烯基化合物係藉由加成反應而成為式(2)所示的取代基，更進一步展現降低介電特性的效果。

【0040】芳香族單乙烯基化合物(8a)之例可列舉如：苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基聯苯、α-甲基苯乙烯等乙烯基芳香族化合物，或鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、鄰,對-二甲基苯乙烯、鄰乙基乙烯基苯、間乙基乙烯基苯、對乙基乙烯基苯、乙基乙烯基聯苯、乙基乙烯基萘等經核烷基取代乙烯基芳香族化合物，或是茚(indene)、苊(acenaphthylene)、苯并噻吩、香豆酮(coumarone)等環狀乙烯基芳香族化合物等。較佳為苯乙烯、乙基乙烯基苯。

此等可單獨使用或將2種以上組合使用。

【0041】芳香族二乙烯基化合物(8b)之例可列舉如：二乙烯基苯、二乙烯基萘、二乙烯基聯苯等二乙烯基芳香族化合物。較佳為二乙烯基苯。此等可單獨使用或將2種以上組合使用。

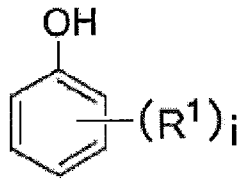
【0042】關於芳香族單乙烯基化合物(8a)與芳香族二乙烯基化合物(8b)的摻合量，相對於芳香族乙烯基化合物的整體量，可將芳香族單乙烯基化合物(8a)設為15至50質量%，並將芳香族二乙烯基化合物(8b)設為50至85質量%。芳香族單乙烯基化合物(8a)較佳為15至50質量%，更佳為17至45質量%。芳香族二乙烯基化合物(8b)較佳為50至85質量%，更佳為55至83質量%。

【0043】上述通式(7)所示的多羥基樹脂(a)之酚性羥基當量(g/eq.)較佳為160至220，更佳為165至210，又更佳為170至200。

關於由GPC而測定的含量，較佳係在s=0體為10面積%以下、s=1體為50至90面積%、s=2體以上為0至50面積%的範圍內。

【0044】關於通式(7)所示的多羥基樹脂(a)，係藉由在路易士酸的存在下使「二環戊二烯」對「下述通式(9)所示的酚類」進行反應而獲得。在該反應中，不

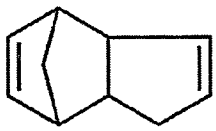
僅包括取代位置不同的異構物，有時亦包括由二環戊二烯結構與酚的羥基所鍵結而成的結構。



(9)

通式(9)中，R^1及i係與通式(1)中的定義為相同意義。R^1的取代位置可為鄰位、間位、對位的任一種，較佳為鄰位。

二環戊二烯的結構如下所示。



【0045】 通式(9)所示的酚類可列舉如：酚、甲酚、乙基酚、丙基酚、異丙基酚、正丁基酚、三級丁基酚、己基酚、環己基酚、苯基酚、甲苯基酚、苄基酚、α-甲基苄基酚、烯丙基酚、二甲基酚、二乙基酚、二丙基酚、二異丙基酚、二(正丁基)酚、二(三級丁基)酚、二己基酚、二環己基酚、二苯基酚、二(甲苯基)酚、二苄基酚、雙(α-甲基苄基)酚、甲基乙基酚、甲基丙基酚、甲基異丙基酚、甲基丁基酚、甲基三級丁基酚、甲基烯丙基酚、甲苯基苯基酚等。從取得容易性及作成硬化物時的反應性之觀點來看，較佳為酚、甲酚、苯基酚、二甲基酚或二苯基酚、特佳為甲酚、二甲基酚。

【0046】 上述反應中所使用的觸媒為路易士酸，具體上為三氟化硼、三氟化硼/酚錯合物、三氟化硼/醚錯合物、氯化鋁、氯化錫、氯化鋅、氯化鐵等，其中從操作容易性來看，較佳為三氟化硼/醚錯合物。在為三氟化硼/醚錯合物的情況時，相對於二環戊二烯100質量份，觸媒的使用量為0.001至20質量份，較佳為0.5至15質量份。

【0047】 相對於1莫耳的酚類，二環戊二烯的使用量為0.08至0.80莫耳，較佳為0.09至0.60莫耳，更佳為0.10至0.50莫耳，又更佳為0.10至0.40莫耳，特佳為0.10至0.20莫耳。

【0048】 此反應可為下述方式：將酚類與觸媒置入反應器中，花費0.1至10小時(較佳為0.5至8小時，更佳為1至6小時)滴加二環戊二烯。

【0049】 反應溫度較佳為50至200℃，更佳為100至180℃，又更佳為120至160℃。反應時間較佳為1至10小時，更佳為3至10小時，又更佳為4至8小時。

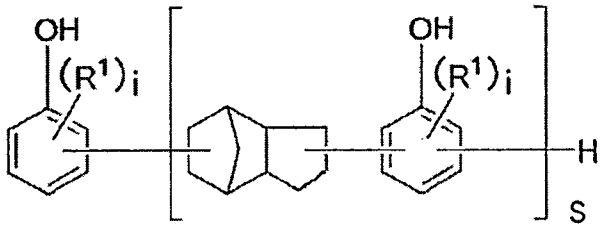
【0050】 反應結束後，加入氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等鹼，以使觸媒失活。之後，加入甲苯、二甲苯等芳香族烴類或甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類等溶劑以進行溶解，在水洗後，於減壓下回收溶劑，藉此而可得到目標的通式(7)所示之多羥基樹脂。另外，較佳係使二環戊二烯儘可能地全量進行反應，並將未反應的原料酚類予以減壓回收。

【0051】 反應時，亦可因應需求而使用：苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類；氯苯、二氯苯等鹵烴類；乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類等溶劑。

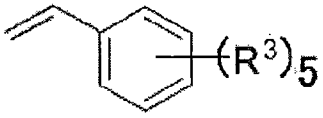
【0052】 關於用以將「式(5)或式(6)之芳香族骨架結構」導入至「通式(7)所示之多羥基樹脂(a)之苯環」中的反應方法，係以既定比率使芳香族乙烯基化合物(8a)、(8b)對多羥基樹脂(a)進行反應的方法。就反應比率而言，相對於多羥基樹脂(a)之酚性羥基1莫耳，使芳香族乙烯基化合物為0.05至2.0莫耳，更佳為0.1至1.0莫耳，特佳為0.15至0.95莫耳。

此處，此反應為芳香族親電子取代反應，反應對象僅為苯環。然而，從結構可知，一個OH基對應一個苯環，一般而言，芳香族親電子取代反應(Friedel Crafts

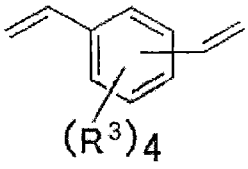
型的反應)係在具有酚骨架的情況時會使反應快速進行，因此，以酚性羥基作為基準。



(7)



(8a)



(8b)

【0053】反應中所使用的觸媒為酸觸媒，具體上可列舉如：鹽酸、硫酸、磷酸等無機酸，甲酸、乙酸、三氟乙酸、對甲苯磺酸等有機酸，氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等路易士酸，或是活性黏土、二氧化矽-氧化鋁、沸石等固體酸等。其中，從操作容易性來看，較佳為對甲苯磺酸。在為對甲苯磺酸的情況下，相對於100質量份的多羥基樹脂(a)，觸媒的使用量為0.001至20質量份，較佳為0.5至10質量份。

【0054】此反應可為下述方式：在將多羥基樹脂(a)、觸媒與溶劑置入反應器中並溶解後，花費0.1至10小時(較佳為0.5至8小時，更佳為0.5至5小時)滴加芳香族乙烯基化合物。

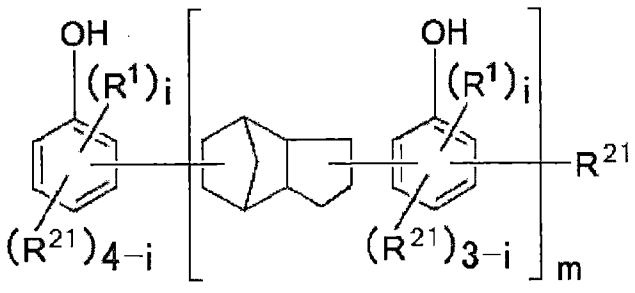
【0055】反應溫度較佳為50至200℃，更佳為100至180℃，又更佳為120至160℃。反應時間較佳為1至10小時，更佳為3至10小時，又更佳為4至8小時。

【0056】 反應結束後，加入氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等鹼，以使觸媒失活。然後，加入甲苯、二甲苯等芳香族烴類或甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類等溶劑並溶解，在水洗後，於減壓下回收溶劑，藉此而可得到目標的多羥基樹脂。

【0057】 反應中所使用的溶劑可列舉如：苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類；氯苯、二氯苯等鹵烴類；乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類等溶劑。此等溶劑可單獨使用亦可將2種以上混合使用。

【0058】 上述通式(4)所示的多羥基化合物(樹脂)較佳係使用上述反應所得之多羥基樹脂，但不限定於此。

【0059】 關於用以得到通式(1)之多官能乙烯系樹脂的方法，以醚化法為優異。可列舉「在溶劑中，於鹼化合物的存在下，使通式(4)所示的多羥基樹脂(4)與通式(10)所示的含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物進行反應」之方法。此處所述的醚化反應，係指「多羥基樹脂的酚性羥基」與「含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物的鹵甲基」的二分子親核取代反應。在此情況下，可為下述方式：將多羥基樹脂(4)與溶劑置入反應器中，溶解後，添加含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物(10)溶液及鹼化合物，並進行反應。



(4)

R^5-CH_2-Ar-CH=CH_2 (10)

通式(10)中，Ar係與式(1a)中的定義為相同意義，R^5表示鹵素，較佳為氯原子、溴原子。

【0060】 關於多羥基樹脂與含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物的使用比率，相對於多羥基樹脂的酚性羥基1當量，能夠以使含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物的鹵化甲基較佳係成為0.5至1.5當量(更佳係成為0.8至1.2當量)的方式進行反應。

【0061】 就含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物而言，較佳為鹵甲基苯乙烯。鹵甲基苯乙烯的具體例可列舉如：氯甲基苯乙烯、溴甲基苯乙烯及其異構物、具有取代基者等。對於鹵甲基體的取代位置，例如，在為鹵甲基苯乙烯的情況下，較佳為3位或4位，各自之含有率較佳為1/99至99/1的範圍。氯甲基苯乙烯的市售產品可列舉如：CMS-P(AGC SEIMI CHEMICAL股份有限公司製，3位/4位=50/50)或CMS-14(AGC SEIMI CHEMICAL股份有限公司製，3位/4位=5/95)。

【0062】 關於本發明的多官能乙烯系樹脂之製造過程中所使用的鹼性化合物，較佳為鹼金屬氫氧化物或碳酸鹽等，具體例可舉例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鉀、碳酸鈉，較佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀。如此之鹼金屬氫氧化物，能夠以固體的狀態來使用，亦能夠以其溶液的狀態來使用。

相對於多羥基樹脂的酚性羥基1莫耳，鹼性化合物的使用量通常為1.0至2.0莫耳，較佳為1.0至1.8莫耳，更佳為1.0至1.5莫耳，又更佳為1.0至1.3莫耳，特佳為1.0至1.1莫耳。

【0063】 關於本發明的多官能乙烯系樹脂之製造過程中所使用的溶劑，並無特別限定，例如可列舉如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇等醇類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類；四氫呋喃、二噁烷、二甘醇二甲醚(diglyme)等醚類；二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基亞碸等非質子性極性溶

劑等。可從此等中使用1種或2種以上的溶劑。又，亦可將水與上述溶劑混合使用。又，除了上述的水、溶劑以外，亦可包含甲苯等溶劑(其他有機溶劑)，相對於前述溶劑的使用量，其他有機溶劑的使用量為0.5至400質量%的範圍，較佳為100至300質量%的範圍，更佳為150至250質量%的範圍。

相對於多羥基樹脂的總質量，溶劑的使用量較佳為20至500質量%，更佳為25至400質量%，特佳為25至350質量%。尤其是非質子性極性溶劑，係因無法用於水洗等純化且沸點高而難以去除，故其使用量相對於多羥基樹脂的總質量係不宜超過500質量%。

【0064】關於本發明的多官能乙烯系樹脂之製造過程的反應溫度，通常為30至90℃，較佳為35至80℃。又，為了得到更高純度的多官能乙烯系樹脂，較佳係分成2階段以上使反應溫度上升，例如特佳係使第1階段為15至50℃且使第2階段為45至70℃。

關於本發明的多官能乙烯系樹脂之製造過程的反應時間，通常為0.5至10小時，較佳為1至8小時，特佳為1至5小時。藉由使反應時間為0.5小時以上，而使反應充分進行，藉由使其為10小時以下，而可壓低副產物的生成量。

【0065】反應結束後，可在加熱減壓下餾除溶劑或是不餾除溶劑而直接溶解於碳數4至7的酮類溶劑(可列舉例如甲基異丁基酮、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮等)或甲苯等溶劑中，在加熱到40至90℃(更佳為50至80℃)的狀態下，進行水洗直到水層成為pH5至8為止，去除所副生成的鹽。水洗時，亦可添加甲醇、乙醇、丙醇等醇類。

【0066】另外，本發明的多官能乙烯系樹脂之製造，通常係將氮氣等非活性氣體吹入系統內(氣體中或液體中)而進行。藉由一邊將非活性氣體吹入系統內一邊進行反應，而可防止所得之產物被著色。

非活性氣體的每單位時間的吹入量，係根據其反應所使用之釜的容積而不同，例如較佳係以使在0.5至20小時內可置換該釜之容積的方式來調整非活性氣體的每單位時間的吹入量。

【0067】若擔憂含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物之自聚合時，亦可使用醌類、硝基化合物、硝基酚類、亞硝基化合物、硝酮(nitrone)化合物、酚類、氧等聚合抑制劑。

【0068】關於反應終點，可藉由以各種層析進行「含鹵化甲基之芳香族乙烯基化合物的殘留量」之追蹤來決定，關於反應速度的調整方法，可藉由進行氫氧化金屬之種類、量的調整或添加速度的調整、以及利用適當的觸媒來調整。

【0069】本發明的多官能乙烯系樹脂，雖然即使單獨亦可進行硬化，但一以摻合了各種添加劑的多官能樹脂組成物之形式為適用。例如，亦可為了促進硬化而摻合自由基聚合起始劑來進行硬化。

【0070】關於自由基聚合起始劑(亦稱為自由基聚合觸媒)，例如，本發明的樹脂組成物係藉由後述加熱等手段而發生交聯反應並硬化，惟亦能夠以「降低此時的反應溫度或促進不飽和基之交聯反應」為目的而含有自由基聚合起始劑來使用。在該目的下而使用的自由基聚合起始劑的量，相對於100質量份的多官能乙烯系樹脂，較佳為0.01至12質量份，更佳為0.1至8質量份。

【0071】若要列舉自由基聚合起始劑的代表例，則有例如苯甲醯過氧化物、異丙苯過氫氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氫過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(三

級丁基過氧基)己炔-3、二-三級丁基過氧化物、三級丁基異丙苯基過氧化物、α,α'-雙(三級丁基過氧基間異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、二異丙苯基過氧化物、過氧基間苯二甲酸二-三級丁基酯、過氧基苯甲酸三級丁基酯、2,2-雙(三級丁基過氧基)丁烷、2,2-雙(三級丁基過氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、二(三甲基矽基)過氧化物、三甲基矽基三苯基矽基過氧化物等過氧化物，但不限定於此等。又，雖非過氧化物，但2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷亦可作為自由基聚合起始劑(或聚合觸媒)使用。然而，本樹脂組成物的硬化中所使用的觸媒、自由基聚合起始劑並不限於此等例子。

【0072】 本發明的多官能乙烯系樹脂組成物，只要不阻礙作為必要成分的式(1)所示之多官能乙烯系樹脂的效果，則亦可併用其他樹脂成分。 相對於樹脂成分的總量，較佳係以50質量%以下的量進行摻合。

就其他樹脂成分而言，可摻合乙烯系樹脂或其他熱多官能乙烯系樹脂。可列舉例如乙烯酯樹脂、聚乙烯基苄基樹脂、環氧樹脂、氧雜環丁烷(oxetane)樹脂、馬來醯亞胺樹脂、丙烯酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸乙酯(polyurethane)樹脂、聚氰酸酯樹脂、酚樹脂、苯并噁𠯿(benzoxazine)樹脂等。

【0073】 又，亦可摻合聚苯乙烯樹脂、聚苯醚樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醚碸樹脂、聚苯硫醚(PPS，Polyphenylene sulfide)樹脂、聚環戊二烯樹脂、聚環烯烴樹脂等熱塑性樹脂，或苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯共聚物、氫化苯乙烯-丁二烯共聚物、氫化苯乙烯-異戊二烯共聚物等熱塑性彈性體，或聚丁二烯、聚異戊二烯等橡膠類等。

【0074】本發明的多官能乙烯系樹脂組成物中，以提升所得硬化物的阻燃性為目的，可在不降低可靠度的範圍內而使用習知的各種阻燃劑。可使用之阻燃劑係可列舉例如鹵素系阻燃劑、磷系阻燃劑、氮系阻燃劑、聚矽氧系阻燃劑、無機系阻燃劑、有機金屬鹽系阻燃劑等。從對環境的觀點來看，較佳為不含鹵素的阻燃劑，特佳為磷系阻燃劑。此等阻燃劑可單獨使用，亦可併用2種以上的同系的阻燃劑，或是亦可將不同系的阻燃劑組合使用。

【0075】本發明的多官能乙烯系樹脂組成物中，以進一步提升其功能性為目的，亦可包含上述列舉者以外的成分(本發明中亦稱為「其他成分」)。這樣的其他成分可列舉如填充材、抗紫外線劑、抗氧化劑、偶合劑、塑化劑、助熔劑(flux)、觸變性賦予劑、平滑劑、著色劑、顏料、分散劑、乳化劑、低彈性化劑、脫模劑、消泡劑、離子捕獲劑等。

【0076】填充材可列舉例如：熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、氧化鋁、氮化矽、氮化硼、氮化鋁、氫氧化鋁、氫氧化鈣、氫氧化鎂、水鋁石、滑石、雲母、黏土、碳酸鈣、碳酸鎂、碳酸鋇、氧化鋅、氧化鈦、氧化鎂、矽酸鎂、矽酸鈣、矽酸鋯、硫酸鋇、碳等無機填充劑；碳纖維、玻璃纖維、氧化鋁纖維、二氧化矽氧化鋁纖維、碳化矽纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維、纖維素纖維、聚芳醯胺(aramid)纖維、陶瓷纖維等纖維狀填充劑；微粒子橡膠等。

【0077】其他成分可列舉如：喹吖酮(quinacridone)系、偶氮系、酞菁系等有機顏料；氧化鈦、金屬箔狀顏料、防鏽顏料等無機顏料；受阻胺系、苯并三唑系、二苯甲酮系等紫外線吸收劑；受阻酚系、磷系、硫系、醌肼系等抗氧化劑；硬脂酸、棕櫚酸、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣等脫模劑；調平劑、流變控制劑、顏料分

散劑、防凹陷劑、消泡劑等添加劑等。相對於樹脂組成物中的所有固形分，此等其他成分的摻合量較佳係在0.01至20質量%的範圍。

【0078】 本發明的多官能乙烯系樹脂組成物，可藉由溶解於溶劑而製成樹脂清漆(resin varnish)。溶劑可列舉如甲基乙基酮、丙酮、甲苯、二甲苯、四氫呋喃、二氧雜環戊烷(dioxolane)、二甲基甲醯胺、甲基異丁基酮、甲氧基丙醇、環己酮、甲基賽路蘇(methyl cellosolve)、乙基二甘醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、γ-丁內酯等，其選擇及適當使用量係可根據用途而適當選擇。例如，若為印刷配線板用途，則較佳係甲基乙基酮、丙酮、甲苯、二甲苯、1-甲氧基-2-丙醇等沸點為160℃以下的溶劑，又，較佳係以使非揮發成分成為20至80質量%的比率來使用。另一方面，若為增層(build-up)用接著膜用途，則例如較佳係使用丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類，乙酸乙酯、乙酸丁酯、賽路蘇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯、γ-丁內酯等酯化合物類，賽路蘇、丁基卡必醇等卡必醇類，甲苯、二甲苯等芳香族烴類，二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啶酮等，又，較佳係以使非揮發成分成為20至80質量%的比率來使用。另外，本發明的積層板可藉由使樹脂清漆硬化而獲得。具體可列舉如印刷配線基板、印刷電路板、可撓性印刷配線板、增層配線板等。

【0079】 使本發明的多官能乙烯系樹脂組成物硬化所得之硬化物，係可作為成型物、積層物、澆鑄物、接著劑、塗膜、膜來使用。例如，半導體密封材料的硬化物為澆鑄物或成型物，關於用以得到該用途之硬化物的方法，係可藉由使用澆鑄或轉注成形機、射出成形機等使該化合物成形，再於80至230℃加熱0.5至10小時而得到硬化物。又，樹脂清漆的硬化物為積層物，關於用以得到該硬化物的方法，係可藉由使樹脂清漆含浸於上述纖維狀填充劑或紙等基材並加熱乾燥

而得到預浸體，再將其單獨彼此進行熱壓成形、或與銅箔等金屬箔進行積層並進行熱壓成形，而獲得之。又，本發明的多官能乙烯系樹脂組成物之未硬化片或部分硬化片，可適用於作為例如增層膜(bulid-up film)、接合片(bonding sheet)、蓋層片(coverlay sheet)、倒裝晶片接合器(flip chip bonder)用的凸塊片(bump sheet)或是基板用的絕緣層、接著層。

【0080】 又，可藉由摻合鈦酸鋇等無機高介電體粉末或肥粒鐵(Ferrite)等無機磁性體而有用於作為電子零件用材料(尤其是高頻電子零件材料)。

【0081】 其次，說明本發明的預浸體與其硬化物。為了提高機械強度並增加尺寸穩定性，而在本發明的預浸體中加入基材。

【0082】 關於這樣的基材，可分別單獨使用或併用兩種以上之下述材料：紗束布(roving cloth)、布、短切氈(chopped mat)、表面氈(surfacing mat)等各種玻璃布；石綿布、金屬纖維布、以及其他合成或天然的無機纖維布；由全芳香族聚醯胺纖維、全芳香族聚酯纖維、聚苯并噁唑纖維等液晶纖維所得之織布或不織布；由聚乙烯醇纖維、聚酯纖維、丙烯酸系纖維等合成纖維所得之織布或不織布；棉布、麻布、毛氈(felt)等天然纖維布、碳纖維布、牛皮紙、棉紙、紙-玻璃混纖紙等天然纖維素系布等布類，紙類等。

【0083】 基材所占的比率，在預浸體中可為5至90質量%，較佳為10至80質量%，更佳為20至70質量%。若基材少於5質量%，則有硬化物的尺寸穩定性及強度降低的傾向。又，若基材多於90質量%，則有硬化物的介電特性降低的傾向。

本發明的預浸體中，可因應需求並以改善樹脂與基材之界面的接著性為目的而使用偶合劑。偶合劑可使用矽烷偶合劑、鈦酸偶合劑、鋁系偶合劑、鋁鋯偶合劑等一般的偶合劑。

【0084】關於製造本發明之預浸體的方法，可列舉例如：將本發明的多官能乙烯系樹脂組成物與因應需求的其他成分予以均勻地溶解或分散於上述芳香族系、酮系等溶劑或其混合溶劑中並含浸於基材後再進行乾燥的方法。含浸係藉由浸漬(dipping)、塗布等來進行。含浸亦可因應需求而重複進行多次，又，此時亦可使用組成或濃度不同的多種溶液來重複含浸，最終調整成所期望的樹脂組成及樹脂量。

【0085】藉由加熱等方法使本發明的預浸體進行硬化而得到硬化物。就其製造方法而言，並無特別限定，例如可藉由將預浸體予以重疊多片，在加熱加壓下將各層之間予以接著並同時進行熱硬化，而得到所期望的厚度的硬化物(積層板)。又，亦可將經接著硬化的硬化物與預浸體予以組合而得到新穎層構成之多層積層體。一般而言係使用熱壓等來同時進行積層成形與硬化，但該兩者亦可分別單獨進行。亦即，也可將先經積層成形而得的未硬化或半硬化之預浸體以熱處理或其他方法進行處理而使其硬化。

【0086】關於成形及硬化，例如可在溫度：80至300℃、壓力：0.1至1000kgf/cm^2、時間：1分鐘至10小時的範圍內進行，更佳係在溫度：150至250℃、壓力：1至500kgf/cm^2、時間：1分鐘至5小時的範圍內進行。

【0087】本發明的積層體係由本發明之預浸體的層與金屬箔的層所構成者。此處所使用的金屬箔，可列舉例如銅箔、鋁箔等。其厚度並無特別限定，較佳為3至200μm，更佳為3至105μm的範圍。

【0088】關於製造本發明之積層體的方法，可列舉例如：將由上述說明的本發明之多官能乙烯系樹脂組成物與基材所得之預浸體以及金屬箔以因應目的之層構成來積層，在加熱加壓下將各層之間予以接著並同時進行熱硬化的方法。

本發明的多官能乙烯系樹脂組成物之積層體中，硬化物與金屬箔係以任意的層構成進行積層。金屬箔可作為表層使用，亦可作為中間層使用。除了上述以外，亦可重複進行多次積層與硬化，以進行多層化。

【0089】關於與金屬箔的接著，亦可使用接著劑。接著劑可列舉如環氧系、丙烯酸系、酚系、氰基丙烯酸酯系等，但未特別限定於此等。上述積層成形與硬化，係可依據與本發明之預浸體的硬化物之製造為相同的條件來進行。

【0090】又，亦可將本發明的多官能乙烯系樹脂組成物予以成形為膜狀。其厚度並無特別限定，較佳為3至200μm，更佳為5至105μm的範圍。

關於製造本發明之膜的方法，並無特別限定，可列舉例如：使多官能乙烯系樹脂組成物與因應需求的其他成分均勻地溶解或分散於芳香族系、酮系等溶劑或其混合溶劑中，再將其塗布於PET(Polyethylene terephthalate，亦即聚對苯二甲酸乙二酯)膜等樹脂膜後進行乾燥的方法等。塗布係可因應需求而重複多次，又，此時亦可使用組成或濃度不同的多種溶液重複塗布，最終調整成所期望的樹脂組成及樹脂量。

【0091】又，使用本發明的樹脂片作為接合片時，例如可用樹脂片將兩片基材予以接著。兩片基材分別為例如積層板或印刷配線板。具體而言，例如，以塗布法等將多官能乙烯系樹脂組成物在支撐膜上予以成形為片狀後進行加熱，藉此而進行乾燥或半硬化，以製作樹脂片。將此樹脂片重疊於基材(第一基材)，從樹脂片剝離支撐膜，再重疊另一片基材(第二基材)。亦即，依序層積第一基材、樹脂片(多官能乙烯系樹脂組成物)及第二基材。然後進行加熱使其硬化，藉此而將第一基材與第二基材經由多官能乙烯系樹脂組成物之硬化物而接著。

【0092】 又，可由本發明之多官能乙烯系樹脂組成物與金屬箔而得到附樹脂的金屬箔。此處所使用的金屬箔可列舉例如銅箔、鋁箔等。其厚度並無特別限定，較佳為3至200μm，更佳為5至105μm的範圍。

關於製造附樹脂之金屬箔的方法，並無特別限定，可列舉例如：使多官能乙烯系樹脂組成物與因應需求之其他成分均勻地溶解或分散於芳香族系、酮系等溶劑、或其混合溶劑中，再將其塗布於金屬箔後進行乾燥的方法。塗布係可因應需求而重複多次，又，此時亦可使用組成或濃度不同的多種溶液重複塗布，最終調整成所期望的樹脂組成及樹脂量。

【0093】 電子材料用基板係使用本發明之積層體而成者。上述電子材料用基板可適用於作為：要求在尋求耐熱性、耐水性的環境下之可靠度及高頻信號之傳輸可靠度的行動電話、個人手持電話系統(PHS，Personal Handy-phone System)、筆記型電腦、個人數位處理(PDA，Personal Digital Assistant)(行動式資訊終端)、行動式電視電話機、個人電腦、超級電腦、伺服器、路由器、液晶投影機、工程工作站(EWS，engineering workstation)、呼叫器(pager)、文字處理器、電視、取景器(view finder)或監視器直視型錄影機(video tape recorder)、電子記事簿、電子桌上型計算機、車用導航裝置、銷售時點情報系統(POS，point of sale)終端機、具備觸控面板的裝置等各種電氣/電子設備用的零件。尤其是從本發明之硬化物的優異介電特性的耐熱穩定性及對應於精細圖案之電路形成的尺寸穩定性、成形性來看，可適用於作為上述電氣/電子設備用的電路基板。具體上可列舉如：單面、雙面、多層印刷基板、可撓性基板、增層基板。較佳之例子亦包括使用金屬鍍覆層作為上述導體層的多層電路基板。

[實施例]

【0094】列舉實施例及比較例以具體地說明本發明，但本發明不限於此等。若未特別說明，則「份」表示質量份，「%」表示質量%，「ppm」表示質量ppm。又，關於測定方法，係分別藉由以下的方法進行測定。

【0095】列示多羥基樹脂、多官能乙烯系樹脂及硬化物的試驗條件。

【0096】(1)羥基當量：

依據JIS K0070標準進行測定，單位係以「g/eq.」表示。另外，若未特別說明，則多羥基樹脂的羥基當量係意指酚性羥基當量。

【0097】(2)軟化點：

依據JIS K7234標準、環球法進行測定。具體上係使用自動軟化點裝置(MEITECH股份有限公司製，ASP-MG4)。

【0098】(3)乙烯基當量：

依據JIS K0070標準進行測定。具體而言，係使試料與韋式(Wijs)溶液(一氯化碘溶液)反應，放置於暗處，然後將過量的氯化碘還原成碘，以硫代硫酸鈉對碘成分進行滴定而算出碘值。將碘值換算成乙烯基當量。

【0099】(4)總氯量：

依據JIS K7243-3標準進行測定。具體而言，係將1.0g的試料溶解於25mL的丁基卡必醇後，加入25mL的1N-KOH丙二醇溶液，進行加熱回流10分鐘後，冷卻至室溫，再加入100mL的80%丙酮水溶液，以0.002N-$AgNO_3$水溶液進行電位差滴定，藉此而進行測定。

【0100】(5)相對介電常數及介電損耗正切：

依據IPC-TM-650 2.5.5.9進行測定。具體上係使用材料分析儀(AGILENT Technologies公司製)，藉由容量法求出在頻率1GHz的相對介電常數及介電損耗正切，藉此而進行評價。

【0101】 (6)銅箔剝離強度：

依照 JIS C6481標準進行測定。

【0102】 (7)玻璃轉移溫度(Tg)：

依據JIS C6481標準進行測定。具體而言，係藉由動態黏彈性測定裝置(Hitachi High-Tech Science股份有限公司製，EXSTAR DMS6100)，以依5℃/分鐘的升溫條件進行測定時的tanδ峰頂來表示。

【0103】 (8)GPC(凝膠滲透層析法)測定：

使用在本體(東曹股份有限公司製，HLC-8220GPC)具備串聯之管柱(東曹股份有限公司製，TSKgelG4000HXL、TSKgelG3000HXL、TSKgelG2000HXL)者，管柱溫度設為40℃。又，溶析液係使用四氫呋喃(THF)，流速為1mL/分鐘，檢測器係使用示差折射率檢測器。測定試料係使用50μL的「將0.1g之樣本溶解於10mL之THF後以微過濾器進行過濾所得者」。從由標準聚苯乙烯(東曹股份有限公司製，PStQuick Kit-H)求出的校正曲線進行換算，求出Mw及Mn。另外，數據處理係使用東曹股份有限公司製GPC-8020模型II版本6.00。

【0104】 (9)IR：

使用傅立葉轉換型紅外分光光度計(Perkin Elmer Precisely製，Spectrum One FT-IR Spectrometer 1760X)，並使用Diamond ATR，將溶解於甲苯後而成的樣本塗布於ATR上並乾燥後，測定波數650至4000cm^{-1}的吸光度。

【0105】 實施例、比較例中所使用的縮寫係如下述。

【0106】[多羥基樹脂]

PH1：合成例1所得之多羥基樹脂

P1：合成例2所得之多羥基樹脂

P2：合成例3所得之多羥基樹脂

P3：聯苯芳烷基型多羥基樹脂(明和化成股份有限公司製，MEH-7851，酚羥基當量223)

P4：酚酚醛樹脂(Aica Kogyo股份有限公司製，BRG-555，酚羥基當量105)

【0107】[多官能乙烯系樹脂]

V1：實施例1所得之多官能乙烯系樹脂

V2：實施例2所得之多官能乙烯系樹脂

V3：實施例3所得之多官能乙烯系樹脂

VH1：比較例1所得之多官能乙烯系樹脂

VH2：比較例2所得之多官能乙烯系樹脂

VH3：比較例3所得之多官能乙烯系樹脂

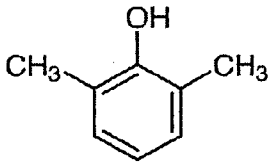
VH4：多官能乙烯系樹脂(三菱瓦斯化學股份有限公司製，OPE-2ST，Mn1187，乙烯基當量590)

【0108】PO：有機過氧化物(日油股份有限公司製，PERBUTYL P)

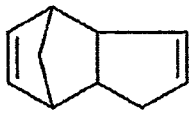
AO：抗氧化劑(ADEKA股份有限公司製，AdekastabAO-60)

【0109】合成例1

在由具備攪拌機、溫度計、氮氣吹入管、滴液漏斗及冷卻管的玻璃製可分離燒瓶所構成的反應裝置中，置入500份的2,6-二甲酚(下述結構式)



、7.3份的47%BF_3醚錯合物，一邊攪拌一邊加熱至100℃。一邊保持在相同溫度，一邊花費1小時滴加67.6份(相對於2,6-二甲酚而為0.12倍莫耳)的二環戊二烯(下述結構式)

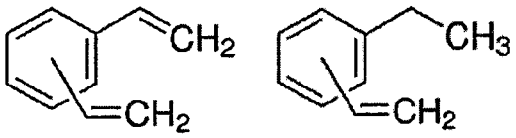


。進一步在115至125℃的溫度反應4小時，加入11份的氫氧化鈣。再添加19份的10%之草酸水溶液。之後，加熱至160℃而進行脫水之後，在5mmHg的減壓下加熱至200℃，將未反應的原料蒸發去除。加入1320份的甲基異丁基酮(MIBK)，使產物溶解，加入400份的80℃溫水以進行水洗，將下層的水槽分離去除。之後，在5mmHg的減壓下，加熱至160℃，將MIBK蒸發去除，得到164份的紅褐色之多羥基樹脂(PH1)。

所得之多羥基樹脂(PH1)的羥基當量為195，軟化點為73℃。其係式(7)所示的多羥基樹脂，R^1為甲基，i為2，由GPC所測得之Mw為470，Mn為440，s=0體含量為2.8面積%，s=1體含量為86.2面積%，s=2體以上的含量為11.0面積%。

【0110】 合成例2

在與合成例1相同的反應裝置中，置入400份的合成例1所得之多羥基樹脂(PH1)、4.0份的對甲苯磺酸·一水合物、100份的MIBK，一邊攪拌一邊加熱至120℃。一邊保持在相同溫度，一邊花費1小時滴加240份(相對於PH1而為0.90倍莫耳)的二乙烯基苯(ALDRICH公司製，二乙烯基苯80%，乙基乙烯基苯20%)(下述結構式)



。進一步在120至130℃的溫度反應4小時。加入1400份的MIBK，將產物溶解，以5.3份的碳酸氫鈉進行中和，加入450份的80℃溫水進行水洗，將下層的水槽分離去除。之後，在5mmHg的減壓下加熱至180℃，將MIBK蒸發去除，得到608份的紅褐色之多羥基樹脂(P1)。

所得之多羥基樹脂(P1)的羥基當量為302，軟化點為82℃。其係式(4)所示的多羥基樹脂，R^1為甲基，i為2，由GPC所測得之Mw為2,000，Mn為670，m=0體含量為3.6面積%，m=1體含量為41.1面積%，m=2體以上的含量為55.3面積%。在式(4)中，就R^{21}而言，「源自乙基乙烯基苯的式(5)所示之基(R^3之一者為乙基)」與「源自二乙烯基苯之式(6)所示之基(R^3皆為氫原子)」係以與原料二乙烯基苯之混合比(20/80)大致相同的比例而混合存在。

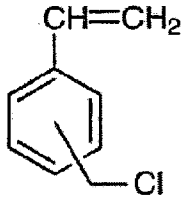
【0111】 合成例3

在與合成例1相同的反應裝置中，置入100份的合成例1所得之多羥基樹脂(PH1)、1.0份的對甲苯磺酸·一水合物、25份的MIBK，一邊攪拌一邊加熱至120℃。一邊保持在相同溫度，一邊花費1小時滴加45份(相對於PH1而為0.67倍莫耳)的二乙烯基苯(ALDRICH公司製，二乙烯基苯55%，乙基乙烯基苯45%)。進一步在120至130℃的溫度反應4小時。加入310份的MIBK，將產物溶解，以1.3份的碳酸氫鈉進行中和，加入100份的80℃溫水以進行水洗，將下層的水槽分離去除。之後，在5mmHg的減壓下，加熱至180℃，將MIBK蒸發去除，得到139份的紅褐色的多羥基樹脂(P2)。

所得之多羥基樹脂(P2)的羥基當量為276，軟化點為71℃。其係式(4)所示的多羥基樹脂，R^1為甲基，i為2，由GPC所測得之Mw為740，Mn為540，m=0體含量為4.8面積%，m=1體含量為51.8面積%，m=2體以上的含量為43.4面積%。在式(4)中，就R^{21}而言，「源自乙基乙烯基苯的式(5)所示之基(R^3之一者為乙基)」與「源自二乙烯基苯的式(6)所示之基(R^3皆為氫原子)」係以與原料二乙烯基苯的混合比(45/55)大致相同的比例而混合存在。

【0112】 實施例1

在與合成例1相同的裝置中，置入100份的合成例2所得之多羥基樹脂(P1)、200份的甲苯、100份的二甲基亞碸、25份的甲醇，升溫至60℃以進行溶解。添加23.7份的86%氫氧化鉀，再於60℃使其反應1小時。冷卻至20℃後，花費1小時滴加57份(相對於P1的羥基當量而為1.13當量)的氯甲基苯乙烯(AGC SEIMI CHEMICAL公司製，CMS-P，3位/4位=50/50；下述結構式)



，進一步於60℃使其反應3小時。以氣相層析儀確認已無氯甲基苯乙烯後，減壓回收溶劑。將所得之樹脂溶解於320份的甲苯，以240份的水進行水洗直到水層的pH成為7為止。之後，減壓餾除溶劑，得到非揮發成分為60%的甲苯溶液之多官能乙烯系樹脂(V1)185份。

所得之多官能乙烯系樹脂(V1)的羥基當量為17,200，乙烯基當量為430，總氯量為420ppm。其係式(1)所示的多官能乙烯系樹脂，R^1為甲基，i為2，由GPC所測得之Mw為3,020，Mn為1,050，n=0體含量為1.8面積%，n=1體含量為36.6面積%，

n=2體以上的含量為61.5面積%。在式(1)中，就R^2而言，「源自乙基乙烯基苯的式(2)所示之基(R^3之一者為乙基)」與「源自二乙烯基苯的式(3)所示之基(R^3皆為氫原子)」係以與原料二乙烯基苯的混合比(20/80)大致相同的比例而混合存在。在表示X的式(1a)中，Ar為苯環，就乙烯基的位置而言，間體(3位)與對體(4位)係以與原料氯甲基苯乙烯的混合比(50/50)大致相同的比例而混合存在。

多官能乙烯系樹脂(V1)的GPC呈示於圖1，IR呈示於圖2。

【0113】 實施例2

在與合成例1相同的裝置中，置入100份的合成例3所得之多羥基樹脂(P2)、200份的甲苯、100份的二甲基亞碸、25份的甲醇，升溫至60℃以進行溶解。添加26.0份的86%氫氧化鉀，再使其於60℃反應1小時。冷卻至20℃後，花費1小時滴加62份(相對於P2的羥基當量而為1.13當量)的氯甲基苯乙烯(AGC SEIMI CHEMICAL公司製，CMS-P，3位/4位=50/50)，進一步於60℃使其反應3小時。以氣相層析儀確認已無氯甲基苯乙烯後，減壓回收溶劑。將所得之樹脂溶解於320份的甲苯，以240份的水進行水洗直到水層的pH成為7為止。之後，減壓餾除溶劑，得到非揮發成分為60%的甲苯溶液之多官能乙烯系樹脂(V2)190份。

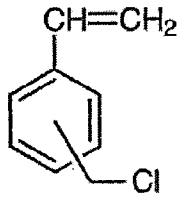
所得之多官能乙烯系樹脂(V2)的羥基當量為59,400，乙烯基當量為402，總氯量為760ppm。其係式(1)所示的多官能乙烯系樹脂，R^1為甲基，i為2，由GPC所測得之Mw為910，Mn為750，n=0體含量為3.9面積%，n=1體含量為56.6面積%，n=2體以上的含量為39.5面積%。式(1)中，就R^2而言，「源自乙基乙烯基苯的式(2)所示之基(R^3之一者為乙基)」與「源自二乙烯基苯的式(3)所示之基(R^3皆為氫原子)」係以與原料二乙烯基苯的混合比(45/55)大致相同的比例而混合存在。在表示X的

式(1a)中，Ar為苯環，就乙烯基的位置而言，間體(3位)與對體(4位)係以與原料氯甲基苯乙烯的混合比(50/50)大致相同的比例而混合存在。

多官能乙烯系樹脂(V2)的GPC呈示於圖2。

【0114】 實施例3

在與合成例1相同的裝置中，置入100份的合成例2所得之多羥基樹脂(P1)、200份的甲苯、100份的二甲基亞碸、25份的甲醇，升溫至60℃以進行溶解。添加23.7份的86%氫氧化鉀，進一步於60℃使其反應1小時。冷卻至20℃後，花費1小時滴加57份(相對於P1的羥基當量而為1.13當量)的氯甲基苯乙烯(AGC SEIMI CHEMICAL公司製，CMS-14，3位/4位=5/95；下述結構式)



，進一步於60℃使其反應3小時。以氣相層析儀確認已無氯甲基苯乙烯後，減壓回收溶劑。將所得之樹脂溶解於320份的甲苯，以240份的水進行水洗直到水層的pH成為7為止。之後，減壓餾除溶劑，得到非揮發成分為60%的甲苯溶液之多官能乙烯系樹脂(V3)186份。

所得之多官能乙烯系樹脂(V3)的羥基當量為23,500，乙烯基當量為429，總氯量為550ppm。其係式(1)所示的多官能乙烯系樹脂，R^1為甲基，i為2，由GPC所測得之Mw為2,980，Mn為1,030，n=0體含量為1.9面積%，n=1體含量為35.6面積%，n=2體以上的含量為62.5面 積%。在式(1)中，就R^2而言，「源自乙基乙烯基苯的式(2)所示之基(R^3之一者為乙基)」與「源自二乙烯基苯的式(3)所示之基(R^3皆為氫原子)」係以與原料二乙烯基苯的混合比(20/80)大致相同的比例而混合存在。

在表示X的式(1a)中，Ar為苯環，就乙烯基的位置而言，間體(3位)與對體(4位)係以與原料氯甲基苯乙烯的混合比(5/95)大致相同的比例而混合存在。

多官能乙烯系樹脂(V3)的GPC呈示於圖4。

【0115】比較例1

在與合成例1相同的裝置中，置入100份的合成例1所得之多羥基樹脂(PH1)、200份的甲苯、100份的二甲基亞碸、25份的甲醇，升溫至60℃以進行溶解。添加36.8份的86%氫氧化鉀，進一步於60℃使其反應1小時。冷卻至20℃後，花費1小時滴加88份(相對於PH1之羥基當量而為1.13當量)的氯甲基苯乙烯，進一步於60℃使其反應3小時。以氣相層析儀確認已無氯甲基苯乙烯後，減壓回收溶劑。將所得之樹脂溶解於370份的甲苯，以270份的水進行水洗直到水層的pH成為7為止。之後，減壓餾除溶劑，得到非揮發成分為60%的甲苯溶液之多官能乙烯系樹脂(VH1)213份。

所得之多官能乙烯系樹脂(VH1)的羥基當量為15,500，乙烯基當量為315，總氯量為1,580ppm。由GPC所測得之Mw為700，Mn為660，n=0體含量為1.5面積%，n=1體含量為87.1面積%，n=2體以上的含量為11.4面積%。

多官能乙烯系樹脂(VH1)的GPC呈示於圖5。

【0116】比較例2

在與合成例1相同的裝置中，置入100份的多羥基樹脂(P3)、200份的甲苯、100份的二甲基亞碸、25份的甲醇，升溫至60℃以進行溶解。添加32.2份的86%氫氧化鉀，進一步於60℃使其反應1小時。冷卻至20℃後，花費1小時滴加77份(相對於P3的羥基當量而為1.13當量)的氯甲基苯乙烯，進一步於60℃使其反應3小時。以氣相層析儀確認已無氯甲基苯乙烯後，減壓回收溶劑。將所得之樹脂溶解

於320份的甲苯，以250份的水進行水洗直到水層的pH成為7為止。之後，減壓餾除溶劑，得到非揮發成分為60%的甲苯溶液之多官能乙烯系樹脂(VH2)203份。

所得之多官能乙烯系樹脂(VH2)的羥基當量為15,200，乙烯基當量為331，總氯量為1,680ppm。

【0117】比較例3

在與合成例1相同的裝置中置入100份的多羥基樹脂(P4)、200份的甲苯、100份的二甲基亞碸、25份的甲醇，升溫至60℃以進行溶解。添加68.4份的86%氫氧化鉀，進一步於60℃使其反應1小時。冷卻至20℃後，花費1小時滴加164份(相對於P4的羥基當量而為1.13當量)的氯甲基苯乙烯，進一步於60℃使其反應3小時。以氣相層析儀確認已無氯甲基苯乙烯後，減壓回收溶劑。將所得之樹脂溶解於490份的甲苯，以330份的水進行水洗直到水層的pH成為7為止。之後，減壓餾除溶劑，得到非揮發成分為60%的甲苯溶液之多官能乙烯系樹脂(VH3)280份。

所得之多官能乙烯系樹脂(VH3)的羥基當量為12,200，乙烯基當量為235，總氯量為2,700ppm。

【0118】實施例4

依照表1所示的摻合比例(份)混合並溶解於溶劑而得到均勻的乙烯系樹脂組成物清漆。將所得之乙烯系樹脂組成物清漆含浸於玻璃布(日東紡織股份有限公司製，WEA 7628 XS13，厚度0.18mm)。將已含浸之玻璃布在130℃的熱風循環烘箱中乾燥5分鐘，得到預浸體。在8片所得之預浸體的上下重疊銅箔(三井金屬礦業股份有限公司製，3EC-III，厚度35μm)，以130℃x30分鐘+220℃x100分鐘的溫度條件進行2MPa的真空壓製，得到厚度1.6mm的積層板。積層板的銅箔剝離強度及Tg的結果呈示於表1。

【0119】 又，將上述乙烯系樹脂組成物清漆塗布於PET膜，於130℃進行乾燥5分鐘，將其從PET膜剝離，得到樹脂組成物。將所得之樹脂組成物放入氟樹脂製的模具中，以130℃×30分鐘+220℃×100分鐘的溫度條件進行2MPa的真空壓製，得到50mm見方×2mm厚的試片。試片的相對介電常數及介電損耗正切的結果呈示於表1。

【0120】 實施例5至7、比較例4至7

依照表1的摻合量(份)進行摻合，進行與實施例4相同的操作，得到乙烯系樹脂組成物清漆、預浸體、積層板、乙烯系樹脂組成物及試片。進行與實施例4相同的試驗，其結果呈示於表1。

【0121】 [表1]

	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
V1	100			50				
V2		100						
V3			100					
VH1				50	100			
VH2						100		
VH3							100	
VH4								100
PO	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
AO	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
銅箔剝離強度(kN/m)	0.50	0.51	0.49	0.49	0.42	0.39	0.41	0.34
Tg (℃)	256	260	258	270	284	265	290	198
相對介電常數	2.60	2.60	2.61	2.60	2.61	2.73	2.79	2.61
介電損耗正切	0.0028	0.0031	0.0029	0.0031	0.0036	0.0036	0.0081	0.0031

【0122】 相較於比較例，實施例的多官能乙烯系樹脂係接著力高，且展現低相對介電常數、低介電損耗正切的優良物性。又，因為得到250℃以上的Tg，故亦展現出具有充分的耐熱性。

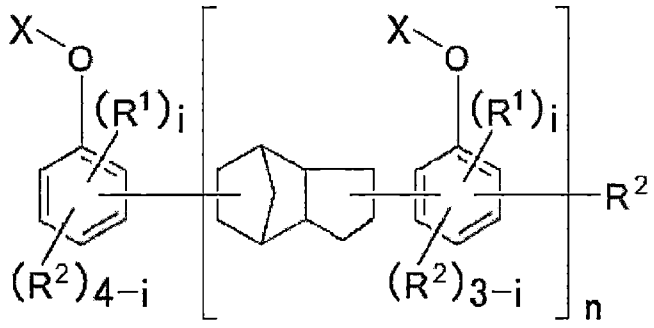
[產業上的可利用性]

【0123】 本發明的多官能乙烯系樹脂及組成物，可在電氣/電子產業、航太產業等領域中作為介電材料、絕緣材料、耐熱材料使用，特別是可作為電子設備的印刷基板、密封材、澆鑄材等使用，故尤其有用於作為高速通訊設備的電子材料。

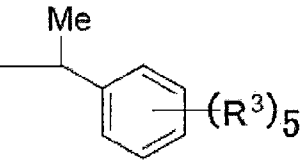
【符號說明】無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種多官能乙烯系樹脂，其係如下述通式(1)所示，

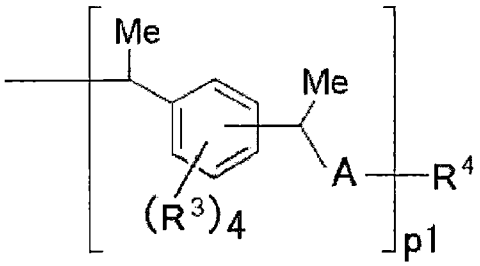


(1)



(1a)

(2)



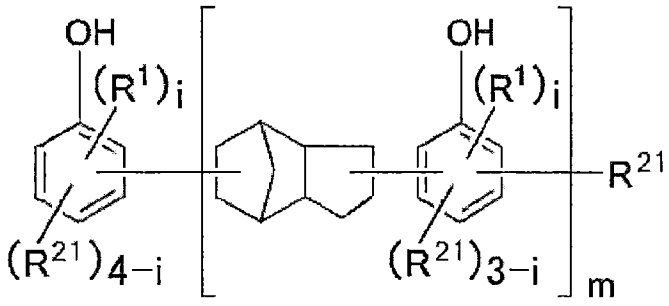
(3)

此處，R^1獨立地表示碳數1至8的烴基，R^2獨立地表示氫原子、式(2)所示之基或式(3)所示之基，至少一者為式(2)或式(3)；R^3獨立地表示氫原子或碳數1至8的烴基，R^4獨立地表示氫原子或式(2)所示之基；A為從式(1)去除2個R^2後而成的殘基，殘基中的R^2獨立地為氫原子或式(2)所示之基；Me表示甲基；X獨立地表示氫原子或上述式(1a)所示的含有乙烯基之芳香族基，至少一者為含有乙烯基之芳香族基，Ar表示芳香環；i為0至2的整數；n及p1分別表示重複數，其平均值為0至5之數值。

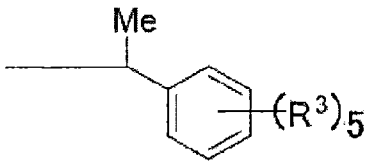
【請求項2】 如請求項1所述之多官能乙烯系樹脂，其中，前述式(1a)的Ar係選自苯環、萘環及聯苯環之群組中的芳香環，該芳香環Ar係未經取代或具有一個以上的取代基。

【請求項3】 如請求項1所述之多官能乙烯系樹脂，其中，前述R^1為甲基或苯基，前述i為1或2。

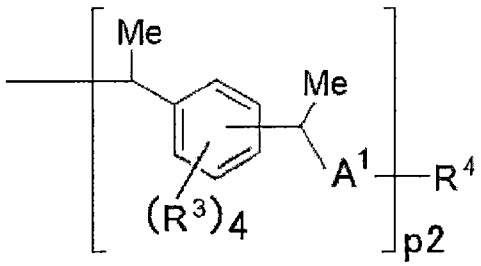
【請求項4】 如請求項1所述之多官能乙烯系樹脂，其係如下述通式(4)所示的多羥基樹脂之乙烯化物，



(4)



(5)



(6)

此處，R^1獨立地表示碳數1至8的烴基，R^{21}獨立地表示氫原子、式(5)所示之基或式(6)所示之基，至少一者為式(5)或式(6)；R^3獨立地表示氫原子或碳數1至8的烴基，R^4獨立地表示氫原子或式(5)所示之基；A^1係從式(4)去除2個R^{21}後而成的殘基，殘基中的R^{21}獨立地為氫原子或式(5)所示之基；Me表示甲基；i為0至2的整數；m及p2分別表示重複數，其平均值為0至5的數值。

【請求項5】 一種多官能乙烯系樹脂組成物，其含有請求項1所述之多官能乙烯系樹脂及自由基聚合起始劑作為必要成分。

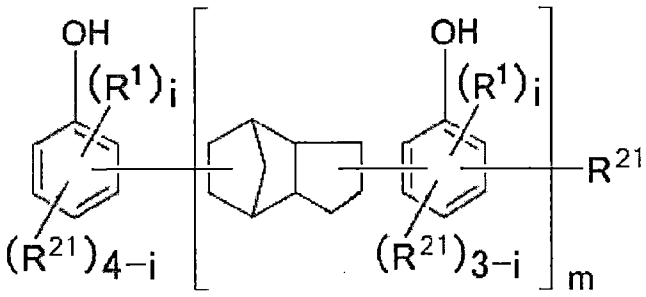
【請求項6】 一種硬化物，其係使請求項1所述之多官能乙烯系樹脂或請求項5所述之多官能乙烯系樹脂組成物硬化而成者。

【請求項7】 一種預浸體，其係由請求項5所述之多官能乙烯系樹脂組成物或其半硬化物與纖維質基材所構成者。

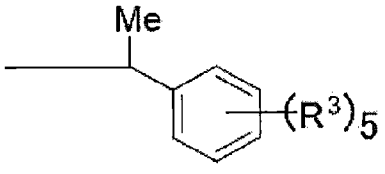
【請求項8】 一種樹脂片，其係由請求項5所述之多官能乙烯系樹脂組成物或其半硬化物的樹脂層及支撐膜所構成者。

【請求項9】 一種積層板，其係將請求項7所述之預浸體及/或請求項8所述之樹脂片積層並予以成形而成者。

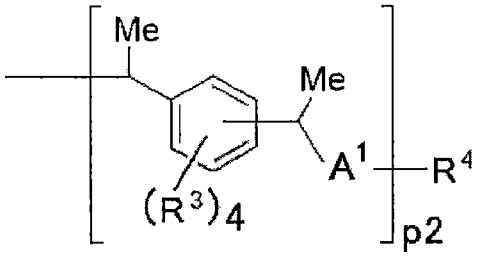
【請求項10】 一種請求項1所述之多官能乙烯系樹脂的製造方法，其中，使下述通式(4)所示的多羥基樹脂與下述通式(10)所示的含鹵甲基之芳香族乙烯基化合物進行反應；



(4)



(5)



(6)

此處，R^1獨立地表示碳數1至8的烴基，R^{21}獨立地表示氫原子、式(5)所示之基或式(6)所示之基，至少一者為式(5)或式(6)；R^3獨立地表示氫原子或碳數1至8的烴基，R^4獨立地表示氫原子或式(5)所示之基；A^1係從式(4)去除2個R^{21}後而成的殘基，殘基中的R^{21}獨立地為氫原子或式(5)所示之基；Me表示甲基；i為0至2的整數；m及p2分別表示重複數，其平均值為0至5的數值；

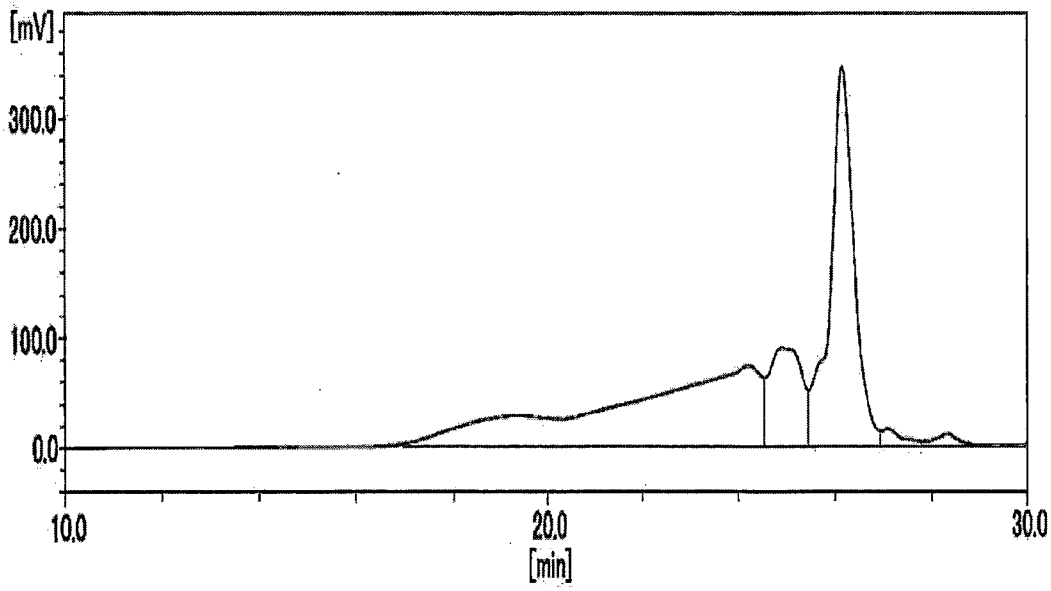
R^5-CH_2-Ar-CH=CH_2 (10)

此處，Ar表示芳香環，R^5表示鹵素。

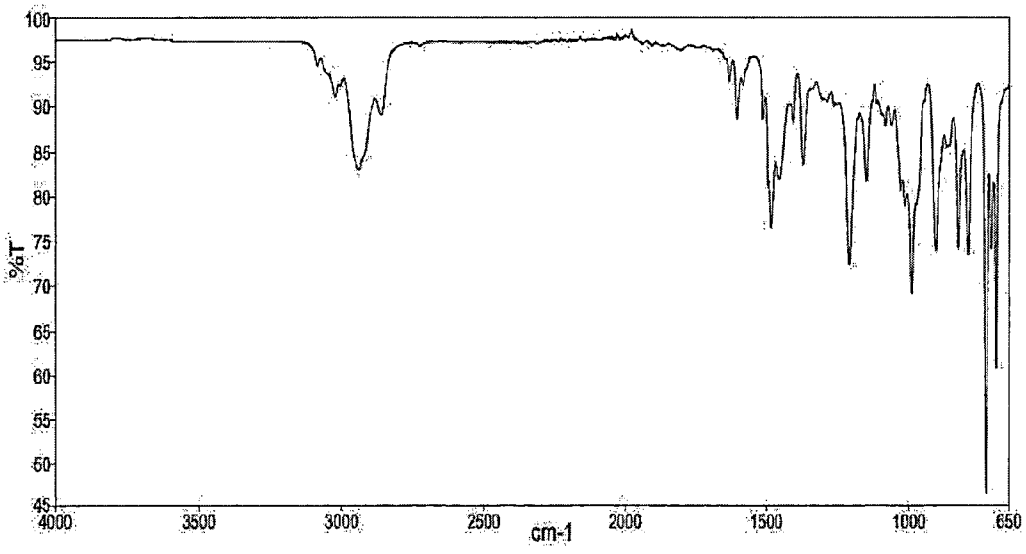
【請求項11】 如請求項10所述之多官能乙烯系樹脂的製造方法，其中，前述式(10)的Ar為選自苯環、萘環及聯苯環之群組中的芳香環，該芳香環Ar係未經取代或具有一個以上的取代基。

【請求項12】 如請求項10所述之多官能乙烯系樹脂的製造方法，其中，前述式(4)的R^1為甲基或苯基，前述i為1或2。

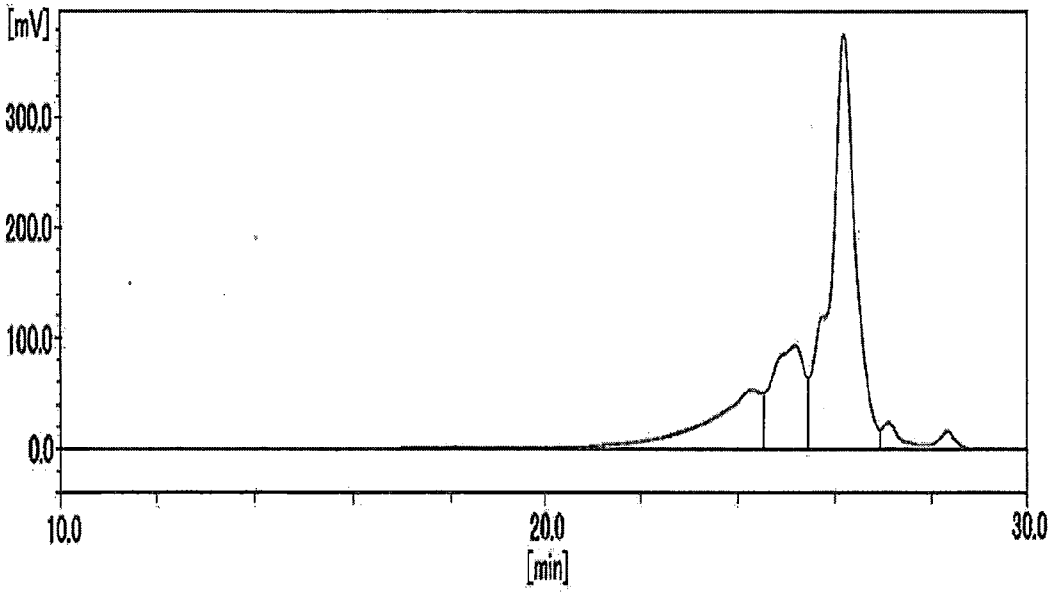
【發明圖式】


[mV]
300.0
200.0
100.0
0.0
10.0
20.0
30.0
[min]

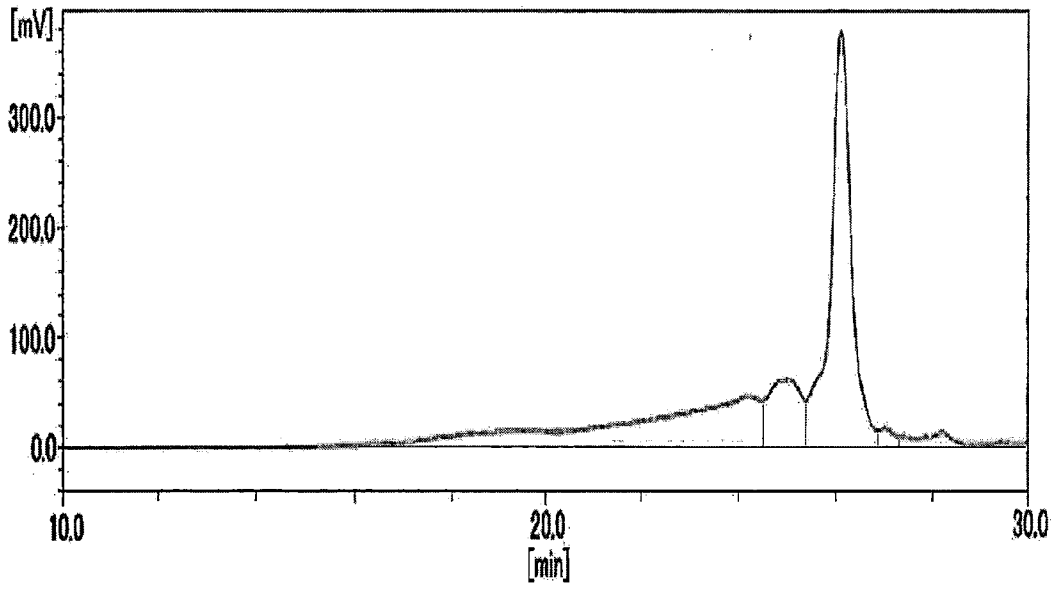
【圖1】


100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
%T
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
650
cm-1

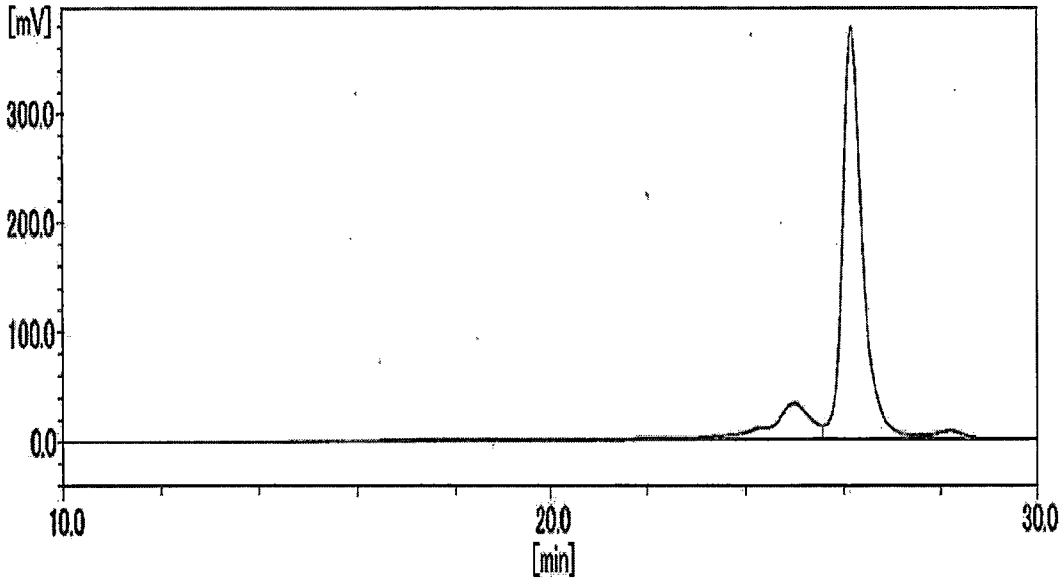
【圖2】


[mV]
300.0
200.0
100.0
0.0
10.0
20.0
30.0
[min]

【圖3】


[mV]
300.0
200.0
100.0
0.0
10.0
20.0
30.0
[min]

【圖4】



【圖5】