

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月4日(04.01.2024)



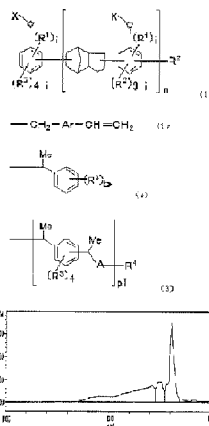
(10) 国際公開番号

WO 2024/004618 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/02 (2006.01) C08F 299/00 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/021783
- (22) 国際出願日: 2023年6月12日(12.06.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-106378 2022年6月30日(30.06.2022) JP
- (71) 出願人: 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宗 正浩(SOH Masahiro); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町6番10号 丸森ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: POLYFUNCTIONAL VINYL RESIN AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 多官能ビニル樹脂及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a resin material having high heat resistance and adhesion while having a low relative permittivity and dielectric loss tangent. The present invention provides a polyfunctional vinyl resin represented by general formula (1). Here, R¹ indicates a hydrocarbon group having 1-8 carbon atoms, and R² indicates a hydrogen atom or a group represented by formula (2) or formula (3). X indicates a hydrogen atom or a vinyl group-containing aromatic group represented by formula (1a).

(57) 要約: 低い比誘電率及び誘電正接でありながら高い耐熱性及び接着性の樹脂材料を提供する。下記一般式(1)で表される多官能ビニル樹脂。ここで、R¹は炭素数1~8の炭化水素基を示し、R²は水素原子、式(2)又は式(3)で表される基を示す。Xは水素原子又は上記式(1a)で表されるビニル基含有芳香族基を示す。



WO 2024/004618 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：多官能ビニル樹脂及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子機器のプリント基板、封止材、注型材等に有用な低い誘電正接と高い耐熱性及び接着特性を併せ持った多官能ビニル樹脂及び多官能ビニル樹脂組成物、その硬化物に関する。

背景技術

[0002] 近年の情報通信量の増加にともない高周波数帯域での情報通信が盛んに行われるようになり、より優れた電気特性、なかでも高周波数帯域での伝送損失を低減させるため、低比誘電率と低誘電正接を有することが求められている。更にそれら電気絶縁材料が使われているプリント基板又は電子部品は実装時に高温のハンダリフローに曝されるために耐熱性の高い、すなわち高いガラス転移温度を示す材料が望まれている。特に最近は、環境問題から融点の高い鉛フリーのハンダが使われるために、より耐熱性の高い電気絶縁材料の要求が高まってきている。これらの要求に対し、従来、種々の化学構造を持つビニルベンジルエーテル樹脂を使用した硬化樹脂が提案されている。

[0003] このような硬化樹脂としては、例えば、ビスフェノールのジビニルベンジルエーテル樹脂又はフェノールノボラックタイプのポリビニルベンジルエーテル樹脂等の硬化樹脂が提案されている（特許文献1、特許文献2）。しかし、これらのビニルベンジルエーテル樹脂は、初期の誘電特性において、十分な特性が得られなかったばかりか、耐熱性において、十分に高いとはいえないものであった。

[0004] これら特性を向上させたビニルベンジルエーテル化合物や樹脂として、特定構造のビニルベンジルエーテル化合物や樹脂が幾つか提案され、耐熱性を向上させる試みがなされている（特許文献3、特許文献4、特許文献5）。しかし、特性の向上は未だ十分とは言えず、さらなる特性改善が望まれていた。このため、実装材料としては信頼性及び加工性において、十分なもので

はなかった。

[0005] また、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ビフェニル型フェノールノボラック樹脂、及びビフェニル型ナフトールノボラック樹脂からなる群から選択された少なくとも1種の水酸基をビニルベンジルエーテル化した多官能ビニル樹脂を含有することを特徴とする多官能ビニル樹脂組成物が開示されている（特許文献6）。しかし、これに開示されている製法に従って合成されたビニルベンジルエーテル化した多官能ビニル樹脂は、全ハロゲン含有量と、残存ビニル芳香族ハロメチル化合物量が大きいため、厳しい熱履歴を受けた後の、誘電正接と耐熱性が高周波数に対応した絶縁材料としては満足するものではなく、成形性においても、成形不良を生じやすく、望ましいものではなかった。

[0006] また、分子内に3個以上9個未満のフェノール性水酸基を有し、その内の少なくとも1個のフェノール性水酸基の2, 6位にアルキル基又はアルキレン基を有する多価フェノールと一価のフェノール化合物を反応させて得られる多官能フェニレンエーテルオリゴマーのフェノール性水酸基をビニルベンジル化させることが知られている（特許文献7）。しかし、この技術によって得られるビニルベンジルエーテル樹脂は、粘度が高いことに起因して成形加工温度が高く、かつ、空気雰囲気下で高温に曝されると、大きく誘電正接が悪化するという欠点があった。また、導体層との接着力も満足いくものでなく、改善の必要があった。

[0007] このように、従来のビニルベンジルエーテル化合物や樹脂は電気絶縁材料用途、特に高周波数対応の電気絶縁材料用途として必要な耐熱性と、低い誘電正接を満足する硬化物を与えるものではなく、また、導体層との接着特性、信頼性や加工性の点でも不十分なものであった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭63-68537号公報

特許文献2：特開昭64-65110号公報

特許文献3：特表平1-503238号公報

特許文献4：特開平9-31006号公報

特許文献5：特開2004-323730号公報

特許文献6：特開2003-306591号公報

特許文献7：特開2007-308685号公報

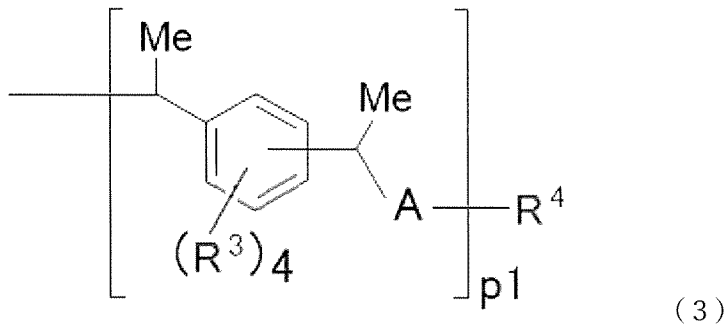
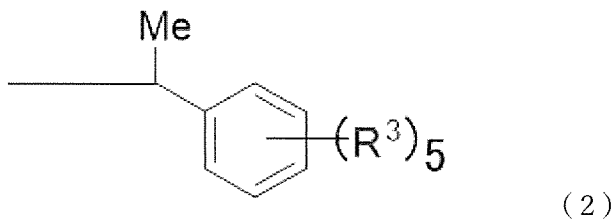
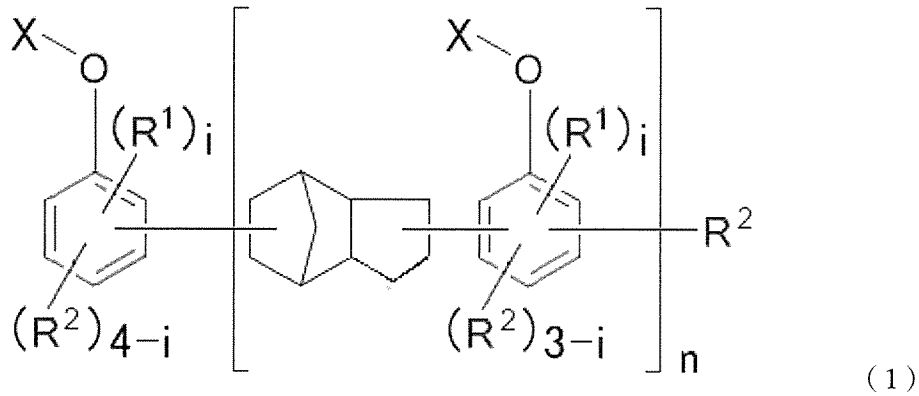
発明の概要

[0009] 本発明の課題は、低い比誘電率、低い誘電正接でありながら、高いガラス転移温度を有する硬化物を与え、更に導体層との接着性に優れるビニル樹脂及び樹脂組成物を提供することであり、電気・電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において、誘電材料、絶縁材料、耐熱材料として用いることができる樹脂組成物、硬化物又はこれを含む材料を提供することを目的とする。

[0010] 上記課題を解決するために、本発明者は鋭意検討した結果、下記一般式（1）で表される特定の多官能ビニル樹脂、及び多官能ビニル樹脂を含有する樹脂組成物によって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明は、下記一般式（1）で表されることを特徴とする多官能ビニル樹脂である。

[化1]



ここで、

R^1 は独立に炭素数1～8の炭化水素基を示し、

R^2 は独立に水素原子、式(2)で表される基、又は式(3)で表される基を示し、少なくとも1つは式(2)又は式(3)である。

R^3 は独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、

R^4 は独立に水素原子又は式(2)で表される基を示す。

Aは式(1)から2つの R^2 を除いた残基であって、残基中の R^2 は独立に

水素原子又は式（2）で表される基である。

Meはメチル基を示す。

Xは独立に水素原子又は上記式（1 a）で表されるビニル基含有芳香族基を示し、少なくとも1つはビニル基含有芳香族基であり、

Arは芳香環を示す。

iは0～2の整数である。

n及びp 1はそれぞれ繰り返し数を示し、その平均値は0～5の数である

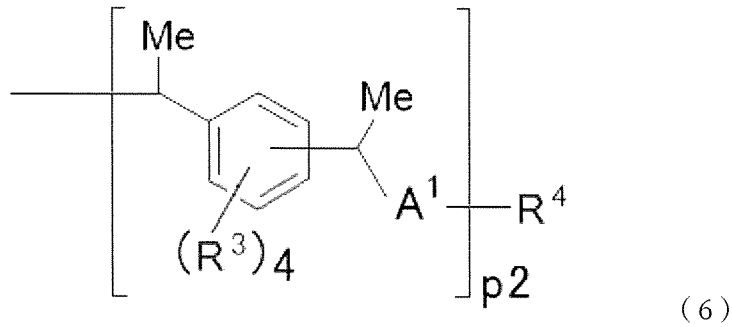
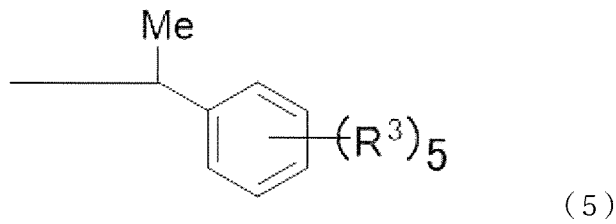
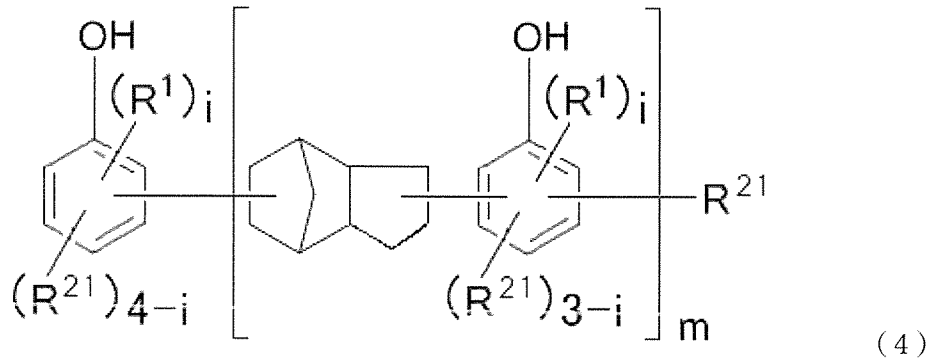
。

[0012] 上記式（1 a）のArは、ベンゼン環、ナフタレン環及びビフェニル環の群から選択される芳香環が好ましく、この芳香環Arは未置換又は1つ以上の置換基を有する。

[0013] 上記R¹はメチル基又はフェニル基が好ましく、iは1又は2が好ましい。

[0014] また本発明は、下記一般式（4）で表される多価ヒドロキシ樹脂をビニル化した多官能ビニル樹脂である。

[化2]



ここで、

R^1 は独立に炭素数1～8の炭化水素基を示し、

R^{21} は独立に水素原子、式(5)で表される基、又は式(6)で表される基を示し、少なくとも1つは式(5)又は式(6)である。

R^3 は独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、

R^4 は独立に水素原子又は式(5)で表される基を示す。

A^1 は式(4)から2つの R^{21} を除いた残基であって、残基中の R^{21} は独立に水素原子又は式(5)で表される基である。

Me はメチル基を示す。

i は0～2の整数である。

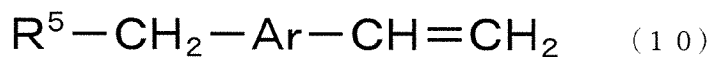
m及びp 2はそれぞれ繰り返し数を示し、その平均値は0～5の数である。

[0015] また、本発明は上記多官能ビニル樹脂とラジカル重合開始剤とを必須成分として含有する多官能ビニル樹脂組成物である。

[0016] また、本発明は、上記樹脂組成物を硬化してなる硬化物であり、上記樹脂組成物を使用することを特徴とする回路基板用材料、封止材、プリプレグ、樹脂シート、又は積層板である。

[0017] また本発明は、上記多価ヒドロキシ樹脂と下記一般式(10)で表されるハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物とを反応させることを特徴とする上記多官能ビニル樹脂の製造方法である。

[化3]



ここで、Arは芳香環を示し、R⁵はハロゲンを示す。

[0018] 本発明の多官能ビニル樹脂及び組成物、更には組成物を硬化してなる硬化物は、低い比誘電率及び誘電正接でありながら導体層との接着力が高く、高速通信機器の電子材料として有用である。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1で得られた多官能ビニル樹脂のGPCチャートを示す。

[図2]実施例1で得られた多官能ビニル樹脂のIRチャートを示す。

[図3]実施例2で得られた多官能ビニル樹脂のGPCチャートを示す。

[図4]実施例3で得られた多官能ビニル樹脂のGPCチャートを示す。

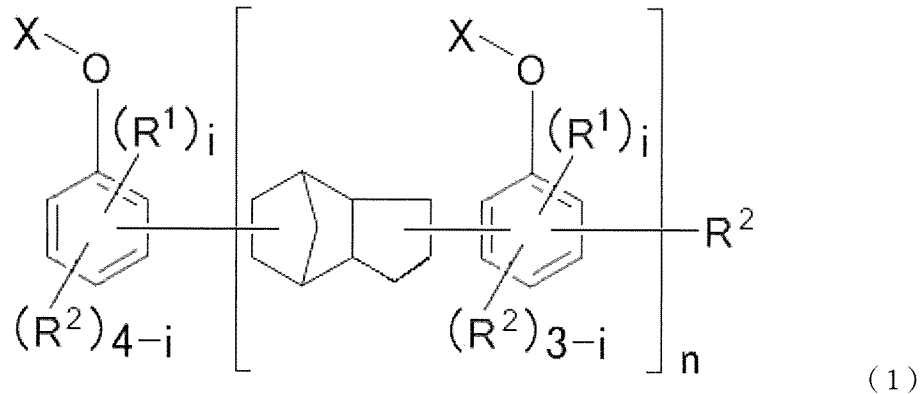
[図5]比較例1で得られた多官能ビニル樹脂のGPCチャートを示す。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の多官能ビニル樹脂は、下記一般式(1)で表される。

[化4]

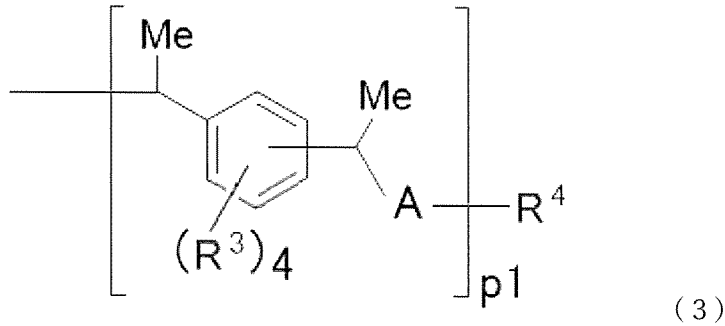
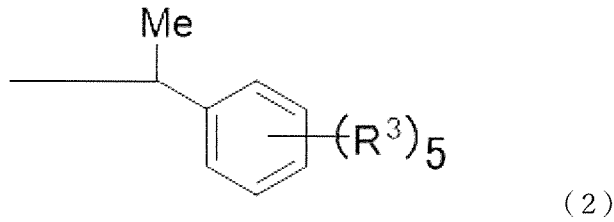


[0021] 一般式 (1) において、 R^1 は独立に炭素数 1～8 の炭化水素基を示し、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 6～8 のアリール基、炭素数 7～8 のアラールキル基、又はアリル基が好ましい。アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもかまわず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基等が挙げられる。アラールキル基としては、ベンジル基、 α -メチルベンジル基等が挙げられる。これらの置換基の中では、入手の容易性及び硬化物とするときの反応性の観点から、フェニル基、炭素数 1～3 のアルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^1 の置換位置は、アリールエーテル基 ($-O-X$) に対して、オルソ位、メタ位、パラ位のいずれであってもよいが、オルソ位が好ましい。

[0022] R^2 は水素原子、若しくは式 (2) 又は式 (3) で表される基を示し、少なくとも 1 つは式 (2) 又は式 (3) である。 R^2 は、置換基である R^1 とは異なり、必ずしも置換基だけを示すものではなく、水素原子をも示す。

[化5]



[0023] 式(2)で表される基は、一般式(4)で表される多価ヒドロキシ樹脂(4)を製造する際に原料として使用する芳香族ビニル化合物の内、後記一般式(8a)で表される芳香族モノビニル化合物に由来する基であり、式(3)で表される基は、芳香族ビニル化合物の内、後記一般式(8b)で表される芳香族ジビニル化合物に由来する基である。

[0024] Xは独立に水素原子又は下記式(1a)で表されるビニル基含有芳香族基を示し、少なくとも1つはビニル基含有芳香族基であり、原料のハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物に由来する基である。

[化6]



式(1a)の芳香環Arは、ベンゼン環、ナフタレン環及びビフェニル環の群から選択される芳香環が好ましく、未置換であるか、1つ以上の置換基を有してもよい。置換基を有する場合は、好ましくは1~4個であり、置換基としては好ましくは炭素数1~10のアルキル基又はアリアル基、より好ましくは炭素数1~3のアルキル基又はフェニル基である。

[0025] iはR¹の置換数であって、0~2であり、好ましくは1又は2、より好ましくは2である。

[0026] n は繰り返し数であって、0以上の数を示し、その平均値（数平均）は0～5であり、1. 0～4. 0が好ましく、1. 1～3. 0がより好ましく、1. 2～2. 5が更に好ましい。

[0027] 式（2）において、 R^3 は水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示す。炭素数1～8の炭化水素基としては、 R^1 と同様のものが例示される。 R^3 も R^2 と同様に、置換基である R^1 とは異なり、必ずしも置換基だけを示すものではなく、水素原子をも示す。

一般式（4）で表される多価ヒドロキシ樹脂（4）の原料として、後記式（8a）で表される芳香族モノビニル化合物を使用する場合、 R^3 としては、入手の容易性及び硬化物の耐熱性の観点から、水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、水素原子、エチル基が特に好ましい。原料として、後記式（8b）で表される芳香族ジビニル化合物を使用する場合、 R^3 としてビニル基が含まれていてもよい。また、 R^3 の置換位置は、オルソ位、メタ位、パラ位のいずれであってもよいが、メタ位とパラ位が好ましい。

好ましくは、 R^3 の1つがエチル基であり、残りが水素原子である。

[0028] 式（3）において、 A は式（1）から2つの R^2 を除いた残基であって、残基中の R^2 は水素原子又は式（2）で表される基である。換言すれば、 A は一般式（1）と同様な構造を有する二価の基であるが、式（3）で表される基になることはない。

R^3 は式（2）における R^3 と同義である。

R^4 は水素原子又は式（2）で表される基を示す。 R^4 も、 R^2 や R^3 と同様に、置換基である R^1 とは異なり、必ずしも置換基だけを示すものではなく、水素原子をも示す。

p_1 は繰り返し数であって、0以上の数を示し、その平均値（数平均）は0～5であり、0. 01～3が好ましく、0. 1～2. 0がより好ましく、0. 2～1. 0が更に好ましく、0. 3～0. 8が特に好ましい。

[0029] 本発明の多官能ビニル樹脂（1）の重量平均分子量（ M_w ）は、400～5, 000が好ましく、600～4, 500がより好ましく、800～4,

000が更に好ましい。数平均分子量 (M_n) は350~2,000が好ましく、500~1,500がより好ましく、700~1,200が更に好ましい。

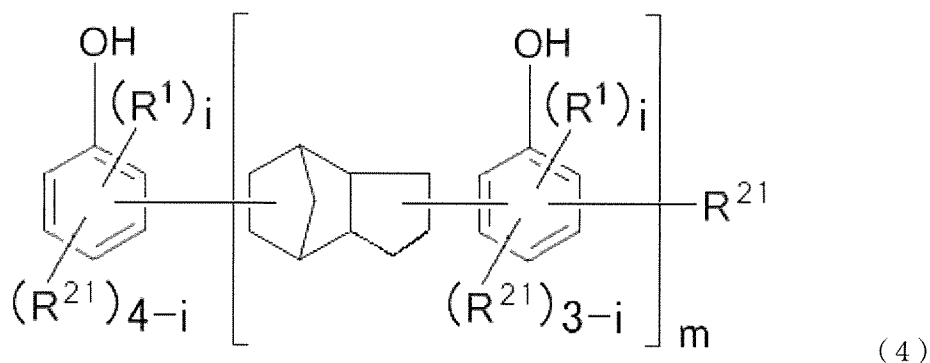
GPCによる含有量としては、原料である多価ヒドロキシ樹脂(4)の分子量分布がほぼそのまま維持され、一般式(1)において、好ましくは、 $n=0$ 体が10面積%以下、 $n=1$ 体が30~90面積%、 $n=2$ 体以上が0~70面積%の範囲にある。より好ましくは、 $n=0$ 体が1~10面積%、 $n=1$ 体が30~60面積%、 $n=2$ 体以上が35~65面積%の範囲にある。

フェノール性水酸基当量 ($g/eq.$) は、好ましくは5,000以上、より好ましくは10,000以上、さらに好ましくは16,000以上である。10,000を超えた場合、実質的に測定できる水酸基量を超えており、原料多価ヒドロキシ樹脂のフェノール性水酸基がほぼ完全にビニル化されていることを示す。

ビニル当量 ($g/eq.$) は、好ましくは300以上、より好ましくは350以上、さらに好ましくは400以上である。一方、ビニル当量の上限は、好ましくは1,000以下、より好ましくは700以下、さらに好ましくは500以下である。

[0030] 本発明の多官能ビニル樹脂(1)の原料である多価ヒドロキシ樹脂は、下記一般式(4)で表される。

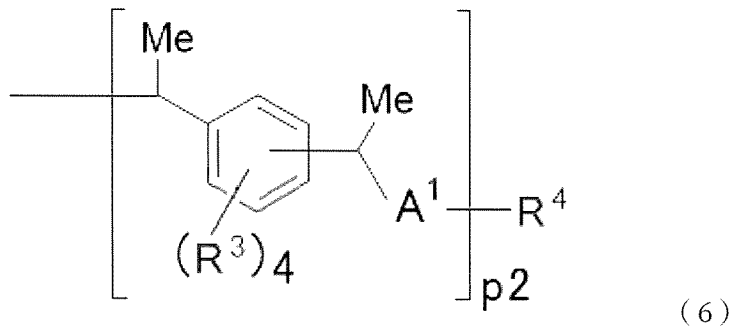
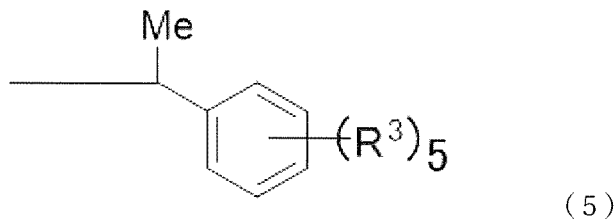
[化7]



[0031] 一般式(4)において、 R^1 及び i は一般式(1)における定義と同義であ

る。mは一般式(1)のnの定義と同じであるが、原料と製品の関係の場合であってもほぼ同じである。R²¹は独立に水素原子、若しくは下記式(5)又は下記式(6)で表される基を示し、少なくとも1つは式(5)又は式(6)である。R²¹は、一般式(1)のR²と同様に、必ずしも置換基だけを示すものではなく、水素原子をも示す。

[化8]



[0032] 式(5)において、R³は式(2)における定義と同義である。

[0033] 式(6)において、R³、R⁴、及びMeは式(3)における定義と同義である。p2は式(3)におけるp1と同義であるが、原料と製品の関係の場合であってもほぼ同じである。A¹は式(4)から2つのR²¹を除いた残基であって、残基中のR²¹は水素原子又は式(5)で表される基である。換言すれば、A¹は一般式(4)と同様な構造を有する二価の基であるが、式(6)で表される基になることはない。

[0034] 一般式(4)で示される多価ヒドロキシ樹脂の重量平均分子量(Mw)は、400~5,000が好ましく、500~3,000がより好ましく、600~2,500が更に好ましい。数平均分子量(Mn)は350~2,000が好ましく、400~1,500がより好ましく、450~1,000が更に好ましい。

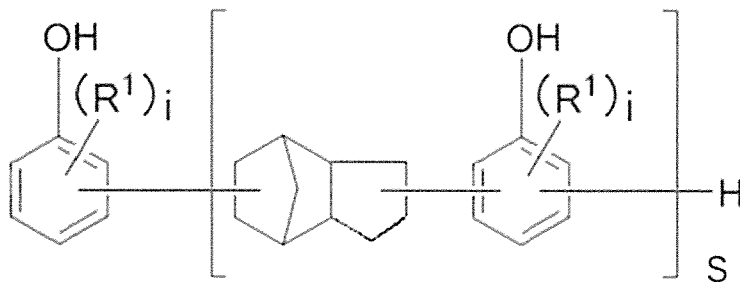
フェノール性水酸基当量 (g/eq.) は、190~500が好ましく、220~400がより好ましく、250~350が更に好ましい。

軟化点は、50~180℃が好ましく、50~120℃がより好ましい。

[0035] 一般式(4)で表される多価ヒドロキシ樹脂(4)は、酸触媒の存在下、下記一般式(7)で表されるジシクロペンタジエン型の多価ヒドロキシ樹脂(a)に、一般式(8a)で表される芳香族モノビニル化合物及び/又は一般式(8b)で表される芳香族ジビニル化合物を芳香族求電子置換反応させて得られる。芳香族モノビニル化合物と芳香族ジビニル化合物を併せて、芳香族ビニル化合物ともいう。この芳香族ビニル化合物(8a)、(8b)は、ハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物(10)とは異なり、ハロゲン化メチル基を持たない。

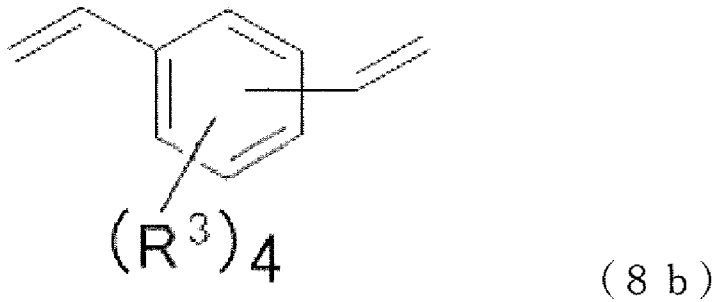
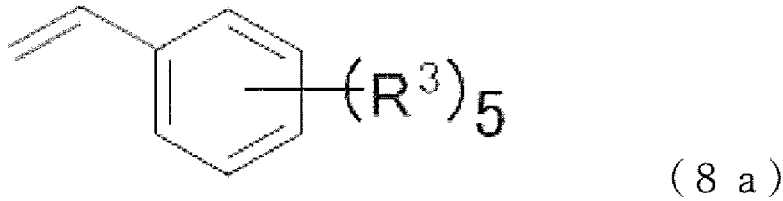
ここで、一般式(7)で表される多価ヒドロキシ樹脂(a)は、フェノール類をジシクロペンタジエンによって連結した構造を有する。

[化9]



(7)

[化10]



[0036] 一般式 (7) において、 R^1 及び i は一般式 (1) における定義と同義であり、 s は一般式 (1) の n の定義と同じであるが、原料と製品の関係の場合であってもほぼ同じである。

[0037] 一般式 (8 a)、(8 b) において、 R^3 は式 (2) における定義と同義である。 R^3 が置換基である場合、その置換位置は、ビニル基に対してオルソ位、メタ位、パラ位のいずれであってもよいが、メタ位とパラ位が好ましい。

[0038] 一般式 (8 b) で表される芳香族ジビニル化合物において、ビニル基に対して、もう一つのビニル基の置換位置は、オルソ位、メタ位、パラ位のいずれであってもよいが、メタ位とパラ位が好ましく、それらの混合物であってもよい。

[0039] 原料として使用する芳香族ビニル化合物は、芳香族モノビニル化合物 (8 a) と芳香族ジビニル化合物 (8 b) を必須とする。芳香族ジビニル化合物の配合量が多いほど、多価ヒドロキシ樹脂 (4) の分子量は増加する。そのため、目的の分子量になるように、多価ヒドロキシ樹脂 (4) の分子量を考慮しながら、その配合量を調整すればよい。芳香族モノビニル化合物は付加反応により、式 (2) で表される置換基となり、誘電特性の低減効果をより発現する。

[0040] 芳香族モノビニル化合物（8 a）の例としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、 α -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物や、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*、*p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルビニルベンゼン、*m*-エチルビニルベンゼン、*p*-エチルビニルベンゼン、エチルビニルビフェニル、エチルビニルナフタレン等の核アルキル置換ビニル芳香族化合物や、インデン、アセナフチレン、ベンゾチオフェン、クマロン等の環状ビニル芳香族化合物等が挙げられる。好ましくは、スチレン、エチルビニルベンゼンである。

これらは単独又は2種以上を組合せて用いることができる。

[0041] 芳香族ジビニル化合物（8 b）の例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルビフェニル等のジビニル芳香族化合物が挙げられる。好ましくはジビニルベンゼンである。これらは単独又は2種以上を組合せて用いることができる。

[0042] 芳香族モノビニル化合物（8 a）と芳香族ジビニル化合物（8 b）との配合量は、芳香族ビニル化合物の全体量に対して、芳香族モノビニル化合物（8 a）が15～50質量%、芳香族ジビニル化合物（8 b）が50～85質量%にするとよい。芳香族モノビニル化合物（8 a）が、好ましくは15～50質量%、より好ましくは17～45質量%である。芳香族ジビニル化合物（8 b）が、好ましくは50～85質量%、より好ましくは55～83質量%である。

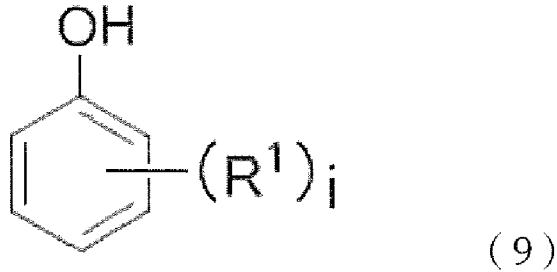
[0043] 上記一般式（7）で表される多価ヒドロキシ樹脂（a）のフェノール性水酸基当量（g/eq.）は160～220が好ましく、165～210がより好ましく、170～200が更に好ましい。

GPCによる含有量としては、 $s=0$ 体が10面積%以下、 $s=1$ 体が50～90面積%、 $s=2$ 体以上が0～50面積%の範囲にあることが好ましい。

[0044] 一般式（7）で表される多価ヒドロキシ樹脂（a）は、ルイス酸の存在下、下記一般式（9）で表されるフェノール類に対し、ジシクロペンタジエン

を反応させることで得られる。この反応においては、置換位置が異なる異性体だけでなく、ジシクロペンタジエン構造とフェノールの水酸基が結合した構造が含まれる場合もある。

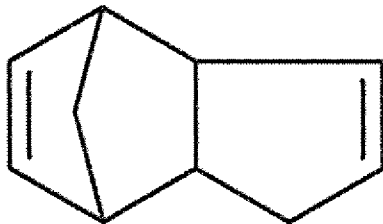
[化11]



一般式 (9) において、 R^1 及び i は一般式 (1) における定義と同義である。 R^1 の置換位置はオルソ位、メタ位、パラ位のいずれであってもよいが、オルソ位が好ましい。

ジシクロペンタジエンの構造は、以下のとおり。

[化12]



[0045] 一般式 (9) で表されるフェノール類としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、 n -ブチルフェノール、 t -ブチルフェノール、ヘキシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、フェニルフェノール、トリルフェノール、ベンジルフェノール、 α -メチルベンジルフェノール、アリルフェノール、ジメチルフェノール、ジエチルフェノール、ジプロピルフェノール、ジイソプロピルフェノール、ジ(n -ブチル)フェノール、ジ(t -ブチル)フェノール、ジヘキシルフェノール、ジシクロヘキシルフェノール、ジフェニルフェノール、ジトリルフェノール、ジベンジルフェノール、ビス(α -メチルベンジル)フェノール、メチルエチルフェノール、メチルプロピルフェノール、メチル

イソプロピルフェノール、メチルブチルフェノール、メチル-*t*-ブチルフェノール、メチルアリルフェノール、トリルフェニルフェノール等が挙げられる。入手の容易性及び硬化物とするときの反応性の観点から、フェノール、クレゾール、フェニルフェノール、ジメチルフェノール、又はジフェニルフェノールが好ましく、クレゾール、ジメチルフェノールが特に好ましい。

[0046] 上記反応に用いる触媒はルイス酸であり、具体的には三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素・フェノール錯体、三フッ化ホウ素・エーテル錯体、塩化アルミニウム、塩化錫、塩化亜鉛、塩化鉄等であるが、中でも取り扱いの容易さから、三フッ化ホウ素・エーテル錯体が好ましい。触媒の使用量は、三フッ化ホウ素・エーテル錯体の場合、ジシクロペンタジエン100質量部に対して、0.001~20質量部であり、好ましくは0.5~15質量部である。

[0047] ジシクロペンタジエンの使用量は、フェノール類1モルに対し、0.08~0.80モル、好ましくは0.09~0.60モル、より好ましくは0.10~0.50モル、更に好ましくは0.10~0.40モル、特に好ましくは0.10~0.20モルである。

[0048] この反応は、フェノール類と触媒を反応器に仕込み、ジシクロペンタジエンを0.1~10時間、好ましくは0.5~8時間、より好ましくは1~6時間かけて滴下していく方式がよい。

[0049] 反応温度は、50~200℃が好ましく、100~180℃がより好ましく、120~160℃が更に好ましい。反応時間は1~10時間が好ましく、3~10時間がより好ましく、4~8時間が更に好ましい。

[0050] 反応終了後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリを加えて触媒を失活させる。その後、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等の溶媒を加えて溶解し、水洗した後、減圧下で溶媒を回収することにより、目的とする一般式(7)で表される多価ヒドロキシ樹脂を得ることができる。なお、ジシクロペンタジエンを可及的に全量反応させ、未反応の原料

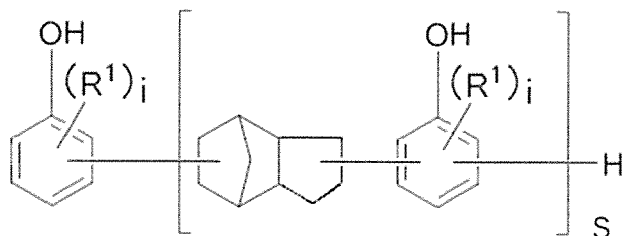
フェノール類を減圧回収することが好ましい。

[0051] 反応に際し、必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類や、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等の溶媒を使用してもよい。

[0052] 一般式(7)で表される多価ヒドロキシ樹脂(a)のベンゼン環に、式(5)又は式(6)の芳香族骨格構造を導入するための反応方法としては、多価ヒドロキシ樹脂(a)に対して、芳香族ビニル化合物(8a)、(8b)を所定の比率で反応させる方法である。反応比率は、多価ヒドロキシ樹脂(a)のフェノール性水酸基1モルに対し、芳香族ビニル化合物を0.05~2.0モルであり、0.1~1.0モルがより好ましく、0.15~0.95モルが特に好ましい。

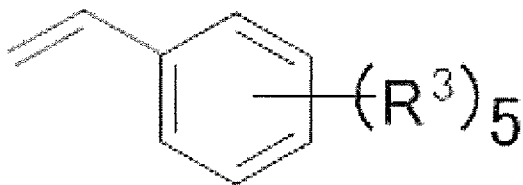
ここで、この反応は芳香族求電子置換反応であり、反応対象はあくまでもベンゼン環である。しかし、構造から明らかなように、1つのOH基が1つのベンゼン環に対応しており、一般に芳香族求電子置換反応(Friedel Craftsタイプの反応)はフェノール骨格を持つ場合に反応が速やか進行することから、フェノール性水酸基を基準とした。

[化13]

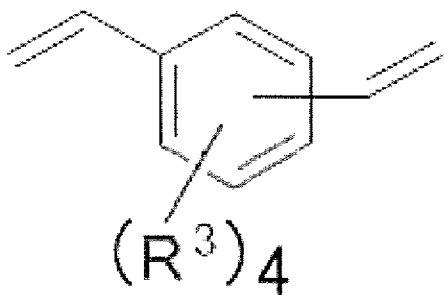


(7)

[化14]



(8 a)



(8 b)

[0053] 反応に用いる触媒は酸触媒であり、具体的には塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸や、ギ酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸や、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸あるいは、活性白土、シリカーアルミナ、ゼオライト等の固体酸等が挙げられる。中でも、取り扱いの容易さから、p-トルエンスルホン酸が好ましい。触媒の使用量は、p-トルエンスルホン酸の場合、多価ヒドロキシ樹脂 (a) 100質量部に対して、0.001~20質量部であり、好ましくは0.5~10質量部である。

[0054] この反応は、多価ヒドロキシ樹脂 (a) と触媒と溶媒を反応器に仕込み、溶解した後、芳香族ビニル化合物を0.1~10時間、好ましくは0.5~8時間、より好ましくは0.5~5時間かけて滴下していく方式がよい。

[0055] 反応温度は、50~200℃が好ましく、100~180℃がより好ましく、120~160℃が更に好ましい。反応時間は1~10時間が好ましく、3~10時間がより好ましく、4~8時間が更に好ましい。

[0056] 反応終了後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリを加えて触媒を失活させる。その後、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン

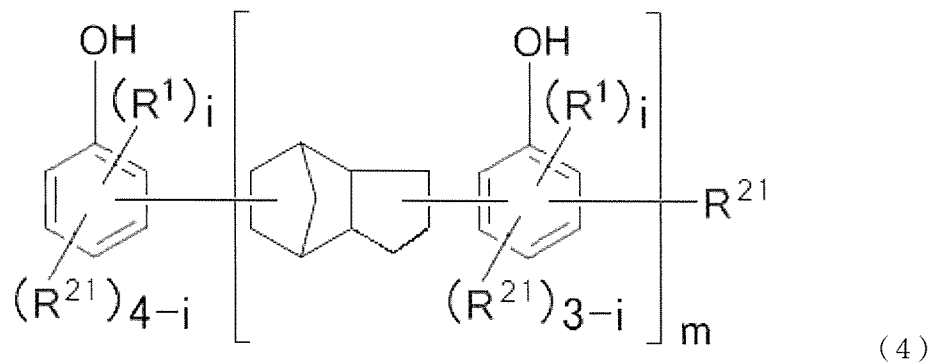
類等の溶媒を加えて溶解し、水洗した後、減圧下で溶媒を回収することにより、目的とする多価ヒドロキシ樹脂を得ることができる。

[0057] 反応に際し使用する溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類や、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等の溶媒が挙げられる。これらの溶媒は単独使用でも2種類以上を混合使用してもよい。

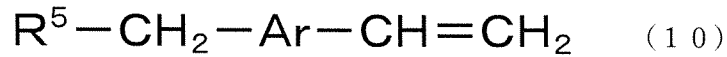
[0058] 上記一般式(4)で表される多価ヒドロキシ化合物(樹脂)としては、上記反応で得られた多価ヒドロキシ樹脂を使用することが好ましいが、これに限定されない。

[0059] 一般式(1)の多官能ビニル樹脂を得るための方法としては、エーテル化法が優れる。一般式(4)で表される多価ヒドロキシ樹脂(4)を、溶媒中、アルカリ化合物の存在下で、一般式(10)で表されるハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物と反応させる方法が挙げられる。ここで言うエーテル化反応は、多価ヒドロキシ樹脂のフェノール性水酸基とハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物のハロゲン化メチル基との二分子求核置換反応をいう。この場合、多価ヒドロキシ樹脂(4)と溶媒を反応器に仕込み、溶解した後、ハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物(10)溶液及びアルカリ化合物を添加して反応させる方式がよい。

[化15]



[化16]



一般式(10)において、Arは式(1a)における定義と同義であり、R⁵はハロゲンを示し、塩素原子、臭素原子が好ましい。

[0060] 多価ヒドロキシ樹脂とハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物との使用割合は、多価ヒドロキシ樹脂のフェノール性水酸基1当量に対し、ハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物のハロゲン化メチル基が好ましくは0.5~1.5当量、より好ましくは0.8~1.2当量になるように反応させるとよい。

[0061] ハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物としては、ハロメチルスチレンが好ましい。ハロメチルスチレンの具体例としては、クロロメチルスチレン、ブromoメチルスチレン及びその異性体、置換基を有するもの等が挙げられる。ハロメチル体の置換位置について、例えば、ハロメチルスチレンの場合、3位又は4位が好ましく、それぞれの含有率は1/99~99/1の範囲であることが好ましい。クロロメチルスチレンの市販品としては、CMS-P(AGCセイミケミカル株式会社製、3位/4位=50/50)やCMS-14(AGCセイミケミカル株式会社製、3位/4位=5/95)が挙げられる。

[0062] 本発明の多官能ビニル樹脂の製造に用いるアルカリ化合物としては、アルカリ金属水酸化物や炭酸塩等が好ましく、具体的な例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムが挙げられ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。このようなアルカリ金属水酸化物は、固形物の状態で使用してもよく、その溶液の状態で使用してもよい。

アルカリ化合物の使用量は、多価ヒドロキシ樹脂のフェノール性水酸基1モルに対して通常1.0~2.0モルであり、好ましくは1.0~1.8モル、より好ましくは1.0~1.5モルであり、更に好ましくは1.0~1.3モルであり、特に好ましくは1.0~1.1モルである。

[0063] 本発明の多官能ビニル樹脂の製造に用いる溶媒は、特に限定するものでは

ないが、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類や、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類や、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグライム等のエーテル類や、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの中から1種又は2種以上の溶媒を用いることができる。また、水を上記溶媒と混合して用いることもできる。また、上記の水、溶媒に加え、トルエン等の溶媒（他の有機溶媒）を含んでもよく、他の有機溶媒の使用量は、前述溶媒の使用量に対し、0.5～400質量%の範囲であり、100～300質量%の範囲が好ましく、150～250質量%の範囲がより好ましい。

溶媒の使用量は、多価ヒドロキシ樹脂の総質量に対し、好ましくは20～500質量%、より好ましくは25～400質量%、特に好ましくは25～350質量%である。特に、非プロトン性極性溶媒は、水洗等の精製に有用ではなく、また沸点が高く除去が困難であるため、その使用量が多価ヒドロキシ樹脂の総質量に対し500質量%超であることは好ましくない。

[0064] 本発明の多官能ビニル樹脂の製造の反応温度は、通常30～90℃であり、好ましくは35～80℃である。また、より高純度の多官能ビニル樹脂を得るためには、2段階以上に分けて反応温度を上昇させることが好ましく、例えば、1段階目は15～50℃、2段階目は45～70℃とすることが特に好ましい。

本発明の多官能ビニル樹脂の製造の反応時間は、通常0.5～10時間であり、好ましくは1～8時間、特に好ましくは1～5時間である。反応時間が0.5時間以上であることで反応が十分進行し、10時間以下であることで、副生成物の生成量を低く抑えることが可能になる。

[0065] 反応終了後、溶媒を加熱減圧下で留去又は留去せずにそのまま、炭素数4～7のケトン類溶媒（例えば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。）や、トルエン

等の溶媒に溶解させ、40～90℃、より好ましくは50～80℃に加温した状態で、水層がpH5～8になるまで水洗を行い、副生した塩を除去する。水洗の際に、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類を添加してもよい。

[0066] なお、本発明の多官能ビニル樹脂の製造は、通常、窒素等不活性ガスを系内（気中又は液中）に吹き込みながら行う。不活性ガスを系内に吹き込みながら反応を行うことで、得られる生成物が着色することを防ぐことができる。

不活性ガスの単位時間当たり吹き込み量は、その反応に用いる釜の容積によっても異なり、例えば0.5～20時間でその釜の容積が置換できるように、不活性ガスの単位時間当たりの吹き込み量を調整することが好ましい。

[0067] ハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物の自己重合の懸念がある場合にはキノン類、ニトロ化合物、ニトロフェノール類、ニトロソ化合物、ニトロ化合物、フェノール類、酸素等の重合禁止剤を使用してもよい。

[0068] 反応終点は、ハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物の残存量を各種クロマトグラムにて追跡を行うことで決定でき、反応速度の調整方法として水酸化金属の種類、量の調整や添加速度の調整、適当な触媒の利用を行うことで調整可能である。

[0069] 本発明の多官能ビニル樹脂は単独でも硬化させることができるが、各種添加剤を配合した多官能樹脂組成物として使用することも好適である。例えば、硬化促進のためにラジカル重合開始剤を配合して硬化させることができる。

[0070] ラジカル重合開始剤（ラジカル重合触媒ともいう。）としては、例えば、本発明の樹脂組成物は後述するように加熱等の手段により架橋反応を起こして硬化するが、その際の反応温度を低くしたり、不飽和基の架橋反応を促進したりする目的でラジカル重合開始剤を含有させて使用してもよい。この目的で用いられるラジカル重合開始剤の量は、多官能ビニル樹脂100質量部に対して、0.01～12質量部が好ましく、0.1～8質量部がより好ま

しい。

[0071] ラジカル重合開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキシド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキシド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンもラジカル重合開始剤(又は重合触媒)として使用できる。しかし、本樹脂組成物の硬化に用いられる触媒、ラジカル重合開始剤はこれらの例に限定されない。

[0072] 本発明の多官能ビニル樹脂組成物は、必須成分としての式(1)で表される多官能ビニル樹脂の効果を阻害しない限り、それ以外の樹脂成分を併用することもできる。樹脂成分の全量に対して、好ましくは50質量%以下の量で配合する。

それ以外の樹脂成分としては、ビニル樹脂や他の熱多官能ビニル樹脂を配合できる。例えば、ビニルエステル樹脂、ポリビニルベンジル樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、マレイミド樹脂、アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリシアナート樹脂、フェノール樹脂、ベンゾオキサジン樹脂等が挙げられる。

[0073] また、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、PPS樹脂、ポリシクロペンタジエン樹脂、ポリシクロオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂や、スチレン-エチレ

ン-プロピレン共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、水添スチレン-ブタジエン共重合体、水添スチレン-イソプレン共重合体等の熱可塑性エラストマーや、ポリブタジエン、ポリイソプレン等のゴム類等を配合することも可能である。

[0074] 本発明の多官能ビニル樹脂組成物には、得られる硬化物の難燃性の向上を目的に、信頼性を低下させない範囲で、公知の各種難燃剤を使用することができる。使用できる難燃剤としては、例えば、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤、有機金属塩系難燃剤等が挙げられる。環境に対する観点から、ハロゲンを含まない難燃剤が好ましく、特にリン系難燃剤が好ましい。これらの難燃剤は単独で使用してもよく、同一系の難燃剤を2種類以上併用してもよく、また、異なる系の難燃剤を組み合わせ使用してもよい。

[0075] 本発明の多官能ビニル樹脂組成物には、その機能性の更なる向上を目的として、以上で挙げたもの以外の成分（本発明において「その他の成分」と称することがある。）を含んでいてもよい。このようなその他の成分としては、充填材、紫外線防止剤、酸化防止剤、カップリング剤、可塑剤、フラックス、揺変性付与剤、平滑剤、着色剤、顔料、分散剤、乳化剤、低弾性化剤、離型剤、消泡剤、イオントラップ剤等が挙げられる。

[0076] 充填材としては、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、ベーマイト、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、硫酸バリウム、炭素等の無機充填剤や、炭素繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、セルロース繊維、アラミド繊維、セラミック繊維等の繊維状充填剤や、微粒子ゴム等が挙げられる。

[0077] その他の成分としては、キナクリドン系、アゾ系、フタロシアニン系等の有機顔料や、酸化チタン、金属箔状顔料、防錆顔料等の無機顔料や、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤や、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系、ヒドラジド系等の酸化防止剤や、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、顔料分散剤、ハジキ防止剤、消泡剤等の添加剤等が挙げられる。これらのその他の成分の配合量は、樹脂組成物中の全固形分に対して、0.01～20質量%の範囲が好ましい。

[0078] 本発明の多官能ビニル樹脂組成物は、溶剤に溶解させることにより、樹脂ワニスにすることができる。溶剤としては、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルジグリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン等が挙げられ、その選択や適正な使用量は用途によって適宜選択し得る。例えば、プリント配線板用途では、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、1-メトキシ-2-プロパノール等の沸点が160℃以下の溶剤であることが好ましく、また、不揮発分20～80質量%となる割合で使用することが好ましい。一方、ビルドアップ用接着フィルム用途では、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、 γ -ブチロラクトン等のエステル化合物類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を用いることが好ましく、また、不揮発分20～80質量%となる割合で使用することが好ましい。なお、本発明の積層板は樹脂ワニスを硬化させて得られる。具体的には、プリント配線基板、プリ

ント回路板、フレキシブルプリント配線板、ビルドアップ配線板等が挙げられる。

[0079] 本発明の多官能ビニル樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は成型物、積層物、注型物、接着剤、塗膜、フィルムとして使用できる。例えば、半導体封止材料の硬化物は注型物又は成型物であり、この用途の硬化物を得る方法としては、該化合物を注型、又はトランスファー成形機、射出成形機等を用いて成形し、更に80～230℃で0.5～10時間に加熱することにより硬化物を得ることができる。また、樹脂ワニスの硬化物は積層物であり、この硬化物を得る方法としては、樹脂ワニスを上記繊維状充填剤や紙等の基材に含浸させ加熱乾燥してプリプレグを得て、それを単独同士で、又は銅箔等の金属箔と積層し熱プレス成形して得ることができる。また、本発明の多官能ビニル樹脂組成物の未硬化シート又は部分硬化シートは、例えば、ビルドアップフィルム、ボンディングシート、カバーレイシート、フリップチップボンダー用のバンプシートや、基板用の絶縁層や接着層として好適に使用することができる。

[0080] また、チタン酸バリウム等の無機の高誘電体粉末、又はフェライト等の無機磁性体を配合することにより電子部品用材料、特に高周波電子部品材料として有用である。

[0081] 次に、本発明のプリプレグとその硬化物について説明する。本発明のプリプレグには、機械的強度を高め、寸法安定性を増大させるために基材を加える。

[0082] このような基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマット等の各種ガラス布、アスベスト布、金属繊維布、及びその他合成又は天然の無機繊維布、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンゾザール繊維等の液晶繊維から得られる織布又は不織布、ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維等の合成繊維から得られる織布又は不織布、綿布、麻布、フェルト等の天然繊維布、カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙ーガラス混織紙等の天然

セルロース系布等の布類、紙類等がそれぞれ単独で、又は2種以上併せて用いられる。

[0083] 基材の占める割合は、プリプレグ中に5～90質量%、好ましくは10～80質量%、更に好ましくは20～70質量%であることがよい。基材が5質量%より少なくなると硬化物の寸法安定性や強度が低下する傾向にある。また基材が90質量%より多くなると硬化物の誘電特性が低下する傾向にある。

本発明のプリプレグには、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等一般のものが使用できる。

[0084] 本発明のプリプレグを製造する方法としては、例えば、本発明の多官能ビニル樹脂組成物と必要に応じて他の成分を上記の芳香族系、ケトン系等の溶媒、又はその混合溶媒中に均一に溶解又は分散させ、基材に含浸させた後、乾燥する方法が挙げられる。含浸は浸漬（ディッピング）、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際、組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成及び樹脂量に調整することも可能である。

[0085] 本発明のプリプレグを、加熱等の方法により硬化することによって硬化物が得られる。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、プリプレグを複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化物（積層板）を得ることができる。また、一度接着硬化させた硬化物とプリプレグを組み合わせて新たな層構成の多層積層体を得ることも可能である。積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化又は半硬化のプリプレグを、熱処理又は別の方法で処理することによって硬化させることができる。

- [0086] 成形及び硬化は、例えば、温度：80～300℃、圧力：0.1～1000 kgf/cm²、時間：1分～10時間の範囲、より好ましくは、温度：150～250℃、圧力：1～500 kgf/cm²、時間：1分～5時間の範囲で行うことができる。
- [0087] 本発明の積層体とは、本発明のプリプレグの層と金属箔の層より構成されるものである。ここで用いられる金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、3～200 μm、より好ましくは3～105 μmの範囲である。
- [0088] 本発明の積層体を製造する方法としては、例えば、上で説明した本発明の多官能ビニル樹脂組成物と基材から得たプリプレグと、金属箔を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。本発明の多官能ビニル樹脂組成物の積層体においては、硬化物と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。
- [0089] 金属箔との接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。上記の積層成形と硬化は、本発明のプリプレグの硬化物の製造と同様の条件で行うことができる。
- [0090] また、本発明の多官能ビニル樹脂組成物をフィルム状に成形することもできる。その厚みは特に限定されないが、3～200 μm、より好ましくは5～105 μmの範囲である。

本発明のフィルムを製造する方法としては特に限定されることはなく、例えば、多官能ビニル樹脂組成物と必要に応じて他の成分を芳香族系、ケトン系等の溶媒、又はその混合溶媒中に均一に溶解又は分散させ、PETフィルム等の樹脂フィルムに塗布した後乾燥する方法等が挙げられる。塗布は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて塗布を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成及び樹脂

量に調整することも可能である。

[0091] また、本発明の樹脂シートをボンディングシートとして使用する場合は、例えば、二つの基材を樹脂シートで接着できる。二つの基材の各々は、例えば、積層板又はプリント配線板である。具体的には、例えば、支持フィルム上に多官能ビニル樹脂組成物を塗布法等によりシート状に成形してから加熱することで、乾燥又は半硬化させることで樹脂シートを作製する。この樹脂シートを、基材（第一基材）に重ね、樹脂シートから支持フィルムを剥がし、別の基材（第二基材）を重ねる。即ち、第一基材、樹脂シート（多官能ビニル樹脂組成物）、及び第二基材の順に積層する。続いて、加熱し硬化させることにより、第一基材と第二基材とが多官能ビニル樹脂組成物の硬化物を介して接着される。

[0092] また、本発明の多官能ビニル樹脂組成物と金属箔より樹脂付き金属箔を得ることができる。ここで用いられる金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、 $3\sim 200\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\sim 105\ \mu\text{m}$ の範囲である。

樹脂付き金属箔を製造する方法としては特に限定されることはなく、例えば、多官能ビニル樹脂組成物と必要に応じて他の成分を芳香族系、ケトン系等の溶媒、又はその混合溶媒中に均一に溶解又は分散させ、金属箔に塗布した後乾燥する方法が挙げられる。塗布は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際、組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて塗布を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成及び樹脂量に調整することも可能である。

[0093] 電子材料用基板は、本発明の積層体を用いてなるものである。上記電子材料用基板は、耐熱性、耐水性が求められる環境下での信頼性や高周波信号の伝送信頼性が要求される携帯電話機、PHS、ノート型パソコン、PDA（携帯情報端末）、携帯テレビ電話機、パーソナルコンピューター、スーパーコンピューター、サーバー、ルーター、液晶プロジェクタ、エンジニアリング・ワークステーション（EWS）、ページャ、ワードプロセッサ、テレビ

、ビューファインダ型又はモニタ直視型のビデオテープレコーダ、電子手帳、電子卓上計算機、カーナビゲーション装置、POS端末、タッチパネルを備えた装置等の各種電気・電子機器用の部品として好適に用いることができる。特に、本発明の硬化物の優れた誘電特性の耐熱安定性及び微細パターンの回路形成に対応した寸法安定性、成形性から、上記電気・電子機器用の回路基板として好適に用いることができる。具体的には、片面、両面、多層プリント基板、フレキシブル基板、ビルドアップ基板が挙げられる。上記の導体層として金属めっきを用いた多層回路基板も好ましい例として含まれる。

実施例

[0094] 実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。特に断りがない限り「部」は質量部を表し、「%」は質量%を表し、「ppm」は質量ppmを表す。また、測定方法はそれぞれ以下の方法により測定した。

[0095] 多価ヒドロキシ樹脂、多官能ビニル樹脂及び硬化物の試験条件を示す。

[0096] (1) 水酸基当量：

JIS K0070規格に準拠して測定を行い、単位は「g/eq.」で表した。なお、特に断りがない限り、多価ヒドロキシ樹脂の水酸基当量はフェノール性水酸基当量を意味する。

[0097] (2) 軟化点：

JIS K7234規格、環球法に準拠して測定した。具体的には、自動軟化点装置（株式会社メイテック製、ASP-MG4）を使用した。

[0098] (3) ビニル当量：

JIS K0070規格に準拠して測定した。具体的には、試料にウィイス液（一塩化ヨウ素溶液）を反応させ、暗所に放置し、その後、過剰の塩化ヨウ素をヨウ素に還元し、ヨウ素分をチオ硫酸ナトリウムで滴定してヨウ素価を算出した。ヨウ素価をビニル当量に換算した。

[0099] (4) 全塩素：

JIS K7243-3規格に準拠して測定した。具体的には、試料1.

0 g をブチルカルビトール 25 mL に溶解後、1 N-KOH プロピレングリコール溶液 25 mL を加え 10 分間加熱還流した後、室温まで冷却し、更に 80% アセトン水 100 mL を加え、0.002 N-AgNO₃ 水溶液で電位差滴定を行うことにより測定した。

[0100] (5) 比誘電率及び誘電正接：

I P C-T M-650 2.5.5.9 に準拠して測定した。具体的には、マテリアルアナライザー (AGILENT Technologies 社製) を用い、容量法により周波数 1 GHz における比誘電率及び誘電正接を求めることにより評価した。

[0101] (6) 銅箔剥離強さ：

J I S C 6 4 8 1 規格に準拠して測定した。

[0102] (7) ガラス転移温度 (T_g)：

J I S C 6 4 8 1 規格に準拠して測定した。具体的には、動的粘弾性測定装置 (株式会社日立ハイテクサイエンス製、EXSTAR DMS6100) にて 5°C/分の昇温条件で測定を行った時の $\tan \delta$ ピークトップで表した。

[0103] (8) GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定：

本体 (東ソー株式会社製、HLC-8220GPC) にカラム (東ソー株式会社製、TSKgel G4000HXL、TSKgel G3000HXL、TSKgel G2000HXL) を直列に備えたものを使用し、カラム温度は 40°C にした。また、溶離液にはテトラヒドロフラン (THF) を使用し、1 mL/分の流速とし、検出器は示差屈折率検出器を使用した。測定試料はサンプル 0.1 g を 10 mL の THF に溶解し、マイクロフィルターで濾過したものを 50 μ L 使用した。標準ポリスチレン (東ソー株式会社製、PSt Quick Kit-H) より求めた検量線より換算して、M_w 及び M_n を求めた。なお、データ処理は、東ソー株式会社製 GPC-8020 モデル II バージョン 6.00 を使用した。

[0104] (9) I R：

フーリエ変換型赤外分光光度計 (Perkin Elmer Precisely 製、Spectrum One FT-IR Spectrometer 1760X) を用い、ダイヤモンドATRを使用し、トルエンに溶解させたサンプルをATR上に塗布、乾燥させた後、波数650~4000 cm^{-1} の吸光度を測定した。

[0105] 実施例、比較例で使用する略号は以下の通りである。

[0106] [多価ヒドロキシ樹脂]

PH1 : 合成例1で得た多価ヒドロキシ樹脂

P1 : 合成例2で得た多価ヒドロキシ樹脂

P2 : 合成例3で得た多価ヒドロキシ樹脂

P3 : ビフェニルアラルキル型多価ヒドロキシ樹脂 (明和化成株式会社製、MEH-7851、フェノール水酸基当量223)

P4 : フェノールノボラック樹脂 (アイカ工業株式会社製、BRG-555、フェノール水酸基当量105)

[0107] [多官能ビニル樹脂]

V1 : 実施例1で得た多官能ビニル樹脂

V2 : 実施例2で得た多官能ビニル樹脂

V3 : 実施例3で得た多官能ビニル樹脂

VH1 : 比較例1で得た多官能ビニル樹脂

VH2 : 比較例2で得た多官能ビニル樹脂

VH3 : 比較例3で得た多官能ビニル樹脂

VH4 : 多官能ビニル樹脂 (三菱ガス化学株式会社製、OPE-2ST、Mn1187、ビニル基当量590)

[0108] PO : 有機過酸化物 (日油株式会社製、パーブチルP)

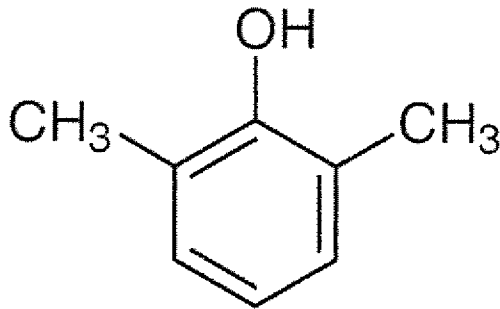
AO : 酸化防止剤 (株式会社ADEKA製、アデカスタブAO-60)

[0109] 合成例1

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管、滴下ロート、及び冷却管を備えたガラス製セパラブルフラスコからなる反応装置に、2,6-キシレノール (下記

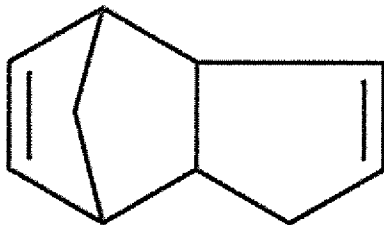
構造式)

[化17]



500部、47%BF₃エーテル錯体7.3部を仕込み、攪拌しながら100℃に加温した。同温度に保持しながら、ジシクロペンタジエン（下記構造式）

[化18]



67.6部（2,6-キシレノールに対して0.12倍モル）を1時間で滴下した。更に115～125℃の温度で4時間反応し、水酸化カルシウム11部を加えた。更に10%のシュウ酸水溶液19部を添加した。その後、160℃まで加温して脱水した後、5mmHgの減圧下、200℃まで加温して未反応の原料を蒸発除去した。メチルイソブチルケトン（MIBK）1320部を加えて生成物を溶解し、80℃の温水400部を加えて水洗し、下層の水槽を分離除去した。その後、5mmHgの減圧下、160℃に加温してMIBKを蒸発除去して、赤褐色の多価ヒドロキシ樹脂（PH1）を164部得た。

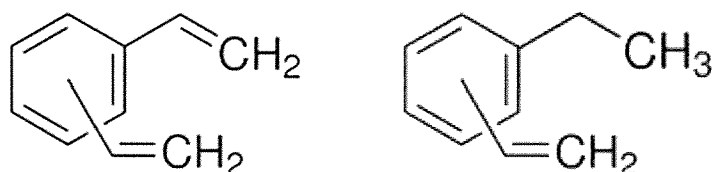
得られた多価ヒドロキシ樹脂（PH1）の水酸基当量は195であり、軟化点は73℃であった。式（7）で表される多価ヒドロキシ樹脂であって、R¹がメチル基、iが2であり、GPCでのM_wは470、M_nは440、s

=0体含有量は2.8面積%、s=1体含有量は86.2面積%、s=2体以上の含有量は11.0面積%であった。

[0110] 合成例2

合成例1と同様の反応装置に、合成例1で得られた多価ヒドロキシ樹脂 (PH1) 400部、パラトルエンスルホン酸・1水和物4.0部、MIBK 100部を仕込み、攪拌しながら120℃に加温した。同温度に保持しながら、ジビニルベンゼン (アルドリッチ社製、ジビニルンゼン80%、エチルビニルベンゼン20%) (下記構造式)

[化19]



240部 (PH1に対し0.90倍モル) を1時間で滴下した。更に120~130℃の温度で4時間反応した。MIBK 1400部を加えて生成物を溶解し、炭酸水素ナトリウム5.3部で中和し、80℃の温水450部を加えて水洗し、下層の水槽を分離除去した。その後、5mmHgの減圧下、180℃に加温してMIBKを蒸発除去して、赤褐色の多価ヒドロキシ樹脂 (P1) を608部得た。

得られた多価ヒドロキシ樹脂 (P1) の水酸基当量は302であり、軟化点は82℃であった。式(4)で表される多価ヒドロキシ樹脂であって、R¹がメチル基、iが2であり、GPCでのM_wは2,000、M_nは670、m=0体含有量は3.6面積%、m=1体含有量は41.1面積%、m=2体以上の含有量は55.3面積%であった。式(4)において、R^{2,1}は、エチルビニルベンゼン由来の式(5)で表される基 (R³の一つがエチル基) と、ジビニルベンゼン由来の式(6)で表される基 (R³は全て水素原子) が、原料ジビニルベンゼンの混合比率 (20/80) とほぼ同様の比率で混在する。

[0111] 合成例3

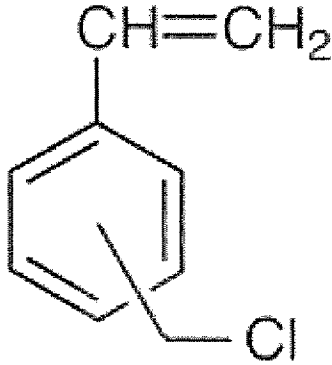
合成例1と同様の反応装置に、合成例1で得られた多価ヒドロキシ樹脂（PH1）100部、パラトルエンスルホン酸・1水和物1.0部、MIBK25部を仕込み、攪拌しながら120℃に加温した。同温度に保持しながら、ジビニルベンゼン（アルドリッチ社製、ジビニルベンゼン55%、エチルビニルベンゼン45%）45部（PH1に対し0.67倍モル）を1時間で滴下した。更に120～130℃の温度で4時間反応した。MIBK310部を加えて生成物を溶解し、炭酸水素ナトリウム1.3部で中和し、80℃の温水100部を加えて水洗し、下層の水槽を分離除去した。その後、5mmHgの減圧下、180℃に加温してMIBKを蒸発除去して、赤褐色の多価ヒドロキシ樹脂（P2）を139部得た。

得られた多価ヒドロキシ樹脂（P2）の水酸基当量は276であり、軟化点は71℃であった。式（4）で表される多価ヒドロキシ樹脂であって、R¹がメチル基、iが2であり、GPCでのM_wは740、M_nは540、m=0体含有量は4.8面積%、m=1体含有量は51.8面積%、m=2体以上の含有量は43.4面積%であった。式（4）において、R^{2,1}は、エチルビニルベンゼン由来の式（5）で表される基（R³の一つがエチル基）と、ジビニルベンゼン由来の式（6）で表される基（R³は全て水素原子）が、原料ジビニルベンゼンの混合比率（45/55）とほぼ同様の比率で混在する。

[0112] 実施例1

合成例1と同様な装置に、合成例2で得られた多価ヒドロキシ樹脂（P1）を100部、トルエン200部、ジメチルスルホキシド100部、メタノール25部を仕込み、60℃まで昇温して溶解した。86%水酸化カリウム23.7部を添加し、更に60℃で1時間反応させた。20℃まで冷却した後、クロロメチルスチレン（AGCセイミケミカル社製、CMS-P、3位/4位=50/50；下記構造式）

[化20]



5.7部（P1の水酸基当量に対し1.13当量）を1時間かけて滴下し、更に60℃で3時間反応させた。ガスクロマトグラフィーにてクロロメチルスチレンが無いことを確認し、溶剤を減圧回収した。得られた樹脂をトルエン320部に溶解し、水層のpHが7になるまで240部の水で水洗した。その後、溶剤を減圧留去し、不揮発分が60%のトルエン溶液である多官能ビニル樹脂（V1）を185部得た。

得られた多官能ビニル樹脂（V1）の水酸基当量17,200、ビニル当量は430、全塩素は420ppmであった。式（1）で表される多官能ビニル樹脂であって、R¹がメチル基、iが2であり、GPCでのM_wは3,020、M_nは1,050、n=0体含有量は1.8面積%、n=1体含有量は36.6面積%、n=2体以上の含有量は61.5面積%であった。式（1）において、R²は、エチルビニルベンゼン由来の式（2）で表される基（R³の一つがエチル基）と、ジビニルベンゼン由来の式（3）で表される基（R³は全て水素原子）が、原料ジビニルベンゼンの混合比率（20/80）とほぼ同様の比率で混在する。Xを示す式（1a）において、Arはベンゼン環であり、ビニル基の位置は、メタ体（3位）とパラ体（4位）が原料クロロメチルスチレンの混合比率（50/50）とほぼ同様の比率で混在する。

多官能ビニル樹脂（V1）のGPCを図1に、IRを図2にそれぞれ示す。

[0113] 実施例2

合成例1と同様な装置に、合成例3で得られた多価ヒドロキシ樹脂（P2

)を100部、トルエン200部、ジメチルスルホキシド100部、メタノール25部を仕込み、60℃まで昇温して溶解した。86%水酸化カリウム26.0部を添加し、更に60℃で1時間反応させた。20℃まで冷却した後、クロロメチルスチレン(AGCセイミケミカル社製、CMS-P、3位/4位=50/50)62部(P2の水酸基当量に対し1.13当量)を1時間かけて滴下し、更に60℃で3時間反応させた。ガスクロマトグラフィーにてクロロメチルスチレンが無いことを確認し、溶剤を減圧回収した。得られた樹脂をトルエン320部に溶解し、水層のpHが7になるまで240部の水で水洗した。その後、溶剤を減圧留去し、不揮発分が60%のトルエン溶液である多官能ビニル樹脂(V2)を190部得た。

得られた多官能ビニル樹脂(V2)の水酸基当量59,400、ビニル当量は402、全塩素は760ppmであった。式(1)で表される多官能ビニル樹脂であって、R¹がメチル基、iが2であり、GPCでのM_wは910、M_nは750、n=0体含有量は3.9面積%、n=1体含有量は56.6面積%、n=2体以上の含有量は39.5面積%であった。式(1)において、R²は、エチルビニルベンゼン由来の式(2)で表される基(R³の一つがエチル基)と、ジビニルベンゼン由来の式(3)で表される基(R³は全て水素原子)が、原料ジビニルベンゼンの混合比率(45/55)とほぼ同様の比率で混在する。Xを示す式(1a)において、Arはベンゼン環であり、ビニル基の位置は、メタ体(3位)とパラ体(4位)が原料クロロメチルスチレンの混合比率(50/50)とほぼ同様の比率で混在する。

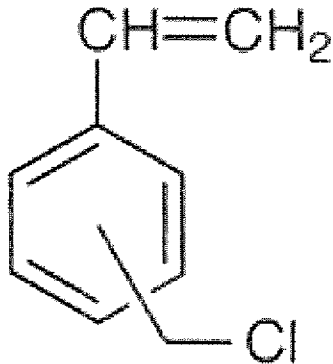
多官能ビニル樹脂(V2)のGPCを図2に示す。

[0114] 実施例3

合成例1と同様な装置に、合成例2で得られた多価ヒドロキシ樹脂(P1)を100部、トルエン200部、ジメチルスルホキシド100部、メタノール25部を仕込み、60℃まで昇温して溶解した。86%水酸化カリウム23.7部を添加し、更に60℃で1時間反応させた。20℃まで冷却した後、クロロメチルスチレン(AGCセイミケミカル社製、CMS-14、3

位／4位＝5／95；下記構造式)

[化21]



57部（P1の水酸基当量に対し1.13当量）を1時間かけて滴下し、更に60℃で3時間反応させた。ガスクロマトグラフィーにてクロロメチルスチレンが無いことを確認し、溶剤を減圧回収した。得られた樹脂をトルエン320部に溶解し、水層のpHが7になるまで240部の水で水洗した。その後、溶剤を減圧留去し、不揮発分が60%のトルエン溶液である多官能ビニル樹脂（V3）を186部得た。

得られた多官能ビニル樹脂（V3）の水酸基当量23,500、ビニル当量は429、全塩素は550ppmであった。式（1）で表される多官能ビニル樹脂であって、R¹がメチル基、iが2であり、GPCでのM_wは2,980、M_nは1,030、n=0体含有量は1.9面積%、n=1体含有量は35.6面積%、n=2体以上の含有量は62.5面積%であった。式（1）において、R²は、エチルビニルベンゼン由来の式（2）で表される基（R³の一つがエチル基）と、ジビニルベンゼン由来の式（3）で表される基（R³は全て水素原子）が、原料ジビニルベンゼンの混合比率（20／80）とほぼ同様の比率で混在する。Xを示す式（1a）において、Arはベンゼン環であり、ビニル基の位置は、メタ体（3位）とパラ体（4位）が原料クロロメチルスチレンの混合比率（5／95）とほぼ同様の比率で混在する。

多官能ビニル樹脂（V3）のGPCを図4に示す。

[0115] 比較例1

合成例1と同様な装置に、合成例1で得られた多価ヒドロキシ樹脂（PH

1) を100部、トルエン200部、ジメチルスルホキシド100部、メタノール25部を仕込み、60℃まで昇温して溶解した。86%水酸化カリウム36.8部を添加し、更に60℃で1時間反応させた。20℃まで冷却した後、クロロメチルスチレン88部（PH1の水酸基当量に対し1.13当量）を1時間かけて滴下し、更に60℃で3時間反応させた。ガスクロマトグラフィーにてクロロメチルスチレンが無いことを確認し、溶剤を減圧回収した。得られた樹脂をトルエン370部に溶解し、水層のpHが7になるまで270部の水で水洗した。その後、溶剤を減圧留去し、不揮発分が60%のトルエン溶液である多官能ビニル樹脂（VH1）を213部得た。

得られた多官能ビニル樹脂（VH1）の水酸基当量15,500、ビニル当量は315、全塩素は1,580ppmであった。GPCでのMwは700、Mnは660、n=0体含有量は1.5面積%、n=1体含有量は87.1面積%、n=2体以上の含有量は11.4面積%であった。

多官能ビニル樹脂（VH1）のGPCを図5に示す。

[0116] 比較例2

合成例1と同様な装置に多価ヒドロキシ樹脂（P3）を100部、トルエン200部、ジメチルスルホキシド100部、メタノール25部を仕込み、60℃まで昇温して溶解した。86%水酸化カリウム32.2部を添加し、更に60℃で1時間反応させた。20℃まで冷却した後、クロロメチルスチレン77部（P3の水酸基当量に対し1.13当量）を1時間かけて滴下し、更に60℃で3時間反応させた。ガスクロマトグラフィーにてクロロメチルスチレンが無いことを確認し、溶剤を減圧回収した。得られた樹脂をトルエン320部に溶解し、水層のpHが7になるまで250部の水で水洗した。その後、溶剤を減圧留去し、不揮発分が60%のトルエン溶液である多官能ビニル樹脂（VH2）を203部得た。

得られた多官能ビニル樹脂（VH2）の水酸基当量15,200、ビニル当量は331、全塩素は1,680ppmであった。

[0117] 比較例3

合成例 1 と同様な装置に多価ヒドロキシ樹脂 (P 4) を 100 部、トルエン 200 部、ジメチルスルホキシド 100 部、メタノール 25 部を仕込み、60℃まで昇温して溶解した。86%水酸化カリウム 68.4 部を添加し、更に 60℃で 1 時間反応させた。20℃まで冷却した後、クロロメチルスチレン 164 部 (P 4 の水酸基当量に対し 1.13 当量) を 1 時間かけて滴下し、更に 60℃で 3 時間反応させた。ガスクロマトグラフィーにてクロロメチルスチレンが無いことを確認し、溶剤を減圧回収した。得られた樹脂をトルエン 490 部に溶解し、水層の pH が 7 になるまで 330 部の水で水洗した。その後、溶剤を減圧留去し、不揮発分が 60% のトルエン溶液である多官能ビニル樹脂 (V H 3) を 280 部得た。

得られた多官能ビニル樹脂 (V H 3) の水酸基当量 12,200、ビニル当量は 235、全塩素は 2,700 ppm であった。

[0118] 実施例 4

表 1 に示す配合割合 (部) で混合し、溶剤に溶解して均一なビニル樹脂組成物ワニスを得た。得られたビニル樹脂組成物ワニスをガラスクロス (日東紡績株式会社製、WEA 7628 XS13、0.18mm 厚) に含浸した。含浸したガラスクロス を 130℃ の熱風循環オーブン中で 5 分間乾燥してプリプレグを得た。得られたプリプレグ 8 枚と、上下に銅箔 (三井金属鉱業株式会社製、3EC-III、厚み 35 μm) を重ね、130℃×30分+220℃×100分の温度条件で 2MPa の真空プレスを行い、1.6mm 厚の積層板を得た。積層板の銅箔剥離強さ及び Tg の結果を表 1 に示す。

[0119] また、上記ビニル樹脂組成物ワニスを PET フィルムに塗布し、130℃で 5 分乾燥を行い、PET フィルムからはがして、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物をフッ素樹脂製の型に入れて、130℃×30分+220℃×100分の温度条件で 2MPa の真空プレスを行い、50mm 角×2mm 厚の試験片を得た。試験片の比誘電率及び誘電正接の結果を表 1 に示す。

[0120] 実施例 5～7、比較例 4～7

表 1 の配合量 (部) で配合し、実施例 4 と同様の操作を行い、ビニル樹脂

組成物ワニス、プリプレグ、積層板、ビニル樹脂組成物、及び試験片を得た。実施例4と同様の試験を行い、その結果を表1に示す。

[0121] [表1]

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 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
銅箔剥離強度 (kN/m)	0.50	0.51	0.49	0.49	0.42	0.39	0.41	0.34
T _g (°C)	256	260	258	270	284	265	290	198
比誘電率	2.60	2.60	2.61	2.60	2.61	2.73	2.79	2.61
誘電正接	0.0028	0.0031	0.0029	0.0031	0.0036	0.0036	0.0081	0.0031

[0122] 実施例の多官能ビニル樹脂は、比較例に比べて、接着力が高く、低比誘電率、低誘電正接という優れた物性を示した。また、250°C以上のT_gが得られているので、十分な耐熱性を有することも示された。

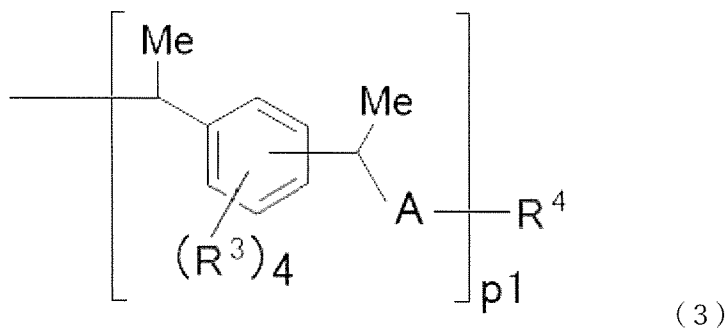
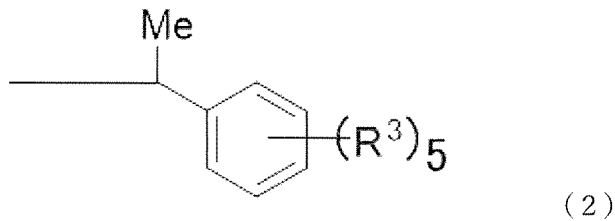
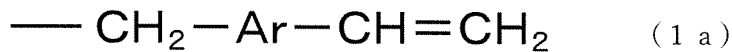
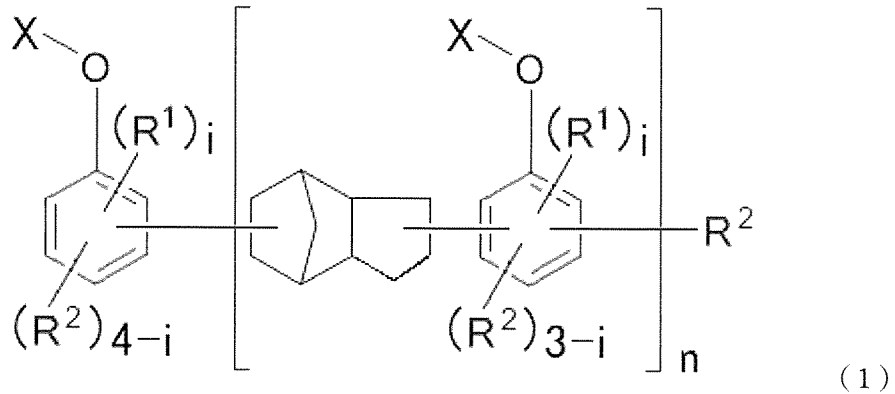
産業上の利用可能性

[0123] 本発明の多官能ビニル樹脂及び組成物は、電気・電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料として使用でき、特に電子機器のプリント基板、封止材、注型材等として利用でき、とりわけ高速通信機器の電子材料として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されることを特徴とする多官能ビニル樹脂。

[化1]



ここで、 R^1 は独立に炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^2 は独立に水素原子、式（2）で表される基、又は式（3）で表される基を示し、少なくとも1つは式（2）又は式（3）である。 R^3 は独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^4 は独立に水素原子又は式（2）で表される基を示す。 A は式（1）から2つの R^2 を

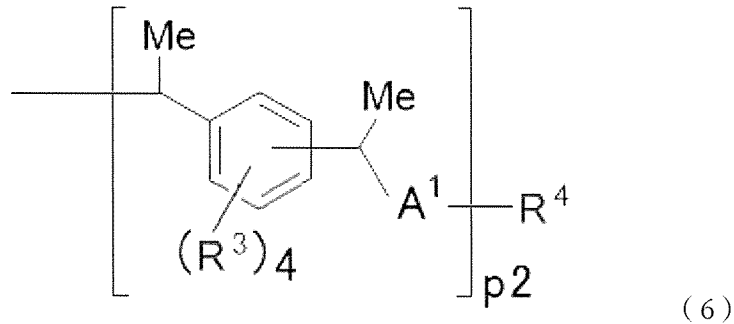
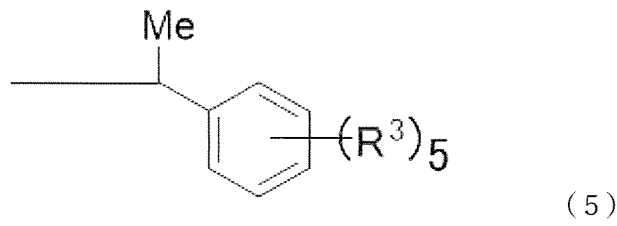
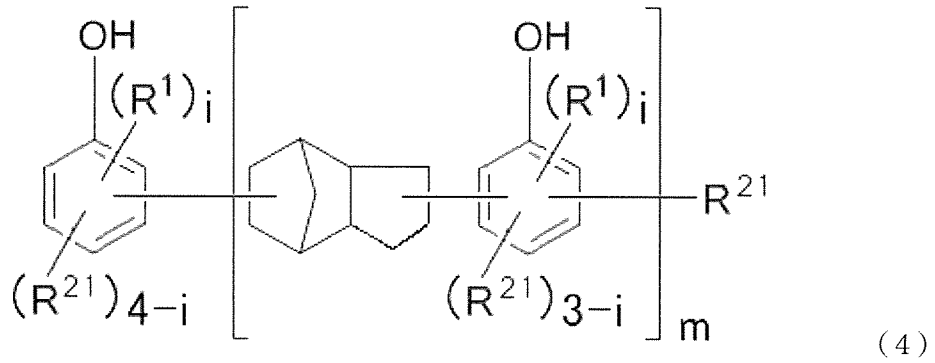
除いた残基であって、残基中の R^2 は独立に水素原子又は式 (2) で表される基である。Me はメチル基を示す。X は独立に水素原子又は上記式 (1 a) で表されるビニル基含有芳香族基を示し、少なくとも 1 つはビニル基含有芳香族基であり、A_r は芳香環を示す。i は 0 ~ 2 の整数である。n 及び p₁ はそれぞれ繰り返し数を示し、その平均値は 0 ~ 5 の数である。

[請求項2] 前記式 (1 a) の A_r が、ベンゼン環、ナフタレン環及びビフェニル環の群から選択される芳香環であり、この芳香環 A_r は未置換又は 1 つ以上の置換基を有する請求項 1 に記載の多官能ビニル樹脂。

[請求項3] 前記 R^1 がメチル基又はフェニル基であり、前記 i が 1 又は 2 である請求項 1 に記載の多官能ビニル樹脂。

[請求項4] 下記一般式 (4) で表される多価ヒドロキシ樹脂のビニル化物である請求項 1 に記載の多官能ビニル樹脂。

[化2]



ここで、 R^1 は独立に炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{21} は独立に水素原子、式(5)で表される基、又は式(6)で表される基を示し、少なくとも1つは式(5)又は式(6)である。 R^3 は独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^4 は独立に水素原子又は式(5)で表される基を示す。 A^1 は式(4)から2つの R^{21} を除いた残基であって、残基中の R^{21} は独立に水素原子又は式(5)で表される基である。 Me はメチル基を示す。 i は0～2の整数である。 m 及び $p2$ はそれぞれ繰り返し数を示し、その平均値は0～5の数である。

[請求項5]

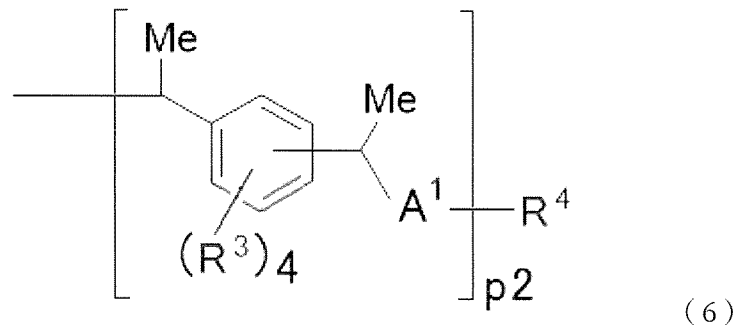
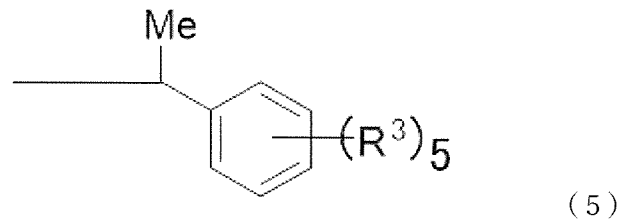
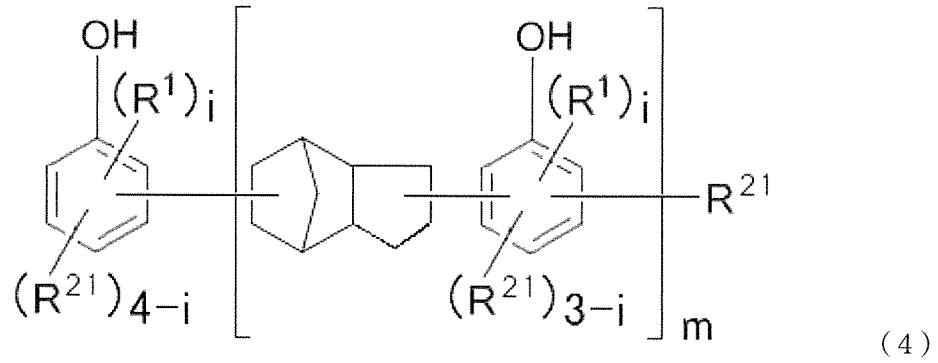
請求項1に記載の多官能ビニル樹脂とラジカル重合開始剤とを必須

成分として含有する多官能ビニル樹脂組成物。

- [請求項6] 請求項1に記載の多官能ビニル樹脂又は請求項5に記載の多官能ビニル樹脂組成物を硬化してなる硬化物。
- [請求項7] 請求項5に記載の多官能ビニル樹脂組成物又はその半硬化物と、繊維質基材とからなるプリプレグ。
- [請求項8] 請求項5に記載の多官能ビニル樹脂組成物又はその半硬化物の樹脂層と、支持フィルムとからなる樹脂シート。
- [請求項9] 請求項7に記載のプリプレグ及び／又は請求項8に記載の樹脂シートを積層して成形した積層板。
- [請求項10] 請求項1に記載の多官能ビニル樹脂の製造方法であって、下記一般式(4)で表される多価ヒドロキシ樹脂と下記一般式(10)で表されるハロゲン化メチル基含有芳香族ビニル化合物とを反応させることを特徴とする多官能ビニル樹脂の製造方法。

[化3]

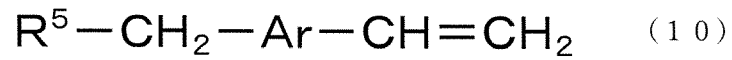
【化3】



ここで、 R^1 は独立に炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{21} は独立に水素原子、式(5)で表される基、又は式(6)で表される基を示し、少なくとも1つは式(5)又は式(6)である。 R^3 は独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^4 は独立に水素原子又は式(5)で表される基を示す。 A^1 は式(4)から2つの R^{21} を除いた残基であって、残基中の R^{21} は独立に水素原子又は式(5)で表される基である。 Me はメチル基を示す。 i は0～2の整数である。 m 及び $p2$ はそれぞれ繰り返し数を示し、その平均値は0～5

の数である。

[化4]

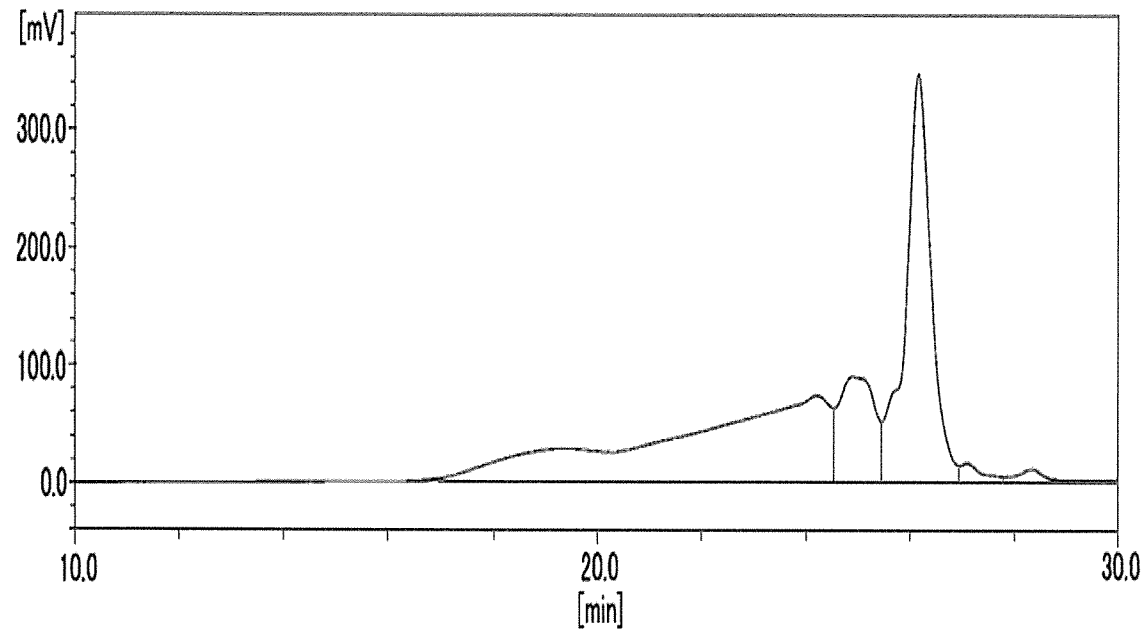


ここで、Arは芳香環を示し、R⁵はハロゲンを示す。

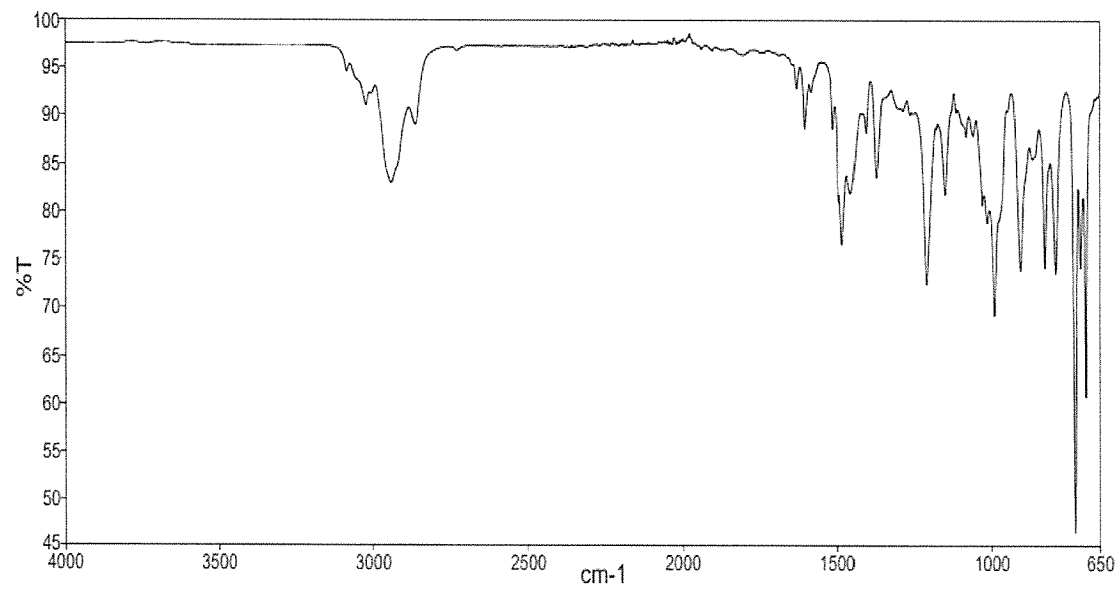
[請求項11] 前記式(10)のArが、ベンゼン環、ナフタレン環及びビフェニル環の群から選択される芳香環であり、この芳香環Arは未置換又は1つ以上の置換基を有する請求項10に記載の多官能ビニル樹脂の製造方法。

[請求項12] 前記式(4)のR¹がメチル基又はフェニル基であり、前記iが1又は2である請求項10に記載の多官能ビニル樹脂の製造方法。

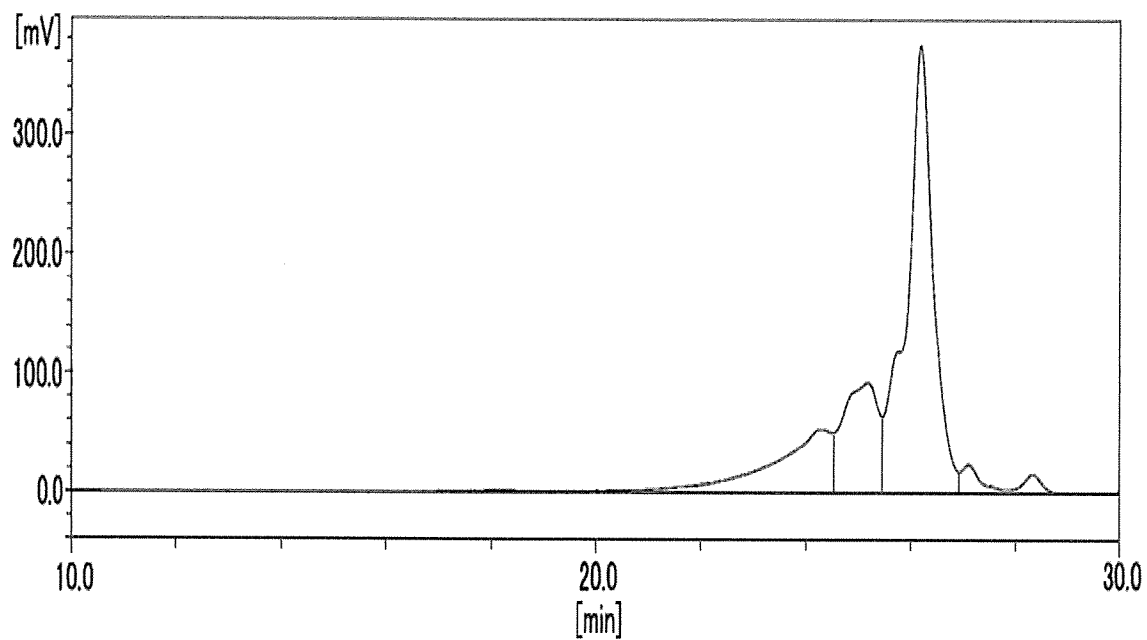
[図1]



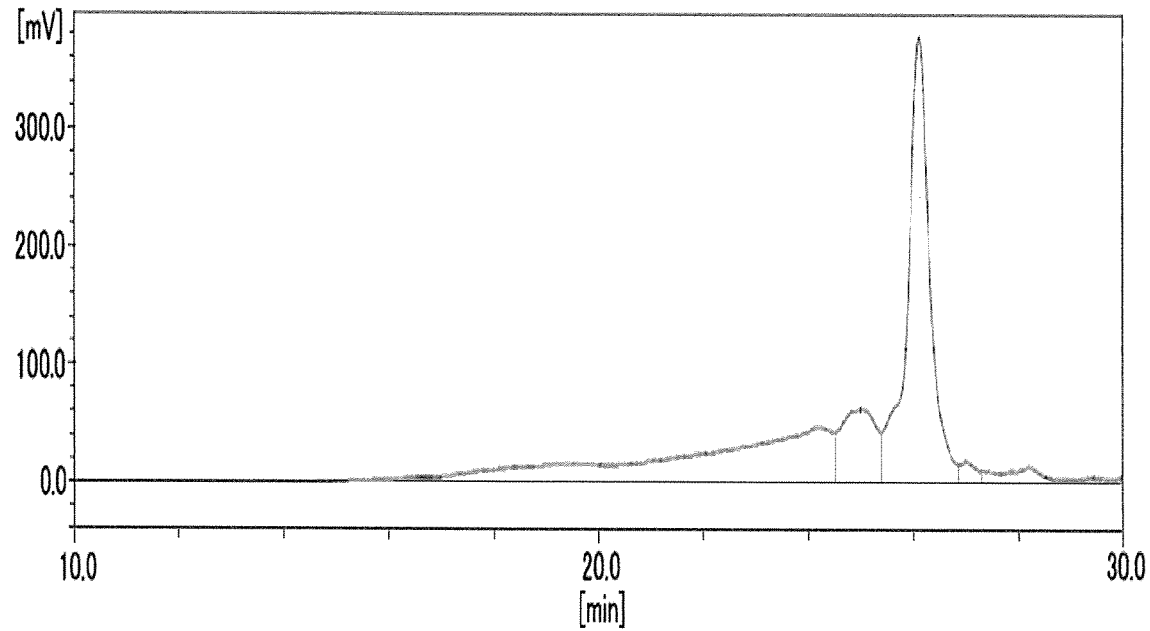
[図2]

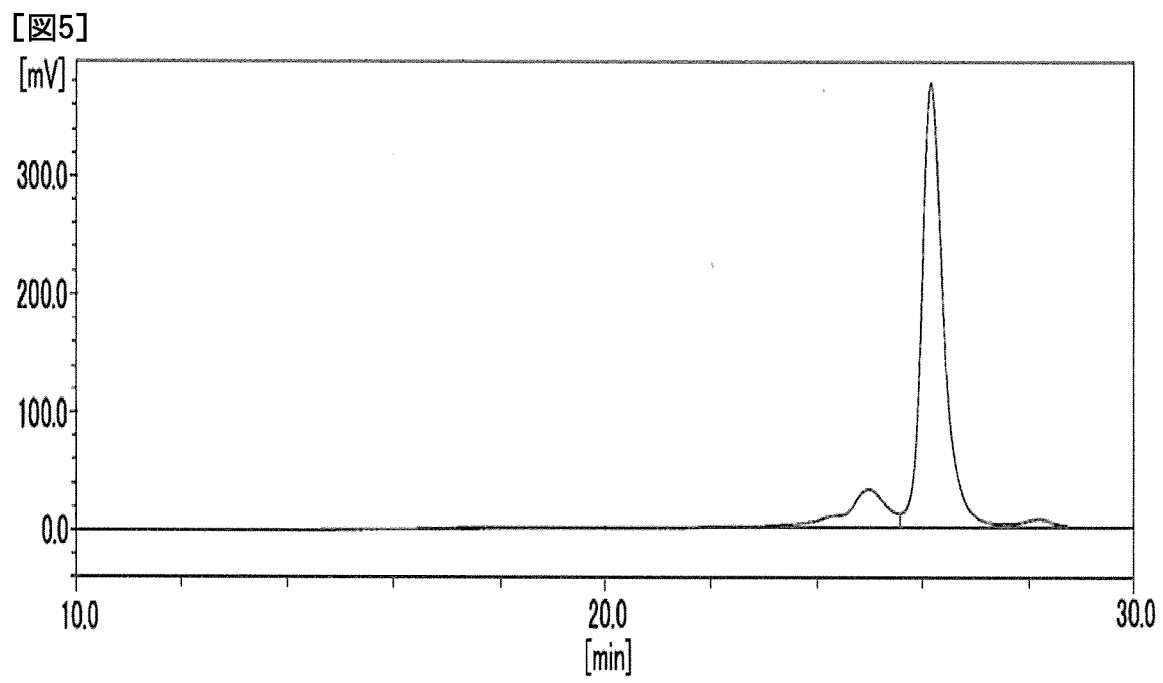


[図3]



[図4]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/021783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 61/02</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/28</i> (2006.01)i; <i>C08F 299/00</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/24</i> (2006.01)i FI: C08G61/02; C08F299/00; C08J5/24 CEZ; B32B27/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G61/00-61/12; B32B27/00-27/42; B32B15/00-15/20; C08F299/00-299/08; C08F290/00-290/14; C08J5/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/241255 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 02 December 2021 (2021-12-02) claims, paragraphs [0022]-[0028]	1-12
Y	CN 109305896 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY) 05 February 2019 (2019-02-05) claims, paragraphs [0006], [0046], [0060]-[0067]	1-12
Y	JP 2016-69524 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEM CO) 09 May 2016 (2016-05-09) claims, paragraphs [0009], [0019], [0022]-[0038]	1-12
Y	WO 2022/124252 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 16 June 2022 (2022-06-16) claims, paragraphs [0006], [0018]-[0049]	1-12
P, A	WO 2023/100572 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 08 June 2023 (2023-06-08) claims	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 August 2023		Date of mailing of the international search report 15 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/021783

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/241255	A1	02 December 2021	KR	10-2022-0165275	A	
				CN	115667355	A	
CN	109305896	A	05 February 2019	WO	2019/019482	A1	
				TW	201910360	A	
JP	2016-69524	A	09 May 2016	(Family: none)			
WO	2022/124252	A1	16 June 2022	TW	202231699	A	
WO	2023/100572	A1	08 June 2023	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 61/02(2006.01)i; B32B 27/28(2006.01)i; C08F 299/00(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i FI: C08G61/02; C08F299/00; C08J5/24 CEZ; B32B27/28		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G61/00-61/12; B32B27/00-27/42; B32B15/00-15/20; C08F299/00-299/08; C08F290/00-290/14; C08J5/24 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2021/241255 A1 (日鉄ケミカル&マテリアル株式会社) 02.12.2021 (2021-12-02) 請求の範囲、 [0022] - [0028]	1-12
Y	CN 109305896 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY) 05.02.2019 (2019-02-05) 特許請求の範囲、 [0006]、 [0046]、 [0060] - [0067]	1-12
Y	JP 2016-69524 A (新日鉄住金化学株式会社) 09.05.2016 (2016-05-09) 特許請求の範囲、 [0009]、 [0019]、 [0022] - [0038]	1-12
Y	WO 2022/124252 A1 (日鉄ケミカル&マテリアル株式会社) 16.06.2022 (2022-06-16) 請求の範囲、 [0006]、 [0018] - [0049]	1-12
P, A	WO 2023/100572 A1 (日鉄ケミカル&マテリアル株式会社) 08.06.2023 (2023-06-08) 請求の範囲	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	01.08.2023	国際調査報告の発送日 15.08.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 のぞみ 4J 4513 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/021783

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/241255	A1	02.12.2021	KR 10-2022-0165275	A		
				CN 115667355	A		
CN	109305896	A	05.02.2019	WO 2019/019482	A1		
				TW 201910360	A		
JP	2016-69524	A	09.05.2016	(ファミリーなし)			
WO	2022/124252	A1	16.06.2022	TW 202231699	A		
WO	2023/100572	A1	08.06.2023	(ファミリーなし)			