

(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
2022年2月24日(24.02.2022)



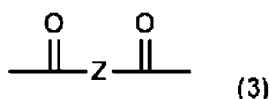
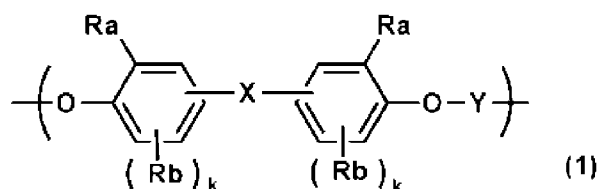
(10) 国際公開番号

WO 2022/038893 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/18 (2006.01) C08G 64/42 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01) C08G 63/91 (2006.01)
C08F 299/04 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/023889
- (22) 国際出願日: 2021年6月24日(24.06.2021)
- (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 2020-138860 2020年8月19日(19.08.2020) JP
特願 2020-214063 2020年12月23日(23.12.2020) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松岡 龍一 (MATSUOKA Ryuichi);
〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 楊立宸(YANG Lichen); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 神成広義(KANNARI Hiroyoshi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: CURABLE RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、及び、硬化物



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a curable resin that has a specific structure; and a cured product and the like, which has excellent flame retardancy, heat resistance (high glass transition temperature), and dielectric characteristics (low dielectric characteristics) due to use of a curable resin composition that contains the curable resin, a radical polymerization initiator, and a flame retardant. The present invention specifically provides: a curable resin which is represented by general formula (1); and a curable resin composition which is characterized by containing the curable resin, a radical polymerization initiator (B), and a flame retardant (C). (In the formula, each of Ra and Rb independently represents an alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms, an aryl group, an aralkyl group or a cycloalkyl group; k represents an integer from 0 to 3; X represents a hydrocarbon group; and Y represents general formula (2) or (3).) (In general formula (2) or (3), Z represents an alicyclic group, an aromatic group or a heterocyclic group.)

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))

(57) 要約：特定構造を有する硬化性樹脂、前記硬化性樹脂、ラジカル重合開始剤、及び、難燃剤を含有する硬化性樹脂組成物を使用することで、難燃性、耐熱性（高ガラス転移温度）、及び、誘電特性（低誘電特性）に優れた硬化物等を提供することを目的とする。具体的には、下記一般式（1）で表される硬化性樹脂、ならびに、前記硬化性樹脂、ラジカル重合開始剤（B）、及び、難燃剤（C）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物を提供する。（式中、R a 及び R b は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表す。k は、0 ～ 3 の整数を示す。X は、炭化水素基を表す。Y は、下記一般式（2）、または、（3）を表す。）（式中、Z は、脂環式基、芳香族基、または、複素環基を表す。）

明 細 書

発明の名称：硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、及び、硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、特定構造を有する硬化性樹脂、前記硬化性樹脂、ラジカル重合開始剤、及び難燃剤を含有する硬化性樹脂組成物により得られる硬化物、ワニス、プリプレグ、積層体、及び、回路基板に関する。

背景技術

[0002] 近年の情報通信量の増加に伴い、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、低誘電率と低誘電正接を有する電気絶縁材料が求められてきている。

[0003] さらにそれら電気絶縁材料が使われているプリント基板あるいは電子部品は、実装時に高温のハンダリフローに曝されるため、耐熱性に優れた高いガラス転移温度を示す材料が求められ、特に最近は、環境問題の観点から、融点の高い鉛フリーのハンダが使われるため、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。

[0004] これらの要求に対して、従来より、種々の化学構造を持つビニル基含有の硬化性樹脂が提案されている。このような硬化性樹脂としては、例えば、ビスフェノールのジビニルベンジルエーテル、あるいはノボラックのポリビニルベンジルエーテルなどの硬化性樹脂、脂肪族不飽和を含有するポリフェニレンエーテル樹脂が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0005] しかし、これらのビニルベンジルエーテルは、誘電特性が十分に小さい硬化物を与えることができず、得られる硬化物は高周波数帯域で安定して使用するには問題があり、さらにビスフェノールのジビニルベンジルエーテルは耐熱性においても十分に高いとはいえないものであった。

[0006] このように、従来のポリビニルベンジルエーテルを含めビニル基含有の硬化性樹脂は、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

て必要な低い誘電正接と、鉛フリーのハンダ加工に耐えうる耐熱性とを兼備する硬化物を与えるものではなかった。

[0007] また、プリント基板などの電気絶縁材料においては、難燃性も要求されるが、難燃性を満足するために難燃剤を多量に配合すると、誘電特性に劣るなど、難燃性と誘電特性を同時に満足できるまでには至っていないのが現状であった。

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：特許4320171号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従って、本発明が解決しようとする課題は、特定構造を有する硬化性樹脂、前記硬化性樹脂、ラジカル重合開始剤、及び難燃剤を含有する硬化性樹脂組成物を使用することで、難燃性、耐熱性（高ガラス転移温度）、及び、誘電特性（低誘電特性）に優れた硬化物、これらの性能に寄与する、又は、これらの性能を兼備したワニス、プリプレグ、積層体、及び、回路基板を提供することにある。

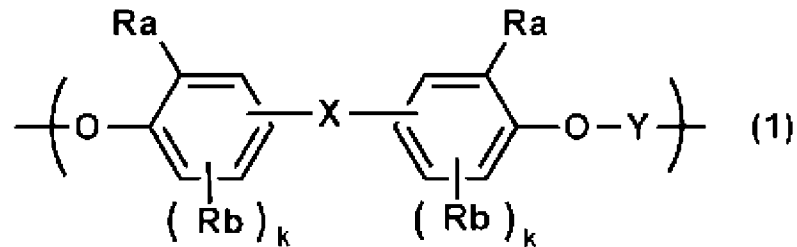
課題を解決するための手段

[0010] そこで、本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、耐熱性、及び、低誘電特性に寄与できる硬化性樹脂、及び、前記硬化性樹脂、ラジカル重合開始剤、及び難燃剤を含有する硬化性樹脂組成物より得られる硬化物が、難燃性、耐熱性、及び、低誘電特性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位と、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、及び、アリルエーテル

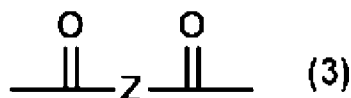
基からなる群より選択される少なくとも１種の反応性基を末端構造として有することを特徴とする硬化性樹脂、前記硬化性樹脂、ラジカル重合開始剤（Ｂ）、及び、難燃剤（Ｃ）を含有する樹脂組成物に関する。

[化1]



（式中、Ｒａ及びＲｂは、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表す。ｋは、０～３の整数を示す。Ｘは、炭化水素基を表す。Ｙは、下記一般式（２）、または、（３）を表す。）

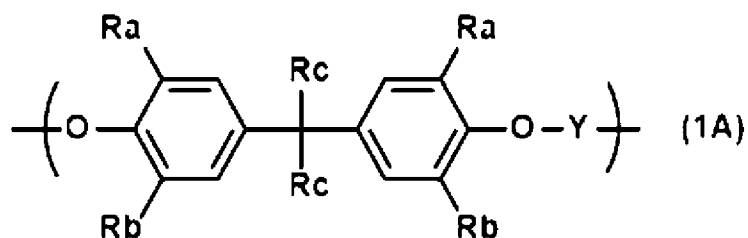
[化2]



（式中、Ｚは、脂環式基、芳香族基、または、複素環基を表す。）

[0012] 本発明の硬化性樹脂は、上記一般式（１）が、下記一般式（１Ａ）で表されることが好ましい。

[化3]



[0013] 本発明の硬化性樹脂は、前記Ｚが、ベンゼン環であることが好ましい。

[0014] 本発明の硬化性樹脂は、前記反応性基が、メタクリロイルオキシ基であることが好ましい。

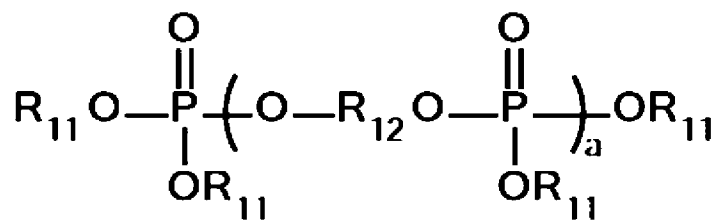
[0015] 本発明の硬化性樹脂は、前記硬化性樹脂の重量平均分子量が、500～5000であることが好ましい。

[0016] 本発明の硬化性樹脂組成物は、更に、前記硬化性樹脂以外の硬化性樹脂（D）を含有することが好ましい。

[0017] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記（B）成分が、ジアルキルパーオキサイド系の有機過酸化物であることが好ましい。

[0018] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記（C）成分が、下記一般式（P-1）～（P-5）のいずれかで表されるリン系難燃剤を含有することが好ましい。

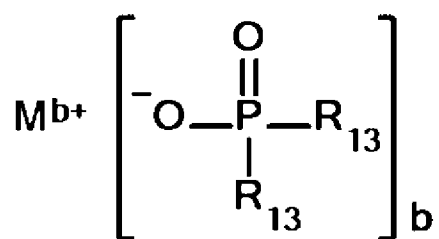
[化4]



（P-1）

（上記一般式（P-1）中、 R_{11} は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、 R_{12} は、アルキレン基またはアリーレン基を表し、 a は、0～3の整数を示す。）

[化5]

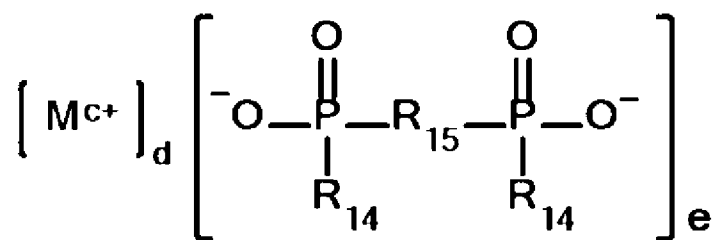


（P-2）

（上記一般式（P-2）中、 R_{13} は、それぞれ独立に炭素数1～12のアル

キル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、 M^{b+} は、 b 価の金属イオンを表し、 b は、1～3の整数を示す。）

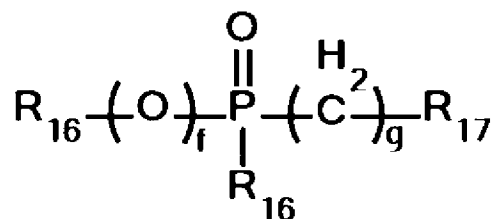
[化6]



(P-3)

(上記一般式(P-3)中、 R_{14} は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、 R_{15} は、アルキレン基またはアリーレン基を表し、 M^{c+} は、 c 価の金属イオンを表し、 c 、 d 及び e は、それぞれ独立に1～3の整数を示し、 $c \times d = 2 \times e$ を満たす。)

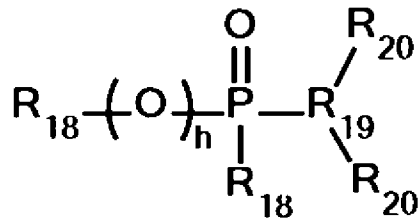
[化7]



(P-4)

(上記一般式(P-4)中、 R_{16} は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、リン原子と共に環状構造を形成してもよく、 R_{17} は、ビニル基、ビニルベンジル基、又は、(メタ)アクリロイルオキシ基を表し、 f 及び g は、それぞれ独立に、0又は1を示す。)

[化8]



(P-5)

(上記一般式(P-5)中、 R_{18} は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、リン原子と共に環状構造を形成してもよく、 R_{19} は、アリーレン構造を有する2価の基を表し、 R_{20} は、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、又は、アリルエーテル基を表し、 h は、0又は1を示す。)

[0019] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記(D)成分が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、活性エステル樹脂、シアネートエステル樹脂、マレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及び、ビニル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の硬化性樹脂であることが好ましい。

[0020] 本発明は、前記硬化性樹脂組成物を硬化反応させて得られる硬化物に関する。

[0021] 本発明は、前記硬化性樹脂組成物を有機溶剤で希釈したものであるワニスに関する。

[0022] 本発明は、補強基材、及び、前記補強基材に含浸した前記ワニスの半硬化物を有するプリプレグに関する。

[0023] 本発明は、基材と、前記硬化物を含む層を有する積層体に関する。

[0024] 本発明は、前記プリプレグ、及び、銅箔を積層し、加熱圧着成型して得られる回路基板に関する。

発明の効果

[0025] 本発明の硬化性樹脂は、耐熱性、及び、低誘電特性に優れ、前記硬化性樹脂、ラジカル重合開始剤、及び、難燃剤を含有する硬化性樹脂組成物により

得られる硬化物は、難燃性、耐熱性、及び、低誘電特性に優れ、有用である。

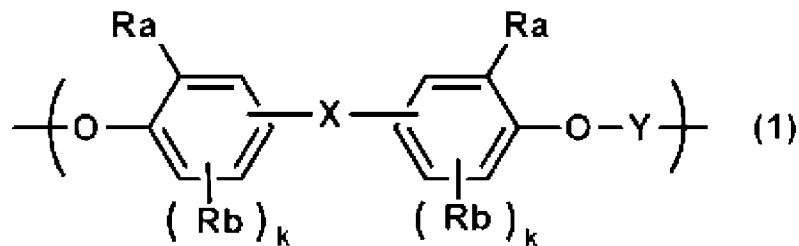
発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0027] <硬化性樹脂>

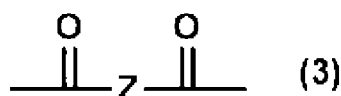
本発明の硬化性樹脂は、下記一般式（１）で表される繰り返し単位と、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、及び、アリルエーテル基からなる群より選択される少なくとも１種の反応性基（架橋基）を末端構造として有する硬化性樹脂に関する。以下、下記一般式（１）で表される繰り返し単位と、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、及び、アリルエーテル基からなる群より選択される少なくとも１種の反応性基（架橋基）を末端構造として有する硬化性樹脂を、硬化性樹脂（Ａ）（「（Ａ）成分」ともいう。）と呼ぶ。

[化9]



[0028] 上記一般式（１）中、Ｒa及びＲbは、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表す。kは、０～３の整数を示す。Xは、炭化水素基を表す。Yは、下記一般式（２）、または、（３）を表す。

[化10]



[0029] 上記一般式(3)中、Zは、脂環式基、芳香族基、または、複素環基を表す。

[0030] 前記(A)成分が、上記一般式(1)で表される繰り返し単位と、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、及び、アリルエーテル基からなる群より選択される少なくとも1種の反応性基(架橋基)を末端構造として有することにより、前記(A)成分中に含まれるエステル結合、または、カーボネート結合は、エーテル基などに比べて、分子運動性が低いため、低誘電特性(特に低誘電正接)となり、更に前記反応性基(架橋基)に隣接した箇所に、置換基であるR_aやR_b(特に、R_a)が存在することにより、前記反応性基(架橋基)由来の極性が、R_aの立体障害により拘束され、更に誘電正接が低い硬化物を得ることができ、好ましい。また、前記(A)成分中に、反応性基(架橋基)を有することで、得られる硬化物が耐熱性に優れ、更に、分子運動性の低いエステル結合、または、カーボネート結合を有することで、低誘電特性だけでなく、高ガラス転移温度を有する硬化物を得ることができる。

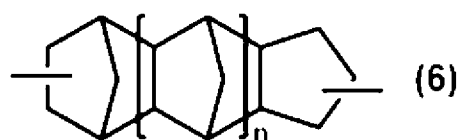
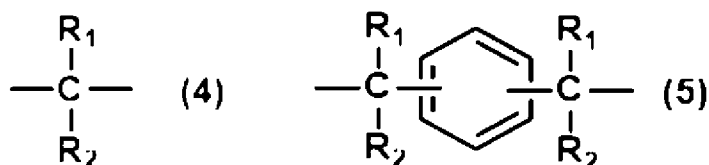
[0031] 上記一般式(1)中、R_a及びR_bは、それぞれ独立に、炭素数1~12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、好ましくは、炭素数1~4のアルキル基、アリール基、または、シクロアルキル基である。前記R_a及びR_bが炭素数1~12のアルキル基等であることで、上記一般式(1)中のベンゼン環の近傍の平面性が低下し、結晶性低下により、溶剤溶解性が向上するとともに、融点が低くなり、好ましい態様となる。また、前記反応性基(架橋基)に隣接する位置に、置換基であるR_aやR_b(特に、R_a)が存在することにより、前記反応性基(架橋基)由来の極性が、R_aの立体障害により拘束され、更に誘電正接が低い硬化物を得ることができ、好ましい。

[0032] 上記一般式(1)中、kは、0~3の整数を示し、好ましくは、0~1の整数である。kが前記範囲内にあることにより、上記一般式(1)中のベンゼン環の近傍の平面性が低下し、結晶性低下により、溶剤溶解性が向上する

とともに、融点が低くなり、好ましい態様となる。また、 k が0ではない場合、つまり、置換基である R_b が存在し、前記反応性基（架橋基）の近傍に存在する場合には、前記反応性基（架橋基）由来の極性が、 R_b の立体障害により拘束され、誘電正接が低い硬化物を得ることができ、好ましい。

[0033] 上記一般式（1）中、 X は、炭化水素基であればよいが、工業原料の入手のしやすさから、下記一般式（4）～（6）の構造で表されることが好ましく、特に下記一般式（4）の構造であることが、耐熱性と低誘電特性のバランスがよく、より好ましい。

[化11]

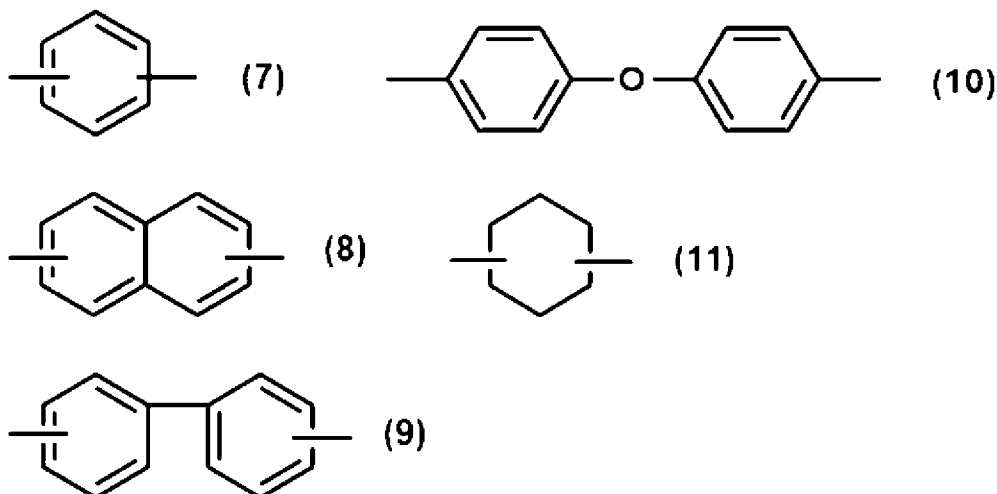


[0034] 上記一般式（4）～（6）中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基で表され、あるいは、 R_1 及び R_2 が共に結合し環状骨格を形成していても良い。 n は0～2の整数を示し、好ましくは、0～1の整数である。 n が前記範囲内にあることにより、高耐熱性となり、好ましい態様となる。

[0035] 上記一般式（1）中、 Y は、上記一般式（2）、または、（3）を表され、耐熱性の観点から、好ましくは、上記一般式（2）である。

[0036] 上記一般式（3）中、 Z は、高耐熱性の硬化物を得るため、脂環式基、芳香族基、または、複素環基で表されるが、好ましくは、下記一般式（7）～（11）で表される構造であり、特に下記一般式（7）の構造（ベンゼン環）が、コスト面と耐熱性の観点から、更に好ましい。

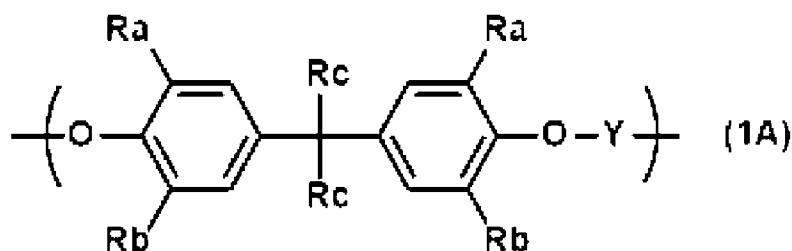
[化12]



[0037] 前記（Ａ）成分は、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、及び、アリルエーテル基からなる群より選択される少なくとも１種の反応性基（架橋基）を末端構造として有し、好ましくは、前記末端構造として、メタクリロイルオキシ基が、得られる硬化物が低誘電正接となる点でより好ましい。前記メタクリロイルオキシ基は、エステル結合を形成するのに対して、ビニルベンジルエーテル基、アリルエーテル基は、エーテル結合を形成し、分子運動性が高く、誘電正接が高くなる傾向にある。

[0038] 本発明の硬化性樹脂は、上記一般式（１）が、下記一般式（１Ａ）で表される繰り返し単位であり、前記反応性基が、メタクリロイルオキシ基であることが好ましい。前記末端構造として、メタクリロイルオキシ基を有することで、得られる硬化物が低誘電正接となり好ましい。

[化13]



[0039] 上記一般式（１Ａ）中、 R_c は水素原子、または、メチル基を表すことが

好ましく、水素原子であることがより好ましい。前記 R c が水素原子等であることにより、低極性となり、好ましい態様となる。なお、上記一般式 (3) 中、R a、R b、及び、Y は、上記一般式 (1) の場合と同様である。

[0040] 前記 (A) 成分は、上記一般式 (1) で表される繰り返し単位 (または、上記一般式 (1 A) で表される繰り返し単位) と、前記反応性基 (架橋基) を末端構造として有することを特徴とするが、前記 (A) 成分の特性を損なわない範囲であれば、その他繰り返し単位 (構造) を含んでも良い。

[0041] 前記 (A) 成分の重量平均分子量 (Mw) は、500~50000 であることが好ましく、1000~10000 であることがより好ましく、1500~5000 が更に好ましい。前記範囲内であると、溶剤溶解性が向上し、加工作業性が良好であり、好ましい。

[0042] <硬化性樹脂 (A) の製造方法>

前記 (A) 成分の製造方法を以下に説明する。

[0043] 前記製造方法としては、界面重合法等の有機溶媒中で反応させる方法、または、熔融重合等の熔融状態で反応させる方法等が挙げられる。

[0044] <界面重合法>

前記界面重合法としては、二価カルボン酸ハライドと末端構造である反応性基 (架橋基) 導入に使用される架橋基導入剤を水と相溶しない有機溶媒に溶解させた溶液 (有機相) を、二価フェノール、重合触媒および酸化防止剤を含むアルカリ水溶液 (水相) に混合し、50℃以下の温度で1~8時間攪拌しながら重合反応を行う方法が挙げられる。

また、別の前記界面重合法としては、末端構造である反応性基 (架橋基) 導入に使用される架橋基導入剤を水と相溶しない有機溶媒に溶解させた溶液 (有機相) を、二価フェノール、重合触媒および酸化防止剤を含むアルカリ水溶液 (水相) に混合した中にホスゲン吹き込み、50℃以下の温度で1~8時間攪拌しながら重合反応をおこなう方法などが挙げられる。

[0045] 有機相に用いる有機溶媒としては、水と相溶せず、ポリアリレートを溶解する溶媒が好ましい。このような溶媒としては、塩化メチレン、1, 2-ジ

クロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、*o*-, *m*-, *p*-ジクロロベンゼンなどの塩素系溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、もしくはテトラヒドロフランなどが挙げられ、製造上使用しやすいことから、塩化メチレンが好ましい。

[0046] 水相に用いるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウムの水溶液および水酸化カリウムの水溶液が挙げられる。

[0047] 酸化防止剤は、二価フェノール成分の酸化を防止するために用いられる。酸化防止剤としては、例えば、ヒドロサルファイトナトリウム、*L*-アスコルビン酸、エリスルビン酸、カテキン、トコフェノール、ブチルヒドロキシアニソールが挙げられる。中でも、水溶性に優れていることから、ヒドロサルファイトナトリウムが好ましい。

[0048] 重合触媒としては、例えば、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムハライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリエチルベンジルアンモニウムハライド等の第四級アンモニウム塩；およびトリ-*n*-ブチルベンジルホスホニウムハライド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムハライド、トリメチルベンジルホスホニウムハライド、トリエチルベンジルホスホニウムハライド等の第四級ホスホニウム塩が挙げられる。中でも、分子量が高く、酸価の低いポリマーを得ることができることから、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムハライド、トリ-*n*-ブチルベンジルホスホニウムハライド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムハライドが好ましい。

[0049] 前記重合触媒の添加量としては、重合に用いる二価フェノールのモル数に対して、0.01~5.0mol%が好ましく、0.1~1.0mol%がより好ましい。なお、重合触媒の添加量が0.01mol%以上であると、重合触媒の効果が得られ、ポリアリレート樹脂の分子量が高くなるため好ましい。一方、5.0mol%以下である場合には、二価の芳香族カルボン酸

ハライドの加水分解反応が抑制され、ポリアリレート樹脂の分子量が高くなり好ましい。

[0050] 二価フェノールとしては、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 6-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5, 6-トリメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 6-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5, 6-トリメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)エタン、1, 3-ビス(2-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(2-ヒドロキシ-5-ビフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシル-6-メチルフェニル)プロパンなどが挙げられる。

[0051] 二価カルボン酸ハライドとしては、例えば、テレフタル酸ハライド、イソフタル酸ハライド、オルソフタル酸ハライド、ジフェン酸ハライド、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸ハライド、1, 4-ナフタレンジカルボン酸ハライド、2, 3-ナフタレンジカルボン酸ハライド、2, 6-ナフタレン

ジカルボン酸ハライド、2, 7-ナフタレンジカルボン酸ハライド、1, 8-ナフタレンジカルボン酸ハライド、1, 5-ナフタレンジカルボン酸ハライド、ジフェニルエーテル-2, 2'-ジカルボン酸ハライド、ジフェニルエーテル-2, 3'-ジカルボン酸ハライド、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジカルボン酸ハライド、ジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸ハライド、ジフェニルエーテル-3, 4'-ジカルボン酸ハライド、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸ハライド、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ハライド、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸ハライドなどが挙げられる。

[0052] 前記(A)成分の末端構造として、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、及び、アリルエーテル基からなる群より選択される少なくとも1種の反応性基を有するが、これら反応性基(架橋基)を導入するために、架橋基導入剤を用いることができる。前記架橋基導入剤としては、例えば、無水(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸クロリド、クロロメチルスチレン、クロロスチレン、塩化アリル、及び、臭化アリル等を反応させることができ、特に前記末端構造として、メタクリロイルオキシ基を導入した硬化性樹脂を含有する硬化性樹脂組成物により得られる硬化物は、低誘電正接となる点から、無水(メタ)アクリル酸、または、(メタ)アクリル酸クロリドを用いることがより好ましい。これらを反応させることにより、硬化性樹脂中に反応性基を導入することができ、また、低誘電率、低誘電正接な熱硬化性となり、好ましい態様となる。

[0053] 前記無水(メタ)アクリル酸としては、無水アクリル酸と無水メタクリル酸が挙げられる。前記(メタ)アクリル酸クロリドとしては、メタクリル酸クロリドとアクリル酸クロリドが挙げられる。また、クロロメチルスチレンとしては、例えば、p-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレンが挙げられ、クロロスチレンとしては、例えば、p-クロロスチレン、m-クロロスチレンが挙げられる。また、塩化アリルとしては、例えば、3-クロロ-1-プロペンが挙げられ、臭化アリルとしては、例えば、3-ブromo-1

ープロペンが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても混合して用いてもよい。中でも、より低誘電正接の硬化物が得られる無水メタクリル酸や、メタクリル酸クロリドを用いることが特に好ましい。

[0054] <溶融重合法>

前記溶融重合法としては、原料の二価フェノールをアセチル化した後、アセチル化された二価フェノールと二価カルボン酸とを脱酢酸重合する方法、または、二価フェノールと炭酸エステルとをエステル交換反応する方法が挙げられる。

[0055] アセチル化反応においては、反応容器に、芳香族ジカルボン酸成分と二価フェノール成分と無水酢酸を投入する。その後、窒素置換を行い、不活性雰囲気下、 $100\sim 240^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度で、5分～8時間、好ましくは30分～5時間、常圧または加圧下で攪拌する。二価フェノール成分のヒドロキシル基に対する無水酢酸のモル比は、 $1.00\sim 1.20$ とすることが好ましい。

[0056] 脱酢酸重合反応とは、アセチル化した二価フェノールと二価カルボン酸を反応させ、重縮合する反応である。脱酢酸重合反応においては、 240°C 以上、好ましくは 260°C 以上、より好ましくは 280°C 以上の温度、 500 Pa 以下、好ましくは 260 Pa 以下、より好ましくは 130 Pa 以下の減圧度で、30分以上保持し、攪拌する。温度が 240°C 以上である場合、減圧度が 500 Pa 以下である場合、または保持時間が30分以上の場合、脱酢酸反応が十分に進行し、得られるポリアリレート樹脂中の酢酸量を低減できるほか、全体の重合時間を短縮したり、ポリマー色調の悪化を抑制できる。

[0057] アセチル化反応および脱酢酸重合反応においては、必要に応じて、触媒を用いることが好ましい。触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート等の有機チタン酸化合物；酢酸亜鉛；酢酸カリウム等のアルカリ金属塩；酢酸マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；三酸化アンチモン；ヒドロキシブチルスズオキシド、オクチル酸スズ等の有機錫化合物；N-メチルイミダゾ

ール等のヘテロ環化合物が挙げられる。触媒の添加量は、得られるポリアリレート樹脂の全モノマー成分に対して、通常 1.0 モル%以下であり、より好ましくは 0.5 モル%以下であり、さらに好ましくは 0.2 モル%以下である。

[0058] エステル交換反応においては、120～260℃、好ましくは160～200℃の温度で0.1～5時間、好ましくは0.5～6時間、常圧～1 Torrの圧力で反応させる。

[0059] エステル交換反応の触媒としては、例えば、亜鉛、スズ、ジルコニウム、鉛の塩が好ましく用いられ、これらは単独もしくは組み合わせて用いることができる。エステル交換触媒としては、具体的には、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ(II)、塩化スズ(IV)、酢酸スズ(II)、酢酸スズ(IV)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジメトキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラブトキシド、酢酸鉛(II)、酢酸鉛(IV)等が用いられる。これらの触媒は、二価フェノールの合計1モルに対して、0.000001～0.1モル%の比率で、好ましくは0.00001～0.01モル%の比率で用いられる。

[0060] 二価フェノールとしては、上述した界面重合法での二価フェノールを同様に使用できる。

[0061] 二価カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ジフェン酸、ピフェニル-4,4'-ジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2,2'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2,3'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,3'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボ

ン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸などが挙げられる。

[0062] 炭酸エステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどが挙げられる。

[0063] 前記(A)成分の末端構造として、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、及び、アリルエーテル基からなる群より選択される少なくとも1種の反応性基を有するが、これら反応性基(架橋基)を導入するために、架橋基導入剤を用いることができ、前記架橋基導入剤としては、上述した界面重合法での架橋基導入剤を同様に使用できる。

[0064] 本発明は、前記硬化性樹脂(A)、及び、後述するラジカル重合開始剤(B)、難燃剤(C)を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。前記硬化性樹脂は溶剤溶解性に優れるため、硬化性樹脂組成物の調製が容易で、ハンドリング性に優れ、前記硬化性樹脂組成物は、難燃性、耐熱性、及び、低誘電特性に寄与でき、有用である。

[0065] <硬化性樹脂(D)>

本発明の硬化性樹脂組成物は、更に、前記(A)成分以外の硬化性樹脂(D)(「(D)成分」ともいう。)を含有することが好ましい。前記(D)成分を含む硬化性樹脂組成物を用いることで、それぞれの硬化性樹脂に基づく性能を付与した硬化物を得ることができ、好ましい態様となる。

[0066] 前記(D)成分としては、高耐熱性、高密着性、低熱膨張性、混和性の観点から、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、活性エステル樹脂、シアネートエステル樹脂、マレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及び、ビニル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の硬化性樹脂であることが好ましい。

[0067] 前記エポキシ樹脂としては、例えば、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、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、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、サリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール F ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、脂肪族環状エポキシ樹脂及びそれらのハロゲン化物、水素添加物、及び前記樹脂の混合物から選ばれた 1 種または 2 種以上の混合物等が挙げられる。

[0068] 前記フェノール樹脂としては、例えば、フェノールノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*p*-クレゾールノボラック、*t*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、ポリパラビニルフェノール、ビスフェノール A 型ノボラック、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、ビフェニル型ナフトールノボラック樹脂、デカリン変性ノボラック、ポリ（ジ-*o*-ヒドロキシフェニル）メタン、ポリ（ジ-*m*-ヒドロキシフェニル）メタン、及びポリ（ジ-*p*-ヒドロキシフェニル）メタン等が挙げられる。

[0069] 前記活性エステル樹脂としては、例えば、カルボン酸化合物および／またはチオカルボン酸化合物と、ヒドロキシ化合物および／またはチオール化合物とを反応させたものから得られる活性エステル化合物が挙げられる。

[0070] 前記シアネートエステル樹脂としては、例えば、ビス（4-シアナトフェニル）エタン、2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン、2, 2-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物等が挙げられる。

[0071] 前記マレイミド樹脂としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、*m*-フェニレンビスマレイミド、ビスフェノール A ジフェニル

エーテルビスマレイミド、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、1,6' ビスマレイミド (2,2,4 トリメチル)ヘキサンが挙げられる。

[0072] 前記ベンゾオキサジン樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジン化合物、ビスフェノールF型ベンゾオキサジン化合物などのようにビスフェノール化合物とアミン化合物（例えば、アニリン等）の反応によって得られるFa型ベンゾオキサジン化合物、ジアミノジフェニルメタン型ベンゾオキサジン化合物などのようにフェニルジアミン化合物とフェノール化合物の反応によって得られるPd型ベンゾオキサジン化合物が挙げられる。

[0073] 前記ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレン)エーテルとポリスチレンのアロイ化ポリマー、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレン)エーテルとスチレン-ブタジエンコポリマーのアロイ化ポリマー等が挙げられる。

[0074] 前記ビニル樹脂としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート等のトリアルケニルイソシアヌレート化合物、繰り返し単位が1,2-ブタジエン、シス-1,4-ブタジエン、トランス-1,4-ブタジエンのポリブタジエン樹脂、分子中にビニルベンジル基を有するスチレン、ジビニルベンゼン等のビニルベンジル化合物等が挙げられる。

[0075] 前記(D)成分として、誘電正接を低減させることから、特に、マレイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及び、ビニル樹脂が好ましい。

[0076] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記(A)成分100質量部に対して、前記(D)成分を0～80質量部含有することが好ましく、0～60質量部含有することがより好ましい。前記(D)成分は、本発明の特性を損なわない範囲で配合することができ、前記(A)成分を超えない範囲で、前記(D)

成分に起因する特性を付与したい際に、適宜使用することができる。

[0077] <ラジカル重合開始剤 (B)>

本発明の硬化性樹脂組成物は、ラジカル重合開始剤 (B) (「(B) 成分」ともいう。) を含有することを特徴とする。前記 (B) 成分を含む硬化性樹脂組成物を用いることで、反応性が向上し、低分子量成分の残存が少なくなること、耐熱性に優れた硬化物を得ることができ、好ましい態様となる。

- [0078] 前記 (B) 成分としては、例えば、イソブチルパーオキシド、 α , α' -ビス (ネオデカノイルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカルボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカルボネート、ジ (2-エチルヘキシルパーオキシ) ジカルボネート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキシブチルパーオキシジデカネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ) ジカルボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (2-エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*m*-トルオイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、 α , α' -ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ

(*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシノー 3、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド 2, 3-ジメチルー 2, 3-ジフェニルブタンなどが挙げられる。特に、架橋密度が向上することから、ジアルキルパーオキサイド系有機過酸化物であることが好ましく、中でも、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチルー 2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチルー 2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシノー 3の使用がより好ましい。

[0079] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記 (A) 成分 100 質量部に対して、前記 (B) 成分を 0.05 ~ 30 質量部含有することが好ましく、0.1 ~ 20 質量部含有することがより好ましく、0.5 ~ 10 質量部含有することが更に好ましい。前記 (B) 成分の含有量が 0.05 質量部以上であると、十分に硬化した硬化物を得られ、30 質量部以下であると、誘導特性の悪化を抑制することができ、好ましい。

[0080] <難燃剤 (C)>

本発明の硬化性樹脂組成物は、難燃剤 (C) (「(C) 成分」ともいう。) を含有することを特徴とする。前記 (C) 成分を含む硬化性樹脂組成物を用いて得られる硬化物は、難燃性に優れ、好ましい態様となる。

[0081] 前記 (C) 成分としては、特に制限なく使用できるが、例えば、リン系難燃剤、窒素化合物、シリコーン系難燃剤、金属水酸化物、ポリシラン等が挙げられ、前記リン系難燃剤としては、有機リン系難燃剤、反応性有機リン系難燃剤、及び、有機系窒素含有リン化合物等が好ましい。

[0082] 前記有機リン系難燃剤としては、例えば、三光(株)製の HCA、HCA-HQ、HCA-NQ 等のフェナントレン型リン化合物、昭和高分子(株)製の HFB-2006M 等のリン含有ベンゾオキサジン化合物、味の素ファインテクノ(株)製のレオフォス 30、50、65、90、110、TPP、RPD、BAPP、CPD、TCP、TXP、TBP、TOP、KP140、TIBP、ADEKA(株)製の FP-800、FP-600、北興化学工業(

株)製のPPQ、大八化学(株)製のPX-200等のリン酸エステル化合物、クラリアント(株)製のOP930、OP935、OP945等の有機ホスフィン酸塩、東都化成(株)製のFX289、FX305等のリン含有エポキシ樹脂、東都化成(株)製のERF001等のリン含有フェノキシ樹脂、ジャパネポキシレジン(株)製のYL7613等のリン含有エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0083] 前記反応性有機リン系難燃剤としては、例えば、片山化学工業(株)製のMC-2、MC-4、S-2、S-4、V1、V2、V3、V4、V5、W-1o、W-2h、W-2o、W-3o、W-4o等が挙げられる。

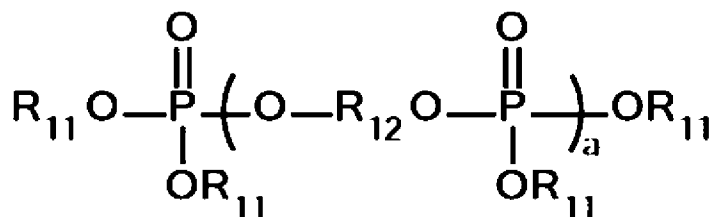
[0084] 前記有機系窒素含有リン化合物としては、例えば、四国化成工業(株)製のSP670、SP703等のリン酸エステルアミド化合物、大塚化学(株)製のSPB100、SPE100、(株)伏見製作所製FP-series等のホスファゼン化合物等が挙げられる。

[0085] 前記金属水酸化物としては、例えば、宇部マテリアルズ(株)製のUD65、UD650、UD653等の水酸化マグネシウム、巴工業(株)製のB-30、B-325、B-315、B-308、B-303、UFH-20等の水酸化アルミニウム等が挙げられる。ポリシランとしては、大阪ガスケミカル(株)製のSI-10、SI-20、SI-30等が挙げられる。

[0086] 一般的な難燃剤は、その使用により、誘電正接が高くなる傾向にあるが、前記(C)成分として、特に誘電正接を低減させることが可能な観点から、大八化学(株)製のPX-200等のリン酸エステル化合物、クラリアント(株)製のOP930、OP935、OP945の有機ホスフィン酸塩、片山化学工業(株)製のMC-2、MC-4、S-2、S-4、V1、V2、V3、V4、V5、W-1o、W-2h、W-2o、W-3o、W-4o等の反応性有機リン系難燃剤の使用が好ましい。

[0087] また、前記(C)成分としては、下記一般式(P-1)～(P-5)のいずれかで表されるリン系難燃剤を含有することが好ましい。

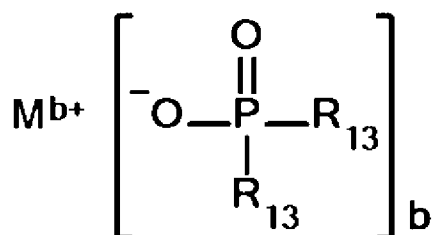
[化14]



(P-1)

上記一般式 (P-1) 中、 R_{11} は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、低誘電正接の点から、好ましくは、2, 6 位に置換基を有するフェニル基であり、特に好ましくは、2, 6-ジメチルフェニル基である。 R_{12} は、アルキレン基またはアリーレン基を表し、耐熱性の点から、好ましくは、フェニレン基である。 a は、0 ～ 3 の整数を示し、難燃性の点から、好ましくは、0 または 1 である。

[0088] [化15]

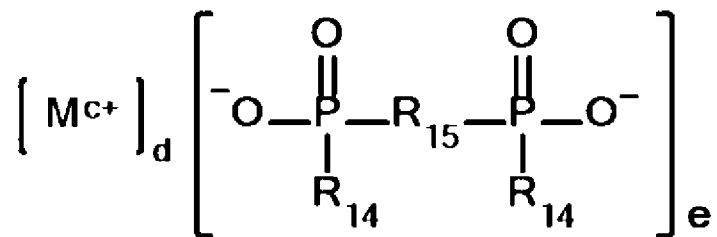


(P-2)

上記一般式 (P-2) 中、 R_{13} は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、低誘電率の点から、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基である。 M^{b+} は、 b 価の金属イオンを表し、前記金属としては、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどが挙げられ、難燃性の点から、好ましくは、アルミニウムである。 b は、1 ～ 3 の整数を示し、難燃性の点から、好ましくは、3 である。

[0089]

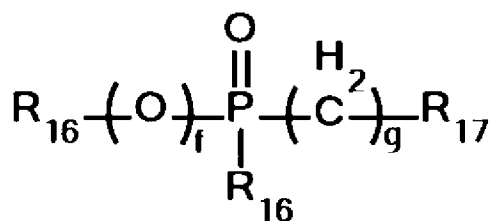
[化16]



(P-3)

上記一般式(P-3)中、 R_{14} は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、低誘電率の点から、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基である。 R_{15} は、アルキレン基またはアリーレン基を表し、耐熱性の点から、好ましくは、フェニレン基である。 M^{c+} は、 c 価の金属イオンを表し、前記金属としては、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどが挙げられ、難燃性の点から、好ましくは、アルミニウムである。 c 、 d 及び e は、それぞれ独立に1～3の整数を示し、難燃性の点から、好ましくは、 c は3、 d は2、 e は3であり、 $c \times d = 2 \times e$ を満たすことが好ましい。

[0090] [化17]

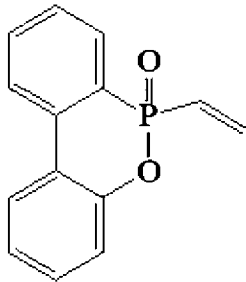


(P-4)

上記一般式(P-4)中、 R_{16} は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、耐熱性の点から、好ましくは、フェニル基である。リン原子と共に環状構造を形成してもよく、 R_{17} は、ビニル基、ビニルベンジル基、又は、(メタ)アクリロイルオキシ基を表し、低誘電正接の点から、好ましくは、ビニル基、ビニルベンジル基である。 f 及び g は、それぞれ独立に、0又は1を示す。

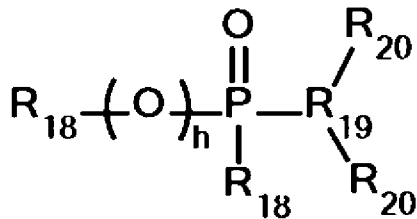
なお、前記リン原子と共に環状構造を形成するリン系難燃剤としては、下記一般式（P 1）などが挙げられる。

[化18]



（P 1）

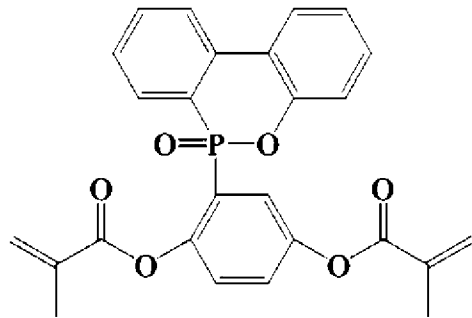
[0091] [化19]



（P－5）

上記一般式（P－5）中、 R_{18} は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、耐熱性の点から、好ましくは、フェニル基である。リン原子と共に環状構造を形成してもよく、 R_{19} は、アリーレン構造を有する2価の基を表し、耐熱性の点から、好ましくは、フェニル基である。 R_{20} は、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、又は、アリルエーテル基を表し、低誘電正接の点から、好ましくは、ビニルベンジルエーテル基である。 h は、0又は1を示す。なお、前記リン原子と共に環状構造を形成するリン系難燃剤としては、下記一般式（P 2）などが挙げられる。

[化20]



(P 2)

[0092] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して、前記（Ｃ）成分を０．０５～３００質量部含有することが好ましく、０．１～２００質量部含有ことがより好ましく、１～１００質量部含有することがより好ましく、５～５０質量部含有することが更に好ましい。前記（Ｃ）成分の含有量が、０．０５質量部以上であると、得られる硬化物の難燃性に優れ、３００質量部以下であると、誘電特性の悪化を抑えることができ、好ましい。

[0093] <その他樹脂等>

本発明の硬化性樹脂組成物には、前記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、及び、（Ｄ）成分に加えて、その他樹脂、硬化剤、硬化促進剤等を、本発明の目的を損なわない範囲で特に限定なく使用できる。前記硬化性樹脂組成物は、硬化剤や硬化促進剤を配合することなく、加熱等により硬化物を得ることができるが、例えば、前記（Ｄ）成分などを併せて配合する際には、別途、硬化剤や硬化促進剤などを配合することができる。

[0094] <その他樹脂>

前記（Ａ）成分や（Ｄ）成分だけでなく、必要に応じて、熱可塑性樹脂を配合してもよい。前記熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレンブタジエン樹脂、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック樹脂、スチレン－イソプレ－ン－スチレン樹脂、スチレン－無水マレイン酸樹脂、アクリロニトリルブタジエン樹脂、ポリブタジエン樹脂あるいはそれらの水素添加した樹脂、アクリル樹脂、及び、シリコーン樹脂などを用いることができる。前記熱可塑性

樹脂を使用することで、その樹脂に起因する特性を硬化物に付与することができ、好ましい態様となる。例えば、付与できる性能としては、成形性、高周波特性、導体接着性、半田耐熱性、ガラス転移温度の調整、熱膨張係数、スミア除去性の付与などに寄与することができる。

[0095] <硬化剤>

前記硬化剤としては、例えば、アミン系化合物、アミド系化合物、酸無水物系化合物、フェノール系化合物、シアネートエステル化合物などが挙げられる。これらの硬化剤は、単独でも2種類以上の併用でも構わない。

[0096] <硬化促進剤>

前記硬化促進剤としては、種々のものが使用できるが、例えば、リン系化合物、第3級アミン、イミダゾール類、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。特に半導体封止材料用途として使用する場合には、硬化性、耐熱性、電気特性、耐湿信頼性等に優れる点から、トリフェニルフォスフィン等のリン系化合物、又は、イミダゾール類が好ましい。これらの硬化促進剤は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0097] また、前記硬化促進剤としては、前記硬化性樹脂組成物に、前記(D)成分として、エポキシ樹脂を使用する場合には、例えば、有機ホスフィン化合物：TPP、TPP-K、TPP-S、TPTP-S（北興化学工業（株））、アミン類：ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルエタン、グアニル尿素、ノバキュア（旭化成工業（株））、フジキュア（富士化成工業（株））などのアミンアダクト化合物、1,8-ジアザビスクロ[5,4,0]ウンデセーン-7,4-ジメチルアミノピリジン（DMAPI）、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等、イミダゾール類：2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、ベンゾイミダゾール、キュアゾール2MZ、2E4MZ、C11Z、C11Z-CN、C11Z-CNS、C11Z-A、2

MZ-OK、2MA-OK、2PHZ（四国化成工業（株））を用いることができ、前記（D）成分として、マレイミド樹脂を使用する場合には、例えば、酸性触媒：p-トルエンスルホン酸、アミン化合物：トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン、第3級アミン化合物；第4級アンモニウム化合物、イミダゾール化合物、リン系化合物、有機過酸化物：ジクミルパーオキサイド、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、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 α ， α' -ビス（t-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、カルボン酸塩：マンガン、コバルト、亜鉛を用いることができ、前記（D）成分として、シアネートエステル樹脂を使用する場合には、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；マンガン、コバルト、亜鉛等の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を用いることができる。

[0098] <無機充填剤>

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、無機充填剤を配合することができる。前記無機充填剤として、例えば、シリカ（溶融シリカ、結晶シリカ）、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレニ、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられる。またシランカップリング剤で表面処理をしてもよい。前記無機充填剤の配合量を特に大きくする場合は、溶融シリカを用いることが好ましい。前記溶融シリカは破碎状、球状のいずれでも使用可能であるが、溶融シリカの配合量を高め、かつ、成形材料の溶融粘度の上昇を抑制するためには、球状のものを主に用いる方が好ましい。更に球状シリカの配合量を高めるためには、球状シリカの粒度分布を適当に調整することが好ましい。

[0099] <その他配合剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤、離型剤、顔料、乳化剤等の種々の配合剤を添加することができる。

[0100] <硬化物>

本発明は、前記硬化性樹脂組成物を硬化反応させて得られる硬化物に関する。前記硬化性樹脂組成物は、前記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び、（Ｃ）成分に加えて、目的に応じて、前記（Ｄ）成分や硬化剤等の各成分を均一に混合することにより得られ、従来知られている方法と同様の方法で容易に硬化物とすることができる。前記硬化物としては、積層物、注型物、接着層、塗膜、フィルム等の成形硬化物が挙げられる。

[0101] 前記硬化反応としては、熱硬化や紫外線硬化反応などが挙げられ、中でも熱硬化反応としては、無触媒下でも容易に行われるが、前記（Ｂ）成分を使用することで、さらに速く反応を進行させることができる。また、前記（Ｂ）成分に加えて、その他、重合開始剤や触媒等を使用することもできる。

[0102] <ワニス>

本発明は、前記硬化性樹脂組成物を有機溶剤で希釈したものであるワニスに関する。前記ワニスの調製方法としては、公知の方法を使用でき、前記硬化性樹脂組成物を、有機溶剤に溶解（希釈）した樹脂ワニスとすることができる。

[0103] <プリプレグ>

本発明は、補強基材、及び、前記補強基材に含浸した前記ワニスの半硬化物を有するプリプレグに関する。前記ワニス（樹脂ワニス）を補強基材に含浸させ、前記ワニス（樹脂ワニス）を含浸させた補強基材を熱処理することにより、前記硬化性樹脂組成物を半硬化（あるいは未硬化）させることで、プリプレグとすることができる。

[0104] 前記有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、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、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン、ジオキサン

、テトラヒドロフラン等の中から、単独、あるいは、2種以上の混合溶媒として用いることができる。

[0105] 前記ワニス（樹脂ワニス）を含浸させる補強基材としては、ガラス繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等の無機繊維、有機繊維からなる織布や不織布、またはマット、紙等であり、これらを単独、あるいは、組み合わせて用いることができる。

[0106] 前記プリプレグ中の硬化性樹脂組成物と補強基材の質量割合としては、特に限定されないが、通常、プリプレグ中の硬化性樹脂組成物（中の樹脂分）が20～60質量%となるように調製することが好ましい。

[0107] 前記プリプレグの熱処理の条件としては、使用する有機溶剤、触媒、各種添加剤の種類や使用量などに応じて、適宜選択されるが、通常、80～220℃の温度で、3分～30分といった条件で行われる。

[0108] <積層体>

本発明は、基材と、前記硬化物を含む層を有する積層体に関する。前記硬化物を含む層（硬化物層）より形成される積層体は、低誘電率、低誘電正接、高耐熱性であるため、高周波対応プリント基板などに使用することができ、好ましい。

[0109] 前記積層体に用いる基材としては、金属やガラス等の無機材料や、プラスチックや木材といった有機材料等、用途によって適時使用すればよく、例えば、ガラス繊維：Eガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス、球状ガラス、NEガラス、Lガラス、Tガラス、無機繊維：クォーツ、全芳香族ポリアミド：ポリパラフェニレンテレフタラミド（ケブラー（登録商標）、デュポン株式会社製）、コポリパラフェニレン・3,4'-オキシジフェニレン・テレフタラミド（テクノーラ（登録商標）、帝人テクノプロダクツ株式会社製）、ポリエステル：2,6-ヒドロキシナフトエ酸・パラヒドロキシ安息香酸（ベクトラン（登録商標）、株式会社クラレ製）、ゼクシオン（登録商標、KBセーレン製）、有機繊維：ポリパラフェニレンベンズオキサゾール（ザイロン（登録商標）、東洋紡績株式会社製）、ポリイミドなどが挙げられる

。

[0110] 前記積層体の形状としても、平板、シート状、あるいは3次元構造を有していても立体状であっても構わない。全面にまたは一部に曲率を有するもの等、目的に応じた任意の形状であってよい。また、基材の硬度、厚み等にも制限はない。また、本発明の硬化物を基材とし、更に本発明の硬化物を積層しても構わない。

[0111] 前記積層体を回路基板や半導体パッケージ基板に使用する場合、金属箔を積層することが好ましく、金属箔としては銅箔、アルミ箔、金箔、銀箔などが挙げられ、加工性が良好なことから銅箔を用いることが好ましい。

[0112] 前記積層体において、前記硬化物を含む層（硬化物層）は、基材に対して直接塗工や成形により形成してもよく、すでに成形したものを積層させても構わない。直接塗工する場合、塗工方法としては特に限定は無く、スプレー法、スピコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、ドクターブレード法、カーテンコート法、スリットコート法、スクリーン印刷法、インクジェット法等が挙げられる。直接成形する場合は、インモールド成形、インサート成形、真空成形、押出ラミネート成形、プレス成形等が挙げられる。

[0113] また、本発明の硬化物に対して、前記基材となりうる前駆体を塗工して硬化させることで積層させてもよく、前記基材となりうる前駆体または本発明の硬化性樹脂組成物が未硬化あるいは半硬化の状態で接着させた後に硬化させてもよい。前記基材となりうる前駆体としては特に限定はなく、各種硬化性樹脂組成物等を用いることもできる。

[0114] <用途>

本発明の硬化性樹脂組成物により得られる硬化物が難燃性、耐熱性、及び、誘電特性に優れることから、耐熱部材や電子部材に好適に使用可能である。特に、プリプレグの製造に使用されるワニス、プリプレグ、回路基板、半導体封止材、半導体装置、ビルドアップフィルム、ビルドアップ基板、接着剤やレジスト材料などに好適に使用できる。また、繊維強化樹脂のマトリク

ス樹脂にも好適に使用でき、難燃性で高耐熱性のプリプレグとして特に適している。こうして得られる耐熱部材や電子部材は、各種用途に好適に使用可能であり、例えば、産業用機械部品、一般機械部品、自動車・鉄道・車両等部品、宇宙・航空関連部品、電子・電気部品、建築材料、容器・包装部材、生活用品、スポーツ・レジャー用品、風力発電用筐体部材等が挙げられるが、これらに限定される物ではない。

[0115] 以下、本発明の硬化性樹脂組成物を用いて製造される代表的な製品について例を挙げて説明する。

[0116] <回路基板>

本発明は、前記プリプレグ、及び、銅箔を積層し、加熱圧着成型して得られる回路基板に関する。具体的には、本発明の硬化性樹脂組成物から回路基板を得る方法としては、上記プリプレグを、常法により積層し、適宜銅箔を重ねて、 $1 \sim 10 \text{ MPa}$ の加圧下に $170 \sim 300^\circ\text{C}$ で10分～3時間、加熱圧着成型させる方法が挙げられる。

[0117] <半導体封止材>

半導体封止材としては、前記硬化性樹脂組成物を含有することが好ましい。具体的には、本発明の硬化性樹脂組成物から半導体封止材を得る方法としては、前記硬化性樹脂組成物に、更に任意成分である硬化促進剤、および無機充填剤等の配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に溶融混合する方法が挙げられる。その際、無機充填剤としては、通常、溶融シリカが用いられるが、パワートランジスタ、パワーIC用高熱伝導半導体封止材として用いる場合は、溶融シリカよりも熱伝導率の高い結晶シリカ、アルミナ、窒化ケイ素などの高充填化、または溶融シリカ、結晶性シリカ、アルミナ、窒化ケイ素などを用いるとよい。その充填率は、硬化性樹脂組成物100質量部当たり、無機充填剤を30～95質量部の範囲で用いることが好ましく、中でも、難燃性や耐湿性や耐ハンダクラック性の向上、線膨張係数の低下を図るためには、70質量部以上がより好ましく、80質量部以上であることがさらに好ましい。

[0118] <半導体装置>

半導体装置としては、前記半導体封止材を加熱硬化した硬化物を含むことが好ましい。具体的には、本発明の硬化性樹脂組成物から半導体装置を得る半導体パッケージ成形としては、上記半導体封止材を注型、または、トランスファー成形機、射出成形機などを用いて成形し、さらに50～250℃で、2～10時間の間、加熱硬化する方法が挙げられる。

[0119] <ビルドアップ基板>

本発明の硬化性樹脂組成物からビルドアップ基板を得る方法としては、工程1～3を経由する方法が挙げられる。工程1では、まず、ゴム、フィラーなどを適宜配合した前記硬化性樹脂組成物を、回路を形成した回路基板にスプレーコーティング法、カーテンコーティング法等を用いて塗布した後、硬化させる。工程2では、必要に応じて、硬化性樹脂組成物が塗布された回路基板に所定のスルーホール部等の穴あけを行った後、粗化剤により処理し、その表面を湯洗することによって、前記基板に凹凸を形成させ、銅などの金属をめっき処理する。工程3では、工程1～2の操作を所望に応じて順次繰り返し、樹脂絶縁層及び所定の回路パターンの導体層を交互にビルドアップしてビルドアップ基板を成形する。なお、前記工程において、スルーホール部の穴あけは、最外層の樹脂絶縁層の形成後に行うとよい。また、本発明におけるビルドアップ基板は、銅箔上で当該樹脂組成物を半硬化させた樹脂付き銅箔を、回路を形成した配線基板上に、170～300℃で加熱圧着することで、粗化面を形成、メッキ処理の工程を省き、ビルドアップ基板を作製することも可能である。

[0120] <ビルドアップフィルム>

ビルドアップフィルムとしては、前記硬化性樹脂組成物を含有することが好ましい。本発明の硬化性樹脂組成物からビルドアップフィルムを得る方法としては、例えば、支持フィルム上に硬化性樹脂組成物を塗布したのち、乾燥させて、支持フィルムの上に樹脂組成物層を形成する方法が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物をビルドアップフィルムに用いる場合、該フィル

ムは、真空ラミネート法におけるラミネートの温度条件（通常70～140℃）で軟化し、回路基板のラミネートと同時に、回路基板に存在するビアホール或いはスルーホール内の樹脂充填が可能な流動性（樹脂流れ）を示すことが肝要であり、このような特性を発現するよう前記各成分を配合することが好ましい。

[0121] ここで、回路基板のスルーホールの直径は通常0.1～0.5mm、深さは通常0.1～1.2mmであり、通常この範囲で樹脂充填を可能とするのが好ましい。なお回路基板の両面をラミネートする場合はスルーホールの1/2程度充填されることが望ましい。

[0122] 前記したビルドアップフィルムを製造する具体的な方法としては、有機溶剤を配合してワニス化した樹脂組成物を調製した後、支持フィルム（Y）の表面に、前記ワニス化した樹脂組成物を塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥して、樹脂組成物層（X）を形成する方法が挙げられる。

[0123] ここで用いる有機溶剤としては、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等の酢酸エステル類、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30～60質量%となる割合で使用する事が好ましい。

[0124] なお、形成される前記樹脂組成物層（X）の厚さは、通常、導体層の厚さ以上とする必要がある。回路基板が有する導体層の厚さは通常5～70μmの範囲であるので、前記樹脂組成物層（X）の厚さは10～100μmの厚みを有するのが好ましい。なお、本発明における前記樹脂組成物層（X）は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することがで

きる。

[0125] 前記支持フィルム及び保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、前記支持フィルム及び保護フィルムはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常10～150 μm であり、好ましくは25～50 μm の範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さは1～40 μm とするのが好ましい。

[0126] 前記支持フィルム（Y）は、回路基板にラミネートした後に、あるいは、加熱硬化することにより、絶縁層を形成した後に、剥離される。ビルドアップフィルムを構成する樹脂組成物層が加熱硬化した後に支持フィルム（Y）を剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができる。硬化後に剥離する場合、通常、支持フィルムには予め離型処理が施される。

[0127] なお、前記のようにして得られたビルドアップフィルムから多層プリント回路基板を製造することができる。例えば、前記樹脂組成物層（X）が保護フィルムで保護されている場合はこれらを剥離した後、前記樹脂組成物の層（X）を回路基板に直接接するように回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。また必要により、ラミネートを行う前にビルドアップフィルム及び回路基板を必要により加熱（プレヒート）しておいてもよい。ラミネートの条件は、圧着温度（ラミネート温度）を70～140℃とすることが好ましく、圧着圧力を1～11kgf/cm²（9.8×10⁴～107.9×10⁴N/m²）とすることが好ましく、空気圧を20mmHg（26.7hPa）以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

[0128] <導電ペースト>

本発明の硬化性樹脂組成物から導電ペーストを得る方法としては、例えば、導電性粒子を該組成物中に分散させる方法が挙げられる。上記導電ペーストは、用いる導電性粒子の種類によって、回路接続用ペースト樹脂組成物や異方性導電接着剤とすることができる。

実施例

[0129] 以下に、本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、「部」及び「%」は特に断わりのない限り、質量基準である。なお、以下に示す条件で、硬化性樹脂（比較例1においては、単に「樹脂」とする）、及び、前記硬化性樹脂（または樹脂）を用いて得られる硬化物を調製し、更に得られた硬化物について、以下の条件にて測定・評価を行った。

[0130] <GPC測定（硬化性樹脂の重量平均分子量（M_w）の評価）>

以下の測定装置、測定条件を用いて測定し、以下に示す合成方法で得られた硬化性樹脂のGPCチャートを得た。前記GPCチャートの結果より、硬化性樹脂の重量平均分子量（M_w）を算出した（GPCチャートは図示せず）。

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8320 GPC」

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「GPCワークステーション EcoSEC-WorkStation」

測定条件：カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0ml/分

標準：前記「GPCワークステーション EcoSEC-WorkStation」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリ

スチレンを用いた。

(使用ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

試料：実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂の固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(50 μ l)。

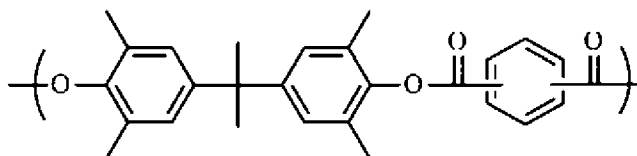
[0131] (実施例1)

攪拌装置を備えた反応容器に、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン113.8質量部、水酸化ナトリウム64.0質量部、トリ n ブチルベンジルアンモニウムクロライドを0.25質量部、純水2000質量部を仕込み、溶解させ、水相を調製した。塩化メチレン1500質量部に、テレフタル酸ジクロリド30.5質量部、イソフタル酸ジクロリド30.5質量部、メタクリル酸クロリド20.9質量部を溶解させ、有機相を調製した。

水相をあらかじめ攪拌しておき、有機相を水相中に強攪拌下で添加し、20℃で5時間反応させた。この後、攪拌を停止し、水相と有機相を分離し、有機相を純水で10回洗浄した。この後、有機相から塩化メチレンをエバポ

レーターで減圧蒸留し、反応により得られたポリマーを乾固させた。得られたポリマーを、減圧乾燥し、下記繰返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が3100の硬化性樹脂を得た。

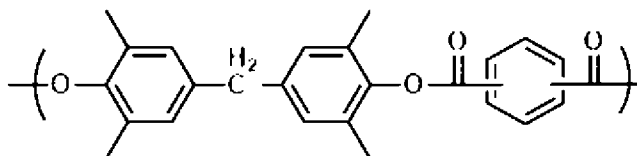
[化21]



[0132] (実施例2)

上記実施例1における2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパンを、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン102.5質量部に変更した以外は、上記実施例1と同様の方法で合成を実施し、下記繰返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が2900の硬化性樹脂を得た。

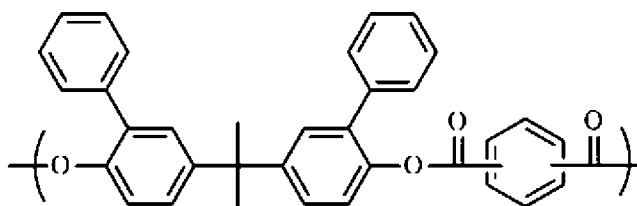
[化22]



[0133] (実施例3)

上記実施例1における2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパンを、2,2-ビス(2-ヒドロキシ-5-ビフェニル)プロパン141.0質量部に変更した以外は、上記実施例1と同様の方法で合成を実施し、下記繰返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が3200の硬化性樹脂を得た。

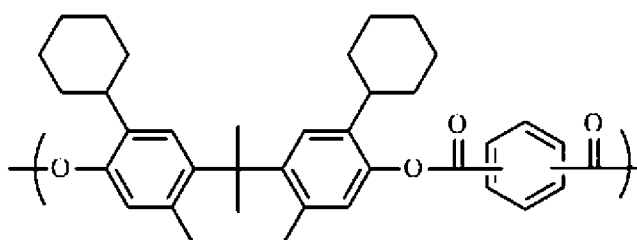
[化23]



[0134] (実施例4)

上記実施例1における2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパンを、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシル-6-メチルフェニル)プロパン157.0質量部に変更した以外は、上記実施例1と同様の方法で合成を実施し、下記繰り返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が3200の硬化性樹脂を得た。

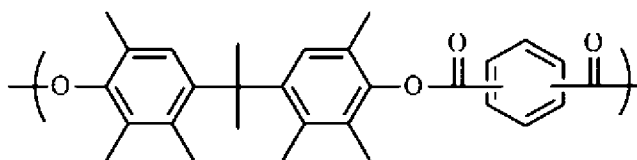
[化24]



[0135] (実施例5)

上記実施例1における2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパンを、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5, 6-トリメチルフェニル)プロパン113.8質量部に変更した以外は、上記実施例1と同様の方法で合成を実施し、下記繰り返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が3100の硬化性樹脂を得た。

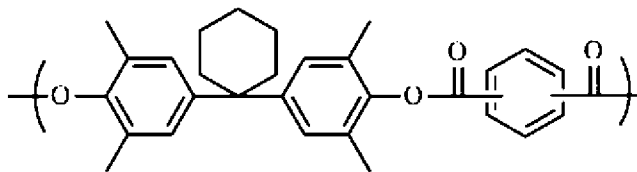
[化25]



[0136] (実施例6)

上記実施例1における2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパンを、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)シクロヘキササン129.8質量部に変更した以外は、上記実施例1と同様の方法で合成を実施し、下記繰り返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が3100の硬化性樹脂を得た。

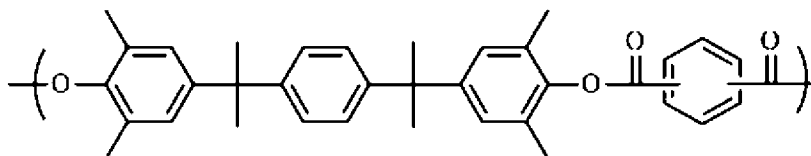
[化26]



[0137] (実施例 7)

上記実施例 1 における 2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパンを、1, 4-ビス (2- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-プロピル) ベンゼン 161. 0 質量部に変更した以外は、上記実施例 1 と同様の方法で合成を実施し、下記繰り返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が 3 5 0 0 の硬化性樹脂を得た。

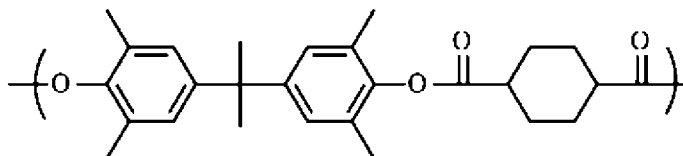
[化27]



[0138] (実施例 8)

上記実施例 1 におけるテレフタル酸ジクロリドとイソフタル酸ジクロリドを、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸ジクロリド 62. 7 質量部に変更した以外は、上記実施例 1 と同様の方法で合成を実施し、下記繰り返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が 3 1 0 0 の硬化性樹脂を得た。

[化28]

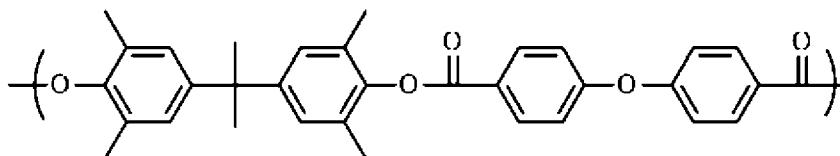


[0139] (実施例 9)

上記実施例 1 におけるテレフタル酸ジクロリドとイソフタル酸ジクロリドを、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸ジクロリド 88. 5 質量

部に変更した以外は、上記実施例 1 と同様の方法で合成を実施し、下記繰り返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が 3500 の硬化性樹脂を得た。

[化29]

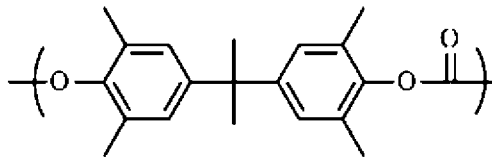


[0140] (実施例 10)

攪拌装置、蒸留塔、減圧装置を備えた反応容器に、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン 113.8 質量部、炭酸ジフェニル 64.2 質量部、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 質量部 0.01 質量部を仕込み、窒素置換した後、140℃で溶解した。30分間攪拌後、内温を180℃に昇温し、内圧100mmHgで30分間反応させ、生成するフェノールを溜去した。つづいて内温を200℃に昇温しつつ、徐々に減圧し、50mmHgで30分間フェノールを溜去しつつ反応させた。さらに220℃、1mmHgまで徐々に昇温、減圧し、同温度、同圧力条件下で30分間反応させた。得られた固形分をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥し、中間体化合物を得た。

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けた200mLフラスコに、トルエン20g及び前記中間体化合物22gを混合して約85℃に加熱した。ジメチルアミノピリジン0.19gを添加した。固体がすべて溶解したと思われる時点で、無水メタクリル酸30.6gを徐々に添加した。得られた溶液を連続混合しながら85℃に3時間維持した。次に、溶液を室温に冷却して、1Lのビーカー中マグネチックスターラーで激しく攪拌したメタノール中に滴下した。得られた沈殿物を減圧濾過後乾燥し、下記繰り返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が2700の硬化性樹脂を得た。

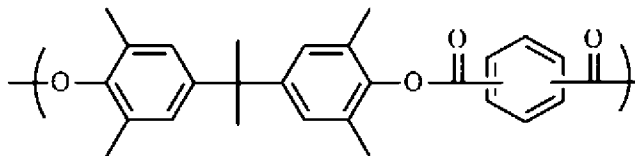
[化30]



[0141] (実施例 1 1)

上記実施例 1 におけるメタクリル酸クロリドを、クロロメチルスチレン 30.5 質量部に変更した以外は、上記実施例 1 と同様の方法で合成を実施し、下記繰り返し単位を有し、末端にビニルベンジルエーテル基を有する重量平均分子量が 3100 の硬化性樹脂を得た。

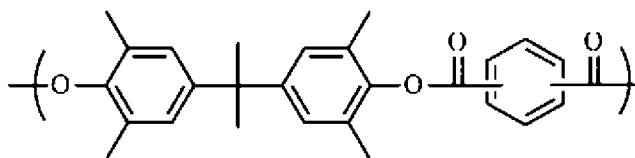
[化31]



[0142] (実施例 1 2)

上記実施例 1 におけるメタクリル酸クロリドを、塩化アリル 15.3 質量部に変更した以外は、上記実施例 1 と同様の方法で合成を実施し、下記繰り返し単位を有し、末端にアリルエーテル基を有する重量平均分子量が 3100 の硬化性樹脂を得た。

[化32]



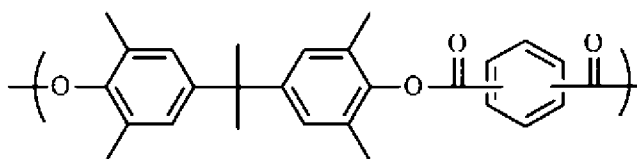
[0143] (比較例 1)

攪拌装置を備えた反応容器に、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン 113.8 質量部、水酸化ナトリウム 64.0 質量部、トリ n-ブチルベンジルアンモニウムクロライドを 0.25 質量部、純水 2000 質量部を仕込み、溶解させ、水相を調製した。塩化メチレン 1500 質量部に、テレフタル酸ジクロリド 30.5 質量部、イソフタル

酸ジクロリド 30.5 質量部を溶解させ、有機相を調製した。

水相をあらかじめ攪拌しておき、有機相を水相中に強攪拌下で添加し、20℃で5時間反応させた。この後、攪拌を停止し、水相と有機相を分離し、有機相を10%酢酸水溶液で洗浄した後、さらに純水で10回洗浄した。この後、有機相から塩化メチレンをエバポレーターで減圧蒸留し、反応により得られたポリマーを乾固させた。得られたポリマーを、減圧乾燥し、下記繰り返し単位を有し、末端にフェニル基を有する重量平均分子量が2800の樹脂を得た。

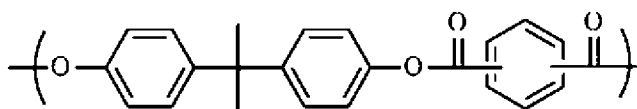
[化33]



[0144] (比較例2)

上記実施例1における2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパンを、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン91.3質量部に変更した以外は、上記実施例1と同様の方法で合成を実施し、下記繰り返し単位を有し、末端にメタクリロイルオキシ基を有する重量平均分子量が3000の硬化性樹脂を得た。

[化34]



[0145] <樹脂フィルム（硬化物）の作製>

実施例、及び、比較例で得られた硬化性樹脂を5cm角の正方形の型枠に入れ、ステンレス板で挟み、真空プレスにセットした。常圧常温下で1.5MPaまで加圧した。次に10torrまで減圧後、熱硬化温度より50℃高い温度まで30分かけて加温した。さらに2時間静置後、室温まで徐冷し、平均膜厚が100μmの均一な樹脂フィルム（硬化物）を得た。

なお、比較例1で得られた樹脂は、その他実施例及び比較例と異なり、自

己硬化しないため、エポキシ樹脂（JER 828、三菱化学社製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂）と比較例 1 で得られた樹脂（末端水酸基含有フェノール樹脂）を、フェノール性水酸基当量／エポキシ当量が 1 になるように配合し、更に樹脂（樹脂全体の合計）100 質量部に対して、硬化触媒である 2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.2 質量部を配合したものを使用し、樹脂フィルム（硬化物）を得た。

[0146] <誘電特性の評価>

得られた樹脂フィルム（硬化物）の面内方向の誘電特性について、キーサイト・テクノロジー社のネットワークアナライザー N5247A を用いて、スプリットポスト誘電体共振器法により、周波数 10 GHz について誘電率、及び、誘電正接を測定した。

前記誘電正接としては、 10.0×10^{-3} 以下であれば、実用上問題がなく、好ましくは、 3.0×10^{-3} 以下であり、より好ましくは 2.5×10^{-3} 以下である。

また、前記誘電率としては、3 以下であれば、実用上問題がなく、好ましくは、2.7 以下であることが好ましく、より好ましくは、2.5 以下である。

[0147] <耐熱性の評価（ガラス転移温度）>

得られた樹脂フィルム（硬化物）について、パーキンエルマー製 DSC 装置（Pyris Diamond）を用い、30℃から 20℃／分の昇温条件で測定した際に観測される発熱ピーク温度（熱硬化温度）の観測後、それより 50℃高い温度で 30 分間保持した。ついで、20℃／分の降温条件で 30℃まで試料を冷却し、さらに、再度 20℃／分の昇温条件で昇温し、樹脂フィルム（硬化物）のガラス転移点温度（T_g）（℃）を測定した。

前記ガラス転移点温度（T_g）としては、100℃以上であれば、実用上問題がなく、好ましくは、150℃以上、より好ましくは、190℃以上である。

[0148]

[表1]

	実施例											比較例	
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	3	4
使用した硬化性樹脂（樹脂）	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2
誘電正接 ($\times 10^{-3}$)	2.0	1.9	2.5	2.3	2.0	2.0	2.0	2.1	2.6	2.2	3.0	15.0	12.0
誘電率	2.4	2.3	2.5	2.4	2.4	2.3	2.3	2.2	2.6	2.4	2.5	3.1	3.0
ガラス転移 温度 T_g (°C)	190	200	190	185	195	140	145	135	130	130	185	160	130

[0149] <硬化性樹脂組成物の調製>

上記実施例、及び、比較例で得られた硬化性樹脂を用いて、下記表2、及び、表3に記載の配合内容(原料、配合量)の硬化性樹脂組成物、及び、下記に示す条件(温度、時間など)に基づき、評価用の試料（樹脂フィルム(硬化物)）を作製し、これらを実施例及び比較例として、評価を行った。表2、及び、表3中に示す硬化性樹脂は、具体的には、実施例1で得られた硬化性樹脂を、硬化性樹脂（A1）、実施例2で得られた硬化性樹脂を、硬化性樹脂（A2）、実施例11で得られた硬化性樹脂を、硬化性樹脂（A3）、比較例2で得られた硬化性樹脂を、硬化性樹脂（A4）とした。

[0150] <樹脂フィルム（硬化物）の作製>

下記表1、及び、表2に記載の配合内容の硬化性樹脂組成物を10cm角の正方形の型枠に入れ、ステンレス板で挟み、真空プレスにセットした。常圧30℃下で1.5MPaまで加圧した。次に10torrまで減圧後、100℃まで30分かけて加温し、1時間静置した。その後、220℃まで30分かけて加温し、2時間静置した。その後、30℃まで徐冷した。平均膜厚が100μmの均一な樹脂フィルム(硬化物)を作製した。

[0151] <耐熱性の評価（ガラス転移温度）>

得られた樹脂フィルム(硬化物)について、パーキンエルマー製DSC装置（Pyris Diamond）を用い、30℃から20℃／分の昇温条件

で測定した際に観測される発熱ピーク温度（熱硬化温度）の観測後、それより50℃高い温度で30分間保持した。ついで、20℃/分の降温条件で30℃まで試料を冷却し、さらに、再度20℃/分の昇温条件で昇温し、樹脂フィルム(硬化物)のガラス転移点温度（ T_g ）（℃）を測定した。なお、前記ガラス転移点温度（ T_g ）としては、100℃以上であれば、実用上問題がなく、好ましくは、150℃以上、より好ましくは、200℃以上である。

[0152] <耐熱性の評価（10%重量減少温度）>

得られた樹脂フィルム(硬化物)について、株式会社リガク製TG-DTA装置（TG-8120）を用いて、20mL/分の窒素流下、20℃/分の昇温速度で測定を行い、10%重量減少温度（ T_d10 ）を測定した。なお、10%重量減少温度としては、400℃以上であれば、実用上問題がなく、好ましくは、410℃以上であり、より好ましくは、420℃以上である。

[0153] <誘電特性の評価>

得られた樹脂フィルム(硬化物)の面内方向の誘電特性について、キーサイト・テクノロジー社のネットワークアナライザーN5247Aを用いて、スプリットポスト誘電体共振器法により、周波数10GHzについて誘電率、及び、誘電正接を測定した。なお、前記誘電正接としては、 10.0×10^{-3} 以下であれば、実用上問題がなく、好ましくは、 3.0×10^{-3} 以下であり、より好ましくは 2.5×10^{-3} 以下である。また、前記誘電率としては、3.0以下であれば、実用上問題がなく、好ましくは、2.7以下であることが好ましく、より好ましくは、2.5以下である。

[0154] <難燃性の評価>

樹脂フィルムを幅13mm、長さ100mmの短冊状に切断して難燃性評価用の試験片とした。UL94、20mm垂直燃焼試験を行い、以下の基準で評価した。なお、難燃性は、V-1であれば、実用上問題がなく、好ましくは、V-0である。

○：UL94 V-0

△ : U L 9 4 V - 1

× : U L 9 4 V - 1 未満

[0155] 下記表2、及び、表3中の略記については、以下に詳細を示した。

V 5 : 片山化学工業株式会社 V 5 (9 , 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 1 0 - ビニル - 1 0 - フォスファフェナントレン - 1 0 - オキシド)

O P 9 3 0 : クラリアントジャパン株式会社製 O P 9 3 0 (アルミニウム トリス (ジエチルフォスフィネート))

P X - 2 0 0 : 大八化学工業株式会社製 P X - 2 0 0 (レゾルシノールピ ス (ジー 2 , 6 - キシレニルホスフェート)) 剤

D T - 4 0 0 0 : ロンザジャパン株式会社製 D T - 4 0 0 0 (ジシクロペ ンタジエン型シアネート樹脂) 、

S A 9 0 0 0 : S A B I C ジャパン合同会社製 S A 9 0 0 0 (末端メタク リロイル変性ポリフェニレンエーテル樹脂)

B M I - 5 1 0 0 : 大和化成工業株式会社製 B M I - 5 1 0 0 (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)

[0156] [表2]

配合内容及び評価結果		実施例															
		24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
A 成分	A 1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A 2																
	A 3																
	A 4																
B 成分	α, α'-ビス(4-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン	5			5	5	5	0.01	0.1	10	20	25	5	5	5	5	5
	2,5-ジメチル-2,5-ジ(4-ブチルパーオキシ)ヘキサン		5														
	1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン			5													
C 成分	V 5	20	20	20				20	20	20	20	20	0.1	1	50	100	200
	O P 9 3 0				20												
	P X - 2 0 0					20											
	9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイト						20										
D 成分	D T - 4 0 0 0																
	S A 9 0 0 0																
	B M I - 5 1 0 0																
	トリアリルイソシアネレート																
性能評価	誘電正接 (×10 ⁻⁹)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.5	5.0	2.1	2.1	2.5	2.6	2.8	2.2	2.2	2.4	3.0	3.1
	誘電率	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	2.4	2.4	2.5	2.6	2.7	2.4	2.4	2.5	2.7	2.0
	ガラス転移点温度 (°C)	205	205	192	200	200	193	125	200	205	205	205	200	200	200	190	180
	10%重量減少温度 (°C)	420	420	405	420	422	410	430	410	425	425	425	420	420	420	410	400
	難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○

[0157]

[表3]

配合内容及び評価結果		実施例						比較例			
		40	41	42	43	44	45	5	6	7	8
A成分	A 1			100	100	100	100	100	100	100	
	A 2	100									
	A 3		100								
	A 4										100
B成分	α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン	5	5	5	5	5	5		5		5
	2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン										
	1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン										
C成分	V 5	20	20	20	20	20	20			20	20
	OP 930										
	PX-200										
	9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド										
D成分	DT-4000			50							
	SA9000				50						
	EMI-5100					50					
	トリアリルイソシアレート						50				
性能評価	誘電正接 ($\times 10^{-3}$)	2.0	3.0	2.4	2.4	2.4	2.4	2.0	2.2	2.4	1.4
	誘電率	2.4	2.6	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.5	2.6	3.2
	ガラス転移点温度 (°C)	210	190	220	210	220	230	190	194	190	140
	10%重量減少温度 (°C)	425	420	420	425	423	420	390	400	385	420
	難燃性	○	○	○	○	○	○	×	×	△	○

[0158] 上記表1の評価結果より、全ての実施例においては、硬化性樹脂を使用することで得られる硬化物は、耐熱性、及び、低誘電特性の両立を図ることができ、実用上問題のないレベルであることが確認できた。

[0159] 一方、上記表1の評価結果より、比較例3（比較例1の樹脂を使用）においては、エポキシ樹脂と末端水酸基含有フェノール樹脂を使用・反応させたことで、水酸基が生成したため、誘電特性が高くなることが確認された。また、比較例4（比較例2の硬化性樹脂を使用）においては、使用した硬化性樹脂の構造中に、Raに相当する置換基を有していないため、誘電特性が実施例と比較して高くなることが確認された。

[0160] 上記表2、及び、表3の評価結果より、全ての実施例においては、硬化性樹脂を使用することで得られる硬化物は、難燃性、耐熱性、及び、低誘電特性の向上を図ることができ、実用上問題のないレベルであることが確認できた。

[0161] 一方、上記表3の評価結果より、比較例5においては、(A)成分のみを使用し、比較例6においては、(A)成分および(B)成分を使用し、比較

例 7 においては、(A) 成分および (C) 成分のみを使用し、比較例 8 においては、所望の構造 (R a 及び R b) を有さない (A) 成分を使用した硬化性樹脂組成物を用いて硬化物を作製したため、難燃性、耐熱性、及び、低誘電特性の全てを同時に満足するものは得られなかった。特に比較例 5 及び比較例 7 では、ラジカル重合開始剤である (B) 成分を使用しなかったため、反応性が低下し、低分子量成分が多く残留することにより、高温加熱時の重量減少が認められ、耐熱性に劣ることが確認された。また、比較例 5 及び比較例 6 では、難燃剤である (C) 成分を配合しなかったため、難燃性に劣ることが確認された。比較例 8 では、所望の構造 (R a 及び R b) を有さない (A) 成分を使用したため、反応性基 (架橋基) に隣接する位置に、置換基である R a 及び R b (特に R a) が存在せず、前記反応性基 (架橋基) 由来の極性が R a などの立体障害により拘束されにくく、誘電特性に劣る結果となったものと推認された。

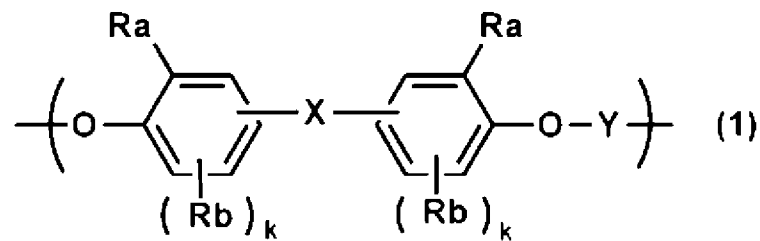
産業上の利用可能性

[0162] 本発明の硬化樹脂組成物を使用し得られる硬化物は、難燃性、耐熱性、及び、低誘電特性に優れることから、耐熱部材や電子部材に好適に使用可能であり、特に、プリプレグ、回路基板、ビルドアップフィルム、ビルドアップ基板等や、接着剤やレジスト材料に好適に使用可能である。また、繊維強化樹脂のマトリクス樹脂にも好適に使用可能であり、高耐熱性のプリプレグとして適している。

請求の範囲

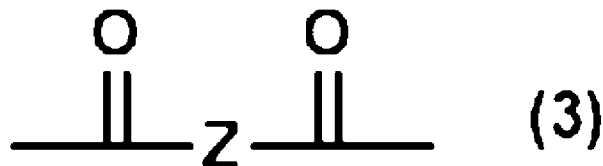
[請求項1] 下記一般式（１）で表される繰り返し単位と、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、及び、アリルエーテル基からなる群より選択される少なくとも１種の反応性基を末端構造として有することを特徴とする硬化性樹脂。

[化1]



（式中、R a 及びR b は、それぞれ独立に、炭素数１～１２のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表す。k は、０～３の整数を示す。X は、炭化水素基を表す。Y は、下記一般式（２）、または、（３）を表す。）

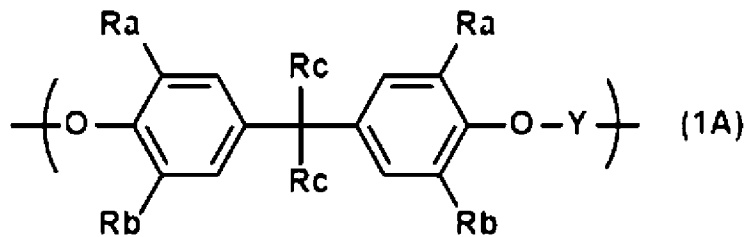
[化2]



（式中、Z は、脂環式基、芳香族基、または、複素環基を表す。）

[請求項2] 上記一般式（１）が、下記一般式（１Ａ）で表される繰り返し単位である請求項１に記載の硬化性樹脂。

[化3]



(式中、R_cは水素原子、または、メチル基を表す。)

[請求項3] 前記Zが、ベンゼン環である請求項1または2に記載の硬化性樹脂。

[請求項4] 前記反応性基が、メタクリロイルオキシ基である請求項1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂。

[請求項5] 前記硬化性樹脂の重量平均分子量が、500～50000である請求項1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂。

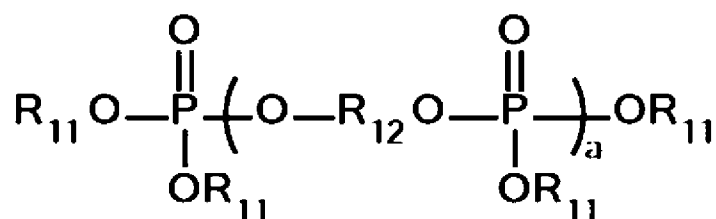
[請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の硬化性樹脂、
ラジカル重合開始剤(B)、及び、
難燃剤(C)を含有する硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 更に、請求項1～5いずれかに記載の硬化性樹脂以外の硬化性樹脂(D)を含有する請求項6に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 前記(B)成分が、ジアルキルパーオキサイド系の有機過酸化物である請求項6または7に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 前記(C)成分が、下記一般式(P-1)～(P-5)のいずれかで表されるリン系難燃剤を含有する請求項6～8のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

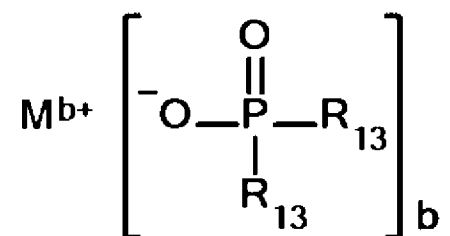
[化4]



(P-1)

(上記一般式 (P-1) 中、 R_{11} は、それぞれ独立に炭素数 1～12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、 R_{12} は、アルキレン基またはアリーレン基を表し、 a は、0～3 の整数を示す。)

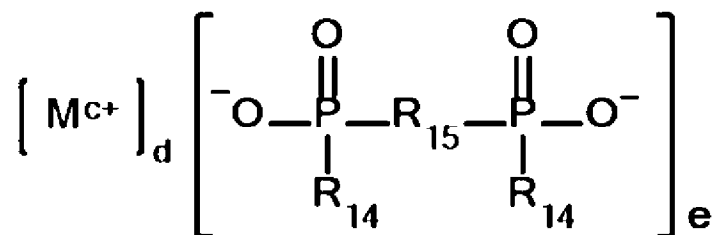
[化5]



(P-2)

(上記一般式 (P-2) 中、 R_{13} は、それぞれ独立に炭素数 1～12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、 M^{b+} は、 b 価の金属イオンを表し、 b は、1～3 の整数を示す。)

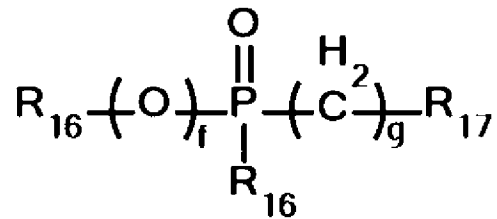
[化6]



(P-3)

(上記一般式 (P-3) 中、 R_{14} は、それぞれ独立に炭素数 1～12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、 R_{15} は、アルキレン基またはアリーレン基を表し、 M^{c+} は、 c 価の金属イオンを表し、 c 、 d 及び e は、それぞれ独立に 1～3 の整数を示し、 $c \times d = 2 \times e$ を満たす。)

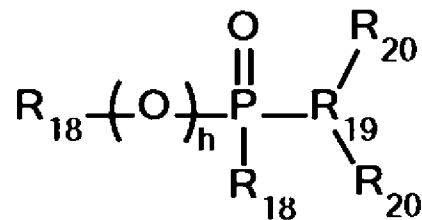
[化7]



(P-4)

(上記一般式 (P-4) 中、 R_{16} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、リン原子と共に環状構造を形成してもよく、 R_{17} は、ビニル基、ビニルベンジル基、又は、(メタ) アクリロイルオキシ基を表し、 f 及び g は、それぞれ独立に、0 又は 1 を示す。)

[化8]



(P-5)

(上記一般式 (P-5) 中、 R_{18} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または、シクロアルキル基を表し、リン原子と共に環状構造を形成してもよく、 R_{19} は、アリーレン構造を有する 2 価の基を表し、 R_{20} は、(メタ) アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルエーテル基、又は、アリルエーテル基を表し、 h は、0 又は 1 を示す。)

[請求項10]

前記 (D) 成分が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、活性エステル樹脂、シアネートエステル樹脂、マレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及び、ビニル樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の硬化性樹脂である請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

- [請求項11] 請求項6～10のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化反応させて得られる硬化物。
- [請求項12] 請求項6～10のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を有機溶剤で希釈したものであるワニス。
- [請求項13] 補強基材、及び、前記補強基材に含浸した請求項12に記載のワニスの半硬化物を有するプリプレグ。
- [請求項14] 基材と、請求項11に記載の硬化物を含む層を有する積層体。
- [請求項15] 請求項13に記載のプリプレグ、及び、銅箔を積層し、加熱圧着成型して得られる回路基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/023889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B27/18(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C08F299/04(2006.01)i, C08G64/42(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08G63/91(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

FI: C08F299/00, C08F299/04, C08G64/42, B32B27/18B, B32B27/28, H05K1/03610H, C08G63/91, C08J5/24CER

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)

Int.Cl. C08F299/00, C08F299/04, C08G64/42, C08G63/91

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X A	WO 1997/020878 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 12 June 1997 (1997-06-12), claims 10-12, page 43, line 17 to page 49, line 8, page 175, line 15 to page 177, line 9	1-5 6-15
X Y	JP 4-298527 A (NEOS CO., LTD.) 22 October 1992 (1992-10-22), claims, paragraphs [0011]-[0018], [0024]-[0028]	1-5 6-15
Y A	WO 2016/098488 A1 (DIC CORP.) 23 June 2016 (2016-06-23), claims, paragraphs [0088]-[0090]	6-15 1-5
Y A	JP 2012-251039 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 20 December 2012 (2012-12-20), claims	9-15 1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"I" 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

13 August 2021

Date of mailing of the international search report

24 August 2021

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/023889

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-21079 A (CHISSO CORPORATION) 03 February 2011 (2011-02-03), claims, paragraph [0051]	9-15 1-8
Y A	JP 2006-2019 A (SANYO CHEMICAL IND LTD.) 05 January 2006 (2006-01-05), claims, paragraph [0010]	9-15 1-8
P, X P, A	WO 2020/189598 A1 (HONSHU CHEM IND CO., LTD.) 24 September 2020 (2020-09-24), claims, paragraphs [0007], [0022]-[0032]	1-8, 10-12, 14 9, 13, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/023889

WO 1997/020878 A1	12 June 1997	US 6043334 A claims 10-12, column 37, line 1 to column 41, line 55, column 255, line 55 to column 257, line 20 JP 9-319102 A JP 9-160264 A JP 9-160265 A JP 9-216944 A EP 866083 A1
JP 4-298527 A	22 October 1992	(Family: none)
WO 2016/098488 A1	23 June 2016	US 2018/0327541 A1 claims KR 10-2017-0095805 A CN 107207703 A TW 201632582 A
JP 2012-251039 A	20 December 2012	(Family: none)
JP 2011-21079 A	03 February 2011	(Family: none)
JP 2006-2019 A	05 January 2006	(Family: none)
WO 2020/189598 A1	24 September 2020	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/28(2006.01)i; C08F 299/00(2006.01)i; C08F 299/04(2006.01)i; C08G 64/42(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08G 63/91(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08F299/00; C08F299/04; C08G64/42; B32B27/18 B; B32B27/28; H05K1/03 610H; C08G63/91; C08J5/24 CER		
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）） C08F299/00; C08F299/04; C08G64/42; C08G63/91 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） 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
X	WO 1997/020878 A1 (出光興産株式会社) 12.06.1997 (1997-06-12)	1-5
A	請求項10-12, 第43頁第17行-第49頁第8行, 第175頁第15行-第177頁第9行	6-15
X	JP 4-298527 A (株式会社ネオス) 22.10.1992 (1992-10-22)	1-5
Y	特許請求の範囲, 段落0011-0018, 0024-0028	6-15
Y	WO 2016/098488 A1 (D I C株式会社) 23.06.2016 (2016-06-23)	6-15
A	特許請求の範囲, 段落0088-0090	1-5
Y	JP 2012-251039 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 20.12.2012 (2012-12-20)	9-15
A	特許請求の範囲	1-8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 13.08.2021		国際調査報告の発送日 24.08.2021
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） 内田 靖恵 4J 9553 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 2011-21079 A (チッソ株式会社) 03.02.2011 (2011 - 02 - 03) 特許請求の範囲, 段落0051	9-15
A		1-8
Y	JP 2006-2019 A (三洋化成工業株式会社) 05.01.2006 (2006 - 01 - 05) 特許請求の範囲, 段落0010	9-15
A		1-8
P, X	WO 2020/189598 A1 (本州化学工業株式会社) 24.09.2020 (2020 - 09 - 24) 請求の範囲, 段落0007, 0022-0032	1-8, 10-12, 14
P, A		9, 13, 15

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/JP2021/023889

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	1997/020878	A1	12.06.1997	US 6043334 A 請求項10-12, 第37欄第1行 - 第41欄第55行, 第255欄第 55行- 第257欄第20行 JP 9-319102 A JP 9-160264 A JP 9-160265 A JP 9-216944 A EP 866083 A1	
JP	4-298527	A	22.10.1992	(ファミリーなし)	
WO	2016/098488	A1	23.06.2016	US 2018/0327541 A1 特許請求の範囲 KR 10-2017-0095805 A CN 107207703 A TW 201632582 A	
JP	2012-251039	A	20.12.2012	(ファミリーなし)	
JP	2011-21079	A	03.02.2011	(ファミリーなし)	
JP	2006-2019	A	05.01.2006	(ファミリーなし)	
WO	2020/189598	A1	24.09.2020	(ファミリーなし)	